

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Запорізька політехніка»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до лабораторних робіт
з вивчення дисципліни

«Функціональні наноструктурні матеріали і покриття»

для студентів спеціальності
132 «Матеріалознавство»
за освітньою програмою (спеціалізацією)
Композиційні та порошкові матеріали, покриття
денної форми навчання

2020

Методичні рекомендації до лабораторних робіт з вивчення дисципліни «Функціональні наноструктурні матеріали і покриття» для студентів спеціальності 132 «Матеріалознавство» за освітньою програмою (спеціалізацією) **Композиційні та порошкові матеріали, покриття** денної форми навчання / Укл. І.П. Волчок – Запоріжжя: НУ «Запорізька політехніка», 2020. – с.

Укладач: Волчок І.П., професор, д.т.н.

Рецензент: Мітяєв О.А., професор, д.т.н.

Відповідальний за випуск: Кирилаха С.В.

Затверджено на засіданні
кафедри композиційних
матеріалів, хімії та
технологій, протокол №
від 24.12.19 р.

Рекомендовано до видання
НМК ФБАД, протокол №
від «_____» 2020 р.

ЗМІСТ

Вступ.....	4
Правила роботи в лабораторіях кафедри КМХТ	5
Лабораторна робота 1. Дослідження сплавів з особливими тепловими властивостями	7
Лабораторна робота 2. Дослідження сплавів з постійним температурним модулем пружності (ПТМП).....	12
Лабораторна робота 3. Електропровідні наноматеріали та ізолятори.....	17
Лабораторна робота 4. Магнітні наноматеріали та	22
Список рекомендованої літератури	28

ВСТУП

Протягом багатьох століть конструкційні матеріали були об'єктом вивчення і вдосконалення матеріалознавців. Однак швидкий розвиток електроніки, обчислювальної техніки, космонавтики, медицини та інших галузей висунуло в розряд актуальних проблем створення нових матеріалів з певними, наперед заданими електричними, магнітними, оптичними, теплофізичними, п'єзоелектричними, напівпровідними і іншими властивостями або комплексами цих властивостей. Такі матеріали прийнято називати функціональними. У них механічні властивості не є визначальними, хоча і мають істотне значення на стадіях виробництва і експлуатації виробів. Функціональні матеріали знаходять широке застосування в інформаційних технологіях, в космічній і авіаційній техніці, в медицині, в оборонній промисловості і в інших областях сучасного життя і діяльності людини.

В методичних вказівках в стислій формі наводяться відомості про основні властивості і областях застосування сучасних функціональних матеріалів, в тому числі, наноструктурних. Типовими представниками функціональних матеріалів є електротехнічні (провідники, напівпровідники, діелектрики, надпровідники), магнітні та нанопористі матеріали, а також матеріали з пам'яттю форми і ін. Деякі з цих матеріалів представлено в даних методичних вказівках.

ПРАВИЛА РОБОТИ В ЛАБОРАТОРІЯХ КАФЕДРИ КМХТ

Практичні роботи проводяться з метою закріплення теоретичних знань, отриманих студентами на лекціях, ознайомлення їх з властивостями порошків і нанопорошків, технологічними прийомами порошкової металургії, будовою і властивостями композиційних матеріалів і покриттів, а також з метою прищеплення їм необхідних практичних навичок.

При підготовці до практичних робіт студент зобов'язаний ознайомитися з теорією даного процесу або явища і з методикою проведення роботи. На кожній практичній роботі студент піддається тестовому контролю. Результати виконаної роботи перевіряються викладачем, на їх підставі складається звіт, аналізуються дані та робляться висновки.

Під час роботи в лабораторії студент зобов'язаний дбайливо поводитися з приладами та обладнанням, виконувати правила техніки безпеки. У зв'язку зі специфічними особливостями процесів порошкової металургії, ливарного виробництва, нанесення захисних покриттів і обробки різанням (токсичність і пірофорність порошків, теплове випромінювання і бризки розплавленого металу, використання вибухонебезпечних газів, наявність рухомих з великими швидкостями механізмів та ін.) при виконанні практичних робіт студент зобов'язаний:

- проводити будь-які роботи тільки після інструктажу з техніки безпеки і підпису в спеціальному журналі;
- виконувати практичну роботу у встановлені терміни, в заданій послідовності, використовуючи матеріали і обладнання, зазначені в описі даної роботи або викладачем;
- перш, ніж приступити до роботи, ознайомитися з приладами та пристроями, що використовуються для її виконання, і з правилами виконання роботи;
- виконувати роботу в застібнутому на всі гудзики одязі, з забраним волоссям; при необхідності використовувати гумові рукавички, брезентові рукавиці, захисні окуляри і т.п.;

- при виявленні несправностей в обладнанні і приладах негайно припинити роботу і доповісти про це викладачеві або майстрові виробничого навчання;
- після закінчення роботи ретельно прибрати своє робоче місце.

Лабораторна робота № 1

1 ДОСЛІДЖЕННЯ СПЛАВІВ З ОСОБЛИВИМИ ТЕПЛОВИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

1.1 Мета роботи

Ознайомитись з хімічним складом, тепловими властивостями і галузями використання сплавів з регламентованим коефіцієнтом лінійного теплового розширення.

1.2 Загальні відомості

Найбільш низька температура у Всесвіту за школою Кельвіна дорівнює 0 К, а за школою Цельсія – 273,16°C. При цій температурі зупиняється поступальний і обертовий рух атомів та молекул. З підвищенням температури рух атомів і молекул пришвидшується, що призводить до збільшення лінійних розмірів і об'єму твердих тіл, тобто до їх теплового розширення. Кількісно теплове розширення характеризується температурним коефіцієнтом лінійного розширення (ТКЛР) α і дорівнює відношенню відносної зміни довжини тіла до збільшення температури:

$$\alpha = (1/\ell)(d\ell/dT) \quad (1.1)$$

де ℓ – довжина (розмір) тіла;

$\Delta \ell$ – приріст довжини тіла;

T – температура тіла.

Залежність α від температури нагрівання для більшості металів і сплавів має криволінійний характер, внаслідок чого величина α збільшується з підвищенням температури (рис. 1.1, табл. 1.1).

Для ряду галузей машинобудування та приладобудування необхідне застосування матеріалів з суворо регламентованими значеннями в певних температурних інтервалах експлуатації таких фізичних властивостей, як температурні коефіцієнти лінійного розширення α (ТКЛР) і модуля нормальної пружності β (ТКМП). Ці

коєфіцієнти визначають характер зміни розмірів деталі та модуля пружності сплаву при нагріванні. ТКЛР сплаву визначають за допомогою дилатометра за відносним видовженням зразка в заданому температурному діапазоні.

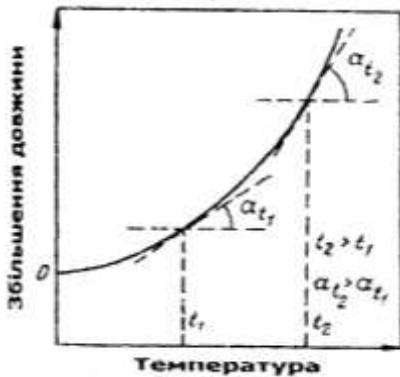


Рисунок 1.1 Крива розширення сплавів при підвищенні температури

Таблиця 1.1 – Коєфіцієнти лінійного розширення деяких металів

Метал	$2 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ при температурі, К										
	40	60	100	200	300	400	500	600	700	800	900
Алюміній	2,05	6,0	12,4	18,2	23,4	25,2	26,8	28,5	30,6	33,0	37,8
Мідь	2,28	5,4	10,33	15,18	16,61	17,58	18,32	18,92	19,48	20,11	21,22
Молибден	0,3	1,1	2,8	4,7	5,09	5,8	5,6	6,1	6,3	6,4	6,5
Срібло	6,0	-	16,0	-	18,8	-	20,8	-	22,3	-	24,3
Вольфрам	0,4	1,5	2,3	-	3,8	4,4	4,6	-	5,0	-	5,2

Для забезпечення стабільності температурного коєфіцієнта лінійного розширення конкретного випадку необхідне застосування сплавів певного хімічного складу. Такі сплави зазвичай називають прецизійними сплавами (від французького слова precision), тобто такими, що відрізняються високою точністю хімічного складу.

Основними представниками матеріалів мінімальним ТКЛР є сплави 36Н і 36НХ, котрі мають найнижчі значення α в інтервалі

температур від -100 до $+100^{\circ}\text{C}$. Такі сплави називають інвар (незмінний). Завдяки високому рівню механічних властивостей і технологічності інвар використовується як конструкційний матеріал для деталей, від яких вимагається сталість розмірів при змінних температурних умовах експлуатації. З інвару виготовляють жорсткозакріплені трубопроводи складної просторової форми, що перекачують скраплені гази в криогенних установках. Мала величина ТКЛР дозволяє зменшити напруження в трубопроводах і запобігти можливості їх руйнування. Відпадає необхідність устанавлення сильфонних вузлів для компенсації деформації, що спрощує конструкцію та робить її надійнішою. Крім того, інвари використовують для виготовлення приладів надвисокої точності для метрології, геодезії та ін., вимагаючих постійності розмірів деталей і інтервалі кліматичних температур.

В електровакуумних газорозрядних і напівпровідникових приладах широко використовують спаї металів з такими діелектриками, як скло й кераміка. Для забезпечення герметичності та вакуумної щільності спаїв необхідна, відповідність ТКЛР матеріалів з'єднуваної пари в експлуатаційному інтервалі температур. Щоб уникнути напружень і тріщин значення ТКЛР сплаву повинно бути максимально наближене до ТКЛР діелектрика та суворо регламентовано. Для визначення придатності спаїв металів зі склом використовують чутливий метод - вимірювання у поляризованому світлі пружних напружень, наявних у спаї.

Склад сплавів для паяння і зварювання зі склом підбирають таким чином, щоб ТКЛР скла і металу були близькі в усьому інтервалі температур аж до розм'якшення скла. Ковар застосовують для з'єднання з термостійкими, стеклами, а платиніт - зі звичайними легкоплавкими склом, застосовуваним в електровакуумній промисловості. На рис. 1.2 показаний характер лінійного розширення двох різних сортів скла й відповідних їм Fe-N та Fe-Ni сплавів.

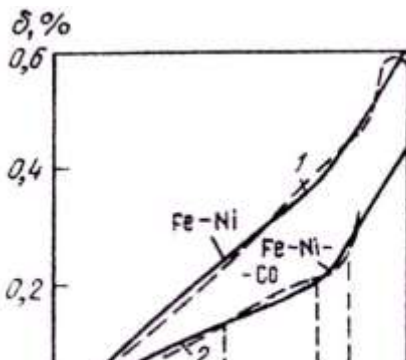


Рисунок 1.2 – Температурні залежності відносної зміни довжини легко- (1) і тугоплавкого (2) скла та відповідних сплавів Fe-Ni і Fe-Ni-Co

В табл. 1.2 наведено основні області застосування сплавів із регламентованим ТКЛР, а в табл. 1.3 – хімічні склади та властивості сплавів з регламентованими значеннями ТКЛР, що знайшли найбільше застосування. Значення ТКЛР наведені в стані після відпалювання при температурі $\sim 900^{\circ}\text{C}$ з наступним повільним охолодженням.

ТКЛР сплавів залежить від попереднього оброблення. Мінімальне значення коефіцієнта α інвару досягається після гартування від 830°C , у результаті якого домішки переходять у твердий розчин, і відпускання при 315°C . Холодне деформування також сприяє зниженню ТКЛР. Внаслідок комбінації обох оброблень він стає майже рівним нулю.

Таблиця 1.2 – Области застосування сплавів із заданим ТКЛР

Інтервал значень ТКЛР $10^7 \cdot \text{K}^{-1}$	Область використання
0-20	Вимірювальні прилади, геодезичні вимірювальні стрічки, регулятори розширення, компенсаційні елементи, компоненти термобіметалів, криогенна техніки
50-80	Регулятори розширення, компоненти термобіметалів, спаї з тугоплавким склом, металокерамічні з'єднання, матеріал сердечника дроту з мідною оболонкою
80-110	Спаї з низькоплавким склом
180-210	Регулятори розширення, компоненти термобіметаллоів

Заміна частини нікелю рівною кількістю кобальту і легування малими добавками міді дозволяє додатково знизити ТКЛР інвару. Такий сплав називають суперінваром (див. табл. 1.3).

Таблиця 1.3 – Склад і властивості Fe-Ni сплавів з регламентованим ТКЛР (ДСТУ 10994-74)

Назва сплавів	Марка сплаву	Масова частка елементів, %			Теплові властивості	
		Ni	Co	Cu	Інтервал температур, °С	$\alpha \cdot 10^6 \cdot K^{-1}$
Інвар	36Н	35-37	-	-	20-80	1,5
Суперінвар	32НКД	31,5-33	3,3-4,2	0,6-0,8	20-100	1,0
Ковар	29НК	28,5-29,5	17-18	-	20-400	4,5-5,2
Платиніт	47НД	46-48	-	4,5-5,5	20-400	9,2-10,0

1.3 Устаткування, інструменти, матеріали

1. Дилатометр.
2. Прутки алюмінію, міді, заліза діаметром 4-5 мм, довжиною 50 мм.
3. Штангенциркуль.
4. Мікрометр.

1.4 Порядок виконання роботи

1. Ознайомитися з будовою та принципом роботи дилатометра.
2. З використанням наведених в табл. 1.1 даних побудувати графіки $\alpha=f(T,K)$.
3. Розрахувати за вказівкою викладача приріст довжини зразків алюмінію, міді, молібдена, срібла, вольфрама з підвищенням температури від 300 до 900 К при вихідній довжині зразків 1000 мм.
4. Проаналізувати графічні залежності, навести висновки про вплив досліджуваних металів на величину ТКЛР.

1.5 Зміст звіту

1. Коротко описати призначення дилатометра.
2. Описати вплив температури на зміну розмірів твердих тіл.
3. Навести хімічний склад та марки сплавів з регламентованим ТКЛР.
4. Указати галузі використання сплавів з регламентованих ТКЛР.

Лабораторна робота № 2

2 ДОСЛІДЖЕННЯ СПЛАВІВ З ПОСТІЙНИМ ТЕМПЕРАТУРНИМ МОДУЛЕМ ПРУЖНОСТІ (ПТМП)

2.1 Мета роботи

Ознайомитись з хімічним складом, фізичними властивостями сплавів з постійним температурним модулем пружності та методом визначення величини ПТМП при кімнатній та підвищених температурах.

2.2 Стислі теоретичні відомості

Механічні властивості конструкційних матеріалів: міцність, пластичність, твердість, модуль нормальної пружності та ін. є основними показниками, що визначають опір деталей механізмів і машин деформації та руйнуванню в процесі експлуатації. Основні показники механічних властивостей:

міцність - здатність матеріалу чинити опір деформуванню та руйнуванню - характеризується межами пружності σ_p , плинності σ_t , міцності σ_b ; розмірність МПа;

пластичність - властивість матеріалу необоротно змінювати свої розміри і форму без руйнування - характеризується відносним подовженням δ і відносним звуженням ψ ; розмірність %;

твердість - здатність матеріалу чинити опір проникненню в нього тіла з вищою твердістю (інтензора) - характеризується твердістю за Брінеллем HB, за Віккерсом HV, розмірність МПа; та за Роквеллом HRA, HRB, HRC (безрозмірні одиниці)

пружність матеріалу - характеризується модулем пружності (модулем Юнга) - це відношення напруги до викликаної пружної деформації:

$$E = \sigma / \varepsilon, \text{ МПа} \quad (2.1)$$

де E - модуль пружності, МПа;

σ - напруга, МПа;

ε - деформація в частках одиниці.

Модуль пружності обчислюють при розтягуванні зразка в зоні пружних деформацій за формулою:

$$E = \frac{\rho \ell}{\Delta \ell F}, \text{ МПа} \quad (2.2)$$

де ρ – величина навантаження на зразок, Н;

ℓ – робоча довжина зразка (відстань між точками до навантаження, мм);

$\Delta \ell$ - збільшення довжини зразка при навантаженні, мм;

F – площа поперечного перерізу зразка, мм² (діаметр зразка 10,0 мм).

Модуль пружності – характеризує опір матеріалу пружній деформації, його величина визначається силами міжатомної взаємодії. З підвищенням температури рухливість атомів зростає більшості металів і сплавів зростає, що призводить до зниження величини модуля пружності. В той же час для ряду приладів і машин потрібні сплави з постійним температурним модулем пружності в заданому інтервалі температур. Одним з таких приладів є всім добре відомі механічні часи, в котрих волоскові спіралі, що виготовлені з Fe-Ni-Cr сплаву, забезпечують похибку ходу часів не більше 0,3% С.

Сплави з заданими властивостями пружності називають елінварами. Вони, крім низьких значень ТКМП, повинні мати високий опір малим пластичним деформаціям і володіти релаксаційною стійкістю в умовах статичного і циклічного навантаження.

Рівень ТКМП чистого залізонікелевого сплаву навіть при невеликих коливаннях концентрації нікелю, яких не можна уникнути у сталеварному виробництві, стає нестабільним і зазнає значних змін. Легування хромом підвищує стабільність сплаву. Елінвар, що містить 36 % Ni і 12 % Cr, характеризується такими ж значеннями ТКМП, які чистий Fe-Ni, але він менш залежний від можливих відхилень у концентрації нікелю. Однак він має нижчі механічні властивості, які не можна поліпшити термічним обробленням через стабільність аустенітної структури. Крім того, температура Кюрі цього сплаву становить близько 100°C, що обмежує температурний інтервал його застосування.

Для підвищення температури Кюрі в елінварах збільшують концентрацію нікелю, а для поліпшення механічних властивостей додатково легують титаном, алюмінієм або берилієм і піддають подвійному гартуванню 900-950°C у воду та старінню при 600-700°C протягом 4 год (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 – Склад і властивості елінварних сплавів (ДСТУ 10994-74)

Марка сплаву	Масова частка елементів, %, інше - залізо				Механічні властивості після термооброблення			ТКЛР $\alpha \cdot 10^6 \cdot K^{-1}$	Температура експлуатації, °C
	Ni	Cr	Ti	Al	$\sigma_{0,005}$ МПа	δ , %	E, ГПа		
42НХТЮ	41,5-43,5	5,3-5,9	2,4-3,0	0,5-1,0	590-690	10-15	177-186	9,5	От-269 до +100
44НХТЮ	43,5-45,5	5,0-5,6	2,2-2,7	0,4-0,8	590-640	10-15	177-181	8,0	От-269 до +200
30Н25КТЮ	29,5-30,5	25,5-26,5Co	2,7-3,0	0,5-1,0	-	-	-	-	От-269 до +400

Підбір певного хімічного складу дозволяє розробити сплави, модуль пружності яких практично не залежить від температури. Сплави, які зберігають сталість модуля пружності в широкому температурному діапазоні, називають елінварами. Природа аномальної зміни ТКЛР інварних сплавів, так само як і модуля нормальної пружності, має феромагнітне походження.

У феромагнітних Fe-Ni сплавах інварного типу великий рівень об'ємної магнітострикції - збільшення об'єму за рахунок внутрішнього магнітного поля. При нагріванні відбувається зменшення магнітострикційного складника об'єму. Вище температури точки Кюрі магнітострикційні деформації повністю зникають у зв'язку з переходом металу в парамагнітний стан.

Температурна залежність модуля пружності ряду елінварних сплавів наведена на рис. 2.1. Елінварні сплави типу 42НХТЮ, 44НХТЮ, що дисперсійнотвердіють, застосовують для виготовлення пружних чутливих елементів прецизійних приладів: витратомірів, регуляторів швидкості та датчиків лінійних прискорень, динамометрів електронних ваг, волосяних спіралей годинникових механізмів.

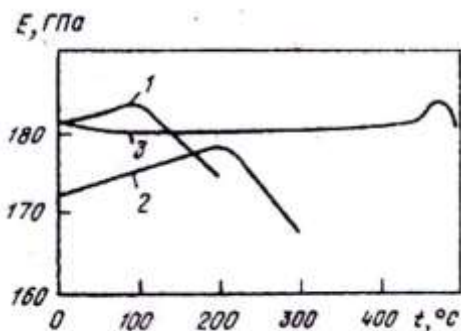


Рисунок 2.1 – Температурна залежність модуля пружності сплавів 42НХТЮ (1), 44НХТЮ (2) після гартування й старіння при 700°C (4 год) і сплава 30Н25КТЮ (3) після холодного деформування 50% і старіння при 550°C

Сплав 30Н25КТЮ відноситься до елінварів з найвищою точкою Кюрі (470°C). Завдяки цьому він зберігає температурну стабільність пружних властивостей і релаксаційної стійкості аж до 400°C. Сплав рекомендується застосовувати після низькотемпературного термомеханічного оброблення з наступним гартуванням і старінням. Враховуючи великий вплив попереднього оброблення на властивості сплаву, конкретний режим деформування і термічного оброблення підбирається для кожної партії сплаву залежно від заданих механічних властивостей. Високий запас пластичності в гарячому та холодному стані дозволяє виготовляти вироби складної форми.

Величина модуля нормальної пружності E визначається шляхом одновісного розтягування або стискання зразків для механічних випробувань. Навантаження на зразок прикладається в зоні пружних деформацій $\sigma < \sigma_{0,005}$, в умовах прямо пропорційної залежності між величинами навантаження і пружної деформації зразка. Слід зазначити, що на діаграмі розтягування відображається сумарна пружна деформація зразка і елементів випробувальної машини. Тому при визначенні модуля пружності необхідно робити виміри деформації зразка в чистому вигляді. Це завдання вирішується за допомогою тензодатчиків – металевого дроту або фольги з матеріалів, що змінюють свій електричний опір при деформації. Тензодатчики кріпляться на зразку, сигнал від них реєструється тензостанцією (тензометром) і перетворюється у величину деформації зразка.

2.3 Устаткування, інструменти, матеріали

1. Електрична тензостанція.
2. Тензодатчики з базою 30 мм.
3. Зразки елінварів $\varnothing 10$ мм, $\ell = 50$ мм.

2.4 Порядок виконання роботи

Зафіксувати тензодатчики на зразках сплавів 44НХТЮ і 30Н25КТЮ. Підключити тензодатчики до тензостанції. Установити зразок в захвати розривної машини. Здійснити навантаження на зразок в зоні пружних деформацій. Зафіксувати величини навантаження і деформації тензодатчика. Випробування виконати при заданих температурах: 20,100,200,300,400°C. Зафіксувати величину навантаження на зразок ρ , збільшення довжини зразка $\Delta\ell/\ell$ та величину модуля пружності сплавів при температурах випробувань (табл. 2.2).

Таблиця 2.2 – Результати досліджень

Сплав	30Н25КТЮ					44НХТЮ			
	20	100	200	300	400	20	100	200	300
Температура випробувань, °С									
ρ , к N	51,06	51,05	51,08	51,10	51,07	48,05	48,67	49,30	46,02
$\Delta\ell$, мм	0,1079	0,1080	0,1078	0,1077	0,1078	0,1070	0,1077	0,1076	0,1076
$\Delta\ell/\ell$									
E, МПа									

2.5 Зміст звіту

1. Короткий опис методу визначення.
2. Графічні залежності ПТМП від температури досліджень.
3. Висновки щодо використання досліджуваних сплавів.
4. Матеріали досліджень у вигляді табл. 2.2.

Лабораторна робота № 3

3 ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ НАНОМАТЕРІАЛИ ТА ІЗОЛЯТОРИ

3.1 Мета роботи

Ознайомитись з хімічним складом, структурою, властивостями та галузями використання електротехнічних макро- і наноматеріалів.

3.2 Загальні відомості

3.2.1. Електричні властивості. Сьогодні неможливо уявити наш - світ без електрики. Проблемами отримання великих кількостей електричної енергії, - передачі цієї енергії на далекі відстані і розподілу її між споживачами займається, галузь електротехніки - електроенергетика. Розвиток електроенергетики йде шляхом створення великих електростанцій (теплових, гідравлічних, атомних, вітрових), об'єднаних між собою високовольтними лініями в електроенергетичні системи, поліпшення техніко-економічних показників для виробництва, перетворення і . передачі енергії (високовольтні лінії, генератори, трансформатори, високовольтні вимикачі, кабелі тощо).

При передачі електроенергії в якості провідників зазвичай використовуються матеріали, що володіють високою електропровідністю. В цілому, електрична провідність - це здатність речовини проводити постійний електричний струм під дією електричного поля, що не змінюється в часі. Види електропровідності: електронна (у металів і провідників), іонна (у, електролітів), змішана - електронно-іонна (у плазми).

Відповідно до закону Ома: $I = U/R$, де I - сила струму на ділянці електричного кола, ампер; U - різниця потенціалів або електрична напруга на цій ділянці, вольт; R - омичний опір ділянки, Ом; при передачі електричного струму на відстань його втрати будуть тим більше, чим вище опір R і довжина ділянки L . Тому в якості провідників знаходять застосування матеріали, що володіють високою електропровідністю, яка вимірюється в сіменсах См.

Сіменс - одиниця електричної провідності - дорівнює провідності ділянки електричного кола опором 1 Ом. Питома провідність вимірюється в Ом/м.

Ом дорівнює електричному опору ділянки електричного кола, на якому при силі постійного струму 1 А виникає напруга 1 В (вольт).

Найбільш високу електропровідність мають срібло – 62×10^6 , мідь - $58,8 \times 10^6$, золото - $43,5 \times 10^6$, алюміній - $38,2 \times 10^6$ См/м.

Залежно від електричної провідності σ розрізняють провідники ($\sigma > 10^6$ См/м), напівпровідники ($\sigma = 10^8 - 10^6$ См/м) і діелектрики ($\sigma < 10^8$ См/м).

Всі провідники мають певний опір R і при проходженні електроструму, відповідно до закону Джоуля-Ленца, в них виділяється тепло:

$$Q = I^2 R t \text{ (Дж)} \quad (3.1)$$

де I – сила струму, А;

t – час, с;

Q – кількість тепла, Дж.

3.2.2. Зонна діаграма. Характерною властивістю металів є висока електрична провідність, обумовлена спрямованим перенесенням їх електронів в електричному полі. Ряд твердих тіл з молекулярними, іонними або ковалентними зв'язками є діелектриками. Їх електрична провідність на 20-30 порядків нижча за електричну провідність металів. Велика кількість твердих тіл за електричною провідністю займає проміжне положення між металами і діелектриками. Їх відносять до напівпровідників. При дуже низьких температурах напівпровідники не проводять електричний струм, тобто є типовими діелектриками. З підвищенням температури їх електрична провідність зростає. Теорія повинна задовільно пояснювати істотні відмінності в електричних властивостях різних твердих тіл.

Внаслідок зближення атомів в кристалі зовнішні оболонки різних атомів можуть перекриватися. Електрони зовнішніх оболонок, званих валентними, належать усім атомам кристалічної ґратки одночасно. А енергетичні спектри електронів окремих атомів перетворюються на електричний спектр електронів в твердому тілі.

Рівні енергії електронів в кристалах, розщеплюючись, утворюють енергетичні зони дозволених і *заборонених* енергій. На енергетичній шкалі виникають цілі області значень енергії, які можуть мати електрони, в кристалі. Таким чином, якщо для ізольованого атома характерні значення енергій, заборонені для окремих електронів, то в кристалах виникають цілі заборонені зони, а енергетичний спектр має зонну структуру. На рисунку 3.1 зображена спрощена зонна діаграма.

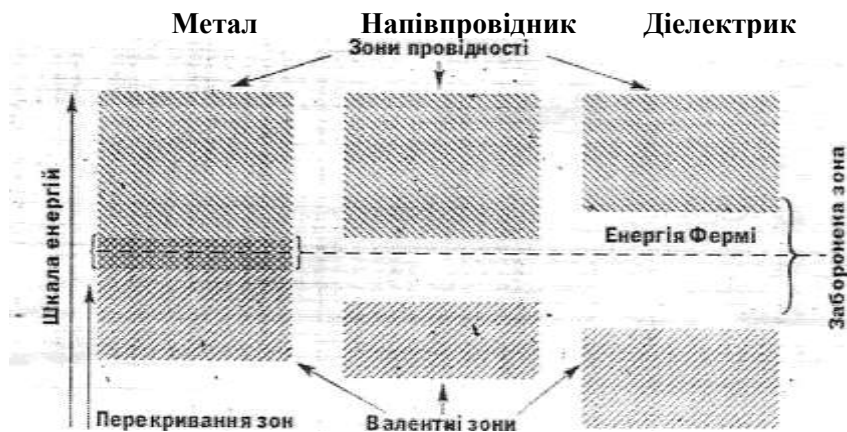


Рисунок 3.1 Спрощена зонна діаграма

Відмінності у властивостях різних твердих кристалічних тіл пов'язані, з різною структурою енергетичного спектру електронів, тобто різною шириною дозволених і заборонених енергетичних зон, а також характером їх заповнення електронами. Дозволені зони від енергетичних рівнів електронів внутрішніх оболонок атомів завжди повністю заповнені. Ступінь заповнення валентної зони, утвореної від енергій валентних атомів, залежить від хімічної природи цих атомів, типу кристалічної структури та інших чинників.

Усі метали є хорошими *провідниками*.

В окремих видів твердих тіл виділяють напівметали (As, Sb, Bi), оскільки ним властиве мале перекриття зон. Останнє обумовлює електропровідність нижчу, ніж у металів.

Діелектриками є тверді тіла, в яких валентна зона і зона провідності не перекриваються: при 0 К валентна зона в них повністю

заповнена, вище неї розташовується зона заборонених енергій та зона провідності (вони порожні), а заборонена зона має велику ширину - до 10 еВ.

Напівпровідниками є тверді тіла, в яких зона провідності і валентна зона в нульовому стані також не перекриваються, але відстань між ними на енергетичній шкалі складає менше 3,5 еВ (за деякими даними - менше 2,0 еВ). Таким чином, напівпровідники відрізняються від діелектриків меншою шириною забороненої зони (еВ), наприклад, у Се - 0,74; Si - 0,21; (GaAs - 1,5. Усі ці кристали в чистому вигляді при абсолютному нулі є ізоляторами, але з підвищенням температури набувають електропровідність.

3.2.3 Електричні властивості вуглецевих нанотрубок. Нанотрубки демонструють цілий спектр найнесподіваніших механічних, електричних, магнітних, оптичних властивостей. Наприклад, в залежності від конкретної схеми згортання графітової площині, нанотрубки можуть бути і провідниками, і напівметалами, і напівпровідниками. У них спостерігається і надпровідність. Як відомо, провідність звичайного дроту обернено пропорційна його довжині і прямо пропорційна поперечному перерізу, а провідність провідної нанотрубки не залежить ні від її довжини, ні від її товщини. Вона дорівнює так званому кванту провідності – граничному значенню провідності, що відповідає вільному переносу електронів по всій довжині провідника. При цьому спостерігаємо, при звичайній температурі значення щільності струму в провідній нанотрубці на два порядки перевершує досягнуту зараз щільність струму в об'ємних надпровідниках.

Внаслідок малих розмірів НТ їх питомий електричний опір (p) вдалося виміряти тільки в 1996р. Виявилось, що p може набувати значень від $5 \cdot 10^8$ до $0,008 \text{ Ом} \cdot \text{м}$. Таким чином, мінімальна величина p на порядок менше, ніж у графіту. Такий розкид значень не повинен дивувати, оскільки трубки (і одношарові, і багатошарові) можуть мати як металеву, так і напівпровідникову провідність. З іншого боку, опір індивідуальних нанотрубок виявляється значно нижче, ніж підвідних доріжок і безпосередніх контактних переходів. У 2001 р. вдалося провести вимірювання на багатошарових трубках діаметром 8;6 нм, які показали, що нанотрубки з мінімальним опором $p = 5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ можуть пропускати жадливу щільність струму $\sim 1,8 \cdot 10^{10} \text{ А/см}^2$. При

температурі 250°C такий струм зберігався протягом, двох тижнів (334 год.) без будь-якої деградації трубки за рахунок електроміграції.

У дослідях використовувалися вольфрамові контакти, нанесені електронно-променевим способом, поперечний переріз яких було на два порядки більше, ніж у трубок.

Слід нагадати, що провідники з високопровідних чистих металів (Au, Ag, Cu) при пропусканні електричного струму щільністю вже 10^6 А/см² руйнуються через джоулев нагрів і електроміграцію атомів. Таким чином, провідні нанотрубки в якості провідників в наноелектроніці дозволять підводити струми величезної щільності - на три-чотири порядки більше, ніж звичайні провідники, не нагріваючись при цьому.

3.3 Устаткування, інструменти, матеріали

1. Прилад електровимірювальний.
2. Щит електричний з джерелом змінного і постійного струму.
3. Дріт міді, алюмінію, сталі.
4. Діелектрики (пластик, гума).

3.4 Порядок виконання роботи

1. Ознайомитися з обладнанням.
2. Виконати вимірювання основних характеристик електричного струму з використанням провідників, напівпровідників та діелектриків.

1.5 Зміст звіту

1. Навести перелік основних характеристик електричного струму.
2. Надати характеристику зонної діаграми електропровідності.
3. Охарактеризувати електропровідність нанотрубок в порівнянні з металевими провідниками електричного струму.

Лабораторна робота № 4

4 МАГНІТНІ НАНОМАТЕРІАЛИ

4.1 Мета роботи

Вивчити класифікацію та типи магнітних наноматеріалів.

4.2 Загальні відомості

4.2.1. Основні визначення. *Магнетизм* (від грец. *magnētis* - магніт) – сукупність явищ, пов'язаних з так званою магнітною взаємодією, яка в макроскопічних масштабах проявляється між електричними струмами, між струмами і магнітами (тобто тілами, що володіють магнітним моментом) і між магнітами. Ця взаємодія здійснюється за допомогою магнітного поля. Всі речовини в тій чи іншій мірі володіють магнітними властивостями (див. Магнетика), тому що електрони, протони і нейтрони, з яких побудовано атоми, володіють магнітними моментами. Залежно від природи носіїв магнетизму і характеру їх взаємодій розрізняють магнетизм слабовзаємодіючих частинок (діамагнетизм і парамагнетизм) і магнетизм речовин з атомним магнітним порядком (ферромагнетизм, антиферромагнетизм і феримагнетизм). Магнітні властивості речовин пояснюються на підставі законів квантової механіки. Магнетизм проявляється у всіх фізико-хімічних процесах, що відбуваються в речовині. Магнітні поля існують у багатьох космічних тіл (зірок Сонця, ряду планет Сонячної системи) і в космічному просторі. Ці поля впливають на рух заряджених частинок і визначають найважливіші астрофізичні і геомагнітні явища (сонячні спалахи, земні магнітні бурі, коливання радіопрозорості атмосфери і т. ін). Магнітні властивості ряду речовин широко використовуються в електро- і радіотехніці, приладобудуванні, автоматиці, обчислювальній техніці і телемеханіці, в морській та космічній навігації, в геофізичних методах розвідки корисних копалин, для контролю якості металевих виробів (магнітна дефектоскопія).

Вивчення магнітних властивостей речовин дозволяє досліджувати структуру різних тіл і механізм процесів, які відбуваються в них.

Залежно від знака та ступеня магнітної сприйнятливості матеріалів розрізняють діаманетики, парамагнетики і феромагнетики.

Діаманетики мають від'ємну магнітну сприйнятливість. Вони намагнічуються протилежно прикладеному магнітному полю і у такий спосіб послабляють його. До діаманетиків відносяться напівпровідники (Si, Ce), діелектрики (полімери), ряд металів, таких як Be, Cu, Ag, Pb.

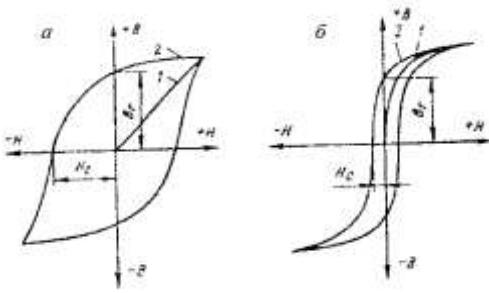
Парамагнетики характеризуються слабкою намагніченістю під дією зовнішнього поля. До парамагнетиків відносяться K, Na, Al, а також такі перехідні метали, як Mo, W, Ti.

Феромагнетики мають високу магнітну сприйнятливість. З усіх металів тільки чотири: залізо, кобальт, нікель і гадолій - мають високі феромагнітні властивості.

Площа усередині гістерезисної петлі феромагнетика характеризує енергетичні втрати на гістерезис або перемагнічування.

Для феромагнітних матеріалів основними характеристиками є залишкова індукція B_r , коерцитивна сила H_c і магнітна проникність $\mu = B/H$. Залишковою індукцією, вимірюваної в теслах ($1 \text{ Тл} = 10^4 \text{ Гаусс}$), називають магнітну індукцію, що залишається в зразку після його намагнічування та зняття магнітного поля. Коерцитивною силою, вимірюваної в А/м, називають напруженість магнітного поля зворотного знака, яка повинна бути прикладена до зразка для його розмагнічування. Магнітна проникність m , вимірювана в Генрі на метр ($1 \text{ Гн/м} = 10^7/4\pi \cdot \text{Гс/Е}$), характеризує інтенсивність намагнічування і визначається, як тангенс кута нахилу до первинної кривої намагнічування $B = f(H)$.

Залежно від форми гістерезисної кривої та значень основних магнітних характеристик розрізняють магнітотверді та магнітом'які сплави (рис. 4.1). Магнітотверді сплави (рис. 4.1, а) характеризуються широкою петлею гістерезису, високим значенням коерцитивної сили H_c і застосовуються для виготовлення постійних магнітів. Магнітом'які сплави працюють в умовах магнітних полів, що циклічно змінюються, і безперервного перемагнічування. Вони, навпаки, мають вузьку петлю гістерезису, малі значення H_c і характеризуються невеликими втратами на гістерезис (рис. 4.1,б). З них виготовляють сердечники трансформаторів, електродвигунів і генераторів, деталі слабкострумової техніки, тобто такі вироби, які піддаються багаторазовому змінному намагнічуванню.



а – магнітотверді матеріали; б – магнітом'які матеріали; 1 – первинна крива намагнічування; 2 – гістерезисна крива намагнічування

Рисунок 4.1 – Залежність магнітної індукції B від напруженості магнітного поля H

Для виготовлення виробів, що працюють в умовах магнітного гистерезису, застосовується трансформаторна сталь з вмістом 2,8-4,5 %: Si і до 0.06 % C. Сталь відрізняється високою магнітною проникністю і низькою коерцитивною силою. Застосовується для виготовлення осердя трансформаторів, електромагнітів і реле, в електричних машинах і т.п.

Крім компактних матеріалів, таких, як електротехнічні сталі та ін. сплави, все більш широке застосування знаходять наноматеріали у вигляді композитів і аморфних сплавів.

4.2.2 Фізичні та магнітні властивості наноматеріалів.

Порівняння інших фізичних властивостей наноматеріалів показує, що вони істотно, відрізняються від властивостей крупнокристалічних матеріалів (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 Фізичні властивості металів в наноструктурному (НС) і крупнокристалічному (КК) станах

Властивості	Матеріал	Значення	
		НС	КК
Температура Кюрі, К	Нікель	595	631
Намагніченість насичення, $A \cdot m^2/kg$	Нікель	31,1	56,2
Температура Дебая, К	Залізо	240	467
Коефіцієнт дифузії, m^2/c	Мідь в нікелю	$1 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-10}$
Межа розчинності при 293 К, %	Вуглець в α -залізі	1,2	0,06
Модуль Юнга, ГПА	Мідь	115	128

Для прикордонної області.

У наноструктурних ферромагнітних матеріалах, в яких розміри зерен стають порівнянними з розмірами доменів, істотно (в 10 разів) зростає коерцитивна сила, а доменна структура за своїм характером відрізняється від структури в звичайних матеріалах. В об'ємних наноструктурних кремнії і германії змінюються оптичні властивості.

Вельми істотно можуть змінюватися магнітні властивості наночастинок в порівнянні з масивним матеріалом. Це видно з зіставлення властивостей масивного матеріалу і наночастинок з цього матеріалу на прикладі ряду металів:

	Масив	Наночастинки
Na, R, Rh, Pd	Парамагнетик	Ферромагнетик
Fe, Co, Ni, Cd, Tb	Ферромагнетик	Супермагнетик
Cr	Антиферромагнетик	Порушений парамагнетик

Як відомо, за магнітними властивостями речовини підрозділяються на діамагнетики (наприклад, Cu, Ag, Au), парамагнетики (Pd, Ti, Zr), ферромагнетики (Fe, Ni, Co). Розмір зерна впливає на магнітні властивості матеріалів, що представляє особливий інтерес для високощільного запису і зберігання інформації. На рис. 4.2 представлено вплив виду, структури і розміру зерна на коерцитивну силу H_c , індукцію насичення B_s і магнітну насичуваність μ ряду ферромагнітних матеріалів. З представлених даних видно, що за цими показниками як аморфні, так і нанокристалічні сплави істотно перевершують Mn–Zn ферити, крем'яністі сталі (залізо) і Fe–Co сплави.

4.2.3 Магнітні нанокompозити. В даний час виробники проявляють підвищений інтерес до композитних магнітів, які забезпечують підвищення рівня технічних параметрів магнітних систем при одночасному зменшенні їх габаритів. Перш за все, нові магнітні матеріали застосовуються в малогабаритних, надшвидкісних електродвигунах і генераторах для авіакосмічної, автомобільної і приладобудівної галузей. Так, з використанням ефекту Виганда були створені магнітні мікрокомпозитні матеріали на основі сплавів «Co-Fe-Nb» і «Fe-Ni». Отримання бістабільного магнітного дроту полягає в тому, що заготовку, що складається з магнітом'якого осердя і магнітонапівжорсткої оболонки, піддають обтисненню і волочінню.

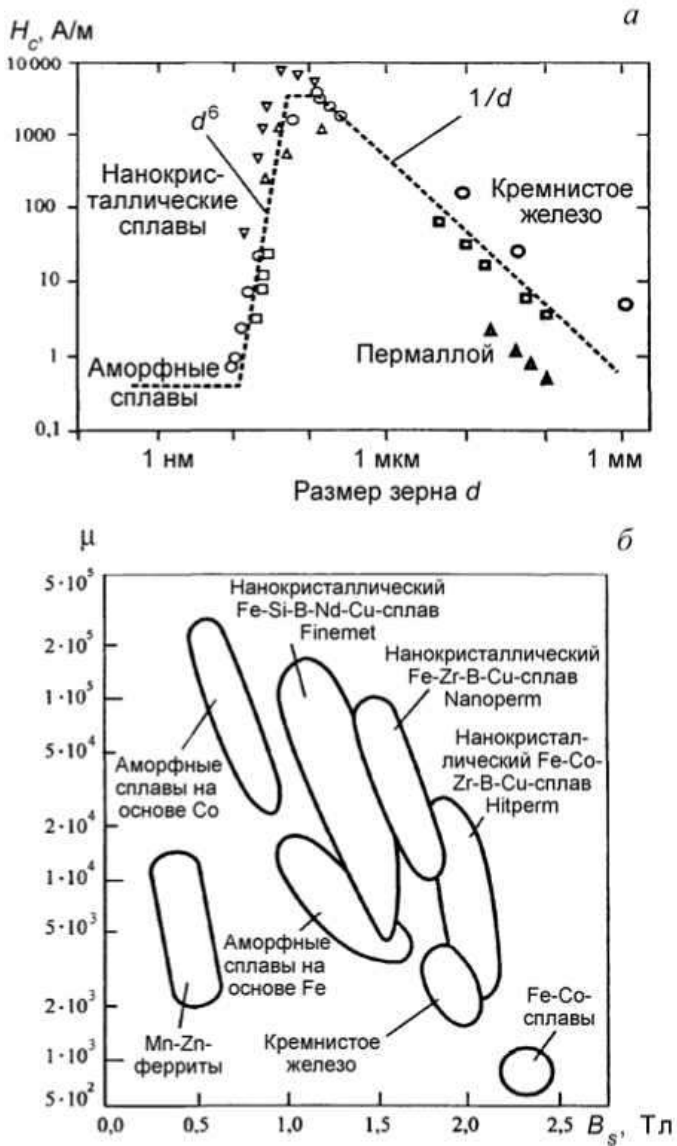


Рисунок 4.2 – Вплив структури і розміру зерна на коерцитивну силу H_c (а), індукцію насичення B_s і магнітну насичуваність μ (б) при $f=1$ кГц ряду сучасних феромагнітних матеріалів

Потім її відпалюють при температурі 1000...1200°C, проводять волочіння до кінцевого діаметра 0,1...0,3 мм і піддають деформації. Деформація полягає в розтягуванні зусиллям 5...10 кг/мм² і крученні з щільністю прокручування 2...5 об/см. В результаті такої обробки петля гистерезису дроту набуває дві ділянки зі стрибкоподібною зміною намагніченості при значеннях зовнішнього магнітного поля.

При перемагнічуванні бістабільного магнітного дроту зовнішнім полем в зчитувальній котушці, розміщеній на дроті, наводиться імпульс електрорушійної сили, що відповідає основному або додатковому стрибку намагніченості. Розроблена і запатентована технологія отримання нанокристалічних магнітних матеріалів методом відцентрового розпилення розплаву. Нанокристалічні магнітні матеріали перевершують відомі ферити барію і стронцію по магнітній енергії в 6 - 8 разів.

4.3 Устаткування, інструменти, матеріали

1. Магніти з магнітом'яких та магнітотвердих сплавів;
2. Магніти мікро- та нанокомпозитні.
3. Магнітні катушки.
4. Амперметр;
5. Батарея постійного струму;
6. Стрілка компаса;
7. Плотний папір;
8. Залізний порошок.

4.4 Порядок виконання роботи

1. Ознайомитися з магнітними властивостями (силою магнітного поля) різних магнітів.
2. З допомогою паперу і залізного порошку відтворити структуру магнітного поля.
3. Дослідити вплив напрямку переміщення постійного магніту в катушці з дротом на напрям електричного струму в дроті.

4.5 Зміст звіту

1. Навести перелік основних властивостей магнітних матеріалів.
2. Надати характеристику діамагнетиків і парамагнетиків.
3. Навести перелік магнітних сплавів, мікро- і наноконпозиційних магнітних матеріалів.

4 РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Куцова В.З., Котова Т.В., Аюпова Т.А. Наноматеріали та нанотехнології. Навч. посібник. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2013 – 103с.
2. Большаков В.І., . Куцова В.З., Котова Т.В. Наноматеріали і нанотехнології: монографія. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2016 – 220с.
3. Солнцев Ю.П., Беліков С.Б., Волчок І.П., Шейко С.П. Спеціальні конструкційні матеріали: Підручник для вищих навчальних закладів. - Запоріжжя: Валпіс – Поліграф. – 2010. – 536 с.