

**МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИИ
СОВРЕМЕННЫХ И ПЕРСПЕКТИВНЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

МАТЕРИАЛЫ

Металлы и сплавы на их основе

Общие свойства:

- пластичность,
- высокая электропроводность
- (снижающаяся с ростом температуры и при введении примесей)
- высокая теплопроводность

Черные (сплавы Fe-C):

стали (0.02-2.24%C)
чугуны (2.14-6.67%C)

Цветные (Al, Cu, Zn, Ni, и т.д.)

Сплавы:
Дюралю (Al+Cu+Mg+Mn)
латуни (Cu+Zn)
Бронзы (Cu+различные элементы)
и др.

Тугоплавкие (W, Ti, Ta, Mo, Nb)

Редкие и редкоземельные
(Zr, Hf, Re, лантаноиды и др.)

Благородные (Au, Pt, Ag)

Радиоактивные (U, Pu, Cs и др.)

Неметаллические неорганические

Общие свойства:

- твердость, хрупкость
- низкая электропроводность

Оксидные

(SiO₂, Al₂O₃,
смешанные природные
оксиды и др.)

Керамика

(спекаемые оксиды
и силикаты)

Вяжущие

(цемент, бетон)

Тугоплавкие

(Карборунд SiC,
АШВ (BN),
бориды и др.)

Полупроводники

Si, Ge, GaAs
АШВ — халькогениды
ZnS, ZnSe, CdTe и др.)

Рост электропроводности
с увеличением температуры
и при введении примесей

Пигменты (на основе TiO₂, ZnO
и др.)

Неметаллические органические

Полимеры

(высокомолекулярные
соединения)

макромолекулы $-(R-R)-_n$

n — до ~ 1000000

полиэтилен

$-(CH_2-CH_2)-_n$

полипропилен

$-(CH_2-CH)-_n$



поливинилхлорид

$-(CH_2-CHCl)-_n$

полиэтилентерефталат

фторполимеры

полиуретаны и др.

Материалы на основе полимеров

Пластмассы

(полимер-связующее
+ наполнитель
+ пластификаторы
+ стабилизаторы
+ красители)

Резины

Вулканизированные
каучуки с пространственной
сеткой связей -R-S-R-

Лакокрасочные материалы

Композиционные
(матрица - основа
+ наполнитель)

Сочетание свойств
двух классов
материалов

На основе
неорганических
соединений
(металлокерамика,
стеклокерамика)

На основе
органических
соединений
(химволокно,
смолы)

Нanomатериалы
(размер частиц
вещества или
наполнителя в
матрице < ~ 100 нм)
Сильная
зависимость свойств
вещества от размера
частиц за счет
большой доли
поверхностного
слоя с измененными
свойствами)

Клеи

Материаловедение — наука, устанавливающая связь между составом, структурой и свойствами материалов и устанавливающая закономерности их изменения при тепловых, химических, механических, электрических и других воздействиях

Физика, химия



Разработка, усовершенствование и оптимизация материалов с заданными свойствами для конкретных применений

Окружающая среда

Разрушительные воздействия:

- механические
- термические
- химические
- радиационные

Материал

Общие требования к материалам в зависимости от конкретных условий применения

1. Физико-механические свойства - прочность (на растяжение, сжатие, изгиб, кручение, ударопрочность), твердость, пластичность, износостойкость
2. Химическая (коррозионная) стойкость
3. Термостойкость
4. Устойчивость к воздействию электрических и магнитных полей, радиационная стойкость
5. Долговечность, стабильность сохранения свойств

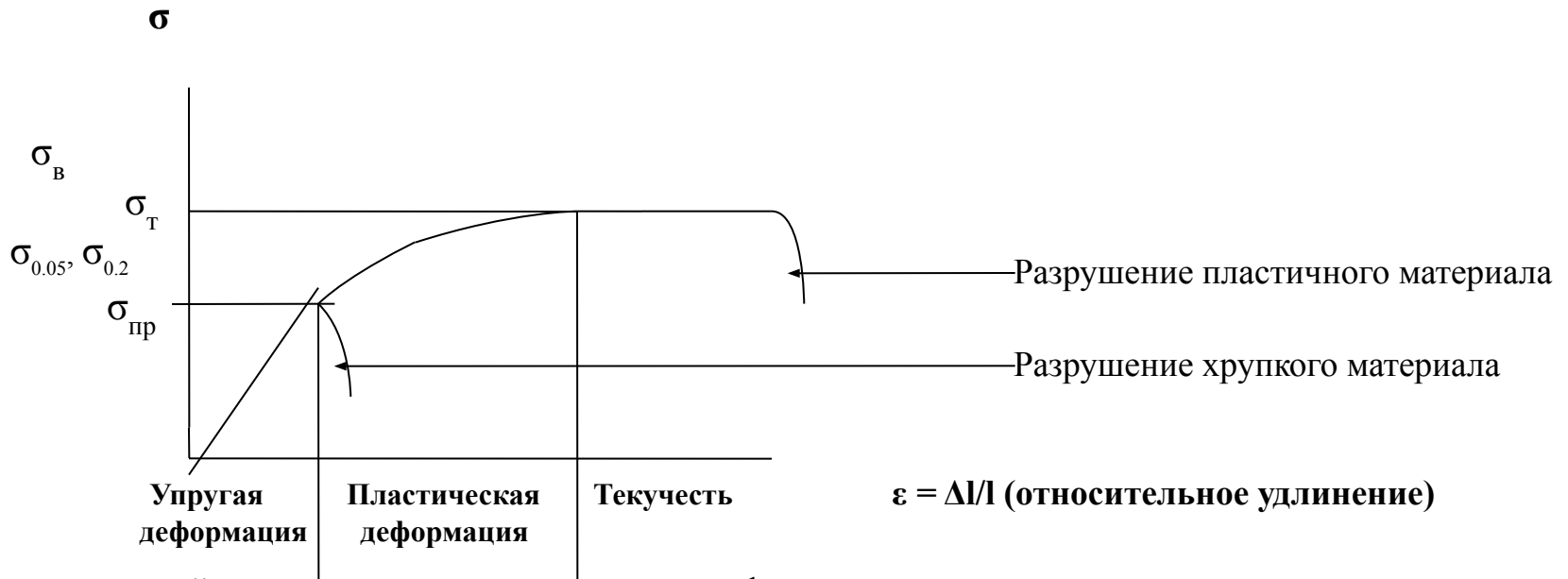
Специфические требования к материалам в зависимости от конкретного назначения

- Физико-механические свойства
- Термические свойства (температурный диапазон сохранения требуемых свойств, теплопроводность, теплоизолирующие свойства, коэффициент термического расширения)
- Электрические свойства (электропроводность, электрическое сопротивление, диэлектрическая проницаемость, напряжение пробоя)
- Магнитные свойства (магнитная проницаемость, магнитная коэрцитивная сила)
- Оптические свойства (пропускание, поглощение, отражение, рассеяние или излучение электромагнитных колебания в заданных диапазонах длин волн)
- Виброакустические свойства (способность к распространению или подавлению акустических колебаний)
- Способность к преобразованию различных видов энергии
(термо-, фото-, пьезо-, пироэлектрические; электро- и магнитострикционные и т.д.)

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Прочность — свойство материалов сопротивляться разрушению или пластической деформации под действием внешней нагрузки (растяжение, сжатие, изгиб, кручение)

Характеристика — временное сопротивление (предел прочности при разрушении) σ_B
 $\sigma = F/S$ (отношение величины прикладываемой нагрузки к площади сечения образца)



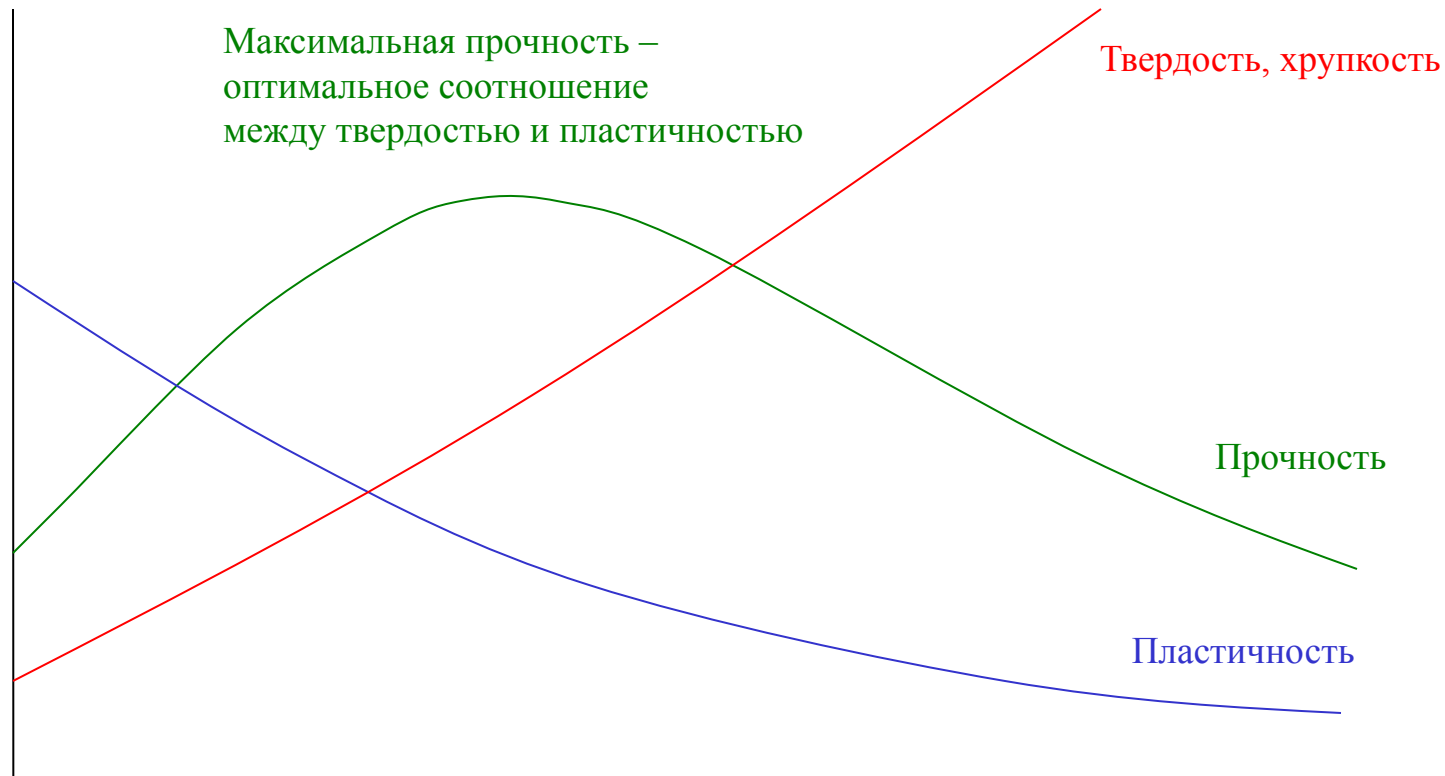
Твердость — свойство материалов сопротивляться деформированию или разрушению при местном воздействии. Испытания — вдавливание стандартного индентора и измерение характеристик отпечатка

HB — твердость по Бринеллю (индентор — стальной шарик),

HRC — твердость по Роквеллу (индентор — алмазный конус)

Пластичность — свойство твердых материалов изменять без разрушения форму и размеры под влиянием внешней нагрузки или внутренних напряжений, устойчиво сохраняя образовавшуюся форму и размеры после прекращения этого влияния. Характеристика — максимальное относительное удлинение перед разрушением

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА МАТЕРИАЛА НА ЕГО ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА



Чистый металл
металлическая связь
(ненасыщенная,
образованная
делокализованными
электронами)
высокая пластичность,
низкая твердость

Содержание примесей, образующих фазы с ковалентной связью
(насыщенной, жестко соединяющей соседние атомы)
интерметаллиды, карбиды, оксиды и т.д.
Рост твердости и хрупкости, снижение пластичности

Общие подходы к повышению прочности

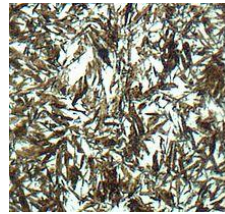
1. Оптимизация состава
2. Обеспечение химической и структурной однородности
3. Снижение размера повышение однородности зерен (кристаллитов)
4. Формирование дополнительных мелкодисперсных фаз, заполняющих межкристаллитные пустоты
5. Модифицирование поверхностного слоя - химико-термическая обработка
цементация — насыщение поверхностного слоя углеродом и карбидами;
азотирование нитроцементация, цианирование — одновременное насыщение C и N, диффузионная металлизация — насыщение металлами (алитирование, хромирование и т. д.) с образованием высокотвердых (повышение твердости без роста хрупкости в объеме) и высокопрочных фаз
6. Разработка композиционных материалов (сочетание вязкости и пластичности полимерной матрицы и высокой твердости наполнителя)

Термическая обработка

Совокупность операций нагрева, выдержки при заданной температуре и охлаждения с определенной скоростью сплавов, находящихся в твердом состоянии, с целью изменения их структуры и получения необходимых свойств (прочность, твердость и др.), а также снятия внутренних напряжений.

Виды термообработки:

Закалка – нагрев до перехода из двухфазного состояния в однофазное с последующим **быстрым охлаждением** со скоростью выше критической. Образование пересыщенных твердых растворов – *мартенсит* (пересыщенный твердый раствор углерода в сталях или особая фаза в других сплавах) с плотноупакованной игольчатой, пластинчатой, реечной или пакетной структурой, обеспечивающая упрочнение



- *постепенный распад пересыщенных твердых растворов (старение сплавов)* с выделением мелкодисперсных упрочняющих фаз

Отпуск – нагрев до температуры ниже точки перехода в однофазное состояние с последующе выдержкой при этой температуре и охлаждением (обычно на воздухе). Снятие остаточных внутренних напряжений после закалки, повышение пластичности (возрастает с ростом температуры отпуска), снижение твердости.

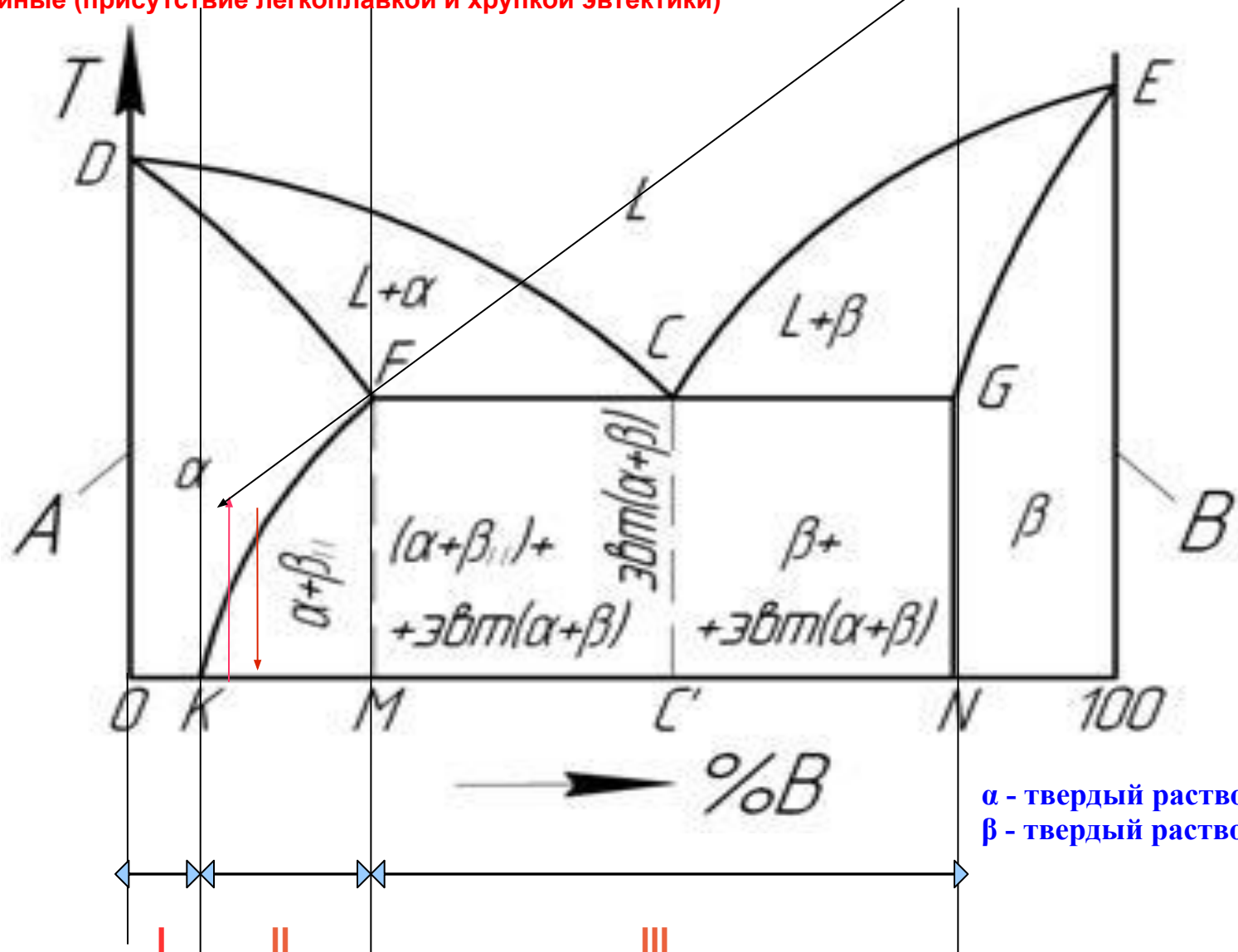
Отжиг (диффузионный, рекристаллизационный, изотермический и т.д.) – нагрев до определенной температуры с последующим **медленным охлаждением** (вместе с печью) для повышения однородности сплава, снятия внутренних напряжений, улучшения перерабатываемости.

Классификация сплавов по способам переработки

I — деформируемые не упрочняемые термообработкой (однофазные при всех температурах)

II — деформируемые упрочняемые термообработкой (нагрев выше линии максимальной растворимости KF с переходом из двухфазного в однофазное состояние)

III — литейные (присутствие легкоплавкой и хрупкой эвтектики)



НОВЫЕ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С НАИЛУЧШИМИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Мартенситностареющие стали – H12K12M10TЮ, H12K8M4Г2, H16K15B9M2, H18K12M3T2 и др.

Прочность σ_s - до 3500 МПа;

$\sigma_{0,2} \sim 800-1100$ МПа;

Относительное удлинение $\delta \sim 15-20\%$;

максимальное относительное сужение $\psi \sim 50-80 \%$;

Ударная вязкость KCV $\sim 1,5-3$ МДж/м².

безуглеродистые комплексно легированные сплавы на железной основе, у которых определенное сочетание легирующих элементов обеспечивает формирование в процессе соответствующей термической обработки пластичной матричной фазы — мартенсита замещения, армированной дисперсными высокопрочными, равномерно распределенными частицами интерметаллидных фаз.

Основа - безуглеродистый железоникелевый мартенсит (8—20 % Ni). Высокая концентрация никеля обеспечивает устойчивость переохлажденного аустенита сталей этого класса, способствует формированию в них при закалке мартенситной структуры, в том числе и при условии замедленного охлаждения. Никель повышает растворимость многих элементов замещения в аустените и уменьшает их растворимость в мартенсите, благодаря чему закалкой можно зафиксировать сильно пересыщенный α -твердый раствор (мартенсит замещения), способный к интенсивному дисперсионному твердению при старении.

Дисперсионное твердение железоникелевого мартенсита вызывают титан, бериллий, алюминий, марганец, ванадий, молибден, вольфрам, ниобий, тантал, кремний и другие элементы, характеризующиеся ограниченной растворимостью в α -Fe (рис. слева), причем наибольшее упрочнение при старении (в условиях равной атомной концентрации) обеспечивают те из них (титан, алюминий, бериллий), равновесная концентрация которых в мартенсите минимальна.

Никель (а в некоторых сталях и кобальт) способствуют увеличению объемной доли выделяющихся при старении упрочняющих фаз и тем самым повышают эффективность процесса дисперсионного твердения. Положительное влияние кобальта в мартенситно-стареющих сталях обусловлено также формированием в мартенситной матричной фазе при старении упорядоченных областей, являющихся дополнительным фактором упрочнения. Хром в мартенситно-стареющих сталях способствует повышению их коррозионной стойкости и одновременно вызывает дополнительное упрочнение при старении.

Быстрорежущие стали

Высоколегированные тугоплавкими карбидообразующими элементами (W, Mo, V и др.)

~ 0,7-1,2%С, основной ЛЭ — W, дополнительные ЛЭ — Mo, Co, V

P19 — содержит ~19%W

P6M3 — ~6% W, ~3% Mo.

P10K5Φ5 — ~10%W, ~5%Co, ~5%V

Твердость HRC ~ 65-70; рабочая температура до ~600°C, скорость резания >40-50 м/мин

Твердые (металлокерамические) сплавы

Композиционные материалы на основе карбидов вольфрама, титана и тантала и др. в матрице (связке) кобальта (нейтральный элемент по отношению к углероду, не образующий карбидов и не разрушающий другие элементы), режущий — никеля или сплава никеля с молибденом

изготавливают путем спекания смеси порошков карбидов и кобальта. Порошки предварительно изготавливают методом химического восстановления (1-10 мкм), смешивают в соответствующем соотношении и прессуют под давлением 20—30 МПа, а затем спекают в формах, соответствующих размерам готовых пластин, при температуре 1400—1500 °С, в защитной атмосфере.

Однокарбидные (вольфрамовые) BK(%Co), остальное — WC BK2...BK25,
например BK10 (победит) ~90% WC + ~10%Co

Двухкарбидные (титано-вольфрамовые) T(%TiC)K(%Co), остальное — WC
например T5K10 — ~85%WC + ~5% TiC + ~10%Co

Трехкарбидные (титанотанталовольфрамовые) TT(%TiC+%TaC)K(%Co)
например TT7K12 — ~81%WC + ~7%(TiC+TaC) + ~19%Co

Твердость HRA ~80-90, термостойкость до 900-1100°C, прочность на изгиб $\sigma_{\text{н}}$ до 2500 МПа,

Износостойкие материалы

Шарикоподшипниковые стали марок ШХ6, ШХ9, ШХ15, ШХ15СГ применяются для изготовления колец, шариков и роликов подшипников качения. Высокое содержание углерода (0,95-1,15%) и хром, среднее содержание которого указано в марке в десятых долях процента, обеспечивают их высокую твердость. Кроме того, хром увеличивает прокаливаемость стали. Окончательной термической обработкой является [закалка](#) с температур 830-880°C (в зависимости от марок стали) в масле и низкотемпературный отпуск при 150-160°C на твердость не ниже 61-65 HRC₃.

Структура стали после окончательной термической обработки — мелкоигльчатый мартенсит с равномерно распределенными округлыми включениями карбидов (Fe, Cr)₃C.

Для изготовления деталей, работающих в условиях высоких давлений, ударных нагрузок с одновременным истиранием (трамвайные и железнодорожные стрелки и крестовины, гусеничные траки, звездочки, детали дробильных установок и др.) используется сталь 1

Стали с высоким содержанием марганца (например 110Г13). Структура этой стали — высокоуглеродистый аустенит, легированный марганцем. Этот аустенит в условиях трения скольжения при больших удельных нагрузках и ударах наклёпывается и твердость стали повышается до 45-48 HRC₃ при сохранении других свойств.

Локальное упрочнение в месте механического воздействия за счет распада метастабильных фаз (аустенита и др. пересыщенных твердых растворов) с образованием мелкодисперсных упрочняющих фаз)

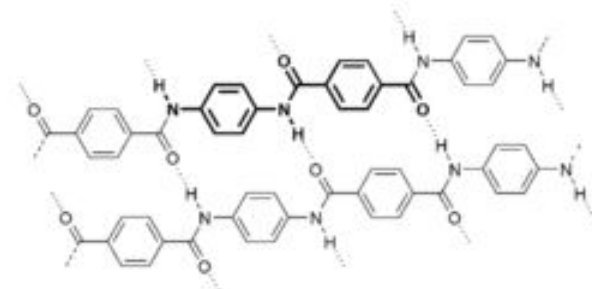
Материалы с высокими физико-механическими свойствами на основе полимеров

Кевлар – материал на основе пара-арамидного (полипарафенилен-терефтамид) волокна.

Прочность $\sigma_0 = 3620$ МПа, производится фирмой DuPont с 1970х гг.

Высокая прочность обусловлена системой упорядоченных ковалентных связей и водородных связей в полимерных цепях

Изготовление бронежилетов и бронешлемов, армирование автомобильных шин



Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) – полиэтилен с молекулярной массой свыше $\sim 1.5 \cdot 10^6$
Производство (каталитическая полимеризация) в гранулированном (порошковом) виде с последующей переработкой в листы (прессование, спекание под давлением, горячепламенное или электростатическое напыление) или волокна (гель-формование, холодное формование)

Сверхвысокая ударопрочность (волокна из СВМПЭ прочнее стали в 10 раз) и прочнее кевлара на 40% (при этом легче в 1,5 раза) .

Области применения

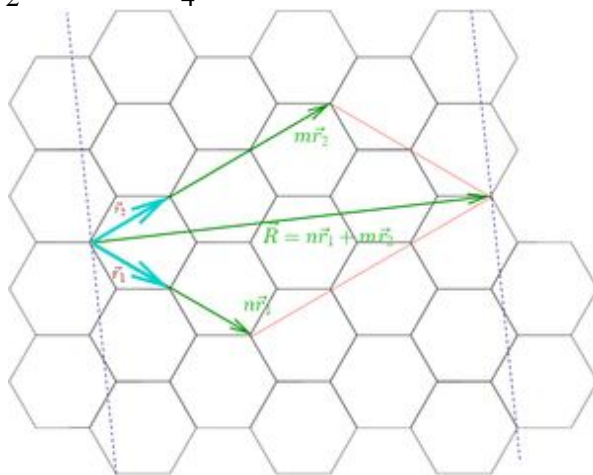
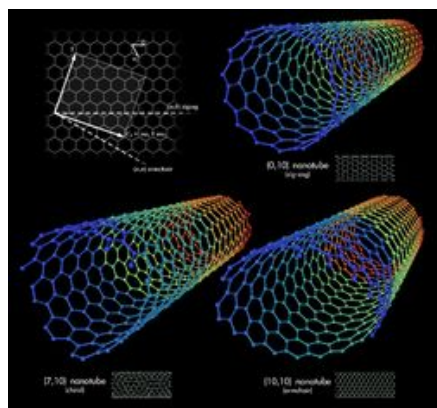
- Лёгкие бронезащитные материалы с высокой ударной стойкостью (бронежилеты, шлемы),
- Канаты, тросы, тканые и нетканые материалы для изготовления защитной одежды, парашютов и др.
- Эндопротезы
- Футеровка горнорудного и шахтного оборудования, в том числе для работы в северных условиях.
- Детали и элементы механизмов, требующие высокой прочности, ударной стойкости, низкого коэффициента трения, морозостойкости.
- Тонкослойные антикоррозионные покрытия в химических аппаратах.
- Сепараторные ленты для аккумуляторов.
- Спортивное оборудование (искусственные катки, скользящие поверхности лыж и др.).

Стойкость к баллистическому удару брони на основе СВМПЭ на 25% выше стойкости брони из кевлара, которая при этом в 1,5 раза тяжелее.

СВМПЭ-волокно – единственное высокопрочное волокно, обладающее плавучестью (0,98 г/см³).

Сверхпрочные наноматериалы

Углеродные нанотрубки – протяженные цилиндрические структуры диаметром $\sim 1-100$ нм, состоящие из одной или нескольких свернутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей. Получение – термическим распылением графитового электрода в плазме дугового разряда в атмосфере гелия, химическим газофазным осаждением (CVD) из углеродсодержащих газов (CO_2 , CO , CH_4) или другого углеводородного сырья



Для получения нанотрубки (n, m) графитовую плоскость надо разрезать по направлениям пунктирных линий и свернуть вдоль направления вектора $\vec{R}$

$$D = \frac{\sqrt{3}d_0}{\pi} \cdot \sqrt{m^2 + n^2 + mn}$$

Последовательно соединенные нанотрубки (на данный момент достигнута длина до ~ 20 см) – сверхпрочный материал (в 50-100 раз прочнее стали при плотности, меньшей в 6 раз). Под действием механических напряжений, превышающих критические, не рвутся, а перестраиваются!

Перспективные применения:

- Искусственные мускулы
- Сверхлегкие композиционные материалы (одежда, безопасные автомобили, здания)
- «Космический лифт»

Кабель из СНТ длиной от Земли до Луны можно было бы намотать на катушку размером с маковое зернышко
Нить из НТ диаметром 1 мм выдержала бы груз массой 20 т

Природные материалы с особыми физико-механическими свойствами

Паутина – прочность до 260 килограмм на квадратный миллиметр (более чем в 6 раз прочнее натурального шелка, в 4 раза – нейлона, в 2 раза - стали).

Если бы пауки плели паутину толщиной в миллиметр, то на ней вполне можно было бы удерживать на весу человека.

До сих пор ученым было далеко до создания искусственной паутины. И главной загадкой является тот факт, что длинные прочные нити образуются за доли секунды из белковой жидкости – секрета паутинных желез.

«Высокая упругость и прочность при растяжении натуральной паутины не имеют себе равных, хотя волокна производятся пауками из чистого белка», – говорит профессор Хорст Кесслер из Института передовых исследований в Мюнхене. Один из ключевых вопросов в искусственном производстве стабильных волокон паутины – как паукам удастся поддерживать высокую концентрацию секрета в шелковых железах, причем так, что волокна высокой прочности могут быть сделаны из него в любой момент.

Ответ на этот вопрос удалось найти группе немецких ученых во главе с Хорстом Кесслером.

Паутина состоит из белковых молекул; каждая из них представляет собой длинную цепочку, состоящую из тысяч звеньев аминокислот. Рентгеноструктурный анализ показывает, что готовое волокно паутины содержит области, в которых несколько белковых цепочек связаны друг с другом с помощью стабильных химических связей. Эти соединения обеспечивают высокую прочность паутины. Находящиеся между этими соединениями несвязанные области обеспечивают паутине высокую упругость. Как показали исследования, в железе паука создаётся такая среда, что отвечающие за взаимосвязь участки белковых молекул в ней не могут выстроиться нужным для связи образом. Таким образом их взаимодействие и создание паутины эффективно предотвращаются. При этом белковые цепи хранятся так, что их гидрофобные части находятся внутри «клубка», что обеспечивает им хорошую растворимость в водной среде.

Когда белковые структуры поступают в прядильный аппарат паука, они попадают в среду, отличную по концентрации и составу солей от среды внутри железы, и это заставляет клубок белков разворачиваться.

Кроме того, за счет малой ширины канала прядильного аппарата паука области, отвечающие за соединения, выстраиваются параллельно, что делает волокно стабильным.

Данный механизм авторы работы называют «молекулярным переключателем».

По результатам своих исследований ученые предложили технику получения качественных искусственных волокон большой прочности и упругости.

Авторы видят ряд применений этой технике, начиная от материала для швов во время хирургических операций и заканчивая техническим волокном в автомобильной промышленности.

Высокотвердые материалы

Корунд Al_2O_3

электрокорунд (Маркировка – 18А, 15А, 14А и 13А), получаемый в электрических печах из бокситов (микротвердость 1900-2000 кгс/мм², плотность 3,85-3,95 г/см³).

Белый электрокорунд (Маркировка – 25А, 24А и 23А) - получаемый в электрических печах расплавлением глинозёма (микротвердость 2000-2100, плотность 3,9-4,00 г/см³).

Электрокорунд циркониевый (Маркировка - 38А) - разновидность электрокорунда с примесью окиси циркония (от 10 до 45%). Микротвердость 2300-2400 кгс/мм², плотность 4,05-4,15 г/см³. Применяется для тяжелых обдирочных операций. Стойкость таких кругов при обдирочных работах приблизительно в 40 раз превышает стойкость кругов из электрокорунда.

Карборунд - карбид кремния SiC (Маркировка 64С, 63С, 62С - зеленый или 55С, 54С, 53С - черный) - абразивный материал, представляющий собой химическое соединение кремния с углеродом (SiC), твердость по $MOOSy$ - 9,1; микротвердость 3300-3600 кгс/мм², получаемых в электрических печах из кварца и нефтяного кокса при температуре 1500-2300 °С. Зеленый карбид кремния содержит меньше примесей, более хрупок, более высокая абразивная способность. Широко используется для всех видов шлифовального инструмента. Карбид кремния характеризуется более высокой твердостью и меньшими углами заострения зерен, чем инструмент из электрокорунда.

Карбид бора выпускается с содержанием общего бора в карбиде зернистостью 16 не менее 72,5%, зернистостью 5-4 – 71,5%. Карбид бора используют обычно в виде порошка или паст, так как вследствие переменного химического состава и низкой температуры разложения не удается получить прочный абразивный инструмент. Применяется для обработки инструмента из твердых сплавов типа металлокерамика на основе карбидов вольфрама, титана и других целей.

Эльбор (борозон) - кубический нитрид бора. Получают из гексагонального нитрида бора при высоких давлениях и температуре. Плотность 3,45-3,54 г/см³, микротвердость 8000-10000 кгс/мм². Разновидность кубического нитрида бора, разработанная за рубежом, имеет торговую марку - борозон. Используется в промышленности достаточно широко, в основном как аналог алмазного инструмента, также на режущие пластинки для резцов, буров, сверл. В настоящее время в промышленности применяются порошки кубического нитрида бора марки ЛКВ40-ЛКВ50 и микропорошки марки ЛМ.

Алмаз – наиболее твердый из абразивов – уже в своем природном виде завоевал прочное место в производстве благодаря росту использования твердых сплавов. Круги изготавливают из алмазных шлифпорошков (см. табл.1), которые в зависимости от сырья, из которого они изготовлены, обозначают буквенными индексами (по ГОСТ 9206-84):

А – из природных алмазов; АС – из синтетических алмазов; АР – из синтетических поликристаллических алмазов.

К буквенному обозначению шлифпорошков из синтетических поликристаллических алмазов добавляют буквенный индекс,

который обозначает тип поликристаллического алмаза: В – типа «баллас»; К – типа «карбонадо»; 6 С – типа «спеки»

Материалы с памятью формы

Восстановление исходной формы деформированным материалом при нагревании

Реверсивные эффекты памяти формы - восстановление различных форм при нагревании до определенных температур

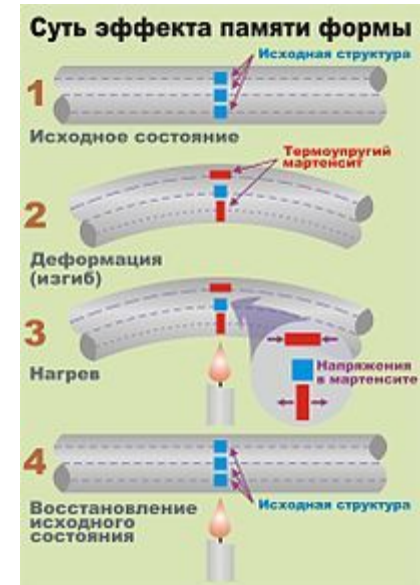
До нескольких миллионов циклов

При деформации внешние слои материала вытягиваются в термоупругие

мартенситные пластины, внутренние сжимаются, а средние остаются без изменения.

При нагреве начинает проявляться термоупругость мартенситных пластин, то есть в них возникают внутренние напряжения, которые стремятся вернуть структуру в исходное состояние, то есть сжать вытянутые пластины и растянуть сплюснутые.

Поскольку внешние вытянутые пластины сжимаются, а внутренние сплюснутые растягиваются, материал в целом проводит автодеформацию в обратную сторону и восстанавливает свою исходную структуру, а вместе с ней и форму.



Никелид титана TiN (нитинол) — полное восстановление деформаций до 8% при напряжении до 800 Мпа, высокая прочность, коррозионная стойкость, биосовместимость, демпфирующая способность

Применения — вакуумплотные соединительные втулки с восстанавливаемой при комнатной температуре структурой внутренних выступов, медицина (электростимулируемые искусственные мышцы, элементы суставов, стержни для коррекции позвоночника, ортопедические и зубные имплантаты, проволока для исправления зубного ряда и др.), специальные клапаны и системы управления ими, пожарная сигнализация и др. термочувствительные датчики.

Другие материалы — сплавы Au-Cd, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, Fe-Mn-Si, Fe-Ni, Cu-Al, Cu-Mn, Co-Ni, Ni-Al и др.

Полимеры — **Нафийон и его аналоги** (восстановление взаимного расположения цепей при определенных температурах)

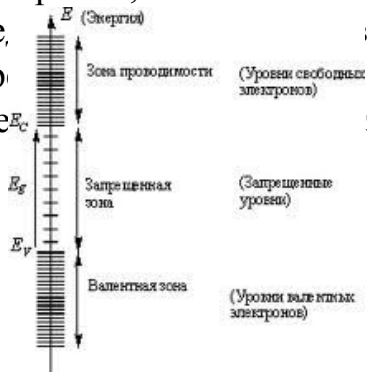
МАТЕРИАЛЫ С ОСОБЫМИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Основные характеристики

1. Электрическое сопротивление (обратная величина - электропроводность)
2. Наличие и ширина (E_g) запрещенной зоны — энергетического барьера между валентной зоной (энергетическим уровнем электронов в естественном состоянии) и зоной проводимости (энергетическим уровнем электронов,

пре, пер
эле

ободные носители заряда) или минимальной энергии, необходимой для зону



Удельное объемное сопротивление ρ_v , Ом $\times$ м

0

10^{-8}

10^{-5}

10^8

Сверх-
проводники

Проводники

Полупроводники

Диэлектрики

Перекрывание зон

0

6

E_g ,

эВ



Диэлектрики - материалы, обладающие высоким электрическим сопротивлением (очень низкой электропроводностью), способные к поляризации во внешнем электрическом поле (в них возможно существование электростатического поля).

Различают **пассивные и активные свойства диэлектриков**

Пассивные свойства - для применения в качестве электроизоляционных материалов и диэлектриков конденсаторов обычных типов.

1. **Диэлектрическая проницаемость ϵ (к)** безразмерная величина, показывающая, во сколько раз сила взаимодействия двух электрических зарядов в среде меньше, чем в вакууме $\epsilon = F_0/F$, количественно характеризует свойство диэлектрика поляризоваться в электрическом поле, определяется способностью структурных единиц материала к ориентации под действием внешнего магнитного поля.

При н.у. и частоте 1 кГц: Вакуум – 1, воздух — 1.00058986, полиэтилен – 2.25, электроактивные полимеры – до 30-40, алмаз – 5.5-10, графит – 10-15, этанол – 27, вода – 81, TiO₂ – 86-173, **титанат бария BaTiO₃ – 1250-10000**

Если материал используется в качестве диэлектрика конденсатора, то при прочих равных условиях желательно, чтобы этот материал имел большую диэлектрическую проницаемость.

В зависимости от влияния напряженности электрического поля на значение относительной диэлектрической проницаемости материала все диэлектрики подразделяют на **линейные и нелинейные**.

Для **линейных** диэлектриков с малыми потерями энергии зависимость заряда конденсатора от напряжения (переменной полярности) имеет вид прямой; для **нелинейных** диэлектриков (сегнетоэлектриков) в этих условиях зависимость заряда от напряжения принимает форму петли гистерезиса.

Неполярными диэлектриками являются газы, жидкости и твердые вещества в кристаллическом и аморфном состояниях, обладающие в основном только электронной поляризацией. К ним относятся водород, бензол, парафин, сера, полиэтилен и др.

Полярные (дипольные) диэлектрики — это органические жидкие, полужидкие и твердые вещества, имеющие одновременно дипольно-релаксационную и электронную поляризацию. К ним относятся нитробензол, кремнийорганические соединения, фенолформальдегидные смолы, эпоксидные компаунды, хлорированные углеводороды, капрон и др.

2. **Напряжение пробоя (электрическая прочность)** - напряжение (напряженность электрического поля), при котором резко снижается удельное сопротивление слоя диэлектрика определенной толщины (1 мм, 1 см, 1 м). критическое значение напряженности электрического поля, при котором скачкообразно переходит в проводящее состояние

Важнейшая характеристика электроизоляционных материалов. Рабочее напряжение должно быть ниже напряжения пробоя в 2,5 – 4 раза. Для электроизоляционных материалов диэлектрическая проницаемость не играет особой роли или она должна быть возможно меньшей, чтобы не вносить в схемы паразитных емкостей.

Епр (кВ/мм): воздух сухой — 2, воздух влажный ~0.1; дерево сухое — 4, картон — 5; стекло — 25; Парафин — 25;

Полиэтилен — 40; Резина — 20; Фторопласт-4 (Ф4, PTFE) — 25; Фарфор электротехнический — 20; эбонит — 25; Слюда — 100

Активные диэлектрики, свойствами которых можно управлять с помощью внешних энергетических воздействий, К числу активных диэлектриков относятся **сегнето-, пьезо- и пьезоэлектрики; электро-, магнито и акустооптические материалы; диэлектрические кристаллы с нелинейными оптическими свойствами** и др.

1. Сегнетоэлектрики - вещества, обладающие спонтанной поляризацией, направление которой может быть изменено с помощью внешнего электрического поля. Сегнетоэлектрики обладают рядом специфических свойств, которые проявляются лишь в определенном диапазоне температур.

Следствием доменного строения сегнетоэлектриков является нелинейная зависимость их электрической индукции от напряженности электрического поля, показанная на рисунке, которая носит название диэлектрической петли гистерезиса и резко выраженная температурная зависимость, в которой максимум достигается при температуре Кюри.

• 2 основные группы:

- *ионные кристаллы*, к которым относятся **титанат бария (BaTiO_3)**, **титанат свинца (PbTiO_3)**, **ниобат калия (KNbO_3)**, **барий-натриевый ниобат ($\text{BaNaNb}_5\text{O}_{15}$)** или сокращенно **БАНАН** и др.;

- *дипольные кристаллы*, **сегнетова соль ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)**, **триглицинсульфат ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COONH}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$)**, **дигидрофосфат калия (KH_2PO_4)** и др.

Применение:

- малогабаритные низкочастотные конденсаторы с большой удельной емкостью, диэлектрические усилители, модуляторы и др. управляемые устройства, модуляция и преобразование лазерного излучения, в акусто- и пьезоэлектрические преобразователи.

Все сегнетоэлектрики обладают пьезоэлектрическим эффектом, однако обратное не справедливо.

2. Пьезоэлектрики - вещества с сильно выраженным пьезоэлектрическим эффектом.

Прямой пьезоэлектрический эффект - поляризация диэлектрика и возникновение в нем электрического поля под действием механических напряжений. Обратный пьезоэффект - изменение размеров диэлектрика под действием приложенного электрического поля.

Характеристика — пьезомодуль (Кл/Н)

кварц, сульфат лития, сегнетова соль (тетрагидрат тартрата K-Na), ниобат и танталат лития, титанаты бария и свинца, поливинилиденфторид, древесина и др.

Наиболее часто применяют пьезокерамические материалы - поляризованные сегнетоэлектрические материалы:

твердые растворы **титаната бария и кальция (Ba,CaTiO_3)**, **цирконата-титаната свинца $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT, ЦТС, диэл.**

проницаемость ~ 3500 , пьезомодуль ~ 500 пКл/Н), новый материал BiFeO_3 (BFO) — пьезомодуль до 2000 пКл/моль при отсутствии токсичного свинца, эффект — за счет сдвига границы между тетрагональной и ромбоэдрической фазами.

Применения: пьезоэлектрические детонаторы, датчики давления, источники звука огромной мощности, миниатюрные трансформаторы, кварцевые резонаторы для высокостабильных генераторов частоты, пьезокерамические фильтры, ультразвуковые линии задержки и др.

3. Пирозлектрики - диэлектрики, обладающие пирозлектрическим эффектом — способностью к изменению спонтанной поляризованности при изменении температуры. Поверхность пирозлектрика изменении температуры электризуется вследствие дополнительной поляризации вдоль т. н. электрической оси. Этот эффект возможен в анизотропных кристаллах, не имеющих центра симметрии. Типичные пирозлектрики - турмалин, сульфит лития, кварц, сегнетоэлектрические кристаллы (ниобат бария стронция), триглицинсульфат - ТГС, ниобат и танталат лития.

В отличие от сегнетоэлектриков, направление поляризации пирозлектриков не может быть изменено электрическим полем.

Применения: тепловые датчики, приемники лучистой энергии (в частности, для регистрации инфракрасного и СВЧ-излучения).



Полупроводники - вещества, удельное сопротивление которых убывает с ростом температуры, освещенности,
при введении примесей

Si, Ge, соединения AIIIVI (ZnS, CdTe и др.), AIIBV (GaAs, InP, AlN), AIVBIV (SiC)

1. Чувствительность (резкий рост проводимости) к воздействию различных видов энергии (тепловой, световой и т. д.), по величине равной ширине запрещенной зоны E_g или превышающей ее — разнообразные применения в качестве сенсоров, датчиков (термо-, фотоэлементов и т. д.).

2. Возможность регулирования типа проводимости за счет легирования:

Носители заряда — электроны (e) и их вакансии — дырки (h)

а) Собственная проводимость — при разупорядочении электронной структуры беспримесного кристалла

количество электронов равно количеству дырок

б) Примесная проводимость:

- при введении донорных примесей (с большей валентностью, например P, As для Si)

появляются

дополнительные электроны — электронная проводимость (полупроводник n-типа)

- при введении акцепторных примесей (с меньшей валентностью, например In для Si)

появляются

дополнительные дырки — дырочная проводимость (полупроводник p-типа).

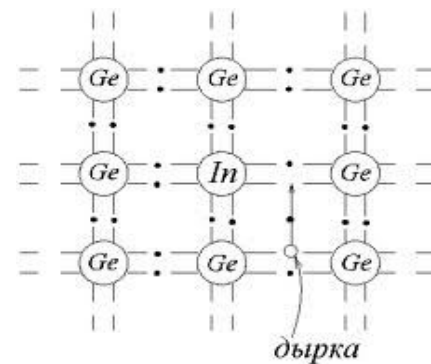
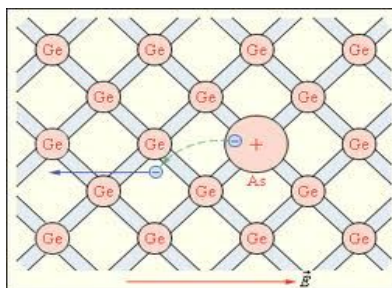
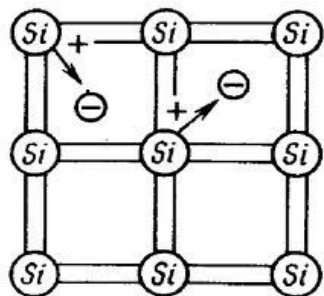
Принцип действия полупроводниковых приборов — p-n-переход — контакт полупроводников p- и n-типа

диффузия электронов из n-области в p-область и дырок — из p-области в n-область, образование запирающего

слоя, препятствующего дальнейшей диффузии и проводимости. Разрушение запирающего слоя — при приложении «+» источника тока к p-области и «-» источника тока — к n-области.

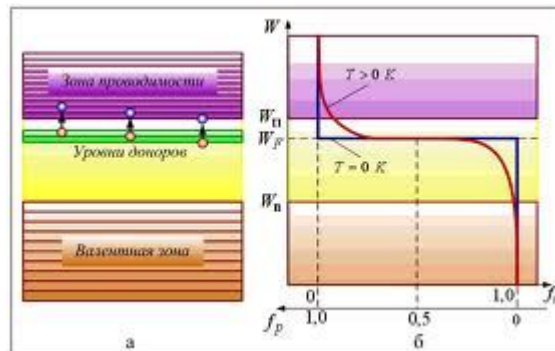
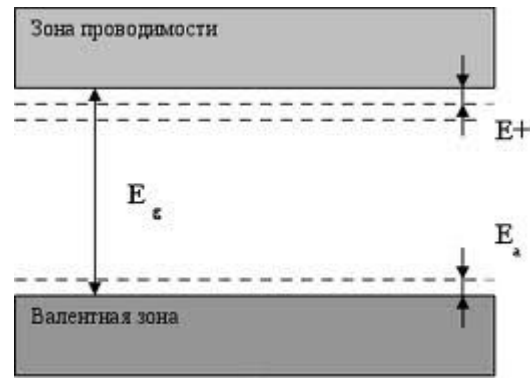
Регулируемая проводимость

Материал	Si	Ge	Se	SiC	InP	InAs	GaAs	ZnS	ZnSe	CdS	CdTe	C(алмаз)
Eg, эВ	1.12	0.67	1.74	2.3-3.3	1.27	0.355	1.42	3.56	2.79	2.42	1.45	5.5-6.4



3. Формирование дополнительных электронных уровней между ВЗ и ЗП при легировании и соответствующих разности энергий между ними излучательных электронных переходов
 (300 нм – 4,11 эВ; 400 нм – 3.09 эВ; 500 нм – 2,47 эВ; 600 нм – 2,06 эВ; 700 нм – 1,763 эВ; λ 800 нм – 1,543 эВ)
 УФ фиолетовый синий голубой зеленый желтый оранжевый красный инфракрасный

Лазеры, люминофоры



Проводники

1.6 1.75 2.3 2.71 5.4 5.5 5.9 7...8 8.7 9.8 10.7 12.0 20.5 55...80 120 140 $\rho_v \cdot 10^8, \text{ Ом} \cdot \text{м}$

Ag Cu Al
Au Mo W
Zn латунь Ni
Fe Pt Sn

Применения
I. Провода — Cu,
Pb сталь реже Al (высокая
электропроводность,
низкая стоимость,
высокая
коррозионная
стойкость)

II. Контакты

1. Разрывные -

периодически
замыкаю и
размыкают
электрические цепи

а)

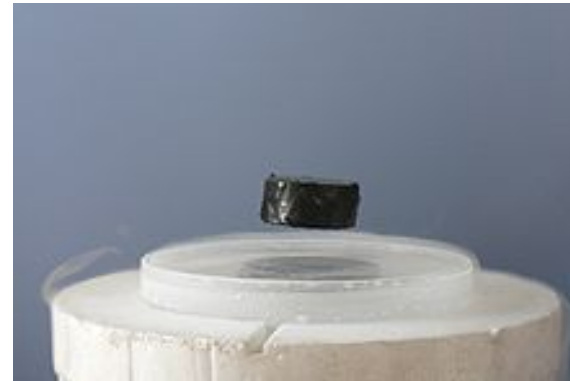
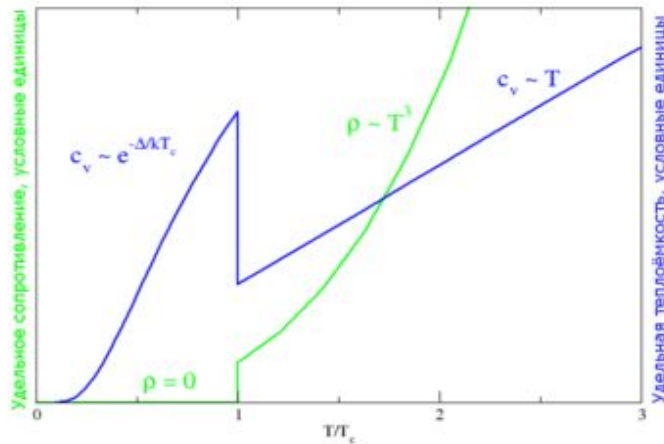
слабонагруженные —
Ag, сплавы Ag-Cu, Au,
Pt, Pd. Низкое
переходное
сопротивление,
повышенная стойкость к
окислению.

Электроэрозионной
стойкостью не
обладают.

б)

Сверхпроводники

Критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние, К									
0.0005	4.15	9.2	18	19	23.2	39	90	115	135
Mg	Hg	Nb	Nb ₃ Sn	Nb ₃ Al	Nb ₃ Ge	MgB ₂	YBa ₂ Cu ₃ O ₇	Sr ₂ CaBi ₂ Cu ₂ O _{8-x}	HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8+d}
	1911		1930-e				1986		



Образование пар связанных электронов с параллельными спинами («куперовские пары») (в отличие от пар электронов с противоположными спинами в диэлектриках с ковалентной связью)

Наилучшие проводники в сверхпроводящее состояние не переходят!

Сверхпроводники — идеальные диамагнетики — выталкивают магнитное поле и левитируют в нем (эффект Мейснера) Возникновение незатухающих токов внутри сверхпроводника, которые создают внутреннее магнитное поле, противоположнонаправленное внешнему магнитному полю и компенсирующее его.

Сверхпроводящее состояние вещества разрушается в сильных магнитных поля.

МАТЕРИАЛЫ С ОСОБЫМИ МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Общие характеристики:

- **диамагнетики** — отсутствие собственного магнитного момента (отсутствие неспаренных электронов), выталкивание из магнитного поля (Zn, Cu, Hg, Au и др.)
- парамагнетики - наличие собственного магнитного момента (неспаренных электронов), втягивание в магнитное поле

- **ферромагнетики** - материалы, в которых собственное (внутреннее) магнитное поле может в сотни и тысячи раз превышать вызвавшее его внешнее магнитное поле.

Доменная структура – малые области самопроизвольной (спонтанной) намагниченности (неспаренные 3d- или 4f-электроны) .

В отсутствие внешнего магнитного поля, направления векторов намагниченности различных доменов

не совпадают, и результирующая намагниченность всего тела может быть равна нулю.

Температура Кюри (Тс), выше которой материал утрачивает ферромагнитные свойства (Fe — 1043 K, Co — 1403 K, Ni — 631 K, Gd — 1980 K, Fe₃Al — 743 K, Ni₃Mn — 773 K)

- **антиферромагнетики** — материалы с противоположной ориентацией *равных по величине* магнитных

моментов соседних частиц, структура сохраняется до температуры Нееля (10-650 K), NiO — 650 K

Хром; оксиды, фториды, сульфаты, карбонаты железа, кобальта, никеля, марганца

- **ферримагнетики** - материалы, у которых магнитные моменты атомов различных подрешёток ориентируются антипараллельно, как и в антиферромагнетиках, но моменты различных подрешёток

не равны, и, результирующий момент не равен нулю.

Ферриты (шпинели) M₂FeO₄

Намагниченность (A/m) - магнитный момент единицы объема вещества.

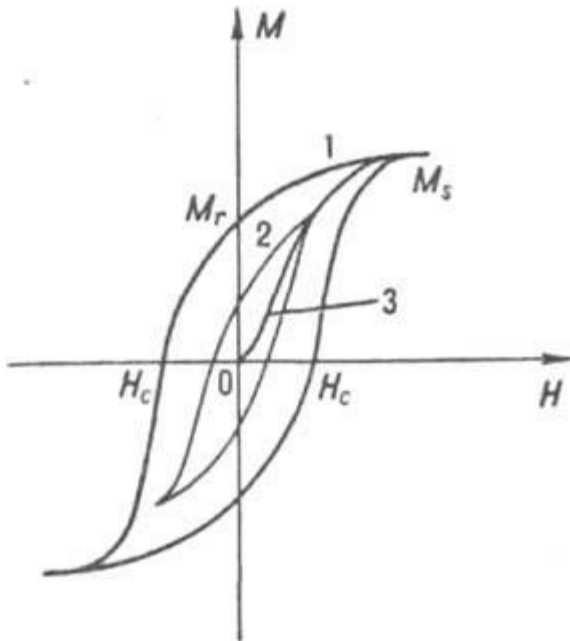
3 типа процессов намагничивания ферромагнетиков:

1. Обратимое смещения магнитных доменов - смещение границ доменов, ориентированных наиболее близко к направлению внешнего поля. При снятии поля домены смещаются в обратном направлении. Область обратимого смещения доменов расположена на начальном участке кривой намагничивания.

2. Необратимое смещения магнитных доменов - смещение границ между магнитными доменами не снимается при снижении магнитного поля. Исходные положения доменов могут быть достигнуты в процессе перемагничивания.

Необратимое смещение границ доменов приводит к появлению магнитного гистерезиса – отставанию магнитной индукции от напряженности поля .

3. Процессы вращения доменов. В данном случае завершение процессов смещения границ доменов приводит к техническому насыщению материала. В области насыщения все домены поворачиваются по направлению поля. Петля гистерезиса, достигающая области насыщения называется предельной.



M_s – максимальная намагниченность
(индукция насыщения);

M_r – остаточная индукция;

H_c - задерживающая (коэрцитивная) сила -
напряженность поля, необходимая для изменения
намагниченности от значения остаточной
намагниченности Вост до нуля.

Материалы с низкими значениями H_c (< 4 кА/м) —
магнитомягкие (легко перемагничиваются)

Материалы с высокими значениями H_c (> 4 кА/м) —
магнитотвердые (постоянные магниты)

Магнитомягкие материалы:

- 1) электротехническое железо и стали (низкоуглеродистые и кремнистые);
- 2) магнитомягкие ферриты — магнитная керамика (на основе смешанных оксидов железа MFe_2O_4) - шпинели, ферриты-гранаты, ортоферриты);
- 3) сплавы Fe-Ni (пермаллои) Fe-Ni-Mo (суперпермаллои), Fe-Ni-Mn (муметалл), Fe-Ni-Cr, Fe-Ni-Ti, Fe-Ni-Nb, Fe-NiCu, Fe-Ni-Al (изопермы); Fe-Co-V (пермендюры); Fe-Ni-Co-Mn, Fe-Ni-Co-Cr (перминвары); Fe-Al (алферы, алфенолы) и Fe-Si-Al (алсиферы);
- 4) аморфные на основе Fe (типа 80% Fe, 20% B), Fe-Ni (типа 40% Fe, 40% Ni, 20% SiB), Co-Fe (типа 70% Co, 5% Fe, 10% Si, 15% B), Co-Zr, Co-Zr-Mo;
- 5) композиты на основе ферромагнитного металлического порошка (карбонильное железо, пермаллой, алсифер) с диэлектрическим связующим на основе смол (напр., шеллака),

Применения:

магнитопроводы, трансформаторы, магнитные усилители, дроссели, реле, дефектоскопы, магнитные головки для видео- и звукозаписи, магнитные экраны, сердечники катушек индуктивности.

Металлические магнитные материалы — низкочастотные (для работы на частотах переменного поля до нескольких десятков кГц), т.к. из-за относительно низкого удельного электрического сопротивления при повышении рабочей частоты в них резко возрастают вихревые токи (потери на перемагничивание)

Ферриты — высокочастотные (до нескольких МГц).

Композиционные магнитные материалы - для создания экранирующих устройств от СВЧ полей; металлические компоненты материалов используют в виде пленок или мелкодисперсных порошков. Многокомпонентные слоистые материалы с ферромагнитной составляющей позволяют создавать поглотители полей с минимальными геометрическими размерами.

Магнитотвердые материалы

1. Стали, закаливаемые на мартенсит (углеродистые, легированные Cr, W, Co) - сравнительно малые H_c (4-12 кА/м).
2. Диффузионно-твердеющие сплавы Fe-Ni-Al (ални), Fe-Ni-Cu (кунифе), Co-Ni-Cu (кунико), Fe-Co-V (викаллой), Fe-Cr-Co и др. (H_c до 150 кА/м).
3. Сплавы на основе благородных металлов (Pt, Ir, Pd) с высокими значениями коэрцитивной силы (до 400 кА/м). Сплавы Co-Pt — пластичные - применяют для изготовления сверхминиатюрных магнитов (проволоки).
4. Бариевые и стронциевые ферриты $H_c \sim 130-350$ кА/м, температурная стабильность (вплоть до 700 К), высокое удельное сопротивление - применение при высоких частотах переменного поля.
5. Интерметаллические соединения металлов группы железа (Fe, Co) с РЗЭ.
 $SmCo_5$, $R_2(CoFe)_{17}$ — рекордные значения H_c (640-1300 кА/м)
 $Nd_2Fe_{14}B$, $(YEr)_2Fe_{14}B$.
6. Композиционные магнитные материалы на основе порошкообразных ферритов и интерметаллических веществ (4-я и 5-я группы) и связующего: магнитопласты (связующее - пластическая масса) и магнитоэласты (связующее - каучук).
7. Материалы для магнитной записи - магнитные материалы в виде тонкой пленки или тонкодисперсного порошка (Co-Ni, Co-Pt, Co-W, Co-Ni-P, Co-Ni-Cr, Co-Cr, получаемые вакуумным напылением, гальванопластическим или химическим осаждением) на немагнитной подложке.
Перспективные материалы для магнитооптической записи информации - высококоэрцитивные аморфные пленки на основе соединений типа "РЗЭ -Fe - Co" (Tb-Fe, Cd-Tb-Co, Tb-Gd-Fe-Co, Nd-Dy-Fe-Co);
 $H_c = (1 - 5) \cdot 10^5$ А/м.

Применения: постоянные магниты, носители магнитной памяти, гистерезисные двигатели, механические удерживающие устройства, узлы радиоаппаратуры и др.

Специальные магнитные материалы

Магнитострикционные - изменяют размеры при намагничивании и размагничивании.

Ni, сплавы Co-V-Fe (пермендюр), Al-Fe (алфер) (12,5% Al, остальное Fe), Co-Si-Ni, керамические ферриты-шпинели на основе Ni, Co, Cu.

Перспективные - интерметаллиды типа RFe_2 , где R - Y, Tb, Dy, например $Tb_{0,27}Dy_{0,73}Fe_2$.

Излучатели и приемники звука и ультразвука и в др. устройствах, преобразующих энергию электромагнитного поля в механическую и обратно.

Термомагнитные - с сильной зависимостью остаточной намагниченности от температуры. (компенсация температурных изменений магнитных потоков в приборах и реле)

Сплавы Ni-Fe-Cr, Ni-Cu (кальмаллои), Ni-Fe (термаллои) и др.

Магнитооптические - способны вращать плоскость поляризации света, прошедшего через образец или отраженного от него, используются для управления световыми потоками (в лазерной технике и оптоэлектронике).

Ферриты-гранаты [напр., $(YBi)_3Fe_5O_{12}$], ферриты-шпинели, ортоферриты и другие применяют в устройствах, предназначенных для пространственно-временной модуляции света. Непрозрачные магнитные материалы на основе интерметаллических соединений, например РЗЭ с элементами подгруппы железа, а также на основе MnBi, MnAs служат в качестве запоминающей среды в магнитооптических запоминающих устройствах.

СВЧ магнитные материалы (в радиоэлектронике, для изготовления волноводов, фазовращателей, преобразователей частоты, модуляторов, усилителей и т. п.) высокая чувствительность к управляющему магнитному полю, высокое удельное электрическое сопротивление, малые электромагнитные потери, высокая температура Кюри. никелевые, никель-медно-марганцевые ферриты-шпинели, иттриевый феррит-гранат, легированный РЗЭ. Металлические сплавы Fe-Ni, Fe-Al, Fe-Al-Cr. (поглотители мощности в различных изделиях СВЧ техники); композиционные (Fe, Co, Ni + полимерное связующее) - экраны для защиты от СВЧ полей.

Жидкие магнитные материалы (магнитные жидкости) - однородная взвесь мелких (10^{-3} - 10^{-1} мкм) ферромагнитных частиц в воде, керосине, фторуглеводородах, сложных эфирах, жидких металлах. Для визуализации структуры постоянных магнитных полей и доменной структуры ферромагнетиков, в качестве рабочей среды магнитоуправляемых поляризационных светофильтров, а также при создании гидромеханических преобразователей и излучателей звука; управляемое контрастирование полых органов, локальное повышение температуры.

МАТЕРИАЛЫ С ОСОБЫМИ ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

I. Особым образом взаимодействующие с электромагнитным (оптическим) излучением

1. Прозрачные
2. Светопоглощающие
3. Светорассеивающие
4. Светопреломляющие
5. Светоотражающие
6. Световозвращающие
7. Поляризующие и вращающие плоскость поляризации

II. Светоизлучающие

1. Флуоресцентные
2. Люминесцентные

Основные характеристики

- коэффициент преломления n
- показатель дисперсии
- коэффициент отражения R
- коэффициент пропускания T
- оптическая плотность D

Материалы, особым образом взаимодействующие с электромагнитным (оптическим) излучением

1. Прозрачные

- расстояние между структурными узлами меньше длины световой волны (отсутствие кристаллической решетки, изотропный ближний порядок в расположении атомов, стеклообразное состояние)
- отсутствие электронных уровней, возбуждаемых излучением оптического диапазона
- структурная однородность — взаимная компенсация частичного рассеяния света в перпендикулярном направлении
- отсутствие светорассеивающих межкристаллитных границ

Стекло:

- силикатное $\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O})\cdot\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$
- кварцевое SiO_2 — прозрачность в УФ-области, термостойкость, хим. стойкость
- оптическое (SiO_2 , сода, борная кислота, добавки — соли бария, оксид свинца, фториды и др.)

Повышенная прозрачность, заданные коэффициент преломления, дисперсия и др. оптические свойства

- цветное (специальные добавки — соединения Fe, Mn, Cr, Cu, Co, Ni, Na, Ag) — светофильтры
 - органическое — полиметилметакрилат, фторакрилаты, поликарбонат, поливинилхлорид, полистирол
- повышенная прозрачность в УФ- и рентгеновском диапазоне, отсутствие хрупкости, деформируемость, недостатки — пониженная термическая и химическая стойкость.

Прозрачные керамические материалы — материалы, прозрачные для электромагнитных волн, получаемые на базе нанопорошковых материалов. Имеют кубическую симметрию расположения атомов, наноразмерные межкристаллитные границы.

на базе оксидов Al_2O_3 (Лукалокс), Y_2O_3 (Иттралокс) и производных оксидов $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и YAlO_3 , а также MgO , BeO , а также на базе оксидов Lu_2O_3 и Y_2O_3 .

Классификация оптических стекол

В качестве оптических материалов используют бесцв. или цветные оксидные и бескислородные стекла. Большинство оксидных оптич. стекол-силикатные (более 30-40% SiO_2 по массе), свинцово- или боросиликатные, а также многокомпонентные оксидные системы из 10-12 разл. оксидов, напр. алюмосиликафосфатные стекла, содержащие Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 . Несиликатные оксидные стекла содержат P_2O_5 , B_2O_3 , GeO_2 или TeO_2 . При изменении состава стекол изменяются и их оптич. константы, гл. обр. показатель преломления n_D и коэф. дисперсии света v_D . В зависимости от величин этих характеристик на диаграмме $n_D - v_D$ (т. наз. диаграмма Аббе) оптические материалы делят на типы-кроны и флинты (рис. 2). Флинты характеризуются малым коэф. дисперсии ($v_D < 50$), [кроны](#) -большим ($v_D > 50$). Стекла обоих типов наз. легкими или тяжелыми в зависимости от величины показателя преломления. Обе разновидности стекол имеют общие компоненты - SiO_2 , Na_2O , K_2O . Кроме того, для увеличения v_D в состав [кронов](#) добавляют B_2O_3 , Al_2O_3 , [BaO](#), CaO , в состав флинтов- PbO , TiO_2 , ZnO , MgO , Sb_2O_3 . Осветлители стекол- As_2O_3 и Sb_2O_3 . Наиб. высокими значениями v_D обладают фосфатные флинты на основе P_2O_5 (особенно при введении фторидов металлов).

Особое место среди стекол занимают фотохромные.

Выделяют также [кварцевые стекла](#), уникальные по термо- и хим. стойкости, огнеупорности и др. св-вам. Стеклообразный SiO_2 -осн. компонент кварцевых оптич. волокон для протяженных волоконно-оптич. линий связи; такие волоконно-оптич. материалы характеризуются миним. оптич. потерями на поглощение ($\sim 10^{-6} \text{ см}^{-1}$). Для линий протяженностью 10-100 м используют также оптич. волокна на основе прикомпонентных стекол и [полимеров](#) (оптич. потери $\sim 10^{-3} - 10^{-5} \text{ см}^{-1}$).

Оптич. потери (теоретические) у бескислородных оптич. стекол на 1-3 порядка ниже, чем у оксидных. В качестве таких материалов для ИК диапазона используют обычно разл. халькогенидные стекла, содержащие As, S (Se, Te), Sb, P, Ti , Ge и др. Наим. оптич. потерями в ИК диапазоне обладают оптич. волокна на основе галогенидов Ag, Ti и их твердых р-ров и волоконные световоды на основе фтороцирконатных (содержат Zr, F с добавлением Ba, Na, PЗЭ и др.) и халькогенидных стекол [содержат As-S(Se)-Ge].

2. Светорассеивающие

- расстояние между узлами кристаллической решетки порядка длины световой волны
- анизотропия (неоднородность структуры) — некомпенсированное частичное рассеяние света

3. Светопоглощающие

- наличие электронных уровней, барьер между которыми меньше энергии светового излучения

Окраска обусловлена селективным поглощением (рассеянием) светового излучения определенного частотного диапазона

- электронные переходы
- хромофорные группы
- F-центры — дефекты кристаллической решетки, способные к захвату электронов
 - анионные вакансии,
 - катионы с валентностью, отличающейся от валентности основы

4. **Светопреломляющие** — изменяющие направление светового излучения на границе раздела фаз с различной скоростью распространения световых волн.

5. **Поляризующие** — выделяющие из светового излучения лучи с определенной поляризацией световой волны. Кристаллы, имеющие оптическую ось — турмалин, полевоишпат (CaCO_3) и др.

6. **Вращающие плоскость поляризации** — оптически активные вещества

1-й тип — активны в любом агрегатном состоянии (сахара, камфора, винная кислота, белки, аминокислоты)

за счет асимметричного строения молекул

2-й тип — активны только в кристаллической фазе (кварц, киноварь) за счет специфической ориентации

молекул (ионов) в элементарных ячейках кристалла (асимметрии сил поля, связывающего частицы

в кристаллической решетке)

Существуют в 2 энантиоморфных формах — левой (L) и правой (D) с зеркально-симметричными

кристаллическими решетками, вращающих плоскость поляризации света в противоположных направлениях

на одинаковую величину при одинаковых внешних условиях

7. Светоотражающие

а) зеркальные — отражающие свет под углом, равным углу падения

размер неровностей поверхности (шероховатость) $h \ll \lambda$ (длины световой волны)

(при отсутствии поглощения света)

б) диффузно отражающие — (неупорядоченное отражение во всех направлениях)

размеры неровностей соизмеримы с λ или превышают её (шероховатые поверхности, матовые поверхности)
при стохастическом расположении неровностей

Смешанное отражение (часть падающего излучения отражается зеркально, а часть — диффузно).

Электронные спектры диффузного отражения — анализ структуры вещества по характерным максимумам поглощения

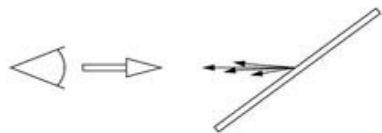
в) дифракционные ,

размеры неровностей соизмеримы с λ при регулярном расположении неровностей
(при полной или неполной прозрачности отражающей среды)



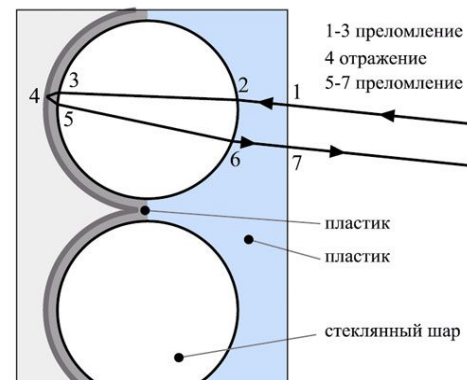
г) световозвращающие — отражение света по траектории падения (возвращают свет обратно к источнику)

Световозвращение

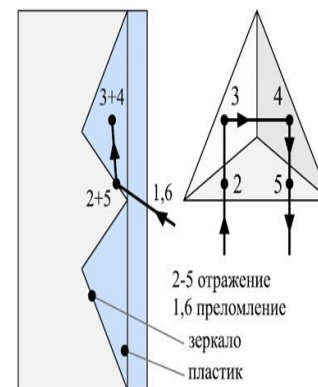


2 вида:

1) шариковые световозвращатели — микростеклошарики с высоким коэффициентом преломления (не ниже 1.9 n'), размещенные в слое амальгамы на пленочном или тканевом носителе

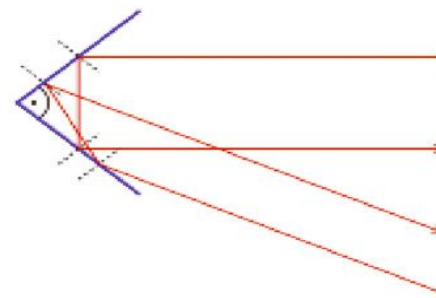


2) микропризмовые световозвращатели — трехгранные стеклопирамиды, размещенные в слое полимера с прямым углом к вершине на пленочном или тканевом носителе)



Носители: ткани (100% полиэстер или 65% полиэстер + 35% хлопок) или пленки (ПВХ, вспененный ПВХ пластик, полиуретан)
Снаружи — защитный слой полимера (полиэтилентерефталат)

Обеспечивают видимость в темноте и во время осадков (наилучший эффект — для серо-белого и лимонного цвета)



Коэффициент отражения зависит от угла падения, оставаясь минимальным при нормальном падении света. Металлы отличаются от диэлектриков как высокими значениями коэффициента отражения, так и поглощения. Это обусловлено большой концентрацией в них свободных электронов, которые легко раскачиваются падающим излучением. В результате появляется очень мощная отражённая волна, а сталкивающиеся с ионами кристаллической решётки свободные электроны трансформируют энергию падающего излучения в тепло.

Рассеяние вызвано оптическими неоднородностями среды (посторонними частицами) или флуктуациями плотности вещества, соответственно показателя преломления (такое рассеяние обычно называют молекулярным).

Рассеяние на неоднородностях среды происходит из-за отражения, преломления и дифракции на посторонних включениях. Если размер рассеивающих частиц критически мал по сравнению с длиной волны, то рассеяние практически отсутствует (например, излучение оптического диапазона не рассеивается отдельными атомами). С увеличением размера частиц (при переходе от атомов к молекулам) рассеяние сильно растёт и существенно зависит от длины волны. Согласно закону Рэлея при молекулярном рассеянии в газе интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна квадрату объёма частицы и обратно пропорциональна четвёртой степени длины волны. Однако, уже для частиц с радиусом примерно в 5 раз больше длины волны интенсивность рассеяния перестаёт зависеть от частоты излучения.

Светоизлучающие материалы

Общая особенность — дискретный спектр

Энергетические уровни разделены зонами запрещенных энергий.

Люминесцентные электронные переходы из возбужденного состояния

Наличие промежуточных энергетических уровней

(за счет легирования особыми примесями-активаторами, образующими твердые растворы,

вакансии и т. д.), на которые электроны переходят при возбуждении под действием

внешнего источника энергии

По механизму активации — термо-, фото-, рентгено-, радио-, электро-, катодолюминесценция

Неорганические люминофоры

Концентрация активатора обычно составляет 10^{-1} - $10^{-3}\%$.

Существуют самоактивирующиеся люминофоры, не содержащие активаторов, например CaWO_4 .

Люминофоры обозначают формулой основы с указанием активатора, соактиватора или сенсibilизатора, напр. $\text{ZnS} : \text{Cu}, \text{Al}$;

Наиболее распространенные электролюминофоры - $\text{ZnS} : \text{Cu}$ и $\text{Zn}(\text{Cd})\text{S}(\text{Se}) : \text{Cu}$.

В зависимости от введенного дополнительно к Cu соактиватора (Cl, Al, Br, Ca или Mn) получают люминофоры,

обладающие голубым, зеленым, желтым, оранжевым и красным цветом свечения.

Рентгенолюминофоры возбуждаются рентгеновскими лучами; применяются при рентгенологич. обследованиях человека

и в пром. дефектоскопии.

Люминофоры CaWO_4 нашел применение в мед. экранах, пром. рентгенографии с использованием малосеребряных материалов

и дефектоскопии при высоких напряжениях.

В разл. типах мед. рентгенологич. экранов применяют также $\text{BaSO}_4 : \text{Pb}$; $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{SO}_4 : \text{Eu}$; $\text{BaF}_2\text{Cl} : \text{Eu}$;
 $\text{Ba}_2(\text{PO}_3)_4$

Органические люминофоры (люминоры, органолюминофоры):

- 1) Ароматические углеводороды их производные (полифенильные углеводороды, углеводородыс конденсированными ароматич. ядрами или арилэтиленовой и арилацетиленовой группировками),
- 2) 5- и 6-членные гетероциклы и их производные, соедин. с карбонильными группами;
- 3) Комплексы металлов с орг. лигандами

Применение:

- Флуоресцентные краски, свечение к-рых вызывается УФ и коротковолновым видимым излучением.
 - Окрашивание пластмасс и синтетических волокон — родамин (красный), 2,2'-дигидрокси-1,1'-нафталъазин (желтый), смесь 2,2'-дигидрокси-1,1'-нафталъазина с фталоцианином меди (зеленый), производные пиримидинантрона (красно-оранжевый) и др.
 - Оптические отбеливание тканей, бумаги, натуральных и искусств. волокон и разл. покрытий.
- Люминофоры, поглощая свет в ближней УФ-области, флуоресцируют в фиолетовой (415-429 нм), синей (430-440 нм) или зелено-синей (441-466 нм) частях видимой области спектра. Оптическое наложение их флуоресценции и желтых лучей, отраженных отбеливаемым материалом, вызывает ощущение белизны. При оптич. отбеливании используют производные стильбена, сумарина, пиразолина, нафталимида и др.
- Сцинтилляторы - орг. люминофоры, способные испускать свет под действием радиоактивных излучений (антрацен, тетрацен, пирен, карбазол и др.)
 - Активные среды жидкостных лазеров, напр. цианиновые, полиметиленовые и др. красители,
 - Люминесцентные индикаторы.
 - Люминесцентная дефектоскопия
 - Аналитическая химия
 - Молекулярная биология и медицина (флуоресцеин, акридин и др.) в качестве меток или зондов

КОРРОЗИОННО-СТОЙКИЕ МАТЕРИАЛЫ

КОРРОЗИЯ

Разрушение металлов и сплавов в результате химического и электрохимического взаимодействия с окружающей средой

Ущерб от коррозии



Прямой - разрушение металлоконструкций, необходимость их замены, аварии, катастрофы

Косвенный — попадание продуктов коррозии в окружающую среду (природную, питьевую, водопроводную воду, воду для использования в чистых технологических процессах)

Классификация коррозионных процессов

По характеру разрушения: сплошная равномерная, сплошная неравномерная, местная, точечная, межкристаллитная

По характеру коррозионной среды: атмосферная, почвенная, морская, кислотная, щелочная, микробиологическая

По механизму протекания процесса:

- **химическая** — окисление металла и восстановление окружающей среды в одном акте реакции

- **электрохимическая** — разрушение металла в результате взаимодействия с раствором электролита, при котором окислительные и восстановительные процессы протекают раздельно на разных участках металла — анодном (окисление) и катодном (восстановление) и сопровождаются протеканием электрического тока

Химическая коррозия

Газовая

В жидкостях -
неэлектролитах

1. Кислородная — окисление кислородом (воздуха)



Важнейший защитный фактор — образование защитных пассивирующих пленок на поверхности металла

Условия, при которых оксидная пленка защищает металл от коррозии:

- сплошность ($1 < V_{\text{оксида}}/V_{\text{металла}} < \sim 2,5$)
- беспористость
- стойкость в агрессивных средах
- хорошая адгезия к металлу
- близкий к металлу коэффициент термического расширения

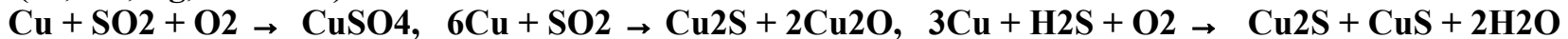
Наилучшие защитные свойства — Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2

Ржавчина Fe — FeO (~90%) - Fe_3O_4 (~9%) - Fe_2O_3 (~1%) не защищает от коррозии

Обезуглероживание стали: $Fe_3C + O_2 \rightarrow 3Fe + CO_2$, $Fe_3C + H_2O \rightarrow 3Fe + CO + H_2$

2. В атмосфере сернистых газов (SO_2 , H_2S)

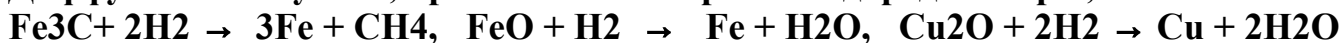
Чувствительны многие тяжелые металлы — d-элементы с поляризуемыми d-оболочками (Ni, Cu, Ag, Pb и т.д.)



Хрупкая эвтектика Ni_2S_3 — нестойкость никеля

3. Водородная

Диффузия молекул H_2 , протонов и атомарного водорода в поры, восстановительные процессы



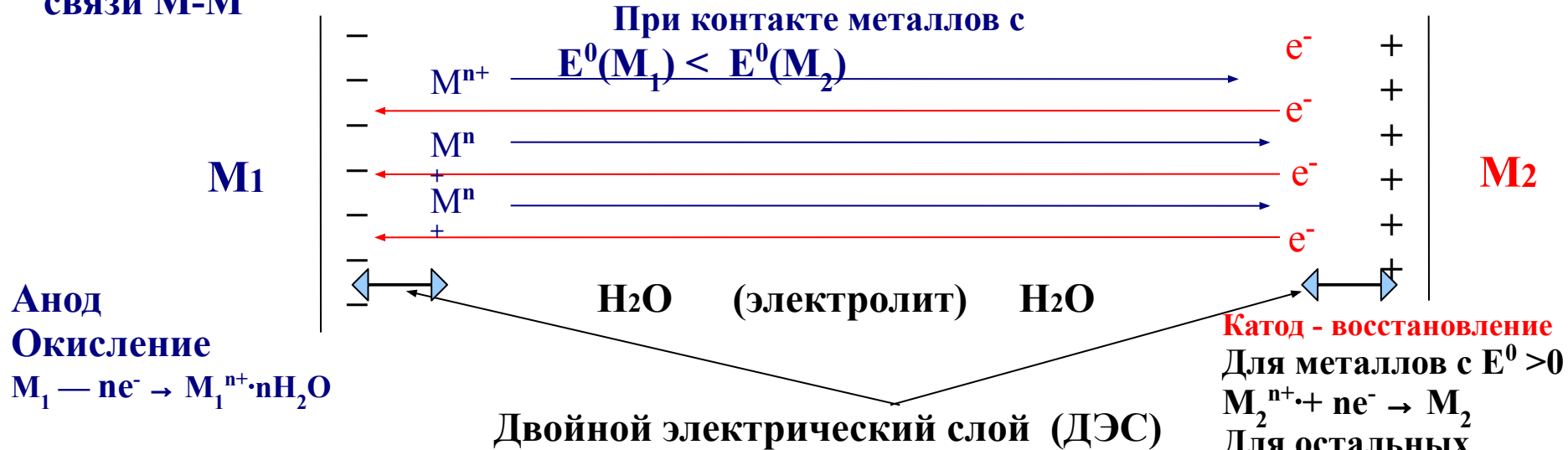
Образование водорода при трении в присутствии воды $Fe + H_2O \rightarrow FeO + H_2$

Износ под действием продуктов водородной коррозии

Электрохимическая коррозия

Е гидратации ионов металла > Е связи М-М

Е гидратации металла < Е связи М-М



Движущая сила электрохимической коррозии — разность электродных потенциалов между анодной (более низкий потенциал, окисление) и катодной (более высокий потенциал, восстановление) областями

Для стали: анод — феррит $Fe - 2e^- \rightarrow Fe^{2+} \cdot nH_2O$, катод - цементит

Электрохимический ряд напряжений металлов

(стандартных потенциалов в ДЭС относительно стандартного водородного электрода в системе $1/2H^+ + e^- \rightarrow H_2$ на платиновом электроде)

Металл М	Li	K	Ca	Mg	Al	Zn	Cr	Fe	Ni	Sn	Pb	H	Cu	Ag	Au
$\phi^0, M^{n+}/M (B)$	-3,05	-2,92	-2,87	-2,36	-1,66	-0,76	-0,74	-0,44	-0,25	-0,14	-0,13	0	0,34	0,80	1,69

Факторы, влияющие на коррозионную стойкость

I. Внутренние — свойства материала

1. Химическая природа- общие тенденции

по стойкости по отношению к кислороду: s-элементы < p-элементы < d-элементы

по отношению к сернистым соединениям,
комплексобразователям —
пониженная стойкость d-элементов

Для элементов главных подгрупп - рост стойкости с увеличением порядкового номера элемента

в пределах периода, снижение стойкости с увеличением порядкового номера в пределах группы

Для элементов побочных подгрупп — противоположная тенденция (самый стойкий — Au)

2. Степень чистоты — резкое снижение коррозионной стойкости с увеличением содержания

примесей (появление дополнительных фаз — электрохимическая коррозия).

Исключение — легирование элементами, образующими защитные фазы в поверхностном слое
(введение Cr — образование защитной пленки Cr_2O_3)

3. Фазовый состав — аналогично степени чистоты

II. Внешние — характеристики коррозионной среды

1. Кислотно-основные свойства (pH)

- У металлов, образующих основные оксиды (Fe, Cu, Ni и др.), растворимые в кислой среде, коррозионная стойкость с ростом pH возрастает
- У металлов, образующих кислотные оксиды (W, Mo, Ti, Ta и др.), растворимые в щелочной среде, коррозионная стойкость с ростом pH снижается
- У металлов, образующих амфотерные оксиды (Zn, Al, Sn и др.), коррозионная стойкость проходит через максимум при $\text{pH} \sim 7-10$.

2. Температура

Интенсивность коррозии с ростом температуры может

- а) неуклонно возрастать в соответствии с общими законами химической кинетики и термодинамики
- б) проходить через максимум в следующих случаях
 - образование защитных оксидных пленок при определенной температуре
 - удаление растворенных агрессивных газообразных веществ

Способы защиты от коррозии

I. На стадии проектирования конструкций

- исключение контакта металлов с сильно различающимися значениями стандартного электродного потенциала
- при наличии контакта разнородных металлов — увеличение соотношения между площадями поверхности катода и анода
- отсутствие застойных зон, способствующих накоплению агрессивных веществ, обеспечение полного опорожнения емкостей с агрессивными веществами
- обеспечение геометрической и структурно-химической однородности поверхности материала
- отсутствие внутренних напряжений в материале
- исключение неоднородного нагрева материала

II. Воздействие на материал (металл, сплав и т. д.) с целью повышения его коррозионной стойкости

1. Легирование — введение специальных добавок, повышающих коррозионную стойкость за счет формирования пассивирующих слоев и фаз (например, легирование сталей хромом с образованием защитного слоя Cr_2O_3)

2. Защитные покрытия

- а) лакокрасочные (преимущества — простота нанесения, экономичность
недостатки — растрескивание, отслаивание, нестойкость к перепадам Температуры)
- б) полимерные (смолы, слои полимеров)
(преимущества — хорошая адгезия, стойкость к механическим воздействиям
недостаток — термическая нестойкость)
- в) силикатные эмали (преимущество — термостойкость, недостаток — хрупкость)
- г) фосфатные (преимущество — термостойкость, недостаток — хрупкость)
- д) металлические
 - катодные (слой металла с более высоким стандартным электродным потенциалом):
для стали — никелирование, омеднение, хромирование
Обеспечивает только механическую защиту, при нарушении целостности в среде электролита начинается интенсивная электрохимическая коррозия защищаемого металла
 - катодные (слой металла с более низким стандартным электродным потенциалом):
для стали — оцинковка
Обеспечивает как механическую, так и электрохимическую защиту

3. *Электрохимическая защита* — специфические мероприятия по защите от электрохимической коррозии

- а) протекторная — присоединение к защищаемой конструкции анодов-протекторов из металла с меньшим значением стандартного электродного потенциала по сравнению с металлом, из которого изготовлено изделие (например, защита стальных подводных трубопроводов магниевыми или цинковыми анодами)
- б) катодная — подключение защищаемой металлоконструкции к отрицательному полюсу внешнего источника напряжения, достаточного для превращения изделия в катод, не подвергающийся электрохимической коррозии.
- в) анодная - подключение защищаемой металлоконструкции к положительному полюсу внешнего источника напряжения, достаточного для превращения изделия в анод, подвергающийся быстрому окислению с образованием пассивирующего слоя (защитной оксидной пленки). Применяется только для металлов, способных образовывать защитные слои продуктов коррозии (оксидов).

III. Воздействие на коррозионную среду с целью снижения ее коррозионной активности

1. Удаление агрессивных веществ (обычно из водной среды)

- а) термическое — снижение растворимости растворенных газов при нагревании
- б) химическое — связывание агрессивных веществ при пропускании водной среды через слой соответствующих реагентов (например, мелкодисперсных железных стружек или других восстановителей для связывания растворенных

2. Ингибирование коррозии

- а) анодное — затруднение доступа окислителя (деполяризатора) к анодной области и выхода катионов в раствор

Ингибиторы — мягкие окислители (NaNO_2 , K_2CrO_4 и т. д.), образующие защитные слои продуктов окисления у поверхности металла

- б) катодное — затруднение доступа катионов к катоду и восстановительных реакций

Ингибиторы — $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, органические вещества, покрывающие поверхность катодной области защитными пленками (декстрины, уротропин, желатин и т. д.)

- в) смешанного действия — сочетание анодного и катодного ингибирования

Ингибиторы — полифосфаты, соединения $\text{M}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ и др.

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

Общие определения:

Нanomатериалы - материалы, содержащие структурные элементы, геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм, и обладающие качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками за счет размерных эффектов.

(Нано)размерные эффекты — сильная зависимость свойств вещества от размера его структурных элементов, обусловленная следующими факторами:

1. Высокой долей поверхностного слоя с измененной структурой и составом в общем объеме материала
2. Повышенной реакционной способностью вследствие напряженности химических связей, обусловленной высокой кривизной поверхности
3. Сопоставимость размеров структурных элементов с длиной волны электромагнитного излучения в диапазоне от рентгеновского до инфракрасного (в зависимости от размера), обуславливающая уникальные оптические свойства.

Нанотехнологии - технологии, основанные на использовании материалов, обладающих уникальными свойствами за счет (нано)размерных эффектов — зависимости свойств от размеров структурных элементов.

Совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность контролируемым образом создавать и модифицировать объекты, включающие компоненты с размерами менее 100 нм, имеющие принципиально новые качества и позволяющие осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы большего масштаба;

Наносистемная техника - полностью или частично созданные на основе наноматериалов и нанотехнологий функционально законченные системы и устройства, характеристики которых кардинальным образом отличаются от показателей систем и устройств аналогичного назначения, созданных по традиционным технологиям

КЛАССИФИКАЦИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

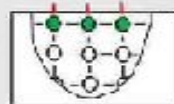
Рекомендации 7-й Международной конференции по нанотехнологиям (Висбаден, 2004 г.) выделяют следующие типы наноматериалов:

- *наночастицы;*
- *нанотрубки и нановолокна;*
- *нанопористые структуры;*
- *нанодисперсии (коллоиды);*
- *наноструктурированные поверхности и пленки;*
- *нанокристаллы и нанокластеры*

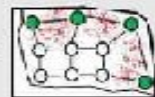
Большая доля приповерхностных атомов



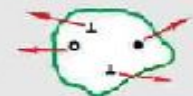
неиспользованность атомных связей у поверхности



искажения решетки у поверхности



эффективный сток для кристаллических дефектов



поверхностные эффекты механических свойств

тонкие физические эффекты взаимодействия электронов со свободной поверхностью



Увеличение объемной доли границ раздела



неравновесность границ зерен



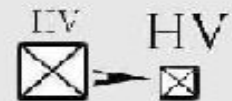
упругие дальнodelствующие напряжения



искажения кристаллической решетки у границ (вплоть до потери дальнего порядка)



повышение микротвердости



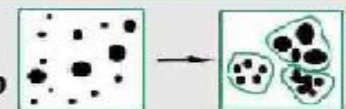
Облегченность миграции атомов



Более выраженные силы притяжения между атомами



Склонность к самоорганизации кластерных структур

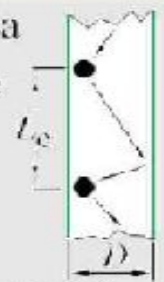


Зависимость процессов переноса от размера и формы при $D < L_e$

L_e - эффективная длина свободного пробега носителей

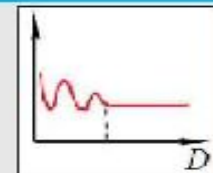
(длина пробега дислокаций, диффузионная длина и т.п.)

(рассеяние, рекомбинация, отражение на границах)



Возможность проявления квантовых эффектов при D соизмеримым с λ_B

у электрона $\lambda_B \sim (m_e E)^{-1/2}$, где m_e - эффективная масса электрона, E - энергия Ферми, λ_B для металлов $\approx 0,1 \dots 1$ нм, для ряда полупроводников и тугоплавких соединений $\approx 10 \dots 100$ нм



Для любой частицы с малой энергией $\lambda_B = h / mv$, где m и v - масса и скорость частицы, а h - постоянная Планка

Разновидности наноматериалов и методы их анализа

Перечень методов испытаний

АСМ – атомно-силовая микроскопия

АСМ-ФК - атомно-силовая микроскопия в режиме фазового контраста

РЭМ – растровая электронная микроскопия,

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия,

ДРС – динамическое рассеяние света. (dynamic light scattering (DLS))

НДРС – неполяризованное динамическое рассеяние света (de-polarized dynamic light scattering (DDLS))

РС - Рамановская спектроскопия низкочастотных радиальных мод (the low-frequency radial breathing modes (RBMs))

ТГА - Термогравиметрия (TGA)

ГХ – газовая хроматография (Evolved Gas Analysis-Gas Chromatograph Mass Spectrometry (EGA-GCMS))

РСА – рентгеноструктурный анализ (XRD; X-ray diffractometer)

РФА – рентгенофазовый анализ (XRD; X-ray diffractometer)

РСА-УЛ – уширение линий рентгеновской дифракции (x-ray diffraction line broadening (XRDLB))

РФ - рентгеновский флуоресцентный анализ (XRF; X-ray fluorescence analysis)

ИК-ФЛС – фотолюминесцентная спектроскопия (NIR-Photoluminescence (NIR-PL) spectroscopy)

УФ-ИК спектроскопия поглощения (UV-vis-NIR absorption spectroscopy)

ЭДРА – энерго-дисперсионный рентгеновский анализ (Energy Dispersive X-ray Analysis (EDX))

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (x-ray photoelectron spectroscopy (XPS))

ФП – фотопроводимость (photoconductivity)

МУРР - Малоугловое рентгеновское рассеяние (small angle x-ray scattering (SAXS))

МУРПСИ - Малоугловое рентгеновское рассеяние синхротронного излучения (synchrotron radiation small angle x-ray scattering (SRSAXS))

Фурье-ИК – Фурье ИК спектроскопия (fourier transform infrared spectroscopy (FTIR))

ОЭС - Оже электронная спектроскопия (Auger electron spectroscopy (AES))

ВИМС – вторичная ионная масс-спектрометрия (secondary-ion mass spectrometry (SIMS))

ФЛ – Фотолюминесценция

КЛ – катодолюминесценция

МУНР – малоугловое нейтронное рассеяние (small angle neutron scattering (SANS))

Метод ВЕТ - Адсорбционный метод определения удельной площади поверхности BET analysis

СКР – спектроскопия корреляционного рассеяния (Methods for determination of particle size distribution – Photon correlation spectroscopy)

ах позволяют определить пределы термической стабильности механических свойств хрупкого материала.

НАНОЧАСТИЦЫ (ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБЪЕКТА)

Твердые объекты с внешними размерами во всех трех измерениях в нанодиапазоне, приблизительно от 1 нм до 100 нм.

*Если размеры объекта в разных измерениях отличаются значительно (более 3 крат), то к таким объектам применяются термины **наностержень** или **нанопластина** вместо термина наночастица.*

Общие характеристики частиц:

Средний размер частиц и распределение частиц по размерам.

Средний размер кристаллитов и распределение кристаллитов по размерам.

Степень агломерирования частиц

*(**слабое агломерирование** – связь частиц слабыми связями типа сил Ван-дер-Ваальса, **сильное агрегирование** характеризуется сильными межчастичными связями)*

Удельная площадь поверхности

Химический состав объема частиц

Состав по сечению частиц для частиц неоднородного состава типа «ядро в оболочке».

Морфология частиц

Химический состав поверхности

Кристаллическая структура

Содержание влаги и других адсорбатов

НАНОЧАСТИЦЫ

1.1.	Наночастицы металлические	Из металлов (сплавов), в частности, титана, железа, меди, алюминия, золота, серебра для катализа, медицины и других применений, наряду с общими характеристиками по п. 1, могут характеризоваться: Степенью окисления Условиями воспламеняемости	ТГА, ДТА ТГА, ДТА
------	--------------------------------------	--	----------------------

НАНОЧАСТИЦЫ ОКСИДОВ

1.2.	Наночастицы оксидов	Из оксидов алюминия, титана, железа, цинка, циркония и др. используемых, например, для формирования объемных оксидных керамик и покрытий, в полировочных составах, в косметических составах, наряду с общими характеристиками по п. 1, могут дополнительно характеризоваться: Стабильностью фазовых состояний	ТГА, ДТА
------	---------------------	---	----------

НАНОЧАСТИЦЫ БЕСКИСЛОРОДНЫХ КЕРАМИК

1.3.	Наночастицы бескислородных керамик	На основе карбидов, нитридов, силицидов и др. соединений используемых, например, для формирования объемных бескислородных керамик и покрытий, в полировочных составах, в антифрикционных составах, наряду с общими характеристиками по п. 1, могут дополнительно характеризоваться: Стабильностью фазовых состояний Степенью окисления	РФЭС, ТГА, ДТА ТГА, ДТА
------	---	--	----------------------------

КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ

2

Квантовые точки

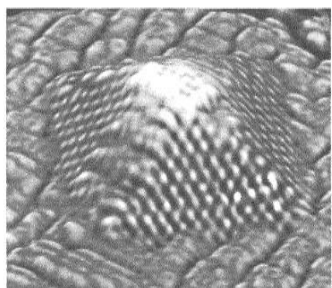
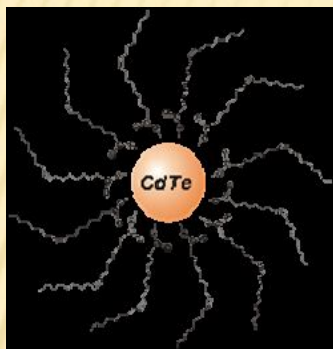


Рис. 1.1. СТМ-изображение квантовой точки, образованной самосборкой атомов (германиевая «пирамида»).

Наночастицы, как правило полупроводниковые (кремний, сульфид цинка и др.) или металлические, проявляющие размерную зависимость электронных и оптических свойств благодаря эффекту квантования.

Наряду с общими характеристиками по п. 1, могут дополнительно характеризоваться:

Спектрами люминесценции

Электронной структурой объема

Электронной структурой поверхности

ФЛ, КЛ

ОЭС

РФЭС, РЭС, ОЭС

НАНОПОРОШОК

3.	Нанопорошок	Масса из сухих наночастиц, характеризующаяся наряду с общими характеристиками по п. 1 (и дополнительным пп. 1.1, 1.2, 1.3), дополнительно следующими характеристиками: Сыпучесть (текучесть) Насыпная плотность Содержание влаги и других адсорбатов Цвет	Метод равновесного угла Взвешивание стандартного объема ТГА, масс-спектрометрия Метод сравнения
----	-------------	---	--

НАНОМАТЕРИАЛЫ

4.	Ультрадисперсный алмаз (УДА)	Наночастицы алмаза (<i>обычно производятся детонационным синтезом</i>) наряду с характеристиками по пп. 1.3 и 3 дополнительно характеризуются: термодинамическими условиями стабильности (температура, давление)	ДТА, ТГА, Фурье-ИК, РС, МУРРСИ, МУРР, МУНР
5.	Аэрогель	Нанопористое и низкоплотное (менее 5 мг/см ³) фрактальное твердое тело, характеризующееся наряду с общими характеристиками по п. 1 (и дополнительным пп. 1.1, 1.2, 1.3), дополнительно следующими характеристиками: Кажущаяся плотность	Гидростатическое взвешивание

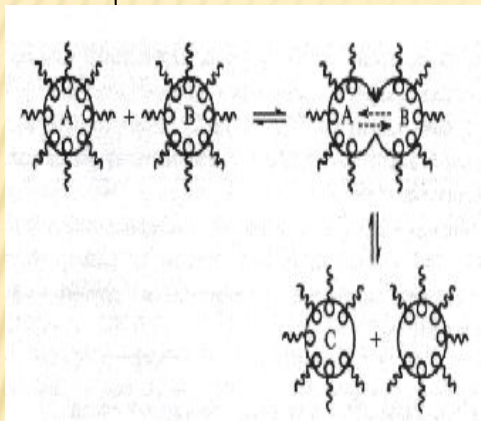
НАНОМАТЕРИАЛЫ

6.	Аэрозоль наноразмерный	Метастабильная взвесь твердых или жидких наночастиц в газе <i>(обычно частицы имеют широкий спектр распределения по размерам примерно от 1 нм до 100 мкм).</i> Наряду с общими характеристиками по п. 1 (и дополнительными по пп. 1.1, 1.2, 1.3), характеризуется следующими параметрами: Прозрачность Цвет	Фотометрия проходящего света Метод сравнения
----	-----------------------------------	--	--

НАНОМАТЕРИАЛЫ

7.

Коллоид



Вещество, содержащее наночастицы (наностержни, нановолокна, нанопластины, нанотрубки), диспергированные и распределенные в жидкости. Наряду с общими характеристиками по п. 1 (и дополнительными по пп. 1.1, 1.2, 1.3), характеризуется следующими параметрами:

Диспергируемость в полярной или неполярной жидкости

Вязкость (текучесть)

Параметр pH.

Цвет

Прозрачность

Метод ζ -потенциала

Вискозиметрия

Метод pH.

Метод сравнения

Фотометрия

проходящего света

НАНОСТЕРЖНИ

Прямой твердый нанообъект с двумя подобными внешними размерами в нанодиапазоне и третьим размером много большим двух других (более 3 крат).
(большой размер - не обязательно из нанодиапазона; сечение наностержня может иметь любую форму, оставаясь в диапазоне наноразмеров)

Общие характеристики:

Средний поперечный размер наностержней и распределение по размерам

Средняя длина наностержней и распределение длин по размерам

Среднее аспектное отношение и его распределение

Средний размер кристаллитов и распределение кристаллитов по размерам

Степень агломерирования частиц

(слабое агломерирование – связь частиц слабыми связями типа сил Ван-дер-Ваальса, сильное агрегирование характеризуется сильными межчастичными связями)

Удельная площадь поверхности

Химический состав объема частиц

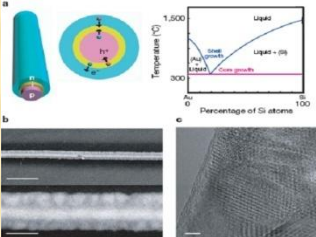
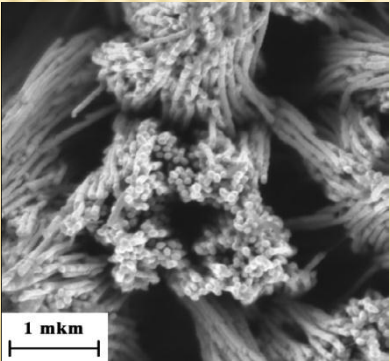
Кристаллографическая анизотропия

Химический состав поверхности

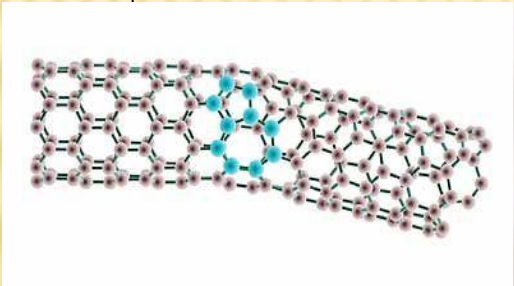
Функционализация поверхности

Содержание влаги и других адсорбатов

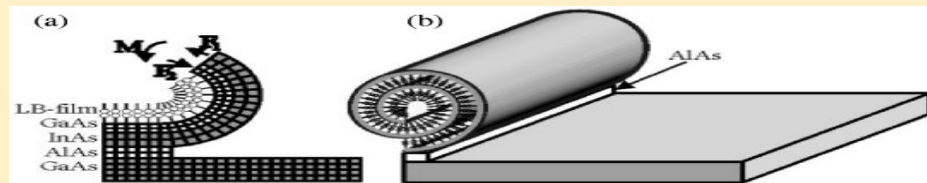
НАНОМАТЕРИАЛЫ

9.	Нановолокно	Гибкий длинномерный объект с формой наностержня (типами нановолокна являются также нановискер и нанопроволока). Характеристики по п. 8	См. п. 8
10.	Нанопроволока 	Проводящее или полупроводящее нановолокно. Наряду с общими характеристиками по п. 8 дополнительно характеризуется: Проводимостью вдоль большого размера	ФП
11.	Углеродное нановолокно 	Углеродные нити (длинномерные объекты) с поперечным размером в нанометровом диапазоне. Наряду с общими характеристиками по п. 9 дополнительно характеризуется: Проводимостью вдоль большого размера	См. п. 9 ФП

НАНОМАТЕРИАЛЫ

12.	Углеродная нанотрубка  	Нанотрубка, состоящая из одного слоя атомов углерода, называется однослойной, состоящая из многих слоев – многослойная углеродная нанотрубка <u>Общие характеристики нанотрубок:</u> Средняя длина нанотрубок и распределение длин по размерам. Средний внутренний и внешний диаметр нанотрубок и распределение по размерам Среднее аспектное отношение и его распределение Толщина стенки Количество одноатомных слоев Химическая чистота, наличие катализатора Структурная чистота продукта – присутствие других углеродных форм Симметрия нанотрубки Степень агломерируемости Химический анализ поверхности Функционализация поверхности Структура концов: закрытые или открытые	РЭМ, ПЭМ, ДРС, НДРС ПЭМ единичных нанотрубок, Рамановская спектроскопия RBM ПЭМ единичных нанотрубок ПЭМ единичных нанотрубок ПЭМ, ИК-ФЛС, УФ-ИК спектроскопия ТГА, ГХ, ВИМС ЭДРА РЭМ, ПЭМ ПЭМ, ИК-ФЛС, УФ-ИК спектроскопия ПЭМ РФЭС, Фурье-ИК, РС Фурье-ИК, ПЭМ
-----	--	---	---

НАНОМАТЕРИАЛЫ



13.	Неорганическая нанотрубка	Нанотрубка по п. 12, состоящая не из углеродных атомов. Характеристика нанотрубок по п. 11	См. п. 12
14.	Нанопластина	Нанообъект с одним внешним размером, толщиной, в нанодиапазоне и двумя другими много большими размерами (более 3 крат). (<i>большие размеры - не обязательно из нанодиапазона</i>) Общие характеристики: Средний размер нанопластин в плоскости и распределение по размерам Средняя толщина нанопластин и распределение толщин по размерам Среднее аспектное отношение и его распределение Средний размер кристаллитов и распределение кристаллитов по размерам Степень агломерирования нанопластин Удельная площадь поверхности Химический состав объема частиц Кристаллографическая анизотропия Химический состав поверхности Функционализация поверхности Содержание влаги и других адсорбатов	ПЭМ, РЭМ ПЭМ, РЭМ ПЭМ, РЭМ ПЭМ, РЭМ ПЭМ, РЭМ Метод ВЕТ РФА, ОЭС РСА ЭДРА, ОЭС, ВИМС РФЭС, РЭС Фурье-ИК, РС, ОЭС, РФЭС, РЭС, ОЭС, ТГА

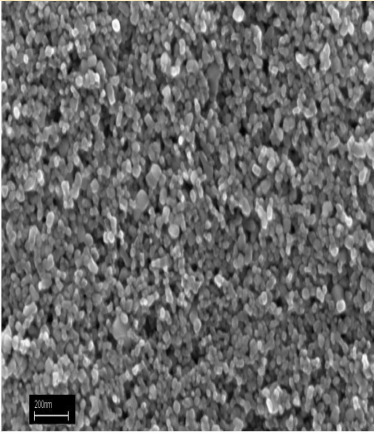
НАНОМАТЕРИАЛЫ

15	Наноструктурный материал	Компактный материал, состоящий из кристаллитов (зерен) с размером приблизительно до 100 нм. <i>(наноматериалы могут проявлять свойства, отличающиеся от материалов без наноструктурных особенностей)</i> <u>Общие характеристики:</u> Кристаллическая структура Морфология кристаллитов (зерен) Средний размер кристаллитов (зерен) и их распределение по размерам Элементный (химический) состав Степень однородности элементного состава по объему материала Термическая стабильность наноразмерной структуры Кажущаяся плотность Пористость Цвет Прозрачность	РЭМ, ПЭМ АСМ, РЭМ РЭМ, АСМ, РСА-УЛ ОЭС, ВИМС, ЭДРА ЭДРА ТГА, ДТА Гидростатическое взвешивание Адсорбционная и/или ртутная порометрия Метод сравнения Фотометрия проходящего света
----	--------------------------	---	---

НАНОМАТЕРИАЛЫ

15.1.	Наноструктурный материал металлический	Из металлов (сплавов), в частности, железа, титана, меди, алюминия, никеля для конструкци-онных, медицинских, электротех-нических, магнитных и других применений, наряду с общими характеристиками по п. 15, могут характеризоваться: <u>Механические свойства:</u> Твердость, микротвердость по Виккерсу Упругие модули Прочность на разрыв Предел текучести Пластичность Термическая стабильность механических свойств Износостойкость в парах трения <u>Электрические и магнитные свойства:</u> Электропроводность в зависимости от температуры Магнитная проницаемость Индукция насыщения Коэрцитивная сила	Индентирование H_v Индентирование E Испытания на разрыв Испытания на разрыв Индентирование H Испытания на раз-рыв при повышен-ных температурах Испытания пар тре-ния под нагрузкой 4-контактный метод Магнитометрия Магнитометрия Магнитометрия
-------	--	--	---

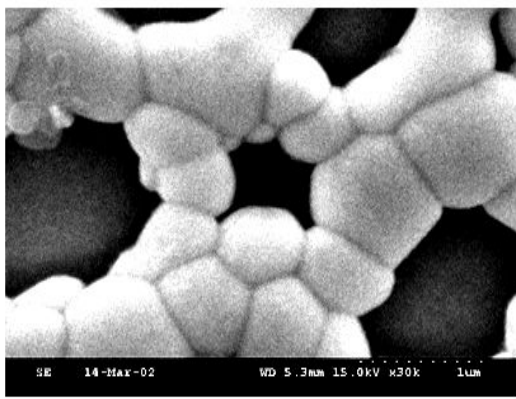
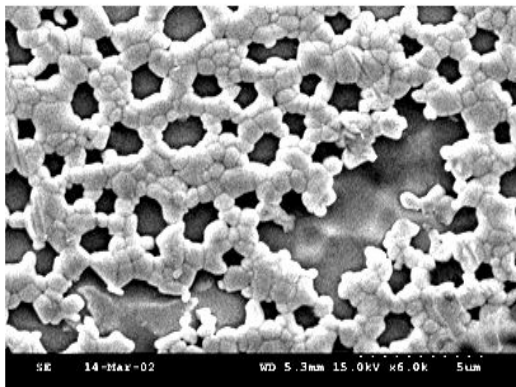
НАНОМАТЕРИАЛЫ

15.2.	Наноструктурный материал керамический 	На основе оксидов, карбидов, нитридов, силицидов и др. соединений используемых, например, для конструкционных, медицинских, электрических и оптических применений, наряду с общими характеристиками по п. 15, могут дополнительно характеризоваться: <u>Механические свойства:</u> Твердость, микротвердость по Виккерсу Прочность на изгиб Трещиностойкость Упругие модули Термическая стабильность механических свойств Износостойкость в парах трения <u>Электрические и магнитные свойства:</u> Электропроводность в зависимости от температуры Магнитная проницаемость Диэлектрическая проницаемость Электрическая прочность Индукция насыщения Коэрцитивная сила	Индентирование H_v Испытания на изгиб Индентирование K_{1C} Индентирование E Испытания на изгиб при повышенных температурах. Испытания пар трения под нагрузкой 4-контактный метод, импедансная спектроскопия Магнитометрия Импедансная спектроскопия Электрические испытания Магнитометрия Магнитометрия
-------	---	---	---

НАНОМАТЕРИАЛЫ

16. Наноккомпозит

СТРУКТУРА ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО
СЛОЯ PbSe



Наноматериал, состоящий из двух или большего числа фаз, в котором хотя бы одна из фаз имеет средний размер кристаллитов (зерен) в нанодиапазоне. Наряду с общими характеристиками по п. 15, нанокомпозит может характеризоваться:

Количественный состав фаз, составляющих наноккомпозит

Средние размеры кристаллитов фаз, составляющих наноккомпозит

Степень однородности распределения наноразмерных фаз в композитном материале

Совместимость наноразмерной усиливающей фазы с матрице композитного материала

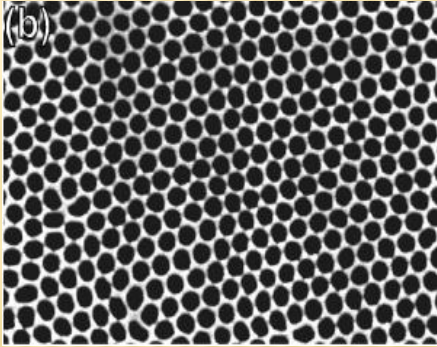
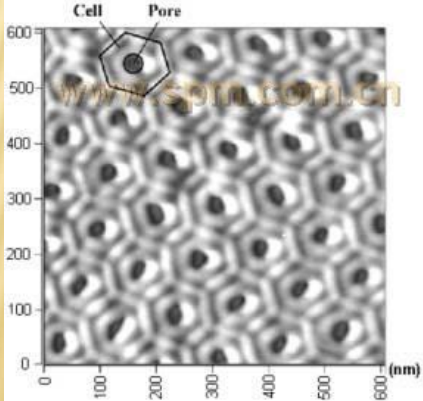
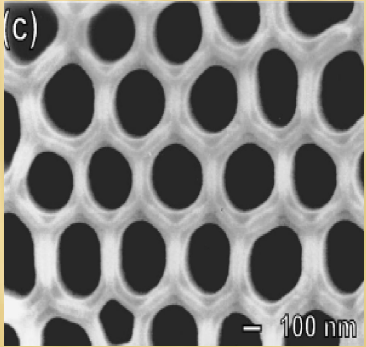
АСМ-ФК, РФА/РСА, ЭДРА

РФА/РСА, АСМ-ФК, ЭДРА, РСА-УЛ, РЭМ АСМ-ФК, ЭДРА РЭМ, ПЭМ, ДТА, ТГА

НАНОМАТЕРИАЛЫ

16.1.	Металло- матричный нанокомпозит (ММНК)	Нанокомпозит на основе металлической матрицы (из железа, титана, меди, алюминия, никеля и др. металлов и сплавов) и распределенных в ней фаз из керамик или металлов (сплавов). ММНК используются, например, для конструкционных, медицинских, электрических и магнитных применений. Наряду с общими характеристиками по п. 16, ММНК могут дополнительно характеризоваться свойствами по п. 15.1.
-------	---	---

НАНОМАТЕРИАЛЫ

16.2.	Керамо-матричный наноккомпозит (КМНК)	Наноккомпозит на основе керамической матрицы (из оксидов, карбидов, нитридов, силицидов и др. соединений) и распределенных в ней фаз из керамик или металлов (сплавов). КМНК используются, например, для конструкционных, медицинских, электрических и оптических применений. Наряду с общими характеристиками по п. 16, наноккомпозиты могут дополнительно характеризоваться свойствами по п. 15.2.	(b) 
16.3.	Полимер-матричный наноккомпозит (ПМНК) 	Наноккомпозит на основе полимерной матрицы и распределенных в ней фаз из керамик или металлов (сплавов). ПМНК используются, например, для конструкционных, медицинских, электрических и магнитных применений. Наряду с общими характеристиками по п. 16, ПМНК могут дополнительно характеризоваться свойствами по п. 15.1 и также: Химической структурой полимера Длиной полимерных молекул	РС, УФ-ИК, ИК-ФЛС ГХ (c) 

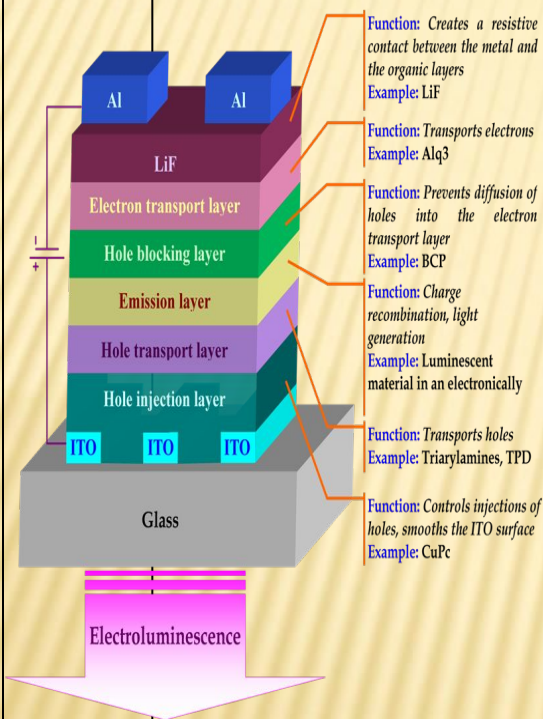
НАНОМАТЕРИАЛЫ

17.	Наноразмерные тонкие пленки или покрытия	Пленки или покрытия на поверхности твердого тела, подложке, с толщиной в нанометровом диапазоне и/или с наноразмерной кристаллической структурой могут характеризоваться следующими параметрами: Толщина покрытия Неоднородность материала по толщине Химический состав покрытия Фазовый состав покрытия Химический состав поверхности Прочность сцепления с подложкой Пористость покрытия Микроструктура покрытия и интерфейса с подложкой Микротвердость покрытия Трещиностойкость покрытия Износостойкость покрытия Электропроводность покрытия Электрическая прочность покрытия	РЭМ, ВИМС РЭМ, ВИМС, ЭДРА ОЭС, ВИМС, ЭДРА РФА/РСА, АСМ-ФК РСА-УЛ ОЭС Адгезионные испытания РЭМ РЭМ, АСМ-ФК Индентирование H_v Индентирование H_v Индентирование K_{1C} Импедансная спектроскопия Электрические испытания
-----	--	---	---

НАНОМАТЕРИАЛЫ

18.

Наночип



Schematic illustration of multi layer structure of small molecule based OLED

Интегрированная электронная, фотонная или жидкостная функциональная система с наномасштабными особенностями, формируемая на подложке. Может иметь как многослойную пленочную, так и поверхностно-распределенную наноструктуру. Наряду с общими характеристиками по п. 18, наночип может дополнительно характеризоваться:

Пространственные параметры многослойной или поверхностно-распределенной структуры

Эффективность преобразования или передачи энергии

Электрические параметры структур

Плотность излучаемого светового потока при оптимальной электролюминесценции

Спектральный состав излучаемого света

Пространственная диаграмма направленности излучения

РЭМ, АСМ-ФК, РФА/РСА, ВИМС, ЭДРА

Измерения ВАХ, светового потока

АСМ

Фотометрия

Спектрофотометрия

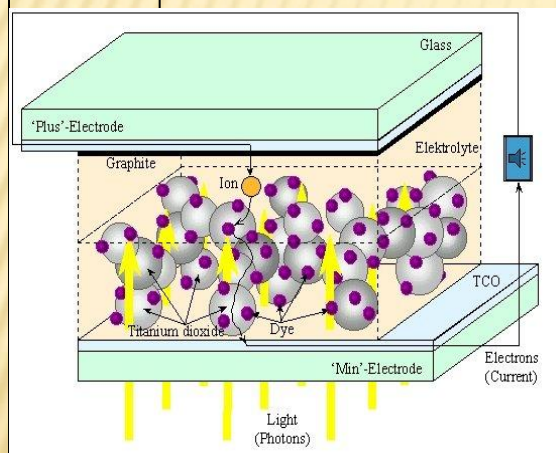
Фотометрия

пространственная

НАНОМАТЕРИАЛЫ

19.

Электрод-электролитные наноразмерные структуры (ЭЭНС)



Многослойная система, содержащая средний ион-проводящий слой и примыкающие к нему электрон-проводящие слои с наноразмерной и высокопористой структурой вблизи интерфейса электрод-электролит. Наномасштабные особенности интерфейса обеспечивают высокую эффективность топливных элементов, аккумуляторов и других электрохимических устройств. ЭЭНС может характеризоваться следующими существенными параметрами:

Толщина слоев электролита и электродов

Неоднородность материала по толщине слоев

Фазовый и элементный состав слоев

Фазовый и элементный состав интерфейса электрод-электролит

Прочность сцепления электрод-электролит

Пористость электродных слоев, степень неоднородности пористости

Газоплотность электролита

Микроструктура электродов, электролита и интерфейса

Микротвердость электролита

Трещиностойкость электролита

Электропроводность электролита и электродов

Числа переноса слоя электролита

Средне-поверхностное сопротивление ЭЭНС, вклады отдельных слоев

Вольт-амперные и мощностные характеристики ЭЭНС для возможных рабочих режимов

Предельные плотности генерируемых токов для рабочих режимов ЭЭНС

Стабильность рабочих режимов ЭЭНС

РЭМ, АСМ

ЭДРА, ВИМС
РФА/РСА, АСМ-ФК,
ЭДРА

ЭДРА, ВИМС
Адгезионные испытания

РЭМ, АСМ, гидростатическое
взвешивание

Испытание на газо-
проницаемость

РЭМ, ЭДРА
Инденитирование H_V
Инденитирование K_{1C}

4-контактный метод,
импеданс-ная спектроскопия

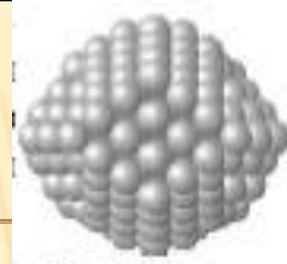
Инденитирование H_V
Инденитирование K_{1C}
Импедансная спек-

троскопия,
испытания под рабочей
нагрузкой

Испытания под рабочей
нагрузкой
Ресурсные испытания под
рабочей нагрузкой

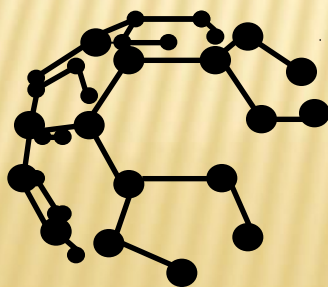
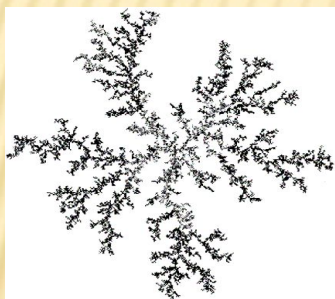
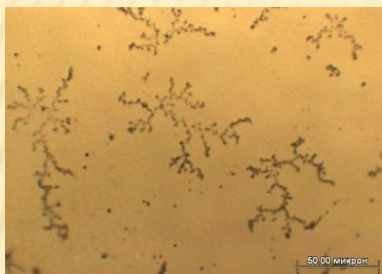


НАНОМАТЕРИАЛЫ



20.

Нанокластер



Ковалентно или не ковалентно связанная группа атомов или молекул, размер которой обычно лежит в диапазоне нескольких нанометров.

Общие характеристики нанокластеров:

Тип и структура составляющих кластеры атомов или молекул

Количество атомов или молекул в кластере

Форма кластера

Структура кластера

Средний размер кластера и их распределение по размерам

Химическая чистота, наличие примесных или легирующих атомов

Симметрия кластера

Степень агломерируемости кластеров

Люминесцентные характеристики нанокластеров

Фурье-ИК, РС, ВИМС, МУНР

Фурье-ИК, РС
ПЭМ

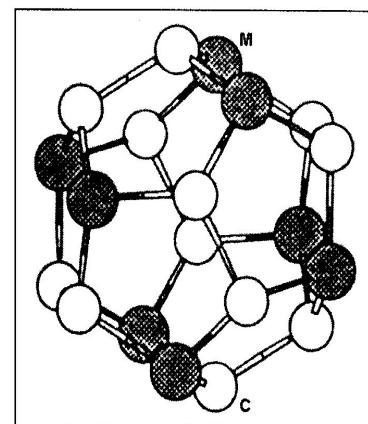
МУРРСИ, МУРР

ПЭМ

Фурье-ИК, МУНР

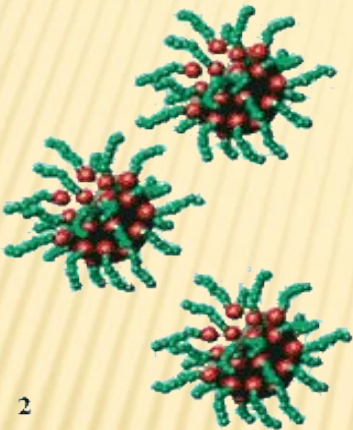
Фурье-ИК

ПЭМ, РЭМ
ФЛ, КЛ

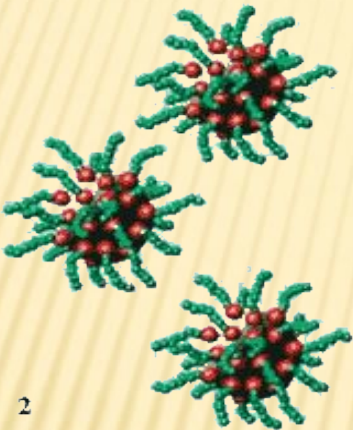


Молекула одного из наиболее простых металлоуглеродов M_8C_{12}

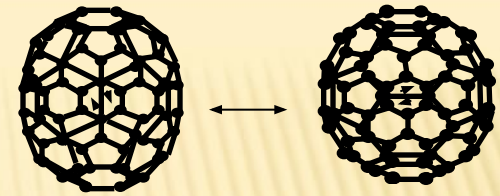
НАНОМАТЕРИАЛЫ

21.	Мицелла  2	Агрегат из молекул поверхностно-активного вещества (ПАВ), диспергированных в жидкости. <i>Молекулы ПАВ часто отделены внутри гидрофильных и гидрофоб-ных областей. Мицеллы обычно имеют форму сферы, однако могут быть также в форме стержней или червеподобными.</i> <u>Общие характеристики мицелл:</u> Тип и структура составляющих мицеллу ПАВ Тип жидкости-растворителя Количество молекул ПАВ в мицелле Форма мицелл Структура мицелл Средний диаметр мицелл и их распределение по размерам Химическая чистота, наличие примесных или легирующих атомов Симметрия мицелл Степень агломерируемости	ГХ, Фурье-ИК, МУНР ГХ, ВИМС Фурье-ИК, МУНР ПЭМ, Фурье-ИК МУРРСИ, МУРР ПЭМ Фурье-ИК, МУНР ПЭМ ПЭМ, СКР, Метод ζ-потенциала
------------	--	---	---

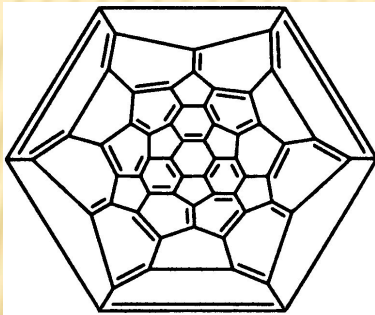
НАНОМАТЕРИАЛЫ

21.	Мицелла  2	Агрегат из молекул поверхностно-активного вещества (ПАВ), диспергированных в жидкости. <i>Молекулы ПАВ часто отделены внутри гидрофильных и гидрофоб-ных областей. Мицеллы обычно имеют форму сферы, однако могут быть также в форме стержней или червеподобными.</i> <u>Общие характеристики мицелл:</u> Тип и структура составляющих мицеллу ПАВ Тип жидкости-растворителя Количество молекул ПАВ в мицелле Форма мицелл Структура мицелл Средний диаметр мицелл и их распределение по размерам Химическая чистота, наличие примесных или легирующих атомов Симметрия мицелл Степень агломерируемости	ГХ, Фурье-ИК, МУНР ГХ, ВИМС Фурье-ИК, МУНР ПЭМ, Фурье-ИК МУРРСИ, МУРР ПЭМ Фурье-ИК, МУНР ПЭМ ПЭМ, СКР, Метод ζ-потенциала
------------	--	---	---

НАНОМАТЕРИАЛЫ



22. Фуллерен



Плотная закрытая структура, содержащая более 20 атомов углерода, состоящая полностью из углерод-ных атомов с тремя связями.

Фуллерен с 60 атомами углерода (C₆₀) имеет структуру поверхности футбольного мяча.

Общие характеристики фуллеренов:

Количество атомов углерода в фуллерене

Средний диаметр фуллерена

Химическая чистота, наличие примесных или легирующих атомов

Структурная чистота продукта – присутствие фуллеренов разного размера и других углеродных форм

Симметрия фуллеренов

Степень агломерируемости

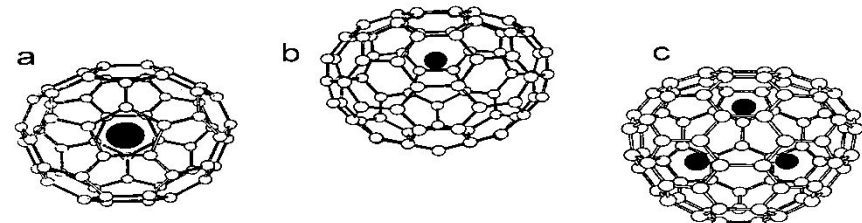
Функционализация поверхности

Фурье-ИК, РС
ПЭМ

ОЭС
Фурье-ИК, РС
РФА/РСА

ПЭМ

Фурье-ИК, РС



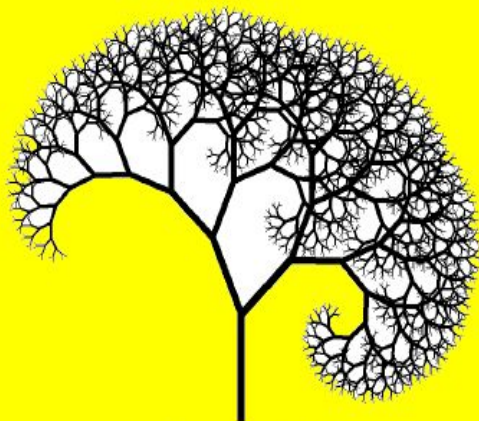
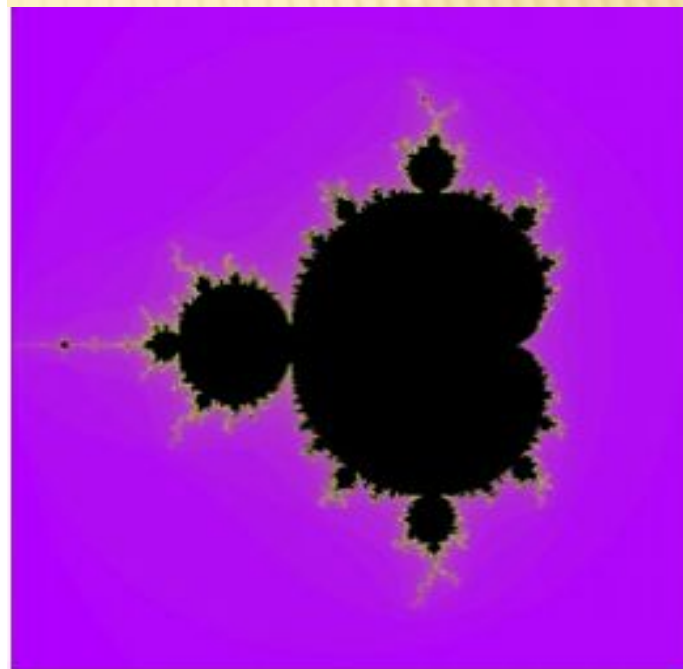
ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О ФРАКТАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

- Термин "**фрактал**" предложен Бенуа Мандельбротом в 1975 г. Слово *фрактал* образовано от латинского *fractus* и в переводе означает состоящий из фрагментов, дробный.
- Одним из основных свойств фракталов является **самоподобие**. В простейшем случае небольшая часть фрактала (фрагмент) содержит информацию обо всем фрактале.
- **Фрактальные системы** – это объекты и явления различной природы, которые, в отличие от непрерывных систем, имеют несплошную структуру.

ФРАКТАЛЫ. ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В последние 20 лет фракталы стали очень популярны. Большую роль в этом сыграла книга франко-американского математика Бенуа Мандельброта "*Фрактальная геометрия природы*" [1]. Что же такое фрактал? В настоящее время нет однозначного определения "*фрактала*". Следуя Мандельброту [1] и Лаверье [3], *фрактал* – это геометрическая фигура, в которой один и тот же фрагмент повторяется при каждом уменьшении масштаба. Фракталы, получающиеся в результате простой рекурсивной процедуры (линейного преобразования), будем называть *конструктивными фракталами*. Таким образом, *фрактал* – это множество, обладающее масштабной инвариантностью.

Наряду с конструктивными фракталами были обнаружены множества, которые похожи на фракталы. Как правило, подобные множества возникают в нелинейных динамических системах и, в первую очередь, в дискретных динамических системах. Их построение не так просто, как в случае конструктивных фракталов, и они могут обладать масштабной инвариантностью лишь приближенно. Подобные множества будем называть *динамическими фракталами*. В связи с этим Мандельброт ввел другое определение фрактала. *Фрактал* – это такое множество, которое имеет хаусдорфову (или фрактальную) размерность, большую топологической.



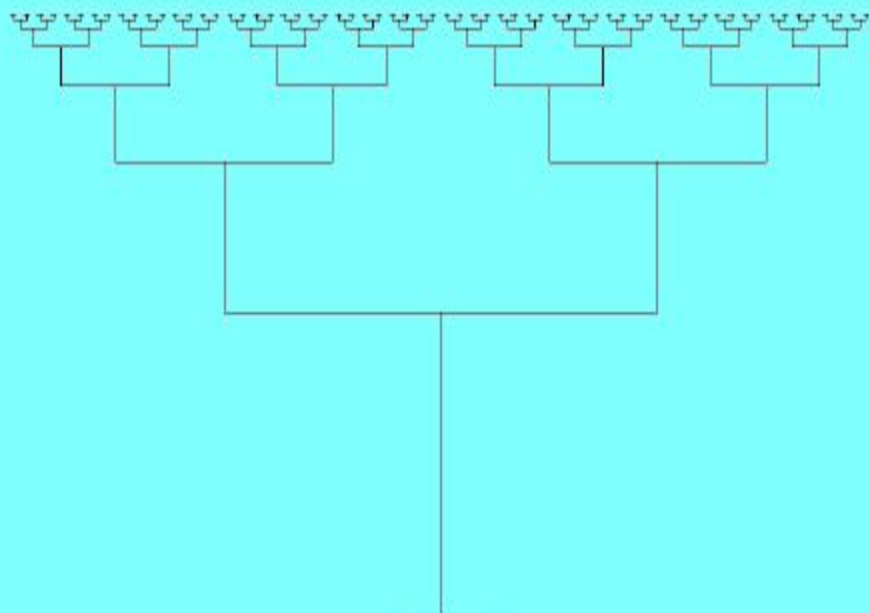
Обобщенное ветром дерево Пифагора

Литература

1. Mandelbrot B. B. *The Fractal Geometry of Nature*. – New York: Freeman, 1982.
2. Falconer K. J. *Fractal Geometry: Mathematical Foundations and Applications*. – New York: John Wiley, 1990.
3. Lauwerier H. A. *Fractals - images of chaos*. – Princeton Univ. Press, 1991.

ФРАКТАЛЫ И СИСТЕМЫ СЧИСЛЕНИЯ

$$1 + 2 \cdot \frac{1}{2} + 4 \cdot \frac{1}{4} + 8 \cdot \frac{1}{8} + 16 \cdot \frac{1}{16} + \dots$$



Двоичное дерево

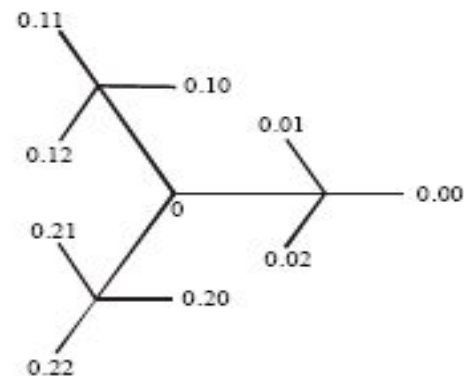
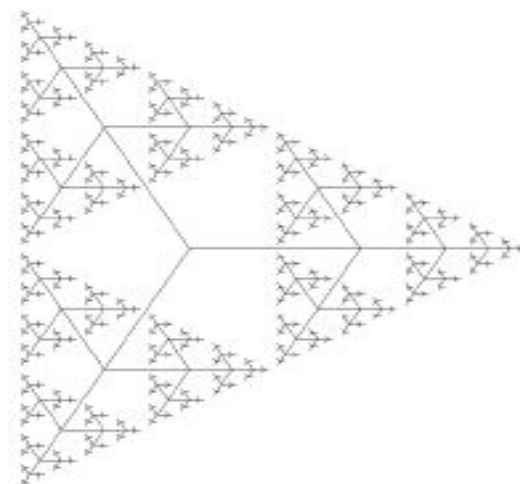
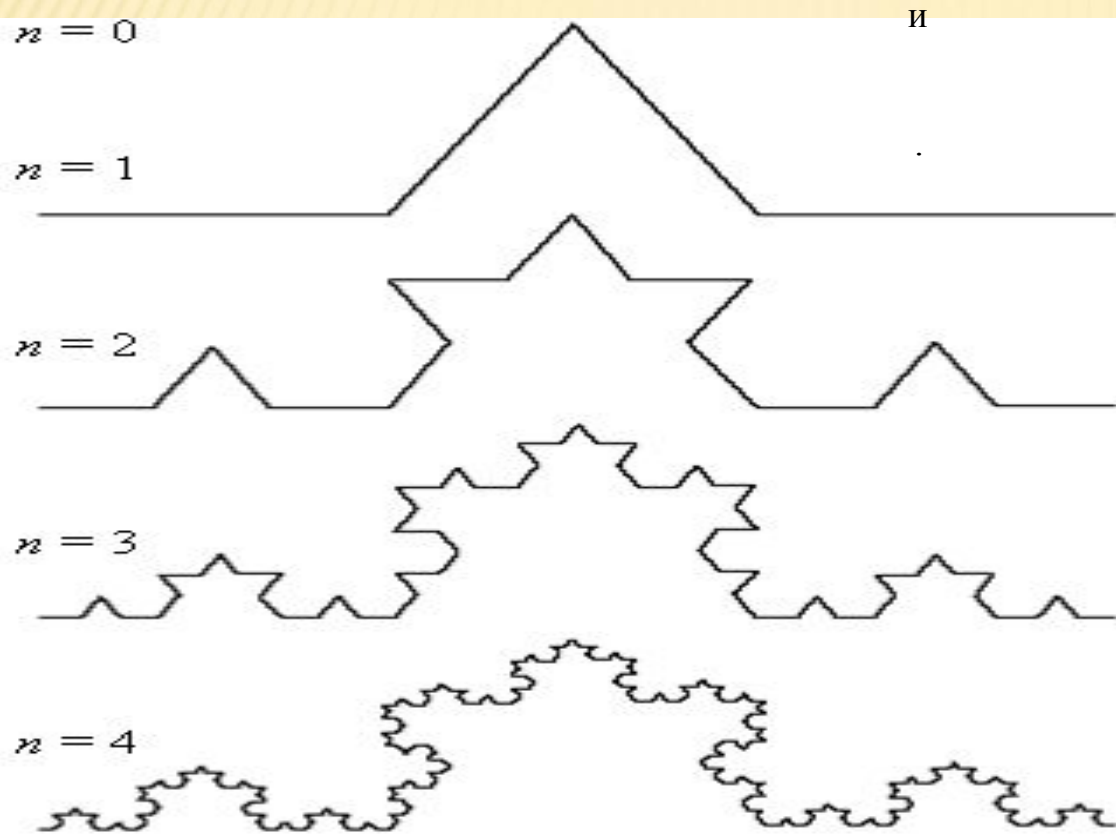


Схема троичного дерева



Троичное дерево



Построение триадной кривой Кох

Построение кривой начинается с отрезка единичной длины – нулевое поколение кривой Кох. Далее каждое звено (в нулевом поколении один отрезок) заменяется на образующий элемент, обозначенный через $n = 1$. В результате такой замены получается следующее поколение кривой Кох. В первом поколении – это кривая из четырех прямолинейных звеньев, каждое длиной по $1/3$. Для получения третьего поколения проделываются те же действия: каждое звено второго поколения кривой заменяется на уменьшенный образующий элемент. Итак, для получения каждого последующего поколения необходимо заменить уменьшенным образующим элементом. Кривая n -го поколения при любом конечном n называется предфракталом.

Как следует из этого, измеряемая длина ломаной линии L зависит от размера "линейки" (возрастает с уменьшением размера a).

$$a_n = (1/3)^n \quad L_n = (4/3)^n \quad L = a(R/a)^D$$

ФРАКТАЛЬНОСТЬ ПОБЕРЕЖЬЯ

С увеличением n длина элементарного отрезка a стремится к 0, а длина кривой L стремится к бесконечности:

▣ $L = (4/3)^n$

▣ $a = (1/3)^n$

▣ где $n = 1, 2, 3$.

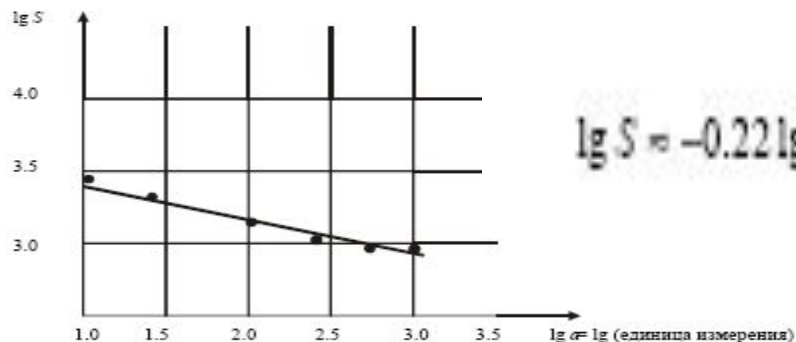
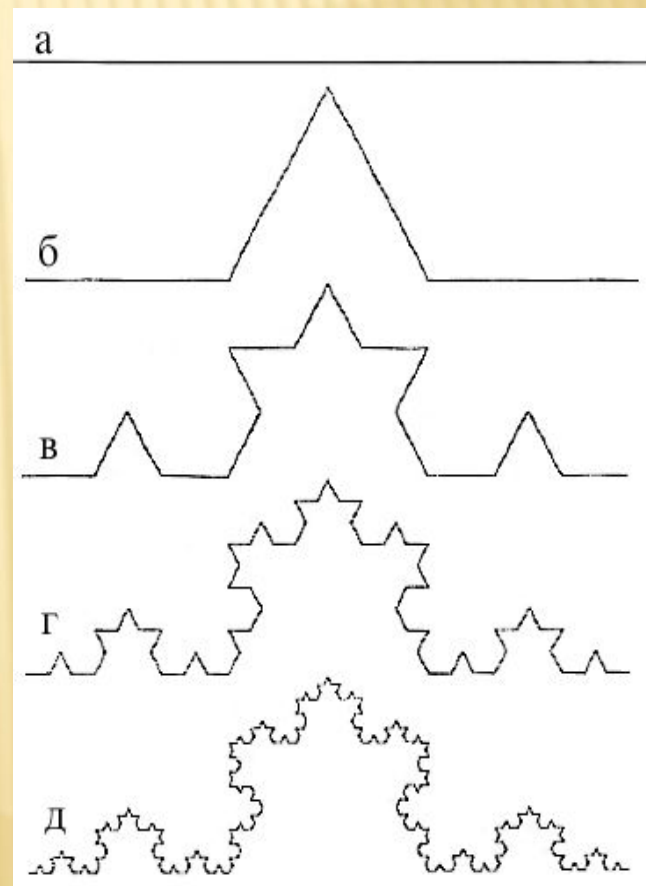
▣ Таким образом, получаем: $n = (1/\ln 3) * \ln(1/a)$.

▣ $L = \exp(n * \ln(4/3)) = \exp((\ln(4/3)/\ln 3) * \ln(1/a))$

▣ **Фрактальная размерность $D = \ln 4 / \ln 3$**

▣ $L = (1/a)^{D-1}$

$$L = a * (1/a)^D$$



Результат эксперимента Ричардсона

В работе Ричардсона, опубликованной после его смерти, Мандельброт в 1961 году обнаружил формулу для определения длины S западного британского побережья и испано-португальской границы. Ричардсон заметил, что результаты сильно зависят от масштаба, который используется на карте. Карта с масштабом 1:10000000 (1 см – 100 км) менее подробная, чем, например, туристическая карта с масштабом 1:100000 (1 см – 1 км). Нетрудно убедиться, что на туристической карте побережье становится длиннее.

Фрактальная размерность $D = \ln(N1)/\ln(N0)$

$N0$ — число структурных элементов на отрезке фрактальной системы до фрактального преобразования

$N1$ — число структурных элементов на отрезке фрактальной системы после фрактального преобразования

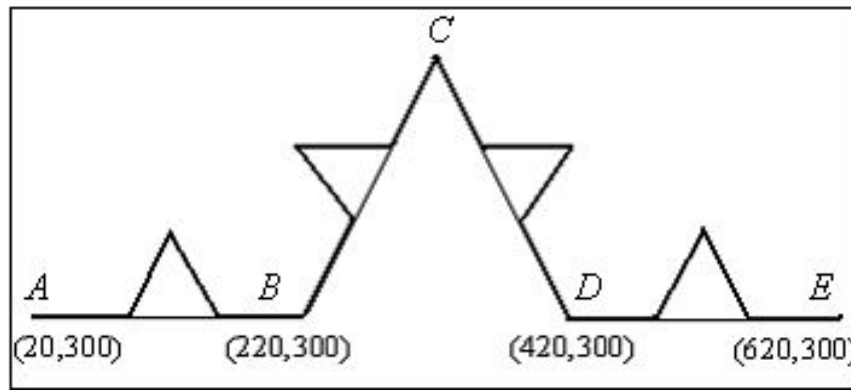
Фрактальная размерность характеризует пространственную мерность системы и плотность упаковки структурных элементов

$D = 1$ — максимальная плотность упаковки (полное заполнение) линейной структуры

$D = 2$ — максимальная плотность упаковки (полное заполнение) плоскостной структуры

$D = 3$ — максимальная плотность упаковки (полное заполнение) объемной структуры

Метод систем итерируемых функций



Заготовка для построения IFS кривой Кох

	x	y
A	20	300
B	220	300
C	320	127
D	420	300
E	620	300

Для построения кривой требуется набор аффинных преобразований, состоящий из четырех преобразований:

$$A: x' = 0,333x + 13,333;$$

$$y' = 0,333y + 200;$$

$$B: x' = 0,167x + 0,289y + 130;$$

$$y' = -0,289x + 0,167y + 256;$$

$$C: x' = 0,167x - 0,289y + 403;$$

$$y' = 0,289x + 0,167y + 71;$$

$$D: x' = 0,333x + 413,333;$$

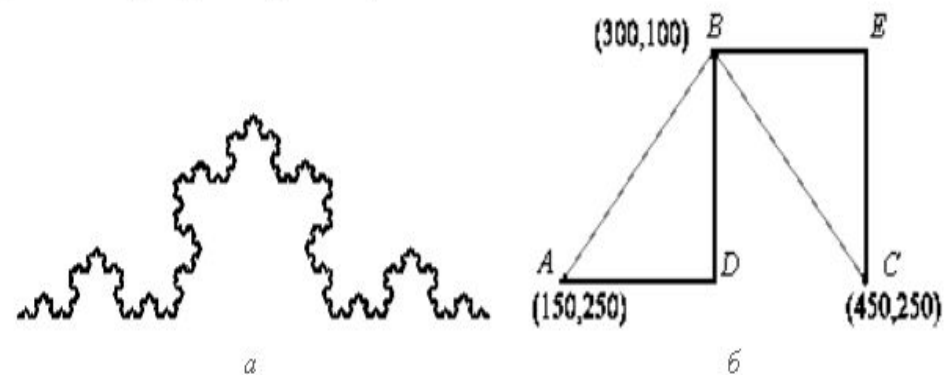
$$y' = 0,333y + 200$$

В середине 1980-х гг. был предложен метод систем итерируемых функций (метод IFS) как средство получения фрактальных структур.

Сущность его заключается в использовании фиксированного класса функций, отображающих одно многомерное множество на другое. Например, IFS может состоять из аффинных преобразований плоскости:

$$x' = Ax + By + C,$$

$$y' = Dx + Ey + F.$$



Кривая Кох, построенная с помощью IFS в прямоугольнике 640×350 (а) и заготовка для построения IFS "дракона" Хартера-Хейгуза (б)

Решето Серпинского

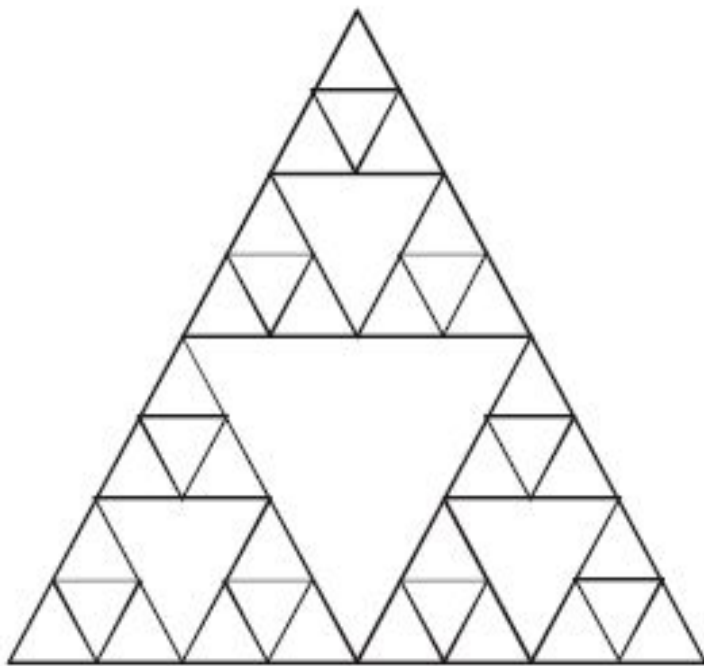
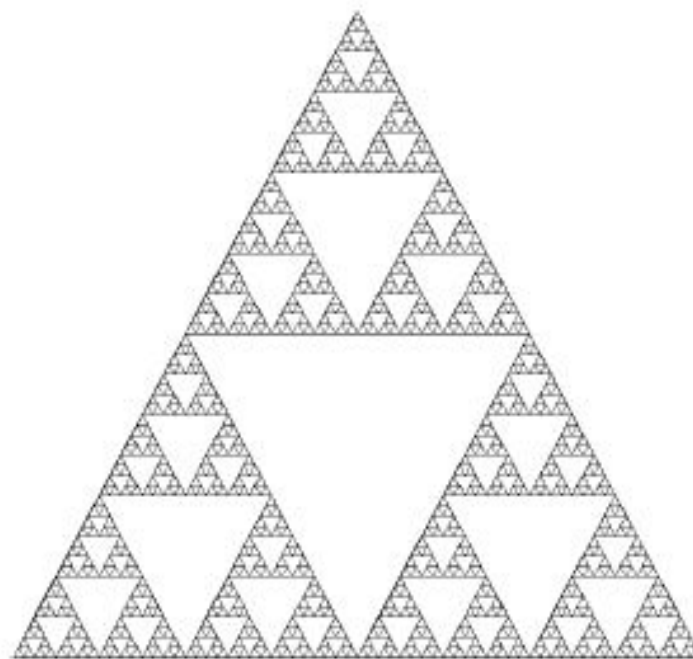


Схема решета Серпинского



Решето Серпинского

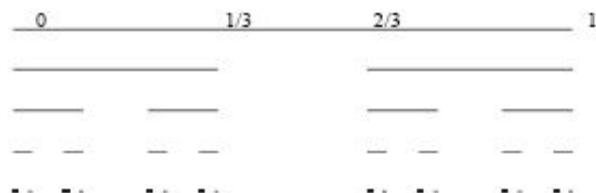
$$D = \ln 4 / \ln 2 = 2$$

ФРАКТАЛ КАНТОРА

Из исходного отрезка единичной длины выбрасывается интервал $(1/3, 2/3)$. Далее из каждого оставшегося отрезка выбрасываем средние трети и т.д. В пределе получим фрактал Кантора (в Западе это множество называют пылью Кантора).

После трех шагов будет $2^3 = 8$ отрезков, каждый длины $3^{-3} = 1/27$. После n шагов получим отрезков, каждый длины 3^{-n} . Общая длина оставшихся отрезков равна $(2/3)^n$. Она стремится к нулю, когда $n \rightarrow \infty$. Это означает, что множество Кантора имеет меру Лебега, (то есть, грубо говоря, общую длину), равную нулю, и нулевую топологическую размерность. Далее мы узнаем, что есть другое определение размерности, в соответствии с которым множество Кантора имеет размерность $0.6309\dots$. Эта размерность – дробное (нецелое) число. Отсюда возник и термин – “фрактальная размерность”.

На рисунке показана конструкция множества Кантора в виде гребня.



Конструкция фрактала Кантора



Так как отрезки делятся на три части, то будем использовать троичную систему. Мы имеем дело с числами от 0 до 1, поэтому арифметический метод представления фрактала Кантора включает разложение дробей вида

$$a = \frac{c_1}{3} + \frac{c_2}{9} + \frac{c_3}{27} + \frac{c_4}{81} + \dots \text{ или } a = 0.c_1c_2c_3c_4\dots,$$

где $c_1, c_2, c_3, \dots$ могут быть числа 0, 1, 2. Например,

$$0.3 = \frac{3}{10} = 0.\underline{0220};$$

$$0.5 = \frac{1}{2} = 0.\underline{1};$$

$$0.8 = \frac{4}{5} = 0.\underline{2101}.$$

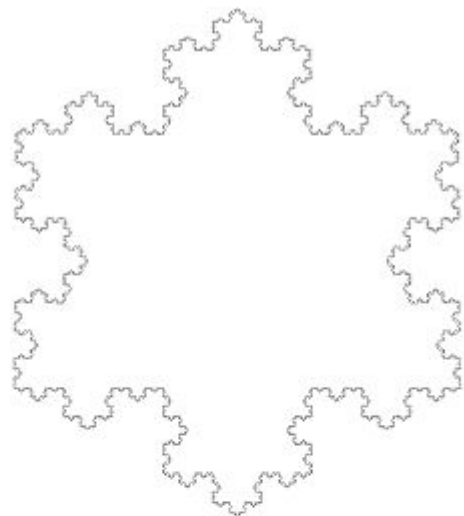
Подчеркивание означает, что данная группа цифр должна повторяться.

Построение начинается с отрезка $[0, 1]$. Отмечается одна треть отрезка в середине (то есть все члены, имеющие троичную дробь, начинающуюся с единицы). На следующем шаге мы делаем то же для второго положения точки (рисунок 1.6) и т.д.

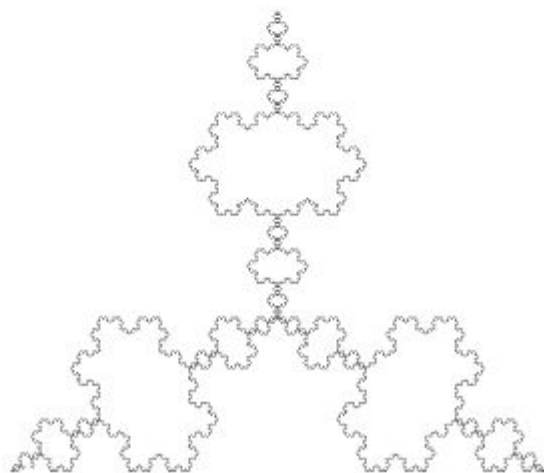
В итоге выбрасываем все числа, которые имеют 1 в их разложении, как троичной дроби.

Диаграмма (рисунок 1.6) показывает, что многие числа исчезают на первом шаге, например, число 0.5 (десятичное). Число 0.8 исчезает на втором шаге, так как $0.8 = 0.2101$. Число $0.3 = 0.0220$ никогда не исчезает. Таким образом, множество Кантора можно определить как множество всех чисел между нулем и единицей, которые можно записать в троичной системе используя лишь “0” и “2”. Числа “0” и “1” также включаются, ибо $1 = 0.2$ (в троичном виде: $1 = 0.2222\dots$, подобно $1 = 0.9999\dots$ в десятичной системе).

ФРАКТАЛЬНЫЕ ОСТРОВА



Остров Коха



Остров Коха, ориентированный внутри треугольника

Основа:

квадрат с вершинами $(\pm 1, \pm 1)$.

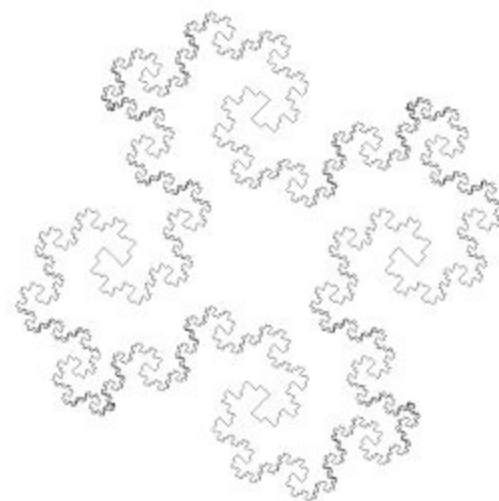


Фрагмент:

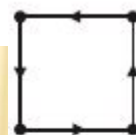


промежуточными точками $(0.25, 0.25)$, $(0.75, -0.25)$.

$u = 4, v = 3, p = 6$.



Основа:



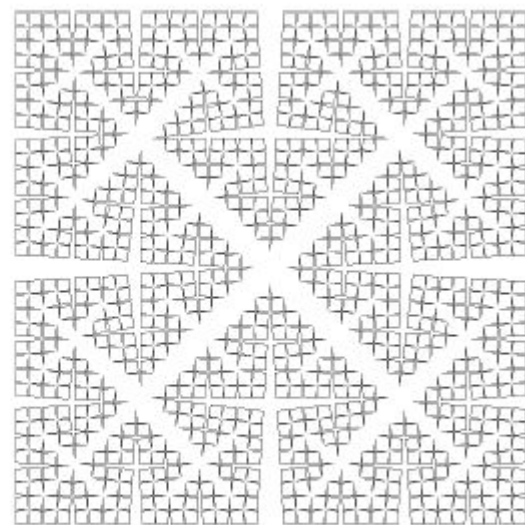
квадрат с вершинами $(\pm 1, \pm 1)$.

Фрагмент:



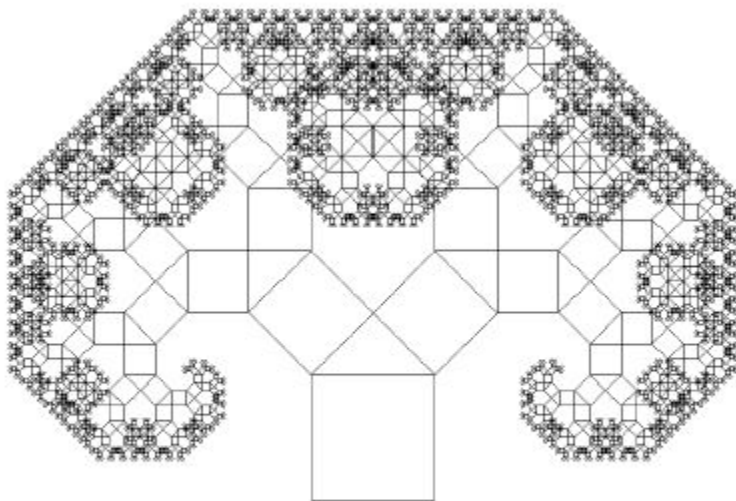
промежуточными точками $(0.47, 0)$, $(0.5, 0.47)$, $(0.53, 0)$.

$u = 4, v = 4, p = 5$.

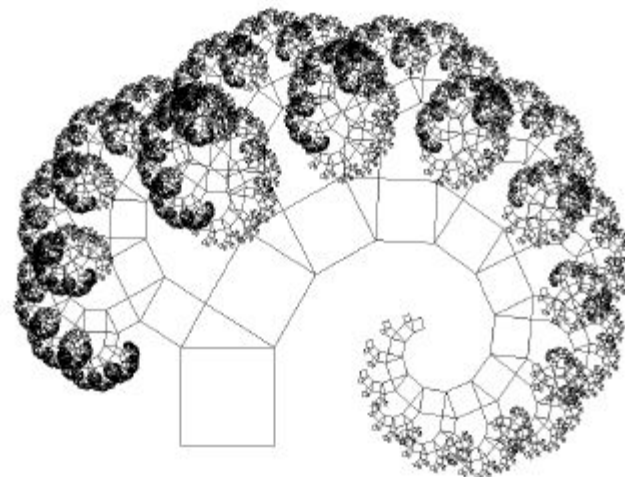


Резный квадрат

ФРАКТАЛЬНЫЕ ДЕРЕВЬЯ ПИФАГОРА (БОСМАН)

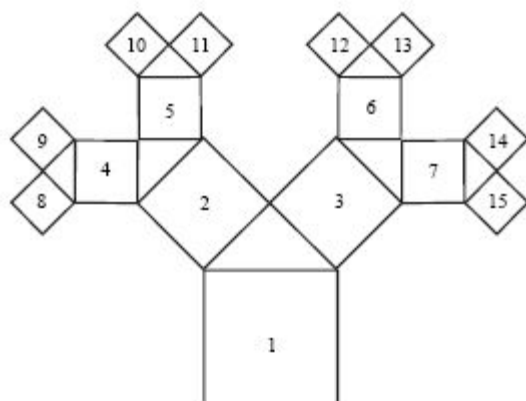


Дерево Пифагора

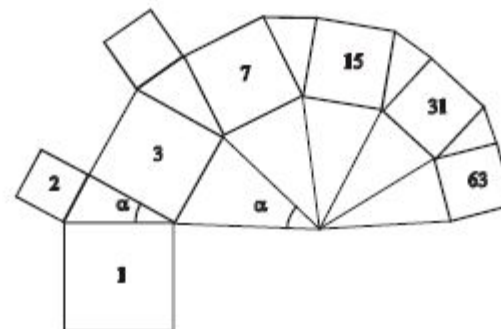


Завиток фигуры – это логарифмическая (помаяная) спираль, которая определяется преобразованием подобия R .

Преобразование подобия R – это поворот на угол α , комбинируемый с уменьшением масштаба в $\cos \alpha$ раз. Можно рассматривать преобразование подобия L , действующее слева: поворот на угол $\pi/2 - \alpha$ в комбинации с уменьшением масштаба в $\sin \alpha$ раз.



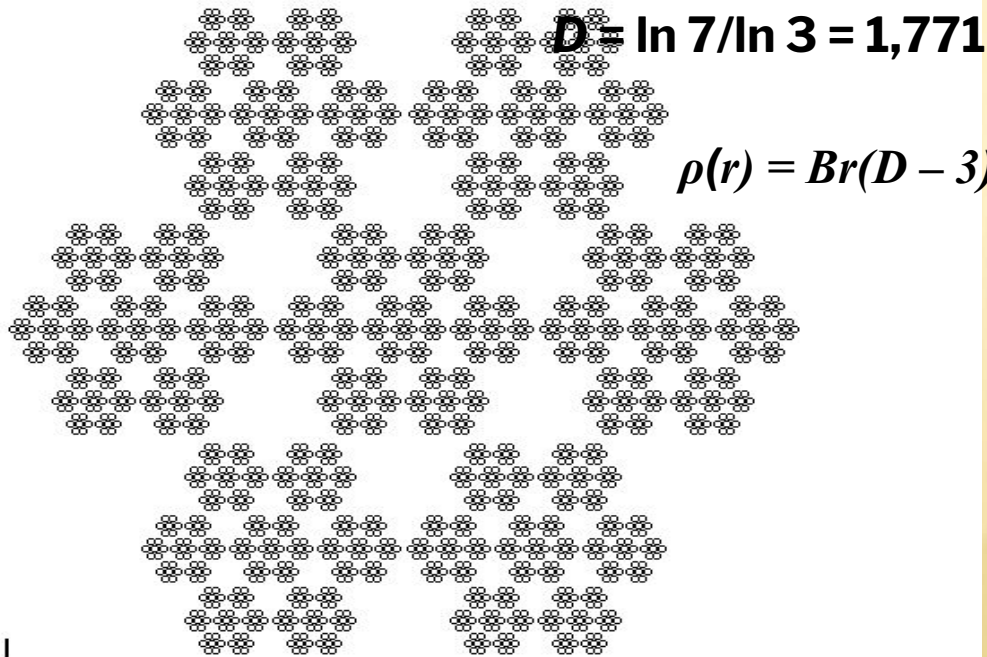
Первые стадии построения дерева Пифагора



Логарифмическая спираль в склонившемся дереве Пифагора

ФРАКТАЛЬНЫЙ АГРЕГАТ ЖЮЛЬЕНА

Следуя Р. Жульену, сконструируем простейший фрактальный агрегат путем последовательного соединения идентичных сферических частиц радиуса α . При этом начальную частицу расположим в начале прямоугольной системы координат, а шесть других частиц заставим присоединяться к ней, двигаясь вдоль положительных и отрицательных направлений трех базисных векторов решетки. На первом этапе (первая итерация) получим начальный ансамбль из семи частиц. При второй итерации присоединим к шести концам полученного агрегата шесть таких же ансамблей. При третьей итерации к шести концам вновь сформированного агрегата присоединим шесть точно таких же агрегатов. Эта процедура может повторяться бесконечно.



Проекция трехмерного детерминированного
фрактального агрегата Жюльена

$$D = \ln 7 / \ln 3 = 1,771$$

$$\rho(r) = Br(D - 3), \text{ где } B = 3A/4\pi.$$

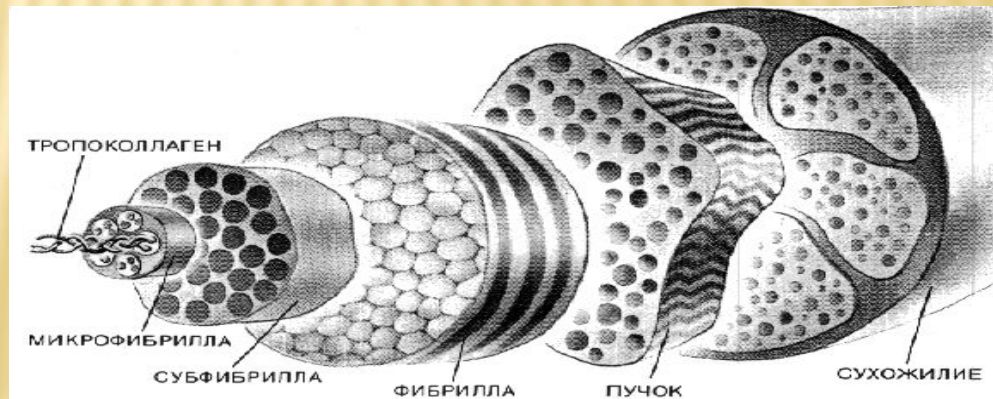
Если предположить, что каждая сфера имеет единичную массу, то для плотности фрактального агрегата в трехмерном пространстве $\rho(r)$ получим выражение $B = 3A/4\pi$.

Этот результат свидетельствует о необычном поведении плотности полученного трехмерного агрегата при изменении его размеров: она не остается постоянной при возрастании размеров, а уменьшается. Для фрактала бесконечных размеров значение плотности стремится к нулю. Это один из основных признаков массового фрактала.

Физически это означает, что при рассмотрении все больших и больших частей фрактала учитываются пустоты все больших и больших размеров.

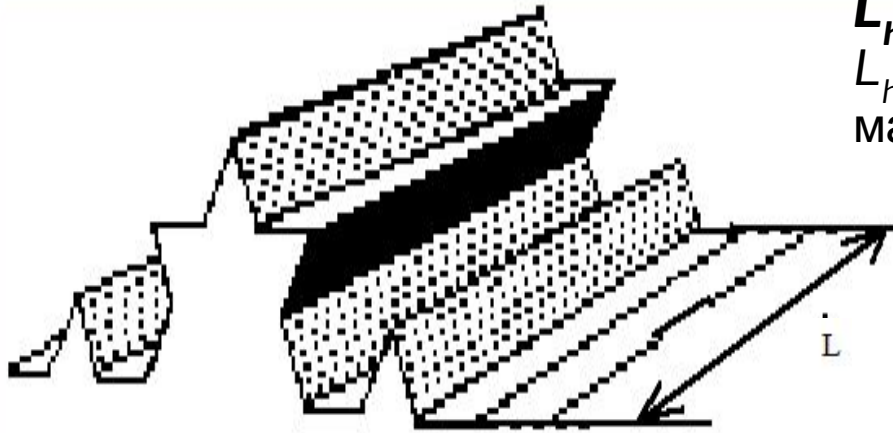
САМОПОДОБИЕ

- ❑ Распространенность фрактальных структур в природе невообразима. Фрактальны пористые минералы и горные породы; расположение ветвей, узоры листьев, капиллярная система растений; кровеносная, нервная, лимфатическая и др. системы в организмах животных и человека; реки, облака, линия морского побережья, горный рельеф и многое другое. Мало того, фрактальны практически все поверхности твердых тел. В последнее время появляются теории фрактального строения физического вакуума.
- ❑ Свойство отдельных частей быть подобными всей структуре в целом называют **самоподобием**. Интервал самоподобия различных природных объектов может охватывать масштабы (от нанометра при рассмотрении структуры пористых материалов) до десятков километров (при рассмотрении рельефа местности и формы облаков). В качестве примеров естественных (природных) фракталов можно привести деревья, облака, реку и разветвленную сеть ее притоков, систему кровообращения человека, "морозные" узоры на стекле и т.д. Самоподобие предполагает, что копирование и масштабирование некоторого "эталона" позволяют природе легко создавать сложную многомасштабную (иерархическую) структуру



ФРАКТАПЬНЫЕ ПОВЕРХНОСТИ

При изучении поверхностных явлений, например явления адсорбции, для воспроизведения реальных поверхностей необходимо искусственно задавать неоднородность. Это можно успешно делать, используя методы фрактальной геометрии. Известно несколько способов, основанных на различных моделях регулярных фракталов



$$L_h = h(L/h)^D$$

L_h - зависимость длины кривой от масштаба h .

Тогда площадь поверхности Sh определится выражением:

$$S(h) = L(h)L = h(L/h)^D (L/h) * h = h^2 (L/h)^{D+1}$$

Отсюда следует, что фрактальная размерность увеличивается на единицу в том направлении, в котором поверхность однородна:

$$D_s = D + 1.$$

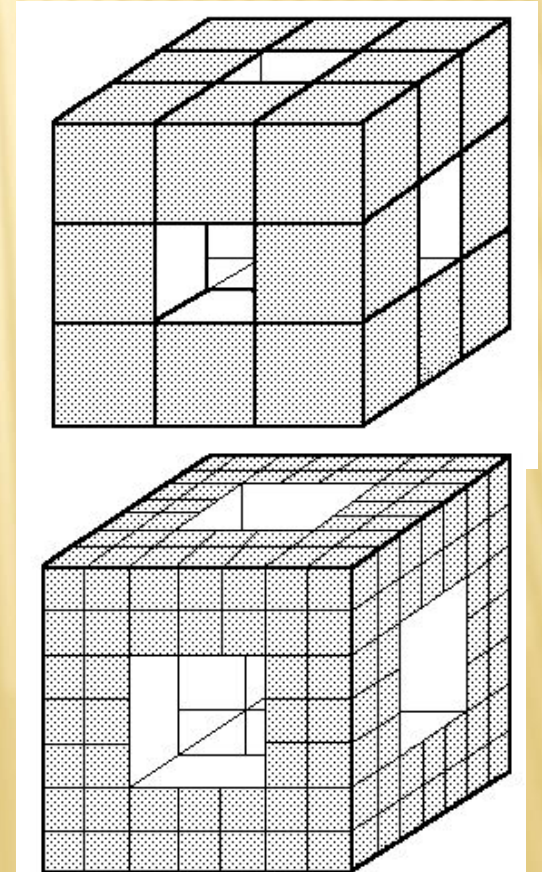
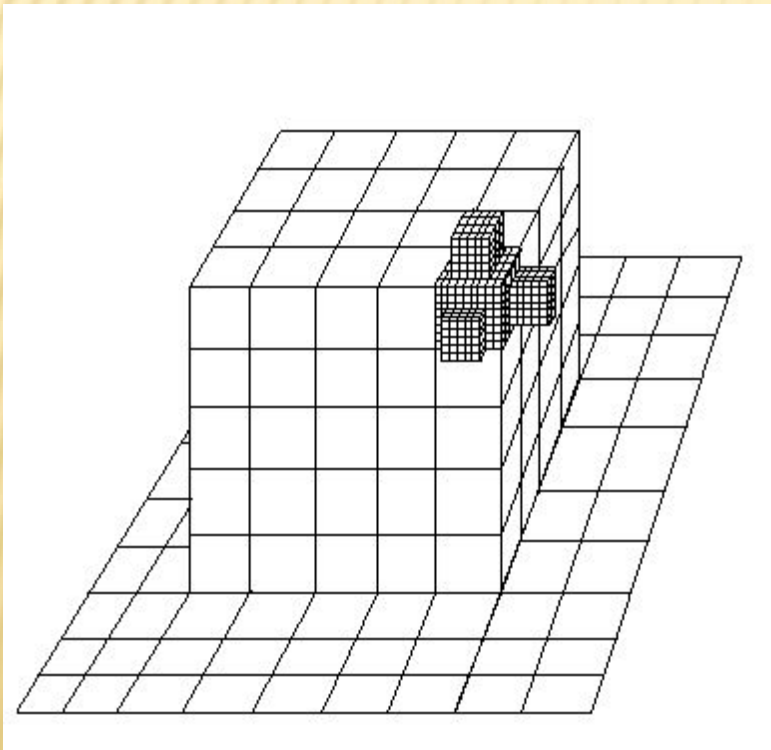
Если вместо параллельного переноса образуется другая фрактальная кривая с другим значением масштаба и фрактальной размерности, то:

$$Sh = h_1 h_2 (L/h_1)^{D_1} * (L/h_2)^{D_2}$$

Поверхность, образованная из обобщенной триадной кривой Кох ($D = 2,262$)

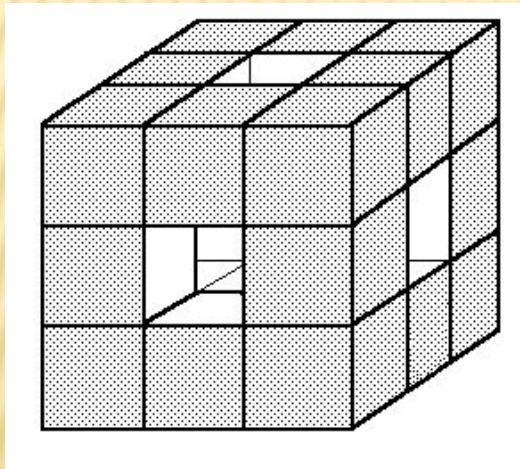
МОДЕЛИ ДЛЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ СО СЛУЧАЙНЫМ РЕЛЬЕФОМ И ПОРИСТЫХ ТЕЛ

Поскольку поверхности реальных объектов имеют случайный, иногда сильно изрезанный характер, их моделирование при помощи регулярных фракталов типа кривой Кох зачастую невозможно. Модели образования фрактальных пористых систем получили название **губок Менгера** (по фамилии ученого, впервые предложившего такой механизм моделирования фрактальных объектов).



КЛАССИЧЕСКАЯ ГУБКА МЕНГЕРА

- Классическая губка Менгера образуется следующим образом. Выбирается куб с длиной стороны, равной $h = L$. Затем сторона куба делится на три части и получается, что в объеме куб состоит из 27 меньших кубиков со стороной $h_1 = L/3$. Из центральной части объема исходного куба удаляются 7 таких меньших кубиков. В каждом из оставшихся 20 кубиков совершается процедура, аналогичная вышеописанной. Объем оставшейся части куба на каждом этапе построения можно путем исключения суммарного объема вырезанных кубиков за n этапов.



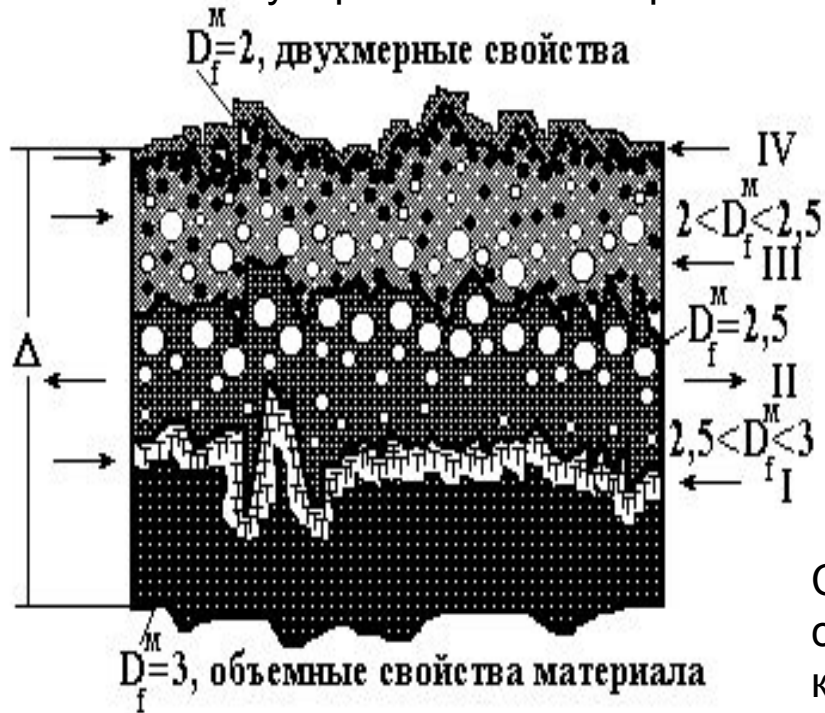
Легко найти окончательную зависимость:

$$V_h = h^3 (L/h)^D$$

Фрактальная размерность $D = \ln 20 / \ln 3 = 2,726833$

Внутренняя структура самого переходного слоя

Структура переходного слоя включает в себя условно несколько подповерхностных зон и мономолекулярный стехиометричный слой на границе контакта фаз



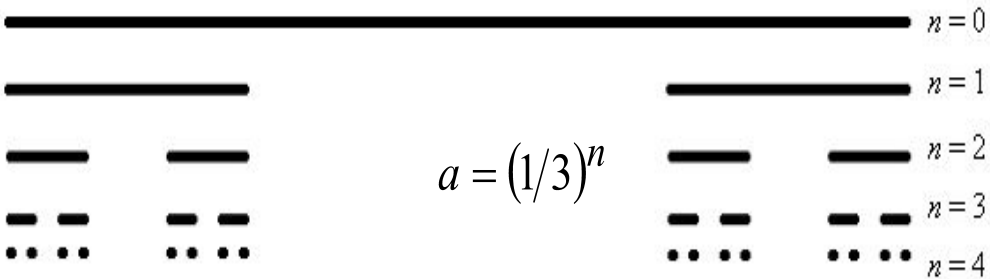
При переходе непосредственно от однородного распределения свойств в объемной части кристаллического тела ($D = 3$) наблюдается массовый выход дислокаций и формируется первая **подповерхностная зона I** с повышенной плотностью данных линейных дефектов

Следующая **зона II** имеет рыхлую, пористую структуру, связанную с обрывом большого количества дислокаций в нижележащей зоне и **может быть описана как губка Менгера**. В ней реализуются растягивающие напряжения. Фрактальная размерность заполнения веществом материала трехмерного пространства в данной зоне принимает значения в интервале $3 > D_f^{\text{матер.}} > 2,5$. Понижение фрактальной размерности и плотности вещества происходит за счет роста количества вакансий и пор в данной зоне переходного слоя.

Если речь идет о поверхности между конденсированными твердыми фазами, зону нестехиометрии можно назвать зоной ряда твердых растворов или *адгезионно-закрепляющим* слоем. Зона III, граничащая в своей нижней части с насыщенной вакансиями второй зоной - структурой типа губки Менгера - характеризуется присутствием в ней частиц обеих объемных фаз.

Если частицы контактирующих фаз могут образовывать стехиометрические соединения, то на границе переходного слоя образуется **мономолекулярный слой зоны IV**

Канторова пыль

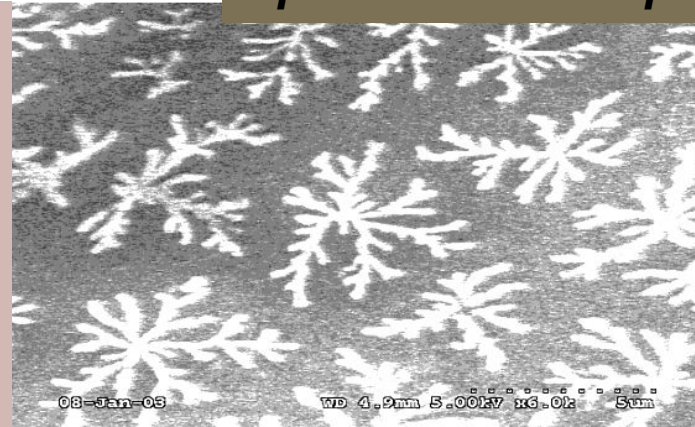


Построение триадного фрактала Кантора геометрическим способом

Фракталы могут иметь значения D как больше 1, так и меньше 1. Примером такого фрактального множества является "канторова пыль". Построение такого фрактала отличается от построения фрактала Коха тем, что на n -м шаге осуществляется не добавление, а удаление n интервалов длиной

Фрактальные агрегаты

Микрофотография агрегатных фракталов в стекле, полученная с помощью электронной микроскопии в режиме вторичных электронов. В нижнем правом углу находится масштабная линейка. Видно, что размеры отдельных фрактальных кластеров порядка 5 мкм. В отличие от математических фракталов реальные объекты не регулярны. О соблюдении подобия между отдельными фрактальными элементами и частями фрактала в отдельном элементе и в разном масштабе можно судить только при статическом усреднении.



Формирование фрактальных агрегатов в стекле (данные аспиранта Кощеева С. В.)

он недостаточной локальности интегральных свойств физического
а состоящего из фрактальных элементов, образцы будут представ-

Кол ЗАП ИСПР ВДЛ ЗАМ русский (Ро

Zol-gel-posobie_pere...

Microsoft PowerPoint ...

14:19

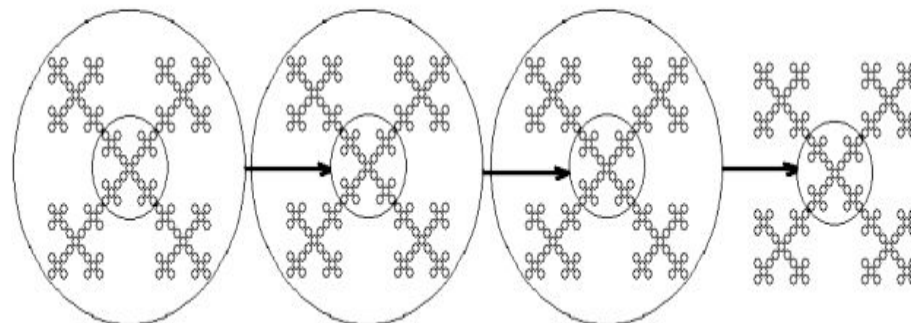
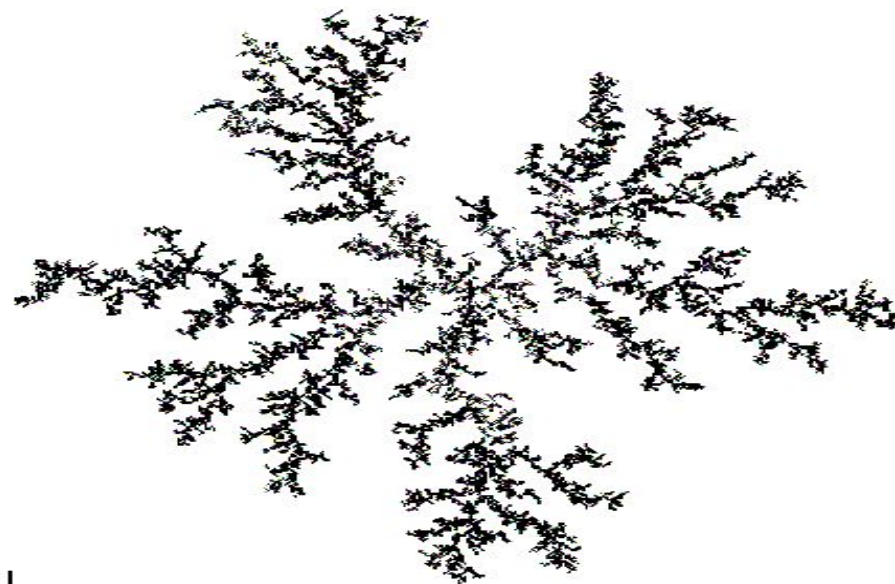


Иллюстрация свойства самоподобия двухмерного неупорядоченного агрегата



Виттен-сэндеровский агрегат, выросший на квадратной решетке

Таблица

**Фрактальная размерность D виттен-сэндеровской модели
как функция размерности пространства d**

D	2	3	4	5	6
D	1.7	2.5	3.33	4.2	5.3

Таблица

Фрактальная размерность кластер-кластерной модели

d	2	3	4	5	6
Броуновская ($d_{\omega} = 2$)	1.44	1.78	2.05	2.27	2.6
Баллистическая ($d_{\omega} = 1$)	1.51	1.91	2.22	2.47	2.7
Химическая	1.55	2.04	2.32	—	—
Линейная без параметра соударения	1.56	2.06	2.53	2.97	3.46

ФРАКТАЛЬНОСТЬ ТРАЕКТОРИИ ЧАСТИЦЫ ПРИ БРОУНОВСКОМ ДВИЖЕНИИ

Пусть частица за выбранный интервал времени совершила n актов столкновений и сместилась из исходной точки на расстояние, которое можно задать вектором $\bar{R}_n$. Если обозначить смещение после каждого элементарного акта столкновения через $\bar{r}_i$, то $\bar{R}_n = \sum_{i=1}^n \bar{r}_i$. При этом справедливо рекуррентное соотношение $\bar{R}_n = \bar{R}_{n-1} + \bar{r}_n$. Усредненные значения $|\bar{R}_n|$ будем искать через R_n^2 : $R_n^2 \equiv \langle \bar{R}_n^2 \rangle = \langle \bar{R}_n \cdot \bar{R}_n \rangle = \langle |\bar{R}_n|^2 \rangle$.

Тогда для $\bar{R}_n^2$ из рекуррентного соотношения следует, что $\bar{R}_n^2 = \bar{R}_{n-1}^2 + 2\bar{R}_{n-1}\bar{r}_n + \bar{r}_n^2 = \bar{R}_{n-1}^2 + 2\bar{R}_{n-1}\bar{r}_n \cos \gamma_n + \bar{r}_n^2$. Угол γ_n с равной вероятностью принимает любое значение от 0 до 180° , поэтому при усреднении второе слагаемое обращается в ноль, и $\langle \bar{R}_n^2 \rangle = \langle \bar{R}_{n-1}^2 \rangle + a^2$.

Используя метод математической индукции получаем искомое выражение для усредненного значения квадрата смещения: $R_n^2 = na^2$.

Вводя полную длину траектории частицы $L = na$, из предыдущей формулы получаем $L = a(R/a)^2$, т. е. фрактальная размерность траектории броуновского движения равна 2.