

Міністерство освіти і науки України
Державний заклад
«Південноукраїнський національний педагогічний
університет імені К. Д. Ушинського»

КОНСПЕКТ
з дисципліни Механізми старіння матеріалів та приладів

студента 1 курсу
спеціальності 105 *«Прикладна фізика та наноматеріали»*
Тужиков Андрій Вікторович

Старіння матеріалів — це складний процес, який охоплює різні види матеріалів, включно з металами, полімерами та колоїдними системами. Розглянемо основні аспекти цього явища більш детально.

Причини старіння матеріалів

Старіння матеріалів відбувається через їх прагнення до переходу з нестабільного (метастабільного) стану в більш стабільний стан. Це явище є поступовим і незворотним, викликане хімічними та фізичними процесами, що протікають у матеріалах. Наприклад, у металевих та напівпровідникових матеріалах старіння може бути пов'язане з розпадом твердого розчину.

Види старіння матеріалів

- **Старіння металів:** Зазвичай пов'язане з дифузією атомів металу, особливо важливе для сталей.
- **Магнітне старіння:** Призводить до змін магнітних властивостей під впливом змінних магнітних полів, температурних перепадів, вібрацій.
- **Старіння колоїдних систем:** Може виявлятися у формі коагуляції, коалесценції, седиментації, синерезису.
- **Старіння полімерів:** Відбувається через деструкцію або зшивання макромолекул під дією тепла, опромінення, води, повітря тощо.

Заходи проти старіння матеріалів

Для запобігання або сповільнення старіння матеріалів використовуються різноманітні методи, зокрема:

- Експлуатація матеріалів при температурі, значно нижчій за температуру кристалізації.
- Введення стабілізаторів в полімери, таких як антиоксиданти, антирадіаційні добавки, фотостабілізатори, антиозонанти.

Старіння металів як окрема категорія

Старіння металів (precipitation hardening або age hardening) є зміною властивостей металу з часом без помітної зміни мікроструктури. Цей процес може слугувати заключною операцією термічної обробки для сплавів, здатних до старіння, що приводить до зростання їхньої твердості та міцності.

1. **Радіаційні ефекти в твердотільній електроніці:** Презентація обговорює основні механізми та вплив радіації на твердотільну електроніку, з акцентом на підпорогові радіаційні ефекти, механізми природного старіння електронних приладів і нові підходи в біонанотехнологіях.
2. **Підпорогові радіаційні ефекти:** Висвітлюються значні досягнення, включно з Державною премією України за роботу над підпороговими радіаційними ефектами та Державною премією СРСР за дослідження механізмів природного старіння електронних приладів.
3. **Радіаційні ефекти в космосі:** Презентація детально описує вплив галактичної радіації (GR), спалахів хромосфери Сонця (SCF) та радіаційних поясів Землі (RBE) на космічні апарати, вказуючи на види частинок, як-от α -частинки, протони, електрони та нейтрони.
4. **Радіаційний захист у космосі:** Обговорюються два типи радіаційного захисту: пасивний захист, що включає фізичні бар'єри, такі як свинець (Pb), для поглинання або відхилення радіації, та активний захист, який може включати використання електромагнітних полів або інших технологій для захисту космічних апаратів від радіації.
5. **Механізми підпорогових радіаційних ефектів:** Презентація розглядає перехід енергії з електронної підсистеми на атомну (решіткову) підсистему та як це впливає на функціональність і довговічність електронних приладів.
6. **Лабораторне моделювання космічних умов:** Пропонується метод прискореного тестування за допомогою критерію перетворення подібності (КПП) для адекватного моделювання кінетики зміни параметрів приладу під космічними умовами.
7. **Нові підходи в біонанотехнології:** Згадується нагальна потреба у нових антибактеріальних стратегіях через зростання кількості бактерій, стійких до антибіотиків. Нові підходи включають блокування, фальсифікацію або перехоплення бактеріального спілкування для порушення quorum sensing.
8. **Старіння полімерів** – необоротна зміна властивостей полімерів внаслідок хімічних перетворень які відбуваються в процесі їх зберігання, переробки, експлуатації під дією зовнішніх факторів: окиснювачів, тепла, світла, радіації, вологи, механічних впливів тощо. У результаті старіння полімери втрачають цінні технологічні якості. Найбільше старінню піддаються полімери, зокрема на основі каучуку, що містять ненасичені зв'язки.
9. Наприклад, при старінні латексних полімерних систем вони коагулюють, втрачаючи свої властивості селективного флокулянта гідрофобних дисперсних мінералів (зокрема, вугілля). Старіння латексів суттєво пришвидчується з введенням електролітів, при їх турбулентному перемішуванні, шляхом розведення та під дією заморожування і нагрівання.
10. Для захисту від старіння у полімеру вводять [стабілізатори](#) – антиоксиданти, антирадіаційні добавки, фотостабілізатори, антиозонанти та ін.

Старіння металів як явище і як операція термічної обробки є важливими аспектами в матеріалознавстві та металургії, що мають значний вплив на властивості та довговічність металічних матеріалів.

Старіння металів як явище

Старіння металів — це процес зміни їх механічних, фізичних, та хімічних властивостей, який є наслідком термодинамічної неврівноваженості їх початкового стану. Це

старіння може відбуватися при кімнатній температурі (природне старіння) або при нагріванні (штучне старіння), а також при різних умовах експлуатації після холодної пластичної деформації (деформаційне старіння). Особливо це стосується швидкого охолодження металів і сплавів після високотемпературних процесів, які можуть зберегти в собі атомну структуру, характерну для високотемпературного стану, тим самим створюючи умови для старіння через розпад перенасиченого твердого розчину.

Старіння металів як операція термічної обробки

Як операція термічної обробки, старіння металів спрямоване на підвищення твердості та міцності металевих матеріалів, при цьому можливе зниження їх пластичності та ударної в'язкості. Старіння є важливим для сплавів, здатних до цього процесу (наприклад, сплавів на основі Al, Mg, Cu, Ni, низковуглецевих сталей). Ключовим моментом тут є добір оптимального режиму старіння, що дозволяє досягти бажаних механічних властивостей, враховуючи співвідношення міцності, пластичності та корозійної стійкості.

Різні види старіння металів, включаючи двоступінчасте, деформаційне, природне та штучне старіння, дозволяють досягти специфічних властивостей матеріалів, необхідних для конкретних застосувань. Ці процеси дозволяють регулювати структуру та властивості металевих сплавів, оптимізувати їх для використання в різних інженерних та промислових додатках.

Механізми природного старіння електронних приладів

Основна ідея

Механізми
підпорогових
радіаційних ефектів:
перехід енергії з
електронної
підсистеми на атомну
(граткову) підсистему

Механізми
функціонування
електронного приладу:
збудження електронної
подсистеми (енергетичні
переходи і перерозподіл
щільності електронів)

Адекватне лабораторне моделювання космічних умов

Метод прискореного тестування з використанням
критерію перетворення подібності (КПП)

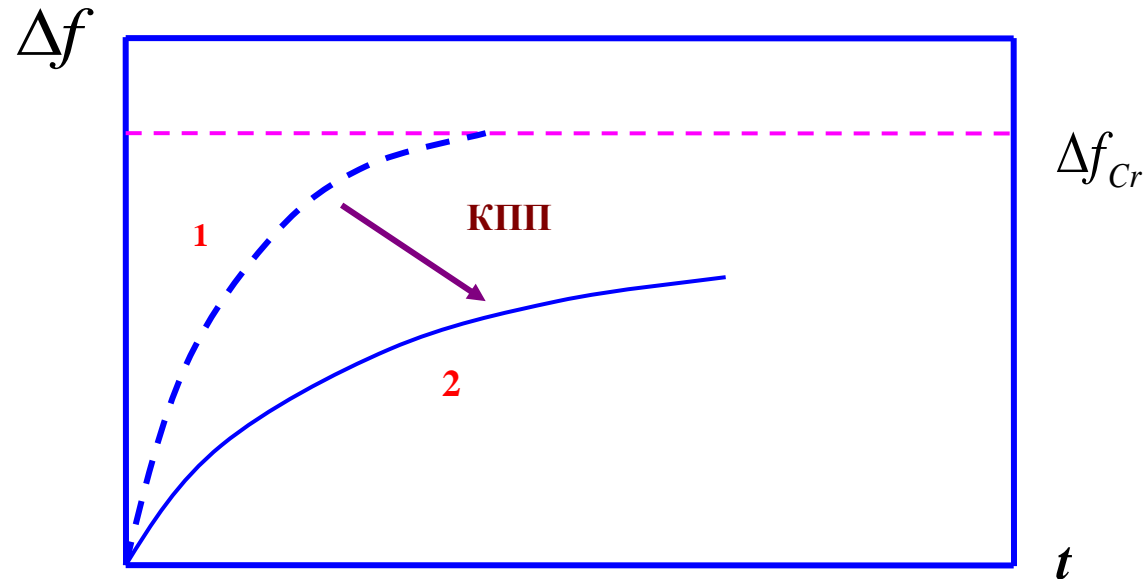


Fig. 1. Time dependence of the change of device parameter: Laboratory kinetics (1) and kinetics in Space conditions (2)

Нові підходи в біонанотехнологіях

Різке збільшення стійких до антибіотиків бактерій терміново потребує нові антибактеріальні стратегії. Нові підходи: блокувати / фальсифікувати / перехопити бактеріальний зв'язок, порушити quorum sensing

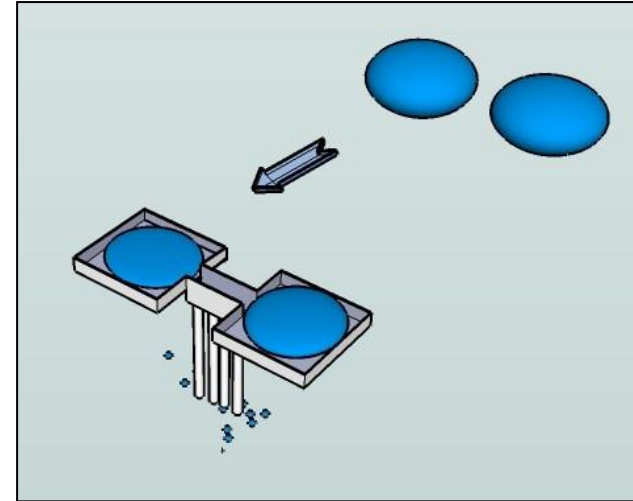


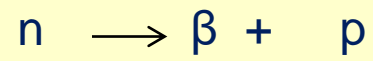
Схема вивчення сигнальних молекул

*Mechanisms of radiation
destruction of biological objects*

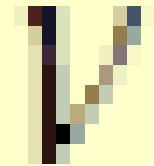
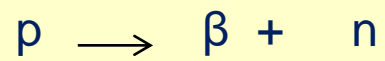
$$F(x, t) = m \frac{d^2 x}{dt^2} \quad t \rightarrow -t$$

$$mg = m \frac{d^2 x}{dt^2} \quad x = \frac{gt^2}{2}$$

β-ВИПРОМІНЮВАННЯ



β-ВИПРОМІНЮВАННЯ



Classification of Radiation

Radiation and life

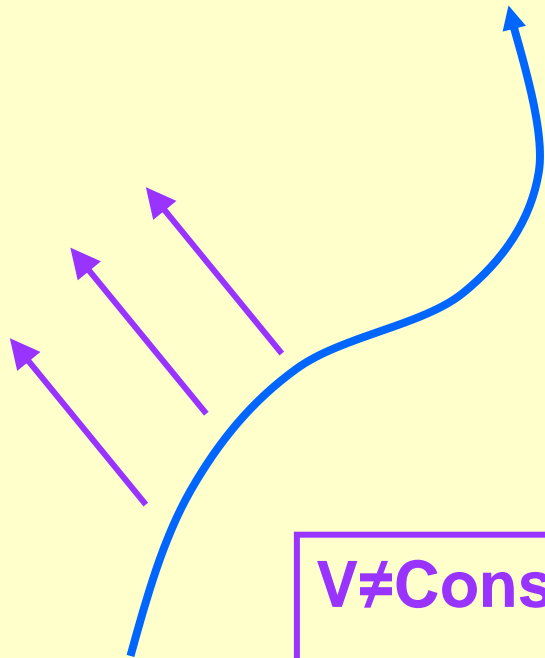


Radiation doses during
the long-time flight



Radiation doses from
radioactive building
materials

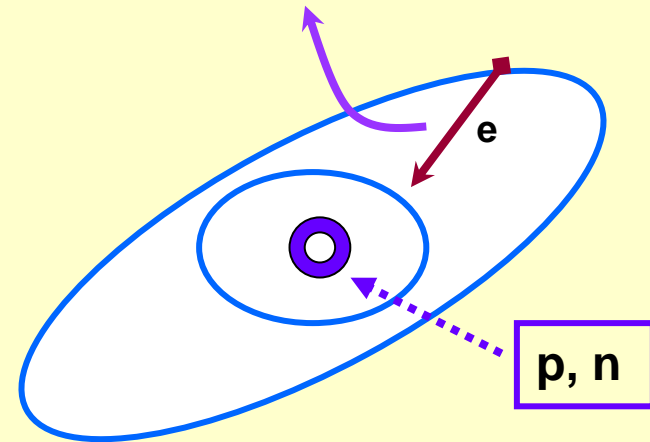
Electromagnetic radiation



$V \neq \text{Const}$
Braking
radiation

$$E = h\nu$$

$$E = E_2 - E_1$$



Transitions between
atomic energy levels

Photons are “quanta” (portions) of electromagnetic radiation

$$E = h\nu$$

$$\nu = c/\lambda$$

$$p = h\nu/c$$

The energy of photon in eV is $12\,400 / \lambda$ (nm)

Radio waves:

$\sim 10^2$ cm

$\sim 10^{-7}$ eV

Visible light:

$\sim 3 \cdot 10^{-5}$ cm

~ 0.3 eV

Gamma-rays:

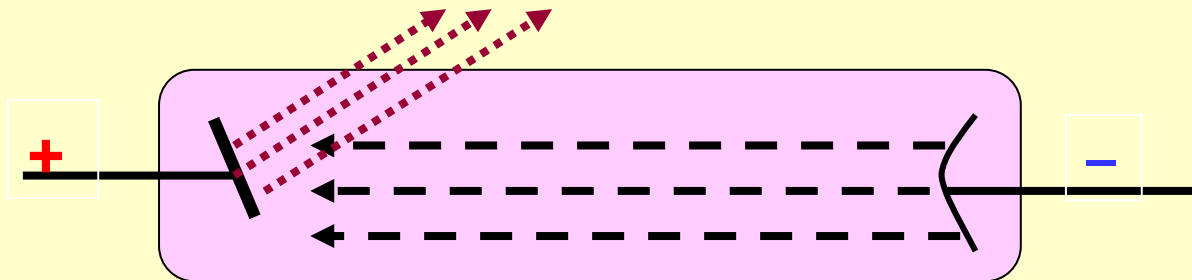
$\sim 10^{-11}$ cm

$\sim 10^6$ eV

X-rays

Wilhelm Konrad Roentgen

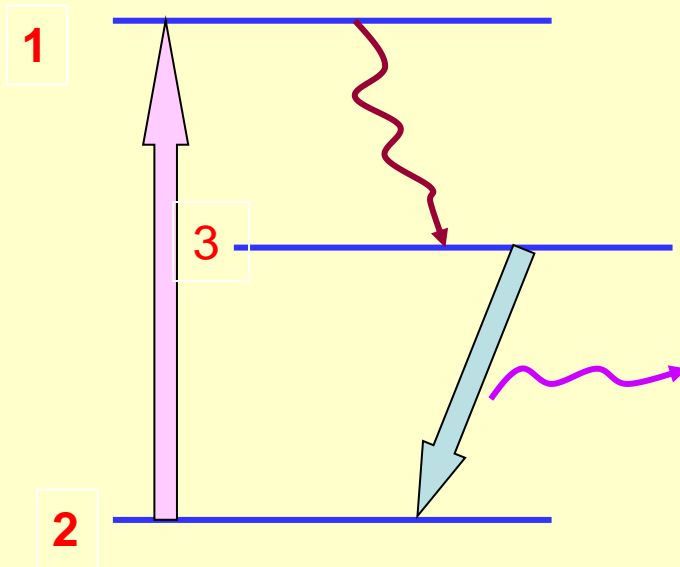
1896



Laser

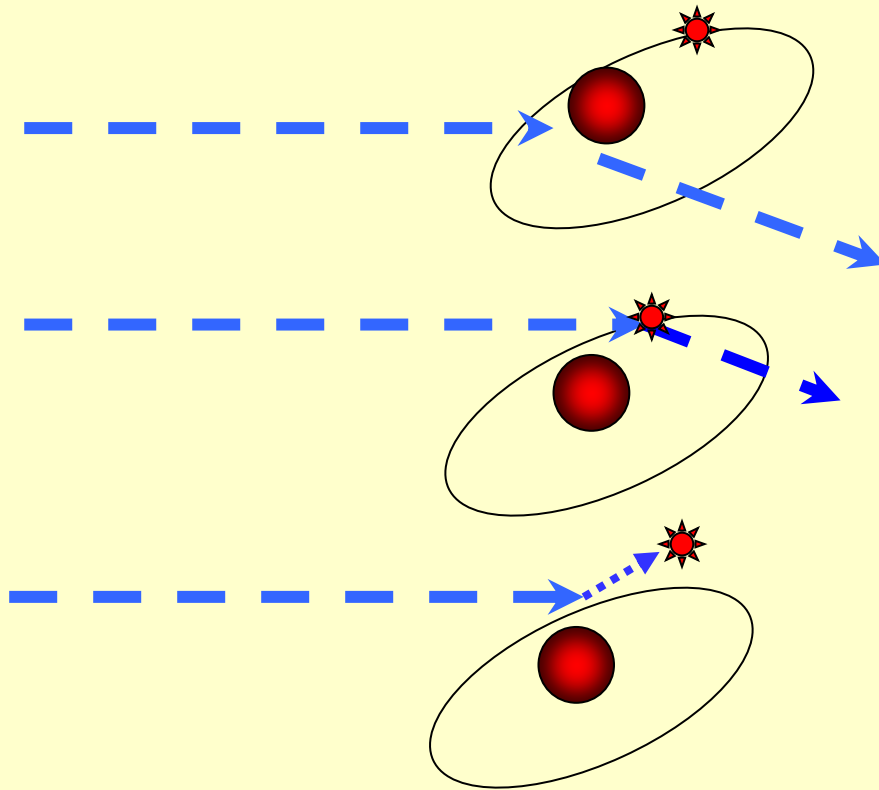
(Light Amplification by stimulated emission of radiation)

A. L. Schawlow and C. H. Townes, 1958



Energy loss by electromagnetic radiation in the matter

$h\nu$



Elastic and inelastic collisions with nucleus

Elastic collisions with electrons (Compton effect)

Inelastic collisions with electrons (Excitation and ionization –photo-effect)

Interaction of solar radiation with atmosphere and earthly objects



Particulate radiations

Charge particles: electrons, protons, α -particles, heavier ions

Sources:

Natural radioactivity

Radioactive families:



Discovery of:

Antoine Henri
Becquerel

Pier Curie

Marie Curie

(Nobel prize, 1903)

The law of radioactive decay

$$\Delta N / \Delta t = -\lambda N(t)$$

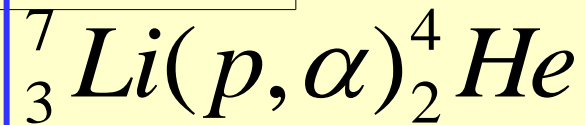
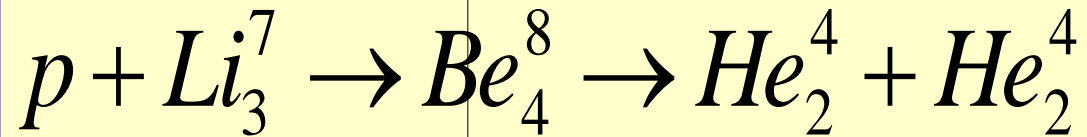
$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t}$$

$$\lambda = 1 / \tau_{1/2}; N(\tau_{1/2}) = N_0 / 2$$

Artificial radioactivity

Frederic Joliot-Curie, 1935

Example:



Neutrons

Classification of neutrons according to their energies (E):

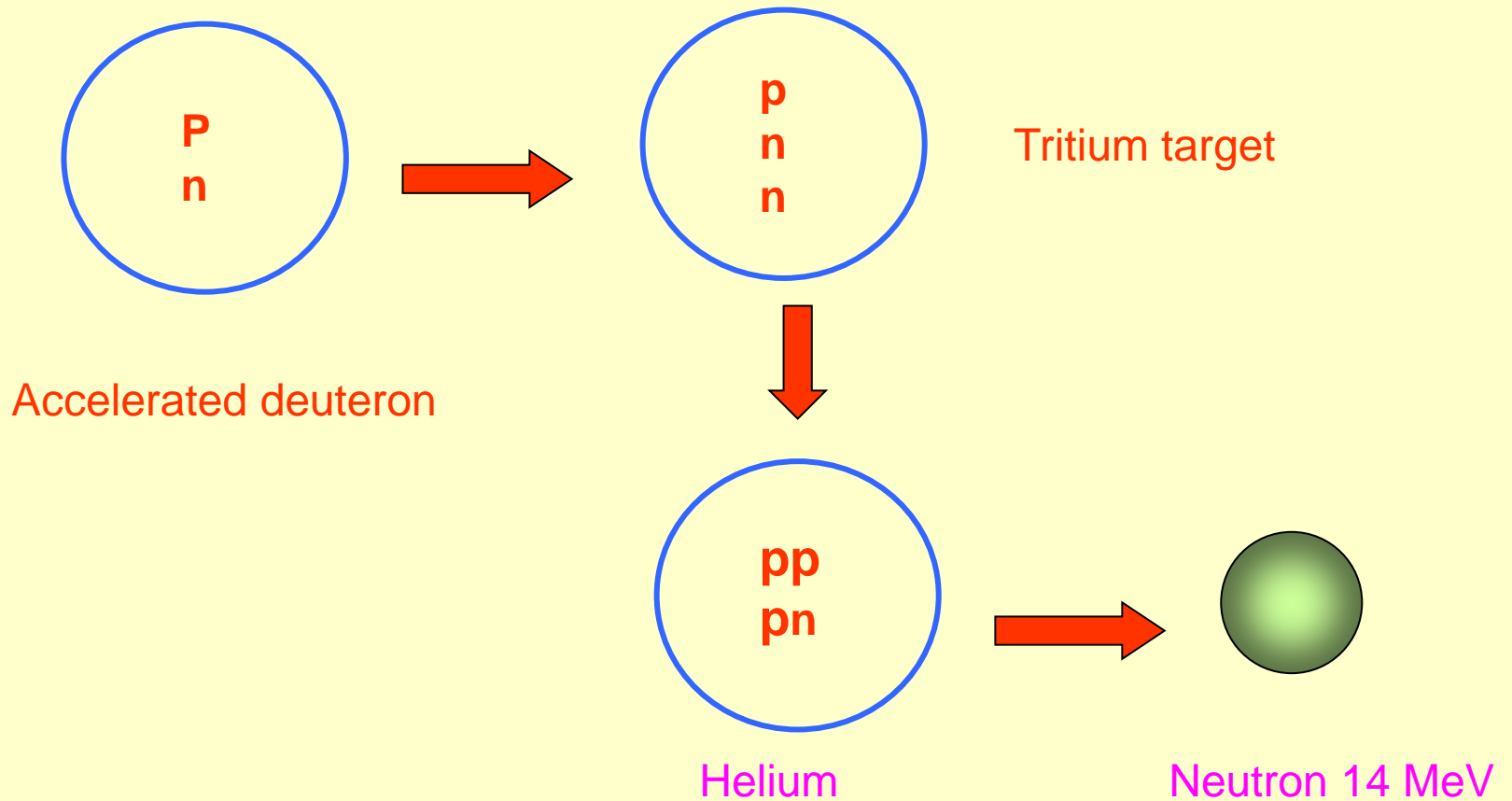
Fast neutrons ($E > 100$ keV)

Intermediate neutrons ($100 > E > 1$ keV)

Slow neutrons ($E < 1$ keV)

Thermal neutrons ($E \sim 0.025$ eV)

Production of 14-MeV neutrons by a D-T reaction



Radiation Effects in Space Conditions

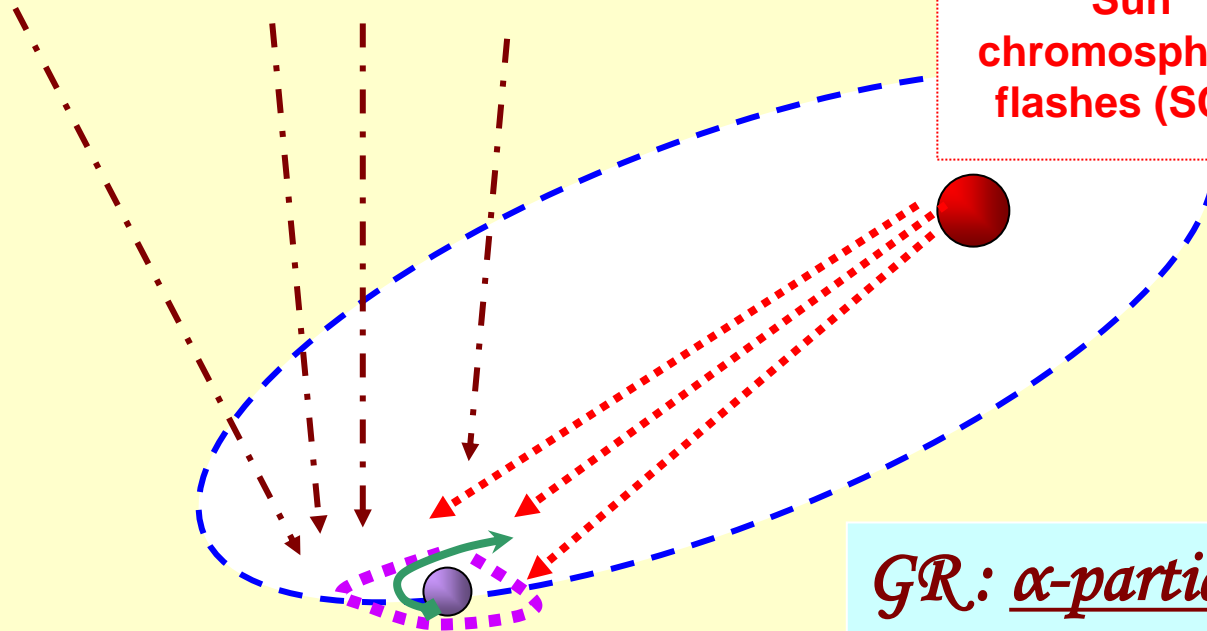
Galaxy radiation (GR)

Sun
chromospheric
flashes (SCF)

Radiation belts of Earth (RBE)

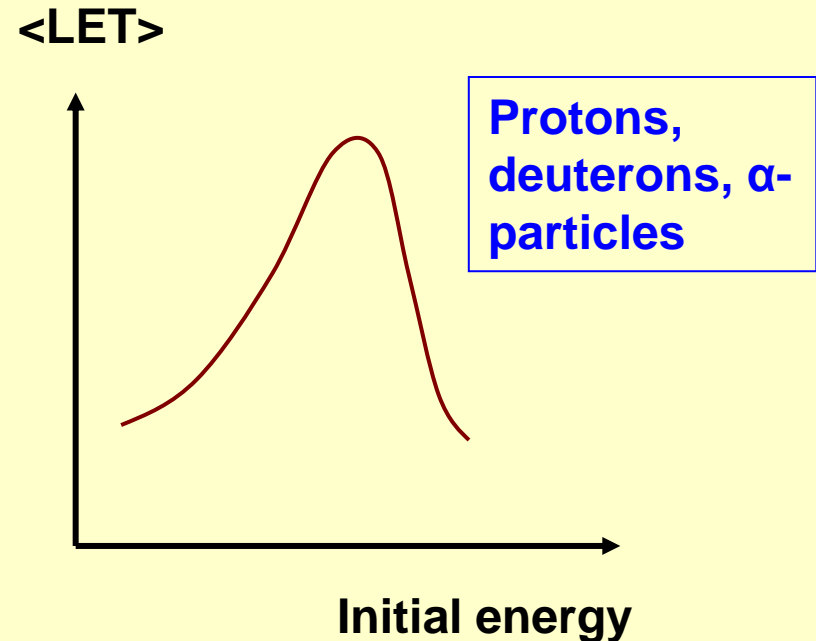
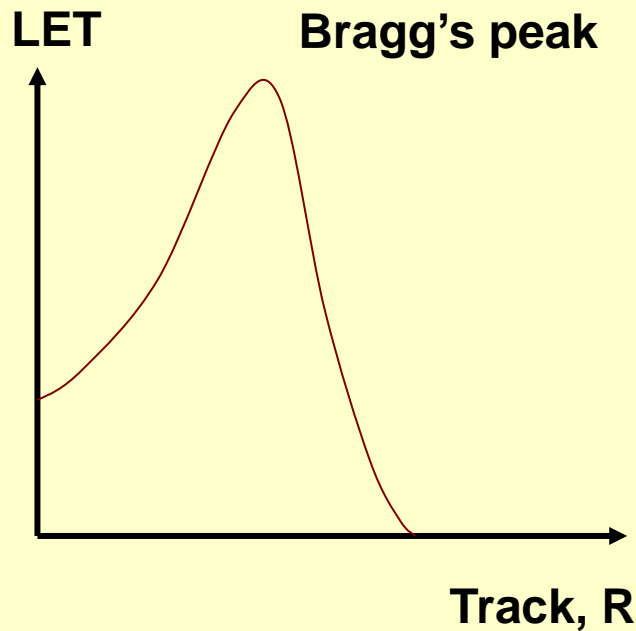
Trajectory of spacecraft →

GR: α -particles and heavier nuclei, protons;
SCF: protons, electrons, neutrons;
RBE: proton and electron components.



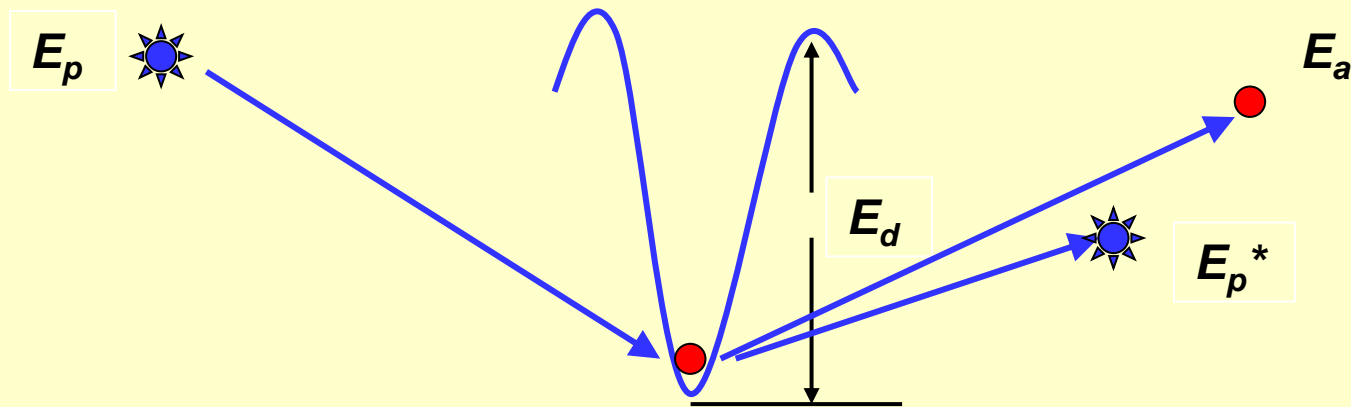
Energy loss by Particulate radiations in the matter

Linear Energy Transfer: LET = $\frac{1}{\rho} \frac{\Delta E}{\Delta x}$

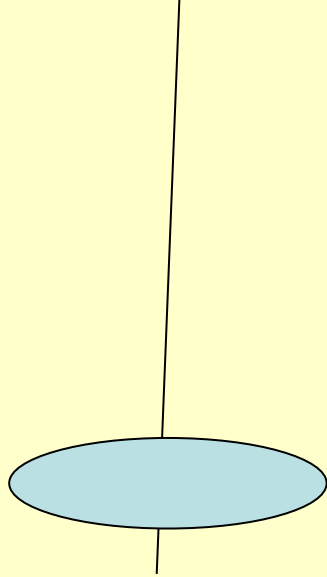


Mechanisms of radiation damage

Elastic collisions

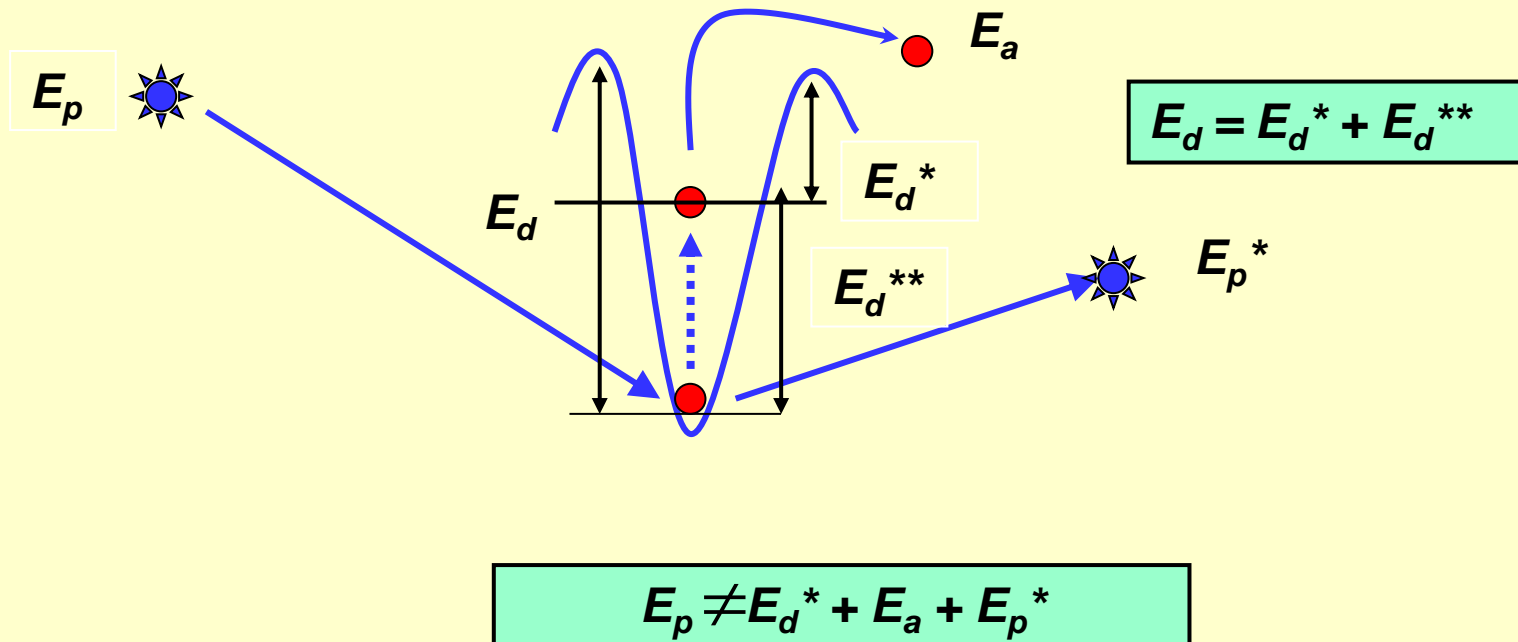


$$E_p = E_d + E_a + E_p^*$$

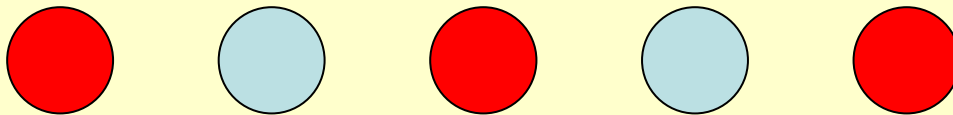


Mechanisms of radiation damage

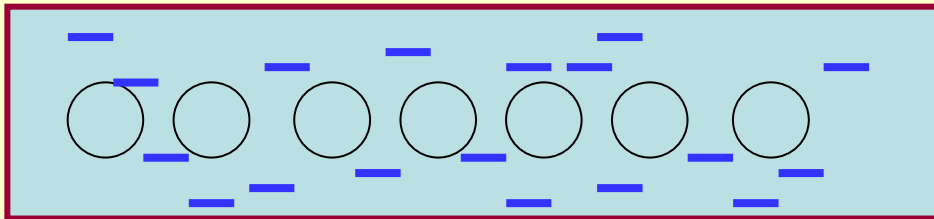
Inelastic collisions



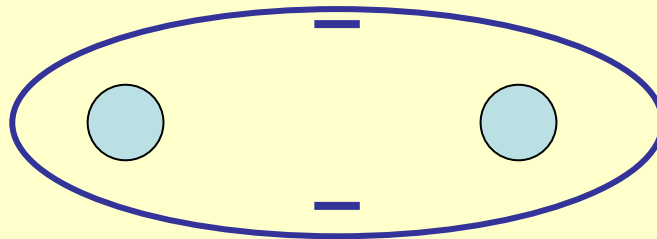
Types of chemical bonds in solids



Ionic bonding

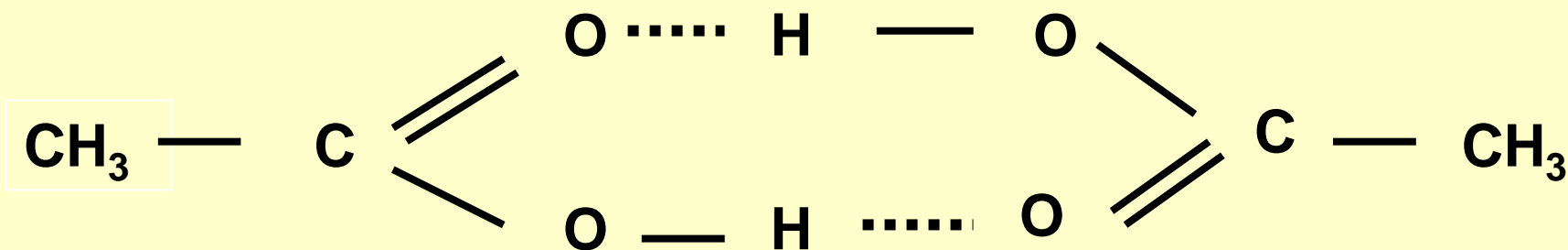


Metallic bonding



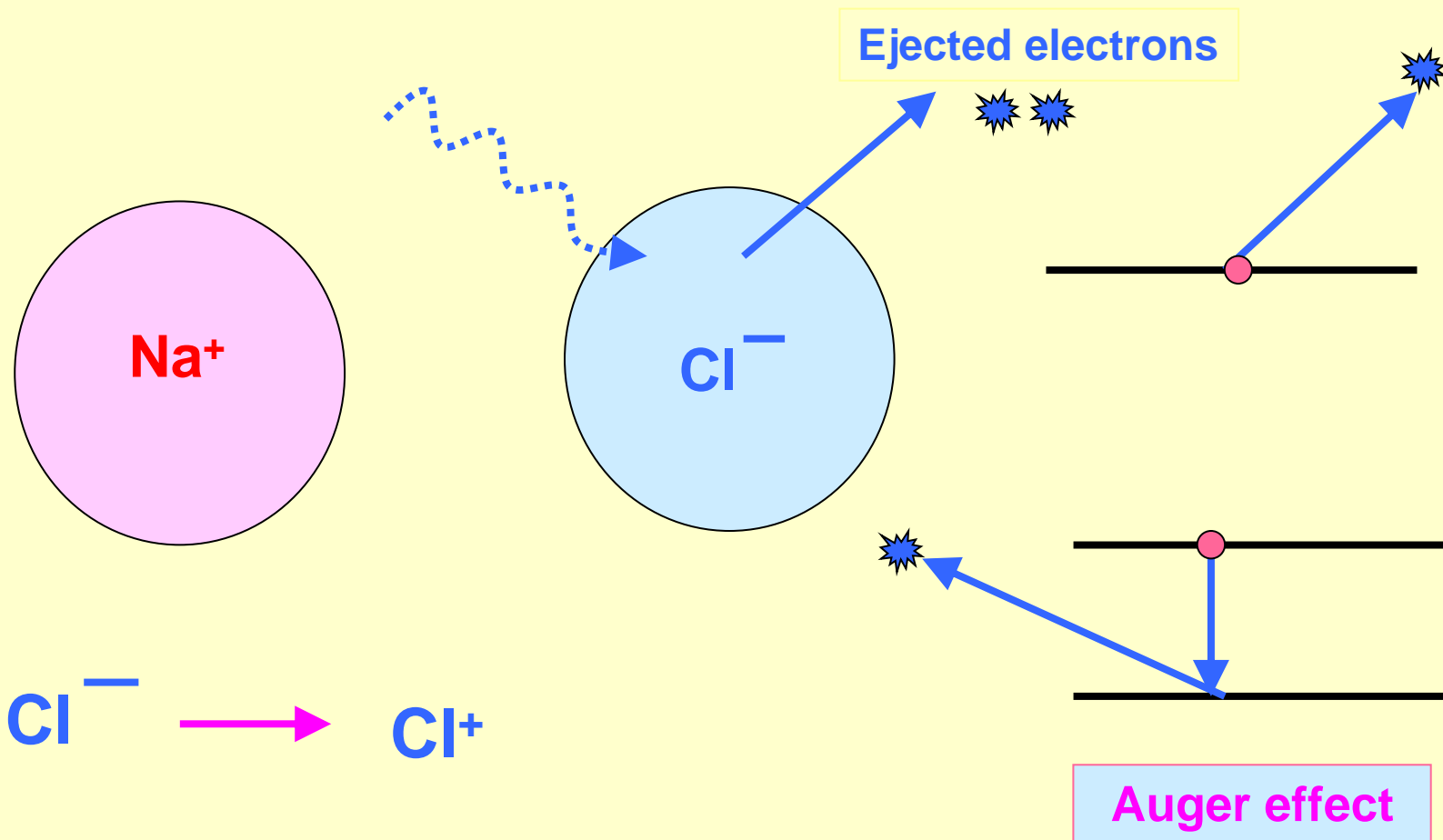
Covalent bonding

Hydrogen bonding



Associates of molecules of vinegary acid

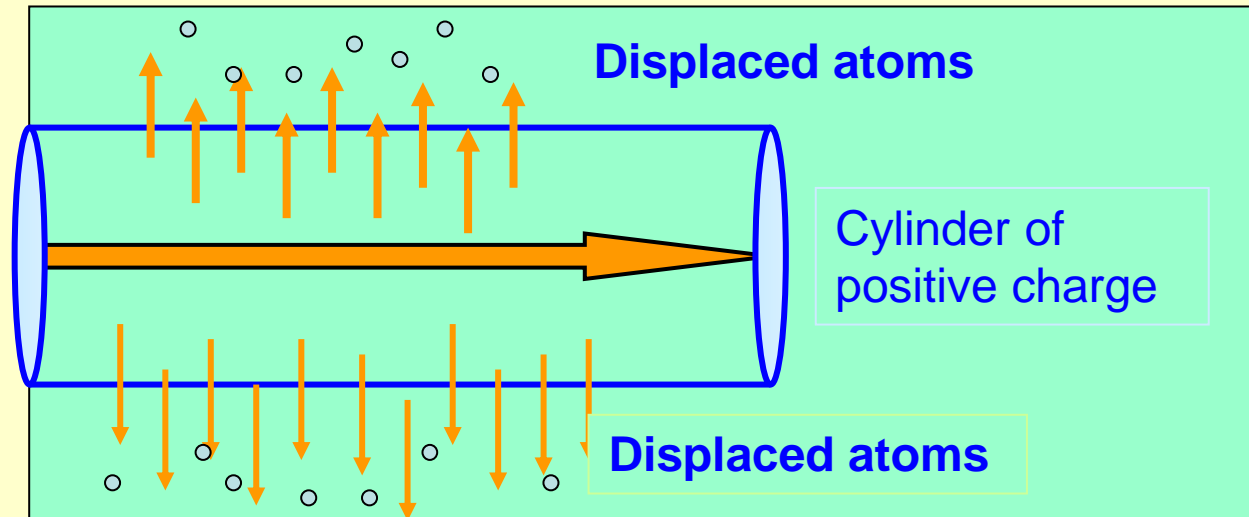
Varley mechanism



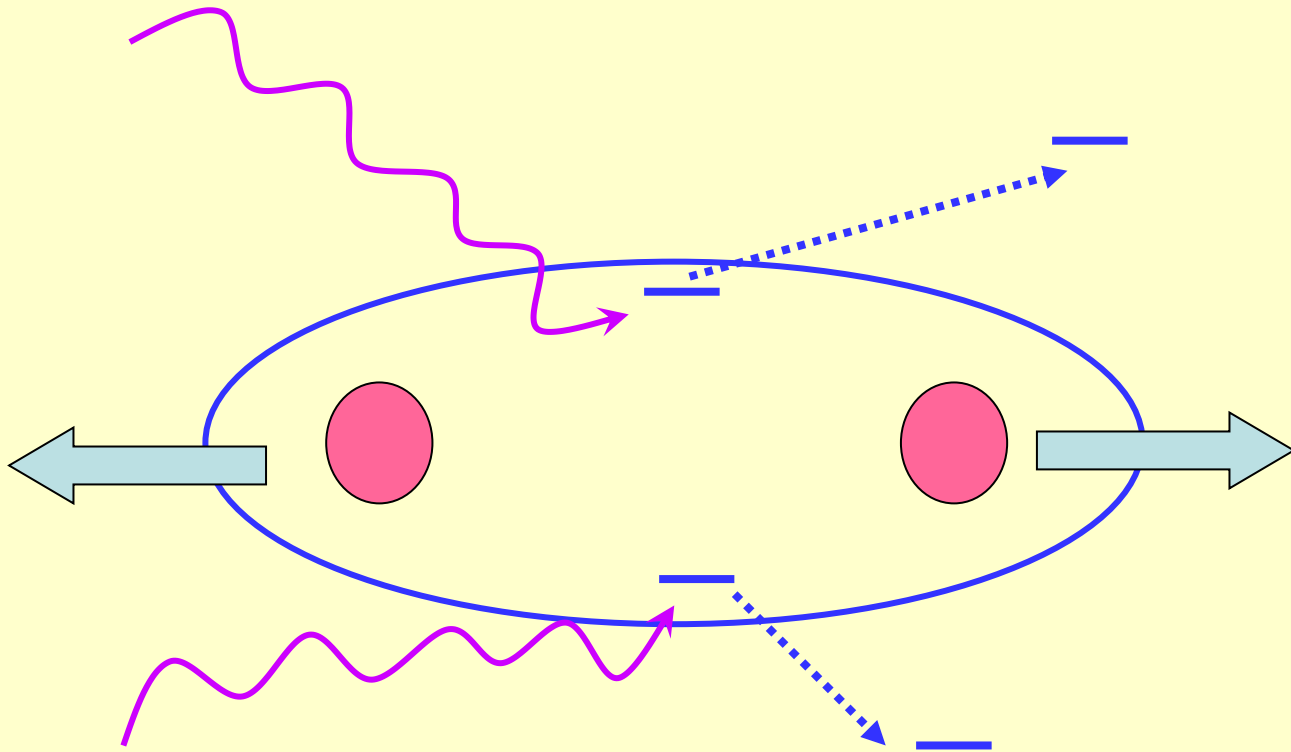
Localized radiation effects

Penetration of α – particles through a dielectric crystal

Coulomb explosion



Radiation destruction of molecular crystals

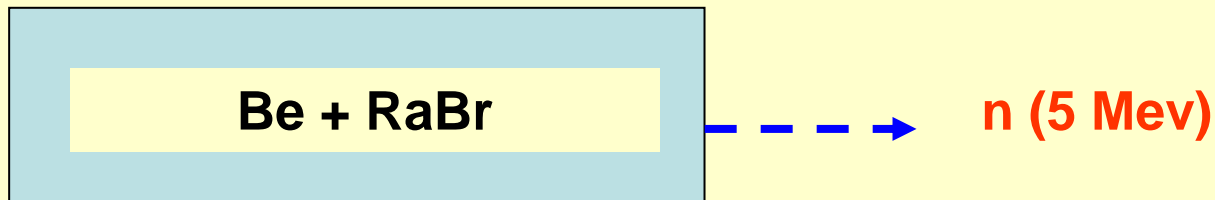


Sources of radiation

Radioactive isotopes:

Co^{60}	\longrightarrow	γ, β
P^{32}	\longrightarrow	β

Neutron sources:

$${}_2\text{He}^4 + {}_4\text{Be}^9 \longrightarrow {}_6\text{C}^{12} + {}_0\text{n}^1$$


Ra – α – Be neutron source

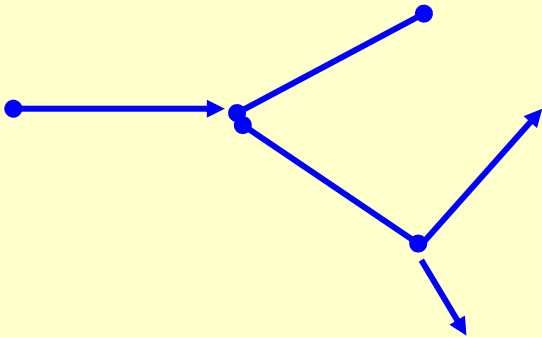
The total number of displaced atoms

The number of primary displaced atoms:

$$n_d = I\sigma Nt$$

Atomic cascades:

$$\nu = \frac{E}{2E_d}$$



Total number:

$$n_{tot} = n_d \nu$$

Radiation dose

$$D = \frac{dE}{dm}$$

The unit of absorbed dose is gray (Gy)

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$$

$$1 \text{ Gy} = 100 \text{ rad}$$

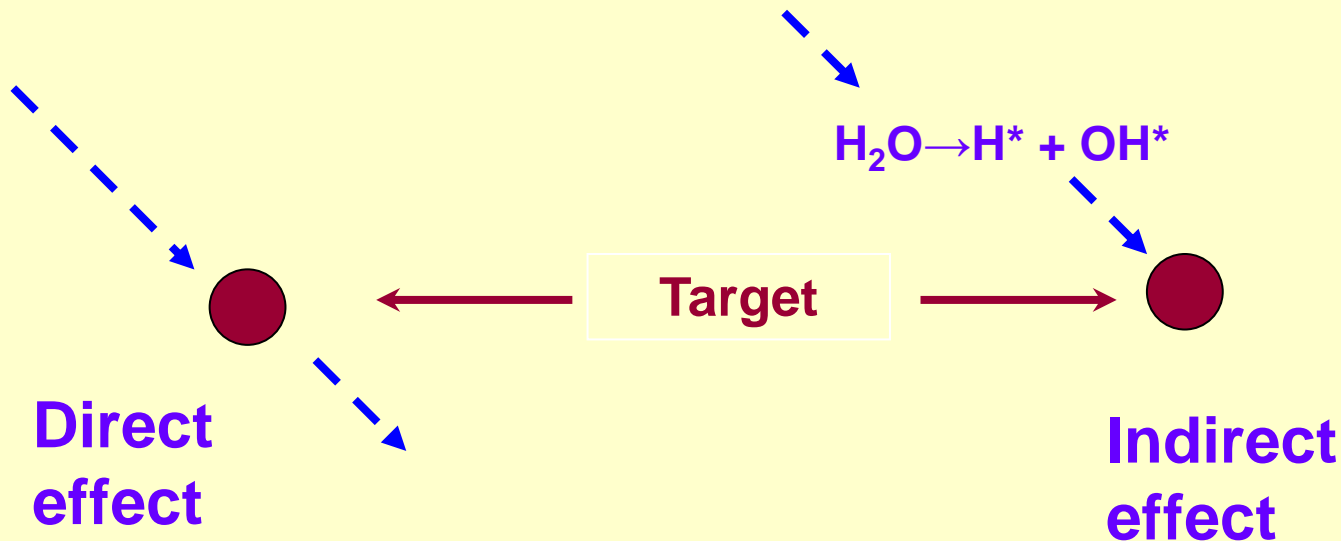
*Response of Cells to
Irradiation*

Cell radiosensitivity

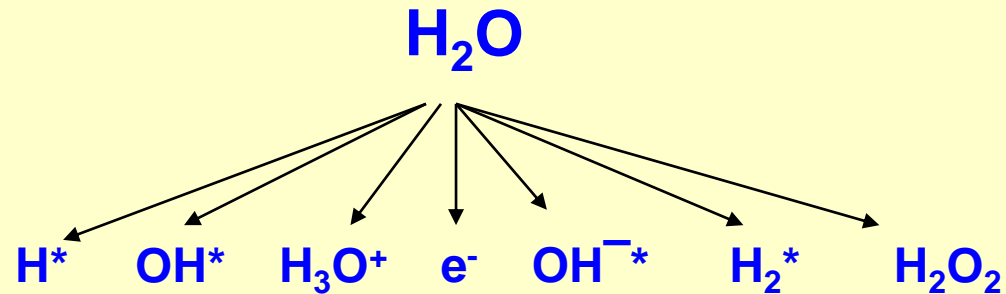
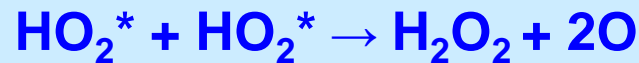
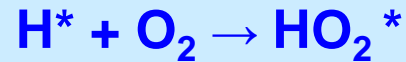
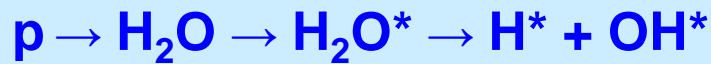
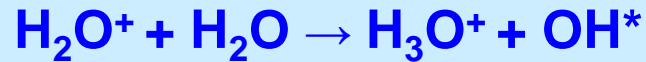
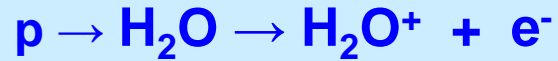
Physical and Chemical Stages of Radiation Effects

Physical Stages: Energy transfer to atoms and molecules

Chemical stages: Further chemical transformations



Radiolysis of water



Radiosensitivity

The main factors that determine the radiation effects:

1. The probability of the transition of the electron energy to the lattice (electron-lattice interactions)

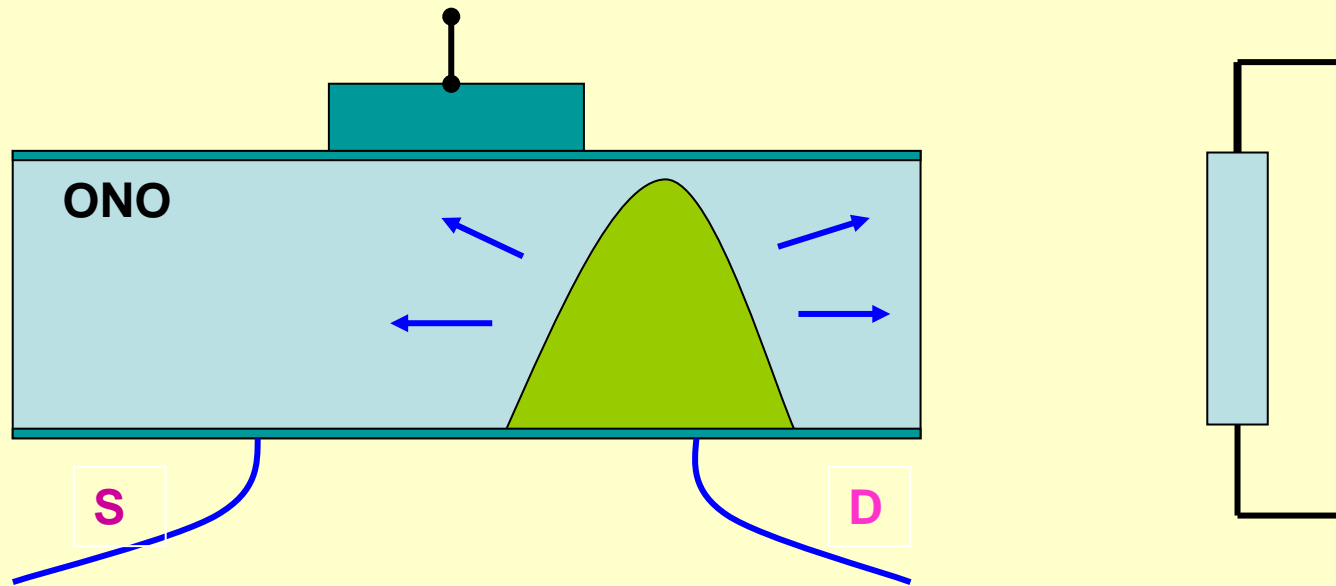
$$\Omega = t_e / T$$

2. The probability of annealing of radiation defects

3. The complexity of the system:

Inorganic materials → Organic materials → Electronic devices → Living organisms

Complexity and radiation resistance of electronic devices



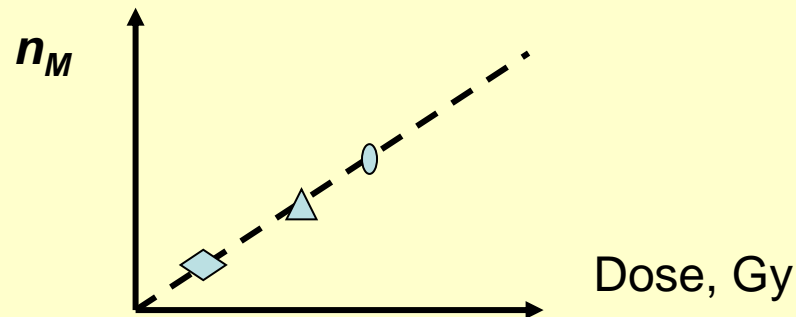
Indirect radiation effects

The main law: The absolute number of destructed molecules (n_M) does not depend on their concentration in solution for the fixed dose

$$n_d = I\sigma Nt$$

$$n_M = f(N^R)$$

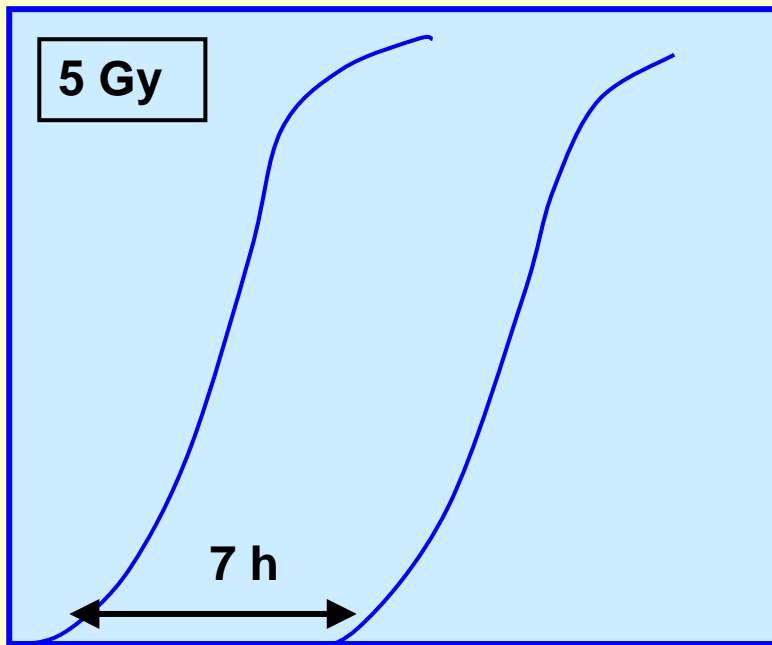
$$N^R = f(D)$$



Response of Cells to Irradiation

Transient Effects of Irradiation

Relative number of divided cells, %



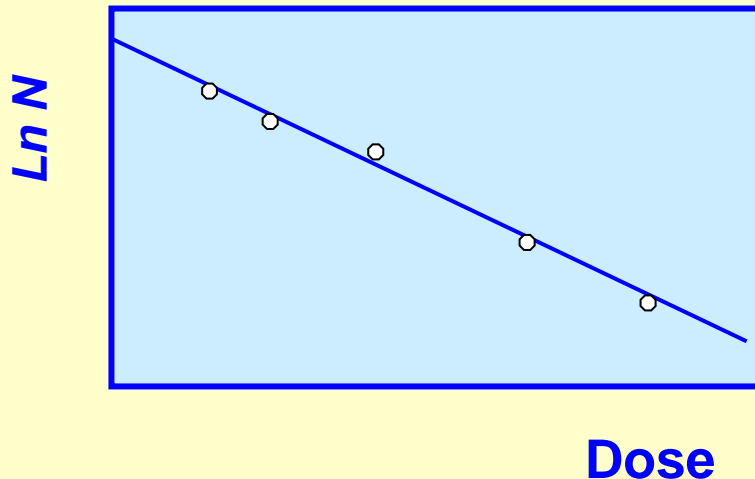
In limited dose interval an increase in the dose is attended not by a growth in the fraction of the responding individuals, but by a growth in division delay for every irradiated cell. The division delay is about one hour per 1 Gy.

Survival Curves

Dependence of the number of survived cells (N) on the dose (D)
(for high density of ionization)

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{D}{D_0}\right)$$

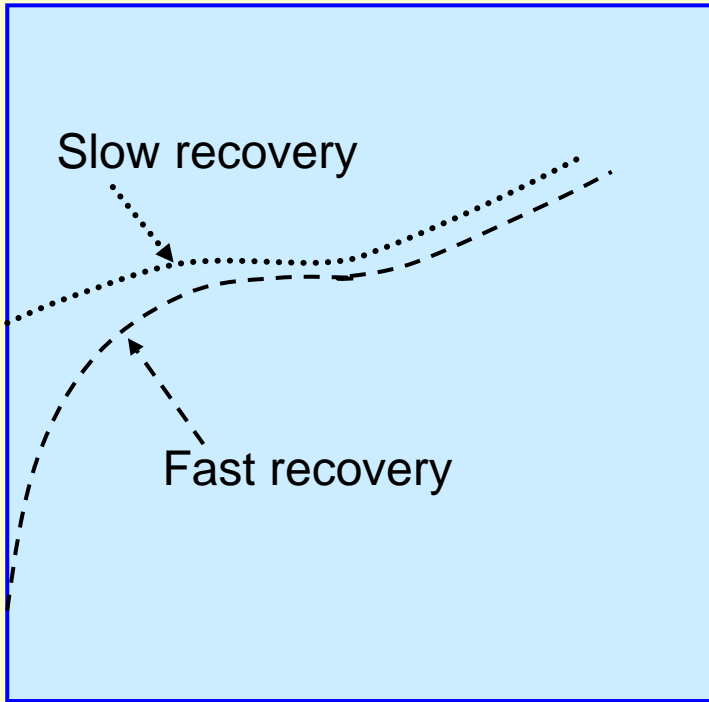
$$D=D_0 \text{ when } N/N_0 \approx 0.37$$



Even at the smallest doses there can be registered an extremal effect – the death of a cell and even at a very large doses individual viable cells may remain.

Postradiation cell recovery

Relative number of survived cells



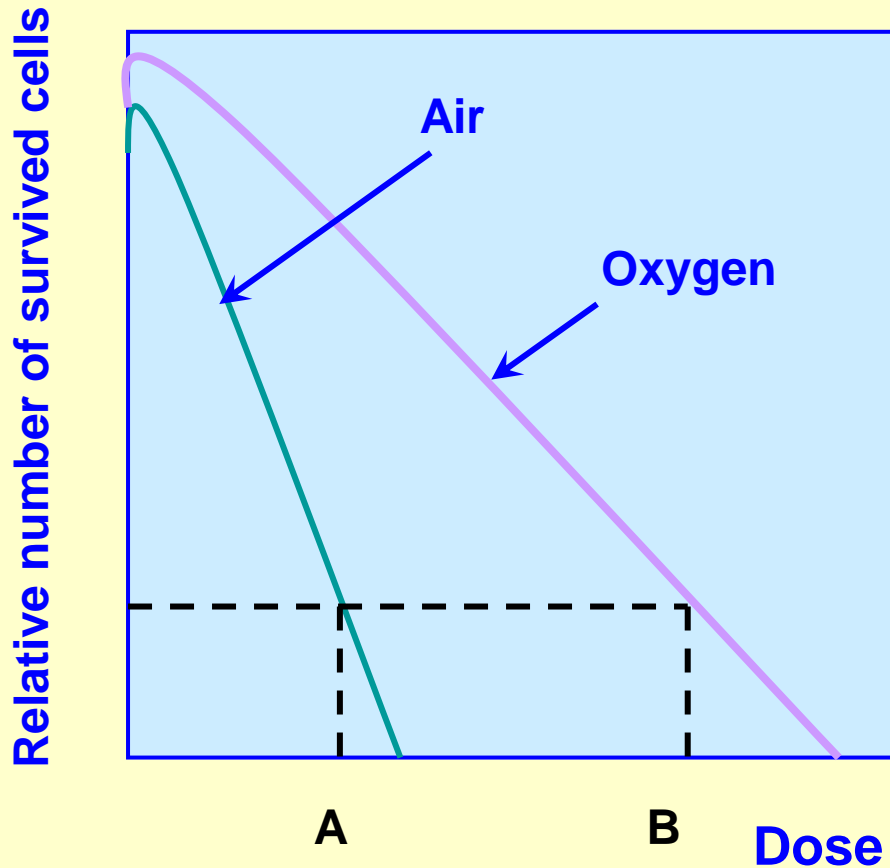
Time after irradiation

Mechanisms

Removal during replication of the injuries in the zone of chain growth or continuing elongation by bypassing the injury



Oxygen effect



The sensitizing action of oxygen in the irradiation of animal cells can manifest itself only when it is present at the instant of irradiation.

$$\text{Oxygen enhancement ratio (OER)} = B/A$$

*Radiosensitivity of
Organism*

*Kinetics of the number of leucocytes
after irradiation*

