



кафедра «Технологии металлов и материаловедения»

Классификация материалов

Лекция 10

Классификация новых материалов

Автор: доц. Павлова А.А.

Лес10 КМ 31МС РАА 04.04.16

МАТЕРИАЛЫ

Металлы и сплавы на их основе

Общие свойства:

- пластичность,
 - высокая электропроводность
- (снижающаяся с ростом температуры и при введении примесей)
- высокая теплопроводность

Черные (сплавы Fe-C):

стали (0.02-2.24%С)
чугуны (2.14-6.67%С)

Цветные (Al, Cu, Zn, Ni, и т.д.)

Сплавы:

Дюралюмины (Al+Cu+Mg+Mn)
латуни (Cu+Zn)
Бронзы (Cu+различные элементы)
и др.

Тугоплавкие (W, Ti, Ta, Mo, Nb)

Редкие и редкоземельные
(Zr, Hf, Re, лантаноиды и др.)

Благородные (Au, Pt, Ag)

Радиоактивные (U, Pu, Cs и др.)

Неметаллические неорганические

Общие свойства:

- твердость, хрупкость
- низкая электропроводность

Оксидные

(SiO₂, Al₂O₃,
смешанные природные
оксиды и др.)

Керамика

(спекаемые оксиды
и силикаты)

Вяжущие

(цемент, бетон)

Тугоплавкие

(Карборунд SiC,
АШВV (BN),
бориды и др.)

Полупроводники

Si, Ge, GaAs
АШВVI — халькогениды
ZnS, ZnSe, CdTe и др.)

Рост электропроводности
с увеличением температуры
и при введении примесей

Пигменты (на основе TiO₂, ZnO
и др.)

Неметаллические органические

Полимеры

(высокомолекулярные
соединения)

макромолекулы -(R-R)-_n
n — до ~ 1000000

полиэтилен

-(-CH₂-CH₂)-_n

полипропилен

-(-CH₂-CH)-_n



поливинилхлорид

-(-CH₂-CHCl)-_n

полиэтилентерефталат

фторполимеры

полиуретаны и др.

Материалы на основе

полимеров

Пластмассы

(полимер-связующее

+ наполнитель

+ пластификаторы

+ стабилизаторы

+красители)

Резины

Вулканизированные
каучуки с пространственной
сеткой связей -R-S-R-

Лакокрасочные материалы

Композиционные
(матрица - основа
+ наполнитель)

Сочетание свойств
двух классов
материалов

На основе
неорганических
соединений
(металлокерамика,
стеклокерамика)

На основе
органических
соединений
(химволокно,
смолы)

Наноматериалы
(размер частиц
вещества или
наполнителя в
матрице < ~ 100 нм)

Сильная
зависимость свойств
вещества от размера
частиц за счет
большой доли
поверх-ностного
слоя с измененными
свойствами)

Клеи

Физика, химия

Макроскопические свойства

- физико-механические
(прочность, твердость, пластичность)
- электрические
(электропроводность, диэлектрическая проницаемость)
- магнитные
(магнитомягкие и магнитотвердые материалы)
- теплофизические
(теплопроводность, теплоемкость)
- оптические
- химическая реакционная способность
(коррозионная стойкость)
- органолептические

Микроскопические свойства

- Химический состав
- Тип химической связи
- Кристалличность/аморфность
- Тип кристаллической решетки
- Дефекты кристаллической решетки
- Полиморфизм
- Дисперсность (размер частиц, распределение частиц по размерам)
- Пористость

Прогнозирование свойств материалов

Методы производства и переработки

Технология

Разработка, усовершенствование и оптимизация материалов с заданными свойствами для конкретных применений

Окружающая среда

Разрушительные воздействия:

- механические
- термические
- химические
- радиационные

↓

Материал

Общие требования к материалам в зависимости от конкретных условий применения

1. Физико-механические свойства - прочность (на растяжение, сжатие, изгиб, кручение, ударопрочность), твердость, пластичность, износостойкость
2. Химическая (коррозионная) стойкость
3. Термостойкость
4. Устойчивость к воздействию электрических и магнитных полей, радиационная стойкость
5. Долговечность, стабильность сохранения свойств

Специфические требования к материалам в зависимости от конкретного назначения

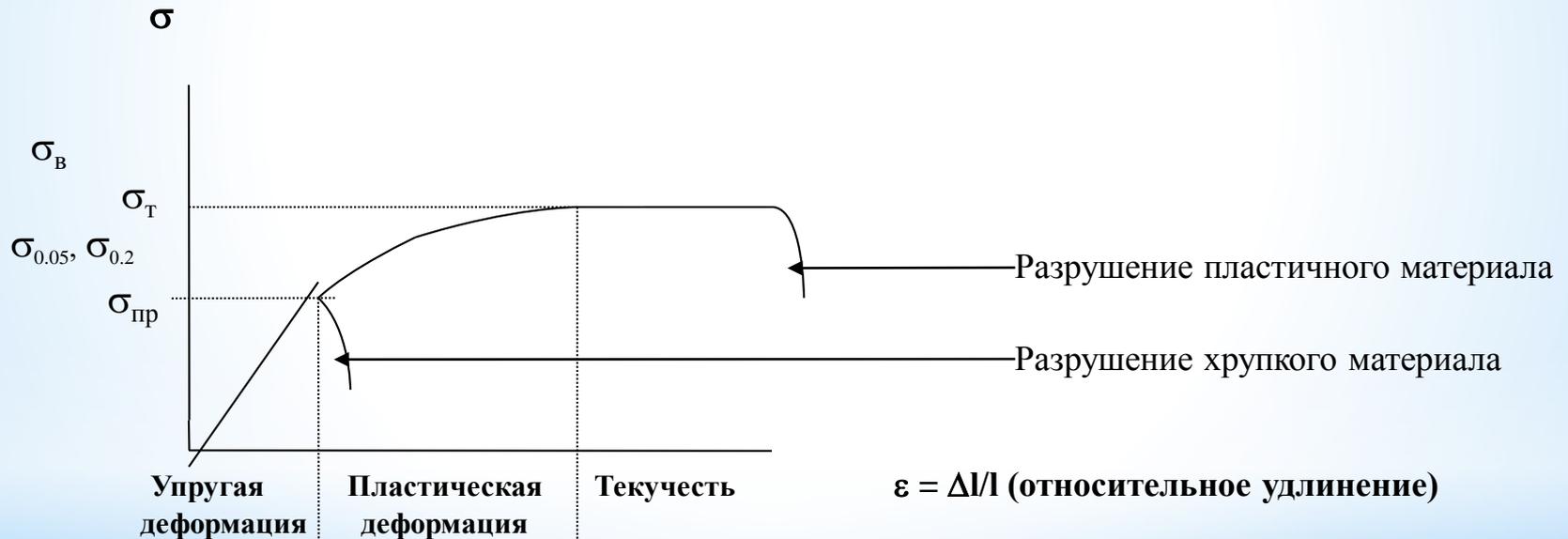
- Физико-механические свойства
- Термические свойства (температурный диапазон сохранения требуемых свойств, теплопроводность, теплоизолирующие свойства, коэффициент термического расширения)
- Электрические свойства (электропроводность, электрическое сопротивление, диэлектрическая проницаемость, напряжение пробоя)
- Магнитные свойства (магнитная проницаемость, магнитная коэрцитивная сила)
- Оптические свойства (пропускание, поглощение, отражение, рассеяние или излучение электромагнитных колебания в заданных диапазонах длин волн)
- Виброакустические свойства (способность к распространению или подавлению акустических колебаний)
- Способность к преобразованию различных видов энергии (термо-, фото-, пьезо-, пироэлектрические; электро- и магнитострикционные и т.д.)

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Прочность — свойство материалов сопротивляться разрушению или пластической деформации под действием внешней нагрузки (растяжение, сжатие, изгиб, кручение)

Характеристика — временное сопротивление (предел прочности при разрушении) σ_B

$\sigma = F/S$ (отношение величины прикладываемой нагрузки к площади сечения образцы)



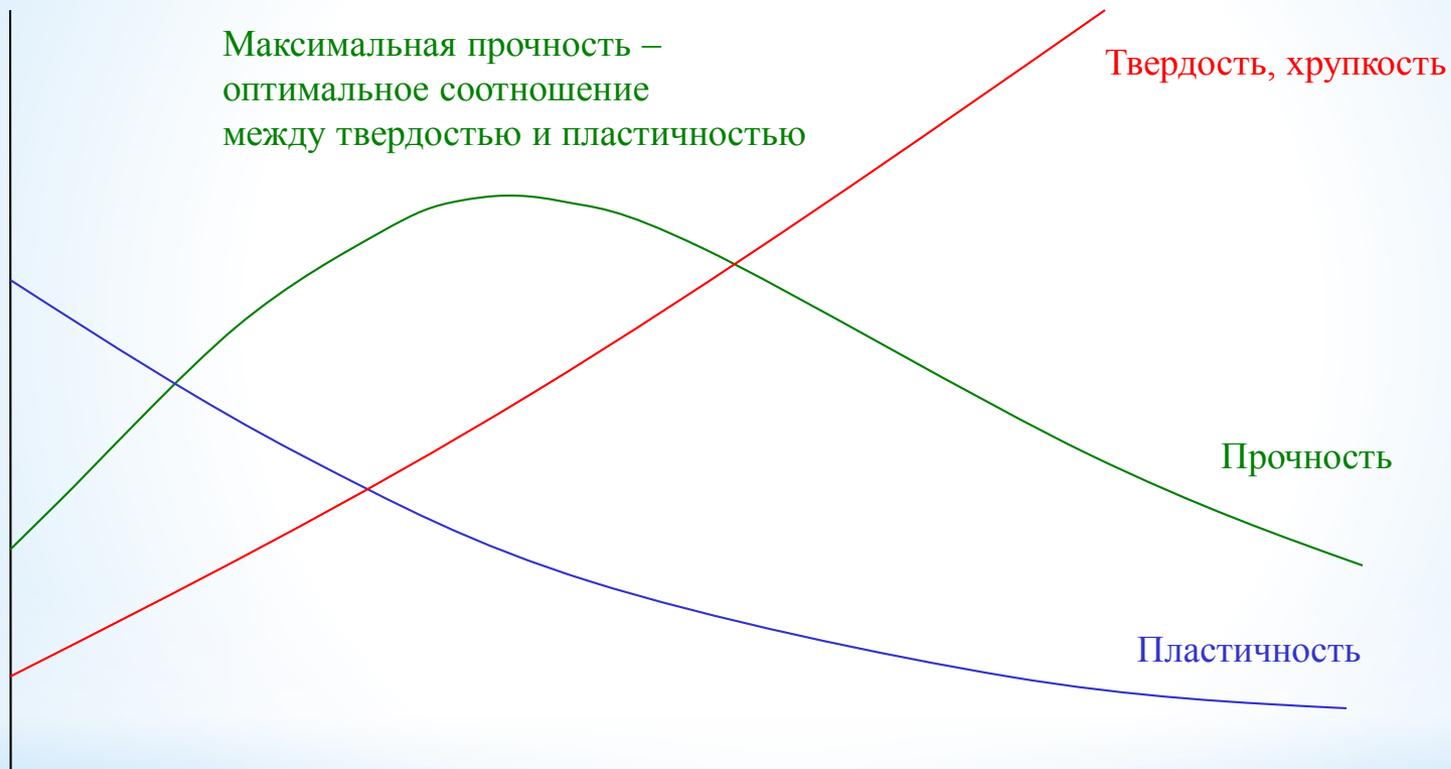
Твердость — свойство материалов сопротивляться деформированию или разрушению при местном воздействии. Испытания — вдавливание стандартного индентора и измерение характеристик отпечатка

НВ — твердость по Бринеллю (индентор — стальной шарик),

НRC — твердость по Роквеллу (индентор — алмазный конус)

Пластичность — свойство твердых материалов изменять без разрушения форму и размеры под влиянием внешней нагрузки или внутренних напряжений, устойчиво сохраняя образовавшуюся форму и размеры после прекращения этого влияния. Характеристика — максимальное относительное удлинение перед разрушением

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА МАТЕРИАЛА НА ЕГО ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА



Чистый металл
металлическая связь
(ненасыщенная,
образованная
делокализованными
электронами)
высокая пластичность,
низкая твердость

→
Содержание примесей, образующих фазы с ковалентной связью
(насыщенной, жестко соединяющей соседние атомы)
интерметаллиды, карбиды, оксиды и т.д.
Рост твердости и хрупкости, снижение пластичности

Общие подходы к повышению прочности

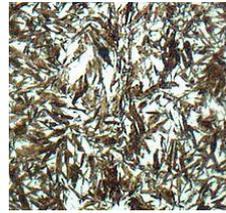
1. Оптимизация состава
2. Обеспечение химической и структурной однородности
3. Снижение размера повышение однородности зерен (кристаллитов)
4. Формирование дополнительных мелкодисперсных фаз, заполняющих межкристаллитные пустоты
5. Модифицирование поверхностного слоя - химико-термическая обработка цементация — насыщение поверхностного слоя углеродом и карбидами; азотирование нитроцементация, цианирование — одновременное насыщение С и N, диффузионная металлизация — насыщение металлами (алитирование, хромирование и т. д.) с образованием высокотвердых (повышение твердости без роста хрупкости в объеме) и высокопрочных фаз
6. Разработка композиционных материалов (сочетание вязкости и пластичности полимерной матрицы и высокой твердости наполнителя)

Термическая обработка

Совокупность операций нагрева, выдержки при заданной температуре и охлаждения с определенной скоростью сплавов, находящихся в твердом состоянии, с целью изменения их структуры и получения необходимых свойств (прочность, твердость и др.), а также снятия внутренних напряжений.

Виды термообработки:

Закалка – нагрев до перехода из двухфазного состояния в однофазное с последующим **быстрым охлаждением** со скоростью выше критической. Образование пересыщенных твердых растворов – *мартенсит* (пересыщенный твердый раствор углерода в сталях или особая фаза в других сплавах) с плотноупакованной игольчатой, пластинчатой, реечной или пакетной структурой, обеспечивающая упрочнение



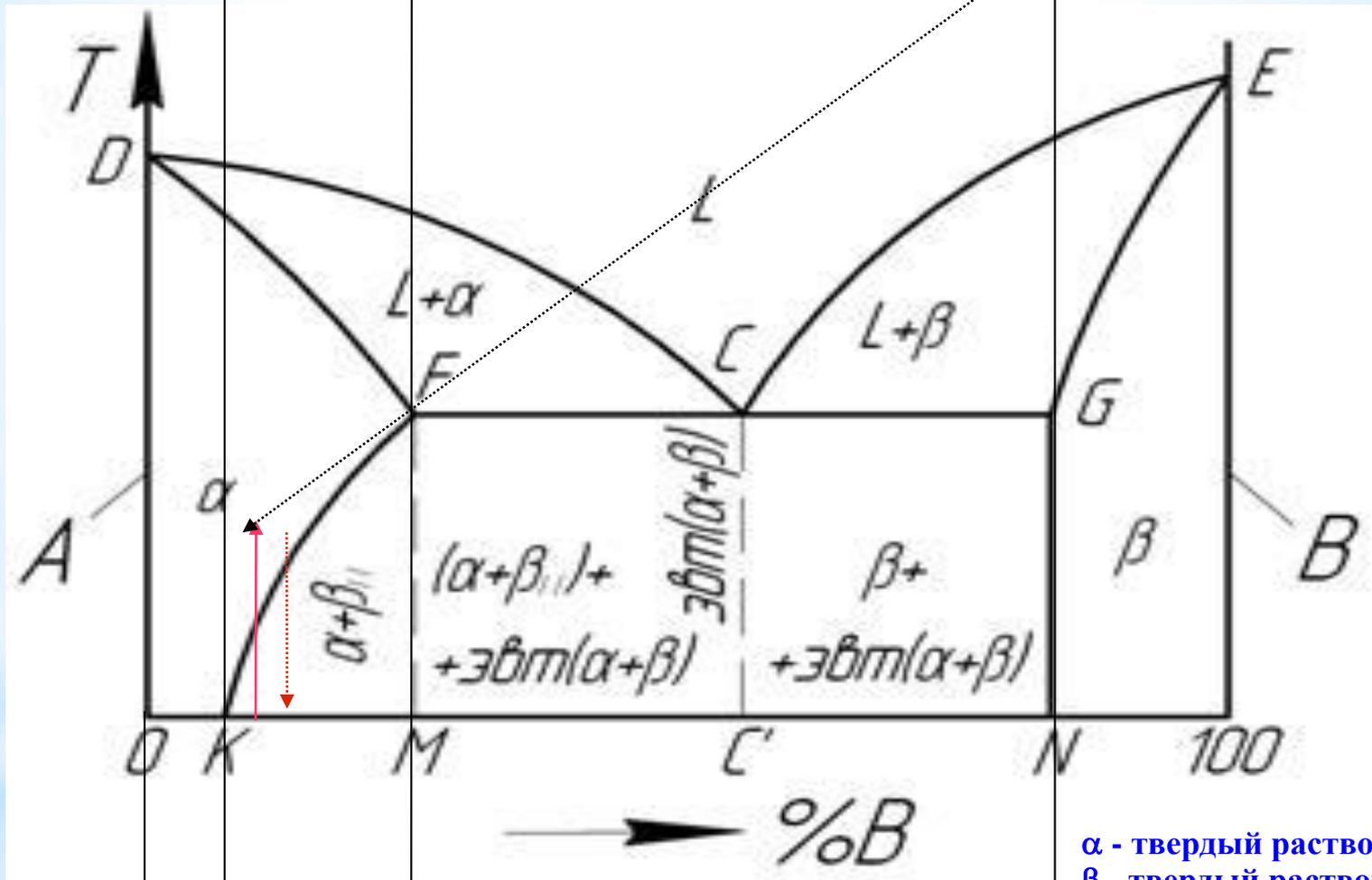
- *постепенный распад пересыщенных твердых растворов (старение сплавов)* с выделением мелкодисперсных упрочняющих фаз

Отпуск – нагрев до температуры ниже точки перехода в однофазное состояние с последующе выдержкой при этой температуре и охлаждением (обычно на воздухе). Снятие остаточных внутренних напряжений после закалки, повышение пластичности (возрастает с ростом температуры отпуска), снижение твердости.

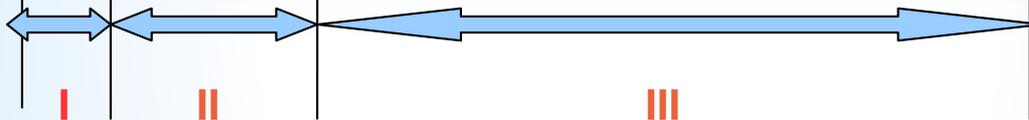
Отжиг (диффузионный, рекристаллизационный, изотермический и т.д.) – нагрев до определенной температуры с последующим **медленным охлаждением** (вместе с печью) для повышения однородности сплава, снятия внутренних напряжений, улучшения перерабатываемости.

Классификация сплавов по способам переработки

- I — деформируемые не упрочняемые термообработкой (однофазные при всех температурах)
- II — деформируемые упрочняемые термообработкой (нагрев выше линии максимальной растворимости KF с переходом из двухфазного в однофазное состояние)
- III — литейные (присутствие легкоплавкой и хрупкой эвтектики)



α - твердый раствор B в A
 β - твердый раствор A в A



НОВЫЕ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С НАИЛУЧШИМИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Мартенситностареющие стали – H12K12M10TЮ, H12K8M4Г2, H16K15B9M2, H18K12M3T2 и др.

Прочность σ_g - до 3500 МПа;

$\sigma_{0,2} \sim 800-1100$ МПа;

Относительное удлинение $\delta \sim 15-20\%$;

максимальное относительное сужение $\psi \sim 50-80 \%$;

Ударная вязкость KCV $\sim 1,5-3$ МДж/м².

безуглеродистые комплексно легированные сплавы на железной основе, у которых определенное сочетание легирующих элементов обеспечивает формирование в процессе соответствующей термической обработки пластичной матричной фазы — мартенсита замещения, армированной дисперсными высокопрочными, равномерно распределенными частицами интерметаллидных фаз.

Основа - безуглеродистый железоникелевый мартенсит (8—20 % Ni). Высокая концентрация никеля обеспечивает устойчивость переохлажденного аустенита сталей этого класса, способствует формированию в них при закалке мартенситной структуры, в том числе и при условии замедленного охлаждения. Никель повышает растворимость многих элементов замещения в аустените и уменьшает их растворимость в мартенсите, благодаря чему закалкой можно зафиксировать сильно пересыщенный α -твердый раствор (мартенсит замещения), способный к интенсивному дисперсионному твердению при старении.

Дисперсионное твердение железоникелевого мартенсита вызывают титан, бериллий, алюминий, марганец, ванадий, молибден, вольфрам, ниобий, тантал, кремний и другие элементы, характеризующиеся ограниченной растворимостью в α -Fe (рис. слева), причем наибольшее упрочнение при старении (в условиях равной атомной концентрации) обеспечивают те из них (титан, алюминий, бериллий), равновесная концентрация которых в мартенсите минимальна.

Никель (а в некоторых сталях и кобальт) способствуют увеличению объемной доли выделяющихся при старении упрочняющих фаз и тем самым повышают эффективность процесса дисперсионного твердения. Положительное влияние кобальта в мартенситно-стареющих сталях обусловлено также формированием в мартенситной матричной фазе при старении упорядоченных областей, являющихся дополнительным фактором упрочнения. Хром в мартенситно-стареющих сталях способствует повышению их коррозионной стойкости и одновременно вызывает дополнительное упрочнение при старении.

Быстрорежущие стали

Высоколегированные тугоплавкими карбидообразующими элементами (W, Mo, V и др.)
~ 0,7-1,2%С, основной ЛЭ — W, дополнительные ЛЭ — Mo, Co, V

P19 — содержит ~19%W

P6M3 — ~6% W, ~3% Mo.

P10K5Ф5 — ~10%W, ~5%Co, ~5%V

Твердость HRC ~ 65-70; рабочая температура до ~600°C, скорость резания >40-50 м/мин

Твердые (металлокерамические) сплавы

Композиционные материалы на основе карбидов вольфрама, титана и тантала и др. в матрице (связке) кобальта (нейтральный элемент по отношению к углероду, не образующий карбидов и не разрушающий другие элементы), режущий — никеля или сплава никеля с молибденом

изготавливают путем спекания смеси порошков карбидов и кобальта. Порошки предварительно изготавливают методом химического восстановления (1-10 мкм), смешивают в соответствующем соотношении и прессуют под давлением 20—30 МПа, а затем спекают в формах, соответствующих размерам готовых пластин, при температуре 1400—1500 °С, в защитной атмосфере.

Однокарбидные (вольфрамовые) ВК(%Co), остальное — WC ВК2...ВК25,
например ВК10 (победит) ~90% WC + ~10%Co

Двухкарбидные (титано-вольфрамовые) ТК(%TiC)К(%Co), остальное — WC
например Т5К10 — ~85% WC + ~5% TiC + ~10%Co

Трехкарбидные (титанотанталовольфрамовые) ТТ(%TiC+%TaC)К(%Co)
например ТТ7К12 — ~81% WC + ~7%(TiC+TaC) + ~19%Co

Твердость HRA ~80-90, термостойкость до 900-1100°C, прочность на изгиб $\sigma_{и}$ до 2500 МПа,

Износостойкие материалы

Шарикоподшипниковые стали марок ШХ6, ШХ9, ШХ15, ШХ15СГ применяются для изготовления колец, шариков и роликов подшипников качения. Высокое содержание углерода (0,95-1,15%) и хром, среднее содержание которого указано в марке в десятых долях процента, обеспечивают их высокую твердость. Кроме того, хром увеличивает прокаливаемость стали. Окончательной термической обработкой является закалка с температур 830-880°C (в зависимости от марок стали) в масле и низкотемпературный отпуск при 150-160°C на твердость не ниже 61-65 HRC₃.

Структура стали после окончательной термической обработки — мелкоигльчатый мартенсит с равномерно распределенными округлыми включениями карбидов (Fe, Cr)₃C.

Для изготовления деталей, работающих в условиях высоких давлений, ударных нагрузок с одновременным истиранием (трамвайные и железнодорожные стрелки и крестовины, гусеничные траки, звездочки, детали дробильных установок и др.) используется сталь 1

Стали с высоким содержанием марганца (например 110Г13). Структура этой стали — высокоуглеродистый аустенит, легированный марганцем. Этот аустенит в условиях трения скольжения при больших удельных нагрузках и ударах наклепывается и твердость стали повышается до 45-48 HRC₃ при сохранении других свойств.

Локальное упрочнение в месте механического воздействия за счет распада метастабильных фаз (аустенита и др. пересыщенных твердых растворов) с образованием мелкодисперсных упрочняющих фаз)

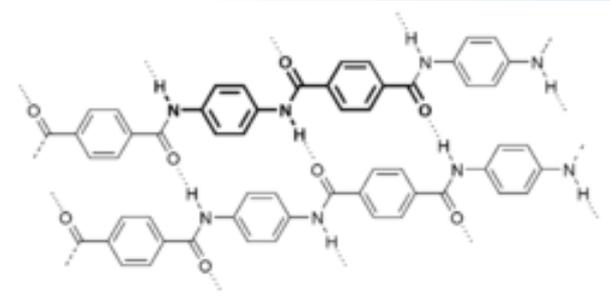
Материалы с высокими физико-механическими свойствами на основе полимеров

Кевлар – материал на основе пара-арамидного (полипарафенилен-терефталамид) волокна.

Прочность $\sigma_0 = 3620$ МПа, производится фирмой DuPont с 1970х гг.

Высокая прочность обусловлена системой упорядоченных ковалентных связей и водородных связей в полимерных цепях

Изготовление бронежилетов и бронешлемов, армирование автомобильных шин



Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) – полиэтилен с молекулярной массой свыше $\sim 1.5 \cdot 10^6$

Производство (каталитическая полимеризация) в гранулированном (порошковом) виде с последующей переработкой в листы (прессование, спекание под давлением, горячепламенное или электростатическое напыление) или волокна (гель-формование, холодное формование)

Сверхвысокая ударпрочность (волокна из СВМПЭ прочнее стали в 10 раз) и прочнее кевлара на 40% (при этом легче в 1,5 раза) .

Области применения

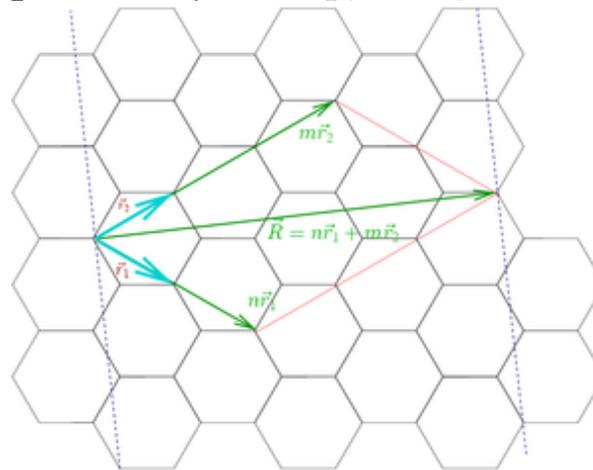
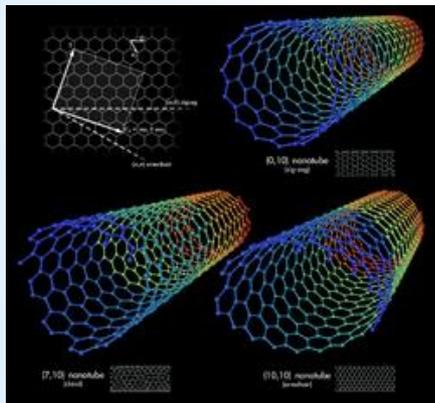
- Лёгкие бронезащитные материалы с высокой ударной стойкостью (бронежилеты, шлемы),
 - Канаты, тросы, тканые и нетканые материалы для изготовления защитной одежды, парашютов и др.
 - Эндопротезы
 - Футеровка горнорудного и шахтного оборудования, в том числе для работы в северных условиях.
 - Детали и элементы механизмов, требующие высокой прочности, ударной стойкости, низкого коэффициента трения, морозостойкости.
 - Тонкослойные антикоррозионные покрытия в химических аппаратах.
 - Сепараторные ленты для аккумуляторов.
- Спортивное оборудование (искусственные катки, скользящие поверхности лыж и др.).

Стойкость к баллистическому удару брони на основе СВМПЭ на 25% выше стойкости брони из кевлара, которая при этом в 1,5 раза тяжелее.

СВМПЭ-волокно – единственное высокопрочное волокно, обладающее плавучестью (0,98 г/см³).

Сверхпрочные наноматериалы

Углеродные нанотрубки – протяженные цилиндрические структуры диаметром ~1-100 нм, состоящие из одной или нескольких свернутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей. Получение – термическим распылением графитового электрода в плазме дугового разряда в атмосфере гелия, химическим газофазным осаждением (CVD) из углеродсодержащих газов (CO_2 , CO , CH_4) или другого углеводородного сырья



Для получения нанотрубки (n, m) графитовую плоскость надо разрезать по направлениям пунктирных линий и свернуть вдоль направления вектора R

$$D = \frac{\sqrt{3}d_0}{\pi} \cdot \sqrt{m^2 + n^2 + mn}$$

Последовательно соединенные нанотрубки (на данный момент достигнута длина до ~20 см) – сверхпрочный материал (в 50-100 раз прочнее стали при плотности, меньшей в 6 раз). Под действием механических напряжений, превышающих критические, не рвутся, а перестраиваются!

Перспективные применения:

- Искусственные мускулы
- Сверхлегкие композиционные материалы (одежда, безопасные автомобили, здания)
- «Космический лифт»

Кабель из СНТ длиной от Земли до Луны можно было бы намотать на катушку размером с маковое зернышко
Нить из НТ диаметром 1 мм выдержала бы груз массой 20 т

Природные материалы с особыми физико-механическими свойствами

Паутина – прочность до 260 килограмм на квадратный миллиметр (более чем в 6 раз прочнее натурального шелка, в 4 раза – нейлона, в 2 раза - стали).

Если бы пауки плели паутину толщиной в миллиметр, то на ней вполне можно было бы удерживать на весу человека.

До сих пор ученым было далеко до создания искусственной паутины. И главной загадкой является тот факт, что длинные прочные нити образуются за доли секунды из белковой жидкости – секрета паутинных желез.

«Высокая упругость и прочность при растяжении натуральной паутины не имеют себе равных, хотя волокна производятся пауками из чистого белка», – говорит профессор Хорст Кесслер из Института передовых исследований в Мюнхене. Один из ключевых вопросов в искусственном производстве стабильных волокон паутины – как паукам удается поддерживать высокую концентрацию секрета в шелковых железах, причем так, что волокна высокой прочности могут быть сделаны из него в любой момент.

Ответ на этот вопрос удалось найти группе немецких ученых во главе с Хорстом Кесслером.

Паутина состоит из белковых молекул; каждая из них представляет собой длинную цепочку, состоящую из тысяч звеньев аминокислот. Рентгеноструктурный анализ показывает, что готовое волокно паутины содержит области, в которых несколько белковых цепочек связаны друг с другом с помощью стабильных химических связей. Эти соединения обеспечивают высокую прочность паутины. Находящиеся между этими соединениями несвязанные области обеспечивают паутине высокую упругость. Как показали исследования, в железе паука создается такая среда, что отвечающие за взаимосвязь участки белковых молекул в ней не могут выстроиться нужным для связи образом. Таким образом их взаимодействие и создание паутины эффективно предотвращаются. При этом белковые цепи хранятся так, что их гидрофобные части находятся внутри «клубка», что обеспечивает им хорошую растворимость в водной среде.

Когда белковые структуры поступают в прядильный аппарат паука, они попадают в среду, отличную по концентрации и составу солей от среды внутри железы, и это заставляет клубок белков разворачиваться.

Кроме того, за счет малой ширины канала прядильного аппарата паука области, отвечающие за соединения, выстраиваются параллельно, что делает волокно стабильным.

Данный механизм авторы работы называют «молекулярным переключателем».

По результатам своих исследований ученые предложили технику получения качественных искусственных волокон большой прочности и упругости.

Авторы видят ряд применений этой технике, начиная от материала для швов во время хирургических операций и заканчивая техническим волокном в автомобильной промышленности.

Высокотвердые материалы

Корунд Al_2O_3

электрокорунд (Маркировка – 18А, 15А, 14А и 13А), получаемый в электрических печах из бокситов (микротвердость 1900-2000 кгс/мм², плотность 3,85-3,95 г/см³).

Белый электрокорунд (Маркировка – 25А, 24А и 23А) - получаемый в электрических печах расплавлением глинозёма (микротвердость 2000-2100, плотность 3,9-4,00 г/см³).

Электрокорунд циркониевый (Маркировка - 38А) - разновидность электрокорунда с примесью окиси циркония (от 10 до 45%). Микротвердость 2300-2400 кгс/мм², плотность 4,05-4,15 г/см³. Применяется для тяжелых обдирочных операций. Стойкость таких кругов при обдирочных работах приблизительно в 40 раз превышает стойкость кругов из электрокорунда.

Карборунд - карбид кремния SiC (Маркировка 64С, 63С, 62С - зеленый или 55С, 54С, 53С - черный) - абразивный материал, представляющий собой химическое соединение кремния с углеродом (SiC), твердость по $MOOCy$ - 9,1; микротвердость 3300-3600 кгс/мм², получаемых в электрических печах из кварца и нефтяного кокса при температуре 1500-2300 °С. Зеленый карбид кремния содержит меньше примесей, более хрупок, более высокая абразивная способность. Широко используется для всех видов шлифовального инструмента. Карбид кремния характеризуется более высокой твердостью и меньшими углами заострения зерен, чем инструмент из электрокорунда.

Карбид бора выпускается с содержанием общего бора в карбиде зернистостью 16 не менее 72,5%, зернистостью 5-4 – 71,5%. Карбид бора используют обычно в виде порошка или паст, так как вследствие переменного химического состава и низкой температуры разложения не удастся получить прочный абразивный инструмент. Применяется для обработки инструмента из твердых сплавов типа металлокерамика на основе карбидов вольфрама, титана и других целей.

Эльбор (борозон) - кубический нитрид бора. Получают из гексагонального нитрида бора при высоких давлениях и температуре. Плотность 3,45-3,54 г/см³, микротвердость 8000-10000 кгс/мм². Разновидность кубического нитрида бора, разработанная за рубежом, имеет торговую марку - борозон. Используется в промышленности достаточно широко, в основном как аналог алмазного инструмента, также на режущие пластинки для резцов, буров, сверл. В настоящее время в промышленности применяются порошки кубического нитрида бора марки ЛКВ40-ЛКВ50 и микропорошки марки ЛМ.

Алмаз – наиболее твердый из абразивов – уже в своем природном виде завоевал прочное место в производстве благодаря росту использования твердых сплавов. Круги изготавливают из алмазных шлифпорошков (см. табл.1), которые в зависимости от сырья, из которого они изготовлены, обозначают буквенными индексами (по ГОСТ 9206-84):

А – из природных алмазов; АС – из синтетических алмазов; АР – из синтетических поликристаллических алмазов.

К буквенному обозначению шлифпорошков из синтетических поликристаллических алмазов добавляют буквенный индекс,

который обозначает тип поликристаллического алмаза: В – типа «баллас»; К – типа «карбонадо»; 6 С – типа «спеки»

Материалы с памятью формы

Восстановление исходной формы деформированным материалом при нагревании

Реверсивные эффекты памяти формы - восстановление различных форм при нагревании до определенных температур

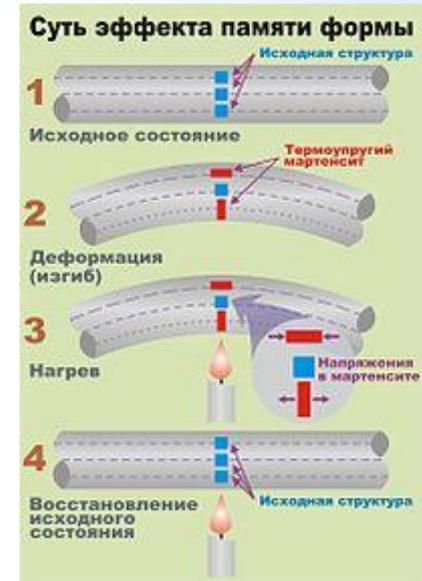
До нескольких миллионов циклов

При деформации внешние слои материала вытягиваются в термоупругие

мартенситные пластины, внутренние сжимаются, а средние остаются без изменения.

При нагреве начинает проявляться термоупругость мартенситных пластин, то есть в них возникают внутренние напряжения, которые стремятся вернуть структуру в исходное состояние, то есть сжать вытянутые пластины и растянуть сплюснутые.

Поскольку внешние вытянутые пластины сжимаются, а внутренние сплюснутые растягиваются, материал в целом проводит автодеформацию в обратную сторону и восстанавливает свою исходную структуру, а вместе с ней и форму.



Никелид титана TiN (нитинол) — полное восстановление деформаций до 8% при напряжении до 800 Мпа, высокая прочность, коррозионная стойкость, биосовместимость, демпфирующая способность

Применения — вакуумплотные соединительные втулки с восстанавливаемой при комнатной температуре структурой внутренних выступов, медицина (электростимулируемые искусственные мышцы, элементы суставов, стержни для коррекции позвоночника, ортопедические и зубные имплантаты, проволока для исправления зубного ряда и др.), специальные клапаны и системы управления ими, пожарная сигнализация и др. термочувствительные датчики.

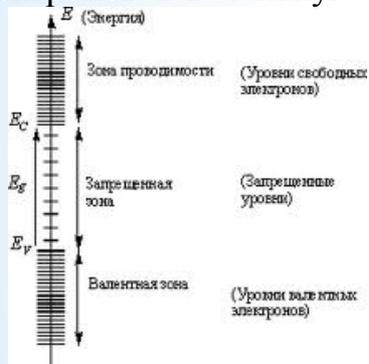
Другие материалы — сплавы Au-Cd, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, Fe-Mn-Si, Fe-Ni, Cu-Al, Cu-Mn, Co-Ni, Ni-Al и др.

Полимеры — **Нафион и его аналоги** (восстановление взаимного расположения цепей при определенных температурах)

МАТЕРИАЛЫ С ОСОБЫМИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Основные характеристики

1. Электрическое сопротивление (обратная величина - электропроводность)
2. Наличие и ширина (E_g) запрещенной зоны — энергетического барьера между валентной зоной (энергетическим уровнем электронов в естественном состоянии) и зоной проводимости (энергетическим уровнем электронов, представляющих собой свободные носители заряда) или минимальной энергии, необходимой для перевода электронов в валентную зону



Удельное объемное сопротивление ρ_v , Ом \times м

0

10^{-8}

10^{-5}

10^8

Сверх-
проводники

Проводники

Полупроводники

Диэлектрики

Перекрывание зон

0

6

E_g , эВ



Диэлектрики - материалы, обладающие высоким электрическим сопротивлением (очень низкой электропроводностью), способные к поляризации во внешнем электрическом поле (в них возможно существование электростатического поля).

Различают **пассивные и активные свойства диэлектриков**

Пассивные свойства - для применения в качестве электроизоляционных материалов и диэлектриков конденсаторов обычных типов.

1. **Диэлектрическая проницаемость $\epsilon(k)$** безразмерная величина, показывающая, во сколько раз сила взаимодействия двух электрических зарядов в среде меньше, чем в вакууме $\epsilon = F_0/F$, количественно характеризует свойство диэлектрика поляризоваться в электрическом поле, определяется способностью структурных единиц материала к ориентации под действием внешнего магнитного поля.

При н.у. и частоте 1 кГц: Вакуум – 1, воздух — **1.00058986**, полиэтилен – **2.25**, электроактивные полимеры – до **30-40**, алмаз – **5.5-10**, графит – **10-15**, этанол – **27**, вода – **81**, TiO2 – **86-173**, титанат бария **BaTiO3 – 1250-10000**

Если материал используется в качестве диэлектрика конденсатора, то при прочих равных условиях желательно, чтобы этот материал имел большую диэлектрическую проницаемость.

В зависимости от влияния напряженности электрического поля на значение относительной диэлектрической проницаемости материала все диэлектрики подразделяют на **линейные** и **нелинейные**.

Для **линейных** диэлектриков с малыми потерями энергии зависимость заряда конденсатора от напряжения (переменной полярности) имеет вид прямой; для **нелинейных** диэлектриков (сегнетоэлектриков) в этих условиях зависимость заряда от напряжения принимает форму петли гистерезиса.

Неполярными диэлектриками являются газы, жидкости и твердые вещества в кристаллическом и аморфном состояниях, обладающие в основном только электронной поляризацией. К ним относятся водород, бензол, парафин, сера, полиэтилен и др.

Полярные (дипольные) диэлектрики — это органические жидкие, полужидкие и твердые вещества, имеющие одновременно дипольно-релаксационную и электронную поляризации. К ним относятся нитробензол, кремнийорганические соединения, фенолформальдегидные смолы, эпоксидные компаунды, хлорированные углеводороды, капрон и др.

2. **Напряжение пробоя (электрическая прочность)** - напряжение (напряженность электрического поля), при котором резко снижается удельное сопротивление слоя диэлектрика определенной толщины (1 мм, 1 см, 1 м). критическое значение напряженности электрического поля, при котором скачкообразно переходит в проводящее состояние

Важнейшая характеристика электроизоляционных материалов. Рабочее напряжение должно быть ниже напряжения пробоя в 2,5 – 4 раза. Для электроизоляционных материалов диэлектрическая проницаемость не играет особой роли или она должна быть возможно меньшей, чтобы не вносить в схемы паразитных емкостей.

Епр (кВ/мм): воздух сухой — 2, воздух влажный ~0.1; дерево сухое — 4, картон — 5; стекло — 25; Парафин — 25;

Полиэтилен — 40; Резина — 20; Фторопласт-4 (Ф4, PTFE) — 25; Фарфор электротехнический — 20; эбонит — 25; Слюда — 100

Активные диэлектрики, свойствами которых можно управлять с помощью внешних энергетических воздействий, К числу активных диэлектриков относятся **сегнето-, пьезо- и пироэлектрики; электро-, магнито и акустооптические материалы; диэлектрические кристаллы с нелинейными оптическими свойствами** и др.

1. Сегнетоэлектрики - вещества, обладающие спонтанной поляризацией, направление которой может быть изменено с помощью внешнего электрического поля. Сегнетоэлектрики обладают рядом специфических свойств, которые проявляются лишь в определенном диапазоне температур.

Следствием доменного строения сегнетоэлектриков является нелинейная зависимость их электрической индукции от напряженности электрического поля, показанная на рисунке, которая носит название диэлектрической петли гистерезиса и резко выраженная температурная зависимость, в которой максимум достигается при температуре Кюри.

•2 основные группы:

- *ионные кристаллы*, к которым относятся **титанат бария (BaTiO_3)**, **титанат свинца (PbTiO_3)**, **ниобат калия (KNbO_3)**, **барий-натриевый ниобат ($\text{BaNaNb}_5\text{O}_{15}$)** или сокращенно **БАНАН** и др.;

- *дипольные кристаллы*, **сегнетова соль ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)**, **триглицинсульфат ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COONH}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$)**, **дигидрофосфат калия (KH_2PO_4)** и др.

Применение:

- малогабаритные низкочастотные конденсаторы с большой удельной емкостью, диэлектрические усилители, модуляторы и др. управляемые устройства, модуляция и преобразование лазерного излучения, в акусто- и пьезоэлектрические преобразователи.

Все сегнетоэлектрики обладают пьезоэлектрическим эффектом, однако обратное не справедливо.

2. Пьезоэлектрики - вещества с сильно выраженным пьезоэлектрическим эффектом.

Прямой пьезоэлектрический эффект - поляризация диэлектрика и возникновение в нем электрического поля под действием механических напряжений. Обратный пьезоэффект - изменение размеров диэлектрика под действием приложенного электрического поля.

Характеристика — пьезомодуль (Кл/Н)

кварц, сульфат лития, сегнетова соль (тетрагидрат тартрата K-Na), ниобат и танталат лития, титанаты бария и свинца, поливинилиденфторид, древесина и др.

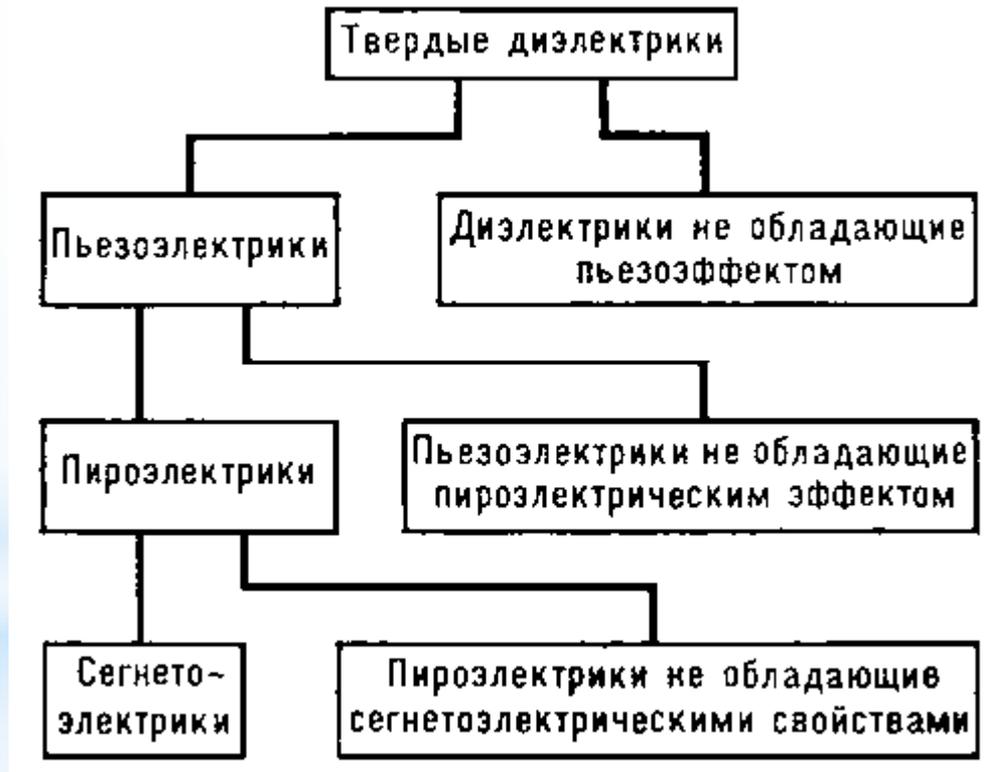
Наиболее часто применяют пьезокерамические материалы - поляризованные сегнетоэлектрические материалы: твердые растворы **титаната бария и кальция (Ba,CaTiO_3)**, **цирконата-титаната свинца $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT, ЦТС, диэл.** проницаемость ~ 3500 , пьезомодуль ~ 500 пКл/Н), **новый материал BiFeO_3 (BFO)** — пьезомодуль до 2000 пКл/моль при отсутствии токсичного свинца, эффект — за счет сдвига границы между тетрагональной и ромбоэдрической фазами.

Применения: пьезоэлектрические детонаторы, датчики давления, источники звука огромной мощности, миниатюрные трансформаторы, кварцевые резонаторы для высокостабильных генераторов частоты, пьезокерамические фильтры, ультразвуковые линии задержки и др.

3. Пироэлектрики - диэлектрики, обладающие пироэлектрическим эффектом — способностью к изменению спонтанной поляризованности при изменении температуры. Поверхность пироэлектрика изменении температуры электризуется вследствие дополнительной поляризации вдоль т. н. электрической оси. Этот эффект возможен в анизотропных кристаллах, не имеющих центра симметрии. Типичные пироэлектрики - турмалин, сульфит лития, кварц, сегнетоэлектрические кристаллы (ниобат бария стронция), триглицинсульфат - ТГС, ниобат и танталат лития.

В отличие от сегнетоэлектриков, направление поляризации пироэлектриков не может быть изменено электрическим полем.

Применения: тепловые датчики, приемники лучистой энергии (в частности, для регистрации инфракрасного и СВЧ-излучения).



Полупроводники - вещества, удельное сопротивление которых убывает с ростом температуры, освещением при введении примесей

Si, Ge, соединения АІІВVI (ZnS, CdTe и др.), АІІІВV (GaAs, InP, AlN), АІVВIV (SiC)

1. Чувствительность (резкий рост проводимости) к воздействию различных видов энергии (тепловой, световой и т. д.), по величине равной ширине запрещенной зоны E_g или превышающей ее — разнообразные применения в качестве сенсоров, датчиков (термо-, фотоэлементов и т. д.).

2. Возможность регулирования типа проводимости за счет легирования:

Носители заряда — электроны (e) и их вакансии — дырки (h)

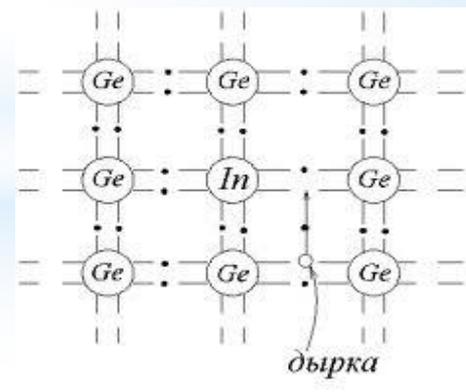
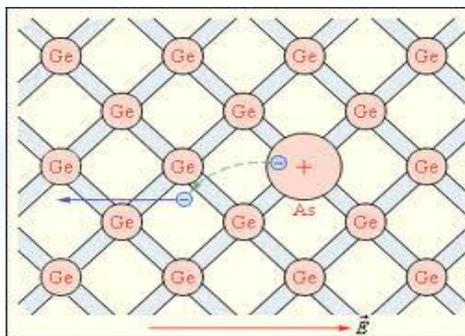
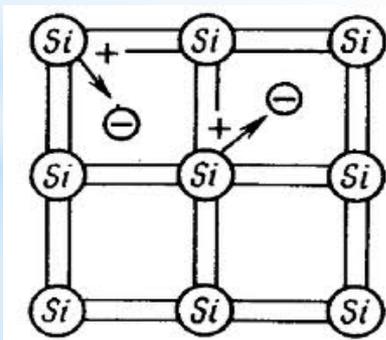
а) Собственная проводимость — при разупорядочении электронной структуры беспримесного кристалла количество электронов равно количеству дырок

б) Примесная проводимость:

- при введении донорных примесей (с большей валентностью, например P, As для Si) появляются дополнительные электроны — электронная проводимость (полупроводник n-типа)
- при введении акцепторных примесей (с меньшей валентностью, например In для Si) появляются дополнительные дырки — дырочная проводимость (полупроводник p-типа).

Принцип действия полупроводниковых приборов — p-n-переход — контакт полупроводников p- и n-типа диффузия электронов из n-области в p-область и дырок — из p-области в n-область, образование запирающего слоя, препятствующего дальнейшей диффузии и проводимости. Разрушение запирающего слоя — при приложении «+» источника тока к p-области и «-» источника тока — к n-области. Регулируемая провод

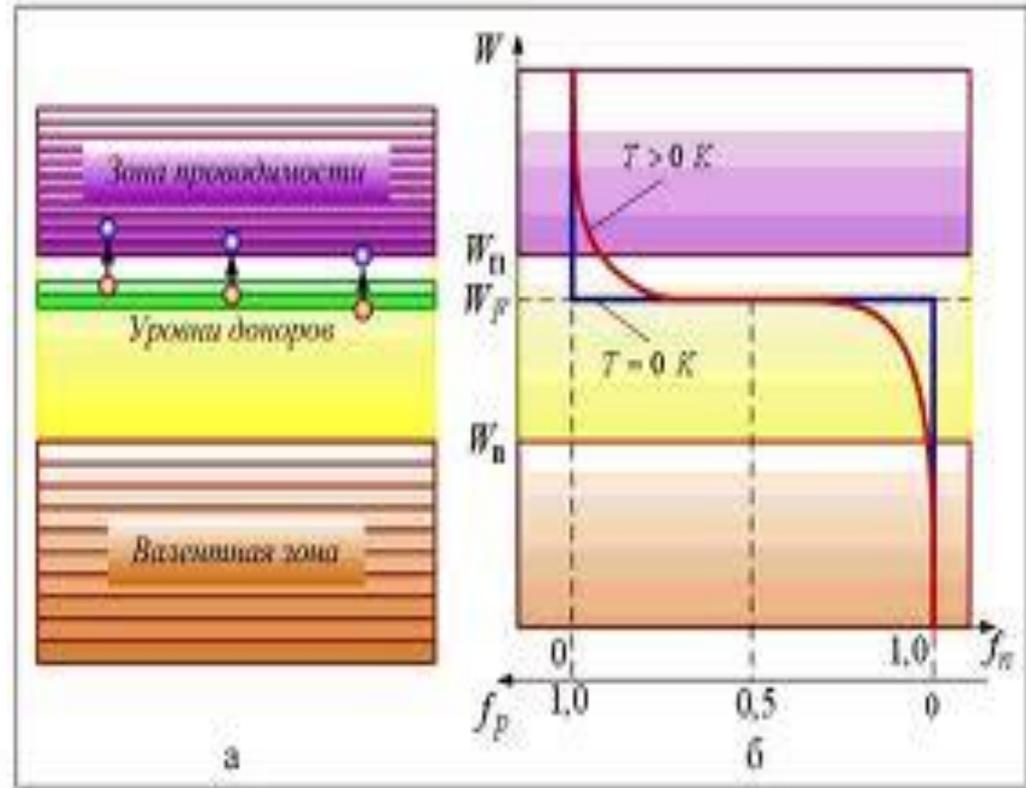
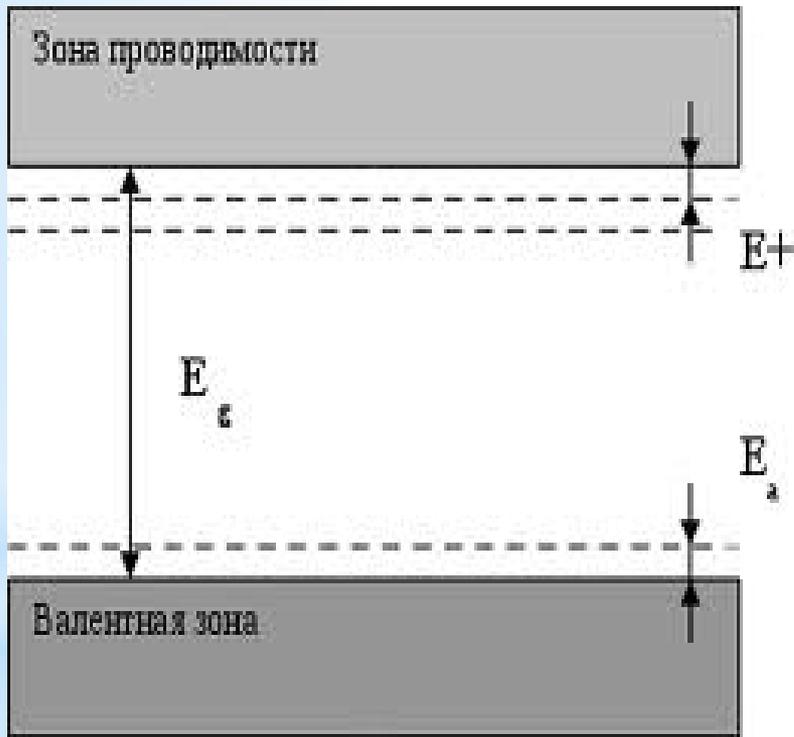
Материал	Si	Ge	Se	SiC	InP	InAs	GaAs	ZnS	ZnSe	CdS	CdTe	C(алмаз)
E_g , эВ	1.12	0.67	1.74	2.3-3.3	1.27	0.355	1.42	3.56	2.79	2.42	1.45	5.5-6.4



3. Формирование дополнительных электронных уровней между ВЗ и ЗП при легировании и соответствующих разности энергий между ними излучательных электронных переходов
 (300 нм – 4,11 эВ; 400 нм – 3,09 эВ; 500 нм – 2,47 эВ; 600 нм – 2,06 эВ; 700 нм – 1,763 эВ; λ 800 нм – 1,543 эВ)

УФ фиолетовый синий голубой зеленый желтый оранжевый красный инфракрасный

Лазеры, люминофоры



Проводники

1.6	1.75	2.3	2.71	5.4	5.5	5.9	7...8	8.7	9.8	10.7	12.0	20.5	55...80	120	140	$\rho_v \cdot 10^8, \text{ Ом} \cdot \text{ м}$
Ag	Cu	Al	Au	Mo	W	Zn	латунь	Ni	Fe	Pt	Sn	Pb	Ti	Bi	сталь	

Применения

I. Провода — Cu, реже Al (высокая электропроводность, низкая стоимость, высокая коррозионная стойкость)

II. Контакты

1. Разрывные - периодически замыкают и размыкают электрические цепи

а) слаботокнагруженные — Ag, сплавы Ag-Cu, Au, Pt, Pd. Низкое переходное сопротивление, повышенная стойкость к окислению.

Электроэрозионной стойкостью не обладают.

б) высоконагруженные — W, Mo и их сплавы, Ag-Cu. Высокая стойкость к электроэрозии, но пониженная стойкость к окислению.

Применение в инертной среде и вакууме. Улучшенные свойства — пористый W, пропитанный жидким Ag или Cu.

Нити накаливания лампочек и катодов электронных ламп — 55% W+45% Mo.

2. Скользящие - окисленные сплавы Ag-Cu, композиции из порошков медь-графит (МГЗ, МГ5), серебро-графит (СГЗ, СГ5).

Высокое сопротивление свариванию.

3. Неподвижные — медь, латунь, цинк. Низкое переходное сопротивление, стабильное при небольших контактных усилиях.

III. Сплавы с высоким сопротивлением

1. Реостатные — постоянное сопротивление до $\sim 500^\circ\text{C}$, низкая термоЭДС в паре с медью.

константан (МНМц40-1,5), **манганин** (МНМц3-12), **копель** (МНМц43-0,5).

2. Для нагревательных элементов - жаростойкость.

- на основе никеля – **нихромы** (X20H80, X15H60);

- на основе железа – **сплав № 1** (1X17Ю5), **сплав № 2** (1X25Ю5).

IV. Припой

1. для низкотемпературной пайки ($T_{\text{пл}} < 400^\circ\text{C}$) сплавы Sn-Pb (ПОС-%Sn), Sn-Zn (ПОЦ-%Sn),

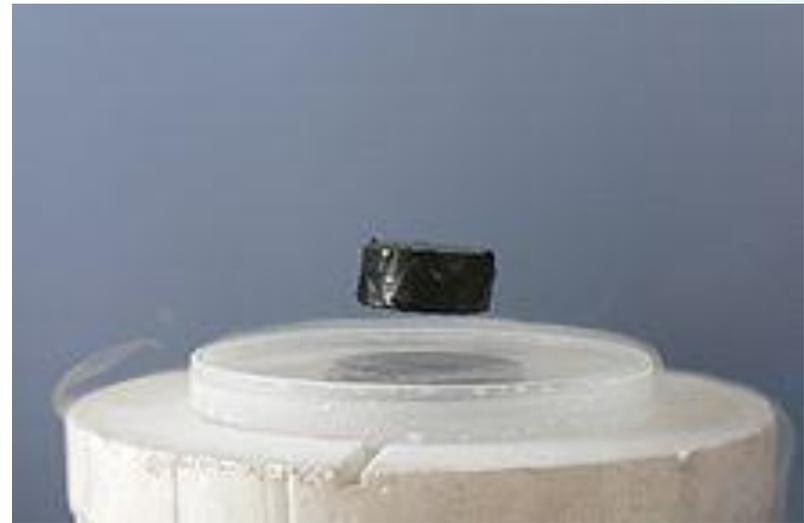
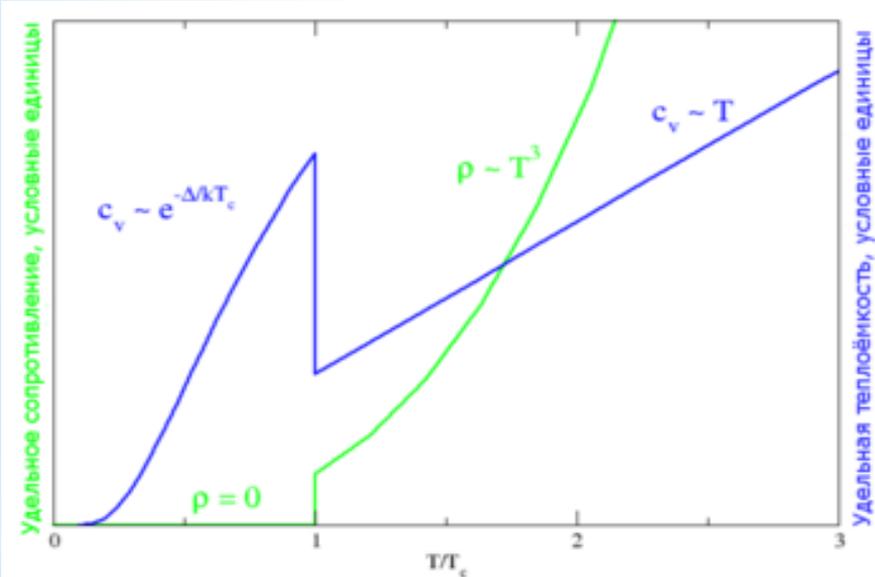
Bi-Pb-Sn-Cd (сплав Вуда, $t_{\text{пл}} \sim 60^\circ\text{C}$)

2. для высокотемпературной пайки ($T_{\text{пл}} > 400^\circ\text{C}$) сплавы Ag-Cu, Ag-Zn (ПСр-%Ag)

Сверхпроводники

Критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние, К

0.0005	4.15	9.2	18	19	23.2	39	90	115	135
Mg	Hg	Nb	Nb ₃ Sn	Nb ₃ Al	Nb ₃ Ge	MgB ₂	YBa ₂ Cu ₃ O ₇	Sr ₂ CaBi ₂ Cu ₂ O _{8-x}	HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8+d}
	1911		1930-e					1986	



Образование пар связанных электронов с параллельными спинами («куперовские пары») (в отличие от пар электронов с противоположными спинами в диэлектриках с ковалентной связью) Наилучшие проводники в сверхпроводящее состояние не переходят!

Сверхпроводники — идеальные диамагнетики — выталкивают магнитное поле и левитируют в нем (эффект

Мейснера) Возникновение незатухающих токов внутри сверхпроводника, которые создают внутреннее

магнитное поле, противоположнонаправленное внешнему магнитному полю и компенсирующее его.

Сверхпроводящее состояние вещества разрушается в сильных магнитных полях.

МАТЕРИАЛЫ С ОСОБЫМИ МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

- **диамагнетики** — отсутствие собственного магнитного момента (отсутствие неспаренных электронов), выталкивание из магнитного поля (Zn, Cu, Hg, Au и др.)
- **парамагнетики** - наличие собственного магнитного момента (неспаренных электронов), втягивание в магнитное поле
- **ферромагнетики** - материалы, в которых собственное (внутреннее) магнитное поле может в сотни и тысячи раз превышать вызвавшее его внешнее магнитное поле.
- **антиферромагнетики** — материалы с противоположной ориентацией *равных по величине* магнитных моментов соседних частиц, структура сохраняется до температуры Нееля (10-650 K), NiO — 650 K Хром; оксиды, фториды, сульфаты, карбонаты железа, кобальта, никеля, марганца
- **ферримагнетики** - материалы, у которых магнитные моменты атомов различных подрешёток ориентируются антипараллельно, как и в антиферромагнетиках, но моменты различных подрешёток не равны, и, результирующий момент не равен нулю. Ферриты (шпинели) M_2FeO_4

Доменная структура – малые области самопроизвольной (спонтанной) намагниченности (неспаренные 3d- или 4f-электроны). В отсутствие внешнего магнитного поля, направления векторов намагниченности различных доменов не совпадают, и результирующая намагниченность всего тела может быть равна нулю.

Температура Кюри (T_c), выше которой материал утрачивает ферромагнитные свойства (Fe — 1043 K, Co — 1403 K, Ni — 631 K, Gd — 1980 K, Fe_3Al — 743 K, Ni_3Mn — 773 K)

Намагниченность (А/м) - магнитный момент единицы объема вещества.

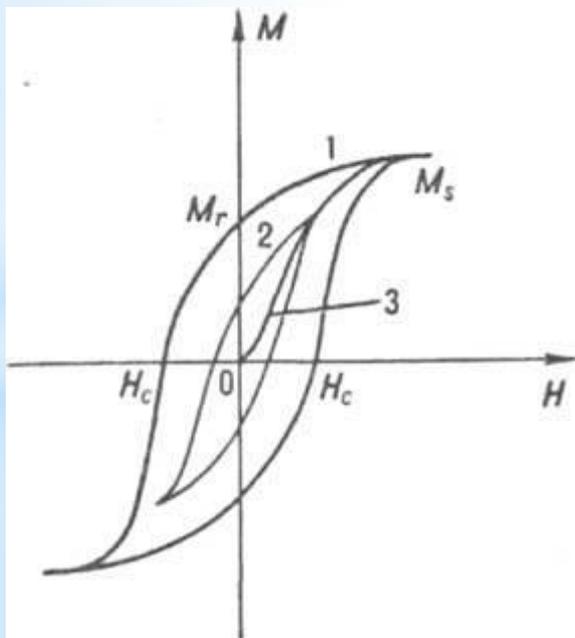
3 типа процессов намагничивания ферромагнетиков:

1. Обратимое смещения магнитных доменов - смещение границ доменов, ориентированных наиболее близко к направлению внешнего поля. При снятии поля домены смещаются в обратном направлении. Область обратимого смещения доменов расположена на начальном участке кривой намагничивания.

2. Необратимое смещения магнитных доменов - смещение границ между магнитными доменами не снимается при снижении магнитного поля. Исходные положения доменов могут быть достигнуты в процессе перемагничивания.

Необратимое смещение границ доменов приводит к появлению магнитного гистерезиса – отставанию магнитной индукции от напряженности поля .

3. Процессы вращения доменов. В данном случае завершение процессов смещения границ доменов приводит к техническому насыщению материала. В области насыщения все домены поворачиваются по направлению поля. Петля гистерезиса, достигающая области насыщения называется предельной.



M_s – максимальная намагниченность
(индукция насыщения);

M_r – остаточная индукция;

H_c - задерживающая (коэрцитивная) сила - напряженность поля, необходимая для изменения намагниченности от значения остаточной намагниченности Вост до нуля.

Материалы с низкими значениями H_c (< 4 кА/м) — магнитомягкие (легко перемагничиваются)

Материалы с высокими значениями H_c (> 4 кА/м) — магнитотвердые (постоянные магниты)

Магнитомягкие материалы:

- 1) *электротехническое железо и стали* (низкоуглеродистые и кремнистые);
- 2) *магнитомягкие ферриты* — магнитная керамика (на основе смешанных оксидов железа MFe_2O_4) - шпинели, ферриты-гранаты, ортоферриты);
- 3) *сплавы* Fe-Ni (пермаллой) Fe-Ni-Mo (суперпермаллой), Fe-Ni-Mn (муметалл), Fe-Ni-Cr, Fe-Ni-Ti, Fe-Ni-Nb, Fe-NiCu, Fe-Ni-Al (изопермы); Fe-Co-V (пермендюры); Fe-Ni-Co-Mn, Fe-Ni-Co-Cr (перминвары); Fe-Al (алферы, алфенолы) и Fe-Si-Al (алсиферы);
- 4) *аморфные на основе Fe* (типа 80% Fe, 20% B), Fe-Ni (типа 40% Fe, 40% Ni, 20% SiB), Co-Fe (типа 70% Co, 5% Fe, 10% Si, 15% B), Co-Zr, Co-Zr-Mo;
- 5) *композиаты на основе ферромагнитного металлического порошка* (карбонильное железо, пермаллой, алсифер) с диэлектрическим связующим на основе смол (напр., шеллака),

Применение:

магнитопроводы, трансформаторы, магнитные усилители, дроссели, реле, дефектоскопы, магнитные головки для видео- и звукозаписи, магнитные экраны, сердечники катушек индуктивности.

Металлические магнитные материалы — низкочастотные (для работы на частотах переменного поля до нескольких десятков кГц), т.к. из-за относительно низкого удельного электрического сопротивления при повышении рабочей частоты в них резко возрастают вихревые токи (потери на перемагничивание)

Ферриты — высокочастотные (до нескольких МГц).

Композиционные магнитные материалы - для создания экранирующих устройств от СВЧ полей; металлические компоненты материалов используют в виде пленок или мелкодисперсных порошков. Многокомпонентные слоистые материалы с ферромагнитной составляющей позволяют создавать поглотители полей с минимальными геометрическими размерами.

Магнитотвердые материалы

1. *Стали, закаливаемые на мартенсит* (углеродистые, легированные Cr, W, Co) - сравнительно малые H_c (4-12 кА/м).
2. *Диффузионно-твердеющие сплавы* Fe-Ni-Al (ални), Fe-Ni-Cu (кунифе), Co-Ni-Cu (кунико), Fe-Co-V (викаллой), Fe-Cr-Co и др. (H_c до 150 кА/м).
3. *Сплавы на основе благородных металлов* (Pt, Ir, Pd) с высокими значениями коэрцитивной силы (до 400 кА/м). Сплавы Co-Pt — пластичные - применяют для изготовления сверхминиатюрных магнитов (провода).
4. *Бариевые и стронциевые ферриты* $H_c \sim 130-350$ кА/м, температурная стабильность (вплоть до 700 К), высокое удельное сопротивление - применение при высоких частотах переменного поля.
5. *Интерметаллические соединения металлов группы железа* (Fe, Co) с РЗЭ.
SmCo₅, R₂(CoFe)₁₇ — рекордные значения H_c (640-1300 кА/м)
Nd₂Fe₁₄B, (YEr)₂Fe₁₄B.
6. *Композиционные магнитные материалы на основе порошкообразных ферритов и интерметаллических веществ* (4-я и 5-я группы) и связующего: магнитопласты (связующее - пластическая масса) и магнитоэласты (связующее - каучук).
7. *Материалы для магнитной записи* - магнитные материалы в виде тонкой пленки или тонкодисперсного порошка (Co-Ni, Co-Pt, Co-W, Co-Ni-P, Co-Ni-Cr, Co-Cr, получаемые вакуумным напылением, гальванопластическим или химическим осаждением) на немагнитной подложке.
Перспективные материалы для магнитооптической записи информации - высококоэрцитивные аморфные пленки на основе соединений типа "РЗЭ -Fe - Co" (Tb-Fe, Cd-Tb-Co, Tb-Gd-Fe-Co, Nd-Dy-Fe-Co);
 $H_c = (1 - 5) \cdot 10^5$ А/м.

Применение: постоянные магниты, носители магнитной памяти, гистерезисные двигатели, механические удерживающие устройства, узлы радиоаппаратуры и др.

Специальные магнитные материалы

Магнитострикционные - изменяют размеры при намагничивании и размагничивании.

Ni, сплавы Co-V-Fe (пермендюр), Al-Fe (алфер) (12,5% Al, остальное Fe), Co-Si-Ni,

керамические ферриты-шпинели на основе Ni, Co, Cu.

Перспективные - интерметаллиды типа RFe_2 , где R - Y, Tb, Dy, например $Tb_{0,27}Dy_{0,73}Fe_2$.

Излучатели и приемники звука и ультразвука и в др. устройствах, преобразующих энергию электромагнитного поля в механическую и обратно.

Терромагнитные - с сильной зависимостью остаточной намагниченности от температуры. (компенсация температурных изменений магнитных потоков в приборах и реле)

Сплавы Ni-Fe-Cr, Ni-Cu (кальмаллои), Ni-Fe (термаллои) и др.

Магнитооптические - способны вращать плоскость поляризации света, прошедшего через образец или отраженного от него, используются для управления световыми потоками (в лазерной технике и оптоэлектронике).

Ферриты-гранаты [напр., $(YBi)_3Fe_5O_{12}$], ферриты-шпинели, ортоферриты и другие применяют в устройствах, предназначенных для пространственно-временной модуляции света. Непрозрачные магнитные материалы на основе интерметаллических соединений, например РЗЭ с элементами подгруппы железа, а также на основе MnBi, MnAs служат в качестве запоминающей среды в магнитооптических запоминающих устройствах.

СВЧ магнитные материалы (в радиоэлектронике, для изготовления волноводов, фазовращателей, преобразователей частоты, модуляторов, усилителей и т. п.) высокая чувствительность к управляющему магнитному полю, высокое удельное электрическое сопротивление, малые электромагнитные потери, высокая температура Кюри. никелевые, никель-медно-марганцевые ферриты-шпинели, иттриевый феррит-гранат, легированный РЗЭ. Металлические сплавы Fe-Ni, Fe-Al, Fe-Al-Cr. (поглотители мощности в различных изделиях СВЧ техники); композиционные (Fe, Co, Ni + полимерное связующее) - экраны для защиты от СВЧ полей.

Жидкие магнитные материалы (магнитные жидкости) - однородная взвесь мелких (10^{-3} - 10^{-1} мкм) ферромагнитных частиц в воде, керосине, фторуглеводородах, сложных эфирах, жидких металлах. Для визуализации структуры постоянных магнитных полей и доменной структуры ферромагнетиков, в качестве рабочей среды магнитоуправляемых поляризационных светофильтров, а также при создании гидромеханических преобразователей и излучателей звука; управляемое контрастирование полых органов, локальное повышение температуры.

МАТЕРИАЛЫ С ОСОБЫМИ ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

I. Особым образом взаимодействующие с электромагнитным (оптическим) излучением

1. Прозрачные
2. Светопоглощающие
3. Светорассеивающие
4. Светопреломляющие
5. Светоотражающие
6. Световозвращающие
7. Поляризующие и вращающие плоскость поляризации

II. Светоизлучающие

1. Флуоресцентные
2. Люминесцентные

Основные характеристики

- коэффициент преломления n
- показатель дисперсии
- коэффициент отражения R
- коэффициент пропускания T
- оптическая плотность D

Материалы, особым образом взаимодействующие с электромагнитным (оптическим) излучением

1. Прозрачные

- расстояние между структурными узлами меньше длины световой волны (отсутствие кристаллической решетки, изотропный ближний порядок в расположении атомов, стеклообразное состояние)
- отсутствие электронных уровней, возбуждаемых излучением оптического диапазона
- структурная однородность — взаимная компенсация частичного рассеяния света в перпендикулярном направлении
- отсутствие светорассеивающих межкристаллитных границ

Стекло:

- **силикатное** $\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O})\cdot\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$
- **кварцевое** SiO_2 — прозрачность в УФ-области, термостойкость, хим. стойкость
- **оптическое** (SiO_2 , сода, борная кислота, добавки — соли бария, оксид свинца, фториды и др.)
Повышенная прозрачность, заданный коэффициент преломления, дисперсия и др. оптические свойства
- **цветное** (специальные добавки — соединения Fe, Mn, Cr, Cu, Co, Ni, Na, Ag) — светофильтры
- **органическое** — полиметилметакрилат, фторакрилаты, поликарбонат, поливинилхлорид, полистирол
повышенная прозрачность в УФ- и рентгеновском диапазоне, отсутствие хрупкости, деформируемость, недостатки — пониженная термическая и химическая стойкость.

Прозрачные керамические материалы — материалы, прозрачные для электромагнитных волн, получаемые на базе нанопорошковых материалов. Имеют кубическую симметрию расположения атомов, наноразмерные межкристаллитные границы.
на базе оксидов Al_2O_3 (Лукалокс), Y_2O_3 (Иттралокс) и производных оксидов $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и YAlO_3 , а также MgO , BeO , а также на базе оксидов Lu_2O_3 и Y_2O_3 .

Классификация оптических стекол

В качестве *оптических материалов* используют **бесцветные или цветные оксидные и бескислородные стекла**.

Большинство оксидных оптических стекол - **силикатные** (более 30-40% SiO_2 по массе), **свинцово-или боросиликатные**, а также **многокомпонентные оксидные системы** из 10-12 различных оксидов, например, *алюмосиликафосфатные стекла*, содержащие Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 .

Несиликатные оксидные стекла содержат P_2O_5 , B_2O_3 , GeO_2 или TeO_2 . При изменении состава стекол изменяются и их оптические константы, главным образом показатель преломления n_D и коэф. дисперсии света v_D . В зависимости от величин этих характеристик на диаграмме n_D — v_D (т. наз. диаграмма Аббе) оптические материалы делят на типы-кроны и флинты (рис. 2). Флинты характеризуются малым коэффициент дисперсии ($v_D < 50$), кроны - большим ($v_D > 50$). Стекла обоих типов наз. легкими или тяжелыми в зависимости от величины показателя преломления. Обе разновидности стекол имеют общие компоненты - SiO_2 , Na_2O , K_2O . Кроме того, для увеличения v_D в состав кронов добавляют B_2O_3 , Al_2O_3 , BaO , CaO , в состав флинтов - PbO , TiO_2 , ZnO , MgO , Sb_2O_3 . Осветлители стекол- As_2O_3 и Sb_2O_3 . Наиб. высокими значениями v_D обладают фосфатные флинты на основе P_2O_5 (особенно при введении фторидов металлов).

Особое место среди стекол занимают **фотохромные**.

Выделяют также **кварцевые стекла**, уникальные по термо- и химической стойкости, огнеупорности и другим свойствам. Стеклообразный SiO_2 - основной компонент кварцевых оптических волокон для протяженных волоконно-оптических линий связи; такие волоконно-оптические материалы характеризуются минимальными оптическими потерями на поглощение ($\sim 10^{-6} \text{ см}^{-1}$). Для линий протяженностью 10-100 м используют также оптические волокна на основе **поликомпонентных стекол** и **полимеров** (оптич. потери $\sim 10^{-3}$ — 10^{-5} см^{-1}).

Оптические потери (теоретические) у бескислородных оптических стекол на 1-3 порядка ниже, чем у оксидных. В качестве таких материалов для ИК диапазона используют обычно различные халькогенидные стекла, содержащие As, S (Se, Te), Sb, P, Tl, Ge и др. Наименьшими оптическими потерями в ИК диапазоне обладают оптические волокна на основе галогенидов Ag, Tl и их твердых растворов и волоконные световоды на основе фтороцирконатных (содержат Zr, F с добавлением Ba, Na, PЗЭ и др.) и халькогенидных стекол [содержат As-S(Se)-Ge].

2. Светорассеивающие

- расстояние между узлами кристаллической решетки порядка длины световой волны
- анизотропия (неоднородность структуры) — нескомпенсированное частичное рассеяние света

3. Светопоглощающие

- наличие электронных уровней, барьер между которыми меньше энергии светового излучения

Окраска обусловлена селективным поглощением (рассеянием) светового излучения определенного частотного диапазона

- электронные переходы
- хромофорные группы
- F-центры — дефекты кристаллической решетки, способные к захвату электронов
- анионные вакансии,
- катионы с валентностью, отличающейся от валентности основы

4. Светопреломляющие — изменяющие направление светового излучения на границе раздела фаз с различной скоростью распространения световых волн.

5. Поляризующие — выделяющие из светового излучения лучи с определенной поляризацией световой волны. Кристаллы, имеющие оптическую ось — турмалин, полевошпат (CaCO_3) и др.

6. Вращающие плоскость поляризации — оптически активные вещества

1-й тип — активны в любом агрегатном состоянии (сахара, камфора, винная кислота, белки, аминокислоты) за счет асимметричного строения молекул

2-й тип — активны только в кристаллической фазе (кварц, киноварь) за счет специфической ориентации молекул (ионов) в элементарных ячейках кристалла (асимметрии сил поля, связывающего частицы в кристаллической решетке)

Существуют в 2-х энантиоморфных формах — левой (L) и правой (D) с зеркально-симметричными кристаллическими решетками, вращающих плоскость поляризации света в противоположных направлениях на одинаковую величину при одинаковых внешних условиях

7. Светоотражающие

а) **зеркальные** — отражающие свет под углом, равным углу падения
размер неровностей поверхности (шероховатость) $h \ll \lambda$ (длины световой волны)
(при отсутствии поглощения света)

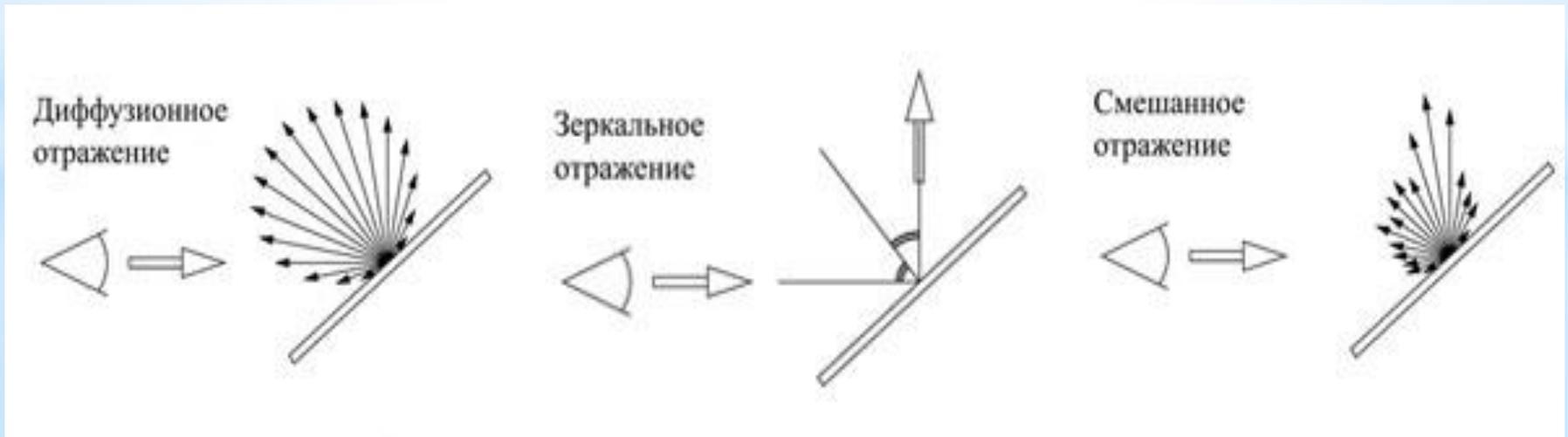
б) **диффузно отражающие** — (неупорядоченное отражение во всех направлениях)
размеры неровностей соизмеримы с λ или превышают её (шероховатые поверхности, матовые поверхности)
при стохастическом расположении неровностей

Смешанное отражение (часть падающего излучения отражается зеркально, а часть — диффузно).

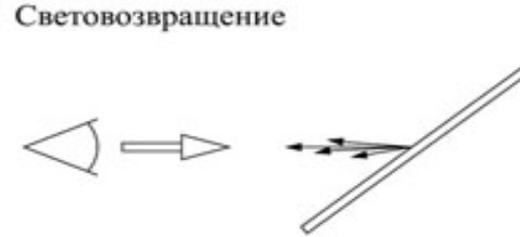
Электронные спектры диффузного отражения — анализ структуры вещества по характерным максимумам поглощения

в) **дифракционные**,

размеры неровностей соизмеримы с λ при регулярном расположении неровностей
(при полной или неполной прозрачности отражающей среды)

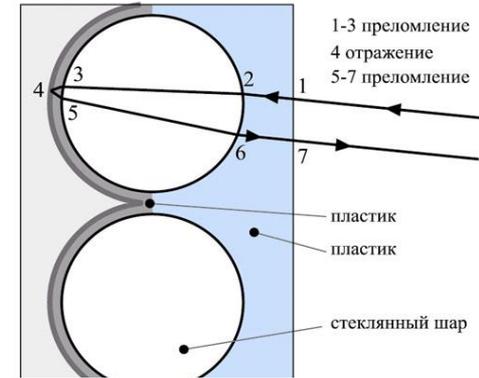


г) **световозвращающие** — отражение света по траектории падения (возвращают свет обратно к источнику)

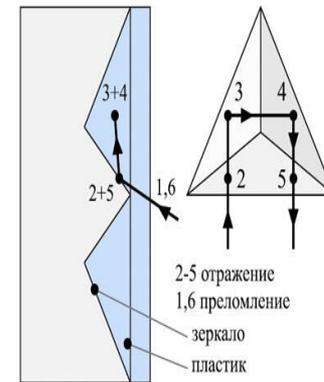


2 вида:

1) **шариковые световозвращатели** — микростеклошарики с высоким коэффициентом преломления (не ниже $1.9 n'$), размещенные в слое амальгамы на пленочном или тканевом носителе

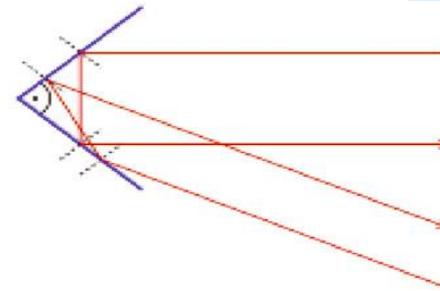


2) **микропризмовые световозвращатели** — трехгранные размещенные в слое полимера с прямым углом к вершине на пленочном или тканевом носителе



Носители: ткани (100% полиэстер или 65% полиэстер + 35% х или пленки (ПВХ, вспененный ПВХ пластик, полиуретан)
Снаружи — защитный слой полимера (полиэтилентерефталат)

Обеспечивают видимость в темноте и во время осадков (наилучший эффект — для серо-белого и лимонного цвета)



Коэффициент отражения зависит от угла падения, оставаясь минимальным при нормальном падении света.

Металлы отличаются от диэлектриков как высокими значениями коэффициента отражения, так и поглощения. Это обусловлено большой концентрацией в них свободных электронов, которые легко раскачиваются падающим излучением.

В результате появляется очень мощная отражённая волна, а сталкивающиеся с ионами кристаллической решётки свободные электроны трансформируют энергию падающего излучения в тепло.

Рассеяние вызвано оптическими неоднородностями среды (посторонними частицами) или флуктуациями плотности вещества, соответственно показателя преломления (такое рассеяние обычно называют молекулярным).

Рассеяние на неоднородностях среды происходит из-за отражения, преломления и дифракции на посторонних включениях. Если размер рассеивающих частиц критически мал по сравнению с длиной волны, то рассеяние практически отсутствует (например, излучение оптического диапазона не рассеивается отдельными атомами). С увеличением размера частиц (при переходе от атомов к молекулам) рассеяние сильно растёт и существенно зависит от длины волны. Согласно закону Рэлея при молекулярном рассеянии в газе интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна квадрату объёма частицы и обратно пропорциональна четвёртой степени длины волны. Однако, уже для частиц с радиусом примерно в 5 раз больше длины волны интенсивность рассеяния перестаёт зависеть от частоты излучения.

Светоизлучающие материалы

Общая особенность — дискретный спектр

Энергетические уровни разделены зонами запрещенных энергий.

Люминесцентные электронные переходы из возбужденного состояния

Наличие промежуточных энергетических уровней

(за счет легирования особыми примесями-активаторами, образующими твердые растворы, вакансии и т. д.), на которые электроны переходят при возбуждении под действием внешнего источника энергии

По механизму активации — термо-, фото-, рентгено-, радио-, электро-, катодолуминесценция

Неорганические люминофоры

Концентрация активатора обычно составляет 10^{-1} - $10^{-3}\%$.

Существуют самоактивирующиеся люминофоры, не содержащие активаторов, например CaWO_4 .

Люминофоры обозначают формулой основы с указанием активатора, соактиватора или сенсibiliзатора, напр. $\text{ZnS} : \text{Cu}, \text{Al}$;

Наиболее распространенные электролюминофоры - $\text{ZnS} : \text{Cu}$ и $\text{Zn}(\text{Cd})\text{S}(\text{Se}) : \text{Cu}$.

В зависимости от введенного дополнительно к Cu соактиватора (Cl, Al, Br, Ca или Mn) получают люминофоры, обладающие голубым, зеленым, желтым, оранжевым и красным цветом свечения.

Рентгенолюминофоры возбуждаются рентгеновскими лучами; применяются при рентгенологич. обследованиях человека и в пром. дефектоскопии.

Люминофоры CaWO_4 нашел применение в мед. экранах, пром. рентгенографии с использованием малосеребряных материалов и дефектоскопии при высоких напряжениях.

В разл. типах мед. рентгенологич. экранов применяют также $\text{BaSO}_4 : \text{Pb}$; $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{SO}_4 : \text{Eu}$; $\text{BaF}_2\text{Cl} : \text{Eu}$; $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Eu}$; $\text{LaOBr} : \text{Tb}, \text{Yb}$; $\text{ZnS} : \text{Ag}$; $\text{ZnS.CdS} : \text{Ag}$; $\text{CsI} : \text{Tl}$.

Радиолуминофоры возбуждаются радиоактивным излучением; применяются для дозиметрии и радиометрии.

При дозиметрии обычно используют св-во нек-рых люминофоров высвечивать при повышении т-ры энергию, запасенную при возбуждении. Для дозиметрии γ - и рентгеновского излучения применяют $\text{LiF} : \text{Mg}, \text{Ti}$ и $\text{MgB}_4\text{O}_7 : \text{Dy}$, для быстрых нейтронов - $\text{CaS} : \text{Na}, \text{Bi}, \text{Zn}$; для α -радиометрии - $\text{ZnS} : \text{Ag}$.

Органические люминофоры (люминоры, органолюминофоры):

- 1) Ароматические углеводороды их производные (полифенильные углеводороды, углеводородыс конденсированными ароматич. ядрами или арилэтиленовой и арилацетиленовой группировками),
- 2) 5- и 6-членные гетероциклы и их производные, соединенные с карбонильными группами;
- 3) Комплексы металлов с орг. лигандами

Применение:

- Флуоресцентные краски, свечение которых вызывается УФ и коротковолновым видимым излучением.
 - Окрашивание пластмасс и синтетических волокон — родамин (красный), 2,2'-дигидрокси-1,1'-нафталъазин (желтый), смесь 2,2'-дигидрокси-1,1'-нафталъазина с фталоцианином меди (зеленый), производные пиримидинантрона (красно-оранжевый) и др.
 - Оптическое отбеливание тканей, бумаги, натуральных и искусств. волокон и разл. покрытий.
- Люминофоры, поглощая свет в ближней УФ-области, флуоресцируют в фиолетовой (415-429 нм), синей (430-440 нм) или зелено-синей (441-466 нм) частях видимой области спектра. Оптическое наложение их флуоресценции и желтых лучей, отраженных отбеливаемым материалом, вызывает ощущение белизны. При оптическом отбеливании используют производные стильбена, сумарина, пиразолина, нафталимида и др.
- Сцинтилляторы - орг. люминофоры, способные испускать свет под действием радиоактивных излучений (антрацен, тетрацен, пирен, карбазол и др.)
 - Активные среды жидкостных лазеров, напр. цианиновые, полиметиленовые и др. красители,
 - Люминесцентные индикаторы.
 - Люминесцентная дефектоскопия
 - Аналитическая химия
 - Молекулярная биология и медицина (флуоресцеин, акридин и др.) в качестве меток или зондов

КОРРОЗИОННО-СТОЙКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Факторы, влияющие на коррозионную стойкость

I. Внутренние — свойства материала

1. Химическая природа- общие тенденции

по стойкости по отношению к кислороду: s-элементы < p-элементы < d-элементы
по отношению к сернистым соединениям, комплексообразователям —
пониженная стойкость d-элементов

Для элементов главных подгрупп - рост стойкости с увеличением порядкового номера элемента в пределах периода, снижение стойкости с увеличением порядкового номера в пределах группы
Для элементов побочных подгрупп — противоположная тенденция (самый стойкий — Au)

2. Степень чистоты — резкое снижение коррозионной стойкости с увеличением содержания примесей (появление дополнительных фаз — электрохимическая коррозия).

Исключение — легирование элементами, образующими защитные фазы в поверхностном слое (введение Cr — образование защитной пленки Cr_2O_3)

3. Фазовый состав — аналогично степени чистоты

4. Структурная однородность, отсутствие внутренних напряжений Повышают коррозионную стойкость

5. Однородность поверхности- повышает коррозионную стойкость

Любые нарушения однородности — области пониженной коррозионной стойкости

II. Внешние — характеристики коррозионной среды

1. Кислотно-основные свойства (pH)

- У металлов, образующих основные оксиды (Fe, Cu, Ni и др.), растворимые в кислой среде, коррозионная стойкость с ростом pH возрастает
- У металлов, образующих кислотные оксиды (W, Mo, Ti, Ta и др.), растворимые в щелочной среде, коррозионная стойкость с ростом pH снижается
- У металлов, образующих амфотерные оксиды (Zn, Al, Sn и др.), коррозионная стойкость проходит через максимум при $\text{pH} \sim 7-10$.

2. Температура

Интенсивность коррозии с ростом температуры может

- а) неуклонно возрастать в соответствии с общими законами химической кинетики и термодинамики
- б) проходить через максимум в следующих случаях
 - образование защитных оксидных пленок при определенной температуре
 - удаление растворенных агрессивных газообразных веществ