

been designed. It has been found that under processing of cylindrical samples along the helical or spiral line the depth of the layer obtained is directly proportional to the coefficient of alloying paths overlap. When decreasing this coefficient from 0,7 to 0,2 the depth of alloyed layer is increased by 60 %. Softening (hardness reduction) takes place in the upper part of paths. This phenomenon is concerned with the overheating of near-surface layers, but it is not a drawback, since the softened layer is removed during the final machining.

Keywords: laser, alloying, steel, powder mixture, modeling, coaxial head, development, testing.

УДК 548.31

СВОЙСТВА И ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Артемьев Сергей Робленович, кандидат технических наук, доцент

Кафедра охраны труда и техногенно-экологической безопасности, Национальный университет гражданской защиты Украины, ул. Чернышевского, 94, г. Харьков, Украина, 61000

Контактный тел.: 067-928-75-59

E-mail: sergey.artemev.1967@mail.ru

Белан Сергей Владимирович, кандидат технических наук, доцент

Кафедра охраны труда и техногенно-экологической безопасности, Национальный университет гражданской защиты Украины, ул. Чернышевского, 94, г. Харьков, Украина, 61000

Розвиток техніки сучасного виробництва висуває підвищені вимоги під час виготовлення електроізоляційних матеріалів і виробів з них, що працюють за високих температур та в хімічно агресивних середовищах. У матеріалі статті покладено початок літературного огляду в питаннях, які стосуються основних властивостей і способів видобування ниткоподібних кристалів.

Ключові слова: ниткоподібні кристали, властивості кристалів, способи видобування, напрями використання.

Развитие техники современного производства предъявляет повышенные требования при изготовлении электроизоляционных материалов и изделий из них, работающих при высоких температурах, в химически агрессивных средах. В материале статьи положено начало литературного обзора в вопросах, касающихся основных свойств и способов получения нитевидных кристаллов.

Ключевые слова: нитевидные кристаллы, свойства кристаллов, способы получения, направления использования.

1. Введение

В условиях развития техники современного производства продолжают предъявляться повышенные требования при изготовлении электроизоляционных материалов и изделий из них, работающих при высоких температурах, в химически агрессивных средах. Современная индустрия наноматериалов предлагает вещества с уникальными механическими, электрическими и оптическими свойствами. Спектр применения наночастиц настоль широко, что перспективность нанотехнологий не вызывает сомнений [1–3].

В материале статьи положено начало литературного обзора в вопросах, касающихся основных свойств и способов получения нитевидных кристаллов.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

В последние десятилетия наиболее перспективными и востребованными в микроэлектронике и приборостроении стали нитевидные кристаллы, обладающие уникальными физико-химическими свойствами.

Среди них особый научный и практический интерес вызывают различные группы нитевидных кристаллов. Специфика этих групп состоит в том, что при малых размерах и нитевидности они являются металлическими монокристаллами, имеют квазикристаллическую структуру, содержат дисклинации и при этом они одновременно обладают высокой прочностью, твердостью и упругостью. Такие кристаллы имеют необычную

электропроводность, в частности, один и тот же кристалл из металла может быть проводником и полупроводником.

Специфическая структура нитевидных кристаллов и необычные их свойства открывают широкие возможности их применения в микроэлектронике и приборостроении. В частности, высокая прочность, упругость, твердость, повторяемость геометрической формы, высокая частота собственных изгибных колебаний и малый радиус острия усов позволяет использовать их, например, в качестве металлических зондов для сканирующей зондовой микроскопии.

На основе их микротрубок могут быть созданы принципиально новые сенсоры, датчики, волноводы, выращены полые микропровода и композиционная микропроволока. Единичные образцы таких перспективных изделий методом проб и ошибок уже созданы и апробированы. Однако, технологии массового получения металлических нитевидных кристаллов и выращивания из них микроизделий, имеющих определенные размеры, геометрическую форму и заданные свойства, до сих пор практически не существует.

Проведенный первичный анализ литературных источников по проблеме исследования [1–10] показал, что внедрение нанотехнологий в современном производстве и, непосредственно нитевидных кристаллов, являются вопросами относительно новыми. Положенное в данной статье начало литературного обзора — это даже не начало, а, образно говоря — «начало начал», требующее качественного и творческого подхода в дальнейшем. Относительно небольшой круг ученых (а тем более, в Украине) занимался и на сегодняшний день продолжает тесно заниматься этим вопросом. К ним в частности можно отнести Бережкову Г. В., Гиваргизова Е. И., Сыркина В. Г., Грызунова Н. Н., Мамутина В. В., Осипьян Ю. А. и др.

Поэтому исследование процессов формирования нитевидных кристаллов со специфической структурой, определенной формы, размеров и разработка физических моделей их управляемого роста является актуальной задачей, решение которой приведет к развитию новых методов измерений, созданию принципиально новых приборов и устройств на основе нитевидных кристаллов.

3. Формирование целей и задач

Целью данной статьи является начало проведения литературного обзора в вопросах, касающихся основных свойств и способов получения нитевидных кристаллов.

4. Литературный обзор

Нитевидные кристаллы («усы», вискерсы) — монокристаллы в виде игл или волокон. Размеры

нитевидных кристаллов в одном направлении во много раз больше, чем в остальных: типичная длина от 0,5 мм до нескольких мм, диаметр 0,5–50 мкм [4].

Форма поперечного сечения нитевидных кристаллов зависит от типа кристаллической ячейки данного соединения и может быть треугольной, квадратной, шестиугольной и др. Иногда нитевидные кристаллы имеют вид тонких трубок, лент, пластинок или спирально свернутого «рулета». Наиболее изучены нитевидные кристаллы кремния, углерода (графит), металлов, оксидов Al и Zr, карбидов Si, B, Hf и W, нитридов Al и B.

Нитевидные кристаллы характеризуются высокой однородностью и совершенством структуры и поверхности. В очень тонких (диаметр < 1 мкм) нитевидных кристаллах, как правило, нет дислокаций, у них высокосовершенная поверхность [5]. С увеличением размеров кристаллов в процессе роста могут образовываться дислокации, на поверхности кристаллов часто наблюдаются ступени роста и другого рода дефекты.

Бездислокационные нитевидные кристаллы существенно отличаются по своим механическим и физическим свойствам от обычных монокристаллов и поликристаллических материалов.

Так, максимальная прочность нитевидных кристаллов обычно составляет не менее 20–30 % от теоретической, модуль упругости достигает теоретических значений для монокристаллов с идеальной структурой. Кроме обычной статичной прочности нитевидные кристаллы (особенно очень тонкие) отличаются большой усталостной прочностью, способностью выдерживать упругие деформации до ~3 % и сохранять свою прочность при температурах, близких к температурам плавления [6].

Особые тепловые, электрические и магнитные свойства металлических нитевидных кристаллов также объясняются высоким совершенством их поверхности. Так, они обладают более высокой теплопроводностью и электрической проводимостью, чем обычные монокристаллы. Коэрцитивная сила тонких ферромагнитных нитевидных кристаллов также значительно выше — для Fe она достигает 40 кА/м. У относительно толстых нитевидных кристаллов вблизи поверхностных дефектов часто зарождаются домены, что вызывает уменьшение коэрцитивной силы.

Основными способами выращивания нитевидных кристаллов есть осаждение из газовой фазы и кристаллизация из растворов и расплавов по методам монокристаллов выращивания [6, 7].

Нитевидные кристаллы образуются вследствие высокой скорости роста в определенной кристаллографии, направлении, направлении по нормали к плотноупакованной грани. Скорость удлинения во много раз больше, чем скорость роста обычных кристаллов (в газовой фазе обычно около 0,01 мм/с, иногда 1–2 см/с) [7].

Рост нитевидных кристаллов может происходить из газовой (паровой) фазы, раствора, расплава или твердой фазы. Рост из газовой фазы осуществляется путем конденсации паров либо вследствие реакций разложения летучих веществ (хлоридов, силанов и др.).

Рост из газа или пара в системе «пар — жидкость — кристалл» происходит из вершины кристалла через промежуточную жидкую фазу, находящуюся на вершине кристалла в виде капли, содержащей перенасыщенный раствор кристаллизующегося вещества в растворителе. Кристаллизующееся вещество диффундирует в эту каплю, осаждается на границе «жидкость — кристалл», а капля остается на вершине. По этому механизму нитевидные кристаллы растут на тех участках любой подложки, на которой есть растворитель [8].

При росте нитевидных кристаллов из растворов или твердой фазы существенную роль играют винтовые дислокации, по которым и происходит преимущественный рост кристалла. При этом вершина или основание (например, при росте из твердой фазы на поверхности металлов) нитевидного кристалла имеет незарастающую ступеньку, воспроизводящую себя по мере поступления вещества.

Вещество к вершине кристалла поступает диффузионно вдоль боковой поверхности или непосредственно осаждается на эту вершину [8]. В некоторых случаях росту неорганических нитевидных кристаллов из растворов способствуют длинноцепочечные молекулы (например, полимеров), которые, адсорбируясь на боковых гранях нитевидных кристаллов, тормозят рост во всех направлениях, кроме одного.

Рост нитевидных кристаллов из расплавов осуществляется главным образом направленной кристаллизацией. Существуют и другие методы выращивания, например электролиз с образованием кристаллов на электродах. В некоторых случаях нитевидные кристаллы выращивают на подложке из армирующего волокна и в таком виде используют (например, «вискеризованные» углеродные волокна). Ленточные, а также трубчатые нитевидные кристаллы чаще всего образуются из газовой фазы. В их образовании также могут играть роль различные несовершенства структуры-дислокации (особенно винтовые), дефекты упаковки, микродвойники и др. [8].

Нитевидные кристаллы применяют при изготовлении различных датчиков (миниатюрные термометры, тензодатчики, датчики Холла, дозиметрические датчики), автоэмиссионных катодов, в качестве армирующих компонентов в высокопрочных композиционных материалов с металлическими, керамическими и полимерными матрицами.

Наиболее важное свойство нитевидных кристаллов — уникально высокая прочность (близкая

к теоретической, которую можно оценить из значений модуля упругости материала), в несколько раз превосходящая прочность массивных моно- и поликристаллов [8].

Высокая прочность неорганических нитевидных кристаллов объясняется совершенством их структуры и значительно меньшим, чем у массивных кристаллов, количеством (а иногда полным отсутствием) объемных и поверхностных дефектов (одна из важнейших причин малой дефектности неорганических нитевидных кристаллов — их малые размеры, при которых вероятность присутствия дефекта в каждом из кристаллов невелика) [9].

Нитевидные кристаллы тугоплавких соединений, помимо высокой температуры плавления и прочности, имеют высокий модуль упругости, химически инертны по отношению ко многим металлическим, полимерным и керамическим материалам до весьма высоких температур.

В нитевидных кристаллах, в отличие от поликристаллических волокон, не могут идти процессы рекристаллизации, обычно вызывающие резкое падение прочности при высоких температурах.

Известно достаточно большое число методов получения нитевидных кристаллов [9, 10]:

- ➔ физическое испарение с последующей конденсацией;
- ➔ осаждение из газовой фазы при участии химических реакций;
- ➔ кристаллизация из растворов;
- ➔ направленная кристаллизация эвтектических сплавов;
- ➔ выращивание на пористых мембранах и др., что будет подробно рассмотрено в последующих публикациях.

Нитевидные кристаллы тугоплавких металлов и соединений обычно получают методом осаждения из газовой фазы в высокотемпературных печах периодического, полунепрерывного или непрерывного действия.

Наиболее важные направления в применении нитевидных кристаллов — реализация их высоких прочностных свойств в композиционных материалах, а также использование их высокой тепловой и абразивной стойкости

5. Выводы

Таким образом, следует отметить, что первые упоминания об искусственном получении нитевидных кристаллов относятся еще к 16 веку. Особенный интерес к нитевидным кристаллам возник в 50-х г.г. 20 в. — после того как было обнаружено, что нитевидные кристаллы многих веществ обладают необычно высокими механическими свойствами. В последующие годы в лабораториях ряда стран получены нитевидные кристаллы

более 140 различных элементов и соединений. Нитевидные кристаллы некоторых тугоплавких соединений (карбида кремния, окиси алюминия, нитрида кремния и др.) выпускаются в промышленных масштабах.

Проведенный в статье краткий литературный обзор показал, что наиболее важное свойство нитевидных кристаллов — уникально высокая прочность (близкая к теоретической, которую можно оценить из значений модуля упругости материала), в несколько раз превосходящая прочность массивных моно- и поликристаллов. Высокая прочность нитевидных кристаллов объяс-

няется совершенством их структуры и значительно меньшим, чем у массивных кристаллов, количеством (а иногда полным отсутствием) объемных и поверхностных дефектов (одна из важнейших причин малой дефектности нитевидных кристаллов — их малые размеры, при которых вероятность присутствия дефекта в каждом из кристаллов невелика).

Проведенный обзор некоторых литературных источников позволил рассмотреть основные свойства и способы получения нитевидных кристаллов, что в дальнейшем будет рассмотрено более конкретно.

Литература

1. Бережкова, Г. В. Нитевидные кристаллы [Текст] / Бережкова Г. В. — М.: Госиздат, 1969. — 158 с.
2. Браутман, Л. Современные композиционные материалы [Текст] / Браутман Л., пер. с англ. — М.: Госиздат, 1972. — 220 с.
3. Крок, Р. Монокристалльные волокна и армированные ими материалы [Текст] / Крок Р., пер. с англ. — М.: Госиздат, 1974. — 176 с.
4. Келли, А. Высокопрочные материалы [Текст] / Келли А., пер. с англ. — М.: Госиздат, 1978. — 172 с.
5. Гиваргизов, Е. И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара [Текст] / Гиваргизов Е. И. — М.: Госиздат, 1976. — 192 с.
6. Крок, Р. Наполнители для современных композиционных материалов [Текст] / Крок Р., пер. с англ. — М.: Госиздат, 1981. — 170 с.
7. Сыркин, В. Г. Материалы будущего. О нитевидных кристаллах металлов [Текст] / Сыркин В. Г. — М.: Госиздат, 1989. — 92 с.
8. Нитевидные кристаллы и неферромагнитные пленки: Материалы I Всесоюзной науч. конф. Нитевидные кристаллы. — Воронеж: ВПИ, 1970. — 286 с.
9. Нитевидные кристаллы и тонкие пленки: Материалы II Всесоюзной науч. конф. Нитевидные кристаллы. — Воронеж: ВПИ, 1975. — 466 с.
10. Нитевидные кристаллы для новой техники: Материалы III Всесоюзной науч. конф. — Воронеж: ВПИ, 1979. — 231 с.

Abstract. Development of technique of modern production produces enhance able requirements at making of insulates and wares from them, workings at high temperatures, in chemically aggressive environments.

The study of properties of threadlike crystals and their growth became the article of numerous researches in modern terms, mainly physicists, metallurgists and kristallografov. Properties them appeared quite unusual — perfect, single-crystal structure of almost zero-defects; smooth poverkhnost verges; durability, near to expected in theory on the basis of forces of mezhatomnogo cooperation (it is in ten, and sometimes and in hundreds of one times excels durability of crystals of those matters, got in general a way); ability after deformation fully to restore the form and sizes at heating; small speed of dissolution, oxidization and evaporation; high conductivity at low temperatures and other.

In material of the article beginning of literary review is fixed in questions, kachayuschikhsya of basic properties and methods of receipt of threadlike crystals.

Keywords: threadlike crystals, properties of crystals, methods of receipt, directions of the use.