

КОМПОЗИЦІЙНІ Василь КОПАНЬ МАТЕРІАЛИ



620.2(075)
K65

Василь
КОПАНЬ

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ



ay

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник для студентів
вищих навчальних закладів, які навчаються
за спеціальністю «Фізика твердого тіла»

16

ББК 30.36я73
К65

У посібнику розглянуто властивості композиційних волокнистих, багатшарових, мікрокристалічних і нанокристалічних матеріалів, які складаються з металів, керамік, полімерів та інших речовин. Розглянуто фізико-хімічні основи їх одержання. Даються обґрунтовані рекомендації щодо застосування композиційних матеріалів у авіації, космічній і ядерній галузях, медицині тощо.

*Гриф надано Міністерством освіти і науки України
(Лист від 22.04.04 № 14/18.2-849)*

420 965

ISBN 966-7671-81-X



- © Копань В. С., 2004
- © Дерій І. С., М'яковська Н. В., художнє оформлення та макет, 2004
- © Університетське видавництво «Пульсари», 2004

ЗМІСТ

Передмова	5
Список основних позначень та абревіатур	7
Вступ	8
КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ	
Розділ 1. Фізичні закономірності, що визначають механічні параметри композиційних матеріалів	
1.1. Вимоги до композиційних матеріалів	11
1.2. Класифікація композиційних матеріалів	12
1.3. Приклади з історії застосування композиційних матеріалів ..	12
1.4. Теоретична міцність компонент композиційних матеріалів ...	13
1.5. Питома міцність	16
1.6. Міцність і жорсткість матеріалу та стійкість форми конструкції	19
1.7. Концентратори напруг	21
1.8. “Конструкційні” матеріали в живій природі	25
1.9. Мікротріщини в композиційних матеріалах. Знешкодження мікротріщин	28
1.10. Добір матеріалу для матриці композиційних матеріалів	31
1.11. Поверхні розділу в композиційних конструкційних матеріалах	36
1.12. Границя міцності КМ, армованого неперервними волокнами	38
1.13. Довжина неефективної ділянки волокна	40
1.14. Статистичний розгляд часової границі міцності волокон	45
1.15. Границя міцності композиційного матеріалу	51
1.16. Стискання композиційних матеріалів	53
1.17. Композиційні матеріали в пружно-пластичній області деформації	56
1.18. Текучість композиційних матеріалів	61
1.19. Втома композиційних матеріалів	64
1.20. В'язкість композиційних матеріалів	66
1.21. Удар та поширення хвиль у композиційних матеріалах	71
Розділ 2. Конструкційні композиційні матеріали з полімерною матрицею	
2.1. Волокна для композиційних матеріалів	76
2.2. Масштабний фактор міцності волокон	81
2.3. Кістка як “інтелектуальний” композиційний матеріал	85
2.4. Вуглепластики, склопластики	88

Розділ 3.	Жароміцні композиційні матеріали	
3.1.	Способи виготовлення металокомпозитів	93
3.2.	Композиційні матеріали на основі жароміцних сплавів та металевих дротів	97
3.3.	Композиційні матеріали із жароміцних сплавів та вуглецевих волокон	102
3.4.	Композиційні матеріали з титановою матрицею	105
3.5.	Евтектичні композиційні матеріали	107
3.6.	Композиційні матеріали для захисту від аеродинамічного нагрівання	117
Розділ 4.	Функціональні композиційні матеріали	
4.1.	Композиційні матеріали в освітлювальних лампах	129
4.2.	Оптичні композиційні матеріали	131
4.3.	Магнітні композиційні матеріали	134
4.4.	Полімерні композиційні матеріали для дисплеїв	148
4.5.	Електропровідні композиційні матеріали	152
4.6.	Надпровідні композиційні матеріали	157
4.7.	Композиційні матеріали для ядерної енергетики	165
4.8.	Радіопоглинаючі матеріали	168
4.9.	Композиційні матеріали для медичних цілей	171
Розділ 5.	Наноструктурні композиційні матеріали	
5.1.	Класифікація наноструктурних композиційних матеріалів ...	175
5.2.	Методи виготовлення наноструктурних композиційних матеріалів	175
5.3.	Наночастинки	182
5.4.	Вуглецеві нанотрубки та їх використання в композиційних матеріалах	184
5.5.	Багатошарові нанокристалічні композиційні матеріали	186
Література	190

Передмова

Приріст випуску композиційних матеріалів (КМ) в індустріально розвинених країнах увесь час збільшується і на початок ХХІ століття становить 10–16 % щорічно (виробництво сталі, як відомо, скорочується). У найбільших літаках світу “Руслан” та “Мрія” використовується близько 5–6 т КМ. Вони заміняють 14–18 т металу. Внаслідок цього за час експлуатації літака (поки вичерпається його ресурс) економиться 18 000 т пального. Сучасний вертоліт на 20–30 % легший від свого попередника за рахунок заміни металевих сплавів композиційними матеріалами, його ресурс удвічі-втричі більший, а шумність зменшена в кілька разів.

Літак “Вояджер”, конструкція якого виконана зі значним використанням вуглецевих та інших КМ, настільки полегшений, що зміг без посадки облетіти земну кулю по екватору, керований двома льотчиками (чоловіком і жінкою).

Ці приклади свідчать, що композиційні матеріали є важливими нині й перспективними у майбутньому. До них не застосуєш приказку “Теоретично – корова, а практично – не доїться”.

Над подальшим удосконаленням КМ, над розробленням фізико-хімічних принципів їхнього конструювання працювали і працюють учені усього світу. Серед них Єфименко С. П. та Фрідляндер І. Н. в Росії, Маршал І. Х. (Великобританія), Умекава С. (Японія), Суттор Н. (Чехія), Чен С. К. (КНР), Кривеллі Дж. В. (Італія), Браутман Л., Крок Р., Цай С. В., Коен Л. (США), Рама Рао (Індія), Менгес Г. (Німеччина), Де Боссу Дж. (Франція) та ін. Усесвітньо відомі імена вчених, без внеску яких у науку не можна було б виготовити сучасні КМ: Гордон Дж., Гріффітс А. А., Котрел А. Х., Астров Є. І. та ін.

У Києві інтенсивно досліджуються КМ в Інституті проблем міцності, Інституті проблем матеріалознавства, Інституті надтвердих матеріалів, Інституті електрозварювання, КНУ імені Тараса Шевченка, НТУ "КПІ" та в інших. Вагомий внесок у науку про КМ зробили українські вчені: Акбаров С. Д., Бахрушин В. Є., Брик М. Т., Буряченко В. О., Гриффен Л. О., Гузь І. О., Гузь О. М., Ільїна З. Т., Ільїнський О. І., Єременко С. Ю., Карпінос Д. М., Камінський О. О., Крушинський О. М., Кулак М. Й., Махова М. Ф., Маневич Л. І., Мовчан Б. О., Назаренко В. М., Ліпатов Ю. С., Павленко А. В., Палатник Л. С., Трефілов В. І., Чернова В. І., Шило А. Є.

Автор посібника має 208 наукових статей та 50 видань у галузі КМ. Тому й наважився написати цю книгу.

Список основних позначень та абревіатур

- НКМ – нанокомпозиційний матеріал
КМ – композиційний матеріал
 t – час
 F – сила
 r – відстань між атомами
 S – поперечний переріз зразка
 E – модуль пружності (Юнга)
 τ – дотична напруга на поверхні волокно–матриця
 σ – механічна напруга
 l – довжина зразка чи волокна
 $\sigma_{\text{в}}$ – напруга руйнування при розтягові волокон
 d – питома густина матеріалу
 $\sigma_{\text{п}}$ – питома міцність
 K – коефіцієнт концентрації сил
 $\sigma_{\text{к}}$ – границя міцності КМ
 $D_{\text{в}}$ – діаметр волокна
 δ – неефективна довжина волокна
 $l_{\text{к}}$ – критична довжина волокна
 $E_{\text{м}}, E_{\text{в}}, E_{\text{к}}$ – модуль пружності матриці, волокна і КМ відповідно
 $G_{\text{м}}, G_{\text{в}}, G_{\text{к}}$ – модуль зсуву матриці, волокна і КМ відповідно
 ε – відносна деформація
 γ – поверхнева енергія
 $W_{\text{в}}, W_{\text{м}}, W_{\text{к}}$ – опір руйнуванню при ударах волокна, матриці і КМ
 $V_{\text{в}}$ – об'ємна концентрація волокон у КМ
 T_1 – температура топлення
 $H_{\text{т}}$ – питома теплота топлення
 M – число Маха
 $H_{\text{с}}$ – коерцитивна сила
 h – товщина шару в шаруватих КМ
 $E_{\text{п}}$ – питома поверхнева енергія наночастинки
НТ – нанотрубка
ВТН – високотемпературна надпровідність
ВТНП – високотемпературні надпровідники
 $H_{\text{к}}$ – критичне магнітне поле, за якого зникає надпровідність

Вступ

Ця книжка є першим виданням посібника “Композиційні матеріали”. Три мотиви були визначальними при його написанні:

- посібник має забезпечити початкову (загальну) підготовку студентів, які спеціалізуються в галузі матеріалознавства;
- текст має бути таким, щоб студент осягнув суть явищ, які впливають на ті чи ті властивості композиційних матеріалів (КМ);
- набуті завдяки цьому посібнику знання мають стати базок для опрацювання спеціальної фахової літератури (журнальних статей, патентів, монографій тощо).

Тому в книзі приділено значну увагу фізичній інтерпретації явищ та результатам експериментальних досліджень. Водночас ідеться про явища прикладного порядку, які мають велике значення для розуміння галузей застосування КМ, прогнозування часової стабільності їхніх властивостей.

Велику увагу приділено описові технології виготовлення КМ, оскільки їхні властивості значною мірою залежать від технології (працює принцип “що посієш – те й пожнеш”).

В основу посібника покладено курс лекцій, що читаються з 1970 р. на кафедрі фізики металів Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

Багаторічний лекційний досвід підказує, що не варто перевантажувати посібник складними математичними викладками. Доцільно подати початкові умови задачі та пояснити фізичну суть кінцевого результату. При цьому слід уникати й надмірного спрощення у викладі матеріалу.

Посібник рекомендовано студентам та аспірантам, які опановують спеціальності “фізика твердого тіла” та “фізика металів”, а також інженерам-практикам, які не вивчали у вузі композиційні матеріали, для підвищення кваліфікації у зв’язку з виробничими потребами.

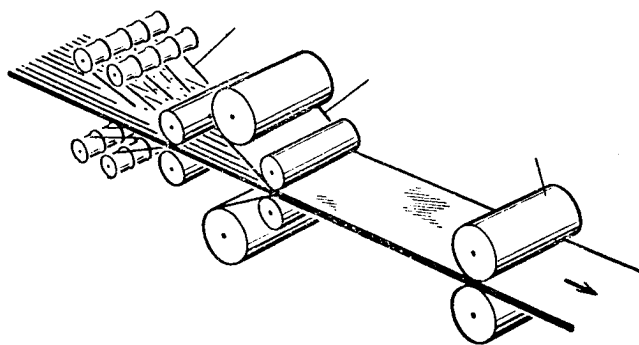
Посібник розраховано на курс лекцій обсягом 32 академічних години. Поглибити свої знання з технології та механіки КМ можна, використовуючи літературу [74–79].

Усі зауваження та пропозиції просимо надсилати на адресу:

04071, м. Київ, вул. Межигірська, 7/16 д.
Університетське видавництво “Пульсари”.

Автор

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ



1 розділ

Фізичні закономірності, що визначають механічні параметри композиційних матеріалів

1.1. ВИМОГИ ДО КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Композиційним називають матеріал, що відповідає таким вимогам:

1. Матеріал має бути виготовлений людиною (“композитором”).
2. КМ має складатися бодай з двох різнорідних матеріалів з чіткою границею між компонентами.
3. Компоненти КМ утворюють його своїм об’ємним розташуванням за певною програмою.
4. КМ повинен мати властивості, яких не має жодна з компонент (або має у значно послабленому вигляді).
5. Підбір компонент та частка кожної в КМ мають бути такими, щоб компоненти взаємно підсилювали одна одну при набутті багатокомпонентним матеріалом нової властивості.
6. Розміри елементів структури в матеріалі набагато менші за розміри деталі з КМ.

Таке означення КМ хоч і загальноживане в науковій літературі, проте є досить умовним та неконкретним.

Наприклад, природне молоко не є КМ (продуктом), бо не створене людиною (не відповідає вимозі 1). Штучне молоко відповідає всім вимогам, отже, є КМ. Оцинковане залізо не відповідає вимозі 6, тому не є КМ. Інтегральна схема відповідає вимогам 1–6, але не є КМ. Торт “Наполеон” теж КМ (продукт), а бутерброд – ні (вимога 6). Для того, щоб ослабити подібні суперечності, КМ додатково розподіляють на природні та штучні.

У процесі виготовлення природних КМ фазові складові самі утворюються з матриці, як, наприклад, при твердінні евтектики чи перетворенні евтектоїдного сплаву.

Природа часто використовує КМ: кісткова тканина, зубна емаль, стебла злакових рослин, деревина.

Нефрит – камінь вулканічного походження – теж КМ. Так можна сказати, відкинувши умову 1 у визначенні.

Штучні КМ – це склопластик, графітопластик, матеріал із борних волокон і алюмінієвої матриці тощо.

1.2. КЛАСИФІКАЦІЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Найпоширенішою є класифікація за значущими параметрами, що забезпечують головну відмінність КМ від інших та визначають область застосування.

Так, є конструкційні КМ (значна напруга руйнування при розтягові, наприклад), а є функціональні (велика коерцитивна сила, значний магнітоопір, слабке поглинання радіохвиль тощо).

1.3. ПРИКЛАДИ З ІСТОРІЇ ЗАСТОСУВАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Людство з давніх-давен, коли воно ще не вміло варити скло та робити бронзу, використовує природні КМ – дерево, кістку, ріг, нефрит – для виготовлення зброї і знарядь праці. В Монголії і зараз старовинний лук з КМ (шаруватий із рогу та деревини) дорожчий за хорошу мисливську рушницю, бо він надійний, дальнобійний, безшумний. Глина, армована соломкою чи половиною (саман), використовується в будівництві жител 5–10 тисяч років.

Інки робили дзеркала та прикраси зі срібла чи золота, в яких були вкраплення з платини. Напевне, вони не могли виділити платину зі сплаву, бо плавиться вона при недосяжній на ті часи температурі (2045 К), можливо, що були для цього й інші причини.

Єгиптяни робили футляри для мумій, наклеюючи один на один шари з папірису і тканини.

Під час війни з пап'є-маше виготовляли топливні баки літаків, використовуючи замість папірису папір.

Грецькі колоністи в Сицилії ще 470 р. до н. е. армували бетон залізом (відоме використання залізних балок довжи-

ною 4,5 м та поперечним перерізом 12–30 см², але невідома технологія їхнього виготовлення).

Існують курйозні випадки впровадження КМ у техніку. Наприклад, 1943 року маршал авіації приймав новий англійський бомбардувальник “Ланкастер”, в якому радіолокаційна антена була захищена ковпаком зі склопластика. Відбулась розмова:

– З чого це? – маршал.
– Скло, сер...
– Скло? До біса його! Я не дозволю використовувати скло в моїх літаках!

Подібна історія трапилась і в СРСР, коли адміралові демонстрували новий підводний човен, у якому вперше використовувались напівпровідникові шаруваті структури.

– З чого це?
– З германію, товаришу адмірал.
– Який жах! І на надсекретному об’єкті не можемо без Германії обійтись...

Останній приклад наведено зі слів лауреата Нобелівської премії академіка Алферова.

Зараз, коли серед населення зросла недовіра до науки і технічних пристроїв (у зв’язку з екологічними негараздами), з’являються сумніви і щодо перспективи заміни сталі, дерева та інших традиційних матеріалів композиційними. Одне із завдань посібника – розвіяти ці сумніви, особливо серед технічної інтелігенції та потенційних інвесторів.

1.4. ТЕОРЕТИЧНА МІЦНІСТЬ КОМПОНЕНТ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Компонентами конструкційних КМ є звичайні матеріали: сталь, волокна (SiC, B, C, скло тощо), пластмаси. Марними є сподівання створити надміцний КМ з німецьких компонент. Чудес в науці не буває. Чудеса ввижаються лише непрофесіоналам.

Людство знає понад мільярд речовин. Тож є потреба визначити, за якими критеріями відбирати речовини при створенні КМ. Коли йдеться про конструкційні КМ, то важливим параметром зміцнюючої фази є її механічна напруга руйнування при розтягові упродовж деякого часу (часова границя міцності, або спрощено – міцність).

Міцність визначається силою міжатомної взаємодії, спектром дефектів кристалічної будови та їхньою рухливістю, наявністю мікротріщин і концентраторів напруг. Міцність залежить від температури та середовища, в якому здійснюється механічне навантаження зразка.

Розглянемо головний критерій – силу міжатомної взаємодії F у напрямку [III] – на прикладі бездефектного кристала NaCl:

$$F = \frac{B}{r^9} - \frac{A}{r^2}, \quad (1.1)$$

де A і B – константи, r – відстань між атомами.

Перший доданок в (1.1) – це сила відштовхування іонів квантової природи, яка різко наростає при зменшенні r (рис. 1.1). Коли відстань r менша рівноважної r_0 , то відштовхуються навіть різнойменно заряджені іони Na^+ та Cl^- .

Другий доданок в (1.1) – це сила електростатичної взаємодії іонів. Ділянку AB кривої можна вважати прямолінійною, якщо $\frac{\Delta r}{r} < 0,1$. Тому має місце рівняння

$$\frac{\Delta r}{r} = \alpha F, \quad (1.2)$$

де α – константа.

Якщо розтягуємо кристал довжиною l і поперечним перерізом S , то (1.2) набуває вигляду:

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{F}{ES} = \frac{\sigma}{E}, \quad (1.3)$$

де $\frac{1}{E} = \alpha$, $l = \sum r$, $\frac{F}{S} = \sigma$.

Співвідношення (1.3) називається законом Гука, коефіцієнт E – модулем Юнга, а σ – механічною напругою.

Якщо $\Delta l = l$, то $E = \sigma$.

Фізичний зміст E : модуль Юнга чисельно рівний механічній напрузі, при якій кристал розтягується вдвічі.

Проте всі відомі найкращі кристали, близькі за структурою до ідеальних, руйнуються при $\frac{\Delta r}{r} = \frac{\Delta l}{l} \leq 0,1$.

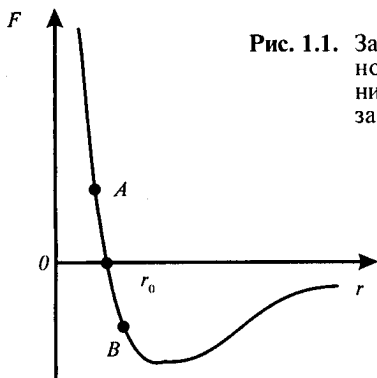


Рис. 1.1. Залежності сили взаємодії двох лужногалоїдних іонів од відстані між ними r . AB — ділянка, де виконується закон Гука

Теоретично також доведено, що $\frac{\Delta r}{r} \sim 0,1$. З урахуванням цього з (1.3) випливає, що граничне значення міцності

$$\sigma_b \approx 0,1E. \quad (1.4)$$

Співвідношення (1.4) можна підтвердити і таким чином.

При $r > r_0$ (рис. 1.1) сила притягання іона Na до іона Cl буде

$$F = K \frac{e^2}{r^2}, \quad (1.5)$$

де $K = 9 \cdot 10^9 \text{ Н} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{Кл}^{-2}$, $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$, $r \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

Щоб розірвати зв'язок між двома іонами, необхідно прикласти напругу

$$\sigma_b = \frac{F}{\pi r^2}. \quad (1.6)$$

Підставивши в (1.5) та (1.6) числові значення, одержимо:

$$\sigma_b = 10^4 \text{ Н/мм}^2.$$

Оскільки для NaCl $E \approx 10^5 \text{ Н/мм}^2$, то $\sigma_b \sim 0,1E$.

Отже, навіть приблизний розрахунок σ_b підтверджує формулу (1.4). Звідси висновок: перспективні матеріали для створення конструкційних композиційних матеріалів це ті, в яких великий модуль Юнга. Їх можна розташувати в ряд перспективності, де значення E (10^5 Н/мм^2) наведені в дужках після назви речовини: алмаз (12), графіт (7,7), SiC (5,6), В (4,2), W (4,12), Si₃N₄ (3,9), Al₂O₃ (3,9), TiN (3,5), AlN (3,5), Мо (3,23), Be (3,1), MgO (2,9), сталь (2–2,2), Ti (1,2), латунь (0,9–1,4), чавун (0,8–1,6), сплави Al (0,72), скло (0,61–0,87), кістка (0,3), ялина (0,14 паралельно волокну), гума (0,00007).

Якщо з наведеного ряду виключити дорогі речовини (алмаз, W, Mo), шкідливі (Be) та ті, міцність яких менша за міцність сталі, то ряд перспективності речовин для використання їх у конструкційних КМ як зміцнювачів буде: *графіт*, SiC, B, Si₃N₄, Al₂O₃, TiN, AlN, MgO, *сталь*.

Наведемо значення реальної міцності σ_b (Н/мм²) речовин, що використовуються на практиці: графітові волокна (7 000–7 500), “рояльний” сталевий дріт (3000–4000), борні волокна (4000), волокна SiC (3500), кевлар (2500–3000), скло (30–3000), титанові сплави (760–1800), міцна сталь (1500), льон (700), сплави алюмінію (150–600), латунь (120–400), магнієві сплави (200–300), бавовна і шовк (350), павутина (250), кістка (150), сухожилля (100), коноплі (80–100), шкіра (40).

Простежується закономірність: чим довше людство вдосконалює матеріал, тим ближчою стає його міцність до теоретичного значення. Так, скло використовується 6–7 тисяч років, реальне $\sigma_b \sim 0,1E$. Сталь – 2–3 тис. р., $\sigma_b \sim 0,01E$. Шовк природа вдосконалює мільйони років, тому $\sigma_b \sim 0,05E$, що лише вдвічі менше граничного σ_b згідно з формулою (1.4). Цікаво також, що σ_b льону перевищує σ_b дюралюмінію – “крилатого” металу і вдвічі кращий ніж у бавовни та шовку. Враховуючи це, а також те, що льон можна вирощувати в Чорнобильській зоні промисловим способом, приходимо до висновку, що льон може бути для України перспективною сировиною для виготовлення волокон, технічних тканин і КМ.

1.5. ПИТОМА МІЦНІСТЬ

На практиці важливо, щоб технічний пристрій був якомога міцніший і якомога легший.

Тому введено поняття питомої міцності (розривної довжини):

$$\sigma_n = \frac{\sigma_b}{d}, \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{кг}}, \quad (1.7)$$

де d – густина.

У побуті для позначення сили замість одиниці Ньютон (Н) використовують кілограм (кг). Якби ми (1.7) σ_b записали в кг/м², то σ_n вимірювали б у метрах (м). Звідси знаходимо фізичний зміст σ_n : питома міцність (розривна довжина) чисельно рівна довжині зразка, що розривається під власною вагою, закріпленого за верхній кінець у полі земного тяжіння. Реальна міцність, як уже згадувалось, залежить від

багатьох параметрів. Тому, оцінюючи матеріали за питомою міцністю, краще оперувати величиною $\frac{E}{d}$, адже величиною E визначається, за (1.4), гранична (теоретична) міцність. При використанні питомого модуля $\frac{E}{d}$ не потрібна дискусія щодо того, який числовий коефіцієнт (0,1 чи 0,07, наприклад) використовувати в (1.4). У таблиці 1.1 наведено значення $\frac{E}{d}$ для деяких речовин:

Табл. 1.1

Речовина	$\frac{E}{d}$, 10^6 Па·м ³ /кг	$\frac{E}{d}$, км
Графіт	33,0	33 000
Карбід кремнію	17,5	17 500
Молібден	2,9	2900
Сталь	2,8	2800
Титан	2,7	2700
Алюміній	2,8	2800
Скло	2,8	2800
Магній	2,7	2700
Ялина	2,7	2700
Кістка	1,2	1200
Льон	0,8	800
Шовк	0,5	500

Отже, ялина, сталь, скло, титанові й алюмінієві сплави мають приблизно однаковий питомий модуль і однакову питому теоретичну міцність. Ці матеріали, як відомо, найбільш вживані в якості конструкційних. Людство, не замислюючись особливо над науковими проблемами, вибрало серед безлічі матеріалів найкращі за властивостями й технологіями. Якби дерево не гнило, зварювалось (як сталь), витримувало температуру 373–473 К (як алюмінієві сплави), якби не вичерпувались запаси деревини, то літаки й досі робили б із дерева, а не з дюралюмінію і титанових сплавів.

Якби дерево штампувалось, як сталь, то автомобілі виготовляли б із нього. Намагаючись уникнути вказаних недоліків та повніше використати деревину, технологи навчилися виготовляти КМ зі стружки, тирси і смоли. Але питомий модуль цього КМ виявився в 10–30 разів меншим порівнянно з модулем дерева. Дещо краща ситуація з багатошаровими (наприклад, бакелітовими) фанерами – в них відсутня анізотропія міцності в площині листа, вони не гниють. Проте ціна цього матеріалу в 5–7 разів перевищує ціну дерева.

Кістка, льон та шовк — не чемпіони з питомого модуля пружності (табл. 1.1). Проте природа над ними працювала мільйони років і зробила їх досконалими. Ці матеріали мають майже теоретичну міцність ($\sigma_b \sim 0,05E$, порівняймо з $\sigma_b \sim 0,005E$ сталі). Крім того, вони подаровані людині, можуть вироблятися без участі людини, не ускладнюючи екологічний стан планети.

Чемпіоном за питомим модулем пружності є графіт. Теоретичне значення розривної довжини – 3300 км. Розраховано, що канатом, зробленим із досконалих графітових нанотрубок, можна прив'язати до поверхні Землі супутник, що розташований на стаціонарній екваторіальній орбіті (висить над однією географічною точкою). Радіус орбіти такого супутника становить 36 000 км. На перший погляд здається, що тут маємо суперечність: розривна довжина каната в 10 разів менша від радіуса орбіти. Наведене в таблиці 1.1 число $\frac{E}{d} = 33\ 000$ км розраховано в припущенні, що прискорення земного тяжіння $g = 9,8$ м/сек². Насправді воно зменшується зі збільшенням висоти, тому розривна довжина канату перевищує радіус орбіти. Маючи канат, можна зробити механічний ліфт до космічної лабораторії. Та чи варто?

Доцільніше витратити кошти на вдосконалення великого друга-ворога людини – автомобіля. Зараз середній легковий автомобіль важить 1000 кг і везе 330 кг корисного вантажу. На практиці найчастіше в автомобілі їде 1–2 людини. Тож і виходить, що дорогами їздить залізо. Воно смердить, псує автошляхи, спалює 10 л бензину на 100 км, вбиває 150 тисяч людей щорічно в США (в Україні 25–40 тисяч). Автомобіль із графітового КМ буде важити 150–200 кг, мотор не потребуватиме охолодження і матиме більший коефіцієнт корисної дії за рахунок підвищення температури в циліндрі. Споживатиме автомобіль 1–2 л бензину на 100 км, матиме в 2–3 рази більший ресурс, буде безшумним. Вирішується і проблема утилізації автомобілів: їх будуть спалювати в ТЕС, як вугілля.

1.6. МІЦНІСТЬ І ЖОРСТКІСТЬ МАТЕРІАЛУ ТА СТІЙКІСТЬ ФОРМИ КОНСТРУКЦІЇ

На рис. 1.2 показано, як крило літака втрачає форму при навантаженні. Коли $\frac{\Delta l}{l} \sim 0,016$, то кінці крил стають вертикальними, значно зменшується підймальна сила.

Якщо допустити $\frac{\Delta l}{l} \sim 0,03$, то крила зігнуться так, що їхні кінці зійдуться вгорі над головою льотчика. Крило втратить свою форму. Для того, щоб реалізувати теоретичну міцність, необхідно використовувати, згідно з (1.4), деформації $\frac{\Delta l}{l} \sim 0,1$. Та це неможливо, бо конструкція втрачає форму (рис. 1.2) вже при $\frac{\Delta l}{l} \sim 0,016$. То чи варто витратити кошти на досягнення теоретичної міцності? Варто. Наприклад, в канатах і газових балонах матеріал працює на розтяг. Ці вироби використовуються в умовах, коли їхнє руйнування має катастрофічні наслідки. Тому має бути запас міцності. Наприклад, сталевий трос розривається, коли його розтягувати силою в 50 000 Н (5 тонн). Дозволяється підвищувати на трос ліфт разом із пасажирами вагою не більше 10 000 Н. У цьому випадку запас міцності становить 5. У табл. 1.2 наведено запас міцності для деяких широко вживаних матеріалів.

У процесі експлуатації конструкції в ній з'являються дефекти. Матеріал, з якого вона зроблена, старіє. Щоб уникнути катастрофи, конструкція повинна мати великий запас

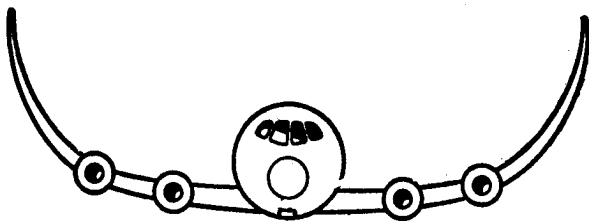


Рис. 1.2. Вигляд літака, коли нижня поверхня крила розтягнулась, а верхня стиснулась так, що відносна деформація $\Delta l/l \sim 0,016$ [17]

Табл. 1.2

Матеріал	Запас міцності
Стальні конструкції при довготривалому постійному навантаженні	2,4–2,6
Дерево, чавун, бетон при постійному довготривалому навантаженні	3–9
Сталь при знаковмінному навантаженні	5–15
Сталь при ударному навантаженні	2,8–5

міцності. Так, сталевий міст, автомобіль, газопровід, телевізійні вежі працюють коливаючись. Тому запас міцності має бути 5–15. Це реалізувати легше, коли досягнуто граничної міцності.

Повернемося знову до рис. 1.2. Для того щоб підймальна сила крила не надто зменшувалась, треба, щоб воно було якомога рівніше (щоб нижня поверхня розтягувалась, а верхня стискалась мало), тобто, щоб $\frac{\Delta l}{l}$ було якомога меншим. Це можливо, коли модуль Юнга E матеріалу буде більшим (у формулі 1.3 E входить до знаменника). Жорстке крило – це крило, зроблене з жорсткого матеріалу. Найбільш жорсткими є графіт, карбід кремнію, оксид алюмінію та інші. Ми їх не можемо використати у вигляді монолітних брусків (рейок) для виготовлення крила та інших подібних конструкцій, бо ці матеріали крихкі. Людство давно використовує камінь, цеглу, бетон для будівництва мостів, соборів, куполоподібних конструкцій. Ідеальним за формою є яйце із шкарлупою з крихкого матеріалу на основі кальцію. При зовнішньому навантаженні, з якого боку воно не діяло б, стінки шкаралупи працюють на стиснення. Оскільки кальцит досить жорсткий, яйце мало змінює форму навіть при значних навантаженнях. Курча, прокльовуючись з яйця, діє

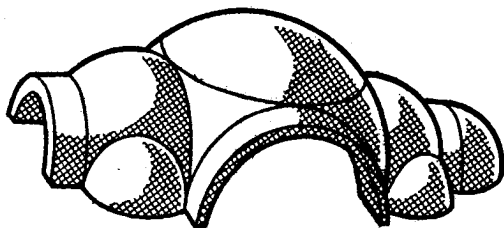


Рис. 1.3. Макет куполів собору св. Софії в Константинополі. Крихкий матеріал куполів працює на стиснення [17]

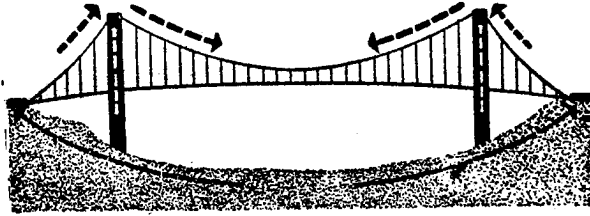


Рис. 1.4. Схема підвісного мосту, в якому троси працюють на розтяг, а піщане дно і береги ріки, а також опори мосту – на стиснення [17]

на шкаралупу зсередини, при цьому шкаралупа працює на розтяг і ламається при набагато менших напругах ніж, коли яйце навантажують іззовні. Собор святої Софії в Константинополі (рис. 1.3) має куполи, в яких використана ідея яйця: крихкий матеріал працює на стиснення. У підвісних мостах (міст на Харківський масив та міст на Троєщину з Оболоні в Києві) також використана ідея яйця: крихкі матеріали (рис. 1.4) працюють на стиснення.

При землетрусах, коли земна кора швидко опускається, в частинах споруд, що працюють на стиснення, з'являються розтягуючі напруги. Тому конструкція руйнується.

1.7. КОНЦЕНТРАТОРИ НАПРУГ

Приказка “Де тонко, там і рветься” зрозуміла, коли йдеться про пошкодження нитки в слабкому місці, про зменшення площі поперечного перерізу стержня, в якому просвердлили отвір або зробили кільцеву канавку на поверхні.

Незрозумілим, на перший погляд, є випадок, коли стержень не має потоншення, а все ж руйнується в одному і тому ж місці.

Наприклад, консоль-балка (рис. 1.5) ламається біля стінки, в якій замурована. Так і має бути. Звернемося до рис. 1.6. Уявимо собі, що балка складається з двох частин: частина 1 замурована в стіні AB , частина 2 навантажена силою F і може обертатись навколо ребра O трикутної призми 3. Частини балки прикріплені одна до одної пружинами 4 і 5. Пружина 4

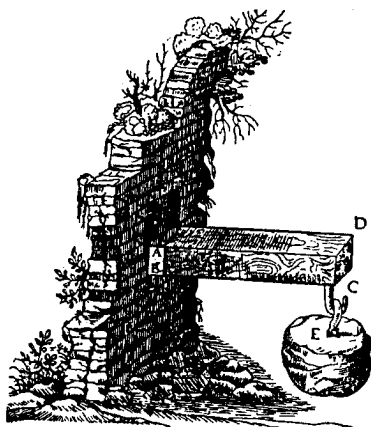


Рис. 1.5. Малюнок Галілея (1564–1642) для пояснення причини руйнування балки по лінії біля стіни [17]

буде розтягнута силою F_1 , а пружина 5 – стиснута силою F_1 . Запишемо правило рівності нулю (частина 2 в спокої) суми моментів усіх сил:

$$Fl - 0,5F_1h - 0,5F_1h = 0. \quad (1.8)$$

де l – довжина частини 2 (плече сили F), а h – товщина балки ($0,5h$ – плече сили F_1).

Отже,

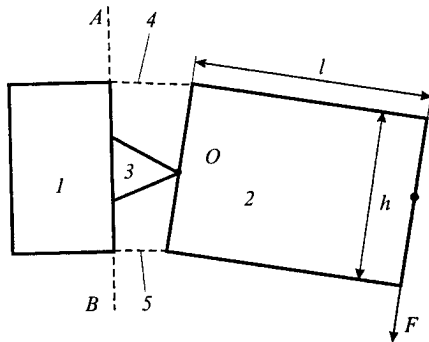
$$F_1 = \frac{l}{h} F. \quad (1.9)$$

Коефіцієнт концентрації сил

$$K = \frac{F_1}{F} = \frac{l}{h}. \quad (1.10)$$

Зменшимо призму 3 до розмірів атома, тоді роль пружин 4 і 5 будуть виконувати міжатомні сили. Сили стиснення наростають крутіше (рис. 1.1) зі зменшенням відстані між атомами, ніж сили притягання. Тому плече сили F_1 для верхніх атомів, що замінюють пружину 4 (рис. 1.6), збільшиться до величини $0,5\alpha h$ (α – коефіцієнт). Зміниться і формула (1.10). Проте це відбувається при деформаціях $\frac{\Delta l}{l} > 0,05$. Для цього балка повинна бути з матеріалу, що має теоретичну міцність (1.4). У реальному випадку працює сукупність атомів по всій площині поперечного перерізу балки. Тому істинну формулу для коефіцієнта концентрації напружень потрібно знаходити інтегруванням по площі поперечного перерізу. Ми цього робити не будемо, бо маємо на меті лише зрозуміти, чому балка (рис. 1.5) ламається завжди біля стіни.

Рис. 1.6. Схема, що пояснює концентрацію напруг у балці



Як видно з (1.9), сила F_1 більша за F у K разів. Так, при $l = 2$ м і $h = 0,1$ м розтягуюча сила F_1 буде у 20 разів більшою від прикладення сил F . Ясно, що злам балки відбудеться біля стіни (рис. 1.5).

За схожим фізичним механізмом концентруються напруги і в інших випадках: при наявності отворів, виступів, тріщин на поверхні і в об'ємі зразка. Поля напруг розраховують з допомогою складних математичних формул. Цим займається наука про опір матеріалів.

Однак не завжди правильний розрахунок конструкції унеможливує аварію. На рис. 1.7 показано тріщину в корпусі корабля, яка виникла біля гострого кута люка на палубі й "побігла" до самого кіля. З 1956 по 1966 роки 27 суден зруйнувалось подібним чином у відкритому морі. З великої кількості суден, що благополучно пройшли морями-океанами великі відстані, приблизно 20 % мали тріщини у головній корпусній фермі. В Україні існує так звана "проблема 2005 року". Суть її: велика кількість залізобетонних (греблі, мости, перекриття цехів) та залізних конструкцій (мости, вежі, опори високовольтних ліній, ворота шлюзів) вичерпують свій ресурс роботи, старіють; можливі аварії. Ця проблема існує в усіх постсоціалістичних країнах і вже сигналізує про себе. Так, на Байконурі був ангар площею 200×300 м² і висотою 70 м. Навесні 2002 року стеля впала, зруйнувала ракету "Мир" та корабель багаторазового використання "Буран" і вбила сімох робітників.

Коли зруйнуються ворота шлюзів Київської ГЕС, піде цунамі вздовж Дніпра і розіб'є решту гребель. То буде

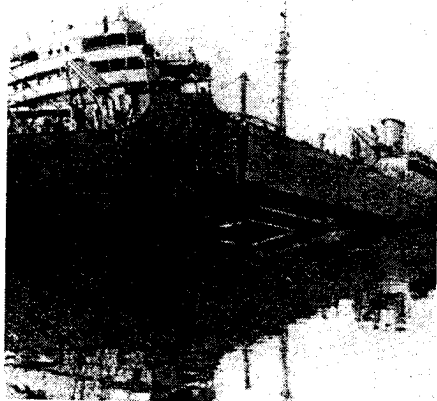


Рис. 1.7. Аварія на кораблі
“Скенектаді”
внаслідок концент-
рації напруг [17]

страшний суд. Його прищестя може бути пришвидшене – недбалістю чи терористичним актом.

Розібрати старі конструкції і замінити новими ми не в змозі. Тому потрібно організувати діагностичну службу, подібну до тієї, яка існує на залізничному транс-

порті. Ця служба повинна визначити, які конструкції ремонтувати в першу чергу.

Ейфелева вежа стоятиме, напевно, вічно: кожен її деталь діагностують на наявність тріщин і в разі потреби замінюють. У перспективі необхідно створити активні матеріали, тобто такі, що самолікуються. Живі кістки є активними, бо організм спрямовує в місце зламу кістки відповідні речовини та енергію для того, щоб тріщина заросла.

Коли пошкодити дерево чи зігнути гілку, у місцях збільшеної механічної напруги спостерігається нарощування деревини.

Можна, наприклад, створити матеріал, в якому у перенапружених місцях здійснюватиметься дифузія атомів, що забезпечить дезактивацію мікротріщин.

Над проблемою активних матеріалів працюють учені. Проте вона далека від вирішення. Простішим і дешевшим є уникнення аварій шляхом діагностики в процесі всієї експлуатації та постійний ремонт ефективними методами: зварюванням, дифузійним насиченням поверхні матеріалу тощо.

1.8. “КОНСТРУКЦІЙНІ” МАТЕРІАЛИ В ЖИВІЙ ПРИРОДІ

Деревина відсотків на шістдесят складається з целюлози. Вона містить також цукри і лігнін (смолоподібну речовину, якою просочене доросле дерево). Деякі тропічні породи дерев містять отрути (для захисту від бактерій) і кремнезем. Тому обробка такої деревини дорога: швидко тупляться інструменти, тирса і деревний пил отруйні. Жито, пшениця, очерет, бамбук та інші рослини також використовують целюлозу в якості конструкційного матеріалу. На рис. 1.8 наведено структуру ділянки молекули целюлози. Важливим є те, що міцність молекули знач-

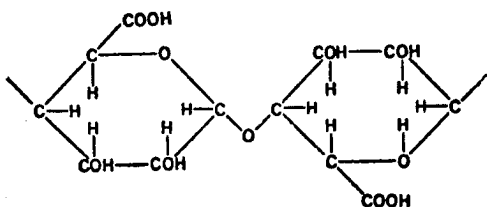


Рис. 1.8. Ділянка целюлозного ланцюга (полімерної молекули) з ланок глюкози, що з'єднані кисневим атомом; в одному ланцюзі кілька сот молекул глюкози

ною мірою забезпечується сильними ковалентними зв'язками, які існують між атомами вуглецю. Зв'язок вуглець–кисень–вуглець, яким зчеплені молекули глюкози, слабший. Так вирішується проблема харчування жуйних тварин (у їхньому шлунку бактерії руйнують вуглецево–кисневий зв'язок, внаслідок чого целюлоза розпадається на глюкозу) і проблема ліквідації відходів шляхом гниття (грибки та бактерії руйнують найслабшу ділянку). Отже, на нанорозмірному рівні міцність забезпечується комбінацією міцних елементів (ділянка C–C–C, як арматура в композиційному матеріалі) і слабких (ділянка C–O–C як матриця в КМ). На мікророзмірному рівні використовується цей же принцип. Кристали 1 з молекул целюлози (рис. 1.9) розділені ослабленими ділянками 2 – аморфними границями. Мікротріщина, що поширюється з кристаліту, очевидно, не пройде в сусідній кристаліт, бо в границі волокна целюлози переплутані.

Тріщиностійкість деревини на макророзмірному рівні в деяких порід (дуб, наприклад) забезпечується наявністю

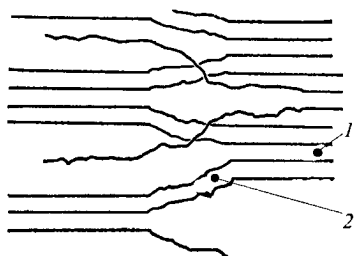


Рис. 1.9. Схема об'єднання полімерних молекул целюлози в кристалічно – полімерний блок:

1 – кристаліт; 2 – границя між кристалітами

целюлозних волокон, орієнтованих поперечно до поздовжньої осі деревного стовбура, а в злакових рослин (пшениця, жито, пирій) – утворенням “колін”, в яких кристалічно-полімерні блоки розташовані запрограмованим чином. Забезпечення міцності на всіх трьох рівнях і робить деревину конкурентоспроможною у порівнянні зі сталлю за питомою міцністю. У сталі реалізовано 25 % від теоретичної міцності, в деревині – 50–70 %. Коли сталь буде такою досконалою, як деревина, її питома міцність у 2–3 рази перевищуватиме сьогоднішній параметр.

У тваринному світі “конструкційний” матеріал – це те, з чого збудовані кістки, сухожилля, роговина, волосся, кігті, копита, зуби.

Розглянемо матеріал зубів. Зуб складається з емалі й дентину. Емаль – це агрегат із кристалів (80–90 % об'ємних) гідроксилапатиту та колагену. Гідроксилапатит у найпростішому варіанті має формулу $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Насправді він містить фторапатит, вуглепатит, карбонат кальцію тощо. Колаген – це речовина, з якої збудовано волосся, нігті, копита, панцир.

Діаметр кристалів вимірюється в межах 50–120 нм та 300–500 нм. За всіма ознаками емаль є композиційним матеріалом. Вона не відповідає лише одній вимозі (п. 1.1) – збудована не людиною.

Та конструктор – Бог це чи Природа – був архігеніальним. Наше завдання – навчатися в нього робити досконалі КМ.

Дентин містить менше (60–70 % об'ємних) кристалів, вони мають менший діаметр (4–7 нм), ніж в емалі. Довжина їх 20–50 нм. Тому дентин не такий крихкий. Його покриває крихка, але тверда емаль, яка працює на стирання. Дентин працює як консольна балка (рис. 1.5) – на згин. Використання дентину й емалі забезпечує міцність зуба на макрорівні. Ви-

користання природою нанокристалів забезпечує міцність на рівні нанорозмірному. Регулювання за певною програмою концентрації кристалів в об'ємі забезпечує міцність на мікрорівні (у гризунів, наприклад, задня частина зуба збіднена на кристали, завдяки чому здійснюється самозаточування). Творець зубатих тварин не забув і про діагностичну службу – в каналі зуба є нервові волокна, які сигналізують при перевантаженні зуба. Продумано і харчування ссавців, наприклад, людських дітей у ранньому віці, – вони беззубі, бо молоко не потрібно жувати. А коли з'являється потреба урізноманітнити меню – з'являються зуби і зникає молоко (яка мати витримає годування зубастої дитини?) Малоймовірно, щоб така гармонія виникла спонтанно, випадково, без втручання Творця. І ми знову перед вічним запитанням: Хто Він?

Що спільного в конструкційних матеріалах рослинного і тваринного світу? Спільним є:

- використання неоднорідних матеріалів, що містять нанокристали або нановолокна;
- гама механічних властивостей забезпечується шляхом зміни концентрації кристалів чи нановолокон у матриці (наприклад, багато кристалів – емаль, немає кристалів – волосся, середня доля кристалів – кістка);
- зв'язок по поверхні розділу зміцнювача і матриці оптимізований і здійснюється в основному за рахунок гідроксильних груп.

Зупинимось на останньому детальніше. Волокна целюлози в кристаліті (рис. 1.9) зчеплені між собою за рахунок сил притягання між радикалами ОН, розташованими на сусідніх ланцюгах (рис. 1.8). Подібно забезпечується і зв'язок між складовими кістки. Коли пересихає дерево чи кістка, вони стають крихкими, бо порушується баланс гідроксильних радикалів. В Афінах у Парфеноні упродовж 800 років посеред басейну глибиною 5–10 см стояла статуя Афіни зі слонової кістки і золота. У вологому середовищі міцність слонової кістки $\sigma_k = 220 \text{ Н/мм}^2$ при модулі Юнга 1750 Н/мм^2 . Свіжа коров'яча кістка, для прикладу, має параметри $E = 27\,000 \text{ Н/мм}^2$ і $\sigma_k = 150 \text{ Н/мм}^2$. У першому випадку $\sigma_k \sim 0,012E$, в другому $\sigma_k \sim 0,006E$. Чим більший чисельний коефіцієнт перед E , тим досконаліший матеріал з точки зору фізики міцності (див. формулу 1.4). Слоновий бивень є зброєю слона. Тож не дивно, що він досконаліший

ніж коров'яча кістка. Кістка при пересиханні розтріскується і руйнується. Тому статуя Афіни теж зруйнувалась, коли внаслідок недогляду, спричиненого війною, у басейн перестали доливати воду. А мала ж слонова кістка статуї питому міцність, що перевершує питому міцність сталі... І забезпечувалось це продуманою конструкцією матеріалу кістки, фактично композиційного, в якому не останню роль відігравали границі розділу між компонентами, їх збалансованість за допомогою гідроксильних груп. Оскільки закони хімії та фізики однакові у всіх закутках Всесвіту, немає підстав сподіватися, що десь зуби, кістки і деревина збудовані за іншим принципом. Тож ми зміцнюємося у вірі, що при конструюванні КМ необхідно багато запозичувати у живої природи.

1.9. МІКРОТРИЩИНИ В КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛАХ. ЗНЕШКОДЖЕННЯ МІКРОТРИЩИН

Приказка “де тонко, там і рветься” характеризує лише один бік явища руйнування: там, де менша площа зразка, більша механічна напруга, отже, імовірніше руйнування. Приказка не враховує концентрацію напружень у вершині тріщини. Розглянемо два ряди атомів типу ABC (рис. 1.10). Прикладемо до атомів C сили F . Атоми на ділянці BC верхнього ряду не взаємодіють із атомами відповідної ділянки нижнього ряду, бо відстань між ними велика (як було сказано в п. 1.4, при $\frac{\Delta r}{r} > 0,1$ атоми в кристалі практично не притягуються). Тому ряд ABC працює як важіль другого роду. Сила F трансформується у велику силу F_1 за законом важеля:

$$F_1 = F \cdot \frac{AC}{AB} = KF. \quad (1.9)$$

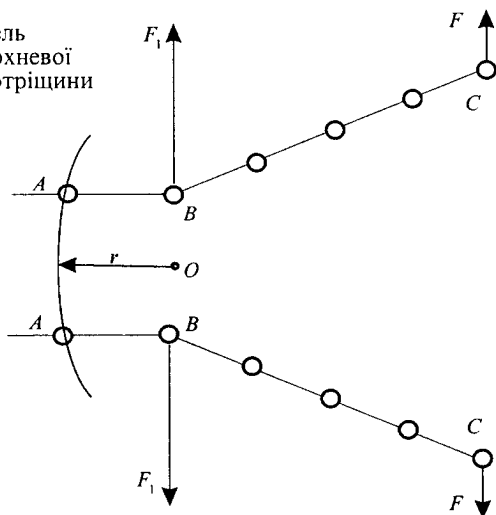
Сила F_1 тим більша, чим довша AC тріщина. При малій F і великому AC зв'язок між атомами BB руйнується, тріщина рухається, розкривається.

Проведемо дугу кола радіусом r через атоми AA та з центром в точці O . Тоді

$$F_1 \sim \frac{L}{r} F, \quad (1.10)$$

де L – довжина тріщини, r – радіус кривизни вершини тріщини.

Рис. 1.10. Модель поверхневої мікротріщини



Вираз (1.10) неточний, але він дозволяє зрозуміти, що тріщина має бути короткою і тупою, щоб концентрація напруг була малою (при $L \sim r$, $K = 1$).

Точні розрахунки для тріщини еліптичної форми, що міститься всередині зразка, дають

$$K = 1 + 2\sqrt{\frac{L}{2r}} \quad (1.11)$$

Виявилось, що (1.11) справедлива і для інших тріщин і над-різів.

Якщо тріщина циліндрична ($L = 2r$), то з (1.11) одержуємо $K = 3$. Отже, один просвердлений отвір ослаблює місце, де розташований, втричі. Де тонко, там не просто рветься зразок, а рветься втричі (отвір – циліндр) швидше.

Розглянемо мікроскопічну тріщину з параметрами $L = 2$ мкм і $r = 0,1$ нм. Вона підвищує напругу в своєму кінці в 201 раз (1.11). Це означає, що міцність сталюї дротини зменшується в 201 раз, якщо на її поверхні виникне подряпинка глибиною 2 мкм (в 25 разів менша, ніж діаметр людської волосини). Аморфні матеріали, наприклад скло, також втрачають міцність відповідно (1.11).

Тому при різанні скла необхідно робити гостру (мале r) тріщину, не натискаючи сильно на алмазний різець чи скло-різ із твердосплавним коліщатком.

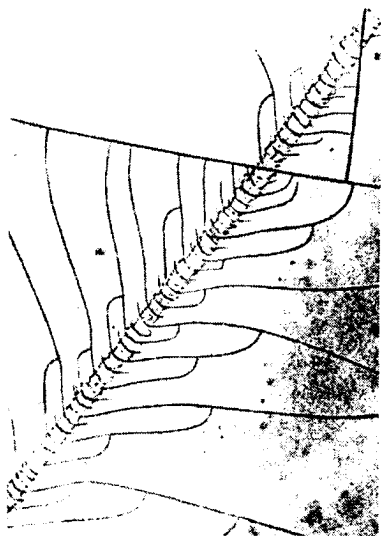


Рис. 1.11. Тріщина, зроблена алмазним різцем на склі

На рис. 1.11 показано різ, зроблений на склі непрофесіоналом. Його недоліком є гострі бокові тріщини. Таке скло при ламанні може тріснути по кривій лінії. Ситуацію можна виправити, коли скло ламати з розтягом. Тоді на поперечні тріщини не діють розклинюючі напруги, вони не розкриваються, злам буде рівний (по основній тріщині). У крихких матеріалах (а саме вони є найбільш перспективними для КМ) найнебезпечнішими є гострі тріщини з $r \sim 0,1$ нм.

Доведено, що гострота тріщини мало залежить від її довжини L . Як тільки тріщина досягає критичної довжини L_k , коли напруга у вершині тріщини зростає до теоретичного значення σ_b , вона починає поширюватися зі швидкістю, що становить 38–40 % від швидкості звуку. Для скла (крон) це 1,9 км/сек, для бетону – 1,8 км/сек. При цьому поверхні тріщини коливаються, як мембрана динаміка, генеруючи хвилі напруг. Хвилі поширюються в усіх напрямках. Матеріал розсипається на дрібні уламки. Якщо розплав скла капати у воду, виникають дуже напружені шматочки у вигляді груші (“батавські сльози”). Коли відламати хвостик “груші”, вона розсипається за наведеним вище механізмом на дрібні уламки.

Критичну довжину тріщини L_k можна визначити за рівнянням, що впливає з (1.4) та (1.11):

$$0,1E = \sigma \left(1 + 2\sqrt{\frac{L_k}{2r}} \right) \quad (1.11a)$$

Оскільки $2\sqrt{\frac{L_k}{2r}} \gg 1$, то першим доданком у дужках (1.11a) можна знехтувати. Тоді

$$L_k = \frac{0,005E^2 r}{\sigma^2} \quad (1.12)$$

Для більшості крихких матеріалів $L_k \sim 1$ мкм. Такі тріщини можна побачити лише за допомогою мікроскопа.

Щоб одержати міцні масивні зразки, необхідно використовувати технології, коли у матеріалі не виникають навіть мікроскопічні вкраплення, газові бульбашки тощо. Поверхня зразків має бути шліфованою, захищеною від вологи та інших чинників.

У дентині кристалики гідроксилапатиту мають товщину 4–7 нм. Отже, в них помістяться тріщини, що мають довжину $L = 2\text{--}4$ нм. Коефіцієнт концентрації напружень при $r \sim 0,1$ нм згідно з (1.11) буде $k \sim 9$. Тому кристалик у дентині має міцність, що становить приблизно 10 % теоретичної. Крім того, поверхня кристалика захищена від пошкодження сусіднім кристаликом м'якшою речовиною – колагеном. Отже, дентин є взірцем для конструювання композиційних матеріалів. Його недолік у тому, що колаген роз'їдається бактеріями, гниє. Зуби хворіють. У віці 70 років більшість людей залишається без зубів. Чому природа не сконструювала кращого матеріалу? Це неможливо? Чи це спланована акція з метою прискорити відхід старшого покоління? Вірогідно, що останнє було важливим. Відхід старших збільшує стійкість та живучість племені. Крім того, скелети померлих мають швидко перегнивати. При конструюванні КМ ми можемо використати скло, графіти, карбід кремнію замість кристаликів гідроксилапатиту. А замість колагену – якийсь інший матеріал. Який?

1.10. ДОБІР МАТЕРІАЛУ ДЛЯ МАТРИЦІ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Матриця конструкційного КМ має виконувати щонайменше дві функції:

- гальмувати поширення тріщин від волокна до волокна;
- якнайкраще передавати дію зовнішніх сил на волокна.

Розглянемо послідовно ці дві функції.

Уявимо собі модель тріщини, показану на рис. 1.12. Гумові шнури 1–8 прикріплені до планок 9–10, а посередині перев'язані гумовими шнурками 11–12, що прикріплені до планок 13–14.

Подіємо на планки 9–10 силами F_y . У шнурках виникають напруги, зорієнтовані як по осі OX (позначимо їх σ_{ix}),

так і по осі OY (позначимо їх σ_{iy}). Як видно з малюнку, найбільш розтягнуті шнури 4–5, а найменше – 1–8. Тому мають місце нерівності:

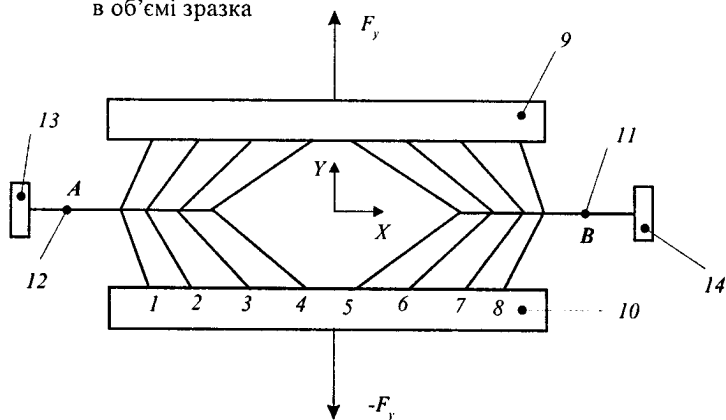
$$\begin{aligned} \sigma_{1y} < \sigma_{2y} < \sigma_{3y} < \sigma_{4y}, \\ \sigma_{1x} < \sigma_{2x} < \sigma_{3x} < \sigma_{4x}, \\ \sigma_{5x} < \sigma_{6x} < \sigma_{7x} < \sigma_{8x}, \\ \sigma_{5y} < \sigma_{6y} < \sigma_{7y} < \sigma_{8y}. \end{aligned} \quad (1.13)$$

Ці нерівності відображають факт (рис. 1.12): у вершинах тріщини напруги найбільші. У шнурах 11–12 напруги σ_{ix} будуть найбільшими в точках A та B , розташованих попереду вершин тріщини. Шнур 11, наприклад, натягують вліво шнури 5, 6, 7, 8. Тому напруга натягу σ_x шнура 11 наростає і стає максимальною в точці B , після якої не змінюється.

Значення коефіцієнтів концентрації напруг K_x та K_y для еліптичної тріщини наведено на рис. 1.13 та 1.14. Максимальне $K_y = 201$ (за формулою 1.11 також одержуємо число 201) спостерігається у вершині тріщини. Максимальне $K_x = 38$ маємо попереду вершини. Це узгоджується з моделлю тріщини, наведеною на рис. 1.12 (точка B). При збільшенні L числа K_x і K_y зростуть (формула 1.11).

Але характер розподілу напруг не зміниться, бо $r = \text{const}$ як характеристика матеріалу. При вкороченні тріщини напруги σ_x і σ_y зменшуються до середнього по зразку значення. Рисунки 1.12–1.14 дозволяють зрозуміти суть явища.

Рис. 1.12. Модель тріщини в об'ємі зразка



Проте слід пам'ятати, що ми розглянули ідеалізовані варіанти. Насправді потрібно враховувати те, що тріщина не є еліпсом, і не є еліпсоїдом, що вона має якусь нестандартну форму.

Рис. 1.13. Коефіцієнти концентрації напруг K_y поблизу вершини еліптичної тріщини довжиною $L = 2$ мкм та радіусом кривизни вершини $r = 0,1$ нм. Розтягуюча сила F_y прикладена нормально до поздовжньої осі тріщини. Напруги σ_y , направлені паралельно силі F_y , і збільшені в K_y разів порівняно з середньою по зразку напругою

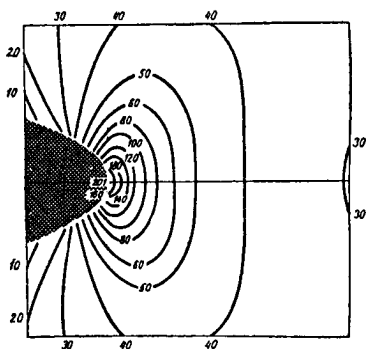
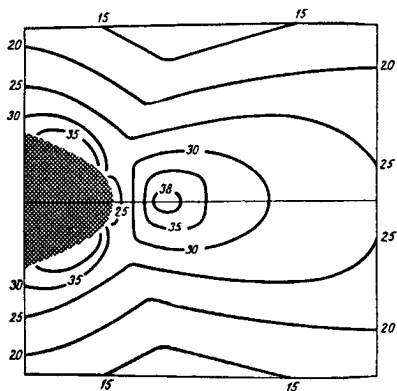


Рис. 1.14. Коефіцієнти K_x концентрації напруг σ_x . Напруги σ_x перпендикулярні розтягуючій зовнішній силі F_y і розтягують матеріал (шнури 11–12 на рис. 1.12) паралельно поздовжній осі тріщини. Напруги σ_x збільшені в K_x разів порівняно з середньою по зразку напругою

Звернемо увагу, що згідно з рис. 1.13–1.14 максимальні напруги

$$\frac{\sigma_y}{\sigma_x} = \frac{201}{38} \approx 5. \quad (1.14)$$

Співвідношення (1.14) можна вважати одною з основних теорем у науці з конструкційних композиційних матеріалів. Воно вказує, як потрібно добирати матрицю, щоб вона максимально гальмувала тріщину.

Розглянемо це детальніше.

Зробимо композиційний матеріал із міцної (міцність $\sigma_1 = 1$) та слабкої компоненти ($\sigma_2 = 0,2$). Припустимо, що в міцній компоненті є головна тріщина (рис. 1.15), яка розкривається під дією зовнішньої сили, що паралельна границі розділу компонент. Попереду вершини головної тріщини рухається зона напруг σ_x , (рис. 1.14), що намагається розірвати матеріал так, щоб виникла нова тріщина, перпендикулярна головній. Оскільки $\sigma_1 = \sigma_y$, $\sigma_2 = \sigma_x$, то $\sigma_y : \sigma_x = \sigma_1 : \sigma_2 = 5$, і виконується умова (1.14). Тому виникає нова тріщина (рис. 1.15, б), яка зливається з головною (рис. 1.15, в). Радіус кривизни головної тріщини r набагато перевищує початковий (до злиття тріщин) r_0 . Довжина головної тріщини L змінилась мало. Як видно з рівняння (1.11), коефіцієнт концентрації напружень у вершині головної тріщини зменшився від $K_0 \sim 201$, до $K \sim 1$. Тому вона загальмувалась.

Часто можна бачити, як товсте скло (наприклад, двері на станції метро), просвердлюють наскрізь у безладному, здається, порядку. Насправді отвір свердлять у вершині мало-

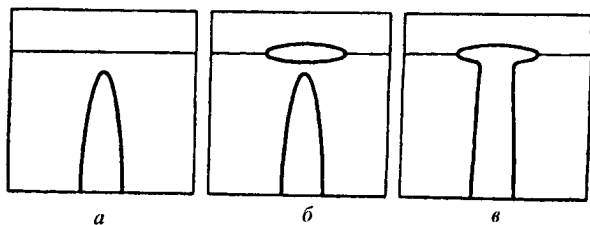


Рис. 1.15. Механізм гальмування тріщини, що поширюється з міцної компоненти КМ ($\sigma_1 = 1$) у м'яку матрицю ($\sigma_2 = 0,2$); зовнішня сила розтягує зразок у напрямку, паралельному границі розділу фаз:

a – тріщина підходить до границі; *б* – виникнення нової тріщини на границі; *в* – злиття двох тріщин, у результаті чого головна тріщина блокується

помітної неозброєним оком тріщини. Після цього скляні двері можуть ще довго служити. Кажуть, що конструктор літаків Антонов не міг зрозуміти, чому в дослідній серії чергових "Анів" ламалися крила біля фюзеляжу і вони потрапляли в аварію. Поради науковців не давали бажаного результату. Якось у магазині продавець показав засмученому конструкторові блокнот з перфорацією і звернув його увагу, що сторінки дуже рідко рвуться по цих дірочках. Антонов наказав насвердлити дірочок у місці, де ламалось крило, і проблема була вирішена. Звісно, це вигадка людей, які поважали конструктора. Проте, казка хоч і брехня, та є в ній натяк...

Композиційний матеріал (рис. 1.15) сам себе виліковує, якщо в ньому виникла тріщина. Самовиліковування настає тоді, коли міцність матриці приблизно в п'ять разів менша міцності шарів (волокон, кристалів), що зміцнюють КМ. На цьому етапі розгляду фізики КМ нам зрозуміло, чому в природних КМ (зубна емаль, наприклад) використовуються міцні кристали (гідроксилapatит) у німій матриці (колаген). Жива природа використовує принципи: міцні композиційні матеріали мають містити і німійні компоненти. Зміцнення досягається свідомим внесенням до КМ слабких компонент.

Уводячи слабку компоненту, ми ослаблюємо КМ до значення $\sigma_k = E/50 - E/25$ (якщо теоретична міцність становить $0,1E$, див. вираз 1.4). Така міцність досягнута на практиці у склопластиках і перевищує міцність багатьох металевих сплавів.

Розглянемо матеріал із неживої природи, наприклад слюда. Слюда є представником твердих тіл з іонним типом зв'язку, складається з шарів. У ній слабкою компонентою є прошарки металу. В слюді мусковіт міцність слабких шарів становить приблизно $1/6$ міцності решти шарів (виконується вираз 1.14).

Якщо навантажувати зразки мусковіту за схемою рис. 1.16, а, так, що тріщина, рухаючись, перетинає границі між шарами, то $\sigma_k \sim 3200 \text{ Н/мм}^2$. Якщо навантажувати по схемі рис. 1.16, б, то $\sigma_k \sim 320 \text{ Н/мм}^2$. Слюда типу маргарит має зміцнені границі між шарами, а тому $\sigma_k \sim 120 \text{ Н/мм}^2$, що набагато менше σ_k мусковіту. На прикладі мусковіту бачимо недолік КМ – залежність міцності від способу навантаження. При хаотичному розташуванні компонент у об'ємі матеріал стає більш ізотропним. Так, з давніх давен використовують мінерал

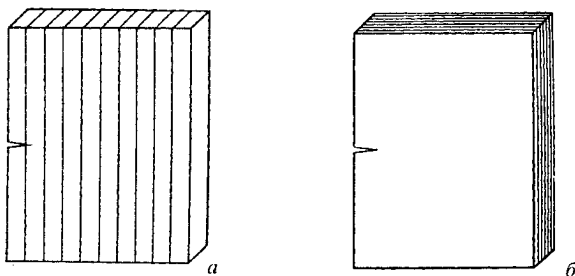


Рис. 1.16. Схема розтягу слюди (мусковіт) уздовж шарів:
а - тріщина перетинає шарі;
б - тріщина переміщується вздовж шарів

нефрит. Він являє собою мішанину голкоподібних кристалів зі слабким зчепленням поміж собою. Із цієї причини він дуже в'язкий, його не можна розколоти. Обробляється лише шліфуванням. З нього роблять японські статуетки. Новозеландське плем'я маорі іще недавно робило з нефриту сокири.

1.11. ПОВЕРХНІ РОЗДІЛУ В КОМПОЗИЦІЙНИХ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛАХ

Матриця в КМ скріплює волокна в моноліт, передає волокнам і перерозподіляє між ними зовнішню силу, гальмує тріщини. Розглянемо детальніше, яким чином матриця 1 навантажує волокно 2 (рис. 1.17) діаметром D . Сила dF , що діє на циліндричну поверхню ділянки волокна довжиною dx , виникає за рахунок того, що матриця 1 зчеплена з волокном і на неї діє сила F :

$$dF = \pi D \tau dx, \quad (1.15)$$

де τ – дотична напруга, що діє на одиничну площу бічної поверхні волокна.

У волокні виникає напруга $d\sigma_x$, що розтягує його на поперечному перерізі ds , розташованому на відстані dx від лівого торця волокна:

$$d\sigma_x = \frac{dF}{ds} = \pi D \tau dx : \frac{\pi D^2}{4} = 4 \frac{\tau}{D} dx. \quad (1.16)$$

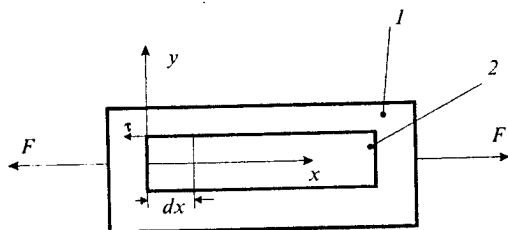


Рис. 1.17. Схема навантаження матрицею 1 волокна 2:
 F – зовнішня сила, що розтягує матрицю 1;
 τ – дотична напруга, що діє на одиницю бічної площі волокна 2

Посередині волокна довжиною l напруга у волокні досягне значення

$$\sigma = 4 \int_0^{l/2} \frac{\tau}{D} dx = 2 \frac{\tau}{D} l. \quad (1.17)$$

Якщо міцність волокна на розтяг σ_b , то волокно розірветься посередині, коли $\sigma = \sigma_b$.

Отже, гранична доцільна довжина волокон

$$l_k = \frac{D\sigma_b}{2\tau}. \quad (1.18)$$

Усі волокна з $l > l_k$ при навантаженні КМ розірвуться навпіл. Половинки виявляться недовантаженими. Тож не варто вирощувати довгі волокна. Маємо вчитися у живої природи. Так, у зубній емалі кристали гідроксилапатиту мають довжину 300–500 нм при $D = 50$ –120 нм. В дентині $l = 20$ –30 нм, а $D = 4$ –7 нм. Розділимо середнє значення l на середнє значення D емалі і дентину (400 нм і 90 нм та 25 нм і 5,5 нм, відповідно), одержимо $l/D = 4,5$ –4,6.

$$\frac{l_k}{D} = \frac{\sigma_b}{2\tau}. \quad (1.19)$$

Це число, як видно з (1.18), є характеристичним для композиційного матеріалу емаль–дентин. Справді, σ_b є характеристикою нанокристалів гідроксилапатиту. Було б дивно, якби природа в емалі використовувала міцніші кристали, а в дентині – слабші. Логічно в обох випадках використовувати якомога міцніші кристали. Тому слід чекати, що σ_b має максимальне значення. Дотична напруга τ є характеристикою границі гідроксилапатит–колаген. Немає підстав гадати, що природа завдає собі зайвого клопоту, варіюючи будову (а отже, і τ) границь залежно від місця в об'ємі

зуба. Тому права частина рівності (1.19) є константою даного типу КМ.

Для емалі-дентину, як ми бачили, $l/D = 4,5-4,6$. Проте при пересиханні, наприклад, слонова кістка втрачає міцність. Зі старінням організму зуби і кістки також стають крихкішими. Відбувається це за рахунок зменшення σ_v (порушується кальційовий обмін) та зміни структури границь (тобто зміни τ). Виникає запитання: чому в дентині кристали діаметром на порядок менші у порівнянні з емаллю (5,5 нм і 90 нм)? Дентин працює на згин, емаль – на стирання. При тонших кристалах та меншій концентрації їх легше забезпечується гнучкість матеріалу. Крім того, в дентині інтенсивніший, ніж в емалі, обмін речовин. А це легше забезпечити при меншому діаметрі кристалів.

1.12. ГРАНИЦЯ МІЦНОСТІ КМ, АРМОВАНОГО НЕПЕРЕРВНИМИ ВОЛОКНАМИ

Розглянемо КМ, що складається з багатьох паралельних волокон.

Нехай зовнішня сила F прикладена вздовж волокон, довжина волокон l рівна довжині зразка. Сумарну площу поперечного перерізу волокон позначимо S_v , а всього зразка – S . Тоді

$$F = F_m + F_v, \quad (1.20)$$

де F_m і F_v – сили, що розтягують відповідно, матрицю й волокна. Вираз (1.20) можна переписати:

$$\sigma_k S = \sigma_m (S - S_v) + \sigma_v S_v, \quad (1.21)$$

де σ_k , σ_m , σ_v – напруги у зразку, матриці й волокнах відповідно.

Об'ємна частка волокон $V_b = \frac{S_v}{S}$, а об'ємна частка матриці $V_m = \frac{S - S_v}{S} = 1 - V_b$. Тому (1.21) перепишемо у вигляді:

$$\sigma_k = \sigma_m (1 - V_b) + \sigma_v V_b. \quad (1.22)$$

Ми одержали правило сумішей (правило адитивності) для розрахунку міцності композиційного матеріалу, збудованого з довгих волокон. Якщо волокна крихкі (карбід кремнію, графіт, бор, гідроксилатит), то V_b має бути якомога більшою, а матриця – добре зчепленою з поверхнею волокон.

Тоді вдасться уникнути утворення “шийок” руйнування (місць зі зменшеним діаметром, де відбувається руйнування при деформації розтягом). Проте є і верхня межа для V_b . Вона визначається найменшою відстанню між волокнами, за якої забезпечується деформаційне зміцнення матриці в процесі розтягу. В зубній емалі матриця (колаген) не зміцнюється, тому відстань між кристалами гідроксилапатиту вимірюється нанометрами. Щоб забезпечити якомога більше значення V_b , а, отже, і σ_k , природа використовує не круглі волокна, а пластинчаті. Тому їх можна укласти з $V_b \sim 1$. Середнє σ_b в коротких волокнах завжди менше, ніж у неперервних. Як випливає з (1.17), напруга σ_b поступово наростає зі збільшенням l , волокно повністю працює лише у своїй середній (по довжині) частині.

З цієї причини міцність композиції з короткими волокнами завжди менша σ_k з неперервними волокнами. Тому (1.22) необхідно уточнити, помноживши другий доданок на коефіцієнт $k < 1$. Відповідний розрахунок дає вираз (1.23):

$$\sigma_k = \sigma_m (1 - V_b) + \sigma_b V_b (1 - l_k / 2l), \quad (1.23)$$

де l_k – критична довжина волокна, що визначається з (1.18), l – реальна довжина волокна в композиції. Коли $l \gg l_k$, вираз (1.23) переходить у (1.22). Якщо зчеплення матриці з волокном слабе, то мала напруга зсуву τ . Тоді, згідно з (1.18) велике l_k , волокно мало навантажене, другий доданок у (1.23) гранично малий. Міцність композиції $\sigma_k < \sigma_m$.

Якщо $l/l_k = 10$, то міцність композиції, армованої короткими волокнами, становить 95 % міцності КМ, армованої неперервними волокнами. Для міді, армованої вольфрамовим дротом, експериментально доведено, що $l_k/d = 4$. При $D = 0,1$ мм, $l_k = 0,4$. Щоб досягнути міцності, що становить 95 % міцності КМ із неперервних волокон, необхідно армувати, як випливає з (1.22) і (1.23), мідь волокнами довжиною $l = 4$ мм.

1.13. ДОВЖИНА НЕЕФЕКТИВНОЇ ДІЛЯНКИ ВОЛОКНА

У попередньому параграфі було доведено, що можна збудувати з коротких волокон КМ, міцність якого практично рівна міцності КМ з довгих волокон.

Виготовляти короткі волокна легше, ніж довгі. Тож не дивно, що природа використовує у своїх КМ (дентин, кістки, емаль тощо) короткі волокна. Якби ми виготовили КМ із довгих волокон, то після кількох сильних розтягів (каната, наприклад) довгі волокна розпались би на короткі з $l \sim l_k$. Може виникнути запитання: а яка нижня межа довжини волокон l ? Запитання некоректне з фізичної точки зору. Адже має значення не l , а ld , що задається (1.19). Принагідно нагадаємо, що в емалі, дентині і КМ Cu-W $l_k/d \sim 4+5$. Тому можна вважати, що людина вже створила КМ Cu-W , так само досконалий, як і природний. Правда, КМ Cu-W дорогий, тому використовується переважно в космічних апаратах. Штучні КМ мають переваги перед природними при високих температурах. Розглянемо, наприклад, рис. 1.18: коли температура стає більшою $T \sim 773 \text{ K}$, міцність КМ удвічі перевищує міцність сплаву і чотирикратно – міцність срібла. Рослини і тварини використовують конструкційні матеріали, що мають найкращі властивості при $T < 315 \text{ K}$, бо білкові тіла (основа життя) існують у цьому діапазоні температур.

Розглянемо детальніше КМ із короткими волокнами.

У попередньому параграфі ми вважали, що τ не змінюється вздовж волокна. Насправді це не так. Нехай КМ складається з паралельних волокон (рис. 1.19), що міцні й жорсткі (великий модуль Юнга) у порівнянні з матрицею. При розтягові КМ волокна руйнуються в місцях, де є локальні концентратори напруг. Напруга σ біля розірваного волокна суттєво перерозподіляється, так що біля місця руйнування вона нульова, а потім поступово зростає і на відстані δ від кінця досягає значення σ_{80} , що становить 80% σ посередині довгого волокна. В місці розриву матриця переймає на себе напругу, яку витримувало волокно, будучи цілим. Тому матриця тече. В ній напруга зсуву τ (дотична до бічної поверхні волокна) досягає максимального значення біля місця розриву. Потім τ спадає, оскільки поступово наванта-

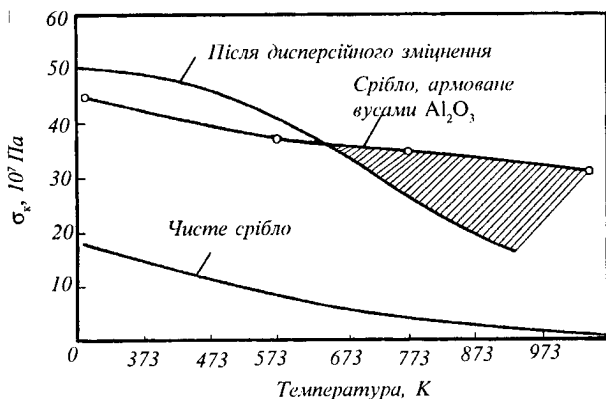


Рис. 1.18. Залежності границі міцності на розтяг σ_k КМ з кристалами Al_2O_3 в срібній матриці, дисперсійно твердіючого срібного сплаву та срібла від температури випробування

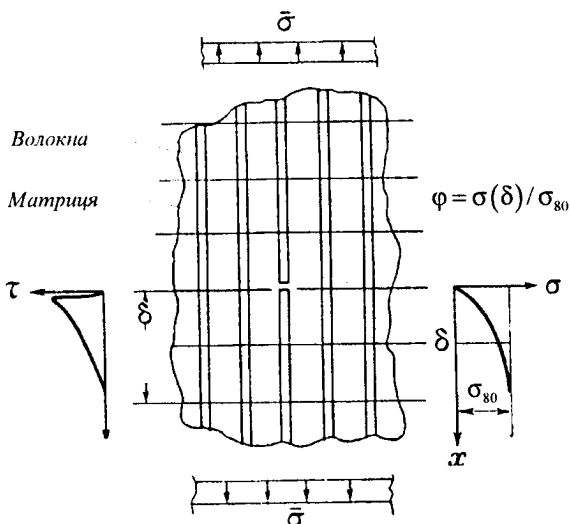


Рис. 1.19. Модель руйнування КМ при розтягові:

$\bar{\sigma}$ – зовнішня напруга; σ – залежність осьової напруги в розірваному волокні від відстані x (початок координат на одній горизонталі з точкою руйнування волокна); τ – епюра дотичної напруги в матриці у залежності від x ; σ_{80} – осьова напруга, що становить 80 % від напруги посередині довгого волокна; δ – довжина неефективної ділянки волокна

жується волокно. Відповідні епюри напруг σ і τ наведені на рис. 1.19. Величина δ , на якій волокно не повністю навантажене, називається довжиною неефективної ділянки волокна. Чим більше δ , тим менша міцність КМ σ_k . Чим менший діаметр волокна D , тим швидше зростає σ із ростом координати x , бо D входить до знаменника (1.17), тим менша неефективна довжина δ і тим більша міцність КМ σ_k . У зв'язку з цим стає зрозумілим, що важливим параметром КМ є δ/D . Цей параметр розраховано Розеном [1]. Розглянемо розрахунок.

Будемо вважати, що напруга τ швидко зменшується при переході від поверхні волокна в глибину матриці. Нехай волокно має радіус r_b , довжину $2l$ і міститься в зразкові довжиною $2L$ та радіусом r_{cp} (рис. 1.20).

Дотична напруга τ виникає в циліндричному шарі матричного матеріалу радіусом r_m . Осьова напруга y в волокні σ_b змінюється по осі X .

Умова рівноваги елемента волокна:

$$\tau + 0,5r_b \frac{d\sigma_b}{dx} = 0. \quad (1.24)$$

Рівновага зразка в осьовому напрямку:

$$\left(\frac{r_b}{r_{cp}}\right)^2 \sigma_b + \frac{r_{cp}^2 - r_m^2}{r_{cp}^2} \sigma_{cp} = \bar{\sigma}, \quad (1.25)$$

де $\bar{\sigma}$ – прикладена до зразка зовнішня напруга, σ_{cp} – осьова напруга всередині композиційного матеріалу.

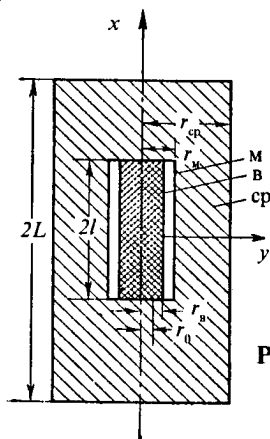


Рис. 1.20. Модель для розрахунку δ/D :
 м – матриця; в – волокно;
 ср – усереднений (композиційний)
 матеріал

Зміщення у волокні U_B і в КМ U_{cp} визначають деформацію зсуву матриці γ таким чином:

$$U_{cp} - U_B = (r_M - r_B)\gamma. \quad (1.26)$$

Двічі продиференціювавши рівняння (1.26) та використавши закон Гука, одержуємо:

$$\frac{1}{E_K} \frac{d\sigma_{cp}}{dx} - \frac{1}{E_B} \frac{d\sigma_B}{dz} = \frac{r_M - r_B}{G_M} \frac{d^2\tau}{dx^2}, \quad (1.27)$$

де E_K – ефективний модуль Юнга КМ,

E_B – модуль Юнга волокна,

G_M – модуль зсуву матриці.

Продиференціюємо (1.25), підставимо результат і вираз (1.24) в (1.27), одержимо:

$$\frac{d^2\tau}{dx^2} - \eta^2\tau = 0, \quad (1.28)$$

де

$$\eta^2 = \frac{2G_M}{E_B(r_M - r_B)r_M} \left[1 + \frac{E_B}{E_K} \left(\frac{r_M^2}{r_{cp}^2 - r_M^2} \right) \right].$$

Розв'язком рівняння (1.28) є:

$$\tau = A \operatorname{sh}\eta x + B \operatorname{ch}\eta x.$$

За граничних умов $\tau(0)=0$ та $\sigma(0)=0$ (рис. 1.19) знаходимо $B = 0$.

$$\text{Отже, } A = \frac{G_M \bar{\sigma} r_{cp}^2}{\eta E_K (r_M - r_B) (r_{cp}^2 - r_M^2) \operatorname{ch}\eta l}$$

$$\tau = \frac{G_M \bar{\sigma} r_{cp}^2 \operatorname{sh}\eta x}{\eta E_K (r_M - r_B) (r_{cp}^2 - r_M^2) \operatorname{ch}\eta l}. \quad (1.29)$$

З рівнянь (1.24) та (1.29) отримуємо:

$$\sigma_B = \frac{\bar{\sigma} r_{cp}^2 E_B}{[E_K (r_{cp}^2 - r_M^2) + E_B r_B^2]} \left(\frac{\operatorname{ch}\eta x}{\operatorname{ch}\eta l} - 1 \right). \quad (1.30)$$

Нехай $r_{cp} \gg r_M$. Тоді

$$\eta^2 \sim 2G_M / r_B E_B (r_M - r_B). \quad (1.31)$$

З рівняння (1.31) маємо, що

$$\sigma_b = -\frac{\bar{\sigma} E_B}{E_K} \left(\frac{\operatorname{ch}\eta x}{\operatorname{ch}\eta l} - 1 \right). \quad (1.32)$$

Максимальна осьова напруга ($l \gg 1$), яка в точці $x = 0$ (рис. 1.20), буде:

$$\sigma_b(0) = \bar{\sigma} E_b / E_k. \quad (1.33)$$

Знайдемо відношення

$$\varphi = \sigma(\delta) / \sigma_{80}, \quad (1.34)$$

де $\sigma(\delta)$ – напруга на відстані δ од кінця волокна.

Воно характеризує ефективність волокна в КМ. Напруга в точці, що розташована на відстані δ від кінця волокна ($x = l - \delta$, рис. 1.20), дорівнює:

$$\sigma_b(l - \delta) = -\frac{\bar{\sigma} E_b}{E_k} \left(\frac{ch\eta(l - \delta)}{ch\eta l} - 1 \right). \quad (1.35)$$

Ефективність волокна в КМ:

$$\varphi = \frac{\sigma_b(l - \delta)}{\sigma_b(0)} = 1 - ch\eta\delta + th\eta l sh\eta\delta. \quad (1.36)$$

Для $l \gg 1$ $th\eta l = 1$. Тому

$$\varphi = 1 - ch\eta\delta + (ch^2\eta\delta - 1)^{1/2}. \quad (1.37)$$

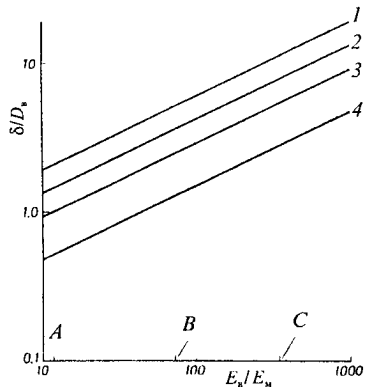
$$\text{Звідси } ch\eta\delta = \left[1 + (1 - \varphi)^2 \right] / 2(1 - \varphi). \quad (1.38)$$

Отже величина, яку ми шукаємо, записуючи (1.24 – 1.38), буде:

$$\frac{\delta}{D_n} = \frac{1}{2} \left[(V_b^{-1/2} - 1) \frac{E_b}{G_m} \right]^{1/2} ch^{-1} \left(\frac{1 + (1 - \varphi)^2}{2(1 - \varphi)} \right). \quad (1.39)$$

Як правило, допускається $\varphi = 0,9$ і розраховується δ . Отже, ефективною довжиною є та частина волокна, в якій середня осьова напруга більша ніж 90 % напруги, що виникає у довгому ($l \gg 1$) волокні. На рис. 1.21 показано, як змінюється неефективна довжина волокна δ в залежності від співвідношення модулів E_b / G_m складових КМ для різних концентрацій волокон. З рис. 1.21 та формули (1.39) випливає, що неефективна довжина волокна δ менша (а отже, σ_k , більша), коли концентрація волокон велика ($V_b \sim 0,9$), а співвідношення $E_b / G_m \sim 10$. Неефективно армувати гуму або епоксидну смолу волокнами графіту, карбіду кремнію чи оксиду алюмінію, бо в цих волокнах велика жорсткість. Тому матриця

Рис. 1.21. Залежність відношення неефективної довжини волокна до діаметра δ/D_v від співвідношення модуля Юнга волокна до модуля зсуву матриці E_v/E_m для різних об'ємних часток волокон $V_v = 0,3$ (1)–0,6 (2)–0,7 (3)–0,9 (4) при $\phi = 0,9$. Точки на горизонтальній осі: А - КМ Ag-Al₂O₃; В - КМ скловолокно епоксидна смола; С - КМ Al₂O₃-епоксидна смола



з малим модулем зсуву G_m (не жорстка) не в змозі навантажити волокно на короткій довжині. Пояснимо це таким прикладом. Іде гра в перетягування каната. Перший раз канат перетягують школярі. Для того щоб вони розірвали канат, необхідно, щоб їх було більше, тобто, щоб канат був довший. Вдруге канат перетягують матроси (аналог жорсткої матриці). Вони при меншій кількості (на коротшій довжині δ) навантажать канат до повного руйнування.

З рис. 1.21 також впливає, що неефективна довжина δ тим менша (а отже, більша σ_k), чим менший діаметр волокна D_v . Тому необхідно використовувати якомога тонші волокна. Тож не дивно, що в дентині, який працює на стискання-розтягування, кристали гідроксилапатиту тонші (4–7 нм) від кристалів в емалі (50–100 нм), що працює на стирання, коли важлива твердість, а не міцність. Використання тонких кристалів доцільне ще й тому, що існує масштабний ефект міцності: чим тонші волокна, тим більша міцність (бо в тонкому волокні малоімовірна наявність великої поперечної тріщини).

1.14. СТАТИСТИЧНИЙ РОЗГЛЯД ЧАСОВОЇ ГРАНИЦІ МІЦНОСТІ ВОЛОКОН

Міцність волокон (часова границя міцності) залежить і від довжини зразка. Чим довше волокно, тим імовірність наявності в ньому великого дефекту (піра, вкраплення, тріщина тощо) більша. Можна говорити, що вільне волокно схоже на ланцюг: є міцні ланки і є ослаблені місця, в яких ці ланки з'єднані. Якщо волокно ідеальне (не

має дефектів), то в КМ воно все одно навантажується нерівномірно, наприклад, є неефективні ділянки δ (1.39) волокна. Тому ідеальне волокно в КМ теж треба вважати схожим на ланцюг. Модель [1], що використовується для оцінки впливу властивостей складових на границю міцності при розтягові, враховує, що біля окремих розривів частину кожного волокна можна вважати неефективною. Тоді КМ можна розглядати як такий, що складається з шарів, висота яких рівна довжині δ . Волокно, що руйнується всередині такого пласта, здатне передавати навантаження через пласт. Тоді навантаження, прикладене в цьому поперечному перерізі, має рівномірно розподілятися між цілими волокнами в кожному шарі. Відрізок волокна в межах одного з шарів можна розглядати як ланку ланцюга. Тоді кожен пласт у КМ є пакетом (снопом) таких ланок, а сам КМ складається з ряду пакетів. Можна вважати, що міцність ланок підкоряється статистичному розподілу, еквівалентному статистичному розподілу дефектів по довжині волокна. Імовірність того, що в довгих ланцюгах є ослаблена ланка, більша, ніж у коротких ланцюгах. Це експериментально підтверджується на крихких волокнах, для яких середня міцність монотонно зменшується зі зростанням довжини. На рис. 1.22 показано залежність $\bar{\sigma}_n$ від довжини волокна в логарифмічних координатах. Якщо довжина ланки δ визначається згідно з формулою (1.39), то статистичний розподіл міцності ланки знаходять експериментально за розподілом міцності волокна.

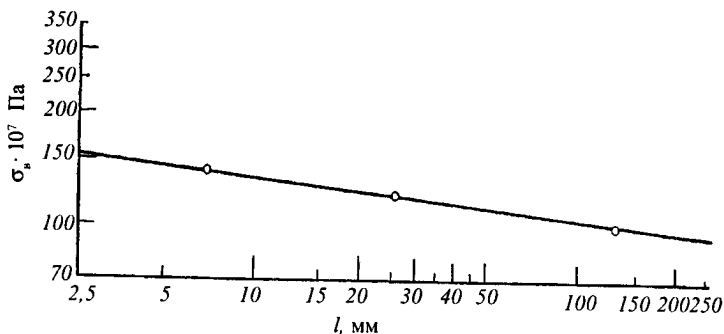


Рис. 1.22. Залежність середньої границі міцності $\bar{\sigma}_n$ скляного ($D_n = 90$ мкм) волокна від довжини волокна l

Розглянемо ланки, що характеризуються функцією розподілу $f(\sigma)$ та інтегральним розподілом $F(\sigma)$.

$$F(\sigma) = \int_0^{\sigma} f(\sigma) d\sigma, \quad (1.40)$$

де $f(\sigma)$ – кількість ланок, що мають міцність $\sigma \pm d\sigma$.

Нехай є ланцюг з n ланок, що руйнується при розриванні найслабшої ланки. Функція розподілу $g(\sigma)$ для ланцюга записується так:

$$g(\sigma) = nf(\sigma)[1 - F(\sigma)]^{n-1}. \quad (1.41)$$

Інтегральна функція розподілу $G(\sigma)$ для волокон буде:

$$G(\sigma) = \int_0^{\sigma} g(\sigma) d\sigma. \quad (1.42)$$

Підставивши (1.41) в (1.42), одержимо:

$$G(\sigma) = 1 - [1 - F\sigma]^n. \quad (1.43)$$

Доцільно розв'язувати зворотну задачу: визначити при відомих для волокна функціях $g(\sigma)$, $G(\sigma)$ відповідні функції для ланки довжиною δ . З (1.43) знаходимо, що

$$F(\sigma) = 1 - (1 - G(\sigma))^{1/n}. \quad (1.44)$$

З рівняння (1.40) та (1.44) маємо:

$$f(\sigma) = [g(\sigma)/n][1 - G(\sigma)]^{1/n-1}. \quad (1.45)$$

Залежність $\bar{\sigma} = f(l)$, показана на рис. 1.22, характеризується розподілом міцності по Вейбуллу, що має вигляд:

$$g(\sigma) = l\alpha\beta\sigma^{\beta-1} \exp(-l\alpha\beta\sigma^{\beta}), \quad (1.46)$$

де α , β – експериментальні параметри.

Підставивши (1.46) в (1.42) та (1.45), одержимо:

$$f(\sigma) = \alpha\delta\beta\sigma^{\beta-1} \exp(-\alpha\delta\sigma^{\beta}), \quad (1.47)$$

де $l = n\delta$.

Сталі α і β знаходять з рис. 1.22. Середня міцність $\bar{\sigma}_B$ волокна заданої довжини

$$\bar{\sigma}_B = \int_0^{\infty} \sigma g(\sigma) d\sigma. \quad (1.48)$$

Підставивши (1.46) в (1.48), отримаємо:

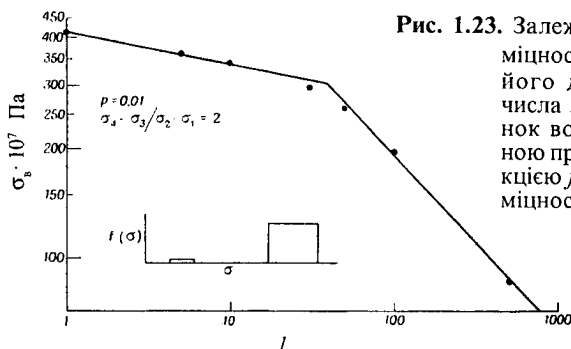


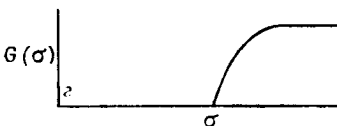
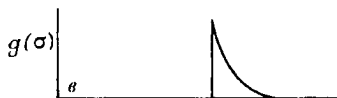
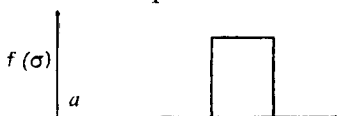
Рис. 1.23. Залежність середньої міцності $\bar{\sigma}_b$ волокна від його довжини l (або числа ланок n) для ланок волокна з подвійною прямокутною функцією $f(\sigma)$ розподілу по міцності σ

$$\bar{\sigma}_b = (l\alpha)^{-1/\beta} \Gamma\left(1 + \frac{1}{\beta}\right). \quad (1.48)$$

З (1.48) та графіка 1.22 знаходимо α і β .

Стала β обернена величині дисперсії міцності матеріалу. Інтервал $\beta = 2 \div 4$ характеризує крихкі матеріали, а $\beta \sim 20$ – пластичні. Стала β визначає характеристичний рівень напруг $\alpha^{-1/\beta}$.

Рис 1.22 не є універсальним. Так, наприклад, значна частина експериментів засвідчує, що $\bar{\sigma}_b = f(l)$ є білінійною функцією з меншим нахилом в інтервалі коротких довжин волокон l . Така залежність наведена на рис. 1.23.



Розглянемо прямокутний розподіл, показаний на рис. 1.24, а. Він відповідає $\sigma_b(l)$ за рис. 1.22.

Рис. 1.24. Функція розподілу міцності:
 а – функція розподілу за ланками;
 б – інтегральна функція розподілу за ланцюгами;
 в – функція розподілу за ланцюгами чи волокнами;
 з – інтегральна функція розподілу за ланками чи волокнами

Тоді

$$\begin{aligned} f(\sigma) &= 1/(b-a), \quad a \leq \sigma \leq b; \\ f(\sigma) &= 0, \quad \sigma < a, \quad \sigma > b. \end{aligned} \quad (1.49)$$

З рівнянь (1.40) та (1.49) знаходимо:

$$\begin{aligned} F(\sigma) &= 1/(b-a), \quad a \leq \sigma \leq b; \\ F(\sigma) &= 0, \quad \sigma < a; \\ F(\sigma) &= 1, \quad \sigma > b. \end{aligned} \quad (1.50)$$

Підставивши (1.49) та (1.50) в (1.41), одержимо

$$\begin{aligned} g(\sigma) &= 0, \quad \sigma < a, \quad \sigma > b; \\ g(\sigma) &= \frac{n}{b-a} \left(\frac{b-\sigma}{\sigma-a} \right)^{n-1}, \quad a \leq \sigma \leq b, \\ g(\sigma) &= \sigma^* = a. \end{aligned} \quad (1.51)$$

Розглянемо тепер подвійний прямокутний розподіл (рис. 1.25, а). Він відповідає $\sigma_n(l)$ за рис. 1.23. Тоді буде:

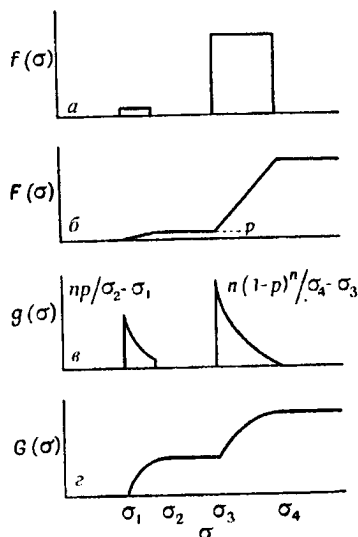
$$\begin{aligned} f(\sigma) &= 0, \quad \sigma < \sigma_1; \\ f(\sigma) &= p/(\sigma_2 - \sigma_1), \quad \sigma_1 \leq \sigma \leq \sigma_2; \\ f(\sigma) &= 0, \quad \sigma_2 < \sigma < \sigma_3; \\ f(\sigma) &= (1-p)/(\sigma_4 - \sigma_3), \quad \sigma_3 \leq \sigma \leq \sigma_4; \\ f(\sigma) &= 0, \quad \sigma > \sigma_4, \end{aligned} \quad (1.52)$$

де p – частка розподілу (рис. 1.25, в) $F(\sigma)$ в інтервалі малих σ .

Підставивши співвідношення (1.52) в (1.40), одержимо:

Рис. 1.25. Подвійна прямокутна функція розподілу міцності:

а – функція розподілу за ланками; б – інтегральна функція розподілу за ланками; в – функція розподілу за ланцюгами чи волокнами; г – інтегральна функція розподілу за ланцюгами чи волокнами



$$\begin{aligned}
 F(\sigma) &= 0, \quad \sigma < \sigma_1; \\
 F(\sigma) &= p \left(\frac{\sigma - \sigma_1}{\sigma_2 - \sigma_1} \right), \quad \sigma_1 \leq \sigma \leq \sigma_2; \\
 F(\sigma) &= p, \quad \sigma_2 < \sigma < \sigma_3; \\
 F(\sigma) &= p + (1-p) \left(\frac{\sigma - \sigma_3}{\sigma_4 - \sigma_3} \right), \quad \sigma_3 \leq \sigma \leq \sigma_4; \\
 F(\sigma) &= 1, \quad \sigma > \sigma_4.
 \end{aligned} \tag{1.53}$$

Підставивши співвідношення (1.53) в (1.41), отримаємо для ланцюга:

$$\begin{aligned}
 g(\sigma) &= 0, \quad \sigma < \sigma_1; \\
 g(\sigma) &= \frac{np}{\sigma_2 - \sigma_1} \left[1 - p \left(\frac{\sigma - \sigma_1}{\sigma_2 - \sigma_1} \right) \right]^{n-1}, \quad \sigma_1 \leq \sigma \leq \sigma_2; \\
 g(\sigma) &= 0, \quad \sigma_2 < \sigma < \sigma_3; \\
 g(\sigma) &= \frac{n(1-p)}{\sigma_4 - \sigma_3} \left[(1-p) - (1-p) \left(\frac{\sigma - \sigma_3}{\sigma_4 - \sigma_3} \right) \right]^{n-1}, \quad \sigma_3 \leq \sigma \leq \sigma_4; \\
 g(\sigma) &= 0, \quad \sigma > \sigma_4.
 \end{aligned} \tag{1.54}$$

Це дає функцію розподілу, показану на рис. 1.25, в, з максимумами:

$$g(\sigma_1) = np / (\sigma_2 - \sigma_1), \tag{1.55}$$

$$g(\sigma_3) = n(1-p)^n / (\sigma_4 - \sigma_3). \tag{1.56}$$

Значення $g(\sigma)$ змінюються при зміні міцності від σ_3 до σ_1 за деяких значень n . Значення, при якому вони рівні (висоти піків на рис. 1.25, в), знаходимо з умови

$$g(\sigma_1) = g(\sigma_3). \tag{1.57}$$

Зі співвідношень (1.55), (1.56) та (1.57) випливає, що

$$n = \frac{\lg \left[p \left(\frac{\sigma_4 - \sigma_3}{\sigma_2 - \sigma_1} \right) \right]}{\lg(1-p)}. \tag{1.58}$$

Середня міцність $\bar{\sigma}$ для волокна, що складається з n ланок певної довжини, для розподілу (1.43) має значення:

$$\bar{\sigma}_R = \int_0^{\infty} ag(\sigma) d\sigma. \quad (1.59)$$

Отже

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_R = & \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \frac{n\sigma p}{\sigma_2 - \sigma_1} \left[1 - p \left(\frac{\sigma - \sigma_1}{\sigma_3 - \sigma_1} \right) \right]^{n-1} d\sigma + \\ & + \int_{\sigma_3}^{\sigma_4} \frac{n\sigma(1-p)}{\sigma_4 - \sigma_3} \left[\frac{\sigma_4 - \sigma}{\sigma_4 - \sigma_3} \right]^{n-1} d\sigma. \end{aligned} \quad (1.60)$$

Проінтегрувавши (1.60), знаходимо середню міцність $\bar{\sigma}_R$ волокна з n ланок:

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_R = & \left[\sigma_1 - \sigma_2 (1-p)^n \right] + \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{p(n+1)} \left[1 - (1-p)^{n+1} \right] + \\ & + (1-p)^n \sigma_3 + \frac{\sigma_4 - \sigma_3}{n+1} (1-p)^n. \end{aligned} \quad (1.61)$$

Це рівняння графічно зображено на рис. 1.23 для окремих вибраних значень p та σ_2 . Як видно, експериментальні результати добре узгоджуються з білінійним розподілом.

Наведені в параграфах 1.13 та 1.14 розрахунки Розена [1] зроблені до 1965 року і увійшли до розряду класики. Пізніші дослідження лише уточнюють ці класичні. Розрахунки Розена використовуються головним чином при численному моделюванні конкретних КМ.

1.15. ГРАНИЦЯ МІЦНОСТІ КОМПОЗИЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ

Для волокон довжиною $l = n\delta$, що складаються з n ланок, функція розподілу $f(\sigma)$ має вигляд (1.47). Будемо вважати КМ ланцюгом із пучків (снопів) ланок, до яких можна застосувати теорему найслабшої ланки [1]. Для N волокон ($N \gg 1$) розподіл середньої руйнуючої напруги у волокні пучка ланок $\bar{\sigma}_{Pr}$ близький до нормального розподілу з імовірністю

$$\bar{\sigma}_{Pr} = \sigma_{mk} \left[1 - F(\sigma_{mk}) \right] \quad (1.62)$$

та стандартним відхиленням

$$\Psi = \sigma_{\text{МК}} \{F(\sigma_{\text{МК}})[1 - F(\sigma_{\text{МК}})]\}^{1/2} N^{-1/2}, \quad (1.63)$$

де $\sigma_{\text{МК}}$ – максимальне значення напруги у волокні.

Відповідна функція густоти розподілу буде

$$\omega(\sigma_{\text{П}r}) = (1/\Psi_{\text{П}r})(2\pi)^{-1/2} \exp\left\{-\frac{1}{2}\left[(\sigma_{\text{П}r} - \bar{\sigma}_{\text{П}r})/\Psi_{\text{П}r}\right]^2\right\}. \quad (1.64)$$

Максимальну напругу в волокні знаходимо, беручи похідну від (1.62):

$$\frac{d}{d\sigma} \{\sigma[1 - F(\sigma)]\} = 0, \quad (1.65)$$

$$\sigma = \sigma_{\text{МК}}.$$

Інтегральна функція розподілу для пучків волокон

$$\Omega(\sigma_{\text{П}r}) = \int_0^{\sigma_{\text{П}r}} \omega(\sigma_{\text{П}r}) d\sigma_{\text{П}r}. \quad (1.66)$$

Ми розглядаємо ці пучки як ланки ланцюга. Для m ланок функція розподілу $\lambda(\sigma_{\text{кр}})$ середньої напруги $\sigma_{\text{кр}}$ у волокні в мить руйнування КМ записується за аналогією з (1.41):

$$\lambda(\sigma_{\text{вр}}) = m\omega(\sigma_{\text{вр}})[1 - \Omega(\sigma_{\text{вр}})]^{m-1}. \quad (1.67)$$

Міцність $\sigma_{\text{к}}$ КМ знайдемо з умови максимуму функції

$$\frac{d\lambda(\sigma_{\text{к}})}{d\sigma_{\text{к}}} = 0. \quad (1.68)$$

Одержимо

$$\sigma_{\text{к}} = V_{\text{в}} (\alpha\delta\beta e)^{-1/\beta}, \quad (1.69)$$

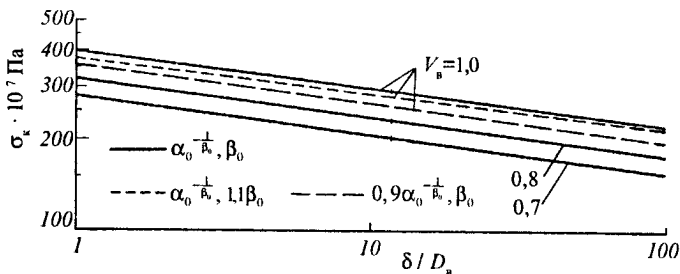


Рис. 1.26. Залежність міцності $\sigma_{\text{к}}$ КМ скло-пластик від співвідношення неефективної довжини волокна до діаметру $\delta/D_{\text{в}}$ для різних об'ємних часток волокна $V_{\text{в}}$

де V_b – об'ємна частка волокон,

δ – довжина неефективної частини волокна,

e – основа натурального логарифму,

α і β – константи, що визначаються з експерименту (рис. 1.22) та з (1.48).

Як уже зазначалось при виведенні (1.48), стала β визначає характеристичний рівень напруг $\alpha^{-1/\beta}$.

Формула (1.69), як здається, суттєво відрізняється від (1.23), адже до (1.69) явно не входять параметри матриці. Але параметри матриці входять, згідно з (1.39), до δ . Тому (1.69) і (1.23) правильно пояснюють σ_k : міцність КМ тим більша, чим більша в ньому частка волокон і чим менша неефективна довжина волокна. Крім того, (1.69) враховує через константи α і β наявність слабких місць у КМ і їхні статистичні розподіли. Різні варіанти побудови КМ розраховані за (1.69). Результати розрахунку для склопластика наведено на рис. 1.26. При цьому для скляних волокон у пластику було взято $\delta = (1 \div 100) D_b$. Інтервал $(1 \div 10) D_b$ відповідає пружній області, а $[10 \div 100] D_b$ – пластичній області матриці.

Рівняння (1.69) передбачає використання деяких параметрів волокна σ_b , $\sigma_b(l)$ тощо, що визначаються на вільних від матриці волокнах. При виготовленні КМ на волокнах з'являються додаткові дефекти. Тому змінюється густина розподілу волокон по σ_b , зростає відхилення розрахованого σ_k за формулою (1.69) від експериментальної границі міцності. В цілому експериментальні дані підтверджують як теорію руйнування, що базується на правилі сумішей, так і теорію руйнування на основі статистичного аналізу. Але фізичний механізм цього явища стає зрозумілішим при зіставленні кількох теорій. Із часу появи теорії Розена [1] минуло 25 років. З'явилося багато нових поглядів. Однак теорія [1] поки що залишається класичною.

1.16. СТИСКАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

На рис. 1.27 показано, як руйнується деревина (природний КМ) при стисканні вздовж волокон. Волокна втрачають прямолінійність, виникають візерунки (складки), помітні неозброєним оком. Деревина не міцна на стискання у порівнянні з бетоном чи чавуном, які не міцні

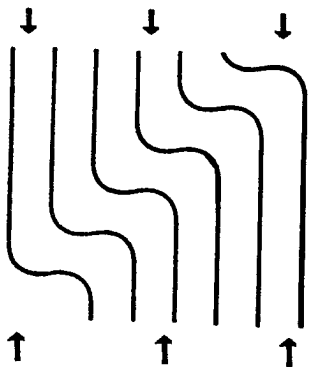


Рис. 1.27. Руйнування деревини за механізмом зсуву при стисканні. Стрілками показано зовнішню силу

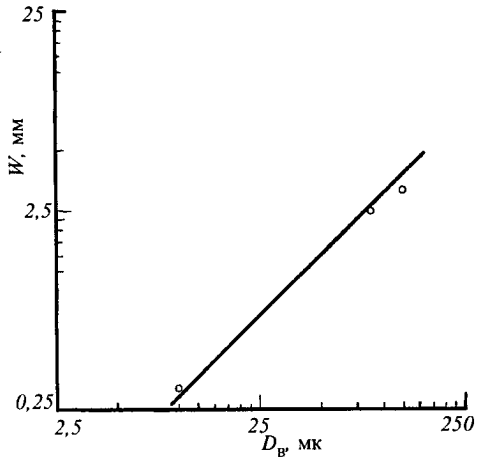
на розтяг. Модель деревини у вигляді пучка склеєних волокон (трубок) досить реалістична. При стисканні тонка стінка однієї з трубок пучка втрачає стійкість, на ній виникають складки, як на міхах баяна. Решта трубок деформуються аналогічно. Міцність ялини на стиск перебуває в межах $(3 \div 3,5) \cdot 10^7$ Па. За питомою міцністю на розтяг ялина порівняна зі сталлю, а за питомою міцністю на стиск вона значно поступається сталі.

Коли деревина починає руйнуватися від стискання, на поверхні зразка можна помітити лінію складок, орієнтовану під кутом 45° до волокон. Зразок зменшує свою довжину, але не руйнується катастрофічно. Деревина частіше за все навантажується на згин (щогли вітрильників, балки покрівель, дошки підлоги тощо). При повільному руйнуванні деревини навантаження на стиснутій при згині стороні передається на розтягнуту сторону балки. Діюча напруга в зігнутій балці може бути вдвічі більшою міцності при стисканні. Тому деревина вважається надійним матеріалом для балок. Перш ніж зруйнуватись, деревина застерігає про реальну можливість такої події скрипінням, неначе просить порятунку. Таке звучання може повторюватись багаторазово без явного руйнування. І така сигналізація корисна в шахтах, де підпорки ставлять в основному дерев'яні.

Кажуть, що шахтарі почуваються з деревом безпечніше, ніж із бетонними підпорками, які руйнуються без "попередження". Недоліком деревини є повзучість. Тому в старих будівлях покрівлі прогинаються; лук втрачає дальnobійність, якщо його зберігати з натягнутою тятивою.

Аналогічно до дерева руйнуються при стисканні зразки КМ. На початкових етапах руйнування на кожному волокні виникає багатократний (по всій довжині) зигзаг, своєрідна синусоїдальна хвиля, довжина якої W тим більша, чим більший діаметр D_v волокна (рис. 1.28).

Рис. 1.28. Залежність довжини хвилі W зигзагу, що виникає на волокні при стисненні КМ скло-епоксидна смола, від діаметра волокна D_B



Межа міцності σ_{CT} КМ при стисненні, коли руйнується форма, визначається, згідно з [1], за формулою:

$$\sigma_{CT} = 2V_B [V_B E_M E_B / 3(1 - V_B)]^{1/2}. \quad (1.70)$$

Якщо руйнування здійснюється за рахунок зсувів у матриці, то

$$\sigma_{CT} = G_M / (1 - V_B). \quad (1.71)$$

На рис. 1.29 наведено залежність критичної деформації ϵ_{CT} стиснення КМ скло-пластмаса від об'ємної частки волокон V_B . За допомогою цього рисунка знаходять для випадку (1.70) – за кривою “розтяг”, а для випадку (1.71) – за кривою “зсув” міцність на стиснення:

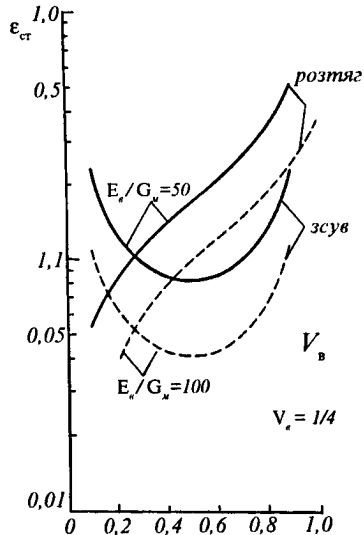


Рис. 1.29. Залежність критичної деформації стиснення ϵ_{CT} КМ скло-пластмаса від об'ємної частки волокон V_B

$$\sigma_{\text{ст}} = \varepsilon_{\text{ст}} \cdot E_{\text{в}} \cdot V_{\text{в}}. \quad (1.72)$$

Криві рис. 1.29 засвідчують:

- руйнування через втрату стійкості при зсуві у більшій частині значень $E_{\text{в}}/E_{\text{м}}$ є досить реальним;
- зміна $E_{\text{в}}/E_{\text{м}}$ суттєво впливає на результати; дворазова зміна $E_{\text{в}}/E_{\text{м}}$ вдвічі змінює $\sigma_{\text{ст}}$;
- використання матриць з не дуже малим $G_{\text{м}}$ бажане при створенні КМ з великим $\sigma_{\text{ст}}$.

1.17. КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ В ПРУЖНО-ПЛАСТИЧНІЙ ОБЛАСТІ ДЕФОРМАЦІЇ

У п. 1.6 було пояснено, що конструкційні матеріали можна навантажити силами, коли пружна деформація $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l} \leq (1 \div 2)\%$. При більших ε деталі конструкцій втрачають форму, (наприклад, крило літака), змінюють розміри (лопатка турбіни) так, що конструкції стають неприцездатними.

На практиці потрібні ще менші напруги і деформації, бо більшість волокон і матриць КМ деформуються пластично, течуть, втомлюються.

Розглянемо поведінку в пружно-пластичній області деформації КМ, що відповідають умовам:

- усі фази КМ за всіх рівнів напруг мають однакові деформації;
- волокна довгі та паралельні осі навантаження;
- зв'язок волокно-матриця ідеальний (такий, що напруга повністю передається волокну);
- властивості фаз КМ залишаються такими ж, якими були до об'єднання в композит;
- при взаємодії волокон із матрицею не виникають поперечні напруги;
- до навантаження зразка у складових КМ немає напруги.

На діаграмі розтягування КМ (рис. 1.30 та 1.31) спостерігаються чотири етапи.

На етапі I волокна і матриця деформуються пружно. Тому після зняття навантаження зразок повертається до початкових розмірів, відносна деформація $\varepsilon = 0$. Модуль пружності композиту $E_{\text{к}}$ знаходимо експериментально за кутом α нахилу ділянки I до осі ε як

$$E_{\text{к}} = \text{tg} \alpha. \quad (1.73)$$

Аналогічно знаходимо E_b і E_m . Крім того, E_k можна розраховувати, виходячи зі співвідношення:

$$F_k = F_b + F_m, \quad (1.74)$$

де F_k – зовнішня сила, що розтягує зразок КМ, а F_b і F_m – її частки, що припадають на волокна та матрицю. Згідно із законом Гука (1.3), маємо:

$$\begin{aligned} F_k &= E_k \cdot S_k \epsilon, \\ F_m &= E_m (S_k - S_b) \epsilon, \\ F_b &= E_b \cdot S_b \epsilon, \end{aligned} \quad (1.75)$$

де S_k і S_b – площі поперечного перерізу зразка КМ та всіх волокон у зразку.

З (1.75) та (1.74) знаходимо

Рис. 1.30. Схема діаграми розтягу КМ (σ – напруга, ϵ – відносна деформація):
1 – матриця;
2 – КМ;
3 – волокно (в КМ);
4 – вільне волокно

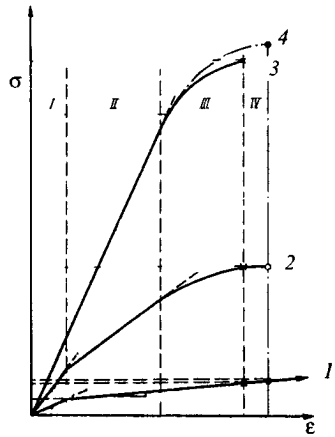
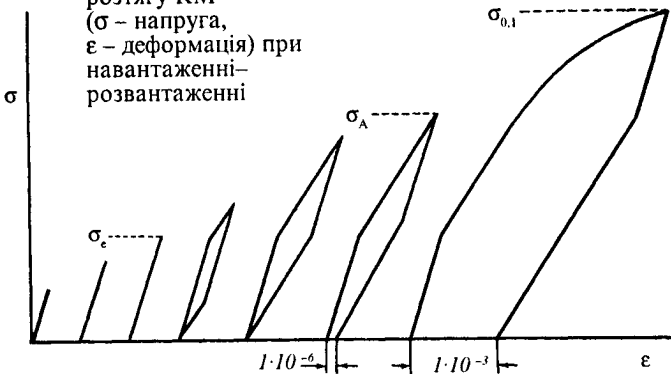


Рис. 1.31. Схема діаграми розтягу КМ (σ – напруга, ϵ – деформація) при навантаженні-розвантаженні



$$\begin{aligned} E_{\kappa_1} &= E_b \frac{S_b}{S_k} + E_M \left(1 - \frac{S_b}{S_k} \right), \\ E_{\kappa_1} &= E_b V_b + E_M (1 - V_b), \end{aligned} \quad (1.76)$$

де об'ємна частка волокон в КМ $V_b = \frac{S_b}{S_k}$.

Співвідношення (1.76) є законом адитивності пружних модулів в КМ за умови, що КМ задовольняє вимогам, наведеним на початку параграфа.

Другий етап деформації (рис. 1.30 і 1.31) починається, коли напруга в КМ досягає значення границі пружності матриці σ_e , а деформація $\epsilon = \epsilon_e$. Матеріал матриці починає текти. Тому після зняття навантаження матриця не повертається до початкового стану, її шари виявляються довшими, ніж були на початку. Тому волокна розтягнуті матрицею і стискають матрицю. На діаграмі $\sigma(\epsilon)$ з'являється перша петля (рис. 1.31). При збільшенні σ площа петлі зростає. На другому етапі діаграми $\sigma(\epsilon)$ для матриці можна криву апроксимувати прямою і вважати, що тут є псевдопружна деформація з вторинним модулем Юнга $E_{M_2} = d\sigma/d\epsilon$.

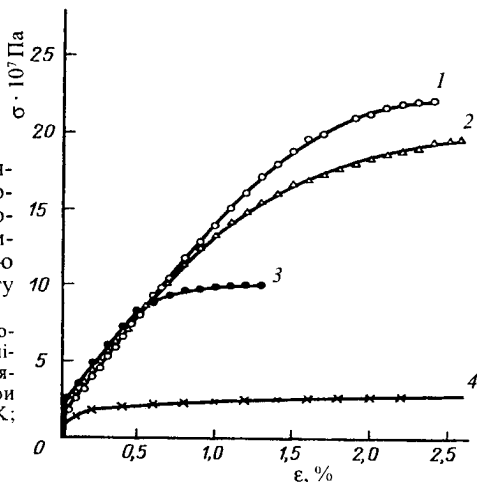
Тому вторинний модуль КМ

$$E_{\kappa_2} = E_b V_b + \left(\frac{d\sigma}{d\epsilon} \right)_M (1 - V_b). \quad (1.77)$$

Закономірності другого етапу $\sigma(\epsilon)$ важливі для практики, оскільки саме цьому етапові відповідають умови експлуатації КМ.

Коли напруга у волокнах досягає границі текучості ($\sigma_b = \sigma_a$), вони починають текти (повзти). Текучість (повзучість) зростає зі збільшенням температури або часу навантаження. Якщо на другому етапі $\sigma(\epsilon)$ розтягнуті пружно волокна після зняття напруги скорочувались далі, доводячи зразок до початкового розміру (петля на рис. 1.31 замкнута), то на третьому етапі вони не повертаються до початкової довжини, хоча б скільки ми чекали цього після зняття навантаження. Тому петля $\sigma(\epsilon)$ незамкнута. На початку третьої стадії залишкова деформація може бути малою $\Delta\epsilon \sim 10^{-6}$. При подальшому збільшенні $\sigma > \sigma_a$ деформація може досягнути значення $\epsilon = 10^{-3} = 0,1\%$. Відповідну напругу позначають $\sigma_{0,1}$.

Рис. 1.32. Діаграма розтягу $\sigma(\epsilon)$ КМ алюміній–нержавіюча сталь з об'ємною часткою сталювого дроту $V = 6,5\%$:
 1 - КМ після виготовлення; 2, 3 - після відпалу протягом 24 години при 823 К та 898 К;
 4 - Al



Четвертий етап діаграми $\sigma(\epsilon)$ характеризує руйнування композиту, коли напруга досягає границі міцності, що визначається рівнянням (1.22). На рис. 1.32 показані діаграми $\sigma(\epsilon)$ для КМ, в якому алюмінієва матриця армована дротом із нержавіючої сталі. У табл. 1.3 наведено параметри міцності. Границя міцності КМ, розрахована за рівнянням (1.22) – дещо більша за експериментальну. Це зумовлено тим, що при виготовленні КМ шляхом пресування армуючий дріт пошкоджується. Крім того, в КМ залишилися пори. При відпалюванні КМ на границях розділу волокно–матриця виникають крихкі фази (інтерметаліт Fe–Al–Cr) та пори. Наприклад, на рис. 1.33 (б, в) спостерігаються пори у вигляді пунктирних ліній. Вони виникли внаслідок нерівності дифузійних потоків атомів у напрямі до волокон і від волокон (ефект Кіркендала).

Табл. 1.3

Параметри міцності при розтягові КМ Al – нержавіюча сталь

Об'ємна частка волокон $V, \% \text{ об. та стан КМ}$	Границя міцності КМ з експерименту $\sigma_c \cdot 10^7 \text{ Па}$	Границя міцності КМ за (1.22) $\sigma_c \cdot 10^7 \text{ Па}$	Модуль Юнга КМ на етапі I кривої $\sigma(\epsilon)E_{\text{к}} \cdot 10^7 \text{ Па}$
6,5, початковий	22,1	23,4	8290
9,35, після відпалу при 823 К	19,6	17,6	8350
11,5, після відпалу при 898 К	10,2	8,7	8660

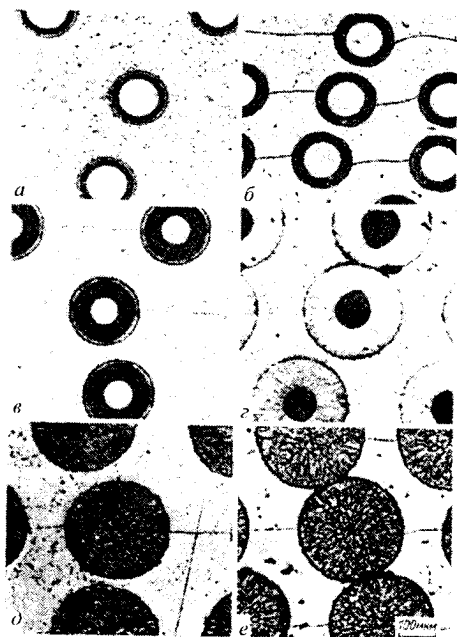


Рис. 1.33. Послідовні стадії дифузійного росту продукту взаємодії в КМ – Ni-Ni Al₃ з б'ємним вмістом Ni 7 % (лівий вертикальний ряд) та 13 % (правий): а, б – початковий стан; в, г, д, е – після відпалу при 873 К протягом 2,5 г. (в), 47,2 г. (г), 72,2 (д, е)

У зв'язку з тим, що діаметр волокон збільшується внаслідок дифузії, зростає об'ємна частка волокон та модуль Юнга (таблиця 1.3). КМ Al – нержавіюча сталь є наочним прикладом того, як не слід робити матеріал, що має працювати при підвищених температурах: його компоненти виявились не сумісними. Для забезпечення сумісності компонент розробникам КМ необхідно враховувати низку важливих параметрів:

- вільну енергію взаємодії двох фаз;
- хімічний потенціал;
- поверхневу енергію;
- коефіцієнт дифузії на границях.

Вільна енергія $F = U - TS$ (де U – внутрішня енергія, T – температура, S – ентропія) взаємодії волокна і матриці є рушійною силою реакцій на границях. Наприклад, КМ Nb-SiC має велику “силу реакції”, що погіршує сумісність його компонент. Хімічний потенціал (функція стану системи зі змінною кількістю частинок, рівна енергії, на яку зростає будь-який із термодинамічних потенціалів системи при додаван-

ні до неї одної частинки) характеризує хімічну сумісність кожної структурної компоненти КМ. Хімічний потенціал відображає відношення концентрації елемента в кожній фазі до його гранично можливої концентрації. Наприклад, у КМ Ni–Al₂O₃ хімічний потенціал алюмінію має бути однаковий в обох фазах, щоб уникнути дифузії алюмінію. Тоді волокна Al₂O₃ не змінюватимуть свої властивості.

Питома поверхнева енергія (енергія, що витрачається на утворення одиниці площі поверхні або одиниці площі границі між фазами, зернами тощо) може бути дуже велика. Тому волокна при нагріванні КМ прагнуть скоротитись, щоб зменшити питому поверхневу енергію на границі волокно–матриця. Якщо вони циліндричні, то при високій температурі на них можуть вирости грані. Так, в КМ карбід вольфраму–кобальт співвідношення поверхневих енергій компонент оптимальне для того, щоб на частинках карбиду утворилися гострі ріжучі кромки (цей КМ використовується для виготовлення інструменту). Дифузія через границю волокно–матриця може сильно змінити зв'язок між компонентами, внаслідок чого зміниться дотична напруга τ і, як результат, ефективність передачі волокнам через матрицю зовнішньої напруги. При цьому зміняться неефективна довжина волокна та границя міцності (див. п. 1.13).

Прикладом хорошого добору компонент є КМ Ni–Al₂O₃. При високій температурі реакційна зона поширюється на однакову відстань по обидва боки від границі розділу волокно–матриця. Послідовні стадії росту (рис. 1.33) продукту взаємодії свідчать про рівномірність ходу реакції. Це забезпечує термодинамічну стабільність КМ і значну міцність, бо волокна збільшуються в діаметрі рівномірно, без утворення концентраторів напруг (пор, виступів, впадин тощо).

1.18. ТЕКУЧІСТЬ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Якщо до матеріалу прикласти напругу, більшу за границю текучості, то матеріал повільно деформуватиметься упродовж тривалого часу. Це явище називається текучістю (плинністю). Воно зумовлене статистичними явищами.

Так, нехай ми маємо атоми, між якими є зв'язки довжиною r . Коли на зв'язок діє сила F , енергія зв'язку U знижується,

на величину, рівну роботі цієї сили при деформації зв'язку на Δr . Робота рівна площі під кривою сила – деформація, тобто площі трикутника. Отже, енергія зв'язку при дії сили F дорівнює $E = 0,5F \cdot \Delta r$. Імовірність того, що зв'язок буде розірваний, визначається відомою експонентою Больцмана

$$P = e^{-\left(\frac{E-0,5F\Delta r}{kT}\right)}, \quad (1.78)$$

де k – стала Больцмана.

Якщо ν – частота коливання атомів, які утримуються зв'язком, то щосекунди виникатиме ν ситуацій, коли зв'язок може обірватись. Імовірність руйнування зв'язку протягом часу dt буде

$$x = \nu e^{-\frac{E-0,5F\Delta r}{kT}} dt. \quad (1.79)$$

При будь-якому $dt > 0$, $x > 0$. Отже, зв'язок може бути розірваний завжди, тому зразок деформується, тобто тектиме (повзтиме). У рідинах E дуже мала, бо зв'язок між молекулами (атомами) здійснюється слабкими (вандерваальсівськими) силами. Тому при дії найменшої сили рідина тече. В металах енергія E порівняно велика, і для значної текучості потрібні високі температури та великі навантаження. Найважливіший її вид – повільна текучість технічних матеріалів – реалізується при температурах 0,4–0,7 від точки топлення. Розрізняють три види текучості: логарифмічна, високотемпературна, дифузійна.

Логарифмічна текучість спостерігається навіть при дуже малих температурах. Швидкість деформації, згідно з експериментом,

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\alpha}{t}. \quad (1.80)$$

Після інтегрування (1.80) одержуємо:

$$\varepsilon = \alpha \ln t + \beta, \quad (1.81)$$

де α , β – константи.

Це рівняння непридатне для $t = 0$. Експериментальні дані йому відповідають, коли виміри зроблено в якомусь реальному, не нульовому, часі. Логарифмічна текучість мало залежить від напруги та температури. Так, зміна температури зразка міді від 83 К до 300 К збільшує швидкість текучості лише втричі.

Пояснити це можна таким чином. Коли навантажуюмо зразок, то в перші миті руйнуються найслабші міжатомні зв'язки і рухаються найменш загальмовані дислокації. Тому спостерігається значна деформація. Кількість слабких зв'язків вичерпується лавиноподібно, деформація зменшується. Щоб підтримувати de/dt на високому рівні, необхідно значно збільшувати навантаження, або сильно піднімати температуру, щоб енергія теплових флуктуацій КТ була порівняна з $(E - 0,5F \cdot \Delta r)$ у рівнянні (1.79).

При нульовій температурі текучість не може бути ініційована тепловими флуктуаціями. Проте зв'язок між двома атомами може бути зруйнований за рахунок тунелювання одного з атомів через потенціальний бар'єр E . Згідно з теорією [3]

$$\varepsilon = 2\pi h \sqrt{2rM}, \quad (1.81)$$

де h – стала Планка, M – ефективна маса дислокації в розрахунку на міжатомну відстань r .

Експериментально текучість спостерігалась до $T \sim 1,2$ К.

Високотемпературна текучість здійснюється з більшою швидкістю, ніж логарифмічна, завдяки тому, що матеріал відпочиває, дислокації стають рухливішими. Ця текучість значною мірою залежить від температури.

Дифузійна текучість також дуже чутлива до температури. Якщо зразок розтягувати, то атоми переміщуються до кінців зразка (а вакансії – назустріч атомам) дифузійним шляхом.

Згідно з теорією дифузії [4] атоми проходять за час t шлях

$$L = \sqrt{2Dt}, \quad (1.82)$$

де D – коефіцієнт дифузії.

Оскільки

$$D = D_0 e^{-\frac{Q-0,5Fr}{kT}}, \quad (1.83)$$

де D_0 – константа, Q – енергія активації дифузії,

то
$$L = [2D_0 t e^{-\frac{Q-0,5Fr}{kT}}]^{0,5}. \quad (1.84)$$

Тому дифузійна текучість відіграє важливу роль у нанокристалічних матеріалах, коли розмір зерна сумірний з L . Навіть керамічні нанокристалічні матеріали, в яких велика енергія активації дифузії Q , можна штампувати.

На цьому базується технологія виготовлення порівняно пластичних керамік. Кераміки, як відомо, – найкріхкіші

матеріали. Дислокації в них можуть перебороти потенціальні бар'єри при 1273–1873 К. Якщо зерна мають нанокристалічні розміри $L \sim 10$ (нм), то при 273–473 К реалізується деяка пластичність за рахунок дифузійної текучості. Так, на базі цієї ідеї створено КМ на основі нанокристалічної матриці і волокон карбіду кремнію [5–7]. Матриця SiC має при 773–1173 К таку пластичність, як мікрокристалічні волокна SiC при 1473–1573 К. Тому КМ SiC–SiC стійкий при ударних навантаженнях, придатний для виготовлення лопаток газових турбін.

Швидкість текучості КМ з неперервних волокон, згідно з [2], описується правилом адитивності (правилом суміші):

$$\sigma_K = V_B \sigma_{BO} \left(\frac{d\varepsilon}{dt} \right)^{\psi_B} + \sigma_{MO} \left(\frac{d\varepsilon}{dt} \right)^{\psi_M} V_M, \quad (1.85)$$

де σ_{BO} , σ_{MO} – напруги, які слід прикласти до зразків волокон або матриці, щоб забезпечити $\frac{d\varepsilon}{dt} = 1\%$ за годину;

ε – деформація текучості; ψ_B , ψ_M – нахили кривої $\Delta \ln \sigma - \Delta \ln \frac{d\varepsilon}{dt}$ для волокон і матриці відповідно.

Рівняння (1.85) виводиться аналогічно (1.76).

Текучість КМ алюміній–бор описується (1.85). І КМ Al–нержавіюча сталь помітно збільшують опір текучості у відповідності з (1.85). Швидкість $\frac{d\varepsilon}{dt}$ матриці й волокна експоненційно залежить від напруг. При цьому густина дислокацій та конфігурації дислокаційних комірок не змінюється в об'ємі матриці. Отже, ці експерименти задовільно узгоджуються з фізичними уявленнями про текучість.

Текучість КМ скло–пластмаса пояснюється так само. Але йдеться не про дислокації, а про ослаблені місця (мікротріщини, наприклад) докритичних розмірів, які здатні самозаліковуватися в одних місцях і виникати в інших. Цим створюється ілюзія їхнього руху з подоланням потенційного бар'єру.

1.19. ВТОМА КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Якщо зразок розтягувати багато разів, то він може зруйнуватись за напруги, що помітно менша границі міцності при однократному розтягові. Така поведінка матеріалу називається втомою [3].

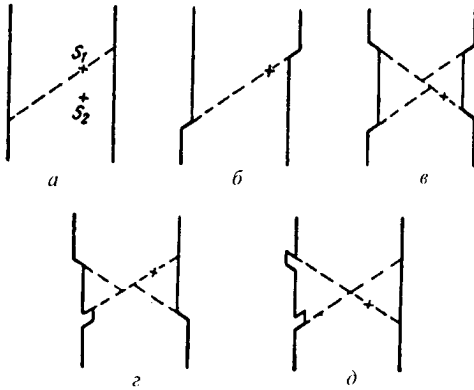


Рис. 1.34. Послідовність утворення концентраторів напруг на поверхні кристалу при збільшенні циклів навантаження розтяг—стиск

Розглянемо виникнення втоми на прикладі металевого кристалу, що навантажується циклами розтяг—стискання (рис. 1.34).

Припустимо, що кристал у початковому стані має два дислокаційних джерела S_1 та S_2 , які генерують дислокації при деформації кристала.

Нехай джерело S_1 генерує дислокації за меншої напруги, ніж джерело S_2 . Тоді при першому розтягові дислокації з S_1 рухаються уздовж легкої площини ковзання (показана пунктиром на рис. 1.34, а, б). Виникає зсув, що породжує на поверхні два виступи. Може трапитись, що джерело S_1 генерує стільки дислокацій, що вони загальмуються. Тому при стисканні кристала працюватиме джерело S_2 . Уявімо, що генеровані ним дислокації рухаються по площині ковзання, орієнтованій симетрично до площини ковзання джерела S_1 . Тоді виникне повний зсув із двома виступами (рис. 1.34, в), утворюючи потоншення. При подальшому розтягові-стискові на поверхні кристала виникнуть інші мікронерівності, кількість їх і величина наростатимуть зі збільшенням кількості циклів. Утворюватимуться і мікротріщини, які є концентраторами напруг (п. 1.7). Тому зі зростанням кількості циклів N аж до 10^{10} зменшуватиметься границя міцності (рис. 1.35). Деякі матеріали (залізо, алюміній, дюралюміній, сплави титану та магнію) мають границю втоми σ_0 (рис. 1.36). При $N = 10^5 - 10^7$ крива втоми виходить на насичення. Тоді при

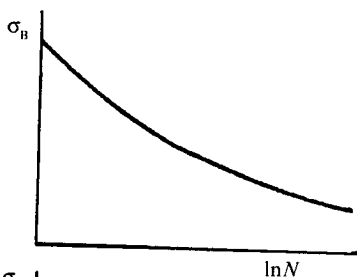


Рис. 1.35. Типова залежність граничної міцності σ_b від кількості циклів навантаження N

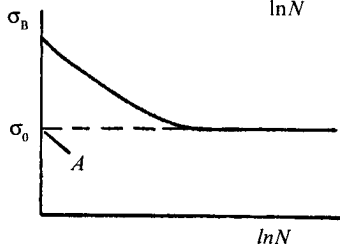


Рис. 1.36. Крива втоми $\sigma_b(N)$ для авіаційних матеріалів. А-границя втоми σ_0

$\sigma < \sigma_0$ зразок не руйнується. Матеріали, що мають криву втоми першого типу (рис. 1.35) не придатні для виготовлення конструкцій, за руйнування яких можливі людські втрати.

У КМ втома розвивається у зв'язку з виникненням тріщини в матриці, у волокні та по границі волокно—матриця. Оскільки природа границь змінюється в залежності від типу КМ, то дати одну теорію виникнення втоми поки що неможливо. До кожного КМ потрібен індивідуальний підхід.

Наведемо кілька прикладів. В КМ W–Ag та Ag – сталь σ_b втома наростає зі збільшенням концентрації волокон. Пластичне срібло досить ефективно гальмує тріщини втоми [2].

В системі Al–В тріщини втоми зароджуються на вільних поверхнях та розгалужуються у сіль тріщин по границі волокно—матриця.

1.20. В'ЯЗКІСТЬ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Для визначення опору поширенню тріщин у конструкційних матеріалах вимірюють в'язкість. Вона дорівнює роботі, яку необхідно виконати для зруйнування стандартного зразка, в розрахунку на одиницю площі його поперечного перерізу. Використовують, наприклад, спосіб Шарпі [8]. Визначають енергію маятника mgh , де m – маса

маятника, h – висота, з якої падає маятник, необхідну для руйнування шляхом згину стандартного зразка із надрізом посередині. Мірою в'язкості є енергія маятника, поділена на площу поперечного перерізу зразка в місці руйнування. Вона вимірюється в [Дж/м²]. Розрахуємо роботу утворення тріщини та пов'язану з нею границю міцності.

Нехай два одиничних за площею шари атомів містяться на відстані r один від одного. Розтягнемо їх напругою σ на відстань dr . Робота деформації dA – це площа під кривою напруга–деформація. У першому наближенні це площа трикутника. Тому

$$dA = \frac{1}{2} \sigma dr = \frac{1}{2} \sigma \frac{dr}{r} r = \frac{1}{2} \sigma \epsilon r. \quad (1.86)$$

За законом Гука, $\epsilon = \frac{\sigma}{E}$.

$$\text{Тому} \quad dA = \frac{\sigma^2 r}{2E}. \quad (1.87)$$

Розтягнувши два шари атомів так, що $\epsilon \geq 0,1$, ми одержали дві поверхні (п. 1.4, формула 1.4), що разом мають енергію 2γ .

$$\text{Тому} \quad dA = 2\gamma, \quad \frac{\sigma^2 r}{2E} = 2\gamma, \quad (1.88)$$

$$\sigma = \sigma_b = \sqrt{\frac{4\gamma E}{r}}. \quad (1.89)$$

Ми вважали, що закон Гука справджується до $\epsilon \sim 0,1$. Насправді це не так, абсолютно пружних кристалів немає.

На практиці $\epsilon \sim 0,05$. Тому правдивішою буде формула:

$$\sigma_b = \sqrt{\frac{\gamma E}{r}}. \quad (1.90)$$

Подібним чином розраховується і σ_b зразка, в якому є тріщина довжиною $2a$ (рис. 1.37).

Двовірне поле напруг описується, згідно [8], виразом:

$$\sigma_{ij}(r, \theta) = \left[\alpha \sigma_n (\pi a)^{1/2} / (2\pi r)^{1/2} \right] F_{ij}(\theta), \quad (1.91)$$

де σ_{ij} – компоненти тензора напруг у точці;

α – коефіцієнт форми;

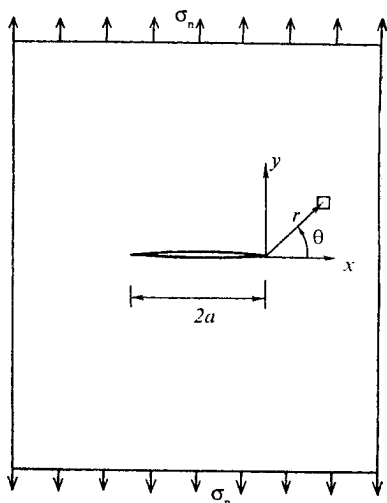


Рис. 1.37. Тріщина в нескінченному листі, що розтягується напругою σ_n

r, θ – полярні координати; σ_n – діюча, нормальна до осі $2a$ напруга; F_{ij} – функція розподілу напруг.

Граничне значення (1.91) наведено на рис. 1.13.

Коефіцієнт концентрації напруження

$$K = \alpha \sigma_n (\pi a)^{1/2}. \quad (1.92)$$

Пружна енергія тріщини

$$dA = -\pi \sigma^2 a^2 E^{-1}. \quad (1.93)$$

Дві поверхні тріщини (рис. 1.37) мають площу $4a$, а їхня енергія буде $4\gamma a$.

Загальна енергія системи за рахунок тріщини:

$$W = 4\gamma a - \pi \sigma^2 a^2 E^{-1}. \quad (1.94)$$

Доданки в (1.94) мають різні знаки, бо доповнюють один одного: збільшення площі тріщини дає збільшення енергії $4\gamma a$ і зменшення пружної енергії, що зосереджена в об'ємі матеріалу навколо тріщини. Якщо енергія системи W зменшується зі зростанням a , то тріщина стає нестійкою і поширюється. Умова цього:

$$\frac{dW}{da} \leq 0.$$

Взявши похідну від (1.94), одержуємо:

$$\sigma = \sigma_b = \sqrt{\frac{2\gamma E}{\pi a}}. \quad (1.95)$$

Формула (1.95) виведена Гріфітсом. Вона схожа на (1.90), бо в основі моделей розрахунку лежить однакова ідея.

В'язкість руйнування характеризують роботою руйнування. Її також характеризують критичним коефіцієнтом концентрації напруг K_k (1.92), коли тріщина має критичну довжину $a = a_k$ і поширюється у зразку з великою швидкістю так, що він руйнується. В'язкість також описують критичною ($a > a_k$) величиною інтенсивності виділення енергії при русі тріщини на одиницю довжини (1.95). У композиційному матеріалі, згідно із законом збереження енергії,

$$\left(\frac{dW}{da}\right)_k = \left(\frac{dW}{da}\right)_m + \left(\frac{dW}{da}\right)_v. \quad (1.96)$$

В ідеальному КМ руйнування відбувається шляхом переміщення вершини тріщини в суцільній фазі – матриці [8]. Волокно може руйнуватись одночасно з поширенням тріщини, а може випереджати поширення. Оскільки зв'язок волокно–матриця має бути оптимальним, а не сильним, то поле напруг тріщини руйнує ці зв'язки, що частково зменшує напругу у волокні. Напруга у волокні в основному відповідає одноосному розтягові. Якщо точка руйнування волокна не лежить у площині поширення тріщини, то волокно буде витягуватися з матриці. Тому робота руйнування КМ охоплюватиме додаток, обумовлений тертям волокна у матриці:

$$W_1 = \pi D_v \tau l_v, \quad (1.97)$$

де l_v – довжина ділянки волокна, що витягується.

Повний вклад всіх волокон з об'ємною часткою V_v у в'язкість руйнування:

$$W_{11} = \pi V_v \tau l_v D_v. \quad (1.98)$$

У КМ вуглецеві волокна–поліефірна матриця W_v обумовлює 80 % енергії руйнування. Зменшуючи дотичну напругу τ , можна збільшити W_v за рахунок зростання l_v .

Частка роботи руйнування W_m , що припадає на матрицю, для більшості КМ (особливо полімерних) малá. Коли матриця металева, W_m може бути значною. Найбільш вивченим є КМ *Cu-W*. У мідній матриці при руйнуванні спостерігають зони інтенсивної текучості. Із загальних міркувань зрозуміло, що W_m буде тим більшою, чим більші об'ємна частка матриці V_m та відносна деформація ϵ_m .

У роботі [8] дається формула:

$$W_M = \varepsilon_M \sigma_M \frac{D_B V_M^2}{V_B} \quad (1.99)$$

Отже, робота руйнування (в'язкість) КМ з урахуванням (1.98) та (1.99) буде:

$$W_K = \pi V_B l_B \tau D_B + \varepsilon_M \sigma_M \frac{D_B V_M^2}{V_B} \quad (1.100)$$

У (1.100) від температури залежать τ , ε_M , σ_M . Вони і визначають температурну залежність $W_K(T)$. Температура T_K , при якій W_K різко зменшується, називається температурою переходу КМ до крихкого стану.

КМ з орієнтовним розташуванням волокон руйнується в напрямках, паралельних волокнам [8]. В'язкість КМ залежить від поперечної міцності волокон, від міцності поверхні розділу волокно-матриця, від властивостей матриці та інших параметрів. Тому досягають її оптимального значення добором параметрів. Особливу увагу надають розрахункові схеми орієнтації волокон. Природа дає нам приклади найкращої орієнтації волокон (бамбук, стебла злаків, деревина). Розрахунок КМ з орієнтованим розташуванням волокон наведено у [9]. На рис. 1.38 показано, як орієнтація волокон впливає на в'язкість.

Найбільша в'язкість спостерігається тоді, коли волокна паралельні поздовжній осі зразка. Вони гальмують поширення тріщини, розгалужують її в напрямках, паралельних

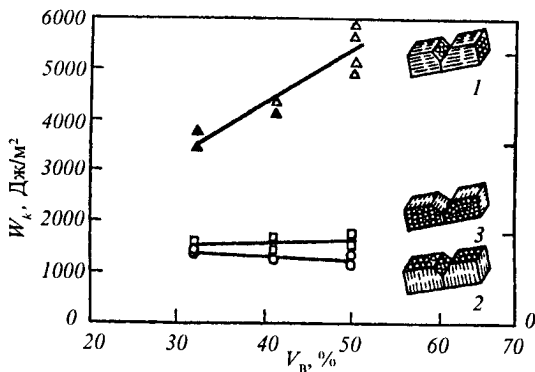


Рис. 1.38. В'язкість W_K КМ Al – B ("борсик") у залежності від вмісту волокон V_B та їхньої орієнтації:

1 – волокна паралельні поздовжній осі зразка з надрізом (метод Шарпі);
 2 – волокна перпендикулярні поздовжній осі зразка і паралельні граням надрізу; 3 – волокна паралельні напрямку удару

із волокном; зразок руйнується в усьому об'ємі, а на це потрібна велика робота. Дрова колять уздовж волокон (зразок 3 на рис. 1.38), бо при такому навантаженні в'язкість найменша.

1.21. УДАР ТА ПОШИРЕННЯ ХВИЛЬ У КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛАХ

При випробуванні КМ на в'язкість за методом Шарпі (п. 1.20), удар маятника діє протягом 0,1–0,01 с. Тому енергія удару поширюється по всьому об'єму зразка. В цьому параграфі розглянемо поведінку КМ при імпульсних навантаженнях, коли тривалість імпульсу менша ніж 50 мкс. Розглянемо, наприклад, роботу лопатки компресора реактивного двигуна. На лопатку діє відцентрова сила та вібрації. Вона має бути розрахована, щоб не руйнуватись при зустрічі зі сторонніми предметами, такими, як птахи, град, каміння, гайки, гвинти. Швидкість співудару близько 450 м/с. Імпульсна дія зосереджена в малому об'ємі. Тому може виникнути кратер, адже енергія від точки удару поширюється зі швидкістю звуку (3–10 мм/мкс), тому не встигає поширюватись по об'єму лопатки. Якщо в точці контакту КМ не зруйнувався, то руйнація може відбутись пізніше в інших точках, де відбулось фокусування хвиль. Щоб унеможливити руйнування лопатки, в її об'єм уводять спеціальну високоміцну сітку, а на її передню кромку встановлюють спеціальний протектор.

Отже, імпульсне навантаження відрізняється від квазістатичного (удар маятника) локальністю навантаження.

При дії швидких навантажень атоми матеріалу не встигають переміститися на значні відстані. Тому збільшуються границі пружності й міцності, зменшується в'язкість. Навіть водяна крапля розбивається на уламки з гострими краями, як розбивається скло.

КМ відрізняється од сплавів сильною анізотропією властивостей, неоднорідністю. Тому в КМ виникають анізотропні хвилі, властиві для кристалів чи геологічних структур. Добираючи кути орієнтації волокон і шарів КМ, можна уникнути руйнування конструкції.

Ще одна особливість КМ – це наявність границь між фазовими складовими. Коли хвиля падає на границю, виникає відбита хвиля. Тому та хвиля, що пройшла через границю, має меншу енергію.

Нехай є середовище з густиною d_1 , швидкістю хвилі V_1 і напругою σ_0 . Якщо на шляху хвилі зустрінеться границя, що відділяє перше середовище від другого (V_2, d_2), то напруга, згідно [10], може бути вирахована за формулою:

$$\sigma = 2\sigma_0 d_2 V_2 / (d_1 V_1 + d_2 V_2). \quad (1.101)$$

Добуток Vd називають акустичним імпедансом.

Якщо $d_1 V_1 < d_2 V_2$, то при переході через границю розділу напруги зростають. Фізика цього явища можна зрозуміти з такого прикладу. Уявімо, що сталевий куля рухається у воді, створюючи перед собою напругу σ_0 . Вдарившись об бетонну стінку басейну, вона створить у бетоні напругу $\sigma_2 > \sigma_0$.

При вилітанні кулі з води в повітря вона створить у повітрі "напругу" $\sigma_2 < \sigma_0$. Подібним чином звукова хвиля діє на границю розділу фаз в КМ.

При проходженні хвилі через КМ спостерігається також дисперсія, яка спотворює імпульс хвилі. Вона збільшується при зменшенні довготривалості імпульсу, часу його наростання та періоду. При цьому імпульс стискаючих напруг може викликати появу розтягуючих напруг та утворення мікротріщин у КМ. Результат дії ударної хвилі на КМ залежить і від параметрів хвилі.

Велике значення має товщина фронту ударної хвилі. Чим тонший фронт, тим більше неоднорідностей виникає в матриці. У залізній матриці, наприклад, виникають неоднорідності величиною з зернину, зі смугастим контрастом. За величиною цих неоднорідностей визначено [10], що товщина фронту удару приблизно дорівнює 0,02 мм.

Для хвилі удару, що рухається зі швидкістю 5 мм/мкс, металографічно визначено, що час підйому пеподібного імпульсу становить $4 \cdot 10^{-9}$ с. Можна припустити, що товщина фронту удару сумірна із середнім пробігом фонона. Тоді можна знайти, що час підйому імпульсу становить $10^{-8} - 10^{-11}$ с.

Істинна пластична деформація плоскою хвилею у напрямі удару при стисканні матеріалу від об'єму V_0 до V визначається за формулою:

$$\epsilon = \frac{2}{3} \ln \frac{V}{V_0}. \quad (1.102)$$

Для $\frac{\Delta V}{V} \sim 0,2 - \epsilon \sim 0,15$.

Ця деформація здійснюється за час $4 \cdot 10^{-9}$ сек (час підйому імпульсу). Тому швидкість деформації $de / dt \sim 4 \cdot 10^7$ сек. Із теорії дислокацій відомо, що

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = Vbn, \quad (1.103)$$

де v – швидкість руху дислокацій; b – вектор Бюргерса;
 n – густина дислокацій.

Швидкість дислокацій не може бути більшою від швидкості хвилі. Тому $v \sim 3$ мм/мксек. Оскільки $b \sim 3 \cdot 10^{-8}$ см, то з (1.103) знаходимо, що $n > 4 \cdot 10^9$ для того, аби швидкість дислокацій була субзвуковою. Дислокації повинні виникати упродовж короткого часу, протягом якого фронт удару діє на якість джерело дислокацій. Спостереження ліній ковзання, вимірювання розширення ліній на рентгенограмах та ступеня зміцнення в результаті дії удару вказують на те, що густина дислокацій справді зростає при проходженні ударної хвилі через кристалічну матрицю.

Тиск, що виникає в ударній хвилі, може спричинити пластичну деформацію в областях, вільних від дислокацій. Одночасний бездислокаційний зсув усіх атомів на площині ковзання здійснюється за тиску $7 \cdot 10^9$ Па (70 катм) в Al, $14 \cdot 10^9$ Па в Au і $17 \cdot 10^9$ Па в Fe. Такі великі тиски при ударних навантаженнях розвиваються. Тому можливий і бездислокаційний механізм деформації.

При ударному навантаженні можуть виникати дислокації, що рухаються з надзвуковою швидкістю. Модель такої дислокації показана на рис. 1.39. Є ідеальне розташування атомів вище і нижче площини ковзання зліва від точки A (атоми верхнього ряду лежать в заглибинах між атомами нижнього ряду) та ідеальне порушення укладки справа від точки A . Дислокація рухається вправо під дією сили, що виникає внаслідок порушення укладки атомів (всі атоми справа від A розташовані на вершинах потенційних бар'єрів і схильні послідовно падати в ямки між атомами нижнього ряду). Якби всі атоми справа від A почали одночасно рухатися вліво, то дислокація A рухалась би вправо з нескінченною швидкістю. Цей тип дислокацій може існувати

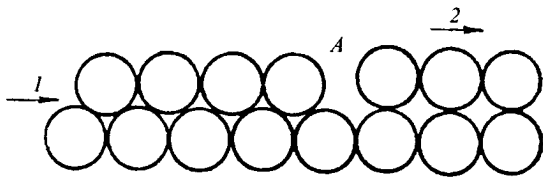


Рис. 1.39. Надзвукова крайова дислокація:

1 – площина ковзання; 2 – напрямок руху дислокації A

на границях волокно–матриця, забезпечуючи бездифузійні перетворення та швидкі деформації КМ.

Швидкі дислокації, що мають гвинтову і крайову компоненти, ефективно спричиняють появу вакансії та занурених атомів, пришвидшуючи дифузійні процеси. Деяке уявлення про масштаби явища ударного навантаження та про величину діючих напруг можна одержати, розглядаючи матрицю як в'язку рідину, а КМ як суспензію. Якщо товщина фронту ударної хвилі більша за середню відстань між дислокаціями, то модель рідини справедлива. За великих швидкостей навантаження в рідині з'являються напруги зсуву:

$$\tau = \tau_0 + \eta\gamma, \quad (1.104)$$

де τ_0 – границя текучості при зсуві; η – коефіцієнт в'язкості; γ – швидкість пластичної деформації при зсуві.

Напруга зсуву в рідині при звичайних швидкостях навантаження дорівнює нулю. Тому в об'ємі рідини не можна збудити поперечних хвиль. За тиску $7 \cdot 10^9 - 42 \cdot 10^9$ Па товщина ударного фронту в сталій матриці становить 2260–460 нм.

Отже, великі тиски, мала товщина ударного фронту, короткочасність дії ударної хвилі, багатократне розсіювання хвилі на міжфазних границях КМ створюють особливу ситуацію в об'ємі матеріалу, коли виникають дислокації значної ($10^9 - 10^{10}$) густини, нові надзвукові дислокації, збільшується дифузія, включаються в роботу бездислокаційні механізми пластичної деформації.

Коротко розглянемо практичні питання ударної дії.

Проблема ударної дії поширюється на зіткнення літаючих об'єктів із птахами, градом, дощовими краплями, мікрометеоритами, пилом. Ударна дія спостерігається при дії коротких лазерних імпульсів [11], при дії куль і снарядів на броню.

Уявімо, що маємо кулю з радіусом R і масою M , що налітає на площину перпендикулярно зі швидкістю V . Оскільки швидкість зіткнення велика, то куля розплющується в диск. Вона може навіть випаруватись, якщо має космічну швидкість.

Сила удару $F = Ma$ (де a – прискорення гальмування). Час удару визначимо з рівняння шляху ($2R$) рівномірно-сповільненого руху $4R = at^2$ та підставимо у формулу швидкості $V = at$. Із двох останніх рівнянь маємо:

$$a = \frac{V^2}{4R}.$$

Тому

$$F = \frac{MV^2}{4R}. \quad (1.105)$$

Напруга в ударному фронті:

$$\sigma = \frac{F}{\pi R^2} = \frac{MV^2}{4\pi R^2}. \quad (1.106)$$

Оскільки $M = \frac{4}{3}\pi R^3 d$, то

$$\sigma = \frac{V^2 d}{3}. \quad (1.107)$$

Якщо залізний метеорит ($d = 7900 \text{ кг/м}^3$) сферичної форми налітає на поверхню зі швидкістю $V = 10^4 \text{ м/сек}$, то в ній виникає напруга $\sigma \sim 2 \cdot 10^{11} \text{ Па} = 2 \cdot 10^4 \text{ кг/мм}^2$. Якщо поверхня сталевана, то теоретична міцність $\sigma_b \sim 2 \cdot 10^{10} \text{ Па}$. Напруга від метеорита в 10 разів перевищує теоретичну міцність сталі. Зрозуміло, що на поверхні виникне кратер.

При зіткненні птаха ($d = 1000 \text{ кг/м}^3$) з лобовим склом автомобіля, коли відносна швидкість $V \sim 180 \text{ км/год} = 50 \text{ м/с}$,

$$\sigma = 8 \cdot 10^5 \text{ Па} = 0,1 \text{ кг}\cdot\text{мм}^2.$$

Таку напругу скло витримує.

Однак слід мати на увазі, що за формулою (1.107) ми враховуємо середню напругу, вважаючи, що площа контакту πR^2 . Насправді площа контакту залежить від сили F . Для анізотропного КМ площа контакту може бути еліптичною чи якоюсь іншою за формою.

Сила, з якою сфера діє на напівпростір, у загальному випадку [10] визначається за формулою:

$$F = \frac{1,25MV^2}{\alpha} \sin(1,068Vt / \alpha), \quad (1.108)$$

де α – взаємне зближення сфери з площиною, t – час.

Численними дослідженнями встановлено, що композиційні матеріали набагато стійкіші до імпульсного навантаження у порівнянні з гомогенними матеріалами.

2 розділ

Конструкційні композиційні матеріали з полімерною матрицею

КМ із полімерної матриці та волокон (скло, бор, графіт, кевлар) широко застосовується на Землі і в космосі. Вони мають високу питому міцність, хороші теплоізоляційні та звукопоглинальні властивості, недорогі. Вони добре вивчені й доступні. Вироби з полімерних КМ нескладно ремонтувати.

Найбільш поширені епоксидні, фенольні та поліамідні матриці. У КМ природного походження відома матриця з колагену. Епоксидні смоли мають багато різновидностей. Температура полімеризації та експлуатації до 473 К. Фенольні смоли використовуються в якості матриць з 1954–1956 рр. Вони можуть працювати при температурах до 540 К (протягом 200 годин). При затвердінні фенольні смоли виділяють багато газів, тому матриці часто містять пори.

Поліамідні смоли термостійкі до температури 650 К і придатні для виготовлення якісних КМ.

2.1. ВОЛОКНА ДЛЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Відомі монокристалні волокна металів, оксидів, карбідів тощо. Вони мають довжину до 10 см і міцність, близьку до теоретичної.

Відомі неперервні волокна зі скла, графіту, бору, карбиду кремнію. Останнім часом широко використовуються арамідні волокна (кевлар).

2.1.1. Монокристалні волокна

Їх одержують шляхом росту переважно з газової фази. Розглянемо формування волокон карбіду кремнію за механізмом “пара–рідина–кристал”.

Графітову пластинку покривають порошком із нержавіючої сталі й нагрівають до 1673 К. В піч кладуть також порошки графіту і кремнію, які, випаровуючись, утворюють пару над графітовою пластинкою. Частинки порошку нержавіючої сталі розплавляються і утворюють мікроскопічні краплі.

До розплаву з пари надходять атоми вуглецю і кремнію. Температура внизу краплі менша, ніж у верхньому сегменті. Тому розчин унизу пересичується, атоми з нього осаджуються, утворюючи п’єдестал для краплі. П’єдестал у перерізі являє собою квадрат, шестикутник чи якусь іншу фігуру, форма якої визначається кристалографічною орієнтацією та умовою мінімуму поверхневої енергії. З часом висота п’єдесталу збільшується, він стає волокном. Крапля при цьому не знищується. Вона залишається на верхньому кінці волокна (рис. 2.1). Пластинка з волокнами нагадує шкіру з волоссям. Тому монокристали називаються “вусами”. Вуса SiC мають діаметр $D_v \sim 5$ мкм і міцність $\sigma_v \sim 2500 \cdot 10^7$ Па.

Швидкість росту досягає 1 см/год. Оскільки “вуса” ростуть, як трава на газоні, то їхня вартість порівняно невисока. Можливе конвеєрне виробництво.

Розглянемо детальніше початковий етап росту “вуса”.

Нехай крапля нержавіючої сталі лежить у місці виходу гвинтової дислокації з підкладинки (рис. 2.2). Атоми, що наближаються в розплаві до дислокації, осідають на сходинку і на плоску поверхню. На сходинці атом Si (чи C) утримують два атоми (нижній і боковий сусіди), а на площині – один. Тому атоми дифундують по площині до сходинки. Так нарощується кристал, що містить у центрі гвинтову дислокацію. Швидкість його росту наба-

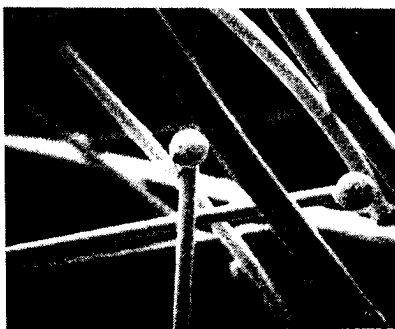


Рис. 2.1. Монокристали (“вуса”) карбіду кремнію діаметром 5 мкм із краплями нержавіючої сталі на вершинах

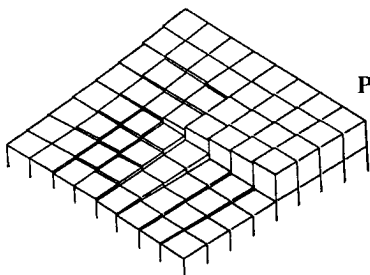


Рис. 2.2. Схема росту “вуса” вздовж осі гвинтової дислокації, кубики – моделі атомів

гато більша за швидкість росту кристалу без дислокації.

У центрі “п’єдесталу” (рис. 2.2) висота сходинки мала. Тому тут і швидкість кристалізації мала. З цієї причини інколи ростуть трубчаті “вуса”.

Цікаво оцінити, з якою частотою ν обертається радіус-вектор сходинки навколо осі кристалу. За один оберт кристал наростає на шар атомів, тобто на висоту, рівну діаметрові атома $a \approx 0,2$ нм. Швидкість росту кристалу SiC $V = 1$ см/год.

Тому $\nu = \frac{V}{a} = 3 \cdot 10^3$ Гц.

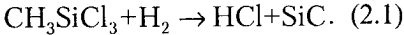
Насправді ця частота набагато менша, бо на торці кристалу існує значна кількість сходинок. Тому потрібен досить довгий час для того, щоб атоми за рахунок дифузії на поверхні торця уклались ідеально і виріс досконалий кристал (якщо не враховувати дефект – гвинтову дислокацію).

Наявність великої кількості сходинок на торці обумовлює швидкий ріст кристалу постійного діаметра. Коли сходинки виникають на бічній поверхні (рис. 2.3), то діаметр кристалу спадає при переході від основи до вершини. Цей ріст незначний. Наявність сходинок на бічній поверхні небажана, бо сходинки концентрують напругу (міцність зменшується).

Вуса “з олова” можна виростити при кімнатній температурі, якщо поверхню наколоти голкою. Енергія деформації в точці вивільниться шляхом дифузії до місця наколу. Ріст можна підсилити, пропускаючи через основу електричний струм (явище електропереносу маси). В інтегральних схемах, де між активними елементами відстані 0,1–1 мкм, інколи спостерігається електроперенос маси [12]. Відбувається спонтанний ріст мікрочастин, що закорочують елементи схеми і виводять її з ладу.

Рис. 2.3. Сходинки росту по бічній поверхні кристалу

Можливий ріст “вусів” SiC з пароговзової фази за реакцією:



Кристали бору можна виростити згідно з такою реакцією:



Коли потрібне покриття, реакції здійснюють при певній оптимальній температурі (SiC при 1500–1550 К), тоді утворюються щільні дрібнокристалічні міцні осади.

Для цього підкладинки нагрівають електричним струмом та прокачують над ними газофазову суміш. При вирощуванні неперервних волокон SiC, наприклад, підкладинкою служить вольфрамовий (діаметром 10–12 мкм) дріт або графітове моноволокно (діаметром 15–30 мкм). При виготовленні борних волокон підкладинкою є переважно вольфрамовий дріт. Якщо борне волокно використовується як арматура КМ В–Al, то на поверхню борного волокна додатково наносять покриття SiC (волокна “борсик”). Вони захищають волокна від хімічної взаємодії з алюмінієвою матрицею. На рис. 2.4 показано поперечний переріз волокон “борсик”. У центрі можна помітити переріз вольфрамової підкладинки.

Вуглецеві волокна можна виготовити нагріванням штучних волокон (полімери, натуральні пеки, віскоза тощо), які містять багато вуглецю. Відомо, що при малому доступі повітря тонкі гілки лози згорають не повністю. Тому в попелі можна відшукати довгі пористі стержні чорного кольору, утворені внаслідок піролізу деревини. При піролізі штучних волокон їх протягують через піч, що не містить кисню.

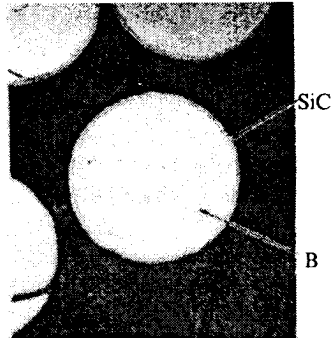


Рис. 2.4. Волокна “борсик” у металевій матриці. Діаметр волокна 80 мкм

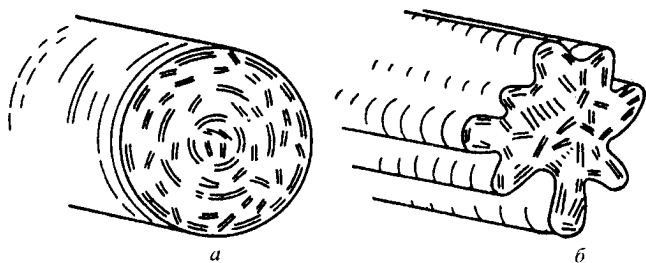


Рис. 2.5. Схема орієнтації осей пачок графітових шарів у волокнах, одержаних з поліакрильної (а) та віскозної (б) сировини

Одержують німецькі вугільні волокна. Потім їх протягують через високотемпературну піч (температура понад 2 273 К). У ній відбувається рекристалізація, в результаті чого виростають графітові зерна. Щоб зерна орієнтувались уздовж волокон, заготовку розтягують у процесі рекристалізації.

Відомі й інші методи отримання графітових волокон. На рис. 2.5 схематично зображена їхня структура [13]. Ребристі волокна мають меншу міцність, бо ребра є концентраторами напруг.

Із точки зору максимальної міцності важливо, щоб щільно упакована атомами графітова площина була паралельна осі волокна. Це й спостерігаємо на рис. 2.5: вісь C перпендикулярна осі волокна. Отже, при розтягові волокна ми розтягуємо гексагональні площини, в яких кожен атом з'єднаний із трьома сусідами одним π -зв'язком і трьома дуже сильними (як в алмазу) валентними зв'язками. Тому неперервні графітові волокна є чемпіонами по міцності $\sigma_b = 720 \cdot 10^7$ Па в 1999 р. (у найкращій сталі $\sigma_b = 400 \cdot 10^7$ Па). Волокна графіту діаметром 1–5 нм (“нанотрубки”) мають $\sigma_b = 2000 \cdot 10^7$ Па, що лише вдвічі–утричі менше теоретичного значення. У нанотрубках базова (гексагональна) площина розташована паралельно поздовжній осі. Чим менше шарів у стінці трубки, тим більша міцність.

Хороші механічні параметри має арамідне волокно “кевлар”. Американська фірма “Дюпон” у 1971 р. виготовила перші волокна. Технологія запозичена у павуків, які, виділяючи через мікроскопічні отвори клейку масу, отримують міцне волокно. При виготовленні арамідних волокон як клейку масу використовують синтетичні смоли, розчинені в сірчаній кислоті. Арамідні волокна – родичі капрону та нейлону, хоча останні одержують не з розчину, а з розплаву.

Арамідні волокна мають багато цінних властивостей [14]:

- не змінюють розмір у сухому і вологому середовищах до 433 К;
- працюють у широкому інтервалі температур, від 73 К до 453 К;
- не плавляться до температури розпаду (~ 823 К);
- стійкі до кислот, лугів, органічних розчинників.

У СРСР випускали арамідні волокна марок “СВМ”, “Аромос”, “Герлон СБ”.

Міцність арамідних волокон $\sigma_b = (300-500) \cdot 10^7$ Па, модуль пружності $E = (7000-20\,000) \cdot 10^7$ Па, густина $d = 1500$ кг/м³. Отже, за питомою міцністю волокна кращі за високоміцну стальну дротину в 4–5 разів, а за жорсткістю наближаються до неї. Арамідних волокон випускають більше, ніж графітових, бо останні дорожчі. Половина обсягу арамідних волокон витрачається на виготовлення канатів, пасів, спортивних товарів, куленепробивних жилетів, касок, броні. З них виготовляють КМ на базі алюмінієвої та пластмасової матриць. Вони поступаються графітовим за модулем пружності, тому КМ гірше витримують навантаження стискуванням.

2.2. МАСШТАБНИЙ ФАКТОР МІЦНОСТІ ВОЛОКОН

“Вусам” притаманні дві особливості: значний різнобій показників за міцністю та велика залежність міцності від розмірів. Ці особливості ілюструють рис. 2.6 та 2.7. У тонких дротах також спостерігається зростання σ_b при зменшенні діаметра D_b . Назвем кілька причин великої міцності зразків малого діаметра.

Дротини виготовляють протягуванням крізь конусні отвори (фільери). Якщо в заготовці є дефекти (типу раковин, включень, пор), то вона розірветься. Отже, при виготовленні дроту відбувається “природний відбір” на якість: дріт малого діаметра вдається отримати з досконалого матеріалу.

Є технологія виробництва дротів спінінгуванням розплаву через отвір. Тут менш жорсткий “природний” відбір, ніж при протягуванні дроту через фільери. Проте спостерігається також збільшення міцності σ_b зі зменшенням діаметра волокна D_b . У формулі (1.95) довжина тріщини a міститься в знаменнику. Чим менше a , тим більше σ_b . Коли D_b малий,

то у волокні може поміститись тріщина з малим a , бо умова існування волокна $a \ll D_B$. Тому в тонких волокнах короткі тріщини i , згідно з (1.95), велике σ_B .

У волокнах із кристалічною будовою при зменшенні D_B у перерізі волокна поміщається все менше джерел дислокацій. За малому D_B відстань між точками закріплення дислокації $2a$ зменшується, тому напруга σ для руху дислокації також наростає за формулою:

$$\sigma = \frac{0,5 \cdot G_b b}{a}, \quad (2.3)$$

де b – вектор Бюргерса.

При $a \sim D_B$, дислокація закріплена на поверхні волокна. Тому зі зменшенням D_B зростає σ і σ_B . Цей ефект особливо помітний на “вусах” з $D_B < 1$ мкм.

Якщо “вус” вирощений так, що на його бічній поверхні є сходинки росту (рис. 2.3), то кількість сходинок (а отже, концентраторів напруг) наростає зі збільшенням D_B , тому зменшується σ_B . Окрім того, при збільшенні D_B наростає імовірність, що у перерізі вуса можуть розташовуватись кілька слабозакріплених дислокацій. У результаті цього волокно буде деформуватись пластично при малих напругах. Велика розбіжність даних σ_B (рис. 2.6) можна пояснити тим, що кожне волокно росте індивідуально. Коли є система багатьох частинок, то в ній працюють статистичні закони. Один із них – закон розподілу волокон за міцністю (при $D_B = \text{const}$). Крива розподілу тим ширша по осі σ , чим більше процес росту наближається до природного.

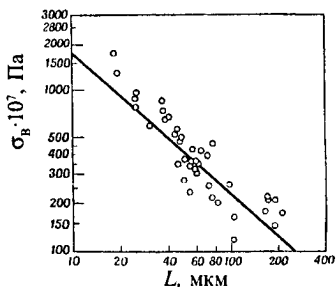


Рис. 2.6. Зміна міцності σ_B “вусів” Al_2O_3 у залежності від довжини периметра поперечного перерізу L

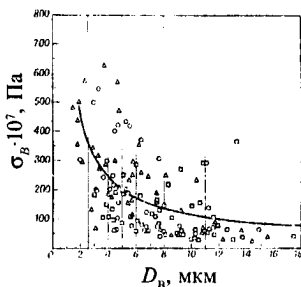


Рис. 2.7. Зміна міцності “вусів” заліза при зміні діаметра D_B “вусів”

2.3. КІСТКА ЯК “ІНТЕЛЕКТУАЛЬНИЙ” КОМПОЗИЦІЙНИЙ МАТЕРІАЛ

У п. 1.8 було пояснено, чому емаль і дентин зубів можна вважати КМ. Кістка досліджена детальніше, ніж матеріал зуба, бо з неї можна виготовляти великі стандартизовані зразки. Вона є прикладом досконалих КМ на базі полімерної матриці, бо в ній самостійно заліковуються дефектні місця і вона реагує на зміну навантаження збільшенням (вантажники), або зменшенням (людина в космосі) міцності. Отже, кістка є прикладом “інтелектуально-го” конструкційного матеріалу.

Матеріали і конструкції на базі КМ, що містять у собі датчики, виконавчі силові пристрої та мікропроцесори і здатні сприймати й реагувати на зовнішні дії, називають “інтелектуальними” [15]. В якості датчиків і виконавчих пристроїв використовують п’єзокераміку (змінює розміри при зміні електричної напруги), матеріали з пам’яттю форми (змінює геометрію при зміні температури), магніострикційні матеріали (видовжуються і вкорочуються у залежності від величини магнітного поля) та інші. Під дією електричних, магнітних і теплових полів робочі елементи із названих матеріалів створюють в конструкції керовану силову деформацію, що зберігає форму конструкції або змінює її програмованим способом. Керує всіма процесами в “інтелектуальному” КМ обчислювальна машина.

Усіма процесами ж у кістці керує мозок та відповідні системи організму. Це здійснюється підсвідомо, тому космонавт не може наказати кістці не слабнути в стані невагомості.

Ще одним прикладом “розумного” матеріалу є композиційна гідравлічна рідина для автомобілів. Рідина змінює свою в’язкість під дією електричного поля індивідуально в підвісці кожного колеса, так що підлога кузова завжди горизонтальна, незалежно від стану дороги. Керує процесом комп’ютер.

Розглянемо кістку як “розумний” КМ детальніше. Вона складається із кристалів гідроксилапатиту (довжина 20–40 нм, діаметр 1,5–3 нм), занурених у колаген (речовина, з якої збудоване, в основному, волосся). Колаген – матриця, гідроксилапатит – зміцнювач КМ, що зветься кісткою.

“Інтелектуальність” кістці надає її будова – наявність каналів із кров’яними судинами, нервів тощо. Тому кістка

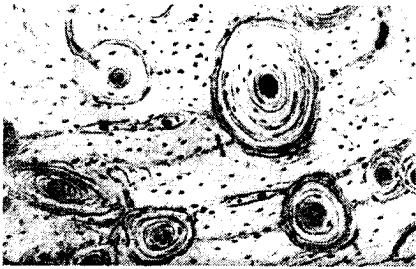


Рис. 2.8. Мікрофотографія компактної коров'ячої кістки.
Збільшення 100

У стінках є вузькі канали (рис. 2.9). Кожен канал містить одну чи кілька судин, переважно капілярів та дрібних вен.

Циліндричні остеони, як правило, орієнтовані вздовж кістки. Стінки остеону шаруваті. Шари закручені в спіралі навколо осі остеону (рис. 2.9). Така структура сприяє гальмуванню тріщин границями шарів (п. 1.9) і сприяє більшій міцності кістки. Поздовжні канали остеону сполучені між собою поперечними. В них розташовані радіальні судини. Приблизно на 70 вагових відсотків суха кістка складається

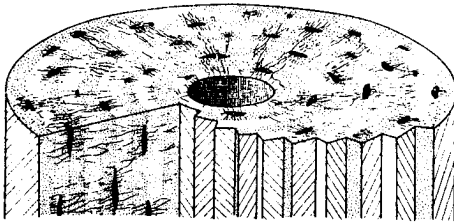


Рис. 2.9. Будова остеону

з кристалів, а на 20 % – із води.

Процеси розвитку клітин кістки, регулювання та обміну речовин дуже складні. Опис у цій книзі не передбачено.

Міцність кістки

$$(11,5 - 39,7V_{oc}) \cdot 10^7 \text{ Па}, \quad (2.4)$$

де V_{oc} – об'ємний вміст каналів (пустот) у кістці.

Рівняння (2.4) є правилом адитивності (1.22) для КМ, за умови, що пустота є фазою КМ. Рівняння (2.4) одержано шляхом узагальнення дослідів на 64 зразках, виготовлених із гомілкових кісток бика. Кістка має здатність деформуватися пластично (текти). На рис. 2.10 наведено криві деформації зразків, виготовлених із гомілкових кісток людини, при

підключена до керуючого органу – мозку та до ремонтних систем організму.

На рис. 2.8 показана мікрофотографія [16] поперечного зрізу компактної коров'ячої кістки. Елементарною її коміркою є остеон – нерегулярне циліндричне або гіллясте утворення з товстими стінками.

Поздовжні канали остеону сполучені між собою поперечними. В них розташовані радіальні судини. Приблизно на 70 вагових відсотків суха кістка складається

Рис. 2.10. Залежність деформації ϵ від напруги стискання σ зразків з гомілкової кістки людини. Цифри біля кривих швидкість деформування

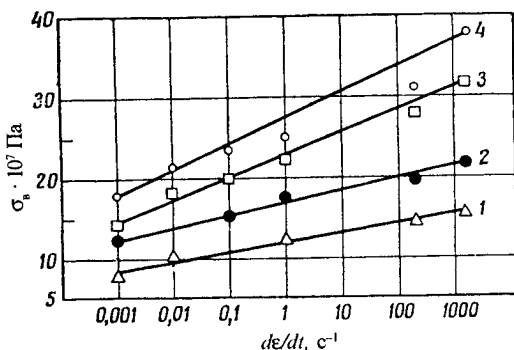
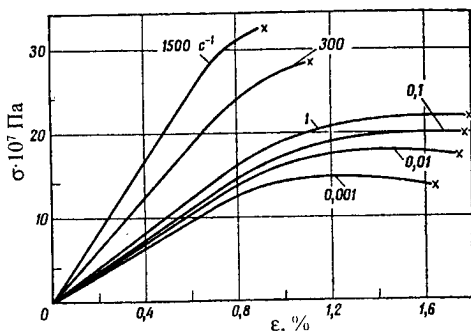


Рис. 2.11. Граничні напруги стискання σ_b при різних швидкостях деформації de/dt для нейлону (1), алюмінію (2), гомілкових кісток людини (3) та бика (4)

стисканні їх (кістка гомілки працює в основному на стискання, менше – на згинання). Бачимо, що за малої швидкості навантаження ($\sim 0,001 \text{ c}^{-1}$) пластична деформація може становити $\epsilon \sim 0,8 \%$. На рис. 2.11 наведено дані, які дозволяють зробити висновок, що кістки (прямі 3–4) параметрами стискання кращі за нейлон (1) та алюміній (2). Прямі на рис. 2.11 побудовані у напівлогарифмічному масштабі. Тому їх можна виразити рівнянням:

$$\sigma_b = A \ln \dot{\epsilon} + B, \quad (2.5)$$

де константа A рівна тангенсу кута нахилу прямої, а B – відрізок, який відсікає пряма на осі σ_b .

Залежність (2.5) свідчить про наявність критичної швидкості деформування кістки, за якої матеріал різко змінює властивості при малій зміні швидкості деформації.

Експериментально зафіксовано, що цей інтервал швидкостей $\dot{\epsilon} = (0,1-1)c^{-1}$. При малих швидкостях руйнування здійснюється шляхом зсуву по конусній поверхні (так, наприклад, руйнується бетон).

При $\dot{\epsilon} > 1$ руйнування відбувається через розшарування (розщеплення) кістки уздовж границі між остеонами з утворенням великої кількості уламків.

Отже, природа "розрахувала" кістки ніг на експлуатацію при швидкостях деформації, що виникають під час ходіння та бігу. Робота льотчиків і космонавтів пов'язана з перевантаженнями. Найбільш вразливим у таких ситуаціях виявляється хребет. У дослідах із прискоренням до $a = 200 \text{ м/с}^2$ доведено, що існує лінійна залежність для нижніх хребців.

$$\epsilon = ka \cdot \quad (2.6)$$

При $a \sim 200$ не виникає руйнування чи зміщення хребців. При статичному навантаженні окремі хребці руйнуються при силі 2050–4080 Н.

Тому існує реальна межа рекордів важкоатлетів. Зрозуміло, що є реальна межа і для космічних відстаней, які може подолати людина в незамороженому стані. Вона визначається як $S = 0,5at^2$, де t – час набирання максимальної швидкості.

При $t \sim 4$ роки і $a \sim 200 \text{ м/с}^2$ $S \approx 10^{15}$ км. Відстань до найближчої зірки $\sim 2 \cdot 10^{12}$ км. Ми взяли $t \sim 4$ тому, що людина може витримати $a \sim 200$ упродовж такого часу з відпочинками.

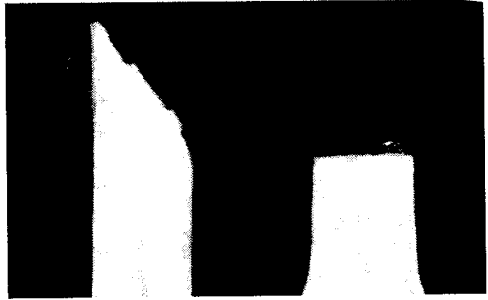
Але з медичної точки зору дуже проблематичними є такі прискорення, та ще й в умовах вібрацій. Наприклад, у робітників, які щодня третину робочого часу працюють в умовах вібрацій із частотою 50 Гц та амплітудою 0,1–0,8 мм (відбійні молотки та ущільнювачі бетону) через 2–5 років виникає міжхребцевий остеохондроз та збіднення на кальцій дисків. У космонавтів після довготривалих (кілька місяців) подорожей розм'якшуються кістки.

Тому допустиме довготривале прискорення потрібно зменшити до $a \sim 20 \text{ м/с}^2$. Тоді межа космічних подорожей, яку дозволяє умова витривалості кісток $S < 10^{14}$, км.

Корисно коротко розглянути поведінку кістки як інтелектуального матеріалу в стресових ситуаціях.

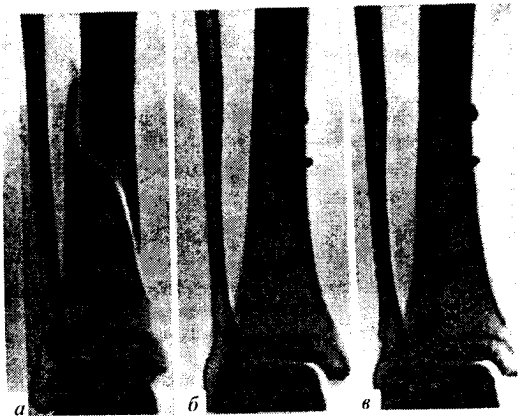
На рис. 2.12 показано, що при розтягуванні кістка має малу поверхню руйнування, отже, малу роботу руйнування.

Рис. 2.12. Вид зламу зразка кістки при стисканні (зліва) та розтягові. Збільшення у 10 разів



Тому вона неміцна при розтягові: $\sigma_b = (5,75-17) \cdot 10^7$ Па. При стисканні $\sigma_b \sim 19 \cdot 10^7$ Па, бо руйнування здійснюється на великій поверхні, а на це потрібна велика робота (п. 1.20). Якщо зламану кістку треба зростити (рис. 2.13), її уламки скріплюють. Зростання відбувається швидше за умови, що уламки стискають оптимально підібраним зусиллям. Лікування поліпшується, якщо від самого його початку здійснюється м'язове навантаження місця зламу. Утворення нової кісткової тканини є автоматичною реакцією організму на будь-який вид травми. В місці зламу виникає спочатку запалення. Потім відновлюються судини, виникає кісткова тканина, що врощується в місце злому. В тонкостінних кістках нова кістка є продовженням старої. У трубчастих – спочатку формується волокниста тканина та хрящ, що разом називаються “кістковою мозолею”. Через 25 тижнів настає повне зрощення (рис. 2.13, в), коли рентгенівський апарат

Рис. 2.13. Гелікоїдальний злом великої гомілкової кістки та стани зростання частин, скріплених механічно



вже не розрізняє “мозолі”. Отже, інтелектуальним матеріалом кістку можна називати тому, що вона самовідновлюється в автоматичному режимі. Сама її форма також є досконалою з інженерної точки зору. Так, при наближенні до суглоба, кістка плавно розширюється, чим зменшуються концентратори напруг, оптимізується також тиск на хрящову тканину суглоба. Наявність “вакууму” в суглобі забезпечує його міцність при розтягові. Автоматичне регулювання тону м’язів забезпечує роботу кістки ноги на стискання і практично запобігає роботі на згин та розтяг. При випадковому несподіваному навантаженні (“Ішов, підсковзнувся, упав. Знепритомнів. Отямився – гіпс...”) автоматична запрограмована робота м’язів не відбувається, кістка навантажується на згин і ламається, якщо напруга досягає закритичної межі. Щоденним тренуванням можна досягти гармонії кісток і м’язів та зменшити ймовірність травматизму.

На завершення, вкажемо ще на одну рідкісну особливість кістки: вона характеризується дуже високим співвідношенням міцності на розтяг ($10 \cdot 10^7$ Па) й міцності на стискання ($18 \cdot 10^7$ Па). Електрофарфор, наприклад, має міцність на розтяг $5,5 \cdot 10^7$ Па, а на стискання – $55 \cdot 10^7$ Па. Отже, принцип зміцнення КМ шляхом введення в нього слабкої матриці підтверджений природою на прикладі кісток.

1968 року один із основоположників науки про КМ Дж. Гордон [17] наголошував, що КМ – це межа на шляху до створення досконалих пасивних матеріалів. Він закликав працювати над активними, інтелектуальними [15] матеріалами. Кістка є таким матеріалом (і деревина теж).

Природа навчає нас принципів побудови активних матеріалів:

- матеріал має містити кілька фаз;
- у ньому мають бути порожнини для сигнальних ланцюгів (“нервів”) та для транспорту речовини в ослаблені місця;
- матеріал має бути керованим із допомогою процесора за певною програмою, що реагує на зовнішні впливи.

2.4. ВУГЛЕПЛАСТИКИ, СКЛОПЛАСТИКИ

Вуглепластики – це КМ на основі смол та вуглецевих волокон. Вони застосовуються для виготовлення оболонок літаків (економія маси — 15 %), деталей

двигунів, звукопоглинаючих мотогондол, елементів космічних апаратів тощо.

КМ цього типу виявився найбільш придатним для виготовлення лопатей вітряків електростанцій.

Агрегат потужністю 4,5 МВт складається з трьох лопатей довжиною 52 м, шириною 6 м і вагою 20 тонн кожна. Гондола вітряка, в якій міститься електрогенератор і редуктор, важить 440 тонн і монтується на щоглі висотою 120 м. В 2010 році частка відновних видів енергії у виробництві струму в Німеччині досягне 12,5 %.

Для цього буде потрібен великий обсяг КМ із вуглепластиків.

Міцність вуглепластику залежить від міцності волокон, параметрів матриці, дотичної напруги на границі волокно-матриця (п.п. 1.11, 1.13, 1.18) та термонапруг, що виникають при охолодженні КМ від температури полімеризації. Розглянемо детальніше деякі з цих факторів. Дотична напруга τ залежить від структури границі розділу волокно-матриця та від взаємодії атомів на границі.

На рис. 2.14 схематично зображено структуру границі. Зліва показано кристаліт графіту на поверхні волокна. Атоми вуглецю розташовані в кутах шестикутників. Відстань між ними становить 0,14 нм. Шестикутні площини паралельні поздовжній осі волокна або нахилені до неї під певним кутом. Відстань між цими базисними площинами – 0,35 нм. Структура поверхні кристаліта нерегулярна, поверхня містить сходинок і виступи. З ними взаємодіють атоми смоли водневими, ван-дер-ваальсівськими силами та силами обмінної взаємодії.

Дослідження поверхні волокон методом комбінаційного розсіювання світла вказують на те, що можна досягти великої напруги зсуву, якщо поверхня волокон складається з кристалітів розміром 6–10 нм, $\tau \sim 7 \cdot 10^7$ Па. Наявність активних ділянок на поверхні волокон сприяє міцній адгезії смоли. На практиці не обов'язково знати структуру границь. Важливо, щоб смола змочувала волокна (малий крайовий кут, смола розтікається на поверхні волокна). Щоб було змочування, необхідно, аби на поверхні графіту були неспарені електрони. Коли тут є вакансії, то, відповідно, є і неспарені електрони. Вони взаємодіють із атомами чи групами атомів смоли (H, OH, CO₂H), утворюючи міцні зв'язки.

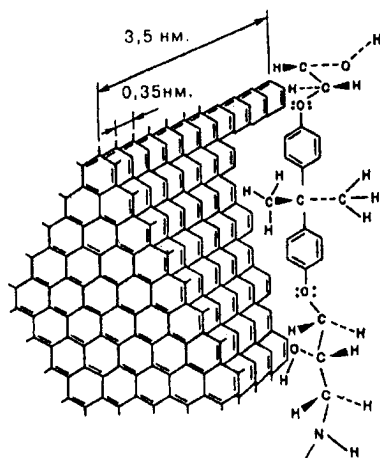


Рис. 2.14. Схема границі розділу графітового волокно-смола

Зрозуміло, що поверхні волокон і смоли мають бути чистими. При охолодженні КМ від температури полімеризації $T > 423$ К смола вкорочується інтенсивніше, ніж волокна. У КМ матеріалі виникають термонапруги. Їх можна розрахувати таким чином.

При зменшенні температури на ΔT волокно і матриця вкорочуються на

$$\alpha_b \Delta T, \quad (2.7)$$

$$\Delta l_m = l_m \alpha_m \Delta T, \quad (2.8)$$

де α_b , α_m – коефіцієнти температурного розширення волокна і матриці, відповідно.

Оскільки $\alpha_b < \alpha_m$, $l_b = l_m$, то волокна стискаються на

$$\Delta l_m - \Delta l_b = l_b (\alpha_m - \alpha_b) \Delta T, \quad (2.9)$$

а матриця розтягується на стільки ж. У волокні й матриці виникають напруги, які можна знайти, керуючись законом Гука та (2.9):

$$\sigma_b = \frac{\Delta l_m - \Delta l_b}{l_b} E_b, \quad \sigma_b = E_b (\alpha_m - \alpha_b) \Delta T, \quad (2.10)$$

$$\sigma_m = E_m (\alpha_m - \alpha_b) \Delta T. \quad (2.11)$$

Для епоксидної смоли, що полімеризується при 423 К, $\alpha_m = 4,8 \cdot 10^{-5}$ в діапазоні до $T_0 = 298$ К, $E_m = 350 \cdot 10^7$ Па.

При 423 К смола перебуває у високопластичному стані до температури переходу в стан скла $T_c = 408$ К. У склоподібному стані смола жорстка. Охолоджуючись від T_c до $T = 298$ К, вона стискає волокна. Напругу в КМ знайдемо за (2.11), використовуючи такі параметри:

$$\alpha_n = 0,1 \cdot 10^{-5}, \alpha_m = 4,8 \cdot 10^{-5}, \Delta T = T_c - T_0 = 110.$$

Одержимо, що $\sigma_m = 1,8 \cdot 10^7$ Па. Оскільки матриця розтягнута, то міцність на зсув КМ буде меншою в порівнянні з випадком, коли б КМ не мав термічних напруг.

Реальна ситуація ще складніша, бо діють напруги, які виникають унаслідок полімеризації смоли та переходу її в склоподібний стан.

У склопластиках спостерігаються явища, подібні до тих, що маємо у вуглепластиках. Відмінності між цими КМ зумовлені:

- іншою будовою границь волокно–матриця;
- малим модулем пружності скляних волокон;
- чутливістю скляних волокон до вологи.

Щоб поліпшити властивості склопластиків, волокна захищають покриттями (апретами). Апрети збільшують зв'язок волокно–матриця, підвищують їхню стійкість до вологи. Технологія склопластиків удосконалена настільки, що вони є найдешевшими і найбільш широко вживаними КМ. Із них роблять і черепицю, і вудлища, і жердини для стрибків у висоту. Якщо ціна останніх у 2001 році становила 400–500 доларів за одиницю, то це ніяк не відображає ціни самого матеріалу (вона становить 5,7 % від загальної ціни виробу), так само як вартість скрипки абсолютно не відповідає вартості деревини. Принагідно зазначимо, що якісні смичкові музичні інструменти вже роблять із вуглепластику.

3 розділ

Жароміцні композиційні матеріали

Конструкційна ефективність матеріалу дуже важлива для великогабаритних конструкцій, таких як авіалайнери, пілотовані космічні станції, обладнання для виробництва паперу чи текстилю, обладнання турбінних заводів тощо.

Ключовою проблемою при проектуванні конструкції є квадратно-кубова залежність [18]: зі збільшенням радіуса R і довжини L циліндра, наприклад, його маса наростає пропорційно R^2L , а навантаження, яке він може витримати, збільшується пропорційно R^2 . Коли циліндр працює як балка, оперта кінцями на дві опори, то він втрачає форму при збільшенні довжини L . Тому потрібні матеріали з великою питомою жорсткістю, яка рівна відношенню модуля Юнга до густини (п. 1.6).

Пластмаси мають у 50–100 разів менший модуль Юнга в порівнянні з металами. Тому КМ на основі пластиків за жорсткістю значно поступаються КМ на основі металевої матриці, мало придатні для виготовлення великогабаритних конструкцій. Важливою перевагою металокомпозитів є їхня здатність працювати за температури понад 1273 К. Смоли мають тенденцію втрачати міцність при 473–573 К. Їхній опір окисленню, корозії, ерозії різко падає за цих температур. Вони мають малу теплопровідність, тому тріскаються при частому нагріві, охолодженні. Вони в 100–1000 разів менш тверді, ніж метали, тому легко зтираються.

У зв'язку зі сказаним КМ на базі металевої матриці інтенсивно досліджуються. Розглянемо кілька прикладів перспективних металокомпозитів.

3.1. СПОСОБИ ВИГОТОВЛЕННЯ МЕТАЛОКОМПЗИТИВ

На рис. 3.1. наведено схему просочування волокон розплавом. Найшвидшим є метод із використанням вакууму. Ним послуговуються, коли є значна дифузійна взаємодія волокон із розплавом, внаслідок чого волокна втрачають міцність. Тому важливим є зменшення часу виготовлення. Найповільнішим є капілярний метод. Ним користуються, коли потрібно створити достатній зв'язок між волокном та матрицею, забезпечити достатню напругу зсуву на границях волокно-матриця.

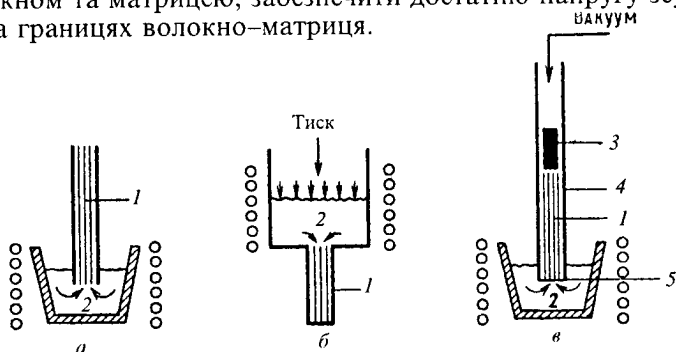
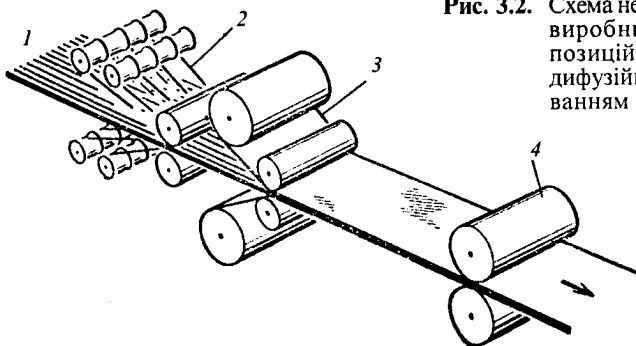


Рис. 3.1. Схема просочування волокон розплавом:

- а* – капілярні сили втягують розплав 2 в трубку з волокнами 1;
- б* – просочування під тиском; *в* – вакуумне втягування розплаву;
- 3 – підігрівник; 4 – стальна труба; 5 – діафрагма

На рис. 3.2 показано, як виготовляють армовану композиційну штабу. На центральній металевій фользі 1 є прокатані канавки. У ці канавки з обох боків лягають волокна 2, які потім закриваються шаром матриці 3. Ця композиційна полоса 4 потім проходить через валки 5.

Рис. 3.2. Схема неперервного виробництва композиційної полоси дифузійним зварюванням



що змотуються з катушок. Потім на волокна з обох боків накладається фольга 3. П'ятишарова заготовка проходить через прокатний стан 4, валки якого розігріті. Тут здійснюється дифузійне зварювання. Якщо волокна борні, а фольга титанова, то швидкість руху заготовки становить 15 см/хв, а температура – 1255 К. Дифузійний шар з дибориду титану має товщину 25–50 нм.

Із п'ятишарових композиційних листів складають пакети, які зварюють під пресом дифузійним шляхом. Коли потрібно виготовити деталь складної конфігурації, наприклад, лопатку компресора авіаційного двигуна, пакет зварюють у відповідній прес-формі.

Для того, щоб виготовити найбільшу лопатку компресора, необхідне зусилля в 5000 т. Це граничне значення для гідравлічних пресів. Щоб зменшити тиск, заготовки розігрівають електричним струмом до більшої температури. Короткий час розігріву унеможливорює створення товстого і часто крихкого шару на границі волокно–матриця. Крім того, на волокна інколи наносять захисний шар (наприклад, з карбіду кремнію в системі алюміній–“борсик”).

При виготовленні КМ із матеріалів, що легко окислюються (Ti, W, Mo, Be тощо) обладнання розташовують у камері, яку відкачують або наповнюють нейтральним (Ar) газом чи відновлювальним (H_2). Роботу з берилієм або з радіоактивними речовинами (композиційне паливо) виконують у скафандрах із використанням складних правил охорони праці (наприклад, найкоротша відстань від населеного пункту до цеху обробки берилію становить 10 км).

Все це дуже здорожує КМ. Виникає запитання, чи варта шкура вичинки?

Для температур до 473–573 К дешевше використовувати склопластики і навіть вуглепластики, бо деталі з них одержують намотуванням і склеюванням волокон. А це дешеві операції.

Коли йдеться про газові турбіни і реактивні двигуни, то подальший прогрес у цій галузі можливий при переважному використанні КМ. Високотемпературні сплави (нікель-хромісті, залізохромісті, залізохромонікелеві тощо) працюють при температурах 1073–1273 К. Коефіцієнт корисної дії газової турбіни в ідеальному випадку (повне згорання палива, робота за ідеальним циклом):

$$\eta_i = \frac{T_H - T_X}{T_H} = \frac{1273 - 573}{1273} = 0,55 \quad (3.1)$$

де $T_H = 1273$ К – температура в камері згорання турбіни,
 $T_X = 573$ К – температура продуктів згорання на виході.

Практично $\eta_{\Pi} \sim 0,3$. Коефіцієнт досконалості газової турбіни $\eta_{\Pi} / \eta_i \approx 0,6$. Якби вдалося створити матеріали, що дозволяють підвищити температуру в робочій камері до 1573 К, то $\eta_{\Pi} \sim 0,64$, а $\eta_{\Pi} / \eta_i \sim 0,7$. Це була б майже ідеальна газова турбіна. Дальність польоту пасажирського лайнера без збільшення маси пального зростає удвічі.

Широке використання таких турбін на стаціонарних об'єктах та в авіації поліпшило б і екологічну ситуацію. Виграш від застосування КМ в цілому перекриває витрати на їхнє вдосконалення та виробництво.

На завершення розглянемо метод [19] екструзії (рис. 3.3). Він забезпечує виготовлення високоякісних безпористих КМ на базі металевої матриці і металевих волокон. Заготовку 6 поміщають у контейнер 13, де є рідина 5. На рідину тиснуть поршнем 2. Рідина передає тиск заготовці. Заготовка продавлюється через матрицю 8, з отвору якої і виходить виріб 11.

Особливості методу:

- крихка заготовка стискається з усіх сторін, тому стає пластичною;
- рідина просочується між поверхнями заготовки та матриці, що полегшує процес деформування.

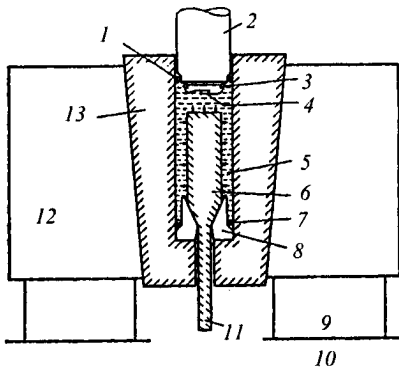


Рис. 3.3. Схема апарата для гідроекструзії:

1, 7 – кільця-ущільнювачі; 2 – поршень; 3 – провід від магнітного вимірювача тиску; 4 і 5 – рідина високого тиску; 6 – заготовка КМ; 8 – матриця; 9 – плитка; 10 – стіл преса; 11 – виріб з КМ; 12 – циліндр, що утримує контейнер 13

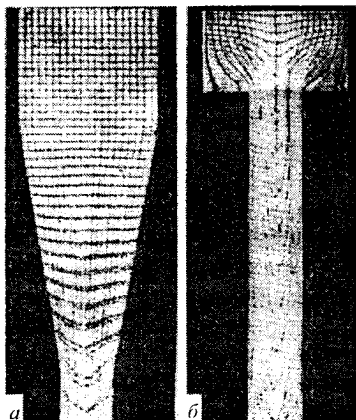


Рис. 3.4. Деформація КМ з алюмінію та дротяної сітки при екструзії (а) та звичайному пресуванні (б)

Гідроекструзія здійснюється за тиску до $3 \cdot 10^9$ Па.

Діаметр контейнера 15–127 мм. Поршень рухається з швидкістю 50 мм/хв.

Швидкість видавлювання 200–4000 м/хв. На рис. 3.4 показано поперечний переріз КМ з алюмінію та дротяної сітки в процесі гідроекструзії (а) і при звичайно-

му пресуванні (б). Видно, що при гідроекструзії структура матеріалу спотворюється набагато менше, ніж при пресуванні. Тому можна екструдувати навіть свердельця із крихких інструментальних сталей чи безпористі паливні елементи з двоокису урану. Можна екструдувати і вироби з вольфраму, КМ ніхром– Al_2O_3 , вапна, гончарної глини тощо. Як пояснити фізичну причину пластичності крихких матеріалів за високого тиску?

З рис. 3.5. випливає, що зі збільшенням тиску пластична деформація зменшується. В п. 1.18 було сказано, що плинність обумовлена рухом дислокації в площині ковзання, рухом дислокації в площині, поперечній до площини ковзання

(за рахунок дифузії атомів чи вакансій до краю півплощини кристалу), дифузією вакансій та занурених атомів незалежно від дислокацій. При збільшенні тиску зменшується міжатомна відстань. Тому зростає висота бар'єрів для ковзання дислокацій.

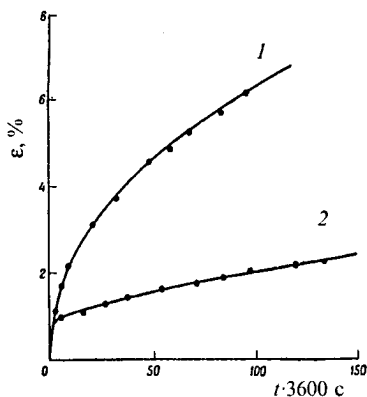


Рис. 3.5. Залежність деформації ϵ від часу t – для кухонної солі:
1 – атмосферний тиск;
2 – тиск $10 \cdot 10^7$ Па

Зростають і висоти потенціальних бар'єрів для руху занурених атомів і вакансій. Тому зі збільшенням тиску зменшується деформація.

У полікристалах і КМ джерелами точкових дефектів у першу чергу є границі зерен та границі матриця–волокно. Тому швидкість деформації збільшується зі зменшенням розмірів зерна чи волокна. Зі збільшенням тиску границі стають досконалішими, менше генерують точкових дефектів. За якогось дуже високого тиску має зменшитись і концентрація рівноважних вакансій, бо утворенню вакансій (пустот) протидіє сила зовнішнього тиску. Концентрація занурених атомів, навпаки, буде зростати. Вказані вище причини уповільнення руху точкових дефектів та дислокацій приводять до зменшення деформації повзучості при збільшенні тиску (рис. 3.5).

Руйнування матеріалу, як було вже розглянуто в п. 1.7, 1.9, 1.19, здійснюється тому, що тріщина досягає критичного розміру і розкривається з великою швидкістю. Зовнішній тиск уповільнює і навіть зупиняє цей процес, якщо його сила перевищує розтягуючу силу у вершині тріщини. Тому навіть крихкі матеріали при екструзії деформуються пластично, а повзучість крихкого матеріалу проходить через три стадії, характерні для металів (п. 1.8): логарифмічну, високо-температурну, дифузійну.

3.2. КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ЖАРОМІЦНИХ СПЛАВІВ ТА МЕТАЛЕВИХ ДРОТІВ

Жаростійкість – це властивість матеріалів чинити опір хімічному руйнуванню при високій температурі. Жароміцність – це здатність матеріалу протистояти механічним навантаженням та руйнуванню при високій температурі.

Платина і жаростійка, й жароміцна до температури 1473 К. Вольфрам жароміцний, але не жаростійкий, бо вже при 773–873 К інтенсивно окислюється на повітрі. Жаростійкі та жароміцні сплави до 1273 К – це – Ni–Cr та Fe–Cr–Ni. Сплав ніхром (65–80 % Ni, 10–30 % Cr) запатентований 1905 року в США. Він жаростійкий до 1575 К і має великий електроопір. Тому застосовується при виготовленні електронагрівників.

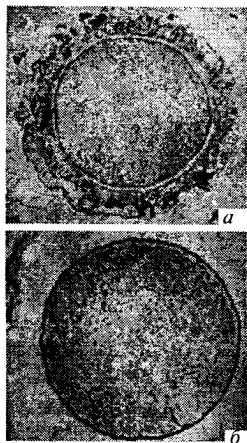


Рис. 3.6. Взаємодія з нікелем вольфрамового дроту (діаметр 2 мм) при нагріванні до 1 473 К протягом 50 годин:

a - дріт без покриття;

б - дріт захищений шаром окису

Значна стійкість проти окислення та газової корозії за високих температур зумовлена утворенням тугоплавких окисних плівок Cr_2O_3 і NiCrO_4 . Якщо в сплавах є домішки Si та Al, то на поверхні виникають також сполуки Al_2O_3 , $(\text{SiO}_2 + \alpha\text{Cr}_2\text{O}_3)$ тощо. Ці плівки щільні, а тому запобігають дифузії кисню в об'єм сплаву та легуючих елементів в окалину. Як тільки окалина злущується, негайно в цьому місці виникає нова. Матеріал захищається

автоматично. З цього погляду його можна назвати інтелектуальним. Сплави Mo, Nb та W жароміцні до 1473–1673 К, тому їх можна використати для армування жаростійких КМ. На рис. 3.6, *a* показано, як біля поверхні вольфрамової дротини, розташованої в нікелі, утворюються нові фази. Це веде до втрати міцності. Отже, важливим завданням при створенні жароміцних КМ є створення захисних покриттів на поверхнях волокон.

Оксидне покриття вольфрамового дроту, наприклад, захищає його від взаємодії з матрицею (рис. 3.6, *б*), тому не зменшується ні його діаметр, ані міцність. Фізхімія захисту покриттям волокон дуже складна. Так, оксидне покриття має бути з металу, атоми якого утримують атоми кисню міцніше, ніж вольфрамові. Тоді оксид не буде відновлюватись атомами вольфраму, покриття не розчинятиметься. В той же час потрібна взаємодія атомів вольфраму з атомами оксиду для того, щоб покриття мало міцне зчеплення з поверхнею вольфраму. Це стосується і взаємодії оксиду з матрицею. Крім того, покриття не повинно містити пори і має бути рівномірним за товщиною. Невизначеність явищ на границі волокно-матриця надзвичайно ускладнює теоретичне передбачення властивостей КМ. Головні результати одержують методом проб і помилок. Технології втаємничені.

Одним із кращих сплавів для виготовлення волокон є сплав W-Re-Hf-C. За температури 1 473 К дріт має міцність

$\sigma_b = 197 \cdot 10^7$ Па, а після 100 годин витримки $\sigma_b = 91 \cdot 10^7$ Па. Міцніших дротів для 1473 К поки що не винайдено.

Яким має бути діаметр волокон у жароміцному КМ? Досі ми стверджували, що волокна повинні бути якомога тоншими, бо існує масштабний ефект міцності (п. 2.2). Крім того, важливим є не лише діаметр волокна, а й відношення довжини волокна до діаметра l/D_b (п. 1.13). Це було правильним для температур, за яких немає хімічної взаємодії волокна з матрицею. За високих температур такої взаємодії уникнути важко. Дифузійний шлях X атома за час t визначається [4] в найпростішому випадку формулою $x^2 = 2Dt$ (D – коефіцієнт дифузії). Якщо дифузія поширилась у волокно на відстань x , то площа поперечного перерізу волокна зменшилась на площу кільця (рис. 3.6, а) $\pi D_b x$.

Оскільки новостворена зона є часто німіцною, то волокно ослаблене. Воно може нести навантаження

$$F_b = \pi D_b (0,25D_b - x) \sigma_b, \quad F_b = \pi D_b (0,25D_b - \sqrt{2Dt}) \sigma_b. \quad (3.2)$$

Оскільки

$$D = D_0 \exp(-U / KT),$$

$$F_b = \pi \sigma_b D_b (0,25D_b - (2D_0 t \exp(-U / KT))^{1/2}), \quad (3.3)$$

де D_0 – константа,

U – енергія активної дифузії,

K – стала Больцмана,

T – температура.

Формула (3.3) задає час роботи композиційного матеріалу при температурі T і допустимому ослабленні волокна. Ослаблення тим менше, чим коротший час t , чим менша температура T і більший діаметр волокна D_b .

Для короткочасного використання КМ треба брати тонкі волокна, бо вони мають велику міцність. Для тривалого використання необхідні великі діаметри D_b . Проте при збільшенні D_b зменшується довготривала міцність σ_b . Отже, існує оптимальне значення D_b . Для вольфрамового дроту, при $t = 100$ – 1000 годин і $T = 1373$ К, $D_b = 0,38$ мм.

Існують обмеження і на густину розташування волокон в КМ. Багато деталей, таких як лопатки турбін, працюють у зоні з тепловим градієнтом. Так, температура поблизу валу, в якому закріплена лопатка, може бути на 100 – 200° меншою за температуру на кінцях лопаток. Тому густина армуючих волокон біля вала має бути меншою.

Волокна в лопатці мають бути розташовані програмовано (як в основі гілки дерева), бо лопатка працює на згин, скручування і розтяг. Крім того, газова турбіна літака працює в циклічному режимі (зупинка–старт). Тому важливо враховувати термічні напруги (2.11) і втому (п. 1.19).

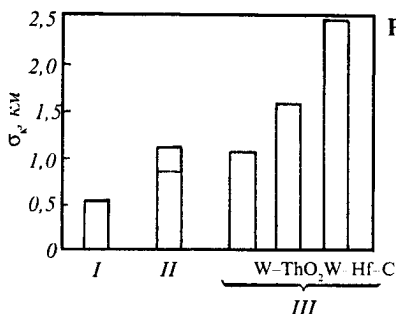


Рис. 3.7. Питома довготривала міцність σ_k ($t = 1000$ год) при 1363 К жароміцного сплаву – I, евтетики – II, та КМ – III із вольфрамового дроту 218, дроту W–ThO₂, дроту W–Hf–C. Частка дроту $V_w = 70$ % об.

На рис. 3.7 наведено значення питомої міцності для кількох матеріалів, а саме:

- 1 – жароміцний нікель–хромовий сплав із легуючими елементами;
- 2 – сплав, закристалізований так, що його зерна мають вигляд волокон і пластин;
- 3 – сплав 218, армований дротами W + 1 % ThO₂, W + 2 % ThO₂ та W–Hf–C.

Видно, що КМ із дротом W–Hf–C мають у 5 разів більшу довготривалу питому міцність, ніж жароміцні сплави. Вона становить $\sigma_b = 42 \cdot 10^7$ Па. Це в 9 разів більше, ніж для жароміцного сплаву (не враховуємо густину, тому σ_b записуємо в Па).

Наскільки це важливо для практики? Оскільки питома σ_b КМ у 5 разів вища за σ_b сплаву, то турбіну можна розкручувати до вдвічі більшої частоти. При цьому зростає потужність і зменшується шум, бо енергія звукових частот переходить в енергію нечутних ультразвукових. Окрім того, поліпшується згорання палива (зростає дальність польоту). КМ, прототиби яких розроблялись 1972 року (рис. 3.7), в 2000 р. використовуються на практиці. Тож не дивно, що запроваджено нові, жорсткіші норми щодо шуму та безпеки довкілля при авіаційних міжнародних перевезеннях. Наскільки нам відомо, цим нормам відповідають мотори АО “Запоріж-Січ” та нові літаки Київського авіаційного заводу ім. Антонова. Які насправді КМ використовуються та яка технологія їх

виготовлення – кожна фірма ці дані втаємничує. Про них стане відомо років через 10–15.

Не лише питома довготривала міцність важлива в газових турбінах. Не менш важливим є опір ударам (п. 1.20, 1.21). На рис. 3.8 наведено величини роботи руйнування при ударах зразків жароміцних сплавів та КМ (60 % об'ємних вольфрамового дроту) на їхній основі.

Опір ударам за кімнатної температури малий, бо дислокації в матриці і особливо в дротах загальмовані, тому в КМ мала пластичність. Зі збільшенням температури випробування зростає рухливість дислокацій. Тому наростає W_k . У КМ мікротріщини гальмуються волокнами, тому опір ударам вищий, ніж у сплаві.

У КМ спостерігається ефект зниження опору ударам, обумовлений обмеженням товщини прошарків матриці між волокнами ("ефект обмеження"). Нехай є два КМ з 40 % об. волокна. В першому, де діаметр волокна $D_b = 0,5$ мм, товщина прошарку матриці $h_1 = 150$ мкм. У другому, де $D_b = 5$ мм, $h_1 = 1,5$ мкм. Товщини прошарків розраховано в припущенні, що волокна розташовані у вузлах гексагональної сітки. Прошарки, як і волокна, мають масштабний ефект міцності (п. 2.2): чим тонший прошарок, тим у ньому більше обмеження дислокацій для руху, тим він менш пластичний. Зниження W_k – наслідок цього. Чим більша швидкість деформації, тим суттєвіший ефект обмеження.

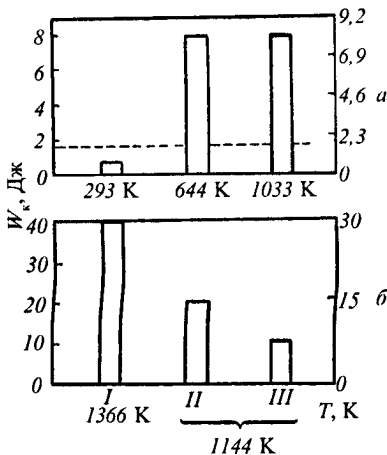


Рис. 3.8. Опір удару W_k при різних температурах T невеликих зразків (а) та стандартних (б) для випробування за Шарпі (рис. 1.38): I – КМ; II і III – жароміцні сплави

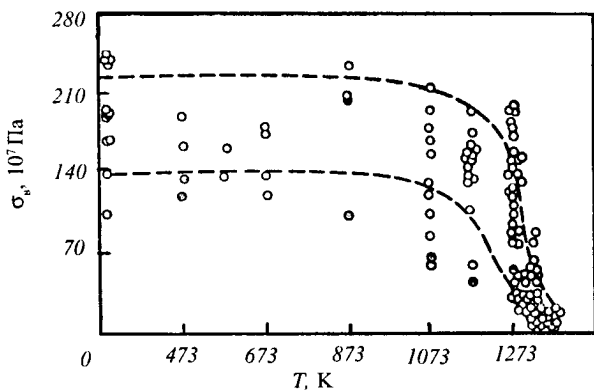
Окрім дислокаційного фактора, необхідно враховувати і фактор блокування матрицею поширення мікротріщини (рис. 1.15): чим тонший прошарок, тим менша імовірність утворення в матриці блокуючої тріщини.

3.3. КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ ІЗ ЖАРОМІЦНИХ СПЛАВІВ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН

Жароміцні сплави вдосконалені майже до межі можливого: питома міцність їх досягає 5–8 км при 1173 К. Теоретично підрахована для цієї температури питома міцність КМ із жароміцного сплаву і вуглецевих волокон $\sigma_b = 15\text{--}30$ км. На практиці досягнута короткочасна питома міцність $\sigma_b \sim 15$ км ($\sigma_b = 84,6 \cdot 10^7$ Па) при $V_b = 50\%$ об'ємних.

Проте дослідники зустрілись із серйозними труднощами при досягненні довготривалої міцності. Виявилось, що у контакті з вуглецевим волокном нікель прискорює рекристалізацію волокна, в результаті якої зростають блоки когерентного розсіювання (малі кристаліти всередині зерна). Крім того, з'являються нові фази. Це веде до зменшення міцності волокон (рис. 3.9). Подібне знеміцнення волокон відбувається в системах С_о–С (973К), ніхром – С (773 К), Pt–С (973 К), Cu–С (973 К).

Рис. 3.9. Зміна міцності на розтяг σ_b графітових волокон при контакті з нікелем протягом 24 год за різних температур T



Пояснити знеміцнення дифузією через границю волокно-матриця важко. Адже в системі $\text{Cu}-\text{C}$ немає розчинності ні в твердому, ні в рідкому стані, бо сили взаємодії атомів вуглецю з атомами міді набагато менші за сили взаємодії в парах $\text{Cu}-\text{Cu}$ і $\text{C}-\text{C}$. Із цієї причини волокна слабо зчеплені з мідною матрицею. Не можна собі уявити, щоб на рекристалізацію в об'ємі волокна впливали мідні атоми, що є на поверхні волокна. Доводиться припускати, що атоми міді дифундують між базисними площинами графіту і там утворюють мідні диски. Це явище називається інтеркаляцією графіту. В системі $\text{Al}-\text{Ve}$ також надзвичайно мала розчинність. Проте знеміцнення берилійових волокон настає внаслідок взаємного розчинення на границі волокно-матриця [20]. Границя є особливою нестійкою системою. Діаграма стану для об'єму не завжди збігатиметься з діаграмою стану для границі вже тому, що на останній є дислокації невідповідності кристалічних структур волокна і матриці. Тому відбуватиметься взаємодія волокна з матрицею, яка спричинить утворення нерівностей на поверхні волокна. Нерівності є концентраторами напруг, що зумовлюють зменшення міцності.

Концентрація напруг (п. 1.7) залежить від глибини тріщин ерозії, отже, від товщини границі волокно-матриця та від величини шорсткості на поверхні волокна. Те, що ослаблення волокон графіту настає за малих (773–973 К) температур, свідчить про зменшення міцності внаслідок поверхневої дифузії. Чим менший діаметр волокон, тим більша питома поверхня (площа циліндра поділена на його об'єм), тим значущішою є роль границі волокно-матриця в знеміцненні волокна внаслідок дифузії.

Поверхня, будучи потужним джерелом вакансій, може впливати і на рекристалізацію в об'ємі волокна навіть тоді, коли волокно нагрівають у вакуумі. На рис. 3.10 спостерігаємо, як здійснюється рекристалізація золотої дротини у вакуумі [21] при $T \sim 1100$ К протягом 40–70 хв. Спостерігаємо, як на волокнах з'являються границі, нахилені під кутом $\sim 45^\circ$ до їхньої осі (позиції 2–3). Волокна в процесі відпалу розтягувались під силою власної ваги, але створюється враження, що вони стискалися. Так, на рис. 3.10 (позиції 4–8) бачимо, що ділянки волокон наповзають одна на одну. При завершенні рекристалізації нерівності округлюються (позиції 9–13) і поступово зникають (15–17). Подібне

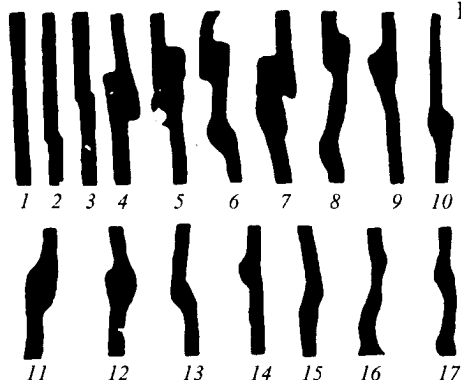


Рис. 3.10. Рекристалізація золотого дроту діаметром 10 мкм за температури 1050–1100 К протягом 40–70 хв: 1 - початковий вигляд дроту; 2-3 - перша; 4-8 - друга; 9-17 - третя стадії рекристалізації [21]

спостерігалось і при відпалі платинових та алюмінієвих волокон [22].

Нерівності на початкових етапах рекристалізації можна пояснити відносною свободою окремих ділянок волокна: в об'ємі дротини зерно росте довільним чином. Але на границі контакту зерен атомні площини мають збігатися якомога краще з точки зору мінімуму енергії границі. Тому виникають сили, що орієнтують сусідні зерна під певним кутом.

На другому етапі рекристалізації з'являються зигзаги і навіть "наповзання" зерна на зерно. Зрозуміло, що в цьому процесі важливу роль відіграє енергія границь, густина та рухливість дислокацій і концентрація вакансій.

При відпалі вуглецевих волокон із нікелевим покриттям (рис. 3.9) має спостерігатись подібна зміна форми волокон, у результаті чого і зменшується міцність.

Ахілесовою п'ятою вуглецевих волокон є надзвичайно сильна окислюваність. При 873 К волокна повністю вигорять за 5 годин. Швидкість окислення волокон у композиції вища порівняно з вільними волокнами. Цей парадокс пояснюється тим, що кисень дифундує з нікелю до волокон у атомарному стані, тобто в найбільш активній формі. Є дифузія кисню з поверхні зразка і через торець волокна. Знеміцнення і окислюваність волокон у металевих матрицях можна зменшити, використовуючи моноволокна великого (100–200 мкм) діаметра.

Все сказане вище стосується пучків волокон, що склалися із 1000–40 000 ниток (діаметром 6–10 мкм кожна). Пучки

волокон перед виготовленням КМ покривають електролітично відповідним металом. Електроліт добирають так, щоб покривались плівкою і внутрішні нитки пучка. Такі електроліти мають “велику розсіювальну здатність”. Серед металів, точка топлення яких вища за 1273 К, можна назвати дев’ять, які є стабільними у контакті з вуглецевою поверхнею. Це реній, іридій, родій, платина, паладій, кобальт, нікель, мідь, золото. Стабільність забезпечується обмеженою розчинністю вуглецю в цих металах у твердому стані. Для КМ широкого вжитку можна використати лише нікель, частково – кобальт. У них гранична концентрація вуглецю при 1584 К становить 5–9 % атомних. Вони добре змочують графіт [23]. Так, робота адгезії (еквівалентна роботі, яку потрібно виконати, щоб розділити контактне з’єднання одиначної площі) перевершує $A \sim 2,5 \cdot 10^{-4}$ Дж/см². Чиста мідь погано змочує графіт ($A \sim 0,3 \cdot 10^{-4}$). Тому для виготовлення КМ Cu–C до міді додають 1 % ат. хрому або ванадію.

Отже, КМ на основі жароміцного сплаву та вуглецевих волокон можна вдосканалити, використавши вуглецеві волокна великого діаметра (100–200 мкм), наносячи на їхню поверхню захисні покриття нікелю, кобальту та складних сполук, що добре змочують волокно і матрицю та не пропускають до поверхні волокон кисень. Це суперечливі з точки зору фізхімії вимоги до покриттів. І важко, але необхідно, здолати ці протиріччя.

3.4. КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ З ТИТАНОВОЮ МАТРИЦЕЮ

Крила і хвостове оперення дозвукових літаків доцільно робити з алюмінієвих сплавів і КМ на основі пластмасової матриці. При надзвукових швидкостях внаслідок тертя об повітря та аеродинамічних ефектів температура поверхонь зростає нерівномірно, тому виникають термонапруги, а міцність матеріалу обшивки зменшується. В ідеальному газі (при тискові 10^5 Па і $T \sim 300$ К) температура носової точки фюзеляжу перевищує температуру топлення заліза при швидкості $6M$ (число Маха $M = V/c$, де V і c – швидкості об’єкту і звуку) і вольфраму при $9M$. У реальному газі ці температури значно менші. Так, при $6M$ $T \sim 600$ К. За цієї температури можуть працювати титанові сплави (з відомих легких і нешкідливих для доквілля).

При $M > 1$ змінюється і конструкція літака. Наприклад, потоншують крила. Чим тонше крило, тим більше воно згинається (рис. 1.2) під дією однакового навантаження. Щоб крило не згиналось, мають бути матеріали жорсткіші та міцніші, ніж алюмінієві сплави. Титан відповідає цим вимогам. При реальній міцності $105 \cdot 10^7$ Па титан рівноцінний (з урахуванням густини) високоякісній сталі з міцністю $210 \cdot 10^7$ Па. Перевага титану перед Al у тому, що він має малий коефіцієнт термічного розширення ($Ti - 8,4 \cdot 10^{-6}$; $Al - 23,9 \cdot 10^{-6}$), близький до к. т. р. відомих волокон ($B - 6,3 \cdot 10^{-6}$, $SiC - 4,0$). Тому в КМ, створених на базі титанової матриці, малі термічні напруги. Значна жорсткість титанової матриці дозволяє менш щільно армувати КМ у позаосьових напрямках. Це ще одна перевага Ti перед Al.

Суттєвим недоліком Ti є його велика хімічна активність. При 673–873 К титан покривається захисною окиснонітридною плівкою. За вищої температури захисні властивості окалини втрачаються. Титан плавлять у вакуумі, нагріваючи його електронним променем [24], або в захисній атмосфері.

З борними волокнами титан взаємодіє, утворюючи диборид титану. Внаслідок цього міцність КМ Ti–B набагато нижча за адитивну (п. 1.15). Не рятують ситуацію і покриття борних волокон плівками SiC (“борсик”), B_4C чи BN.

Швидкість реакції Ti з волокнами SiC менша, ніж з волокнами бору. Проте волокна SiC втрачають міцність внаслідок дифузії вуглецю в матрицю. При цьому ослаблюється і матриця. Швидкість реакції можна зменшити, використовуючи сплави $Ti - 6\% Al - 4\% V$, або $Ti - 13\% V - 11\% Cr - 3\% Al$. Границя міцності таких КМ $\sigma_x \sim 100 \cdot 10^7$ Па, модуль пружності $E_k \sim 25\,000 \cdot 10^7$ Па ($V_b \sim 28\%$ об.) Матриця має $E_m \sim 11\,000 \cdot 10^7$ Па $\sigma_m \sim 80 \cdot 10^7$ Па. Вдвічі більша жорсткість КМ у порівнянні з матрицею дозволяє використовувати його для виготовлення лопаток компресорів реактивних двигунів.

Важливе завдання при виготовленні КМ на базі титанової матриці – скоротити час високотемпературного нагріву, щоб на границі волокно–матриця не утворився крихкий прошарок (або щоб його товщина була якомога меншою). Приклад такої технології наведено на рис. 3.2.

Перспективним є КМ, армований берилійовим дротом, – завдяки рекордно високій питомій жорсткості. Але і тут головне завдання технологічне: необхідно процес виготов-

лення КМ здійснювати за якомога нижчої температури, щоб берилійовий дріт не ослаблювався. Перспективним є метод гідроекструзії (рис. 3.3).

3.5. ЕВТЕКТИЧНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

При кристалізації деяких сплавів можуть виникати стержневі або пластинчаті структури (рис. 3.11), схожі на КМ. Такі КМ називають природними. Щоб вони утворилися, необхідне виконання двох умов:

- діаграма стану сплаву мусить мати евтектичну точку (рис. 3.12),
- відвід тепла від розплаву потрібно здійснювати програмовано.

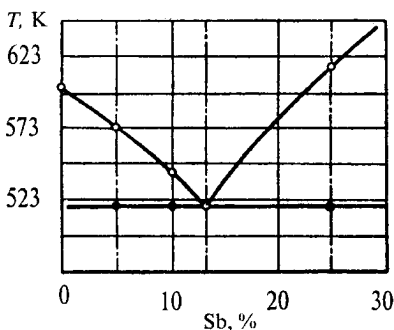
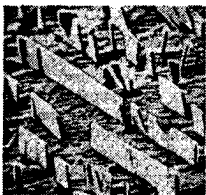
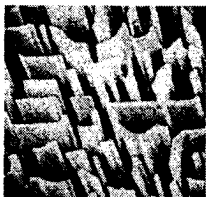
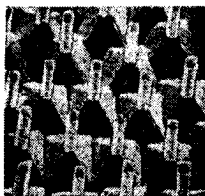


Рис. 3.12. Діаграма стану сплавів Pb-Sb

Рис. 3.11. Стержневі або пластинчаті структури, що виникають при направлений кристалізації евтетик [25]

3.5.1. Фізхімія фаз евтектичного КМ

Евтектична рівновага є нонваріантною: за даного тиску температура і склад системи визначається однозначно. За такої рівноваги система з n компонентів містить $n+1$ кількість фаз.

Подвійній евтектиці відповідає реакція $P = \alpha + \beta$, тобто з рідини під час кристалізації виділяється два твердих розчини α і β .

Розглянемо, наприклад, сплав Pb–Sb із доевтектичною концентрацією $C = 10\%$. При 530 К (рис. 3.12) маємо: кількість компонент $n = 2$, кількість фаз $n + 1 = 3$. Цими фазами є кристали Pb, кристали Sb і рідина. За охолодження рідина спочатку кристалізується свинець, рідина збагачується на Sb, поки концентрація Sb в рідині не стане евтектичною $C = 13\%$. Далі рідина буде тверднути в суміш із дрібних кристалів Sb та Pb. Якби ми взяли розплав із $C \sim 20\%$, то спочатку виникали б кристали Sb, а концентрація рідини наближалась до $C = 13\%$. Потім виникала б знову суміш дрібних кристалів Pb і Sb. Якби вдалось точно підібрати концентрацію $C = 13\%$ на самому початку, то в евтектичній точці була б рідина, кристали Sb і Pb ($n + 1 = 3$). Після затвердіння виникала б суміш і не було б великих кристалів Pb або Sb.

“Третник” – евтектичний сплав Pb–Sn – ще в 100 р. до н. е. римляни використовували для паяння свинцевих труб [25], бо евтектики мають низьку точку топлення. Їхні складові перебувають у рівновазі, тому вони існують окремо при нагріванні до точки топлення. Сили зв'язку на границях між фазами великі, тому в евтектик мала енергія границь.

Схему установки для спрямованої кристалізації наведено на рис. 3.13. Кристали фаз евтектики орієнтуються вздовж напрямку руху тепла. Якщо тигель 2 виконати у формі лопатки газової турбіни, то в тиглі закристалізується готовий виріб (рис. 3.14). Змінюючи програмованим способом градієнт температури вздовж тигля 2,

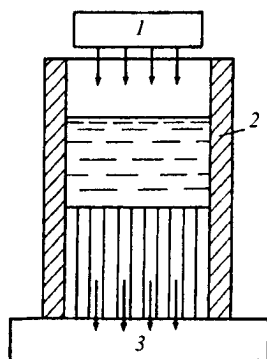


Рис. 3.13. Схема установки для спрямованої кристалізації [25]:

1 – джерело тепла, 2 – термоізолюваний із боків тигель;
3 – холодильник. Стрілки – напрям руху тепла

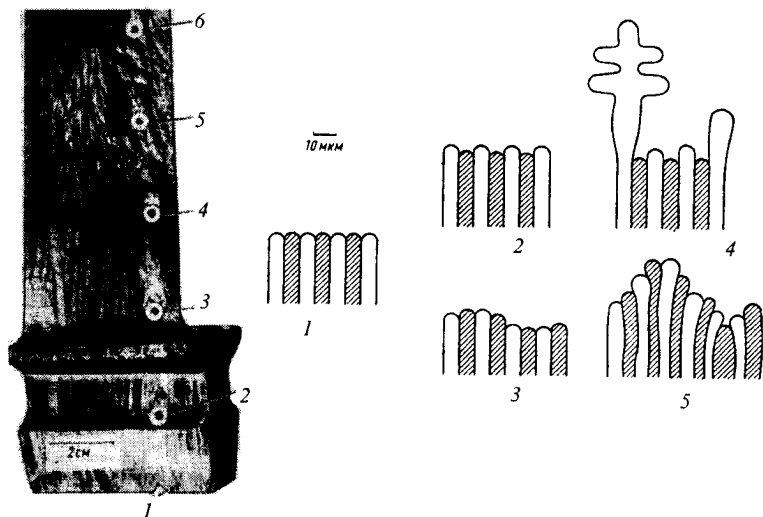


Рис. 3.14. Лопатка газової турбіни, одержана методом спрямованої кристалізації евтектики [25] та нестабільності границі рідина–кристал у евтектичному сплаві:

1 – плоска стабільна границя; 2 – нестабільність, зумовлена доевтектичною або заевтектичною концентрацією; 3 – нестабільність, зумовлена неоднаковістю температурного градієнта по границі; 4–5 – нестабільності при наявності сторонніх домішок

можна одержувати програмовану зміну діаметра та напрямку росту кристалітів.

Затвердіння евтектики відбувається на границі розділу рідина – кристал. Ця границя має поверхневу енергію, тому прагне бути найменшою за площею (рис. 3.14, 1). При конденсації атомів на границю виділяється тепло. Тому біля неї є градієнти концентрації і температури. Якщо концентрація рідини менша евтектичної, наприклад $C = 12,8\%$ для сплаву Pb–Sb (рис. 3.12), то свинцеві кристали будуть рости швидше, (рис. 3.14, 2) і виступатимуть над кристалами Sb. Якщо в рідині є області з нижчою температурою, то там кристали ростимуть швидше, границя викривиться (рис. 3.14, 3).

Якщо в рідині є домішки атомів, що активізують ріст кристалів свинцю, то кристали почнуть активно рости, виникнуть деревовидні структури.

Кристаліт, що з невідомої причини пережене усі інші, має додаткові переваги: його краще омиває рідина, до нього

більше надходить атомів. Він почне рости ще швидше, поки не попаде в зону підвищеної температури (рис. 3.14, 4).

Можливі й інші нерегулярності. Ці нерегулярності зумовлюють непаралельний ріст кристалів, утворення пор та дефектів кристалічної будови. Тому для одержання міцних КМ необхідно використовувати досконалу технологію.

Міцність КМ тим більша, чим міцніші волокна. Їхня ж міцність зростає зі зменшенням діаметра (п. 2.2). Тому евтектичні КМ потрібно кристалізувати так, щоб структурні складові (волокна, пластини) були якомога тонші. Розглянемо, від чого це залежить.

Атомно гладеньку поверхню границі рідина–кристал можна прибудувати одним способом: необхідно розташувати атоми в площині. Ентропія такої поверхні $K \ln N = 0$ ($N = 1$ – це кількість способів, якими можна досягти такого стану). Криволінійну поверхню розділу рідина–кристал (р–к) можна здійснити багатьма способами ($N \gg 1$), тому така поверхня дуже ймовірна, а ентропія цього стану значна.

Як відомо з термодинаміки, реалізуються на практиці ті процеси, в яких більша ентропія. Проте при збільшенні шорсткості границі розділу р–к зростає її площа і поверхнева ентропія. Отже, велика шорсткість вигідна з точки зору ентропії, але не вигідна енергетично. Ясно, що існує оптимальний варіант, коли шорсткість невелика, але й не мала, і відповідає термодинамічним умовам росту. Шорсткість границі р–к залежить також від переохолодження ΔT рідини на фронті кристалізації.

Переохолодження $\Delta T = T_c - T$, де T_c – точка кристалізації евтектики при дуже повільному відводі тепла та малій конвекції, T – реальна температура, нижча за T_c .

Коли ΔT мала, атоми встигають зайняти на поверхні найбільш вигідні місця, нерівності на границі р–к будуть малі. При великих ΔT тверда фаза матиме велику шорсткість поверхні, велику концентрацію дефектів і навіть може мати аморфну структуру. Швидкість росту кристалів V зростає зі збільшенням ΔT :

$$V = K_1 \Delta T, \quad (3.4)$$

де K_1 – константа сплаву.

Якщо на границі р–к є гвинтова дислокація (рис. 2.2), то швидкість росту кристалу при тому ж переохолодженні ΔT

буде більшою, бо атом, що потрапив на “сходінку” гвинтової дислокації, утримується кількома атомними зв'язками і не може знову перейти в рідину. Експеримент доводить, що

$$V = K_2 \Delta T^2. \quad (3.5)$$

Для атомно гладенької поверхні

$$V = K_3 \exp(-K_4/\Delta T), \quad (3.6)$$

де K_2 , K_3 , K_4 – константи.

Швидкість росту різних кристалографічних площин різна. Якщо є щільнопакована площина кристалу, то на її добудову потрібно більше атомів. Тому швидкість росту щільнопакованих площин менша за швидкість росту нещільнопакованих. Якщо маємо сплав, а не чисту речовину, то ситуація може бути зворотною: коли сила взаємодії атомів різних сортів на щільнопакованих площинах велика, то атоми майже не реадсорбуються з поверхні кристалу в процесі його росту, тому швидкість росту площини буде велика. Товщину стержнів (пластин) регулюють швидкістю кристалізації V .

3.5.2. Поверхнева енергія в евтектичних композиційних матеріалах

Евтектика, що затверділа з середньою швидкістю кристалізації, має питому площу поверхонь розділу між пластинками близько 10^4 см^2 на 1 см^3 об'єму, тобто 10^4 см^{-1} . Це велика площа. Вона визначає багато властивостей КМ. Термодинамічною величиною, що характеризує поверхню розділу, є робота $\gamma = \frac{dA}{dS}$, де dS – площа, для утворення якої виконана робота dA за постійних температури, об'єму та хімічного потенціалу. Наприклад, мала крапля ртуті, що лежить на склі, має майже сферичну форму і пружинить, як м'яч. Щоб її розплюнути в диск, необхідно виконати роботу.

Найбільше значення поверхневої енергії реалізується на зовнішніх поверхнях твердого тіла. На границі, що розділяє два зерна металу одного сорту, поверхнева енергія приблизно втричі менша. Якщо на границю дифундують домішки, то це енергетично вигідно. Внаслідок цього поверхнева енергія зменшується. Для того, щоб сублімувати (випарувати) шар атомів із твердої поверхні, необхідно утворити дві нові поверхні. Тому між поверхневою енергією γ і теплотою

сублімації існує пропорційна залежність. Щоб розплавити шар атомів, треба відірвати їх від поверхні і перемістити в рідину. Тому між теплою топленья і енергією у границі k -р також існує пропорційна залежність. Із цієї ж причини у тим більша, чим більша точка топленья.

Щоб розплавити кристал, необхідно так ослабити зв'язки між атомами, аби рідина могла текти. Чим вища точка топленья – тим сильніші міжатомні зв'язки. І тим важче утворити нову поверхню.

Викривлення поверхні розділу веде до зміни хімічного потенціалу (тобто енергії, на яку зростає внутрішня енергія, ентальпія, вільна енергія чи термодинамічний потенціал при додаванні частинки до системи з N частинок):

$$\Delta\mu = \mu_r - \mu_n = \gamma V \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (3.7)$$

де μ_r, μ_n – хімічні потенціали криволінійної (радіус r) та плоскої поверхонь;

r_1, r_2 – радіуси кривизни у двох взаємно перпендикулярних напрямках;

V – атомний (молярний) об'єм чистої фази.

Фаза, охолоджена до температури T , за хімічним потенціалом відрізняється од рівноважної фази на величину

$$\Delta\mu \sim H_T V (T_T - T) / T_T, \quad (3.8)$$

де H_T – питома теплота топленья, T_T – точка топленья кристала.

З (3.7) і (3.8) знаходимо температуру топленья сферичної частинки ($r_1 = r_2 = r$):

$$T = T_T - 2\gamma \frac{T_T}{rH_T}. \quad (3.9)$$

При $r \sim 5-50$ нм точка топленья міді й срібла зменшується приблизно на 400° .

При малому r зменшується і температура розчинення-кристалізації частинок (волокон, наприклад) евтектичного КМ.

Якщо вони сферичні, то у формулу (3.9) необхідно підставляти γ , що дорівнює поверхневій енергії на границі розділу фаз.

Розглянемо, які чинники впливають на поверхневу енергію $\gamma_{\text{ср}}$ на границі контакту α і β фаз евтектичного КМ.

У фазі α існують сили взаємодії атомів $A-A$, а в фазі β атомів $B-B$, на границі $\alpha-\beta$ існують сили $A-B$. Якщо сили $A-B$ менші за сили $A-A$ і $B-B$, то на атоми A , що на границі, діють результуючі сили, спрямовані всередину фази α , а на

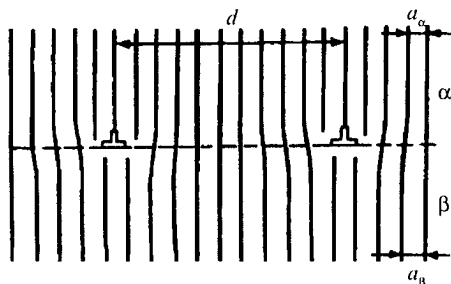


Рис. 3.15. Модель границі розділу фаз α - β при однаковій кристаліграфічній орієнтації та різних ($a_\beta > a_\alpha$) параметрах ґратки [25]

атоми B – результуючі сили, що направлені всередину фази B . Тому плівка атомів A стискає об'єм частинки фази α , як гумова плівка надувної кулі стискає повітря. У плівці атомів A виникає поверхневий натяг і пов'язана з ним поверхнева енергія. Те ж саме відбувається і в плівці атомів B .

Так виникає хімічний вклад γ_x в енергію $\gamma_{\alpha\beta}$.

Другий доданок γ_g в γ_x зумовлений неможливістю зістикувати атоми площини сусідніх кристалів без уведення на границю дислокацій.

На рис. 3.15 показано границю α - β , коли міжплощинна відстань $a_\beta > a_\alpha$. Тоді виникають крайові дислокації, відстань між якими d тим менша, чим більше відрізняються a_β і a_α .

На рис. 3.16 наведено структуру границь двох зерен однієї фази, площини яких утворюють двограний кут θ . Енергія дислокаційної похилої границі має мінімум при $\theta = 53^\circ$, зумовлений вдалою конфігурацією дислокаційної сітки.

Третій вклад γ_e в $\gamma_{\alpha\beta}$ зумовлений контактною різницею потенціалів на границі α - β .

Нехай куб фази α привели в контакт із кубом фази β . Припустимо, що концентрація електронів провідності $n_\alpha > n_\beta$, і їхня енергія більша в α -фазі. Тоді електрони будуть перебігати з куба α у куб β . Куб β зарядиться від'ємно, а α – додатно. Виникне контактна різниця потенціалів, яка зупинить подальше перетікання. Так виникне електрична складова γ_e енергії $\gamma_{\alpha\beta}$ на границі α - β .

Заряди на гранях обох кубів, що контактують, одноіменні. Тому атоми A - A відштовхуються один від одного електричними силами, що виникли внаслідок перетікання

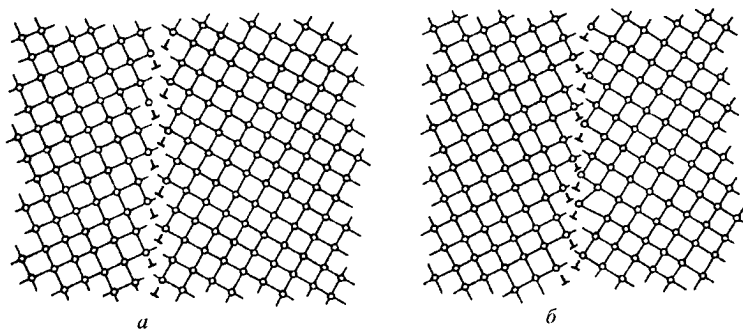


Рис. 3.16. Приклади симетричних нахилених границь [25]:
 $a - \theta = 53^\circ$, $b - \theta = 60^\circ$

електронів і притягують до атомів в гранях $B-B$. За рахунок цього зменшується поверхневий натяг і поверхнева енергія. Тому $\gamma_c < 0$. У випадку границі розділу р-к $\gamma_c = (140-320) \cdot 10^{-3}$ Дж/м², що близьке до $\gamma_{pk} = (95-180) \cdot 10^{-3}$ Дж/м² для ряду металів (Al, Cu, Ag, Au).

Може статися, що атоми A повільно кристалізуються, а атоми B – швидко. Тоді α -фаза полегшує утворення β -фази. Так само можна пояснити і змочування кристалу рідинами [25], вважаючи, що

$$\gamma_{\alpha\beta} = \gamma_x + \gamma_g + \gamma_e. \quad (3.10)$$

Але на границі р-к дислокації невідповідності кристалічних структур відсутні, бо в рідині немає кристалічної будови. Тому $\gamma_g = 0$.

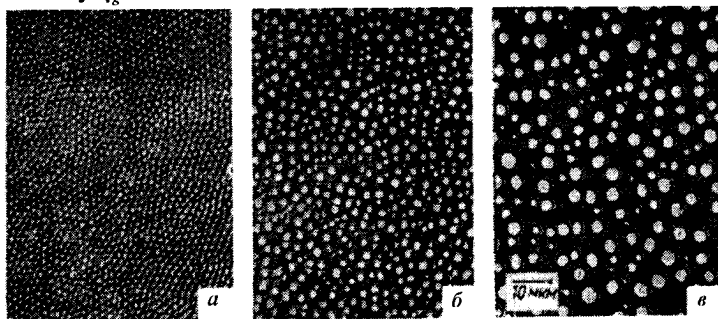


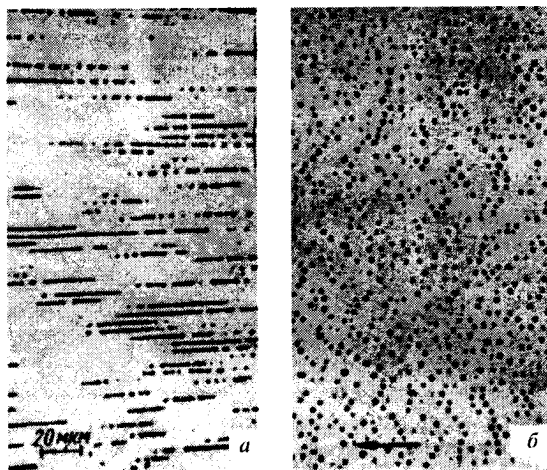
Рис. 3.17. Збільшення діаметра волокон евтектичного КМ NiAl-Cr після відпалу при 1673 К протягом 5 (а), 75 (б) і 160 (в) годин [25]

3.5.3. Стабільність евтектичних композиційних матеріалів за високих температур

Евтектичні КМ за постійної температури термодинамічно стабільні. За високої температури вони набагато стабільніші, аніж штучні КМ. Якщо питома поверхня становить $1 \text{ см}^2/\text{см}^3$, то поверхнева енергія КМ мінімальна, і КМ не змінюється протягом тривалого часу. Проте бажання отримати КМ із якомога більшою міцністю реалізується при дуже тонких волокнах і пластинках, коли питома поверхня досягає $10^6 \text{ см}^2/\text{см}^3$. Такі КМ нестабільні за високої температури, бо в них зосереджена велика поверхнева енергія. Нестабільність структури КМ полягає у рості діаметра волокон, наприклад (рис. 3.17), або сфероїдизації волокон чи пластин (рис. 3.18). Зміна діаметра волокон D_v КМ при відпалі протягом часу t відбувається згідно з параболічним законом:

$$D_v^3 - D_{0v}^3 = \gamma_{\alpha\beta} t C \beta T^{-1} \exp(-U / KT), \quad (3.11)$$

Рис. 3.18. Кінетика перетворень стержнів Cu_2O (ліве фото) КМ $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}$ у сферичні частинки (праве фото) при відпалі КМ [25]



де $D_{0в}$ – діаметр волокна в час $t = 0$, C – рівноважна концентрація, β – константа, T – температура, U – енергія активної дифузії атомів у матриці.

Ідеальний варіант з точки зору стабільності: $D_{в} - D_{0в} \sim 0$ при великому t і за високої температури T . Щоб цього досягти, необхідно:

- знизити енергію на границі розділу фаз $\gamma_{\alpha\beta}$ за рахунок легування домішками або епітаксiального росту (рис. 3.15);
- зменшити кривизну фазових границь (вирощувати не волокна, а пластини);
- збільшити енергію U та зменшити концентрацію C .

У КМ $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}$ мала енергія дифузії U кисню, тому настає швидка сфероїдизація волокон (рис. 3.18).

В КМ $\text{NiAl}-\text{Cr}$ з часткою волокон 34 % об. волокна теж ростуть швидко, бо оптимальною є концентрація 20 % об. [25].

Більш стійкими є КМ, у яких волокна мають грані. Щоб почалась сфероїдизація волокон, необхідно, аби на них виникали перетяжки (“шийки”), при цьому різко зростатиме енергія граней.

3.5.4. Використання евтектичних композиційних матеріалів у техніці

На рис. 3.19 наведено схему навантаження лопатки газової турбіни та умови роботи високотемпературного матеріалу. Температура найменша біля основи лопатки (бо вал турбіни, в якому закріплена лопатка, охолоджується) та на кінці (де велика лінійна швидкість і менший потік гарячого газу). Напруга найбільша біля основи, бо тут складаються усі відцентровні сили, що виникають на окремих її ділянках. Крім того, лопатка працює як балка, закріплена за один кінець (рис. 1.5). Де температура найбільша, там ресурс наджароміцного сплаву найменший (100 годин). Ресурс евтектичного КМ найменший біля основи, де найбільші напруги. З цим легко боротися, збільшуючи поперечний переріз лопатки біля основи. В цілому, ресурс лопатки з КМ у 10–20 разів більший за ресурс лопатки зі сплаву. Отже, перспективність евтектичних КМ для використання за високих температур доведена на практиці.

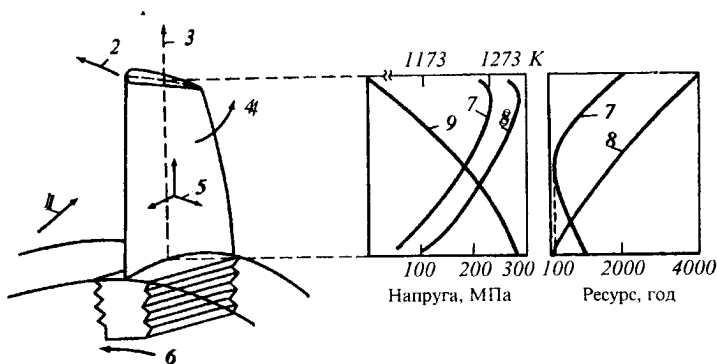


Рис. 3.19. Схема [25] навантаження лопатки газової турбіни (лівий рисунок):

- 1 - потік газу, що обертає турбіну;
 - 2 - сила, що згинає лопатку;
 - 3 - інерційна сила, яка розтягує лопатку;
 - 4 - напрям скручування лопатки навколо власної осі;
 - 5 - осі, уздовж яких діють вібрації;
 - 6 - напрям обертання вала турбіни.
- Залежність температур (7, 8, середній рисунок) та напруги (9) від координати на лопатці:
- 7 - наджароміцний сплав Rene 120;
 - 8 - евтектичний КМ $Co-TaC$.

Залежності ресурсу ділянок матеріалу від розташування їх на лопатці (правий рисунок)

3.6. КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ЗАХИСТУ ВІД АЕРОДИНАМІЧНОГО НАГРІВАННЯ

При поверненні об'єкта з космосу його кінетична енергія внаслідок тертя об повітря перетворюється на теплову. Температура поверхні перевищує температури топлення найтугоплавкіших речовин. Захист від такого перегріву здійснюється за допомогою матеріалів, які розкладаються (абляційні) чи випаровуються.

3.6.1. Фактори, які діють на матеріал

Якщо швидкість катера V на воді менша від швидкості руху поверхневої хвилі C ($V \ll C$), то перед катером рухається гребінь хвилі, права і ліва сторони якого утворюють тупий кут. Коли швидкість руху $V > C$, то кут “зламу” фронту хвилі гострий. Аналогічне явище спостерігається і в повітрі (рис. 3.20). Половина кута між сторонами фронту хвилі α називається кутом Маха.

У залежності від радіуса закруглення передньої кромки об'єкта r та числа Маха точка максимального збурення середовища A на вершині конуса хвилі міститься на різній відстані AB від об'єкта.

Швидкість V_1 руху повітря відносно об'єкта максимальна перед A (пунктир на рис. 3.20), потім вона різко зменшується до значення V_2 і спадає до нуля перед поверхню об'єкта. Тиск p_1 зростає до p_2 в точці A круто, потім наростає плавно до точки B на “носі” об'єкта. Тому на об'єкт, особливо на його центральну частину, діє велика сила тиску.

Кінетична енергія якоїсь маси повітря $0,5mV_1^2$ спочатку різко зменшується до значення $0,5mV_2^2$, а потім плавно спадає до нуля. Повітря дуже швидко стискається (адиабатичний процес) на ділянці AB і нагрівається. При цьому справедливі співвідношення:

$$V_1 \cdot V_2 = C^2, \quad T_B = T_0 [1 + \frac{\chi-1}{2} M^2],$$

де C – швидкість звуку, M – число Маха, $\chi = C_p / c_v$ (відношення теплоємностей),

T_B і T_0 – температури повітря в точці B і далеко перед об'єктом.

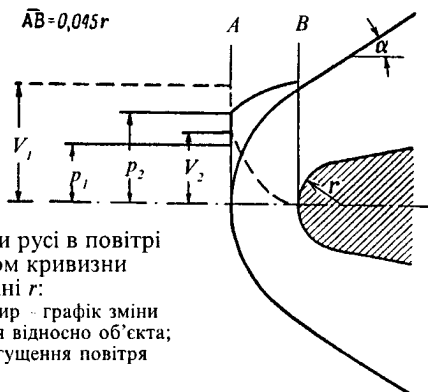


Рис. 3.20. Ударна хвиля при русі в повітрі об'єкта з радіусом кривизни передньої поверхні r :
 α – кут Маха, пунктир – графік зміни швидкості V повітря відносно об'єкта;
 парабола – фронт згущення повітря

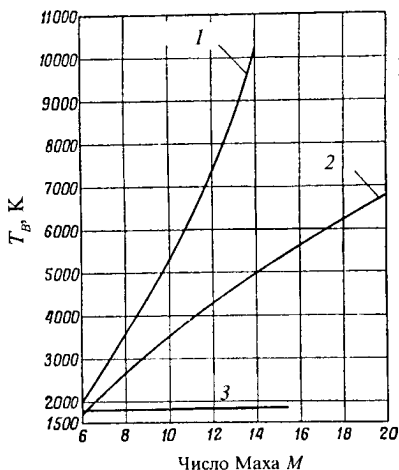


Рис. 3.21. Температура T_B передньої точки B об'єкта (рис. 3.20) в залежності від числа Маха при русі в повітрі на висоті 37 км, де $T_0 = 255$ К: 1 – повітря як ідеальний газ, 2 – реальне повітря; 3 – точка топлення заліза

На рис. 3.21 показано, що температура передньої точки $T_B > 2000$ К при $M = 7$. Молекули газу збуджуються, тому світяться і навіть дисоціюють на атоми. З'являється агресивний атомарний кисень. Вище 5000 К наростає частка вільних електронів та іонізованих атомів. Передача тепла від газу до об'єкта здійснюється за рахунок конвекції та випромінювання.

Табл. 3.1

Умови повернення в густі шари атмосфери різних об'єктів [20]

Параметри повернення	Балістичні ракети	Супутники	Ракети на Марс
Кут входу, градуси	-15	-3	-90
Тепловий потік, 4190 Дж / см ² ·сек	5400	190	550
Час нагріву, сек	35	300	40
Загальна густина тепла, 4190 Дж/см ² ·сек	95 000	27 000	11 000
Тиск на передню площадку, 10 ⁵ Па	40	1	4

З таблиці 3.1 можна зробити висновок, що тиск на точку B об'єкта не досягає значних величин. Проте він діє на поверхню, матеріал якої перебуває в рідкому стані. Потік газу просто здуває рідку плівку з поверхні. Щоб це здування не було швидке, необхідно брати матеріал із малою теплопровідністю. Тоді товщина рідкої плівки буде мала, а швидкість здування матеріалу допустимою.

При розробці абляційних матеріалів їх випробовують [30] у лабораторії за допомогою реактивних пальників, схожих на паяльну лампу. В пальнику є джерело тепла (електрична дуга, наприклад) або це тепло виділяється при згоранні суміші газів, яку нагнітають у пальник (технічна назва – аеродинамічна труба). Можна досягти швидкостей газу $M = 15-20$ за температур 5000 К (ціанове полум'я), 7000 К (електрична дуга між вугільними електродами – “вугільна дуга”), 15 000 К (“металева дуга”). Такі високі температури досягаються завдяки великому тиску в камері згорання. Товщину абляційного матеріалу вибирають такою, щоб він прослужив 1–5 хв (таблиця 3.1), захищаючи об'єкт від перегрівання.

3.6.2. Механізми теплозахисту абляційними композиційними матеріалами

Теплозахисний КМ може бути шаруватим. Зовнішні шари, розпадаючись, беруть на себе головний тепловий удар. Внутрішні повинні протистояти силам, що діють на зовнішні шари. Розігрівання внутрішніх частин апарата, зумовлене теплопровідністю та випромінюванням, обмежується теплоізолюючими матеріалами і поверхнями, розташованими на внутрішній стороні теплового екрана. Фізичні параметри теплоізолюючих матеріалів див. у табл. 3.2.

Табл. 3.2

Теплоізолюючі матеріали

Матеріал	Робоча температура, К	Питома вага, г/см ³	Відносна теплопровідність
Кварцеві волокна	1250	0,064	1
Волокна силікату Al	1530	0,096	3
Базальтові волокна	1000	0,08	3
КМ ZrO ₂ – фосфат	2470	4	6
КМ Al ₂ O ₃ – фосфат	2200	2,4	7
ThO ₂	3000	9,6	20

Найменшу теплопровідність мають волокна. Це зумовлено тим, що в проміжках між волокнами, у своєрідних порах, вільний пробіг молекул газу більший, ніж діаметр пор. Тому молекули переносять тепло від однієї стінки пори до протилежної, не стикаючись між собою всередині пори. Такий стан називається вакуумом навіть при атмосферному тискові (10^5 Па). Вакуум, як відомо з побутових термосів, є хорошим теплоізолятором.

Отже, теплоізоляційні шари КМ потрібно конструювати з волокон чи гофрованої фольги або плівок. Для того, щоб теплоізолюючий шар міг протидіяти деяким силовим навантаженням, його формують із КМ волокно-пориста матриця. Але при цьому різко зменшується робоча температура, зростає теплопровідність.

Розглянемо можливість використання металів для виготовлення абляційного шару.

На рис. 3.22 представлено діаграму теплопоглинання для ряду металів. Тепло, що потрапляє на металеву поверхню, витрачається на нагрівання металу до точки топлення та на топлення, на нагрівання розплаву до точки випаровування та власне випаровування. Все це здійснюється в тонких приповерхневих шарах (рис. 3.22, схема в правому куті).

Теплопоглинання вимірюється в кВт/с у розрахунку на одиницю маси аблюючого шару. З діаграми видно, що найефективнішими металами є Be, Ti, Al. Окрім того, очевидно, що в металах витрати тепла на пароутворення в кілька разів перевищують інші витрати тепла. Тому потрібно створювати такі абляційні КМ, із поверхні яких рідина не здувалась би газовим потоком, а випаровувалась, відбираючи тепло від твердої поверхні.

Проте варто звернути увагу і на ту частину тепла, що витрачається на нагрівання речовини і яка тим більша, чим

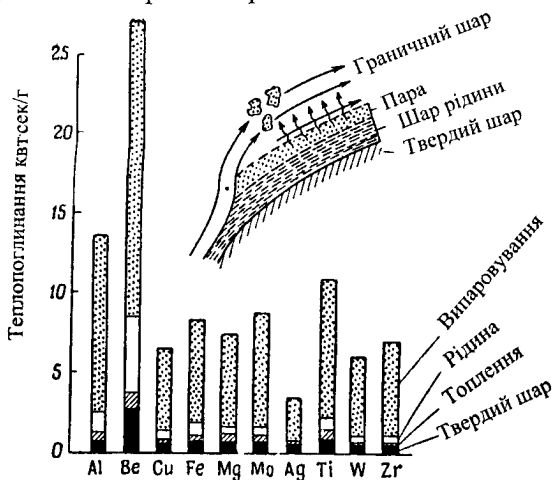


Рис. 3.22. Теплопоглинання металевим екраном із різних металів та схема здування газовим потоком аблюючого шару

більша теплоємність. Питома теплоємність водню в 15000 разів більша від питомої теплоємності алюмінію і в 100 000 разів від питомої теплоємності вольфраму. Тому варто використовувати у теплозахисних КМ і речовини, в яких багато водню.

У зв'язку з цим розглянемо таблицю 3.3. У ній зібрано дані про втрату ваги різними речовинами при абляції в аеродинамічній трубі, газ якої нагрівався електричною дугою. Час нагрівання – 10 с, $T = 7\,000\text{ К}$. Кращим є теплозахист, при якому на вбирання одиниці тепла витрачається менша маса. З таблиці дізнаємося, що легкоплавкий КМ фенольна смола–нейлонові волокна в 30 разів кращий за мідь за абляційним теплозахистом (у ньому багато водню).

Варто враховувати ще один фактор абляційного теплозахисту. Гази, що виникають при плавленні й випаровуванні, утворюють газовий екран (шлейф), який зменшує тепловий потік до поверхні захисного екрана та внутрішніх його шарів.

Табл. 3.3

Втрата маси (відносно графіту) за абляційного поглинання одиниці тепла різними матеріалами при дії газового потоку з температурою 7000 К

Матеріал	Втрата маси
Графіт	1
КМ фенольна смола–нейлонові волокна	2,1–7,8
SiC КМ смола – SiO ₂	2,7
SiO ₂	2,9
Al ₂ O ₃	8,5–17,0
ZrO ₂	16
Cu	75

Тому потрібно вибирати такі складові КМ, які б давали багато газу. Цей газ може генеруватись на поверхні теплозахисту або в об'ємі КМ.

На базі розглянутих закономірностей можна сформулювати чотири головних механізми захисту абляційними матеріалами [20]:

- 1) поглинання тепла, зумовлене розпадом матеріалу;
- 2) поглинання тепла газами, що виникають при розпаді матеріалу і проходять через захисний шар;
- 3) зменшення конвекційного нагрівання поверхні завдяки великому виділенню газу з поверхні і створенню захисного газового шлейфа;

4) випромінювання тепла захисним шаром в навколишнє середовище.

Ці механізми необхідно враховувати в залежності від конкретної ситуації. Якщо швидкість порівняно невелика, то бажано використати механізм 3, бо товщина газового шлейфа при слабому обтіканні буде значною, отже, захист ефективним.

3.6.3. Абляційні композиційні матеріали промислового виготовлення

На рис. 3.23 показано будову теплозахисного КМ “Lockheat” (тепловий замок – *англ.*) фірми Lockheed Missiles and Space Company. Матеріал складається з кварцових волокон, з’єднаних неорганічною пористою матрицею. Матрицю просочують різними речовинами для досягнення необхідного теплового захисту. Структура “локхіта” дає значний вигравш у вазі, проста для виготовлення та забезпечує ефективні параметри теплозахисту. Густина $0,3\text{--}1,6\text{ г/см}^3$, міцність на розтяг КМ за температури $500\text{--}600\text{ К}$ $\sigma_k \approx 5 \cdot 10^7\text{ Па}$. Тому КМ є теплозахисним і конструкційним. Він виготовляється у вигляді плиток, що механічно кріпляться або приклеюються до космічного об’єкта, наприклад корабля багаторазового використання “Шатл”. Схожий КМ був розроблений у СРСР для захисту “Бурану”.

Коробель “Шатл” розрахований на 100 рейсів у космос. Перед кожним наступним польотом на ньому встановлюють нові теплозахисні плитки. Пошкодження кількох плиток під час старту з Землі спричинило в 2003 році аварію “Шатла” (при входженні з орбіти в густі шари атмосфери). То був 29-й рейс. Загибло 14 космонавтів. Із п’яти “Шатлів” залишилось три.

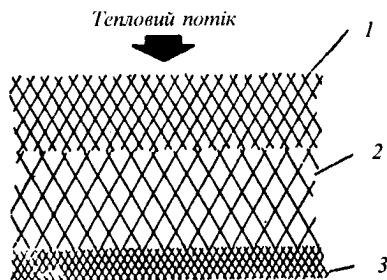


Рис. 3.23. Схема будови теплозахисного КМ “локхит”:

1 – поверхневий шар із середньою густиною укладки кварцових волокон;
2 – середній шар із нещільним армуванням;
3 – міцний шар, яким матеріал кріпиться до поверхні космічного об’єкта [20]

3.6.4. Композиційні матеріали: тверде тіло–рідина

Ракети на твердому паливі завжди готові до негайного запуску, витримують холод, спеку і довготривалу бездіяльність, бо в них є паливо і окислювач, змішані в оптимальній пропорції. Єдина вимога – тримати порох сухим – теж долається сучасною технологією виготовлення твердого палива. Важливою деталлю таких ракет є сопло, що має витримувати високі температури, тиск, абразивну та хімічну дію продуктів згорання. Щоб сопло теж було завжди готове до роботи, не бажано використовувати для охолодження його стінок рідини, бо для них потрібні насоси, труби і капіляри, захист від корозії тощо. Ракетний двигун на твердому паливі – це двигун одноразового використання. Тому він має бути якомога дешевший і надійніший та готовий до використання в будь-яку хвилину без профілактичного огляду, дозаправки чи ремонту.

Температура біля стінок сопла досягає точки топлення вольфраму. Тому в сопло вставляють охолоджувані абляційним способом вкладні, виготовлені з КМ на основі вольфраму чи графіту. Абляційне сопло не повинно в процесі роботи значно змінювати розмір, бо зміниться реактивна сила двигуна, можливе й аварійне руйнування сопла внаслідок потоншення стінок вкладня.

Вольфрамовий вкладень за формою нагадує кільце. На рис. 3.24 показано його сектор (вісь симетрії повного вкладня вертикальна). Охолодження вкладня здійснюється за рахунок розплавлення і випаровування легкоплавкого металу, що міститься в його порах. Ряд перспективних металів для просочування вкладня таких: Cu, Au, Ag, Mg, Sn. Найкращим у цьому ряду є метал, для випаровування одиниці об'єму якого потрібно найбільше тепла. Цей метал має відповідати таким вимогам:

- 1) точка кипіння має бути нижча за робочу температуру сопла;
- 2) між температурою топлення і кипіння має бути значний інтервал (при малому інтервалі можливе закипання всередині вкладня, що спричинить до його руйнування);
- 3) велика питома теплота кипіння;
- 4) відсутність взаємодії з вольфрамовою матрицею;
- 5) ефективне змочування металом вольфраму (для забезпечення якісного просочування пористої заготовки).



Рис. 3.24. Сектор вольфрамового вкладки в сопло твердотільного двигуна

Технологія виготовлення вольфрамових вкладнів у загальних рисах така. Змішують вольфрамові порошки різних фракцій, що відрізняються діаметром частинок. Суміші порошоків завантажують у гумовий мішок, якому надають потрібної форми за допомогою струшування, трамбування та вібрацій. Мішок із порошком пресують до густини 55–65 % (від густини суцільного вольфраму) при тискові 17–25 кг/мм². Заготовку спочатку очищують в атмосфері сухого водню при 1100–1400 К (водень відновлює окисли в порах заготовки), потім спікають при 2000–2400 К так, щоб пори були з'єднані між собою каналами (густина має бути в межах 75–83 %).

Спечену заготовку просочують у водні рідким металом, наприклад сріблом. Срібло виявилось найкращим матеріалом із технологічних причин. Його використання не підвищує вартість реактивного двигуна, бо вольфрам і срібло мають приблизно однакову ціну. Економічну проблему можна кардинально вирішити, використовуючи в реактивних двигунах КМ із графітової матриці, армованої графітовими волокнами.

КМ С–С має такі характеристики [26]: густина 1,8 г/см³, $E = 6860 \cdot 10^7$ Па, робоча температура 2773 К. Матеріал не плавиться, лише сублімує (випаровується з твердого стану, як лід CO₂ при атмосферному тискові). Його можна просочувати абляційними матеріалами або захищати більш тугоплавким (керамічними) покриттям від окислення. Проте для двигунів на твердому паливі захисні покриття не обов'язкові, бо сопло одноразового короткочасного (~ 5 хв) використання і воно захищене шлейфом газів аблюючого матеріалу.

Перспективним для виготовлення сопла і головної частини ракети є КМ на основі матриці SiC, армованої неперерв-

ними волокнами SiC, або “вусами” SiC [27]. Їхнім недоліком є крихкість при $T < 1173$ К. Цей недолік усувається при використанні нанокристалічної матриці SiC [5, 6, 7].

3.6.5. Тугоплавкі армовані кераміки

Тугоплавкими умовно називають речовини, точка топлення яких $T > 2773$ К [28]. Подвійних сполук, які можна віднести до тугоплавких, є близько 80, а кількість тугоплавких елементів – 6. КМ на базі тугоплавких речовин застосовують в атомній енергетиці, магнітогідродинамічних перетворювачах теплової енергії в електричну, ракетній і космічній техніці, металургії, авіації, хімічному машинобудуванні, електротехніці й електроніці.

До тугоплавких сполук належать карбіди, бориди, оксиди тощо. Серед них є надпровідники та ізолятори. Зони мають високу твердість, великий модуль пружності, цікаві теплоемісійні й термоелектричні властивості. Деякі з них радіоактивні й такі, що добре відбивають чи поглинають нейтрони. Більшість інертні в агресивних середовищах.

Недоліки цих матеріалів: крихкість, мала пластичність, низька термостійкість (руйнуються при швидкому охолодженні чи нагріванні).

Ці недоліки можна частково ліквідувати, армуючи кераміки металевим дротом, металевою ватою (повстю), сіткою, фольгою. Для цього годяться W, Mo, Zr, Be, Re та їхні сплави. Щоб волокна не окислювались, глибина їхнього залягання має бути не меншою 1–2 мм від поверхні виробу. Необхідно, щоб КТР (коефіцієнт термічного розширення) волокон був близьким до КТР кераміки.

Розглянемо два випадки.

1. КТР волокон більший від КТР кераміки.

При охолодженні КМ волокна скорочуються більше, ніж кераміка. Кераміка стискається. В ній не виникають тріщини. При нагріванні КМ кераміка буде розтягуватись, і це призведе до утворення в ній мікротріщин. КМ не витримає [багатьох] циклів нагрів–охолодження і виявиться нетермостійким.

2. КТР волокон менший від КТР кераміки.

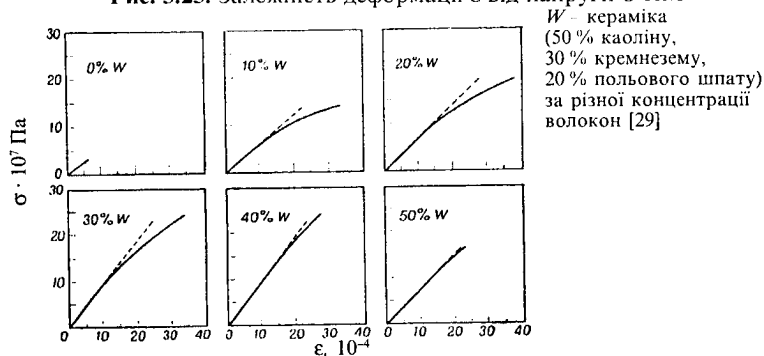
При охолодженні КМ волокна вкорочуватимуться менше, ніж кераміка. Остання виявиться розтягнутою. В ній виникнуть тріщини. КМ буде нетермостійким. На рис. 3.25

наведено діаграми напруга–деформація для електричних ізоляторів, армованих шматками вольфрамового дроту діаметром 50 мкм і довжиною 32 мм.

При $V = 30\%$ $\epsilon = 30 \cdot 10^{-4}$ для КМ, якщо $V = 0$, то $\epsilon = 7 \cdot 10^{-4}$. Отже, КМ в чотири рази кращий за ϵ , ніж кераміка. При $V > 50\%$ властивості КМ погіршуються. Це пояснюється недосконалістю технології.

Особливістю керамік є те, що вони руйнуються за малих деформацій. Вольфрам має велику жорсткість. Тому при таких же малих деформаціях, як і в кераміці, арматура ви-

Рис. 3.25. Залежність деформації ϵ від напруги σ КМ



тримує значні зусилля. Крім того, КТР W сумірний із КТР кераміки. Цим пояснюється значна міцність матеріалу в цілому.

Неоднаковість КТР волокон і матриці є перешкодою для створення термостійких КМ.

Всі кераміки (окрім тих, що тверднуть за рахунок хімічних реакцій) спікають. При охолодженні КМ від температури спікання волокна мають вкорочуватись повільніше. Тоді вони виявляються розтягнутими, а матриця – стисненою. Термоциклювання КМ не призведе до утворення тріщин у матриці. КМ виявиться термостійким.

Волокно має неефективну ділянку (п. 1.13), що розташована біля його кінців. Щоб повніше використовувати вплив волокон на термостійкість, потрібно, щоб волокна були якомога довші, діаметр – менший, а концентрація V_b – оптимальна. За великої V_b проміжки між волокнами будуть малими. У випадках, коли волокна дотикаються, шар кераміки потоншується. В деяких місцях на керамічних стрижнях

з'являються перетяжки і пори – концентратори напруг. Це зумовлює пониження міцності КМ.

Окремий клас КМ – армовані покриття. Вони мають бути безпористими й міцно зчепленими з основою, яку захищають. Керамічну матрицю виготовляють із оксидів Al, Cr, Zr. З успіхом використовуються нітриди, карбіди, силіциди, інтерметаліди. Арматурою служать металеві сітки, смужки, волокна тощо. Наприклад, покриття з ($ZrO_2 + CaO$) та гофрованої штаби Ta (ширина 3,2 мм, товщина 0,25 мм) витримує багато циклів нагрівання до 3000 К та охолодження до 700 К із градієнтом температури 104 град/мм. Товщина покриття – 6,4 мм. На зовнішній поверхні покриття температура становить 3000 К, на внутрішній – 1 500 К. Тому жароміцні сплави з такими покриттями можна використати для виготовлення камер згорання реактивних двигунів, що витримують 10–15 запусків. Ці камери виробляють так.

Спочатку пресують повсть із металевих волокон у пресформі, що має конфігурацію камери згорання. Товщина шару повсті у випадку виготовлення покриття камери згорання повинна бути меншою на 1–2 мм від товщини готового покриття. Потім повсть прикріплюють до металевої поверхні, яку потрібно захищати, наприклад, методом точкового зварювання. Після цього готують тісто з керамічного порошку і наносять його на повсть. Щоб не було пор, заготовку обертають із великою кутовою швидкістю. Відцентрова сила заганяє частинки кераміки в повсть, витісняючи рідину, на якій було замішене тісто. Потім заготовку висушують і спікають. Чим вища температура газу всередині камери, тим товщий шар кераміки має бути над повстю. Тоді армуючі волокна не окислюватимуться внаслідок дифузії кисню через товщу кераміки.

Якщо конфігурація камери складна, то обертання просоченої керамікою повсті неефективні. Тоді використовують вібрації, трамбування, вакуумне просочування.

КМ кераміка–волокна використовують також на передніх ребрах крил, у головних частинах ракет, носових капсулах орбітальних космічних кораблів, що повертаються на Землю. В цих випадках умови роботи кераміки складні, бо випукла форма виробу викликає появу розтягуючих напружень.

На землі КМ кераміка–волокна також застосовуються. В першу чергу це днища (подини) металургійних печей, газові теплообмінники, захисні чохла для термопар тощо.

4 розділ

Функціональні композиційні матеріали

До функціональних КМ належать такі, корисність яких для людства визначається не міцністю (жаростійкістю, жароміцністю тощо), а іншими параметрами: малим електричним опором, великою коерцитивною силою, електронною емісією, термоелектричною силою, значним поглинанням нейтронів, сумісністю з біологічними тканинами тощо.

4.1. КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ В ОСВІТЛЮВАЛЬНИХ ЛАМПАХ

Частка електричної енергії, що перетворюється в світло, тим більша, чим більша температура T розжарення спіралі в лампі (в степені T^4). Є дві причини, які заважають підвищувати температуру:

- випаровування вольфраму, внаслідок якого чорніє скляний балон і потонщується нитка розжарення;
- повзучість нитки під дією сили ваги, магнітних та електростатичних сил;

Щоб зменшити випаровування вольфраму, в балон додають композиційний газ (наприклад аргон із домішкою галогену йоду).

Пара йоду реагує з парою вольфраму і конденсатом вольфраму. Сполука потрапляє на розжарену спіраль, розкладається. Вольфрам осідає на дріт, відновлюючи його діаметр до початкової величини і знову починається дія йоду.

Щоб зменшити повзучість нитки, до вольфраму вводять частинки двоокису торію. Вони блокують рух дислокацій по площинах ковзання. Крім того, вони утруднюють

поширення мікротріщин. Тому спіраль стає менш крихкою. Довговічність лампи зростає в 2–3 рази, тепловіддача – на 20–30 %. Економія в межах України 50–100 млн грн.

У маяках (аеродроми, морські порти) використовують люмінесцентні імпульсні лампи. Лампа складається з катода, що емітує електрони, коли між катодом і анодом в імпульсі (тривалість – мілісекунди) подати високу напругу. Електрони збуджують газ (наприклад, ртутну пару в інертному газі). Газ дає ультрафіолетове світло, яке опромінює люмінофор. Люмінофор світиться видимим світлом (енергія одного імпульсу 10–15 кДж). Критичним елементом у імпульсній лампі є катод. Він працює імпульсно і втомлюється за всіма параметрами.

Струм термоелектронної емісії катода

$$I = AT^2 \exp(-\phi / KT), \quad (4.1)$$

де ϕ – робота виходу електрона, T – температура.

Струм автоелектронної емісії (електрони вириваються з катода електричним полем)

$$I = K_1 E^2 \exp(-K_2 / E), \quad (4.2)$$

де E – напруженість електричного поля,

K_1 і K_2 – константи.

Щоб одержати великий сумарний струм, слід мати хороший матеріал (з малим ϕ), високу температуру катода T і значну напруженість поля E .

Постійно підтримувати високу температуру на катоді не вигідно, бо витрачається енергія між імпульсами світла і псується катод. Тому на ньому встановлюють оптимальну температуру. Недостачу термоструму (4.1) компенсують автоелектронним струмом (4.2). Аби струм (4.2) був значним, необхідно, щоб на поверхні катода були вістря: біля вістря – максимальна густина електричних силових ліній, отже, максимальна напруженість поля E . На рис. 4.1 показано будову катода з КМ $W-UO_2$. Вольфрамові вістря емітують багато автоелектронів (4.2). Для збільшення кількості термоелектронів (4.1) зменшують ϕ , вводючи до композиту незначні

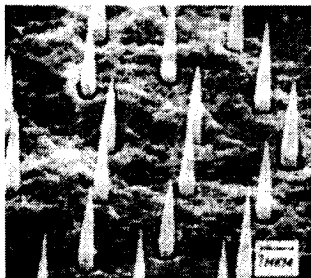


Рис. 4.1. Катод з евтектичного КМ $W-UO_2$ [25]

домішки барію, цезію. Оскільки до K_2 входить ϕ , то зростає і автоелектрична емісія (4.2). В евтектичних КМ густина емітуючих стержнів досягає 10^7 см^{-2} , а автоелектронний струм – 1 А/см^2 при $E = 10^5 \text{ В/см}$. Щоб досягти такої великої E достатньо між катодом і анодом прикласти невисоку (500–1000 В) напругу. Велика напруженість створиться сама за рахунок ефекту вістря.

4.2. ОПТИЧНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

В оптиці широко використовуються дифракційні ґратки, в яких відстань між штрихами h сумірна з довжиною хвилі λ . Процес виготовлення дифракційних ґраток складний, високотехнологічний. Тому ґратки дорогі. Прозорі евтектичні матеріали з точним значенням h між пластинками (стержнями) можна виростити в діапазоні $h = 0,1\text{--}1 \text{ мкм}$ (для інфрачервоного та видимого діапазонів світла). Площа пластини може бути значною, що забезпечить дослідження світла малої інтенсивності. Процес вирощування ґраток неперервний. На рис. 4.2. наведено схему установки, яка працює таким чином. Розплав, що міститься у ванні 2, рухають в напрямі 4 в щілині між нагрівником 1 та холодильником 2. Товщина пластинки (не менша 50 мкм) визначається висотою ванни (плоскої ампули). Нахил кристалів (штрихи на рисунку) регулюється кутом між напрямом руху ампули і температурним градієнтом. Відстань h (період кристалічної ґратки) між кристалітами залежить від швидкості руху ампули.

Цим методом виготовляють матеріали для холодних катодів (рис. 4.1), фільтрів, магніторезистивних елементів і оптичних приладів. Якщо довжина хвилі світла $\lambda \gg h$, а неполяризований промінь падає перпендикулярно до стрижнів евтектики (чи вздовж площин складових евтектики), то через пластинку проходить той промінь, в якого вектор магніт-

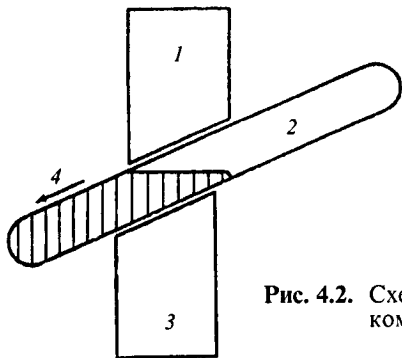


Рис. 4.2. Схема пристрою для одержання композиційних плівок [25]

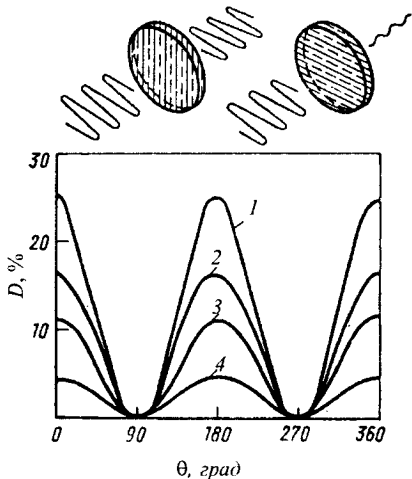


Рис. 4.3. Залежність прозорості D пластинки КМ InSb–NiB від кута θ між площиною коливання магнітного вектора променя і електропровідними волокнами евтетики [25]. Зигзаг імітує коливання електричного поля електрона: $D = 24(1), 14(2), 11(3), 4(4)$

ного поля паралельний стрижням. Промінь із вектором магнітного поля, що перпендикулярний електропровідним стрижням евтетики, індукує в них електричний струм. Його енергія зменшується. Він не проходить крізь пластинку. Так здійснюється поляризація природного променя. Рис. 4.3 ілюструє явище поляризації світла. Зигзаг – площина коливання електричного вектора. Магнітне поле коливається в перпендикулярній площині. Пунктир на дисках – КМ ZnSb – NiSb. Товщина пластинки 71 мкм. Вона поляризує інфрачервоне світло, $\lambda (= 8\text{--}24 \text{ мкм})$ що не припадає на смугу поглинання молекул ZhSb. Ступінь поляризації при об'ємній частці NiSb $V = 1,8\%$ об. становить 99% для $\lambda > 12 \text{ мкм}$.

Поляризатори виготовляють також із КМ InSb–CrSb, InSb–FeSb, InSb–MnSb, InSb–Sb.

Використовують і інші КМ для виготовлення оптичних приладів. Так, КМ Mn–MnCl₂ має дуже правильну волоконну структуру. КМ Co₂Si–Co з $h \sim 0,1 \text{ мкм}$ непрозорий, але поляризує видиме світло при відбиванні. КМ NaCl–NaF має полосу пропускання в діапазонах $\lambda = 5\text{--}9 \text{ мкм}$ та $\lambda = 12\text{--}18 \text{ мкм}$ при $h = 4,5 \text{ мкм}$.

При поширенні променя ($\lambda \sim h$) перпендикулярно пластинам КМ певні частоти гасяться (інтерференційні ефекти), а показник заломлення світла залежить від частоти. Це явище можна використати для виготовлення призм.

Існують і нелінійні оптичні явища при проходженні світла через КМ: чергуючи пластини двох п'єзоелектричних кристалів, здійснюють ефективне перетворення частоти коливань навіть тоді, коли самі кристали не мають таких властивостей [25]. Це зумовлено взаємодією між фотонами і акустичними хвилями, за рахунок чого можливе перетворення енергії променя в пружні коливання з великою частотою – 25 ГГц.

Довжина хвилі в людському тілі при цих частотах $\lambda \sim 10^{-4}$ мм. За допомогою акустичного просвічуючого пристрою можна в живому тілі побачити об'єкти, які видно в найкращий оптичний мікроскоп (приблизно 0,2 мкм), якщо використати частоту 25 ГГц. Сучасний прилад акустичної діагностики “бачить” лише великі об'єкти (~ 1 мм).

КМ, в якому волокна мають показник заломлення, більший за показник заломлення матриці, можна використати як підсилювач сигналів оптичної частоти. Для цього потрібно виростити волокна програмованим способом, щоб були вузли і розгалуження волокон, а також вкраплення активних (лазерних) ділянок. Сигнали в такому КМ поширюватимуться зі швидкістю світла. Ємності та індуктивності, які гальмують обробку сигналів високої частоти в інтегральних схемах, у такому пристрої будуть несуттєвими. Тому значно зросте швидкодія.

Крім того, є суттєві відмінності використання електронів у мікросхемах і фотонів в оптичних волоконних схемах. Електрони взаємодіють на відстані, тому одночасно не можуть бути на перехресті шляхів. Світлові кванти не впливають один на одного, тому промені можуть одночасно проходити через перехрестя оптичних шляхів. Два близько розташовані електропровідники взаємодіють між собою за допомогою магнітних полів, індукують один одному шумові сигнали. Оптичні провідники-сусіди взаємно не впливають. Тому зростає точність обробки сигналів. Перевагами є також можливість одночасного пропускання через оптичний шлях багатьох променів різних кольорів.

Але виникає запитання: чи можна вважати такий евтектичний об'єкт композиційним матеріалом? Чи можна вважати мозок, що складається з нервових волокон, оболонки, трубок та рідин, матеріалом, що думає? Так, можна. Це і є варіанти інтелектуальних КМ (п. 2.3). Вони відповідають вимогам до КМ (п. 1.1).

У 1990–2003 роках в енергозберігаючих технологіях широко використовувались оптичні КМ, якими покривають віконне скло. Вони складаються з шару срібла товщиною 10 нм, що розташований між шарами SnO_2 . Між срібним шаром і шаром SnO_2 є інша речовина, що блокує взаємодію Ag з SnO_2 і зменшує корозію срібла. КМ характеризується високою прозорістю у видимому діапазоні і високим коефіцієнтом відбивання в інфрачервоному. Тому коефіцієнт теплопровідності скла зменшується від $5,8 \text{ Вт/м}^2 \text{ К}$ (вікнне скло 1950 року) до $0,5 \text{ Вт/м}^2 \text{ К}$ (1994 рік). За рахунок цього річна витрата палива на обігрівання 1 м^2 вікна зменшується в 4–5 разів.

4.3. МАГНІТНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

Коли на феромагнетик діє намагнічуюча сила H (напруженість), то в ньому виникає магнітна індукція B . Якщо змінювати циклічно H , змінюватиметься циклічно й B . Відкладаючи на горизонтальній осі H , а на вертикальній B , одержимо графік, який називається петлею гістерезису. Перетин петлі з віссю B дає відрізок, що називається залишковою індукцією B_r , а з віссю H – відрізок H_c , коерцитивну силу.

Добуток максимального значення B_r на H_c відповідає максимальній енергії, яку може створити магніт у повітряному зазорі між полюсами. За допомогою $B_r H_c$ можна порівнювати магніти між собою. Магнітом'які матеріали мають велику магнітну проникливість (B/H), малу H_c , малу площу петлі гістерезису. В магнітожорстких феромагнетиках великі H_c і B_r , та велика площа петлі (енергія BH).

4.3.1. Магнітожорсткі композиційні матеріали

Для розмагнічування постійного магніту звичайних розмірів потрібний рух доменних границь. У мікрочастинках може бути один домен. Існування багатьох енергетично не вигідно. Бо доменні границі мають поверхневу енергію: чим менша частинка, тим менші домени, тим більша питома енергія границь. Тому існує критичний діаметр D_k частинки, коли вона є однодоменною. Однодоменні частинки розмагнічуються поворотом усіх спінів. Для цього потрібна велика коерцитивна сила H_c . Зі зменшенням $D < D_k$ зменшується кількість однонаправлених спінів у до-

мені, тому зменшується H_c . Зі збільшенням $D > D_k$ у частинці з'являються кілька доменів.

Якщо їх два, то в одному спіні направлені в один бік, а в другому – в протилежний. За рахунок цього зменшується сумарне магнітне поле, зменшується магнітна енергія. Перемагнічування легко здійснюється поступовою переорієнтацією спінів, розташованих біля границі. Вона при цьому рухається. Магнітна енергія частинки наростає і стає максимальною при паралельному розташуванні спінів по всьому об'єму. Тому H_c зменшується при $D > D_k$.

Рис. 4.4 ілюструє сказане про перемагнічування магнітожорстких матеріалів. Найбільша H_c у КМ MnBi–Bi, де ферромагнітна фаза MnBi у формі волокон. Цей КМ визначний і тим, що складається з неферромагнітних хімічних елементів (їх в таблиці Менделєєва чотири Fe, Co, Ni, Hd).

Коерцитивна сила помітно змінюється зі зміною стану зразка. Так, у зразках чистого заліза можна одержати H_c від $10^2 E$, до $10^3 E$. Якщо в об'єм ввести неоднорідності (напруги, дислокації, включення іншого матеріалу), що гальмують рух доменної границі в процесі перемагнічування, то H_c зростає.

Спад H_c при $D < D_k$ однодомених частинок та порошкових матеріалів на їхній основі зумовлений явищем супермагнетизму, коли перемагнічування частинок підсилюється тепловими флуктуаціями, подібно до того, як це відбувається при зміні напрямку магнітних моментів окремих молекул парамагнітного газу. Чим менша однодомenna частинка, тим більша імовірність, що енергія теплових коливань буде достатньою для повороту її спінів.

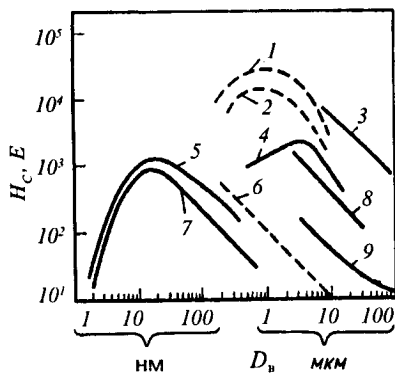


Рис. 4.4. Залежність коерцитивної сили H_c від діаметра частинки D_n у матеріалі; пунктир — для КМ, суцільні лінії — для порошковоподібних матеріалів [25]:

- 1 - КМ; 2 - MnBi; 3 - Bi (після відпалу); 4 - JCO_3 ;
- 5 - Co (76 K); 6 - КМ Co-Co₁₇Sm₃; 7 - Fe (76 K);
- 8 - BaO₆ Fe₂O₃; 9 - Fe₃O₄

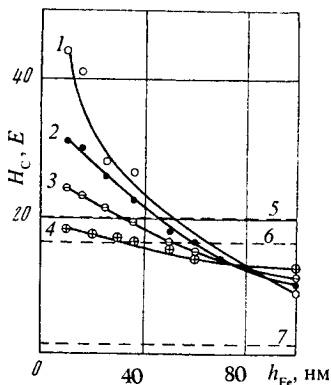


Рис. 4.5. Залежність коерцитивної сили H_c КМ сталь 08 кп-Сі від товщини сталювого шару h_{Fc} : криві 1, 2, 3, 4 - об'ємні частки сталі $V = 0,5$, $0,66$ – $0,75$ – $0,8$, відповідно; 5, 6 - рівень для псевдосплаву при $V = 0,5$ та $V = 0,66$; 7 - рівень для сталі

більший, чим менша температура.

Розглянемо деякі магнітні властивості нанокристалічних шаруватих КМ [31, 32]. На рис. 4.5 наведено залежність коерцитивної сили H_c від товщини феромагнітного сталювого шару h_{Fc} у КМ сталь 0,8 кп-мідь. Бачимо, що криві не мають максимумів, таких, як на рис. 4.4. Аж до товщини шарів $h_{Fc} \sim 10$ нм H_c не спадає. Чим же пояснити цю відмінність між КМ волоконного і шаруватого типів? КМ MnBi-Vi має $D_k = 1$ мкм, досконалу структуру, бо вирощують його шляхом спрямованої кристалізації.

КМ сталь-Сі одержують шляхом прокатування пакета фольг. Початкова товщина фольги 20–30 мкм. Вальцюють пакет доти, поки фольги не потоншаються до $h \sim 10$ нм. Це тривалий процес. Вперше довготривалу деформацію індійські, перські та сірійські ковалі використовували для отримання шаруватих і волоконних структур у шаблях (дамаська та індійська сталі).

За такої деформації без відпау в шарах накопичується багато вакансій, дислокацій, дефектів пакування тощо. Після закінчення процесу в них є великі мікронапруги. У сталюних шарах вони становлять $\sigma = (12 + 2) \cdot 10^7$ Па, в мідних – $\sigma = (9 + 2) \cdot 10^7$ Па [31].

Вклад мікронапруг σ в H_c можна оцінити за формулою [33]:

$$H_c = \frac{\alpha V + \lambda \sigma}{l_s} [1,4 + \lg(\frac{4,6 l_s^2}{\lambda_s \sigma})], \quad (4.3)$$

де V – відносний об'єм, у якому зосереджені напруги σ , λ_s – константа магнітострикції, I_s – намагніченість зразка, α – коефіцієнт.

Підставивши в (4.3) $\lambda = 6 \cdot 10^{-6}$, $I_s = 1275$ Гс, $\alpha \sim 1$, $\sigma = (28 \pm 5) \cdot 10^7$ Па, одержимо, що приріст коерцитивної сили для $V = 0,5$ становить $H_c = 23 E$. Отже, половину приросту H_c (рис. 4.5, крива 1) КМ сталь–Cu при $h = 10$ нм зумовлюють мікронапруги.

Для КМ Ni–Ag отримано подібні результати [32]. Прямим доказом того, що мікронапруги в шаруватих КМ суттєво впливають на H_c , є рис. 4.6. Мікронапруги σ визначають по розширенню $\Delta\Theta$ реїтгенівського дифракційного максимуму, що спостерігається на куті Q , по формулі:

$$\sigma = \alpha E \Delta\Theta, \quad (4.4)$$

де α – параметр, що залежить від кристалічної структури сталю, наприклад, шару; E – модуль пружності

При відпалі мікронапруга зменшується, бо зникають дислокації, введені в КМ при його деформації в процесі виготовлення. Тому H_c зменшується майже до H_c нікелю (рис. 4.6). Таким чином доведено, що КМ шаруватої будови, які містять гранично великі (10^{12} см $^{-2}$) густини дислокацій, більше підходять для виготовлення постійних магнітів. Виникають запитання: до якої межі варто потоншувати шари в КМ, щоб одержати максимальне значення H_c , яка має бути концентрація феромагнітної складової?

Зі збільшенням концентрації феромагнітної складової зменшується H_c (рис. 4.5, криві 1–4). При цьому зменшується товщина діамагнітного шару. Уявімо собі, що в сусідніх намагнічених шарах є поруч два домени, північні полюси яких угорі, південні – унизу.

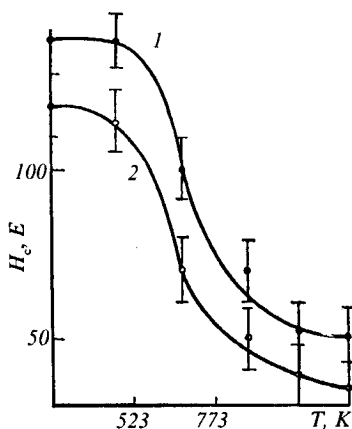


Рис. 4.6. Залежність коерцитивної сили H_c КМ Ni–Ag від температури T ізохронного відпалу: об'ємний вміст Ag $V = 0,5$ (крива 1); $V = 0,3$ (крива 2); товщина шару нікелю $h_{Ni} = 10$ нм

Одноїменні магнітні полюси відштовхуються. Тому сусідні домени намагаються перемагнітитись. Така взаємодія називається магнітостатичною. Чим тонший діамагнітний прошарок, тим сильніша магнітостатична взаємодія, тим менше потрібно зовнішнє поле, щоб розмагнітити КМ. Тому H_c зменшується зі зростанням концентрації феромагнітної складової. Отже, існує обмеження щодо найменшої товщини шару і в концентрації феромагнітної складової.

Для волоконних евтектичних КМ при $D > D_k$ криві рис. 4.4 можна апроксимувати рівнянням:

$$H_c = K_1 + K_2 D^{-1}, \quad (4.5)$$

де K_1 і K_2 – константи.

Подібним рівнянням можна описати і криві рис. 4.5 для шаруватих КМ. Проте цей збіг випадковий. У основі залежностей $H_c(D, h)$ лежать різні фізичні явища.

В таблиці 4.1 наведені магнітні параметри постійних магнітів із різних речовин.

Табл. 4.1

Речовина	H_c , Е	BH , 10^6 ГсЕ
FeC (1,3 %)	60	0,22
Ni(14) Al(8) Co(35)	1000	–
Cu(3) Ti(5)	1500	10
Co ₅ Sm	3400	24
КМ Co ₅ Sm–Cu (прогноз)	(40–50)10 ³	30–35
КМ Cu–Fe	50	0,18
КМ MnBi–Bi	50000	–

Бачимо, що КМ MnBi–Bi перевершує за H_c сплав Co₅Sm, який вважається найкращим за H_c . Окрім того, КМ MnBi–Bi на порядок дешевший.

4.3.2. Магнітом'які композиційні матеріали

Магнітом'які матеріали використовують для виготовлення осердь електромагнітів, антен, трансформаторів тощо.

Підіймальна сила електромагніту з феромагнітним осердям для поїзда на магнітній подушці, наприклад,

$$F = \frac{1}{2\mu_0} B^2 S, \quad (4.6)$$

де $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн / м – магнітна проникливість вакууму,
 S – параметр, що залежить від геометрії електромагніту.

Катушка, по якій протікає струм, створює поле H . Внаслідок намагнічування осердя поле збільшується у 250 000 разів (якщо осердя з пермалою – сплав $Ni-Mo-Fe$) і стає рівним B . Підймальна сила зростає квадратично (4.6), тобто в $6,25 \cdot 10^{10}$ разів у порівнянні з випадком, коли б електромагніт був без осердя. Ми маємо величезний вигравш у силі. Тому 10–20 електромагнітів здатні утримувати в повітрі вагон вагою 20–30 тонн. Зрозуміло, що магніти мають бути такими ж міцними, як вагонні колеса. На зупинці потягу необхідно, щоб електромагніт був повністю розмагніченим, щоб вагони “твердо стояли на ногах”. Тому осердя слід виготовляти з матеріалу, що має малу H_c , тобто з магнітом’якого. Отже, для електромагнітів потрібні КМ із великою магнітопроникливістю ($\mu = BH^{-1}$), великою міцністю та малою коерцетивною силою.

Витки котушки розтягуються магнітними силами (збільшується радіус витка) і можуть розірватись. Наприклад, у полях 0,5–1 мегаерстед, що їх одержують у імпульсі (розряджаючи через соленоїд батарею конденсаторів), витримують лише дроти з міцної берилійової бронзи. Тому необхідно забезпечити міцність і самій котушці. Котушку й осердя необхідно робити композиційними. В осердя вводять ферромагнітні волокна (W, V, SiC). Вирощують евтектичні осердя, в яких матрицею є матеріали з великою магнітною проникливістю (сплави з Fe, Ni, Co), а армуючі волокна – з монокарбідів (NbC, TaC). При цьому, однак, зменшується магнітна індукція B , бо зменшується об’єм ферромагнітної складової КМ.

Котушку зміцнюють, просочуючи її твердіючими електроізоляційними матеріалами. Відомі випадки, коли витки вмуровували в бетон. Але виникла інша проблема – перегрівання витків. Радикальним методом є використання надпровідних матеріалів та температур 80–110 К. Сучасний електромагніт являє собою моноліт із програмованим розташуванням електропровідників, ізоляторів, ферромагнетиків, зміцнюючих волокон, трубопроводів з рідким азотом. За складністю він наближається до кістки (п. 2.3) – природного КМ.

4.3.3. Магнітні композиційні матеріали для запису інформації

КМ для запису і зберігання інформації будовою схожий на КМ, показаний на рис. 4.1: у полімерній чи металевій неферомагнітній матриці розташовані феромагнітні частинки видовженої форми. Ці частинки повністю занурені в об'єм матриці. Диск з такого матеріалу обертається під електромагнітом. На електромагніт подаються імпульси струму. Виникають імпульси магнітного поля, які намагнічують ті феромагнітні частинки, що виявляються найближчими до полюсів електромагніту в мить появи магнітного імпульсу. Намагнічена ділянка відповідає запису "1", ненамагнічена – запису "нуль". Так записується інформація кодом "нуль-один". При обертанні диска під іншим електромагнітом в останньому індукуються електричні імпульси, за послідовністю яких можна прочитати, що записано. При обертанні диска під електромагнітом, в якому циркулює змінний струм, феромагнітні частинки розмагнічуються. Так здійснюється стирання.

КМ для запису інформації не повинен бути магнітожорстким, бо його буде важко намагнічувати–розмагнічувати. КМ не може бути занадто м'яким: інформація не має зникати внаслідок спонтанного розмагнічування частинок.

Відстань між частинками мусить бути якомога меншою, щоб записувати якомога більше інформації на одиниці площі. Але при дуже близькому розташуванні частинок вони будуть розмагнічувати одна одну внаслідок магнітостатичної взаємодії (п. 4.3.1). Покриття поверхні диску має бути міцним на стирання, з малим коефіцієнтом тертя при випадковому контакті з полюсами електромагніту (ширина повітряного проміжку між ними – кілька мікрон).

Нарешті, КМ має бути міцним і жорстким, щоб диск не рвався і не дуже змінював свій діаметр при стрімкому обертанні (за рахунок відцентрової сили), яке потрібне для швидкого читання чи запису інформації. Виготовлення таких КМ і вінчестерів з них є науковою високою технологією.

У 2002 р. фірма Western Digital випустила свій перший 100-гігабайтовий накопичувач на жорстких дисках для стаціонарних пристроїв. Цей пристрій найбільшої ємності серед доступних EIDE-вінчестерів мав частоту обертання 7 200 об/хв і складався з трьох дисків. На одному дискові (дві поверхні) можна

записати $16 \cdot 10^9$ байтів інформації. Якщо це здійснюється за один оберт (0,012 с), то на запис одного байта витрачається час $0,012 : 16 \cdot 10^9$, тобто $0,8 \cdot 10^{-12}$ с. Період коливання атома в кристалі становить 10^{-12} с. Електромагнітне поле пробігає через однодоменну частинку довжиною 10 мкм за $3 \cdot 10^{-14}$ с. Проте сукупність спінів у домені перемагнічується набагато повільніше. Тому є проблематичним намагнічування за 10^{-12} с. Так, високочастотні нікель-цинкові ферити використовують до частот 10^8 Гц. Звідси робимо висновок, що найкоротший час перемагнічування домена становить 10^{-8} с. Тому запис потрібно здійснювати за багато (10^4) обертів диска. На це знадобиться 100 с, що не влаштовує з точки зору швидкості. Другий шлях – використання записуючої головки, що перекриває багато доріжок, більш сприятливий. Компромісний варіант – це застосування кількох записуючих головок та запис за кілька обертів.

Будемо вважати, що гранично короткий час перемагнічування домена становить 10^{-8} с. Електрорушійна сила індукції обернено пропорційна часу перемагнічування. Індукований струм

$$I \sim \frac{d\phi}{Rdt}, \quad (4.7)$$

де $d\phi$ – зміна магнітного потоку при перемагнічуванні домена, R – опір однодоменної частинки, $dt = 10^{-8}$ с.

З (4.7) видно, що в феромагнітних частинках КМ та матриці індуються великі струми (мале значення dt у знаменнику). Щоб їх зменшити, необхідно використовувати матеріали з великим електроопором R . Інший шлях – зменшення швидкості перемагнічування – не влаштовує, бо збільшення швидкості запису інформації є стратегічним завданням.

Для виготовлення феромагнітних частинок використовують ферити. Вони мають великий електроопір, тому їх можна перемагнічувати на великих частотах, не боячись електромагнітних втрат за рахунок індукованих струмів.

Ферити – це системи з оксидів заліза та оксидів двовалентних (інколи одновалентних) металів. Загальна формула феритів $MeO \cdot Fe_2O_3$ (Me – символ металу). Для феритів характерно таке: за відсутності магнітного поля спінові магнітні моменти сусідніх атомів антипаралельні, але сумарне поле ненульове. У феритах є доменна структура. Лінійні розміри доменів 0,001–0,1 мм, магнітний момент домена

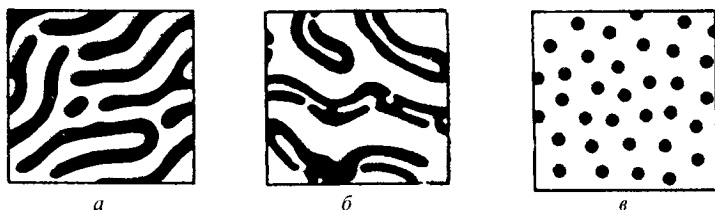


Рис. 4.7. Доменні структури феритів у тонкому шарі:
a – лабіринтна, *б* – перехідна до циліндричної, *в* – циліндрична

близько 10^{15} магнітних моментів окремого атома. Товщина міждоменних стінок – кілька десятків атомних відстаней. У феритах є однодоменні, смугові, лабіринтні, циліндричні магнітні структури (рис. 4.7).

Є формальна аналогія між формою краплі на твердій поверхні й формою доменів у тонкому шарі фериту. Під дією сили ваги крапля розтікається по поверхні у тих напрямках, де краще змочування. Поверхнева плівка розтягується, виникає сила, що заважає розтіканню. На неоднорідній поверхні виникне лабіринтний візерунок (рис. 4.7. *a*). За відсутності магнітного поля магнітостатичні сили від сусідніх доменів розтягують домен. Поверхня домену заважає цьому. Виникає лабіринтна структура.

Сила зовнішнього ортогонального до площини шару магнітного поля прагне розвернути домен так, щоб його магнітні силові лінії були перпендикулярні поверхні. Зовнішня сила стискає домен. Лабіринтні домени спочатку рвуться, набувають форм гантелей (рис. 4.7, *б*), а потім при подальшому зростанні зовнішнього поля поступово перетворюються на циліндричні. При зменшенні поля знову виникають лабіринтні структури, цьому заважає коерцитивна сила. Вона має бути значною, щоб залишались циліндричні домени. Тоді числу “1” буде відповідати один напрям поля циліндричного домена, а числу “0” – протилежний.

Ферити, що використовуються в пристроях переробки дискретної інформації (числової), повинні мати середню за величиною коерцитивну силу H_c . Матеріали, що використовуються для зберігання дискретної інформації, повинні мати велику H_c . Перемагнічують такі матеріали кількома одночасними імпульсами струму.

Матрицю КМ для запису інформації виготовляють із полімеру або кераміки. Робочий шар КМ укріплюють на міц-

ній металевій основі, що витримує обертання з частотою до 10 000 об/хв. Щоб в основі магнітна головка не індукувала струми, товщину шару КМ вибирають такою, аби магнітне поле головки не доходило до основи. Основа з найкращої сталі може витримувати до 40 000 об/хв. Основа з КМ на базі графітових волокон – до 100 000 об/хв. Це гранично можливі частоти обертання вінчестерних дисків майбутнього.

4.3.4. Магніторезистивні композиційні матеріали

Магніторезистивні матеріали змінюють електроопір під дією магнітного поля. Розглянемо рис. 4.8. Прямокутник – це зразок, уздовж якого рухаються електрони (позначено стрілками). Уявімо, що індукція магнітного поля B направлена вертикально вгору, якщо площина зразка горизонтальна. На електрони діє сила Лоренца, тому вони відхиляються вліво. Шлях їх викривляється, стає довшим. Тому електроопір збільшується. Питомий опір чистої напівпровідникової матриці ρ_1 в полі з індукцією B , опір КМ ρ_2 ($B = 0$) та ρ_3 ($B > 0$) визначається за формулами:

$$\rho_1 = \frac{B}{\mu e t g \alpha}; \quad (4.8)$$

$$\rho_2 = \frac{1}{\mu n e}; \quad (4.9)$$

$$\rho_3 = \frac{(1 + \operatorname{tg}^2 \alpha) B}{\mu e t g \alpha}, \quad (4.10)$$

де α – кут Холла,

μ – рухливість електронів (швидкість електронів при дії на них одиничної електричної сили),

e – заряд електрона,

n – густина електронів.

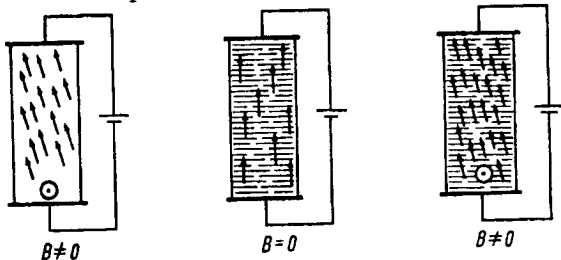


Рис. 4.8. Схема, що пояснює виникнення додаткового електроопору за рахунок відхилення електронів від прямолінійного руху під дією магнітного поля з індукцією B [25]

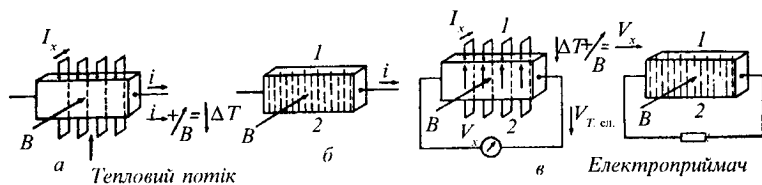


Рис. 4.9. Схема виникнення термомагнітних явищ [25]

На лівій грані зразка (рис. 4.8) накопичується від'ємний заряд, на правій – додатний. Виникає поле Холла E_x (направлене вліво). Воно векторно складається з полем E_y (направлене вздовж зразка), створюваним гальванічним елементом. Виникає результуюче поле. Кут α між результуючим полем і струмом у зразку називається кутом Холла.

Напруженість Холла E_x заважає електронам відхилятися вліво. Чим вона більша, тим більший кут α і менший опір ρ_1 (електрони менше викривляють свій шлях, бо противиться цьому велика E_x). Щоб збільшити опір ρ_1 , необхідно зменшити E_x закорочуванням граней зразка провідниками (рис. 4.9, а). Це робити технічно важко. Легше створити КМ, в якому будуть електропровідні волокна, орієнтовані зліва направо (рис. 4.8, пунктир). Тоді E_x і α зменшаться, ρ_3 зросте. Таким КМ є InSb–NiSb, в якому волокна NiSb є провідниками, а матриця InSb – напівпровідником.

На рис. 4.10 наведено графіки відносного опору ρ_3/ρ_2 для трьох КМ. Бачимо, що в КМ InSb–NiSb опір зростає під дією магнітного поля $B = 10$ кГс у 15 разів. КМ Cd₃As₂–NiAs є більш перспективним, бо в матриці Cd₃As₂ існує велика рухливість електронів. Але графік 3 має найменший нахил, бо зразки цього КМ недосконалі.

Магніторезистивні КМ використовують для виготовлення датчиків

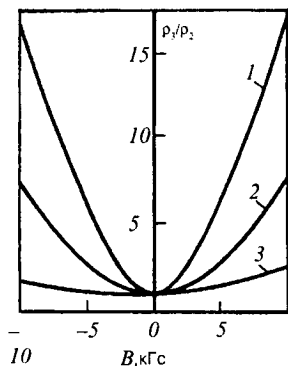


Рис. 4.10. Залежність відносного електроопору ρ_3/ρ_2 (формули 4.9 і 4.10) КМ від магнітної індукції B :

1 і 2 – нелегований і легований КМ InSb–NiSb, відповідно;
3 – КМ Cd₃As–NiAs [25]

автоматики та в технологіях запису інформації. Розглянемо кілька прикладів.

Припустимо, що у колі (рис. 4.8) протікає великий (кілоампери) струм. Його важко вимкнути, бо між контактами перемикача запалюється електрична дуга. Тому зразок КМ розміщуємо в соленоїді зі струмом. Електроопір зростає в 15 разів (рис. 4.10), струм зменшується до прийнятних меж, коли його можна вимкнути за допомогою контактного реле.

Нехай по колу рис. 4.8 протікає малий (мікроампери) струм. Зразок КМ виготовимо об'ємом 1 мкм^3 , закріпимо над диском вінчестера, на поверхні якого магнітним способом записана інформація. Коли диск обертатиметься, то намагнічені частинки на поверхні диску рухатимуться відносно магніторезистивного зразка, змінюючи його опір. У колі змінюватиметься струм. Інформацію буде прочитано.

“Літери” – намагнічені області поверхні вінчестера – можуть бути дуже дрібними, наприклад, діаметром 1 мкм . Тому щільність запису може бути рекордною.

Такий щільний запис здійснюють за схемою, вказаною на рис. 4.11. Для цього виготовляють композиційний шаруватий носій. Спочатку на поверхню жорсткого диска наносять теплоізоляційний шар 1, потім шар фериту 4 між двома електропровідними шарами 2 і 3. Шар 4 у початковому стані

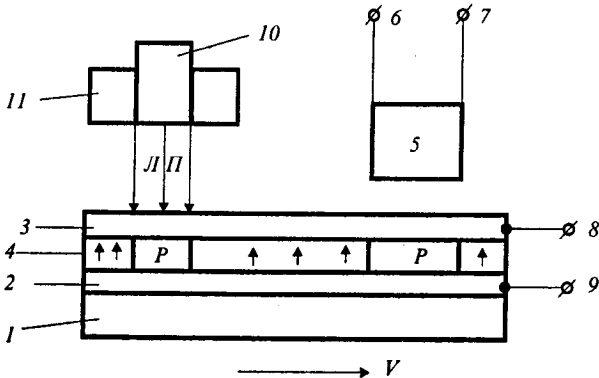


Рис. 4.11. Схема щільного запису інформації:

1 – теплоізоляційний шар на поверхні диску; 2–3 – електропровідні шари (шар 3 прозорий); 4 – шар фериту; 7 – магніторезистивна головка для читання; 8–11 – клеми; 12 – скловолокну; 13 – магнітна головка для запису та стирання; ЛП – лазерний промінь; P – розмагнічені області; V – напрям руху композиційного носія; стрілками в шарі 4 позначено намагнічені області

суцільно намагнічений. На носій інформації спрямовують лазерний промінь ЛП, зміна інтенсивності якого i є інформацією. В тому місці, куди падає промінь, шар фериту 4 стає електропровідним. Це місце нагрівається, бо через клеми 8 і 10 на шари 2 і 3 подано електричну напругу. Виникає розмагнічена область P , що відповідає "0" при запису в системі "0-1". Магніторезистивна головка 5 читає цю інформацію. Для такого запису не потрібен потужний лазер, адже він використовується не для нагрівання, а для освітлення. Тому система має велику чутливість.

Рядки жорсткого диска, на яких записана інформація, показано на рис. 4.12. Гранична щільність запису обмежується надпарамагнітними силами. Вони виникають, коли магнітні частинки дуже малі. Енергія, необхідна для зміни їхнього намагнічування, сумірна з енергією теплових флуктуацій при кімнатній температурі. Надпарамагнітна межа щільності запису становить кілька терабайт на площі $6,3 \text{ см}^2$.

Надійність зберігання інформації за сучасної технології забезпечується при щільності запису 20 Гбіт на площу $6,3 \text{ см}^2$. При використанні технології запису – читання, в основу якої покладено оптичну магніторезистивну схему (рис. 4.11), може бути досягнута щільність 250 Гбіт на площі $6,3 \text{ см}^2$ (квадратний дюйм). Можлива ємність жорсткого диска на практиці досягатиме 5 Тбайт (5000 Гбайт).

Розроблено спрощений варіант технології. Наприклад, промінь лазера ЛП подається до магнітного шару 4 за допомогою оптичного волокна 10 діаметром 1 мкм і нагріває

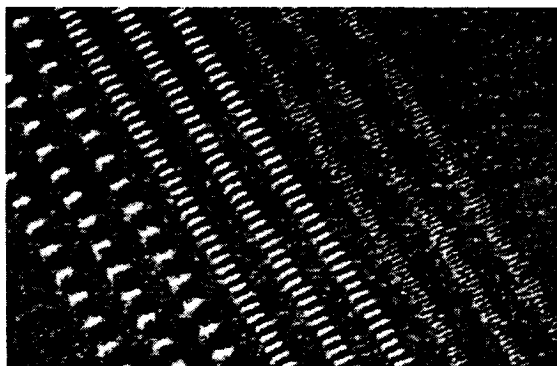


Рис. 4.12. Рядки запису інформації на жорсткому диску [34]: 10^{10} (справа), $5 \cdot 10^9$ (посередині) та $1,6 \cdot 10^9$ біт на квадратний дюйм ($\sim 6,3 \text{ см}^2$). Фото одержано за допомогою електронного мікроскопа

область P (рис. 4.11) за час $2 \cdot 10^{-9}$ с [34]. Записуюча магнітна головка II створює магнітне поле, що за площею перекриває область P у кілька разів, проте перемагнічується лише мала за площею (1 мкм^2) область P , бо цьому допомагає її підвищена температура (надпарамагнітні сили). Створити магнітну головку з площею 1 мкм^2 поки що проблематично, а лазерний промінь сфокусувати до такої площі взагалі можливо. Оскільки щільність магнітного запису досягає граничних значень, вінчестерна технологія зберігання інформації вже мало цікавить науковців. Вони зайняті розробленням голографічних методів запису. Це терабайтова область щільності [34].

Коротко про інші застосування магніторезистивних композиційних матеріалів

Магніторезистивні КМ можна також використати для реєстрації переміщень мембран манометрів чи мікрофонів. Для цього на мембрані закріплюють шматочок постійного магніту, поруч з яким розміщують магніторезистивну головку. При переміщенні магніту змінюється електроопір магніторезистивного елемента тим більше, чим більше зміщення мембрани. Якщо головку розмістити в соленоїді, через який пропускається струм, то прилад буде відігравати роль амперметра чи вольтметра. Якщо поверхню, де передбачаються відбитки пальців, посипати дрібним феромагнітним порошком, то він прилипне в місцях, де залишився жир від шкіри. Скануючи це місце за допомогою магніторезистивної головки і подаючи електричний сигнал на вхід комп'ютера, можна запротоколювати візерунок відбитка.

Нарешті, магніторезистивні головки можна використати в радіотехніці як змінні електричні опори, які не іскрять і не зношуються від тертя контактів. Зміна величини опору здійснюється завдяки переміщенню постійного магніту відносно магніторезистивного елемента.

4.3.5. Термомагнітні композиційні матеріали

Якщо через зразок (рис. 4.9, *a*) пропустити електричний струм та замкнути верхню і нижню поверхні, то по замкнених провідниках тектиме струм I_x . Виникне ефект Пельтьє: верхні контакти охолодяться, нижні – нагріються. Цей ефект можна посилити, якщо використати терморезистивний КМ NiSb-ZnSb , волокна якого

з NiSb закорочуватимуть струм Холла I_x (рис. 4.9, б). Пристрій можна використати в холодильних машинах. Оскільки пристрій є тепловою машиною, то він може, згідно з другим законом термодинаміки, працювати і у зворотному циклі, тобто бути генератором електрики. Для цього необхідно верхню грань зразка нагріти (рис. 4.9, в). Виникне термопара, що складається із закорочуючих провідників та тіла зразка. Верхній “спай” термопари буде гарячий, нижній – холодний. Виникне термопарний струм I_x . Його електрони відхиляться магнітним полем B , уздовж зразка потече струм, бо виникне різниця потенціалів V_x . Цей ефект можна посилити, використовуючи КМ (рис. 4.9, з). Пристрій використовують для реєстрації інфрачервоного променя, що генерується соплом реактивного двигуна (для автоматичного самонаведення переносних ракет протиповітряної оборони), та інших джерел (наприклад, лазерів, електродуги тощо).

4.4. ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ДИСПЛЕЇВ

До появи КМ інженери конструювали машини, пристосовуючись до асортименту матеріалів, які серійно виробляла промисловість. Зараз психологія конструкторів поступово змінюється. Вони мають можливість спочатку конструювати апарат, а потім вимагати новий матеріал для реалізації задуму. Інколи конструюється одночасно і апарат, і матеріал. Розглянемо у зв'язку з цим конструювання наукомісткого виробу, що називається полімерним монітором. На рис. 4.13 показано будову фрагмента нескінченнодовгої молекули поліетилену.

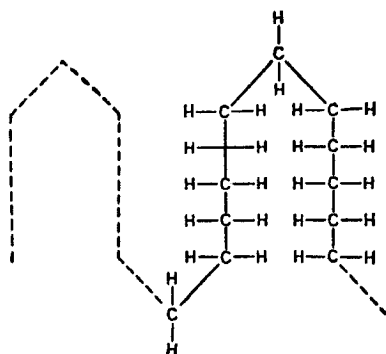


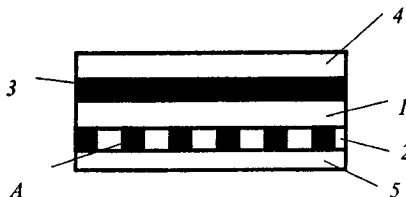
Рис. 4.13. Будова фрагмента поліетиленової молекули зі складками

вання наукомісткого виробу, що називається полімерним монітором. На рис. 4.13 показано будову фрагмента нескінченнодовгої молекули поліетилену. Кожний атом обмінюється зі своїм сусідом електронном. Внаслідок цього між атомами встановлюється валентний зв'язок. Якщо полімер опромінити квантами світла, енергія яких достатня для виривання електрона зі зв'язку, напри-

клад, C–H, то електрон стане вільним. А на його місці виникне електронна дірка. Якщо електрон залетів далеко від дірки, то рекомбінація не відбувається. Електрон і дірка існуюватимуть тривалий час. Якщо до молекули прикласти електричну напругу, вона проводитиме струм. Електрони рекомбінуватимуть із дірками, випромінюючи кванти світла. Хімічну будову полімерів можна змінювати в широких межах, додаючи до молекули атоми-донори чи акцептори. Молекула буде поводитись як напівпровідник, витягнутий в атомний ланцюг.

Різні хімічні сполуки дають різні світлові кванти, випромінюють світло різних кольорів: політіофен – червоний, поліпарафенілен – блакитний, поліфеніленвеніл – зелений, поліацетилен – інфрачервоний. Якщо на підкладинку нанести поруч кілька точок із різних речовин і пропускати струм, то око бачитиме свічення цього острівця (пікселя), змішане за кольором. Для того щоб змішаний колір змінювався за інтенсивністю та забарвленням, необхідно через кожну точку пікселя пропускати свій струм. Розглянемо спочатку будову одноколірного дисплея (рис. 4.14).

На товстий шар захисного полімеру 5 вакуумним розпиленням наносять електропровідні доріжки 2. Потім на шар доріжок виливають розчин полімеру 1. Все обертають із частотою в декілька тисяч обертів за хвилину. Завдяки цьому пластмаса розтікається тонким дуже плоским шаром товщиною 0,1 мкм. Коли розчинник випарується, на шар пластмаси 1 наносять електропровідні металеві прозорі доріжки 3, перпендикулярні відносно доріжок шару 2. На все це на-



кладають товстий захисний шар 4 із прозорого полімеру. Лист КМ може мати діагональ від 4 см (для мобільних телефонів) до 5 м (для екранів у великій залі).

Рис. 4.14. Поперечний переріз КМ для одноколірного полімерного дисплея:

- 1 – електропровідний полімер, що випромінює світло;
- 2 – шар паралельних електропровідних (металевих або полімерних) волокон, що розташовані й орієнтовані перпендикулярно до площини сторінки;
- 3 – шар електропровідних волокон, що орієнтовані перпендикулярно до волокон шару;
- 4 і 5 – захисні полімерні шари

Лист можна переносити у вигляді рулону. Його можна виготовляти конвеєрним способом. Чистота цеху має відповідати класу 1000. Це означає, що в кубічному футі (1 фут дорівнює 30,48 см) міститься менше 1000 пилинок. У звичайному повітрі їх кілька мільйонів. Там, де виробляють вхідні матеріали (полімери), чистота відповідає класу 1–10. Така стерильність приміщення необхідна, щоб забезпечити рівномірність свічення листа КМ по всій площі. Пилінка має розміри 5–10 мкм, а товщина шару полімеру – 0,1 мкм. Зрозуміло, що одна пилінка в даній ситуації – це все одно, що скалка в оці. Лист КМ працює так: на волокно *A*, наприклад, і на якесь волокно шару *З* подають різницю потенціалів. Через об'єм оптичноактивного полімеру, що розділяє ці два волокна, протікає струм. Тому цей об'єм світиться. Сила свічення тим більша, чим більший тече струм. Щоб одержати картину на всьому листі, на усі волокна програмованим способом подаються електричні напруги. Лист розбито на певні ділянки. Кожну ділянку обслуговує окрема мікросхема, вмонтована у дисплей. Сукупністю мікросхем керує більш загальна мікросхема. Так зменшується кількість провідників у кабелі, яким дисплей з'єднаний із комп'ютером. І все ж ахілесовою п'ятою дисплея є розгалуження провідників. Проте і ця проблема розв'язана. Ресурс дисплея – 30 000 годин, що перевершує в 10 разів ресурс кінескопа телевізора. Дисплей перевершує плоскі монітори за рівномірністю кольору та чіткістю зображення, споживає меншу потужність (на одиницю площі), дає більшу яскравість, не має післясвічення. Назва дисплея – LEP (Light Emitting Polymers).

Для одержання кольорового зображення виготовляють КМ, в якому між захисними шарами 4–5 (рис. 4.14) розташовують ще два шари оптично активних полімерів, оточених двома шарами електропровідних волокон кожен. Отже, маємо 9 активних шарів, 2 захисних і 2 ізоляційних. Часто оптично активні полімерні шари роблять подвійними (світлополімер та електропровідний полімер). Отже, лист КМ для дисплея містить 13–16 шарів. Припустимо, що нам потрібен дисплей для комп'ютера. Відстань від площини екрана до очей 50–60 см. Розрізняваний інтервал ока на цій відстані становить 50–60 мкм. Аби око не бачило окремих точок на екрані, необхідно, щоб відстань між провідними волокнами була 30–40 мкм. Тоді діаметр окремої точки екрана стано-

витиме також 30–40 мкм. У сучасних кінескопних дисплеях діаметр точки еквівалентний 220–290 мкм. Чим менший діаметр точки, тим чіткіше буде зображення. Ідеальне зображення – при діаметрі точки 30–40 мкм (при відстані до екрана 50–60 см).

Якщо діагональ екрана – 300–400 мм, то в одному шарі має бути приблизно 10 000 електропровідних волокон, а в шести – 60 000. Якби до всіх цих волокон від центрального кабеля йшло 60 тисяч жил, то архіскладною була б операція їхнього з'єднання.

Розглянемо, як у природі вирішується це завдання. Матрицею пікселів, що сприймає оптичні сигнали, є сітківка з паличками та колбочками. Відстань між ними, в залежності від виду тварини, становить 2–20 мкм. Припустимо, що густина їхнього розташування $40 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$. Щоб зекономити на швидкості та якості обробки сигналів, сітківка сама розв'язує деякі задачі завдяки тому, що в ній є багато внутрішніх зв'язків між елементами. Сітківка являє собою частину мозку. При розвитку зародка ця частина виноситься вперед. З неї назад виростають довгі волокна, які зв'язують її з мозком. За своєю організацією сітківка дуже схожа на мозок, тому око саме робить багато обрахунків і передає в мозок частково оброблену інформацію. Підрахунок сигналів від решти органів відчуття здійснює сам мозок. В оці обчислення здійснюється у трьох шарах клітин, потім сигнал передається зоровим нервом до мозку. Наприклад, якесь нервово волокно передає інформацію про колір за допомогою зміни частоти імпульсів. Коли жовтий колір, то волоконном передаються сигнали з певною щільністю, коли блакитний – з меншою. Друге волокно так само переносить інформацію про зелений і червоний кольори. Якщо саламандрі перерізати зоровий нерв, то новий зоровий нерв знову починає відростати від сітківки. Кожне волокно знаходить своє місце в мозкові, бо просторове розташування кінців волокон важливе для розпізнавання образів. Ознакою КМ є розв'язання певних задач, наприклад, міцності, магнітного запису інформації шляхом об'ємного розташування складових. Дисплей із внутрішніми зв'язками та наявністю своїх центрів обчислення найбільше віддалений від матеріалів і наближений до живої природи. Будучи все-таки матеріалом, дисплей на основі пластмас є інтелектуальним КМ.

Описані в цьому параграфі КМ поки що не вийшли за межі лабораторій. Промислове виготовлення дисплеїв на базі полімерних КМ планується здійснити в 2004 році [36].

Дисплеї на рідких кристалах збудовані так само, як і полімерні: замість шару l (рис. 4.14) з активного полімеру є шар із рідких кристалів. Окрім того, в кожному пікселі ще розташований плівковий транзистор.

На одному комп'ютерному моніторі всього 4 млн транзисторів. Тому вартість монітора TFT (Thin Film Transistor) в 10–15 разів перевершує вартість кінескопного. Важливі переваги плівкових моніторів – відсутність рентгенівського випромінювання і високої напруги, а також мала вага та об'єм. Тому триває подальше їхнє удосконалення та удосконалення технологій. При сучасному виробництві TFT одержують малий відсоток придатної продукції. Це головна причина високої вартості.

4.5. ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

Розрахуємо електричний опір шаруватого КМ, компоненти якого мають питомий опір ρ_1 та ρ_2 , товщина шарів h_1 та h_2 .

Нехай струм поширюється перпендикулярно до шарів, причому границі між шарами не створюють додаткового опору (наприклад, за рахунок заломлення чи відбивання електронної хвилі).

Тоді електроопір двох шарів КМ

$$R_{\perp} = \frac{\rho_1 l_1}{S} + \frac{h_2 \rho_2}{S}, \quad (4.11)$$

де S – площа поперечного перерізу зразка.

Крім того,

$$R_{\perp} = \frac{h_1 + h_2}{S} \rho_{\perp}, \quad (4.12)$$

де ρ_{\perp} – питомий опір матеріалу як цілого.

Прирівнявши (4.11) і (4.12), одержимо:

$$\rho_{\perp} = \frac{h_1}{h_1 + h_2} \rho_1 + \frac{h_2}{h_1 + h_2} \rho_2. \quad (4.13)$$

Оскільки об'ємна частка першої компоненти

$$V_1 = \frac{h_1}{h_1 + h_2},$$

$$\text{а } V_1 + V_2 = 1, \text{ то } \rho_{\perp} = V_1 \rho_1 + (1 - V_1) \rho_2. \quad (4.14)$$

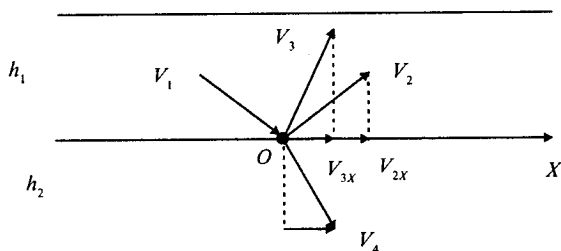


Рис. 4.15. Схема непружного розсіяння електрона на границі OX між шарами КМ. Електрична сила, що діє на електрон, спрямована по осі OX вправо

Формула (4.14) справедлива, коли електричні опори компонент КМ складають сумарний опір КМ.

Якщо довжина хвилі електрона $\lambda \sim h_1 \sim h_2$ (таке буває за низьких температур, де довжина хвилі велика, або в наноструктурах, де малі h_1 і h_2), то на границях між шарами відбувається інтерференція електронних хвиль.

Якщо є відповідність рівняння Вульфа-Брега

$$\lambda = 4h_1 \sin \theta, \quad (4.15)$$

де θ – кут між вектором швидкості електрона і площиною шару h_1 , то електрони, що мають довжину хвилі λ , не пройдуть через шар h_1 . Загальна кількість носіїв електрики зменшиться, ρ_{\perp} зросте в порівнянні зі значенням, що визначається за формулою (4.14). Додатковий опір ρ_{\perp} зросте за рахунок напруженого розсіяння електронів на дислокаціях невідповідності кристалічних структур шарів та розсіяння на атомах, що протифундували з шарів через границю розділу.

Якщо один із шарів, наприклад h_1 , став надпровідним, то $\rho_1 = 0$, а $\rho_{\perp} = (1 - V_1)\rho_2$.

$$(4.16)$$

Розглянемо випадок, коли струм протікає вздовж шарів КМ.

Згідно з формулою паралельного з'єднання опорів для двох сусідніх шарів,

$$\frac{1}{R_1} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}, \quad (4.17)$$

де R_1 і R_2 – опори шарів у поздовжньому напрямі. Якщо матеріали шарів ізотропні, то питомий опір шару ρ не залежить від напрямку.

Тому

$$R_1 = \frac{\rho_1 l}{h_1 L}, \quad R_2 = \frac{\rho_2 l}{h_2 L}, \quad (4.18)$$

де $h_1 L$ і $h_2 L$ – площі поперечного перерізу шарів, l – довжина зразка.

Крім того, для КМ як цілого

$$R_{\parallel} = \frac{\rho_1 l}{(h_1 + h_2) L}. \quad (4.19)$$

Підставивши (4.18) і (4.19) в (4.17), одержимо:

$$\frac{1}{\rho_{\parallel}} = \frac{V_1}{\rho_1} + \frac{1-V_1}{\rho_2}. \quad (4.20)$$

Якщо одна з компонент КМ перебуває у надпровідному стані, то $\rho_{\parallel} = 0$. Проте це не означає, що через зразок тече нескінченно великий струм, як це впливає з закону Ома. Коли струм досягає певної критичної величини, стан надпровідності руйнується критичним магнітним полем цього струму.

При $V_1 \sim 0,5$ і $\rho_1 \ll \rho_2$,

$$\rho_{\parallel} = \frac{\rho_1}{V_1}, \quad (4.21)$$

а ρ_{\perp} визначається формулою (4.16).

Тоді анізотропія опору

$$\frac{\rho_{\perp}}{\rho_{\parallel}} = (1-V_1) V_1 \frac{\rho_2}{\rho_1}. \quad (4.21)$$

Рівняння (4.21) добре узгоджується з експериментом поки довжина хвилі електрона $\lambda \ll h$. При $\lambda \sim h$ дається взнаки непружне розсіювання електронів на границях між шарами. Розглянемо рис. 4.15. Електрон зі швидкістю V_1 рухається в шарі h_1 і потрапляє на атом O , розташований на границі ox між шарами h_1 і h_2 .

Якщо він розсіюється так, що кут падіння на границю ox дорівнює куту відбивання і $|V_1| = |V_2|$, то це буде пружне розсіювання. Електрон переміщатиметься вздовж осі ox під дією електричної сили зі швидкістю V_{2x} . Якщо після розсіювання швидкість електрона дорівнює V_3 , то це непружне розсіювання, $|V_3| = |V_1| = |V_2|$. І воно тим паче непружне, коли $|V_3| < |V_1|$. При непружному розсіянні електрона $V_{2x} < V_{3x}$. Тому електрон рухається під дією електричного поля з мен-

шою швидкістю, струм буде менший, а опір більший. При розсіюванні у напрямі V_4 , коли V_1 непаралельна V_4 , також з'являється електричний опір, бо V_{4x} менше V_{2x} . Такий же висновок зробимо, розглядаючи відбивання і заломлення електронної хвилі від границі ox . Відмінність між корпускулярною і хвильовою моделями розгляду появи додаткового електричного опору полягає в тому, що в останньому випадку необхідно буде розглядати інтерференцію і дифракцію електронних хвиль (див. рівняння (4.15)). Чим менша товщина шару h у КМ, тим більше в ньому границь, тим більший електричний опір. Питома електропровідність (величина, обернена до питомого опору) плівки [38] товщиною h

$$\eta = \eta_0(1 + 0,19 \frac{l}{h})^{-1}, \quad (4.22)$$

де η_0 – питома електропровідність масивного зразка, l – довжина вільного пробігу (шлях від зіткнення до зіткнення) електрона.

Коли $l \ll h$, $\eta = \eta_0$. При $l \sim h$, електропровідність плівки на 19% менша і зменшується з h за гіперболічним законом. При $T = 293$ К, $l = 42$ нм для Cu, $l = 16$ нм для Al і $l = 4$ нм для Sn. Тому вплив внутрішніх границь на електропровідність КМ слід чекати в наноконкомпозитах.

Так, згідно з [37], для КМ

$$\eta = \frac{h_1 \eta_m}{2h} \left[1 + 0,2 \frac{l_1(1+c)}{h_1} \right]^{-1} + \frac{h_2 \eta_m}{2h} \left[1 + 0,1 \frac{l_2(1+c)}{hc} \right]^{-1}, \quad (4.23)$$

де η , η_{01} , η_{02} – електропровідності КМ та компонент;

$$c = \frac{h_2}{h_1}, \quad h = \frac{h_1 + h_2}{2};$$

l_1 і l_2 – вільні пробіги електронів для компонент.

Для наноконпозиційного матеріалу (НКМ) Al–Sn, якщо $h > 100$ нм, питомий опір $\rho = 5 \cdot 10^{-6}$ Ом·см, а при $h = 10$ нм, $\rho = 9,5 \cdot 10^{-6}$ [37].

Масштабний ефект електроопору плівок описується формулою (4.22), коли електрони не можуть вилетіти з плівки у вакуум, потенціальний бар'єр дорівнює роботі виходу електрона з поверхні. Робота виходу – приблизно 4 еВ для W, Cu, Au, Ag, Ni.

Енергії електронів при $T \sim 290$ К справді не вистачає, щоб подолати бар'єр.

У цьому випадку кажуть, що проникливість бар'єру $\rho = 0$. Якщо немає електронів, що відбилися від границі між шарами НКМ, то $\rho = 1$ (всі електрони пройшли через границю в другий шар). Для НКМ метал-діелектрик справедлива формула (4.23), бо $\rho = 0$. Для НКМ метал-метал $1 > \rho > 0$; величина ρ залежить від бар'єра на границі. Таким бар'єром є контактна різниця потенціалів (к. р. п.). Між двома електропровідними шарами, що контактують, відбувається обмін електронами, в результаті чого шари заряджаються. Шар із меншою роботою виходу викидає більше електронів, він заряджається позитивно, а сусідній шар – негативно. Електричне поле зосереджено поблизу границі між шарами. Товщина приконтактної області в металах становить 0,1–1 нм, а в напівпровідниках 100–1000 нм. К. р. п. на границі дорівнює різниці робіт виходу електрона. Для НКМ Ni–Au к. р. п. становить 0,6 еВ.

Енергія теплових флуктуацій (при $T = 300$ К) $kT = 1,4 \times 10^{-23}$ (Дж/К) $\cdot 300$ К = $4,2 \cdot 10^{-21}$ Дж = 0,03 еВ. Тому за рахунок теплових флуктуацій окремий електрон не може подолати границю між шарами. Проте не слід забувати, що ми маємо справу з групою електронів. Уявімо цю групу у вигляді ряду куль, що дотикаються. Ряд ми штовхаємо вздовж труби, зігнутої по синусоїді. Якщо тертя немає, то для розгону ряду куль потрібні ті ж сили, що і для розгону по рівній трубці, бо кулі, що скочуються з “максимуму синусоїди”, штовхають кулі, що виходять на наступний максимум.

Нехай ми маємо КМ із шарів *АВ**АВ*... Якщо на границі *АВ* група електронів, що рухається через багато шарів під дією зовнішньої сили, прискорюється контактною різницею потенціалів, то на границі *ВА* вона буде уповільнюватись. Тому контактна різниця потенціалів не дає вкладу в електричний опір КМ. Проникливість бар'єра *АВ* визначається іншими факторами: дислокаціями невідповідності кристалічних структур *А* і *В*, домішками на границях, порами тощо. Якщо атоми *А* продифундували в шар *В*, а атоми *В* – навпаки, то маємо промодульовану за концентрацією структуру. На ній спостерігається розсіяння електронів провідності, виникає залишковий опір $\Delta\rho$.

Згідно з [39],

$$\Delta\rho = D\left[c_1(1-c_1) - \frac{\hbar}{h_1}(c_{11})^2\right], \quad (4.24)$$

де c_1 – середня концентрація атомів *А* в КМ, c_{11} – відхилення

концентрації атомів A від середньої в шарі B , D – стала величина.

Для того щоб в електричних провідниках із КМ опір не зростав за рахунок розсіяння електронів на границях, використовують шари (волокна) товщиною 10–50 мкм. За більшої товщини провідники швидше втомлюються при знакозмінних навантаженнях. Розроблено технології нанесення електропровідних доріжок на пластмасові плівки. Такі плівки складають в пакети і зварюють (склеюють) між собою. Так одержують композиційні кабелі для пластмасових дисплеїв (п. 4.4), що містять багато волокон. Подібні електропровідні матеріали використовують також в авіації, космонавтиці, робототехніці.

4.6. НАДПРОВІДНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

Надпровідні матеріали характеризуються такими параметрами. За температури меншої за критичну T_k зникає електричний опір. Якщо збільшувати струм, то при певному критичному значенні I_k зникає надпровідність. Її руйнує магнітне поле критичної величини H_k . Надпровідники першого роду не пропускають у свій об'єм магнітного поля (глибина проникнення для чистого металу – $\lambda \sim 10^{-4}$ мкм). У них струм протікає в тоненькому поверхневому шарі. Наприклад, через свинцеву дротину діаметром 1 мм може протікати струм 100 А поверхневим шаром товщиною $3,9 \cdot 10^{-5}$ мм. Для порівняння, мідна дротина такого ж діаметра пропускає 10 А, але струм іде по всьому об'єму, тому природними є запитання: для чого свинцевій дротині серцевина і чи не можна на капронове волокно нанести свинцеву плівку з метою економії металу?

У провідниках другого роду всередині об'єму виникають надпровідні й ненадпровідні області, границі між якими паралельні напрямку прикладеного магнітного поля. Періодичність структури такого змішаного стану менша 10^{-4} мм.

Надпровідники другого роду характеризуються двома критичними полями H_{k_1} та H_{k_2} . У них зовнішнє поле $H < H_{k_1}$ не проникає всередину зразка. Поле $H_{k_1} < H < H_{k_2}$ частково проникає в зразок, електричного опору немає, струм тече в тонкому (0,1 мкм) приповерхневому шарі. Провідник має надпровідну і нормальну фази. Такий стан називають

змішаним. Магнітний потік всередині зразка існує у вигляді регулярної сукупності трубок, флюксонів, кожна з яких несе квант магнітного потоку. Навколо кожної трубки циркулює вихор надструму [40, 41]. Вихори закріплюються на границях зерен, на порах та дислокаціях. Явище називають пінінгом.

Надпровідники із сильним пінінгом (жорсткі) мають велике критичне поле H_{k_2} . Якщо в чистих металах $H_{k_2} < 0,2$ Тл, то в жорстких надпровідниках $H_{k_2} \sim 10$ Тл. Завдяки цьому критичний транспортний струм досягає рекордних значень – близько 10^5 – 10^6 А/см².

У мідних дротах густина струму в 100–500 разів менша. Такі значні поля і струми були досягнуті в сплавах Nb–Ti, Nb–Zr, Nb–Sn завдяки створенню деформацією великої кількості центрів пінінгу. Нагадуємо, що закріпити вихори надструмів – це означає розширити інтервал H_{k_1} – H_{k_2} , в якому існує надпровідний стан. Як тільки вихори руйнуються, зникає змішаний стан, а з ним і надпровідність. Закріпити вихори можна за допомогою ненадпровідних включень, волокон, шарів, тобто шляхом створення КМ. Експериментально доведено: діаметр надпровідних волокон в КМ має бути меншим одного мікрметра. Такі КМ проводять струм густиною 10^5 – 10^6 А/см² та витримують магнітні поля з індукцією до кількох десятків Тл. На їхній базі створюються потужні надпровідні магніти для термоядерних і магнітно-термодинамічних генераторів, для залізничних вагонів на магнітній “подушці”. З них виготовляють надпровідні акумулятори електроенергії та електромотори. При комбінуванні надпровідних і звичайних волокон у КМ спостерігають “ефект близькості”. Він проявляється у погіршенні характерних параметрів надпровідної фази і у виникненні надпровідності в звичайній фазі.

В КМ Sn–Zn, наприклад, T_c зменшується при зменшенні товщини шару h (рис. 4.16). Ефект близькості супроводжується також зниженням H_c . Подібне спостерігається в КМ Cu–Nb.

КМ із надпровідників першого роду містить у своєму об’ємі надпровідні та звичайні області. Тому КМ схожий на надпровідник другого роду. Оскільки струм протікає не лише поверхнею (як у надпровідників першого роду), а й в об’ємі, то критичний струм у КМ більший. Він наростає зі зменшенням товщини шару h . Флюксони, що виникають у надпровідній фазі другого роду, тим сильніше утримую-

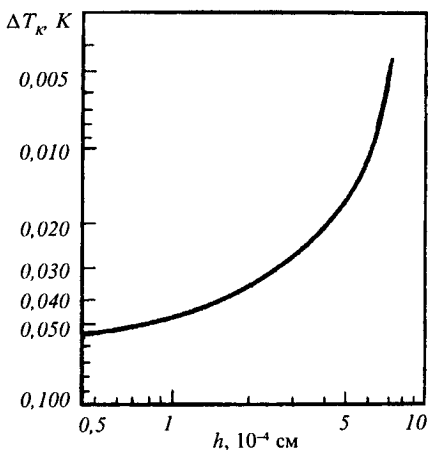


Рис. 4.16. Залежність критичної температури T_k КМ Sn-Zn від товщини шару Sn [25]:
 ΔT_k - різниця між експериментальним значенням T_k КМ і постульованим (3,72 К)

ться границями фаз КМ, чим більша відмінність в електронній структурі фаз [25]. У КМ інколи надпровідними є і границі розділу фаз. Тому додатково зростає H_k .

Для поліпшення надпровідних параметрів КМ треба зменшувати товщину шару h і вводити до КМ ненадпровідну матрицю, яка б зменшувала ефект близькості. Ця матриця мусить мати велику теплопровідність, щоб відводити тепло від волокон, які з певної причини (наприклад, струм локально зріс до значення $I > I_k$) втратили надпровідність і почали нагріватись. Якщо теплопровідність матриці недостатня, то локальне нагрівання волокна швидко перекинеться на сусідні волокна, і кабель із КМ зруйнується, адже по ньому проходить великий струм. Оскільки процес руйнування кабелю лавиноподібний, то необхідно збільшити час руйнування, щоб автоматика встигла відключити кабель від джерела струму. Для цього збільшують об'ємну частку матриці. Тоді, при втраті волокнами надпровідності, матриця деякий час (поки не нагріється) бере на себе той струм, що протікав по волокнах.

Наскільки вигідно використовувати надпровідні матеріали в пристроях великої потужності? Щоб читач сам зміг оцінити вигоду, наведемо кілька прикладів.

Приклад 1. Мотори

Електромотор тролейбуса діаметром 30–40 см важить понад 100 кг. Електромотор такої ж потужності з надпровідних матеріалів має діаметр 7–10 см та важить 5–8 кг і має значно більший коефіцієнт корисної дії. Економією електроенергії компенсуються витрати на охолодження. Якщо надпровідні волокна виготовлено з надпровідної кераміки, то для охолодження мотора можна використати порівняно дешевий рідкий азот.

Приклад 2. Акумулятори

Із надпровідного кабелю перерізом $50 \times 50 \text{ см}^2$ можна зробити електричне коло (“бублик”) такої величини, як стадіон. У колі індують великий електричний струм, що циркулює місяцями без втрат. У часи пік від кола можна відбирати електроенергію, а за її надлишку – “закачувати” знову в коло. Цю функцію зараз виконують гідроакумуляуючі станції (наприклад, Київська ГЕС).

Згідно з розрахунками американських електриків, навіть за використання гелію як охолоджувача, надпровідниковий акумулятор у 20–40 разів дешевший за ГЕС з її греблею, штучним морем, затопленими ґрунтами та переселенням сіл.

Надпровідний акумулятор має і недоліки. Якщо припиниться його охолодження (перебій у постачанні рідкого азоту, наприклад), то надпровідна жила кабелю повернеться у звичайний стан. Зросте опір, виділиться велика кількість тепла. Акумулятор вибухне. Щоб розтягти в часі процес руйнування і уникнути вибуху, паралельно до надпровідної жили вмикають електричні кола, виготовлені, наприклад з алюмінію.

Щоб додатково збільшити час процесу руйнування кабелю та уникнути вибуху, надпровідну жилу виготовляють із композиційного матеріалу, що складається з надпровідних жил (Nb_3Ge , наприклад, $T_c > 25\text{K}$, охолодження зрідженим воднем) та звичайних (Al , Cu).

Акумулятор є джерелом магнітного поля. Щоб зменшити вплив поля на довкілля, акумулятор споруджують під землею.

Приклад 3. Лінія електропередачі (ЛЕП)

Ми не знаємо прикладів, щоб завдяки зусиллям людини велика пустеля перетворилася на сад. Тож Сахара, певно, завжди буде пустелею. Там доцільно збудувати сонячні електростанції. У горах та на узбережжях морів вигідно споруджувати вітрові електростанції; там, де багато нафти, газу та вугілля, – теплові. ЛЕП і надалі будуть потрібні для передачі електроенергії від генераторів до споживача. Наявні ЛЕП мають суттєві недоліки:

- значні втрати електроенергії навіть за напруги 0,5–1 МГВ;
- вразливість до нестійкої погоди;
- потреба відчуження великих площ землі;
- негативний вплив електромагнітного поля на біологічні об'єкти.

Вже спроектовано ЛЕП на базі надпровідних композиційних кабелів. Вони мають таку ж будову, як і кабель для надпровідного акумулятора енергії. Після спорудження надпровідної ЛЕП із Сибіру до Франції по ній практично без втрат передаватиметься енергія, яка транспортується численними нафтогазопроводами.

Приклад 4. Електромагніти

У п. 4.3 вже було сказано про можливе застосування електромагнітів. Електромагніти з надпровідного дроту створюють сильні магнітні поля без втрати електроенергії. Якщо їх розташувати вздовж залізничного полотна, то вагони можна підвісити на магнітній “подушці”. Цим буде забезпечений рух без вібрацій із швидкістю 500 км/год.

Легенда оповідає, що труна пророка Магомета висіла в повітрі “ні на чому”. В це можна повірити. Якщо у природі існують мінерали, надпровідні при кімнатній температурі, і якщо з них була зроблена труна, то вона справді могла висіти в полі на магнітній подушці, коли під нею була підлога з магнітного залізняка.

Розглянемо детальніше КМ на базі високотемпературних надпровідників (ВТНП). До 1986 року спеціалісти вважали, що не може бути надпровідників за високих температур ($T_k > 100$ К) серед металів, а тим більше, серед керамік, бо деякі теоретики у своїх працях висловлювали сумніви щодо

можливості одержання їх у близькому майбутньому. Цього не знали К. Мюллер та Дж. Беднорц (Швейцарія), бо не були спеціалістами з надпровідності. Вони вивчали структуру та фазові перетворення окисних сполук. 1986 року ці вчені відкрили ВТНП, і в 1988 році стали лауреатами Нобелівською премією.

ВТНП мають високі температури переходу в надпровідний стан: $Tl_2Cu_2Ba_2Cu_2O_x$ – 125 К, $Bi_2Ca_2SrCu_3O$ – 100 К, YBa_2CuO_7 – 90 К. Для охолодження їх достатньо зрідженого азоту. Нагадаємо, що в металевих надпровідниках $T_c \sim 25$ К, тому їх охолоджують зрідженим воднем, що вкрай небезпечно, або гелієм, що дуже дорого.

Більшість ВТНП мають шарувату структуру (рис. 4.17). параметри комірки $YBa_2Cu_3O_7$: $a = 0,381$ нм, $b = 0,389$ нм, $c = 1,17$ нм. Іони міді й кисню розташовані в площинах між іонами барію. Ці купратні площини і проводять струм. Тому заміна іону ітрію на іон будь-якого рідкоземельного елемента, що має локальний магнітний момент, практично не змінює температуру переходу T_c . Максимальний електричний опір (10^{-2} ом·см) вздовж осі C . Вздовж осей a та b (рис. 4.17) опір у 100 і 1000 разів менший відповідно. Опір вздовж осі b рівний 10^{-5} – 10^{-6} Ом·см. З формальної точки зору ВТНП є природним багатошаровим КМ, в якому дві сусідні купратні площини становлять один шар, а барійові площини – другий. Подібну архітектуру має і слюда. Це приклади наноструктурованих КМ.

У монографії [41] перераховано більше десятка теоретичних моделей, що пояснюють надпровідність. Серед них мікроскопічна теорія БКШ, теорія Боголюбова, ланцюгова модель, екситонний механізм, модель резонуючих валентних зв'язків, магнетонний та плазмовий механізми, біполярний механізм, бісолітонна модель Давидова. Численність теоретичних пояснень явища надпровідності – ознака кри-

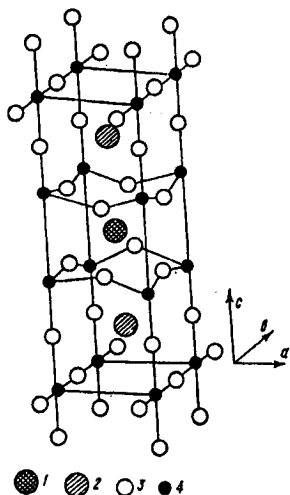


Рис. 4.17. Елементарна комірка ітрієвої керміки $YBa_2Cu_3O_7$:
1 – ітрій; 2 – барій;
3 – кисень; 4 – мідь

зи теорії. Тому не будемо зупинятись на жодній із них, сподіваючись, що в майбутньому з'явиться одна.

Незважаючи на розмаїття поглядів теоретиків на надпровідність, вони все-таки дійшли згоди, що за надпровідності в матеріалі виникають пари носіїв заряду, наприклад, електронні. Пояснимо це на модельному прикладі. Припустимо, що на скляній горизонтальній поверхні стола обертаються, як дзиги, дві однакові кулі. Кожна, скажімо, заряджена від'ємним зарядом e , відстань між кулями r . Кулі відштовхуються одна від одної, бо заряджені однойменно, з силою

$$F_k = K \frac{e^2}{\alpha r^2}, \quad (4.25)$$

де K – константа в законі Кулона, α – діелектрична стала повітря.

Нехай ліва куля обертається за годинниковою стрілкою (якщо дивитись на неї згори), тому її магнітне поле направлено вертикально вгору і вона має магнітний момент P . Права куля обертається проти магнітної стрілки, і її магнітний момент P направлений униз. Тому кулі притягуються одна до одної магнітною силою

$$F_\mu = \frac{P^2}{\beta r^4}, \quad (4.26)$$

де β – константа, яка враховує магнітні властивості середовища, де відбувається обертання (повітря).

Кулі розташуються одна від одної на відстані r_k , яку знайдемо за умови $F_k = F_\mu$ (за абсолютною величиною):

$$r_k = \frac{P}{e} \sqrt{\frac{\alpha}{k\beta}}. \quad (4.27)$$

Ця формула справедлива, коли r_k значно більше за розмір магнітного диполя.

Якщо праву кулю посунути по площині стола, то вона потягне за собою магнітними силами ліву, бо кулі, незважаючи на те, що заряджені від'ємно, притягуються силами F_μ .

Отже, можна говорити, що дві заряджені однойменно кулі утворюють стабільну за розмірами пару, коли обертаються навколо власних осей.

Якщо площину з кулями розташувати між полюсами магніту, в якого північний полюс вгору, а південний – унизу, то ліва куля своїм північним полюсом буде відштовхуватися від північного полюса магніту. Коли поле магніту досягає критичного значення H_k , ліва куля розвертається на 180° .

Магнітні моменти двох куль виявляться однонаправленими, кулі почнуть відштовхуватись одна від одної магнітними силами і розійдуться. Пару куль можна розвести і механічними вібраціями.

Якби ми встановили на горизонтальній площині багато таких куль, то вони б розташувались правильним способом (тертя не враховуємо), наприклад, у вузлах геометричної сітки, що складається з рівносторонніх трикутників.

Щось схоже відбувається при виникненні надпровідності: електрони мають однакові від'ємні заряди, спіновий механічний і магнітний моменти. Речовина, в якій проходить струм, характеризується діелектричною сталою α і магнітною константою β . Тому за певних значень цих констант можливе утворення електронних пар.

Електрони можуть згрупуватися на площині в певному порядку, як кулі. Тоді кажуть, що утворився Бозе-конденсат.

Електрони розводять (знищують пари) за допомогою критичного поля H_k так само, як розводили кулі в модельному експерименті. Електронні пари можна знищити тепловими флуктуаціями (аналог вібрацій у модельному досліді) за певної температури T_k .

Реальна ситуація в кристалі набагато складніша за модель із кулями, бо у кристалі є коливання атомів, взаємодія електронів з атомами, колективні взаємодії між електронами [41, 42].

Відстань r_k між електронами a пари, що характеризує просторову протяжність хвильової функції пари, називається довжиною когерентності. Чим менша довжина когерентності, тим сильніший зв'язок між електронами пари, тим вища критична температура T_k . У металевих надпровідниках $r_k \sim 1000$ нм, в керамічних $r_k = 1-4$ нм.

Окрім того, ВТНП характеризуються сильною анізотропією за величиною r_k . Так, у кераміці BiSrCuO впоперек купратних площин $r_k \sim 0,1$ нм, вздовж $r_k \sim 4$ нм.

У надпровідних шарах КМ є багато дефектів кристалічної будови, тріщин, пор, термонапруг [42]. Експеримент вказує, що долати ці перешкоди парі електронів тим легше, чим більше r_k . Електрон пари, що міститься за тріщиною попереду, неначе перетягує відстаючий електрон через тріщину. Якщо r_k менше, ніж ширина тріщини, то електрон-лідер, який протунелював через тріщину, втрачає зв'язок із відстаючим електроном. Ця пара розпадається. У металевих КМ пари електронів долають тріщини шириною $r_k < 1000$ нм, а в

ВТНП – $r_k < 4$ нм. Тому надпровідні шари в КМ на базі ВТНП мають бути монокристалічними і безпористими. Виготовляти такі КМ надзвичайно важко. Але технологія вдосконалюється. Рушійною силою для цього є високі параметри КМ на базі ВТНП.

Так, критичне магнітне поле і критичний струм ВТНП, за яких руйнується надпровідність, набагато перевищують ці параметри кращих металевих надпровідників (140Т і 60Т, відповідно). Практично це означає, що через провідники з КМ на основі ВТНП можна пропускати набагато більші струми у порівнянні з КМ на базі металевих надпровідників.

4.7 КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ЯДЕРНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ

Композиційним матеріалам, які використовують у ядерних реакторах, слід мати такі параметри: велика теплопровідність, малий коефіцієнт термічного розширення, значна міцність; стійкість проти ударів, втоми і повзучості; значні температури топлення та випаровування; сумісність із матрицею компоненти, що ділиться, та малі коефіцієнти дифузії; стійкість до окислення.

Реактор із турбіною – це теплова машина, коефіцієнт корисної дії якої тим вищий, чим вища температура в реакторі і чим нижча температура пари при виході з турбіни.

Високу температуру топлення мають оксиди, карбіди, графіт. Тому паливні елементи (в них виробляється тепло) можна виготовляти з UO_2 , U_3O_8 , $(Th,U)C_2$, UC_2 , UC . Для матриці КМ підходять матеріали, які уповільнюють нейтрони: BeO , піролітичний вуглець, графіт. При уповільненні нейтрона зменшується довжина його хвилі, а “діаметр” стає набагато більшим. Тому в процесі руху нейтрон може зустріти ядро урану та поглинутись ним у результаті чого ядро розпадається – з виділенням тепла (його несуть уламки ядра) та нових швидких нейтронів. Останні “малі”, бо швидкі, в них коротка довжина хвилі. В спеціальній літературі йдеться не про “малість” швидкого нейтрона, а про “малий поперечник розсіяння нейтрона”.

При поділі ядер виробляються газоподібні продукти. Вони шкідливі для доквілля. Тому в КМ мусить бути шарувата оболонка, за структурою схожа на головку капусти. Частина оболонок (із дрібнодисперсного вуглецю) поглинає газ,

а частина (з щільного безпористого SiC) – не випускає газу з об'єму, де здійснюється поділ. Структура КМ має бути такою, щоб тепло не затримувалося в об'ємі. Потужність реактора регулюють зменшенням чи збільшенням кількості нейтронів шляхом їх поглинання. Для поглинання нейтронів використовують КМ, який містить переважно атоми бору (наприклад B_4C).

Типова гранула композиційного ядерного палива має у центрі речовину, що ділиться. Навколо неї концентрично розташовані шари, які поглинають та уповільнюють нейтрони. За ними, ближче до поверхні, є шари, що поглинають та затримують радіоактивні гази. Для активного регулювання потужності реактора в його об'єм вводять стрижні-поглиначі нейтронів. Їм слід бути рухомими. Необхідно, щоб канали, в яких стрижні рухаються, не змінювали розмірів протягом десятиліть. Отже, всі матеріали реактора мають не розпухати внаслідок утворення газів, дефектів кристалічної будови, нових фаз. Деталі не повинні видовжуватися внаслідок повзучості. Поглиблено всі ці явища вивчає наука, що називається радіаційне матеріалознавство.

У космічних апаратах, які досліджують околиці сонячної системи, не можна використовувати сонячні батареї, бо у просторі за орбітою Марса мало світла. Тому електрику генерують термопарні батареї, або термоіонні. Ці генератори підігрівають ізотопними джерелами теплоти.

Оскільки термопари вивчають у курсі “Електрика”, опишемо коротко лише термоіонні генератори.

Уявімо собі вольфрамову трубку величиною з олівець. Вона заповнена КМ PuO_2-Mo . У КМ двоокис плутонію вкраплений у молібденову матрицю методом перемішування порошків з подальшим гарячим пресуванням суміші при 1900–2000 К. Плутоній швидко розпадається. Уламки поділу його ядер розлітаються і розігрівають вольфрамову трубку до 2000–2100 К. Вона як термокатод випромінює електрони. Електрони осідають на трубчатому аноді, що коаксіально охоплює термокатод. Зазор між анодом і термокатодом величиною 0,1–0,3 мм заповнений паром лужного (барій, цезій тощо) металу.

Атоми пари збільшують вихід електронів із термокатада шляхом зменшення роботи виходу електрона з вольфраму та нейтралізації заряду електронної хмари в проміжку анод–термокатод. Ми маємо теплову машину, коефіцієнт корисної

дії якої тим більший, чим вища температура катода і нижча анода. На практиці він досягає 5–7 %, бо важко охолоджувати анод. Якщо катод за величиною такий, як олівець, то термоіонний генератор виробляє струм 100 А за напруги на клеммах приблизно 1 В. Генератор працює кілька років, поступово зменшуючи свою потужність. Важким завданням є забезпечення стабільності властивостей катодного матеріалу. Вольфрамовий катод не повинен випаровуватись та деформуватися в умовах прискорень і вібрацій, бо зазор між катодом і анодом малий, тому можливе електричне закороочування.

КМ PuO_2 –Мо придатний також для розігрівання гарячих спаїв термопарних генераторів. Їх можна було б використовувати у гірських селах, адже плутонію для атомних бомб вироблено забагато. Проте перешкодою на шляху до використання атомних генераторів є тероризм, технічна неграмотність і необачність користувачів. Прометей міг подарувати людям вогонь 10 мільйонів років тому, іще коли вони були мавпоподібними, але побоювався, що вони спалять ліси Сахари і Кара-Кум. Він подарував вогонь в епоху античності – коли в Сахарі нічого було палити.

В атомній галузі найчастіше використовують КМ для захисту від опромінення. Від електронів та α -променів захистом може бути металева фольга і навіть папір, бо електрони легко поглинаються будь-якою речовиною (навіть повітрям). Від нейтрино захисту нема – вони пронизують наскрізь високі гори і навіть земну кулю. Захищатись потрібно від нейтронів, рентгенівського та гамма-проміння.

Головним важким захисним матеріалом є бетон. Легкий захист рухомих об'єктів, апаратури і людей від нейтронів здійснюють КМ, що містять водень (вода, пластмаси) і бор. Для захисту від гамма-променів та нейтронів – КМ з водню, бору і частинок свинцю.

Розглянемо схематично фізичний механізм захисту від нейтронів.

Нехай нейтрон масою m зі швидкістю v налітає на атом маси M , швидкість якого $V = 0$. Припустимо, що здійснюється центральний удар (центри тіл, що зіткнулися, і точка дотику лежать на одній прямій). Після удару швидкості стали V_1 та V_2 . Тоді маємо рівняння:

$$mv = mV_1 + MV_2, \quad (4.28)$$

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{mV_1^2}{2} + M \frac{V_2^2}{2}. \quad (4.29)$$

Для ідеального захисту необхідно, щоб нейтрон зупинився після удару при будь-якому значенні v . Підставимо в рівняння $V_1 = 0$, одержимо:

$$mv = MV_2, \quad (4.30)$$

$$mv^2 = MV_2^2. \quad (4.31)$$

З 4.30, 4.31 одержимо, що $m = M$. Отже, нейтрон можна загальмувати майже повністю, коли КМ збудований з легких елементів, наприклад водню. Зупинений нейтрон або розпадеться (час напіврозпаду 898 с), або його поглине ядро іншого елемента. Тому в КМ мають бути хімічні елементи з великим поперечником поглинання нейтронів (наприклад бор). Якщо $v = (5-8)$ м/с, то нейтрони повністю відбиваються від поверхні графіту, нікелю, берилію. Тому комбінація шарів-уповільнювачів (поліетиленових наприклад) із металевими і графітовими шарами доцільна, коли необхідно створити міцну броню для військової техніки. Якихось особливих проблем щодо цього не існує, бо броня працює в діапазоні температур 173–373 К, в якому добре зарекомендували себе КМ на базі волокон і пластмас (п. 2.4).

4.8. РАДІОПОГЛИНАЮЧІ МАТЕРІАЛИ

Радіопоглинаючі матеріали – це такі, що поглинають енергію радіохвиль. Вони використовуються для захисту людей і апаратури від радіохвиль, а також для маскування військових об'єктів (проти дія радіолокаторам).

Ми живемо в радіочастотному “смогові”. Радіохвилі довжиною від 1000 м до 3 см випромінюють антени радіостанцій, телестанцій, радіолокаторів, релейного і сотового зв'язку, мобільні телефони, кухонні високочастотні печі, кінескопи телевізорів і комп'ютерів, люмінесцентні лампи, лінії живлення радіоточок.

Тому наростає кількість захворювань (нервові хвороби, новоутворення тощо). Профілактика їх – це захист від радіохвиль за допомогою заземлених сіток, одягу, шоломів, панелей, екранів, спеціального віконного скла.

Повністю захиститись від радіохвиль неможливо. Всі екрани так чи інакше радіопрозорі. Радіопрозорість вимірює-

ться відношенням величини потужності потоку випромінювання, що пройшло крізь шар матеріалу одиначної товщини, до величини потужності потоку, що увійшов у матеріал. Коефіцієнт поглинання

$$\alpha = \frac{\omega}{c\sqrt{2}} \left[\epsilon''\mu'' - \epsilon'\mu' + (\epsilon'^2\mu'^2 + \epsilon''^2\mu''^2 + \epsilon''^2\mu'^2 + \epsilon'^2\mu''^2)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (4.32)$$

де ω – колова частота випромінювання, c – швидкість хвилі у вакуумі, $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$ та $\mu = \mu' - i\mu''$ – відносні комплексні діелектрична та магнітна проникливості, відповідно.

Фізика явища поглинання хвилі, зафіксована у формулі 4.32, така. Коли хвиля заходить у середовище, то частинки середовища – електрони, ядра, атоми, молекули – вимушено починають коливатись. Атоми, молекули та їхні комплекси деформуються (поляризуються) під дією полів хвилі, якась частка енергії переходить у тепло. Чим сильніше поляризуються частинки речовини (велике ϵ і μ) і чим частіше вони це роблять в одиницю часу (велике ω), тим більше енергії хвилі переходить у тепло, тим більший коефіцієнт поглинання α . Тому паяльники для поліетиленової плівки, зварювальні апарати для скла, кухонні печі працюють на великій частоті.

За принципом дії радіопоглинаючі матеріали розділяють на інтерференційні, градієнтні і комбіновані. По суті всі вони є композиційними матеріалами.

В інтерференційних КМ поглинання енергії хвилі здійснюється внаслідок інтерференції. Товщина шару вибирається такою, щоб відбита від границі між шарами хвиля була у протифазі з падаючою хвилею. Тоді хвилі гасять одна одну. Товщина шару h має відповідати умові:

$$h = \lambda\sqrt{\epsilon\mu}, \quad (4.33)$$

де λ – довжина хвилі.

У градієнтних КМ ϵ змінюється по товщині шару стрибками (шаруваті КМ) або плавно. При проходженні хвилі через матеріал в ньому індукуються струми зміщення. Вони найбільші на границях між шарами, де ϵ і μ різко змінюються. В цих місцях великі діелектричні втрати.

Розрізняють КМ також за шириною діапазону хвиль $[\lambda_{\min}, \lambda_{\max}]$, у якому здійснюється поглинання радіохвиль. Якщо $\lambda_{\min}/\lambda_{\max} = 1,5-2$, то КМ вузькодіапазонний. Коли

$\lambda_{\min}/\lambda_{\max} = 3-5$, КМ широкодіапазонний. Якщо КМ поглинає радіохвилю $\lambda \pm 15\%$, його називають резонансним. Керамічні КМ поглинають потік електромагнітної енергії до 8 Вт/см^2 , інші КМ – до $1,5 \text{ Вт/см}^2$. Керамічні поглиначі можуть розігріватись унаслідок поглинання енергії до температури 1500 К .

Якщо металеву поверхню літака покрити радіопоглинальним шаром, то електромагнітна енергія радіолокатора, що відбилась від металевої поверхні, значно ослабне, не повернеться до радіолокатора. Літак не буде зафіксовано. Радіопоглинаючі покриття зменшують дальність дії радіолокатора більш, ніж утричі. Американський бомбардувальник “Стелс” довго називали невидимкою. Невидимість йому забезпечує те, що:

- значна частина поверхонь, які відбивають радіолокаційний промінь, виготовлено з радіопоглинаючих КМ;
- металеві поверхні мають покриття із радіопоглинаючих матеріалів.

Додатковий захист забезпечується формою літака. Коли дивитись на нього спереду, то можна помітити, що він збудований неначе з плоских плит, розвернутих відносно напрямку польоту так, що відбиті від плит промені не досягають радіолокатора.

Існують інші хитрощі наукоємних технологій. У 2002 році США звинуватили Україну в продажу Іраку радіолокаторів “Кольчуга”, вимагали розкрити ноу-хау. З формальної точки зору радіолокатор — не наступальна зброя, якщо він не встановлений на літаку чи військовому кораблі. “Кольчуга” – радіолокатор наземного базування. Він є елементом оборони країни, на чийй території встановлений. У нього немає навіть радіолокаційного променя. Літаки він “бачить” завдяки тому, що вони самі випромінюють електромагнітні промені, особливо тоді, коли скидають бомби чи запускають ракети.

Деякі ЗМІ повідомили, що “Кольчуга” бачить бомбардувальник “Стелс”, що раніше вважався невидимкою. Тому й виникла дипломатична суперечка, через те американські інспектори і вимагали “ноу-хау” в українських виробників.

Коротко розглянемо будову звукопоглинаючих КМ. Механізм ослаблення звукової хвилі схожий на механізм поглинання радіохвилі. Звукова хвиля має багатократно відбиватися від границь розділу фаз КМ, повинна зустрічати перешкоди (пори, рухомі дислокації), а також ініціювати

внутрішнє тертя. Тоді пружна енергія звуку перетворюватиметься в теплову, звук затихатиме. З практики відомо, що посуд із тріщиною (навіть невидимою) звучить глухо і недовго, бо поверхні тріщини труться між собою, пружна енергія звуку затухає.

Звукопоглинаючі КМ виготовляють із волокон та шарів, слабо зчеплених між собою, тобто пористих. Листи КМ скріплюють у пакет так, щоб між ними були повітряні проміжки.

Вкладні для вух (індивідуальний захист робітників) виготовляють із матеріалів, що містять слабо зчеплені між собою волокна нанокристалічного масштабу [44].

4.9. КМ ДЛЯ МЕДИЧНИХ ЦІЛЕЙ

Медичні КМ використовують для виготовлення ендопротезів, адсорбентів. Ліки також у переважній більшості – композиційні. Найпростішими ендопротезами є коронки зубів. Нехай коронки 1, 2 (рис. 4.18) виготовлені одним майстром з одного і того ж золотого сплаву, наприклад марки ЗлСрМ900 (90 % Au, 4 % Ag, 6 % Cu). Поверхня коронки контактує зі слиною, що є по суті складним електролітом. Зі сплаву в слину переходять додатньо заряджені іони міді, залишаючи свої електрони в коронці. Тому поверхня коронки заряджається від'ємно. Від'ємний заряд притягує додатні іони міді, тому вони не переходять у слину. Сплав перестає розчинятись. Припустимо тепер, що до коронки 1 з допомогою припою (II – рис. 4.18) з лігатурного золота (58 % Au, 10,4 % Ag, 17,6 % Cu, 2,5 % Zn, 11,5 % Cd) приєднано пустотілу коронку 2 із того ж сплаву, що і коронка 1. Поверхні коронок, як і раніше, заряджаються однаково. Поверхня припою II заряджається до більшого від'ємного потенціалу, бо з неї в електроліт переходять додатні іони цинку

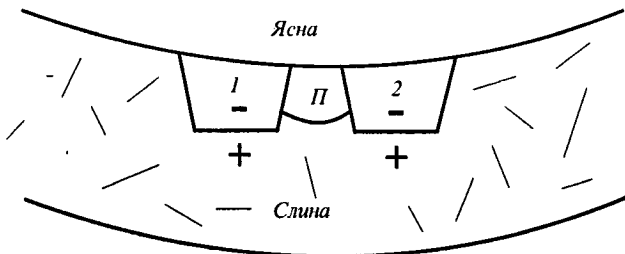


Рис. 4.18. Схема виникнення електрокорозії коронок зубів 1 і 2

і кадмію зі значно більшою швидкістю в порівнянні зі швидкістю розчинення міді з коронок. Електрони з об'єму припою перетікатимуть до коронок. Тому від'ємний заряд на припої буде зменшуватись, іони цинку і кадмію розчинятимуться далі, виникне електрохімічне джерело струму, яке працюватиме доти, доки припій не зруйнується. Якби коронки були з'єднані за допомогою ізолятора або золотого сплаву, з якого вони виготовлені, то електрокорозія не відбувалася би. Ось чому зараз усе частіше коронки з неблагородних металів покривають зубною керамікою ззовні та смолою зсередини, ізолюючи метал від слини і тіла. Зубна кераміка має бути хімічно і біологічно інертною до тіла, не містити в собі електропровідних елементів, мати ту ж твердість, що і природна емаль. Якщо твердість кераміки перевищуватиме твердість емалі, то протез буде під час жування протирати емаль природного зуба, розташованого навпроти в другій щелепі. При меншій твердості кераміка сама руйнуватиметься емаллю опозитного зуба. Твердість емалі змінюється при порушенні обміну речовин. Це ще більше ускладнює протезування і піднімає його до рангу високого мистецтва.

Інколи при протезуванні необхідно в кістку щелепи вкручувати стрижень, а до нього прикріплювати міст із коронок. Таке велике навантаження може витримувати лише стрижень із міцного металу (сталь, вольфраміві і ренійові сплави). Стрижень мусить мати біохімічно-нейтральне покриття (золоті, платинові та паладійові сплави). Тоді він буде міцно капсульований у кістці і десні спеціальними біотканинами так, що на границі живе–неживе не поселяться колонії бактерій і не почнуться запальні процеси. Це архіскладне завдання. Навіть на природній границі зуб–десна при порушенні обмінних процесів виникає запалення з наступним змертвінням границі і розхитуванням зуба (пародонтоз). Навіть природа не змогла вдало сконструювати цей “термічний вузол”. Не змогла, або спеціально спланувала так, щоб зуби старіли перші. Вовк-вожак, в якого захворіли зуби, легко знімається з “посади” і може бути навіть з'їдений зграєю в критичній ситуації, бо має ще не зовсім зістаріле тіло.

Спроба створити композиційний вузол метал–покриття–капсула–живе тіло при зубному протезуванні хоч і вважається вдалою, проте відсоток браку в практичній стоматології іще досить вагомий. Складність границі живе тіло–метал зумовлена факторами:

- сили зв'язку між атомами металу і молекулами живої тканини слабкі (водневі, ван-дер-ваальсівські);
- у переважній більшості випадків метал хімічно агресивний до живого тіла;
- захисні сили організму прагнуть або витіснити метал із тіла, або створити навколо нього капсулу з речовини, схожої за властивостями на шкіру.

Особливий вид ендопротезів – суглоби (колінний, тазовий). Це великі об'єкти, тому їх недоцільно виготовляти зі сплавів благородних металів. Використовують метали, що пасивуються, наприклад титан. При контакті з живою кісткою титанова поверхня окислюється, покривається щільною і міцною плівкою оксиду і стає пасивною до живої тканини.

Частину ендопротезу, що вставляється в кістку, покривають шаром цементу. Виникає композит кістка–цемент–оксид титану–титан. Поверхні, що труться (чашечка і півсфера), покривають шарами міцного високомолекулярного поліетилену з малим коефіцієнтом тертя. Штучний суглоб необхідно змінювати через 10 років, бо цементний шар розрихляється, внаслідок чого зменшується міцність з'єднання кістка–метал.

Ведуться пошуки щодо вдосконалення з'єднання. Для цього розробляють нові матеріали на основі Ni, Cr, Co, Mo, графіту. Шукають біологічно активний цемент, який би мав хорошу адгезію до металу і зрощувався б із кісткою.

Збільшується фінансування на ці пошуки, бо зростає кількість хворих. Так, у США щорічно вставляють 250 тисяч тазових і стільки ж колінних суглобів, у Великобританії – 60 і 40 тисяч відповідно. Вартість суглоба 3–5 тисяч доларів.

У медицині широко використовують суспензії – суміші твердих частинок у рідині. Розглянемо особливості таких КМ на прикладі високодисперсного кремнію (ВДК). Діаметр частинок ВДК близько 10 нм. Питома поверхня – 50–500 м², густина порошку 30 кг/м³. Використовуються аморфні частинки сферичної форми, що важливо для хорошої сумісності ВДК із біосередовищем (частинки неправильної форми з гострими краями викликають силікоз). Електронна структура фрагмента поверхні SiO₂ схожа на електронну структуру певних ділянок білкової молекули. Тому білок добре адсорбується частинкою ВДК. Кількість адсорбованого білка в 100 разів перевершує цю кількість для інших сорбентів. ВДК добре адсорбує і мікроби – до 9 млрд на грам сорбенту.

Частинки ВДК склеюють мікроорганізми в мертвий конгломерат. Вони зв'язують також білкові токсини, якими бактерії отруюють хворих. Тому ВДК – ефективний сорбент при харчових отруєннях, токсикоінфекції, холері, сальмонельозі, дизентерії, гнійно-запальних хворобах тощо. На базі ВДК створено спектр КМ для стоматології.

ВДК використовують як матрицю для композиційних ліків. При цьому частинка ВДК адсорбує активну компоненту ліків, потрапляє в хворий орган і повільно віддає ліки. Тому вони діють довше та рівномірніше в часі.

5 розділ

Наноструктурні композиційні матеріали

5.1. КЛАСИФІКАЦІЯ НАНОСТРУКТУРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Наноструктурні КМ складені з частинок (волокон, шарів) розміром 1–100 нм. Їх інколи називають також кластерними матеріалами [45]. Наноструктурними КМ є суспензії і колоїди (в мінералах, воді, повітрі), гетерогенні каталізатори, острівцеві плівки, абсорбенти, фотографічні емульсії, матеріали для запису інформації, дентин, високоміцна сталь із частинками цементиту до 10 нм [46], нанокераміки [5–7], водоемульсійні фарби, електротехнічні матеріали (керметні та варісторні), біологічні системи (протейни, віруси, молоко тощо), композиційні ліки [47]. До наноструктурних КМ належать багатошарові та волокнисті КМ [31, 32, 37, 48–54]. Особливий вид КМ – кристали з надграткою [56–59]. В них пакет із кількох площин атомів сорту А з обох сторін, оточений пакетами площин атомів сорту В так, що на границях контакту пакетів немає дислокацій невідповідності кристалічних структур.

5.2. МЕТОДИ ВИГОТОВЛЕННЯ НАНОСТРУКТУРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Атомам енергетично вигідно утворити пари, а парам атомів – групи. Розглянемо цей процес на прикладі кухонної солі. Щоб утворити диполь Na^+Cl^- , необхідно витратити енергію на іонізацію атома натрію $I = 5$ еВ. Вільний електрон натрію приєднає електронейтральний атом хлору. При цьому виділиться енергія спорідненості атома хлору до електрона $F = 3$ еВ. Іон натрію

притягуватиметься до іона хлору доти, доки між ними не встановиться рівноважна відстань r_0 (рис. 1.1). При наближенні іонів виділиться енергія $E = 5$ еВ. Сумарний баланс енергій

$$\Delta E = I + F + E = 5 - 3 - 5 = -3 \quad (5.1)$$

засвідчує, що диполу Na^+Cl^- енергетично вигідно утворитись, бо при цьому виділяється енергія 3 еВ.

Розглянемо баланс енергій при утворенні квадруполя. В ньому центри іонів розташовані у вершинах квадрата зі стороною r_0 так, що іони хлору містяться на одній діагоналі квадрата, іони натрію – на другій. У квадруполі, отже, дві пари іонів, що розташовані на відстані $r\sqrt{2}$ один від одного, відштовхуються, а чотири пари іонів – притягуються.

Енергія електростатичної взаємодії іонів у квадруполі:

$$E_4 = -4 \frac{Ke^2}{r_0} + 2 \frac{Ke^2}{r_0\sqrt{2}} = -2,6 \frac{Ke^2}{r_0}, \quad (5.2)$$

де e – заряд іона,

K – стала Кулона

Енергія двох диполів, що містяться далеко один від одного,

$$2E_2 = -2 \frac{Ke^2}{r_0}. \quad (5.3)$$

Виграш в енергії при утворенні квадруполя:

$$\Delta E_4 = E_4 - 2E_2 = -0,6 \frac{Ke^2}{r_0}. \quad (5.4)$$

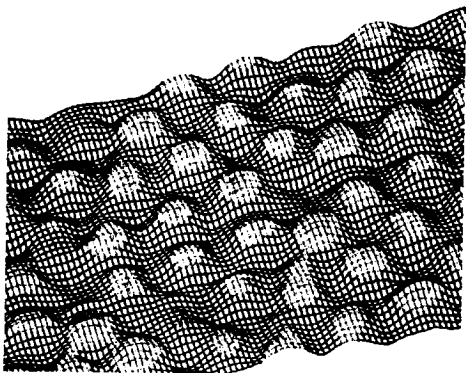
Аналогічно можна довести, що приєднання до квадруполя диполя також енергетично вигідно, як вигідне й утворення частинки нанокристалічного розміру.

Атоми на поверхні частинки перебувають у незрівноваженому стані. Тому можливе особливе розташування атомів, не таке, як в об'ємі. На рис. 5.1 показана атомна поверхня монокристалу кремнію. Зображення одержано за допомогою тунельного мікроскопа. Для поверхні характерно розташування атомів ромбами. Атомні вершини (білі плями) виступають над поверхнею на 0,13 нм. Якби структура поверхні повторювала структуру кристала в об'ємі, то атоми розташовувались би не ромбами, а квадратами чи рівносторонніми трикутниками.

Якщо γ – поверхнева енергія наночастинки, а D – її діаметр, то питома поверхнева енергія

$$E_n = \pi D^2 \gamma \frac{\pi D^3 d}{6} = \frac{6\gamma d}{D}, \quad (5.5)$$

Рис. 5.1. Поверхня кристала кремнію. Світлі плями – атоми. Зображення отримане за допомогою тунельного мікроскопа



де d – питома густина матеріалу.

У кремнію $\gamma = 0,865 \text{ Дж/м}^2$, $d = 2510 \text{ кг/м}^3$. У композиційних ліках використовують наночастинки кремнію (п. 4.9) з $D \sim 10^{-8} \text{ м}$. Підставивши числа в формулу (5.5), одержимо $E_n = 6,5 \times 10^5 \text{ Дж/кг}$. Теплота топлення кремнію $H_T = 160 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}$. Отже, $E_n \sim 0,04 \cdot H_T$ для наночастинок з $D = 10 \text{ нм}$ і $E_n \sim 0,4 H_T$ – для частинок з $D = 1 \text{ нм}$. Оскільки на поверхні наночастинок акумульована велика енергія, то нанопорошок плавиться при набагато нижчій температурі, ніж масивний кристал. Питома поверхнева енергія порошку зменшується, якщо наночастинки злипаються в конгломерат. Тому нанокристалічні порошки необхідно виготовляти так, щоб наночастинки були покриті плівками (наприклад плівкою гексану), що ослаблюють конгломерацію. Тоді можна буде рівномірно перемішати нанопорошки двох речовин, спресувати їх і спекти в однорідний за об'ємом нанокристалічний КМ.

Винайдено багато методів виготовлення нанопорошків і КМ. Умовно їх можна розділити на три групи.

До першої групи відносяться методи, що базуються на конденсації атомів у кластери. Конденсація може відбуватися у вакуумі, газовій суміші, в рідині чи твердому тілі. Індивідуальні атоми одержують нагріванням речовини на жаровнях (резистивний метод), за допомогою розпорошування речовини лазером, електронним чи іонним променями, за допомогою великого електричного поля. Крім того, використовують хімічні реакції, результатом яких є пересичення середовища потрібним сортом атомів з подальшою їх

коагуляцією в наночастинки. Наприклад, в алюмінієвій матриці при термообробці сплаву Al–Cu–Mg–Mn утворюються частинки, що зміцнюють дюралюміній.

До другої групи належать методи, за допомогою яких розбивають рідину чи тверде тіло (розбризування, високоенергетичне розмелювання, вибухи тощо) на дрібнодисперсні частинки.

Третя група методів виготовлення наноструктурних КМ базується на довготривалій механічній обробці (кування, вальцювання, протягування через фільтри) гетерогенних заготовок.

Розглянемо окремі приклади, що ілюструють три групи методів виготовлення наноструктурних КМ.

Конденсація пари на тверду підкладинку детально описана в книзі [60], автори якої відкрили два механізми конденсації:

- пара–кристал (п–к), коли атоми, конденсуючись, на самих початкових етапах утворюють кристали;
- пара–рідина–кристал (п–р–к), коли атоми, конденсуючись, на самому початку утворюють крапельки рідини, що потім, охолоджуючись, утворюють кристали.

Механізм п–р–к реалізується, коли температура підкладинки досягає двох третин від температури топлення речовини, пара якої конденсується.

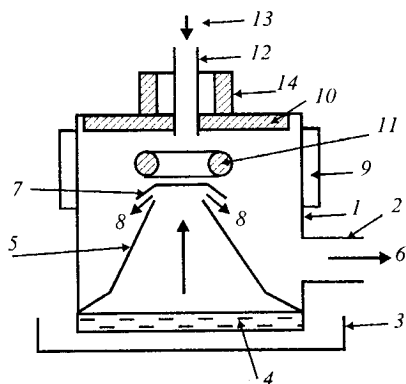
За низьких температур на підкладинці і великого тиску пари конденсація може здійснюватися за механізмом параметалевого скла (п–мс), чи пара–псевдоаморфна речовина [61]. За вказаних умов кристали не виникають, бо рухливість атомів на підкладинці недостатня.

Розглянемо конденсацію пари на рідку підкладинку, бо тоді виникають наночастинки. Схема установки показана на рис. 5.2. Вона працює таким чином. Циліндр 1 (корпус паромасляного вакуумного насоса) відкачують через патрубок 2 до тиску 0,1–0,01 Па. Піччю 3 підігрівають вакуумне масло 4. Пара масла 5 рухається конусом 5 вгору, відбивається від козирка 7 і попадає (струмінь 8) на охолоджену за допомогою водяної оболонки 9 поверхню циліндра 1. Через 1–2 години вакуумне масло очищається від повітря і водяної пари, циркуляція його набуває стійкого характеру. Тоді між мішенню 10 і кільцевим анодом 11 (із того ж матеріалу, що й мішень) запалюють плазму. Аргон 13 для під-

Рис. 5.2. Схема установки для виготовлення нанокристалічного порошку [62]

тримання плазми подають через патрубок 12. Іони плазми розпоршують мішень.

Із метою локалізації плазмового розряду між анодом 11 і мішенню 10 встановлюють кільцевий магніт 14. Пара матеріалу мішені конденсується разом з парою масла 8 на охолоджувальній верхній частині циліндра 1. При цьому виникають наночастинки, захищені від коагуляції та окислення вакуумним маслом. Діаметр наночастинок титану, наприклад, сягає 1–10 нм. Вони мають кубічну об'ємоцентровану кристалічну ґратку, характерну для масивних зразків титану за температури вище 1115,5 К. Після спікання нанокристалічного зразка титану його структура стає традиційною структурою α -фази.



Конденсацією пари на поверхню рідини було одержано наночастинки кремнію [63] та алмазу [64, 65]. Наночастинки алмазу виготовляли конденсацією із плазми $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ на молібденову підкладку. Щоб запобігти утворенню суцільної алмазної плівки, на підкладку одночасно конденсували пару олова так, що утворювався нанокристалічний КМ алмаз–олово. Статистичний розподіл частинок по діаметру D показано на рис. 5.3. Бачимо, що з підвищенням температури конденсації максимум кривої зміщується в сторону більших значень D . Це пояснюється інтенсифікацією дифузії вуглецевих атомів на рідкій олов'яній підкладці в разі збільшення її температури. Оскільки сили притягання атомів C–C і Sn–Sn значно більші за сили взаємодії атомів C–Sn (нерозчинність вуглецю в олові підтверджує сказане), то атоми вуглецю, дифундуючи по поверхні розплаву, утворюють кластери – зародки наночастинок алмазу, графіту та інших модифікацій вуглецю. Цікавим фактом є відсутність частинок з $D > 20$ нм. Це можна пояснити так. Уявимо собі наночастинки у вигляді сфер. Поверхнева плівка стискає об'єм

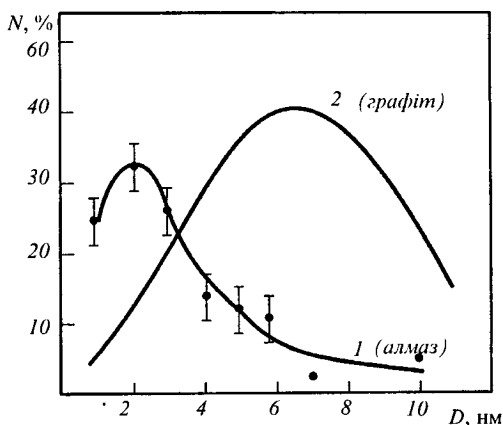


Рис. 5.3. Відносна кількість N (%) наночастинок алмазу, діаметр яких дорівнює $d + 1$ нм. Температури конденсації дорівнюють $973 \text{ K} + 20$ та $1173 \text{ K} + 30$, криві 1 і 2 відповідно

частинки так, як гумова іграшкова куля стискає повітря, що перебуває в ній.

Тиск всередині сфери

$$P_3 = \frac{4\pi D\gamma}{\pi D^2} = \frac{4\gamma}{D}, \quad (5.6)$$

де πD – довжина поверхневої плівки по екватору сфери, γ – коефіцієнт поверхневого натягу, $\frac{\pi D^2}{4}$ – площа поперечного перерізу сфери по екватору.

Якщо припустити, що γ для сфери рівне γ для площини (111) монокристала алмазу, тобто $\gamma = 11,7 \text{ Па} \cdot \text{м}$, то залежність тиску Лапласа (5.6) від D ілюструє крива P_s (рис. 5.4).

Алмази синтезують при тиску і за температур:

- 4–10 ГПа, 1273–1873 К (каталітичний синтез);
- 30 ГПа, 3273 К (швидкісне стискання);
- 1–100 КПа, 873–1173 К (хімічне вакуумне осадження).

Ці інтервали тисків вказано на рис. 5.4. Бачимо, що P_s перевищує інтервали тисків 1–2, якщо $D < 6$ нм. Це означає, що такі частинки за атмосферного тиску перебувають майже в рівноважних термодинамічних умовах. Тому і спостерігаємо (рис. 5.3) багато частинок з $D < 10$ нм.

Якщо тиск Лапласа справді запобігає графітизації наночастинок, то найстабільнішими будуть частинки у формі октаєдрів, грані яких (111) мають найбільший коефіцієнт по-

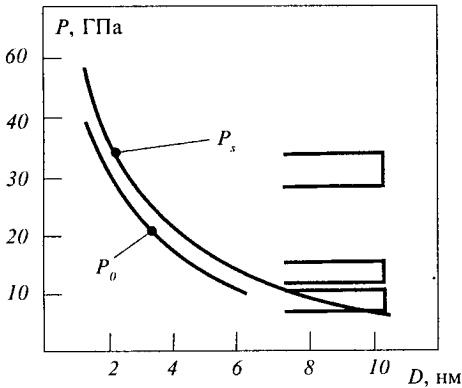


Рис. 5.4. Залежність тиску Лапласа P (P_s , P_0) від діаметра наночастинки D :
1-3 інтервали тисків, за яких здійснюють синтез алмазів

верхнього натягу. Тиск Лапласа P_0 для частинки-октаедра з довжиною ребра основи D

$$P_0 = 3,28 \frac{\gamma}{D}. \quad (5.7)$$

Крива P_0 (рис. 5.4) ілюструє зміну тиску Лапласа для октаедричної частинки, залежно від D . Поверхнева енергія октаедричної частинки в розрахунку на одиницю об'єму [65]

$$E_n = 7,36 \frac{\gamma}{D}. \quad (5.7)$$

Для $D = 2 \cdot 10^{-9}$ м, $E_n = 43 \cdot 10^9$ Дж/м³ = $1,2 \cdot 10^7$ Дж/кг. Це число порівняне з теплотою пароутворення алмазу $-0,5 \cdot 10^7$ Дж/кг. Отже, частинка з $D < 2$ нм не може існувати, бо насичена енергією так, що повинна випаровуватись. Факт існування таких малих наночастинок є незаперечним доказом, що поверхнева енергія і коефіцієнт поверхневого натягу зменшуються зі зменшенням діаметра частинки. Можливими механізмами зменшення γ можуть бути:

- адсорбція частинкою з навколишнього середовища атомів, які зменшують енергію системи;
- перебудова кристалічної ґратки у поверхневому шарі (рис. 5.1);
- утворення навколо частинки електронної хмари та зарядження поверхні додатнім зарядом, що зменшує притягання між поверхневими атомами;

- збільшений тиск насичуючої пари (у порівнянні з тиском біля плоскої поверхні).

Ізотермічна залежність коефіцієнта поверхневого натягу для сферичних крапель у першому наближенні задається формулою:

$$\gamma = \gamma_{\text{п}} \left(1 - \frac{4\delta}{D}\right), \quad (5.8)$$

де $\gamma_{\text{п}}$ – поверхневий натяг для плоскої поверхні,

δ – поправка Толмена [66].

Якщо $D < 20$ нм, то γ значно відрізняється від $\gamma_{\text{п}}$, бо δ приблизно дорівнює міжмолекулярній відстані. Так, в Ag $\delta = 0,18$ нм при $T = 100$ К і $\delta = 0,5$ нм для $T = 146$ К [67]. Характерно, що $\delta < 0$ для H_2O та Ag [67]. Це означає, що $\gamma > \gamma_{\text{п}}$. Останнє свідчить, що в краплі поверхня натягу перебуває ближче до рідкої фази, а еквімолекулярна поверхня – ближче до парової фази [67]. Слід підкреслити, що єдиної точки зору про знак δ не існує. Є наукові роботи, в яких стверджується, що $\delta > 0$, $\gamma < \gamma_{\text{п}}$.

5.3. НАНОЧАСТИНКИ

Питома поверхнева енергія окремих ділянок однієї й тієї ж наночастинки анізотропна. Розглянемо, наприклад, наночастинки алмазу у формі октаедра. Об'єм чотиригранної правильної піраміди висотою h пропорційний h^3 , а бічна поверхня – h^2 . Тому питома поверхнева енергія об'єму $E_{\text{п}}$ наростає обернено h при наближенні до вершини. Коли $h \rightarrow 0$, $E_{\text{п}} \rightarrow \infty$, що неможливо. Тому гострі вершини і ребра октаедра за малих D мають бути закругленими [65]. Експериментально знаходять саме такі краплеподібні наночастинки, якщо $D \approx 2\text{--}3$ нм. Принагідно зазначимо, що найменший фулерен C_{20} має діаметр $D = 0,393$ нм. Це, напевно, гранична величина наночастинки, для якої поняття “поверхня”, “поверхнева енергія” наповнені фізичним змістом. Вона має форму додекаедра. Кут між двома C–C зв'язками дорівнює 108° і близький до відповідного кута в алмазі.

Коли дві частинки злипаються, зменшується їхня сумарна поверхнева енергія. Тому наночастинки утворюють комплекси. Це полегшує спікання нанокристалічної матриці за тиску, набагато меншого [5] від того, який використовується при спіканні мікрочастинкових порошоків, що запобігає руйнації крихких волокон при виготовленні тугоплавких КМ [5].

Наночастинки поведуть себе як макромолекули [5, 63]: дифундують під дією броунівського руху по поверхні кристала та в об'ємі неспресованої купи порошку, випаровуються як ціле (а не поатомно). Кінетична енергія броунівського руху центру ваги частинки не залежить ні від розмірів і властивостей частинки, ні від властивостей навколишнього середовища. Вона дорівнює енергії теплових флуктуацій.

У кристалі на один ступінь свободи приходиться енергія KT . Нехай частинка розташована на поверхні кристала в невагомості, причому сили адгезії дуже малі. Енергія KT може повністю перейти в кінетичну енергію частинки і вона залишить поверхню, випарується як ціле. Тоді можна записати рівняння:

$$\frac{m\overline{v}^2}{2} = KT, \quad (5.9)$$

де \overline{v}^2 – середній квадрат швидкості частинки.

Якщо $D = 1-2$ нм, то частинка SiC, наприклад, має масу $m = 2 \cdot 8 \cdot 10^{-21}$ г. Тоді при 292 К її швидкість $\sqrt{\overline{v}^2} \approx 6$ км/с. Насправді енергія KT витрачається і на подолання теплоти випаровування ϕ , яку записуємо так:

$$\phi = m\phi_0 + \phi_a + qU, \quad (5.10)$$

де ϕ_0 – гравітаційний потенціал, ϕ_a – робота подолання сил адгезії, q – електронний заряд частинки, U – різниця потенціалів у електричному проміжку між підкладкою – джерелом наночастинок – і підкладкою, на яку конденсуються частинки після випаровування [5].

Насичуючий тиск пари, що складається з наночастинок, визначається формулою:

$$P = P_0 e^{-\frac{\phi}{kT}}. \quad (5.11)$$

Підбираючи експериментально параметри рівнянь (5.10) і (5.11), одержимо конденсат із наночастинок [68]. Якщо наночастинки однакового діаметра D і мають однакову форму, то може утворитися кристал, у вузлах кристалічної ґратки якого будуть наночастинки. Подібне спостерігається при конденсації фулеренів C_{60} .

І, нарешті, розглянемо два цікавих випадки використання КМ із наночастинок і рідини.

У роботі [69] повідомляється про порошок дисплей. Він складається з двох прозорих панелей з електродами (див. п. 4.4), у просторі між якими міститься КМ з наночастинок

і полімерної матриці. Умовна назва матеріалу – електрорідинний порошок (electroliquid powder). При подачі електричної напруги на відповідний піксель наночастинки поляризуються так, що в цьому місці змінюється показник відбивання світла. З'являється світловий контраст. Дисплей запам'ятовує зображення після відключення напруги.

Переваги дисплея – здатність відбивати світло (понад 45 %) і набагато менший час реагування на зміну зображення та більший кут огляду порівняно з рідинно-кристалічним дисплеєм. Новинка має поступити в продаж у 2003–2004 роках.

У статті [70] описано вакуумний паромасляний насос, в якому як робоча рідина використовується композитна з наночастинок SiC та кремнійорганічного масла. Маса наночастинок приблизно дорівнює масі молекули масла. Тому наночастинки поводяться в насосі як молекули масла: випаровуються, відкачують повітря, конденсуються. При цьому зростає час роботи насоса, бо наночастинки не розкладаються в процесі роботи, на відміну од молекул масла.

5.4. ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ ТА ЇХ ВИКОРИСТАННЯ В КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛАХ

Графіт складається з базисних площин, в яких атоми розташовані у вузлах сітки, збудованої з правильних шестикутників. Відстань між площинами – 0,34 нм, вони зчеплені слабкими силами. Сторона шестикутника дорівнює 0,142 нм. Кожний атом з'єднаний з трьома сусідніми за допомогою своїх трьох нерухомих електронів та одного електрона провідності, що може рухатись під дією електричного поля від атома до атома по всій базисній площині.

За певних умов, наприклад, за температури 4000 К та достатнього тиску вуглецевої пари, можуть утворюватись нанотрубки (НТ). Структура одношарових НТ показана на рис. 5.5. Діаметр нанотрубки визначається кількістю шестикутників, що вписуються в коло, діаметр якого дорівнює діаметру НТ. Шестикутники можуть бути орієнтовані так, як показано на рис. 5.5, б. Тоді електронам провідності легше рухатися вздовж осі НТ. Тому НТ має металеву електропровідність. За іншої орієнтації шестикутників (рис. 5.5, а) НТ є напівпровідником. НТ має рекордну міцність ($\sim 40\,000$ Н/мм²), тому можуть бути використані в КМ

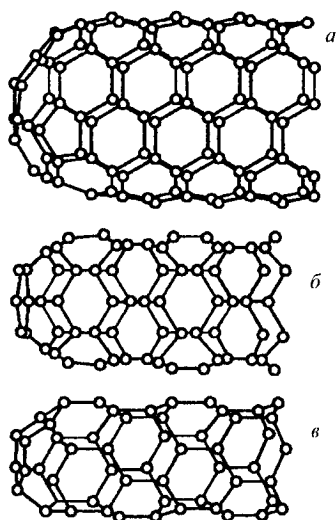


Рис. 5.5. Структура одношарових нанотрубок діаметром 0,7 нм (а), 0,47 нм (б) та 0,39 нм (в), торці яких закриті напівмолекулами фулеренів C_{60} , C_{36} та C_{20} , відповідно [71]

вуглець–пластик (п. 2.4) та вуглець–метал (п. 3.3). Перспективним є використання НТ у КМ для освітлювальних ламп (п. 4.1) та плазмових дисплеїв, для роботи яких потрібні голкові катоди (рис. 4.1).

Розглянемо схему виготовлення композиційного катода з НТ для дисплея [71].

На керамічну пластину наносять методом фотолітографії електропровідні плівкові паралельні доріжки з металів, що є ката-

лізаторами при осадженні НТ (Co, Ni, Fe, Cu, Mn, Li, B, Si, Cr, Zn, Pd, Ag, W, Pt, Ln). Доріжки покривають плівкою-ізолятором, в якій електронним променем пропалюють пори. Заготовку нагрівають до температури 1000–1200 К і прокачують над нею суміш газів (наприклад, $C_2H_2+N_2$ у співвідношенні 1 : 10). На ділянках катализаторів, розташованих на денцях пор, виростають нанотрубки. Виникає структура, подібна до структури катода з евтектичного КМ (рис. 4.1). Над катодом встановлюють прозорий плоский екран з електропровідними доріжками, зорієнтованими впоперек доріжок катода. Простір між катодом і анодом заповнюють газом, який світиться при подачі напруги в зазор (піксель) над тією чи тією нанотрубкою. Густина струму автоелектронної емісії з НТ за напруги 1000 В у проміжку катод–анод (в частках міліметра) досягає $10^3 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$. Струм автоелектронної емісії, як видно з формули (4.2), сильно зростає зі збільшенням напруженості електричного поля E . На кінці НТ із діаметром D напруженість $E = 4KqD^{-2}$ (K – стала Кулона, q – заряд). Оскільки $D \sim 2 \text{ нм}$, то $E \sim 10^5\text{--}10^6 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$, що стократно перевищує E біля звичайних катодів. Тому для досягнення істотних густин автоелектронного струму напругу між катодом (НТ) і анодом (екран дисплея) можна зменшити в 25–50 разів (до 50–1000 В).

У кінескопних дисплеях напруга на гарячому катоді 25 000 В, що небезпечно для здоров'я працівника і невигідно економічно.

5.5. БАГАТОШАРОВІ НАНОКРИСТАЛІЧНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

Серед сталених виробів широкого вжитку найбільшу міцність мають канати – $200 \cdot 10^7$ Па, пружини – $250\text{--}270 \cdot 10^7$ Па, скрипкові струни – $400\text{--}450 \cdot 10^7$ Па [46].

Міцна сталь складається із заліза, що містить мало домішок, зміцненого пластиками Fe_3C . За всіма ознаками така сталь відповідає вимогам (п. 1.1), тому можна назвати її КМ.

Міцність сталі визначається співвідношенням Холла-Петча:

$$\sigma_k = \sigma_0 + Kh^{-0,5}, \quad (5.12)$$

де σ_0 , K – константи, h – довжина ефективною ділянки ковзання.

Точнішим є рівняння, запропоноване у праці [46]:

$$\sigma_k = \sigma_0 + K_1 \frac{\Delta a}{a} + Kh^{-0,5}, \quad (5.13)$$

де K_1 – константа, a – параметр кристалічної ґратки.

Перший доданок в (5.13) чисельно дорівнює міцності фериту (заліза), в якому мало дислокацій. Другий доданок – це міцність за рахунок механічних напруг у фериті, що виникли внаслідок накопичення у ньому дислокацій. Третій доданок – міцність, зумовлена гальмуванням дислокацій пластинками карбіду заліза. Параметр h дорівнює товщині феритного шару між карбідними пластинками, товщині карбідної пластинки або розміру зерна (при цьому в третьому доданку змінюють коефіцієнт K). Щоб досягти $\sigma_a = 500 \cdot 10^7$ Па, необхідно потоншити феритний прошарок до значення $h \sim 1\text{--}3$ нм. Тоді товщина карбідних частинок становитиме приблизно 1 нм. За такої товщини карбідні частинки не в змозі бути бар'єрами для руху дислокацій. Цим і визначається гранична міцність сталі. Такий висновок вчені роблять, посиляючись на дислокаційну теорію міцності [46]. Теоретична міцність сталі (п. 1.4) становить $2000 \cdot 10^7$ Па. Тому варто сподіватись, що $500 \cdot 10^7$ Па не є межею. Підставою для цього є те, що залізни "вуса" мають міцність понад $1000 \cdot 10^7$ Па.

Розглянемо інші приклади шаруватих КМ. На рис. 5.6 показано поперечний переріз багат шарового КМ. Спосіб

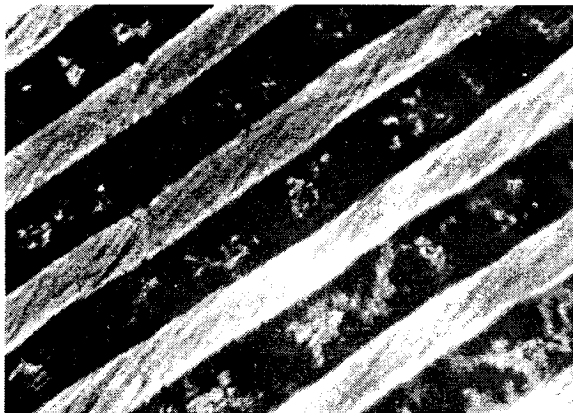


Рис. 5.6. Поперечний переріз КМ Cu–Al із товщиною шару $h = 5$ мкм. Темні смуги – Cu [54]

його одержання таких. Складають по черговою алюмінієву і мідну фольгу так, що виходить пакет із 100–10 000 шарів. Пакет прокатують за кімнатної температури. Фольга зварюється. При подальшому вальцюванні заготовки кожна фольга потоншується, поки досягне товщини $h \sim 10$ нм, тож її міцність зростає за рахунок накопичення в ній дислокацій. Зростає і крихкість. Тому розкатати шар до меншої товщини не вдається. Фольга рветься на фрагменти. Фрагменти ковзають один відносно іншого, не потоншуючись, а КМ деформується за механізмом зернограничного ковзання (зернами є фрагменти фольги). Замість фольги можна брати відрізки дроту, суміші порошоків, псевдосплави, “вуса”, трубки. Якщо заготовку формують із видовжених частинок, то їхнє розкатування до нанорозмірних фрагментів здійснюється легше.

Цим методом вперше [72] були виготовлені нанокристалічні КМ: Al–Cu, Al–Pb, Al–Sn, Al–Cd, Al–Zn, Al–C, Al–Al_xO_y, Al–CuAl₂, Cu–Fe, Cu–Ni, Cu–Zn, Cu–Cu_xO_y, Cu–Ст 65Г, Cu–Ag, Cu–Au, Fe–Ag, Fe–Ni, Fe–Mg, Fe–Cu–C, Ст45–Cu, Ст 50–Cu, Ст У8–Cu, Nb–Ni, Cd–Pb, Sn–Pb, Zn–Cd, Au–Ag.

Границя міцності при розтягуванні таких КМ

$$\sigma_k = \sigma_0 + Kh^{-0,5} + \frac{\gamma}{h} A, \quad (5.14)$$

де γ – коефіцієнт поверхневого натягу на границях між шарами; A – параметр, який враховує орієнтацію границь відносно

осі розтягу; K – коефіцієнт блокування дислокацій структурними бар'єрами (включно із границями між шарами).

Найбільшу міцність ($520\text{--}550 \cdot 10^7 \text{Па}$) має КМ Fe–Cu–C.

Рівняння (5.14) має спільні доданки з рівнянням (5.12) та (5.13), що свідчить про зміцнення КМ за дислокаційним механізмом. Відмінність полягає у наявності третього доданку. Його необхідність впливає з таких міркувань. Уявімо собі фольгу прямокутної форми з довжиною l , товщиною h і шириною a , поперечним перерізом ah . Закріпимо фольгу верхнім кінцем у затискачі, а до нижнього прикладемо розтягуючу силу F .

Фольга, як висяча крапля води, намагається вкоротитись під дією сили поверхневого натягу

$$F_n = 2(a + h)\gamma. \quad (5.15)$$

У ній створюється стискаюча напруга

$$\sigma_n = \frac{F_n}{ah} = \frac{2(a + h)\gamma}{ah}. \quad (5.16)$$

Оскільки $a \gg h$, то

$$\sigma_n = \frac{2\gamma}{h}. \quad (5.17)$$

Щоб фольга не вкорочувалась, до неї необхідно прикласти таку саму за величиною силу. Якщо фольга орієнтована горизонтально, то доданок σ_n має від'ємне значення. Тому це треба враховувати за допомогою множника A . У першому випадку $A = 1$, в другому $A = -1$.

Якщо $h = 2,6$ нм, то σ_n для ізольованих мідної, алюмінієвої та залізної фольги дорівнює $100 \cdot 10^7 \text{Па}$, $80 \cdot 10^7 \text{Па}$ та $140 \cdot 10^7 \text{Па}$ відповідно. Нагадаємо, що фольга Al з $h = 10$ мкм має міцність $\sigma_6 \sim 12 \cdot 10^7 \text{Па}$, що в 7 разів менше ніж σ_n . Якщо зразок КМ розтягується вздовж шарів ($A = 1$), то $\sigma_n = \gamma/h$. За рахунок цього σ_n зменшується вдвічі. Крім того, на границях між шарами КМ Cu–Al, наприклад, γ також має менше (\sim вдвічі) значення порівняно з ізольованою алюмінієвою фольгою. Тому для алюмінієвого шару замість $\sigma_n = 80 \cdot 10^7 \text{Па}$ маємо $\sigma_n = 20 \cdot 10^7 \text{Па}$ ($h = 2,6$ нм). Проте і в цьому випадку третій доданок у рівнянні (5.14) забезпечує 50% загальної міцності.

У сталях на границі ферит–карбід поверхнева енергія γ мала. Тому σ_n не входить до рівняння (5.13). Те саме можна сказати про евтектичні КМ (п. 3.5).

На закінчення вкажемо на досягнення рекордного значення міцності $\sigma_k = 139 \cdot 10^7$ Па [73] матеріалу $Al_{94}V_4Fe_2$. Він являє собою нанокристалічну алюмінієву матрицю, зміцнену нанокристалічними твердими частинками. Цей матеріал має вдвічі більшу границю міцності на розтяг порівняно з найкращим дюралюмінієм. Він надихає матеріалознавців на одержання рекордних параметрів міцності в інших широковживаних на практиці матеріалах, наприклад у сталях. Немає межі для вдосконалення.

Література

1. *Розен Б.* Механика упрочнения композиций. Волокнистые композиционные материалы.– М.: Мир, 1967.– С. 54.
2. *Лоули А., Козак М. Дж.* Влияние поверхности раздела на характеристики композита в упругопластической области. Композиционные материалы / Под ред. Браутмана Л. И, Крока Р.– М.: Мир, 1978.– Т. 1.– С. 231.
3. *Мак Лин Д.* Механические свойства металлов.– М.: Металлургия, 1965.– С. 324.
4. *Герурикен С. Д., Дехтяр И. Я.* Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе.– М.: Физматгиз, 1960.– С. 37, 101.
5. *Копань Т. В.* Наночастинки та композиційний матеріал на основі нанокристалічної матриці і волокон карбїду, кремнію: Автореферат кандидатської дисертації.– К., 1999.
6. *Силенко П. М., Копань Т. В.* Композиционный материал на основе нанокристаллического SiC, армированного непрерывными волокнами SiC // Порошковая металлургия.– 1997.– № 5–6.– С. 69–75.
7. *Копань Т. В., Новиков Н. Н., Силенко О. П.* Длительная прочность волокна с нанокристаллическим покрытием SiC // Проблемы прочности.– 1998.– № 1.– С. 95–99.
8. *Олстер Э., Джонс Р.* Влияние поверхности раздела на характер разрушения // Композиционные материалы / Под ред. Браутмана Л. и Крока Р.– М.: Мир, 1978.– Т. 1.– С. 266.

9. Анализ и проектирование конструкций // Под ред. Чамиса К. Композиционные материалы.– М.: Машиностроение, 1978.– Т. 7.– 342 с.; Т. 8.– 264 с.
10. Мун Ф. Удар и распространение волн // Композиционные материалы.– М.: Машиностроение, 1978.– Т. 7.– С. 264.
11. Булах Г. И., Бурбело Р. М., Жабитенко Н. К., Кучеров И. Я. Исследование генерации упругих волн точечным лазерным источником в ограниченных твердых телах. Лазерная технология.– Вильнюс, 1988.– Вып. 6.– С. 153–154.
12. Кузьменко П. П. Электроперенос, термоперенос и диффузия в металлах.– К.: Вища школа, 1983.– 151 с.
13. Композиционные материалы с металлической матрицей. Композиционные материалы / Под ред. Браутмана Л. и Крока Р.– М.: Машиностроение, 1978.– Т. 4.– 498 с.
14. Будницкий Г. А., Кудряшов Г. И., Серков А. Т. Перспективные армирующие волокна // Композиционные материалы.– К.: ІЕЗ ім. Є. О. Патона, 1991.– С. 108–122.
15. Молодцов Г. А., Биткин В. Е., Симонов В. Ф., Урманов Ф. Ф. Статистическая модель интеллектуального композиционного материала // Слоистые композиционные материалы-98.– Волгоград, 1998.– 351 с.
16. Герман Дж., Либовиц Г. Механика разрушения кости // Разрушение.– М.: Мир, 1976.– Т. 7.– Ч. 2.– 469 с.
17. Гордон Дж. Почему мы не проваливаемся сквозь пол.– М.: Мир.– 1971.– 271 с.
18. Композиционные материалы с металлической матрицей // Композиционные материалы / Под ред. Браутмана Л. и Крока Р.– М.: Машиностроение.– 1978.– Т. 4.– 504 с.
19. Механические свойства материалов под высоким давлением / Под ред. Пью Х. Л.– М.: Мир, 1973.– Т. 2.– 374 с.
20. Тугоплавкие металлические материалы для космической техники.– М.: Мир, 1966.– 420 с.
21. Копань В. С., Хименко М. В. Про скидоутворення в золотому мікродроті // Український фізичний журнал.– К., 1965.– № 10.– С. 1154–1156.
22. Копань В. С. Про рух дислокацій при відпалі дроту Вольластона // Український фізичний журнал.– К., 1964.– № 8.– С. 890–899.

23. *Найдич Ю. В., Перевертайло В. М., Лавриненко И. А., Колесниченко Г. А., Журавлев В. С.* Поверхностные свойства расплавов и твердых тел и их использование в материаловедении.– К.: Наукова думка, 1991.– 280 с.
24. *Мовчан Б. А., Тихоновский А. Л., Курапов Ю. А.* Электроннолучевая плавка и рафинирование металлов и сплавов.– К., 1973.
25. *Куриц В., Зам П. Р.* Направленная кристаллизация эвтектических материалов.– М.: Металлургия, 1980.– 272 с.
26. *Лозино-Лозинский Г. Е.* Авиакосмические аппараты и композиционные материалы // Композиционные материалы.– К.: ІЕЗ ім. Є. О. Патона.– 1991.– С. 15–26.
27. *Фридляндер И. Н.* Современные тенденции в развитии композиционных материалов. Композиционные материалы, К.: ІЕЗ НАНУ, 1991.– С. 5–15.
28. *Андреевский Р. А., Ланин А. Г., Рымашевский Г. А.* Прочность тугоплавких соединений.– М.: Металлургия, 1974.– 232 с.
29. Волокнистые композиционные материалы.– М.: Мир, 1967.– 283 с.
30. *Писаренко Г. С., Руденко В. Н., Третьяченко Г. Н., Троценко В. Т.* Прочность материалов при высоких температурах.– К.: Наукова думка.– 1966.– 789 с.
31. *Майборода В. П., Копань В. С.* Свойства тонкослойного проката сталь–медь // Известия АН СССР. Металлы.– 1973.– № 3.– С. 132–136.
32. *Копань В. С., Майборода В. П.* Зависимость механических и магнитных свойств многослойных материалов никель–серебро от толщины слоя и состава // Металлофизика.–К.: Наукова думка, 1973, С. 89–93.
33. *Бозорт Р.* Ферромагнетизм.– М.: ИИЛ, 1956.– С. 185, 452, 521, 655.
34. *Карпенко А.* Жесткие диски будущего // СНІР.– 1999, № 1.– С. 22.
35. *Кравченко С.* Мониторы завтрашнего дня // СНІР.– 1999, № 11.– с. 24.
36. Cambridge Display Technology: <http://www.cdtitd.co.uk>; Philips: <http://www.research.philips.com/>
37. *Копань В. С., Лисенко А. В.* О применении эффекта закрепления дислокаций твердыми покрытиями для получения многослойных композиций на основе алюми-

- ния и олова // Порошковая металлургия.– № 9.– 1970.– С. 52.
38. *Макдональд Д.* Физика низких температур.– М.: ИИЛ, 1959.– С. 205.
39. *Коломиец И. Д., Смирнов А. А.* Теория остаточного сопротивления бинарного неупорядоченного сплава с периодически изменяющимся составом // ФММ, 1962.– Т. 14, С. 161–164.
40. *Роузинс А., Родерик Е.* Введение в физику сверхпроводимости.– М.: Мир, 1972.– С. 271.
41. *Давыдов А. С.* Высокотемпературная сверхпроводимость.– К.: Наукова думка, 1990.– С. 175.
42. *Кузьменко П. П.* Анализ некоторых свойств $YBa_2Cu_3O_x$ и возможная их интерпретация // Вестник Киевского университета. Физика.– Вып. 31.– С. 93–100.
43. *Makara V. A., Dashevskij N. N., Revo S. L., Semen'ko M. P.* The structure and electrophysical properties of the gas-thermal high temperature superconducting coatings.– Thin Solid Films, 1991.– 179–182.
44. *Янченко В. В., Копань В. С., Рево С. Л.* Протишумовий вкладень для вух. Патент України № 55014А, Бюл. № 3, 2003 р., пріоритет 13. 06. 2002., Кл. 7А61F11/08.
45. *Kreibig U., Vollmer M.* Optical Properties of Metal Clusters, Berlin, Springer, 1995, 531 p.
46. *Гриднев В. И., Гаврилюк В. Г., Мешков Ю. Я.* Прочность и пластичность холоднодеформированной стали.– К.: Наукова думка, 1974.– 231 с.
47. *Чуйко А., Трахтенборг И., Луцюк Н., Погорельый В., Зербино Д., Пентюк А., Бондарчук О., Шкловская Н., Покровский В.* Магия поверхности / Под ред. Суржик Л. // Зеркало недели.– № 50 (45).– 28.12.2002.
48. *Палатник Л. С., Ильинский А. И., Сапелкин Н. П.* О прочности многослойных вакуумных конденсаторов // Физика твердого тела.– Т. 8, 1966.– С. 2515–2517.
49. *Ильинский А. И.* Структура и прочность слоистых и дисперсно упрочненных пленок.– М.: Металлургия, 1986.– 142 с.
50. *Мовчан Б. А., Гречанюк Н. И.* Структура и некоторые свойства микрослойных конденсированных материалов // Проблеммы спец. электрометаллургии, 1984.– Вып. 20, С. 68–73.

51. Кузьменко П. П., Копань В. С. О получении волокнистых и слоистых проволок. Механизм разрушения металлов.– К.: Наукова думка, 1966, С. 91–98.
52. Копань В. С. Изучение дефектов кристаллической решетки на тонкой проволоке // В сб.: Подвижность атомов в кристаллической решетке.– К.: Наукова думка, 1965.– С. 96–100.
53. Копань В. С. Жаропрочность волокнистой алюминиевой проволоки // Украинский физический журнал.– 1965.– № 10.– С. 1147–1149.
54. Копань В. С., Лысенко А. В. Об электросопротивлении и механических свойствах многослойных композиций на основе меди и алюминия. Физика металлов и металловедение.– 1970, Т. 29.– Вып. 5.– С. 1074–1080.
55. Рево С. Л., Майборода В. П., Копань В. С. Механические свойства многослойных композиций сталь–медь // Порошковая металлургия.– 1979.– № 11.– С. 33–37.
56. Рудько В. Н. Теория резонансного деканализирования в полупроводниковых сверхрешетках // Институт ядерных исследований. Препринт.– К.: 1986.– 16 с.
57. Голинат И. Ю., Рудько В. Н. Поверхностные электромагнитные волны в сложных сверхрешетках.– Институт ядерных исследований. Препринт.– К., 1988, 46 с.
58. Рудько В. Н. Когерентное тормозное излучение в кристаллах со сверхрешеткой // Журнал технической физики, Т. 59, № 8.– 1989.– С. 107–110.
59. Рудько В. Н. Резонансное плоскостное деканализирование в сверхрешетках с напряженными слоями // Институт ядерных исследований. Препринт.– К.: 1990.– 50 с.
60. Палатник Л. С., Фукс М. Я., Косевич В. М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М.: Наука, 1972.– 319 с.
61. Ковальчук В. С., Копань В. С., Мовчан Б. А. Об измерении теплопроводности вакуумных конденсатов хрома // Физика и химия обработки материалов.– 1969.– № 5.– С. 68–74.
62. Копань Т. В., Копань Ю. В. О получении нанокристаллического порошка титана конденсацией на поверхность органического масла // Современные достижения в области физического материаловедения: Сборник научных работ Института проблем материаловедения НАНУ.– 1995.– С. 137–142.

63. *Васньов С. В., Копань Т. В., Копань Ю. В., Новиков М. М.* Випаровування та конденсація наночастинок кремнію в електричному полі // Вісник Київського університету. Серія: фізико-математичні науки.— Вип. 2.— 1997.— С. 337–341.
64. *Kopan U. V., Kopan V. S., Leshhuk A. A., Podoba A. P.* The influence of Laplace pressure in the diameter distribution of diamond nanoparticles and the compaction of nanostructural diamond material // Jour. of the High Pressure School.— Warsaw.— September.— 1999.— P. 129–132.
65. *Копань Ю. В., Новиков Н. Н., Копань В. С.* Наночастицы и нанокристаллические пленки алмаза // Proceeding of 4th International Symposium on Diamond Films and Related Materials.— X.— 1999.— С. 272–275.
66. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности.— М.: Мир.— 1986, 376 с.
67. *Булавин Л. А., Грехов А. А., Сысоев В. М.* Определение поправки Толмена с помощью уравнения состояний // Поверхность.— 1998.— № 4.— С. 74–77.
68. *Копань Т. В., Васньов С. В.* Наночастицы карбида кремния и пленки из наночастиц // Международная конференция “Физика конденсированных сред”.— Гродно, 1997.— 67 с.
69. Порошковий дисплей // СНІР.— № 6.— 2002.— с. 15.
70. *Васньов С. В., Копань Ю. В., Копань Т. В.* Откачка с использованием наночастиц: Труды украинского вакуумного общества. Харків, 1997, т. 3, с. 453–455.
71. *Елецкий А. В.* Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // Успехи физических наук, 2002.— Том 172.— № 4.— С. 401–437.
72. *Копань В. С.* Микрослоистые композиционные материалы на основе алюминия, меди и железа: Автореферат докторської дисертації.— К.: 1988.— 37 с.
73. *Akihisa Inoue* та ін. High Strength Al-V-M (M=Fe, Co or Ni) Alloys Containing High Volume Fraction of Nanoscale Amorphous Precipitates // Minerals Transaction, JIM.— Vol. 36.— N 10.— 1995.— P. 1219–1228.
74. Механика композитов / Під ред. Гузя О. М.— К.: Наукова думка, 1993.— Т. 4–7.
75. *Леонов В. В.* Физическая химия естественных и композиционных материалов. Уч. пос.: Красноярск, 1999.— 132 с.

76. Хацринов А. И., Новцов А. М., Бурдикова Т. В., Беляков А. В. Структура и прочность композиционных материалов: Уч. пос.– Казань, 2000.– 152 с.
77. Кулик В. И. Композиционные материалы: классификация, армирующие волокна и реактопластичные связующие: Уч. пос.– Военмех, 2000.– 160 с.
78. Карпинос Д. М. Новые композиционные материалы: Уч. пос.– К.: Вища школа, 1977.– 312 с.
79. Композиты из сверхтвердых материалов для шлифовального инструмента / Під ред. Шила А. Є.– К., 1996.– 124 с.

Навчальний посібник

КОПАНЬ
Василь Степанович
КОМПОЗИЦІЙНІ
МАТЕРІАЛИ

Редактор: *С. В. Цушко*
Художнє оформлення та макет:
Н. В. М'яковської, І. С. Дерій
Коректор *Н. І. Слесаренко*
Верстка *Ю. В. Копаня*

Підписано до друку 10.09.2004. Формат 84×108 1/32.
Гарнітура “Таймс”. Папір офсетний № 1.
Ум. друк. арк. 10,5. Обл.-вид. арк. 13,25.
Наклад 1900. Зам. № 4-1855



Університетське видавництво “Пульсари”.

Адреса видавництва:

04071, Київ-71, вул. Межигірська, 7/16 д.

Тел. (044) 425-12-75, 425-04-88.

E-mail: mail@pulsary.com.ua

<http://www.pulsary.com.ua>

Виготовлено в друкарні
ЗАТ “Віпол”, ДК №15
03151, Київ, вул. Волинська, 60.

Копань В. С.

К65 Композиційні матеріали.— К.: Унів. вид-во “Пульсари”, 2004.— 200 с.: іл.— Бібліогр.: с. 190-196.

ISBN 966-7671-81-X

У посібнику розглядаються властивості композиційних волокнистих, багатошарових, мікрокристалічних і нанокристалічних матеріалів, які складаються з металів, керамік, полімерів та інших речовин. Даються обґрунтовані рекомендації щодо застосування композиційних матеріалів у авіації, космічній і ядерній техніках, медицині та інших галузях. Розглянуто фізико-хімічні основи їх одержання.

ББК 30.36я73

ISBN 966-7671-81-X



97896671671815