

Міністерство освіти і науки України
Харківська національна академія міського господарства

С. Л. Бухарін

Конспект лекцій

з курсу

“Світлотехнічні матеріали”

(для студентів 2 курсу денної і 3 курсу заочної форм навчання
за напрямом підготовки 6.050702 «Електротехніка та електротехнології»
спеціальності “Світлотехніка і джерела світла”)

Харків ХНАМГ 2009

Бухарін С. Л. *Конспект лекцій* з курсу “Світлотехнічні матеріали” (для студентів 2 курсу денної і 3 курсу заочної форм навчання за напрямом підготовки 6.050702 «Електротехніка та електротехнології» спеціальності “Світлотехніка і джерела світла”). / С. Л. Бухарін, Харк. нац. акад. міськ. госп-ва - Х.; ХНАМГ, 2009 – 83 с.

Автор: С. Л. Бухарін

Рецензент: Л.Д. Гуракова.

Рекомендовано кафедрою СДС, протокол №7 від 18.05.2010 р.

Вступ

Курс цієї дисципліни повинен дати студентам загальні уявлення щодо світлотехнічних матеріалів. Зважаючи на їх різноманітність, більша частина лекційного матеріалу присвячена металам, які використовують у світлотехніці, особливостям кристалічних структур цих металів, наведені характеристики металів з погляду теорії опору матеріалів.

Друга частина лекційного курсу охоплює особливості люмінесцентних матеріалів (люмінофорів) та теорію люмінесценції.

У третій частині подано перелік фізичних властивостей світлопрозорих матеріалів (органічних та неорганічних) – стекол.

Треба підкреслити, враховувати надзвичайний стрімкий розвиток світлотехніки, охопити все різноманіття матеріалів, які у ній використовують, у межах стислого курсу неможливо. Тому мета цих лекцій – зорієнтувати майбутнього інженера або наукового працівника в великій кількості літератури, присвяченій питанням світлотехнічних матеріалів, коли виникне необхідність окремий клас цих матеріалів (або один матеріал) вивчати більш ґрунтовно.

Вищезгаданий курс зовсім не висвітлює, наприклад, органічні матеріали, сплави, окремі класи неорганічних сполук (наприклад, ситали), але ще раз підкреслимо, що ці лекції не претендують на всеохоплення, а допомагають вірно окреслити шляхи майбутнього вивчення.

Лекція №1

Введення. Визначення світлотехнічних матеріалів.

Класифікація. Галузі застосування

Світлотехнічна продукція у більшості випадків є предметом масового споживання. Треба зазначити, що в СНД щорічно виготовляють більше одного мільярда джерел світла загального призначення, десятки мільйонів світильників, апаратів включення і т.д. Близько 10% виробленої у країні електроенергії йде на цілі комунального та промислового освітлення. Отже, підвищення економічності і якості світлотехнічної продукції завжди є актуальними, а надто зважаючи на те, що в Україні не вистачає нафти, газу та інших енергоносіїв. Розв'язання питань поліпшення якості й зниження рівня енергоспоживання неможливо без підвищення якості світлотехнічних матеріалів і вмілого їх використання, для чого необхідне знання їх властивостей.

Світлотехнічними варто вважати матеріали, призначені для застосування безпосередньо у взаємодії зі світлом: для його відбиття, пропущення, поглинання, зміни характеристик і генерування. Цим визначенням охоплено весь оптичний діапазон від 1нм до 1мм довжин хвиль.

За способом взаємодії із випромінюванням, складом і галузями застосування світлотехнічні матеріали можуть бути класифіковані у такий спосіб (див.рис.1).

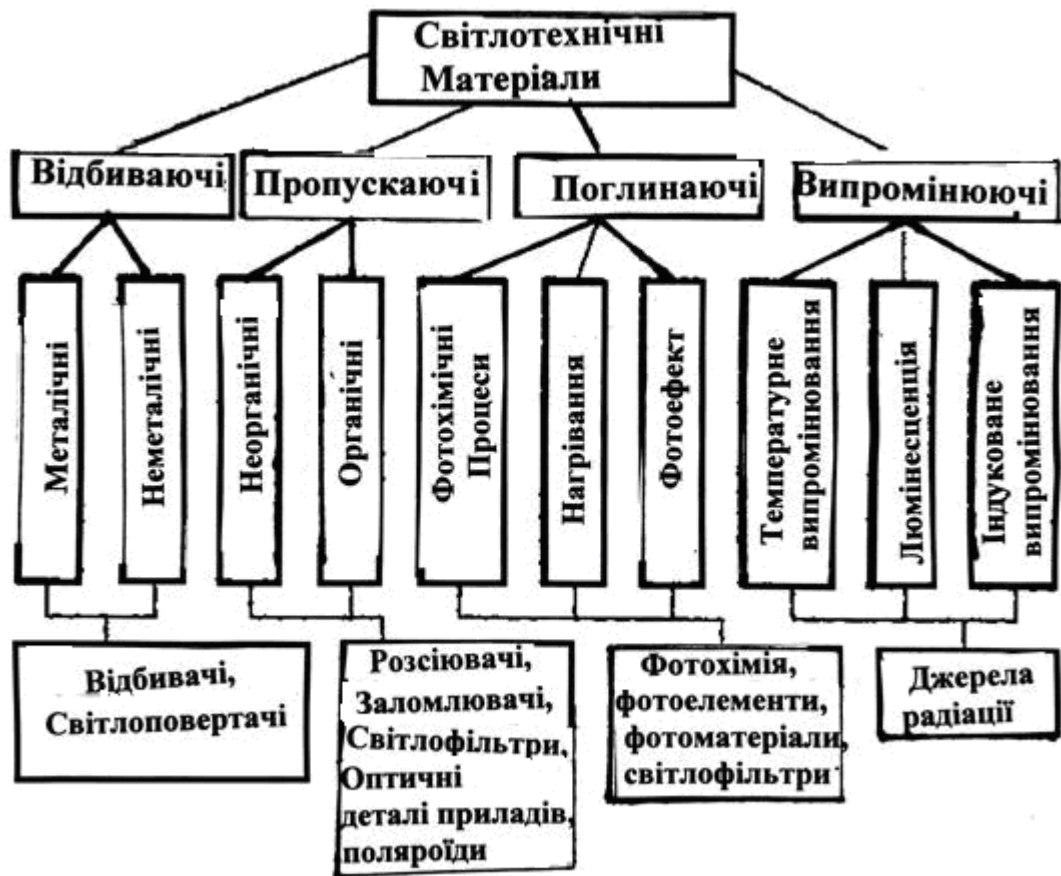


Рис.1 – Класифікація світлотехнічних матеріалів

З рис. 1 можна побачити, що сукупність речовин і матеріалів, які використовуються світлотехнічною промисловістю, надзвичайно велика і включає метали й неметали, а також різноманітні сполуки. Звичайно, використовують головним чином не окремі елементи таблиці Менделєєва, а їх сполуки, в окремих випадках потрібні надзвичайно чисті речовини, наприклад, чистий неон, аргон або гелій для створення робочих тіл лазерів. Класифікація ця не претендує на повноту й особливу чіткість. Припустимо, неорганічні матеріали, що пропускають світло, – стекла можна поділити на наступні групи: за ТКЛР (термічний коефіцієнт лінійного розширення), за основними склаутворюючими окислами та ін.

Взагалі, використовують дуже багато матеріалів і їхня кількість постійно зростає.

Почнемо вивчення світлотехнічних матеріалів із металів.

Лекція №2

Загальні властивості металів. Розміри атомів та іонів

Речовини, які ми в повсякденному житті називаємо металами, характеризуються цілою низкою властивостей. До найважливіших і найхарактерніших властивостей відносять: металевий блиск, гарну теплопровідність, гарну електропровідність, яка пов'язана з теплопровідністю певним коефіцієнтом κ (за законом Відемана-Франца), високу здатність до пластичної деформації.

Перш ніж докладно розглядати властивості металів, умовимося розуміти під металом речовину з металевими властивостями, незалежно від того, йде мова про хімічний елемент або про сплав із декількох елементів, хоча часто це поняття відносять тільки до одного елемента.

Варто зазначити, що інколи за однією зі своїх властивостей речовина може бути віднесена до металів, а за іншою – ні. Припустимо, ртуть, що має металевий блиск, але не має здатності до пластичної деформації (за н.у. – рідина).

Тому не можна очікувати, що між металами й неметалами, з погляду світлотехніки, вдасться провести виразну межу, особливо для елементів із багатьма алотропами, один з яких – метал, а інший – ні (наприклад, біле й сіре олово).

Із вищенаведених властивостей для кількісної характеристики найбільш придатна електропровідність. Типові метали у чистому вигляді мають за н.у. електропровідність не нижче $\sigma \geq 10^6 \frac{1}{\text{ом} \cdot \text{м}}$. У типових

діелектриків, наприклад у кварцу, вона становить лише $\sigma \approx 10^{-17} \frac{1}{\text{ом} \cdot \text{м}}$. Відмінність між металом і напівпровідником визначається не стільки чисельним значенням електропровідності, скільки її залежністю від температури: у металів електропровідність знижується з підвищенням температури; у напівпровідників – зростає.

Три чверті елементів періодичної системи Д. І. Менделєєва можна вважати металами. Усі метали й металеві сплави є кристалічними тілами, у яких атоми або іони розташовані впорядковано й періодично. Реальні метали являють

собою полікристалічні тіла, що складаються з великої кількості дрібних (10^{-3} см), по-різному орієнтованих відносно один одного кристалів.

Внаслідок специфічних умов кристалізації кристалики мають неправильну форму (на відміну від монокристалів правильної форми), вони називаються кристалітами або зернами металу.

Усі найбільш характерні властивості металів зумовлені їхньою електронною будовою. Кількість електронів в атомі визначається номером елемента в періодичній системі Д. І. Менделєєва. Електрони в атомі розподіляються за енергетичними рівнями (орбітами) і підрівнями (орбіталями). Максимальна кількість електронів N на енергетичному рівні з номером n визначається за виразом $N=2n^2$. Енергія електронів тим вища, чим більший номер рівня n . Енергія електронів на енергетичних рівнях підрозділяється за підрівнями (орбіталями) s, p, d, f . Максимальна кількість електронів на підрівнях (орбіталях) наступна: $s-2$; $p-6$; $d-10$; $f-14$. Підвищення енергії електронів на рівнях $1, 2, \dots, 7$ та підрівнях s, p, d, f відбувається в такій послідовності: $1s-2s-2p-3s-3p-4s-3d-4p-5s-4d-5p-6s-4f-5d-6p-7s-5f-6d$. l -орбітальне квантове число. Воно змінюється від 0 до $n-1$. Його також називають побічним або азимутальним. Це число характеризує орбітальний момент кількості руху. $\vec{M} = m\vec{v}\vec{r}$ ($l=0$ – позначення s ; $l=1$ – позначення p ; $l=2$ – позначення d ; $l=3$ – позначення f). Існує також магнітне квантове число $-m$, що набуває значень від $-l$ до 0 та до $+l$.

За ефектом Зеемана спектральні лінії розщеплюються в магнітному полі. Дослідження атомних спектрів показало, що є також спінове квантове число – s . Від англійського *spin* – веретено, обертання, крутіння. Спін електрона може мати два значення $+\frac{1}{2}$ або $-\frac{1}{2}$. Чотири квантових числа n, l, m, s повністю визначають стан електрона в атомі. Принцип Паулі: у атомі не може бути двох електронів, у яких усі чотири квантових числа були б однаковими.

Розміри атомів й іонів. Тобто електронні хмари, не мають різко окреслених меж, так і уявлення стосовно розміру атома не є абсолютно відповідними. Але якщо уявити атоми в кристалах у вигляді дотичних одна до одної сфер, то

відстань між центрами двох сфер можна прийняти за подвоєний радіус атома. У межах одного періоду зі збільшенням Z проявляється тенденція до зменшення розмірів атома.

Li_{0,155нм} Be B C N O F_{0,064нм}

Na_{0,189нм}.

Найбільш характерною фізичною властивістю металів є здатність їхніх атомів легко віддавати зовнішні електрони і перетворюватися на позитивно заряджені іони. Неметали отримують електрони. Для того, щоб від атома відірвати електрон, треба витратити енергію. Ця енергія називається енергією іонізації. Вона переважно вимірюється в електрон-Вольтах. 1 еВ. – енергія, яку отримує електрон у прискорювальному полі, коли він пройшов будь-яким шляхом різницю потенціалів у 1В без зіткнень ($1\text{eV}=1,6\cdot 10^{-19}\text{Дж.}$). Енергія іонізації для металів зазвичай складає 4–9еВ.

Зовнішні електрони металів, за сучасною теорією, дуже слабо зв'язані з ядром, а тому здатні легко відокремитися від своїх атомів та перебувати у середині металу у відносно вільному стані, що утворює "електронний газ".

Металевий стан виникає в системі атомів під час їхнього зближення, коли зовнішні електрони втрачають зв'язок з окремим атомом, стають загальними, легко пересуваються між позитивно зарядженими іонами кристалічних ґраток. Таким чином, метал складається із впорядковано розташованих у просторі іонів і узагальнених електронів, що переміщуються серед них.

Сила зв'язку в металах визначається силами відштовхування та притягання між іонами й електронами, які не мають чіткого спрямування. Атоми мають розташуватися на такій відстані один від одного, щоб енергія їхньої взаємодії була мінімальною (закон ентропії). Металевий стан характеризується високою міцністю зв'язку(не плутати міцність із неспрямованістю). Мірою міцності служить питома теплота сублімації (випар, минаючи рідку фазу), під якою розуміють енергію необхідну для перетворення твердого металевого тіла на окремі атоми. Питома теплота сублімації для металів змінюється в межах від 20 до 220 ккал/моль.

Наведені положення дозволяють пояснити характерні властивості металів. Висока електропровідність металів пояснюється наявністю в них "вільних" електронів, які під впливом навіть невеликої різниці потенціалів переміщуються від негативного полюса до позитивного. З підвищенням температури через посилення протидії кристалічних ґраток провідність металів падає. Зі зниженням температури провідність зростає, і нарешті при температурах близьких до абсолютного нуля ($-273,15^{\circ}\text{C}$) виникає явище надпровідності, тобто практично відсутній опір. Теорію цього явища Вам допоможуть зрозуміти в курсі "Квантової механіки".

Висока теплопровідність металів зумовлена як великою рухливістю "вільних" електронів (вільних у лапках тому, що істинно вільний електрон перебуває поза атомом і поза металом в абсолютному вакуумі, а усі інші електрони квазівільні або вільні умовно), здатних переносити тепло або енергію, так і коливальними рухами ґраток, що також спричиняє швидку передачу тепла. Внаслідок цього відбувається швидке вирівнювання температури усередині тіла металу.

Висока пластичність металів пояснюється неспрямованістю металевого зв'язку, тобто рівномірним розподілом електронів по всьому об'єму кристала. У процесі пластичної деформації (кування, прокатка, волочіння, витягання і т.д.) металу, при зсуві окремих його ділянок відносно інших, зв'язок між іонами або атомами не порушується. Згодом буде пояснено, як це відбувається.

Метали є за хімічними властивостями гарними відновлювачами, тому що легко віддають валентні електрони й переходять у стан позитивно заряджених іонів.

Чисті метали мають низьку міцність і не забезпечують необхідних фізико-хімічних і технологічних властивостей. Тому у техніці їх використовують порівняно рідко. До того ж отримання й очищення від домішок металів, що добуваються у вигляді руд, – складний і дорогий технологічний процес. Найбільш широко використовують сплави, які одержують сплавленням або спіканням двох і більше компонентів.

Для розгляду будови, перетворень і властивостей металів уводиться поняття «фаза» й «система».

Фазою називається однорідна частина металу або сплаву, що має однаковий склад, кристалічну будову й властивості, вона відділена від інших частин системи поверхнею розділу – межею фази. Під час переходу межі фази властивості змінюються стрибкоподібно.

Системою називають сукупність окремих речовин (хімічні елементи, хім. сполуки), між якими або частинами яких забезпечена можливість обміну енергією, а також можливі процеси дифузії.

Лекція №3

Основи теорії кристалізації металів. Потенціал Гіббса.

Ентропія. Ентальпія. Імовірність станів системи. Ґрати Брауна.

Довгий час вважали, що перехід системи з одного фазового стану до іншого (кристалізація) пов'язаний із тим, що процес перетворення супроводжується виділенням теплоти, тобто енергія системи у новому стані зменшується. Для з'ясування причин хімічних реакцій такого висновку дійшов Бертло, тому енергетичне трактування різноманітних перетворень одержало назву принципу Бертло. Однак, легко бачити, що цей принцип далеко не завжди може пояснити причину явища. Зокрема, не можна пояснити ендотермічні реакції, які йдуть не з виділенням, а з поглинанням тепла. Також не можна пояснити, чому йде процес плавлення речовини під час нагрівання, тому що за рахунок поглинання теплоти енергія системи у розплавленому стані вище, ніж у твердому (кристалічному).

Оскільки багато явищ можна краще зрозуміти завдяки порівнянню, то проведемо аналогію з механікою. Наприклад, тіло, підняте над землею, має потенційну енергію, зумовлену величиною гравітаційного потенціалу (висотою підйому тіла над землею). Покинуте само собою тіло почне рухатись, а коли воно досягне поверхні землі, тіло зупиниться. Надлишок гравітаційного потенціалу, віднесеного до одиниці маси, дорівнює роботі падіння тіла. Подібний

потенціал, який називають термодинамічним (позначається G), діє під час перебігу всіх процесів, зокрема хімічних реакцій. Потенціал G убуває довільно під час перебігу процесів на величину ΔG , що відповідає максимальній роботі процесу, за винятком роботи проти зовнішнього тиску. За своєю сутністю ΔG виражає працездатність системи. Для ізобарних процесів потенціал G називають ізобарно-ізотермічним або ізобарним потенціалом. У літературі зустрічаються й інші назви: вільна ентальпія Z , вільна енергія за постійного тиску F , потенціал Гіббса G .

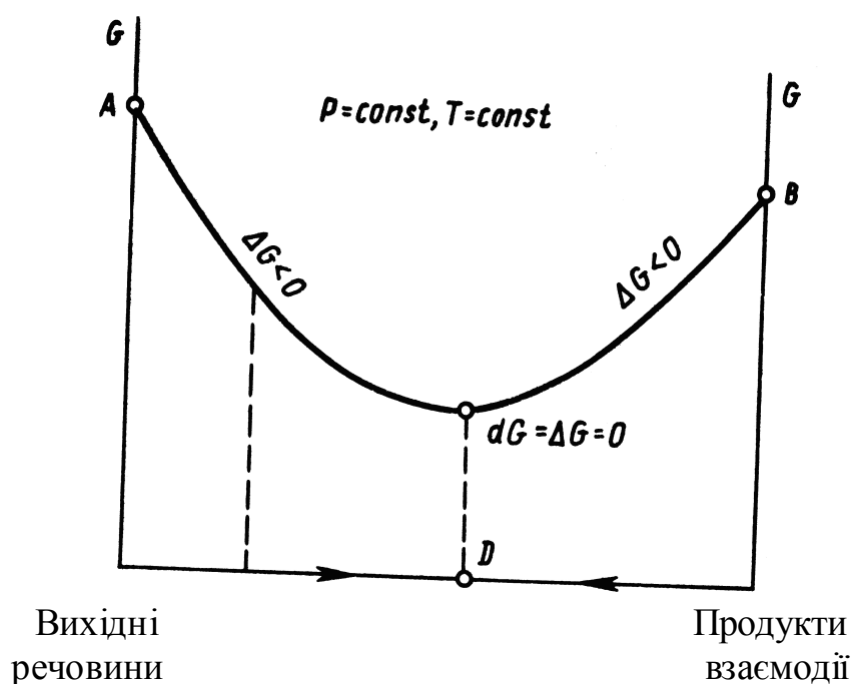


Рис.3.1 – Схема потенціалу G системи

Умовою принципової можливості перебігу процесу є нерівність $\Delta G < 0$, індикатором неможливості – $\Delta G > 0$.

Очевидно, якщо процес реалізується, то він має перебігати доти, доки система не досягне рівноваги, коли $\Delta G = 0$.

На рис.3.1 вказані значення потенціалу Гіббса для системи вихідних речовин ($\Delta G = A$) та продуктів їхньої взаємодії ($\Delta G = B$), значення G для системи в проміжних станах (вихідні речовини + продукти їхньої взаємодії).

Якщо кількість вихідних речовин і продуктів взаємодії при заданих P і T буде відрізнятися від їхньої кількості у точці D , то залежно від того, яка кількість

цих складових, буде відбуватися або взаємодія вихідних речовин(лівіше точки D), або розкладання продуктів перетворення(правіше точки D) доти, доки термодинамічний потенціал не досягне мінімуму, якому відповідає рівновага системи: не буде взаємодії вихідних речовин і розкладання продуктів взаємодії.

Важливо підкреслити, що знак ΔG визначає тільки можливість “ – “ або неможливість ”+” перетворення системи, але за величиною ΔG не можна робити висновок ні про швидкість, ні про механізм, тобто про кінетику процесу ,якщо перетворення здійснюється. Тому можливі процеси не завжди реалізуються. Можливість буде реалізована, якщо створені відповідні умови.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (3.1)$$

де ΔH – зміна ентальпії системи(тепловміст системи);

ΔS – зміна ентропії системи;

T – абсолютна температура.

Зміна ентальпії ΔH показує зміну внутрішньої енергії системи залежно від зміни енергії кристалічних ґраток, енергії усіх видів руху часток, що складають систему, енергії пружних деформацій кристалічних ґраток.

Загалом, ΔH показує зміну енергії системи під час перетворення (тепловий ефект перетворення). ΔG показує працеспроможність системи. Тому рівняння (3.1) ілюструє той факт ,що не вся енергія системи може бути перетворена на роботу, частина її яка складає $T \cdot \Delta S$, не йде на роботу. Це зв'язана енергія, яка пропорційна зміні ентропії у процесі перетворення; коефіцієнт пропорційності – абсолютна температура T . Чому не вся енергія процесу будь-якого перетворення не йде на роботу? Для пояснення цього явища, уявимо собі систему у вигляді балона з нагрітим газом. Частки газу мають кінетичну енергію. Якщо в такий балон помістити турбіну, то чи будуть обертатися лопаті турбіни? Розібравши це завдання, можна припустити, що частина енергії, яку одержала система при нагріванні, була витрачена на хаотичний рух часток. Це – зв'язана енергія, тому створювати роботу вона не може. Величину цієї зв'язаної енергії характеризує вираз $T\Delta S$.

Для розуміння фізико-хімічних процесів, які розглядають у цьому курсі, необхідно з'ясувати питання фізичної сутності величин S та ΔS .

Стан будь-якої системи (речовини) можна характеризувати подвійно :

1) указати значення безпосередньо вимірних властивостей, наприклад: температури, об'єму, густини та інших характеристик макростану речовини (системи);

2) указати властивості кожної частки речовини – її положення в просторі, швидкість і напрямок переміщення – характеристики мікростану системи.

Заданому макростану відповідає безліч мікростанів . При незмінній температурі положення часток і швидкість їх руху, які є наслідком хаотичного руху, безперервно змінюються.

Кількість мікростанів, якими описується певний макростан речовини, називається ймовірністю стану речовини – W , тобто це є кількість різних способів реалізації певного стану речовини(системи). Австралійським фізиком Л. Больцманом була отримана залежність між ентропією – S і ймовірністю станів системи – W .

$$S = \frac{R}{N_a} \ln W, \quad (3.2)$$

де R – універсальна газова стала;

N_a – число Авогадро.

Чим більше хаотичних мікростанів має система, тим більше способів досягнення певного макростану (більше значення W). Тому ентропію можна характеризувати і як показник хаотичності системи. З (3.2) випливає, що при переході системи з одного стану у інший, зміна ентропії ΔS може бути виражена залежністю

$$\Delta S = S_{\text{кін}} - S_{\text{вих.}} = \frac{R}{N_a} \ln \frac{W_{\text{кін}}}{W_{\text{вих.}}} \quad (3.3)$$

Легко бачити, що для різних станів значення ентропії зростає в послідовності $S_{\text{крисл.}} \longrightarrow S_{\text{рід.}} \longrightarrow S_{\text{пара.}}$.

Система буде перебувати в стані рівноваги ($\Delta G = 0$), коли енергетичний член ΔH буде дорівнювати ентропійному $T\Delta S$.

Повернемося до структури. Під структурою розуміють будову металу або сплаву.

Структуру металу або сплаву можна розділити на макроструктуру (будова металу, видима неозброєним оком або при невеликому збільшенні (3-40 разів) і мікроструктуру (видиму під сильним мікроскопом). Макроструктуру можна досліджувати за допомогою обстеження зламу і обстеженням спеціальних мікрошліфів. За виглядом зламу можна судити про розмір зерен, термічну обробку та про деякі інші властивості металу. Макроструктура показує взаємне розташування зерен, їхню форму й розміри.

Для визначення мікроструктури обов'язково виготовляють мікрошліфи, тобто невеликий зразок, одну з площин якого ретельно шліфують, полірують, обробляють спеціальними реактивами. Між мікроструктурою й багатьма властивостями металів існує якісна залежність. Тому вивчення мікроструктури металів дуже важливе.

Атомно-кристалічна структура металів

Під атомно-кристалічною структурою розуміють взаємне розташування атомів, що існує в реальному кристалі. Кристал складається з атомів, розташованих у певному порядку, що періодично повторюється в трьох вимірах. У кристалах існує далекий порядок у розташуванні атомів (в аморфних тілах, наприклад у склі, існує тільки ближній порядок). Для опису атомно-кристалічної структури користуються поняттям просторової або кристалічної ґратки.

Кристалічні ґратки являють собою уявну просторову сітку, у вузлах якої розташовані атоми, які утворюють метал. Найменший об'єм кристала, що дає уявлення про атомну структуру металу в будь-якому об'ємі, одержав назву елементарного кристалічного осередку. Для однозначної характеристики кристалічної комірки необхідно знати наступні величини: три ребра (a, b, c) і три кути

між осями (λ, β, γ). Усю різноманітність просторових ґраток можна розділити на сім систем(сингоній) виходячи зі співвідношень між осьовими одиницями й кутами:

- 1) $a=b=c$ і $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ – кубічна,
- 2) $a=b \neq c$ і $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ –тетрагональна,
- 3) $a=b \neq c$ і $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ – гексагональна,
- 4) $a=b=c$ і $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ – тригональна
- 5) $a \neq b = c$ і $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ – ромбічна,
- 6) $a \neq b \neq c$ і $\alpha = \gamma = 90^\circ$ – моноклінна,
- 7) $a \neq b \neq c$ і $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ – триклінна.

Ще існує 7 підвидів: припустимо моноклінна і об'ємноцентрована моноклінна, проста ромбічна й об'ємноцентрована ромбічна, безцентрована ромбічна, гранецентрована ромбічна, проста тетрагональна й об'ємноцентрована тетрагональна, проста кубічна й кубічна об'ємноцентрована, гранецентрована кубічна.

Усього виходить 14 ґрат Браве, який ще в 1850 році це відкрив і описав.

Кристалічні ґратки, у яких атоми розташовані тільки на вершинах називають простими, а у яких не тільки на вершинах, а й усередині комірок, називають складними. Більшість тугоплавких металів, зокрема: W, Mo, Cr, V – мають об'ємноцентровані кубічні ґратки (О. Ц. К.). Граніцентовану кубічну структуру мають Ni, Al, Cu, Pb, Mg, Zn, Be, Co. У перераховані типи ґраток кристалізуються 3/4 усіх металів.

Лекція №4.

Розміри кристалічних ґраток. Індеси Міллера.

Поліморфізм. Будова реальних металів. Види дефектів.

Розміри кристалічних ґраток характеризуються періодами, під якими розуміють відстані між паралельними атомними площинами, що утворюють елементарну комірку. Період ґраток виражається в ангстремах – \AA . Період ґраток металів, що кристалізуються в кубічній системі, перебуває в межах $2,85\text{--}6,07\text{\AA}$. Щільність кристалічних ґраток, тобто об'єм зайнятий атомами, характеризується координаційним числом, під яким розуміють кількість атомів, що перебувають на рівній, найменшій відстані від певного атома. Чим вище координаційне число, тим більша щільність упакування атомів. В (О. Ц. К.) елементарній комірці найменша відстань між атомами відповідає виразу

$$d = \frac{a\sqrt{3}}{2} \quad (4.1)$$

На цій відстані від певного атома перебуває вісім сусідів. Отже, координаційне число дорівнює 8. Коефіцієнт заповнення математично може бути виражений відношенням об'єму, зайнятого атомами, до об'єму комірки і становить 68%.

Для визначення положення атомних площин (площин, які можна умовно провести через атоми в кристалічних просторових ґратках) користуються індексами Міллера, що являють собою три цілих раціональних числа, які є величинами зворотними осьовим відрізкам, що відокремлюються певною площиною на осях координат. Одиниці довжини вздовж цих осей вибирають рівними довжинам ребер елементарної комірки. Наприклад, для куба: кожна площина куба перетинає тільки одну вісь, при цьому відрізки будуть дорівнювати 100;010;001. Індеси площини переважно пишуть у дужках без ком (100);(010);(001).

Унаслідок неоднакової щільності атомів у різних напрямках багато властивостей (хімічні, фізичні, механічні) кристала залежать від напрямку. Подібну неоднаковість властивостей кристала в різних кристалографічних напрямках

називаються анізотропією. Кристал – тіло анізотропне, на відміну від ізотропних аморфних тіл (скло, пластмаси, смоли та ін.). Metали є полікристалами, тобто складаються з великої кількості анізотропних кристалів. У більшості випадків кристаліти або зерна по-різному зорієнтовані одне відносно іншого, тому в усіх напрямках властивості металів більш-менш однакові, тобто полікристалічне тіло буде ізотропним.

Поліморфізм

У деяких металів при нагріванні змінюється кристалічна будова. Існування одного й того ж металу в різних кристалічних формах (модифікаціях) називається поліморфізм.

Fe при кімнатній температурі має О. Ц. К. ґратку (α -залізо), при 911°C Fe втрачає магнітні властивості й О. Ц. К. перетворюється на Г. Ц. К. (γ - залізо). При 1392°C γ - Fe перетворюється на β -Fe з О. Ц. К. ґратками, що існують до температури плавлення 1532°C . Усі модифікації мають різні властивості. Титан – Ti при $882,5^{\circ}\text{C}$ Ti_{α} (Г. П. У.) \rightarrow Ti_{β} (О. Ц. К.)

Будова реальних металів

Реальний одиничний кристал або будь-яке зерно полікристалічного металу не мають ідеально правильного розташування атомів по всьому об'єму. У реальних кристалах зустрічається велика кількість дефектів, які впливають на властивості металів й їхню подальшу обробку. Розрізняють наступні види дефектів кристалічних ґраток: точечні, лінійні й поверхневі, об'ємні.

Об'ємні дефекти мають значну довжину в усіх напрямках. Прикладами таких дефектів є: усадочні, газові раковини, тріщини, що утворилися на різних етапах технологічного процесу виробництва злитків, виливок або при подальшій обробці цих напівфабрикатів.

Поверхневі дефекти – значні невідповідності порядку розташування атомів, які спостерігаються у місцях стику утворених при кристалізації зерен.

Межа між зернами становить собою тонку (5-10 атомних діаметрів), порівняно з розміром зерна, поверхневу зону з максимальною невідповідністю порядку в розташування атомів. Такі дефекти характеризують як поверхневі або двовимірні. Порушення порядку на межі зон зерен переважно збільшується скупченням у цих ділянках різноманітних сторонніх включень (жужільні включення та ін.). Але і усередині зерна ніколи не спостерігається ідеальної будови кристалічних ґраток. Установлено, що кожне зерно складається з окремих елементів – блоків, розмір яких коливається в межах $3 \cdot 10^{-3}$ мм. Окремі блоки повернені відносно один одного у довільному порядку. Великі утворення з декількох блоків складають, так звані субзерна (фрагменти).

Точечні дефекти. При кристалізації окремі вузли ґраток можуть бути не зайняті атомами, або окремі атоми можуть знаходитися у міжвузлях. Утворення точечних дефектів пов'язане з тепловим рухом атомів і присутністю в металі домішок, що деформують кристалічні ґратки. У кристалах є атоми, енергія яких значно більша або менша середнього значення, властивого певній температурі. Атоми, що мають високу енергію можуть не тільки відійти на значну відстань від стану рівноваги, але й перейти потенційний бар'єр, створений сусідніми атомами, і мігрувати в міжвузля або на поверхню кристала. Мінімальна надлишкова енергія, яка потрібна на подолання цих бар'єрів називається енергією активації.

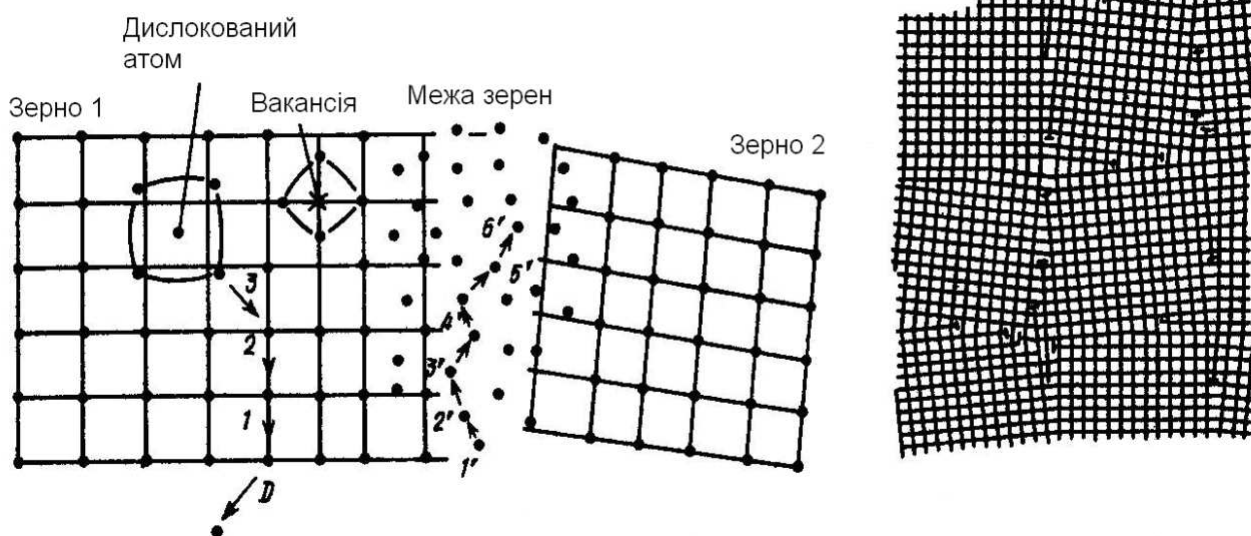


Рис.4.1 – Схема дефектів кристалічних ґраток металів.

Атом, що вийшов з рівноважного стану в міжвузлі, називають дислокованим, а гратки, які утворили у вузлі вільне місце,— “вакансією” або «діркою». Утворення дислокованих атомів і вакансій викликають викривлення ґраток, що поширюються на 5-6 періодів. Вакансії безупинно переміщуються.

Сусідній з вакансією атом, що має підвищену енергією, може переміститися на місце вакансії. Вакансія виявиться на місці, яке займав цей атом, і її може зайняти інший атом, що створює на своєму місці вакансію і т.д. Вакансія переміщується доти, доки не вийде на поверхню кристала.

Чим вище температура, тим більше дірок і менший час знаходження вакансій в одному вузлі ґраток. Кількість вакансій за температури близької до температури плавлення досягає 1% відносно кількості атомів ґраток. Утворення вакансій не пов'язане з обов'язковим виходом атома в міжвузля. Тому кількість “дірок” і дислокованих атомів різне. Причому дірок зазвичай на багато порядків більше. Утворення вакансій найчастіше відбувається в результаті випару атомів з поверхні металу. У кристалі створюються не тільки поодинокі вакансії, але й подвійні й потрійні. Точечні дефекти викликаються також сторонніми атомами, кількість яких навіть у технічно чистих металах досить велика. Особливо багато таких атомів у сплавах. Утворення точечних дефектів відбувається внаслідок дифузії, що пов'язане з витратою енергії (так, у ґратці Г.Ц.К.- міді на утворення вакансії потрібна енергія близько 1 еВ., а для розміщення міжвузлового атома від 2,5 до 3,5 еВ.).

Середня теплова енергія атомів, які коливаються, залежно від температури, становить 0,025–0,2 еВ. Для того щоб дифузія стала можливою, потрібна флуктуація енергії окремих атомів. Величина флуктуації енергії окремих атомів E_f повинна бути більшою енергії активації дифузії Q (з формули для визначення коефіцієнта дифузії: $D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$, де Q - енергія активації).

Джерелами вакансій є вільні поверхні кристала: границі зерен, тріщини й пори усередині кристала. Ці ж місця є місцями скупчення вакансій, якщо кількість вакансій у кристалі виявляється більшою за їх рівноважну концентрацію.

цію. Так само можуть пересуватися сторонні атоми : при цьому протікає процес гетеродифузії. Гетеродифузія буває різних видів:

1) Коли чужорідні атоми переходять із одного вузла ґратки до іншого. Для цього потрібно видалення з вузла ґратки атома основного металу. Такий процес вимагає значної енергії.

2) Значно легше дифундують (мігрують) атоми з малими розмірами, які містяться в порах ґратки. Особливо легко проходить гетеродифузія в ґратках типу О.Ц.К., яка має порожнини, що щільно розташовані.

3) Через сильне викривлення ґратки на границях зерен дифузія на цих ділянках (пригранична дифузія) протікає особливо легко .

Вакансії і міжвузлові атоми анігілюють при зустрічі (взаємно знищуються). Однак , така рекомбінація дефектів відбувається рідко, внаслідок малої концентрації міжвузлових атомів .

При зустрічі вакансій може відбуватися їхнє скупчення, а також перетворення їх на інші види дефектів: субмікроскопічні тріщини й лінійні дефекти-дислокації. Міграція вакансій до існуючих пор і тріщин призводить до збільшення розмірів останніх. У цьому випадку має місце значне зміцнення металу, тобто точечні дефекти впливають на міцність металів.

Лінійні дефекти-дислокації. Лінійні (одномірні) дефекти мають малі розміри у двох напрямках і більші – у третьому. Питання міцності й пластичності металів, багато інших проблем металознавства знаходять своє пояснення при використанні теорії дислокацій.

Апріорна теорія дислокацій вперше була використана в 1934 р. Орованам, Полянй й Тейлором для пояснення процесів пластичної деформації кристалічних матеріалів. Реальні дислокації в металах були встановлені значно пізніше.

Дислокації можуть утворитися за кристалізації. Уявіть собі , що у процесі зростання двох кристалів назустріч один одному на момент їхнього зрощення в один, з них утворилася площина , що не мала розвитку через увесь кристал. У результаті утвориться новий єдиний кристал з не цілковито заповненою атомами площиною. Таку неповну атомну площину називають екстра-площиною.

Найбільші відхилення в розташуванні атомів у кристалі мають місце поблизу нижнього краю екстра-площини. Ці відхилення ліворуч і праворуч від краю екстра-площини малі (поширюються на кілька періодів ґраток; уздовж краю екстра-площини ці відхилення поширюються на тисячі періодів ґраток). Тому за розмірними ознаками край екстра-площини створює лінійний дефект, що називається дислокацією. У цьому випадку дислокація утворена краєм екстра-площини й тому називається крайовою дислокацією. Кристали зростають спірально, немов би закручуванням атомної площини гвинтовою лінією. Очевидно, розташування атомів поблизу цієї лінії викривлене. Такі викривлення називають гвинтовою дислокацією.

Існують й інші механізми утворення дислокацій. Наприклад, при зрощенні блоків з малим кутом розорієнтування поверхні їхнього стику утворюються крайові дислокації. Як відзначалося, у кристалах завжди є вакансії. Рухаючись усередині кристала, вакансії можуть концентруватися, утворюючи в кристалографічних площинах порожнини у формі дисків. Якщо такі диски досить великі, то енергетично вигідне “замикання” їх з утворенням по краю диску крайової дислокації.

Лекція №5

Будова дислокації. Вектор Бюргерса й енергія дислокації

Більшість дислокацій утвориться за рахунок виникнення деформацій. Крайова дислокація утвориться ,якщо здійснити пластичною деформацією зсув верхньої частини кристала відносно нижньої на один період ґраток. Порушення створило екстра-площину і крайову дислокацію, тобто результат подібний до утворення крайової дислокації під час кристалізації. Така дислокація є лінійним дефектом, що утворить усередині кристала границю зони зсуву. Зсув відбувся до лінії АВ.

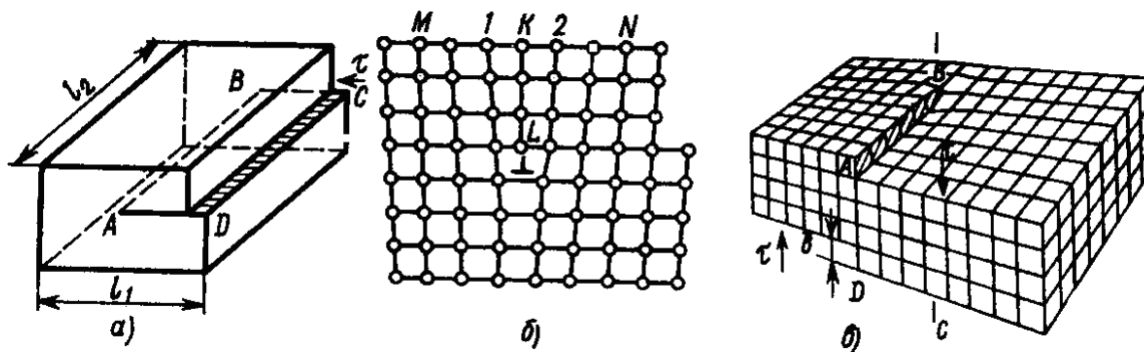


Рис.5.1 - Дислокації у кристалах:

- а) утворення крайової дислокації АВ внаслідок зсуву;
- б) екстра-площина KL;
- в) гвинтова дислокація .

Може відбуватися зрушення однієї частини кристала верхньої щодо іншої, тоді утвориться гвинтова дислокація .Можна уявити, що весь кристал, немов би утворений єдиною атомною площиною, закрученою у вигляді гелікоїда (поверхня, описана прямою, що обертається навколо нерухомої осі з незмінною кутовою швидкістю й одночасно переміщується вздовж осі обертання зі сталою швидкістю).

Контур і вектор Бюргерса дислокації

Контуром Бюргерса називається довільний контур у кристалі, що проходить від атома до атома таким чином, що всередині цього контуру виявляється дислокація.

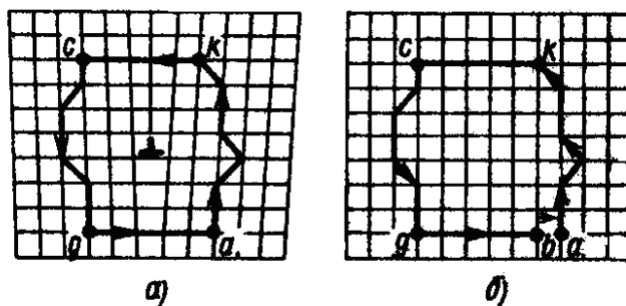


Рис.5.2 – Контур і вектор Бюргерса крайової дислокації.

У кристалі немає дислокації, вектор Бюргерса на величину відрізка b не замкнений. Вектор b , який необхідний для того, щоб замкнути контур Бюргерса

в ідеальному кристалі, називається вектором Бюргерса дислокації. Вектор Бюргерса у гвинтовій дислокації дорівнює періоду ґратки в напрямку додатка сил F .

Доведено, що контур Бюргерса яким чином він би не був проведений у кристалі, що містить дислокацію (за умови, що дислокація виявиться усередині контуру), при переносі в кристал, який не містить дислокацій, буде або розімкнений, або замкнений. Оскільки при побудові контуру Бюргерса рух передається від атома до атома, то вектор Бюргерса являє собою відстань між двома вузлами атомної ґратки, тобто вектор Бюргерса є вектором трансляції ґратки.

Вектор Бюргерса дислокації є важливою кількісною характеристикою дислокації. Він визначає характер трансформації кристалічної ґратки: величину порушення, пов'язану з переміщенням дислокації, енергію дислокації, а також силу, що діє на дислокацію. Наявність дислокацій призводить до пружної деформації кристалічної ґратки, до підвищення її енергії. Енергію дислокації визначають за формулою

$$E_d = \alpha G b^2 l, \quad (5.1.)$$

де $\alpha = 0,5 \dots 10$;

G - модуль зрушення ;

b -вектор Бюргерса ;

l -довжина дислокації.

Сила F , що діє на одиницю довжини дислокації, дорівнює добутку вектора Бюргерса на величину дотичної напруги τ в площині зсуву

$$F = b \tau.$$

Поводження металів під навантаженням залежить від щільності дислокацій ρ , які називають сумарною довжиною дислокацій $\sum l$, що припадає на одиницю об'єму, тобто

$$\rho = \frac{\sum l}{V} \quad (\text{см}^{-2}) \quad (5.2)$$

При зовнішньому впливі на метал дислокації взаємодіють між собою. Найпростіші результати цієї взаємодії :

1) Крайові дислокації різних знаків в одній площині ковзання будуть притягатися, тому що зближення їх зменшує деформації кристалічної ґратки.

Коли верхня й нижня екстра-площини співпадуть, дислокації взаємно знищуються – анігілюють.

2) Крайові дислокації однакових знаків в одній площині ковзання відштовхуються й будуть розташовані на відстані одна від одної.

3) Крайові дислокації різних знаків у суміжних площинах ковзання будуть притягатися.

4) Дислокації одного знака групуються в “стінки”. Такі “стінки” утворять малі кутові границі, які ділять кристал на більш дрібні частини. Цей процес називається полігонізацією. Усередині полігонів майже не залишається дислокацій.

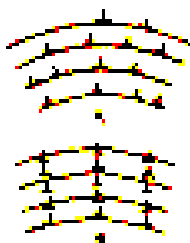


Рис.5.3- Схема полігонізації:

- а)хаотичне розташування крайових дислокацій у деформованому кристалі;
- б)дислокаційні стінки після полігонізації.

Перетинання дислокацій

У процесі пластичної деформації дислокації, розташовані в різних площинах, перетинаються одна з одною. Систему дислокацій, яка пронизує площину ковзання, називають «лісом» дислокацій. У результаті перетинання дислокацій на них утворюються пороги, які утруднюють рух дислокацій. Тому деформуюча сила, відповідно до розвитку деформації, повинна збільшуватися. Наведені елементарні відомості про дислокації дозволяють розуміти поведінку металів під навантаженням: механізм пластичної деформації і руйнування.

Кристалізація металів

Перехід металу з рідкого стану у твердий називається первинною кристалізацією. Цей процес багато в чому визначає будову металу і його придатність для використання. Кристалізація відбувається внаслідок переходу системи до

термодинамічно більш стійкого стану, з меншою вільною енергією F або потенціалом Гіббса G , або вільною ентальпією Z .

$$F = H - TS, \quad (5.3)$$

де H – повна енергія системи;

T – абсолютна температура;

S – ентропія.

Зміна вільної енергії рідкого й твердого станів залежно від температури показані на рис. 5.4.

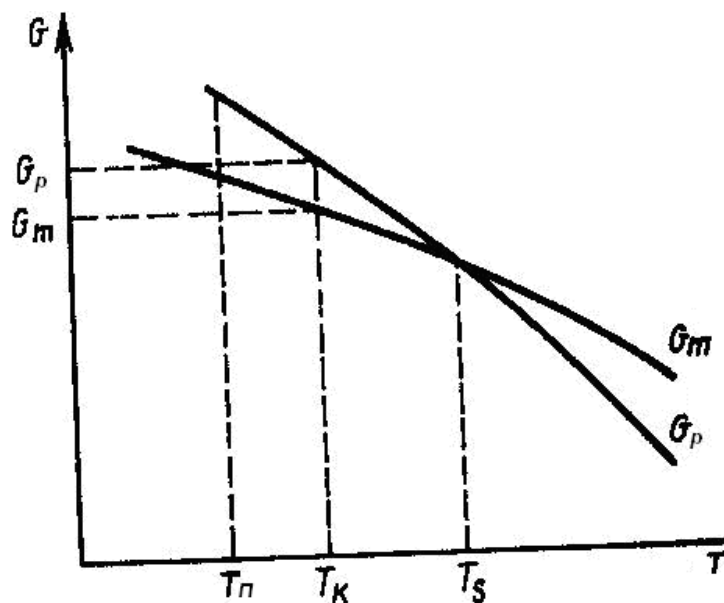


Рис.5.4 – Залежність ізобарного потенціалу металу в рідкому G_p і твердому G_m станах залежно від температури.

Вище температури T_s більш сталим є рідкий стан металу, бо має менший запас вільної енергії, а нижче цієї температури – метал у твердому стані. При температурі T_s величини вільних енергій рідкого й твердого станів рівні. Ця температура відповідає рівноважній температурі кристалізації або плавлення певної речовини, за якої обидві фази тверда і рідка можуть існувати одночасно. Процес кристалізації при цій температурі ще не починається. Вона розвивається, якщо є різниця вільних енергій, що утвориться внаслідок меншої вільної енергії твердого стану металу порівняно з рідким. Отже процес кристалізації може перебігати тільки при переохолодженні металу нижче рівноважної температури T_s . Різниця між температурою T_s і T_c , за якою протікає процес кристалізації, називається ступінню переохолодження

$$\Delta T = T_s - T_c. \quad (5.4)$$

При затвердінні дуже чистих металів ступінь переохолодження може бути дуже великою 100-130 ° С. Для звичайних металів 10-30 ° С.

Процес кристалізації починається з утворення кристалічних зародків - центрів кристалізації, і триває в процесі їхнього зростання. Кристали, що утворилися, зростають вільно, мають правильну геометричну форму. Однак, при зіткненні кристалів які зростають, їхня форма порушується, тому що в місці зіткнення зростання грані припиняється. Зростання триває тільки у вільних від кристалів напрямках. У результаті, після затвердіння кристали набувають неправильної зовнішньої форми, їх називають кристаліти або зерна.

Явища кристалізації, дуже складні й різноманітні. Особливо важко уявити й складно описати початкові стадії процесу, коли в рідині утвориться перший кристалик або центр кристалізації. Коротко можна відзначити, що утворення центрів кристалізації може відбуватися в рідкому металі на невеликих скупченнях, у яких атоми мають кристалічну упаковку. Таке утворення центрів кристалізації називається довільним або спонтанним. Цей вид утворення в чистому металі досить важкий. Найчастіше джерелом утворення центрів кристалізації є різноманітні тверді включення (неметалічні частки, окисли, домішки й т.д.), які завжди присутні в розплавах. Поверхня частки абсорбує атоми з розплаву, причому впорядкована будова твердої поверхні викликає впорядковану будову абсорбованих атомів. На поверхні частки утвориться одношаровий кристал, навколо нього скупчуються нові атоми – іде зростання кристала. Чим більше домішок, тим більше центрів кристалізації, тим меншим виходить зерно. Таке утворення центрів називається гетерогенним.

Використання домішок для одержання дрібного зерна називається модифікуванням. При модифікуванні до розплавленого металу додають невелику кількість спеціальних речовин (модифікаторів), які практично не змінюють його хімічний склад, проте викликають при кристалізації зменшення зерна й поліпшення механічних властивостей. Практично всі метали, використані в електроламповому виробництві, потрапляють у виробництво не в чистому вигляді, а з домішками, що поліпшують їх структуру й механічні властивості.

Лекція №6

Механічні властивості металів. Зв'язок між механічними властивостями.

Розрахунок зсувної напруги. Структурна надпластичність.

Під механічними властивостями розуміють величини, що характеризують поведінку металу під дією механічних сил. Найчастіше механічні властивості металу характеризуються наступними параметрами: міцністю, під якою розуміють опір металу деформації й руйнуванню, та пластичністю – здатністю металу до залишкової деформації.

Деформація може бути пружною і пластичною. Пружною деформацією називають деформацію, вплив якої на форму, структуру й властивості тіл “майже” повністю усувається після припинення дії зовнішніх сил. Пружна деформація не викликає помітних змін у структурі й властивостях металу.

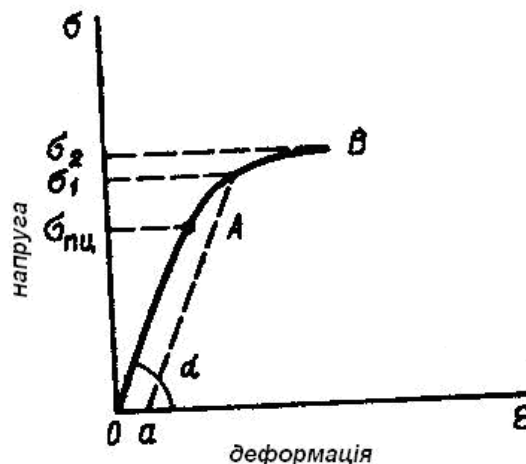


Рис.6.1- Діаграма залежності деформації ϵ метала від діючої напруги δ

Після зняття навантаження пружна деформація зникає. Напруга, яку витримує зразок, не даючи помітної залишкової деформації, називається межею пружності. Величина пружного зсуву лінійно залежить від навантаження й описується законом Гука

$$\delta = E\epsilon, \quad (6.1)$$

де E – модуль пружності ($E = \operatorname{tg} \lambda$), або модуль Юнга;

$\epsilon = \frac{\Delta \ell}{\ell}$ – відносна пружна деформація.

Пружна деформація відбувається за рахунок зміни міжатомних відстаней у кристалічних ґратках. Вона усувається після зняття навантаження завдяки силам взаємодії між атомами. Найважливішою характеристикою пружних властивостей металів є модуль пружності. За фізичною природою величина модулю пружності може розглядатися як міра міцності зв'язків між атомами у твердому тілі. Це підтверджується наявністю зв'язку між температурою плавлення й величиною модуля пружності. Чим вище температура плавлення, тим вище модуль пружності.

Модуль пружності кристалічних тіл є анізотропною величиною і залежить від відстані між атомами у відповідних напрямках кристалічної ґратки. Так, для заліза в напрямку (100) $E=132000$ МПа, у напрямку (111) $E=271000$ МПа. Для полікристалічного заліза властивості є усередненими властивостями монокристала $E=217000$ МПа. Практично встановити точку переходу в непружний стан неможливо, а встановлюють умовну межу пружності. Межею пружності вважають напругу, за якої залишкова деформація дуже мала (наприклад, 0,05% або менше). Залежно від припустимої деформації, межу пружності записують наступним чином: $\delta 0,05$. Межа пружності є важливою характеристикою властивостей матеріалів, використаних для виготовлення деталей типу пружин. Напругу $\delta 0,2$ (залишкову деформацію 0,2%) прийнято називати умовною межею текучості.

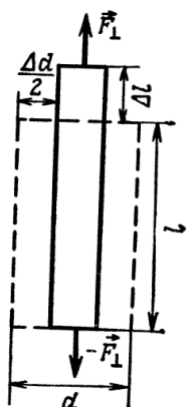
У деяких матеріалів із ґратками О.Ц.К. (зокрема в маловуглецевих сталях) за напруги трохи вище межі пропорційності на діаграмі розтягання, виникає площадка, і матеріал деформується без збільшення навантаження (напруги).

Напругу, яка відповідає цьому стану матеріала називають межею текучості й позначають δ_T . За фізичною природою межа текучості або умовна межа текучості $\delta_{0,2}$ характеризує опір матеріалу малим пластичним деформаціям.

Істинна або умовна межа текучості – важлива розрахункова характеристика матеріалу. Деталі, які працюють в умовах інтенсивної напруги, що виникає в деталях, повинна бути нижчою за межу текучості. Рівномірна пластична деформація триває до значення δ_B . За напруг δ_y спостерігається принципова зміна деформації зразка. Вона зосереджена на малій ділянці довжини зразка. У цій ді-

лянці виникає місцеве тоншення зразка, іменоване шийкою. Напруга відповідного початку великої місцевої пластичної деформації називається межею міцності. Утворення шийки характерне для пластичних матеріалів, які мають діаграму розтягання з максимумом.

Крім модуля Юнга для розрахунків користуються коефіцієнтом Пуассона й модулем зсуву.



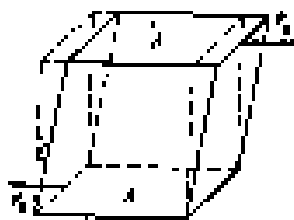
Коефіцієнт Пуассона. При стисканні (або розтягненні), крім зміни довжини зразка, відбувається його потовщення або тоншення. Якщо d – поперечний розмір тіла (діаметр, товщина стрижня); Δd – зміна поперечного розміру; l – довжина тіла; Δl – змінювання довжини; μ – коефіцієнт Пуассона, то ці величини пов'язані наступним співвідношенням:

$$\frac{\Delta d}{d} = -\mu \frac{\Delta l}{l} ; \quad \varepsilon_{\perp} = -\mu \varepsilon \quad (6.2)$$

Коефіцієнт Пуассона являє собою відносну зміну поперечного розміру тіла, поділену на відносне змінювання його довжини. Коефіцієнт Пуассона набуває значень від 0,2 до 0,5. Для металів – від 0,33 до 0,5.

Зсув

Уявимо, що до паралельних площин тіла прикладені паралельні сили, спрямовані в різні боки. Тоді ці площини зміщуються відносно одна одної. Така деформація – зсув, який характеризується кутом зсуву γ .



Якщо F – сила паралельна площині; A – дотична; A – площа поверхні; τ – дотична напруга; γ – деформація зсуву; G – модуль зсуву, то за аналогією із законом Гука:

$$\tau = \frac{F}{A} = G \gamma ; \quad G = \frac{\tau}{\gamma} \text{ [Па]} \quad (6.3.)$$

Між трьома механічними характеристиками існує зв'язок

$$G = \frac{E}{2(1+\mu)} \quad (6.4.)$$

Повернемося до пластичної деформації. Пластична деформація може відбуватися внаслідок ковзання або двійникування. При ковзанні спостерігається взаємний зсув частин кристала за певними кристалографічними площинами і напрямками, що утворюють систему ковзання. Вчення про механізм пластичної деформації у процесі розвитку науки перетерпіли істотних змін. Раніше припускали, що при ковзанні одна частина кристала зсувається відносно іншої площини ковзання на цілу кількість періодів ґраток. Розрахунок кристалічної зсувної напруги, за умови що одна частина кристалу зсувається відносно іншої як єдине ціле, вперше був виконаний Я. І. Френкелем. Необхідну для цього напругу τ приблизно можна розрахувати за формулою

$$\tau = \frac{G}{2\pi} \approx \frac{G}{6}, \quad (6.5)$$

де G – модуль пружності при зсуві або модуль зсуву.

Для заліза $\tau = 13300 \text{ МПа}$. Це на кілька порядків більше дійсної зсувної напруги, яка складає для заліза близько 20 МПа. Такий самий порядок розбіжності був отриманий і для інших металів. Отже, описаний раніше механізм пластичної деформації не відповідає дійсності.

В основу сучасної теорії пластичної деформації були покладені наступні положення: ковзання поширюється площиною зсуву послідовно, а не одночасно; ковзання починається від місць порушення кристалічних ґраток, які повинні бути, або виникають, у кристалі при його навантаженні. Ковзання здійснюється в результаті переміщення дислокацій в кристалі. Переміщення дислокації через весь кристал призводить до зміщення відповідної частини кристала на одну міжплощинну відстань. Дислокації можуть пересуватися в площині ковзання кристалічних ґраток при досить малих напругах зміщення. При кожному акті переміщення дислокації на один крок необхідно розірвати одночасно зв'язок тільки між двома рядами атомів у площині, а не між усіма рядами атомів. Набли-

жений розрахунок критичної зсувної напруги $\tau_{\text{п}}$ при дислокаційному механізмі пластичної деформації можна виконати за формулою Пайерлса–Набаро

$$\tau_{\text{п}} = \frac{2G}{1-\mu} e^{-\frac{2\pi a}{1-\mu b}}, \quad (6.6.)$$

де G – модуль зсуву;

μ – коефіцієнт Пуассона;

a – відстань між атомними площинами;

b – міжатомна відстань у напрямку ковзання (вектор Бюргерса).

Розрахунки показують, що за такого механізму, напруги необхідні для деформування близькі до тих, що спостерігаються.

У результаті деформації кількість дислокацій збільшується, і їхня щільність ρ при високому ступені деформації досягає 10^{12} см^{-2} , на відміну від 10^6 – 10^8 см^{-2} – у недеформованому металі.

Відповідно до збільшення кількості дислокацій зростає можливість їх взаємодії. Величину сили взаємодії визначає відстань між дислокаціями. Якщо при взаємодії дислокацій одна з одною або з іншими відхиленнями ґраток кількість дефектів зростає, то збільшується й опір їх пересуванню тому, що пересуванню дислокацій перешкоджають як різноманітні відхилення будови ґраток, так і самі дислокації. Перехресні рухи дислокацій, наявність дислокацій зворотного знака поблизу площини ковзання істотно гальмують рух дислокацій. Саме це визначає використання у світлотехнічній промисловості не чистих металів, а з домішками, тому що це робить метали більш пластичними, тобто такими, які краще піддаються механічній обробці. Я згадував деформацію двійникуванням

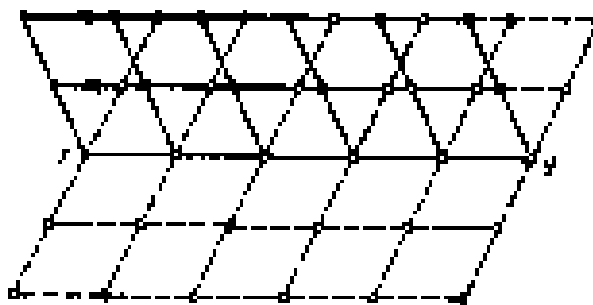


Рис. 6.2 – Схема двійникування.

За двійникування частини кристала зміщуються таким чином, що вони займають положення дзеркального відбиття відносно площини двійникування. Двійникування спостерігається, коли деформація ковзанням утруднена (за високих швидкостей навантаження і низьких температур, за багатосного додатку навантаження). Величина деформації за двійникування мала. Основним видом деформації металів є ковзання.

Структурна надпластичність. Крім дислокаційного механізму пластичної деформації, що відбувається в зернах метала, відома міжзернова (зерногранична) пластична деформація, яка забезпечує дуже високі ступені деформації ε до 1000%. Таке явище називається надпластичністю. Для цього потрібні невеликі зусилля деформації. Промислове використання цього явища має велике значення. Надпластичність утворюється за певних умов. Установлено, що надпластичність спостерігається в металів за наявності ультрадрібного зерна, розмір ≈ 10 мкм, і збереженні його у процесі деформування. Така стабілізація розмірів зерна досягається у двофазних сплавах, які мають об'ємне співвідношення фаз 1:1, і за деяких інших умов. Зараз явище надпластичності використовують при обробці сплавів алюміній-цинк-алюміній, титанових $\alpha + \beta$ сплавів, двофазних мідно-цинкових сплавів (латуней), алюмінієвих сплавів, які складаються з α – твердого розчину й дисперсних часток Al_3Zn та інші.

Лекція №7

Основні методи визначення механічних властивостей металів і сплавів

Механічні випробування поділяють на статичні й динамічні. До перших належать випробування на розтягування, стискання, крутіння, вигин. Статичні випробування дозволяють визначити: пружні властивості, опір малій і більшій пластичній деформації, межу міцності, опір руйнуванню й т.д.

Для випробування на розтягання застосовують стандартні зразки переважно круглого поперечного перерізу. Машини для випробувань мають прилад,

що записує діаграму розтягання. Тобто графік залежності між зусиллям у зразку і його абсолютним подовженням.

Спочатку подовження зростає пропорційно навантаженню, тобто має місце пружна деформація за законом Гука, потім площадка плинності, а потім значна пластична деформація, потім розрив у точці, що зветься межею міцності.

Існують статичні випробування на твердість.

Твердістю називають властивість матеріалу чинити опір пластичній деформації за місцевих контактних впливів у поверхневому шарі.

Існують декілька методів визначення твердості. Широке використання випробувань на твердість пояснюється тим, що за цих випробувань не потрібні спеціальні зразки. Методика випробувань досить проста й може виконуватися на готовій деталі, без її руйнування. У більшості випадків випробування на твердість здійснюють вдавлуванням у випробуваний матеріал індентора, виготовленого зі значно більш твердого матеріалу, ніж випробуваний. Про твердість судять або за глибиною проникнення індентора (твердість за Роквелом—HRC, HRB, HRA), або за величиною відбитка від вдавлування індентора за відповідного навантаження (твердість за Бринелем—HB).

Твердість за Вікерсом—HV, мікротвердість—Н). За всіх вищезгаданих випадків при вдавлуванні індентора відбувається пластична деформація випробуваного матеріалу.

Чим більше опір матеріалу пластичній деформації, тим на меншу глибину проникає індентор, тобто вище твердість.

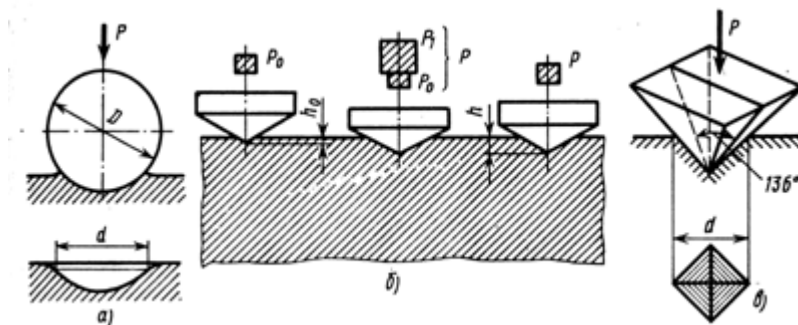


Рис.7.1—Схеми визначення твердості :

а) за Бринелем; б) за Роквелом; в) за Вікерсом.

Таким чином, твердість при випробуваннях методами вдавнення характеризує опір матеріалу пластичним деформаціям, тобто визначають ті ж механічні властивості матеріалу, які визначають при випробуваннях на розтягання, але за інших умов напруженого стану. Найбільш поширені випробування на твердість за Бринелем й за Роквелом. На рис. 7.1 наведені схеми методів випробувань на твердість за Бринелем, Роквелом та Вікерсом.

Твердість за Бринелем.

При визначенні твердості за Бринелем індентор у вигляді сталевий кульки певного діаметра D вдавлюють при постійному навантаженні P у випробуваний матеріал. Твердість за Бринеллем HV являє собою відношення навантаження до поверхні отриманого відбитка, визначається за формулою

$$HV = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad \left(\frac{кг}{мм^2} \right), \quad (7.1)$$

де D -діаметр кульки;

d -діаметр відбитка;

P -навантаження.

За Бринелем визначається твердість м'яких матеріалів (чавунів, відпаленої сталі, кольорових металів і їхніх сплавів.)

Твердість за Роквелом.

У цьому методі твердість визначається не за діаметром, а за глибиною відбитка. У випробуване тіло вдавлюють алмазний конус із кутом при вершині 120° (при випробуванні твердості дуже твердих металів) або сталеву загартовану кульку діаметром $\frac{1}{16}$ дюйма (1,588 мм) при випробуванні м'яких матеріалів. Конус або кульку вдавлюють при додаванні двох послідовних навантажень (попередньої $P_0 = 10$ кгс і головної). Сумарне навантаження для шкали В становить 100 кгс, для шкали С – 150 кгс, для шкали А – 60 кгс. Шкала А застосовується при випробуваннях дуже твердих матеріалів. Твердість за Роквелом визначають в умовних одиницях. За одиницю твердості прийнята величина, яка

відповідає осьовому переміщенню індентора на 0,002мм. Твердість визначається за наступними формулами:

$$HR=100-i, \text{ для шкал А и С;}$$

$$HR=130-i, \text{ для шкали В ,}$$

$$\text{де } e = \frac{h-h_0}{0,002} ;$$

h – глибина входження індентора за основного навантаження

h_0 – під дією початкового навантаження.

Твердість за Віккерсом HV и мікротвердість Н.

Твердість за Віккерсом, як і мікротвердість, визначається вдавллюванням індентора у вигляді алмазної пірамідки. Метод Віккерса використовують для випробування твердості деталей малої товщини або тонких поверхневих шарів, що мають високу твердість.

Методом мікротвердості переважно користуються для виміру твердості окремих зерен або дуже тонких шарів. Навантаження P можна змінювати від 1 до 500 Гс.

Були проведені дослідження, які мали на меті встановлення зв'язку між різними міцносними характеристиками в твердістю матеріалу. У результаті для багатьох пластичних матеріалів установлена емпірична залежність між межею міцності σ_s й твердістю за Бринелем HB:

$$\sigma_s = cHB, \quad (7.2)$$

де c -коефіцієнт пропорційності, $c=0,33 \dots \dots \dots 0,36$ для сталей.

Слід зазначити, що для крихких матеріалів (чавун, силумін) надійної кореляції між твердістю й межею міцності встановити не вдається.

Недоліком виміру твердості є те, що за показниками твердості не вдається досить вірогідно характеризувати пластичність матеріалу.

Випробування при динамічному навантаженні

Основним видом цих випробувань є випробування на ударний вигин спеціальних зразків з надрізом. Випробування виконують на маятникових копрах, що дозволяє визначити роботу, витрачену на руйнування зразка.

Робота руйнування визначається як різниця між енергією піднятого маятника до удару та енергії, яка залишилася після удару. Знаючи довжину маятника l , кут підйому α , кут відхилення після β та масу маятника m . Роботу руйнування можна визначити за формулою

$$A = ml(\cos \beta - \cos \alpha) \quad (7.3)$$

Залежно від форми надрізу (концентратора напруги) на зразку ударну в'язкість позначають символами КСУ, КСV, КСТ. КС – символ ударної в'язкості. U, V, T – види концентратора напруги. U – радіус $1 \pm 0,07$, V – радіус $0,25 \pm 0,025$, T – тріщина.

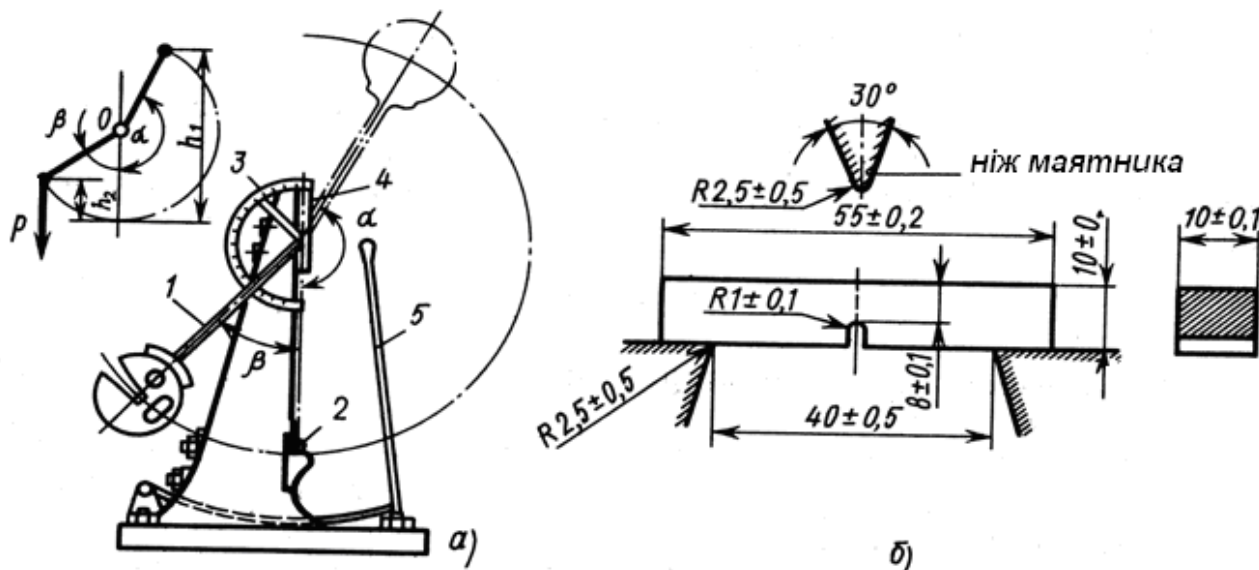


Рис. 7.2 – Схема випробувань ударної в'язкості
а) схема маятникового копра; б) зразок, що випробують

Ударною в'язкістю називається питома робота руйнування, яка описується формулою

$$КСУ = \frac{A}{F}, \quad (7.4)$$

де КСУ – ударна в'язкість зразка при концентраторі типу U, $\frac{Дж}{м^2}$;

A – робота руйнування;

F – площа поперечного перерізу зразка.

При випробуваннях зразків із концентраторами типу U і V енергія маятника при ударі витрачається на пластичну деформацію і на поширення тріщини, яка виникла під час руйнування. У випадку використання зразка із концентратором типу Т уся енергія витрачається на руйнування, бо тріщина в зразку створюється при циклічному навантаженні. Незважаючи на те, що випробування зразків із тріщинами дає більш точну характеристику надійності матеріалу, виготовлення таких зразків досить складний процес. Тому на практиці найчастіше визначають ударну в'язкість KCU і KCV.

Старе позначення ударної в'язкості a_n . Ударна в'язкість характеризує надійність матеріалу за його опору крихкому руйнуванню. Значення a_n у загальному випадку інтегральна величина, тому що $a_n = a_z + a_p$, де a_z – робота, витрачена на пластичну деформацію і на виникнення тріщини; a_p – робота, витрачена на поширення тріщини.

Крім того, необхідно враховувати, що в реальних технічних металах завжди є, так звані структурні концентратори напруг, сторонні включення, мікротріщини, границі зерен та інші. Ці дефекти варто розглядати як гострі тріщини. У такий спосіб показник a_p повніше характеризує опір реального металу крихкому руйнуванню. Висока конструкційна міцність забезпечується, коли матеріал має значний опір утворенню тріщини a_z і високий опір їх поширенню a_p .

Дуже важливим критерієм в'язкості матеріалу під час ударних випробувань є вид зламу. У крихких матеріалів вид зламу кристалічний і блискучий. У в'язких матеріалів злам волокнистий і матовий. Якщо матеріал має обмежену в'язкість, то утвориться змішаний тип зламу – кристалічний і матовий. Випробування на ударну в'язкість є дуже важливим видом випробувань. Якщо матеріал повинен працювати в умовах низьких температур, то проводять ударні випробування за низьких температур, коли в'язкість деяких матеріалів різко знижується. Підвищення крихкості матеріалу за знижених температур називають хладоламкість.

Випробування на втомність

Більшість деталей машин і конструкцій, що працюють при циклічно діючому навантаженні руйнуються після певної кількості циклів навантаження, коли діючі напруги навіть нижчі межі текучості. Це явище називається втомністю. У світлотехніці частіше проявляються термоциклічні навантаження і явище термоциклічної втомності або термоударної втомності.

Як характеристику матеріалу, який працює в умовах циклічного навантаження, використовують межу витривалості.

Межею витривалості називається максимальна напруга, під впливом якої не відбувається руйнування після достатньо великої кількості циклів навантаження. Проводять випробування на витривалість.

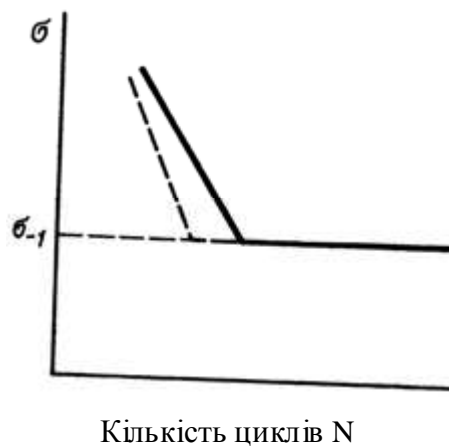


Рис 7.3 – Крива втомності. σ_{-1} – межа втомності.

Переважно база для визначення межі витривалості більша (для сталі не нижча за 10^7 циклів, для кольорових металів -10^8 , для імпульсних ламп -10^{10}), такі випробування на втомність дуже тривалі.

Часто для деталі не потрібно, щоб вона витримувала мільйони циклів навантаження. У цих умовах задають напругу σ вище σ_{-1} , що викликає руйнування після певної кількості циклів або часу роботи до руйнування, так звану обмежену витривалість. У цьому випадку після встановленого часу роботи деталь замінюють новою. У таких умовах працюють, наприклад, залізничні рейки. Природно, такий підхід дозволяє заощаджувати метал. При випробуваннях на втомність раціонально виявити додаткові характеристики, насамперед кількість циклів (час роботи) до появи тріщин втомності і кількість циклів після утво-

рення тріщин, які призводять до втомного руйнування. На рис. 7.3 пунктирною лінією показана кількість циклів навантаження до утворення втомної тріщини залежно від значення діючої напруги.

Різниця між кількістю циклів до повного руйнування й кількістю циклів до появи втомної тріщини називається живучістю металу. Живучість – важлива характеристика конструкційної міцності матеріалу. Визначення цього поняття означає, що деталь може працювати за наявності тріщини втомності. Найчастіше деталь не руйнується в умовах, коли тріщина втомності охоплює більшу частину перетину деталі.

Ознакою руйнування втомності є вид зламу. Він складається з двох зон: гладкої (притертої) зони втомності, що розвивається поступово, і зони кінцевого руйнування (долому), яка призвела до повного руйнування деталі. На жаль, випробування на втомність тривалі й дорогі й дотепер не встановлено зв'язків між межею витривалості та іншими міцносними характеристиками. Знайдено безліч емпіричних формул, але підхід повинний бути дуже обережним, тому що існує масштабний фактор і безліч інших нюансів.

Випробування на повзучість

Багато деталей машин, що працюють за високих температур (лопатки газових і парових турбін), а також деталі, що працюють у цих умовах при постійному навантаженні, деформуються протягом певного часу, аж до руйнування. Це явище називається повзучістю. На рис. 7.4 наведена типова крива повзучості.

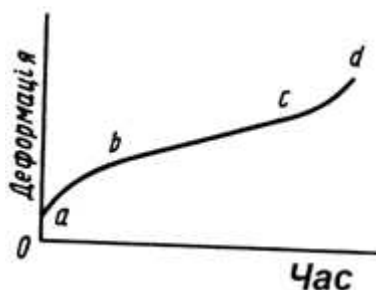


Рис.7.4 – Крива повзучості

Ділянка oa відповідає пружній і пластичній деформації, яка викликана миттєвим додаванням навантаження; на ділянці ab метал деформується зі шви-

дкістю, що сповільнюється. Ділянка bc характеризує сталу швидкість повзучості; ділянка cd відповідає прискореній повзучості, що закінчується руйнуванням у точці d. Випробування матеріалу за високих температур бувають короткочасні й тривалі. За короткочасних випробувань при відповідній температурі встановлюють ті ж характеристики матеріалу (E , σ_T , σ_a та ін.), що і за нормальної температури. Однак необхідно враховувати, що при нормальній температурі межа міцності металу практично не залежить від часу додавання навантаження, а при підвищених температурах така залежність стає досить істотною. Збільшення тривалості впливу призводить до зниження міцності. Механічними характеристиками матеріалу, призначеного для роботи при високих температурах, є межа тривалої міцності σ_A й межа повзучості σ_T . Межа тривалої міцності σ_A характеризує напругу, що викликає руйнування металу при заданій температурі за певний відрізок часу, наприклад

$$\sigma_{A \ 1000\text{ч}}^{850^\circ \text{C}} = 200 \text{ МПа} .$$

Переважно межа тривалої міцності σ_A для металів задається серією ліній для різних температур. Іншою характеристикою опору повзучості є межа повзучості, що характеризує напругу, яка викликає при певній температурі задану деформацію (наприклад 0,5%) при навантаженні протягом певного часу (переважно не менше 500 годин). Так, наприклад, запис $\sigma_T^{700}_{0,5/1000} = 150 \text{ МПа}$ означає, що напруга 150 МПа при температурі 700°C викликає відносну деформацію 0,5% за 1000 годин.

Суть явища повзучості і її причини стануть зрозумілими, якщо врахувати, що повзучість настає при температурах навантаження вищих за температуру рекристалізації. Якщо напруги за цих температур вищі за межу текучості при певній температурі, то відбувається пластична деформація за механізмом, що призводить до наклепування. Але в умовах, коли температура навантаження вище за температуру рекристалізації, відбувається рекристалізація, яка усуває

напруги наклепування, а продовження впливу навантаження викликає зростання деформації, що призведе до руйнування деталі.

Враховуючи механізм повзучості, створюють жароміцні матеріали, що мають високу температуру рекристалізації. Для створення таких матеріалів вживають додаткові заходи, що перешкоджають переміщенню дислокацій.

Лекція №8

Тугоплавкі метали

До найбільш важливих тугоплавких металів, які використовують у світлотехнічній промисловості належать: вольфрам(W), молібден(M), тантал(Ta), ніобій(Nb). Температури плавлення: W–3410° С, Ta–3000° С, Mo–2640° С, Nb–2415 °С.

Внаслідок високої температури плавлення способи одержання і обробки металів цієї групи істотно відрізняються від традиційних методів, які використовують для виробництва інших металів, що переважно одержують відновленням руди й плавленням у металургійному циклі або переплавленням після виділення електролітичним шляхом. Через відсутність плавильних печей, придатних для тугоплавких металів, виникла нова технологія їх одержання, так звана порошкова металургія. У цьому методі з руди, що містить метал, хімічними й фізичними методами одержують чистий метал у вигляді порошку. Пресують із нього за допомогою в'язучої речовини (зазвичай її називають біндер) блоки певної форми, які потім спікають (агломерують) у вакуумі або в захисній атмосфері. Нерідко у присутності сухого водню при високій температурі метал відновлюють із окислів. Одержання металів методом порошкової металургії має низку переваг порівняно з методом плавлення. Цей спосіб дозволяє вводити в метал найрізноманітніші присадки, особливо неметалічні, у необхідній кількості, присадки дуже тонко розподілені між окремими кристаликами. Деталям, виготовленим методом порошкової металургії, можна відразу надати необхідну форму, не застосовуючи високих температур й уникаючи таких способів обробки як

прокатка, протягання, пресування або інші види механічної обробки, які часто неприйнятні через ускладнення в обробці тугоплавких металів. Говорять, що ці метали нетехнологічні.

Принципове значення для ущільнення пресованих деталей при спіканні має розмір зерен металевих порошків. Дрібні порошки спікаються при значно менших температурах, ніж великі, причому з великих порошків і при найвищих температурах та дуже тривалому спіканні одержують пористі заготовки.

Як показує досвід, фізичні властивості металів, отриманих методом порошкової металургії, сильно залежать від величини зерен вихідного матеріалу й від режиму спікання. Це є однією з причин того, що багато фізичних характеристик тугоплавких металів мають великі розбіжності параметрів (питомий опір, теплоємність, тепло- й температуропровідність, густина). Особливо великими є розбіжності при високих температурах, оскільки не вироблено єдиної методики вимірів багатьох важливих властивостей.

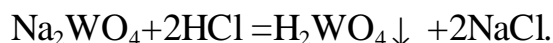
Істотним недоліком методу порошкової металургії є те, що використовуючи його, можна одержати тільки порівняно невеликі штабіки компактного металу. Тому в останні роки розвиваються й інші методи одержання тугоплавких металів, зокрема дугова плавка у вакуумі або в захисному середовищі, що дозволяє одержати злитки більших розмірів (до 2 000 кг.).

Розглянемо характеристики деяких тугоплавких металів, які використовують в електроламповому виробництві.

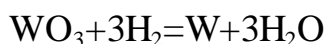
Вольфрам W

У чистому вигляді вольфрам у природі не зустрічається. Як вихідну сировину для одержання вольфраму використовують вольфрамові руди: вольфраміт ($\text{FeWO}_4 + \text{MnWO}_4$) і шееліт (CaWO_4). Найбільші родовища яких у Китаї, Кореї, Бірмі, Австралії, США й деяких інших країнах. Ці руди подрібнюють і після ряду хімічних операцій з них одержують вольфрамову кислоту. Для одержання чистого вольфраму, що потрібний електроламповій промисловості, необхідно одержати чисту вольфрамову кислоту. Тому спочатку отримана кислота проходить кілька етапів очищення.

Металевий вольфрам одержують із вольфрамової кислоти шляхом відновлення вуглецем або воднем, для джерел світла застосовують тільки водень. Природні сполуки вольфраму у більшості випадків являють собою вольфрамати – солі вольфрамової кислоти (H_2WO_4). Для виділення вольфраму з руди вольфраміту останній сплавляють у присутності повітря із содою або поташем (Na_2CO_3 – сода, K_2CO_3 – поташ). Вольфрам переходить у вольфрамат натрію (Na_2WO_4), який відокремлюють із отриманого сплаву водою, а залізо й марганець перетворюються на нерозчинні у воді сполуки Fe_2O_3 й Mn_3O_4 . З водяного розчину дією соляної кислоти виділяють вільну вольфрамову кислоту у вигляді аморфного жовтого облогу за реакцією



При прожарюванні вольфрамова кислота переходить у триоксид вольфраму (WO_3). Відновлюючи його воднем, одержують порошок металевого вольфраму за реакцією



Величина зерна отриманого порошку W, що багато в чому визначає можливості подальшого перетворення металу на дріт, залежить від температури відновлення і величини зерен вихідної вольфрамової кислоти. Змінюючи ці фактори, можна одержати W з будь-яким розміром зерен від 0,5 до 500 мкм. Для виготовлення дроту найкраще використовувати порошок з розміром зерна від 2 до 10 мкм. Подальша обробка порошку W здійснюється зараз майже винятково металопорошковими методами. З порошку зі зв'язуючим, який полегшує пресування, пресують у сталевих формах при тиску 600 МПа чотиригранні штабіки з перетином від 8×8 до 40×40 і довжиною 200-600 мм.

Пресовані заготовки попередньо спікають у водневих печах при температурі 1200-1400 °C протягом приблизно 2 годин. Після цієї обробки штабіки ще пористі та мають таку ж міцність, як і крейда. При цій обробці значно зменшується опір електричному струму. Попередньо запечені чотиригранні штабіки зварюють. Щоб здійснити зварювання штабіки нагрівають в атмосфері водню у спеціальному апараті прямим пропусканням електричного струму, нагріваючи до 2700–3100 °C. Під час зварювання також значно зменшується опір, завдяки

цьому збільшується сила струму, що протікає. Повний час зварювання – 30–40 хвилин, причому штабіки витримують при максимальній температурі протягом 10 – 15 хв. Струм досягає 5–10 кА. Напруга складає 10–50 В. Подальша переробка зварених штабиків на дріт здійснюється куванням. Потім із круглого прутка W шляхом протягання через філь’ери із твердих сплавів при температурі 700–800° С одержують дріт діаметром більше 1мм. Дроти менших діаметрів одержують також шляхом протягання W прутків через алмазні філь’ери при кімнатній температурі. При цьому для захисту філь’ерів від зношування й запобігання окисленню дроту використовують мастильні матеріали у вигляді графітової суспензії, які мають назву аквадаги.

Вольфрам має надзвичайну щільність кристалічної ґратки, що зберігається до температури 700–800 °С. Звідси випливає, що усередині кристалічна міцність вольфраму в декілька разів більша, ніж міцність на межі розтягнутих окремих зерен. Ця властивість відрізняє W від багатьох інших металів, при обробці яких уже при кімнатній температурі виникають зміни всередині окремих кристалів, це пояснює цілий ряд характерних властивостей W. При виготовленні вольфрамових дротів кристали зварених штабиків витягаються внаслідок пластичної деформації, і поступово формується волокниста структура. Більша сила зчеплення окремих волокнистих кристалів по напрямку вздовж дроту разом із високою міцністю окремих кристалів пояснює великий опір розриву тягнених дротів. У процесі волочіння W піддається наклепуванню, тобто отримує додаткову енергію. Внаслідок наклепування W стає так саме механічно міцним. Межа міцності після волочіння $\sigma_w = 420 \frac{\text{кГ}}{\text{мм}^2}$. Дроти більшого діаметра (близько 200 мкм) мають $\sigma_w = 200 \frac{\text{кГ}}{\text{мм}^2}$, ще більшого діаметра – $\sigma_w = 120 \frac{\text{кГ}}{\text{мм}^2}$.

Вольфрам після волочіння має малу дуктильність (здатність до розтягування). При відпалі за $t=600\text{--}1000^\circ\text{C}$ W стає пластичнішим. При нагріванні до $t=1400^\circ\text{C}$ відбувається розкладання волокон на малі кристали. Цей процес називається первинною рекристалізацією. (У лекціях цей процес уже згадувався: дислокації групуються в “стілки” і утворюють малокутові межі, які ділять кри-

стал на дрібні частини. Цей процес називається полігонизацією. Усередині полігонів майже не залишається дислокацій.) При температурі порядку 2500°C відбувається вторинна рекристалізація. Перебігає процес зростання одних кристалів за рахунок інших. Врешті-решт утворюється крупнокристалічна структура.

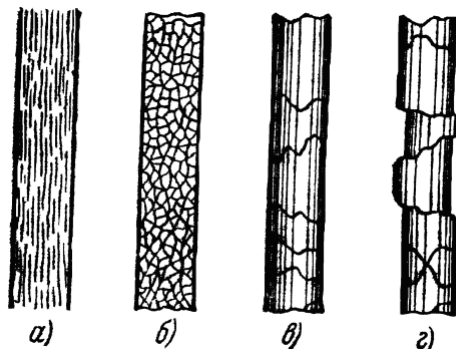


Рис.8.1–Зміна структури вольфрамового дроту в процесі виробництва:

- а) після волочіння; б) після відпалу; в) після первинної рекристалізації;
г) після вторинної рекристалізації.

Чистий вольфрам після вторинної рекристалізації має ламку структуру. Внаслідок високої міцності кристалів і порівняно малих сил зчеплення на межах розтягнутих кристалів рекристалізований вольфрамовий дріт стає дуже ламким. Крім того, відпал вольфрамових дротів при температурах вище температури рекристалізації супроводжується ще одним неприємним явищем – виникають великі кристали, які починають ковзати по поверхнях сусідніх кристалів, що порушує формостійкість дроту. У результаті можливих деформацій окремі ділянки дроту зміщуються відносно одна одної, під дією власної ваги. З цих двох причин – крихкості й низької формостійкості – використання чистого W дроту при виробництві джерел світла не є доцільним, а використовують різні марки вольфраму із домішками, що регулюють зростання кристалів, а відповідно і характеристики вольфрамового дроту.

Лекція №9

Типи присадок і характеристики вольфрамових дротів

Призначення присадок, про які ми вже згадували вище, полягає в зміні температури й швидкості рекристалізації та у зміні властивостей дроту.

Уповільнення рекристалізації досягається шляхом введення низьколетючих окислів: K_2O ; Si_2 ; Al_2O_3 , особливо ThO_2 .

Оксид торію переважно додають до вольфрамової кислоти в кількості 0,7-1,5 %. Оксид торію, що утвориться при термообробці, розподіляється між волокнами вольфраму, утрудняє дифузію атомів вольфраму, завдяки чому ThO_2 здатний перешкоджати зростанню кристалів. Необхідно враховувати, що при вмісті окислу торію менше 0,7 %, може відбуватись прискорене зростання зерен вольфраму. Торійований дріт, що містить близько 0,7 % ThO_2 , використовують головним чином при виготовленні вакуумних ламп розжарювання із прямою ниткою. Спіральні тіла розжарювання, які переважно використовують, не можуть бути виготовлені з торійованого вольфраму, бо вони мають погану формостійкість при температурах вище $2500^{\circ}C$. Для досягнення необхідної формостійкості до вихідного порошку вольфрамової кислоти додають перед відновленням невелику кількість (менше 0,2%) суміші, частково летючих сполук лужних металів, наприклад, вуглекислого калію або водного розчину хлористого калію (KCl). А також (із цією ж метою) додають нелетючі речовини такі як: оксид кремнію, алюмінію або кальцію. Роль цих присадок не зводиться до того, щоб сповільнити зростання кристалів, присадки повинні викликати зростання кристалів у напрямку осі дроту. У такий спосіб виникають перехресні по великій поверхні кристали. У рекристалізованому дроті із зазначеною структурою не відбувається зсуву кристалів, тому вона дуже стійка до струсів – вібрацій .

Комбінована алюмінієва й кремнелужна присадка у вольфрамі марки ВА (Si_2 -0,45% , KCl -0,32%, Al_2O_3 -0,03%), яка летить при високотемпературному спіканні, захоплює із собою шкідливі домішки, що скупчуються на межах кристалів, спричиняючи тим самим позитивний вплив на зростання дрібних кристалів до великих.

Вольфрам марки ВА здатний зберігати волокнисту структуру в умовах, коли більшість інших металів плавляться. Висока температура рекристалізації припускає його обробку куванням, волочінням і спіралізацію при високих температурах без того, щоб дріт рекристалізовувався й ставав крихким. Обробка при

підвищеній температурі корисна для кращого усунення в дроті напруг, кращої його дегазації. Вольфрам марки ВА був спеціально розроблений для застосування його в біспіральних лампах, де він виявився більш формостійким, ніж інші марки вольфраму.

Однак, пізніше його переваги знайшли застосування і при виготовленні моноспіральних ламп. І тому вольфрам ВА використовують зараз у більшості ламп розжарювання з робочою температурою до 3300 С.

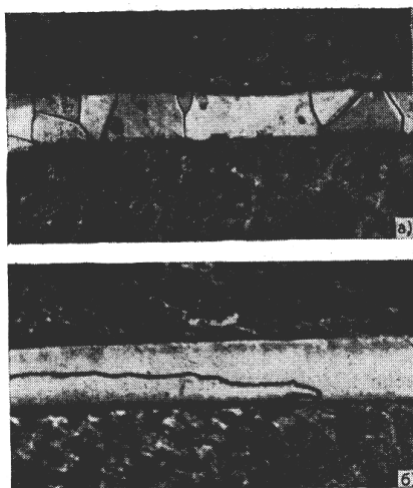


Рис.9.1–Структура вольфрамового дроту:
а)без домішок б)з домішками .

Вольфрам марки ВМ – присадка кремнелужна й торієва ($0,45\% \text{Si}_2$, $0,32\% \text{KCl}$, $0,25\% \text{Th}_2\text{O}$) для транспортних ламп має велику вібростійкість й механічну міцність, але працює тільки до 2700 С.

Вольфрам марки ВТ – присадка торієва ($0,7\text{--}5\% \text{ThO}_2$). Поліпшується можливість обробки, термостійкість властивості, підвищується стійкість до ерозії, сповільнюється швидкість рекристалізації, але погана формостійкість. Застосовується при виготовленні катодів ламп високої інтенсивності ЛВІ.

Вольфрам марки ВК – присадка кремнелужна ($0,45\% \text{Si}_2$, $0,45\% \text{KCl}$). Підвищена формостійкість, укрупнені зерна і підвищена їхня міцність, а також міцність їхнього зчеплення. Застосовується для виготовлення електродів газорозрядних джерел світла .

Вольфрам марки ВРП – підвищений вміст домішок. РП – різноманітного призначення. Застосовують для виготовлення невідповідальних деталей: уведені, утримувачів, а іноді для анодів газорозрядних ламп.

Вольфрам марки ВЧ – вольфрам чистий. Використовують для виготовлення деталей ламп, що працюють до температури 900°C , які не вимагають обробки при високих температурах.

Вольфрам марки ВЧДК – вольфрам чистий для контролю. Дуже малий вміст домішок. Використовують як еталон при виробництві інших марок вольфраму переважно застосовують у заводських лабораторіях.

Разом з розповсюдженими марками вольфраму застосовують деякі спеціальні присадки, наприклад Re-рент від 1 до 20%, до основного матеріалу – ВА, отримують марку ВАР. Температура рекристалізації 2500°C . Має гарні пластичні властивості.

Для поліпшення емісійних властивостей додають у вольфрам скандат барію й алюмосилікат цезію, що іноді знижує роботу виходу до 1,5 еВ, порівняно з чистим вольфрамом, який має роботу виходу 4,5 еВ. Такі добавки застосовують для виготовлення катодів ламп для накачування лазерів.

Твердість вольфраму висока «8» за шкалою Мооса, що утруднює його механічну обробку різанням. Нагрівання дротів до $800\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ дозволяє збільшити їх дуктильність (тягучість), що характеризує здатність витягатися без розривів у напрямку розтягувального зусилля.

Контроль і випробування W дроту

Стабільність розмірів і властивостей вольфрамових дротів впливає на спіралізуємість дроту та стабільність параметрів ламп. Діаметри дротів більше 0,35 мм вимірюють індикаторним мікрометром у двох взаємно перпендикулярних напрямках. Діаметри дротів менші за 0,35 мм (через високу погрішність виміру – мікрометром) визначають методом зважування відрізка довжиною 200 мм з наступним перерахуванням на середній діаметр. У технічних умовах на W дріт на кожну номінальну вагу задають припустимі відхилення ($\pm 1\%$ – $\pm 3\%$). Визначення діаметра дроту методом зважування, хоча й має достатню точність, але не дозволяє виявити такі дефекти як: нерівномірність діаметра по довжині, овальність. Для грубої оцінки якості дроту на рівномірність діаметра по довжи-

ні беруть відрізки для зважування на початку й наприкінці котушки (бухти). Дріт визнають задовільним, якщо розкид у вазі не перевищує половини поля допуску. Якщо дріт вибраковують за невідповідністю діаметра, то його перетягують на більш тонкі розміри (діаметри).

Відповідною нормативною документацією встановлений обов'язковий контроль структури дроту діаметром 25–30 мкм і пруткового матеріалу – методами металографічного аналізу. Під мікроскопом оглядають мікрошліфи дротів (підходить будь-який мікроскоп зі збільшенням більше 200 разів, припустимо це МІМ-8).

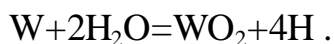
Розроблені також методи безконтактного контролю й автоматичного регулювання діаметра дротів і прутків у процесі їхнього виготовлення. Діаметри тонких дротів контролюють мікрометром БГМ-8, принцип дії якого полягає у використанні коронного розряду. Діаметри товстих дротів і прутків за допомогою ємнісних безконтактних датчиків. Виконують також випробування на вигин і на розрив. Для випробування на вигин дріт затискають між губками тисочків і згинають вправо й вліво на 90° , а потім підраховують кількість перегинів до зламу.

Для випробування на спіралізуємість дріт навивають на керно, діаметр якого дорівнює двом діаметрам дроту. Гарний дріт не дає розривів і розшарувань.

Для оцінки повзучості дротів при високій температурі відрізок дроту із прив'язаним на ньому вантажем 2 кг нагрівають електричним струмом до 2800°C . Під дією навантаження й високої температури дріт подовжується. За величиною подовження судять про повзучість. Мікроструктуру оцінюють металографічними мікроскопами МІМ–6,7,8,..., найчастіше при 200 кратному збільшенні. Випробовувані зразки очищують від аквадагу кип'ятінням в 20% розчині лугу й відпалюють при $t\ 1100\text{--}1200^\circ\text{C}$ у атмосфері водню. Очищені зразки рекристалізують в атмосфері водню при $2300\text{--}2400^\circ\text{C}$. Із цих зразків виготовлюють мікрошліфи, їх досліджують. Дріт визнається задовільним, якщо він має структуру, яка відповідає певній марці дроту, та ця структура стабільна у всіх досліджуваних зразків. Методи контролю якості вольфрамового матеріалу постійно вдосконалюються.

Вольфрам не окислюється до температури 700° С. За $T \geq 700^\circ \text{C}$ починається слабе окислення. За цієї температури вольфрам з киснем утворить летучі окисли WO_2 ; WO_3 ; W_2O_5 ; W_4O_{11} (можна розповісти про експертизу авто після катастрофи).

Вольфрам взаємодіє з парами води за реакцією



Вольфрам взаємодіє з вуглеводнями, вуглекислим газом та ін., утворюючи при цьому карбіди (WC ; W_2C). Ці карбіди мають більший електричний опір ніж W , тому їх у працюючий лампі нагрівають вище ніж вольфрамовий дріт, що призводить до інтенсивного випару вольфраму. Крім того, карбіди мають більшу твердість ніж вольфрам, що погіршує технологічні властивості й міцність W дрітків.

Інші властивості: вольфрам дуже стійкий відносно кислот, навіть до царської горілки, але розчиняється в суміші азотної й фтористоводневої кислоти.

Більша частина вольфраму, яку добувають, витрачається в металургії для виготовлення спеціальних сталей і сплавів. Швидкорізальна інструментальна сталь містить до 20% W і має здатність самогартуватися. Така сталь не втрачає своєї твердості навіть при нагріванні до червоного кольору. Тому застосування різців з вольфрамової сталі дозволяє значно збільшити швидкість різання металів. Крім швидкорізальних, широко застосовують вольфрамові та хромовольфрамові сталі. Наприклад, сталь яка містить від 1 до 6% вольфраму й до 2% хрому, застосовується для виготовлення пилок, фрез, штампів. Як найбільш тугоплавкий метал вольфрам входить до складу ряду жароміцних сплавів. Зокрема, його сплави з кобальтом і хромом (стеліти) мають високу твердість, зносостійкість, жароміцність. Сплави W з міддю й сріблом поєднують високу електро- та теплопровідність із зносостійкістю. Їх застосовують для виготовлення робочих частин рубильників, вимикачів, електродів для точечного зварювання. Карбід вольфраму (WC) має дуже високу твердість (близьку до твердості алмазу), зносостійкість і тугоплавкість. На основі цієї речовини створені найбільш високопродуктивні тверді сплави. До їхнього складу входить 85-95% WC й 5-15% кобальту, що надає сплаву необхідну міцність. Деякі марки таких сплавів містять, крім карбіду вольфраму, карбіди титану, танталу

й ніобію. Усі ці сплави одержують методами порошкової металургії. Застосовують їх головним чином для виготовлення робочих частин ріжучих і бурових інструментів.

Лекція № 10

Молібден, тантал, рубідій, титан і цирконій

Молібден – другий за значенням конструкційний матеріал, який використовують для виробництва джерел освітлення. Він зазвичай використовується для виготовлення кернів катодів ламп, кернів при спіралізації вольфрамового дроту, а також введень у колби ламп із тугоплавкого й кварцового скла. Молібден характеризується високою температурою плавлення й низьким значенням ТКРЛ.

Головною природною сполукою молібдену є молібденіт, або молібденовий блиск (MoS_2) – це мінерал, який за зовнішнім виглядом дуже схожий на графіт, його довгий час і вважали графітом. У 1778 році Шеєле показав, що при взаємодії молібденового блиску і азотної кислоти, випадає білий осад, що має властивості кислоти. Шеєле назвав її молібденовою кислотою. П'ять років потому цей елемент був отриманий у вільному стані шляхом прожарювання молібденової кислоти з деревним вугіллям.

Загальний вміст молібдену в земній корі 0,001% (мас.). Поклади молібденових руд є в СНД, Чилі, Мексиці, Норвегії і Марокко. Найбільший вміст молібдену мають сульфідні мідні руди.

Для одержання металевого молібдену з молібденового блиску останній перетворюють випалом на MoO_3 , з якого метал відновлюють воднем. При цьому молібден одержують у вигляді порошку. Далі йдуть за перебігом процеси порошкової металургії: пресування, спікання. Пресування в сталевих прес-формах при тиску до 700 МПа. Спікання в атмосфері водню відбувається у дві стадії. Перша – при $T=1100-1200^\circ \text{C}$. Друга – при пропусканні електричного струму, що розігріває деталі до $T=2200-2400^\circ \text{C}$. Далі механічне обробка – кування, протягання й т.д.

Для одержання великих заготовок застосовують дугову плавку (злитки до 2 т). Дугову плавку ведуть у вакуумі. Між катодом (пакет спічених штабків

молібдену) і анодом (охолоджений мідний тигель) створюють дугу. Метал катода плавиться й збирається в тиглі. Внаслідок високої теплопровідності міді й швидкого відводу тепла, молібден твердішає. Для отримання особливо чистих тугоплавких металів застосовують електроннопроменеву плавку. Нагрівання металу електронним пучком засноване на перетворенні частини енергії електронів на теплоту при їхньому зіткненні з поверхнею металу. Установка складається з електронної гармати, що створює керований потік електронів, і плавильної камери. Плавку ведуть у високому вакуумі (не нижче 10^{-6} мм рт. ст.), що забезпечує виділення домішок, які випаровуються при температурі плавки (O, N, P, As, Fe, Cu, Ni й інші). Крім того, високе розрядження необхідно, щоб електрони, які вилітають з електронної гармати, не зіштовхувалися з молекулами повітря та інших газів, що призвело б до втрати енергії. Після електроннопроменевої плавки чистота молібдену підвищується до 99,9%. Молібден – сріблясто-білий метал з густиною $10,2 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, який плавиться при 2640°C . При кімнатній температурі він не змінюється на повітрі, але при накаливанні окислюється до білого триоксиду MoO_3 . Соляна й розведена сірчана кислоти при кімнатній температурі на молібден не діють, він розчиняється в азотній кислоті або гарячій концентрованій сірчаній кислоті. Кисень при $T \geq 400^\circ\text{C}$ окислює молібден. У присутності випарів води, при нагріванні до 250°C на поверхні молібдену утворюються тонкі плівки оксидів MoO_2 і MoO_3 , які стійкі до впливу високих температур. Ртуть й її пари практично не реагують із Мо, водень до T плавлення, $\text{N}_{2\text{-азот}}$ до 2400°C , при більш високих температурах утворюються нітриди. При взаємодії з вуглецем, карбіди утворюються при $T \geq 1100^\circ\text{C}$.

Близько 80% усього молібдену, що добувають, витрачається на виготовлення спеціальних сортів сталі. Він входить до складу багатьох нержавіючих сталей, підвищує їхню жароміцність. Зі сплаву танталу й молібдену виготовляють лабораторний посуд, який використовують замість платинового. Із молібдену виготовляють аноди, сітки, катоди електронних ламп, введення, утримувачі ламп розжарювання.

Температура вторинної рекристалізації 1400–1500 °С для молібдену марки МЧ, і 1800–1900 °С для марки МК. При нагріванні молібденового дроту до $T=1100$ °С (первинної рекристалізації) міцність її знижується, а пластичність зростає. Присадки кобальту й заліза поліпшують механічні властивості молібдену. Введення 0,1% заліза або кобальту в молібден марки МЧ, підвищує пластичність матеріалу на 1,5-2%. Для одержання матеріалу з високою пластичністю в рекристалізованому стані використовують сплави молібдену із ренієм (ренію до 50%). При цьому значно підвищується температура вторинної рекристалізації до 1850 °С. Ще більш високі значення межі міцності, температури плавлення й питомої електричної провідності досягаються при використанні сплавів молібдену з вольфрамом. Вольфрамомолібденові сплави марок МВ–20, МВ–50 пластичні й легко піддаються механічній обробці після відпалу при температурах 1100-1300 °С, що відповідає температурі первинної рекристалізації.

Тантал

Належить до підгрупи ванадію (ванадій, ніобій, тантал). Метали цієї підгрупи, а також хром, молібден, вольфрам, реній, рутеній, родій, осмій та іридій відносять до тугоплавких металів, у яких температура плавлення перевищує температуру плавлення хрому – 1890 °С.

У земній корі міститься 0,0002% (мас.) танталу. Тантал твердий, але не крихкий матеріал, дуже добре піддається механічній обробці, густина $16.6 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, температура плавлення – 3000 °С. Тантал є хімічно стійким. На нього не діють соляна, сірчана, азотна, хлорна кислоти й царська горілка, тому, що на поверхні утворюється тонка, але дуже міцна й хімічно стійка оксидна плівка – Ta_2O_5 . Тому на тантал діють такі реагенти, які здатні взаємодіяти із цим оксидом або проникати крізь нього. Це – фтор, фтористий водень і плавикова кислота, розчини лугів. Найбільш важливі галузі застосування танталу – електронна техніка й машинобудування. В електроніці він застосовується для виготовлення електrolітичних конденсаторів, анодів потужних ламп. У виробництві джерел тантал використовують як гарний газовбирач при високих температурах. У хімічному

машинобудуванні з нього виготовляють деталі апаратів, що застосовують у виробництві кислот. У танталових тиглях плавлять метали, наприклад рідкоземельні. З нього виготовляють нагрівачі високотемпературних печей. Тантал не взаємодіє з живими тканинами організмів і не шкодить їм, він застосовується в хірургії для скріплювання кісток при зламах. Карбіди танталу, також як вольфрам і молибден і ніобій, дуже тверді й застосовуються для виготовлення різальних інструментів. Тантал механічно дуже пластичний. З нього без проміжного відпалу можна прокатати фольгу товщиною 10мкм. Тантал має низький тиск насиченої пари, нижче ніж у молибдену, тому він може застосовуватися при температурах вищих ніж молибден. Тантал часто вживають у сплавах з ренієм. Останній набагато дешевше. Тантал стійкий до впливу води до температури кипіння – 100° С. Вуглець не взаємодіє з танталом до 1200° С. При більш високих температурах утворюються карбіди. Кисень не реагує з танталом до 1000° С. Випари ртуті не реагують із танталом до температури плавлення.

Ніобій

Високоміцний, пластичний, тугоплавкий метал. $T_{пл}=2500^{\circ}\text{C}$. Густина – $8,57 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$. Ніобій стійкий до атмосферної корозії, водяної пари й ртуті а також до впливу кислот і лугів. При нагріванні до 400 °С інтенсивно окислюється, поглинаючи атмосферні гази (кисень, водень, азот), які утворюють із ніобієм тверді розчини й хімічні сполуки, різко знижуючи його пластичність. У процесі вакуумного рафінування ($T=2300 - 2350^{\circ}\text{C}$) із ніобію видаляють не тільки адсорбовані гази, але й більшість домішок – свинець, кремній, залізо. Ніобій виробляється методами вакуумної або електронно-променевої плавки у вигляді листів, прутків, фольги й використовується для виготовлення уведень у пальники газорозрядних ламп, найчастіше зі світлопрозорої кераміки.

Реній

Реній не утворює самостійних мінералів. У незначних кількостях він міститься в молібденових рудах і рідкоземельних мінералах. Загальний вміст ренію в земній корі складає 0,000 000 1% (мас). Реній був відкритий у 1925 році, хоча був передбачений ще Менделєєвим в 1871 році, який назвав його двомарганцем. Реній, технецій і манган входять до підгрупи мангану. Технецій на землі не зустрічається і був отриманий технічним шляхом у 1937 році, за що й одержав назву – технецій. У вільному стані реній світло-сірий метал. Густина $21,0 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, температура плавлення – 3190 °С. Хімічно стійкий. Велика механічна міцність, висока температура плавлення, великий питомий опір – усе це дозволяє застосовувати реній замість вольфраму у джерелах світла з високими вібраційними навантаженнями. Пластичність відпаленого ренію може бути порівняна із пластичністю міді і мало змінюється до 2500 °С. З киснем реагує тільки при 600 °С. Застосовують у залізнодорожних, трамвайних, автомобільних лампах. З вольфраму з ренієм виготовляють термопари, які працюють до 2500 °С. Може бути каталізатором при окислюванні аміаку, метану, гідруванні етилену. Головним чином застосовують у сплавах з вольфрамом, молібденом, танталом для дуже відповідальних деталей, що працюють при високих температурах і навантаженнях.

Титан і цирконій

Застосовуються як газовбирачі. Активні до кисню, водню, вуглекислого газу. Крім того, їх застосовують для спаювання зі склом і керамікою.

Лекція №11

Чорні й кольорові метали в електротехнічній промисловості

Із чорних і кольорових металів у виробництві джерел світла широко застосовують нікель, залізо, мідь й їхні сплави. На відміну від тугоплавких металів, характеризуються більш низькою твердістю, міцністю, формостійкістю, температурою плавлення, а також більшими значеннями ТКРЛ. У цих матеріалів підвищений, порівняно з тугоплавкими, тиск насичених парів, підвищена швидкість випару, менш міцні кристалічні ґратки.

Чорні й кольорові метали, які використовують у виробництві джерел світла, добре обробляються в холодному стані. У процесі їхньої обробки підвищуються їхня твердість і межа міцності на розтягання. Знижується відносно подовження, що наступним відпалом (щоб уникнути окислювання, відпал роблять у вакуумі або у водні) відновлюється. Достатня міцність і пластичність дозволяє з них виготовляти цоколі, введення, виводи, утримувачі, штирі, гачки, тобто деталі досить складної форми та будь-яких розмірів, але які не працюють при підвищених температурах.

Нікель

Нікель у природі зустрічається переважно у вигляді сполук з миш'яком (As) або із сіркою (S). Це мінерали: купфернікель (NiAs); миш'яковонікелевий блиск (NiAs) та інші. Металевий нікель має срібlistі кольори з жовтуватим відтінком, дуже твердий, добре полірується, притягається магнітом. Характеризується високою корозійною стійкістю, стійкий в атмосфері, у воді, у лугах і низці кислот. Активно розчиняється нікель в азотній кислоті. Хімічна стійкість нікелю зумовлена його схильністю до утворення на поверхні оксидних плівок, що мають сильні захисні властивості. У нікелю гарні технологічні, механічні, вакуумні властивості. З нікелю виготовляють: керни для оксидних катодів, екрани, утримувачі гетерів, введення ламп. Для додавання підвищеної міцності й формостійкості в нікель уводять добавки: марганець, кремній, кальцій, магній та ін.

Застосування нікелю обмежується температурою 1000-1160 °С, після чого його властивості різко погіршуються. В електроламповому виробництві використовується нікель наступних марок: НМ з домішками: 0,07% Mn й 0,07-0,15% Mg; НК з домішками: 0,15-0,25% Si; НКМ: з домішками 0,2-0,4% Si й 0,2-0,4% Mg; НІВО – з присадкою вольфраму; НІКА – з присадкою кальцію та безприсадковий нікель різної чистоти: Н0, Н1, НПО, НП, НП2, НЕ, НВ, Н000, Н0000 ; Н-екстра. При зборці ламп використовують “плющенко” – стрічку з нікелю марки ЛН4 товщиною 0,1 – 0,2 мм і шириною 0,7 – 2 мм, а також дріт з нікелю марки НМЦ–2,5; НМЦ – 5 з вмістом марганцю 2,5 – 5%. Нікель має високу температуру рекристалізації (до 920° С). Завдяки цьому міцність нікелю при нагріванні знижується повільно. При звичайному нагріванні, для знегажування – до 1200° С, у нікелі зникають усі напруги. Нікель входить до складу припоїв для пайки вольфраму, молибдену, заліза. В електротехнічній промисловості широко застосовують й інші сплави нікелю. Жароміцні сплави, що працюють до температур 850-900° С – німонік, інконель, хастелой, до складу яких входять 60% нікелю, 20% хрому й інші метали. Для виготовлення нагрівачів застосовують сплави типу ніхром, найпростіший з яких містить 80% нікелю й 20% хрому. З магнітних сплавів нікелю особливе значення набув пермалой, що містить 78,5 % нікелю і 21,5% заліза. Він має високу початкову магнітну проникність, що спричиняє його інтенсивне намагнічування, навіть у слабких полях. До сплавів нікелю з особливими властивостями належить монель-метал (Ni+30% Cu), який за пластичністю не поступається міді, а за антикорозійними властивостями – нікелю. Нікелін і константан теж являють собою сплави нікелю з міддю. Вони мають високий електричний опір, що майже не змінюється зі зміною температури, і використовуються в електровимірювальних апаратах. Інвар (сплав 36% нікелю й 64% заліза). Практично не розширюється при нагріванні до 100° С. ТКРЛ-1,5 10⁻⁶. Застосовується для впаювання у скло. Платиніт – сталевий дріт з високим вмістом нікелю (40-42% Ni), зверху покритий міддю (30% від маси дроту), застосовується для уведень до колб ламп зі звичайного скла.

Залізо

Залізо, незважаючи на високу температуру плавлення (1535 °C), гарну пластичність і низку інших позитивних властивостей, має обмежене застосування в електроламповій промисловості, тому що його важко очистити й знегазити. Із заліза виготовляють зовнішні деталі джерел світла. Чисте залізо недостатньо тверде й міцне, тому його використовують у вигляді сплавів: сталей і чавунів. Сталі з вмістом вуглецю до 2% – чавуни, менше 2% – низьковуглецева сталь. Особливо м'яка холоднокатана сталь застосовується для виготовлення цоколів і корпусів стартерів. Сталевий вуглецевий дріт застосовується для кернів спіралей певних типів ламп розжарювання. Фізичні властивості заліза багато в чому залежать від вмісту домішок, особливо вуглецю, з яким залізо утворює сплави. З підвищенням вмісту вуглецю зростає питома теплоємність, зменшується ТКРЛ, зростає питомий електричний опір, із зниженням вмісту вуглецю зростає твердість, межа міцності, зменшується відносне подовження. Залізо не взаємодіє із ртуттю. Залізо іскрить, якщо його прикласти до абразивного кола.

Мідь

У виробництві джерел світла мідь застосовується для виготовлення зовнішньої частини уведень ламп і внутрішньої частини вакуумних ламп. Крім того, мідний дріт широко використовують для виготовлення газорозрядних ламп і для водоохолоджуємих анодів у багатьох електровакуумних приладах. Застосування міді обмежується порівняно низькою температурою плавлення – 1083 °C і високою швидкістю випару. Мідь має малий електричний опір і високе значення ТКРЛ. Вона характеризується високою пластичністю ($\mu=0,35$). Це дуже ковкий, технологічний метал. При відпалі температура не повинна перевищувати 800-900 °C.

При відпалі відновлюється первісна міцність і пластичність, переважно відпал ведуть при температурі 500 °C у водневій або вакуумній печі. Властивості міді істотно погіршуються у присутності парів води й ртуті. Для внутрішніх частин ламп використовують мідь марок МБ і МВ із чистотою 99,97% і 99,99%; для зовнішніх частин – марок М0, М1, М2, М3 із чистотою 99,5–99,55%. Загаль-

ний вміст міді в земній корі 0,01% (мас). Мідь частіше за інші метали зустрічається в самородному стані, причому самородки міді бувають досить великі. Цим, а також легкістю обробки, пояснюється, що вона раніше за інші метали була використана людиною. 80% міді виплавляють із сульфідних руд, тобто руд із сіркою, таких як: халькозин, або мідний блиск (Cu_2S); халькопірит, або мідний колчедан (CuFeS_2). Малахіт – оксидна руда міді ($(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$). Мідні руди містять невелику кількість міді, тому мідну руду збагачують, зазвичай флотаційним методом. Виплавка міді складний процес, який включає декілька операцій: випал, плавка, конвертування, вогневе й електролітичне рафінування. У ході випалу більша частина сульфідів елементів, які складають домішки, перетворюються на оксиди. Головна домішка більшості мідних руд пірит (FeS_2) перетворюється на Fe_2O_3 . Гази, що відходять при випалі, містять SO_2 і використовуються для одержання сірчаної кислоти. Оксиди, що утворюються у ході випалу (заліза, цинку та інших домішок) відокремлюються у плавці у вигляді шлаків. Основний продукт плавки – рідкий штейн (Cu_2S з домішкою Fe) надходить до конвертора, де через нього продувають кисень. У ході конвертування виділяється діоксид сірки і виходить чорна або сира мідь. Для здобуття кошовних супутників (Au, Ag, Te та інших) і для видалення шкідливих домішок чорна мідь підлягає вогневому, а потім електролітичному рафінуванню. У ході вогневого рафінування рідка мідь насичується киснем. При цьому домішки заліза, кобальту, цинку окислюються, переходять у шлаки й відокремлюються. Мідь же розливають у форми (виливки), які служать анодами при електролітичному рафінуванні.

Сплави міді.

Латунь – це мідь із цинком (до 45% цинку). Латунь із високим вмістом міді (томпак) використовують у ювелірних і декоративних виробках, тому що вони схожі на золото. Мідно – нікелеві сплави – мельхіори й нейзильбери. Мельхіори містять 20 – 30% нікелю й невелику кількість заліза й марганцю. Нейзильбери: 5 – 35% нікелю й 13 – 45% цинку. В електротехніці застосовують константан (40% нікелю, 1,5% марганцю) і манганін (3% нікелю, 12% марган-

цю), що мають низький температурний коефіцієнт електричного опору і служать для виготовлення магазинів опорів.

Термопарний сплав–копель (43% нікелю й 0,5% марганцю) використовують для термопар.

Бронзу підрозділяють за основним компонентом (крім міді) на сполуки: оловянисті, алюмінієві, кремнієві й інші. Оловянисті найбільш давні. Зараз їхнє застосування скорочується. Більш широко застосовують алюмінієві бронзи (5-10% алюмінію з добавками заліза, марганцю, нікелю). Берилієві бронзи дуже міцні, їх застосовують для виготовлення пружин й інших відповідальних деталей.

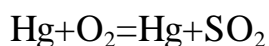
Алюміній

Алюміній – легкоплавкий метал ($T_{пл}=660\text{ }^{\circ}\text{C}$). Має невисоку міцність та малий модуль пружності, але гарні технологічні властивості й високу пластичність, невисоку межу текучості, що дозволяє його обробляти в холодному стані. Гарна тепло- й електропровідність, а також антикорозійна стійкість, дозволяють застосовувати його в електроламповому виробництві. Головним чином для виготовлення зовнішніх деталей джерел світла. Особливо чистий алюміній марок АВ-1 (99,9%), АВ-2 (99,85%), АВ-0 (99,95%), АВ-000 (99,99%) використовують для виготовлення внутрішніх деталей і при напилюванні світловідбиваючих покриттів. Крім того, його застосовують у газовбирачах на основі барію для захисту останнього від впливу залишкових газів.

Ртуть

Ртуть є одним з основних матеріалів у виробництві газорозрядних джерел світла й у вакуумній техніці. Для цілей вакуумної техніки можна використовувати тільки ретельно фізично й хімічно очищену ртуть. Сильно забруднена ртуть повинна піддаватись спочатку механічному очищенню, а потім фізичному й хімічному.

Ртуть поширена в природі мало. Вміст у земній корі $10^{-6}\%$ (мас). Зрідка ртуть зустрічається в самородному вигляді, вкраплена в гірські породи, але головним чином вона перебуває у природі у вигляді яскраво-червоного сульфїду ртуті (HgS) – кіноварі. Цей мінерал застосовують для виготовлення червоної фарби. З кіноварі металеву ртуть одержують випалом руди. При цьому ртуть виділяється у вигляді парів та осаджується в охолоджувальному приймачі



Ртуть і францій – метали, які перебувають при кімнатній температурі у рідкому стані. Густина ртуті – $13,546 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$; $T_{\text{пл}} = -38,89^\circ \text{C}$; $T_{\text{кип}} = +356,66^\circ \text{C}$. Енергія іонізації 10,44 еВ. Властивості ртуті наближаються до властивостей благородних металів. При кімнатній температурі на ртуть не впливає повітря. Більшість металів розчиняються в ртуті, утворюючи амальгами (амальгама в стоматології). Залізо й вольфрам практично із ртуттю не взаємодіють. Ртуть можна перевозити в сталевих ємностях. Особливо легко утворюються амальгама золота, тому золоті вироби не повинні стикатися із ртуттю. Від домішок ртуть очищують, збовтуючи ртуть із розчином нітрату ртуті ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$), домішки йдуть у розчин, витісняючи ртуть. Повне очищення ртуті досягається шляхом її багаторазової перегонки, краще при зниженому тиску. Однією з основних переваг ртуті є висока пружність її парів, яка на багато порядків перевищує пружність парів інших металів.

Ця обставина дає можливість здійснювати розряд у парах ртуті при відносно невисоких температурах колб. Пари ртуті дуже отруйні (й усі солі ртуті також). Пари ртуті можуть викликати важке отруєння. Для цього досить, навіть тієї невеликої кількості парів, які утворюються при кімнатній температурі. При всіх роботах із ртуттю необхідно бути обережним. Не слід тримати відкритими ємності із ртуттю, усі роботи з нею треба проводити на емальованих або залізних тацях. Дуже небезпечна ртуть, пролита на підлогу. При падінні вона розбивається на дрібні краплі, які, потрапляючи до щілини, з часом отруюють атмосферу. Тому, якщо ртуть потрапила на підлогу, необхідно негайно й ретельно зі-

брати її пілососом або піпеткою із грушею. Для видалення ртуті необхідно користуватися спеціальними реактивами – демеркурізаторами.

У якості останніх застосовують порошок сірки, 20% розчин FeCl_3 , емульсію з мінерального масла й води, що містить порошкоподібні сірку і йод, 10% розчин KMnO_4 , підкислений соляною кислотою.

Благородні метали

Платина й метали платинової групи, а також золото й срібло відносять до благородних металів. Рутеній, родій, палладій, осмій, іридій та платина – метали платинової групи. У природі платинові метали зустрічаються переважно в самородному стані, зазвичай усі разом, але ніколи не зустрічаються в залізних рудах. Сильно розпилені по різних гірських породах, платинові метали стали відомі людству порівняно нещодавно. Раніше за інші, в 1750 році, було встановлене існування платини. На початку 19 століття були відкриті палладій, родій, осмій та іридій. Останній платиновий метал – рутеній був відкритий тільки в 1844 р. професором Казанського університету К.К. Клаусом, який назвав його на честь Росії (Ruthenia – Росія). Деякі властивості платинових металів наведені в табл. 11.1.

Таблиця 11.1 - Деякі властивості платинових металів.

	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Радіус атома, нм	0,134	0,134	0,137	0,135	0,135	0,138
Енергія іонізації						
$3 \rightarrow 3^+, \text{eB}$	7,36	7,46	8,33	8,5	9,1	8,9
$3d \rightarrow 3^+, \text{eB}$	16,8	18,1	19,4	17	17	18,8
Радіус іона Э^{2+} , нм	0,085	...	0,088	0,090
Стандартна ентальпія іонізації металу при 25 °С, кДж на 1 моль/атом.	657	556	372	791	669	565
густина, Г/см³	12,4	12,5	12,0	22,5	22,4	21,5
Температура плавлення, °С	2250	1960	1554	3030	2450	1769
Температура кипіння, °С	4200	3700	2940	5000	4400	3800

Рутеній, родій, осмій та іридій – тугоплавкі метали. Платинові метали малоактивні й досить стійкі до хімічних впливів. Деякі з них не розчиняються не тільки в кислотах, але й у царській горілці. Чистий іридій застосовують для виготовлення наукових приладів. Зі сплаву, який містить 90% платини і 10% іридію, були виготовлені міжнародні еталони метра й кілограма. Усі ці метали можна застосовувати як відбивачі хвиль різних довжин, золото – в інфрачервоній зоні.

Лекція №12

Люмінесцуючі матеріали

При створенні сучасних високоінтенсивних газорозрядних джерел світла виняткову роль відіграють люмінесцуючі речовини, головна перевага яких полягає у здатності випромінювати світло під дією різного роду збудників. Клас люмінесцуючих речовин дуже різноманітний. До нього входять рідини, гази, пари, тверді речовини.

У газоподібному стані практично всі гази, а також пари речовин, здатні люмінесцювати і давати характерні для них лінійчаті спектри випромінювання, що лежать переважно у видимій й УФ частині спектра.

У рідкому стані найбільш сильну люмінесценцію мають розчини багатьох органічних сполук: бензолу, нафталіну і т.д.

Найбільш широко застосовують тверді люмінесцуючі речовини – люмінофори. Люмінесценція – це випромінювання надлишкове над тепловим, якщо його тривалість перевищує період оптичних коливань 10^{-10} с (визначення С. І. Вавілова). Час світіння люмінесценції залежить від виду, змінюється в межах від 10^{-10} с до декількох годин і навіть доби. Якщо світіння тіла триває певний тривалий проміжок часу, після припинення дії збудливого впливу, то таке світіння називають фосфоресценцією. Якщо світіння спостерігається після дії короточасного впливу на нього випромінюванням, то таке світіння називають флуоресценцією.

Люмінесценцію можна класифікувати за видом порушень:

1. Фотолюмінесценція збуджується фотонами оптичного випромінювання або ультрафіолетовим випромінюванням.
2. Рентгенолюмінесценція виникає в результаті поглинання фотонів рентгеновського випромінювання.
3. Електролюмінесценція – це випромінювання, що виникає в результаті наявності змінного електричного поля.

4. Катодолюмінесценція виникає в результаті непружних зіткнень молекул люмінесцируючої речовини з електронами, що набули прискорення в електричному полі.

5. Хемілюмінесценція і біоломінесценція викликаються енергією хімічних процесів речовини й живих організмів.

6. Радіолюмінесценція – збудження люмінофора відбувається за рахунок випромінювання, що виникає при радіоактивному розпаді ядер (α, β, γ випромінювання) і космічного випромінювання.

7. Триболюмінесценція – збудження відбувається при терті й розламуванні кристалів.

Крім наведеної вище класифікації, С.И. Вавілов запропонував класифікувати люмінесценцію за характером фізичного процесу, що відбувається в люмінофорі:

1. Самостійне світіння люмінесценції. Світіння в результаті довільного переходу під дією поля власно збудженої частки (атома або молекули) зі збудженого рівня на основний. Зовнішні поля не мають впливу на цей вид люмінесценції. Час світіння дуже малий (10^{-9} с.). Цей вид флуоресценції спостерігається в парах металів.

2. Вимушене світіння. Світіння в результаті переходів електронів в атомах зі збуджених рівнів на більш високі, звідки можливий довільний перехід на основний. У цьому випадку час світіння визначається часом перебування атома в збудженому стані, що залежить від концентрації і роду часток, температури. Воно може бути порівняно тривалим (десяті частини секунди). У цих двох випадках електрон залишається пов'язаним з атомом або молекулою.

Світіння цих двох видів може відбуватися в межах одного центра випромінювання. Ці види випромінювання називають світінням дискретних центрів, при цьому вплив середовища на випромінюючий центр незначне.

3. Рекомбінаційне світіння. Це світіння властиве кристалічним речовинам з ґраткою, що має домішки, які називаються активаторами. Світіння спостерігається, коли у результаті поглинання кванта електрон залишає межі атома, пере-

творивши останній на позитивний іон-активатор. У цьому випадку для переходу до нормального стану необхідно, щоб відбулося зіткнення іона з вільним електроном, на що може знадобитися багато часу. Тому час світіння, зумовлений рекомбінацією пари іон-електрон, може бути досить тривалим. При рекомбінаційному світінні, електрон одного атома рекомбінує з іоном іншого атома, тобто в цьому процесі бере участь увесь люмінофор. У твердих люмінесцуючих речовин інтенсивність люмінесценції залежить від дуже малої кількості домішок-активаторів. За відсутності активатора люмінесценція може і не спостерігатися. Розподіл люмінесценції на 3 типи досить умовна. У дійсності спостерігається складна комбінація цих процесів.

Люмінофори характеризуються наступними основними параметрами: енергетичного і квантового виходу: спектр порушення й випромінювання, інерційність, стабільність, вакуумні властивості, вартість.

Основною енергетичною характеристикою люмінесценції є енергетичний вихід η_{ε} , що показує яка частка енергії випромінювання, поглинутого речовиною, – $Q_{\varepsilon\phi}$, трансформується в енергію люмінесцентного випромінювання – $Q_{\text{люм}}$

$$\eta_{\varepsilon} = Q_{\text{люм}} / Q_{\varepsilon\phi}$$

Для фотолюмінесценції введене поняття квантового виходу η_{kv} як відношення кількості фотонів, що беруть участь в ефективному перетворенні збудливого випромінювання, до загальної кількості фотонів, поглинених люмінесцуючим тілом

$$\eta_{kv} = \eta_{\delta\bar{e}} / \eta_{\bar{a}}$$

Із закону квантової еквівалентності, треба щоб граничне максимальне значення квантового виходу дорівнювало 1, коли всі поглинені фотони ефективно використовуються у взаємодії із молекулами речовини. Чисельне значення енергетичного виходу будь-якого перетворення енергії випромінювання, яке менше за значення квантового виходу внаслідок того, що частина енергії поглинених фотонів перетерплює теплове розсіювання. Наявність утрат енергії в процесі

перетворення випромінювання переважно призводить до зменшення енергії фотонів люмінесценції, отже до збільшення довжини хвилі випромінювання і зсуву спектра перетвореного випромінювання на ділянку більших довжин хвиль. Останнє твердження було вперше сформульовано Стоксом і уточнене Ломелєм.

Спектр фотолюмінесценції в цілому і його максимум завжди зміщені порівняно зі спектром поглинання і його максимумом у бік довгих хвиль – це правило Стокса-Ломеля.

За принципом випромінювання люмінофори поділяють на дві групи – активовані й безактивовані. Безактивовані люмінофори, до яких відносять: рідкі землі, уранілові сполуки, вольфрамати, молібдати та ін., мають здатність люмінесцювати у чистому стані речовини. Активовані люмінофори випромінюють лише за наявності домішок-активаторів (рідкі землі – це рідкоземельні метали: скандій (Sc), ітрій (Y), лантан (La), актиній (Ac) і лантаніди (14 елементів після лантану)).

Спектр порушення й спектр випромінювання

Спектр порушення визначається діапазоном довжин хвиль, що поглинається люмінофором і його світінням, а спектр випромінювання – діапазоном випромінюваних довжин хвиль.

Інерційність люмінофора – час, протягом якого він набуває нормальної яскравості після початку порушення, або час, протягом якого люмінофор перестає світитися після припинення його порушення.

Стабільність – збереження основних світлотехнічних властивостей на заданому рівні протягом певного часу.

Вакуумні властивості визначають можливість його використання усередині вакуумної оболонки. Абсорбційні й адсорбційні якості (можливість видалення газів і парів будь-яким методом, що не руйнує люмінофор). Взаємодія з металами й неметалами усередині вакуумної оболонки. Стійкість до ультрафіолетового опромінення, нагрівання, видимого опромінення, до газів усередині лампи й до тих, що виділяється з конструкцій.

Синтез люмінофорів

Процес виготовлення люмінофорів наступний : 1)очищення сировини; 2) готування шихти; 3) прожарювання шихти; 4)очищення отриманого продукту; 5)здрібнення й фракціонування; 6)додаткове очищення й спеціальна обробка.

Очищення вихідної речовини до високого ступеня чистоти ведеться дистиляцією, сублимацією, осадженням домішок і т.д. Оскільки від ступеня подрібнення вихідних складових залежить гранулометричний склад кінцевого продукту, то сировинні матеріали розмелюють і просівають. З підготовленої сировини складається суміш-шихта, яка після ретельного перемішування засипається у кварцові кювети й прожарюється у високотемпературних печах при температурах 1070-1670 К. Для запобігання переокислюванню продуктів синтезу прожарення ведуть у середовищі інертного газу або використовують захисну властивість розплаву плавнів.

Плавні – це легкоплавкі сполуки (типу KCl , $MgCl$), що вводять до складу шихти для полегшення формування потрібної кристалічної ґратки люмінофора. У результаті прожарювання одержують нову речовину, що складається із трьох частин: основи, активатора й домішок від плавнів.

Основа являє собою напівпровідник або діелектрик та утворює кристалічну ґратку люмінофора.

Активатори майже в усіх люмінофорах є обов'язковим компонентом, що визначає люмінесценцію речовини, її спектр. Як активатори використовують: європій, титан, свинець, олово, магній, мідь, сурму й т.д. Часто застосовують не один активатор, а два або три, які дають випромінювання в різних ділянках спектра. Місце впровадження активатора в кристалічну ґратку є центром люмінесценції. Активатор уводять у кількості тисячних і десятитисячних частин від основної речовини. Активатор повинний бути рівномірно розподіленим у масі основної речовини. Є певне співвідношення основної речовини й активатора. Менша кількість активатора погіршує яскравість і вихід люмінесценції. Більша – погіршує стабільність люмінофора .

Уведення двох і більше активаторів переслідує дві основні цілі: одержати випромінювання в різних діапазонах довжин хвиль і досягти порушення активного центра, якщо він не може збудитися звичайним способом. В останньому випадку, активатор, що увели спеціально для порушення називається сенсibilізатором.

Галофосфат кальцію активований сурмою й манганом. Сенсibilізатором є сурма (Sb). Поглинаючи ультрафіолетові кванти, сурма частину енергії перетворює на смугу випромінювання 480нм., а частину передає мангану, що випромінює в смугі 581 ± 2 нм.

Існують неактивовані люмінофори (вольфрамат магнію, пирофосфат барію і титану та інші), центрами світіння в яких є дефекти кристалічних ґраток, викликані частковим термічним розкладанням основи, але такі люмінофори рідше застосовуються, тому що вони менш ефективні.

Синтезовану речовину люмінофора після охолодження переглядають в ультрафіолетовому випромінюванні для відбраковування часток і включень, які не світяться або світяться не тим світлом (на іншій довжині хвилі). Потім люмінофори розмелюють і просівають. У деяких випадках проводять фракціонування, тобто відділення зерен з потрібними розмірами й формою. Наприклад, у ГФК активованому сурмою й мангану, вміст часток крупніших 14мкм не повинний перевищувати 15% сполуки.

Однорідність люмінофора за гранулометричністю сполуки поліпшує його основні характеристики.

Заключними операціями у процесі виготовлення люмінофора є додаткове очищення й спеціальна обробка. При очищенні люмінофора відбувається видалення часток шихти, які не прореагували, надлишкової кількості активатора й плавнів. Спеціальна обробка покликана поліпшити технологічні й експлуатаційні властивості люмінофора. Зазвичай це утворення на поверхні найтонших плівок сполук, що підвищують агрегативну стійкість, стабільність властивостей у процесі експлуатації, що змінюють електричні властивості люмінофора й т.д. Обробка переважно ведеться в парах або розчинах хімічних речовин.

Лекція №13

Типи сучасних люмінофорів

Залежно від основних класів хімічних сполук, які застосовують для синтезу люмінофорів, розрізняють наступні типи люмінофорів: сульфіді, сульфідиселеніди, фосфати, силікати, арсенати, германати, вольфрамати, ванадати та ін.

Застосування того або іншого типу хімічних сполук визначається видом люмінесценції, який необхідно отримати. Наприклад, сульфіді цинку кадмію, активовані сріблом, силікат цинку, активований манганом (віллеміт), вольфрамат кальцію використовують як катодолюмінофори. В електроламповій промисловості найбільш широко використовують фотолюмінофори. Найбільш відомий ГФК – галофосфат кальцію, а також люмінофори на основі ортофосфатів і на силікатній основі, фторгерманат магнію, арсенати-люмінофори, ортованадат иттрія. Наприклад, вольфрамат кальцію має ділянку світіння – сині кольори. Ортосилікат цинку, активований манганом, – зелений. Борат кадмію, активований манганом, – червоний, фторгерманат магнію – червоний, дисилікат барію, активований свинцем, – ультрафіолетовий, галофосфат кальцію, активований сурмою, – від блакитного до рожевого відповідно від вмісту активаторів і галогенів фтору й хлору. Синтезований галофосфат кальцію у 1942 році. Шихта складається зі сполук: CaPO_4 , CaCO_3 , Ca_2 , SrCl_2 , Sb_2O_3 , MnCO_3 . Температура прожарювання при синтезі $1420-1470^\circ \text{C}$. Спектр порушення має два максимуми на ділянках 200 й 250 нм., поблизу резонансних ліній ртутного розряду низького тиску (253,7 й 184,9 нм.), що дає високий квантовий вихід ($\eta_{\text{кв}} \approx 0,75-0,85$). Випускається сотнями тонн. Лампи типів ЛД, ЛХБ і ЛТБ виготовляють із використанням різних марок ГФК, у лампах ЛДЦ застосовують суміші люмінофорів із частиною ГФК. Головна особливість марок ГФК – специфічний вигляд сурм'яної та марганцевої смуг. Так, для люмінофора ЛГ-3 для виготовлення ЛДЦ взагалі немає марганцевої смуги. Активатор – одна сурма. Лампи ЛД – на люмінофорі ЛГ-2. Максимум сурм'яної смуги становить 90% від максимуму марганцевої смуги. Лампи ЛХБ – на люмінофорі ЛГ-6, зі співвідношенням 40%, ла-

мпи ЛБ – на люмінофорі ЛГ-1-2, зі співвідношенням близько 22%, лампи ЛТБ – на люмінофорі ЛГ-5, зі співвідношенням 12%. Існує інше технологічне позначення люмінофорів ЛГ1 ÷ 5. (ФЛ-580-3500-1) фото люмінофор ламповий з максимумом спектральної характеристики при $\lambda = 580\text{nm}$. Для ламп ЛБ із колірною температурою 3500 К – перша модифікація. Перевагою ГФК, крім спектра порушення, є гарна технологічність і невисока вартість. Недолік – мала стабільність. Для підвищення стабільності й для видалення домішок його обробляють різними кислотами, а також створюють на поверхні захисну плівку, наприклад кадмію, що поглинає випромінювання лінії 184,9нм., яка руйнує люмінофор.

Люмінофори на основі ортофосфатів складають велику групу. Їх застосовують у ЛЛ та в лампах високого тиску або в лампах для ультрафіолетового випромінювання.

Наприклад, у $(\text{Sr}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2\text{Sn}$, квантовий вихід близький до 0,9. Застосовується для поліпшення передачі кольору ламп. Перевагою є висока температурна стійкість, що особливо цінне в лампах високого тиску. Порівняно мала величина потоку в червоній ділянці спектра й мала чутливість до довгохвильової частини ртутного розряду.

Для виправлення кольоровості випромінювання ртутних ламп високого тиску використовують фторгерманат магнію, активований марганцем. Збуджується в широкому діапазоні спектра від 200 до 400нм., а випромінює п'ять вузьких смуг, що лежать у червоній ділянці спектра. Недолік – дорогий. У цих же лампах замість ФГМ може бути використаний ортованадат ітрію, активований європієм ($\text{YVO}_4 \text{Eu}$) – також дорогий.

Арсенатні люмінофори: арсенат магнію, активований марганцем, й арсенат магнію – літію, активований марганцем. Збуджуються ультрафіолетовим випромінюванням і випромінюють 6 смуг у червоній ділянці спектра. Недолік – токсичність, вибіркове поглинання люмінофором блакитної ділянки спектра та необхідність застосування слабкоокисного середовища (H_2SO_4).

Катодолюмінофори

Якщо при фотолюмінесценції один поглинений люмінофором квант випромінювання, у найкращому разі, дає один квант випромінювання люмінесценції, то при катодолюмінесценції один електрон, що увійшов у шар люмінофора, може створити ряд вторинних електронів, частина яких здатна збуджувати атоми люмінофора. Таким чином, одним поглинений люмінофором електрон може бути причиною одержання ряду фотонів фотолюмінесценції. Вторинні електрони заряджають люмінофор негативно, що викривляє електронний пучок і зменшує енергію електрона, який потрапив на поверхню люмінофора.

Явище катодолюмінесценції складніше, ніж явище фотолюмінесценції, але, незважаючи на це, знаходить широке технічне застосування в різних електронно-променевих приладах, у тому числі в спеціальних джерелах світла. Катодолюмінесценція характеризується яскравістю, світловою віддачею, характером розпалювання й загасання, стомленням і вигорянням люмінофора.

При збудженні електронним променем люмінофор може випромінювати у видимій, ультрафіолетовій та інфрачервоній ділянці спектра. Велика кількість енергії при цьому перетворюється на теплоту. Кількість теплоти настільки велика, що якщо зупинити електронний промінь, то швидко вигорить не тільки люмінофор, але й проплавиться скло колби трубки у тому місці, куди потрапляє електронний промінь. Як люмінофори при катодолюмінесценції застосовують кристалофосфори. У простих за складом однокомпонентних люмінофорів спектр випромінювання не залежить від способу збудження (енергії електронів). Спектр випромінювання катодолюмінофорів визначається хімічним складом основної речовини й активатором. Наприклад сульфід цинку, активований сріблом, має максимум випромінювання на довжині хвилі $\lambda = 430 \text{ нм}$, а якщо його активувати марганцем – то на $\lambda = 600 \text{ нм}$. Випромінювання простого люмінофора займає порівняно вузьку частину спектра і за кольоровістю сильно відрізняється від випромінювання будь-якого стандартного джерела білих кольорів. Тому для одержання випромінювання люмінесценції заданої кольоровості доводиться змішувати в заданих пропорціях два або 3-4 люмінофори. Якщо люмінофор із

двома або більше активаторами, то, змінюючи їхнє відсоткове співвідношення подібно до фотолюмінофорів, можна змінювати кольори випромінювання.

Екрани електронно-променевих трубок різних типів характеризуються кривими відносного спектрального розподілу енергії, кожному з яких привласнюється буква російського алфавіту . А-синій, Б-білий, І-зелений. А-зручний в осцилографах (при фотографуванні), у чорно-білих кінескопах, у осцилографах радіолокації, при візуальній реєстрації.

Велике значення мають інерційні характеристики люмінофора. Особливо важливі там, де порушення люмінофора, відбувається в плинні короткого проміжку часу. Розрізняють час розпалу й загасання. Час, протягом якого відбувається зростання яскравості люмінофора, називається годиною розпалу, а час, протягом якого яскравість зменшується до 1% від максимальної, – часом загасання. Початок відліку часу розпалу збігається з початком збудження, а час загасання із закінченням збудження.

Час загасання часто важливіший часу розпалу, тому що повільне загасання призводить до появи на екрані двох зображень нового і старого, а рух зображення супроводжується появою менш яскравого хвоста, що особливо неприпустимо, наприклад у кінескопах. За часом загасання катодолюмінофори поділяють на 5 груп:

- 1) $t_3 \leq 10^{-5} \text{ с}$ – досить коротке ;
- 2) $10^{-5} \leq t_3 \leq 10^{-2} \text{ с}$ – коротке ;
- 3) $10^{-2} \leq t_3 \leq 10^{-1} \text{ с}$ – середнє ;
- 4) $10^{-1} \leq t_3 \leq 16 \text{ с}$ – тривале ;
- 5) $16 \text{ с} \leq t_3$ – досить тривале .

Яскравість катодолюмінесценції залежить від факторів, які можна поділити на 3 групи. Перша – умови збудження визначаються енергією електронів, щільністю струму в пучку, тривалістю збудження. Друга група – фізико-хімічні властивості та особливості кристалічних ґраток, хімічний склад, провідність люмінофора і його дінотронні властивості (тобто здатність випускати вторинні електрони). Третя група – конструктивні особливості екрана електронно-

променевої трубки, спосіб нанесення, товщина нашарувань, розмір зерна, характер підложки, наявність біндера, температура та ін.

Особливістю катодоліумінофорів є те, що вони поглинають енергію електронного збудження неселективно, причому не в центрі люмінесценції, а в кристалічних ґратках підложки.

Для кольорового телебачення застосовують 3 люмінофори: сульфід цинку, активований сріблом, – синій, сульфід цинку-кадмію, активований європієм, – зелений, ортованадат істрію, активований європієм, – червоний. Для чорно-білого телебачення суміш двох люмінофорів: сульфиду цинку, активованого сріблом, сульфиду цинку-кадмію, активованого сріблом.

Електролюмінофори застосовують переважно в джерелах світла, які мають назву електролюмінесцентні панелі.

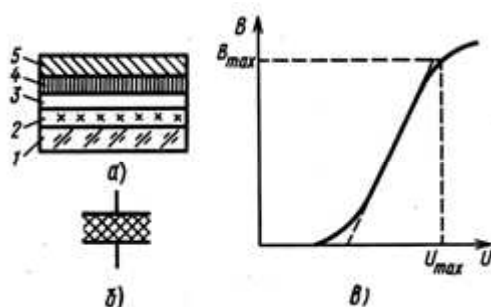


Рис.13.1 – Електролюмінесцентна панель(конденсатор):
а) структура ; б) умовна позначка ; в) яркісна характеристика .

Електролюмінесцентний конденсатор (рис.13.1) являє собою багатошарову структуру, що складається з підложки 1, на яку послідовно нанесені провідний шар 2, який служить нижнім електродом, та шар люмінофора 3, захисний шар 4 і верхній електрод 5. Між верхнім і нижнім електродами створюється електричне поле, що збуджує електролюмінесценцію електролюмінофору.

Іноді замість підложки 1, напильють ще один електропровідний шар, а зверху поміщають скляну пластину, тоді панель світить в обидва боки.

Шар люмінофору дуже тонкий (10 – 100мкм.), тому що для початку електролюмінесценції потрібна напруженість поля порядку 10^6 - 10^7 В/см.

Стандартні ЕЛП на склі призначені для роботи від мережі 220 В на частотах 50, 400, 1000 й 1200 Гц. При підвищенні частоти яскравість різко збільшу-

ється. При 50 Гц-7 $\text{кд}/\text{м}^2$ при 1000 Гц-140 $\text{кд}/\text{м}^2$. Електролюмінофори: сульфід цинку, кадмію, сульфоселенід цинку, окис цинку з активаторами манган, алюміній, мідь.

Радіолюмінофори. На їх основі виготовляють джерела світла, які не потребують зовнішніх джерел живлення. Приклад: світлові знаки із тритієвим наповненням(^3H), які являють собою запаяну скляну колбочку або трубочку діаметром 1-3см, вкриту зсередини люмінофором і наповнену тритієвим газом, ізотопом водню ^3H . β - випромінювання, що випускає тритій (електрони малої енергії 5,7 кВ), збуджує люмінофор, що випромінює світло зі спектром, характерним для цього типу люмінофора. Скляні стінки колби зовсім непроникні для тритію й β -випромінювання таке джерело не являє радіаційної небезпеки. Яскравість мала 6-7 $\text{кд}/\text{м}^2$.

Яскравість падає по мірі розпаду тритію, у якого період напіврозпаду 12 років. Корисний термін служби такого джерела 12-15років.

Світлосклади постійної дії. СПД

Являють собою люмінофор, змішаний з радіоактивними речовинами. У наш час використовують радіоактивні речовини, що дають тільки β -випромінювання – тритій або прометій ^{147}Pm). Електрони β -випромінювання затримуються навіть тонкими шарами лаку. Застосовують для виготовлення найсвітліших фарб. Термін служби також визначається періодом напіврозпаду.

Лекція №14

Світлопропускаючі матеріали

Світлопрозорі матеріали можуть бути поділені на 2 класи: органічні й неорганічні світлопрозорі матеріали. Почнемо з неорганічних.

Неорганічні світлопрозорі матеріали

Основною характеристикою світлопрозорих матеріалів є коефіцієнт пропущення τ . Він визначається як відношення пропущеного крізь матеріал світлового потоку Φ_τ до падаючого світлового потоку Φ за формулою

$$\tau = \frac{\Phi_\tau}{\Phi} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi_{e\lambda}(\lambda) V(\lambda) \tau(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi_{e\lambda}(\lambda) V(\lambda) d\lambda},$$

$\lambda_0 = 780 \text{ нм.}$ (14.1.)

Випромінюванню складної спектральної сполуки відповідає остання частина формули (14.1). Для монохроматичної – перша частина.

За характером розподілу пропущеного світлового потоку в просторі можна виділити наступні види пропускання: спрямоване, спрямовано-розсіяне, дифузійне, змішане.

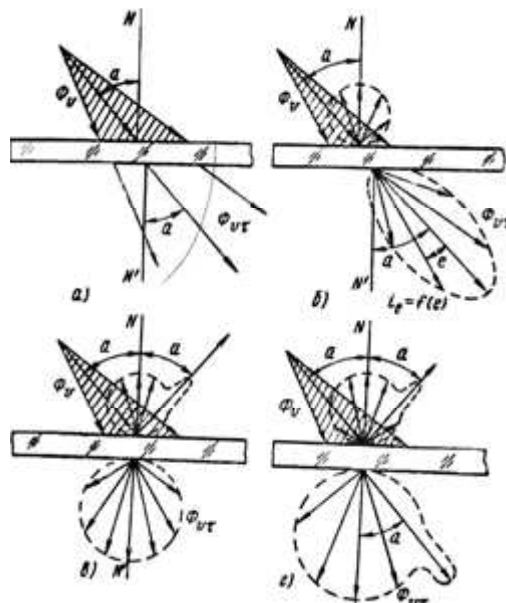


Рис.14.1 – Види пропускання:

а)спрямоване, б)спрямованно-розсіяне, в)дифузійне, г)змішане.

Спрямоване пропускання – це пропускання без розсіювання світла (треба враховувати, що це суто теоретично, бо невелике розсіювання завжди є, але ним можна знехтувати). При цьому тілесний кут падаючого потоку дорівнює тілесному куту пропущеного потоку.

Спрямованно-розсіяне пропускання. При спрямованно-розсіяному пропусканні світловий потік поширюється переважно в напрямках близьких до напрямку падаючого променя. Фотометричне тіло сили світла описується витягнутим еліпсоїдом обертання. Тілесний кут пучка, який пройшов крізь матеріал, буде більший, ніж падаючий. Цей вид пропускання мають матовані поверхні.

Дифузійне пропускання. Коли тілесний кут пропущеного світлового пучка дорівнює 2π $I_\alpha = I_0 \cos \alpha$, а яскравість у всіх напрямках півпростору однакова. $L_\alpha = L_0 = \text{const}$. Дифузійне пропущення спостерігається в матеріалів з неоднорідною внутрішньою будовою. Світло, проходячи крізь таке середовище, перетерплює багаторазові відбиття й заломлення, у результаті чого воно розсіюється в усіх напрямках.

Змішане пропускання. У матеріалів з неоднорідною внутрішньою структурою може спостерігатися змішане пропускання, тобто разом з дифузійним, є також і спрямоване, якщо глушене скло недостатньо заглушили. Як бачимо, основною характеристикою є фотометричне тіло пропущеного випромінювання. До неорганічних світлопрозорих матеріалів відносять неорганічне скло й світлопрозору кераміку. Скло й кераміка відрізняються за способі виготовлення й за багатьма властивостями. Характерно, що керамічна пластична маса набуває своїх властивостей міцності, прозорості та інших після випалу, а скло – у процесі варіння. Почнемо зі скла неорганічного.

Скло.

Скло являє собою переохолоджений розплав склоутворюючих окислів, що мають високу в'язкість. З погляду фізичних властивостей скло являє собою переохолоджену рідину, при затвердінні якої у процесі охолодження не відбувається утворення кристалів, тому що цьому перешкоджає швидке зростання

в'язкості розплавленого скла при зниженні температури. При затвердінні розплав утвориться гомогенна аморфна маса. Молекули немов “заморожуються” і зберігають у твердому стані таке ж положення, яке займали в розплаві. У чистому кварцовому склі, наприклад, присутні також групи SiO_4 , як і у кристалах кварцу. При охолодженні, однак, утворюють не впорядковану кристалічну структуру, а нерегулярну й асиметричну кремнійкисневу сітку.

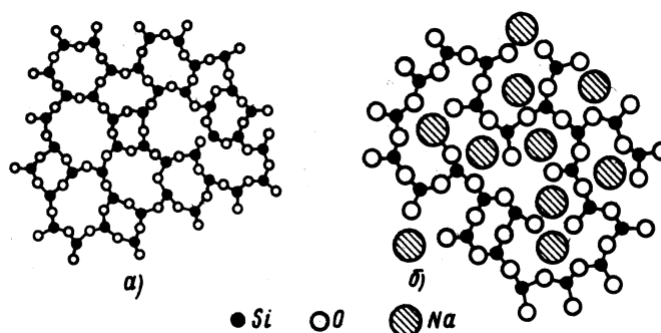


Рис.14.2 – Структура скла:

а)кварцового, б)натрійсилікатного скла .

Хоча склу може бути приписана певна структура, відсутність регулярності в повторенні її елементів на порівняно великому просторі не дозволяє вважати її кристалічною. Тому скло перебуває в термодинамічно нестійкому стані й має схильність до розскловування, тобто до утворення стабільних кристалів. Цей процес можливий при досить тривалому нагріванні скла до високих температур, які не перевищують точку плавлення кристалів, що утворюються, при цьому в'язкість падає, та утворюються кристали. Скло стає зовсім непрозорим.

З технічного погляду, скло являє собою неорганічний досить хімічно стійкий продукт плавлення окислів, який після охолодження твердий, крихкий, переважно прозорий, практично газонепроникний, він утворює при руйнуванні безформні різкі уламки. При частковому заміщенні кремнію в тетраедрах, наприклад на алюміній або бор, утвориться сітка алюмосилікатного або боросилікатного скла. Іони лужних і лужноземельних металів (Ca, Ba, Li, Na, K) є модифікаторами. У структурній сітці скла вони розташовуються у проміжках тетраедричних групах SiO_4 . Введення Na_2O або інших модифікаторів розриває міцні Si-O-Si зв'язки й

знижує міцність, термостійкість, хімічну стійкість скла, але одночасно поліпшує технологічність, тобто полегшує виробництво стекол, має відносно пухку структуру, із внутрішніми неоднорідностями і поверхневими дефектами.

До складу неорганічних стекол входять склоутворюючі оксиди кремнію, бору, фосфору, германію, миш'яку, утворюючі структурну сітку скла, та окисли, що модифікують структуру скла, – натрію, калію, літію, кальцію, барію, які змінюють фізико-хімічні властивості скломаси. Крім цих оксидів, до складу скла вводять оксиди алюмінію, заліза, титану, берилію, цирконію та інші, які самостійно не утворюють структурний каркас, але можуть частково заміщувати склоутворюючі оксиди і цим змінювати властивості скла.

Таким чином, промислові стекла є складними багатокомпонентними системами.

Класифікують стекла за низкою ознак: за склоутворюючою речовиною, за вмістом модифікаторів, за призначенням, за температурним коефіцієнтом лінійного розширення – ТКРЛ.

Залежно від хімічного складу й основного склоутворюючого оксиду стекла поділяють на:

I. Легкоплавкі :

- 1) малолужні свинцевосилікатні (SiO_2 ; PbO складає 40-50%), де лугу менше 10%;
- 2) лужні свинцевосилікатні, де лугу більше 10%; PbO складає 20 – 35%;
- 3) лужні кальційсилікатні (SiO_2 ; CaO складає 5–12%), де лугу 13–20% .

II. Середньої температури плавлення :

- 1) кальційалюмосилікатні (SiO_2 ; Al_2O_3 складає 3,5–10%; CaO – 6–12%), де лугу до 23%;
- 2) алюмоборокальційсилікатні (SiO_2 ; B_2O_3 складає 3–8%; Al_2O_3 складає 3,5–10%; CaO складає 6–12%), де лугу 8–23%;
- 3) алюмоборокальційцинксилікатні (SiO_2 ; B_2O_3 складає 3–8%; Al_2O_3 складає 3,5 – 10%; CaO складає 3 – 12%; ZnO складає 3 – 7%), де лугу 8–14%.

III. Тугоплавкі стекла :

- 1) боросилікатні (SiO_2 ; $\text{B}_2\text{O}_3 \geq 10\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 3\%$);
- 2) алюмоборосилікатні (SiO_2 ; B_2O_3 – 5–21%; Al_2O_3 – 3–20%), де лугу $\leq 6\%$;
- 3) свинцовоборосилікатні (SiO_2 ; B_2O_3 – 15–17%; PbO – 6%).

IV. Спеціальні стекла :

- 1) стекла зі слабкою опалесценцією фторкальційцинксилікатні;

- 2) боратні;
- 3) фосфатні;
- 4) алюмоборатні , алюмофосфатні й т.д.

Залежно від кількості лужних окислів стекла можуть бути легкоплавкі (з високим вмістом лужних оксидів, до 20–30%, які мають високий ТКРЛ).

Тугоплавкі стекла обов'язково мають у своєму складі оксид бору та високий вміст SiO_2 , за умови низького вмісту лужних оксидів.

За вмістом модифікаторів: лужні, безлужні й кварцові.

За призначенням: технічні, будівельні, побутові.

За технічним призначенням можна підрозділити на: вакуумні, світлотехнічні, хімічні та ін.

За ТКРЛ на групи: вольфрамову, молібденову, платинову, перехідну, кварцову, титанову, залізну.

Лекція №15

Виробництво технічного скла

Скло одержують спільним сплавленням низки сировинних матеріалів, узятих у певних вагових пропорціях. Однорідну механічну суміш цих матеріалів, підготовлену для завантаження в скловарну піч, називають скляною шихтою.

У якості основної вихідної сировини можуть використовувати кварцовий пісок, соду, доломіт, барит, глинозем або каолін, мармурову крихту, польовий шпат, вапняк, поташ, свинцевий сурик. Крім цих компонентів використовують багато інших сполук для знебарвлення, фарбування, глушіння.

Для одержання однорідної за гранулометричним складом шихти необхідно підготувати всі сировинні матеріали. Характер підготовки залежить від природи й призначення матеріалу. Матеріал, що надходять на скляний завод у вигляді порошку переважно тільки просівають. Кускові матеріали (доломіт, вапняк) піддають дробленню, сушінню, тонкому мливу, просіюванню. Особливо складну підготовку проходить пісок, тому що він найбільш забруднений. Його очищують і збагачують за допомогою промивання, флотації, магнітної сепара-

ції й хімічного очищення. Сушать і просівають. Ретельно перемішану суміш шихти зі склобоєм завантажують у скловарну піч і нагрівають до температури плавлення. Скловарні печі бувають горшкові й у вигляді конверторних ванн. Ванні печі можуть бути періодичної й безперервної дії. У горшкових печах скло варять у горщиках, які поміщають у піч. У ванних печах у ваннах(басейнах), які є частиною вогнетривкої кладки печі. У технологічному процесі варіння виділяють 5 стадій: 1.)силікатоутворення ; 2.)склоутворення ; 3).просвітління; 4.)гомогенізація; 5).остудження.

Силікатоутворення починається при невисоких температурах близько 670К. У результаті хімічних реакцій між складовими шихти утворюються силікати. При подальшому підвищенні температури відбувається розплавлення й взаємне розчинення силікатів – склоутворення. Стадія склоутворення закінчується перетворенням пінистого й непрозорого розплаву силікатів на прозору скломасу з безліччю газових бульбашок. Склomasу ще нагрівають до 1700К, в'язкість скла знижується, газові бульбашки виходять на поверхню. Склomasа перемішується та відбувається освітлення (звільнення від газових бульбашок) й гомогенізація (усереднення хімічного складу). Останньою стадією підготовки скломаси до вироблення є остудження, тобто охолодження до 1200-1400 К, що забезпечує потрібну в'язкість скла.

Для виробництва кварцового скла використовують мінерал гірський криштал (гірський криштал має прозорі, безбарвні кристали). Якщо домішки надають йому бузкові кольори, то він називається аметистом, а в буруватий – димчастим топазом. Але найчастіше кварц зустрічається у вигляді суцільних напівпрозорих мас, безбарвних або таких, які мають різноманітне забарвлення. Один з різновидів кварцу – креміль. До дрібнокристалічних різновидів кварцу належать агат і яшма. Гірський криштал плавиться при 1730° С, при охолодженні його розплавів одержують кварцове скло.

Література.

- 1 Ю.Ф.Мельников”Світлотехнічні матеріали”Москва,Вища школа,1976р.
- 2 В.И.Долгополов “Світлотехнічні матеріали”Москва,Енергія,1972р.
- 3 З.П.Волкова, В.М.Холін ”Технологія електровакуумних металів”
Енергія, 1972р.
- 4 В.Еспе ”Технологія електровакуумних матеріалів” Т.2. Госенергоиздат,
1962р.
- 5 Р.К. Мозберг ”Материаловедение” Москва, Вища школа, 1991р.
6. Кухлинг Х. «Справочник по физике» Москва, Мир, 1982 г.
7. Литвинов В.С., Рохлин Г.Н. «Тепловые источники оптического излучения» Москва, Энергия, 1975 г.
8. Глинка Н.Л. «Общая химия» Ленинград, Химия, 1978 г.
9. Гусев В.Г., Гусев Ю.М. «Электроника» Москва, Вища школа, 1991 г.
10. Рохлин Г.Н. «Разрядные источники света» Москва, Энергоатомиздат,
1991 г.

Зміст

Вступ	3
Лекція №1. Вступ. Визначення світлотехнічних матеріалів. Класифікація. Галузі застосування	4
Лекція №2. Загальні властивості металів. Розміри атомів і іонів	6
Лекція №3. Основи теорії кристалізації металів. Потенціал Гібса. Ентропія. Ентальпія. Імовірність станів системи. Гратки Браве	10
Лекція №4. Розміри кристалічних ґраток. Індокси Міллера. Поліморфізм. Будова реальних металів. Види дефектів	16
Лекція №5. Будова дислокації. Вектор Бюргерса і енергія дислокації ...	21
Лекція №6. Механічні властивості металів. Зв'язок між механічними властивостями. Розрахунок напруги зсуву. Структурна над пластичність ...	27
Лекція №7. Основні методи визначення механічних властивостей металів і сплавів	32
Лекція №8. Тугоплавкі метали	41
Лекція №9. Типи присадок і характеристики вольфрамових дротів	45
Лекція №10. Молибден, тантал, рубідій, титан і цирконій	51
Лекція №11. Чорні і кольорові метали	56
Лекція №12. Люмінесціюючі матеріали	63
Лекція №13. Типи сучасних люмінофорів	69
Лекція №14. Світлопропускаючі матеріали	75
Лекція №15. Виробництво технічного скла	79
Література	81

Навчальне видання

Бухарін Сергій Леонідович

”Світлотехнічні матеріали”

Конспект лекцій для студентів 2 курсу денної і 3 курсу заочної форм навчання
за напрямом підготовки 6.050702 «Електротехніка та електротехнології»
спеціальності “Світлотехніка і джерела світла”

*Редактори: З.І. Зайцева, О.С. Кравцова.
Комп’ютерне верстання: Ю.П. Степась*

План 2009, поз. 97 Л

Підп. до друку 03.07.2010	Формат 60×84 $\frac{1}{16}$	Папір офісний.
Друк на ризографі.	Ум. друк. арк. 3,5	
Зам.№	Тираж 50 пр.	

Видавець і виготовлювач:

Харківська національна академія міського господарства,
вул. Революції, 12, Харків, 61002

Електронна адреса: rectorat@ksame.kharkov.ua

Свідоцтво суб’єкта видавничої справи: ДК №731 від 19.12.2001