

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральное государственное бюджетное  
образовательное  
учреждение высшего образования  
«КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ**

**Практикум**

**Казань 2024**

УДК 621.311

ББК 30.3

С.40

**Материаловедение:** практикум / Сост. Бунтин А.Е., Перухин М.Ю. – Казань: Казан.гос. энерг. ун-т, 2021. – с.

Практикум включает 15 практических работ по материаловедению и технологии материалов, посвященных исследованию структуры и свойств проводников, полупроводников, диэлектриков, магнитных и конструкционных материалов.

Практикум предназначен для студентов, изучающих дисциплину «Материаловедение» по программе бакалавриата направлений подготовки 22.03.01 – «Материаловедение и технологии материалов»

УДК 621.315

ББК 30.3

## Введение

Электротехнические материалы (ЭТМ) используются в качестве изделий, эксплуатируемых в качестве элементов для создания конструкций в виде электронных схем, осуществляющих прохождение электрического тока, его изоляцию, генерацию, усиление, выпрямление и т.д. Этими элементами, в виде соответствующих изделий, являются электропровода, кабели, волноводы, изоляторы, резисторы, магниты, трансформаторы, генераторы, диоды, транзисторы, термисторы, лазеры, запоминающие устройства ЭВМ и т.д. Получение конкретного изделия с необходимыми эксплуатационными характеристиками возможно только из ЭТМ с комплексом соответствующих физико-химических свойств. А эти свойства являются функцией строения конкретного материала. Причем именно тонкая химическая микроструктура материала и является исходной для последующих мезо- и макроуровней и определяющей формирование ряда базисных инноваций современного материаловедения.

Традиционно по поведению в электрическом поле ЭТМ делятся на три основных класса: диэлектрические, полупроводниковые и проводниковые. Их значения удельного сопротивления (и ширины запрещенной зоны, эВ) находятся соответственно в пределах  $10^{-8}$ -  $10^{-5}$  (0-0,05),  $10^{-6}$ - $10^8$  (0,05-3) и  $10^7$ - $10^{17}$  (более 3) Ом·м и определяются химической природой веществ [1], оцениваемой через соотношение компонент химической связи элементов (табл. 1) в рамках многоуровневой организации структуры материала (см. табл. 3).

Таблица 1

Удельное электрическое сопротивление различных материалов при 20°С и постоянном напряжении

| Класс материала | $C_K/C_M$ , %             | Ширина ЗЗ, эВ | $\rho_0$ , Ом·м     | Тип проводимости          |
|-----------------|---------------------------|---------------|---------------------|---------------------------|
| Проводники      | $C_K < C_M$               | 0             | $10^{-8} - 10^{-5}$ | Электронный               |
| Полупроводники  | $C_K \approx$ или $> C_M$ | 0,05-3,00     | $10^{-5} - 10^8$    | Электронный и дырочный    |
| Диэлектрики     | $C_K > C_M$               | Более 3       | $10^8 - 10^{18}$    | Ионный, электронный и др. |

Из таблицы 1. следует прямая корреляция между соотношениями  $C_K$  и  $C_M$ , шириной запрещенной зоны, удельным электрическим сопротивлением, типом

проводимости и классификацией материалов по электрическим свойствам. С увеличением  $C_K$  и уменьшением  $C_M$ , вследствие увеличения локализации ОЭ, их подвижность и способность к свободному передвижению в межъядерном пространстве падает и как следствие ширина *запрещенной зоны* растет при переходе от полупроводников к диэлектрикам (табл. 2). Специфика природы этих материалов определяет и изменение в них типа проводимости, по сравнению с проводниками. В результате, по электрическим свойствам, через удельное электрическое сопротивление ( $\rho_0$ ), *электротехнические материалы* можно разделить на: проводники ( $10^{-8} - 10^{-5}$ ), *полупроводники* ( $10^{-5} - 10^8$ ) и *диэлектрики* ( $10^8 - 10^{18}$ ). При этом очевидно, что первые характеризуются преимущественно металлической связью элементов в их микроструктуре, третьи – преимущественно ковалентной и ионной в гетероядерных связях (обобществленные электроны локализованы либо на связи, либо на анионе), вторые – связями, промежуточными между связями присущими первому и третьему типам материалов.

Для объяснения электропроводящих свойств используется зонная теория твердого тела. **Зонная теория** представляет собой распространение теории молекулярных орбиталей на химические системы с очень большим числом атомных остовов. Как было рассмотрено выше, в соответствии с методом молекулярных орбиталей при взаимодействии двух атомных остовов происходит перекрывание их атомных орбиталей и образование «молекулярных» орбиталей – связывающих и разрыхляющих. По мере увеличения числа атомных остовов, образующих систему, происходит соответствующий рост числа «молекулярных» состояний, на которые расщепляется исходное атомное состояние (здесь термин «молекулярный» взят в кавычки вследствие того, что многие кристаллические многоядерные системы, такие как металлы и ионные соединения, имеют немолекулярную структуру). Случаю, когда кристалл образован  $N$  атомными остовами, будет соответствовать  $N$  состояний. Поскольку число  $N$  очень велико, то образуемые  $N$  состояний сближаются с образованием *энергетической зоны* (рис. 1).

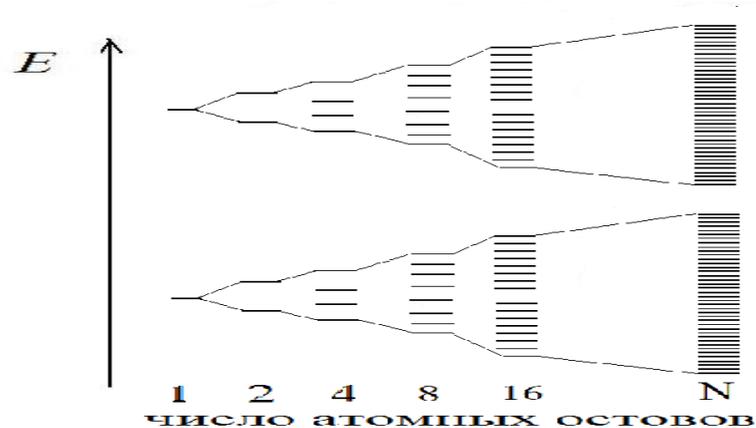


Рис. 1. Образование энергетических зон при последовательном присоединении атомных остовов

Максимально возможное число электронов в зонах, которые возникают вследствие перекрывания атомных  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -орбиталей, равно соответственно  $2N$ ,  $6N$ ,  $10N$  и  $14N$ . *Валентной* называется зона, занимаемая электронами, осуществляющими химическую связь. *Зоной проводимости* (ЗП) называется свободная зона, расположенная энергетически выше валентной зоны. Разрыв в энергии, который может возникать между двумя зонами, называется *запрещенной зоной* (ЗЗ). Ее ширина определяет электрическую проводимость веществ. У диэлектриков ширина запрещенной зоны составляет более 3 эВ, у полупроводников – от 0,1 до 3 эВ, а в металлических кристаллах, являющихся проводниками, запрещенная зона отсутствует (то есть, ЗЗ равна 0) вследствие перекрывания валентной зоны и зоны проводимости.

Зонная теория логично дополняется универсальной моделью химической связи элементов тонкой структуры материалов и единой теорией строения химических соединений, веществ, металлов и неметаллов. Поэтому сегодня особое значение приобретают попытки более строгой системной научной классификации материалов, включая и ЭТМ. Ведь особенности их свойств определяются спецификой их природы и структурных особенностей (состав, тип связи элементов и строение в целом), которые реально и определяют их свойства (см. рис. 2). Поэтому классификация материалов по их структуре, является более фундаментальной и важной в научно-педагогическом плане, чем их разделение по свойствам, областям и т.д. Именно специфика структуры материалов и определяет не только их разделение на металлы и неметаллы, но и различные классы электротехнических материалов.

Современная классификация уровней структурной организации материалов предполагает наличие в них нескольких уровней (рис. 3). Общая характеристика уровней структурной организации (строения) металлических и неметаллических полимерных материалов: микроструктура: тонкая (электронно-ядерная и молекулярная) и нано-, мезо- и макроструктура. Отметим единство их базовой (электронно-ядерной) химической структуры. Проведена основная градация типов связывания элементов структуры различных материалов (химические, физические, механические и смешанные) на разных уровнях их организации. С точки зрения единой модели химической связи, опирающейся на описание любых ее разновидностей через соотношения ковалентной ( $C_K$ ), металлической ( $C_M$ ) или ионной ( $C_I$ ) химических компонент и деление веществ по проводимости связана с соотношением этих компонентами в гомоядерных соединениях следующим образом (табл. 2). Данная закономерность подтверждается аналогичным характером изменения ширины ЗЗ в гомоядерных полупроводниках (табл. 2) в зависимости от их элементного состава и типа связи элементов внутри соответствующих групп Периодической системы Д.И. Менделеева (см. рис. 4).

**Элементный состав и степень ковалентности связи ( $S_K$ ) гомоядерной связи Э-Э в некоторых полупроводниках**

| Элемент (Э) и группа ПС | $S_K$<br>гомосвязи (%) | Ширина ЗЗ |                |
|-------------------------|------------------------|-----------|----------------|
|                         |                        | эВ        | $*10^{-19}$ Дж |
| Бор (III)               | 51                     | 1, 10     | 1, 76          |
| Кремний (IV)            | 50,3                   | 1, 12     | 1,79           |
| Германий (IV)           | 49,5                   | 0,72      | 1,15           |
| Фосфор (V)              | 56,6                   | 1,50      | 2,40           |
| Мышьяк (V)              | 54,3                   | 1,20      | 1,92           |
| Сера (VI)               | 65,7                   | 2, 50     | 4, 00          |
| Селен (VI)              | 65,3                   | 1, 70     | 2,72           |
| Теллур (VI)             | 54,9                   | 0, 36     | 0, 56          |
| Йод (VII)               | 59,2                   | 1, 25     | 2,00           |

Из таблицы 2 следует, что с уменьшением  $S_K$  (и соответственно, с увеличением  $S_M$ ) гомосвязей Э-Э внутри групп Периодической системы элементов ширина ЗЗ материала падает (например, в парах кремний – германий, фосфор-мышьяк и т.д.).

Завершая рассмотрение традиционных подходов и теорий к описанию ковалентной, металлической и ионной разновидностей химической связи следует отметить, что главным их недостатком является отсутствие универсальности в описании химической связи как единого уникального явления химии. В результате эти традиционные подходы не позволяют рассматривать химическую связь на качественно новом уровне, так как они не решают проблему количественной оценки смешанных (промежуточных) разновидностей химического взаимодействия, которые и существуют в реальности в противовес моделям якобы трех предельных (100%) ковалентных, металлической и ионной ее типов.



Рисунок 2. Инновационная схема современного материаловедения (Сироткин О.С. 2007 г.)

| Уровни структуры и их размерный интервал   |   | Структурные элементы в металлах   | Структурные элементы в полимерах   |
|--|---|---|--|
| <b>1. Микроструктура:</b>  |   |   |  |
| т<br>о<br>н<br>к<br>а<br>я   | <i>1а) электронно-ядерная;</i><br>$\sim 1 - 5 \text{ \AA} (1 \cdot 10^{-10} \text{ м})$           | Атомные остовы и обобществленные электроны, которые осуществляют химическую связь (преимущественно металлическую в металлах и преимущественно ковалентную в полимерах); точечные дефекты: вакансии и т.д. (0,0001-0,0005 мкм) |  |
|  | <i>1б) молекулярная;</i><br>$\sim 5 - 10 \text{ \AA}$<br>( $0,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ )        | <i>Молекулы в металлах отсутствуют,</i> поэтому структурными элементами данного уровня в них могут быть дефекты соответствующих размеров (0,0005-0,001 мкм)   | Фрагменты макромолекул (атомные группировки) и единичные межзвенные (ван-дер-ваальсовы (ВДВ) и водородные) связи и низкомолекулярные вещества  |
|  | <i>1в) наноструктура;</i><br>$\sim 10 - 10\,000 \text{ \AA}$<br>( $10^{-9} - 10^{-6} \text{ м}$ ) | Наночастицы (0,001-0,1 мкм) и поверхности раздела; Фрагменты, блоки, полигоны (0,1-1 мкм) и область когерентного рассеивания (0,001-0,01 мкм); Линейные дефекты: дислокации и дисклинации (0,1-1 мкм)                         | Макро(олиго-)молекулы, внутри- и межмолекулярное ВДВ и водородное взаимодействие; Надмолекулярные соединения: наночастицы и поверхности раздела; кристаллиты, ламели и границы раздела; линейные дефекты |
| <b>2. Мезоструктура</b><br>$\sim 10^4 - 10^7 \text{ \AA}$<br>( $10^{-6} - 10^{-3} \text{ м}$ ) |   | Субзерна (1-100 мкм) и субграницы; Зерна (100-1000 мкм) и границы между ними; Поверхностные дефекты (дислокационные ансамбли)   | НМС: небольшие аксиалиты, эдриты и сферолиты диаметром до нескольких десятков мкм; Поверхностные и небольшие объемные дефекты (поры и т.д.)  |
| <b>3. Макроструктура</b><br>$\sim 10^7 - 10^9 \text{ \AA} (10^{-3} - 10^{-1} \text{ м})$       |   | Структуры, образованные зернами (волокна, дендриты и т.д.) и поверхность раздела; Крупные объемные дефекты (усабочные раковины, поры, трещины и т.д.)   | НМС: крупные надмолекулярные образования в виде крупных аксиалитов, эдритов и сферолитов (от нескольких десятков мкм и выше); Объемные дефекты (трещины и т.д.)  |

Рисунок 3. Классификация основных уровней структурной организации металлических и полимерных материалов

| 1  | 2   |   |   |   |   |   |  |  |   |  |   | 13  | 14   | 15  | 16  | 17                                       |
|--|---|---|---|---|---|---|--|--|---|--|---|---|--|---|---|--|
| $Li_M$<br><u>23,42</u><br>76,57<br>Литий   | $Be_M$<br><u>39,69</u><br>60,31<br>Бериллий | <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 30%;"> <p><b><math>Be_M</math></b></p> <p>1<br/><u>39,69</u><br/>2<br/>60,31<br/>3<br/>БЕРИЛИЙ 4</p> </div> <div style="width: 30%;"> <p>1 – обозначение элемента<br/>2 – степень ковалентности – <math>C_k, \%</math><br/>3 – степень металличности – <math>C_m, \%</math><br/>4 – название элемента<br/>где м – металл</p> </div> <div style="width: 30%;"> <p><math>[C]_n</math></p> <p><u>68,35</u><br/>31,65<br/>Углерод</p> </div> <div style="width: 30%;"> <p>где, n – степень полимеризации<br/>1,2,3-мерность структуры</p> </div> </div> |   |   |   |   |  |  |   |  |   | $[B]_n$<br><u>51,03</u><br>48,97<br>Бор     | $[C]_n$<br><u>68,35</u><br>31,65<br>Углерод                              | $N_2$<br><u>78,80</u><br>21,20<br>Азот                                    | $O_2$<br><u>89,40</u><br>10,60<br>Кислород      | $F_2$<br><u>100</u><br>0<br>Фтор         |
| $Na_M$<br><u>22,51</u><br>77,48<br>Натрий  | $Mg_M$<br><u>33,26</u><br>66,74<br>Магний   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8  | 9  | 10  | 11   | 12  | $Al_M$<br><u>44,52</u><br>55,48<br>Алюминий | $[Si]_n$<br><u>50,27</u><br>49,73<br>Кремний                             | $[P]_n, P_4$<br><u>56,62</u><br>43,38<br>Фосфор                           | $S_8, [S]_n$<br><u>65,75</u><br>34,25<br>Сера   | $Cl_2$<br><u>73,79</u><br>26,21<br>Хлор  |
| $M$<br><u>20,67</u><br>79,33<br>Калий      | $Ca_M$<br><u>26,51</u><br>73,49<br>Кальций  | $Sc_M$<br><u>32,25</u><br>67,75<br>Скандий  | $i_M$<br><u>35,62</u><br>64,38<br>Титан     | $V_M$<br><u>41,16</u><br>58,84<br>Ванадий | $Cr_M$<br><u>43,51</u><br>56,49<br>Хром     | $Mn_M$<br><u>43,84</u><br>56,16<br>Марганец | $Fe_M$<br><u>44,02</u><br>55,98<br>Железо  | $Co_M$<br><u>46,67</u><br>53,33<br>Кобальт | $Ni_M$<br><u>46,80</u><br>53,20<br>Никель   | $Cu_M$<br><u>49,33</u><br>50,67<br>Медь    | $Zn_M$<br><u>46,54</u><br>53,45<br>Цинк   | $Ga_M$<br><u>44,24</u><br>55,76<br>Галлий   | $Ge$<br><u>49,46</u><br>50,54<br>Германий                                | $As_M [As]_n$<br><u>53,16</u><br><u>54,29</u><br>46,84<br>46,71<br>Мышьяк | $Se]_n, Se_8$<br><u>65,29</u><br>34,79<br>Селен | $Br_2$<br><u>71,06</u><br>28,94<br>Бром  |
| $Rb_M$<br><u>19,50</u><br>80,49<br>Рубидий | $Sr_M$<br><u>24,31</u><br>75,69<br>Стронций | $Y_M$<br><u>30,36</u><br>69,64<br>Итрий   | $Zr_M$<br><u>33,14</u><br>66,86<br>Цирконий | $Nb_M$<br><u>36,43</u><br>63,57<br>Ниобий | $Mo_M$<br><u>38,71</u><br>61,29<br>Молибден | $Tc_M$<br><u>41,54</u><br>58,46<br>Технеций | $Ru_M$<br><u>41,51</u><br>58,48<br>Рутений | $Rh_M$<br><u>44,22</u><br>55,78<br>Родий   | $Pd_M$<br><u>38,65</u><br>61,35<br>Палладий | $Ag_M$<br><u>39,11</u><br>60,89<br>Серебро | $Cd_M$<br><u>42,12</u><br>57,88<br>Кадмий | $In_M$<br><u>43,64</u><br>56,36<br>Индий    | $Sn_M [Sn]_n$<br><u>45,62</u><br><u>47,67</u><br>54,38<br>52,33<br>Олово | $Sb_M [Sb]_n$<br><u>48,96</u><br><u>50,07</u><br>51,04<br>49,93<br>Сурьма | $[Te]_n$<br><u>54,92</u><br>45,08<br>Телур      | $I_2$<br><u>59,24</u><br>40,76<br>Йод    |
| $Cs_M$<br><u>18,59</u><br>81,41<br>Цезий   | $Ba_M$<br><u>23,98</u><br>76,02<br>Барий    | $La_M$<br><u>30,15</u><br>69,85<br>Лантан   | $Hf_M$<br><u>32,71</u><br>67,29<br>Гафний   | $Ta_M$<br><u>35,64</u><br>64,36<br>Тантал | $W_M$<br><u>38,48</u><br>61,52<br>Вольфрам  | $Re_M$<br><u>42,18</u><br>58,82<br>Рений    | $Os_M$<br><u>41,21</u><br>58,79<br>Осмий   | $Ir_M$<br><u>43,69</u><br>56,31<br>Иридий  | $Pt_M$<br><u>38,60</u><br>61,39<br>Платина  | $Au_M$<br><u>38,43</u><br>61,39<br>Золото  | $Hg_M$<br><u>41,13</u><br>58,84<br>Ртуть  | $Tl_M$<br><u>42,52</u><br>57,48<br>Галлий   | $Pb_M$<br><u>44,98</u><br>55,02<br>Свинец                                | $Bi_M$<br><u>47,20</u><br>52,80<br>Висмут                                 | $Po_M$<br><u>49,38</u><br>50,62<br>Полоний      | $At_2$<br><u>55,69</u><br>44,31<br>Астат |

Рисунок 4. Периодическая система гомоядерных химических связей элементов и основных типов исходных металлических и неметаллических соединений и материалов их основе. © Сироткин О.С. и др.

### Вопросы для самоподготовки

1. Раскройте смысл зонной теории.
2. Какова корреляция между соотношением компонент химической связи гомоядерных веществ ( $C_K/C_M$ , %) с шириной ЗЗ, электрическим сопротивлением различных материалов и типом проводимости.
3. Интервал количественных характеристик, позволяющий разделить материалы на проводники, полупроводники и диэлектрики.
4. Характер изменения  $C_K$  и  $C_M$  ширины ЗЗ полупроводниковых материалов на основе гомоядерных связей Э-Э внутри групп Периодической системы элементов

### Библиографический список

1. Сироткин О.С. Сироткин Р.О. Основы теоретического материаловедения – Казань, КГЭУ, 2010, 300 с.
2. Сироткин О.С. Основы инновационного материаловедения. М: ИНФРА-М. 2011, 158 с.
3. Сироткин, О. С. Основы материаловедения / О.С. Сироткин – М: КНОРУС, 2015. – 264 с.
4. Сироткин, О. С. Основы современного материаловедения / О.С. Сироткин – М: ИНФРА-М, 2015. –364 с.
5. Сироткин О.С. Сироткин Р.О. Химия (Основы единой химии). М.: КНОРУС, 2017. – 364 с.
6. Сироткин Р.О. Физикохимия гомо- и гетероядерных бинарных веществ и материалов на их основе (особенности комплексного влияния элементного состава химической связи на структуру и свойства). М.: РУСАЙНС, 2018. – 238 с.

## Практическая работа №1

### Основные компоненты химической связи, размерные и энергетические характеристики, межмолекулярная связь

#### Цель работы:

1) изучение химических и физических основ особенностей строения и свойств металлических, полимерных, керамических и других неметаллических и композиционных материалов;

2) формирование умения определять различные виды веществ и выбирать наиболее важные для реального практического материаловедения;

3) формирование умения прогнозировать строение и свойства наиболее важных металлических и неметаллических материалов;

4) овладение навыками прогнозирования структуры и свойств современных различных материалов, типа металлов, керамик, полимеров и композиционных материалов на их основе.

### Теоретические положения

#### Основные компоненты химической связи и методы их оценки

**Ковалентность** – это достижение максимальной локализации обобществленных электронов в межъядерном пространстве на оси, соединяющей центры ядер.

Степень ковалентности  $C_K$  в гомоядерном соединении рассчитывают по формулам (1.1) и (1.2), где  $I_1$  – первый потенциал ионизации, где  $\chi$  – электроотрицательность элемента;  $k$  – коэффициент, который определяется как  $k = \frac{100}{\chi_F} = 25,3$ ; где  $\chi_F$  – электроотрицательность фтора.

$$C_k = 5.74 \cdot I_1, \% \quad (1.1)$$

$$C_k = k \cdot \chi, \% \quad (1.2)$$

**Металличность** – это смещение обобществленной электронной плотности в направлении, перпендикулярном оси, соединяющей центры ядер. Степень металличности для гомоядерных связей рассчитывают по формуле (1.3).

$$C_M = 100 - C_K, \% \quad (1.3)$$

**Ионность** – это смещение обобществленной электронной плотности вдоль оси, соединяющей центры ядер, в сторону более электроотрицательного элемента.

Для расчета степеней ионности и ковалентности гетероядерных связей используют формулы (1.4 и 1.5), где  $\Delta\chi$  – разность электроотрицательностей двух

элементов, образующих связь.

$$C_{\text{И}} = 1 - e^{-0.18\Delta\chi^2} \quad (1.4)$$

$$C_{\text{К}} = e^{-0.18\Delta\chi^2} \quad (1.5)$$

**Обобществление валентных электронов** – это процесс перекрывания электронных оболочек, приводящий к обмену и обобществлению этих электронов в процессе образования химической связи и соединения.

**Степень обобществления валентных электронов** – это относительная величина (в %), определяемая через количество ядер или ядерных остовов в структуре химического соединения, локализирующих при себе электронную плотность, возникающую при образовании соответствующей химической связи.

$$\text{СОЭ} = 100 - \frac{100}{n} \%, \quad (1.6)$$

Актуальность исследований по качественной и количественной оценке вклада трех главных предельных типов химического взаимодействия (ковалентного и ионного) в реальные гомо- и гетероядерные связи достаточно очевидна ввиду того, что последние всегда по существу являются промежуточными металлического (смешанными) между предельными. Это позволило предположить, что химическую связь, в общем, следует рассматривать как наложение ковалентного, ионного и металлического состояний. Например, трудно предположить, что при превращении Mg и Sb в  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$ , то есть при преобразовании преимущественно металлических гомоядерных связей магний – магний ( $\text{Mg}^{+(-)}\text{Mg}^{+}$ ) и сурьма – сурьма ( $\text{Sb}^{+(-)}\text{Sb}^{+}$ ) (характеризуемых значительной долей металличности) в связь Mg–Sb, последняя полностью потеряет металлическую компоненту.

В результате вышесказанного возникает необходимость учета вклада металлической компоненты в гетероядерном взаимодействии и оценки степени металличности в нем. В качестве варианта решения задачи количественной оценки  $S_{\text{М}}$  гетероядерного взаимодействия предлагается следующая последовательность операций. В соответствии с переходом от оценки металличности гомоядерной связи к гетероядерной,  $S_{\text{М}}$  определяется по формуле (1.3) в измененном виде. В ней  $\chi$  заменяется на  $\chi_{\text{ср}}$ . В результате данного преобразования формула (1.3) переходит в (1.7), где  $\chi_{\text{ср}}$  – значение электроотрицательности (ЭО), которое можно найти из следующего соотношения:  $\chi_{\text{ср}} = (\chi_{\text{Э1}} + \chi_{\text{Э2}})/2$ , где  $k$  – коэффициент пропорциональности, учитывающий

стоцентную ковалентность связи F-F и её ЭО, равную 3.953,  $\chi_{Э1}$  и  $\chi_{Э2}$  – ЭО первого и второго элемента в связи соответственно.

$$C_M = 100 - k \cdot \chi_{cp} \quad (1.7)$$

Таким образом, степень ковалентности  $C_K$  вычисляем по формуле (1.5) или новой (1.8):

$$C_K = k \cdot \chi_{cp} \quad (1.8)$$

Степень ионности (в долях, впоследствии переводятся в проценты) рассчитываем по формуле Полинга (1.4).

После вычисления всех трех компонент химической связи определяем сумму составляющих гетероядерной связи, принимаем ее за 100 % и рассчитываем приведенные степени ионности, ковалентности и металличности гетероядерной химической связи по формулам (1.9 – 1.11):

$$C_{K\text{ пр}} = \frac{C_K}{(100 + C_{И})} \quad (1.9)$$

$$C_{M\text{ пр}} = \frac{C_M}{(100 + C_{И})} \quad (1.10)$$

$$C_{И\text{ пр}} = \frac{C_{И}}{(100 + C_{И})} \quad (1.11)$$

### **Размерные и энергетические характеристики химической связи и методы их оценки**

**Длиной связи** следует считать равновесное межъядерное расстояние, относительно которого колеблется ядерный остов химического соединения. Ориентировочно длину связи можно оценить, исходя из атомных или ионных радиусов, с учетом разностей электроотрицательностей взаимодействующих элементов. Расчет длин гетероядерных связей («межатомного» расстояния  $d_{Э1Э2}$ ) можно проводить по эмпирическому уравнению Шомэкера-Стивенсона (1.12), где  $R_{Э1}$  и  $R_{Э2}$  – радиусы для одинарных связей (Å).

$$d_{Э1Э2} = R_{Э1} + R_{Э2} - 0,09 \cdot (\chi_{Э2} - \chi_{Э1}) \quad (1.12)$$

Для преимущественно ковалентных связей, образующих молекулярные

соединения, используются ковалентные радиусы; для преимущественно ионных связей – ионные радиусы, а для преимущественно металлических связей – металлические радиусы.

Формула (1.12) может быть использована и для определения длин гомоядерных связей, так как последний член в этом уравнении равен нулю при  $\Delta\chi=0$ . В результате длина гомоядерной связи будет определяться по следующей формуле (1.13):

$$d_{Э1Э2} = R_{Э1} + R_{Э2} \quad (1.13)$$

**Энергия связи** равна энергии, которую необходимо затратить для разрушения связи (либо, наоборот, она характеризуется энергией, выделяющейся при образовании связи). Таким образом, энергия связи является мерой её прочности.

Энергию одинарных гомоядерных **преимущественно ковалентных связей в молекулярных соединениях** можно оценить исходя из их длины. Опыт анализа ряда гомоядерных связей показал, что равновесная энергия одинарной гомоядерной связи ( $E$ , кДж/моль) в них находится в достаточно простой линейной зависимости от её длины ( $d$ , Å) в виде следующего приближенного уравнения (1.14)

$$E = 4,18 \cdot (-38d + 136) \quad (1.14)$$

В свою очередь длину ковалентной связи можно получить, сложив ковалентные радиусы образующих её элементов.

Энергию одинарных гомоядерных **преимущественно металлических связей**, образующих металлы, можно рассчитать из следующего уравнения (1.15), где к.ч. – координационное число соответствующего металла.

$$E = 4,18 \cdot \frac{(217 - 38d)}{\text{к.ч.}} \quad (1.15)$$

В этом случае длину металлической связи можно получить, сложив металлические радиусы образующих её элементов.

Значения энергии одинарных гетероядерных связей (кДж/моль) можно приближенно оценить по формуле Полинга (1.16), зная соответствующие значения энергии гомоядерных связей и электроотрицательностей:

$$E(Э1 - Э2) = \frac{1}{2} \{E(Э1 - Э1) + E(Э2 - Э2)\} + 100(\chi_{Э1} - \chi_{Э2})^2 - 6,5(\chi_{Э1} - \chi_{Э2})^4 \quad (1.16)$$

## Межмолекулярное взаимодействие и методы его оценки

Между молекулами независимо от их размера и строения действуют силы притяжения; их называют ван-дер-ваальсовыми (ВДВ) или межмолекулярными. Их природа определяется структурой реагирующих молекул. Выделяют три основных типа межмолекулярного взаимодействия:

1. неполярные взаимодействия (силы Лондона, дисперсионные), которые обусловлены синхронным возникновением и изменением мгновенных диполей в атомах и молекулах при движении их электронов. неполярные взаимодействия широко распространены, имеют наибольшее значение из всех трех видов межмолекулярного взаимодействия и проявляются между любыми молекулами. Возникновение их тесно связано с непрерывным движением, в котором находятся внутренние составные части молекул – атомные ядра и электроны, и вызвано поляризацией молекул.

2. взаимодействия наведенных диполей (силы Дебая, индукционные), связанные с образованием наведенного диполя у одной молекулы постоянным диполем другой. При взаимодействии полярной молекулы с постоянным дипольным моментом и неполярной всегда происходит некоторое смещение электронов и ядер у последней под действием близкорасположенного полюса полярной. Вследствие этого в неполярной молекуле возникает индуцированный дипольный момент и индуцированное взаимодействие.

3. ориентационные взаимодействия (силы Кизома, дипольные, электростатические), которые проявляются между постоянными диполями. Электроотрицательность и размер атомов элементов (ван-дер-ваальсовый радиус), а также межатомные расстояния между ними определяют полярность химической связи, выражаемую дипольным моментом.

Как правило, электронное ВДВ притяжение между молекулами возрастает с увеличением числа электронов. А поскольку молекулярная масса примерно пропорциональна их количеству (обычно вдвое превышает число электронов), ВДВ притяжение, как правило, возрастает с её увеличением.

Энергию притяжения (ЭП) между молекулами можно рассчитать по уравнению Лондона (1.17), где  $J_1$  и  $J_2$  – энергия возбуждения молекул;  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – поляризуемость двух взаимодействующих молекул;  $r$  – расстояние между молекулами принято равным 3.0 Å.

$$\text{ЭП} = \frac{3 \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot J_1 \cdot J_2}{2 \cdot r_{12}^6 \cdot (J_1 + J_2)} \quad (1.17)$$

Примечание. Данная формула обычно приводится со знаком «←», который был нами опущен с целью упрощения расчетов.

Уравнение Лондона позволяет получить средние по точности значения энергии и силы ВДВ притяжения, когда энергия возбуждения берется приблизительно на 60 % больше, чем первая энергия ионизации молекулы. Таким образом, выражение (1.17) принимает следующий вид (1.18), где  $I_1$  и  $I_2$  – энергия ионизации молекул.

$$\text{ЭП} = \frac{3\alpha_1\alpha_2 \cdot 1,6I_1 \cdot 1,6I_2}{2r_{12}^6 \cdot (1,6I_1 + 1,6I_2)} \quad (1.18)$$

Полную ВДВ энергию можно также получить путем расчета и последующего сложения дисперсионной ( $E^D$ ) (формула 1.19), ориентационной ( $E^c$ ) (формула 1.20), где  $\mu_1$  и  $\mu_2$  – дипольные моменты молекул;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура (при нормальных условиях равная 298 °К) и индукционной ( $E^I$ ) (формула 1.21), где  $\mu$  – постоянный дипольный момент полярной молекулы;  $\alpha$  – поляризуемость неполярной молекулы энергий по следующим формулам:

$$E^D = \frac{3\alpha_1\alpha_2 I_1 I_2}{2r_{12}^6 (I_1 + I_2)} \quad (1.19)$$

$$E^c = \frac{2\mu_1^2 \mu_2^2}{3kTr^6} \quad (1.20)$$

$$E^I = \frac{2\mu^2 \alpha}{r^6} \quad (1.21)$$

### Оценка свойств полимеров по их химическому строению

В настоящее время проблема оценки физико-механических свойств полимеров является одной из актуальных. Существует ряд методов количественной оценки физико-механических свойств полимеров, опирающихся на химическое строение. В их основе лежит принцип аддитивности, который представляет собой весьма эффективное средство исследования физико-механических характеристик, в том числе и у полимеров. Принцип аддитивности подразумевает, что большое количество параметров, рассчитанных на моль вещества, можно вычислить путем суммирования вкладов атомов, групп или связей. При этом полимеры оказываются идеальным материалом для применения принципа аддитивности в связи с тем, что их структура образована последовательностями простых групп.

Основываясь на различиях природы структурных элементов, можно указать

три аддитивных метода. Способ атомных вкладов позволяет рассчитать характеристику молекулы из вкладов отдельных несвязанных атомов, составляющих эту молекулу. Это наиболее упрощенный подход. В методе групповых вкладов небольшие изменения атомных вкладов, обусловленные природой окружения, учитываются путем комбинирования таких атомов в наиболее часто используемые молекулярные группы. И, наконец, способ связевых вкладов, который можно представить, как систему аддитивности, основанную на учете различных типов связей между атомами. Данный подход является наиболее перспективным, о чем свидетельствуют современные тенденции в развитии прогнозирования физико-механических свойств полимерных материалов. При этом, по нашему мнению, эффективная реализация метода связевых вкладов возможна при учете химических характеристик различных типов химических связей, используя предложенный нами ранее вариант оценки компонент последних. Строго говоря, метод связевых вкладов не может быть назван аддитивным в обычном понимании этого слова, поскольку рассчитываемые свойства не являются аддитивными по отношению к связям, из которых построено повторяющееся звено полимера. Аддитивность применяется здесь только к таким характеристикам, которые являются действительно аддитивными (дисперсионная компонента энергии межмолекулярного взаимодействия, распределение электронной плотности, молекулярная масса и т.д.).

Существует зависимость между суммой  $C_M$  и  $C_I$  в звене макромолекулы полимера и ван-дер-ваальсовым объемом ( $V_W$ ), которая имеет следующее математическое выражение (1.22):

$$V_W = 20.395 \sum (C_M + C_I) + 1.0095 \quad (1.22)$$

Таким образом, найденная зависимость позволяет рассчитывать Ван-дер-ваальсовый объем повторяющегося полимерного звена исходя из характера распределения в нем электронной плотности обобществленных электронов. Следующим шагом является расчет мольного объема повторяющегося звена полимера  $V_{\text{мольн.}}$  по известной формуле (1.23), где  $V_W$  – Ван-дер-ваальсовый объем повторяющегося звена полимера,  $k$  – коэффициент молекулярной упаковки (принят равным 0,697).

$$V_{\text{мольн.}} = \frac{V_W}{k} \quad (1.23)$$

В дальнейшем, используя рассчитанные значения  $V_{\text{мольн.}}$  можно рассчитать плотность любого полимера по формуле (1.24), где  $M$  – молярная масса повторяющегося звена полимера,  $V_{\text{мольн.}}$  – мольный объем повторяющегося звена

полимера (г/см<sup>3</sup>).

$$\rho = \frac{M}{V_{\text{мольн., 298 K}}} \quad (1.24)$$

### Методика проведения расчетов

1. Получите у преподавателя свой вариант задания.
2. Рассчитайте значения компонент химической (гомо- и гетеро)связи для своего варианта.
3. Вычислите длины и энергии связей.
4. На основании преобладания ковалентной компоненты над другими определите, какие из типов связей вашего варианта характерны для молекулярных веществ и вычислите для них дисперсионную энергию межмолекулярного (ван-дер-ваальсового) взаимодействия (для связей Н-О, Н-Н и Si-О используйте потенциалы ионизации и поляризуемость молекул H<sub>2</sub>O, H<sub>3</sub>N и SiO<sub>2</sub>).
5. Рассчитайте плотность полимера.  
Сведите все полученные результаты в общую таблицу 1.1 и проанализируйте.
6. Дайте письменное объяснение, как химическое строение полимера влияет на величину значения его плотности.
7. Ответьте письменно на следующие вопросы:
  - а) Какое из представленных веществ (CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>3</sub>Br, CH<sub>3</sub>I) обладает наибольшей энергией ВДВ и почему?
  - б) Может ли уравнение Лондона (1.18) быть использовано для точного расчета ВДВ энергии? Если может, то при каких условиях и почему?
  - в) Из каких энергий складывается полная ВДВ энергия? Охарактеризуйте каждую из них.
  - г) Чем отличаются дисперсионная (E<sup>D</sup>), ориентационная (E<sup>C</sup>) и индукционная (E<sup>I</sup>) энергии ВДВ между собой?
  - д) Какую из энергий: ВДВ E<sup>D</sup>, E<sup>I</sup> или E<sup>C</sup> можно назвать универсальной? Почему?
  - е) Можно ли назвать ВДВ энергию остаточной или вторичной от энергии химических связей, а ее в свою очередь остаточной от энергии связей в ядре? Почему?

Общая характеристика химических связей, типа химических веществ (молекулярных и немолекулярных) и энергии межмолекулярного взаимодействия в молекулярных соединениях

| Тип связи | Компоненты связи, % |                |                | Характеристики связи |                   | Энергия ММВ соединений на их основе, кДж/моль | Плотность полимера г/см <sup>3</sup> |
|-----------|---------------------|----------------|----------------|----------------------|-------------------|---|--------------------------------------|
|           | С <sub>К</sub>      | С <sub>М</sub> | С <sub>И</sub> | Длина, нм            | Энергия, кДж/моль |   |                                      |
|           |                     |                |                |                      |                   |   |                                      |

### Пример решения задач

В гомоядерных связях, например, А–А (А – неметалл) или Мет–Мет, общая связь определяется суммой ковалентных и металлических составляющих, поэтому рассчитываем их степени ковалентности и металличности.

Начинаем вычисления с расчета ковалентности, например, связи В–В. Для этого можно использовать формулы (1.1 и 1.2).

При применении первого выражения воспользуемся значением первого потенциала ионизации, а второй – электроотрицательностью элемента (табл. 1.2)

Получаем  $C_K = 5.74 \cdot I_1 \cdot 100 = 5.74 \cdot 8.3 = 47.64\%$ ;  $C_K = k \cdot \chi = 25.3 \cdot 2.017 = 51.03\%$ . При несовпадении полученных значений берем их среднее арифметическое, вычисляемое как

$$C_K = \frac{(47.64 + 51.03)}{2} = 49.335\%$$

Далее рассчитываем степень металличности по формуле (1.3) и получаем  $C_M = 100 - C_K = 100 - 49.335 = 50.665\%$ .

В гетероядерных связях, например, Мг–В, общая связь определяется суммой ковалентных, ионных и металлических составляющих, поэтому рассчитываем их степени ковалентности, ионности и металличности.

Первой в данном случае начинаем вычисления степени ионности по формуле (1.4). Электроотрицательности элементов связи берем из таблицы 1.2. Получаем  $C_{И} = [1 - (2,72^{-0,18(2,017-1,315)^2})] \cdot 100 = [1 - (2,72^{-0,18 \cdot 0,702^2})] \cdot 100 = (1 - 2,72^{-0,08845}) \cdot 100 = (1 - 0,915) \cdot 100 = 8,5\%$ .

Далее рассчитываем степень ковалентности по формуле (1.2), но в данном случае используем  $\chi_{ср}$  – среднее значение электроотрицательностей входящих в связь элементов.

Получаем:

$$C_K = k \cdot \chi_{\text{ср}} = \frac{25,3 \cdot (2,017 + 1,315)}{2} = 42,15\%.$$

Последней вычисляем степень металличности по формуле (1.3)

$$C_M = 100 - C_K = 100 - 42,15 = 57,85\%.$$

Следующим этапом является расчет приведенных степеней ионности, ковалентности и металличности, которые вычисляют по формулам (1.9–1.11) соответственно.

Значения приведенных степеней ковалентности, ионности и металличности будут равны соответственно:

$$C_{\text{КПР}} = \left[ \frac{C_K}{(100 + C_{\text{И}})} \right] \cdot 100 = \left[ \frac{42,15}{(100 + 8,5)} \right] \cdot 100 = \left[ \frac{42,15}{108,5} \right] \cdot 100 = 38,848\%$$

$$C_{\text{ИПР}} = \left[ \frac{C_{\text{И}}}{(100 + C_{\text{И}})} \right] \cdot 100 = \left[ \frac{8,5}{(100 + 8,5)} \right] \cdot 100 = \left[ \frac{42,15}{108,5} \right] \cdot 100 = 7,834\%$$

$$C_{\text{МПР}} = \left[ \frac{C_M}{(100 + C_{\text{И}})} \right] \cdot 100 = \left[ \frac{57,85}{(100 + 8,5)} \right] \cdot 100 = \left[ \frac{57,85}{108,5} \right] \cdot 100 = 53,318\%$$

Следующим этапом являются расчёты длин и энергий связей. Начнем с вычисления длин связей. Длину гомоядерной связи В–В рассчитываем по формуле (1.13)  $d_{B-B} = 2R_B = 2 \cdot 0,89 = 1,78 \text{ \AA}$ . Необходимые для этого значения радиусов элементов связи даны также в табл. 1.2.

Длину гетероядерной связи Mg–В рассчитываем по формуле (1.12)  $d_{Mg-B} = R_{Mg} + R_B - 0,09 (2,017 - 1,315) = 1,45 + 0,89 - 0,063 = 2,277 \text{ \AA}$ .

Далее приступаем к вычислениям энергий связей, которые рассчитываем по формулам (1.14) для неметаллических и (1.15) металлических элементов.

Таким образом, энергия гомосвязи В–В составляет  $E_{B-B} = 4,18 \cdot (-38 \cdot 1,78 + 136) = 285,75 \text{ кДж/моль}$ , гомосвязи Mg–Mg –  $E_{Mg-Mg} = [4,18 \cdot (-38 \cdot 1,6 \cdot 2 + 217)]/12 = [4,18 \cdot (-38 \cdot 3,2 + 217)]/12 = 33,23 \text{ кДж/моль}$ .

Для расчета энергии одинарных гетероядерных связей можно использовать формулу Полинга (1.15), зная соответствующие значения энергии гомоядерных связей ( $E$ ) и электроотрицательностей ( $\chi$ ), входящих в состав элементов (табл. 1.2).

Энергия гетеросвязи Mg–В  $E_{Mg-B} = [33,23 + 285,75]/2 + 100(1,315 - 2,017)^2 - 6,5(1,315 - 2,017)^4 = 159,49 + 100(-0,702)^2 - 6,5 \cdot (-0,702)^4 = 159,49 + 100 \cdot 0,492804 - 6,5 \cdot 0,242856 = 159,49 + 49,28 - 1,58 = 207,19 \text{ кДж/моль}$ .

В данном задании энергия межмолекулярного взаимодействия вычисляется только для тех связей, в которых степень ковалентности намного превышает степень металличности или степени ионности и металличности вместе взятых.

Поэтому для связей  $B - B$  и  $Mg - B$  это сделать невозможно.

Рассчитаем энергию межмолекулярного (ван-дер-ваальсового) взаимодействия (притяжения) (ЭП) для связей по формуле (1.18)

Для вычислений пользуемся значениями  $\alpha$  и  $I$ , данными в таблице 1.3.

Рассмотрим вычисления плотности полимеров на примере полиметил-1-р-ксилена. Расчет начинаем с вычисления Ван-дер-ваальсового объема повторяющегося звена полимера  $V_w$  и проводим по формуле (1.22).

Таким образом,  $V_w = 20,395 \cdot 3,75 + 1,0095 = 77,5 \text{ см}^3/\text{моль}$

Следующим шагом является расчет мольного объема повторяющегося звена полимера  $V_{\text{мольн.}}$  ( $\text{см}^3/\text{моль}$ ) по формуле (1.23).

Получаем, что  $V_{\text{мольн.}} = 77,5/0,697 = 111,18 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

Далее, используя полученные значения  $V_{\text{мольн.}}$  вычисляем плотность  $\rho$  любого полимера по формуле (1.24).

Применив данную форму, получаем  $\rho = 118/111,18 = 1,06 \text{ г/см}^3$ .

Расчеты дисперсионной составляющей энергии ВДВ в следующем задании выполняем по формуле (1.23), используя необходимые для вычислений значения поляризуемости и потенциала ионизации молекул (табл. 1.2).

### Задания для расчета соотношений компонент гомо- и гетеросвязей тонкой структуры металлов и неметаллов

| № варианта | Вид связи в соединениях |
|------------|-------------------------|
| 1          | C-C(C-O)*, Fe-Fe, Fe-C  |
| 2          | F-F, Na-Na, Na-F        |
| 3          | Cl-Cl, K-K, K-Cl        |
| 4          | Br-Br, Li-Li, Li-Br     |
| 5          | I-I, Cs-Cs, Cs-I        |
| 6          | N-N, H-H, H-N           |
| 7          | O-O, Al-Al, Al-O        |
| 8          | Fe-O, C-O**, Fe-Fe      |
| 9          | Si-Si, O-O, Si-O        |
| 10         | H-H, O-O, H-O           |

\*Так как для расчета энергии ВДВ связи C-C нет необходимых значений потенциала ионизации и поляризуемости образуемых гомосоединений, то в задании следует вычислить энергию межмолекулярного взаимодействия для связи C-O в соединении CO.

\*\*В данном случае при расчете энергии ВДВ следует воспользоваться значениями потенциала ионизации и поляризуемости молекулы CO<sub>2</sub>.

### Варианты заданий оценки межмолекулярных ван-дер-ваальсовых (ВДВ) взаимодействий

1. Рассчитайте дисперсионную составляющую ВДВ энергии молекул. Как она изменяется в этом ряду? С чем связаны эти изменения?

- 1) HF      2) HCN      3) CO      4) CH<sub>4</sub>      5) CH<sub>4</sub>O

|                                  |                                 |                                    |                                    |                                    |
|----------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| HBr                              | N <sub>2</sub> O                | CO <sub>2</sub>                    | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>      | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O    |
| HCl                              | H <sub>2</sub> S                | CS <sub>2</sub>                    | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>      | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O    |
| HI                               | SO <sub>2</sub>                 | CCl <sub>4</sub>                   | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>     | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O    |
| 6) C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | 7) CH <sub>5</sub> N            | 8) C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N | 9) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F | 10) C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>    | C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl   | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S    | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>      |
| C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>   | C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN   | CH <sub>3</sub> CN                 | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>     |
| C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>   | C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S   | CH <sub>3</sub> Br                 | C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>     |

Таблица 1.1.

Данные для характеристики свойств полимеров по их химическому строению

| №  | Полимер                                      | $\Sigma (C_{И} + C_{М}),$<br>$10^{24} \text{ моль}^{-1}$ | М   |
|----|--|--|-----|
| 1  | Полиакрилонитрил                             | 1,33   | 53  |
| 2  | Полиакриловая кислота                        | 1,54   | 72  |
| 3  | Полиэтилен                                   | 1,04   | 28  |
| 4  | Поли( <i>n</i> -бензилметакриламид)          | 4,99   | 175 |
| 5  | Полиэтилакрилат                              | 2,70   | 101 |
| 6  | поли( <i>n</i> -бутилакрилат)                | 3,74   | 129 |
| 7  | Полиамид-6 (нейлон)                          | 3,38   | 114 |
| 8  | Поли(9-аминононаноидная) кислота             | 4,94   | 156 |
| 9  | Поли(о-фенилентерефталамид)                  | 5,95   | 238 |
| 10 | Поли(4,4'-метилендиоксидибензойный ангидрид) | 6,54   | 270 |

Таблица 1.2.

Значения первого потенциала ионизации ( $I_1$ ), электроотрицательности ( $\chi$ , ЭО), ковалентных, металлических, ионных радиусов (в Å) элементов и координационного числа металлов

| Элемент | $I_1$  | $\chi$ | K  | $R_K$ | $R_M$ | $R_{II}$            |
|---------|--------|--------|----|-------|-------|---------------------|
| H       | 13,600 | 2,103  |    | 0,37  | 0,46  | 1,36(-)/0,24(+)     |
| Li      | 5,390  | 0,926  | 8  | 1,34  | 1,57  | 0,90 (+1)           |
| Na      | 5,140  | 0,890  | 8  | 1,54  | 1,91  | 1,16 (+1)           |
| K       | 4,340  | 0,817  | 8  | 1,95  | 2,35  | 1,52 (+1)           |
| Cs      | 3,890  | 0,735  | 8  | 2,25  | 2,72  | 1,81 (+1)           |
| Mg      | 7,640  | 1,315  | 12 | 1,45  | 1,60  | 0,86 (+2)           |
| Al      | 5,980  | 1,760  | 12 | 1,18  | 1,43  | 0,68 (+3)           |
| Fe      | 7,900  | 1,740  | 8  | 1,17  | 1,26  | 0,84(+2)/0,74(+3)   |
| C       | 11,260 | 2,702  |    | 0,77  | 0,92  | 2,46 (-4)/0,30 (+4) |
| Si      | 8,150  | 1,987  |    | 1,14  | 1,32  | 2,57 (-4)/0,54 (+4) |
| N       | 14,540 | 3,115  |    | 0,75  | 0,71  | 1,32 (-3)/0,27 (+5) |
| O       | 13,610 | 3,534  |    | 0,73  | 0,66  | 1,26 (-2)           |
| F       | 17,420 | 3,953  |    | 0,71  | 0,71  | 1,19 (-1)           |
| Cl      | 13,010 | 2,917  |    | 0,99  | 0,994 | 1,67 (-1)/1,67 (-1) |
| Br      | 11,840 | 2,809  |    | 1,14  | 1,142 | 1,82 (-1)/0,53 (+7) |
| I       | 11,840 | 2,342  |    | 1,33  | 1,37  | 2,06 (-1)/0,67 (+7) |
| B       | 8,300  | 2,017  |    | 0,89  | 0,98  | 0,25 (+3)           |

Таблица 1.3.

Потенциалы ионизации и поляризуемость молекул

| № п/п | Соединение      | Потенциалионизации $I_1$ , кДж/моль | Поляризуемость, Å |
|-------|-----------------|-------------------------------------|-------------------|
| 1     | 2               | 3                                   | 4                 |
| 1     | F <sub>2</sub>  | 1681,0                              | 1,16              |
| 2     | Cl <sub>2</sub> | 1107,6                              | 4,60              |
| 3     | Br <sub>2</sub> | 964,8                               | 6,90              |
| 4     | I <sub>2</sub>  | 895,4                               | 12,6              |
| 5     | H <sub>2</sub>  | 1488,5                              | 0,79              |
| 6     | O <sub>2</sub>  | 1351,7                              | 1,57              |
| 7     | N <sub>2</sub>  | 1496,5                              | 1,74              |
| 8     | HF              | 1524,4                              | 2,47              |
| 9     | HCl             | 1239,8                              | 2,64              |

|    |                                  |        |       |
|----|----------------------------------|--------|-------|
| 10 | HBr                              | 1121,1 | 3,62  |
| 11 | HI                               | 1001,5 | 5,45  |
| 12 | H <sub>2</sub> O                 | 1214,7 | 1,49  |
| 13 | H <sub>3</sub> N                 | 989,0  | 2,40  |
| 14 | HCN                              | 1342,1 | 2,62  |
| 15 | N <sub>2</sub> O                 | 1244,6 | 3,10  |
| 16 | H <sub>2</sub> S                 | 1009,2 | 3,60  |
| 17 | SO <sub>2</sub>                  | 1186,8 | 3,76  |
| 18 | CO                               | 1350,8 | 1,97  |
| 19 | CO <sub>2</sub>                  | 1330,5 | 2,68  |
| 20 | CS <sub>2</sub>                  | 972,6  | 8,84  |
| 21 | CCl <sub>4</sub>                 | 1106,7 | 11,20 |
| 22 | CH <sub>4</sub>                  | 1253,3 | 2,60  |
| 23 | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>    | 1124,0 | 2,60  |
| 24 | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>    | 1069,0 | 6,30  |
| 25 | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>   | 875,1  | 8,20  |
| 26 | CH <sub>4</sub> O                | 1046,9 | 3,90  |
| 27 | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O  | 964,8  | 5,60  |
| 28 | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O  | 934,9  | 6,60  |
| 29 | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O  | 979,3  | 8,40  |
| 30 | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>    | 1100,9 | 3,90  |
| 31 | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>    | 892,0  | 10,40 |
| 32 | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>   | 876,1  | 11,00 |
| 33 | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>   | 814,3  | 14,50 |
| 34 | CH <sub>5</sub> N                | 865,5  | 5,30  |
| 35 | C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N  | 899,2  | 6,70  |
| 36 | C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N  | 758,4  | 8,30  |
| 37 | C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N  | 890,5  | 11,10 |
| 38 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl | 875,1  | 13,20 |
| 39 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN | 935,9  | 12,10 |
| 40 | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S | 818,2  | 11,20 |
| 41 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F  | 886,7  | 10,20 |
| 42 | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S  | 891,5  | 7,60  |
| 43 | CH <sub>3</sub> CN               | 1177,1 | 4,32  |

|    |                           |        |       |
|----|---------------------------|--------|-------|
| 44 | $\text{CH}_3\text{Br}$    | 1021,8 | 6,10  |
| 45 | $\text{C}_5\text{H}_{12}$ | 1000,5 | 10,00 |
| 46 | $\text{C}_7\text{H}_8$    | 851,0  | 12,40 |
| 47 | $\text{C}_8\text{H}_{18}$ | 951,3  | 15,60 |
| 48 | $\text{C}_{10}\text{H}_8$ | 785,4  | 17,50 |
| 49 | $\text{CH}_3\text{Cl}$    | 1088,3 | 5,40  |
| 50 | $\text{CHCl}_3$           | 1101,8 | 10,50 |

### Контрольные вопросы

1. Приведите определение химической связи. Назовите ее характеристики.
2. Перечислите и охарактеризуйте свойственные для молекулярных веществ типы связей.
3. Покажите и обоснуйте типичные свойства реальных химических ковалентных связей.
4. Обоснуйте, какие из типов связи характерны для гомоядерных соединений, а какие для гетероядерных.
5. Покажите отличия методик оценки основных компонент химической связи для гетероядерных соединений друг от друга.
6. Охарактеризуйте размерные характеристики для химических связей.
7. Покажите, для каких веществ и по какой формуле рассчитывается энергия межмолекулярного взаимодействия
8. Охарактеризуйте принцип аддитивности и перечислите три аддитивных метода.

### Общие требования к оформлению отчетов по практическим работам

Отчет по работе должен состоять из следующих разделов:

1. Цель работы.
2. Теоретические положения.

Раздел должен содержать необходимые определения, их объяснение и формулы расчета приведенных характеристик или параметров.

3. Практическая часть.

В данном разделе следует приводить полное решение задач своего варианта, который либо соответствует номеру студента в списке группы, либо последней цифре в шифре зачетной книжки в зависимости от количества вариантов. Полученные результаты необходимо свести в таблицу (для каждой работы своя).

4. Ответы на приведённые в конце описания работы контрольные вопросы.

## Практическая работа № 2

### Типы кристаллических структур

**Цель работы:** изучить типы кристаллических структур различных материалов, рассмотреть типы элементарных ячеек, направление решеток и индексы Миллера-Браве для гексагональных кристаллов.

### Теоретические положения

Большинство используемых человеком материалов и окружающих его веществ находятся в твёрдом агрегатном состоянии. Их называют твёрдыми телами. Они характеризуются постоянством формы и объёма и подразделяются на кристаллические и аморфные.

В кристаллическом теле наблюдается дальний порядок в расположении частиц. В кристалле сформирована пространственная решётка, которая характеризуется геометрически правильным упорядоченным расположением составляющих её частиц в ограниченном пространстве. Многократно повторяющимся элементом решётки является элементарная ячейка, вершины которой называют узлами, а расстояния между двумя соседними – периодом или параметром.

В зависимости от того, какая связь между формульными единицами решётки (ковалентная, ионная, или металлическая), а также какие частицы (молекулы, ионы или ядра металлов) находятся в её узлах, различают следующие основные типы кристаллических структур: молекулярные, ионные и металлические.

Свойства кристаллов зависят от электронного строения атомов элементов и характера взаимодействия их в кристалле; от пространственного расположения элементарных частиц; химического состава, размера и формы кристаллов. Все эти детали строения кристаллов описывает понятие «структура».

**Структура** (от лат. structure – строение, расположение, порядок) – взаимное расположение и связь составных частей (элементов) или внутреннее устройство материала или какой-либо другой целостной материальной системы (атома, молекулы, материала и т.д.).

Строение химического соединения (вещества) определяется типом связи между образующими его элементами. Различают химические и физические связи. Химические связи классифицируют по характеру распределения электронной плотности между ядрами. Её основными видами являются ковалентная, ионная и металлическая.

Во многих кристаллических структурах ядерные остовы благодаря

прочному химическому связыванию объединяются в устойчивые и относительно изолированные группировки, которые рассматривают как формульные единицы кристалла. Они могут переходить практически без изменений из одного кристаллического строения в другое. Выделение структурных единиц по их кристаллохимическим и геометрическим признакам позволяют определить характерные черты формы кристалла.

По характеру химической связи структуры делятся на гомодесмические (изодесмические) и гетеродесмические. Гомодесмическими или изодесмическими (от греч. гомо – одинаковый и десмос – связь) называются структуры, в которых все ядра связаны друг с другом близкими по типу химическими связями и их координационные числа одинаковы или практически совпадают. При этом химическая связь необязательно проявляется в чистом виде, например, связь в кристалле ZnS ковалентная со значительными долями металличности и ионности. Гомодесмические структуры имеют металлы, ионные вещества – хлорид натрия NaCl, шпинель  $MgAl_2O_4$ , ковалентные – алмаз C. Структурные единицы таких кристаллов – ядерные остовы или ионы, образующие трехмерную сетку приблизительно равноценных связей.

Координационные структуры состоят из атомных остовов, равномерно распределенных по всему кристаллическому пространству, не образующих каких-либо группировок. Такие структуры характеризуются одинаковыми межатомными расстояниями. Примеры координационных структур: с ионной связью – хлорид натрия, фторид кальция и различные соли и солеподобные соединения, с ковалентной связью – алмаз и огромное количество неметаллических гомо- и гетероядерных соединений, с ван-дер-ваальсовой связью – кристаллы благородных газов, с металлической связью – магний, железо и все остальные металлы.

**Ионные кристаллы.** Наиболее распространенным их примером является хлорид натрия NaCl, но таким же строением обладают множество других кристаллических соединений (например, CaO, FeO, MgO и др.). В каждой из этих структур число атомных остовов металла равно количеству неметаллических. Кроме того, отношение радиусов ионов таково, что каждый катион могут окружать не более шести анионов.

Соединения, содержащие более крупные катионы, обычно имеют координационное число 8. Для уравнивания зарядов, например, в структуре типа  $AХ_2$  (например,  $CaF_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $UO_2$ ) каждый из положительно заряженных ионов связан с 8 отрицательно заряженными, а анион координирован всего лишь с 4 катионами, т.е. лишь половина возможных мест в решетке занята катионами, так что заряды остаются скомпенсированными как в структуре  $CaF_2$  (рис. 2.1)

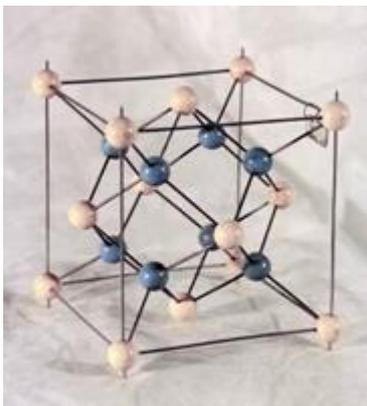


Рис. 2.1. Структура соединения  $\text{CaF}_2$ .

**Молекулярные кристаллы.** Поскольку молекулы представляют собой устойчивые единицы структуры, то они наподобие атомных остовов могут образовывать кристаллические состояния. Например, при затвердевании метана  $\text{CH}_4$  формируются кристаллы с гранецентрированной кубической (ГЦК) решёткой. Аналогично ГЦК кристаллам аргона и других материалов со слабыми ван-дер-ваальсовыми связями, его температура плавления невелика. Молекулы метана, состоящие из одного атомного остова углерода и четырех водорода, занимают все узлы в элементарной ячейке (рис. 2.2). Так как межмолекулярное притяжение между неполярными молекулами относительно слабое, кристаллизация метана в ГЦК структуру не происходит до  $-183\text{ }^\circ\text{C}$ . Но даже в этом случае молекулы  $\text{CH}_4$  способны вращаться на своих местах в данной решётке.

Форма двухатомных молекул кислорода  $\text{O}_2$ , азота  $\text{N}_2$  и галогенов  $\text{Hal}_2$ , не позволяет им координироваться наподобие сфер, поэтому они не формируют кристаллов с кубической структурой.

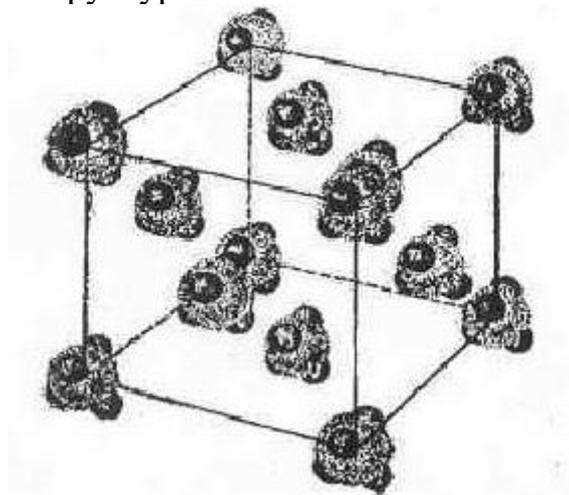


Рис. 2.2. Молекулярные кристаллы (метан).

**Ленточные (или цепочечные) молекулы** образуют кристаллы, структура которых заметно изменяется по трём направлениям. Примером может служить полиэтилен (рис. 2.3), при кристаллизации которого молекулярные цепочки из  $\text{CH}_2$  ориентируются в правильную трехмерную решетку.

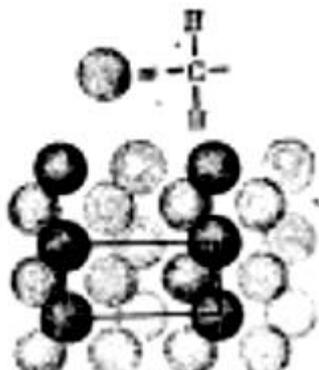


Рис. 2.3. Кристалл полиэтилена из ленточных (цепочечных) молекул.

Так как ленточные молекулы часто состоят из сотен атомных остовов, а межмолекулярные силы вызваны лишь слабым ван-дер-ваальсовым, то неудивительно, что при кристаллизации не всегда формируются совершенные кристаллы, как в случае гомоядерных твёрдых тел.

В **слоистых структурах** принцип координации выполняется только в пределах одного слоя, хотя параллельно располагающиеся слои образуют трёхмерное строение. Слоистые молекулы также имеют большие размеры. Примером может служить мышьяк, «складчатые» слои которого располагаются один над другим, повторяясь через каждые 2 слоя; и графита, который имеет прочные связи внутри слоев, но слабые между отдельными (рис. 2.4).

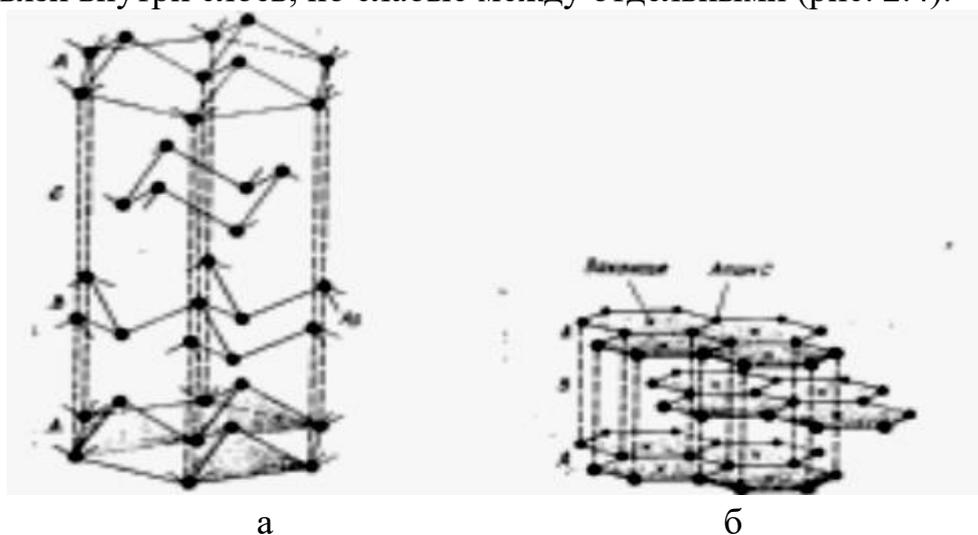


Рис. 2.4. Кристаллы из слоистых молекул: а – мышьяка; б – графита  
Кристаллические пространственные решетки (рис. 2.5) делят на семь систем

– сингоний исходя из соотношения между осявыми единицами и углами.

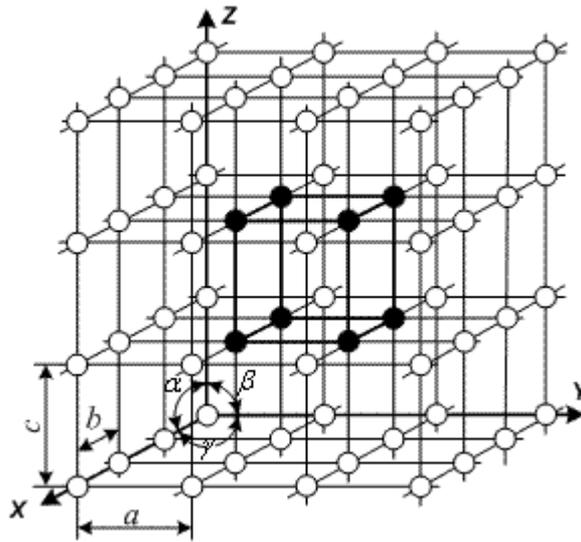


Рис.2.5. Кристаллическая решетка.

Обозначим ребра ячейки (параллелепипеда) через  $a$ ,  $b$  и  $c$ , углы между ребрами  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ . Тогда семь кристаллографических систем соответствуют следующим формам ячеек:

- триклинная –  $a \neq b \neq c$  и  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$  ;
- моноклинная -  $a \neq b \neq c$  и  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ;  $\beta \neq 90^\circ$
- ромбическая –  $a \neq b \neq c$  и  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ;
- гексагональная –  $a = b \neq c$  и  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ;  $\gamma = 120^\circ$ ;
- ромбоэдрическая –  $a = b = c$  и  $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ ;
- тетрагональная –  $a = b \neq c$  и  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ;
- кубическая –  $a = b = c$  и  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

Кристаллические решетки, в которых на долю одной элементарной ячейки приходится один атомный остов, называют простыми. Решетки, в которых на долю одной элементарной ячейки приходится несколько формульных единиц, называют сложными.

Подавляющее число технически важных металлов образуют одну из высокосимметричных сложных решёток с плотной упаковкой ядер: кубическую объёмно-центрированную (ОЦК), кубическую гранецентрированную (ГЦК) и гексагональную (ГПУ) (рис. 2.6).

ОЦК решетку имеют металлы: Rb, K, Na, Li, Tl, Zr, Ta, Fe<sub>α</sub>, Mo, W, V, Ba и др.

В ГЦК решетке ядра расположены в углах куба и в центре каждой грани. Этот тип решетки имеют: Ca<sub>α</sub>, Ce, Sr<sub>α</sub>, Th, Pb, Ni, Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Ir, Fe<sub>γ</sub>, Си и др.

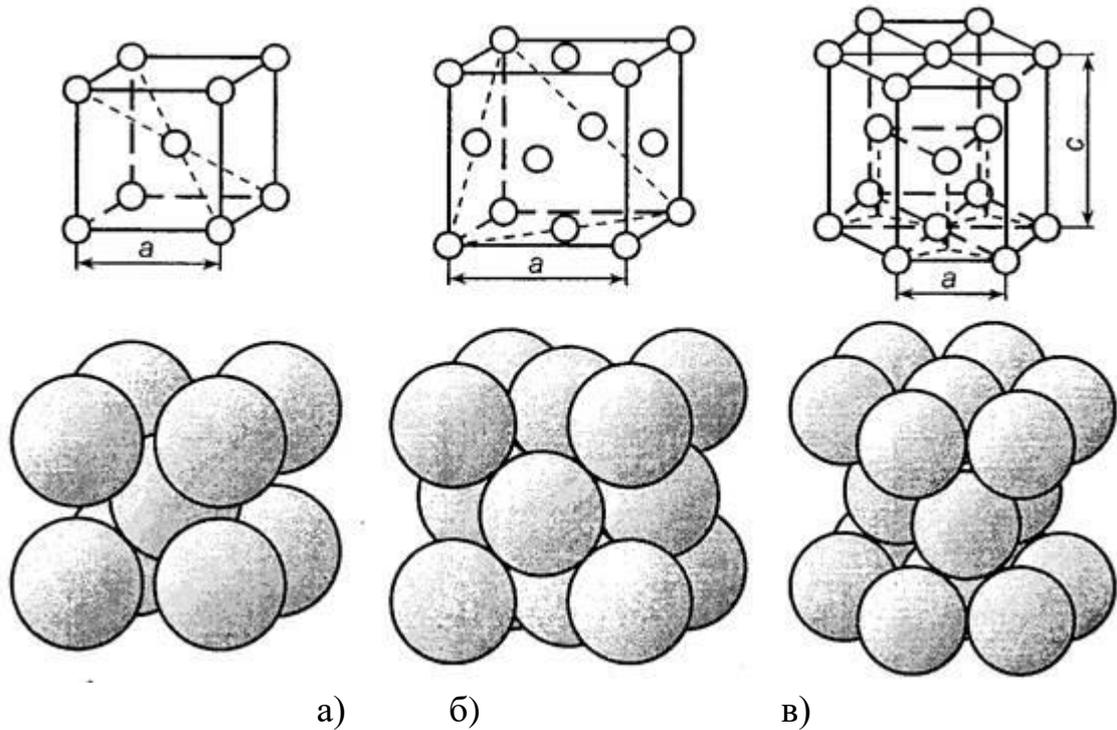


Рис. 2.6. Кристаллические решетки металлов и схемы упаковки ядер:  
 а – объёмно-центрированная кубическая; б – гранецентрированная кубическая; в – гексагональная плотноупакованная.

В гексагональной плотноупакованной решетке ядра расположены в углах и центре шестигранных оснований призмы и три в средней плоскости призмы. Эту упаковку атомных остовов имеют металлы:  $Hf_{\alpha}$ ,  $Mg$ ,  $Ti_{\alpha}$ ,  $Cd$ ,  $Re$ ,  $Os$ ,  $Ru$ ,  $Zn$ ,  $Co_{\alpha}$ ,  $Be$ ,  $Ti_{\alpha}$ ,  $Zr_{\alpha}$  и др.

Тетрагональную решетку имеют  $Sn_{\beta}$ ,  $In$ .

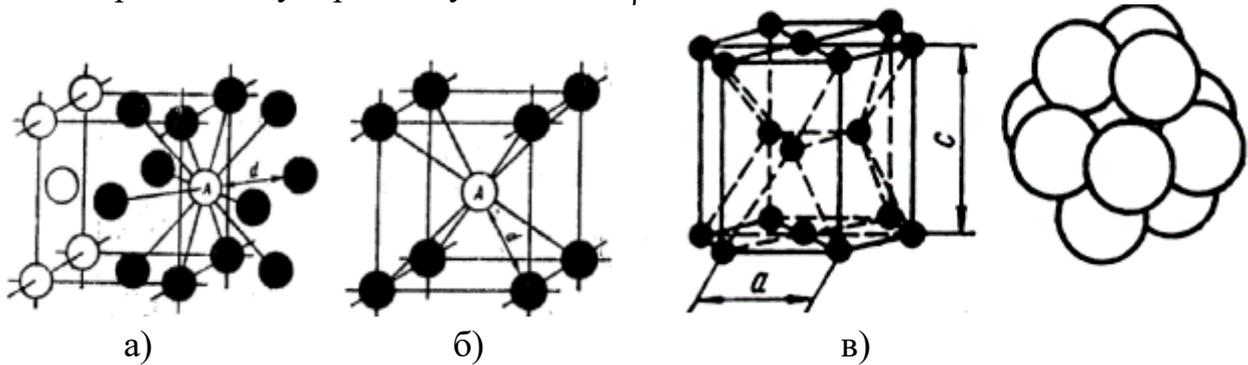


Рис.2.7. Схема, показывающая число ядер, находящихся на равном и наименьшем расстоянии от ядра А в разных кристаллографических решетках:

*a – K8; б – K12 и в – Г12.*

В кубической объёмно-центрированной элементарной ячейке наименьшее расстояние между ядрами соответствует  $d = 0,5a\sqrt{3}$ . На этом расстоянии от данного ядра находятся 8 соседей (рис. 2.7, а). Следовательно, координационное

число для этой решетки соответствует 8 и обозначается К8.

### Кристаллографические обозначения атомных плоскостей

Для определения положения атомных плоскостей (проходящих через атомные остовы) в кристаллических пространственных решетках пользуются индексами  $(hkl)$ , представляющими собой три целых рациональных числа, являющихся величинами, обратными отрезкам осей, отсекаемым данной плоскостью на осях координат. Единицы длины вдоль осей выбирают равными длинам ребер элементарной ячейки.

Приведем примеры обозначения плоскостей куба. Каждая плоскость куба (рис.2.8, 2.9) пересекает только одну ось, при этом отрезки будут равны  $(1, \infty, \infty)$ ;  $(\infty, 1, \infty)$ ;  $(\infty, \infty, 1)$ . Обратные величины отсекаемых отрезков будут соответственно равны  $(1, 0, 0)$ ;  $(0, 1, 0)$ ;  $(0, 0, 1)$ . Индексы плоскости  $(hkl)$ , которые обычно заключают в скобки, будут  $(100)$ ,  $(010)$ ,  $(001)$ ,  $(\bar{1}00)$ ,  $(0\bar{1}0)$  и  $(00\bar{1})$ .

Индексы осей решетки  $x$ –  $[100]$ ,  $y$ –  $[010]$  и  $z$ –  $[001]$ , индексы пространственной диагонали  $[111]$ .

Совокупность шести кристаллографических эквивалентных плоскостей куба обозначают индексами какой-нибудь плоскости, заключенными в фигурные скобки (например, индексами  $\{100\}$  или  $\{001\}$  и т.д. Совокупность восьми кристаллографических эквивалентных плоскостей октаэдра соответственно обозначают  $\{111\}$  т.д.

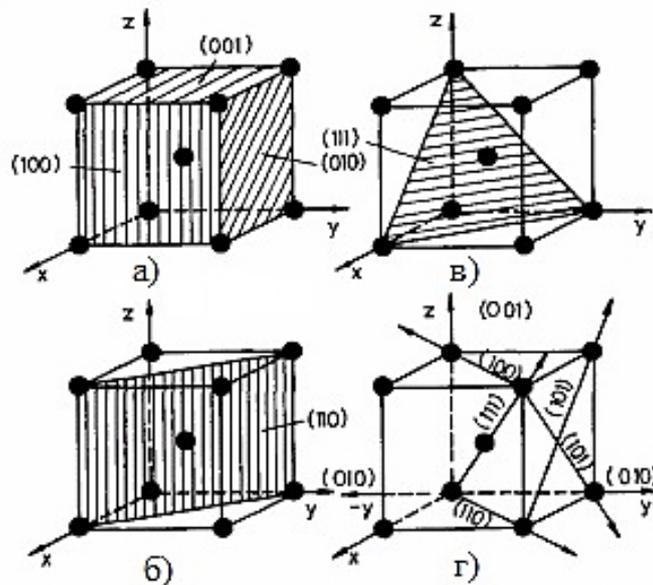


Рис. 2.8. Индексы кристаллических плоскостей (а, б, в) и направлений (г) в ОЦК решетке

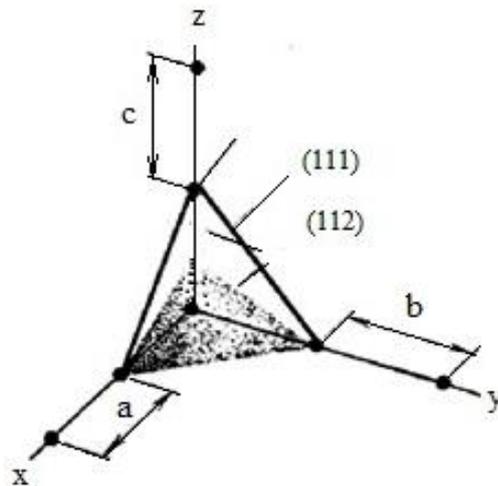


Рис. 2.9. Индексы Миллера. Плоскость (112) пересекает оси на расстояниях, равных 1, 1 и 1/2 сторон ячейки

### Решетки Браве

Используется представление об элементарных ячейках, многократное повторение которых дает пространственную решетку кристалла. Их существует всего 14 различных типов. Они называются решетками Браве (рис. 2.10) и чрезвычайно полезны при изучении кристаллов.

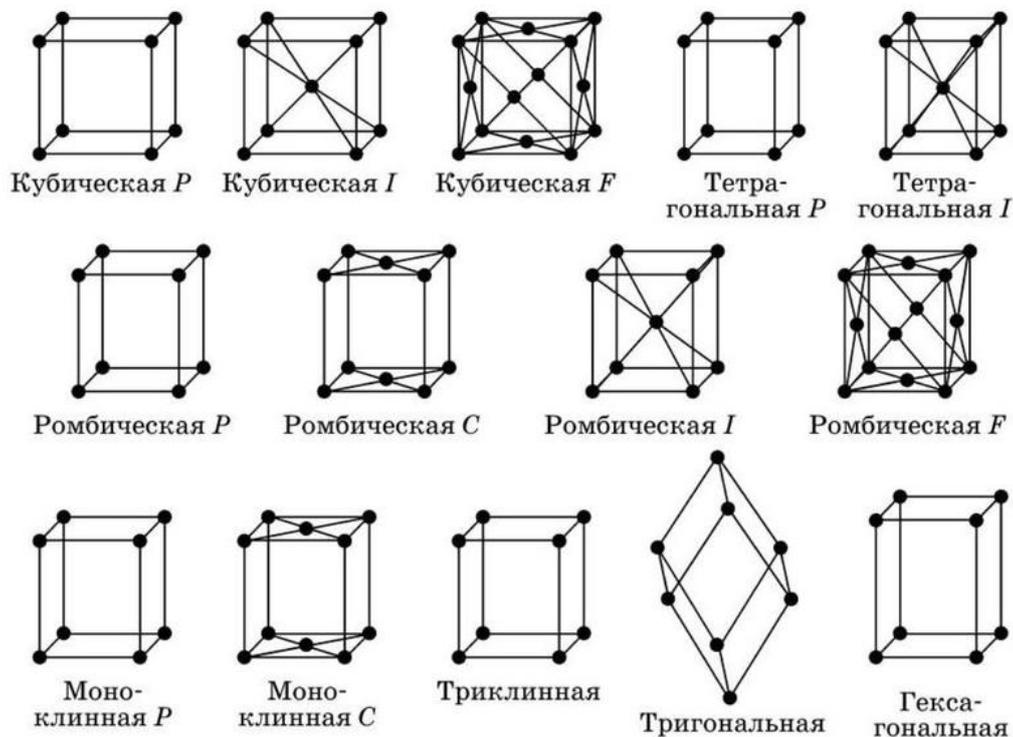


Рис. 2.10. Пространственные решетки Браве.

Свойством этих решеток является эквивалентность узлов (точек). Например, каждый узел в гранецентрированной кубической решетке Браве имеет

одинаковое окружение – число соседей, расположенных по одним и тем же направлениям и находящимся на равном расстоянии. При этом элементарные ячейки многократно повторяются в объеме кристалла (рис 2.11).

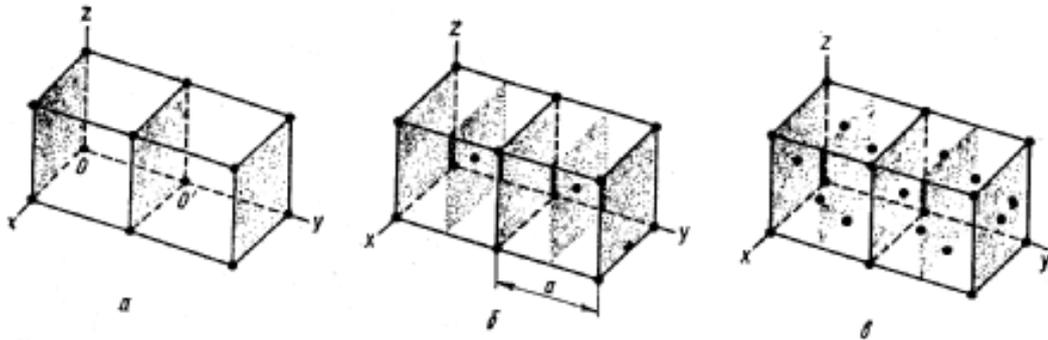


Рис. 2.11. Плоскости (010) в кубических структурах.

Межатомные расстояния в кристаллических решетках некоторых элементов периодической таблицы (при 20 °С) приведены в таблице 2.1.

### Геометрия элементарной ячейки

Элементарная ячейка имеет размеры  $a$ ,  $b$  и  $c$  по направлению осей  $x$ ,  $y$  и  $z$  соответственно. Как видно из таблицы 2.1 в кубической системе,  $a=b=c$ , поэтому необходимо найти значение только одной постоянной решетки.

Любой узел кристаллической решетки может быть выбран в качестве начала координат для элементарной ячейки. Но после того, как выбор сделан, начало координат служит отправной точкой для размещения других элементарных ячеек. Наиболее целесообразно осуществить это размещение путем векторной трансляции по направлению осей. Отсюда положение центра любой элементарной ячейки определится как  $u, v, w = 1/2, 1/2, 1/2$ , независимо от решетки Браве (рис. 2.13). Здесь координаты  $u, v$  и  $w$  представляют собой соответствующие коэффициенты векторов  $a, b$  и  $c$ . Аналогично центр базисной грани будет  $u, v, w = 1/2, 1/2, 0$ , если выбрана обычная ориентировка осей (рис. 2.13).

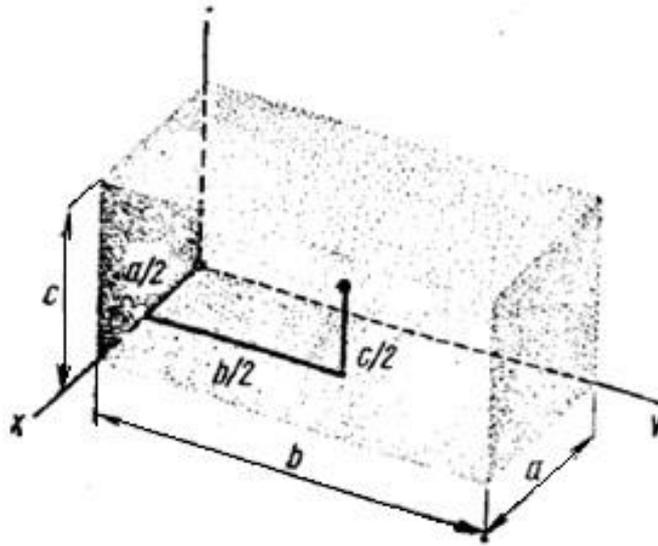


Рис. 2.13. Положение точек в элементарной ячейке (объемно-центрированной ромбической). Координаты выражены через осевые векторы  $a$ ,  $b$  и  $c$ .

### Направления решетки. Векторные соотношения.

Повторяющаяся картина строения кристаллов делает полезным использование векторов для решения кристаллографических задач. Например, точка  $u, v, w$  связана с точкой  $0, 0, 0$  векторной трансляцией  $r=ua+vb+wc$ , где  $a, b, c$  – постоянные решетки, а  $u, v, w$  – коэффициенты при векторах по осям  $x, y, z$  соответственно.

Свойства кристаллов существенно зависят от направления, т.е. наблюдается анизотропия свойств. Например, кристалл никеля с ГЦК решеткой обладает наибольшей магнитной проницаемостью в направлении диагонали элементарной ячейки; наибольшая проницаемость железа с ОЦК решеткой наблюдается в направлениях, параллельных кристаллографическим осям.

### Индексы Миллера – Браве (гексагональные кристаллы).

Любая плоскость может быть определена по трем индексам Миллера. Однако в гексагональных кристаллах желательно использовать для обозначений четыре индекса по четырем осям, три из которых компланарны (рис. 2.14). Обозначение  $(hkil)$  называется индексами Миллера–Браве (где  $i$  – дополнительный, не независимый индекс). Можно показать, что  $h+k=-i$ .

Межатомные расстояния в кристаллических решетках некоторых гомоядерных соединений (при 20 °С)

| Гомоядерное соединение | Решетка | Межядерное расстояние, Å | Гомоядерное соединение | Решетка | Межядерное расстояние, Å |
|------------------------|---------|--------------------------|------------------------|---------|--------------------------|
| Ag                     | ГЦК     | 2,889                    | Nb                     | ОЦК     | 2,858                    |
| Al                     | ГЦК     | 2,863                    | Ne                     | ГЦК     | 3,21                     |
| Ar                     | ГЦК     | 3,84                     | Ni                     | ГЦК     | 2,492                    |
| Au                     | ГЦК     | 2,884                    | Os                     | ГПУ     | 2,735                    |
| Ba                     | ОЦК     | 4,347                    | Pb                     | ГЦК     | 3,500                    |
| Be                     | ГПУ     | 2,286                    | Pd                     | ГЦК     | 2,751                    |
| C                      | Алмаза  | 1,544                    | Pt                     | ГЦК     | 2,775                    |
| Ca                     | ГЦК     | 3,947                    | Rb                     | ОЦК     | 4,94                     |
| Cd                     | ГПУ     | 2,979                    | Re                     | ГПУ     | 2,760                    |
| Co                     | ГПУ     | 2,507                    | Rh                     | ГЦК     | 2,690                    |
| Cr                     | ОЦК     | 2,498                    | Ru                     | ГПУ     | 2,706                    |
| Cs                     | ОЦК     | 5,32                     | Sc                     | ГПУ     | 3,308                    |
| Cu                     | ГЦК     | 2,556                    | Si                     | Алмаза  | 2,352                    |
| Fe                     | ОЦК     | 2,4824                   | Sr                     | ГЦК     | 4,302                    |
| Fe                     | ГЦК     | 2,540                    | Ta                     | ОЦК     | 2,860                    |
| Ge                     | Алмаза  | 2,450                    | Th                     | ГЦК     | 3,595                    |
| Hf                     | ГПУ     | 3,195                    | Ti                     | ГПУ     | 2,951                    |
| Ir                     | ГЦК     | 2,174                    | Ti                     | ОЦК     | 2,85                     |
| K                      | ОЦК     | 4,624                    | Tl                     | ГПУ     | 3,408                    |
| Kr                     | ГЦК     | 4,03                     | V                      | ОЦК     | 2,622                    |
| Li                     | ОЦК     | 3,039                    | W                      | ОЦК     | 2,741                    |
| Mg                     | ГПУ     | 3,209                    | Y                      | ГПУ     | 3,645                    |
| Mo                     | ОЦК     | 2,725                    | Zn                     | ГПУ     | 2,665                    |
| Na                     | ОЦК     | 3,716                    | Z                      | ГПУ     | 3,231                    |

Система Миллера–Браве в качестве элементарной ячейки использует гексагональную призму, а не четко выраженную ромбическую призму.

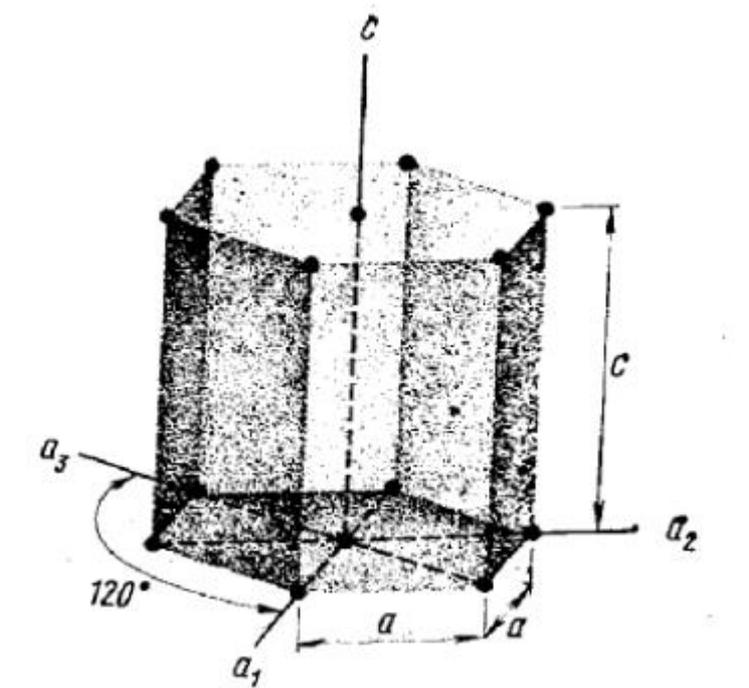


Рис. 2.14. Гексагональные оси.

Три оси  $a_1$ ,  $a_2$  и  $a_3$  компланарны, хотя дополнительный индекс  $l$  не является независимым.

### Методика проведения расчетов

1. Получить у преподавателя номера задач.
2. Записать текст каждой задачи и провести необходимые расчеты.

### Примеры решения задач

Пример 1. Известно, что у ионных бинарных соединений устойчивой является лишь такая кристаллическая решетка, в которой меньший по размеру катион окружен более крупными анионами (постулат Мангуса). Для этих систем найдите отношения радиусов ионов противоположного знака  $K = r_K/r_A$ , при которых возможно образование устойчивых структур с координационными числами 4, 6, 8 и 12.

Решение. Если координационное число равно четырем, то анионы располагаются по вершинам правильного тетраэдра, а катион – в его центре (рис.2.15).

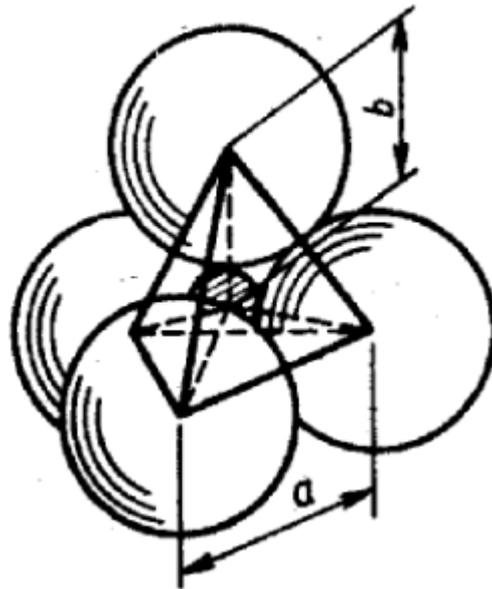


Рис. 2.15. Рисунок тетраэдра.

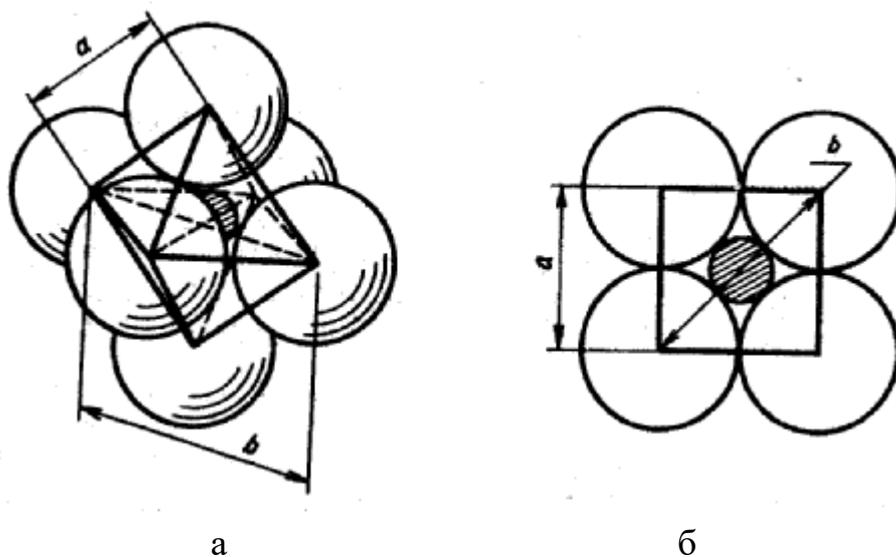


Рис. 2.16. Схемы тетраэдра.

Длина отрезка  $b$ , соединяющего вершину с центром тетраэдра, связана с длиной  $a$  ребра соотношением  $b = a\sqrt{6}/4$ . В предельном случае для данной координации выполняются равенства:  $r_A + r_K = b$ ,  $r_A + r_A = a$ . Отсюда имеем:

$$R_K = b - r_A = 2 r_A \sqrt{6}/4 - r_A = 0,225 r_A$$

При отношении ионных радиусов  $r_K/r_A < 0,225$  структура с координационным числом 4 становится неустойчивой, так как отталкивание анионов друг от друга сильнее их кулоновского притяжения к положительно заряженному иону.

Если координационное число равно шести (рис. 2.16а) или восьми (рис.

2.17,а), то предельные отношения радиусов ионов можно найти из рис. 2.16, б и 2.17, б. При октаэдрическом окружении катиона (рис. 2.16, б)  $b = 2(r_A + r_K) = a\sqrt{2} = \sqrt{2} \cdot (r_A + r_A)$ , откуда  $r_K = r_A(\sqrt{2} - 1) = 0,414 r_A$ .

Если координационное число равно восьми, то анионы располагаются по вершинам куба (рис. 2.17, б) и выполняются соотношения:  $b = 2(r_A + r_K) = a\sqrt{3} = \sqrt{3}(r_A + r_A)$ , откуда следует, что  $r_K = r_A(\sqrt{3} - 1) = 0,732 r_A$ .

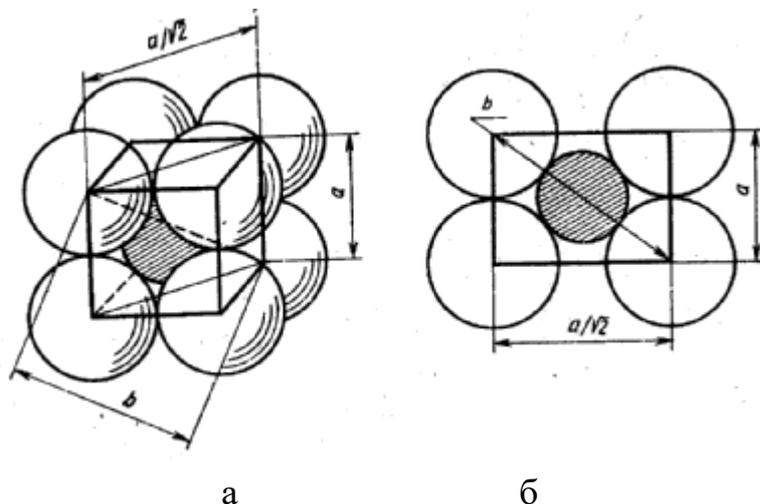


Рис. 2.17. Схемы куба.

Кулоновское взаимодействие между ионами является ненаправленным и ненасыщенным. Ненасыщенность ионной связи проявляется в том, что каждый ион стремится приблизить к себе как можно больше противоположно заряженных ионов, т.е. образовать структуру с возможно более высоким координационным числом. Поэтому координационное число растет с увеличением размера катиона. Пределы изменения отношения радиусов ионов для структур с различным координационным числом приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2.

Пределы изменения отношения радиусов ионов

| Координационное число | 4                         | 6                         | 8                       | 12  |
|-----------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|-----|
| $K = r_K / r_A$       | $0,225 \leq K \leq 0,414$ | $0,414 \leq K \leq 0,732$ | $0,732 \leq K \leq 1,0$ | 1,0 |

**Пример 2.** Сколько атомных остовов располагается на  $1 \text{ мм}^2$  плоскостей (100) и (111) гранцентрированной кубической решетки (ГЦК) свинца?

**Решение.** В металлах с ГЦК решеткой в каждом узле решетки находится один атомный остов. Из таблицы 2.1 находим межатомное расстояние в ГЦК

решетке свинца –  $3,499 \text{ \AA}$ , которое равно удвоенному радиусу атома Pb.

Из рис. 2.18 следует, что плоскость (100) содержит 2 ядра Pb  $[4 \cdot (1/4) + 1]$  на площади  $a^2$ . Так как  $(2r)^2 = (a/2)^2 + (a/2)^2$ ,  $a^2 = 8r^2 = 2 \cdot (3,499 \text{ \AA})^2$ .

Отсюда на площади  $2(3,499 \text{ \AA})^2$  располагаются 2 атомных остова Pb, а на  $1 \text{ мм}^2$  будут находиться  $2 \text{ ядра} / [2 \cdot (3,499 \cdot 10^{-7} \text{ мм})^2] = 8,2 \cdot 10^{12} \text{ атомов/мм}^2$

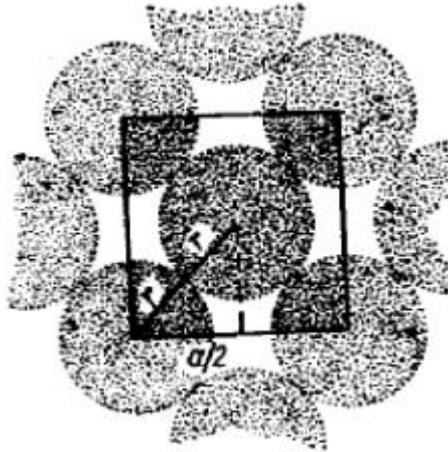


Рис. 2.18. Поверхностная плотность на плоскости (100) свинца с ГЦК решеткой.

Из рис. 2.18 следует, что плоскость (100) содержит 2 атомных остова Pb  $[4(1/4) + 1]$  находятся тоже 2 ядра Pb  $[3(1/6) + 3(1/2)]$ , но на площади  $(1/2) \cdot b/h \cdot (1/2) \cdot b/h = 2r \cdot 2 \cdot \sqrt{3}r = 4 \cdot \sqrt{3}r^2 = \sqrt{3}(3,499 \text{ \AA})^2$ .

Итак, в плоскости (111) находятся 2 атомных остова Pb на площади  $\sqrt{3}(3,499 \text{ \AA})^2$ , а на  $1 \text{ мм}^2$   $2 \text{ ядра} / [\sqrt{3} \cdot (3,499 \cdot 10^{-7} \text{ мм})^2] = 9 \cdot 10^{12} \text{ ядер/мм}^2$ .

Примечание. ГЦК решетку легче всего установить путем рассмотрения положений ионов  $\text{Cl}^-$ , каждый из которых имеет одинаковое окружение. Прimitives кубическая решетка – это не ОЦК. Здесь в вершинах куба находятся ионы  $\text{Cl}^-$ , в центре находится ион  $\text{Cs}^+$ . Эти две точки неэквивалентны.

Пример 3. Укажите следующие направления для ромбической решетки с размерами:  $a = 2,53 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,8 \text{ \AA}$  и  $c = 4,27 \text{ \AA}$ :  $[100]$ ,  $[110]$ ,  $[111]$ ,  $[112]$ ,  $[\bar{1}00]$ ,  $[2\bar{1}0]$ ,  $[11\bar{2}]$ ,  $[\bar{2}\bar{2}0]$ ,  $[220]$ .

Примечание. Отрицательная координата направления отмечается знаком минус над цифрой. Поскольку выбор начала координат произволен, то параллельные направления имеют одинаковый индекс.

Решение. Решение изображено на рис. 2.19.

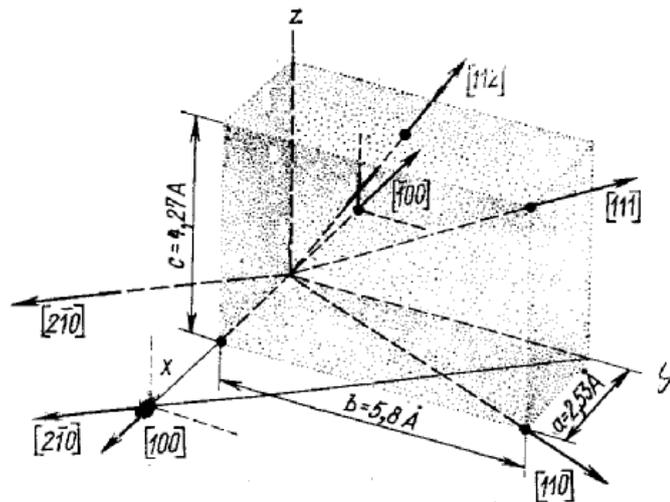


Рис. 2.19. Направления в решетке кристалла

Пример 4. Укажите на рисунке следующие векторы для ГЦК решетки:  $r_{111}$ ,  $r_{110}$ ,  $r_{010}$ ,  $r_{112}$ . Найдите их длину через постоянную решетки  $a$ .

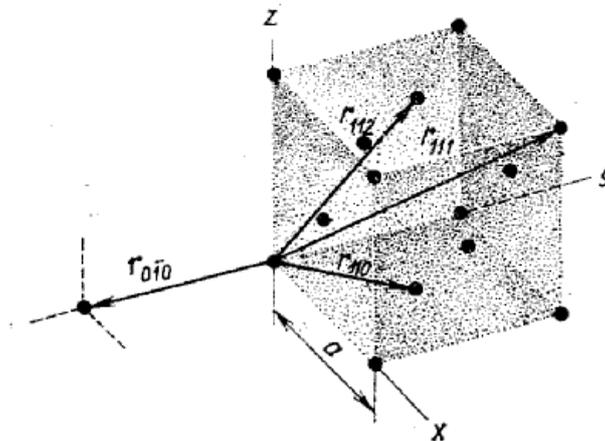


Рис. 2.20. Векторы решетки

Решение. Исходя из рисунка 2.20, учитывая уравнение  $r = ua + vb + wc$  и теорему Пифагора, получаем:

$$r_{111} = \sqrt{a^2 + a^2 + a^2} = a\sqrt{3};$$

$$r_{110} = \frac{1}{2}\sqrt{a^2 + a^2 + 0} = a\sqrt{2};$$

$$r_{0\bar{1}0} = \sqrt{0 + (-a)^2 + 0} = a;$$

$$r_{112} = \frac{1}{2}\sqrt{a^2 + a^2 + (2a)^2} = \frac{a\sqrt{6}}{2}$$

Пример 5. Изобразить семейства плоскостей  $\{10\bar{1}1\}$  и  $\{1\bar{1}\bar{2}0\}$  гексагональной решетки.

Решение. Решение на рис. 2.21 а и б.

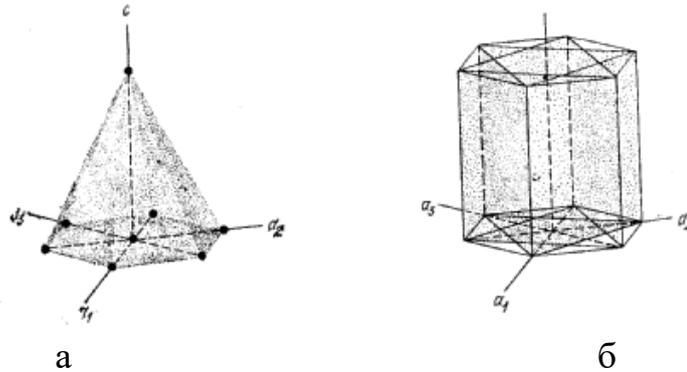


Рис. 2.21. Индексы Миллера–Браве .

На рисунке 2.21 а – система  $\{10\bar{1}1\}$  (в эту систему плоскостей входят также и ещё 6 плоскостей, образующих ниже базисной плоскости опрокинутую пирамиду); рис. 2.21 б – система  $\{1\bar{1}\bar{2}0\}$  (в эту систему входят плоскости  $\{11\bar{2}0\}$ ,  $\{1\bar{2}10\}$ ,  $\{\bar{2}110\}$ ,  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{2}0\}$ ,  $\{\bar{1}\bar{2}\bar{1}0\}$  и  $\{\bar{2}\bar{1}\bar{1}0\}$ , образующие полную шестигранную призму); элементарная ячейка ограничена плоскостями  $\{10\bar{1}0\}$  и  $\{0001\}$ .

### Задачи

1. Определить, сколько атомных остовов приходится на одну элементарную ячейку в кристаллах с простой, объёмно-центрированной и гранецентрированной кубической решеткой.

2. Гранецентрированная кубическая решетка состоит из ядер одного вида, имеет шесть ядер в центрах граней и, кроме того, восемь ядер в вершинах куба. Доказать, что объём, занимаемый атомными остовами ячейки, составляет  $\pi\sqrt{2}/6$  объёма куба.

3. В кубической кристаллической решетке постройте плоскости с индексами Миллера  $(121)$  и  $(1\bar{2}\bar{1})$ .

4. Вычислить, сколько ядер располагается на  $1 \text{ мм}^2$  плоскостей  $(100)$  и  $(111)$  в кристаллической решетке кремния, если межатомное расстояние  $l = 0,2352 \text{ нм}$ .

5. Приведите примеры полиморфных превращений для элементарных веществ и химических соединений. Охарактеризуйте различие свойств политипов.

6. Вычислите относительное изменение объёма материала при переходе железа из гранецентрированной в объёмно-центрированную кубическую решетку,

если межатомные расстояния в этих структурах соответственно равны 0,254 и 0,248 нм.

7. Укажите кристаллографические направления в ромбической решетке с размерами элементарной ячейки  $a=0,25$  нм;  $b=0,58$  нм;  $c=0,43$  нм:  $[2\bar{1}0]$ ,  $[112]$ ,  $[21\bar{1}]$ .

8. Расстояние между ближайшими атомными остовами в кристаллической решетке вольфрама равно 0,2737 нм. Известно, что вольфрам имеет структуру объёмно-центрированного куба. Найдите плотность материала.

9. В чем состоят различия между монокристаллами, поликристаллическими и аморфными веществами?

### Контрольные вопросы

1. Дайте определения ионных кристаллов.
2. Покажите, что собой представляют молекулярные кристаллы.
3. Объясните, что понимают под ленточными (или цепочечными) молекулами.
4. Приведите дефиницию понятий «слоистые структуры».
5. Покажите, что собой представляют решетки Браве.
6. Объясните, что понимают под «направлением решетки» и «векторным соотношением».
7. Охарактеризуйте индексы Миллера–Браве (гексагональные кристаллы).

## Практическая работа №3

### Расчет плотности поликристаллических материалов рентгенографическим методом

**Цель работы:** изучить методику расчета плотности кристаллических веществ, используя результаты рентгенографического эксперимента, и рассчитать рентгенографическую плотность заданного кристаллического вещества.

#### Теоретические положения

**Плотность** – одно из наиболее важных свойств материалов, характеризующее соотношение между массой и объемом и в значительной мере определяющее их потребительские свойства, а также экономические показатели производства и реализации товарной продукции. Она является мерой количества вещества (массы) в единице объема:  $d=m/V$ , кг/м<sup>3</sup>.

Плотность, определенная для однородных веществ, может рассматриваться как **теоретическая**. Плотностью, близкой к теоретической, обладают, как правило, металлы, жидкости, некоторые полимеры и др. Для неоднородных веществ используют понятие «**средняя плотность**».

**Объемная плотность** – величина, определяемая отношением массы неоднородного вещества ко всему занимаемому им объему, включая имеющиеся в нем поры и пустоты,  $V_e$ , кг/м<sup>3</sup>:  $d_{cp} = m/V_e$ .

Для инженерных расчетов используются «**относительная плотность**» и «**насыпная плотность**».

**Относительная плотность** – отношение плотности вещества  $d_K$  плотности эталонного вещества  $d_{ЭТ}$  при определенных внешних условиях:  $d_{OT} = d/d_{ЭТ}$

Плотность твердых и жидких материалов обычно сравнивают с плотностью воды при температуре 4 °С (1000 кг/м<sup>3</sup>).

**Насыпная плотность**  $d_H$  – масса единицы объема свободно насыпанных дисперсных материалов (например, цемент, песок, минеральная вата и др.).

Методы определения объемной, относительной и насыпной плотности твердых материалов условно можно разделить на две основные группы: объемно-весовые и основанные на использовании физических констант. Теоретическую плотность кристаллических веществ нередко и притом наиболее точно определяют с помощью рентгенографического метода (рассчитанная таким образом плотность носит название **рентгенографической**).

Рентгенографический метод определения плотности обладает рядом

преимуществ: не требует специальных приборов, устройств и приспособлений для определения массы и размеров образца, не зависит от других физических свойств вещества (достаточно микронавески порошкового образца массой не более 1 г).

### Параметры, сингония и объем элементарной ячейки

**Сингония кристаллов**— классификационный признак симметрии элементарной ячейки кристалла, характеризующийся соотношениями между ее параметрами.

В природе твердые вещества могут находиться в аморфном и кристаллическом состоянии. В аморфных веществах атомы (молекулы) расположены беспорядочно, произвольно. Для кристаллических веществ характерно упорядоченное взаимное расположение атомов, ионов и молекул. К кристаллическим веществам относятся металлы и их сплавы в твердом состоянии.

Строение кристаллического вещества графически изображается в виде кристаллической решетки, которая состоит из элементарных ячеек. Элементарные ячейки по признаку симметрии делятся на семь сингоний, каждая из которых характеризуется определенным соотношением между длинами ребер и углами между ними: кубическую, гексагональную, тетрагональную, тригональную, ромбическую, моноклинную и триклинную (рис. 3.1). Кубическая решетка является простейшей кристаллической решеткой твердого тела.

Длины ребер в элементарной ячейке кристалла относятся к **параметрам кристаллической решетки**. В частности, кубическую решетку определяет один параметр – длина ребра куба.

Кристаллическая решетка в целом характеризуется параметрами – длиной ребер  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ; углами между осями координат  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ; координационным числом, коэффициентом компактности  $\eta$  и числом формульных единиц  $Z$ .

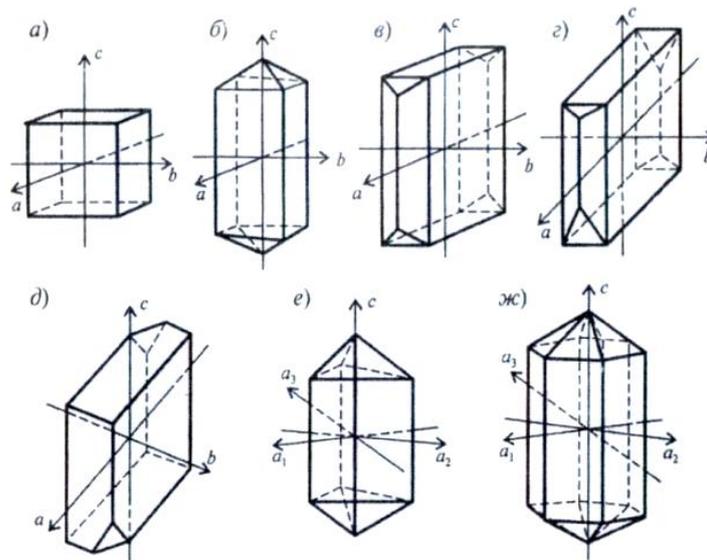


Рис. 3.1. Кристаллографические сингонии:

*a* – кубическая; *б* – тетрагональная; *в* – ромбическая; *г* – моноклинная; *д* – триклинная; *е* – тригональная; *ж* – гексагональная

**Координационное число** – число ближайших равноудаленных соседних ядер, окружающих каждый атомный остов в кристалле. **Коэффициент компактности решетки**  $\eta$  – отношение объема, занятого атомными остовами, ко всему объему решетки. **Число формульных единиц**  $Z$  – количество ядер, приходящихся на одну элементарную ячейку.

Объем элементарной ячейки кристаллического вещества определяется исходя из сингонии ее кристаллической ячейки и формально-геометрических соображений (таблица 3.1).

### Понятие о числе ядер в элементарной ячейке

Большинство металлов образуют одну из следующих кристаллических решеток с плотной упаковкой ядер: объемно-центрированную кубическую (ОЦК), гранецентрированную кубическую (ГЦК) и гексагональную плотно упакованную (ГПУ) (рис. 3.2). Зная вид кристаллической решетки, можно рассчитать число атомных остовов в элементарной ячейке.

На одну элементарную ячейку объемно-центрированной кубической ячейки приходится два ядра: один в центре куба, а другой – располагающийся в вершине куба (каждый атомный остов в вершине куба принадлежит одновременно восьми сопряженным элементарным ячейкам, и, таким образом, на данную ячейку приходится лишь  $1/8$  массы этого ядра, а на всю ячейку  $1/8 \cdot 8 = 1$  атомный остов) (рис.3.2, а).

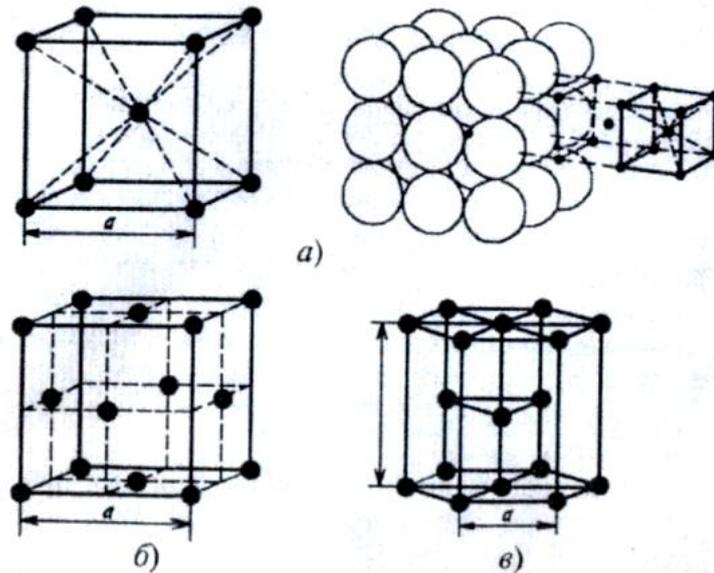


Рис. 3.2. Кристаллические решетки металлов

*а – объемно-центрированная кубическая; б – гранецентрированная кубическая;  
в – гексагональная плотно упакованная*

На элементарную ячейку гранецентрированной кубической решетки приходится четыре ядра: из них один располагается в вершинах куба, а три – суммарная ( $1/2 \cdot 6 = 3$ ) доля атомных остовов, находящихся в серединах граней, так как каждый из них принадлежит двум ячейкам (рис. 3.2., б).

На элементарную ячейку гексагональной плотноупакованной решетки приходится шесть ядер (рис.3.2, в):  $3 + (1/6 \cdot 12) + (1/2 \cdot 2) = 6$ .

### Расчет рентгенографической плотности кристаллических веществ

При определении плотности по данным рентгенографического анализа используется связь значений  $d$  вещества (металл, минерал) с атомными массами составляющих его элементов и объемом, занимаемым ими.

Для определения рентгенографической плотности необходимо знать объем элементарной ячейки  $V_0$ , число атомов  $Z$  в ней и их массу (грамм-атом  $A$  известен). Тогда масса ядер в элементарной ячейке равна  $(A/N_0)Z$ , где  $A/N_0$  – масса одного атомного остова, г;  $N_0$  – число Авогадро, ед.

$$\text{Таким образом, } d = (AZ/N_0) \cdot 1/V_0, \text{ г/см}^3 \quad (3.1)$$

Так как параметры элементарной ячейки измеряются в ангстремах ( $1 \text{ \AA} = 10^{-8}$  см), то при переводе значений объема элементарной ячейки из  $\text{\AA}^3$  в кубические сантиметры в знаменателе формулы (3.1) появляется  $V_0 \cdot 10^{-24}$ , где  $V_0$  – объем,  $\text{\AA}^3$ . Тогда уравнение (3.1) можно упростить:

$$d = 1,6602 \cdot \left(\frac{AZ}{V_0}\right) \quad (3.2)$$

Для химических соединений вместо  $A$  подставляют  $\sum A_i$ , т.е. грамм-формульный вес. Атомная молекулярная масса вещества  $A_B$  рассчитывается по справочным данным (таблица 3.1).

Объем элементарной ячейки для известных кристаллических веществ определяется по справочным данным об их параметрах и сингонии. Для расчета плотности веществ с неизвестными параметрами элементарной ячейки необходимо снять его рентенограмму и вычислить эти параметры.

Значение рассчитанной таким образом рентгенографической плотности кристаллического материала характеризует идеализированную кристаллическую решетку с реальными параметрами. Справочные значения плотности кристаллических веществ, как правило, будут отличаться от рентгенографической в меньшую или большую сторону. Эта разница может быть вызвана наличием в реальных кристаллах примесей, дефектов кристаллической решетки, внутренних напряжений.

### **Основные свойства и область применения некоторых материалов**

*Золото(Au)*– металл золотисто-желтого цвета. Основной валютный и денежный металл, используется на украшения, предметы роскоши, в физических и химических приборах.

*Медь(Cu)*– металл медно-красного цвета. Твердость 2,5 – 3,0; ковка, пластична, электропроводна, диамагнитна: широко применяется в электротехнике, машиностроении, для изготовления различных приборов, посуды и др.

*Серебро(Ag)*– металл серебристо-белого цвета, высокоэлектропроводен. Применяется в сплавах с медью для изготовления серебряных изделий, монет и др. Чистое серебро употребляется для филигранных работ, изготовления тиглей для плавления щелочей, серебрения и других целей.

*Платина(Pt)*–металл серебристо-белого цвета. Температура плавления 1773°C; твердость 4; электропроводна, парамагнитна; используется в электротехнике, в физических и химических приборах, в том числе для изготовления термопар.

*Алюминий(Al)*– металл серебристо-белого цвета. Температура плавления 600°C; высокая электропроводность; применяется для изготовления элементов конструкций и деталей (трубопроводы, кабели, электропровода, фольга и др.)

*Железо(Fe)*– металл серо-стального цвета. Твердость 4,0–5,0; обладает ковкостью; до температуры 768°С–магнитно. Сплавы железа с углеродом (стали, чугуны) и с другими металлами используются во всех отраслях промышленности.

*Никель(Ni)* – металл серебристо-белого цвета. Электропроводен, магнитен; широко применяется в качестве добавки для получения сталей и сплавов с особыми физическими свойствами (магнитно-твердые стали и сплавы).

*Магний(Mg)*–металл светло-серого цвета. Температура плавления 650°С; на воздухе легко воспламеняется. Применяется в пиротехнике и химической промышленности. Сплавы на основе магния широко используются в авиационной и ракетной технике.

*Графит*–минерал, железно-черного цвета. Применяется для изготовления графитовых тиглей в литейном деле, в производстве карандашей, электродов.

*Пирит*– минерал латунно-желтого цвета. Твердость 6,0 – 6,5; проводник электричества, диамагнитен. Основной вид сырья для получения серной кислоты.

*Галит*– бесцветный минерал. Твердость 2,0; обладает слабой электропроводностью и высокой теплопроводностью, гигроскопичен. Важнейший пищевой продукт и консервирующее средство, широко используется в химической промышленности для получения соляной кислоты, хлора, соды, едкого натра.

### Методика проведения расчетов

1. Получить у преподавателя вариант индивидуального задания в соответствии с таблицей 3.1.

2. Рассчитать плотность вещества (число формульных единиц определить, исходя из сведений о кристаллической структуре заданного материала и геометрических представлений).

### Пример решения задач

Рассчитать плотность магния, имея все необходимые параметры.

Решение: для вычисления плотности используем формулу (3.2). Для этого сначала посчитаем объем кристаллической решетки по известным формулам в зависимости от ее сингонии. Для гексагональной решетки получаем, что  $V_0 = 0,866a^2c = 0,866 \cdot (3,103)^2 \cdot 5,2 = 43,36$ .

И далее, подставляя все необходимые параметры в формулу (3.2), рассчитываем плотность металла  $d = 1,6602 \cdot 24,305 \cdot 6/43,36 = 5,58 \text{ г/см}^3$ .

Ответ:  $d = 5,58 \text{ г/см}^3$ .

Таблица 3.1.

Перечень кристаллических материалов для выполнения индивидуальных заданий

| № п/п | Материал                  | Сингония       | Кристалл. Решетка  | Параметр Решетки               | Вес, г      | $V_0$       |
|-------|---------------------------|----------------|--|--------------------------------|-------------|-------------|
| 1     | Au                        | Кубическая     | ГЦК  | $a_0 = 4,078$                  | 197,2       | $a^3$       |
| 2     | Cu                        | Кубическая     | ГЦК  | $a_0 = 3,615$                  | 63,57       | $a^3$       |
| 3     | Pt                        | Кубическая     | ГЦК  | $a_0 = 3,924$                  | 195,05      | $a^3$       |
| 4     | Ag                        | Кубическая     | ГЦК  | $a_0 = 4,086$                  | 107,88      | $a^3$       |
| 5     | Al                        | Кубическая     | ГЦК  | $a_0 = 4,041$                  | 26,97       | $a^3$       |
| 6     | Fe                        | Кубическая     | ОЦК  | $a_0 = 2,86$                   | 55,85       | $a^3$       |
| 7     | Ni                        | Кубическая     | ОЦК  | $a_0 = 3,499$                  | 58,69       | $a^3$       |
| 8     | Mg                        | Гексагональная | ГПУ  | $a_0 = 3,103$<br>$c_0 = 5,200$ | 24,305      | $0,866a^2c$ |
| 9     | Графит– С                 | Гексагональная | Гексагональные сетки атомов углерода, расположенные слоями | $a_0 = 2,46$<br>$c_0 = 6,80$   | 12,01       | $0,866a^2c$ |
| 10    | Пирит<br>FeS <sub>2</sub> | Кубическая     | ГЦК (ионы серы располагаются парами)                       | $a_0 = 5,41$                   | 119,98<br>4 | $a^3$       |
| 11    | Галит<br>NaCl             | Кубическая     | две ГЦК решетки как бы вставлены друг в друга              | $a_0 = 4,640$                  | 58,44       | $a^3$       |

### Контрольные вопросы

1. Расскажите, что такое плотность. Перечислите известные ее виды.
2. Укажите, что такое ближний и дальний порядок связи.
3. Дайте определение сингонии. Чем она характеризуется?
4. Продемонстрируйте, какими параметрами описывается кристаллическая решетка.
5. Объясните, что показывает значение рентгенографической плотности. Обоснуйте, с чем связано ее несовпадение со справочными величинами

## Практическая работа №4

### Влияние пластической деформации металлов и сплавов на их структуру и свойства

**Цель работы:** изучение влияния пластической деформации на структуру и механические свойства металлов.

#### Теоретические положения Механизм пластической деформации

**Деформация** – изменение размеров или формы тела под действием внешних сил. Деформации подразделяют на *упругие* и *пластические*. Упругие деформации исчезают, а пластические остаются после окончания действия приложенных сил. В основе упругих деформаций лежат обратимые смещения ионов металлов (катионов, атомных остовов, элементов структуры) от положений равновесия. При упругой деформации сохраняется пропорциональная зависимость между деформирующими силами и смещениями катионов металла. В основе пластических деформаций лежат необратимые смещения ионов на значительные расстояния от исходных положений равновесия. При пластической деформации линейная связь между напряжением и деформацией обычно отсутствует. Способность металла пластически деформироваться называется **пластичностью**. При пластическом деформировании металла одновременно с изменением формы меняется ряд свойств, в частности при холодном деформировании повышается прочность. Пластичность обеспечивает конструкционную прочность деталей, работающих под нагрузкой, и нейтрализует влияние концентраторов напряжений.

Пластическая деформация твердых тел в основном характеризуется скольжением и двойникованием. Скольжение или смещение отдельных частей кристалла совершается под действием касательных напряжений. Оно осуществляется в плоскостях и направлениях с наиболее плотной упаковкой катионов металла, где сопротивление сдвигу наименьшее. Металлы, имеющие большое количество таких плоскостей и направлений (с кубической кристаллической решеткой), являются наиболее пластичными. Кристаллическая решетка гексагональная плотноупакованная обладает низкими пластическими свойствами.

При двойниковании происходит смещение катионов металла, располагающихся в плоскостях, параллельных плоскости двойникования. Двойникование сопровождается скольжением, а плоскости двойникования совпадают с плоскостями скольжения.

Двойникование чаще возникает при пластической деформации кристаллов с объемно-центрированной и гексагональной решеткой, причем с повышением скорости деформации и понижением температуры склонность к двойникованию возрастает.

Расчетные и экспериментальные значения по касательным напряжениям, отвечающим началу пластической деформации твердого тела, значительно расходятся. При этом исходят из предпосылки, что процесс скольжения осуществляется одновременным смещением всех катионов металла одной кристаллографической плоскости относительно катионов смежной, параллельной плоскости.

Предположение о смещении только группы атомных остовов данной плоскости получило экспериментальное подтверждение. Для такого рода смещений в кристаллической решетке необходимы не точечные, а линейные дефекты, вызывающие нарушение правильного расположения ионов металла на сравнительно значительных расстояниях. Таким образом, пластическая деформация осуществляется за счет скольжения отдельных несовершенств кристаллической решетки – **дислокаций** (рис. 4.1).

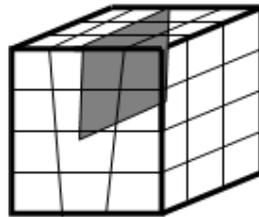


Рис. 4.1. Схема краевой дислокации

Искажение кристаллической решетки происходит из-за нахождения в ней экстраплоскости, что приводит к образованию вблизи дислокации силового поля с повышенным уровнем потенциальной энергии. Под действием сдвигающего напряжения краевая дислокация передвигается, при этом катионы экстраплоскости занимают места катионов кристаллической решетки, которые в свою очередь образуют свободную плоскость справа. Пробеги дислокации от одной боковой поверхности к другой дает смещение части монокристалла на одно межатомное расстояние. Так осуществляется пластическая деформация (рис. 4.2).

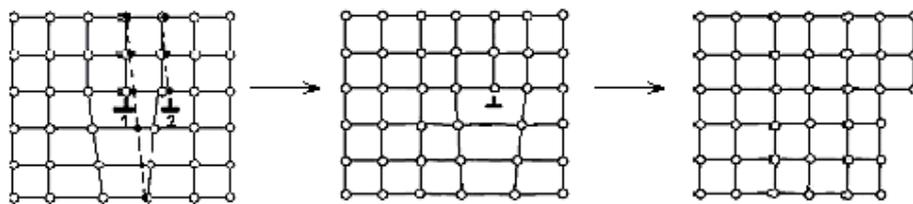


Рис. 4.2. Схема перемещения краевой дислокации.

Процесс пластической деформации металлов сопровождается ростом числа дефектов кристаллической решетки, искривлениями плоскостей скольжения, появлением обломков кристаллитов в них, структурными превращениями по последним и другие. Все это препятствует перемещению дислокаций, способствует их накоплению и взаимодействием друг с другом. В результате металл упрочняется. Явление упрочнения металла под действием пластической деформации называется **наклепом** или **деформационным упрочнением**. Оно сопровождается снижением пластичности металла. Кроме того, при пластическом деформировании в связи со скольжением зерна разбиваются на отдельные блоки. Причем кристаллическая решетка металла вблизи границ блоков и зерен искажается, что является дополнительным фактором упрочнения металла.

При больших степенях деформации зерна металла вытягиваются в направлении действия приложенных сил. При этом образуется волокнистая или слоистая структура. Еще большая степень деформации приводит к возникновению текстуры деформации, которая характеризуется определенной ориентацией зерен по отношению к прилагаемым нагрузкам. Волокнистая структура и текстура деформации приводят к анизотропии.

### **Влияние пластической деформации на свойства металлов**

Свойства наклепанного металла изменяются тем сильнее, чем больше степень деформации. При деформировании увеличиваются прочностные характеристики (твердость, предел прочности, предел текучести, предел упругости) и понижаются пластичность и вязкость. Металлы интенсивно наклепываются в начальной стадии деформирования, затем при возрастании деформации механические свойства изменяются незначительно. С увеличением степени деформации предел текучести растет быстрее временного сопротивления. Обе характеристики у сильно наклепанных металлов сравниваются, а удлинение становится равным нулю. Такое состояние наклепанного металла является предельным. При попытке продолжить деформирование металл разрушается. Путем наклепа удастся повысить твердость и временное сопротивление в 1,5–3 раза, а предел текучести в 3–7 раз. Металлы с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой упрочняются сильнее, чем металлы с объемно-центрированной кубической (ОЦК) решеткой.

С ростом степени деформации возрастают удельное электрическое сопротивление, понижаются плотность, магнитная проницаемость, остаточная индукция, теплопроводность и коррозионное сопротивление. Из-за неоднородности деформации в объеме металла различны изменения плотности, что служит причиной появления остаточных напряжений – как растягивающих, так и сжимающих.

Наклепанные металлы легче корродируют и склонны к коррозионному растрескиванию.

Несмотря на снижение пластичности, наклеп широко используют для повышения прочности деталей. Снижение пластичности при наклепе улучшает обрабатываемость резанием вязких и пластичных материалов (латуней, алюминиевых сплавов и другие).

### Возврат и рекристаллизация

Металл, подвергнутый пластическому деформированию, характеризуется термодинамическим неустойчивым состоянием. Нагрев может вернуть ему исходные свойства. Если температура нагрева меньше или равна  $(0,2 - 0,3) T_{пл}$ , то протекает процесс **возврата**. При этом улучшаются структурное состояние и пластичность металла, а также уменьшается плотность дислокаций, но наклеп не снимается и механические свойства практически не меняются.

**Рекристаллизация**, т.е. образование новых зерен, протекает при более высоких температурах. Между минимальной температурой рекристаллизации и температурой плавления металла (таблица 4.1.) существует простая зависимость, выражаемая соотношением (4.1), где  $T_{рек}$  и  $T_{пл}$  – абсолютные температуры рекристаллизации и плавления;  $a$  – коэффициент, зависящий от чистоты металла.

$$T_{рек} = aT_{пл} \quad (4.1)$$

Таблица 4.1.

Температура плавления некоторых металлов

| Металл   | Температура плавления (°C) | Металл | Температура плавления (°C) |
|----------|----------------------------|--------|----------------------------|
| Магний   | 651                        | Олово  | 231,9                      |
| Цезий    | 28,5                       | Железо | 1539                       |
| Алюминий | 660,1                      | Кадмий | 321                        |
| Барий    | 710                        | Медь   | 1083                       |
| Цинк     | 419                        | Цинк   | 419                        |
| Хром     | 1875                       | Свинец | 327                        |
| Марганец | 1244                       | Никель | 1453                       |

Чем выше чистота металла, тем ниже температура рекристаллизации. Для технически чистых металлов коэффициент примерно равен 0,4.

Вследствие тепловой активности катионов металла образуются новые равноосные зерна с неискаженной кристаллической решеткой (рис. 4.3). Это стадия первичной рекристаллизации. Зародыши зерен возникают в участках с

повышенной плотностью дислокаций, постепенно они увеличиваются в размере за счет перехода к ним атомных остовов от деформированных участков металла. Новые зерна обладают меньшей плотностью дислокаций, имеют неискаженную кристаллическую решетку. Поэтому после рекристаллизации свойства металла возвращаются к исходным. При рекристаллизации существенно снижаются прочностные характеристики ( $\sigma_B$ ,  $\sigma_{0,2}$ ), пластичность возрастает ( $\delta$ ), снимаются внутренние напряжения. Разупрочнение объясняется снятием искажения решетки и резким уменьшением плотности дислокаций. Наименьшую температуру начала рекристаллизации, при которой протекает рекристаллизация и происходит разупрочнение металла, называют **температурным порогом рекристаллизации**.

Температура рекристаллизации имеет важное практическое значение. Чтобы восстановить структуру и свойства наклепанного металла (например, при необходимости продолжить обработку давлением путем прокатки, волочения и т.п.), его надо нагреть выше теоретической  $T_{рек}$  на 200–300 °С. Такая обработка называется **рекристаллизационным отжигом**.

После завершения первичной рекристаллизации в процессе последующего нагрева происходит рост одних рекристаллизованных зерен за счет других. Этот процесс называется **собирающей рекристаллизацией**. При температуре выше  $t_{ДР}$  пластичность может уменьшаться, что объясняется сильным ростом зерна.

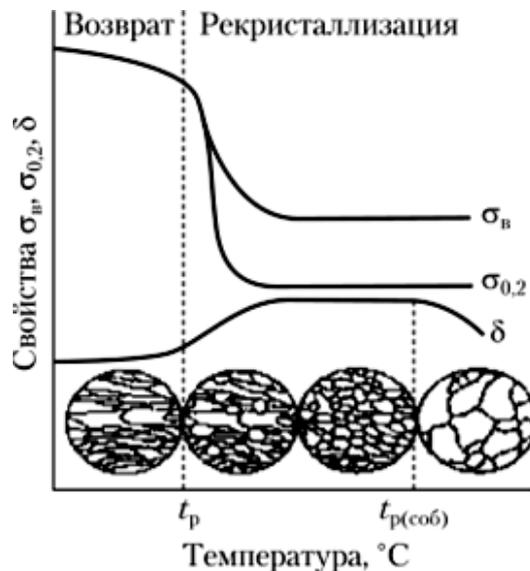


Рис. 4.3. Влияние нагрева на механические свойства и изменение структуры деформационно-упрочненного металла.

Пластически деформированные металлы могут рекристаллизоваться лишь после деформации, степень которой превышает определенное критическое значение. Если степень деформации меньше критической, то зарождение новых зерен при нагреве не происходит. Критическая степень деформации невелика (2–8 %), для алюминия она близка к 2%, для железа и меди – к 5%.

Степень предшествующей деформации влияет на  $T_{\text{РЕК}}$ . Чем больше степень деформации и чем более искажена структура, тем менее она стабильна, возрастает ее стремление принять более устойчивое состояние. Следовательно, большая степень деформации облегчает процесс рекристаллизации и снижает минимальную температуру рекристаллизации.

От степени пластической деформации и от температуры, при которой происходила рекристаллизация, зависит размер новых зерен и, соответственно, пластичность и вязкость металлов. Величина зерна тем меньше, чем больше степень деформации. При одной и той же степени деформации, с повышением температуры и при увеличении продолжительности рекристаллизационного отжига, величина зерна возрастает.

### **Холодная и горячая деформация.**

Сравнивая температуры деформации и рекристаллизации, можно говорить о горячей или холодной деформации. Если температура деформации ниже температуры рекристаллизации, то деформация считается **холодной**. Ее процесс сопровождается наклепом, так как малые температуры не обеспечивают разупрочнения металлов. Механические свойства металлов при холодной деформации изменяются значительно: возрастает прочность и уменьшается пластичность.

Если температура деформации выше  $T_{\text{РЕК}}$ , то деформацию называют **горячей**. Получаемое в процессе последней упрочнение тут же снимается за счет рекристаллизации, что снижает сопротивление деформации и повышает пластичность металлов. Если рекристаллизация не устраняет наклеп, то он сохраняется частично или полностью. Это достигается при особых условиях обработки и охлаждения. Например, горячее деформирование с высокими скоростями и большими деформациями с дальнейшим быстрым охлаждением металла ниже  $T_{\text{РЕК}}$  сохраняет наклеп.

### **Определение структуры материала методами макро- и микроскопического анализа**

Макроскопический анализ (**макроанализ**) заключается в определении строения материала (**макроструктуры**) невооруженным глазом или через лупу при небольших увеличениях (до 30 раз). В этом случае можно одновременно наблюдать большую поверхность заготовки (детали), что часто позволяет судить о ее качестве и определять условия предшествующей обработки, влияющие на сплошность материала, а также характер и качество обработки, применявшейся для придания детали окончательной формы и свойств (обработки давлением,

сварка, резание). Макроанализ дает лишь качественную оценку химической неоднородности, но он позволяет выявить участки с большим или меньшим содержанием разных примесей и, таким образом, оценить качество металла в целом.

Выявляемая при макроанализе химическая неоднородность металлических материалов позволяет характеризовать их макростроение, которое зависит от способа изготовления деталей – литьем, ковкой или резанием. В литой детали выявляется характерное дендритное строение. В результате деформации дендриты и пластичные включения вытягиваются в направлении течения металла. С увеличением степени деформации дендриты удлиняются до тех пор, пока не станут похожими на веретена или нити. В результате образуется волокнистая структура.

Выявление волокнистой структуры позволяет установить способ деформации, принятый для изготовления деталей. По расположению волокон можно также установить, применялась ли обработка резанием для изготовления изделий из деформированной заготовки. Поскольку ударная вязкость, пластичность и сопротивление разрушению выше в образцах, вырезанных вдоль волокон, стремятся изготавливать изделия таким образом, чтобы волокна в них не перерезались, т.е. следовали конфигурации изделия.

Микроскопический анализ (**микроанализ**) дает возможность определить размеры и форму кристаллов, их распределение и относительные объемные количества, форму инородных включений и микропустот и другие характеристики **микроструктуры**. Такие мелкие структурные составляющие можно наблюдать с помощью оптического (размером до  $2 \cdot 10^{-7}$  м) или электронного (размером до  $2 \cdot 10^{-10}$  м) микроскопа.

Микроанализ позволяет наблюдать за изменениями микроструктуры при нагреве наклепанного металла. При возврате микроструктура существенно не изменяется: они остаются вытянутыми с большим числом сдвигов. При нагреве до температуры несколько выше порога рекристаллизации (но незначительно) образуются новые рекристаллизованные зерна небольшого размера. При более высоких температурах микроструктура характеризуется укрупнением зерен путем слияния мелких.

### **Методика проведения расчетов**

1. Получить у преподавателя номера задач.
2. Записать текст каждой задачи и провести необходимые расчеты.
3. Результаты расчетов записать в табл. 4.2.

## Ответы к задачам

| Номер задачи | Значение искомого параметра |
|--------------|-----------------------------|
|--------------|-----------------------------|

## Примеры решения задач

**Пример 1.** Объяснить, можно ли создать значительное упрочнение свинца, если его подвергнуть деформации при комнатной температуре.

**Решение.** Чтобы ответить на поставленный вопрос, необходимо рассчитать  $T_{\text{рек}}$  свинца по формуле (4.1):

Температура плавления свинца (таблица 4.1) равна  $327\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что составляет  $600\text{ K}$ . Для технически чистых металлов коэффициент  $a$  примерно равен  $0,4$ .  $T_{\text{рек}}$  свинца =  $600 \cdot 0,4 = 240\text{ (K)}$ , что составляет  $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Таким образом, деформация при комнатной температуре для свинца будет считаться горячей, следовательно, упрочнения не будет.

**Пример 2.** Один из двух болтов, представленных на рис. 4.4 (*a*, *b*) изготовлен штамповкой, а другой резанием. Определить способы изготовления указанных болтов; который из них имеет более однородные свойства (ударную вязкость) в продольном и поперечном направлении; что можно сказать о качестве стали, из которой изготовлены данные болты?

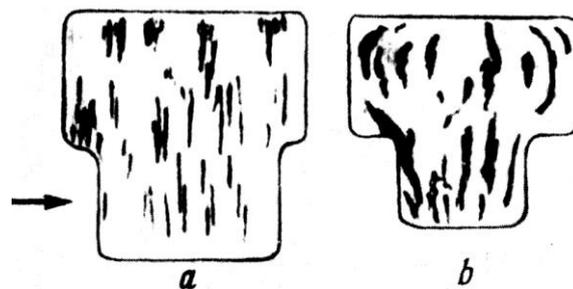


Рис. 4.4. Макростроение болтов

**Решение.** Отпечатки, полученные на фотобумаге, позволяют сделать следующие выводы. Болт на рис. 4.4 *a* изготовлен резанием из катанной заготовки, вытяжка при прокатке вызвала заметную полосчатость. При изготовлении болта волокна были перерезаны резцом. Болт на рис. 4.4 *b* изготовлен из катаного прутка, но путемковки с высадкой. Волокна металла не перерезаны, а изогнуты в направлении, по которому течет металл при высадке.

Ударная вязкость стали, из которой изготовлен болт на рис. 4.4*a* в поперечном направлении (показано стрелкой) более низкая, чем в продольном

направлении, тогда как ударная вязкость стали болта на рис. 4.4 *b* почти одинакова в разных направлениях.

В стали, из которой изготовлены оба болта, заметна ликвация серы и фосфора. Ликвация в стали болта *a*, меньше, чем болта *b*. Следовательно, первый болт изготовлен из стали лучшего качества (с меньшим содержанием серы и фосфора).

### Задачи

1. При растяжении образца, вырезанного из монокристалла цинка, относительное удлинение в одном из направлений при разрушении может быть значительно больше удлинения образцов из обычного поликристаллического цинка. Объяснить, чем вызвано это различие.

2. Объяснить, можно ли отличить по микроструктуре металл, деформированный в холодном состоянии, от металла, деформированного в горячем состоянии, и указать, в чем заключается это различие.

3. Три образца низкоуглеродистой стали подвергли холодной деформации: первый на 5 %, второй на 15 %, третий на 30 %. Затем все образцы нагрели до 700 °С. Указать, в каком образце в результате нагрева зерно будет более крупным и как влияет величина зерна на свойства стали.

4. Объяснить, почему при горячей обработке давлением не рекомендуется проводить последнюю операцию с малой степенью обжатия и как может такая деформация влиять на величину зерна и свойства металла.

5. Волочение проволоки проводят в несколько переходов. Если волочение с большим обжатием выполняют без промежуточных операций, то проволока на последних переходах дает разрывы. Объяснить причины и указать меры для предупреждения этого.

6. Объяснить, к какому виду деформации – холодной или горячей надо отнести прокатку олова при комнатной температуре и деформацию стали (железа) при 400 °С.

7. Объяснить, можно ли отличить по микроструктуре медь, деформированную при комнатной температуре, от меди, деформированной в горячем состоянии (при 600 °С).

8. Рекомендовать режим обработки (температуру нагрева) холоднодеформированной латуни, если необходимо сохранить без значительного снижения повышенную прочность, созданную холодной деформацией, но снять часть возникших при этом напряжений.

9. На рис. 4.5 (а, б, в) приведена микроструктура низкоуглеродистой стали с содержанием углерода (С) 0,15 %. Структура какой стали соответствует

состояниям: после холодной деформации; после рекристаллизации; в литом состоянии?

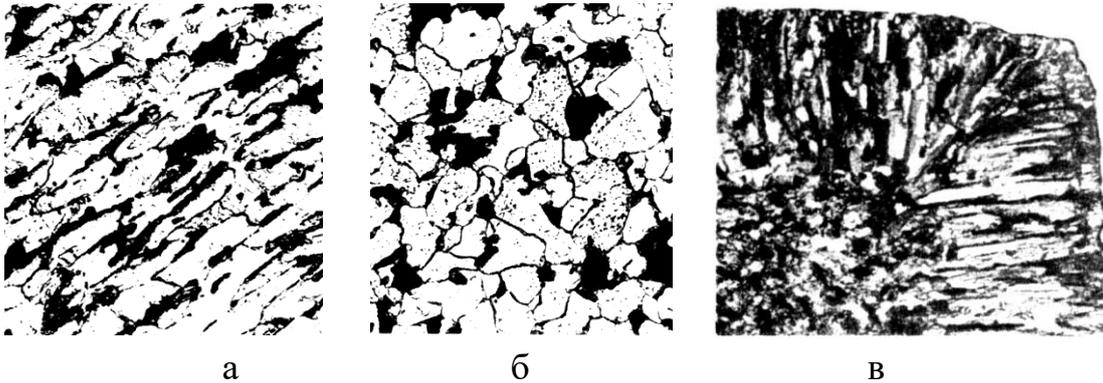


Рис. 4.5. Микроструктура низкоуглеродистой стали (0,15 % С).

10. Указать, как повлияет на значение твердости, определенной методом Бринелля, повторное измерение твердости в участке, на котором его проводили ранее (т.е. в той же лунке, или в непосредственной близости от нее).

11. Указать, может ли деформация олова, проведенная при 20 °С, вызывать его упрочнение.

12. На рис. 4.6 показана макроструктура стальной детали. Определить технологический процесс изготовления детали.

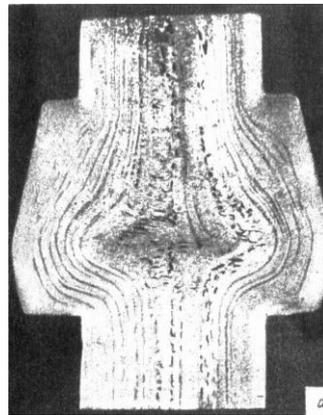


Рис. 4.6. Макроструктура стальной детали.

13. Два холоднокатаных листа из среднеуглеродистой стали использовали для глубокой вытяжки. Один лист предварительно подвергли отжигу, а другой сразу деформировали в холодном состоянии. В каком случае поступили правильно и почему?

14. На рис. 4.7 показаны микроструктуры низкоуглеродистой стали (технического железа) после холодной деформации и последующего нагрева до

различных температур. Дать характеристику изменений структуры стали в результате холодной деформации и последующего нагрева. Указать, как меняются при этом механические свойства.

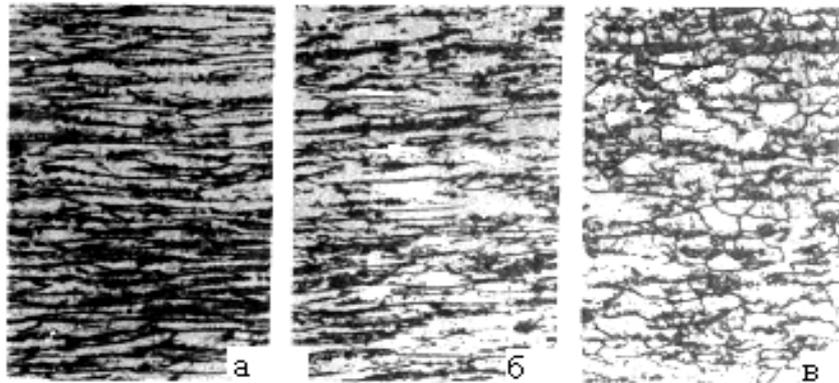


Рис. 4.7. Микроструктура стали после холодной деформации и нагрева при 250 (а), 350 (б) и 650 °С (в).

15. Полоса из технического железа после деформации прокаткой обладала пониженной пластичностью и из нее нельзя было изготавливать детали методом глубокой вытяжки (рис. 4.8 а). Для повышения пластичности полоса была подвергнута термической обработке (рис. 4.8 б). Назвать вид термической обработки и описать изменения в структуре и свойствах.

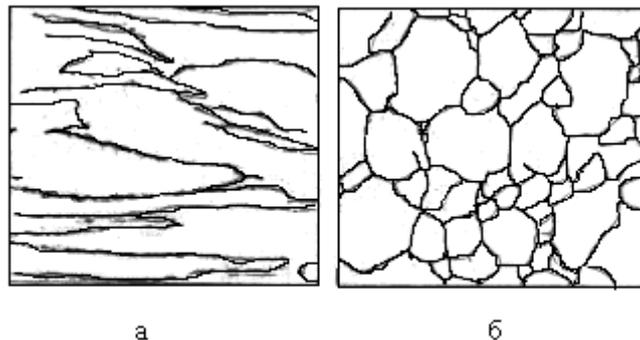


Рис. 4.8 Микроструктура технического железа после деформации (а) и последующей термической обработки (б).

16. Одна партия крюков для ж/д вагонов была забракована, т.к. заводская лаборатория при исследовании обнаружила, что сталь имеет макростроение, показанное на рис. 4.9, а. Дальнейшие испытания подтвердили выводы микроанализа, т.к. крюки этой партии давали поломки, 67 % которых приходились на носовую часть, 19 % – на хвостовую и 14 % – на отверстие крюка. Остальные партии крюков (рис. 4.9 б) выдержали испытания и были приняты

заводом. Продемонстрируйте, что можно сказать о качестве, стали и о способах изготовления этих крюков?

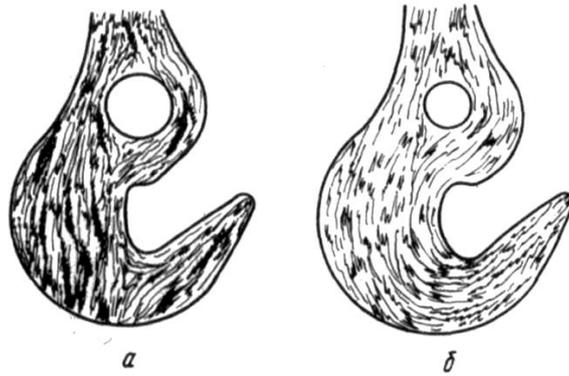


Рис. 4.9. Макростроение крюка.

17. Медные заготовки подвергли холодной прокатке до 65 % обжатия по толщине. Затем произвели отжиг: при 200, 450, 600 °С. Какие процессы происходили при нагреве? Что можно сказать о величине зерна в отожженных медных листах?

### Контрольные вопросы

1. Опишите, в чем заключается механизм пластической деформации?
2. Укажите, как влияет пластическая деформация на свойства металлов?
3. Расскажите, какие процессы происходят в наклепанном металле при нагреве?
4. Дайте определение горячей и холодной деформации?
5. Расскажите, какую информацию дают микроскопический и макроскопический анализы?

## Практическая работа №5

### Расчет конструктивной прочности

**Цель работы:** определение конструктивной прочности (предела прочности, предела пропорциональности, предела текучести и удельной работы деформации образца) металлов при испытаниях на растяжение.

#### Теоретические положения Прочностные свойства

Выбор конструкционных материалов для изготовления соответствующих изделий (деталей машин, приборов и конструкций, а также инструментов) определяется в первую очередь совокупностью их механических свойств, называемой **конструктивной прочностью**.

Различают два вида оценки конструктивной прочности:

- 1) прочностные свойства, определяемые независимо от особенностей, изготавливаемых из них изделий и условий их службы;
- 2) свойства материалов, непосредственно связанные с условиями службы изделий и определяющие их долговечность и надежность (усталостная прочность, контактная выносливость, износостойкость, коррозионная стойкость и др.).

Первый вид оценки проводится для определения базовых прочностных свойств конструкционных материалов, и эти базовые свойства обязательно включаются в стандарты технических условий, поставки, паспорта приемочных испытаний и т.д.

Базовые прочностные свойства определяются испытаниями в разных условиях нагружения: растяжения, сжатия, кручения, изгиба. Каждое из указанных испытаний не определяет всех механических свойств материала и его поведение в готовых изделиях, а лишь обнаруживает те его свойства, которые характерны в данном напряженном состоянии. Однако механические испытания образцов стандартных размеров и формы в условиях одинакового напряженного состояния дают основные исходные данные, позволяющие сравнивать и оценивать свойства различных материалов. Из всех способов механических испытаний наибольшее распространение имеют испытания на растяжение.

#### Проведение испытаний на растяжение металлов

Для проведения исследования на растяжение образец закрепляют в захватах специальной разрывной машины (рис. 5.1) и растягивают до разрыва, измеряя приложенную нагрузку и удлинение образца.

При растяжении образца на испытательных машинах фиксируются зависимости между приложенной нагрузкой и абсолютным удлинением образца, графическое представление которых называется **диаграммой растяжения**. Так как и нагрузка, и абсолютное удлинение зависят от формы и размеров, соответствующих образцов, то количественное сравнение различных материалов в этих координатах невозможно.

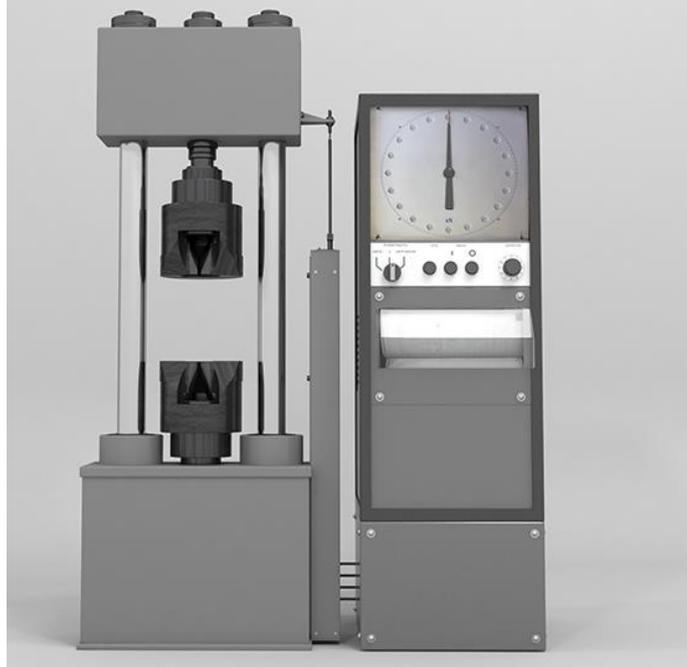


Рис. 5.1. Разрывная машина типа МР

### Анализ диаграммы деформации

**Деформация**– изменение положения точек твердого материала, при котором меняется расстояние между ними.

**Диаграмма деформации**– графическая характеристика механических свойств материала, построенная на основании результатов испытаний в координатах «напряжение  $\sigma$  – относительная деформация  $\epsilon$ ».

**Модуль Юнга (упругости)  $E$** – отношение величин приложенного напряжения к вызванной им относительной деформации (только в области упругих деформаций).

**Напряжение  $\sigma$** – мера интенсивности внутренних сил.

Если нагрузку  $F$  отнести к исходному поперечному сечению образца  $S_0$ , а удлинение  $\Delta l$  – к начальной расчетной длине  $l_0$  то получим диаграмму «напряжение  $\sigma$  – относительное удлинение  $\delta$ ». При этом нормальное напряжение  $\sigma$  (Па) и относительное удлинение  $\delta$  (доли ед.) будут определяться по формулам (5.1) и (5.2).

$$\sigma = F/S_0 \quad (5.1)$$

$$\delta = \Delta l_0 / l_0 \quad (5.2)$$

Для сравнения характеристик прочности и пластичности конструкционных материалов используют диаграммы «напряжение–относительное удлинение», называемые **диаграммами деформации** (рис. 5.2), при этом под деформацией понимают относительные удлинение или сужение.

При пересчете измеренных нагрузок и удлинений по формулам (5.1) и (5.2) не учитывают, что по мере растяжения поперечное сечение образца постоянно уменьшается. Так как в результате этого при больших деформациях имеются значительные отклонения от рассчитанных по формулам (5.1) и (5.2) напряжений и удлинений, действительно существующих в образце, то для этого случая используют термин «**диаграмма условных напряжений – деформаций**». Если же в каждый момент испытания действующую силу отнести к наименьшему, т.е. наиболее деформированному, поперечному сечению, то получим истинное напряжение (рис. 5., кривая 1б).

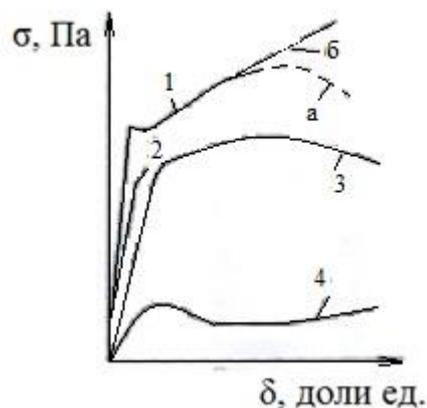


Рис. 5.2. Диаграммы деформаций «напряжение – относительное удлинение» для различных материалов:

1 – строительные стали (кривые а – условная; б – истинная); 2 – чугун с пластинчатым графитом; 3 – алюминиевые сплавы; 4 – полиэтилен

Диаграммы истинных напряжений дают представление о физических процессах, протекающих в материале, и имеют особое значение для прочностных расчетов и технологии обработки материалов давлением.

Прямолинейные начальные участки диаграмм деформации (рис. 5.3) характеризуют область упругих деформаций, в которой при условии квазиизотропности материалов справедлив закон Гука, описываемый формулой (5.3), где  $E$  – модуль Юнга, Па.

$$\sigma = E \cdot \delta, \quad (5.3)$$

В пластичных материалах при напряжениях выше определенного значения происходит постепенный или резкий переход в область пластических деформаций. Дальнейшее повышение напряжения для металлических материалов приводит к упрочнению в результате пластической деформации, а для пластмасс – ориентировке макромолекул, возникающей как следствие их вытягивания. Конечная точка диаграммы деформации соответствует разрушению образца (рис. 5.3).

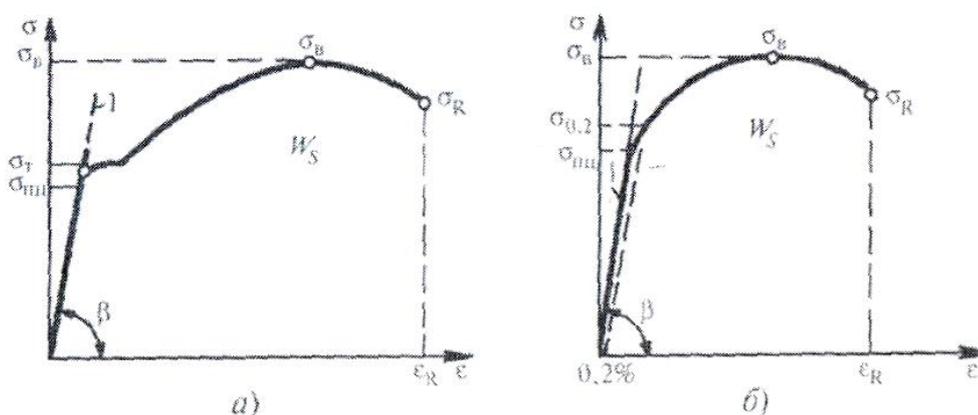


Рис. 5.3. Характеристики, определяемые по диаграммам «условное напряжение – относительное удлинение»:

*а – с четко выраженной площадкой текучести; б – без площадки текучести (I – прямая Гука)*

### Комплекс свойств, получаемых при испытаниях образцов на растяжение

При испытаниях на растяжение получают следующие характеристики материалов (рис. 5.3):

- предел пропорциональности  $\sigma_{ПЦ}$ ;
- предел текучести (условный)  $\sigma_{0,2}$ ;
- предел прочности  $\sigma_{в}$ ;
- удельная работа деформации образца  $W_{с}$

**Предел пропорциональности (упругости)  $\sigma_{ПЦ}$**  – максимальное напряжение, при котором после разгрузки образца остаточное изменение формы еще не возникает. Точно определить это значение практически невозможно. Установлены стандартные способы его нахождения экспериментальным и графическим путями. При экспериментальном определении устанавливают условные пределы упругости при допусках остаточной деформации 0,005 и 0,01%

по специальным методикам. При графическом определении необходимо установить величину напряжения, при котором  $tg\beta$  уменьшается на 50% своего максимального значения на линейном упругом участке. Для этой операции следует рассчитать  $tg\beta$  по формуле (5.4) и проследить за его изменением.

$$tg\beta_i = \frac{\Delta F_i}{\Delta(\Delta l)} = \frac{(F_i - F_{i-1})}{(\Delta l_i - \Delta l_{i-1})} \quad (5.4)$$

За пределом пропорциональности (упругости) в материалах начинается пластическая деформация, поэтому кривые «напряжение– деформация» отклоняются от прямой, т.е. увеличение напряжения отстает от роста деформации. Соответствующее напряжение называют **пределом текучести**  $\sigma_{тек}$  (рис. 5.3, а).

Если во время испытаний наблюдается падение нагрузки (рис. 5.2, кривая 1), различают, соответственно верхний  $\sigma_{ТВ}$  и нижний  $\sigma_{ТН}$  пределы. Внезапное падение нагрузки на площадке текучести объясняют особенностями кинетики движения и размножения дислокаций в поликристаллических материалах.

Для материалов без четко выраженного предела текучести (рис. 5.3, б) находят **условный предел текучести**  $\sigma_{0,2}$ , который соответствует остаточной деформации 0,2%.

Определение предела текучести требуется при выборе коэффициентов запаса, используемых в расчетах или эмпирических зависимостях. Для предотвращения выхода из строя конструкционных материалов вследствие пластической деформации или разрушения необходимо, чтобы действующие в конструкции напряжения были ниже предела текучести.

Когда способность материала к деформации исчерпана, наступает разрушение, которое может происходить в зависимости от характера материала или в области поднимающейся части диаграммы «напряжение – деформация», или после превышения максимальной нагрузки  $F_{max}$ . Самые высокие напряжения, определенные в обоих случаях и отнесенные к начальному поперечному сечению  $S_0$ , называют **пределом прочности**  $\sigma_B$ , или временным сопротивлением разрушению. На диаграмме деформации он соответствует точке, в которой касательная параллельна оси абсцисс (рис. 5.3). Это условие позволяет графически найти величину  $\sigma_B$ .

**Предел прочности**  $\sigma_B$  – величина напряжения, соответствующего наибольшей нагрузке, предшествующей разрушению образца, так как соотношение между напряжением и деформацией зависит от скорости испытания.

**Удельная работа деформации** образца до разрушения  $W_S$ , Н\*мм/мм<sup>2</sup>, может быть определена путем планиметрирования площади, ограниченной

кривой «напряжение – деформация» по формуле (5.5).

Данный параметр наряду с характеристиками пластичности (относительное удлинение, относительное сужение), используется в качестве показателя, определяющего в какой-то мере вероятность хрупкого разрушения, а также для оценки обрабатываемости материалов. Он имеет большое значение для определения геометрических размеров пружин.

### Методика проведения расчетов

1. Получить у преподавателя вариант задания для выполнения практической работы и оформить в тетради для практических работ все данные об анализируемом материале и Протокол его испытаний.

| Вариант  |                       |                              |                              |                                      |             |
|--|-----------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|-------------|
| Протокол испытаний   |                       |                              |                              |                                      |             |
| Материал   |                       |                              |                              |                                      |             |
| Режим электроэрозионной обработки: сила тока $i = \dots, A$ ;  |                       |                              |                              |                                      |             |
| Время воздействия $\tau = c$ ;   |                       |                              |                              |                                      |             |
| Начальные размеры образца: площадь сечения $S_0 = \dots, \text{мм}^2$ ; длина $l_0 = \dots, \text{мм}$ . |                       |                              |                              |                                      |             |
| Номер<br>испытания   | Величина              |                              | Приращение                   |                                      | $tg\beta_i$ |
|  | Нагрузки $F$ ,<br>кгс | Удлинения<br>$\Delta l$ , мм | Нагрузки<br>$\Delta F$ , кгс | Удлинения<br>$\Delta(\Delta l)$ , мм |             |
|  |                       |                              |                              |                                      |             |

2. Заполнить протокол испытаний, рассчитав  $\Delta F$ ,  $\Delta(\Delta l)$ , и  $tg\beta_i$  по формуле (5.4).

3. Построить диаграмму растяжения анализируемого материала в координатах «нагрузка  $F$  – абсолютное удлинение  $\Delta l$ » на миллиметровой бумаге. Путем замены координатных осей превратить диаграмму растяжения в диаграмму деформации:  $\sigma = F(\varepsilon)$ .

4. Вычислить предел пропорциональности  $\sigma_{ПЦ}$  по значению  $tg\beta_i$  в протоколе испытаний.

5. Определить графически по диаграмме деформации в зависимости от ее вида пределы текучести  $\sigma_T$ ,  $\sigma_{ТВ}$  и  $\sigma_{ТН}$  или условный предел текучести  $\sigma_{0,2}$ .

6. Установить предел прочности  $\sigma_B$  по диаграмме деформации, используя графический метод.

7. Рассчитать планиметрированием площадь под кривой на диаграмме деформации и, выбрав масштаб, определить величину удельной работы деформации при испытании на растяжение.

8. Оформить данные по конструктивной прочности анализируемого материала, приведя значения: пределов пропорциональности  $\sigma_{ПЦ}$ , прочности  $\sigma_B$ , текучести  $\sigma_T$ ,  $\sigma_{ТВ}$  и  $\sigma_{ТН}$  или условного предела текучести  $\sigma_{0,2}$  в зависимости от вида диаграммы деформации; удельной работы деформации при испытании на растяжение.

### Задачи

Для всех вариантов индивидуальных заданий (табл. 5.1–5.3) использовались стержни из сталей различных марок, подвергнутые химико-термической (электроэрозионной) обработке, которая выполнялась с целью упрочнения и повышения коррозионной стойкости изделий.

Таблица 5.1.

| Материал – сталь 45                     |          |           |          |           |          |           |          |           |
|---|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|
| Номер варианта                          |          |           |          |           |          |           |          |           |
| 1.1                                     |          | 1.2       |          | 1.3       |          | 1.4       |          |           |
| Режим электроэрозионной обработки       |          |           |          |           |          |           |          |           |
| Сила тока $i$ , А                       |          |           |          |           |          |           |          |           |
| 5                                       |          | 10        |          | 15        |          | 15        |          |           |
| Время воздействия $t$ , с               |          |           |          |           |          |           |          |           |
| 10                                      |          | 10        |          | 5         |          | 10        |          |           |
| Начальные размеры образца               |          |           |          |           |          |           |          |           |
| Площадь сечения $S_0$ , мм <sup>2</sup> |          |           |          |           |          |           |          |           |
| 20,3                                    |          | 19,24     |          | 1,47      |          | 19,24     |          |           |
| длина $l_0$ , мм                        |          |           |          |           |          |           |          |           |
| 25                                      |          | 25        |          | 25        |          | 25        |          |           |
| №                                       | $F$ , кг | $dl$ , мм |
| 1                                       | 2        | 3         | 4        | 5         | 6        | 7         | 8        | 9         |
| 1                                       | 51       | 0,04      | 76       | 0,04      | 102      | 0,01      | 102      | 0,02      |
| 2                                       | 102      | 0,08      | 127      | 0,08      | 153      | 0,05      | 127      | 0,04      |
| 3                                       | 151      | 0,12      | 178      | 0,12      | 204      | 0,09      | 178      | 0,08      |
| 4                                       | 204      | 0,16      | 229      | 0,16      | 255      | 0,13      | 229      | 0,12      |
| 5                                       | 255      | 0,2       | 280      | 0,2       | 318      | 0,17      | 280      | 0,16      |
| 6                                       | 331      | 0,24      | 408      | 0,28      | 369      | 0,21      | 344      | 0,2       |
| 7                                       | 382      | 0,28      | 535      | 0,36      | 432      | 0,25      | 407      | 0,24      |
| 8                                       | 612      | 0,36      | 599      | 0,4       | 496      | 0,29      | 45       | 0,28      |
| 9                                       | 663      | 0,4       | 663      | 0,44      | 561      | 0,33      | 521      | 0,32      |
| 10                                      | 739      | 0,44      | 739      | 0,48      | 624      | 0,37      | 284      | 0,36      |

|    |      |      |      |      |      |      |      |      |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 11 | 803  | 0,48 | 816  | 0,52 | 675  | 0,41 | 635  | 0,4  |
| 12 | 867  | 0,52 | 92   | 0,56 | 733  | 0,45 | 699  | 0,44 |
| 13 | 931  | 0,56 | 956  | 0,6  | 841  | 0,53 | 761  | 0,48 |
| 14 | 982  | 0,6  | 1020 | 0,64 | 969  | 0,61 | 824  | 0,52 |
| 15 | 1045 | 0,64 | 1096 | 0,68 | 1071 | 0,69 | 888  | 0,56 |
| 16 | 1096 | 0,68 | 1172 | 0,72 | 1147 | 0,77 | 926  | 0,6  |
| 17 | 1160 | 0,72 | 1262 | 0,84 | 1198 | 0,81 | 964  | 0,64 |
| 18 | 1211 | 0,76 | 1300 | 0,88 | 1275 | 0,89 | 1020 | 0,68 |
| 19 | 1262 | 0,8  | 1390 | 0,96 | 1326 | 0,97 | 1071 | 0,72 |
| 20 | 1313 | 0,84 | 1431 | 1,00 | 1364 | 1,05 | 1122 | 0,76 |
| 21 | 1351 | 0,88 | 1456 | 1,08 | 1377 | 1,09 | 1147 | 0,8  |
| 22 | 1390 | 0,92 | 1482 | 1,16 | 1383 | 1,13 | 1073 | 0,84 |
| 23 | 1415 | 0,96 | 1494 | 1,20 | 1390 | 1,17 | 1211 | 0,88 |
| 24 | 1441 | 1,00 | 1504 | 1,24 | 1399 | 1,21 | 1237 | 0,92 |
| 25 | 1460 | 1,04 | 1504 | 1,28 | 1402 | 1,25 | 1250 | 0,96 |
| 26 | 1473 | 1,08 | 1504 | 1,36 | 1402 | 1,33 | 1275 | 1,02 |
| 27 | 1473 | 1,12 | 1504 | 1,44 | 1402 | 1,41 | 1281 | 1,08 |
| 28 | 1479 | 1,16 | 1498 | 1,52 | 1402 | 1,45 | 1283 | 1,12 |
| 29 | 1479 | 1,20 | 1492 | 1,56 | 1392 | 1,49 | 1283 | 1,16 |
| 30 | 1479 | 1,24 | 1492 | 1,60 | 1389 | 1,53 | 1283 | 1,20 |
| 31 | 1479 | 1,28 | 1485 | 1,68 | 1389 | 1,57 | 1281 | 1,24 |
| 32 |      |      | 1479 | 1,76 | 1388 | 1,61 | 1280 | 1,28 |
| 33 |      |      | 1471 | 1,84 | 1384 | 1,65 | 1277 | 1,32 |
| 34 |      |      | 1466 | 1,88 | 1380 | 1,69 | 1275 | 1,36 |
| 35 |      |      | 1453 | 1,92 | 1377 | 1,73 | 1274 | 1,4  |
| 36 |      |      | 1415 | 2,20 | 1371 | 1,77 | 1270 | 1,44 |
| 37 |      |      | 1208 | 2,36 | 1364 | 1,81 | 1269 | 1,48 |
| 38 |      |      | 1214 | 2,44 | 1351 | 1,89 | 1262 | 1,52 |
| 39 |      |      | 1227 | 2,48 | 1345 | 1,97 |      |      |
| 40 |      |      | 1240 | 2,56 | 1341 | 2,01 |      |      |
| 41 |      |      | 1252 | 2,63 |      |      |      |      |

Окончание таблицы 5.1.

Материал – сталь 65Г

| Номер варианта                          |          |           |          |           |          |           |          |           |
|---|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|
| 2.1                                     |          | 2.2       |          |           | 2.3      |           | 2.4      |           |
| Режим электроэрозионной обработки       |          |           |          |           |          |           |          |           |
| Сила тока $i$ , А                       |          |           |          |           |          |           |          |           |
| 5                                       |          | 10        |          |           | 15       |           | 15       |           |
| Время воздействия $t$ , с               |          |           |          |           |          |           |          |           |
| 10                                      |          | 10        |          |           | 5        |           | 10       |           |
| Начальные размеры образца               |          |           |          |           |          |           |          |           |
| Площадь сечения $S_0$ , мм <sup>2</sup> |          |           |          |           |          |           |          |           |
| 20,83                                   |          | 18,86     |          |           | 2,03     |           | 19,64    |           |
| длина $l_0$ , мм                        |          |           |          |           |          |           |          |           |
| 25                                      |          | 25        |          |           | 25       |           | 25       |           |
| №                                       | $F$ , кг | $dl$ , мм |
| 1                                       | 2        | 3         | 5        | 6         | 8        | 9         | 11       | 12        |
| 1                                       | 64       | 0,04      | 178      | 0,18      | 38       | 0,04      | 89       | 0,01      |
| 2                                       | 89       | 0,08      | 229      | 0,22      | 76       | 0,08      | 127      | 0,14      |
| 3                                       | 127      | 0,12      | 280      | 0,26      | 111      | 0,12      | 172      | 0,18      |
| 4                                       | 178      | 0,16      | 331      | 0,3,      | 166      | 0,2       | 217      | 0,22      |
| 5                                       | 229      | 0,2       | 382      | 0,34      | 210      | 0,24      | 268      | 0,26      |
| 6                                       | 280      | 0,24      | 510      | 0,42      | 332      | 0,32      | 319      | 0,3       |
| 7                                       | 331      | 0,28      | 637      | 0,5       | 395      | 0,36      | 369      | 0,34      |
| 8                                       | 395      | 0,32      | 714      | 0,54      | 458      | 0,4       | 421      | 0,38      |
| 9                                       | 510      | 0,4       | 790      | 0,58      | 573      | 0,48      | 484      | 0,42      |
| 10                                      | 650      | 0,48      | 930      | 0,66      | 636      | 0,52      | 561      | 0,46      |
| 11                                      | 714      | 0,52      | 1007     | 0,7       | 712      | 0,56      | 612      | 0,5       |
| 12                                      | 854      | 0,6       | 1083     | 0,74      | 789      | 0,6       | 675      | 0,54      |
| 13                                      | 994      | 0,68      | 1160     | 0,78      | 865      | 0,64      | 752      | 0,58      |
| 14                                      | 1071     | 0,72      | 1198     | 0,82      | 942      | 0,68      | 816      | 0,62      |
| 15                                      | 1147     | 0,76      | 1236     | 0,86      | 1005     | 0,72      | 892      | 0,66      |
| 16                                      | 1211     | 0,8       | 1262     | 0,9       | 1071     | 0,76      | 969      | 0,68      |
| 17                                      | 1249     | 0,84      | 1274     | 0,94      | 1135     | 0,8       | 1020     | 0,74      |
| 18                                      | 1288     | 0,88      | 1281     | 0,98      | 1173     | 0,84      | 1071     | 0,78      |
| 19                                      | 1300     | 0,92      | 1288     | 1,02      | 1192     | 0,88      | 1122     | 0,82      |
| 20                                      | 1320     | 1,00      | 1285     | 1,06      | 1206     | 0,92      | 1160     | 0,86      |
| 21                                      | 1332     | 1,04      | 1300     | 1,10      | 1219     | 0,96      | 1186     | 0,9       |
| 22                                      | 1332     | 1,08      | 1326     | 1,14      | 1229     | 1,00      | 1198     | 0,98      |

Окончание таблицы 5.2

|    |      |      |      |      |      |      |      |      |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 23 | 1371 | 1,16 | 1358 | 1,18 | 1249 | 1,04 | 1224 | 1,02 |
| 24 | 1390 | 1,20 | 1415 | 1,30 | 1275 | 1,08 | 1237 | 1,06 |
| 25 | 1436 | 1,28 | 1504 | 1,46 | 1300 | 1,12 | 1224 | 1,10 |
| 26 | 1453 | 1,32 | 1543 | 1,54 | 1339 | 1,20 | 1250 | 1,12 |
| 27 | 1479 | 1,36 | 1581 | 1,62 | 1402 | 1,32 | 1268 | 1,14 |
| 28 | 1517 | 1,44 | 1619 | 1,70 | 1491 | 1,48 | 1288 | 1,18 |
| 29 | 1555 | 1,52 | 1683 | 1,86 | 1530 | 1,56 | 1326 | 1,26 |
| 30 | 1594 | 1,6  | 1708 | 1,94 | 1381 | 1,68 | 1377 | 1,34 |
| 31 | 1619 | 1,64 | 1734 | 2,02 | 1606 | 1,76 | 1415 | 1,42 |
| 32 | 1632 | 1,68 | 1762 | 2,10 | 1657 | 1,88 | 1453 | 1,5  |
| 33 | 1670 | 1,76 | 1785 | 2,18 | 1683 | 1,96 | 1491 | 1,58 |
| 34 | 1696 | 1,84 | 1810 | 2,26 | 1708 | 2,04 | 1530 | 1,66 |
| 35 | 1721 | 1,88 | 1823 | 2,34 | 1734 | 2,12 | 1562 | 1,74 |
| 36 | 1747 | 1,96 | 1844 | 2,42 | 1759 | 2,24 | 1589 | 1,82 |
| 37 | 1760 | 2,00 | 1881 | 2,58 | 1785 | 2,34 | 1619 | 1,9  |
| 38 | 1793 | 2,08 | 1938 | 3,02 | 1810 | 2,4  | 1645 | 1,98 |
| 39 | 1821 | 2,12 | 1946 | 3,10 | 1823 | 2,52 | 1670 | 2,06 |
| 40 | 1821 | 2,12 | 1951 | 3,14 | 1836 | 2,6  | 1683 | 2,1  |
| 41 |      |      | 1953 | 3,18 | 1841 | 2,64 | 1691 | 2,11 |

Таблица 5.3.

Материал – сталь ШХ15

| Номер варианта                          |          |           |       |          |           |       |          |           |       |          |           |
|---|----------|-----------|-------|----------|-----------|-------|----------|-----------|-------|----------|-----------|
| 3.1                                     |          |           | 3.2   |          |           | 3.3   |          |           | 3.4   |          |           |
| Режим электроэрозионной обработки       |          |           |       |          |           |       |          |           |       |          |           |
| Сила тока $i$ , А                       |          |           |       |          |           |       |          |           |       |          |           |
| 5                                       |          |           | 10    |          |           | 15    |          |           | 15    |          |           |
| Время воздействия $t$ , с               |          |           |       |          |           |       |          |           |       |          |           |
| 10                                      |          |           | 10    |          |           | 5     |          |           | 10    |          |           |
| Начальные размеры образца               |          |           |       |          |           |       |          |           |       |          |           |
| Площадь сечения $S_0$ , мм <sup>2</sup> |          |           |       |          |           |       |          |           |       |          |           |
| 21,24                                   |          |           | 20,43 |          |           | 20,47 |          |           | 18,86 |          |           |
| длина $l_0$ , мм                        |          |           |       |          |           |       |          |           |       |          |           |
| 25                                      |          |           | 25    |          |           | 25    |          |           | 25    |          |           |
| №                                       | $F$ , кг | $dl$ , мм | №     | $F$ , кг | $dl$ , мм | №     | $F$ , кг | $dl$ , мм | №     | $F$ , кг | $dl$ , мм |
| 1                                       | 2        | 3         | 4     | 5        | 6         | 7     | 8        | 9         | 10    | 11       | 12        |
| 1                                       | 76       | 0,08      | 1     | 6        | 0,08      | 1     | 63       | 0,04      | 1     | 89       | 0,08      |

Продолжение таблицы 5.3

|    |      |      |    |      |      |    |      |      |    |      |      |
|----|------|------|----|------|------|----|------|------|----|------|------|
| 2  | 114  | 0,12 | 2  | 25,5 | 0,12 | 2  | 102  | 0,08 | 2  | 127  | 0,12 |
| 3  | 153  | 0,16 | 3  | 5    | 0,16 | 3  | 127  | 0,12 | 3  | 166  | 0,16 |
| 4  | 293  | 0,28 | 4  | 76,5 | 0,2  | 4  | 153  | 0,16 | 4  | 204  | 0,2  |
| 5  | 344  | 0,32 | 5  | 102  | 0,24 | 5  | 186  | 0,2  | 5  | 242  | 0,24 |
| 6  | 382  | 0,36 | 6  | 178  | 0,32 | 6  | 229  | 0,24 | 6  | 280  | 0,28 |
| 7  | 472  | 0,44 | 7  | 229  | 0,36 | 7  | 255  | 0,28 | 7  | 319  | 0,32 |
| 8  | 510  | 0,48 | 8  | 268  | 0,4  | 8  | 331  | 0,36 | 8  | 357  | 0,36 |
| 9  | 548  | 0,52 | 9  | 306  | 0,44 | 9  | 357  | 0,4  | 9  | 370  | 0,4  |
| 10 | 586  | 0,56 | 10 | 344  | 0,48 | 10 | 383  | 0,44 | 10 | 421  | 0,44 |
| 11 | 669  | 0,68 | 11 | 382  | 0,52 | 11 | 416  | 0,48 | 11 | 446  | 0,48 |
| 12 | 714  | 0,76 | 12 | 421  | 0,56 | 12 | 446  | 0,52 | 12 | 478  | 0,52 |
| 13 | 739  | 0,8  | 13 | 459  | 0,6  | 13 | 472  | 0,56 | 13 | 523  | 0,56 |
| 14 | 803  | 0,92 | 14 | 497  | 0,64 | 14 | 497  | 0,6  | 14 | 548  | 0,6  |
| 15 | 867  | 1,04 | 15 | 523  | 0,68 | 15 | 548  | 0,68 | 15 | 580  | 0,64 |
| 16 | 893  | 1,08 | 16 | 580  | 0,76 | 16 | 574  | 0,72 | 16 | 612  | 0,68 |
| 17 | 918  | 1,12 | 17 | 631  | 0,84 | 17 | 599  | 0,76 | 17 | 631  | 0,72 |
| 18 | 963  | 1,20 | 18 | 708  | 0,96 | 18 | 637  | 0,84 | 18 | 663  | 0,76 |
| 19 | 998  | 1,24 | 19 | 752  | 1,04 | 19 | 678  | 0,92 | 19 | 682  | 0,8  |
| 20 | 1017 | 1,28 | 20 | 765  | 1,08 | 20 | 714  | 1,00 | 20 | 701  | 0,84 |
| 21 | 1030 | 1,32 | 21 | 803  | 1,16 | 21 | 752  | 1,08 | 21 | 727  | 0,88 |
| 22 | 1075 | 1,40 | 22 | 854  | 1,24 | 22 | 790  | 1,16 | 22 | 749  | 0,92 |
| 23 | 1088 | 1,44 | 23 | 873  | 1,28 | 23 | 822  | 1,24 | 23 | 762  | 0,96 |
| 24 | 1100 | 1,48 | 24 | 919  | 1,40 | 24 | 867  | 1,36 | 24 | 787  | 1    |
| 25 | 1126 | 1,56 | 25 | 920  | 1,44 | 25 | 918  | 1,48 | 25 | 813  | 1,04 |
| 26 | 1151 | 1,64 | 26 | 922  | 1,48 | 26 | 944  | 1,60 | 26 | 828  | 1,08 |
| 27 | 1164 | 1,72 | 27 | 923  | 1,52 | 27 | 969  | 1,68 | 27 | 854  | 1,12 |
| 28 | 1209 | 1,84 | 28 | 923  | 1,56 | 28 | 995  | 1,76 | 28 | 881  | 1,20 |
| 29 | 1222 | 1,92 | 29 | 928  | 1,64 | 29 | 1020 | 1,88 | 29 | 918  | 1,28 |
| 30 | 1228 | 1,96 | 30 | 932  | 1,72 | 30 | 1045 | 2,00 | 30 | 969  | 1,4  |
| 31 | 1234 | 2,00 | 31 | 1084 | 1,88 | 31 | 1071 | 2,12 | 31 | 994  | 1,48 |
| 32 | 1241 | 2,04 | 32 | 1147 | 2,20 | 32 | 1086 | 2,24 | 32 | 1020 | 1,56 |
| 33 | 1260 | 2,12 | 33 | 1204 | 2,48 | 33 | 1096 | 2,32 | 33 | 1045 | 1,64 |
| 34 | 1266 | 2,16 | 34 | 1224 | 2,68 | 34 | 1109 | 2,40 | 34 | 1071 | 1,76 |
| 35 | 1273 | 2,20 | 35 | 1249 | 2,88 | 35 | 1122 | 2,48 | 35 | 1096 | 1,84 |
| 36 | 1285 | 2,28 | 36 | 1262 | 3,08 | 36 | 1130 | 2,56 | 36 | 1122 | 1,96 |
| 37 | 1208 | 2,36 | 37 | 1288 | 3,48 |    |      |      | 37 | 1147 | 2,08 |
| 38 | 1214 | 2,44 | 38 | 1308 | 3,88 |    |      |      | 38 | 1173 | 2,24 |

|    |      |      |    |      |      |  |  |  |    |      |      |
|----|------|------|----|------|------|--|--|--|----|------|------|
| 39 | 1227 | 2,48 | 39 | 1326 | 4,48 |  |  |  | 39 | 1179 | 2,32 |
| 40 | 1240 | 2,56 | 40 | 1339 | 5,08 |  |  |  | 40 | 1192 | 2,4  |
| 41 | 1253 | 2,63 | 41 | 1341 | 5,27 |  |  |  | 41 | 1198 | 2,47 |

Окончание таблицы 5.3.

### **Дополнительные требования к оформлению отчета**

В отчете должны быть помещены графики диаграмм растяжения и деформации для своего варианта и необходимые вычисления, а также расчетные данные для пределов пропорциональности, текучести, прочности и работы для разрушения.

### **Контрольные вопросы**

1. Дайте определение конструктивной прочности. Опишите два вида ее оценки.
2. Укажите отличие диаграммы растяжения и диаграммы деформации.
3. Перечислите и дайте дефиниции пределов, входящих в диаграмму деформации.
4. Покажите отличия в диаграммах условных и истинных напряжений
5. Объясните, в чем разница диаграмм деформаций для пластичных и хрупких материалов?
6. Дайте определение удельной работы деформации образца для разрушения?

## Практическая работа №6

### Диаграммы состояния сплавов

#### Цель работы:

1. Изучить основные положения теории фазового равновесия сплавов и методику построения диаграмм состояния с помощью метода термического анализа.

2. На основе результатов экспериментальных исследований построить диаграммы состояния сплавов:

а) образующих механические смеси из чистых компонентов (свинец – сурьма);

б) с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (сплав медь – никель);

в) с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (сплав свинец – олово).

#### Теоретические положения

#### Основные определения и правило фаз

**Диаграмма состояния** представляет собой графическое изображение фазового состава и структуры любой системы, в том числе и сплавов, в зависимости от концентрации компонентов и температуры. Она показывает устойчивые состояния, которые при определенных условиях обладают минимумом свободной энергии и какие равновесные фазы существуют в системе в данный момент. Поэтому ее также называют **диаграммой равновесия**.

**Фазой** называется однородная часть сплава, отделенная от других частей поверхностью, раздела, при переходе через которую химический состав или структура сплава изменяются скачкообразно.

Однородная жидкость является однофазной системой, а механическая смесь двух видов кристаллов – двухфазной, так как каждый кристалл отличается от другого по составу или по строению, и они отделены один от другого поверхностью раздела.

**Компоненты сплава** – простые вещества, образующие систему. Чистый металл представляет собой однокомпонентную систему, сплавов из двух металлов – двухкомпонентную и т. д.

**Число степеней свободы (вариантность системы)  $C$**  – число внешних и внутренних факторов, которые можно изменять без изменения числа фаз.

Если  $c$  равно 0 (нонвариантная система), то нельзя менять внешние и внутренние факторы системы без того, чтобы это не вызвало изменения числа

фаз. При числе степеней свободы равно единице (моновариантная система) возможно изменение в некоторых пределах температуры или концентрации и это не приведет к уменьшению или увеличению числа фаз.

Правило фаз или закон Гиббса – математическое выражение условия равновесия системы. Для металлов и сплавов, находящихся при постоянном давлении, он описывается формулой (6.1), где  $c$  – количество степеней свободы,  $k$  – количество компонентов сплава,  $\phi$  – количество фаз сплава.

$$c = k - \phi + 1 \quad (6.1)$$

Степень свободы чистого однокомпонентного металла ( $k = 1$ ) в процессе кристаллизации изменяется. Когда металл находится в жидком состоянии, то есть  $\phi = 1$  (одна фаза – жидкость),  $c = 1$  ( $c = k - \phi + 1 = 1 - 1 + 1 = 1$ ). Температуру в данном случае можно изменять в некоторых пределах, не изменяя агрегатного состояния металла. В момент кристаллизации  $\phi = 2$  (две фазы – твердая и жидкая),  $c = 0$  ( $c = k - \phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$ ). Это означает, что две фазы находятся в равновесии при строго определенной температуре (температуре плавления или кристаллизации). Нагрев или охлаждение приведет к уменьшению количества фаз – одна из них пропадет, и система станет моновариантной ( $c = 1$ ).

### Построение диаграмм состояния термическим методом

Для построения диаграмм состояния пользуются результатами термического анализа, который заключается в наблюдении за изменением температуры расплавленного металлического вещества в процессе его охлаждения и кристаллизации. По результатам наблюдений строят зависимости температуры сплава от времени, которые называются **кривыми охлаждения**. На них по остановкам и перегибам, вызванных тепловыми эффектами превращений, определяют их температуры.

Установка для проведения термического анализа включает тигельную печь 1, которая нагревается с помощью электрического нагревательного элемента 3. В печь устанавливают стакан 11 из термостойкого материала, в который помещают исследуемый сплав 12. Измерения температуры сплава проводят посредством термоэлектрического термометра, включающего термопару 8, соединительные провода 9, и милливольтметр 7. Горячий спай термопары изолируют от сплава фарфоровым или кварцевым колпачком. Для измерения времени охлаждения сплава пользуются секундомером 10 (рис. 6.1).

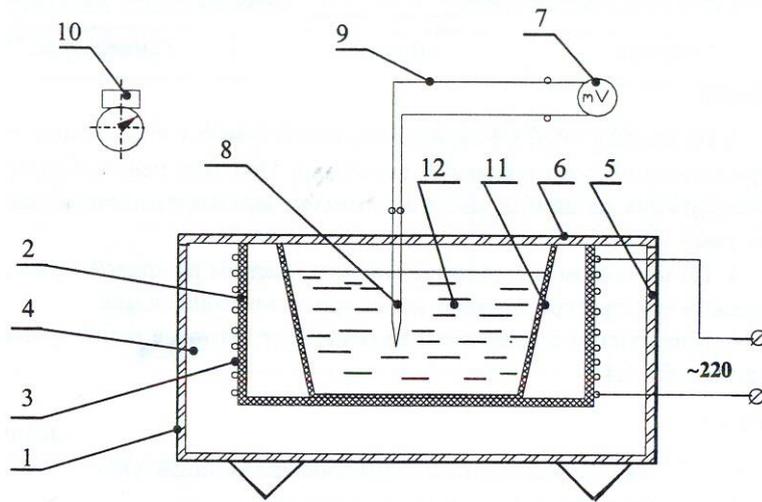


Рис.6.1. Схема установки для проведения термического анализа:

1 – тигельная печь, 2 – тигель, 3 – электронагреватель, 4 – теплоизоляционный материал, 5 – корпус, 6 – крышка, 7 – милливольтметр, 8 – термопара, 9 – соединительные провода, 10 – секундомер, 11 – стакан, 12 – сплав.

### Диаграмма состояния сплавов, образующих механические смеси из чистых компонентов

Рассмотрим порядок построения диаграммы состояния для двухкомпонентного сплава, компоненты которого неограниченно растворимы в жидком состоянии, взаимно нерастворимы в твердом состоянии и не образуют друг с другом химических соединений. Данные сплавы в твердом состоянии образуют механические смеси из чистых компонентов. Можно принять с некоторым приближением, что такой системой является сплав свинца с сурьмой (Pb – Sb). Фактически эти металлы ограниченно растворимы в твердом состоянии. Для построения диаграммы равновесия строят кривые охлаждения компонентов сплава и нескольких сплавов различного состава (рис. 6.2 а). Линия (а) относится к чистому свинцу. На кривые охлаждения отрезок OA соответствует затвердеванию жидкого свинца, на участке  $A-A^1$  при температуре  $327^\circ\text{C}$  протекает кристаллизация Pb, отрезок  $A^1-1$  соответствует охлаждению твердого свинца. Кривая (б) относится к сплаву, содержащему 94% Pb и 6% Sb. На участке 0-2 протекает процесс его охлаждения в жидком состоянии, на участке 2-3 при переменной температуре происходит кристаллизация легкоплавкого компонента – свинца.

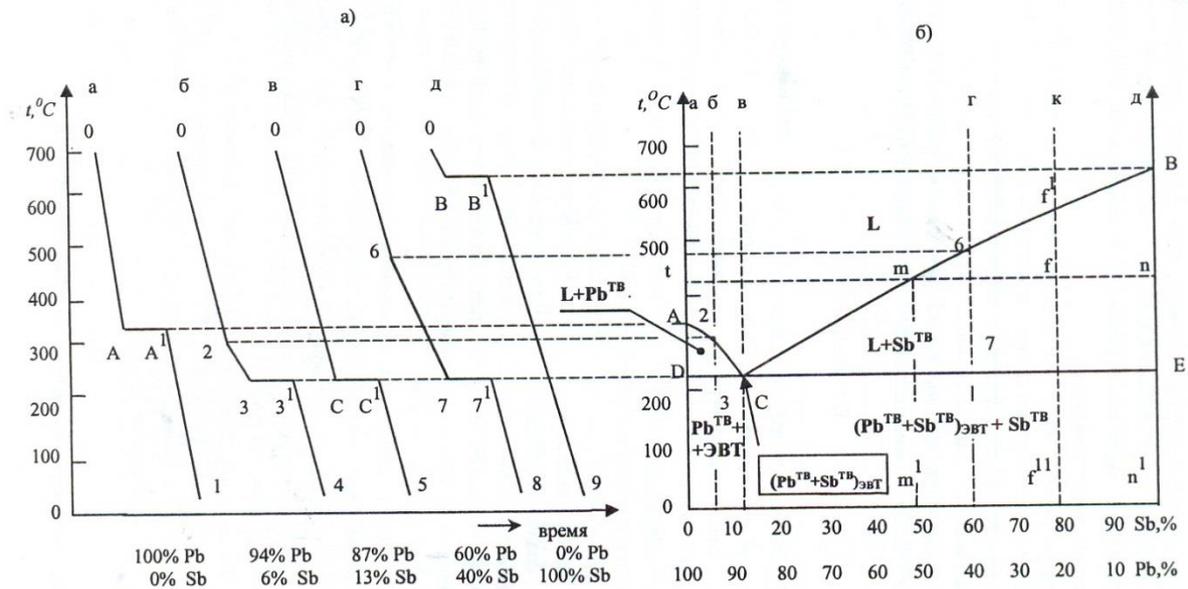


Рис. 6.2. Кривые охлаждения (а) и диаграмма состояния (б) сплава свинец (Pb) – сурьма (Sb)

Процесс протекает при переменной температуре, так как число степеней свободы на этом участке равно единице. В данном случае  $k = 2$ ,  $\phi = 2$  (жидкость и кристаллы свинца) и, следовательно,  $s = k - \phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$ .

На участке кривой охлаждения  $3-3^1$  происходит одновременная кристаллизация из жидкости кристаллов свинца и сурьмы и образуется механическая смесь названных металлов. Процесс протекает при постоянной температуре, так как количество свободы в данном случае равно нулю. Действительно,  $k = 2$ ,  $\phi = 3$  (жидкость, кристаллы свинца, кристаллы сурьмы):  $s = 2 - 3 + 1 = 0$ . На участке  $3^1-4$  протекает процесс охлаждения сплава в твердом состоянии.

Механическая смесь двух (или более) видов кристаллов, одновременно кристаллизующихся из жидкости, называется **эвтектикой**.

Если при охлаждении сплава отсутствует предварительное выделение из жидкости какого-либо из его компонентов, а кристаллизация осуществляется только путем выпадения эвтектики, то такой сплав называется **эвтектическим**. Он имеет минимальную температуру плавления среди других сплавов данной системы.

На кривой охлаждения эвтектического сплава (в) отрезок  $0-C$  соответствует затвердеванию жидкого сплава, участок  $C-C^1$  – кристаллизации эвтектики, и  $C^1-5$  – затвердеванию твердого закристаллизовавшегося сплава. Кривые (г) и (д) иллюстрируют процессы охлаждения сплава, содержащего 40% Pb и 60% Sb, и чистой сурьмы.

Температуры, соответствующие началу процесса кристаллизации

компонентов и сплавов (*A*, 2, *C*, 7, *B*) на кривых охлаждения, называются точками **ликвидуса**, а отвечающие концу затвердевания (3, 7) **солидуса**. Их также именуют **критическими**. Для компонентов сплава и эвтектики температуры начала и конца кристаллизации совпадают, например, для сплава свинец – сурьма (табл. 6.1).

Таблица 6.1.

## Критические температуры сплава Pb – Sb

| Сплав | Состав сплава, % |        | Температура начала кристаллизации, °С | Температура конца кристаллизации, °С |
|-------|------------------|--------|---------------------------------------|--------------------------------------|
|       | свинец           | сурьма |                                       |                                      |
| А     | 100              | 0      | 327                                   | 327                                  |
| Б     | 94               | 6      | 300                                   | 246                                  |
| В     | 87               | 13     | 246                                   | 246                                  |
| Г     | 40               | 60     | 465                                   | 246                                  |
| Д     | 0                | 100    | 631                                   | 631                                  |

Диаграмму состояния сплава (рис. 6.2 б) строят в координатах температура (ось ординат) – состав сплава (ось абсцисс). Для ее построения на ограниченное осями пространство наносят точки ликвидус и солидус компонентов и сплавов. Соединяя точки ликвидус одной линией, а солидус – другой, получают соответственно линии ликвидус (*ACB*), и солидус (*DCE*). Точки *A* и *B* определяют температуры кристаллизации чистых компонентов – свинца и сурьмы, соответственно, точка *C* называется эвтектической точкой. Она определяет состав эвтектического сплава. Сплавы, расположенные левее ее, называются **доэвтектическими**, а правее – **заэвтектическими**.

Выше линии ликвидус (*ACB*) сплав однофазный – он находится в жидком состоянии (*L*). В области диаграммы *ACD* система двухфазная и состоит из жидкости и твердого свинца ( $Pb_{ТВ}$ ). На участке *BCE* сплав также двухфазный и содержит жидкость и твердую сурьму ( $Sb_{ТВ}$ ). Ниже линии солидус (*DCE*) сплав находится в твердом состоянии и включает две фазы –  $Pb_{ТВ}$  и  $Sb_{ТВ}$ . Эвтектика ( $Pb_{ТВ}+Sb_{ТВ}$ ) кристаллизующаяся ниже точки *C*, не является самостоятельной фазой, а представляет собой простую механическую смесь двух твердых – кристаллов свинца и сурьмы. Доэвтектические сплавы ниже линии *DCE* состоят из эвтектики и твердого свинца, заэвтектические – из эвтектики и твердой сурьмы.

Диаграмма состояния сплавов, образующих механические смеси из чистых компонентов для произвольного сплава приведена на рис.6.3.

Для любой системы, в которой *A* и *B* неограниченно растворимы в жидком состоянии, нерастворимы в твердом состоянии с образованием механической

смеси из чистых компонентов, не взаимодействуют друг с другом с формированием химических соединений диаграмма состояния подобна сплаву сурьма – свинец.

Фазы: – жидкий сплав ( $L$ ), твердые кристаллы  $A$ , твердые кристаллы  $B$ .

Характерные точки:  $A$  и  $B$  – температуры плавления соответствующих компонентов;  $C$  – эвтектическая.

Характерные линии:  $ACB$  – ликвидус,  $DCE$  – солидус.

Фазовый состав:

- выше линии  $ACB$  – сплав однофазный (жидкость  $L$ );
- в области  $ACD$  – двухфазный ( $L + A$ );
- в области  $CBE$  – двухфазный ( $L + B$ );
- ниже линии  $DCE$  – двухфазный –  $A+B$ , при этом ниже ( $\bullet$ )  $C$  кристаллизуется эвтектика  $(A + B)_{\text{ЭВТ}}$ ; за линией  $DC$  сплав имеет состава  $A + (A + B)_{\text{ЭВТ}}$ ; а  $CE$  –  $B + (A + B)_{\text{ЭВТ}}$  (рис. 6.3).

Рассмотрим кривые охлаждения сплавов при кристаллизации.

I. Эвтектический сплав участок (рис. 6.3 б):

- 0-1' – охлаждение жидкого сплава ( $L$ );
- 1'-1'' – кристаллизация эвтектики  $(A + B)_{\text{ЭВТ}}$ ;
- 1''-2' – охлаждение эвтектики  $(A + B)_{\text{ЭВТ}}$ .

II. Заэвтектический сплав область (рис. 6.3 в):

- 0-1 – охлаждение жидкого сплава ( $L$ );
- 1-2 – кристаллизация компонента  $A$ ;
- 2-2' – кристаллизация эвтектики  $(A + B)_{\text{ЭВТ}}$ ;
- 2'-3 – охлаждение твердого сплава  $A + (A + B)_{\text{ЭВТ}}$ .

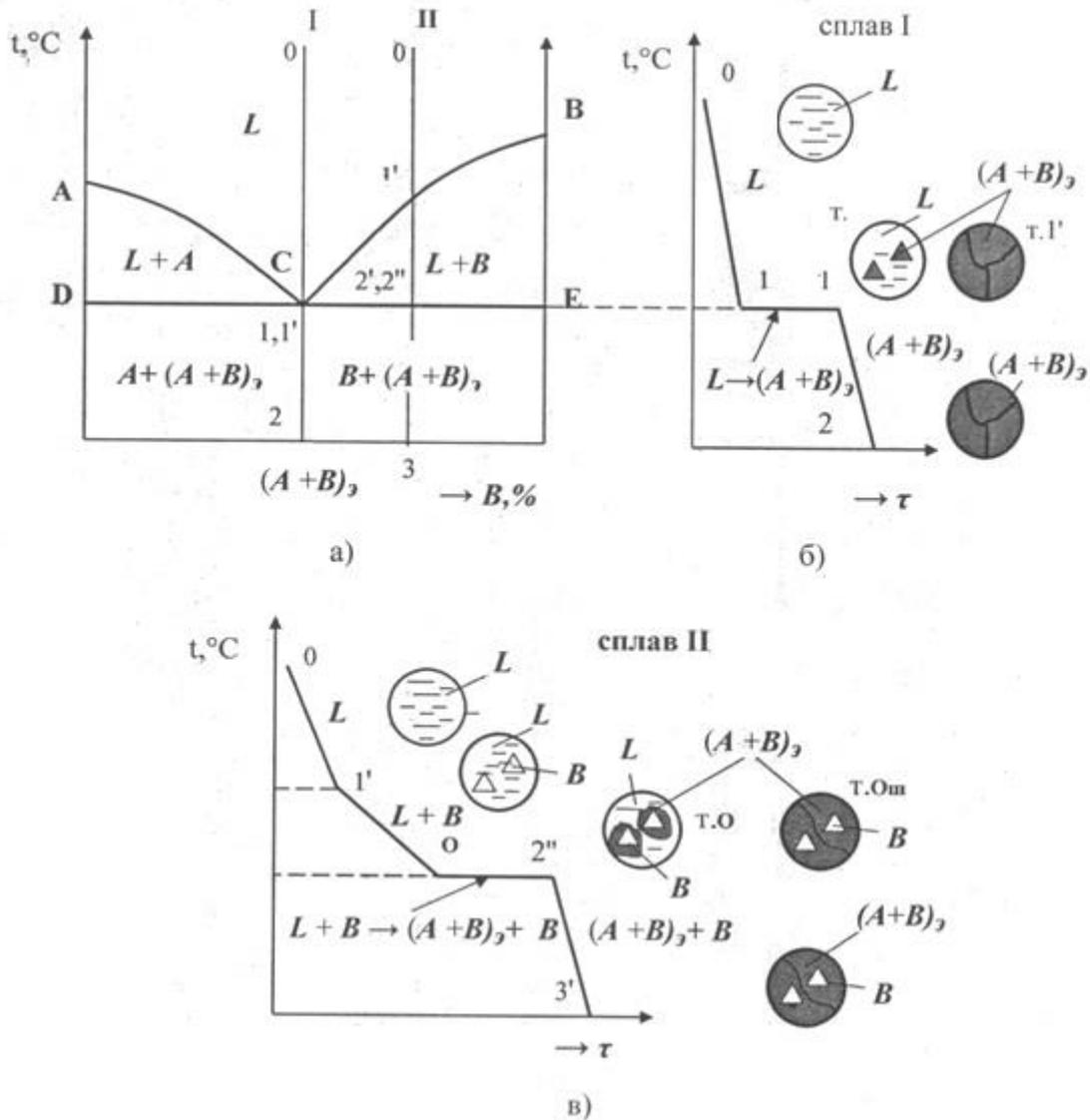


Рис. 6.3. Диаграмма состояния сплавов, образующих механические смеси из чистых компонентов (а) и кривые охлаждения эвтектического I (б) и заэвтектического сплавов II (в)

### Правило отрезков

Правило отрезков позволяет найти состав и количество фаз в двухфазных областях диаграммы состояния.

Чтобы установить концентрации компонентов в фазах, через определенную точку, характеризующую состояние сплава, проводят горизонтальную линию до пересечения с кривыми, ограничивающими данную область; проекции точек пересечения на ось концентраций показывают составы фаз.

Например, для сплава *K* (см. рис. 6.2, б) при температуре *t* состав жидкой фазы определяется проекцией (•) *m* на ось концентраций (точка  $m^1$ ), а твердой – (•) *n* – (точка  $n^1$ ). Жидкая фаза имеет состав – 48% Sb и 52% Pb, твердая – чистая сурьма (100% Sb).

При кристаллизации состав жидкой фазы непрерывно изменяется по кривой  $f^1C$ . В начале процесса жидкость в точке  $f^{11}$  будет состоять из 78% Sb и 22% Pb, а в конце ( $\bullet$ )  $C$  – 13% Sb и 87% Pb. Таким образом, в процессе охлаждения сплава его жидкая фаза непрерывно обогащается свинцом, как легкоплавким компонентом.

Для того чтобы определить количество фаз, руководствуются **вторым положением правила рычага**: отрезки линии между точкой, характеризующей состояние сплава в двухфазной области, и точками, определяющими состав фаз, обратно пропорциональны количествам фаз.

Для сплава  $K$  при температуре  $t$  количество жидкой и твердой фазы определяется по выражениям (6.2) и (6.3), где  $nf$ ,  $mf$  и  $mn$  – длины отрезков на диаграмме состояния, мм.

$$Q_{\text{ж}} = \frac{nf}{mn} \cdot 100\%, \quad (6.2)$$

$$Q_{\text{ТВ}} = \frac{mf}{mn} \cdot 100\%, \quad (6.3)$$

В процессе охлаждения сплава количество твердой фазы будет непрерывно увеличиваться, а количество жидкой фазы уменьшаться.

### **Диаграмма состояния сплавов с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии**

Компоненты сплава А и В неограниченно растворимы в жидком и твердом состояниях, не образуют друг с другом химических соединений.

Фазы: жидкий сплав ( $L$ ) и неограниченный твердый раствор компонентов ( $\alpha$ ) (рис. 6.4).

Характерные точки:  $A$  и  $B$  – соответственно температуры плавления компонентов.

Характерные линии:  $AnB$  – ликвидус;  $AmB$  – солидус.

Фазовый состав областей:

- выше линии  $AnB$  – жидкость  $L$ ;
- ниже линии  $AmB$  – твердый раствор  $\alpha$ ;
- между линиями ликвидус и солидус –  $L+\alpha$ .

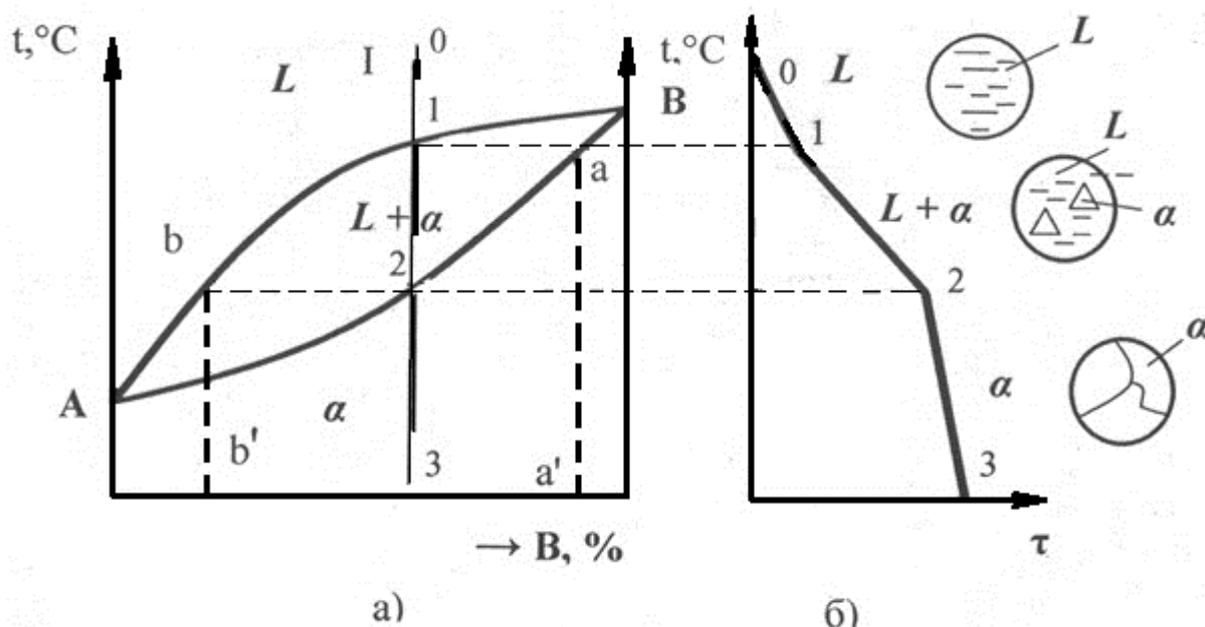


Рис. 6.4. Диаграмма состояния сплава с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (а) и кривая охлаждения сплава  $I$  (б)

В процессе кристаллизации сплава  $I$  (рис. 6.4) протекают следующие процессы:

- участок 0-1 – охлаждение жидкости ( $L$ );
- точка 1 – начало кристаллизации; состав твердой фазы  $\alpha$  определяется ( $\bullet$ )  $a'$ , жидкой – точкой 3 (рис. 6.4 а);
- участок 1-2 – образование в жидкости кристаллов твердого раствора –  $L+\alpha$ ;
- точка 2 – конец кристаллизации сплава; состав твердой фазы  $\alpha$  определяется ( $\bullet$ ) 3, жидкой – точкой  $b'$  (рис. 6.4 а);
- участок 2-3 – охлаждение твердого раствора ( $\alpha$ ).

Таким образом, в процессе кристаллизации состав твердой фазы изменяется по кривой  $a2$ , состав жидкой фазы – по кривой  $1b$ . В начале кристаллизации сплав обогащен тугоплавким компонентом  $B$ , в конце кристаллизации – легкоплавким компонентом  $A$ .

Неоднородность химического состава кристалла по его сечению называется **дендридной ликвацией**.

### Диаграмма состояния сплавов с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Компоненты сплава  $A$  и  $B$  растворимы неограниченно в жидком состоянии, ограниченно в твердом, не образуют друг с другом химических соединений.

Фазы:  $L$  (жидкость), твердые растворы  $\alpha$  ( $B$  в  $A$ ),  $\beta$  ( $A$  в  $B$ ) (рис. 6.5).

Характерные точки:

- $A$  и  $B$  – температуры плавления компонентов  $A$  и  $B$ , соответственно;

- $E$  – эвтектическая;
- $D$  – максимальной растворимости  $B$  в  $A$  при температуре, соответствующей линии  $CD$ ;
- $F$  – растворимости  $B$  в  $A$  при нормальной температуре;
- $C$  – максимальной растворимости  $A$  в  $B$  при температуре, соответствующей линии  $CD$ ;
- $G$  – растворимости  $A$  в  $B$  при нормальной температуре;

Характерные линии:

- $AEB$  – ликвидус;
- $ADECB$  – солидус;
- $FD$  – предельной растворимости  $B$  в  $A$ ;
- $CG$  – предельной растворимости  $A$  в  $B$ ;
- $DEC$  – эвтектического превращения по реакции  $L_E \rightarrow (\alpha + \beta)_{\text{ЭВТ}}$ .

Примечание: на линии  $FD$  растворимость  $B$  в  $A$  увеличивается при росте температуры; ниже протекает процесс **вторичной кристаллизации**, т.е. образования новой кристаллической фазы в твердой фазе – из раствора  $\alpha$  происходит выделение компонента  $B$  с образованием вторичного твердого раствора  $\beta_{II}$ ;

На линии  $CG$  растворимость  $A$  в  $B$  усиливается при увеличении температуры; ниже происходит вторичная кристаллизация – из раствора  $\beta$  наблюдается выделение компонента  $A$  с образованием вторичного твердого раствора  $\alpha_{II}$

Фазовый состав областей:

- $ADE-L+\alpha$ ;
- $EBC-L+\beta$ ;
- $AOFD - \alpha$ ;
- $CBKG - \beta$ ;
- $FDECG - \text{две } \alpha+\beta$ .

Примечание: при этом в т.  $E$  кристаллизуется эвтектика  $(\alpha + \beta)_{\text{ЭВТ}}$ , в области  $DFD'$  сплав имеет состав  $\alpha + \beta_{II}$ ; в области  $DD'EE'$  –  $\alpha + \beta_{II} + (\alpha + \beta)_{\text{ЭВТ}}$ , в области ниже линии  $EE'CG$  –  $\beta + (\alpha + \beta)_{\text{ЭВТ}}$ ; в области ниже линии  $CGH$  –  $\beta + \alpha_{II}$ .

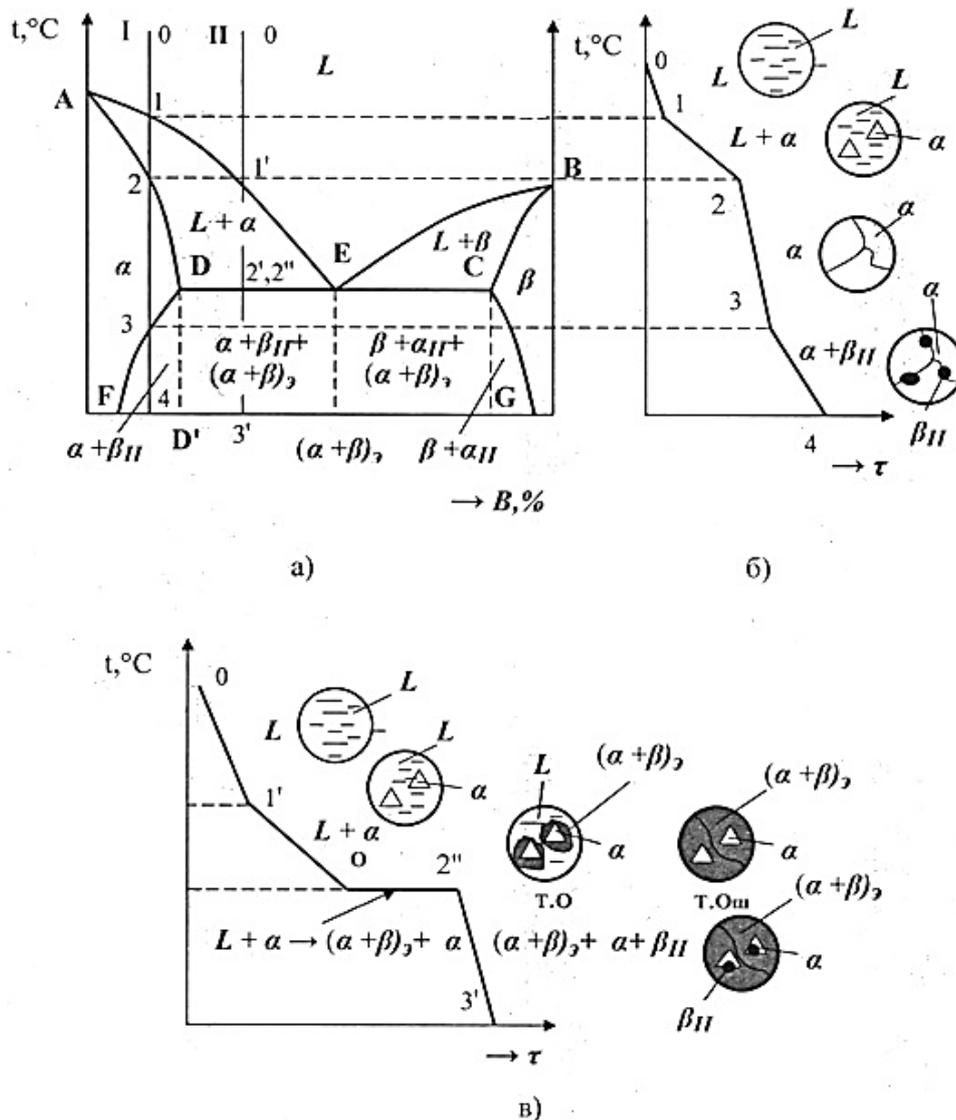


Рис. 6.5. Диаграмма состояния сплава с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (а) и кривые охлаждения сплава со вторичной кристаллизацией I (б) и доэвтектического сплава II (в)

Рассмотрим кристаллизацию некоторых сплавов.

I. Со вторичной кристаллизацией (рис.6.5 б) участок:

- 0-1 – жидкость ( $L$ );
- 1-2 – образование в жидкости кристаллов  $\alpha$  ( $L + \alpha$ );
- 2-3 – охлаждение  $\alpha$ ;
- 3-4 – выделение кристаллов  $\beta_{II}$  и затвердевание сплава  $\alpha + \beta_{II}$ .

II. Доэвтектический сплав (рис.6.5 в) отрезок:

- 0-1' – жидкость ( $L$ );
- 1'-2' – в жидкости формируются кристаллы  $\alpha$  ( $L + \alpha$ );
- 2'-2'' – кристаллизация эвтектики  $(\alpha + \beta)_{эвт}$ ;
- 2''-3' – выделение кристаллов  $\beta_{II}$  и затвердевание сплава  $\alpha + \beta_{II}$ .

### Методика проведения расчетов

1. Для проведения практической работы студенческая группа делится на три бригады по 8–10 человек. Первая бригада строит диаграмму состояния сплава свинец–сурьма, вторая диаграмму состояния сплава медь–никель, третья диаграмму состояния сплава свинец–олово.

2. Каждый студент бригады для построения кривой охлаждения одного сплава получает от преподавателя индивидуальное задание и формирует его в виде таблицы 6.2.

3. По данным табл. 6.2 на миллиметровой бумаге в координатах температура – время построить кривую охлаждения сплава. При этом целесообразно принять следующие масштабы: времени: 1мм – 15с, температуры: 1мм – 5 °С. По перегибам и горизонтальным площадкам на кривой охлаждения определить критические температуры сплава.

4. Критические температуры сплавов, определенные всеми студентами бригады, занести в табл. 6.3.

5. По данным табл. 6.3 на миллиметровой бумаге построить диаграммы состояния своих сплавов. Охарактеризовать основные линии и точки, указать фазовый состав сплава в различных областях диаграммы. При построении диаграммы принять следующие масштабы: концентрации: 1мм – 1%; температуры: 1мм – 5 °С.

Таблица 6.2.

#### Результаты термического анализа

|              |   |
|--------------|---|
| Сплав № ____ | Состав сплава: компонент А ( ) ____, %<br>компонент В ( ) ____, % |
| Время, с     | Температура, °С   |
|              |   |

Таблица 6.3.

#### Экспериментальные критические температуры

| № сплава | Состав сплава, % |             | Точка «ликвидус», °С | Точка «солидус», °С | Температура вторичной кристаллизации, °С |
|----------|------------------|-------------|----------------------|---------------------|--|
|          | компонент А      | компонент В |                      |                     |  |
| 1        | 100              | 0           |                      |                     |  |
| 2        | 90               | 10          |                      |                     |  |
| ...      | ...              | ...         |                      |                     |  |
| 11       | 10               | 90          |                      |                     |  |
| 12       | 0                | 100         |                      |                     |  |

6. Охарактеризовать процессы, протекающие на участках кривой охлаждения заданного сплава (см. рис. 6.3, 6.4 и 6.5). Рассчитать количество степеней свободы ( $s$ ) для каждого участка кривой. Результаты занести в табл. 6.4.

Таблица 6.4.

Параметры, входящие в правило Гиббса для данного сплава

| Участок кривой охлаждения | Процесс | К | Ф | $C=K-Ф+1$ |
|---------------------------|---------|---|---|-----------|
| 0-1 и т.д.                |         |   |   |           |

7. Для заданного сплава по диаграмме равновесия определить состав и количество фаз на линиях ликвидус и солидус, а также при произвольной температуре интервала первичной кристаллизации. Полученные данные занести в табл. 6.5.

Таблица 6.5

Состав и количество фаз сплава

| Период первичной кристаллизации | $t, ^\circ\text{C}$ | Состав фаз компоненты, % |   |         |   | Количество фаз, % |         |
|---------------------------------|---------------------|--------------------------|---|---------|---|-------------------|---------|
|                                 |                     | Жидкая                   |   | Твердая |   | Жидкая            | Твердая |
|                                 |                     | А                        | В | А       | В |                   |         |
| Начало (точка ликвидус)         |                     |                          |   |         |   |                   |         |
| Середина                        |                     |                          |   |         |   |                   |         |
| Конец (точка солидус)           |                     |                          |   |         |   |                   |         |

### Задачи

Таблица 6.6.

Варианты индивидуальных заданий

| № сплава | Состав сплава, % |        | № сплава | Состав сплава, % |        | № сплава | Состав сплава, % |       |
|----------|------------------|--------|----------|------------------|--------|----------|------------------|-------|
|          | Свинец           | Сурьма |          | Медь             | Никель |          | Свинец           | Олово |
| 1        | 100              | 0      | 13       | 100              | 0      | 25       | 100              | 0     |
| 2        | 94               | 6      | 14       | 90               | 10     | 26       | 90               | 10    |
| 3        | 87               | 13     | 15       | 80               | 20     | 27       | 80               | 20    |
| 4        | 80               | 20     | 16       | 70               | 30     | 28       | 70               | 30    |
| 5        | 70               | 30     | 17       | 60               | 40     | 29       | 60               | 40    |
| 6        | 60               | 40     | 18       | 50               | 50     | 30       | 50               | 50    |
| 7        | 50               | 50     | 19       | 40               | 60     | 31       | 40               | 60    |

|    |    |     |    |    |     |    |     |      |
|----|----|-----|----|----|-----|----|-----|------|
| 8  | 40 | 60  | 20 | 30 | 70  | 32 | 30  | 70   |
| 9  | 30 | 70  | 21 | 20 | 80  | 33 | 20  | 80   |
| 10 | 20 | 80  | 22 | 15 | 85  | 34 | 5   | 95   |
| 11 | 10 | 90  | 23 | 10 | 90  | 35 | 2,5 | 92,5 |
| 12 | 0  | 100 | 24 | 0  | 100 | 36 | 0   | 100  |

Таблица 6.7.

Данные для построения кривых охлаждения сплавов Pb–Sb

| $\tau, c$ | № сплава |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|-----------|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|           | 1        | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  | 11  | 12  |
| 0         | 475      | 395 | 396 | 400 | 580 | 640 | 690 | 830 | 870 | 900 | 925 | 781 |
| 30        | 425      | 345 | 346 | 350 | 480 | 540 | 590 | 680 | 720 | 750 | 775 | 731 |
| 60        | 375      | 295 | 296 | 300 | 380 | 440 | 490 | 530 | 570 | 600 | 624 | 681 |
| 90        | 327      | 246 | 246 | 273 | 337 | 375 | 408 | 435 | 462 | 482 | 498 | 631 |
| 120       | 327      | 246 | 246 | 246 | 290 | 310 | 327 | 340 | 354 | 364 | 372 | 631 |
| 180       | 327      | 246 | 246 | 246 | 246 | 246 | 246 | 246 | 246 | 246 | 246 | 631 |
| 240       | 327      | 246 | 246 | 246 | 246 | 246 | 246 | 246 | 246 | 246 | 246 | 631 |
| 300       | 275      | 200 | 200 | 246 | 246 | 246 | 246 | 246 | 246 | 246 | 246 | 580 |
| 360       | 225      | 154 | 154 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 530 |
| 420       | 175      | 108 | 108 | 154 | 154 | 154 | 154 | 154 | 154 | 154 | 154 | 480 |

Таблица 6.8.

Данные для построения кривых охлаждения сплавов Cu–Ni

| $\tau, c$ | № сплава |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|           | 13       | 14   | 15   | 16   | 17   | 18   | 19   | 20   | 21   | 22   | 23   | 24   |
| 0         | 1230     | 1310 | 1440 | 1580 | 1630 | 1680 | 1700 | 1720 | 1730 | 1740 | 1750 | 1605 |
| 30        | 1180     | 1260 | 1370 | 1480 | 1530 | 1580 | 1600 | 1620 | 1630 | 1640 | 1650 | 1555 |
| 60        | 1130     | 1210 | 1300 | 1380 | 1430 | 1480 | 1500 | 1520 | 1530 | 1540 | 1550 | 1505 |
| 90        | 1083     | 1160 | 1230 | 1280 | 1330 | 1380 | 1400 | 1420 | 1430 | 1440 | 1450 | 1455 |
| 120       | 1083     | 1137 | 1186 | 1227 | 1267 | 1306 | 1334 | 1360 | 1383 | 1401 | 1423 | 1455 |
| 180       | 1083     | 1113 | 1143 | 1173 | 1203 | 1234 | 1267 | 1300 | 1337 | 1336 | 1397 | 1455 |
| 240       | 1083     | 1090 | 1100 | 1120 | 1140 | 1160 | 1200 | 1240 | 1290 | 1325 | 1370 | 1455 |
| 300       | 1030     | 1040 | 1030 | 1020 | 1040 | 1060 | 1100 | 1140 | 1190 | 1225 | 1270 | 1405 |
| 360       | 980      | 990  | 960  | 920  | 940  | 960  | 1000 | 1040 | 1090 | 1125 | 1170 | 1355 |
| 420       | 930      | 940  | 810  | 820  | 840  | 810  | 900  | 940  | 990  | 1025 | 1060 | 1305 |

Таблица 6.9.

## Данные для построения кривых охлаждения сплавов Pb–Sn

| $\tau$ , с | № сплава |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|------------|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|            | 25       | 26  | 27  | 28  | 29  | 30  | 31  | 32  | 33  | 34  | 35  | 36  |
| 0          | 475      | 560 | 600 | 480 | 350 | 330 | 333 | 300 | 320 | 380 | 330 | 376 |
| 30         | 425      | 480 | 500 | 380 | 300 | 280 | 283 | 250 | 270 | 330 | 280 | 328 |
| 60         | 375      | 400 | 400 | 280 | 250 | 230 | 233 | 201 | 220 | 280 | 230 | 280 |
| 90         | 327      | 320 | 300 | 247 | 227 | 206 | 183 | 195 | 208 | 230 | 220 | 232 |
| 120        | 327      | 300 | 260 | 215 | 205 | 190 | 183 | 189 | 195 | 214 | 210 | 232 |
| 180        | 327      | 280 | 220 | 183 | 183 | 183 | 183 | 183 | 183 | 199 | 200 | 232 |
| 240        | 327      | 200 | 183 | 183 | 183 | 183 | 183 | 183 | 183 | 183 | 140 | 232 |
| 300        | 275      | 120 | 123 | 183 | 183 | 183 | 133 | 183 | 183 | 130 | 80  | 180 |
| 360        | 225      | 100 | 63  | 133 | 133 | 133 | 83  | 133 | 130 | 77  | 60  | 132 |
| 420        | 175      | 80  | -   | 83  | 83  | 83  | 33  | 83  | 77  | 24  | 40  | 84  |

**Дополнительные требования к оформлению отчета**

Раздел отчета «Теоретические положения» должен содержать основные определения (диаграмма состояния, фаза, компоненты сплава, число степеней свободы, правило фаз, термический анализ, линии ликвидус и солидус, эвтектика, доэвтектические и заэвтектические сплавы, правило отрезков, вторичная кристаллизация, дендритная ликвация) и схему лабораторной установки (рис. 6.1).

В раздел «Расчетная часть» должны входить:

- таблицы экспериментальных данных (табл. 6.2 и 6.3);
- кривую охлаждения заданного сплава с анализом изменения фазового состояния (рис. 6.5);
- диаграмму состояния заданного сплава;
- результаты расчета количества степеней свободы по участкам кривой охлаждения (табл. 6.4), состава и количества фаз сплава (табл. 6.5).

**Контрольные вопросы**

1. Дайте определения понятий «диаграммы состояния», «фазы», «компонент» сплава.
2. Сформулируйте правило фаз Гиббса.
3. Объясните, как проводится термический анализ металлов и сплавов.
4. Покажите, что такое кривая охлаждения сплава.
5. Приведите наименования основных точек и линий диаграммы состояния сплавов, образующих механические смеси из чистых компонентов, укажите

фазовый состав областей.

6. Назовите, что такое «эвтектика».

7. Укажите, как именуется основные точки и линии диаграммы состояния сплавов, с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии, укажите фазовый состав областей.

8. Дайте определение основным точкам и линиям диаграммы состояния сплавов, с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии, укажите фазовый состав областей.

9. Приведите дефиниции понятий «первичная и вторичная кристаллизация»

10. Покажите, как определяется состав сплава в двухфазной области диаграммы состояния.

11. Объясните, как рассчитывается количество фаз в двухфазной области диаграммы состояния.

12. Продемонстрируйте, как изменяется состав и количество фаз при охлаждении эвтектического, доэвтектического и заэвтектического сплавов.

## Практическая работа №7

### Термическая обработка металлов

**Цель работы:** изучить основные виды термической обработки сталей и их практическое применение.

#### Теоретические положения

#### Классификация видов термической обработки.

Все виды термической обработки (ТО) можно разделить на четыре основные группы (по А.А. Бочвару).

**Первая группа.** Предшествующая обработка может привести металл в неустойчивое состояние. Так, холодная пластическая деформация создает наклеп – искажение кристаллической решетки. При затвердевании не успевают протекать диффузионные процессы, и состав металла даже в объеме одного зерна оказывается неоднородным. Быстрое охлаждение или неравномерное приложение напряжений делает неравномерным распределение упругой деформации. Неустойчивое состояние при комнатной температуре сохраняется долго, так как теплового движения атомов при комнатной температуре недостаточно для перехода в устойчивое.

Нагрев (увеличение тепловой подвижности ядерных остовов) приводит к тому, что процессы, приводящие металл в устойчивое состояние (снятие напряжений, уменьшение искажений кристаллической решетки, рекристаллизация, диффузия), достигают заметных скоростей.

Термическая обработка, заключающаяся в нагреве металла, который в результате какой-то предшествующей обработки получил неустойчивое состояние, и приводящая его в более устойчивое, называется **отжигом первого рода**.

**Вторая группа.** Если в сплавах при нагреве происходит фазовое превращение (аллотропическое, растворение второй фазы и т. д.), то повышение некоторой критической температуры вызывает изменение в строении сплава. При последующем охлаждении произойдет обратное превращение. Если данный процесс достаточно медленный, то превращение будет полное и фазовый состав будет соответствовать равновесному состоянию.

Особенность этой обработки – нагрев выше температур фазового превращения и охлаждение с малой скоростью, приводит сплав к структурному равновесию. Такая ТО называется также **отжигом**. В отличие от обработки первой группы можно назвать ее **отжигом второго рода**, или **фазовой перекристаллизацией**.

**Третья группа.** Если в сплаве при нагреве происходят фазовые изменения, то полнота обратного (при охлаждении) превращения зависит от скорости охлаждения. Теоретически можно себе представить такие условия охлаждения, при которых обратное превращение вовсе не произойдет, и при комнатной температуре в результате быстрого охлаждения зафиксировано состояние сплава, характерное для высоких температур. Такая операция называется **закалкой**. Во многих случаях закалка не фиксирует совсем (или не полностью) состояние сплава, устойчивое при высоких температурах. Поэтому предельный случай закалки, когда состояние сплава, характерное для высоких температур, фиксируется, называется **истинной**, в отличие от закалки в более широком смысле, когда регистрируется не положение сплава при высокой температуре, а некоторая его стадия структурного превращения (распад), при которой в сплаве не достигнуто еще равновесное состояние.

Между обработкой второй и третьей групп есть общее. И в том, и в другом случае сплав нагревается выше температуры фазового превращения, и окончательное строение приобретает в результате превращения при последующем охлаждении. Однако между обоими видами имеется и принципиальная разница. При обработке по второй группе цель охлаждения – приближение сплава к равновесному состоянию, поэтому охлаждение проводят медленно. При обработке по третьей группе охлаждение быстрое, чтобы отдалить структурное состояние сплава от равновесного.

**Четвертая группа.** Состояние закаленного сплава характеризуется неустойчивостью. Даже без всякого температурного воздействия в сплаве могут происходить процессы, приближающие его к равновесному состоянию. Нагрев сплава, увеличивающий подвижность атомов, способствует этим превращениям. При повышении температуры закаленный сплав все больше приближается к равновесному состоянию. Такая обработка, т.е. нагрев закаленного сплава ниже температуры равновесных фазовых превращений, называется **отпуском**. Если он происходит при комнатной температуре или при невысоком нагреве, то его называют **старением**. И при отжиге первого рода, как и при отпуске, сплав приближается к структурному равновесию. В обоих случаях начальную стадию характеризует неустойчивое состояние, только для отжига первого рода оно было результатом предварительной обработки, при которой, однако, не было фазовых превращений, а для отпуска – предшествовавшей закалкой. Таким образом, отпуск – вторичная операция, осуществляемая всегда после закалки.

Таким образом, можно дать краткие определения основных видов термической обработки.

**Отжиг (первого рода)** – операция, заключающаяся в нагреве металла, имеющего неустойчивость в результате предшествовавшей обработки, и приводящая металл в более устойчивое состояние.

**Отжиг (второго рода)** – операция, состоящая из нагрева выше температуры превращения с последующим достаточно медленным охлаждением для получения структурно устойчивого состояния сплава.

**Закалка** – операция, при которой выполняют нагрев выше температуры фазовых и структурных переходов с дальнейшим нормально быстрым остыванием для установления в сплаве структурной неустойчивости.

**Отпуск** – операция, при которой нагрев закаленного сплава выполняют ниже температуры превращения для получения более устойчивого состояния.

Кроме этих основных видов термической обработки, имеются еще два принципиально отличных способа, представляющих сочетание ТО с механической технологией.

Способность металлов растворять различные гомоядерные соединения позволяет при повышенных температурах атомным остовам вещества, окружающего поверхность металла, диффундировать внутрь его, создавая поверхностный слой измененного состава. При этой обработке изменяется не только состав, но и структура поверхностных слоев, а также часто и сердцевины. Такая обработка называется **химико-термической обработкой (ХТО)**.

Отделка по этому виду одновременно принадлежит двум разделам технологии металлов, так как при ХТО направленно изменяется и состав металла, и его структура.

Большое применение получает обработка, в которой в едином технологическом процессе сочетаются деформация и структурные превращения. Деформация должна не только придать изделию внешнюю форму, но и создать наклеп; ТО подвергается именно наклепанный металл. Такая отделка получила название **термомеханической обработки (ТМО)** или **термопластической**. Очевидно, в данном случае имеем объединение механической технологии и ТО.

Диаграмма состояния сплавов показывает, каким видам термической обработки может быть подвергнут сплав и в каких температурных интервалах следует ее производить.

Для обработки по второй, третьей и четвертой группам в сплаве должны происходить фазовые превращения в твердом состоянии, т.е. при нагреве должны происходить или существенные изменения растворимости, или полиморфные превращения.

Для ХТО необходимо наличие растворимости диффундирующего элемента в металле (область твердого раствора).

### **Основные виды термической обработки стали**

Основой для изучения термической обработки сталей является диаграмма железо – углерод (до 2,14% углерода).

**Отжиг** – фазовая перекристаллизация, заключающаяся в нагреве выше  $A_{c3}$  с последующим медленным охлаждением. При нагреве выше  $A_{c1}$ , но ниже  $A_{c3}$  полная перекристаллизация не произойдет; такая термическая обработка называется **неполным отжигом**. При отжиге состояние стали приближается к структурно равновесному; структура стали после отжига: перлит+феррит, перлит или перлит+цементит.

Если после нагрева выше  $A_{c3}$  провести охлаждение на воздухе, то это будет первым шагом к отклонению от практически равновесного структурного состояния. Такая термическая операция называется **нормализацией**. Она является переходной ступенью от обработки по второй группе (отжиг) к отделке по третьей группе (закалка).

**Закалка** – нагрев выше критической точки  $A_{c3}$  с последующим быстрым охлаждением. При медленном охлаждении аустенит распадается на феррит + цементит при  $A_{r1}$ . С увеличением скорости остывания превращение происходит при более низких температурах. Феррито-цементитная смесь по мере снижения  $A_{r1}$  становится все более мелкодисперсной и твердой. Если же скорость охлаждения была так велика и переохлаждение было так значительно, что выделение цементита и феррита не выполнялось, то и распада твердого раствора не происходит, и аустенит ( $\gamma$ -твердый раствор) превращается в **мартенсит** (пересыщенный твердый раствор углерода в  $\alpha$ -железе). **Неполная закалка** – термическая операция, при которой нагрев проводят до температуры, лежащей выше  $A_{c1}$ , но ниже  $A_{c3}$ , и в структуре стали сохраняется доэвтектоидный феррит (заэвтектоидный цементит).

Для углеродистых сталей температуру закалки можно определить по диаграмме железо-цементит. Обычно для доэвтектоидной стали она должна быть на  $30-50^\circ\text{C}$  выше  $A_{c3}$ , а для заэвтектоидной стали – на  $30-50^\circ\text{C}$  выше  $A_{c1}$ .

При закалке доэвтектоидной стали с температуры выше  $A_{c1}$ , но ниже  $A_{c3}$  в структуре наряду с мартенситом сохраняется часть феррита, который снижает твердость в закаленном состоянии и ухудшает механические свойства после отпуска. Такая закалка называется неполной, и, как правило, не применяется.

Для заэвтектоидных сталей оптимальная температура закалки, наоборот, лежит в интервале между  $A_{c1}$  и  $A_{c3}$  и теоретически является неполной.

Наличие в структуре закаленной стали избыточного цементита полезно во многих отношениях. Например, включения избыточного цементита повышают износоустойчивость стали. Нагрев же выше  $A_{c3}$  опасен и не нужен, так как он не увеличивает твердости, а наоборот, она даже несколько падает вследствие растворения избыточного цементита и повышения остаточного аустенита. При таком нагреве растет зерно аустенита, увеличивается возможность возникновения

больших закалочных напряжений, интенсивнее обезуглероживается сталь с поверхности и т. д.

Повышение температуры закалки выше оптимальных температур и вызванный этим рост зерна аустенита обнаруживаются в первую очередь в получении более грубой и крупноигольчатой структуры мартенсита, или жесткого крупнокристаллического излома. Следствием такого строения является низкая вязкость.

**Отпуск** – нагрев закаленной стали ниже  $A_{c1}$ . Цель: повышение вязкости и пластичности, уменьшение твердости, снижение внутренних (закалочных) напряжений.

Основное превращение при отпуске – распад мартенсита, т.е. выделение углерода из пересыщенного твердого раствора в виде мельчайших кристалликов карбида железа – цементита.

При равной твердости структуры, полученные при отпуске мартенсита (структуры отпуска), имеют лучшие механические свойства, чем составляющие, установившиеся непосредственно в результате распада аустенита (структуры закалки).

Различают три вида отпуска: низкий, средний и высокий.

Низкий проводят при 150-250 °С. Его применяют после закалки инструментов, а также за специальной термической или химико-термической обработкой. При низком отпуске уменьшаются остаточные закалочные напряжения, твердость практически не снижается и образуется отпущенный мартенсит

Средний отпуск производится при температуре 350-450 °С и рекомендуется для пружин и рессор. Сталь имеет структуру троостита отпуска. При этом снижается твердость, повышается упругость.

При 450-650 °С проводят высокий отпуск. Образующиеся структуры называются сорбитом отпуска. При этом в них сочетаются высокая прочность, вязкость и пластичность.

Сочетание закалки с высоким отпуском на сорбит называют улучшением. Эту операцию применяют для среднеуглеродистых сталей.

Для стали возможны различные виды химико-термической обработки в зависимости от элемента, диффундирующего в сталь.

Насыщение стали углеродом называется цементацией, азотом – азотированием, алюминием – алитированием и т.д.

### Задачи

1. Инструменты из стали У11А закалены: первая от 760 °С, вторая от 850 °С. Объясните, какой из этих инструментов закален правильно, имеет высокие режущие свойства и почему.

2. Сталь 40 подверглась закалке от 760 и 840 °С. Укажите, какие структуры образуются в каждом случае. Объясните причины образования разных структур и рекомендуйте оптимальный режим нагрева под закалку данной стали.

3. Для углеродистой стали 40 назначьте температуры закалки и отпуска для обеспечения твёрдости 4000 НВ. Опишите превращения на всех этапах термической обработки и получаемую структуру.

4. Установите температуры нормализации, закалки и отпуска для стали У12. Охарактеризуйте эти режимы термической обработки и опишите структуру и свойства стали после каждого вида обработки.

5. Углеродистые стали 35 и У8 после закалки и отпуска имеют структуру мартенсит отпуска и твёрдость: первая 45 HRC, вторая 60 HRC. Укажите температуры закалки и отпуска для каждой стали. Опишите превращения, происходящие в сталях в процессе закалки и отпуска. Объясните, почему сталь У8 имеет большую твёрдость, чем сталь 35.

6. Определите температуру полной и неполной закалки стали 45 и опишите структуру и свойства стали после каждого вида термической обработки.

7. Изделия из стали 45 требуется подвергнуть улучшению. Назначьте вид термической обработки, опишите сущность происходящих превращений, структуру и свойства стали после обработки.

8. Требуется произвести поверхностное упрочнение изделий из стали 15. Назначьте вид обработки, опишите технологию, происходящие в стали превращения, структуру и свойства поверхности и сердцевины изделия.

9. Шестерни из стали 45 закалены: первая от 740 °С, вторая от 820 °С. Объясните, какая из этих шестерён имеет более высокую твёрдость и лучшие эксплуатационные свойства и почему.

10. Углеродистая сталь У8 после одного вида термической обработки получила структуру пластинчатого перлита, а после другого вида – структуру зернистого перлита. Объясните, какая термообработка была применена в первом и во втором случаях.

11. Определите температуры нормализации, закалки и отпуска стали 30. Укажите структуру и свойства стали после каждого вида обработки.

12. Режущий инструмент требуется обработать на максимальную твёрдость. Для его изготовления выбрана сталь У13А. Назначьте вид термической обработки, опишите структуру и свойства стали.

13. Чем достигается сквозная прокаливаемость крупных деталей?

14. Продемонстрируйте, для каких сплавов (рис.7.1 а) не осуществима термическая обработка по второй, третьей и четвертой группам. Укажите, для каких сплавов возможна упрочняющая термическая обработка и почему.

15. Объясните, для каких сплавов (рис.7.2 б) возможен отжиг II рода, закалка или отпуск.

16. Отметьте, для каких сплавов (рис.7.3 в) вероятно термическая обработка по второй, третьей и четвертой группам. Ответ обоснуйте.

17. Укажите, для каких сплавов (рис. 7.1 а, б, в) возможна ХТО и почему?

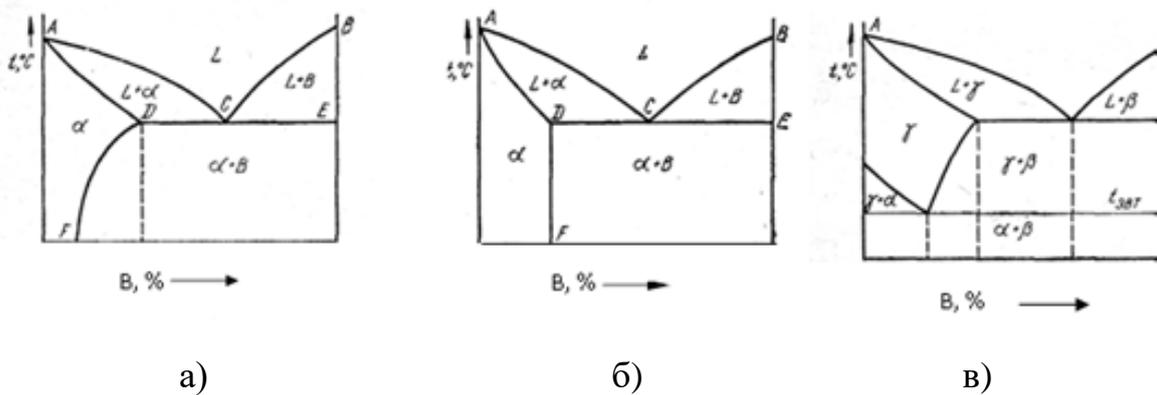


Рис. 7.1. Диаграммы состояния двойных сплавов

### Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте отжиг первого рода.
2. Дайте определение отжига второго рода и покажите, в чем он заключается.
3. Приведите дефиницию понятия «закалка» и ее основные положения.
4. Объясните, какие превращения происходят при отжиге второго рода и при закалке.
5. Покажите, что такое отпуск и приведите пример, какие его виды существуют в зависимости от температуры.
6. Продемонстрируйте, что представляют собой закалочные структуры.
7. Отметьте отличие отпускных структур от закалочных.
8. Приведите определение химико-термической обработки и укажите ее цели и задачи.

## Практическая работа №8

### Классификация и маркировка металлических материалов

**Цель работы:** изучение классификации и маркировки сталей, чугунов, цветных металлов и их сплавов.

Каждому инженеру совершенно необходимо знать классификацию и маркировку материалов, предназначенных для изготовления деталей машин и конструкций. К числу таких материалов относятся металлы и их сплавы, металлические и металлокерамические порошки пластмассы, резина, стекло, керамика, древесные и др. неметаллические вещества. Наиболее широкое распространение в качестве конструкционных материалов в настоящее время получили металлы и их сплавы.

### Теоретические положения Классификация и маркировка сталей

Стаями принято называть сплавы железа с углеродом, содержание до 2,14% углерода. Кроме того, в состав сплава обычно входят марганец, кремний, сера и фосфор; некоторые элементы (легирующие) могут быть введены для улучшения физико-химических свойств специально.

Стали, классифицируют по самым различным признакам:

#### 1. Химический состав.

В зависимости от химического состава различают стали углеродистые (ГОСТ 380-71, ГОСТ 1050-75) и легированные (ГОСТ 4543-71, ГОСТ 5632-72, ГОСТ 14959-79). В свою очередь по концентрации углерода они делятся на мало-, средне- и высокоуглеродистые. В первых содержание С не превышает 0,25%; во вторых – 0,25-0,60%; в третьих более 0,60%.

Легированные стали в зависимости от количества добавок подразделяют на низко-, средне- и высоколегированные. Первые содержат легирующих элементов до 2,5%, вторые – от 2,5 до 10% и третьи свыше 10%.

#### 2. Назначение.

По назначению стали бывают:

- **конструкционные**, предназначенные для изготовления строительных и машиностроительных изделий, выдерживающих большие нагрузки;

- **инструментальные**, из которых изготавливают режущий, мерительный, штамповый и прочие инструменты. Эти стали содержат более 0,65% углерода;
- **с особыми физическими свойствами**, например, с определенными магнитными характеристиками или малым коэффициентом линейного расширения: электротехническая сталь, суперинвар;
- **с необычными химическими свойствами**, например, нержавеющие, жаростойкие или жаропрочные стали.

### 3. Качество.

В зависимости от содержания вредных примесей: серы и фосфора – стали подразделяют на:

- **обыкновенного качества**, количество серы до 0,06% и фосфора до 0,07%;
- **качественные** – до 0,035% S и P каждого отдельно;
- **высококачественные** – до 0,025% серы и фосфора в отдельности;
- **особовысококачественные** – до 0,025% P и до 0,015% S.

### 4. Степень раскисления.

По удалению кислорода из стали, т.е. по степени её раскисления, их делят на:

- **спокойные**, т.е., полностью раскисленные; они обозначаются буквами «сп» в конце марки (иногда буквы опускаются);
- **кипящие** – слабо раскисленные; маркируются «кп»;
- **полуспокойные**, занимающие промежуточное положение между двумя предыдущими; обозначаются как «пс».

Сталь обыкновенного качества подразделяется еще и по поставкам на группы:

- А поставляется потребителям по механическим свойствам (такой сплав может иметь повышенное содержание серы или фосфора);
- Б – по химическому составу;
- В – с гарантированными механическими свойствами и химическим составом.

В зависимости от нормируемых показателей (предел прочности  $\sigma$ , относительное удлинение  $\delta$ , предел текучести  $\sigma_T$ , изгиб в холодном состоянии) сталь каждой группы делится на категории, которые обозначаются арабскими цифрами.

Стали обыкновенного качества обозначают буквами «Ст» и условным номером марки (от 0 до 6) в зависимости от химического состава и механических свойств. Чем выше содержание углерода и прочностные свойства стали, тем

больше её номер. Буква «Г» после номера марки означает повышенную концентрацию марганца. Перед маркой указывают группу стали, причем литер «А» не ставится. Для обозначения категории стали к марке добавляют номер в конце. Первая обычно не проставляется.

Качественные стали маркируют следующим образом. В начале указывают содержание углерода цифрой, соответствующей его средней концентрации: в сотых долях процента для сплавов, содержащих до 0,65% углерода; в десятых – для индустриальных сталей, которые дополнительно снабжаются буквой «У». Легирующие элементы обозначают русскими буквами (таблица 8.1).

Таблица 8.1.

## Обозначения легирующих добавок в сталях

| Литер | Металл   | Литер | Металл         | Литер | Металл   |
|-------|----------|-------|----------------|-------|----------|
| А     | азот     | Б     | ниобий         | В     | вольфрам |
| Г     | марганец | Д     | медь           | Е     | селен    |
| К     | кобальт  | М     | молибден       | Н     | никель   |
| П     | фосфор   | Р     | бор            | С     | кремний  |
| Т     | титан    | Ф     | ванадий        | Х     | хром     |
| Ц     | цирконий | Ч     | редкоземельные | Ю     | алюминий |

Если после буквы, обозначающей легирующий элемент, стоит цифра, то она указывает его содержание в процентах. Если цифры нет, то сталь содержит 0,8-1,5% легирующей добавки, за исключением молибдена и ванадия (содержание которых обычно до 0,2-0,3%), а также бора (в стали с буквой Р его должно быть не менее 0,0010%).

Высококачественные и особовысококачественные стали маркируют, так же как и качественные, но в конце марки высококачественной стали ставят букву А, (эта буква в середине марочного обозначения указывает на наличие азота, специально введённого в сталь), а после марки особовысококачественной – через тире букву «Ш».

Отдельные группы сталей обозначают несколько иначе.

**Шарикоподшипниковые** маркируют буквами «ШХ», после которых указывают содержание хрома в десятых долях процента.

**Быстрорежущие** (сложнолегированные) обозначают вначале литером «Р», следующая за ней цифра показывает процентное содержание вольфрама.

В **автоматных** впереди ставится буква «А», далее цифра, указывающая среднее содержание углерода в сотых долях процента.

### Классификация и маркировка чугунов.

Чугунами называют сплавы железа с углеродом в более 2,14% углерода. Они содержат те же примеси, что и сталь, но в большем количестве. В зависимости от состояния углерода его подразделяют на **белый, серый и половинчатый**. В белом весь углерод находится в связанном состоянии в виде карбида железа; в сером углерод в значительной степени или полностью находится в свободном состоянии в виде графита, что определяет прочностные свойства сплава, а в половинчатом – одна часть С – графит, другая – карбид железа.

Серые промышленные чугуны по форме графита делят на: **серый, высокопрочный и ковкий**. В первом графит существует в виде пластинок; во втором имеет форму шара и в третьем – хлопьев. Поэтому их соответственно называют **пластинчатым** или **серым, шаровидном** или **высокопрочным, хлопьевидным** или **ковким**.

Чугуны маркируют двумя буквами и цифрами, соответствующими минимальному значению временного сопротивления  $\sigma_B$  при растяжении  $1 \cdot 10^{-10}$  МПа. Серый чугун обозначают буквами «СЧ» (ГОСТ 1412-85), высокопрочный – «ВЧ» (ГОСТ 7293-85), ковкий – «КЧ» (ГОСТ 1215-85).

Для работы в узлах трения со смазкой применяют отливки из антифрикционного чугуна АЧС-6, АЧВ-2, АЧК-2 и др., что расшифровывается следующим образом: АЧ – антифрикционный чугун, С – серый, В – высокопрочный, К – ковкий. Цифры обозначают порядковый номер сплава согласно ГОСТу 1585-79.

### Классификация и маркировка меди и ее сплавов.

Технически чистая медь обладает большими пластичностью и коррозионной стойкостью, малым удельным электросопротивлением и высокой теплопроводностью. По чистоте (ГОСТ 859-78) медь подразделяют на несколько марок (табл. 8.2). После обозначения марки указывают способ изготовления меди: к – катодная, б – бескислородная, р – раскисленная. Медь огневого рафинирования не обозначается.

Таблица 8.2.

Название и состав медных сплавов

| Марка                        | МВЧк   | М00    | М0     | М1     | М2     | М3     |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Содержание<br>Cu, не менее % | 99,993 | 99,990 | 99,950 | 99,900 | 99,700 | 99,500 |

Медные сплавы разделяют на бронзы и латуни и медноникелевые.

**Бронзы** – это сплавы меди с оловом (4–33% Sn), свинцом (до 30% Pb), алюминием (5–11% Al), кремнием (4–5% Si), и другими металлами и неметаллами, кроме цинка и никеля (ГОСТ 493-79, ГОСТ 613-79, ГОСТ 5017-74, ГОСТ 18175-78).

**Латуни** – сплавы меди с цинком (до 50% Zn) и небольшими добавками алюминия, кремния, свинца, никеля, марганца (ГОСТ 15527-70, ГОСТ 17711-80).

Медные сплавы, предназначенные для изготовления деталей методами литья, называют **литейными**, а сплавы, предназначенные для изготовления деталей пластическим деформированием (обрабатываемыми давлением) – деформируемыми.

При маркировке медных сплавов вначале проставляются все буквы, входящих в состав элементов. Первые обозначают их названия (Бр или Л). За буквами через дефисы цифры, указывающие количество соответствующей добавки в процентах (табл. 8.3).

Таблица 8.3.

#### Обозначения легирующих добавок в бронзах и латунях

| Буквы | Металл   | Буквы | Металл   | Буквы | Металл   |
|-------|----------|-------|----------|-------|----------|
| А     | алюминий | Б     | бериллий | В     | вольфрам |
| Ж     | железо   | К     | кремний  | Кд    | кадмий   |
| Мг    | магний   | Мц    | марганец | Мш    | мышьяк   |
| Н     | никель   | О     | олово    | С     | свинец   |
| Ср    | серебро  | Су    | сурьма   | Т     | титан    |
| Ф     | фосфор   | Х     | хром     | Ц     | цинк     |

В несложных по составу латунях указывают только содержание меди в сплаве.

#### Классификация и маркировка алюминия и его сплавов.

*Алюминий* – легкий металл, обладающий высокими тепло- и электропроводностью, стойкий к коррозии. В зависимости от степени чистоты первичный Al согласно ГОСТ 11069-74 бывает особой (А999), высокой алюминия и технической чистоты, с содержанием алюминия 99,999; от 99,998 до 99,86%, и ниже 99,85%. Металл маркируют буквой «А» и цифрами, обозначающими доли

процента свыше 99,0% Al; буква «Е» обозначает повышенное содержание железа и пониженное кремния.

Алюминиевые сплавы разделяют на **деформируемые** и **литейные**. Те и другие могут быть **не упрочняемые** и **упрочняемые** термической обработкой.

Деформируемые алюминиевые сплавы хорошо обрабатываются прокаткой, ковкой, штамповкой. Их марки приведены в ГОСТ4784-74. К деформируемым алюминиевым сплавам не упрочняемым термообработкой, относятся сплавы системы Al-Mn и Al-Mg: Амц; Амг1; Амг4,5; Амг6. Деформируемыми алюминиевыми сплавами, упрочняемым термической обработкой, относятся сплавы системы Al-Cu-Mg с добавками некоторых элементов (дуралюмины, ковошные), а также высокопрочные и жаропрочные сплавы сложного химического состава.

Чистый деформируемый алюминий обозначается буквами «АД» и условным обозначением степени его чистоты: АДоч ( $\geq 99,98\%$  Al), АД000 ( $\geq 99,80\%$  Al), АД0 ( $99,5\%$  Al), АД1 ( $99,30\%$  Al), АД ( $\geq 98,80\%$  Al).

Литейные алюминиевые сплавы (ГОСТ 2685-75) обладают хорошей жидкотекучестью, имеют сравнительно не большую усадку и предназначены в основном для фасонного литья. Они маркируются буквами «АЛ» с последующим порядковым номером.

Иногда сплавы по составу обозначают как: АК7М2; АК21М2, 5Н2,5; АК4МЦ6. В этом случае «М» обозначает медь, «К» – кремний, «Ц» – цинк, «Н» – никель; цифра – среднее содержание элемента %.

Из алюминиевых антифрикционных сплавов (ГОСТ 14113-78) изготавливают подшипники и вкладыши как литьем, так и обработкой давлением. Их маркируют литерой «А» и начальными буквами входящих в них добавок: АОМ9-2, АОМ6-1, АН-2,5; АСМТ. В первые два сплава входят олово и медь (первая цифра – Sn, вторая – Cu в %), в третий 2,7 – 3,3% Ni и в четвертый – сурьма, медь и теллур.

### **Классификация и маркировка титана и его сплавов**

*Титан* – тугоплавкий металл с невысокой плотностью. Его удельная прочность выше, чем у многих легированных конструкционных сталей, поэтому при их замене титановыми сплавами можно при равной прочности уменьшить массу детали на 40%. Титан хорошо обрабатывается давлением, сваривается, из него можно изготовить сложные отливки, но обработка резанием затруднительна. Для получения сплавов с улучшенными свойствами его легируют алюминием, хромом, молибденом. Титан и его сплавы маркируют буквами «ВТ» и порядковым номером: ВТ1-00, ВТ3-1, ВТ4, ВТ8, ВТ14.

Пять титановых сплавов обозначены иначе: ОТ4-0, ОТ4, ОТ4-1, ПТ-7М, ПТ-3В.

## Классификация и маркировка магния и его сплавов.

Среди промышленных металлов Mg обладает наименьшей плотностью (1700 кг/м<sup>3</sup>). Магний и его сплавы неустойчивы против коррозии, при повышении температуры Mg интенсивно окисляется и даже самовоспламеняется. Он обладает малой прочностью и пластичностью, поэтому как конструкционный материал чистый магний не используется. Для повышения химико-механических свойств в магниевые сплавы вводят алюминий, цинк, марганец и другие легирующие добавки.

Магниевые сплавы подразделяют на **деформируемые** (ГОСТ 14957-76) и **литейные** (ГОСТ 2856-79). Первые маркируются буквами «МА», вторые «МЛ». После букв указывается порядковый номер сплава в соответствующем ГОСТе.

### Методика проведения расчетов

1. Получить у преподавателя номер варианта.
2. Записать марки и расшифровать их.

### Примеры решения задач

Ст1кп2 – углеродистая сталь обыкновенного качества, кипящая, номер марки 1, второй категории, поставляется потребителям по механическим свойствам (группа А);

ВСт5Г – углеродистая сталь обыкновенного качества с повышенным содержанием марганца, спокойная, номер марки 5, первой категории с гарантированными механическими свойствами и химическим составом (группа В);

БСт0 – углеродистая сталь обыкновенного качества, номер марки 0, группы Б, первой категории (стали марок Ст0 и БСт0 по степени раскисления не разделяют);

05кп – сталь углеродистая качественная, кипящая, с 0,05 % С;

60 – сталь углеродистая качественная, спокойная, с количеством углерода 0,60 %;

У7 – углеродистая инструментальная, качественная сталь, содержащая 0,7 % С, спокойная (все инструментальные стали хорошо раскислены);

У12А – углеродистая инструментальная, высококачественная сталь, спокойная содержит 1,2 % углерода;

14Г2 – низколегированная качественная сталь, спокойная, содержит приблизительно 0,14 % углерода и до 2,0 % марганца;

03X16H15M3B – высоколегированная качественная сталь, спокойная с количеством 0,03 % С, 16,0 % Cr, 15,0 % Ni, до 3,0 % Mo, до 1,0 % Nb;

30XГС-Ш – особовысококачественная среднелегированная сталь, содержащая 0,30 % углерода и от 0,8 до 1,5 % хрома, марганца и кремния каждого;

ШХ6 – шарикоподшипниковая сталь, с количеством хрома 0,6 %;

ШХ15ГС – шарикоподшипниковая сталь, содержащая 1,5 % хрома и от 0,8 до 1,5 % марганца и кремния;

P18 – быстрорежущая сталь, с количеством вольфрама 18,0 %;

P6M5K5 – быстрорежущая сталь, содержащая 6,0 % вольфрама, 5,0 % молибдена, 5,0 % кобальта;

A12 – автоматная сталь, с количеством углерода 0,12 % (все автоматные стали имеют повышенное содержание серы и фосфора);

A40Г – автоматная сталь с 0,40 % углерода и до 1,5 % марганца;

СЧ10 – серый чугун с пределом прочности при растяжении 100 МПа;

ВЧ70 – высокопрочный чугун с<sub>св</sub> 700 МПа;

КЧ35 – ковкий чугун с<sub>св</sub> 350 МПа;

АЧС-1 – антифрикционный чугун серый с первым порядковым номером по ГОСТу 1585-79;

АЧВ-2 – антифрикционный чугун высокопрочный порядковый номер два (ГОСТ 1585-79);

АЧК-2 – антифрикционный чугун ковкий второго порядкового номера по ГОСТу 1585-79;

M00к – технически чистая катодная медь, содержащая не менее 99,99 % Cu и остальное серебро;

M3 – технически чистая медь огневого рафинирования, с количеством Cu не менее 99,5 % и Ag 0,5 %;

BrA9Mц2Л – бронза, содержащая 9 % алюминия, 2 % Mn, остальное Cu (89 %). «Л» указывает, что сплав литейный;

ЛЦ40Mц3Ж – латунь, с концентрацией 40 % Zn, 3 % Mn, ~1 % Fe, остальное Cu (56 %);

BrOF8,0-0,3 – бронза на ряду с медью (91,7 %) содержащая 8 % олова и 0,3 % фосфора;

ЛАМш77-2-0,05 – латунь с количеством 77 % Cu, 2 % Al, 0,055 % мышьяка, остальное Zn – 20,945 % (в обозначении сплава, предназначенного для обработки давлением, первое число указывает на концентрацию меди);

Л96 – латунь, содержащая 96 % Cu и ~4 % Zn (томпак);

A999 – алюминий особой чистоты, в котором содержится не менее 99,999 % Al;

A95 – алюминий высокой чистоты, с количеством Al не менее 99,95 %;

А5 – алюминий технической чистоты, с содержанием Al 99,5 %.

А7Е – алюминий технической чистоты, с концентрацией Al 99,7 %, буква «Е» обозначает повышенное содержание железа и пониженное кремния;

Амц6 – алюминиевый сплав, с количеством марганца 6 %;

Амг1 – алюминиевый сплав, содержащий 1 % магния;

Д1 – дюралюминий с первым порядковым номером;

АК4 – алюминиевый ковочный сплав с порядковым номером 4;

АДоч – очень чистый деформируемый алюминий ( $\geq 99,98$  % Al);

АД000 – чистый деформируемый алюминий с содержанием Al  $\geq 99,80$  %;

АД0 – чистый деформируемый алюминий с концентрацией Al 99,5 %;

АД1 – чистый деформируемый алюминий с содержанием Al 99,30 %;

АД – чистый деформируемый алюминий ( $\geq 98,80$  % Al);

АЛ2 – Литейные алюминиевые сплавы со вторым порядковым номером по ГОСТ 2685-75;

АК21М2,5Н2,5Ц6 – алюминиевый сплав с содержанием кремния 21 %, меди 2,5 %, никеля 2,5 % и 6 % цинка;

АО9-2 – алюминиевый антифрикционный сплав с 9 % олова и 2 % меди;

АН-2,5 – алюминиевый антифрикционный сплав с содержанием Ni 2,7-3,3 %;

АСМТ – алюминиевый антифрикционный сплав с 1 % сурьмы, 1 % меди и 1 % теллура;

ВТ4 – титановый сплав с порядковым номером 4; исключение: ОТ4-0, ОТ4, ОТ4-1, ПТ-7М, ПТ-3В;

МА1 – деформируемый магниевый сплав №1;

МЛ19 – литейный магниевый сплав порядковый номер 19.

### Задачи

Таблица 8.4.

Индивидуальные задания по расшифровке марок конструкционных материалов

| МАРКИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.                          | №<br>п/п |
|--|----------|
| 1  | 2        |
| БСтЗкп, 08Х20Н14С2, Р9, СЧ25, М00б, Амц3, ВТ1-00, МЛ3      | 1        |
| 11Х11Н2В2МФ, ШХ30, У11, ВЧ45, БрА9Мц2Л, АЛ19, ВТ1-0, МЛ4   | 2        |
| 25ХГСА, Р6М5Ф2К8, 50, КЧ50, БрА7Мц15Ж3Н2Ц2, А6, ОТ4-0, МА1 | 3        |
| 45ХН3МФА, ШХ9, 20пс, АЧС-4, БрО4Ц7С5, АД0Е, ОТ4-1, МА2     | 4        |
| 10Х17Н13М2Т, А20, Ст6, АЧК-1, БрОФ4-0,25; АЛ33, ОТ-4, МЛ19 | 5        |
| Ст5Гпс3, 25Х13Н2, 15кп, АЧВ-1, ЛС63-2, Амц, ВТ5, МЛ15      | 6        |

|  |    |
|--|----|
| 16X11H2BMФ, А40Г, ШХ15, СЧ10, ЛА77-2, Д16, ВТ9, МА18             | 7  |
| 45X22H4M3, У13, ВСт2пс2, М2р, АЛ25, ВТ14, МА15                   | 8  |
| 31X19H9МВБТ, Р9, КЧ45, БрСу3Н3Ц3С20Ф, А8, ВТ16, МЛ5              | 9  |
| 12X18H9Т, ШХ15ГС, А20, АЧС-5, ЛЦ40Мц3А, АЛ21, ВТ20, МА17         | 10 |
| ВСт3пс, 20Х, Р12, АЧВ-2, ЛЖМц59-1-1, АК4М4, ВТ22, МЛ6            | 11 |
| 15X60Ю, Р6М5, У13А, АЧК-2, ЛС59-1, Д12, ПТ-7М, МЛ10              | 12 |
| 38X2МЮА, ВСт4пс2, 50Г, АЧС-3, Л68, А5Е, ПТ-3В, МА12              | 13 |
| 36X18H25С2, А30, ВСт2кп, КЧ60, АЛ2, ВТ9, МА11                    | 14 |
| 40ХМФА, Р6М3Ф2, А30, ВЧ80, БрА7Мц15Ж3Н2Ц2, АК9, ВТ5, МЛ8         | 15 |
| Ст0, 30Х13, Р6М5Ф2К8, СЧ15, БрА9Ж4Н4Мц1, АмГ6, ВТ1-0, МА21       | 16 |
| 09Х16Н4Б, ВСт3Г, ШХ6, СЧ18, ЛЦ23А6Ж3Мц2, Д16, ВТ16, МЛ19         | 17 |
| 45ХН3МФ-Ш, У11, А12, ВЧ70, ЛАМш77-2-0,05, АЛ23, ВТ5, МА18        | 18 |
| 14Г2АФ, Р6М2Ф3, ВСт5сп, СЧ24, БрОФ6,5-0,15; Д18, ВТ1-00, МА19    | 19 |
| 15Х7Н2Т-Ш, Р6М5Ф2К8, ШХ9, КЧ63, ЛК80-3, АК4М4, ВТ22, МЛ8         | 20 |
| ВСт1, 50ХГ, Р6М3Ф2, АЧС-6, БрКМц3-1, АК7, ВТ20, МЛ12             | 21 |
| 08Х18Т1, У10А, 30пс, ВЧ40 БрО6Ц6С3, АЛ9, ПТ-3В, МА2              | 22 |
| Р12, 13Х14НВ2ФР, Ст5пс3, СЧ20, ЛЦ38Мц2С2; АмГ2, ВТ3, МЛ4         | 23 |
| У9, 07Х25Н13, ШХ15, КЧ35, БрАЖНМц9-4-4-1, АД0, ВТ14, МА20        | 24 |
| А11, 20Х12ВНМФ, 25сп, ВЧ80, ЛАНКМц75-2-2,5-0,5-0,5; А7, ВТ9, МЛ9 | 25 |

### Контрольные вопросы

1. Приведите классификацию сталей по химическому составу и их назначению.
2. Покажите, как подразделяют стали по качеству и степени раскисления.
3. Продемонстрируйте, как классифицируют стали обыкновенного качества.
4. Опишите принцип маркировки низкоуглеродистых сталей.
5. Укажите, как маркируют средне- и высокоуглеродистые стали.
6. Объясните, что включает маркировка легированных сталей.
7. Охарактеризуйте, в чем заключается принцип классификации чугунов в зависимости от состояния углерода.
8. Приведите основные положения маркировки чугунов.
9. Дайте определение бронз. Опишите их состав и принцип маркировки.
10. Приведите дефиницию латуней. Укажите их виды. Состав и маркировку.
11. Охарактеризуйте известные сплавы алюминия.
12. Объясните, по каким признакам классифицируют алюминиевые сплавы и продемонстрируйте соответствующие типы.

## Практическая работа № 9

### Коррозия и методы борьбы с ней

**Цель работы:** изучить допустимость контактов материалов, используемых в устройствах, технических средствах, конструкциях, при различных условиях эксплуатации и мер борьбы с их коррозией.

#### Теоретические положения

##### 1. Общие сведения

Коррозия – самопроизвольное разрушение веществ, вызванное химическими или электрохимическими процессами, развивающимися на их поверхности, при взаимодействии с внешней средой.

Коррозионная (агрессивная) среда – окружение, разрушительно действующее на материал.

Скорость коррозии – масса вещества, превращенная в продукты коррозии, с единицы поверхности материала в единицу времени.

Коррозионная стойкость – способность вещества сопротивляться химическому и электрохимическому воздействию среды, т.е. разъеданию или частичному растворению.

В результате коррозии народное хозяйство страны несет ежегодно большие потери, складывающиеся из прямых и косвенных убытков. Прямые убытки образуются из стоимости изготовления металлоизделий (конструкций, механизмов и др.), вышедших из употребления в результате коррозии, безвозвратных потерь в виде продуктов коррозии, которые составляют, например, порядка 8% в год от начальной массы металла. Косвенные потери зависят от весьма разнообразных причин. Это расходы, связанные с отказом в работе оборудования, стоимостью его ремонта и простоя, понижением качества выпускаемой продукции, загрязнением окружающей среды (аварии на газо- и нефтепроводах) и др.

Среди горнодобывающего оборудования в наибольшей степени коррозии подвержены трубопроводы, земснаряды, драги, буровые платформы, шахтные и карьерные машины.

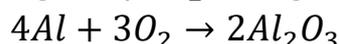
Причина коррозии – термодинамическая неустойчивость системы, состоящей из материала (объект, предмет) и компонентов окружающей коррозионной среды. В образующихся продуктах их взаимодействия – оксидах, гидроксидах, солях – материал находится в окисленном состоянии, которое

характеризуется меньшей внутренней энергией. Любой коррозионный процесс является многостадийным и гетерогенным, так как протекает на границе раздела «объект-газ» или «предмет-жидкость».

Коррозионные процессы многообразны, их можно классифицировать на виды по следующим основным признакам: по механизму взаимодействия со средой, по геометрическим характеристикам мест коррозионного разрушения и по характеру дополнительно воздействующих факторов.

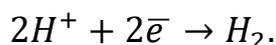
По механизму взаимодействия со средой различают химическую и электрохимическую коррозии.

Химическая коррозия – это взаимодействие материала с коррозионной средой, при котором окисление объекта и восстановление окислительной компоненты протекают в одном акте. Так происходит окисление большинства металлов в газовых средах, содержащих окислитель (например, окисление в воздухе при повышенной температуре):



*Электрохимическая коррозия* – это взаимодействие металла с коррозионной средой, при котором ионизация атомных остовов материала и восстановление окислительной компоненты протекают не в одном акте и их скорости зависят от электронного потенциала металла. По такому принципу происходит, например, взаимодействие металлов с кислотами  $2HCl + Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2Cl^- + H_2$ .

Эта суммарная реакция состоит из двух актов:



По геометрическим характеристикам мест коррозионного разрушения различают сплошную (общую) и местную коррозии. При общей коррозии поражается вся поверхность материала, а при местной – материал разрушается в виде отдельных пятен, язв, нитей, точек и др.

По характеру дополнительно воздействующих факторов коррозию подразделяют на следующие виды:

➤ газовую – разрушение материалов в газовых средах при высокой температуре. Ей подвергается, например, расплавленный металл при разливке, транспортировке и т.д.;

➤ в неэлектролитах (например, в бензине, керосине и др.);

- в электролитах (солевая, кислотная, щелочная) при полном, частичном или периодическом погружении в движущейся или стоячей среде;
- в естественных природных условиях (атмосферная, морская, подземная);
- внешним током (электрокоррозия);
- под напряжением (статическая механическая нагрузка, меняющаяся по величине и знаку совместно с воздействием коррозионной среды);
- радиохимическую (под действием радиоактивного излучения);
- биокоррозию (при влиянии продуктов, выделяемых микроорганизмами);
- фреттинг (под одновременным воздействием коррозионной среды и сил трения при колебательном перемещении двух поверхностей);
- при кавитации<sup>1</sup> (при ударном действии коррозионной среды);
- щелевую, возникающую в узких щелях и зазорах между отдельными деталями (например, резьбовые и фланцевые соединения);
- контактную, наблюдаемую при сопряжении электрохимически разнородных материалов, имеющих разные потенциалы. При ней растворяется (разрушается) более электроотрицательный материал (табл. 1).

Таблица 1

## Расположение металлов в ряду электронапряжений

| Металл   | Стандартные электродные потенциалы, В | Металл   | Стандартные электродные потенциалы, В |
|----------|---------------------------------------|----------|---------------------------------------|
| Магний   | -2,370                                | Никель   | -0,25                                 |
| Бериллий | -1,850                                | Молибден | -0,2                                  |
| Алюминий | -1,660                                | Олово    | -0,136                                |
| Марганец | -1,180                                | Свинец   | -1,226                                |
| Цинк     | -0,760                                | Медь     | +0,337                                |
| Хром     | -0,740                                | Серебро  | +0,8                                  |
| Железо   | -0,430                                | Платина  | +1,19                                 |
| Кадмий   | -0,400                                | Золото   | +1,5                                  |
| Кобальт  | -0,277                                |          |                                       |

**Показатели скорости коррозии**

Скорость коррозии зависит как от природы материала, так и от условий окружающей среды. Наивысшая скорость наблюдается на морских объектах и предметах, заглубленных в грунт в зонах переменного смачивания, что

<sup>1</sup> Кавитация – процесс образования и последующего схлопывания пузырьков в потоке жидкости, сопровождающийся шумом и гидравлическими ударами, образование в жидкости полостей (кавитационных пузырьков, или пустот), которые могут содержать разреженный пар.

обусловлено высокой агрессивностью морских и подземных вод за счет больших количеств и разнообразия растворенных в них солей.

Для установления скорости коррозии материала в данной среде обычно ведут наблюдение за изменением во времени какой-либо характеристики, отражающей модифицирование свойств материала, например за уменьшение или увеличение массы металла, объема выделяющихся или поглощающихся газов, трансформированием механических или электрических свойств и др.

Различают прямые и косвенные показатели коррозии.

К *прямым* относятся:

➤ убыль или увеличение массы образца материала, отнесенные к единице поверхности (этот показатель, как и некоторые другие из приведенных ниже, отнесенный ко времени, выражает скорость коррозии);

➤ глубина коррозии;

➤ доля поверхности, занятая продуктами разрушения;

➤ число коррозионных точек или язв на единице поверхности образца;

➤ объем выделившегося с единицы поверхности водорода или поглощенного кислорода;

➤ время до появления первого очага коррозии и образования основной коррозионной трещины (или до полного разрушения образца);

➤ величина тока коррозии.

*Косвенными показателями* скорости коррозионных процессов являются изменения физических свойств материала, например, механических, электрических и др.

В практике наибольшее распространение получили показатели изменения массы образца, глубины коррозии и величина коррозионного тока.

*Показатель изменения массы* – это модифицирование массы образца материала в результате коррозии, отнесенное к единице поверхности  $S$  и к единице времени  $\tau$  (например,  $\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ ). В зависимости от условий коррозии различают:

а) отрицательный:  $K_m^- = \Delta m / (S \cdot \tau)$ ,

где  $m$  – убыль массы металла за время  $\tau$  после удаления продуктов коррозии;

б) положительный:  $K_m^+ = \Delta m' / (S \cdot \tau)$ ,

где  $m'$  – увеличение массы материала за время  $\tau$  после роста пленки продуктов коррозии.

*Показатель глубины коррозии*  $K_{\Pi}$  – глубина коррозионного разрушения материала  $\Pi$  в единицу времени  $\tau$  (например,  $\text{мм}/\text{год}$ ):  $K_{\Pi} = \Pi / \tau$ .

*Показатель величины коррозионного тока (токовый)*  $i$  удобно применять для исследования электрокоррозии металлов. По физическому смыслу он является плотностью анодного тока, определяющей скорость коррозионного

процесса.

На основе закона Фарадея можно установить связь между  $i$  и  $K_m^-$  ( $K_m^+$ ), где  $n$ -валентность иона металла, переходящего в раствор;  $F=2,68$  – постоянная Фарадея, А·ч/г-экв;  $A_{Me}$  – атомная масса металла  $i = (K_m^- \cdot nF)/A_{Me} \cdot 10000 = K_m^+ \cdot (n/A_{Me}) \cdot 2.68 \cdot 10^{-1}$ , А/см<sup>2</sup>.

Для адекватной оценки скорости коррозии, характеристики устойчивости металлов и коррозионной активности среды (условий коррозии) в ГОСТ 13819-68 установлена десятибалльная шкала (табл. 2).

Таблица 2

Десятибалльная шкала оценки скорости коррозии, характеристики устойчивости металлов и коррозионной активности (агрессивности среды)

| Балл | Коррозионное проникновение, мм/год | Скорость коррозии, г/м·ч |                  |                     |                       | Характеристика          | Коррозионная активность среды |
|------|------------------------------------|--------------------------|------------------|---------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------------|
|      |                                    | Железо и его сплавы      | Медь и ее сплавы | Свинец и его сплавы | Алюминий и его сплавы |                         |                               |
| 1    | <0,001                             | <0,0009                  | <0,001           | <0,0013             | <0,0003               | Полностью устойчивый    | Неактивная                    |
| 2    | 0,001-0,005                        | 0,0009-0,0045            | 0,001-0,005      | 0,0013-0,0065       | 0,0003-0,0015         | Повышенная устойчивость | Низкая                        |
| 3    | 0,005-0,01                         | 0,0045-0,009             | 0,005-0,01       | 0,0065-0,0013       | 0,0015-0,003          | То же                   | То же                         |
| 4    | 0,01-0,05                          | 0,009-0,045              | 0,01-0,05        | 0,013-0,065         | 0,003-0,015           | Устойчивый              | Средняя                       |
| 5    | 0,05-0,1                           | 0,045-0,09               | 0,05-0,10        | 0,065-0,13          | 0,015-0,03            | То же                   | То же                         |
| 6    | 0,1-0,5                            | 0,09-0,45                | 0,1-0,5          | 0,13-0,65           | 0,03-0,15             | Пониженная устойчивость | Повышенная                    |
| 7    | 0,1-1,0                            | 0,45-0,90                | 0,5-1,0          | 0,65-1,3            | 0,15-0,3              | То же                   | Низкая                        |
| 8    | 1-5                                | 0,9-4,5                  | 1,0-5,0          | 1,3-6,5             | 0,3-1,5               | Слабоустойчивый         | Высокая                       |
| 9    | 5-10                               | 4,5-9,0                  | 5,0-10,0         | 6,5-13,0            | 1,5-3,0               | То же                   | То же                         |
| 10   | >10                                | >9                       | >10              | >13                 | >3                    | Неустойчивый            | Очень высокая                 |

### Меры борьбы с коррозией

Для борьбы с коррозией материалов применяют разнообразные методы, учитывающие особенности не только самого материала, но и условия его эксплуатации. Поэтому нет какой-либо единой системы выбора и применения мер защиты от коррозии. Все используемые на практике методы борьбы с разрушением металлов, можно классифицировать по характеру воздействия на три основные группы, определяющие протекание коррозионного процесса: металл, коррозионная среда и конструктивные особенности изделия.

Воздействие на металл. К числу способов борьбы, основанных на оказании соответствующего противокоррозионного воздействия на металл, можно отнести: коррозионностойкое легирование, термообработку, применение различных покрытий, ингибиторов, смазок, а также использование электрохимической

защиты.

Коррозионностойкое легирование и термообработку используют в основном тогда, когда металлы в конструкции не позволяют применять другие меры защиты. Для защиты от коррозии применяют металлические, неорганические и органические покрытия. Металлические покрытия получают различными способами: электроосаждением (гальванический способ), термодиффузионным насыщением поверхностного слоя, путем погружения в другой расплавленный металл, плакированием, металлизацией, напылением, методом вакуумной конденсации и др. Ингибиторы и специальные защитные смазки используют в процессе эксплуатации, а также при кратковременном и длительном хранении. Эти средства защиты при необходимости легко удаляются и возобновляются.

Электрохимическая защита заключается в том, что металлоконструкции, эксплуатирующиеся в морской воде, почве или другой электропроводящей среде, подвергают внешней анодной или катодной поляризации.

Воздействие на среду. Специальные меры, понижающие агрессивность среды, широко применяются для решения многих практических проблем, связанных с коррозией. Например, при нагреве металла, сварке и т.п. используют инертные или защитные атмосферы. Одним из способов борьбы с коррозией является осушение атмосферы в замкнутом пространстве специальными адсорбентами. Для уменьшения электрохимической коррозии в среду вводят ингибиторы (анодные и катодные), представляющие собой соли тяжелых металлов. Другой способ снижения коррозии в водных растворах – удаление кислорода (обескислороживание).

Воздействие на конструкцию при конструировании следует учитывать опасность контактной коррозии, в связи с чем нельзя без соответствующей изоляции соприкасающихся поверхностей сочетать в конструкции металлы, существенно отличающиеся по величине электрических потенциалов. Не менее важно учитывать использование в конструкциях различных неметаллических материалов, в том числе теплоизоляционных, электроизоляционных и др. Известно, что некоторые из этих материалов, например войлок, асбест, древесина, могут впитывать и удерживать влагу и, таким образом, быть очагами усиленной коррозии. Ряд полимерных материалов, подвергаясь со временем старению, выделяют коррозионнеактивные агенты, ускоряющие процессы коррозии. Поэтому изоляционные материалы часто пропитывают каменноугольным дегтем или битумом, а применяемые полимерные материалы подвергают специальным исследованиям с целью определения опасности выделения агрессивных агентов.

Скопление влаги в различных элементах конструкции способствует развитию коррозии, поэтому при разработке конструкций предусматривают возможность проветривания полостей, наличия дренажных отверстий и др. Исключительно опасно в коррозионном отношении наличие щелей и зазоров. На изделии не должно быть различных углублений, канавок, пазов, в которых может скапливаться влага. Элементы конструкции должны быть обтекаемы (это облегчает испарение влаги).

При конструировании следует стремиться к тому, чтобы у деталей было

наименьшее отношение периметра сечения к его площади. Это отношение, характеризующее поверхность элемента конструкции, соприкасающуюся с коррозионной средой, принято называть слитностью сечения. Дешевизна конструкций из уголков и швеллеров находится в противоречии с их уязвимостью в коррозионном отношении, так как эти детали имеют большую слитность сечения. Соединение этих элементов в конструкции сложно защитить от коррозии. Затруднено и удаление продуктов коррозии, а также зачистка, предшествующая покраске.

Большое значение имеет характер соединения элементов конструкции. В частности, сварка предпочтительнее клепаных и болтовых соединений, поскольку полностью исключает возможность появления различных пор, зазоров, щелей и др.

Существуют и другие требования к конструированию, обеспечивающие такое соединение изделий, при котором они в наименьшей степени подвержены опасности развития коррозии, например: требования к общей компоновке и расположению элементов, учет возможности нанесения и возобновления различных покрытий в процессе эксплуатации и при ремонте и т.д.

При необходимости применения материалов, контакты которых недопустимы, необходима изоляция (электрическое разъединение), которая осуществляется при помощи прокладок, втулок, шайб и других разъединительных деталей, покрытий, монтажных паст и т.п.

### **Стандартные методы определения допустимости контактов материалов при различных условиях эксплуатации и способы защиты от коррозии**

Допустимость контактов различных материалов установлена ГОСТ 9.005-72 с учетом разности их электрических потенциалов, поляризуемости в данной среде и ее омического сопротивления. Для контактов металлов с неметаллами допустимость установлена с учетом агрессивности неметалла по отношению к металлу и влияния металла на процессы разрушения неметаллов, повышения агрессивности среды неметаллом за счет деструкции полимеров и других физико-химических процессов.

В зависимости от агрессивности среды и степени опасности возникновения контактной коррозии устанавливаются контакты металлов со следующими обозначениями:

- допустимый – «±»;
- ограниченно допустимый:
  - а) для атмосферных условий – «О»;
  - б) для морской и пресной воды – «Х»;
- недопустимый – «-».

Допустимые контакты могут применяться в изделиях без защиты от контактной коррозии. Ограниченно допустимые контакты в атмосферных условиях могут использоваться в деталях, конструктивные и эксплуатационные требования которых позволяют периодически возобновлять защиту контактных поверхностей нанесением рабочих или консервативных смазок, лакокрасочных

покрытий или при условии допустимости коррозионного поражения контактирующих материалов для назначенного срока службы изделия. В морской и пресной воде такие контакты могут применяться для изделий при условиях:

- соблюдения требуемого соотношения площадей анодных и катодных поверхностей в зоне влияния контакта, зависящего от природы металлов, электропроводности воды, конфигурации деталей, места расположения контактов (открытая поверхность, замкнутая система);

- возможного влияния продуктов коррозии металла на разрушение другого.

Контакты без защиты от контактной коррозии допускается применять в следующих технически обоснованных случаях:

- если в изделии специально предусмотрена защита от коррозии одних материалов за счет других;

- если контакт «металл-металл» расположен в герметизированной части изделия или в атмосфере сухих инертных газов.

Допустимость контактов металлов при использовании в конструкции приведена в табл. 4-6. Металлы расположены таким образом, что группы, имеющие больший порядковый номер, катодны по отношению к металлам, имеющим меньший порядковый номер. В пределах одной группы впереди стоящий металл является анодом по отношению к металлу, стоящему за ним.

Допустимость контактов различных металлов и неметаллов в атмосферных условиях приведена в табл. 7. Коррозионная агрессивность неметаллов определяется возможностью выделения при их разложении (старении) некоторых агрессивных веществ, например формальдегида, аммиака, уксусной и муравьиной кислот, свободного хлора и др.

## 2. Практическая часть

### 2.1. Порядок выполнения работы

1. Получить у преподавателя номер варианта индивидуального задания, переписать его в тетрадь для практических работ и изобразить простейшую схему анализируемого устройства.

2. Составить перечень основных конструктивных элементов устройства в порядке их перечисления в задании с указанием используемых для них материалов.

3. Установить в баллах по табл. 2 агрессивность среды эксплуатации устройства. *Шахтные воды по агрессивности приравняются к морской воде.*

4. Показать знаком «+» наличие контактов различных конструктивных элементов устройства, используя номер в соответствии с составленным перечнем, по следующей схеме (табл. 3).

5. Определить по табл. 4-7 допустимость контакта предложенных материалов и в случае необходимости предложить меры, предупреждающие развитие коррозионных процессов.

Результаты анализа представить в сокращенном виде, используя номера составленного в п.2 перечня.

Пример: 1→2 – контакт допустим; 2→3 – контакт недопустим, необходима смазка.

Таблица 3

## Наличие контакта между элементами устройства

| № п/п | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------|---|---|---|---|---|---|
| 1     |   |   |   |   |   |   |
| 2     |   |   |   |   |   |   |
| 3     |   |   |   |   |   |   |
| 4     |   |   |   |   |   |   |
| 5     |   |   |   |   |   |   |
| 6     |   |   |   |   |   |   |

## Допустимость контактов металлов в изделиях, эксплуатируемых в атмосферных условиях (2-4 балла)

| Металлы                                    |                    | Контактирующие металлы                    |               |   |       |  |  |        |                  |        |        |                 |
|--|--------------------|---|---------------|---|-------|--|--|--------|------------------|--------|--------|-----------------|
|  |                    | Алюминий и его сплавы, не содержащие медь |               | Цинк, его сплавы, покрытия без доп. обработки | Чугун | Низколегированная углеродистая сталь, без покрытий | Sn, оловянные и Sn-Pb покрытия, припой ПОС | Свинец | Медь и ее сплавы | Латунь | Бронза | Хромистые стали |
|  |                    | неанодированные                           | анодированные |   |       |  |  |        |                  |        |        |                 |
| 1  |                    | 2   | 3             | 4   | 5     | 6  | 7  | 8      | 9                | 10     | 11     | 12              |
| Al, его сплавы без Cu                      | неанодированные    | +   | +             | +   | -     | -  | +  | +      | -                | -      | -      | О               |
|  | анодированные      | +   | +             | +   | -     | -  | +  | +      | -                | -      | -      | О               |
| Zn, сплавы, покрытия                       | без доп. обработки | +   | +             | +   | -     | -  | +  | +      | -                | -      | -      | -               |
| Чугун                                      |                    | -   | -             | -   | +     | +  | -  | -      | -                | -      | -      | -               |
| Низколегированная углеродистая сталь       | Без покрытий       | -   | -             | -   | +     | +  | -  | -      | -                | -      | -      | -               |
| Sn, оловянные и Sn-Pb покрытия, припой ПОС |                    | +   | +             | +   | -     | -  | +  | +      | +                | +      | +      | О               |
| Свинец                                     |                    | +   | +             | +   | -     | -  | -  | +      | +                | +      | +      | +               |
| Медь и ее сплавы                           |                    | -   | -             | -   | -     | -  | +  | +      | +                | +      | +      | +               |
| Бронза                                     |                    | -   | -             | -   | -     | -  | +  | +      | +                | +      | +      | +               |
| Хромистые стали                            |                    | О   | О             | -   | -     | -  | +  | +      | +                | +      | +      | +               |

## Допустимость контактов металлов в изделиях, эксплуатируемых в атмосферных условиях (5-8 баллов)

| Металлы                                    |                    | Контактирующие металлы                    |               |   |       |  |  |        |                  |        |        |                 |
|--|--------------------|---|---------------|---|-------|--|--|--------|------------------|--------|--------|-----------------|
|  |                    | Алюминий и его сплавы, не содержащие медь |               | Цинк, его сплавы, покрытия без доп. обработки | Чугун | Низколегированная углеродистая сталь, без покрытий | Sn, оловянные и Sn-Pb покрытия, припой ПОС | Свинец | Медь и ее сплавы | Латунь | Бронза | Хромистые стали |
|  |                    | неанодированные                           | анодированные |   |       |  |  |        |                  |        |        |                 |
| 1  |                    | 2   | 3             | 4   | 5     | 6  | 7  | 8      | 9                | 10     | 11     | 12              |
| Al, его сплавы без Cu                      | неанодированные    | +   | +             | +   | -     | -  | 0  | 0      | -                | -      | -      | 0               |
|  | анодированные      | +   | +             | +   | -     | -  | 0  | 0      | -                | -      | -      | 0               |
| Zn, сплавы, покрытия                       | без доп. обработки | +   | +             | +   | -     | -  | 0  | 0      | -                | -      | -      | -               |
| Чугун                                      |                    | -   | -             | -   | +     | +  | -  | -      | -                | -      | -      | -               |
| Низколегированная углеродистая сталь       | Без покрытий       | -   | -             | -   | +     | +  | -  | -      | -                | -      | -      | -               |
| Sn, оловянные и Sn-Pb покрытия, припой ПОС |                    | 0   | 0             | 0   | -     | -  | +  | +      | +                | +      | +      | +               |
| Свинец                                     |                    | 0   | 0             | 0   | -     | -  | +  | +      | 0                | 0      | 0      | 0               |
| Медь и ее сплавы                           |                    | -   | -             | -   | -     | -  | 0  | +      | +                | +      | +      | 0               |
| Бронза                                     |                    | -   | -             | -   | -     | -  | +  | 0      | +                | +      | +      | 0               |
| Хромистые стали                            |                    | 0   | 0             | -   | -     | -  | +  | 0      | 0                | 0      | 0      | +               |

## Допустимость контактов металлов в изделиях, эксплуатируемых в морской воде

| Металлы  | Контактирующие металлы    |                               |  |        |       |                      |          |                        |                 |       |   |     |
|--|---------------------------|-------------------------------|--|--------|-------|----------------------|----------|------------------------|-----------------|-------|---|-----|
|  | Цинковые сплавы, покрытия | Алюминий и его сплавы (Cu>5%) | Углеродистые и низколегированные стали, низколегированные чугуны | Свинец | Олово | Простые латуни (Л68) | Медь МЗР | Бронза Бр.ОЦСН-3-7-5-1 | Хромистые стали |       | Хромоникелевые стали X18H10T, X18H12M2T |     |
|  |                           |                               |  |        |       |                      |          |                        | 2X13            | X17H2 |   |     |
| Соотношение площадей контактируемых металлов                     |                           |                               |  |        |       |                      |          |                        |                 |       |   |     |
|  | <=>                       | <=>                           | <=>  | <=>    | <=>   | <=>                  | <=>      | <=>                    | <=>             | <=>   | <=>                                     |     |
| 1  | 2                         | 3                             | 4  | 5      | 6     | 7                    | 8        | 9                      | 10              | 11    | 12                                      |     |
| Цинковые сплавы, покрытия  | +++                       | +++                           | ---  | ---    | ---   | ---                  | ---      | ---                    | ---             | ---   | ---                                     |     |
| Алюминий и его сплавы (Cu>5%)                                    | +++                       | +++                           | ---  | ---    | ---   | ---                  | ---      | ---                    | ---             | ---   | ---                                     |     |
| Простые латуни (Л68)   | ---                       | ---                           | +++  | +++    | ---   | --X                  | --X      | --X                    | --X             | --X   | --X                                     |     |
| Углеродистые и низколегированные стали, низколегированные чугуны | ---                       | ---                           | +++  | +++    | ---   | --X                  | --X      | --X                    | --X             | --X   | --X                                     |     |
| Свинец   | ---                       | ---                           | ---  | +++    | +++   | ++                   | ++       | ++                     | ++              | ++    | +++                                     |     |
| Олово  | ---                       | ---                           | ---  | +++    | +++   | ++                   | ++       | ++                     | ++              | ++    | ++                                      |     |
| Медь МЗР   | ---                       | ---                           | --X  | ++     | ++    | --X                  | +++      | +++                    | --X             | ---   | ++                                      |     |
| Бронза Бр.ОЦСН-3-7-5-1   | ---                       | ---                           | --X  | ++     | ++    | --X                  | +++      | +++                    | --X             | ---   | --X                                     |     |
| Хромистые стали  | 2X13                      | ---                           | ---  | --X    | ++    | ++                   | --X      | --X                    | --X             | +++   | +++                                     | --X |
|  | X17K                      | ---                           | ---  | --X    | +++   | ++                   | ---      | ---                    | ---             | +++   | +++                                     | --X |
| Хромоникелевые стали X18H10T, X18H12M2T                          | ---                       | ---                           | --X  | +++    | +++   | --X                  | +++      | --X                    | --X             | --X   | +++                                     |     |

Примечание: 1. Различное соотношение площадей контактирующих металлов обозначено знаками:

< – площадь анодного металла меньше таковой катодного;

<=> – площадь анодного металла равна таковой катодного;

> – площадь анодного металла больше таковой катодного.

2. контакты металлов, обозначенные знаком «X», разрешается применять при условии, когда площадь анода не меньше чем в 8 раз превышает таковую катода.

## Допустимость контактов металлов в изделиях, эксплуатируемых в морской воде

| Металлы   |                 | Контактирующие неметаллы |             |                  |            |                |            |                                   |        |                          |
|---|-----------------|--------------------------|-------------|------------------|------------|----------------|------------|-----------------------------------|--------|--------------------------|
|   |                 | Фторопласты*             | Аминопласты | Поливинилхлорид* | Текстолит* | Стеклопластики | Винипласт* | Стеклопласт<br>или<br>полиэфирные | Асбест | Резины<br>серосодержащие |
| Алюминий<br>и его<br>сплавы<br>(без Cu)   | Неанодированные | 1-4                      | 1-4         | 1-4              | 1-4        | 1              | 1          | 1                                 | 1-5    | 1-5                      |
|   | Анодированные   | 1-5                      | 1-4         | 1-5              | 1-5        | 1-5            | 1-5        | 1                                 | 1-5    | 1-5                      |
| Цинк, его сплавы, покрытия<br>без доп. обработки  |                 | 1-5                      | 1,2         | 1-5              | 1-5        | 1-5            | 1-5        | 1                                 | 1-5    | 1-5                      |
| Чугун   |                 | 1-3                      | 1           | 1-4              | 1          | 1-4            | 1,3,5      | 1                                 | 1-5    | 1-5                      |
| Углеродистая<br>низколегиро-<br>ванная сталь  | Без покрытий    | 1-4                      | 1           | 1-4              | 1-4        | 1-4            | 1,3        | 1,3                               | 1-5    | 1-5                      |
|   | Фосфатированная | 3                        | 1           |                  | 1          | 1              | 1          | 1                                 | -      | 1-5                      |
| Sn, оловянные и Sn-Pb<br>покрытия, припой ПО  |                 | 1-5                      | 1-3         | 1-5              | 1-5        | 1-5            | 1-5        | 3                                 | 1-4    | 1-5                      |
| Свинец  |                 | 1-5                      | 1-3         | 1-4              |            |                |            |                                   | 1-4    | 1-5                      |
| Медь и ее сплавы  |                 | 1-5                      | 1-3         | 1-5              | 1-5        | 1-5            | 1-5        | 1                                 | 1-4    | О                        |
| Бронза, латунь  |                 | 1-5                      | 1-3         | 1-5              | 1-5        | 1-5            | 1-5        | 1                                 | 1-4    | О                        |
| Никель, его сплавы и<br>покрытия. Хром и его<br>покрытия. Хромистые и<br>хромоникелевые стали |                 | 1-5                      | 1-3         | 1-5              | 1-5        | 1-5            | 1-5        | 1                                 | 1-4    | 1-5                      |

Примечание: 1. «-» – недопустимые контакты; «О» – ограниченно допустимые контакты; цифры – допустимые контакты по десятибалльной шкале (табл. 2); пропуск – отсутствие достоверной информации.  
2. \* – отмечены материалы, содержащие хлор в виде примесей и наполнителей, понижающий коррозионную стойкость.

## 2.2. Варианты индивидуальных заданий

| № п/п | Наименование устройства                 | Детали конструкции с указанием материала  | Характеристика среды эксплуатации               |
|-------|---|---|---|
| 1     | 2                                       | 3   | 4   |
| 1     | Электромотор                            | Металлический корпус (низколегированная сталь), обмотки статора и ротора (медь), подшипники качения (хромистые стали), уплотняющие фторопластовые прокладки и монтажные электрические платы из текстолита             | Влажная шахтная атмосфера средней агрессивности |
| 2     | Пускатель шахтный                       | Герметический чугунный корпус, отдельные детали из низколегированных сталей, разъединители тока (медные пластины), текстолитовые монтажные платы и резиновые уплотнительные втулки                                    | Шахтная атмосфера средней агрессивности         |
| 3     | Токоразъемники (рубильники) открытые    | Металлический корпус и приводные детали (низколегированная сталь), монтажная асбоцементная плита и контакторы (медь)  | Атмосфера низкой агрессивности                  |
| 4     | Трансформатор шахтный, масляный         | Герметический металлический корпус (магнитное железо), медный провод, текстолитовые изолирующие пластины и трансформаторное масло   | Неактивная жидкость                             |
| 5     | Светильник шахтный                      | Стеклянный плафон в металлической арматуре (низколегированная сталь), внутри которого размещается электролампа с аминопластовым патроном и медными контактами, подводящие алюминиевые провода и резиновые уплотнители | Неактивная                                      |
| 1     | 2                                       | 3   | 4   |
| 6     | Аккумулятор шахтный для индивидуального | Металлический корпус (низколегированная сталь) и аккумуляторные батареи,  | Электролит высокой агрессивности                |

|    |  |  |                          |
|----|--|--|--------------------------|
|    | пользования  | разъединенные резиновым кожухом. В свою очередь батарея состоит из оцинкованного металлического корпуса, наполненного электролитом (серная кислота), свинцовых пластин и медных контактов. |                          |
| 7  | Взрывная машинка индивидуального пользования       | Металлический корпус, электрические батареи, конденсаторы (алюминиевая фольга и слюда), пластмассовые монтажные платы (аминопласт) и медные контакты.                                      | Низкая агрессивность     |
| 8  | Калорифер электрический                            | Металлический корпус (малоуглеродистая сталь), асбоцементная труба, нагреватель (хромоникелевая сталь), медные контакты.   | Низкая агрессивность     |
| 9  | Рельсовый путь при электрической тяге              | Рельс (низколегированная сталь), соединенный на стыках медными проводами с помощью болтов, и бетонные шпалы.   | Шахтные воды             |
| 10 | Колесная пара для шахтных электровозов и вагонеток | Два колеса, соединенные валом (низколегированная сталь), подшипники скольжения (баббит-сплав на оловянной основе), чугунные буксы и корпуса подшипников.                                   | Шахтные воды             |
| 11 | Тормозная пара для шахтных электровозов            | Колеса (низколегированная сталь) и тормозная колодка (бронза).   | Повышенная агрессивность |
| 1  | 2  | 3  | 4                        |
| 12 | Колеса для автотранспорта шахтного и карьерного    | Диск и обод (низколегированная сталь), подшипники качения (высоколегированные стали) и резиновые шины.   | Шахтные воды             |
| 13 | Металлотросовые ленты для конвейеров               | Резиновая основа, армированная металлическими тросами (низколегированные стали).   | Низкая агрессивность     |

|    |   |   |                          |
|----|---|---|--------------------------|
| 14 | Двигатель внутреннего сгорания для автомобиля                       | Чугунный корпус, отдельные детали (цилиндры, валы, клапаны) из высоколегированных сталей, подшипники скольжения (бронзы) и асбестовые прокладки.                    | Повышенная агрессивность |
| 15 | Шахтные насосы для откачки воды                                     | Чугунный корпус, лопатки из высоколегированных сталей, бронзовые прокладки, подшипники качения (хромистые стали) и резиновые уплотнители.                           | Шахтные воды             |
| 16 | Запорная арматура (задвижки, вентили) для водопроводных магистралей | Чугунный корпус, медные прокладки и резиновые уплотнители магистралей.  | Шахтные воды             |
| 17 | Запорная арматура (краны, вентили) для воздушных магистралей        | Металлический корпус (низколегированные стали), бронзовые уплотняющие детали и поливинилхлоридные прокладки   | Неактивная               |
| 18 | Шахтные вентиляционные рукава для местного проветривания            | Прорезиненная ткань и соединительные дюралевые фланцы   | Шахтные воды             |
| 1  | 2   | 3   | 4                        |
| 19 | Шарошечное долото   | Металлический корпус (низколегированная сталь), твердосплавное вооружение (зубки), соединенные с корпусом бронзовым припоем, и подшипники качения (хромистые стали) | Низкая агрессивность     |
| 20 | Коронки для ударного бурения (перфораторы, пневмоударники)          | Металлический корпус (низколегированная сталь) и твердосплавные пластины, соединенные с корпусом  | Шахтные воды             |

|    |  |   |                       |
|----|--|---|-----------------------|
|    |  | оловянным припоем.  |                       |
| 21 | Рабочий орган проходческого комбайна для крепких пород | Металлический корпус (низколегированная сталь), пластины из твердого сплава, соединенные с корпусом припоем из медно-никелевого сплава. | Низкая агрессивность  |
| 22 | Тюбинговая крепь (например, в тоннелях метро)          | Чугунные тюбинги, соединенные металлическими болтами (низколегированная сталь) со свинцовыми прокладками между тюбингами.               | Средняя агрессивность |
| 23 | Шахтная крепь  | Металлические рамы (малоуглеродистые стали), покрытые сверху дюралевыми листами   | Шахтные воды          |

### Контрольные вопросы

1. Опишите, как проанализировать поведение железных материалов по отношению к кислотам, особенно к концентрированным и разбавленным.
2. Охарактеризуйте методы установления коррозионной стойкости сплавов железа и нейтральных (различные воды и газы) и щелочных средах.
3. Укажите, как действуют на ММ на основе цветных металлов различные воды и как при этом проводят анализ их коррозионной стойкости.
4. Покажите, как осуществляют определение коррозионной стойкости ММ на основе цветных металлов в щелочных средах.
5. Опишите способы анализа коррозионной стойкости ММ на основе цветных металлов.
6. Укажите, как ведут себя ММ на основе цветных металлов в растворах кислот-окислителей и как выполняют испытания на их коррозионные свойства в этом случае.

## Практическая работа № 10

### Электрическая прочность диэлектриков

**Цель работы:** изучить теоретические основы электрической прочности  $E_{\text{пр}}$  твердых диэлектриков, научиться определять  $E_{\text{пр}}$  и связанные с ней параметры.

#### 1. Основные теоретические положения

Электрическая прочность  $E_{\text{пр}}$  – средняя напряженность электрического поля, при которой происходит пробой изоляционного промежутка. Напряжение, при котором регистрируется пробой, называют «пробивным» и обозначают как  $U_{\text{пр}}$ . Данные параметры связаны между собой выражением (10.1), где  $h$  – толщина диэлектрика (изоляционный промежуток между электродами, разрядный промежуток).

$$E_{\text{пр}} = U_{\text{пр}}/h \quad (10.1.)$$

Пробивное напряжение зависит от размера разрядного промежутка. При его увеличении  $U_{\text{пр}}$  возрастает, а электрическая прочность снижается.

Коэффициент запаса электрической прочности  $k$  определяется из выражения (10.2), где  $U_{\text{раб}}$  – рабочее напряжение

$$k = U_{\text{пр}}/U_{\text{раб}} \quad (10.2)$$

Для надежной работы электрической изоляции должно выполняться условие:  $k > 1$ .

Пробой твердого диэлектрика по его поверхности называется *перекрытием*. В этом случае происходит пробой газа или жидкости, окружающей твердый диэлектрик.

#### 1.1. Виды пробоя твердых диэлектриков

Электрический пробой диэлектрика – это скачкообразное увеличение электропроводности материала при воздействии высокого напряжения, вплоть до образования электропроводящего плазменного канала. Явление электрического пробоя в газах или жидкостях часто называют

«электрическим разрядом», что говорит о разряде ёмкости через этот канал.

Механизмы развития разряда в газообразных, жидких и твёрдых диэлектриках различны

При электрическом пробое большого газового промежутка последовательно развиваются следующие явления:

1) Появление *свободного электрона* в газовом промежутке (случайного, из металлического электрода, в результате фотоионизации молекулы газа и т.п.)

2) Разгон свободного электрона электрическим полем до энергии, достаточной для того, чтобы при соударении с нейтральным атомом ионизировать последний (*ударная ионизация*).

3) Развитие *электронной лавины* как следствие множественных актов ударной ионизации.

4) Рост *стримера* – проводящего плазменного канала, формирующегося из положительных ионов, оставшихся после прохождения лавины, и отрицательных зарядов, втягиваемых в положительную плазму.

5) Преобразование стримера в *лидер* за счет термоионизации, вызываемой прохождением емкостного тока по стримеру.

6) *Главный разряд* происходит при замыкании каналом разряда разрядного промежутка.

При малых промежутках процесс пробоя может завершиться на стадиях 3 (лавинный пробой) и 4 (стримерный пробой, искра).

Электрическая прочность газов зависит:

А) *от давления*. При увеличении давления уменьшаются расстояния между молекулами. Разгоняющемуся электрону необходимо на более коротком пути разгона (называемого длиной свободного пробега) получить ту же энергию, достаточную для ионизации атома. Эта энергия определяется в первую очередь конечной (в момент соударения) скоростью электрона. Большого ускорения электрон может достичь за счет увеличения действующей на него силы – напряженности электрического поля. Экспериментальная зависимость пробивного напряжения газового промежутка от произведения давления « $P$ » на величину промежутка « $h$ » называется законом Пашёна. Минимальное значение пробивного напряжения для воздуха при  $P \cdot h = 0,7 \text{ Па} \cdot \text{м}$  составляет примерно 330 В. Ниже указанной величины  $P \cdot h$  электрическая прочность возрастает из-за малой вероятности столкновения электронов с молекулами газа;

При  $P \cdot h \approx 10 \text{ Па} \cdot \text{м}$  и более можно пользоваться следующей

приближенной формулой (10.3) для расчета пробивного напряжения, где параметры  $a_0$  и  $b_0$  зависят от сорта газа

$$U_{iД} = \frac{(a_0 \cdot P \cdot h)}{P_0} + b_0 \sqrt{(P \cdot h)/P_0} \quad (10.3)$$

| Постоянные коэффициенты   | Воздух | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> | Ar    | He     | Ne     | SF <sub>6</sub> |
|---------------------------|--------|----------------|----------------|----------------|-------|--------|--------|-----------------|
| $a_0$ , МВ/м <sup>2</sup> | 2,45   | 2,6            | 2,35           | 1,26           | 0,57  | 0,57   | 0,201  | 8,93            |
| $b_0$ , МВ/м <sup>2</sup> | 0,064  | 0,0635         | 0,0955         | 0,0437         | 0,226 | 0,0153 | 0,0157 | 0               |

Здесь предполагается давление  $P_0 = 101,3$  кПа, температура  $T_0 = 293$  К. При изменении температуры и давления предыдущая формула слегка модифицируется в (10.4), где  $\delta = (pT_0)/(p_0T)$

$$U_{iД} = a_0 \cdot \delta \cdot h + b_0 \sqrt{\delta \cdot h} \quad (10.4.)$$

Б) *От сродства молекулы газа к электрону, электроотрицательности газа.* Сродство к электрону – это способность некоторых нейтральных атомов и молекул присоединять добавочные электроны, превращаясь в отрицательные ионы. В электроотрицательных газах, состоящих из атомов с высоким сродством к электрону, требуется большая энергия разгона электронов полем для образования электронной лавины.

*Электрическая прочность жидкого диэлектрика* не связана непосредственно с их химическим строением. Из-за близкого расположения молекул в жидкости не реализуется механизм ударной ионизации.

На значение электрической прочности влияет в первую очередь количество газа в жидкости, состояние и площадь поверхности электродов.

Электрический пробой жидкого диэлектрика начинается, как правило, с пробоя микроскопических газовых пузырьков. Из-за низкой диэлектрической проницаемости газа напряженность в пузырьке выше, чем в жидкости. А электрическая прочность газа – ниже.

Частичные разряды в пузырьках приводят к росту последних, что в итоге завершается пробоем жидкого диэлектрика.

Электрическая прочность жидкого диэлектрика повышается при:

- очистке от твердых проводящих микрочастиц (сажа, уголь и т.п.);
- сушке жидкости (удалении воды);
- дегазации жидкости (вакууммировании);

– повышении давления –  $P$ .

Для учета давления  $P$  и площади электродов  $S$  используется обобщение эмпирических зависимостей в виде формулы Мартина (10.5), где постоянная  $M$  зависит от сорта жидкости и имеет размерность МВ/см.

$$E_p = (M \cdot P^{1/8}) / (\tau^{1/3} \cdot S^{1/10}) \quad (10.5)$$

В этом выражении длительность импульса  $\tau$  следует подставлять в микросекундах, давление в атм., а площадь электродов ( $S$ ) в см<sup>2</sup>. Постоянная  $M$  составляет 0,7 МВ/см для гексана и трансформаторного масла, 0,6 МВ/см для глицерина, 0,5 МВ/см для этилового спирта, 0,6 МВ/см для воды (в случае пробоя с катода) и 0,3 МВ/см (в случае пробоя с анода).

Механизмы пробоя твердых диэлектриков зависят от времени воздействия напряжения (с момента подачи до пробоя), определяющим физические процессы, происходящие при этом воздействии.

Различают пробой:

- электрический;
- тепловой;
- электрохимический.

При электрическом пробое твёрдого диэлектрика под действием приложенного напряжения разрываются химические связи, и вещество перерабатывается в плазму. Электрическая прочность твердого диэлектрика пропорциональна энергии химических связей.

Электрический (электронный) пробой протекает в результате ударной ионизации молекул или ионов диэлектрика электронами, движущимися с высокой скоростью под действием электрического поля. При этом в диэлектрике между электродами создается сплошной плазменный канал (стример) с высокой электропроводностью, состоящий из электронов и положительных ионов.

Электрический пробой возникает при условии, когда энергия электрона, определяемая из уравнения (10.6), где  $\bar{e}$ – заряд;  $\lambda$  – средняя длина свободного пробега – расстояние, которое проходит электрон от одного соударения с нейтральными ионом или молекулой диэлектрика до другого;  $W_{\text{и}}$ – энергия ионизации молекул или ионов.

$$W_{\text{э}} = \bar{e} \cdot \lambda \cdot E \geq W_{\text{и}} \quad (10.6)$$

Для твердых диэлектриков при электрическом пробое  $E_{пр} \approx 10^3$  МВ/м и более, время выдержки диэлектрика под напряжением  $\tau_{выд} < 10^{-2}$  с.

Чисто электрический пробой имеет место, когда исключено влияние диэлектрических потерь, обуславливающих нагрев материала, а также отсутствует ионизация газовых включений.

*Электротепловой (тепловой)* начинается в момент, когда количество тепла  $q_{выд}$ , выделяющегося в результате диэлектрических потерь, будет намного больше отводимого ( $q_{отв}$ ) от элемента диэлектрика в окружающую среду.

В результате диэлектрик нагревается до температур, при которых происходит его проплавление, обугливание или растрескивание.

При постоянном напряжении количество выделяющегося тепла вычисляется по формуле (10.7), где  $E$  – напряженность электрического поля,  $\rho_v$  – удельное объемное сопротивление диэлектрика.

$$q_{выд} = E^2 / \rho_v, \text{ Вт/м}^3 \quad (8.7),$$

а при переменном напряжении по (10.8), где  $\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость диэлектрика,  $\delta$  – угол диэлектрических потерь,  $f$  – частота приложенного напряжения

$$q_{выд} = \varepsilon \cdot tg \delta \cdot f \cdot E^2 / 1,8 \cdot 10^{10} \quad (10.8).$$

Количество тепла, отводимого от диэлектрика, определяется по уравнению (10.9), где  $\eta$  – коэффициент теплопроводности;  $S$  – площадь материала;  $T$  и  $T_0$  – температура диэлектрика и окружающей среды;  $k$  – коэффициент теплопередачи от системы диэлектрик – электроды в окружающую среду, рассчитываемый из выражения (10.10).

$$q_{отв} = k \cdot S \cdot (T - T_0), \text{ Вт/м}^3 \quad (10.9),$$

$$k \approx \eta / d \quad (10.10).$$

При тепловом пробое  $E_{пр}$  рассчитывают при условии, что количества выделяемого и отводимого тепла равны. С учетом формул (10.7 и 10.9) при постоянном напряжении для  $E_{пр}$  получаем уравнение (10.11)

$$E_{пр} = \sqrt{\frac{\eta \rho S (T - T_0)}{d}} \quad (10.11),$$

а при переменном, учитывая формулы (10.8 и 10.9)

$$E_{\text{пр}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{10} \cdot \eta \cdot S(T \uparrow T_0)}{\varepsilon \cdot \tan \delta \cdot f \cdot d}} \quad (10.12).$$

Для твердых диэлектриков при тепловом пробое  $E_{\text{пр}} \approx 10 - 10^2$  МВ/м, время выдержки под напряжением  $\tau_{\text{выд}} \approx 10^{-2} - 10^6$  с.

*Электрохимический пробой (электрическое старение)* включает два этапа: предпробойный период и собственно пробой. В первом происходит медленное изменение химического состава и структуры диэлектрика под действием электрического поля, сопровождающееся уменьшением его электрического сопротивления. При уменьшении сопротивления до критического уровня происходит тепловой или электрический пробой диэлектрика. Для твердых диэлектриков при электрохимическом пробое  $E_{\text{пр}} \approx 10$  МВ/м и менее, время выдержки под напряжением  $\tau_{\text{выд}} > 10^6$  с.

*Время жизни диэлектрика* – период времени от начала эксплуатации диэлектрика до его пробоя в результате электрохимического старения. Время жизни диэлектрика уменьшается при увеличении напряженности электрического поля и температуры.

*Ионизационный пробой* является разновидностью электрического. Он возникает в процессе ионизации и пробоя газовых пор в твердом веществе (*частичных разрядов*). При этом под действием сильных окислителей – озона и оксидов азота, образующихся из воздуха, содержащегося в порах, происходит химическая деструкция диэлектрика. Электроны и ионы, бомбардируя стенки пор, разрушают материал механически. Нагрев диэлектрика под действием частичных разрядов вызывает его термическую деструкцию.

*Частичным (ЧР)* называют разряд, проходящий в какой-либо ограниченной области изоляционного промежутка, и не замыкающий его весь. Одним из примеров ЧР является коронный разряд в газах в неравномерном электрическом поле, когда стримером пробивается лишь область вблизи электрода с напряженностью поля выше электрической прочности газа (например, у провода высоковольтной линии электропередачи). В твердых телах ЧР – это локальный многолавиновый разряд в газовой поре диэлектрика.

Для возникновения частичного разряда в твердом диэлектрическом материале необходимы два условия:

- наличие воздушного включения, напряженность поля в котором выше, чем в самом диэлектрике;
- напряжение, приложенное к изолятору, должно быть достаточным для того, чтобы напряженность поля в воздушном включении превысила

пробивную.

При переменном поле, приложенном к диэлектрику, частичные разряды возникают на каждом полупериоде при достижении напряжением пробивного значения. Длительные периодические ЧР химически разрушают диэлектрик, увеличивают диэлектрические потери, что в конечном итоге приводит к пробое диэлектрика.

Для определения напряжённости поля, изоляции коаксиального кабеля можно использовать выражение (10.13):

$$E(r) = \frac{U}{r \cdot \ln(r_2/r_1)} \quad (10.13)$$

где  $r$  – расстояние от оси кабеля до точки в изоляции,  $r_2$  и  $r_1$  – радиус внешнего и внутреннего электрода соответственно.

### 1.2. Влияние различных факторов на электрическую прочность твердых диэлектриков

На величину  $E_{пр}$  влияет химическая природа (состав и строение) самого вещества. При электротепловом пробое  $E_{пр}$  диэлектрика тем ниже, чем больше значения его  $\varepsilon$  и  $tg \delta$  и меньше удельное сопротивление  $\rho_v$  (формулы 8.11 и 8.12).

Полимерные диэлектрики в порядке уменьшения  $E_{пр}$  могут быть разделены на три группы:

1) *неполярные полимеризационные полимеры* – полиэтилен, полипропилен, полистирол, политетрафторэтилен и др. ( $\varepsilon=2-2,6$ ;  $tg \delta = 10^{-4}$ ;  $\rho_v=10^{14} - 10^{18}$  Ом·м;  $E_{пр} \approx$  до 60 МВ/м при  $d \approx 1$  мм;  $E_{пр} \approx$  до 250 МВ/м при  $d \approx 0,02 - 0,1$  мм);

2) *полярные полимеризационные полимеры* – поливинилхлорид, полиимиды, политрифторхлорэтилен и др. ( $\varepsilon=3-6$ ;  $tg \delta \approx 10^{-2}$ ;  $\rho_v=10^{11}-10^{14}$  Ом·м;  $E_{пр} \approx$  до 40 МВ/м при  $d \approx 1$  мм;  $E_{пр} \approx$  до 180 МВ/м при  $d \approx 0,02 - 0,1$  мм);

3) *поликонденсационные полимеры* – фенолформальдегидные смолы, эпоксидные смолы и др. ( $\varepsilon=3,5-8$ ;  $tg \delta \approx 10^{-3}-10^{-1}$ ;  $\rho_v=10^9-10^{14}$  Ом·м;  $E_{пр} \approx$  до 20 МВ/мм при  $d \approx 1$  мм;  $E_{пр} \approx$  до 80 МВ/м при  $d \approx 0,02-0,1$  мм).

Диэлектрики ионного строения в порядке уменьшения  $E_{пр}$  могут быть разделены на две группы:

1) *кристаллические с плотной упаковкой ионов* – кварцевое стекло, боратное стекло, ситаллы и др. ( $\epsilon=2,8-3,7$ ;  $\operatorname{tg} \delta \approx 2 \cdot 10^{-4}$ ;  $\rho_v \approx 10^{15}$  Ом·м;  $E_{\text{пр}} \approx$  до 80 МВ/м при  $d \approx 1$  мм переменном напряжении;  $E_{\text{пр}} \approx$  до 500 МВ/м при постоянном напряжении;

2) *кристаллические с неплотной упаковкой ионов* (электротехнический фарфор, материалы на основе слюды – микалексы, миканиты и др.) и *аморфные* (неорганическое щелочное стекло и др.); материалы имеют следующие характеристики:  $\epsilon=5-16$ ;  $\operatorname{tg} \delta \approx 10^{-4}-10^{-2}$ ;  $\rho_v \approx 10^{10}-10^{12}$  Ом·м;  $E_{\text{пр}} \approx 10-30$  МВ/м при  $d \approx 1$  мм и переменном напряжении.

### 1.3. Влияние температуры

При электрическом пробое (горизонтальный участок на рис. 10.1)  $E_{\text{пр}}$  твердых диэлектриков практически не зависит от температуры. Однако, в электроизоляционных материалах, которые имеют дефекты, образующие ловушки для электронов, при некоторой температуре возможна термическая ионизация ловушек, увеличение концентрации электронов и уменьшение  $E_{\text{пр}}$ .

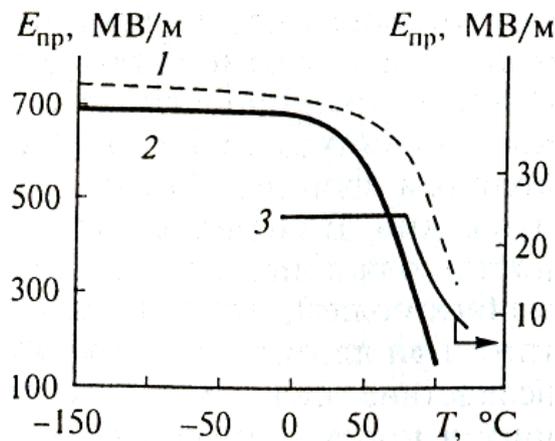


Рис. 10.1. Зависимость электрической прочности  $E_{\text{пр}}$  диэлектриков от температуры  $T$ :

1 – полистирол, 2 – полиэтилен, 3 – фарфор;

толщина образцов 1 и 2 – 0,01 – 0,07 мм, напряжение постоянное;

толщина образца 3 – 1,5 мм,  $f = 50$  Гц

При тепловом пробое  $E_{\text{пр}}$  ниже, чем при электрическом. При

нагревании  $E_{пр}$  изменяется с характерным изломом (рис. 10.1). При низких температурах  $E_{пр}$  не зависит от  $(t)$ , здесь имеет место область электрического пробоя. Выше некоторой критической температуры происходит резкое снижение  $E_{пр}$  и отсюда уже начинается развитие теплового пробоя. У кристаллизующихся полимеров излом зависимости  $E_{пр} = f(T)$  наблюдается при достижении температуры плавления, у аморфных полимеров – стеклования, а затем при  $t$  текучести. Это связано с тем, что выше температур фазовых и физических переходов в полимерах увеличивается тепловыделение, обусловленное релаксационными диэлектрическими потерями – возрастает интенсивность дипольно-сегментальной и дипольно-групповой поляризации.

Для диэлектриков ионного строения (керамика, стекло) излом на кривой  $E_{пр} = f(T)$  обусловлен увеличением интенсивности ионно-релаксационной поляризации при тепловом расширении вещества.

При повышении температуры окружающей среды  $T_0$   $E_{пр}$  диэлектрика уменьшается в соответствии с выражениями (10.11) и (10.12).

#### 1.4. Влияние толщины диэлектрика

С увеличением толщины диэлектрика  $d$  его электрическая прочность уменьшается (рис. 10.2).

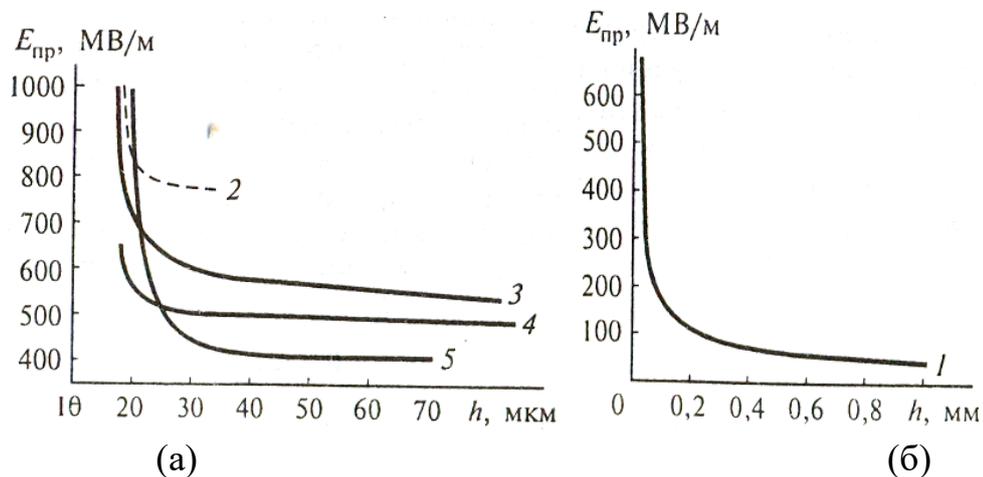


Рис. 10.2. Зависимость электрической прочности  $E_{пр}$  твердых диэлектриков от толщины  $d$ :

1, 4 – полистирол; 2 – полиметилметакрилат; 3 – полипропилен;  
5 – полиэтилен; пробой осуществлен: 1 – на частоте 50 Гц; 2 – 5 – на фронте  
одиночных стандартных импульсов напряжения

В случае электрической формы пробоя (рис. 10.2, а) при толщине

образцов  $d \leq 10-20$  мкм, у неорганических и органических диэлектриков наблюдается *электрическое упрочнение* – резкое возрастание  $E_{пр}$  при уменьшении  $h$ . Причиной данного явления служит уменьшение средней длины пробега электрона  $\lambda$  при снижении толщины диэлектрика. При этом, в соответствии с выражением (10.1), для приобретения электроном энергии, равной энергии ионизации диэлектрика, требуется большая напряженность электрического поля. При  $d > 10-20$  мкм в однородном поле, в отсутствие разрядов на поверхности и в порах, без объемных зарядов  $E_{пр}$  не изменяется с увеличением толщины образца.

При *электротепловой форме пробоя* (рис. 10.2, б) нелинейный характер зависимости  $E_{пр}(d)$  выражен значительно сильнее, чем в случае электрической, так как с увеличением толщины образца уменьшается коэффициент теплопередачи от системы диэлектрик – электроды в окружающую среду.  $E_{пр}$  электроизолятора обратно пропорциональна квадратному корню из его толщины  $d$ .

### 1.5. Влияние пористости диэлектрика

Наличие в диэлектрике пор, микротрещин, инородных включений и т.п., имеющих величину относительной диэлектрической проницаемости, отличную от  $\epsilon$  самого диэлектрика, приводит к увеличению в нем неоднородности электрического поля. В результате на локальных участках диэлектрика возрастает напряженность электрического поля, и пробой наступает при более низком напряжении. Электрическая прочность сильнопористых диэлектриков мало отличается от  $E_{пр}$  воздуха. Поэтому, для увеличения  $E_{пр}$  пористых материалов, их пропитывают жидкими или воскообразными веществами, электроизоляционными лаками или компаундами.

### 1.6. Влияние площади электродов

Электрическая прочность очень тонких образцов диэлектриков снижается с увеличением площади электродов. Это объясняется тем, что с ростом площади электродов возрастает вероятность попадания под них слабых (дефектных) мест изоляционных материалов.

### 1.7. Влияние числа слоев изоляции

Электрическая прочность многослойной изоляции имеет

экстремальную зависимость от числа тонких слоев (рис. 10.3).

Тонкая (несколько микрометров) однослойная изоляция из неоднородного материала (например, бумаги, картона, высыхающих лаков) имеет невысокую  $E_{пр}$ , если величина частиц неоднородностей (например, пор) соизмерима с толщиной изоляции. При использовании двух-трех слоев изоляции  $E_{пр}$  возрастает, так как уменьшается вероятность попадания слабых (дефектных) мест под электроды. При дальнейшем увеличении числа слоев изоляции  $E_{пр}$  снижается ввиду ухудшения отвода тепла.



Рис. 10.3. Зависимость  $E_{пр}$  тонкослойной изоляции от числа слоев

### 1.8. Влияние частоты напряжения

При электрической форме пробоя  $E_{пр}$  твердых диэлектриков от частоты приложенного напряжения не зависит. Однако при пробое на импульсах напряжения продолжительностью  $10^{-7}$  с и менее  $E_{пр}$  возрастает. Это связано с уменьшением вероятности образования электронных лавин при малом времени приложения напряжения.

В случае электротепловой формы пробоя с увеличением частоты  $E_{пр}$  снижается, так как возрастает количество выделяемого тепла в результате возрастающих диэлектрических потерь в соответствии с выражением (10.7).

## 2. Практическая часть.

### 2.1. Варианты заданий

1. Воздух при атмосферном давлении находится между двумя плоскопараллельными электродами, расстояние между которыми – 1 см. Покажите, какое нужно установить давление воздуха, чтобы пробивное напряжение при расстоянии между электродами 1 мм осталось, как и в прежнем случае. Установите, какова в этих условиях электрическая прочность воздуха.

2. Провод диаметром 1 см проходит внутри стальной трубы диаметром 1 м, заполненной элегазом при давлении 1 МПа. Укажите, при каком напряжении на проводе появится коронный разряд, если температура элегаза 20 С. Определите, какой будет при этом электрическая прочность элегаза.

3. Шар диаметром 25 см устанавливается вначале на расстоянии 50 см, а затем – 2 м от плоскости. Объясните, в каком случае явление короны будет предшествовать пробоем, какова электрическая прочность промежутка в том и другом случаях.

4. Площадь поверхности электродов – 1000 см<sup>2</sup>, расстояние между ними – 10 см, заполнено элегазом при давлении 0,2 МПа. Определить пробивное напряжение и электрическую прочность промежутка.

5. Токопровод элегазового распределительного устройства закреплен в трубе изоляторами, расстояние между фланцами которых 20 мм. Давление элегаза – 0,15 МПа. Объясните, как изменится поверхностная электрическая прочность промежутка при частоте 50 Гц, если заменить материал изоляторов с фторопласта на эпоксидный компаунд.

6. При испытаниях воздушного промежутка «стержень – плоскость» длиной 25 см увеличили частоту переменного напряжения с 50 Гц до 100 кГц. Определите максимальное и минимальное значение электрической прочности промежутка.

7. Объясните, как изменится электрическая прочность воздушного промежутка с сильно неоднородным полем на переменном напряжении частотой 50 Гц при изменении длины промежутка с 40 см до 5 м.

8. Между плоскими электродами находится слой полиэтилена ПЭВД толщиной 1 мм. Из-за неровностей между полиэтиленом и электродом имеется воздушный зазор толщиной 0,05 мм. Полагая поле равномерным, определить напряжение на электродах (при частоте 1 МГц) при которых: возникают частичные разряды в воздушных зазорах и происходит электрический пробой промежутка. При полученных величинах  $U$  вычислить электрическую прочность полиэтилена.

9. Определить напряжение, прикладываемое к пластинке из эпоксидного компаунда горячего отверждения типа Д-61 толщиной 1 мм, которое при равномерном поле пластинка выдержит без пробоя при 20 °С и пробьется при 120 С. По вычисленному значению  $U$  рассчитайте электрическую прочность изоляции.

10. Электроды вакуумного промежутка выполнены из вольфрама, расстояние между ними - 1 мм. Поле равномерное. Укажите, каким электроотрицательным газом можно заполнить промежуток при давлении

1 МПа, чтобы электрическая прочность промежутка осталась той же, что и при вакууме.

11. Фольгированный стеклотекстолит марки ФДМ-2 толщиной 1 мм покрывает токоведущую часть электроустановки. Фольга стеклотекстолита заземлена. Установите, какие напряжения можно допустить на токоведущей части при высшей и первой категориях качества материала по условию пробоя, и какими будет при этих значениях  $U$  электрическая прочность.

12. Водород при давлении 760 мм ртутного столба находится между плоскопараллельными электродами, находящимися на расстоянии друг от друга 0,8 см. Обоснуйте, какое нужно установить давление, чтобы пробивное напряжение осталось прежним при изменении расстояния до 1 мм. Рассчитайте, какова в этих условиях электрическая прочность водорода.

13. Площадь поверхности электродов – 10 см<sup>2</sup>, расстояние между ними – 20 см, промежуток заполнен элегазом при давлении 0,3 МПа. Определить пробивное напряжение и электрическую прочность промежутка.

14. Токопровод диаметром 3 см проходит внутри стальной трубы диаметром 1 м, заполненной элегазом при давлении 760 мм ртутного столба. Рассчитайте, при каком напряжении на токопроводе появится коронный разряд, если температура газа 20 С. При полученном значении напряжения вычислите электрическую прочность элегаза.

15. Шар диаметром 50 см устанавливается в начале на расстоянии 1 м, а затем – 3 м от плоскости. Установите, в каком случае явление короны будет предшествовать пробую. Определите, какова будет электрическая прочность промежутка в том и другом случаях.

16. Токопровод диаметром 3 см проходит внутри стальной трубы диаметром 1 м, заполненной элегазом при давлении 760 мм ртутного столба. Рассчитайте, при каком напряжении на токопроводе появится коронный разряд, если температура газа 20 С. При полученном значении напряжения вычислите электрическую прочность элегаза.

17. Шар диаметром 50 см устанавливается в начале на расстоянии 1 м, а затем – 3 м от плоскости. Установите, в каком случае явление короны будет предшествовать пробую. Определите, какова при этом будет электрическая прочность промежутка.

18. Токопровод элегазового устройства закреплён в трубе с помощью изоляторов из фторопласта, расстояние между фланцами, которых 20 мм. Обоснуйте, каким должно быть давление в трубе, чтобы

напряжение перекрытия соответствовало напряжению пробоя элегаза при давлении 0,18 МПа (частота – 50 Гц). Найдите значение электрической прочности в этих случаях.

19. Для защиты от увлажнения высоковольтное устройство помещено в фарфоровую трубку, расстояние между фланцами которой – 15 см. Объясните, как следует изменить это расстояние в устройстве с бакелитовой оболочкой, чтобы напряжение перекрытия осталось прежним. Вычислите, какие значения будет иметь при этом поверхностная электрическая прочность.

20. При частоте 40 кГц пробивное напряжение «стержень – плоскость» составило 100 кВ. Продемонстрируйте, как следует изменить расстояние между стержнем и плоскостью, чтобы пробивное напряжение при частоте 50 Гц осталось прежним. Определить значение электрической прочности в обоих случаях.

21. Определите, как изменится электрическая прочность воздушного промежутка с сильно неоднородным полем на переменном напряжении частотой 50 Гц при изменении длины промежутка с 9 м до 20 см.

22. Между плоскими электродами находится пластина из полипропилена толщиной 1 мм. Из-за неровностей между ней и электродами имеется воздушный зазор толщиной 0,01 мм. Полагая поле равномерным, определить напряжения на электродах частотой 1 МГц, при которых произойдет электрический пробой пластинки, и возникнут частичные разряды в воздушных зазорах. При найденном значении напряжения определите электрическую прочность изоляции.

23. При испытаниях изоляции провода его погружают в воду и подают напряжение на жилу. Найти напряжение, при котором должен был бы произойти электрический пробой изоляции из полипропилена, если толщина изоляции 1 мм, дефекты отсутствуют, а сечение жилы  $10 \text{ мм}^2$ .

Также рассчитайте электрическую прочность при вычисленном напряжении.

24. Определить напряжение, выдерживаемое эпоксидной плёнкой толщиной 0,3 мм из компаунда ЭП-49Д при 20 С, и не выдерживаемое при 150 °С. По полученному значению напряжения определите электрическую прочность изоляции.

25. Расстояние между электродами 1 мм. Поле однородно. Промежуток заполнен элегазом при давлении 0,33 МПа. Объясните, из какого материала должны быть выполнены электроды, чтобы при создании вакуума между ними электрическая прочность промежутка не изменилась.

26. Кабель имеет бумажно-маслянную изоляцию из бумаги типа

КОН по ГОСТ 1908-82, толщина бумаги 10 мкм. Установите, каким должно быть номинальное напряжение кабеля, если число слоёв бумаги будет более 10. При полученном напряжении определите электрическую прочность изоляции.

27. Токоведущая часть имеет напряжение по отношению к земле 20 кВ. От земли эта токоведущая часть изолирована фольгированным стеклотекстолитом марки ФДМЭ-1, имеющим толщину 1 мм. Фольга заземлена. Укажите, какой категории качества должен быть текстолит и рассчитайте его электрическую прочность при данном напряжении.

## 2.2. Пример выполнения задания

*Задание.* При испытаниях изоляции провода его погружают в воду и подают на жилу напряжение. Найти напряжение, при котором должен был бы произойти электрический пробой изоляции из хлорированного полиэтилена, если изоляция толщиной  $h = 1$  мм не имеет дефектов, а сечение жилы  $6 \text{ мм}^2$ .

*Определение величин, необходимых для решения задачи.*

При испытании кабеля в воде электрическое поле, воздействующее на изоляцию, имеет радиально-цилиндрическую конфигурацию. Пробой изоляции начнёт развиваться, если в изоляции на границе с жилой напряжённость электрического поля превысит электрическую прочность хлорированного полиэтилена.

Напряжённость поля определяется по выражению 8.13.

Расстояние от оси кабеля до поверхности жилы  $r = r_1 = \sqrt{S/\pi}$ ; до внешнего электрода (воды)  $r_2 = \sqrt{S/\pi} + 1 \text{ мм}$ . Для выполнения задания (вычисления напряжения  $U$ ) необходимо знать электрическую прочность хлорированного полиэтилена.

Радиус провода  $r = \sqrt{6/3.14} = 1,38 \text{ мм}$ ;  $D = 2,38 \text{ мм}$ ;  $E_{\text{пр}} = 30 \text{ МВ/м}$ .

Отсюда определяем пробивное напряжение  $U_{\text{пр}} = E_{\text{пр}} \cdot h = 30 \cdot 10^6 \cdot 10^{-3} = 30 \text{ кВ}$ .

*Ответ:*  $U_{\text{пр}} = 30 \text{ кВ}$ .

## Контрольные вопросы

1. Дайте определение явления пробоя диэлектрика.
2. Приведите дефиниции понятий «пробивное напряжение» и электрическая прочность диэлектрика.

3. Объясните, что такое коэффициент запаса электрической прочности.
4. Опишите механизм электрического пробоя диэлектриков.
5. Укажите, в чём заключается причина теплового пробоя диэлектрических материалов.
6. Продемонстрируйте, что собой представляет электрохимический пробой.
7. Объясните, с чем связан ионизационный пробой твердых диэлектриков.
8. Перечислите, от каких факторов зависит электрическая прочность электроизоляционных материалов.
9. Продемонстрируйте зависимость  $E_{пр}$  от природы диэлектрика, его пористости и толщины.
10. Опишите, как зависит электрическая прочность диэлектрика от температуры, частоты напряжения и площади электрода.

## Практическая работа № 11

### Поляризация диэлектриков

**Цель работы:** изучить теоретические основы поляризации диэлектрических материалов и научиться рассчитывать параметры, описывающие данное явление.

#### *1. Основные теоретические положения*

Диэлектриками называют вещества, основным электрическим свойством которых является способность поляризоваться в электрическом поле и в которых возможно существование электростатического поля, так как электрические заряды их атомов, молекул или ионов связаны.

Применяемые в качестве диэлектриков соединения содержат связанные (сильно и слабо) и свободные заряды. Последние, передвигаясь в электрическом поле, вызывают электропроводность на постоянном напряжении и создают ток сквозной проводимости.

#### *1.1. Поляризация и её виды*

К диэлектрикам относятся вещества ковалентного и ионного типов, способные поляризоваться под действием электрического поля. В ковалентных молекулах имеются в равных количествах отрицательные и положительные заряды, а в ионных ионы, которые не могут свободно перемещаться внутри диэлектрика. Под действием электрических сил носителя зарядов в диэлектрике лишь немного смещаются или изменяют свою ориентацию, а именно поляризуются.

*Поляризацией* называется состояние диэлектрика, характеризующееся наличием электрического момента у любого элемента его объема. Другими словами, эффект поляризации сводится к изменению положения в пространстве частиц диэлектрика (электронов, ионов, полярных молекул), имеющих электрический заряд, в результате которого каждый макроскопический объем диэлектрика приобретает наведенный (индуцированный) электрический момент.

*Поляризация* – это ограниченное смещение связанных зарядов или ориентация полярных молекул под действием электрического поля.

Различают поляризацию, возникающую при воздействии внешнего электрического поля, и наблюдающуюся в отсутствии электрического поля,

которая называется спонтанной (самопроизвольной). Помимо электрического поля поляризацию диэлектрических материалов могут вызывать механические нагрузки (пьезополяризация), силы трения, нагрев (пирополяризация) и свет (фотополяризация).

При поляризации суммарный заряд внутри диэлектрика не меняется, но в ходе нее на поверхности материала появляются связанные электрические заряды с поверхностной плотностью  $\sigma_1$ . Они образуют дополнительное макроскопическое поле, напряженность которого равна  $E_1$ . Оно направлено против внешнего поля, имеющего напряженность  $E_0$ . Суммарная напряженность поля в диэлектрике  $E$  равна их разности. Представленный процесс поляризации тождественен образованию диполя с разными по знаку зарядами, находящимися на расстоянии  $h$ . Физический смысл поляризации заключается в упругом, упорядоченном смещении связанных между собой электрических зарядов или ориентация вдоль линии поля дипольных моментов полярных молекул при воздействии на них электрического поля (рис. 9.1).

Способность вещества к поляризации при действии электрического поля характеризуется его поляризованностью  $P$ . Это физическая векторная величина. Её значение определяется соотношением электрического момента элемента диэлектрического вещества  $dp$  к объему этого элемента  $dV$  и выражается в Кл/м<sup>2</sup>, где Кл – кулон (формула 9.1).

$$P = dp/dV \quad (11.1)$$

Состояние диэлектрика при поляризации оценивается относительной диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon$ , которая является мерой поляризации. Она не имеет размерности и показывает во сколько раз напряженность поля внутри диэлектрика  $E$  становится меньше по сравнению с напряженностью поля в вакууме  $E_0$ .

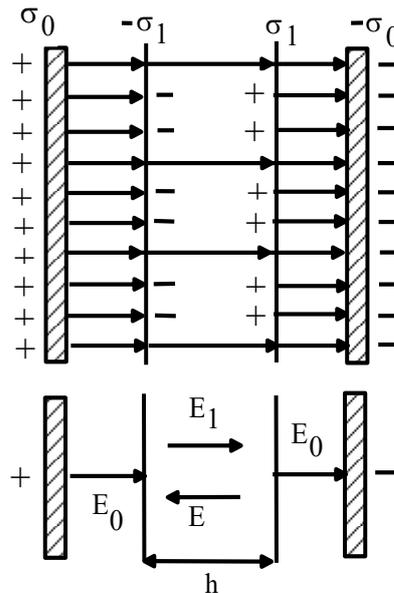


Рис. 11.1. Схема расположения зарядов в поляризованном диэлектрике:

$Q$  – поверхностная плотность зарядов;  $E$  – напряженность электрического поля;

$h$  – расстояние между электродами (толщина слоя диэлектрика)

При нанесении электродов на любой диэлектрик его рассматривают, как конденсатор с определенной емкостью  $C$ . Количество электричества  $Q$  на обкладках такого конденсатора является суммой двух составляющих: заряда  $Q_0$ , который имелся бы на электродах, разделенных вакуумом, и заряда  $Q_1$ , сохраняемого за счет поляризации (формула 11.2). Между электродами в диэлектрике при постоянной разности потенциалов отмечается следующая зависимость (формула 11.3), где  $C$  – ёмкость конденсатора с диэлектриком,  $C_0$  – ёмкость данного конденсатора в вакууме. Ёмкость конденсатора есть частное от деления количества электричества  $Q$  на напряжение  $U$  ( $C = Q/U$ ).

$$Q = Q_0 + Q_1 = \varepsilon Q_0. \quad (11.2)$$

$$\varepsilon = Q/Q_0 = (Q_0 + Q_1)/Q_0 = C/C_0. \quad (11.3)$$

Таким образом, величина относительной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$ , показывает, во сколько раз увеличивается ёмкость конденсатора в ходе поляризации диэлектрика (11.4), где  $C_x$  – суммарная ёмкость конденсатора, Ф;  $C_0$  – ёмкость конденсатора с вакуумом между обкладками, Ф;  $S$  – площадь электрода, м<sup>2</sup>;  $d$  – толщина диэлектрика между электродами, м.

$$\varepsilon = \frac{C_x \cdot d}{S} \cdot \varepsilon_0 \quad (11.4)$$

Из данного соотношения также вытекает, что  $\varepsilon$  всегда будет принимать значения больше единицы и не зависит от выбора системы единиц. Для вакуума она равна 1.

Абсолютная проницаемость вещества, которая обозначается  $\varepsilon_a$ , в отличие от относительной, имеет размерность, фарадей на метр – Ф/м. Она вычисляется по формуле (11.5), где  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная, имеющая значение  $8,854 \cdot 10^{-12}$  Ф/м.

$$\varepsilon_a = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \quad (11.5)$$

Величина, характеризующая изменение  $\varepsilon$  при нагревании диэлектрика на один градус, называется *температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости* (11.6)

$$\text{ТК}\varepsilon \text{ (K}^{-1}\text{)} = d\varepsilon/\varepsilon dT \quad (11.6).$$

Относительная диэлектрическая проницаемость при ионной поляризации, не зависит от частоты и напряженности электрического поля.

Диэлектрическая проницаемость веществ с ионной поляризацией составляет 4–30, у стекол и керамики может достигать значений 200–300.

Поляризации, наблюдающиеся в диэлектрических материалах, бывают быстрые или деформационные (мгновенные) и медленные или релаксационные. Их еще соответственно называют упругими и неупругими.

Мгновенными (упругими) являются электронная и ионная поляризации диэлектриков, а медленными (неупругими) – дипольная и релаксационные виды поляризации.

*Электронная поляризация* – это упругое смещение и деформация электронных оболочек атомов под действием внешнего электрического поля. Изменение положения электронов обычно происходит на расстояния в пределах собственных молекул (рис. 11.2). Данный вид поляризации наблюдается у всех диэлектриков, однако в большинстве случаев на неё накладываются и другие механизмы. Это самая быстротечная поляризация. Время её установления и спада составляет всего лишь считанные доли секунды ( $10^{-16}$  –  $10^{-14}$  сек). Она не зависит от частоты поля.

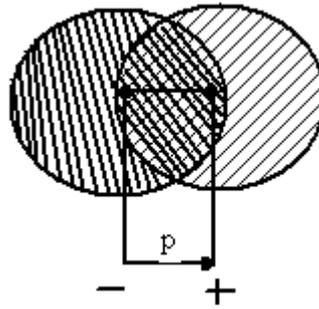


Рис. 11.2. Схема электронной поляризации

На поляризованность частиц при электронной поляризации не влияет температура, так как она вызвана внутриатомными процессами, которые не зависят от теплового движения. Однако с повышением температуры относительная диэлектрическая проницаемость уменьшается незначительно. Это обусловлено тепловым расширением вещества и понижением концентрации поляризуемых частиц в единице объема. Зависимость  $\varepsilon$  от температуры выражают температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости  $\text{TK}\varepsilon = \alpha_\varepsilon$  (формула 11.7). Он имеет размерность  $\text{K}^{-1}$  (кельвина).

$$\alpha_\varepsilon = (1/3) \cdot (d\varepsilon/dT) \quad (11.7)$$

Такой поляризацией обладают неполярные (нейтральные) соединения: водород, метан, азот, гелий, нефтяное и трансформаторное масла, октол, парафины, полиэтилен и фторопласт-4 и др. У газов относительная диэлектрическая проницаемость не превышает 1,0; а для жидких и твердых неполярных веществ  $\varepsilon$  равна 2,0 – 2,5, но не более.

*Ионная поляризация* наблюдается лишь у диэлектриков, обладающих кристаллической структурой с ионным типом связи между компонентами решетки (соединения на основе галогенидов s-металлов, слюда, керамика и др.). При наложении электрического поля на такой диэлектрик происходит упругое смещение ионов на межионные расстояния в его кристаллической решетке. Она также происходит очень быстро, а именно за  $10^{-13}$ – $10^{-11}$  сек, не связана с потерями энергии и не зависит от частоты (даже инфракрасного диапазона) поля. Диэлектрическая проницаемость ионных кристаллических веществ принимает значения от 5 до 10 единиц. Однако у кристаллов перовскитной структуры  $\varepsilon$  уже имеет значения около 200 единиц.

С ростом температуры из-за теплового расширения вещества

расстояния между ионами увеличиваются, ионная связь ослабевает, повышается поляризованность и относительная диэлектрическая проницаемость.

*Дипольная поляризация* регистрируется в полярных диэлектрических веществах. Молекулы в полярных соединениях называют диполями. Они образованы в основном из  $p$ -элементов с резко отличающейся электроотрицательностью. Центры разноименных по знаку зарядов в таких молекулах располагаются на определенном расстоянии друг от друга  $l$ . Они обладают собственным дипольным моментом  $\mu$ . Дипольный момент  $\mu$  определяется величиной зарядов ( $q$ , кулон – Кл) и расстоянием между ними ( $l$ , м) по формуле (11.8) и измеряется в Дебаях (D–Кл·м).

$$\mu = q \cdot l \quad (11.8)$$

Под действием электрического поля такие полярные молекулы ориентируются (поворачиваются) вдоль него и еще более вытягиваются (рис. 11.3).

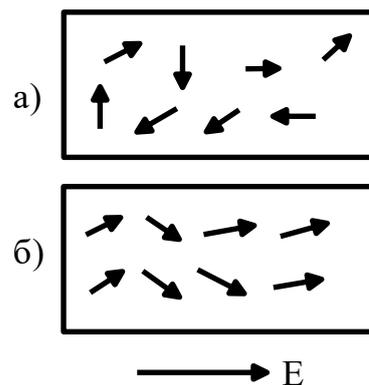


Рис. 11.3. Схема дипольной поляризации

Более строго такой тип поляризации объясняется как внесение внешним электрическим полем некоторой упорядоченности в положение полярных молекул, которые непрерывно совершают хаотические тепловые движения. Полярной молекуле чтобы повернуться в направлении электрического поля необходимо преодолеть сопротивление среды. Поэтому дипольная поляризация происходит достаточно медленно и в ходе нее регистрируются потери энергии в форме теплоты. Вследствие этого время установления дипольной поляризации, называемое временем релаксации, лежит в интервале  $10^{-8}$ – $10^{-1}$  сек. Оно зависит от вязкости диэлектрика (прямо пропорционально) и температуры среды (обратно пропорционально). С ростом температуры вязкость соединений

уменьшается экспоненциально, что вызывает и снижение времени релаксации. Относительная диэлектрическая проницаемость в полярных веществах имеет значения от 3 до 8 единиц в зависимости от структуры диэлектрика.

*Ионно-релаксационная поляризация* присуща только твердым диэлектрикам на основе ионных соединений, имеющих нерегулярную структуру с неплотной упаковкой составляющих частиц. В таких веществах в поляризации участвуют в основном слабосвязанные друг с другом ионы. При повышении температуры эти ионы покидают свои места фиксирования, передвигаются в различных направлениях (хаотически) на очень большие расстояния, превосходящие межионные. Под действием приложенного электрического поля переходы ионов приобретают определенные (упорядоченные) направления. Ионно-релаксационная поляризация (значения диэлектрической проницаемости) сильно зависит от температуры, и сопровождается необратимым рассеянием энергии.

*Электронно-релаксационной поляризацией* обладают диэлектрические вещества с кристаллической структурой на основе соединений *d*-элементов, в частности, тантала, циркония, ниобия и др. В основном это оксиды данных металлов. Механизм протекающих процессов аналогичен ионно-релаксационной поляризации. На неё также достаточно сильно влияет изменение температуры. Основную роль в ней играют слабосвязанные электроны, способные легко перескакивать с одних мест на другие при нагревании. С приложением электрического поля такие электроны начинают двигаться упорядоченно лишь в одном направлении.

Диэлектрические материалы, в которых регистрируется электронно-релаксационная поляризация, имеют высокие величины относительной диэлектрической проницаемости. Это связано с большой поляризуемостью дефектов, имеющих в электронном строении соединений. Несовершенства связаны в основном с большим радиусом электронных оболочек.

В случае полярных диэлектриков, когда молекулы их имеют несимметрическое в электрическом отношении строение и обладают дипольным моментом, под действием внешнего электрического поля диполи ориентируется вдоль поля, т.е. происходит *дипольно-релаксационная поляризация* – преимущественная ориентация дипольных молекул вещества, находящихся в непрерывном тепловом хаотическом движении, под действием внешнего электрического поля.

Она наблюдается в полярных газообразных, жидких и твердых

веществах молекулярного строения.

Величина диэлектрической проницаемости для полярных диэлектриков лежит в пределах 3–8.

Продолжительность установления дипольно-релаксационной поляризации характеризуют *временем релаксации* – промежуток времени в течение, которого после внезапного снятия внешнего поля степень упорядоченности диполей уменьшается. Оно составляет  $10^{-8}$ – $10^{-1}$  с.

В полимерных диэлектриках дипольно-релаксационная поляризация проявляется в виде двух разновидностей: дипольно-сегментальной и дипольно-групповой.

*Дипольно-сегментальная поляризация* заключается в создании электрическим полем некоторой упорядоченности в положении отрезков молекулярных цепей (сегментов), совершающих хаотическое тепловое движение.

Она наблюдается в полярных и неполярных полимерах выше их температуры стеклования  $T_c$ , при которой совершается переход аморфного вещества при нагревании из стеклообразного состояния (СС) в высокоэластическое (ВЭС). В стеклообразном состоянии полимеры твердые и хрупкие, подобно неорганическим стеклам и способны к очень малой обратимой (упругой) деформации при нагрузке. В ВЭС полимеры, в результате уменьшения межмолекулярного взаимодействия, обладают значительной упругой деформацией, развивающейся при приложении небольших усилий.

*Дипольно-групповая поляризация* заключается в ориентации полярных групп макромолекул ( $-Cl$ ,  $-F$ ,  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-NO_2$ ,  $-COH$  и т.п.) и боковых ответвлений ( $-CH_3$  и т.п.) под действием электрического поля. Этот вид наблюдается при  $T > T_c$  в полярных полимерах.

*Миграционная поляризация* обусловлена наличием в технических диэлектриках проводящих и полупроводящих включений и слоев с различной проводимостью. Она заключается в накоплении свободных зарядов на границах раздела фаз в многокомпонентных материалах (слоистые и статистические смеси) ввиду различной электропроводности фаз. В слоистых диэлектриках (гетинакс, текстолит и др.) она называется межслойной.

При внесении неоднородных материалов в электрическое поле свободные электроны и ионы начинают перемещаться (мигрировать) в пределах каждого включения и накапливаться на границах, образуя поляризованные области. Данный процесс очень медленный и в зависимости от структуры диэлектрика и температуры может протекать

теоретически секунды, минуты и даже часы, а реально время действия миграционной поляризации составляет  $10^{-5}$ – $10^4$  с. В переменных полях такой вид поляризации реализуется с большим рассеянием электрической энергии. Для диэлектриков, обладающих миграционной поляризацией, относительная диэлектрическая проницаемость на различных областях материала может иметь неодинаковые значения. В связи с этим их поляризационные свойства характеризуют в основном усредненной (эффективной) величиной диэлектрической проницаемости.

*Резонансная поляризация* свойственна любым диэлектрикам. Однако для её реализации необходимо, чтобы частота электрического поля и собственная частота колебаний связанных ионов или электронов в материалах были бы близки. Поглощение электромагнитной энергии в момент достижения резонансной частоты сильно увеличивается. В кристаллических веществах с ионной связью данный вид поляризации реализуется при частотах инфракрасной области спектра электромагнитных колебаний. Она возникает при совпадении собственных частот колебаний молекул, атомов, валентных электронов диэлектрика с частотой приложенного электрического поля в области СВЧ и оптических частот.

*Спонтанная поляризация* наблюдается у определенного класса диэлектрических материалов, называемых сегнетоэлектриками. Первоначально эти свойства были обнаружены в кристаллах сегнетовой соли, и поэтому все подобные диэлектрики получили название сегнето-или ферроэлектриков. Детальное исследование диэлектрических свойств сегнетовой соли впервые было произведено в 1930–1934 годах И.В. Курчатовым и П.П. Кобеко.

Сегнетова соль представляет собой двойное натриево-калиевое производное винной кислоты  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Ее кристаллы принадлежат к ромбической системе. Они обнаруживают резкую анизотропию свойств. Сегнетоэлектрические свойства наблюдаются, если электрическое поле конденсатора направлено вдоль кристаллографической оси  $a$  (рис. 11.4).

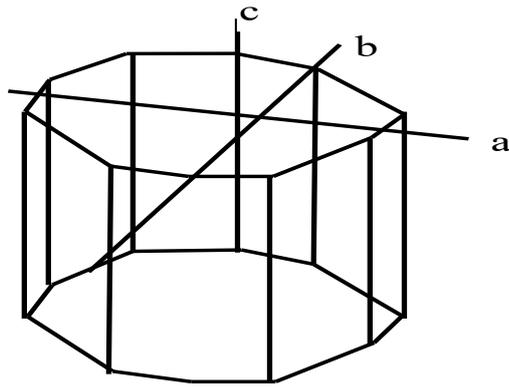


Рис. 11.4. Кристалл сегнетовой соли:  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – кристаллографические оси

В таких материалах даже без приложения электрического поля под влиянием внутренних процессов прослеживается самопроизвольное смещение заряженных частиц (ионов или диполей). Оно называется спонтанной (самопроизвольной) поляризацией. Следствием ее является отличительная особенность внутреннего строения веществ, заключающаяся в формировании отдельных макроскопических участков с самопроизвольной поляризацией, называемых доменами. В них заряженные частицы, ответственные за спонтанную поляризацию, изменяют свое положение лишь в одном определенном направлении, характерном только для данного домена (в другом соответственно отличающемся). Вектор спонтанной поляризованности такого домена поворачивается также по этому направлению.

Из быстрых механизмов поляризации в сегнетоэлектриках при воздействии внешнего электрического поля отмечаются электронная и ионная.

У ионных материалов спонтанная поляризация осуществляется вследствие упорядоченного смещения ионов из положения равновесия. К ним относятся некоторые соединения со структурой перовскита – титаната кальция. Это титанаты бария и свинца ( $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{PbTiO}_3$ ) и ниобат калия  $\text{KNbO}_3$ . Их  $T_k$  соответственно равны  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $490\text{ }^\circ\text{C}$  и  $435\text{ }^\circ\text{C}$ . Диэлектрическая проницаемость  $\text{BaTiO}_3$  достигает в максимуме  $6000 - 7000$  единиц. Время установления спонтанной поляризации –  $10^{-7} - 10^{-9}$  с. При температуре выше точки Кюри спонтанная поляризация исчезает.

В элементарной ячейке дипольных сегнетоэлектриков содержатся ядерные остовы или их группы с двумя положениями равновесия. Ячейка обладает первоначальным электрическим моментом  $m$ . В результате хаотического теплового движения ядра перемещаются из одного

положения равновесия в другое, вызывая переориентацию этих моментов  $m$ . Такими сегнетоэлектриками являются сама сегнетова соль ( $T_k$  равна 24 °С), нитрат натрия  $\text{NaNO}_3$  ( $T_k$  составляет 160 °С), а также фосфат калия  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  и арсенат калия  $\text{KN}_2\text{AsO}_4$ .

В сегнетоэлектриках также наблюдается медленная поляризация, которая называется доменной. Она связана с переориентацией векторов спонтанной поляризованности. При этом вектора поворачиваются в основном в направлении поля, что вызывает эффект очень сильной поляризации. Следствием этого является сверхвысокое значение диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  веществ (1000 единиц и более), очень сильно зависящей от температуры (рис. 11.5). Рост температуры вызывает уменьшение действия сил, мешающих изменению положения доменов. Высочайшие значения  $\epsilon$  наблюдаются при определенных величинах температуры, обозначаемых  $T_k$ . Эта температура называется точкой Кюри в честь французского ученого Ж. Кюри, который впервые обнаружил существование подобной критической температуры при исследовании магнитных свойств железа и сходных с ним веществ (ферромагнетиков). В некоторых случаях, как, например, для сегнетовой соли, существуют две температуры Кюри (+22,5 °С и -15 °С) и сегнетоэлектрические свойства наблюдаются только при температурах, лежащих между обеими точками.

На диэлектрическую проницаемость сегнетоэлектриков также очень сильно влияет напряженность электрического поля (рис. 11.6).

Поляризованность сегнетоэлектрика определяется не только величиной напряженности поля, но зависит еще от предшествовавших состояний поляризации. Это явление называется диэлектрическим гистерезисом. Зависимость поляризованности вещества  $P$  от напряженности поля  $E$  нелинейна и при циклическом изменении  $E$  имеет вид характерной замкнутой петлеобразной кривой, называемой петлей гистерезиса (рис. 11.7). Она показывает, что в кристаллическом сегнетоэлектрике при повышении напряженности электрического поля поляризованность вещества увеличивается до значения, называемого поляризованностью насыщения  $P_{\text{нас}}$  (кривая 1). При снижении напряженности поля поляризованность уменьшается (кривая 2). При снятии поля ( $E = 0$ ) в сегнетоэлектрике имеется остаточная поляризация  $P_{\text{ост}}$ , т.е. вещество является поляризованным даже в отсутствие внешнего электрического поля. Чтобы уничтожить остаточную поляризацию, нужно приложить к веществу электрическое поле с напряженностью  $E_c$  обратного направления (продолжение кривой 2). Данная напряженность поля

называется коэрцитивной силой. С новым повышением напряженности поля поляризованность вновь растет до  $P_{\text{нас}}$  (кривая 3).

*Пьезополяризация* возникает в некоторых кристаллах без внешнего электрического поля, но при действии механических деформаций. Это явление, открытое братьями Пьером и Жаком Кюри в 1880 г., получило название пьезоэлектрического эффекта.

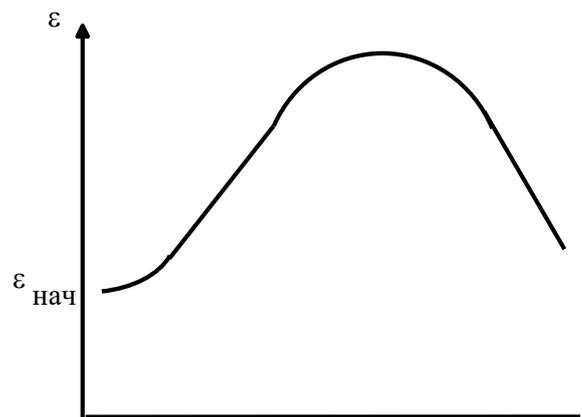
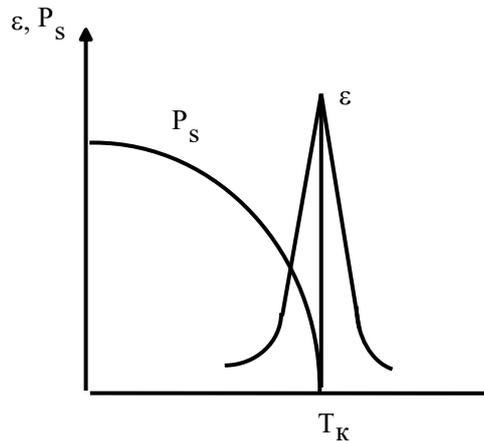


Рис. 11.5. Зависимость относительной диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков от температуры

Рис. 11.6. Зависимость относительной диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков от напряженности электрического поля

Чтобы обнаружить пьезоэлектрические заряды, на грани кристаллической пластинки накладываются металлические обкладки. При разомкнутых обкладках между ними при деформации появляется разность потенциалов. При замкнутых обкладках на них образуются индуцированные заряды, равные по величине поляризации, но противоположные им по знаку, и в цепи, соединяющей обкладки, в процессе деформации возникает ток.

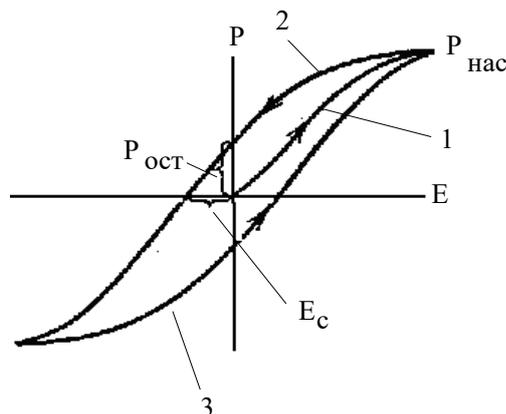


Рис. 11.7. Диэлектрический гистерезис в сегнетоэлектриках

В ионных кристаллах с пространственно правильным распределением частиц в кристаллической решетке вследствие несовпадения центров положительных и отрицательных ионов имеется внутренний электрический момент и в отсутствие внешнего электрического поля. Однако в нормальных условиях эта поляризация обычно не проявляется, так как она компенсируется зарядами на поверхности. При деформации кристалла положительные и отрицательные ионы решетки смещаются друг относительно друга, и поэтому, вообще говоря, изменяется электрический момент кристалла. Данное преобразование и наблюдается в прямом пьезоэлектрическом эффекте. Возникающая при этом поляризованность  $P$  прямо пропорциональна приложенному механическому напряжению  $\sigma$  (11.9), где  $d$  – коэффициент пропорциональности, называемый пьезоэлектрическим модулем или пьезомодулем.

$$P = d \cdot \sigma \quad (11.9)$$

Пьезомодуль определяет поляризацию кристалла или плотность заряда на его обкладках при заданной приложенной механической нагрузке. Изменение его знака, т.е. замена растяжения сжатием, приводит к переполяризации. Пьезоэлектрический эффект обнаруживают кварц, турмалин, сегнетова соль, сахар, цинковая обманка и ряд других кристаллов. Наиболее изучен пьезоэлектрический эффект у кварца. При сжимающей силе в 1 кГс на противоположных гранях кристалла кварца возникает разность потенциалов порядка сотых долей вольта. В кристаллах сегнетовой соли эффект сильнее.

## 2. Практическая часть.

### 2.1. Варианты заданий

1. При напряжении 2кВ плоский конденсатор, изготовленный из высокочастотного диэлектрика, имеет заряд  $3,5 \cdot 10^{-8}$  Кл. При этом же напряжении и при повышении температуры на 100 К заряд возрастает на 1%. Определите диэлектрическую проницаемость материала и температурный коэффициент диэлектрической проницаемости, если толщина диэлектрика между пластинами конденсатора  $h = 2$  мм, а площадь каждой пластины  $S = 5$  см<sup>2</sup>.

2. Нормально вектору напряженности однородного электрического поля  $E_0=150$  В/м расположена пластина изотропного диэлектрика с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon = 2,5$ ;  $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ .

Определить:

а) напряженность поля  $E$  и электрическое смещение (электрическую индукцию)  $D$  внутри пластины;

б) поляризованность диэлектрика  $P$  и поверхностную плотность связанных зарядов  $\sigma$ .

3. Диэлектрическая проницаемость газа при давлении  $10^5$  Па (1 атм) и температурах 273 и 450 К равна соответственно 1,0067 и 1,0060.

Определить:

а) температурный коэффициент диэлектрической проницаемости газа;

б) диэлектрическую проницаемость этого газа при температуре 273 К и давлении  $5 \cdot 10^4$  Па. Оцените концентрацию молекул газа при этих условиях.

4. Вычислить поляризованность монокристалла каменной соли, считая, что смещение ионов под действием электрического поля от положения равновесия составляет 1,5 % расстояния между ближайшими соседними ионами. Элементарная ячейка кристалла имеет форму куба, расстояние между соседними ионами  $a = 0,35$  нм.

5. Определите диэлектрическую проницаемость бумаги, пропитанной конденсаторным маслом ( $\varepsilon_M = 2,2$ ) при плотности бумаги  $d = 1000$  кг/м<sup>3</sup>; влажности среды – 98 %; для целлюлозы  $\varepsilon_{ц} = 6,5$ ; плотность  $d_{ц} = 1500$  кг/м<sup>3</sup>.

6. Определить напряженность электрического поля, действующего на монокристалл каменной соли, если ее диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon = 5,65$ . смещение ионов  $\Delta x$  под действием электрического поля от положения равновесия составляет 2 % расстояния между ближайшими соседними ионами. Элементарная ячейка кристалла имеет форму куба, расстояние между соседними ионами  $a = 0,30$  нм. Вычислить коэффициент упругой связи  $k_{упр}$  в кристалле, полагая, что напряженность внутреннеэлектрического поля равна таковой внешнего.

7. Определить плотность вспененного полистирола (пенополистирола), имеющего диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon_{всп} = 1,5$ . Вспениванию подвергнулся полистирол с параметрами  $\varepsilon = 2,6$ ;  $d = 1050$

кг/м<sup>3</sup>.

8. Между пластинами плоского конденсатора без воздушных промежутков зажат лист гетинакса толщиной  $h = 1,5$  мм. На конденсатор подано напряжение  $U = 300$  В. Определить поверхностную плотность заряда на пластинах конденсатора  $\sigma_1$  и на диэлектрике  $\sigma_d$ . Диэлектрическую проницаемость материала принять равной семи.

9. Определить диэлектрическую проницаемость кварца на частоте рентгеновского излучения.

10. Диэлектрическая проницаемость воздуха при 400 К и нормальном атмосферном давлении  $\varepsilon = 1,00078$ . Рассчитайте, на сколько изменится её значение, если давление воздуха увеличить в 25 раз.

## 2.2. Примеры решения задач

1. Нормально вектору напряженности однородного электрического поля  $E_0 = 100$  В/м расположена пластина изотропного диэлектрика с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon = 2$ ;  $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ .

Определить:

а) напряженность поля  $E$  и электрическое смещение (электрическую индукцию)  $D$  внутри пластины;

б) поляризованность диэлектрика  $P$  и поверхностную плотность связанных зарядов  $a$ .

### Решение

а) Среднее макроскопическое электрическое поле  $E$  в диэлектрике в  $\varepsilon$  раз меньше внешнего:  $E = 100/2 = 50$  В/м. Для большинства диэлектриков поляризованность пропорциональна напряженности поля (11.10):

$$P = \varepsilon_0(\varepsilon - 1)E \quad (11.10)$$

$$P = 8,85 \cdot 10^{-12}(2-1) \cdot 50 = 4,42 \cdot 10^{-10} \text{ Кл/м}^2.$$

В изотропных диэлектриках векторы напряженности электрического поля и поляризованности совпадают по направлению, а электрическое смещение:

$$D = \varepsilon_0 E + P = 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 50 + 4,42 \cdot 10^{-10} = 8,85 \cdot 10^{-10} \text{ Кл/м}^2$$

б) Поляризованность однородного плоского диэлектрика в равномерном электрическом поле равна поверхностной плотности связанных зарядов:

$$a = P = 4,42 \cdot 10^{-10} \text{ Кл/м}^2$$

$$\text{Ответ: } E = P = 4,42 \cdot 10^{-10} \text{ Кл/м}^2; a = P = 4,42 \cdot 10^{-10} \text{ Кл/м}^2$$

2. Вычислить поляризованность монокристалла каменной соли, считая, что смещение ионов  $\Delta x$  под действием электрического поля от положения равновесия составляет 1% расстояния между ближайшими соседними ионами. Элементарная ячейка кристалла имеет форму куба, расстояние между соседними ионами  $a = 0,28$  нм.

### Решение

Поляризованность диэлектрика  $P$  численно равна отношению электрического момента  $dp$  элемента диэлектрика к его объему:

$$P = dp/dV$$

Если выбрать  $dV = a^3$ , то электрический момент  $dp$  можно вычислить из формулы (11.11), где  $q$  – заряд иона, равный таковому электрона;  $\Delta x$  – смещение ионов под действием поля.

$$dp = q \cdot \Delta x \quad (11.11)$$

Тогда поляризованность диэлектрика  $P$  рассчитаем из выражения (9.12)

$$P = (q \cdot \Delta x)/a^3 \quad (11.12)$$

Получим, что  $P = (1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 2,8 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-2}) / (0,28 \cdot 10^{-3})^3 = 0,02$  Кл.

Ответ:  $P = 0,02$  Кл.

3. Определить напряженность электрического поля, действующего на монокристалл каменной соли, если ее диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon = 5,65$ . смещение ионов  $\Delta x$  под

действием электрического поля от положения равновесия составляет 1% расстояния между ближайшими соседними ионами. Элементарная ячейка кристалла имеет форму куба, расстояние между соседними ионами  $a = 0,28$  нм. Вычислить коэффициент упругой связи  $k_{\text{упр}}$  в кристалле, полагая, что напряженность внутреннеэлектрического поля равна таковой внешнего.

Решение

Поляризованность диэлектрика пропорциональна напряженности электрического поля и определяется по формуле (9.10).

Однако для вычисления поляризованности диэлектрика в данном случае используем выражение (11.12) и получаем, что  $P = (1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 2,8 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-2}) / (0,28 \cdot 10^{-9})^3 = 0,02$  Кл.

Далее уравнение (9.10) решаем относительно напряженности электрического поля  $E = P / [\varepsilon_0(\varepsilon - 1)] = 0,02 / [8,85 \cdot 10^{-12} \cdot (5,65 - 1)] = 4,85 \cdot 10^8$  В/м.

Так как смещению ионов под действием поля препятствуют силы упругой связи, то в состоянии равновесия

$$qE = k_{\text{упр}} \cdot \Delta x.$$

Отсюда

$$k_{\text{упр}} = qE / \Delta x = (1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 4,85 \cdot 10^8) / (0,28 \cdot 10^{-9} \cdot 10^{-2}) = 27,7 \text{ Дж/м}^3.$$

Ответ:  $k_{\text{упр}} = 27,7 \text{ Дж/м}^3$ .

4. Между пластинами плоского конденсатора без воздушных промежутков зажат лист гетинакса толщиной  $h = 1$  мм. На конденсатор подано напряжение  $U = 200$  В. Определите поверхностную плотность заряда на пластинах конденсатора  $\sigma_1$  и на диэлектрике  $\sigma_d$ . Диэлектрическую проницаемость материала принять равной шести.

Решение

Вследствие поляризации диэлектрика при подключенном источнике постоянного напряжения на пластинах конденсатора удерживается дополнительный заряд  $\sigma_d$ , так что  $\sigma_i = \sigma_d + \sigma_0$ , где  $\sigma_0 = \varepsilon_0 E$  – поверхностная плотность заряда на пластинах конденсатора в отсутствие диэлектрика.

Тогда

$$\sigma_i = \varepsilon_0 \varepsilon E = \varepsilon_0 \varepsilon U/h = 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 6 \cdot 200/10^{-3} = 10^{-5} \text{ Кл/м}^2;$$

$$\sigma_d = P = \varepsilon_0 \varepsilon E - \varepsilon_0 E = 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 5 \cdot 200/10^{-3} = 8,85 \cdot 10^{-6} \text{ Кл/м}^2.$$

5. Диэлектрическая проницаемость воздуха при 300 К и нормальном атмосферном давлении  $\varepsilon = 1,00058$ . Вычислите, на сколько изменится её значение, если давление воздуха увеличить в 20 раз.

Решение

Зависимость диэлектрической проницаемости газа  $\varepsilon$  от давления  $p$  выражается формулой

$$d\varepsilon/dp = (\varepsilon - 1)/p.$$

Отсюда

$$\int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} \frac{d\varepsilon}{(\varepsilon - 1)} = \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p}; \ln \left[ \frac{(\varepsilon_2 - 1)}{(\varepsilon_1 - 1)} \right] = \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right).$$

$$(\varepsilon_2 - 1) = (\varepsilon_1 - 1)/(p_2/p_1) = (1,00058 - 1) \cdot 20 = 0,0116.$$

*Ответ:* таким образом, при увеличении давления в 20 раз диэлектрическая проницаемость воздуха возрастет до значения  $\varepsilon_2 = 1,0116$ .

6. Композиционный керамический материал изготовлена основе двух диэлектриков с диэлектрическими проницаемостями  $\varepsilon_1 = 40$  и  $\varepsilon_2 = 80$ . Предполагая хаотическое распределение компонентов, определить состав керамики, если  $\alpha_{\varepsilon_1} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ ;  $\alpha_{\varepsilon_2} = -1,5 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ . Установить, чему равна диэлектрическая проницаемость композиционного диэлектрика.

Решение

Для расчета  $\varepsilon$  используем формулу Лихтенеккера в виде уравнения (11.13),  $\theta_1$  и  $\theta_2$  – объемные концентрации компонентов.

$$\ln \varepsilon = \theta_1 \ln \varepsilon_1 + \theta_2 \ln \varepsilon_2 \quad (11.13).$$

Температурный коэффициент  $\varepsilon$  композиционного диэлектрика

можно вычислить, продифференцировав (11.13)

$$\alpha_\varepsilon = \theta_1 \alpha_{\varepsilon_1} + \theta_2 \varepsilon_2.$$

Решая систему уравнений

$$\theta_1 \alpha_{\varepsilon_1} + \theta_2 \varepsilon_2 = 0;$$

$$\theta_1 + \theta_2 = 1$$

Для термокомпенсированного материала, находим  $\theta_1 = \varepsilon_{\varepsilon_2} / (\alpha_{\varepsilon_2} - \alpha_{\varepsilon_1}) = 0,882$ ;  $\theta_2 = 0,112$ ;  $\varepsilon = 43,4$ .

Ответ:  $\varepsilon = 43,4$ .

### **Контрольные вопросы**

1. Физический смысл явления поляризации. Виды поляризации (определение и характеристика). Степень и мера поляризации (схемы и формулы).
2. Классификация диэлектриков по способности к поляризации. Какие соединения относятся к данным типам?
3. Что такое поляризация, поляризованность и поляризуемость. Чем различаются упругие и релаксационные виды поляризации?
6. В чем отличие ионной и ионно-релаксационной поляризации?
7. В чем отличие дипольно-релаксационной, дипольно-сегментальной и дипольно-групповой поляризации?
8. Что такое относительная диэлектрическая проницаемость ( $\varepsilon$ )?
9. Что показывает численное  $\varepsilon$ ?
10. Как агрегатное состояние изоляционных материалов влияет на  $\varepsilon$ ?
11. Зависимость диэлектрической проницаемости диэлектриков от температуры, давления, кристаллической решетки вещества, частоты поля.

## Практическая работа № 12

### Свойства полупроводниковых материалов

**Цель работы:** научиться рассчитывать значения некоторых параметров, характеризующих электрические свойства полупроводниковых материалов: например, концентрацию электронов и дырок в собственном и примесном полупроводнике, определять удельную проводимость собственного и примесного полупроводника при заданной температуре  $T$ , диффузионную длину движения неравновесных носителей заряда в полупроводниковом материале при известном их времени жизни  $\tau$  и заданной температуре  $T$  и другие.

#### *1. Основные теоретические положения*

*Полупроводники* (ПП) – это вещества промежуточной тонкой структуры, основным свойством которых является зависимость их электропроводности от воздействия внешних факторов (электрическое поле, температура, излучения и т. д.). Как и металлы, они являются электронными проводниками первого рода, и в них протекание электрического тока не сопровождается никакими химическими изменениями. Концентрация носителей заряда в полупроводниках очень сильно увеличивается с повышением температуры, т.е. здесь регистрируется их экспоненциальный рост. При нормальных условиях полупроводники имеют весьма большое удельное сопротивление, резко уменьшающееся с ростом температуры, а при высокой температуре становится очень малым. Удельное сопротивление этих материалов находится в диапазоне  $10^{-5} \div 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ . Основное отличие полупроводников от других материалов, в частности металлических проводников, связано с различием в их электронной структуре, с характером заполнения валентными электронами зон разрешенных энергий. В полупроводниках согласно зонной теории твердого тела их валентная зона при абсолютном нуле заполнена полностью либо совершенно пуста и отделена от области проводимости поясом запрещенных энергий, ширина которого для таких материалов колеблется от менее 0,01 до 4 эВ.

Полупроводниковыми свойствами могут обладать все кристаллы с неметаллическими связями, хотя они наиболее отчетливо выражаются у веществ с ковалентными связями малой энергии.

Из гомоядерных соединений к полупроводникам в обычных

условиях относятся следующие вещества: бор В, кремний Si, германий Ge, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb, олово Sn, сера S, селен Se, теллур Te и йод I. Их называют простыми полупроводниками. Из них наиболее распространены и применимы кремний и германий.

Свойства полупроводниковых материалов определяются их особыми характеристиками. Это собственная и примесная проводимость, различные виды электропроводности, оптические, фотооптические и контактные явления и др.

Остановимся подробнее на процессе образования электронов проводимости в полупроводниках на примере кремния, являющегося типичным представителем данного класса материалов.

В периодической системе Д.И. Менделеева кремний имеет порядковый номер 14. Поэтому заряд его ядра равен +14 и в состав гомоядерного соединения входит 14 электронов, из которых только четыре слабо связаны с ядром. Именно они участвуют в химических реакциях и обуславливают четыре валентности кремния, отчего и получили название валентных. Остальные десять электронов вместе с ядром составляют ядерный остов, имеющий заряд +4. Он опоясан четырьмя движущимися валентными электронами, которые образуют облако отрицательного заряда.

В решетке кремния расположение ядер таково, что каждое из них окружено четырьмя ближайшими соседями.

Соединение двух соседних атомных остовов обусловлено парой электронов, образующих так называемую парно-электронную или валентную связь. Такое состояние отвечает чистому кремнию при очень низкой температуре (в нормальных условиях). В этом случае все валентные электроны участвуют в образовании межъядерных связей, являются ее структурными элементами и не играют ни какой роли в электропроводности.

В результате поглощения энергии (нагревание или освещение) в кристаллической решетке усиливаются тепловые колебания ядер, которые приводят к разрыву валентных связей. При этом часть электронов отщепляется и заполняет свободную валентную орбиталь, образуя возбужденное состояние. Электроны, обладающие большой энергией, переходят в зону свободных энергий, где они становятся электронами проводимости. При наличии электрического поля они перемещаются по направлению к электроду, имеющему противоположный заряд (анод), и образуют электрический ток. Второй из электронов остается на своей прежней орбитали, а на месте ушедшего в данном энергетическом

состоянии валентной зоны образуется вакансия, так называемая положительно заряженная дырка. Электрон, находящийся рядом с дыркой, занимает ее, восстанавливая нормальную связь, при этом в месте его расположения освобождается новая дырка, на которую переходит следующий электрон, также оставляющий после себя вакансию и т.д. Незанятые же электронами квантовые состояния, энергии которых лежат вблизи потолка валентной зоны, соответствуют положительным дыркам.

Такой процесс будет происходить многократно, в результате чего в образовании тока в полупроводниках будут принимать участие не только электроны проводимости, но и электроны связи, которые будут постепенно перемещаться против электрического поля. Сами же дырки будут двигаться противоположно, в направлении электрического поля, т. е. так, как перемещались бы положительно заряженные частицы (к катоду).

Таким образом, перенос электричества в полупроводниках осуществляется как электронами, переходящими в область проводимости, так и дырками в валентной зоне, т.е. имеет место электронная и дырочная проводимость соответственно *n*- и *p*-типа.

Наряду с перемещениями электронов из связанного состояния в свободное существуют обратные переходы, при которых электроны проводимости улавливаются на одно из вакантных мест электронов связи. Этот процесс называют рекомбинацией электронов и дырок. При равновесии устанавливается такая концентрация электронов и дырок, при которой число прямых и обратных передвижений в единицу времени одинаково.

Рассмотренный процесс проводимости в чистых полупроводниках, лишенных всяких химических примесей и других дефектов решетки, получил название собственной.

При наличии примесей электропроводность полупроводников сильно меняется. Например, кремний с добавкой фосфора в количестве всего около 0,001 атомного процента имеет удельное сопротивление при комнатной температуре около 0,006 Ом·м, т. е. оно уменьшается более чем в 100000 раз по сравнению с совершенно чистыми кристаллами. Такое влияние вполне объясняется изложенными выше представлениями о строении полупроводников.

Электропроводность, обусловленная наличием примесей, называется примесной. Если для основных полупроводников (Si или Ge) в качестве примеси используется какой-либо *p*-элемент пятой группы (P, As или Sb), например мышьяк, то у ПП будет наблюдаться только проводимость *n*-типа.

Мышьяк на валентных орбиталях имеет пять электронов. Для осуществления парно-электронных связей в решетке кремния, как мы видели, необходимы всего четыре. Поэтому пятый электрон мышьяка оказывается связанным особенно слабо и может быть легко отщеплен при тепловых колебаниях решетки. Тогда возникает один электрон проводимости, а мышьяк превращается в катион. Образование же дырки не происходит.

Примеси, вызывающие появление электронов проводимости, получили название донорных. Для германия данную роль лучше всего играют мышьяк и сурьма, а для кремния – мышьяк и фосфор.

Рассмотрим теперь, как будет вести себя примесь какого-либо *p*-элемента, расположенного левее в периодической системе, чем кремний. Пусть это будет бор, находящийся в третьей группе. Он имеет всего три валентных электрона. Недостающий для нормальной валентной связи четвертый электрон будет захвачен в кристалле от соседнего ядерного остова. При этом в месте захвата образуется дырка, а бор превращается в анион.

Таким образом, и при наличии примесей такого типа в кристалле кремния окажется возможным возникновение тока, но здесь он будет обусловлен движением дырок, а не электронов. Примеси, активизирующие появление дырок (например, бор в кремнии), называются акцепторными.

Резюмируя сказанное, мы видим, что полупроводники обладают той особенностью, когда электропроводность в них может быть обусловлена как подвижными электронами, так и дырками. Если концентрация электронов в полупроводнике значительно больше, чем количество дырок, то полупроводник имеет электронную проводимость *n*-типа. Если же значительно преобладают положительные дырки, то электропроводность называется дырочной или *p*-типа. Носители заряда, представленные в большинстве (электроны в полупроводнике *n*-типа и дырки в полупроводнике *p*-типа), получили название основных, а в меньшинстве – неосновных. Если же концентрации электронов и дырок сравнимы между собой, то наблюдается смешанная проводимость.

При отсутствии внешнего электрического поля носители заряда в полупроводнике совершают хаотичные движения в пределах кристалла. В результате приложения электрического тока электроны начинают двигаться противоположно создаваемому полю, а дырки – в направлении его. Электропроводность ПП определяется концентрацией свободных носителей зарядов и их подвижностью. Оба эти параметра зависят от температуры, напряженности поля, световой энергии, механических

нагрузок и некоторых других.

В полупроводниках в зависимости от структуры электроны (собственные) движутся свободнее, чем в металлах. В результате они мешают тем, которые ответственны за проводимость. Поэтому она становится несколько ниже.

При постоянной температуре любое поглощение света в полупроводнике приводит к появлению дополнительных неравновесных носителей зарядов, что вызывает повышение его электропроводности.

Результирующая электропроводность собственного полупроводника определяется суммой электронной и дырочной компонент (12.1), где  $u_n$  и  $u_p$  – подвижности электронов и дырок, соответственно.

$$g = enu_n + epu_p \quad (12.1)$$

В уравнение (12.1) входят два важнейших параметра полупроводника – концентрация ( $n, p$ ) и подвижность носителей зарядов.

*Концентрация носителей* (электронов и дырок) в собственном полупроводнике увеличивается с ростом температуры по экспоненциальному закону в уравнении (12.2), где  $A$  – коэффициент, не зависящий от температуры.

$$n = AT^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (12.2)$$

Энергия активации этого процесса равна половине ширины запрещенной зоны  $E_g/2$ . Температурная зависимость концентрации собственных носителей, построенная в координатах  $\ln n_i$  от  $1/T$  имеет вид (12.3) и представляет собой практически прямую линию, т.к. функцией  $\ln 1/T$  можно пренебречь по сравнению с членом, содержащим  $1/T$ .

$$\ln n_i = \text{const} + 3 \cdot \frac{\ln 1}{2} - \left(\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (12.3)$$

Тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс равен половине ширины запрещенной зоны:  $(tg_j = -E_g/2)$ , т.е. численно равен энергии активации.

*Подвижность носителей* в собственном полупроводнике, где нет никаких примесей и дефектов, определяется рассеянием носителей на фононах. Поскольку средняя длина свободного пробега электрона обратно пропорциональна концентрации фононов, которая, в свою очередь, в

области высоких температур пропорциональна температуре, то  $u_n \sim 1/T$ . При низких температурах подвижность носителей практически не зависит от температуры. Таким образом, электропроводность собственных полупроводников изменяется от температуры по экспоненциальному закону.

Наличие в полупроводниках примесных атомов и структурных дефектов обуславливает существование в запрещенной зоне локальных разрешенных энергетических состояний – *примесных уровней*.

Положение примесных уровней в запрещенной зоне полупроводника определяется энергией ионизации атомов примесей. В качестве примера рассмотрим элементарные полупроводники IV группы таблицы Д.И. Менделеева – Ge и Si. Донорные примесные уровни в них создают элементы V группы (P, As, Sb, Bi), а акцепторные уровни – элементы III группы (B, Al, Ga, In).

Предположим, что в одном из кристаллов германия находится атом мышьяка (As), имеющий пять электронов в валентной оболочке. Четыре валентных электрона участвуют в образовании ковалентных связей с четырьмя атомами германия. Поскольку ковалентная связь является насыщенной, пятый электрон новую связь образовывать не может. Он сравнительно слабо взаимодействует с большим числом окружающих мышьяк атомов германия, вследствие чего его связь с атомом мышьяка уменьшается и он движется по орбите большого радиуса. Его движение можно сравнить с движением электрона в атоме водорода. Таким образом, задача определения энергии ионизации примесного атома сводится к отысканию уровней энергии водородоподобного атома. При ее решении необходимо учесть следующие обстоятельства.

Поскольку электрон движется не только в кулоновском поле иона  $As^+$ , но и в периодическом поле кристаллической решетки полупроводника, он обладает эффективной массой  $m_{\text{э}}$ . Взаимодействие электрона с ионом мышьяка, имеющим заряд  $Z \cdot e$  ( $Z$  – кратность заряженного иона), происходит в твердом теле с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ . В этом случае решение уравнения Шрёдингера для пятого электрона мышьяка дает собственные значения энергии этого электрона (в эВ). При этом энергия отсчитывается от дна зоны проводимости  $E_c$ ;  $n \geq 1$  – квантовое число;  $E_{\text{ион}} = 13,52$  эВ – энергия ионизации атома водорода.

Энергия ионизации примесного атома  $E_d$  равна по абсолютному значению  $E$  основного состояния электрона ( $n=1$ ), но значительно меньше энергии ионизации атома водорода.  $E_d$  растет с увеличением  $Z$ , поэтому

уровень двукратно заряженного иона примеси лежит в запрещенной зоне полупроводника ниже уровня однократно заряженного иона.

Расчетное значение энергии ионизации примесных атомов в кристалле германия составляет  $\approx 0,01$  эВ, в кристалле кремния  $\approx 0,04$  эВ. Таким образом, достаточно совсем незначительной энергии, чтобы перевести пятый электрон мышьяка из связанного состояния в свободное, т.е. в зону проводимости. Экспериментально определенные значения энергии ионизации доноров в германии и кремнии достаточно хорошо согласуются с расчетными величинами  $E_d$ .

Пользуясь моделью водородоподобного атома, можно оценить размеры области, в которой локализована волновая функция электрона, связанного с примесным атомом по уравнению (12.4), где  $a_0 = 0,53 \cdot 10^{-10}$  м – радиус первой борвской орбиты атома водорода.

$$a_1 = a_0 \left( \frac{m'}{m} \right) \varepsilon n^2 \quad (12.4).$$

Подставляя численные значения параметров в формулу (5.4), для донорной примеси в германии получаем:  $a_1 = 64a_0 = 34 \cdot 10^{-10}$  м.

Поскольку постоянная решетки германия равна примерно 0,56 нм, первая борвская орбита электрона примесного атома охватывает около 200 узлов решетки. Радиус первой борвской орбиты электрона примеси V группы в кремнии несколько меньше, однако тоже достаточно велик ( $a_1 \geq 30a_0$ ).

Положение акцепторных уровней в запрещенной зоне полупроводника оценивают аналогичным образом. Предположим, что один из узлов решетки германия замещен примесным атомом III группы таблицы Д.И. Менделеева, например, атом бора. Три валентных электрона атома бора образуют три ковалентные связи с соседними атомами германия, а четвертая связь остается незавершенной. Она представляет собой дырку с положительным зарядом  $+e$ , что обеспечивает электронейтральность области кристалла, окружающей примесь. Атом бора может захватить незавершенной связью электрон основного вещества и превратиться в отрицательно заряженный ион.

Собственные значения энергии для акцепторной примеси можно вычислить таким же путем, каким их определяют для донорной по формуле (12.5), где  $m_d$  – эффективная масса дырки.

$$E_n = E_a + \left[ \frac{E_i \cdot Z^2}{\varepsilon^2} \right] \cdot \left( \frac{m_d}{m} \right) \cdot \frac{1}{n^2} \quad (12.5).$$

Основной уровень акцепторной примеси ( $n = 1$ ) с  $E_a$ , вычисляемой по (12.6)

$$E_a = [(E_{исх} \cdot Z^2)/\varepsilon^2] \cdot (m_d/m) \quad (12.6)$$

находится в запрещенной зоне германия примерно на 0,01 эВ выше потолка валентной зоны.

Отсюда следует, что наряду с основными примесными уровнями в запрещенной зоне могут существовать возбужденные состояния примесей, соответствующие значениям квантового числа  $n=2, 3, 4, 1/4$ . Они расположены выше основного донорного или ниже акцепторного состояния. Экспериментально такие состояния были обнаружены в запрещенной зоне кремния при температуре жидкого гелия. Однако при обычных температурах возбужденные состояния можно не учитывать, т.к. из-за малой величины  $E_d$  и  $E_a$  они не оказывают существенного влияния на электрические свойства полупроводников.

В электронном полупроводнике, содержащем донорную примесь с концентрацией  $N_d$ , при  $T=0$  К уровень Ферми  $E_F$  лежит посередине между дном зоны проводимости и примесным уровнем. С ростом температуры уровень Ферми смещается: сначала он приближается к зоне проводимости, а затем начинает опускаться в запрещенную зону. Это снижение приводит к тому, что концентрация электронов в зоне проводимости увеличивается. Постепенно концентрация  $n$  электронов в зоне проводимости становится сравнимой с  $N_d$ . Равенство  $n = N_d$  означает, что вся донорная примесь ионизована. Область температур, в которой выполняется это равенство, называется областью истощения примеси. Полная ионизация примеси наступает, когда  $E_F$  опускается на несколько  $kT$  ниже  $E_d$ .

Дальнейшее повышение температуры вызывает увеличение концентрации электронов в зоне проводимости за счет переходов в нее электронов из валентной зоны. Температурная зависимость концентрации электронов в области высоких температур такая же, как у собственных полупроводников. В примесных полупроводниках подвижность носителей заряда ограничена рассеянием не только на фотонах, но и на ионизованных атомах примесей. При высоких температурах доминирует рассеяние на фононах. Подвижность, обусловленная рассеянием на ионизованной примеси,  $u \sim T^{3/2}$ .

Таким образом, температурная зависимость электропроводности примесного полупроводника немонотонна: в интервале температур, где концентрация носителей экспоненциально зависит от температуры,  $g(T)$

также практически является экспоненциальной функцией, а в области истощения примесей ход кривой  $g(T)$  определяется температурной зависимостью подвижности носителей.

## 2. Практическая часть

### 2.1. Примеры решения задач

**Задача. 1.** Определить концентрацию электронов и дырок в полупроводнике (кремнии без примесей) и примесном (с добавками сурьмы), содержащем  $10^{14} \text{ см}^{-3}$  атомов Sb при комнатной температуре.  $N_c = 2,8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ;  $N_v = 1,0 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ;  $k = 0,8617 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К}^{-1}$ ;  $\Delta W_0 = 1,11 \text{ эВ}$ ,  $T = 293 \text{ К}$ ;  $\Delta W_d = 0,05 \text{ эВ}$

**Решение:** В собственном полупроводнике концентрация свободных электронов и дырок одинаковы (12.7), где  $N_c$  и  $N_v$  – эффективные плотности состояния электронов и дырок в зонах проводимости и валентной соответственно;  $k$  – постоянная Больцмана,  $\Delta W_0$  – ширина запрещенной зоны полупроводника.

$$n_i = p_i = \sqrt{N_c N_v} e^{-\Delta W_0 / 2kT} \quad (12.7).$$

Подставляя известные по условию задания данные получаем, что  $n_i = p_i = \sqrt{2,8 \cdot 10^{19} \cdot 1,0 \cdot 10^{19}} \cdot e^{-1,11 / 2 \cdot 0,8617 \cdot 10^{-4} \cdot 293} = 1,67 \cdot 10^{19} \cdot 2,84 \cdot 10^{-10} = 4,74 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$ .

В данном случае имеет место донорная примесь или замещения (поставляет электроны в зону проводимости проводника) так как валентность Si(4) а Sb(5), определим концентрацию в примесном полупроводнике при нормальных условиях ( $T = 293 \text{ К}$ ) по формуле (12.8), где:  $\Delta W_d$  – энергия необходимая для отрыва электрона от атома.

$$n_d = N \cdot e^{-\Delta W_d / 2kT} \quad (12.8).$$

Подставляя для вычислений известные данные, получаем, что  $n_d = 10^{14} \cdot e^{0,05 / 2 \cdot 0,8617 \cdot 10^{-4} \cdot 293} = 10^{14} \cdot e^{(-0,99)} = 0,37 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

Из выражения соотношения «действующих масс»:  $p_d \cdot n_d = n_i^2$  найдем концентрацию дырок:  $p_d = n_i^2 / n_d = (4,74 \cdot 10^9)^2 / (37 \cdot 10^{12}) = 6 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$ .

## Варианты для первой задачи

| № п/п | Полупроводниковый материал | Наименование примеси | Количество атомов примеси (N), см <sup>-3</sup> |
|-------|----------------------------|----------------------|---|
| 1     | 2                          | 3                    | 4   |
| 1     | кремний                    | сурьма               | 10 <sup>15</sup>                                |
| 2     | кремний                    | фосфор               | 10 <sup>14</sup>                                |
| 3     | кремний                    | мышьяк               | 10 <sup>16</sup>                                |
| 4     | кремний                    | висмут               | 10 <sup>17</sup>                                |
| 5     | кремний                    | бор                  | 10 <sup>13</sup>                                |
| 6     | германий                   | фосфор               | 3,0·10 <sup>17</sup>                            |
| 7     | германий                   | мышьяк               | 5,0·10 <sup>16</sup>                            |
| 8     | германий                   | сурьма               | 2,2·10 <sup>16</sup>                            |
| 9     | германий                   | галлий               | 4,5·10 <sup>15</sup>                            |
| 10    | германий                   | индий                | 3,5·10 <sup>14</sup>                            |

*Задача 2.* Образец полупроводникового материала (кремния) легирован примесью (сурьмой). Определить удельную проводимость собственного и примесного полупроводника при заданной температуре  $T=290$  К;  $D_n=0,0036$  м<sup>2</sup>/с;  $D_p=0,0013$  м<sup>2</sup>/с;  $k=1,38 \cdot 10^{23}$  Дж/К;  $e=1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл;  $N_c=2,8 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>;  $N_v=1,0 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>;  $\Delta W_0=1,11$  эВ;  $\Delta W_d=0,05$  эВ

Решение.

Удельная проводимость собственного полупроводника при  $n_i = p_i$  определяется из выражения (12.9), где  $\mu_n$  и  $\mu_p$  – подвижность электронов и дырок соответственно;  $e$  – элементарный заряд,

$$\gamma_{\text{собст}} = \gamma_n + \gamma_p = n_i e \mu_n + n_i e \mu_p = n_i e (\mu_n + \mu_p) \quad (12.9);$$

а  $\mu_n$  и  $\mu_p$  – из (12.10 и 12.11) соответственно, где  $D_n$  и  $D_p$  – коэффициенты диффузии электронов и дырок;  $k$  – постоянная Больцмана;  $n_i$  – собственная концентрация электронов.

$$\mu_n = (eD_n)/kT \quad (12.10);$$

$$\mu_n = (1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 0,0036)/(1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 290) = 0,144 \text{ м}^2/\text{с};$$

$$\mu_p = (eD_p)/kT \quad (12.11);$$

$$\mu_p = (1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 0,0013) / (1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 290) = 0,052 \text{ м}^2/\text{с}.$$

Собственные концентрации электронов и дырок определяем по формуле (12.7), подставляя, имеющиеся для этого данные и получаем, что:

$$\begin{aligned} n_i = p_i &= \sqrt{2,8 \cdot 10^{19} \cdot 1,0 \cdot 10^{19} \cdot e^{-1,11/2 \cdot 0,8617 \cdot 10^{-4} \cdot 290}} = \\ &= 1,67 \cdot 10^{19} \cdot 2,26 \cdot 10^{-10} = 3,77 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}; \\ \gamma_{\text{собст}} &= 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 3,77 \cdot 10^9 \cdot 10^6 \cdot (0,144 + 0,052) \\ &= 1,18 \cdot 10^{-4} \text{ Сим/м}. \end{aligned}$$

Примесная проводимость (в данном случае электронная) вычисляется по формуле (5.12); а  $n_d$  – (5.8)

$$\gamma_n = e_n \mu_n \quad (12.12)$$

$$\gamma = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 0,37 \cdot 10^{14} \cdot 10^6 \cdot 0,144 = 0,85 \text{ Сим/м};$$

$$n_d = 10^{14} \cdot e^{-0,05/2 \cdot 0,8617 \cdot 10^{-4} \cdot 290} = 10^{14} \cdot e^{(-1)} = 0,37 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}.$$

Таблица 12.2

## Варианты для второй задачи

| № п/п | Полупроводниковый материал | Наименование примеси | Температура, К |
|-------|----------------------------|----------------------|----------------|
| 1     | кремний                    | сурьма               | 300            |
| 2     | кремний                    | фосфор               | 320            |
| 3     | кремний                    | мышьяк               | 290            |
| 4     | кремний                    | висмут               | 350            |
| 5     | кремний                    | бор                  | 380            |
| 6     | германий                   | фосфор               | 400            |
| 7     | германий                   | мышьяк               | 310            |
| 8     | германий                   | сурьма               | 390            |
| 9     | германий                   | галлий               | 305            |
| 10    | германий                   | индий                | 370            |

**Контрольные вопросы**

1.Продемонстрируйте, как изменяется удельное электрическое сопротивление собственного полупроводника с ростом температуры.

2.Покажите, при каких условиях удельное электрическое сопротивление полупроводника достигает максимума при  $T=300$  К.

3. Объясните физический смысл ширины запрещенной зоны и как её можно экспериментально определить.

4. Опишите, от чего зависит удельная электропроводимость примесных полупроводников при постоянной температуре ( $T=300\text{ K}$ ).

5. Объясните, чем определяется собственная концентрация носителей заряда в полупроводнике. Покажите, в каком полупроводнике собственная концентрация носителей заряда выше, если  $E_g(\text{Ge}) = 0,66\text{ эВ}$ ,  $E_g(\text{Si}) = 1,12\text{ эВ}$ ,  $E_g(\text{GaAs})=1,44\text{ эВ}$ .

6. Проясните, к чему на зонной диаграмме  $E(x)$  стремится уровень Ферми в полупроводнике  $n$ -типа с ростом температуры.

7. Определите условие, при котором уровень Ферми в собственном полупроводнике не зависит от температуры.

8. Покажите, как изменится положение уровня Ферми относительно границ разрешенных зон в примесном полупроводнике при увеличении концентрации примеси.

9. Охарактеризуйте, каким образом образуются в примесном полупроводнике носители заряда. Объясните ответ с использованием зонной диаграммы  $E(x)$ .

10. Укажите, как зависит концентрация носителей заряда в примесном полупроводнике от температуры.

11. Дайте определение подвижности носителей заряда. Объясните, от каких физических параметров она зависит, в какие формулы входит.

12. Проясните зависимость коэффициента диффузии носителей заряда от температуры.

13. Объясните, какую часть электрического тока переносят дырки в собственном Si, если подвижность электронов равна  $1350\text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ , а дырок –  $450\text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ ?

14. Покажите, как изменится удельное электрическое сопротивление полупроводника с концентрацией доноров  $N_d$ , если в него добавить равное количество акцепторной примеси  $N_a$ .

15. Дайте определение основных и неосновных носителей заряда. Проясните, как они обозначаются в полупроводнике  $n$ -типа.

## Практическая работа №13

### Свойства и характеристики проводниковых материалов

**Цель работы:** научиться рассчитывать электрические характеристики материалов. Определять изменения параметров проводниковых материалов в зависимости от изменения внешних условий.

#### 1. Основные теоретические положения

Проводниками называют вещества, внутри которых в случае электростатического равновесия электрическое поле равно нулю, т.е. их uncompensated заряды локализуются в бесконечно тонком поверхностном слое, а если электрическое поле отлично от нуля, то в данном веществе возникает электрический ток.

У проводниковых соединений значения объемного удельного сопротивления ( $\rho$ ) лежат в диапазоне  $10^{-8}$ - $10^{-4}$  Ом·м, а также на энергетических диаграммах зонной теории твердого тела полностью отсутствует зона запрещенных энергий.

По агрегатному состоянию проводниковые материалы бывают твердые и жидкие.

Твердыми проводниками являются металлы и их сплавы, различные модификации проводящего углерода и композиции на их основе.

К жидким проводникам относятся расплавы металлов и сплавов, водные растворы электролитов (солей, кислот, щелочей и других соединений с ионным типом связи), а также их расплавы. Из металлов к жидким проводникам относится ртуть. Она плавится при  $-39^{\circ}\text{C}$ . Галлий имеет температуру плавления близкую к нормальной ( $29,8^{\circ}\text{C}$ ).

При определенных условиях, а именно, значениях давления, температуры и напряженности электрического поля становятся проводниками газы и парообразные вещества. Близкой по своему агрегатному состоянию к газам является особая проводящая среда, называемая плазмой.

Металлические проводниковые материалы являются проводниками с электронной проводимостью или первого рода. Они получили данное название потому, что механизм прохождения тока в металлах, как в твердом, так и в жидком состояниях, обусловлен движением свободных электронов и на электродах не выделяются продукты электролиза.

Электролиты и расплавы ионных кристаллов называют

проводниками второго рода. Это связано с тем, что прохождение тока через них происходит совместно с переносом вещества. В результате чего состав электролита постепенно меняется, а на электродах выделяются продукты электролиза.

С учетом всего отмеченного можно дать современное определение проводниковых материалов.

Проводниковыми называют материалы металлической и ионной (в растворенном или расплавленном состоянии) природы, основным электрическим свойством которых является способность проводить электрический ток.

Металлические проводники по величине удельного сопротивления подразделяются на материалы высокой ( $\rho = 5 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ; серебро Ag, медь Cu, золото Au, алюминий Al и сплавы на их основе) и низкой проводимости (с большим удельным сопротивлением  $\rho = 3 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ; вольфрам W, молибден Mo и др.).

Особую группу составляют сверх- и криопроводниковые материалы, обладающие весьма малым удельным сопротивлением при температурах, близких к абсолютному нулю.

Согласно классической электронной теории в металлах есть электронный газ, представленный свободными электронами. Именно электрон в металле переносит электрический заряд. Под действием электрического поля электроны приобретают направленное (хаотическое) движение, что получило выражение в законах Ома, Джоуля Ленца.

Плотность тока  $j$  в проводнике при средней скорости теплового движения электрона  $V_T$ , средней длине свободного пробега  $l_{cp}$  пропорциональна напряженности электрического поля  $E$ ,  $j = \gamma \cdot E$  (с учетом, что при движении электроны соударяются с узлами кристаллической решетки), где,  $m_0$  – масса покоя электрона,  $\gamma$  (электропроводность проводника)  $= (q^2 \cdot n \cdot l_{cp}) / m_0 \cdot VT$ .

Под действием электрического поля происходит рассеяние электронов под большими углами в процессе их упругих столкновений с узлами решетки. В результате этого возникает избыток быстрых электронов, движущихся против поля, и дефицит быстрых электронов с противоположным направлением скорости. Ускоряясь, полем на длине свободного пробега, свободные электроны в металле (и быстрые и медленные) приобретают добавочную скорость направленного движения.

Проводимость определяется в основном средней длиной свободного пробега электронов, которая, в свою очередь, зависит от структуры проводника, т.е. химической природы атомов, электронно-ядерной

структурной организации и типа кристаллической решетки.

### *1.1. Температурная зависимость удельного сопротивления металлических проводников*

В идеальном кристалле длина свободного пробега электронов равна бесконечности, а сопротивление электрическому току равно нулю. Свойство электронов свободно перемещаться в идеальной кристаллической решетке не имеет аналога в классической механике. Рассеяние, приводящее к появлению сопротивления, возникает в тех случаях, когда в решетке имеются дефекты строения.

В чистых металлах совершенной структуры единственной причиной, ограничивающей длину свободного пробега электронов, является тепловое колебание атомных остовов в узлах кристаллической решетки. Совершенно очевидно, что с ростом температуры увеличиваются амплитуды тепловых колебаний атомных остовов. А это, в свою очередь, усиливает рассеяние электронов и вызывает возрастание удельного сопротивления. Взаимодействие электрона с колеблющимся атомным остовом лишь незначительно изменяет импульс электрона. В теории колебаний атомных остовов решетки следует учитывать не только амплитуду колебаний, но и частоту. Так, максимальная частота тепловых колебаний определяется температурой Дебая  $D$ . Она зависит от длины и энергии связи между атомными остовами в узлах кристаллической решетки и является важным параметром твердого тела (рис. 13.1).

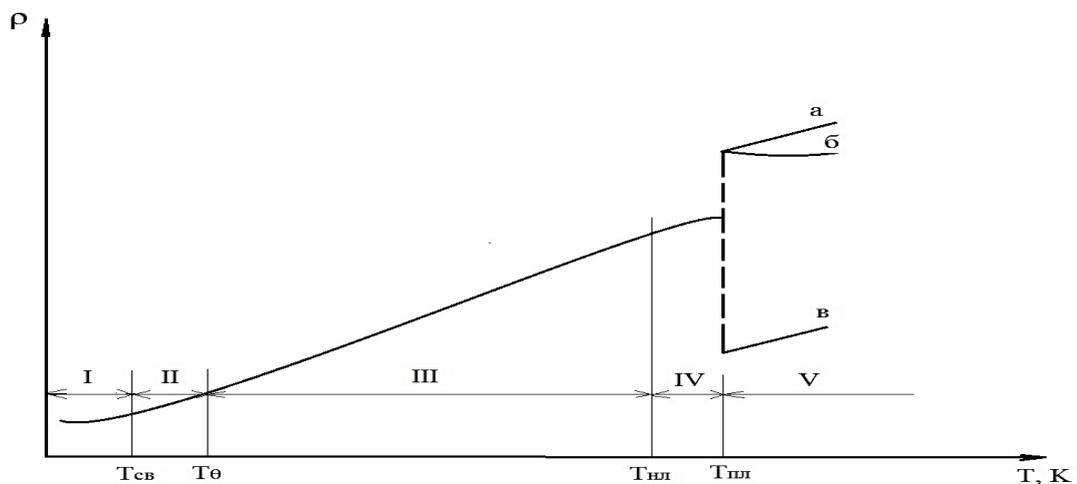


Рис. 13.1. Зависимость удельного сопротивления металлического проводника от температуры в широком диапазоне температур: а, б, в — варианты изменения  $\rho$  у различных расплавленных металлов.

В узкой области I, составляющей несколько кельвинов, у ряда металлов может наступить состояние сверхпроводимости (подробнее ранее) и на рисунке виден скачок удельного сопротивления при температуре  $T_{св}$ . У чистых металлов совершенной структуры при стремлении температуры к ОК удельное сопротивление также стремится к 0 (пунктирная кривая), а длина свободного пробега электронов в металлах в сотни раз превышает расстояние между атомными остовами (таблица 13.1).

В пределах переходной области II происходит быстрый рост удельного сопротивления  $\rho(T)$ , где  $n$  может быть до 5 и постепенно убывает с ростом температуры  $\sim$  до 1 при  $T=D$ .

При  $T>D$  удельное сопротивление металлов изменяется линейно с температурой (рис. 1, участок III) и простирается до температур, близких к точке плавления. Исключение из этого правила составляют ферромагнитные металлы, в которых имеет место дополнительное рассеяние электронов на нарушениях спинового порядка. Вблизи точки плавления, т.е. в области IV, в обычных металлах может наблюдаться некоторое отступление от линейной зависимости.

Таблица 13.1

Средняя длина свободного пробега электронов при  $0^\circ\text{C}$  для ряда металлов ( $l_{ср} \cdot 10^{10}$ , м)

| Металл | $l_{ср} \cdot 10^{10}$ , м | Металл  | $l_{ср} \cdot 10^{10}$ , м |
|--------|----------------------------|---------|----------------------------|
| Литий  | 110                        | Медь    | 420                        |
| Натрий | 350                        | Серебро | 570                        |
| Калий  | 370                        | Золото  | 410                        |
| никель | 133                        | Железо  | 220                        |

Относительное изменение удельного сопротивления при изменении температуры на один кельвин (градус) называется температурным коэффициентом удельного сопротивления и определяется по формуле  $\alpha_\rho = d\rho/\rho \cdot dT$ .

Положительный знак  $\alpha_\rho$  соответствует случаю, когда удельное сопротивление в окрестности данной точки возрастает при повышении температуры.

### 1.2. Влияние примесей и других структурных дефектов на удельное сопротивление металлов

Причинами рассеяния электронных волн в металле являются не только тепловые колебания узлов решетки, но и статические дефекты структуры. Рассеяние на них не зависит от температуры. Поэтому, по мере приближения температуры к абсолютному нулю, сопротивление реальных металлов стремится к некоторому постоянному значению, называемому остаточным сопротивлением. Отсюда вытекает правило Маттиссена об аддитивности удельного сопротивления:  $\rho = \rho_T + \rho_{ост}$ , т.е. полное удельное сопротивление металла есть сумма удельных сопротивлений, обусловленных рассеянием электронов при тепловых колебаниях узлов кристаллической решетки и на статических дефектах структуры.

Исключение из этого правила составляют сверхпроводящие металлы, в которых сопротивление исчезает ниже некоторой критической температуры.

Наиболее существенный вклад в остаточное сопротивление вносит рассеяние на примесях, которые всегда присутствуют в реальном проводнике либо в виде загрязнения, либо в виде легирующего (т.е. преднамеренно вводимого) элемента. Любая примесная добавка приводит к повышению  $\rho$ , причем сопротивление возрастает пропорционально концентрации примесных атомов.

Иллюстрацией правила Маттиссена является рисунок 13.2, из которого видно, что температурные зависимости удельного сопротивления чистой меди и ее сплавов с малым количеством (приблизительно до 4 ат. %) индия, сурьмы, олова, мышьяка взаимно параллельны.

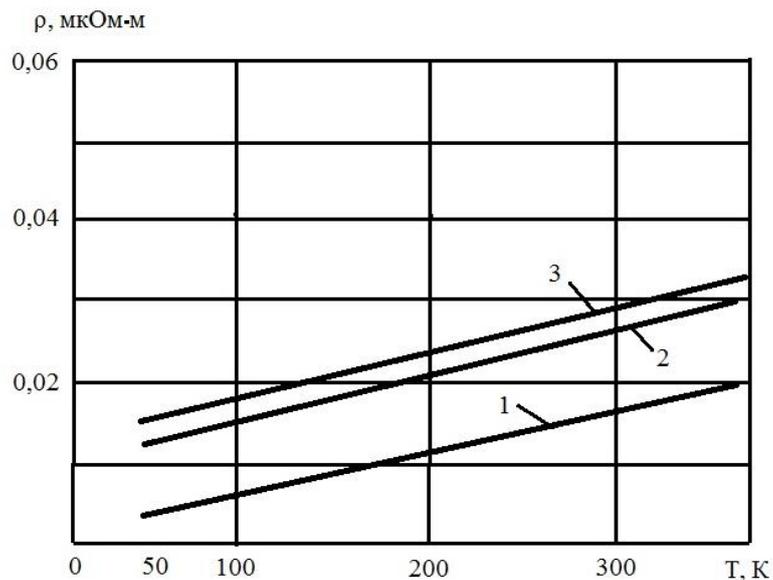


Рис. 13.2. Температурные зависимости удельного сопротивления сплавов меди типа твердых растворов, иллюстрирующие правило

Матиссена: 1 – чистая Cu; 2 – медь с 1,03 ат.% In; 3 – Cu с 1,12 ат.% Ni.

Возможные примеси по-разному влияют на остаточное сопротивление металлических проводников. В данном случае рассеяние электронов зависит от различия в валентностях примесных элементов и металла (основа, растворитель). Чем больше эта разница, тем выше рассеивание электронов на примесях. Отсюда следует, что влияние металлоидных примесей сказывается на снижении проводимости сильнее, чем металлических элементов.

Помимо примесей, некоторый вклад в остаточное сопротивление вносят собственные дефекты структуры – вакансии (переход атома из узла кристаллической решетки на поверхность в результате испарения, либо перехода в междоузлие), атомы внедрения, дислокации, границы зерен. Концентрация точечных дефектов возрастает с температурой и может достигать высоких значений вблизи точки плавления.

Специфика твердых растворов состоит в том, что  $\rho_{\text{ост}}$  может существенно (во много раз) превышать тепловую составляющую.

Для многих двухкомпонентных сплавов изменение  $\rho_{\text{ост}}$  в зависимости от состава хорошо описывается параболической зависимостью вида (5), где  $C$  – константа, зависящая от природы сплава;  $x_A$  и  $x_B$  – атомные доли компонентов в сплаве:

$$\rho_{\text{ост}} = C \cdot x_A \cdot x_B = C \cdot x_B (1 - x_B)$$

Так, по закону Нордгейма в бинарных твердых растворах А-В остаточное сопротивление увеличивается при добавлении В к металлу А. В непрерывном ряду твердых растворов удельное сопротивление тем больше, чем дальше по своему составу сплав отстоит от чистых компонентов. Остаточное сопротивление достигает своего максимального значения при равном содержании каждого компонента ( $x_A = x_B = 0,5$ ), при условии, что ни один из составляющих сплава не принадлежит к числу d-металлов или редкоземельных элементов.

В случае при высоких концентрациях компонентов наблюдается существенно большая величина остаточного сопротивления, что связано с переходом части валентных электронов на внутренние незаполненные оболочки ядерных остовов d-металлов (рис. 13.3). Кроме того, в подобных сплавах максимальное  $\rho$  часто соответствует концентрациям, отличным от 50%.

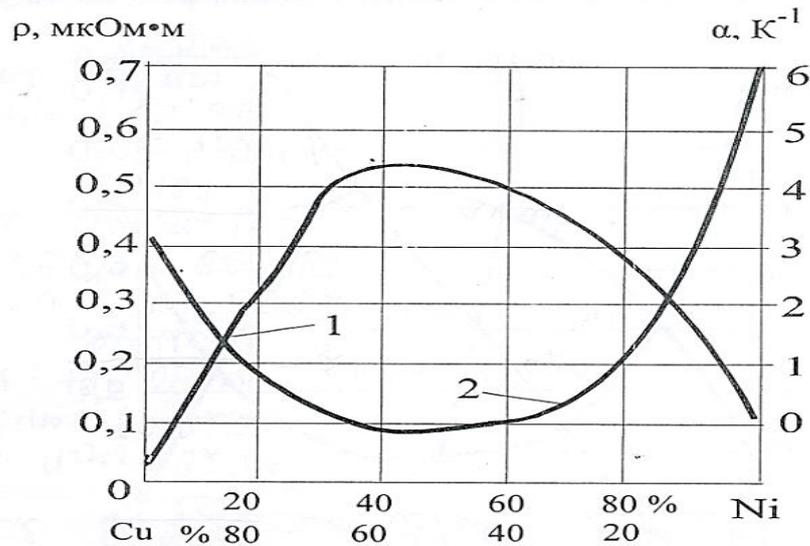


Рис. 13.3. Зависимость удельного сопротивления (1) и температурного коэффициента удельного сопротивления (2) медно-никелевых сплавов от процентного содержания компонентов

Чем больше удельное сопротивление сплава, тем меньше его  $\alpha_\rho$ . Это вытекает из того, что в твердых растворах  $\rho_{\text{ост}}$ , как правило, существенно превышает  $\rho_T$  и не зависит от температуры. Поэтому  $\alpha_\rho^{\text{спл}}$  может быть значительно ниже  $\alpha_\rho$  чистого металла. На этом основано получение термостабильных проводящих материалов. В некоторых сплавах при определенных соотношениях компонентов наблюдается отрицательный  $\alpha_\rho$ .

Такое изменение  $\rho$  и  $\alpha_\rho$  от процентного содержания компонентов сплава, по-видимому, можно объяснить тем, что при более сложных составе и структурах, по сравнению с чистыми металлами, сплавы нельзя рассматривать как классические металлы, т.е. изменение проводимости их обуславливается не только изменением длины пробега свободных электронов, но в некоторых случаях и частичным возрастанием концентрации носителей заряда при повышении температуры. Сплав, у которого уменьшение длины свободного пробега с увеличением температуры компенсируется возрастанием концентрации носителей заряда, имеет нулевой температурный коэффициент удельного сопротивления.

## 2. Практическая часть

### 2.1. Методика проведения расчетов

#### 2.1.1. Пример решения 1-й задачи

1. Удельное сопротивление  $\rho$  вычисляем по формуле (13.1), где  $S$  – площадь проводника,  $\text{м}^2$

$$\rho = \frac{R}{(S/L)} \quad (13.1)$$

Для этого необходимо рассчитать площадь проводника по формуле (13.2)

$$S = (\pi \cdot d^2)/4 \quad (13.2)$$

2. Для установления изменения сопротивления проводника от температуры используем выражение (13.3)

$$\Delta R = R(t) - R_0 \quad (13.3)$$

Первоначально рассчитываем  $\rho(t)$  по формуле (13.4), где:  $\Delta t$  – изменение температуры окружающей среды;  $TK\rho$  – температурный коэффициент удельного сопротивления проводника.

$$\rho(t) = \rho \cdot (1 + TK\rho \cdot \Delta t) \quad (13.4)$$

Далее из уравнения (13.5) вычисляем

$$R(t) = \rho(t) \cdot (L/S) \quad (13.5)$$

3. Для определения длины проволоки при увеличении температуры на  $\Delta t$  используем уравнение (13.6)

$$\Delta L = L(t) - L_0 \quad (13.6)$$

Вычисляем измененную длину проволоки из выражения (13.7), где:  $L_0$  и  $L(t)$  – длина проводника при начальной  $T_1$  и конечной температуре  $T_2$ ;  $TKL(\alpha)$  – температурный коэффициент линейного расширения материала.

$$L(t) = L_0 \cdot (1 + TKL \cdot \Delta t) \quad (13.7)$$

4. Для формирования графической зависимости удельного сопротивления материала от температуры необходимо рассчитать значения  $\rho(t)$  по формуле 13.4. Полученные величины удельного сопротивления занесите в табл. 13.2 и по ним постройте график.

Таблица 13.2

## Удельное сопротивление материала от температуры

| №<br>п/п | Удельное сопротивление, Ом |            |        | Температура,<br>°С |
|----------|----------------------------|------------|--------|--------------------|
|          | Манганин                   | Константан | Нихром |                    |
| 1        |                            |            |        | 20                 |
| 2        |                            |            |        | 30                 |
| 3        |                            |            |        | 40                 |
| 4        |                            |            |        | 50                 |
| 5        |                            |            |        | 60                 |
| 6        |                            |            |        | 70                 |
| 7        |                            |            |        | 80                 |
| 8        |                            |            |        | 90                 |
| 9        |                            |            |        | 100                |

По результатам работы сделать вывод о влиянии температуры на свойства и характеристики металлических проводниковых материалов.

### 2.1.2. Примеры решений 2-ой задачи

1. Вычислите длину свободного пробега электронов  $l$  в меди при 300 К, если ее удельное сопротивление  $\rho$  при этой температуре равно 0,017 мОм/м; масса электрона  $1,6 \cdot 10^{-19}$ .

Решение:

Согласно представлениям квантовой теории, удельное сопротивление металлов связано с длиной свободного пробега электронов  $l$  соотношением (13.8), где  $h$  – постоянная Планка, равная  $6,62 \cdot 10^{-34}$ ;  $e$  – масса электрона;  $n$  – концентрация свободных электронов

$$\rho = (3/8 \pi)^{1/3} \cdot [h/(e^2 n^{2/3} l)] \quad (13.8)$$

Концентрация свободных электронов в меди вычисляется из выражения (13.9), где  $d$  – плотность меди, равная  $8920 \text{ кг/м}^3$ ;  $N_0$  – число Авогадро, равное  $6,02 \cdot 10^{23}$ ;  $A$  – атомная масса Cu –  $63,54 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ .

$$n = d \cdot (N_0/A) \quad (13.9)$$

$$n = (8920 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}) / 63,54 \cdot 10^{-3} = 8,54 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}.$$

Отсюда следует, что длина свободного пробега электрона из формулы (3.13) определяется как  $l = (3/8 \cdot 3.14)^{1/3} \cdot (6.62 \cdot 10^{-34} / 1.6 \cdot 10^{-19})^2 \cdot (8.45 \cdot 10^{28})^{2/3} \cdot 0.017 \cdot 10^{-6} = 3.89 \cdot 10^{-8}$  м.

Отв ем:  $l = 3.89 \cdot 10^{-8}$  м.

2. Найдите время, в течение которого электрон пройдет расстояние 1 км по медному проводу, если удельное сопротивление  $\rho_{Cu}$  0,017 мкОм·м, а разность потенциалов на концах проводника  $U = 220$  В; масса электрона  $1,6 \cdot 10^{-19}$ ,  $m = 9,1 \cdot 10^{-31}$ . Рассчитайте, за какой период электрон пролетит это же расстояние, двигаясь без соударений, при той же разности потенциалов. Определите время передачи сигнала.

Решение.

Из закона Ома следует, что удельная проводимость  $\gamma = env/E$ . Концентрация свободных электронов  $n$  в меди вычисляется из выражения (13.9), где  $d$  – плотность меди, равная 8920 кг/м<sup>3</sup>;  $N_0$  – число Авогадро, равное  $6,02 \cdot 10^{23}$ ;  $A$  – атомная масса Cu –  $63,54 \cdot 10^{-3}$  кг.

$$n = d \cdot (N_0/A) = 8920 \cdot (6,02 \cdot 10^{23} / 63,54 \cdot 10^{-3}) = 8,45 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}.$$

Тогда средняя скорость дрейфа электронов, определяемая из соотношения (13.10) равна  $v = 220 / 0,017 \cdot 10^{-6} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 8,45 \cdot 10^{28} \cdot 10^3 = 9,6 \cdot 10^{-4}$  м/с.

$$v = \frac{E}{\rho en} = \frac{U}{\rho enl} \quad (13.10)$$

Время дрейфа электрона по проводнику  $t = l/v = 10^3 / 9,6 \cdot 10^{-4} = 1,04 \cdot 10^6$  с.

При отсутствии столкновений с узлами решетки электрон движется равноускорено, и время пролета определяется из уравнения (13.11)

$$t_{\text{пр}} = \sqrt{2l/a} = \sqrt{(2l^2m)/(eU)} \quad (13.11)$$

Подставляя в формулу (13.11) необходимые значения, получаем

$$t_{\text{пр}} = \sqrt{2 \cdot 10^6 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} / 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 220} = 2,26 \cdot 10^{-4} \text{ с.}$$

Передача энергии вдоль проводов линии осуществляется

электромагнитным полем, распространяющимся вдоль провода со скоростью света  $c$ . полагая, что средой, окружающей провод, является воздух, время передачи сигнала находим как  $t_c = l/c = 10^3/(3 \cdot 10^8) = 3,33 \cdot 10^{-6}$  с.

$$\text{Ответ: } t = 1,04 \cdot 10^6 \text{ с; } t_{\text{пр}} = 2,26 \cdot 10^{-4} \text{ с; } t_c = 3,33 \cdot 10^{-6} \text{ с.}$$

3. Определите температурный коэффициент линейного расширения  $\alpha_l$  и удлинение нихромовой проволоки, если известно, что при повышении температуры от 20 до 1000 °С электрическое сопротивление проволоки изменяется от 50 до 56,6 Ом. Длина проволоки в холодном состоянии  $l=50$  м. Температурный коэффициент удельного сопротивления нихрома принять равным  $15 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ .

Решение:

Температурный коэффициент сопротивления проволоки вычисляется по формуле

$$\alpha_R = (R_2 - R_1)/[R_1(T_2 - T_1)] = \frac{(56,6 - 50)}{[50 \cdot (1000 - 20)]} = 1,35 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}.$$

Тогда

$$\alpha_l = (\alpha_p - \alpha_R) = (15 - 13,5) \cdot 10^{-5} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}.$$

Отсюда удлинение проволоки

$$\Delta l = l\alpha_l\Delta T = 50 \cdot 1,5 \cdot 10^{-5} \cdot 980 = 0,735 \text{ м.}$$

$$\text{Ответ: } \alpha_l = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}; \Delta l = 0,735 \text{ м.}$$

4. Рассчитайте удельную теплоёмкость  $c$  меди при 1000 К. Опишите, как будет изменяться  $c$  Cu при понижении температуры.

Решение:

Удельная теплоемкость металла определяется выражением (13.12), где  $c_{\text{кр}}$  и  $c_{\text{э}}$  – теплоемкость кристаллической решетки и электронного газа.

$$= c_{\text{кр}} + c_{\text{э}} \tag{3.12}$$

$c$

При  $T$  выше температуры Дебая  $\theta_D$  электронная теплоемкость составляет большую часть полной теплоемкости кристалла. Для меди  $\theta_D = 343$  К, поэтому при  $T=1000$  К электронным вкладом в теплоемкость можно

пренебречь.

При  $T > \theta_D$ , согласно закону Дюлонга-Пти, молярная теплоемкость кристаллической решетки равна  $3R$ , где  $R=8,31$  Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная.

Тогда  $c = c_{кр} = 3R/A = 3 \cdot 8,31 / (63,54 \cdot 10^{-3}) = 392,5$  Дж/(кг·К).

При понижении температуры от 1000 К до  $\theta_D$  составляет практически постоянной. В области температур ниже  $\theta_D$  наблюдается резкое уменьшение теплоемкости твердых тел.

*Ответ:*  $c = 392,5$  Дж/(кг·К).

5. Удельное сопротивление меди, содержащей 0,3 ат. % олова при 300 К, составляет 0,0258 мОм·м. найдите отношение  $\beta$  удельных сопротивлений меди при температурах 300 и 4,2 К:  $\beta = \rho_{300/4,2}$ .

Решение:

Для чистой меди  $\rho = \rho_T$ . При 300 К  $\rho_T = 0,0168$  мОм·м. вблизи температуры абсолютного нуля полное сопротивление реального металлического проводника равно остаточному. Отсюда следует, что  $\beta = \rho_{300} / \rho_{4,2} = \rho_{300} / \rho_{ост} = \rho_{300} / (\rho_{300} - \rho_T) = 0,0258 / (0,0258 - 0,0168)$

*Ответ:*  $\beta = 2,87$

6. Имеется два проводящих тела, прошедших одинаковую технологическую обработку. Химическим анализом установлено, что состав первого тела (Cu + 2ат. % Zn), а второго – (Cu+0,5ат. % As). Определите, у какого материала более высокая удельная проводимость.

Решение:

Согласно правилу Линде (13.14), изменение остаточного сопротивления на 1 ат. % примеси, где  $\Delta Z$  – разность степеней окисления металла-растворителя (меди) и примесного гомоядерного соединения; константа  $b$  одинакова для атомных остовов примесей одного периода периодической системы элементов, например для цинка и мышьяка.

$$\Delta \rho_{ост} = b(\Delta Z)^2 \quad (13.14)$$

Так как медь одновалентна, то при введении цинка  $\Delta Z = 1$ , а мышьяка  $\Delta Z = 4$ . следует принять во внимание, что остаточное сопротивление линейно зависит от концентрации  $x$  примесных атомов.

Таким образом,

$$\rho = \rho_T + \rho_{\text{ост}} = \rho_T + b(\Delta Z_2)^2,$$

откуда

$$\begin{aligned} \rho_2 - \rho_1 &= b(\Delta Z_2)^2 x_{As} - b(\Delta Z_{Zn})^2 x_{Zn} = b \cdot (16 \cdot 0,5 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-2}) \\ &= 0,06b \end{aligned}$$

Поэтому, первый материал обладает меньшим удельным сопротивлением, т.е. более высокой удельной проводимостью.

7. Температура перехода в сверхпроводящее состояние  $T_{\text{св}}$  для олова в отсутствие магнитного поля равна 3,7 К, а критическая напряженность магнитного поля  $H_{\text{св}}$  при температуре абсолютного нуля ( $T = 0$  К) составляет  $2,4 \cdot 10^4$  А/м. рассчитайте максимально допустимое значение тока при температуре  $T = 2$  К для провода диаметром  $d = 1$  мм, изготовленного из сверхпроводящего олова. Вычислите для этой температуры диаметр провода, по которому может протекать ток 100 А без разрушения сверхпроводящего состояния.

Решение:

Для сверхпроводников первого рода справедливо соотношение

$$H_{\text{св}}(T) = H_{\text{св}}(0)[1 - (T/T_{\text{св}})^2],$$

для олова:

$$H_{\text{св}}(2\text{K}) = 2,4 \cdot 10^4 [1 - (2,0/3,7)^2] = 1,7 \cdot 10^4 \text{ А/м.}$$

Предельный ток ограничивается критической напряженностью магнитного поля на поверхности образца.

Для цилиндрического провода  $I_{\text{св}} = \pi d H_{\text{св}}(T) = 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 1,7 \cdot 10^4 = 53,4$  А.

Диаметр провода, по которому может протекать ток 100 А,

$$d_{100} = 100 / (3,14 \cdot 1,7 \cdot 10^4) = 1,87 \cdot 10^{-3} \text{ м.}$$

Таким образом, плотность предельного тока в сверхпроводнике

первого рода уменьшается с увеличением  $d$ , при этом предельный ток пропорционален диаметру провода, а не площади его поперечного сечения.

*Ответ:*  $I_{св} = 53,4 \text{ А}; d_{100} = 1,87 \cdot 10^{-3} \text{ м.}$

## 2.2. Варианты первого задания

**Задание 1.** Имеется металлическая проволока длиной ( $L_0$ ) в 1 м диаметром  $d_c$  общим сопротивлением  $R_0$ .

Определите: удельное сопротивление материала; на сколько изменится общее сопротивление и длина проволоки при увеличении температуры на  $\Delta T$ . Постройте график зависимости удельного сопротивления материала от температуры в интервале от 20 до 100°C при  $\Delta T=10^\circ\text{C}$ . При расчетах учесть, что начальная температура  $T_1 = 20^\circ\text{C}$ .

Данные для расчета взять из таблиц 13.3 и 13.4. номер варианта должен соответствовать номеру в списке группы.

Таблица 13.3.

Температурные коэффициенты материалов

| № п/п | Материал   | $TK_\rho, \%/^\circ\text{C}$ | $TK_L(\alpha), 10^{-6} \cdot \text{C}^{-1}$ |
|-------|------------|------------------------------|---|
| 1     | Константан | 0,0005                       | 42339                                       |
| 2     | Манганин   | 0,005                        | 18  |
| 3     | Нихром     | 0,015                        | 14  |

Таблица 13.4.

Сопротивление проводов высокого сопротивления длиной 1 м, Ом

| №<br>п/п | Диаметр, мм | Общее сопротивление, Ом |            |        | Температура<br>(T <sub>2</sub> ), °C |
|----------|-------------|-------------------------|------------|--------|--------------------------------------|
|          |             | Манганин                | Константан | Нихром |                                      |
| 1        | 2           | 3                       | 4          | 5      | 6                                    |
| 1        | 0,03        | 606                     | 693        | 1500   | 25                                   |
| 2        | 0,04        | 342                     | 390        | 844    | 30                                   |
| 3        | 0,05        | 220                     | 250        | 535    | 35                                   |
| 4        | 0,06        | 152                     | 173        | 379    | 40                                   |
| 5        | 0,07        | 112                     | 127        | 278    | 45                                   |
| 6        | 0,08        | 85,4                    | 97,5       | 213    | 50                                   |
| 7        | 0,09        | 37,6                    | 77         | 168    | 55                                   |
| 8        | 0,1         | 54,8                    | 62,4       | 136    | 60                                   |
| 9        | 0,12        | 38,1                    | 43,6       | 94,7   | 65                                   |
| 10       | 0,15        | 24,3                    | 27,7       | 60,5   | 70                                   |
| 11       | 0,18        | 16,9                    | 19         | 42,1   | 75                                   |
| 12       | 0,2         | 13,7                    | 15,6       | 34,1   | 80                                   |
| 13       | 0,22        | 11,3                    | 12,9       | 28,2   | 85                                   |
| 14       | 0,25        | 8,76                    | 9,98       | 21,8   | 90                                   |
| 15       | 0,28        | 7,41                    | 7,96       | 17,4   | 95                                   |
| 16       | 0,3         | 6,06                    | 6,93       | 15,2   | 100                                  |
| 17       | 0,32        | 5,27                    | 6,01       | 13,3   | 105                                  |
| 18       | 0,35        | 4,47                    | 5,09       | 11,1   | 110                                  |
| 19       | 0,38        | 3,81                    | 4,32       | 9,81   | 115                                  |
| 20       | 0,4         | 3,42                    | 3,9        | 8,52   | 120                                  |
| 21       | 0,45        | 2,71                    | 3,09       | 6,73   | 125                                  |
| 22       | 0,5         | 2,2                     | 2,5        | 5,45   | 130                                  |
| 23       | 0,55        | 1,82                    | 2,06       | 4,64   | 135                                  |
| 24       | 0,6         | 1,52                    | 1,73       | 3,82   | 140                                  |
| 25       | 0,65        | 1,36                    | 1,49       | 3,33   | 145                                  |
| 26       | 0,7         | 1,12                    | 1,27       | 2,84   | 150                                  |
| 27       | 0,75        | 0,975                   | 1,12       | 2,51   | 155                                  |
| 28       | 0,8         | 0,854                   | 0,975      | 2,17   | 160                                  |
| 29       | 0,9         | 0,675                   | 0,77       | 1,72   | 165                                  |
| 30       | 1,0         | 0,548                   | 0,624      | 1,39   | 170                                  |

### 2.3. Варианты 2-го задания

1. Определите максимальную частоту тепловых колебаний атомов в кристаллах алюминия, для которого температура Дебая  $\theta_D = 428 \text{ K}$ ; длину волны фотона с эквивалентной энергией.

2. Удельное сопротивление серебра при комнатной температуре равно  $0,015 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$ , а температурный коэффициент удельного сопротивления составляет  $4,1\cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Найдите величину изменения длины свободного пробега электронов при нагревании проводника от  $300$  до  $1000 \text{ K}$ .

3. В медном проводнике под действием электрического поля проходит электрический ток плотностью  $1 \text{ A}/\text{мм}^2$ . Вычислите скорость дрейфа и отношение ее к средней суммарной скорости движения электронов при  $300 \text{ K}$ .

4. При включении в электрическую цепь проводника диаметром  $0,5 \text{ мм}$  и длиной  $43 \text{ мм}$  разность потенциалов на концах проводника составила  $2,4 \text{ В}$  при токе  $2 \text{ А}$ . определите удельное сопротивление материала проводника.

5. Рассчитайте удельное сопротивление металлического проводника, имеющего плотность  $970 \text{ кг}/\text{м}^3$  и молярную массу  $0,023 \text{ кг}/\text{моль}$ , если известно, что средняя скорость дрейфа электронов в электрическом поле напряженностью  $0,1 \text{ В}/\text{м}$  составляет  $5\cdot 10^{-4} \text{ м}/\text{с}$ . можно полагать, что на каждый атом кристаллической решетки приходится один электрон.

6. В металлическом проводнике с площадью поперечного сечения  $10^{-2} \text{ мм}^2$  и сопротивлением  $10 \text{ Ом}$  концентрация свободных электронов равна  $8,5\cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ . Найдите среднюю скорость дрейфа электронов при напряжении  $0,1 \text{ В}$ .

7. К медной проволоке длиной  $6 \text{ м}$  и диаметром  $0,56 \text{ мм}$  приложено напряжение  $0,1 \text{ В}$ . Вычислите количество электронов, которое пройдет через поперечное сечение проводника за  $10 \text{ с}$ , если удельное сопротивление меди равно  $0,017 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$ .

8. Установите, одинаковым ли будет относительное изменение удельного сопротивления меди для двух температурных интервалов  $20\text{-}60 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $60\text{-}100 \text{ }^\circ\text{C}$  (по отношению к начальному значению в каждом из этих интервалов).

9. Удельное сопротивление чистой меди при  $20$  и  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  равно соответственно  $0,0168$  и  $0,0226 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$ . Пользуясь линейной аппроксимацией зависимости  $\rho(T)$ , определите температурный коэффициент удельного сопротивления при  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

10. Докажите, что между температурными коэффициентами сопротивления проводника  $\alpha_R$ , удельного сопротивления  $\alpha_\rho$  и линейного расширения  $\alpha_l$  существует следующая взаимосвязь:  $\alpha_\rho = \alpha_R + \alpha$ .

11. При нагревании провода из манганина длиной 1,5 и диаметром 0,1 мм от 20 до 100 °С его сопротивление уменьшается на 0,07 Ом, а длина возрастает на 0,16%. Определите температурный коэффициент удельного сопротивления. При расчетах принять, что при комнатной температуре для манганина удельное сопротивление  $\rho=0,47$  мкОм·м.

12. Пользуясь законом Видемана-Франца, установите соотношение удельных теплопроводностей серебра и олова при 20 и 200°С. При расчетах принять, что при температуре 20°С удельные сопротивления серебра и олова равны соответственно 0,015 и 0,113 мкОм·м, а температурные коэффициенты удельного сопротивления составляют  $-4,1 \cdot 10^{-3}$  и  $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$

13. Вычислите удельную теплопроводность меди при комнатной температуре по значению ее удельного сопротивления  $\rho=0,017$  мкОм·м.

14. Определите, во сколько раз отличаются удельные сопротивления теплоемкости серебра при комнатной температуре. Характеристическая температура Дебая для серебра равна 225 К, для свинца 105 К.

15. Для сплавов двух металлов А и В при температуре  $T_1$  на рис. 13.4 показаны зависимости удельного сопротивления и температурного коэффициента удельного сопротивления от состава сплава. Постройте (качественно) на этом же графике зависимость удельного сопротивления от состава сплава для температуры  $T_2 > T_1$ , считая что  $\alpha_\rho$  от температуры практически не зависит.

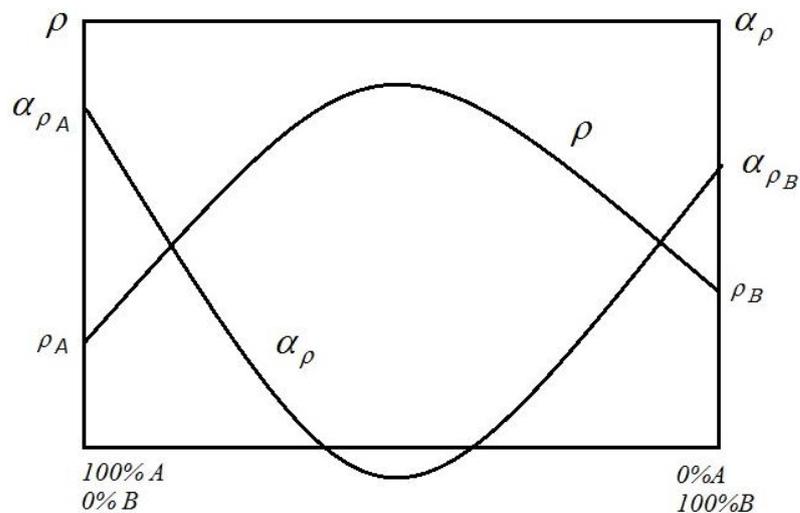


Рис. 13.4. Зависимость удельного сопротивления (1) и температурного коэффициента удельного сопротивления (2) сплавов от

концентрации компонентов

16. В металлических сплавах  $\text{Cu}_3\text{Ag}$  при медленном охлаждении до температур ниже  $380^\circ\text{C}$  наблюдается образование упорядоченной кристаллической структуры. Изобразите графики зависимости удельного сопротивления от температуры таких сплавов, получаемых путем закалки и при медленном охлаждении, и объясните характерные их различия.

17. Определите, в каком из материалов (константане или никеле) влияние примесей сильнее сказывается на относительном изменении удельной проводимости.

18. Остаточное удельное сопротивление серебра на 1 ат.% примеси золота составляет  $0,4 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ . Рассчитайте и постройте зависимость удельного сопротивления твердых растворов  $\text{Ag-Au}$  от концентрации компонентов, предполагая справедливость закона Нордгейма для этой бинарной системы.

19. Удельное сопротивление меди, содержащей 0,3 ат.% олова при 300 К, составляет  $0,0258 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$ . вычислите, во сколько раз изменится отношение  $\beta = \rho_{300}/\rho_{4,2}$ , если содержание олова в медном проводнике снизить до 0,03 ат.%.

20. Удельное сопротивление медного проводника, содержащего 0,5 ат.% индия, равно  $0,0234 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$ . определите концентрацию атомов индия в медном сплаве с удельным сопротивлением  $0,0298 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$ , полагая, что все остаточное сопротивление обусловлено рассеянием на примесных атомах индия.

21. Найдите критическую температуру перехода проводника в состояние сверхпроводимости, если размер энергетической щели  $2\Delta(0)=2,2 \text{ мэВ}$ . Покажите изменение этой температуры при воздействии внешнего магнитного поля.

22. Критическая температура перехода металла в сверхпроводящее состояние равна  $4,5\text{К}$ . установите граничную частоту переменного электромагнитного поля, выше которой при  $T = 0\text{К}$  происходит разрушение сверхпроводимости.

23. Оцените удельную теплопроводность  $\lambda_T$  магния при температуре  $400^\circ\text{C}$ , если удельное сопротивление при  $0^\circ\text{C}$  равно  $0,044 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$ , а ТКС составляет  $4\cdot 10^{-3}\text{К}^{-1}$ .

### ***Контрольные вопросы***

1. Приведите дефиницию понятия «проводник».
2. Охарактеризуйте механизм электропроводности металлических проводниковых материалов.

3. Дайте определение удельного электрического сопротивления и температурного коэффициента удельного сопротивления  $\text{TK}_\rho$  проводниковых материалов. Покажите, в каких единицах они измеряются и каковы их величины у различных металлов и сплавов.

4. Объясните, как изменяется удельное электрическое сопротивление металлического проводника с повышением и понижением температуры.

5. Укажите, от каких факторов, кроме температуры, еще зависит удельное сопротивление проводниковых материалов.

## Практическая работа № 14

### Применение металлов и сплавов. Свойства высокоомных материалов

**Цель работы:** изучить области использования проводников, научиться рассчитывать параметры нагревательных спиралей.

#### *1. Основные теоретические положения*

Проводниками называют вещества, внутри которых в случае электростатического равновесия электрическое поле равно нулю, т.е. их некомпенсированные заряды локализуются в бесконечно тонком поверхностном слое, а если электрическое поле отлично от нуля, то в данном веществе возникает электрический ток.

У проводниковых соединений значения объёмного удельного сопротивления ( $\rho$ ) лежат в диапазоне  $10^{-8}$ - $10^{-4}$  Ом·м, а также на энергетических диаграммах зонной теории твёрдого тела полностью отсутствует зона запрещённых энергий.

Проводниковыми называют материалы металлической и ионной (в растворённом или расплавленном состоянии) природы, основным электрическим свойством которых является способность проводить электрический ток.

Металлические проводники по величине удельного сопротивления подразделяются на материалы высокой ( $\rho=5 \cdot 10^{-8}$  Ом·м; серебро Ag, медь Cu, золото Au, алюминий Al и сплавы на их основе) и низкой проводимости (с большим удельным сопротивлением  $\rho=3 \cdot 10^{-6}$  Ом·м; вольфрам W, молибден Mo и др., а также большое количество сплавов). Последние ещё называют высокоомными проводниками.

В чистом виде серебро и золото используются в электронике и

электротехнике. Их применяют в основном в качестве легирующих элементов, для нанесения защитных антикоррозионных покрытий. Так серебро используют для непосредственного нанесения на диэлектрики в качестве обкладок в производстве керамических и слюдяных конденсаторов. Из него также делают проволоку для точнейших физических приборов, изготавливают наиболее ответственные клеммы разнообразных реле, серебряными припоями паяют детали радиоаппаратуры. Золото служит материалом для транзисторов и диодов. В технике слабых токов чистый металл применяется для изготовления контактов, электродов фотоэлементов. Серебро и золото используются в производстве предохранителей особо ответственных приборов.

Слаботочные размыкающие контакты из серебра и его сплавов используют в устройствах электронной техники, работающих в бездуговом режиме, в приборах автоматики, в аппаратуре авиационного и морского оборудования.

Золото применяется для изготовления прецизионных контактов, работающих при малом сдвигающем усилии и низком напряжении.

Наибольшее распространение имеют сплавы на основе меди и никеля (манганин и константан).

Манганины – сплавы на медной основе, содержащие около 85% Cu, 12% Mn, 3% Ni, получили свое название из-за наличия в них марганца.

Они применяются для изготовления образцовых резисторов, шунтов, приборов и т.д., имеют малую термоЭДС (ТЭДС) в паре с медью (1-2 мкВ/К), удельное сопротивление 0,42-0,48 мкОм·м, максимальную длительную рабочую температуру не более 200°C.

Широко употребляется для образцовых резисторов и других точных приборов. Его можно вытягивать в тонкую проволоку диаметром 20 мкм и менее. Проволоку выпускают как в твердом (неотожжённом) виде марки ПМТ, так и в мягком (отожжённом) – марки ПММ.

Микропровод из манганина в стеклянной изоляции изготавливают диаметром в несколько мкм, его используют для конструирования миниатюрных высокоточных элементов.

К недостаткам манганинового провода следует отнести невысокую воспроизводимость характеристик, пониженную гибкость за счет стеклянной изоляции.

Константан– сплав, содержащий около 40% никеля и 60% меди. Свое название получил за высокое постоянство сопротивления в рабочем диапазоне температур. Хорошо поддается обработке, его можно протягивать в проволоку диаметром 10–20 мкм. Предельная рабочая

температура 500 °С. Образующаяся при этом пленка оксида обладает электроизоляционным свойством (оксидная изоляция). Это позволяет применять константан без специальной межвитковой изоляции для изготовления реостатов и нагревательных элементов. В паре с медью развивает высокую термоЭДС, что затрудняет его применение для резисторов в точных приборах. Реостаты и нагревательные элементы из константана могут длительно работать при 450°С.

Жаростойкие сплавы – это системы на основе никеля, хрома и других компонентов. Устойчивость этих сплавов к высоким температурам объясняется наличием на их поверхности оксидов хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и никеля  $\text{NiO}$ . Системы Fe-Ni-Cr называются нихромами, на основе никеля, хрома и алюминия – фехралиямихромалями. В марках сплавов буквы обозначают: Х– хром, Н– никель, Ю– алюминий, Т –титан. Цифра, следующая за буквой, означает среднее процентное содержание этого металла. Железо обычно составляет основу, его не обозначают, а его содержание составляет остальное, т.е. сколько нужно, чтобы дополнить до 100%.

Основная область применения этих сплавов – электронагревательные приборы, реостаты, резисторы. Для электротермической техники и электрических печей большой мощности используют обычно более дешевые сплавы, чем нихром, фехраль и хромаль.

Нихромы весьма технологичны и имеют высокую рабочую температуру, их можно протягивать в очень тонкую проволоку, диаметром несколько мкм. Тонкие пленки из нихрома используют при изготовлении пленочных резисторов интегральных схем.

Применение этих сплавов для нагревателей и резисторов обусловлено двумя главными обстоятельствами. Во-первых, их удельное сопротивление примерно в 40-60 раз превышает сопротивление алюминия и меди. Это связано с нарушением структуры материала в сплаве нескольких металлов. Во-вторых, на поверхности этих материалов образуется прочная, химически стойкая пленка из окислов, что обеспечивает высокую жаростойкость материалов. Температурный коэффициент удельного сопротивления нихромов положителен, т.е. с ростом температуры удельное сопротивление увеличивается. Это означает, что при использовании нихрома в качестве нагревателя мощность нагревателя по мере работы, и, соответственно прогревания самого резистивного материала, будет уменьшаться. Важно также, что температурные коэффициенты расширения у пленки оксида и у металла близки, поэтому пленка не отслаивается при включении – выключении нагревателей.

В некоторых случаях для изготовления реостатов, контактных пружин применяют медно-никелевый сплав **нейзильбер** МНЦ-15-20, в составе которого 18-22% цинка, 13,5-16,5% никеля (с кобальтом), остальное – медь. Внешне напоминает серебро, имеет очень высокие механические характеристики, пластичен, но  $\rho$  меньше, чем у других сплавов. Высокая коррозионная стойкость, дешевле константана.

## 2. Практическая часть

### 2.1. Методика проведения расчетов

*Задание 1.* Рассчитать длину нихромовой проволоки  $L$  для нагревательной спирали, чтобы довести до кипения жидкость массой  $m$  за время  $t$ . Определить количество выделяемого тепла при нагревании спирали. При расчётах учесть, что рабочее напряжение 220 В, начальная температура  $T_1 = 20$  °С.

Данные для расчета представлены в табл. 14.1 и 14.2.

Таблица 14.1.

| Ток, А | Диаметр, мм | Ток, А | Диаметр, мм |
|--------|-------------|--------|-------------|
| 1      | 0,17        | 5      | 0,65        |
| 2      | 0,30        | 6      | 0,75        |
| 3      | 0,45        | 7      | 0,85        |
| 4      | 0,55        | 8      | 0,95        |

Таблица 14.2.

| № варианта | $m$ , кг | $C$ , Дж/кг | $T_2$ , °С | $\tau$ , мин | $\rho$ , мкОм·м |
|------------|----------|-------------|------------|--------------|-----------------|
| 1          | 3,0      | 2,2         | 78         | 14           | 1,01            |
| 2          | 2,8      | 2,4         | 82         | 15           | 1,03            |
| 3          | 2,6      | 2,6         | 90         | 18           | 1,05            |
| 4          | 2,4      | 2,8         | 94         | 16           | 1,07            |
| 5          | 2,2      | 3,0         | 98         | 15           | 1,09            |
| 6          | 2,0      | 3,2         | 102        | 10           | 1,11            |
| 7          | 1,8      | 3,4         | 106        | 11           | 1,13            |
| 8          | 1,5      | 3,6         | 110        | 12           | 1,15            |
| 9          | 1,7      | 3,8         | 114        | 13           | 1,17            |
| 10         | 1,9      | 4,0         | 118        | 14           | 1,19            |
| 11         | 2,1      | 4,2         | 122        | 15           | 1,21            |
| 12         | 2,3      | 4,4         | 126        | 16           | 1,2             |
| 13         | 2,5      | 4,6         | 130        | 17           | 1,19            |

|    |      |     |     |    |      |
|----|------|-----|-----|----|------|
| 14 | 2,7  | 4,8 | 134 | 18 | 1,18 |
| 15 | 2,9  | 4,2 | 138 | 19 | 1,17 |
| 16 | 3,1  | 4,4 | 120 | 20 | 1,16 |
| 17 | 3,3  | 4,6 | 117 | 21 | 1,15 |
| 18 | 3,5  | 4,3 | 114 | 22 | 1,14 |
| 19 | 3,7  | 4,0 | 111 | 23 | 1,13 |
| 20 | 3,9  | 3,7 | 108 | 24 | 1,12 |
| 21 | 4,1  | 3,4 | 105 | 25 | 1,11 |
| 22 | 4,3  | 3,1 | 102 | 26 | 1,10 |
| 23 | 4,05 | 2,8 | 99  | 27 | 1,09 |
| 24 | 4,0  | 3,0 | 96  | 26 | 1,08 |
| 25 | 3,8  | 2,7 | 93  | 25 | 1,07 |
| 26 | 3,6  | 2,4 | 90  | 24 | 1,06 |
| 27 | 3,4  | 2,1 | 87  | 23 | 1,05 |
| 28 | 3,2  | 2,5 | 84  | 22 | 1,04 |
| 29 | 3,0  | 2,9 | 81  | 21 | 1,03 |
| 30 | 2,8  | 3,3 | 78  | 20 | 1,02 |

### Пример решения 1-ой задачи

1. Для определения длины проволоки вначале рассчитываем мощность нагревателя по формуле (14.1), где  $P$  – мощность спирали (кВт);  $c$  – удельная теплоемкость нагреваемого материала;  $T_1$  – начальная температура;  $T_2$  – температура кипения жидкости;  $\tau$  – время (час);  $m$  – масса жидкости, которую необходимо довести до кипения.

$$P = [0,00034 \cdot c \cdot m(T_1 - T_2)]/\tau \quad (14.1)$$

Далее вычисляем ток, проходящий по спирали, по формуле (14.2)

$$J = P/U \quad (14.2)$$

По полученному значению из таблицы 14.1 определяем диаметр проволоки.

**Важно:** если при расчёте значения тока получается дробная величина, то её округляем, как положено по правилам математики.

Например: рассчитанное значение тока 1,17 А, округляем до 1,2 А, т.е. ток будет равен 1 А, следовательно, выбираем проволоку сечением

0,17 мм.

Следующей операцией является определение сопротивления проволоки по закону Ома, откуда  $R = U/J$ .

Последним вычислением проводим расчет длины проволоки из формулы (14.3), где  $\rho$  – удельное сопротивление нихрома,  $S$  – площадь поперечного сечения и  $L$  – длина проволоки.

$$\rho = R(S/L) \quad (14.3).$$

Преобразуя выражение (14.3) под искомый параметр, получаем, что длина проволоки должна быть равна  $L = R(S/\rho)$  (14.4). Однако для этого надо вычислить площадь поперечного сечения по формуле  $S = (\pi \cdot d^2)/4$ .

2. Определение количества выделяемого тепла производим по выражению (14.5), где  $J$  – сила тока (А);  $R$  – сопротивление спирали из нихрома (Ом);  $\tau$  – время (сек).

$$Q = J^2 \cdot R \cdot \tau \quad (14.5).$$

### ***Контрольные вопросы***

1. Приведите определение понятия «проводник».
2. Дайте классификацию проводниковых материалов.
3. Приведите состав и свойства материалов высокого сопротивления.
4. Продемонстрируйте области применения высокоомных проводников.

## Практическая работа № 15

### Полимерные диэлектрики

*Цель работы:*

1. Изучить виды, свойства и области применения полимерных диэлектриков.

2. Рассчитать параметры конденсаторов с различными диэлектриками

В зависимости от диэлектрических свойств полимерные диэлектрики могут быть разделены на три большие группы: неполярные полимеризационные, полярные полимеризационные и поликонденсационные полимеры (табл. 15.1, рис. 15.1).

#### I. Неполярные полимеризационные полимеры

Данные полимеры получают полимеризацией, они являются термопластами. Имеют симметричные в электрическом отношении элементарные звенья. Ниже  $T_c$  имеет место только электронная поляризация, выше  $T_c$  – электронная и дипольно-сегментальная. Имеют низкие значения  $\varepsilon$  и  $\operatorname{tg} \delta$ , высокие значения  $\rho_v$  и  $E_{\text{пр}}$  (табл. 15.1). Являются высокочастотными диэлектриками. Применяются при высоких ( $< 800$  МГц) и сверхвысоких ( $> 800$  МГц) частотах.

Таблица 15.1

#### Диэлектрические характеристики полимерных диэлектриков

| № п/п | Полимеры  | $\varepsilon$ | $\operatorname{tg} \delta$ | $\rho_v$ ,<br>Ом · м  | $E_{\text{пр}}$ , кВ/мм при толщине диэлектрика |        |
|-------|---|---------------|----------------------------|-----------------------|---|--------|
|       |   |               |                            |                       | 1 мм  | 0,1 мм |
| I     | Неполярные полимеризационные (ПЭ, ПС, ПТФЭ и др.) | 2,0–2,5       | $10^{-4}$                  | $10^{14}$ – $10^{18}$ | 60  | 250    |
| II    | Полярные полимеризационные (ПВХ, ПТФХЭ и др.)     | 3–6           | $10^{-2}$                  | $10^{11}$ – $10^{14}$ | 40  | 180    |
| III   | Поликонденсационные (ФФС, ЭС, КОС и др.)          | 4–8           | $10^{-1}$ – $10^{-3}$      | $10^9$ – $10^{14}$    | 20  | 80     |

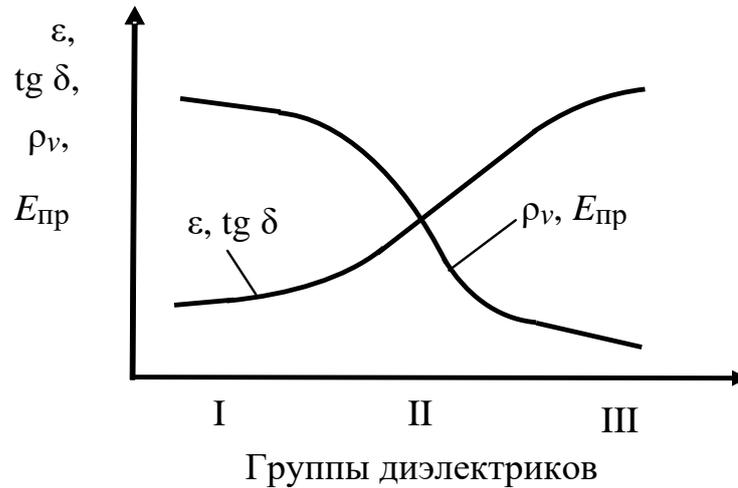
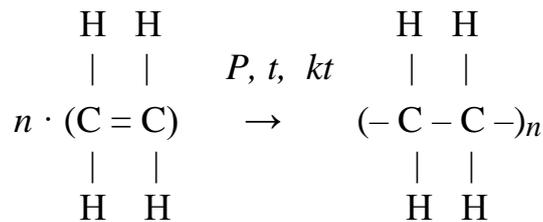


Рис. 15.1. Зависимость характеристик полимерных диэлектриков от строения и способа получения (схема)

### Полиэтилен (ПЭ)

Получение:



Этилен (мономер)

Полиэтилен (полимер)

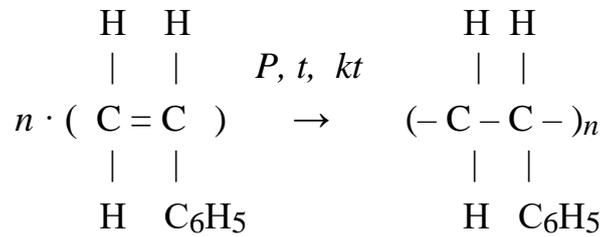
здесь  $n$  – степень полимеризации.

**Физико-химические свойства:** плотность  $910\text{--}970 \text{ кг/м}^3$ , температура размягчения  $t_{\text{разм}} = 110\text{--}130 \text{ }^\circ\text{C}$ , температура хрупкости  $t_{\text{хр}} = -70 \text{ }^\circ\text{C}$ , относительное удлинение  $\delta = 300\text{--}750 \%$ , предел прочности при растяжении  $\sigma_{\text{раст}} = 10\text{--}15 \text{ МПа}$ , нагревостойкость  $-80\text{--}90 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Полиэтилен физиологически безвреден, стоек к действию щелочей, минеральных и органических кислот, растворов солей; при  $t > 80 \text{ }^\circ\text{C}$  растворяется в углеводородах и их галогенопроизводных.

Применяется для изготовления изоляции проводов и кабелей, в том числе высокочастотных и силовых.

Перерабатывается в изделия методом экструзии.

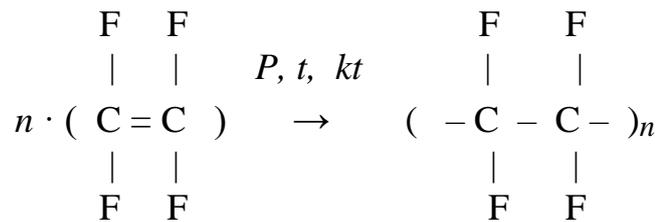
**Полистирол (ПС)***Получение:**Стирол (мономер)**Полистирол (полимер)*

*Физико-химические свойства* [2]: плотность 1005 кг/м<sup>3</sup>,  $\delta = 1-4\%$ , предел прочности при растяжении  $\sigma_B = 35-60$  МПа, нагревостойкость – 70-80°C.

Полистирол физиологически безвреден, химически стоек, растворяется в ароматических и хлорированных углеводородах, этиловом эфире.

*Применяется* для изготовления деталей электро- и радиооборудования, изоляции высокочастотных кабелей, электротехнических лаков и компаундов; тонкой пленки для конденсаторов (6-200 мкм) – «стирофлекс».

Перерабатывается в изделия методами экструзии и литья под давлением.

**Политетрафторэтилен (ПТФЭ, фторопласт-4)***Получение:**Тетрафторэтилен (мономер)**Политетрафторэтилен (полимер)*

*Физико-химические свойства:* белый, жирный на ощупь, степень кристалличности 50–90%, плотность 2150-2240 кг/м<sup>3</sup>,  $\delta = 250-300 \%$ ,  $\sigma_B = 15-30$  МПа, при  $t > 250$  °С начинает разлагаться с выделением высокотоксичных газов HF и CO, температура начала интенсивного разложения – 415 °С, температура длительной эксплуатации – от –250 до +269 °С.

Физиологически безвреден, по химической стойкости превосходит платину и золото, не горюч, не растворяется ни в чем, не смачивается водой. *Имеет наиболее высокие диэлектрические характеристики в группе неполярных полимеризационных полимеров.*

*Недостатки:* ползучесть при относительно низких температурах, низкая устойчивость к действию коронного разряда, сложная технология изготовления изделий (спекание предварительно отформованных из порошка заготовок при  $t = 360-380$ °С; склеивание деталей в тлеющем разряде; изготовление тонкой пленки путем резания заготовок с последующим вальцеванием полученной ленты).

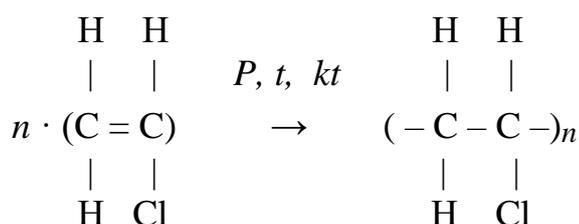
*Применяется* для изготовления изоляции электротехнических изделий, работающих при низких и высоких температурах, а также в агрессивных средах.

## II. Полярные полимеризационные полимеры

Данные полимеры получают полимеризацией, они являются термопластами. Имеют несимметричные в электрическом отношении элементарные звенья. Ниже  $T_c$  имеют место электронная и дипольно-групповая виды поляризации, выше  $T_c$  – электронная и дипольно-сегментальная. По сравнению с неполярными полимерами имеют более высокие значения  $\epsilon$  и  $\text{tg } \delta$  и меньшие значения  $\rho_V$  и  $E_{\text{пр}}$  (табл. 2.4). Являются низкочастотными диэлектриками, применяются при постоянном напряжении или при частотах менее 100 Гц.

### ***Поливинилхлорид (полихлорвинил, ПВХ)***

*Получение:*



*Хлористый винил (мономер)*

*Поливинилхлорид (полимер)*

*Физико-химические свойства* [2]: не горюч, плотность 1350–1360 кг/м<sup>3</sup>, при  $t = 130\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$  начинается медленное, а при  $t = 170\text{ }^\circ\text{C}$  интенсивное разложение с выделением токсичного HCl, нагревостойкость – 60-70 $^\circ\text{C}$ .

Нерастворим в воде, спирте и бензине, стоек к действию кислот и смазочных масел.

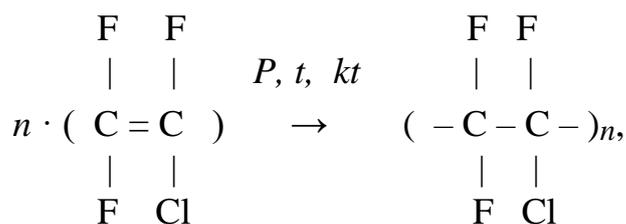
ПВХ используется в двух модификациях:

– *непластифицированный ПВХ* (винипласт), имеет  $t_c = 80\text{--}105\text{ }^\circ\text{C}$ , в условиях эксплуатации находится в стеклообразном состоянии, применяется для изготовления изоляционных и конструкционных деталей электротехнических устройств;

– *пластифицированный ПВХ* – содержит до 50 % низкомолекулярного пластификатора, имеет  $t_c = -40\text{ }^\circ\text{C}$ , в условиях эксплуатации находится в высокоэластическом состоянии, широко применяется для изготовления изоляции проводов и кабелей.

### ***Политрифторхлорэтилен (ПТФХЭ, фторопласт-3)***

*Получение:*



*Трифторхлорэтилен (мономер)      ПТФХЭ (полимер)*

*Физико-химические свойства:* по сравнению с фторопластом-4 имеет меньшую термическую стойкость, при  $t > 260\text{ }^\circ\text{C}$  начинает интенсивно разлагаться с выделением хлора, температура длительной эксплуатации – от  $-195$  до  $+190\text{ }^\circ\text{C}$ , имеет высокую химическую и радиационную стойкость.

*Перерабатывается в изделия* методом горячего прессования при  $t = 220\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$ .

*Применяется* при изготовлении кабельных изделий, конденсаторов, радиотехнических деталей сложной формы.

### **III. Поликонденсационные полимеры**

Могут быть линейными и пространственными, термо- и реактопластами. При поликонденсации выделяются побочные низкомолекулярные продукты, которые не всегда могут быть удалены из полимера. Кроме того, полимеры имеют несимметричное строение элементарных звеньев. Указанные факторы приводят к ухудшению электрических свойств полимеров по сравнению с группами I и II

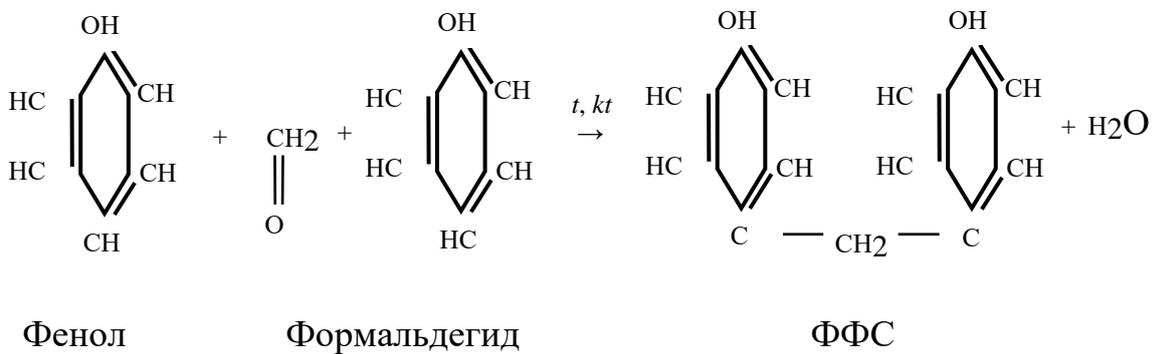
(табл. 15.1):  $\varepsilon$  и  $\operatorname{tg} \delta$  увеличиваются,  $\rho_v$  и  $E_{\text{пр}}$  уменьшаются (рис. 2.50).

### Фенолформальдегидные смолы (ФФС)

Различают термопластичные смолы (новолачные) и термореактивные (бакелиты).

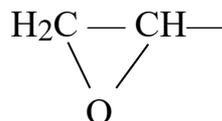
*Применение:* новолачные – для изготовления электроизоляционных лаков, бакелиты – для изготовления слоистых пластиков (текстолит, гетинакс), электроизоляционных изделий сложной формы (ламповые патроны и др.).

*Получение:*



### Эпоксидные смолы

Характеризуются наличием в молекулах эпоксидных «колец»:



*Общие свойства:* вязкие, прозрачные жидкости светло-желтого цвета. Под действием отвердителя, например, полиэтиленполиамина (ПЭПА), переходят в твердое состояние, становясь термореактивным материалом.

*Достоинства:* способность отверждаться без давления, при низких и высоких температурах в толстых слоях с малой усадкой (0,5-2 %).

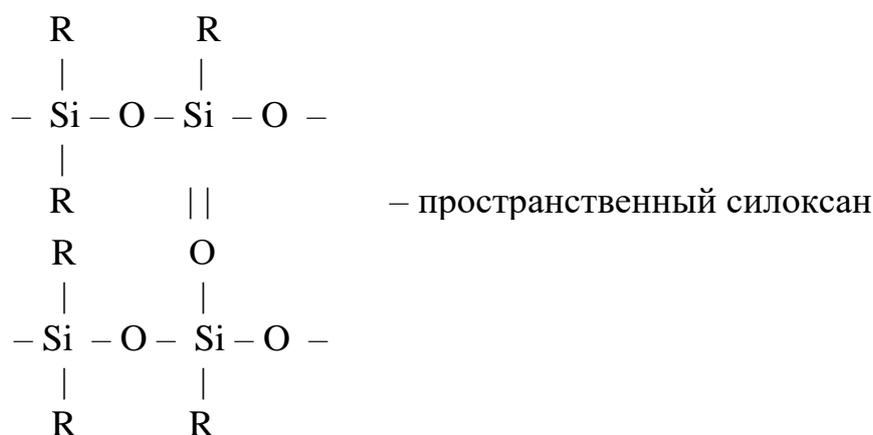
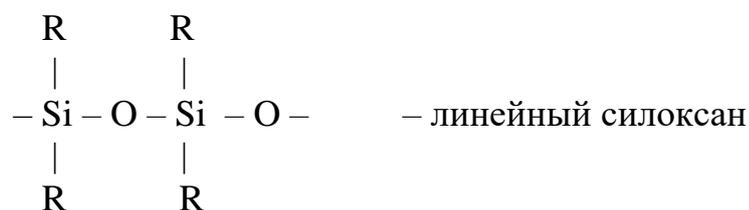
*Недостатки:* смолы и отвердители токсичны, однако отвержденные смолы не токсичны.

*Применение:* для изготовления клеев, электроизоляционных лаков, эмалей и компаундов, а также в качестве матрицы в композиционных материалах, используемых в судо-, авиа- и приборостроении.

### Кремнийорганические смолы (силоксаны, силиконы)

*Строение:* представляют собой «силоксановую цепочку», к которой

присоединяются органические радикалы  $R$  ( $-\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{CH}_3$  и др.). Бывают линейные и пространственные:



*Достоинства:* высокая химическая стойкость, несмачиваемость водой, высокая нагревостойкость ввиду значительной прочности связи  $\text{Si}-\text{O}$ , температура длительной эксплуатации –  $180-220^\circ\text{C}$ .

*Недостатки:* низкая механическая прочность, низкая маслостойкость, плохая адгезия к другим материалам, высокая стоимость.

*Применение:*

- для изготовления силиконовых лаков;
- в качестве связующего в композиционных электротехнических материалах (слоистые материалы, стеклоткани, слоистые пластики);
- для изготовления пропиточных составов обмоток электрических машин влагостойкого исполнения, а также работающих в тропических условиях.

### ЗАДАЧА № 1

На две противоположные грани куба с ребром  $d$ , изготовленного из диэлектрика с удельным объемным сопротивлением  $\rho_v$  и удельным поверхностным сопротивлением  $\rho_s$ , нанесены слои металла, служащие электродами, через которые куб включается в цепь.

Определите величину установившегося тока через куб и потери мощности в нем при постоянном напряжении. Исходные данные к задаче №1 по вариантам приведены в табл. 15.2.

Таблица 15.2

Исходные данные к задаче №1

| № варианта | Диэлектрик                              | $\rho_v$<br>Ом·м  | $\rho_s$ ,<br>Ом | $d \cdot 10^3$ ,<br>м | $U$ ,<br>кВ |
|------------|---|-------------------|------------------|-----------------------|-------------|
| 1          | Полиэтилен                              | $5 \cdot 10^{14}$ | $10^{15}$        | 8                     | 2           |
| 2          | Политетрафторэтилен<br>(фторопласт – 4) | $10^{15}$         | $10^{16}$        | 10                    | 3           |
| 3          | Поливинилхлорид                         | $5 \cdot 10^{12}$ | $10^{12}$        | 15                    | 13          |
| 4          | Полиамид                                | $10^{11}$         | $10^{10}$        | 10                    | 1,5         |
| 5          | Микалекс                                | $10^{11}$         | $10^{11}$        | 10                    | 3           |

### ЗАДАЧА № 2

Диэлектрик плоского конденсатора имеет удельное сопротивление  $\rho_v$ , относительную диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon$  и тангенс угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg}\delta$ . Толщина диэлектрика  $d$ , площадь обкладок (с каждой стороны)  $S$ .

Определите ток утечки и диэлектрические потери при постоянном напряжении  $U$ , а также диэлектрические потери при переменном напряжении  $U$  и частоте  $f$ . Исходные данные к задаче №2 по вариантам приведены в табл. 15.3.

Таблица 15.3

Исходные данные к задаче № 2

| № вариант а | Тип конденсатора | $\rho_v$ ,<br>Ом·м | $\varepsilon$ | $\operatorname{tg}\delta$ | $d \cdot 10$ ,<br>м | $S \cdot 10^3$ ,<br>м | $U$ ,<br>кВ | $f$ ,<br>Гц |
|-------------|------------------|--------------------|---------------|---------------------------|---------------------|-----------------------|-------------|-------------|
| 1.          | Слюдяной         | $5 \cdot 10^{13}$  | 7             | $3 \cdot 10^{-4}$         | 0,5                 | 5                     | 240         | $10^5$      |
| 2.          | Стеклоэмалевый   | $10^{14}$          | 6             | $1,5 \cdot 10^{-3}$       | 1                   | 9                     | 500         | $10^6$      |
| 3.          | Полистирольный   | $10^{15}$          | 2,5           | $3 \cdot 10^{-4}$         | 0,2                 | 8                     | 50          | $10^6$      |
| 4.          | Бумажный         | $7 \cdot 10^{12}$  | 3,7           | $5 \cdot 10^{-3}$         | 0,4                 | 12                    | 400         | 50          |
| 5.          | Керамический     | $10^{14}$          | 10            | $10^{-4}$                 | 1,5                 | 10                    | 500         | 50          |

### Формулы, необходимые для решения задач № 1 и № 2

Удельное объемное сопротивление диэлектрика  $\rho_v$  (Ом·м) зависит как от природы диэлектрика, так и от геометрических размеров элемента диэлектрика:

$$\rho_v = R_v \frac{S}{d}, \quad (1)$$

где  $d$  – толщина диэлектрика, м;  $S$  – площадь электрода, м<sup>2</sup>;  $R_v$  – объемное омическое сопротивление, Ом.

Удельное поверхностное сопротивление  $\rho_s$  (Ом) определяется по формуле:

$$\rho_s = R_s \frac{l}{d}, \quad (2)$$

где  $R_s$  – поверхностное омическое сопротивление, Ом;  $l$  – периметр элемента диэлектрика, м;  $d$  – толщина элемента диэлектрика, м.

Зная величину приложенного напряжения  $U$  (В) и величину тока, проходящего через образец  $I_v$  (А), можно найти *объемное сопротивление диэлектрика*  $R_v$ , Ом:

$$R_v = \frac{U}{I_v}. \quad (3)$$

Удельные потери мощности при постоянном напряжении  $U$  (Вт/м<sup>3</sup>) определяются по формуле:

$$\rho_- = \gamma \cdot E^2, \quad (4)$$

где  $\gamma = \frac{1}{\rho_v}$ , 1/(Ом·м);  $E = \frac{U}{d}$ , В/м.

Удельные потери мощности при переменном напряжении  $\rho_{\sim}$  (Вт/м<sup>3</sup>) определяются по формуле:

$$\rho_{\sim} = \frac{E^2 f \varepsilon \operatorname{tg} \delta}{1,8 \cdot 10^{10}}, \quad (5)$$

где  $E$  – напряженность электрического поля, В/м;  $f$  – частота, Гц;  $\operatorname{tg} \delta$  – тангенс угла диэлектрических потерь.

## ПРИМЕР РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ № 1

**Дано:**

$$d = 10^{-2} \text{ м,}$$

$$U = 3 \text{ кВ,}$$

$$\rho_V = 10^{11} \text{ Ом} \cdot \text{м,}$$

$$\rho_S = 10^{11} \text{ Ом.}$$

**Определить:**  $I$  и  $\rho_-$ .**Решение:**

$$\rho_V = R_V \frac{S}{d} \Rightarrow R_V = \rho_V \frac{d}{S} = \rho_V \frac{d}{d^2} = \frac{10^{11} \cdot 10^{-2}}{10^{-4}} = 10^{13} \text{ Ом,}$$

$$\rho_S = R_S \frac{S'}{d} \Rightarrow R_S = \rho_S \frac{d}{S'} = \rho_S \frac{d}{4d} = \frac{10^{11}}{4} = 2,5 \cdot 10^{10} \text{ Ом,}$$

$$R = \frac{R_S \cdot R_V}{R_S + R_V} = \frac{10^{13} \cdot 2,5 \cdot 10^{10}}{10^{13} + 2,5 \cdot 10^{10}} = \frac{2,5 \cdot 10^{23}}{1,0025 \cdot 10^{13}} = 2,49 \cdot 10^{10} \text{ Ом,}$$

$$I = \frac{U}{R} = \frac{3 \cdot 10^3}{2,49 \cdot 10^{10}} = 1,21 \cdot 10^{-7} \text{ А,}$$

$$\rho_- = \gamma \cdot E^2 = \frac{1}{\rho_V} \cdot \frac{U^2}{d^2} = \frac{9 \cdot 10^6}{10^{11} \cdot 10^{-4}} = 0,9 \text{ Вт / м}^3.$$

**Ответ:**  $I = 1,21 \cdot 10^{-7} \text{ А, } \rho_- = 0,9 \text{ Вт/м}^3$ .

## ПРИМЕР РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ №2

**Дано:**

$$\rho_V = 5 \cdot 10^{12} \text{ Ом} \cdot \text{м};$$

$$\varepsilon = 3,5;$$

$$\text{tg } \delta = 4 \cdot 10^{-3};$$

$$d = 3 \cdot 10^{-2} \text{ м};$$

$$S = 11,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2;$$

$$U = 390 \text{ кВ};$$

$f = 45$  Гц.

**Определить:**  $I$ ,  $\rho_{-}$  и  $\rho_{\sim}$

**Решение:**

$$\rho_V = R_V \frac{S}{d} \Rightarrow R_V = \rho_V \frac{d}{S} = \frac{5 \cdot 10^{12} \cdot 3 \cdot 10^{-2}}{11 \cdot 10^{-3}} = \frac{15}{11} \cdot 10^{13} = 1,36 \cdot 10^{13} \text{ Ом} \cdot \text{м},$$

$$I = \frac{U}{R} = \frac{390 \cdot 10^3}{1,36 \cdot 10^{13}} = \frac{286,7}{10^{10}} = 2,9 \cdot 10^{-8} \text{ А},$$

$$\rho_{-} = \gamma \cdot E^2 = \frac{1}{\rho_V} \cdot \frac{U^2}{d^2} = \frac{390^2 \cdot 10^6}{5 \cdot 10^{12} \cdot (3 \cdot 10^{-2})^2} = 33,8 \text{ Вт} / \text{м}^3,$$

$$\rho_{\sim} = \frac{E^2 f \varepsilon \operatorname{tg} \delta}{1,8 \cdot 10^{10}} = \frac{\frac{U^2}{d^2} f \varepsilon \operatorname{tg} \delta}{1,8 \cdot 10^{10}},$$

$$\rho_{\sim} = \frac{\frac{390^2}{(3 \cdot 10^{-2})^2} \cdot 45 \cdot 3,5 \cdot 4 \cdot 10^{-3}}{1,8 \cdot 10^{10}} = 5,9 \cdot 10^{-3} \text{ Вт} / \text{м}^3.$$

**Ответ:**  $I = 2,9 \cdot 10^{-8}$  А;  $\rho_{-} = 33,8$  Вт/м<sup>3</sup>;  $\rho_{\sim} = 5,9 \cdot 10^{-3}$  Вт/м<sup>3</sup>.

## СОДЕРЖАНИЕ

|  |  |
|--|--|
| Введение .....   |  |
| №1. Основные компоненты химической связи, размерные и энергетические характеристики, межмолекулярная связь, оценка свойств полимеров по их химическому строению и методы их оценки |  |
| №2. Типы кристаллических структур.....   |  |
| №3. Расчет плотности поликристаллических материалов рентгенографическим методом.....   |  |
| №4. Расчет конструктивной прочности.....   |  |
| №5. Влияние пластической деформации металлов и сплавов на их структуру и свойства.....   |  |
| №6. Диаграммы состояния сплавов.....   |  |
| №7. Термическая обработка металлов.....  |  |
| №8. Классификация и маркировка металлических материалов.....   |  |
| №9. Коррозия и методы борьбы с ней.....  |  |
| №10. Электрическая прочность диэлектриков.....   |  |
| №11. Поляризация диэлектриков.....   |  |
| №12. Свойства полупроводниковых материалов.....  |  |
| №13. Свойства и характеристики проводниковых материалов.....   |  |
| №14. Применение металлов и сплавов. Свойства высокоомных материалов.....   |  |
| №15. Полимерные диэлектрики  |  |

*Учебное издание*

**Бунтин Артем Евгеньевич  
Сироткин Ростислав Олегович  
Перухин Марат Юрьевич  
Сироткин Олег Семенович**

**МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ**

**Практикум  
по дисциплине  
«материаловедение»**

**Кафедра материаловедения и технологии материалов КГЭУ**

**Редактор издательского отдела  
Компьютерная верстка**

**Подписано в печать**

**Формат 60×84/16. Бумага «Business». Гарнитура «Times». Вид печати ROM.**

**Усл. печ. л.    Уч.-изд. л.    Тираж    экз.    Заказ №**

**Издательство КГЭУ, 420066, Казань, Красносельская, 51  
Типография КГЭУ, 420066, Казань, Красносельская, 51**