

**Міністерство освіти і науки України
Національний авіаційний університет**

Конспект лекцій

**З дисципліни
«Матеріалознавство і біосумісні матеріали»**

Галузь знань:
Напрямок підготовки:

0514 "Біотехнологія"
6.051402 " Біомедична інженерія "

Київ 2016р.

**Міністерство освіти і науки України
Національний авіаційний університет**

Конспект лекцій

**З дисципліни
«Матеріалознавство і біосімісні матеріали»**

Галузь знань: 0514 "Біотехнологія"
Напрямок підготовки: 6.051402 " Біомедична інженерія "

**Київ
Видавництво Національного авіаційного університету
«НАУ-друк»
2016р.**

**УДК
ББК
Т**

**Рецензенти
Затверджено методично-редакційною радою
Національного авіаційного університету**

**Основи біомеханіки. Лабораторний практикум.
Тісов Олександр Вікторович**

Лабораторний практикум містить завдання та опис методики виконання лабораторних робіт.....

ЗМІСТ

ЛЕКЦІЯ 1. Типи хімічних зв'язків. Дефекти будови твердих тіл.

1.1. Типи хімічних зв'язків

1.2. Кристалічна гратка

1.3. Анізотропія та ізотропія

1.4. Поліморфізм (алотропія)

1.5. Дефекти будови кристалічних тіл

Лекція 2. Дифузія в металах. Основи теорії сплавів. Діаграми стану

1. Поняття про сплави та методи їх отримання

2. Діаграми стану.

3. Діаграма стану з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому і твердому станах

Лекція 3. Діаграма стану залізо-вуглець

3.1. Опис діаграми стану залізо – вуглець

3.2. Визначення твердості матеріалів за методом Вікерса

3.3. Визначення твердості за методом Брінеля

3.4. Визначення твердості за методом Роквелла

Лекція 4. ТЕРМІЧНА ОБРОБКА МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ.

1. Теорія термічної обробки

2. Технологія термічної обробки

3. Хіміко-термічна обробка металів та сплавів

3.1. Фізико-хімічні основи поверхневої обробки

3.2. Методи ХТО

3.3. Цементация

3.4. Азотування

1. Леговані сталі

1.1. Загальні відомості

1.2. Класифікація легованих сталей

1.3. Маркування легованих сталей.

1.4. Неіржавійні сталі

1.5. Застосування сталей в медицині

2. Сплави на основі титану

2.1. Деформівні титанові сплави

2.2. Ливарні титанові сплави

Лекція 6. Електротехнічні матеріали. Діелектрики

1. Загальні відомості

2. Класифікація електротехнічних матеріалів

3. Діелектрики

4. Поляризація діелектриків

5. Фізична суть відносної діелектричної проникності

Лекція 7. Електрична міцність діелектричних матеріалів

1. Визначення

2. Пробій діелектрика

3. Пробій в газах

4. Пробій рідких діелектриків

5. Пробій твердих діелектриків

ЛЕКЦІЯ 8. Провідникові матеріали

- 1. Класифікація**
- 2. Властивості провідників**
- 3. Надпровідність і кріопровідність**

Лекція 9. Різновиди провідникових матеріалів

- 1. Класифікація за призначенням**
- 2. Матеріали з високою провідністю**
- 3. Матеріали для термопар**
- 4. Матеріали для тензometrів**
- 5. Матеріали з високим питомим електроопором**
- 6. Неметалеві провідникові матеріали**

Лекція 10. Напівпровідники. Властивості і різновиди

- 1. Вступ**
- 2. Провідність напівпровідників**
- 3. Різновиди напівпровідників**

Лекція 11. Біоматеріали, їх функції та вимоги до них

- 1. Загальні відомості**
- 2. Класифікація біоматеріалів за їх дією на живий організм**

- 3. Загальні вимоги до біоматеріалів**
- 4. Біосумісність**
- 5. Засоби вимірювання біосумісності**

Лекція 12. Біоінертні керамічні матеріали

- 1. Види кераміки**
- 2. Компактна кераміка на основі оксидів алюмінію і цирконію**

3. Застосування кераміки на основі сапфіру

4. Біоскло і біоситали

Лекція 13. Матеріали на основі гідроксиапатиту

1. Властивості і застосування гідроксиапатиту

2. Кістковий цемент

Лекція 14. Матеріали з ефектом пам'яті форми

1. Інтелектуальні матеріали

2. Матеріали з ЕПФ. Надпластичність

3. Механізм формовідтворення

4. Різновиди матеріалів з ЕПФ

5. Використання матеріалів з ЕПФ

Лекція 15. Біосумісні полімери

1. Класифікація полімрів

2. Найважливіші полімери

Лек

ЛЕКЦІЯ 1. Типи хімічних зв'язків. Дефекти будови твердих тіл.

1.1. Типи хімічних зв'язків

1.2. Кристалічна гратка

1.3. Анізотропія та ізотропія

1.4. Поліморфізм (алотропія)

1.5. Дефекти будови кристалічних тіл

1.1. Типи хімічних зв'язків

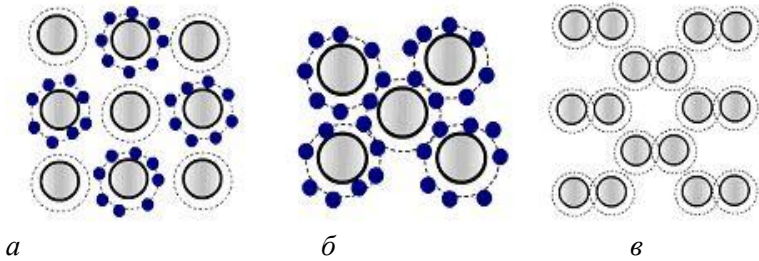
Тверді тіла складаються з простих частинок – атомів. Атом має ядро, що складається з протонів, нейтронів та мезонів, що сконцентровані у невеликому об'ємі у центрі атома, та електронів, що обертаються навколо ядра по орбіталах. Протони мають додатній заряд, електрони – від'ємний. Мезони та нейтрони не мають заряду. У нормальному стані кількість протонів дорівнює кількості електронів, і атом у цілому нейтральний.

Електрони, що обертаються по зовнішніх орбіталах, можуть залишати межі атома, а також атоми можуть приєднувати електрони, що переходять на зовнішні орбіталі. Такі атоми є «зарядженими» і їх називають іонами, що заряджені додатньо та негативно відповідно.

Електрони, що знаходяться на зовнішніх енергетичних рівнях (орбіталах) постійно переміщуються і називаються валентними. Залежно від взаємодії атомів та молекул, розрізняють 4 типи хімічних зв'язків: іонний, ковалентний, молекулярний та металевий.

Іонний зв'язок утворюється двома атомами, один з яких віддає свої валентні електрони іншому, унаслідок чого між ними виникають сили електростатичного притягування. Такий зв'язок характерний для солей та оксидів (NaCl, MgO, LiF).

Основні типи зв'язків



***a* – іонний (*NaCl*); *б* – ковалентний (алмаз);
в – молекулярний (Ван-дер-Ваальса)**

Ковалентний (гомеополярний) зв'язок утворюється шляхом формування атомами спільної електронної пари. Такий зв'язок слабший за іонний, однак ковалентні кристали характеризуються високою температурою плавлення, твердістю. Ковалентний зв'язок виникає при формуванні молекул однойменними атомами (Si, Ge, O)

Молекулярний зв'язок утворюється внаслідок миттєвої поляризації молекул (утворення диполів). Різноманітні заряджені частини сусідніх молекул притягуються. Атоми всередині молекул зв'язані дуже сильно, тоді як зв'язок між сусідніми молекулами є відносно слабким. Такий тип зв'язку характерний для полімерів. Молекулярні кристали мають низьку твердість і температуру плавлення.

Металевий зв'язок виникає при дуже щільному пакуванні атомів і перекритті електричних полів ядер. Під їх дією валентні електрони втрачають зв'язок з ядрами і вільно переміщуються між ними. Сукупність таких електронів називають "електронним газом".

Таким чином, метали складаються із закономірно розташованих атомів (додатньо заряджених іонів) – атомного каркасу, та вільних електронів.

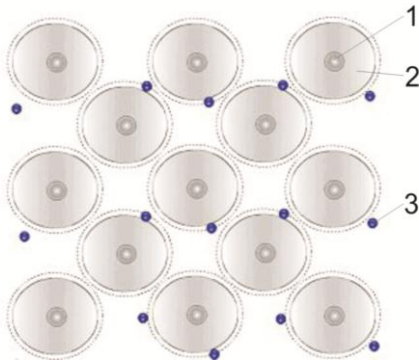


Рис. Схема утворення металевого зв'язку

1 – атомне ядро;

2 – атомний каркас;

3 – спільні електрони (електронний газ)

1.2. Кристалічна ґратка. Методи опису.

Кристалічна ґратка – це уявна просторова ґратка, у вузлах якої знаходяться частинки, що утворюють тверде тіло.

Найменший комплекс атомів, що багаторазово повторюючись в середовищі, утворює кристалічну решітку, називається елементарною кристалічною коміркою.

Елементарна комірка характеризує особливості будови кристала

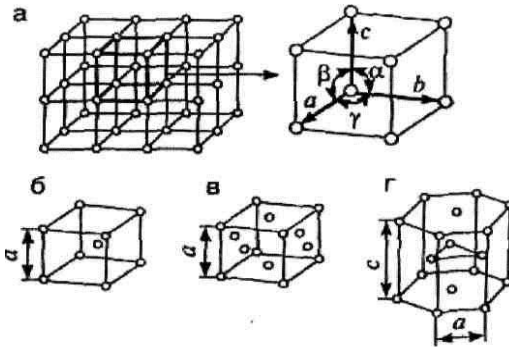
Метали мають переважно три типа комірок:

- кубічну об'ємно-центровану (ОЦК)

- кубічну гранецентровану (ГЦК)

- гексагональну щільнозапаковану (ГЩЗ).

Кристалічні ґратки мають лінійні розміри, які називають параметрами ґратки. Кубічна ґратка має один параметр a (довжина ребра куба), гексагональна – a та c



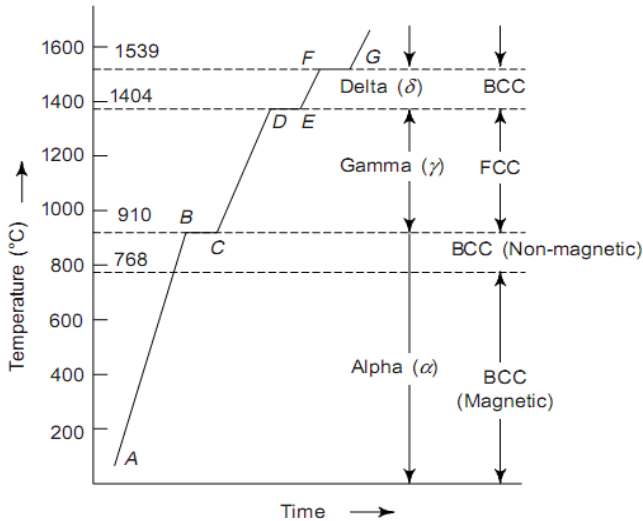
1.3. Анізотропія та ізотропія

Метали та сплави мають кристалічну будову. Завдяки дуже повільному відводу тепла під час кристалізації можна отримати зразок металу, що є одним кристалом у всьому об'ємі. Такий кристал називається монокристалом. В монокристалі спостерігаються різні відстані між атомами в кристалічній ґратці в різних кристалографічних напрямках і, як наслідок, неоднакові властивості в різних кристалографічних напрямках. Залежність властивостей (хімічних, фізичних, механічних) від напрямку в монокристалі називається анізотропією.

Технічні метали та сплави є полікристалічними речовинами, тобто складаються з великої кількості дрібних, по-різному орієнтованих один відносно одного кристалів. В процесі кристалізації вони отримують неправильну форму і називаються кристалітами або зернами. Різна орієнтація кристалітів є причиною більш-менш однакових властивостей в усіх напрямках, тобто полікристалічне тіло буде ізотропним.

1.4. Поліморфізм (алотропія)

Атоми кожного елемента можуть утворювати будь-яку кристалічну решітку, але реально буде існувати решітка, що має найменшу вільну енергію. Значна кількість металів (залізо, титан, олово, кобальт, марганець, літій) може існувати в різних кристалографічних формах в залежності від температури і тиску. Така властивість називається поліморфізмом, або алотропією. Температуру, за якої відбувається таке перетворення, називають температурою поліморфного перетворення



Крива охолодження заліза

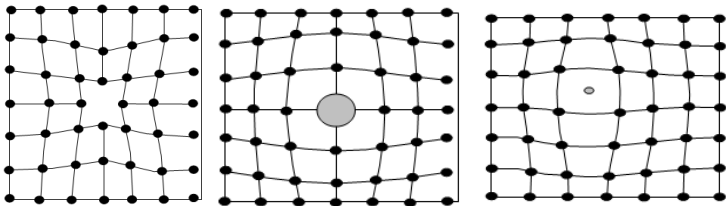
1.5. Дефекти будови кристалічних тіл

Точкові дефекти

Кожний реальний метал або сплав має локальні недосконалості (дефекти) в своїй будові. Розрізняють три види таких дефектів: точкові (нульмірні), лінійні (одномірні) та поверхнаві (двомірні).

До точкових дефектів відносять вакансії та домішкові атоми.

Вакансії – це вузли кристалічної решітки, в яких відсутні атоми.



Домішкові атоми поділяють на атоми заміщення (а) та атоми впровадження (б). Перші мають приблизно рівний розмір з атомами основної речовини, другі – значно менші за них.

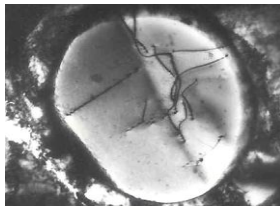
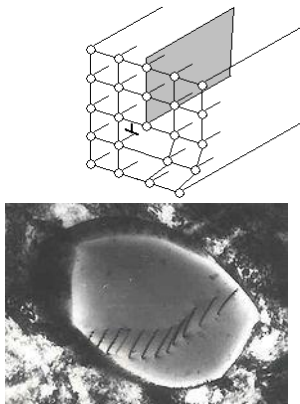
Ще одним видом точкових дефектів є дислокований атом – це атом, що вийшов з вузла кристалічної ґратки.

Лінійні дефекти

Лінійними дефектами переважно є дислокації.

Крайова дислокація – це локальне викривлення решітки, обумовлене присутністю „зайвої” атомної на півплощини або екстра площини.

Найбільш простий спосіб утворення дислокацій в кристалі – це зсув.

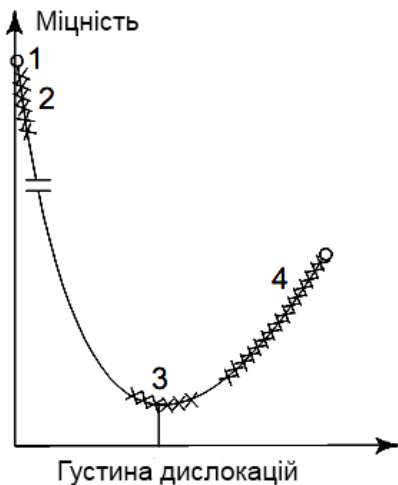


Дислокації (метод просвічувальної електронної мікроскопії)

Важливою характеристикою дислокацій є густина. Густина дислокацій ρ – це співвідношення сумарної довжини дислокацій в кристалі Σl і об'єму цього кристалу V .

Від густини дислокацій залежать механічні властивості кристалів. Ця залежність описується кривою Одінга.

Дислокації присутні в металах у великій кількості ($10^6 - 10^{12}$ см⁻²), мають легку рухомість і здатність розмножуватись. Густина дислокацій і їх розташування в об'ємі суттєво впливають на механічні та інші властивості металів. З одного боку, дислокації та недосконалості кристалів можуть ослаблювати метал, з другого боку – зміцнювати його.



Точка 1 відповідає теоретичній міцності. Відрізок 2 – міцність ниткоподібного монокристала (віскера). Відрізок 3 показує міцність чистого незміцненого металу. Відрізок 4 відповідає сплавам, що зміцнюються шляхом легування, термічної та механічної обробки.

Поверхневі дефекти

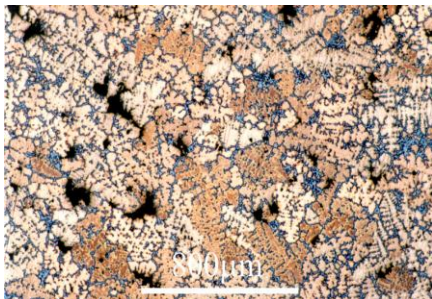
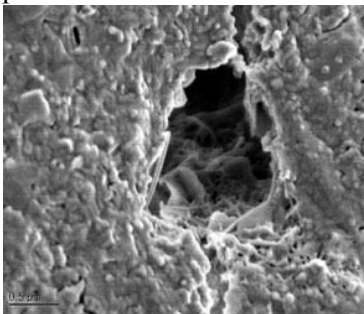
Межі зерен – це поверхні, по обидві сторони яких кристалічні решітки відрізняються просторовою орієнтацією. Межі зерен мають високу густину дислокацій і неузгодженість будови сусідніх кристалів. Атоми на межі зерен мають підвищену енергію в порівнянні з атомами всередині зерна і, як наслідок, мають здатність вступати в різні взаємодії і реакції. На межах зерен відсутнє впорядковане розташування атомів.



Границя між зернами – це перехідна зона шириною 5–10 міжатомних відстаней

Об'ємні дефекти

Об'ємні (трьохмірні) дефекти мають великі розміри в трьох вимірах. Це пори, тріщини, усадочні раковини в литві.



Лекція 2. Дифузія в металах. Основи теорії сплавів. Діаграми стану

1. Поняття про сплави та методи їх отримання
2. Діаграми стану.
3. Діаграма стану з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому і твердому станах

Д/з: Властивості конструкційних матеріалів

2.1. Поняття про сплави та методи їх отримання

Чисті метали рідко використовуються як конструкційні матеріали чи матеріали спеціального призначення. Більшість сучасних промислових металевих матеріалів є сплавами.

Сплав – це речовина, що є механічною сумішшю чи твердим розчином двох або більше компонентів. Якщо сплав переважно складається з металевих компонентів, то сплав називають металевим.

Зазвичай сплави отримують шляхом сплавлення компонентів (через рідку фазу). Однак, існують і інші способи отримання сплавів: спікання (порошкова металургія), електроліз, сублімація тощо. Сплави, отримані такими методами називають псевдосплавами

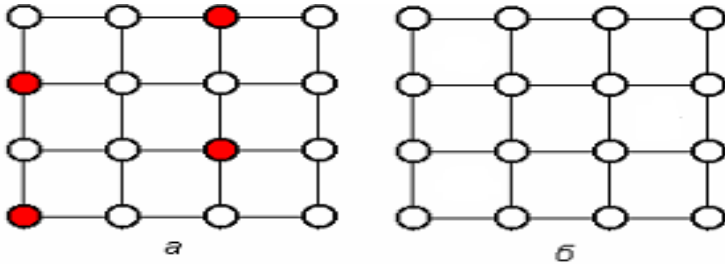
Види сплавів

Залежно від фізико- хімічної взаємодії компонентів сплави поділяють на три групи:

1. Тверді розчини;
2. Хімічні сполуки;
3. Механічні суміші.

Тверді розчини утворюються, якщо компоненти сплаву розчинюються одне в одному як в рідкому, так і в твердому станах. При цьому в кристалічній ґратці одного компоненту (розчинника), змінюючи її параметри, розташовуються атоми другого компоненту (розчинного) і утворюють гомогенний сплав

Тверді розчини мають змінний хімічний склад і вміст окремих компонентів може коливатись в широких межах, залежно від розчинності одного компонента в іншому. Розрізняють тверді розчини заміщення і тверді розчини впровадження. Найпростішим прикладом твердого розчину є заморожена солодка вода.

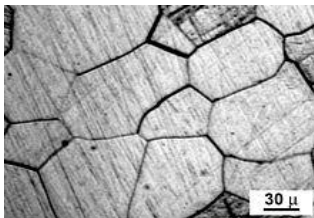


В твердих розчинах заміщення (а) атоми розчинного компоненту заміщують частину атомів розчинника в його кристалічній ґратці. Якщо компоненти можуть заміщувати один одного в кристалічній ґратки в будь-якому кількісному співвідношенні, утворюється неперервний ряд твердих розчинів.

В твердих розчинах впровадження (б) атоми розчинного елемента розташовуються в міжвузлях і порожнечках ґратки, де для них є вільне місце. Тверді розчини впровадження мають тільки обмежену розчинність компонентів, що дуже важливо для сплавів залізі з вуглецем- сталей і чавунів

Якщо компоненти сплаву практично не утворюють твердих розчинів та хімічних сполук, сплав складається з суміші кристалів компонентів, що кристалізуються окремо. Така гетерогенна суміш називається механічною сумішшю, або евтектикою.

Тверді розчини та хімічні сполуки належать до однофазних сплавів, механічні суміші – до багатофазових.



а



б

Типи мікроструктур. а – гомогенний сплав, б – гетерогенний сплав

2.2. Діаграми стану

Система – група тіл, що спостерігаються чи вивчаються. В курсі «Матеріалознавство вивчатимуться переважно металеві системи.

Компоненти – речовини, що утворюють систему. У сплавах компонентами є чисті речовини, що входять до їх складу, а також – хімічні сполуки утворені ними.

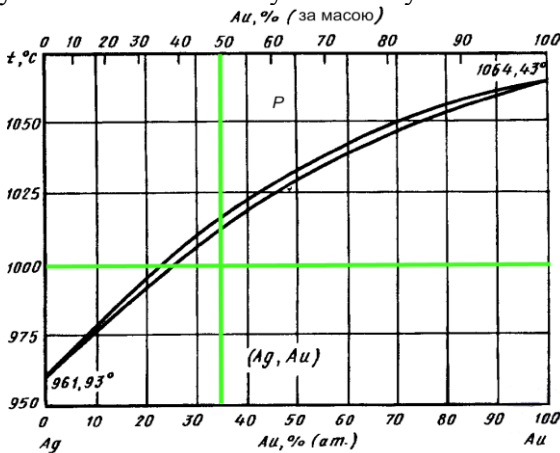
Фаза – однорідна частина системи, що має однорідну будову і відокремлена від інших поверхнею поділу.

Фазова рівновага – це такий стан системи, за якого число і склад фаз не змінюється протягом довільного проміжку часу.

Фазове перетворення – це зміна кількості чи складу фаз у системі.

Діаграма стану – це графічне зображення областей існування та співіснування присутніх в сплаві фаз при різних температурах та складах сплавів.

Діаграми будують в координатах температура – склад сплаву, який визначають концентраціями компонентів в масових або атомних відсотках. Кожна точка осі абсцис відповідає певному вмісту кожного компоненту в певному сплаві.

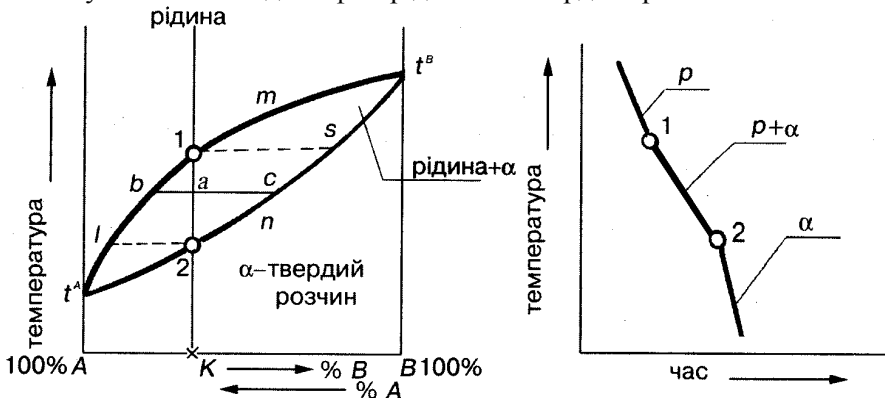


Кожна точка на діаграмі стану показує стан сплаву певної концентрації при певній температурі. Лінії, що з'єднують точки

аналогічних перетворень, розмежують області аналогічних фазових станів. Кожна вертикальна лінія відповідає зміні температури сплаву з певною концентрацією компонента, а горизонтальна – фази і структури, які можуть існувати у системі за даної температури.

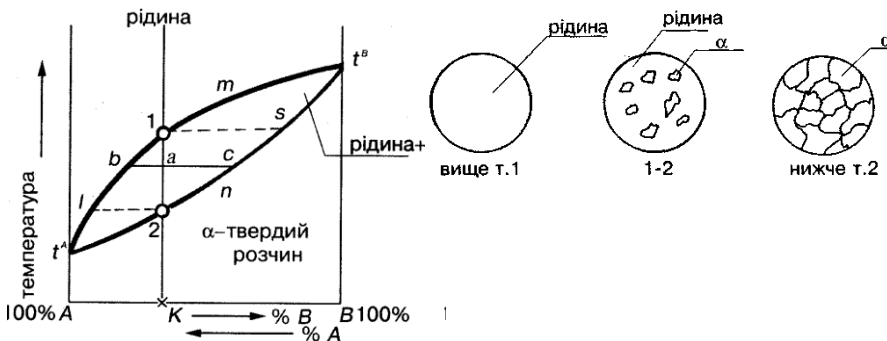
2.3. Діаграма стану сплавів з необмеженою розчинністю компонентів в рідкому та твердому станах. Правило важеля.

Обидва компоненти необмежено розчиняються один в одному як в рідкому, так і в твердому станах, тому в сплавах можливе існування тільки двох фаз: рідкого та твердого розчинів.



Діаграма стану складається з трьох областей: рідина; двофазна область – рідина і твердий розчин; твердий розчин. Розглянемо сплав із концентраціями компонентів, що відповідає т.

a.



a

б

З'єднані між собою точки (температури) початку кристалізації сплавів утворюють лінію ліквідус – t_A m t_B а точки (температури) кінця кристалізації цих сплавів – лінію солідус t_A n t_B . Між цими лініями співіснують рідина та твердий розчин α .

Процес кристалізації кожного сплаву системи відповідає кривій охолодження за умов повільного охолодження. Точка 1 на лінії ліквідус відповідає початку кристалізації α – твердого розчину, точка 2 на лінії солідус – кінцю кристалізації. Між температурами точок 1 та 2 сплав знаходиться в двофазному стані.

З охолодженням склад рідини та твердого розчину і їх кількісне співвідношення змінюються. Для визначення концентрації фаз та їх кількості користуються правилом відрізків, що складається з двох положень. **Положення перше:** щоб визначити концентрацію компонентів в фазах, через дану точку, що характеризує стан сплаву проводять горизонтальну лінію (bc) до перетину з лініями діаграми, що обмежують дану область; проєкції точок перетину b та c на осі концентрацій вказують склад фаз. Лінія bc називається **конодою**

Положення друге: для визначення кількісного співвідношення фаз, через певну точку (a) проводять горизонтальну лінію (bc). Відрізки цієї лінії між цією точкою і точками, які визначають концентрації фаз, зворотно пропорційні кількостям фаз.

Кількість рідини визначається з пропорції:

$$ac/bc \cdot 100\%$$

Об'ємна частка α твердого розчину за даної температури дорівнює:

$$ba/bc \cdot 100\%$$

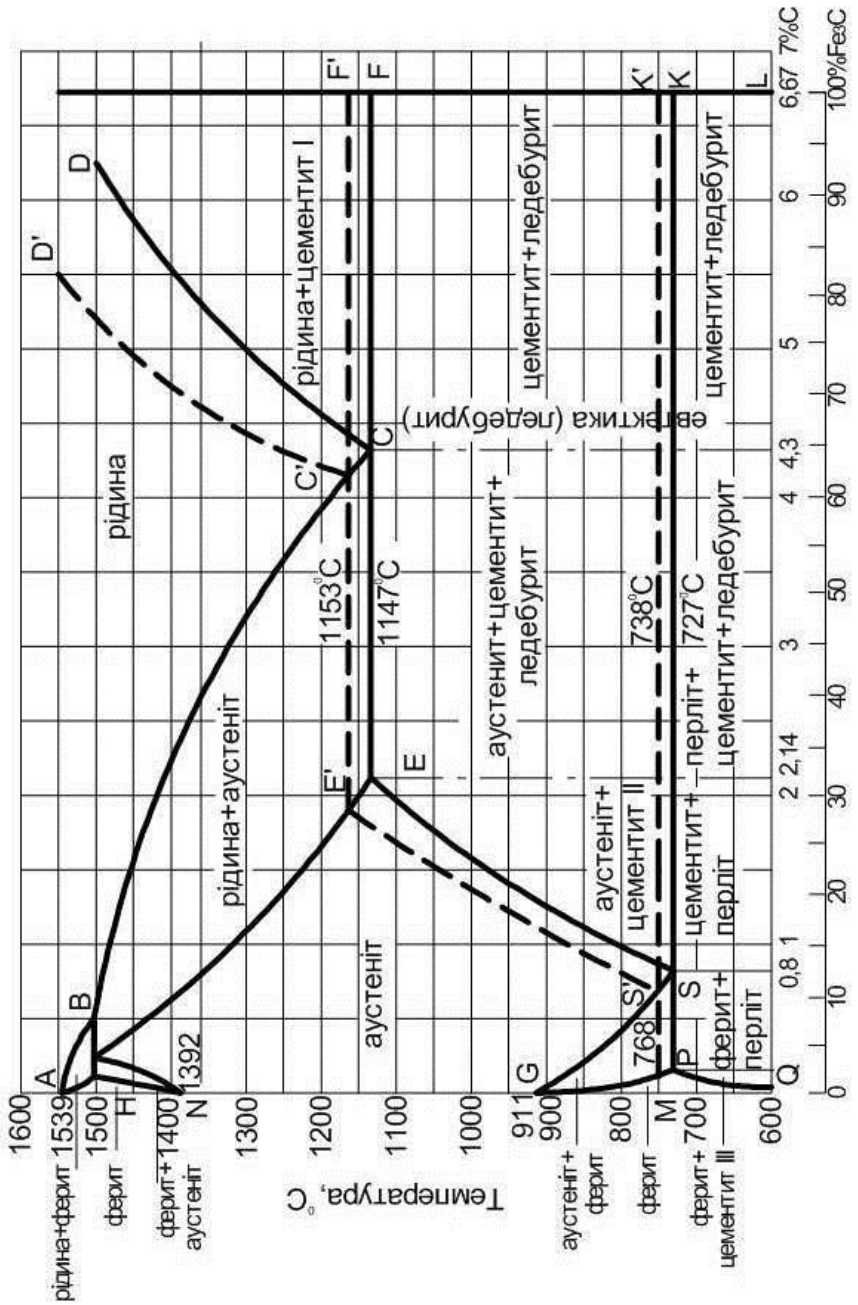
3.5. Діаграма стану залізо – вуглець. Визначення

Всі залізобуглецеві сплави поділяються на два великі класи: сталі (з вмістом вуглецю до 2,14%) та чавуни (з вмістом вуглецю до 6,67%).

Глибоке вивчення діаграми Fe-C є необхідною умовою правильного вибору марок сталей та чавунів, режимів їх термічної та технологічної обробок.

Діаграма стану залізо-вуглець є універсальною, з її допомогою можна вивчити всі види термічної обробки та фазових перетворень, що є притаманними конструкційним матеріалам.

Діаграма стану залізо – вуглець



Чисте залізо – метал сріблястого кольору, температура плавлення 1539°C , існує в двох поліморфних модифікаціях:

α - залізо (Fe_{α}) нижче 910°C і вище 1392°C , γ - залізо (Fe_{γ}) – в інтервалі температур $910^{\circ}\text{C} - 1392^{\circ}\text{C}$. Високотемпературну модифікацію α - заліза позначають як δ - залізо (Fe_{δ}). α - залізо має об'ємноцентровану кубічну решітку, γ - залізо – гранецентровану кубічну решітку.

До температури 768°C (точка Кюрі) залізо феромагнітно, а вище парамагнітно.

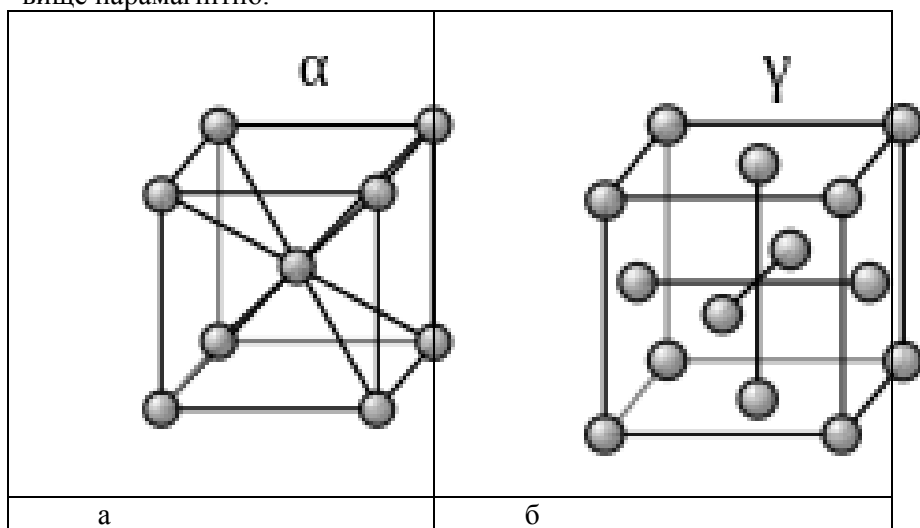


Рис. Модифікації заліза

Вуглець - неметалічний елемент з температурою плавлення 3500°C .

Вуглець поліморфний і в звичайних умовах існує в модифікації графіту. Вуглець розчинюється в залізі як в рідкому так і в твердому стані.

В системі Fe - C розрізняють такі фази: рідинну, тверді розчини – ферит і аустеніт, хімічну сполуку – цементит. Крім них, існують і гетерофазні структури – перліт і ледебурит.

Ферит – це твердий розчин впровадження вуглецю в α -залізі з розчинністю до $0,02\%$, об'ємноцентрованою кубічною граткою, має високу пластичність і малу твердість.

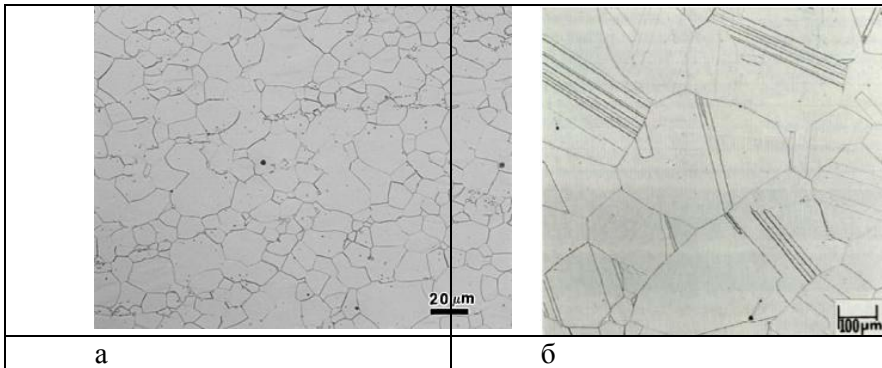


Рис. а – мікроструктура фериту, б – мікроструктура аустеніту з кристалами-двійниками.

Цементит – це хімічна сполука заліза з вуглецем – карбід заліза Fe_3C з постійною концентрацією вуглецю 6,67%. Цементит має складну ромбічну решітку, високу твердість і дуже малу пластичність. Цементит – метастабільна фаза і за значного вмісту у сталі і чавунах при термічній обробці розпадається із утворенням графіту.

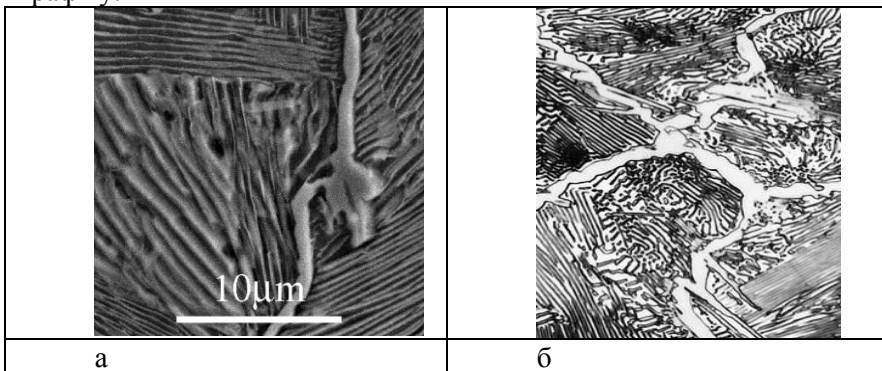


Рис. Цементит в структурі сплаву, а – перліт, б – перліт і цементит по границі зерна

В системі сплавів залізо – вуглець утворюються двофазні структури – перліт і ледебурит.

Перліт – це евтектоїдна суміш фериту і цементиту, що утворюється при постійній температурі $723^{\circ}C$ в результаті розпаду аустеніту. Концентрація вуглецю в перліті 0,8%. В залежності від

умов охолодження перліт може мати пластинчасту або зернисту будову. Перліт має добру пластичність і високу міцність.

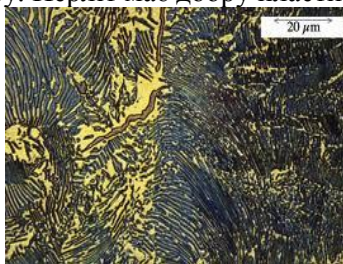


Рис. Мікроструктура перліту

Ледебурит –це евтектична суміш аустеніту і цементиту , утворюється при кристалізації з рідини при температурі 1147°C . Ледебурит має грубу кристалічну будову і низькі механічні властивості. При подальшому охолодженні за температури 727°C аустеніт перетворюється на перліт і цементит.

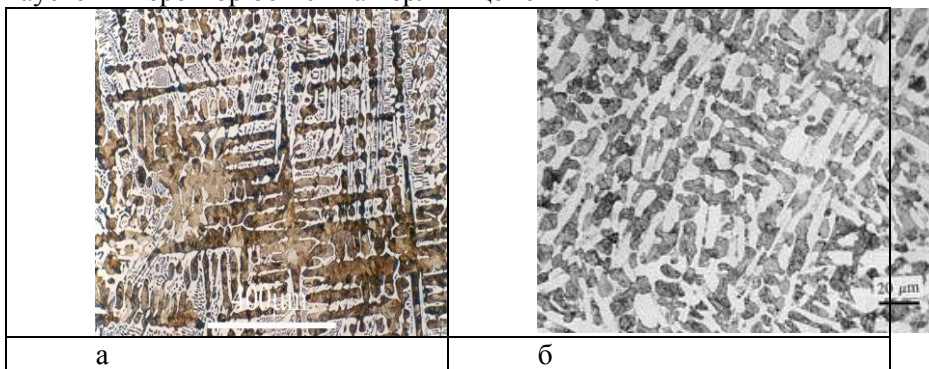


Рис. Мікроструктура ледебуриту. Структура б відрізняється від структури а більшим вмістом вуглецю, і як наслідок – в ній більше цементиту (світлі ділянки)

Лекція 3. Діаграма стану залізо-вуглець

3.1. Опис діаграми стану залізо – вуглець

3.2. Визначення твердості матеріалів за методом Вікерса

3.3. Визначення твердості за методом Брінеля

3.4. Визначення твердості за методом Роквелла

Д/з: вивчити процес перетворення перліту в аустеніт та розпад мартенситу при нагріванні

На діаграмі точка А (1539°C) відповідає температурі плавлення чистого заліза, точка D – температурі плавлення цементиту.

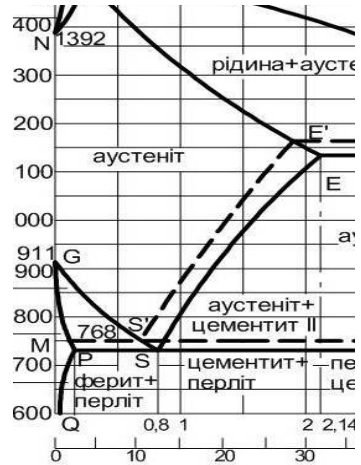
Точка N (1392°C) та G (910°C) відповідають поліморфному перетворенню α -заліза і γ -заліза.

Точка E показує граничну розчинність вуглецю (2.14%) в аустеніті при температурі 1147°C, точка P - граничну розчинність вуглецю (0.03%) в фериті при температурі 723°C і точка Q (0.01%) при кімнатній температурі.

Лінія ABCD – лінія ліквідус.

В точці C з концентрацією вуглецю 4,3% і при температурі 1147°C із рідини одночасно кристалізуються аустеніт та цементит, утворюючи евтектику – ледебурит.

Лінія ANUECF є лінією солідус.



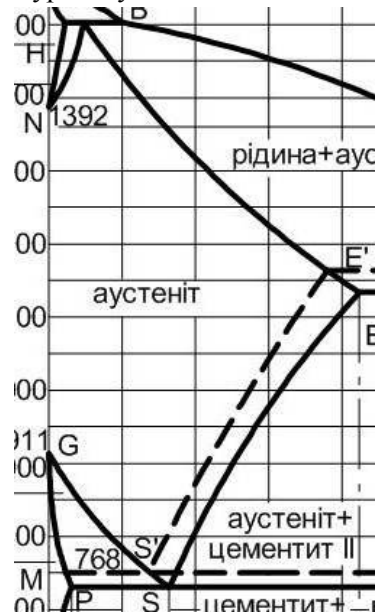
При температурах, що відповідають лінії AC, з рідини кристалізується аустеніт, а по лінії CD – цементит, який прийнято називати первинним, тому що він кристалізується з рідини.

Кристалізація аустеніту завершується при температурах NYE, нижче якої існує однофазна структура – аустеніт.

При кристалізації доевтектичних сплавів з концентрацією вуглецю від 2,14% до 4.3% із рідини спочатку виділяються кристали аустеніту, а при 1147° C із рідини утворюється ледебурит.

В інтервалах температур 1147° C – 732° C ці сплави мають структуру аустеніт + ледебурит. В інтервалі температур 1147° C – 732° C структура в цих сплавах первинний цементит і ледебурит.

Лінія діаграми GS при охолодженні відповідає температурам початку поліморфного перетворення аустеніту в ферит, нижче цієї лінії кристалічна решітка аустеніту перебудовується в решітку фериту.



Критичні точки, що утворюють лінію GS, в умовах рівноваги позначають Ar3 при охолодженні і Ac3 при нагріванні.

Кінець поліморфного перетворення відповідає температурам лінії GP

Лінія ES показує змінення розчинності вуглецю в аустеніті при охолодженні і відповідає температурі початку виділення цементиту та заустеніту, який на відміну від цементиту, утвореного з рідини, називають вторинним.

Критичні точки, що утворюють лінію ES, позначають Aст

Точка S при 732° C і концентрації вуглецю 0,8 % є мінімальною температурою існування аустеніту в стані рівноваги.

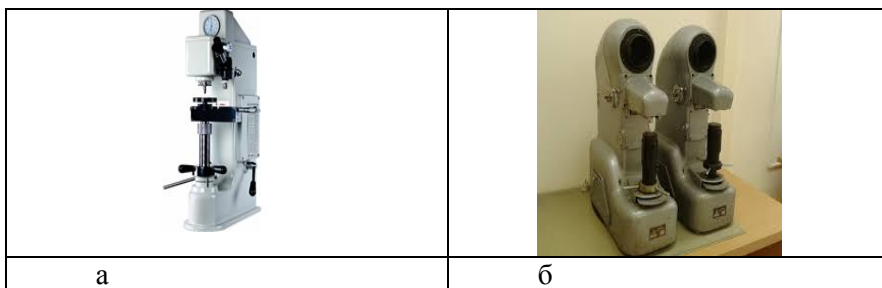
При 732° C відбувається розпад аустеніту і одночасно з'являються кристали фериту і цементиту, що утворюють евтектоїд, який називається перліт.

алмаз (97 ГПа), вюртцитний нітрид бору (114 ГПа), лонсдейліт (152 ГПа), ультратвердий фулерит (до 150 ГПа).

Для вимірювання твердості використовують спеціальний прилад – твердомір. Твердомір обладнують механічною чи електронною системою дозування навантаження, тілом, що проникає у досліджувану поверхню (індентор), засобами вимірювання геометричних розмірів відбитків чи ходу індентора, засобами запису інформації.

Метод Вікерса - визначення твердості за величиною відбитка, залишеного алмазним наконечником у формі правильної чотирикутної піраміди, яка втискується у поверхню під дією навантаження. Твердість обчислюється як відношення зусилля, прикладеного до наконечника, до площі відбитка.

Одиницею твердості служить кгс/мм² або МПа. Твердість, визначена за цим методом, позначається HV.



Прилад для вимірювання твердості за методом Вікерса, а – автоматичний цифровий, б – прилад з «ручним» керуванням.

Товщина зразка (деталі) повинна бути для сталевих виробів не меншою за 1,2 довжини діагоналі відбитка, для кольорових металів — не меншою за 1,5 довжини діагоналі відбитка.

Індентор — алмазна чотиригранна піраміда з кутом при вершині $\alpha = 136^\circ$. Навантаження — 9,8 (1 кгс) ... 980 (100 кгс) Н, тривалість дії зусилля 10...15 с.



На поверхні зразка залишається квадратний у плані відбиток, діагоналі якого d_1 та d_2 використовуються для розрахунків середнього арифметичного значення

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2}$$

При чому різниця діагоналей відбитка не повинна перевищувати 2% від меншої з них.

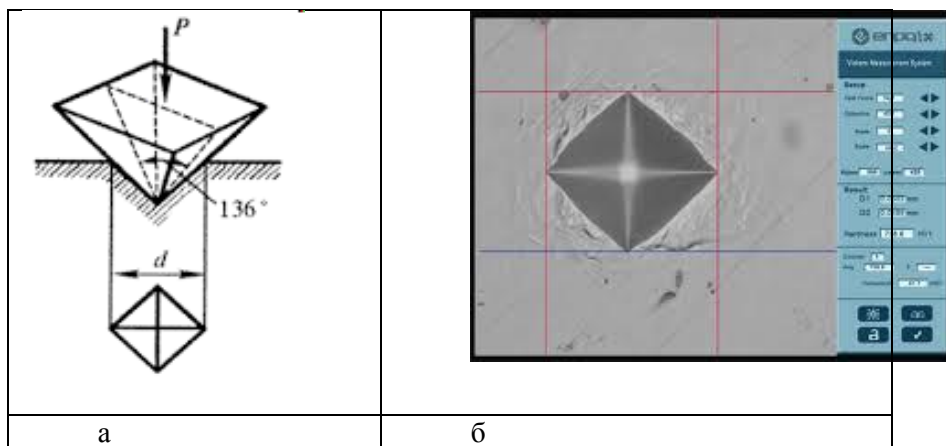


Рис. Вимірювання діагоналей відбитка індентора. а – схема вимірювання, б – вимірювання на автоматичному цифровому твердомірі.

Твердість у залежності від розмірів відбитка та прикладеного зусилля визначається за формулою:

$$HV = \frac{P}{F} = \frac{2P \cdot \sin(\frac{\alpha}{2})}{d^2} = 1,854 \frac{P}{d^2},$$

- де P — зусилля, МН;
- d — середня діагональ відбитка,
- α – кут при вершині піраміди

Твердість за методом Брінеля визначається відповідно до ГОСТ-9012-59. Як індентор використовується стальна загартована кулька діаметром 10,5 або 2,5 мм яка вдаюється у поверхню матеріалу під навантженням від 153 до 29400 Н (від 15,6 до 3000 кг/с).

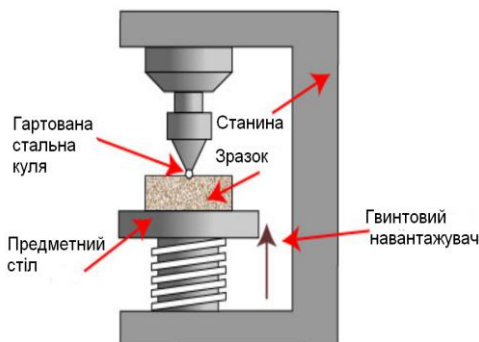


Рис. Схема вимірювання твердості за методом Брінеля

На поверхні зразка утворюється відбиток (лунка) у формі кульового сегмента діаметром d . Цей діаметр вимірюють за допомогою спеціального мікроскопа, на окулярі якого нанесена вимірювальна шкала з поділками, що дорівнюють одній десятій долі міліметра. Діаметр відбитка визначають середнім значенням двох його вимірювань у взаємно перпендикулярних напрямках з точністю до 0,05 мм.

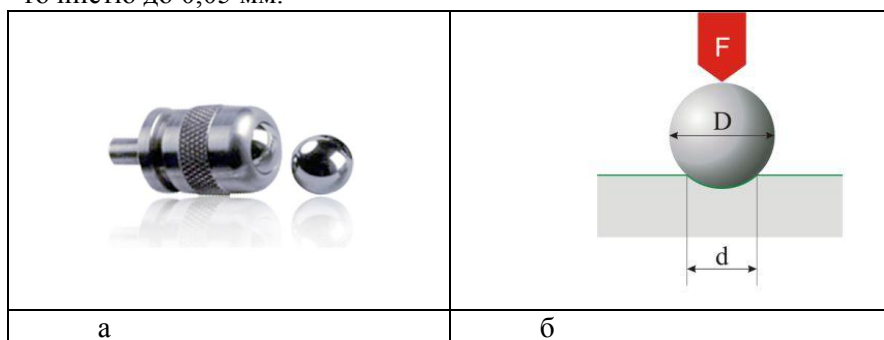


Рис. Індентор (а) та схема вимірювання при визначенні твердості за методом Брінеля

Число твердості за Брінеллем, яке позначається літерами НВ вимірюється відношенням навантаження Р, що діє на кульку діаметром D, до площі відбитка

$$HB = P / F = 2P / \pi D \cdot (D - \sqrt{D^2 - d^2})$$

Одиниці вимірювання твердості за Брінеллем - кгс/мм², МН/м² (МПа). В першому випадку твердість записується так :НВ 200, НВ 250, де 200;250-величина твердості в кгс/мм². Якщо твердість вимірюється в МН/м², то запис такий: НВ2000 МПа, НВ2500 МПа. Діаметр кульки, навантаження та час витримки під навантаженням вибирають в залежності від очікуваної твердості та товщини матеріалу. При вимірюванні твердості кулькою певного діаметру з відповідним навантаженням на практиці користуються стандартною таблицею, в якій приводяться числа НВ в залежності від діаметру лунки і відношення Р/Д. При вимірюванні твердості за Брінеллем потрібно виконувати такі умови :

--поверхня зразка повинна бути плоскою, чистою та гладкою;

--зразок повинен лежати на столику-підставці стійко, щоб під час вимірювання твердості не відбулося його зрушення або прогинання;

--товщина зразка повинна бути не менше десяти кратної глибини відбитка (більше 1...2мм)

--відстань від центра відбитка до краю зразка повинна бути не менша 2,5d, а між центрами двох сусідніх відбитків—не менша 4d; для металів з НВ <350 відповідно 3d і 6d.

Твердість за методом Роквелла.

Визначається шляхом вдавлювання в зразок індентора у вигляді алмазного конуса з кутом при вершині 120⁰ або сталюї кульки (1,568мм(1/16 дюйма – 1/16”). Навантаження на індентор послідовно: спочатку попереднє Р₀, що дорівнює 100Н, потім основне Р₁. Сума попереднього і основного навантаження складає загальне навантаження Р, яке вибирається в залежності від індентора і очікуваної твердості табл.5

За різницею глибин вдавлювання індентора під дією двох послідовних



навантажень P_0 і P_1 роблять висновок про твердість матеріалу. Стрілка індикатора приладу Роквелла показує не цю різницю, а величину $(100 - v)$ по чорній шкалі С або А та $(130 - v)$ по червоній шкалі В, де $v = (h_1 - h_0) / 0.002$; h_1 і h_0 глибина вдавлення індентора при прикладанні відповідно повного та попереднього навантаження; 0,002-умовна одиниця твердості (ціна поділки шкали індикатора приладу).

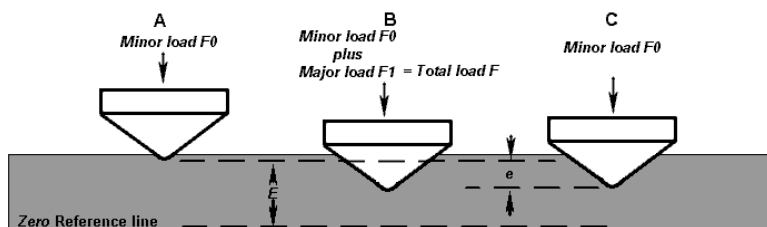


Рис. Схема вимірювання твердості за методом Роквелла, шкала С.

При випробуванні алмазним конусом гранична глибина впродовження становить 0.2 мм, або $0.2 / 0.002 = 100$ поділок, при випробуванні кулькою - 0.26 мм, або $0.26 / 0.002 = 130$ поділок. Таким чином формули для обчислення значення твердості виглядатимуть по різному.

При вимірюванні за шкалою А (HRA), С (HRC) і D (HRD):

$$HR = 100 - \frac{H - h}{0,002}$$

При вимірюванні за шкалою В (HRB):

$$HR = 130 - \frac{H - h}{0,002}$$

Лекція 4. ТЕРМІЧНА ОБРОБКА МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ.

1. Теорія термічної обробки

2. Технологія термічної обробки

3. Хіміко-термічна обробка металів та сплавів

3.1. Фізико-хімічні основи поверхневої обробки

3.2. Методи ХТО

3.3. Цементація

3.4. Азотування

Мета процесу термічної обробки складається в нагріванні до певної температури і подальшого охолодження для зміни структури та властивостей металів і сплавів.

Режим кожної термічної обробки визначають такі основні параметри: температура нагрівання *t_{нагр}*, час витримування - при температурі нагрівання та швидкість охолодження *V_{охол}*.

Внаслідок термічної обробки в сплавах відбуваються зміни, які повинні бути постійними або зберігатися певний час. Ці зміни виникають внаслідок фазових перетворень або зміни розчинності компонентів у твердому стані.

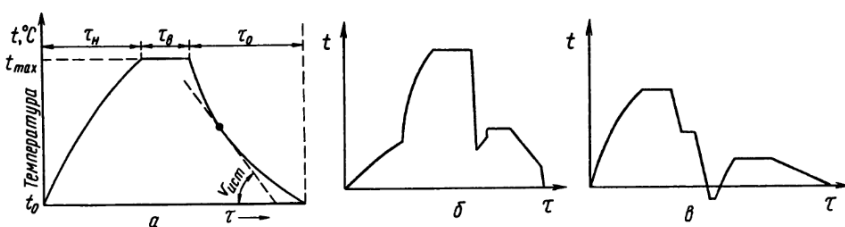


Рис. Різні схеми процесу термічної обробки

Всі види термічної обробки можна поділити на 4 групи.

1 група. Внаслідок попередньої механічної обробки чи кристалізації сплави мають нерівноважну структуру і високий рівень внутрішніх напружень. Підвищення температури приводить до активації дифузійних процесів, як наслідок – зменшується ступінь викривлення кристалічної ґратки і метал приходить до рівноважного стану. Такий вид термічної обробки називають відпалом. Для повного перебігу вищезазначених процесів метал необхідно витримати за високих температур достатній проміжок часу. Швидкість охолодження мінімальна (разом з піччю)

2 група. Якщо метал нагріти (перевести у високотемпературний стан) і швидко охолодити, то зворотні фазові перетворення не встигнуть відбутися (це пояснюється тим, що для перебігу дифузії потрібен певний час). Як наслідок, фіксується високотемпературний стан металу, що може існувати за кімнатної температури. Такий вид ТО називають гартуванням. Мета – отримання пересичених твердих розчинів. Розрізняють об'ємне гартування і поверхневе (нагрівання СВЧ, лазером, плазмою)

3 група. У гартованих сплавах навіть без повторного нагрівання можуть проходити певні зміни – розпад пересичених твердих розчинів, виділення карбідів тощо. Підвищення температури пришвидшує ці процеси. Нагрівання і перетворення гартованих сплавів за температур нижче фазового переходу називають відпуском, або старінням. Відпуск – це повторний нагрів сплаву, що має поліморфне перетворення (залізо), а старіння – це нагрів сплаву, що такого перетворення не має (алюміній, нікель).

4 група. В техніці часто виникає потреба підвищення міцності поверхневого шару матеріалу із збереженням відносно м'якої серцевини. Це досягається шляхом насичення поверхні хімічними елементами (вуглець, азот, алюміній, бор тощо). Для цього деталь поміщують у відповідне середовище (рідке, газоподібне, тверде), що містить необхідний елемент і нагрівають для активації дифузійних процесів, хімічний елемент проникає в поверхню і суттєво змінює її властивості. У такий спосіб можна підвищити твердість (насичення азотом, бором, вуглецем), корозійну стійкість (хром, алюміній). Така обробка називається хіміко-термічною обробкою.

2. Технологія термічної обробки.2.1.

Відпал –це термічна обробка, що полягає в нагріванні, витримуванні та повільному охолодженні, зазвичай, разом з піччю. Розрізняють відпал I та II роду. При відпалі I роду метал, що знаходиться в нестійкому стані внаслідок попередньої обробки, переводиться в стійкий (рівноважний стан) незалежно від того, відбуваються фазові перетворення в сплавах чи ні.

Відпал II роду (або фазова перекристалізація) обумовлений фазовими перетвореннями при нагріванні та охолодженні сплавів для отримання рівноважної структури

Різновиди відпалу I роду - дифузійний (гомогенізація), рекристалізаційний, відпал для зняття внутрішніх напружень. Дифузійний відпал (гомогенізацію) призначають легованим сталям з метою усунення неоднорідності складу, що виникає в процесі кристалізації. Для цього метал нагрівають до відповідної температури, витримують (5-20 годин – залежно від металу) і охолоджують разом із піччю.

Рекристалізаційний відпал включає нагрівання вище температури рекристалізації ($0,4T_{пл}$), витримання при цій температурі і подальше охолодження. Метою є отримання нової рівноважної структури

Відпал для зняття внутрішніх напружень – це нагрівання до температур 200 – 700 °С, витримання і повільне охолодження з метою зняття напружень після гартування чи лиття (кристалізації).

Відпал II роду. Основними видами відпалу II роду є повний і неповний. При повному відпалі матеріал нагрівають і переводять в однофазний стан, повністю розчиняють надлишкові фази (карбіди, нітриди, інтерметалеві чполуки) витримують для завершення фазових перетворень і охолоджують. При неповному відпалі метал нагрівають на 30 - 50 °С вище температури початку фазового перетворення без розчинення надлишкових фаз, витримують охолоджують на повітрі.

Нормалізація сталей полягає в нагріванні доєвтектоїдних сталей на 40 - 50 °С вище $A_{с3}$, а з заєвтектоїдних сталей на 40- 50 °С вище $A_{ст}$, в нетривалому витриманні для прогрівання металу і завершення фазових перетворень і охолодженні на повітрі. Нормалізація усуває крупнозернисту структуру яка утворюється під час лиття, прокатування, кування або штампування. Прискорене охолодження викликає утворення більш дрібнозернистої структури металу.

Гартування - це термічна обробка, яка передбачає нагрівання сплаву до певної температури, витримання при цій температурі і охолодження з певною швидкістю для отримання нерівноважної структури.

Існує два види гартування: з поліморфним перетворенням та без поліморфного перетворення.

Гартування з поліморфним перетворенням. Головний результат такого гартування для сталей - мартенситне перетворення аустеніту. Мартенсит – пересичений твердий розчин вуглецю у фериті. Має підвищену міцність, твердість. Для цього доєвтектоїдні сталі нагрівають на 30-50С вище завершення аустенітного перетворення, заєвтектоїдні сталі – до 753-773С і швидко охолоджують у водному, масляному середовищах чи у розплаві (розчині) солей.

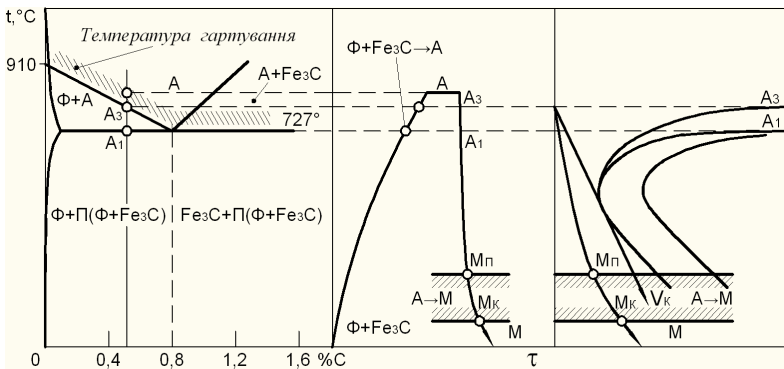


Рис. Схема гартування доєвтектоїдної сталі

Гартування без поліморфного перетворення. Гартування без поліморфного перетворення складається з нагрівання сплавів до температури розчинення надлишкових фаз (карбідів, нітридів, інтерметалевих сполук), витримування та швидкого охолодження з метою зафіксувати при низькій температурі стан пересиченого твердого розчину.

Старіння - це термічний процес зміни властивостей загартованих сплавів, що мають структуру пересиченого твердого розчину, без помітної зміни внутрішньої будови. Розрізняють старіння природне (за кімнатних температур) і штучне (за підвищених)

Відпуск сталі. Відпуск сталі – це фінішна термічна обробка, яка виконується після гартування з метою зняття надлишкової крихкості і твердості. Розрізняють три види

відпуску: низькотемпературний, середньотемпературний і високотемпературний.

Низькотемпературний відпуск (низький), виконують при температурах 150-250 °С, Під час низького відпуску знімаються внутрішні напруження і зменшується твердість, починається виділення карбідів.

Середньотемпературний відпуск (середній) виконують при температурах 350-500 °С. Продовжується виділення і ріст карбідних зерен і розпад пересиченого твердого розчину. Утворюються дрібнозернисті структури з високою міцністю, помірною твердістю.

Високотемпературний відпуск (високий) проводять при температурах 500-700°С, при цьому повністю знімаються внутрішні напруження і розпадається пересичений твердий розчин.

3. Хіміко-термічна обробка металів та сплавів

Хіміко-термічна обробка (ХТО) – це процес зміни хімічного складу, мікроструктури і властивостей поверхневого шару деталі шляхом високотемпературного дифузійного насичення атомами інших елементів, які можуть розинятися в основному матеріалі або утворювати з ним хімічні сполуки

Зміцнення поверхневих шарів виробів, що виготовлені з недорогого і недефіцитного сплаву як базового матеріалу з наступною ХТО набуло значного поширення.

Основні переваги ХТО - можливість ефективної зміни властивостей поверхневого шару за рахунок зміни його хімічного складу, створення бажаного поєднання властивостей поверхні та серцевини виробу.

3.1. Фізико-хімічні основи поверхневої обробки.

Дифузійне покриття при ХТО формується в ізотермічних умовах в штучно створених середовищах при прямому або непрямому контакті поверхні виробу з матеріалом покриття в умовах, які забезпечують хімічний контакт.

Температура та активне середовище обумовлюють протікання таких процесів, які потрібні для одержання покриття:

1. Активація поверхні, очищення її від поверхневих плівок, які перешкоджають дифузії насичуючого елемента.

2. Дисоціація – отримання насичуючого елемента в активному атомарному стані

2. Хімічна адсорбція - «захоплення» атомів насичуючого металу на поверхню виробу.

3. Гетеродифузія - проникнення атомів насичуючого елемента вглиб деталі

Швидкістю і глибиною дифузійних процесів визначається час, необхідний для ХТО і товщина нанесеного покриття.

Для успішного протікання дифузійного процесу в твердій фазі необхідно забезпечити:

1. Наявність градієнта концентрацій насичуючого елемента між активним середовищем і насичуваним металом.

2. Атомний діаметр насичуючого елемента не має перевищувати атомний діаметр насичуваного металу більше ніж на 15%;

3. Елементи, які утворюють покриття, мають бути взаємно розчинними або забезпечувати протікання реактивної дифузії;

4. Забезпечення температури, при якій можна одержати покриття значної товщини.

3.2. Методи ХТО.

Залежно від агрегатного стану насичуючого середовища розрізняють наступні методи ХТО:

1) насичення з твердої фази (твердофазний метод);

2) насичення з рідкої фази (рідкофазний метод);

3) насичення з газової фази (газофазний метод);

4) насичення з парової фази (парофазний метод).

Насичення з твердої фази. При цьому методі насичення виробу контактують з дифундуючим елементом, що знаходиться в твердій фазі. Переважно використовують подрібнені чисті метали або феросплави у вигляді порошків. Чим тонший порошок, тим рівномірнішим буде отримане покриття.

Насичення з рідкої фази. За даного виду насичення дифундуючий елемент може знаходитись у таких станах:

1) у розплавленому стані;

2) у хімічних сполуках (розплави солей насичуваних металів);

3) у розчині інших легкоплавкіших металів, які не можуть проникати в тверду фазу металу внаслідок дифузії (Li, Na, Rb, Ca, Ві й ін.).

Насичення з газової фази. Метод ґрунтується на одержанні дифузійного елемента в атомарному стані з газової фази. При цьому відбуваються хімічні реакції розпаду сполук, що знаходяться у газоподібному стані.

Насичення з парової фази. У цьому методі насичення дифундуючий елемент подають до поверхні виробу з парової фази, яка утворюється під час нагрівання металу або сплаву, що містить цей метал. Пари металу адсорбуються на поверхні виробу і в результаті високої температури останнього утворюється хімічна сполука.

3.3. Цементация

Цементация - це процес насичення поверхні сталей і сплавів вуглецем для отримання високої поверхневої твердості, зносостійкості, втомної міцності.

Найбільш поширені такі методи цементации: 1) насичення з газових середовищ; 2) насичення з твердих карбюризаторів; 3) цементация із паст.

Температура процесу залежно від методу цементации становить 880...1000 °С.

Газова цементация. Газове насичуюче середовище на основі СО-СО₂ містить у невеликих кількостях СН₄, Н₂ і Н₂О.

Цементация з твердої фази (цементация із порошкових або зернистих сумішей). Основою всіх твердих карбюризаторів є вугілля.

Деревне вугілля менш активне, але містить мінімальну кількість шкідливих домішок.

Кам'яне вугілля (кокс) менше придатне, оскільки воно містить сірку й інші шкідливі домішки.

Цементация з паст. Процес полягає в нанесенні на оброблювану металеву поверхню шару речовини у вигляді суспензії або обмазки, сушці та подальшому нагріванні. Товщина шару паста має бути в 6-8 разів більша від потрібної товщини цементованого шару. Температуру цементации встановлюють у межах 910-1050 °С. Найпоширеніші склади паст для цементации:

сода або поташ ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$), вуглекислий барій, дрібнозернистий кокс.

Товщина покриття, склад і вид карбюризатора, визначаються головним чином маркою сталі і її термічною обробкою, точністю виготовлення виробу і величиною припуску на механічну обробку.

Структура цементованого шару вуглецевих сталей складається з трьох зон: заевтектоїдної (перліт + вторинний цементит), евтектоїдної (перліт), доевтектоїдної (перліт + ферит). Концентрація вуглецю в поверхневому шарі становить 0,8-1,1%

3.4. Азотування

Азотування - процес поверхневого насичення азотом. У результаті азотування поверхня металу набуває високої твердості (HV 1300)

Розрізняють два види азотування:

1. Низькотемпературне азотування проводять за температури нижче від $600\text{ }^\circ\text{C}$ у різних насичуючих середовищах. У результаті, незалежно від середовища, переважно дифундує азот.

2. Високотемпературне азотування проводять за температур вищих від температури евтектоїдного перетворення ($700\text{-}1200\text{ }^\circ\text{C}$). Цей вид азотування використовують для феритних і аустенітних сталей, тугоплавких металів

Азотування здійснюють на готових виробках, що пройшли остаточну термічну обробку. Оптимальною структурою для азотування є сорбіт, тому деталі перед азотуванням піддають гартуванню з високим відпуском (поліпшення).

Недоліками процесу азотування слід вважати дуже велику тривалість процесу насичення, а також зниження корозійної стійкості та жаростійкості неіржавіючих, кислотостійких і жароміцних сталей. Товщина азотованого шару коливається в межах 0,1-0,2 мм. Швидкість азотування – 0,01мм/год.

Лекція 5. Легована сталь і сплави на основі титану

1. Леговані сталі

- 1.1. Загальні відомості
- 1.2. Класифікація легованих сталей
- 1.3. Маркування легованих сталей.
- 1.4. Неіржавійні сталі
- 1.5. Застосування сталей в медицині
2. Сплави на основі титану
- 2.1. Деформівні титанові сплави
- 2.2. Ливарні титанові сплави

1. Леговані сталі

1.1. Загальні відомості

Легована сталь - це сплав заліза з вуглецем, до складу якого вводять спеціальні (легувальні) елементи. Необхідність створення легованих сталей обумовлена вимогами умов експлуатації технічних пристроїв: температури від - 269 до 1000°C, високих питомих навантажень, агресивних середовищ тощо.

Вуглецеві сталі навіть після термообробки не можуть задовольнити вимоги виробництва.

Легувальні елементи в сталях. Легувальні елементи при введенні в сталь можуть створювати наступні фази: тверді розчини; легований цементит (або спеціальні карбіди) і інтерметалеві сполуки.

Вплив легувальних елементів на поліморфні перетворення заліза. Всі елементи, за винятком вуглецю, азоту, водню й частково бору створюють із залізом тверді розчини заміщення. Вони розчиняються в залізі й впливають на положення точок А3 і А4. Таким чином ці елементи розширюють або звужують γ -область. В цьому зв'язку можна виділити дві групи легуємих елементів.

До першої групи відносять нікель і марганець, які понижають точку А3 і підвищують точку А4. При цьому розширюється аустенітна і звужується область фериту, а точка А4 підвищується до лінії солідус, точка А3 знижується до нормальної температури. Утворені сплави не мають фазових перетворень $\alpha \leftrightarrow \gamma$ і за всіх температурах є твердими розчинами легувального елемента в γ -залізі. Такі сплави називають аустенітними.

До елементів другої групи відносять Cr, W, Mo, V, Si, Al знижуючи точку А4 і підвищуючи точку А3. Це призводить до того, що при відповідній концентрації легувальних елементів лінії А4 і А3 зливаються, а область γ -фази повністю замикається. В цьому випадку сплави зв всіх температур складаються з твердого розчину легувального елемента в α -залізі і називаються феритними.

1.2. Класифікація легуваних сталей

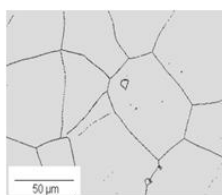
За структурою після охолодження на повітрі

За структурою після охолодження на повітрі сталі перлітного класу (перліт, сорбіт, тростит); сталі мартенситного класу; сталі аустенітного класу, феритного класу та дуплексні (ферит + аустеніт)

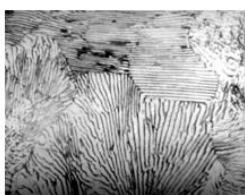
Сталі перлітного класу характеризуються малим вмістом легувальних елементів; мартенситного - більш значним вмістом; аустенітного - високим вмістом легувальних елементів.

По якості: звичайної якості; високоякісні; особливо високоякісні - вміст сірки 0,055-0,015% і фосфору 0,045-0,025%.

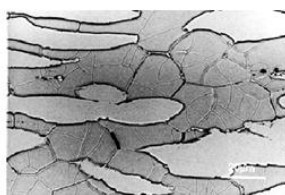
За структурою у рівноважному стані: доевтектоїдні; евтектоїдні; заевтектоїдні; ледебуритні.



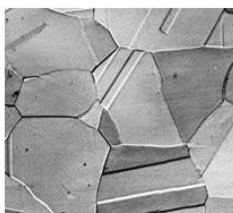
Ферит



Перліт



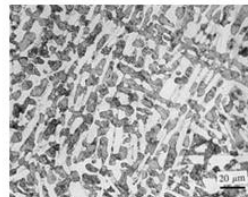
Дуплексна сталь



Аустеніт



Мартенсит



Ледебурит

Рис. Мікроструктура різних легуваних сталей у литому і термообробленому стані

За ступенем легування (по вмісту легувальних елементів):

1. низьколеговані – 2,5...5...5 %;
2. середньолеговані – до 10 %;
3. високолеговані – більше 10%.

По числу легувальних елементів:

1. трикомпонентні (залізо, вуглець, легувальний елемент);
2. чотирикомпонентні (залізо, вуглець, два легувальних елементи) тощо.

За призначенням:

1. конструкційні;
2. інструментальні;
3. сталі і сплави з особливими властивостями (жароміцні і жаростійкі, зносостійкі, з особливими магнітними і електричними властивостями).

1.3. Маркування легованих сталей

Маркування складається із букв і цифр, які визначають хімічний склад сталі, а саме: А - азот, Б - ніобій, В - вольфрам, Г - марганець, Д - мідь, К - кобальт, Н - нікель, М - молібден, П - фосфор, Р - бор, С - кремній, Т - титан, Ф - ванадій, Х - хром, Ц - цирконій, Ю - алюміній. , У – високо вуглецева. Буква А має три призначення: якщо буква А стоїть на початку марки сталі, то це означає що сталь автоматна; якщо в середині марки – означає азот; якщо в кінці марки – сталь високоякісна. Цифра після літери показує середній вміст легувального елемента у %. Якщо цифри немає, то це говорить що його вміст становить приблизно 0,9 - 1,5 %.

1.4. Неіржавійні сталі

Корозія – це процес руйнування металів під дією навколишнього середовища. При цьому механічні властивості металів різко погіршуються. Для нейтралізації окисних процесів у сталь вводять легувальні елементи й корозійне руйнування різко зменшується, причому, це зменшення носить стрибкоподібний характер. Так, сплави що містять менше 12% Cr практично так само піддані корозії, як і залізо. При вмісті хрому понад 12% сталь

отримує додатній електрохімічний потенціал і поводить як благородний метал.

Хромисті неіржавійні сталі поділяють на 3 групи: I - з 13% Cr; II - з 17% Cr; III - з 25-28% Cr.

Основні марки: I група - 0X13; 2X13; 3X13; 4X13; II група - 12X17; 08X17T; III група - 15X25T; 15X28.

Сталі першої групи - мартенситні, а другий і третьої - феритні. Сталі першої групи застосовують для виготовлення лопаток гідротурбін, і для побутових приладів.

Сталі другої й третьої груп застосовують при температурах 1050 - 1150°C, а саме деталей доменних печей (реторт, муфелів тощо).

Жароміцні і жаростійкі сталі і сплави. Жароміцними називаються сталі й сплави, здатні при високих температурах протидіяти початку й розвитку пластичної деформації й руйнуванню під дією тривалих механічних навантажень.

Жаростійкими називаються сталі й сплави, здатні протягом тривалого часу при високих температурах протидіяти газовій корозії. Жароміцні й жаростійкі сталі відносяться в основному до аустенітного класу.

Висока жаростійкість сплавів досягається легуванням їх елементами, які на поверхні виробу утворюють суцільні щільні оксидні плівки. В результаті введення в сталь хрому, алюмінію або кремнію, які легше реагують з киснем, ніж залізо, на його поверхні утворюються щільні оксиди Cr₂O₃, Al₂O₃ або SiO₂, крізь які дифузія кисню ускладнена. Плівка із цих оксидів затрудняє процес подальшого окислення. Чим вищий вміст хрому, алюмінію або кремнію в сталі, тим вища її жаростійкість

1.5. Застосування сталей в медицині

Завдяки стійкості сталі до високих і низьких температур, а також стійкості сталі до впливу хімічних речовин, неіржавійну сталь можна стерилізувати різними способами. Вироби з нержавіючої сталі менш схильні до механічних пошкоджень, таких як подряпини, що так само дозволяє зберегти стерильність інструментів та обладнання.

Неіржавійна сталь була першим імплантаційним матеріалом, вперше застосована в 1912 році. Сталь, застосовувана в хірургії,

може містити близько 20% хрому, 14% нікелю і 4% молібдену, що забезпечує корозійну стійкість сплаву.

Сталь для імплантації не повинна містити більше 0,08% вуглецю, щоб попередити розвиток корозії в тканинах організму. Застосовуються марки 40X13 і 03X17H14M2. Ці марки стали дешеві, добре ллюються



Рис. Різноманіття імплантів, виготовлених із неіржавійної сталі

З неіржавійних аустенітних марок сталей виготовляють шафи стерилізаційні, столи медичні, столи лабораторні, візки тощо. Найбільш широке поширення для цих цілей отримала марка неіржавійної сталі AISI 304 (C 0.08

Mn 2.00 P 0.045 S .030. Si 0.75. Cr 18.0-20.0 Ni 8.0-12.0 N 0.10 Fe – решта.

Молібденхромовая аустенітна сталь (марка AISI 316 (C 0.08 Mn 2.00 P 0.045 S 0.030 Si 0.75 max. Cr 16.00 - 18.00 Ni 10.00 - 14.00 Mo 2.00 - 3.00 N 0.10 max. Fe – решта. Зазвичай використовується для виготовлення не тільки інструментів високої якості, але і посуду.

Ножниці медичні - медичний інструмент для поділу м'яких тканин або медичних матеріалів зустрічним рухом робочих частин. Матеріалом для виготовлення ножниць служить вуглецева сталь марки У8А, У10А або неіржавійна сталь 40Х13, для гвинтів - сталь 20Х13.



Рис. Ножниці медичного застосування, виготовлені зі сталі 40Х13

Пили медичні - багатолезовий медичний інструмент. Призначені для розпилювання твердих тканин при резекції або ампутації кінцівок і при кістковій пластиці. Матеріалом для робочої частини інструменту служить вуглецева інструментальна сталь марки У7А.



Рис. Пилка хірургічна, виготовлена із високо вуглецевої сталі високої якості

Медичний затискач складається з двох гілок, що з'єднуються за допомогою замка, який умовно ділить їх на робочу частину (губки) з зубцем або з нарізкою і прикільцеву частину. Затискачі повинні мати достатню міцність і еластичність, тому для їх виготовлення застосовують найчастіше неіржавійну сталь марки 30X13, а для гвинта – 20X13.



Рис. Медичний затискач, виготовлений зі сплаву 20X13

Скальпелі використовуються для роз'єднання м'яких тканин. Їх леза повинні бути гострими і не гнутися. Для виготовлення лез найчастіше використовують вуглецеві сталі підвищеної якості У9А, У10А та інші у гартованому стані.



Рис. Сталеві змінні леза до скальпелів

Крім хірургічних інструментів з неіржавійної сталі виготовляють різні апарати, найвідоміший з них був винайдений Г.А. Лізаровим і названий на його честь. В комплекті апарату

Ілізарова налічується до 30 деталей. Дуги виготовляються зі сталі марки 20Х13, а спиці, які є сполучною ланкою між кісткою і зовнішніми опорами апарату - зі сталі 17Х18Н9.

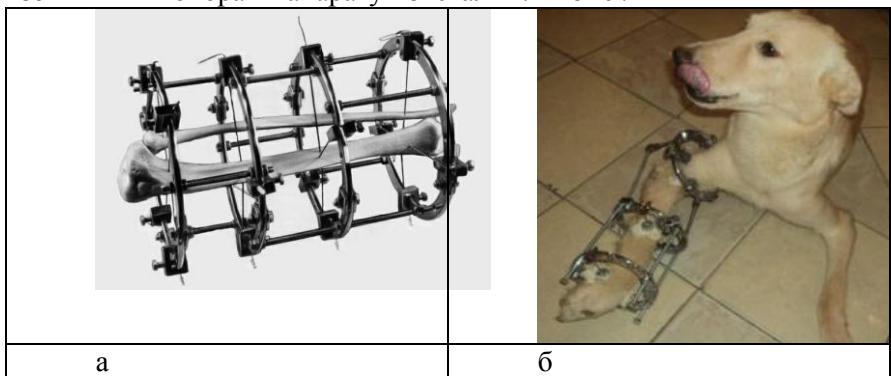


Рис. Апарат Ілізарова. а – модель, б – ветеринарне застосування апарату.

2. Сплави на основі титану

Титан має дві поліморфні модифікації. Нижче температури 882°C стійкий α -титан, що має гексагональну кристалічну ґратку, а вище 882°C - β -титан, що кристалізується в кубічній об'ємноцентрованій ґратці. Шкідливими домішками для титана є азот, вуглець, кисень і водень, що утворюють із ним твердий розчин впровадження й крихкі оксиди, карбіди, нітриди й гідриди.

Корозійна стійкість титану. Титан і його сплави крім високої питомої міцності мають високу корозійну стійкість. Титан більш стійкий в агресивних середовищах, ніж залізо, алюміній, нікель. По своїй корозійній стійкості він перевершує навіть високолеговані корозійностійкі сталі.

Титан та титанові сплави знайшли широке застосування також у медицині. Конструкторів медичної техніки, медичного інструментарію і лікарів різних професій у новому конструкційному металі приваблюють насамперед біологічна інертність по відношенню до організму живої істоти в поєднанні з високими механічними властивостями, антикорозійною стійкістю, а також дешевизна і доступність. Ці якості титану, посилені специфічними властивостями, і забезпечили дуже великий інтерес

до нього і інтенсивне проведення конструкторських робіт і клінічних випробувань самих різних виробів.

Титан і його сплави стійкі і перекису водню, бензині, фенолі, формальдегіді. Після багаторазової стерилізації кип'ятінням і обробки в автоклаві, багатомісячної витримки в 3% -ному розчині хлораміну, 96-градусів етилового спирті, розчині сулеми, трихлоретиленом слідів корозії на титанових сплавах не виявлено. Точкова корозія спостерігається у титанових сплавів лише після перебування протягом декількох діб в 10% -ної спиртової настоянки йоду.

Титан - немагнітний матеріал з низькою електропровідністю, що особливо цінно, тому що завдяки цьому можна використовувати фізіотерапію для лікування хворих, в організмі яких знаходяться титанові конструкції. Все це робить титан вельми перспективним для широкого застосування в медицині.

Використання титану дає можливість лікувати навколосуглобових переломи, застосовуючи конструкції складної конфігурації, які колись не могли бути вжиті через труднощі з їх видалення. У техніці скелетного витягування починають застосовувати титанові скоби (клеми).

Титан вигідно відрізняється від інших, конкуруючих з ним, металів не тільки своєю біологічною інертністю, а й цінними механічними властивостями. Щоб мати таку ж міцність на розрив, яку має стрижень титану діаметром 10 мм, залізний стрижень повинен бути не менше 14 мм в діаметрі. Титан є таким конструкційним матеріалом, який дозволяє підвищити міцність виробу, зберігши його розміри, або без втрати міцності отримати вигреш у вазі до 40% і значно зменшити обсяг конструкції. Це робить титан найкращим металом для внутрішніх протезів. Особливо ефективним є застосування титану в артропластике стегна.

Висока корозійна стійкість титану обумовлена утворенням на поверхні щільної захисної плівки (TiO_2). Якщо ця плівка не розчиняється в навколишньому середовищі, то титан практично не піддається корозії

Легувальні елементи по характеру впливу на поліморфні перетворення титану підрозділяються на три групи: α -стабілізатори, β -стабілізатори й нейтральні

До α -стабілізаторам, що розширюють область α -модифікації й підвищують температуру поліморфного перетворення, належать такі елементи, як: Al, Ca, Ce, La, C, O, N.

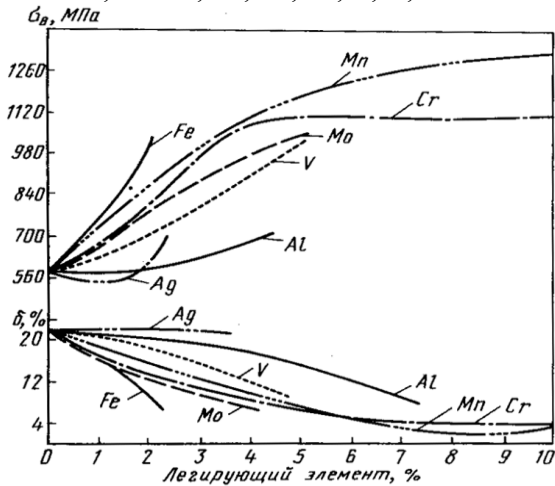


Рис. Вплив легувальних елементів на властивості титану

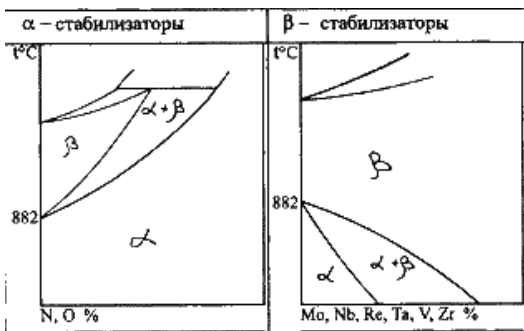


Рис. Вплив легувальних елементів на поліморфне перетворення титану

Елементи, що знижують температуру поліморфного перетворення й розширюють область існування β -модифікації, ставляться до групи β -стабілізаторів. У цю групу входять: W, Mo, V, Nb, Ta, Zr, Hf, Cr, Mn, Si, Fe, Co, Ag тощо.

За технологією виробництва титанові сплави підрозділяються на деформівні, ливарні й порошкові. За структурою у відпаленому

стані на α -сплави, β -сплави, псевдо- α , псевдо- β і $\beta+\alpha$ -титанові сплави.

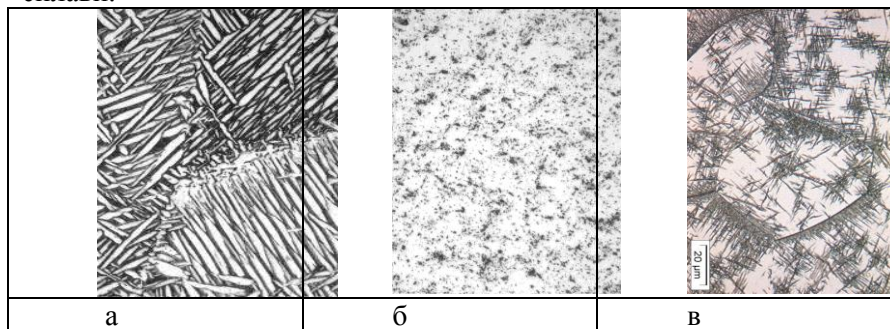


Рис. Мікроструктура титанових сплавів, а – α -сплаву, б – β -сплаву, в – двофазного $\alpha+\beta$ сплаву

2.2. Деформівні титанові сплави.

До цієї групи сплавів належать сплави титана з алюмінієм (BT5), що мають α -структуру, додатково леговані оловом або цирконієм (BT 5-1) мають високі механічні властивості при криогенних і підвищених температурах (450—500°C).

Псевдо- α -сплави мають переважно α -структуру й невелику кількість β -фази (1-5%) Зберігаючи достоїнство α -сплавів, вони, завдяки наявності β -фази, мають високу технологічну пластичність.

Двофазні $\alpha+\beta$ -сплави мають добрі технологічні і механічні властивості. Типовим представником цієї групи відносяться сплави BT6, BT14, BT16, BT3-1, BT25. Титанові сплави з β -структурою перевершують інші сплави по своїй загартовуваності й високій міцності. Сплави цієї групи легко обробляються, їм властива висока в'язкість. До цієї групи сплавів належать: BT15, BT30, TC6 і ін.

2.3. Ливарні титанові сплави.

Однією з особливостей цих сплавів є їх гарна текучість. Що стосується недоліків, то до них варто віднести наявність ливарних дефектів, труднощі виробництва фасонних виливків через взаємодію титана з вогнетривкими матеріалами й газами. Для фасонного лиття застосовують технічний титан і його сплави: BT1Л, BT5Л, BT14Л, BT21Л, BT3-1 Л.

Лекція 6. Електротехнічні матеріали. Діелектрики

1. Загальні відомості

2. Класифікація електротехнічних матеріалів

3. Діелектрики

4. Поляризація діелектриків

5. Фізична суть відносної діелектричної проникності

1. Загальні відомості

Матеріали електротехнічного призначення – це матеріали, що вкористовуються для виготовлення частин електронних і електричних пристроїв.

Ці матеріали мають специфічні властивості, необхідні для конструювання, виробництва та експлуатації електротехнічного устаткування, такі як провідність, опір тощо.

Забезпечення високої надійності роботи електроенергетичного обладнання базується, насамперед, на чітких уявленнях про процеси, що відбуваються в матеріалах протягом їх експлуатації, знаннях про методи профілактичного контролю та випробування електротехнічних виробів

Вони знаходяться під впливом різноманітних зовнішніх факторів, у тому числі сильних електромагнітних полів, високих температур тощо.

Знання умов забезпечення стабільності параметрів цих матеріалів під дією вказаних факторів є важливим для забезпечення безперебійного функціонування електрообладнання і всієї електроенергетичної системи в цілому.

2. Класифікація діелектриків

Класифікація за електричними властивостями

В окремо взятому атомі кожен електрон володіє певною енергією, і залежно від її кількості займає строго визначене місце (орбіталь) в атомі. Всі електрони за цією ознакою займають той чи інший енергетичний рівень.

Для того, щоб переміститися з одного рівня на інший, електрон повинен отримати чи втратити строго визначену кількість енергії, яка називається квантом. Ця величина від рівня до рівня різна.

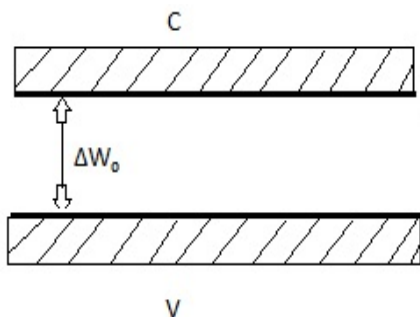


Рис. Заборонена зона в діелектриках

Коли атоми сполучаються і утворюють тверде тіло, електрони на відповідному енергетичному рівні утворюють зони, всередині яких електрони вільно переміщуються.

Найнижча (найближча до ядра) зона, що повністю заповнюється електронами за температури абсолютного нуля, називається валентною зоною. Вища зона, що за температури абсолютного нуля є вільною, називається зоною провідності. Зона, що знаходиться між валентною і зоною провідності, називається забороненою зоною. ΔW_0 – це енергія забороненої зони. За величиною (шириною) цієї зони матеріали і поділяються на провідники, напівпровідники і діелектрики

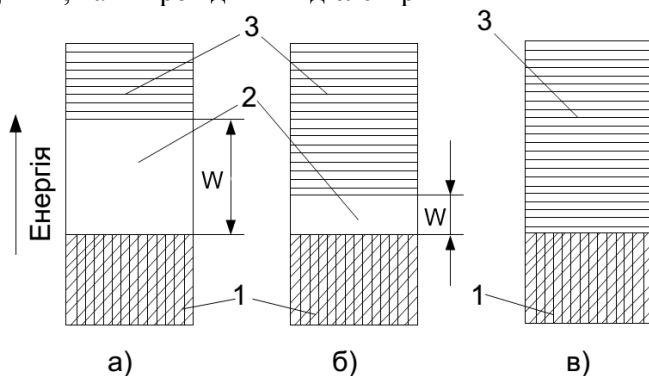


Рис. Енергетичні діаграми діелектриків (а), напівпровідників, (б) і провідників (в) при абсолютному нулі згідно з зонною теорією твердого тіла (1 – валентна зона, 2 – заборонена зона, 3 – зона провідності)

У діелектриків ширина забороненої зони перевищує 3 еВ. У цих матеріалів спостерігається високий питомий опір і вони здебільшого використовуються у якості ізоляторів.

У напівпровідників заборонена зона менша від 3 еВ. Їхня провідність залежить від ряду зовнішніх чинників, таких як температура, освітленість, напруженість електричного поля. Вони дуже широко використовуються в електроніці.

У провідників ширина забороненої зони рівня нулю. Ці матеріали використовуються як провідники електричного струму, у якості вимірювальних пристроїв (термопари), нагрівальних елементів

Класифікація за магнітними властивостями

За магнітними властивостями матеріали поділяються на 3 групи: сильномагнітні речовини (ферромагнетики), слабомагнітні (парамагнетики) і немагнітні (діамагнетики).

Рівень магнітних властивостей визначається значенням магнітної проникності μ .

У немагнітних речовин μ менша від одиниці. До таких речовин відносять водень, інертні гази, більшість органічних сполук, кам'яну сіль і ряд металів: мідь, цинк, срібло, золото, ртуть, а також вісмут, галій, сурму

У діамагнетиків μ більше за одиницю, ці матеріали слабо намагнічуються і слабо зберігають намагніченість. До цих матеріалів входять кисень, оксид азоту, солі заліза, кобальту, нікелю, лужні метали, алюміній, платина.

У діамагнетиків і парамагнетиків магнітна проникність не залежить від напруженості зовнішнього електричного поля, і вони обмежено застосовуються в техніці.

У сильномагнітних матеріалів (ферромагнетиків) μ значно більше за одиницю. Вони легко намагнічуються до значних величин, і можуть довго зберігати намагніченість. До них відносять залізо, нікель, кобальт і їхні сплави, сплави хрому і марганцю, тощо. Якщо магнітний матеріал зберігає намагніченість тривалий час, його називають магнітотвердим. Якщо намагніченість швидко зникає, то магнітом'яким

Магнітні матеріали застосовуються для виготовлення осердь трансформаторів, магнітних систем електричних машин тощо.

Діелектрики – дуже широкий клас матеріалів, які поділяють на такі підкласи: Ізолятори і активні діелектрики.

Підклас ізоляторів у свою чергу поділяється на дві групи:– правильні ізолятори – використовуються для запобігання проходженню електричного струму в мережі, (пластикова ізоляція проводів, електроарматура)

Конденсатори – використовуються для зберігання електричних зарядів

Активні діелектрики можуть генерувати, змінювати чи модулювати електричні сигнали – п”езоелектрики, піроелектрики тощо

Класифікація діелектриків

- Діелектрики класифікують за рядом ознак
- За агрегатним станом – тверді, рідкі, газоподібні.
- За хімічним складом – органічні і неорганічні
- За розмірами молекул (в органічних): низько- і високомолекулярні
 - За тепловими властивостями: термопласти і реактопласти
 - За структурою молекул: полярні (диполі) і неполярні (сумарний електричний момент молекули рівний нулю)

3. Поляризація діелектриків

Коли на матеріал починає діяти електричне поле, заряди в ньому зміщуються і орієнтуються вздовж поля. Це явище називають поляризацією, а такий матеріал – поляризованим. Основною кількісною величиною поляризації є відносна діелектрична провідність ϵ .

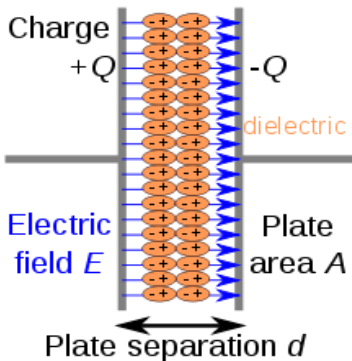


Рис. Поляризація діелектрика в зовнішньому електричному полі

Види поляризації. Залежно від природи зарядів, що зміщуються, та від характеру самого зміщення розрізняють кілька видів поляризації, а саме: електронна, іонна, дипольна, об'ємна

Електронна поляризація – це оборотна деформація електронної оболонки під дією зовнішнього електричного поля. Час такої поляризації $10^{-14} - 10^{-15}$ с. Цей тип поляризації притаманний кожному діелектрику, але найбільше – для неполярних діелектриків

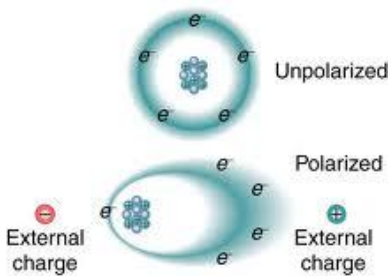


Рис. Електронна поляризація

Іонна поляризація – це зміщення іонів у кристалічній ґратці під дією зовнішнього електричного поля. Ас іонної поляризації - $10^{-13} - 10^{-14}$ с. Цей тип поляризації притаманний речовинам, що утворюють іонні кристали

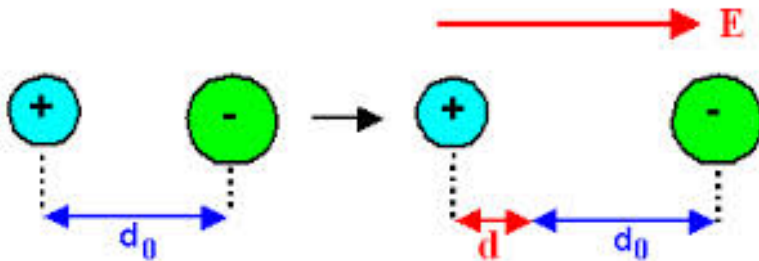


Рис. Схема іонної поляризації діелектриків

Дипольна поляризація – це зміщення (орієнтація) дипольних молекул у напрямку зовнішнього електричного поля. Спостерігається в рідких і твердих діелектриках. Час поляризації - $10^{-6} - 10^{-12}$ с.

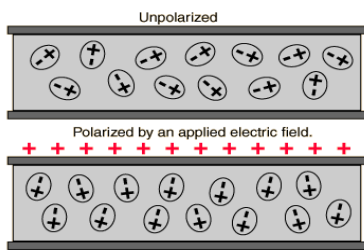


Рис. Схема дипольної поляризації діелектрика

Об'ємна поляризація відбувається в негомогенних твердих діелектриках, що мають багатшарову структуру. Прикладом є керамічні діелектрики. Причиною є утворення просторового заряду між шарами речовини. Час поляризації - 10-3 с.

За характером зміщення поляризація може бути гістерезисною і безгістерезисною. Безгістерезисна поляризація перебігає без втрат енергії. Зазвичай це електронна і іонна поляризації. Дипольна і об'ємна поляризації перебігають із втратами енергії.

5. Фізична суть відносної діелектричної проникності

Процес поляризації характеризуються вектором поляризації, який пропорційний напруженості зовнішнього електричного поля

$$\vec{p} = \varepsilon_0 k \vec{E}$$

де k – діелектрична сприйнятливість речовини, ε_0 – стала, що дорівнює $8,854 \times 10^{-12}$ F/м.

Також, поляризація описується вектором електричної індукції

$$\vec{D} = \varepsilon \varepsilon_0 \vec{E}$$

де ε – відносна діелектрична проникність. Чи:

$$\vec{D} = \varepsilon \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{p}$$

Після математичних перетворень отримаємо:

$$\varepsilon = 1 + k$$

Відносна діелектрична проникність більша за 1

Порівнюючи ємність двох конденсаторів, між обкладками першого – діелектрик, між обкладками другого – вакуум, можна переконатися, що у випадку з діелектриком ємність буде більшою. Це співвідношення записується у вигляді формули:

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0}$$

Де C and C_0 – ємність конденсаторів з діелектриком і вакуумом відповідно

Лекція 7. Електрична міцність діелектричних матеріалів

1. Визначення

2. Пробій діелектрика

3. Пробій в газах

4. Пробій рідких діелектриків

5. Пробій твердих діелектриків

1. Визначення

Кожен діелектрик зберігає свої ізолюючі властивості до певного значення напруги електричного поля. Ця напруга називається напругою пробою $U_{пр}$. Якщо напругу пробою розділити на товщину діелектрика h , то отримаємо так звану електричну міцність діелектричного матеріалу: $E_{пр} = U_{пр} / h$

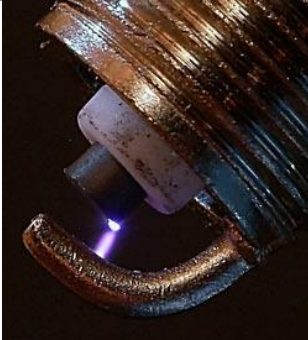


Рис. Пробій в газах – розряд свічки запалювання ДВЗ

Під час конструювання електричних приладів слід врахувати, що електрична міцність матеріалу залежатиме від його мікроструктури і дефектності будови, і є величиною неоднорідною. Для запобігання появі небажаних наслідків, експлуатаційна напруга є меншою за напругу пробою, які пов'язані між собою коефіцієнтом запасу електричної міцності. Залежно від умов, вимог до безпеки і виду матеріалу він може набувати значень від 1,5 до 4.

2. Пробій діелектрика

Пробій діелектрика – це явище формування в ньому каналу провідності. Розрізняють такі основні види пробою:

- 1. Повний – канал провідності проходить наскрізь через діелектрик

- 2. Неповний – канал провідності ненаскрізний
- 3. Частковий – спостерігається в газових бульбашках всередині твердих діелектриків
- 4. Поверхневий – відбувається по поверхні діелектрика у випадку його забруднення чи надмірної зволоженості

За фізичною природою пробій може бути:

- 1. електричний пробій – це руйнування діелектрика через ударну іонізацію електронами кристалічної ґратки речовини
- 2. електротепловий – причина - нагрівання діелектрика через втрати енергії
- 3. електрохімічний – відбувається дуже повільно через зміну властивостей діелектрика через пербіг хімічних реакцій. Цей процес ще називають старінням діелектрика

2. Пробій в газах

Гази часто використовуються в якості діелектриків. Пробій в них є доволі частим явищем, оскільки електричні компоненти часто знаходяться недалеко один від одного, також шороко поширеними є повітряні ЛЕП. Найчастішою причиною пробою газів є вільні електрони, що є в будь-якому з них.

Під дією зовнішнього електричного поля ці електрони акумулюють певну енергію

$$W = e\lambda E$$

де e – заряд електрона, E – напруженість електричного поля, λ – довжина вільного пробігу електрона

Коли збуджений електрон зіткнеться із нейтральною молекулою, може відбутися одне з двох: якщо енергія електрона дорівнює або вища за енергію іонізації молекули $W \geq W_{ion}$, відбудеться її іонізація з утворенням нового електрона, що іонізує наступну молекулу. Це явище називають ударною іонізацією.

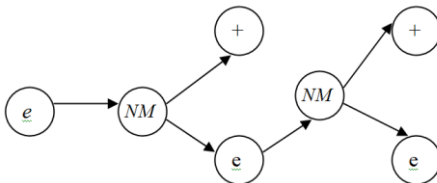


Рис. Схема ударної іонізації в газах

Якщо кінетична енергія електрона недостатня для іонізації молекули ($W < W_{ion}$), електрон переведе молекулу в збуджений стан. Через деякий час збуджена молекула повертається до незбудженого стану, випускаючи при цьому фотон. Фотон рухається значно швидше, ніж електрон, і іонізує молекулу газу. Цей процес називають фотоіонізацією.

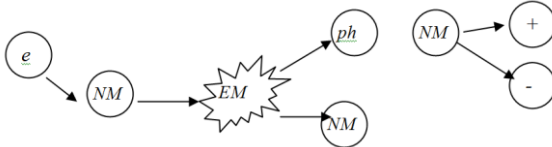


Рис. Схема фотоіонізації в газах



Рис. Пробій в газах унаслідок його іонізації

3. Пробій рідких діелектриків

Рідкі діелектрики відрізняються більш високою електричною міцністю, ніж газоподібні. Наявність домішок в рідких діелектриках призводить до зниження їх електричної міцності і викликає труднощі для створення точної теорії пробою цих речовин.

Так, наприклад, всього 0.02-0.1% води в трансформаторній оливі зменшує її діелектричну міцність в 3 рази. Величина пробивної напруги в рідких діелектриках прямує до пробивної напруги твердих діелектриків. Значний вплив на пробій рідких діелектриків має температура. При наближенні до температури кипіння електрична міцність рідких діелектриків різко падає. Це пояснюється утворенням порожнин з газом (паром)

4. Пробій твердих діелектриків

Тверді діелектрики, на відміну від рідких і газоподібних, мають значно вище електричну міцність. Характерною відмінністю є також і те, що його діелектричні властивості після пробою не відновлюються

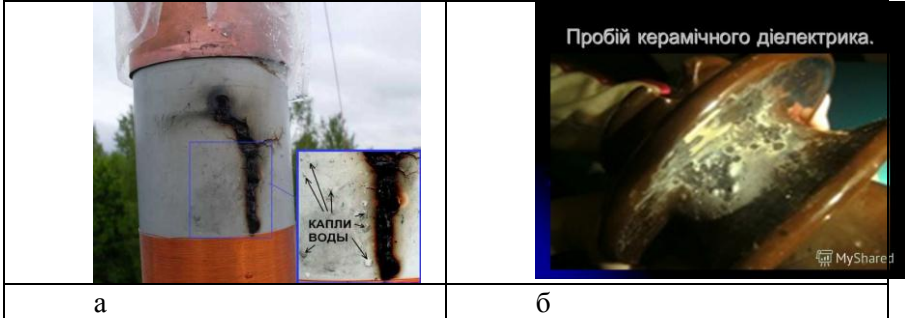


Рис. Пробій твердих діелектриків

Порушення електричної міцності твердих діелектриків може бути наслідком пробою як крізь об'єм, так і по поверхні. Крім хімічної будови на величину $E_{пр}$ твердих діелектриків впливає й фізична структура. Матеріали неоднорідної будови мають занижену величину $E_{пр}$, але, якщо вони просочені електроізоляційними матеріалами, то підвищується їх електрична міцність.

Розрізняють три види пробою в твердих діелектриках: електричний, тепловий і електромеханічний.

Електричний пробій відбувається за 10^{-7} с. Він є не чим іншим, як потоком електронів, утворених внаслідок ударної іонізації.

Тепловий пробій розвивається в умовах, коли кількість теплоти, що виділяється, менша за теплоту, що відводиться від діелектрика.

Електромеханічний пробій відбувається в умовах високої вологості і теплового впливу. Пов'язаний з процесом електролізу і старіння діелектрика

Лекція 8. Провідникові матеріали

1. Класифікація

2. Властивості провідників

3. Надпровідність і кріопровідність

1. Класифікація

Провідникові матеріали використовуються для передачі електричного струму чи сигналів на певну відстань.

За агрегатним станом провідники бувають твердими (метали та сплави), рідкими (розплави металів, електроліти) і газоподібними (іонізовані гази)

Провідникові матеріали мають значно менший питомий електричний опір, ніж матеріали інших груп.

За значенням питомого електричного опору тверді провідникові матеріали можна поділити на 2 групи:

1. Матеріали з малим питомим опором (опір з питомим опором $\rho \leq 0,05 \mu\text{Ом}\cdot\text{м}$);

2. Матеріали з високим питомим опором ($\rho \geq 0,3 \mu\text{Ом}\cdot\text{м}$).

Метали високої провідності використовуються для проводів, струмопровідних жил кабелів, обмоток електричних машин і трансформаторів тощо.

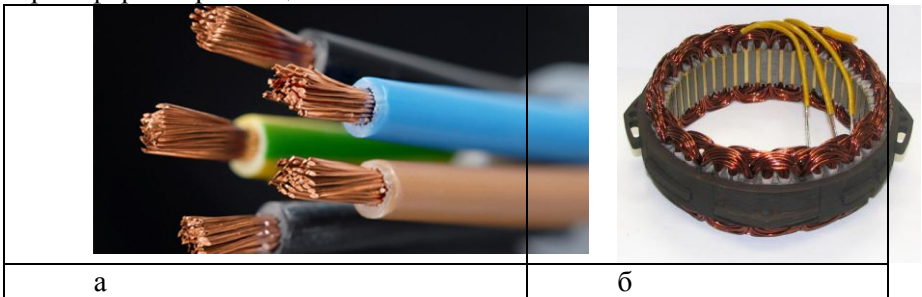


Рис. Використання матеріалів з низьким питомим електроопором

До матеріалів з надзвичайно малим питомим опором при низьких (кріогенних) температурах належать надпровідники та кріопровідники.

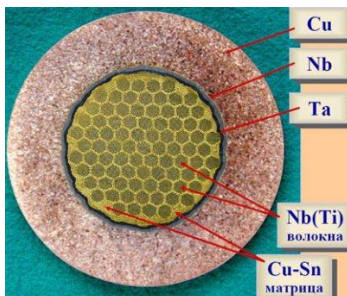


Рис. Сучасний надпровідниковий кабель

Сплави високого опору використовуються для виготовлення резисторів, електронагрівальних пристроїв, ниток ламп розжарювання і тощо.

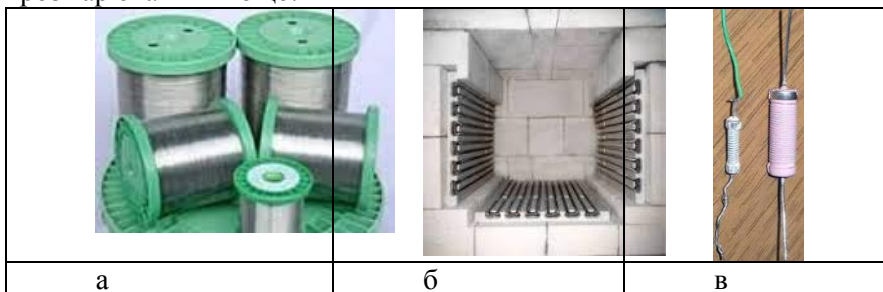


Рис. Приклади використання матеріалів з високим питомим електроопором

2. Властивості провідників

Питома провідність J або обернена їй величина – питомий опір ρ ;

Температурний коефіцієнт питомого опору ($TK\rho$) або $\alpha\rho$;

Термоелектрорушійна сила (термо-е.р.с.);

Питома провідність і питомий опір провідників. Зв'язок густини струму J , А/м² і напруженості електричного поля E , В/м у провіднику визначається за формулою:

$$J = \gamma \cdot E$$

де J , См/м – питома провідність провідникового матеріалу.

Опір провідника визначається за формулою:

$$R = \rho \frac{\ell}{S}$$

Де ρ – питомий електричний опір, який не залежить від розмірів провідника і є його внутрішньою властивістю, S – площа поперечного перерізу, l – довжина провідника

Питомий опір провідника змінюється залежно від температури, оскільки її зміна викликає зміну амплітуди коливання атомів у вузлах атомного каркасу, унаслідок чого змінюється їх взаємодія з електронним газом.

Експериментально питомий електроопір визначається за формулою:

$$\rho = RS/l$$

Зміна електричного опору провідників залежить від ряду факторів, зокрема, найбільше на нього впливатиме температура. Величина, що показує зміну питомого електричного опору звлежно від температури називається тепловим (температурним) коефіцієнтом питомого електричного опору.

Експериментально він визначається за формулою:

$$\alpha\rho = (\rho_t - \rho_0) / \rho_0 \cdot \Delta t$$

де ρ_t – питомий електроопір за кінцевої температури;

ρ_0 – питомий електроопір за нормальної температури;

Δt – різниця температур

• Якщо коефіцієнт $\alpha\rho$ додатній, то це означає, що із зростанням температури питомий електроопір теж зростатиме.

• У металевих матеріалів $\alpha\rho$ зазвичай додатній.

Термоелектрорушійна сила. При спаюванні двох різних металевих провідників між ними виникає контактна різниця потенціалів. Причина її появи полягає в розходженні значень роботи виходу електронів з різних металів, а також різної концентрації електронів в місці контакту. Це явище широко використовується в техніці для вимірювання температур. Для цього використовують термопари – спай двох провідників з різним значенням термоЕРС

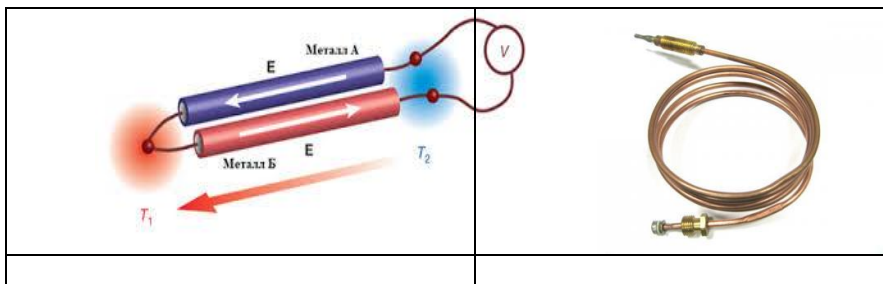


Рис. Приклади використання термоЕРС в техніці

3. Надпровідність кріопровідність

Надпровідники. При зниженні температури питомий опір ρ деяких речовин, переважно металів зменшується. А при досягненні кріогенних температур, що наближаються до абсолютного нуля, раптово, стрибкоподібно падає до надзвичайно малого значення.

Це зникнення електричного опору, тобто поява практично нескінченної питомої провідності матеріалу, було названо надпровідністю, а температура, за якої відбувається така зміна властивостей - температурою надпровідникового переходу T_c .

Першою ця властивість була виявлена у ртуті за температури близько 4К. Явище надпровідності пов'язане з тим, що електричний струм, один раз наведений у надпровідниковому контурі, буде довгостроково циркулювати у цьому контурі без помітного зменшення. Такий надпровідниковий контур створює в навколишньому просторі магнітне поле, подібно постійному магнітові, що не вимагає живлення від джерела струму

Кріопровідність - це здатність матеріалу знижувати питомою електричний опір до малих величин за низьких температур. Матеріали, що мають таку властивість, називають кріопровідниками або гіперпровідниками. Досить мале, але все-таки кінцеве значення питомого опору R кріопровідника при його робочій температурі обмежує пропускну густину струму в ньому, хоча ця густина набагато вища, ніж у звичайних провідниках

Лекція 9. Різновиди провідникових матеріалів

- 1. Класифікація за призначенням**
- 2. Матеріали з високою провідністю**
- 3. Матеріали для термопар**
- 4. Матеріали для тензometrів**
- 5. Матеріали з високим питомим електроопором**
- 6. Неметалеві провідникові матеріали**

1. Класифікація за призначенням

• Провідникові матеріали можна розділити за такими ознаками:

- Метали з високою провідністю;
- Матеріали для контактів;
- припої, флюси;
- Матеріали для термопар;
- Матеріали для тензometrів;
- Матеріали для міроелектроніки;
- Сплави з високим питомим електричним опором;
- Кермети і контактолі;
- Жароміцні матеріали;
- Неметалеві провідники.

2. Матеріали з високою провідністю

До матеріалів з високою провідністю відносять мідь і її сплави (бронзи і латуні), алюміній і сплави на його основі (альдрей, магналій), срібло, золото, платину, цинк тощо. Основними вимогами до них є: малий питомий електричний опір (менше $0,1 \mu\text{Om}\times\text{m}$), задовільні механічна міцність, стійкість до корозії, оброблюваність.

Мідь - $\rho=0,0172 \mu\text{Om}\times\text{m}$, $t_{\text{пл}}=1083^{\circ}\text{C}$, $\text{TK}_{\rho}=0,0043 \text{K}^{-1}$. У якості провідникового матеріалу використовують електролітичну мідь М1 (99,90% of Cu), і очищену від кисню мідь М0 (99,95% of Cu)

Використання: мідь М1 використовується для кабелів, мідь М0 використовується для провідників діаметром близько 0,01 мм. Мідь вакуумного переплавлення і високого очищення М00 (99,99% of Cu) використовується для мікроприладів, печатних схем, високочастотних контактів.

За технологією виготовлення і обробки розрізняють дві марки чистої міді:

ММ – м'яка мідь – після рекристалізації і відпалу – для виготовлення гнучких проводів і обмоток, стічок тощо;

МТ – тверда мідь – виготовляється методом холодного прокочування чи волочіння, використовується для роз'ємних легконавантажених контактів, хвилепроводів і екранів



Рис. Мідний стержень. Технологія неперервного лиття.

Сплави на основі міді мають вищі механічні властивості, зносостійкість, корозійну стійкість, але вищий питомий електричний опір

Бронза – це сплав міді з оловом, свинцем, алюмінієм, берилієм тощо.

Берилієва бронза БрБ2 містить близько 02% берилію. Має твердість близьку до твердості сталей, високу зносостійкість і пружність, не іскрить при ударі. Використовується для струмопровідних пружин, мембран, пружних контактів.

Кадмієва бронза БрКд1 містить близько 1% кадмію. Використовується для ковзних контактів.

Олов'янисто-фосфорна бронза (для прикладу, БрОФ 6,5-2, містить 6,5% Sn, 2% P. Є недорогим замінником берилієвих і кадмієвих бронз

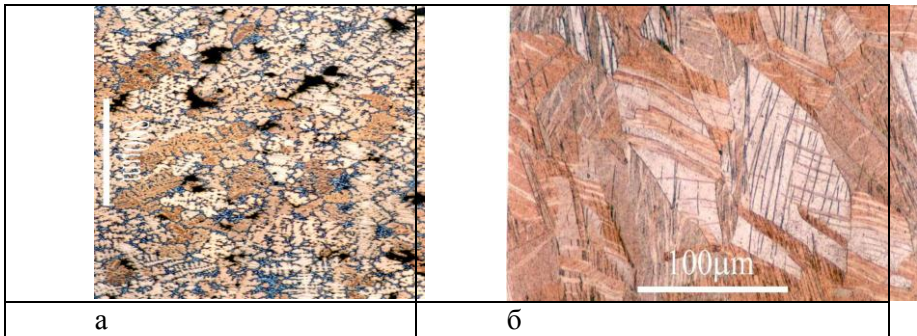


Рис. Мікроструктура олов'янисто-фосфорної бронзи в литому і деформованому станах.

Латунь це сплав міді з цинком. Додатково може легуватись іншими елементами. Латуні використовуються здебільшого для контактів. Якщо концентрація цинку близько 10%, їх називають томпаками. За вмісту до 39% латуні є однофазними α -сплавами. При концентрації понад 39% з'являється крихка β – фаза. Такі латуні не використовуються в електротехніці.

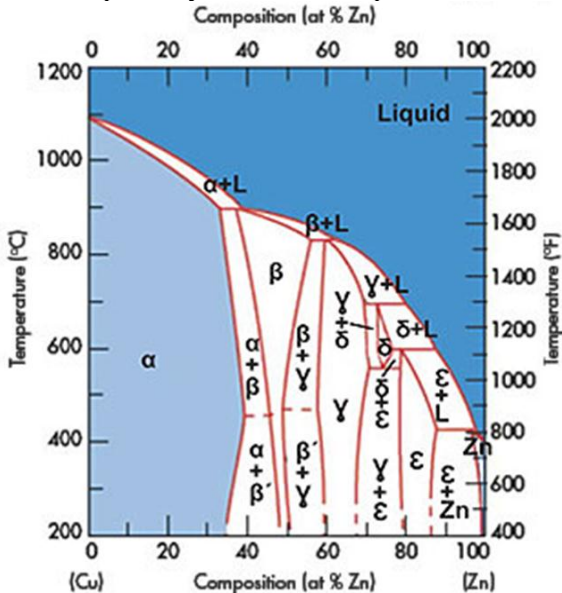


Рис. Діаграма стану мідь-цинк

Алюміній $\rho=0,028 \mu\text{Ohm}\times\text{m}$, $T_{\text{пл}}=657^\circ\text{C}$, $T_{\text{кр}}=0,0042 \text{ K}^{-1}$. Алюміній використовується замість міді через вартість і вагу, особливо в тих випадках, коли товщина провідника суттєва. За тієї самої провідності алюмінієвий провідник на третину легший.

Алюміній марки А1 містить не більше 0,5% домішок, використовується для проводів.

Алюміній АВ00 (не більше 0,03% домішок) використовують для електродів, фольги.

Алюміній АВ000 (не більше 0,004% домішок) використовується для фольги в конденсаторах, для мікросхем.

Альдрей – сплав іє сплав алюмінію з магнієм, кремнієм та залізом. Має високі механічні характеристики і використовується для ЛЕП.

Магналій – сплав з магнієм (70/30) – легкий сплав. Використовується в електронних пристроях. Обмеження – вміст магнію дуже погіршує корозійну стійкість

Срібло – благородний метал, $\rho=0,0016 \mu\text{Ohm}\times\text{m}$, $T_{\text{пл}}=961^\circ\text{C}$, $T_{\text{кр}}=0,0004 \text{ K}^{-1}$.

Срібло використовується для печатних плат, конденсаторів високої частоти, провідників для високих і надвисоких частот тощо.

Золото – благородний метал, $\rho=0,025 \mu\text{Ohm}\times\text{m}$, $T_{\text{пл}}=1063^\circ\text{C}$, $T_{\text{кр}}=0,0038 \text{ K}^{-1}$.

Золото – основний матеріал для мікроелектроніки. Використовується для виготовлення термопар, контактів і має високу біоінертність

Платина $\rho=0,105 \mu\text{Ohm}\times\text{m}$, $T_{\text{пл}}=1773^\circ\text{C}$, $T_{\text{кр}}=0,0039 \text{ K}^{-1}$.

Платина використовується як матеріал для термопар. Тонкий провід з діаметром 0,001 mm використовується у високочутливих приладах. Часто використовується як каталізатор. Має високу біоінертність.

3. Матеріали для термопар

Термопара – це вимірювальний пристрій для температури, що складається з двох зпаяних різнойменних провідників. Вони мають різну термоЕРС. При нагрівання між ними виникає різниця потенціалів, яка змінюється з температурою і за спеціальними

калібрувальними таблицями чи графіками конвертується в показники температури

- Матеріали для термопар мають високе значення термоЕРС, достатню міцність, корозійну і теплостійкість. Деякі з них володіють відмінною жаростійкістю.

- Найголовніші сплави для термопар:
 - Копель (44% of nickel and 56% of copper);
 - Алюмель (95% of nickel and the rest is aluminium, silicon, magnesium);

- Хромель (90% of nickel and 10% of chromium);
- Платинородій (90% of platinum and 10% of rhodium).
- Константан (59; – мідь, 39-41% – нікель, 1-2% марганець)

Найчастіше уживані термопари:

- Платина – платинородій температури до 1600°C;
- Мідь-константан, мідь - копель – до 350°;
- Хромель-копель, залізо-константан, залізо - копель – до 600°C;

- Золото-залізо – для криогенних температур.

Термопара платина – платинородій є еталонною і використовується для калібрування інших термопар.

4. Матеріали для тензометрів

Матеріали для тензометрів використовуються для вимірювання деформацій предметів, на яких вони закріплені. В них є властивість змінювати свій електричний опір зліжно від деформацій. Основними матеріалами є константан, ніхром, вісмут тощо. Вони можуть використовуватись у формі складених зигзагом дротів, чи тонких напилених на поверхню плівок

5. Матеріали з високим питомим електроопором

Матеріали з високим питомим електроопором використовуються для резисторів, нагрівальних елементів

- Основні вимоги до резистивних матеріалів:
- Високий питомий електроопір;
- Мале значення $TK\alpha$;
- Незмінність характеристик;
- Корозійна стійкість;
- Невелике значення термоЕРС.

Найчастіше використовують такі сплави на основі міді:

Манганін ($\rho=0,48 \mu\text{Ohm}\cdot\text{m}$, термоЕРС 1-2 $\mu\text{V/K}$, $\text{TK}_p=(2-30)\cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$) Містить 84% of copper, 4% of nickel, 12% of марганцю. Часто використовується для калібрування інших резисторів, оскільки має надзвичайно стійкі характеристики в умовах кімнатних температур.

При заміні нікелю на залізо сплав називають фероманганіном. Його термоЕРС=0.

Константан ($\rho=0,48\dots 0,52 \mu\text{Ohm}\cdot\text{m}$, термоЕРС=44-55 $\mu\text{V/K}$, $\text{TK}_p=-(5\dots 25)\cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$) Використовується для виготовлення тонких дротівю. За температури 900°C утворює нерповідний шар оксидів, що дозволяю намотувати витки один до одного без використання ізолятора. Використовується для резисторів, термопар, нагрівальних елементів

Матеріали для нагрівальних елементів мають високий питомий електроопір, малий TK_p , термостабільність і гарну оброблюваність. Це сплави Нікелю і хрому (ніхроми), хрому і алюмінію (хромаль), заліза, хрому і алюмінію (фехраль).

Робоча температура ніхромів – до 1000°C, фехралі працюють до температури 1350°C.

6. Неметалеві провідникові матеріали

Це переважно вуглець і вуглецьвмісні матеріали. Використовуються для щіток, електродів, гальванічних елементів.

Основні різновиди:

- Природній графіт;
- Soot – це дрібнодисперсні частинки вуглецевого порошку у якості домішки в шаруватих матеріалах;
- Піролітичний вуглець – виготовляють шляхом піролізу вуглеводнів без доступу повітря

Для товстошарових електричних ланцюгів використовують провідникові і резистивні пасти. Провідникові пасти у своєму складі мають карбонат срібла, який розкладається під дією теплоти і покриває поверхню деталі сріблом. Решта частина пасти залишається діелектричною. Ці пасти додатково можуть містити оксид срібла, платину, золото, паладій та їх сплави. Обмеженням використання паст є дифузія провідникових іонів у напівпровідникові матеріали і зміна їх властивостей

Лекція 10. Напівпровідники. Властивості і різновиди

1. Вступ

2. Провідність напівпровідників

3. Різновиди напівпровідників

1. Вступ

Напівпровідникові матеріали займають проміжне положення між провідниками і діелектриками. Важливою особливістю напівпровідників є чутливість їх електричних властивостей до зовнішніх умов.

Напівпровідники змінюють питомий опір у дуже широкому діапазоні залежно від виду і кількості домішок, температури, освітлення, випромінювання і деформації

Основні властивості напівпровідників:

- Ширина забороненої зони – змінюється від 0.05 eV до 3 eV (*візькозонні напівпровідники*), іноді – до 6 eV (*широкозонні напівпровідники*);

- Питомий електричний опір, $\text{Ohm}\cdot\text{m}$;

- Рухливість електронів $\mu\text{л}$;

- Рухливість дірок $\mu\text{р}$.

В таблиці Менделєєва напівпровідники і речовини, що входять у більшість напівпровідникових сполук розташовані таким чином:

- II-група – цинк, кадмій, ртуть

- III-група – бор, алюміній, галій, індій;

- IV-група – вуглець, кремній, германій, олово;

- V-група – азот, фосфор, миш'як, сурма;

- VI-група – сірка, селен, телур;

- VII-група – хлор, бром, йод.

Хімічні сполуки, такі як карбіди, сульфіді, нітриди теж є напівпровідниками.

Також, напівпровідниковими є сполуки, до складу яких входять елементи, які симетрично розташовані відносно IV групи періодичної системи.

Група	II B	III A	IV A	V A	VI A
Період					
2		5 B	6 C	7 N	
3		13 Al	14 Si	15 P	16 S
4	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se
5	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te
6	80 Hg				

Рис. Хімічні елементи – напівпровідники в таблиці Менделєєва

2. Провідність напівпровідників

Напівпровідник, який не має у своєму складі жодних домішок, називається власним напівпровідником. Провідник із невеликою кількістю домішок називається домішковим. Провідність домішкового напівпровідника залежатиме від кількості домішок.

Енергетичні рівні домішкових атомів повинні розташовуватись у забороненій зоні. Якщо вони розташовані ближче до валентної зони, то їх називають акцепторними, якщо ж ближче до рівня провідності – то донорними.

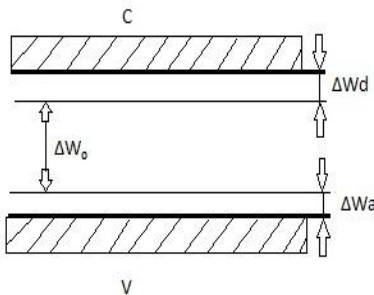


Рис. Розташування заборонених зон, рівнів валентності і провідності власного напівпровідника і домішки

Енергія іонізації домішок – складає соті долі еВ, тому їх електрони легко переміщуються по ґратці напівпровідника. Збільшення концентрації домішок приводить до збільшення електронів провідності, і до збільшення провідності напівпровідника уцілому. Коли концентрація домішок досягне $10^{25}/\text{м}^3$, властивості напівпровідника наблизяться до металевих.

Напівпровідники можуть мати два типи провідності – електронний, або n-типу, і діркова, або p-типу.

У власному напівпровіднику за 0К всі електрони знаходяться на валентному рівні і на рівень провідності перейти не можуть, оскільки їх енергія недостатня для подолання забороненої зони.

Однак, якщо хоча б один електрон отримує достатню енергію, то він перейде на рівень провідності. У ньому електрон може вільно переміщатися, реалізуючи при цьому провідність n-типу.

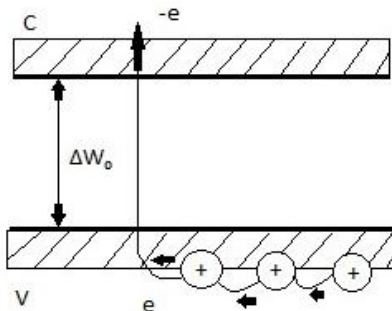


Рис. Перехід електронів через заборонену зону – провідність n-типу

При цьому у валентній зоні утворюється порожнє місце – так звана дірка. Вона, у свою чергу, миттєво буде зайнята іншим електроном, який у своїй колишній локації теж залишить дірку. Тобто, потрібно, щоб тільки один електрон перейшов на рівень провідності, щоб усі інші електрони теж прийшли у рух. Отже, електрон і дірка рухаються у протилежних напрямках.

Експериментально встановлено, що провідність електрона у валентній зоні має додатній знак. Така провідність називається

дірковою, тобто рухом додатнього заряду, незважаючи на те, що фактично ж рухається електрон, і провідність n-типу є поняттям теоретичним.

Таким чином, провідність напівпровідника складатиметься із суми провідностей по валентному і рівні і рівні провідності. Величина одиничних зарядів у обох випадках буде однаковою, однак їх рухливість – різною.

$$\gamma = e n \mu_n + e p \mu_p$$

де e – заряд електрона, n – концентрація електронів, p – концентрація дірок, μ_n і μ_p – рухливість зарядів

Рухомістю зарядів називають відношення середньої швидкості їх напрямленого руху до напруженості зовнішнього електричного поля.

$$\mu = v_{cp} / E$$

Оскільки рухливість дірок значно нижча за рухливість електронів, то власний напівпровідник матиме провідність n-типу.

Якщо постачальником електронів у зону провідності буде домішковий донорний атом, то напівпровідник залиниться n-типу. p-провідність у ньому буде другорядною.

Якщо у напівпровідник додана акцепторна домішка, то вона захоплюватиме електрони із валентної зони, і вони в зону провідності напівпровідника переходити не будуть. Сама домішка зарадиться від’ємно. Дірка, яка залишиться від “захопленого” домішковим атомом електрона заповниться сусіднім електроном, і таким чином у такому напівпровіднику p-провідність буде основною, а n-провідність буде другорядною.

3. Різновиди напівпровідників

Найпростішими напівпровідниками є германій, кремній, бор, сіре олово, вуглець, селен та телур.. Кремній має ($W0=1,1eV$). Твердий і крихкий. Використовуються монокристали кремнію високого очищення. Може мати (залежно від домішок) П і Н провідність. Має високу температуру плавлення, що ускладнює процес виготовлення продукції.

Кремній має достатньо широку заборонену зону, отже – його робоча температура робоча температура $t=200$ °C. Використовується для виготовлення різноманітних діодів, транзисторів, фотодіодів, мікросхем.



Рис. Кремній

Германій ($W_0=0,66eV$), Дуже схожий на кремній за властивостями. Може мати як діркову, так і електронну провідність залежно від виду домішок. Питомий опір значно менший, ніж у Кремнію, так само як і ширина забороненої зони. Отже, і сервісна температура у нього нижча, ніж у кремнію – близько $80^\circ C$. Один із основних матеріалів для виготовлення випрямлячів, інтегральних схем. Має дуже високий ККД р-n переходу.

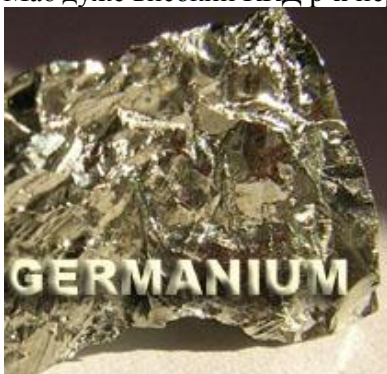


Рис. Германій

Селен ($W_0=1,79eV$) Він може знаходитися в аморфному і кристалевому станах. Йому характерна тільки діркова провідність.

Із зростанням температури провідність селену падає. Електроопір селену суттєво залежить від температури.

Використовується у потужних випрямлячах, фоторезисторах, фотоелементах, нелінійних резисторах



Рис. Селен

Телур ($W_0=0,33eV$) використовується для термоелектрогенераторів, термоелектрохолодильників, як домішки в сплавах вісмуту, сурми, свинцю.

Основні види напівпровідникових сполук:

III and V – GaAs, InAs, GaSb, InSb, GaP, InP;
II and VI – ZnS, CdS, HgSe, ZnSe, ZnTe;
IV and VI – PbS, SnS, PbTe;
V and VI – Sb₂Te₃, Bi₂Te₃, Sb₂Se₃, Al₂S₃, Bi₂S₃;
II and V – Zn₃Sb₂, Cd₃As₂, Zn₃As₂, Zn₃P₂;
IV and VI – SiO₂.

Найчастіше використовується GaAs ($W_0=1,43eV$, service t up to 450°C) з нього виготовляють транзистори, лазерну техніку, керовані діоди, інтегральні схеми, сонячні батареї.

Рідкі напівпровідники є розплавами сполук HgSe, HgTe, Sb₂Cl₃. При плавленні їх провідність значно зростає, і при подальшому нагріванні зростає експоненціально. Деякі рідкі напівпровідники втрачають при нагріванні напівпровідність і за властивостями стають металами.

Органічні напівпровідники – це деякі органічні фарби, ароматичні сполуки, полімери тощо. Вони можуть знаходитися як в кристалічному, так і аморфному станах, використовуються у формі плівок і порошоків.

Їх використовують для виготовлення легких чутливих матеріалів, матеріали для мікросхем, для лазерів тощо.

Аморфні напівпровідники. Аморфні напівпровідники це халькогеніди газів і класичних напівпровідників, таких як германій, кремній та арсенід галію, які можуть знаходитися як в кристалічному, так і аморфному станах. Аморфні напівпровідники мають унікальну властивість – ефект зсуву і ефект пам'яті

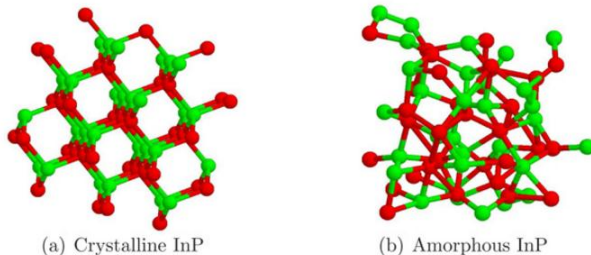


Рис. Структура діелектрика Фосфату Індію в кристалічному (а) і аморфному (б) станах

Лекція 11. Біоматеріали, їх функції та вимоги до них

1. Загальні відомості

2. Класифікація біоматеріалів за їх дією на живий організм

3. Загальні вимоги до біоматеріалів

4. Біосумісність

5. Засоби вимірювання біосумісності

ДЗ Головні функції біоматеріалів в організмі та їх функціональне призначення

Література: Біосумісні матеріали для медичних виробів: навч. посіб. / І.В. Уварова, В.Б. Максименко. – К.: КіМ, 2013, 232с.

Розділ 1.

1. Загальні відомості

Біоматеріали це синтезовані чи біогенні матеріали, що є придатними для безпосереднього уведення у живий організм з метою дослідження, лікування чи поліпшення функціонування певних його частин. До біоматеріалів не відносяться лікарські засоби.

Визначальною характеристикою будь-якого біоматеріалу є перебіг процесів на межі розділу біоматеріалу із жтвою тканиною. Зокрема, це може бути взаємодія з білковими чи клітинними структурами організму, розвиток кальцинації чи біодеструкції тощо.

Пошуком матеріалів, придатних для уведення в живий організм займається наука “біомедичне матеріалознавство”. Біомедичне матеріалознавство проводить науковий і експериментальний пошук за такими основними напрямками:

Матеріали для ендопротезування

Пломбувальні матеріали

Імпланти щелепно-лицьові

Засоби доставки ліків

Косметичні засоби

Медичне обладнання



Рис. Вироби медичного призначення – імпланти

2. Класифікація біоматеріалів за їх дією на живий організм

За походженням біоматеріали поділяють на натуральні та синтетичні.

За реакцією живого організму – біотоксичні, біоінертні, біоактивні і біорезорбні

Біотоксичні матеріали не можуть використовуватися для уведення в організм, оскільки перебіг хімічних процесів на поверхні розділу призводить до утворення отруйних для організму хімічних сполук, а також – іонів матеріалу. Це викликає захисну реакцію організму і відторгнення тканин від такого матеріалу. Прикладами таких матеріалів є мідь, нікель, олово тощо.



Рис. Алергічна реакція організму на мідь

Біоінертні матеріали не викликають захисних реакцій організму, на межі поділу при цьому утворюється сполучна тканина. Ці матеріали повністю приймаються організмом, можуть без зміни стану знаходитись у ньому тривалий проміжок часу. При цьому вони не взаємодіють з фізіологічними рідинами організму.

До біоінертних матеріалів відносять деякі тугоплавкі оксиди, металеві сплави тощо.



Рис. Використання біоінертного матеріалу – білої кераміки – для виготовлення коронок зубних протезів

Головним недоліком біоінертних матеріалів є відносно короткий період їх перебування в організмі. Особливо це стосується кісткових імплантатів. З роками кісткова тканина навколо них руйнується, що призводить до втрати імплантата і викликає необхідність проведення повторної операції.

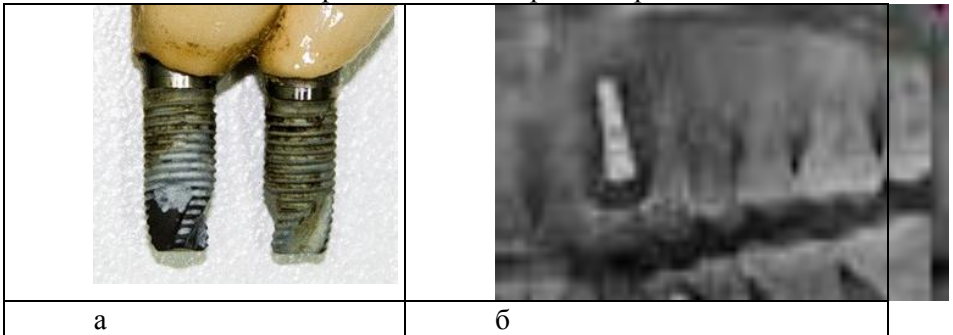


Рис. Відторгнення імплантатів організмом людини. а – демонтовані імпланти, б – рентгенівський знімок

Біорезорбні матеріали – це матеріали, що здатні розчинятися в організмі, при цьому його не отруюючи. Розчинення біорезорбного матеріалу супроводжується його заміною на тверді чи м’які тканини організму, залежно від місця застосування.

До таких матеріалів відносять біоскло, пористий гідроксиапати ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), поліуретан тощо.

Подібними до біорезорбних є біодеградивні матеріали. Вони теж з часом розчиняються у фізіологічних рідинах, однак не замінюються тканинами.



Рис. Пористий гідроксиапатит

Біоактивні матеріали займають проміжне положення між біоінертними і біорезорбними. Такі матеріали мають високу реакційну здатність і формують з тканинами міцний біохімічний зв’язок. До таких матеріалів відносять щільний ГАП, плазмові покриття ГАП на металевих імплантатах, біоскло.

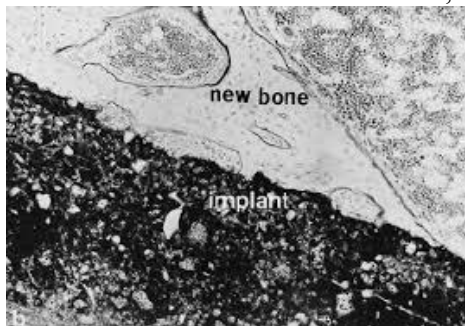


Рис. Використання пористого гідроксиапатиту в якості імплантата для відновлення кісткової тканини

3. Загальні вимоги до біоматеріалів

Насьогодні існує велика номенклатура біоматеріалів із найрізноманітнішими властивостями. Якимось чином підвести їх під єдину класифікаціонує вдасться. Те ж саме можна сказати про властивості. Однак, існує певний перелік вимог, які є спільними для всіх біоматеріалів. Це, зокрема, вимоги до хімічних, фізико-механічних і біологічних властивостей.

Хімічні властивості. Відсутність небажаних хімічних реакцій з жтвою тканиною. Відсутність корозії. Можливість контролювати швидкість розчинення матеріалу в організмі

Фізико-механічні властивості: міцність на стискання і згинання, висока тріщиностійкість, модуль пружності і твердість мають бути близькими до відповідних властивостей тканини, висока втомна міцність, висока зносостійкість, необхідний рівень теплопровідності

Біологічні властивості. Матеріали не повинні викликати імунних реакцій, спорідненість із кістковою тканиною і здатність до зрощування, регульовані адорбція і білків на поверхні, утворення нової тканини на поверхні матеріалу

4. Біосумісність

Уведення в організм будь-якого стороннього тіла викликає перебіг у ньому великого переліку процесів. Сумарно вони називаються відкликом (реакцією) організму на нього. Величина цього відклику залежатиме від стану, форми і хімічного складу матеріалу, місця вбудовування тощо і визначає ступінь біосумісності. Під біосумісністю найчастіше розуміють здатність матеріалу чи виробувбудуватись в організм людини і виконувати свої функції без негативного впливу на організм пацієнта

Ідеальний біосумісний матеріал на повинен викликати негативного відклику, не провокувати інфекції, тромбоутворення, не мати канцерогенної дії тощо. Ступінь відповідності матеріалу цим (та іншим) вимогам і є біосумісністю матеріалу. Біоматеріали повинні легко піддаватися стерилізації, не руйнуватися при цьому і не змінювати своїх властивостей, особливо – властивостей поверхневого шару.

Для ідеального біосумісного матеріалу недостатньо просто співіснувати із живою тканиною. Він повинен викликати в ній той комплекс реакцій, які допоможуть йому якнайшвидше інтегруватися в організм. Також, біосумісний матеріал повинен якнайповніше виконувати функції тканин, які він заміщує.

5. Засоби вимірювання біосумісності

Перед застосування у живому організмі всі біоматеріали проходять серію випробувань з метою оцінювання їх біосумісності.

При дослідженні біосумісності визначають дві принципові характеристики:

- 1. Відсутність цитотоксичної дії
- 2. Відповідність матеріалу функціональному призначенню

Цитотоксичність визначають за ступенем виживання клітин під дією матеріалів та його похідних. Тут важливо відмітити, що токсичність матеріалу може змінюватися з часом. На 100% передбачити це явище неможливо.

На майбутній імплантат пересаджують клітини тканини-реципієнта. Якщо через певний проміжок часу клітини не отримують серйозного ушкодження, то такий матеріал називають біосумісним.

Відповідність функціональному призначенню оцінюють на основі ряду механічних випробувань. Зокрема, визначають м'якість на розрив і стиснення, згинання, кручення, втомну міцність, зносостійкість тощо.

Лекція 12. Біоінертні керамічні матеріали

1. Види кераміки

2. Компактна кераміка на основі оксидів алюмінію і цирконію

3. Застосування кераміки на основі сапфіру

4. Біоскло і біоситали

1. Загальні відомості

Кераміка – це група матеріалів на основі оксидів, карбідів, нітридів, боридів та інших хімічних сполук. Їх здебільшого отримують шляхом високотемпературного спікання порошків під високим тиском. Хімічний зв'язок може змінюватися від ковалентного до атомного у найрізноманітніші комбінаціях. Залежно від того, яка сполука формує кераміку, будуть змінюватися його властивості.

Керамічні матеріали мають високу твердість, температуру плавлення, хімічну стійкість в організмі людини, зносостійкість. Матеріали мають високу ступінь біоінертності, що є і перевагою, і одночасно недоліком матеріалу, оскільки їх біорезорбність є невисокою.

Суттєвим недоліком керамічних матеріалів є їх крихкість і дуже висока швидкість розповсюдження тріщин.

Керамічні матеріали використовуються для виготовлення протезів суглобів, органів, медичного інструменту.

До основних класів керамічних матеріалів відносять оксидні кераміки на основі оксидів алюмінію та цирконію, біоскло, сапфірова кераміка тощо.

Кераміка на основі оксидів металів є хімічно стійкою, не утворює з речовинами організму жодних хімічних сполук. Це робить неможливим вrostання кістки в імплантат.

До керамічних матеріалів відносять і гідроксиапатит, який залежно від морфології може бути як резорбним, так і інертним.

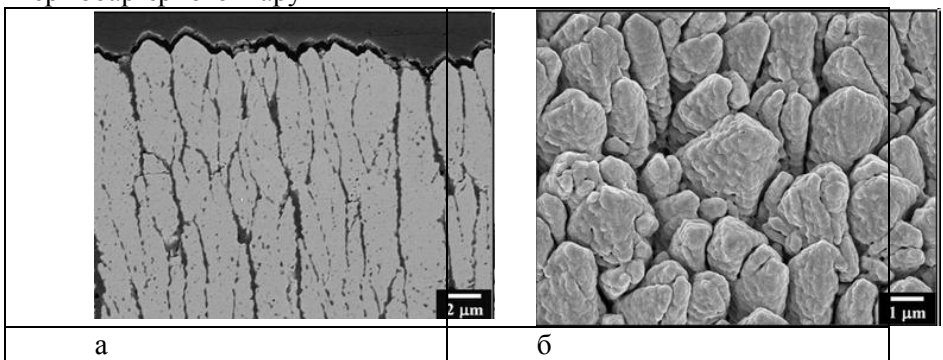
2. Біоінертна кераміка на основі оксидів алюмінію і цирконію

Оксид алюмінію став одним із найперших і є одним із найважливіших керамічних матеріалів у сучасній медицині. Найголовніше застосування – голівки (шарніри) суглобів.



Рис. Головки і чашки кульшових суглобів, виготовлених з біоінертної кераміки

У тих випадках, коли потрібна менша крихкість і вища пластичність, перевагу надають оксиду цирконію. Стабілізована оксидом ітрію вона має міцність на стиснення 500-1000 МПа (на відміну від всього 500 для алюмінієвої). Виготовляється вона також методом гарячого ізостатичного пресування. Оксид ітрію (3%) необхідний для стабілізації структури – зпобігає росту зерна при спіканні. Цікаво, що така кераміка стабілізована 7% оксиду ітрію використовується для покриття робочих лопаток турбін у якості термобар'єрного шару



• Рис. Кераміка ZrO_2 стабілізована 7% Y_2O_3 . Саме цей матеріал вирощений на поверхні лопатки

ZrO_2 також виаористовується для виготовлення шарнірів, як стоматологічний матеріал. Комбіноване уведення стабілізаторів структури дозволяє отримати дрібнозернисту структуру. Це також підвищує еластичність матеріалу і знижує крихкість. Серед недоліків кераміки ZrO_2 висока вартість, технологічні труднощі пов'язані із складністю процесу пресування.



Рис. Протези зубів людини, що виготовлені з біоінертної цирконієвої кераміки

Для виготовлення медичного інструменту використовують оксидну кераміку ZrO_2 отриману шляхом напрямленої кристалізації із розплавів. За такої технології із зародка “витягується” монокристал із мінімальною кількістю дефектів, високою міцністю, задовільним опором тріщиноутворенню. Така кераміка використовується для виготовлення надгострого інструменту із тонкими ріжучими крайками.



Рис. Хірургічний скальпель з керамічним лезом

За такою технологією можна виготовити кристали великих розмірів, що дозволяє використовувати такий матеріал для

виготовлення різальних крайок практично будь-яких розмірів. Він використовується з метою нанесення мінімальних травм живим тканинам, а також там, де потрібна висока точність операції – в кардіохірургії, судинній, щелепно-лицьових операціях.

Оскільки компактна кераміка на основі згаданих оксидів має високу крихкість, вона не рекомендується до використання для виготовлення кісткових імплантатів. Також, через великий градієнт механічних властивостей з часом відбудеться відторгнення імплантатів. Також, це може призводити до руйнування кісток

Значно перспективнішою для ненавантажених імплантатів буде високопористий комірчастий матеріал. Макроструктура таких матеріалів схожа до структури губчастої кісткової тканини, яка може вільно проростати в пори

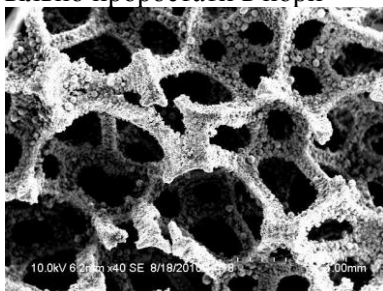


Рис. Макропористий керамічний матеріал

3. **основі сапфіру**

Застосування кераміки на

Сапфірова кераміка, на відміну від більшості інших, не використовується у вигляді компактних порошків. Основна її форма – монокристали.



Рис. Кристал сапфіру

Хімічна стійкість монокристалів сапфіру (виріб з оксиду алюмінію у монокристалевій формі. Може бути як забарвленим, так і безбарвним) пояснюється відсутністю границь зерен, пор та дефектів структури. Він більш стійкий в агресивних середовищах, ніж будь-який метал чи полікристалевий корунд. Основними недоліками сапфірів є їх висока вартість і низька ударостійкість, яка притаманна всім керамікам.

Сапфір не токсичний біоінертний матеріал, який не викликає ніяких алергічних реакцій і не має токсичної дії. Не має мутагенного чи канцерогенного впливу на організм. Сапфір використовується для виготовлення цілої гамми імплантатів та інструменту.

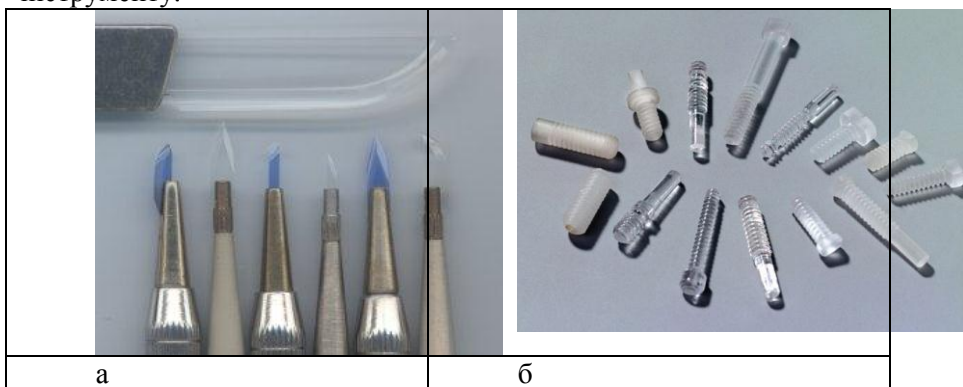


Рис. Використання сапфірової кераміки. а – для виготовлення різальної крайки хірургічного інструменту, б – для імплантатів

4. Біоскло і біоситали

Скло – це суміш оксидів металів і неметалів, що знаходяться у аморфному стані. Отримують шляхом переохолодження відповідних розплавів.

Біоскло в імплантології вперше почало використовуватися у 80-х роках у вигляді порошків. ($\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$)

До біоскла часто додають гідроксиапатит, який покращує резорбцію в організмі

На сьогодні створено декілька видів біокерамічних матеріалів, які можуть широко використовуватися в ортопедичній практиці.

Біоскло на основі системи $MgO-CaO-SiO_2$. Дані матеріали показують високу реактивність та біоактивність, які реалізуються шляхом високої здатності до формування ГАП кістки при реакції матеріалу з рідинами організму.

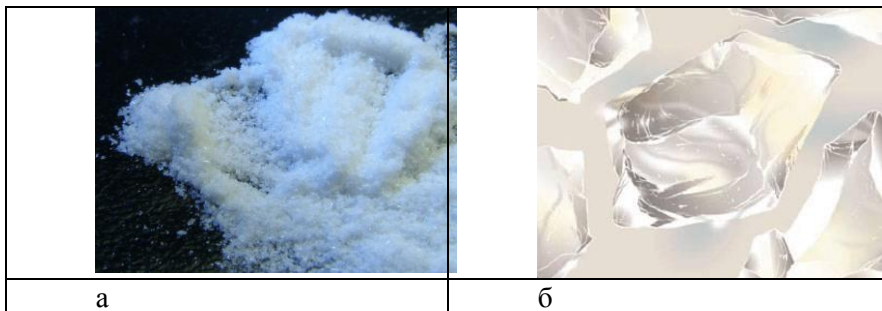


Рис. Біоскло – порошок (а), вигляд частинки під мікроскопом (б)

Вивільнення при цьому іонів натрію та кальцію викликає підвищення рН та концентрацію іонів кальцію з формуванням кристалів. Біоскло з формулою $10MgO-40CaO-50SiO_2$ в викликає формування апатиту на 3-й день. Для поліпшення osteoconductive властивостей створена кераміка з порами від 300 до 500 мкм, що покращує процеси інтеграції матеріалу в кістку

Склокераміка на основі системи $ZnO-CaO-SiO_2-P_2O_5-CaF_2$.

Оксид цинку, що наявний в даних кераміках здатний контролювати взаємодію матеріалу з оточуючими тканинами та рідиною, таким чином впливаючи на процеси формування кісткового матриксу. Дані матеріали показали високу біологічну активність та задовільні біомеханічні властивості. Для біоскла важливим є розмір частинок. Так, при розмірі близько 300 мкм воно може викликати алергію, при розмірах понад 350 мкм – слабо розчиняється в організмі. Зазвичай, швидкість резорбції

імплантата складає 9-12 міс, а при додаванні аутокісткового матеріалу швидкість резорбції зростає до 5-6 місяців.

Ситали – це склокерамічні матеріали, які складаються із кількох видів кристалічних речовин в скляній матриці.



Рис. Біоситал під мікроскопом

Їхнє використання в імплантології є аналогічним до використання біоскла. Ситали, так само як і скло переважно використовують для заліковування невеликих дефектів у щелепно-лицьовій хірургії. Для правильного і швидкого заживлення рани порошок біоскла змішують з кров'ю пацієнта, і цей згусток вводять в дефект



Рис. Порошок біоситалу змішаний з кров'ю пацієнта готовий до уведення у кістковий дефект

Використовуючи порошки різної дисперсності можна регулювати в'язкість речовини. Зазвичай, для невеликих дефектів використовують дрібні порошки. Якщо дефекти великі, то можна використовувати порошки різної дисперсності одночасно.

Лекція 13. Матеріали на основі гідроксиапатиту

1. Властивості і застосування гідроксиапатиту

2. Кістковий цемент

1. Властивості і застосування гідроксиапатиту

Пошук матеріалів для відновлення чи заміни пошкоджених кісток, суглобів і зубів триває давно. Намагалися застосовувати різні матеріали. Однак організм активно бореться з будь-яким вторгненням в нього чужорідним тілом: метали піддаються корозії, а пластмаси руйнуються.

Навіть хімічно інертні золото, корунд і тефлон не вирішують проблеми біосумісності, бо ці матеріали відрізняються від кісткової тканини своїми механічними властивостями (міцністю, пружністю) і все одно рано чи пізно викликають реакцію відторгнення

Приблизно чверть століття тому було виявлено, що кераміка на основі гідроксиапатиту, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, є аналогом будівельного матеріалу кісток і зубів і не тільки не викликає реакції відторгнення, але і володіє здатністю активно зв'язуватися зі здоровою кістковою тканиною



Рис. Нашарування природного гідроксиапатиту

Вихідні матеріали для синтезу гідроксиапатиту повинні бути надзвичайно чистими: при спіканні порошок гідроксиапатиту може розкладатися. Тому, цей факт необхідно враховувати. Імплантат, як і справжня кістка, повинен бути не монолітним, а пористим або пронизаним найдрібнішими каналцями. Їх розміри повинні бути такими, щоб в них могли проникати судини і кісткові тканини. Інакше така кераміка зростеться з кісткою, однак не буде нею замінена

Вирішення цих завдань є достатньо важким і затратним, тому матеріали на основі ГАП дуже дорогі. Частіше за його допомогою покривають поверхні металевих імплантатів. Це можуть бути титанові сполучні штифти чи зубні імплантати, покриті тонким шаром активної біокераміки.



Рис. Імплантат, покритий шаром гідроксиапатиту

Металевий штифт, поверхня якого покрита шаром кераміки товщиною всього близько 50 мкм, дозволяє надійно з'єднати зламану кістку, тому що через нетривалий час штифт зростається з кісткою досить міцно. Особливо перспективно застосування цього методу в стоматології, де втрата зубів «лікується» вживленням в щелепу штучних коренів.

Пориста кераміка. При виготовленні кераміки намагаються не використовувати додаткових сполучних речовин. Сформовані на основі ГАП пористі заготовки ущільнюють, піддають повторюваному рекристалізаційним відпалам при високій температурі (1473-1573 К), а іноді і за високого тиску.

Залежно від цілей використання синтетичного до гідроксиапатиту пред'являються різні вимоги щодо таких властивостей, як фазова і хімічна чистота, кристалічність, дефектність, пористість тощо.

Якщо гідроксиапатит вводиться в кістковий дефект, то немає необхідності забезпечення його структурної досконалості (стехіометричний склад і високий ступінь кристалічності). У кістковій тканині структурно дефектний ГАП швидше резорбується, ніж досконалий.

Щільна кераміка. Якщо ГАП застосовувати в якості інертного матеріалу в організмі, то основними вимогами до нього є біологічна сумісність і відсутність резорбції. В цьому випадку необхідно використовувати стехіометричний гідроксиапатит високого ступеня кристалічності.

Такий гідроксиапатит вводять до складу пломбувальних матеріалів, коли необхідно максимально наблизити фізичні та фізико-хімічні властивості пломби до властивостей зубних тканин.

Відновлення великих трубчастих кісток. Часто, при ускладнених переломах частина кістки фпанментується на дрібні частинки. Їх не завжди можна зібрати, чи зафіксувати. Виникає або скорочення кістки, або зменшення її товщини.

У будь-якому з цих випадків, порушується її структура і функція. Імплантація у такі ділянку пористого щи щільного імплантата дозволить отримати щільну тканину, однак відновлення структури кістки не відбудеться. Останнім часом розроблено ряд імплантатів, які можуть вирішити цю проблему. Власне, це є виготовлення імплантатів, середня густина яких відповідає густині кісткової тканини.

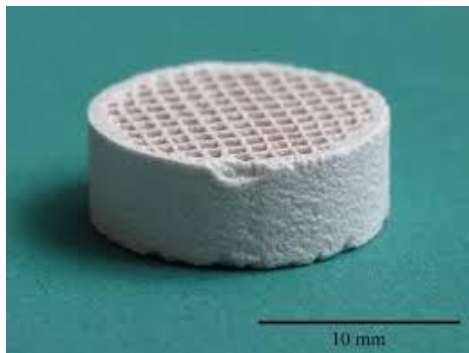


Рис. Імплантат для відновлення структури трубчастих кісток

- Методика включає використання найсучасніших технологій екструзії матеріалу імплантату через форму, для отримання 3-вимірної стільникової структури структури, з порами по всьому об'єму.

Їх розміри однакові по всьому імплантаті. Усередині можуть пройти крупні судини і кістковий мозок. Периверійна частина

замінюється на щільну тканину, і структура кістки відновлюється у значній мірі. При цьому, пориста кераміка піддається обробці металевим інструментом вручну. Це дозволяє хірургу точно “підігнати” імплантат під форму імплантата

Заповнення щелепних дефектів. Часто при видаленні зубів залишається значний дефект. Якщо його залишити незарощеним, то вживлення зубів у це місце буде неможливим.

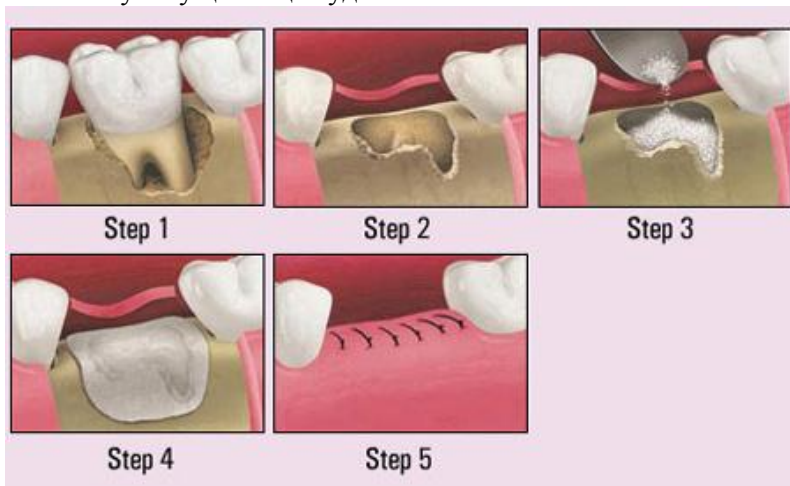


Рис. Заповнення щелепного дефекту порошком гідроксиапатиту

Для запобігання цьому, відразу після видалення зуба порожнина заповнюється спеціальною пастою, яка містить мктивну біокераміку – природнього чи штучного походження. Через деякий час ця паста замінюється власною кістковою тканиною. Вона відрізняється від початкової, але її властивостей достатньо для вживлення імплантата.

Замість пасту часто використовують подрібнену кісткову тканину – власну чи чужорідну. У випадку з власною тканиною її необхідно тільки подрібнити до необхідного розміру (зазвичай, це відбувається автоматично, при зніманні тканини), очищення від згустків крові. Така тканина вживлюється відразу після отримання і приживається дуже швидко, забезпечуючи повне відновлення щелепної кістки.



Рис. Зовнішній вигляд кісткового авто імплантату

Джерелом гідроксиапатиту може бути донорська кістка від людини чи від тварини. Така заміна наносить найменшу травму організму, і забезпечує високий (але не повний) ступінь відновлення кістки. Такий трансплантат можна підбирати за групою крові і резус-фактором.

Однак, найпростіше його повністю очистити від органічної складової. Це дозволяє створювати банки кісткових тканин і швидко отримувати її в необхідній кількості. Відсутність відповідних законів в Україні, і високий попит на світовому ринку робить вітчизняний “ринок” трупних тканин найчорнішим і одним із найбільших у світі.

2. Кістковий цемент

Останнім часом розпочато використання спеціальних пластичних матеріалів для заліковування дефектів кісток. Цей матеріал «невидимий» для імунної системи і не викликає відторгнення. Використання таких матеріалів дозволяє надійно фіксувати кістки при переломах без металевих штифтів.



Рис. Зовнішній вигляд виробів, виготовлених з кісткового цементу

Для цього тваринні кістки подрібнюють до необхідного розміру, очищують від білків, клітинних залишків і всього іншого, що може викликати відторгнення.

Різне співвідношення біополімеру і гідроксиапатиту дозволяє отримувати пластичну суміш різної в'язкості. Це жозволяє заповнювати нею різні за розмірами дефекти. Низька в'язкість дозволяє заповнювати внутрішні порожнини через невеликі отвори за допомогою шприца.

Більші зовнішні дефекти просто заліпляються ним, як пластиліном. З часом, такий матеріал пронизується уже власною кістковою тканиною, судинами і нервовими волокнами. Відтворена кістка майже на відрізняється від власної.

Лекція 14. Матеріали з ефектом пам'яті форми

- 1. Інтелектуальні матеріали**
- 2. Матеріали з ЕПФ. Надпластичність**
- 3. Механізм формовідтворення**
- 4. Різновиди матеріалів з ЕПФ**
- 5. Використання матеріалів з ЕПФ**

1. Інтелектуальні матеріали

Останні десятиліття дуже широке використання отримали інтелектуальні матеріали – матеріали, що змінюються залежно від зовнішніх умов. Вони мають власні внутрішні чутливі елементи і виконавчі органи, які рееструють стан зовнішнього середовища, аналізують його і виконують контроль над ним в режимі реального часу. Відкликом ІМ на зовнішній вплив може бути або самостійне перелаштування, або подача сигналу управління іншим пристроєм

2. Матеріали з ЕПФ. Надпластичність.

До інтелектуальних матеріалів відносяться і матеріали з ефектом пам'яті форми.

Ефект пам'яті форми – це явище відтворення форми матеріалом, яку йому було надано при високій температурі (понад T фазового перетворення) при повторному нагріванні. Деформування матеріалу проводять за низької температури, у загартованому стані.

Рівень відновлення форми може сягати 8%.

Якщо матеріал під час відновлення форми обмежити в русі, то в ньому виникають напруження, що можуть досягати 700 МПа. При цьому межа текучості його не перевищує 100 МПа

Матеріали з ЕПФ також мають високу зносостійкість. Вони менше піддаються зношуванню ніж інші матеріали. При цьому існує чітка кореляція між зношуванням і ступенем відновлення форми. Чим вищими є зворотні деформації, тим вищою буде зносостійкість матеріалу

Основними характеристиками матеріалів з ЕПФ є:

Чутливість – здатність реагувати на зміну температури

Перемикання – зміна форми при досягненні температури фазового перетворення

Активация – створення значних зусиль на переміщення;

- Пам'ять і відновлення – форма і внутрішня структура запам'ятовується і може багатократно відновлюватися

Таблиця
Хімічний склад сплавів з деяких ЕПФ

Сплав	Концентрації елементів в сплаве	Температурний діапазон превращення, °C	Гистерезис, °C
<i>Ag-Cd</i>	44/49 ат. % Cd	-190 + -50	≈15
<i>Au-Cd</i>	46.5/50 ат. % Cd	30 + 100	≈15
<i>Cu-Al-Ni</i>	14/14.5 в. % Al, 3/4.5 в. % Ni	-140 + 100	≈35
<i>Cu-Sn</i>	≈15 ат. % Sn	-120 + 30	-
<i>Cu-Zn</i>	38.5/41.5 в. % Zn	-180 + -10	≈10
<i>CuZn-X (X=Si, Sn, Al)</i>	неск в. % X	-180 + 200	+10
<i>In-Ti</i>	18/23 ат. % Ti	60 + 100	≈4
<i>Ni-Al</i>	36/38 ат. % Al	-180 + 100	≈10
<i>Ni-Ti (нитинол)</i>	49/51 ат. % Ni	-200 + 110	≈30
<i>TiNi-Fe</i>	3 ат.%Fe	-180 + 100	≈10
<i>TiNi-Cu</i>	≈8-20 ат. % Cu	-150 + 100	≈50+4
<i>TiNi-Nb</i>	≈9-15 ат. % Nb	-200 + 50	≈66-125
<i>TiNi-Au</i>	50 ат. % Ni+Au	20 + 610	-
<i>TiNi-Pd, Pt</i>	50 ат. % Ni+5-50ат.%	-200 + 700	≈30+ 100
<i>Fe-Pt</i>	≈25 ат. % Pt	≈ -130	≈4
<i>Mn-Cu</i>	5/35 ат. % Cu	-250 + 180	≈25
<i>Fe-Mn-Si</i>	32 в. % Mn, 6 в. % Si	-200 + 150	≈100

Зазвичай, матеріали мають лінійну залежність деформації від напруження, з еластичною і пластичною частинами. При переході в пластичну область матеріал деформується остаточно. Форма матеріалу після зняття навантаження залишається незмінною

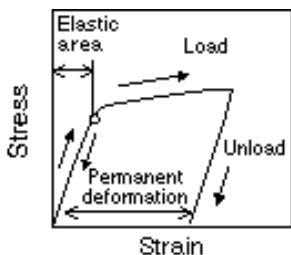


Рис. Крива деформації сплаву без ЕПФ

Матеріали з ЕПФ після відповідної термічної обробки деформуються у холодному стані в пластичній області. Після зняття навантаження форма не відновлюється. Однак, при нагрівання проявляються властивості термопружного мартенситу, і він повертається до початкової форми

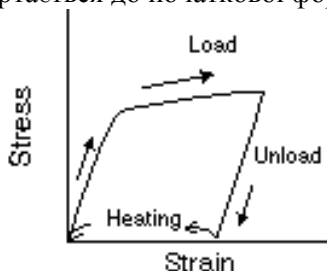


Рис. Крива деформації сплаву з ЕПФ

У надпружних металів по досягненню межі текучості відбуваються пластичне деформування. Однак, після зняття навантаження матеріал відновлює свою форму. Без нагрівання. У надпружних матеріалів на основі нікеліду титану відновлюється до 8% пластичного деформування

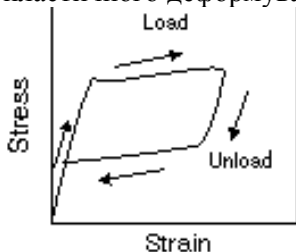


Рис. Крива деформації надпружного матеріалу

3. Механізм формовідтворення

У нетермообробленому стані у матеріалі існує певна зеренна структура. У рівноважних умовах – це рівновісні зерна.

Після пластичного деформування зовнішні «волокна» матеріалу витягуються, а нижні стискаються. Витягнуті кристали отримують мартенситну структуру, яка називається мартенситом деформації. На відміну від інших матеріалів, цей мартенсит є термопружним.

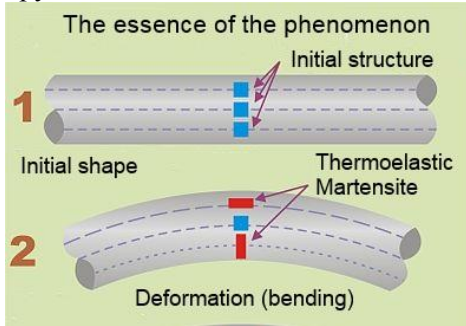


Рис. Формування термопружного мартенситу

Під час нагрівання рівень напружень в мартенситі зростає. Напруження, які в ньому виникають, протилежно спрямовані до деформації. Тобто, верхні «волокна» стискаються, а нижні – розтягуються. Такі напруження є вищими за межу пластичності матеріалу, під їх дією відбувається відновлення попередньої структури матеріалу, а разом з нею - і форми.

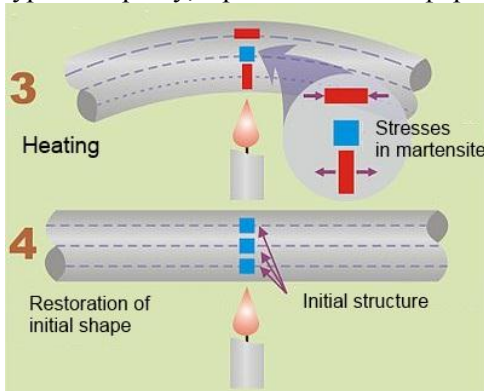


Рис. Відновлення форми при нагріванні

Ефект пам'яті форми проявляється не у всіх матеріалів. Для цього вони повинні мати певний хімічний склад. Від нього залежатимуть температури ТО і початку формовідтворення.

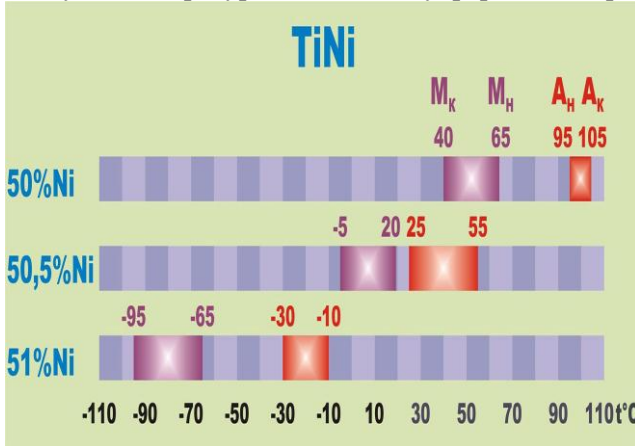


Рис. Склад і термопружні властивості сплавів системи NiTi.

В основі процесу формовідновлення є два види мартенситних перетворень – пряме зворотне. Кожне з них існує тільки в певному інтервалі температур: M_p и M_K — початок і кінець прямого мартенситного перетворення при охолодженні, а температури, A_p и A_K — початиок і кінець зворотнього перетворення при нагріванні.

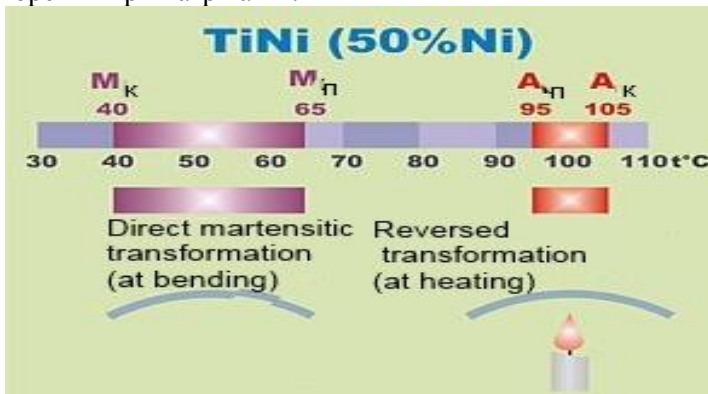


Рис. Схема обробки матеріалів з ЕПФ

4. Різновиди матеріалів з ЕПФ

Найкращим з матеріалів з ЕПФ є нікелід титану, більше відомий під маркою «Нітінол» - інтерметалідна сполука еквіатомного вмісту - з 55 % Ni (по масе). Температура плавлення – 1240 - 1310 °С, густина - 6,45 г/см³. Початкова структура нікеліду титану – це ОЦК ґратка, яка деформується при мартенситному перетворенні і повертається до вихідної форми при нагріванні.

Нітінол має ряд важливих властивостей:

- Висока корозійна стійкість;
- Висока міцність;
- Високий ступінь формовідтворення;
- Високі напруження при формовідтворенні;
- Біологічна сумісність (він є біоінертним матеріалом)

Недоліки:

- Необхідно точно витримувати концентрацію компонентів, інакше досягти бажаного результату буде складно;
- Оскільки він має високу міцність, ускладнена його механічна обробка, особливо – обробка різанням;
- Висока вартість – він за ціною трохи дешевший за срібло;
- При підвищених температурах титан легко абсорбує азот і кисень, що погіршує механічні властивості і формовідтворення. Його необхідно виготовляти у вакуумі.

Cu-Zn-Al – латунь з ЕПФ, яка має дуже широке застосування в техніці. Температури мартенситних перетворень - -170 до 100 °С (залежно від складу). На відміну від нітінолу не так швидко окиснюється на повітрі, не такий міцний, тому значно легше оброблюється різанням. Значно дешевший. Однак, має гірші характеристики формовідтворення, при ТО змінює розмір зерна, що впливає на механічні властивості. Має гіршу корозійну стійкість в рідинах, зокрема – в розчинах кислот. Небіосумісний матеріал,

5. Використання матеріалів з ЕПФ

Втулка для сполучення зруйнованих трубопроводів. Одне із найперших використань матеріалів з ЕПФ. У холодному стані через неї протягують стрижень, який повністю згладжує ребра. Її діаметр стає постійним. В такому стані її заводять на трубу.

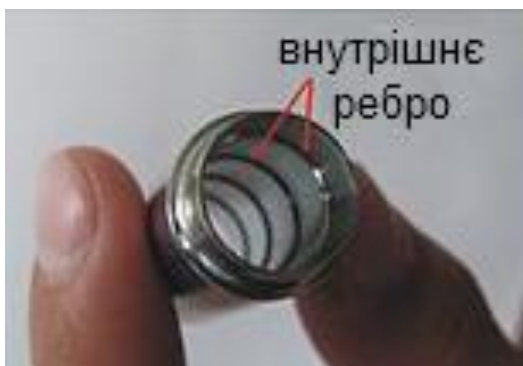


Рис. Втулка, виготовлена з матеріалу з ЕПФ із внутрішніми ребрами

Охолоджують її в рідкому азоті. При нагрівання проявляється ЕПФ, і ребра відновлюють свою форму. При цьому вони врізаються у стінки труб, і надійно фіксують її. Таким чином сполучали трубопроводи високого тиску, а також – проводили експрес-ремонт пошкоджених.

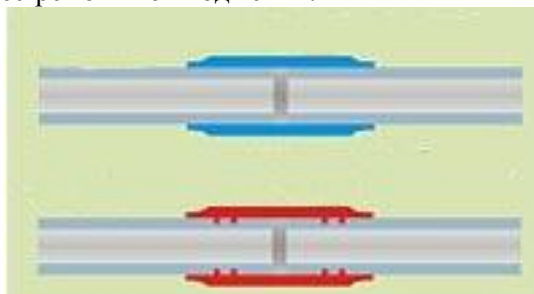


Рис. Застосування сплаву з ЕПФ для відновлення цілісності трубопроводів

В медицині найбільшого поширення набув нікелід титану. З нього виготовляють стенти. Вони у деформованому стані уводяться в судини за допомогою катетерів. При нагріванні вони відновлюють форму і розширюють звужені судини. Також, у місцях звуження за їх допомогою руйнують склеротичні бляшки.



Рис. Стент в судині

Перспективними вони є також для виготовлення штучних м'язів. Для цього виготовляють спеціальні пружини, які нагрівають шляхом пропускання через них електричного струму. При охолодженні вони повертаються у початковий стан. Тут використовується подвійний ЕПФ – за різних температур матеріал “згадує” різну форму.

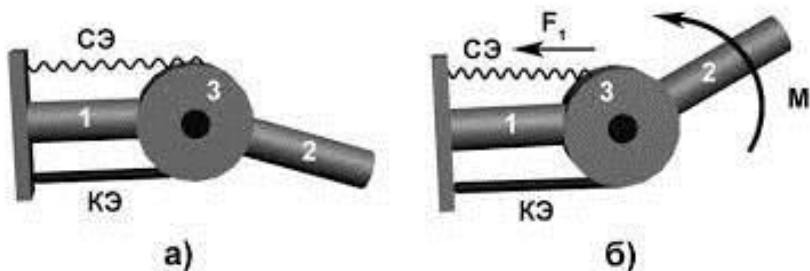


Рис. Принципова схема штучного м'язу на основі матеріалу з ЕПФ

Скоби для відновлення форми хребта – їх вводять в організм у деформованому стані – так, щоб їх можна було закріпити на хребцях. Після нагрівання вони вирівнюються, і вирівнюють

хребет. Після вирівнювання вони підтримують його у правильній формі. Також, за їх допомогою фіксують переломи кісток

Скоби для відновлення форми хребта – їх вводять в організм у деформованому стані – так, щоб їх можна було закріпити на хребцях. Після нагрівання вони вирівнюються, і вирівнюють хребет. Після вирівнювання вони підтримують його у правильній формі. Також, за їх допомогою фіксують переломи кісток

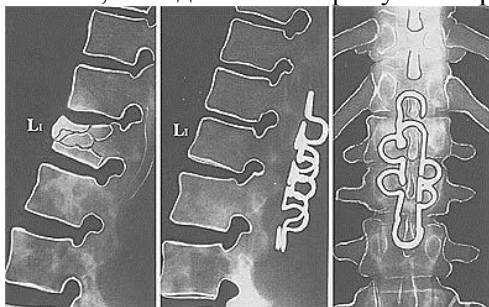


Рис. Скоби, виготовлені з нітінолу. Призначені для утримання частин кістки при лікуванні переломів

Нікелід титану також може використовуватися як основний матеріал для виготовлення протезу кульшового суглоба. В інших імплантатах використовується його здатність фіксуватися в кістках за рахунок саморозширення. За допомогою цього ж самого ефекту на шийці кульшового протезу закріплюється підшипник – куля, виготовлена з керамічного чи полімерного матеріалу.



Рис. Стрижень протеза кульшового суглоба, що виготовлений з нікеліну титану

Лекція 15. Біосумісні полімери

1. Класифікація полімрів

2. Найважливіші полімери

1. Класифікація полімерів

Природні полімерні речовини здавна використовуються людством. Це, зокрема, деревина (целюлоза), шерсть, бавовна, шкіра, шовк, каучук. Вони використовувалися у своєму природньому стані, з мінімальної хімічної обробкою.

З появою засобів вивчення матеріалів люди почали їх змінювати шляхом хімічної обробки. Однак, при цьому хімічний склад цих матеріалів не змінювався. Змін зазнавала тільки їх структура.

Починаючи з 30-40 років 20 століття набуває широкого розповсюдження виготовлення нових матеріалів на основі природніх речовин шляхом складання в ряди наявних сполук – полімеризація мономерів. Ще згодом людство навчилося синтезувати нові органічні молекули, яких до цього в природі не існувало.

Обов'язковим компонентом більшості неметалевих матеріалів (пластмаси, гуми, фарби, плівок, тканин, клеїв та ін.) є високомолекулярні сполуки.

І в чистому вигляді, і в поєднанні з іншими матеріалами високомолекулярні сполуки мають багато цінних властивостей, а тому вони часто замінюють традиційні матеріали, а в деяких випадках набувають особливого значення.

Високомолекулярними сполуками називають речовини, молекули яких складаються із сотень і тисяч груп атомів, сполучених один з одним ковалентно. До високомолекулярних належать речовини, які мають молекулярну масу від 5000 до декількох мільйонів. Такі великі молекули — їх часто називають макромолекулами (від грець. *макрос* — великий) — побудовані методом повторення одних і тих самих груп атомів. Через це високомолекулярні сполуки часто називають полімерами (від грець. *полі* — багато, *мерос* — частина).

До низькомолекулярних сполук належать речовини з молекулярною масою речовини нижче 500. Речовини з молекулярною масою від 500 до 5000 не мають властивостей,

характерних для високомолекулярних сполук, і називаються олігомерами (від грецького *оліго* — небагато, *мерос* — частина). Олігомери мають проміжні властивості. За допомогою олігомерів, здатних до полімеризації, можна синтезувати блокові полімери, які мають різні властивості.

За походженням полімери розподіляються на природні та синтетичні. До найбільш типових природних полімерів належать полісахариди (крохмаль, клітковина), білки, натуральний каучук.

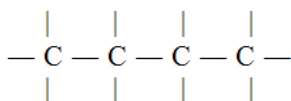
До синтетичних полімерів належать високомолекулярні сполуки, які одержують шляхом синтезу із простих низькомолекулярних сполук (мономерів).

Представниками таких полімерів є: поліетилен, поліпропілен, полістирол, полівінілхлорид, полівінілацетат, фенолформальдегідні смоли, капрон, найлон та деякі інші.

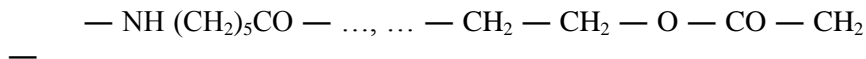
Залежно від хімічного складу високомолекулярні сполуки поділяють на органічні, елементоорганічні та неорганічні.

До органічних полімерів належать сполуки, які складаються не тільки з атомів вуглецю і водню, а із атомів кисню, азоту, сірки, галогенів.

Полімери, основний ланцюг яких побудований тільки з атомів вуглецю, називаються карболанцюгові (поліетилен, поліпропілен та ін.):



Полімери, основний ланцюг яких побудований не тільки з атомів вуглецю, а й містять кисень, азот, сірку, фосфор, називаються гетероланцюговими:



До групи гетероланцюгових полімерів, крім синтетичних (капрон, лавсан та ін.), належать природні полімери (клітковина, крохмаль, білки, нуклеїнові кислоти), які відіграють основну роль в життєдіяльності рослинного і тваринного організмів.

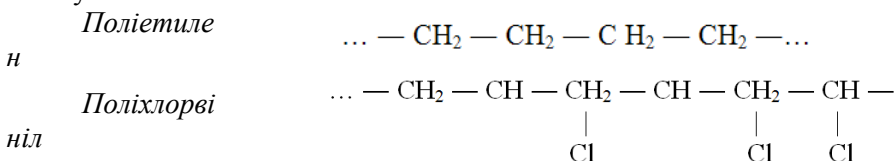
До неорганічних полімерів належать карбід і нітрид бору, силікати, алюмосилікати (тальк, азбест, каолініти), сірка, фосфор,

телур та інші прості і складні речовини. Відмінними особливостями неорганічних полімерів є їх високі термо- і радіаційна стійкість, незаймистість і довговічність.

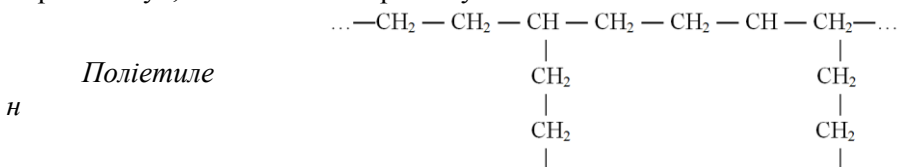
Залежно від характеру розміщення макромолекул полімери можуть перебувати в аморфному і кристалічному стані.

Залежно від структури полімери поділяють на лінійні, розгалужені і сітчасті.

Лінійними називають полімери, які складаються з макромолекул, що не мають розгалужень або мають дуже малі розгалуження:



Розгалуженнями називають полімери, що складаються з макромолекул, в яких є великі розгалуження:



Група *сітчастих* (просторових, зшитих) містить полімери, які становлять гігантські тривимірні утворення молекул (гума, фенол формальдегідні, гліфталеві смоли та ін.).

Основні властивості полімерів

Властивості високомолекулярних сполук визначаються їх хімічним складом, структурою, фазовим складом, методами їх одержання і умовами переробки.

Всі полімери залежно від їх будови і зовнішніх умов можуть перебувати в аморфному або кристалічному стані.

Аморфні полімери (полівінілхлорид, етилацетат та ін.) не мають строгого порядку в розміщенні ланцюгів. Вони можуть існувати в трьох фізичних станах - склоподібному, високоеластичному і в'язкотекучому. Високоеластичний стан характеризується рухливістю мономерних ділянок макромолекул за

підвищених температур. Чим вища молекулярна маса полімеру, тим більше виражено високоеластичний стан.

Температура переходу з високоеластичного стану в склоподібний і навпаки називається *температурою склування* (T_c), а температура переходу із високоеластичного стану у в'язкотекучий називається *температурою текучості* (T_T).

Склоподібним називається твердий стан аморфних речовин. Він характеризується міцними зв'язками між молекулами, тому полімер у такому стані має значну механічну міцність

Кристалічний стан властивий полімерам завдяки високовпорядкованому (регулярному) розміщенню ланцюгів. До кристалічних полімерів належать поліетилен, поліаміди, фторопласти та ін. За відповідних умов у кристалічному стані можуть бути одержані й інші полімери, наприклад полістирол, для яких типова аморфна структура.

Пластмасами (пластичними масами) називають такі тверді полімерні матеріали, які внаслідок своєї пластичності здатні набувати наданої їм форми під дією тепла і тиску і стійко зберігати її після припинення дії.

Пластичність — це властивість тіл змінювати форму під дією зовнішньої сили і потім зберігати її після припинення дії сили. Пластичність притаманна багатьом матеріалам, а такі як вапно, цемент, глина стають пластичними в разі зволоження, а під час висушування втрачають цю властивість.

Пластичність характерна для багатьох високомолекулярних сполук, а тому їх використовують для виготовлення пластмас. Високомолекулярні сполуки, із яких одержують пластмаси, називають *смолами*.

У більшості випадків пластмаси являють собою композиційні матеріали, основу яких складають високомолекулярні сполуки, а також наповнювачі, пластифікатори, стабілізатори, змащувальні речовини, каталізатори, антистатики, антипірени, барвники і газоутворювачі.

Наповнювачі вводять для підвищення механічної міцності, теплостійкості, поліпшення електроізоляційних, фрикційних і антифрикційних властивостей, зменшення усадки і зниження вартостей пластмас. Як наповнювачі використовують органічні матеріали (деревне борошно, бавовняні насоси, целюлоза,

бавовняна тканина, папір, деревний шпон) і неорганічні (азбест, графіт, слюда, кварц, склотканини, скловолокно).

Пластифікатори (дібутилфталат, трикрезолфосфат тощо) збільшують текучість, еластичність, гнучкість і морозостійкість пластмас, зменшують їх крихкість.

Стабілізатори (ароматичні аміни, феноли, газова сажа) підвищують стійкість пластмас проти старіння.

Для виготовлення пластмас використовують головним чином такі термопластичні полімери, які мають мінімальну холоднотекучість. Але полімери з низькою холоднотекучістю мають невисоку пластичність. Для полегшення переробки подібних полімерів у них вводять пластифікатори.

Термореактивні пластмаси, на відміну від термопластичних, мають в термостабільному стані невелику холоднотекучість, мало змінюють механічні властивості з підвищенням температури, працездатності в навантаженому стані в широкому діапазоні температур і водночас мають підвищену холоднотекучість та низьку ударну в'язкість. Термореактивні полімери до переробки у виробі являють собою порівняно низькомолекулярні сполуки, а тому вони мають низьку температуру текучості і легко формуються в процесі виготовлення деталей.

Поліетилен $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2]_n$ — тверда роноподібна речовина молочно-білого кольору. За зовнішнім виглядом і на дотик він нагадує парафін. У звичайних умовах він досить стійкий проти дії кислот (за винятком азотної кислоти), лугів і органічних розчинників. Коли нагрівати поліетилен до $80\text{ }^\circ\text{C}$, він може розчинятися у чотирихлористому вуглеці, бензолі, толуолі, ксилолі і деяких інших органічних розчинниках. Поліетилен стійкий проти дії низьких температур (до $-70\text{ }^\circ\text{C}$), газо- і водонепроникний, має добрі електроізоляційні властивості.

Поліпропілен — це тверда прозора або молочно-біла речовина, молекулярна маса якої становить 30—500 тисяч, температура плавлення — $160\text{—}170\text{ }^\circ\text{C}$.

Поліпропілен характеризується високою стійкістю проти дії кислот, лугів, розчинів солей та інших агресивних середовищ. За кімнатної температури поліпропілен не розчиняється у більшості органічних розчинників. З підвищенням температури набухає або

розчиняється, зокрема, в бензолі, чотирехлористому вуглеці, ефірі тощо.

Полівінілхлорид (ПВХ) одержують здебільшого у вигляді аморфного порошку, густина якого становить $1,4 \text{ г/см}^3$ і температура розм'якшення — близько $85 \text{ }^\circ\text{C}$.

З полівінілхлориду виготовляють два види пластмас — вініпласт і пластикат. Вініпласт — це жорсткий і пружний матеріал. Він не горить і характеризується високою хімічною стійкістю та механічною міцністю. За температури $60 \text{ }^\circ\text{C}$ на нього не діють ні соляна, ні сірчана кислоти, а також концентровані розчини лугу.

Політетрафторетилен (фторопласт-4, або *тефлон*) $[-\text{CF}_2-\text{CF}_2-]_n$ за звичайних умов — це пухкий волокнистий порошок. На холоді він спресовується в таблетки до $360\text{—}380 \text{ }^\circ\text{C}$, вони перетворюються в масу білого або сірого кольору, густина фторопласту-4 становить $2,1\text{—}2,2 \text{ г/см}^3$.

Для політетрафторетилену характерні досить цінні фізико-механічні і хімічні властивості. Цим він відрізняється від інших природних і синтетичних матеріалів.