

**ІВАНО-ФРАНКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ НАФТИ І ГАЗУ**

Кафедра фізики новітніх технологій

М.О. ГАЛУЩАК

**СПЕЦІАЛЬНИЙ КУРС ФІЗИКИ
КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ**

*Рекомендовано до друку методичною радою
Івано-Франківського національного технічного
університету нафти і газу*

Протокол № 4 від 22.05.2008 р.

**Івано-Франківськ
2008**

663940

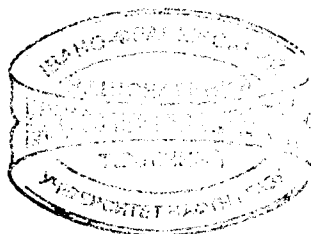
Галушак М.О. Спеціальний курс фізики: Конспект лекцій. – Івано-Франківськ: Факел, 2008. – 72 с.

Конспект лекцій містить систематизований матеріал, що за змістом і структурою відповідає вимогам робочої програми спеціального курсу фізики.

Вивчення даного курсу допоможе студентам на основі правильних наукових поглядів і розуміння механізмів ряду фізичних явищ розв'язувати технічні задачі, що будуть вирішуватись у процесі їх майбутньої фахової діяльності.

Для студентів спеціальностей напряму підготовки “Нафтогазова справа”.

Іл. 15. Табл. 1.



Рецензент:

Копей Б.В. – д-р техн. наук, професор кафедри нафтогазового обладнання

Дане видання — власність ІФНТУНГ.

Забороняється тиражувати та розповсюджувати.

Підписано до друку <u>1 10. 2008</u>	Формат <u>60x84/16</u>	Друк офсетний
Ум. друк. арк. <u>4,5</u>	Тираж <u>75</u>	прим. Замовлення № <u>277</u>
	Видавництво Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу	
	76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15	

ЛЕКЦІЯ 1

Фізика металів

1.1 Загальний опис металу, класифікація

Фізика металів, як складова фізичної науки, є системою знань про природу речовин і про ті внутрішньо взаємопов'язані процеси перетворення, що в них протікають під впливом зовнішньо зумовлених внутрішніх причин. Одна з основних задач фізики металів полягає в тому, щоб з'ясувати природу властивостей металів і їх взаємозв'язок з внутрішньою будовою. Отже, знання про метали, крім чистої наукової інформативності, скеровується на вдосконалення технологій, що і приводить до розширення меж практичного використання металів з метою забезпечення потреб людини.

Людина використовувала метали для потреб ще із 4 тисячоліття до н.е. (золото та залізо в Єгипті).

З часом використання металів розширювалось і зараз відчувається нестача металів, особливо важких кольорових. В даний час добре оцінено і запаси металу на нашій планеті, і щорічна кількість використання металів (див. табл.).

Назва металу	Вміст металів в земній корі на глибині до 1 км	Щорічне використання (тонн)
Алюміній	7,5 %	1-10 млн.
Залізо	4,7 %	100-1000 млн.
Марганець	1,9 %	1-10 млн.
Титан	0,6 %	0,1-1 млн.
Мідь	0,01 %	1-10 млн.
Нікель	0,01 %	0,1-1 млн.
Срібло	0,0001 %	1000-10000
Золото	0,000005 %	1000-10000

Основи науки про метали були закладені ще у середніх віках (XI-XII ст. н.е. – алхімія впродовж 500-600 років суттєво впливала на розвиток природознавства).

В найбільш загальному випадку, коли говорять про метали, то вважають, що “вихідною” формою тут є електронно-ядерна речовина, яка за відносно невисоких температур і тисків конденсується, і її структура може бути різною: періодичною – це кристали, неперіодичною – рідини, аморфні тверді тіла, а також рідкі кристали, що займають проміжне становище між періодичною і неперіодичною структурами. Крім того, залежно від зовнішніх умов (тиску і температури) конденсат може змінювати свою фізичну сутність. Наприклад, кремній або вуглець, які не метали, при високому тиску (10000 МПа або 100000 ат.) переходять у металевий стан.

Зауважимо, що у конденсованому стані в 1 см^3 міститься 10^{21} – 10^{23} ядер та 10^{22} – 10^{24} електронів, які взаємодіють між собою та із зовнішніми полями. Частинки, які входять до складу речовин, залежно від агрегатного стану виконують різні функції. Наприклад, у газі атоми чи молекули є одночасно структурними одиницями і елементарними носіями руху (в них $E_k \gg E_n$). Частинки рухаються незалежно одна від одної, збудження однієї частинки не впливає на рух всього Ансамблю частинок.

Принципово інша картина в конденсованому стані. Тут $E_k < E_n$, тобто суттєвою є взаємодія між частинками і складові конденсату вже не можуть бути носіями руху. В кристалі частинки взаємодіють між собою, а тому ідеальний кристал можна уявити як набір осциляторів з власними частотами ω , і ці коливання призводять до появи хвиль з енергією $E = \hbar\omega$ та імпульсом $\vec{p} = 2\pi\hbar / \lambda$

Що таке метал? Сьогодні про метали ми знаємо багато, але не все. Колись М.Ломоносов (250 років тому) дав таке визначення – “все, що блищить і кувати можна”. У 1897 р. Майєр дав інше визначення – “...елементи, що є добрими провідниками тепла і електрики, володіють сильним блиском, непрозорі і утворюють з киснем сполуки переважно основного типу”. Але сьогодні сюди слід додати, що з підвищенням температури електропровідність металів зменшується.

Можемо стверджувати, що для 80-ти елементів періодичної системи Д.І.Менделєєва присутні всі ці ознаки.

Висока електро- і теплопровідність металів пояснюється наявністю вільних електронів, кількість яких на 1 атом становить

$$n_0 = \frac{nA}{N_0\rho}, \quad (1.1)$$

де n – кількість електронів в 1 м^3 ; A – атомна маса; N_0 – число Авогадро; ρ – густина. Кількість вільних електронів залежить від A (атомної маси, тобто від місця металу в таблиці Менделєєва: наприклад, для алюмінію – $Al (z=13)$ $n_0=2$; для міді – $Cu (z=29)$ $n_0=0,8$; для срібла – $Ag (z=47)$ $n_0=0,75$). В металах вільні електрони, тобто валентні, не слугують окремому атому чи парі сусідніх атомів. Силкові поля в них мають сферичну симетрію, тому метали кристалізуються за нормальних умов у ґратки з високим ступенем заповнення об'єму атомами, який характеризується коефіцієнтом упаковки P_y , що визначається відношенням об'єму всіх атомів до об'єму елементарної комірки і виражається у відсотках (%):

$$P_y = \frac{V_n}{V} \cdot 100\%. \quad (1.2)$$

Якщо через d позначимо відстань між центрами двох атомів, то $r = d/2$ і об'єм атома буде

$$V_a = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{\pi d^3}{6}, \quad (1.3)$$

а об'єм всіх атомів, що входять в елементарну комірку,

$$V_n = n \frac{\pi d^3}{6}. \quad (1.4)$$

Для кубічної ґратки $d = a$, $n = 1$ і $V = a^3$, то

$$P_y = n \frac{\pi d^3}{6a^3} \cdot 100\% = \frac{\pi}{6} \cdot 100\% = 52\%. \quad (1.5)$$

Для гексагональної щільноупакованої ґратки ($n = 6$) $P_y = 74\%$.

Незважаючи на те, що метали характеризуються практично однаковими зовнішніми ознаками, між ними є і суттєві відмінності. Наприклад, ртуть за кімнатної температури знаходиться у рідкому стані і твердне за температури $t = -38,5$ °С; свинець плавиться за температури $t = 327$ °С, а вольфрам – аж за температури $t = 3450$ °С. Є різниця і в електропровідності. Наприклад, срібло у 6 разів краще проводить струм від заліза.

Отже, в поняття “метал” тепер ми вкладаємо такий зміст: це система, що складається з позитивно заряджених йонів, які коливаються і створюють квазіперіодичну структуру, і підсистеми відносно вільних колективізованих електронів, які заповнюють цю просторову структуру.

Відмінність одного металу від іншого полягає в різниці валентності атомів, особливості їх електронної будови, а також симетрії кристалічної ґратки.

Метали поділяють на *нормальні* (Al, Zn, In, Hg) і *перехідні* (Mo, Ta).

В нормальних металах зв'язок є слабшим, ніж у перехідних, що пояснюється складністю структури валентних рівнів електронів.

1.2 Сили зв'язку у кристалі. Металічний зв'язок

Фізичні властивості твердих кристалічних тіл, в тому числі і металів, визначаються їх хімічним складом, симетрією ґратки, характером сил зв'язку між структурними одиницями, а також дефектами. Загальною рисою всіх типів зв'язку є те, що природа сил зв'язку – **електрична**. Металічний зв'язок можна представити як зв'язок, що виникає за рахунок сил притягання між ґраткою із позитивних йонів і газом “вільних” електронів. Різні складові енергії кристала можна записати так:

$$U = -\frac{Ae^2}{\sqrt[3]{V_a}} + \frac{Be^2}{\sqrt[3]{(V_a)^2}} + \frac{Ce^2}{V_a}, \quad (1.6)$$

де V_a – атомний об'єм.

Перший член рівняння – потенціальна енергія вільних електронів; другий – їх кінетична енергія; третій – кінетична енергія електронів, що займають більш низькі енергетичні рівні. Сума цих трьох складових дає результуючу криву розподілу енергії (рис. 1.1), де мінімум енергії відповідає лінійному розміру r_0 , який можна розглядати як атомний радіус, що відповідає об'єму атома

$$V_a = \frac{4}{3} \pi r_0^3. \quad 1.7)$$

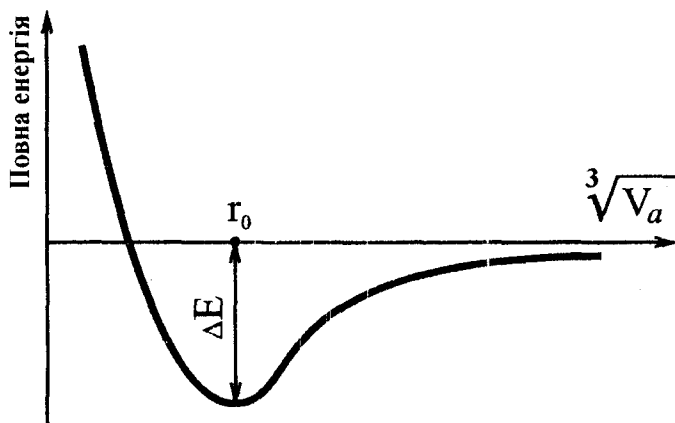


Рисунок 1.1

Енергія ΔE (див. рис. 1.1) – це робота, яку необхідно виконати, щоб перевести кристал в газ із позитивних йонів (або це теплота сублімації).

Величина r_0 в області мінімуму енергії може бути використана для визначення стиску металу.

Металічний зв'язок характерний для речовин, які побудовані з атомів одного елемента (наприклад, мідь, золото тощо).

Енергія металічного зв'язку значно менша, ніж у ковалентних (наприклад, Cl_2) чи йонних (наприклад, NaCl) кристалів. Підтвердженням цьому є менша температура плавлення металів, ніж йонних чи ковалентних кристалів.

Також зазначимо, що атоми в кристалі здійснюють коливання, і їх кінетична енергія $E_k = \frac{p^2}{2m}$ (p – імпульс, m – маса атома). Очевидно, що якщо кінетична енергія менша за потенціальну $E_k < U(r)$, то речовина буде знаходитись у конденсованому стані (кристалічному).

1.3 Термодинамічне обґрунтування

Розглянемо термодинамічне обґрунтування періодичності кристалічної структури. З цією метою проаналізуємо задачу знаходження рівноважної конфігурації великої кількості частинок n ($n \sim 10^{22} \text{ м}^{-3}$ – для кристалів).

Вільна енергія F системи частинок:

$$F = U - TS, \quad (1.8)$$

де U – внутрішня енергія, T – температура, S – ентропія.

Відомо, що мінімум F відповідає найстійкішому стану системи та визначає її конфігурацію. Система із n частинок характеризується $6n$ змінними (координатами і імпульсами) та потенціалами взаємодії, які визначають внутрішню енергію U .

При $T = 0\text{К}$, $F = U$ і стан системи визначається мінімумом внутрішньої енергії, яка залежить тільки від координат частинок. Проаналізуємо рівноважну систему, що складається з довільної кількості атомів, хімічний склад яких відповідає певній сполуці. Виберемо із усього об'єму цієї системи деякий скінчений об'єм V_0 , в якому є наявні всі атоми розглядуваної системи. Внаслідок короткодіючої природи сил у цьому вибраному об'ємі V_0 утворюється певна конфігурація, яка відповідатиме мінімуму вільної енергії. Якщо вибрати об'єм V'_0 в іншому місці системи, то і тут буде реалізуватися таке ж розміщення атомів як і у V_0 , бо воно відповідає мінімуму вільної енергії. Такий висновок стосується і інших об'ємів системи, бо об'єми V_0 і V'_0 були вибрані довільно. Отже, фізичній умові існування мінімуму вільної енергії системи відповідає певна геометрична умова, яка полягає в тому, що система має бути однорідною і симетричною.

Відома операція симетрії нескінченного порядку – це операція дискретних багатократних **переносів**, що називаються **трансляцією**. Оскільки аналізована система є тривимірною, то вона буде тримірно періодичною, тобто кристалічною. Кристалічний стан, що реалізується при $T = OK$, є єдиним, так як згідно III начала термодинаміки $S = 0$ при $T = OK$, а оскільки $S = k \ln W$, де k – стала Больцмана, W – число способів реалізації системи, то з цієї рівності випливає, що повинен існувати тільки один спосіб реалізації стану системи ($W=1$), що складається з великої кількості частинок. Зрозуміло, що таким є стан, що володіє тримірною трансляцією.

При $T > OK$ вклад у F дає ентропійний член TS , отже зростає число реалізації станів системи. Однак, принцип трансляційної симетрії забезпечує мінімум F до таких температур, при яких атоми коливаються відносно своїх положень рівноваги з невеликою амплітудою. З подальшим збільшенням температури тепловий рух розупорядковує ґратку ($E_k > U_{(r)}$), в результаті чого можна спостерігати фазовий перехід в іншу структуру або плавлення. Зазначимо, що енергетична вигідність виникнення тривимірної періодичності є такою великою, що ґратка “терпить” у собі наявність різних дефектів при $T > OK$ і, крім того, в окремих випадках спостерігається періодичне розміщення дефектів з великими (порівняно з міжатомними) відстанями.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Що таке метал?
2. Чим зумовлена висока електро- і теплопровідність металів?
3. В чому полягає відмінність одного металу від іншого?
4. Які сили зумовлюють металічний зв'язок?
5. Коли речовина буде знаходитись у конденсованому (кристалічному) стані?
6. Яка енергія відповідає найстійкішому стану системи та визначає її конфігурацію?
7. Запишіть формулу вільної енергії системи частинок.
8. Мінімум якої енергії визначає стан системи при OK ?

ЛЕКЦІЯ 2

Дефекти в металах

2.1 Поняття “ідеальний кристал”.

Динамічні та статичні порушення періодичної будови кристала

Більшість властивостей твердих тіл (тепло- і електропровідність, міцність тощо) пояснюються існуванням в них різного роду дефектів. Дефекти можуть бути власними, пов'язаними з тепловим рухом в кристалі (при $T > 0$ K) та домішкові, зумовлені хімічними домішками. Зауважимо, що “ідеальні кристали” – це граничний стан речовини, який характеризується впорядкованістю структурних елементів, причому кристалічний стан речовини утворюється при низьких температурах і високих тисках (для ідеальних газів – висока температура і низький тиск). Підкреслимо, що “ідеальний кристал” – це абстрактна модель, яка використовується в кристалографії, фізиці твердого тіла та інших дисциплінах.

Поняття “ідеальний кристал” означає, що просторовий розподіл густини будь-якого параметра, який характеризує кристал (наприклад, маса, заряд, спіни ядер і електронів), повинен бути періодичною функцією радіус-вектора $\vec{R}$

$$\rho(\vec{R}) = \rho(\vec{R} + \vec{a}), \quad (2.1)$$

де a – період ідентичності структури вздовж напрямку $\vec{R}$.

Дефекти структури пов'язані зі змінами відстаней частинки до найближчих сусідів, з відсутністю атома чи йона в будь-якому з вузлів, зі зміщенням атома або йона з вузла.

Дефекти поділяють на точкові або нуль-вимірні, лінійні або одновимірні, поверхневі або двохвимірні та об'ємні або тривимірні.

2.2 Характеристика дефектів

Точкові дефекти – це порушення кристалічної структури, розміри яких в усіх трьох вимірах мають порядок одного або

кількох міжатомних відстаней. Найпростіші точкові дефекти поділяють на атомні, електронні та енергетичні. До атомних дефектів належать дефекти за Шотткі (вакансії), коли відсутні атоми (йони) у вузлах ґратки (рис. 2.1, а); дефекти за Френкелем, які є сукупністю порожнього вузла і близько розміщеного міжвузлового атома (вакансія і міжвузловий атом) (рис. 2.1, б) та домішкові атоми (вони можуть розміщуватися як між вузлами, так і заміщати атоми основної речовини) (рис. 2.1, в).

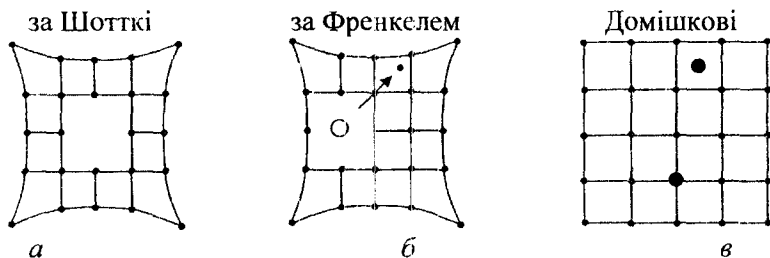


Рисунок 2.1

Дефекти за Шотткі зменшують густину кристалів, тоді як дефекти за Френкелем густину фактично не змінюють. Дані дефекти можуть утворюватись як внаслідок теплового руху атомів (йонів) при певних температурах, так і при закалці (різке зниження температури від більш високої до даної), а також при деформації кристалічної решітки шляхом ковки чи прокатування та при опроміненні твердих тіл атомами чи частинками з високою енергією. Точкові дефекти у кристалах різних сплавів отримують також шляхом штучного відхилення їх складу від стехіометрії.

До точкових дефектів належать і електронні дефекти – це електрони, що вільно рухаються по кристалу. Вони є особливими точками електричного поля і центрами розсіювання. Електричне поле електрона діє на ґратку і її деформує. Не зайняті електронами енергетичні рівні призводять до появи дірок. Сукупність електрона і дірки, зв'язаних кулонівською силою, називається екситоном. Прикладом енергетичних дефектів є фонони – порції (кванти) теплових коливань решітки. На фонах відбуваються розсіювання електронів і дірок, а також взаємні розсіювання фононів.

Для утворення дефекту за Шотткі потрібна дещо більша енергія, ніж для дефекту за Френкелем (2–4 е В). Дефекти за Френкелем є найбільш характерними для кристалічних тіл, їх утворення зумовлено нерівномірним розподілом енергії між структурними частинками кристала. Певній температурі відповідає деяка рівноважна концентрація цих дефектів:

$$h_B = h_0 e^{-\frac{E_B}{RT}}, \quad (2.2)$$

де h_0 – концентрація атомів (вузлів) кристала, h_B – концентрація вакансій, E_B – енергія утворення вакансій, R – універсальна газова стала, T – абсолютна температура.

Точкові дефекти важко спостерігати безпосередньо, тому їх досліджують за впливом на різні фізичні властивості кристалів.

Лінійний дефект – це порушення правильності структури (дального порядку) вздовж деяких ліній. Такі дефекти називаються дислокаціями. Поперечні розміри лінійного дефекту не перевищують однієї або кількох міжатомних відстаней, а довжина може досягати розмірів кристала. Дислокації є крайові і гвинтові. Якщо одна з атомних площин обривається у кристалі, то це крайова дислокація. Гвинтова дислокація виникає внаслідок зміщення атомів в одній частині кристалу відносно іншої (сповзання двох атомних півплощин на один період одна відносно одної). Дислокації не можуть обриватися всередині кристала. Вони можуть мати вигляд замкненої петлі або закінчуватись на вільній поверхні кристала чи границі зерна. Тому сліди дислокацій можна виявити хімічним травленням та електронно-мікроскопічними методами. Кількісними характеристиками дислокацій є густина і вектор Бюргерса. Густина дислокацій – це число дислокаційних ліній, які припадають на 1 площі поверхні кристала. Для введення поняття вектора Бюргерса розглянемо плоску область кристала і один раз виконаємо обхід по контуру з відповідним кроком (в нас 2 міжатомні відстані) на значній відстані від лінії дислокації, а другий раз так, щоб лінія дислокації була всередині контуру (рис. 2.2). Для правильної структури контур є чотирикутник і початкова та кінцева точки обходу збігаються. В другому випадку точка a'' і a' не збігаються. Вектор $\overline{a''a'}$ називається вектором Бюргерса; він може дорівнювати одній або більше міжатомним

відстаням і характеризує міру спотворення ґратки при наявності дислокацій.

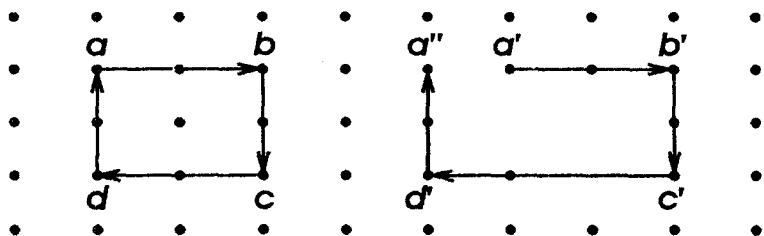


Рисунок 2.2

Розглянемо модель Френкеля для обчислення зусиль, які треба прикласти до однієї частини кристала, щоб зсунути її відносно іншої. Розглянемо дві сусідні атомні площини 1 і 2, віддаль між якими – a (рис. 2.3). При зміщенні площини 1 відносно площини 2 на відстань b , кожний атом цієї площини потрапляє в рівноважне положення, яке не відрізняється від попереднього.

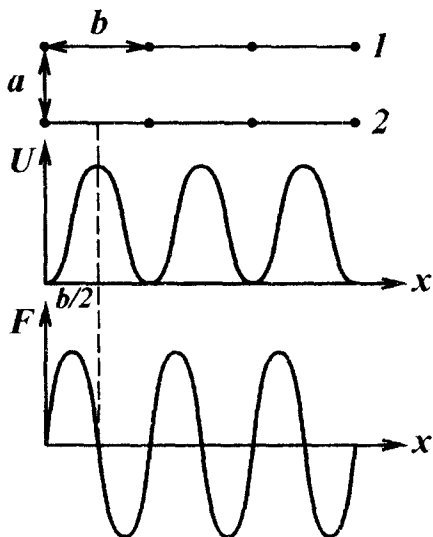


Рисунок 2.3

На графіках проілюстровано зміни потенціальної енергії U і сили F вздовж напрямку зсуву атомної площини 1 відносно площини 2. Видно, що у положеннях рівноваги (у вузлах ґратки) потенціальна енергія атомів є *min*, а при зміщенні на $b/2$ – вона є максимальною. Відповідно сила F при $x < b/2$ протидіє зсуву площини 1 відносно площини 2, а при $x > b/2$ – сприяє переміщенню площини 1 у нове положення рівноваги. При $x = b/2$ – сила $F = 0$ (мінус свій знак).

Приймемо, що сила зсуву, а отже і тангенціальні напруження, змінюються залежно від x за законом

$$\tau = K \sin \frac{2\pi x}{b}. \quad (2.3)$$

При $x = \frac{b}{4}$ сила F максимальна і τ стає критичним. Для визначення K розглянемо малі зміщення, для яких

$$\sin \frac{2\pi x}{b} \approx \frac{2\pi x}{b}, \quad (2.4)$$

а залежність тангенціальної напруги від зміщення x підлягає закону Гука

$$\tau = G\gamma, \quad (2.5)$$

де $\gamma = \frac{x}{a}$ – відносний зсув. Отже, для малих зміщень

$$\tau = 2K \frac{\pi x}{b} = G \frac{x}{a}, \quad (2.6)$$

звідки

$$K = \frac{Gb}{2\pi a}. \quad (2.7)$$

Підставивши (2.7) у (2.3), отримаємо

$$\tau = \frac{Gb \sin \frac{2\pi x}{b}}{2\pi a}. \quad (2.8)$$

Для визначення критичної напруги зміщення приймемо $x = \frac{b}{4}$, так що

$$\tau_{кр} = \frac{bG}{2\pi a} \approx \frac{G}{2\pi}, \text{ бо } b \approx a. \quad (2.9)$$

Отже, при зміщенні всіх атомів одного шару відносно іншого треба прикласти напругу $\tau_{кр} \approx \frac{G}{6}$. Так як для металічних кристалів $G = 10^4 - 10^5$ МПа, то $\tau_{кр} \approx 10^3 - 10^4$ МПа, що в $10^3 - 10^4$ разів більше за експериментальне значення. Щоб усунути дану суперечність, було зроблено припущення, що не всі атоми зміщуються, а тільки невелика їх група, отже виникає особливий вид дефектів – дислокації.

Поверхневі дефекти – це границі між окремими по різному орієнтованими частинами кристала (блоками мозаїки), границі зерен (між кристалітами в полікристалі), сама поверхня кристала, дефекти упаковки і двійники (два кристали однієї речовини, що зрослися в одне тіло, в якому границею є певна кристалографічна площина – площина симетрії).

Об'ємні дефекти – це тріщини, різні включення та інші макроскопічні утворення.

Дослідження дефектів кристалів, їх структури та встановлення закономірностей між фізичними властивостями кристалів і їх реальною структурою – одне з важливих завдань сучасного матеріалознавства та молекулярної фізики.

2.3 Закон Кірхгофа

Відмітимо, що вектор Бюргерса завжди перпендикулярний до осі дислокації (крайової) і паралельний до осі гвинтової дислокації. Також можлива і будь-яка проміжна орієнтація, але в такому випадку дислокація називається змішаною або криволінійною. В будь-якому випадку вектор Бюргерса дислокації є постійним на всій її довжині. Однак, в деякій точці кристала може зустрітись декілька дислокацій, що призводить до утворення дислокаційних вузлів, для яких, внаслідок незмінності (постійності) вектора Бюргерса, – **сума векторів Бюргерса дислокацій, що перетинаються у вузлі, дорівнює нулю – закон Кірхгофа:**

$$\sum \vec{a''} a' = 0. \quad (2.10)$$

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Що означає поняття ідеальний кристал?
2. Які є точкові дефекти?
3. Коли можуть утворюватись точкові дефекти?
4. Охарактеризуйте дефекти за Шотткі та дефекти за Френкелем.
5. Дайте характеристику електронних і енергетичних дефектів.
6. Запишіть вираз для обчислення рівноважної концентрації дефектів за Френзелем.
7. Які дефекти називаються дислокаціями?
8. Що характеризує вектор Бюргерса?
9. Назвіть приклади поверхневих і об'ємних дефектів.
10. Сформулюйте закон Кірхгофа для векторів Бюргера дислокацій.

ЛЕКЦІЯ 3

Рівновага та взаємодія дефектів

3.1 Основні властивості точкових дефектів у металах. Енергія утворення

Термін **точкові дефекти** охоплює такі два види дефектів як: вакансії і міжвузлові атоми. В металічному кристалі такі дефекти можуть знаходитись в тепловій рівновазі. Відомо, що вакансії в металах відіграють важливу роль в процесах дифузії, а також в явищах старіння та відпалу пошкоджених кристалів. Нижче буде розглянуто вплив дефектів на механічні властивості металів.

Спотворення кристалічної ґратки біля точкових дефектів. Енергія утворення точкових дефектів

При утворенні вакансії в кристалі внаслідок спотворення ґратки відбувається зменшення об'єму $\approx$ в два рази (точніше 0,7 V на одну вакансію) в порівнянні з атомним об'ємом. В результаті цього зменшується повна енергія кристала.

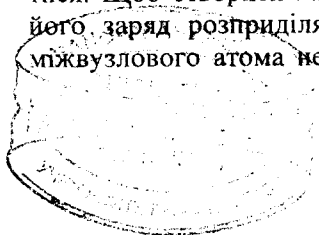
Зміна об'єму, що виникає при виникненні точкового дефекту (коли утворюється міжвузловий атом, то має місце збільшення об'єму кристала) описується рівнянням:

$$\Delta V_v = 4\pi c \gamma, \quad (3.1)$$

де $\gamma = 3 \frac{(1-\nu)}{(1+\nu)}$.

Тут ν – коефіцієнт Пуассона, а γ – константа (для більшості металів $\gamma=1,5$), c – потужність центра розширення (вакансії чи міжвузлового атома).

Є різні способи розрахунку енергії утворення точкових дефектів, але найпростіший запропонував Фумі, який розглядав метал як великий сферичний ящик, в якому позитивний заряд йонів розподілений рівномірно, а електрони можуть вільно переміщатися. Щоб створити вакансію, із центра сфери забирають йон, а його заряд розподіляється по поверхні сфери. Для введення міжвузлового атома необхідна обернена операція: заряд, рівний



заряду йона, знімається з поверхні сфери і поміщається в центр сфери. Обидві операції приводять до зміни енергії електронів провідності. Зміна енергії електрона ΔE_e відбувається внаслідок зміни кінетичної енергії, що виникає при зміні об'єму металічного ящика. Також свій вклад у енергію утворення дефектів вносить і взаємне відштовхування замкнутих оболонок сусідніх йонів (ΔE_r).

Отже, повна енергія утворення точкового дефекта (E_f)

$$E_f = \Delta E_e + \Delta E_r, \quad (3.2)$$

де

$$\Delta E_e = -\frac{4}{15} E_F \left(Z - \frac{\Delta V^\infty}{V_a} \right). \quad (3.3)$$

Тут Z рівне -1 для вакансії і $+1$ для міжвузлового атома, V_a – атомний об'єм, E_F – енергія Фермі, а ΔV^∞ – зміна об'єму навколо дефекту в кристалі нескінченної протяжності ($\Delta V^\infty = 4\pi\epsilon$ при $\gamma = 1$).

Величина ΔV^∞ складає, згідно оцінки Тьюорда, $\approx \frac{1}{3}$ і $\frac{5}{4}$ атомного об'єму для вакансії і міжвузлового атома відповідно.

Приблизний розрахунок згідно (3.3) для вакансії дає значення $\Delta E_e = 1,29\text{eV}$, а для міжвузлового атома – $\Delta E_e \approx -1,29\text{eV}$ при $E_F = 4,84\text{eV}$, тобто приблизно однаковий для обох видів дефектів.

Зміна енергії відштовхування оболонок йонів ΔE_r для вакансії $\approx -0,3\text{eV}$, а для міжвузлового атома – $\approx$ від 2 до 4eV (позитивна тому, що енергія відштовхування йонів збільшується при входженні йона в решітку). Отже, енергія утворення точкових дефектів $\approx 1\text{eV}$ для вакансії і від 2,5 до $3,5\text{eV}$ для міжвузлового атома.

3.2 Термодинаміка утворення точкових дефектів. Рівновага дефектів

Завдяки коливному руху атоми (йони) в ґратці металічного кристала зміщуються від своїх положень рівноваги: при цьому

може залишитись пустим який-небудь вузол кристала або один із атомів може бути затиснутий в міжвузловому просторі.

Рівноважна концентрація точкових дефектів (n) у чистому металі

$$n = e^{-\frac{E_f}{kT}}, \quad (3.4)$$

де k – стала Больцмана, T – абсолютна температура металу, E_f – енергія утворення дефекту.

Вперше термодинамічну модель для знаходження температурної залежності концентрації дефектів використав Френкель. Зауважимо, що E_f для металів з щільно упакованою структурою є різною: для вакансій вона в 2 з лишком рази менша ніж для міжвузлових атомів.

При високих температурах, коли рівноважна концентрація досить велика, можуть одиничні вакансії утворювати агрегати типу бі- або тривакансій.

З (3.4) видно, що концентрація n суттєво залежить від T . Наприклад, якщо E_f для вакансій $\approx 1,1\text{eV}$, то з (3.4) дістанемо такі рівноважні концентрації вакансій:

T, K	300	700	1100	1350
n	10^{-19}	10^{-8}	10^{-5}	10^{-4}

Також треба відмітити, що утворення дефектів одного знаку заряду сприяє утворенню дефектів з протилежним зарядом, оскільки в кристалах завжди виконується принцип електронейтральності: сума зарядів усіх дефектів, які утворюються в кристалі, має дорівнювати нулеві:

$$\sum n_i q_i = 0. \quad (3.5)$$

Тому дефекти утворюються парами: Шотткі – це катіонні та аніонні вакансії, наприклад, NaCl – V_{Na}^- і V_{Cl}^+ ; дефекти Френкеля – катіонні вакансії та міжвузлові аніони (V_M^- і M^+) наприклад, в галогенідах срібла – (V_{Ag}^- і Ag^+).

3.3 Поле напружень дислокацій.

Взаємодія дислокацій між собою та з точковими дефектами

Утворення дислокацій призводить до деформації ґратки, отже навколо неї виникає поле напруженості. Обчислення в наближенні суцільного пружного середовища для крайової дислокації дають такі вирази для компонент поля напруженості у системі координат x, y, z , в якій $\vec{b} \parallel Ox$ ($\vec{b}$ – вектор Бюргерса), а вісь дислокації збігається з віссю Oz :

$$\begin{aligned}\sigma_x &= \frac{-GB}{2\pi(1-\mu)} \cdot \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2}; \\ \sigma_y &= \frac{-GB}{2\pi(1-\mu)} \cdot \frac{y(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}; \quad \sigma_z = \mu(\sigma_x + \sigma_y); \\ \tau_{xy} = \tau_{yx} &= \frac{GB}{2\pi(1-\mu)} \cdot \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}; \quad \tau_{xz} = \tau_{zx} = \tau_{yz} = \tau_{yx} = 0.\end{aligned}\tag{3.6}$$

Тут G – модуль зсуву, μ – коефіцієнт Пуассона, σ, τ – радіальні та дотичні напруження.

Для гвинтової дислокації відповідні формули у декартових координатах записуються у такому вигляді:

$$\begin{aligned}\tau_{xz} = \tau_{zx} &= -\frac{GB}{2\pi} \cdot \frac{y}{x^2 + y^2}; \quad \tau_{yz} = \tau_{zy} = -\frac{GB}{2\pi} \cdot \frac{y}{x^2 + y^2}; \\ \sigma_x = \sigma_y = \sigma_z = \tau_{xy} = \tau_{yx} &= 0.\end{aligned}\tag{3.7}$$

З формул (3.6) випливає, що поля напружень **крайової дислокації** не мають радіальної симетрії: з одного боку від площини ковзання діють стискуючі сили, а з іншого – розтягувальні. Поле **гвинтової дислокації** має осьову симетрію навколо лінії дислокації. Поля напруженості, створені дислокаціями, взаємодіють між собою, а вигляд цих полів показує, що однойменні дислока-

ції, розміщені в одній площині ковзання, – відштовхуються, а різнойменні – притягуються.

Слід нагадати, що вектор Бюргерса гвинтової дислокації є паралельний до осі дислокації (C) і паралельний до напруги зсуву $\tau(\bar{b} \parallel \bar{\tau} \parallel C)$, а для крайової дислокації $\bar{\tau} \parallel \bar{b} \perp C$.

Якщо на площину ковзання діє механічна напруга σ , то на одиницю довжини дислокації, що лежить у цій площині, діє сила

$$f = \sigma b. \quad (3.8)$$

З цієї формули можна обчислити компоненти (проекції) f_x і f_y сили взаємодії між двома паралельними крайовими дислокаціями.

Дислокації іще взаємодіють з точковими дефектами, які також мають пружні поля. Тому взаємодіючи з пружними дислокаціями, точкові дефекти (особливо домішкові міжвузлові атоми) притягатимуться до ядра дислокації, локалізуючись на ньому. Це приводить до того, що навколо лінії дислокації утворюється хмаринка точкових дефектів (хмаринки Котрела). Точкові дефекти можуть мігрувати вздовж лінії дислокації. Енергетична вигідність локалізації точкових дефектів в околі дислокації пояснює, чому крайові дислокації є стоком для точкових дефектів, але може бути й навпаки, тобто дислокації є джерелами точкових дефектів. Зазначимо, що крім пружних сил, взаємодія дислокації з точковими дефектами може бути зумовлена також електричними силами, бо дислокації як і точкові заряди можуть володіти певним зарядом.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Чому дорівнює енергія утворення вакансій і міжвузлових атомів?
2. Запишіть вираз для рівноважної концентрації точкових дефектів у чистому металі.
3. В чому полягає принцип електронейтральності?
4. Як залежить рівноважна концентрація точкових дефектів від температури металу?
5. Як і завдяки чому взаємодіють між собою дислокації?
6. Поясніть взаємодію дислокацій з точковими дефектами.

ЛЕКЦІЯ 4

(продовження лекції 3)

3.4 Дислокація в періодичному полі ґратки. Енергія дислокації. Дислокаційні реакції

Дислокація перебуває в положенні рівноваги тоді, коли має мінімум потенціальної енергії. Перемістившись на величину вектора Бюргерса, вона потрапляє в інше, подібне до попереднього, положення відносно мінімуму енергії. Однак, для переміщення дислокація повинна перебороти потенціальний бар'єр. Похідна від цієї енергії по переміщенню визначає силу, необхідну для забезпечення руху дислокації в потенціальному полі ґратки

$$\left(U = F \cdot x; \frac{dU}{dx} = F \right).$$
 Ці сили відіграють важливу роль у теорії

дислокацій і називаються **силами Пайєрлса-Наборро**. У металах ці сили невеликі. Вони менші за сили іншої природи, які треба подолати дислокації підчас свого переміщення. У кристалах з напрямленими зв'язками (напівпровідники, окиси тугоплавких металів) ці сили дуже великі. З цього випливає, що в кристалах з ковалентними зв'язками важко реалізується пластична деформація, вони є крихкі; набагато, метали є пластичними, легко піддаються значній деформації внаслідок малої величини сил Пайєрлса-Наборро.

Наявність поля напружень навколо дислокації означає, що з нею пов'язана енергія, яка дорівнює роботі утворення дислокації:

$$U = G\vec{b}^2, \quad (3.9)$$

тобто енергія утворення дислокації прямопропорційна квадрату вектора Бюргерса. Тому енергетично вигідним є утворення дислокації з малим вектором Бюргерса.

За величиною вектора $\vec{b}$ дислокації поділяють на три групи:

- 1) супердислокації, для яких $\vec{b}$ рівний декільком міжатомним відстаням, а точніше трансляціям;
- 2) повні або одиничні, для яких $\vec{b}$ рівний елементарній трансляції;

3) неповні або частинні дислокації, для яких величина $\vec{b}$ становить певну частину трансляції.

Одиничним дислокаціям енергетично вигідно розщеплюватися на частинні. Для розщеплення дислокації необхідне виконання умови:

$$\vec{b}_2^2 + \vec{b}_3^2 < \vec{b}_1^2, \quad (3.10)$$

де $\vec{b}_2$ і $\vec{b}_3$ – вектори Бюргерса частинних дислокацій, $\vec{b}_1$ – одиничної дислокації.

Так як в процесі зміщення

$$\vec{b}_1 = \vec{b}_2 + \vec{b}_3, \quad (3.11)$$

то з (3.10) і (3.11) матимемо критерій Франка, згідно з яким зменшення енергії спостерігається при

$$\vec{b}_2 \cdot \vec{b}_3 < 0. \quad (3.12)$$

З виразу (3.12) випливає, що частинні дислокації є енергетично вигідними, якщо кут між їхніми векторами Бюргерса є більшим за 90° .

Основними видами частинних дислокацій в ГЦК ґратці є дислокації **Шоклі і Франка**.

Дислокації Шоклі виникають в результаті дислокаційної реакції

$$\frac{a}{2}[10\bar{1}] \rightarrow \frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}] + \frac{a}{6}[11\bar{2}] \quad (3.13)$$

$[10\bar{1}]$ – індекси напрямів осей (індекси Міллера).

Як відомо, ковзання в кристалах виникає внаслідок руху дислокацій, а в процесі ковзання можуть виникати “нові” та зникати “старі” дислокації. Тому важливою характеристикою є густина дислокацій: **кількість дислокацій, що перетинають площу 1 см^2 у кристалах.**

У досконалих кристалах металів після відпау густина дислокацій рівна 10^2 - 10^5 см^{-2} , а після пластичної деформації може сягати 10^{11} - 10^{12} см^{-2} . У напівпровідниках – є меншою (10 - 10^3 см^{-2}). Нині розроблені методи одержання бездислокаційних кристалів. Дислокації впливають на механічні, електричні, оптичні властивості. Дислокації можна спостерігати різними методами (електронна мікроскопія, рентгенівська топографія, оптична мікроскопія, травлення кристалів).

3.5 Дисклинації в кристалах

Під час деформації кристалів відбувається рух однієї частини кристала відносно іншої. Розрізняють **ламінарний і турбулентний рух**. Тому в кристалах простежуються ротаційні (завихрені) деформації – незворотні зміни форми кристала чи певних його областей. Ротаційну деформацію класифікують за масштабом переорієнтованих областей та за величиною кута повороту. Залежно від розміру ротаційних областей розрізняють: 1) мікроротації, для яких $\ell_r \sim a$ (a – параметр ґратки); 2) мезоскопічні ротації ($\ell_r \sim 0,1 - 0,2 \mu\text{м}$); 3) субструктурні ротації, групи зерен та макроротації (ℓ_r рівне розміру всього кристала).

За величиною кута повороту φ розрізняють: 1) малі ротації ($\varphi < 1^\circ$); 2) середні ($1^\circ \leq \varphi \leq 10^\circ$); 3) великі ротації ($\varphi > 10^\circ$).

Як відомо, лінію, яка обмежує частини незавершеної площини називають **дислокацією**. Аналогічно лінію, що розподіляє дві площини з різними стрибками поворотів, називають **дисклинацією**. В однорідному середовищі дисклинації можна розглядати як окремий випадок дислокації Вольтерра (рис. 3.1). У цій моделі крайова та гвинтова дислокації утворюються внаслідок розрізування циліндричного кільця вздовж твірної та наступного його склеювання після зміщення розрізаних частин на величину $\vec{b}$ (рис. 3.1, а, б). **Дисклинація** утворюється тоді, коли в розріз вставляють або вирізають клин (рис. 3.1, в).

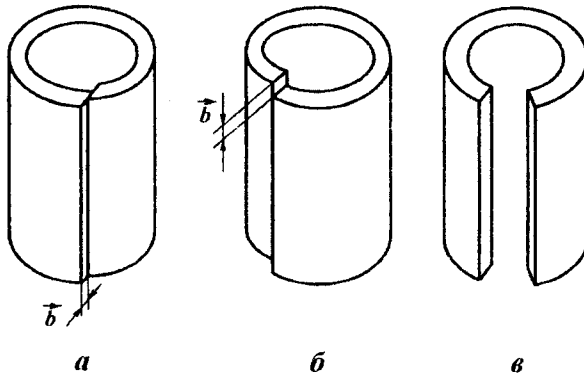


Рисунок 3.1

3.6 Двовимірні дефекти

Багато структурних дефектів являють собою атомні площини або поверхні, оскільки дефект не обов'язково є плоским. Найпоширенішими дефектами в кристалах, які мають форму поверхні, є межі між зернами в полікристалічних матеріалах, зокрема металах. Полікристали складаються з великої кількості монокристалічних зерен, які орієнтовані хаотично і з'єднані між собою. Шари атомів на межі між зернами – це область порушеної кристалічної ґратки, товщина якої являє собою декілька атомних шарів. Звичайно, зерна в полікристалах за формою не відповідають симетрії кристала – вони ограновані поверхнями, які мають випадкову форму. З підвищенням температури рухливість атомів підвищується і деякі зерна починають рости за рахунок інших. Цей процес називається вторинною **рекристалізацією** (він має дуже велике значення в технології металів і напівпровідників, особливо складних). Блочна структура матеріалів суттєво впливає на механічні властивості, а також на дифузію, реакційну здатність. Часто на межі зерен є сторонні домішки або фазові виділення. Загалом процеси, які відбуваються на межі зерен, ще недостатньо вивчені. Найбільше вивчені межі зерен, які утворені “сіткою” **крайових дислокацій** і між собою нахилені на невеликі кути. Такі межі називаються **межами нахилу**. Також є межі кручення, які розділяють дві частини кристала, повернуті одна відносно одної на невеликий кут навколо осі, перпендикулярної до межі зерен. Вона утворюється із серії **гвинтових дислокацій**. Встановлено, що **межі** відіграють важливу роль для процесів **дифузії**, вони є стоками для точкових дефектів (вакансій та міжвузлових атомів), а також місцями для локалізації підвищеної концентрації домішкових атомів.

Межі створюють значні перешкоди для пластичних деформацій, тобто для руху дислокацій. Тому стараються для отримання міцних (не крихких) металічних конструкцій сформувати дрібнозернисту структуру металів. До двовірних дефектів належать **двійники** (дві ідентичні розорієнтовані ділянки монокристала з'єднані між собою так, що межа між ними є площиною симетрії) та **дефекти пакування** – порушення послідовності розміщення шарів, що пов'язано з наявністю частинних дислокацій у кристалах.

3.7 Поверхні кристала

Особливий вид двовимірних дефектів являють собою поверхні кристала.

У сучасній фізиці поверхню кристала розглядають як особливий стан кристала, кристалографічна та енергетична структура якого відрізняється від об'ємного. Так, у атомів поверхневого шару є розірвані, а тому і ненасичені зв'язки. Це говорить про готовність електронів утворити зв'язок з яким-небудь атомом іншої природи, що адсорбується на поверхні. Якщо поверхня чиста (відсутні адсорбційні атоми), то додаткові зв'язки можуть виникати між приповерхневими атомами. У цьому випадку на поверхні змінюється період ґратки – відбувається реконструкція поверхні. При підвищенні температури у випадку реконструкції поверхні атоми приповерхневого шару об'єднуються у більші комірки, які містять атоми багатьох вихідних ґраток.

Електронна будова поверхні кристала також суттєво відрізняється від об'ємної. Поверхня кристала розглядається як активна зона, атоми якої володіють більшою енергією, ніж в об'ємі. Тому на поверхні відбувається ріст і плавлення кристала, випаровування кристала, адсорбція атомів з оточуючого середовища, їхня дифузія вглиб кристала. Також відбувається на поверхні хімічна взаємодія кристала з оточуючим середовищем (корозія, окислення, травлення).

Стан поверхні характеризують поверхневою енергією σ_{ij} , де індекси i, j означають фази, які контактують між собою (причому одна фаза кристалічна, а інша – оточуюче середовище (вакуум, рідина, газ, інша тверда фаза).

Величина поверхневої енергії визначає рівноважну форму кристала, яка визначається мінімумом його вільної енергії F , що має дві складових (об'ємну F_v та поверхневу F_s):

$$F = F_v + F_s. \quad (3.14)$$

При фіксованому об'ємі F_v – стала, отже $\min F$ буде тоді, коли буде $\min F_s$.

Так як кристал обмежений різними гранями, то

$$F = \sum \sigma_i S_i, \quad (3.15)$$

де S_i – площа i -ої грані, σ_i – її поверхнева енергія.

Кристали являють собою багатогранники. Переважаючими гранями є ті, які мають найменшу поверхневу енергію. Зовнішньою формою кристалів (габітусом), які утворюються з водного розчину, можна керувати з допомогою поверхнево-активних домішок. Такі домішки вибірково адсорбуються тільки на певних гранях і тому змінюють співвідношення поверхневих енергій граней. Системи площин кристалів, які володіють мінімальною енергією, найслабше зв'язані між собою. В металах – це площини щільного пакування атомів, які розділені найбільшою міжплощинною відстанню. В йонних кристалах типу $NaCl$ – це електрично нейтральні площини, в яких йони Na^+ та Cl^- розміщені в шаховому порядку. Такі площини називаються **площинами спайності**. По площинах спайності крихкі кристали легко розколюються, а метали розриваються під дією зовнішніх сил. Робота розриву A зв'язана з поверхневою енергією σ так:

$$A = 2\sigma S, \quad (3.16)$$

оскільки при розриві утворюються дві нові зовнішні поверхні, кожна площею S .

3.8 Об'ємні дефекти

Під об'ємними розуміють дефекти, які мають значно більші від атомних розміри в трьох вимірах. До них належать **тріщини, пори, включення іншої фази, кластери**.

Викликає інтерес еволюція кристала, дуже збагаченого вакансіями. В цьому випадку можлива **коагуляція** (злипання) окремих вакансій у невеликі скупчення – мікропори та **коалесценція**, – процес, який полягає в подальшому рості одних та розчиненні інших мікропор. При кожній температурі встановлюється **рівновага** між гратковими вакансіями і певним середнім розміром пор. Якщо систему нагріти і вакансії стануть рухливими, то мікропори стануть зародками для макропор.

До об'ємних дефектів належать **кластери** – певне впорядковане розміщення атомів, в якому є ближній порядок.

З середини 80-х років розпочалось дослідження багатоатомних кластерів вуглецю C_n – **фулеритів**, де n – число атомів. У

фулеритах атоми вуглецю знаходяться на замкнутій (сферичній чи сфероїдальній) поверхні макромолекули, поверхня якої симетрично покрита правильними п'ятикутниками (їх 12) та шестикутниками (їх кількість $\frac{n}{2}-10$). Серед великої кількості фулеритів найбільш стабільними є молекули C_{60} та C_{70} . На початку 90-х років була розроблена технологія добування фулеритів при термічному розпиленні графітових електродів у дуговому розряді. З цих фулеритів синтезували нові кристалічні матеріали – **фулерени** (мають унікальні властивості).

Фулерени, леговані лужними металами мають явище надпровідності та здатність утворювати трубчасті волокна – нанотрубки, які є стійкими щодо хімічної дії та міцніші за інші відомі волокна. Водночас, залежно від геометричних параметрів такі нанотрубки можуть володіти властивостями металу, напівпровідника або діелектрика.

У медицині фулерени відіграють роль сорбентів, а нанотрубки, які вони утворюють, розглядають як засіб транспортування лікарських препаратів прямо у клітину. В техніці фулерити є основою для створення штучних алмазів, а також їх застосовують як домішки до мастильних речовин, як йонні вловлювачі радіоактивних елементів.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. За якої умови дислокація перебуває в положенні рівноваги?
2. Чому дорівнює сила, необхідна для забезпечення руху дислокації в потенціальному полі ґратки?
3. Запишіть вираз для енергії утворення дислокації.
4. Дайте визначення густини дислокацій.
5. Чи впливають дислокації на фізичні властивості кристалів?
6. Якими методами можна спостерігати дислокації?
7. Що називають дисклинацією?
8. Приведіть приклади двовимірних дефектів.
9. Охарактеризуйте стан поверхні кристала.
10. Які грані в кристалах є переважаючими?
11. Приведіть приклади об'ємних дефектів.

ЛЕКЦІЯ 5

Дифузія

5.1 Механізм дифузії. Закони Фіка

Із термодинаміки, а також із практики відомо, що будь-яка однофазна система, яка знаходиться в рівновазі, повинна бути гомогенна (однорідна). Наприклад, суміш води і чорнила або повітря і дим в кімнаті, через деякий час стануть однорідними. В твердих тілах цей процес спостерігати не так легко, але він має місце. Це відбувається за рахунок переміщення (дифузії) атомів кожного компонента із областей з підвищеною концентрацією в області з більш низькою концентрацією.

В твердих тілах дифузія здійснюється різними способами. Самим важливим із них є **дифузія по міжвузліях і вакансіях**. Атом домішки, що знаходиться в міжвузлії або власний атом, може перейти в сусідній міжвузловий простір. Послідовне здійснення таких актів може привести до переносу атомів на значні відстані, особливо коли розміри дифундуючих атомів малі, а решітка кристала містить пустоти значних розмірів.

Другий механізм дифузії, що також залежить від наявності дефектів, передбачає участь вакансій. Атом, що займає вузол решітки, може перейти в сусідню вакансію, тобто вакансія і вузол можуть поміняти місцями. Послідовне здійснення таких переходів приведе до зміщення вакансій на значні відстані і відповідно до переміщення атомів решітки в протилежному напрямку. По вказаному механізму можуть дифундувати як домішкові, так і власні атоми решітки. Імовірність переходу домішкових і власних атомів є різною внаслідок різних сил хімічного зв'язку, тому коефіцієнти дифузії домішкових і власних атомів є різні. Швидкість дифузії по описаних вище механізмах повністю визначається концентрацією дефектів, яку можна збільшити за рахунок введення домішок або опромінення частинками з високою енергією.

Можливий іще **третій** механізм дифузії – кільцевий, коли відбувається обмін місцями двох або більшого числа атомів; при такому механізмі дифузії наявність дефектів необов'язкова (такий механізм можливий в металічних сплавах). В іонних кристалах такий механізм неможливий.

Крім об'ємної дифузії в кристалах спостерігається поверхнева дифузія, дифузія по границях зерен і блоків, порах, тріщинах тощо. Так як кількість атомів на поверхні менша ніж в об'ємі, то коефіцієнт поверхневої дифузії менший за коефіцієнт об'ємної дифузії.

Процес дифузії (наприклад, вздовж осі x) кількісно описується законом Фіка (1858 р.)

$$J = -D \frac{dN}{dx}, \quad (5.1)$$

де J – потік атомів, що проходить через 1 площі за 1 часу; $\frac{dN}{dx}$ – градієнт концентрації в напрямку осі x ; D – коефіцієнт дифузії.

Якщо $\frac{dN}{dx} = 0$, то і $J = 0$, тобто потоку атомів немає в однорідній системі.

Другий закон Фіка, необхідний для опису дифузії, виводять із рівняння (5.1) і принципу збереження речовини.

Розглянемо область між двома площинами (x_1) і $(x_1 + dx)$ (рис. 5.1). Так як $\frac{dN}{dx}$ в точці $x_1 >$ за $\frac{dN}{dx}$ в точці $x_1 + dx$, то, очевидно, що $J(x_1) > J(x_1 + dx)$, а це означає, що концентрація речовини в інтервалі між x_1 і $x_1 + dx$ повинна зрости.

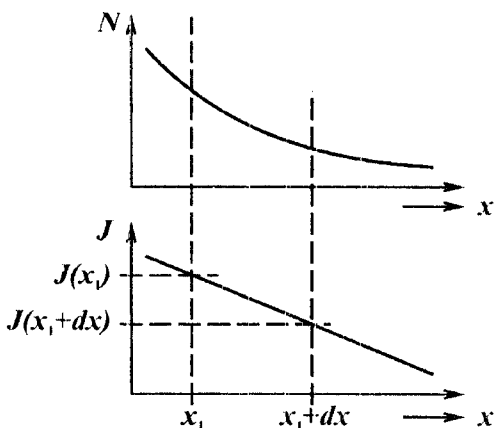


Рисунок 5.1 – Залежність концентрації N і величини потоку атомів J від відстані x

Розглядаючи одиничний об'єм з одиничною поверхнею перпендикулярною до осі x і товщиною dx ми одержимо вираз для швидкості зміни концентрації $\left(\frac{dN}{dt}\right)$:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{x_1} dx = J(x_1) - J(x_1 + dx). \quad (5.2)$$

Якщо товщина dx мала, то потік $J(x_1 + dx)$ зв'язаний з $J(x_1)$ таким чином:

$$J(x_1 + dx) = J(x_1) + \left(\frac{dJ}{dx}\right)_{x_1} dx. \quad (5.3)$$

Отже,

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{dJ}{dx} = \frac{d}{dx} \left(D \frac{dN}{dx} \right). \quad (5.4)$$

Це другий закон Фіка: швидкість зміни концентрації рівна градієнту дифузійного потоку з протилежним знаком.

Температурна залежність коефіцієнта дифузії D має важливе значення і описується рівнянням

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}}, \quad (5.5)$$

де D_0 – стала, що не залежить від температури, R – універсальна газова стала, ΔH – енергія активації, T – абсолютна температура.

Рівняння (5.5) добре описує процес дифузії вуглецю (C) у залізі в усьому інтервалі температур. Щоб дати уяву про експериментально спостережувальну величину проникнення при дифузії, розглянемо цементацію сталі при 1000°C (D для вуглецю в γ – залізі $\approx 4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$). В інтервалі концентрацій, що представляють інтерес для процесу цементації (тобто від 0 до 0,8% вуглецю) середня величина $\bar{D}_C$ в γ – залізі описується рівнянням

$$\bar{D}_C = 0,2e^{-\frac{33000}{RT}} \left(\frac{\text{см}^2}{\text{с}} \right). \quad (5.6)$$

З допомогою цього виразу знаходимо, що при 910°C – $\bar{D}_C \approx 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, що складає 0,42 від його значення при 1000°C . Тобто, якщо ми хочемо мати таку ж глибину про-

никнення вуглецю в залізо при нижчій температурі ніж 1000°C , то треба збільшити час відпалу в $(0,42)^{-1} = 2,4$ рази.

2. Рух атомів і коефіцієнт дифузії

Відомо, що атоми в металах коливаються в решітці навколо певних положень і інколи енергія цих коливань така, що вони можуть перескочити в сусіднє положення. Отже, треба встановити зв'язок з першим законом Фіка хаотичних перескоків величезного числа атомів з місця на місце.

Розглянемо дві сусідні атомні площини, які знаходяться на відстані a . Концентрації розчиненої речовини в них N_1 і N_2 (концентрація – число атомів в одиничному об'ємі). Середня частота перескоків атома – це число перескоків за одиницю часу і позначається Γ . Число атомів розчиненої речовини на одиниці поверхні в площині один – $n_1 = N_1 a$, а в площині два – $n_2 = N_2 a$. За дуже малий проміжок часу dt в порівнянні з $\frac{1}{\Gamma}$, число атомів площини один, що здійснюють перескок, буде дорівнювати $n_1 \cdot \Gamma \cdot dt$. Число найближчих сусідніх місць Z , на які може перескочити атом для різних решіток є різне; наприклад, для кубічної решітки $Z = 6$. Отже, перескакувати з площини один в площину два може $\frac{1}{6}$ частина атомів за час dt .

Результуюче число атомів на одиниці поверхні, що перескакує з площини один в площину два, визначає потік атомів

$$J = \frac{1}{6} \Gamma (n_1 - n_2) = \frac{1}{6} \Gamma a (N_1 - N_2). \quad (5.7)$$

Якщо врахувати, що вісь x перпендикулярна до обох площин, то концентрації N_1 і N_2 зв'язані між собою рівнянням

$$N_2 = N_1 + a \frac{dN}{dx}. \quad (5.8)$$

З врахуванням (5.8) рівняння (5.7) перепишемо так:

$$J = -\frac{1}{6} \Gamma a^2 \frac{dN}{dx}. \quad (5.9)$$

Порівнюючи (5.9) з першим законом Фіка, отримаємо

$$D = \frac{1}{6} \Gamma a^2, \quad (5.10)$$

тобто коефіцієнт дифузії безпосередньо зв'язаний з частотою перескоків атомів.

3. Розрахунок частоти перескоків

Так як величина a для всіх металів майже однакова, то D суттєво залежить тільки від Γ . Точне обчислення Γ є задачею, яка ще до кінця не розв'язана. Але обчислення Γ можна базувати на визначенні тієї долі частоти коливань ν в даному напрямку, яка приведе до перескоків. Ця доля визначається наступним чином. Нехай конфігурація, яка показана на рис. 5.2, б, є стабільним дефектом, подібним до вакансії (незважаючи на високу енергію), а тому рівноважна доля атомів елемента впровадження визначається рівнянням

$$N = e^{-\frac{\Delta G_m}{RT}}, \quad (5.11)$$

де ΔG_m – зміна вільної енергії решітки, тобто оборотна робота, затрачена на переміщення атома елемента впровадження із рівноважного (а) в проміжне положення (б).

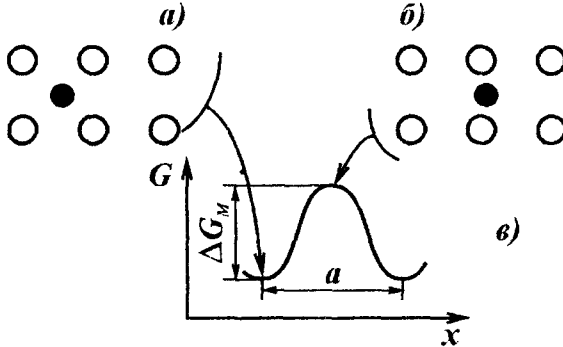


Рисунок 5.2 – Атоми домішки впровадження у нормальному положенні (а) і в проміжній точці після перескоку (б); залежність вільної енергії решітки G від положення атома домішки впровадження (в)

Незважаючи на те, що конфігурація б) не є стабільною й існує малий проміжок часу, вважають, що рівняння (5.11) є справедливим. А тому можна показати, що

$$\Gamma = Z\nu e^{-\frac{\Delta G_m}{RT}}. \quad (5.12)$$

Число Z входить в (5.12) тому, що Γ характеризує загальне число перескоків за 1 с, в той час як $\nu e^{-\frac{\Delta G_m}{RT}}$ – частота перескоків в напрямку тільки одного із близьких сусідів. Якщо (5.12) підставити в (5.10), то

$$D = \frac{1}{6} Z \nu a^2 e^{-\frac{\Delta G_m}{RT}} = \left[\frac{1}{6} Z a^2 \nu e^{\frac{\Delta S_m}{R}} \right] e^{-\frac{\Delta H_m}{RT}}, \quad (5.13)$$

де $\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$.

Якщо (5.13) порівняти з (5.5) $D = D_0 e^{\frac{-\Delta H}{RT}}$, то видно, що коефіцієнт D_0 дорівнює виразу у квадратних дужках, а величина ΔH_m – це енергія, необхідна для переміщення атома елемента впровадження із рівноважного положення в проміжне положення з підвищеною енергією.

Зауважимо, що у хімічно чистих металах переважає вакансійний механізм дифузії.

4. Вакансійний механізм дифузії

Рівняння (5.11, 5.12) для частоти перескоків Γ справедливе тільки для дифузії в кристалі домішок впровадження. Тепер розглянемо “самодифузії” в чистих металах. Стандартним методом визначення коефіцієнта дифузії в чистих металах є нанесення радіоактивного ізотопу на зразок даного металу з наступним відпадом і визначенням глибини проникнення радіоактивної речовини. Порівняння експериментальних результатів з теоретичними розрахунками дало можливість стверджувати, що механізм дифузії у чистих металів вакансійний. В цьому випадку частота перескоків атома визначається не тільки частотою коливань, в результаті яких атом набуває енергії необхідної для перескоку, але і часом знаходження по сусідству з вакантним вузлом, який він може зайняти. Раніше було показано, що рівноважна концентрація вакантних вузлів описується рівнянням

$$N_v = e^{-\frac{\Delta G_v}{RT}}. \quad (5.14)$$

Якщо даний атом має Z сусідніх вузлів, то імовірне утворення вакансії в одному з них дорівнює $Z \cdot N_v$.

Так як імовірність одночасного протікання двох незалежних процесів визначається добутком їх імовірностей, то, очевидно, частота перескоків для атома, що переміщається по вакансіях, буде:

$$\Gamma = Z v e^{-\frac{\Delta G_m}{RT}} \cdot e^{-\frac{\Delta G_v}{RT}}. \quad (5.15)$$

Тому, результуючий вираз для D матиме такий вигляд (див. 5.13):

$$D = \frac{1}{6} \Gamma a^2 = \left[\frac{1}{6} Z v a^2 e^{-\frac{\Delta S_m + \Delta S_v}{R}} \right] e^{-\left(\frac{\Delta H_m}{RT} + \frac{\Delta H_v}{RT} \right)}. \quad (5.16)$$

Замітимо, що енергія активації ΔG_m в даному випадку складається з суми двох величин: ΔH_m – енергії необхідної для переміщення атома на вакантне місце і ΔH_v – енергії утворення вакансії. В даний час самодифузія у багатьох металів добре вивчена (є табличні дані). Відома є і стала D_0 (0,1-10 см²/с).

Декілька слів про **дифузію по границях зерен і дислокаціях**: на границях зерен частота перескоків Γ більша ніж вдалині від них, бо атоми на границях зерен в одних місцях тісніше розміщені, а в інших навпаки – більш розріджено. Також і енергія активації ΔH_m є менша. Тому коефіцієнт дифузії на границях зерен буде зростати при пониженні температури в порівнянні з коефіцієнтом дифузії в самих зернах. Аналогічно маємо і при наявності дислокацій, коли енергія активації є два рази менша ніж при їх відсутності. Тому і на границях зерен, і на дислокаціях утворюються зародки нової фази, які ростуть швидше, тому що дислокації і границі зерен сприяють притоку до них розчиненої речовини.

5. Нерівноважна концентрація дефектів. Відпал радіаційних дефектів

Важливу роль вакансій в процесі самодифузії було розглянуто вище. Було показано, що число вакантних вузлів має якусь рівноважну величину (5.14), характерну для даної температури T . Але при низьких температурах суттєву роль можуть відігравати нерівноважні дефекти, так як час для досягнення рівноважного значення N_v може бути значним. Одним із способів одержання великого значення концентрації вакансій в порівнянні з рівноважною є закалка з високої температури. Утворюється така кількість вакансій, що вони об'єднуються в дивакансії (притягання), що сприяє самодифузії. Також є ще один метод створення дефектів – опромінення частинками з високою енергією (електрони, нейтрони, осколки поділу атомів (в реакторах)). Дефекти вакансії впливають на процеси старіння. Радіаційні дефекти (міжвузлові атоми і вакансії) зменшують шляхом відпалу – вони повертаються у великій мірі на свої місця. Також відмітимо, що з допомогою радіації можна вивчати дифузійні процеси, наприклад, штучне старіння сплавів. Діставши інформацію про атомний механізм цих процесів та про зміни, що відбуваються у твердих тілах при опроміненні, підбирають відповідні матеріали для атомних реакторів.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Дайте характеристику різних механізмів дифузії в твердих тілах.
2. Який механізм дифузії переважає у хімічно чистих металах?
3. Запишіть та поясніть закони Фіка для кількісного опису дифузії.
4. Виведіть другий закон Фіка для дифузії.
5. Запишіть та поясніть температурну залежність коефіцієнта дифузії.
6. Як зв'язаний коефіцієнт дифузії з частотою пересkokів атомів (запишіть формулу) ?
7. Охарактеризуйте “самодифузію” в чистих металах.

ЛЕКЦІЯ 6

Поверхня

6.1 Поверхнева енергія

Більшість розглянутих нами властивостей твердого тіла є властивостями масивної речовини. Але деякі із них визначаються поверхнею твердого тіла, тобто границею розділу з рідиною і газом.

При розгляді багатьох поверхневих явищ можна використувати **вільну поверхневу енергію**, тобто енергію, необхідну для утворення 1 см^2 площі нової поверхні. Розглянемо, як можна обчислити вільну поверхневу енергію для деяких твердих тіл.

Найбільш простий приклад – це тверде тіло, атоми якого зв'язані силами Ван-дер-Ваальса, тобто тверде тіло, подібне до інертного газу в твердому стані. Поверхневу енергію для нього можна розрахувати простим сумуванням взаємодій між атомами поблизу поверхні, приймаючи, що взаємодія двох атомів, які знаходяться на відстані r , складається із сил відштовхування, пропорційних $\frac{1}{r^{6=n}}$ і сил притягання, пропорційних $\frac{1}{r^{12=m}}$. Рівняння повної потенціальної енергії:

$$E_n = -\frac{\alpha}{r^n} + \frac{\beta}{r^m}, \quad (6.1)$$

де α і β – сталі, що характеризують сили притягання і відштовхування; n, m – сталі, характерні для даного типу взаємодії).

Для визначення поверхневої енергії ковалентного кристала (напівпровідники Ge, Si) підраховують число зв'язків, які необхідно розірвати на даній кристалічній площині для утворення 1 см^2 нової поверхні і енергії яких можна визначити по теплоті утворення твердого тіла.

Розрахунок поверхневої енергії йонного кристала набагато складніший. Тут іще враховують енергію кулонівської і диполь-дипольної взаємодії.

Для металів поверхневу енергію обчислюють зовсім по-іншому, так як основний внесок тут зумовлений електронами про-

відності. Використовуючи наближення “частинки в потенціальному ящику” для електронної енергії, можна розрахувати поверхневу енергію як різницю між енергіями електронів в “ящику” з потенціальними стінками і в нескінченному середовищі з однорідною електронною густиною.

Вільна поверхнева енергія – важлива термодинамічна характеристика, величина якої зумовлює протікання багатьох процесів. Наприклад, імовірність утворення зародків нової фази при фазових переходах і рості кристалів визначається тим, чи можуть вони рости до певних критичних розмірів і їх росту перешкоджає збільшення поверхневої енергії за рахунок збільшення поверхневої енергії зародків. Поверхнева енергія є також визначальним параметром в явищах і процесах, пов’язаних із змочуванням, а саме таких як адгезія, флотація, дією миючих речовин. Наприклад, самовільне розтікання рідини по поверхні твердого тіла зумовлене зменшенням поверхневої енергії.

6.2 Адсорбція на поверхні та її види

Адсорбція газів на поверхні вивчена досить широко. Навіть “чиста поверхня” твердого тіла завжди має хоча б один мономолекулярний шар адсорбованого газу. На основі сучасних знань про адсорбцію на поверхні в останній час має місце значний прогрес в техніці одержання і дослідження чистих або майже чистих поверхонь.

Прийнято розрізняти два види адсорбції – **фізичну і хімічну**.

При **фізичній** адсорбції адсорбований шар зв’язаний з поверхнею силами Ван-дер-Ваальса, а при **хімічній** (хемосорбції) – силами хімічної взаємодії. Фізична адсорбція – оборотна, а хімічна може бути і необоротною. Крім того, теплоти хемосорбції значно більші від теплот фізичної адсорбції. При підвищенні температури фізична адсорбція може переходити в хемосорбцію (рис. 6.1).

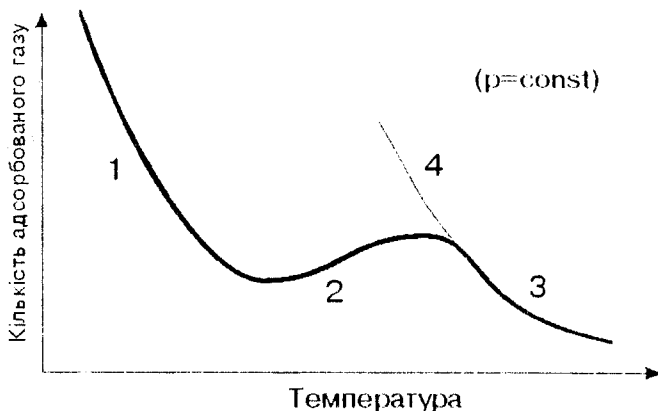


Рисунок 6.1 – Залежність адсорбції газу від температури

Адсорбція в області 1 – оборотна, а в області 2 – необоротна.

1 – фізична адсорбція. 2,3 – хемосорбція.

При охолодженні тіла процес хемосорбції переходить із області 3 в область 4. Класичний метод вивчення адсорбції полягає у встановленні залежності між кількістю адсорбованого газу, температурою і тиском.

Як правило, при дослідженні адсорбції підтримують сталу температуру і по формі одержаних ізотерм судять про характер адсорбції. Є декілька видів ізотерм, дві із яких приведені нижче на рис. 6.2. Ізотерма виду I – ізотерма Ленгмюра з насиченням, що відповідає утворенню мономолекулярного шару на поверхні; ізотерма II відповідає багат шаровій адсорбції і вона характерна для фізичної адсорбції парів.

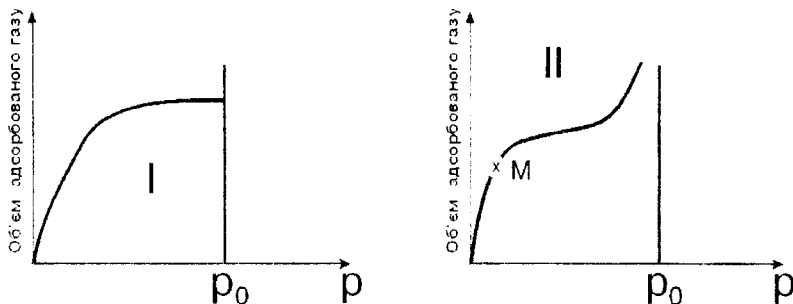


Рисунок 6.2 – Типові ізотерми адсорбції

Рівняння ізотерми Ленгмюра (I) неважко вивести. Як випливає з кінетичної теорії, швидкість випаровування з частково заповненої поверхні пропорційна площі поверхні S' , покритої адсорбованими частинками, а швидкість конденсації пропорційна площі вільної поверхні $S - S'$ і числу зіткнень газових молекул з поверхнею за 1 сек. на 1 см^2 . Тому в умовах рівноваги

$$k_1 S' = k_2 P (S - S') \quad (6.2)$$

або

$$\frac{S'}{S} = \frac{bP}{(1 + bP)}, \quad (6.3)$$

де $b = k_2 / k_1$.

Рівняння (6.2) – рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра; при низьких тисках кількість адсорбованого газу приблизно пропорційна тиску, а при високих тисках залежність від тиску характеризується насиченням, що відповідає умові $\frac{S'}{S} \approx 1$, тобто утворенню мономолекулярного шару.

Ізотерма виду II – ізотерма багатошарової адсорбції. Її називають ізотермою БЕТ (Бранауера, Еммета, Теллера). Рівняння ізотерми II виводять на основі рівняння Ленгмюра, яке, вважають, можна використати для кожного наступного шару. При цьому також вважають, що енергія адсорбції (визначає величину R_1) рівна теплоті випаровування (рідкого адсорбата) для всіх шарів вище першого. В підсумку дістаємо рівняння

$$\frac{V}{V_m} = \frac{Cx}{(1-x)[1+(C-1)x]}, \quad (6.4)$$

де $x = \frac{P}{P_o}$, P_o – тиск насиченої пари при температурі адсорбції;

P – фактичний тиск; $\frac{V}{V_m}$ – відношення об'єму адсорбата до об'єму моношару V_m .

Це рівняння широко застосовують для визначення площі поверхні при адсорбції інертних газів. Перелом ізотерми адсорбції свідчить про утворення мономолекулярного шару (точка М на рис. 6.2). Знаючи об'єм адсорбента, дуже часто розраховують

площі поверхні. Недоліком даної моделі є те, що не враховується той факт, що різні ділянки поверхні (площини, ребра, кути) можуть бути нееквівалентні по відношенню до адсорбції. Цим ділянкам відповідають різні теплоти адсорбції; вони зменшуються по мірі заповнення поверхні.

6.3 Структура поверхні і поверхневі процеси

Абсолютно чиста поверхня може довго зберігатись в умовах надвисокого вакууму (10^{-10} мм рт.ст.). Це випливає із простих висновків, що витікають із кінетичної теорії газів. При залишковому тиску 10^{-6} мм рт.ст об поверхню вдаряється така кількість молекул, яка може утворювати моношар уже за 1 с. Щоб дістати чисті поверхні, то існують різні способи:

- 1) нагрівають тугоплавкі метали при високій температурі довгий час;
- 2) дроблять кристали в надвисокому вакуумі;
- 3) бомбардують поверхні йонами інертних газів з наступним відпалом кристалів для усунення пошкоджень, які викликають бомбардування.

Розроблено декілька важливих методів вивчення поверхонь в надвисокому вакуумі. Один із прямих методів – **дифракція повільних електронів** (10-200 еВ). Такі електрони мають дуже малу проникну здатність, а їх довжини хвиль мають той же порядок, що і міжатомні відстані в металі, а тому вони дифрагують на решітці, утвореній атомами поверхневого шару. Зрозуміло, що адсорбція газу викликає зміни в дифракційній картині, яка відображає розміщення атомів в поверхневих шарах. Було встановлено, що різні гази по-різному впливають на розміщення атомів поверхневого шару металу (наприклад, адсорбція O_2 на Ni приводить до перебудови поверхневого шару атомів нікелю), тобто немає рівномірного розподілу атомів на поверхні. Є і інші методи, які дають інформацію про поверхню і адсорбовані шари. Один із них – **емісійна мікроскопія**. Зразок виготовляють у вигляді голки з дуже загостреним кінцем ($\approx 10^{-8}$ м) і поміщають в центрі балона, всередині якого знаходиться флуоресцентний екран. Під дією електричного поля електрони вириваються із голки і рухаються в радіальних напрямках; спостережувана картина відображає різ-

ницю в емісії електронів з різних ділянок поверхні. Емісія влюбій точці поверхні залежить від роботи виходу, яка в свою чергу визначається особливостями кристалічної поверхні як вихідної, так і видозміненої за рахунок адсорбції газу. Даний метод дуже корисний при визначенні швидкостей поверхневої дифузії і її температурної залежності.

До описаного методу близьким є йонна мікроскопія. Відмінність його полягає в тому, що вістря голки поміщають в атмосферу гелію при низькому тиску. Газ іонізується на поверхні залежно від роботи виходу поверхні, а утворені йони прискорюються електричним полем так, щоб вони стикались з екраном. Перевага даного методу полягає в збільшенні роздільної здатності, яка дозволяє бачити окремі атоми поверхні. З допомогою йонної мікроскопії вивчили адсорбцію азоту на гранях кристала вольфраму при різних температурах, а також CO_2 на вольфрамі.

Вивчення чистих поверхонь і адсорбції на них газів тісно пов'язані з питаннями окислення і термічної корозії поверхонь, епітаксійного росту і зміни огранки. Наприклад, адсорбція кисню на нікелі приводить до росту епітаксійних шарів NiO .

6.4 Поверхні розділу між твердим тілом і рідким електролітом

Якщо тверде тіло – метал (провідник) і рідкий електроліт знаходяться в безпосередньому контакті, то вони можуть обмінюватися електричними зарядами, в результаті чого на поверхні розділу виникає скачок потенціалу. Дослідження показали, що має місце наступний розподіл зарядів: на поверхні твердого тіла є заряд, який компенсується відповідним числом адсорбованих йонів, а також йонами в електроліті.

Таким чином існує подвійний шар, подібний до плоского конденсатора. Товщина дифузійного шару залежить від концентрації електроліту і в середньому складає 10^{-9} – 10^{-8} м. В напівпровідниках картина розподілу зарядів дещо інша: заряд не зосереджений безпосередньо на поверхні як в металах, а розподілений в межах шару просторового заряду, що проникає на значну глибину напівпровідника. Крім того, для напівпровідника характерна мала густина електронів, яку можна регулювати шляхом введення відповідно підібраної домішки (тим самим змінюється положення рівня Фермі).

Електродні явища – оборотні і необоротні – важливі та різноманітні. Серед них слід виділити реакцію розчинення металу (оборотний процес – осадження), яку спостерігають в процесах хімічного травлення, корозії, електролізу і в гальванічних елементах. Процеси розчинення металів в рідких електролітах, при яких металічний електрод знаходиться в електроліті і утворюється подвійний шар, краще всього розглядати на основі уявлень електрохімії, аналізуючи такі фактори:

1) електродний потенціал даної системи, тобто е.р.с., що виникає між металом і розчином;

2) вольт-амперні характеристики для реакцій окислення і відновлення (можливі в даній системі).

Вольт-амперні криві для процесу корозії, в якому анодною реакцією є розчинення металу, а катодний процес – виділення на електроді H_2 , схематично показані на рис. 6.3.

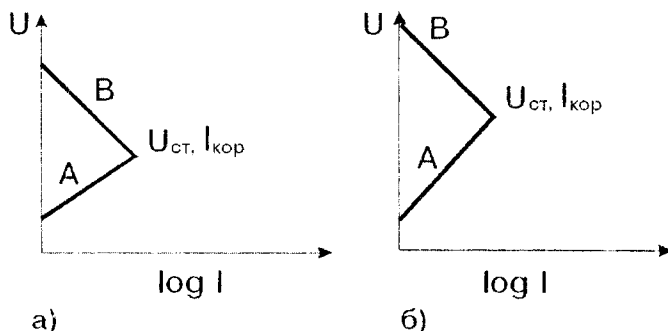


Рисунок 6.3 – Поляризаційні криві для електродних реакцій (криві Тафеля)

Число електронів, що виділяються в ході анодної реакції, в умовах рівноваги точно відповідають числу електронів, що беруть участь в катодній реакції, чому відповідає стаціонарний потенціал $U_{ст}$ і рівноважний корозійний струм $I_{ст}$. (На рис. 6.3 лінія А відповідає реакції розчинення металічного анода $M \rightarrow M^+e^-$; лінія В відповідає реакції виділення водню на катоді $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$. Для випадку а) переважно є катодна реакція, для випадку б) – анодна).

Поляризаційні криві для електродних реакцій, що відбуваються з участю “звичайних” металів, таких як Pb, Hg, Tl, Cd, Zn і Sn характеризуються кривими, подібними до рис. 6.3, а. Ці криві відображають позитивні кінетичні умови для розчинення металів і приводять до значного зростання сили струму, в той час як кінетичні умови для виділення водню менш імовірні, на що вказує більш крутий нахил поляризаційної кривої для катодної реакції.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Дайте визначення вільної поверхневої енергії.
2. Як обчислити вільну поверхневу енергію твердого тіла, атоми якого зв'язані силами Ван-дер-Ваальса?
3. Поясніть фізичну і хімічну адсорбцію на поверхні твердого тіла.
4. Як залежить адсорбція газу від температури?
5. Які є способи одержання чистих металічних поверхонь?
6. Назвіть і поясніть методи вивчення поверхонь в надвисокому вакуумі.
7. Охарактеризуйте процеси на поверхні розділу між твердим тілом і рідким електролітом.
8. Поясніть вольт-амперні криві для процесу корозії, в якому анодною реакцією є розчинення металу, а катодною – виділення на електроді водню.

ЛЕКЦІЯ 7

Хімічні реакції

7.1 Реакції утворення плівок на поверхні твердого тіла

Протікання хімічних реакцій в межах твердої фази не таке типове, як реакції в рідинах і газах внаслідок обмеження швидкості, зумовленого повільним переносом речовини, але такі процеси відомі. Наприклад, реакції між газом і твердим тілом типу окислення або утворення плівок на поверхні твердого тіла також лімітуються (зумовлені) **процесами переносу** всередині твердого тіла, тому ми зупинимось на цьому важливому класі перетворень.

7.2 Кінетика росту товстих плівок

Ріст плівок на поверхні твердого тіла підпорядковується різним законам. Так, для товстих плівок товщиною від 100 нм і більше, товщина (ω) може змінюватися з часом лінійно за законом

$$\omega = A \cdot t \quad (7.1)$$

або за параболічним законом

$$\omega^2 = B + ct. \quad (7.2)$$

Лінійний закон можна застосовувати до реакції на поверхні твердого тіла, яка приводить до утворення плівки, яка слабо зв'язана з поверхнею; така плівка легко відслоюється від металу, а швидкість реакції $\frac{d\omega}{dt} = A$ не залежить від часу. Подібним чином відбувається окислення лужних і лужноземельних металів.

Параболічний закон описує процес росту, зумовлений дифузією через плівку міцно зв'язану з поверхнею. Цей закон враховує залежність швидкості росту від властивостей твердого тіла. Наприклад, розглянемо взаємодію металу M з газом X , яка приводить до утворення сполуки MX .

Вважається, що MX містить катіонні вакансії (V_M^-), які є акцепторами електронів, а також дірки, які виникають в результаті іонізації вакансій.

Вакансії утворюються на зовнішній поверхні плівки MX внаслідок надлишкового тиску атомів газу X . Внаслідок дифузії вакансій від поверхні плівки до межі метал-плівка маємо потік атомів металу в протилежному напрямку (див. рис. 7.1).

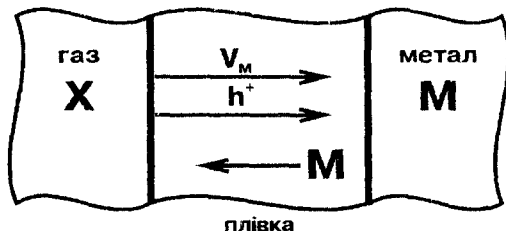


Рисунок 7.1 – Взаємодія атомів металу M з атомами газу X

Рухійною силою виникнення градієнта концентрації атомів M по товщині плівки є зміна вільної енергії при протіканні хімічної реакції. Зауважимо, що дірки (h^+), які виникають внаслідок іонізації вакансій, також утворюють потік через плівку в тому ж напрямі, а відповідний цьому електричний струм точно еквівалентний потоку заряджених вакансій, так як в стаціонарному стані результуючий потік електричних зарядів повинен дорівнювати нулю. Якщо концентрації вакансій і дірок скрізь однакові, то і їх градієнти також повинні бути рівні. Але внаслідок різниці в рухливостях потік частинок неоднаковий, а тому відбувається розділення зарядів і поступове накопичення просторового заряду в плівці. Різниця потенціалів (по товщині плівки), яка виникає внаслідок розділення зарядів, перешкоджає дальшому протіканню процесу.

Потоки частинок через 1 см^2 площини плівки на відстані x від металу описуються виразами:

для дірок

$$J_{(h^+)} = -D_{(h^+)} \frac{d[h^+]}{dx} - [h^+] \mu_{(h^+)} \frac{d\varepsilon}{dx}; \quad (7.3)$$

для акцепторних вакансій металу

$$J_{(V_M^-)} = -D_{(V_M^-)} \frac{d[V_M^-]}{dx} + [V_M^-] \mu_{(V_M^-)} \frac{d\varepsilon}{dx}, \quad (7.4)$$

де D – коефіцієнт дифузії, а μ – рухливість. Перші члени рівнянь відповідають потоку, зумовленому градієнтами концентрацій но-

сіїв обох видів ($[h^+]$, $[V_M^-]$), а другі члени рівнянь – потокам, зумовленим виникаючим градієнтом потенціалу. (Нагадаємо, що рухливість – це швидкість руху одиничного заряду в електричному полі одиничної напруженості – $\mu = \frac{v}{E}$). Градієнт потенціалу від’ємний, а концентраційні градієнти позитивні, причому $\mu_{(h^+)} \gg \mu_{(V_M^-)}$; отже, $J_{(h^+)}$ – різниця між двома великими членами, а $J_{(V_M^-)}$ – сума двох малих членів, які мають від’ємне значення, так як відповідні їм потоки напрямлені через плівку до металу. Через те, що в стаціонарних умовах сумарний електричний струм повинен дорівнювати нулю, то

$$J_{(h^+)} = J_{(V_M^-)} \quad (7.5)$$

і використавши рівняння Ейнштейна, яке зв’язує коефіцієнти дифузії з рухливостями, а саме

$$D = \frac{kT}{Zq} \mu, \quad (7.6)$$

де Zq – заряд, наприклад йона, та підставивши рівняння (7.3) і (7.4) в (7.5), обчислимо $\frac{d\varepsilon}{dx}$:

$$\frac{d\varepsilon}{dx} = \frac{kT}{\sigma} \left\{ \mu_{(V_M^-)} \frac{d[V_M^-]}{dx} - \mu_{(h^+)} \frac{d(h^+)}{dx} \right\}. \quad (7.7)$$

Тут враховано, що повна електропровідність σ виражається у виді суми вкладу дірок і заряджених вакансій, тобто

$$\sigma = \{[h^+] \mu_{(h^+)} + [V_M^-] \mu_{(V_M^-)}\} q. \quad (7.8)$$

Щоб обчислити повний потік частинок, який визначає швидкість росту, підставимо значення $\frac{d\varepsilon}{dx}$ із (7.7) в (7.4). Результируючий вираз можна спростити, якщо врахувати, що $[h^+] \cong [V_M^-]$ по всій плівці. Крім цього, $\mu_{(h^+)} \gg \mu_{(V_M^-)}$, а тому провідність в основному визначається першим членом в правій частині рівняння (7.8).

Після цього знайдемо, що швидкість потоку атомів металу M по зовнішній поверхні плівки дорівнює

$$j_{(M)} = -J_{(V_M^-)} \cong 2D_{(V_M^-)} \frac{d[V_M^-]}{dx}. \quad (7.9)$$

Якщо число йонів металу на 1 об'єму рівне $[M]$, швидкість збільшення товщини плівки ω буде $\frac{d\omega}{dt} = \frac{j_{(M)}}{[M]}$, то інтегрування дасть такий вираз для товщини плівки ω :

$$\omega = 2 \left(\frac{D_{(V_M^-)} \Delta[V_M^-]}{[M]} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot t^{\frac{1}{2}}, \quad (7.10)$$

де $\Delta[V_M^-]$ – різниця концентрацій вакансій на зовнішній поверхні та на границі розділу між плівкою і металом. Ріст плівки в даному випадку описується параболічним законом (2).

Треба відмітити, що в загальному випадку вакансії і міжвузлові атоми всіх видів беруть участь в реакції на поверхні, але, виявляється, що часто достатньо розглянути тільки один вид дефектів; наприклад, в реакції окислення міді до Cu_2O необхідно враховувати тільки катіонні вакансії. Вони виникають на зовнішній поверхні плівки і розряджаються на поверхні розділу окисел-мідь. Приведений вище вивід рівняння швидкості росту плівки безпосередньо використовується до цієї системи. При цьому концентрація вакансій міді на поверхні розділу окису-газ буде пропорційна тиску кисню O_2 . Є багато експериментальних доказів використання параболічного закону не тільки до реакції окислення міді, а і до реакцій окислення інших металів. Також треба відмітити, що так як швидкість реакції залежить від процесу дифузії в твердому тілі, то домішки, які змінюють умови дифузії, приводять до зміни швидкості реакції окислення. Наприклад, в реакції срібла з бромом (AgBr), коли додати кадмій, то на кожний йон Cd^{2+} припадає вакантний вузол, раніше зайнятий сріблом (за умовою електронейтральності), що призводить до зменшення йонів срібла Ag^+ в міжвузлях і дірок, а в кінцевому випадку до зменшення швидкості окислення срібла.

7.3 Кінетика росту тонких плівок

Якщо товщина плівки менша за 100 нм, то її ріст підпорядкований іншим закономірностям. Так, при дослідженні тонких плівок спостерігалось 3-и види залежності товщини від часу:

$$\omega \sim \sqrt[3]{t}; \quad \omega \sim \ell u t; \quad \omega = \frac{1}{A - B \ell u t}. \quad (7.11)$$

Вивід відповідних рівнянь аналогічний уже розглянутому вище і відрізняється тільки тим, що шар просторового заряду в поверхневих областях плівки, яким можна знехтувати при вивченні товстих плівок, тепер займає значну долю товщини плівки, а він виливає на дифузію дефектів через плівку. При вивченні росту дуже тонких плівок треба враховувати обмеження швидкості росту процесами переносу по поверхні плівки, а не переносом через плівку.

Процеси переносу по поверхні в свою чергу залежать від розподілу потенціалу в плівці поблизу поверхні. Прикладом може служити окислення алюмінію, коли після утворення декількох перших шарів швидкість зменшується до дуже малого значення. Швидкість окислення визначається переходом йонів алюмінію Al^{3+} через границю метал-окисел в міжвузлія решітки окислу, але при переході йон Al^{3+} мусить перебороти потенціальний бар'єр, який набагато більший того, який переборює йон при переході з одного міжвузлія в інше, так що швидкість дифузії в самому окислі не визначає швидкості окислення в цілому. Імовірність того, що перехід відбудеться, визначається виразом $\nu e^{-E/kT}$, де ν – частота коливань атома, E – висота бар'єру.

Швидкість переходів зростає під дією електричного поля, що виникає внаслідок адсорбції на зовнішній поверхні йонів кисню (негативно заряджених) так як вони перетягують йони Al^{3+} через шар окислу.

Швидкість росту плівки описується виразом

$$\frac{d\omega}{dt} = k \nu e^{-\frac{E}{kT}} e^{-k'(\varepsilon/\omega)/kT}, \quad (7.12)$$

де k і k' – константи, ε – різниця потенціалів, обумовлена абсорбованими йонами кисню. Ця залежність показує, що при дуже

малій товщині плівки швидкість росту може бути великою, але із збільшенням товщини ω вона швидко зменшується; отже, товщина плівки практично завжди обмежена. Дана теорія була підтверджена для окислення Al , для якого кінцева товщина окисної плівки складає ≈ 2 нм при кімнатній температурі і більше 5 нм при 100 °С.

Треба зауважити, що крім реакцій між твердою і газоподібними фазами, які приводять до окислення твердих тіл, є ще реакції термічного розкладання, коли тверде тіло розкладається на газ або на газ і інше тверде тіло. Але нас більше будуть цікавити реакції приєднання між твердими тілами.

7.4 Реакції між твердими тілами

Зрозуміло, що для протікання реакції в твердій фазі повинна мати місце дифузія через тверде тіло так, що один або обидва реагенти повинні переміщатись через шар продукту реакції і між ними має зберігатися контакт (рис. 7.2). Так, в реакції приєднання типу $A + B \rightarrow AB$ $2AqJ + HqJ_2 \rightarrow Aq_2HqJ_4$ в твердій фазі рухаються і йони Aq^+ , і йони Hq^{2+} . Так як ці катіони переміщаються в протилежних напрямках, то перенос електронів тут не є необхідним, бо до обох поверхонь розділу приходять еквівалентні кількості тих і других йонів. Для цієї системи характерні дуже високі швидкості дифузії йонів, бо кристалічна структура утвореної сполуки така, що на кожні чотири катіонні вузли припадає тільки 3-и катіони і тому велика концентрація катіонних вакансій сприяє великій швидкості дифузії йонів. Зауважимо, що масопередача може здійснюватися як шляхом об'ємної дифузії, так і за рахунок дифузії вздовж границь зерен (якщо такі дефекти є, то дана дифузія переважає). Зрозуміло, що при підвищенні температури такі реакції прискорюються. Нижче розглянемо і інші фактори, що впливають на хід реакцій (реакційну здатність).

7.5 Фактори, що впливають на реакційну здатність

На хімічні реакції, що протікають у твердій фазі, впливають багато факторів і ми розглянемо деякі із них.

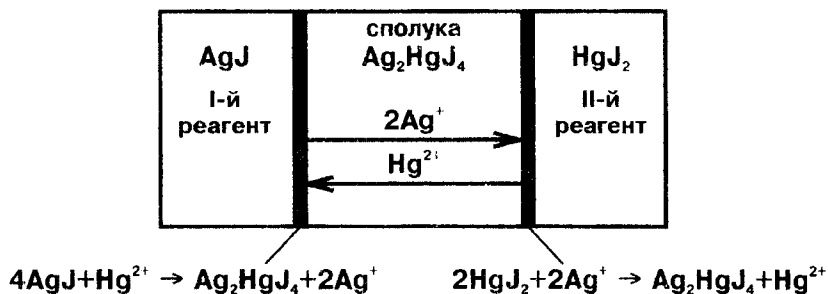
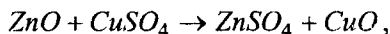


Рисунок 7.2 – Реакція присднання між двома реагентами у твердій фазі

7.5.1 Домішки

При розгляді дифузії у твердих тілах було встановлено, що домішки суттєво впливають на швидкість дифузії, а значить і на швидкість реакції. Наприклад, добавка *Li* до *ZnO* зменшує енергію активації реакції



тоді як добавка *Ga* (галій) підвищує її. В цій і інших реакціях вплив домішок пов'язують із зміною концентрації дефектів решітки.

7.5.2 Структурні ефекти

Часто реагенти можуть знаходитись у порошкоподібному стані, а перенос частинок реагентів лімітується або контактом між частинками, або дифузією через газову фазу. Наприклад, в реакції утворення подвійної солі



продукт утворюється не тільки на поверхні розділу між реагентами внаслідок дифузії срібла в твердій фазі, а і на поверхнях, віддалених від поверхонь розділу реагуючих фаз в результаті переносу сірки в газовій фазі. На реакції у твердій фазі впливають значні кількості дефектів у фазі реагента або продукту, так як більш висока швидкість переносу через таку речовину сприяє прискоренню реакції.

7.5.3 Опромінення

На реакції у твердій фазі впливає опромінення – електромагнітне, електронне, нейтронне тощо. Процеси розкладання можуть відбуватися не тільки під дією тепла, але і світла (фотохімічні реакції). Роль опромінення полягає у передачі енергії активації реагентам, яка потрібна для переборення потенціального бар'єра. Серед найбільш важливих реакцій, протікаючих у твердій фазі під дією опромінення, треба відмітити радіаційно-хімічні перетворення у полімерах. Якщо опромінюють полімер, то його молекулярна структура може змінюватися внаслідок таких реакцій як зшивання полімерних ланцюгів або їх розриву.

Опромінення твердого тіла також може збільшувати концентрацію вакансій і міжвузлій, а вони, як було показано вище, відіграють важливу роль у процесах переносу речовини (дифузії). Опромінення частинками високих енергій сприяє утворенню великої кількості міжвузлових атомів, які в порівнянні з атомами у вузлах, володіють більш високою реакційною здатністю, що приводить до збільшення реакційної здатності твердого тіла по відношенню до зовнішньої фази; так, опромінення збільшує швидкість окислення металів (таких як мідь і відновлення NiO воднем, швидкість травлення Ge і Si , швидкість розчинення Fe_2O_3 в HCl тощо). При опроміненні твердого тіла відбувається також захоплення або звільнення електронів дефектами, а це супроводжується окисленням або відновленням, так як атоми в дефектах змінюють свою валентність.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Яким законам підпорядковується ріст товстих плівок на поверхні твердого тіла?
2. До яких реакцій на поверхні твердого тіла, що приводять до утворення товстих плівок, можна застосовувати лінійний закон?
3. Поясніть взаємодію атомів металу з атомами газу, яка приводить до утворення сполуки (плівки). Ріст якої описується параболічним законом.
4. Поясніть кінетику росту тонких плівок.
5. Приведіть приклад і поясніть реакцію приєднання між твердими тілами.
6. Які фактори впливають на реакційну здатність твердих тіл?
7. Як впливає на реакції у твердій фазі опромінення?

ЛЕКЦІЯ 8

Будова, фізико-хімічні властивості та особливості стану поверхневого шару

8.1 Загальні відомості про поверхню деталей машин

У техніці під поверхнею деталі розуміють зовнішній шар, який за структурою і інших фізичних властивостях відрізняється від внутрішніх шарів. Комплекс властивостей, які набуває поверхня деталі внаслідок обробки, характеризується загальним поняттям – **“якість поверхні”**. Якість поверхні впливає на опір втомлюваності, зносостійкості, корозійну і ерозійну стійкість. Реальна поверхня не є гладкою, вона має нерівності: виступи і впадини з відносно малою відстанню між ними. Ці нерівності називаються шорховатістю поверхні.

Також в тілі існують залишкові напруги при відсутності зовнішніх силових дій на нього. Ці напруги зумовлені нерівномірністю температури по об'єму тіла, утворенням під час нагріву чи охолодження нових структур з іншою густиною, наявністю домішок тощо. При обробці зовнішній шар металу зазнає стиску, а в решті частині – напруг розтягу.

Поверхневий шар неоднорідний за будовою. Граничний шар 1 (рис. 8.1) складається з адсорбованої плівки газів, вологи і мастильно-охолоджуючої рідини, яку можна усунути тільки нагрівом деталі у вакуумі. Шар 2 – деформований, сильно подрібнений метал із спотвореною решіткою кристалів; в ньому знаходяться окисли і нітриди, пустоти, тріщини. Шар 3 складається із зерен, сильно деформованих під дією шліфовочного круга і тангенціальних сил при шліфуванні. В ньому міститься структурно-вільний цементит, що утворився під дією високих температур. Шар 4 – метал із вихідною структурою.

Поверхневий шар, залежно від вказаних вище обставин, має товщину 0,25-2,0 мм, при шліфуванні – 12-75 мкм, при тонкій шліфовці – 2-25 мкм, при поліруванні – 0,2 мкм. Треба відмітити, що завжди є атоми, які внаслідок коливань покидають свої місця в решітці, тобто виникають дефекти і саме там деталі будуть більше зношуватись при терті.

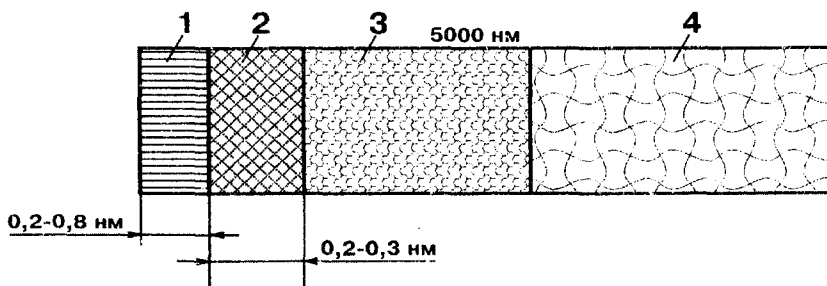


Рисунок 8.1 – Структура поверхневого шару металу

8.2 Фізико-хімічні властивості поверхонь деталей

Атоми поверхневого шару мають вільні зв'язки в порівнянні із атомами всередині твердого тіла. Тому вони мають більшу поверхневу енергію в порівнянні з внутрішніми атомами. Повна енергія кристала складається із внутрішньої і поверхневої, яка пропорційна площі поверхні, а тому різко зростає при диспергуванні (роздробленні) твердих тіл. Вона у великій мірі визначає властивості дисперсних систем – **колоїдів**. При дотику двох тіл поверхнева енергія зникає і може виділятися у виді теплоти або може піти на добудову кристалічної ґратки одного кристала до другого.

При взаємодії твердого тіла з газом чи парою води, утворюються тонкі плівки або їх поглинання поверхнею тіла і це називається **адсорбцією**. Найбільшу здатність до адсорбції мають поверхнево-активні речовини, тобто речовини, молекули яких орієнтуються при адсорбції перпендикулярно до поверхні (наприклад, органічні кислоти, спирти, смоли). Характерною особливістю поверхнево-активних речовин є те, що їх молекули полярні (мають два полюси), а тому вони притягуються поверхнями тіл і утримуються ними.

Також багато рідин із ланцюговими молекулами, тобто витягнутої форми, також утворюють на поверхні металу тонку плівку із окремих шарів з орієнтацією молекул в них перпендикулярно до поверхні металу (це масла, що складаються із вуглеводнів повнонасичених рядів C_nH_{2n} або C_nH_{2n+2} , які мають неполярні молекули, наприклад, очищене вазелінове масло). Тут адсорбція

відбувається внаслідок поляризації неактивних вуглеводневих молекул електричним полем металічної поверхні. Зауважимо, що в мастильних маслах, що мають поверхнево-активні речовини, також утворюється на границі з поверхнею шар великої або малої міцності.

Поверхнево-активне середовище значно знижує опір деформуванню і руйнуванню твердих тіл в результаті фізичної (оборотної) адсорбції поверхнево-активних речовин (**ефект Ребіндера**). Його розрізняють зовнішній і внутрішній. Зовнішній відбувається внаслідок адсорбції поверхнево-активних речовин на зовнішній поверхні деформованого твердого тіла, що зумовлює зменшення границі текучості σ_T , а також коефіцієнта зміцнення $\lambda = d\sigma / d\varepsilon$ (σ – напруження; ε – деформація). При цьому ефекті зменшується поверхнева енергія твердого тіла, що приводить до полегшення виходу дислокацій (органічні кислоти, спирти – їх молекули великі і не можуть проникнути всередину і тому викликають зовнішній адсорбційний ефект).

Внутрішній адсорбційний ефект викликається адсорбцією поверхнево-активних речовин на внутрішніх поверхнях розділу – зародкових мікротріщинах, що виникають в процесі деформації твердого тіла (рис. 8.2). Тріщини швидко розвиваються внаслідок зменшення роботи, що затрачається на утворення нової поверхні. Ефект Ребіндера може викликатись не тільки адсорбцією, але і дією рідини (він сильно проявляється при наявності в твердому тілі дефектів – в окремому випадку, границь зерен).

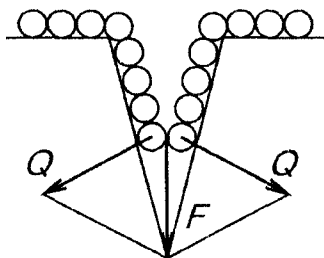


Рисунок 8.2 – Ілюстрація ефекту Ребіндера
 (F – тиск адсорбованого шару, Q – розклинюючі сили)
 (Тиск на стінки тріщини може доходити до 10 ГПа)

Практично всі метали окисляються! Утворюється плівка, яка не дає металу далі окислюватися.

Продуктами окислення можуть бути тверді розчини кисню в металі і їх хімічні сполуки. Наприклад, залізо при нормальній температурі розчиняє $\approx 0,05\%$ кисню, а при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $0,12\%$. Якщо окислення продовжується вище границі насичення, то із розчину випадають окисли (3-и: FeO – вюстит, Fe_3O_4 – магнетит і Fe_2O_3 – гематит. Швидке утворення плівки – долі секунди (за $0,05\text{ с} - 1,4\text{ нм}$)). Плівка завжди в напруженому стані (розтягу або стиску). При деякій товщині вона стає нестійкою, зміщується і стає пористою (рихлою).

При контакті двох тіл виникають шороховатості, особливо при навантаженні, а також відбувається взаємне впровадження поверхонь (м'який метал заповнює порожнини твердішого).

8.3 Корозійно-механічне зношування, корозія, кавітаційне і ерозійне зношування

Корозія – руйнування металу внаслідок хімічної або електрохімічної взаємодії з корозійним середовищем. Процес утворення тонких окисних плівок називається **пасивіруванням** (таку властивість мають залізо, нікель, хром, алюміній і інші метали тощо). Цей процес в подальшому захищає їх від корозії.

Газова корозія – взаємодія металу з сухими парами і рідкими неелектролітами (цей вид спостерігався в циліндрах двигунів внутрішнього згорання, камерах згорання, газових турбінах, піддаються випускні клапани двигунів, арматура печей). Вона відбувається при високих температурах за рахунок кисню або вуглекислого газу. При високих температурах швидкість корозії збільшується і утворюється окалина.

Електрохімічна корозія – при дії на метали рідких електролітів (гребний вал у морській воді).

В деяких машинах спостерігається *щілинна корозія*, яка відбувається в зазорах між поверхнями (втулка – корпус, опорні підшипники).

При атмосферній корозії відбувається збагачення металу воднем, який в результаті зменшує свою стійкість механічним навантаженням та зносостійкість. Інтенсивність збагачення вод-

нем залежить від вологості і забрудненості повітря промисловими газами, наприклад H_2S .

Кавітаційне зношування

Кавітаційне зношування – це явище утворення у рухомій по поверхні твердого тіла рідині порожнин у вигляді бульбашок, наповнених парами, повітрям і газами, розчиненими у рідині. Суть кавітації полягає в тому, що коли рідина рухається з великою швидкістю і її потік попадає в область звуження, то падає різко тиск, який відповідає тиску пароутворення при даній температурі і тому може відбутися розрив суцільності потоку, який заповнюється парами. Ці пари (бульбашки), попадаючи в область високого тиску конденсуються і відбувається з ударом відновлення суцільності потоку рідини. Кінозйомка показала, що кавітаційна бульбашка може за 0,002 с вирости до 6 мм в діаметрі і повністю руйнується за 0,001 с. При певних видах кавітації на площі 1 см² за 1 с може утворитись і зруйнуватись більше 30 млн кавітаційних бульбашок. Дане явище спостерігається в трубопроводах і в потоках відцентрованих насосів, турбін, гребних гвинтів. Дане явище викликає вібрації, стуки, струси – а це приводить до руйнування болтів (різьб), порушенню щільності стиків. Кавітація приводить до руйнування металів, утворення тріщин, тобто деталі зношуються. Тому при проектуванні деталей стараються спроектувати гідромеханічну систему так, щоб в усіх точках потоку тиск не опускався нижче тиску пароутворення. Також цементация сталі, закалювання з нагрівом СВЧ, поверхневе зміцнення, в тому числі тверді наплавки, надають сталі значну кавітаційну стійкість (велику стійкість до кавітації мають латунь і резина).

Вібраційна кавітація – при коливанні твердого тіла відносно рідини і навпаки може зменшити тиск на його границі, що і приведе до утворення бульбашок. Вібраційну кавітацію можуть визвати ультразвукові коливання (в циліндрах внаслідок ударів поршнів до гільз).

Ерозійне зношування – процес поверхневого руйнування речовин під дією зовнішнього середовища. Вона відбувається при великій швидкості потоку рідин, газу або пари. Руйнування металів можливе і під дією електричних зарядів. Ерозія є газова, кавітаційна, абразивна і електрична. Внаслідок гертя потоку рідини

чи газу і його ударів об поверхню металу відбувається вимивання окремих об'ємів металу. Ерозія може виникати і під дією рідко-металічних носіїв у енергетичних установках (ядерні реактори), а також в поршневих кільцях авіадвигунів. Ерозія і корозія часто протікають разом. В двигунах внутрішнього згоряння продукти згоряння разом з водяними парами утворюють вугільну, сірчану, азотисту кислоту – які приводять до швидкого зношування стінок циліндрів і поршневих кілець. Тому для їх захисту дають присадки до масел, які мають у складі сірку і фосфор. Плівка спрацьовується і відновлюється! Ще є *фреттинг-корозія* – процес руйнування щільно контактуючих поверхонь пар метал–метал або метал–неметал при їх коливних переміщеннях. При переміщенні поверхонь уже з амплітудою 0,025 мкм утворюються п'ятна, порошок, наліт.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Охарактеризуйте структуру поверхневого шару металу.
2. Поверхнево-активні речовини та їх вплив на деформування і руйнування твердих тіл.
3. Охарактеризуйте зовнішній ефект Ребіндера.
4. Поясніть внутрішній ефект Ребіндера.
5. Що називається корозією? Назвіть її види.
6. В чому полягає явище кавітаційного зношування?
7. Що таке ерозійне зношування? Назвіть види ерозії.

ЛЕКЦІЯ 9

Фізичні аспекти взаємодії контактуючих поверхонь при їх взаємному переміщенні

9.1 Загальні відомості та основні терміни

Взаємодія контактуючих поверхонь, які переміщаються одна відносно одної, приводить до виникнення надзвичайного феномену природи – *тертя*. Воно подарувало людству вогонь і тепло, можливість за короткий час зупинити швидкісний автомобіль і поїзд, прискорити хімічну реакцію в тисячі разів, почути звуки скрипки тощо. До сьогодні тертя в багатьох його аспектах залишається загадкою, оскільки при терті одночасно відбуваються механічні, електричні, теплові, вібраційні та хімічні процеси. В наш час з тертям зв'язана одна із самих гострих проблем сучасності – зношування вузлів машин і механізмів. Продовження часу служби машин і обладнання рівносильне вводу значних нових виробничих потужностей. Стан розвитку теорії тертя і зношування не дає сьогодні конструктору надійних методів розрахунку контактуючих пар на довговічність і відповідний термін служби, хоча теорія та інженерна практика дають багато важливих якісних закономірностей, використання яких дозволяє суттєво підвищити терміни служби машин.

Виникла окрема наука про контактну взаємодію твердих тіл при їх відносному русі, яка охоплює цілий комплекс питань тертя, зношування і змащування вузлів машин – **триботехніка**. В останні роки в триботехніці отримали розвиток нові розділи: трибохімія, трибофізика, трибомеханіка.

Трибохімія – вивчає взаємодію контактуючих поверхонь з хімічно активним середовищем, в тому числі і з мастильними матеріалами.

Трибофізика – вивчає фізичну природу взаємодії контактуючих поверхонь при їх відносному переміщенні.

Трибомеханіка – розглядає закони розсіювання енергії, імпульсу, а також релаксаційні коливання при терті, рівняння гідродинаміки і інші з використанням їх до задач на тертя, зношування і змащування.

У технічній літературі та в деяких країнах замість терміну триботехніка вживають термін *динамічне металознавство*, яке вивчає структуру і властивості поверхневих шарів металів і сплавів у процесі тертя.

До загальних понять триботехніки відносяться наступні терміни:

зовнішнє тертя -- явище протидії відносному переміщенню, що виникає між двома тілами в зонах дотику поверхонь по дотичних до них, яке супроводжується дисипацією енергії;

знос -- результат зношування, що визначається в установлених одиницях, наприклад, довжини, маси, об'єму тощо;

зносостійкість -- властивість матеріалу створювати опір зношуванню при певних умовах тертя, яка оцінюється величиною, оберненою до швидкості зношування;

мастильний матеріал -- матеріал, який наносять на поверхню тертя для зменшення сили тертя;

смазка -- дія мастильного матеріалу, в результаті якої між двома поверхнями зменшується сила тертя;

тертя спокою -- тертя двох тіл при мікро переміщенні до моменту переходу до відносного руху;

тертя руху -- тертя двох тіл, що перебувають у відносному русі;

тертя ковзання -- тертя руху двох твердих тіл, при якому швидкості тіл у точках дотику різні за величиною і напрямом;

тертя кочення -- тертя руху двох твердих тіл, при якому їх швидкості в точках дотику однакові за величиною і напрямом;

сила тертя -- сила опору при відносному переміщенні одного тіла по поверхні другого під дією зовнішньої сили, яка напрямлена по дотичній до спільної границі між цими тілами;

коефіцієнт тертя -- відношення сили тертя двох тіл до нормальної сили, яка притискує ці тіла одне до одного;

коефіцієнт зчеплення -- відношення найбільшої сили тертя спокою тіл до нормальної сили відносно поверхонь тертя, яка притискує тіла одне до одного.

Відзначимо, що народне господарство зазнає величезних матеріальних збитків внаслідок зношування вузлів машин при терті. Наприклад, відомо, що більше половини палива, яке споживають автомобілі, тепловози і інші види транспорту, витрачається на

переборення тертя в рухомих вузлах, а затрати на ремонт і технічне обслуговування машин у декілька разів перевищують їх вартість: для автомобілів у 6 разів, для літаків до 5 разів, для різних станків до 8 разів. Отже, підвищення довговічності експлуатації машин – надзвичайно важливе завдання для вчених, технологів і виробників.

9.2 Тертя і основні поняття про механізм зношування деталей машин

За характером відносного руху розрізняють тертя ковзання і тертя кочення. Інколи обидва види тертя проявляються разом, наприклад, коли кочення супроводжується проковзуванням між колесами і рейками або в зубчастих і зубчато-гвинтових передачах.

Залежно від наявності матеріалу розрізняють тертя без мастильного матеріалу і тертя з мастильним матеріалом.

Тертя без мастильного матеріалу буває у гальмах, фрикційних передачах, а також у вузлах машин, які працюють в умовах високих температур.

Тертя має молекулярно-механічну та електричну природу. У місцях контакту поверхонь діють сили молекулярного притягання, які проявляються на відстанях, у десятки разів більших за міжатомні відстані в кристалічних ґратках. Молекулярні сили зумовлюють на ділянках контакту адгезію, яка може бути зумовлена одночасно і дією електростатичних сил. Сили адгезії прямопропорціональні площі фактичного контакту поверхонь.

Більш сильним проявом молекулярних сил є явище прихоплення поверхонь. Сили тертя у цьому випадку залежать від протяжності зон прихоплення і опору їх роз'єднювання.

Сила тертя зумовлена механічною і молекулярною взаємодіями:

$$T = a S_{\phi} + b P, \quad (9.1)$$

де T – сила тертя; a – середня інтенсивність молекулярної складової сили тертя; S_{ϕ} – фактична площа контакту; b – коефіцієнт, який характеризує механічну складову сили тертя; P – сила тиску.

Коефіцієнт тертя f являє собою відношення сили тертя до сили тиску. З врахуванням (9.1) маємо, що

$$f = \frac{aS_{\Phi}}{P} + b. \quad (9.2)$$

Вирази (9.1) і (9.2) для сили тертя і коефіцієнта тертя дійсні для тертя з мастильним матеріалом і без нього.

Зауважимо, що при високих температурах на тертя металічних поверхонь впливає окисна плівка, яка залежить від складу сплава. Плівка зменшує силу тертя і інтенсивність зношування, а також захищає поверхні від корозії та безпосереднього контакту.

Сила тертя кочення приблизно в 10 разів менша за силу тертя ковзання. Опір коченню пояснюється деформаційними втратами в нижньолежачому твердому тілі. При відсутності пластичної деформації тертя зумовлене гістерезисними втратами у твердому тілі. При терті кочення відбувається взаємне проковзування поверхонь. Гістерезисні втрати при терті кочення пояснимо з допомогою рис. 9.1.

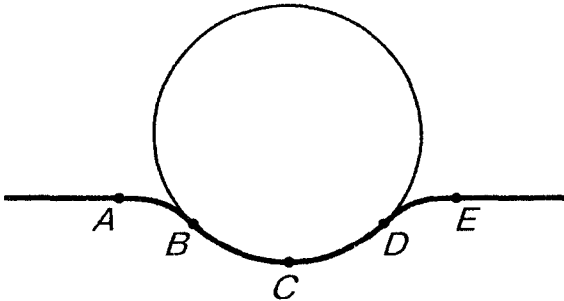


Рисунок 9.1 – Кулька, яка котиться вправо по плоскій пружній основі

Іще Рейнольдс замітив, що коли циліндр із твердого матеріалу котиться по плоскій резиновій поверхні, то при кожному оберті він проходить менший шлях, ніж довжина кола циліндра. Він припустив, що резина розтягується в точці *C* не так, як в точках *B* і *D*, а тому має місце проковзування з відповідним розсіюванням енергії. З рис. 9.1 видно, що перед кулькою в точці *E* утворюється заглиблення, а позаду кульки в точці *A* деформований матеріал (резина) повністю або частково (метал) відновлюється під дією сил пружності або пружного гістерезису: крім цього, внаслідок незворотної пластичної деформації сили реакції позаду кульки

менші, ніж сили тиску перед нею. В результаті кулька виконує роботу деформації.

При терті кочення у випадку твердих тіл деформації поверхонь невеликі, і окисні плівки, що є на поверхнях тертя, не зазнають значних руйнувань. Ковзання поверхонь відбувається не по металу, а по окисних плівках, які можуть зношуватися.

За експериментальними даними сила тертя кочення

$$F = \frac{k N^n}{D^m}, \quad (9.3)$$

де k – константа, яка залежить від матеріалу; N – навантаження на кульку; D – діаметр кульки; $n=1,7 \dots 1,85$; $m = 1,5 \dots 1,6$.

На силу тертя в підшипниках кочення впливають в'язкість мастильного матеріалу, тертя в сепараторі підшипника, розмір кульки, шорховатість поверхні тощо.

Момент тертя в підшипниках кочення

$$M = 0,5 f_Q Q d \quad \text{або} \quad M = 0,5 f_T T d, \quad (9.4)$$

де f_Q і f_T – коефіцієнти тертя при радіальному і осьовому навантаженнях, віднесених до діаметра вала d ; Q і T – радіальне і осьове навантаження.

Значення коефіцієнтів тертя в різних видах підшипників знаходиться в діапазоні 0,002-0,008.

Пара тертя – сукупність двох рухомо спряжених поверхонь деталей в умовах експлуатації. Пара тертя утворюється поверхнями деталей, що дотикаються та входять у машинний вузол. З такої точки зору зуби ковша екскаватора і ґрунт не утворюють пару тертя. Можливе зношування поверхонь деталей, які не входять до складу пари тертя, наприклад, при відносному мікропереміщенні деталей нерухомих з'єднань.

Руйнування поверхні твердого тіла, що проявляється в зміні його розмірів і форми, називають зношуванням.

Інтенсивність зношування – відношення зносу деталі до шляху тертя або об'єму виконаної роботи. Зауважимо, що для автомобілів при визначенні інтенсивності зношування відносять знос до іншого показника, спільного для всіх вузлів і агрегатів машини. Таким показником для автомобілів є число кілометрів пробігу, а для тракторів – число виораних гектарів. Зносостійкість оці-

нюють величиною, оберненою до інтенсивності або швидкості зношування.

Механізм зношування металічних поверхонь характеризується трьома явищами: взаємодією поверхонь тертя; змінами, що відбуваються у поверхневому шарі металу; руйнуванням поверхонь.

Взаємодія поверхонь може бути механічною і молекулярною. Механічна взаємодія проявляється у взаємному проникненні і зачепленні нерівностей поверхонь спільно з їх співударами (при ковзанні грубих поверхонь). Молекулярна взаємодія проявляється у виді адгезії і прихоплювання.

Зміни на поверхнях тертя зумовлені пластичною деформацією, підвищенням температури і хімічною дією навколишнього середовища. При деформації має місце зміщення кристалічних зерен, яке супроводжується порушенням зчеплення і в результаті відбувається розрихлення з наступним розривом структури. Також пластична деформація при температурі нижче температури рекристалізації приводить до наклепу поверхневого шару – його зміцнення. Це приводить до того, що мікротвердість досягає максимуму на деякій глибині деталі, а далі вона зменшується до вихідної. При багатократних діях навантаження відбувається інтенсивне зношування м'якої основи та вдавлювання твердих складових в м'яку основу, в результаті чого поверхня збагачується твердими структурними частинками і набуває лінійчастої структури.

Підвищення температури призводить до підвищення пластичності поверхневого шару, внаслідок чого відбувається вигладжування поверхні за рахунок розтікання всього металу або тільки однієї складової сплава. Також підвищення температури і пластична деформація сприяють дифузійним процесам; у підсумку можливе збагачення поверхні деякими елементами (наприклад, поверхні сталі вуглецем), взаємне дифузійне розчинення матеріалів деталей пар тертя, розрихлення поверхонь внаслідок виникнення напруг в матеріалі. Відмітимо, що коли матеріал пари тертя однаковий, то при рівних умовах їх зношування буде однаковим, якщо ж матеріали деталей різні, то їх знос по масі і розмірах будуть різні.

9.3 Антифрикційні порошкові матеріали

Сьогодні значного розвитку набула порошкова металургія – *технологічний процес*, що дозволяє отримувати компактні і пористі матеріали як однорідні, так і у виді композицій із металів, які не змішуються в розплаві, не утворюють твердих розчинів, а також інтерметалічні сполуки та композиції – суміші із металів і неметалів. Методами порошкової металургії одержують матеріали у виді готових виробів – антифрикційних, фрикційних, магнітних, фільтруючих тощо.

Переваги порошкової металургії перед литвом, ковкою, механічною обробкою полягають у зменшенні витрат металу, зниження трудомісткості та спрощенні технології виробництва. Але через високу вартість технологічних прес-форм використання порошкових матеріалів економічно вигідно тільки при виробництві від 500 до 10 000 виробів одного типу залежно від розміру деталі.

Керамічні матеріали одержують спіканням глин, окислів та інших неорганічних сполук. Кераміка широко використовується у побуті і на виробництві, наприклад, в електротехнічній промисловості – ізолятори, в приладобудівній – напівпровідники тощо. Керамічні вироби мають меншу густину, легко формуються, мають високу корозійну і термічну стійкість, вихідні продукти мають низьку вартість. Складні деталі з найбільш дорогого керамічного матеріалу – нітриду кремнію у 2 рази і більше дешевші, ніж з металічного сплаву.

Головні недоліки деталей із кераміки – крихкість, яка зумовлює поломки деталей при динамічних навантаженнях і висока твердість, яка утруднює механічну обробку. Японські спеціалісти застосували інжекційне пресування керамічних порошків під великим тиском і при високій температурі. Цей метод дозволив позбутися обробки поверхонь деталей і організувати їх серійне виробництво, причому деталей складної форми, наприклад, для двигунів внутрішнього згоряння. Коефіцієнт корисної дії таких дизельних двигунів підвищується до 56%.

Пористі антифрикційні матеріали одержують спіканням суміші порошків бронзи, заліза, графіту. Найбільш поширеним є такий склад бронзи: 83-85% міді, 9,5-10,5% олова, 4-10% свинцю, 1,5-2% графіту. При спіканні в матеріалі утворюються пори, які

використовуються в якості резервуарів змащувального масла, яке при обертанні (наприклад, підшипника) виходить із пор і утворює суцільну плівку – відбувається самозмащування підшипника.

Зауважимо, що пористі порошкові матеріали часто не поступаються литим антифрикційним сплавам того ж складу по опору стиску і пластичності, але мають меншу міцність і проявляють більшу крихкість при розтягу. Ці недоліки можна усунути шляхом хромування і азотування металів, які підвищують їх границю міцності, ударну в'язкість і зносостійкість. Залізокерамічні матеріали для підвищення їх антифрикційних властивостей насичують добавкою сірки в шихту.

9.4 Змащування деталей машин та фізико-хімічні характеристики змащувальних матеріалів

Змащування поверхонь тертя деталей машин необхідне для зменшення сил тертя, інтенсивності зношування і нагрівання деталей, а також для їх захисту від корозії підчас зупинки машини. Поток масла виносяться також із зони тертя продукти зношування.

Змащувальні матеріали можуть бути рідкі (масла, вода та інші рідини), у виді емульсії, газоподібні, пластичні і тверді (графіт, тальк тощо).

Фізико-хімічні характеристики змащувальних матеріалів (ЗМ) – це регламентовані стандартами показники для оцінки якості. Такими показниками є: густина номінальна (при заданій температурі); в'язкість номінальна (визначається при температурі 50 або 100 °C); температура загоряння (спалахування) – найнижча температура загоряння парів ЗМ при наближенні полум'я в умовах нормального тиску; температура застигання, при якій масло в стандартній пробірці під кутом 45° залишається нерухомим протягом 1 хв., тобто втрачає текучість; кислотне число; зольність – наявність в ЗМ негорючих речовин; вміст механічних речовин; вміст води; вміст водорозчинних кислот і лугів; корозійна дія на залізні та мідні пластинки; вміст сірки; вміст розчинників – фенола; нітробензола, крезола, які застосовуються при селективній очистці ЗМ.

Проаналізуємо деякі характеристики. Зменшення густини супроводжується зниженням в'язкості та температури загоряння, яка служить показником випаровування і вогненебезпечності ЗМ. Кислотне число характеризує вміст кислот в ЗМ, наявність яких не допускається внаслідок їх роз'їдаючої дії на метали. Температура застигання не характеризує повної втрати текучості ЗМ, так як текучість зберігається до температури на 15-20 °С нижче температури застигання.

Для покращення експлуатаційних властивостей мінеральних масел застосовують спеціальні добавки до них, які називають *присадками*. Присадки до масел повинні в них добре розчинятися, не випадати у вигляді осаду, не осідати на поверхнях тертя. За призначенням присадки бувають: антифрикційні (для стабілізації сил тертя); протизносоустійкісні (для зменшення інтенсивності зношування деталей); в'язкісні; проти окислювальні (для сповільнення окислення масла киснем повітря); антикорозійні; миючі (для зменшення вуглецевих осадів на деталях двигунів); протипінні (для швидкого руйнування піни); багатофункціональні (для покращення одночасно декількох властивостей масел).

Пластичні змащувальні матеріали (ПЗМ) є колоїдними системами, які легко деформуються при зовнішніх навантаженнях і залежать від температури. Пластичні ЗМ представляють собою мінеральні масла, загущені солями рослинних, тваринних і синтетичних жирних кислот. Залежно від складу ПЗМ поділяються на кальцієві, натрієві, алюмінієві, магнійові тощо. Кальцієві ЗМ не розчиняються у воді та не можуть довго працювати при температурі 55 °С і вище без поповнення. Натрієві пластичні ЗМ більш термостійкі, але не вологостійкі. Вони легко розчиняються у воді, виділяючи жирні кислоти і луги, а тому викликають корозію металу. В останні роки промисловість випускає літєві масла (літоли), які мають високі антифрикційні властивості.

Тверді змащувальні матеріали (ТЗМ) під механічними навантаженнями розпадаються, утворюючи на поверхні тертя тонку плівку, яка має низький коефіцієнт тертя. Такими властивостями володіють графіт, дисульфід молібдену тощо. Коефіцієнт тертя ТЗМ дорівнює 0,05-0,15. Недоліком ТЗМ є слабкий відвід тепла від поверхонь тертя в порівнянні з рідкими маслами, а також мала довговічність. Їх застосовують у вузлах, що працюють в умо-

вах вакууму. ТЗМ виготовляють у виді порошків, твердих полімерних плівок, олівців і брикетів.

Металоплакуючі змащувальні матеріали – це матеріали, що мають присадки (по масі від 0,1 до 10%): порошки металів, сплавів і їх окислів, солі і металоорганічні сполуки. При їх використанні реалізується ефект незношування, який проявляється у тому, що в процесі роботи вузлів тертя формується тонка захисна металічна плівка із введених в ЗМ присадок, товщина якої складає від декількох атомних шарів до 1-2 мкм. Їх використання підвищує довговічність вузлів тертя в 2-3 рази, знижує втрати на тертя на 30-200% і тим самим підвищується ККД машин та обладнання. Найбільше застосування отримали металоплакуючі ЗМ, що утворюють мідну плівку. Їх ефективність обумовлена наступними факторами: наявністю контакту поверхонь тертя через м'яжку і тонку металічну плівку; великою реалізацією ефекту Рєбіндера; переносом частинок зносу з однієї поверхні тертя на другу і утриманням частинок в зоні контакту електричним полем; захистом поверхонь тертя від проникнення водню. Відмітимо, що не всі змащувальні матеріали, які мають м'ягкі метали, можна віднести до металоплакуючих матеріалів, які дають ефект незношування. Для реалізації цього ефекту потрібна наявність активного змащувального середовища, яке забезпечує протікання фізико-хімічних процесів, що “самоорганізують” утворення захисної металічної плівки.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Що є предметом триботехніки?
2. Що вивчають розділи триботехніки: трибофізика, трибохімія, трибомеханіка.
3. Перелічіть і поясніть основні терміни триботехніки.
4. Яку природу має тертя?
5. Запишіть вираз для сили тертя, що зумовлена механічною і молекулярною взаємодіями.
6. Запишіть вираз для коефіцієнта тертя.
7. У скільки разів сила тертя кочення менша за силу тертя ковзання?
8. Запишіть вираз для сили тертя кочення.

9. Що називають зношуванням?

10. Якими трьома явищами характеризується механізм зношування металічних поверхонь?

11. Якими методами одержують антифрикційні порошкові матеріали?

12. Якими характеристиками користуються для оцінки якості змащувальних матеріалів?

13. В чому полягає ефект не зношування та що необхідно для його реалізації?

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Дубчак Я.Й., Фреїк Д.М., Чобанюк В.М., Галушак М.О. Фізика металів. – К.: НОК ВО, 1993.
2. Галушак М.О. Курс загальної фізики. Кн. 1. Механіка. Молекулярна фізика і термодинаміка. – Івано-Франківськ: Факел, 2000.
3. Лучицький Р.М., Галушак М.О. Фізика твердого тіла. – Івано-Франківськ: Факел, 2008.
4. Лопатинський І.Є. Курс фізики. Фізика для інженерів. – Л.: Бескид Біт, 2002.
5. Галушак М.О., Павлюк Л.Р. Фізика. Спеціальний курс. – Івано-Франківськ: Факел, 2006.
6. Галушак М.О., Рувінський Б.М. Фізика для інженерів. – Івано-Франківськ: Факел, 2006.
7. Гаркунов Д.Н. Триботехника. – М.: Машиностроение, 1989.
8. Карпенко Г.В. про фізико-хімічну механіку матеріалів. – К.: Наукова думка, 1974.
9. Хенней Н. Химия твердого тела. – М.: Мир, 1971.
10. Лактин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение. – М.: Машиностроение, 1990.

ЗМІСТ

	ЛЕКЦІЯ 1 Фізика металів.....	3
1.1	Загальний опис металу, класифікація.....	3
1.2	Сили зв'язку у кристалі. Металічний зв'язок.....	6
1.3	Термодинамічне обґрунтування.....	8
	<i>Контрольні запитання.....</i>	<i>9</i>
	ЛЕКЦІЯ 2 Дефекти в металах.....	10
2.1	Поняття "ідеальний кристал". Динамічні та статичні порушення періодичної будови кристала.....	10
2.2	Характеристика дефектів.....	10
2.3	Закон Кірхгофа.....	15
	<i>Контрольні запитання.....</i>	<i>16</i>
	ЛЕКЦІЯ 3 Рівновага та взаємодія дефектів... 17	17
3.1	Основні властивості точкових дефектів у металах. Енергія утворення.....	17
3.2	Термодинаміка утворення точкових дефектів. Рівновага дефектів.....	18
3.3	Поле напружень дислокацій. Взаємодія дислокацій між собою та з точковими дефектами.....	20
	<i>Контрольні запитання.....</i>	<i>21</i>
	ЛЕКЦІЯ 4 (продовження лекції 3)..... 22	22
3.4	Дислокація в періодичному полі ґратки. Енергія дислокації. Дислокаційні реакції.....	22
3.5	Дисклинації в кристалах.....	24
3.6	Двовимірні дефекти.....	25
3.7	Поверхні кристала.....	26
3.8	Об'ємні дефекти.....	27
	<i>Контрольні запитання.....</i>	<i>28</i>
	ЛЕКЦІЯ 5. Дифузія..... 29	29
5.1	Механізм дифузії. Закони Фіка.....	29
	<i>Контрольні запитання.....</i>	<i>36</i>

	ЛЕКЦІЯ 6 Поверхня.....	37
6.1	Поверхнева енергія.....	37
6.2	Адсорбція на поверхні та її види.....	38
6.3	Структура поверхні і поверхневі процеси.....	41
6.4	Поверхні розділу між твердим тілом і рідким електролітом.....	42
	<i>Контрольні запитання.....</i>	<i>44</i>
	ЛЕКЦІЯ 7 Хімічні реакції.....	45
7.1	Реакції утворення плівок на поверхні твердого тіла.....	45
7.2	Кінетика росту товстих плівок.....	45
7.3	Кінетика росту тонких плівок.....	49
7.4	Реакції між твердими тілами.....	50
7.5	Фактори, що впливають на реакційну здатність.....	50
7.5.1	Домішки.....	51
7.5.2	Структурні ефекти.....	51
7.5.3	Опромінення.....	52
	<i>Контрольні запитання.....</i>	<i>52</i>
	ЛЕКЦІЯ 8 Будова, фізико-хімічні властивості та особливості стану поверхневого шару.....	53
8.1	Загальні відомості про поверхню деталей машин.....	53
8.2	Фізико-хімічні властивості поверхонь деталей.....	54
8.3	Корозійно-механічне зношування, корозія, кавітаційне і ерозійне зношування.....	56
	<i>Контрольні запитання.....</i>	<i>58</i>
	ЛЕКЦІЯ 9 Фізичні аспекти взаємодії контактуючих поверхонь при їх взаємному переміщенні.....	59
9.1	Загальні відомості та основні терміни.....	59
9.2	Тертя і основні поняття про механізм зношування деталей машин.....	61
9.3	Антифрикційні порошкові матеріали.....	65
9.4	Змащування деталей машин та фізико-хімічні характеристики змащувальних матеріалів.....	66
	<i>Контрольні запитання.....</i>	<i>68</i>
	ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.	