

Функціональні матеріали для високоенергетичної електроніки

Лекція 1

- **Нові інтелектуальні матеріали. Матеріали термічного активування. Матеріали електричного активування. Матеріали, які активуються магнітним полем. Матеріали хімічного активування. Перспективи створення нових інтелектуальних матеріалів**
- Протягом своєї історії люди виготовляють інструменти з матеріалів, наявних під рукою. Але з часом відбувалося накопичення знань про властивості матеріалів і люди навчилися створювати матеріали із заданими характеристиками. В даний час широко вивчаються, а також знаходять все більше застосування матеріали, названі інтелектуальними.
- Деякі інтелектуальні матеріали широко відомі. П'єзоелектричні запальнички та запалювачі в газових печах, грилях та інших газових приладах висікають іскру або викликають електричний розряд без використання електричної мережі - лише завдяки удару по п'єзоелектричному кристалу молоточком з пружинним привідним механізмом. Ця властивість п'єзоелектричних матеріалів «відчувати» - тиск і реагувати створенням електричного потенціалу використовується в безлічі інтелектуальних пристроїв. Інші інтелектуальні матеріали реагують на різні зовнішні стимули, такі як температура, електромагнітні поля, в тому числі, світло, вологість, певні хімічні речовини. Спільною особливістю всіх інтелектуальних матеріалів є здатність перетворювати один вид енергії в інший. П'єзоелектричні матеріали можуть перетворювати механічну енергію в електричну і навпаки. Інші інтелектуальні матеріали перетворюють інші види енергії.

- Ключовим фактором для практичного застосування інтелектуальних матеріалів є те, що перетворення енергії можна контролювати. **Саме тому матеріали, які реагують на зміни навколишнього середовища контрольованим способом, і називаються інтелектуальними матеріалами.**
- Два основних типи пристроїв перетворення енергії - це датчики та виконавчі пристрої, що і визначає головні області застосування інтелектуальних матеріалів. Датчик перетворює дію в сигнал, тоді як *виконавчий* пристрій перетворює сигнал в дію. Звичайні датчики та виконавчі пристрої виготовляються, як правило, з декількох матеріалів і мають рухомі елементи. Деякі інтелектуальні матеріали можуть виконувати функції декількох матеріалів та елементів одночасно, тим самим спрощуючи конструкцію пристрою і скорочуючи кількість складових частин, схильних до поломки або зносу.
- З погляду практичного застосування найбільш цікавими є матеріалами, які перетворюють механічну енергію в теплову, електричну, магнітну або хімічну енергію і навпаки. Поряд з п'єзоелектричними матеріалами, які перетворюють механічну енергію в електричну, є інші інтелектуальні матеріали, що вже мають практичне використання. До таких матеріалів відносяться сплави, які пам'ятають форму, реагують механічно на прикладена тепло, магніто-реологічні і магнітострикційні матеріали, властивості яких змінюються в результаті накладення магнітних полів, і матеріали, які набрякають при хімічній активації. У даній лекції будуть розглянуті деякі з таких матеріалів.
- **Матеріали, які активуються термічно:**
- Деякі матеріали можуть деформуватися, але згодом відновлювати свою первинну форму під впливом тепла.

- Такі матеріали отримали назву матеріалів з пам'яттю форми. Сплави, властивості яких, як згодом було встановлено, безпосередньо пов'язані з ефектом пам'яті форми, відомі вже з 1930-х гг. Однак технологічне застосування це явище вперше знайшло майже через 30 років. На початку 1958 Вільям Дж. Бюлер, інженер - металург Лабораторії озброєнь ВМС США (Naval Ordnance Laboratory - NOL), Уайт-Оук, штат Меріленд, США, почав проводити дослідження різних сплавів, які можна було б застосувати при виготовленні носового обтічника човнової ракети. Він визначив, що нікелево-титановий сплав має найвищу ударну міцність та інші корисні властивості, такими як пружність, ковкість і втомна міцність. Бюлер дав цьому сплаву назву «Нітінол» (Nitinol), склавши його з символів хімічних елементів нікелю (Ni) і титану (Ti) і аббревіатури назви Лабораторії озброєнь (NOL). Першим натяком на незвичайні властивості Нітінолу стало виявлення Бюлером в 1959 р. виняткової температурної залежності загасання акустичних коливань в цьому сплаві, що припускає температуро залежні зміни в його атомній структурі. Але останній крок до відкриття ефекту пам'яті форми був зроблений в 1960 р на зборах керівництва NOL -, де був продемонстрований зразок Нітінол зі сприятливими значеннями міцності втоми. Зразок сплаву представляв собою довгу зигзагоподібну складену стрічку. Присутні розтягували і знову згинали зразок, і залишилися задоволені його механічними характеристиками. Один з менеджерів вирішив перевірити термічні властивості сплаву, нагрів його полум'ям запальнички. Всі були здивовані, коли стисла стрічка нагрілася, вона витягнулася в довжину. Ще кілька років пішло на те, щоб зрозуміти механізм ефекту пам'яті форми. Одним з важливих відкриттів стало те, що Нітінол може існувати у вигляді двох різних температуро залежних фаз, завдяки перетворенням між якими і можливий цей ефект.

- Для того, щоб «навчити» - зразок Нітінола «запам'ятовувати» - свою первинну форму, він повинен бути зафіксований в цій вихідній формі і підданий відпалу (нагріванню) при температурі 500°C протягом години. При відпалі утворюється не пружна тверда високотемпературна фаза сплаву, звана аустенітом. Подальше загартування (охолодження) зразка викликає утворення пружної, низькотемпературної фази – мартенситу, яка легше деформується. Коли «навчений» - зразок знову деформують і нагрівають, тепловий рух атомів змушує їх вибудовуватися в аустенітну решітку, що призводить до відновлення первинної форми зразка (рис.1). Температури відпалу і загартування, так само як і інші властивості сплаву, сильно залежать від його складу і використаних добавок (рис.2).

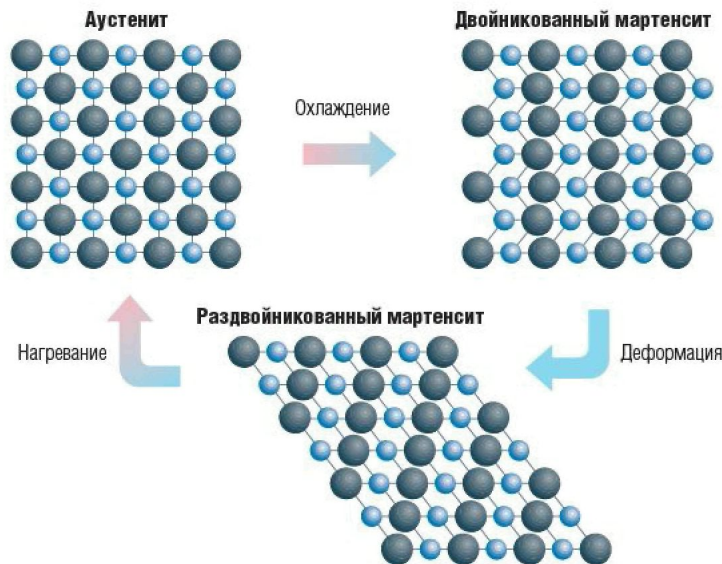


Рис.1. Механізм ефекту пам'яті форми. При охолодженні високотемпературна аустенітна фаза з градецентричною кубічною ґраткою переходить в низькотемпературну мартенситну фазу. У результаті напруги, що виникає в процесі охолодження, мартенсит, отриманий з аустеніту, зазнає так зване **двойнікування** - утворення сусідніх шарів із дзеркально симетричним розташуванням атомів. Деформація усуває двойнікування - як кажуть, відбувається **роздвойнікування**. Роздвійникований мартенсит має тетрагональну кристалічну решітку. При нагріванні деформований мартенсит знову переходить в аустенітну фазу.

Суть эффекта памяти формы

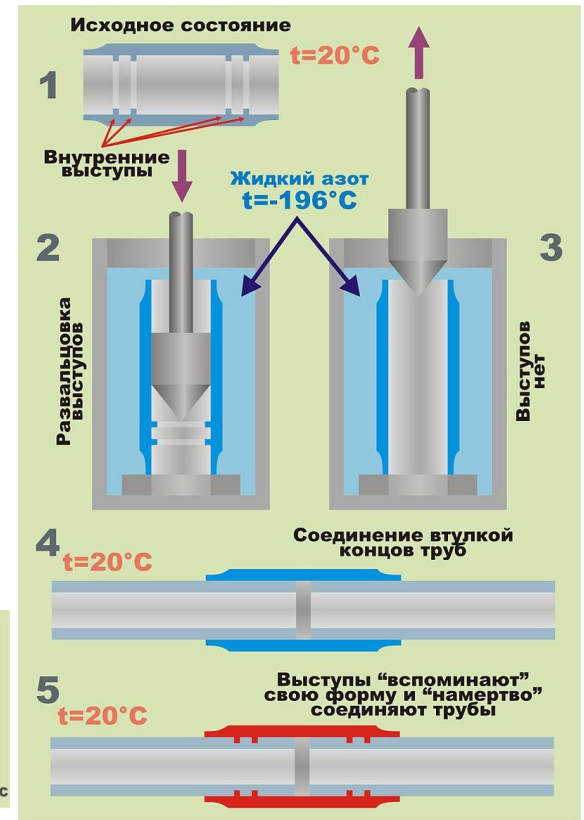
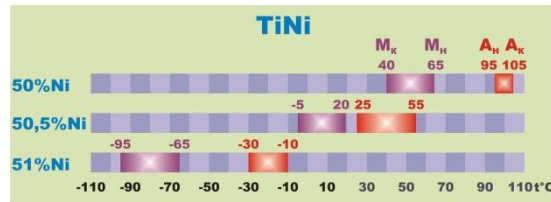
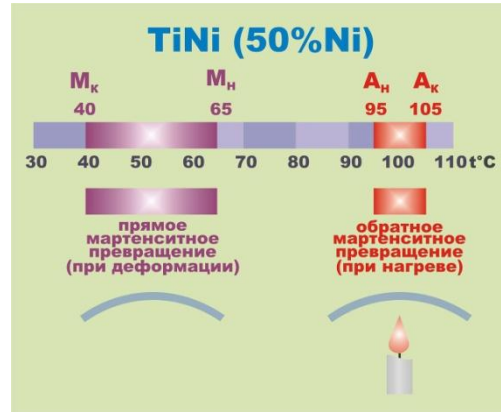
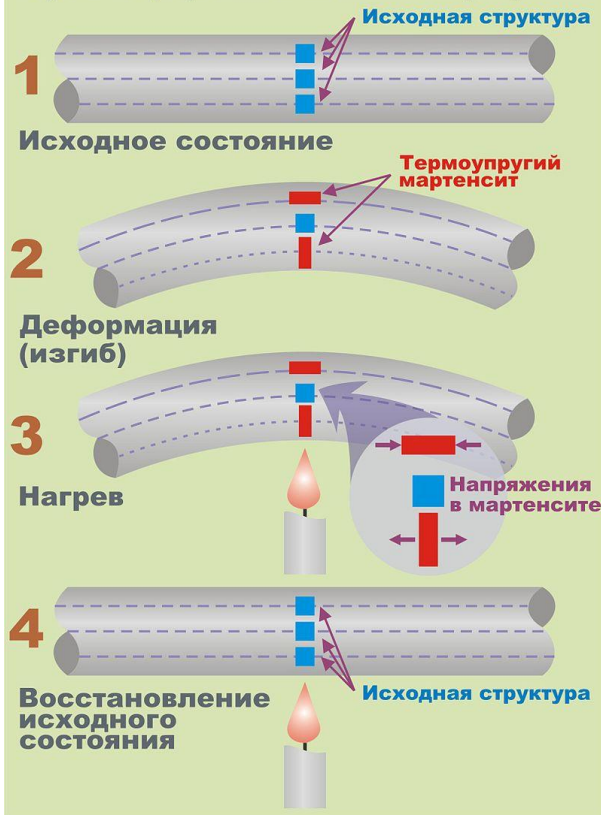
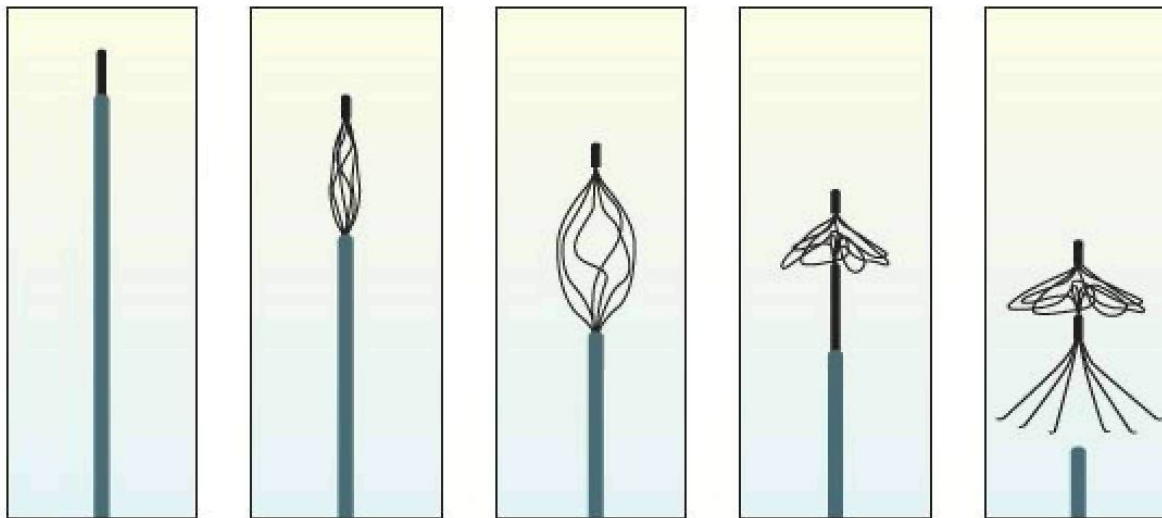


Рис.2. Принцип дії приладів з ефектом пам'яті форми. Муфту піддають механічній обробці при температурі навколишнього середовища до тих пір, поки її внутрішній діаметр не стане трохи менше зовнішнього діаметра труб, які необхідно з'єднати. Потім муфту охолоджують у рідкому азоті і механічно розтягують так, щоб її внутрішній діаметр був дещо більше, ніж зовнішній діаметр труб. Розтягнуту муфту легко насадити на кінці труб. Муфту встановлюють у необхідне положення і залишають нагріватися до температури навколишнього середовища. У процесі нагрівання вона стискається до свого початкового меншого діаметру, здійснюючи таким чином щільне з'єднання.

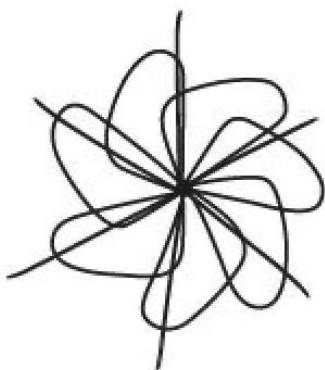
Наведена процедура описує, так званий, односторонній ефект пам'яті форми, при якому матеріал запам'ятовує тільки одну форму. Поряд з цим, методом спеціальної обробки, деякі матеріали з пам'яттю форми можуть запам'ятовувати дві різні форми, одну при більш низькій температурі, а іншу при більш високій температурі, проявляючи тим самим двосторонній ефект пам'яті форми. На сьогоднішній день ефект пам'яті форми виявлений у кількох десятків двох- і трикомпонентних металевих сплавів, серед яких, крім Нітінолу, найчастіше використовуються мідно-цинко-алюмінієві (CuZnAl) і мідно-алюмінієво-нікелеві (CuAlNi) сплави. Іншою багатообіцяючою в цьому плані групою матеріалів є полімери з пам'яттю форми, що з'явилися в промисловому побуті в 1990-х рр

- Перше промислове застосування матеріалів з пам'яттю форми почалося з виготовлення термоусадочних трубних з'єднувальних муфт CryoFit, розроблених в 1969 р для з'єднання трубопроводів гідравлічної системи літака-винищувача F-14. Труби легко з'єднувалися шляхом насаджування на їх кінці обточених і охолоджених в рідкому азоті муфт, температура яких потім відновлювалася до температури навколишнього середовища. При нагріванні муфта зазнавала усадку і стиснення, в результаті чого здійснювалося щільне з'єднання труб (рис.2). Слідом за цим були розроблені муфти з пам'яттю форми для нафтових і газових трубопроводів, водопровідних труб і інших типів труб. Також був розроблений широкий спектр інших різноманітних кріплень з пам'яттю форми, таких як кільця і зажими.
- Іншою важливою областю застосування матеріалів з пам'яттю форми стала медицина. З медичних пристосувань, в яких використовуються матеріали з пам'яттю форми, у звичайному житті найлегше побачити зубні ортодонтичні кронштейни (брекети). Вперше брекети з Нітінол було встановлено пацієнтам в 1975 р, а запатентовані в 1977 р.

- У традиційних брекетах використовується ортодонтична дуга, виконана з нержавіючої сталі, - недостатньо пружна і вимагає частого переустановлення. На відміну від неї, Нітінолова дуга не тільки більш пружна, а й надає постійне зусилля на зуби, тим самим зменшуючи кількість необхідних переустановлень або повністю їх виключаючи. Спочатку нітінолова дуга формується відповідно до правильних положень зубів. Потім стоматолог-ортодонт приклеює дугу на зовнішню поверхню зубів пацієнта, при необхідності її згинаючи. Температура тіла активує нітінолову дугу, в результаті чого відбувається її відновлення (вигинання) до первісної (вихідної) форми.
- Аналогічний підхід використовується при виготовленні ортопедичних скоб і пластин з пам'яттю форми, що прискорюють загоєння переломів кісток. Однак, можливо найістотнішим, дійсно життєво важливим є застосування матеріалів з пам'яттю форми в серцево-судинній хірургії. Яскравим прикладом є нітінолові фільтри Саймона, що представляє собою сітку з Нітінолових ниток, яка вводиться в кровоносну судину і вловлює тромби, мігруючи в *струмі* крові. Вловлені тромби поступово розчиняються, і таким чином попереджається емболія (закупорка) кровоносної судини. Нітіноловий сітчастий фільтр Саймона встановлюється в охолоджену деформовану мартенситному стані за допомогою катетера і потім розширюється до свого повного розміру, нагріваючись за рахунок тепла, що виділяється тілом (Рис. 3).



Вид сверху



Вид сбоку

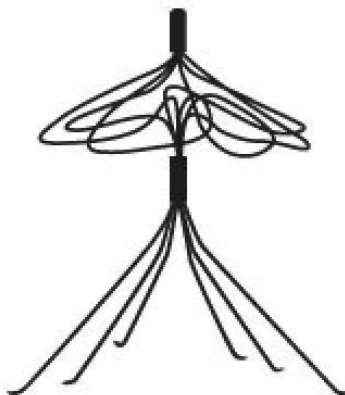
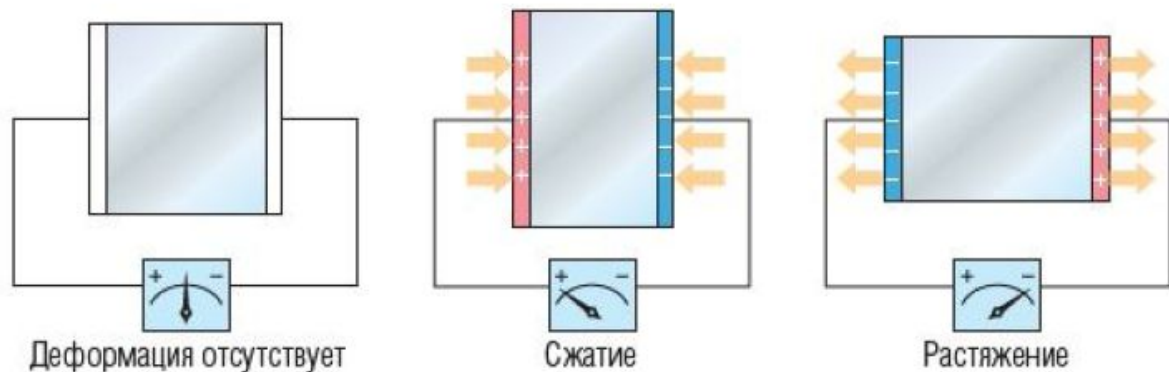


Рис.3. Нітіоловий фільтр Саймона. На схемі (зверху на рис.) Представлено розгортання фільтра на катетері. Також представлені вид зверху і вид збоку в розгорнутому стані (внизу на рис.).

- **Матеріали електричного активування: розумні фарби**
- Великий асортимент технологій був розроблений з використанням інтелектуальних п'єзоелектричних матеріалів. Прямий п'єзоелектричний ефект, також званий просто п'єзоелектричним ефектом, - це здатність певних матеріалів - мінералів, керамічних матеріалів і деяких полімерів - створювати електричний заряд у відповідь на прикладене механічне зусилля. Може спостерігатися і зворотний ефект - деформація п'єзоелектричних матеріалів в зовнішньому електричному полі. Прямий п'єзоелектричний ефект був відкритий братами П'єром і Жаком Кюрі в 1880 р. Вони звернули увагу на те, що стиснення пластинки, яка була вирізана (з отриманням певної кристалографічної орієнтації) з кристала кварцу, викликало утворення електричних зарядів на гранях, перпендикулярних напрямку стиснення: позитивного заряду на одній грані, і негативного - на іншій. При розтягуванні кристалічної пластини також відбувалося утворення зарядів, але якщо заряд на певній грані при стисненні був негативним, то заряд на цій же грані при розтягуванні був позитивним, і навпаки. Прямий п'єзоелектричний ефект виникає в тому випадку, коли пружна деформація твердого тіла супроводжується таким асиметричним викривленням розподілу позитивних і негативних зарядів, диполів або груп паралельних диполів (областей Вейсса) у структурі твердого тіла, що виникає загальний дипольний момент, тобто тверде тіло поляризується. Зворотний п'єзоелектричний ефект виникає в тому випадку, коли зовнішнє електричне поле викликає таке викривлення розподілу зарядів, диполів або областей Вейсса, яке викликає геометричні викривлення, які проявляються у вигляді механічних деформацій (рис. 4).



Прямой пьезоэлектрический эффект

Обратный пьезоэлектрический эффект

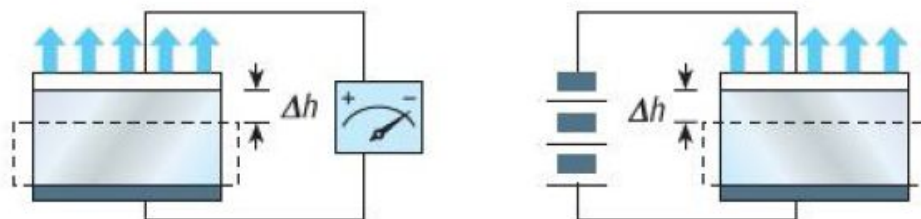


Рис.4. Прямий і зворотний п'єзоелектричні ефекти. При прямому п'єзоелектричному ефекті в процесі стиснення і розтягування зразка п'єзоелектричного матеріалу відбувається утворення протилежних електричних зарядів на відповідних сторонах зразка (угорі на рис.). При зворотному п'єзоелектричному ефекті накладення (прикладення) різниці електричних потенціалів до зразка п'єзоелектричного матеріалу викликає деформацію Δh (справа внизу на рис.) - на противагу прямому п'єзоелектричному ефекту, при якому деформація Δh створює різницю потенціалів (зліва внизу на рис.).

До теперішнього часу п'єзоелектричний ефект виявлений у багатьох типах матеріалів. Брати Кюрі відкрили п'єзоелектричний ефект в природних матеріалах, таких як кварц, турмалін, топаз і сегнетова сіль (калій-натрій вівнікислий 4-х водний $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$). З них сьогодні тільки кварц використовується в промислових цілях. Всі інші практично важливі п'єзоелектричні монокристали, такі як дигідрофосфат амонію $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, ортофосфат галію GaPO_4 і складні оксиди лантану і галію, вирощуються штучно. Хоча нові монокристалічні п'єзоелектричні матеріали продовжують розробляти і донині, найбільшим класом п'єзоелектричних матеріалів, що широко застосовуються нині, є полікристалічні п'єзокерамічні матеріали. Вони володіють набагато більшим набором корисних характеристик, а також здатні функціонувати в більш широкому діапазоні робочих умов. На даний момент найбільша група п'єзоелектричних керамічних матеріалів - це матеріали, що складаються з кристалітів зі структурою типу перовскіта. Це складні оксиди металу із загальною формулою **ABO_3** , де **A** і **B** - катіони різних розмірів. Катіоном **A** може бути Na, K, Rb, Ca, Sr, Ba і Pb, а катіоном **B** - Ti, Sn, Zr, Nb, Ta, W). Іноді кожен з цієї пари катіонів **A** і **B** може представляти два або більше катіонів при дотриманні загальної стехіометрії (наприклад, як в цирконаті-титанаті свинцю $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$). Найбільш широко використовуваними п'єзоелектричними керамічними матеріалами, що складаються з кристалітів зі структурою типу перовскіту, є титанат барію BaTiO_3 , (перший відкритий п'єзокерамічний матеріал), титанат свинцю PbTiO_3 , цирконат-титанат свинцю (найбільш широко застосовуваний на сьогоднішній день п'єзокерамічний матеріал), цирконат-титанат свинцю-лантану $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{1-x/4}\text{O}_3$, і магноніобата свинцю $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$.

- Після стадії агломерації в процесі виробництва таких керамічних матеріалів диполі в них виявляються паралельні тільки всередині кожного домену, в той час як самі області поляризовані хаотично. Пружна деформація набору хаотично поляризованих диполів не може привести до асиметричного викривлення розподілу зарядів і тому не може викликати п'єзоелектричний ефект. Тому остання стадія виробництва п'єзоелектричної кераміки завжди полягає в накладенні сильного електричного поля при підвищеній температурі, після чого домени поляризуються приблизно однаково і матеріал стає п'єзоелектриком (Рис. 5).

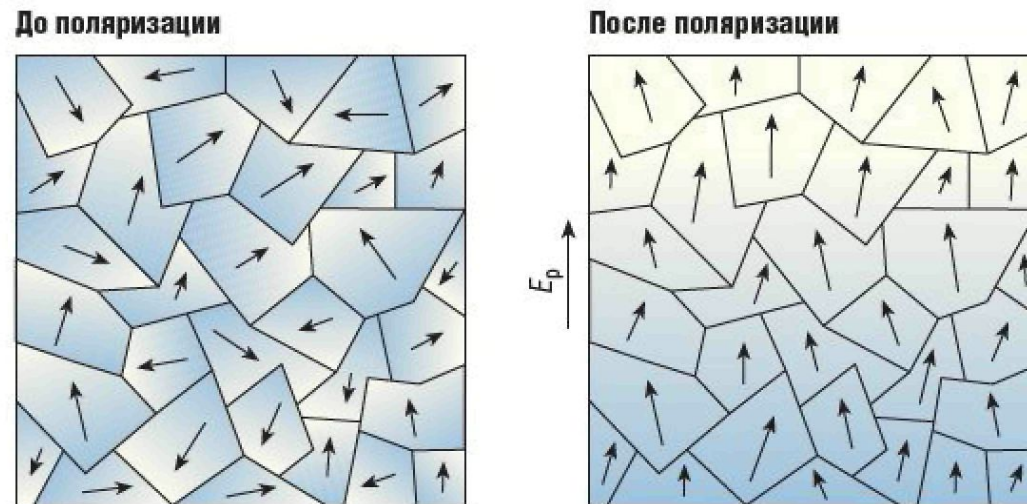
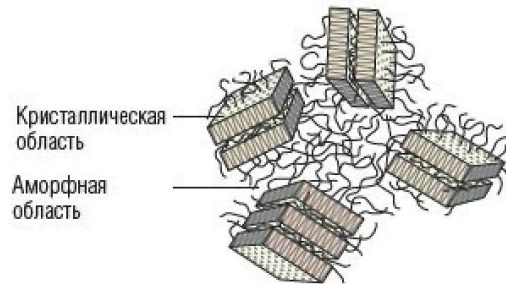


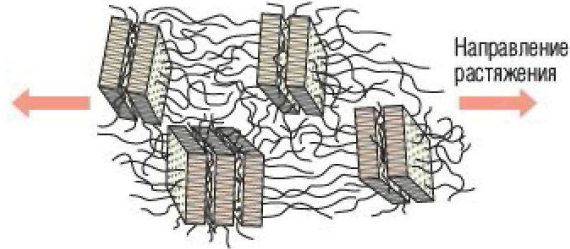
Рис.5. Поляризаційні ефекти. Диполі в запеченому керамічному матеріалі паралельні тільки всередині кожного домену, в той час як домени поляризовані хаотично (ліворуч на рис.). Після поляризації в сильному електричному полі E_p при підвищеній температурі домени стають поляризованими практично в одному напрямку, і речовина стає п'єзоелектриком (праворуч на рис.).

- Деякі полімери відразу є п'єзоелектриками або їх можна зробити такими. Подібні речовини є серед природних високомолекулярних сполук (кератин, колаген, деякі поліпептиди, орієнтовані плівки ДНК) або можуть бути отримані синтетичним шляхом (деякі нейлони і полімочевина). Проте в даний час єдиними п'єзоелектричними полімерами, що випускаються промисловістю, є полівініліденфторид (Polyvinylidene fluoride - PVDF) і його кополімери з тріфторетіленом і тетрафторетіленом. PVDF - частково кристалічний синтетичний полімер з хімічною формулою $(\text{CH}_2\text{-CF}_2)_n$. Його виробляють у вигляді тонких плівок, розтягнутих уздовж площини плівки і поляризованих перпендикулярно цій площині для створення п'єзоелектричних властивостей (Рис. 6).
- Тому що п'єзоелектричні матеріали можуть перетворювати механічну енергію в електричну і навпаки, найчастіше вони використовуються в різних електромеханічних датчиках і пристроях. П'єзоелектричні матеріали використовуються в датчиках різних фізичних величин (таких як сила, тиск, прискорення, бічний удар), а також у мікрофонах, гідрофонах, ультразвукових датчиках, сейсмічних датчиках, акустичних приймачах і в багатьох інших приладах.
- Цікавим прикладом безперервно розподіленого п'єзоелектричного датчика є інтелектуальні п'єзоелектричні фарби. Така фарба може бути виготовлена з порошку керамічного матеріалу (цирконій-титанат свинцю), взятого як пігменту, і епоксидної смоли, використовуваної як зв'язуючого плівкоутворювача. Суміш наноситься на поверхню, а потім твердне і поляризується при кімнатній температурі. Отримана в результаті плівка фарби виступає як вібраційний і акусто-емісійний датчик для всієї поверхні. Такі інтелектуальні фарби можуть використовуватися для покриття великих ділянок поверхні окремих структурних елементів і навіть цілих конструкцій, наприклад, мостів, з метою контролю їх цілісності.

Пленка, отлитая из расплава



Механически ориентированная пленка



Пленка, поляризованная в электрическом поле

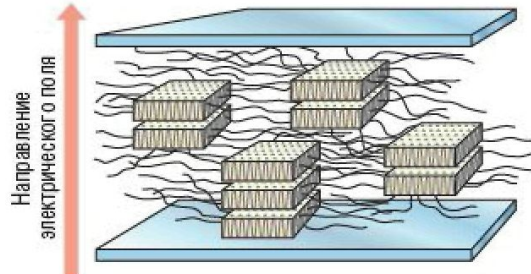


Рис.6. Обработка поливинилidenфторида для надання йому п'єзоелектричних властивостей. У відлитій з розплаву плівці полімеру кристаліти розміром від десяти до сотні нанометрів хаотично розподілені між аморфними областями (угорі на рис.). Розтягування полімерної плівки (у центрі рис.) призводить до випрямлення полімерних ланцюгів в аморфних областях, у площині плівки і сприяє однорідному обертанню кристалітів при накладенні електричного поля. Поляризація по товщині плівки (наприклад, з використанням осаджених металевих електродів) надає плівці п'єзоелектричних властивостей (внизу на рис.).

- Нещодавно проведені випробування на атмосферну дію на мостах через річки у Великобританії і Фінляндії показали, що датчики на основі п'єзоелектричної фарби здатні зберігати працездатність у важких кліматичних умовах на відкритому повітрі і залишатися в робочому стані протягом щонайменше шести років. Іншими важливими прикладами п'єзоелектричних пристроїв є гучномовці, п'єзоелектричні двигуни і високоточні виконавчі мікропристрої. Робота високоточних мікропристроїв базується на здатності п'єзоелектричних матеріалів зазнавати малі зміни форми під дією малих змін прикладеного до них електричного потенціалу. Це дозволяє здійснювати точне управління положенням і переміщенням деталей і елементів, що є вкрай важливим для правильної роботи різних приладів: від друкуючих головок струменевих принтерів до систем наведення.
- Найбільш важливий клас п'єзоелектричних приладів - п'єзоелектричні ультразвукові генератори, які на відміну від магнітострикційних [\[1\]](#) або інших типів ультразвукових генераторів забезпечують найбільш ефективну генерацію ультразвуку при контрольованих потужності і частоті. Ультразвук в таких генераторах виробляється з використанням зворотного п'єзоелектричного ефекту. Періодичне накладання електричного поля до п'єзоелектричного матеріалу викликає його розширення і стиснення, генеруючи хвилі тиску.
- Створення п'єзоелектричних ультразвукових генераторів виявилось вирішальним для розробки різноманітних приладів з надзвичайно широким діапазоном застосування. Вперше п'єзоелектричний ефект був практично використаний в кварцовому п'єзоелектричному ультразвуковому генераторі активної гідрокаціонної станції, призначеної для виявлення підводних човнів під час Першої світової війни в 1915 г.

- З тих пір дане застосування сприяло створенню безлічі методів виявлення неоднорідностей в різних середовищах. Ультразвукова дефектоскопія використовується для дослідження широкого спектру матеріалів і конструкцій - для пошуку дефектів матеріалу (пори, різні включення, неоднорідна структура тощо) і контролю якості проведення робіт — зварювання, пайки, склейки та ін. У своєму звичайному житті люди стикаються з подібним застосуванням при проведенні медичних ультразвукових досліджень (УЗД) - процедури візуалізації внутрішніх тканин і органів тіла. Особливо поширені гінекологічні УЗД для спостереження стану ембріона або плода в материнській утробі, що є стандартною процедурою медичного обслуговування вагітних жінок у багатьох країнах світу.
- [\[1\]](#) Магнетострікція — зміна форми або розмірів тіл (з нікелю, легованого залізо нікелевого, залізо кобальтового або залізо алюмінієвого сплаву, нікелевого фериту тощо) при намагнічуванні й розмагнічуванні їх, що викликана зміною взаємозв'язків між атомами в кристалічній ґратці.
- **Матеріали, що активуються магнітним полем : стрімка сила малих частинок**
- До іншої категорії інтелектуальних матеріалів відносяться магніто-реологічні (MR) рідини. Реологічні властивості таких рідин змінюються при накладенні магнітного поля. Зміна, що викликається, пропорційна напруженості магнітного поля, може дуже точно регулюватися зміною цієї напруженості і миттєво зникати після зняття магнітного поля.

- Типова МР-рідина представляє собою суспензію мікрочастинок (зазвичай розміром від 3 до 8 мікрон) магнітних матеріалів (як правило, від 20 до 40 об.% МР-рідини складають частинки чистого заліза) в рідині-носії, наприклад, в мінеральному маслі, синтетичному маслі, воді або гліколі. Різні поверхнево-активні речовини, наприклад, олеїнова або лимонна кислота, гідроксид тетраметіламонію або соєвий лецитин, також додаються до складу МР-рідин для запобігання осідання частинок. Системи МР-матеріалів можуть виготовлятися у вигляді гелів, пін, порошків, мастил і навіть твердих еластомерів.
- За відсутністю магнітного поля частинки в МР-рідини розподілені хаотично. При накладенні магнітного поля частинки вишиковуються уздовж силових ліній поля в ланцюжки, які надають опір потоку або деформації зсуву перпендикулярно напрямку магнітного поля і різко збільшують в'язкість (або, точніше, межу текучості) в цьому напрямку (Рис. 7). Після усунення магнітного поля ланцюжки частинок розпадаються (під дією випадкових броунівських сил), і відновлюється вихідна в'язкість.
- МР-рідини були відкриті в 1940-х - початку 1950-х рр. в Національному бюро стандартів США, Гейтерсберг, штат Меріленд. Було розроблено ряд пристроїв на основі сухих магнітних порошків, таких як ферро-порошкові гальма. Однак перші МР-рідини і пристрої мали обмежений термін експлуатації і недостатню стійкість, і лише на початку 1990-х рр. завдяки розвитку матеріалознавства та електронної апаратури управління інтерес до таких матеріалів відродився.

Магнитореологическая жидкость

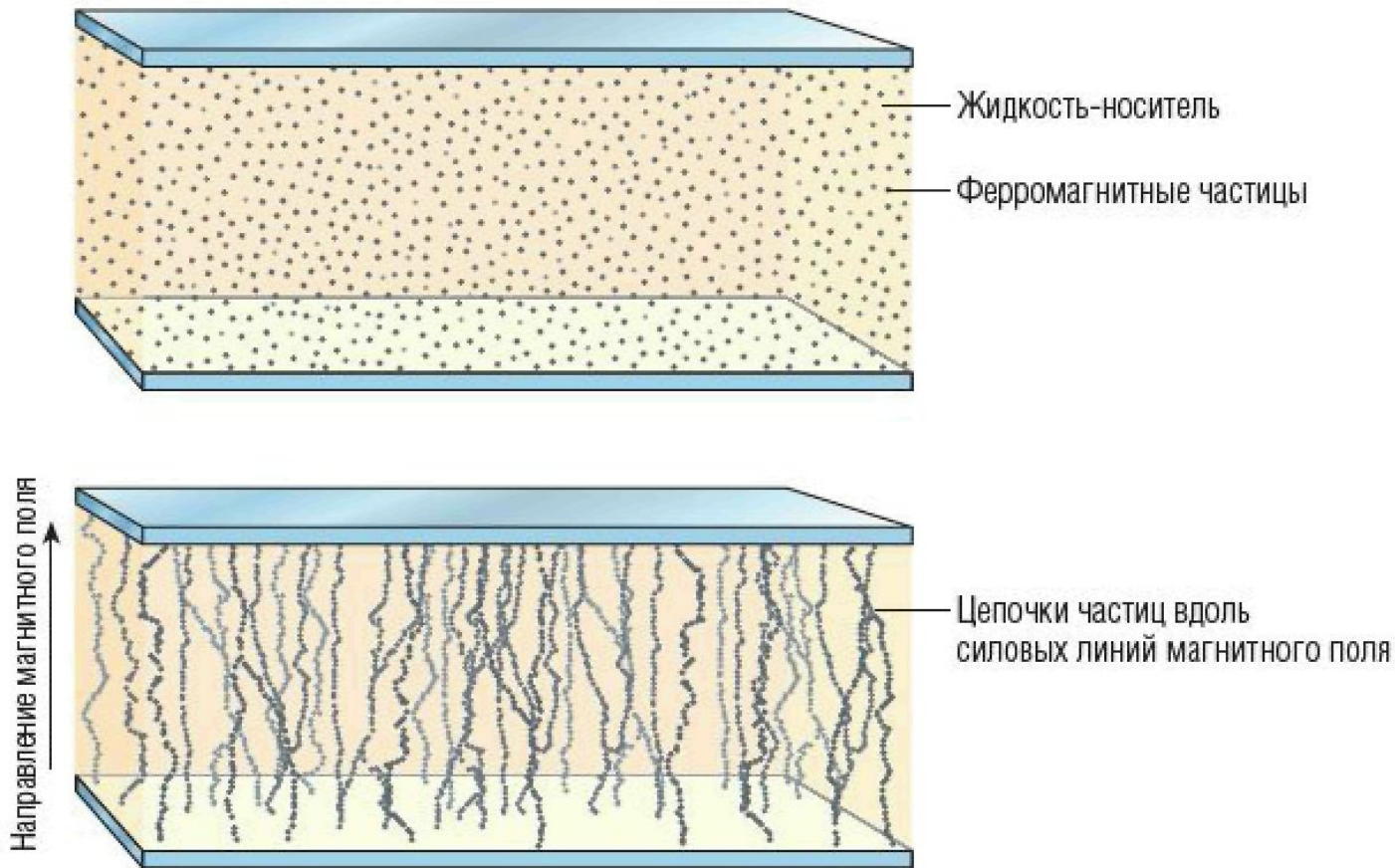


Рис.7. Накладення магнітного поля на магнітореологічні рідини. У відсутність магнітного поля феромагнітні частинки хаотично розподілені в немагнітному маслі і утворюють магнітореологічну рідину (угорі на рис.). При накладенні магнітного поля частинки вишиковуються вздовж силових ліній поля в ланцюжок, якій різко збільшує в'язкість в напрямку перпендикулярному магнітному полю (внизу на рис.)

- МР-рідини привертають увагу своєю унікальною здатністю у відповідь на накладення магнітного поля відчувати дуже швидке різке збільшення в'язкості, яка відповідає майже миттєвому переходу в напівтвердий стан. Відновлення первісної (вихідної) в'язкості після видалення магнітного поля - настільки ж швидке: час відгуку складає всього 6,5 мс. У зв'язку з цим МР-рідини в основному використовуються в різних демпфуючих системах. Вперше серійне виробництво МР-рідин було розпочато в 1995 р для використання в гідравлічних роторних гальмах, що встановлювалися в тренажерне обладнання для занять аеробікою. Іншими пристроями, що випускаються серійно на основі МР-рідин, стали демпфери систем амортизації в реальному часі для важких вантажівок, регульовані амортизатори для машин, що беруть участь в кільцевих автомобільних гонках і ралі, і лінійні демпфери для управління ходом в реальному часі, що використовуються в сучасних протезах.
- Прикладом останнього застосування є гідравлічний амортизатор Motion Master на основі МР-рідини, використовуваний в ножному протезі Smart Magnetix (рис.8). Гідравлічний амортизатор на основі МР-рідини в цьому протезі спрацьовує в 20 разів швидше, ніж попередні механічні або гідравлічні моделі сучасного технічного рівня. Загальний час відгуку складає 40 мс, що приблизно відповідає часу відгуку для сигналів в людському колінному суглобі. Дана вдосконалена технологія допомагає новому протезу більш точно імітувати людські рухи і робить його більш зручним у використанні.

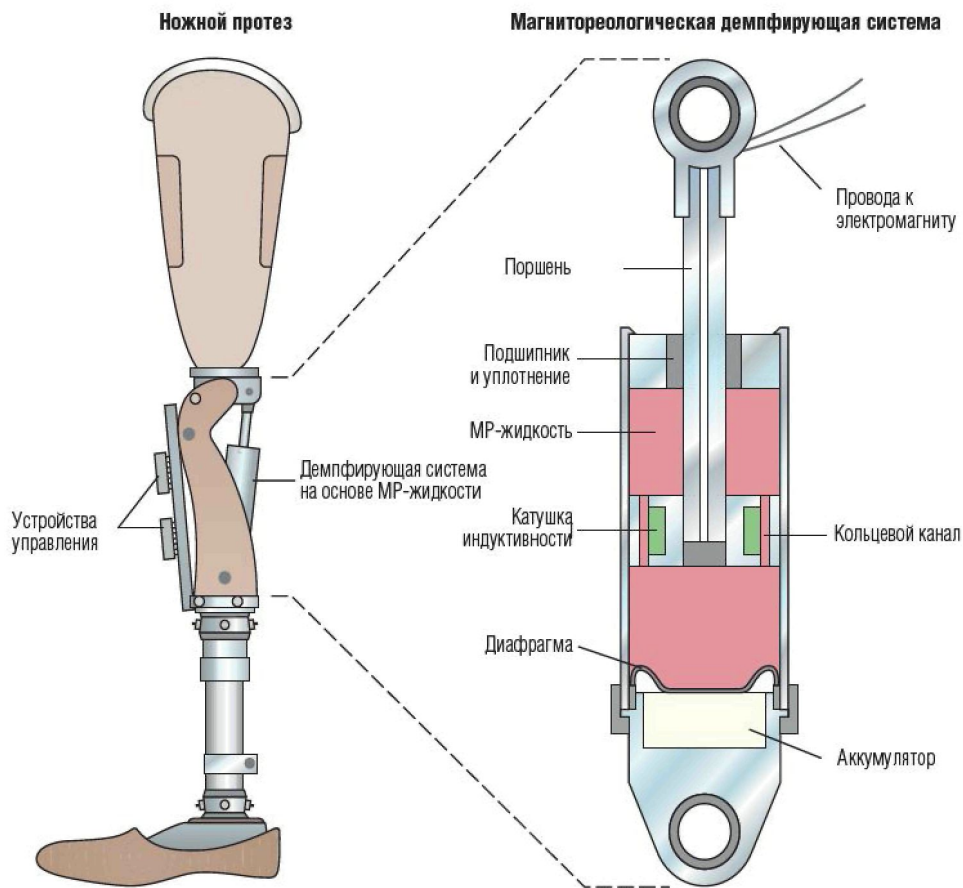
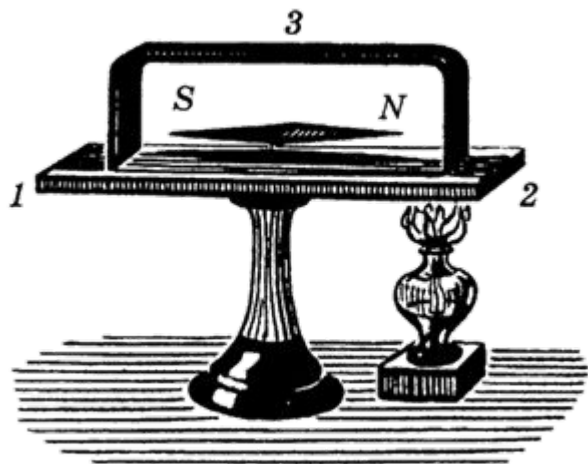


Рис.8. Штучний колінний суглоб ногого протеза Smart Magnetix (Biedermann Motech) з гідравлічним амортизатором Motion Master на основі МР-рідини (LORD Corporation) (ліворуч на рис.). І вид гідравлічного амортизатора в розрізі (праворуч на рис.).

- До іншого класу магнітоактивуємих матеріалів відносяться магнітострикційні речовини. Магнітострикція - це властивість ферромагнітних матеріалів змінювати свою форму при накладенні магнітного поля. Магнітострикція була відкрита в 1842 р Джеймсом П. Джоулем, який звернув увагу на те, що довжина зразка заліза змінюється після накладення магнітного поля. Крім даного ефекту, який також називають ефектом Джоуля, існує зворотний ефект, який отримав назву ефекту Вілларі, при якому накладання механічної напруги до матеріалу викликає зміна його намагніченості.
- Така поведінка нагадує прямий і зворотний п'єзоелектричні ефекти. По суті макроскопічні механізми п'єзоелектрики і магнітострикції схожі й відрізняються один від одного лише тим, що п'єзоелектричні ефекти визначаються дією електричного поля на заряди, електричні диполі або домени, тоді як магнітострикційний ефект задається дією магнітного поля на магнітні домени - області однорідної намагніченості. Магнітне поле, що накладається на ферромагнітний зразок, зміщує магнітні домени, викликаючи зміни форми і розміру зразка, що визначаються макроскопічно. І навпаки, прикладена механічна напруга викликає механічний зсув магнітних доменів, таким чином змінюючи намагніченість зразка.
- Прямий магнітострикційний ефект (Джоуля) використовується в магнітострикційних виконавчих пристроях, а ефект Вілларі - в магнітострикційних датчиках. На основі магнітострикції можуть бути створені такі пристрої, як телефони в телефонних трубках, гідрофони, магнітострикційні ультразвукові генератори гідролокаторів, лінійні і ротаційні двигуни і різноманітні датчики деформації, руху, положення і сили.

- У 1821 р професор Берлінського університету Томас Йоганн Зеебек (1770-1831 рр.), Займаючись дослідженням можливості отримання електричного струму за допомогою двох різнорідних металів без участі будь-якої рідини, відкрив нове явище, яке полягало в наступному. До вісмутової пластини 1-2 (рис. 1) була припаяна мідна пластинка 3. Усередині контуру, що утворився, містилася магнітна стрілка SN. При підігріванні одного із спаїв магнітна стрілка відхилялася, що вказувало на проходження по контуру електричного струму. Так, наприклад, якщо прилад був встановлений в напрямку площини магнітного меридіана, то при нагріванні спаю 2 північний полюс магнітної стрілки відхиляється на схід. Це відхилення показує, що в металах йде струм, що має напрямок над стрілкою справа наліво, а під нею зліва направо.
- Якщо замість нагрівання спаю 2 охолоджувати спай 1, то в контурі виникає струм такого ж спрямування, як і в попередньому випадку. Т.І. Зеебек правильно встановив, що причина появи електричного струму в цих дослідках пов'язана з теплотою, яка передається спаю або віднімається від нього, і назвав виявлене явище «термомагнетізмом» (пізніше цей термін був замінений на «термоелектрика»).

-



Фундаментальне дослідження питання про направлення термоелектричного струму зробив французький вчений Антуан Сезан Беккерель (1788-1878 рр.). Йому вдалося розташувати метали в термоелектричний ряд, в якому кожен попередній метал дає струм через нагрітий спай до кожного наступного. А.С.Беккерель показав, що термоелектричний струм може виникнути не тільки при використанні різномірних металів, але й при відмінності в структурі чи щільності провідника з однієї й іншої сторони від місця, що нагрівається.

Протягом тривалого часу термоелементи внаслідок їх крайньої неекономічності застосовувалися тільки для вимірювання температур. Як відомо, завдяки успіхам сучасної науки і техніки в галузі напівпровідників створені передумови для розробки більш економічних термоелементів. У 1834 р французьким ученим Жаном Шарлем Пельтьє (1785-1845 рр.) Були виявлені більш широке прояв термоелектричних дій та їх оборотність: при проходженні електричного струму через спай двох різних металів має місце виділення або поглинання теплоти в залежності від напрямку струму.

- У 1838 р явище Ж.Ш. Пельтьє було вивчено в Петербурзі академіком Емілієм Ленцем (1804-1865 рр.), який, користуючись цим методом, заморозив воду, що оточувала місце спаю. Пізніше були створені спеціальні пристрої - термопари, застосовувані для вимірювання температур, променистої енергії та ін.
- Відкриття явища термоелектрики стало суттєвим внеском у науку і зіграло свою роль у підготовці до відкриття закону збереження і перетворення енергії.

- **Матеріали, що активуються хімічно: полімери, які здатні до набрякання.**
- Хімічну активацію матеріалів можна обговорювати практично нескінченно. У даній лекції ми розглянемо тільки процес хімічної активації полімерів при контакті з рідинами. Дане явище досить загальне і зустрічається в повсякденному житті, але також і досить специфічне і може бути покладено в основу створення пристроїв на основі інтелектуальних матеріалів. Більшість людей в своєму звичайному житті мали можливість спостерігати процес такого окремого випадку хімічної активації полімерів, як їх набухання (набрякання). Наприклад, при приготуванні солодкого желе використовується здатність полімеру желатину набрякати у воді, а каву або чай, пролитий з чашки на сторінки книги, змушує набрякати природний полімер целюлозу, з якого створено папір. Подібна поведінка того чи іншого матеріалу, що супроводжується набряканням, може бути і дуже шкідливим: промислова компанія може зазнати суттєвих втрат, якщо маленька ущільнювальна прокладка, яка виготовлена з полімеру, що непридатний для використання в даних умовах експлуатації, набрякне і зруйнується, викликавши тим самим витік або інші небезпечні наслідки.
- З іншого боку, люди давно знайшли способи контрольованого використання здатності полімерів набрякати, приміром, у харчовій промисловості, медицині (вбираючі матеріали), в наборах для збору розлитих хімічних речовин і в будівництві (різні наповнювачі). Сучасним прикладом застосування контрольованого набухання полімерів в медицині є системи «адресної доставки» ліків. Найпростішою формою такої системи є капсула, ядро якої містить ліки, а оболонка здатна набухати. Оболонка спеціально створюється такий, щоб при проходженні по шлунково-кишковому тракту вона поступово набрякала і ліки виділялося з необхідними швидкостями в потрібних місцях. Розробляються капсули і більше хитромудрої будови - багат шарові, які несуть кілька лікарських засобів.

- Полімери, що набрякають знаходять застосування й у нафтогазовій промисловості. Зокрема, вони використовуються в набухаючих пакерах[1] для роз'єднання пластів і ефективної боротьби з попаданням води в свердловину. Для роз'єднання пластів компоновку пакерів (які створені із гуми здатної набрякати у нафті) спускають в свердловину. Під впливом нафти вони набрякають і щільно ізолюють стінку пласта, створюючи інтервали, ізолювані один від одного. Для боротьби з появою води в свердловині встановлюється ненабрякший водочутливий полімерний (еластомерний або композитний) пакер. При надходженні води в свердловину пакер набрякає і герметизує свердловину в місці його розташування, ізолюючи інтервал, і в результаті приплив води зменшується, а видобуток нафти збільшується.
- [1] Ущільнююче пристосування у свердловині, призначене для роз'єднання одного від одного різних частин кільцевого простору стовбура свердловини. Пакер дозволяє проводити роздільне випробування різних горизонтів на притоку нафти, газу або води. Пакер застосовується також і при роздільній експлуатації двох горизонтів. Пакер представляє собою гумовий армований брезентом манжет, якій розширюється в свердловині при натиску колоною вище розташованих труб.
- Один з перших випадків успішного застосування набрякаючих полімерів мав місце під час Другої світової війни, коли здатні до набрякання гумові матеріали використовувалися в протектованих (здатних до само затягування) паливних баках літаків. Такий бак виготовлявся з двох шарів гуми: зовнішній шар був виконаний з вулканізованої гуми, а внутрішній - з невулканізованої гуми, яка набрякала при контакті з нафтою (гасом).

- Внутрішній шар був покритий матеріалом, якій був непроникний для палива, з метою запобігання контакту невулканізованої гуми з паливом, доки бак був непошкодженим. Якщо куля або інший об'єкт пробивали бак, паливо проливалось і контактувало з невулканізованою гумою, яка набрякала і ізолювала пробій. Такі баки здатні до само затягування продовжують використовуватися і сьогодні.
- Згадані гумові матеріали, здатні до само затягування, можна вважати попередниками сучасних матеріалів, які здатні до «самолікування». В останніх агент, якій заліковує дефекти, не утворює окремих шар, а вкладений у мікроконтейнери, наприклад, мікрокапсули або порожні мікрОВОлокна, і рівномірно розподілений у композитному матеріалі. У таких полімерних композитних матеріалах агент, якій заліковує дефекти, як правило, є відповідним неотвердженим полімером. При пошкодженні такі мікроконтейнери розриваються і вивільняють заліковуючий агент, який проникає в зону пошкодження, полімеризується (при необхідності, в матеріал також додається каталізатор (ініціатор) полімеризації) і таким чином заліковує пошкоджену область (рис. 9) . Дана процедура імітує функції самозалікування біологічних тканин, *частою* реакцією яких на пошкодження є секреція відповідної лікувальної рідин. Слідуючи за природою ще далі, деякі фахівці пропонують прошивати матеріал сіткою «судин» , за якими лікувальний агент може циркулювати по всьому матеріалу.

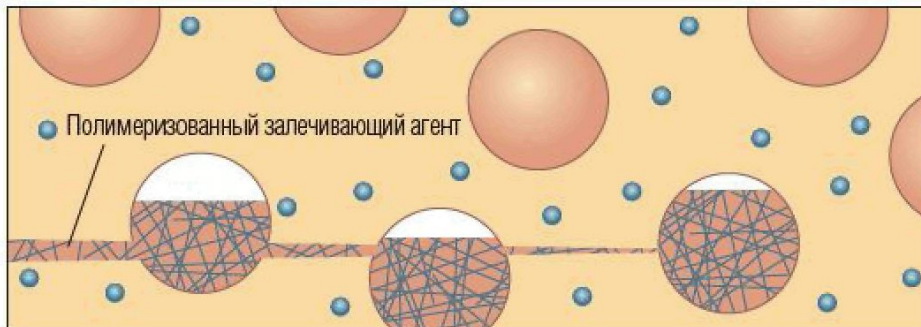
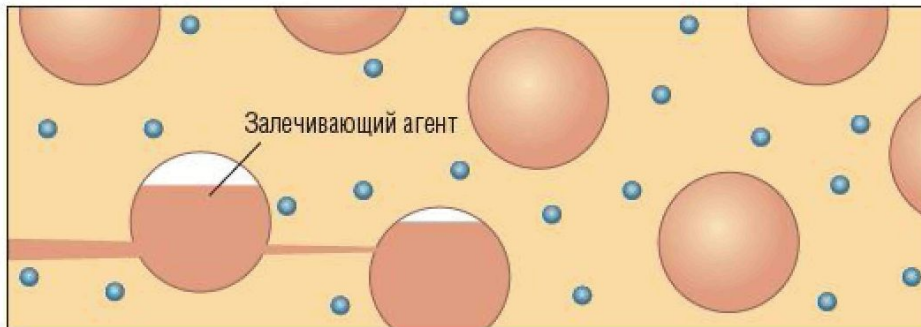
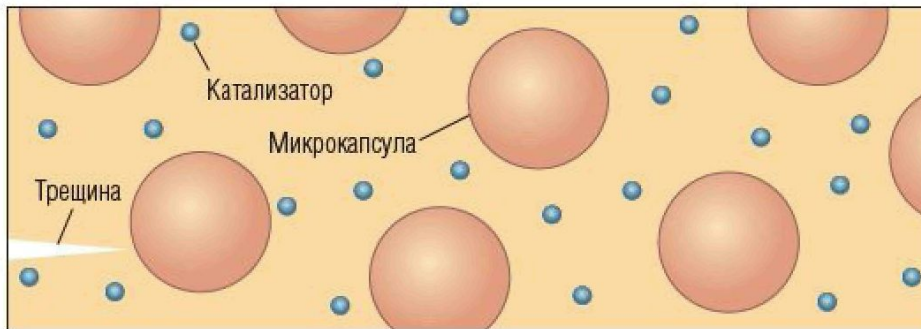


Рис.9. Матеріал, здатний до само заліковування, в якому розподілені 200-мікронні мікрокапсули, що містять заліковуючий агент, здатний до полімеризації, і частинки катализатора полімеризації. Пошкодження викликає поширення тріщини (угорі на рис.), Тріщина розриває мікрокапсули, вивільняючи лікувальний агент (у центрі рис.). Лікувальний агент контактує з катализатором, полімеризується і заліковує пошкоджену область (внизу на рис.).

- Компанія Shlumberger нещодавно оголосила про розробку активного цементу FUTUR, який автоматично усуває мікроперетоки в цементному кільці. Самовідновлюваний цемент FUTUR закачується і розміщується точно також, як і звичайний цемент, але на відміну від останнього він містить компоненти, які проявляють себе тільки при взаємодії з вуглеводнями, наприклад, з тими, які просочуються через мікротріщини цементного кільця. Контакт з вуглеводнями активізує цементне кільце FUTUR, і воно самовідновлюється протягом декількох годин без проведення будь-яких додаткових свердловинних робіт, наприклад при добуванні нафти.
- **Назустріч новим інтелектуальним матеріалами**
- Розглянуті приклади матеріалів і процесів представляють лише малу частину світу інтелектуальних матеріалів та їх застосувань. Кількість видів інтелектуальних матеріалів величезна, і їх можна зустріти в самих різних пристроях: від простих п'єзоелектричних запальничок до складних ультразвукових приладів.
- Навіть прості матеріали можна зробити інтелектуальними. Самовідновлювальний цемент є прикладом того, як широко поширений звичайний матеріал, був перетворений і наділений інтелектуальними властивостями, завдяки яким підвищилася якість цементування.
- Перспективні кандидати на перетворення в інтелектуальні матеріали можуть бути навколо нас, чекаючи лише своєї черги для використання в нових оригінальних приладах.
- Вивчення інтелектуальних матеріалів - один з напрямків наукової діяльності дослідників у всьому світі.

- Можна перерахувати деякі напрямки наукових пошуків, що проводяться дослідниками
- Метало-полімерні магнітні тонкоплівкові структури.
- Прозорі токопровідні покриття.
- Напівпровідникові хімічні газові сенсори на основі тонких плівок оксидних напівпровідників.
- Інтерференційні фільтри
- Поглинаючі та випромінюючі покриття мікрохвильового діапазону.
- Функціональні та інтелектуальні матеріали і покриття.
- Тонкоплівкові магніто-імпедансні і магніто-резистивні датчики.
- Наноструктурні багатофункціональні тонкоплівкові покриття для водневих паливних елементів і т.д.