

Документ подписан простой электронной подписью  
Информация о владельце:  
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна  
Должность: проректор по учебной работе  
Дата подписания: 15.05.2022 00:00:25  
Уникальный программный ключ:  
0b817ca911e6668abb1755d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

**МИНОБРНАУКИ РОССИИ**  
**Федеральное государственное бюджетное образовательное**  
**учреждение высшего образования**  
**«Юго-Западный государственный университет»**  
**(ЮЗГУ)**

**Кафедра нанотехнологий и инженерной физики**



**Материаловедение наноструктурированных материалов**

**Методические указания к выполнению лабораторных работ  
для студентов направления подготовки 28.03.01**

Курск 2017

УДК 54.057

Составители: И.А.Шабанова, А.М.Стороженко, Ряполов П.А.

Рецензент

Доктор физико-математических наук,  
директор ЦКП Научно-технологические технологии, профессор *А.П. Кузьменко*

**Материаловедение наноструктурированных материалов** :  
методические указания к выполнению лабораторных работ для  
студентов направления подготовки 28.03.01 / Юго-Зап. гос. ун-т;  
сост.: И.А.Шабанова, А.М.Стороженко, Ряполов П.А. Курск, 2017.  
20 с.: ил. 4. Библиогр.: 3 назв.

Излагаются методические указания к выполнению лабораторных работ для студентов направления подготовки 28.03.01. Содержатся теоретические сведения, описание оборудования и хода выполнения задания, вопросы для контроля знаний.

Материал предназначен для студентов направления подготовки 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника», а также будет полезен студентам всех других направлений подготовки, изучающих дисциплины нанотехнологического цикла.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать . Формат 60 x 84 1/16.  
Усл. печ. л. \_\_. Уч.-изд. л. \_\_. Тираж 30 экз. Заказ . Бесплатно.  
Юго-Западный государственный университет.  
305040 Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

## Лабораторная работа № 1

### Наблюдение роста кристаллов из растворов

Цель работы: освоить методику выращивания кристаллов из насыщенных растворов солей, изучить особенности формы полученных кристаллов.

Оборудование: соль медного купороса, морская (поваренная) соль, дистиллированная вода, химическая посуда, нить, бумажный фильтр, воронка для фильтрации, линейка, транспортёр.

## ТЕОРИЯ

### 1. Макроскопические характеристики кристаллов

*Кристаллическое вещество.* Кристаллами называют твердые тела, обладающие упорядоченной трехмерно-периодической пространственной атомной структурой и имеющие вследствие этого при определенных условиях образования форму многогранников.

Поверхность таких многогранников ограничена более или менее совершенными плоскостями — *гранями*, пересекающимися по прямым линиям — *ребрам*. Точки пересечения ребер образуют *вершины*. Геометрически правильная форма кристаллов обуславливается, прежде всего, их строго закономерным внутренним строением.

Кристаллическое состояние есть термодинамически равновесное состояние твердого тела. Каждой твердой фазе фиксированного химического состава при данных термодинамических условиях соответствует одна определенная кристаллическая структура. Наличие естественных плоских граней у кристалла является наиболее выразительным внешним признаком кристалличности вещества. Однако этот внешний признак — лишь одно из макроскопических проявлений его специфической атомной структуры. Кристалл может и не иметь формы многогранника, но он обладает рядом макроскопических физических свойств, которые позволяют отличить его от аморфного твердого тела.

Множество природных и синтетических твердых веществ — минералы, разнообразные химические соединения, металлы и сплавы и т. п. — являются поликристаллическими, т. е. представляют собой агрегаты хаотически ориентированных мелких кристалликов разного размера и неправильной формы, которые нередко называют кристаллитами или кристаллическими зёрнами. Иногда кристаллиты имеют ту или иную преимущественную ориентацию, и тогда говорят о наличии текстуры. Ясно, что свойства поликристаллов и текстур определяются свойствами кристалликов, из которых они образованы, величиной, взаимным расположением и силами взаимодействия этих кристалликов. Чтобы подчеркнуть отличие от поликристаллов, отдельные крупные кристаллы обычно называют монокристаллами.

Основные макроскопические признаки кристаллического вещества являются следствием трехмерно-периодического атомного строения кристаллов. Такими наиболее общими макроскопическими свойствами являются *однородность, анизотропия, симметрия* кристаллического вещества. Рассматривая эти общие и конкретные макроскопические физические свойства кристалла, мы отвлекаемся от его микроскопической неоднородности, от трехмерной периодичности атомной структуры и ее микродефектов, что позволяет рассматривать кристалл как континуум, то есть однородную сплошную среду.

Макроскопические выражение находят и кинетические свойства атомов вещества в кристаллическом состоянии. В кристалле имеют место тепловые колебания атомов, которые усиливаются с возрастанием температуры, что существенным образом сказывается на физических свойствах кристаллов. При некоторых температурах тепловые колебания становятся настолько значительными, что приводят к фазовым переходам в твердом состоянии или к плавлению. Фазовое состояние зависит также и от внешнего давления. Свойства кристалла определяются и его электронами, т. е. электронным энергетическим спектром, взаимодействием электронов с фононами и т. д.

В кристалле, даже в условиях идеального термодинамического равновесия, имеются различные несовершенства строения — *точечные дефекты, дислокации, блоки, домены*. В реальных условиях образования, роста и «жизни» кристаллов всегда

наблюдаются и локальные отклонения состава и структуры от идеальных, различного рода неравновесные субмикроскопические дефекты, включения и т. п.

Некоторые свойства кристаллов оказываются малочувствительными к дефектам структуры кристаллов, и их можно рассматривать в основном с позиций «идеальной» или «идеализированной» модели кристалла. Но многие свойства в большей или меньшей степени зависят от дефектов структуры, и тогда рассмотрение физических свойств будет требовать учета именно этих несовершенств, т. е. реального строения кристалла.

Отметим, что само существование поверхности кристалла влияет на его свойства, особенно если кристалл мал. Некоторые свойства массивного монокристалла на поверхности и вблизи нее существенно отличаются от свойств внутри кристалла. Поэтому при описании некоторых признаков кристаллического вещества отвлекаются от наличия границ и полагают его бесконечно протяженным. В других же случаях именно границы кристаллического вещества, хотя их особенности и проистекают из-за его «внутренних» свойств, находятся в центре внимания.

*Однородность кристаллического вещества.* Понятие макроскопической однородности означает, что в любых участках кристаллического вещества все свойства его тождественны. В каком бы месте монокристалла мы ни вырезали одинаково ориентированный образец некоторой формы и размеров, любые его свойства — физические (оптические, механические, тепловые и т. п.), физико-химические (растворимость поверхности, адсорбция на ней тех или иных веществ) и другие — будут одинаковы.

*Анизотропия кристаллического вещества.* Известно, что некоторые свойства кристаллов скалярны, то есть не зависят от направления. В то же время многие свойства, например теплопроводность, диэлектрическая и магнитная восприимчивости, показатель преломления света и др., существенно зависят от направления, по отношению к которому они определены.

Если свойство вещества не изменяется в зависимости от направления, или описание этого свойства не зависит от ориентации системы координат, то говорят, что вещество изотропно в отношении этого свойства.

Так, жидкости и газы изотропны относительно всех свойств, а кристаллы изотропны отношении лишь некоторых свойств. Если же имеется зависимость свойств от направления, то описание их зависит от ориентации системы координат, и такая зависимость называется анизотропией. Все кристаллы в отношении хотя бы некоторых своих свойств обязательно анизотропны.

Анизотропия проявляется во внешней форме многих кристаллов, например в их удлинённости или пластинчатости. Она наглядно выявляется в механических свойствах, например в спайности — способности некоторых кристаллов легко раскалываться вдоль определенных плоскостей. Деформация кристаллов также существенно зависит от направления.

*Симметрия.* Суть симметрии заключается в возможности произвести преобразование объекта, совмещающее его с собой в новом положении, или как возможность произвести преобразование системы координат объекта так, что относительно новой системы он описывается точно так же, как относительно исходной.

Таким образом, кристаллическое вещество по своим макроскопическим признакам можно определить как однородную анизотропную симметричную среду.

*Огранка кристалла.* Кроме «внутренних» свойств однородности и анизотропии кристаллическое вещество обладает еще одним наиболее наглядным макроскопическим свойством: кристаллы в процессе роста при равновесных условиях приобретают естественную форму многогранников с плоскими гранями. Подобные же правильно ограненные поверхности возникают и в процессах, обратных росту, — при растворении или испарении кристаллов.

Рассматривая это макроскопическое свойство, мы совершаем переход от кристаллического вещества как непрерывной среды к кристаллическому индивидууму — конечному телу, построенному из такого вещества. Здесь существенную роль играет взаимодействие поверхности кристалла с внешней средой, из которой он образовался или в которую был перенесен.

Нужно отметить, что огранка кристаллического индивидуума происходит в рамках выполнения принципов однородности, анизотропии и симметрии, но не является их следствием. Как и эти

принципы, огранка представляет собой проявление правильного внутреннего атомного строения кристаллического вещества.

Первый закон огранения кристаллов — закон постоянства углов. Он гласит: *углы между соответственными гранями кристаллов данного вещества постоянны и характерны для этих кристаллов*. Этот закон был впервые сформулирован датским ученым Н.Стеноном в 1669 г. на примере кристаллов двух веществ — кварца и гематита. Справедливость его для кристаллов всех веществ была установлена значительно позднее — в 1783 г. французским ученым Ж. Б. Ромэ де Лилем.

В 1784 г. французский исследователь Р. Ж. Гаюи нашел второй основной закон огранения кристаллов — закон рациональных параметров. В качестве трех координатных осей кристалла можно выбрать по определенным правилам некоторые его ребра. Как показали измерения, *взаимные наклоны граней таковы, что отрезки, отсекаемые гранями на осях кристалла, относятся как целые числа*, т. е. эти отрезки могут быть выражены как кратные некоторых осевых единиц. Но наличие осевых единиц в трех направлениях непосредственно приводит к выводу о трехмерной микропериодичности строения кристаллов, наличия у них решетки, что определяет огранение и другие макроскопические свойства кристаллов.

## 2. Процесс роста кристаллов

Объясняя процесс образования зародыша кристалла в растворе или расплаве, можно высказать предположение, что беспорядочно движущиеся атомы или молекулы случайно располагаются в порядке, соответствующем кристаллической решетке. Если раствор не насыщен или температура расплава выше температуры кристаллизации, то зародыши образуются и тут же растворяются или разрушаются тепловым движением. В перенасыщенном растворе или в расплаве, охлажденном до температуры ниже температуры кристаллизации, скорость роста зародыша превышает скорость его разрушения.

Такое, казалось бы, разумное предположение не согласуется с результатами практики. Как показывают расчеты, зародыш будет

устойчив и сможет расти, если число молекул на его поверхности много меньше числа внутренних молекул. Теоретическая оценка ребра такого зародыша дает величину около  $1 \cdot 10^{-8}$  м, т. е. равную нескольким десяткам межатомных расстояний. В объеме этого минимального устойчивого зародыша содержится несколько тысяч атомов. Ясно, что вероятность столкновения такого большого числа атомов ничтожно мала. Однако допустим, что зародыш каким-то образом все же образовался, и выясним, какие условия необходимы для того, чтобы он не растворился, а начал расти.

При образовании зародыша выделилось тепло. Атомы, образовавшие кристаллическую решетку зародыша, передали часть своей энергии соседним атомам расплава, которые начали двигаться быстрее. Атомы ближайшего окружения зародыша до тех пор не смогут «осесть» на нем, пока не передадут избыточную энергию более отдаленным атомам. Таким образом, рост зародыша будет происходить в том случае, если обеспечить постоянный отвод тепла из расплава.

Как же располагаются на поверхности зародыша оседающие атомы? Раньше считали, что рост кристаллов происходит слой за слоем. Сначала завершается построение одного слоя, потом начинается укладка следующего и т. д. В результате грани, наращиваясь слой за слоем, перемещаются параллельно самим себе в направлении, перпендикулярном плоскости грани, как при кладке кирпичной стены. О справедливости такого предположения, казалось бы, говорят факты существования плоских граней у кристаллов. Ясно, что осаждение нового атома наиболее вероятно в той точке поверхности, где он будет удерживаться большим числом соседей. Когда закончится застройка четвертого ряда, начнется застройка пятого и т. д., пока не завершится вся плоскость.

После этого рост кристалла затрудняется, так как образование нового слоя — событие менее вероятное. Где бы ни «осел» атом на завершенной плоскости, везде он будет связан с небольшим числом атомов кристалла. Вероятность того, что эта слабая связь будет нарушена тепловым движением, велика, поэтому атом не сможет закрепиться на кристалле и перейдет в раствор или в расплав. При таком механизме застройки атомных плоскостей скорость роста кристалла должна быть очень малой. В опыте же при выращивании



кристаллов из паров с пересыщением всего в 1% была обнаружена скорость роста кристалла на много порядков превышающая рассчитанную теоретически. Объяснение этому расхождению теории и практики основано на том, что реальные кристаллы имеют множество дефектов структуры.

Особую роль в процессе роста кристалла играют несовершенства его структуры, называемые дислокациями (смещениями). Простейшими видами дислокации являются краевая и винтовая. Краевая дислокация образуется в месте обрыва «лишней» атомной полуплоскости. В случае винтовой дислокации атомные плоскости образуют систему, напоминающую винтовую лестницу. Количество дислокаций в кристаллах может быть очень большим, достигая  $10^8 - 10^9 \text{ см}^{-3}$ . Кристаллов без дислокаций не существует. Постоянное наличие открытой ступеньки винтовой дислокации создает благоприятные условия для роста кристалла, ведь не нужно начинать строить ни новый ряд, ни новую плоскость. Атомы, пристраивающиеся к ступенькам, наращивают ее, и за счет этого она начинает перемещаться по поверхности грани. Но это движение не будет перемещением ступеньки параллельно самой себе, так как ее конец неподвижен. Нетрудно сообразить, что если атомы укладываются с постоянной скоростью вдоль всей длины ступеньки, то она по мере роста начнет изгибаться и примет форму спирали. Центральная часть ее как бы ввинчивается в пространство, опережая в своем движении нижние ступеньки лестницы, которые со временем будут застроены полностью и исчезнут, превратившись в заверченный атомный слой.

Фотографии, полученные с помощью электронного микроскопа, подтвердили реальность спирального механизма роста кристаллов. Если имеется много близко расположенных дислокаций, то ступеньки роста кристаллов имеют высоту во много атомных слоев и их можно видеть даже в обычный микроскоп.

Зарождение кристалла облегчается при наличии в растворе или расплаве мельчайших инородных тел — пылинок и других загрязнений. Очевидно, в данном случае зародыши кристаллов образуются не путем объединения при случайных столкновениях атомов или молекул, а в результате осаждения атомов на твердых инородных телах, пылинках, практически всегда присутствующих в

расплаве или газе. Например, зародышами снежинок являются взвешенные в воздухе твердые пылинки, чаще всего мельчайшие кварцевые песчинки. Неправильная форма пылинки, на которой начинается зарождение кристалла, способствует возникновению в нем дислокации и резкому возрастанию скорости роста кристалла.

Способы зарождения новых слоев и скорости роста граней кристаллов различных веществ неодинаковы. Одни кристаллы вырастают в виде пластин, другие — в виде иголок. Это вызвано многими причинами. Одна из них — различие молекул вещества по форме. Различие скоростей роста граней кристаллов многих веществ объясняется зависимостью от направления величины сил связи частиц, образующих кристалл. Вероятность прилипания молекул в направлении действия больших сил, конечно, оказывается большей, чем в направлении действия меньших сил. Так обстоит дело в кристаллах с пластинчатой структурой (слюда, графит), в которых рост происходит преимущественно вдоль плоскостей, где действуют сильные связи. В направлениях, перпендикулярных этим плоскостям, скорость роста значительно ниже.

Но не только форма молекул и заметная разница сил их взаимодействия в различных направлениях определяют форму растущего кристалла. Если кристаллы растут при больших пересыщениях пара или раствора, то часто образуются необычные для данного вещества ветвистые, древовидные формы, называемые дендритами. Объясняется это тем, что вершины кристаллов соприкасаются с более пересыщенным паром или раствором, чем их грани. Опережая в росте боковые грани, вершины внедряются в глубь неиспользованного раствора или пара, что способствует их дальнейшему быстрому росту и т. д.

Примером дендритных образований являются снежинки, ледяные узоры на стекле. При медленном росте кристаллы льда принимают обычную для них форму шестигранных призм. Дендриты образуются при быстром охлаждении расплавов солей и металлов. В природе довольно часто встречаются в виде дендритов серебро, медь, золото.

### 3. Получение и применение кристаллов

В природе монокристаллы большинства веществ без трещин, загрязнений и других дефектов встречаются крайне редко. Это привело к тому, что многие кристаллы на протяжении тысячелетий люди называют драгоценными камнями. Алмаз, рубин, сапфир, аметист и другие драгоценные камни долгое время ценились людьми очень высоко в основном не за особые механические или другие физические свойства, а лишь из-за своей редкости.

Развитие науки и техники привело к тому, что многие драгоценные камни или просто редко встречающиеся в природе кристаллы стали очень нужными для изготовления деталей приборов и машин, для выполнения научных исследований. Потребность во многих кристаллах возросла настолько, что удовлетворить ее за счет расширения масштабов выработки старых и поисков новых природных месторождений оказалось невозможно.

Кроме того, для многих отраслей техники и особенно для выполнения научных исследований все чаще требуются монокристаллы очень высокой химической чистоты с совершенной кристаллической структурой. Кристаллы, встречающиеся в природе, этим требованиям не удовлетворяют, так как они растут в условиях, весьма далеких от идеальных.

Таким образом, возникла задача разработки технологии искусственного изготовления монокристаллов многих элементов и химических соединений.

Разработка сравнительно простого способа изготовления «драгоценного камня» приводит к тому, что он перестает быть драгоценным. Объясняется это тем, что большинство драгоценных камней является кристаллами широко распространенных в природе химических элементов и соединений. Так, алмаз — это кристалл углерода, рубин и сапфир — кристаллы окиси алюминия с различными примесями.

Рассмотрим основные способы выращивания монокристаллов. На первый взгляд может показаться, что осуществить кристаллизацию из расплава очень просто. Достаточно нагреть вещество выше температуры плавления, получить расплав, а затем охладить его. В принципе это правильный путь, но если не принять

специальных мер, то в лучшем случае получится поликристаллический образец. А если опыт проводить, например, с кварцем, серой, селеном, сахаром, способными в зависимости от скорости охлаждения их расплавов затвердевать в кристаллическом или аморфном состоянии, то нет никакой гарантии, что не будет получено аморфное тело.

Для того чтобы вырастить один монокристалл, недостаточно медленного охлаждения. Нужно сначала охладить один небольшой участок расплава и получить в нем «зародыш» кристалла, а затем, последовательно охлаждая расплав, окружающий «зародыш», дать возможность разрастись кристаллу по всему объему расплава. Этот процесс можно обеспечить медленным опусканием тигля с расплавом сквозь отверстие в вертикальной трубчатой печи. Кристалл зарождается на дне тигля, так как оно раньше попадает в область более низких температур, а затем постепенно разрастается по всему объему расплава. Дно тигля специально делают узким, заостренным на конус, чтобы в нем мог расположиться только один кристаллический зародыш.

Этот способ часто применяется для выращивания кристаллов цинка, серебра, алюминия, меди и других металлов, а также хлористого натрия, бромистого калия, фтористого лития и других солей, используемых оптической промышленностью. За сутки можно вырастить кристалл каменной соли массой порядка килограмма.

Недостатком описанного метода является загрязнение кристаллов материалом тигля.

Этого недостатка лишен бестигельный способ выращивания кристаллов из расплава, которым выращивают, например, корунд, (рубины, сапфиры). Тончайший порошок окиси алюминия из зерен размером 2—100 мкм высыпается тонкой струей из бункера, проходит через кислородно-водородное пламя, плавится и в виде капель попадает на стержень из тугоплавкого материала. Температура стержня поддерживается несколько ниже температуры плавления окиси алюминия (2030°C). Капли окиси алюминия охлаждаются на нем и образуют корку спекшейся массы корунда. Часовой механизм медленно (10—20 мм/ч) опускает стержень, и на нем постепенно вырастает не ограненный кристалл корунда.

Как и в природе, получение кристаллов из раствора сводится к двум способам. Первый из них состоит в медленном испарении растворителя из насыщенного раствора, а второй — в медленном понижении температуры раствора. Чаще применяют второй способ. В качестве растворителей используют воду, спирты, кислоты, расплавленные соли и металлы. Недостатком методов выращивания кристаллов из раствора является возможность загрязнения кристаллов частицами растворителя.

Кристалл растет из тех участков пересыщенного раствора, которые его непосредственно окружают. В результате этого вблизи кристалла раствор оказывается менее пересыщенным, чем вдали от него. Так как пересыщенный раствор тяжелее насыщенного, то над поверхностью растущего кристалла всегда имеется направленный вверх поток «использованного» раствора. Без такого перемешивания раствора рост кристаллов быстро бы прекратился. Поэтому часто дополнительно перемешивают раствор или закрепляют кристалл на вращающемся держателе. Это позволяет выращивать более совершенные кристаллы.

Чем меньше скорость роста, тем лучше получаются кристаллы. Это правило справедливо для всех методов выращивания. Кристаллы сахара и поваренной соли легко получить из водного раствора в домашних условиях. Но, к сожалению, не все кристаллы можно вырастить так просто. Например, получение кристаллов кварца из раствора происходит при температуре  $400^{\circ}\text{C}$  и давлении 1000 ат.

Применения кристаллов в науке и технике так многочисленны и разнообразны, что их трудно перечислить. Поэтому ограничимся несколькими примерами.

Самый твердый и самый редкий из природных минералов — алмаз. За всю историю человечества его добыто всего около 150 т, хотя в мировой алмазодобывающей промышленности сейчас работает почти миллион человек. Сегодня алмаз в первую очередь камень-работник, а не камень-украшение. Около 80% всех добываемых природных алмазов и все искусственные алмазы используются в промышленности. Роль алмазов в современной технике так велика, что, по подсчетам американских экономистов, прекращение применения алмазов привело бы к уменьшению мощности промышленности США вдвое.

Примерно 80% применяемых в технике алмазов идет на заточку инструментов и резцов "сверхтвердых сплавов". Алмазы служат опорными камнями (подшипниками) в хронометрах высшего класса для морских судов и в других особо точных навигационных приборах. На алмазных подшипниках не обнаруживается никаких следов износа даже после 25 000 000 оборотов.

Несколько уступая алмазу по твердости, соревнуется с ним по разнообразию технических применений рубин — благородный корунд, окись алюминия  $Al_2O_3$  с красящей примесью окиси хрома. Из 1 кг синтетического рубина удается изготовить около 40 000 опорных камней для часов. Незаменимыми оказались рубиновые стержни на фабриках по изготовлению тканей из химического волокна. На изготовление 1 м ткани из искусственного волокна требуется израсходовать сотни тысяч метров волокна. Нитеводители из самого твердого стекла изнашиваются за несколько дней при протяжке через них искусственного волокна, агатовые способны работать до двух месяцев, рубиновые нитеводители оказываются практически вечными.

Новая область для широкого применения рубинов в научных исследованиях и в технике открылась с изобретением рубинового лазера — прибора, в котором рубиновый стержень служит мощным источником света, испускаемого в виде тонкого светового луча.

Исключительная роль выпала на долю кристаллов в современной электронике. Большинство полупроводниковых электронных приборов изготовлено из кристаллов германия или кремния.

#### **4. Геометрические методы измерения углов между гранями кристаллов (гониометрия)**

Кристаллы разных веществ отличаются друг от друга внешней формой. У кристаллов одного и того же вещества облик может оказаться совсем различным, размеры, формы и даже число граней разные, но углы между соответствующими гранями кристаллов одного вещества всегда постоянны.

Закон постоянства углов дает возможность свести все многообразие форм кристаллических многогранников к

совокупности углов между гранями и изобразить их с помощью проекции. Этот закон сыграл огромную роль в развитии кристаллографии. До открытия дифракции рентгеновских лучей и разработки рентгеноструктурного анализа кристаллические вещества характеризовали и отличали одно от другого только по углам между их гранями. Основным методом диагностики кристаллических веществ были измерение углов между гранями с помощью угломерного прибора, так называемого *гониометра* (гония с греч. угол) — прикладного или отражательного.

Прикладные гониометры (рис. 1) применяются для измерения кристаллов с размерами более 0,5 см, особенно таких, грани которых неровные или матовые. Точность измерения составляет  $0.5^\circ$ .

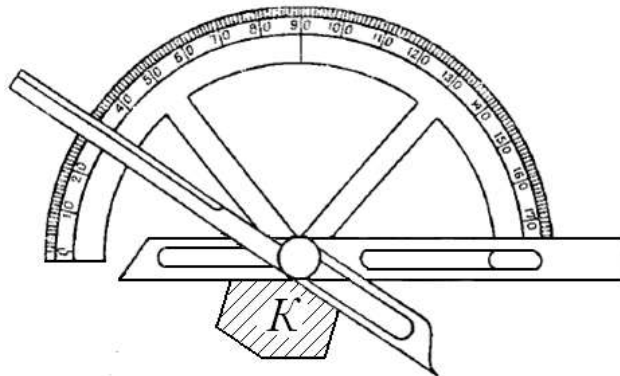


Рис.1. Прикладной гониометр: *K* – измеряемый кристалл

Для исследования мелких кристаллов с блестящими гранями и вообще для более точных измерений применяются отражательные гониометры. На рис. 2 представлена схема устройства однокружного отражательного гониометра.

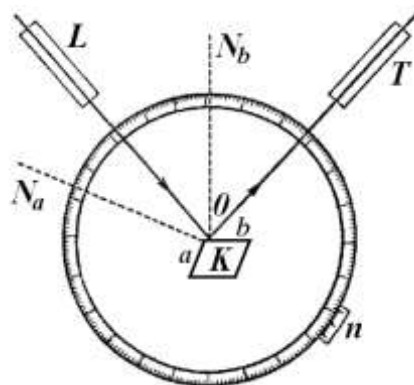


Рис. 2. Схема устройства однокружного отражательного гониометра

Измеряемый кристалл *K* прикрепляется в середине лимба с таким расчетом, чтобы одно из его ребер совпадало с осью вращения лимба *O*. Узкий пучок лучей из коллиматора *L* падает на грань *b*

кристалла, отразившись от которой попадает в зрительную трубу  $T$ . Отражение светового пучка можно получить в зрительной трубе лишь в том случае, когда углы  $LON_n$  и  $TON_n$  будут равны (первый отсчет по нониусу  $n_1$ ). Таким же образом получаем отражение от грани  $a$  (второй отсчет по нониусу  $n_2$ ). Разность обоих отсчетов дает непосредственное значение углов между нормальными к соответствующим граням кристалла. Данный прибор обладает достаточно высокой точностью (до минуты, а в некоторых случаях даже до нескольких секунд), но вместе с тем имеет ряд существенных недостатков. Например, при измерении угла между нормальными к двум граням ребро пересечения последних должно точно совпадать с осью вращения лимба, поэтому при переходе от одного угла к другому необходима переустановка кристалла. Такая переустановка кристалла становится затруднительной в случае измерения углов между гранями, косо ориентированными относительно плоскости лимба. В этом случае с осью гониометра приходится последовательно совмещать не параллельные друг другу ребра. Таким образом, измерение всех углов даже одного кристалла требует долгой и кропотливой работы.

Двукружный отражательный гониометр (рис. 3) представляет собой комбинацию однокружных гониометров с вертикальным и горизонтальным кругами.

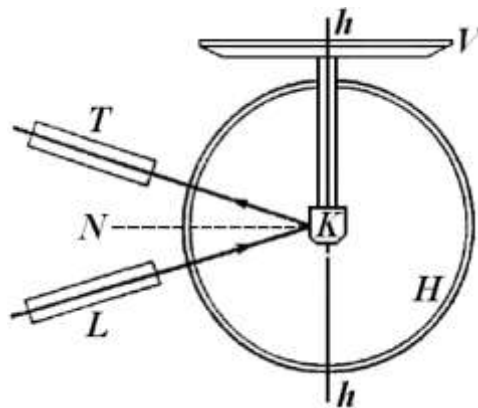


Рис. 3. Схема устройства двукружного отражательного гониометра

В двукружном гониометре каждая нормаль определяется в пространстве координатами  $\rho$  и  $\varphi$ , которые отсчитывают по горизонтальному и вертикальному кругам. По горизонтальному кругу гониометра  $H$  отсчитываются углы между нормальными к граням кристалла и осью вращения  $hh$ , а по вертикальному кругу  $V$  – углы



между плоскостями, проходящими через  $hh$ , и соответствующие нормали.

Следовательно, для каждой нормали  $N$  к грани определяются два угла:  $\rho$  - угол между  $N$  и осью  $hh$  и угол  $\varphi$  – двугранный угол, образованный плоскостью, в которой лежат  $N$  и  $hh$ , и некоторый другой плоскостью, проходящей через  $hh$ .

Такие гониометры ускоряют и упрощают процесс измерения углов кристалла, хотя точность несколько уменьшается по сравнению с некоторыми однокружными гониометрами (до 1').

## ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

### **Задание 1. Выращивание монокристаллов медного купороса (поваренной соли)**

Оборудование: два стакана, ёмкость с горячей водой, медный купорос (поваренная соль), бумажный фильтр, воронка для фильтрации.

#### 1. Приготовление перенасыщенного раствора.

Раствор готовят из горячей дистиллированной воды (с повышением температуры растворимость соли растёт). Химический стакан на половину объёма наполняют водой и небольшими количествами (~ по 10 г) добавляют соль. После каждой новой порции соли раствор тщательно перемешивают. После того, как вещество перестаёт растворяться, добавляют последние 10 г вещества и перемешивают.

#### 2. Фильтрация раствора.

Готовый раствор процеживают через бумажный фильтр (его можно изготовить из обычной промокательной бумаги или ваты) во второй химический стакан, в котором и будет происходить рост кристалла. Стакан накрывают листком бумаги и ждут появления первых кристалликов.

#### 3. Выбор кристаллов для затравки.

Через несколько дней на дне стакана появляются первые небольшие кристаллы, из них которых отбираются те, которые имеют правильную геометрическую форму. Эти кристаллы будут использованы в качестве затравки.

#### 4. Выращивание крупных одиночных кристаллов.

Заранее приготовленный перенасыщенный раствор переливают в чистый стакан и погружают туда небольшой кристалл, закрепленный на нити (затравку) таким образом, чтобы он не касался стенок. Стакан накрывают бумагой и оставляют в теплом месте. Чем дольше кристалл остаётся в растворе, тем крупнее он вырастает. Но раствор со временем испаряется и если верхняя часть кристалла окажется в воздухе, это может испортить весь кристалл. Поэтому по мере необходимости нужно добавлять раствор. Также в ходе роста основного кристалла появляются и растут другие случайно выпавшие кристаллы, которые желательно удалять. Теоретически размер одиночного кристалла, который можно вырастить таким способом, неограничен. Известны случаи, когда энтузиасты получали кристаллы достаточно крупных размеров.

#### 5. Выращивание сростков кристаллов — друз.

Если выращивание одиночных кристаллов занимает много времени и рассчитано на постепенный, правильный рост кристаллов, то выращивание друзы гораздо легче, потому что оно ориентируется на быстрое, хаотическое выпадение кристаллов. Процесс аналогичен выращиванию одиночных кристаллов, но в качестве затравки при этом используется каркас, изготовленный из проволоки, обмотанной ворсистой нитью. Конструкцию опускают на короткое время в раствор и затем просушивают при комнатной температуре. На нитках, пропитанных раствором, при высыхании образуются мельчайшие кристаллики, которые в дальнейшем послужат затравками.

#### 6. Закрепление кристаллов.

Кристаллы на воздухе начинают тускнеть, могут уменьшаться в размерах и даже разрушаться, и, чтобы этого избежать, можно покрыть их бесцветным лаком. Кристаллы медного купороса и поваренной соли — более стойки, но для надёжности и их также покрывают лаком.

Примечание: чтобы выращиваемые кристаллы имели правильную геометрическую форму, желательно выполнять следующие рекомендации:

- использовать вещество с как можно более высокой степенью чистоты;

- использовать дистиллированную воду для раствора;
- желательно готовить раствор в химической посуде;
- фильтровать раствор после его приготовления;
- во избежание попадания пыли накрывать ёмкость с раствором листом бумаги;
- если возникает необходимость достать кристалл из раствора, не следует брать его руками, поскольку при попадании на грань мельчайших посторонних примесей рост этой грани приостанавливается.

## **Задание 2. Изготовление прикладного гониометра и измерение углов между гранями кристаллов.**

Оборудование: линейка, транспортир, исследуемые кристаллы.

1. Прикладной гониометр изготавливается путем подвижного закрепления линейки на транспортире с помощью винта и гайки (рис.1).

2. Для измерения углов кристалл прикладывается к гониометру у точки крепления таким образом, чтобы грань кристалла была параллельна нижней плоскости транспортира. Линейка поворачивается так, чтобы вторая грань кристалла была ей параллельна. Взаимное положение линейки и транспортира закрепляется винтом и измеряется величина угла между ними.

3. Таким же образом измеряются величины углов между другими пересекающимися гранями того же кристалла, а также между гранями других кристаллов.

4. Результаты измерений заносятся в отчетную таблицу.

Образец	Углы между гранями					
Поваренная соль № 1						
Поваренная соль № 2						
Медный купорос № 1						
...						

5. В выводах к лабораторной работе следует описать форму получившихся кристаллов и указать среднее значение углов.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Строение кристалла. Микро- и макроскопический подходы.
2. Понятия однородности, анизотропии, симметрии.
3. Процесс роста кристаллов
4. Монокристаллы и дендритные образования
5. Промышленное получение кристаллов
6. Применение кристаллов
7. Закон постоянства углов и закон Гаюи
8. Устройство прикладного и отражательного гониометров

## ЛИТЕРАТУРА

1. Материаловедение и технология конструкционных материалов: учебник для студ. высш. учеб. заведений / [В.Б.Арзамасов, А.Н.Волчков, В.А.Головин и др.]; под ред. В.Б.Арзамасова, А.А.Черепихина. – 3-6 изд., стер. – М.: Издательский центр «Академия», 2011. – 448 с. ISBN 978-5-7695-8359-9
2. Материаловедение в машиностроении: учебник для бакалавров / А.М.Адаскин, Ю.Е.Седов, А.К.Онегина, В.Н.Климов. – М.: Издательство Юрайт, 2012. – 535 с. – Серия : Бакалавр. Углубленный курс. ISBN 978-5-9916-1654-6
3. Материаловедение и технология конструкционных материалов: Учеб. для вузов / С.Н.Колесов, И.С.Колесов. - М.: Высш. шк., 2004. - 519 с. ISBN5-06-004412-2

## Лабораторная работа №2

### **Методы изучения пористых композиционных материалов**

Цель работы: ознакомиться с различными пористыми материалами и технологией их изготовления. Определить водопоглощение полимерных, композиционных и стеклокерамических материалов и сделать сравнительный анализ полученных результатов.

Приборы и принадлежности: Электронные весы 1 кл. точности, химический стакан, фильтровальная бумага, электрическая плитка, штангельциркуль.

Подготовка к выполнению лабораторной работы: ознакомиться с правилами техники безопасности при работе с химическими реактивами; освоить правила и технику безопасной работы с электрической плиткой (см. инструкцию!).

### **Теоретическая часть**

Все материалы в большей или меньшей степени обладают **водопоглощением**, т.е. способностью поглощать в себя влагу из окружающей среды, и **влагопроницаемостью**, т.е. способностью пропускать сквозь себя воду. Атмосферный воздух всегда содержит некоторое количество водяного пара.

На водопоглощение материала существенное влияние оказывает его структура и химическая природа. Большую роль играют наличие и размер капиллярных промежутков внутри материала, в которые

проникает влага. Сильнопористые материалы, в частности волокнистые, обладают большим водопоглощением. Определение водопоглощения по увеличению массы увлажняемого образца дает некоторое представление о способности материала поглощать влагу.

Любой пористый конструкционный материал (металлический, керамический, стеклокерамический или полимерный) - это, как правило, сочетание твердого вещества с пустотами - порами. Объем пор, их размеры и характер распределения оказывают значительное влияние на ряд свойств изделий и материалов. Так, например, механическая прочность керамики зависит не только от общей пористости, но и от размера пор, равномерности их распределения. Бесспорно, что с увеличением пористости прочность керамики уменьшается за счет увеличения дефектности структуры и снижения прочности связей.

Установлено, что объем пор, заполненных водой, определяет морозостойкость изделий; количество, размер и характер распределения пор во многом определяют шлакоустойчивость футеровки печей; пористость влияет на теплопроводность материалов.

Поры в материалах имеют разнообразную форму, очертания, могут быть неравномерно распределены по объему, поэтому полную характеристику пористости получить чрезвычайно трудно, даже при использовании современных поромеров. Несмотря на разнообразие форм, поры можно подразделить на:

1. **Закрытые поры** - недоступные для проникновения в них

жидкости и газа.

2. **Открытые** - поры, доступные для проникновения, которые, в свою очередь делятся на:

1) **тупиковые** - поры, заполняемые жидкостью и газом, открытые с одной стороны;

2) **каналообразующие** - открытые с обоих концов поры, создающие поровые каналы.

Влагопроницаемость материала обусловлена, прежде всего, каналообразующими порами при наличии на их открытых концах перепадов давления. Пористость и проницаемость - важные характеристики текстуры для всех типов технических материалов.

Поскольку прямые методы измерения пористости материалов чрезвычайно сложны, то этот показатель часто оценивается путем определения других свойств, непосредственно зависящих от пористости. К таким показателям относится плотность материала и водопоглощение.

Ознакомимся с некоторыми определениями.

**Истинная плотность** - отношение массы материала к его объему без учета пор.

**Кажущаяся плотность** - это отношение массы тела ко всему занятому им объему, включая поры.

**Относительная плотность** - отношение кажущейся плотности к истинной плотности. Она представляет объемную долю твердого вещества в материале.

**Водопоглощение** - это отношение массы воды, поглощенной

материалом при полном насыщении, к массе сухого образца (выражают в процентах).

Измерив вышеуказанные характеристики, можно оценить общую, открытую и закрытую пористость керамики.

**Истинная (общая) пористость** - суммарный объем всех открытых и закрытых пор, выраженный в % к общему объему материала. Эта величина обозначается  $P_{И}$  и численно равна сумме закрытой и открытой пористости.

**Кажущаяся (открытая) пористость** - это отношение объема всех открытых пор тела (заполняемых водой при кипячении) ко всему объему материала, включая объем всех пор. Величину обозначают  $P_{О}$  и выражают в %.

**Закрытая пористость** - это отношение объема всех замкнутых пор тела к его объему, включая объем всех пор, обозначают ее через  $P_{З}$  и выражают в %.

### **Водопоглощение полимерных материалов**

В общем случае процесс поглощения влаги полимером начинается с набухания и сопровождается увеличением объема и потерей механических и диэлектрических свойств. Вначале, когда молекулы воды, проникая в полимеры, заполняют пустоты и поры, процесс набухания не вызывает значительного изменения общего объема и свойств. По мере развития процесса начинают разрушаться более слабые межмолекулярные связи, а затем разрушаются химические связи.

При невысоких температурах и небольшом времени контакта



воды с полимером набухание имеет ограниченный характер и распространяется на небольшую глубину. Однако это тоже приведет к некоторому изменению физико-механических свойств. Влияние контакта полимерного материала с водой будет сказываться в большей степени на свойствах, обусловленных состоянием поверхности материала, а именно на твердости, сопротивлении изгибу и удельном поверхностном электрическом сопротивлении, измерение которого позволяет точнее определить изменение стабильности полимеров.

В композиционных материалах, которыми и являются пластмассы, водостойкость определяется как природой полимера, так и наполнителя.

**Пластмассы** - это неметаллические материалы на основе природных или синтетических высокомолекулярных соединений (смолы, полимеров).

Природными смолами являются вещества биологического происхождения (канифоль, битум, шеллак, янтарь), которые нашли применение как электрорадиоматериалы для изготовления компаундов, пропиточных и покрывных лаков.

Синтетическими смолами являются полимеры, получаемые химическими реакциями полимеризации или поликонденсации. **Полимеризацией** называется реакция взаимного соединения мономеров за счет двойных связей. Полимеризация приводит к образованию высокомолекулярного соединения (полимера). При поликонденсации, кроме полимера, образуются побочные продукты.

Своеобразие свойств полимеров обусловлено их структурой. Различают следующие типы полимерных структур (рис. 1): линейную (а), линейно-разветвленную (б), лестничную (в) и пространственную (г) с громоздкими молекулярными группами.

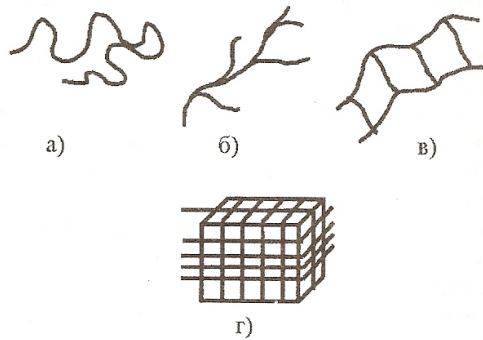


Рисунок 1 - Типы структур полимеров

### Классификация пластмасс

Пластмассы можно классифицировать по различным признакам, например, по составу, отношению к нагреванию и растворителям и т.д.

**По составу** пластмассы делятся на:

- 1) ненаполненные. Представляют собой смолу в чистом виде.
- 2) наполненные (композиционные). Содержат, кроме смолы, наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, отвердители и специальные добавки.

**Наполнители** добавляют в количестве 40-70% (по массе) для повышения механических свойств, уменьшения усадки и снижения стоимости материала (стоимость наполнителя ниже, чем стоимость смолы). Однако наполнитель повышает гигроскопичность пластмасс и ухудшает электрические характеристики.

**Пластификаторы** (глицерин, касторовое или парафиновое масло) вводят в количестве 10-20% для уменьшения хрупкости и улучшения формуемости.

**Стабилизаторы** (сажа, сернистые соединения, фенолы) вводят в количестве нескольких процентов для замедления старения, что стабилизирует свойства и удлиняет срок эксплуатации. Старение - самопроизвольное необратимое изменение важнейших эксплуатационных характеристик материала в процессе эксплуатации и хранения, происходящее в результате сложных физико-химических процессов.

**Отвердители** вводят также в количестве нескольких процентов для соединения полимерных молекул химическими связями.

**Специальные добавки** - смазки, красители, вещества для уменьшения статических зарядов, для уменьшения горючести, для защиты от плесени.

При изготовлении поро- и пенопластов добавляются порообразователи - вещества, которые при нагреве размягчаются, выделяя большое количество газов, вспенивающих смолу.

**По отношению к нагреванию** и растворителям пластмассы делятся на термопластичные и термореактивные.

**Термопластичные полимеры** (термопласты) – полимеры, которые могут многократно размягчаться при нагреве и твердеть при охлаждении без изменения свойств. В этих полимерах между молекулами действуют слабые силы Ван-дер-Ваальса, и нет химических связей. Термопласты обладают также растворимостью в

растворителях.

**Терморреактивные полимеры** (реактопласты) при нагревании до определенной температуры расплавляются, в них происходят химические реакции, а затем они при охлаждении твердеют (как говорят, «запекаются»), превращаясь в жесткое, неплавящееся и нерастворимое вещество. В этом случае, наряду со слабыми силами Ван-дер-Ваальса, действуют прочные химические связи между молекулами, называемые поперечными. Их возникновение и составляет суть процесса отверждения полимера.

**По убывающему влиянию наполнителя** пластмассы разделяют на следующие виды:

- 1) **с листовым наполнителем** (гетинакс, текстолит, стеклотекстолит, древесно-слоистый пластик);
- 2) **с волокнистым наполнителем** (волокнит, асболокнит, стекловолокнит);
- 3) **с порошковым наполнителем** (фенопласты, аминопласты, эпоксидные пресс-порошки);
- 4) **без наполнителя** (полиэтилен, полистирол);
- 5) **с газоздушным наполнителем** (пенопласты).

**Гетинакс** состоит из двух или более слоев прочной нагревостойкой пропиточной бумаги, обработанной терморреактивной фенолформальдегидной смолой резольного типа (бакелитом). С целью повышения нагревостойкости в некоторые марки гетинакса дополнительно вводят кремнийорганические вещества, а для повышения клеящей способности - эпоксидные смолы. Гетинакс - дешевый

материал, используемый в радиоэлектронной аппаратуре для изготовления различного рода плоских электроизоляционных деталей и оснований печатных плат.

Нагревостойкость гетинакса  $135^{\circ}\text{C}$ . Недостатки: легкость расслаивания вдоль листов наполнителя, гигроскопичность (это ухудшает электроизоляционные свойства). Для защиты от влаги поверхность покрывают лаками.

**Текстолит** - прессованный материал на основе листов хлопчатобумажной ткани, пропитанной, как и гетинакс, бакелитом. Он легче обрабатывается, чем гетинакс, имеет более высокие водостойкость, прочность при сжатии и ударную вязкость. Текстолит дороже гетинакса в 5-6 раз. Нагревостойкость  $150^{\circ}\text{C}$ .

**Стеклотекстолит** - материал, состоящий из двух или более слоев бесщелочной стеклоткани, пропитанной различными терморреактивными смолами.

Стеклотекстолит, по сравнению с гетинаксом и текстолитом, обладает повышенной влагостойкостью, нагревостойкостью и лучшими электрическими и механическими параметрами, но хуже обрабатывается механически. Стеклотекстолит имеет хорошую демпфирующую способность (способность гасить вибрации) и превосходит в этом отношении стали, сплавы титана. По тепловому расширению он близок к сталям. Нагревостойкость  $185^{\circ}\text{C}$ . Стеклотекстолит находит широкое применение, так как в нем сочетаются малый вес, высокая прочность, нагревостойкость и хорошие электрические свойства.

**Древесно-слоистый пластик** - материал с наполнителем в виде опилок или шпона.

**Листовые фольгированные пластмассы** имеют специальное назначение и применяются для изготовления плат с печатным монтажом. Они представляют собой слоистую пластмассу, облицованную с одной или двух сторон медной фольгой, полученной электролитическим путем.

Такой способ получения фольги обеспечивает однородный состав и шероховатую поверхность с одной стороны, что улучшает сцепление фольги с диэлектриком при склеивании. Композиционные пластмассы с наполнителем в виде хлопчатобумажных волокон и тканей, а также на основе древесных материалов могут иметь высокое водопоглощение за счет наполнителя. Согласно ГОСТу 4650-73, водопоглощение полимерных материалов определяется при нахождении образца в воде в течение 24 ч при комнатной температуре (либо при кипячении в течение 30 мин).

В таблице 1 представлены значения водопоглощения в различных видах пластмасс.

Таблица 1

№ п/п	Виды пластмассы	Водопоглощение, В, %
1.	Полиэтилен	0,01
2.	Полистирол	0,05
3.	Фторопласт-4	0
4.	Органическое стекло	0,3
5.	Полиуретан	0,1-0,2
6.	Текстолит	1,5
7.	Гетинакс	1,0-2,5

### Свойства пластмасс

1. Малая плотность. Большинство пластмасс имеют плотность от 0,9 до 1,5 т/м<sup>3</sup>, самые легкие - полиэтилен и полистирол, а самый тяжелый - фторопласт.

2. Пластмассы устойчивы к долговременному действию промышленных агрессивных сред и применяются для изготовления защитных покрытий на металлы. Пластмассы не подвержены электрохимической коррозии. Есть пластмассы, стойкие к действию концентрированных кислот и щелочей. Большинство пластмасс безвредны в санитарном отношении.

3. Под действием окружающей среды пластмассы медленно стареют, то есть необратимо изменяют свои свойства.

4. Большинство полимеров может длительно работать лишь при температурах ниже 100°С. Выше этой температуры, как правило, происходит быстрое старение материала.

5. Высокие теплоизоляционные свойства. Пластмассы плохо проводят тепло, сильно расширяются при нагреве и имеют значительную теплоемкость. Теплопроводность пластмасс в сотни раз меньше, чем у металлов. Наименьшую теплопроводность имеют пористые пластмассы. Коэффициент теплового расширения полимеров в 10-30 раз больше, чем у металлов.

6. Механические свойства широкого диапазона. Пластмассы характеризуются вязкоупругим поведением полимеров под нагрузкой. Деформация полимера - это сумма упругой, высокоэластичной и

вязкотекучей деформаций. Пластмассы имеют низкие модули упругости (малую жесткость), хуже сопротивляются растяжению, чем сжатию, хорошо сопротивляются усталости.

7. Хорошие технологические свойства. Пластмассы технологичны, т.е. просты в изготовлении, коэффициент использования высок (безотходные технологии).

### **Пористые керамические и стеклокерамические материалы**

Керамическая технология предусматривает следующие основные этапы:

- 1) получение исходных порошков,
- 2) консолидация порошков, т.е. изготовление компактных материалов;
- 3) обработка и контроль изделий.

При производстве высококачественной керамики с высокой однородностью структуры используют порошки исходных материалов с размером частиц до 1 мкм.

Измельчение производится механическим путем с помощью мельющих тел, а также путем распыления измельчаемого материала в жидком состоянии, осаждением на холодных поверхностях из парогазовой фазы и другими методами. Для сверхтонкого помола (частицы менее 1 мкм) наиболее перспективны вибрационные мельницы.

Консолидация керамических материалов состоит из процессов формования и спекания. Различают три основные группы методов формования.



1. Прессование под действием сжимающего давления, при котором происходит уплотнение порошка за счет уменьшения пористости.

2. Пластичное формование выдавливанием прутков и труб через мундштук (экструзия) формовочных масс с пластификаторами, увеличивающими их текучесть.

3. Шликерное литье для изготовления тонкостенных изделий любой формы, в котором для формования используют жидкие суспензии порошков.

При спекании отдельные частицы порошков превращаются в монолит и формируются окончательные свойства керамики. Процесс спекания сопровождается уменьшением пористости и усадкой. Применяются печи для спекания при атмосферном давлении, установки горячего изостатического прессования, прессы горячего прессования. Температура спекания может составлять до 2000-2200°C.

Обработка керамики и контроль являются основными составляющими в балансе стоимости керамических изделий. По некоторым данным, стоимость исходных материалов и консолидации составляет лишь 11% (для металлов 43%), в то время как на обработку приходится 38% (для металлов 43%), а на контроль 51% (для металлов 14%). К основным методам обработки керамики относятся термообработка и размерная обработка поверхности. Термообработка керамики производится с целью кристаллизации межзеренной стеклофазы. При этом на 20-30% повышается твердость

и вязкость разрушения материала.

Большинство керамических материалов с трудом поддается механической обработке. Поэтому основным условием керамической технологии является получение при консолидации практически готовых изделий. Для доводки поверхностей керамических изделий применяют абразивную обработку алмазными кругами, электрохимическую, ультразвуковую и лазерную обработку.

Для контроля керамических деталей чаще всего используют рентгеновскую и ультразвуковую дефектоскопию.

Пористые керамические и стеклокерамические материалы используются в качестве фильтров различного назначения. Широко их применение в области медицины в качестве имплантатов, т.к. их химический и фазовый состав гарантирует высокую биосовместимость с человеческим организмом. Наличие контролируемой пористости обеспечивает хорошее срастание тканей с имплантатом и отсутствие коррозии.

Пористое пеностекло имеет малую плотность, низкую теплопроводность, высокое звукопоглощение за счет введения в стекольную массу газотвердых веществ с последующим вспениванием.

Для оценки пористости керамических и стеклокерамических материалов применяются различные методы (порометры газовые и жидкостные, капиллярная дефектоскопия и др.).

## **Пористые металлические материалы**

Для изготовления фильтрующих элементов обычно применяют ткани, керамику, а также сетчатые фильтры из различных материалов. Их недостатками являются низкая коррозионная стойкость, недостаточная механическая прочность, низкая термостойкость и жаропрочность. В большинстве случаев они не допускают высоких перепадов давлений и с трудом поддаются регенерации.

Высокопористые порошковые металлические материалы, благодаря жесткому пространственному каркасу, имеют более высокую прочность. Они выдерживают резкие колебания температур, легко обрабатываются, свариваются и паяются. Вследствие высокой пористости они имеют хорошую проницаемость для жидкостей и газов при достаточно тонкой фильтрации (до 30 мкм). Эти материалы легко регенерируются, и при этом почти полностью восстанавливают свои первоначальные свойства. Они не засоряют фильтрующиеся жидкости или газы материалами фильтра.

Технология изготовления металлических пористых элементов зависит от формы и размеров. Фильтры небольших размеров изготавливают спеканием свободно засыпанного порошка. Для более крупных фильтров применяют холодное прессование и последующее спекание. Для получения тонких пористых лент применяют прокатку.

## Экспериментальная часть

### Задание 1

#### Определение водопоглощения полимерных материалов

1.1. Взвесить образцы полимерных материалов до испытания (масса  $m_1$ ).

1.2. Образцы поместить в химический стакан с водой, довести до кипения и выдержать при температуре кипения 30 мин.

1.3. Извлечь образцы из химического стакана, промокнуть фильтровальной бумагой и взвесить (масса  $m_2$ ).

1.4. Результаты измерений занести в таблицу 2.

1.5. Определить водопоглощение каждого образца по формуле:

$$B = ((m_2 - m_1) / m_1) \cdot 100, \quad (1)$$

где  $m_1$  - масса образца до испытания,  $m_2$  - масса образца после испытания.

Таблица 2

Результаты измерений водопоглощения полимерных материалов

№ п/п	Наименование материала	Масса образца до испытания, $m_1$ , г	Масса образца после испытания, $m_2$ , г	Водопоглощение образца, B, %
1.	Текстолит малослойный			
2.	Текстолит многослойный			
3.	Стеклотекстолит			
4.	Гетинакс			
5.	Древесно-слоистый пластик			

## Задание 2

### Определение водопоглощения и открытой пористости стеклокерамических материалов

2.1. Взвесить образцы стеклокерамических материалов. Определить размеры образцов, необходимые для вычисления объема, с помощью штангельциркуля.

2.2. Поместить образцы в химический стакан, довести до кипения и выдержать при температуре кипения 60 мин.

2.3. Извлечь образцы из химического стакана, взвесить.

**Внимание!** Образцы не следует тщательно промокать, т.к. из относительно крупных нор удалится вода.

2.4. Определить водопоглощение каждого образца по формуле (1).

2.5. Определить кажущуюся плотность образцов, используя формулу (2):

$$\rho_K = \frac{m_1}{V}, \quad (2)$$

где  $V$  - объем образца до испытания.

2.6. Вычислить кажущуюся (открытую) пористость  $\Pi_0$ :

$$\Pi_0 = V \cdot \frac{\rho_K}{\rho_{H_2O}}$$

2.7. Результаты вычислений занести в таблицу 3.

Таблица 3

Результаты измерений водопоглощения и открытой пористости  
стеклокерамических материалов

№ п/п	Наименование материала	Масса образца до испытания, $m_1$ , г	Масса образца после испытания, $m_2$ , г	Водо- поглощение образца, В, %
1.	Стеклокерамические образцы			
2.	Техническая керамика			
3.	Керамические фильтры			

### Задание 3

По экспериментальным результатам провести сравнительный анализ и сформулировать выводы.

### Контрольные вопросы

1. Классификация пластмасс
2. Классификация пор в материалах
3. Водопоглощение полимерных материалов
4. Свойства пластмасс

### Библиографический список

1. Материаловедение и технология конструкционных материалов: учебник для студ. высш. учеб. заведений / [В.Б.Арзамасов, А.Н.Волчков, В.А.Головин и др.]; под ред. В.Б.Арзамасова, А.А.Черепихина. – 3-6 изд., стер. – М.: Издательский

центр «Академия», 2011. – 448 с. ISBN 978-5-7695-8359-9

2. Материаловедение в машиностроении: учебник для бакалавров / А.М.Адаскин, Ю.Е.Седов, А.К.Онегина, В.Н.Климов. – М.: Издательство Юрайт, 2012. – 535 с. – Серия : Бакалавр. Углубленный курс. ISBN 978-5-9916-1654-6

3. Материаловедение и технология конструкционных материалов: Учеб. для вузов / С.Н.Колесов, И.С.Колесов. - М.: Высш. шк., 2004. - 519 с. ISBN5-06-004412-2

### Лабораторная работа №3

#### **Анализ распределения наночастиц магнитной жидкости на основе данных просвечивающей электронной микроскопии**

**Цель работы:** анализ распределения наночастиц магнитной жидкости на основе данных просвечивающей электронной микроскопии.

**Приборы и принадлежности:** снимки образцов магнитной жидкости, полученные на просвечивающем электронном микроскопе JEM 2100, программа Digimizer для определения дисперсного состава.

#### ***Краткое изложение теоретического материала***

Жидкие ферромагнетики — магнитные жидкости (МЖ) — представляют собой коллоидные растворы различных ферро - или ферри-магнитных веществ в обычных жидкостях.

При получении МЖ решается одна из важнейших задач коллоидной химии — получение наночастиц твердого материала и диспергирование его в жидкости-носителе. Дисперсные частицы МЖ обычно имеют размер порядка 10 нм, что обеспечивает их однодоменность и наличие собственного магнитного момента, величина которого зависит от диаметра частицы и используемого магнитного материала.

Методика получения стабилизированного коллоидного раствора магнетита впервые была предложена в работе, а в настоящее время синтезированы МЖ на порядок превосходящие по своим магнитным свойствам золи.

Дисперсной фазой в МЖ являются металлические частицы или частицы феррита, чаще всего используется магнетит, широко приме-



няемый в различных областях техники. В качестве несущих сред берутся различные немагнитные жидкости: вода, керосин, толуол, парафин, кремнийорганические жидкости. В качестве стабилизатора могут быть использованы жирные кислоты с числом углеродных атомов  $C_8-C_{20}$ , хотя на практике используется почти исключительно олеиновая кислота. Стабилизатор препятствует слипанию частиц в агрегаты, создавая на поверхности частиц защитные оболочки, благодаря чему достигается агрегативная устойчивость коллоидов. При этом важную роль в защитном действии играют прочность и жесткость защитных слоев, а также способ, которым они присоединены к коллоидным частицам.

### **Характеристика просвечивающего электронного микроскопа**

В исследованиях новых материалов и нанообъектов важную роль играет просвечивающая электронная микроскопия. Электронный микроскоп JEM-2100, являющийся последней моделью 200 кВ-микроскопов фирмы JEOL, сочетает высокие электронно-оптические параметры, разнообразные методические возможности получения и вывода информации, эффективность и удобство работы. Микроскоп оборудован LaB<sub>6</sub> катодом повышенной яркости, цифровым сканирующим устройством, устройством изменения угла сходимости электронного пучка для выполнения исследований методом сходящегося пучка, гониометром с пьезоконтролем положения объекта на атомном уровне. Конструкция микроскопа обладает повышенной виброустойчивостью. Вывод изображений осуществляется как на флуорес-

центный экран, так и на монитор с помощью CCD камеры высокого разрешения и с увеличенным полем зрения. В управлении многофункциональной электронно-оптической системой прибора и вывода изображения используется операционная система WINDOWS.



Рисунок 1 - Внешний вид электронного микроскопа JEM-2100

**Виды выполняемых анализов:**

Светлопольные и темнопольные изображения тонких объектов  
“на просвет”;

Изображения прямого разрешения кристаллической решетки;

Изображения в растровом режиме;

Изображения в сходящемся пучке.

### Объекты исследования

Микроскоп предназначен для исследования реальной структуры тонких сечений массивных объектов, порошкообразных, пленочных и других объектов, изучаемых в физике твердого тела, материаловедении, биологии. Среди них – углеродные наноматериалы (нанотрубки, фуллерены), неорганические нанопорошки и пленки, высокотемпературные сверхпроводники, материалы оптоэлектроники и др.

Табл. 1

### Технические характеристики

Ускоряющее напряжение		80, 100, 120, 160, 200 кВ
Разрешение по точкам		0.19 нм
Разрешение по решетке		0.14 нм
Коэффициент сферической аберрации		1.1 мм
Диаметр пятна	в просвечивающем режиме	20 – 200 нм
	в режиме сходящегося пучка	0.5 – 25 нм
Увеличение	в режиме низкого увеличения	×50 – 6 000
	в режиме увеличения	×2 000 – 1 500 000
	в растровом режиме	×8 000 – 800 000
Углы наклона образца X/Y		±25°/±25°
Размеры матрицы CCD камеры		24 мм × 36 мм (4032 × 2688 pixel)

### Подготовка образцов

Реплики готовились следующим образом: исходная МЖ разбавлялась до концентрации 0,1 %, полученный раствор наносился на медную подложку, помещенную на салфетку и высушивался в естественных условиях в течение нескольких часов. Далее выбирались

участки образца, представляющие монослой наночастиц МЖ, имеющих четкие границы.

Пример изображения, полученный на просвечивающем электронном микроскопе

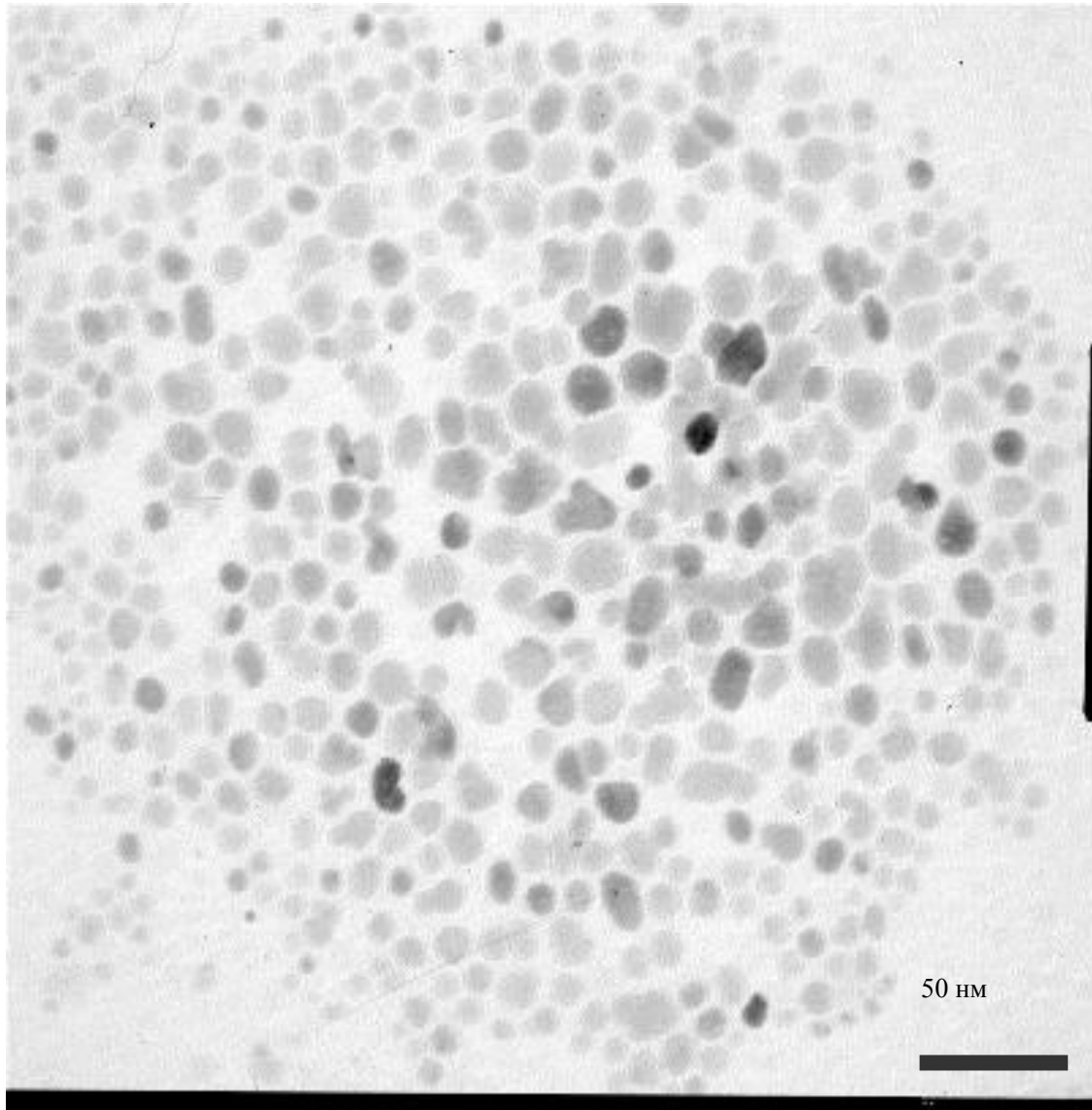


Рисунок 2 - Снимок МЖ, полученный ПЭМ.

### *Задание*

1. Получить от преподавателя изображение МЖ, полученной методом просвечивающей электронной микроскопии.

2. Запустить программу Digimaizer с рабочего стола.
3. С помощью вкладки File-> Open Image открыть изображение, выданное преподавателем.
4. Настроить яркость и контрастность изображения с помощью соответствующих кнопок на панели инструментов.
5. Увеличить изображение реперного отрезка (правый нижний угол) с помощью кнопок Zoom на панели инструментов.
6. Выбрать инструмент Unit и отметить левую и правую точку реперного отрезка. В появившемся окне написать длину реперного отрезка, указанную на фотографии, и выбрать единицы измерения (нанометры).
7. Выбрать инструмент Length, заблокировать его с помощью команды Lock. Отметить левую и правую точку частицы по наиболее протяженному размеру.
8. Таким образом обработать массив частиц на снимке. Число указывается преподавателем.
9. После завершения обработки сохранить проект File-> Save As в папку, указанную преподавателем.
10. По данным статистической обработки (окно Statistics в левом нижнем углу) заполнить таблицу 2.

Таблица 2

Число измерений	Математическое ожидание	Среднеквадратичное отклонение	Мин. значение	Макс. значение

11. Результаты обработки экспортировать в формат MS Excel с помощью команды File -> Measurement List -> Export
12. На основе полученных данных построить в MS Excel столбчатую диаграмму пример приведен на рисунке 3.
13. На полученный график добавить данные распределения частиц по размерам, полученные в лабораторной работе №1.
14. Произвести сравнение имеющихся данных
15. Сделать выводы.

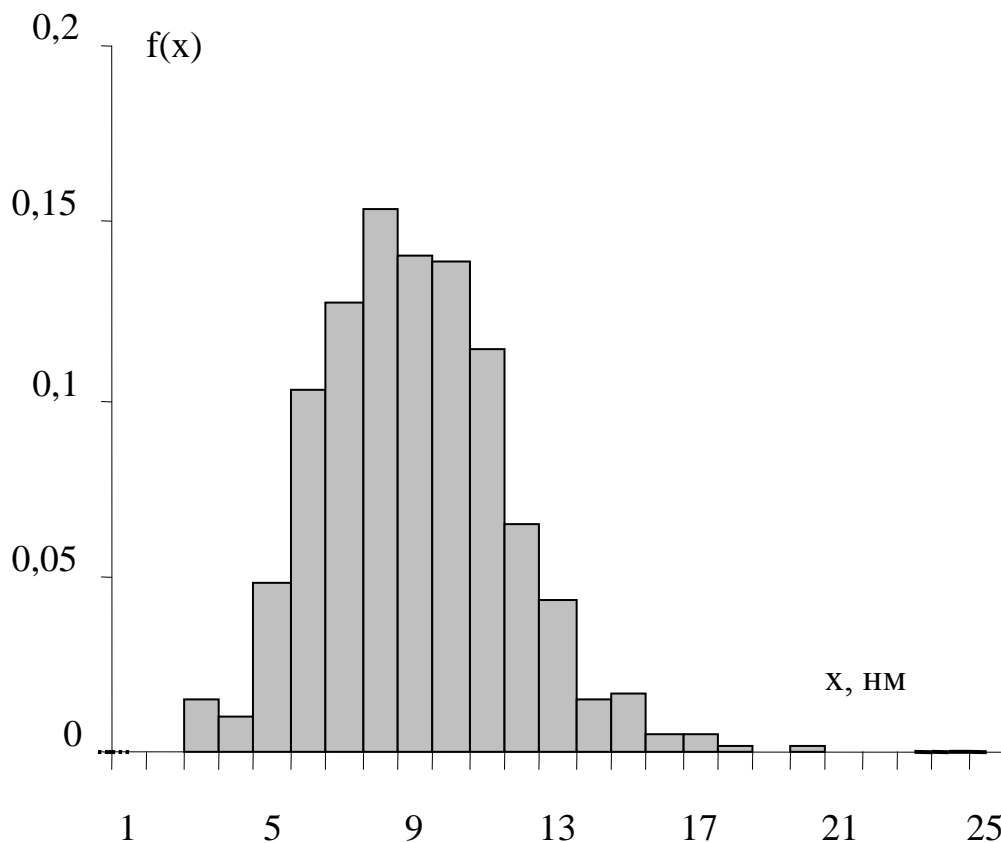


Рисунок 3 - Результаты статистической обработки данных просвечивающей электронной микроскопии МЖ.

## Контрольные вопросы для защиты работы

1. К каким системам относятся наноидперсные магнитные жидкости?
2. Опишите физические свойства магнитных жидкостей.
3. Приведите примеры других материалов с управляемыми физическими свойствами.
4. Опишите принцип работы просвечивающего электронного микроскопа.
5. Каким образом осуществляется пробоподготовка образцов?
6. Возможно ли изучение жидких образцов с помощью просвечивающей электронной микроскопии?
7. Какие структурные параметры влияют на физические свойства магнитной жидкости?
8. Опишите механизм определения структурных параметров с помощью просвечивающей электронной микроскопии.
9. Опишите другие варианты наномасштабных методов исследования, позволяющие получить информацию о структуре нанодисперсного коллоида.

**Литература для подготовки к ответам  
на контрольные вопросы**

1. Ряполов, П. А. Исследование структурных параметров нанодисперсных магнитных жидкостей [Текст] / П. А. Ряполов // Научные ведомости БелГУ - №11 (106) – 2011 - С. 146-151
2. Акустические свойства нанодисперсных магнитных жидкостей  
Полунин В.М. М:Физматлит, 2012 год, 384 стр. ISBN: 978-5-9221-1376-2
3. Суздалев И.П. Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. 2013. Твердый переплет. 592 с. ISBN 978-5-397-03389-3
4. Гусев А.И Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии // Изд. 2. М:Физматлит, 2009 год, 416 с ISBN: 978-5-9221-0582-8



**Лабораторная работа № 4**  
**Определение структурных параметров нанодисперсной магнитной жидкости с помощью магнитогранулометрического анализа**

**Цель работы:** Определение структурных параметров нанодисперсной магнитной жидкости с помощью магнитогранулометрического анализа.

**Приборы и принадлежности:** установка для магнитогранулометрического анализа в составе: электромагнит ФЛ-1, источник питания Matrix-MPS-60; измерительная система для определения намагниченности баллистическим методом; микровеберметр.

***Краткое изложение теоретического материала***

Наиболее простым способом изучения физических параметров наночастиц магнитной жидкости (МЖ) является магнитогранулометрический анализ (МГА). В статическом приближении полагают параллельными вектор намагниченности МЖ  $M$  и вектор напряженности магнитного поля в среде  $H$ . Связь между модулями  $M$  и  $H$  задается уравнением равновесного намагничивания. При малых и умеренных концентрациях МЖ диспергированные в ней магнитные наночастицы можно рассматривать как невзаимодействующие броуновские частицы, участвующие в хаотическом тепловом движении с энергией  $k_0 T$ . В результате совокупность данных частиц можно представить как газ и использовать для описания процесса его намагничивания теорию намагничивания парамагнитного газа. Эта теория приводит к закону намагничивания, описываемому функцией Ланжевена:

$$M_L H = nm_* L(\xi), \quad (1)$$

где  $L(\xi) = \text{cth}\xi - \frac{1}{\xi}$  - функция Ланжевена,  $\xi$  - параметр Ланжевена,  $n$  - числовая концентрация феррочастиц.

Намагниченность полидисперсного коллоида можно рассчитать как суперпозицию вкладов отдельных фракций:

$$M_L H = \sum_i m_i n_i L \xi = n \int_0^{\infty} m(x) f(x) L \xi dx,$$

где  $f(x)$  - функция распределения частиц МЖ по размерам,  $x$  - размер (диаметр) магнитного ядра наночастицы МЖ.

Во всех случаях, когда магнитный порошок приготовлен методами осаждения, размалывания, или электроконденсационным методом, распределение частиц по размерам оказывается широким и вполне удовлетворительно описывается гладкими функциями распределения, например, Гамма-распределением:

$$f(x) = \frac{x^\alpha \exp\left(-\frac{x}{x_0}\right)}{x_0^{\alpha+1} \Gamma(\alpha+1)}, \quad (2)$$

где  $\Gamma(\alpha+1)$  - гамма функция  $\Gamma(\alpha+1) = \int_0^{\infty} x^\alpha e^{-x} dx$ ,  $x_0$ ,  $\alpha$  - параметры распределения, задающие ширину распределения и характерный размер, которые подлежат экспериментальному определению.

Параметры Г-распределения  $x_0$ ,  $\alpha$  задаются уравнениями:

$$\frac{\alpha + 5}{\alpha + 2} = \frac{\langle m_*^3 \rangle - \alpha - 5}{\langle m_* \rangle^2}, \quad (3)$$

$$x_0^3 = \frac{6\langle m_* \rangle}{\pi M_S \alpha + 1 \quad \alpha + 2 \quad \alpha + 3}, \quad (4)$$

где  $\langle m_* \rangle$  - средний магнитный момент, а  $\langle m_*^2 \rangle$  - средний квадрат магнитного момента.

Согласно теории Ланжевена, в сильных полях, когда  $H \gg k_0 T / \mu_0 m_*$ , формула (1) примет вид:

$$M = M_S - \frac{M_S k_0 T}{\mu_0 \langle m_* \rangle H},$$

где  $M_S$  - намагниченность насыщения МЖ.

Последнее выражение можно представить в виде:

$$M = M_S - \operatorname{tg} \alpha \cdot H^{-1},$$

где  $\alpha$  - угол наклона прямолинейного участка кривой  $M H^{-1}$  при  $H \rightarrow \infty$ . Тогда  $\langle m_* \rangle$  можно найти из выражения:

$$\langle m_* \rangle = \frac{k_0 T M_S}{\mu_0 \cdot \operatorname{tg} \alpha}. \quad (5)$$

В слабых полях при разложении формулы Ланжевена в ряд Тейлора получим:

$$\lim_{\xi \rightarrow 0} M(\xi) = \frac{n \langle m_* \rangle \xi}{3}$$

В этом случае для среднего квадрата магнитного момента получаем:

$$\langle m_*^2 \rangle = \frac{3 k_0 T \chi}{\mu_0 M_S}. \quad (6)$$

Для получения кривой намагничивания используется баллистический метод. Исследуемая жидкость заливается в цилиндрическую

ампулу. Продольное намагничивание образцов проводится либо внутри соленоида, предварительно проградуированного по току, либо между полюсными наконечниками лабораторного электромагнита. Намагниченность или остаточная намагниченность определяются баллистическим методом по фиксации изменения магнитного потока, пронизывающего витки измерительной катушки при выдергивании из нее намагниченного образца.

В наиболее простом случае измеряется магнитный поток, пронизывающий витки катушки при включении или выключении внешнего магнитного поля с исследуемым образцом и без него –  $\Phi_M$  и  $\Phi_{MO}$ . В этом случае намагниченность рассчитывается по формуле

$$M = \frac{\Phi_M - \Phi_{MO}}{\mu_0 S N_K} \quad (7)$$

где  $S$  — площадь контура,  $N_K$  — количество витков в катушке,  $N$  — размагничивающий фактор. Изменение магнитного потока в измерительной катушке индуктивности (с образцом и без него) достигается и путем поворота ее на  $180^\circ$  вокруг оси, перпендикулярной к линиям напряженности магнитного поля.

Наибольшей чувствительностью характеризуется способ измерения, основанный на использовании системы из двух катушек индуктивности, включенных антипараллельно. В одну из катушек вставляется ампула с исследуемым образцом.

Блок-схема экспериментальной установки по измерению намагниченности магнитной жидкости данным методом представлена на рис. 2. Ампула 1 с образцом магнитной жидкости помещается внутри двух одинаковых катушек индуктивности 2 и 3, включенных в про-

тивоположном направлении и установленных на вращающемся штоке 4. Затем измерительная ячейка помещается между полюсами лабораторного электромагнита 5 и подключается к микровеберметру 6.

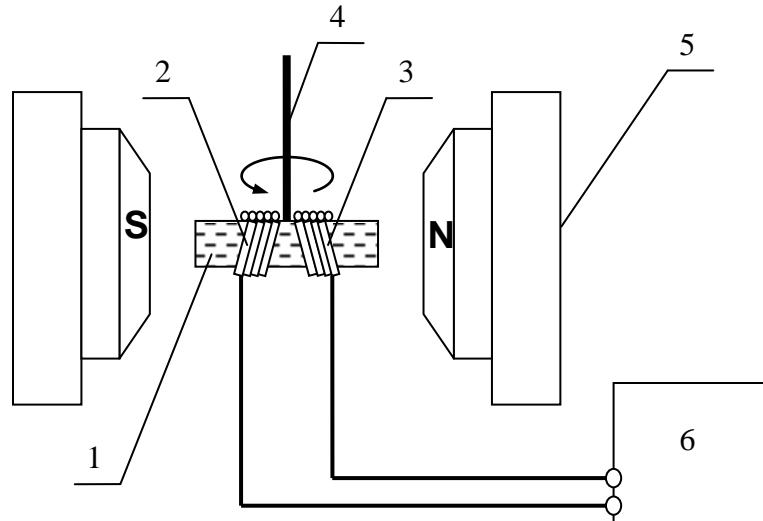


Рисунок 1 - Блок-схема установки для измерения намагниченности

При повороте штока ячейки на  $180^\circ$  наблюдается изменение магнитного потока:  $\Delta\Phi = \mu_0 \left( \overleftarrow{M} - \overrightarrow{M} \right) S = 2\mu_0 MS$ , где  $S = \pi d^2/4$ ,  $d$  – внутренний диаметр ампулы.

Намагниченность рассчитывается по формуле:

$$M = 2\Delta\Phi / \pi\mu_0 d^2 N_{K1} (1-N), \quad (7)$$

где  $N_{K1}$  – число витков в одной катушке.

В случае соблюдения условия  $d/l \ll 1$  размагничивающий фактор  $N \approx 0$ , а относительная погрешность измерений  $\varepsilon_M$ :

$$\varepsilon_M = \sqrt{\frac{\delta\Delta\Phi}{\Delta\Phi}^2 + \frac{\Delta d}{d}^2 + \frac{\Delta N_{K1}}{N_{K1}}^2} \quad (8)$$

не превышает 5%.

При расчетах постоянной измерительных катушек малых размеров может возникнуть необходимость учета поправки, связанной с

цилиндрической формой обмоточного провода и с конечностью его толщины:

$$\Delta S/S = 2r^2 / 9R^2, \quad (9)$$

где  $r$ ,  $R$  – радиусы сечений проводника и катушки.

### *Задание*

1. Включить приборы для прогрева согласно рекомендации преподавателя.
2. Получить образец магнитной жидкости от преподавателя. Залить его в измерительную кювету без образования воздушных пузырьков.
3. Поместить кювету с образцом в измерительную катушку. Проверить свободный ход измерительной системы.
4. Получить у преподавателя значения напряженности магнитного поля, для которых нужно определить величину намагниченности.
5. Настроить микровеберметр.
6. Измерить величину напряженности магнитного поля, вызванной остаточной намагниченностью полюсов электромагнита.
7. Провести измерение магнитного потока при повороте кюветы в прямом и обратном направлении.
8. Занести данные  $H$ ,  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$  в таблицу.

№ <sub>изм.</sub>	$H$	$\Phi_1$	$\Phi_2$	$M$

9. С помощью расчетной таблицы MS Excel определить зна-

чение намагниченности по формуле (7) для каждого измерения.

10. Построить график зависимости намагниченности от величины напряженности и ее обратной величины.
11. Определить величину намагниченности насыщения, средний магнитный момент, и средний квадрат магнитного момента по формулам (5) и (6).
12. С помощью расчетной таблицы MS Excel на основе формулы (2) построить распределение частиц по размерам.

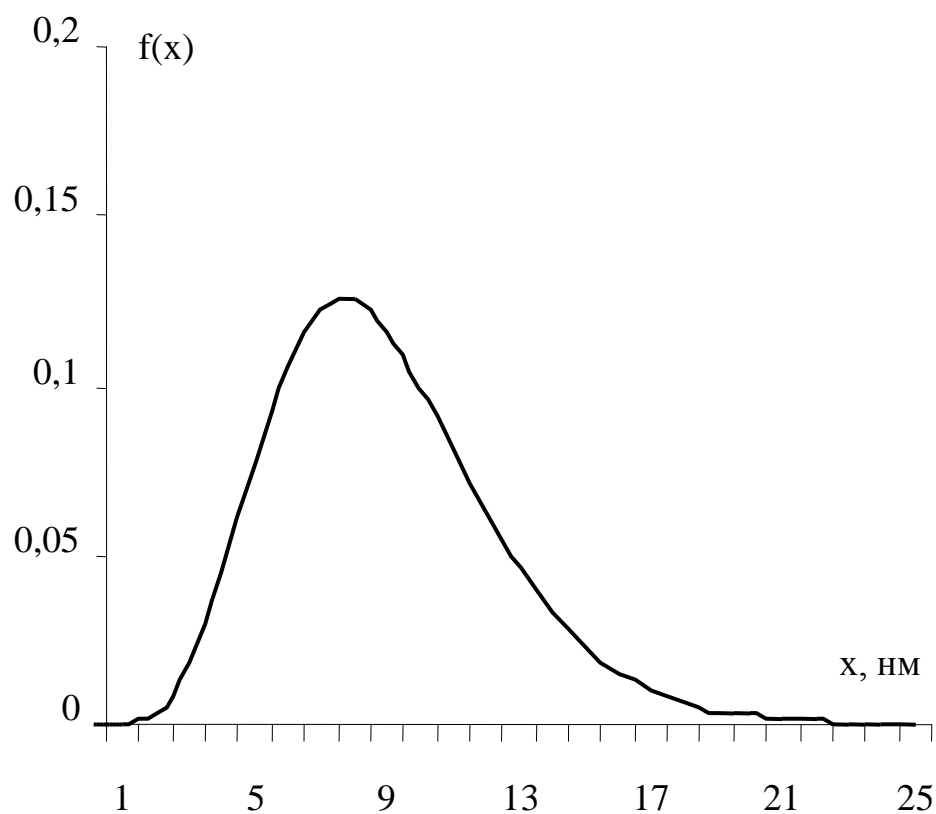


Рис. 3 Распределение частиц МЖ по размерам.

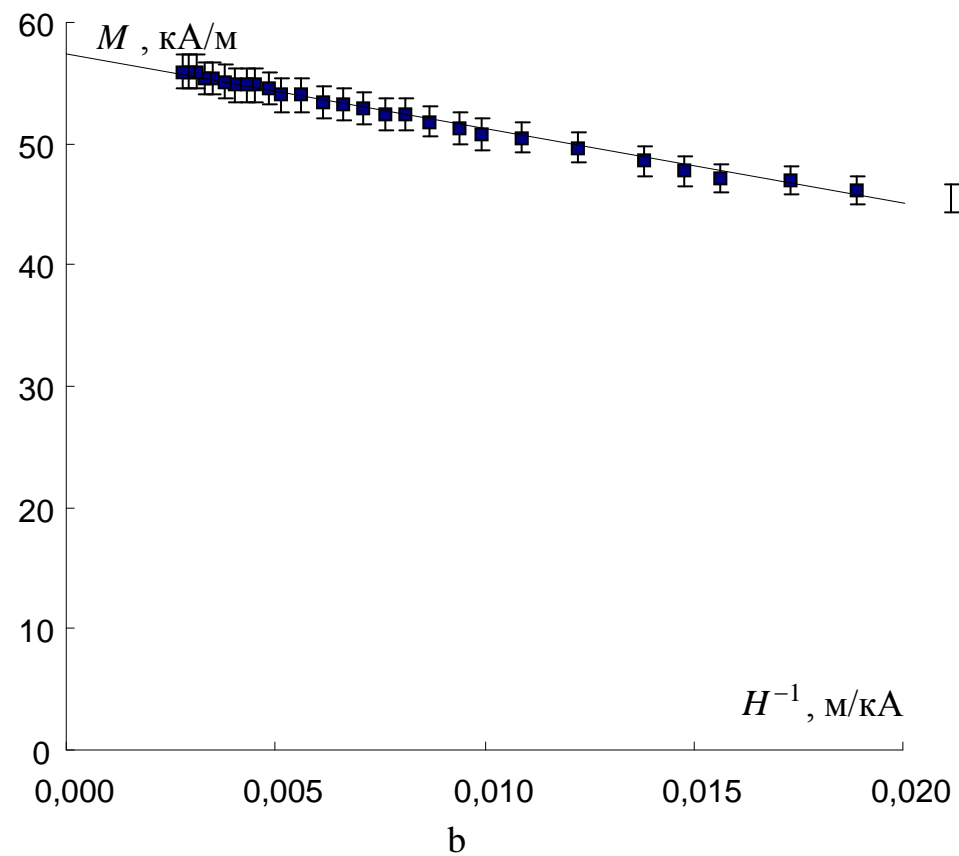
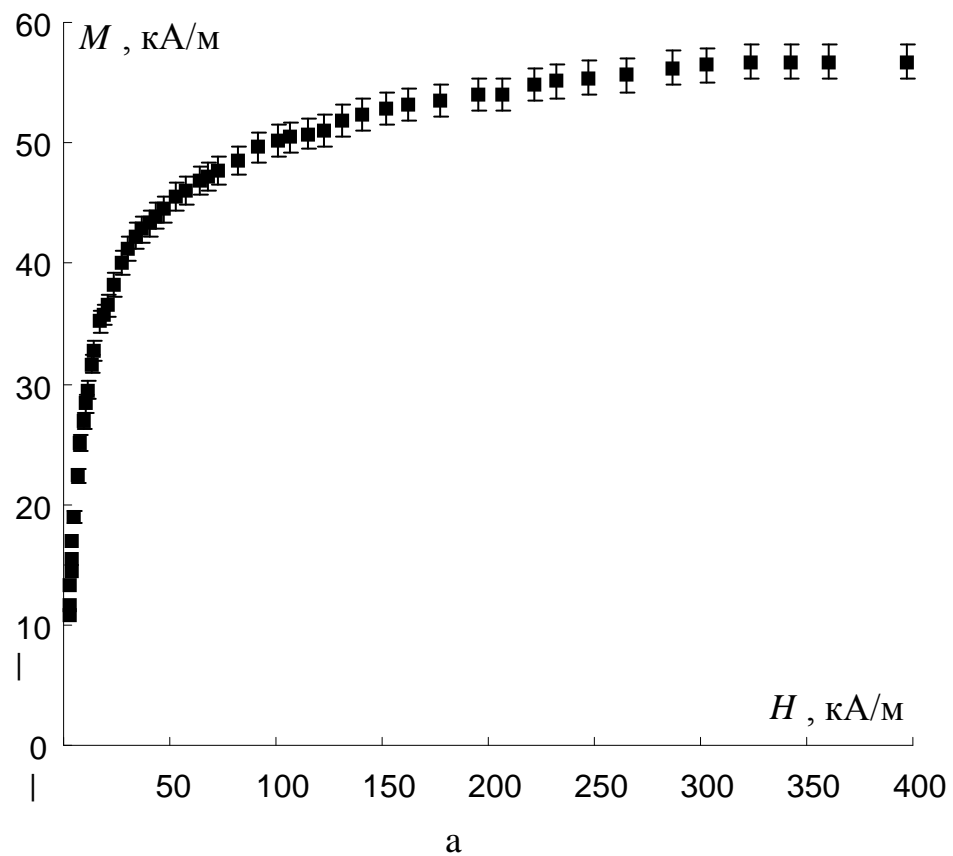


Рис. 2. Зависимости  $M$   $H$  (a) и  $M$   $H^{-1}$  (b)



### Контрольные вопросы теста для защиты работы

1. Напишите формулы закона Ланжевена для монодисперсной и полидисперсной систем.
2. Какой физический смысл несут намагниченность насыщения и начальная магнитная восприимчивость?
3. С помощью разложения в ряд Тейлора получите формулу для расчета параметров начального участка кривой Ланжевена при  $H \rightarrow 0$ .
4. С помощью разложения в ряд Тейлора получите формулу для расчета параметров начального участка кривой Ланжевена при  $H \rightarrow \infty$ .
5. Какие структурные параметры влияют на физические свойства магнитной жидкости?
6. Опишите механизм определения структурных параметров с помощью магнитогранулометрического анализа.
7. Какие еще варианты наномасштабных методов исследования позволят получить информацию о структуре нанодисперсного коллоида?

**Литература для подготовки к ответам  
на контрольные вопросы**

1. Ряполов, П. А. Исследование структурных параметров нанодисперсных магнитных жидкостей [Текст] / П. А. Ряполов // Научные ведомости БелГУ - №11 (106) – 2011 - С. 146-151
2. Акустические свойства нанодисперсных магнитных жидкостей Полунин В.М. М:Физматлит, 2012 год, 384 стр. ISBN: 978-5-9221-1376-2
3. Чечерников, В.И. Магнитные измерения [Текст] / В.И. Чечерников // М.: МГУ, 1969. – С. 387.

## Лабораторная работа № 5 №5

### Получение мономолекулярных слоев органических нерастворимых амфифильных веществ на границе раздела фаз «вода-воздух» на установке Ленгмюра-Блоджетт

**Цель работы:** получение навыков работы на установке Ленгмюра-Блоджетт, получение пленки стеариновой кислоты методом Ленгмюра-Блоджетт.

**Принадлежности:** установка Ленгмюра-Блоджетт; дистиллированная вода; амфифильное вещество - (HSt) стеариновая кислота  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ , гексан.

#### Теоретические сведения

Пленки Ленгмюра-Блоджетт находят применение в интегральной и нелинейной оптике, электронике, микролитографии, химическом катализе и биологии, а также являются перспективными при использовании композиций в виде чередующихся слоев различного состава или структуры.

Методики, основанные на технологии Ленгмюра-Блоджетт позволяют воспроизводимо получать двумерные молекулярные текстуры на основе амфифильных веществ. Особенностью данных методик является то, что сплошной упорядоченный мономолекулярный слой, представляющий собой своего рода "двумерный кристалл", предварительно формируется на поверхности жидкой фазы (субфазы) и впоследствии переносится на поверхность подложки (рисунок 1).

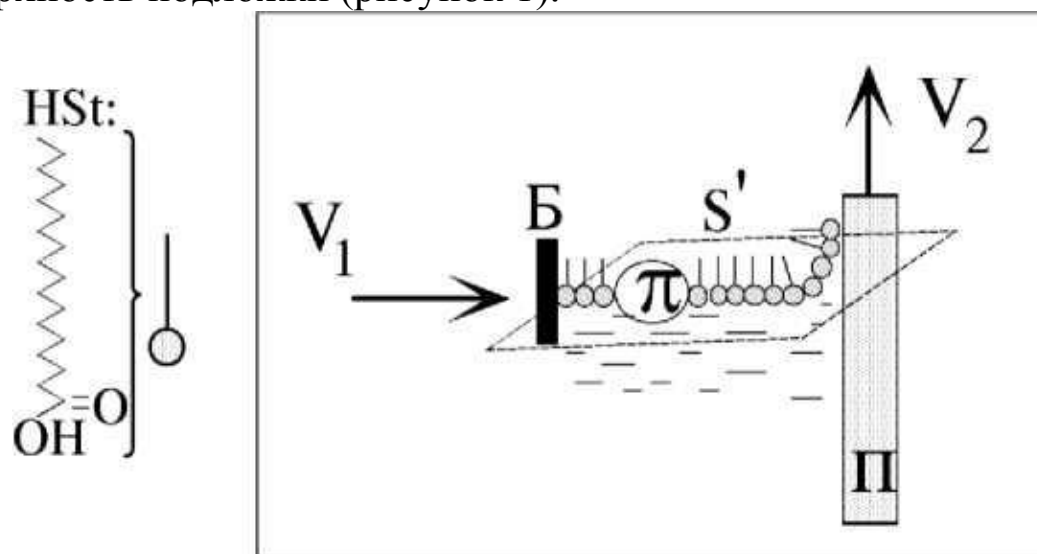


Рис. 1 – Методика нанесения моно- и мультислоев АМФВ.

Б - подвижный барьер, П - подложка,  
 $V_1$  и  $V_2$  - скорости движения Б и П соответственно,  
 $S'$  - площадь монослоя,  $\pi$  - поверхностное давление

Фазовая диаграмма формируемого монослоя даже для простейшего поверхностно-активного вещества — жирной кислоты — достаточно сложна (рис.2). Изменяются симметрия и параметры элементарных ячеек, взаимные наклоны цепочек в упорядоченных доменах. Но, изучив фазовое состояние монослоя данного вещества, можно понять, в каком диапазоне параметров эксперимента удастся получить монослои с заранее заданной структурой.

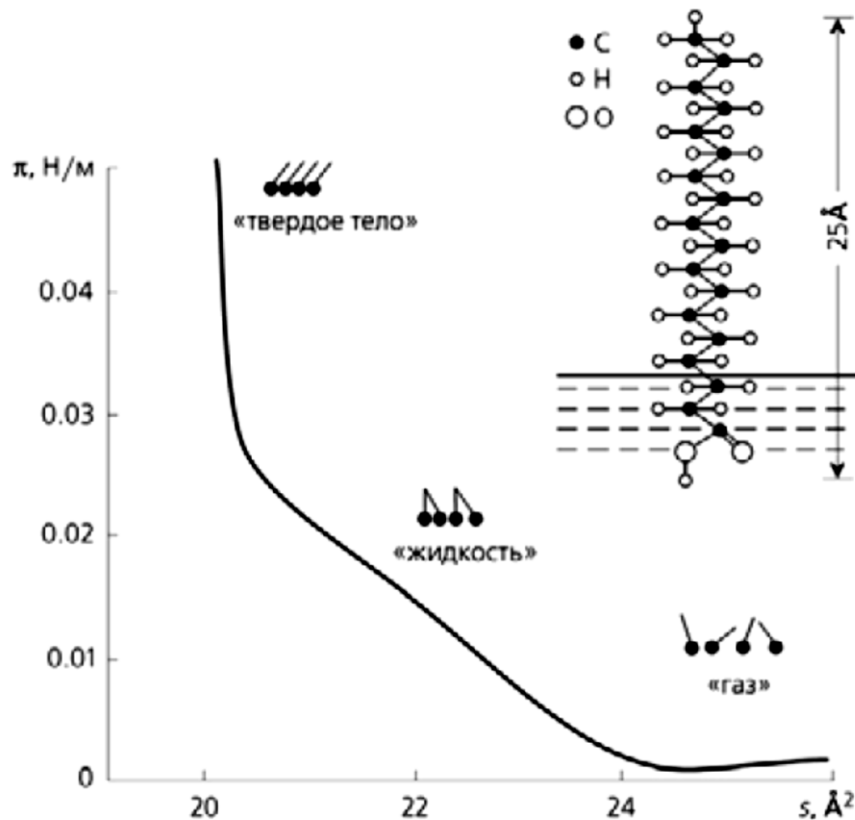


Рис. 2 - Структура молекулы жирной кислоты и  $\pi$ -A изотерма. Три участка изотермы отвечают различным степеням уплотнения слоя, условно обозначенным на рисунке по аналогии с объемными фазами

Важный этап получения пленки — перенос ее на твердую подложку. Для этого подложка вертикально погружается в воду через монослой и затем поднимается (метод Ленгмюра–Блоджетт, вертикальный «лифт») или горизонтально касается поверхности (метод Ленгмюра–Шеффера, горизонтальный «лифт»). Последовательным переносом монослоев мы можем приготовить многослойную наноразмерную пленку из мономолекулярных (по толщине) слоев, причем в зависимости от способа переноса и типа подложки (гидрофильной или гидрофобной), формируются структуры с различной укладкой молекул в смежных слоях, так называемые X, Y, Z структуры.

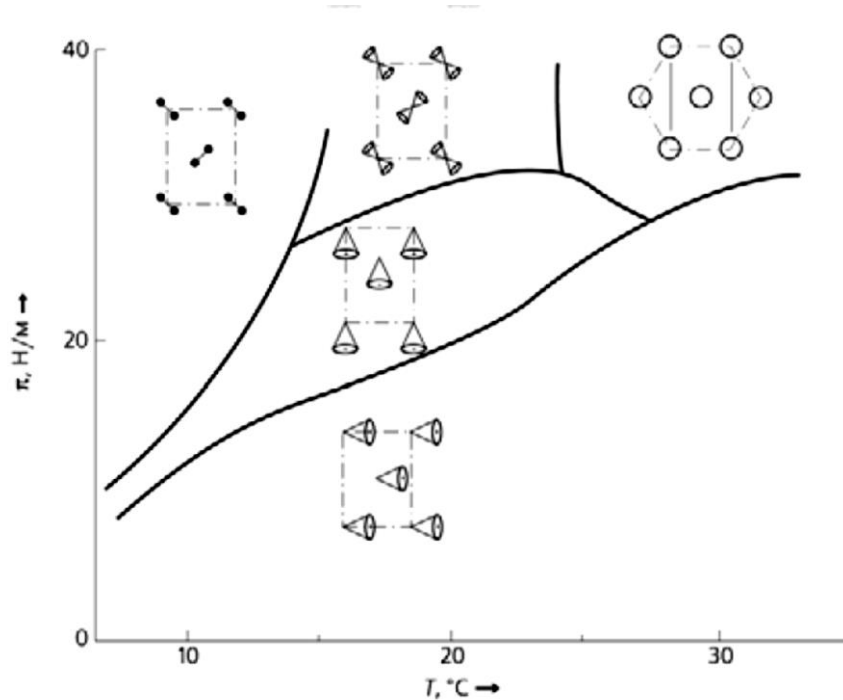


Рис. 3 - Фазовая диаграмма состояния монослоя арахидиновой кислоты

## Экспериментальная часть

### 1. Порядок выполнения экспериментальных исследований

В данном эксперименте в качестве субфазы используется дистиллированная вода. Амфифильное вещество - (HSt) стеариновая кислота  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ . В ходе экспериментальной работы будет получена пленка ЛБ на поверхности стеклянной пластины, содержащая 9 монослоев. Монослои стеариновой кислоты будут перенесены с поверхности субфазы.

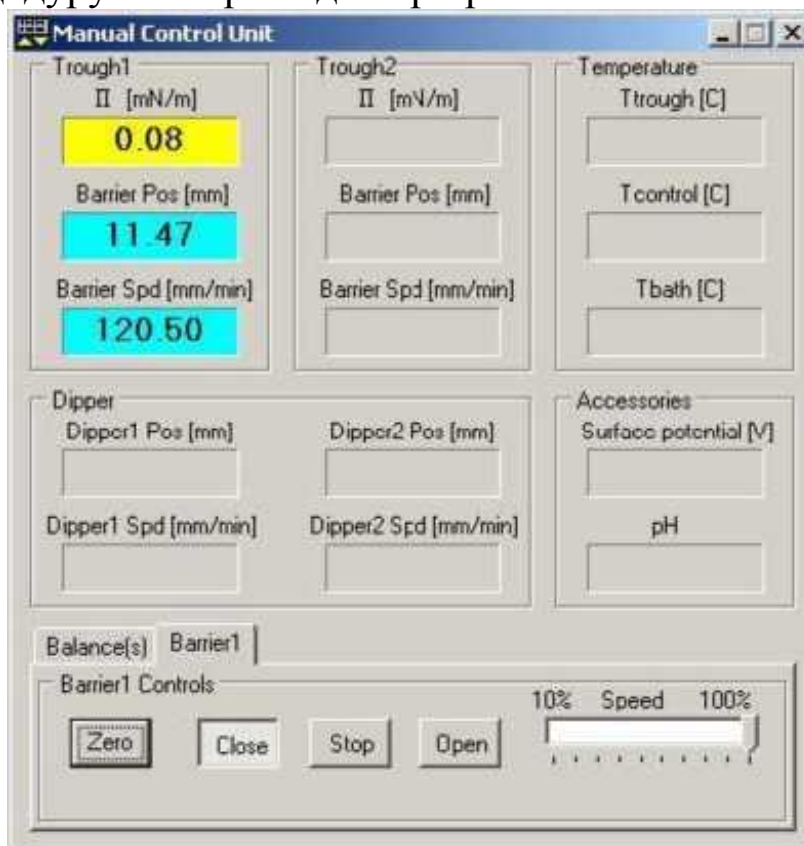
Наносимый на поверхность субфазы состав представляет собой раствор HSt в легколетучем растворителе гексане. Концентрация раствора  $c = 0,8$  мг/мл.

### 2. Перенос монослоев стеариновой кислоты на стеклянную подложку с поверхности субфазы

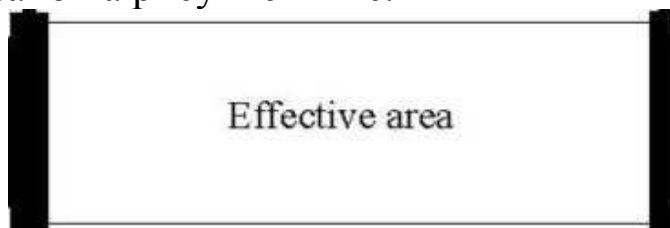
Залейте в ванну дистиллированную воду таким образом, чтобы поверхность субфазы была на несколько миллиметров выше краев ванны.

Дождитесь пока температура субфазы стабилизируется.

Используя **Manual Control Unit** сведите барьеры к центру ванны и устройством очистки очистите поверхность субфазы между барьерами. Затем вновь откройте барьеры и повторите очистку. Процедуру повторите два-три раза.



При последнем закрытии барьеров очищайте поверхность субфазы до тех пор, пока уровень жидкости не станет на незначительную величину выше или не сравняется с краями ванны. Затем откройте барьеры полностью, т.е. поставьте их в нулевую позицию, как указано на рисунке ниже.



Протрите пластинку Вильгельми чистым этанолом и дистиллированной водой. Повесьте пластинку на крючок датчика давления таким образом, чтобы две ее трети были над уровнем поверхности субфазы.

Используя **Manual Control Unit** установите нулевые показания датчика поверхностного давления. Проверьте чистоту поверхности субфазы, сжав барьеры и наблюдая за изменениями показаний датчика поверхностно давления, величина которого не

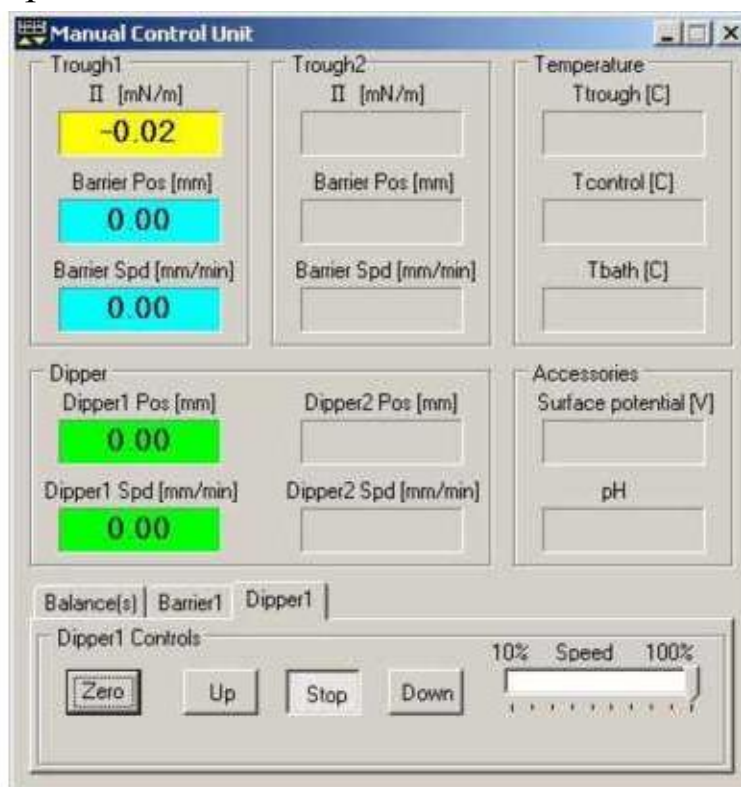
должна измениться более чем на 0.2-0.3 mN/m в процессе сжатия. Если величина поверхностного давления изменится более, чем на 0.3 mN/m, то нужно повторить очистку поверхности субфазы.

Очистите стеклянную пластинку, например, хромовой смесью, погрузив в раствор на несколько минут. Затем удалите остатки хромовой смеси в дистиллированной воде и просушите стеклянную пластинку.

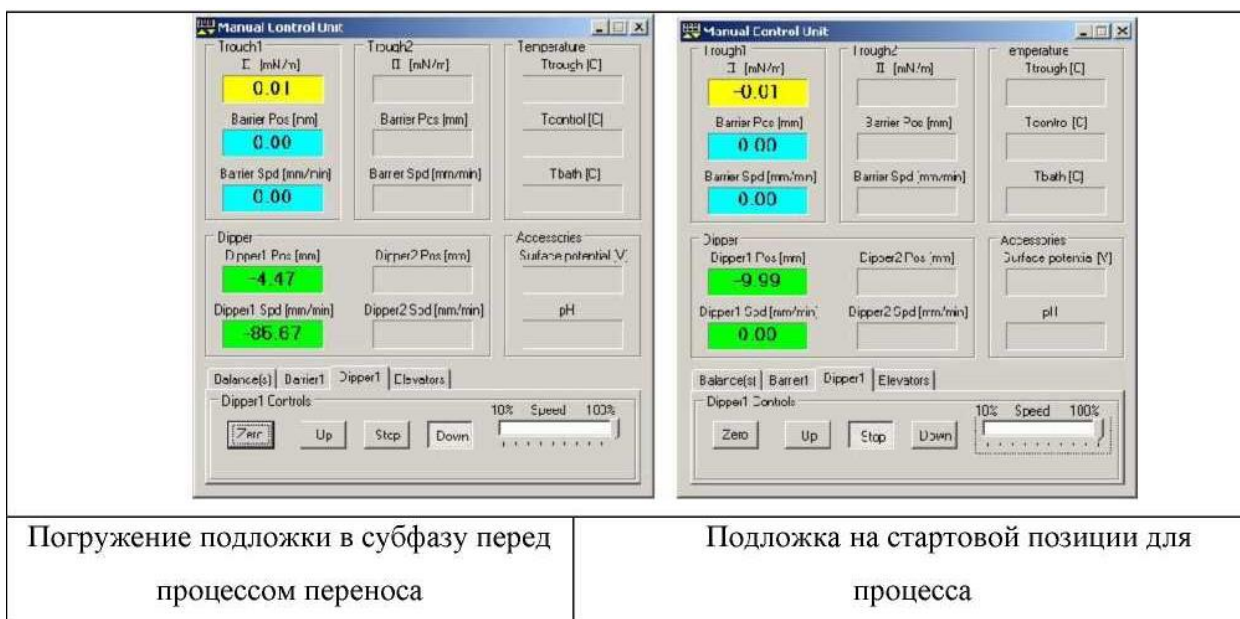
Сухую стеклянную пластину закрепите в держателе-клипсе и установите его на подъемное устройство - dipper. При этом плоскость поверхности стеклянной пластинки должна быть параллельна длинным сторонам барьеров.

С помощью **Manual Control Unit** опустите держатель со стеклянной пластинкой вниз так, чтобы край пластинки едва коснулся поверхности субфазы и сразу нажмите **Stop**.

В **Manual Control Unit** зафиксируйте эту позицию держателя как нулевую. В дальнейшем не изменяйте значение нулевой позиции держателя, т.к. это приведет к искаженным вычислениям коэффициента переноса.



При помощи **Manual Control Unit** погрузите подложку в субфазу на глубину, например, 10 мм. Эта часть подложки будет покрыта пленкой ЛБ.



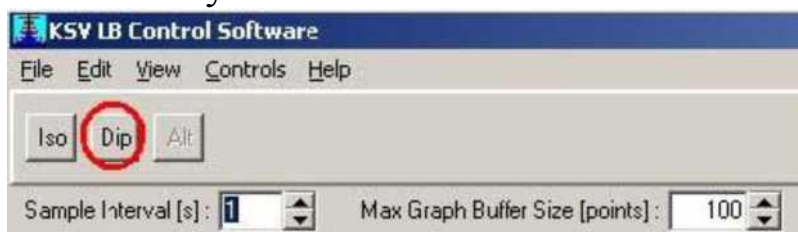
Очистите шприц, погрузив иглу в гексан или хлороформ и набрав и опустошив объем шприца 5-6 раз, или наденьте на микропипетку новый чистый наконечник. Встряхните емкость с раствором стеариновой кислоты. Наберите в шприц или микропипетку 25 мкл раствора HSt.

Перед нанесением раствора HSt на поверхность субфазы в **Manual Control Unit** установите нулевые значения показаний датчика поверхностного давления и положения барьеров.

Нулевое значение положения держателя подложки не изменять!

Нанесите малыми каплями раствор HSt на всю поверхность субфазы. При этом значение поверхностного давления может кратковременно измениться на 0.5 мН/м. Дождитесь испарения растворителя (10 минут).

Пока растворитель испаряется, в окне **KSV LB Control Software** нажмите кнопку **DIP**.



Это позволит получить доступ к заполнению параметров переноса в **Experimental Setup**.

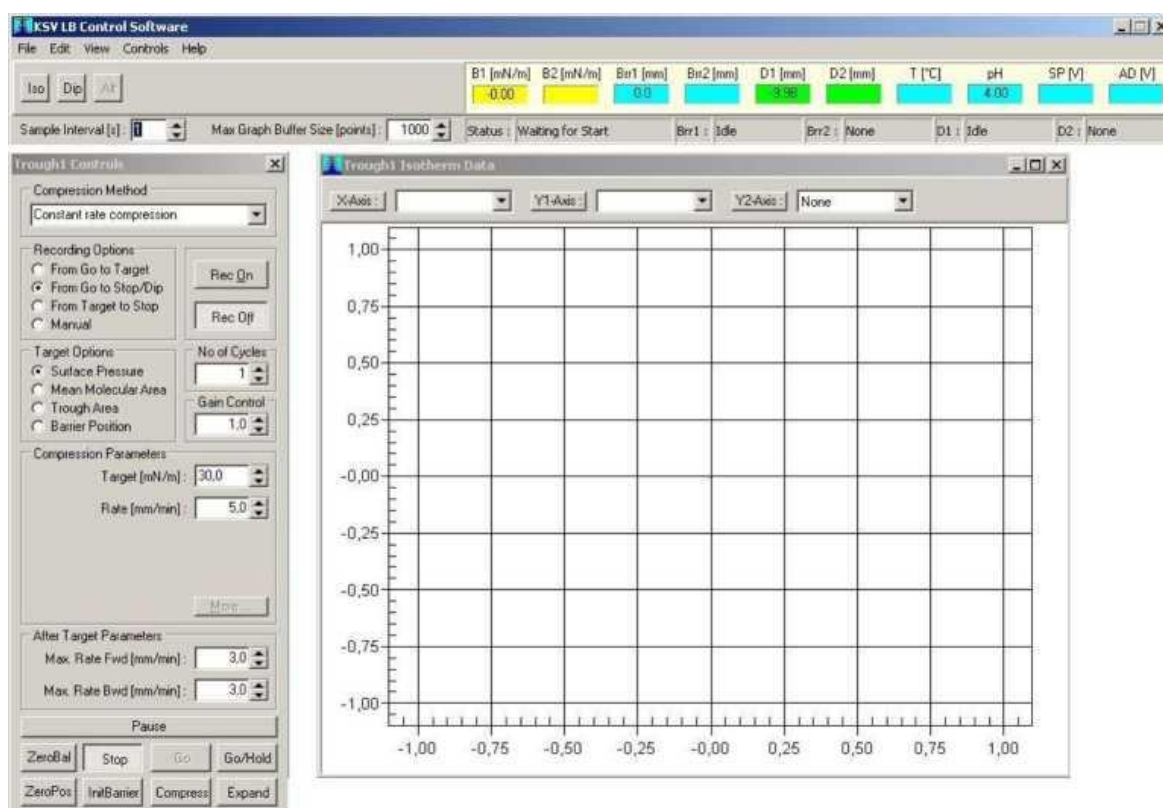
Заполните поля в форме **Experimental Setup**, приведенной ниже. При этом обратите внимание на следующие параметры, точность значений которых важна для получения корректных результатов измерений в процессе переноса:



- Форма стеклянной пластинки (подложки)
- Точность определения ширины стеклянной пластины (подложки)
- Толщина стеклянной пластины (подложки)
- Глубина (высота), на которую стеклянная пластина (подложка) была погружена или будет погружена в ходе процесса переноса

В разделе **Substance1** нажмите кнопку **Area**, чтобы увидеть начальное значение эффективной площади, приходящейся на молекулу в монослое HSt:

После заполнения требуемых полей в окне **Experimental Setup** нажмите кнопку **Start**. Это не приведет к началу процесса переноса или процесса сжатия монослоя, но будут открыты окна **Trough Controls** и **Trough Isotherm Data**, как показано далее:



Установите параметры в окне **Trough Controls**, как показано на рисунке.

В графе **Rate** установите скорость сжатия монослоя 10 мм/мин.

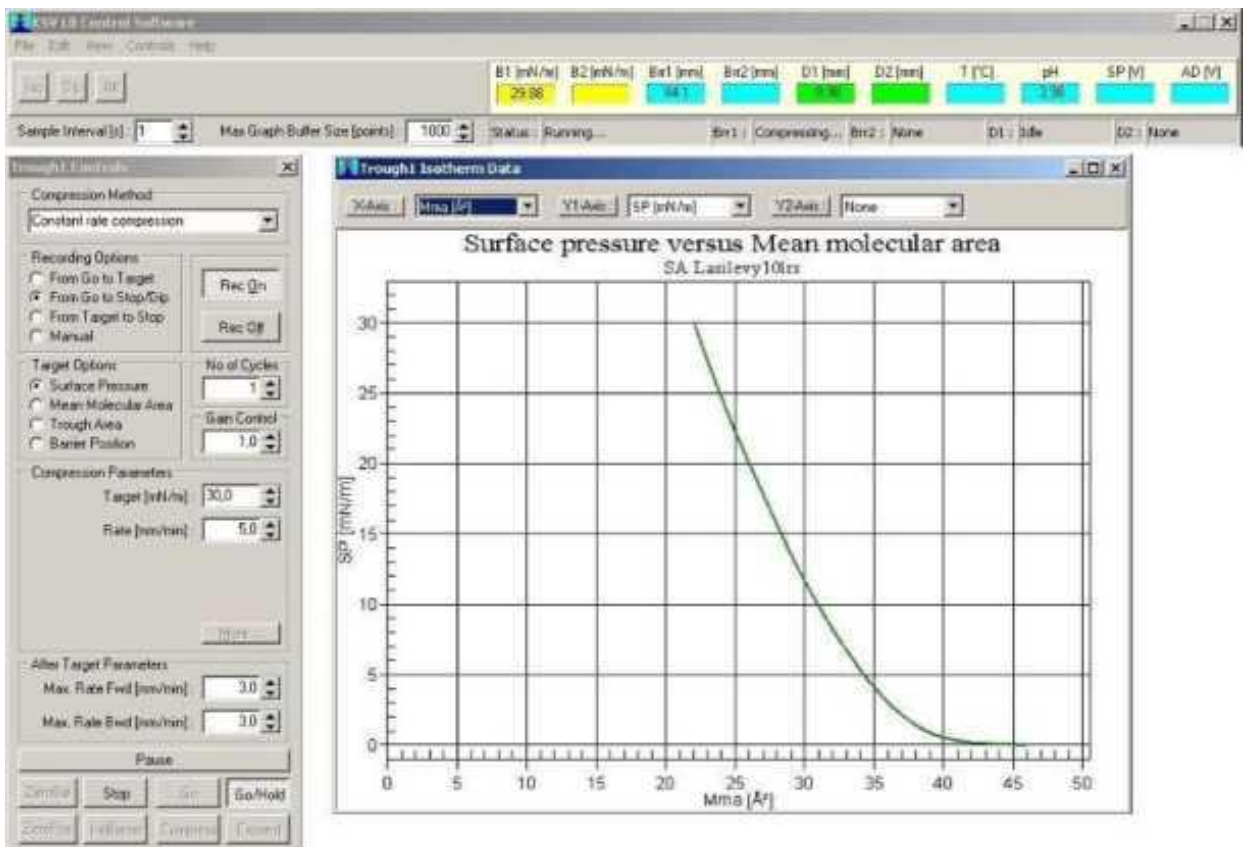
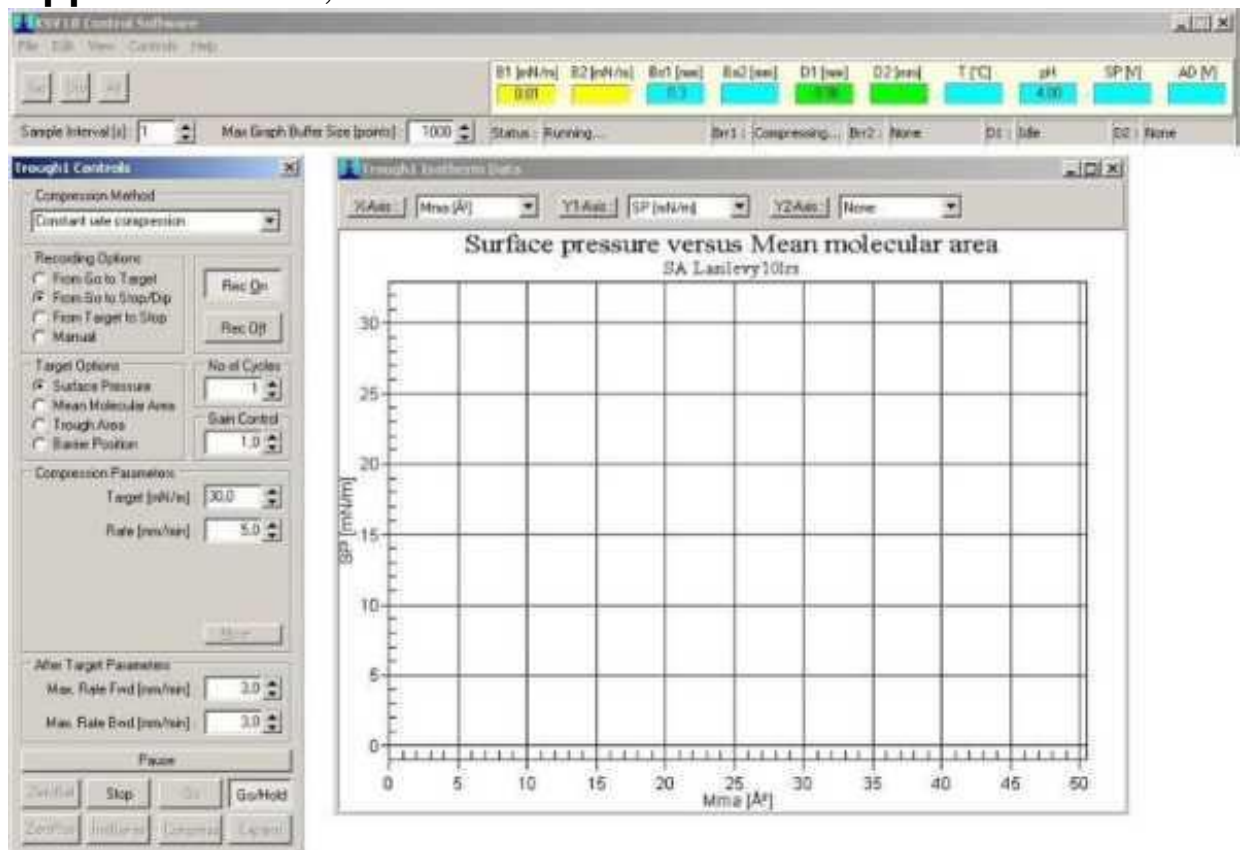
Примечание. Здесь значение поверхностного давления, при котором переносится монослой, уже определено - 30 mN/m.

После испарения растворителя (10 мин) нажмите кнопку **GO/HOLD** в окне **Trough Controls**. После этого все кнопки в окне **Trough Controls** будут неактивны, за исключением кнопки **STOP**, и начнется процесс сжатия монослоя. В окне **Trough Isotherm Data** будет отображаться график изотермы сжатия. Статус в окне **KSV LB Control Software** изменится с **Waiting for Start** на **Running...** Параметры **Compression Parameters** в окне **Trough Controls** могут быть изменены в ходе процесса, внесенные изменения будут учтены немедленно.

Когда давление в монослое достигнет установленного значения, окно **Trough Controls** автоматически закроется и появится окно **Dipper Controls**. На представленном графике будут отображены зависимости поверхностного давления и положения барьера, как функции времени.

Необходимо дождаться, когда монослой стабилизируется, т.е. выдержать монослой при давлении переноса в течение 10-20 минут.

В течение этого времени нужно ввести значения параметров в окне **Dipper Controls**, как показано ниже.





### Dipper Controls

Dipping Method  
Single

Upper Limit Parameters

Upper limit [mm]: 2,0

Speed Up [mm/min]: 5,0

Wait when Up [s]: 1200

Lower Limit Parameters

Lower limit [mm]: -10,0

Speed Down [mm/min]: 5,0

Wait when Down [s]: 0,0

General Parameters

Number of Layers: 9

Ignore First [mm]: 2,0

Averaging [mm]: 2,0

Trough selection

Rear Center Front

Keep pressure control after dipping

InitAirHead Stop Start

D1 Zero D1 Up D1 Stop D1 Down

D2 Zero D2 Up D2 Stop D2 Down



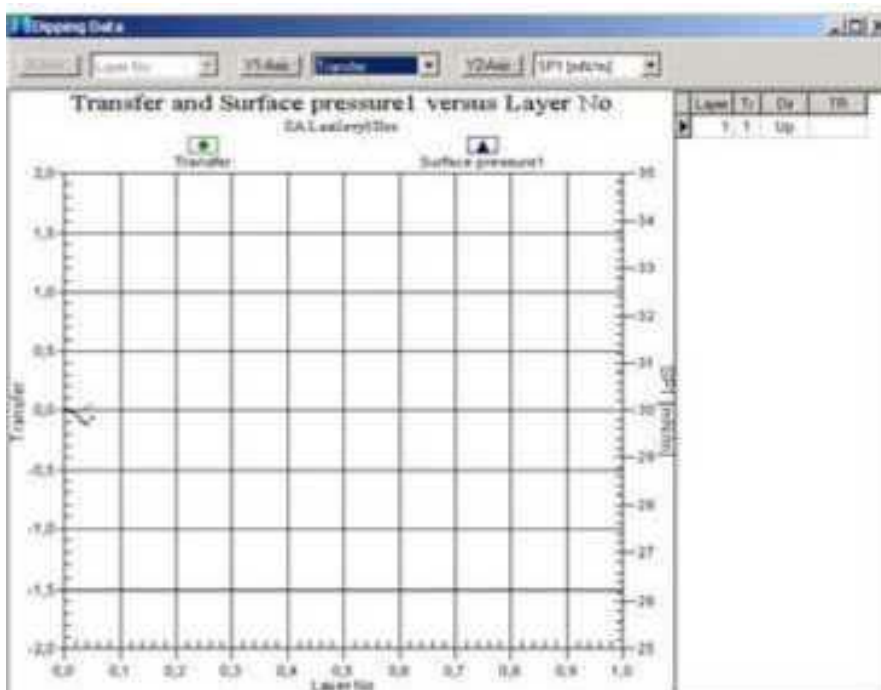
Установка параметров погружения (**Lower Limit Parameters**). В случае использования гидрофильной подложки определенная ранее глубина погружения (высота подложки) устанавливается нажатием кнопки **Set**, расположенной рядом с полем значения **Lower Limit**. Если используется гидрофобная подложка, то перед началом процесс переноса необходимо ввести глубину погружения подложки в миллиметрах.

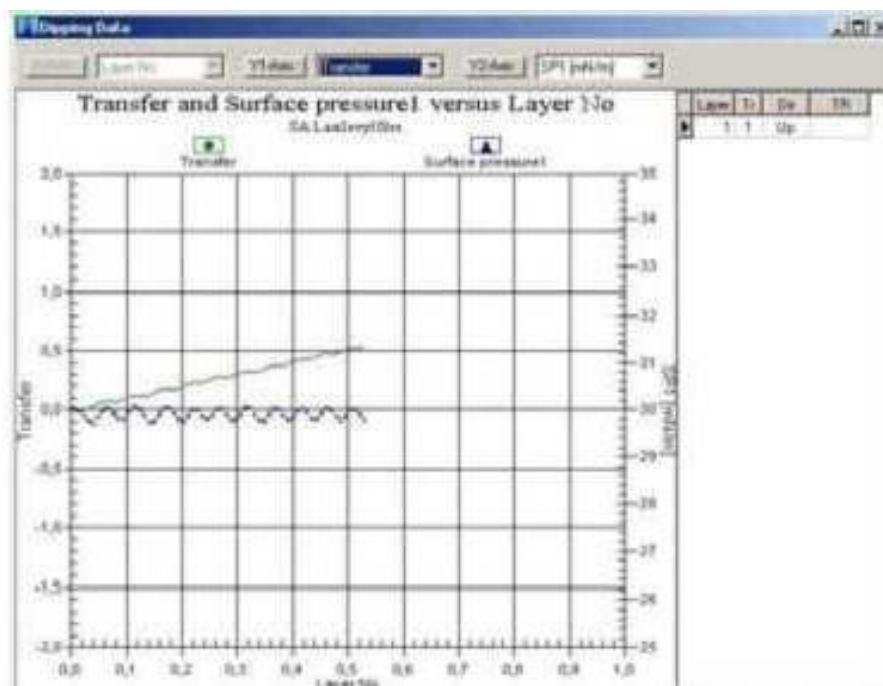
Установка параметров поднятия (**Upper Limit Parameters**). В поле **Upper limit** необходимо ввести значение 2 мм для того, чтобы при поднятии подложка оторвалась от границы раздела фаз субфаза-воздух на время сушки. Если подложка будет иметь контакт с границей раздела, то перенесенный монослой не высохнет полностью и это может привести к его сползанию с поверхности подложки при следующем цикле переноса.

Обычно скорость движения подложки при переносе монослоя составляет 5-10 mm/min, что обеспечивает достаточное качество переноса.

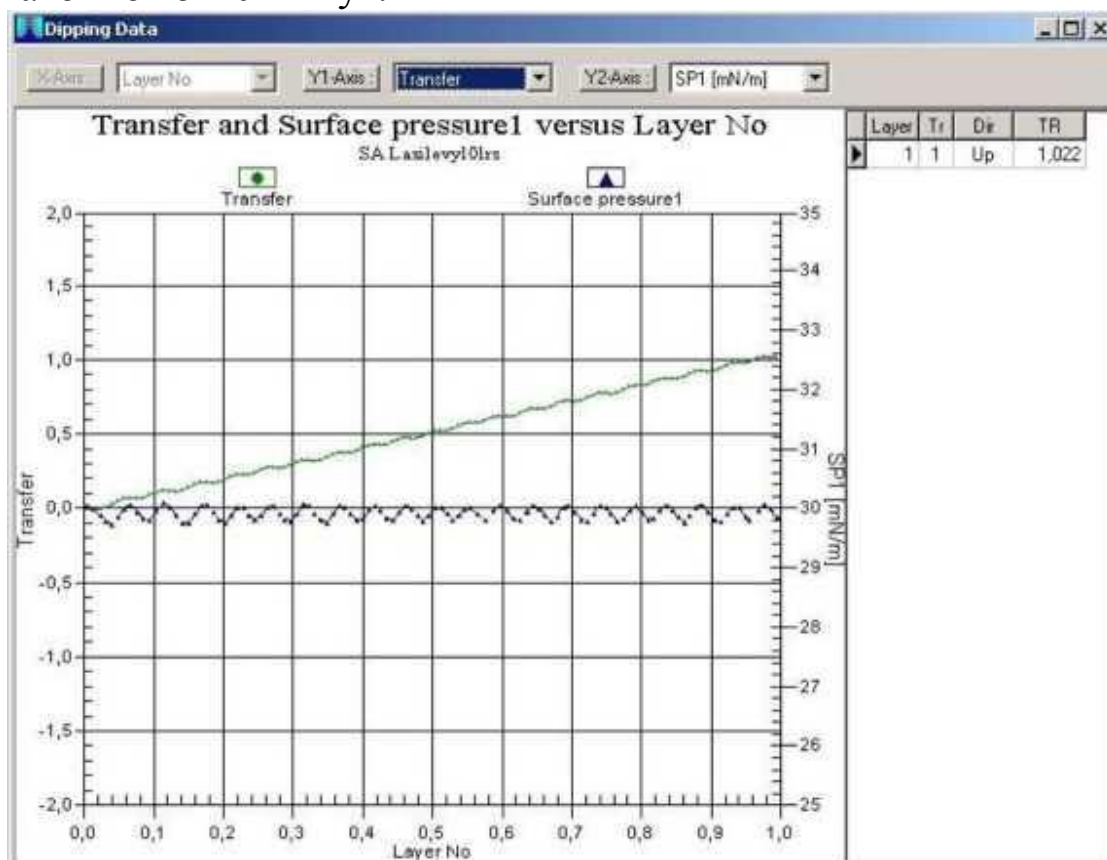
После стабилизации монослоя в течение 10 минут нажмите кнопку **Start** в окне **Dipper Controls**.

В процессе переноса стеклянная подложка будет подниматься из субфазы, а установленное значение поверхностного давления будет поддерживаться постоянно автоматически. В ходе процесса переноса изменение поверхностного давления и коэффициента переноса, как функции времени, отображается на графических зависимостях.

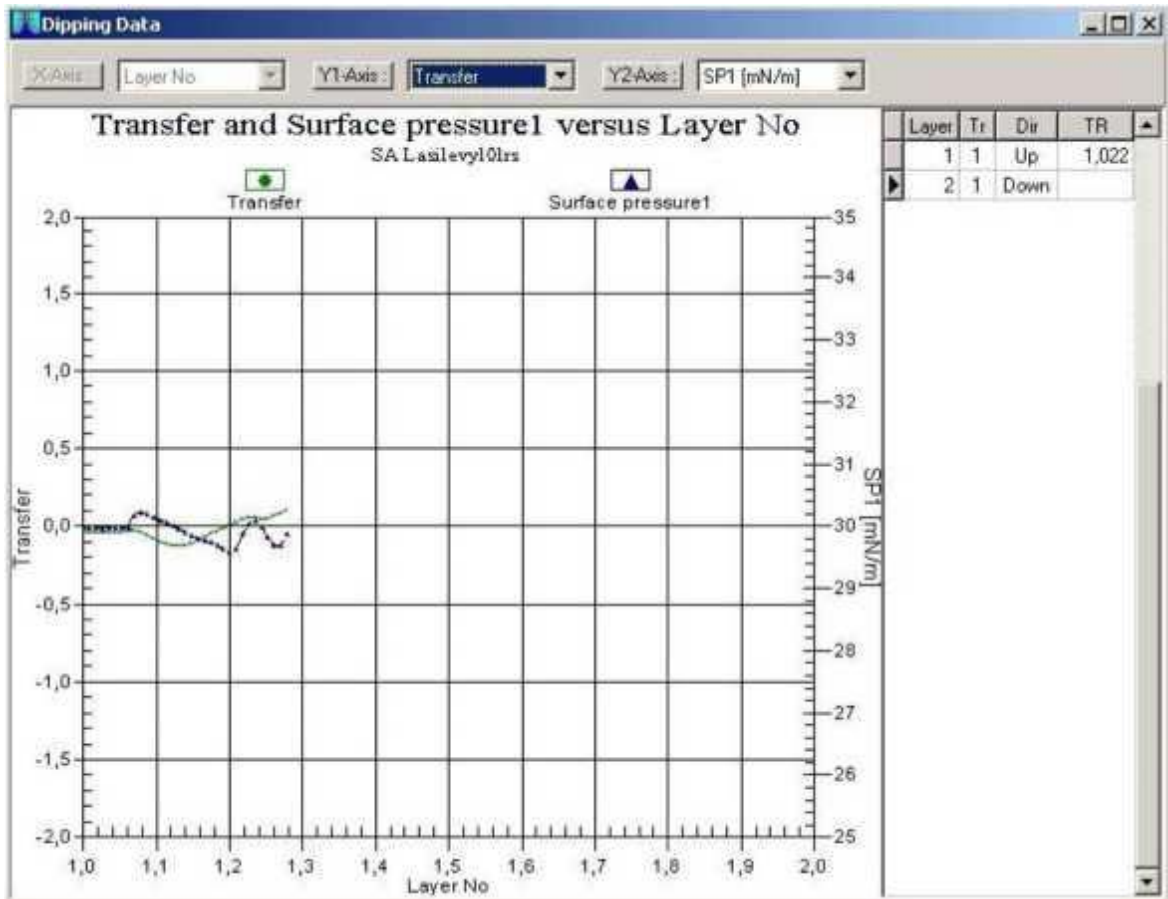




После осаждения первого монослоя на панели справа будет показан вычисленный коэффициент переноса, а стеклянная пластинка находится неподвижно в воздухе для сушки. Для удовлетворительной сушки перед следующим циклом переноса достаточно 15-20 минут.



Первый монослой перенесен

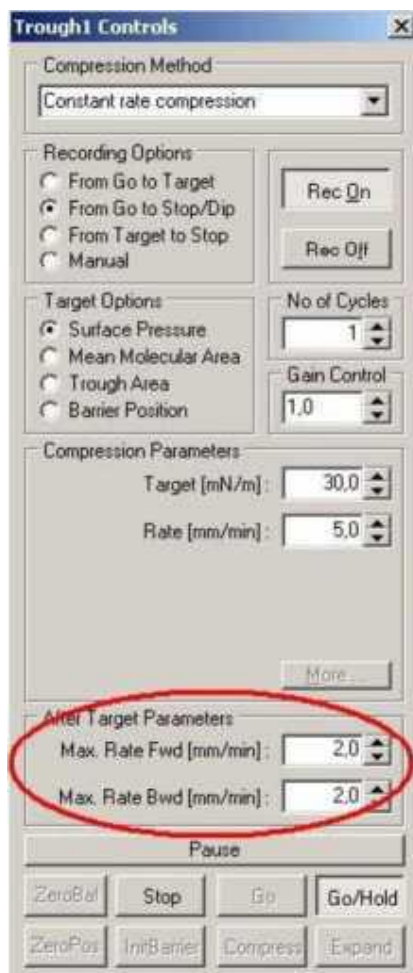


### Перенос второго монослоя

Если значение поверхностного давления в монослое вдруг уменьшилось, то это означает, что барьеры не могут поддерживать установленное для переноса значение давления. В этом случае требуется увеличить скорость барьеров, выбрав окно **Controls** → **Tough Controls**:

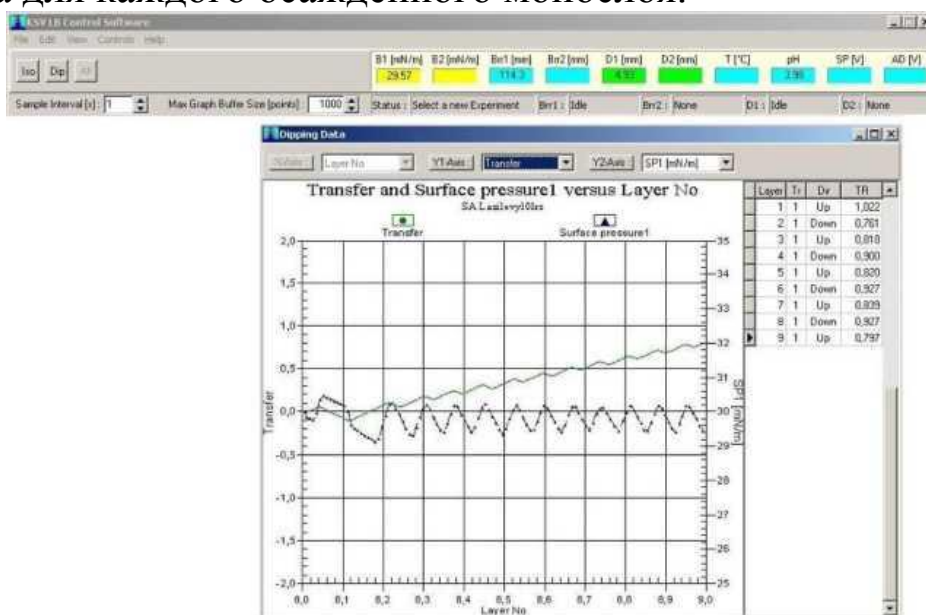


В окне **Trough Controls** в разделе **After Target Parameters** нужно изменить значения скорости движения барьеров после достижения величины давления переноса: **Max. Rate Fwd** и **Max. Rate Bwd**.



При необходимости параметры для следующих циклов переноса могут быть изменены в окне **Dipper Controls**.

После переноса всех слоев (в данном случае 9), указанных в окне **Dipper Controls**, процесс переноса автоматически остановится и появится **Main Menu**. В правой части окна **Dipping Data** отображен список, в котором указано значение коэффициента переноса для каждого осажденного монослоя.




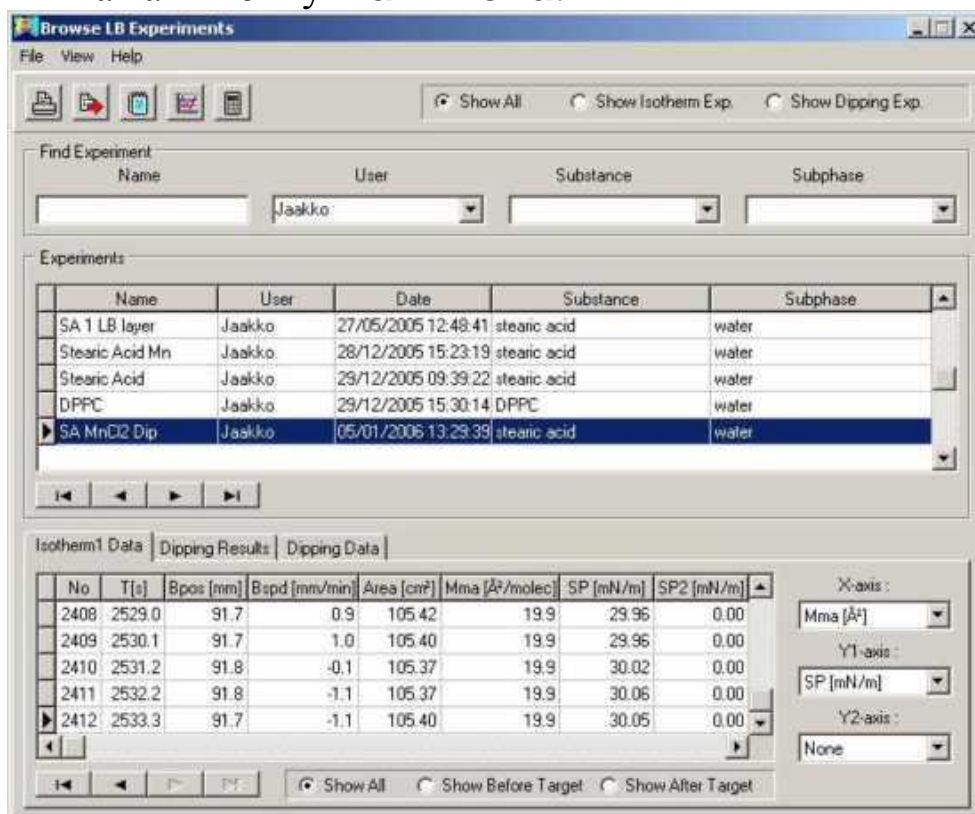


Вы можете остановить процесс переноса в любой момент, нажав кнопку **STOP**. При этом появится окно с вопросом подтверждения остановки измерений и сохранения данных.

При нажатии кнопки **Yes** процесс будет остановлен, а данные сохранены.



Данные, собираемые в ходе эксперимента, сохраняются в базе данных и могут быть позже извлечены для анализа при помощи кнопки **Browse LB**  в окне **Experiment**, которое можно открыть нажав иконку **Main Menu**.

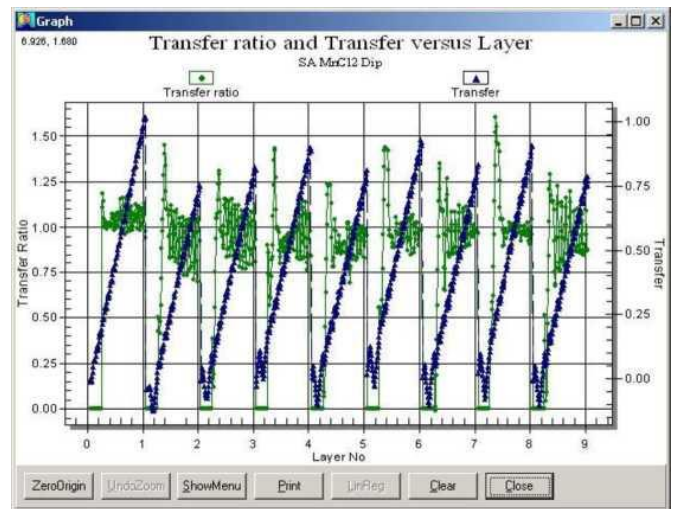
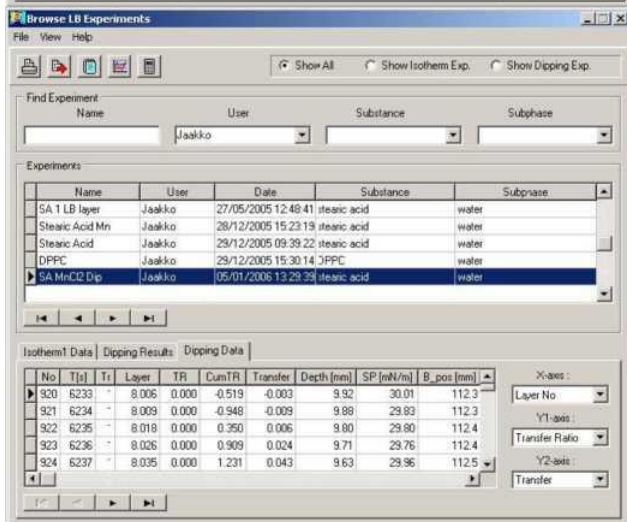
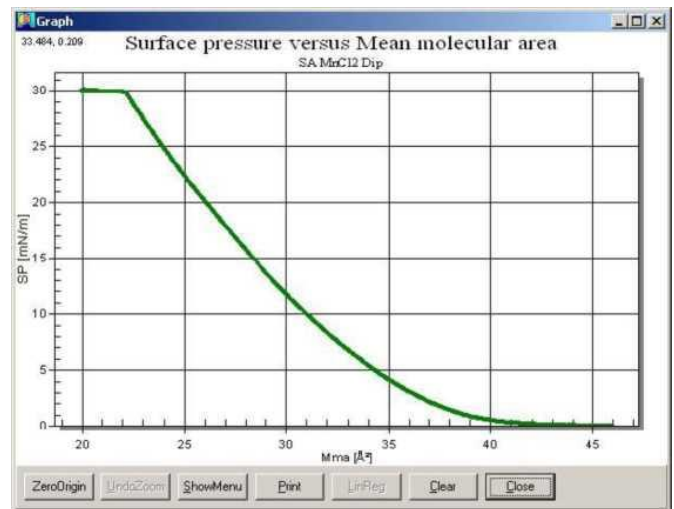
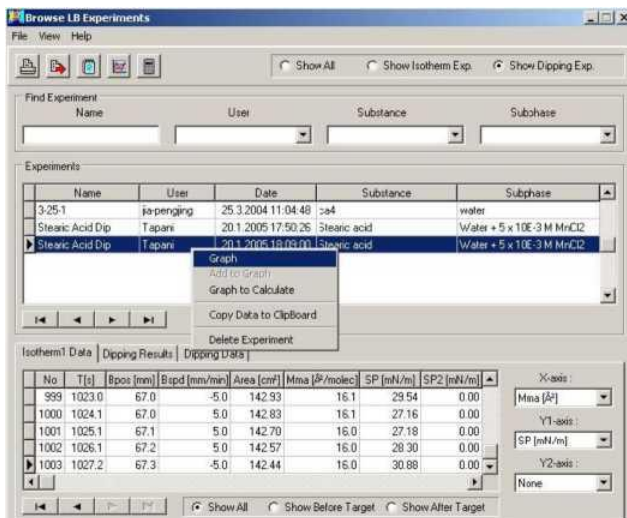


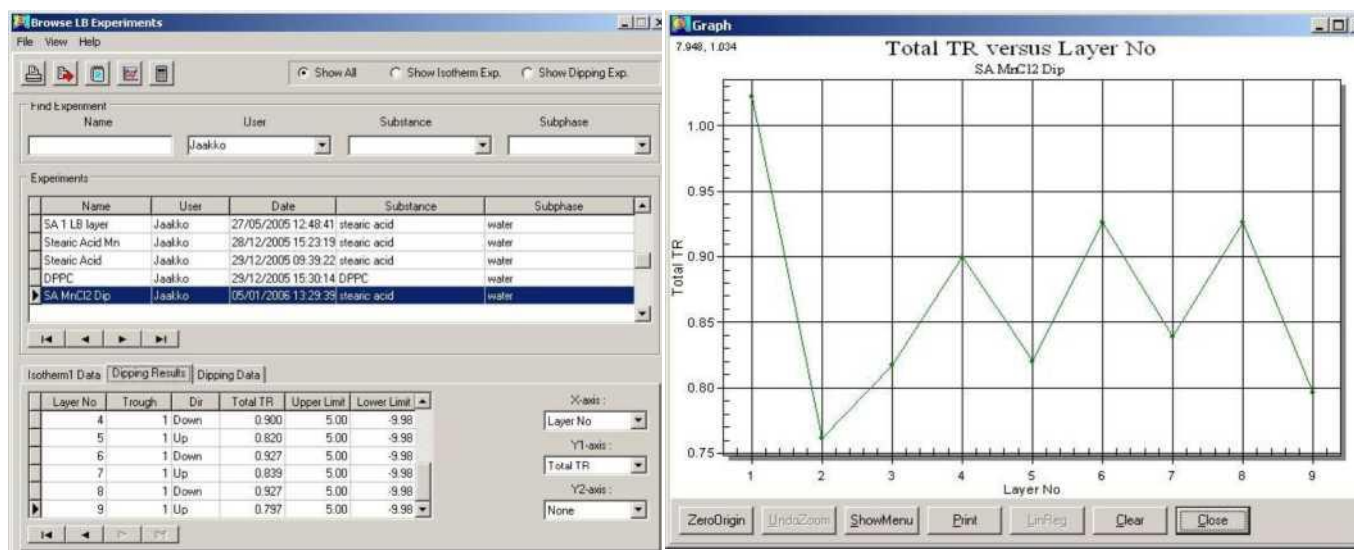
Данные по изотермам вы можете открыть, выбрав закладку **Isotherm Data**, в окне **Experiments** на выбранном эксперименте (подсвеченная строка) щелкните правой кнопкой мышки и в выпавшем меню выберите пункт **Graph**.

Данные по переносу вы можете открыть, выбрав закладку **Dipping data**, в окне **Experiments** на выбранном эксперименте (подсвеченная строка) щелкните правой кнопкой мышки и в выпавшем меню выберите пункт **Graph**. Окно со значениями коэффициента переноса схоже с тем, которое было представлено

выше. Величина коэффициента переноса равная 1 является оптимальной. Значение коэффициента переноса меньше 1 говорит о том, что перенос прошел недостаточно полно, а величина, большая 1, говорит о нестабильности в пленке или о переносе многослойной пленки за один проход подложки.


Данные по коэффициенту переноса для каждого слоя вы можете открыть, выбрав закладку **Dipping Results**, в окне **Experiments** на выбранном эксперименте (подсвеченная строка) щелкните правой кнопкой мышки и в выпавшем меню выберите пункт **Graph**.





После проведения эксперимента очистите поверхность субфазы и удалите воду из ванны при помощи устройства очистки. Снимите пластинку Вильгельми и очистите ее дистиллированной водой и чистым этанолом и поместите на хранение в емкость с водорастворимым органическим растворителем. После удаления субфазы из ванны снимите барьеры и очистите ванну и барьеры согласно инструкции.

Перед проведением нового эксперимента повторите все этапы подготовки и очистки.

После проведения измерений возможно использование других функций обработки даны. Для этого следует выбрать иконку  **Browse LB Experiments**.

После проведения экспериментов и расчетов закройте программное обеспечение и выключите компьютер. Очистите пластинку Вильгельми, ванну и барьеры и храните их в помещении свободном от пыли.

### 3. Задание

1. Проведите расчет концентрации стеариновой кислоты в гексане в массовом соотношении 1:1
2. Укажите материал, размер и тип подложки
3. Укажите параметры осаждения монослоя (температура, объем наносимого вещества, скорость барьеров, скорость диппера, давления переноса, время сушки, количество монослоев)
4. Укажите значение коэффициента переноса для каждого осажденного монослоя.

## Контрольные вопросы

1. Уникальность метода Ленгмюра-Блоджетт
2. Коэффициент переноса
3. Методики осаждения пленок с разными типами подложек

## Литература

1. Блинов Л.М. / Ленгмюровские пленки // УФН. 1988. Т.155. В. 1. С. 443 – 480.
2. Суходолов Н. Г., Иванов Н. С., Подольская Е. П. / Новые материалы, полученные методом Ленгмюра-Блоджетт, и их применение в нанотехнологии и приборостроении (Ч. 1. Гибридные материалы) Научное приборостроение, 2013, том 23, № 1, с. 86–105.
3. Иванова В.Н., Кудрявцев В.В., Масляницын И.А., Чудинова Г.К., Шигорин В.Д. Генерация второй гармоники в полимерной пленке Ленгмюра-Блоджетт. «Квантовая электроника», 25, № 9, 1998, с. 814-816
4. Ященко А.М., Горин Д.А., Панкин К.Е., Невешкин А.А., Гецьман М. А., Климов Б.Н., Штыков С.Н. Электрофизические свойства МДП-структур, содержащих наноразмерные пленки Ленгмюра-Блоджетт на основе  $\beta$ -циклодекстрина. Журнал технической физики, 2006, том 76, вып.4, с. 105-108
5. Зайцева А.В., Зайцев В.Б., Левшин Н.Л., Форш П.А., Хлыбов С.В., Юдин С.Г. Структура и электрофизические свойства пленок жидких // Физика твердого тела, 2014, том 56, вып. 2. С. 371 – 374.
6. Кагановский Ю.С., Птицын Ю.В., Семиноженко В.П., Ткачев В.А., Толмачев А.В. / Пленки Ленгмюра-Блоджетт фуллерена  $C_{60}$  // Письма в ЖЭТФ. Т. 60. В. 5. С. 361 – 365.
7. М.В. Ковальчук, В.В. Клечковская, Л.А. Фейгин Молекулярный конструктор Ленгмюра-Блоджетт. Природа, 2003
8. Блинов Л.М. Физические свойства и применение ленгмюровских моно- и мультимолекулярных структур. Успехи химии, Т. 52, Вып. 8, 1989
9. Чечель О.В., Николаев В.Н. Использование пленок Ленгмюра-Блоджетт в качестве регистрирующих слоев оптических носителей информации. Успехи химии, 1990
10. Сумм Б.Д., Основы коллоидной химии: учеб, пособие для студ. высш.учеб, заведений / Б.Д. Сумм. – 3-е изд., стер.– М.: Издательский центр «Академия», 2009.– 240 с.