
ГЛАВА 3. НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ

В атомной и обычной теплоэлектрической энергетике, а также в целях энергосбережения, используется большое разнообразие материалов (см. гл. 1 и 2). Условно их принято делить на две группы – металлические и неметаллические. Каждая группа характеризуется своим химическим составом, свойствами и имеет вполне определенные (различающиеся) области наиболее эффективного применения. В данной главе будут изучены основные виды неметаллических материалов.

Понятие неметаллических материалов включает в себя большой ассортимент таких веществ, как неорганические и органические вещества полимерного типа (в том числе различные виды пластмасс), композиты и керамики на неметаллической основе, силикатные и специальные стекла, стеклокерамики, графит, каучуки и резины, клеи, герметики, лакокрасочные и декоративные покрытия, каменные (природные) материалы, дерево, минеральные и синтетические смолы (например, битум), которые широко и давно используются в целях энергосбережения в силовых и ограждающих конструкциях разного назначения.

Неметаллические материалы служат важным дополнением к металлическим в качестве конструкционных материалов, в некоторых случаях с успехом заменяя металлы и сплавы, а иногда обладая абсолютно уникальными свойствами. Применение неметаллических материалов обеспечивает значительную энергетическую, технологическую и экономическую эффективность. Достоинством многих из них, при относительной дешевизне и меньшей энергоемкости, является сочетание часто не сочетаемых в металлических материалах свойств: более высокая прочность и жесткость, стойкость к нагреву и негорючесть, химическая стойкость и инертность, неподверженность деградации (старению), эластичность и малая плотность, прозрачность к электромагнитному излучению в различных областях спектра, особые электрические и магнитные свойства и др.

3.1. Общие сведения о неметаллических неорганических материалах

Многие важнейшие неметаллические неорганические материалы незаменимы в определенных практических применениях. Например, большинство из них работают при высоких тем-

пературах. В результате двигателя внутреннего сгорания из композитов либо керамики могут обходиться без водяного охлаждения, что невозможно при изготовлении их из металлических сплавов. Обтекатели ракет вообще делают только из неметаллических материалов (на основе графита, керамик и композитов). Трудно представить современные ограждающие конструкции без неметаллических материалов – керамик (бетон, кирпич), композитов (железобетон), пластмасс, стекла и др. Одновременно следует отметить достаточно высокую технологичность получения и меньшую, чем у металлов, энергоемкость многих видов неметаллических материалов и эффективность при использовании. Трудоемкость при изготовлении изделий некоторых неметаллических материалов в 5–6 раз ниже, а стоимость в 4–5 раз дешевле по сравнению с металлическими. В связи с этим применение неметаллических материалов в разных отраслях экономики, включая энергетику и энергосбережение, непрерывно возрастает.

К неметаллическим неорганическим материалам (ННМ) можно отнести две большие группы природных и синтетических веществ – *минеральные* (керамики, композиты) и *некристаллические материалы полимерного типа* с каркасообразной структурой (стекла, ситаллы, некоторые виды пластмасс), а также их композиции.

Основой природных и синтетических минеральных материалов являются главным образом оксиды и бескислородные соединения металлов и неметаллов. Многие из прикладных неорганических материалов содержат различные соединения кремния с другими элементами, поэтому указанные материалы объединяют общим названием силикатные. В то же время широко распространены не только соединения кремния, но и чистые оксиды и бескислородные соединения таких металлов, как алюминий, магний, цирконий, а также их композиции с оксидом кремния (в керамиках, кирпиче, бетонах, минеральной вате, стеклах и др.), обладающие часто более ценными прикладными свойствами, чем обычные силикатные материалы. Минеральные материалы применимы в широком диапазоне температур (от высоких до низких), они негорючи, их свойства не деградируют в процессе эксплуатации (долговечность), коррозионностойки. Однако у них достаточно высокая плотность, часто повышенная хрупкость и неэластичность.

К неорганическим полимерным материалам относятся минеральные и синтетические стекла, стеклокерамики (напри-

мер, ситаллы), обладающие атомной структурой каркасного типа, и другие некристаллические вещества. Отметим, что иногда под керамикой понимают любые поликристаллические (зернистые) материалы, получаемые спеканием неметаллических порошков природного или искусственного происхождения. Такое определение исключает из числа керамических материалов стекла и металлокерамики. Однако, как будет показано ниже, закристаллизованные стекла подобны керамике, но присутствие в них фазы с полимероподобной структурой каркасного типа нередко позволяет их рассматривать одновременно и как стекло, и как керамику. Для этого вида ННМ также характерна негорючесть, высокая стойкость к нагреву, химическая стойкость, отсутствие склонности к старению, а также высокая твердость при значительной сопротивляемости сжимающим нагрузкам. Однако они весьма хрупки, плохо переносят термоудары (резкое изменение температуры), слабо сопротивляются растягивающим и изгибающим нагрузкам и существенно тяжелее по сравнению с органическими полимерными материалами.

Многие из ННМ известны и широко используются с древних времен, например фарфор (применяемый как стеклокерамика для электрических изоляторов), каменные строительные материалы и др.

Неметаллические неорганические материалы имеют ряд особенностей:

- широкое распространение – в отличие от металлов, сплавов, а также органических полимеров, сырье для производства многих ННМ буквально лежит под ногами, поскольку земная кора состоит из оксидов, среди которых основную роль играют силикаты. Отсюда и часто используемое название этой группы материалов – силикатные. Однако существуют ННМ, получаемые из природных оксидов других элементов (алюминия, магния, циркония, железа, кальция) и синтетических высокочистых кислородсодержащих и бескислородных соединений; соединения металлов с кислородом и неметаллами. К числу последних, например, относятся ситалоны, состоящие из кремния, алюминия, кислорода и азота;

- обширный набор ценных физико-химических свойств – большинство из них, в отличие от металлов и органических полимеров, характеризуется очень высокой стойкостью к окислению, нагреву, резким перепадам температур, различным видам химических и механических воздействий;

- изделия из ННМ менее токсичны, их производство меньше загрязняет окружающую среду (в большинство из них входят природные компоненты в отличие от многих органических веществ и материалов).

Важным качеством ННМ является то, что утилизация отслуживших свой срок изделий из них не составляет серьезной проблемы и часто сводится лишь к их измельчению и повторному использованию в производстве.

Главные характеристики многих ННМ – способность работать при очень высоких температурах, высокая сопротивляемость нагрузкам (значительная твердость, прочность, износостойкость), химическая стойкость, низкий коэффициент трения и некоторые другие, что обеспечивает очень широкие возможности для их применения. Практически нет областей человеческой жизни, где бы не использовались ННМ.

В решении проблем защиты окружающей среды ННМ играют огромную роль. Большинство вредных неорганических веществ, включая радиоактивные, после капсулирования в ННМ становятся неопасными или существенно менее опасными, с одной стороны. С другой стороны, такие изделия из ННМ, как катализаторы, фильтры, мембраны, позволяют не допускать образования или попадания вредных веществ в окружающую среду. Эффективная теплоизоляция ограждающих конструкций разного рода защитными покрытиями из ННМ снижает энергозатраты на отопление зданий и сооружений, уменьшая тепловое загрязнение окружающей среды. Высокотемпературные печи, созданные с использованием термостойких ННМ, позволяют сжигать органические отходы практически без выделения вредных газов, вплоть до разложения таких сверхстойких токсинов, как диоксины.

Разнообразие образуемых структур и, соответственно, физико-химических свойств ННМ обеспечивает у изготовленных из них материалов и изделий обширный набор повышенных и уникальных рабочих характеристик.

По структуре ННМ подразделяют на монокристаллические, поликристаллические (литые, керамические, порошковые), аморфные, в том числе стеклообразные (витроиды), стеклокристаллические (например, ситаллы) и полимерообразные (с атомной структурой каркасного типа).

По набору свойств, которые и определяют области применения в энергетике и энергосбережении, к ННМ можно отнести следующие материалы:

- конструкционные;
- для ядерной энергетики (ядерное топливо, узлы термоядерных установок, контейнеры для радиоактивных веществ и др.);
- для тепловой энергетики (жаростойкие, жаропрочные, огнеупорные, коррозионностойкие);
- для возобновляемой энергетики;
- аккумуляторные;
- акустические;
- сорбенты;
- вяжущие;
- фрикционные и антифрикционные;
- абразивные;
- с особыми электрическими свойствами (полупроводниковые, электропроводящие, электроизолирующие (диэлектрики), сверхпроводящие, пьезоэлектрические, сегнетоэлектрические, конденсаторные, твердые электролиты, для терморезисторов и нагревателей и др.);
- с особыми магнитными характеристиками (магнитомягкие, магнито жесткие, низко- и высокочастотные ферромагнетики и др.);
- для волоконной оптики с особыми оптическими (для линз и фильтров, отражающих и просветляющих покрытий, экранов в системах энергоэффективного освещения), фотоэлектродными, люминесцирующими, электрохромными, фотоэлектропроводящими и другими свойствами (в системах управления для достижения энергоэффективности и энергосбережения);
- с особыми теплофизическими характеристиками (теплоизолирующие, теплопроводящие).

В отдельную группу иногда выделяют неорганические материалы с сенсорными свойствами, применяемые в датчиках температуры, давления, расхода, концентрации, влажности, рН среды и др. Ко многим неорганическим материалам предъявляются очень высокие требования по чистоте (например, к ядерным, полупроводниковым, оптическим (для волоконной оптики) и др.).

3.2. Неорганические стекла и стеклокерамики

Неорганические стекла – твердые аморфные (иногда полимерноподобные с атомной структурой каркасного типа) материалы, получающиеся в результате переохлаждения расплавов

неорганических оксидов, водных растворов солей, а также после сверхбыстрого охлаждения металлических расплавов.

Неорганические стекла по структуре и физико-химическим характеристикам отличаются как от кристаллов, так и от жидкостей (рис. 3.1). Материалы из этого класса ННМ находятся в структурном состоянии, которое можно рассматривать как промежуточное между жидким и твердым. В отличие от кристаллических твердых тел, стекла находятся в некристаллическом или аморфном (стеклообразном, витроидном) состоянии, которое не обладает дальним порядком. Часто неорганические стекла характеризуются атомной структурой каркасного типа (рис. 3.1, *а*), что сближает их с полимерами. Однако стекло отличается от переохлажденной жидкости, где атомы, являющиеся ближайшими соседями (находящимися в первой координационной сфере), распределены неупорядоченно. В стеклах координационное число, как правило, сохраняется (рис. 3.1, *а*), хотя атомы во второй и более далеких координационных сферах расположены случайным образом. Другими словами, в обычных стеклах существует ближний порядок, но отсутствует наблюдаемый в кристаллах дальний порядок (периодичность отсутствует), именно поэтому стекла изотропны и рентгеноаморфны (не дают рефлексов на рентгенограммах).

С полимерами некоторые стекла сближает каркасный вид атомной структуры, а также тот факт, что они не имеют опреде-

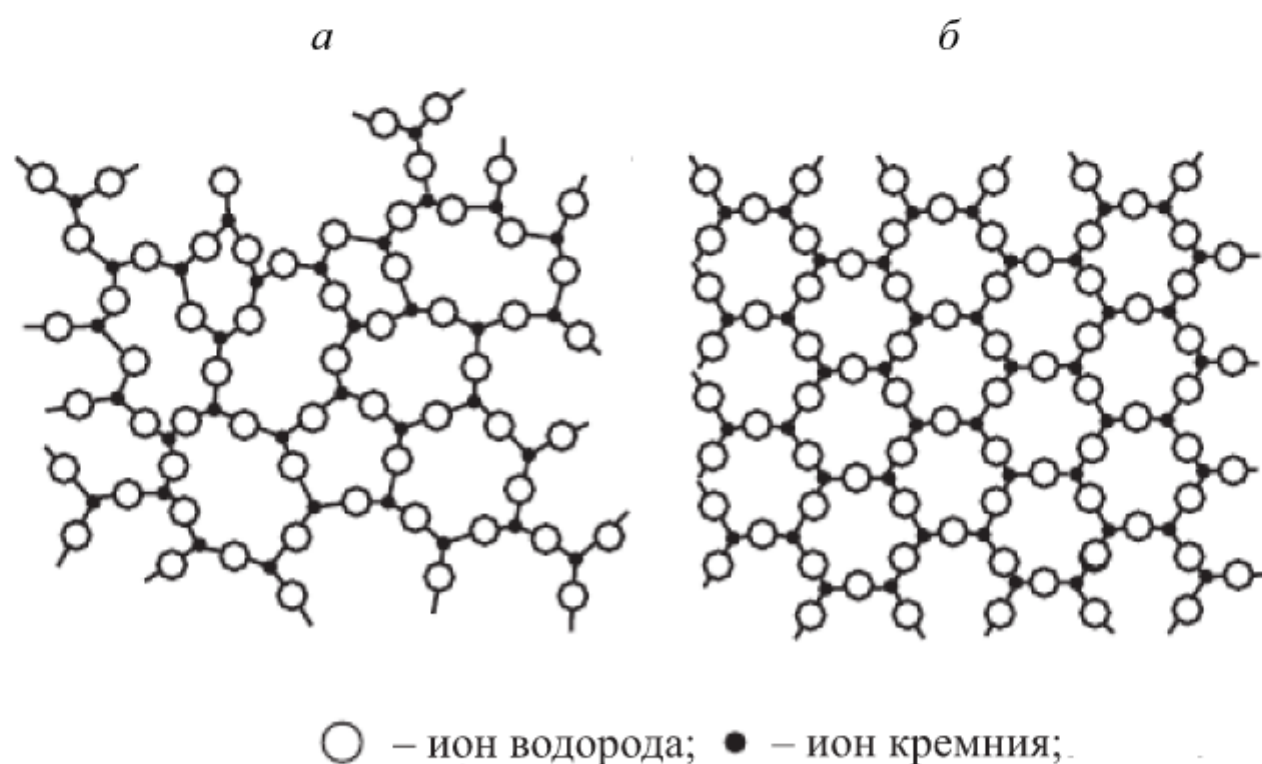


Рис. 3.1. Двумерная схема строения чистого оксида кремния в стеклообразном (*а*) и кристаллическом (*б*) состояниях (на схеме изображены лишь три из четырех атомов кислорода, окружающих каждый атом кремния)

ленной температуры затвердевания или плавления. При охлаждении расплав стекла из жидкого состояния сначала переходит в вязкое (при температуре $T_{\text{в}}$), а затем в твердое (при температуре $T_{\text{ТВ}}$). Температурный интервал $T_{\text{в}}-T_{\text{ТВ}}$, в котором происходит данный переход, называется *интервалом стеклования*.

В неорганических стеклах кроме каркасной структуры часто формируются образования в виде кластеров или атомных комплексов с размерами от 0,5 до 2 нм, а также включения размерами 5–100 нм технологического или ликвационного происхождения. Стекла, изготовленные из расплавов неорганических оксидов и водных растворов солей, с механической точки зрения во многом подобны неравновесным кристаллическим веществам, но с термодинамической – существенно более неустойчивы (метастабильны). В силу этого стекла при определенных условиях склонны к кристаллизации. Данный процесс часто называют *расстекловыванием* или *старением стекла*.

В случае правильно организованного процесса охлаждения переход жидкого стекла в стеклообразное состояние не сопровождается кристаллизацией, скачкообразным изменением удельного объема и механических свойств (как при образовании обычных кристаллических твердых тел). Однако ниже температуры перехода в стеклообразное состояние $T_{\text{ТВ}}$ ряд свойств стекла претерпевает изменение. Например, коэффициент термического расширения (наклон зависимости удельного объема от температуры) в стеклообразном состоянии несколько меньше, чем в жидком.

Процесс перехода жидкость–стекло при нагреве и охлаждении может быть обратимым, если при охлаждении не происходит кристаллизации. Как отмечено выше, температура $T_{\text{в}}$ – это температура перехода из жидкого состояния в вязкое, а $T_{\text{ТВ}}$ – температура перехода из вязкого состояния в твердое. Интервал стеклования $T_{\text{в}}-T_{\text{ТВ}}$ для неорганического стекла зависит от химического состава и скорости охлаждения и обычно не превышает 373–473 К.

В процессе стеклования при охлаждении из расплавленного состояния стекло приобретает жесткость благодаря постепенному возрастанию вязкости. Типичные зависимости вязкости η от температуры T показаны на рис. 3.2 в виде *технологической шкалы вязкости*. Данная шкала служит основой для определения ключевых температурных режимов получения стекол – варки, формования, термообработки и др.

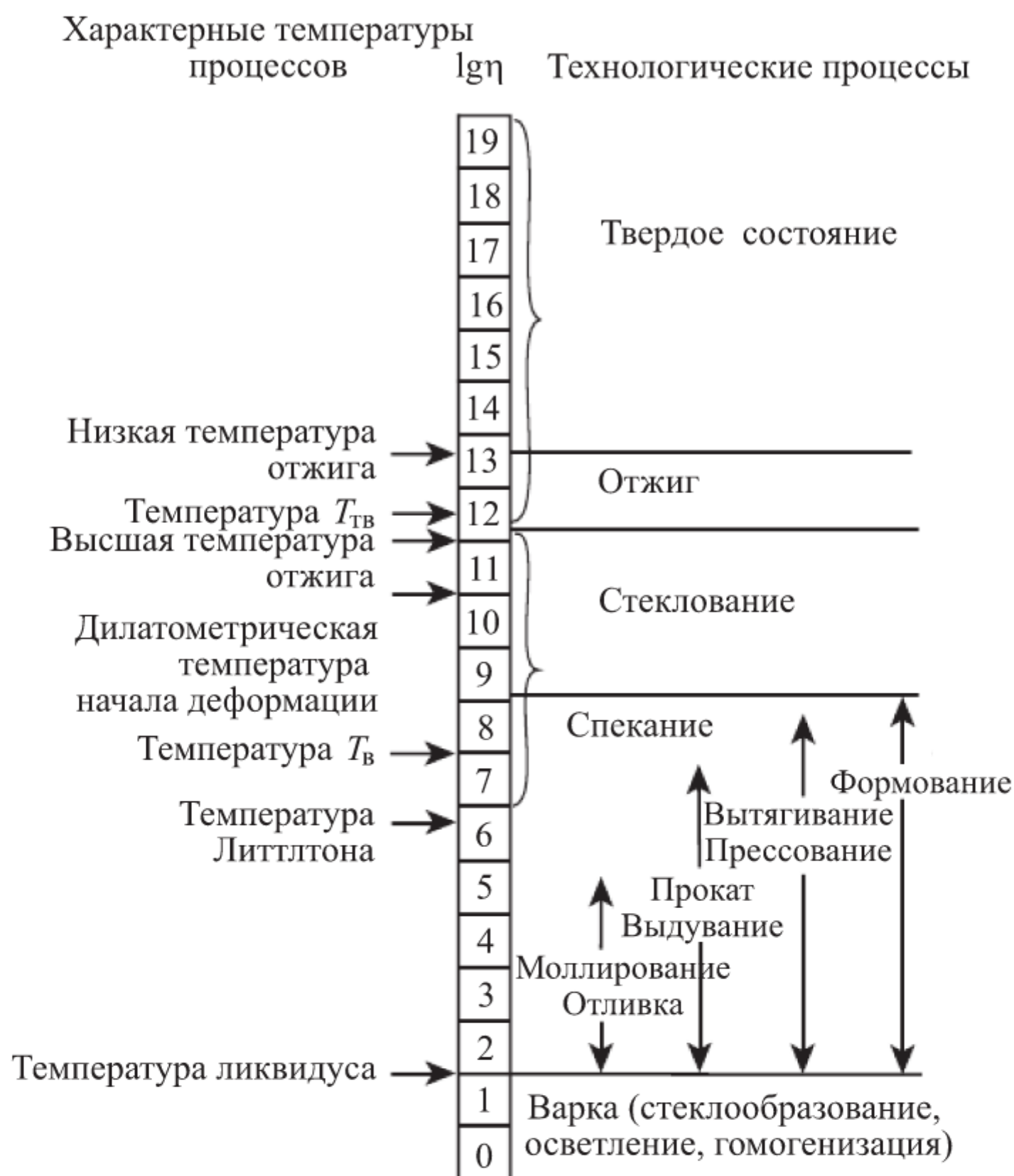


Рис. 3.2. Технологическая шкала вязкости

Характеристические температурные области изменения вязкости показаны справа – твердое состояние, отжиг, размягчение (ниже $T_{ТВ}$) и отжиг, область рабочих температур (стеклование, спекание) и др. Температура размягчения, определяемая по методу Литтлтона (удлинение нити при нагревании под действием собственной массы), соответствует вязкости $10^{6,6}$ Па · с.

Как показано на рис. 3.2, в температурном интервале от 293 до 1773 К вязкость стекол изменяется примерно на 18 порядков (см. логарифмы вязкости η в средней части диаграммы). В твердом состоянии вязкость составляет около 10^{19} Па · с, тогда как в расплавленном состоянии – 10 Па · с. При низких температурах (до $T_{ТВ}$) вязкость меняется незначительно. Наиболее резкое ее снижение происходит в интервале 10^{15} – 10^7 Па · с.

Температурный ход вязкости расплавленных стекол (в области температур выше T_B) может быть приближенно выражен уравнением Френкеля – Андраде:

$$\eta = A \exp(E_\eta/k_B T),$$

где E_η – энергия активации; k_B – постоянная Больцмана; A – константа, по порядку величины равна 10^{-4} – 10^{-5} Па · с и зависит от химической природы вещества, может быть рассчитана из уравнения Эйнштейна:

$$A = Nh/V,$$

где N – число Авогадро; h – постоянная Планка; V – мольный объем.

Энергия активации в интервале стеклования зависит от температуры. В общем случае повышение температуры сопровождается увеличением свободного объема, необходимого для перемещения частиц, что обуславливает уменьшение E_η .

Как отмечено выше, стеклообразное состояние термодинамически неравновесно. Оно может возникнуть только в случае подавления диффузии атомов и, как следствие, кристаллизации. Это достигается путем быстрого охлаждения через температурный интервал стеклования, расположенный непосредственно за термодинамической точкой затвердевания T_B , т.е. интервал, в котором начала бы образовываться кристаллическая фаза, если бы расплав выдерживался при ней достаточно долго для достижения равновесия. Таким образом, при комнатной температуре структура стекла и его свойства в большой мере зависят от скорости охлаждения расплава в указанном интервале температур.

В силу метастабильности стекла имеют тенденцию к переходу в более равновесное, кристаллическое состояние за длительный период времени. Данный переход получил название *старения (расстекловывания)*. В результате обычные силикатные стекла за счет старения теряют прозрачность вследствие появления в аморфном стекле зерен кристаллической фазы, на границах которых часть света отражается (что и создает эффект помутнения стекол). При температуре окружающей среды для проявления эффекта старения необходимы сотни лет.

В стеклокерамиках ускорения расстекловывания добиваются специальными методами.

3.2.1. Основные характеристики минеральных неорганических стекол

К минеральным неорганическим стеклам относятся аморфные твердые растворы особого вида, которые получаются при затвердевании сложных расплавов высокой вязкости, состоящих из кислотных и основных оксидов. Неорганические стекла принято различать по составу и функциональному назначению.

По составу выделяют одно- или многокомпонентные неорганические стекла, состоящие из различных оксидов, галогенидов, халькогенидов и других компонентов. Однокомпонентные галогенидные неорганические стекла выпускают, главным образом, на основе таких стеклообразующих компонентов, как BeF_2 , ZrF_4 или BaF_2 . Многокомпонентные составы фторбериллатных стекол содержат также фториды Al, Ga, Mg, Sr, Ba. Многокомпонентные промышленные неорганические стекла получают из хлоридов, бромидов и иодидов различных металлов. Халькогенидные неорганические стекла содержат бескислородные соединения типа As–X, Ge–As–X, Ge–Sb–X, Ge–P–X, где $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$.

В состав так называемой стекломассы *силикатных стекол* обязательно входит оксид кремния, а также стеклообразующие оксиды (в первую очередь B_2O_3 и P_2O_5). Последние обладают кислотными свойствами и способствуют формированию у оксида кремния аморфной (полимероподобной) атомной сетки (см. рис. 3.1). Отметим, что в Периодической системе элементов Менделеева входящие в стекломассу элементы Si, B и P расположены в соседних группах. В ряде случаев в стекломассу включают также оксиды германия и мышьяка.

Для придания стекломассе нужных физико-химических свойств в нее вводят модифицирующие оксиды Na, K, Li, Ca, Mg, Ba; для придания дополнительных функциональных характеристик (в том числе цвета, температурной стойкости и др.) – оксиды Al, Fe, Pb, Ti, V и др. Отметим, что такие вещества, как сера, селен и флюорид свинца (не являющиеся оксидами), также могут образовывать стекла.

Важнейшими свойствами стекол являются их особые оптические характеристики: прозрачность, отражение, рассеяние, поглощение и преломление света. Обычное неокрашенное стекло пропускает до 90% света, отражает приблизительно 8% и поглощает около 1% света в видимой и частично инфракрас-

ной областях спектра, практически полностью поглощает ультрафиолетовое излучение. Чистое кварцевое стекло, наоборот, характеризуется прозрачностью для света ультрафиолетового диапазона. Стекло с добавками оксида свинца поглощает рентгеновское излучение.

Механические свойства стекол характеризуются высоким сопротивлением сжатию (500–2000 МПа), но низким пределом прочности σ_B при растяжении и изгибе (лишь 30–90 МПа). Твердость стекла по Виккерсу равна 5–7 единиц (у алмаза она составляет 10 единиц). Модуль упругости E стекол также не высок (45–100 МПа).

Разнообразные области применения стекол обусловлены неповторимым и своеобразным сочетанием их физических и химических свойств, которыми не обладают никакие другие материалы. Только стекло объединяет в себе важные характеристики, без которых нельзя изготовить колбы электрических ламп накаливания: прозрачность, теплостойкость, механическую прочность, хорошую свариваемость с металлами и дешевизну. До изобретения специальных полимеров и пластиков, вероятно, не из чего было изготавливать химическую посуду.

Все отмеченные выше свойства стекол являются следствием их аморфности и не свойственны кристаллическим материалам.

По функциональному назначению неорганическое стекло, которое находит применение в энергосбережении и энергетике, можно разделить на следующие виды:

- строительное и архитектурно-строительное (листовое, армированное, блоки, пакеты, профилированное неорганическое стекло, пеностекло, стеклянные трубы);
- техническое (оптическое, химическое лабораторное, электротехническое, светотехническое, электроизоляционное и т.д.);
- стекловолокно;
- специальное (лазерное, фотохромное, оптически- и магнитоактивное, для ультразвуковых линий задержки и т.д.);
- жидкое;
- эмали и покрытия;
- стеклокерамики (ситаллы).

3.2.2. Производство силикатных стекол

Традиционная технология промышленного способа получения неорганических стекол состоит в предварительной подготовке компонентов (дробление, сушка, просеивание), а затем

в приготовлении из них смеси (шихты) с нужным содержанием компонентов. В зависимости от назначения неорганического стекла и придания ему нужных свойств шихта для его изготовления дополнительно содержит различные оксиды и минералы. Затем осуществляется процесс образования стекла (варка), формование из него изделий, их отжиг и последующая обработка (термическая, химическая, механическая либо их комбинация).

Смесь оксидов (шихта), из которой варится стекло, делится на несколько частей. Основными из них являются *стекломасса* (она, как правило, включает оксид кремния в виде кремнезема или песка) и *стеклообразователи* (B_2O_3 и P_2O_5). Последние и придают стеклу аморфную (сетчатую, полимерообразную, каркасную) атомную структуру (см. рис. 3.1, а). Кроме того, в состав стекол вводятся *модификаторы сетки* (каркаса) стекла, к которым относятся основные оксиды щелочных (сода Na_2O , K_2O) и щелочно-земельных (MgO , известь CaO) металлов. Также в состав включают промежуточные оксиды, например глинозем (оксид алюминия) и оксид бериллия, атомы которых сами не способствуют формированию атомного каркаса стекла, но могут встраиваться в структуру уже образованной сетки. В стекломассу (шихту) часто дополнительно вводят оксид свинца (поташ), борный ангидрид и другие химические соединения. Шихта может содержать осколки стекла (молотый кварц) от предыдущих варок. В зависимости от назначения стекол в нее вводят осветлители и обесцвечиватели $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4 , $NaCl$, As_2O_3 и As_2O_5 в сочетании с $(NH_4)_2NO_3$, плавиковый шпат, красители, глушители, восстановители и другие специальные вещества. В качестве красителей в стекла добавляют красящие вещества: зеленую краску придает селен, соединения Co , Mo , а также Cr_2O_3 и CuO ; желтую – CrO_3 , NiO , Fe_2O_3 ; синюю – CuO и CoO ; фиолетовую – NiO и Mn_2O_3 ; розовую – CoO , MnO ; коричневую – Fe_2O_3 , FeS ; красно-рубиновую – коллоидные частицы меди и золота.

Формирующий стекломассу *стеклообразующий песок* (оксид кремния, кремнезем) имеет кристаллическую атомную структуру (см. рис. 3.1, б). Большинство неорганических стекол содержат от 60 до 80 вес.% кварцевого песка. Для варки высококачественных бесцветных неорганических стекол его надо очищать специальными физическими и химическими способами. Дробление кварцевого песка осуществляют до размера зерен порядка 200–500 мкм.

Стекло варится путем выдерживания шихты при высоких температурах (от 1473 до 1873 К) в течение 12–96 ч. Такой режим обеспечивает протекание необходимых химических реакций, в результате чего шихта приобретает свойства стекла. Стекло получается после быстрого охлаждения расплава (для подавления процесса кристаллизации).

Процесс *варки стекла* строится на основе диаграммы, представленной на рис. 3.2, и состоит в получении однородного расплава. Его условно разделяют на следующие стадии: образование силикатов, стеклообразование, осветление, гомогенизация и охлаждение.

На первой стадии – *образовании силикатов* – происходит формирование силикатов и других промежуточных соединений вследствие плавления эвтектических смесей и солей. Силикаты и непрореагировавшие компоненты вместе с жидкой фазой представляют собой на этой стадии плотную спекшуюся массу. Для большинства неорганических силикатных стекол первый этап завершается при 1373–1473 К.

На второй стадии – *стеклообразовании* (протекает при более высокой температуре (1473–1523 К)) – остатки шихты растворяются так, что происходит взаимное растворение силикатов и образуется относительно однородная стекломасса. Обычно шихта силикатных стекол содержит около 18% химически связанных газов (CO_2 , SO_2 , O_2 и др.), поэтому она насыщена газовыми включениями (пузырьками).

На третьей стадии – *осветлении* – в течение нескольких суток при температуре 1773–1873 К происходит удаление из расплава газовых пузырьков. Для ускорения процесса используются добавки, которые снижают поверхностное натяжение жидкой стекломассы.

На четвертой стадии – *гомогенизации* – одновременно с процессом осветления идет выравнивание состава расплава, осуществляемое путем механического перемешивания жидкой стекломассы мешалками из огнеупорных материалов.

На пятой стадии – *охлаждении* – происходит превращение стекла в изделие (*формование*). Данная операция идет в течение нескольких секунд или минут в горячем и полужидком состоянии, в результате чего стекло охлаждается и затвердевает. При необходимости дальнейшей обработки оно нагревается.

На стадии охлаждения проводят подготовку стекломассы к формованию. Для этого температуру равномерно снижают

на 673–773 К, чтобы достигнуть необходимую вязкость стекла. Формование изделий из стекломассы осуществляют на специальных стеклоформирующих машинах путем прокатки, прессования, литья, выдувания, вытягивания и других методов (рис. 3.2).

Прессование применяют в производстве архитектурных деталей; *выдувание* – для создания электровакуумных изделий; *вытягивание* – при изготовлении оконного и технически листового стекла, трубок, труб, стержней, стеклянных волокон; *прокатку* – при производстве листового строительного стекла толщиной 3 мм и более; *литья в формы* – при изготовлении крупногабаритных изделий.

Характеристические температуры, при которых возможны те или иные описанные выше технологические операции со стеклом, определяются значениями вязкости на диаграмме 3.2. Так называемая *рабочая температура* обычно соответствует вязкости порядка 10^3 Нс/м². Вблизи этой температуры выполняются многие операции, связанные с формовкой, например прессование и вытягивание.

Вязкость около 10^8 Па · с соответствует *точке размягчения*, когда стекло начинает заметно течь под действием собственного веса. Точное значение вязкости, соответствующее данной точке, зависит от плотности стекла. Вблизи температуры размягчения возможна ручная обработка.

Температуре отжига, при которой в стекле снимаются внутренние напряжения, соответствует вязкость 10^{13} Па · с. Температура, ниже которой возможно быстрое охлаждение стекла без создания внутренних напряжений, называется *точкой напряжения*. Ей соответствует вязкость порядка 10^{14} Па · с.

В расплавленном состоянии стекло может быть вытянуто в длинные нити, которые обладают гибкостью при высокой температуре. В этом состоянии из общей массы стекла с помощью погруженного в него инструмента можно извлечь небольшой сгусток, который либо подцепляется концом стеклодувной трубки, либо разливается в формы для получения отливок или прессовок. Для придания изделию при обработке осесимметричной формы заготовки вращаются с постоянной скоростью. Готовые стеклянные изделия подвергаются процессу отжига со стадией медленного охлаждения для релаксации напряжений.

Помимо традиционного метода получения стекол применяют ряд специфических процессов. Одним из них является, в частности, *золь-гель-процесс*, позволяющий при значительно более низких температурах получать неорганические стекла

высокой чистоты и однородности. Существуют три основных метода его практической реализации:

- первый метод – приготовление растворов на основе особо чистых растворимых солей и гидроксидов металлов, а также металлоорганических соединений; переход от раствора к золю^{*}; переход к гелю^{**}, после чего происходит высушивание геля с образованием аморфной порошкообразной шихты и ее плавление с образованием стекла;

- второй метод – поликонденсация (полимеризация) гелей и последующее их уплотнение на стадии термической обработки. Переход золь-гель-стекло в данном случае включает три стадии:

- растворение исходных алкоксидов металлов $M(OR)_n$ с образованием гомогенных водных или органических растворов (M – Si, Al, B, Ba, Ti и т.д.; R – CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , n – степень окисления металла);

- гидролиз алкоксидов и поликонденсация продуктов, приводящая к образованию золя, а затем твердого геля, по реакции $M(OK)_n + nH_2O : M(OH) + nROH$;

- сушка геля при нагреве и переход геля в стекло;

- третий метод – гелирование золь, приготовленных из коллоидных дисперсий оксидов.

Описанными выше золь-гель-методами получают стеклянные заготовки, трубы и волокна для оптических световодов и других элементов волоконной оптики, а также лазерной техники.

Халькогенидные и галогенидные неорганические стекла (как и металлические, см. ч. 2) изготавливают быстрым охлаждением расплавов. При этом часто используют сверхвысокие скорости охлаждения (10^5 – 10^8 К/с), описанные в ч. 2. Стекло в расплавленном состоянии легко соединяется с металлами, поэтому отдельные части сложного изделия можно соединять друг с другом после повторного нагрева, благодаря которому также обеспечивается чистота соединяемых поверхностей.

* Золь – высокодисперсная коллоидная система (коллоидный раствор) с жидкой (лиоэль) или газообразной (аэроэль) дисперсионной средой, в объеме которой распределена другая (дисперсная) фаза в виде капелек жидкости, пузырьков газа или мелких твердых частиц, размер которых лежит в пределе от 1 до 100 нм (10^{-9} – 10^{-7} м).

**Гель – структурированная система, состоящая из высоко- и низкомолекулярных веществ. Наличие трехмерного полимерного каркаса (сетки) сообщает гелям свойства твердого тела (отсутствие текучести, способность сохранять форму, прочность и способность к деформации).

Большинство неорганических стекол относится к силикатам. Кратко рассмотрим особенности их атомной структуры. Основной структурной единицей многих стекол служит имеющий вид тетраэдра полиэдр SiO_4 , образованный четырьмя анионами кислорода, между которыми расположен меньший по размеру катион. В стеклообразном состоянии возникает искаженная, образующая каркас трехмерная сетка (см. рис. 3.1, *а*), в которой соседние тетраэдры соединены атомами кислорода, находящимися в вершинах. В кристаллическом кремнеземе эти тетраэдры формируют правильную решетку кристаллического твердого тела (см. рис. 3.1, *б*).

Искажение сетки достигается либо быстрым охлаждением расплава, либо введением оксида-модификатора, например оксида натрия (заштрихованные атомы натрия показаны на рис. 3.3, *а*). Как видно, крупные ионы натрия не встраиваются в сетку, а находятся в междоузлиях, образуя ионные связи с окружающими атомами. Лишние катионы кислорода присоединяются к сетке, способствуя ее искажению. Это происходит потому, что из-за избытка отрицательных ионов кислорода часть связей разрывается, ослабляя прочность сетки. В результате координация атомов в ячейках каркаса изменяется (рис. 3.3, *а*) по сравнению с той, что показана на рис. 3.1, *а*.

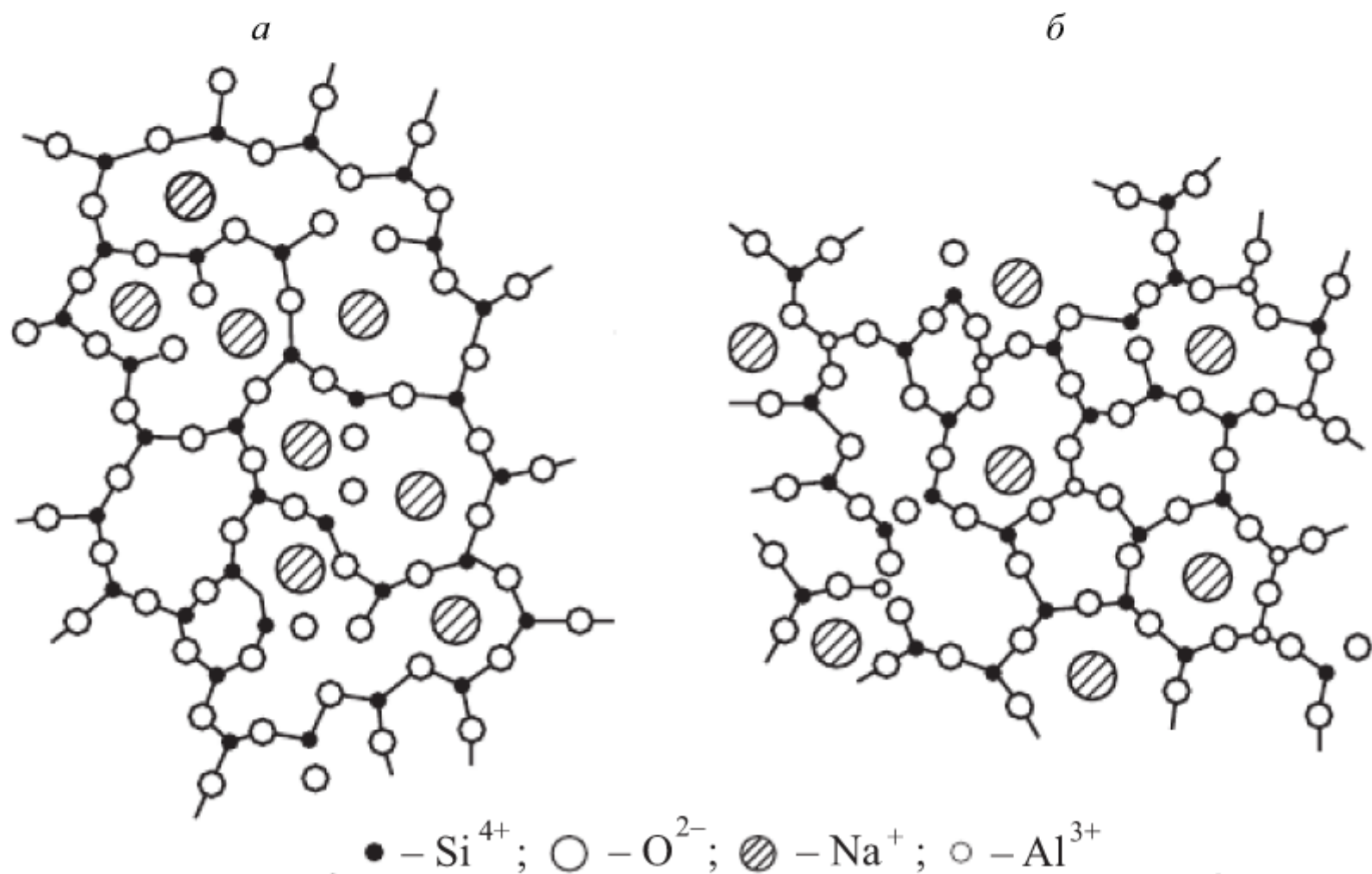


Рис. 3.3. Стекло:

а – содержащее модификатор сетки (оксид натрия), дающий атомы натрия (натрий-кремнеземистое стекло); *б* – содержащее промежуточный оксид (глинозем) и дающее атомы алюминия (глинозем-кремнеземистое стекло)

Как следствие, это приводит к уменьшению вязкости стекломассы и снижению температуры размягчения T_v . Например, добавление к кремнезему 15 вес.% Na_2O и 10 вес.% CaO понижает температуру размягчения с 1873 до 973 К. Стекла такого состава называются натрий-кальциевыми. Они широко используются в качестве оконных стекол, при изготовлении колб электрических ламп и др. Простота производства и последующей обработки данного типа стекол обуславливает их относительно небольшую стоимость.

Влияние на структуру стекла промежуточных оксидов схематически показано на рис. 3.3, б. Катионы промежуточного оксида (например, алюминий, поступающий из глинозема Al_2O_3) имеют малые размеры и могут образовывать тетраэдрическую группу типа AlO_4 , которая способна заместить полиэдр SiO_4 в сетке каркаса. Валентность алюминия ниже, чем у кремния (+3, а не +4), поэтому для сохранения электронейтральности каркаса в нем необходимо присутствие ионов щелочных и щелочно-земельных металлов.

Способность оксидов формировать стеклообразную каркасную структуру определяется следующими правилами:

- атом кислорода не может быть связан более чем с двумя катионами атомов металлов;
- число атомов кислорода, которые окружают каждый катион, должно быть как можно меньшим (равным четырем или ниже);
- полиэдры, образованные атомами кислорода вокруг катиона, должны соединяться друг с другом вершинами, а не ребрами или гранями;
- для обеспечения существования трехмерной сетки (каркаса) не менее трех вершин каждого полиэдра (тетраэдра) должны быть соединены с соседними.

Существуют конкурирующие теоретические модели формирования силикатных стекол, которые приводят к отклонениям от этих правил. Кинетическая модель рассматривает образование стекла через формирование зародышей. Ее основными параметрами являются энергия активации зарождения кристаллитов, вязкость, температура ликвидуса, а также концентрация дефектов, которые действуют как центры зарождения кристаллитов. Согласно кинетической теории, жидкие стеклообразователи приводят к повышению вязкости, что и препятствует атомам и молекулам образовывать кристаллическую решетку. Вязкость жидких стекол близка к $10^2 \text{ Па} \cdot \text{с}$, что существенно отличается от вязкости нормальных жидкостей

10^{-2} Па · с. Данная особенность обычно связывается либо с большой молекулярной массой (как в высокополимерах), либо сильным межмолекулярным взаимодействием. Кристаллическое состояние стеклообразователей всегда характеризуется низким координационным числом (равным числу ближайших соседей в модели плотнейших шаровых упаковок). В связи с этим плотность и свободная энергия стеклообразного и кристаллического состояний близки.

3.2.3. Типы силикатных стекол

Силикатное стекло, состоящее из одного только кремнезема, варится при температуре порядка 2273 К. Его принято называть *плавленным кварцем* или *кварцевым стеклом*. Это простейшее стекло по своим химическим и физическим свойствам обладает следующими характеристиками:

- высокой прочностью при температурах вплоть до 1273 К;
- низким коэффициентом теплового расширения, что придает кварцевому стеклу стойкость к быстрому изменению температуры (термоудару);
- весьма высоким объемным и поверхностным удельным электрическим сопротивлением;
- высоким коэффициентом пропускания электромагнитного излучения как в видимой, так и в ультрафиолетовой областях.

В то же время высокая стоимость кварцевого стекла (вследствие энергоемкости процесса из-за высокой температуры варки) ограничивает его применение изделиями специального назначения (химической лабораторной посудой, колбами ртутных ламп, компонентами оптических систем, работающих при высоких температурах, и др.).

Добавление соды в кремнезем позволяет получать *натриево-силикатные стекла* с температурой плавления примерно на 1173 К ниже, чем чистый кремнезем, поскольку оксид натрия действует как сильный флюс. Такие стекла весьма востребованы промышленностью, однако из них нельзя изготавливать многие изделия, потому что эти стекла растворяются в воде. Данный недостаток натриево-силикатных стекол можно устранить добавлением в шихту извести, а также небольших количеств таких оксидов, как MgO , Al_2O_3 и BaO . Примерно 90% производимого стекла является известковым, поскольку оно относительно легкоплавкое, технологично (хорошо пе-

перерабатывается в изделия), а компоненты шихты для него относительно недороги.

Свинцовые стекла изготавливают сплавлением оксида свинца с кремнеземом, содой или поташем, а также с малыми добавками других оксидов. Свинцово-натриево (калиево)-силикатные стекла дороже известковых, однако они плавятся еще легче и более просты в изготовлении. Диэлектрические свойства этих стекол очень высоки, что делает их одними из лучших изолирующих веществ для электротехники и силовой электроники. Высокое содержание оксида свинца приводит к сильному улучшению таких важных для некоторых оптических приложений параметров, как показатели преломления и дисперсии света.

Стекла с высоким содержанием SiO_2 , низким содержанием щелочного металла и значительной концентрацией оксида бора называются *боросиликатными*. Борный ангидрид действует как флюс для кремнезема, так что содержание щелочного металла в шихте может быть резко уменьшено без чрезмерного повышения температуры плавления стекла. Боросиликатные стекла марки пирекс обладают стойкостью к термудару в 2–5 раз более высокой, чем у известковых или свинцовых стекол. Пирекс применим в электротехнике, а также намного превосходит другие стекла по химической стойкости. Такое сочетание свойств пирекса позволило использовать его для производства промышленных труб, рабочих колес центробежных насосов и др.

Существует множество других типов стекол специального назначения – *алюмосиликатные, фосфатные, боратные* и др. Им можно придавать разнообразную окраску, что позволяет использовать их при изготовлении осветительного оборудования, линз, светофильтров и для других целей.

3.2.4. Физико–химические свойства и применение стекол

Оптические свойства. Самое важное свойство стекол – их прозрачность в определенных областях спектра электромагнитного излучения. Оксидные неорганические стекла характеризуются высоким коэффициентом прозрачности I/I_0 (I – интенсивность света, прошедшего сквозь стекло; I_0 – интенсивность света, падающего на поверхность стекла) в видимом диапазоне длин волн. Например, для обычного оконного неорганического стекла прозрачность составляет 0,83–0,90, а для оптического – 0,95–0,99.

Прозрачность является следствием того, что после охлаждения из жидкого состояния стекло, как правило, не содержит газовых пузырей, трещин и кристаллитов и других внутренних границ раздела, размер которых близок к длине световой волны. Именно данные дефекты служат источником рассеяния электромагнитного излучения в керамиках и композитах, полученных спеканием. Показатель преломления стекол можно варьировать соответствующими добавками.

Высокая прозрачность неорганических стекол сделало их незаменимыми для остекления зданий и транспортных средств, изготовления ламп различного ассортимента и назначения, осветительной аппаратуры, волоконно-оптических линий связи, зеркал и оптических приборов (включая лазерные), химической аппаратуры, лабораторной посуды и др.

В зависимости от состава и условий получения неорганические стекла могут приобретать способность преломлять, рассеивать и поглощать электромагнитное излучение не только в видимой области (свет), но и в ультрафиолетовой, инфракрасной и рентгеновской областях спектра. Некоторым неорганическим стеклам свойственна фоточувствительность, т.е. способность изменять коэффициент поглощения под действием видимого света, а также жестких, в том числе ядерных, излучений (ультрафиолетового, рентгеновского, α - и β -частиц, нейтронов). Такие стекла используют для производства фотохромных неорганических стекол и для изготовления энергосберегающих стекол в стеклопакетах; аппаратуры и приборов для радиационной техники и т.п. Наиболее высоким светопропусканием в инфракрасной области обладают алюмофосфатные и халькогенидные стекла, повышенным – силикатные стекла. Ультрафиолетовые лучи интенсивно поглощаются неорганическими стеклами, содержащими оксиды Pb, Fe, Ti, а рентгеновские и α -лучи – неорганическими стеклами с высоким содержанием оксидов Pb или Ba.

Неорганические стекла, содержащие ионы галогенов (например, с добавками BeF_2), отличаются уникальным комплексом оптических характеристик, высокой устойчивостью к действию жестких излучений, а также противостоят воздействию агрессивных сред (фтористых, фторводородных). Например, неорганические стекла на основе фторидов Zr и Ba прозрачны в видимой и инфракрасной областях спектра. Халькогенидные неорганические стекла обладают электронной проводимостью и применяются в качестве переключателей или элементов запоминающих устройств.

Плотность промышленных неорганических стекол колеблется от 2,2 до 8,0 г/см³. Ее низкие значения характерны для боратных и боросиликатных неорганических стекол. Среди силикатных наименьшей плотностью обладает кварцевое стекло. Введение в состав неорганического стекла оксидов щелочных металлов приводит к повышению его плотности. В частности, при эквимолекулярной замене одного оксида другим плотность стекла возрастает в рядах $\text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{O}$ и $\text{MgO} < \text{CaO} < \text{SrO} < \text{BaO} < \text{PbO}$. Плотность последних неорганических стекол достигает 8,0 г/см³.

Механические свойства. С точки зрения отклика на механические воздействия стекла относятся к вязкоупругим средам. Известно, что по механическим свойствам они подобны твердому телу Гука в случае быстрого приложения механической нагрузки. При малых скоростях деформации они ведут себя, как жидкости Ньютона. В последнем случае напряжения сдвига G в стеклах пропорциональны скорости деформации, а не деформации, как это следует из закона Гука для твердых тел.

Какие свойства стекла преобладают – упругие или вязкие – зависит от отношения продолжительности нагружения к времени релаксации. Для стекол $G \approx 30$ ГН/м², вязкость при комнатной температуре составляет $\eta \geq 10^{13}$ Нс/м². Отсюда для времени релаксации получаем величину $\tau \approx 330$ с. Это означает, что при обычных непродолжительных нагрузках (например, при ударе) стекло проявляет упругие свойства и легко разрушается при комнатной температуре. При температурах, возможных для ручной обработки (673–873 К), вязкость уменьшается до 10^7 Нс/м², что ведет к уменьшению τ до $3,3 \cdot 10^{-4}$ с. В этих условиях при нормальных скоростях деформации стекло проявляет себя, как вязкая жидкость.

Важным последствием вязкого (ньютоновского) поведения стекол является то, что их можно растягивать без образования шейки (в отличие, например, от металлических кристаллов, см. ч. 2).

Если поведение стекла описывается закономерностями для твердых тел Гука, то оно ведет себя как хрупкое тело и его прочность ограничена наступлением разрушения. В результате такое стекло не обладает пластичной деформацией и весьма чувствительно к ударным механическим воздействиям.

Значение модуля упругости E различных неорганических стекол колеблется в пределах 44,2–87,2 ГПа. Наибольшее его

значение характерно для низкощелочных алюмосиликатных стекол с высоким содержанием оксидов Be, Mg и Ca, наименьшее – для боро- и свинцовосиликатных стекол с высоким содержанием оксидов В и Рb. Модуль упругости кварцевого стекла близок к 73,2 ГПа. Ударная вязкость силикатных стекол составляет 1,5–2,0 кН/м, в то же время сопротивление сжатию достигает 0,5–2,5 ГПа (такое же, как у чугуна).

Предел прочности стекла на растяжение обычно очень мал – около 100 МН/м², причем наблюдаются значительные отклонения от средней величины. Большие напряжения (~ 10 ГН/м²), приблизительно равные теоретической прочности ($E/10$) ≈ 7 –10 ГН/м² (см. ч. 2), стекло может выдерживать при сжатии.

Для ориентировочного расчета теоретической прочности были предложены уравнения, устанавливающие связь между $\sigma_{\text{теор}}$ и модулем Юнга. Например, для случая одноосного растяжения $\sigma_{\text{теор}} = (0,1\text{--}0,2)E$. Зная модуль Юнга, на основании этого уравнения можно ориентировочно оценить $\sigma_{\text{теор}}$, которая оказывается равной 7–18 ГПа.

Прочность неорганического стекла на изгиб равна 30–120 МПа. Малая прочность при растяжении связана с возникновением поверхностных трещин, действующих как локальные концентраторы напряжений. Согласно теории прочности Гриффитса (см. ч. 1), техническая прочность хрупких материалов (в том числе и стекла) определяется качеством поверхности, в частности наличием на поверхности большого числа микродефектов, получивших название «трещины Гриффитса». Микротрещины, по Гриффитсу, в материале представляют собой локальные нарушения целостности поверхностного слоя в виде узкой трещины с эллиптическим закруглением радиуса ρ в вершине. Появление трещин в приповерхностном слое вызывает резкое снижение прочности стекла. Образование трещин происходит вследствие разрыва химических связей Si–O–Si за счет абразивного действия твердых частиц (например, частиц пыли) или контакта с поверхностями твердых тел, а также химического взаимодействия с влагой и газами воздуха.

Стекло не может деформироваться пластически, поэтому высокие локальные напряжения в устье трещины приводят к ее распространению с очень высокой скоростью, причем небольшая поверхностная энергия излома целиком определяется упругой энергией окружающего материала. Обнаружено, что

свежеприготовленные стеклянные волокна обладают высоким пределом прочности на растяжение, а именно 4 ГН/м^2 (сравнимым с приведенным выше теоретическим пределом). Однако на воздухе он постепенно уменьшается, приближаясь к некоторой равновесной величине, зависящей от размера волокна: чем больше образец, тем меньше предел прочности. Это явление связывается с возникновением поверхностных трещин в результате взаимодействия с парами воды и частицами пыли или даже в результате манипулирования образцами.

Другим важным параметром при оценке прочности стекол служит длительность нагружения, поскольку чем дольше проходит испытание, тем меньше напряжение разрушения. Данный эффект называется *статической усталостью*. Например, при трехсекундном цикле нагружения после испытаний стекла в течение 1 мес. такое напряжение может составить лишь $1/3$ напряжения разрушения.

Статическую усталость обычно связывают с действием паров воды, а не с какой-либо вязкой деформацией, которая может развиться во время продолжительных испытаний. Действительно, при испытаниях стекол в вакууме обнаруживается существенно меньший эффект падения разрушающего напряжения.

В результате влияния всех перечисленных факторов допустимое напряжение при растяжении деталей из стекла обычно примерно на 10% ниже среднего предела прочности при кратковременных испытаниях (оно снижается до 10 МН/м^2). Однако даже при таких напряжениях при работе со стеклом необходимо избегать повреждений поверхности и возникновения концентрации локальных напряжений вблизи отверстий, острых углов, соединений и опор стеклянных изделий.

Одним из способов значительного увеличения разрушающих напряжений при растяжении (хотя и на порядок меньших теоретической прочности) является создание высоких остаточных сжимающих напряжений на поверхности стекла. При этом распространение трещин блокируется до тех пор, пока суммарное локальное напряжение (разность между приложенным растягивающим и остаточным сжимающим напряжениями) в их устье не становится положительным. Создание в стекле поверхностных сжимающих напряжений обычно достигается путем его отжига, закалки и химического упрочнения.

Наиболее известным и первым способом повышения прочности является термическая закалка. Она состоит в нагреве

стекла до температуры вблизи точки размягчения T_v и последующем быстром охлаждении под потоком воды («водяным душем»). При такой термообработке поверхностный слой стекла охлаждается быстрее его объема, так что стекло теряет способность к изменению размеров (сжатию или удлинению) за счет вязкого течения. После полного охлаждения и восстановления однородного распределения температуры расширившаяся приповерхностная область стекла подвергается сжатию. При этом напряжения сжатия обычно достигают 200 МН/м^2 , вследствие чего среднее напряжение разрушения закаленных стекол может в 4–6 раз превысить прочность отожженных, достигая значений порядка 400 МН/м^2 . Закалка также приводит к снижению разброса результатов испытаний и статических усталостных эффектов. В результате закалки рабочие напряжения стекол увеличиваются до 100 МН/м^2 , что в 10 раз превышает соответствующие значения для обычных необработанных стекол.

Химические способы упрочнения заключаются в обработке поверхности неорганических стекол газовыми реагентами (например, SO_3), в расплавах солей щелочных металлов (ионный обмен), поверхностной рекристаллизацией, нанесением полимерных и других покрытий. Возможно также упрочнение неорганических стекол травлением их поверхности различными химическими реагентами, которые удаляют или «залечивают» трещины, выколки и другие дефекты.

При высокотемпературном химическом упрочнении поверхностный слой также формируется путем внедрения ионов вещества, коэффициент термического расширения которого меньше, чем у стекла. В данном способе упрочнения неорганических стекол при их нагреве до $773\text{--}973 \text{ К}$ производят замену катионов Na^+ или K^+ на катионы Li^+ , что снижает коэффициент температурного расширения. В результате при охлаждении до комнатной температуры приповерхностный слой стекла сжимается меньше и в нем могут возникать сжимающие напряжения до 500 МН/м^2 . При этом прочность увеличивается в 2,0–2,5 раза, а термостойкость в 1,5–2,0 раза.

Низкотемпературное химическое упрочнение происходит благодаря вхождению (диффузии) в стекло более крупных ионов, что и приводит к возникновению поверхностных сжимающих напряжений. Например, при низкотемпературном ($673\text{--}723 \text{ К}$) замещении ионов щелочных металлов меньшего радиуса (Li^+) на ионы большего радиуса (на Na^+ или K^+) в стекле

формируется сжатый поверхностный слой толщиной порядка 20–40 мкм.

Химическое упрочнение несколько дороже, но оно может создавать более высокие сжимающие напряжения и позволяет обрабатывать стекло меньшей толщины.

При термической обработке неорганических стекол при 973–1273 К упрочняющий эффект может достигаться вследствие поверхностной кристаллизации. Некоторые типичные величины, характеризующие прочностные и другие характеристики стекол, приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1. Допустимые рабочие напряжения в стеклах с различной обработкой поверхности

Характеристика	Необработанное стекло	Термически закаленное стекло	Стекло, подвергнутое высокотемпературной химической обработке	Стекло-керамика
Средний предел прочности на растяжение, МН/м ²	100	210	390	185
Напряжение, при котором происходит деформация растяжением на 2%, МН/м ²	37	160	300	125
Коэффициент статической усталости	0,4	0,75	0,75	0,75
Коэффициент надежности	2,5	2,5	2,5	2,5
Рабочие напряжения, МН/м ²	6	48	90	37

Электрические свойства неорганических стекол. Данные свойства зависят от состава и рабочей температуры. В результате неорганические стекла могут быть диэлектриками, полупроводниками или проводниками электричества. Большая группа оксидных неорганических стекол (силикатных, боратных, фосфатных) относится к классу изоляторов, хотя некоторая проводимость возможна благодаря миграции ионов (например, натрия или калия) сквозь незамкнутую сетку каркаса. Носителями заряда в оксидных неорганических стеклах являются катионы щелочных и щелочно-земельных металлов, поэтому их электропроводность, как правило, возрастает с увеличением содержания этих ионов и при повышении температуры.

Стекланные изоляторы используются в высоковольтных линиях электропередачи. Пригодность электротехнических неорганических стекол для работы в тех или иных температурных условиях зависит от их состава и оценивается по температуре (TK_{100}), при которой неорганическое стекло имеет удельную электрическую проводимость $1,00 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Для применяемых в электротехнической промышленности кварцевых стекол величина $TK_{100} = 873 \text{ К}$, а для других – 503–793 К.

Диэлектрическая постоянная стекла. Введение оксида свинца в кремнезем повышает это значение с 4 до 10. Почти идеальным изолятором является кварцевое стекло. Диэлектрическая проницаемость в традиционных промышленных неорганических стеклах обычно мала и зависит от природы модификатора. Самое низкое его значение (3,8–4,0) имеет кварцевое стекло и стеклообразный оксид бора (B_2O_3). При введении в неорганические стекла ионов щелочных и тяжелых металлов (Ba, Pb), обладающих высокой поляризуемостью, их диэлектрическая проницаемость возрастает из-за влияния ионной поляризации.

Диэлектрическая проницаемость возрастает также при увеличении температуры выше 200°C и при действии частот до 50 Гц. Диэлектрические потери $\text{tg } \delta$ наиболее низки для силикатных стекол. К примеру, для кварцевого стекла при 293 К и частоте 10^{10} Гц $\text{tg } \delta = 0,0001$. Для закаленных неорганических стекол $\text{tg } \delta$ в 1,5–2,0 раза выше, чем для отожженных. Электрическая прочность (напряжение пробоя) неорганических стекол в однородном электрическом поле достигает высоких значений (10^4 – 10^5 кВ/м).

Тепловые свойства стекол. Теплопроводность стекла на несколько порядков ниже теплопроводности кристаллических керамик того же состава. Например, для силикатных неорганических стекол коэффициент теплопроводности составляет 0,6–1,34 Вт/(м · К). Это обусловлено тем, что прохождение через стекло волн, связанных с тепловыми колебаниями атомов, существенно затруднено их неупорядоченной структурой, в частности незамкнутостью сетки каркаса (см. рис. 3.3, а). По тем же причинам коэффициент термического расширения кварцевого стекла (порядка $5,5 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$) существенно ниже, чем у металлов ($\sim 10^{-5} \text{ К}^{-1}$). Термическое расширение быстро возрастает при введении модификаторов. Например, для натрий-кальциевого стекла он составляет примерно $8,7 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. Еще более высокое значение имеют свинец-

содержащие стекла. Боросиликатные стекла (пирексы) характеризуются более низким коэффициентом расширения ($\sim 3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), что делает их пригодными для использования в условиях термических ударов. В экстремальных условиях такого рода следует применять плавленый кремнезем, хотя он значительно дороже.

Термостойкость стекол, т.е. способность сохранять механические и иные характеристики при нагреве, существенно зависит от их состава. Для обычных силикатных стекол термостойкость лежит в температурном диапазоне 373–473 К, для пирекса она близка к 280 °С, для кварцевого стекла – около 1273 К.

Удельная теплоемкость силикатных неорганических стекол при комнатной температуре находится в диапазоне 0,3–1,05 кДж/(кг · К).

Химическая стойкость. Неорганические стекла обладают химической стойкостью к действию влажной атмосферы, воды, кислот (HF , H_3PO_4). Различают четыре гидролитических класса химической стойкости, оцениваемой по количеству щелочей и других растворимых компонентов, перешедших в раствор при кипячении неорганических стекол в воде или растворах кислот. Наибольшей химической стойкостью обладают кварцевое, боросиликатное (не более 17 вес.% B_2O_3) и алюмосиликатное стекла. Химическая стойкость неорганических стекол существенно возрастает также и при введении в состав тугоплавких оксидов Ti, Zr, Nb, Ta, Sn. Стойкость неорганических стекол к реагентам с $\text{pH} < 7$ повышают путем специальной обработки или защиты поверхности пленками кремнийорганических соединений, фторидами Mg, оксидами Al и Zn. По убыванию интенсивности разрушающего действия на стекла неорганические химические реагенты располагаются в следующий ряд: $\text{HF} > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{Растворы щелочей} > \text{Растворы щелочных карбонатов} > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{Вода}$. Максимальная потеря массы неорганических стекол на 100 см² поверхности в растворах кислот (кроме HF и H_3PO_4) составляет около 1,5 мг, в то время как в щелочных средах возрастает до 150 мг.

3.2.5. Стеклокерамики (ситаллы)

Стеклокерамиками (в русскоязычной литературе используется термин *ситаллы*) – поликристаллические материалы, приготовленные контролируемой кристаллизацией стекла с сохранением в них небольшого количества полимероподоб-

ных фаз каркасного типа. Этот класс материалов характеризуется сочетанием физических и механических свойств, превосходящим свойства стекла и традиционных керамик (см. ниже). Кроме того, методы производства стеклокерамик (с использованием технологии формовки стекол) имеют ряд преимуществ перед способами производства обычных керамик. Кратко рассмотрим основные уникальные характеристики данного специального типа материалов.

Стеклокерамики обычно получают из светочувствительных стекол, в которых под действием ультрафиолетовых лучей и последующей термической обработки выпадают кластеры меди, серебра и золота. После этого нагрев выше некоторой температуры приводит к кристаллизации стекла, которая зарождается на выделившихся металлических наночастицах. Число центров кристаллизации очень велико, а их распределение по стеклу равномерно, поэтому возникающая при кристаллизации керамика характеризуется мелкозернистой структурой, однородным составом и отсутствием пористости. Механическая прочность и электрическое сопротивление таких керамик высоки.

В результате исследований был найден ряд составов и установлены катализаторы, которые позволили проводить кристаллизацию без ультрафиолетового облучения. Например, обнаружено, что металлические наночастицы кристаллизации возникают при содержании металлов подгруппы платины в диапазоне концентраций 10^{-3} – $10^{-1}\%$. Кроме того, такими центрами могут также служить выделения различных оксидов. К примеру, при охлаждении силикатного стекла можно выделить из раствора до 2–20% мелкодисперсного оксида титана.

Описанный выше механизм приводит к тому, что технология формовки стеклокерамик из стекломассы состоит из двух стадий. На первой стадии создается большое число центров кристаллизации, а на второй – температура повышается, чтобы вызвать рост кристаллитов. Последний этап продолжается до тех пор, пока останется не более 2% стеклообразной фазы, обволакивающей кристаллические зерна. Необходимо соблюдать некоторую осторожность, чтобы не допустить растрескивания, коробления или образования слишком крупных кристаллитов. Типичный размер кристаллитов (зерен) в стеклокерамиках высокого качества лежит в диапазоне 20–1000 нм.

В процессе термообработки стекла по описанной выше технологии свойства стеклокерамики изменяются. Она стано-

вится непрозрачной (в отличие от стекла) из-за рассеяния света на границах раздела между появившимися кристаллитами и оставшейся стеклообразной фазой, которые описываются различными показателями преломления. Поверхность приобретает некоторую шероховатость. Изменение объема достигает 3%. Коэффициент термического расширения обычно уменьшается, однако его можно варьировать в широких пределах — от 10^{-7} до 10^{-5} K^{-1} , подбирая равным термическому расширению металлических деталей, в паре с которыми керамика работает. Можно даже получить отрицательный коэффициент термического расширения. При исчезновении большей части стеклообразной фазы теплопроводность стеклокерамики резко увеличивается, но никогда не достигает значений, характерных для непрозрачных кристаллических оксидов. Температура размягчения повышается приблизительно от 773 до 1273 К. Электрические свойства в целом улучшаются благодаря повышению электросопротивления и снижению тангенса угла диэлектрических потерь.

Вероятно, самым важным эффектом является по крайней мере двукратное увеличение средней механической прочности — приблизительно от 100 до 200 МН/м² и иногда даже больше. Это обстоятельство, по-видимому, связано с лучшей сопротивляемостью поверхности повреждающим воздействиям. Из-за уменьшения разброса механических свойств рабочее напряжение можно увеличить более чем вдвое. Резко возрастает и сопротивление термическому удару, что обусловлено улучшением ряда влияющих на данное свойство параметров. Твердость по Виккерсу невысока — около 700, однако сопротивление абразивному износу исключительно велико и близко к сопротивлению сапфира (чистого кристаллического оксида алюминия).

В настоящее время стеклокерамики все больше используются для изготовления сосудов, работающих при высоких температурах в условиях термических ударов (в данном случае, они близки к такой керамике, как фарфор). Хорошее сопротивление абразивному износу, возможность создания гладкой поверхности и способность свариваться с металлами стали причиной применения некоторых стеклокерамик для несущих поверхностей и крыльчаток насосов. Использование стеклокерамик в качестве изоляторов связано с их высокой электрической прочностью и возможностью подобрать коэффициент термического расширения, согласующийся с терми-

ческим расширением несущих металлических частей. Стекло-керамики используют и в качестве подложек при производстве печатных электронных плат и других электронных узлов, также продолжаются поиски других потенциальных областей их применения.

3.3. Керамические материалы

Керамики представляют собой сложную гетерогенную неравновесную систему, состоящую из неорганических поликристаллических (гранулированных) веществ с ионной, ковалентной или металлической химической связью, получаемую спеканием порошковых смесей разной природы (минеральных и синтетических оксидов, нитридов, карбидов и т.п., тугоплавких металлов и сплавов и др.).

Существует большое количество видов природных и синтетических керамических материалов, которые обладают чрезвычайно большим разнообразием функциональных свойств, что и привело к их широкому распространению. К керамикам, применяемым в целях энергосбережения, относятся строительный кирпич, черепица, фарфор, фаянс, цемент, бетон. Для других целей (приборостроение, электро- и радиотехника, электроника используются специальные керамики – магнитные, электротехнические, сверхпроводящие и др.). В качестве конструкционных применяются инструментальные керамики, в том числе керметы (металлические или металлкарбидные системы) и т.п.

3.3.1. Общие сведения о керамических материалах

В древности керамиками называли обожженные изделия (глиняную посуду и художественные изделия, фарфор, фаянс, черепицу и кирпичи), сырьем для производства которых служили разные сорта глины. Глина состоит из кристаллитов гидратированных алюмосиликатов, т.е. соединений, содержащих в различных пропорциях каолин Al_2O_3 , кремнезем SiO_2 и кристаллизационную воду H_2O , а также ряд специальных добавок. После формовки пластичной вязкой массы, изготовленной из смеси глины и воды, сырые керамические изделия обжигаются при высокой температуре для того, чтобы удалить воду, а главное, обеспечить условия для протекания различных

химических реакций. Микроструктура готового изделия, как правило, состоит из кристаллитов тугоплавких компонентов, в первую очередь оксидов, которые заключены в стеклообразную (некристаллическую) матрицу.

В настоящее время термин «керамики» приобрел более широкое значение. Кроме традиционных материалов, изготавливаемых из глины, обозначают новые виды материалов, получаемые прессованием и термообработкой чистых оксидов, карбидов, нитридов и их смесей. К данной группе относят также цемент и бетон, керметы (прочные карбидные частицы в металлической матрице или твердые сплавы, получаемые из металлических порошков). В некоторых классификациях к ним относят стекла и стеклокерамики (ситаллы), поскольку многие из них тоже включают минеральные оксиды.

Цемент состоит из сложных соединений извести CaO , кремнезема SiO_2 и глинозема Al_2O_3 , которые взаимодействуют с водой во время схватывания и твердения цементной смеси и превращения его в бетон. Цемент готовят обжигом клинкера — мелкомолотой смеси известняка с некоторыми сортами глин. Размеры частиц определяют как сорт цемента, так и вид будущего бетона. Для превращения цементного порошка в бетон его смешивают либо с мелким песком и водой, получая цементный раствор, либо с песком, дробленой горной породой (наполнителем) и водой, которые после затвердевания превращаются в бетон.

Цемент и бетон являются сложными (гетерогенными) керамическими системами, химия которых достаточно хорошо разработана и изучена (см. ниже). Бетон применяется для самых различных целей — от сооружения ограждающих конструкций (жилых зданий) до производства контейнеров высокого давления в ядерных реакторах и защитных сооружений в АЭС. Годовое потребление бетона на душу населения во много раз превышает потребление стали.

В керамическую промышленность, работающую в интересах энергосбережения и энергетики, кроме цемента и бетона входит производство строительных и огнеупорных кирпичей, черепицы, электротехнического фарфора и др. Примерно со второй половины XX в. (после Второй мировой войны) к керамической отрасли стали относить и производство так называемых машиностроительных и инструментальных материалов. Это связано с тем, что машиностроение (в том числе энергетическое), атомная техника и электроника, а также про-

изводство обрабатывающих (например, режущих) инструментов выдвинули ряд новых требований, которые было невозможно удовлетворить с помощью традиционных, главным образом металлических, материалов. Только высококачественные керамики нового типа оказались пригодными к тяжелым эксплуатационным условиям их работы в высокотемпературных печах для металлургии, двигателях автомобилей, самолетов, ракет и т.п. В результате керамики получили быстрое развитие и применение как класс высокотехнологических материалов не менее важных, чем металлические сплавы, стекла, полимеры и др.

К новым инструментальным видам керамик, получивших название керметов или порошковых сплавов, в первую очередь относятся материалы, получаемые методами порошковой металлургии – прессованием и обжигом таких порошковых веществ, как оксиды, карбиды, нитриды и их смеси. Ранее подобные вещества использовались только как абразивные материалы, к которым, например, относятся корунд (глинозем, оксид алюминия) или карборунд (карбид кремния). Благодаря усовершенствованию технологии эти вещества производятся во все более чистом виде в кристаллическом состоянии (без присутствия стеклообразной фазы), имеют пористость, как правило, меньше 0,5%, в результате чего их плотность практически близка к теоретической.

Обычно к керметам относят материалы двух типов:

- первый тип – керамики, включающие частицы кристаллической порошковой массы из тугоплавких твердых оксидов, карбидов и нитридов (количество которой составляет не менее 5–15 вес.%), заключенных в металлическую матрицу; назначение металла – формирование пластичной матрицы для сцепления твердых частиц в единое изделие с целью преодоления их хрупкости. Такие керметы близки к композиционным материалам;

- второй тип – керамики, состоящие из спрессованных и термообработанных (спеченных) порошков тугоплавких металлов; керметы данного типа могут заменять тугоплавкие сплавы, которые невозможно или очень трудно получать металлургическими методами (плавлением); в ряде случаев в керметы вводят добавки разного рода углеродных материалов (графита, нанотрубок, графенов и др.).

Сочетание исключительно высокой твердости с наличием (хотя и ограничено) ударной вязкости, которое сохраняется

и при высоких температурах, привело к широкому применению керметов со значительным содержанием твердой фазы для изготовления режущего инструмента (резцы, фрезы, сверла). Керметы с большим содержанием металла могут быть пригодны в качестве высокотемпературных конструкционных материалов, например для изготовления лопаток газовых турбин и других деталей энергетических устройств, требующих высокой жаропрочности.

Наряду с инструментальными и конструкционными керамиками во второй половине XX в. стали интенсивно разрабатываться керамики для электроники, радио- и оптоэлектроники, обладающие особыми электрическими (в том числе сверхпроводящими), диэлектрическими, магнитными и оптическими свойствами.

3.3.2. Керамические материалы на основе оксидов металлов

Состав классических керамик. Классические керамики (кирпич, фарфор, черепица и др.), которые с древности используются в строительстве и для бытовых целей, изготавливаются из трех основных компонентов – глины, кремнезема и полевого шпата. Разнообразие свойств классических керамических материалов обусловлено их химическим и минералогическим составом, протекающими в них химическими реакциями, а также атомной и зеренной структурой.

Глиняная смесь состоит в основном из гидратированных смесей соединений оксида алюминия Al_2O_3 и кремнезема (кварца) SiO_2 . В малых количествах глины содержатся также такие оксиды, как CaO , Fe_2O_3 , FeO , Na_2O , K_2O , MgO и TiO_2 . Для получения кирпича и других классических керамик на основе глины к Al_2O_3 и SiO_2 добавляют полевой шпат, который обладает более низкой температурой плавления, чем глины и кремнезем. Во время обжига шпат формирует стеклообразную фазу (как в рассмотренных выше стеклокерамиках-ситаллах), связывающую огнеупорные кристаллические компоненты из глины и кремнезема в единое целое.

Основными химическими соединениями, которые входят в любой из трех оставляющих классическую керамику минералов, являются оксиды SiO_2 , Al_2O_3 и полевой шпат. В результате формирования керамики всегда включает два типа химической связи между атомами – ионную и ковалентную (см. ч. 1). Именно ковалентная связь придает керамикам прочность и твердость.

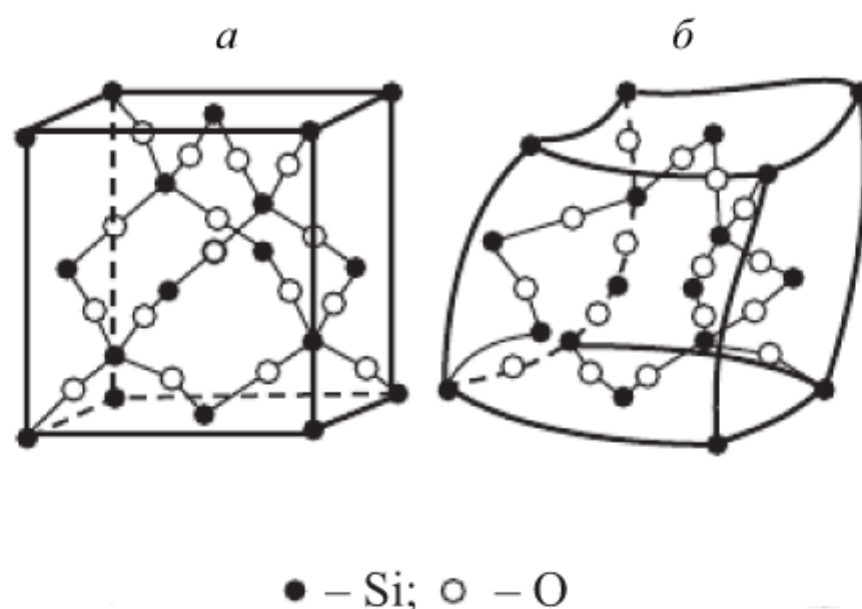


Рис. 3.4. Атомные структуры кремнезема SiO_2 в форме кристобалита (а) и стеклообразного кварца (б)

На рис. 3.4 показан типичный пример разной структуры одного и того же вещества — оксида кремния SiO_2 . Если его расплавить и охлаждать медленно, то получатся кристаллы кристобалита (рис. 3.4, а). Если же расплав охлаждать быстро, то фактически образуется силикатное стекло (рис. 3.4, б). В кристаллической решетке кристобалита атомы кремния (черные кружки) занимают те же места, что и атомы углерода в кристаллической решетке алмаза, но между каждыми двумя атомами кремния размещается атом кислорода. Структура аморфного оксида представляет собой искаженную структуру кристобалита, в которой три кольца из шести атомов кремния в каждом (см. рис. 3.4, а) трансформируются в два кольца с четырьмя и в одно кольцо с восемью атомами кремния (см. рис. 3.4, б).

Оксид алюминия Al_2O_3 в природе распространен как глинозем. Чистый оксид алюминия может находиться в нескольких кристаллических формах: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ и др. Типичный пример атомной структуры корунда показан на рис. 3.5.

К полевым шпатам относится семейство минералов в виде каркасных алюмосиликатов калия, натрия и кальция. Двойные калиево-натриевые шпаты называют щелочными, а кальциево-натриевые — плагиоклазами (рис. 3.6). Калиевый полевой шпат чаще всего представляет собой гидратированную смесь — соединение K_2O , CaO , Al_2O_3 и SiO_2 . Щелоч-

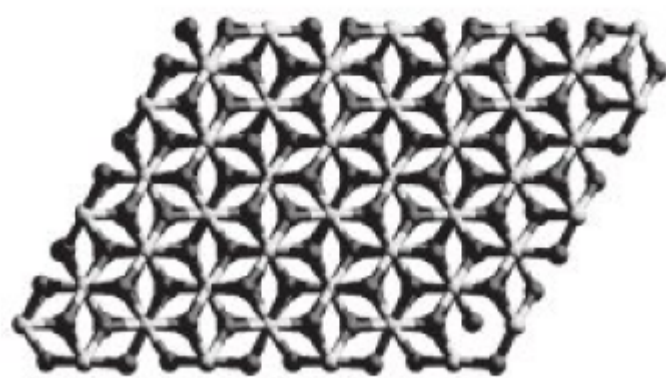


Рис. 3.5. Структура оксида алюминия (корунда)



Рис. 3.6. Области существования твердых растворов полевых шпатов

ные полевые шпаты и плагиоклазы являются наиболее распространенными породообразующими природными минералами в верхней части земной коры, на долю которых приходится около 50% ее массы (60–65% объема). Как видно из рис. 3.6, группы щелочных полевых шпатов и плагиоклазов представлены сериями высокотемпературных твердых растворов типа ортоклаз (Or) – альбит (Ab) и альбит (Ab) – анортит (An).

Таким образом, керамики фактически являются твердыми растворами разных оксидов, атомы в которых способны взаимно замещаться и тем самым давать широкие возможности для вариации их свойств. Например, отдельные кристаллиты корунда, Al_2O_3 , размещенные в мягкой матрице (возможно, меди), могут использоваться в качестве абразивных частиц для шлифовки и полировки разных материалов. Поликристаллические образцы Al_2O_3 обладают хорошей прозрачностью в видимой области спектра, поэтому могут служить для изготовления оптических окон, способных работать при высоких температурах и давлениях. Кристаллы Al_2O_3 с примесью титана (сапфир) приобретают голубой цвет, прозрачны в инфракрасной области спектра и применяются в оптоэлектронике. Кристаллы Al_2O_3 с примесью хрома (рубин) используются в лазерах.

В производстве строительных керамических материалов (кирпича и черепицы) обычно применяется природная глина, которая наряду с названными тремя компонентами содержит и многие другие. В производстве фарфорофаянсовых изделий (которые, например, используются в электротехнике) фазовый состав контролируется очень тщательно, что требует применения более чистых сортов глин, кварца и полевого шпата.

Наиболее огнеупорный компонент классических керамик – кварц. Двумя другими распространенными формами оксида кремния являются *тридимит* и *кристобалит*. Каждый из трех

минералов имеет высокотемпературную и низкотемпературную модификации.

В кремнеземе четыре атома кислорода всегда образуют тетраэдр, в центре которого находится атом кремния (при отношении атомных радиусов кремния и кислорода, равном 0,37). В различных кристаллических формах кремнезема четыре вершины тетраэдра соединяются разными способами, образуя весьма сложные структуры. В силикатных глинах тетраэдры могут быть соединены по-разному – одним, двумя или тремя расположенными в вершинах атомами кислорода, что приводит к существованию разнообразных слоистых структур.

Многие кристаллические формы кремнезема испытывают различные фазовые превращения мартенситного типа (см. ч. 2). Превращения сопровождаются значительными изменениями структуры и идут крайне медленно из-за их высокой энергии активации. Последняя расходуется на разрыв связей, диффузию и образование зародышей новой фазы.

Такие формы кремнезема, как кварц, тридимит и кристобалит, имеют по две и более структурные модификации, переходы между которыми также осуществляются по мартенситному механизму. Однако эти превращения протекают с большей скоростью, что очень важно для технологии керамических материалов. Для производства керамик особо важное значение имеет α - β -превращение кварца при температуре 846 К, которое сопровождается изменением объема, что может приводить к растрескиванию.

Наиболее используемыми для изготовления обычных керамик являются три вида глин – каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, монтмориллонит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и мусковит (слюда) $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Рассмотрим кратко их кристаллические структуры, которые обычно строятся на различных комбинациях слоев Si_2O_5 , составленных из сопряженных вершинами тетраэдров SiO_4 и слоев $\text{AlO}(\text{OH})$.

В *каолинитовых* глинах атомы кислорода, выступающие из слоя Si_2O_5 , соединены со слоем $\text{AlO}(\text{OH})$ так, что получающаяся структура имеет состав $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3.7, а). В другом важном виде глин – *монтмориллоните* – слой $\text{AlO}(\text{OH})$ заключен между двумя слоями Si_2O_3 (рис. 3.7, б). Межслоевое расстояние в монтмориллоните значительно больше, чем в каолините (соответственно 1,5 и 0,72 нм). Эта разница отвечает за способность монтмориллонита поглощать значительные количества кристаллизационной воды, которая

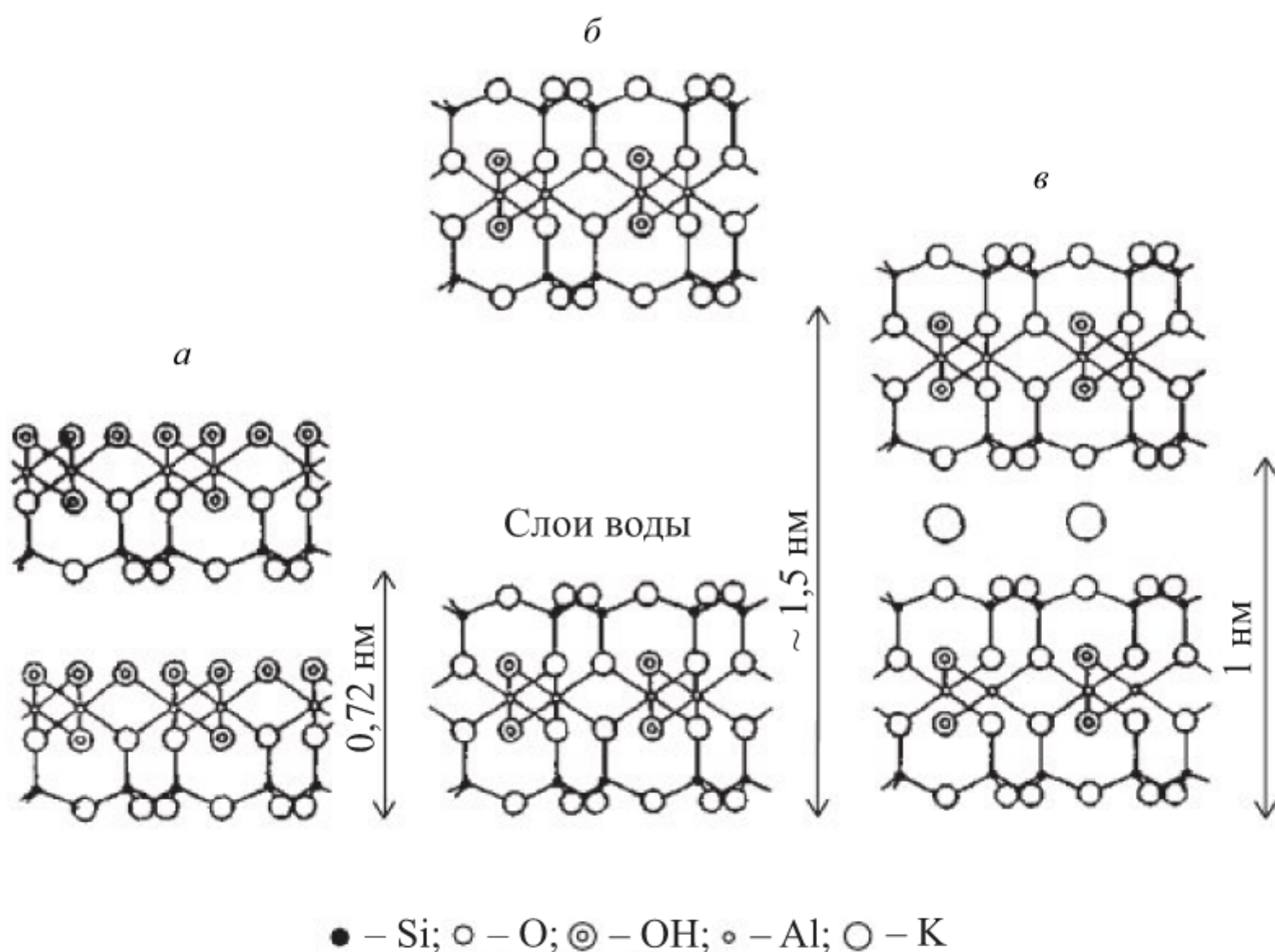


Рис. 3.7. Кристаллические структуры трех минералов глины (гидратированные алюмосиликаты):

а — каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; б — монтмориλλονит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; в — мусковит (слюда) $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

внедряется в пространство между слоями. В *мусковите* (наиболее распространенном минерале группы слюд) слои слабо связаны друг с другом ионами калия (рис. 3.7, в). Именно поэтому слюду можно расщеплять так, что получается атомно-гладкая поверхность, причем ионы калия находятся практически в равных пропорциях к каждой из сторон.

Размеры частиц глины весьма малы. Обычно они имеют форму тонких пластин, что является следствием кристаллической структуры минералов. Частицы каолинита состоят из плоских шестигранников толщиной 50 нм и поперечными размерами 1–5 мкм. Уменьшение размеров частиц глины повышает ее пластичность.

При добавлении воды глина образует коллоидную суспензию, что и обуславливает пластичность глиняных формовочных смесей. В формировании водяной пленки вокруг минеральных частиц решающую роль играют электрические заряды и то, что частицы глины имеют форму тонких пластин. При некоторых концентрациях воды глины упруги при низких напряжениях. Однако если напряжение превосходит предел те-

кучести, то глины пластически деформируются со скоростью, пропорциональной избыточному напряжению.

Еще одним компонентом традиционных керамик, как указано выше, является полевой шпат, который представляет собой алюмосиликат щелочных металлов, состоящий чаще всего из смеси калиевого $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, натриевого $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ и кальциевого $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ полевого шпата. Каждый из них может существовать в нескольких кристаллических формах. Полевой шпат содержится в керамиках в небольшом количестве, но оказывает существенное влияние на их свойства, поскольку из него во время обжига образуется жидкая фаза с низкой температурой плавления, которая связывает остальные (более тугоплавкие) компоненты.

Изотемпературное сечение тройной диаграммы состояния $SiO_2-Al_2O_3-K_2O$ представлено на рис. 3.8. На рис. 3.9 показаны два двойных вертикальных сечения тройной диаграммы на рис. 3.8: разрез *a* идет от состава $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ (лейцит) до SiO_2 (кварца) и включает также состав, соответствующий калиевому полевому шпату $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$; разрез *б* идет от глинозема до кремнезема через состав, соответствующий муллиту $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

Типичная смесь для приготовления фарфора (в том числе электротехнического) в исходном состоянии содержит по 25 вес.% кварца SiO_2 , пластичной (мягкой) глины, фарфоровой (грубой) глины $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ и калиевого полевого шпата $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot K_2O$. После обжига состав фарфоровой керамики изменяется и содержит 65 вес.% SiO_2 , 30 вес.% Al_2O_3 и 5 вес.% K_2O (см. сечение тройной диаграммы состояния на рис. 3.8).

Увеличение доли полевого шпата приводит к большей низкотемпературной плотности керамик и полупрозрачности. Увеличение содержания глины существенно облегчает формовку, улучшает механические и электрические свойства, но требует более высокой температуры обжига.

Основные технологические принципы получения классических керамик. Технология получения керамических изделий из глины включает несколько стадий: изготовление глиняного теста, формовку, сушку и термообработку (обжиг). Для изготовления глиняного теста в виде тестообразной суспензии к сухой формовочной смеси обычно добавляется до 30 об.% воды. После придания глиняному тесту нужной формы сырые изделия высушиваются при умеренном нагреве.

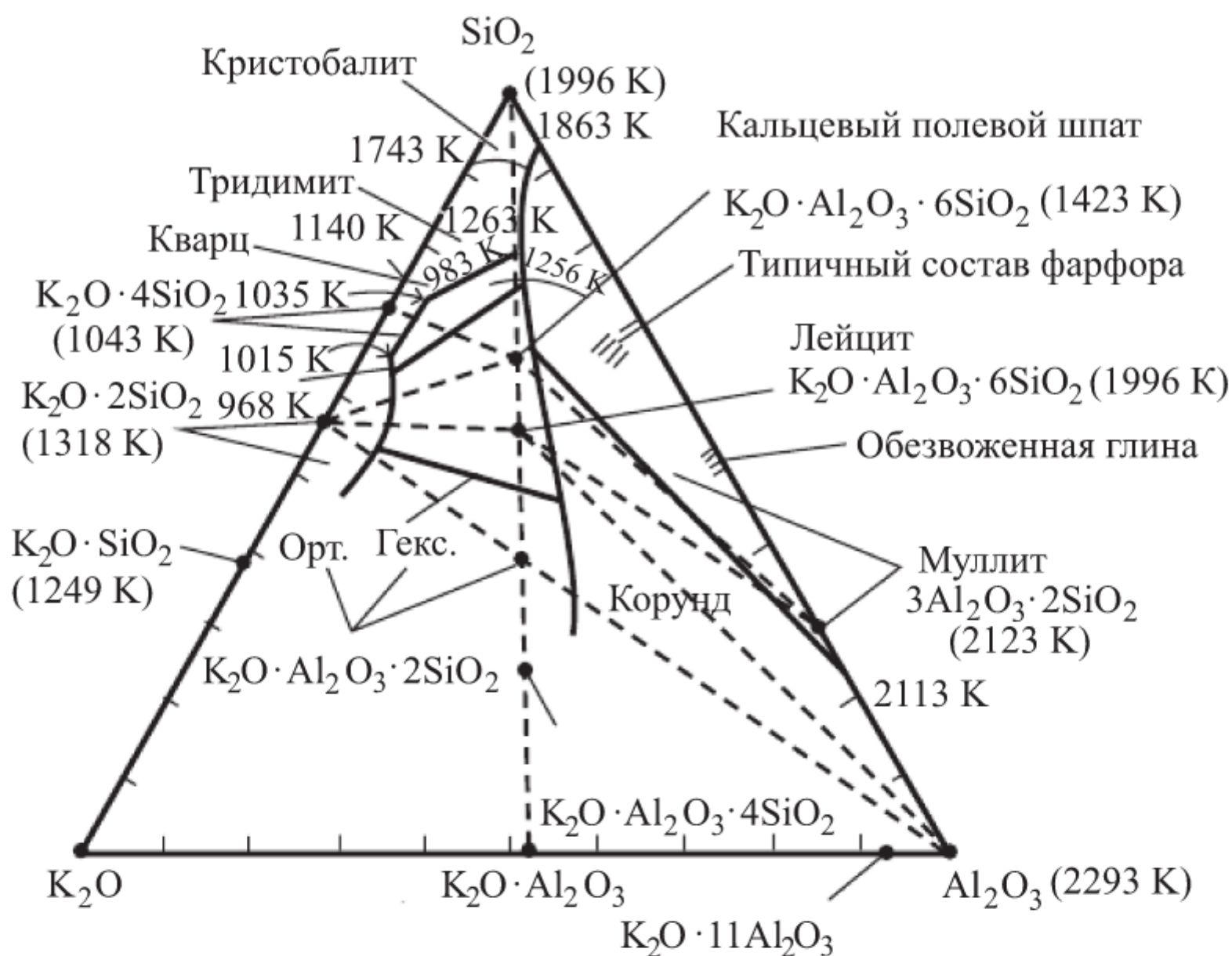


Рис. 3.8. Сечение тройной диаграммы состояния $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ с орторомбической (Орт.) и гексагональной (Гекс.) структурой фарфоров

До высушивания частицы глины отделены друг от друга водяной пленкой. В процессе сушки объем воды постепенно снижается. При уменьшении содержания (испарении) воды примерно до 20 об.% частицы глины начинают соприкасаться и скорость испарения резко уменьшается. Усадка глины (которая может достигать 25 об.%) в процессе неравномерной сушки может приводить к короблению и растрескиванию изделий.

После сушки изделия обжигают при определенной температуре, которая зависит от содержания глины. При умеренном содержании глины обжиг обычно проводят при температуре 1473 К. В случае повышенного содержания глины температуру обжига повышают.

Во время обжига в обжигаемой смеси протекают разнообразные химические реакции (их обычно не доводят до состояния равновесия), природа которых очень сложна и зависит от состава глин. Различные соединения, образующиеся в системе в результате этих реакций, отмечены на тройной диаграмме равновесия и на ее двойных вертикальных сечениях на рис. 3.8 и 3.9. В каждой области на диаграмме (см. рис. 3.8) указаны также так

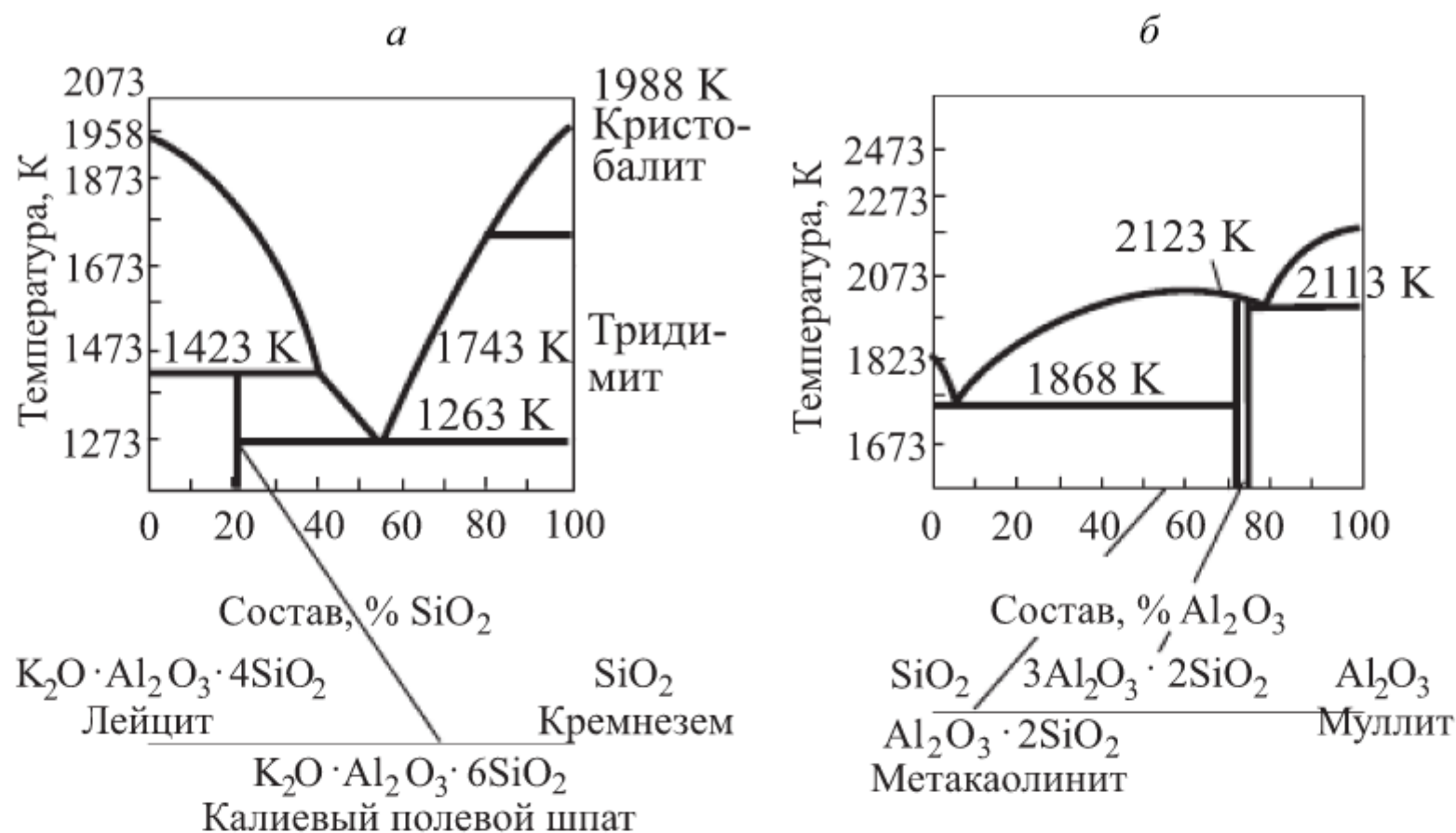


Рис. 3.9. Вертикальные разрезы тройной диаграммы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$, приведенной на рис. 3.8:

a – разрез $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$; *б* – разрез $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$

называемые первичные фазы, которые кристаллизуются первыми при охлаждении расплава данного состава. На линиях, разделяющих области существования первичных фаз, выделяются две фазы, а в точке пересечения этих линий образуется тройная эвтектика. Отметим, что точка, представляющая состав полевого шпата, лежит вне области выделения первичной фазы, соответствующей данному составу. Это связано с инконгруэнтным плавлением шпата по перитектической реакции при температуре 1423 К. Одинаковые обозначения на рис. 3.8 и 3.9 позволяют интерпретировать ход протекающих реакций при нагреве смеси.

В узком температурном интервале вблизи 723 К происходит удаление связанной кристаллогидратной воды, в результате чего квазисоединение метакаолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ оказывается в реакционноспособном аморфном состоянии. Кварц претерпевает α - β -превращение при температуре 846 К (при охлаждении происходит обратное превращение). Между температурой 1273–1473 К наблюдается разложение метакаолинита на муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и аморфный кремнезем, причем процесс протекает в две или даже три стадии. Промежуточными фазами в данном случае являются «дефектная» шпинель $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и муллитоподобная фаза $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Муллит выделяется в виде очень мелких кристаллитов, заключенных в матрице из аморфного кремнезема.

При температуре 1373 К полевым шпат начинает постепенно плавиться. Отметим, что двойная эвтектика из полевого шпата и кремнезема плавится при температуре 1263 К, а тройная эвтектика, содержащая небольшое количество муллита (или метакаолинита), – при 1258 К. Низкая температура плавления эвтектик приводит к тому, что под действием поверхностного натяжения жидкий полевой шпат заполняет пустоты, в результате чего сжатие смеси достигает 40 об.%. Затем начинаются реакции между полевым шпатом и минералами глины. Глинозем проникает в фазу, состоящую из полевого шпата, и на границе раздела растут кристаллы муллита. Ионы щелочных металлов диффундируют в аморфный кремнезем и образуют однородную стеклообразную фазу. Возможно также некоторое растворение кристаллов кварца.

Типичная микроструктура электротехнической фарфоровой керамики после охлаждения расплавленной массы до комнатной температуры состоит из кристаллитов исходного кварца, острые углы и ребра которых несколько округлены из-за того, что они покрыты стекловидной пленкой из полевого шпата. Внутри последней могут находиться иглообразные преципитаты (выделения) муллита, оставшиеся от глины. В результате в фарфор имеет значительные пористость (до 20 об.%) и количество микротрещин.

3.3.3. Свойства оксидных керамик

Физические свойства оксидных керамик (как классических, так и других) определяются их составом и технологией получения. Наиболее ценными качествами оксидных керамик, которые и привлекают к ним внимание как к конструкционным материалам, являются их прочность, химическая и термическая стойкость (табл. 3.2). Кроме того, поскольку большинство керамик состоит из оксидов металлов, их дальнейшее окисление, как и другие химические реакции, уже практически невозможны. Именно поэтому они не подвержены горению (окислению).

Эти свойства оксидных керамик обусловлены присутствием ковалентной составляющей в химической связи. Наивысшей температурой плавления, равной 4423 К, из всех известных неорганических веществ обладает карбид гафния. Это свойство является причиной того, что некоторые керамики широко используются для футеровок печей и высокотемпературных реакторов.

Таблица 3.2. Сравнение температур плавления оксидных керамик и тугоплавких металлов

Керамика или металл	$T_{пл}, K$	Керамика или металл	$T_{пл}, K$
Карбид гафния	4423	Оксид бериллия	2843
Карбид тантала	4123	Карбид кремния	2773
Графит	4073	Циркон	2768
Карбид циркония	3793	Ниобий	2741
Карбид ниобия	3773	Карбид бора	2723
Вольфрам	3643	Оксид алюминия	2323
Нитрид тантала	3623	Оксид хрома	2263
Борид гафния	3523	Торстерит	2103
Карбид титана	3393	Хром	2103
Оксид тория	3383	Муллит	2083
Борид циркония	3303	Титан	2073
Борид тантала	3273	Платина	2045
Тантал	3269	Оксид кремния (кristобалит)	1988
Борид титана	3253	Оксид титана	1878
Карбид вольфрама	3123	Палладий	1827
Оксид магния	3071	Железо	1800
Оксид циркония	3043	Кобальт	1763
Нитрид бора	3003	Никель	1728
Молибден	2895		

Механические свойства. Прочность химических связей определяет не только высокую температуру плавления, но и прочность и твердость керамик. Керамики характеризуются относительно высокими значениями предела прочности на сжатие и высокой жесткостью. Предел прочности на растяжение мал вследствие влияния микротрещин. Подобные свойства во многом противоположны свойствам металлов. Механические и физические свойства некоторых распространенных керамик приведены в табл. 3.3.

Высокая прочность химических связей обуславливает отсутствие взаимного скольжения атомных слоев и, соответственно, низкую пластичность керамик (они хрупки). В связи с этим при приложении внешней нагрузки керамики хорошо сохраняют свою форму, но если нагрузка достигает некоторого порогового значения, материал сразу разрушается (в отличие от пластичных металлов).

Таблица 3.3. Механические и некоторые другие свойства керамик*

Материал	Предел прочности на растяжение σ_B , МН/м ²	Модуль упругости E , ГН/м ²	Коэффициент термического расширения α , 10 ⁶ К ⁻¹	Коэффициент теплопроводности к при 373 К, Вт/(м · град)	$\sigma_B/E\alpha$	$\sigma_B k_B/E\alpha \cdot 10^{-3}$
Оксид алюминия	145	350	8,8	30	47	1,4
Оксид магния	96	210	13,5	36	34	1,2
Оксид бериллия	145	300	9,0	220	53	11,5
Муллит	82	145	5,3	6,3	107	0,67
Кермет	1600	600	5,2	60	510	30
Кермет	1100	410	9,0	35	300	10,5
Упрочненная инструментальная сталь	2500	200	10	46	1250	57
Плавленый кремнезем	105	725	0,55	1,5	2640	4,0
Натрий-кальциевое стекло	70	69	9,0	1,0	113	0,1
Холоднотянутая медная проволока	410	117	14,0	380	250	95
Технический графит	20	10	3,0	150	670	100

* Для сравнения приведены некоторые виды неоксидных материалов (керметов, стекла, металла и графита).

Как показано в ч. 2, механизм пластического течения в кристаллических структурах состоит в движении дислокаций по определенным системам скольжения. И если в металлах дислокации могут легко перемещаться под действием низких напряжений (из-за ненаправленности металлических связей), то ковалентные (направленные) и ионно-ковалентные межатомные связи в керамиках обуславливают высокое сопротивление их движению. Величина барьера Котрелла, который надо преодолеть дислокации для осуществления движения, зависит от отношения G/K , где G – модуль сдвига, а K – модуль объемного (всестороннего) сжатия. Данное отношение определяется выражением

$$G/K = 3(1 - 2\nu) / 2(1 + 2\nu),$$

где ν – коэффициент Пуассона.

Для металлов $\nu \approx 0,3$ и $G/K = 0,37$, а в случае керамик $\nu = 0,1$ и $G/K = 1$. Следовательно, предел текучести, при достижении которого начинается движение дислокаций, в керамиках существенно выше, чем в металлах. В керамиках он приближается к напряжению, при котором они разрушаются. Именно поэтому кристаллические ковалентные керамики хрупки.

В чисто ионных керамиках связи менее направлены, их энергия определяется суммарным электростатическим взаимодействием чередующихся цепочек положительных и отрицательных ионов. В связи с этим сопротивление движению дислокаций достаточно низкое, пластическое течение в ионных монокристаллах получает значительное развитие. Однако оно выше, чем у металлов, поскольку в ионных кристаллах скольжение возможно по меньшему числу плоскостей, тогда как для металлов характерно наличие многих систем скольжения (см. ч. 2). Данные различия обусловлены тем, что ионы одного знака не могут быть ближайшими соседями, потому что в таком случае решетка теряет устойчивость. В результате поликристаллические вещества с ионным типом химической связи становятся более хрупкими, чем металлы, поэтому ионные поликристаллы склонны к образованию трещин по границам кристаллитов, хотя и более пластичны, чем ковалентные кристаллы.

В большинстве керамик отсутствие пластичности приводит к низким значениям предела прочности на растяжение, которые намного меньше величины теоретической прочности

для хрупких кристаллов. Последняя, согласно теории прочности хрупких кристаллов (см. ч. 1), равна $E/10$ (E – модуль упругости). Экспериментально также установлено, что керамические материалы гораздо лучше выдерживают напряжения сжатия, чем сдвиговые:

$$\sigma_{\text{сж}} > \sigma_{\text{раст}} > \sigma_{\text{сдв}}.$$

Это соотношение, как и сам факт хрупкого разрушения, нашло хорошее объяснение на основе рассмотрения дефектов в керамиках. К основным видам дефектов в керамиках относятся точечные дефекты (примеси, одиночные вакансии), вакансионные поры (колонии вакансий), а также микро- и нанотрещины.

Согласно теории Гриффитса (см. ч. 2), хрупкие материалы разрушаются не при теоретическом значении $E/10$ разрушающего напряжения, а при некотором меньшем напряжении, при котором инициируются небольшие трещины внутри кристалла или на его поверхности. Поскольку трещины являются концентраторами напряжений (см. ч. 2), возникает их быстрое разрастание. Это развитие трещины в керамике схематически показано на рис. 3.10, *а–в*. На конце (вершине) узкой острой трещины возникает максимум напряжения растяжения $\sigma_{\text{раст}} = F/S$, где F – сила, растягивающая кристалл; S – площадь поверхности, по которой происходит разрыв кристалла.

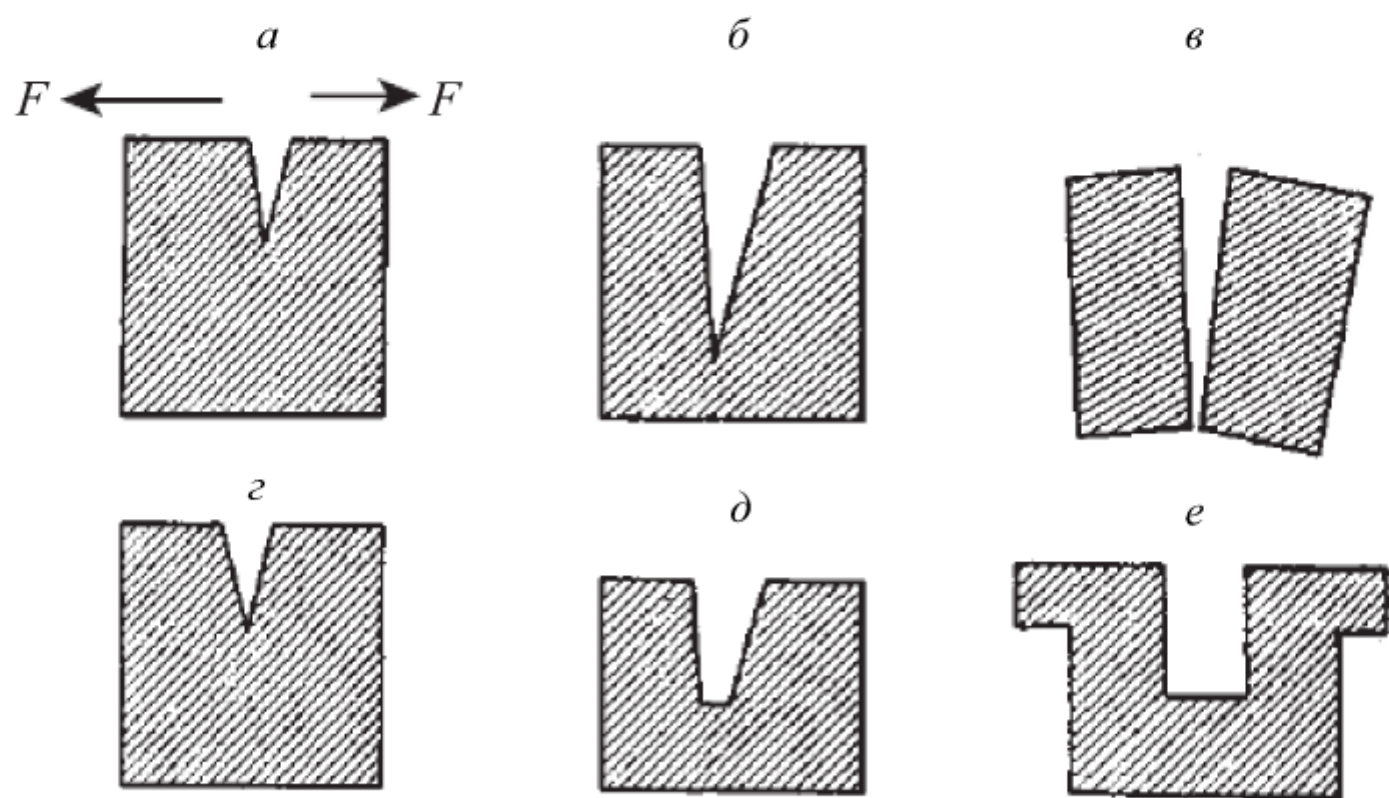


Рис. 3.10. Схематическое изображение формирования и распространения трещин в керамике (*а, б, в*) и металле (*г, д, е*) под действием растягивающих напряжений (показаны стрелками)

В вершине трещины величина S минимальна, а следовательно, значение $\sigma_{\text{раст}}$ максимально.

Если образец подвергать сжимающему усилию (рис. 3.11), то оно будет компенсировать $\sigma_{\text{раст}}$. Если же, наоборот, растягивать или подвергать кристалл сдвигу, то внешнее усилие складывается с внутренним, и трещина будет расширяться вплоть до разрушения образца (рис. 3.10, а–в).

В образце из пластичного металла (рис. 3.10, г–е) трещина при деформации расширяется, а угол при ее вершине увеличивается (трещина затупляется, см. ч. 2). Это вызывает уменьшение напряжения, и связи слева и справа от трещины рвутся, поскольку ослабляются. Далее они восстанавливаются, атомные плоскости смещаются. В результате размер образца увеличивается (рис. 3.10, е), т.е. он деформируется.

Количественно хрупкость кристаллической керамики характеризуют вязкостью, которая для керамик равна примерно $1\text{--}2 \text{ МПа/м}^{1/2}$. Напомним, что вязкость для металлов составляет примерно $40 \text{ МПа/м}^{1/2}$. Другие дефекты – примеси и микропоры – также являются концентраторами приложенного напряжения. Они ослабляют прочность межатомных связей, которые легко рвутся, поэтому пластическая деформация связей вокруг точечных дефектов затруднена. В результате на дефектах начинают развиваться трещины.

Понимание роли дефектов в хрупком разрушении стимулировало поиск путей повышения прочности керамик.

Первый способ повышения прочности керамик сводится к устранению таких дефектов, как поры, агломераты, химические примеси, которые являются источниками зарождения трещин. Для этого исходный порошок тщательно очищают и очень тонко размалывают с последующей плотнейшей упаковкой при прессовании. Технологическая схема состоит из следующих операций: осаждения из раствора частиц оксида металла, например TiO_2 , весьма малого диаметра ($< 1 \text{ мкм}$). Затем готовят специальную суспензию из данных частиц в органическом веществе (например, метаноле) с добавками полимера, который адсорбируется на частицах и предотвращает

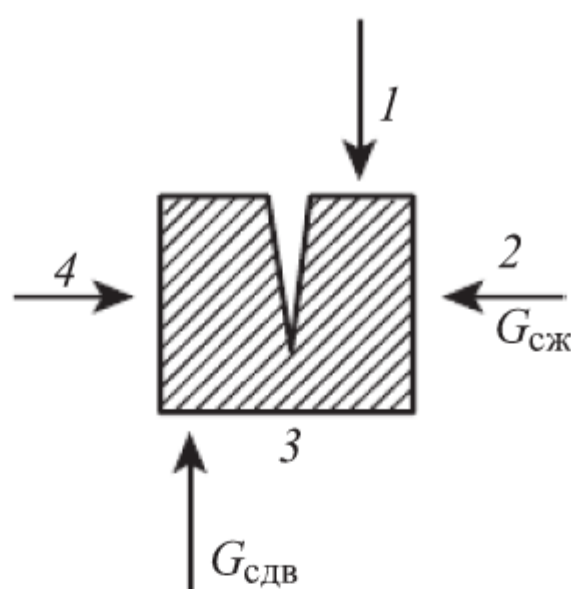


Рис. 3.11. Схема приложения разрушающих усилий к керамическому образцу:

1, 3 – сдвиговое усилие; 2, 4 – сжимающее усилие

их слипание в агломераты. Полученный порошок подвергают «контролируемой упаковке» (основная операция) с последующим спеканием. В результате материал должен иметь плотность, совпадающую с теоретической, т.е. он должен быть практически сплошным (беспористым).

Кроме традиционного прессования при большом давлении в пресс-формах с последующим спеканием в печах, применяют спекание в нагреваемой пресс-форме (спекание под давлением), динамическое прессование взрывом, электрофорез (движение частиц порошка с органополимерной оболочкой в электрическом поле) и др.

Важная операция в приведенной технологической схеме повышения прочности классической керамики – уменьшение размеров частиц для формовочной смеси (получение тонкого порошка). Помимо традиционного механического помола, применяется метод выщелачивания, а также лазерные технологии. Последние основаны на диссоциации органометаллических молекул типа $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ или молекул хлоридов типа SiCl_4 под влиянием лазерного излучения с энергией квантов, превышающей энергию диссоциации Q облучаемых молекул. В данном случае происходит фотолиз молекул, и частицы металла осаждаются в виде мелкодисперсного порошка на специальную подложку из газа органометаллического или хлоридного соединения в реакционной камере. Затем осажденный порошок легко собирается с подложки.

В области спекания усилия исследователей и технологов направлены на повышение прочности сцепления спрессованных частиц. При этом всегда существуют трудноразрешимые проблемы, связанные с возникновением пористости и распухания керамического образца вследствие эффекта Киркендала (последний связан с различием коэффициентов встречной диффузии разных элементов). Еще одной проблемой является формирование в оксидных керамиках дефектной структуры с кислородными вакансиями, приводящей к возникновению вакансионной пористости, что происходит за счет частичного восстановления оксидов либо оксидных оболочек образующих керамику частиц. В керамическом материале в области контактной границы твердых частиц последние насыщены вакансиями и даже вакансионными порами, ослабляющими прочность спекания. Отсюда понятно, что для улучшения спекания необходимо «залечить» вакансии и заполнить поры. Это достигается путем спекания с участием химических реакций в жидкой фазе. Например,

в шихту из спекаемых порошков SiC или Si_3N_4 добавляют оксиды редких металлов, реагирующих с SiO_2 , который всегда присутствует или же добавляется специально. При нагревании в результате реакции типа $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$ или $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$ образуются жидкие силикаты K_2SiO_3 , CaSiO_3 , способствующие лучшему спеканию за счет заполнения вакансионной пористости. Таким образом, первый путь повышения прочности керамических материалов традиционный, но с усовершенствованием способов очистки порошков, их уплотнения и спекания. Второй способ повышения прочности керамик сводится к повышению разрушающего напряжения до величин, близких к теоретическому пределу $E/10$. Для этого необходимо либо увеличивать пластичность (например, путем легирования) до такого значения, чтобы микротрещины не приводили к преждевременному разрушению, либо устранять причину зарождения микротрещин и торможения их роста под нагрузкой. В настоящее время наметилось несколько методов решения данной проблемы:

- использование тщательно приготовленных тонких стеклянных и керамических волокон (типа вискерсов, см. ч. 2), у каждого из которых прочность близка к теоретической. Чтобы реализовать подобную прочность, волокна заключают в пластичную металлическую или пластмассовую матрицу (что будет рассмотрено в п. 3.5);

- перестройка кристаллической структуры под давлением. Экспериментально установлено, что, например, тетрагональный диоксид циркония ZrO_2 под давлением переходит в моноклинный. Данное структурное превращение стимулируется в устье острой трещины, где из-за малой площади (малого радиуса кривизны) возникают большие напряжения (см. ч. 2). Объем моноклинной модификации кристаллического ZrO_2 на 3–5% больше, чем тетрагональной, поэтому расширяющиеся зерна ZrO_2 сжимают трещину, и она дальше не распространяется (рис. 3.12). Соответствующий способ упрочнения керамики состоит во включении в керамику ZrO_2 тетрагональной структуры в виде распределенных частиц. Трещина образуется, в ее острие происходит структурное превращение, и дальше она не развивается. В результате применения этого метода сопротивление хрупкому разрушению возрастает до $15 \text{ МПа/м}^{1/2}$. Разумеется, такой способ упрочнения пригоден лишь в ограниченных случаях с теми компонентами керамического материала, которые испытывают структурные превращения под давлением без изменения химического состава;

вому расширению разных зерен даже без влияния фактора анизотропии (происходит вследствие возникновения температурных градиентов, что часто связано с низкой теплопроводностью керамик). Термический удар при быстром охлаждении керамик с поверхностными дефектами (шероховатостями) обычно опаснее того, что происходит при быстром нагреве. При быстром охлаждении даже небольшие шероховатости (в основном связанные с границами кристаллитов) становятся концентраторами напряжений и могут превращаться в трещины.

Одной из причин разрушения керамик при термических ударах могут быть неоднородности состава по объему. Появление неоднородностей возможно как в исходной керамике, так и в процессе ее функционирования. Например, огнеупорные керамики, применяемые для футеровки мартеновских печей, способны взаимодействовать с веществами, которые выделяются в процессе плавки. Если такая керамика не обладает химической инертностью к этим веществам, состав ее поверхности будет изменяться. В результате этого она, например, может становиться более хрупкой и склонной к формированию поверхностных трещин, т.е. терять способность противостоять термическим ударам.

Из теории термоупругости следует, что для оценки сопротивления термическим напряжениям наиболее важным параметром, определяющим термическую стойкость керамического материала, является отношение упругой деформации при разрушении к некоторой «термической» деформации. При заданном градиенте температуры такая термическая деформация – это деформация, обусловленная термическим расширением, а параметр, который характеризует термическую стойкость, – величина $\sigma_B/E\alpha$, где σ_B – напряжение, при котором происходит разрушение; E – модуль Юнга; α – ТКР. Однако если градиент температуры возникает вследствие ее быстрого возрастания (например, из-за воздействия внешнего теплового потока), то параметром, устанавливающим стойкость, служит отношение $\sigma_B/k/E\alpha$, где k – коэффициент теплопроводности. Механические свойства отдельных видов керамик приведены ранее в табл. 3.3, согласно которой для металлов характерна высокая сопротивляемость термическому удару (это объясняется большой величиной k и малой величиной E), тогда как не все керамики обладают данным свойством.

Еще один подход к проблеме изучения сопротивляемости термическому удару основан на критерии хрупкого разруше-

ния Гриффитса (см. ч. 1). Он состоит в том, что вместо напряжения, при котором начинается разрушение, рассматривается способность образовавшейся трещины к катастрофически высокой скорости распространения путем быстрого превращения упругой энергии деформации вещества в поверхностную энергию излома. Из теории Гриффитса следует, что для обеспечения высокой сопротивляемости термическому удару необходим материал, сочетающий низкий предел прочности и большой модуль упругости с высокой энергией разрушения. Отметим, что такое сочетание свойств противоположно тому, что вытекает из теории термоупругости.

Электрические, магнитные и оптические свойства обычных керамик весьма разнообразны, но рассматриваются здесь очень кратко, поскольку лучшими свойствами обладают так называемые специальные керамики (могут содержать не только оксиды), описание которых дано ниже.

Значительная ширина запрещенной зоны у многих классических оксидных керамик приводит к тому, что они обладают свойствами диэлектриков, поскольку в них отсутствуют свободные электроны. В связи с этим большинство керамик широко используется в электротехнике в качестве изоляторов. Керамики с узкой запрещенной зоной обладают свойствами полупроводников.

Как следует из природы химической связи, многие вещества с ионным типом химической связи содержат электрические диполи, которые взаимодействуют между собой, а также могут изменяться под действием внешних воздействий (температуры, механических деформаций, электрического поля). В некоторых керамиках, например в титанате бария BaTiO_3 , диполь-дипольное взаимодействие способно приводить к спонтанной поляризации (ориентации) диполей и явлению сегнетоэлектричества (см. ч. 1).

Наличие магнитных моментов у атомов отдельных керамик, существование которых связано со спином электронов, и взаимодействие между ними ведет к ферромагнетизму целого класса керамик, получивших название ферритов (см. п. 3.3.6). Последние как непроводящие или слабо проводящие магнитные материалы находят применение во многих высокочастотных устройствах.

Примеси в ряде керамик полупроводникового типа приводят к тому, что они могут поглощать падающее на них электромагнитное излучение, а затем вновь его испускать в виде

когерентного пучка, в котором все волны находятся в фазе и распространяются в одном направлении. Такие материалы могут быть использованы в качестве активных элементов твердотельных лазеров и мазеров, а также в оптоэлектронике (светоизлучающие диоды и др.).

Кристаллические структуры керамик многочисленны и разнообразны. Они изменяются от кубической структуры MgO до слоистой структуры слюды и волокнистой структуры асбеста (водного силиката магния). Подобные структуры часто обладают низкой симметрией, которая может быть причиной пьезоэлектрических свойств – образования статического заряда в результате механической деформации. В качестве примера назовем кварц (одну из кристаллических форм SiO_2), который находит применение в электронных генераторах колебаний. Отсутствие у большинства керамик свободных электронов служит причиной того, что керамические материалы плохо проводят не только электричество, но и тепло, поэтому из них часто изготавливают теплоизоляторы. Упомянутые особенности строения обуславливают также прозрачность высококачественных высокоплотных керамик. При обычных методах производства у них сохраняется значительная остаточная пористость, которая делает их полупрозрачными, а чаще непрозрачными.

3.3.4. Цемент и бетон

Одним из важных видов материалов, относящихся к керамике (наряду с фарфором, кирпичом и черепицей), которые широко применяются в энергетике и энергосбережении при создании ограждающих конструкций разного типа, является *бетон*. Для его приготовления используется *цемент*, состоящий, как уже отмечалось, из смеси следующих соединений: извести CaO , глинозема Al_2O_3 и кремнезема SiO_2 . Для получения бетона цемент смешивают с заполнителями (песком, грубыми кусками дробленой горной породы и т.п.) и водой. Цемент с водой образует тестообразную пластичную массу, которая формуется и после протекания сложных химических реакций схватывания превращается в бетон – твердый хрупкий материал с высокой прочностью на сжатие.

Процесс твердения цементной смеси и превращения ее в бетон сопровождается рядом химических реакций, связанных в первую очередь с присутствием в ней извести. Отметим, что

известковый раствор фактически является историческим предшественником бетона, поскольку он как керамический материал известен и используется уже свыше 5000 лет в строительстве домов. Кратко рассмотрим процесс превращения цемента в прочный бетон, начиная с протекающих в известковом растворе реакций.

Для получения из известкового раствора прочного керамического материала сначала необходимо получить негашеную известь CaO (путем нагрева известняка или мела CaCO_3 для удаления из них диоксида углерода). Затем ее смешивают с водой, в результате чего получается гидроксид кальция Ca(OH)_2 – гашеная известь. Протекающая реакция гашения экзотермична, она сопровождается большим выделением тепла и приводит к увеличению объема на 20%. После гашения известь представляет собой белый порошок с размерами частиц порядка 2 мкм. При избытке воды из него получается хорошо диспергированная тестообразная масса, которую можно смешивать с песком и формовать. При высыхании известкового раствора формируется твердый материал невысокой прочности, состоящий из частиц песка, сцепленных между собой слоем извести. Последующее твердение этого материала происходит благодаря взаимодействию известкового слоя, сцепляющего частицы заполнителя (песка), с углекислым газом воздуха, при котором вновь образуется карбонат кальция.

Таким образом, процесс превращения известкового раствора в строительный материал связан со следующими реакциями:

- обжиг или прокаливание известняка – $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$;
- гашение извести – $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$;
- карбонизация (схватывание и упрочнение) извести – $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Процесс схватывания и упрочнения известкового раствора с заполнителем происходит медленно и начинается с поверхности. В толстых слоях схватывание никогда не достигает центра, что существенно снижает прочность материала как целого. Кроме того, оно не может осуществляться под водой.

Известковый раствор, который твердеет благодаря реакции с водой и остается твердым под водой, называют *гидравлической известью*. Ее получают при перемешивании гашеной извести с мелкодисперсным и поэтому чрезвычайно реакционноспособным кремнеземом (например, вулканическим пеплом либо раздробленными в тонкий порошок черепицей или кирпичом). В гидравлической извести, широко используемой еще

древними римлянами, формируется дикальций-силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, который медленно твердеет при гидратации по тому же механизму твердения, который описан ниже для цементов.

Первый цемент был получен еще в XVIII в., когда было обнаружено, что добавление в обжигаемый известняк некоторого количества глины также позволяет получать гидравлическую известь. Этот материал стал предшественником современного цемента, однако в отличие от него содержит свободную негашеную известь, которая при гашении разрушает продукт обжига, позволяя избежать помола. Благодаря обжигу при более высоких температурах и применению флюсов современный цемент характеризуется высоким содержанием трикальций-силиката $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Именно данное вещество обеспечивает более быстрое твердение цементной смеси и получение более прочного, чем на основе одной гашеной извести, керамического материала – цемента.

Цементы состоят в основном из силикатов и алюмината кальция. Их типичный состав: 65 вес.% CaO , 20 вес.% SiO_2 , 5 вес.% Al_2O_3 и примерно 10 вес.% других веществ, включая Fe_2O_3 . Первый цемент получил название *портландцемента* (от наименования местечка Портланд-Билл на южном берегу Англии, где имеется известняк, по составу близкий современному цементу).

При производстве цементов материалы, содержащие известь (известняк, мел или ракушечник), перемешиваются с глиной (смесь кремнезема и глинозема). Оксид железа Fe_2O_3 обычно содержится в сырье или добавляется специально. Исходная смесь подвергается тонкому измельчению (помолу) и обжигается во вращающейся печи при температуре около 1773 К.

Помол осуществляется сухим, мокрым или комбинированным способами. При мокром способе известняк и глину измельчают в мокром состоянии при влажности 50–60 об.%; при комбинированном – сырьевые компоненты измельчаются в мокром состоянии, а перед обжигом высушиваются.

Обжиг сырьевой смеси осуществляется во вращающихся печах длиной 70–240 м и диаметром 3–4 м. В процессе обжига более легкоплавкие глинозем и оксид железа образуют жидкую фазу, в которой растворяются, в реакцию с ней вступают тугоплавкие известь и кремнезем. В результате возникают дикальций- и трикальций-силикаты, которые выпадают из рас-

плава в виде кристаллитов. Полученное вещество было названо клинкер. Наличие жидкой фазы существенно для хода процесса формирования клинкера, так как скорость реакций в твердой фазе, например при обжиге содержащего глину известняка, очень мала. Для производства же цемента важно, чтобы в нем после обжига не оставалось свободной гашеной извести, которая будет разрушать бетон из-за гидратации.

Ниже в порядке уменьшения содержания перечисляются соединения, являющиеся продуктами описанных выше реакций получения клинкера, а затем обычного портландцемента (приведено также их типичное объемное содержание):

- трикальций-силикат $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (45%);
- дикальций-силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (30%);
- трикальций алюминат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (10%);
- тетракальций-алюмоферрит $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (10%);
- остальное (5%).

Соотношение между перечисленными соединениями в клинкере – *минералогический состав* – определяет скорость твердения бетона и выделение тепла в нем, а также сопротивление действию воды, содержащей сульфатные соединения. К полученному клинкеру добавляют несколько процентов гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а затем смесь размалывают в очень тонкий порошок, который и является цементом. Роль гипса состоит в ограничении скорости гидратации трикальций-алюмината. При отсутствии гипса частицы схватываются слишком быстро.

Происходящие при смешении частиц цемента с водой реакции гидратации очень сложны. Для полной гидратации и достижения наибольшей прочности обычно смешивают около двух весовых частей цемента с одной частью воды. Следует подчеркнуть, что твердение бетона не связано с процессом испарения воды. В действительности часто необходимо принимать специальные меры для того, чтобы до окончания гидратации предотвратить поверхностное испарение и доступ воздуха в твердеющий бетон. Однако избыточная вода также нежелательна, поскольку она приводит к пористости бетона и тем самым к уменьшению его прочности, хотя и облегчает процесс перемешивания и укладки цемента.

Конечными продуктами гидратации цемента при формировании бетона являются соединения, приведенные в табл. 3.4. Различные промежуточные реакции слишком сложны и здесь не рассматриваются.

Самый важный продукт гидратации – гидрат трикальций-дисиликата, более известный как *тоберморитовый гель*, со-

Таблица 3.4. Химические реакции (исходные вещества и конечные продукты) при гидратации цементного порошка

Компонент цемента	Содержание, %	Реакция	Гидратированный цемент
Трикальций-силикат	45	$2(3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Ca(OH)}_2$	Гидрат силиката кальция + гидроксид кальция
Дикальций-силикат	30	$2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Ca(OH)}_2$	Гидрат силиката кальция + гидроксид кальция
Трикальций-алюминат	10	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 12\text{H}_2\text{O} + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca(OH)}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 30\text{H}_2\text{O} + 3(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 36\text{H}_2\text{O}$	Гидрат тетракальций-алюмината Гидрат моносульфоалюмината
Тетракальций-алюмоферрит	10	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 10\text{H}_2\text{O} + 2\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow 6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$	Гидрат алюмоферрита кальция

стоящий из наночастиц дикальций-силиката и трикальций-силиката. В тоберморите (высушенном геле) размер частиц обычно составляет величины порядка 10 нм, а размер зерен в сухом цементном порошке – около 10 мкм. Затвердевший портландцемент содержит также кристаллиты гидроксида кальция и непрореагировавшие частицы цемента, которые оказались изолированными от воды поверхностными слоями нерастворимых продуктов гидратации, что является причиной повторной, более слабой реакции схватывания в превращенном в тонкий порошок затвердевшем цементе.

Благодаря процессу адгезии, вследствие формирования ионных связей между частицами тоберморита в тоберморитовом геле и частицами других веществ в цементном порошке, составные части бетона формируют твердую массу. Эти специфические силы адгезии очень велики, в том числе из-за мелкодисперсного состояния частиц в геле, и, следовательно, развитости удельной поверхности, которая достигает примерно $3 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$. Уникальная комбинация свойств тоберморитового геля (высокие удельные силы адгезии) и большая удельная поверхность обуславливают высокие значения силы сцепления между частицами в затвердевшем цементе (бетоне).

Изменения структуры и свойств материала начинаются сразу после смешивания цемента с водой, а затем непрерывно продолжаются из-за целой серии параллельных реакций, поэтому принято выделять следующие основные стадии превращения цементной смеси в бетон:

- первая стадия – способность водно-цементного теста поддаваться обработке (формовке, укладке) практически не изменяется, кроме того, она может поддерживаться непрерывным перемешиванием;

- вторая стадия – начинается процесс схватывания, тесто делается менее мягким. В обычном портландцементе схватывание начинается не позднее чем через 30 мин и завершается менее чем за 10 ч. На стадии схватывания цементное тесто теряет пластичность и превращается в хрупкое твердое тело;

- третья стадия – протекают различные химические реакции, которые ведут к упрочнению (твердению) цементной смеси и превращению ее в бетон. Зависимость прочности бетона разного состава от времени показана на рис. 3.14. Продолжительность этой стадии достигает обычно 25–30 дней, хотя химические процессы упрочнения могут длиться годами. В начале и в конце процесса твердения преобладают разные типы реакций. Наиболее

высокая скорость гидратации, контролируемая добавками гипса, у алюмината кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, после чего в реакцию вступает трикальций-силикат $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Гидратация же $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ занимает существенно больший период времени.

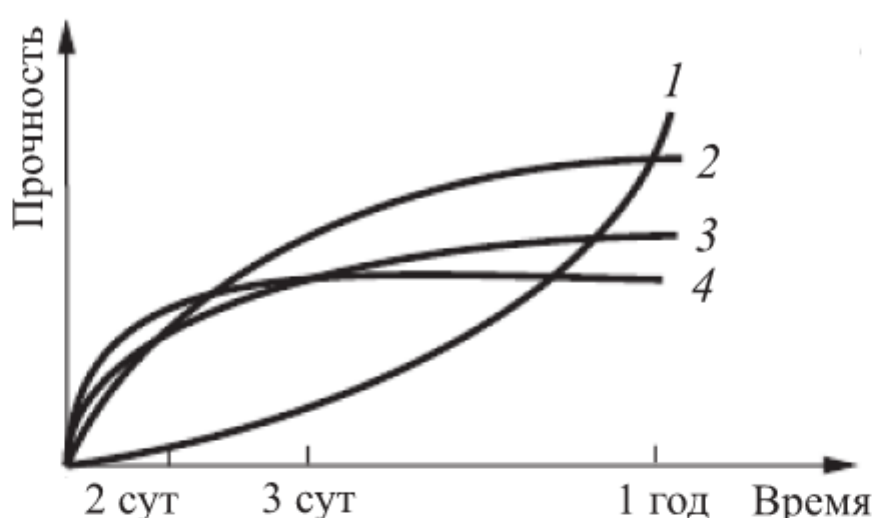


Рис. 3.14. Зависимость прочности бетона из портландцемента от времени твердения:

1 – обычный цемент; 2 – быстротвердеющий цемент; 3 – стойкий цемент в содержащей сульфаты среде; 4 – цемент с малым тепловым эффектом

Составы портландцементов подбираются таким образом, чтобы обеспечить получение бетонов с широким набором свойств. Как уже упоминалось, минералогический состав (относительная концентрация соединений в клинкере) играет более важную роль, чем относительное содержание оксидов в целом. В табл. 3.5 приведены типичные составы цементов различного назначения. Из табл. 3.5 следует, что для более быстрого твердения (например, достижения почти полной прочности за 3 дня), доля $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ должна увеличиваться. Для этого повышают отношение содержания извести к кремнезему в исходной смеси, а также подвергают клинкер, а затем и цементную смесь, более тонкому измельчению и тщательному перемешиванию.

Удельные тепловыделения при гидратации соединений трикальций-алюмината $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, трикальций-силиката $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и дикальций-силиката $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ соответственно равны 870, 500 и 260 Дж/г. Таким образом, при использовании первых двух соединений в бетоне при строительстве больших сооружений (гидроэлектростанций, дамб и др.) выделяющееся во время гидратации тепло может приводить к возникновению температурных градиентов и последующему растрескиванию. В данном случае необходимо применять сорта цементов с малым тепловым эффектом гидратации, что достигается уменьшением содержания $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и соответствующим возрастанием доли $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, поскольку взаимодействие последнего с водой сопровождается меньшим тепловыделением и протекает медленнее.

Таблица 3.5. Средний состав различных сортов портландцемента

Сорт цемента	Содержание оксидов, %					Минералогический состав, %				
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Осталь- ное	3CaO·SiO ₂	2CaO·SiO ₂	3CaO·Al ₂ O ₃	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	Свобод- ный СаО
Обычный Быстротвердеющий Стойкий в среде, содержащей сульфаты С малым тепловым эффектом	64,6	21,3	6,1	2,6	5,4	43	29	11	8	1,4
	64,3	20,8	5,2	3,0	6,7	50	21	9	9	1,8
	62,3	21,2	4,0	5,6	6,9	49	24	1,5	17	1,9
	61,9	25,4	4,6	2,1	6,0	16	61	9	6	0,8

Затвердевший цемент часто подвергается химической коррозии. Это происходит при наличии его прямого контакта с грунтовыми водами или горячей водой в гидротермальных станциях, содержащими, например сульфат кальция. Соединения серы взаимодействуют с кристаллитами гидроксида кальция и гидрата-алюмината кальция, образуя продукты, которые обладают почти вдвое большим объемом. Следовательно, стойкий к воздействию сульфатов цемент должен содержать мало $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и много $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$.

Важнейшим показателем прочности бетона является предел прочности на сжатие σ_c . Он зависит от многих факторов, в частности от свойств и относительного содержания компонентов бетона — цемента, песка, грубого заполнителя и воды. Прочность бетона зависит также от способа перемешивания компонентов, температуры и влажности окружающей среды и, конечно, от продолжительности выдерживания.

Прочность на растяжение бетонов слишком мала и не представляет никакой практической ценности. При испытаниях на относительную прочность все перечисленные факторы должны быть определены точно. Отношение содержания воды к цементу имеет большое практическое значение, так как с увеличением доли воды в цементном тесте прочность бетона быстро падает (рис. 3.15) из-за увеличения его пористости. Однако, чем меньше содержание воды, тем труднее перемешивать и укладывать бетон из-за низкой пластичности цементной смеси. В связи с этим для полной гидратации (и соответственно достижения максимальной для каждого конкретного сорта бетона прочности) отношение массы воды к массе цемента должно быть равным 0,4. В данном случае 0,25 необходимо для обеспечения химического взаимодействия, а 0,15 — для формирования тоберморитного геля.

Размеры частицы заполнителя и его объем необходимо подбирать так, чтобы плотнейшим образом заполнить пространство при формировании бетона, что позволяет получить плотный материал с минимальным количеством дорогого

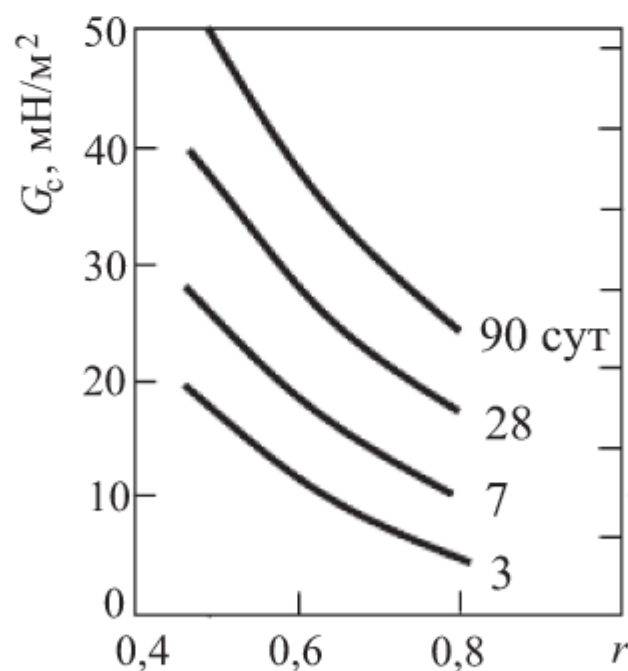


Рис. 3.15. Зависимость предела прочности бетона на сжатие σ_c от отношения массы воды к массе цемента r и времени выдержки (сутки)

цемента. Обычно для плотнейшей упаковки частиц бетона используют несколько их фракций с различными размерами — от 50 до 0,25 мм (условно принято считать заполнитель грубым, если размер частиц превышает 5 мм). Количество цемента должно быть достаточным для полного покрытия и связывания всех частиц заполнителя. В наиболее распространенных смесях обычных бетонов отношение объемов цемента, песка и заполнителя составляет 1 : 2 : 4.

3.3.5. Керметы

Достижения материаловедения в значительном повышении прочности и снижении хрупкости привели к использованию в машиностроении конструкционных керамических материалов. Последние часто называют минералокерамиками, металлокерамиками или керметами. Керметы применяются для изготовления режущего (металлообрабатывающего) инструмента и деталей двигателей. На начальном этапе материаловедения керамик одним из главных преимуществ этого инструментального материала было то, что в нем отсутствовали дефицитные и дорогостоящие компоненты. Основным компонентом, используемым при изготовлении металлокерамики, являлся технический глинозем (диоксид алюминия), который подвергался спеканию при высоких температурах, обычно выше 2223 К. Твердость такой металлокерамики довольно высока, а теплостойкость после специальной термообработки составляет 1373–1473 К. К тому же окисляемость металлокерамики намного превосходит твердые сплавы, хотя по механическим свойствам она им уступает. Именно потому обработка металлокерамик должна происходить без ударов и применения быстрого охлаждения.

Большинство современных *керметов* состоит из частиц кристаллического твердого оксида, карбида или нитрида тугоплавкого металла, которые часто связаны в одно целое металлической матрицей. Первым примером такого типа керметов был карбид вольфрама в кобальтовой матрице. В ряде случаев к керметам относят также тугоплавкие сплавы, полученные не плавлением компонентов, а методами порошковой металлургии. При этом спрессованные порошковые смеси из тугоплавких металлов проходят высокотемпературную термообработку для интенсификации процессов диффузии. Часто керметы первого типа называют *цементированными карбидами* или *твердыми сплавами* (иногда просто керамиками).

Керметы изначально разрабатывались в качестве материалов для изготовления режущего инструмента, хотя в дальнейшем их технические функции существенно расширились. В связи с этим перед изучением методов получения и структуры керметов рассмотрим основные свойства, которыми они должны обладать для изготовления резцов, фрез, сверел, фильер волоочильных станков:

- переносимость высоких локальных концентраций напряжений (сжимающие напряжения вблизи режущей кромки инструмента; растягивающие напряжения в точках, удаленных от режущей кромки);

- стойкость к высоким температурам, быстрым температурным изменениям (локальные термоудары) и резким пространственным перепадам (градиенты) температур, возникающих при трении режущих кромок об обрабатываемую деталь, поскольку инструмент должен сохранять прочность и противостоять окислению;

- высокая стойкость к истиранию, ведущему к износу инструмента;

- диффузия и адгезионное взаимодействие между материалом инструмента (керметом) и материалами обрабатываемых деталей должны быть минимальными.

Критичность каждого из перечисленных свойств, а следовательно, выбор вида и состава материала для изготовления режущего инструмента зависит от конкретных условий его работы, а также от типа обрабатываемых деталей. Отметим лишь, что высокий предел прочности на сжатие и большая твердость при повышенных температурах, которые часто считаются наиболее важными критериями для выбора материала инструмента, отражают только часть предъявляемых к ним требований. В связи с этим простые закаленные высокоуглеродистые (до 0,6–1,4 вес.% C) инструментальные стали (самый распространенный материал для несложных условий эксплуатации – использование в штампах, требующих лишь сопротивления износу и способности сохранять острые кромки) при изготовлении из них металлорежущего инструмента обнаруживают ряд недостатков:

- быстрое падение твердости при увеличении температуры выше 473 К;

- ограниченное сопротивление износу, которое хотя и возрастает с повышением концентрации углерода, но за счет повышения вязкости;

- закаливание в воде, что ведет к короблению и растрескиванию при термообработке.

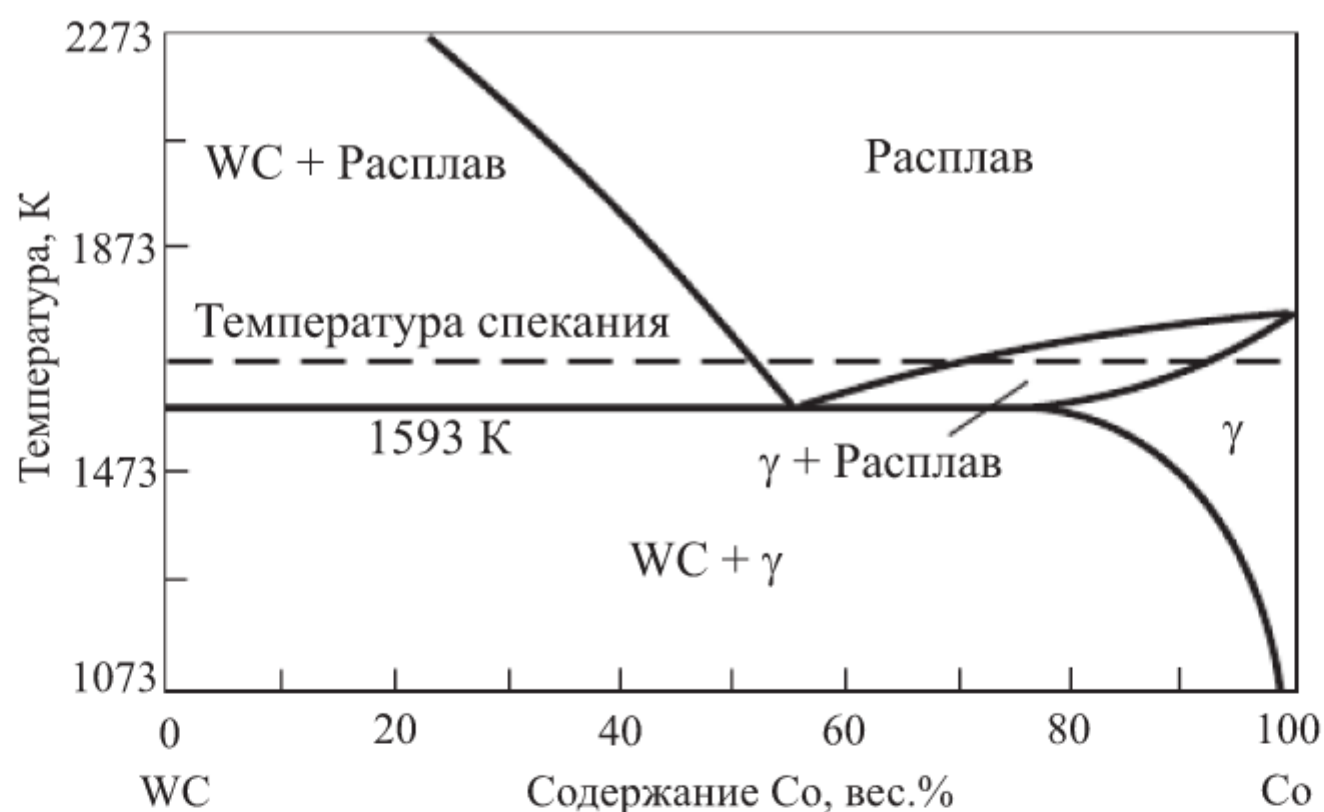


Рис. 3.16. Квазибинарная диаграмма состояния системы WC–Co

Замена этих простых высокоуглеродистых сталей легированными (или недеформирующимися) инструментальными сталями, как правило, включающими вольфрам и марганец, резко улучшило режущие свойства инструмента. В так называемых быстрорежущих сталях (кроме железа содержат 18 вес.% W, 4 вес.% Cr, 1 вес.% V и 0,7 вес.% C) горячая твердость возрастает во время нагрева до 873 К, в результате чего скорость резания увеличивается с менее чем 1 м/мин до более 30 м/мин.

Быстрое развитие инструментальных материалов связано с переходом от твердых сплавов на основе железа (сталей) к керметам. Первым керметом такого рода был твердый квазибинарный сплав карбида вольфрама с кобальтом, диаграмма состояния которого представлена на рис. 3.16. Использование кермета состава WC – (6–20) вес.% Co в резцах токарных станков увеличило скорость резания до 300 м/мин при сохранении высокого сопротивления износу и вязкости (выдерживании микроударов режущих кромок при эксплуатации). Он применяется также в буровом инструменте.

Структура данного типа керметов имеет следующий вид. Карбид вольфрама является твердой хрупкой керамикой и обладает простой гексагональной кристаллической решеткой (рис. 3.17). Кобальт, будучи пластичным металлом с гексагональной плотноупакованной структурой, при расплавлении смачивает карбидную фазу WC и образует с ней прочные адгезионные связи. Хотя в целом основа кермета (WC) остается хрупкой, наличие в нем кобальта увеличивает примерно на по-

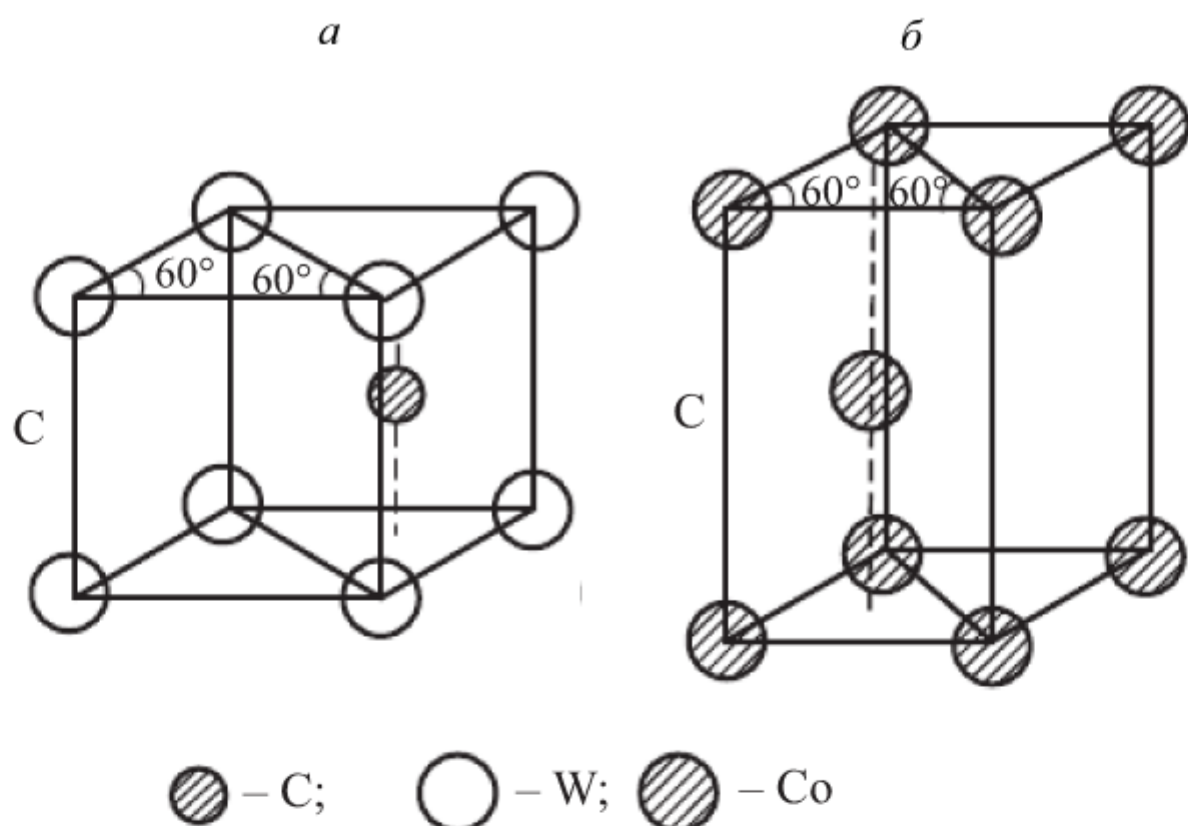


Рис. 3.17. Кристаллические структуры монокарбида вольфрама (а) и кобальта (б)

рядок достижимую пластическую деформацию и поглощенную до разрушения энергию по сравнению с чистым карбидом вольфрама.

Производство керметов типа WC–Co осуществляется в несколько стадий. Сначала получают тонкие порошки (с размерами порядка микрометров) карбида вольфрама и кобальта путем мокрого помола в шаровых мельницах. Затем изготавливается их смесь с нужным сочетанием компонентов, которая либо прессуется, а затем подвергается высокотемпературной обработке в печах (спекается), либо сразу подвергается горячему прессованию (спеканию под давлением). Спекание изделий проводится при температуре чуть ниже температуры плавления кобальта (около 1673 K).

Изучим механизм получения прочного кермета, рассматривая его как квазибинарный сплав (см. рис. 3.16). Очевидно, что при температуре спекания атомы вольфрама и углерода диффундируют из WC в твердый кобальт. Несмотря на то что температура спекания лежит ниже температур плавления WC (2873 K) и Co (1765 K), при сплавлении компонентов (Co и WC в присутствии свободного углерода) в результате перитектической реакции (она не показана на рис. 3.16) образуется жидкая фаза. При достижении содержания WC в кобальте примерно равным 30 вес.%, кермет переводится полностью в жидкое состояние. Полученный расплав, проникая в пустоты спрессованной смеси и растворяя все большее количество

WC, способен смачивать оставшиеся (нерастворенные) частицы карбида вольфрама, пока при 50 вес.% WC не будет достигнут равновесный состав квазибинарного сплава WC–Co. Во время спекания спрессованной заготовки происходит также рекристаллизация, приводящая к росту зерен WC, и уменьшение объема примерно на 50% (за счет снижения числа пор). При охлаждении жидкая фаза затвердевает при температуре примерно 1593 К по эвтектической реакции с выделением зерен карбида. Дальнейшее выделение частиц карбида наблюдается в твердом состоянии при понижении температуры кермета до комнатной температуры, при которой WC практически нерастворим в кобальте.

На самом деле процесс формирования кермета значительно сложнее, чем описано выше, исходя из квазибинарной диаграммы (см. рис. 3.16). В частности, это отражает изотермическое сечение при 1673 К диаграммы фазовых состояний тройной системы WC–Co–C, представленной на рис. 3.18. Из диаграммы следует, что за реальное время спекания редко достигается равновесие компонент, а большинство изменений фазового состава кермета при этом определяется кинетикой различных реакций, происходящих в твердом состоянии. Кроме того, карбид вольфрама не всегда является эквиатомным (WC), а обязательно содержит свободный графит и (или) соединение иной стехиометрии (W_2C). При спекании тройная эвтектика обуславливает появление некоторого количества жид-

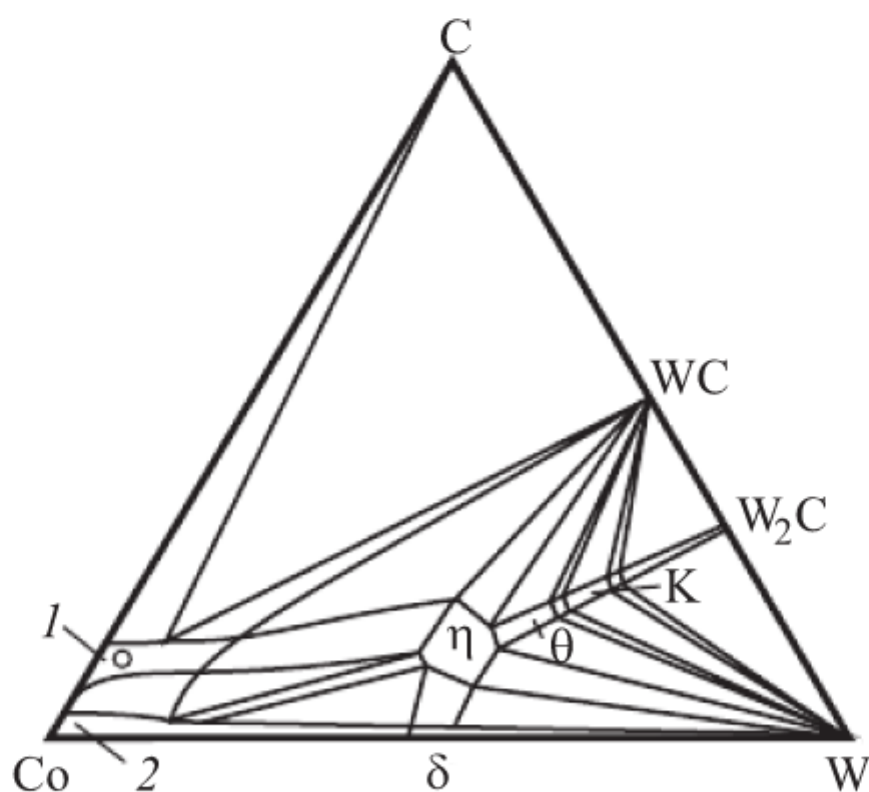


Рис. 3.18. Изотермическое сечение диаграммы равновесия тройной системы W – Co – C при 1673 К:

1 – тройная эвтектика; 2 – расплав

кой фазы при такой низкой температуре, как 1553 К, тогда как двойная эвтектика Co-C плавится при более высокой температуре (1588 К). Как видно из диаграммы на рис. 3.18, возможно также образование множества других фазовых состояний (например, η -, θ -, κ -фаз).

Схематичное изображение типичной микроструктуры керметов на основе карбида вольфрама, соответствующее описанному выше процессу их образования, дано на рис. 3.19. Здесь демонстрируется структура кермета, состоящего из мелких частиц карбида вольфрама (иногда с добавками карбидов титана и тантала), которые окружены кобальтом. В таких керметах обычно присутствуют три фазы: вытянутые темные частицы WC , серые частицы неправильной формы – частицы твердых растворов TiC-TaC-WC и светлая кобальтовая связующая оболочка. Данный материал широко используется для резания чугуна и цветных металлов.

С момента создания керметов типа WC-Co для изготовления режущего инструмента был предложен ряд более сложных композиций, в которых карбид вольфрама полностью или частично заменяется другими карбидами, например TiC , TaC , MoC и др. Такие керметы дали лучшие результаты при высокоскоростном резании стали. При добавлении в них карбонитрида титана и дополнительно Ta(Nb)C , Mo_2C и VC получают керамики, используемые в инструменте для бурения скважин. Очевидно, что в керметах с низким содержанием кобальта (не выше 6 вес.%) частицы карбида не могут быть разделены сплошной оболочкой из кобальта. В этом случае считается, что карбидные кристаллиты формируют сплошной трехмерный каркас. Присутствие тонкой цементирующей пленки при несколько больших содержаниях кобальта хорошо объясняет

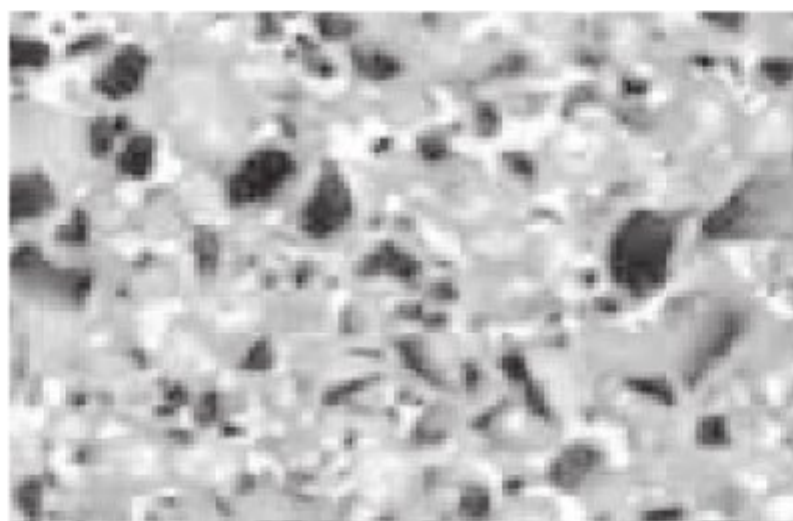


Рис. 3.19. Микроструктура кермета карбид–металл со структурой ядро–оболочка

возрастание модуля сдвига от 500 МН/м² в чистом спеченном WC до 1,7 ГН/м² в кермете. Хотя пластическая деформация тонкой пленки ограничена соседними твердыми частицами WC, пленка все же препятствует перемещению трещин через непрерывную карбидную фазу. Эксперименты показывают, что при еще более высоких содержаниях кобальта частицы WC заключены (погружены) в кобальтовую матрицу.

Физические свойства инструментальных материалов приведены в табл. 3.6.

Таблица 3.6. Сопоставление физических свойств различных инструментальных материалов

Свойство	Быстрорежущая сталь Fe – 18 вес.% W – 4 вес.% Cr – 1 вес.% V – 0,7 вес.% C	Кермет WC–Co	Al ₂ O ₃ – 1 вес.% MgO	Al ₂ O ₃ – 10 вес.% TiO
Размер частиц, мкм	10	2	3	2
Предел прочности на изгиб, МН/м ²	3500	1600	600	600
Предел прочности на сжатие, МН/м ²	4100	4500	3000	3500
Твердость, у.е.	740	1800	1570	1660
Максимальная рабочая температура, К	600	900	1000	1000

Развитие применения керметов показывает, что инструменты из них позволяют существенно повысить скорость резания при высокой долговечности резцов, это значит, что КПД резцов повышается, а энергетическая составляющая в стоимости изготавливаемого изделия существенно снижается. Тем самым использование инструментов из керметов способствует энергосбережению.

В последние 20–30 лет значительные усилия были направлены на разработку керметов на основе высокотемпературных конструкционных материалов, применимых для изготовления лопаток газовых турбин. Здесь более важными свойствами, чем твердость и сопротивление износу, являются сопротивление термическим ударам, предел ползучести и ударная вязкость при высоких температурах. В связи с этим соотношение между твердой частью кермета и металлом изменяется в направлении увеличения доли металлической фазы, количество которой достигает 30–80 вес.%. До настоящего времени получение необходимых свойств оказывается невыполнимой задачей. Изначально внимание уделялось главным образом созданию керметов на основе твердых оксидов, особенно Al₂O₃–Cr и Al₂O₃–Cr–Mo,

поскольку они характеризуются наилучшей стойкостью против окисления. Из карбидных керметов только материалы на основе TiC имеют сопоставимое сопротивление окислению и несколько лучшие механические свойства. В табл. 3.7 представлены характеристики некоторых оксидных и карбидных керметов, сопоставленных с известным твердым никелевым сплавом.

Таблица 3.7. Сопоставление высокотемпературных конструкционных материалов на основе керамики Al₂O₃, керметов на ее основе и металлического сплава Ni–C–Cr

Материал Состав материала, вес. %	Керами- ка Al ₂ O ₃	Керметы					Сплав- нимоник (Ni–C–Cr)
		ЛТ1	ЛТ1Б	ЛТ2	К163Б	40Н	
Al ₂ O ₃	99	23	18	15	—	—	—
TiC	—	—	—	—	57	54	—
Cr	—	77	60	25	—	—	10
Ni	—	—	—	—	30	40	55
W	—	—	—	60	—	—	—
Mo	—	—	20	—	5	—	5
Другие компоненты	—	—	2 вес. % TiO ₂	—	8	6	20 вес. % Co
Свойства материала							
Плотность	3,9	5,9	6,0	8,8	6,0	6,1	8,0
Коэффициент терми- ческого расширения, 10 ⁶ К ^{–1}	7,2	8,9	8,5	8,4	—	—	19,7
Теплопроводность, Вт/(м · град)	30	17	—	—	34	—	13
Предел прочности на разрыв, МН/м ² :							
293 К	310	310	390	510	1120	950	1250
1273 К	—	—	—	—	—	—	125
1423 К	—	125	200	310	—	—	—
100-часовое разру- шающее напряже- ние, МН/м ² :							
1173 К	—	240	—	250	—	210	—
1273 К	—	220	—	135	—	80	—
Ударная вязкость, Дж/см ²	0,34	0,25	0,37	13,5	14,2	24	—
Окисление (увеличе- ние массы при 1273 К за 100 ч), мг/см ²	0	1,66	0,80	10,4	28,9	1,43	—

Создание высокотемпературных керметов с небольшой плотностью и повышенной термо- и износостойкостью позволило использовать их для изготовления деталей двигателей и лопаток турбин, что дало возможность повысить КПД машин и энергетических установок. Еще одной перспективной областью применения высокотемпературных керметов является производство механических уплотнений и втулок в клапанах автомобильных двигателей и вентилях в горячих водопроводных линиях. Это помогает экономить расход воды (а следовательно, и энергии), который обычно значителен при использовании резиновых или фибровых уплотнений.

Важное преимущество керметов – их стойкость к химическим воздействиям, что позволяет с успехом использовать керметы также в вентилях трубопроводов, предназначенных для перекачки агрессивных жидкостей.

3.3.6. Специальные керамики

Термин «специальные керамики» в данном пункте применяется для различных композиций на основе кристаллических и аморфно-кристаллических оксидов, карбидов и нитридов с очень низкой (близкой к нулевой) пористостью. Такие керамики обладают рядом уникальных свойств и могут применяться в ядерных реакторах (оксиды бериллия и урана), специальных подшипниках и инструментах (например, карбид бора с самой высокой твердостью среди всех известных веществ), при изготовлении нагревателей, огнеупорных покрытий и абразивов (карбид кремния), лопаток газовых турбин и подшипников (нитрид кремния). Керамики на основе титаната бария позволяют увеличивать диэлектрическую проницаемость до 1000–10 000.

Количество специальных керамик настолько велико, что провести их полное обсуждение практически невозможно. Рассмотрим лишь некоторые основные классы специальных керамик: инструментальные, электротехнические (на основе глинозема), сегнето- и пьезоэлектрические, магнитные (ферриты) и высокотемпературные сверхпроводящие керамики, а также керамику для контейнеров хранения радиоактивных материалов и отходов.

Инструментальные керамики. Механические свойства керамик на основе глиноземов определяются их микроструктурой, в том числе рассмотренной выше зависимостью величи-

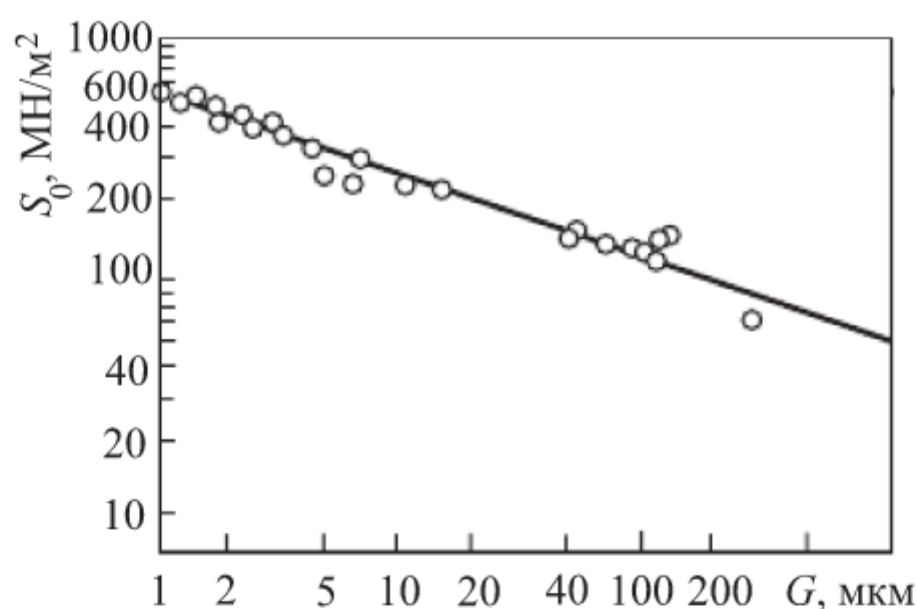


Рис. 3.20. Пример зависимости предела прочности глинозема на поперечный изгиб S_0 от размера зерна G

ны зерна от пористости материала. На рис. 3.20 показана связь предела прочности на изгиб с размером зерен у керамик с нулевой пористостью (99,9% Al_2O_3). Указанная зависимость получена экстраполяцией предела прочности на изгиб S у нескольких образцов с постоянной величиной зерна, но различной пористостью P . Прочность при нулевой пористости S_0 находилась путем экстраполяции зависимости $S(P)$ по известному экспоненциальному закону

$$S = S_0 \exp(-bP),$$

где b – константа, подбиравшаяся для каждого размера зерна.

Представленная на рис. 3.20 зависимость показывает, что прочность при нулевой пористости зависит от размера зерен G по закону

$$S_0 = \text{const} \cdot G^{-1/3}.$$

Такой закон указывает на меньшую зависимость S_0 от величины зерна, чем следует из известной эмпирической формулы Холла – Петча (см. ч. 2), где предел прочности поликристаллических металлических материалов пропорционален $G^{-1/2}$. Необходимо отметить, что в технически чистых сортах глинозема, за исключением наиболее чистых, не обнаруживается простой связи между их прочностью и содержанием или плотностью Al_2O_3 . Последнее указывает на существенное влияние микроструктуры керамик на их свойства.

Для керамик на основе глинозема характерны высокие значения твердости и сопротивления абразивному износу при на-

греве, а также высокое сопротивление окислению при температурах выше 1273 К (химическая инертность) и способность сохранять размеры изделий вплоть до высоких температур. Плохая смачиваемость глинозема металлами обуславливает небольшие скорости износа инструмента на основе данных керамик. Это позволяет использовать глиноземистые керамики при изготовлении быстрорежущего инструмента и сальниковых уплотнений, несмотря на пониженные по сравнению с твердыми сплавами пределы прочности на растяжение и сжатие (см. табл. 3.6 и 3.7).

Электротехнические керамики. В электротехнике используются чистые и низкопористые глиноземистые керамики на основе *корунда* ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и *сапфира*.

В кристаллической решетке корунда атомы кислорода образуют слегка искаженную гексагональную плотноупакованную решетку, а атомы алюминия занимают междоузлия октаэдрического типа. Для соблюдения стехиометрии (нужного соотношения числа атомов алюминия и кислорода) необходимо, чтобы одно междоузлие из трех в элементарной ячейке осталось незаполненным. В связи с этим атомы алюминия формируют слои из незамкнутых шестиугольников (рис. 3.21). В последовательно чередующихся слоях атомы алюминия расположены точно друг над другом, а существование шестиугольников с незаполненными центрами означает, что повторяющаяся структурная единица состоит из шести слоев атомов кислорода и шести слоев атомов алюминия. На рис. 3.21 показана только половина такой единицы. Чистый корунд является белым или полупрозрачным веществом. При легировании он приобретает цвет. Например, добавление TiO_2 , Cr_2O_3 и MgO придает корунду соответственно голубой (данный тип кристаллов называется сапфиром), красный (рубин) и желтый (сапфир) цвета.

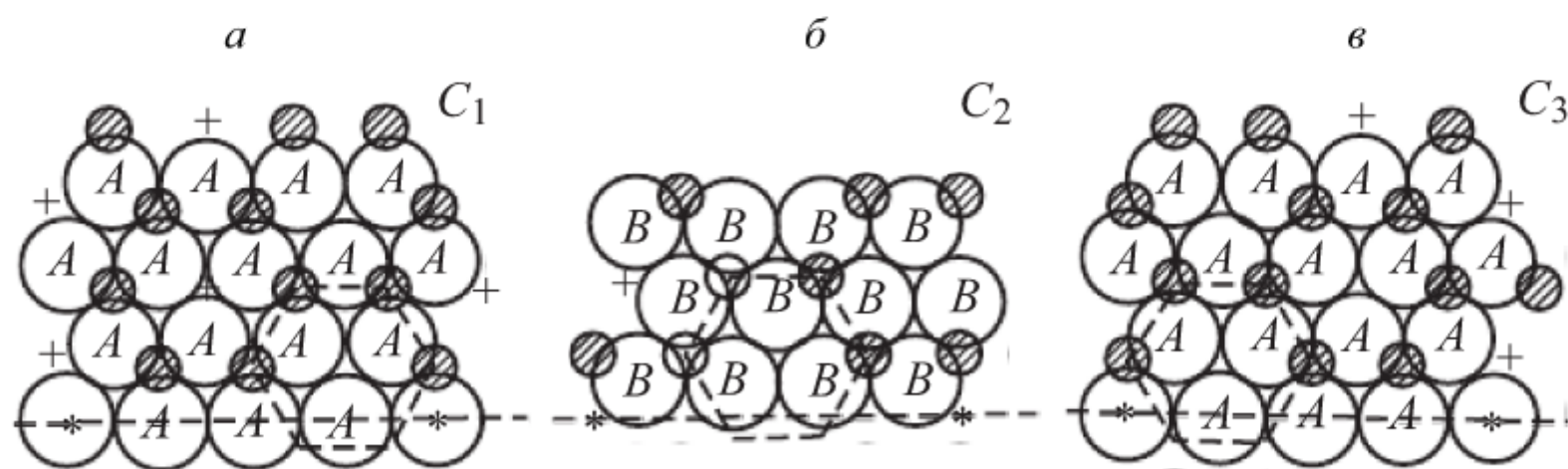


Рис. 3.21. Кристаллическая структура корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а–в):

A, B – слои O^{2-} ; C_1, C_2, C_3 – слои Al^{3+}

Микроструктура электротехнической керамики из глинозема пониженной степени чистоты (95 вес.% Al_2O_3) показана на рис. 3.22. Добавление в глинозем силикатов щелочно-земельных металлов приводит к формированию вокруг кристаллитов корунда стекловидных прослоек. Подобные материалы пониженной чистоты дешевле, однако, как правило, они обладают худшими свойствами. На рис. 3.22 демонстрируется микроструктура глинозема без стекловидной фазы, но со значительной пористостью.

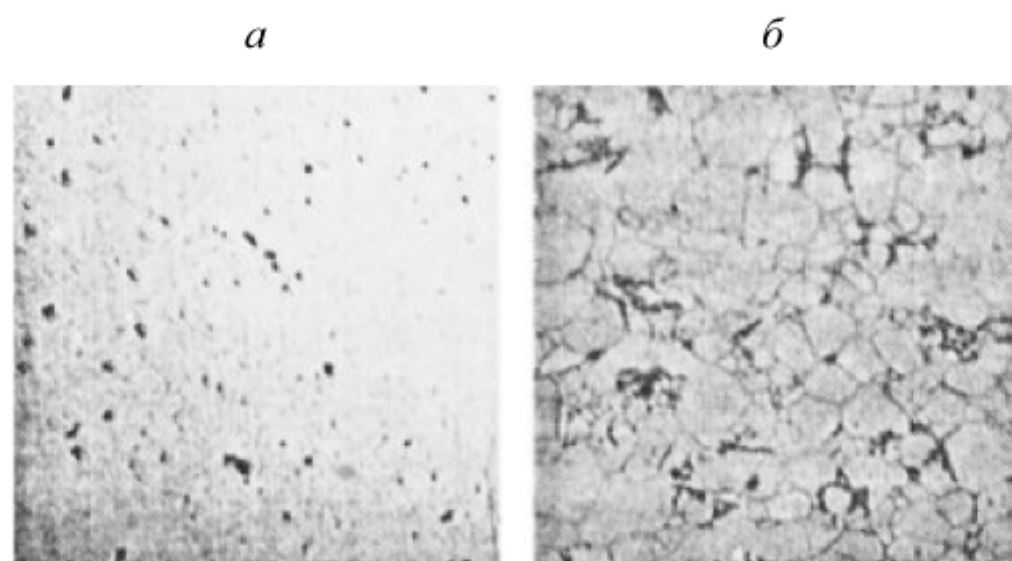


Рис. 3.22. Микроструктура глинозема без травления (а) и после травления (б)

На рис. 3.23 отражена зависимость размера зерна корунда в глиноземах, содержащих более 99 вес.% Al_2O_3 , от пористости, регулируемой путем изменения давления и температуры прессования. Обнаружено, что пористость ниже 2% приводит к быстрому возрастанию размера зерен. Этот эффект подавляется при добавлении 0,1 вес.% MgO , что после спекания приводит к получению глинозема высокой (близкой к теоретической) плотности и мелкозернистой структуре (с размерами порядка 1–2 мкм).

Высокоплотный технически чистый глинозем (более 99 вес.% Al_2O_3) и высокоглиноземистая керамика (со-

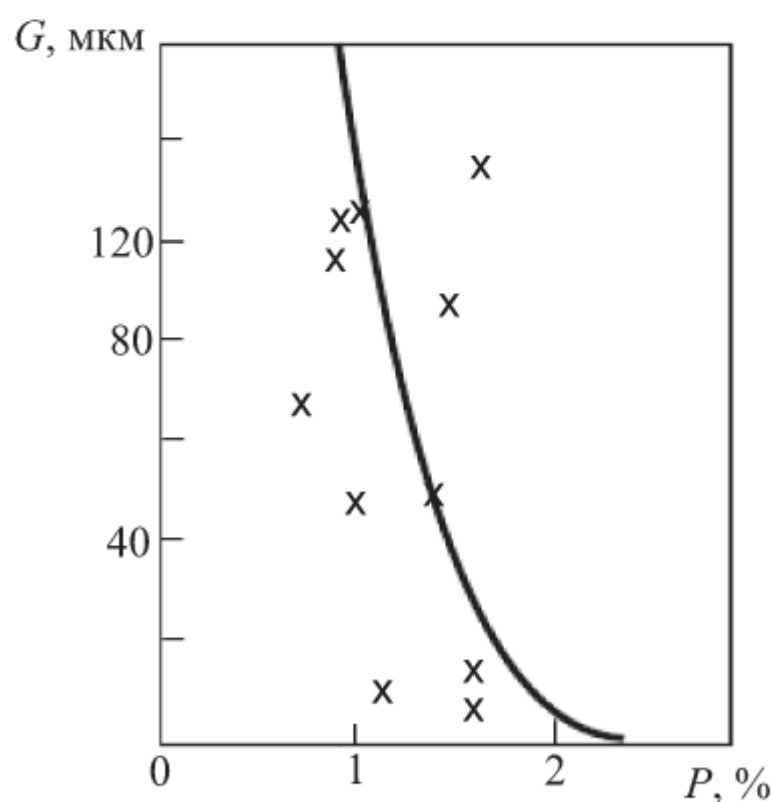


Рис. 3.23. Корреляция между размерами зерен G и пористостью P для высокочистого ($\sim 99,9$ вес.%) глинозема

держащая около 85 вес.% Al_2O_3) нашли применение в электротехнике благодаря удачной комбинации электрических, механических и химических свойств. Электрические свойства такого материала характеризуются высоким электросопротивлением, средними значениями диэлектрической проницаемости порядка 5–10, хорошей электрической прочностью (напряжения пробоя до 200–250 кВ/см) и очень малыми диэлектрическими потерями на высоких частотах ($\text{tg } \delta < 10^{-3}$). Температура плавления глинозема достаточно высока (2323 К), поэтому его рабочие температуры могут превышать 1273 К. Малые диэлектрические потери и значительная механическая прочность при высоких температурах позволяют применять глинозем для изготовления колб микроволновых ламп, плат для электронных схем и других изделий электроники. Полупрозрачный глинозем обладает высокой стойкостью к воздействию щелочных металлов, в связи с чем его используют в натриевых лампах, обладающих высоким КПД при температурах вплоть до 1273 К.

На рис. 3.24 и 3.25 представлены зависимости диэлектрических свойств технического глинозема, содержащего порядка 88 вес.% Al_2O_3 , от плотности и температуры. Как видно, ди-

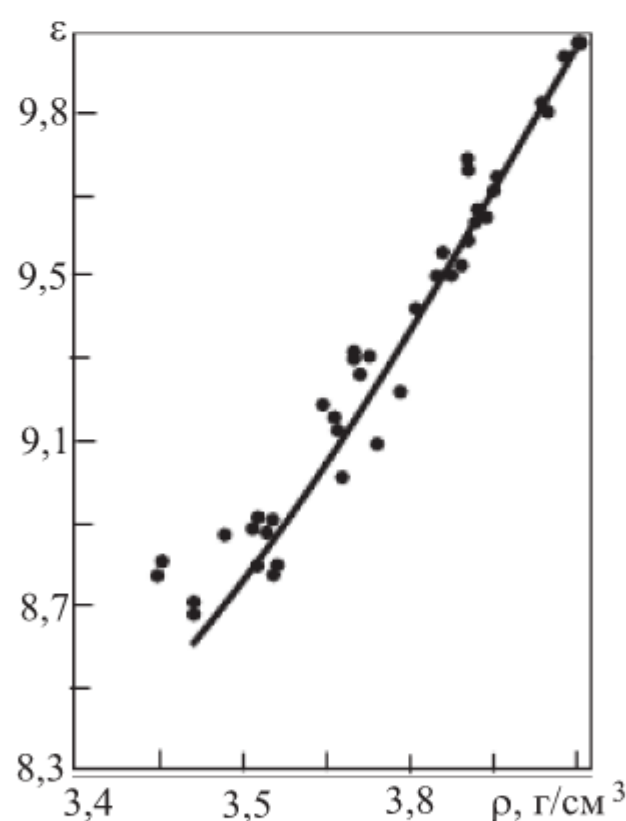


Рис. 3.24. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ от плотности ρ

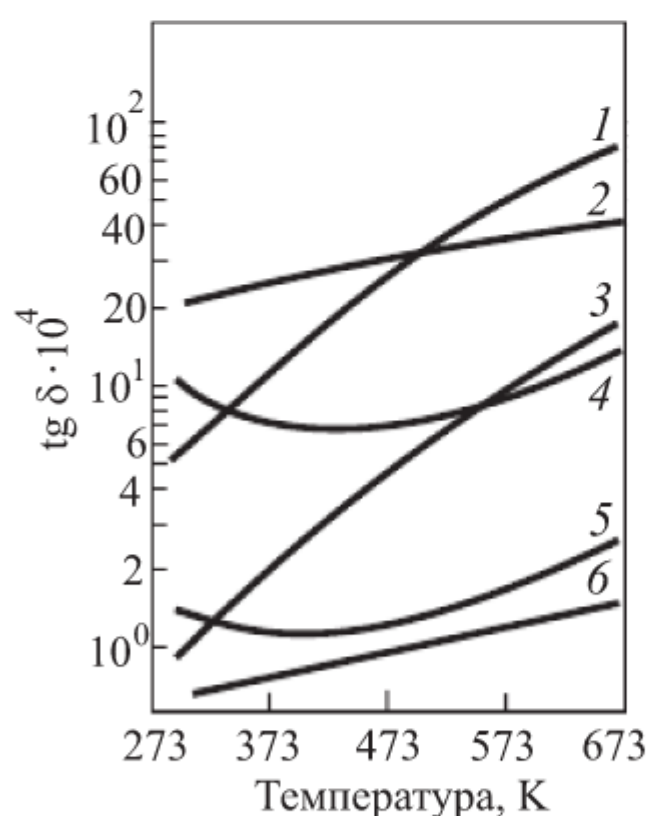


Рис. 3.25. Зависимость тангенса угла потерь $\text{tg } \delta$ от температуры для электротехнических керамик из глинозема Al_2O_3 разной чистоты: 1 – 98,5 вес.%; 2 – 88 вес.%; 3 – 99,9 вес.%; 4 – 93 вес.%; 5 – 98,8 вес.%; 6 – монокристаллический сапфир

электрическая проницаемость глинозема растет при повышении его плотности (см. рис. 3.24). Тангенс угла потерь имеет тенденцию к увеличению как при нагреве, так и при увеличении концентрации примесей (см. рис. 3.25). Отметим, что классическая фарфоровая керамика (включающая полевой шпат, кварц и глину) не может быть использована в качестве высокотемпературных изоляторов (например, в свечах зажигания, где происходит нагрев до 2773 К). Это обусловлено тем, что кварц плохо выдерживает термические удары (из-за структурного перехода при температуре 846 К), а полевой шпат, обладающий ионной проводимостью, дает утечки тока при высоких температурах.

Увеличение в фарфоровой керамике содержания глинозема (например, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, который при обжиге распадается на $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и кварц) и замена легкоплавкого полевого шпата тальком ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) позволяют снизить концентрацию кварца до 5 вес.% и повысить температуру обжига до 1628 К (при одновременном снижении стоимости производства).

Повышение содержания оксида алюминия обеспечивает благоприятное сочетание теплофизических и электрофизических свойств электротехнической керамики на основе глиноземов: уменьшение коэффициента термического расширения; улучшение термической стабильности, теплопроводности и изоляторных свойств; увеличение электрической прочности при высоких температурах; повышение сопротивления термическим и механическим ударам; рост коррозионной стойкости в атмосфере продуктов сгорания двигателей. Это позволяет использовать такие керамики в свечах зажигания автомобилей, которые работают в более жестких условиях, чем большинство обычных изоляторов.

Сегнето- и пьезоэлектрическая керамика. Сегнетоэлектрики относят к диэлектрическим кристаллам со спонтанной поляризацией, когда дипольный момент

$$\vec{P} = \varepsilon(E)\vec{E}$$

(нелинейно зависящий от напряженности электрического поля) возникает даже при отсутствии внешнего электрического поля $\vec{E}$ либо сохраняется после его снятия (см. ч. 1).

В первом случае начальный дипольный момент обусловлен асимметричным расположением ионов в кристаллической ре-

шетке (вдоль определенных кристаллографических направлений). Он существует при всех температурах, пока есть такой тип кристаллической решетки.

Во втором случае дипольный момент индуцируется внешним магнитным полем и сохраняется при его снятии.

В отличие от подавляющего числа диэлектрических материалов у сегнетоэлектриков диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = f(E)$ является функцией электрического поля и достигает очень высоких значений.

Спонтанная поляризация впервые была обнаружена в соединении $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, получившем название сегнетовой соли. Как показали эксперименты, спонтанная поляризация в сегнетовой соли существует лишь в ограниченном интервале температур – от $T_{c1} = 255 \text{ К}$ до $T_{c2} = 297 \text{ К}$. При $T < T_{c1}$ ионы, формирующие электрические диполи в сегнетоэлектрике, «заморожены» (их трудно переместить в пространстве и переориентировать внешним полем). При $T > T_{c2}$ поляризация зарядов (диполей) исчезает вообще вследствие теплового движения (колебаний) ионов. Отметим, что в области существования сегнетоэлектрического состояния диэлектрики обладают также пьезоэлектрическим эффектом. Он заключается в изменении поляризации и, как следствие, возникновении ЭДС при нагревании (или охлаждении) материала. Данный эффект в сегнетоэлектриках не следует путать с явлением пьезоэлектричества в *пьезоэлектриках*, т.е. веществах, у которых уже изначально есть дипольный момент безо всякой принудительной электризации.

Наиболее распространенными сегнетоэлектриками в технике являются титанаты бария BaTiO_3 (рис. 3.26), титанат свинца PbTiO_3 , ниобат лития LiNbO_3 и др.

Экспериментально показано, что для возникновения сегнетоэлектричества необходима некоторая внутренняя деформация (смещение разных атомных подрешеток в кристалле) или упорядочение кристаллической решетки. Например, в BaTiO_3 существует сдвиг подрешеток титана и бария относительно подрешетки кислорода (рис. 3.26, *a*). При приложении электрического поля, особенно в процессе изготовления керамики, электрические моменты ионов (диполи) в зернах поликристалла переориентируются так, что их направление из случайного становится упорядоченным и в материале устанавливается разделение зарядов: на одной грани скапливаются отрицательные заряды, а на другой – положительные

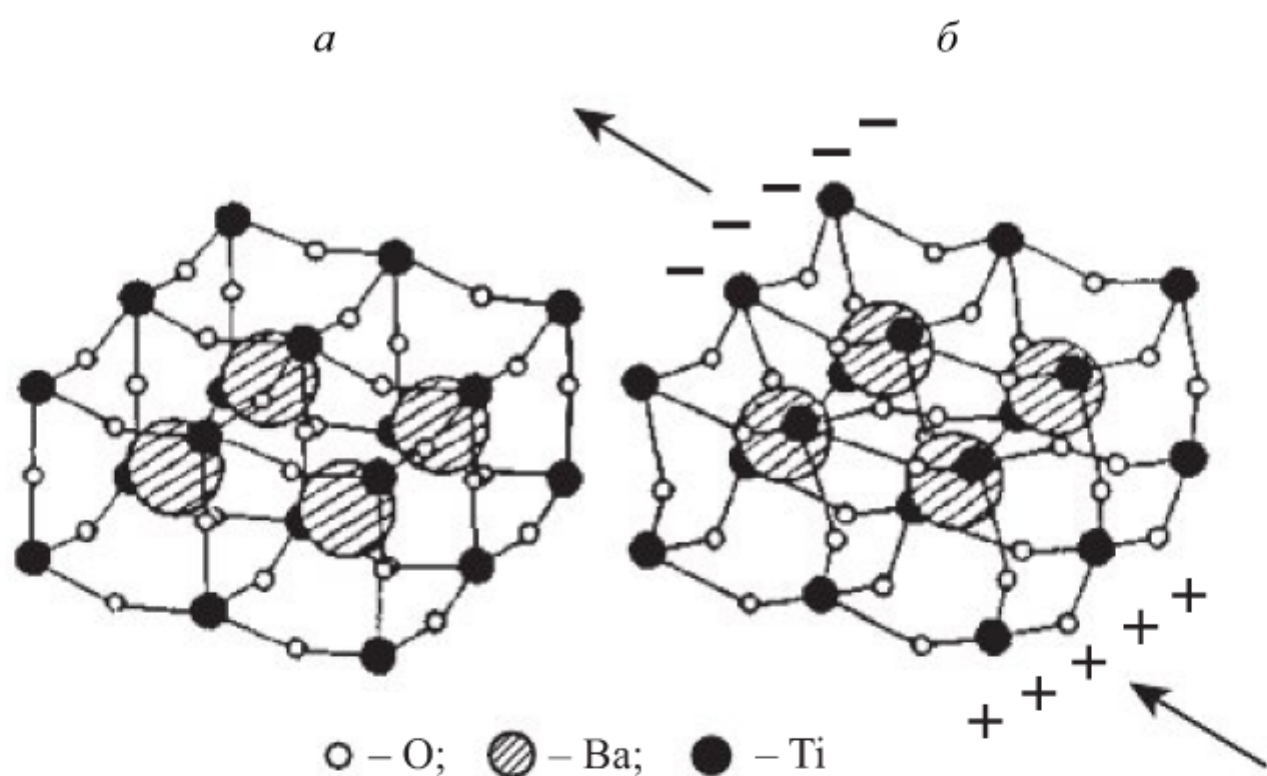


Рис. 3.26. Структура титаната бария при отсутствии (а) и наличии (б) электрического поля

(рис. 3.26, б). Кроме внутренней деформации, связанной со смещением подрешеток, поляризация сегнетоэлектрика может быть обусловлена переходом ионов из неупорядоченного в упорядоченное состояние. Например, в кристаллах NaNO_2 , если отсутствует электрическое поле, ориентация комплексов NO_2 в пространстве случайна (неупорядоченное состояние диполей) (рис. 3.27, а). При наложении внешнего электрического поля достаточной напряженности все диполи начинают ориентироваться вдоль поля (рис. 3.27, б).

Сегнетоэлектрики находят наиболее широкое практическое применение в качестве диэлектрических слоев в конденсаторах. Это обусловлено тем, что даже в поляризованном состоянии сегнетоэлектрик обладает высокими изоляторными свойствами (высокой диэлектрической проницаемостью), но в то же время он способен накапливать электрический заряд. Отметим, что если в кристалле сегнетоэлектрической керамики заряды ионов распределены несимметрично относительно его центра, механическая деформация может привести к сдвигу катионов и анионов относительно друг друга. Это изменение поляризации приводит к созданию на поверхности таких кристаллов значительного электрического заряда, т.е. к пьезоэлектрическому эффекту. Возможен и обратный эффект, когда под влиянием приложенного электрического поля происходит деформация кристалла. Такие сегнетоэлектрические керамики получили название *пьезокерамик*.

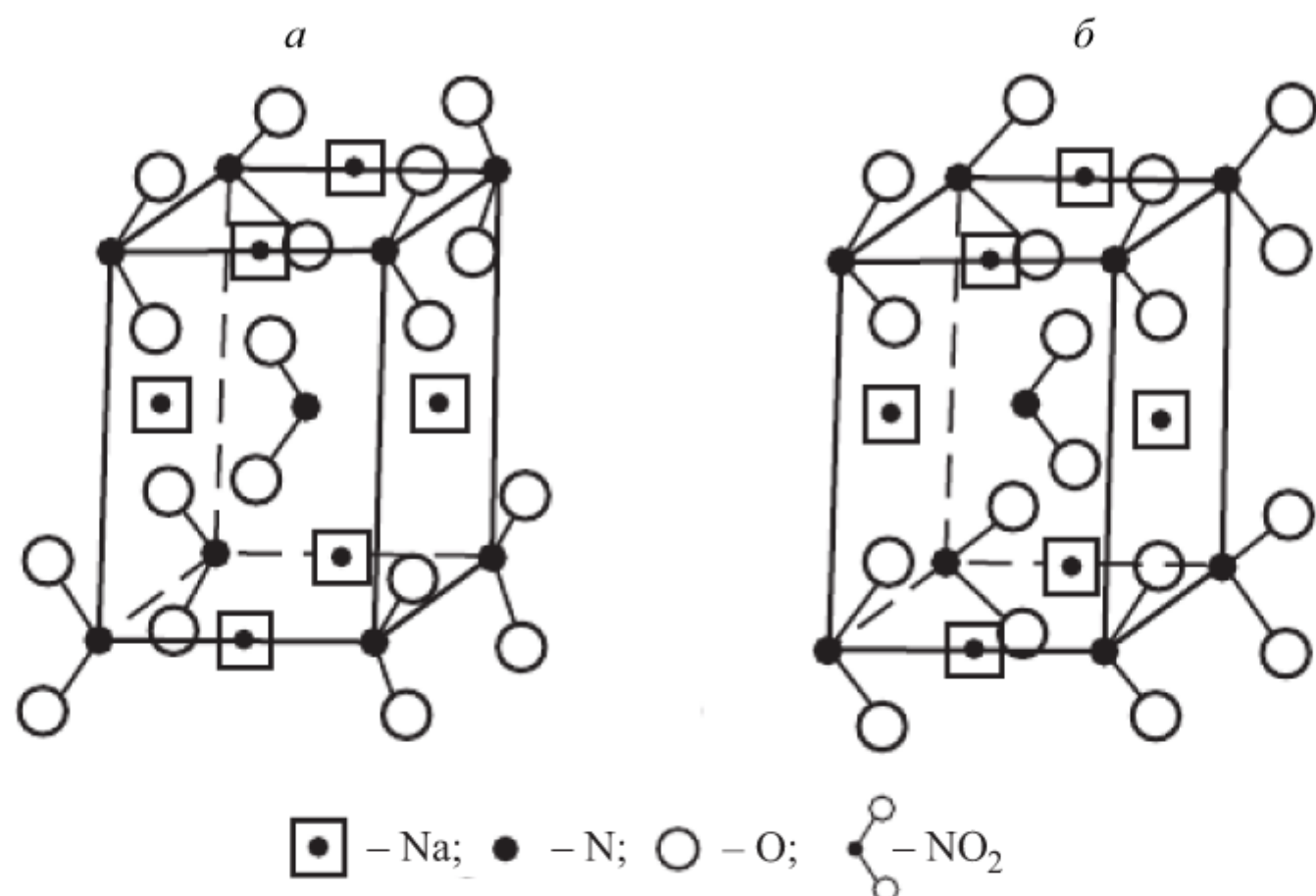


Рис. 3.27. Разориентированное (случайное) расположение комплексов NO_2 до воздействия электрического поля (а) и их упорядочение в поле (б) у сегнетоэлектрика NaNO_2

В некоторых пьезоэлектрических материалах при механических воздействиях возникают электрические напряжения до 10^3 – 10^4 В и выше. Такие кристаллы могут быть использованы в устройствах электропитания (ранее применялись в полевых телефонах), или поджига газа (бытовые газовые зажигалки), или паров бензина (в свечах зажигания двигателей внутреннего сгорания). Обратный пьезоэлектрический эффект позволяет использовать некоторые пьезокерамики для изготовления сверхчувствительных датчиков и механизмов перемещения (например, в туннельных и атомно-силовых микроскопах), создания ультразвуковых колебаний (например, в кварцевых часах) и т.п.

Взаимодействие света с электрическими диполями сегнетоэлектрических керамик помогает изменять коэффициент преломления световых пучков при приложении электрического поля и тем самым управлять их интенсивностью. Последнее свойство позволило использовать такие керамики в модуляторах света. Пироэлектрики применяются также при изготовлении детекторов инфракрасного излучения чрезвычайно высокой чувствительности, что позволяет фиксировать очень малые изменения температуры (до 10^{-6} К).

Магнитные керамики. К данному классу керамических материалов относятся в первую очередь ферриты, используемые

в электро- и радиотехнике, в том числе при высоких рабочих частотах переменных электрических и магнитных полей. В ч. 1 было показано, что магнетизм вещества зависит от характера взаимодействия магнитных моментов атомов, составляющих кристаллическую решетку. При этом соседями в кристаллической решетке такого вещества могут быть разные по своей природе атомы. Взаимодействие между моментами данных атомов в зависимости от межатомного расстояния приводит к их ориентации либо в одном направлении (ферромагнетизм), либо в противоположных (антиферромагнетизм и ферримагнетизм). Ферромагнетизм, например, реализуется в α -железе (см. ч. 1). В случае равенства магнитных моментов соседних ионов и их антипараллельной ориентации вещество становится *антиферромагнитным*, например у хрома. *Ферримагнетизм* наблюдается, когда противоположно ориентированные магнитные моменты на соседних ионах не равны, что приводит к их неполной компенсации друг другом в случае антипараллельного расположения. Материалы такого рода называют ферритами.

Многие ферриты получают из природного магнетита Fe_3O_4 , который представляет собой двойной оксид $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (см. ч. 2). В этом случае между собой соседствуют ионы железа Fe^{2+} и Fe^{3+} с неравными магнитными моментами, располагающимися в двух разных подрешетках. Магнитные свойства магнетита определяются взаимной ориентацией данных моментов.

Схематическое (антипараллельное) расположение векторов магнитных моментов и суммарный магнитный момент насыщения феррита в зависимости от температуры представлены на рис. 3.28. Как видно, при нагреве и достижении критической температуры Кюри T_K ферримагнетик теряет магнитные свойства и обладает нулевым магнитным моментом.

Кристаллическая структура магнетита относится к структуре типа обращенной шпинели (рис. 3.29), когда более крупные по размеру анионы (кислород) образуют плотноупакованную кубическую решетку, в двух типах междоузлий которой на каждую молекулу $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ приходится один катион Fe^{2+} и два иона

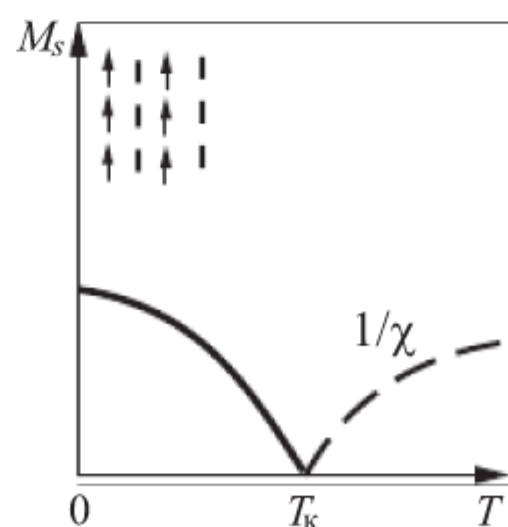


Рис. 3.28. Температурные зависимости магнитного момента насыщения M_s

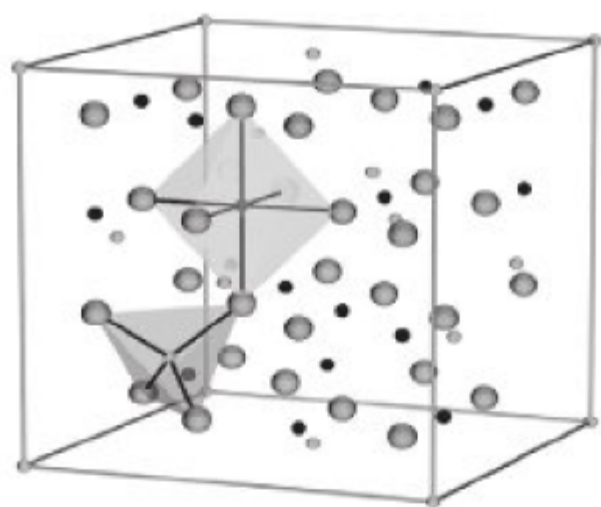


Рис. 3.29. Схематическое изображение магнетита со структурой шпинели

Fe^{3+} . Один тип междоузлий характеризуется координационным числом 4, а другой – координационным числом 8.

В синтетических ферритах двухвалентные ионы железа часто замещают двухзарядными металлическими катионами Mg^{2+} , Zn^{2+} и Cu^{2+} и др., так что общая формула вещества будет $\text{Me}^{2+}\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Внедряясь в междоузлия, эти ионы позволяют подогнать электрические и магнитные характеристики фер-

ритов под требуемые значения. В таких ферритах одна подрешетка состоит из половины Fe^{3+} -ионов, а другая – из второй половины Fe^{3+} -ионов и катионов Me^{2+} -замещающего металла. Перспективны и более сложные ферриты на основе твердых растворов $\text{Me}^{2+}\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, например типа $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ и др.

Ферриты имеют существенные отличия от металлических ферромагнитных материалов, поскольку сочетают высокие магнитные параметры (малую коэрцитивную силу, большое значение магнитной восприимчивости и т.п.) с хорошими диэлектрическими свойствами. Удельное электрическое сопротивление ферритов достигает значений порядка $10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, что на шесть порядков больше, чем у железа.

Магнитомягкие ферриты характеризуются очень узкой петлей гистерезиса и намагничиваются пропорционально приложенному магнитному полю. Высокое сопротивление ферритов исключает возникновение вихревых токов, которые ответственны за перегрев сердечников, изготовленных из магнитомягкого железа. В связи с этим они применялись в сердечниках трансформаторов, работающих на частотах выше 100 кГц.

Ферриты, содержащие катионы марганца и магния, позволяют создать практически прямоугольную петлю гистерезиса (рис. 3.30), что ранее использовалось в ячейках памяти вычислительных устройств.

К важнейшим применениям ферритов в электротехнике и радиотехнике относятся сердечники катушек индуктивности, трансформаторы, дроссели, магнитные антенны и магнитопроводы, способные работать на высоких радиочастотах. Добавление бария к магнетиту способствовало созданию группы ферри-

тов типа $\text{BaO} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)_6$, обладающих, наоборот, большой коэрцитивной силой H_k , превышающей 80 кА/м. Такие материалы (например, магнадюр $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) используются для изготовления постоянных магнитов.

Сверхпроводящая керамика. В 1986 г. была впервые получена керамика на основе лантана, бария и оксида меди. Необычно высокая температура сверхпроводящего перехода $T_c = 35$ К данной керамики не только превысила температуру кипения жидкого гелия (4,2 К), но и оказалась на 12 К выше, чем у лучших из известных на то время сверхпроводников (см. ч. 1). В 1987 г. появилась керамика на основе иттрий-бариевого оксида меди с $T_c = 93$ К, что превысило температуру кипения жидкого азота (77 К). С этого момента керамические материалы такого рода получили название высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), в отличие от низкотемпературных сверхпроводников (НТСП) на основе металлов и металлических сплавов и химических соединений.

Было установлено, что для ВТСП-керамики из иттрий-бариевого оксида меди оптимальным является состав, в котором Y, Ba и Cu выдерживаются в отношении 1 : 2 : 3 соответственно. Исследования показали, что значения полного положительного заряда в таком соединении, составленном из зарядов ионов Y^{3+} , Ba^{2+} и Cu^{1+} , Cu^{2+} , Cu^{3+} , могут достигать от 10 до 16. Число положительных и отрицательных зарядов в кристаллической решетке должно быть равно, а заряд иона кислорода составляет 2–, поэтому на каждые шесть ионов металла в соединении должно приходиться от пяти до восьми атомов кислорода. В сверхпроводящей фазе большую долю из всех ионов меди составляют ионы Cu^{2+} , в связи с чем окончательная химическая формула соединения 1 : 2 : 3 имеет вид $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$, т.е. характеризуется недостатком кислорода.

Структурные исследования подтвердили, что ВТСП-соединения 1 : 2 : 3 имеют структуру искаженного перовскита (рис. 3.31) с недостатком атомов кислорода. Для такой структуры характерна слоистость кристаллической решетки – периоды решетки по двум направлениям составляют 0,28 нм, а по

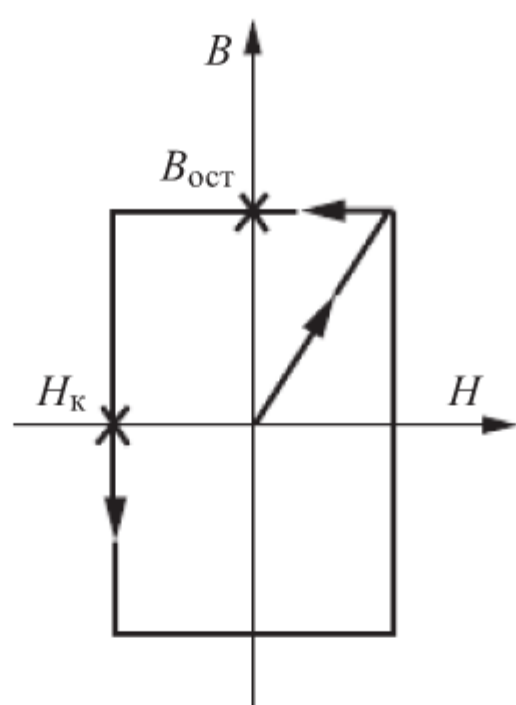


Рис. 3.30. Прямоугольная петля гистерезиса у специальных ферритов

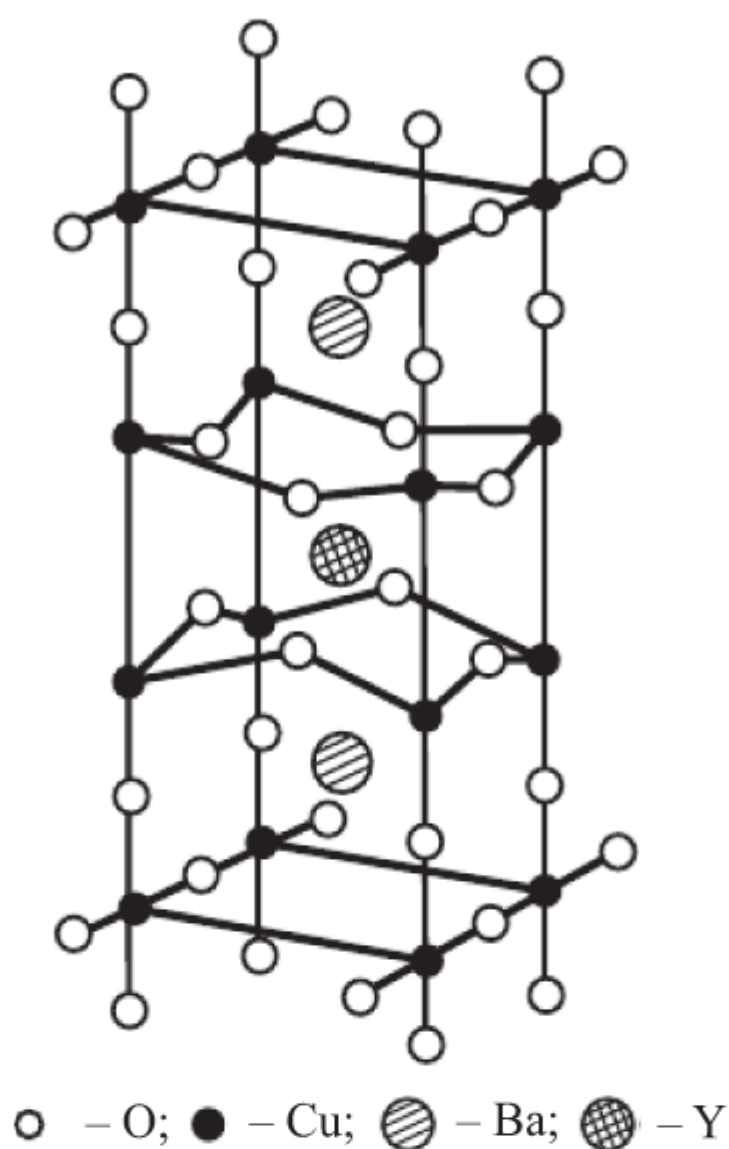


Рис. 3.31. Структура высокотемпературного сверхпроводника Y–Ba–Cu–O

третьему – 1,2 нм. Расчеты показывают, что электроны проводимости сосредоточены в слое медь–кислород («жирные» связи на рис. 3.31) в результате перекрытия d -оболочек атомов меди с p -оболочками атомов кислорода. К сожалению, однозначная теоретическая интерпретация явления ВТСП пока отсутствует. Природа сил межэлектронного притяжения пока не ясна, хотя доказано, что и в ВТСП-керамиках сверхпроводимость обеспечивается куперовскими электронными парами. Считается, что помимо электрон-электронного притяжения через фононы существует и другой (или другие) механизмы взаимного притяжения электронов. По-видимому, од-

ной из первых областей, в которых ВТСП может вызвать значительный эффект, является электронная техника, поскольку почти нулевые джоулевы потери при достаточно высоких плотностях тока могут быть использованы для повышения плотности элементов в интегральных схемах до 10^8 см^{-2} .

Одним из главных направлений применения ВТСП может также стать наземный транспорт. Вполне реальна перспектива изготовления электродвигателя с ВТСП-материалом, который по габаритам в 10 раз меньше обычного электродвигателя той же мощности. Реальную перспективу в связи с использованием ВТСП приобретают такие разработки, как транспорт на магнитной подвеске, накопители электроэнергии, магнетогидродинамические генераторы (МГД-генераторы) и линии электропередачи.

Керамика для контейнеров хранения радиоактивных материалов и отходов. Определив развитие энергетики как способ повышения жизненного уровня общества, было отмечено, что одним из сдерживающих факторов развития ядерной энергетики является сложность захоронения радиоактивных отходов. Общепринятый подход к разработке материалов для этих целей состоит из трех стадий:

- отходы вводят в относительно нерастворимое химически стойкое вещество;
- вещество заключают в герметичный контейнер;
- контейнеры хоронят в сухой и стабильной геологической структуре.

Для первой стадии применялись и применяются борсодержащие керамики и стекла. Главное требование, предъявляемое к таким материалам, – их высокая способность к поглощению нейтронов и γ -квантов. Среди элементов Периодической таблицы Менделеева наибольшей поглощающей способностью нейтронов обладают такие легкие элементы, как H, Li, B. Но в них при поглощении нейтронов происходят ядерные реакции, результатом которых является вторичное γ -излучение. По этой причине защитный материал должен содержать, наоборот, тяжелые элементы, главным образом Pb, поскольку поглощение γ -квантов подчиняется экспоненциальному закону

$$N = N_0 \exp(-\alpha d),$$

где N – плотность γ -квантов после поглощения; N_0 – плотность γ -квантов до поглощения; α – коэффициент поглощения; d – плотность ослабляющего вещества.

Применение чистого свинца оказывается нецелесообразным из-за значительной текучести защитной кладки, состоящей из свинцовых кирпичей, даже под влиянием собственного веса. Более эффективными защитными материалами от γ -излучения являются оксид свинца PbO и более сложные оксиды типа $2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$. Они обладают высокими плотностями, достаточно высокими рабочими температурами и технологичны в процессах изготовления порошка, а также при его прессовании и спекании. Перед прессованием эти оксиды смешивают с борсодержащими веществами, например с B_2O_3 , B_4C , с боратами и боридами металлов типа MBO_3 , MB или MB_2 . Входящие в данные соединения металлы M должны давать очень низкий уровень вторичного γ -излучения. После спекания подобные смеси превращаются в плотную, низкопористую керамику. Для ее качественного изготовления необходимо применять все те меры повышения качества конструкционной керамики, о которых шла речь выше.

Несмотря на все усилия, керамики из бор- и свинецсодержащих веществ имеют много недостатков, основным из которых является недостаточная химическая стойкость. Следует

указать на еще более низкую стойкость остальных известных и широко применяемых материалов, например бетонов разных составов. По этой причине во многих случаях и бетоны, и бор-свинцовая керамика используются, скорее, на второй стадии в виде герметичных контейнеров. Для первой стадии общепризнано, что лишь борсиликатное стекло хорошо удерживает радиоактивные отходы. В конце 70-х гг. XX в. была открыта абсолютная нерастворимость в воде минералов CaTiO_3 и $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$. В то же время атомы кальция в CaTiO_3 и циркония в $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ способны замещаться атомами радиоактивных элементов (например, урана и тория) с образованием твердых растворов. Такие твердые растворы (да и сами исходные минералы) могут образовываться в результате твердофазных химических реакций при спекании керамики из оксидов титана, циркония и кальция с добавками радиоактивных веществ.

3.4. Органические материалы

Основой органических материалов являются полимеры, производимые на их основе пластмассы и резины, а также древесина. Полимеры бывают синтетические и природные (натуральные). К встречающимся в природе полимерам относятся натуральный каучук, целлюлоза, слюда, асбест, природный графит. Однако ведущая группа полимерных материалов – синтетические полимеры, получаемые в процессе химического синтеза из низкомолекулярных соединений. Возможности создания новых полимеров и изменения свойств уже существующих очень велики. Синтезом можно получать полимеры с разнообразными свойствами и даже создавать материалы с заранее заданными характеристиками.

3.4.1. Полимеры

Полимеры – синтетические или природные вещества (неорганические и органические, аморфные и кристаллические), состоящие из «мономерных звеньев», соединенных химическими или координационными связями в длинные макромолекулы, которые состоят из многочисленных элементарных звеньев (*мономеров*) одинаковой структуры. Полимер – это высокомолекулярное соединение: количество мономерных звеньев в полимере (степень полимеризации) должно быть

достаточно велико. В результате молекулярная масса мономеров может быть от нескольких тысяч до нескольких миллионов. Во многих случаях количество мономеров (звеньев) может считаться достаточным, чтобы отнести молекулу к полимерам, если при добавлении очередного мономерного звена молекулярные свойства не изменяются. При таких больших размерах макромолекул свойства полимеров определяются не только химическим составом макромолекул, но и их взаимным расположением и строением.

Макромолекулы полимера представляют собой цепочки, состоящие из отдельных повторяющихся структурных фрагментов – мономерных звеньев, включающих несколько атомов. Поперечное сечение такой цепи составляет несколько десятых нанометра, а длина – тысячи нанометров. Именно поэтому макромолекулам полимера свойственна гибкость, которая ограничена размером сегментов – жестких участков, состоящих из нескольких звеньев. Гибкость макромолекул является одной из отличительных особенностей полимеров, определяющих их прикладную значимость.

Макромолекулы полимеров характеризуются прочными химическими связями в самих макромолекулах и относительно слабыми (типа ван-дер-ваальсовыми) между ними. Атомы, входящие в макромолекулу, чаще всего связаны ковалентными связями. Вдоль цепи энергия этих связей в среднем составляет 250–330 кДж/моль. Например, для С–С-связей она равна 80, для С–О-связей – 79 и для С–N-связей – 66. Энергия связей между цепными молекулами имеет электростатическую природу и обычно не превышает 37 кДж/моль (т.е. в 10–50 раз меньше). Однако в реальных полимерах такие взаимодействия имеют большое значение вследствие значительной протяженности цепевидных макромолекул. Наиболее сильные межмолекулярные взаимодействия осуществляются посредством водородных связей (они лишь в 4–10 раз слабее ковалентных).

Макромолекулы полимеров могут иметь одинаковый химический состав, но различаться по размерам. Данное явление, вызывающее сильный разброс физико-химических характеристик материала, называется *полидисперсностью*.

Макромолекулы могут быть построены из одинаковых по химическому строению мономеров или разнородных мономерных звеньев. В первом случае соединения называются *гомополимерами* (или *полимерами*). К ним относятся, например, поливинилхлорид (в нем повторяются структурные фрагмен-

ты типа $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$, натуральный каучук и др. Высокомолекулярные соединения, молекулы которых содержат несколько типов повторяющихся группировок, называются *сополимерами* или *гетерополимерами*. Иногда макромолекула вещества может состоять из чередующихся крупных химически однородных отрезков (блоков) разного состава – *блок-сополимеры*.

В процессе синтеза к главной молекулярной цепи, состоящей из одних мономеров, часто добавляют («прививают») отрезки из других мономеров. В данном случае получают так называемые привитые сополимеры. Когда основная цепь построена из одинаковых атомов, полимер называют *гомоцепным*. Если же он построен из атомов разного типа, то его называют *гетероцепным*.

Большое значение имеет стереорегулярность полимера, когда все звенья расположены в пространстве в определенном порядке. Это придает материалу повышенные по сравнению с нерегулярными полимерами физико-химические свойства.

Полимер образуется из мономеров в результате реакций полимеризации или поликонденсации. К полимерам относятся многочисленные природные органические соединения: белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды, каучук и другие органические вещества. В большинстве случаев понятие полимер применимо к органическим соединениям, однако существует и множество *неорганических полимеров*. Многие полимеры получают синтетически на основе простейших соединений элементов природного происхождения путем реакций полимеризации, поликонденсации и химических превращений. Названия полимеров получаются из названия мономера с приставкой *поли-*: полиэтилен, полипропилен, поливинилацетат и т.п.

Природные органические полимеры образуются в растительных и животных организмах. Важнейшими из них являются полисахариды, белки и нуклеиновые кислоты, из которых в значительной степени состоят тела растений и животных и которые обеспечивают само функционирование жизни на Земле. Считается, что решающим этапом в возникновении жизни на Земле явилось образование из простых органических молекул более сложных, высокомолекулярных структур.

К природным полимерным материалам относятся кожа, меха, шерсть, шелк, хлопок и т.п. Они применяются для изготовления одежды и технических целей. Такие связующие, как цемент, известь, глина, которые образуют при соответствующей обработке трехмерные полимерообразные материалы, широко используются в строительстве.

Промышленное производство цепных полимеров развивалось в двух направлениях: либо путем переработки природных органических полимеров в искусственные полимерные материалы, либо синтезом искусственных полимеров из органических низкомолекулярных соединений. В первом случае производство полимеров базируется на целлюлозе. Именно на ее основе был создан *целлулоид* – первый полимерный материал. Простые и сложные эфиры целлюлозы по-прежнему применяют для получения пленок, волокон, лакокрасочных материалов и загустителей.

Производство синтетических полимеров началось с бакелитовой смолы – продукта конденсации фенола и формальдегида, превращающихся при нагревании в трехмерный полимер. Бакелит долгое время применялся для изготовления корпусов электротехнических приборов, аккумуляторов, телевизоров, розеток и прочего, в настоящее время чаще используется как связующее и адгезивное вещество.

В середине XX в. началось промышленное производство синтетического каучука, а затем полистирола, поливинилхлорида, полиметилметакрилата и полиэтилена высокого давления. Полистирол и поливинилхлорид являются прекрасными электроизолирующими материалами. Без полиметилметакрилата (органического стекла под названием плексиглас) было бы невозможно массовое самолетостроение.

В 50-х гг. XX в. было разработано полиэфирное волокно, на основе которого получают такие ткани, как лавсан или полиэтилентерефталат, а также искусственную шерсть (полипропилен и нитрон). Открытие в середине 50-х гг. XX в. катализаторов и их быстрое промышленное освоение привело к появлению таких полимерных материалов, как полипропилен и полиэтилен низкого давления, а также стереорегулярных полимеров, способных к кристаллизации. Затем были получены полиуретаны – наиболее распространенные герметики, адгезивные и пористые мягкие материалы (поролон), а также полисилоксаны – элементоорганические полимеры, обладающие более высокими по сравнению с органическими полимерами термостойкостью и эластичностью.

Классификация полимеров. Для удобства изучения взаимосвязи между составом, структурой и свойствами полимеров их принято классифицировать по различным признакам (составу, форме макромолекул, фазовому состоянию, полярности связей, отношению к нагреву).

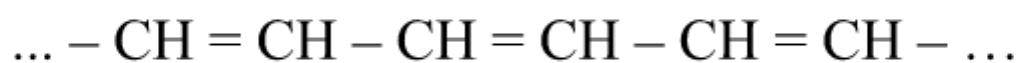
По химическому составу все полимеры подразделяют на органические, элементоорганические и неорганические.

Органические полимеры составляют наиболее обширную группу полимеров. Природными органическими полимерами являются смолы и каучуки.

Если в гомоцепном полимере основная молекулярная цепь образована только углеродными атомами, то он называется карбоцепным полимером. Углеродные атомы соединены с другими атомами либо атомами водорода, либо органическими радикалами.

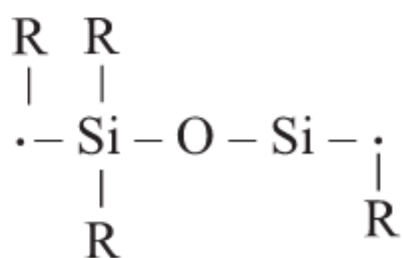
В гетероцепных полимерах, когда кроме углерода в основной цепи присутствуют атомы других элементов, свойства существенно изменяются по сравнению с гомоцепными. Например, наличие атомов кислорода в макромолекулах способствует повышению гибкости цепи, что приводит к увеличению эластичности полимеров (например, для волокон, пленок). Атомы фосфора и хлора повышают жаро- и огнестойкость. Атомы серы придают газонепроницаемость (что важно для герметиков и резин). Присутствие атомов фтора, даже в виде радикалов, придает полимерам высокую химическую стойкость.

Некоторые карбоцепные и гетероцепные полимеры могут иметь систему сопряженных связей типа



Энергия сопряженных связей составляет 420–4300 кДж/моль. Она существенно превышает энергию одинарной связи, поэтому полимеры более устойчивы при нагреве.

Элементоорганические полимеры создаются только синтетически и содержат в составе основной цепи атомы кремния, титана и алюминия, которые сочетаются с органическими радикалами метального, фенильного и этильного типов. В природе таких полимеров нет. Представителями данной группы полимеров являются кремнийорганические соединения, которые имеют следующий вид:



Между атомами кремния и кислорода существует силоксановая связь, прочность которой достигает 360 кДж/моль.

В результате этого кремнийорганические смолы и каучуки весьма термостойки, хотя их упругость и эластичность меньше, чем у органических. Полимеры, содержащие в основной цепи титан и кислород, называются полтитаноксанами.

Органические радикалы придают элементоорганическим полимерам прочность и эластичность, а неорганические атомы сообщают повышенную термостойкость.

К синтетическим *неорганическим полимерам* часто относят силикатные стекла и керамики, рассмотренные выше. К природным неорганическим полимерам относятся слюда и асбест. В составе этих соединений нет углеродного скелета. Их основу составляют различные оксиды кремния, алюминия, магния, кальция и др. К неорганическим полимерам относится также природный графит, представляющий собой карбоцепной полимер.

В конкретных технических материалах используются как отдельные виды полимеров, так и сочетание различных групп полимеров между собой и с другими видами материалов. Последние называются композиционными (например, стеклопластики) и будут рассмотрены далее.

Своеобразие свойств полимеров обусловлено структурой их макромолекул. По форме макромолекул полимеры делятся на линейные (цеповидные), разветвленные (частный случай – звездообразные), сетчатые (пространственные – плоские, ленточные, гребнеобразные и др.).

Линейные макромолекулы полимера представляют собой длинные (зигзагообразные или закрученные в спираль) цепочки (рис. 3.32, *а*). Гибкие макромолекулы с высокой прочностью вдоль цепи и слабыми межмолекулярными связями обеспечивают эластичность материала, способность его размягчаться при нагревании, а при охлаждении вновь затвердевать. Многие такие полимеры растворяются в растворителях. На физико-механические и химические свойства линейного

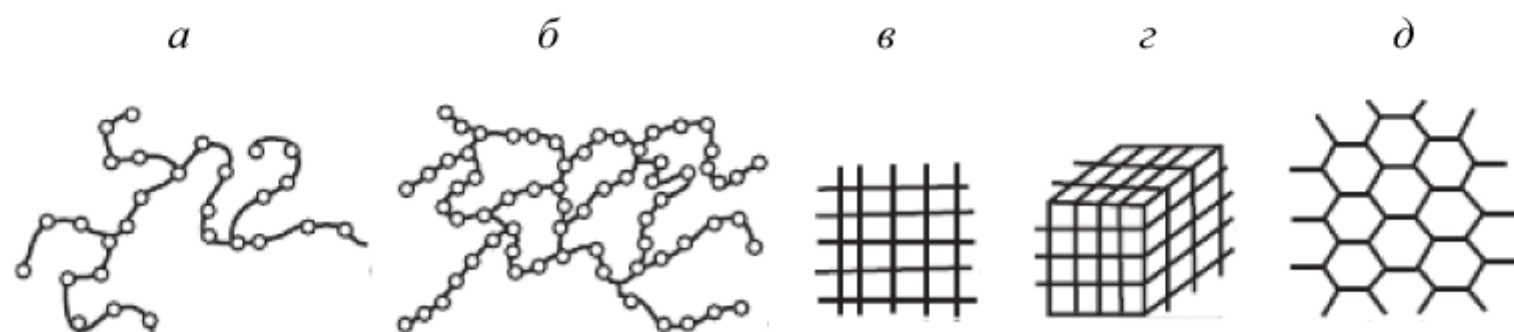


Рис. 3.32. Схематическое изображение макромолекул полимеров разного типа: *а* – линейные (цепные); *б* – разветвленные; *в* – плоские (двухмерные); *г* – сетчатые (трехмерные), *д* – сетчатые гексагональные (графитоподобные)

полимера влияет плотность упаковки молекул в единице объема. При плотной упаковке возникает более сильное межмолекулярное притяжение, что приводит к повышению плотности, прочности, температуры размягчения и уменьшению растворимости. Линейные полимеры являются наиболее подходящими для получения волокон и пленок (например, полиэтилен, полиамиды и др.).

Разветвленные макромолекулы полимера (рис. 3.32, б), фактически также являясь линейными, отличаются наличием боковых ответвлений, препятствующих сближению макромолекул, т.е. их плотной упаковке. Подобная форма макромолекул предопределяет пониженное межмолекулярное взаимодействие и, следовательно, меньшую прочность, пониженную термостойкость (более низкие температуры плавления) и повышенную растворимость (полиизобутилен). К разветвленным относятся, в частности, привитые полимеры, у которых неодинаков состав основной цепи и редко расположенных боковых ответвлений.

Сетчатые (пространственные) полимеры разного типа (плоские, трехмерные и гексагональные) образуются при соединении («сшивке») макромолекул между собой в поперечном направлении прочными химическими связями непосредственно или через химические элементы, либо радикалы. В результате такого соединения макромолекул образуется сетчатая структура с различным типом элементарных ячеек в сетках.

К сетчатым полимерам относятся пластинчатые полимеры с плоскостным двухмерным строением (рис. 3.32, в), которые теряют способность растворяться, плавятся при более высоких температурах и обладают большой упругостью (например, эластичные резины). Сетчатые полимеры могут образовывать не только двухмерные, но и объемные (трехмерные) сетки (рис. 3.32, г). Такие полимеры отличаются твердостью, а также термической и химической стойкостью.

Сетчатые полимеры лежат в основе многих конструкционных неметаллических материалов. Примером такого природного полимера является графит, обладающий пространственной сетчатой структурой гексагонального типа (рис. 3.32, д). Иногда образование пространственной структуры сопровождается даже возникновением хрупкости (сухие смолы).

По фазовому состоянию полимеры подразделяют на аморфные, кристаллические и аморфно-кристаллические.

В результате рентгеноструктурного и электронно-микроскопического анализа установлено, что макромолекулы в полимерах могут располагаться не только хаотично, но и иметь упорядоченное строение. Структуры, возникающие в результате различной сборки (порядка в расположении) молекул, называют надмолекулярными. Упорядоченность при формировании структуры полимеров определяется гибкостью линейных и разветвленных (с короткими ответвлениями) звеньев макромолекул. Последняя придает макромолекулам способность изменять свою форму, перемещаясь по частям (например, путем изгибов или поворотов). Большое влияние на структуру макромолекул оказывают межатомные химические связи в цепи (они задают жесткость цепи) и силы межмолекулярного взаимодействия (устанавливают способность скольжения макромолекул относительно друг друга).

Аморфные полимеры однофазны, могут быть построены из цепных молекул, собранных разными способами и образующих надмолекулярные структуры. В одном из вариантов макромолекулы аморфного полимера собираются в структурные элементы – пачки. Они состоят из многих рядов макромолекул, которые способны перемещаться относительно соседних структурных элементов (пачек), чтобы расположиться последовательно друг за другом, не образуя упорядоченной структуры.

Аморфные полимеры могут быть также построены из цепей, свернутых в клубки – глобулы. Глобулярная структура некоторых полимеров ухудшает механические свойства, повышая хрупкость полимеров из-за возможности разрыва связей по границам глобул. При повышенных температурах глобулы разворачиваются, формируя линейные структуры, что способствует повышению механических характеристик полимеров. Процесс формирования пространственных (надмолекулярных) структур (в виде пачек, глобул и др.) в полимерах имеет флуктуационную природу, в связи с чем такие полимеры термодинамически неравновесны (нестабильны) и характеризуются относительно небольшим временем жизни.

Кристаллические полимеры образуются в том случае, если составляющие макромолекулы структурные элементы (например, пачки) могут перестраиваться и в них при соответствующих условиях возможен фазовый переход с образованием пространственной решетки (упорядочение). Кроме того, гибкие пачки могут складываться в так называемые ленты путем мно-

гократного поворота пачек на 180° . Ленты, соединяясь друг с другом своими плоскими сторонами, могут формировать стопки пластин, которые формируют правильные кристаллоподобные структуры.

В некоторых случаях, когда образование из более мелких структурных элементов правильных объемных кристаллов затруднено, могут возникать сложные агрегаты в виде шариков с радиально-лучистым строением – сферолиты. Применительно к полимерам, сферолиты состоят из лучей, образованных путем чередования кристаллических и аморфных областей. В процессе ориентации гибких структурных элементов цепного типа в полимерах могут формироваться фибриллярные структуры, состоящие из микрофибрилл.

К кристаллизующимся полимерам относятся полиамиды, полипропилен, полиэтилен и др. В отличие от металлических кристаллов, кристаллизация полимеров всегда осуществляется в некотором интервале температур. В обычных условиях полной кристаллизации полимеров не происходит. В результате реальные полимеры, как правило, имеют двухфазную структуру, состоящую из кристаллической и аморфной фаз. Наличие кристаллической фазы придает полимерам повышенную термостойкость, жесткость и прочность.

Полимеры принято разделять по полярности звеньев макромолекул, влияющей на их растворимость в различных жидкостях. Полярность звеньев полимера определяется наличием в их составе диполей. Полимеры, звенья которых обладают значительной полярностью, называют *полярными* (*гидрофильными*), полимеры с неполярными звеньями – *неполярными* (*гидрофобными*). Полимеры, каждое звено которых содержит как полярные, так и неполярные группы атомов, называют *амфифильными*.

Причина возникновения диполей у звеньев макромолекул полимеров состоит в следующем. У неполярной макромолекулы плотность электронов, формирующих межатомные связи в звеньях, распределена симметрично между атомами, поэтому у таких молекул центры тяжести разноименных зарядов ионов совпадают и диполь не образуется. У полярной молекулы распределение плотности электронов сдвинуто в сторону более электроотрицательного атома. В результате центры тяжести разноименных зарядов не совпадают, что и приводит к образованию диполя.

Полярность вещества принято оценивать по величине среднего дипольного момента p , равного произведению элементарного заряда (заряд электрона) q на среднее расстояние l между центрами тяжести всех положительных и всех отрицательных зарядов. Легко показать, что средние значения дипольного момента $p = q \cdot l$ имеют порядок $5 \cdot 10^{-27}$ Кл · см. Эта величина иногда называется единицей Дебая. Например, для связей С–Н, С–N, С–O, С–F, С–Cl значения p в единицах Дебая соответственно равны 0,2; 0,4; 0,9; 1,83; 2,05.

Условиями возникновения полярности у полимеров являются присутствие в группах атомов, образующих мономерные звенья, полярных связей (группировок типа С–F, С–Cl, Cl–ОН или F–ОН) и асимметрия их структуры. Например, неполярный полиэтилен имеет симметричное расположение атомных групп CH_2 в мономерах, поэтому дипольные моменты связей атомов взаимно компенсируются (табл. 3.8). У полипропилена дипольные моменты групп С–Н и С– CH_3 равны, и он неполярен (табл. 3.8). У фторопласта-4 дипольный момент p связи С–F значителен, но сумма моментов равна нулю, так как они компенсируют друг друга. В связи с этим фторопласт-4 также неполярен. У поливинилхлорида мономер несимметричен, а дипольные моменты С–Н, равные $0,2D$, и С–О, равные $2,05D$, взаимно не компенсируются.

Таблица 3.8. Основные характеристики широкоизвестных полимеров

Полимер	Группа атомов в мономерных звеньях	Симметрия мономерных звеньев	Полярность
Полиэтилен	– CH_2 – CH_2 –	Симметричны	Неполярный
Полипропилен	– CH_2 – CHCH_3 –	То же	То же
Фторопласт-4	– CF_2 – CF_2 –	Несимметричны	>>
Поливинилхлорид	– CH_2 – CHCl –	То же	Полярный

Полярность существенно влияет на свойства полимеров. Так, *неполярные полимеры* (как правило, на основе углеводородов) являются хорошими высокочастотными диэлектриками. Механические свойства неполярных полимеров при низких температурах ухудшаются незначительно, так что они обладают хорошей морозостойкостью (например, полиэтилен не становится хрупким вплоть до температуры 203 К). Полярность, увеличивая силы межмолекулярного притяжения, придает по-

лимеру жесткость и термостойкость, но ухудшает его диэлектрические свойства (затрудняя процессы переполяризации). В связи с этим диэлектрики на основе *полярных полимеров* могут работать без потерь только в ограниченной области низких частот. Кроме того, полярные полимеры характеризуются низкой хладостойкостью (например, полихлорвинил не может использоваться при температурах ниже 283–293 К).

По отношению к нагреву все полимеры принято разделять на термопластичные и термореактивные.

Термопластичные полимеры (термопласты) при нагревании размягчаются (некоторые даже плавятся), а при охлаждении затвердевают. Данный процесс обратим, т.е. никаких дальнейших химических превращений материал не претерпевает. Структуры макромолекул у таких полимеров относятся к линейным или разветвленным. Представителями термопластов являются полиэтилен, полистирол, полиамиды и др.

Термореактивные полимеры на первой стадии образования имеют линейную структуру и при нагревании размягчаются (без плавления). Затем вследствие протекания химических реакций затвердевают (необратимо меняя свою химическую структуру) и в дальнейшем остаются твердыми. Молекулы термореактивных полимеров после отверждения характеризуются нелинейной структурой, полученной путем сшивки (типа вулканизация) цепных полимерных молекул. Примером термореактивных полимеров служат фенолоформальдегидные, глифталевые и другие смолы.

Упругие свойства термореактивных полимеров выше, чем у термопластов, однако они практически не обладают текучестью, вследствие чего имеют более низкое напряжение разрушения.

Основные характеристики полимеров. Особенности строения полимеров оказывают определяющее влияние на их физико-химические свойства. Вследствие высокой молекулярной массы они не способны при нагревании переходить в газообразное состояние (испаряться) или образовывать низковязкие жидкости. Те из них, которые обладают термостабильной пространственной структурой, даже не размягчаются при повышении температуры. С увеличением молекулярной массы растворимость полимеров уменьшается. При молекулярной массе порядка $(3-4) \cdot 10^5$ и низкой полярности полимеры растворимы в некоторых растворителях. Процесс растворения протекает достаточно медленно, через стадию набухания с образова-

нием очень вязких растворов. Если молекулярная масса велика или присутствуют высокополярные группы, то полимер становится нерастворимым ни в одном из органических растворителей.

Механические свойства полимеров (упругость, прочность, ударная вязкость) зависят не только от их структуры, но и от физического состояния, температуры, влажности и т.д. Присущая полимерам полидисперсность приводит к значительному разбросу их механических свойств.

Под действием механической нагрузки полимеры могут находиться в трех физических состояниях – стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. Какое из этих состояний реализуется, зависит от температуры, которая определяет характер движения атомов и подвижности макромолекул, и, как следствие, структуру полимера.

В *стеклообразном (твердом) состоянии* атомы, входящие в состав молекулярной цепи полимера, могут совершать лишь колебательное движение около положений равновесия, а движения звеньев и перемещения макромолекул как целого не происходит.

Высокоэластическое состояние (наблюдается только у высокополимеров) характеризуется их способностью к большим обратимым изменениям формы при невысоких механических нагрузках. Такому состоянию присущи не только колебания атомов в звеньях, но и колебания самих звеньев. В результате колебательного движения звеньев макромолекулы приобретают способность изгибаться.

В *вязкотекучем состоянии* вся макромолекула как целое обладает подвижностью (способностью изгибаться и скользить относительно друг друга), поведение полимера под нагрузкой подобно жидкости с очень высокой вязкостью.

Возможность перехода из одного физического состояния в другое при изменении температуры определяется структурой полимеров. Например, полимеры с линейной или разветвленной структурой макромолекул могут переходить с ростом температуры из стеклообразного в вязкотекучее состояние. В то же время полимеры с трехмерной пространственной структурой могут находиться только в стеклообразном состоянии. Сетчатая структура с большими размерами структурных элементов дает возможность при увеличении температуры переводить полимеры из стеклообразного в высокоэластическое состояние.

Зависимость *деформации от напряжения* для линейных и сетчатых полимеров различна. Линейные полимеры в стеклообразном состоянии обладают некоторой подвижностью фрагментов цепи, поэтому они не так хрупки, как другие типы полимеров.

Характер физического состояния полимера проявляется в поведении диаграмм растяжения $\sigma(\epsilon)_T$ при разных температурах, зависимостях деформации при постоянной нагрузке от температуры $\epsilon(T)_\sigma$, а также зависимостях деформации $\epsilon(T)_{\sigma, t}$, развивающейся за определенное время t при заданном механическом напряжении σ , от температуры. Зависимость $\epsilon(T)_{\sigma, t}$ называется *термомеханической кривой*. Примеры кривых деформации $\sigma(\epsilon)_T$ представлены на рис. 3.33 и 3.34.

Как видно из рис. 3.33, кривую деформации $\sigma(\epsilon)$ стеклообразного полимера при нормальных (комнатных) температурах можно условно разделить на две области. При малых деформациях (в области I) она схожа с законом Гука – линейна. Под действием больших механических напряжений стеклообразные полимеры в области II становятся эластичными, поскольку в них развиваются значительные деформации. Данное явление *вынужденной эластичности* наблюдается после достижения так называемого *предела вынужденной эластичности* $\sigma_{\text{вын.эл}}$, когда зависимость $\sigma(\epsilon)$ проходит через максимум. После этого кривая $\sigma(\epsilon)$ имеет вид, подобный «площадке текучести» у металлов (см. ч. 2).

Влияние температуры на характер зависимости $\sigma(\epsilon)_T$ при разных температурах и постоянной скорости растяжения пред-

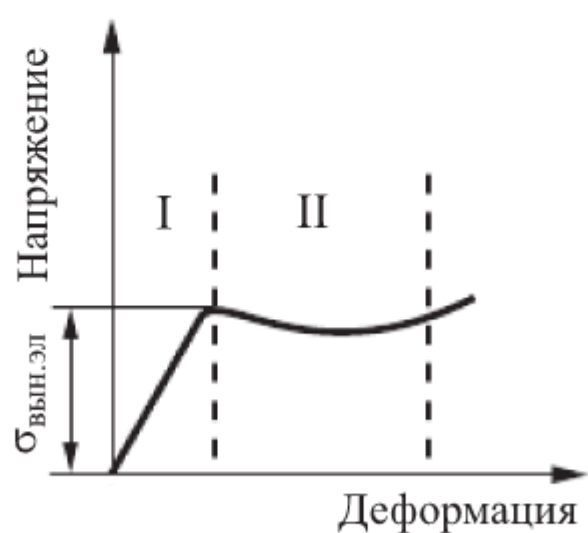


Рис. 3.33. Диаграмма растяжения полимера в стеклообразном состоянии: I – область упругих деформаций; II – область вынужденной высокоэластической деформации

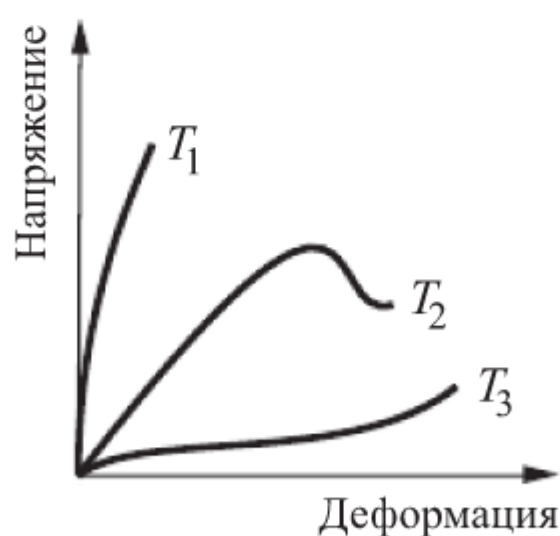


Рис. 3.34. Зависимости деформации от напряжения при температурах $T_1 < T_2 < T_3$ для аморфного полимера (термопласта)

ставлено схематически на рис. 3.34. Здесь виден переход от упругого состояния при низкой температуре T_1 к упругоэластичному при более высокой температуре T_2 , а затем к эластичному (как у резин) при самой высокой температуре T_3 . Зависимости данного типа характерны для таких аморфных термопластов, как полиметилметакрилат, полистирол, поливинилхлорид и др.

Средние температуры переходных областей между разными физическими состояниями полимера называются *температурами перехода*. Так, температура перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние (и обратно) получила название *температуры стеклования* $T_{ст}$. В примере, приведенном на рис. 3.34, она лежит между температурами T_1 и T_2 .

Ниже $T_{ст}$ лежит температура перехода в хрупкое состояние – *температура хрупкости* $T_{хр}$. Ниже $T_{хр}$ полимер разрушается хрупко (при очень малой величине деформации ε), поскольку он приобретает плотную структуру с прочными межмолекулярными связями, теряя все преимущества, обусловленные гибкостью цепей. На рис. 3.34 она близка к температуре T_1 (чуть выше нее). Заметим, что для полиметилметакрилата $T_{ст} = 373$ К, а $T_{хр} = 283$ К; для полистирола $T_{ст} = 373$ К, а $T_{хр} = 363$ К; для поливинилхлорида $T_{ст} = 354$ К, а $T_{хр} = 183$ К; для резины на основе натурального каучука $T_{ст} = 211$ К, а $T_{хр} = 193$ К.

В диапазоне температур между $T_{ст}$ и $T_{хр}$, когда полимер находится в высокоэластическом состоянии, диаграмма растяжения $\sigma(\varepsilon)$ имеет вид S-образной кривой. На рис. 3.34 она соответствует температуре T_2 . Это состояние характеризуется значительными обратимыми деформациями (сотни процентов). После снятия нагрузки молекулы в результате действия межмолекулярных сил принимают первоначальную равновесную форму. В области, соответствующей данному состоянию, развиваются как упругая, так и высокоэластическая деформации. Упомянутые выше высокие деформации полимеров в состоянии вынужденной эластичности проявляются в диапазоне температур между $T_{хр}$ и $T_{ст}$. Выше $T_{ст}$ после снятия нагрузки такие полимеры полностью восстанавливают свою исходную форму.

Температура перехода из высокоэластического состояния в вязкотекучее (и обратно) называется *температурой текучести* $T_{тек}$. На рис. 3.34 она находится ниже температуры T_3 . Текучесть обусловлена тем, что при повышении температуры

увеличивается гибкость макромолекул вследствие интенсификации теплового движения атомов. В связи с этим даже небольшие механические напряжения вызывают перемещение отдельных звеньев макромолекул и их ориентацию (поворот) в направлении действующей силы. В пределах температуры $T_{\text{тек}}$, кроме упругой и высокоэластической деформации, возникает также и пластическая.

Кристаллические полимеры характеризуются температурой кристаллизации $T_{\text{кр}}$, ниже которой они становятся твердыми, находясь в одном из перечисленных выше физических состояний (полностью или частично). При нагреве выше $T_{\text{кр}}$ кристаллическая часть полимера плавится, а аморфные области переходят в высокоэластическое (или вязкотекучее) состояние, что отражается на виде термомеханической кривой.

Узлы сетки полимеров с большими размерами структурных элементов препятствуют относительному перемещению полимерных цепей. В связи с этим при повышении температуры расширяется высокоэластическая область, а вязкого течения не наступает. В данном случае верхней границей существования высокоэластической области полимера становится температура его химического разложения $T_{\text{х.р.}}$.

Рассмотренные температурные переходы имеют большое значение, поскольку определяют основные характеристики полимеров. Например, в тех применениях, где необходима высокая прочность, изделия из полимеров (волокна, пленки и лаки) должны находиться в стеклообразном состоянии. Для получения резин необходимы высокоэластические полимеры, сохраняющие способность к значительным обратимым деформациям под нагрузкой в широком диапазоне температур. При необходимости технологической переработки полимеров требуются температуры, при которых они находятся в вязкотекучем состоянии.

Ориентационное упрочнение. Макромолекулы и элементы надмолекулярных структур в полимерах, находящихся как в кристаллическом, так и в стеклообразном состояниях, можно ориентировать в пространстве. Обычно это достигается в процессе растяжения с малой скоростью полимера, нагретого выше температуры стеклования $T_{\text{ст}}$, когда он находится в высокоэластическом или вязкотекучем состоянии. После достижения нужной степени ориентации макромолекул полученная структура фиксируется путем охлаждения полимера ниже $T_{\text{ст}}$.

Принято различать одноосную и многоосную (она производится одновременно в нескольких направлениях) ориентацию. Первая чаще применяется для получения волокон и труб, а вторая – в процессе изготовления пленок.

Процесс ориентации макромолекул и элементов надмолекулярных структур в полимерах сопровождается повышением их механической прочности и температуры стеклования, а также снижением температуры хрупкого разрушения $T_{\text{хр}}$ по сравнению с этими параметрами в исходном (неоцентрированном) материале. Возникающая при ориентации анизотропия полимера приводит к увеличению в 2–5 раз прочности на разрыв в направлении ориентации макромолекул и ее снижению на 30–50% в перпендикулярном направлении. Модуль упругости в направлении одноосной ориентации увеличивается примерно в 2 раза. Прочность высокополимеров сочетается с достаточной упругостью, поскольку звенья макромолекул в них могут обратимо перемещаться без разрушения. Отметим, что с течением времени структура ориентированных кристаллических полимеров не меняется, а аморфные ориентированные полимеры, чаще всего, в дальнейшем деградируют (особенно при нагревании) в них исчезает ориентация макромолекул и элементов надмолекулярных структур.

Релаксационные свойства полимеров. Многие свойства полимеров зависят от времени действия и скорости приложения механических нагрузок, что обусловлено особенностями строения образующих полимер макромолекул. Под действием приложенных напряжений происходит как распрямление и «раскручивание» цепей, так и перемещение макромолекул, пачек и других надмолекулярных структур. Подобные изменения в структуре полимера называются *конформацией*. Процессы конформации имеют активационную природу (см. выражение (3.1)) и характеризуются определенной длительностью – *временами релаксации* τ . В связи с этим установление равновесия – релаксация – нагруженного полимера достигается не сразу. Кинетика релаксационного процесса выражается соотношением

$$\Delta X = \Delta X_0 \exp^{-(t/\tau)}, \quad (3.1)$$

где ΔX и ΔX_0 – отклонения измеряемой величины от равновесного значения в данный момент времени t и в начальный момент $t = 0$; τ – время релаксации (для простых релаксирующих систем величина постоянная).

Активационный характер релаксации механических свойств может быть объяснен на основе флуктуационной теории прочности полимеров, согласно которой разрыв химических связей в полимерах происходит вследствие тепловых флуктуаций, а приложенное растягивающее напряжение способствует данному процессу. В связи с этим процесс изменения механических свойств полимера протекает во времени, а его скорость определяется соотношением энергий межмолекулярных связей и тепловых флуктуаций. Любое упрочнение структуры полимера (например, из-за ориентационных процессов) приводит к более согласованному сопротивлению линейных молекул их разрыву.

Экспериментальные исследования показывают, что для полимеров в высокоэластическом состоянии время релаксации при конформационных изменениях $\tau \approx 10^{-4} - 10^{-6}$ с, а при перемещении самих макромолекул и надмолекулярных структур оно может достигать суток и даже месяцев. Примером последнего служит полимер, переходящий в ориентированное состояние при получении волокон. В обычных условиях макромолекулы полимера в волокнах очень долго не переходят в равновесное (неориентированное) состояние, поэтому такие процессы релаксации могут не учитываться. Однако если волокно достаточно упруго, то при растяжении проявляются быстрые релаксационные процессы вследствие конформационных изменений.

Для эластичных полимеров из-за релаксационных процессов кривые $\sigma(\varepsilon)$, измеренные при увеличении и снижении нагрузки, часто не совпадают, т.е. появляется *гистерезис*. У этих материалов релаксация проявляется также при изучении изменения относительного удлинения (или сжатия) образцов во времени при постоянном приложенном механическом напряжении. Под действием приложенного внешнего напряжения $\sigma = \text{const}$ в образце начинают происходить конформация в результате распрямления («раскручивания») цепей, приводящая к высокоэластической деформации, а также перемещения макромолекул относительно друг друга (вязкого течения). Но указанные процессы изменения формы образца (их иногда называют ползучестью, см. ч. 2) протекают медленно, и образец находится в неравновесном состоянии до тех пор, пока через какое-то время не будет достигнуто равновесие между $\sigma = \text{const}$ и тепловым движением, деформация не достигнет максимальной (равновесной) величины. Как показывают эксперименты, деформация полимеров при конформации состоит из обратимой и необратимой частей, поэтому после снятия нагрузки образец частично восстанавливает исходную форму — *упругое последствие*.

Еще одним проявлением релаксации является уменьшение напряжения во времени до равновесного значения при условии неизменности деформации. Например, в нагруженном линейном полимере с течением времени под действием теплового движения начнется самопроизвольное перемещение макромолекул, в результате чего величина приложенного первоначального напряжения будет постепенно уменьшаться. Для всех полимеров характерно повышение предела прочности с увеличением скорости нагружения (рис. 3.35), при этом с уменьшением скорости нагружения увеличиваются модуль упругости и длина участка «текучести» (влияние неупругих деформаций возрастает).

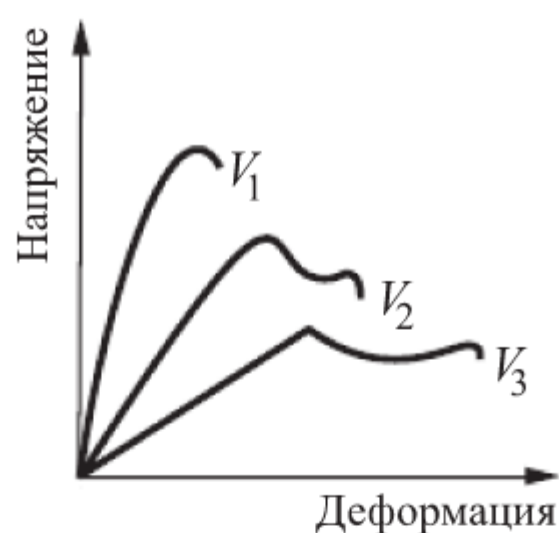


Рис. 3.35. Влияние скорости V приложения механической нагрузки на характер кривых растяжения ($V_1 > V_2 > V_3$)

Старение полимеров. Под старением полимерных материалов понимается самопроизвольное необратимое изменение (деградация) важнейших технических характеристик, происходящее в результате сложных физико-химических процессов, которые развиваются в материале при эксплуатации и хранении. Факторами, определяющими старение полимеров, являются воздействие влажности, теплоты, кислорода, озона, света и т.п. Процесс старения ускоряется при многократных деформациях. Менее существенно на старение влияет влажность.

Старение обусловлено сложными цепными реакциями, протекающими под действием перечисленных выше внешних факторов и приводящих к образованию свободных радикалов (реже ионов). Они сопровождаются деструкцией (разрушением) полимера и (или) его структурированием. Достаточно частой причиной старения является окисление полимера атмосферным кислородом, или озоном. Если преобладает деструкция, то полимер размягчается с выделением летучих веществ (например, при старении натурального каучука). При структурировании полимера в процессе старения повышается его твердость и хрупкость, но снижается эластичность (бутадиеновый каучук, полистирол). При нагреве до 473–773 К и выше без доступа кислорода происходит термическое разложение (пиролиз) органических полимеров, которое сопровождается испарением летучих веществ.

3.4.2. Пластмассы

Пластмассы (или *пластики*) – искусственные материалы, получаемые на основе органических полимерных связующих веществ с наполнителями. Из-за наличия полимерного связующего эти материалы способны при нагревании размягчаться и становиться пластичными, что позволяет придавать им заданную форму под действием давления. В зависимости от природы связующего полимерного вещества, типа вещества-наполнителя и величины прилагаемого давления переход пластмассового изделия в твердое состояние осуществляется либо при его дополнительном нагреве, либо в процессе последующего охлаждения.

Общая характеристика пластмасс. Обязательным компонентом большинства пластмасс является связующее вещество, в качестве которого при получении пластмасс используются синтетические смолы, а также эфиры целлюлозы. Другой важный компонент значительной части пластмасс – наполнитель, в качестве которого применяются порошкообразные, волокнистые и другие вещества как органического, так и неорганического происхождения. После пропитки наполнителя связующим получают полуфабрикат, его спрессовывают в монолитную массу. Наполнители придают материалу повышенную механическую прочность и другие специфические свойства (фрикционные, антифрикционные и т.д.).

Для повышения пластичности в полуфабрикат обычно добавляют пластификаторы в виде органических веществ с высокой температурой кипения и низкой температурой замерзания (например, олеиновую кислоту, стеарин, дибутилфталат и др.). Пластификатор делает пластмассу эластичной, что облегчает придание изделиям нужной формы.

Наконец, исходная композиция может содержать отвердители либо замедлители (ингибиторы) термореактивных связующих, а также красители (минеральные пигменты и спиртовые растворы органических красок, служащие для декоративных целей). Ингибиторы предохраняют пластмассовые полуфабрикаты от преждевременного (самопроизвольного) отверждения.

Свойства пластмасс зависят от таких параметров композиций, как состав, форма и размеры частиц компонентов (связующего, наполнителя, пластификатора, ингибитора и др.), а также их количественного соотношения. Варьирование этих параметров позволяет изменять характеристики пластиков

в достаточно широких пределах. Детально данные вопросы будут рассмотрены в п. 3.5.

По характеру связующего вещества пластмассы подразделяют на термопластичные (термопласты), получаемые на основе термопластичных полимеров, и термореактивные (реактопласты), получаемые на основе термореактивных смол.

Многие пластмассы, главным образом термопластичные, состоят только из связующего вещества (полимера), например полиэтилен, органические стекла и др., именно поэтому указанный вид пластмасс будет рассмотрен в данном разделе. Остальные пластмассы, в которых используются наполнители и которые фактически являются композитами, будут изучены в п. 3.5.

Термопластичные пластмассы. В основе термопластичных пластмасс лежат полимеры с линейной или разветвленной структурой, в состав которых иногда вводят пластификаторы. Среди термопластичных пластмасс весьма распространены как неполярные, так и полярные пластики.

Рассмотрим сначала неполярные термопласты, к которым относятся полиэтилен, полипропилен, полистирол и фторопласт-4.

Полиэтилен, состоящий из цепочек типа $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, является продуктом полимеризации этилена (бесцветного газа) и относится к кристаллизующимся полимерам. По плотности полиэтилен подразделяют:

- на полиэтилен низкой плотности; полимеризуется при высоком давлении и содержит до 55–65 об.% кристаллической фазы;
- полиэтилен высокой плотности; имеет более высокую степень кристалличности (до 74–95 об.%) и получается при низком давлении.

Чем выше плотность и кристалличность полиэтилена, тем выше его механическая прочность и термостойкость. Термостойкость полиэтилена не превышает 333–373 К, а морозостойкость достигает 343 К и ниже. Полиэтилен химически стоек и при нагреве устойчив к воде, ацетону и спирту. При нормальных (комнатных) температурах полиэтилен нерастворим ни в одном из известных растворителей. Нестабилизированный полиэтилен склонен к старению, для защиты от которого в него вводят стабилизаторы и ингибиторы. Например, 2–3 об.% сажи замедляют процесс старения примерно в 30 раз. Под действием радиации (ультрафиолет, β - и γ -излучения) полиэтилен твердеет, приобретая значительную прочность и термостойкость.

Полиэтилен применяют для изготовления труб, литых и прессованных контейнеров, чехлов, вентиля и прочего, а также пленок для изоляции проводов и кабелей и защиты металлов от влаги и других агрессивных сред, вызывающих коррозию.

Полипропилен, состоящий из цепочек типа $-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-$, является производной этилена со значительным объемом стереорегулярной структуры, которая получается при использовании металлоорганических катализаторов. Он представляет собой нетоксичный материал с высокими физико-механическими свойствами. По сравнению с полиэтиленом данный пластик обладает большей, чем полиэтилен, жесткостью и термостойкостью, сохраняя форму до температур порядка 423 К. В то же время полипропилен нельзя применять при температурах ниже 253 К. При нормальных температурах пленки из пропилена более прочны и газонепроницаемы, а волокна — эластичны, прочны и химически стойки по сравнению с полиэтиленовыми. Нестабилизированный полипропилен, как и полиэтилен, подвержен быстрому старению.

Полипропилен применяют для изготовления труб, конструкционных деталей автомобилей, мотоциклов, холодильников, корпусов насосов, различных емкостей и др. Полипропиленовые пленки используют для тех же целей, что и полиэтиленовые.

Полистирол, состоящий из цепочек типа $-\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5-$, имеет аморфную структуру и обладает значительной прочностью. Вследствие высокой твердости полистирол механически хорошо обрабатывается, но склонен к образованию трещин. По диэлектрическим характеристикам он близок к полиэтилену.

Полистирол химически стоек к кислотам и щелочам, нерастворим в спиртах, бензине, маслах, воде. Однако будучи неполярным, он растворяется во многих неполярных растворителях типа бензола или дихлорэтана. Из-за присутствия в макромолекулах фенильного радикала C_6H_5 полистирол более стоек к радиации по сравнению с другими термопластами. Недостатками полистирола являются его невысокая термостойкость и склонность к старению в нестабилизированном состоянии.

Блок-сополимер стирола с синтетическим каучуком дает акрилонитрилбутадиенстирольный (АБС) полистирол, у которого ударопрочность в 3–5 раз больше (достигая 3,5–6,5 кгс/мм²), а относительное удлинение в 10 раз выше, чем у обычного по-

листирола. Такие сополимеры отличаются повышенной термостойкостью (до 373–398 К) и химической стойкостью. Однако диэлектрические свойства этих пластиков ниже, чем у обычного полистирола. Из полистирола изготавливают детали радиотехнических и электронных приборов, корпуса и другие детали машин, сосуды для жидкостей и химикатов, пленки для электроизоляции (например, стирофлекс). АБС-пластики применяются для изготовления прочных труб, в автомобилестроении, электронной технике и т.д.

Фторопласты (политетрафторэтилен, фторопласт-4), состоящие из цепочек политетрафторэтилена $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$, относятся к насыщенным полимерам с макромолекулами в виде зигзагообразных спиралей. Наличие аморфной фазы, находящейся в высокоэластическом состоянии, придает фторопласту-4 относительную мягкость. Разрушение фторопластов происходит при температуре выше 688 К. Нагрев до температур не выше 523 К слабо влияет на механические свойства фторопластов, поскольку скорость их кристаллизации мала, значит их можно длительно эксплуатировать при температурах до 523 К.

Температура стеклования фторопласта-4 равна 393 К. Этот пластик не охрупчивается даже при температурах до 4 К. Высокая термостойкость фторопласта-4 обусловлена высокой энергией С–F-связей. Кроме того, вследствие небольшого размера атомы фтора образуют плотную оболочку вокруг С–С-цепи, защищая ее от химических реагентов, что обеспечивает высокую химическую стойкость материала. Таким образом, фторопласт-4 стоек к действию растворителей, кислот, щелочей, окислителей. Практически фторопласты разрушаются только под действием расплавленных щелочных металлов (калия, натрия) и элементарного фтора. Они не смачиваются водой.

Фторопласты малоустойчивы к облучению. Они относятся к наиболее высококачественным диэлектрикам, чьи свойства слабо изменяются в широком диапазоне температур. Фторопласт-4 обладает очень низким коэффициентом трения (порядка 0,04), который не зависит от температуры вплоть до 600 К, когда начинает плавиться кристаллическая фаза. Недостатками фторопласта-4 являются хладотекучесть (вследствие рекристаллизации), выделение токсичного фтора при высокой температуре и трудность его переработки (из-за низкой пластичности). Он хорошо механически обрабатывается режущими инструментами.

Таблица 3.9. Плотность, рабочие температуры

Тип материала	Плотность, г/см ³	Рабочая температура, К		Предел прочности,	
		макси- мальная	минималь- ная	при растяжении	при сжатии
Полиэтилен	0,918–0,93	378–381	203–233 и ниже	0,84–1,75	1,25–2,1
ПЭВД, ПЭНД	0,949–0,96	393–398	203 и ниже	1,95–4,5	2–3,6
Полипропилен	0,9–0,92	423	258	2,5	6
Полистирол	1,05–1,1	353	263	3,5–4	10
Фторопласт-4	2,15–2,35	523	4	1,4–3,5	2

Фторопласт-4 применяют для изготовления труб и сосудов для химикатов, деталей вентилях, кранов и насосов (уплотнительных прокладок, манжет, сильфонов), электрорадиотехнических и радиодеталей, антифрикционных покрытий на металлических подшипниках и втулках и др. Из фторопластов изготавливают волокна и пленки, которые не горят, химически стойки, что позволяет использовать их для производства емкостей, рукавов, спецодежды, диафрагм и т.д.

Некоторые механические характеристики неполярных термопластичных пластмасс приведены в табл. 3.9.

Рассмотрим теперь полярные термопластичные пластмассы, к которым относятся фторопласт-3, органическое стекло, поливинилхлорид, полиамиды, полиуретаны, полиэтилентерефталаты и др.

Фторопласт-3 (фторлон-3) относится к полимерам типа трифторхлорэтилена. Он является кристаллическим полимером, состоящим из цепочек $-\text{CF}_2-\text{CFCl}-$. В отличие от фторопласта-4 в каждой второй группе CF_2 -цепочки атом фтора заменен атомом хлора. Это нарушает симметрию звеньев макромолекул и делает материал полярным. В результате диэлектрические свойства несколько снижаются, но материал становится более пластичным, что облегчает его превращение в изделия.

Медленно охлажденный после формования фторопласт-3 содержит до 80–85% кристаллической фазы, а закаленный – до 30–40%. При температуре 588 К начинается термическое разрушение материала, поэтому интервал рабочих температур данного полимера лежит в диапазоне от 168 до 343 К. Хладотекучесть у фторопласта-3 хуже, чем у фторопласта-4. По химической стойкости он уступает политетрафторэтилену, но достаточно стоек к воздействию кислот, окислителей, растворов щелочей и многих органических растворителей.

и прочностные характеристики термопластов

кгс/мм ² при статиче- ском изгибе	Относи- тельное удли- нение при разрыве, %	Ударная вязкость, Дж/см ²	Диэлек- триче- ская проница- емость	Удельное объемное сопротив- ление, 10 ¹⁵ , Ом·см	Тангенс угла диэлект- рических потерь при 10 ⁶ Гц, 10 ⁻⁴	Электриче- ская проч- ность, кВ/мм
1,2–1,7	150–600	Не лома- ется	2,2–2,3	100	2–3	45–60
2–3,8	100–900	33–80	2,1–2,4	100	2–5	45–60
7–8	100–400	10–22	2,2	10	2–5	28–40
5–10	0,4–3,5	100	2,5–2,7	1	3–4	20–25
1,1–1,4	250–350		1,9–2,2	1000	2–2,5	35–40

Введение модификаторов в политрифторхлорэтилен повышает термостойкость (до 423–443 К) и эластичность материала, таким образом, фторопласт-3М легче формуется, чем фторопласт-3.

Фторопласт-3 используют как низкочастотный диэлектрик, кроме того, из него изготавливают трубы, шланги, клапаны, насосы, защитные покрытия металлов и др.

Органическое стекло (полиметилметакрилат) относится к прозрачным термопластам на основе сложных эфиров акриловой и метакриловой кислот, которые обладают аморфной структурой. Его прозрачность в видимой области достигает 92%, а в ультрафиолетовой – 75% (у силикатных стекол лишь 0,5%). Кроме того, материал имеет примерно в 2 раза меньшую плотность (порядка 1,18 г/см³), чем неорганические силикатные стекла, при достаточной прочности. Он отличается высокой стойкостью к воздействию атмосферы. При 353 К органическое стекло начинает размягчаться, а в диапазоне температур 378–423 К появляется пластичность, что позволяет формировать из него различные детали.

Механические свойства органического стекла зависят от температуры. Его недостатком является невысокая поверхностная твердость (легко царапается). Органическое стекло стойко к действию разбавленных кислот и щелочей, углеводородных топлив и смазок, но растворяется в эфирах и кетонах, органических кислотах, ароматических и хлорированных углеводородах. Старение органического стекла в естественных условиях протекает медленно.

Увеличение термостойкости и ударной вязкости полиметилметакрилата достигается вытяжкой в разных направлениях в пластичном состоянии (процесс называется ориентировкой

стекла). Ориентировка в несколько раз увеличивает ударную прочность и повышает стойкость к трещинообразованию. Поверхностная твердость и термостойкость органического стекла достигаются несколькими способами: сополимеризацией, или привитой полимеризацией с другими полимерами; получением частично сшитой структуры (термостабильные стекла); применением многослойных стекол (триплексов) на основе органических стекол (типа поливинилбутираля), склеенных прозрачной пленкой.

Критерием, определяющим пригодность органических стекол для эксплуатации, является не только их прозрачность, прочность и поверхностная твердость, но и наличие на поверхности и внутри материала мелких трещин. Причина последних – внутренние напряжения, возникающие при охлаждении материала после формовки, вследствие низкой теплопроводности (больших градиентов температуры) и высокого коэффициента линейного расширения.

Органическое стекло используют в самолетостроении, автомобилестроении. Из него производят светотехнические детали, оптические линзы и др. На основе полиметилметакрилата получают самоотверждающиеся пластмассы, из которых можно изготавливать штампы, литейные модели и абразивный инструмент.

Поливинилхлорид – полярный аморфный полимер, состоящий из макромолекул с химической формулой $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-$. Пластмассы на его основе имеют хорошие электроизоляционные характеристики, стойки к химическим и атмосферным воздействиям, негорючи.

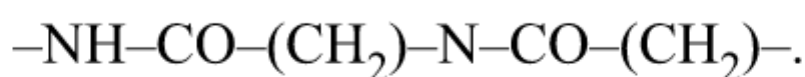
Непластифицированный твердый поливинилхлорид получил название винипласта. Винипласты обладают высокой упругостью и механической прочностью. К их недостаткам относятся низкая длительная прочность, невысокая рабочая температура под нагрузкой (не более 333–343 К), большой коэффициент линейного расширения $(6,5-8,0) \cdot 10^{-5} \text{ 1/K}$, хрупкость при низких температурах ($T_{\text{хр}} \approx 263 \text{ K}$).

Введение пластификатора в поливинилхлорид повышает его морозостойкость до 223 К и температуру размягчения до 433–468 К.

Из непластифицированных поливинилхлоридов изготавливают трубы для подачи агрессивных газов, жидкостей и воды, защитные покрытия для электропроводки, детали вентиляционных систем, теплообменников, защитные покрытия для ме-

таллических емкостей, облицовочные плитки для гальванических ванн, в строительных материалах. Пленочные материалы применяют для изоляции проводов и кабелей, консервации двигателей, изготовления средств защиты при работе с радиоактивными веществами. Из винипластов получают трубы, печатные валики, уплотнительные прокладки. Их также используют для покрытия тканей (например, конвейерных лент).

Полиамиды представляют группу пластмасс, в состав макромолекул которых входят амидная $-\text{NH}-\text{CO}-$ и метиленовая $-\text{CH}_2-$ группы, повторяющиеся от 2 до 10 раз. Общая формула полиамидов имеет следующий вид:



Полиамиды (капрон, нейлон и др.) относятся к кристаллизующимся полимерам, в которых отдельные звенья макромолекул располагаются таким образом, что между группами CO и NH , принадлежащими различным звеньям, возникает водородная связь. Это и способствует образованию регулярной структуры и повышению температуры плавления до 483–537 К. При одноосной ориентации получают полиамидные волокна, нити и пленки высокого качества.

Свойства разных видов полиамидов довольно близки. У них низкая плотность, предел прочности на разрыв для пленок составляет 10–50 Н/мм², а для волокон – 600 Н/мм². Относительное удлинение лежит в диапазоне от 10 до 350%. Полиамиды имеют низкий коэффициент трения (ниже 0,05) и могут работать продолжительное время на истирание. Кроме того, они обладают высокой ударопрочностью и способны поглощать вибрацию, стойки к высокой влажности, а также к щелочам, бензину, спирту.

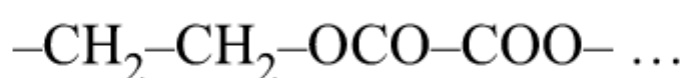
К недостаткам полиамидов относится их гигроскопичность и подверженность старению вследствие окисляемости (особенно при переработке смол). Устойчивость полиамидов к свету повышается введением стабилизаторов. Для улучшения антифрикционных свойств в них вводят наполнители (например, графит).

Из полиамидов изготавливают антифрикционные покрытия металлов, шестерни, втулки, подшипники, болты, гайки, шкивы, маслобензопроводы, уплотнители гидросистем, колеса центробежных насосов, турбин, турбобуров и т.д. Полиамиды широко используют в электротехнической промышленности.

Полиуретаны содержат макромолекулы уретановой группы $-\text{NH}-\text{COO}-$, кислород которых сообщает полимерам гиб-

кость и эластичность. Им присуща высокая стойкость к воздействию атмосферы. Морозостойкость полиуретанов достигает 203 К. Верхний предел рабочих температур составляет 393–443 К, хотя при высокой влажности он снижается до 373–383 К. Свойства полиуретана достаточно близки к свойствам полиамидов. Из полиуретана вырабатывают пленочные материалы и волокна, которые малогигроскопичны, химически стойки и обладают низкой теплопроводностью. В зависимости от применяемых наполнителей полиуретаны могут обладать различными свойствами, быть твердыми, эластичными и даже термореактивными.

Полиэтилентерефталаты (лавсан, майлар) относятся к сложным полиэфирам с химической формулой



Полиэтилентерефталат является кристаллическим полимером, однако при быстром охлаждении расплава можно получать аморфный полимер, который при нагревании выше 353 К опять начинает кристаллизоваться.

Присутствие кислорода в основной цепи сообщает материалу хорошую морозостойкость (до 203 К). Наличие бензольного кольца увеличивает температуру плавления до 528–530 К, что повышает термостойкость, в том числе в условиях высокой влажности. Механическая прочность при растяжении составляет примерно 17,5 Н/мм², модуль упругости – порядка 3500 Н/мм². При ориентации полимера его прочность возрастает.

Полиэтилентерефталат является неплохим диэлектриком и обладает сравнительно высокой химической стойкостью. Из него изготавливают ткани, пленки, шестерни, кронштейны, приводные ремни и др.

Поликарбонат (дифлон) – сложный полиэфир угольной кислоты. Он относится к кристаллизующимся полимерам, которые при плавлении и последующем охлаждении могут переходить в стеклообразное состояние, становясь прозрачными. Свойства поликарбонатов своеобразны – им присуща прочность, жесткость и гибкость одновременно. По прочности при разрыве материал близок к винипласту и отличается высокой ударной вязкостью. При длительном нагревании, вплоть до температуры размягчения, образцы сохраняют свои размеры и остаются эластичными при низких температурах.

Поликарбонат химически стоек к растворам солей, разбавленным кислотам и щелочам, топливу, маслам, но разрушается в концентрированных щелочах. Он не стареет при длительном воздействии света, нагрева и вакуума, хорошо выдерживает термоудары. Поликарбонат имеет ограниченную стойкость к ионизирующим излучениям.

Из поликарбоната изготавливают гибкие и прочные пленки, а также шестерни, подшипники, автодетали, радиодетали и т.д. Его можно использовать в криогенной технике, в том числе в контакте с жидкими газами.

Полиформальдегид относится к линейным полимерам, макромолекулы $-\text{CH}_2-\text{O}-$ которого содержат кислород. Он обладает повышенным содержанием кристаллической фазы (до 75%) и в силу этого чрезвычайно плотной упаковкой, что дает высокую жесткость, твердость, ударопрочность и упругость одновременно, а также стойкость к влаге (воде), минеральным маслам и бензину. Данный пластик может использоваться в температурном диапазоне от 233 до 403 К. Сочетание указанных свойств позволяет применять полиформальдегид для изготовления зубчатых передач, шестерен, подшипников, клапанов, деталей автомобилей и т.д.

К термостойким полярным пластикам относятся ароматический полиамид, полифениленоксид, полиимиды и др. В них фениленовые звенья чередуются с гибкими амидными и сульфидными фрагментами, что повышает температуру эксплуатации до 673 К. Использование гибких устойчивых гетероциклических звеньев позволило создать новый класс полимеров с жесткими цепями, у которых структуры устойчивы до температур не ниже 873 К. Среди этого типа пластиков известен ароматический полиамид типа *фенилона*, который содержит фенильные радикалы, соединенные группами $-\text{NH}-\text{CO}-$. Данный линейный гетероцепной полимер способен кристаллизоваться при $T_{\text{пл}} \approx 703$ К и длительно работать при температуре 523–533 К. Также он хладостоек (работает даже при жидком азоте) и имеет повышенную стойкость к химическим реагентам и радиации. По сравнению с обычными полярными термопластиками (например, капроном) фенилон обладает более высокой усталостной прочностью и износостойкостью. Из фенилона можно изготавливать подшипники, уплотнительные детали запорных устройств (клапанов, вентилей и др.), зубчатые колеса, детали электро- и радиоаппаратуры, а также различные виды пленок, волокон и даже бумаги (номекс).

К широко применяемым ароматическим гетероциклическим полимерам относятся линейные *полиимиды*, у которых цепь макромолекул содержит имидные циклы и ароматические ядра, соединенные гибкими связями типа $-\text{O}-$ и $-\text{CO}-$. В зависимости от структуры полиимиды могут быть как термопластичными, так и термореактивными. Они отличаются достаточно широким диапазоном рабочих температур (от 73 до 573 К).

Полиимидные изделия имеют высокие механические характеристики, хорошо сопротивляются ползучести и по прочности не уступают лавсановым. Они характеризуются хорошими электроизоляционными свойствами, а также обладают стойкостью к радиации. Полиимиды стойки к действию растворителей, масел, а также слабых кислот и оснований, но разрушаются при длительном воздействии кипящей воды и водяных паров. Они могут длительно работать в глубоком вакууме, в том числе при высоких температурах. Полиимидные прессованные детали обладают низким коэффициентом трения и стойкостью к истиранию.

В виде пленок полиимиды применяют для изоляции проводов и кабелей, печатных плат, электронно-вакуумной тепловой изоляции. Прессованные полиимидные материалы можно использовать для изготовления конструктивных элементов, в том числе антифрикционного и электроизоляционного назначения.

3.4.3. Высокоупругие полимерные материалы (каучуки и резины)

Существуют высокоупругие природные полимеры – каучуки, на основе которых изготавливаются резиновые материалы. Присутствие в резине каучука (природного или искусственного) в качестве главного исходного компонента придает ей как техническому материалу главное свойство – высокую эластичность, которая отличает резину от любых других материалов. Резины получают путем специальной обработки (вулканизации) смеси из каучука, вулканизирующих веществ (серы, селена, некоторых пероксидов, тиурама и др.), а также различных наполнителей и специальных добавок.

Получение резин. Любой каучук является неопределенным высокополимерным соединением с двойной химической связью между углеродными атомами в элементарных звеньях

макромолекулы. Молекулярная масса каучуков достигает $(4,0-4,5) \cdot 10^5$. Структура макромолекул линейная или слабо-разветвленная и состоит из отдельных звеньев, которые имеют тенденцию сворачиваться в клубки, чтобы занять минимальный объем. Однако, поскольку этому препятствуют силы межмолекулярного взаимодействия, макромолекулы каучука обладают извилистой или зигзагообразной формой. Такая структура приводит к тому, что под действием небольшой механической нагрузки макромолекулы стремятся выпрямиться (изменяют свою конформацию), что и является причиной исключительно высокой эластичности каучука. По свойствам каучуки напоминают термопластичные полимеры. Наличие в молекулах каучука неопределенных связей позволяет, при определенных условиях, переводить его в термостабильное состояние с образованием пространственно-сетчатой структуры, чему способствуют вулканизаторы. Присоединение двухвалентной серы из вулканизатора к двойной связи образует «мостики» между нитевидными макромолекулами каучука (в поперечном направлении), в результате чего получается пространственно-сетчатая структура, присущая резине. Именно данный процесс химического взаимодействия каучука с серой и называется вулканизацией.

В зависимости от количества вводимой серы получается различная густота сетки полимера, при введении относительно небольшого количества (менее 5 об.%) в каучуке образуется редкая сетка с крупными структурными элементами, так что резина получается высокоэластичной. С увеличением относительного содержания серы сетчатая структура измельчается, и резина становится более твердой (менее эластичной). При максимально возможном насыщении каучука серой (до 30 об.%) из каучука формируется твердый материал, называемый *эбонитом*.

Термическая устойчивость и прочность каучука в результате вулканизации зависит от характера образующихся межмолекулярных связей. Наиболее прочными связями с энергией 262,3 кДж/моль являются С–С-связи, а наименее прочными (115,5 кДж/моль) – полисульфидные связи типа –С–S–С–. Формирование сетчатой молекулярной структуры с помощью этих связей влечет за собой резкое возрастание прочности на растяжение и эластичности полимера (каучука). Пластичность (в виде остаточных деформаций резины) в данном случае почти полностью исчезает. К примеру, натуральный кау-

чук имеет предел прочности σ_B равен 1,0–1,5 Н/мм², а после вулканизации σ_B увеличивается до 35 Н/мм². Вулканизация также повышает твердость и сопротивление износу у каучуков. В отличие от многих каучуков резины не растворяются, а лишь набухают под действием растворителей и более стойки к химикатам. Они имеют более высокую термостойкость. Натуральный каучук размягчается при температуре 363 К, тогда как резина выдерживает температуры более 373 К.

Свойства резин существенно изменяются при взаимодействии каучука с кислородом. В связи с этим при вулканизации на воздухе одновременно протекают два процесса – структурирование каучука под действием вулканизатора (например, серы) и его деструкция под влиянием окисления и температуры, что особенно характерно для резин из натурального каучука. У синтетических каучуков процесс вулканизации сопровождается полимеризацией за счет формирования под действием кислорода и температуры межмолекулярных углеродных связей, упрочняющих термостабильную структуру, что дает повышение прочности.

Современная физическая теория упрочнения каучука объясняет повышение его прочности не только наличием межмолекулярных сил связи в нем, но и возникающими связями между каучуком и частицами наполнителей, а также образованием непрерывной цепочно-сетчатой структуры наполнителя вследствие взаимодействия между его частицами.

Кроме вулканизаторов в каучук вводят дополнительные ингредиенты: ускорители процесса вулканизации, активаторы, противостарители, пластификаторы, наполнители и красители.

К *ускорителям процесса вулканизации* относятся такие вещества, как полисульфиды, оксиды свинца, магния и др., которые влияют на режим вулканизации и изменяют свойства вулканизаторов. Ускорители в составе резиновой смеси проявляют свою наибольшую активность в присутствии оксидов некоторых металлов (цинка и др.), получивших название *активаторов*.

Противостарители (антиоксиданты) предназначены для замедления процессов старения резины, которые ведут к снижению ее эксплуатационных характеристик. Противостарители имеют как химическую, так и физическую природу. Первые тормозят окисление каучука в результате окисления их самих или за счет разрушения образующихся пероксидов каучука. Действие противостарителей второго типа (типа парафина или

воска) связано с формированием защитных пленок на поверхности каучуковой фазы.

Введение в исходную смесь *пластификаторов* (парафина, вазелина, стеариновой кислоты, битума, дибутилфталата, растительных масел и др.) в количестве порядка 8–30 вес.% облегчает формовку исходной резиновой смеси, увеличивая эластические свойства каучука и, как следствие, самой резины. Эти вещества способствуют также повышению морозостойкости резины.

По воздействию на структуру и свойства каучука *наполнители* делятся на два типа:

- активные (усиливающие) – углеродные частицы (сажа), кремнекислота (белая сажа), оксид цинка и др.; улучшают такие механические свойства резин, как прочность, твердость и сопротивление истиранию.

- неактивные (инертные) – мел, тальк, барит; вводятся для удешевления стоимости резин из-за снижения доли дорогого каучука в смеси.

Достаточно часто в состав резиновой смеси добавляются продукты переработки старых резиновых изделий и отходов резинового производства (регенераты), которые повышают качество резины, снижая ее склонность к старению, и уменьшают ее стоимость.

Минеральные или органические *красители* вводятся для окраски резин, например для поглощения ультрафиолетовой части солнечного излучения (защита резин от светового старения).

Резиновые материалы обладают целым набором важных качеств: небольшой плотностью, высокой газо- и водонепроницаемостью, стойкостью к истиранию, химической стойкостью, а также электроизолирующими свойствами. В результате перечисленной совокупности прикладных свойств резины могут применяться для амортизации и демпфирования вибраций, уплотнения и герметизации сосудов, труб, шлангов и других изделий в условиях вакуума, газовых и жидких сред; химической защиты деталей машин; покрышек и камер колес в транспортных средствах (самолетов, автомобилей) и т.п.

Физико-механические свойства резин и их применение. При растяжении резины происходит разрыв цепей вулканизационной сетки. При этом более слабые и легко перегрупулирующиеся связи способствуют релаксации перенапряжений и облегчают ориентацию главных цепей. Более прочные связи сохраняют целостность сетки при высоких степенях деформации.

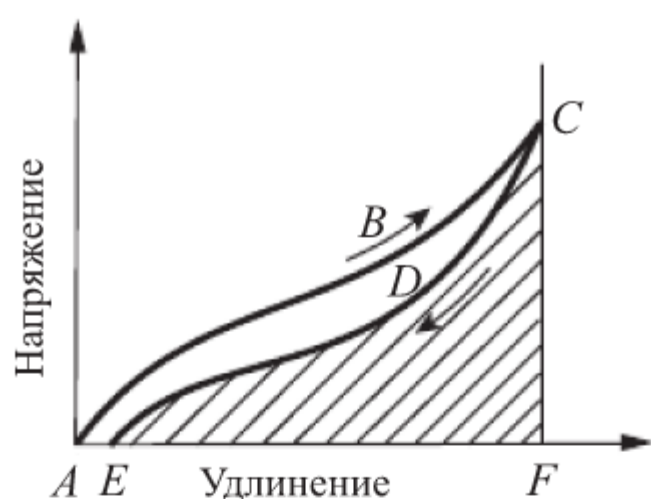


Рис. 3.36. Диаграмма растяжение – восстановление резины при постоянной скорости деформации: $ABCFA$ – работа растяжения; $ABCDEA$ – работа необратимо рассеянная; $EDCFE$ – возвращенная работа

Для каучуков и резин характерны большие деформации при сравнительно низких напряжениях. При комнатных температурах резины способны достигать практически обратимых относительных удлинений вплоть до 1000%. Модуль упругости резин существенно ниже (иногда в 10^3 – 10^4 раз), чем у других материалов, и лежит в пределах $0,1$ – 1 кгс/мм².

Механические свойства обусловлены соотношением энергии межмолекулярного (межатомного) взаимодействия и энергии теплового движения атомов и звеньев це-

пей. В связи с этим одной из особенностей резин как технического материала является релаксационный характер деформации, поскольку напряжения зависят от времени действия силы и скорости деформирования. Напряжение в процессе релаксации достигает равновесного значения. Релаксация приводит к гистерезисному характеру диаграмм растяжения (рис. 3.36). При комнатной температуре время релаксации может достигать значений до 10^4 с и более. При работе резины в условиях многократных растягивающих нагрузок часть механической энергии теряется на внутреннее трение как между макромолекулами внутри каучуковой фазы, так и между молекулами каучука и частицами различных добавок. Трение преобразуется в теплоту и является причиной гистерезисных потерь.

При нагревании время релаксации сокращается (вследствие увеличения амплитуды колебаний атомов и молекул), поэтому механические свойства резин сильно зависят от температуры. Одна из особенностей резин – малая сжимаемость. Механическое поведение резин определяется упругими (высокоэластическими) свойствами в состоянии равновесия и релаксационными характеристиками. Большое влияние на долговечность резин оказывает также *старение*.

Как отмечено выше, резинам присущи очень высокие значения обратимых деформаций – порядка 1000% и более, тогда как, например, для стали они не превышают 1%. В процессе деформации в резинах может происходить перестройка структурных элементов в поле межмолекулярного взаимодействия (физическая релаксация и распад), а также перегруппировка химических связей (химическая релаксация).

Резины на основе полярных каучуков имеют большие времена релаксации. Введение в резины некоторых веществ, называемых мягчителями, убыстряет релаксацию за счет уменьшения энергии связей между молекулами. Релаксацию также замедляют частицы активных наполнителей вследствие сорбции на них молекулярных цепей каучука. В результате подвижность молекул становится ограниченной (ее жесткость возрастает) и состояние равновесия не наступает.

После снятия нагрузки с образца резины его восстановление представляет собой изменение величины деформации во времени. Поскольку внутренние силы в резине приходят в равновесие медленно, то упругое последствие в статических условиях сохраняется в течение длительного времени, что проявляется в виде остаточной деформации. Восстанавливаемость резины характеризует ее эксплуатационные качества.

Прочность резины зависит от регулярности строения полимерной основы и энергии взаимодействия между звеньями ее молекул. Переход в кристаллическое состояние облегчается при деформации резины, так как при этом происходит ориентация молекулярных цепей. В процессе деформации быстро кристаллизуются натуральный каучук, бутилкаучук, хлоропрен и другие, поскольку даже без наполнителей прочность у них приблизительно равна $20\text{--}30 \text{ Н/мм}^2$.

По гистерезисной диаграмме деформации вычисляется полезная упругость резины как отношение работы, возвращенной деформированным образцом, к общей работе, затраченной на данную деформацию (рис. 3.36).

В условиях переменных циклических нагрузок (*динамическое нагружение*) свойства резины определяются упругогистерезисными и усталостно-прочностными характеристиками. Эти свойства необходимо учитывать при использовании резины в шинах, муфтах, рессорах, амортизаторах, где они являются решающими для работоспособности, надежности, долговечности изделий. Резины из натурального каучука (по сравнению с искусственным) отличаются малым внутренним трением, которое уменьшает гистерезис.

Усталостно-прочностные свойства резин определяются их *утомляемостью* (*усталостью*), когда разрушение происходит под действием относительно небольших переменных механических напряжений. Усталость вызывает старение резин, усиливающееся под воздействием света, теплоты, агрессивных сред и т. п. Число циклов нагружения, которое образец резины выдерживает без разрушения, называется *усталостной*

выносливостью. Усталостное разрушение возрастает под действием озона, вызывающего растрескивание поверхностного слоя некоторых типов резин. Озонному растрескиванию почти не подвержены резины на основе бутилового и хлоропренового каучука. По работоспособности при нагревании резины из синтетического каучука выше, чем из натурального, вследствие пониженной химической стойкости последнего.

Для обеспечения *высокой усталостной прочности* резины необходимы ее большая прочность, малое внутреннее трение и хорошая химическая стойкость. При повышенных температурах (423 К) органические резины теряют прочность после нескольких (1–10) часов нагревания, тогда как синтетические резины могут при такой температуре работать долгое время. Прочность силоксановой резины при комнатной температуре меньше, чем у органических резин, однако при 473 К их прочности становятся одинаковыми, а при температуре 523–573 К прочность силоксана даже выше. Особенно ценны резины из синтетического каучука при длительном нагревании.

Воздействие отрицательных температур вызывает снижение и даже полную утрату высокоэластических свойств резин вследствие их перехода в стеклообразное состояние и возрастания жесткости на 3–4 порядка.

Как отмечено выше, старение резины наблюдается при хранении и эксплуатации резиновых изделий под воздействием как механических, так и немеханических факторов. Воздействие механических деформаций, света, температуры, кислорода из воздуха и озона активизирует химические реакции окисления и другие изменения каучука. Наихудшие показатели при термическом старении имеют резины из натурального каучука и на хлоропреновом каучуке, тогда как резины из синтетического каучука, наоборот, несколько упрочняются. Физико-механические свойства каучуков и резин даны в табл. 3.10.

Применяемые в энергетическом машиностроении и энергосбережении детали на основе резин обычно делят на следующие группы: уплотнительные; вибро- и звукоизолирующие, противоударные; силовые (шестерни, корпуса насосов, муфты, шарниры); трубопроводы для транспортирования жидкостей и газов (сильфоны, муфты, патрубки и др.); фрикционные колеса; резинотканевые изделия (напорные рукава для топлива, масла, воды, газов, а также гибкие трубопроводы в воздушных тормозах); шины, в которых амортизационная способность обеспечивается как сжатым воздухом, так и эластическими свойствами шинных материалов.

Таблица 3.10. Физико-механические свойства каучуков и саженаполненных резин

Группа по назначению	Тип каучука	Плотность каучука, г/см ³	Предел прочности при растяжении, Н/мм ²	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	Температура, К		Набухание в смеси бензин–бензол за 24 ч, %
						рабочая	охлаждающая	
Общего назначения	НК	0,91–0,92	24–34	600–700	25–40	353–403	233–218	Нестойкие
	СКБ	0,9–0,92	13–16	500–600	50–70	353–423	(211) 231 (205)	
	СКС	0,919–0,944	19–32	500–530	12–20	353–403	225 (196) 215	
	СКИ	0,91–0,92	31,5	710–880	28	403		
Специальные: бензомасло-стойкие	Найрит	1,225	20–26,5	600–750	12	373–403	239	80
	СКН	0,943–0,986	22–33,0	450–700	15–30	373–403	225 (253)	70–20
	Тиокол	1,3–1,4	3,2–4,2	250–430	40–80	333–403	225	2,4
химически стойкие	Бутил-каучук	0,92	16–24	650–800	30–45	До 403	243–203	–
теплостойкие	СКТ	1,7–2	3,5–8,0	360	4	523–589	199	180
термохимически стойкие	СКФ	1,8–1,9	7–20	200–400	–	523–589	233	–
износостойкие	СКУ		21–60	350–550	2–28	403	252–223	–

3.4.4. Клеящие полимерные материалы

Клеи – коллоидные растворы пленкообразующих полимеров, способные при затвердевании образовывать прочные пленки, хорошо прилипающие к различным материалам.

Клеевые соединения по сравнению с другими видами неразъемных соединений (заклепочными, сварными и др.) имеют ряд следующих преимуществ:

- возможность соединения различных материалов (металлов и сплавов, пластмасс, стекол, керамики и др.) как между собой, так и в различных сочетаниях;
- стойкость клеевых швов к коррозии, в том числе в воздушной атмосфере;
- герметичность соединения, возможность соединения тонких материалов;
- снижение стоимости производства;
- экономия энергии и значительное упрощение технологии изготовления изделий.

Недостатки клеевых соединений:

- относительно низкая длительная теплостойкость (для недорогих клеевых композиций не выше 623 К), обусловленная органической природой пленкообразующего полимера;
- невысокая прочность склейки при неравномерном отрыве;
- необходимость в ряде технологий проведения склейки при подогреве;
- склонность к старению.

В то же время ряд новых (но более дорогих) клеев на основе кремнийорганических и неорганических полимеров позволяет обеспечить длительную работу изделий при температурах до 1273 К и выше, однако большинство из них не обладает достаточной эластичностью клеящего слоя.

Прочность склеивания зависит от адгезии, когезии и механического сцепления пленки с поверхностью склеиваемых материалов.

Адгезией (прилипаемостью) называется способность клеевой пленки прочно удерживаться на поверхности склеиваемых материалов. Для объяснения физико-химической природы адгезии используются:

- адсорбционная теория – рассматривает адгезию как чисто поверхностный процесс, аналогичный адсорбции, когда пленка удерживается на поверхности материала в результате действия межмолекулярных сил;

- электрическая теория – основана на электростатических и ван-дер-ваальсовых силах, благодаря которым между клеевой пленкой и склеиваемым материалом формируется двойной электрический слой;

- диффузионная теория – предполагает, что при образовании связи между неполярными полимерами электрический механизм адгезии невозможен, и адгезия обуславливается взаимопроникновением макромолекул поверхностных слоев в результате их взаимодиффузии.

Когезия представляет собой собственную прочность пленки, которая определяется как работа, затрачиваемая на преодоление сил химической связи между частицами внутри однородного тела. Кроме полярных функциональных групп на клеящие свойства полимеров оказывают влияние молекулярная масса и структура макромолекул.

Прочность склейки можно повысить путем *механического сцепления* пленки клея с шероховатой поверхностью материала. Для реализации этого механизма часто перед склейкой поверхности деталей механически обрабатывают для повышения шероховатости поверхности.

На процесс склеивания влияет природа склеиваемых материалов. Так, полярные материалы требуют применения полярных клеев. Адгезионные свойства металлических материалов различны и убывают в следующем порядке: сталь, бронза, алюминиевые сплавы, медь, железо, латунь. При склеивании пластмасс лучшим клеем является раствор или расплав этого же пластика. Если пластмассы неполярны и не растворяются в стандартных растворителях (полиэтилен, фторопласт-4, полипропилен), то характер их поверхности изменяют механическим или химическим путем.

В состав клеящих материалов входят следующие компоненты: пленкообразующее вещество (основа клея, которая определяет его адгезионные и когезионные свойства, основные физико-механические характеристики клеевого соединения); растворители, создающие определенную вязкость клея; пластификаторы для устранения усадочных явлений в пленке и повышения ее эластичности; отвердители и катализаторы для перевода пленкообразующего вещества в термостабильное состояние; наполнители для уменьшения усадки клеевой пленки, повышения прочности склеивания и, следовательно, возможности менее точной подгонки поверхности и экономии клеящих материалов.

В качестве пленкообразующего вещества в основном применяют синтетические смолы, а также каучуки. Наилучшие показатели достигаются при применении в качестве пленкообразующего вещества полярных термореактивных смол (фенолоформальдегидной, эпоксидной и др.). Растворителями обычно служат спирты, ацетон, бензин, а наполнителями – различные порошки, волокна, ткани. В термостойкие клеи в качестве наполнителей вводят порошкообразные алюминий, оксид алюминия и оксид кремния.

Металлические порошки, как правило, добавляют для повышения теплопроводности клеевых соединений, тонкие порошки серебра, меди, никеля и графита – для сообщения пленке электропроводности.

Классификация клеев. Основные классификации клеящих веществ базируются на таких характеристиках, как тип пленкообразующего вещества (смоляные, резиновые, каучуковые); универсальность адгезионных свойств (например, клеи типа БФ, склеивающие различные материалы), клеи с избирательной адгезией – белковые, резиновые); стойкость к нагреванию (обратимые (термопластичные) и необратимые (термостабильные) пленки); условия отверждения (холодая и горячая склейка); агрегатное состояние (жидкие, пастообразные, пленочные); назначение (конструкционные силовые и несиловые).

Чаще всего используют классификацию по пленкообразующему веществу. Смоляные клеи могут быть термореактивными и термопластичными. Термореактивные смолы (фенолоформальдегидные, эпоксидные и др.) дают прочные и теплоустойчивые пленки, применяемые для склейки силовых конструкций из металлов и неметаллических материалов. Клеи на основе термопластичных смол (поливинилацетата, акрилатов и др.) имеют невысокие прочностные характеристики, особенно при нагревании, что позволяет использовать их лишь для несиловых соединений неметаллических материалов.

Резиновые клеи, в которых основным пленкообразующим веществом является каучук, отличаются высокой эластичностью и применяются для склеивания резины с резиной или резины с металлами (табл. 3.11).

Свойства клеевых соединений. Клеевые соединения наиболее эффективно работают на сдвиг ($\tau = 0,6\text{--}3 \text{ кгс/мм}^2$). В них могут происходить равномерный и неравномерный отрыв и отдираание (отслаивание) у кромки шва. В случае неравномерного отрыва прочность соединения в несколько раз меньше, чем при равномерном отрыве. При сжатии прочность клея в 10–100 раз больше, чем при растяжении.

Таблица 3.11. Физико-механические свойства конструкционных смоляных клеев

Тип клея	Предел прочности, $10 \cdot \text{Н/мм}^2$			Теплостойкость, К	Водостойкость (сравнительная)	Температура склеивания, К
	при сдвиге	при равномерном отрыве	при неравномерном отрыве			
Фенолформальдегидный	1,3–1,5			333–373	Хорошая	293–333
Фенолокаучуковый	1,4–2,5	1,7–2,0	0,30–0,50	173–623	Отличная	438–478
Фенолополивинилацетат- левые	1,7–1,8	3,6–6	0,08–0,12	473–623	Хорошая	453
Фенолополивинил- бутиральный	2,2	3,2–3,5	0,30	333–353	Удовлетворительная	393–413
Фенолокремний- органический	1,2–1,7	2,8–3,0	–	523–873	Хорошая	453–473
Эпоксидный	1,0–3,0	1,0–6,0	0,1–0,15	333–623	Удовлетворительная	293 или 353–483
Полиуретановый	1,1–2,0	2,2–3,5	0,25–0,30	333–373	Хорошая	291–298
Полиуретановый карборансодержащий	1,0–2,0	–	–	623–1273	–	378–423
Кремнийорганический	0,90–1,75	1,5–2,2	0,08–0,20	623–1473	Удовлетворительная	453–543
Карбамидный	1,3	–	–	333	Низкая	288–303
Полибензимидазольный	1,5–3,0	–	–	623–813	Отличная	423–673
Полиимидный	1,5–3,0	–	–	573–648	Отличная	453–533

Прочность склейки существенно зависит от температуры, причем большое влияние оказывают вид клея и характер напряженного состояния. Коэффициент Пуассона клея μ равен 0,3; модуль сдвига $G = 0,38E$; модуль упругости $E = 200\text{--}400 \text{ кгс/мм}^2$; удлинение отвержденной пленки – около 3,5%.

Теплостойкость клеев различна. Фенолокаучуковые и эпоксидные клеи работают длительно (до 30 000 ч) при температуре 423 К и выше. Полиароматические и элементоорганические клеи выдерживают температуру 473–673 К в течение 2000 ч; карборансодержащие клеи – до 873 К в течение сотен часов.

Клеящие материалы со временем стареют. В условиях эксплуатации и при хранении склеенных изделий наступает охрупчивание клея, которое протекает тем быстрее, чем выше температура. Увеличение жесткости клея вызывает возрастание концентрации напряжений, вследствие чего прочность падает. Наиболее высокой термостабильностью обладают полиимидные и полибензимидазольные клеи. Некоторые клеи при действии переменных температур теряют 8–20% прочности.

Выносливость – число циклов до разрушения клеевого шва – зависит от вида клея. В среднем при несимметричном цикле нагрузки число циклов нагружения $10^6\text{--}10^7$.

3.4.5. Древесные материалы

Древесина является одним из самых распространенных материалов, с давних времен используемых в качестве конструкционного материала в различных отраслях человеческой деятельности (в первую очередь в строительстве), и применяется как в натуральном виде, так и в виде разнообразных древесных материалов.

К достоинствам древесины как конструкционного материала относятся достаточно высокая механическая прочность; высокая удельная прочность (вследствие небольшой плотности); сопротивление ударным и вибрационным нагрузкам. Теплофизические свойства древесины характеризуются малой теплопроводностью и в 2–3 раза меньшим, чем, например, у стали, температурным коэффициентом линейного расширения. Древесина имеет высокую химическую стойкость к ряду кислот, солей, масел, газов. Важные свойства древесины – легкость механической обработки (в том числе гнутья), способность к склеиванию, возможность быстрого механического соединения гвоздями и шурупами.

Наряду с указанными достоинствами древесина обладает рядом недостатков, ограничивающих ее применение как конструкционного материала: гигроскопичностью, которая является причиной отсутствия у деталей из древесных материалов стабильности формы, размеров и прочностных свойств, меняющихся с изменением влажности; склонностью к поражению грибковыми заболеваниями; отсутствием огнестойкости; низким модулем упругости; анизотропией механических свойств из-за волокнистого строения; неоднородностью строения, в результате которой свойства материала различны не только в пределах одной породы, но и в пределах одного ствола.

Строение древесины. Древесина состоит из органических веществ: 43–45% целлюлозы ($C_6H_{10}O_5$), 19–29% лигнина, остальное – низкомолекулярные углеводы и другие компоненты. Доля неорганической составляющей древесины не превышает 1–2%.

Свойства древесины обусловлены волокнистым строением. Ее строение и свойства обычно изучают по трем разрезам: торцовому (поперечному), перпендикулярному к волокнам; радиальному, проходящему через ось ствола; тангенциальному, идущему вдоль ствола на некотором расстоянии от него (рис. 3.37).

Механическая прочность как хвойных, так и лиственных пород определяется строением древесины, шириной годичных колец, долей летней зоны и др. На свойства древесных материалов влияет наличие в древесине различных дефектов структуры.

К дефектам, которые снижают физико-механические свойства древесины, относят отклонения от нормального строения, повреждения микологического (грибкового) и механического (сучки, трещины, наклон волокон, червоточины – повреждения насекомыми) характера. Микологические повреждения древесины – паразитные повреждения. Для развития грибов требуются определенные условия: температура 275–277 К, влажность 30–60% и наличие воздуха. В результате грибкового поражения древесина разрушается, превращаясь в труху, гниль. При ее неправильном хранении часто возникает

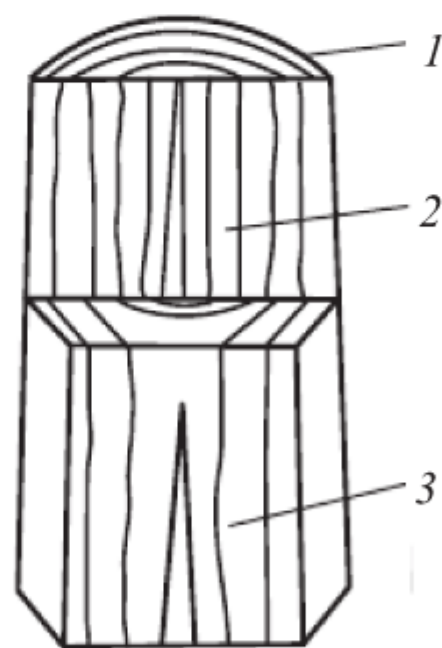


Рис. 3.37. Основные разрезы ствола дерева и их структура:

1 – поперечный (торцовый); 2 – радиальный; 3 – тангенциальный

синева, которая быстро распространяется и проникает вглубь материала. Сама по себе синева на физико-механические свойства древесины существенного влияния не оказывает, однако при сильном развитии может вызвать поражения более опасными грибами.

Физические свойства древесины. Для древесины как конструкционного материала основное значение имеют такие физические характеристики, как влажность, объемная масса и изменение размеров и формы изделий.

Влажность древесины оценивается как выраженное в процентах количество заключающейся в ней воды:

$$m = [(m - m_0)/m_0] \cdot 100\%,$$

где m — масса образца (в граммах) с данной влажностью; m_0 — масса высушенного при (373 ± 5) К образца (в граммах).

Вода, содержащаяся в древесине, бывает двух видов: свободная (капиллярная), заполняющая внутренние пустоты, и связанная (гигроскопическая), находящаяся в клеточных оболочках. Таким образом, влажность древесины складывается из связанной и свободной влаги. При высыхании древесина теряет сначала свободную воду, а затем связанную.

Состояние древесины, при котором в ней имеется только связанная влага, называется *точкой насыщения волокон*. Для различных пород максимальное количество связанной влаги в деловой древесине колеблется от 23 до 30%; в свежесрубленной влажность может достигать 50–100%; в воздушно-сухой, пролежавшей долгое время на воздухе, — 10–20%; в комнатно-сухой, пролежавшей длительное время в комнатных условиях, — не выше 7–10%; влажность абсолютно сухой древесины имеет нулевое значение.

Влажность, отвечающая условиям производственного помещения, называется *производственной*. За стандартную влажность древесины принята влажность 15%, которая представляет собой среднюю влажность воздушно-сухой древесины. В связи с этим для обеспечения сравнения все свойства древесины обычно определяются на образцах древесины со стандартной влажностью 15%. Производственная влажность должна быть близка к эксплуатационной или на 2% ниже (в противном случае древесина будет усыхать).

Изменение размеров и формы (усушка, разбухание, коробление) изделий из древесины обычно происходит из-за изменения ее влажности. При высыхании древесины из нее вначале удаляется свободная влага, так что размеры клеток не изменяются

(уменьшается только масса воды). После достижения точки насыщения волокна стенки волокон древесины начинают терять связанную влагу, и размеры изделия в процессе сушки сокращаются. Именно поэтому *усушкой* древесины называется выражаемое в процентах уменьшение линейных размеров и объема древесины при высыхании. Усушка зависит от направления относительно оси ствола дерева: наименьшая происходит вдоль волокон, а наибольшая – в тангенциальном направлении.

Усушка играет отрицательную роль, поскольку служит причиной появления в древесине внутренних напряжений, вызывающих трещины и коробления (рис. 3.38), что необходимо учитывать при изготовлении деталей.

Древесина разных пород имеет одинаковый химический состав, поэтому плотность вещества, образующего стенки клеток, принимается равной $1,54 \text{ кг/м}^3$. Для практических целей важно знать объемную массу m , которая зависит от влажности материала и коэффициента объемной усушки. Среднее значение плотности всей древесины составляет $0,98 \text{ кг/м}^3$. Более легкими породами являются сосна, ель, пихта, липа, осина, ольха; очень тяжелыми – граб, груша, самшит. Чем больше объемная масса, тем плотнее древесина и тем лучше она сопротивляется механическим нагрузкам.

Механические свойства древесины. Как отмечено выше, в силу анизотропности строения древесины ее механические свойства зависят от влажности и других факторов. В связи с этим для определенности характеристики механических свойств в расчетах деревянных конструкций на прочность относят к древесине, не имеющей дефектов и при одинаковой влажности W , равной 15%. Механические свойства наиболее распространенных пород древесины для такой влажности приведены в табл. 3.12.

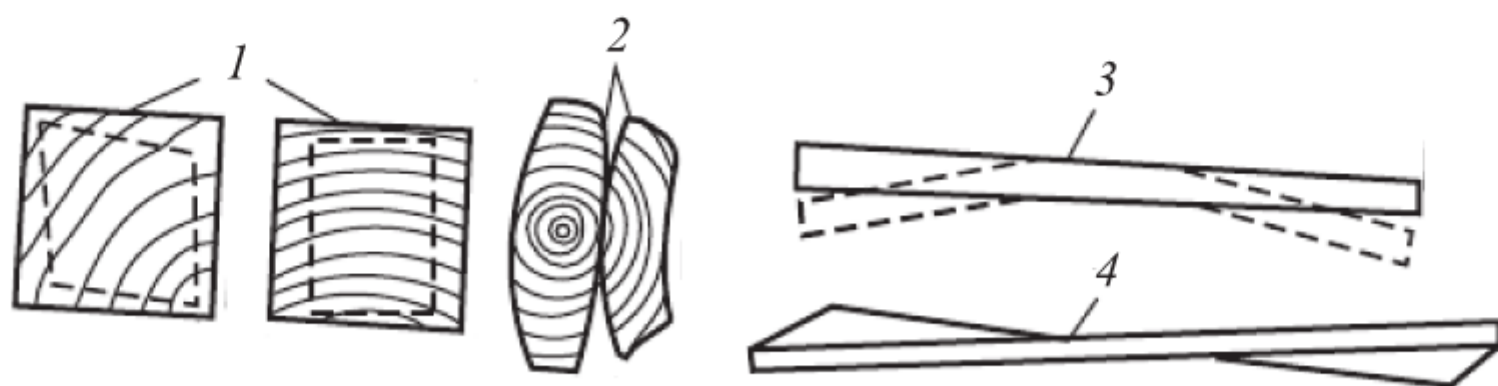


Рис. 3.38. Виды коробления пиломатериалов:

1 – изменение формы поперечного сечения деревянных брусков; 2 – поперечное коробление доски; 3 – продольное коробление доски; 4 – коробление косослойной доски

Таблица 3.12. Основные механические свойства наиболее

Порода	Предел прочности,					
	объ- емная масса	при сжатии вдоль воло- кон	при растя- жении вдоль воло- кон	при стати- ческом изгибе	при скалывании вдоль волокон	
					радиальная компонента	тангенци- альная компонента
Хвойные						
Лиственница	0,68	5,4	12,2	9,84	0,94	0,82
Сосна	0,51	4,1	10,0	7,58	0,69	0,67
Ель	0,46	3,9	10,6	7,17	0,6	0,62
Кедр сибирский	0,44	3,6	8,20	6,48	0,6	0,64
Пихта	0,39	3,4	7,61	6,07	0,5	0,57
Лиственные						
Граб	0,81	5,3	13,4	12,1	1,41	1,77
Дуб	0,76	5,1	—	8,91	1,10	1,25
Клен	0,70	5,2	—	10,5	1,13	1,29
Ясень	0,69	4,9	13,9	10,8	1,2	1,22
Бук	0,68	4,7	11,7	9.53	1,06	1,32
Береза	0,64	4,6	16,1	9,67	0,8	1,02
Липа	0,50	3,9	11,5	7,75	0,7	0,74
Осина	0,50	3,7	12,0	6,86	0,5	0,78

Укажем средние значения пределов прочности древесины вдоль волокон: в радиальном направлении $\sigma_{В,р} \approx 34,2\text{--}54,9 \text{ Н/мм}^2$; в тангенциальном направлении $\sigma_{В,т} \approx 76\text{--}160 \text{ Н/мм}^2$ (в отдельных случаях до 270 Н/мм^2); $\sigma_{В}$ поперек волокон (торцевое направление) ниже в 6–30 раз, чем вдоль. Сопротивление сдвигу в плоскости волокон (продольное направление – скалывание) невелико и составляет $(1/6\text{--}1/8)\sigma_{В,р}$, а сопротивление на изгиб $\sigma_{изг}$ в 1,5–2,0 раза больше, чем $\sigma_{В,р}$. Модули упругости при растяжении и сжатии примерно равны, причем в продольном направлении их значение в 10–30 раз больше, чем в поперечном. Вдоль волокон $E \approx (1,17\text{--}1,58) \cdot 10^4 \text{ Н/мм}^2$.

Прочность древесины зависит от скорости нагружения: чем меньше скорость нагружения, тем ниже предел прочности. При ударных нагрузках сопротивление изгибу вязких пород (ясеня, дуба) в 1,5–3 раза выше, чем хрупких хвойных пород (сосны, ели, пихты).

распространенных пород древесины при влажности 15%

10 Н/мм ²						
Удельная работа при ударном изгибе 10·Н/см ²	Твердость, 10 Н/мм ²			Модуль упругости вдоль волокон, 10 ⁴ Н/мм ⁻²		
	радиальная компонента	тангенциальная компонента	торцевая компонента	при сжатии	при растяжении	при изгибе
породы						
0,27	2,80	2,78	4,03	1,40	1,45	1,47
0,20	2,17	2,23	2,62	1,17	1,17	1,22
0,20	1,73	1,68	2,41	1,42	1,43	1,06
0,14	—	—	2,03	—	—	—
0,14	1,67	1,64	2,48	1,25	1,25	1,01
породы						
0,48	7,01	7,17	8,25	—	—	—
0,46	5,36	5,68	6,53	1,40	1,40	1,51
0,37	5,06	5,37	6,90	—	—	—
0,43	5,34	6,09	7,32	1,50	1,40	1,28
0,39	3,94	4,03	5,56	—	—	—
0,45	3,36	3,00	4,23	1,58	1,81	1,51
0,28	1,56	1,63	2,34	—	—	—
0,41	1,75	1,83	2,41	1,26	1,54	1,10

Со временем сопротивление древесины механическим нагрузкам постепенно снижается, достигая некоторого предела долговременного сопротивления, при котором деревянная деталь может работать неопределенно долгое время. Для всех видов напряженного состояния древесины величина длительного сопротивления принимается равной 2/3 от предела прочности. При вибрационных нагрузках необходимо учитывать усталость (или выносливость) древесины. Предел выносливости $\sigma_{уст}$ всегда меньше статического предела прочности $\sigma_{ст}$. Отношение $\sigma_{уст}/\sigma_{ст}$ при изгибе составляет для разных пород величины от 0,24 до 0,38.

Защита древесины от увлажнения, загнивания и воспламенения. В условиях эксплуатации или хранения древесины на открытом воздухе ее влажность может значительно увеличиваться и вызывать загнивание деревянных элементов. Для борьбы с этим недостатком применяют гидроизоляционные

прокладки, лакокрасочные и антисептические покрытия. Антисептирование производят путем промазки, опрыскивания, пропитки под давлением водными растворами минеральных солей (фтористого натрия, хлористого цинка, медного купороса и др.) и спиртовыми растворами оксидифенила.

Древесина легко воспламеняется от огня при температуре порядка 603–743 К. Для повышения ее огнестойкости применяют пропитку специальными химическими веществами – антипиренами, покрытие огнезащитными красками. В качестве антипиренов используют аммониевые соли, а также соли фосфорной или борной кислоты. Огнезащитные силикатные краски на основе жидкого стекла и перхлорвиниловых лакокрасочных покрытий негорючи и нетеплопроводны.

Разновидности древесных материалов. Материалы из натуральной древесины применяют в виде пиломатериалов и заготовок. В зависимости от размеров поперечного сечения различают бруски, ширина и толщина которых свыше 100 мм; бруски шириной не более двойной толщины; доски – более двойной толщины.

Пиломатериалы хвойных пород (особенно сосны) наиболее распространены, поскольку обладают высокой прочностью, и меньше подвержены загниванию. Из лиственных пород используются дуб и ясень, так как хорошо поддаются гнущу (бук и береза служат их заменителями). Хвойные и твердые лиственные породы применяют для силовых нагруженных деталей, мягкие породы (липа) – для несиловых конструкций. Хвойные пиломатериалы и заготовки из древесины используют в судостроении, авто- и железнодорожном транспорте и т.д.

К древесным материалам относят шпон, фанеру, прессованную древесину, а также древесно-стружечные и древесно-волокнистые плиты. *Шпон* – широкая ровная стружка древесины (толщина листов от 0,55 до 1,5 мм), получаемая путем лущения или строгания. Шпон является полуфабрикатом для изготовления фанеры, древесных слоистых пластиков и гнутых деталей. Шпон с красивой текстурой (дуб, бук и др.) используется в качестве облицовочного материала для изделий из древесины.

Фанера – листовый материал толщиной от 1 до 12 мм, который получается путем склейки слоев шпона. В зависимости от типа клея и степени водостойкости выпускается фанера следующих марок: ФСФ – на фенолоформальдегидном клее с повышенной водостойкостью; ФК – на карбамидном клее; ФБА – на альбуминоказеиновом клее со средней водостой-

костью; ФБ – на белковом клее ограниченной водостойкости. У березовой фанеры вдоль волокон σ_B равна 65–80 Н/мм².

Прессованная древесина получается при горячем прессовании брусков, досок, заготовок, при этом она подвергается специальной термообработке в уплотненном состоянии. Прессованная древесина имеет следующие свойства: объемную массу 1,1–1,42 кг/м³; предел прочности вдоль волокон при растяжении – 140–230 Н/мм², при сжатии – 90–130, при изгибе – 150–200 Н/мм²; ударную вязкость – 600–800 Н · см/см².

Прессованная древесина является заменителем черных и цветных металлов и пластмасс. Она широко применяется для изготовления деталей машин, работающих при ударных нагрузках (кулачков, сегментов зубчатых передач, подшипников, втулок и т.д.). Вкладыши из древесины по сравнению с бронзовыми имеют вдвое меньший износ, снижается расход смазочного масла.

Древесно-стружечные плиты изготавливают горячим прессованием древесного шпона со связующим, их толщина выше 10 мм. Плиты выпускают однослойными (ПС-1, ПТ-1), трехслойными (ПС-3, ПТ-3) и облицованными специальным шпоном, фанерой или бумагой (ЭС, ЭМ).

Древесно-стружечные плиты легкие, имеют объемную массу 0,35–0,45 кг/м³, прочность σ_B – 5 Н/мм² и коэффициент теплопроводности $\lambda \approx 0,17$ кДж/(м · ч · К), что придает им хорошие теплоизоляционные свойства. Для тяжелых и сверхтяжелых плит объемная масса достигает 0,75–1,1 кг/м³ и σ_B – 21–53 Н/мм². Древесно-стружечные плиты применяют в строительстве и в других целях.

Древесно-волокнистые плиты производят из древесных волокон (размельченной древесины), иногда с добавками связующих составов. Под действием высокой температуры и большого давления древесные волокна спрессовываются в изотропный прочный материал.

Плиты подразделяют на мягкие пористые (М-4, М-12, М-20), полутвердые (ПТ-100), твердые (Т-350, Т-400) и сверхтвердые (СТ-500). В обозначении марки плит цифры означают прочность σ_B в килограмм-силе на квадратный сантиметр. В промышленности выпускают также акустические плиты, имеющие коэффициент звукопоглощения 0,2–0,3 при частоте колебаний 300 Гц и 0,4–0,5 – при 1000 Гц. Древесно-волокнистые плиты применяют в строительстве, для облицовки пассажирских вагонов, внутренней отделки автобусов, в радиотехнической промышленности и т.д.

3.5. Композиционные материалы

Традиционно применяемые металлические и неметаллические материалы в значительной мере достигли своего предела конструктивной прочности. Вместе с тем развитие современной техники требует создания материалов, надежно работающих в сложной комбинации силовых и температурных полей, при воздействии агрессивных сред, излучений, глубокого вакуума и высоких давлений. Зачастую требования, предъявляемые к материалам, могут носить противоречивый характер. Удовлетворить данные требования можно путем использования композиционных материалов.

Композиционным материалом (КМ) или композитом называют объемную гетерогенную систему, состоящую из сильно различающихся по свойствам и взаимно нерастворимых (в пределах – химически невзаимодействующих) компонентов, строение которой позволяет использовать преимущества (свойства) каждого из них. В отличие от многих гетерогенных сплавов, подавляющее число КМ находится в термодинамически неравновесном состоянии. Принцип строения КМ был заимствован у природы. Типичными композиционными материалами являются стволы деревьев, стебли растений, кости человека и животных.

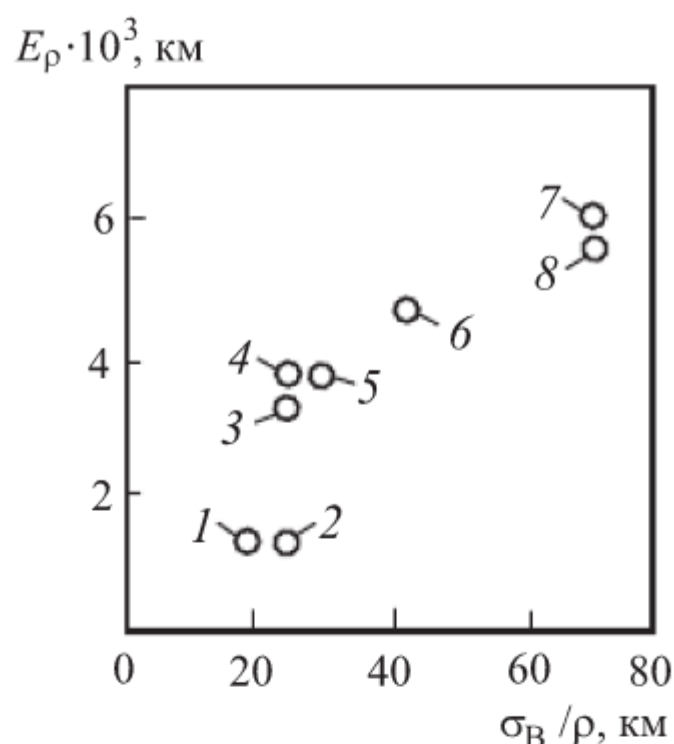
Композиционные материалы позволяют иметь заданное сочетание разнородных (часто взаимоисключающих друг друга в равновесном состоянии) свойств, которые нельзя достичь в металлических сплавах: высокой удельной прочности и жесткости, жаропрочности, износостойкости, теплозащитных свойств и др. В результате применение КМ помогает создавать ранее недоступные, принципиально новые конструкции.

Благодаря КМ стал возможен новый качественный скачок в увеличении мощности двигателей при уменьшении их массы, снижении габаритов и массы различных силовых конструкций, повышении весовой эффективности транспортных средств и авиационно-космических аппаратов, повышении энергоэффективности ограждающих конструкций и др.

Важными характеристиками КМ, используемых в указанных применениях, являются удельная прочность σ_B/ρ и удельная жесткость E/ρ , где σ_B – временное сопротивление разрыву, ρ – плотность материала; E – модуль нормальной упругости. Как видно из рис. 3.39, по этим параметрам КМ превосходят все известные конструкционные сплавы.

Рис. 3.39. Взаимосвязь удельной прочности и удельного модуля упругости некоторых металлических и композиционных материалов, армированных волокнами (до 50 об.%):

1 – алюминий; 2 – титан и сталь; 3 – титан, армированный бериллиевой проволокой; 4 – титан, армированный волокнами SiC; 5 – титан, армированный волокнами борсика (SiC/B/W); 6 – алюминий, армированный борными волокнами; 7 – эпоксидная смола, армированная волокнами графита; 8 – эпоксидная смола, армированная борными волокнами



Композиционные материалы, используемые в силовых конструкциях, обычно состоят из двух компонентов – сравнительно пластичного материала (матрицы) и более твердых и прочных дисперсных компонентов (наполнителей). Свойства КМ зависят от свойств матрицы, наполнителей и прочности связи между ними.

Матрица связывает композицию в монолитный материал, придавая ей форму, и служит для передачи внешних нагрузок к прочным наполнителям. В зависимости от материала матрицы различают следующие виды КМ: с металлической матрицей, или металлические композиционные материалы (МКМ), с полимерной – полимерные композиционные материалы (ПКМ) и с керамической – керамические композиционные материалы (ККМ).

Ведущую роль в упрочнении КМ играют наполнители, которые часто называют упрочнителями. Последние имеют высокие значения прочности, твердости и модуля упругости. По типу упрочняющих наполнителей КМ подразделяют на дисперсно-упрочненные, волокнистые и слоистые (рис. 3.40).

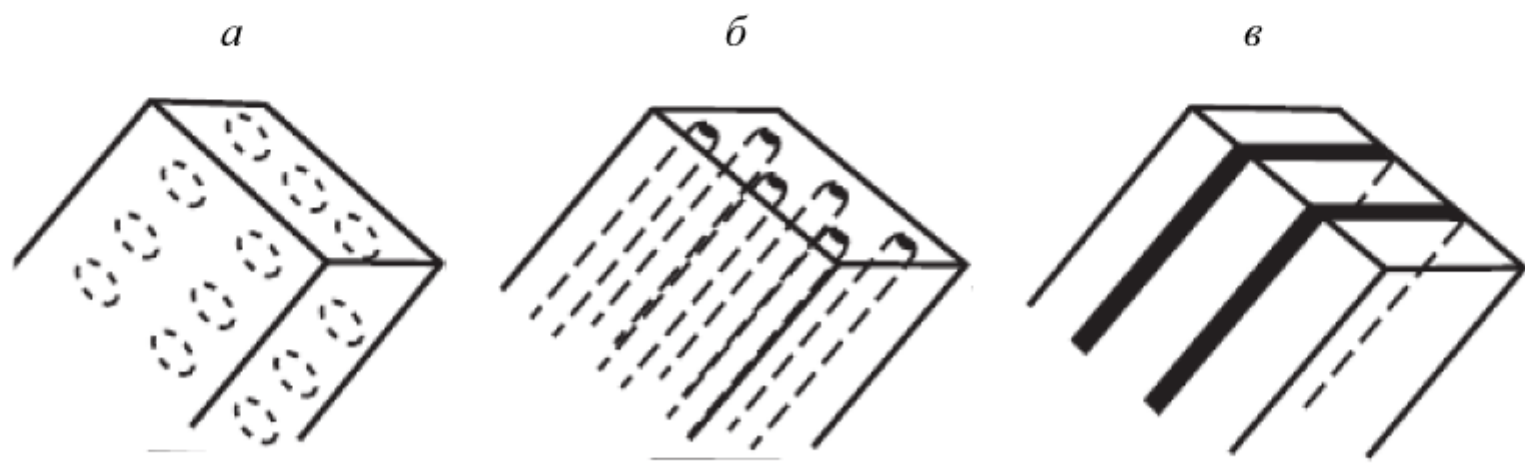


Рис. 3.40. Схематическое изображение дисперсно-упрочненных (а), волокнистых (б) и слоистых (в) КМ

В дисперсно-упрочненные КМ искусственно вводят мелкие равномерно распределенные тугоплавкие частицы карбидов, оксидов, нитридов и других твердых веществ, которые не взаимодействуют с матрицей и не растворяются в ней вплоть до температуры плавления фаз. Чем мельче частицы наполнителя и меньше расстояние между ними, тем прочнее КМ. В отличие от волокнистых в дисперсно-упрочненных КМ основным несущим элементом является матрица. Ансамбль дисперсных частиц наполнителя упрочняет материал (затрудняет пластическую деформацию) за счет сопротивления движению дислокации при действии нагрузки. Эффективное сопротивление движению дислокации создается вплоть до температуры плавления матрицы, благодаря чему дисперсно-упрочненные КМ характеризуются высокими значениями жаропрочности и сопротивления ползучести.

Упрочняющим наполнителем (арматурой) в волокнистых КМ могут быть волокна различной формы: нити, ленты, сетки разного плетения. Армирование волокнистых КМ может осуществляться по одноосной, двухосной и трехосной схемам (рис. 3.41, а). Прочность и жесткость таких материалов определяются свойствами армирующих волокон, воспринимающих основную нагрузку. Армирование волокнами дает более прочные КМ, но дисперсное упрочнение технологически легче и дешевле.

Слоистые КМ (рис. 3.41, б) получают из чередующихся слоев наполнителя и матричного материала (типа сэндвич-структуры). Слои наполнителя в таких КМ могут иметь различную ориентацию. Возможно также использование чередующихся слоев наполнителей из разных материалов, обладающих различными механическими свойствами. Для слоистых композиций обычно применяют неметаллические материалы.

Помимо обеспечения прочности и монолитности конструкции матрица должна обладать необходимой пластичностью и быть работоспособной в той температурной области, для которой предназначен КМ.

Дисперсно-упрочненные КМ. При дисперсном упрочнении частицы твердого наполнителя блокируют процессы движения дислокаций в матрице. Эффективность упрочнения при условии минимального взаимодействия с матрицей зависит от вида частиц, их формы и объемной концентрации, а также от равномерности распределения в матрице. Применяют дисперсные

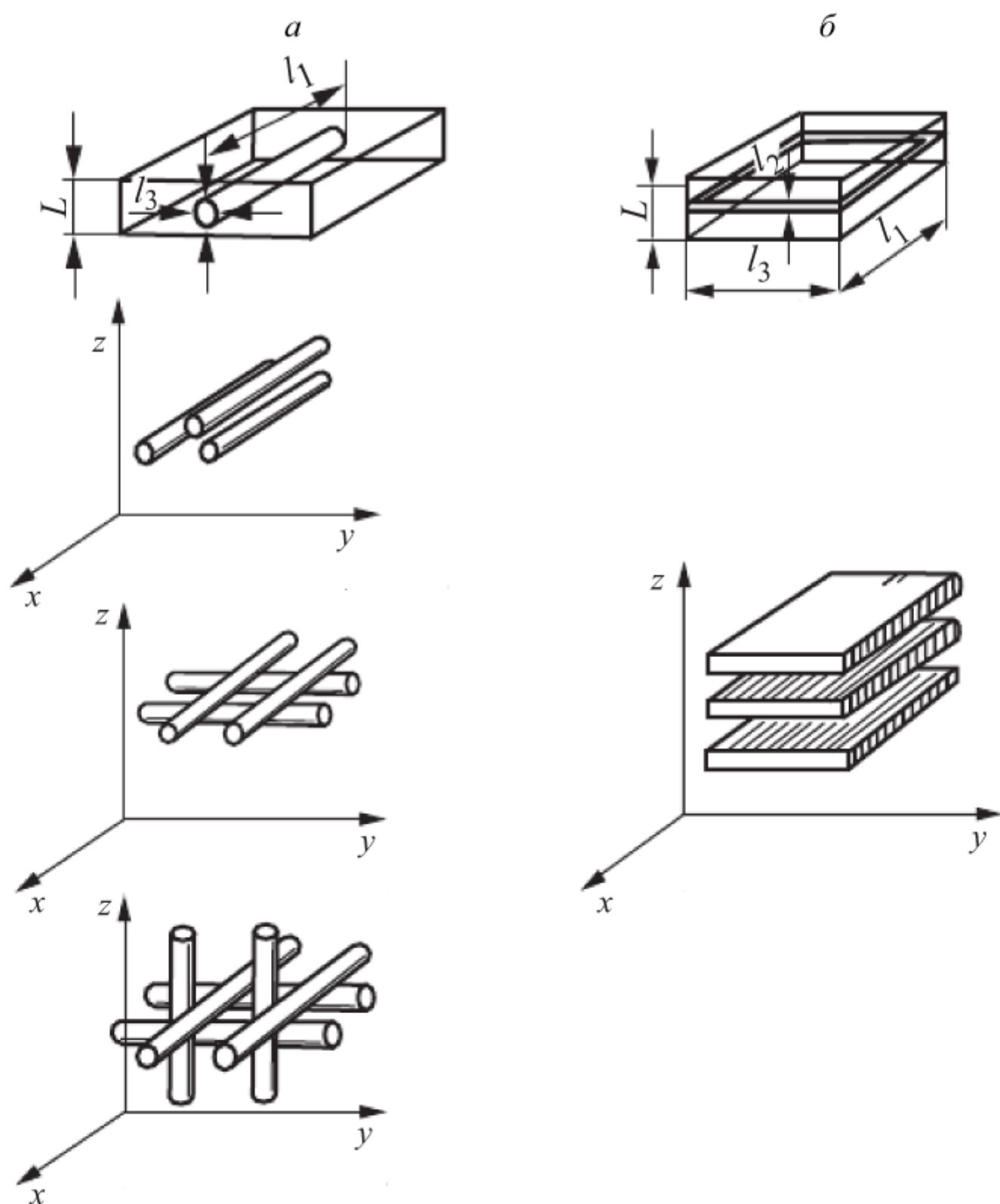


Рис. 3.41. Схематическое изображение армирования волокнистых (а) и слоистых (б) КМ

частицы тугоплавких фаз типа Al_2O_3 , SiO_2 , BN , SiC и др., имеющие малую плотность и высокий модуль упругости. Дисперсно-упрочненные КМ обычно получают методами порошковой металлургии, важным преимуществом которых является изотропность свойств в различных направлениях.

В промышленности распространены дисперсно-упрочненные КМ на алюминиевой и никелевой основах. Характерными представителями этого вида КМ являются материалы типа САП (спеченная алюминиевая пудра), которые состоят из алюминиевой матрицы, упрочненной дисперсными частицами оксида алюминия. Алюминиевый порошок получают распылением расплавленного металла с последующим измельчением в шаровых мельницах до размера не более 1 мкм в присутствии

кислорода. С увеличением длительности помола пудра становится мельче и в ней повышается содержание оксида алюминия. Дальнейшая технология производства изделий и полуфабрикатов из САП включает в себя холодное прессование, предварительное спекание, горячее прессование, прокатку или выдавливание спеченной алюминиевой заготовки через фильеры (формы) для получения готовых изделий, которые затем можно подвергать дополнительной термической обработке.

Композиционные материалы из САП удовлетворительно деформируются в горячем состоянии при практически любом содержании упрочнителя. Композиционные материалы с содержанием Al_2O_3 не выше 6–9 об.% могут деформироваться при комнатных температурах, из них холодным волочением можно получить фольгу толщиной до 30 мкм. Данные материалы также хорошо обрабатываются резанием и обладают высокой коррозионной стойкостью.

Марки САП обычно содержат 6–23% Al_2O_3 : САП-1 – 6–9 об.%; САП-2 – 9–13; САП-3 – 13–18 об.%. С увеличением объемного содержания оксида алюминия прочность КМ возрастает. При комнатной температуре характеристики прочности КМ типа САП следующие: для САП-1 $\sigma_B = 280$ МПа, $\sigma_{0,2} = 220$ МПа; для САП-3 $\sigma_B = 420$ МПа, $\sigma_{0,2} = 340$ МПа.

Композиционные материалы типа САП обладают высокой жаропрочностью и превосходят по этому параметру все деформируемые алюминиевые сплавы (см. ч. 2). Даже при температуре 773 К они имеют σ_B не ниже 60–110 МПа. Жаропрочность объясняется тормозящим действием дисперсных частиц оксида алюминия на процесс рекристаллизации.

Характеристики прочности КМ типа САП весьма стабильны. Испытания САП-3 в течение двух лет показали практическую неизменность свойств как при комнатной температуре, так и при нагреве до 773 К. При 673 К прочность САП в 5 раз выше прочности стареющих алюминиевых сплавов.

Влияние температуры испытаний на механические свойства КМ типа САП показано в табл. 3.13.

Композиционные материалы типа САП применяют в энергетике для изготовления деталей с высокой удельной прочностью и коррозионной стойкостью, которые работают при температуре до 573–773 К. Из них изготавливают штоки поршней, лопатки компрессоров, оболочки тепловыделяющих элементов и трубы теплообменников.

Таблица 3.13. Прочностные характеристики КМ типа САП при разных температурах испытаний

Параметр	Значение					
$T_{\text{исп}}, \text{ К}$	293	373	473	573	673	773
$\sigma_{0,2}, \text{ МПа}$	265	235	190	155	120	105
$\sigma_B, \text{ МПа}$	380	315	235	175	130	105
$\delta, \%$	7,0	6,5	5,0	3,5	2,0	2,5

Волокнистые КМ. Наиболее важным критерием выбора матричного материала для волокнистых КМ служит рабочая температура его эксплуатации. Для КМ, применяемых при температурах ниже 473 К, используют полимерные матрицы. К таким композитам относятся стеклопластики, армированные короткими стеклянными волокнами в матрице из полиэфирной смолы. Стеклопластики применяют для изготовления корпусов автомобилей, некоторых типов приборов. В качестве матриц также используют термореактивные полимеры, в которых поперечные связи между основными цепями формируют жесткую структуру с трехмерной сеткой. Такими полимерами являются эпоксидные смолы, которые благодаря поперечным связям имеют более высокую термостойкость. При изготовлении подобного рода КМ волокна подвергают поверхностной обработке, улучшающей адгезию, и протягивают через ванну с полимерной смолой. Смола скрепляет волокна в ленты, которые собирают затем в слоистый (подобный фанере) листовой материал или же наматывают в более сложные формы. Собранный в листы или намотанный материал отверждается путем термообработки. Слои можно укладывать с чередованием направления волокон (формируя в клетчатую структуру КМ), что придает материалу жесткость.

Недостаток простых слоистых КМ – возможность их расслоения из-за отсутствия поперечного армирования в каждом отдельном слое и между слоями, поскольку трещины, формирующиеся в объеме такого КМ, легко распространяются между слоями. Для устранения данных недостатков изготавливают КМ с тканым армированием.

Для работы при более высоких температурах применяют металлические матрицы с малой плотностью – алюминий, магний, титан. Металлические КМ обладают рядом преимуществ перед полимерными: лучшей изотропией и большей

стабильностью свойств в процессе эксплуатации, более высокой эрозионной стойкостью.

Пластичность металлических матриц сообщает конструкции необходимую ударную вязкость, способствующую быстрому выравниванию локальных механических нагрузок. Высокая теплопроводность металлических КМ предохраняет их от локальных перегревов, что особенно важно для таких изделий, как наконечники ракет, ведущие кромки крыльев и двигатели. Высокая электропроводность металлических КМ позволяет использовать их для защиты от электромагнитного излучения, молнии, снижает опасность статического электричества. Важным преимуществом металлических КМ является высокая технологичность процесса изготовления, формовки, термообработки и формирования соединений.

Для наиболее высоких рабочих температур в качестве матричного материала используют некоторые виды керамик. При этом отсутствие у них пластичности частично компенсируется армирующими волокнами, тормозящими распространение трещин в керамике.

Применение в качестве матричного материала аморфного углерода, а в качестве армирующего материала – волокон из кристаллического углерода (графита) позволило создать композит, выдерживающий нагрев до 2773 К. Недостаток углеродной матрицы состоит в возможном окислении и уносе массы с поверхности изделия потоком газов (абляции). Для предотвращения окисления и абляции такие КМ покрываются тонким слоем карбида кремния.

Помимо высоких прочности и жесткости, основным требованием, предъявляемым к волокнам для КМ, является хорошее смачивание материала волокна расплавленной матрицей в процессе изготовления композита. Важное условие – слабое взаимодействие волокна с материалом матрицы и его высокая окислительная стойкость.

Для армирования металлических КМ обычно используют непрерывные волокна: углеродные (УВ), борные (В), оксида алюминия (Al_2O_3), карбида кремния (SiC), карбида бора (B_4C), нитрида бора (BN), диборида титана (TiB_2), оксида кремния (SiO_2). В качестве волокон для изготовления КМ часто применяют металлическую тонкую проволоку из стали, вольфрама, титана, молибдена и бериллия. Реже используют нитевидные, специально выращенные кристаллы разных материалов.

Наибольшее распространение для армирования металлических КМ получили непрерывные или дискретные углеродные и борные волокна. Свойства некоторых армирующих волокон приведены в табл. 3.14.

Таблица 3.14. Свойства армирующих волокон для КМ

Тип волокна	Основа	Параметр			
		ρ , г/см ³	σ_B , ГПа	E , ГПа	α , 10 ⁻⁶ , К ⁻¹
Углерод	ПАН	1,7–2,0	1,7–3,2	170–517	–1,0–1,5
	Вискоза	1,6–1,8	0,6–3,2	400–525	–
	Пек	2,0	1,1–2,1	380–700	–1,3
Карбид кремния	На W	3,15	3,1–3,4	420–450	3,8–5,0
	На УВ	3,05	3,45	400–420	–
Бор	На W	2,49	3,52	400	4,8–5,0
	На УВ	2,25	3,32	380	–
Бор – карбид кремния	На W	2,50	2,9	400	4,9
Оксид алюминия	–	3,90	3,9–4,3	380–500	8,5

Композиты изготавливают разными методами, например волокна на основе бора обычно получают его осаждением на нагретые тугоплавкие металлические нити (проволоки). Осаждение идет из газовой фазы при диссоциации галоидных соединений, типа треххлористого бора BCl_3 , на основу из вольфрамовой нити толщиной 12 мкм, нагретой до 1373–1473 К. В процессе осаждения (в течение 1–2 мин) бор диффундирует в вольфрамовую основу, образуя бориды вольфрама на волокне. Общий диаметр борного волокна достигает 100–150 мкм. Строение КМ в виде ленты толщиной 0,5 мм, содержащей волокна бора в алюминиевой матрице, показано на рис. 3.42.

Сырьем для получения высокопрочных и высокомодульных углеродных волокон служат такие полимеры с высоким содержанием углерода, как полиакрилонитрил (ПАН) и реже – пек и вискоза. Волокно типа ПАН выдавливают через филье-

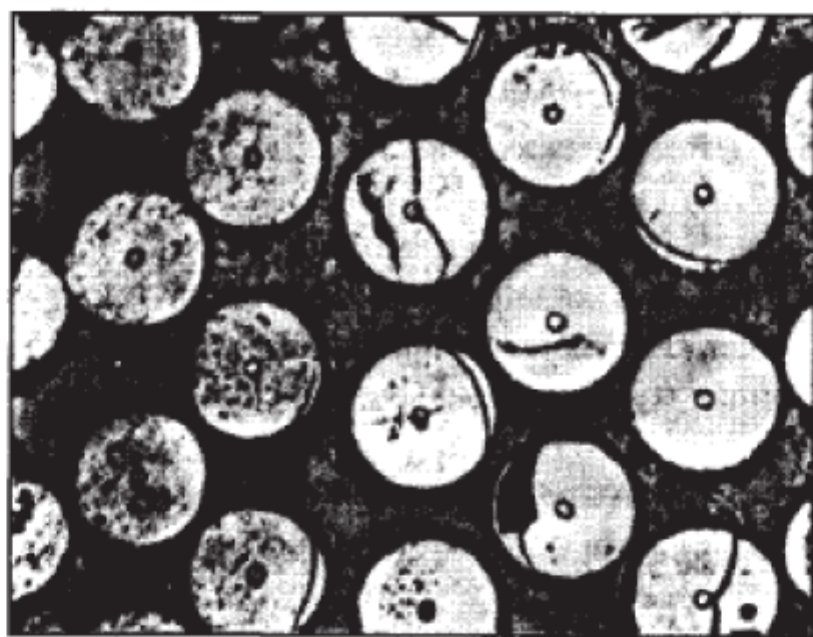


Рис. 3.42. Микрофотография КМ типа алюминий–бор

ры малого диаметра и затем подвергают пиролизу в инертной атмосфере при температуре около 2273 К. Углеродные волокна выпускают в виде нитей, содержащих до 10 000 элементарных волокон диаметром порядка 7 мкм. Модуль упругости и прочность таких волокон сохраняются неизменными при нагреве до 873 К.

Также способами получения волокнистых КМ являются пропитка пучка волокон жидкими расплавами металлов с низкими температурами плавления (например, алюминия и магния), плазменное напыление, горячее прессование, иногда с последующей гидроэкструзией или прокаткой заготовок. При армировании непрерывными волокнами типа сэндвич-композиций, состоящих из чередующихся слоев алюминиевой фольги и волокон, применяют прокатку, горячее прессование, сварку взрывом, диффузионную сварку.

Отливку прутков и труб, армированных высокопрочными волокнами, получают из жидкометаллической фазы. В случае изготовления полимерного КМ пучок волокон непрерывно протягивается через ванну с жидким веществом (алюминием, магнием или смолой), где он пропитывается под давлением. При выходе из пропиточной ванны волокна соединяются и пропускаются через фильеру, формирующую прутки или трубу. Этот метод обеспечивает высокое наполнение композита волокнами (до 85%), их однородное распределение в поперечном сечении и непрерывность процесса.

Для многих видов волокон разработаны технологические процессы нанесения покрытий с целью обеспечения их лучшей смачиваемости, оптимального взаимодействия волокна с матрицей, а также стойкости к окислению (для предотвра-

щения образования окарины). Например, борные волокна (типа борсик) защищаются от химического взаимодействия с расплавами титана и алюминия путем создания на поверхности диффузионного барьера из карбидов кремния или бора. Из-за высокой окислительной способности углеродных волокон на их поверхность также наносят специальные покрытия, а процессы переработки осуществляют в защитной атмосфере.

Углеродные волокна обладают отрицательным значением температурного коэффициента линейного расширения, благодаря чему появляется возможность при соответствующей укладке волокон получать близкие к нулю значения коэффициента расширения у такого КМ.

Волокна карбида кремния получают методом химического осаждения из паровой фазы на подложку из борного или углеродного волокна. Эти волокна имеют хорошую теплостойкость, стойкость к окислению и мало реагируют с металлом.

Слоистые КМ. Материалом матриц для композитов со слоистым строением служат пластмассы, металлы или керамики. В качестве наполнителей применяют полимерные волокна, ленты из натуральных и стеклотканей и другие материалы. Например, в строительстве, машиностроении и т.д. широко распространены ламинаты, изготовленные из смол, которые армированы полимерными волокнами или стеклотканью.

К слоистым КМ относятся абляционные материалы, изготовленные на базе фенолформальдегидных смол с углеродным или стекловолокном. В данных материалах часто используется стеклоткань, которая при многослойном нанесении обеспечивает тепловую защиту и высокие механические свойства изделий, например тонкостенных труб, втулок и др.

Встречаются композиты, в которых слоистым связующим являются алюминиевые, титановые, медные, никелевые и кобальтовые листы и фольги, а слоями, определяющими специальные свойства и применение, — керамика, интерметаллидные соединения или другие металлические материалы.

Слоистые КМ на основе керамических матриц используют в системах, работающих в экстремальных условиях (теплоизоляционные покрытия в космических аппаратах). Компонентами этого типа КМ чаще всего являются керамики, углерод и металлы (например, корунд, пиролитический графит, карбиды, оксиды, нитриды в композиции с алюминием, медью, титаном, никелем, кобальтом, танталом, железом).

Свойства и применение КМ. Физико-механические свойства основных компонентов КМ приведены в табл. 3.15 (также см. табл. 3.14).

Хорошая совместимость матрицы с армирующим элементом, высокие прочностные свойства борного волокна и удовлетворительная пластичность материала матрицы определяют высокие удельные значения прочности и жесткости металлических КМ (отношение временного сопротивления разрыву и модуля упругости к плотности) в сочетании с хорошей технологичностью и конструкционной надежностью изделий из этого материала.

Таблица 3.15. Физико-механические свойства основных компонентов КМ

Тип волокна	Параметр						
	ρ , г/см ³	σ_B , МПа	E , ГПа	σ_B/ρ , км	E/ρ , 10 ³ км	α , 10 ⁻⁶ , К	T_{max} , К
Матрица из Al-сплава	2,63–2,8	250–573	69–73	20	2,5	11–13	423
Углерод	2,1–2,3	850/70	360/35	90	20	1,0–3,6	773
Бор	2,6	1800/330	250/140	70	10	6,0	813
Оксид кремния	2,85–2,9	1600/350	230/140	56	7	6,1	573
Бор – оксид кремния	2,7–2,8	1400/320	220/180	50	–	–	–
Оксид алюминия	3,4	1200	260/140	34	7	–	–

Для создания металлических КМ с еще меньшей плотностью применяется магний. Композиционные материалы на основе магния на 30% легче, чем упрочняемые сплавы алюминия. Металлические КМ на основе магния имеют хорошие удельные свойства, стабильный температурный коэффициент линейного расширения в широком диапазоне температур, что достигается за счет комбинаций свойств матрицы и волокна и регулируется в зависимости от конкретных условий использования. Такие материалы можно получать в форме отливок, включая плоские плиты, трубы, прутки и изделия специальной формы.

Системы «углеродные волокна – алюминий» и «углеродные волокна – магний» перспективны для использования в авиакосмических аппаратах благодаря высоким значениям удельной прочности и жесткости, малому температурному коэффициенту линейного расширения и сравнительно высокой теплопроводности (для отвода тепла).

Металлы с высокой пластичностью и прочностью хорошо совмещаются с высокопрочными и жесткими волокнами

с низкой плотностью и пластичностью, образуя КМ с повышенной жесткостью и малой массой. Примером такой комбинации может служить титан, армированный волокнами бора или карбида кремния. Однако данные системы имеют пониженную усталостную прочность из-за остаточных напряжений, высокой реакционной способности титановой матрицы, приводящей к химическому взаимодействию между волокнами и матрицей при высоких температурах в процессе изготовления. Свойства металлических КМ на основе титановой матрицы представлены в табл. 3.16.

Таблица 3.16. Свойства металлических КМ на основе титановых сплавов

Свойства	Титановые сплавы	Армирующие волокна		
		B	SiC	B–SiC
ρ , г/см ³	4,5	3,3–3,5	3,8–4,0	3,7–3,9
σ_B , МПа	500–1200	1500	1720/650	1400/550
E , ГПа	27	0	250/200	290/200
$\sigma_{уд}$, км	2,6	43	46	37
$E_{уд} \cdot 10^3$, км	9	6,5	7,5	7,5
$\sigma_{0,10}$, К	–	–	–	–
T_{max} , К	763	923	973	277,5–278,7

Влияние температуры испытания на удельную прочность и жесткость КМ показано на рис. 3.43. На рис. 3.44 приведены типичные свойства КМ на основе алюминиевого сплава, армированного борным волокном (с покрытием из карбида кремния).

Прочность и модуль упругости, а также сопротивление материалов удару для однонаправленных КМ на основе алюминия, магния и титана повышаются по мере увеличения в композиции объемного содержания волокон.

Для очень высоких температур, например в камерах сгорания реактивных двигателей, используются системы, содержащие молибденовую и вольфрамовую проволоку в матрицах из титана и суперсплавов. Наибольшей прочностью при температуре 1366 К обладает проволока из сплава W–Re–Hf–C, что в 6 раз выше прочности никелевых или кобальтовых суперсплавов при такой же температуре.

Большие перспективы открываются с развитием процессов объемного армирования металлических КМ. В частности, для последних объемное армирование дает существенный выигрыш в ударной вязкости. Волокнистые КМ типа Al₂O₃/Al с трехмерным армированием поглощают почти такую же энер-

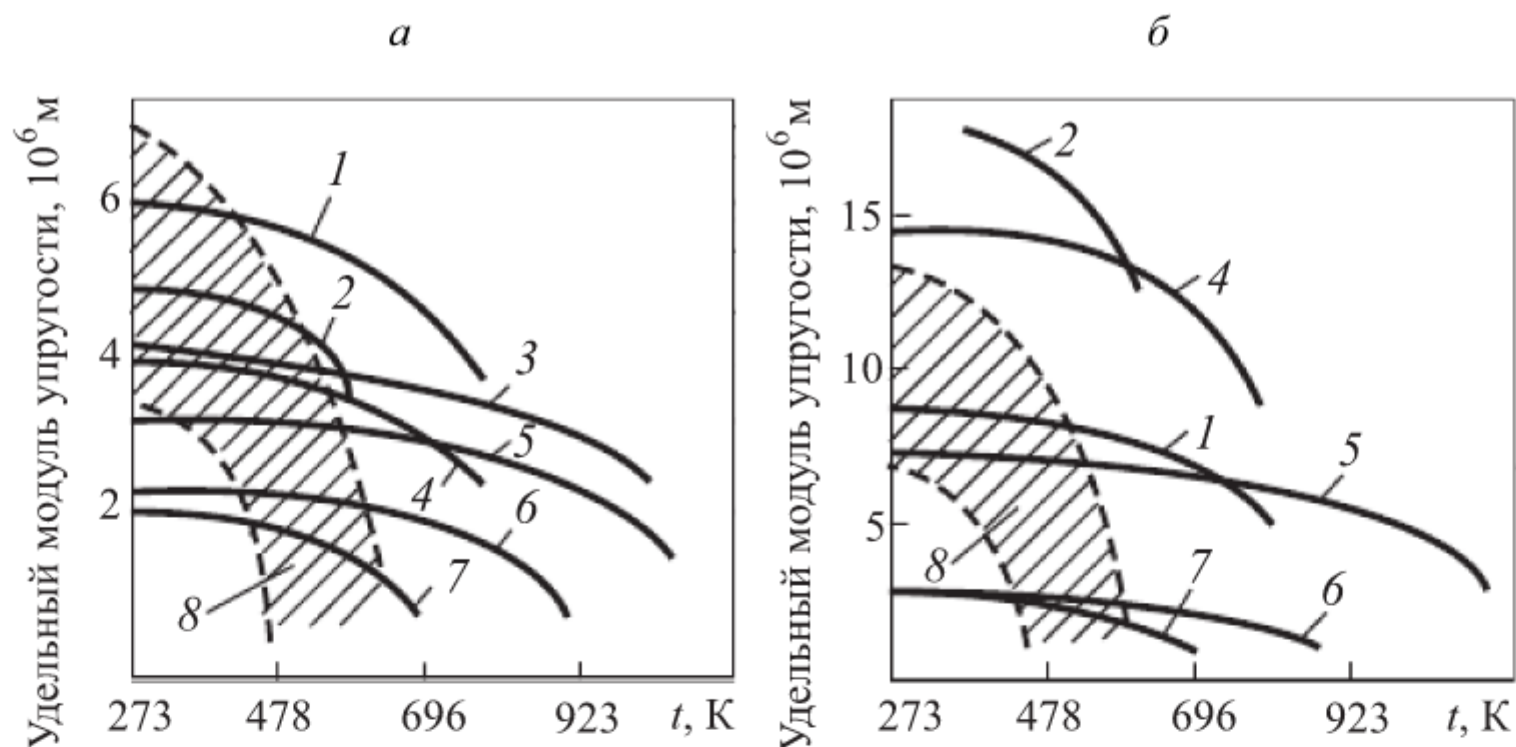


Рис. 3.43. Зависимость удельной прочности (а) и удельной жесткости (б) материалов от температуры:

1 – В/Al; 2 – YB/Mg; 3 – В/Ti; 4 – YB/Al; 5 – SiC/Ti; 6 – Ti; 7 – Al; 8 – заштрихованная область соответствует данным разных авторов для КМ типа углеродное волокно/полимерная смола

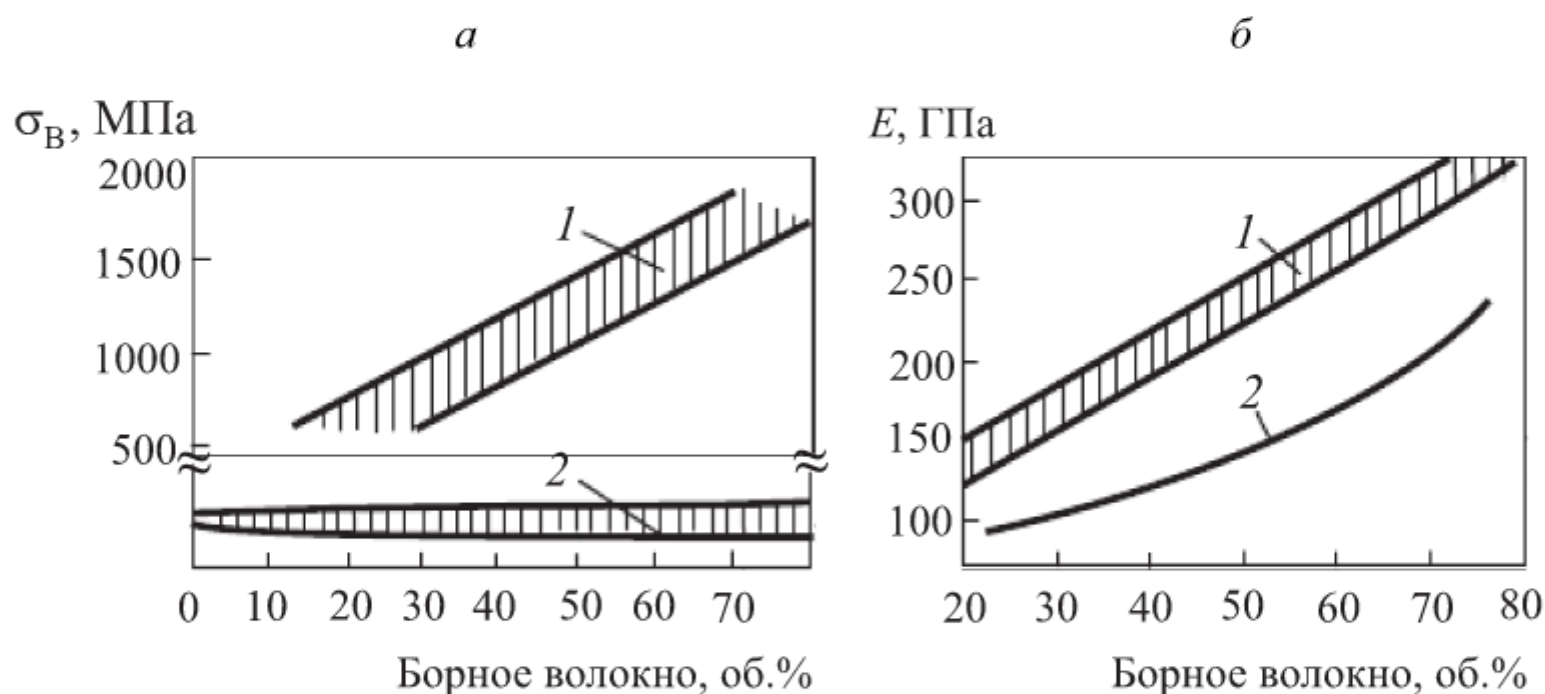


Рис. 3.44. Зависимость временного сопротивления разрыву (а) и модуля упругости (б) бороалюминиевого КМ вдоль (1) и поперек (2) оси армирования от объемного содержания борного волокна

гию при ударных нагрузках, как и чистый алюминий. Кроме того, армирование по толщине, обеспечиваемое трехмерной волокнистой структурой, предотвращает расслоение и тормозит распространение трещин.

К недостаткам металлических КМ относятся их сравнительно высокая стоимость (она в несколько раз превосходит стоимость полимерных композитов) и сложность технологии изготовления.

В связи с этим необходимо снижение себестоимости металлических КМ за счет совершенствования технологии, что позволит использовать их уникальные свойства в ряде конструкций, например в авиакосмической технике. Детали из боропластика и бороалюминия применяются многими компаниями при изготовлении горизонтальных и вертикальных стабилизаторов, рулей, элементов хвостового оперения, лопастей винтов и др.

Области использования металлических КМ непрерывно расширяются. Помимо улучшения технических характеристик многих ответственных изделий, применение металлических КМ способно приводить к экономии массы до 20–30% (рис. 3.45). Например, современные Al–Li-сплавы имеют этот показатель на уровне 10–15%.

Как видно из рис. 3.45, детали конструкций из бороалюминиевых КМ дают снижение массы на 30–40%, обеспечивая более высокую длительную и усталостную прочность при нагреве до 773 К по сравнению с титановыми сплавами. Применение бороалюминия в ракетно-космической технике позволяет уменьшить массу летательных аппаратов на 20–50%, что существенно увеличивает полезную нагрузку.

Использование металлических КМ из алюминия, армированного смесью коротких волокон Al_2O_3 / SiO_2 диаметром порядка 3 мкм и длиной до 10 мкм в различных соотношениях, позволило повысить прочность, модуль упругости при увеличении массовой доли волокон Al_2O_3 и износостойкость при росте доли волокон SiO_2 . Данный тип КМ можно применять вместо дорогих никелевых сплавов при изготовлении накладок поршней, что позволяет повысить температуру в камере сгорания двигателя и его мощность. За счет увеличения износостойкости поршней безремонтный пробег автомобиля увеличивается до 300 тыс. км.

Правильный выбор материалов с целью экономии массы летательных аппаратов космической техники играет определяющую роль, поскольку такая экономия приводит к уменьшению стоимости вывода космического аппарата на орбиту на сумму, превышающую затраты на стоимость элементов конструкции из данных материалов.

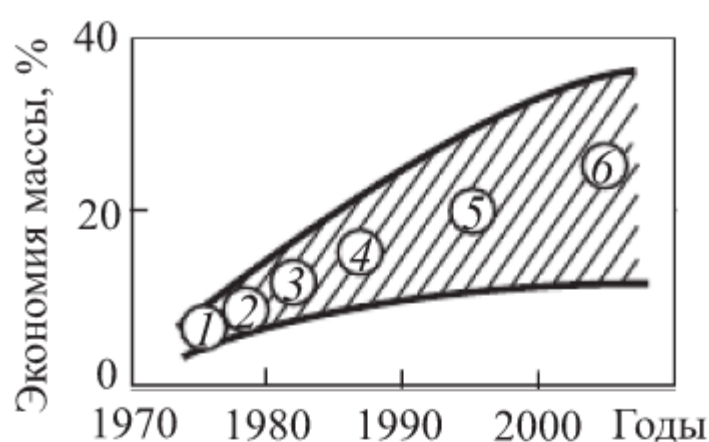


Рис. 3.45. Потенциальная экономия массы авиакосмических конструкций при использовании различных конструкционных материалов:

1, 2 — алюминиевые сплавы; 3 — Ti — 10 об.% Al — 2 об.% V–Fe; 4 — Al–Li; 5 — порошковые материалы; 6 — металлические КМ

ГЛАВА 4. СПЕЦИАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ЭНЕРГЕТИКИ И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ

Среди новых направлений развития энергетики особое внимание специалистов привлекают способы и устройства, обеспечивающие прямое преобразование различных видов энергии в электрическую (а не только в тепловую), которая в определенной мере может рассматриваться как универсальная. К ним относятся, к примеру, преобразование солнечного излучения в электрическую энергию в солнечных батареях; преобразование энергии органического или ядерного топлива в электрическую в топливных элементах, термоэлектрогенераторах и др.; преобразование кинетической энергии плазменных потоков (получаемых либо при сжигании топлива, либо в магнито-гидродинамических генераторах) и др. Данные направления активно разрабатываются во многих странах мира. Естественно, для их реализации требуются специальные материалы, обладающие определенным набором функциональных свойств.

Материалы первого типа должны обеспечивать сам эффект прямого преобразования одного вида энергии (солнечной, тепловой, химической или иной) в электрическую с наибольшим КПД. Например, в солнечных элементах – это моно- или поликристаллический кремний, аморфный кремний, полупроводниковые пленки (CdTe , Cu(In, Ga)S_2 , пленочные гетероструктуры) и др., которые должны обладать высоким временем жизни носителей заряда и, следовательно, иметь минимальное количество дефектов структуры (центров рекомбинации электронов и дырок).

Материалы второго типа используются при создании соответствующих устройств и систем, образующих энергетическую инфраструктуру и обеспечивающих наиболее эффективную работу энергетических агрегатов на базе материалов первого типа и последующее применение полученной электроэнергии с наименьшими потерями. Материалы второго типа должны обладать большим набором функциональных свойств (часто взаимоисключающих друг друга): высокой жаростойкостью (например, в камерах высокотемпературной плазмы магнито-гидродинамических генераторов и в высокотемпературных термоэлектрогенераторах) и одновременно жаропрочностью, коррозионной стойкостью (топливные элементы), стойкостью к солнечной и космической радиации (материалы солнечных ба-

тарей) и т.д. Контактные материалы для солнечных и термоэлектрических элементов должны иметь максимально низкое электрическое сопротивление. С другой стороны, энергоэффективные термоэлектрические материалы, кроме высокого коэффициента термо-ЭДС, должны обладать высокой электропроводностью и одновременно низкой теплопроводностью (что в обычных материалах получить весьма затруднительно).

4.1. Материалы фотовольтаики

Рост промышленного производства, сопровождаемый истощением запасов ископаемых источников энергии и ухудшением экологической обстановки, вызывает необходимость поиска новых способов энергообеспечения, в том числе с применением возобновляемых источников энергии (ВИЭ). Среди ВИЭ наиболее значимым потенциалом обладает гелиоэнергетика – энергетика, основанная на непосредственном использовании энергии солнечного излучения. Необходимо отметить, что мощность солнечного излучения, достигающего поверхности Земли, более чем на 4 порядка превышает текущие потребности человечества в электроэнергии.

Важной частью гелиоэнергетики является фотовольтаика – энергетика, основанная на непосредственном превращении энергии солнечного излучения в электроэнергию. В наши дни солнечные элементы (СЭ) – устройства, преобразующие посредством фотовольтаического эффекта энергию оптического излучения в электрическую, – находят все более широкое применение в качестве источников энергии. Одно из основных препятствий для развития наземной фотовольтаики – высокая стоимость СЭ, в большей степени обусловленная ценой фотоактивного материала. В этой связи приоритетным направлением фотовольтаики являются разработки новых подходов к конструкции и производству СЭ, а также создание специальных фотоактивных материалов с заданными физическими свойствами.

4.1.1. Фотовольтаический эффект и принцип работы солнечного элемента

Важнейший способ преобразования солнечного излучения в электричество основан на фотовольтаическом эффекте, открытом А.-Э. Беккерелем в 1839 г. и объясненном в 1905 г. А. Эйнштейном. Работа практически всех СЭ строится на фо-

товольтаическом эффекте в полупроводниковом p - n -переходе, заключающемся в реализации двух процессов: поглощении излучения в полупроводнике, сопровождающемся генерацией электронно-дырочных пар, и пространственном разделении фотогенерированных носителей заряда встроенным электрическим полем p - n -перехода.

Оптическое излучение при взаимодействии с полупроводником частично поглощается, частично отражается от поверхности, частично проходит без поглощения. Доли проходящей, отраженной и поглощенной энергии оценивают соответствующими коэффициентами:

- коэффициент пропускания:

$$T = P_{\text{пр}} / P_{\text{пад}};$$

- коэффициент отражения:

$$R = P_{\text{отр}} / P_{\text{пад}};$$

- коэффициент поглощения:

$$A = P_{\text{погл}} / P_{\text{пад}},$$

где $P_{\text{пр}}$ – мощность прошедшего излучения; $P_{\text{пад}}$ – мощность падающего излучения; $P_{\text{отр}}$ – мощность излучения, отраженного от поверхности; $P_{\text{погл}}$ – мощность поглощенного излучения.

Показатель поглощения α равен значению обратного расстояния от поверхности, на котором первоначальная мощность падающего излучения ослабляется в e раз. На глубине x :

$$P(x) = P_{\text{пад}} e^{-\alpha x};$$

$$\alpha = -\frac{1}{x} \ln \frac{P(x)}{P_{\text{пад}}},$$

где $P(x)$ – мощность излучения, проникшего на глубину x .

Зависимость показателя поглощения от длины волны падающего излучения $\alpha(\lambda)$ называют *спектром поглощения*.

Работа СЭ основана на так называемом собственном (или межзонном) поглощении излучения в полупроводнике, соответствующем затрачиванию энергии фотона на разрыв валентной связи и переходу электрона из валентной зоны в зону проводимости. В результате такого процесса в зоне проводимости

появляется свободный носитель заряда – электрон, в валентной зоне также появляется свободный носитель заряда – дырка, т.е. в результате собственного поглощения фотона полупроводником возникает электронно-дырочная пара свободных носителей заряда. Для перевода электрона в зону проводимости необходимо, чтобы энергия поглощенного фотона превышала ширину запрещенной зоны:

$$E_{ph} = h\nu \geq E_g,$$

где E_{ph} – энергия падающего фотона; h – постоянная Планка; ν – частота электромагнитных колебаний излучения; E_g – ширина запрещенной зоны.

Таким образом, спектр собственного поглощения в длинноволновой области имеет четко выраженную границу, называемую *красной границей фотоэффекта*:

$$\lambda_{гр} = ch/E_g,$$

где c – скорость света.

При собственном поглощении оптические переходы могут быть как прямыми без изменения квазиимпульса электрона (в прямозонных полупроводниках), так и непрямыми с изменением квазиимпульса электрона (в непрямозонных полупроводниках). Прямозонными называются полупроводники, у которых энергетический максимум валентной зоны и энергетический минимум зоны проводимости соответствуют одному и тому же значению квазиимпульса. Непрямозонными называются полупроводники, у которых энергетический максимум валентной зоны и энергетический минимум зоны проводимости соответствуют различным значениям квазиимпульса (рис. 4.1).

Вероятность не прямых оптических переходов существенно меньше, чем вероятность прямых оптических переходов. Связано это с тем, что прямые переходы возможны при двухчастичном взаимодействии электрон–фотон, тогда как для не прямых переходов необходимо участие третьей квазичастицы, например фонона. Соответственно, поглощательная способность оптического излучения (т.е. величины показателя или коэффициента поглощения) у прямозонных полупроводников, как правило, на порядки выше, чем у непрямозонных.

Принцип образования *p-n*-перехода проиллюстрирован на рис. 4.2. Электронный полупроводник (полупроводник *n*-типа проводимости) содержит некоторое количество примесных

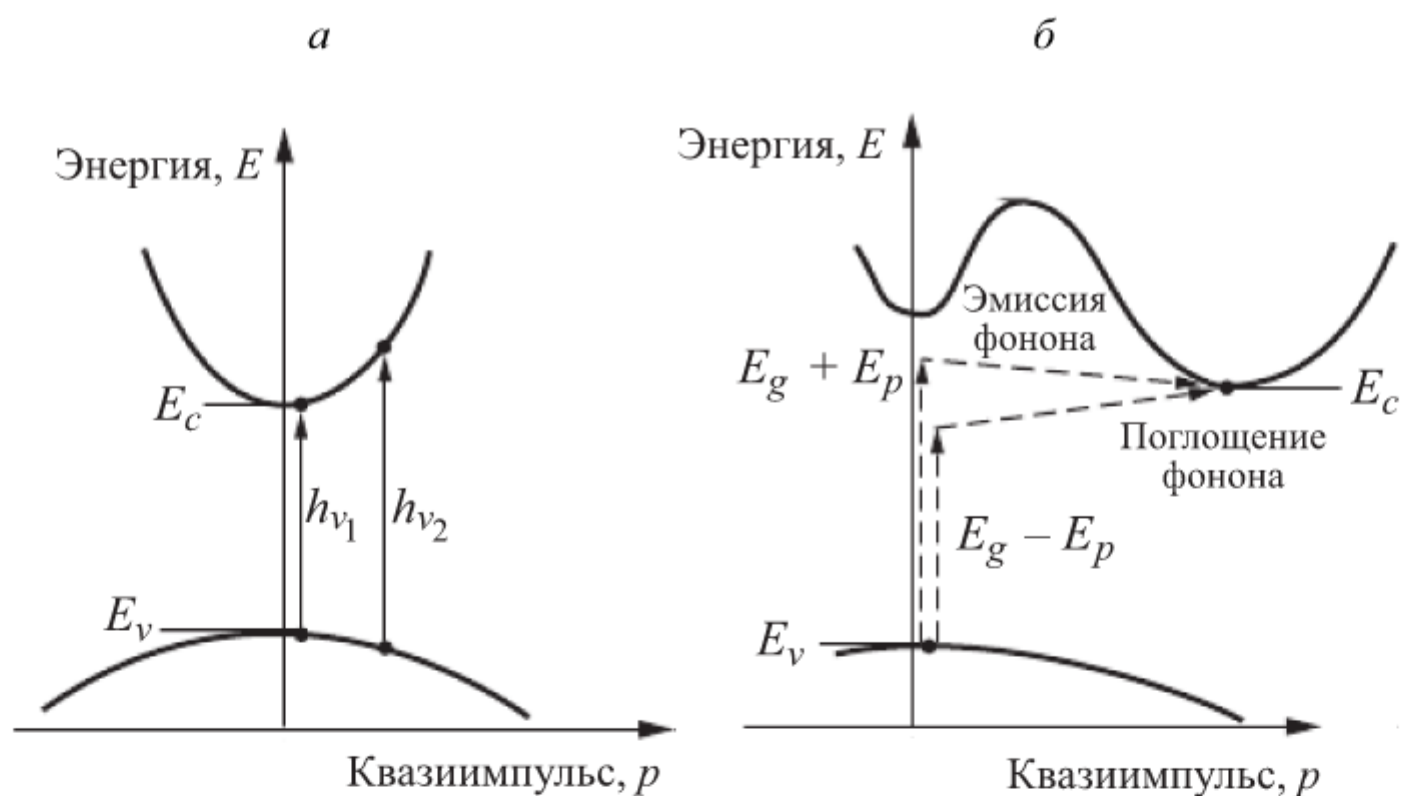


Рис. 4.1. Зонная структура прямозонных (а) и непрямозонных (б) полупроводников

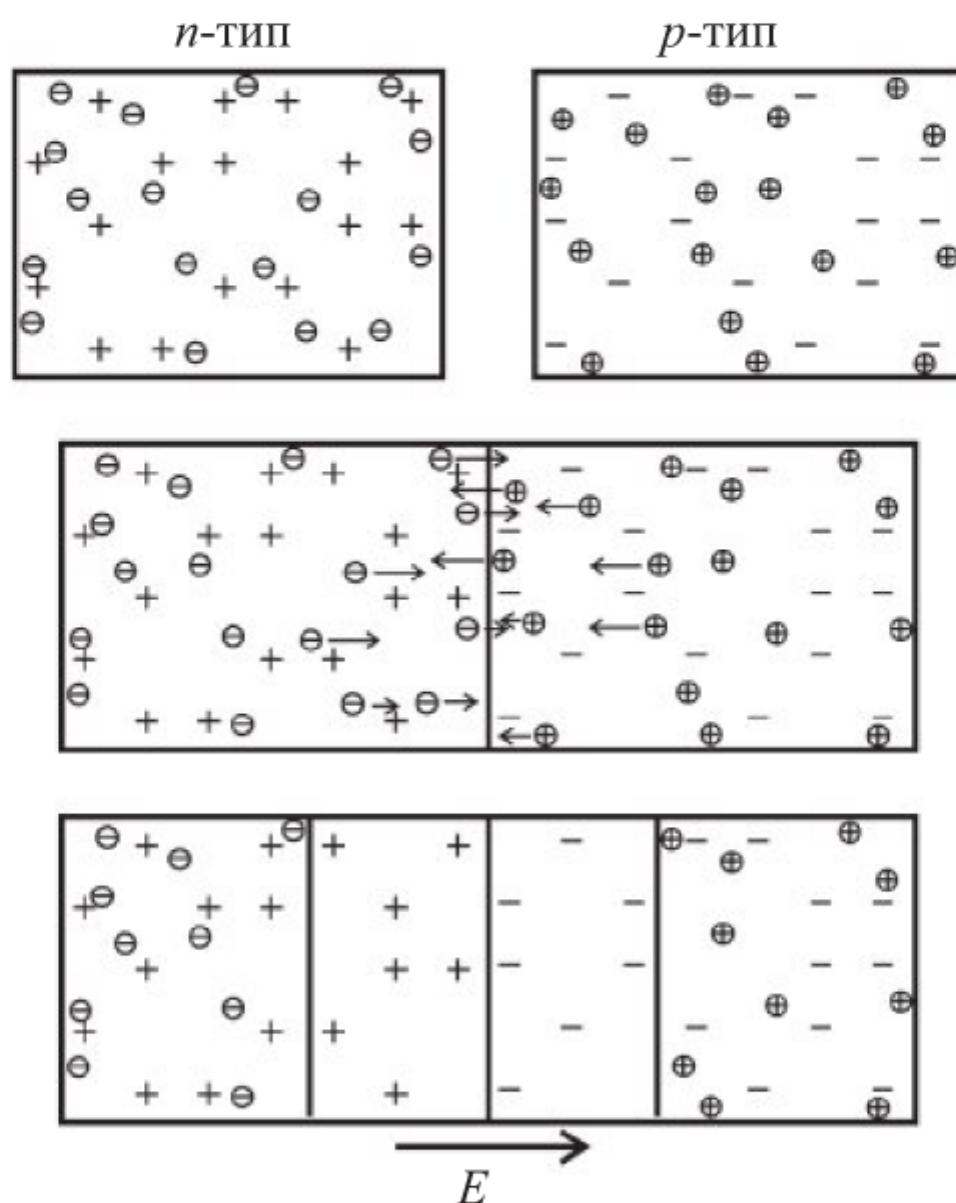


Рис. 4.2. Образование p - n -перехода

атомов донорного типа, которые при комнатной температуре практически все ионизованы, т.е. имеется n_0 свободных равновесных электронов и такое же количество неподвижных поло-

жительно заряженных ионов. В дырочном же полупроводнике (полупроводнике p -типа проводимости) имеется p_0 свободных равновесных дырок и столько же неподвижных отрицательно заряженных ионов. В полупроводнике n -типа проводимости электроны являются основными носителями заряда, а дырки – неосновными, в то время как в полупроводнике p -типа проводимости электроны – неосновные, а носители заряда дырки – основные.

При контакте p - и n -полупроводников в них вследствие градиента концентраций электронов и дырок возникает диффузионный поток электронов из полупроводника n -типа в полупроводник p -типа и, наоборот, поток дырок из p - в n -полупроводник. Электроны, перешедшие из n -области в p -область, рекомбинируют с дырками вблизи границы раздела. Аналогично рекомбинируют дырки, перейдя из p -области в n -область. В результате вблизи p - n -перехода практически не остается свободных носителей заряда – по обе стороны от p - n -перехода образуется сформированный неподвижными ионами *двойной заряженный слой* (*слой обеднения*, или *область пространственного заряда* (ОПЗ)). Электрическое поле ОПЗ противодействует дальнейшему процессу диффузии основных носителей заряда в обедненную область. Такое состояние является равновесным и при отсутствии внешних возмущений может существовать сколь угодно долго. В случае освещения данной структуры при условии, что энергия кванта превышает ширину запрещенной зоны полупроводника, оптическое излучение, поглощаемое в полупроводнике, создает пары электрон–дырка, которые могут быть разделены в пространстве электрическим полем ОПЗ, являющимся барьером для основных носителей заряда, но способствующим дрейфу неосновных. Разделение зарядов встроенным электрическим полем p - n -перехода есть, по определению ЭДС. Таким образом, поглощение света полупроводниковой структурой с p - n -переходом приводит к возникновению фото-ЭДС, а при существовании внешней цепи – фототока в этой цепи.

Схема типичного СЭ представлена на рис. 4.3. Наиболее распространенным типом СЭ является полупроводниковый диод, состоящий из двух слоев различных видов проводимости (электронной – n и дырочной – p) и металлических контактов к данным слоям. Лицевой контакт (контакт к освещаемой поверхности) делается прозрачным или сетчатым, контакт к тыльной поверхности – сплошным. На лицевую поверхность

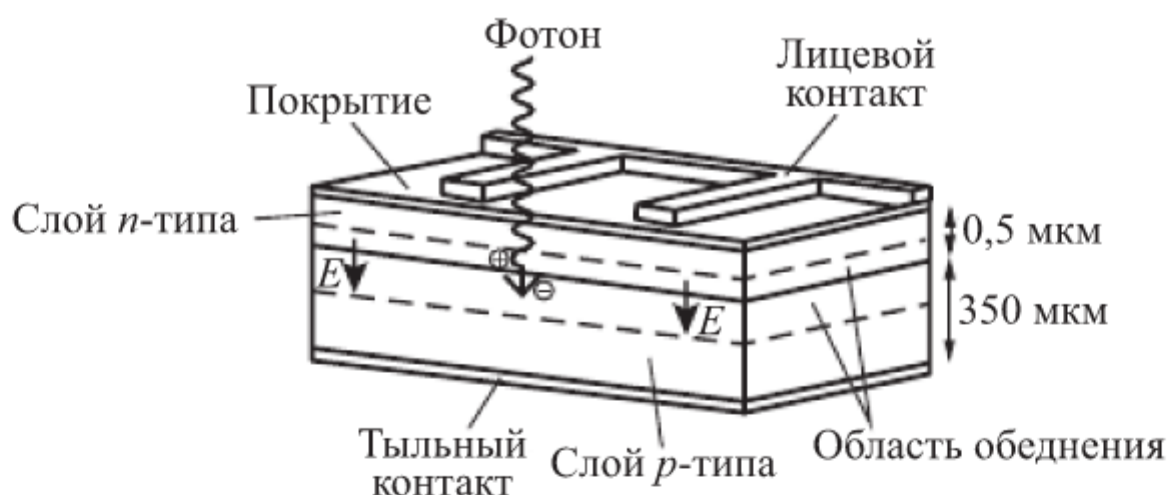


Рис. 4.3. Схема кремниевого монокристаллического СЭ

наносится специальное покрытие, защищающее слой полупроводника от внешних воздействий и уменьшающее отражение падающего излучения, а также скорость поверхностной рекомбинации носителей заряда.

Полупроводниковый материал должен быть в состоянии поглощать большую часть излучения солнечного спектра. Для того чтобы внести вклад в фототок, генерированные излучением неосновные носители заряда должны достигнуть ОПЗ до своей рекомбинации (т.е. за время жизни). Таким образом, глубина залегания p - n -перехода от поверхности должна соотноситься с глубиной проникновения для излучения конкретного полупроводника. Даже для такого слабо поглощающего полупроводника, как кремний, оптимальная глубина залегания p - n -перехода составляет около 0,5 мкм, что накладывает определенные требования к конструкции СЭ и материалам для их создания. Например, тонкий слой n -типа проводимости будет иметь относительно большое сопротивление, поэтому для снижения потерь на электросопротивление требуется высокое значение электропроводности фотоактивного материала для создания данного слоя и хорошо продуманная контактная лицевая сеть.

При освещении СЭ на основе p - n -перехода через него протекает дрейфовый фототок неравновесных неосновных носителей заряда. Равновесные основные носители, в свою очередь, не могут преодолеть потенциальный барьер перехода и остаются в области генерации. В результате разделения оптически генерируемых носителей концентрации дырок в p -области и электронов в n -области повышаются, что приводит к компенсации объемного заряда неподвижных примесных ионов ОПЗ. Потенциальный барьер перехода уменьшается на величину

фото-ЭДС (напряжения холостого хода). Снижение потенциального барьера приводит к току диффузии основных носителей через переход, который направлен навстречу фототоку. В стационарном состоянии плотность тока диффузии J_{dif} равна плотности дрейфового тока, состоящей из плотности фототока J_{ph} и плотности теплового тока перехода J_0 , т.е. выполняется условие динамического равновесия:

$$J_{dif} = J_{ph} + J_0.$$

Разность $J_{dif} - J_0$ представляет собой плотность тока диода и обозначается как J_d . В идеальном p - n -переходе плотность тока диффузии и плотность теплового тока связаны соотношением

$$J_{dif} = J_0 e^{U_{oc}/V_T}, \quad (4.1)$$

исходя из уравнения (4.1) J_0 еще называют *плотностью тока насыщения диода*, тогда

$$J_{ph} = J_d = J_0 (e^{U_{oc}/V_T} - 1),$$

где U_{oc} – напряжение холостого хода; $V_T = k_B T / e$ – тепловой потенциал.

Напряжение холостого хода может быть выражено через фототок:

$$U_{oc} = V_T \ln(1 + J_{ph}/J_0).$$

Однако U_{oc} (при любом J_{ph}) не превышает контактной разности потенциалов p - n -перехода, так как при полной компенсации электрического поля разделение носителей прекращается.

Если электроды СЭ замкнуты на внешнюю нагрузку, то напряжение между ними U будет меньше U_{oc} , и ток диода не будет компенсировать фототок. В данном случае возникнет ток через внешнюю нагрузку с плотностью в приближении идеального диода:

$$J = J_{ph} - J_d = J_{ph} - J_0 (\exp(eU/k_B T) - 1). \quad (4.2)$$

Уравнение (4.2) описывает вольт-амперную характеристику (ВАХ) идеального СЭ, для него плотность тока короткого замыкания $J_{SC} = J_{ph}$.

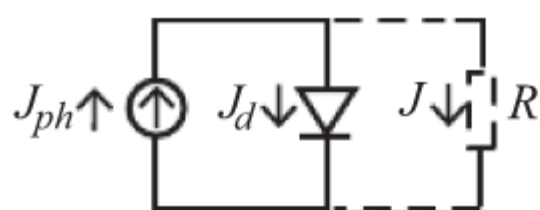


Рис. 4.4. Эквивалентная схема идеального СЭ:

R – сопротивление нагрузки

Эквивалентная схема идеального СЭ представляет собой параллельно соединенные генератор тока и идеальный диод (рис. 4.4).

При выводе формулы ВАХ СЭ использовалось уравнение для идеального диода, что не всегда оправдано.

В связи с этим ее часто преобразуют введением в знаменатель экспоненты коэффициента A , учитывающего рекомбинационные процессы в ОПЗ:

$$J = J_{ph} - J_0 \exp(U / Ak_B T) - 1.$$

Однако и данное выражение еще не достаточно согласуется с экспериментом. Поскольку СЭ имеет большую площадь, то необходим учет параллельного сопротивления R_p (сопротивления утечки). Высокие значения плотности тока, протекающего через СЭ, заставляют принимать во внимание последовательное сопротивление R_s . Соответственно преобразуется и эквивалентная схема СЭ (рис. 4.5).

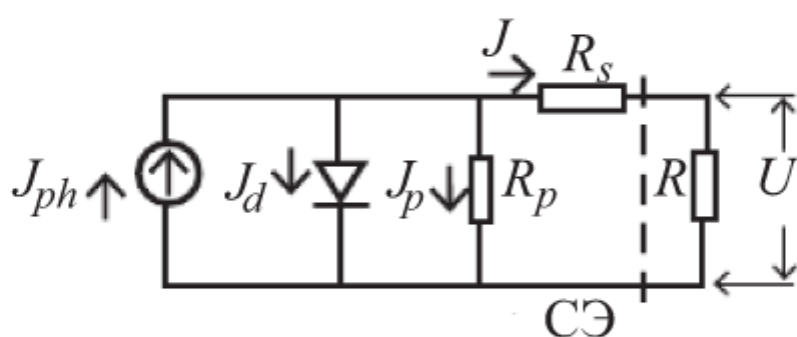


Рис. 4.5. Эквивалентная схема СЭ

Генератор тока моделирует возникающий при освещении ток J_{ph} , параллельный ему диод учитывает инжекционный ток (J_{dif} и J_0). Последовательное сопротивление R_s состоит из сопротивлений контактных слоев, сопротивлений каждой из p - и n -областей элемента, переходных сопротивлений металл–полупроводник, параллельное сопротивление R_p отражает возможные каналы утечки тока, параллельные p - n -переходу.

Согласно рис. 4.5, получаем уравнение, достаточно хорошо описывающее ВАХ СЭ:

$$J = J_{ph} - J_0 \left(\exp \left(\frac{e(U + JR_s)}{Ak_B T} \right) - 1 \right) - \frac{JR_s + U}{R_p}.$$

На рис. 4.6 представлен общепринятый способ изображения ВАХ СЭ. Напряжение холостого хода U_{OC} – это максимальное напряжение, возникающее на разомкнутых выводах СЭ при его облучении солнечным светом. Плотность тока короткого замыкания J_{SC} – плотность максимального тока, протекающего через выводы СЭ при их коротком замыкании.

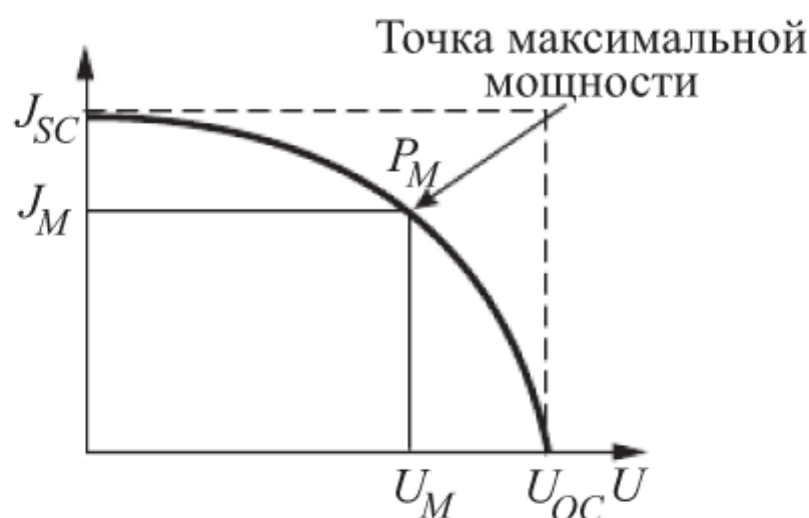


Рис. 4.6. Вольт-амперная характеристика СЭ

Важнейшая характеристика СЭ – КПД – определяет эффективность преобразования энергии солнечного излучения в электроэнергию:

$$\eta = \frac{P_M}{P} = \frac{ff J_{SC} S U_{OC}}{P},$$

где P_M – максимальная выходная электрическая мощность СЭ; P – мощность падающего на СЭ излучения; S – площадь СЭ; ff – коэффициент (фактор) заполнения, или коэффициент формы ВАХ:

$$ff = \frac{J_M U_M}{J_{SC} U_{OC}},$$

где J_M и U_M – плотность тока и напряжение, соответствующие точке наибольшей мощности P_M .

Поскольку СЭ преобразует в электроэнергию энергию оптического излучения с конкретным спектральным составом – спектральным составом солнечного излучения, то еще одной важнейшей характеристикой СЭ является его *спектральная чувствительность*. Под спектральной чувствительностью СЭ понимают зависимость J_{ph} или J_{SC} от длины волны падающего излучения, нормированную на оптическую мощность падающего излучения данной длины волны. Причина спектральной селективности СЭ заключается в том, что оптическое излучение различных длин

волн проникает в полупроводник на разную глубину (рис. 4.7) и создает свое распределение генерированных светом пар электрон–дырка. При этом глубина проникновения определяется длиной волны падающего излучения и значением показателя поглощения полупроводника на данной длине волны. Соответственно отношение доли разделенных полем ОПЗ электронно-дырочных пар к общему числу генерированных излучением электрон-дырочных пар (квантовая эффективность СЭ) будет устанавливаться расположением ОПЗ (см. рис. 4.3) и глубиной проникновения излучения на различных длинах волн (рис. 4.7).

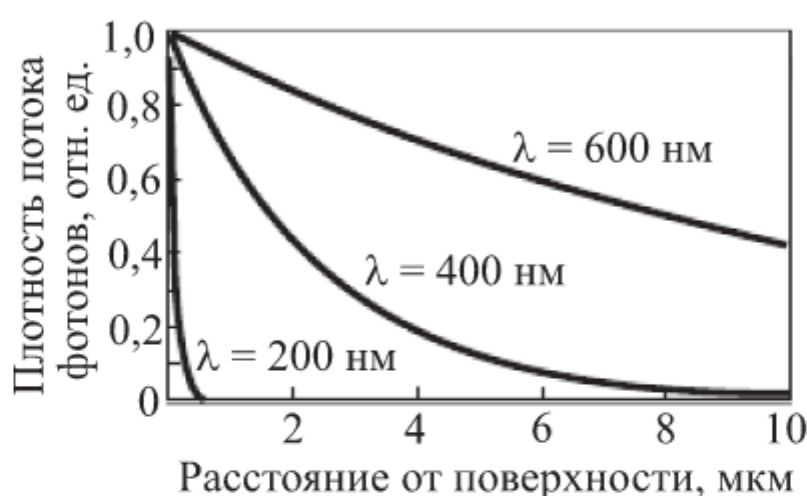


Рис. 4.7. Проникновение оптического излучения различных длин волн в кремнии

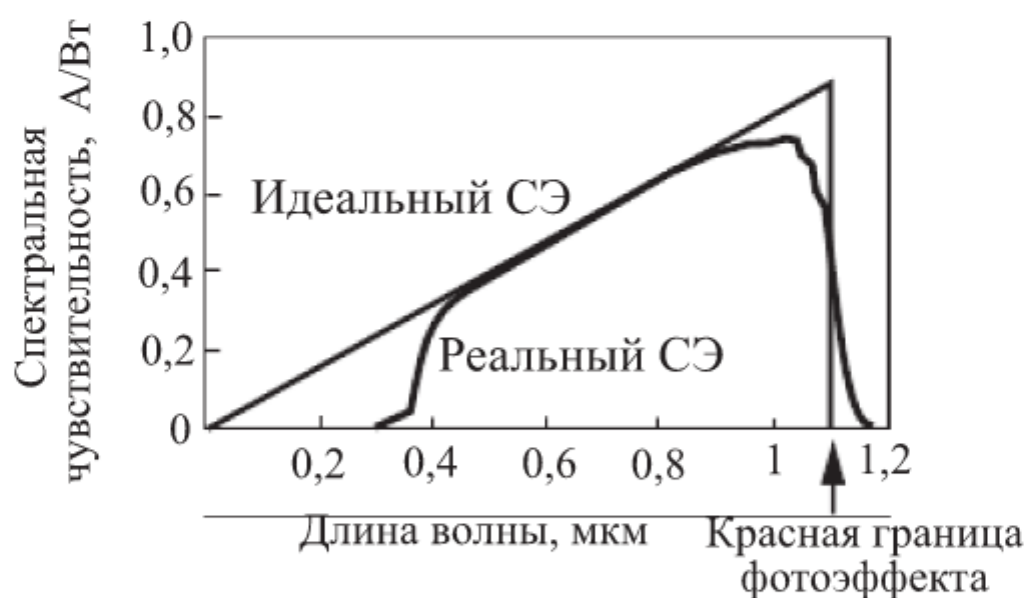


Рис. 4.8. Спектральная чувствительность кремниевого СЭ

Таким образом, величина J_{ph} помимо электрических и оптических свойств фотоактивного полупроводника зависит также от спектрального состава падающего излучения и пространственного расположения ОПЗ.

На рис. 4.8 приведен пример спектральной чувствительности стандартного кремниевого СЭ в сравнении с идеальной спектральной чувствительностью СЭ. Спектральная чувствительность ограничена для длинных волн невозможностью поглоще-

ния фотонов с энергиями меньше энергии запрещенной зоны. Коротковолновое излучение имеет бóльшую энергию (энергия, превышающая ширину запрещенной зоны, не применяется СЭ, рассеиваясь в виде тепла). Невозможность использования фотонов с энергией меньше ширины запрещенной зоны полупроводника и излишек энергии коротковолновых фотонов являются значительным источником потерь энергии в однопереходных СЭ.

4.1.2. Требования к фотоактивным материалам для создания солнечного элемента на основе полупроводникового р-п-перехода

На рис. 4.9 приведены зависимости теоретически достижимого КПД гомогенного СЭ от ширины запрещенной зоны фотоактивного материала и данные о практически достигнутом КПД. Показатель атмосферного влияния на интенсивность солнечного излучения, доходящего до земной поверхности, который называется *атмосферной массой* AM , определяется по формуле

$$AM = \frac{y}{y_0} \frac{1}{\sin \vartheta},$$

где y – атмосферное давление; y_0 – нормальное атмосферное давление (101,3 кПа); ϑ – угол высоты Солнца над горизонтом.

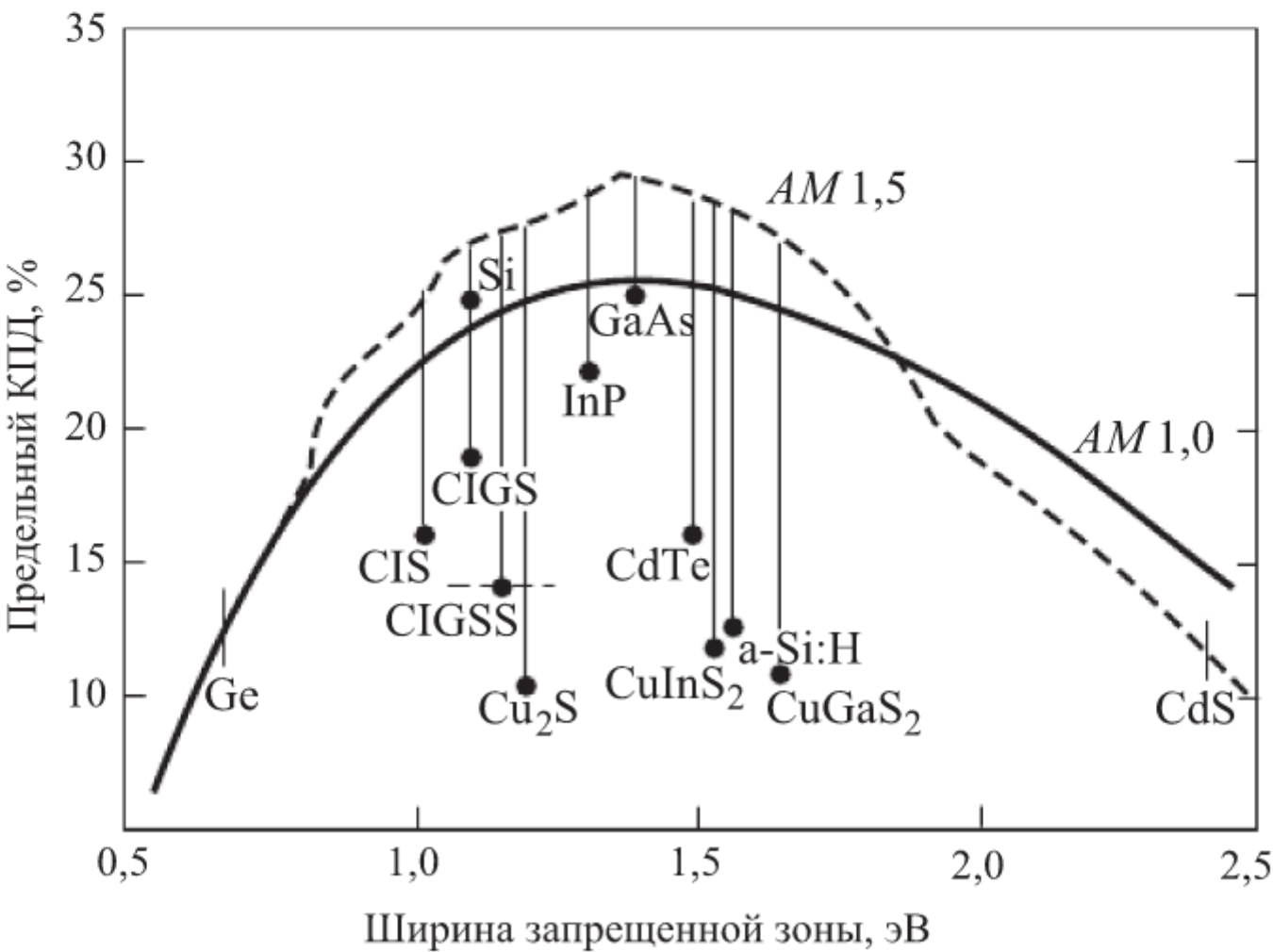


Рис. 4.9. Зависимость теоретически достижимого КПД СЭ от ширины запрещенной зоны материала (298 К): CIS – CuInSe₂; CIGS – Cu(In,Ga)Se₂; CIGSS – Cu(In,Ga)(S,Se)₂

С одной стороны, малое значение ширины запрещенной зоны E_g помогает полезно использовать бóльшую часть спектра излучения Солнца, т.е. повысить величину J_{ph} , что приводит к увеличению КПД; с другой стороны, уменьшение E_g напрямую ведет к снижению U_{OC} , от величины которого также зависит КПД. Бóльшее значение E_g позволит создать СЭ с бóльшим значением напряжения холостого хода, но такой элемент будет иметь низкое значение фототока, так как фотоны с энергий меньше E_g не будут поглощаться в полупроводнике. В соответствии с этим зависимость теоретически достижимого КПД от E_g имеет максимум.

Как видно, эффективность кремниевых СЭ (почти 90% всех производимых СЭ) еще не достигла теоретического предела, но уже вплотную приблизилась к нему, причем значение E_g кремния достаточно близко к оптимальному. Высокая эффективность кремниевых СЭ при их относительно невысокой стоимости достигнута благодаря хорошему уровню развития кремниевой микроэлектронной промышленности. Однако дальнейшего существенного улучшения характеристик кремниевых СЭ либо удешевления их производства не предвидится. Связано это не со значением E_g кремния, а с тем, что поглощательная способность оптического излучения у кремния невысока, поскольку он является непрямозонным полупроводником. Тот факт, что поглощательная способность у непрямозонных полупроводников значительно меньше, чем у прямозонных, имеет серьезные последствия с точки зрения материалоемкости производства СЭ. Например, 90% оптического излучения поглощается в 1 мкм GaAs (прямозонный полупроводник), для поглощения такой же доли оптического излучения в кремнии требуется уже 100 мкм. В данном случае для того, чтобы фотогенерированные носители заряда могли достичь ОПЗ p - n -перехода, необходимо бóльшее значение диффузионной длины неосновных носителей заряда. Таким образом, материал должен быть очень высокой чистоты и высокого кристаллического совершенства. В силу изложенных физических ограничений можно сказать, что несмотря на доминирующую роль кремния, перспективы рынка фотовольтаики – за прямозонными полупроводниками.

Особое внимание (среди прямозонных полупроводников) следует обратить на так называемые твердые растворы, например Cu(In,Ga)(S,Se)_2 , электрические и оптические параметры которых (в том числе и E_g) зависят от относительной концен-

трации компонентов твердого раствора. Так, E_g твердых растворов Cu(In,Ga)(S,Se)_2 при варьировании относительной концентрации In/Ga (соотношение взаимозаменяемых элементов в катионной подрешетке) и S/Se (соотношение взаимозаменяемых элементов в анионной подрешетке) изменяется в широком диапазоне от 1,0 до 2,4 эВ и может быть согласована с оптимальным значением 1,2–1,6 эВ.

Поиск новых материалов для создания СЭ продолжается до сих пор. Основные критерии, которым должен соответствовать идеальный материал для фотовольтаики, можно сформулировать следующим образом:

- прямозонный полупроводник;
- значение ширины запрещенной зоны в диапазоне 1,2–1,6 эВ;
- материал нетоксичный и легкодоступный для производства в промышленном масштабе;
- технологии осаждения материала на большие площади должны быть простыми и легковоспроизводимыми;
- высокая эффективность фотоэлектропреобразования;
- долговременная стабильность физических свойств.

Материалов, которые одновременно бы удовлетворяли всем перечисленным критериям, до сих пор не найдено. Наиболее важным требованием, как указано выше, является высокий коэффициент поглощения света. В последнее время множество исследований посвящено тонкопленочным материалам: для создания СЭ достаточно пленки фотоактивного материала толщиной порядка 1 мкм, что позволяет резко снизить материалоемкость производства по сравнению с кристаллическим кремнием.

Скорее всего, в ближайшем будущем для материалов фотовольтаики наиболее вероятны три пути развития:

- 1) дальнейшее доминирование монокристаллического или поликристаллического кремния;
- 2) развитие технологий получения кремниевых пленок средней толщины, таких как ленточный кремний или кремний на подложках из других материалов;
- 3) промышленное производство тонкопленочных материалов таких, как α -Si, CIGSS или CdTe.

В долгосрочной перспективе также возможен выход на ведущие позиции новых концепций конструкции или новых материалов СЭ (тандемные или органические СЭ). В данный момент сложно сказать, какой из этих путей более вероятен в будущем. Скорее всего, несколько типов СЭ будут сосуществовать в течение длительного периода и найдут свою нишу на рынке.

С общей точки зрения преимуществом фотовольтаики можно считать то, что существует множество возможностей, потенциально способных привести к созданию эффективных, стабильных и недорогих СЭ.

4.1.3. Кристаллический кремний

Монокристаллический кремний. Впервые кремниевые СЭ были разработаны в лаборатории А. Белла в 1954 г. Их основное применение – источники электроэнергии для летающих космических аппаратов. Производство кремниевых СЭ базируется на огромном опыте и высоких стандартах технологий получения кристаллического кремния (с-Si), изначально разработанных для транзисторов, а затем и для интегральных схем. Это относится в том числе к качеству и доступности монокристаллического кремния высокого совершенства. В первые годы для производства кремниевых СЭ использовался только монокристаллический кремний, выращенный методом Чохральского (Cz-Si). Данный материал до сих пор играет определяющую роль на рынке СЭ. На рис. 4.10 показан принцип получения кремния методом Чохральского.

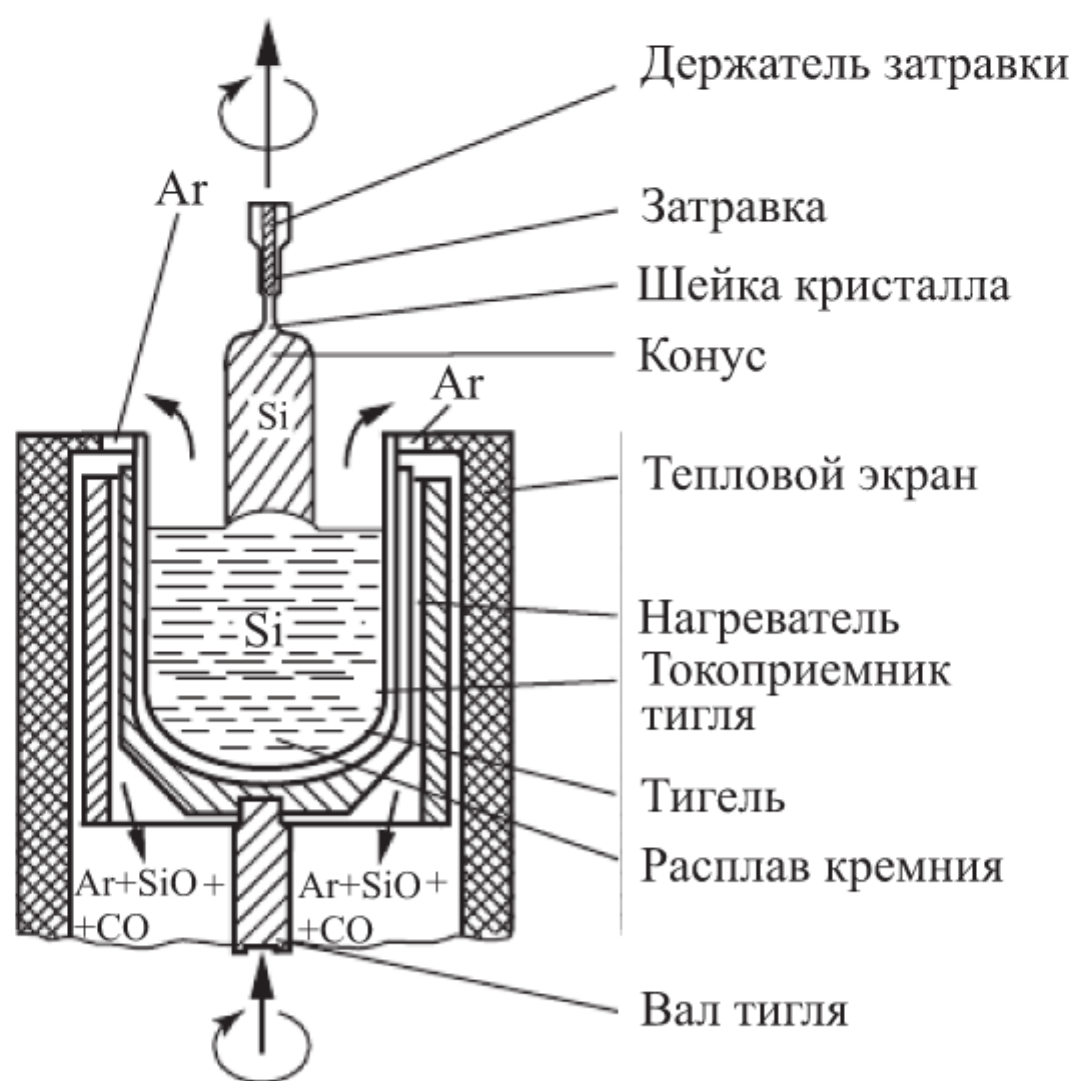


Рис. 4.10. Принцип получения монокристаллического кремния методом Чохральского

Поликристаллический кремний помещают в кварцевый тигель, который, в свою очередь, находится в графитовом тигле, и затем расплавляют в атмосфере инертного газа путем индукционного нагрева. В расплав погружается небольшая затравка монокристаллического кремния, затем она медленно вытягивается из расплава, одновременно вращаясь вокруг своей оси для обеспечения более равномерного распределения температуры и примесей по объему. Инициация процесса выращивания путем введения в расплав затравочного кристалла требуется для получения необходимой структуры и кристаллографической ориентации. При смачивании затравки расплавом из-за поверхностного натяжения в жидкости на поверхности затравочного кристалла сначала образуется тонкий слой неподвижного расплава. Атомы в этом слое выстраиваются в упорядоченную квазикристаллическую решетку, продолжающую кристаллическую решетку затравочного кристалла. Таким образом, выращиваемый слиток получает ту же кристаллическую структуру, что и исходный затравочный кристалл.

Расплав кремния исключительно реакционноспособен и взаимодействует с большинством элементов, образуя силициды. Только диоксид кремния SiO_2 может быть использован в качестве материала тигля, потому что его продукт реакции — монооксид кремния SiO — легко испаряется из расплава. Тем не менее в выращенном методом Чохральского монокристаллическом кремнии содержится достаточно много кислорода (10^{17} – 10^{18} атомов на 1 см^3), что приводит к эффектам деградации времени жизни носителей заряда.

Альтернативным методом выращивания монокристаллов кремния является метод зонной плавки (рис. 4.11).



Рис. 4.11. Принцип получения монокристаллического кремния методом зонной плавки

Стержень из высокой степени очистки, но поликристаллического кремния плавится путем индукционного нагрева, и из зоны расплава вытягивается монокристалл кремния. Полученный методом зонной плавки кремний (Fz-Si) обладает исключительной чистотой вследствие отсутствия тигля, однако является более дорогостоящим в сравнении с Cz-Si. В частности, Fz-Si имеет очень низкое загрязнение кислородом, которое нельзя предотвратить в Cz-Si из-за использования кварцевого тигля.

Рекордная эффективность кремниевых СЭ была достигнута именно благодаря применению Fz-Si. Однако для промышленного производства СЭ, где себестоимость имеет первостепенное значение, метод зонной плавки оказывается слишком дорогим.

Последние разработки в области усовершенствования метода Чохральского заключаются в использовании магнитного поля, которое взаимодействует со свободными электронами кремния и тормозит конвективные потоки расплава. За счет этого перенос кислорода из тигля стен сведен к минимуму. Кроме того, в данном случае в выращенном кремнии (MCz-Si) распределение примесей более равномерно.

Для производства СЭ, так же, как и других полупроводниковых устройств, выращенные стержни кремния должны быть распилены на пластины толщиной 0,2–0,5 мм. Это дорогостоящий процесс, так как кремний является очень твердым материалом и для распиливания применяются пилы с алмазным покрытием лезвия. Еще одним недостатком процесса является то, что до 50% материала теряется во время распилки. Специально для пластин СЭ был разработан способ, основанный на использовании многопроволочной пилы (рис. 4.12). Благодаря данному способу могут быть получены пластины монокристаллического кремния со снижением потерь материала примерно до 30%.

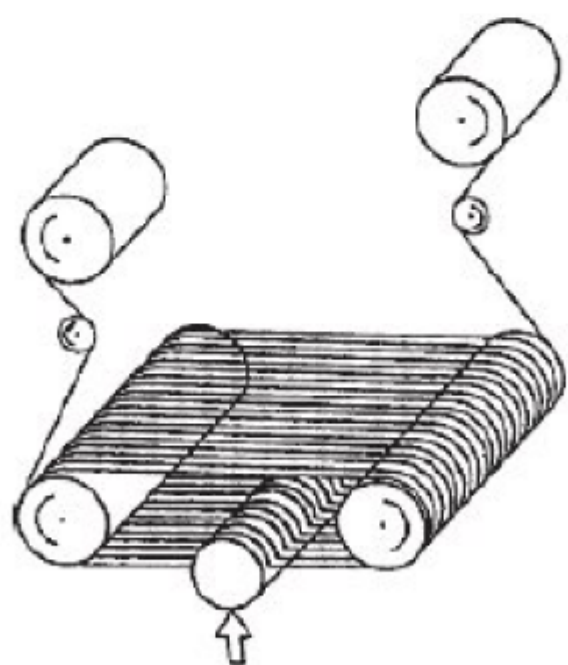


Рис. 4.12. Процесс резки кремниевых стержней на пластины с помощью многопроволочной пилы

На протяжении многих лет было известно, что эффективность СЭ на основе Cz-Si деградирует под воздействием света. Данный эффект не позволял производить СЭ с эффек-

тивностью выше 15%, причина чего была неизвестна. В то же время для СЭ на основе Fz–Si такой эффект не наблюдается. Однако по экономическим соображениям в производстве СЭ используется только Cz–Si. Выяснение причин такой деградации и способов ее предотвращения является хорошим примером важности научных работ в области материаловедения.

Было установлено, что при освещении Cz–Si происходит деградация времени жизни неосновных носителей заряда. Под воздействием излучения время жизни уменьшается со временем по экспоненциальному закону, стремясь к некому конечному значению. Также обнаружено, что деградация может быть полностью нивелирована термообработкой при температуре около 473 К. Этот эффект очень похож на эффект Стеблера – Вронского в СЭ на основе аморфного кремния. Помимо того, различными исследовательскими группами были получены следующие данные:

- в легированном бором Fz–Si *p*-типа, не содержащем кислорода и других примесей, эффект деградации времени жизни носителей заряда не наблюдается;
- в легированном бором Fz–Si *p*-типа, специально загрязненном кислородом, эффект деградации времени жизни наблюдается, как и в Cz–Si;
- в легированном фосфором Fz–Si *n*-типа, специально загрязненном кислородом, эффект деградации времени жизни не наблюдается;
- в легированном фосфором Cz–Si *n*-типа, содержащем кислород, эффект деградации времени жизни также не наблюдается;
- в не содержащем кислорода легированном бором MCz–Si *p*-типа эффект деградации времени жизни носителей заряда не наблюдается;
- в легированном галлием Cz–Si, содержащем кислород, эффект деградации времени жизни также не наблюдается.

Данные наблюдения позволяют сделать предположение, что бор и кислород являются основными компонентами метастабильных дефектов, лежащих в основе деградации времени жизни в Cz–Si.

На рис. 4.13 и рис. 4.14 приведены данные о корреляции между концентрацией дефектов в Cz–Si и концентрациями бора и кислорода. Концентрация электрически активных дефектов определяется по степени деградации времени жизни путем измерения начального объемного времени жизни τ_0

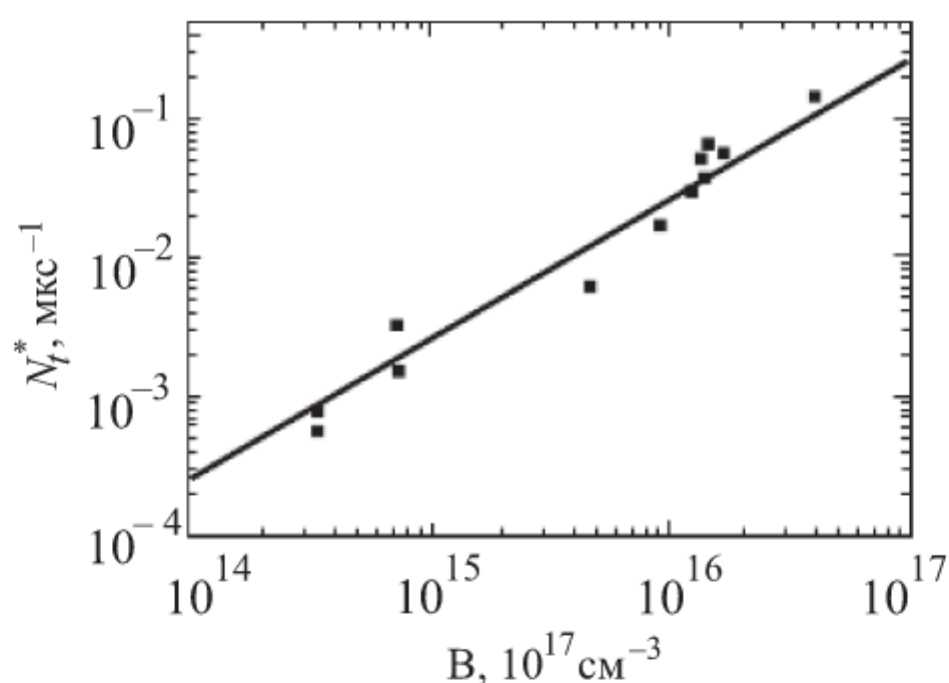


Рис. 4.13. Зависимость нормированной концентрации дефектов от концентрации примеси бора в Cz-Si с концентрацией кислорода $(5,6 - 7,0) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$

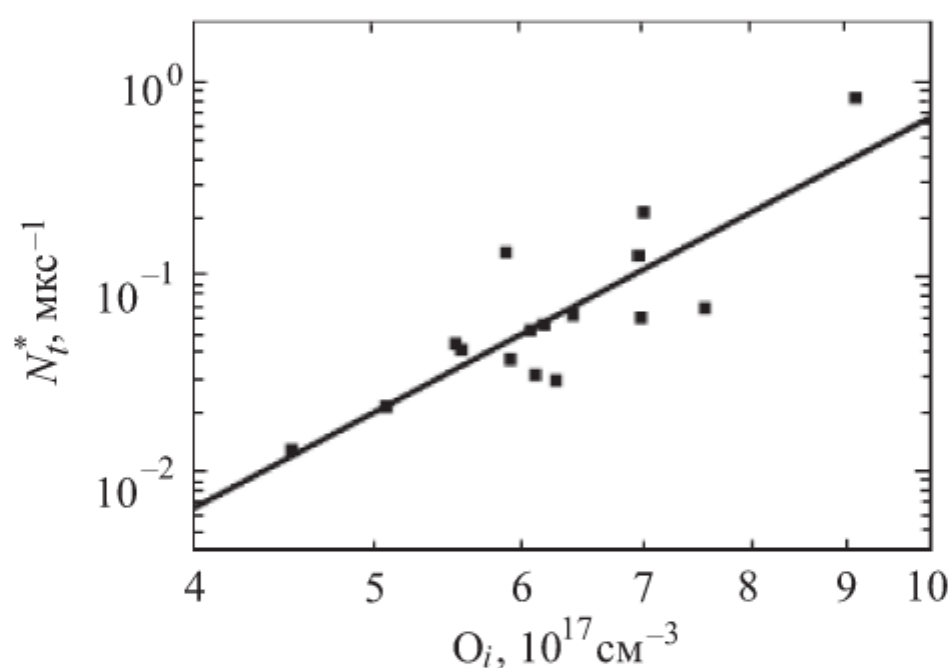


Рис. 4.14. Зависимость нормированной концентрации дефектов от концентрации кислорода в легированном бором Cz-Si с удельным сопротивлением $0,9 - 1,3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$

(после термообработки при 473 К) и деградированного времени жизни τ_d (после освещения в условиях AM1,5 в течение 30 ч). Сечение захвата электронов дефектами неизвестно, поэтому можно определить лишь нормированную концентрацию дефектов $N_t^* = \sigma_n v_{th} N_t$. Если предположить, что метастабильные дефекты полностью деактивируются на этапе термообработки и полностью активируются на этапе освещения, кроме того, на все другие, вероятно, имеющие место дефекты термообработка / освещение не влияют, то N_t^* может быть определена следующим образом:

$$N_t^* = \sigma_n v_{th} N_t = \frac{1}{\tau_d} - \frac{1}{\tau_0} =$$

$$= (\sigma_{res} v_{th} N_{res} + \sigma_n v_{th} N_t) - \sigma_{res} v_{th} N_{res},$$

где σ_n и σ_{res} – электронные сечения захвата метастабильных дефектов и остальных дефектов соответственно; v_{th} – тепловая скорость; N_t и N_{res} – концентрации метастабильных дефектов и остальных дефектов соответственно.

Как видно, концентрация дефектов растет примерно линейно с ростом концентрации бора, в то время как с увеличением концентрации кислорода концентрация дефектов увеличивается гораздо сильнее. Точная природа этих дефектов пока не установлена, однако основываясь на уже известных экспериментальных данных, можно выделить три основных способа избавления от эффекта деградации времени жизни:

- использование кремния с очень низким содержанием кислорода или не содержащего кислород, такого как MCz–Si или Fz–Si. Однако стоимость данного кремния значительно выше, чем Cz–Si;

- применение Cz–Si *n*-типа проводимости. В принципе можно использовать Cz–Si *n*-типа в качестве основы СЭ, но это повлечет за собой полное изменение нынешнего технологического цикла производства СЭ;

- замена бора галлием для получения Cz–Si *p*-типа проводимости. Данный подход представляется весьма перспективным. Единственный недостаток – низкий коэффициент сегрегации галлия в кремнии, что приводит к большому градиенту удельного сопротивления по длине выращенного кристалла Cz–Si.

Мультикристаллический кремний. Стоимость кремния составляет значительную часть стоимости СЭ, поэтому много усилий было направлено на уменьшение этих расходов. Более дешевым аналогом рассмотренным технологиям получения c-Si является технология литья, разработанная в 70-х гг. XX в. Кремний сначала расплавляют, а затем выливают в графитовый тигель, покрытый SiO/SiN (рис. 4.15).

Последующее контролируемое охлаждение позволяет получить мультикристаллический кремний с большими размера-

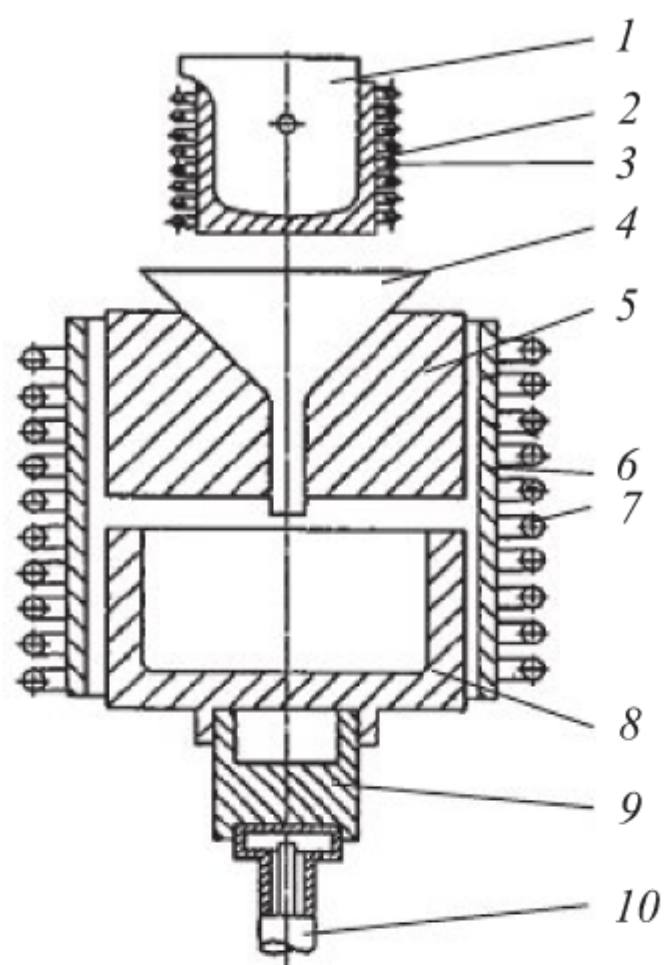


Рис. 4.15. Тигель для литья мультикристаллического кремния:

1 — тигель предварительной плавки; 2, 7 — индукционные нагреватели; 3 — корпус нагревателя; 4 — воронка; 5 — крышка тигля для кристаллизации; 6 — кожух нагревателя; 8 — тигель для кристаллизации; 9 — держатель тигля; 10 — шток вращения тигля

ми кристаллических зерен. Их величина обычно составляет 1–10 мм. Пластины кремния получают упоминаемым ранее способом распила. Мультикристаллический кремний применяется только для создания СЭ, которые дешевле СЭ на основе монокристаллического кремния, однако имеют более низкую эффективность. Это связано с худшим качеством мультикристалла в сравнении с монокристаллом из-за наличия множества границ зерен монокристаллов, из которых состоит мультикристалл. Границы зерен создают дополнительные дефектные уровни в запрещенной зоне полупроводника, являясь локальными центрами с высокой скоростью рекомбинации, что приводит к уменьшению времени жизни носителей заряда. Кроме того, границы зерен снижают КПД СЭ, создавая шунтирующие утечки текущего через *p-n*-переход тока.

Преимуществом такой технологии является то, что блоки крем-

ния сразу могут быть изготовлены квадратной формы. На этапе изготовления квадратных пластин, требуемых для производства СЭ, это позволяет существенно уменьшить расход материала в сравнении с кристаллами цилиндрической формы, получаемыми методами Чохральского или зонной плавки.

Вследствие контакта с тиглем мультикристаллический кремний имеет высокое содержание примесей, что снижает время жизни носителей заряда. Такое же влияние оказывают и точечные дефекты. Наряду с ними на рекомбинацию носителей заряда в мультикристаллическом кремнии влияют и такие крупномасштабные дефекты, как границы зерен и дислокации. Установлено, что электрическая активность крупномасштабных дефектов в кремнии определяется в первую очередь характером их взаимодействия с атомами легирующих и фоновых примесей, а также с точечными дефектами. Сравнительно недавно было продемонстрировано, что в поликристалличе-

ском кремнии, содержащем малое количество фоновых примесей, границы зерен и дислокации практически не влияют на рекомбинацию носителей заряда. В связи с этим улучшение свойств поликристаллического кремния может быть достигнуто как уменьшением вхождения примесей в кристалл на этапе роста, так и «вытягиванием» мобильных примесей геттером, сформированным на поверхности. В качестве примера можно рассмотреть геттерирование фосфором во время его диффузии для создания слоя *n*-типа проводимости. Неподвижные же точечные дефекты могут быть пассивированы водородом, который имеет высокий коэффициент диффузии в кремнии и способен проникать на глубину, сопоставимую с толщиной пластины, при невысоких (около 573 К) температурах. Водород может образовывать комплексы со многими типами дефектов, устраняя их электрическую активность. Водород вводят в пластины кремния посредством обработки в водородной плазме либо в результате нанесения водородсодержащего покрытия (например, слоя нитрида кремния).

При развитии технологий мультикристаллического кремния большое значение имеет эффективность СЭ на его основе. Казалось бы, что эффективность не так важна, если производство СЭ очень дешево. Однако реальный рынок фотовольтаики показывает, что СЭ должны иметь минимальный КПД около 10% для того, чтобы быть востребованными.

Ленточный кремний. Целью технологии производства кристаллического кремния в виде лент являются снижение производственных затрат за счет исключения дорогостоящего процесса его распилки на пластины и в то же время сведение к минимуму его количества за счет уменьшения толщины слоя.

Полученные ленты кристаллического кремния в случае достаточно высокого качества могут быть использованы непосредственно как пластины для создания СЭ. При низком качестве данные ленты применяются для механической подложки, на которой с помощью эпитаксии выращивают высокочистый фотоактивный слой кремния.

Из множества способов получения ленточного кремния для фотовольтаики выделим наиболее развитые и способные занять определенную нишу на рынке фотовольтаики:

- метод Степанова (рис. 4.16), в котором лента кремния вытягивается из расплава через фильеру (формующий элемент). Обычно (в данном случае) фильера представляет собой цилиндр с двойными стенками с зазором 0,1–0,3 мм. Через зазор и вытягивается лента, которая затем разделяется на квадратные

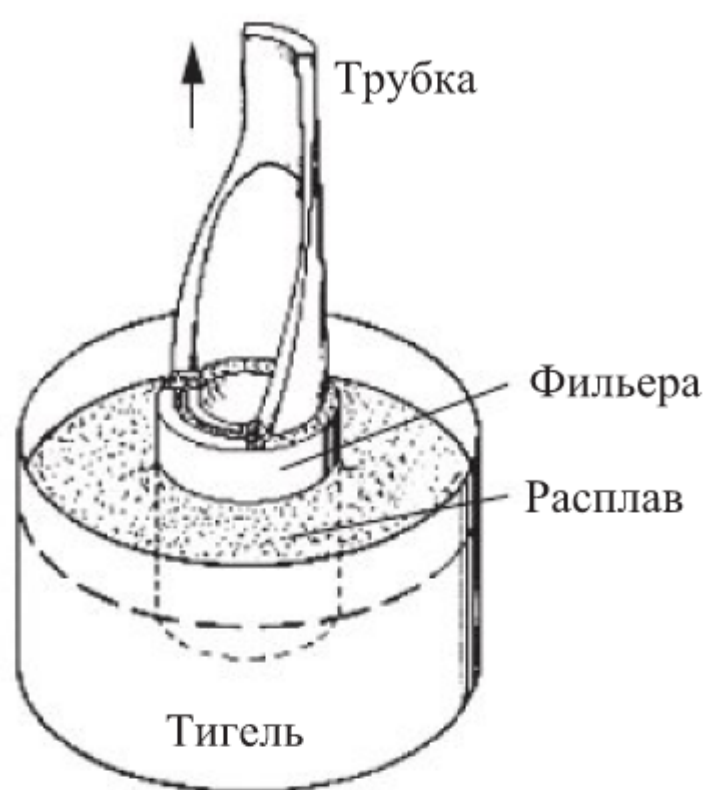


Рис. 4.16. Получение ленточного кремния методом Степанова

пластины с помощью лазера. Полученные таким образом пластины кремния имеют волнистую поверхность и по качеству проигрывают Cz-Si. Достоинством данного способа является то, что потери материала составляют менее 10%;

- струнный метод, когда термостойкие провода протягиваются через расплавленный кремний, образуя между собой ленты мультикристаллического кремния, которые затем нарезаются на квадратные пластины (рис. 4.17); позволяет получать пластины кремния толщиной около 100 мкм;

- выращивание ленты на подложке. Основное отличие данного метода состоит в том, что кристаллизация кремния происходит не параллельно, а перпендикулярно направлению вытягивания ленты. Кристаллизация происходит из расплава на охлажденную подложку, которая протягивается вдоль нижней части тигля (рис. 4.18). Это приводит к росту столбчатых зерен перпендикулярно плоскости вытягивания и обеспечивает вы-

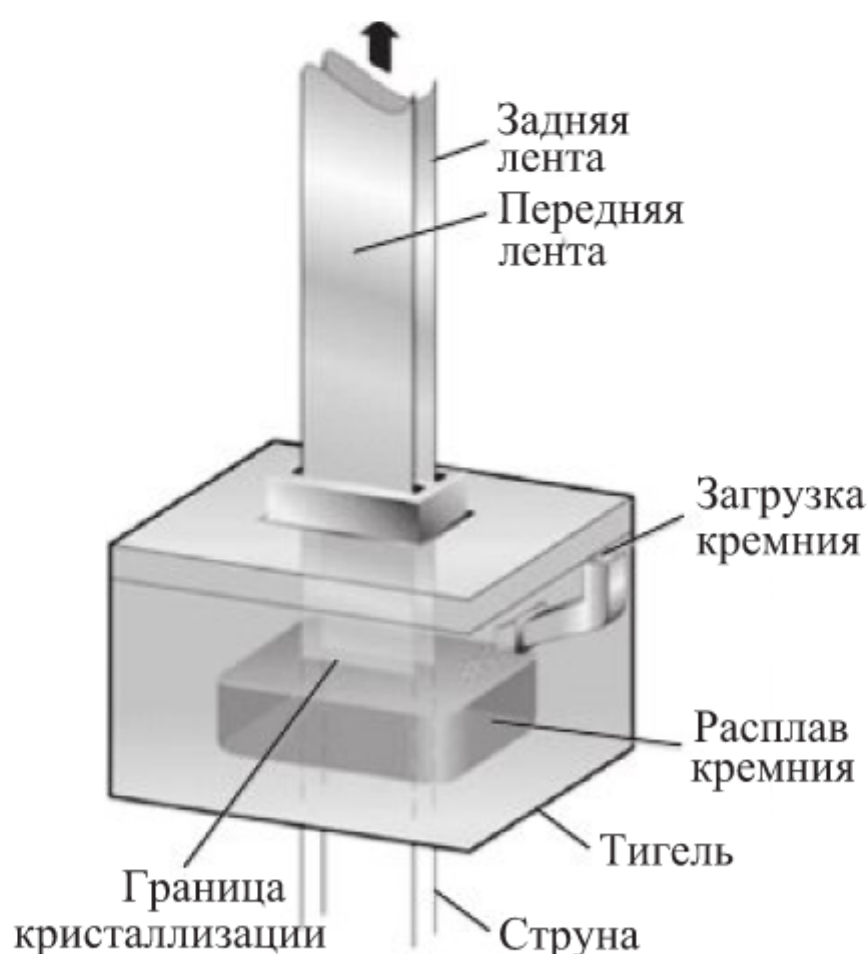


Рис. 4.17. Получение лент мультикристаллического кремния струнным методом

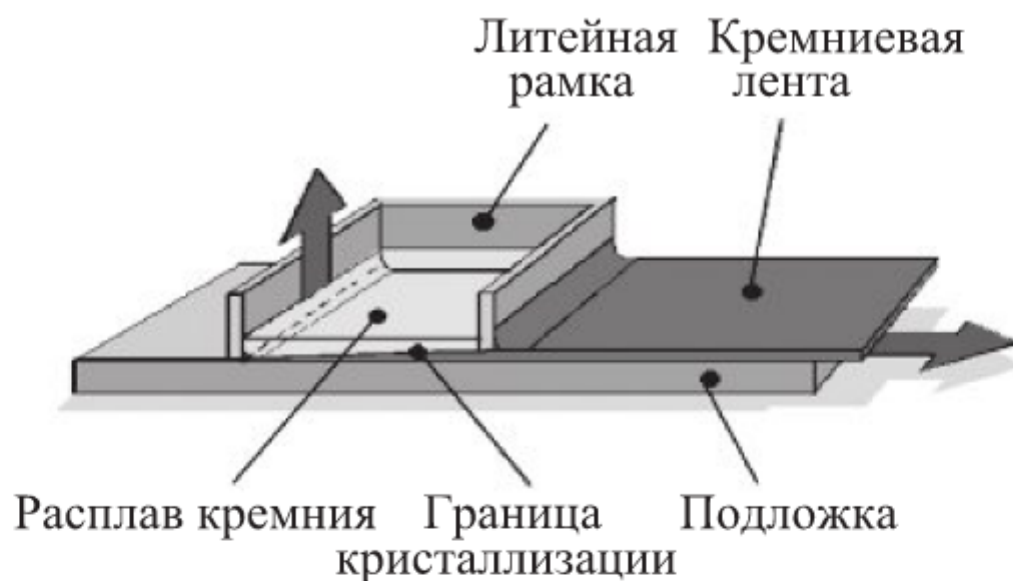


Рис. 4.18. Получение ленточного кремния методом выращивания на подложке

сокую скорость вытягивания, следовательно, и высокие темпы производства. Однако материал, полученный данным методом, все еще не является коммерчески доступным;

- производство ленточного кремния из порошка. Метод основан на двухступенчатом процессе плавления порошка кремния, находящегося на временной подложке (рис. 4.19). В результате образуются зерна (несколько миллиметров шириной и несколько сантиметров длиной). Для получения фотоактивного материала метод не нашел широкого применения, но используется для производства материала подложки с целью последующего осаждения тонких слоев кремния. Преимущество данного подхода заключается в том, что применяется кремний очень низкого качества и, следовательно, очень недорогой.

Тонкопленочный кристаллический кремний. Идея создания тонких пластин кристаллического кремния для СЭ возникла при моделировании параметров СЭ для получения высокого КПД, которое показало, что с уменьшением толщины

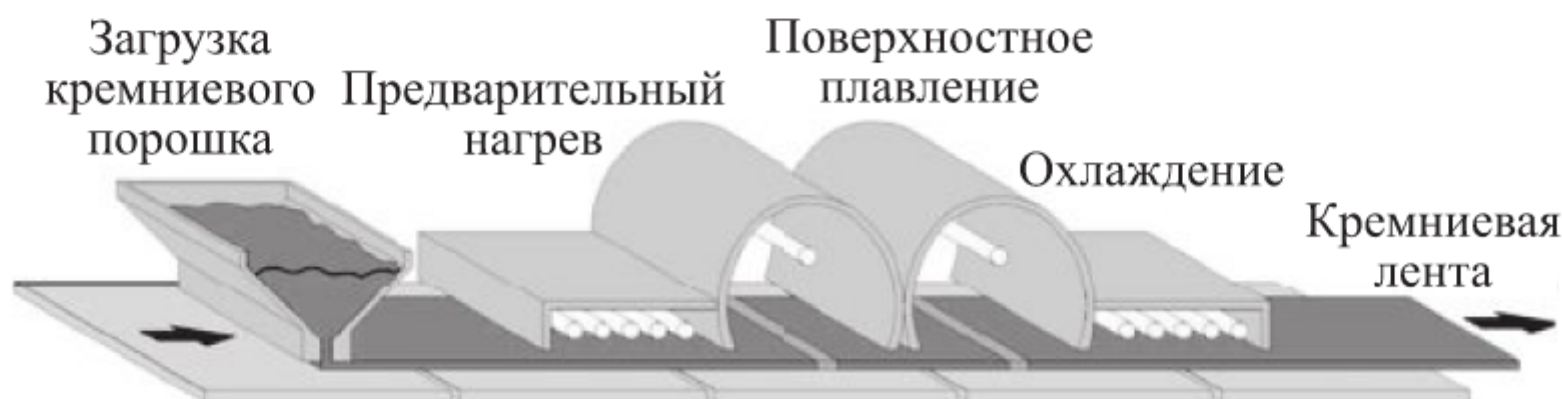


Рис. 4.19. Получение ленточного кремния из порошка

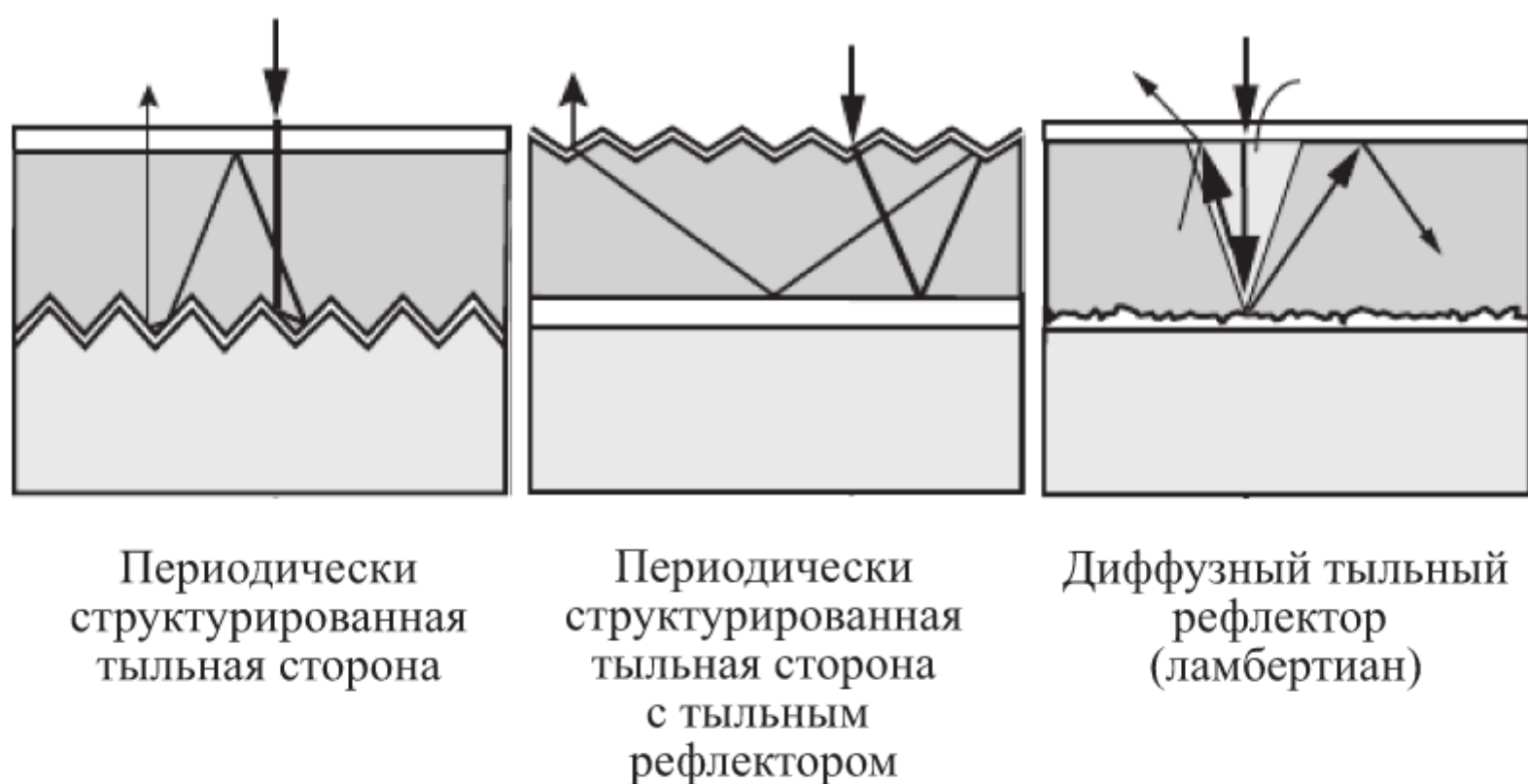


Рис. 4.20. Способы увеличения оптического пути падающего излучения в фотоактивном материале

фотоактивного слоя увеличивается напряжение холостого хода в связи со снижением тока насыщения диода, зависящего от толщины базы диода. Поскольку необходимо создать фотоактивный слой кристаллического кремния малой толщины, то следует решить проблемы уменьшения скорости поверхностной рекомбинации и улучшения оптического поглощения. Различные конструктивные возможности улучшения оптического поглощения за счет увеличения оптического пути в фотоактивном материале представлены на рис. 4.20.

Электрическая пассивация поверхности важна в целях повышения диффузионной длины носителей заряда, что достигается, например, с помощью слоя SiO_2 на лицевой поверхности и тонкого сильнолегированного слоя Si на тыльной поверхности.

Общей особенностью всех тонкопленочных кристаллических кремниевых СЭ является требование наличия подложки за счет уменьшения толщины фотоактивного слоя кремния, которая обычно составляет 5–50 мкм. В зависимости от принципа построения модуля СЭ в качестве подложки могут использоваться как электропроводящие, так и изоляционные материалы. Подложка, как правило, представляет собой либо кремний низкого качества (например, листовой кремний из порошка), либо такие материалы, как стекло, керамика или графит. Выбор материала подложки определяет максимально допустимую температуру для синтеза фотоактивного слоя и последующих обработок. Основные требования к подложке –

низкая стоимость, термическая стабильность, соответствующий коэффициент теплового расширения, механическая стабильность и определенная кристаллографическая ориентация плоскости поверхности.

Схема типичного тонкопленочного кристаллического кремниевого СЭ представлена на рис. 4.21.

В связи с высокими температурами в процессе создания СЭ из подложки в фотоактивный слой кремния могут мигрировать различные примеси, что негативно сказывается на эффективности фотоэлектропреобразования. Мерой для подавления диффузии примесей является осаждение на подложку барьерного слоя (SiO_2 или SiN_x) перед осаждением фотоактивного слоя кремния (рис. 4.22). Кроме того, такие промежуточные слои могут выступать в качестве тыльного отражателя излучения для того, чтобы добиться лучшего оптического поглощения.

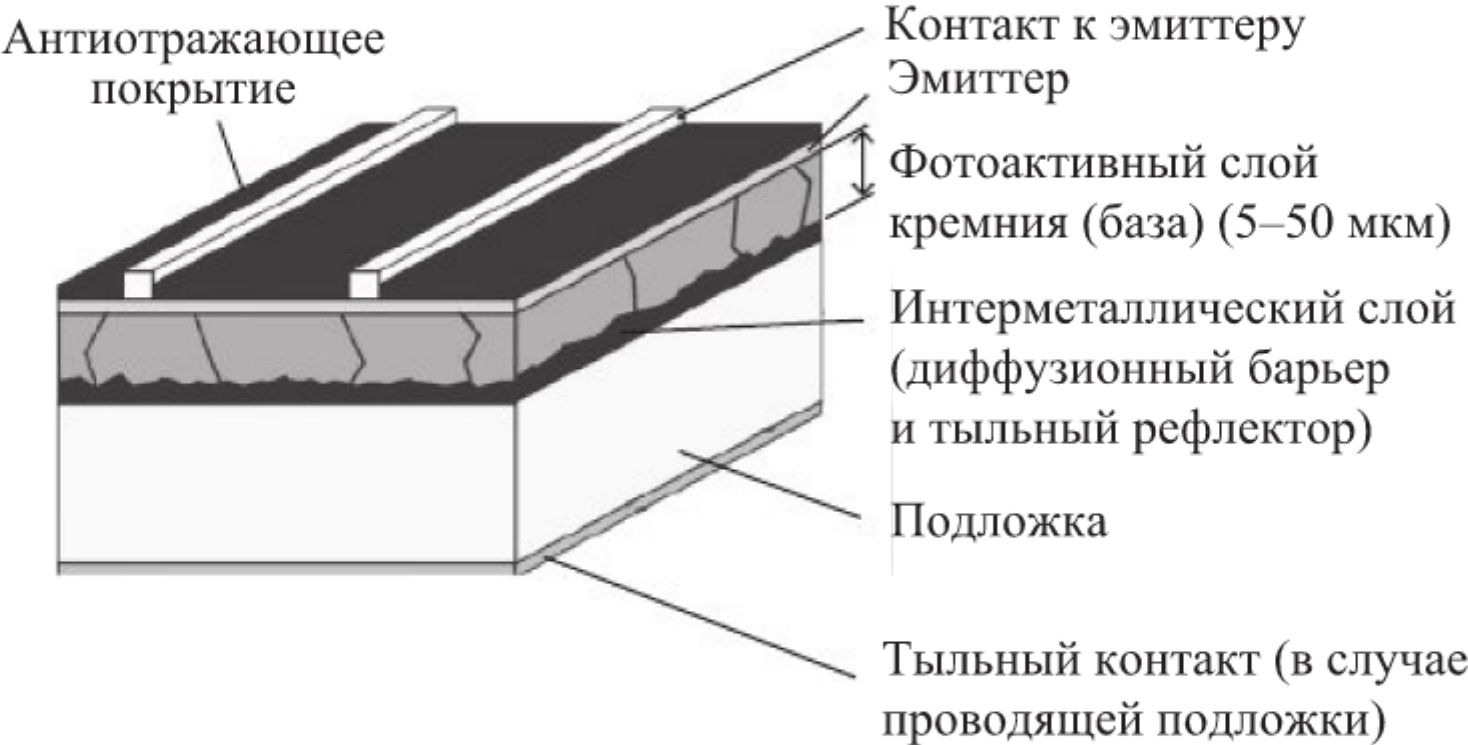


Рис. 4.21. Схематическое изображение СЭ на основе тонких пленок кристаллического кремния

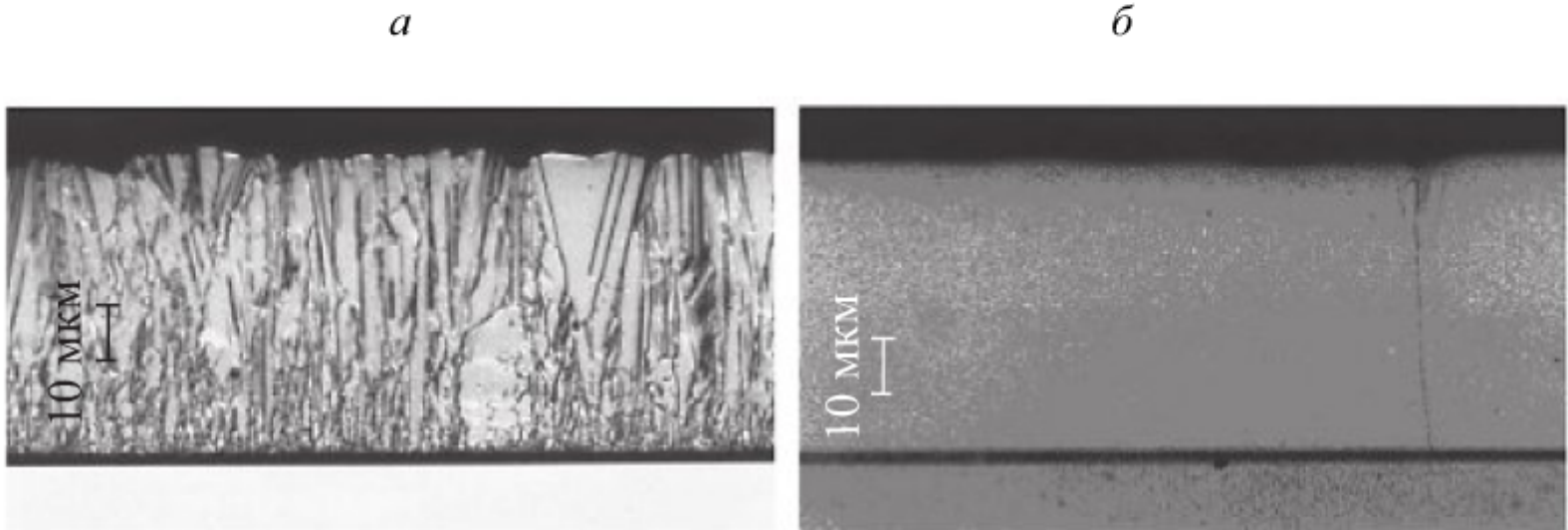


Рис. 4.22. Осажденная на промежуточный слой SiO_2 пленка Si до (а) и после (б) рекристаллизации

Существует большое разнообразие технологий эпитаксии тонких пленок кремния, которые могут быть выделены в две основные группы:

- осаждение из жидкой фазы – соответствующая подложка приводится в контакт с расплавом металла (Cu, Al, Sn, In), насыщенным кремнием. При понижении температуры расплава происходит перенасыщение, и кремний осаждается на подложку;
- осаждение из газообразной фазы – при химическом осаждении газовая смесь H_2 и прекурсоров SiH_4 , SiH_2Cl_2 или $SiHCl_3$ термически разлагается на поверхности горячей подложки с образованием Si и летучего HCl.

Границы зерен в непассивированном состоянии могут быть эффективными центрами рекомбинации, резко снижающими диффузионную длину неосновных носителей заряда. Однако моделирование параметров СЭ показывает, что для достижения высокого КПД длина диффузии должна превышать толщину фотоактивного слоя Si как минимум в 2 раза. Следовательно, для роста эффективности СЭ нужно увеличивать размер зерен пленки Si. В связи с этим необходима рекристаллизация пленок Si, которые при эпитаксии на подложку или промежуточный слой образуют слишком мелкозернистый материал (рис. 4.22).

Перспективы развития солнечных элементов на основе кристаллического кремния. Важный аспект создания СЭ на основе кристаллического кремния – текстурирование поверхности. Поскольку значение показателя преломления Si достаточно высоко, необходимы дополнительные меры для сведения к минимуму отражения от поверхности кремниевых СЭ. В связи с этим производимые сегодня СЭ на основе кристаллического кремния имеют антиотражающее покрытие, представляющее собой тонкую (обычно $1/4$ длины волны зеленого света) прозрачную пленку с малым показателем преломления.

Более эффективным решением является текстурирование поверхности, которое не только уменьшает коэффициент отражения, но и обеспечивает более эффективное поглощение за счет вхождения излучения в материал под косым углом. Обычное жидкостное химическое текстурирование может быть применено только к монокристаллическому кремнию. Поверхность кремния (100) подвергается изотропному травлению щелочным раствором, приводящему к созданию ограниченных плоскостью (111) перевернутых пирамид (рис. 4.23).

Подобное текстурирование не может быть применено к поверхности мультикристалла, так как она состоит из кристаллов различных ориентаций. В настоящее время разрабатываются способы преодоления этого недостатка (например, механическое микротекстурирование, реактивное ионное травление, кислотное травление).

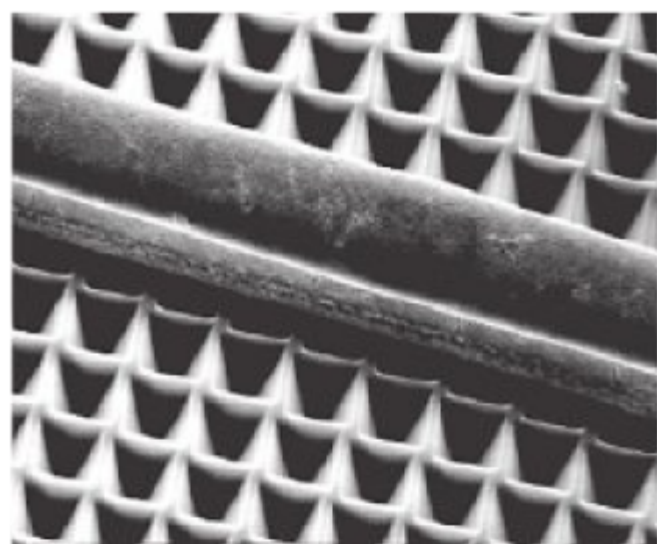


Рис. 4.23. Перевернутые пирамиды на поверхности монокристалла кремния, полученные изотропным травлением

Еще один важный аспект создания СЭ на основе кристаллического кремния – проблема его поставок и стоимости. Более половины от стоимости готового модуля СЭ составляет стоимость кремниевых пластин. Ранее фотовольтаическая промышленность использовала материал, отбракованный микроэлектронной промышленностью, который был доступен по низкой цене. Однако создавалась зависимость, которая была жизнеспособна только тогда, когда оба сектора развивались синхронно. Уже в конце 90-х гг. XX в. производители СЭ столкнулись с дефицитом кремния и были вынуждены закупать более дорогой кремний, соответствующий высоким стандартам микроэлектронной промышленности. Таким образом, ключевым вопросом сокращения стоимости СЭ является снижение материалоемкости их производства. Это достигается как сокращением потерь материала на этапе распилки слитков кремния на пластины, так и применением более тонких пластин. Передовые производственные линии используют пластины кремния толщиной менее 0,2 мм.

Нынешние стандартные технологии производства кремния все еще доминируют, поэтому остро стоит вопрос о выделении его производства для нужд фотовольтаики из общего производства кремния для микроэлектроники. Усилия в данном направлении пока не увенчались успехом по двум причинам. Во-первых, требования к чистоте кремния для СЭ очень высоки, так как сбор фотогенерированных носителей требует большого времени жизни этих носителей и, следовательно, крайне низкой концентрации примесей. Во-вторых, выделение производства фотовольтаического кремния может быть экономически целесообразным только при его больших объемах.

Технологии выращивания кристаллического кремния хорошо развиты, однако все еще имеют потенциал для снижения затрат. Кроме того, производственные затраты уменьшаются при увеличении объема производства СЭ, как это происходит для любых промышленных товаров.

4.1.4. Аморфный кремний

Аморфный кремний (α -Si) выступает в качестве более дешевой альтернативы монокристаллическому. Первая информация об α -Si для целей фотовольтаики датируется концом 60-х гг. XX в. Однако потребовалось длительное время для понимания основных свойств материала, например для установления роли водорода в α -Si.

Аморфный кремний получают насыщением кремния водородом (гидрогенизирование). Наличие атомов водорода в кристаллической решетке кремния нарушает дальний кристаллический порядок за счет изменения длин связей и валентных углов решетки кремния. Следовательно, изменяются оптические и электронные свойства кремния. Ширина запрещенной зоны α -Si составляет 1,7 эВ; α -Si является прямозонным полупроводником, поэтому оптическое поглощение в нем на порядок выше, чем в c-Si. Для существенного поглощения видимого света достаточно пленки α -Si толщиной около 1 мкм вместо дорогостоящих 300-микрометровых подложек монокристаллического кремния. Кроме того, благодаря существующим технологиям получения тонких пленок α -Si большой площади не требуется операции резки, шлифовки и полировки, необходимых для СЭ на основе монокристаллического кремния. Время жизни носителей заряда (следовательно, и диффузионная длина) в аморфном кремнии достаточно мало, кроме того, это значение деградирует под воздействием облучения светом (эффект Стеблера – Вронского).

Края валентной зоны и зоны проводимости в α -Si четко не определены из-за размытости плотности состояний. Эффективная ширина запрещенной зоны α -Si по отношению к диффузионному потенциалу и к напряжению холостого хода меньше, чем эффективная ширина запрещенной зоны по отношению к оптическому поглощению. Оборванные связи образуют глубокие уровни в запрещенной зоне материала, что приводит к снижению максимально достижимой эффективности СЭ.

Синтез аморфного кремния состоит в том, чтобы получить материал с четко определенным рассогласованием кристаллической решетки. Эта задача является противоречивой по своей сути, поскольку нарушения кристаллической решетки кремния приводят к возникновению индуцированных светом дефектов.

Концентрация водорода позволяет контролировать структуру пленки кремния. При малой концентрации происходит переход к микрокристаллическому состоянию материала. Ширина запрещенной зоны микрокристаллического кремния ($\mu\text{c-Si}$) приближается к значению для c-Si . Но из-за внутреннего рассеяния на микрокристаллах оптическое поглощение у $\mu\text{c-Si}$ почти на порядок выше, чем у c-Si . Благодаря пассивации за счет высокого содержания водорода границы зерен не оказывают сильного влияния на диффузионную длину носителей заряда.

Оказывается, что свойства $\alpha\text{-Si}$ в первую очередь определяются содержанием водорода, а не самим процессом его получения. В настоящее время попытки повышения КПД СЭ на основе $\alpha\text{-Si}$ предпринимаются в основном за счет дизайна устройства. Типичная структура и соответствующая зонная диаграмма СЭ на основе $\alpha\text{-Si}$ приведены на рис. 4.24.

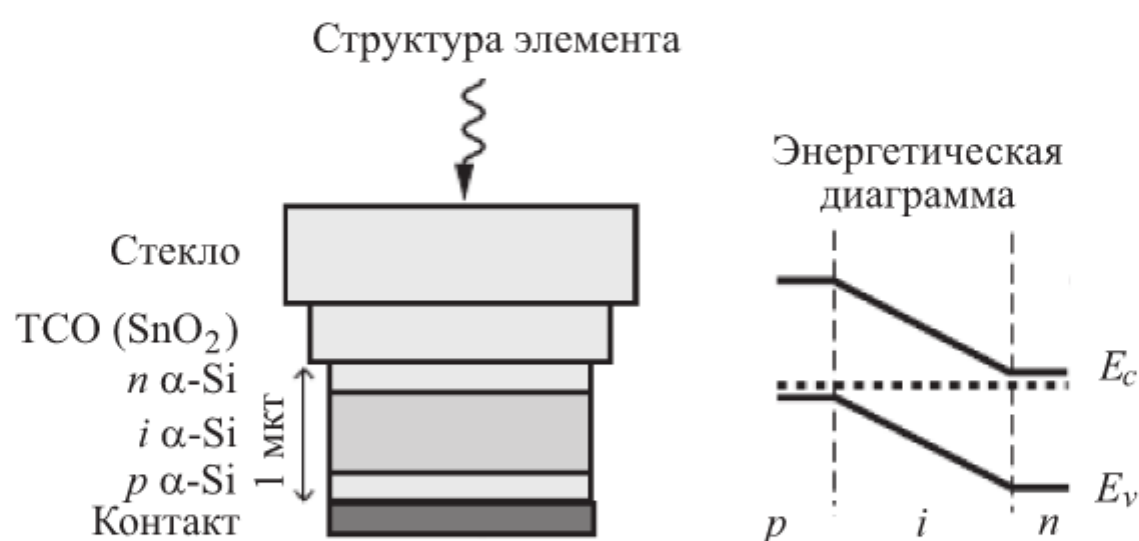


Рис. 4.24. Схематическое изображение СЭ на основе аморфного кремния и соответствующая энергетическая диаграмма

Сбор фотогенерированных носителей заряда осуществляется фактически за счет дрейфовой составляющей без заметного вклада диффузионной составляющей. В связи с этим для эффективного сбора носителей заряда необходимо достаточно протяженное внутреннее электрическое поле. Оно создается p - i - n -структурой — структурой, в которой между слоями n -типа и p -типа проводимости находится слой собственного нелегированного полупроводника (i -область). В силу малой диффузионной длины и для обеспечения достаточной величины встроенного поля в i -области указанные слои $\alpha\text{-Si}$ должны

быть тонкими (порядка нескольких сотен нанометров). Проблемы с поглощением в таком тонком слое могут быть решены с помощью переотражения света (см. рис. 4.20). На основе α -Si создаются также тандемные СЭ (см. ниже), что позволяет улучшить сбор фотогенерированных носителей за счет уменьшения толщины отдельных элементов. Солнечные элементы на основе аморфного кремния могут быть получены на гибких подложках, что расширяет область их применимости.

Дальнейшее развитие СЭ на основе α -Si в основном связано с прогрессом в следующих областях:

- разрешение проблемы со стабильностью характеристик и понимание механизма Стеблера – Вронского;
- изучение структурных свойств материала на границе между аморфным и кристаллическим состоянием;
- оптимизация тандемных СЭ.

Интересной разработкой является сочетание технологий α -Si и c-Si в одной гетероструктуре (рис. 4.25).



Рис. 4.25. Схематическое изображение СЭ на основе гетероструктуры α -Si / c-Si / α -Si

Поглощение солнечного света происходит в основном в пластине моно- или мультикристаллического кремния, но пластина c-Si контактирует с обеих сторон с пленками α -Si. Это позволяет добиться хорошей пассивации поверхности и, как следствие, низкой скорости поверхностной рекомбинации.

4.1.5. Теллурид кадмия

Ширина запрещенной зоны CdTe составляет 1,5 эВ – почти идеальное значение для однопереходного СЭ (см. рис. 4.3). Являясь прямозонным полупроводником, CdTe обладает до-

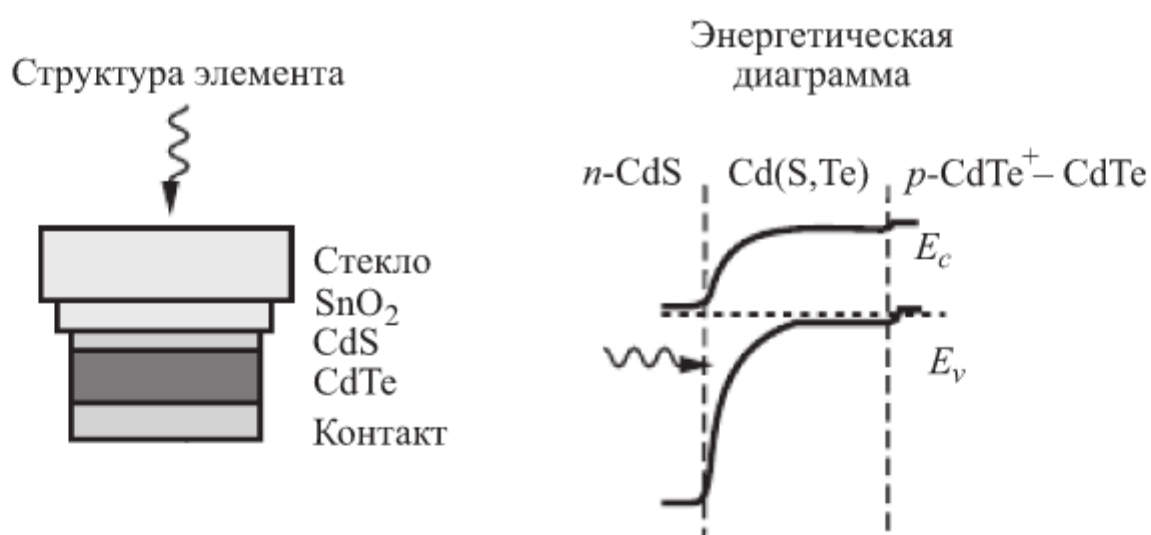


Рис. 4.26. Схематическое изображение СЭ на основе гетероструктуры CdS / CdTe

вольно высоким коэффициентом поглощения и поэтому может быть использован в виде тонких пленок, достаточных для интенсивного поглощения света. В отличие от многих других полупроводников семейства II–VI, теллурид кадмия может быть получен как *n*-, так и *p*-типа.

На основе теллурида кадмия существуют различные типы СЭ: с гомогенным переходом, барьером Шоттки, а также гетеропереходами в сочетании с Cu_2Te , CdS и ITO (прозрачным проводящим оксидом – смесью оксидов индия и олова). Схема наиболее распространенной структуры СЭ на основе CdTe, в которой реализован гетеропереход CdS / CdTe, приведена на рис. 4.26.

Тонкие пленки CdS и CdTe могут быть достаточно просто получены различными способами, что открывает широкие возможности для оптимизации и удешевления СЭ. Среди методов нанесения CdTe наиболее часто используются методы сублимации в замкнутом объеме, химического осаждения, напыления, электроосаждения, магнетронного напыления, трафаретной печати.

Примечательно, что большую эффективность имеют СЭ на основе мультикристаллического CdTe, а не монокристаллического CdTe, вероятно, потому, что границы зерен позволяют увеличить сбор фотогенерированных неосновных носителей заряда за счет существования электрического барьера на границах зерен. Это делает СЭ на основе соединений II–VI группы элементов, как правило, менее чувствительными к границам зерен, чем СЭ на основе соединений III–V или материалов IV группы.

Поскольку свойства пленок CdTe слабо зависят от наличия дефектов и границ зерен, то такие простые процессы, как

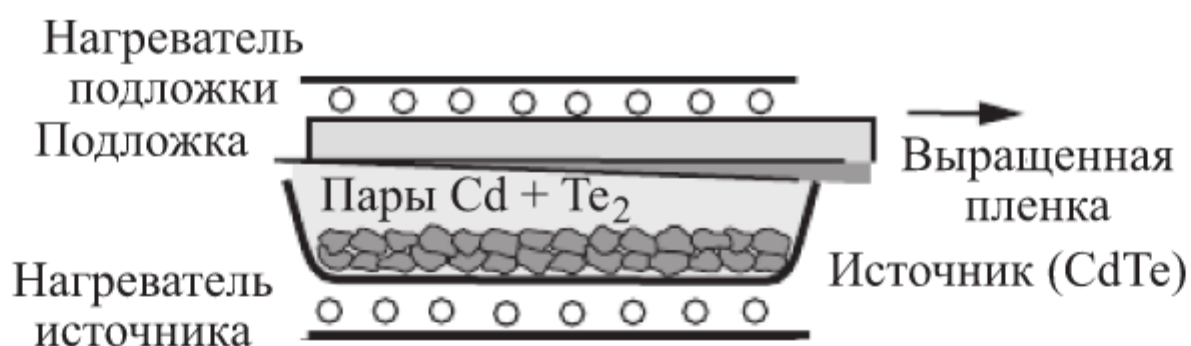


Рис. 4.27. Схема реактора для непрерывного осаждения CdTe методом сублимации в замкнутом объеме

электроосаждение и трафаретная печать, являются хорошей предпосылкой для крупномасштабного производства.

Однако самое высокое качество пленок CdTe и, следовательно, наибольшая эффективность СЭ на их основе достигаются методом сублимации в замкнутом объеме, когда подложка для осаждения и источники испаряемого материала находятся очень близко друг к другу с относительно небольшой разницей в температуре, так что рост пленки происходит в равновесных условиях (рис. 4.27).

Фотоактивные слои CdTe для СЭ обычно осаждаются на стеклянные подложки, покрытые TCO (SnO_2 или оксид индия и олова) (см. рис. 4.26). Для высокоэффективных СЭ используется подслой очень тонкой химически осажденной пленки CdS. Она может быть предварительно получена также методом сублимации в замкнутом объеме. Однако в данном случае слой CdS толще, что приводит к росту в нем оптических потерь. Схематическое строение типичного СЭ на основе CdTe показано на рис. 4.26.

Основными технологическими этапами производства СЭ CdS / CdTe солнечных батарей являются:

- формирование гетероперехода CdS / CdTe;
- перекристаллизация пленок;
- формирование стабильных тыльных контактов.

Формирование гетероперехода является ключевым этапом создания эффективного СЭ. На границе раздела CdS / CdTe происходит перемешивание CdS и CdTe, в результате образуется не резкий, а плавный гетеропереход (см. рис. 4.26). Взаимодиффузия слоев CdS и CdTe в процессе формирования гетероперехода, так же как и последующая обработка в CdCl_2 , определяет электрические свойства СЭ. Перекристаллизация пленок CdTe с добавлением CdCl_2 применяется для увеличения размера зерен. С целью формирования стабильных тыльных контактов к широкозонному полупроводнику CdTe *p*-типа ис-

пользуется химическая обработка для создания обогащенной Те поверхности, комбинированная с осаждением Sb, C или Cu.

Несмотря на широкие возможности усовершенствования технологии производства CdTe-СЭ, что выгодно отличает их от СЭ на основе α -Si, c-Si и $A^{III}B^V$ -полупроводников, существуют нетехнические проблемы, связанные с токсичностью Cd и в меньшей степени Те, хотя само соединение CdTe является достаточно стабильным и безвредным. Это затрудняет распространение CdTe-СЭ, тем более что в будущем мировое сообщество планирует отказаться от использования Cd в промышленности.

4.1.6. Твердые растворы $Cu(In, Ga)(S, Se)_2$

Сложная технология производства СЭ основана на тройных полупроводниковых соединениях со структурой халькопирита $CuInSe_2$, $CuGaSe_2$, $CuInS_2$ и их твердых растворах $Cu(In, Ga)(S, Se)_2$ (CIGSS). Многокомпонентные полупроводниковые соединения CIGSS вызывают особый интерес с точки зрения их использования в качестве фотоактивного слоя в СЭ, что обусловлено следующими основными причинами:

- E_g твердых растворов CIGSS изменяется за счет варьирования соотношения компонентов от 1,0 до 2,4 эВ и таким образом может быть согласована с оптимальным значением 1,2–1,6 эВ;
- высокие значения показателя поглощения света ($3 \cdot 10^5$ – $6 \cdot 10^5$ см⁻¹) в сопоставлении с известными полупроводниками, как следствие – низкая материалозатратность (толщина фотоактивного СЭ может составлять 2–5 мкм);
- получение пленок CIGSS различными методами на промышленном технологическом оборудовании, при этом сравнительно просто могут быть сформированы СЭ с КПД 14–17%;
- стабильность характеристик при долговременном воздействии солнечного излучения и высокая радиационная стойкость.

Поликристаллический слой CIGSS p -типа проводимости является основой СЭ, осуществляя поглощение падающего света и генерацию носителей заряда (рис. 4.28). Типичные СЭ на основе CIGSS осаждаются на стеклянные подложки, покрытые Mo. Особенность CIGSS-СЭ – лицевой слой имеет относительно большую ширину запрещенной зоны (3,3 эВ в случае использования ZnO), поэтому он прозрачен для значительной части солнечного спектра. Ширина запрещенной зоны бу-

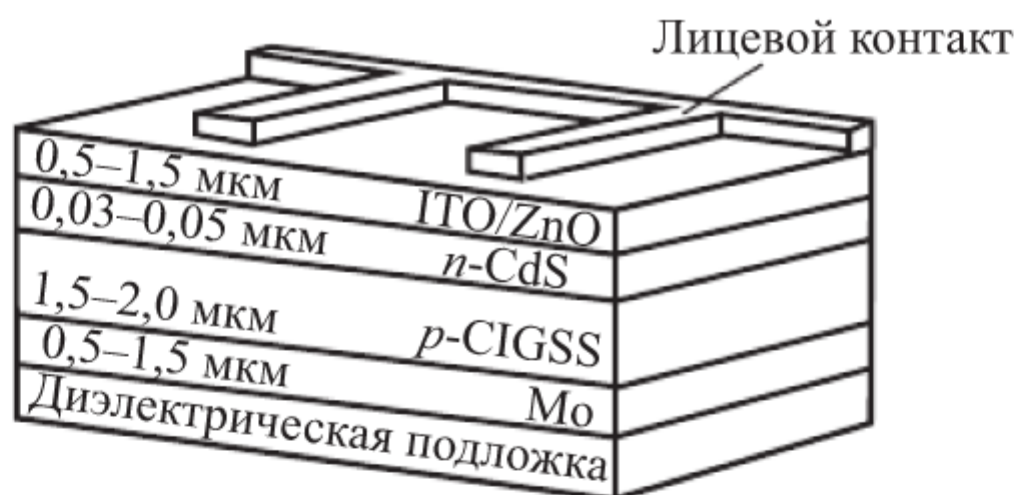


Рис. 4.28. Схематическая структура СЭ на основе $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$:

$$E_g(\text{ZnO}) = 3,3 \text{ эВ}; E_g(\text{CdS}) = 2,4 \text{ эВ}; E_g(\text{CIGSS}) = 1,0\text{--}2,4 \text{ эВ}$$

ферного слоя также достаточно велика (2,4 эВ для CdS). Если учесть, что толщина буферного слоя составляет лишь несколько десятков нанометров, то ослаблением видимого и инфракрасного излучения в нем можно пренебречь. В данном случае ограничиваются рассмотрением процессов генерации и сбора носителей заряда в слое CIGSS.

Фазовый состав, электрические и оптические свойства тонких пленок CuInSe_2 в значительной мере определяются соотношениями компонентов соединения, что делает исключительно важным их контроль в процессе синтеза пленок. В случае недостатка меди образуются вакансии меди V_{Cu} , имеющие акцепторные уровни в запрещенной зоне, что обеспечивает *p*-тип проводимости. При избытке меди в пленке образуются селениды меди Cu_2Se и CuSe , шунтирующие полупроводниковый слой. В случае избытка индия на поверхности происходит формирование новой фазы CuIn_3Se_5 с упорядоченной дефектной структурой и шириной запрещенной зоны около 1,3 эВ, обладающей проводимостью *n*-типа. Наилучшую эффективность имеют СЭ с поглощающим слоем, в котором атомные соотношения Cu и In составляют $0,86 \leq \text{Cu/In} \leq 0,96$.

При замещении атомов In атомами Ga либо атомов Se атомами S происходит искажение кристаллической решетки и энергетических характеристик в соответствии с новым элементным составом, что приводит к изменению плотности поверхностных и объемных электронных состояний, удельного сопротивления (рис. 4.29). Наиболее ярко изменение энергетических характеристик при добавках Ga и S проявляется в изменении ширины запрещенной зоны. Благодаря этому в случае твердых растворов CIGSS возможно создание тонких пленок с изменяемой по глубине слоя шириной запрещенной

зоны, что является перспективным способом повышения КПД СЭ. Например, внедрение Ga в CuInSe_2 способствует образованию у тыльного контакта области с повышенной шириной запрещенной зоны, что увеличивает напряжение холостого хода и создает ускоряющее (тянущее) поле для неосновных носителей, сокращающее рекомбинационные потери.

Способ получения пленок, как правило, оказывает значительное влияние на их свойства и стоимость. Существует множество методов нанесения поглощающих пленок CIGSS для СЭ, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. Среди них основными, наиболее пригодными для промышленного внедрения, являются соиспарение из нескольких источников и селенизация / сульфидизация (термическая обработка в парах Se и S) металлических пленок Cu–In–Ga. Ключевая проблема синтеза пленок CIGSS – контроль соотношения компонентов, так как даже незначительное отклонение состава от стехиометрии может привести к существенному изменению параметров и характеристик СЭ.

Главное назначение буферного слоя СЭ – создание электрического перехода с поглощающим слоем при наименьшем затемнении последнего. Оптимальным материалом для буферного слоя служат широкозонные полупроводники с минимальным оптическим поглощением и проводимостью *n*-типа. Для уменьшения поглощения света и наилучшего собирания зарядов, генерированных в поглотителе, толщину буфера стремятся оптимизировать. Стандартным материалом для буферного слоя CIGSS-СЭ является тонкий (10–80 нм) слой CdS, наносимый, как правило, осаждением в химической ванне. В последнее время в мире наметилась тенденция выведения из промышленного производства Cd и его соединений. В связи с этим повсеместно ведутся интенсивные научные исследования, направленные на замену CdS экологически безопасным соединением. Проводимые в данном направлении работы по-

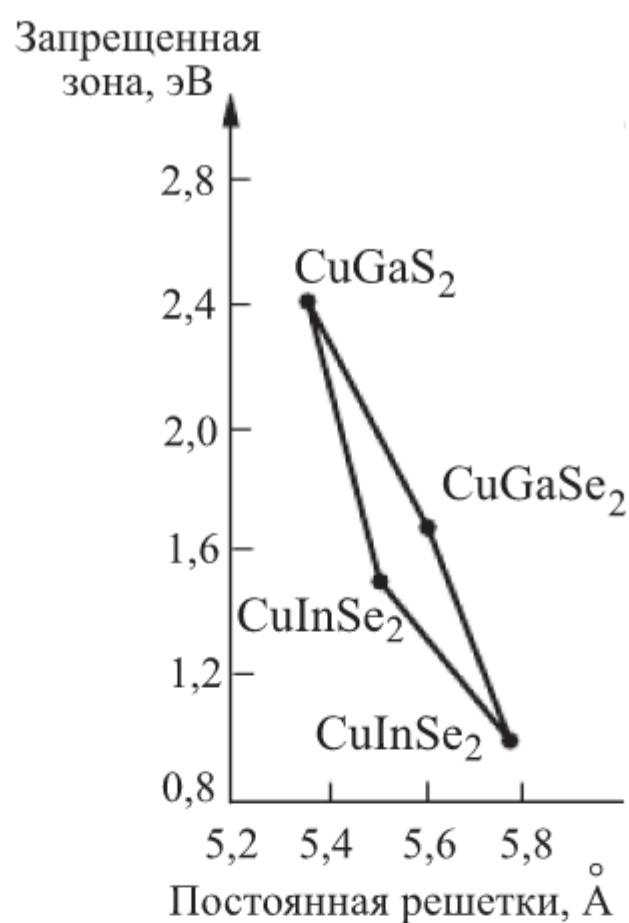


Рис. 4.29. Параметры твердых растворов $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$

зволили выделить несколько перспективных материалов для буфера, среди которых ZnO , SnO_2 , $\text{Sn}(\text{S},\text{O})_2$, In_2S_3 , $\text{In}(\text{OH})_3$, ZnSe , ZrO_2 , $\text{In}(\text{OH})\text{S}$, In_xSe_y , CuAlSe_2 , ZnS .

Солнечные элементы на основе CIGSS обладают потенциалом для дальнейшего усовершенствования как за счет модификации свойств материала, так и за счет улучшения используемых технологических операций, поскольку в силу отсутствия интереса к CIGSS со стороны твердотельной электроники оптимальная технология синтеза пленок CIGSS пока не определена. Это выгодно отличает CIGSS от традиционных фотоактивных материалов, так как дальнейшая работа по усовершенствованию CIGSS-СЭ неизбежно должна привести к улучшению их характеристик в отличие от других типов СЭ, которые уже достигли (или почти достигли) оптимальной технологии производства и оптимальной конструкции. Вместе с тем недостатком СЭ данного типа является использование достаточно редкого элемента In, что стимулирует поиски новых полупроводниковых материалов, способных выступать в качестве эффективных оптических поглотителей на основе полупроводниковых соединений типа $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$.

4.1.7. Иные виды фотовольтаических устройств

Тандемные солнечные элементы и концентраторные системы. Эффективность СЭ может быть значительно повышена путем создания тандема из нескольких элементов с различной шириной запрещенной зоны таким образом, чтобы ее значение уменьшалось от фронтального СЭ к тыльному. В данном случае каждый СЭ, входящий в тандем, преобразует свою часть солнечного спектра с максимальной эффективностью. Использование тандема позволяет уменьшить толщину каждого отдельного СЭ и улучшить сбор фотогенерированных носителей заряда. В качестве примера на рис. 4.30 представлен тандемный СЭ на основе аморфного кремния.

Создание нескольких СЭ с различной шириной запрещенной зоны в одном стеке возможно за счет использования разных материалов, изготовления твердых полупроводниковых растворов с неравнозначным соотношением компонентов, легирования. Например, в случае применения $\alpha\text{-Si}$ ширина запрещенной зоны может быть увеличена путем легирования углеродом. Уменьшения ширины запрещенной зоны примерно до 1,5 эВ можно добиться, используя сплав с Ge.

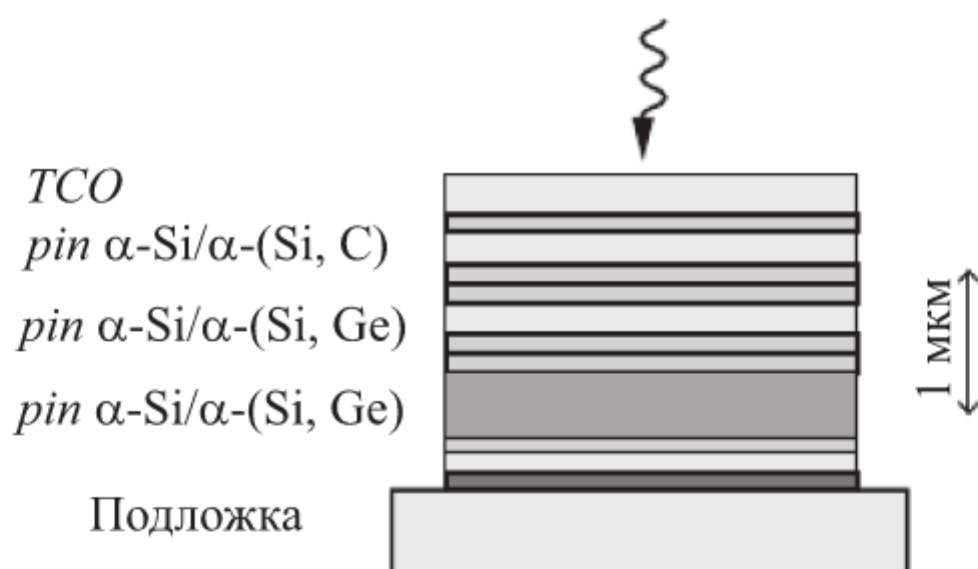


Рис. 4.30. Структура типичного тандемного СЭ на основе аморфного кремния

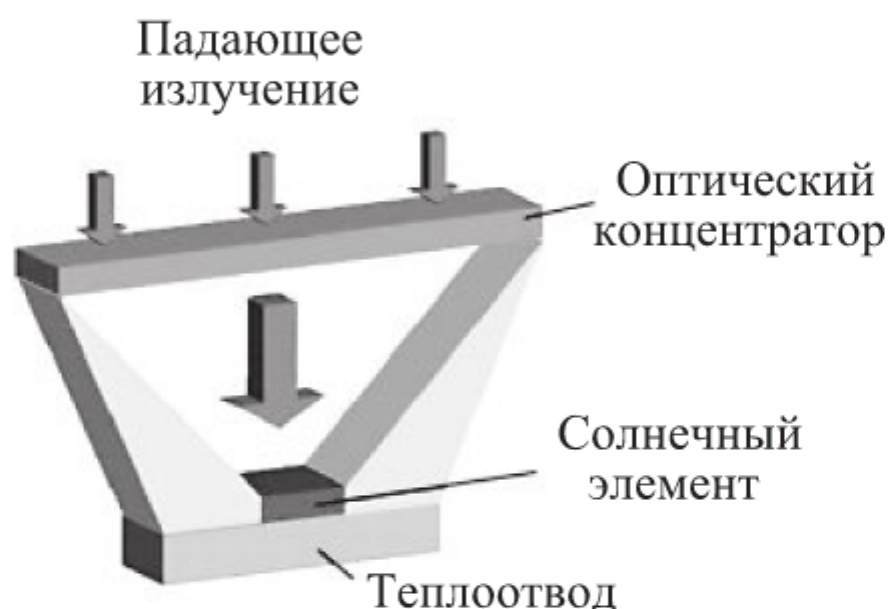


Рис. 4.31. Принцип концентратора солнечного излучения

Тандемные СЭ имеют высокую стоимость. Однако использование концентраторов солнечного излучения позволяет уменьшить стоимость фотоэлектрической системы в целом.

В фотовольтаических концентраторах (рис. 4.31) с помощью оптических элементов осуществляется фокусировка солнечного излучения на СЭ.

Стоимость единицы площади оптических элементов для фокусировки существенно меньше стоимости единицы площади СЭ. В связи с этим, если коэффициент концентрации достаточно высок, то стоимость СЭ не вносит большого вклада в стоимость фотоэлектрической системы и, следовательно, целесообразно использование дорогих, но эффективных СЭ.

Отметим, что именно с применением тандемных СЭ в настоящее время получена наибольшая эффективность фотоэлектрического преобразования.

Сенсибилизированные красителями солнечные элементы. Механизм работы сенсибилизированных красителем СЭ

основан на процессе быстрой фотоэлектрохимической регенерации. Главное отличие этого типа СЭ в том, что функциональный элемент, который отвечает за поглощение света (краситель) отделен от элемента, отвечающего за транспорт носителей заряда. Солнечные элементы данного типа, как правило, состоят из дешевых материалов и не требуют сложной аппаратуры при производстве. Они имеют достаточно простую структуру: два электрода и электролит. Один электрод представляет собой прозрачную электропроводящую подложку с нанесенным широкозонным полупроводником (как правило, TiO_2 или ZnO), имеющим развитую поверхность, и насыщенным красителем. Второй электрод представляет собой прозрачную электропроводящую подложку (рис. 4.32). Работа такого СЭ напоминает фотосинтез, поскольку основывается на окислительно-восстановительной реакции в электролите.

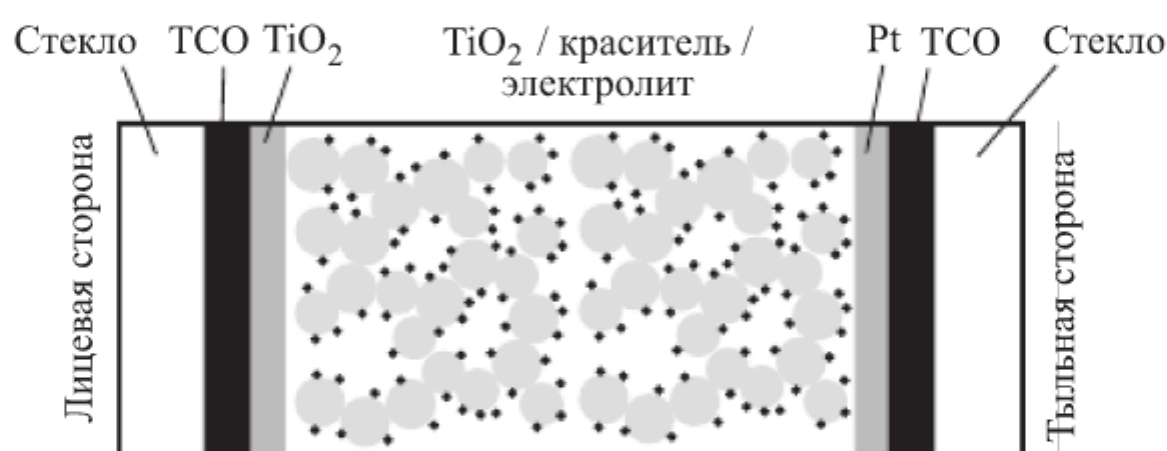


Рис. 4.32. Принцип работы сенсibilизированного красителем солнечного элемента

Излучение проходит сквозь электропроводящий стеклянный электрод и приводит к возбуждению красителя с последующей инжекцией электронов в TiO_2 . Инжектированные электроны мигрируют к переднему электроду (прозрачный проводящий оксид TCO) и дают вклад в фототок. Молекула красителя при этом окисляется. Восстановление молекулы красителя происходит в результате окислительно-восстановительной реакции в электролите на основе органического растворителя и окислительно-восстановительной пары иодид — трийодид. Электролит также выполняет функции переноса заряда между тыльным электродом (TCO на стекле) и молекулами красителя. Тыльный электрод обычно покрывают платиной, выступающей в качестве катализатора окислительно-восстановительной реакции.

Известно, что только непосредственно присоединенные к поверхности полупроводника молекулы красителя в состоянии эффективно инжектировать носители заряда в полупроводник с квантовым выходом более 90%. Поскольку общее поглощение света монослоем красителя очень мало, эффективность фотоэлектропреобразования такого СЭ в данном случае не превышает 1%. Этот недостаток можно частично нивелировать за счет модификации морфологии поверхности слоя TiO_2 – создания нанопористой развитой поверхности с большим коэффициентом шероховатости.

Преимуществом концепции сенсibilизированных красителем СЭ является то, что механизм фото-ЭДС базируется на транспорте основных носителей в отличие от транспорта неосновных носителей в обычных неорганических СЭ. Значит, объемная или поверхностная рекомбинация носителей заряда незначительна.

Для успешной коммерциализации таких СЭ необходимо решение вопросов стабильности и замены жидкого электролита гелеобразным электролитом, твердотельным электролитом или проводящим полимерным материалом.

Органические солнечные элементы. Органические СЭ можно разделить на молекулярные и полимерные.

Органические материалы (например, сопряженные полимеры, молекулярные органические стекла) способны проявлять полупроводниковые свойства. Данные материалы могут обладать высокими значениями коэффициента оптического поглощения, что дает возможность производства очень тонких СЭ (существенно меньше микрометра). При этом многообразие таких органических соединений практически бесконечно. Ожидается, что их использование позволит добиться простого крупномасштабного производства с низкотемпературными процессами и очень низкими затратами. Создание элементов большой площади, что всегда представляло проблему с неорганическими СЭ, в случае органических СЭ может быть достаточно простым. Учитывая тот факт, что уже созданы эффективные светоизлучающие пленки из пластмасс, существует реальная возможность достижения в таких материалах эффективного обратного процесса – фотоэлектрического преобразования. В состоянии разработки находится множество вариантов таких материалов и основанных на них концепций. Несмотря на некоторые неразрешенные фундаментальные проблемы и тот факт, что исследования в этом на-

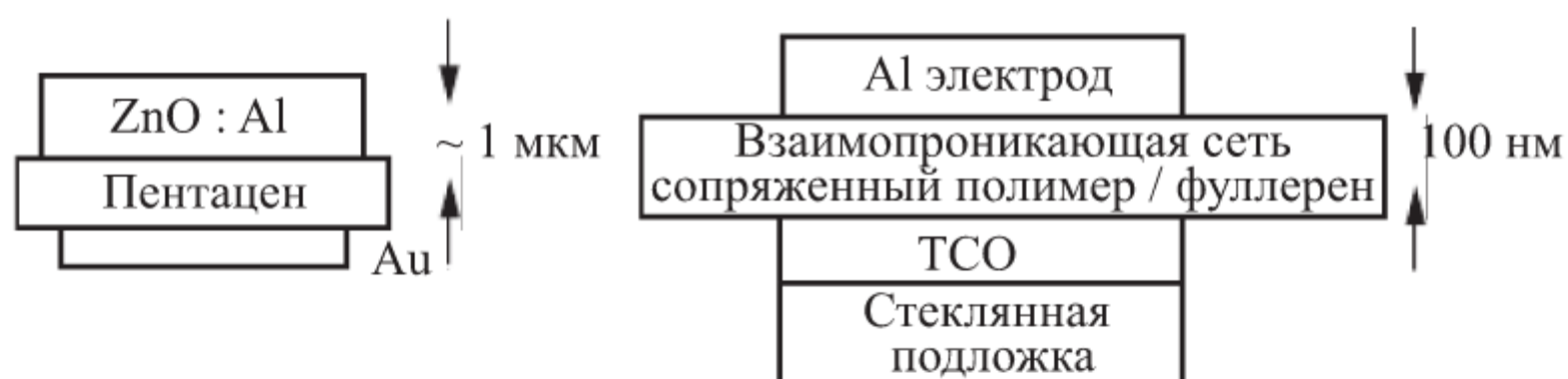


Рис. 4.33. Органические СЭ:

а – монокристаллический гетеропереход; б – взаимопроникающая сеть сопряженный полимер / фуллерен

правлении только начаты, растущий интерес в значительной степени стимулирует развитие вышеупомянутых СЭ.

Ширина фотоактивного слоя в органических СЭ значительно меньше, чем в неорганических, поэтому используются взаимопроникающие сети с модифицированным фуллереном C_{60} . Фуллерены являются эффективными акцепторами электронов для фотовозбужденных сопряженных полимеров – квантовая эффективность разделения зарядов близка к единице. Композиции фуллеренов и сопряженных полимеров осаждаются на покрытую ИТО полимерную или стеклянную подложку (рис. 4.33).

Для широкого практического использования СЭ данного типа необходимо разработать пути существенного повышения их эффективности и увеличения долговременной стабильности.

* * *

Доминирующим материалом на мировом рынке фотовольтаики был и остается кремний, особенно в его кристаллической форме, но также растет значение аморфного кремния. Производство кремниевых СЭ по-прежнему зависит от сырьевой базы полупроводниковой промышленности. Разработаны различные способы отливки и кристаллизации объемного и ленточного кремния. Однако кристаллический кремний все еще имеет опеределенный потенциал для оптимизации производства, особенно в виде тонких пленок. Большие надежды связываются с тонкопленочными СЭ. Аморфный кремний и халькогениды металлов являются наиболее перспективными материалами для таких СЭ. Многие концепции и материалы все еще находятся в стадии исследования. Некоторые из них могут привести к гораздо более высокой эффективности и низкой стоимости в ближайшее время. Фотовольтаике предстоит еще долгий путь до достижения весомого вклада в мировое производство электроэнергии. Однако есть все основания полагать, что данная задача является обязательной для дальнейшего развития человечества.

4.2. Материалы и устройства для теплового преобразования солнечной энергии

Солнечные коллекторы – особый вид теплообменников, которые преобразуют энергию солнечного излучения во внутреннюю энергию транспортной среды (воздух, вода или масло), проходящей через коллектор. Энергия, полученная таким способом, обычно используется в системах горячего водоснабжения, кондиционирования космических аппаратов, а также в тепловых резервуарах.

Солнечные коллекторы можно разделить на следующие основные типы:

- стационарные коллекторы – могут быть плоскими (степень концентрации солнечного излучения равна единице) либо трубчатыми с параболическим концентратором и степенью концентрации солнечного излучения от 1 до 5;

- следящие за Солнцем коллекторы-концентраторы – могут быть разделены на системы одноосного и двухосного слежения. В коллекторах с одноосным слежением применяются трубчатые нагреватели, а с двухосным слежением – точечные. Такие системы комплектуются эффективными концентраторами: в коллекторах с трубчатым нагревателем и одноосным слежением степень концентрации солнечного излучения достигает 50, в коллекторах с точечным нагревателем и двухосным слежением – 1500.

Солнечные коллекторы имеют разнообразные конструкции из различных материалов. Могут быть использованы различные жидкие и газообразные теплоносители. Но их основной целью является сбор как можно большего количества энергии с наименьшими экономическими затратами. Коллектор также должен иметь длительный эффективный срок службы, несмотря на пагубное воздействие солнечного излучения, коррозию, засорение системы циркуляции теплоносителя вследствие его кислотности или щелочности либо вследствие его замерзания, осаждения пыли и влаги на остеклении, поломки остекления из-за перепада температур, града, вандализма или других причин.

Типичный плоский солнечный коллектор показан на рис. 4.34. Солнечное излучение, пройдя через прозрачное защитное покрытие, поглощается поверхностью нагревательного элемента (поглотителя). Поглощенная нагреваемой пластиной энергия передается затем прокачиваемой по трубкам жидко-



Рис. 4.34. Схема плоского солнечного коллектора

сти. Трубки для прокачки жидкости либо привариваются к нагреваемой пластине, либо являются ее неотъемлемой частью.

Прозрачное защитное покрытие используется для уменьшения конвекционных потерь от поглощающей пластины. Оно также снижает излучательные потери от коллектора, так как является прозрачным для коротковолнового солнечного излучения и непрозрачным для длинноволнового теплового излучения, испускаемого поглощающей пластиной (парниковый эффект).

Коллекторы данного типа обычно жестко ориентированы на юг в северном полушарии и на север – в южном. Оптимальный угол наклона коллектора к горизонту равен широте местности с небольшой вариацией в зависимости от особенностей применения. Основные элементы таких коллекторов представлены на рис. 4.35.

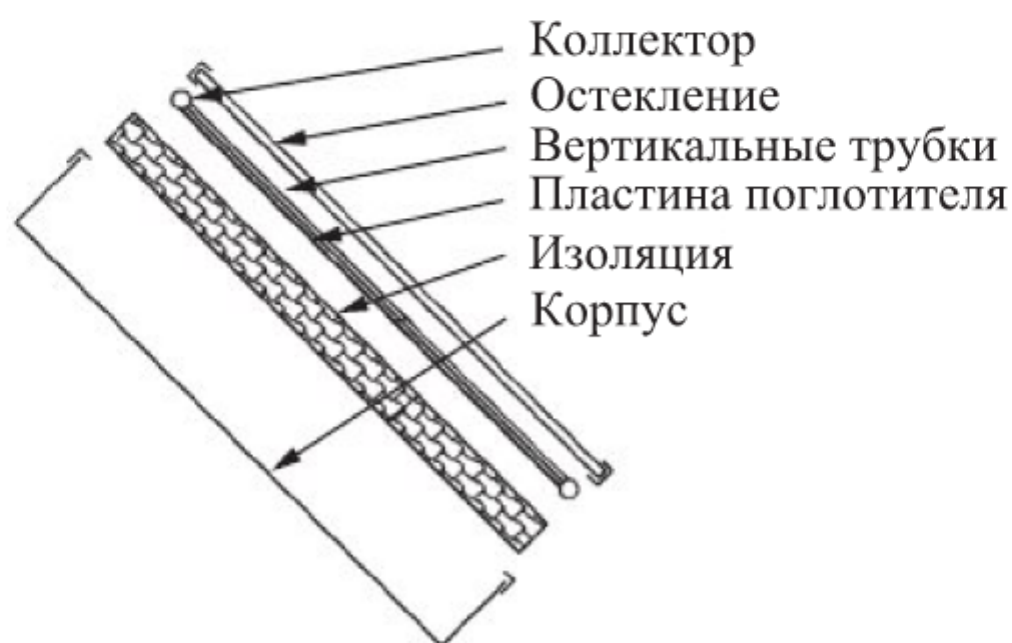


Рис. 4.35. Основные элементы плоского солнечного коллектора

В качестве прозрачного защитного покрытия традиционно используется стекло, поскольку оно способно пропускать до 90% падающей солнечной радиации и в то же время практически не пропускает длинноволновое излучение от нагретого коллектора. Стекла с низким содержанием железа имеют относительно высокое пропускание для солнечного излучения (примерно 0,85–0,90 при нормальном падении) и, по существу, равное нулю пропускание для длинноволнового теплового излучения (5,0–50 мкм), испускаемого нагретой поверхностью.

Некоторые пластмассы в коротковолновой области обладают высоким коэффициентом пропускания, однако в области длинноволнового теплового излучения – полосами пропускания. Применение пластмасс обычно ограничивают рабочие температуры коллектора. Кроме того, лишь немногие из них стойки к ультрафиолетовому излучению солнца. Однако по отношению к стеклу пластмассы менее хрупки, а в виде тонких пленок очень гибки и имеют малую массу.

Использование просветляющих покрытий и текстурирование поверхности также может улучшить поглощение излучения коллектором. Прошедшее через стекло излучение поглощается нагреваемой коллекторной пластиной. В свою очередь, коллекторная пластина отдает тепло циркулирующему теплоносителю. При этом важным фактором является минимизация потерь тепла как за счет теплового излучения обратно через прозрачное покрытие, так и за счет разогрева задней части корпуса коллектора. Коэффициент поглощения солнечного излучения поверхностью коллектора определяется природой и цветом покрытия, углом падения излучения. Обычно применяется черный цвет, однако по эстетическим причинам покрытия могут быть различных цветов.

Поглотитель – ключевой элемент всей конструкции коллектора. Его роль заключается в преобразовании энергии видимого и ИК-излучения в тепло (фототермическое преобразование). Это требует, с одной стороны, использования для поглотителей материалов с высоким значением коэффициента поглощения поверхности в спектральном диапазоне излучения Солнца. С другой стороны, в области длинных волн теплового излучения от поверхности поглотителя для минимизации энергетических потерь требуется малое значение коэффициента поглощения, а следовательно, и коэффициента излучения. Кроме того, материал поглотителя должен обеспечить эффективную теплопередачу к теплоносителю и быть температуростойким. Наиболее популярными материалами для абсорберов

являются медь и алюминий благодаря своей теплопроводности и другим свойствам. Самое простое решение для повышения коэффициента поглощения – покраска в черный цвет поверхности поглотителя, обращенной к падающему излучению. С увеличением рынка солнечных коллекторов более распространенными в будущем могут быть альтернативные материалы (полимеры и нержавеющая сталь), селективные покрытия.

Работу селективных поглотителей можно понять, если рассмотреть зависимость поглотательной и излучательной способностей от длины волны. При заданной длине волны λ мономатические коэффициенты поглощения (поглотательная способность) α_λ и излучения (излучательная способность) ε_λ равны в соответствии с законом Кирхгофа для теплового излучения:

$$\alpha_\lambda = \varepsilon_\lambda.$$

При этом подавляющая доля энергии излучения Солнца, достигающего земной поверхности, приходится на видимый и ближний ИК-диапазон, в то время как более холодная поверхность (в сравнении с поверхностью Солнца) поглотителя испускает излучение в ИК-диапазоне с существенно большими длинами волн, что определяется законом смещения Вина:

$$\lambda_{\max} T = b,$$

где $\lambda_{\max}$ – длина волны для максимума спектра излучения; T – термодинамическая температура излучающего черного тела; b – константа пропорциональности (постоянная смещения Вина).

Для различных длин волн поглотательная и излучательная способности могут отличаться. Спектральные зависимости коэффициента поглощения (излучения) используются для оптимизации работы солнечных коллекторов.

В табл. 4.1 приведены средние значения для различных поверхностей коэффициента поглощения в спектральном диапазоне солнечного излучения α_S и коэффициента излучения в длинноволновом ИК-диапазоне ε_I . Для хороших селективных поглотителей требуется большое значение отношения α_S / ε_I .

Для непрозрачных материалов (коэффициент пропускания $\tau = 0$) в соответствии с законом сохранения энергии сумма коэффициентов поглощения α_λ и отражения ρ_λ должна быть равна единице (табл. 4.1):

$$\alpha_\lambda + \rho_\lambda = 1.$$

Таблица 4.1. Оптические свойства поглотителей

Материал	Солнечное излучение		Длинноволновое ИК-излучение		α_S / ε_I
	$\alpha_S(\varepsilon_S)$	ρ_S	$\alpha_I(\varepsilon_I)$	ρ_I	
Селективный поглотитель:					
черный никель	0,88	0,12	0,07	0,93	12,57
черный хром	0,87	0,13	0,09	0,91	9,67
алюминий	0,70	0,30	0,07	0,93	10,00
нитрид / оксид титана	0,95	0,05	0,05	0,95	19,00
Неселективный поглотитель	0,97	0,03	0,97	0,03	1,00

Одной из основных проблем создания солнечных коллекторов является получение хорошего теплового контакта между трубками с циркулирующим теплоносителем и пластинами поглотителя без существенных затрат на рабочую силу и материалы. Наиболее часто для создания коллекторных пластин используются медь, алюминий и нержавеющая сталь – материалы с высокими значениями теплопроводности. Если же вся поверхность поглотителя находится в контакте с теплоносителем, то теплопроводность материала уже не имеет столь существенного значения.

Трубчатые коллекторы с параболическим концентратором обладают способностью отражать на поглотитель все падающее излучение в широких пределах (рис. 4.36). Это позволяет стационарному коллектору эффективно работать при изменении положения Солнца без использования системы слежения.

Две обращенные друг к другу параболические секции концентратора могут принимать входящее излучение в относительно широком диапазоне углов. Благодаря нескольким внутренним отражениям любое излучение, падающее на коллектор в пределах некоторого угла, попадает на поверхность поглотителя, расположенного в нижней части коллектора. Поглотитель, как правило, представляет собой цилиндр (рис. 4.36) с прокачиваемым теплоносителем. От

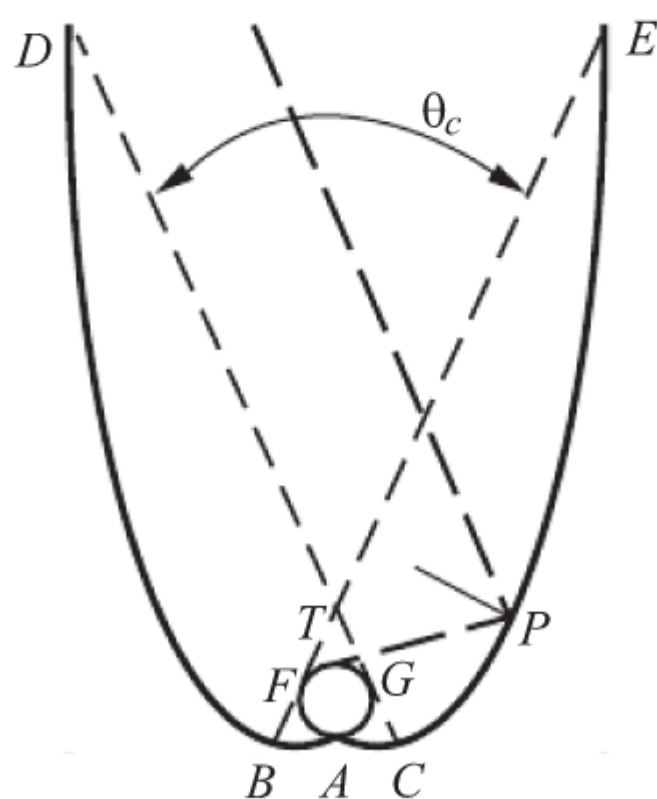


Рис. 4.36. Схема коллектора с параболическим концентратором



Рис. 4.37. Параболический коллектор-концентратор с одноосным слежением

верхней части концентратора относительно малая доля излучения достигает поглотителя, поэтому часто используется более дешевая укороченная версия концентратора.

Угол приема θ_c определяется как угол между крайними направлениями, под которыми излучение от источника света сходится в поглотителе. Ориентация коллектора связана с его углом приема. Кроме того, такой коллектор может быть стационарным или с системой слежения. В случае стационарного коллектора оптимальным является расположение длинной оси (ось, параллельная трубке для прокачки теплоносителя) с востока на запад и ориентация концентратора в сторону экватора под углом к горизонту, равным широте местности.

В то же время при использовании коллектора совместно со следящей системой оптимально расположение длинной оси с севера на юг и отслеживание положения Солнца поворотом вокруг этой оси – коллектор-концентратор с одноосным слежением (рис. 4.37).



Рис. 4.38. Параболический коллектор-концентратор с двуосным слежением и точечным нагревателем

Параболический коллектор-концентратор с двуосным слежением и точечным нагревателем схематически показан на рис. 4.38. В точке фокуса такого параболического концентратора располагается приемник, на который концентрируется все нормально падающее на концентратор излучение. В связи с этим для данного типа коллектора необходимо двуосное слежение за положением Солнца.

4.3. Термоэлектрические материалы в энергетике

В понятие «термоэлектричество» входит совокупность явлений, в которых разность температур между двумя разнородными твердыми или жидкими веществами создает электрический потенциал, или, наоборот, электрический потенциал создает разность температур. Другими словами, это понятие относится к прямому преобразованию теплоты в электричество в твердых или жидких проводниках, а также к прямому нагреву или охлаждению контактов двух проводников пропускаемым током.

В современном техническом использовании термин «термоэлектричество» почти всегда подразумевает термоэлектрические явления Зеебека, Пельтье и Томсона. Данные эффекты характеризуются соответствующими коэффициентами, которые определяются параметрами контактов (спаев) между разнородными веществами, а также свойствами самих материалов. Они связаны между собой так называемыми соотношениями Кельвина (см. ниже).

К термоэлектрическим материалам (ТЭМ) относятся металлические и полупроводниковые сплавы и химические соединения, обладающие высокими значениями термоэлектрических параметров и применяемые в той или иной степени в современных термоэлектрических устройствах. Термоэлектрические материалы имеют три основные области применения: термоэлектрические генераторы (ТЭГ) для прямого преобразования тепла в электричество; термоэлектрические холодильники (ТЭХ) для преобразования электричества в холод; измерители температур (от температур, близких к абсолютному нулю, до тысяч градусов К).

В настоящее время есть две главные сферы, в которых термоэлектрические устройства могут использоваться в целях энергосбережения:

- преобразование в электричество отработанного (или «сбросового») тепла, чтобы снизить неэффективный выброс тепла (уровень теплового «загрязнения»);
- охлаждение с помощью таких устройств, как портативные холодильники, кулеры для напитков, охладители электронных узлов приборов и т.д.

Термоэлектрическими свойствами обладают практически все металлы, их химические соединения (оксиды, сульфиды, селениды, фосфиды, карбиды, интерметаллические соедине-

ния и др.) и сплавы, а также многие полупроводники. Деление ТЭМ на термопарные (для измерения низких и высоких температур) и материалы для ТЭГ и ТЭХ определяется величинами коэффициента термо-ЭДС (микровольты на Кельвины), температуры плавления, тепло- и электропроводности и механическими характеристиками.

К материалам для ТЭГ относятся теллуриды висмута, свинца, сурьмы и их твердые растворы; селениды висмута и сурьмы; теллурид германия, моносульфид самария, селенид гадолиния, станнид и силицид магния. В ТЭХ обычно используют теллурид висмута. Термопарные материалы включают ряд металлических сплавов из благородных и неблагородных металлов.

4.3.1. Эффекты Зеебека, Пельтье и Томсона

Эффект Зеебека. В цепи, состоящей из двух различных проводников (металла A и металла B), контакты (спай) которых находятся при разных температурах T_1 и T_2 , возникает термоэлектродвижущая сила (ТЭДС) V_{AB} (рис. 4.39); V_{AB} есть напряжение на концах разомкнутой цепи, т.е. когда один из контактов отсутствует, так как в замкнутой цепи ток и напряжение зависят от удельного электросопротивления проводов. Оно называется ТЭДС или ЭДС Зеебека, а само явление возникновения ТЭДС – эффектом Зеебека.

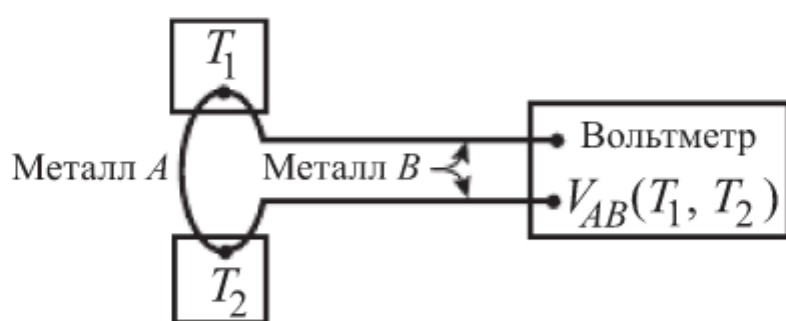


Рис. 4.39. Схематическое изображение измерения термоэлектродвижущей силы

Эксперименты показали, что при небольшом перепаде температур между спаями ТЭДС пропорциональна разности температур ΔT , из которых составлена цепь. Термоэлектродвижущая сила описывается уравнением

$$V_{AB} = S_{AB} \Delta T, \quad (4.3)$$

где S_{AB} – относительный коэффициент Зеебека для материалов A и B ; $\Delta T = T_1 - T_2$.

Величины V_{AB} и S_{AB} считаются положительными, если ток у горячего спая протекает от металла A к металлу B . Опыт показывает, что для любой пары однородных проводников, подчиняющихся закону Ома, величины ТЭДС зависят только от природы материала проводников и разности температур ΔT , но не зависят от распределения температуры между этими спаями.

Если для одной пары проводников A и B справедливо соотношение (4.3), а для другой пары B и C справедливо соотношение

$$V_{BC} = S_{BC} \Delta T,$$

то в цепи, составленной из проводников A и C , величина ТЭДС будет равна

$$V_{AC} = V_{AB} + V_{BC} - (S_{AB} + S_{BC}) \cdot \Delta T.$$

Это свойство алгебраического суммирования относительных коэффициентов Зеебека называется законом промежуточных проводников. Справедливость данного закона означает, что относительный коэффициент Зеебека для любой пары проводников равен разности двух коэффициентов S_A и S_B :

$$S_{AB} = S_A - S_B, \quad (4.4)$$

которые можно назвать абсолютными коэффициентами Зеебека.

Эффект Пельтье. Если через цепь (термоэлемент), состоящую из двух различных проводников, пропустить электрический ток, то на одном их контакте тепло выделяется, а на другом — поглощается (рис. 4.40). Указанный процесс называется явлением Пельтье и термодинамически обратим: при одном направлении тока контакт нагревается, а при противоположном — охлаждается. Отметим, что при прохождении электрического тока через контакты между двумя веществами в цепи на рис. 4.40 происходят следующие процессы:

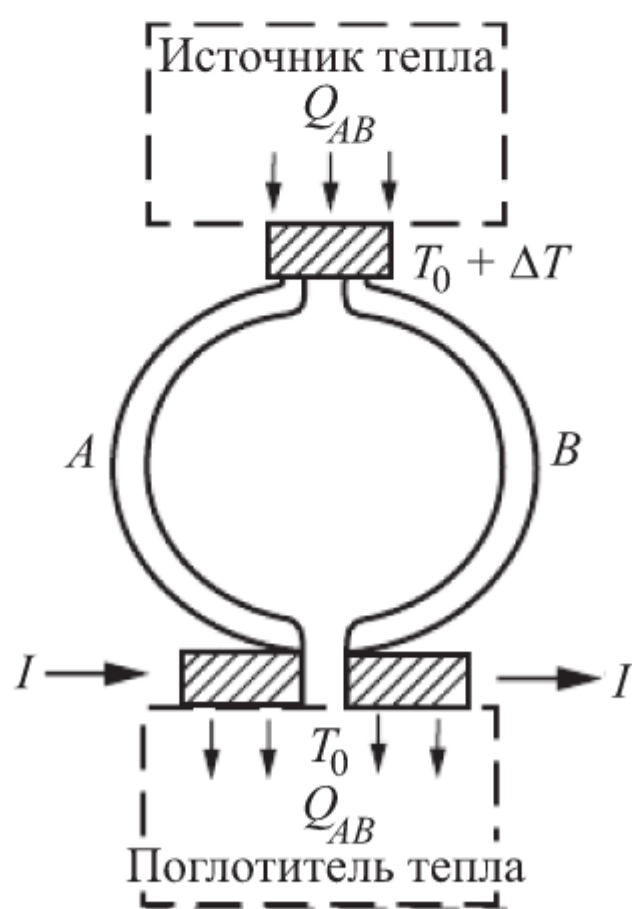


Рис. 4.40. Схема наблюдения эффекта Пельтье

- выделение джоулева тепла $Q = I^2 R t$, которое не зависит от направления тока I и пропорционально произведению сопротивления контакта R и квадрата силы тока;

- выделение или поглощение тепла $Q_{\pi} = P I t$, вызванное эффектом Пельтье (положительной или отрицательной работой контактного электрического поля), которое пропорционально первой степени силы тока. В связи с этим поглощаемая или выделяемая на контактах двух проводников (рис. 4.40) тепловая мощность в эффекте Пельтье пропорциональна силе тока I и зависит от природы контактирующих материалов:

$$Q_{AB} = \pi_{AB} I,$$

где Q_{AB} – мощность потока тепла Пельтье, поглощаемого в спае; π_{AB} – относительный коэффициент Пельтье для проводников A и B ;

- перенос энергии из одного проводника в другой вместе с перешедшими через пограничную область $N = q/e = I t/e$ электронами (q – заряд N электронов), обладающими средними кинетическими энергиями электронов ε_A и ε_B в веществах A и B (при одинаковой температуре). Величина этой энергии будет равна

$$Q_{AB} = N(\varepsilon_A - \varepsilon_B) = \frac{1}{e}(\varepsilon_A - \varepsilon_B) I t.$$

Выделение или поглощение тепла Пельтье в контактах происходит и в том случае, когда в цепи (рис. 4.40) течет электрический ток, вызванный не посторонним источником тока, а самой ТЭДС (при $T_A \neq T_B$). В данном случае, как отмечено выше, в контакте с более высокой температурой происходит поглощение тепла, а в контакте с более низкой температурой – выделение тепла. Это означает, что эффект Пельтье направлен на выравнивание разности температур в контактах. Если создание разности температур контактов рассматривать как внешнее воздействие на термоэлемент, то эффект Пельтье есть противодействующая ему реакция этого элемента.

Эффект Пельтье – явление, на котором основан отбор тепла путем термоэлектрического охлаждения. Относительный коэффициент Пельтье положителен, когда тепло поглощается при прохождении тока от A к B .

Коэффициенты Пельтье, как и коэффициенты Зеебека, обладают свойством суммирования, что выражается следующим уравнением:

$$Q_{AC} = Q_{AB} + Q_{BC} - (\pi_{AB} + \pi_{BC}) \times I.$$

Связь между относительным и абсолютными коэффициентами Пельтье, по аналогии с формулой (4.4), выражается соотношением

$$\pi_{AB} = \pi_A - \pi_B.$$

Эффект Томсона. Согласно экспериментам Вильяма Томсона (лорда Кельвина), если металлический стержень нагревать в одной точке (например, по середине стержня на рис. 4.41) и одновременно пропускать по нему электрический ток, то на его концах, равноудаленных от точки нагрева, возникает разность температур.

Эксперименты показали, что на том конце стержня, где ток направлен к месту нагрева, температура понижается, а на другом конце, где ток направлен от места нагрева, – повышается. Такое явление и получило название *эффекта Томсона*. Этот эффект относится к термодинамически обратимому поглощению (или выделению) тепла в однородном проводнике с током при наличии температурного градиента и для проводника типа *A* характеризуется соотношением

$$Q_A = \tau_A I (dT/dx),$$

где Q_A – тепловая мощность, поглощаемая на единице длины проводника; τ_A – коэффициент Томсона для проводника *A*; dT/dx – градиент температуры.

Коэффициент Томсона τ_A положителен, если при одинаковом направлении тока I и градиента температуры dT/dx тепло поглощается. Поскольку коэффициент Томсона характеризует свойства только одного материала, он является единственным



Рис. 4.41. Схема наблюдения эффекта Томсона

термоэлектрическим коэффициентом, который может быть измерен на однородном проводнике.

Следует также отметить, что термоэлемент (цепи на рис. 4.39 или 4.40) при $T_A \neq T_B$ можно рассматривать как физическую систему, в которой происходит непосредственное превращение теплоты в электрическую энергию. Допустим, что в цепи термоэлемента работа, совершаемая ТЭДС V_{AB} за время t при силе тока I , равна

$$W_{AB} = V_{AB}It = S_{AB}\Delta Tq = S_{AB}(T_A - T_B) \cdot q.$$

При $T_A > T_B$ вследствие эффекта Пельтье работа $W_A = S_{AB}T_Aq$ есть теплота Q_A , поглощенная в контакте A с высокой температурой, а $W_B = S_{AB}T_Bq$ — теплота Q_B , выделяющаяся в контакте с низкой температурой, поэтому разность между ними превращается в электрическую энергию. В связи с этим КПД термоэлемента можно привести к известному соотношению термодинамики:

$$\eta = \frac{Q_A - Q_B}{Q_A} = \frac{T_A - T_B}{T_A}.$$

Таким образом, в полном согласии со вторым законом термодинамики, в термоэлементе происходят получение тепла Q_A от тела с высокой температурой, передача некоторого количества тепла Q_B телу с низкой температурой и превращение разности $Q_A - Q_B$ в другой вид энергии (электричество). Отметим, что в случае термоэлемента из хороших проводников электричества (металлов) значительная часть тепла переходит от горячего контакта к холодному путем теплопроводности. В связи с этим количество теплоты, превращенное в электрическую энергию, даже при большой разности температур между контактами составляет лишь весьма малую часть (доли процента) от полного количества тепла, перешедшего от горячего контакта к холодному. При использовании же полупроводниковых материалов с малой теплопроводностью (и достаточно высокой электропроводностью) можно приблизить КПД термоэлектрической тепловой машины к ее идеальному значению.

Соотношения Томсона. Томсон установил связь между тремя термоэлектрическими коэффициентами на основе предположения о том, что первый и второй законы термодинамики могут быть применены только к обратимым процессам в термоэлектрической цепи, в которой также существуют

необратимые процессы (выделение джоулева тепла и явление теплопроводности). Такие необратимые процессы неизбежно связаны с термоэлектрическими явлениями и уменьшают КПД термоэлектрических холодильников, нагревателей и генераторов до значений, меньших КПД идеальной термодинамической тепловой машины, работающей по циклу Карно. Рассмотрим эту связь на основе схемы опыта Томсона, представленной на рис. 4.42. На схеме показаны два изотропных однородных проводника A и B , находящихся в хорошем тепловом контакте с тепловыми резервуарами, обладающими большой теплоемкостью. В результате температура проводников в точке контакта всегда равна температуре теплового резервуара.

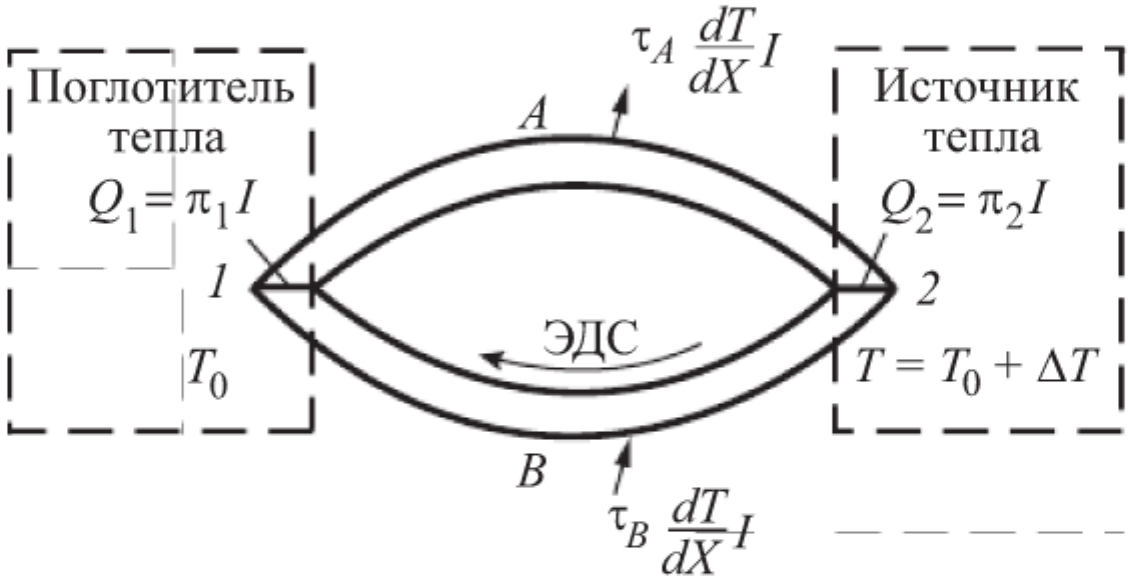


Рис. 4.42. Схема опыта Томсона:

1 – холодный конец; 2 – горячий конец

Из первого закона термодинамики следует, что для прохождения единичного заряда по всей цепи при действии ТЭДС Зе-ебека V_{12} затрачивается работа, равная тепловой энергии, поглощенной из окружающего пространства. Следовательно,

$$V_{12} = \pi_1 - \pi_2 + \int_{T_0}^{T+\Delta T} (\tau_B - \tau_A) dT,$$

или

$$dV_{12} = \pi_1 - \pi_2 + (\tau_B - \tau_A) dT = d\pi + (\tau_B - \tau_A) dT. \tag{4.5}$$

Полученные соотношения являются прямым следствием закона сохранения энергии.

Второй закон термодинамики требует, чтобы при условиях, аналогичных указанным выше, общее изменение энтропии системы при прохождении единичного заряда в обратимых условиях было равно нулю. В связи с этим, поскольку электрическая энергия системы после прохождения единичного заряда по всей цепи не изменяется, то можно записать так:

$$\frac{\pi_1}{T_0} + \frac{\pi_2}{T_0 + \Delta T} + \int_{T_0}^{T_0 + \Delta T} (\tau_B - \tau_A) dT = 0. \quad (4.6)$$

В уравнениях (4.5) и (4.6), в соответствии со схемой (рис. 4.42), величина π_1 – относительный коэффициент Пельтье для проводников A и B при абсолютной температуре T_0 (на контакте 1), а π_2 – соответствующий коэффициент при температуре $(T_0 + \Delta T)$ (на контакте 2). Уравнения (4.5) и (4.6) представляют собой основные термодинамические уравнения Томсона-Кельвина. Уравнение (4.5) часто называют *первым соотношением Кельвина*.

Дифференцирование уравнений (4.5) и (4.6) по температуре дает связь между всеми термоэлектрическими коэффициентами:

$$S = \frac{dV}{dT} = \frac{d\pi}{dT} + \tau_B - \tau_A; \quad (4.7)$$

$$\frac{d\pi}{dT} - \frac{\pi}{T} + \tau_B - \tau_A = 0. \quad (4.8)$$

Путем исключения коэффициентов Томсона из выражений (4.7) и (4.8) получаем *второе соотношение Кельвина*:

$$\pi = TS. \quad (4.9)$$

Зависимость между коэффициентами Зеебека S и Томсона τ определяется путем дифференцирования соотношения (4.9) по температуре и подстановки значения $(d\pi/dT)$ из выражения (4.7). В результате получаем соотношение

$$\tau_B - \tau_A = T \frac{dS}{dT}. \quad (4.10)$$

Все полученные выражения были подтверждены экспериментально с высокой точностью.

Заметим, что в правой части уравнения (4.10) стоят величины, относящиеся к границе между двумя проводниками, а в левой части – величины, относящиеся к самим проводникам A

и B . Таким образом, абсолютный коэффициент Зеебека можно вычислить по формуле

$$S_A = \int_0^T \frac{\tau_A}{T} dT,$$

а абсолютный коэффициент Пельтье по формуле

$$\pi_A = TS_A. \quad (4.11)$$

Заметим, что оба эти коэффициента определены для материала A при температуре T .

4.3.2. Природа термоэлектрического эффекта, термоэлектрическая добротность

Для объяснения механизмов возникновения термоэлектрических эффектов и их связи с параметрами электронной и фоновой подсистемами кристалла воспользуемся представлениями зонной теории, описанной в ч. 1 данного пособия. Согласно зонной модели кристалла, при контакте двух проводников (например, металлов) A и B с различными положениями уровня Ферми и, соответственно, различными работами выхода W_A и W_B , возникает контактная разность потенциалов. Если уровень Ферми располагается в металле B выше, чем в металле A , то $W_A > W_B$ (этот случай изображен на рис. 4.43, a). Следовательно, при контакте металлов электроны с более высоких уровней энергии металла B будут переходить (падать) на более низкие уровни металла A , что приведет к выравниванию уровней Ферми (рис. 4.43, b). В результате в области контакта в металле A будет избыточная концентрация электронов N_A (он зарядится отрицательно), а в металле

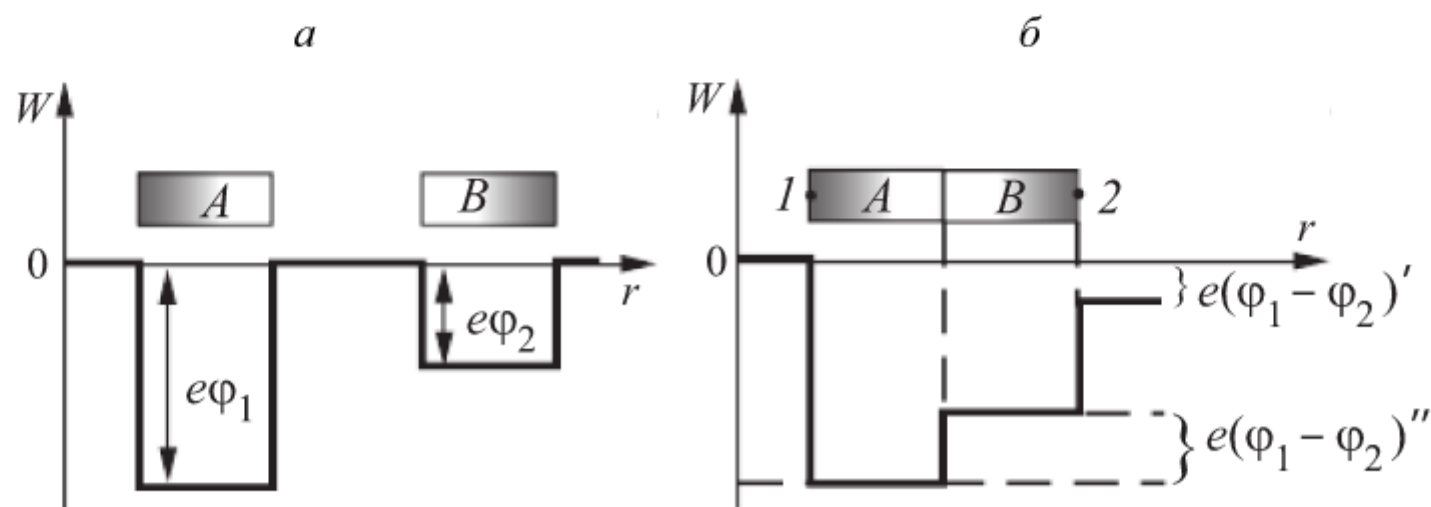


Рис. 4.43. Зонная схема двух контактирующих металлов (a , b):

1 – холодный конец; 2 – горячий конец

В концентрация электронов N_B будет ниже (это эквивалентно тому, что приповерхностная область металла B зарядится положительно) (рис. 4.44).

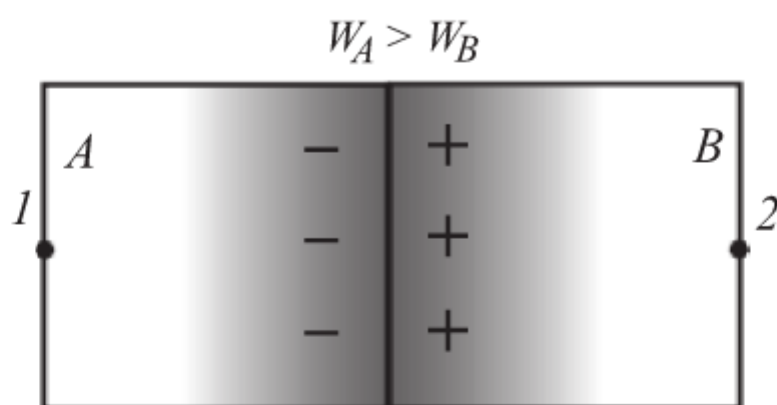


Рис. 4.44. Распределение зарядов на границе металл A – металл B :

1 – холодный конец; 2 – горячий конец

Для соприкасающихся металлов уровни Ферми должны совпадать, а работы выхода W_A и W_B не изменяются (они являются константами металлов и не зависят от того, находятся металлы в контакте или нет), поэтому потенциальная энергия электронов в точках, лежащих вне металлов в непосредственной близости к их поверхности (точки 1 и 2 на рис. 4.43, б и 4.44), будет различной. Следовательно, между точками 1 и 2 устанавливается разность потенциалов, которая, как следует из рисунков, равна

$$\varphi_1 - \varphi_2 = -\frac{W_A - W_B}{e} + \frac{k_B T}{e} \ln \frac{N_A}{N_B}. \quad (4.12)$$

Возникновение зависящей от температуры контактной разности потенциалов уравнение (4.12) и есть термоэлектрический эффект, или эффект Зеебека.

Применим данное соотношение для описания работы измерительной дифференциальной термопары, состоящей из двух спаев разных металлов A и B , схема которой показана на рис. 4.45. На концах термопары в соответствии с соотношением (4.12) возникает ТЭДС:

$$V_{AB} = \frac{k_B (T_{\Gamma} - T_{\chi})}{e} \ln \frac{N_A}{N_B} = S_{AB} (T_{\Gamma} - T_{\chi}),$$

где T_{Γ} и T_{χ} – температуры горячего и холодного спаев термопары.

В связи с тем что коэффициент Зеебека S непосредственно определяет напряжение, развиваемое термоэлектрическим ге-

нератором (или через коэффициент Пельтье эффективность холодильных устройств), может показаться, что наиболее желательны ТЭМ, обладающие максимальным значением S . Это было бы справедливо в том случае, если бы такие параметры ТЭМ, как коэффициент Зеебека, электро- и теплопроводность, являлись взаимно независимыми. В силу их зависимости друг от друга (все они определяются соотношениями, в которые входят концентрации и подвижности носителей заряда) основной характеристикой ТЭМ, идущих на создание термоэлектрических устройств, является так называемая *термоэлектрическая эффективность* или *добротность*, определяемая соотношением Иоффе:

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} = \frac{S^2}{\rho \kappa}, \quad (4.13)$$

где S – коэффициент Зеебека; σ – удельная электропроводность; κ – коэффициент теплопроводности ТЭМ; ρ – удельное электросопротивление. Часто в качестве характеристики термоэлектрической эффективности ТЭМ используется *безразмерная термоэлектрическая добротность* ZT , где T – абсолютная температура.

Формула Иоффе (4.13) отражает тот факт, что при данной разности температур генерирование электричества будет происходить тем эффективнее, чем больше ТЭДС и ниже непродуктивные потери тепла (омические и за счет теплопроводности) в ТЭГ или ТЭХ. Для минимизирования этих потерь, одновременно нужны высокая проводимость и низкая теплопроводность материала.

Оценки показывают, что оптимальное значение коэффициента Зеебека, соответствующее максимальной термоэлектрической добротности, равно приблизительно 200 мкВ/К. Было найдено, что коэффициенты Зеебека для металлических материалов весьма различны и имеют значения, начиная от долей и до 100 мкВ/К. У полупроводников значения коэффициента Зеебека находятся в пределах от 50 до 1000 мкВ/К, а у материалов типа теллурида висмута, из которых делают среднетемпе-

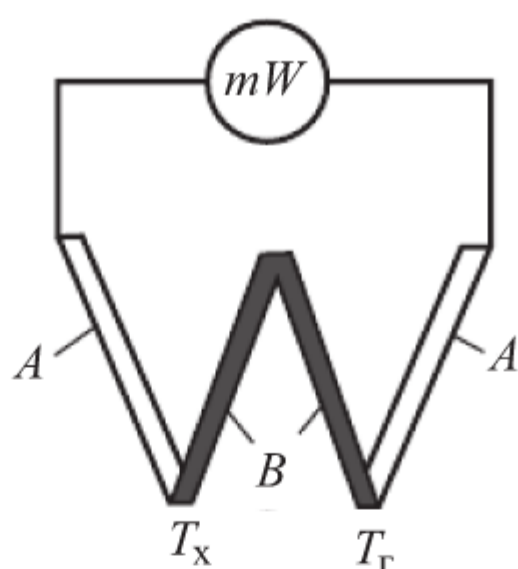


Рис. 4.45. Схема дифференциальной термопары для измерения разности температур

ратурные термоэлектрические преобразователи, они достигают 100–400 мкВ/К.

Термоэлектрическая добротность непосредственно связана с эффективностью (КПД) устройств и является весьма удобным параметром для сравнения потенциальной эффективности преобразователей, использующих различные ТЭМ. Значения $ZT = 1$ при комнатной температуре считаются в настоящее время хорошими. Возрастание ZT до 2–3 привело бы к увеличению КПД термоэлектрических преобразователей примерно до 20 % и к резкому расширению области их применения. Величины $ZT \sim 3\text{--}4$ являются достаточными для того, чтобы термоэлектрические устройства могли конкурировать по эффективности с электрическими генераторами и холодильными агрегатами обычной конструкции. Достигнутый уровень эффективности преобразования определяется параметрами лучших материалов, используемых для этих целей.

Принципиальные физические ограничения эффективности термоэлектрического преобразования неизвестны, поэтому поиску новых видов ТЭМ с повышенными значениями ZT уделяется очень большое внимание. Для того чтобы определить, каким путем можно достигнуть увеличения эффективности преобразования, рассмотрим возможные механизмы формирования максимальных значений ZT в разных типах материалов и факторы, которые на них влияют.

4.3.3. Физика термоэлектричества в металлах и полупроводниках

Термоэлектричество в металлах. С точки зрения модели кристалла как потенциального ящика, заполненного фононами и электронами (см. ч. 1), эффект Зеебека в металлах имеет две составляющие – одна из них связана с диффузией электронов, а другая обусловлена их фононным увлечением.

Диффузия электронов вызывается тем, что при нагревании металлического проводника с одного конца на нем оказывается больше электронов с высокой кинетической энергией, чем на другом – холодном (возникает различие уровней Ферми). В результате электроны с более высокой энергией диффундируют в сторону холодного конца до тех пор, пока дальнейшей диффузии не воспрепятствует отталкивание со стороны избыточных отрицательных зарядов, накопившихся на холодном

конце. Этим накоплением зарядов и определяется компонент ТЭДС, связанный с диффузией электронов.

Компонента, связанная с фононным увлечением, возникает по той же причине, что и при нагревании одного конца проводника на нем повышается энергия тепловых колебаний атомов (плотность и энергия фононов с точки зрения квантовой модели кристаллов). В результате фононы распространяются в сторону более холодного конца и, сталкиваясь с электронами, передают им часть своей повышенной энергии, увлекая их в направлении потока фононов. Соответствующим накоплением зарядов определяется вторая (фононная) компонента ТЭДС. Как видно, оба процесса (диффузия электронов и их фононное увлечение) приводят к накоплению электронов на холодном конце проводника. В данном случае коэффициент Зеебека, по определению, считается отрицательным. Нужно отметить, что в некоторых случаях, вследствие сложного распределения числа электронов с разной энергией в данном металле и из-за сложных закономерностей рассеяния электронов и колеблющихся атомов в столкновениях с другими электронами и атомами, электроны могут накапливаться на высокотемпературном конце проводника, в результате чего коэффициент Зеебека оказывается положительным.

Для металлических термопар наибольшие ТЭДС характерны, когда они составлены из металлов с коэффициентами Зеебека противоположного знака. В таком случае электроны в обоих металлах движутся в одном и том же направлении.

Металлы обладают преимуществом, состоящим в технологичности изготовления из них термопар, а также стабильности (относительно слабой зависимости от температуры) таких свойств, как прочность, пластичность, коэффициент теплового расширения и др. Недостаток металлов – низкие значения коэффициента Зеебека S , а также ограничение металлов по теплопроводности, определяемое законом Видемана – Франца (см. ч. 1). Согласно этому закону, отношение теплопроводности к электропроводности (которое выражает эффективность любого термоэлектрического устройства) для металлов представляет собой линейную зависимость от абсолютной температуры $(\kappa/\sigma) = LT$, где L – число Лоренца.

Термоэлектричество в полупроводниках. Ниже рассматриваются параметры, которые определяют термоэлектрические свойства полупроводников и их влияние на проблемы, возни-

кающие при разработке материалов с высоким значением термоэлектрической добротности. При отсутствии вырождения коэффициент Зеебека полупроводника можно записать в следующем виде:

$$S = -\frac{k_B}{e} \left(2 - \frac{E_F}{k_B T} \right), \quad (4.14)$$

где E_F – энергия Ферми, или (см. ч. 1),

$$S = -\frac{k_B}{e} \left[2 - \ln \frac{nh^3}{2(2\pi m_e k_B T)^{3/2}} \right], \quad (4.15)$$

где h – постоянная Планка; m – эффективная масса электрона.

Как показано ранее, для повышения эффективности ТЭМ основной интерес представляет не S или σ по отдельности, а фактор мощности $S^2\sigma$ (числитель выражения для термоэлектрической добротности уравнение (4.13)). На рис. 4.46 показана зависимость удельной электрической проводимости, коэффициента Зеебека и произведения $S^2\sigma$ от концентрации носителей n для типичного полупроводника.

Положение широкого максимума кривой для фактора мощности $S^2\sigma = f(n)$ зависит от величины эффективной массы и типа кристаллической решетки, но обычно находится в диапазоне концентраций носителей от $3 \cdot 10^{18}$ до $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Если величина n находится в этих пределах, то уровень Ферми примесного полупроводника приближается к краю зоны проводимости, или валентной зоны, и, следовательно, возникает неполное вырождение. Увеличение концентрации носителей сверх данных пределов не только уменьшает произведение $S^2\sigma$ (по сравнению с максимальной величиной), но и приводит к увеличению электрон

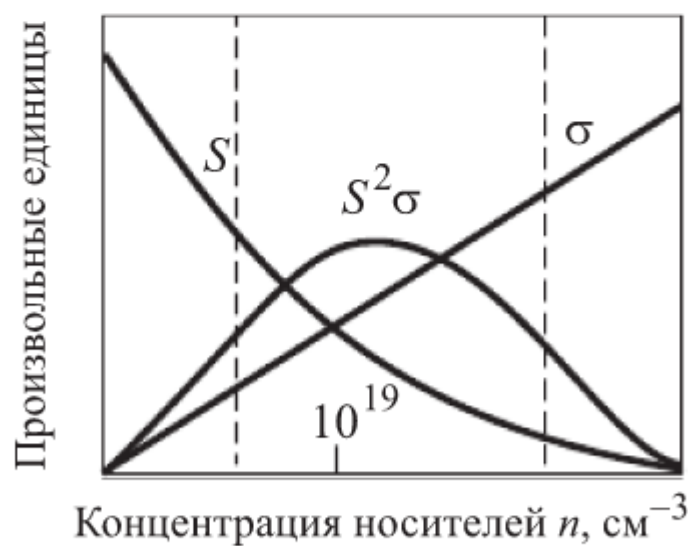


Рис. 4.46. Схематическая зависимость коэффициента ТЭДС, электропроводности и фактора мощности от концентрации носителей заряда для полупроводникового ТЭМ

мощности, или валентной зоны, и, следовательно, возникает неполное вырождение. Увеличение концентрации носителей сверх данных пределов не только уменьшает произведение $S^2\sigma$ (по сравнению с максимальной величиной), но и приводит к увеличению электронной части коэффициента теплопроводности, что также является нежелательным.

В собственных полупроводниках возникновение электрон-

но-дырочных пар при нагреве термоэлемента будет вызывать снижение величины $S^2\sigma$. В связи с этим образование смешанной проводимости является нежелательным процессом, поскольку в данном случае происходит уменьшение коэффициента Зеебека даже при отсутствии вырождения.

Для случая смешанной проводимости коэффициент Зеебека (в соответствии со статистикой Больцмана) можно представить в следующем виде:

$$S = -\frac{k_B}{e} \cdot \frac{n\mu_e \left(2 - \frac{E_F}{k_B T} \right) - p\mu_h \left(2 - \frac{E_g - E_F}{k_B T} \right)}{n\mu_e + p\mu_h}, \quad (4.16)$$

где n и p — концентрации электронов и дырок; μ_e и μ_h — подвижности электронов и дырок.

Для материалов, в которых все носители являются электронами, уравнение (4.16) переходит в уравнение (4.14). Очевидно, что введение в полупроводник равного количества электронов и дырок (пусть даже с одинаковыми подвижностями) несущественно изменяет числитель уравнения (4.16), однако знаменатель при этом возрастает. Последнее, как об этом упоминалось выше, приведет к снижению коэффициента Зеебека.

Рассмотрим влияние концентрации носителей заряда в полупроводнике на коэффициент теплопроводности. Общий коэффициент теплопроводности к примесного полупроводника n -типа, к которому применима статистика Больцмана, может быть выражен в виде суммы решеточного и электронного (дырочного) вкладов:

$$\kappa = \kappa_L + 2 \frac{k_B^2 T}{e} n\mu_{e(h)}. \quad (4.17)$$

Данное уравнение является приближенным, поскольку в нем опущены члены, характеризующие передачу тепловой энергии за счет излучения и диффузии пар электрон–дырка (амбиполярная диффузия). Это сделано специально, чтобы подчеркнуть то обстоятельство, что даже если часть коэффициента теплопроводности, определяемая подвижностью носителей и колебаниями решетки, не изменяется при увеличении концентрации носителей (что часто имеет место), общий коэффициент теплопроводности κ возрастает с увеличением концентрации носителей. В результате эффект увеличения электрической проводимости компенсируется увеличением

теплопроводности, что вызывает снижение термоэлектрической добротности.

При таких температурах, когда собственная проводимость становится заметной величиной, общий коэффициент теплопроводности материала может быть выражен с теми же допущениями, что и в уравнении (4.17), следующим образом:

$$\kappa = \kappa_L + 2 \frac{k_B^2 T}{e} \cdot \frac{2(n\mu_e + p\mu_h)^2 - np\mu_e\mu_h(4 - \frac{E_g}{k_B T})^2}{n\mu_e + p\mu_h}. \quad (4.18)$$

Из уравнения (4.18) вытекает, что при появлении собственной проводимости происходит нежелательное увеличение коэффициента теплопроводности полупроводника, также снижающее ZT .

4.3.4. Механизмы, определяющие значения термоэлектродвижущей силы

Коэффициент Зеебека зависит от подвижности носителей, т.е. механизмов их рассеяния (см. выше). К примеру, коэффициент 2, входящий в уравнения (4.14), (4.15), (4.16), строго говоря, может использоваться лишь в случае рассеяния на акустических колебаниях решетки с ковалентной связью. Расчеты показывают, что величина этого коэффициента чаще всего лежит в пределах от 0,5 до 4. Обычно в реальном веществе существует несколько типов центров рассеяния, поэтому указанные величины также следует считать приближенными.

Как уже упоминалось выше, изменить подвижность носителей можно путем управления процессами рассеяния. При введении примесей или переходе к сплавам в отдельных случаях удастся уменьшить подвижность носителей одного знака, практически не изменяя подвижность носителей противоположного знака. Результат такого воздействия, как можно видеть из уравнений (4.14) и (4.16), эквивалентен уменьшению числа носителей нежелательного знака. Однако подобный способ регулирования значений S и ZT технологически весьма затруднителен. Более надежным способом является подавление собственной проводимости за счет выбора материалов с шириной запрещенной зоны, заметно превышающей среднюю тепловую энергию при рабочей температуре термоэлектрического устройства.

Из соотношения (4.16) можно сделать заключение, что ширина запрещенной зоны полупроводника, используемого в термоэлектрических преобразователях, должна быть как можно большей. В широкозонных полупроводниках также уменьшается концентрация генерируемых электронно-дырочных пар, образующихся путем теплового возбуждения и определяющих амбиполярный перенос тепла. Однако такие материалы обладают существенно меньшей подвижностью носителей заряда, чем узкозонные полупроводники. Отсюда следует, что при выборе материала с требуемой шириной запрещенной зоны приходится идти на компромиссные решения. Как показывают приближенные теоретические исследования, при максимальной рабочей температуре термоэлектрического материала T_r ширина запрещенной зоны должна быть в 4–6 раз больше тепловой энергии:

$$4k_B T_r < E_g < 6k_B T_r. \quad (4.19)$$

Если $E_g < 4k_B T_r$, коэффициент Зеебека такого материала будет, по-видимому, небольшим, а теплопроводность может иметь заметную составляющую, обусловленную амбиполярным переносом тепла. Если $E_g > 6k_B T_r$, подвижность носителей уменьшается и возникает нежелательное снижение удельной электропроводности. Неравенства (4.19) показывают, что при температуре горячего спая 500 К ширина запрещенной зоны полупроводника должна быть порядка 0,1–0,15 эВ. При 800 К лучшие материалы должны иметь ширину запрещенной зоны 0,26–0,39 эВ, а при 1300 К – от 0,45 до 0,67 эВ. Для полупроводников с $E_g \sim 1$ эВ оптимальные рабочие температуры лежат выше 1900 К.

Ширина запрещенной зоны у различных полупроводников сильно зависит от типа (ковалентная или ионная) и энергии химической связи в веществе. Поскольку многие свойства кристаллов (температура плавления, межатомные расстояния, упругие характеристики и др.) также зависят от указанных параметров, то становится понятным наличие определенной корреляции между шириной запрещенной зоны и этими, на первый взгляд, несвязанными параметрами. В результате большого количества исследований был найден набор подобных эмпирических корреляций. Например, в веществах с одинаковым типом решетки с ионной связью наблюдается расширение запрещенной зоны с увеличением энергии связи. Подоб-

ные зависимости наиболее очевидны в гомологических рядах халькогенидов свинца или арсенидов алюминия, галлия и индия. С другой стороны, в таких изоэлектронных соединениях, как GaSb, ZnTe, CuI, ширина запрещенной зоны возрастает по мере приближения типа химической связи к ионной. Эти корреляции могут быть использованы при выборе веществ для синтеза новых ТЭМ.

4.3.5. Способы достижения высокой термоэлектрической добротности

Из соотношения Иоффе (4.13) следует, что ТЭМ с высокой добротностью при температурах использования должен иметь высокие значения коэффициента ТЭДС и электропроводности, но одновременно низкую теплопроводность. Сопоставление электронных свойств ТЭМ разных типов и при различных температурах может быть проведено на основе сопоставления качественных зависимостей, представленных на рис. 4.47–4.50.

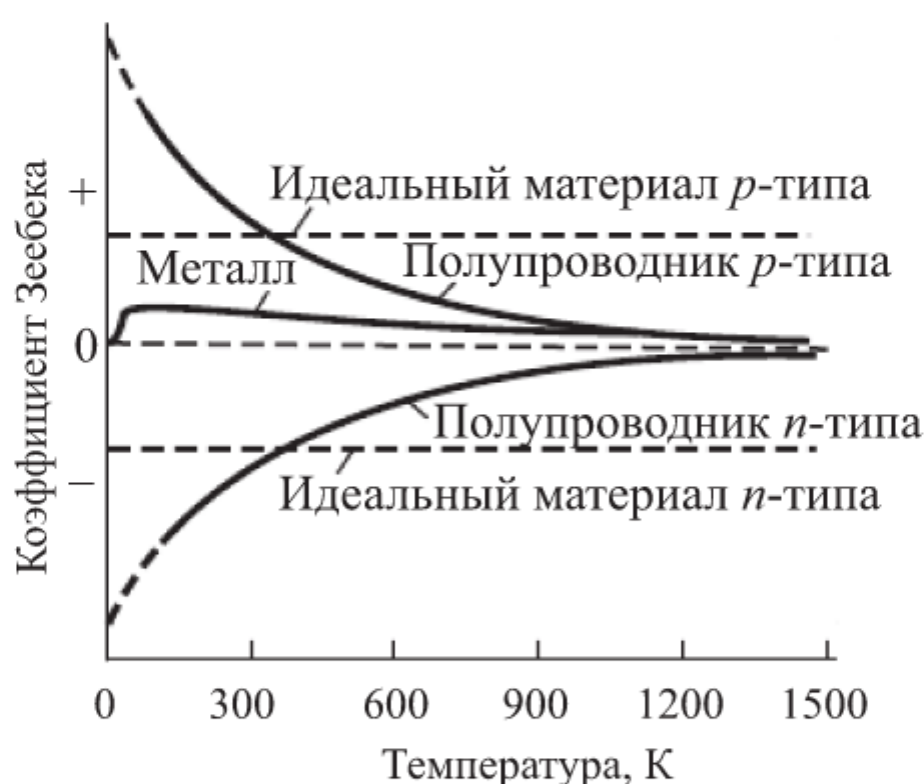


Рис. 4.47. Схематическое изображение зависимости коэффициента Зеебека разных веществ от температуры

В идеальном преобразователе все термоэлектрические параметры должны быть оптимизированы, а сами их величины не должны изменяться с температурой. Однако в действительности все они зависят от температуры (рис. 4.47). Заметим, что кривые на рис. 4.47 не относятся к какому-либо конкретному материалу, а лишь показывают качественную картину для материалов разных типов. Отметим также, что при высо-



Рис. 4.48. Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры для типичных полупроводников и металлов

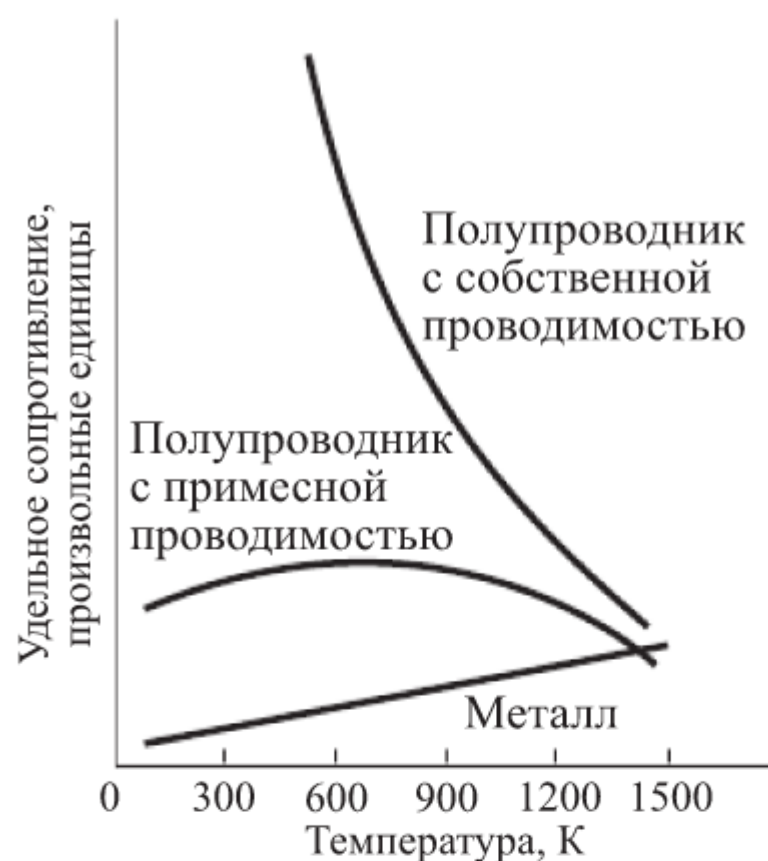


Рис. 4.49. Зависимость электрического удельного сопротивления от температуры для идеализированных материалов

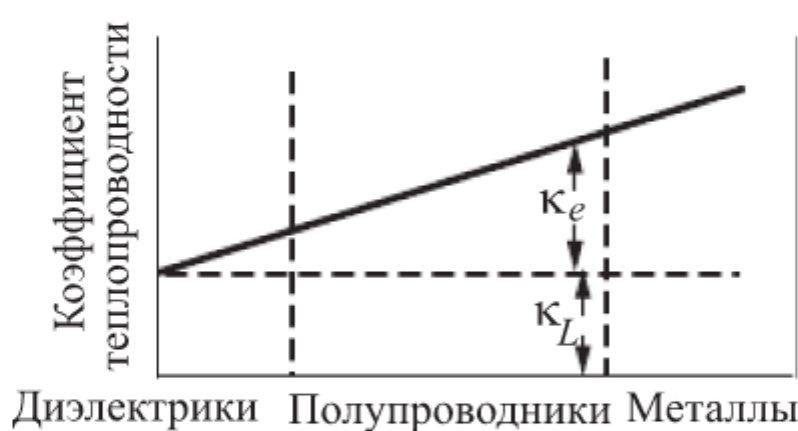


Рис. 4.50. Соотношение теплопроводностей (решеточной κ_L и электронной κ_e) для идеальных материалов

ких температурах значения коэффициентов Зеебека для всех материалов по абсолютной величине уменьшаются, приближаясь к нулю.

Коэффициент Зеебека и проводимость определяются в основном электронными свойствами материала, поэтому их часто объединяют в факторе мощности $P = \sigma S^2$. Теплопроводность металлических или полупроводниковых материалов к всегда является суммой электронного κ_e и решеточного κ_L вкладов. Следовательно, чтобы максимально увеличить термоэлектрическую добротность, электронная проводимость должна быть возможно большей при наименьшей теплопроводности (рис. 4.51). Однако, как следует из закона Виде-м-

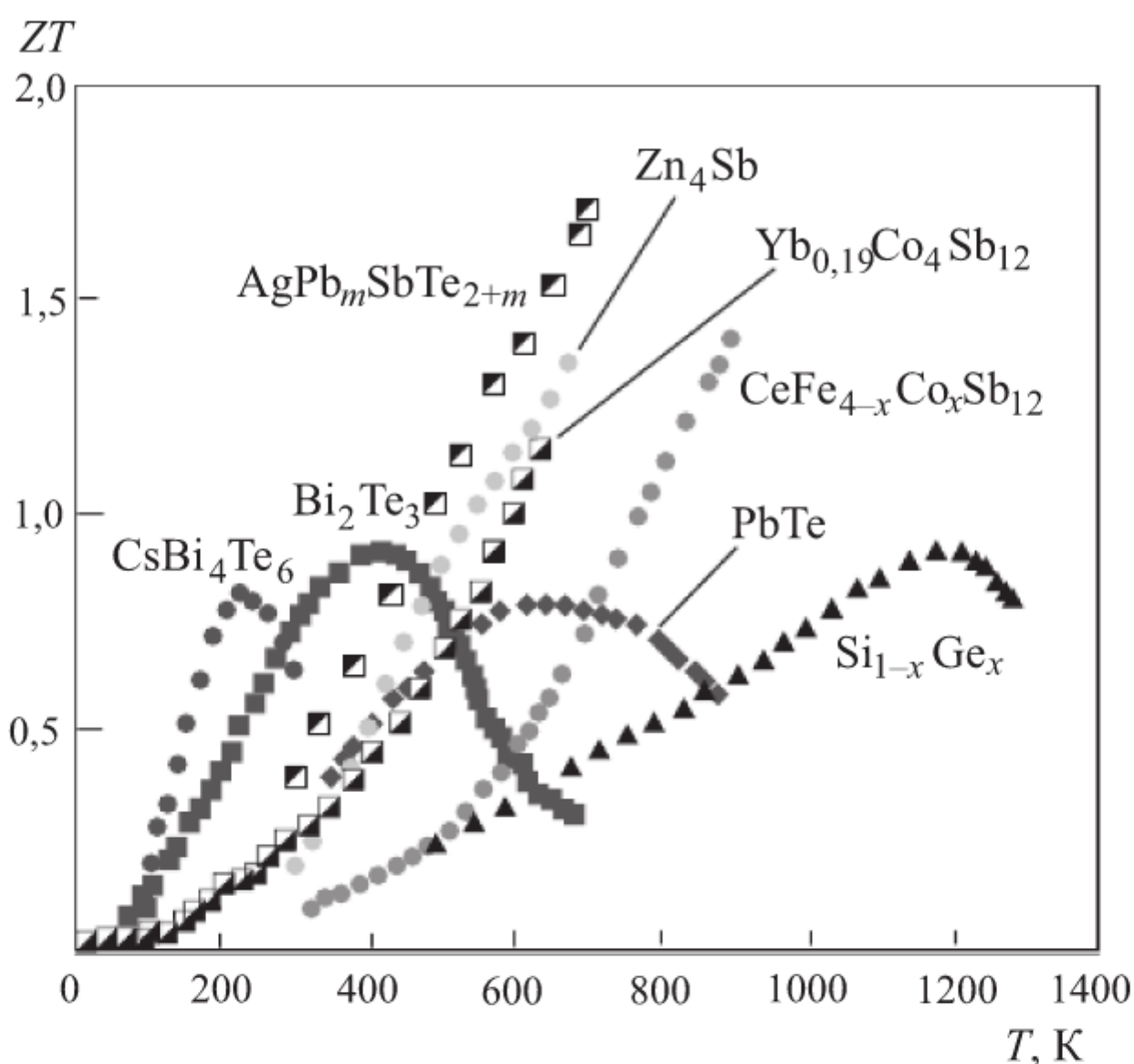


Рис. 4.51. Безразмерная термоэлектрическая добротность некоторых видов ТЭМ

на – Франца, увеличение проводимости должно сопровождаться ростом электронной теплопроводности материала (см. рис. 4.46 и 4.47). Заметим, что обычно при этом одновременно происходит падение коэффициента Зеебека и оптимизировать величину ZT оказывается достаточно сложно.

Фактор мощности иногда можно увеличить, изменяя концентрацию носителей заряда в материале (см. рис. 4.49). В то же время возможности уменьшения κ и особенно фононного вклада κ_L (он обусловлен структурой, энергией химической связи, жесткостью кристаллической решетки, массами атомов и другими характеристиками ТЭМ) в материале определенного типа гораздо более ограничены (см. рис. 4.48).

Как видно из рис. 4.47–4.50, металлы имеют высокую электрическую проводимость, но большую теплопроводность и низкие значения коэффициента Зеебека. Полупроводники с широкой запрещенной зоной и изоляторы обладают, напротив, высокими значениями ТЭДС и небольшим электронным вкладом в теплопроводность, но концентрация носителей заряда (а следовательно, электропроводность) у них малы, что ведет к низким значениям ZT .

Величина коэффициент Зеебека зависит от свойств ТЭМ и диапазона температур (см. рис. 4.51). Эксперименты показы-

вают, что лучшими из известных ТЭМ оказываются те, у которых концентрация носителей заряда порядка 10^{19} см^{-3} (к ним относятся сильнолегированные полупроводники или полуметаллы).

После открытия теллурида висмута не было достигнуто значительного улучшения термоэлектрических характеристик однородных материалов, используемых для преобразования энергии. По-прежнему наилучшими значениями $ZT \approx 1$ при комнатной температуре обладают промышленно производимые полупроводниковые сплавы $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_3$, которые широко применяются в холодильных устройствах. Как видно, термоэлектрическая добротность приведенных на рис. 4.51 материалов располагается в области $ZT < 2$, даже при повышенных температурах. Однако для некоторых лабораторных образцов ТЭМ наилучшие достигнутые значения ZT при комнатной температуре уже попадают в диапазон 2–3.

Перспективным направлением улучшения термоэлектрических свойств в настоящий момент представляется использование некоторых видов оксидов металлов, а также пространственно неоднородных (композиционных) материалов, у которых размеры неоднородностей лежат в нанометровой области, т.е. сравнимы с характерными длинами волн электронов или фононов.

Если говорить о полупроводниковых ТЭМ, одним из самых простых с технологической точки зрения и поэтому практически всегда используемых методов оптимизации значений S , σ и κ является подбор оптимального уровня легирования, при котором обеспечивается максимальное значение термоэлектрической добротности. Как отмечено выше, наличие оптимального уровня легирования обусловлено тем, что при увеличении концентрации носителей заряда проводимость обычно растет, а коэффициент Зеебека падает.

Очевидно, если ТЭМ содержит носители заряда разных знаков, то вклады данных носителей в ТЭДС будут вычитаться, потому что и электроны, и дырки идут с горячего конца образца на холодный, на котором часть из них рекомбинирует. Это означает, что для термоэлектрических применений материал должен иметь монополярную проводимость.

При увеличении концентрации газ носителей заряда (для определенности электронов) становится вырожденным, когда уровень Ферми E_F (химический потенциал на один электрон) попадает в зону проводимости либо его расстояние до дна

данной зоны проводимости превосходит тепловую энергию фононов $k_B T$. Энергия и скорость электронов, определяемая величиной энергии Ферми, в таком случае почти не зависят от температуры, и электронные потоки с холодного и горячего концов образца различаются незначительно, так что ТЭДС оказывается небольшой.

К подобному заключению можно прийти и другим путем. Когда распределение электронов становится вырожденным, роль состояний, лежащих глубоко под уровнем Ферми, становится малой, и транспорт электронов в основном осуществляется по состояниям в слое энергий шириной порядка $k_B T$ в окрестности уровня Ферми. В соответствии с соотношением Кельвина (4.11), величина коэффициента Зеебека S связана с энергией Пельтье Q_π (переносимой энергией в расчете на один электрон) соотношением $S = Q_\pi / k_B T$. Теплота Пельтье определяется суммой вкладов $(E + E_F)$ от электронов с энергиями E , близкими к уровню Ферми. При этом вклады состояний электронного типа с $E > E_F$ и дырочного типа с $E < E_F$ имеют разные знаки и могут быть различными по величине из-за разной плотности состояний и времен релаксации. В случае сильного вырождения, например в металлах или сильнолегированных полупроводниках, относительные изменения плотности состояний малы и уменьшаются с ростом энергии Ферми. Соответственно коэффициент Зеебека оказывается малым и при увеличении концентрации падает.

Заметно бóльших значений S и ZT можно ожидать для полупроводников и полуметаллов в условиях, когда концентрация уже не слишком мала, но сильное вырождение отсутствует. На рис. 4.52 приведены результаты расчета на основе уравнений электронной кинетической теории с учетом вклада электронов и дырок проводимости, коэффициента Зеебека и фактора мощности для одного из наиболее распространенных ТЭМ – полупроводникового соединения PbTe.

Из рис. 4.52 следует, что наибольшее значение P в материале n -типа получается, когда уровень Ферми электронов лежит вблизи дна зоны проводимости E_C и еще нет сильного вырождения, а асимметрия плотности состояний и вкладов носителей заряда с $E > E_F$ и $E < E_F$ значительна. Кроме того, при таком положении уровня Ферми концентрация дырок, снижающая значения S в материале с электронной проводимостью, оказывается небольшой.

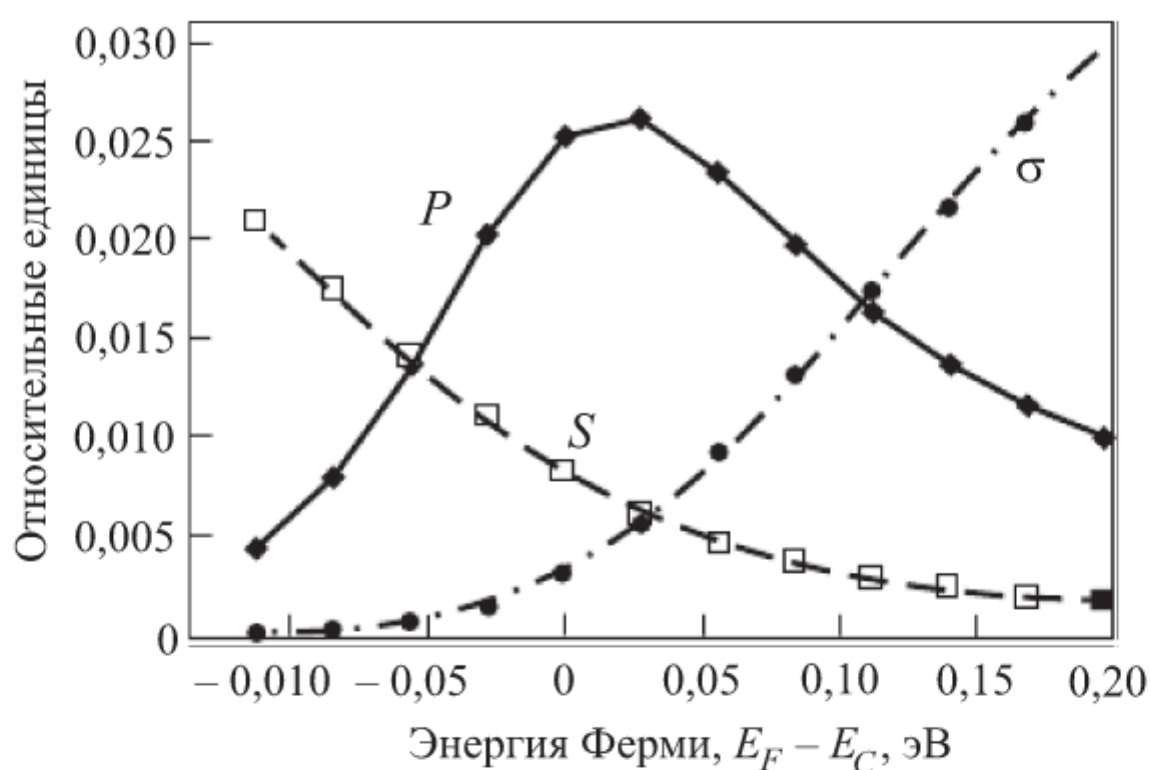


Рис. 4.52. Зависимость коэффициента ТЭДС S , электропроводности σ и фактора мощности P от энергии Ферми для PbTe

Многие полупроводниковые ТЭМ для термоэлектрических преобразователей являются твердыми растворами, зонная структура которых меняется с изменением состава сплава. Это дает возможность варьировать параметры их зонной структуры (с целью оптимизации их термоэлектрических свойств) за счет изменения состава. Одним из таких фундаментальных параметров зонного энергетического спектра носителей заряда в полупроводнике является ширина запрещенной зоны E_g . В случае невырожденного полупроводника для получения наилучших термоэлектрических характеристик величины E_g полупроводника должны существенно превосходить значения $k_B T$ при рабочих температурах. Причина состоит в том, что в случае $E_g > k_B T$ и при уровне Ферми, лежащем вблизи дна зоны проводимости или потолка валентной зоны, концентрация неосновных носителей заряда и их вклад в электроперенос становятся пренебрежимо малыми, что, как отмечено выше, способствует возрастанию S .

Возникающие при изменении химического состава твердых растворов изменения зонных параметров полупроводниковых ТЭМ не сводятся только к вариации ширины запрещенной зоны. С точки зрения термоэлектрических свойств, одно из основных преимуществ твердых растворов по сравнению с чистыми веществами состоит в более низкой решеточной теплопроводности, обусловленной рассеянием решеточных волн на дефектах кристаллической решетки. Заметим, что структурный беспорядок в гораздо меньшей степени отражается на

подвижности электронов (проводимость в данном случае снижается в меньшей степени, чем электронная теплопроводность), поскольку длина волны у равновесных электронов значительно больше, чем у фононов (в силу большей скорости первых). Это подтверждается на примере сплавов PbTe (как одного из лучших ТЭМ для диапазона температур 400–800 К) с SnTe и PbSe. Напротив, введение в PbTe таких элементов III группы Периодической системы элементов Менделеева, как Ga и In, приводит к формированию примесной зоны в окрестности дна зоны проводимости, что отражается в основном на его электронных свойствах. Возникающий в окрестности примесной зоны пик плотности состояний приводит к тому, что попадание уровня Ферми в данную область энергий может существенно повышать S по сравнению с материалом, в котором такой примесной зоны нет.

Ряд более сложных соединений был создан и на основе теллурида висмута Bi_2Te_3 . Четверные соединения $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2 \times (\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_3$ известны как одни из основных современных материалов для ТЭХ. Поиск новых классов хороших ТЭМ является более сложной задачей, чем модификация свойств уже известных.

4.3.6. Применение термоэлектричества

Для измерения температур до 1400 К применяют в основном термопары из неблагородных металлов, для измерения температур до 1900 К – термопары из благородных металлов платиновой группы, для измерения температур выше 1900 К – различные термопары, изготовленные из специальных жаростойких материалов.

Термопары из неблагородных металлов. Среди термопар из неблагородных металлов стандартизованы такие, как медь–копель, железо–копель, хромель–копель, хромель–алюмель. Состав этих сплавов следующий: хромель – 90% Ni + 10% Cr; алюмель – 1% Si + 2% Al + 0,17% Fe + 2% Mn + остальное Ni; копель – 56,5% Cu + 43,5% Ni; константан – 60% Cu + 40% Ni.

Наибольшее распространение получили хромель–копелевые и хромель–алюмелевые термопары (рис. 4.53). Их широкое применение обусловлено тем, что термопара хромель–алюмель характеризуется практически линейной рабочей характеристикой $V(T)$, а термопара хромель–копель при значительно большей нелинейности (в области высоких температур) развивает более высокие значения ТЭДС (рис. 4.53 и табл. 4.2).

Наиболее распространены термопары типа хромель–алюмель. Они хорошо работают в окислительной среде, поскольку при нагреве на ней возникает тонкая защитная пленка из оксидов, которая препятствует проникновению кислорода внутрь сплава. Восстановительная среда, напротив, разрушает пленку оксидов, что вредно сказывается на рабочих характеристиках этих термопар. Термопара хромель–копель развивает более высокую ТЭДС вплоть до температур порядка 870 К и химически стойка в окислительной, но менее стойка в восстановительной среде. Термопары железо–копель и медь–копель не получили распространения ввиду отсутствия у них каких-либо существенных преимуществ по сравнению с термопарой хромель–копель.

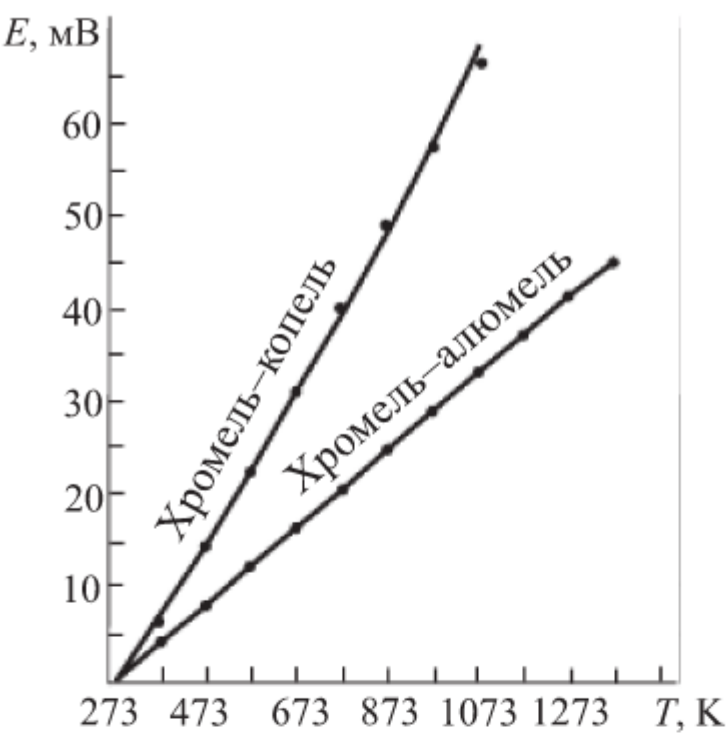


Рис. 4.53. Зависимость ТЭДС металлических термопар от температуры

Таблица 4.2. Рабочие характеристики стандартных металлических термопар

Термопара	Термоэлектродвижущая сила, мВ / 100 К)	Температура, К
Медь–копель	4,75	620–770
Железо–копель	5,75	870–1070
Хромель–копель	6,90	870–1070
Хромель–алюмель	4,10	1370–1720
Медь–константан	4,00	20–670

Кроме описанных стандартных термопар, некоторое применение имеет и ряд нестандартных. К ним, прежде всего, необходимо отнести термопары на основе константана с медью (см. табл. 4.2), железом и нихромом. Термопары с копелевыми и константановыми термоэлектродами одинаковы по пределам использования и влиянию среды, но последние развивают несколько меньшую ТЭДС.

Термопары из благородных металлов. Они принадлежат к платиновой группе, широко распространены в основном как образцовые термопары и как термопары для измерения температур от 1000 до 2000 К.

Основной термопарой данной группы является термопара, ветви которой состоят из платинородиевого сплава (90% Pt + 10% Rh) и чистой платины; она может применяться длительно для измерения температур до 1700 и кратковременно до 1900 К. Термопары типа PtRh–Pt развивают при 1870 К ТЭДС порядка 17 мВ (если температура свободных концов равна температуре тающего льда); достоинство – химическая стойкость в окислительной среде, восстановительная же среда изменяет рабочие характеристики термопар. При температурах выше 1700 К электроды поглощают как металлы, так и другие элементы, вследствие чего термоэлектрические характеристики термопары изменяются. При условии достаточной чистоты платины (ее удельное сопротивление не должно быть выше $0,106 \text{ Ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$) термоэлектрическая характеристика термопары PtRh–Pt весьма устойчива и воспроизводима.

Для измерения температур, достигающих 2000–2100 К, применяют платинородий-платиновые термопары. В одном из типов таких термопар положительным термоэлектродом является сплав 70% Pt + 30% Rh, а отрицательным термоэлектродом – сплав 94% Pt + 6% Rh. Верхний предел кратковременно измеряемой температуры для данной термопары может составить 2020 К. Такие термопары имеют несколько меньшие ТЭДС (порядка 10,82 мВ) по сравнению с описанной выше термопарой PtRh–Pt.

Термоэлектрические генераторы. Они являются устройствами непосредственного превращения тепловой энергии в электрическую. Принцип действия ТЭГ основан на применении эффекта Зеебека. С помощью такого эффекта во многих энергетических системах (например, в двигателях внутреннего сгорания) можно преобразовывать бесполезно теряемую (сбросовую) тепловую энергию от двигателя в электрическую и использовать ее для питания различных устройств в автомобиле. Термоэлектрические генераторы могут найти применение также на некоторых электростанциях, где используется метод когенерации, т.е. в дополнение к произведенной электроэнергии вырабатывается тепло, которое применяется в альтернативных целях. Термоэлектричество может использоваться также в системах преобразования солнечной энергии.

Устройство и принцип действия ТЭГ. Простейший полупроводниковый термоэлектродгенератор (термоэлемент) состоит из отрицательной (*n*-типа проводимости) и положительной (*p*-типа проводимости) ветвей. Материал с электронной прово-

димостью имеет отрицательную ТЭДС, а с дырочной проводимостью – положительную, поэтому можно получить большее значение термо-ЭДС (а следовательно, повышенное ZT).

Электрическая цепь работающего ТЭГ состоит из p - и n -ветвей одного или нескольких термоэлементов (рис. 4.54), коммутационных пластин горячего (при температуре T_{Γ}) и холодного (при температуре T_{χ}) спаев и активной нагрузки R .

При нагреве горячих спаев термоэлемента до температуры T_{Γ} и рассеивании тепла Q на холодных спаях, поддерживаемых при температуре T_{χ} , а также при разомкнутой цепи R , между спаями стационарно устанавливается разность температур ($T_{\Gamma} - T_{\chi}$). Тепловой поток через термоэлемент, в данном случае после некоторых упрощений, можно записать как

$$Q = \kappa \frac{2A}{l} (T_{\Gamma} - T_{\chi}),$$

где κ – среднее значение теплопроводностей ветвей в интервале температур $T_{\Gamma} - T_{\chi}$; A и l – площадь поперечного сечения и длина p - и n -ветвей соответственно.

Разность температур на спаях термоэлемента вызывает термодиффузию носителей, в результате чего горячие спаи ветвей обедняются электронами и дырками, которые концентрируются на холодных спаях. Нарушение электрической нейтральности создает поле, направленное от холодных участков к горячим, которое препятствует дальнейшей термодиффузии носителей. Поле и создает термоэлектродвижущую силу V , возникающую на концах разомкнутой цепи термоэлемента. Возникающая ЭДС пропорциональна разности температур и разности коэффициентов ТЭДС каждой ветви:

$$V = (S_p - S_n)(T_{\Gamma} - T_{\chi}).$$

В момент замыкания термоэлемента на внешнюю нагрузку R в цепи потечет обусловленный эффектом Зеебека постоянный ток:

$$I = \frac{V}{R + r},$$

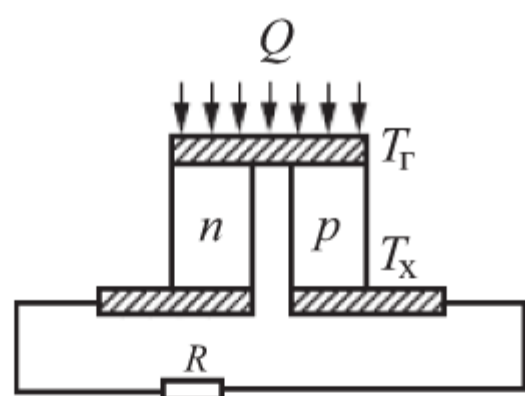


Рис. 4.54. Схема полупроводникового термоэлемента

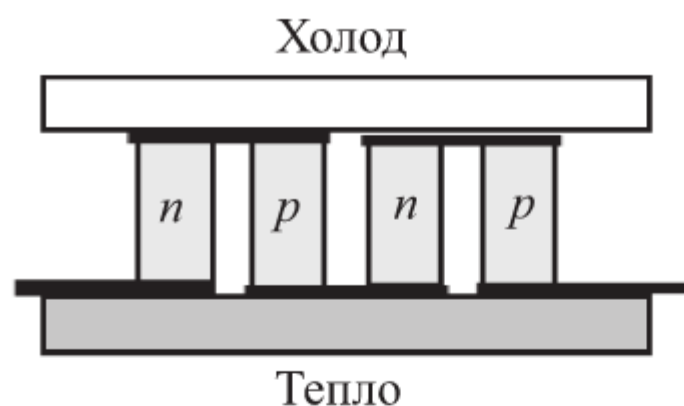
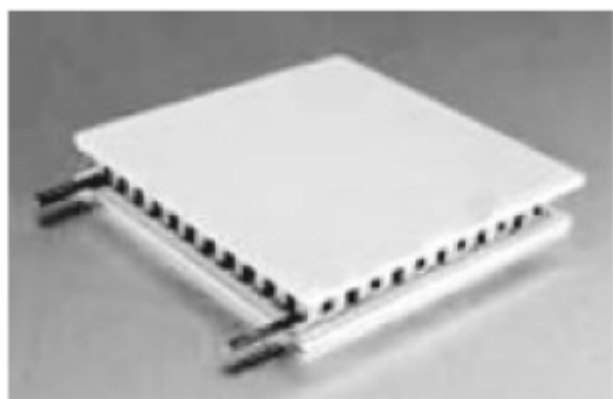


Рис. 4.55. Вид промышленного ТЭГ (а) и его принципиальное устройство (б)

где r — внутреннее сопротивление термоэлемента. Этот же ток вызовет выделение и поглощение тепла Пельтье на спаях p - и n -ветвей термоэлемента с металлическими пластинами. Движение носителей будет происходить от горячих спаев к холодным, что соответствует поглощению на горячих спаях теплоты Пельтье. Другими словами, вся электрическая мощность, вырабатываемая термоэлементом, есть разница теплот Пельтье его горячего и холодного спаев. Эффективность термоэлементов для термоэлектрических генераторов оценивается соотношением Иоффе (4.13).

Принципиальные преимущества ТЭГ (рис. 4.55) перед другими источниками электропитания состоят в следующем:

- длительный срок службы, не требующий специального обслуживания, и практически неограниченный срок хранения при полной готовности к работе в любое время;
- устойчивость в работе, стабильное напряжение, невозможность короткого замыкания и режима холостого хода, высокая надежность, стабильность параметров;
- полная бесшумность в работе (из-за отсутствия движущихся частей) и вибростойкость.

Благодаря перечисленным свойствам ТЭГ находят применение в областях, где необходимы сверхнадежные источники электроэнергии, обладающие длительным сроком эксплуатации и не требующие обслуживания. Они используются для питания электричеством аппаратуры в труднодоступных объектах, которые монтируются в отдаленных районах Земли, — автоматических метеостанциях, морских маяках, космических летательных аппаратах. В перспективе такие объекты могут монтироваться на Луне или на других планетах. В качестве источников тепла для подвода к горячим спаям ТЭГ применяются радиоактивные изотопы (РИТЭГ), ядерные реакторы

(ЯРТЭГ), солнечные концентраторы различного исполнения (СТЭГ). Ориентировочно полагается, что при электрических мощностях от 1 до 10 кВт на космическом летательном аппарате целесообразны РИТЭГ и СТЭГ, а при повышенных уровнях мощности (в особенности, в дальнем космосе) – ЯРТЭГ.

Для катодной защиты магистральных газо- и нефтепроводов от коррозии, при отсутствии вдоль трассы линии электропередачи используются ТЭГ, работающие на газообразном топливе. Для работы автоматики газовых буровых скважин применяются ТЭГ, использующие перепад температур окружающей среды и газа из скважины. Недостатками ТЭГ являются сравнительно низкий (3–5%) КПД преобразования энергии и значительная (10–15 кг/кВт) удельная масса. Поверхностная плотность мощности ТЭГ достигает 10 кВт/м² (на единицу поперечного сечения элемента), а объемная плотность мощности равна 200–400 кВт/м³.

Для получения в ТЭГ стандартного рабочего напряжения в 30 В при значении ТЭДС одного термоэлемента 0,1–0,3 В требуется последовательно соединить в батарее до 100 элементов. Для космических аппаратов создаются ТЭГ мощностью от единиц до сотен ватт. Каскадное соединение ТЭГ позволяет повысить КПД преобразования энергии до 13%.

Термоэлектрические генераторы бывают низкотемпературные, среднетемпературные и высокотемпературные. Максимальная рабочая температура низкотемпературных (самых распространенных) ТЭГ с типовыми размерами 3×3 и 4×4 см² достигает 470–520 К. Напряжение, ток и мощность подобных ТЭГ при температурах холодного и горячего спаев 323 и 423 К равны соответственно 2 В, 1 А и 2 Вт.

Термоэлектрические холодильники. Батарея термоэлементов (рис. 4.55) может также работать в качестве элемента Пельтье (охладителя или нагревателя), если через нее пропустить постоянный ток.

Эффективность применения ТЭХ по сравнению с другими типами холодильных устройств возрастает тем выше, чем меньше величина охлаждаемого объема. В связи с этим наиболее рациональным является использование термоэлектрического охлаждения для холодильников бытового назначения, в охладителях пищевых жидкостей, кондиционерах воздуха, во всевозможных лабораторных измерительных устройствах (в устройствах для определения влажности воздуха, точки росы), в метрологии (для градуировки термометров), для поддержа-



Рис. 4.56. Внешний вид (а) и принципиальная схема (б) модуля Пельтье

ния температуры в холодильных камерах, в том числе мобильных (рефрижераторах), а также в других областях.

Термоэлектрический холодильник представляет собой теплоизолированный шкаф, в стенку которого вмонтирован полупроводниковый ТЭГ. При этом все спаи, которые охлаждаются при пропускании тока, находятся внутри шкафа, а все нагревающиеся спаи – снаружи. Внутренние спаи охлаждают объем внутри холодильника, а наружные нагревают окружающую среду. Очевидно, что при пропускании тока через ТЭХ в противоположном направлении холодильник превратится в нагревательную установку, например сушильный шкаф.

Объединение большого количества термоэлектрических элементов (рис. 4.56) позволяет создавать модули Пельтье сравнительно большой мощности. В результате прохождения электрического тока определенной полярности один радиатор модуля Пельтье работает как холодильник, а другой – нагревается.

Типичный модуль обеспечивает температурный перепад в несколько десятков градусов. При соответствующем принудительном охлаждении нагревающегося радиатора температура на охлаждаемом радиаторе (холодильнике) может достигать отрицательных значений (в градусах Цельсия). Для увеличения разности температур используют каскадное включение модулей Пельтье.

Достоинствами ТЭХ является их высокая надежность (вследствие простоты конструкции), способность эффективно работать в условиях значительных ускорений и перегрузок.

В отличие от компрессионных и абсорбционных холодильных аппаратов, ТЭХ обычной конструкции сохраняют работоспособность при переворачивании, а также в невесомости.

4.4. Материалы водородной энергетики

Водородная энергетика как одно из направлений использования альтернативных источников энергии сформировалась в середине 70-х гг. XX в. По мере того как расширялась область исследований, связанных с получением, хранением, транспортом и применением водорода, становились все более очевидными экологические преимущества водородных технологий в различных областях экономики.

Успехи в развитии ряда водородных технологий (таких как топливные элементы, транспортные системы на водороде и др.) продемонстрировали, что использование водорода приводит к качественно новым показателям в работе энергетических систем и агрегатов. Несмотря на то что водород является вторичным энергоносителем (и стоит дороже, чем природные виды топлива), его применение в ряде случаев может стать экономически целесообразным. Это обусловлено возможностью прямого преобразования химической энергии в электрическую на основе электрохимических способов, например с помощью топливных элементов (ТЭ). Высокотемпературные ТЭ имеют ряд решающих преимуществ перед традиционными методами переработки природных топливных ресурсов, используемыми в обычной тепловой энергетике. Современные ТЭ характеризуются широким спектром мощностей (от сотен ватт до десятков мегаватт), что позволяет оптимально удовлетворять требования самых разных потребителей энергии. Данный вид устройств обладает высокой надежностью и полностью соответствует возможностям автономного и мобильного энергопотребления.

Использование ТЭ на водороде имеет ряд преимуществ. Во-первых, запасы водорода на Земле практически неисчерпаемы. К примеру, суммарная масса водорода (только в Мировом океане она порядка $1,2 \cdot 10^{13}$ т) составляет около 1% от общей массы Земли. Во-вторых, водород – самое экологически чистое энергетическое топливо, поскольку при работе ТЭ он превращается в воду без образования каких-либо вредных химических соединений, что не создает экологических про-

блем и полностью возвращает водород в круговорот природы. При использовании водорода как топлива исключается также возможность усиления парникового эффекта. В-третьих, водород как энергоноситель обладает высокой весовой теплотворной способностью ($\sim 120\ 246$ кДж/кг), что в 2,8 раза выше, чем у бензина. При этом энергия воспламенения водорода в 15 раз меньше, а максимальная скорость распространения фронта пламени в 8 раз выше по сравнению с углеводородным топливом.

Важным преимуществом водорода является также то, что его применение в качестве энергоносителя приемлемо практически для всех видов тепловых двигателей (поршневых с воспламенением от искры и сжатия, во всех типах турбоустановок, двигателях Стирлинга, двигателях прямой реакции) без существенного изменения их конструкции.

Транспортировка, накопление и хранение водорода достаточно хорошо освоены, что позволяет создавать при необходимости энергетические резервы для их использования в нужное время. Кроме того, существует возможность длительного хранения водорода, а также его транспортировки по транспортной сети (трубопроводы).

К отрицательным качествам следует отнести низкие значения плотности и объемной теплотворной способности водорода, более широкие пределы взрывоопасности (вследствие наличия кислорода в атмосфере) и более высокую температуру воспламенения по сравнению с углеводородами.

Что касается ТЭ, то основным препятствием на пути их широкомасштабного использования является высокая стоимость по сравнению с другими устройствами, вырабатывающими электричество или приводящими в движение транспортные средства. В последнем случае это связано в первую очередь со сложностями аккумуляирования большого количества водорода в транспортном средстве. В настоящее время интенсивно ведутся исследования по разработке веществ, способных к аккумуляированию (накоплению) водорода, на основе которых могут быть созданы накопители низкого давления.

4.4.1. Материалы для хранения водорода

Проблема хранения водорода заключается в его взрывоопасности (при соединении с кислородом, вследствие формирования гремучего газа) и проницаемости практически через

любые материалы (из-за малого размера атомов). Тем не менее самыми простыми способами хранения водорода являются его хранение в жидком виде (в сосудах Дьюара) либо закачка в стальные баллоны достаточно большой толщины и прочности. Однако безопасность и эффективность данных способов хранения не слишком высоки. К примеру, если баллон выдерживает давление в 300 атм, то в нем можно хранить не более 13% водорода от массы баллона. Соответственно, при увеличении давления и, как следствие, веса баллона массовое содержание хранимого водорода быстро снижается: при 5 кПа она составляет лишь 11%, а при 7 кПа – 9%. Для хранения газообразного водорода при давлении до 10 кПа используют сварные сосуды с многослойными стенками. Внутренняя стенка в таких сосудах обычно делается из аустенитной нержавеющей стали с низкой проницаемостью водорода в условиях высокого давления. Внешние слои обычно состоят из других типов высокопрочных сталей. Для хранения водорода часто применяют бесшовные толстостенные сосуды из низкоуглеродистых сталей, которые выдерживают давления до 4–7 кПа.

Кроме хранения водорода в баллонах либо сосудах Дьюара в жидком виде существуют накопители низкого давления на основе водородаккумулирующих веществ.

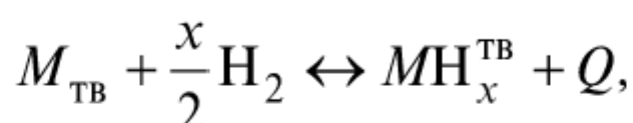
Рассмотрим основные виды материалов, которые можно использовать в накопителях водорода.

Металлогидриды. В конце XIX в. был обнаружен эффект поглощения палладием значительного количества водорода с образованием химического соединения типа $\text{PdH}_{0,6}$. В связи с этим возникла идея использования металлогидридов в качестве аккумуляторов водорода: под давлением захватывается водород, а при нагреве он отдается в водородный двигатель. Однако в силу высокой стоимости палладия $\text{PdH}_{0,6}$ не может рассматриваться в качестве среды для хранения водорода. Кроме того, он охрупчивается (из-за проблемы так называемого водородного охрупчивания), превращаясь в порошок уже через 20–30 циклов применения. Тем не менее палладий и его соединения представляют интерес в других областях водородной энергетики. К примеру, они могут использоваться в качестве катализаторов многих химических реакций, для изготовления мембран для очистки водорода, обеспечивающей содержание примесей и обуславливающей устойчивую работу ТЭ.

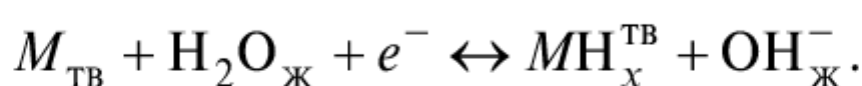
В настоящее время описано огромное количество материалов (в том числе 48 металлов), поглощающих водород. Однако многие из них аккумулируют (сорбируют) его лишь в высоко-

дисперсном (порошкообразном) состоянии. Среди металлов наибольшей гравиметрической емкостью (до $2200 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$) обладает магний, в котором массовая плотность водорода достигает 7,6 вес.%. Однако высокая температура десорбции водорода не всегда позволяет использовать его в устройствах.

Обратимая реакция образования металлогидрида $M_{\text{ТВ}}$ может быть осуществлена либо прямым взаимодействием гидридообразующего металла (или интерметаллида) с газообразным водородом:



либо с помощью электрохимического процесса:



В большинстве приложений металлогидридов, включая хранение и транспортировку водорода, реализуется газофазный (первый) процесс. Второй процесс используется в электрохимических источниках тока с металлогидридными электродами. Он включает несколько стадий: доставку молекул водорода к поверхности металла, физическую адсорбцию, диссоциацию (атомизацию) адсорбированных молекул H_2 и переход атомов водорода в объем материала с образованием твердого раствора внедрения (α -фаза), а затем гидрида металла (β -фаза). Концентрация атомов водорода в α -фазе невелика, они статистически распределены по порам кристаллической решетки металлической матрицы, сохраняющей исходную структуру с 5%-м увеличением объема. Напротив, гидрид металла характеризуется существенно более высоким содержанием атомов водорода и их упорядоченным расположением в кристаллической решетке.

Нашедшие практическое применение материалы – это многокомпонентные многофазные и (или) композиционные системы. Рекордным по числу компонентов является сплав, содержащий девять элементов (V, Ti, Zr, Ni, Cr, Co, Mn, Al, Sn).

Аккумулирующие свойства металлов в значительной степени определяются методом получения гидридов. Один из главных факторов – дисперсность и состояние поверхности металлов. Обнаружено также, что началу гидрирования металла предшествует индукционный период, обусловленный необходимостью разрушения оксидной пленки (путем реакции восстановления) на поверхности металла, и период дис-

социативной хемосорбции молекулярного водорода. Далее собственно процесс гидрирования заключается в формировании на поверхности металла зародышей гидридной фазы, их росте и образовании сплошного поверхностного слоя. Скорость реакции гидрирования на данной стадии резко снижается, так как плотный слой гидроксида на поверхности металлических частиц характеризуется низкой проницаемостью водорода. В результате крупнозернистые порошки ме-

талла с размером частиц более сотни микрон не могут быть полностью прогидрированы. Это означает, что для достижения высокой аккумулирующей способности (емкости по водороду) необходимо формирование развитой поверхности металла путем его диспергирования. Например, для гидроксида магния MgH_2 (рис. 4.57) было показано, что даже небольшого (порядка 15 мин) времени помола в атмосфере водорода, когда происходит лишь частичное разрушение поверхностной оксидной пленки магния, достаточно, чтобы сократить индукционный период при последующем гидрировании. Увеличение длительности механообработки до нескольких часов снижает размер зерен (в диапазоне от 1 мкм до 30–50 нм), что приводит к многократному росту скорости гидрирования.

Полученные методами порошковой металлургии композиты Mg-Li , Mg-Al , Mg-Ni , Mg-Ti с содержанием магния 13–75 вес.% поглощают водород при температуре ниже 600 К и атмосферном давлении вплоть до образования стехиометрических гидридов MgH_2 и TiH_2 .

Металлогидридный способ хранения водорода обеспечивает максимальную компактность и превосходит по этому показателю криогенные емкости (металлические сосуды Дьюара). Однако по массе системы на основе низкотемпературных металлогидридов существенно больше традиционных, что делает проблематичным использование их на автотранспорте, потенциально являющемся основным потребителем систем хранения водорода.

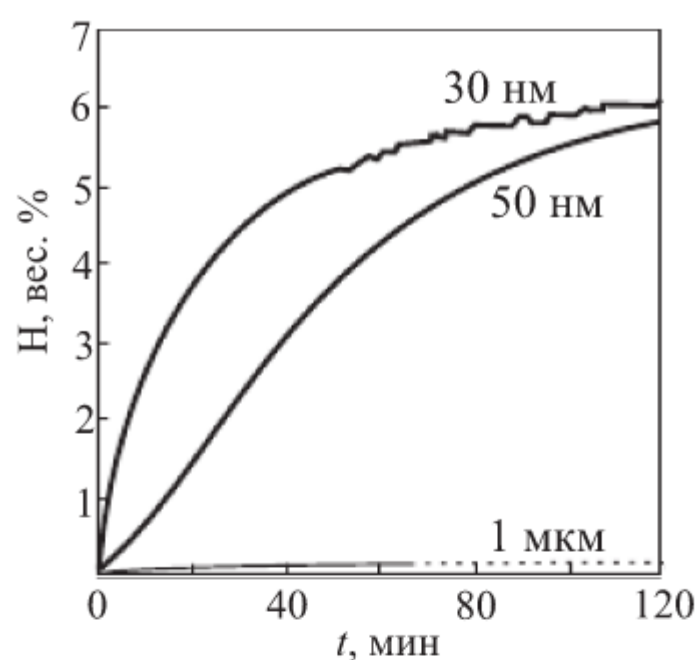


Рис. 4.57. Зависимость накопления водорода гидридом магния MgH_2 от размера поглощающих частиц

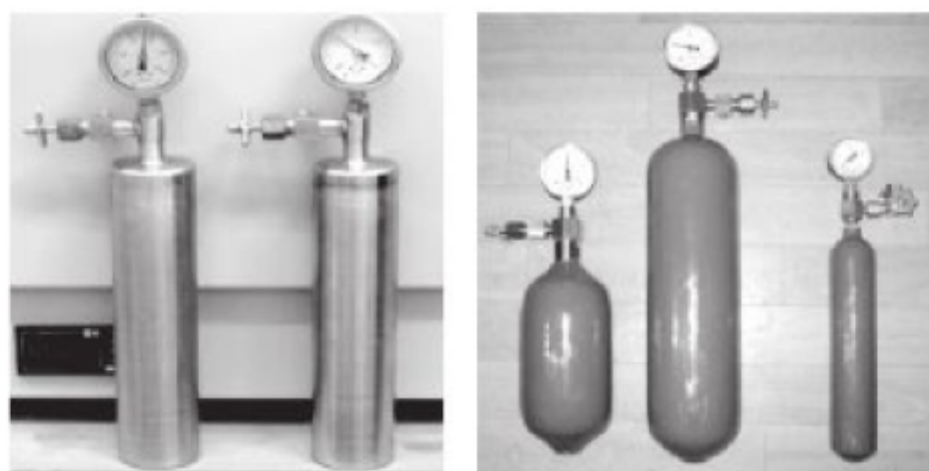


Рис. 4.58. Портативные металлогидридные накопители водорода

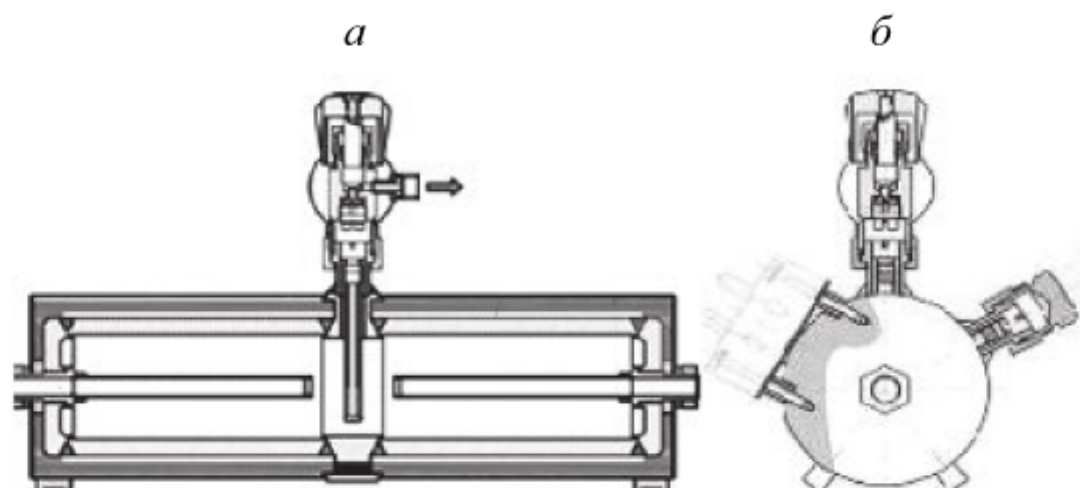


Рис. 4.59. Схема конструкции металлогидридного накопителя водорода:
а – продольное сечение; *б* – поперечное сечение

Второе важное преимущество металлогидридного метода хранения водорода – высокая безопасность. Действительно, при комнатной температуре давление газообразного водорода над большинством металлогидридов редко превышает несколько атмосфер. Коммерческие низкотемпературные металлогидридные аккумуляторы водорода в настоящий момент предназначены главным образом для лабораторного использования (рис. 4.58).

Металлогидридный накопитель (рис. 4.59) состоит из трубчатого корпуса, внутри которого расположены контейнер с порошком и теплообменник для интенсификации теплообмена в порошке металлогидрида.

При хранении водорода в виде гидридов объем аккумулирующей системы уменьшается примерно в 3 раза по сравнению с объемом хранения в баллонах, что упрощает транспортировку. Кроме того, исчезают расходы на конверсию и сжижение водорода. Использование гидридов имеет значительные преимущества и в отношении техники безопасности.

Гидриды металлов позволяют аккумулировать относительно большое количество водорода (табл. 4.3), однако его извле-

чение нередко затруднено за счет малой скорости дегидрирования. Также для достижения максимального выхода водорода часто требуются высокие температуры. Заметим, что из гидридов металлов обычно выделяется в среднем около 0,05 вес.% водорода относительно массы всего гидрида.

Таблица 4.3. Свойства наиболее эффективных металлогидридов

Металлогидрид или металл	Температура, К при $P_{H_2} = 1$ атм	Доля хранимого водорода, вес. %
Ti(Fe _{0,9} Ni _{0,1})	276	1,90
LaNi ₅	285	1,49
CaNi ₅	316	1,87
LaNi _{4,7} Al _{0,3}	318	1,44
Ti(Fe _{0,8} Ni _{0,2})	346	1,30
Mg ₂ Ni	528	3,60
Mg	552	7,66
Ti	916	3,98

С помощью экспериментов было обнаружено достаточно большое количество металлогидридных систем с разнообразными свойствами. Например, гидрид ванадия хорошо диссоциирует при температуре порядка 270 К. Гидрид магния относительно дешевый, но имеет высокую теплоту образования и сравнительно высокую температуру диссоциации (до 560–570 К). Железотитановый сплав также сравнительно недорог, и его гидрид диссоциирует при температурах 320–370 К с низкой теплотой образования. Для хранения водорода в топливных элементах распространен такой материал, как аланат натрия NaAlH₄, легированный титаном. Использование титана позволяет контролировать извлечение и переабсорбирование водорода: титан вступает в реакцию с NaAlH₄, образуя алюминат титана, что позволяет реакции идти более быстро. Однако известные гидриды весьма тяжелы и позволяют создавать накопители лишь с относительно низкой емкостью хранения по сравнению с баллонами высокого давления.

Наноматериалы. К новым перспективным материалам для хранения водорода относят углеродные наноматериалы,

нанотрубки и фуллерены, металл-полимерные и иные нанокompозиты, а также стеклянные микросферы.

Среди множества исследованных абсорбирующих водород материалов одним из наиболее высоких значений сорбционной способности обладают углеродные наноструктурированные материалы (табл. 4.4). Наличие очень высокой адсорбции водорода при практически комнатных температурах и давлениях, близких к атмосферному, в частности, обнаружено у углеродных нанотрубок (УНТ). Так, исследователи обнаружили, что максимальное поглощения водорода УНТ при комнатной температуре и давлении 12 МПа и ниже соответствовало примерно 21 атому водорода на 1 атом углерода. Поглощение водорода углеродными волокнами оказалось в 1000 раз меньше данного значения. Считается, что критическим фактором для увеличения поглощения водорода является межатомное расстояние в нанотрубках, составляющее 0,337 нм, поскольку предполагается, что водород проникает и хранится в пространстве между углеродными слоями.

Таблица 4.4. Способность различных углеродных материалов к сорбции водорода

Материал	Максимальная емкость, вес. %	Температура, К	Давление водорода, МПа
Одностенные нанотрубки	8,25	80	7,18
	5—10	133	0,04
	4,2	300	10—12
	3,5	77—300	5—10
	6,5—7	300	0,1
Графитовое нановолокно	11—66	300	11
	10—12	373	11
Графитовое нановолокно + калий	14	473—673	0,1
Графитовое нановолокно + литий	20	473—673	0,1

Таким образом, УНТ значительно лучше графита в качестве поглощающей водород среды, так как они способны удерживать водород даже при комнатной температуре, а их изогнутая поверхность увеличивает энергию связи молекул водорода с графитом. Более того, при получении однослойных УНТ могут образовываться их «связки» в виде плотноупакованных треугольных решеток из параллельно уложенных цилиндров, расстояние между которыми составляет 0,34 нм, что почти точно соответствует расстоянию между соседними слоями в графите.

Такая треугольная укладка УНТ увеличивает аккумулирующую способность системы за счет возникающих в ней пустот.

Геометрическая упаковка молекул водорода внутри однослойных УНТ обеспечивает аккумулирование в количестве 3,3 вес.%. Объемы пустот добавляют к этой величине еще 0,7 вес.%, что доводит полную долю аккумулирования до 4 вес.%. Эта теоретическая оценка была подтверждена экспериментальными данными. Считается, что УНТ могут связывать до 5 вес.% водорода и выделять его при температуре не выше 373 К.

Продолжаются интенсивные поиски путей повышения водород-углеродного отношения при аккумулировании до практически приемлемого уровня, для применения в топливных элементах транспортных средств или большой и малой стационарной энергетики.

Необходимо отметить, что остается высоким интерес к неуглеродным нанотрубкам для целей хранения водорода, в частности к нанотрубкам дисульфидов молибдена MoS_2 и вольфрама WS_2 . Измерения показали высокую электрохимическую активность электродов из наноструктурированного MoS_2 , особенно после обработки в растворе KOH . Например, разрядная емкость при 293 К для таких нанотрубок составляет 240–260 $\text{mA} \cdot \text{ч/г}$, что соответствует формуле $\text{H}_{1,57}\text{MoS}_2$, или 0,97 вес.% водорода. Для поликристаллического материала была выявлена гораздо более низкая разрядная емкость – всего 62 $\text{mA} \cdot \text{ч/г}$. После 30 зарядно-разрядных циклов емкость электрода из обработанных нанотрубок дисульфидов молибдена уменьшилась всего на 2%.

Проведенные эксперименты показали, что количество водорода возрастает с увеличением удельной поверхности образца. Обработка щелочью создает большое число дефектных центров, что снижает энергию адсорбции водорода на поверхности (внутренней и наружной) нанотрубок и между ними. Предполагается, что высокая адсорбция водорода в нанотрубках из MoS_2 обуславливается физико-химическим взаимодействием, т.е. процессы являются промежуточными между процессами в УНТ (физический процесс) и металлогидридных электродах (химический процесс).

При самом распространенном способе заполнения нанотрубок молекулярным водородом используют высокие и сверхвысокие давления газа, обеспечивающие проникновение молекул водорода в мельчайшие поры и полости углеродных наноструктур, размер которых соизмерим с размерами молекулы водорода. При нагреве такого элемента в процессе эксплуатации он постепенно отдает накопленный водород. Модель адсорбции газов УНТ представлена на рис. 4.60.

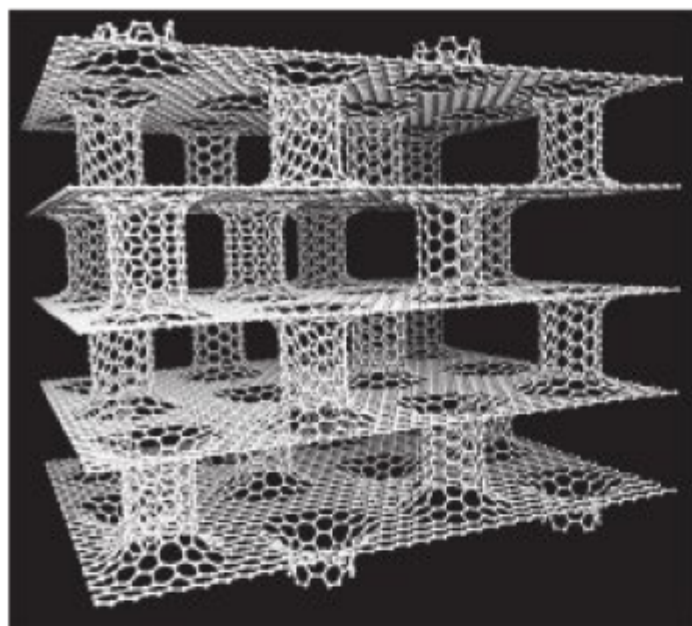


Рис. 4.60. Модель адсорбции газов УНТ

Рис. 4.61. Графен с колоннами

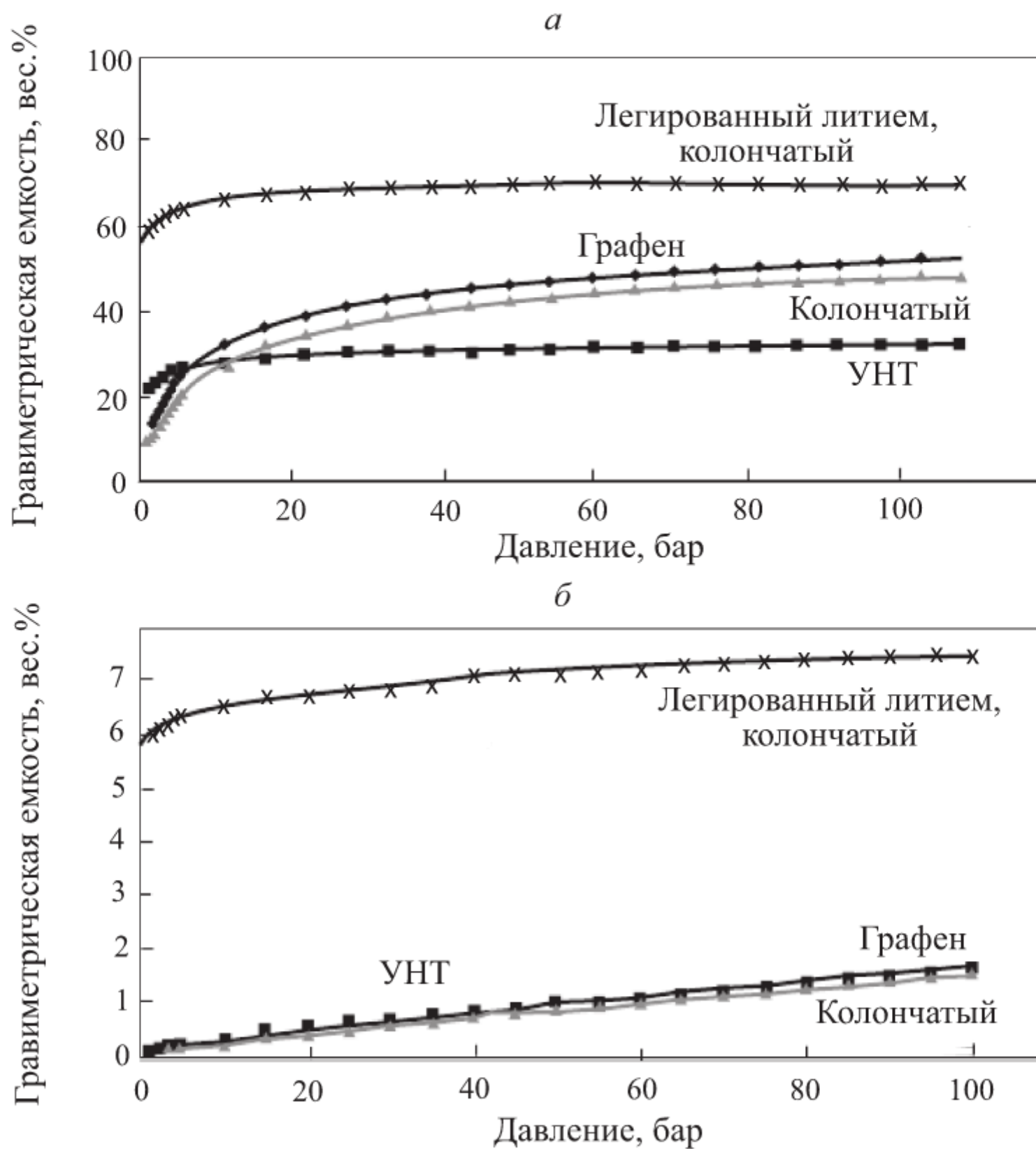


Рис. 4.62. Гравиметрическая емкость водорода (вес.%) для графена, УНТ, чистого «графена с колоннами» и «графена с колоннами» с добавками лития:

a – 77 К; *б* – 300 К

Теоретические расчеты показали, что высокую емкость относительно водорода может иметь углеродный наноматериал, состоящий из слоев графена, которые поддерживаются, как колоннами (рис. 4.61). Продемонстрировано, что при добавлении лития гравиметрическая емкость этого материала при нормальных условиях может достигнуть 6,1 вес.% (рис. 4.62), а объемная – 41 г Н₂/л (рис. 4.63). Без добавок лития результаты гораздо хуже.

Насыщение при росте давления наступает достаточно быстро, что тоже важно для безопасного применения водорода на транспорте.

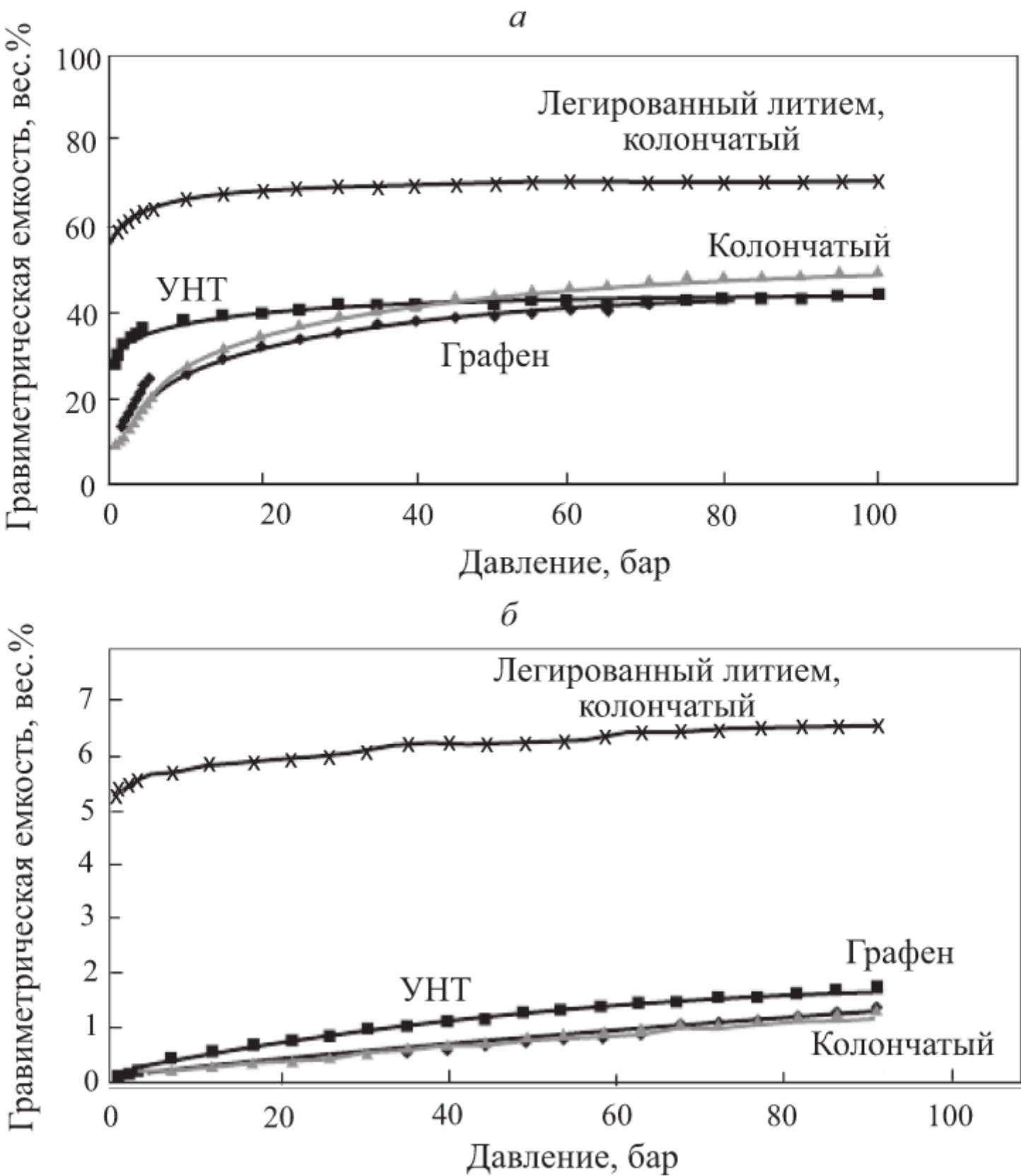


Рис. 4.63. Объемная емкость водорода (грамм на литр) для графена, УНТ, чистого «графена с колоннами» и «графена с колоннами» с добавками лития:

a – 77 К; *б* – 300 К

4.4.2. Материалы для топливных элементов

Как отмечалось ранее, одним из наиболее перспективных устройств для получения электроэнергии с использованием водорода в качестве топлива является электрохимический генератор, состоящий из одного или нескольких ТЭ, поскольку в них осуществляется прямое преобразование потенциальной химической энергии топлива в электрическую.

Топливные элементы имеют ряд следующих преимуществ: КПД современных двигателей внутреннего сгорания не превышает 15%, тогда как у ТЭ данный коэффициент в 1,5–2 раза выше; КПД ТЭ может оставаться на довольно высоком уровне, даже когда они применяются не на полную номинальную мощность, что является серьезным преимуществом по сравнению с двигателями на бензине.

Модульный принцип построения батарей ТЭ означает, что мощность электростанции можно повышать, увеличивая число батарей. Поскольку КПД блока ТЭ определяется производительностью отдельных элементов, то малые электростанции такого типа работают столь же эффективно, как и большие. Кроме того, сбросовое тепло от стационарных систем на ТЭ может быть использовано на обогрев воды и помещений, еще более увеличивая эффективность работы станции.

У топливных элементов повышенная надежность; они долговечны (нет подвижных частей), обладают бесшумностью, экологической чистотой, широким диапазоном мощностей и используемого топлива, а также возможностью когенерации тепла. Основным недостатком, который тормозит их распространение, является более высокая (в 2–3 раза) стоимость по сравнению с традиционными энергетическими установками.

Прежде чем описать материалы, на основе которых создаются современные ТЭ, кратко изложим их принципы работы и конструктивные особенности.

Принцип действия водородного ТЭ. Любой ТЭ состоит из ионного проводника (электролита) и двух электродов (электронных проводников), находящихся в контакте с электролитом. К электродам (аноду и катоду) непрерывно подводятся топливо и окислитель, а непрерывно отводятся от них образующиеся продукты (инертные компоненты и остатки окислителя, продукты окисления).

Электролит в ТЭ выполняет три главные функции: проводит ионы, действует как электрический изолятор и физически

разделяет реагенты анода и катода. Ионы должны проходить через мембрану, чтобы поддерживать зарядовое равновесие между анодом и катодом. Заряженные частицы и направление их движения меняются в зависимости от типа ТЭ. Основная концепция топливного элемента заключается в разделении реагентов, в результате чего электрохимические реакции на катоде и аноде происходят независимо одна от другой. Любой ток электронов или реагентов через электролит будет снижать эффективность элемента, поэтому данные параметры оказывают очень большое влияние на работу ТЭ.

Электроды предназначены для того, чтобы на их поверхности происходили электрохимические реакции. В данном случае топливо окисляется на аноде, а кислород восстанавливается на катоде. Для низкотемпературных топливных элементов (см. ниже) требуется увеличение скорости реакций. Для этого наиболее широко используют катализаторы из благородных металлов – чистой платины, а иногда платины в комбинации с другими металлами. При высоких температурах ускорение реакций не нужно, и могут быть применены более дешевые материалы.

Простейший ТЭ использует газообразный водород и кислород высокой чистоты. В таком случае в него входят анод, где происходит разложение водорода и его ионизация, и катод, куда идет поток протонов в электролите. Как видно из рис. 4.64, носителями электрического заряда в данном ТЭ являются ионы водорода H^+ и электроны: на катоде из каждой молекулы водорода образуются два протона и два электрона, которые затем двигаются к катоду и аноду соответственно. На ка-

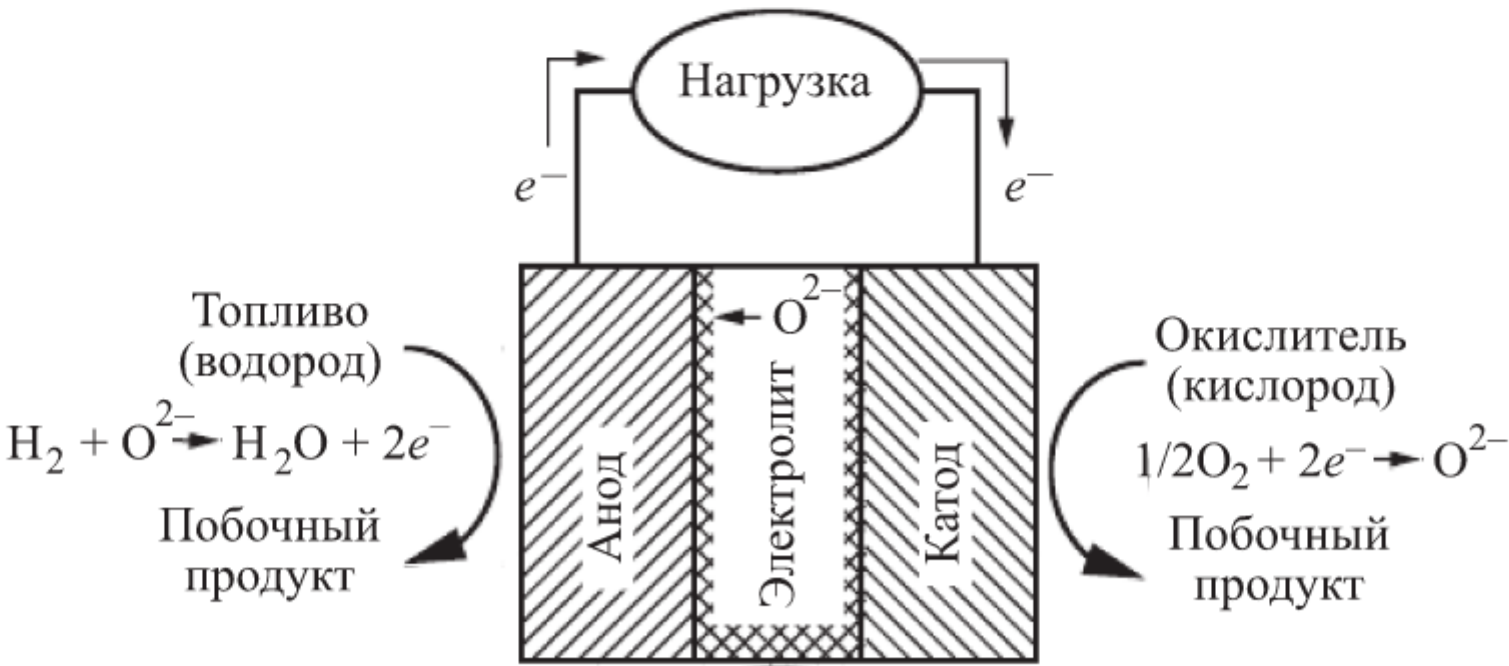
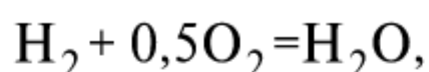


Рис 4.64. Схема водородного топливного элемента, состоящего из электролита, анода и катода

тоде происходит реакция соединения водорода с кислородом с образованием воды:



что и создает экологическое преимущество таких ТЭ.

В зависимости от рабочей температуры ТЭ принято делить на низко-, средне- и высокотемпературные, а в зависимости от вида используемого электролита – на фосфорно-кислотные (ФКТЭ), щелочные (ЩТЭ), твердополимерные (ТПТЭ), расплав-карбонатные (РКТЭ), твердооксидные (ТОТЭ) и метанольные. В связи с этим каждый тип ТЭ требует вполне конкретных материалов (конструкционных, электродных и др.).

Из представленного выше становится ясно, что тип материалов, применяемых в ТЭ, определяется в первую очередь типом катода и анода, характером первичного топлива (водород, метан, синтез-газ, пары метанола, керосина и т.д.), видом электролита и протекающих химических реакций. Кроме того, поскольку ТЭ является лишь составной частью электрохимического генератора, выбор материалов зависит также от инфраструктуры, обеспечивающей его работу (типа систем кондиционирования, подготовки топлива, утилизации отходов и других элементов генератора).

Водородные ТЭ. Для них используются электроды из палладия и металлов платиновой группы, которые повышают удельные характеристики и увеличивают ресурс работы ТЭ. Поверхность анода обычно покрывают платиной – высокоэффективным катализатором, но в некоторых типах элементов применяется никель.

Фосфорно-кислотные ТЭ. Для ФКТЭ в качестве электролита используют 100%-ю фосфорную кислоту; рабочие температуры достигают 473 К, а рабочее давление в системе – 8 атм, поэтому сосуд для электролита делается из стеклоткани либо политетрафторэтилена, армированного карбидом кремния. Электроды изготавливаются из пористого углерода, покрытого катализатором, либо из платиновой черни (платины, измельченной в тонкий порошок), либо из платиноникелевых сплавов.

Щелочные ТЭ. В ЩТЭ, рассчитанных для работы при высокой температуре (~533 К), в качестве электролита используется концентрированная щелочь КОН (85 вес.%), а для мень-

ших температур (не выше 393 К) концентрированная КОН (35–50 вес.%). Коэффициент полезного действия ЩТЭ с более концентрированной щелочью ниже, поэтому приходится применять более высокие температуры по сравнению с теми, которые используются в менее концентрированном электролите (35–50 вес.% КОН). Раствор щелочи обычно хранят в виде асбестовой пропитки.

Анодом в ЩТЭ служит двухслойный пористый никель (поры со стороны газа больше пор со стороны электролита). В качестве катода используют пористый оксид никеля NiO, легированный литием. В качестве катализирующего электрода могут применяться серебро, платина, палладий или их сплавы, а также оксиды металлов и шпинели. На американских космических челноках в ЩТЭ в качестве анода выступал слой сплава (80% Pt – 20% Pd) толщиной 10 мг/см^2 на покрытой серебром никелевой пластине. Катод в данном случае изготавливался из сплава (90% Au – 10% Pt), который наносился на покрытую серебром пластину никеля в виде слоя толщиной 20 мг/см^2 .

Сегодня ЩТЭ пользуются небольшим спросом (в 2010 г. объем их продаж составил около 1 % от продаж ТЭ всех типов в мире).

Твердополимерные ТЭ. Для тех потребителей, которые могут использовать чистые водород и кислород в качестве горючего и окислителя, более привлекательными по своим эксплуатационным характеристикам являются ТЭ с твердополимерным электролитом (в 2012 г. они составили 83% всех продаж в мире). Электролитом в них служит полимерная мембрана, работающая при температуре 358–378 К. Как и в щелочных ТЭ, в качестве катализатора реакции в них применяется платина, поскольку при отсутствии катализатора разложение водорода на аноде идет очень медленно. Для получения удельной мощности преобразования на единицу площади электрода порядка $0,4\text{--}0,6 \text{ Вт/см}^2$ и КПД на уровне 40% необходимо не менее 0,4 г платины на 1 кВт установленной мощности.

Расплав-карбонатные ТЭ. В качестве электролитов в РКТЭ выступают расплавы карбонатов лития и калия. Для обеспечения высокой проводимости ионов CO_3^{2-} эти соли используют в расплавленном состоянии (при 923 К). В связи с очень высокой коррозионной активностью расплава в качестве катода в РКТЭ применяется легированный литием пористый NiO, а в качестве анода – никель-хромовые сплавы. На аноде водород

реагирует с ионами CO_3^{2-} , в результате чего возникают электроны, вода и углекислый газ. Соответственно на катоде кислород и углекислый газ образуют ионы CO_3^{2-} , которые восполняют электролит и переносят заряд в ТЭ.

Твердооксидные ТЭ. В ТОТЭ в качестве электролита выступают легированный иттрием или гадолинием оксид циркония ZrO_2 , в качестве катодов – ферриты, лантан-стронциевые манганиты или лантан-стронциевые кобальтито-ферриты. При использовании в качестве катода композитов, состоящих из материала электрода и электролита, удастся понизить рабочие температуры ТЭ данного типа. В табл. 4.5 приведены характеристики катодных материалов для ТОТЭ. Материалы анодов для ТОТЭ, в том числе композитных, полученных спеканием порошков исходных материалов анода и электролита, приведены в табл. 4.6.

Таблица 4.5. Свойства материалов катодов

Состав	Плотность, г/см ³	Материал электролита	Рабочая температура, К
$(\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15})\text{MnO}_3$	6,6	$\text{ZrO}_2 : \text{Y}$	1073–1273
$(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})\text{MnO}_3$	6,6	$\text{ZrO}_2 : \text{Y}$	1073–1273
$(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})\text{FeO}_3$	6,6	$\text{ZrO}_2 : \text{Y}$, $\text{ZrO}_2 : \text{Gd}$, лантан-стронциевые кобальтито-ферриты	1023–1173
$(\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40})\text{FeO}_3$	6,6	$\text{ZrO}_2 : \text{Gd}$	1023–1173
$(\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40})$ $(\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20})\text{O}_3$	6,45	$\text{ZrO}_2 : \text{Gd}$	973–1023
30 об.% $\text{ZrO}_2 : \text{Y}$	6,32	$\text{ZrO}_2 : \text{Y}$	1073–1173
40 об.% $\text{ZrO}_2 : \text{Gd}$	6,84	$\text{ZrO}_2 : \text{Y}$, $\text{ZrO}_2 : \text{Gd}$, лантан-стронциевые кобальтито-ферриты	1023–1173
40 об.% $\text{ZrO}_2 : \text{Gd}$	6,84	$\text{ZrO}_2 : \text{Y}$, $\text{ZrO}_2 : \text{Gd}$, лантан-стронциевые кобальтито-ферриты	973–1173
40 об.% $\text{ZrO}_2 : \text{Gd}$	6,84	$\text{ZrO}_2 : \text{Gd}$, лантан-стронциевые кобальтито-ферриты	973–1173
30 об.% $\text{ZrO}_2 : \text{Gd}$	6,75	$\text{ZrO}_2 : \text{Gd}$, лантан-стронциевые кобальтито-ферриты	923–1023

Таблица 4.6. Материалы анодов для ТОТЭ

Характеристика	Значение	
Состав	NiO / ZrO ₂ : Y	NiO / ZrO ₂ : Gd
Содержание, вес.% ZrO ₂ : Y или ZrO ₂ : Gd	34	39
Размер частиц, мкм	1,2	1,5
Площадь поверхности, м ² /г	4–8	1–3
Температура спекания, К	1623–1673	1623–1673

Энергоустановки на топливных элементах с РКТЭ- и ТОТЭ-электролитами доведены до массового промышленного применения в связи с тем, что в качестве горючего в них может служить смесь H₂ и СО, называемая синтез-газом. Теоретически ее можно получить из любого углеводородного топлива, проще всего из газообразного, например природного газа, который состоит практически из чистого метана.

Катод и анод в РКТЭ и ТОТЭ выполняются из подобранных соответствующим образом пористых материалов (обычно соединений лантана, стронция, никеля и др.), пропускающих кислород (катод), водород и СО (анод) к электролиту, а также H₂O и СО₂ (анод) от электролита в анодный поток. Катод и анод должны, как и электролит, иметь достаточную электрическую проводимость, кроме того, служить катализаторами для диссоциации кислорода (катод) и ускорения реакций водорода и СО с ионами кислорода (анод). Уже есть материалы для анода, которые служат катализаторами, ускоряющими реакцию водяного газа и даже конверсию метана. Дело в том, что молекулы H₂ много меньше, чем СО и СН₄, поэтому они легче диффундируют через слой пористого анода и активнее вступают в реакцию с ионами кислорода. Часто СО не только непосредственно реагирует с O₂, но и способствует образованию H₂ по реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$, а полученный водород реагирует с O₂.

Электролит, анод и катод обладают невысокой электропроводностью, поэтому их толщину стремятся сделать как можно меньше, чтобы снизить внутреннее электрическое сопротивление элемента. У современных ТЭ оно составляет десятые доли ома-квадратного сантиметра. Уменьшение толщины связано и со стремлением удешевить производство ТЭ, так как используемые материалы весьма дороги. Толщина анода в некоторых конструкциях доходит до 40 мкм, электролита – до 10

и даже до 5, катода – до 30 мкм. Наибольшую толщину в некоторых конструкциях имеет соединительная плата (в литературе ее называют сепаратор) – электрический проводник, который разделяет элементы и пропускает ток от одного элемента к другому, одновременно придавая элементу жесткость. Его толщина (при толщине всего элемента 5 мм) равна 4,85 мм. Материалы анода, катода, электролита и сепаратора должны иметь одинаковый коэффициент термического расширения, чтобы ТЭ не разрушился при колебаниях его температуры (при пуске, останове, изменении нагрузки) – это одна из проблем, возникающих при создании современных ТЭ с твердым электролитом.

Метанольные ТЭ. В качестве анода и катода применяется платинированный углерод. В присутствии воды метанол каталитически окисляется на специальной полимерной мембране. Основная трудность у метанольных ТЭ состоит в подборе материала электролита, который бы способствовал более полному и быстрому окислению метанола при комнатных температурах.

4.4.3. Водородная хрупкость

Одной из проблем, которые нужно учитывать при работе ТЭ, является наличие в них большого количества ионов водорода (протонов H^+), насыщающего конструкционные и электродные материалы в процессе их функционирования. Накопление водорода приводит к особой разновидности коррозионного растрескивания материалов – *водородной хрупкости*. В связи с этим при производстве материалов содержание водорода необходимо строго контролировать. Дополнительное растрескивание металлов и сплавов могут вызывать и другие типы ионов, присутствующие в материалах ТЭ (в первую очередь в электролитах).

Насыщение металлов и сплавов водородом происходит за счет высокой диффузионной подвижности протонов, находящихся в парах воды, кислотах и других водородосодержащих соединениях, которые либо входят в состав электролитов, либо используются на стадии изготовления ТЭ. Образование протонов может происходить в результате химических реакций (например, при травлении материала в кислотах), вследствие катодной поляризации на контакте алюминий–сталь и т.п. Выделяемый водород может накапливаться не только в точечных дефектах (вакансиях и междоузлиях), но и в областях

растяжения кристалла в окрестности крупномасштабных дефектов структуры (дислокаций, границ зерен, межфазных границ), а также в нано- и микротрещинах.

Присутствие в кислотах соединений серы и мышьяка облегчает формирование протонов H^+ и тем самым стимулирует наводороживание кристаллической решетки, дополнительно усиливая процесс растрескивания металлов и сплавов. Например, высокопрочные и коррозионностойкие углеродистые или мартенситные стали в разбавленной серной кислоте могут растрескаться за несколько минут. Этот процесс дополнительно ускоряется при наличии катодной поляризации. Таким образом, увеличенное содержание водорода в материале одновременно является индикатором повышенной концентрации дефектов кристаллической решетки в нем.

Механизм возникновения водородной хрупкости до сих пор не нашел достаточно убедительного объяснения. В кристаллических металлах, обладающих большим сродством к водороду (титане, ниобии, кремнии), водородную хрупкость можно приписать формированию хрупких гидридов, выделяемых по границам зерен и фаз. В результате присутствие водорода в кристаллической решетке ведет к потере пластичности (переходу в хрупкое состояние) за счет торможения движения дислокаций на гидридах, что изменяет механические свойства конструкционных материалов. Однако во многих случаях лишь приложение достаточно больших внешних или внутренних растягивающих напряжений приводит к их растрескиванию.

Водородную хрупкость некоторых металлов и сплавов можно также объяснить внутренним давлением молекул водорода, скопившегося в местах с сильно дефектной кристаллической структурой, и, как следствие, к формированию в этих местах нано- и микропор при приложении внешних нагрузок. Отметим, что в насыщенном водородом металлическом поликристаллическом материале формирование и развитие трещин обычно протекает как межкристаллитный процесс (рис. 4.65).

Наиболее склонны к водородной хрупкости термообработанные углеродистые либо хромистые (с содержанием хрома до 12–13 вес.%) стали с формированием мартенситной структуры. Аустенитные стали, в которых диффузия водорода затруднена (вследствие более плотноупакованной ГЦК-структуры), лучше сопротивляются водородной коррозии в большинстве сред.

На практике встречается много случаев разрушения конструкций или их элементов, вызванного водородной хруп-

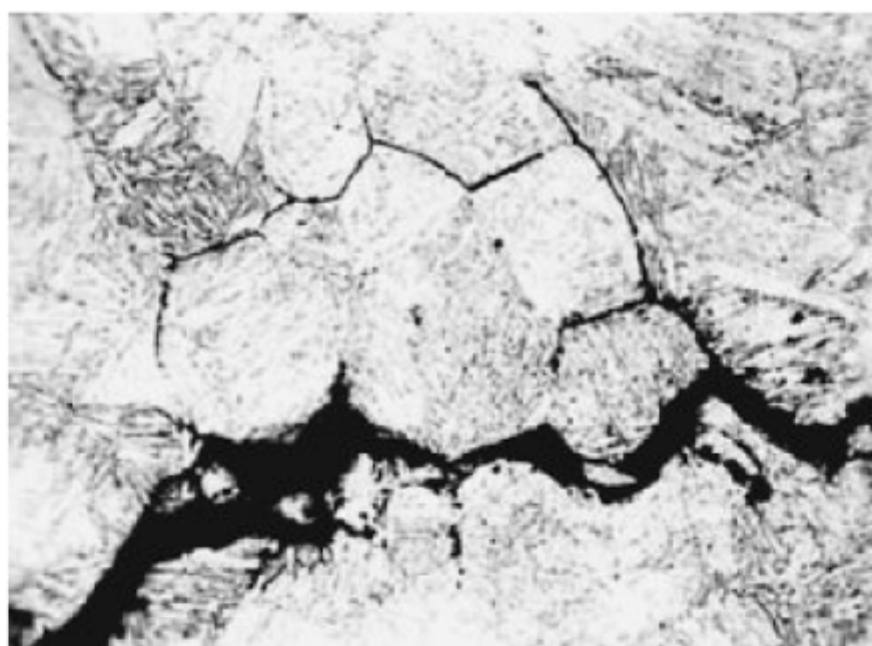


Рис. 4.65. Межкристаллитное растрескивание насыщенной водородом стали

костью. К примеру, высокопрочные углеродистые стали при контакте с содержащим сероводород природным газом могут разрушиться в течение нескольких недель. Использование крепежных деталей (винтов, гаек, шурупов) из хромистой мартенситной стали (с содержанием до 12 вес.% Cr) при креплении частей ТЭ, содержащих алюминий или алюминиевые сплавы, приводит к их растрескиванию уже через несколько часов пребывания во влажном воздухе. Стальные пружины иногда растрескиваются после нанесения гальванических покрытий или травления серной кислотой в процессе очистки и снятия окислов. Однако насыщение водородом ряда сплавов (например, титановых) может, наоборот, вызывать увеличение их пластичности, хотя предел прочности при этом обычно снижается.

Существуют технологические приемы, с помощью которых уменьшается внедрение водорода в металл. Например, при травлении металлов в кислотах их водородная хрупкость может быть снижена за счет использования специальных ингибиторов. Применяют также удаление водорода из кристаллической решетки металлических материалов (особенно сталей) после травления или электрохимического процесса путем отжига при относительно невысоких температурах (373–423 К). Накопление водорода при газовой сварке (например, ацетиленовой) может быть снижено путем ее проведения при пониженной влажности воздуха. При гальваническом осаждении металлов необходимо точно соблюдать технологические параметры электрохимического процесса, чтобы избежать накопления водорода. В ряде случаев технология предусматривает использование более дорогостоящих металлических материалов, которые менее склонны к водородному охрупчиванию.

4.5. Материалы для аккумуляторов

Для повышения эффективности современной энергетики необходимо применять надежные способы хранения части выработанной энергии. Это, в частности, актуально для солнечных батарей, когда электроэнергия вырабатывается только днем, а должна использоваться в течение суток. Еще более актуальна проблема хранения электроэнергии для обеспечения эффективной работы современных электростанций и электрических сетей, что легко видно из анализа изменения электрической нагрузки газотурбинной электростанции во времени, показанного на рис. 4.66. Характерной особенностью этой кривой является наличие пика потребления электроэнергии в середине дня и провала ночью. Нагрузка понижается также в нерабочие (выходные) дни.

Одна из проблем электроснабжения состоит в том, что современные электростанции, обеспечивающие базисную нагрузку, требуют высоких капитальных затрат и круглосуточной работы. По этой причине их перевод на полупиковую нагрузку по мере износа оборудования оказывается менее выгодным,

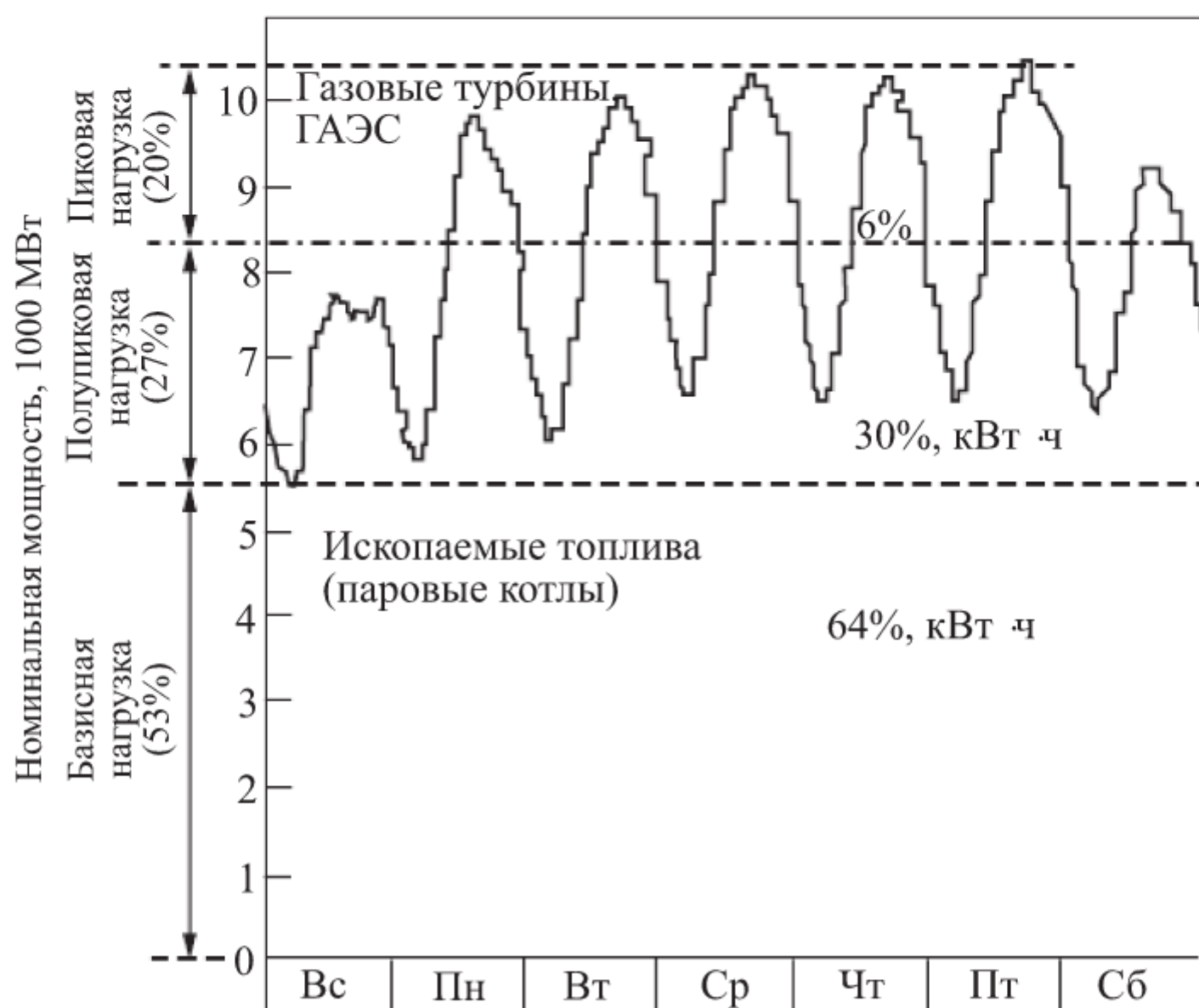


Рис. 4.66. Типичная кривая электрической нагрузки

чем установка нового оборудования, предназначенного для работы в полупиковом и пиковом режимах. В основном это газовые турбины, которые легко включаются и выключаются соответственно графику нагрузки. Однако если данная тенденция в энергетике сохранится в будущем, то просто не хватит нефти для электрообеспечения и транспорта (автомобилей, самолетов и т.п.). Для обеспечения пиковой нагрузки необходимо выравнивание энергетического баланса с учетом накопления вырабатываемой в период провалов потребления (ночью) избыточной энергии, ее хранения и дальнейшего использования во время дневных пиков. Для такой цели существует несколько способов хранения энергии. Возможное их применение в системе электроснабжения показано на рис. 4.67.

Аккумуляирование энергии в виде перекачанной воды (гидроаккумуляирование) требует больших резервуаров, против которых выступают природоохранные организации. Кроме того, такие системы необходимо строить на окраинах городов, что приводит к высоким затратам при транспортировке энергии. Возможно аккумуляирование воды в подземных хранилищах. Обсуждается вопрос об использовании сжатого воздуха компрессорных установок, а также термическое аккумуляирование на базисных тепловых электростанциях. На распределительных станциях можно устанавливать газовые турбины, а на подстанциях – электрохимические генераторы и аккумуляторы, у которых электроэнергия накапливается и хранится в виде химической энергии и легко может быть применена. У аккумуляторов имеется ряд преимуществ: заранее известная стоимость; отсутствие необходимости в топливе, стоимость и качество которого являются переменными величинами; чистота и бесшумность работы, что позволяет устанавливать их вблизи от нагрузки, например в подвальных помещениях больших зданий. По сравнению с газовыми турбинами аккумуляторы требуют меньше капиталовложений за счет экономии на передаче электроэнергии. Эти расходы сильно зависят от концентрации потребителей энергии: так, в мегаполисах они примерно в 3 раза выше, чем в сельской местности. Однако достаточно трудно оценить стоимость других составляющих системы, например преобразователей постоянного тока в переменный.

Широкое распространение аккумуляторов возможно на автомобильном и железнодорожном транспорте, в меньшей мере для хранения электроэнергии, вырабатываемой солнечными батареями. Вероятно, в ближайшей перспективе такое приме-

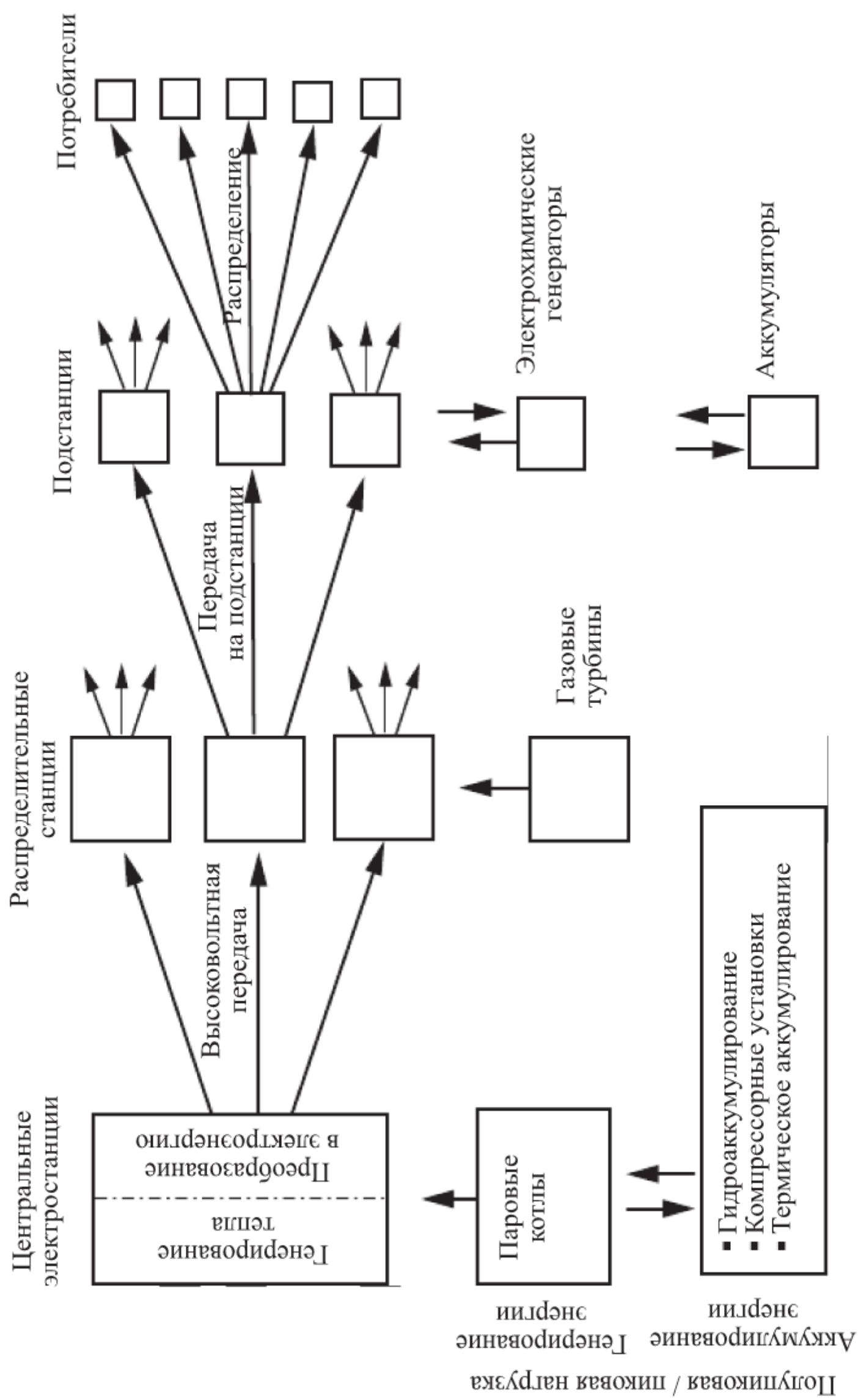


Рис. 4.67. Генерирование, аккумулялирование и передача электроэнергии в системе электроснабжения

нение наиболее реально, поскольку автономные системы требуют меньших мощностей и сравнительно небольших затрат и могут явиться переходным этапом в задаче кардинального выравнивания уровня нагрузок. К аккумуляторам, используемым для этих целей, предъявляются обычные требования: полный глубокий разряд и заряд; полный 24-часовой цикл; длительный срок службы (не менее 2000–3000 циклов), т.е. около 5–10 лет; возможность длительного пребывания без нагрузки; малые размеры и масса. Кроме того, аккумулятор должен быть работоспособным при повышенных температурах, так как он саморазогревается при разряде и заряде.

Из перечисленных требований следует, что система должна обладать высокими удельной мощностью (массовой и объемной), удельной энергией (массовой и объемной), надежностью. Данные свойства определяются в основном выбором электрохимически активных и неактивных материалов. Следует отметить, что самые большие аккумуляторные батареи позволяют запастись всего несколько киловатт-часов энергии при относительно низкой ее плотности. Например, в объеме 1000 см^3 свинцовой (кислотной) аккумуляторной батареи может быть накоплено 350 Дж энергии, тогда как в таком же объеме нефтехранилища содержится 3500 Дж. В связи с этим для улучшения потребительских свойств аккумуляторов необходимо значительно увеличить плотность энергии в них, в данном случае даже увеличивая (или, по крайней мере, сохраняя) удельную мощность и уменьшая стоимость. Последнее вызывает особые требования к материалам, используемым в аккумуляторах.

Как видно из рис. 4.68, аккумулятор состоит из трех основных частей (активных компонентов): анода, катода и электро-

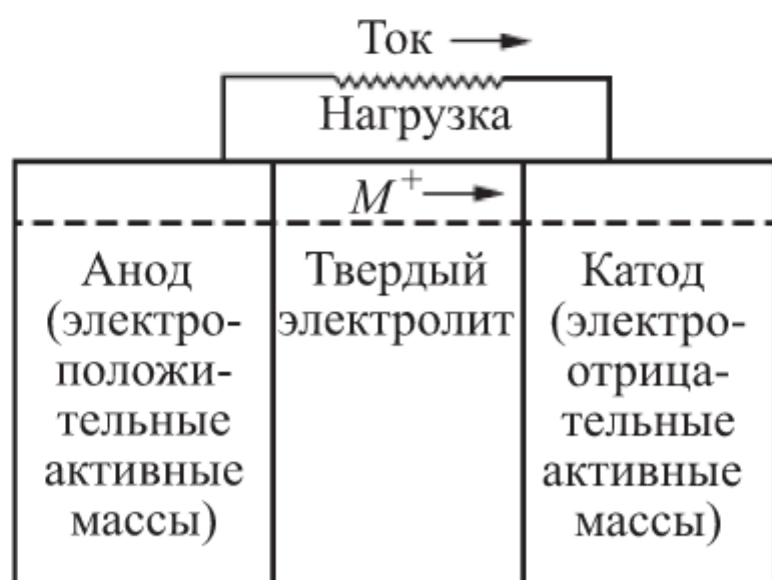


Рис. 4.68. Активные компоненты аккумулятора

лита. Анод представляет собой электроположительный электрод, обычно состоящий из металла. В качестве катода, являющегося электроотрицательным электродом, чаще используются галогены либо халькогены. Электролит содержит подвижные ионы (предпочтительно одного вида), которые должны перемещаться от одного электрода к другому. В то же время он должен обладать высоким электросопротивлением для потока электронов, чтобы свести к минимуму саморазряд.

Ниже рассмотрим требования к компонентам аккумуляторов.

Аноды. Для получения высокой плотности энергии требуется высокое напряжение, т.е. большое изменение свободной энергии химической реакции между активными компонентами анода и катода. Следовательно, в качестве таких компонентов для анода желательно использовать наиболее электроположительные элементы, например щелочные металлы, а для катода – наиболее электроотрицательные элементы, например галогены или соединения с окислительными свойствами типа CrO_3 . Значения плотностей энергии для аккумуляторов с различными чистыми металлами в качестве анодов приведены в табл. 4.7. Теоретическая плотность энергии определяется выражением

$$\eta_{\text{эН}} = E \cdot 1000 / W \text{ (Дж/кг)},$$

где E – электродвижущая сила элемента, связанная со свободной энергией ΔG уравнением $\Delta G = -\eta EF$; η – число участвующих в реакции электронов на 1 моль реагента; F – число Фарадея; W – эквивалентная масса анода и катода.

При составлении табл. 4.7 предполагалось, что масса катода составляет 50 г/экв, масса неактивных материалов (электролит, корпус и др.) – 100 г/экв, а рабочее напряжение элемента соответствует образованию простого сульфида. Последнее допущение типично почти для всех катодных материалов и не сказывается на выводах, которые можно сделать из табл. 4.7.

Для автомобильных аккумуляторов желательна плотность энергии 200 Вт · ч/кг, хотя для городского автомобильного транспорта достаточна плотность энергии 100 Вт · ч/кг. Теоретически наиболее подходящими анодными материалами являются щелочные металлы литий, натрий и калий, а также магний, кальций и алюминий. С точки зрения стоимости пред-

почтителен натрий. Магний, кальций и алюминий поливалентны и могут переносить большой заряд. Однако они имеют высокую температуру плавления и, вследствие большого заряда, медленно диффундируют в кристаллической решетке катодного материала и в электролите. Кроме того, они образуют очень стабильные оксидные пленки, которые могут вызвать трудности в работе аккумулятора. Таким образом, наиболее предпочтительные анодные материалы – это литий и натрий, а затем калий, который имеет более низкую температуру плавления, но проигрывает по массе и стоимости. Отметим, что основная проблема для твердых анодов – электрохимическое осаждение на них металлических ионов при перезарядке.

Таблица 4.7. Плотность энергии для некоторых аккумуляторов, работающих с образованием сульфидов металлов

Металл	ЭДС, В	Плотность энергии, Вт · /кг	Температура плавления, К
H	0,11	20	—
Li	2,48	439	452
Na	1,85	297	371
K	2,07	304	337
Rb	1,74	206	312
Mg	1,80	309	924
Ca	2,44	399	1118
Ag	0,20	22	1233
Zn	0,99	151	693
Al	1,35	236	933

Электролиты. Применяемые в аккумуляторах электролиты должны обладать целым рядом свойств, в том числе высокой ионной проводимостью σ_i (в идеальном случае по одному виду ионов), низкой электронной проводимостью σ_e и низкой химической активностью (высокой инертностью). Эти свойства должны сохраняться в восстановительной среде натрия и в окислительной среде хлора.

Конкретная форма первых двух требований зависит от условий (мощности) работы источника тока. Если он используется, например, в маломощных источниках, где требуются длительная работа и малые токи, то необходимо исключить

утечки электронного тока. В данном случае коэффициент электронного переноса $t_e = \sigma_e / (\sigma_e + \sigma_i)$ должен быть менее 10^{-6} , а электросопротивление электролита может быть довольно высоким. В случае применения источника тока для выравнивания упомянутых выше пиков нагрузки суточного цикла величина t_e может составлять несколько процентов, если при этом обеспечиваются другие преимущества, например высокая ионная проводимость.

Рассмотрим случай мощных аккумуляторов. Пусть сопротивление электролита на единицу площади поверхности раздела электрод–электролит R составляет 1 Ом/см^2 , напряжение элемента – 2 В , а плотность тока I равна $0,5 \text{ А/см}^2$. Тогда омические потери в электролите (IR) будут составлять $0,5 \text{ В}$, что соответствует 25%-й емкости системы. Это приводит к 45%-м потерям на одном цикле заряд–разряд. Таким образом, при очень высоких плотностях тока предпочтительно применять электролит с сопротивлением не более $0,25 \text{ Ом/см}^2$. В данном случае при толщине слоя электролита 1 мм удельное сопротивление ρ составит $2,5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Следовательно, можно допустить некоторое возрастание t_e , если это позволяет увеличить σ_i .

С точки зрения плотности энергии, предпочтительны электрохимические пары с высоким значением ЭДС. Однако на практике данную величину необходимо выбирать с учетом напряжения разложения электролита. Для обеспечения перезарядки аккумулятора напряжение электрохимической пары должно быть примерно на $0,5 \text{ В}$ ниже напряжения разложения электролита. Для известных в настоящее время электролитов это ограничивает значение напряжения элемента величиной 3 В . На рис. 4.69 приведены значения свободной энергии образования (что эквивалентно напряжению разложения) галогенидов металлов IA и IIA групп Периодической системы химических элементов Менделеева при 623 К .

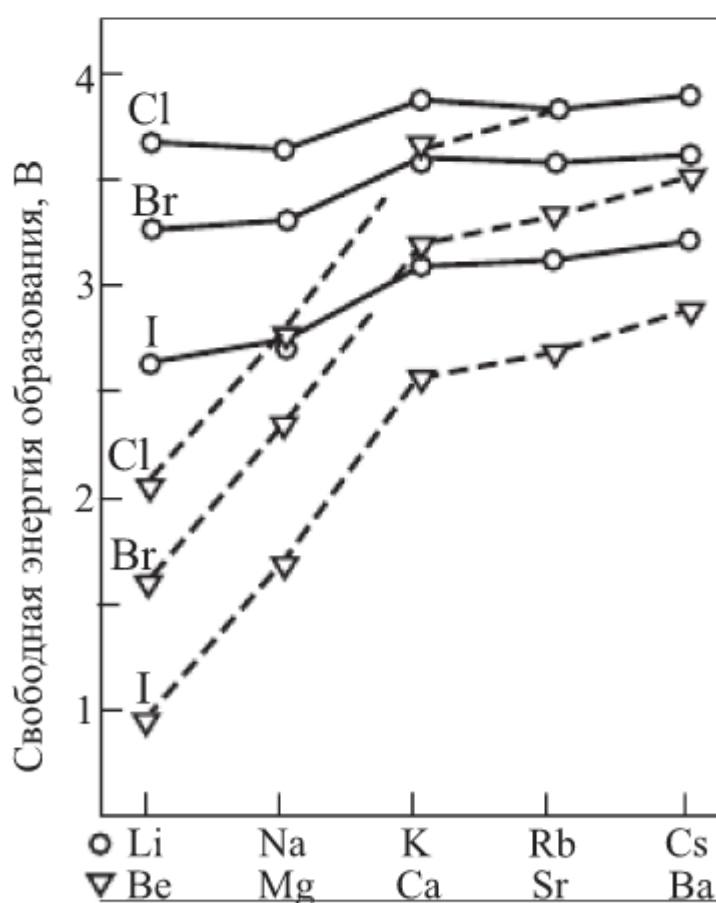


Рис. 4.69. Свободные энергии образования галогенидов элементов IA и IIA групп Периодической системы Менделеева

Расплавы данных солей чаще всего рассматриваются в качестве электролитов. Из рис. 4.69 видно, что в таком случае ЭДС не должна превышать 3 В. Действительно, расплавы смесей этих солей в настоящее время используются в высокотемпературных элементах литий–сера с напряжением ниже 2,5 В. Даже для пары Na – β -Al₂O₃ напряжение разложения составляет около 3,7 В. Таким образом, если электролит не участвует в токообразующей реакции, то его разложение ограничивает максимум плотности энергии в обратимом элементе. Однако имеются исключения. К ним относятся кислоты в свинцовом аккумуляторе и органические растворители, которые работают за пределами своей термодинамической стабильности.

Катоды. Катодные материалы для аккумуляторов с высокой плотностью энергии должны обладать хорошей окислительной способностью, электронной проводимостью, малой эквивалентной массой, обратимостью электрохимической реакции, химической инертностью по отношению к электролиту (нерастворимостью в электролите), а также коррозионной стойкостью. Эти требования довольно противоречивы, поскольку в современных высокотемпературных аккумуляторах катодный материал – это расплавленная сера, полисульфид или галогены. Такие вещества обладают высокой окислительной способностью, склонны к коррозионному воздействию, плохо проводят электричество (сера не проводит также и ионный ток) и имеют тенденцию к испарению. Дополнительной проблемой жидких катодов (сера и др.) с высокой окислительной способностью является необходимость их герметизации и повышенная рабочая температура. В связи с этим часто жидкие катоды приходится заменять твердыми (например, FeS₂, NiS и др.) несмотря на значительные потери в плотности энергии.

Катод должен выдерживать работу с суточным циклом в течение нескольких лет, поэтому в низкотемпературных аккумуляторах требуется высокая обратимость реакции и неизменность структуры катода, что невозможно при использовании жидких катодов (например, серы). Однако такие аккумуляторы требуют более высоких рабочих температур и электропроводящих матриц, что может привести к потере плотности энергии, хотя и уменьшает поляризационные потери. Отметим также, что при значительных разрядных и зарядных токах аккумуляторная батарея склонна к саморазогреву вследствие омических потерь. Таким образом, все ее элементы должны быть работоспособными при температурах выше температуры окружающей среды.

Выполняя функцию окисляющего компонента в элементе, катод одновременно является токосъемником, и потому он должен быть электронным проводником. Как отмечено выше, большинство жидких катодов проявляет свойства изоляторов, в результате чего в них приходится вводить электрохимически неактивную электропроводящую матрицу (например, графит). Обычно требуется, чтобы компоненты проводящей матрицы составляли 20–30% от массы катода, что и приводит к существенному снижению плотности энергии. Кроме того, для полного использования катода необходим хороший контакт между активным материалом и электропроводящим наполнителем.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

ГЛАВА 1

1.2. Ядерное топливо

1. Что такое ядерное топливо? По каким критериям проводят его классификацию? Что такое обогащение ядерного топлива?

2. Назовите изотопный состав природного урана. Какие фазовые превращения испытывает уран и при каких температурах?

3. Дайте характеристику совместимости урана с материалами оболочек ТВЭЛОВ.

4. Чем обусловлен радиационный рост урана и какие факторы на него влияют?

5. Почему торий мало применяется в ядерной энергетике?

6. Назовите основные изотопы плутония. Сколько аллотропных превращений наблюдается у плутония?

7. Какие соединения образуют уран и плутоний с углеродом?

1.3. Конструкционные материалы для ядерной энергетики

8. Укажите легирующие элементы, которые используются для создания алюминиевых сплавов с улучшенными механическими свойствами.

9. Какие вещества применяются в качестве вспомогательных легирующих элементов для алюминия?

10. Перечислите примеси, ухудшающие механические свойства алюминия.

11. Охарактеризуйте свойства алюминиево-магниевых сплавов типа АМг.

12. Дайте характеристику радиационной стойкости сплавов Al, их совместимости с топливом и другими конструкционными материалами, применяемыми в ЯЭУ.

13. Опишите кристаллическую структуру графита. В чем различия между гексагональной и ромбоэдрической структурами? Что такое турбостратная структура?

14. Почему в пароводяной среде при возрастании рабочей температуры коррозия магния ускоряется?

15. Как термообработка влияет на коррозионную стойкость магния и его сплавов?

16. Приведите примеры использования в ЯЭУ магниевых сплавов.

17. Охарактеризуйте кристаллическую структуру и свойства бериллия.

18. Какие свойства бериллия определяют его применение в ЯЭУ?

19. Охарактеризуйте кристаллическую структуру и физико-механические свойства титана.

20. Назовите основные легирующие элементы, улучшающие механические свойства титана и сплавов на его основе.

21. Дайте характеристику диаграммы состояния системы сплавов Ti–Zr.

22. Охарактеризуйте методы упрочнения ($\alpha + \beta$)-сплавов титана.

23. Опишите кристаллическую структуру и свойства различных аллотропных модификаций циркония.

24. Назовите достоинства и недостатки циркония как реакторного материала.

25. Дайте характеристики диаграмм состояния циркония с легирующими элементами.

26. Чем объясняется анизотропия свойств циркония?

27. Какие элементы используются для упрочнения циркония?

28. Перечислите механизмы формоизменения циркониевых сплавов под облучением.

29. Как изменяются механические свойства циркония под облучением?

30. Назовите способы классификации конструкционных сталей.

31. Приведите классификацию сталей по химическому составу и качеству.

32. Назовите элементы, образующие в сталях устойчивые карбиды. Какие карбиды имеют структуру фаз внедрения?

33. Перечислите основные легирующие элементы и их действие в хромистых сталях. Какова роль углерода в хромистых сталях?

34. Какие стали применяются для изготовления корпуса реакторов ВВЭР?

2.1. Конструкционные металлические материалы

1. Определите и опишите основные эксплуатационные, технологические и экономические требования к конструкционным материалам.
2. Дайте классификацию конструкционных металлических материалов.
3. Перечислите критерии конструкционной прочности материалов.

2.2. Износостойкие металлы и сплавы

4. Что такое физическая природа трения?
5. Какие виды изнашивания при трении существуют?
6. Опишите молекулярно-механическую (адгезионно-деформационную) модель трения.
7. В чем заключаются адгезионные взаимодействия металлических поверхностей при трении.
8. Охарактеризуйте деформационные взаимодействия металлических поверхностей при трении.
9. Дайте определение понятию и видам антифрикционных материалов.
10. Опишите понятие металлических материалов с высокими упругими свойствами.
11. Объясните понятие и физические механизмы релаксационной стойкости металлических материалов.

2.3. Материалы с высокими упругими свойствами

12. Опишите природу аномального поведения модуля упругости железоникелевых сплавов (инваров) с малым температурным коэффициентом модуля упругости.
13. Какие понятия и физические механизмы релаксации и упругого последствия металлических материалов существуют?
14. Какова магнитострикционная природа аномальности изменения модуля упругости при нагреве железоникелевых сплавов?
15. Перечислите понятия и физические механизмы повышения релаксационной стойкости и сопротивления релаксации напряжений в металлических материалах.
16. Укажите основные виды упругих сплавов инварного типа и механизмы их релаксационной стойкости.

17. Охарактеризуйте основные виды упругих бронзовых сплавов и механизмы их релаксационной стойкости.

2.4. Металлические материалы с малой плотностью

18. Опишите основные параметры, определяющие функциональные свойства легких конструкционных материалов.

19. Охарактеризуйте основные виды и свойства конструкционных металлических материалов с низкой плотностью.

20. Какие виды прочных алюминиевых сплавов и способы повышения их удельной прочности существуют?

21. Укажите основные виды прочных магниевых сплавов и способы повышения их удельной прочности.

2.5. Жаростойкие металлические материалы

22. Дайте определение жаростойкости металлических материалов, укажите ее физические механизмы.

23. Опишите два основных вида окисления чистых металлов.

24. Какова физико-химическая природа низкой жаростойкости чистых металлов?

25. Опишите физико-химические механизмы высокой жаростойкости металлических сплавов.

26. Какова физико-химическая природа высокой и низкой жаростойкости металлических сплавов.

2.6. Жаропрочные металлические материалы

27. Каковы основные механизмы жаропрочности металлических материалов.

28. Опишите понятие, основные стадии и механизмы высокотемпературной ползучести металлических материалов.

29. Каковы основные способы и механизмы повышения прочности и жаропрочности металлических материалов?

30. Укажите основные типы жаропрочных материалов и механизмы их высокой жаропрочности.

2.7. Коррозионностойкие металлы и сплавы

31. Опишите виды коррозионных процессов в металлах и сплавах.

32. В чем заключаются коррозионная стойкость металлических материалов и основные механизмы ее повышения?

33. Охарактеризуйте виды химической коррозии в металлах и сплавах.

34. Дайте определение и опишите электрохимическую коррозию в металлах и сплавах.

35. Охарактеризуйте виды электрохимической коррозии в металлах и сплавах.

36. Опишите механизмы работы защитных покрытий катодного и анодного типов.

37. Какие механизмы коррозионного растрескивания металлических материалов и основные способы его снижения существуют?

2.8. Металлические материалы с особыми теплофизическими свойствами

38. Опишите металлические материалы с заданным температурным коэффициентом расширения (ТКР).

39. Какова природа низкого ТКР некоторых металлических сплавов?

40. Какова природа аномального снижения ТКР металлических сплавов инварного типа?

41. Опишите основные виды сплавов инварного типа и механизмы формирования у них низких значений ТКР.

42. В чем заключается магнитострикционный механизм формирования ТКР?

43. Перечислите основные механизмы теплопроводности в металлических материалах.

44. Назовите основные факторы, влияющие на теплопроводность металлических материалов.

45. Опишите методы управления теплопроводностью металлических материалов.

2.9. Металлические материалы с особыми магнитными свойствами

46. Охарактеризуйте основные магнитные характеристики и параметры описания магнитных свойств металлических материалов.

47. Опишите важнейшие характеристики технических магнитных материалов, работающих на переменном токе и в переменном магнитном поле.

48. Перечислите магнитомягкие металлические материалы. Какие требования предъявляются к ним?

49. Каковы основные виды и характеристики технических магнитомягких материалов?

50. Назовите магнито жесткие металлические сплавы и основные требования к ним.

51. Охарактеризуйте основные виды технических магнито жестких материалов.

52. Опишите сплавы с большим коэффициентом магнито-стрикции.

2.10. Металлические материалы с особыми электрическими свойствами

53. Дайте классификацию электротехнических материалов и охарактеризуйте их основные виды.

54. Какие виды технических металлов применяются для электротехники?

55. Опишите основные механизмы электропроводности металлических электротехнических материалов.

56. Охарактеризуйте виды высокопроводящих материалов на основе металлов для электротехники.

57. Какие виды электротехнических металлических сплавов существуют? Объясните зависимость их электросопротивления от состава.

2.11. Сверхпроводящие материалы и их применение в энергетике

58. Каковы критические параметры, определяющие наличие сверхпроводимости у металлических материалов?

59. Опишите основные технические применения металлических сверхпроводников.

ГЛАВА 3

3.1. Общие сведения о неметаллических неорганических материалах

1. Какие две большие группы природных и синтетических веществ относят к неметаллическим неорганическим материалам (ННМ)?

2. Какие ННМ относятся к полимерным материалам. Приведите примеры.
3. Перечислите основные особенности ННМ.
4. Приведите классификацию ННМ по структуре.
5. Приведите классификацию ННМ по набору свойств.

3.2. Неорганические стекла и стеклокерамики

6. Определите неорганические стекла и опишите их структуру.
7. Чем стекла отличаются от кристаллических материалов?
8. Чем стекла отличаются от полимерных материалов?
9. Опишите процессы перехода жидкость $\leftrightarrow$ стекло при нагреве и охлаждении.
10. Какие основные технологические процессы получения стекол Вам известны?
11. Объясните зависимость основных технологических процессов получения стекол от их вязкости.
12. Какие виды стекол относятся к минеральным стеклам? Опишите их состав.
13. Назовите состав, структуру и основные характеристики силикатных стекол.
14. Как классифицируются минеральные стекла по функциональному назначению?
15. Какие основные стадии технологии промышленного способа получения неорганических стекол существуют?
16. Перечислите основные характеристические температуры, при которых возможны те или иные технологические операции со стеклом.
17. Приведите примеры и опишите нетрадиционные методы получения стекол.
18. Опишите атомную структуру силикатных стекол с учетом промежуточных оксидов.
19. Охарактеризуйте основные типы силикатных стекол и их главные функциональные характеристики.
20. Какие физико-химические свойства силикатных стекол Вам известны?
21. Объясните влияние структуры и состава на оптические свойства силикатных стекол.
22. Как структура и состав влияют на механические свойства силикатных стекол?

23. Опишите природу хрупкости стекол и способы ее снижения.

24. Как структура и состав влияют на электрические и диэлектрические свойства силикатных стекол?

25. Назовите тепловые свойства стекол.

26. В чем заключается химическая стойкость стекол?

27. Определите понятие стеклокерамики и опишите их структуру.

28. Охарактеризуйте основные технологические процессы получения стеклокерамик.

29. Перечислите функциональные свойства стеклокерамик. В чем заключается различие между жидкостью, переохлажденной жидкостью, стеклообразным состоянием и кристаллическим твердым телом? Дайте определение температуры перехода в стеклообразное состояние.

30. Какие три оксида являются главными стеклообразователями? Изобразите схематически структуры стеклообразователей, модификаторов сетки и промежуточных оксидов.

31. Объясните, какую роль играют модификаторы в понижении вязкости при заданной температуре. Какие вещества являются распространенными модификаторами, т.е. модификаторами бутылочного и оконного стекла? Зачем их добавляют к кремнезему?

32. Почему обычное стекло характеризуется низким пределом прочности на растяжение? Как факторы (например, время, прошедшее с момента вытягивания, окружающая среда, размеры, продолжительность нагружения) влияют на прочность стекла?

33. В чем заключаются различия между статической усталостью и усталостью.

34. Опишите в общих чертах три основных метода упрочнения стекла.

35. Когда наблюдается расстекловывание стекла? По каким причинам? Как можно ускорить процесс расстекловывания?

3.3. Керамические материалы

36. Дайте определение и опишите структуру и свойства керамик.

37. Перечислите и кратко опишите основные разновидности керамик. Приведите несколько примеров.

38. Охарактеризуйте цементы, опишите их структуру и свойства.

39. Дайте определение бетонам и опишите их структуру и свойства.

40. Что такое керметы? Каковы их структура и свойства?

41. Опишите состав и структуру классических керамик на основе глины.

42. Какие технологические принципы получения классических керамик Вам известны?

43. Назовите основные типы классических керамик.

44. Перечислите функциональные характеристики классических керамик.

45. Укажите основные функциональные характеристики оксидных керамик.

46. Охарактеризуйте механические свойства керамик.

47. Опишите природу хрупкости керамик и способы ее снижения.

48. Укажите в общих чертах электрические, механические и химические характеристики классических керамик.

49. Почему монокристаллы и поликристаллы ковалентных керамик хрупки?

50. Почему керамики обладают очень низким пределом прочности на растяжение (по сравнению с теоретической прочностью), но существенно более высокой прочностью на сжатие?

51. В чем причина термических напряжений? Какие параметры характеризуют сопротивление термическим напряжениям в термоупругой теории разрушения?

52. Каковы химические формулы кремнезема, извести и глинозема?

53. В чем заключается различие между глиноземом, корундом, сапфиром, рубином, глиноземом пониженной степени чистоты, высокоплотным глиноземом, глиноземом теоретической плотности (полупрозрачным), наждаком и анодированным алюминием?

54. Как пористость, размер зерна и чистота глинозема влияют на механические свойства (например, на предел прочности на изгиб) и электрические характеристики (например, на диэлектрическую постоянную и тангенс потерь).

55. Опишите различия между кристаллической керамикой, стеклом и стеклокерамикой.

- 56.** Назовите три типа материалов, в которых каждый из перечисленных оксидов – кремнезема, извести и глинозема – был бы основным компонентом.
- 57.** Опишите различия между кремнеземом, кварцем, тридимитом и плавленным кремнеземом.
- 58.** Каковы компоненты традиционных керамик, в чем заключаются главные функции каждого из них?
- 59.** Опишите в общих чертах производство фарфорофаянсовых изделий и изменения, которые наблюдаются при обжиге этого типа керамик.
- 60.** Какова микроструктура фарфора? Укажите приблизительное содержание оксидов.
- 61.** Какие технологические принципы получения цемента Вам известны?
- 62.** Назовите существующие технологические принципы получения бетона.
- 63.** Опишите основные свойства бетона.
- 64.** Напишите три химических уравнения, характеризующих производство и твердение известкового раствора. Является ли твердение известкового раствора процессом гидратации? Каковы главные продукты реакций гидратации цементного порошка? В чем различие между началом гидратации, схватыванием и твердением? Обсудите роль тоберморитового геля в сцеплении цемента.
- 65.** Что представляют собой два материала, необходимых для производства портландцемента? Каков приблизительный оксидный состав цементного порошка? Расположите оксиды в порядке уменьшения их концентрации.
- 66.** Приведите приближенный минералогический состав цементного порошка. Почему Fe_2O_3 , содержащийся в сырых материалах в количестве 5%, является небольшим, но важным компонентом?
- 67.** Какие четыре компонента необходимы для приготовления бетона? Каковы их приблизительные пропорции?
- 68.** Как ограничивается содержание воды при смешивании бетона? Почему?
- 69.** Как производится проектирование состава бетона для создания особых характеристик прочности?
- 70.** Перечислите основные технологические принципы получения керметов.
- 71.** Назовите основные свойства керметов.

72. Опишите микроструктуру кермета. Какое главное влияние на его свойства оказывает введение металлической фазы (по сравнению с кристаллической керамикой)? В чем различие между керметами с одной карбидной фазой и многокарбидными керметами?

73. Дайте определение специальных керамик и приведите их основные примеры.

74. Укажите инструментальные специальные керамики.

75. Опишите электротехнические специальные керамики.

76. Перечислите специальные сегнето- и пьезокерамики.

77. Назовите магнитные специальные керамики.

78. Какие специальные керамики существуют для контейнеров хранения радиоактивных материалов и отходов?

3.4. Органические материалы

79. Дайте определение основных видов органических материалов.

80. Объясните понятие и атомную структуру полимеров.

81. Дайте классификацию полимеров.

82. Опишите основные характеристики полимеров.

83. В чем заключаются определения пластичности и прочности полимеров?

84. Дайте определение и опишите ориентационное упрочнение.

85. Каковы релаксационные свойства полимеров и их природа?

86. Объясните старение полимеров и его природу.

87. Опишите понятие пластмасс. Дайте их общую характеристику.

88. Охарактеризуйте основные виды термопластичных пластмасс.

89. Перечислите основные характеристики высокоупругих полимерных материалов (каучуков и резин).

90. Назовите основные методы получения резин.

91. Укажите физико-химические свойства резин и их применение.

92. Опишите основные виды и характеристики клеящих полимерных материалов.

93. Как классифицируются клеящие материалы? В чем заключаются основные свойства клеевых соединений?

94. Охарактеризуйте структуру и свойства древесных материалов.

3.5. Композиционные материалы

95. Определите понятие композиционных материалов. Приведите их основные характеристики и примеры.

96. Опишите дисперсно-упрочненные композиционные материалы.

97. Назовите волокнистые композиционные материалы.

98. Укажите слоистые композиционные материалы.

99. Охарактеризуйте основные свойства и применение композиционных материалов.

ГЛАВА 4

4.1. Материалы фотовольтаики

1. Опишите два основных типа специальных материалов энергетики и энергосбережения.

2. Дайте определение фотовольтаики. В чем заключается отличие фотовольтаики от гелиоэнергетики?

3. Опишите принцип возникновения фотовольтаического эффекта. Какие устройства и материалы используются для его реализации?

4. Запишите закон ослабления мощности оптического излучения при прохождении через вещество, поясните его.

5. Дайте определение спектра поглощения материала. Опишите собственное поглощение в полупроводниках. Что такое красная граница фотоэффекта?

6. В чем заключается отличие прямозонных полупроводников от непрямозонных?

7. Объясните принцип образования p - n -перехода.

8. Опишите структуру типичного солнечного элемента (СЭ). Какие требования к используемым материалам следуют из анализа данной структуры?

9. Нарисуйте и поясните эквивалентную схему СЭ.

10. Получите выражение для вольт-амперной характеристики (ВАХ) СЭ. Изобразите схематически и охарактеризуйте ее.

11. Дайте определение КПД солнечного элемента. Свяжите его с ВАХ СЭ.
12. Опишите спектральную чувствительность СЭ.
13. Укажите основные критерии, которым должен соответствовать идеальный материал для СЭ.
14. Перечислите сценарии развития материалов фотовольтаики.
15. Какие способы получения и свойства монокристаллического кремния Вам известны?
16. Опишите основные способы получения и свойства мультикристаллического кремния.
17. Охарактеризуйте СЭ на основе кристаллического кремния.
18. Перечислите свойства аморфного кремния для создания СЭ.
19. Опишите CdTe и СЭ на его основе.
20. Опишите твердые растворы $\text{Cu(In, Ga)(S, Se)}_2$ и СЭ на их основе.
21. В чем заключается принцип работы сенсibilизированного красителем СЭ?
22. Каковы конструкция и основные типы солнечных коллекторов?
23. Какие требования можно выдвинуть к материалам, используемым в солнечных коллекторах?
24. Какие требования предъявляются к оптическим свойствам материала поглотителя солнечного коллектора? Опишите селективные поглотители.

4.3. Термоэлектрические материалы в энергетике

25. Опишите эффект Зеебека.
26. Объясните эффект Пельтье.
27. В чем заключается эффект Томсона?
28. Опишите соотношение Томсона-Кельвина.
29. Какова природа термоэлектрического эффекта с точки зрения зонной теории кристаллов?
30. Дайте определение термоэлектрической эффективности (добротности) термоэлектрических материалов (ТЭМ). Опишите ее связь с КПД термоэлектрических устройств. Объясните физический смысл соотношения Иоффе.
31. Назовите термоэлектрические свойства металлов.

32. Перечислите термоэлектрические свойства полупроводников.

33. Какие механизмы определяют значения ТЭДС?

34. Каковы способы достижения высокой термоэлектрической добротности?

35. Опишите основные применения термоэлектричества.

36. Какие виды термопар существуют?

37. Объясните устройство и принцип действия термоэлектрических генераторов.

38. В чем заключаются устройство и принцип действия термоэлектрических охладителей.

4.4. Материалы водородной энергетики

39. Какие преимущества имеют водородные топливные элементы (ТЭ) в современной альтернативной энергетике?

40. Назовите основные материалы для хранения водорода.

41. Перечислите металлогидридные материалы для хранения водорода и их основные характеристики.

42. Укажите основные принципы хранения водорода.

43. Какие наноматериалы используются для хранения водорода? Охарактеризуйте их.

44. Перечислите основные виды ТЭ.

45. В чем заключается принцип действия водородного ТЭ?

46. Какие материалы применяются для ТЭ?

47. Опишите понятие водородной хрупкости материалов.

4.5. Материалы для аккумуляторов

48. Опишите принцип действия аккумуляторов?

49. Опишите основные требования к компонентам аккумуляторов.

ЛИТЕРАТУРА

Алиев, И.И. Справочник по электротехнике и электрооборудованию / И.И. Алиев. Ростов/нД, 2003.

Анатычук, Л.И. Термоэлектричество: термоэлектрические преобразователи энергии / Л.И. Анатычук. Киев, 2003.

Анатычук, Л.И. Термоэлектричество: физика термоэлектричества / Л.И. Анатычук. Черновцы, 2008.

Андреева, А.В. Основы физикохимии и технологии композитов / А.В. Андреева. М., 2001.

Арзамасов, Б.Н. Материаловедение / Б.Н. Арзамасов [и др.]. М., 2005.

Арзамасов, Б.Н. Материаловедение / Б.Н. Арзамасов [и др.]; под ред. Б.Н. Арзамасова. М., 1986.

Арзамасов, Б.Н. Научные основы материаловедения / Б.Н. Арзамасов [и др.]. М., 1994.

Басин, А.С. Получение кремниевых пластин для солнечной энергетики: методы и технологии / А.С. Басин, А.В. Шишкин. Новосибирск, 2000.

Белова, Е.К. Материаловедение в логических конспектах / Е.К. Белова. Киев, 1990.

Боголюбов, Н.Н. Новый метод в теории сверхпроводимости / Н.Н. Боголюбов, В.В. Толмачев, Д.В. Ширков. М., 1958.

Богородицкий, Н.П. Электротехнические материалы / Н.П. Богородицкий, В.В. Пасынков, Б.М. Тареев. Л., 1977.

Боровиков, А.М. Справочник по древесине / А.М. Боровиков, Б.Н. Уголев. М., 1989.

Букин, К.П. Металлография / К.П. Букин, А.А. Баранов. М., 1970.

Ван Флек, Л. Теоретическое и прикладное материаловедение / Л. Ван Флек; пер. с англ. М., 1975.

Васильев, В.В. Композиционные материалы: справочник / В.В. Васильев [и др.]. М., 1990.

Воробьева, Г.Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств / Г.Я. Воробьева. М., 1975.

Геллер, Ю.А. Материаловедение / Ю.А. Геллер, А.Г. Рахштадт. М., 1989.

Горбунов, Г.И. Основы строительного материаловедения / Г.И. Горбунов. М., 2002.

Горохова, Е.В. Материаловедение и технология керамики / Е.В. Горохова. Минск, 2009.

Гременок, В.Ф. Солнечные элементы на основе полупроводниковых материалов / В.Ф. Гременок, М.С. Тиванов, В.Б. Залесский. Минск, 2007.

Гременок, В.Ф. Солнечные элементы на основе полупроводниковых материалов / В.Ф. Гременок, М.С. Тиванов, В.Б. Залесский // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology. 2009. № 1 (69).

Гуляев, А.П. Металловедение / А.П. Гуляев. М., 1986.

Дмитриев, А.В. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов / А.В. Дмитриев, И.П. Звягин // Успехи физических наук. 2010. Т. 180. № 8.

Дриц, М.Е. Технология конструкционных материалов и материаловедение / М.Е. Дриц, М.А. Москалев. М., 1990.

Ефимов, А.М. Оптические свойства материалов и механизмы их формирования / А.М. Ефимов. СПб., 2008.

Зборщик, А.М. Конспект лекций по дисциплине «Новые материалы в металлургии» / А.М. Зборщик. Донецк, 2008.

Зи, С.М. Физика полупроводниковых приборов: в 2 т. / С.М. Зи. М., 1984.

Исаева, В.И. Металлорганические каркасы – новые материалы для хранения водорода / В.И. Исаева, Л.М. Кустов // Российский химический журнал общества имени Д.И. Менделеева. 2006. Т. L. № 6.

Каргин, В.А. Краткие очерки по физико-химии полимеров: научное издание / В.А. Каргин, Г.Л. Слонимский. М., 1967.

Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. М., 1978.

Клинов, И.Я. Коррозия химической аппаратуры. Коррозионно-стойкие материалы / И.Я. Клинов. М., 1967.

Клямкин, С.Н. Металлогидридные композиции на основе магния как материалы для аккумулирования водорода / С.Н. Клямкин // Российский химический журнал общества имени Д.И. Менделеева. 2006. Т. L. № 6.

Кнорозов, Б.В. Технология металлов и материаловедение / Б.В. Кнорозов [и др.]. М., 1987.

Колтун, М.М. Оптика и метрология солнечных элементов / М.М. Колтун. М., 1984.

Композиционные материалы: справочник / под ред. Д.М. Карпиноса. Киев, 1985.

Кононов, Г.Н. Химия древесины и ее основных компонентов / Г. Н. Кононов. М., 1999.

Корицкий, Ю.В. Справочник по электротехническим материалам: в 3 т. / Ю.В. Корицкий, В.В. Пасынков, Б.М. Тареев. М., 1986. Т. 1.

Корицкий, Ю.В. Справочник по электротехническим материалам: в 3 т. / Ю.В. Корицкий, В.В. Пасынков, Б.М. Тареев. М., 1987. Т. 2.

Корицкий, Ю.В. Справочник по электротехническим материалам: в 3 т. / Ю.В. Корицкий, В.В. Пасынков, Б.М. Тареев. М., 1988. Т. 3.

Коробейников, С.М. Диэлектрические материалы / С.М. Коробейников. Новосибирск, 2000.

Кузьмин, Б.А. Технология металлов и конструкционные материалы / Б.А. Кузьмин [и др.]. М., 1989.

Лахтин, Ю.М. Материаловедение / Ю.М. Лахтин, В.П. Леонтьева. М., 1990.

Лахтин, Ю.М. Материаловедение и термическая обработка металлов / Ю.М. Лахтин. М., 1990.

Лахтин, Ю.М. Основы материаловедения / Ю.М. Лахтин. М., 1988.

Либенсон, М.Н. Взаимодействие лазерного излучения с веществом (силовая оптика): конспект лекций / М.Н. Либенсон, Е.Б. Яковлев, Г.Д. Шандыбина; под общ. ред. В.П. Вейко. СПб., 2008. Ч. I. Поглощение лазерного излучения в веществе.

Лыньков, Л.М. Конструкции гибких поглотителей электромагнитной энергии / Л.М. Лыньков [и др.] // Докл. БГУИР. Минск, 2003. Т. 1. № 2/1.

Манаков, А.Ю. Использование клатратных соединений для хранения водорода / А.Ю. Манаков, С.С. Скиба // Российский химический журнал общества имени Д.И. Менделеева. 2006. Т. L. № 6.

Мартыновский, В.С. Циклы, схемы и характеристики термотрансформаторов / В.С. Мартыновский. М., 1979.

Материаловедение и проблемы энергетики / под ред. Г. Либовица, П. Уиттингема. М., 1982.

Материалы будущего: перспективные материалы для народного хозяйства / пер. с нем.; под ред. А. Неймана. JL, 1985.

Микульский, В.Г. Строительные материалы (Материаловедение и технология) / В.Г. Микульский [и др.]; под ред. В.Г. Микульского. М., 2002.

Мозберг, Р.К. Материаловедение / Р.К. Мозберг. Таллин, 1991.

Немилов, С.В. Оптическое материаловедение: оптические стекла / С.В. Немилов. СПб., 2011.

Петрий, О.А. Водородаккумулялирующие материалы в электрохимических системах / О.А. Петрий, Э.Е. Левин // Российский химический журнал общества имени Д.И. Менделеева. 2006. Т. L. № 6.

Рывкин, С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках / С.М. Рывкин. М., 1963.

Сажин, В.Б. Основы материаловедения / В.Б. Сажин. М., 2005.

Самохоцкий, А.И. Металловедение / А.И. Самохоцкий [и др.]. М., 1990.

Свелин, Р.А. Термодинамика твердого состояния / Р.А. Свелин. М., 1968.

Солнцев, Ю.П. Материаловедение / Ю.П. Солнцев, Е.И. Пряхин, Ф. Войткун; под ред. Ю.П. Солнцева. М., 1999.

Справочник по композиционным материалам: в 2 т. / под ред. Дж. Любина. М., 1988.

Суперсплавы II: Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок: в 2 кн. / пер. с англ.; под ред. Ч.Т. Симса, Н.С. Столоффа, У.К. Хагеля. М., 1995.

Тарасов, Б.П. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумулирования водорода / Б.П. Тарасов, М.В. Лотоцкий, В.А. Яртысь // Российский химический журнал общества имени Д.И. Менделеева. 2006. Т. L. № 6.

Тарнопольский, Ю.М. Пространственно-армированные композиционные материалы: справочник / Ю.М. Тарнопольский, И.Г. Жигун, В.А. Поляков. М., 1987.

Термоэлектрические материалы и преобразователи / пер. с англ.; под ред. А.И. Карчевского. М., 1964.

Тодт, Ф. Коррозия и защита от коррозии / Ф. Тодт. М.; Л., 1956.

Уайэтт, О. Металлы керамики полимеры. Введение к изучению структуры и свойств технических материалов / О. Уайэтт, Д. Дью-Хьюз; пер. с англ.. М., 1979.

Уманский, Я.С. Физика металлов / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков. М., 1978.

Фалькевич, Э.С. Технология полупроводникового кремния / Э.С. Фалькевич [и др.]. М., 1992.

Фаренбрух, А. Солнечные элементы: теория и эксперимент / А. Фаренбрух, Р. Бьюб; под ред. М.М. Колтуна; пер. с англ. М., 1987.

Федотов, А.К. Основы материаловедения: в 3 ч. Ч. 1. Физика твердого тела / А.К. Федотов. Минск, 2011.

Федотов, А.К. Основы материаловедения: в 3 ч. Ч. 2. Фазовые превращения в металлах и сплавах / А.К. Федотов. Минск, 2012.

Фетисов, Г.П. Материаловедение и технология металлов / Г.П. Фетисов [и др.]. М., 2002.

Физическое материаловедение: в 3 т. Т. 2 / под ред. Р.У. Кана, П. Хаазена. М., 1986.

Фистуль, В.И. Физика и химия твердого тела: в 2 т. / В.И. Фистуль. М., 1995.

Цветков, Ю.Н. Судовые термоэлектрические охлаждающие устройства / Ю.Н. Цветков, С.С. Аксенов, В.М. Шульман. Л., 1972.

Цивадзе, А.Ю. Перспективы создания низкотемпературных топливных элементов, не содержащих платину / А.Ю. Цивадзе, М.Р. Тарасевич, В.Н. Андреев, В.А. Богдановская // Российский химический журнал общества имени Д.И. Менделеева. 2006. Т. L. № 6.

Goetzberger, A. Photovoltaic materials, history, status and outlook / A. Goetzberger, C. Hebling, H.W. Schock // Materials Science and Engineering. 2003. R 40.

Green, M.A. Silicon Solar Cells. Advanced Principles & Practice. Centre for Photovoltaic Devices and Systems University of New South Wales / M.A. Green. Sydney, 1995.

Kalogirou, S.A. Solar thermal collectors and applications / S.A. Kalogirou // Progress in Energy and Combustion Science. 2004.

Luque, A. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering / A. Luque, S. Hegedus. 2nd Edition. 2010.

Tibbets, G.G. Hydrogen storage capacity of carbon nanotubes, filaments, and vapor grown fibers / G.G. Tibbets, G.P. Meisner, C.H. Olk // Carbon. 2001. V. 39.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение.....	6
Список сокращений.....	14
Глава 1. Материалы ядерной энергетики.....	15
1.1. Общие требования к материалам ядерной энергетики. .	15
1.2. Ядерное топливо	18
1.2.1. Уран.....	19
1.2.2. Торий.....	30
1.2.3. Плутоний.....	32
1.3. Конструкционные материалы для ядерной энергетики .	37
1.3.1. Алюминий и его сплавы.....	38
1.3.2. Бериллий	43
1.3.3. Графит	46
1.3.4. Магний и его сплавы	51
1.3.5. Титан и его сплавы.....	54
1.3.6. Цирконий.....	59
1.3.7. Стали	67
Глава 2. Металлические материалы теплоэнергетики и энергосбережения.....	76
2.1. Конструкционные металлические материалы.....	76
2.2. Износостойкие металлы и сплавы	84
2.3. Материалы с высокими упругими свойствами.....	92
2.4. Металлические материалы с малой плотностью	102
2.5. Жаростойкие металлические материалы.....	109
2.5.1. Жаростойкость металлов	112
2.5.2. Жаростойкость сплавов.....	116
2.6. Жаропрочные металлические материалы	119
2.6.1. Способы повышения жаропрочности металлических материалов.....	123
2.6.2. Основные жаропрочные сплавы.....	126
2.7. Коррозионностойкие металлы и сплавы	131
2.7.1. Классификация коррозионных процессов	131
2.7.2. Виды электрохимической коррозии	134
2.8. Металлические материалы с особыми теплофизическими свойствами.....	141
2.8.1. Материалы с заданным температурным коэффициентом расширения	141

2.8.2. Теплопроводность металлических материалов . . .	145
2.9. Металлические материалы с особыми магнитными свойствами	150
2.9.1. Магнитомягкие металлы и сплавы	153
2.9.2. Магнитотвердые сплавы	160
2.10. Металлические материалы с особыми электрическими свойствами	168
2.10.1. Высокпроводниковые металлические материалы . .	175
2.10.2. Электротехнические металлические сплавы	180
2.11. Сверхпроводящие материалы и их применение в энергетике	184

Глава 3. Неметаллические материалы теплоэнергетики и энергосбережения.

3.1. Общие сведения о неметаллических неорганических материалах	192
3.2. Неорганические стекла и стеклокерамики	196
3.2.1. Основные характеристики минеральных неорганических стекол	201
3.2.2. Производство силикатных стекол	202
3.2.3. Типы силикатных стекол	209
3.2.4. Физико-химические свойства и применение стекол . .	210
3.2.5. Стеклокерамики (ситаллы)	218
3.3. Керамические материалы	221
3.3.1. Общие сведения о керамических материалах	221
3.3.2. Керамические материалы на основе оксидов металлов	224
3.3.3. Свойства оксидных керамик	232
3.3.4. Цемент и бетон	243
3.3.5. Керметы	252
3.3.6. Специальные керамики	260
3.4. Органические материалы	274
3.4.1. Полимеры	274
3.4.2. Пластмассы	292
3.4.3. Высокоупругие полимерные материалы (каучуки и резины)	302
3.4.4. Клеящие полимерные материалы	310
3.4.5. Древесные материалы	314
3.5. Композиционные материалы	322

Глава 4. Специальные материалы энергетики и энергосбережения.

4.1. Материалы фотовольтаики	337
4.1.1. Фотовольтаический эффект и принцип работы солнечного элемента	337

4.1.2. Требования к фотоактивным материалам для создания солнечного элемента на основе полупроводникового <i>p-n</i> -перехода	347
4.1.3. Кристаллический кремний.	350
4.1.4. Аморфный кремний	364
4.1.5. Теллурид кадмия	366
4.1.6. Твердые растворы $\text{Cu(In, Ga)(S, Se)}_2$	369
4.1.7. Иные виды фотовольтаических устройств	372
4.2. Материалы и устройства для теплового преобразования солнечной энергии	377
4.3. Термоэлектрические материалы в энергетике	383
4.3.1. Эффекты Зеебека, Пельтье и Томсона.	384
4.3.2. Природа термоэлектрического эффекта, термоэлектрическая добротность	391
4.3.3. Физика термоэлектричества в металлах и полупроводниках	394
4.3.4. Механизмы, определяющие значения термоэлектродвижущей силы	398
4.3.5. Способы достижения высокой термоэлектрической добротности	400
4.3.6. Применение термоэлектричества	406
4.4. Материалы водородной энергетики	413
4.4.1. Материалы для хранения водорода.	414
4.4.2. Материалы для топливных элементов	424
4.4.3. Водородная хрупкость	430
4.5. Материалы для аккумуляторов.	433
Контрольные вопросы и задания	442
Литература	456

Учебное издание

Федотов Александр Кириллович
Анищик Виктор Михайлович
Тиванов Михаил Сергеевич

ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

В 3 частях

Часть 3. Материалы энергетики и энергосбережения

Учебное пособие

Редактор *И.В. Тургель*
Художественный редактор *Т.В. Шабунько*
Технический редактор *Н.А. Лебедевич*
Корректор *Е.З. Липень*
Компьютерная верстка *Н.В. Шабуньки*

Подписано в печать 28.07.2015. Формат 84×108/32. Бумага офсетная. Гарнитура «Нимбус». Офсетная печать. Усл. печ. л. 24,36. Уч.-изд. л. 26,9. Тираж 400 экз. Заказ 1341.

Республиканское унитарное предприятие «Издательство “Вышэйшая школа”»

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий № 1/3 от 08.07.2013.

Пр. Победителей, 11, 220048, Минск.

e-mail: market@vshph.com <http://vshph.com>

Открытое акционерное общество «Типография “Победа”».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя и распространителя печатных изданий № 2/38 от 29.01.2014. Ул. Тавлая, 11, 222310, Молодечно.