

Н.Н. СТЕПАНОВА

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
МАТЕРИАЛОВ И ПРОЦЕССОВ**

Федеральное агентство по образованию
ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ»

Н.Н. СТЕПАНОВА

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
МАТЕРИАЛОВ И ПРОЦЕССОВ**

Учебное пособие

Научный редактор – д-р техн. наук, проф. В.Р. Бараз

Екатеринбург
2006

УДК 620.18 (075.8)
ББК 30.3–01я73
С 79

Рецензенты: кафедра термообработки и физики металлов УГТУ-УПИ (зав. кафедрой проф., д-р техн. наук А.А. Попов); проф., д-р физ.-мат. наук Н.И. Чарикова (Носкова), Институт физики металлов УрО РАН

Степанова Н.Н.

С 79 Методы исследования материалов и процессов: учеб. пособие / Н.Н. Степанова. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2006. – 133 с.

ISBN 5–321–00927–9

В работе описаны методы исследования, используемые в современном материаловедении для экспериментального изучения структуры, состава и физико-механических свойств различных материалов. Рассматриваются основные технологические приемы получения материалов в особом структурном состоянии (наноструктурные, композиционные, тонкопленочные материалы).

Библиогр.: 5 назв. Табл. 16. Рис. 73.

УДК 620.18 (075.8)
ББК 30.3–01я73

ISBN 5–321–00927–9

© ГОУ ВПО «Уральский государственный
технический университет – УПИ», 2006

© Н.Н. Степанова, 2006

Предисловие

Учебное пособие предназначено для студентов очного обучения специальности 150501 – Материаловедение в машиностроении. Курс **«Методы исследования материалов и процессов»** относится к комплексу учебных курсов, составляющих введение в специальность, и предваряет углубленное изучение методики материаловедческого исследования, которое затем будет развито в курсах «Компьютерные методы в материаловедении», «Механические свойства материалов», «Структурные методы исследования», «Порошковая металлургия».

Раздел I посвящен краткому изложению теоретических основ структурных методов исследования в современном материаловедении, включая методы количественной металлографии, электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, Оже-электронной спектроскопии, описаны методы механических испытаний материалов, дифференциально-термического анализа и основы статистической обработки результатов измерений. В разделе даны общие методические указания и порядок работы студентов при выполнении практических работ в рамках изучения дисциплины учебного плана.

В разделе II описаны особенности структуры, свойства и технологические процессы производства современных материалов (порошковые, композиционные, наноструктурные, тонкопленочные) и приборы, которые могут в равной мере быть использованы как для исследования структуры, так и для создания современных материалов (туннельный сканирующий микроскоп).

Предлагаемое учебное пособие написано на основе лекций, прочитанных автором в УГТУ–УПИ в 2002–2005 гг. в рамках курса «Методы исследования материалов и процессов».

Пособие может использоваться в качестве краткого справочника студентами и аспирантами при выполнении НИР.

Раздел I

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

1.1. Статистическая обработка результатов наблюдений

Любые методы количественного анализа направлены на определение значения измеряемой величины с минимальной *погрешностью*, представляющей собой разность между фактически полученным результатом и истинным значением измеряемой величины. Достижение минимальной погрешности свидетельствует о высокой точности измерения, и ее оценка является неременным требованием к любому параметру, измеряемому в эксперименте. Из практики известно, что любое повторное измерение одной и той же величины в строго одинаковых условиях наблюдения будет давать каждый раз отличный от предшествующего результат, поскольку на его значение влияет ряд систематических и случайных факторов, объективно действующих в процессе эксперимента. Примером систематических факторов (т.е. систематически совершаемых ошибок) служат погрешности, вносимые собственно средствами измерения (аппаратурные), и эти факторы могут быть учтены при условии метрологической аттестации приборов. Случайные факторы (ошибки) не поддаются учету. Поэтому установить, какой результат при повторяющихся измерениях является истинным значением искомой величины, не представляется возможным, следовательно, невозможно однозначно охарактеризовать точность эксперимента. Эти рассуждения приводят к неизбежному выводу, что определение точности измерения может быть выполнено на основе вероятностных оценок, т.е. таких, которые справедливы лишь с определенной вероятностью.

Методы статистической обработки результатов наблюдений, использующие аппарат теории вероятности, позволяют оценить (и даже прогнозировать) вероятную точность измерения одной или нескольких величин, в том числе связанных между собой.

1.1.1. Основные статистические характеристики

Во всех случаях будем иметь в виду, что при проведении эксперимента по измерению какой-либо величины (единичного наблюдения) мы получаем набор (выборку) из n результатов x_i : x_1, x_2, \dots, x_n , которые из-за влияния на них случайных факторов (ошибок) представляют собой случайные величины.

Это могут быть результаты механических испытаний одинаковых образцов, замеры длин секущих при измерении размеров зерен в одном образце, данные измерения содержания легирующего элемента в образцах, взятых из одной плавки, и т. д.

Наиболее важны на практике следующие характеристики распределения измеренной величины:

а) среднее арифметическое \bar{x} :

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i.$$

Среднее арифметическое (или просто среднее) является наилучшей числовой оценкой истинного значения измеряемой величины;

б) дисперсия:

$$s_x^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2.$$

Дисперсия — вторая по важности характеристика распределения, определяет степень разброса экспериментальных результатов. Дисперсия функции $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ нескольких независимых переменных оценивается по формуле:

$$s_y^2 = \sum_{i=1}^k (\partial f / \partial x_i)^2 s_{x_i}^2;$$

в) среднее квадратичное отклонение s (стандартное отклонение):

$$s_x = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / (n-1)}.$$

Величина среднего квадратичного отклонения (так же, как и дисперсия) характеризует разброс экспериментальных данных.

Для практики важно представлять себе, что описание результата любого эксперимента должно представлять собой выражение типа $\bar{X} \pm kS_x$, которое определяет интервал, внутри которого с определенной вероятностью заключено истинное значение измеряемой величины, k — коэффициент, зависящий от величины доверительной вероятности P , %:

$k = 1$	$P = 68$
$k = 2$	$P = 95,4$
$k = 3$	$P = 99,7$.

1.1.2. Графическое представление распределений случайных величин и взаимосвязи между ними

В ряде случаев бывает необходимо графически представить результаты эксперимента. Сформулируем общие правила графического представления распределения случайной величины:

1. Полученные N значений измеряемого параметра x (выборка) группируются в m равных интервалов. Как правило, число интервалов составляет $0,1 N$. Рекомендуется выбирать число интервалов m не менее восьми.

2. Подсчитывают частоту N_j (где j — порядковый номер интервала, $j=1, 2, \dots, m$), представляющую собой количество экспериментальных данных, попавших в каждый интервал.

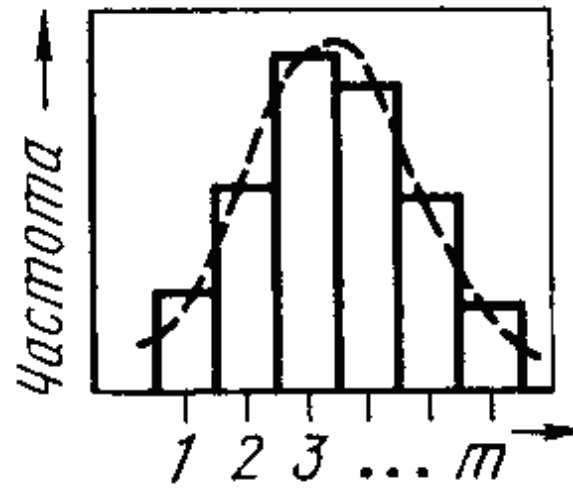


Рис. 1.1. Графическое представление распределения случайной величины x : приведены гистограмма и кривая плотности вероятности

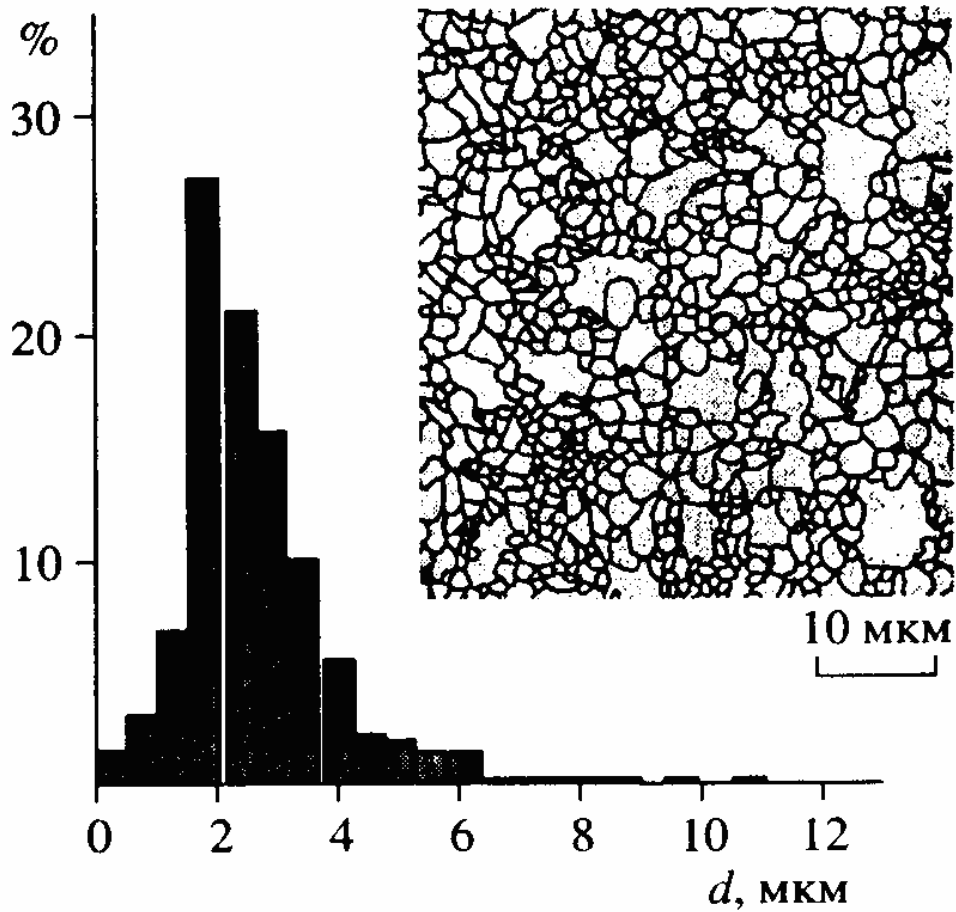


Рис. 1.2. Гистограмма распределения зерен по размерам в образце армко-железа

3. Строят гистограмму распределения абсолютной частоты N_j , представляющую собой набор прямоугольников (построенных на отрезках, соответствующих длине интервала), высота которых равна частоте.

4. Проводят кривую через середины верхних оснований прямоугольников гистограммы распределения относительной частоты и получают примерную кривую плотности вероятности исследуемой случайной величины (пунктирная кривая на рис. 1.1), по которой уже можно судить о виде закона распределения экспериментальных данных. В общем случае линия получается ломаной, но при увеличении числа измерений N она становится все более плавной. Для полного описания полученных результатов следует привести среднее значение измеренной характеристики и среднее квадратичное отклонение (или дисперсию) для нее.

Пример построения гистограммы показан на рис. 1.2.

1.1.3. Доверительный интервал и доверительная вероятность

Доверительный интервал – это интервал, внутри которого с достаточно большой вероятностью P находится истинное значение измеряемой величины x . Величину P называют доверительной вероятностью и обычно принимают равной 95 %. Границы доверительного интервала могут быть заданы на основе вычисления среднего значения измеренной характеристики и среднего квадратичного отклонения. На практике значительно чаще (особенно при графическом представлении зависимостей между двумя переменными) приводят величину доверительного интервала для среднего значения, который имеет следующий вид:

$$\bar{x} \pm s_t,$$

где $s_t = t_\alpha s / \sqrt{n}$; t_α – критерий Стьюдента для уровня значимости α , определяемый по табл. 1.1; n – количество проведенных измерений; число степеней свободы системы $\nu = (n - 1)$.

Значения критерия Стьюдента t_α для системы с ν степенями свободы при уровне значимости $\alpha = 0,05$

ν	t_α	ν	t_α
1	12,70	21	2,08
2	4,30	30	2,04
3	3,18	40	2,02
5	2,57	60	2,00
9	2,26	120	1,98
15	2,13	∞	1,96

Пример. При анализе испытаний на длительную прочность $n = 135$ образцов жаропрочного никелевого сплава было установлено, что среднее время до разрушения S при заданных напряжении и температуре составляет 102 ч при среднем квадратичном отклонении $s_x = 32$ ч. Определяя из табл. 1.1 значение t_α -критерия для $\nu = 134$ степеней свободы [$t_{0,05}(134) = 1,96$], рассчитываем величину $s_x = 1,96 (32/11,62) = 5,4$ ч. Поскольку измерения проводились с точностью до 1 ч, то полученное значение округляем до 5 ч, и приводим результат измерения, указав 95 %-ный доверительный интервал для среднего времени до разрушения (102 ± 5) ч.

1.1.4. Регрессионный анализ

Зависимость между двумя или более переменными часто стремятся выразить в виде некоторого уравнения регрессии, например в виде $y = a + bx$. Коэффициенты уравнения регрессии определяют с помощью метода наименьших квадратов. Рассмотрим конкретно задачу вычисления коэффициентов уравнения для случая линейной зависимости между переменными.

Уравнение линейной регрессии. *Случай одной независимой переменной.* На основании экспериментально полученных значений y в зависимости от некоторой переменной x требуется установить вид

уравнения, связывающего их, $Y=a+bx$, т. е. найти коэффициенты a и b этого уравнения.

Формулы для расчета a и b имеют вид:

$$b = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) / ns_x^2 = r_{xy} s_y / s_x; \quad a = \bar{y} - b\bar{x};$$

чтобы судить о точности определения переменной y при известной переменной x , необходимо также рассчитать среднее квадратичное отклонение от прямой регрессии:

$$s_{yx} = \sqrt{\left(\sum_{i=1}^n (y_i - b - ax_i)^2 \right) / (n - 2)} \approx \sqrt{s_y^2 (1 - r_{xy}^2)}.$$

Необходимо подчеркнуть обязательность определения s_{xy} в регрессионном анализе. Так, предположив, что величина y распределена нормально вдоль прямой регрессии (что, как правило, имеет место на практике), около прямой регрессии, описываемой уравнением $Y = a + bx$, следует указать зону $Y \pm 2s_{xy}$, в которой будет лежать 95 % всех возможных значений Y .

1.2. Металлография

Металлография является методом качественного и количественного исследования структуры металлов и сплавов. Качественные методы исследования структуры позволяют **описать** тип, форму, размер и взаимное расположение обнаруженных фаз и структурных составляющих. Задача количественной металлографии состоит в изучении характеристик пространственного строения структуры путем **измерения численных параметров** микроскопического изображения.

Основные операции количественной металлографии – подсчет, измерение и классификация элементов, находящихся в поле зрения. Результатом могут быть, в частности, количественные параметры зерна или объемные доли различных фаз в структуре сплава.

Для выполнения металлографических исследований необходимы специально подготовленные образцы – металлографические шлифы. Исследования этих образцов проводятся с помощью микроскопов, работающих в отраженном свете.

Изготовление образцов для оптической микроскопии включает следующие операции: вырезка образца, шлифование, полирование, травление (при необходимости). Место вырезки выбирают так, чтобы образец был типичен для данной детали. При неоднородной структуре образцы вырезают из каждой характерной зоны.

Образцы для оптической микроскопии вырезают на специальных отрезных станках алмазными и эльборовыми кругами. Для резки твердых материалов рекомендуется использовать более мягкие отрезные круги, а для пластичного основного металла отрезные круги должны быть твердые. При вырезке образцов из деталей с покрытием всегда следят за тем, чтобы режущий инструмент двигался от покрытия к основному металлу. В противном случае вероятность отслоения покрытия увеличивается из-за возникновения растягивающих напряжений при выходе инструмента к поверхности. Чтобы избежать искажений структурного состояния образца в процессе вырезки, стараются избежать нагрева образцов до высоких температур (с помощью применения охлаждающей жидкости).

Быстро и качественно пробы можно вырезать абразивно-проволочной пилой или электроискровым способом. В первом случае в зону трения металлической проволоки и исследуемого материала непрерывно подается абразивная суспензия. Во втором случае между медным электродом и материалом создается электроискровой разряд, разрушающий металл. Оба способа обеспечивают хорошую чистоту поверхности и не искажают исходную структуру.

Для предотвращения «завала» кромок и увеличения опорной поверхности поперечного шлифа рекомендуется заливать образцы легкоплавкими сплавами. Например, сплав Вуда (Bi, Pb, Sn, Cd) имеет температуру плавления $T_{пл} = 100^{\circ}\text{C}$,

при добавке кадмия $T_{пл}$ снижается до 68 °С. Можно также использовать эпоксидные смолы, органическое стекло, полистирол. Образцы перед заливкой устанавливают в цилиндрических оправках высотой 10–20 мм и диаметром 20–30 мм.

Изготовление шлифа начинают с выравнивания поверхности образца на шлифовальном станке. Затем поверхность обрабатывают вручную на плоском стекле, покрытом абразивной шкуркой, либо на вращающемся диске с приклеенной к нему шкуркой. Образец шлифуют, последовательно переходя от грубой шкурки к более мелкой с увеличением дисперсности абразивных частиц от 160 – 120 до 20 – 14 мкм. Во время шлифования каждой шкуркой целесообразно сохранять одно и то же положение образца, контролируя параллельность рисок.

Чрезмерное давление на образец при шлифовании сопровождается нежелательным выделением тепла, преждевременным износом абразивных кругов, выкрашиванием дисперсных частиц из образца, появлением прижогов. При смене шкурки необходимо тщательно очищать образец от частичек абразива, промывая его водой и обдувая теплым воздухом. При переходе на другую шкурку шлиф следует поворачивать на 90°, а также проверять, все ли риски, нанесенные при обработке предыдущей шкуркой, устранены.

Риски, оставшиеся от шлифования на последней шкурке, устраняют полированием. Используют вращающийся металлический диск с натянутой или приклеенной тканью. Суспензию дисперсных частиц оксида хрома в воде подают в зону контакта поверхности образца и ткани. Хорошее качество образцов получается при использовании пасты ГОИ, в состав которой входят оксид хрома, стеарин, керосин, олеиновая кислота и сода. Существует также широкий набор паст на основе порошков из синтетического алмаза и эльбора с различной зернистостью. Полирование считается удовлетворительным, если при 300-кратном увеличении не видны риски.

Возможна полировка металлических образцов в электролитической ванне. Но при этом надо иметь в виду, что можно столкнуться с разной скоростью анодного растворения фазовых составляющих образца. Кроме того, отрицательное влияние на качество шлифа могут оказать краевые эффекты и преимущественное травление вокруг пор.

Максимальное увеличение оптических приборов не превышает обычно 1500. В отдельных случаях при использовании ультрафиолетовых лучей или в иммерсионном режиме рабочее увеличение достигает 1700. В оптических микроскопах невозможно исследовать образцы с глубоким рельефом. в иммерсионном режиме рабочее увеличение достигает 1700. В оптических микроскопах невозможно исследовать образцы с глубоким рельефом.

1.2.1. Систематизация структуры с геометрической точки зрения

Структура металлов проявляется в многообразных формах. Для количественного металлографического исследования целесообразно свести это необозримое многообразие к малому количеству геометрических основных типов, так как для каждого типа независимо от специфических признаков структуры и вида наблюдаемых структурных составляющих можно определить характерные параметры структуры и для их анализа всегда использовать одни и те же принципы измерения и обработки данных. С.А. Салтыков выделил следующие основные геометрические типы структуры:

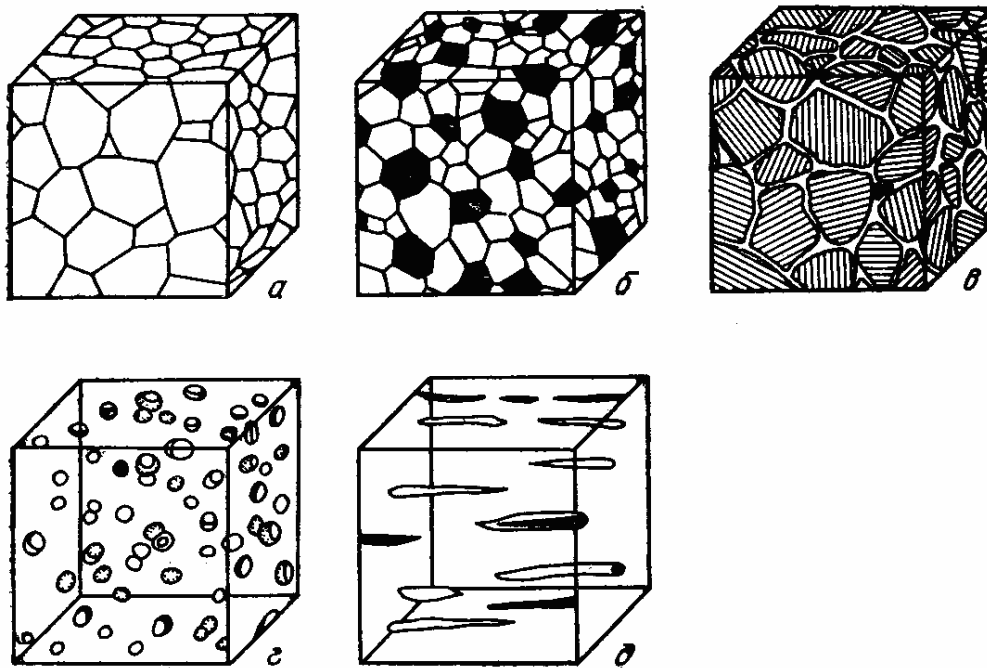


Рис. 1.3. Схематическое объемное изображение структур:
a – однофазно-полиэдрическая, *б* – многофазно-полиэдрическая,
в – сетчатая, *г* – матричная, *д* – ориентированная

Однофазно-полиэдрическая структура (рис. 1.3,*a*)

Структура состоит из примерно равноосных кристаллов одной и той же фазы. В ней наблюдаются только поверхности раздела равнозначных структурных составляющих. *Примеры:* чистые металлы; твердые растворы, например: α -латунь, сплавы никеля с медью, аустенитная сталь.

Многофазно-полиэдрическая структура (рис. 1.3,*б*)

Структура состоит из приблизительно равноосных кристаллов двух и более фаз или структурных составляющих. Поверхности раздела проходят между фазами одного типа и фазами разных типов. *Примеры:* феррито-перлитная структура сталей, латунь со структурой α - и β -твердого раствора, феррито-аустенитная сталь.

Сетчатая структура (рис. 1.3,*в*)

Одна фаза образует более или менее сплошную сетку вокруг кристаллитов второй фазы или второй структурной составляющей. В предельном случае сплошной сетки существуют поверхности раздела только

между структурными составляющими разных типов. *Примеры:* сетка вторичного цементита в стали, тройная фосфидная эвтектика в сером чугуне, α -феррит в аустенитной стали.

Матричная структура (рис. 1.3,з)

Одна фаза образует основу (матрицу) структуры, в которой располагаются частицы одной или нескольких других фаз. *Примеры:* структуры, возникающие в результате процессов выделения, в частности в сплавах меди с алюминием или меди с хромом; в никелевых жаропрочных сплавах, структура неполного отжига стали, эвтектическая и эвтектоидная структуры, выделения карбидов в высоколегированных сталях.

Ориентированная структура (рис. 1.3,д)

Примеры: вытянутые зерна катаных или тянутых металлов и сплавов.

1.2.2. Основные методы количественной металлографии

1. Анализ по площадям. Этот метод позволяет определить объемную долю отдельных фаз в структуре сплава и распределение микрочастиц различных фаз по размерам.

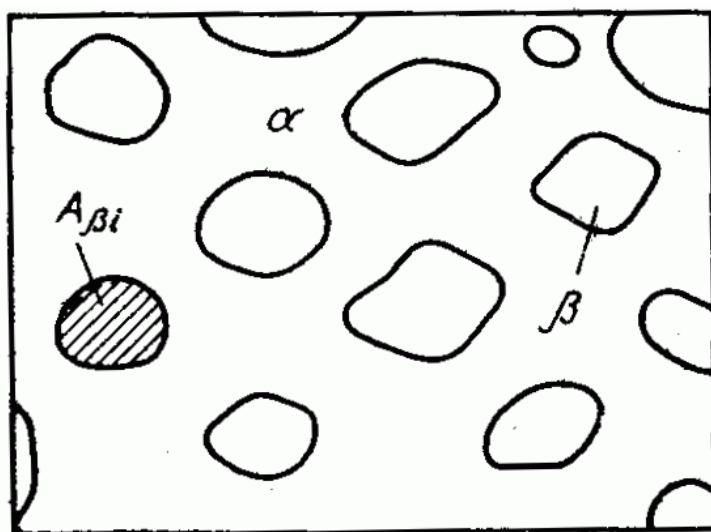


Рис. 1.4. Планиметрирование сечений элементов структуры при проведении анализа по площадям.

Объемная доля V_β фазы β определяется через сумму отдельных сечений $A_{\beta i}$ в пределах общей площади A :

$$V_\beta = \frac{\sum_{i=1}^{m_\beta} A_{\beta i}}{A} \cdot 100 \%$$

2. Определение среднего размера зерен. Для однофазно-полиэдрической структуры возможно определение средней площади зерна \bar{A} (средней площади сечений в плоскости шлифа) путем подсчета зерен, находящихся в пределах заданной измеряемой площади (рис. 1.5):

$$\bar{A} = A / (u + 0,5v + 0,25w),$$

где u – число зерен, полностью попавших в пределы заданной измеряемой площади; v – число зерен, по которым проходит граничная линия измеряемой площади; w – число зерен, находящихся в углах измеряемой площади (для квадратной и прямоугольной площади равно 4).

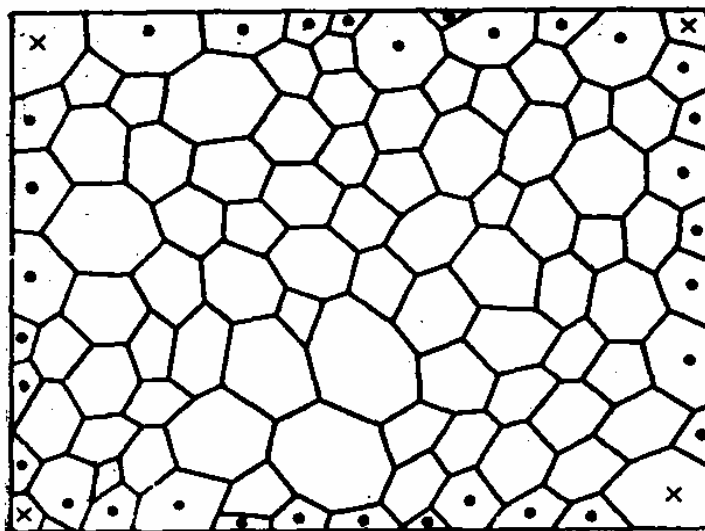


Рис. 1.5. Принцип определения средней площади зерна в однофазной полиэдрической структуре

Наиболее точные результаты получают в том случае, когда внутри поля зрения находится от 10 до 20 сечений исследуемой структурной составляющей. Для получения достоверной средней величины,

характеризующей всю поверхность шлифа, нужно измерить 10 – 20 полей зрения, равномерно распределенных по всей поверхности шлифа. В большинстве случаев достигается точность, удовлетворяющая практическим требованиям, если измерено 200 – 250 микрочастиц.

3. Точечный метод. Предложен А.А. Глаголевым, используется для определения объемных долей структурных составляющих или фаз. На исследуемую структуру накладывается сетка. Подсчитывается число точек, лежащих в сечении микрочастиц исследуемой фазы (рис. 1.6). Объемная доля β -фазы определяется как $V_{\beta} = (m_i/z)100 \%$, где m_i – число точек, попавших на частицы β -фазы; z – общее число точек в сетке.

Увеличение нужно выбирать таким образом, чтобы исследуемые структурные составляющие были достаточно большими для точного определения: попала ли точка в сечение фазы или нет. Расстояние между точками в сетке должно быть таким, чтобы не больше одной точки попало в сечение исследуемой микрочастицы.

Точность определения зависит от общего числа z подсчитанных точек и площади, занимаемой частицами дисперсной фазы на изображении. Абсолютное значение ошибки измерения ε определяется как

$$\varepsilon = t \sqrt{V_{\beta} (100 - V_{\beta}) / p.}$$

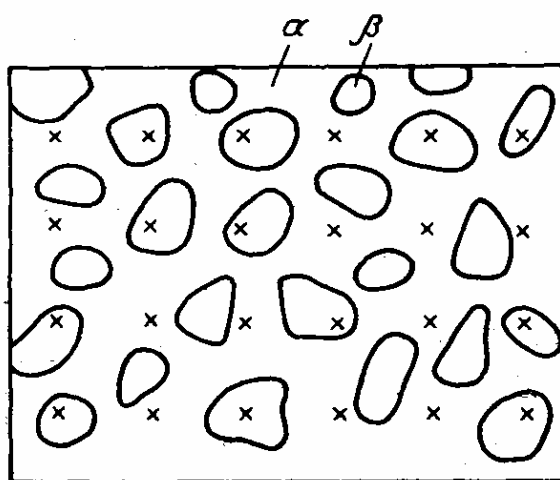


Рис. 1.6. Принцип точечного анализа (x – перекрестья наложенной сетки)

Величина стандартного отклонения t определяется по заданной для результатов данного исследования доверительной вероятности P , табл. 1.2.

Таблица 1.2

Связь между стандартным отклонением t и доверительной вероятностью P результатов измерений

P	t	P	t
0,50	0,6745	0,95	1,9600
0,80	1,2816	0,98	2,3263
0,90	1,6449	0,99	2,5758

4. Линейный анализ. Принцип этого метода состоит в том, что на изображение исследуемой структуры накладывается семейство измерительных прямых линий (заданной длины), после чего измеряются хорды, отсекаемые сечением зерен на этих линиях; подсчитывается число точек в пересечениях измерительных линий и границ зерен; определяется суммарная длина измерительных линий.

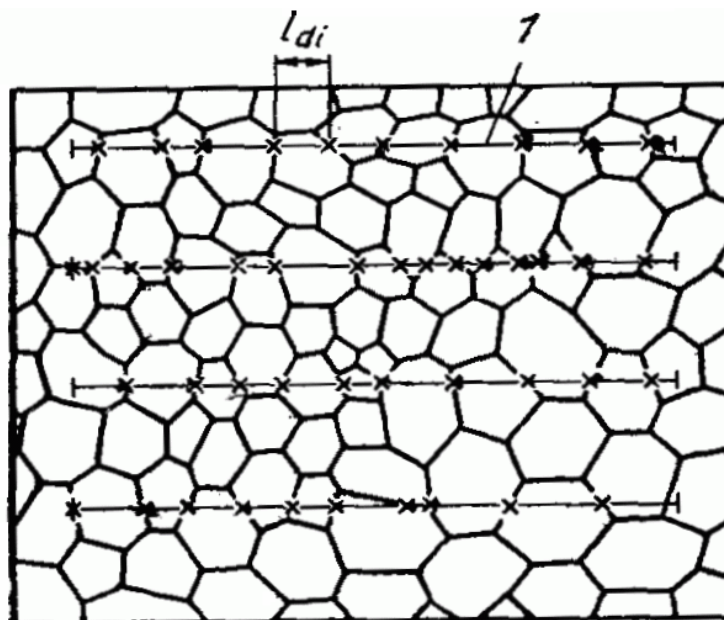


Рис.1.7. Принцип линейного анализа однофазно-полиэдрической структуры:
1 – измерительная линия, x – точки пересечения прямых линий с границами зерен

С помощью линий можно определить следующие параметры однофазно-полиэдрической структуры.

Средний линейный размер зерен, мкм,

$$\bar{D}_{\alpha} = L/N_{\alpha\alpha} M,$$

где L общая длина измерительных линий, мкм; $N_{\alpha\alpha}$ — число точек пересечения границ зерен с измерительными линиями; M — увеличение микроскопа.

Средний линейный размер зерна — это средняя длин хорды, которую образует измерительная линия в пределах сечения зерна. Следовательно, линейный размер зерна является двухмерной величиной и не имеет однозначной связи с объемной величиной зерна, например с диаметром зерна.

Удельная поверхность зерен $S_{\alpha\alpha}$ определяется как площадь поверхности (мм^2) зерен, приходящаяся на 1 мм^3 объема образца.

$$S_{\alpha\alpha} = 4N_{\alpha\alpha} M/L.$$

В отличие от среднего линейного размера зерна $S_{\alpha\alpha}$ представляет точную и для всех случаев представительную объемную характеристику структуры, следовательно, стереометрическую величину. Так как поверхности границ зерен являются местами повышенной концентрации дефектов и оказывают большое влияние на процессы диффузии и выделения, на процессы упрочнения и разупрочнения, а также на коррозионные процессы в твердых телах, удельная поверхность границ зерен представляет собой физически обоснованную характеристику размера зерна. Между этими структурными параметрами существует зависимость $S_{\alpha\alpha} = 4/D_{\alpha}$.

5. Использование линейного анализа для матричной структуры.

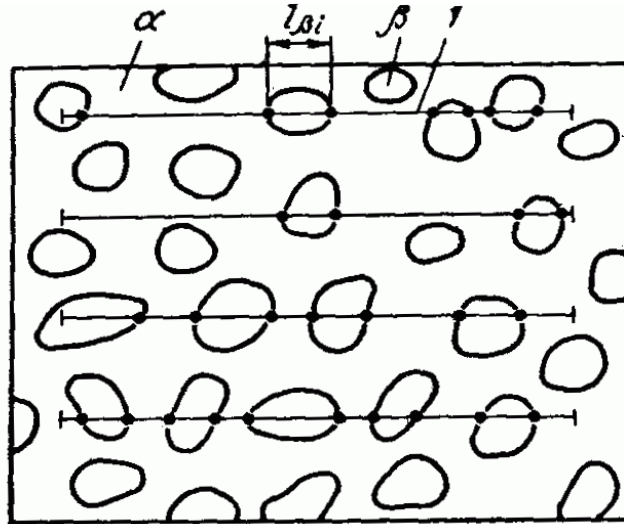


Рис. 1.8. Принцип линейного анализа матричной структуры:
1 – измерительная линия, x – точки пересечения прямых линий с границами фаз

В этом случае определяются:

- длины хорд $l_{\alpha}, l_{\beta}, \dots$, которые определяют на измерительных линиях сечения частиц различных фаз;
- количество $N_{\alpha\beta}$ точек пересечения измерительных линий с границами фаз α и β ;
- суммарная длина всех измерительных линий L .

По этим данным можно рассчитать следующие параметры структуры:

Объемная доля распределенной в матрице β -фазы, %,

$$V_{\beta} = (L_{\beta} / L) \cdot 100 \%. \quad L_{\beta} = \sum_{i=1}^{m_{\beta}} l_{\beta i},$$

где L_{β} – сумма всех длин хорд в β -фазе, мкм; m_{β} – число хорд в β -фазе.

Средний линейный размер частиц β -фазы, мкм,

$$\bar{D}_{\beta} = L_{\beta} / \frac{1}{2} N_{\alpha\beta} M = 2L_{\beta} / N_{\alpha\beta} M.$$

6. Анализ многофазно-полиэдрической структуры. Эти формулы легко видоизменить для такого типа структуры. Например, средний линейный

размер частиц β -фазы определяется по той же формуле, что и в случае матричной структуры, а средний линейный размер зерна α -фазы, мкм:

$$\bar{D}_\alpha = (V_\alpha/100) L / \left(N_{\alpha\alpha} + \frac{1}{2} N_{\alpha\beta} \right) M.$$

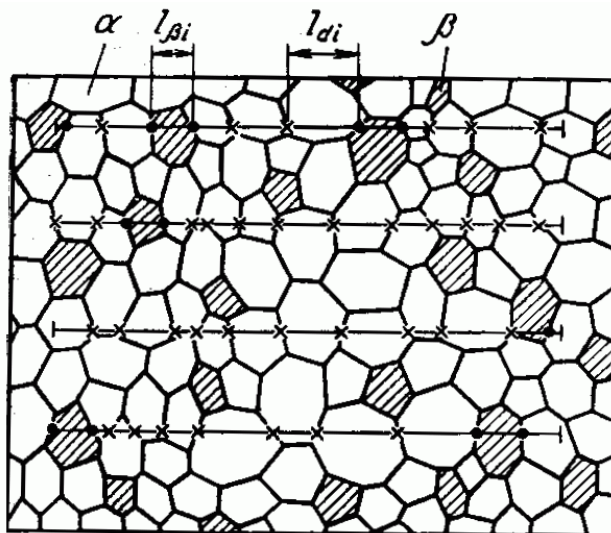


Рис. 1.9. Принцип линейного анализа многофазной полиэдрической структуры

7. Анализ ориентированной структуры. При его проведении на изображение накладываются две группы измерительных линий - параллельно и перпендикулярно ориентации структуры и для описания структуры приводятся два линейных параметра.

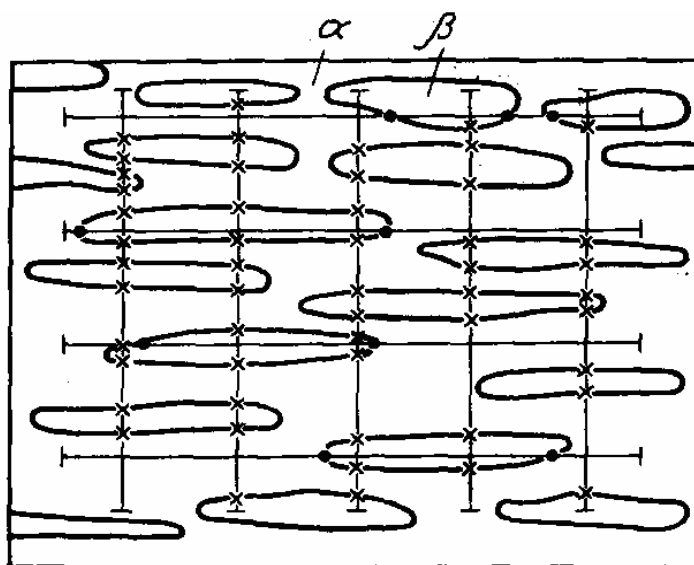


Рис. 1.10. Принцип линейного анализа ориентированной структуры

Рекомендации по выполнению линейного анализа. В металлографической практике на исследуемую структуру обычно накладываются параллельные линии одинаковой длины. Увеличение следует выбирать так, чтобы по длине одной линии располагалось примерно 20 зерен (длина измерительной линии примерно соответствует диаметру поля зрения). Расстояние между линиями должно примерно соответствовать диаметру максимального сечения исследуемой структурной составляющей, находящейся на изображении шлифа, во избежание двойного подсчета точек.

При определении объемной доли можно рассчитать абсолютную ошибку измерения ε по формуле

$$\varepsilon = Kt \sqrt{V_{\beta} (100 - V_{\beta}) / m_{\beta}} .$$

Стандартное отклонение t определяется так же, как в точечном методе (табл. 1.2). Коэффициент K для полиэдрической (изотропной) структуры составляет 0,65; для ориентированной структуры значения K различаются вдоль (0,85) и поперек (0,34) ориентации структурных составляющих.

1.2.3. Фрактальный анализ в металловедении

Традиционные методы геометрической оценки формы различных предметов, в том числе и в материаловедении, основаны на приближенной аппроксимации структуры исследуемого объекта геометрическими фигурами, например линиями, отрезками, плоскостями, многоугольниками, многогранниками, сферами. Все эти приемы основываются на классической евклидовой геометрии с целой топологической размерностью.

Новые представления о форме реальных объектов природы, о структурах в биологии и материаловедении основаны на понятии фракталов, которое впервые сформулировал Б. Мандельброт. Он ввел понятие не только фрактала, но и фрактальной геометрии, отличающейся от евклидовой дробными размерностями, и обратил внимание на то, что контуры,

поверхности и объемы окружающих нас предметов не так ровны, гладки и совершенны, как принято думать.

Для количественной оценки этих отклонений от идеальности (извилистости контура, морщинистости поверхности, системы трещин в объеме образца или пористости объема) Б. Мандельброт применил математический аппарат, разработанный в начале XX в. Ф. Хаусдорфом (1868 – 1942) и А. С. Безековичем (1891 – 1970). Эта новая количественная оценка – через дробную размерность Хаусдорфа – Безековича применительно к идеальным объектам классической евклидовой геометрии давала те же численные значения, что и известная топологическая размерность (равна нулю для точки, единице – для плавной линии, двум – для фигуры и поверхности, трем – для тела и пространства). Но в случае оценки морфологии реальных структур новая размерность обладала более тонкой чувствительностью ко всякого рода несовершенствам реальных объектов. Так, отрезок прямой, отрезок синусоиды и самая сложная кривая неразличимы при использовании топологической размерности – все они имеют размерность, равную единице, тогда как их размерность по масштабной шкале Хаусдорфа – Безековича различна и позволяет числом измерять степень извилистости линии. Размерность Хаусдорфа – Безековича увеличивается по мере возрастания извилистости линии или шероховатости поверхности.

Для математиков фракталы – это объекты с дробной (фрактальной) размерностью, для физиков – это объекты, характеризующиеся самоподобием в широком интервале масштабов (все эти фигуры подобны любому своему фрагменту). Материаловед должен видеть во фрактальности возможность количественной оценки реальной структуры материалов.

Многие природные фракталы (поверхности разлома горных пород и металлов, облака, молнии, турбулентные потоки, пена, гели, частицы сажи и т.д.) на первый взгляд лишены явного геометрического подобия, но упорно воспроизводят в каждом фрагменте статистические свойства целого. Такое

статистическое подобие, или самоподобие в среднем выделяет фракталы среди множества природных объектов.

Фрактальные фигуры часто носят поэтические названия: «Канторова пыль», «кривая Пеано», «снежинка фон Коха», «ковер Серпинского» и т.д.

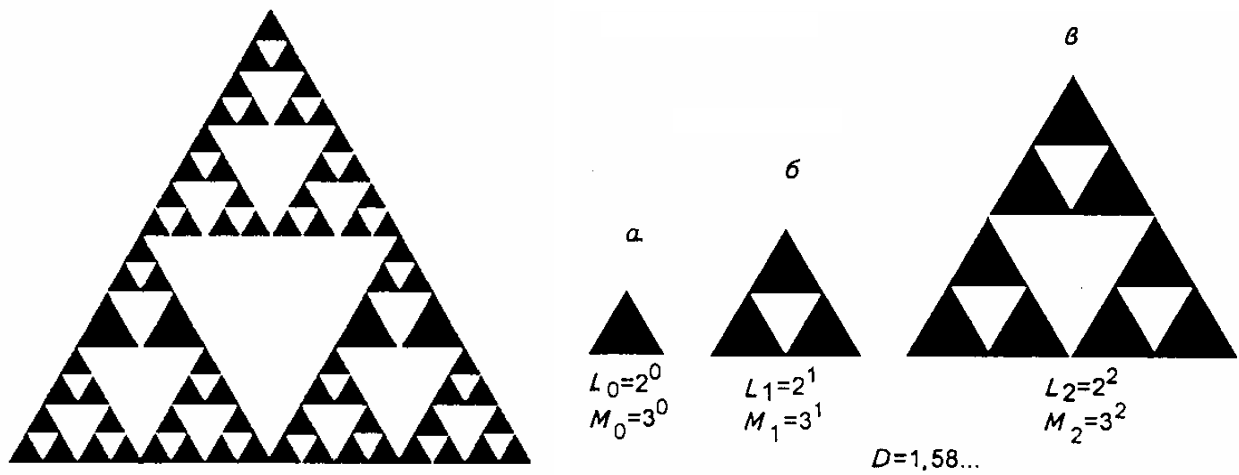


Рис. 1.11. Треугольный «ковер Серпинского» и шаги (итерации) (а, б, в) в его построении

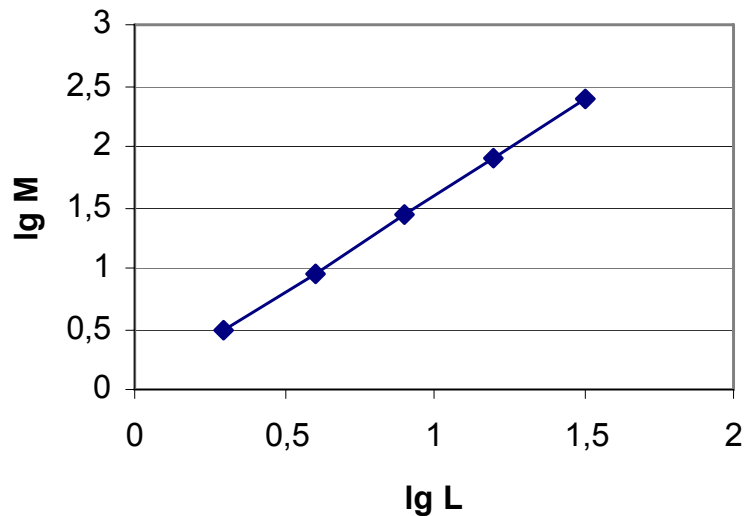


Рис. 1.12. Определение фрактальной размерности D для «ковра Серпинского»: $\text{tg } \alpha = (\lg 3) / (\lg 2) = 1,58\dots$

Примером фрактала, созданного человеком, является мозаика на полу церкви в городке Анагни (Италия, 1104 г.) Эта фигура широко известна как «ковер Серпинского» (рис. 1.11). Польский математик В. Серпинский, живший в начале XX в., вероятно был одним из первых, кто обратил внимание на такого типа фигуры и осознал, что имеет дело с геометрической

фигурой с дробной размерностью. В «ковре Серпинского» элементарными блоками служат треугольники с единичной массой ($M_0 = 1$) и единичной длиной стороны ($L_0 = 1$) (рис. 1.11,а). На первом шаге три элементарных блока (треугольника) соединяются так, чтобы получить новый треугольник с увеличенной втрое массой ($M_1 = 3^1$) и длиной стороны, увеличенной в два раза ($L_1 = 2$). На третьем шаге (рис. 1.11,в) образуется фрагмент, рисунок которого повторяет фрагмент церковной мозаики в Анаagni ($M_3 = 3^2$; $L_3 = 2^2$). Этот процесс может продолжаться до бесконечности, но важно, что теперь появилась возможность построить график (рис. 1.12) зависимости логарифма массы от логарифма размера и вычислить фрактальную размерность D , которая для «ковра Серпинского» равна 1,58. Физический смысл этого состоит в том, что «ковер Серпинского» заполняет пространство промежуточным образом, т.е. плотнее, чем совокупность отрезков, имеющих размерность $D = 1$, но менее плотно, чем целый треугольник ($D = 2$).

Аналогичным образом вычисляется фрактальная размерность снежинки фон Коха, являющейся самоподобным объектом. Размерность снежинки находится в интервале между 1 и 2, свидетельствуя о том, что данный объект уже не обычная кривая, но и не плоскость (рис. 1.13).

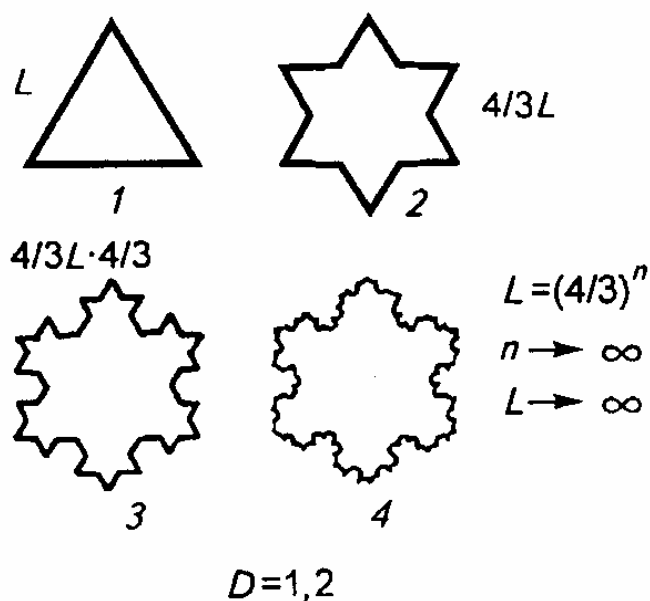


Рис. 1.13. Снежинка фон Коха: представлены первые четыре шага в ее построении. L – длина побережья, по мере построения $L \rightarrow \infty$; площадь конечна. D – фрактальная размерность

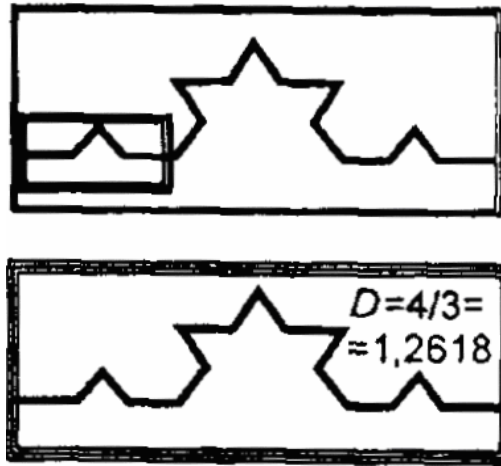


Рис.1.14. Самоповторяющийся элемент при построении снежинки фон Коха

Реальная снежинка представляет собой дендритный кристалл льда (рис. 1.15). Ее довольно сложно аналитически описать в рамках традиционной евклидовой геометрии. В то же время для описания снежинки с помощью фрактальной геометрии потребуются всего лишь три параметра: фрактальная размерность D , размеры первичного блока (R_{\min}) и снежинки в целом (R_{\max}). На начальном этапе построения она составляет 1,2. По мере роста извилистости контура размерность возрастает до $D = 1,71$, именно эту размерность имеет реальная снежинка.



Рис. 1.15. Снежинка, построенная с помощью компьютера.

1.3. Механические испытания материалов

1.3.1. Испытания на растяжение

Испытания на одноосное растяжение – наиболее распространенный вид испытаний для оценки механических свойств металлов и сплавов – сравнительно легко подвергаются анализу, позволяют по результатам одного опыта определять сразу несколько важных механических характеристик материала, являющихся критерием его качества и необходимых для конструкторских расчетов.

Методы испытания на растяжение стандартизованы. Имеются отдельные стандарты на испытания при комнатной температуре (ГОСТ 1497-73), при повышенных до 1200°C (ГОСТ 9651-73) и пониженных от 0°C до ...-100°C (ГОСТ 11150-75) температурах. В них сформулированы определения характеристик, оцениваемых при испытании, даны типовые формы и размеры образцов, основные требования к испытательному оборудованию, методика проведения испытания и подсчета результатов.

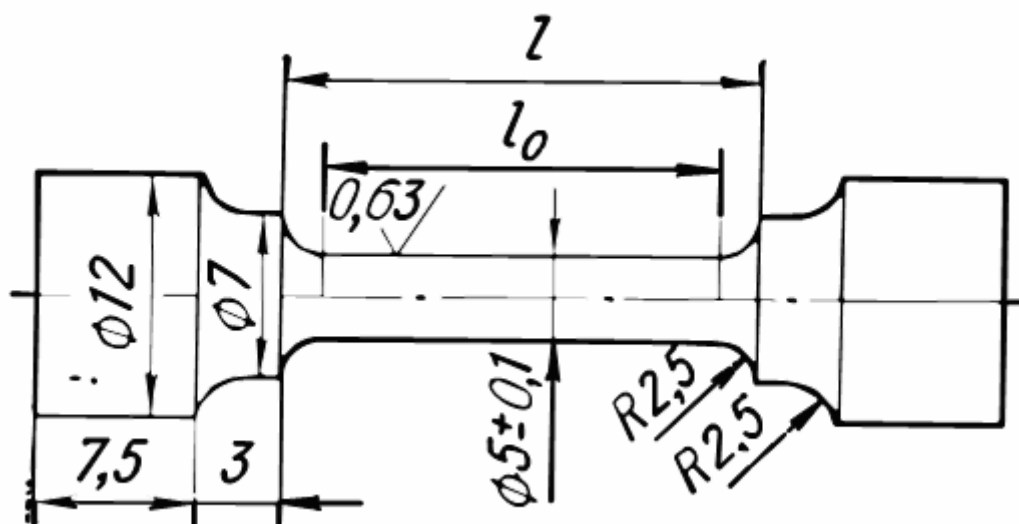


Рис. 1.16. Стандартный цилиндрический образец для испытаний на растяжение

Для испытаний на растяжение используют образцы с рабочей частью в виде цилиндра (такой образец в качестве примера показан на рис. 1.16) или стержня с прямоугольным сечением (плоские образцы).

Помимо основной рабочей части большинство образцов имеет головки различной конфигурации для крепления в захватах. Основные размеры образца:

- 1) рабочая длина ℓ – часть образца между его головками или участками для захвата с постоянной площадью поперечного сечения;
- 2) начальная расчетная длина ℓ_0 – участок рабочей длины, на котором определяется удлинение;
- 3) начальный диаметр рабочей части d_0 для цилиндрических или начальная толщина a_0 и ширина b_0 рабочей части для плоских образцов.

Между размерами образца должны существовать определенные соотношения. Все требования по форме, размерам и качеству образцов для испытаний на растяжение базируются на общих соображениях и правилах, которые основаны на условиях подобия механических испытаний (результаты, полученные на разных образцах и в разных лабораториях, можно сравнивать между собой).

Абсолютные размеры образцов могут меняться в широких пределах. В частности, диаметр рабочей части пропорциональных цилиндрических образцов $d_0=3-25$ мм, у плоских размеры поперечного сечения a_0 и b_0 могут составлять $0,5-2$ мм. Для испытаний при комнатной температуре чаще всего используют так называемые «гагаринские» цилиндрические короткие образцы с $d_0=6$ и $\ell_0=30$ мм.

В некоторых случаях, например при работе с малогабаритными изделиями или дефицитными материалами, используют «микрообразцы» с $d_0 \leq 1-2$ мм и $\ell_0 = 4-7$ мм.

Машины для испытаний на растяжение очень разнообразны. Многие из них универсальны и могут использоваться при проведении нескольких видов испытаний. Современные испытательные машины высшего класса

представляют собой сложные, частично автоматизированные устройства; они все чаще оснащаются компьютером, при помощи которого может проводиться расчет любых характеристик в процессе испытания.

По принципу действия приводного устройства различают машины с *механическим* и *гидравлическим* приводами.

В машинах с механическим приводом от электродвигателя (рис. 1.17,*а*) подвижный захват 3 связан с грузовым винтом 5, находящимся в зацеплении с гайкой 4. Движение от электродвигателя через редуктор передается гайке. Вращаясь, она перемещает винт с захватом, растягивая испытываемый образец 2. Машины с механическим приводом обычно имеют небольшую мощность; они рассчитаны на разрушающие усилия не более 0,1 – 0,15 МН.

Гидравлический привод используется в машинах большей мощности, рассчитанных на нагрузки до 1 МН и выше. В этих машинах (см. рис. 1.17,*б*) подвижный захват 3 связан с поршнем 4, который перемещается в рабочем цилиндре 5 под давлением жидкости (обычно масла), создаваемым насосом. На машинах с гидравлическим приводом труднее поддерживать заданную скорость деформирования образца, чем при использовании механического привода.

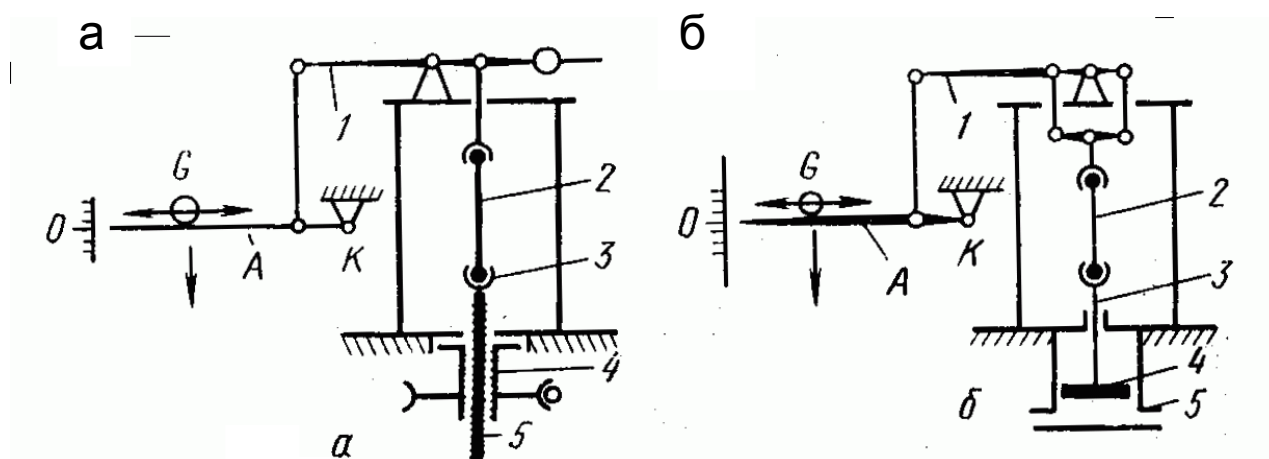


Рис. 1.17. Схема испытательной машины:
а – с механическим приводом; *б* – с гидравлическим приводом

При проведении испытаний все размеры образца определяют с точностью не ниже 0,1 мм. Каждый размер следует измерять несколько раз. Например, замер диаметра проводят в середине и по краям рабочей части

образца с последующим определением среднего значения, по которому рассчитывают площадь его поперечного сечения. Величина нагрузки должна определяться с точностью до 0,5 наименьшего деления индикатора силоизмерительного механизма.

1.3.2. Практическая работа. Расчет характеристик прочности и пластичности при испытаниях на растяжение

Первичная кривая растяжения, полученная непосредственно при испытаниях, строится в координатах нагрузка P (МН)– удлинение образца Δl , после обработки результатов ее строят в координатах напряжение σ – деформация ε . Напряжение определяется как $\sigma = P / F_0$ (МПа), где F_0 – площадь поперечного сечения образца. Деформация (в данном случае относительное удлинение) $\varepsilon = \Delta l / l_0$ (%). Относительное удлинение обозначается ε в ходе испытаний, после разрушения образца величина $\Delta l / l_0$ обозначается как δ (%). Непосредственно на образце измеряют величину

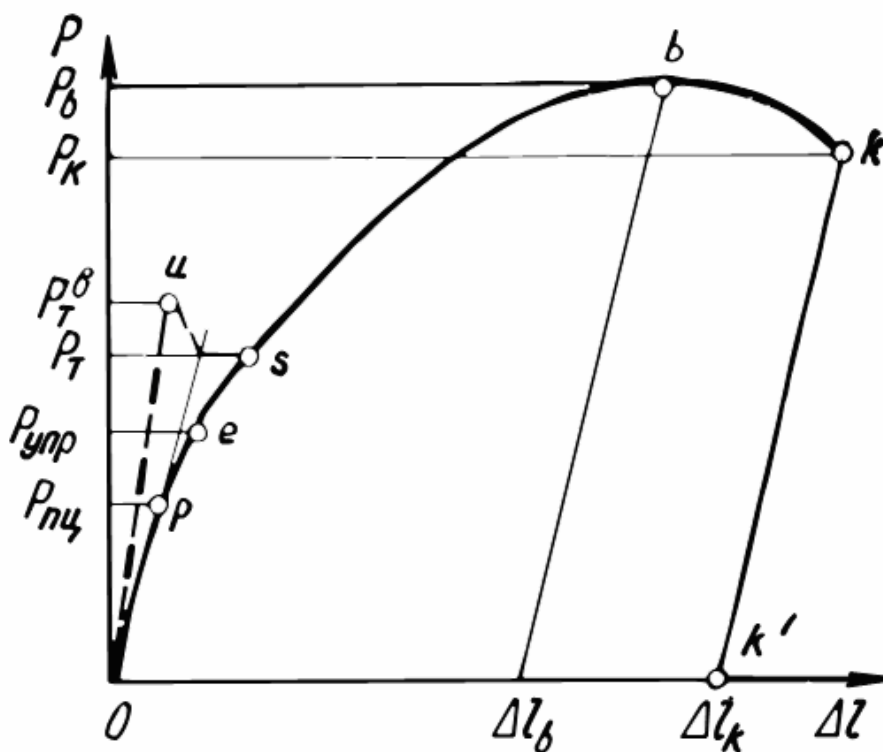


Рис. 1.18. Характерные точки на первичной диаграмме растяжения (в координатах нагрузка P – удлинение образца Δl), по которым рассчитываются прочностные характеристики

относительного сужения $\psi = \Delta F / F_0$ (%) в месте разрушения образца. Величины δ и ψ характеризуют пластичность образца.

Прочностные характеристики. На кривой растяжения (рис. 1.18) выделяются ряд характерных точек:

Предел пропорциональности $R_{пц}$ – напряжение, которое материал образца выдерживает без отклонения от закона Гука. При достаточно большом масштабе записи диаграммы (не менее 1:20) растяжения эту точку определяют следующим образом:

- продолжают линейный участок до пересечения с осью деформаций (точка O) и получают начало координат, исключая искаженный из-за недостаточной жесткости испытательной машины участок диаграммы;

- на произвольной высоте в пределах упругой области проводят перпендикуляр AB к оси нагрузок (рис. 1.19), откладывают вдоль него отрезок $BC=1/2 AB$ и проводят линию OC . Если теперь провести касательную к кривой растяжения параллельно OC , то точка касания p определит искомую нагрузку $R_{пц}$.

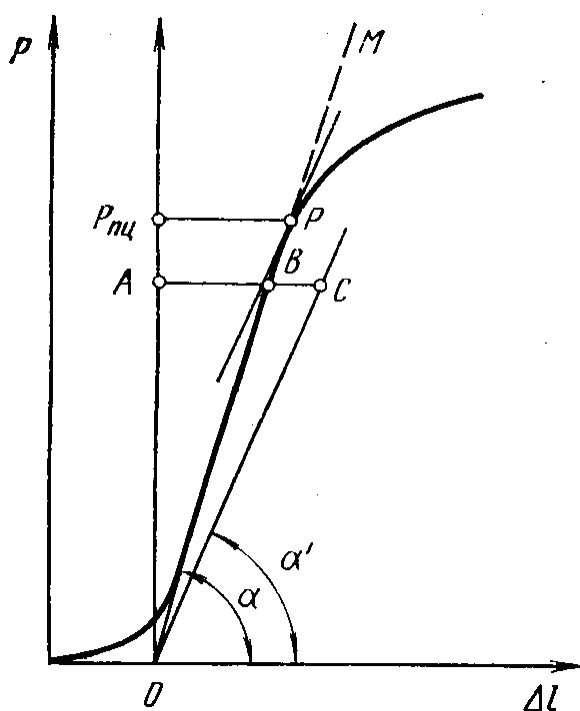


Рис. 1.19. Графический способ определения предела пропорциональности

Более точное определение предела пропорциональности возможно при использовании специальных приборов – тензометров для измерения малых деформаций.

Предел упругости. Следующая характерная точка на первичной диаграмме растяжения (см. рис. 1.18) – точка *e*. Ей отвечает нагрузка, по которой рассчитывают условный предел упругости – напряжение, при котором остаточное удлинение достигает заданной величины, обычно 0,05%, иногда меньше – вплоть до 0,005%. Используемый при расчете допуск указывается в обозначении условного предела упругости: $\sigma_{0,005}$, $\sigma_{0,05}$ и т. д.

Предел упругости характеризует напряжение, при котором появляются первые признаки пластической деформации образца.

Для определения $\sigma_{0,05}$ от начала координат откладывают отрезок $OK=0,05 \cdot \ell_0/100$ и через точку *K* проводят прямую, параллельную прямолинейному участку диаграммы (рис. 1.20). Ордината точки *e* будет

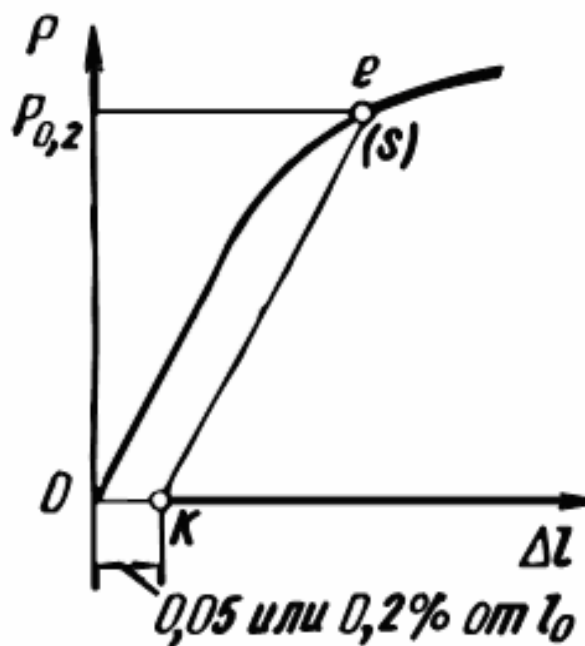


Рис. 1.20. Определение условного предела упругости (или текучести) по диаграмме растяжения

соответствовать величине нагрузки $P_{0,05}$, определяющей условный предел упругости: $\sigma_{0,05} = P_{0,05} / F_0$. Если значение предела упругости предполагается проводить графически, то запись диаграммы должна проводиться в масштабе не менее 1:50.

Условный предел текучести — напряжение, при котором остаточное удлинение достигает заданной величины, обычно 0,2 %. Соответственно условный предел текучести обозначается $\sigma_{0,2}$. Как видно, эта характеристика отличается от условного предела упругости только величиной допуска на остаточную деформацию. Предел текучести характеризует напряжение, при котором происходит более полный переход к пластической деформации. Методика здесь полностью аналогична применяемой для определения $\sigma_{0,05}$. Поскольку допуск по удлинению для расчета условного предела текучести относительно велик, его часто определяют графически по диаграмме растяжения, если последняя записана в масштабе 1:20. Тогда $\sigma_{0,2} = P_{0,2}/F_0$.

Техническое значение пределов $\sigma_{0,005}$ и $\sigma_{0,2}$ сводится к оценке уровня напряжений, под действием которых та или иная деталь может работать, не подвергаясь остаточной деформации. Физически – это граница между упругим участком, в пределах которого под действием внешнего напряжения движутся дислокации, находившиеся в образце в его исходном состоянии, и между областью пластической деформации, в которой начинают работать источники новых дислокаций и плотность дислокаций в образце резко возрастает.

Плавный переход от упругой к пластической деформации (без зуба и площадки текучести) наблюдается при растяжении таких металлов и сплавов, в которых имеется достаточно большое количество подвижных, незакрепленных дислокаций в исходном состоянии (до начала испытания). Напряжение, необходимое для начала пластической деформации поликристаллов этих материалов, оцениваемое через условный предел текучести, определяется силами сопротивления движению дислокаций внутри зерен, легкостью передачи деформации через их границы и размером зерен.

Явление резкой текучести (так называемый зуб текучести и площадка текучести) наблюдается у многих технически важных металлических материалов и связано с различными механизмами закрепления дислокаций, имеющихся в материале перед его деформацией, например при эффективной

блокировке дислокаций примесями (атмосферы Коттрелла). Тогда для начала движения дислокаций требуется приложить напряжение большее, чем это требуется для перемещения дислокаций, свободных от примесных атмосфер.

Временное сопротивление σ_b . После прохождения точки s на диаграмме растяжения (см. рис. 1.13) в образце развивается интенсивная пластическая деформация. До точки b рабочая часть образца подвергается равномерному удлинению. В точке b в какой-то части образца, обычно вблизи концентратора напряжений, который был уже в исходном состоянии или образовался при растяжении (чаще всего в середине расчетной длины), начинается локализация деформации. Ей соответствует местное сужение поперечного сечения образца – образование шейки. Временное сопротивление определяется как $\sigma_b = P_b / F_0$.

Возможность значительной равномерной деформации и «оттягивание» момента начала образования шейки в пластичных материалах обусловлены деформационным упрочнением. Если бы его не было, то шейка начала бы формироваться сразу же по достижении предела текучести.

Возможность значительной равномерной деформации и «оттягивание» момента начала образования шейки в пластичных материалах обусловлены деформационным упрочнением. Если бы его не было, то шейка начала бы формироваться сразу же по достижении предела текучести.

1.3.3. Динамические испытания на изгиб образцов с надрезом

При эксплуатации различные детали и конструкции часто подвергаются ударным нагрузкам. В качестве примера можно привести переезд автомобиля через выбоину на дороге, взлет и посадку самолетов, высокоскоростную обработку металла давлением (при ковке и штамповке) и др. Для оценки способности металлических материалов переносить ударные нагрузки используют динамические испытания, которые широко применяются также для выявления склонности металлов к хрупкому разрушению. Наиболее распространены ударные испытания на изгиб

образцов с надрезом. Помимо них используются методы динамического растяжения, сжатия и кручения.

Скорости деформации при динамических испытаниях (10^2 с^{-1}) на несколько порядков больше, чем при статических ($10^{-4} - 10^{-1} \text{ с}^{-1}$).

При динамических испытаниях закон подобия не действует. Поэтому здесь необходима жесткая унификация размеров образцов и условий

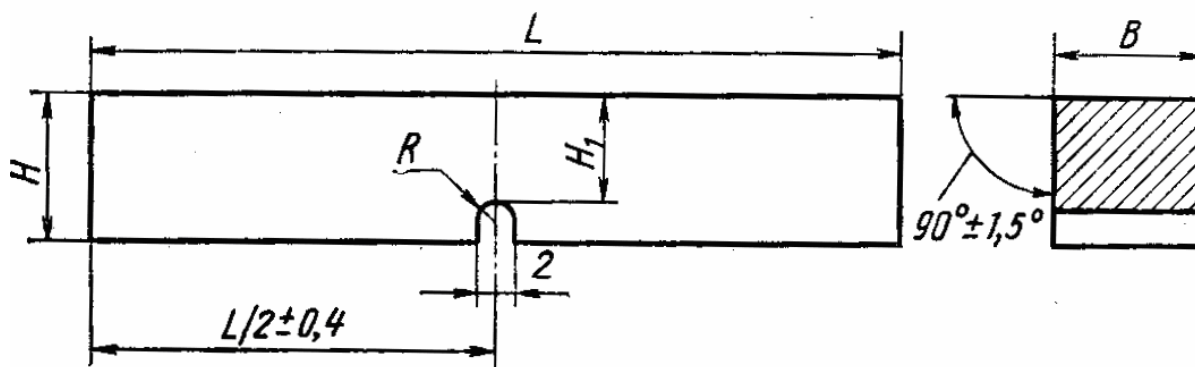


Рис. 1.21. Образец с U-образным надрезом для испытаний на ударный изгиб ГОСТ 9484 – 78 (образец Шарпи)

проведения испытания. Основным образцом по ГОСТ 9454 – 78 служит стержень с квадратным сечением 10x10 мм и длиной 55 мм (рис. 1.21).

Если такой образец не разрушается при испытаниях, то на него в центральной части наносят надрез. В образцах Шарпи U-образный надрез наносится посередине длины (см. рис. 1.21). Он имеет ширину и глубину 2 и радиус закругления 1 мм. Образцы с V-образным концентратором имеют те же габариты и отличаются только геометрией надреза. Третий тип образцов, предусмотренный ГОСТ 9454-78, имеет T-образный концентратор напряжений (надрез с усталостной трещиной). Длина L этих образцов тоже 55 мм, а высота сечения $H=11$ мм при $B=10$; 7,5 или 5 мм. Допускается применение образцов с $B=2$ мм и $H=9$ мм, $B=H=10$ мм и $B=H=25$ мм. В последнем случае $L=140$ мм.

Образцы с V-образным концентратором (образцы Менаже) используются при контроле металлических материалов для ответственных конструкций (летательных аппаратов, транспортных средств и т.д.). Образцы Шарпи с U-образным надрезом рекомендуется применять при выборе и

приемочном контроле металлов и сплавов до установления норм на образцы с V-образным концентратором. Образцы с трещиной предназначены для испытания материалов, работающих в особо ответственных конструкциях, где сопротивление развитию трещины имеет первостепенное значение.

Испытания на ударный изгиб проводят на маятниковых копрах с предельной энергией, не превышающей 300 Дж. При испытании образцов с $L=55$ мм расстояние между опорами должно быть 40 мм. Изгибающий нож имеет сечение в виде треугольника с углом при вершине 30° и радиусом закругления 2 мм. Схема испытания приведена на рис. 1.22.

Образец кладут горизонтально в специальный шаблон, обеспечивающий установку надреза строго в середине пролета между опорами. Удар наносят со стороны, противоположной надрезу, в плоскости, перпендикулярной продольной оси образца.

Маятник копра закрепляется в исходном верхнем положении. По шкале

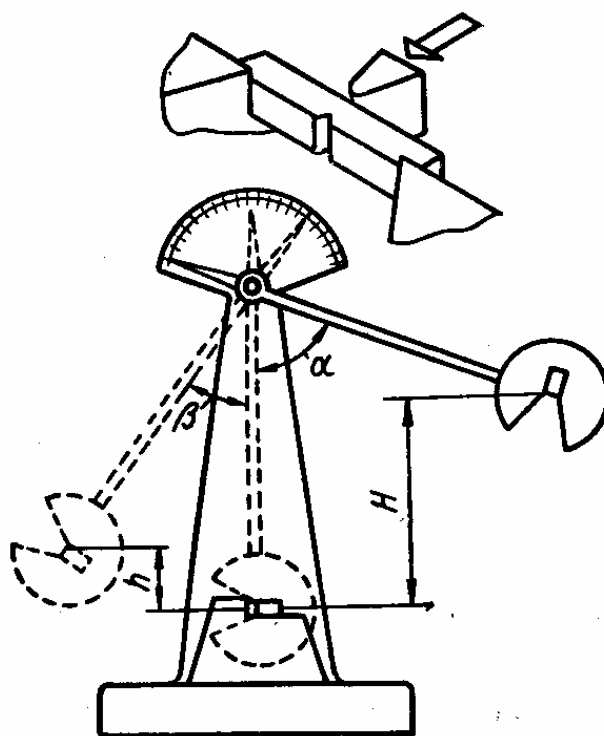


Рис. 1.22. Схема ударного испытания на маятниковом копре фиксируется угол подъема маятника α . Затем крепящую защелку вынимают, маятник свободно падает под собственной тяжестью, ударяет по образцу, изгибает и разрушает его, поднимаясь относительно вертикальной оси копра

на угол β . Этот угол тем меньше, чем большая работа K затрачена маятником на деформацию и разрушение образца. Скорость копра v_k (м/с) в момент удара по образцу зависит от высоты подъема H (см. рис. 1.22): $v_k = (2gH)^{1/2}$, где g – ускорение свободного падения.

Величина работы деформации и разрушения определяется разностью потенциальных энергий маятника в начальный (после подъема на угол α) и конечный (после взлета на угол β) моменты испытания: $K=P(H-h)$, где P – масса маятника; H и h – высоты подъема и взлета маятника (см. рис. 1.22). Если длина маятника L , то $h=L(1-\cos \beta)$, $H=L(1-\cos \alpha)$ и, следовательно, $K=PL(\cos \beta - \cos \alpha)$. Эта формула служит для расчета работы K по измеренным углам α и β (P и L постоянны для данного копра). Шкала копра может быть проградуирована в единицах работы, если угол подъема маятника α фиксирован.

Часть энергии удара затрачивается на преодоление сопротивления воздуха, на трение в подшипниках и в измерительном устройстве, на смятие образца на опорах и под ножом, на сообщение энергии обломкам образца и на упругую деформацию штанги маятника.

На копрах, применяемых при обычных испытаниях металлов, большинство этих потерь не поддается учету, в результате получаемые значения K оказываются завышенными на несколько процентов. Особенно велики потери энергии при несовпадении оси удара и середины надреза на образце. Поэтому величины ударной вязкости, определенные на различных копрах, могут отличаться друг от друга на 10 – 30 %. Точность определения работы излома тем выше, чем меньше превышение запаса работы маятника над работой деформации и разрушения образца; нужно стремиться, чтобы угол β после разрушения образца был небольшим.

Зная полную работу деформации и разрушения K , можно рассчитать основную характеристику, получаемую в результате рассматриваемых испытаний – **ударную вязкость** KC : $KC = K/F_0$, где F_0 – площадь

поперечного сечения образца в месте надреза до испытания. Ударную вязкость часто обозначают как a (размерность Дж/м² или Дж/см²).

В зависимости от вида концентратора в образце в обозначение ударной вязкости вводится третий индекс (U, V или T). Например, KCV — ударная вязкость, определенная на образце с V-образным концентратором при комнатной температуре.

Динамические испытания на изгиб надрезанных образцов являются самыми жесткими среди стандартных испытаний.

Ударные испытания, как и статические, можно проводить при отрицательных и повышенных температурах. Для обозначения ударной вязкости при пониженной или повышенной температурах используется цифровой индекс, соответствующий температуре испытания. Например, KCT^{60} — ударная вязкость, определенная на образце с T-образным концентратором при - 60°C.

В массовых динамических испытаниях на изгиб образцов с надрезом ударная вязкость — единственная выходная характеристика испытания. Диаграмма деформации обычно не записывается, так как это сопряжено со значительными экспериментальными трудностями. Общее время испытания измеряется долями секунды, поэтому для фиксации зависимости нагрузки от деформации требуются малоинерционные чувствительные датчики и быстродействующий прибор для записи диаграмм.

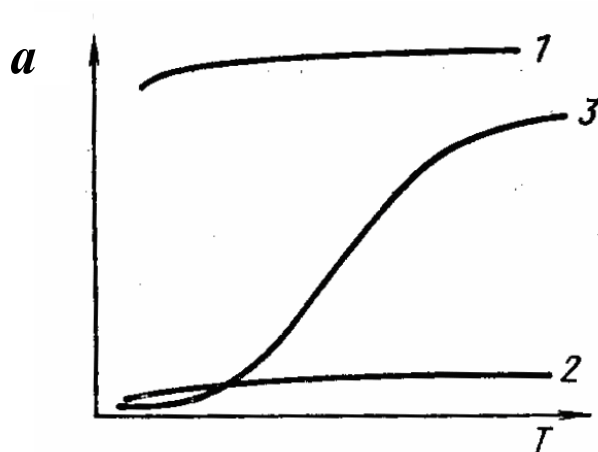


Рис. 1.23. Различные варианты температурной зависимости ударной вязкости a : 1 — вязкие материалы; 2 — хрупкие материалы; 3 — кривая хрупковязкого перехода

Одной из важнейших задач ударных испытаний является оценка склонности к хрупкому, разрушению. Эта задача решается построением температурной зависимости ударной вязкости и определением температуры хрупко-вязкого перехода. Возможны три типа кривых ударная вязкость – температура (рис. 1.23). Кривая 1 характерна для вязких даже при отрицательных температурах материалов, например металлов (медь, алюминий) и сплавов с ГЦК-решеткой (аустенитные стали). Кривая 2 получается при испытании хрупких в широком диапазоне температур материалов, например закаленных на мартенсит сталей. Наконец, кривая 3 характеризуется температурным интервалом хрупковязкого перехода, по ней можно оценить $T_{хр}$. Такой тип кривых $KC(T)$ типичен для металлов с ОЦК- и ГПУ-решетками, многих сталей с ферритно-перлитной структурой. Зная $T_{хр}$ и рабочую температуру T_p испытуемого материала, можно оценить его температурный запас вязкости: $\chi = (T_p - T_{хр}) / T_p$. Чем больше χ , тем меньше опасность хрупкого разрушения.

1.3.4. Измерение твердости

Под твердостью понимают способности поверхностного слоя материала сопротивляться упругой и пластической деформации или разрушению при местных контактных воздействиях со стороны другого, более твердого и не получающего остаточной деформации тела (индентора). Существуют различные методы измерения твердости.

Ниже в практической работе 1.3.6 использованы данные измерения твердости по Виккерсу (ГОСТ 2999-75). В этом случае в поверхность образца вдавливают алмазный индентор в форме четырехгранной пирамиды с углом при вершине $\alpha = 136^\circ$. После удаления нагрузки P (в зависимости от условий опыта может меняться от 10 до 1000 Н, длительность воздействия 10-15 с) измеряют диагональ отпечатка d , оставшегося на поверхности. Число твердости HV определяют делением нагрузки на площадь боковой поверхности полученного пирамидального отпечатка: $HV = (2 P \sin \alpha/2) d^{-2}$.

Значение твердости по Виккерсу является усредненным условным напряжением в месте контакта индентор-образец и характеризует сопротивление материала значительной пластической деформации.

1.3.5. Первичная рекристаллизация

Неравновесная структура, созданная пластической деформацией, как правило, устойчива при комнатной температуре. При нагреве создаются условия для перехода в более стабильное состояние.

Процесс уменьшения свободной энергии системы, происходящий путем зарождения новых зерен в участках с наибольшей плотностью дислокаций, называется рекристаллизацией. Для начала рекристаллизации требуется достижение определенной критической степени деформации. Новые зерна представляют собой области с минимальным количеством точечных и линейных дефектов и возникают путем перераспределения и частичного уничтожения дислокаций. Между деформированной матрицей и новым зерном образуется высокоугловая граница, которая служит стоком дислокаций.

Первичная рекристаллизация полностью снимает наклеп, созданный при пластической деформации. Свойства металла после рекристаллизации близки к свойствам отожженного металла. После завершения первичной рекристаллизации увеличение времени выдержки при повышенной температуре приводит к росту образовавшихся зерен (собирательная рекристаллизация).

Между температурой плавления $T_{пл}$ и температурой рекристаллизации $T_{рекр}$ существует связь: $T_{рекр} = aT_{пл}$, где a – коэффициент, зависящий от чистоты металла и степени пластической деформации. Для металлов технической чистоты $a = 0,3 - 0,4$ и понижается с увеличением степени деформации. Уменьшение количества примесей также может понижать значение a до $0,1 - 0,2$.

1.3.6. Практическая работа. Определение температуры рекристаллизации иридия, рафинированного различными методами

Иридий в настоящее время является единственным контейнерным материалом, который можно использовать при выращивании крупногабаритных оксидных монокристаллов. Срок службы контейнеров составляет от нескольких сотен часов до 5 – 6 тыс. ч. Технологией производства контейнеров обладает ограниченный круг производителей, в числе которых Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов (ЕзОЦМ). Иридий применяется также в сплавах для термопар IrRu10, IrRd40 (до 2000°С в окислительной атмосфере). Диски из иридия используются в качестве источников гамма-излучения для дефектоскопии.

Способы рафинирования благородных металлов от примесей (аффинаж) можно отнести к двум основным классам – пирометаллургическим и гидрометаллургическим (включая электролиз).

Пирометаллургические способы можно разделить на три группы.

1. Метод окислительной индукционной плавки, когда удаление примесей из иридия может протекать по трем механизмам: а) окисление примесных элементов с образованием устойчивых твердофазных оксидов и их перевод в шлаковую фазу (Al, Y, Cd, Zr); б) окисление примесных элементов с образованием летучих оксидов и их переход в газовую фазу (W, Mo, C, Ga, Re, Os, такие примеси, как Si, Nb, Fe, Mg, могут удаляться по обоим механизмам); в) непосредственное испарение примесей с поверхности расплава за счет более высокого, чем у иридия, парциального давления (Cu, Ni, Ag, Au, Pd).

2. Вакуумно-дистилляционная переработка, состоящая в испарении в вакууме (непосредственно при нагреве или с помощью плазменного распыления) благородных металлов с последующей их конденсацией из паров на охлаждаемой поверхности.

3. Метод зонной плавки, который заключается в перемещении снизу вверх вдоль цилиндрического слитка узкой зоны расплавленного металла так, чтобы примеси, постепенно всплывая, оказались в верхней части слитка. Нагрев проводится в вакууме с помощью электронного луча.

Гидрометаллургия — при этом методе используют классическую схему переработки через растворение металла в смеси кислот. Далее иридий выделяют в виде труднорастворимой соли, промывают и прокаливают, в результате чего получается металлический порошок. Порошок после компактирования переплавляют в слитки.

При **электролизе** в расплаве солей (смесь хлоридов цезия, натрия и калия) исходный металл является анодом. Процесс идет при температуре расплава около 580°C в атмосфере инертного газа. При включении постоянного тока на аноде происходит растворение основного металла и примеси переходят в расплав в виде ионов, а на катоде — образуется чистый металл, при этом примеси неблагородных металлов остаются в электролите.

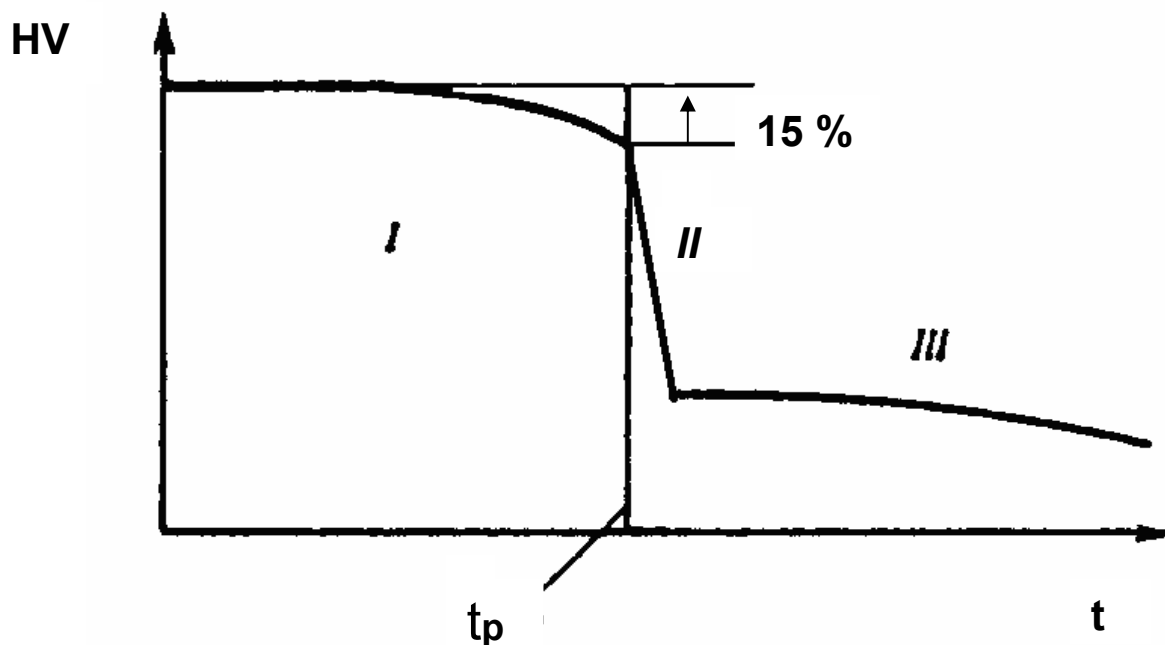


Рис. 1.24. Схема изменения твердости по мере развития процессов рекристаллизации: I — возврат, II — первичная рекристаллизация, III — собирательная рекристаллизация; t_p — температура начала рекристаллизации (соответствует снижению твердости на 15 %)

В табл. 1.3 приведены данные о твердости (HV , МПа) образцов иридия, вырезанных из слитка, деформированных и отожженных, в зависимости от температуры отжига. Точность измерений ± 50 МПа. Снижение твердости при отжиге вызвано развитием рекристаллизации. Чем ниже концентрация примесей в металле, тем легче в нем происходит рекристаллизация (примеси мешают перемещению границ зерен). Схема изменения твердости по мере развития процессов рекристаллизации приведена на рис. 1.24.

По данным табл. 1.3 постройте график, укажите на нем точность измерений. Определите температуру рекристаллизации t_p . Сделайте вывод о том, какой из методов аффинажа применительно к рафинированию иридия обеспечивает меньшее содержание примесей.

Таблица 1.3

Изменение твердости HV (МПа) деформированных образцов иридия в зависимости от температуры отжига в течение 2 ч

Температура отжига, °С	Метод рафинирования			
	Гидро-металлургия	Электролиз	Окислительная плавка	Зонная плавка
600	3500	4200	3450	4150
700	3500	4200	3450	4150
800	3000	4200	3450	4150
900	2300	3900	3450	3900
1000	1900	2500	3400	3700
1050	1800	1700	3350	3350
1100	1700	1700	3300	3150
1150	1700	1700	3100	2100
1200	1700	1650	2600	2000
1300	1700	1600	2050	1800
1350	1700	1600	1700	1700
1400	1700	1600	1700	1700

1.4. Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурным анализом называется исследование явления дифракции рентгеновских лучей на объектах, обладающих кристаллическим или частично кристаллическим строением. Этот метод в различных вариантах используют для определения структуры, качественного и количественного фазового анализа, для определения текстур и размеров зерна, исследования типа, числа и распределения дефектов структуры, а также для выявления внутренних напряжений. Исследованию можно подвергать все твердые тела как компактные, так и в виде порошка.

Рентгенографический фазовый анализ часто применяется при выборочном контроле качества продукции. Он является важным методом анализа причин аварий и поломок.

Рентгеновское излучение возникает в результате взаимодействия ускоренного пучка электронов с материалом анода (находящегося под потенциалом земли). Источником электронов, которые ускоряются в электрическом поле (напряжение 20-60 кВ) в вакууме 10^{-3} Па, является раскаленный вольфрамовый катод (рис. 1.25).

Спектр излучения рентгеновской трубки состоит из непрерывного излучения и характеристического излучения (рис. 1.26), энергия которого (и соответственно длина волны) согласно закону Мозли $E = p (Z - q)^2$ определяются атомным номером материала анода Z (p и q – константы).

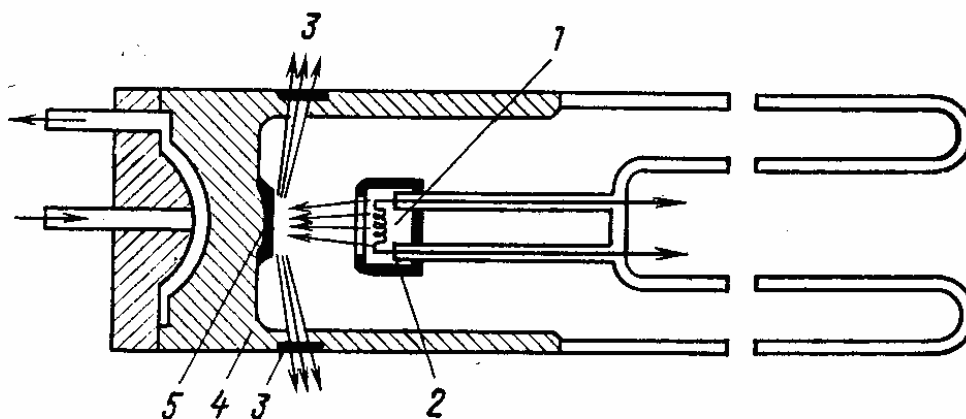


Рис. 1.25. Схема рентгеновской трубки

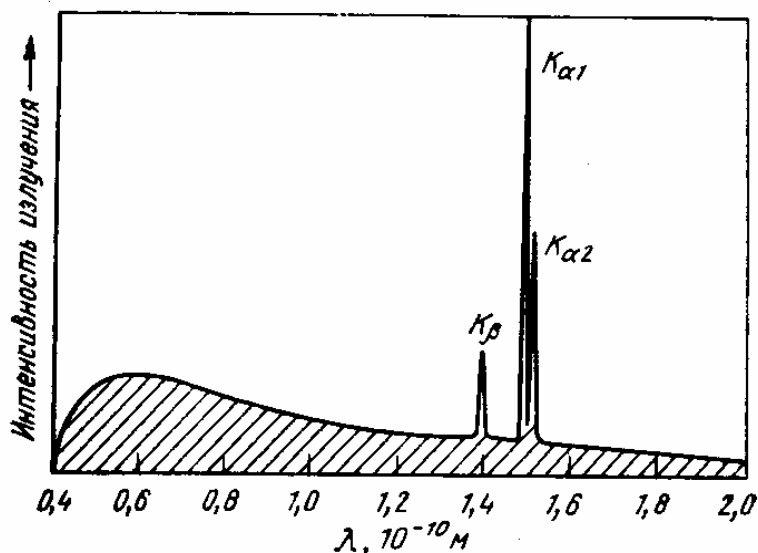


Рис. 1.26. Спектр излучения рентгеновской трубки

В большинстве методик используют монохроматическое излучение. Из рентгеновского спектра обычно выбирают $K_{\alpha 1}$ -линию. Для этого были разработаны методы фильтрации нежелательных компонентов излучения. Они основаны на применении поглощающих фильтров или кристаллических монохроматоров.

Таблица 1.4

**Длина волны характеристического излучения
в зависимости от материала анода**

Анод	Mo	Cu	Ni	Co	Fe	Cr
$\lambda K_{\alpha 1}, 10^{-10} \text{ м}$	0,7107	1,5418	1,5418	1,5418	1,9373	2,2909
$\lambda K_{\beta}, 10^{-10} \text{ м}$	0,6323	1,3922	1,5001	1,6207	1,7565	2,0848

Формула (уравнение Вульфа–Брэгга), отражающая условия интерференции пучков, испытавших дифракцию на разных параллельных плоскостях, записывается так: разность хода для лучей 1 и 2 кратна длине волны падающего излучения или $2d\sin\theta = n\lambda$, где d – межплоскостное расстояние, λ – длина волны падающего излучения, θ – угол дифракции, n – порядок отражения (рис. 1.27).

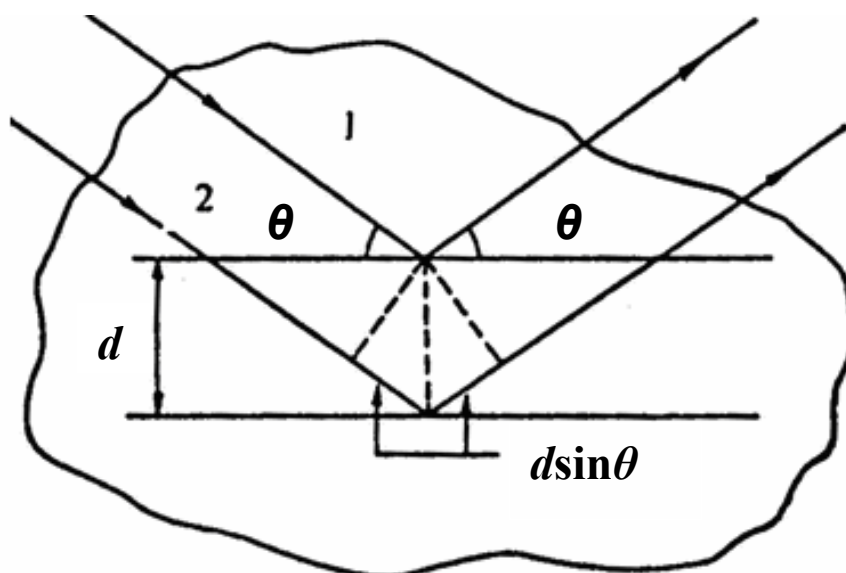


Рис. 1.27. Схема к выводу уравнения Вульфа-Брэгга

Выбор излучения для съемки. Используемое характеристическое излучение не должно вызывать вторичного характеристического излучения в образце, которое могло бы привести к возникновению сильного фона на рентгенограмме, в результате чего на таком фоне слабые дифракционные линии исчезают. Излучение подбирают по следующему правилу: $Z_{\text{обр}} > Z_{\text{анод}}$, где $Z_{\text{обр}}$ – атомный номер самого легкого элемента в образце, характеристическое излучение которого не поглощается в воздухе. Так как длина волны характеристического спектра увеличивается с уменьшением Z , то растет и коэффициент поглощения этих лучей в воздухе (как Z^3). Поэтому при подборе излучения следует учитывать в составе образца только те элементы, атомный номер которых $Z > 20$, так как излучение элементов с $Z < 20$ поглощается в воздухе. Так, например, алюминий ($Z = 13$) при съемке в излучении меди ($Z = 29$) дает рентгенограмму с небольшим фоном. В то же время фон на рентгенограмме образца железа ($Z = 26$), снятой в излучении меди, настолько велик, что на нем дифракционные линии почти не видны.

1.4.1. Рентгеновский дифрактометр

В рентгеновском дифрактометре регистрация дифракционной картины осуществляется с помощью счетчика квантов рентгеновского излучения. Дифрактограмма регистрируется при последовательном прохождении счетчиком всего углового интервала регистрации с нахождением в каждой точке в течение заданного времени (обычно от 1 до 200 с). Зафиксированную таким образом зависимость интенсивности рассеяния от угла дифракции называют **дифрактограммой** (рис. 1.28). Главное преимущество такой регистрации определяется тем, что дифрактограмма дает возможность просто определять угловое положение интерференционных максимумов и измерять интенсивность в любой точке дифракционной картины. Области применения рентгеновской дифрактометрии: анализ кристаллической структуры и фазовый анализ (измерение интегральной интенсивности линий и точное определение их углового положения); анализ нарушений кристаллической структуры (изучение профиля и интенсивности линии, измерения интенсивности диффузного фона).

В выпускаемых серийно приборах используют схему фокусировки по Брэгга – Brentano (рис. 1.29), в которой плоский образец P касается окружности фокусировки. Для того чтобы плоский образец при изменении угла 2θ оставался касательным к окружности фокусировки, его приходится

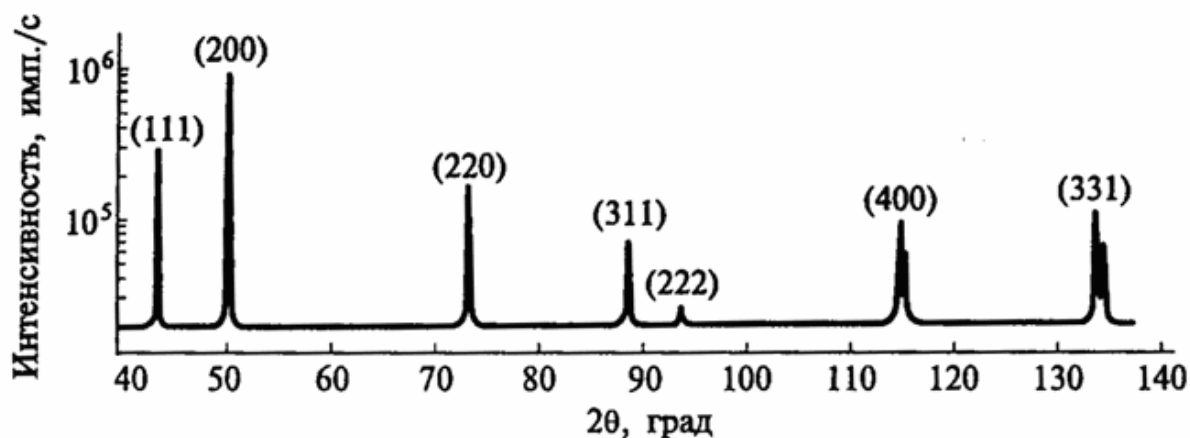


Рис. 1.28. Дифрактограмма меди

поворачивать вокруг точки P , являющейся центром окружности радиуса R_r , на которой находится точка F и по которой перемещается приемная щель детектора D . Причем угловая скорость поворота детектора должна быть вдвое больше, чем скорость поворота образца. Схема позволяет без нарушения фокусировки при необходимости дополнительно вращать образец в собственной плоскости.

Для каждого вещества характерен свой набор углов 2θ , на которых фиксируются дифракционные пики, и свое соотношение между их интенсивностью. Это позволяет провести фазовый анализ образца.

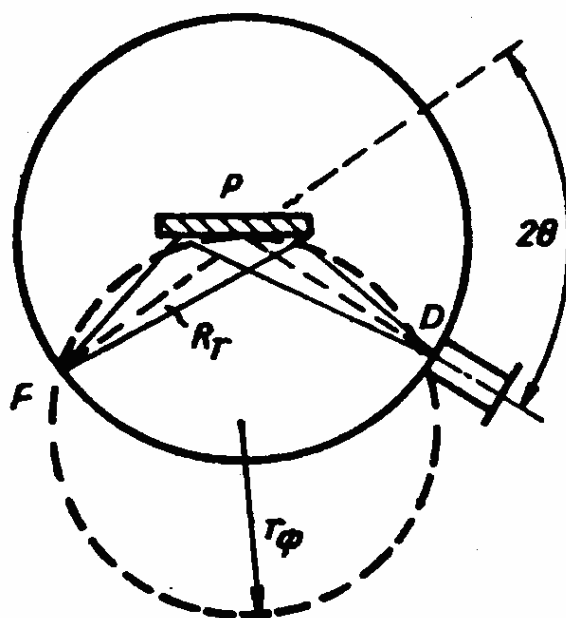


Рис. 1.29. Оптическая схема дифрактометра (показан ход лучей в плоскости фокусировки): F – фокус трубки; P – образец; D – приемная щель счетчика; R_r – радиус гониометра; r_ϕ – радиус круга фокусировки

Современные рентгеновские дифрактометры обязательно содержат три крупных узла:

1. Высоковольтный источник питания для подвода к рентгеновской трубке высокого напряжения (до 60 кВ), ток трубки до 50 мА.
2. Дифрактометрический узел, состоящий из рентгеновской трубки в защитном кожухе, гониометра и детектора (счетчика). Рентгеновский

гонометр – устройство для отсчета углов поворота образца и детектора по отношению к первичному пучку рентгеновских лучей.

3. Устройство, в котором регистрируются импульсы напряжения, вырабатываемые детектором при попадании в него рентгеновского излучения. Это устройство усиливает импульсы напряжения, осуществляет выделение импульсов определенной амплитуды, затем нормализует их и направляет либо в измеритель скорости счета (аналоговый вывод), сигнал с которого подается на электронный самопишущий потенциометр, либо в устройство вывода информации в цифровом виде.

В качестве примера рассмотрим технические характеристики дифрактометра ДРОН-6: допускаемое отклонение блока детектирования от заданного угла поворота – не более $\pm 0,015^\circ$; диапазон углов перемещения блока детектирования от 0 до $\pm 100^\circ$; шаг углового перемещения блока детектирования – любой кратный $0,002^\circ$. Скорость перемещения детектора $500^\circ/\text{мин}$. Потребляемая мощность не более 6,0 кВт. Габаритные размеры $1140 \times 1050 \times 1550$ мм. Масса не более 600 кг.

Другим примером современной конструкции дифрактометра является портативный дифрактометр серии ДРП (разработка МИСиС, кафедра ПДСС). Применение острофокусных миниатюрных рентгеновских трубок и однокоординатного полупроводникового детектора позволило сделать прибор настолько компактным, что его можно устанавливать непосредственно на анализируемом объекте. Особенно важное значение имеет возможность определения локальных напряжений в действующих конструкциях (фермы мостов и т. д.).

Схемы рентгенограмм веществ с различными кристаллическими решетками показаны на рис. 1.30. Снижение симметрии кристаллической решетки образца от кубической к тетрагональной и далее к ромбической также сопровождается изменением вида рентгенограммы (рис. 1.31).

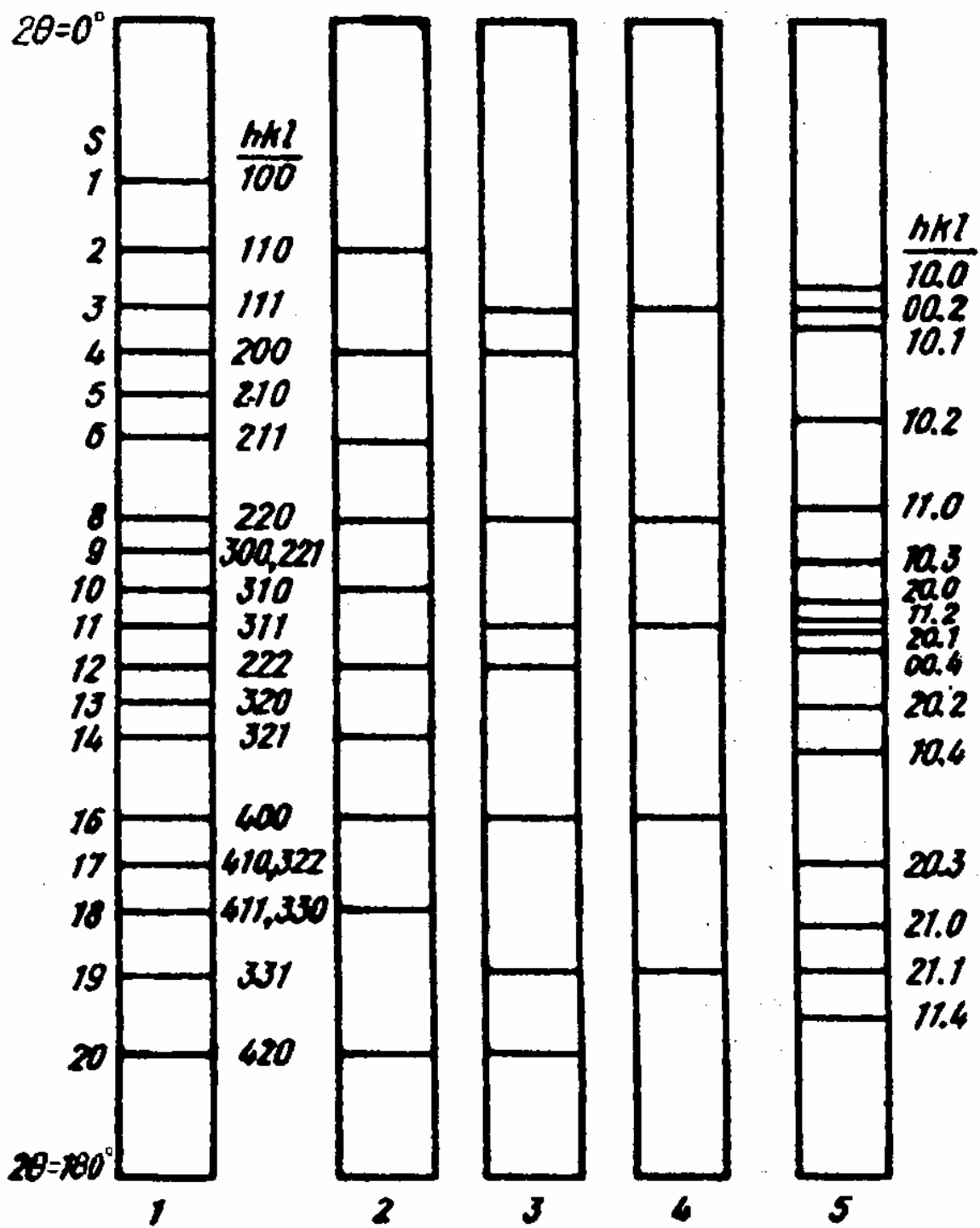


Рис. 1.30. Схемы рентгенограмм веществ с различными кристаллическими решетками: 1 – кубическая, 2 – ОЦК, 3 – ГЦК, 4 – структура алмаза, 5 – гексагональная плотноупакованная. $S = h^2 + k^2 + l$

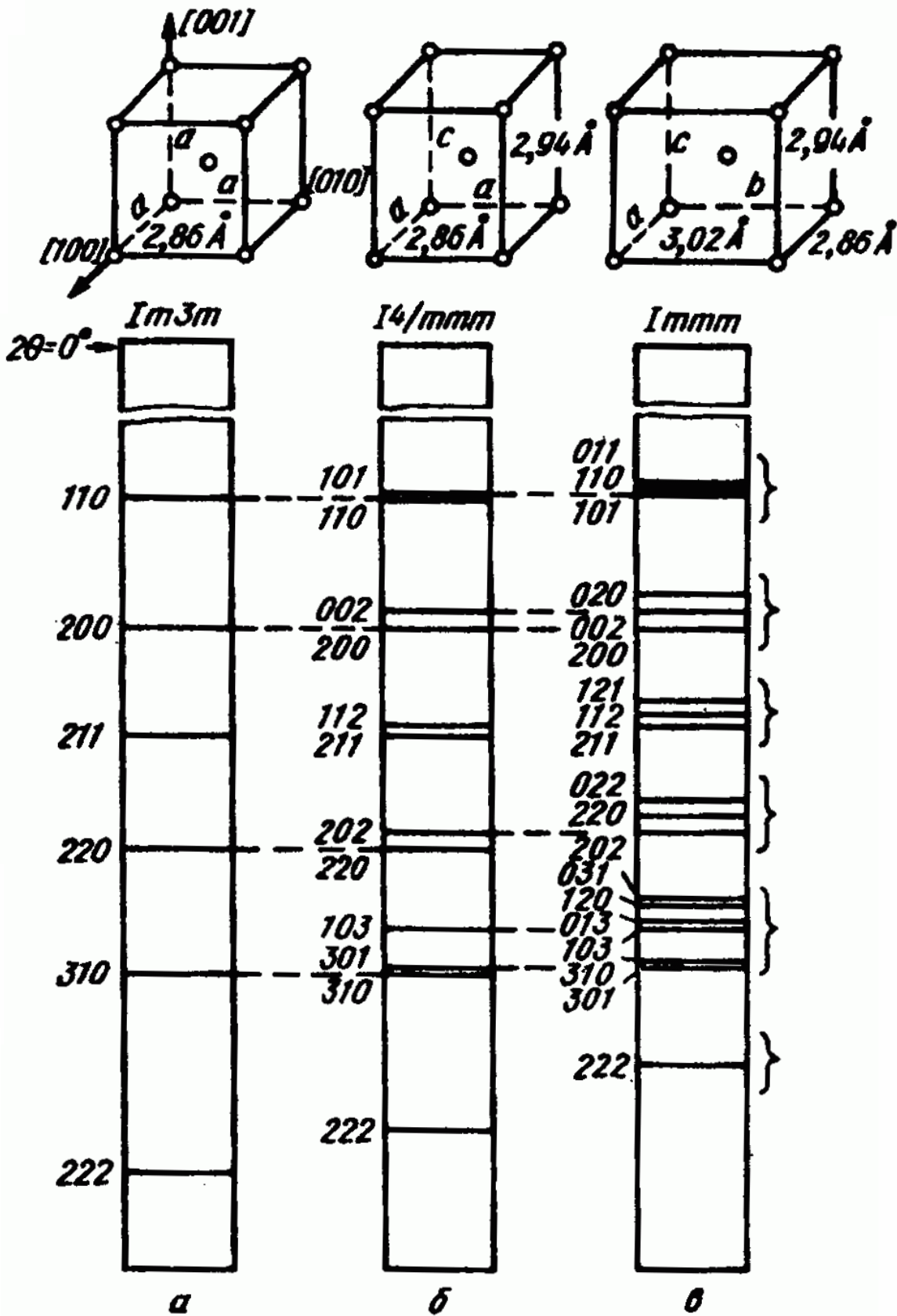


Рис. 1.31. Изменение вида рентгенограммы при снижении симметрии решетки от кубической (а) к тетрагональной (б) и ромбической (в) (схемы)

1.4.2. Практическая работа.

Применение метода Лауэ для ориентирования монокристаллов.

В методе Лауэ дифракционная картина получается от неподвижного монокристалла при облучении его непрерывным спектром рентгеновского излучения. Рентгенограммы по методу Лауэ снимают на плоскую пленку при прямом (лауэграммы) или обратном ее расположении (эпиграммы). Как правило, эпиграммы снимают при работе с крупными и сильно поглощающими кристаллами.

Пленку помещают в кассету и устанавливают перпендикулярно первичному пучку. Образец крепят на гониометрической головке. Расстояние от образца до пленки 40 мм.

Рассмотрим применение метода Лауэ для ориентирования неограниченных монокристаллов.

Первичный пучок падает на кристалл, за которым в специальной кассете устанавливается плоская фотопленка. Перед фотопленкой горизонтально натянута тонкая проволочка. Тень от этой проволочки, полученная на рентгенограмме, помогает определить ориентацию кристалла. Кристалл устанавливается на гониометрической головке, состоящей из системы двух взаимно перпендикулярных дуг, а сама головка может быть повергнута на любой угол, перпендикулярный оси падающего пучка. Таким образом, гониометрическая головка позволяет менять ориентацию кристалла по отношению к первичному пучку и устанавливать нужное кристаллографическое направление вдоль пучка.

Дифракционные пятна располагаются на лауэграммах по эллипсам и другим коническим сечениям. Такие кривые называются зональными, каждая из них соответствует определенной кристаллографической зоне плоскостей (совокупность плоскостей, параллельных одному направлению – оси зоны).

Для индцирования лауэграмм используется сетка Вульфа (совокупность меридианов и параллелей, заключенная в круг). Угол между

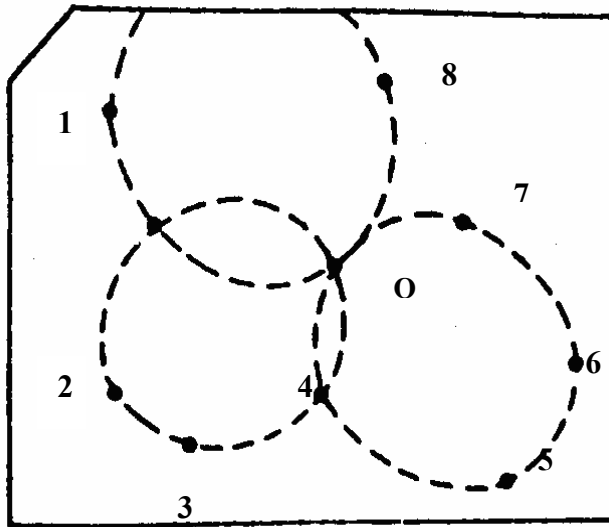


Рис. 1.32. Типичная лауэграмма

направлениями измеряют как угловое расстояние между точками, расположенными на одном меридиане.

Последовательность индексирования лауэграммы для кубических кристаллов:

1. На полученной рентгенограмме нумеруют все пятна, в первую очередь расположенные вдоль ярких эллипсов. Точка пересечения этих эллипсов дает точку O, точку выхода первичного пучка (центр рентгенограммы), соответствующую началу координат (рис. 1.32).

2. Измеряют расстояние ℓ (в мм) от каждого пронумерованного пятна до центра рентгенограммы и определяют углы θ по формуле $\text{tg } 2\theta = \ell / D$ (D — расстояние от кристалла до фотопленки при съемке).

3. Копируют рентгенограмму на кальку, на которой через следы первичного пятна проводят прямую, параллельную тени проволочки на рентгенограмме (горизонталь), затем перпендикулярную ей вертикаль. Центр первичного пятна s на кальке совмещают с центром сетки Вульфа и затем проводят на кальке круг диаметром, равным диаметру сетки Вульфа. Внутри этого круга по дифракционным пятнам на рентгенограмме строится гномостереографическая проекция плоскостей с индексами (hkl).

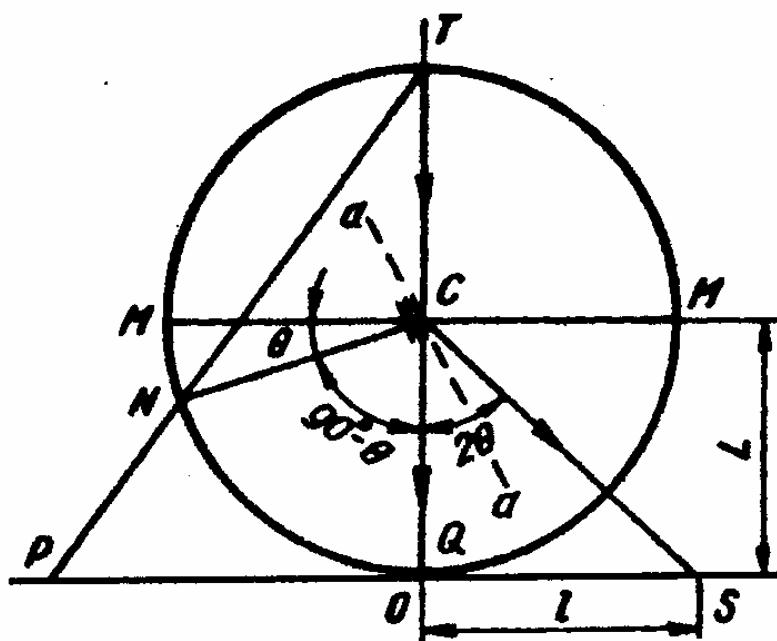


Рис. 1.33. Связь между положением интерференционного максимума лауэграммы S и гномо-стереографической проекции плоскости, соответствующей данному максимуму P; TQ и CS – падающий и отраженный лучи; aa и CN – отражающая плоскость и нормаль к ней

4. С помощью поворота вокруг начала координат помещают дифракционное пятно на экватор сетки Вульфа.

5. От края, противоположного дифракционному пятну, вдоль диаметра круга по сетке Вульфа откладывается угол θ и наносится точка, которая и будет отвечать гномостереографической проекции плоскости (рис. 1.34).

При построении гномостереографической проекции по рентгенограмме пользуются схемой (рис. 1.33), показывающей связь между дифракционным пятном s на рентгенограмме и гномостереографической проекцией плоскости (hkl), от которой получено данное отражение. Так как луч падающий, луч отраженный и нормаль к отражающей плоскости лежат в одной плоскости, то на стереографической проекции выходы указанных направлений должны лежать на одной прямой (проекция падающего луча находится в центре проекции (в начале координат), а проекции падающего и отраженного лучей лежат по разные стороны от начала координат). Как видно на рис. 1.33, гномостереографическая проекция (P) отражающей плоскости (aa) находится на диаметре круга проекции (MM), проходящем через след соответствующего

отраженного луча (CS) (по другую сторону от центрального пятна), и отстоит от основного круга проекции на угол θ . Последний определяют из зависимости, очевидной из этой же схемы: $\text{tg } 2\theta = \ell/L$, где ℓ — расстояние от пятна лауэграммы до центра, L — расстояние от образца до пленки.

6. Правильность построения проекции можно проверить: проекцию поворачивают таким образом, чтобы точки, отвечающие одной зональной кривой (одному эллипсу), легли на один меридиан сетки Вульфа.

Если некоторые из точек смещаются относительно соответствующего меридиана более чем на 2° (точность построения проекции), то эти точки найдены неправильно и их построение следует проверить.

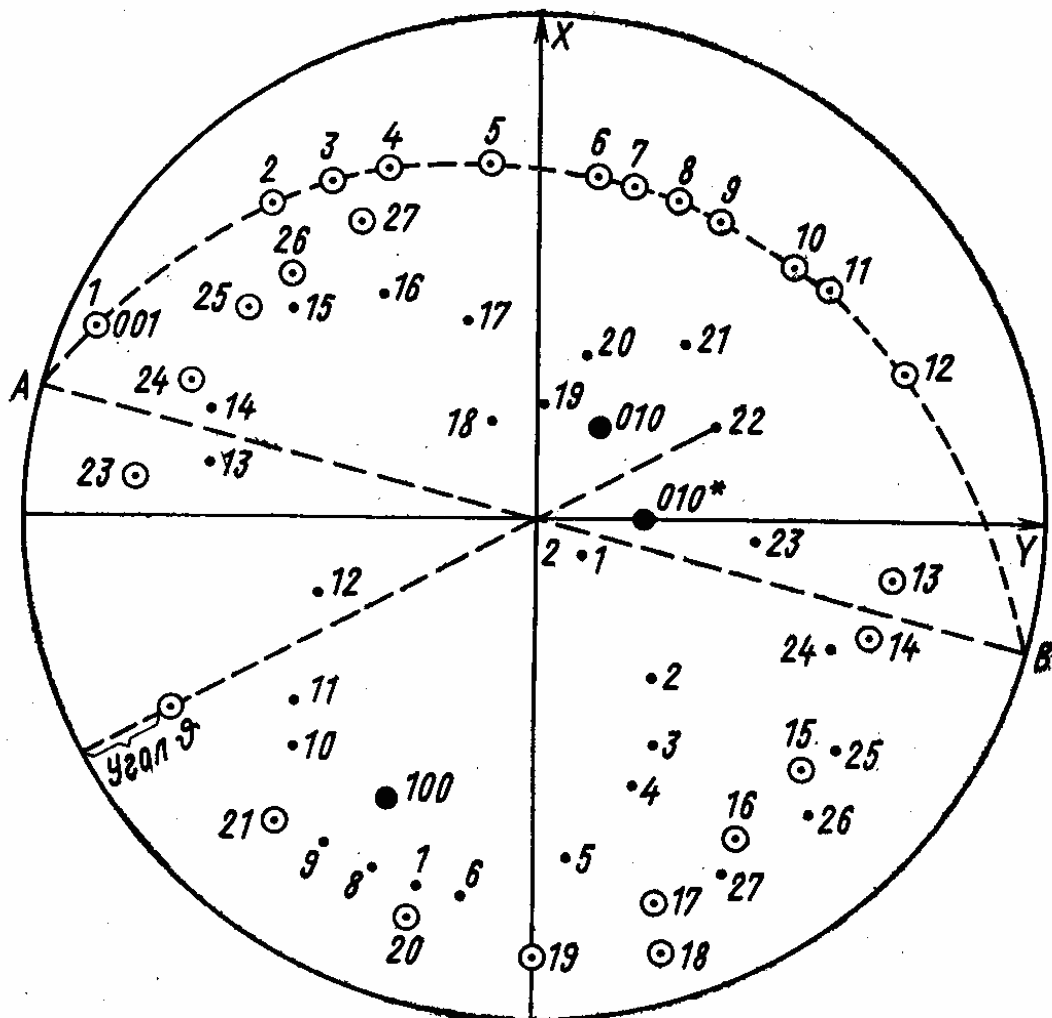


Рис. 1.34. Схема построения гномостереографической проекции

7. На лауэграмме выбирают наиболее яркий эллипс. Такой эллипс должен отвечать кристаллографической зоне с небольшими индексами. Выходы меридиана, на котором расположены точки проекции, отвечающие этому эллипсу, отмечают на кальке точками А и В (рис. 1.34).

Затем поворачивают проекцию кристалла вокруг оси, проходящей через точки А и В. При таком повороте точки проекции, отвечающие рассматриваемому эллипсу, перемещаются на большой круг, что отвечает перемещению оси данной кристаллографической зоны в центр проекции. Остальные точки, не лежащие на рассматриваемом меридиане, также перемещаются по параллелям в ту же сторону и на то же число градусов.

8. Полученную проекцию совмещают с одной из стандартных полюсных фигур, заранее построенных для ориентировок кристалла $[100]$, $[110]$, $[111]$ и т.д. Совмещают центры проекций и вращают кальку, пытаясь найти совпадение точек, лежащих на большом круге, с точками стандартной проекции.

Если найдено удовлетворительное совпадение на дуге большого круга, то надо проверить, как совпадают точки внутри этого круга. Заметим, что на лауэграмме может быть большее число пятен, чем на стандартной полюсной фигуре, поскольку отражения с малой интенсивностью на нее не нанесены.

9. Каждой точке проекции приписывают индексы соответствующей кристаллографической плоскости и отмечают выходы главных кристаллографических направлений: $[100]$, $[010]$, $[001]$.

10. Определяют углы между этими направлениями и внешними координатными осями. После этого можно провести поворот кристалла в реальном пространстве с помощью гониометрической головки так, чтобы его внутренние оси совпали с осями наблюдателя; X и Y – горизонтальная и вертикальная оси, соответственно. Последовательность поворота $Z \rightarrow Y \rightarrow X$.

Индицирование с использованием заранее построенных полюсных фигур можно провести также для тетрагональных и гексагональных кристаллов для определенного соотношения осей c/a . Например, полюсная

фигура для гексагонального кристалла, построенная при соотношении осей $c/a = 1,67$, может быть использована для нескольких металлов (магния, титана, гафния, α -кобальта и др.)

1.4.3. Практическая работа.

Определение коэффициента линейного расширения

Методом высокотемпературной рентгенографии изучено изменение параметра кристаллической решетки a интерметаллического соединения $Ni_{75}Al_{25}$ (γ' -фаза Ni_3Al) и сплава $Ni_{72}Al_{24}Cr_4$ в широком интервале температур. Исследования проведены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с приставкой УВД-2000 (максимальный возможный нагрев до $2000^\circ C$) в излучении $Cu K\alpha$ в рефлексе (004). Эксперимент проведен в вакууме $2 \cdot 10^{-4}$ Тор. Он включал непрерывный нагрев монокристаллического образца в виде пластинки (001) толщиной 3 мм со скоростью 5 град/мин в интервале температур от комнатной до $1250^\circ C$ (перед съемкой дифракционного профиля проводилась изотермическая выдержка 10 мин, затем нагрев продолжался). Измерение температуры проведено с помощью вольфрам-рениевой термопары, выведенной непосредственно на образец.

Таблица 1.5

Значения угла 2θ , при которых регистрируется дифракционное отражение, соответствующее линии (004) для ряда температур

Ni_3Al	$t, ^\circ C$	2θ	$Ni_{72}Al_{24}Cr_4$	$t, ^\circ C$	2θ
20		129,92	20		130,70
1000		126,55	1000		126,87
1250		125,59	1250		125,39

1. Проследите, как влияет нагрев образца на положение дифракционного отражения на шкале 2θ .

2. Определите значения параметра решетки для каждого сплава в зависимости от температуры эксперимента. Для этого по значению угла θ ,

пользуясь таблицами межплоскостных расстояний* для излучения $\text{Cu } K\alpha$, определите межплоскостные расстояния d .

Значение параметра решетки $a = d\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}$. В данном случае полученные значения d нужно умножить на 4, поскольку используется линия (004). Например, $2\theta = 124,73$; $\theta = 62,365$; $d = 0,91472$; $a = 3,6588 \text{ \AA}$.

Переведите значения a в нанометры (10^{-9} м): $a = 3,6588 \text{ \AA} = 0,36588 \text{ нм}$. Точность измерения $\pm 0,00002 \text{ нм}$.

3. Определите коэффициент теплового расширения (α для каждой пары температур, т.е. 20°C - 1000°C , 1000°C - 1250°C).

$$\alpha = (\ell_2 - \ell_1) / (t_2 - t_1) \ell_1,$$

где ℓ_2 и ℓ_1 – конечная и начальная длина образца, соответственно; t_2 и t_1 – конечная и начальная температура. Длина образца $\ell = na$, где n – целое число.

4. Постройте графики температурной зависимости параметра решетки a для каждого сплава. Известно, что в сплаве $\text{Ni}_{72}\text{Al}_{24}\text{Cr}_4$ при 1000°C происходит фазовое превращение из упорядоченного состояния в разупорядоченное. По характеру изменений коэффициента теплового расширения сделайте вывод о том, как влияет разупорядочение на силы связи в сплаве.

1.4.4. Рентгеновская топография. Метод Шульца

Метод исследования угловой разориентации блоков в монокристаллах с использованием белого излучения (непрерывный спектр) острофокусной трубки с вольфрамовым или медным анодом предложен Л. Г. Шульцем. Исследуемый кристалл помещают под углом 25° к оси расходящегося пучка рентгеновской трубки. Диаметр фокусного пятна этой трубки 25 мкм (не более 50 мкм).

* Горелик С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. – М.: МИСИС, 2002. – 360 С.

Разрешающая способность метода $15''$. Глубина исследуемого слоя в металлах составляет 10 мкм. На фотопленке регистрируется дифракционная картина, представляющая собой увеличенное лауэвское пятно. Метод Шульца позволяет выявить поверхностные нарушения структуры и малоугловые границы.

Если в монокристалле имеется несколько субзерен (блоков), разориентированных относительно друг друга на малый угол (несколько градусов), то каждое из них даст свое отражение (рис. 1.35). Тонкий полосчатый контраст внутри изображения отдельного блока отвечает границам смыкания в монокристалле (доли градуса). Топограмма позволяет визуально оценить качество монокристалла (рис. 1.36).

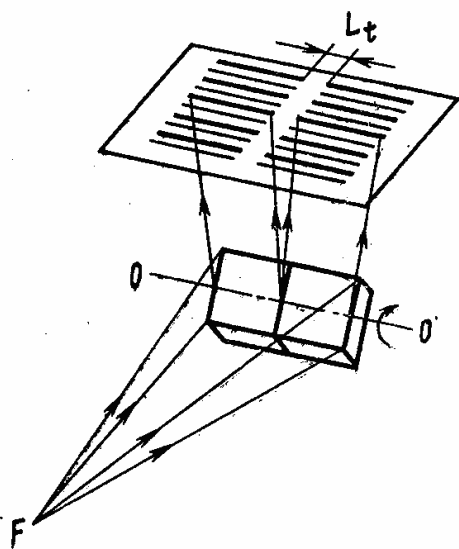


Рис. 1.35. Схема образования дифракционного контраста на топограмме, снятой по методу Шульца

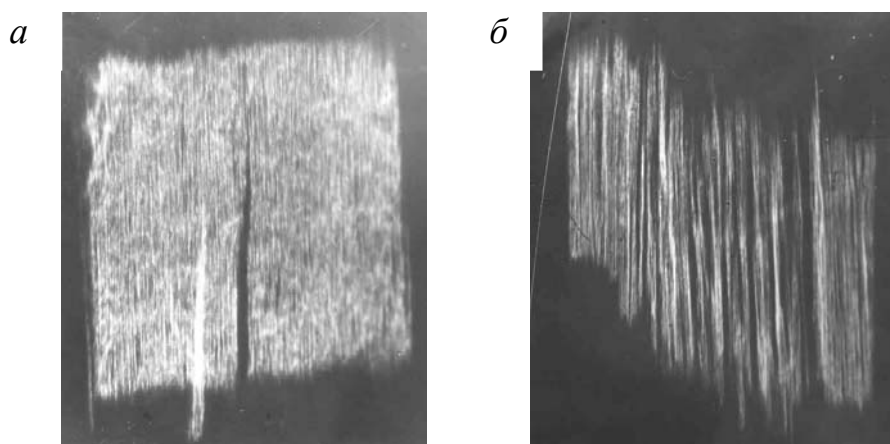


Рис. 1.36. Топограммы, снятые с продольного (относительно оси роста) сечения монокристалла сплава ЖС-32, скорость кристаллизации: *а* – 5 мм / мин; *б* – 30 мм / мин

1.5. Электронная микроскопия

Электронная микроскопия – совокупность методов исследования с помощью электронных микроскопов (ЭМ) микроструктуры и их локального состава. Эта задача в полной мере решается на современных приборах, когда просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) совмещают с растровым (РЭМ). **Электронный микроскоп** – прибор для наблюдения многократно увеличенного изображения объектов, в котором вместо световых лучей используются пучки электронов, ускоренных в условиях высокого вакуума. Это определение относится и к ПЭМ, и к РЭМ. Для наблюдения используется электронная оптика – совокупность приборов и методов исследования, основанная на формировании потоков электронов и управлении ими с помощью электрических и магнитных полей (электронная линза впервые была создана в 1926 г.).

1.5.1. Растровая (сканирующая) электронная микроскопия

Растровые (сканирующие) электронные микроскопы предназначены для исследования массивных объектов с разрешением более низким, чем у ПЭМ – от 50 до 200 А. Увеличения от 5-кратного до 30 000. Ускоряющее напряжение 30 – 50 кВ. При помощи электронных линз на поверхности образца фокусируется узкий электронный пучок – зонд (рис. 1.37). Магнитные отклоняющие катушки сканируют зонд по заданной плоскости на объекте. Развертка пучка электронно-лучевой трубки (ЭЛТ) проводится синхронно с разверткой электронного зонда и наблюдение увеличенного изображения объекта проводится на экране ЭЛТ. Фотографируют изображение непосредственно с экрана.

Съемка проводится на отражение с массивного образца, поверхность которого может иметь глубокий рельеф. Образец обязательно должен быть проводящим, поскольку электрический заряд должен постоянно стекать с образца. На поверхность непроводящих образцов напыляют тонкую пленку металла или покрывают специальной проводящей пастой на основе дисперсных частиц серебра.

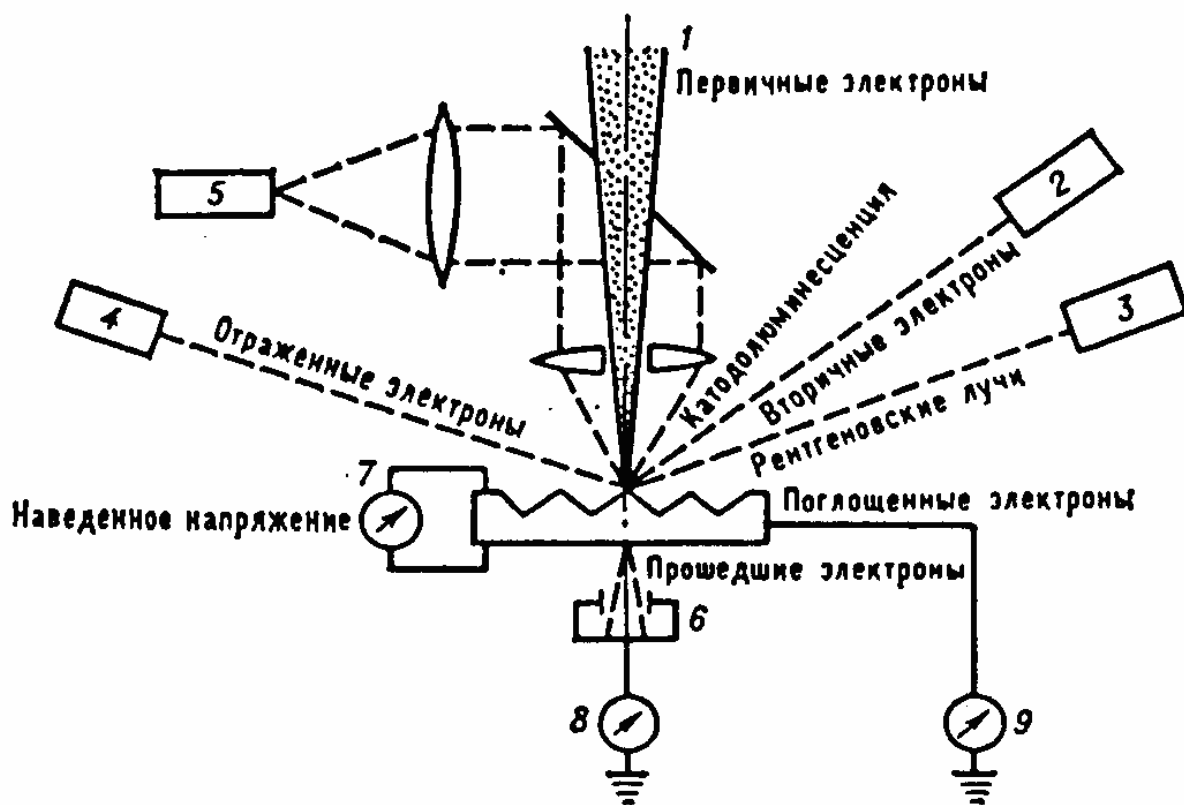


Рис. 1.37. Схема регистрации информации об объекте, получаемой в РЭМ:

1 – первичный пучок электронов; 2 – детектор вторичных электронов; 3 – детектор рентгеновского излучения; 4 – детектор отраженных электронов; 5 – детектор светового излучения; 6 – детектор прошедших электронов; 7 – прибор для измерения наведенного на объекте электрического потенциала; 8 – прибор для регистрации тона прошедших через объект электронов; 9 – прибор для регистрации тока поглощенных в объекте электронов

При взаимодействии пучка электронов с объектом возникает несколько видов излучения (рис. 1.37), не обязательно – все одновременно. Например, при регистрации вторичных электронов используются малые токи через образец, при работе с рентгеновским излучением (микроанализ) – большие токи.

Вторичные электроны. Электроны, высвобождающиеся при ионизации атомов образца, могут покинуть образец и быть выявлены в виде вторичных электронов. Они характеризуются очень малой энергией (<100 эВ) и поэтому ведут свое происхождение из поверхностных участков (глубиной 1 – 10 нм). Это свойство вторичных электронов используется для

получения изображения поверхности объекта. Они являются главным источником информации в растровой электронной микроскопии.

На изображении одновременно фиксируется контраст, возникающий от различного химического состава различных его участков и от рельефа. При получении изображения с помощью **отраженных электронов** эти два вида контраста можно разделить путем сложения и вычитания сигналов от двух детекторов (двойной детектор Кимото, рис. 1.38).

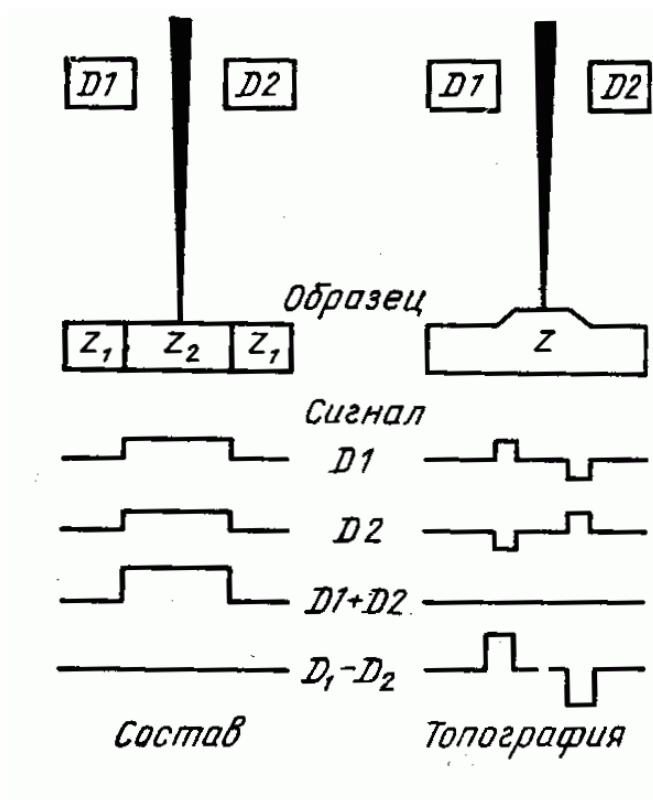


Рис. 1.38. Разделение сигналов от состава образца (режим СОМРО) и от его рельефа (режим ТОРО) с помощью двойного детектора Кимото

1.5.2. Практическая работа. Рентгеновский микроанализ состава образца

Сканирующий (растровый) электронный микроскоп часто совмещают с микроанализатором фазового состава образца. В данном случае регистрируется рентгеновское излучение, источником которого под действием пучка электронов становится сам образец.

Рентгеновские линии, возникающие при переходах электронов, которые могут начинаться на разных энергетических уровнях атома, а заканчиваются на общем энергетическом уровне, составляют одну

спектральную серию (*K*-, *L*- или *M*-серии, соответственно). По закону Мозли: $E = p (Z - q)^2$ существует прямая связь между энергией E (или длиной волны λ линии спектральной серии) и порядковым числом Z атома (p и q – константы). Таким образом, если можно определить энергии (или длины волн) для каждой из линий рентгеновского спектра, полученного от образца, то можно сделать вывод об элементах, содержащихся в образце. Это основа рентгеноспектрального анализа.

Анализ состава образца проводится на плоской поверхности (на шлифе), поскольку рельеф может создать эффект тени, и излучение будет регистрироваться не в полной мере.

Диаметр первичного пучка электронов составляет около 10 нм, но следует иметь в виду, что объем образца, в котором под действием первичного пучка возбуждается рентгеновское излучение, имеет форму груши (рис. 1.39). Область эта принципиально не может быть меньше 1 мкм в

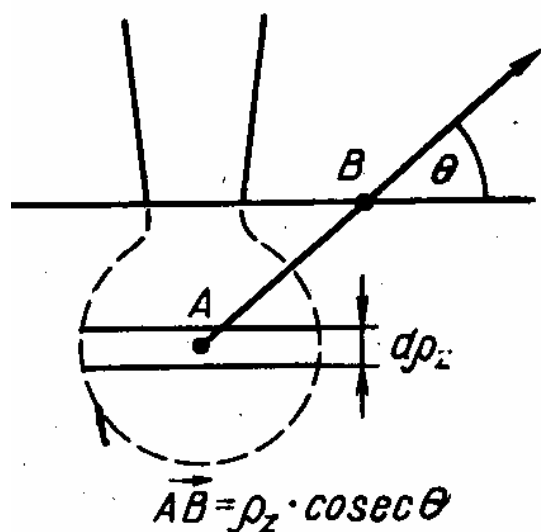


Рис. 1.39. Объем возбуждения и путь поглощения АВ рентгеновского излучения

диаметре (следовательно, химический состав более мелких объектов установить невозможно).

Допустим, проводится анализ образца, содержащего две фазы. В состав образца входят никель, хром и алюминий. Требуется узнать их распределение

между фазами образца. Для этого на образце-этalone (чистый никель) регистрируется уровень рентгеновского излучения для длины волны, соответствующей какой-либо из спектральных линий никеля, например $Ni K_{\alpha}$. Затем регистрируется интенсивность излучения от образца на этой же длине волны от анализируемой фазы. Отношение этих двух величин дает оценку концентрации (мас. %) никеля в данной фазе сплава. Аналогично проводятся измерения для каждого элемента на каждой фазе сплава.

Пример: выбираем длину волны излучения $Ni K_{\alpha}$, на которую настроен датчик рентгеновского анализатора; уровень фона $I_{фон} = 1088$;

в одной и той же точке образца трижды определяем интенсивность сигнала: 391506 91480 91790 среднее $I_{обр} = 391592$;
интенсивность сигнала для эталона (чистый никель) при тех же параметрах съемки (напряжение, ток пучка) составляет:

520211 518733 519351 среднее $I_{этал} = 519432$;

Содержание никеля в образце определяется как $C_{Ni} = (I_{обр} - I_{фон}) / (I_{этал} - I_{фон})$.
Например $C_{Ni} = 390504 / 518344 = 0,7534$ или 75,34 мас. %.

Точность составляет ± 1 мас. % при условии, что учтены **поправки на поглощение** (присутствие других элементов в сплаве снижает интенсивность рентгеновского излучения от элемента, концентрацию которого нужно определить), поскольку рентгеновское излучение перед тем, как попасть в детектор, проходит через слой материала образца (рис. 1.39). Существуют разные подходы к вычислению поправок. На современных приборах их расчет компьютеризирован. Поправка для разных компонентов сплава (множитель ослабления регистрируемого излучения) может быть разной по величине. Например в сплаве Fe +30 масс. % Ni поправка на поглощение K_{α} линии железа составляет 0,9488. Для K_{α} линии Ni величина поправки 0,8278.

Примеры того, в каком виде могут быть представлены результаты микроанализа, приведены на рис. 1.40-1.41.

	Мас. %
C	6,00
Al	0,90
W	8,79
Mo	4,03
Ti	1,84
Cr	17,66
Ni	60,78

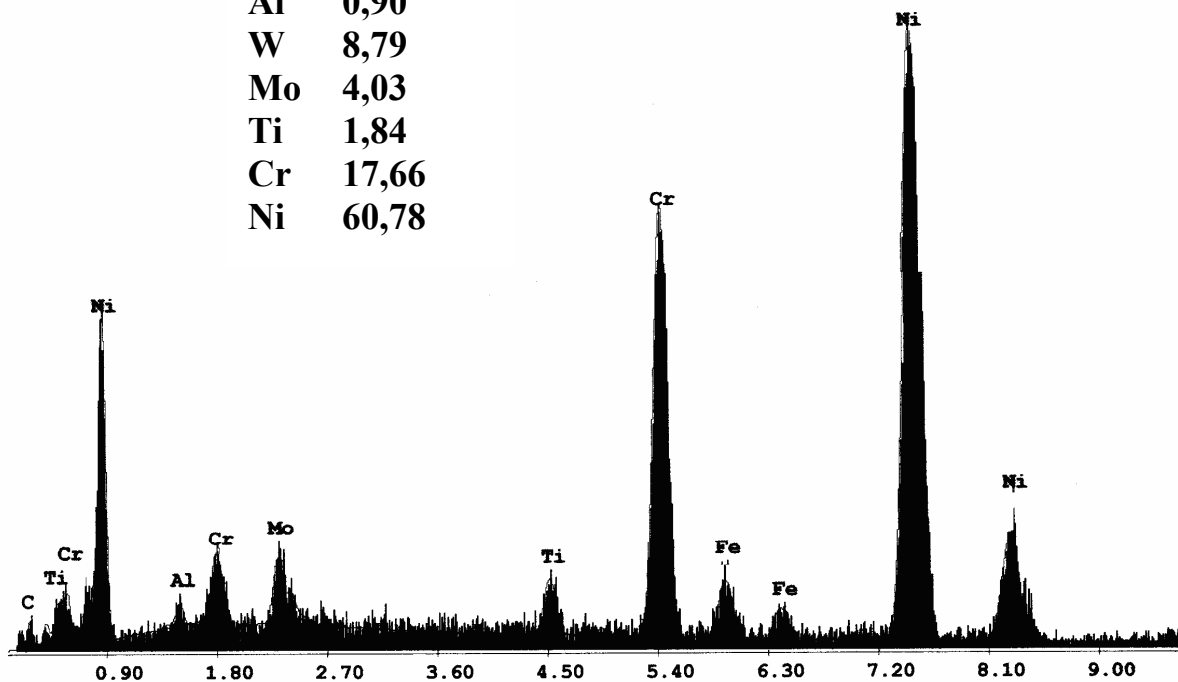


Рис. 1.40. Результаты рентгеновского микроанализа образца никелевого сплава

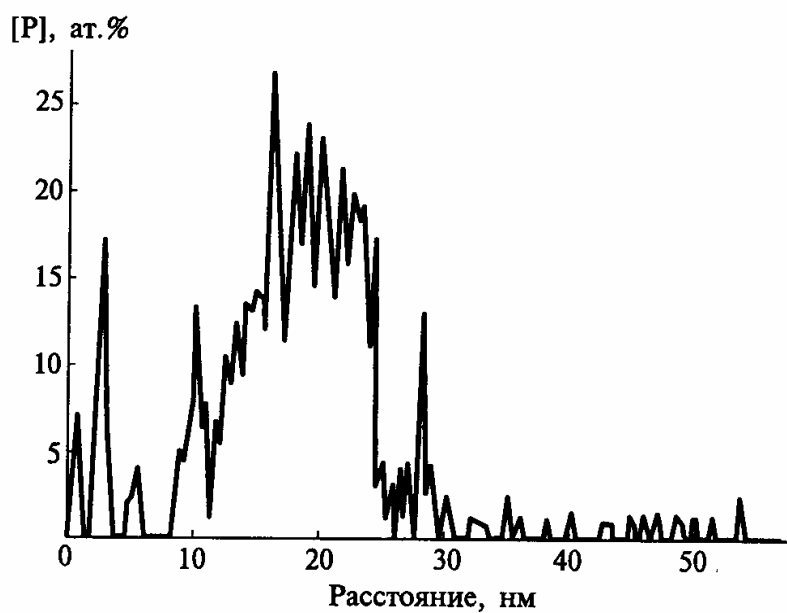


Рис. 1.41. Концентрационный профиль фосфора, полученный при сканировании вдоль линии, пересекающей границу зерна в образце сплава Ni + P (3,6 %)

1.5.3. Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающие электронные микроскопы предназначены для исследования тонкой структуры объекта под большим увеличением (до 10^6 раз). Ускоряющее напряжение 100 кВ и выше.

В просвечивающих электронных микроскопах (ПЭМ) электроны с энергиями от 1 кэВ до 5 кЭв проходят *сквозь* объект. Необходимые для исследования тонкие фольги (толщиной от 1 нм до 10 мкм) получают прокаткой или шлифованием с последующим электролитическим утонением. Микрочастицы, порошки, аэрозоли наносят на подложку. Влажные препараты (например биологические) изучают с помощью микрокамер для образца, изолирующих его от высокого вакуума в колонне микроскопа.

ПЭМ может работать в двух основных режимах: в режиме изображения (рис. 1.42,*а*) и в режиме дифракции (рис. 1.42,*б*).

Любые смещения в решетке (несовершенства строения, выделения второй фазы и др.) приводят к возникновению деформации, вызывающей фазовый контраст на изображении, и позволяют тем самым выявить многие возможные структурные дефекты и прочие особенности строения металлов. Разработана специальная теория, позволяющая выявить природу наблюдаемых эффектов фазового контраста. Данный метод впервые дал возможность изучать типы дефектов кристаллической структуры (дислокаций, границ зерен, субзерен и блоков, дефектов упаковки, антифазных границ доменов, зон упругих искажений вокруг выделений и т.п.), описать их взаимное расположение и взаимодействие. Метод просвечивающей электронной микроскопии исключительно важен для изучения механизмов деформации и разрушения материалов, для вскрытия физической сущности деформационного упрочнения, исследования фазовых превращений, т.е. многих явлений, лежащих в основе теории прочности и пластичности материалов. Изображение наблюдается на флуоресцентном экране микроскопа и фиксируется на фотопленке.

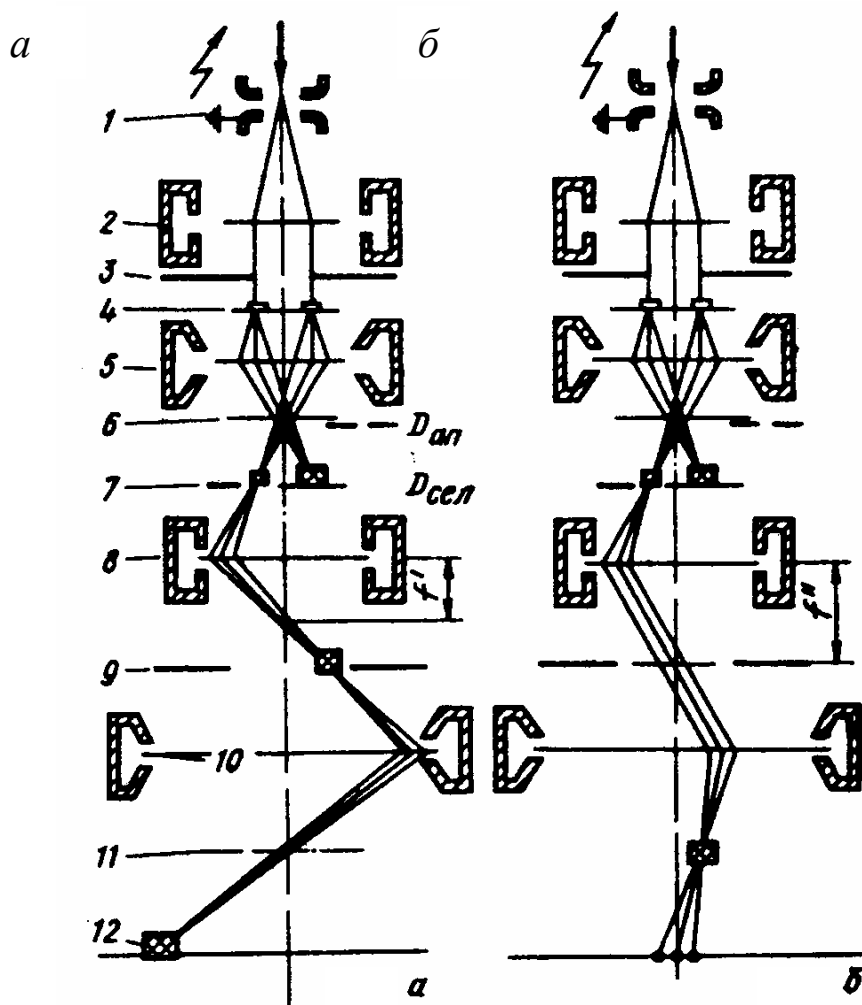


Рис. 1.42. Оптическая схема ПЭМ: (1 – электронная пушка, 2 – конденсорная линза, 3 – диафрагма, 4 – объект, 5 – объективная линза; 6 – задний главный фокус объективной линзы; 7 – селекторная диафрагма (промежуточное изображение объекта); 8 – промежуточная линза; 9 – полевая диафрагма, 10 – проекционная линза, 11 – задний главный фокус проекционной линзы; 12 – люминесцентный экран

Остановимся подробнее на анализе дифракционной картины (электронограммы), возникающей при взаимодействии электронного пучка с объектом исследования. Формула, задающая условия дифракции в электронной микроскопии, аналогична той, что описывала условия дифракции в рентгеновском анализе: $2d\sin\theta = n\lambda$, где d – межплоскостное расстояние, λ – длина волны падающего излучения, θ – угол дифракции, n – порядок отражения.

В колонне электронного микроскопа углы θ всегда малые, и эту формулу можно записать в другом виде: $d_{\text{экс}} = L\lambda R$, где все постоянные объединены в $L\lambda$ – постоянную прибора (рис. 1.43). Определяют постоянную

прибора $L\lambda$ экспериментально по электронограммам от тест-объекта (ориентированный образец с известным параметром решетки).

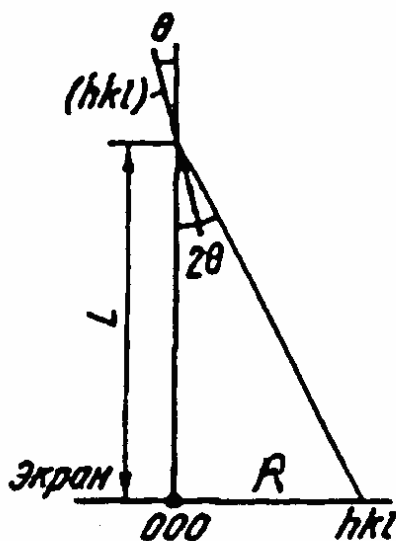


Рис. 1.43. Определение постоянной прибора $L\lambda$ в режиме дифракции: первичный пучок падает по углом θ к плоскости с индексами (hkl) в образце; L – длина камеры, R – расстояние от выхода первичного пучка на электронограмме до дифракционного пятна

Кристалл представляет собой периодическое расположение атомов в пространстве. Обратная решетка – трехмерная точечная решетка в абстрактном (обратном) пространстве, в котором расстояния имеют размерность обратной длины. Оба этих пространства однозначно связаны между собой законами симметрии. Например, в прямом пространстве координаты плоскости заданы отрезками, отсекаемыми ею на осях координат: a , b , c . Индексы ее в обратном пространстве $h = 1/a$, $k = 1/b$, $l = 1/c$ называются индексами Миллера.

Допустим, в прямом пространстве S на кристалл вдоль прямой линии с индексами $[hkl]$ падает первичный пучок электронов (рис. 1.44). Через эту прямую в кристалле можно провести конечное число атомных плоскостей. Совокупность таких плоскостей называют зоной, а саму прямую – осью зоны. Индексы Миллера оси зоны обозначают $[uvw]$. В обратном пространстве оси зоны $[uvw]$ будет соответствовать плоскость P с теми же индексами (hkl) , что

у направления первичного пучка. Отражения от плоскостей зоны располагаются вокруг центрального пятна M (выход первичного пучка) в виде рядов дифракционных пятен. Каждому из таких пятен соответствует в прямом пространстве какая-то определенная плоскость зоны.

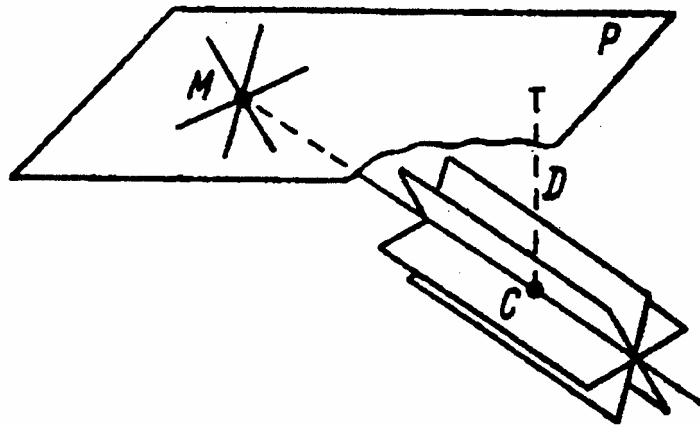


Рис. 1.44. Схематическое изображение формирования дифракционной картины в просвечивающем электронном микроскопе

1.5.4. Практическая работа. Индицирование электронограммы

Как правило, перед началом электронно-микроскопического исследования известен фазовый состав образца или можно с большой долей вероятности сделать о нем предположение (например, по данным химанализа или рентгеновского фазового анализа).

В качестве примера рассмотрим индицирование электронограммы, полученной от интерметаллического соединения Ni_3Al (ГЦК-решетка).

Индицирование электронограммы состоит в том, чтобы определить:

1) индексы Миллера каждого пятна на электронограмме; 2) индексы оси зоны.

1. Измерим расстояния R (в мм) от центрального пятна (точка O) до ближайших дифракционных пятен (рис. 1.45).

2. По формуле $d_{\text{экс}} = L\lambda/R$ определим значения межплоскостного расстояния для каждого пятна (постоянная $L\lambda$ известна для каждого микроскопа, например $L\lambda=20,5$). Заметим, что для кубического кристалла d_{001} равно параметру решетки a .

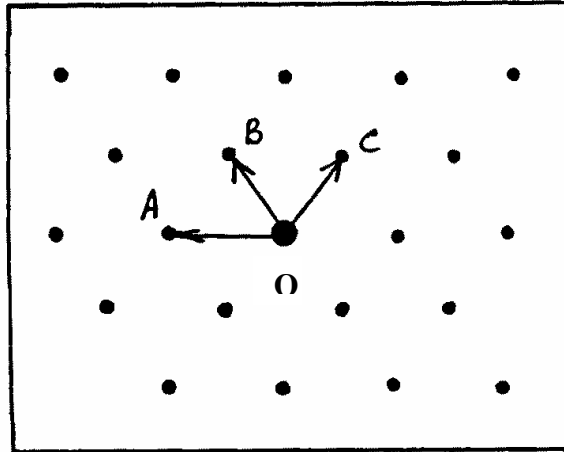


Рис. 1.45. Схематическое изображение электронограммы

3. По таблице межплоскостных расстояний для предполагаемых фазовых составляющих образца найдем значения $d_{\text{табл}}$ (табл. 1.6) и сопоставим с $d_{\text{эксп}}$, определив предполагаемые индексы (hkl) для данного дифракционного пятна (табл. 1.7).

Таблица 1.6

Межплоскостные расстояния для Ni_3Al *

hkl	100	110	111	200	210	220
$d, \text{нм}$	0,356	0,252	0,206	0,200	0,159	0,126

Таблица 1.7

Сопоставление межплоскостных расстояний, определенных по электронограмме, с табличными

$R, \text{мм}$	$d_{\text{эксп}}$	$d_{\text{табл}}$	hkl
OA = 12	1,78	1,78	200
OB = 10,5	2,06	2,06	111
OC = 10,5	2,06	2,06	111

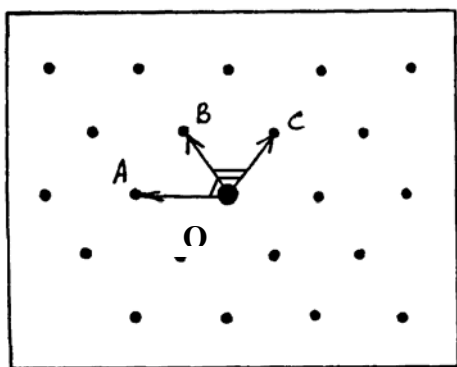
*Гиллер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний /Я.Л. Гиллер. М.: Недра, 1966, Т. 1, 2. – 720 С.

4. Угол между двумя плоскостями с данными индексами в прямом пространстве и направлениями от центрального пятна к двум дифракционным пятнам с этими же индексами hkl совпадают.

Таблица 1.8

Углы между направлениями в кубических кристаллах *

$h_1k_1l_1$	$h_2k_2l_2$	Угол между плоскостями ($h_1k_1l_1$) и ($h_2k_2l_2$)			
100	100	0	90	90	-
	110	45	90		
	11	54,44	-		
	210	26,34	63,26		
	211	35,16	65,54		
	221	48,11	70,32		
	311	25,14	72,27		
110	110	0	60	90	90
	111	35,16	90	-	
	210	18,26	50,46	71,34	
	211	30,1	54,44	73,13	
	221	19,28	45	76,22	
	311	31,29	64,47	90	
111	111	0	70,32	-	
	210	39,14	75,2	-	
	211	19,28	61,52	90	
	221	15,48	54,44	778,54	
	311	29,30	58,30	79,58	



- < OA-OB: $\alpha_{\text{эксп}} = 55^\circ$
- < (200)-(111): $\alpha_{\text{табл}} = 54,74^\circ$
- < OB-OC: $\alpha_{\text{эксп}} = 70^\circ$
- < (111)-(111): $\alpha_{\text{табл}} = 70,53^\circ$

Рис. 1.46. Измерение углов между направлениями на электронограмме

Угол между направлениями на электронограмме можно измерить транспортиром (рис. 1.46) и сравнить с таблицей углов между направлениями в кристаллах (табл. 1.8).

*Горелик С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. – М.: МИСИС, 2002. – 360 С.

Таким образом, можно определить, к какому семейству плоскостей $\{hkl\}$ относится данное дифракционное пятно. Термин «семейство плоскостей» имеет в виду все возможные сочетания индексов (включая и минусовые), а также использование целочисленного множителя. Например, к одному семейству относятся индексы 123, 321, 213, 426, 246, 321, 642 и т.д.

Конкретные индексы дифракционного отражения подбираются по следующим правилам:

- рефлексы, находящиеся по разные стороны от центрального, имеют индексы противоположного знака;
- на электронограмме не могут одновременно присутствовать два пятна с одинаковыми индексами;
- индексы подчиняются правилу векторного сложения.

Опубликованы схемы индцирования электронограмм от основных плоскостей в кубических и гексагональных кристаллах (см. справочник Горелика, стр. 68). На рис.1.47 такая схема приведена для плоскости (110) ГКЦ кристалла, ею можно пользоваться при индцировании электронограммы рис. 1.45.

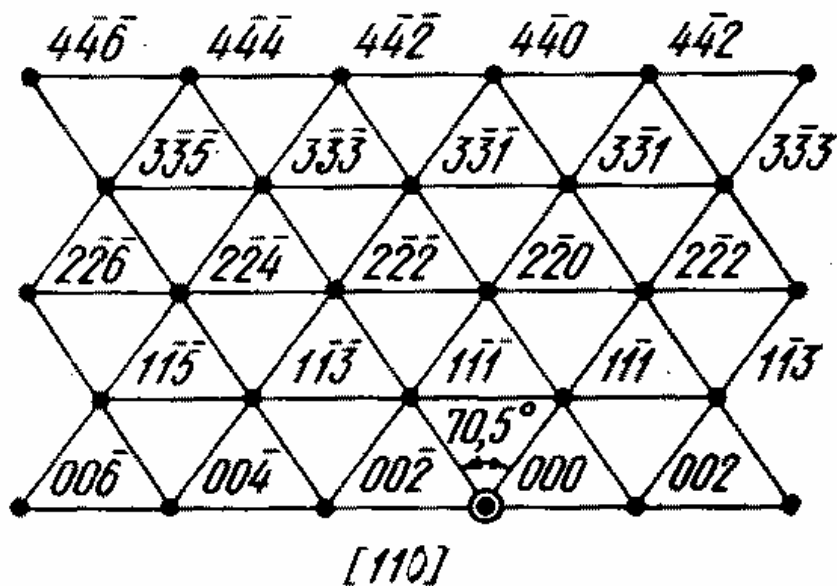


Рис. 1.47. Схема индцирования электронограммы, снятой с ГКЦ кристалла. Ось зоны $[110]$

По индексам любых двух пятен ($h_1k_1\ell_1$) и ($h_2k_2\ell_2$) можно вычислить индексы плоскости **обратного** пространства (uvw), к которой они принадлежат, тем самым определить индексы оси зоны в **прямом** пространстве [uvw]: $u = k_1\ell_2 - k_2\ell_1$; $v = \ell_1h_2 - \ell_2h_1$; $w = h_1k_2 - h_2k_1$.

Размер и форма кристаллов влияют на характер дифракционной картины (рис. 1.48).

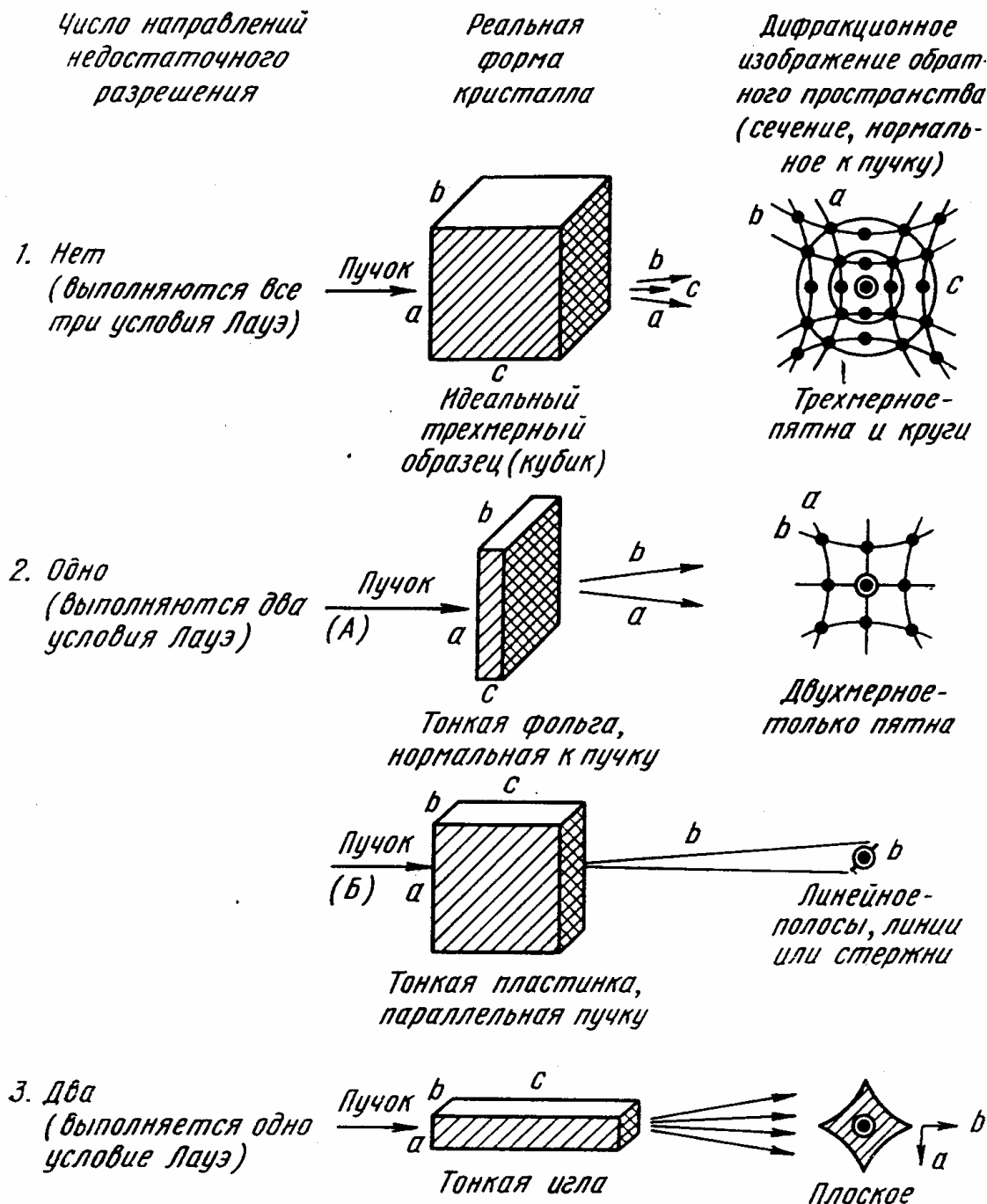


Рис. 1.48. Основные дифракционные эффекты на электроннограммах, связанные с размерами и формой кристаллов

1.6. Анализ химического состава поверхности образца методом Оже-электронной спектроскопии

Метод Оже-электронной спектроскопии позволяет исследовать состав поверхности твердого тела и приповерхностных слоев толщиной 0,5 – 3 нм со средней чувствительностью к содержанию элементов около 0,1 % (ат). Метод основан на регистрации Оже-электронов, испускаемых атомами при бомбардировке их электронами высокой энергии.

Если электрон первичного пучка выбивает электрон с какого-либо уровня в атоме, например из K -оболочки, то образовавшаяся вакансия очень быстро (за время – $10^{-14} \dots 10^{-16}$ с) заполняется электроном с другого уровня, например L_1 в L -оболочке. Энергия, высвобождаемая при таком переходе, может либо испускаться в виде характеристического рентгеновского излучения, либо передаваться «третьему» электрону на одной из оболочек атома, например, на уровне L_2 в той же L -оболочке, который вылетает в вакуум и который и называют Оже-электроном. Схема такого «безызлучательного» процесса приведена на рис. 1.49.

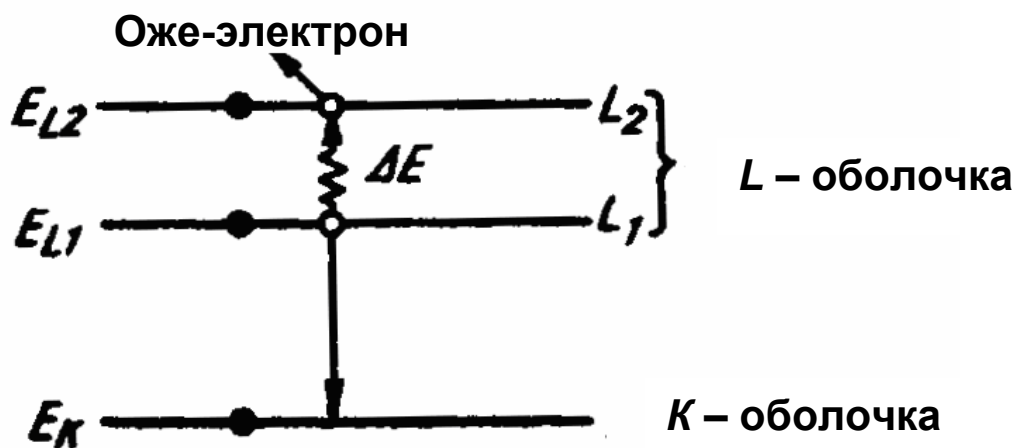


Рис. 1.49. Схема Оже-процесса в атоме (образование KLL -Оже-электронов)

Энергия Оже-электрона в этом случае определяется из соотношения $E_{\text{Оже}} = (E_K - E_{L1} - E_{L2})$, а рассмотренный процесс называется Оже-переходом KL_1L_2 . В атоме возможен одновременно ряд таких переходов, например, KL_1L_2 , $L_1M_{II}M_{IV}$ и т.д. с разными вероятностями каждого перехода. Таким образом,

энергии Оже-переходов, определяющиеся набором энергетических уровней в атоме, являются характеристикой материала и не зависят от энергии первичного пучка.

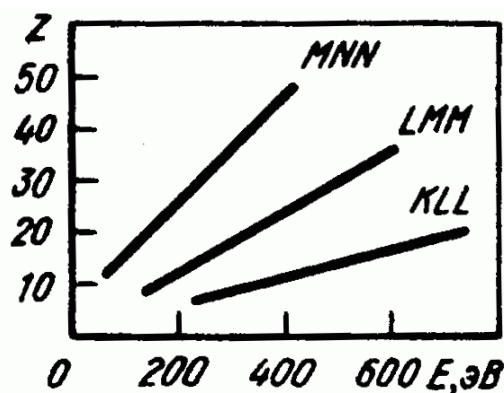


Рис. 1.50. Наиболее интенсивные Оже-пики для различных элементов в зависимости от атомного номера Z .

Наиболее интенсивные пики (рис. 1.50) для элементов с атомным номером $3 < Z < 14$ соответствуют KLL переходам, для $14 < Z < 41$ LMM переходам, для $Z > 41$ – MNN переходам. Таким образом, по энергиям Оже-электронов можно однозначно установить, атомам какого элемента они соответствуют, т. е. провести качественный анализ.

Возможность анализа поверхности или тонких приповерхностных слоев толщиной от монослоя до 2 – 3 нм обусловлена малой средней длиной свободного пробега Оже-электронов, т. е. малой глубиной их выхода. Глубина выхода Оже-электронов немонотонно зависит от их энергии и обычно ее определяют экспериментально. На основе данных различных экспериментов была построена кривая зависимости глубины выхода Оже-электронов от их энергии E (рис. 1.51).

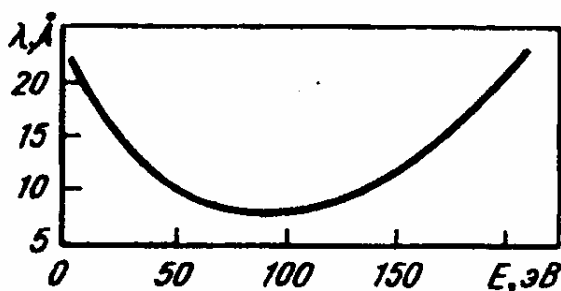


Рис. 1.51. Зависимость глубины выхода Оже-электронов λ от их энергии E .

Для проведения точного количественного анализа необходимо знать сечение ионизации, глубину выхода Оже-электронов в исследуемом материале и коэффициент обратного рассеяния, зависящие от состава образца. Часто состав образца неизвестен до анализа, а теоретический расчет этих параметров затруднен, поэтому на практике используют упрощенные методы количественного анализа – так называемые метод эталонов и метод коэффициентов относительной чувствительности.

В методе эталонов Оже-спектры от образца неизвестного состава сравниваются со спектрами эталона, содержание анализируемого элемента в котором известно. При этом предполагается, что глубина выхода Оже-электронов, сечение ионизации и коэффициент обратного рассеяния первичных электронов одинаковы в образце и в эталоне, что справедливо для эталонов, состав которых близок к составу образца. Различие этих параметров в образце и в эталоне приведет к росту ошибки определения концентрации.

Вторым распространенным методом является **метод коэффициентов относительной чувствительности**. Для каждого элемента определяют коэффициент относительной чувствительности записью в одинаковых экспериментальных условиях спектров эталонных образцов из чистых элементов и серебра. Чувствительность к серебру принимается равной единице. Погрешность метода около 30 %.

Устройство Оже-спектрометра. Оже-спектрометр состоит из вакуумной системы, электронной пушки для облучения образца и спектрометра для анализа распределения эмитированных образцом электронов по энергиям. В Оже-спектрометре необходим высокий вакуум 10^{-6} – 10^{-9} Тор из-за высокой чувствительности метода к загрязнению поверхности. Как правило, Оже-спектрометр совмещают со сканирующим электронным микроскопом, поскольку перед проведением анализа настройка на определенный участок образца проводится в режиме изображения.

Электронная пушка создает сфокусированный пучок электронов, который можно направлять на любой интересующий исследователя участок поверхности для анализа состава, либо сканировать электронным пучком по поверхности и получать изображение поверхности в Оже-электронах аналогично изображению поверхности в сканирующем микроскопе.

Спектрометр электронов действует по принципу конденсатора, между обкладками которого пролетает анализируемый электрон, а напряженность электрического поля внутри конденсатора плавно изменяется, фокусируя на регистрирующем устройстве электроны с определенной энергией. Таким образом, можно изучать распределение электронов по энергиям.

Возможен режим, при котором анализируются состав в пределах двух слоев атомов на поверхности. Современные Оже-спектрометры позволяют определить присутствие в приповерхностном слое практически всех элементов периодической системы с чувствительностью 0,1 ат % по площади 0,05 – 0,1 мкм².

Подготовка образцов. Образцы для исследования в Оже-спектрометре могут быть любой формы. Требования к размерам образцов определяются конструкцией держателя образцов и индивидуальны для каждого прибора. Наиболее удобны пластины, толщиной до 2 – 3 мм. Заливка образцов в пластмассы недопустима из-за разложения пластмасс под первичным электронным пучком и потери вакуума.

Исследования в Оже-спектрометре часто проводят с целью определения химического состава областей, примыкающих к границе зерна. В этом случае проводят разрушение образцов непосредственно в высоковакуумной камере спектрометра и проводят анализ свежего излома. Исходная форма образцов определяется конструкцией устройства для излома, например, это небольшие цилиндрические образцы длиной 30 мм и диаметром 4 – 5 мм с надрезом, чтобы облегчить разрушение.

Образец должен быть проводящим (металлы и их сплавы) либо слабопроводящим (полупроводники) для того, чтобы при воздействии

первичного пучка на поверхности не накапливался электрический заряд, который искажает Оже-спектр. Изучение диэлектриков нужно проводить при

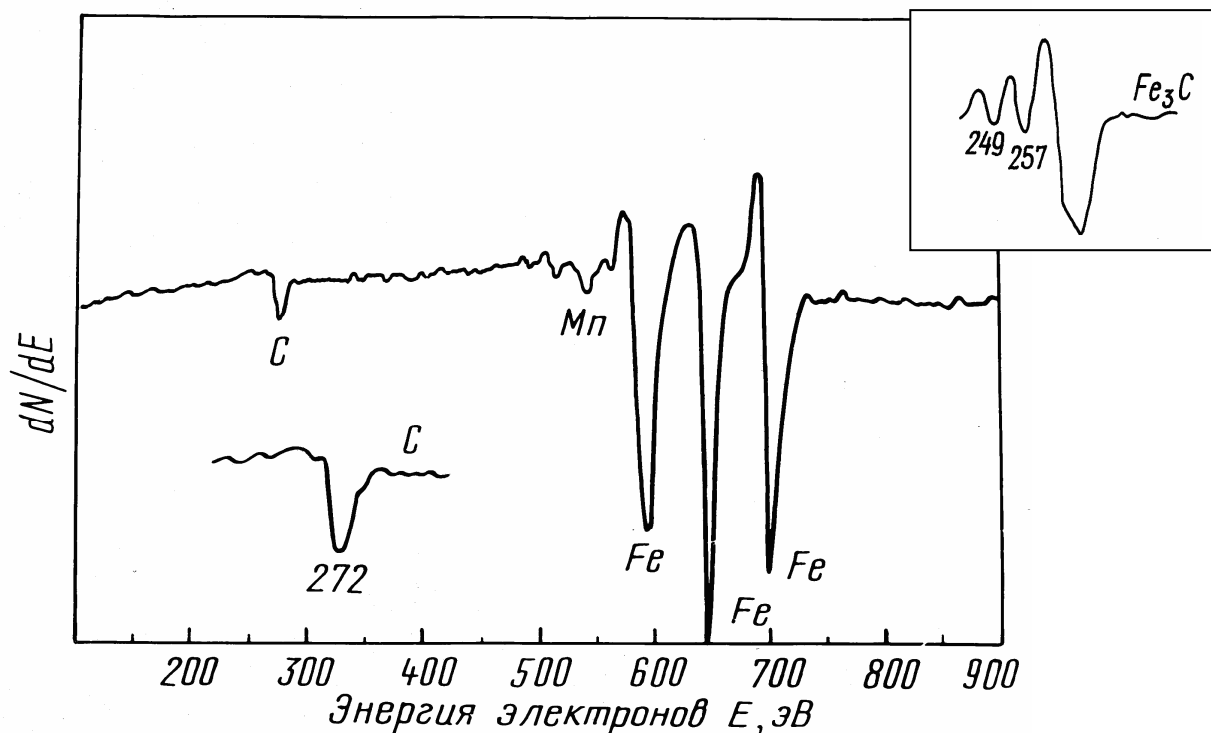


Рис. 1.52. Оже-спектр, полученный от поверхности образца стали Гадфильда 110Г13 после закалки его от 1100°C, твердый раствор Fe-Mn-C.

Вставка: форма Оже-пика для углерода, входящего в карбид типа Fe_3C

очень малых токах первичного пучка, образцы должны быть минимального размера для облегчения стекания заряда.

Поверхность твердого тела на воздухе за доли секунды покрывается слоем адсорбированных газов. Поэтому в приборе обычно имеется система предварительной очистки поверхности ионным пучком.

При обработке экспериментального спектра пользуются справочниками эталонных спектров химических элементов. Как правило, Оже-спектр несет информацию только о химсоставе образца, но в ряде случаев по тонкой структуре Оже-пику можно судить о том, входит ли данный химический элемент в состав того или иного соединения. Например, форма пика углерода на рис. 1.52 свидетельствует о том, что он находится в твердом растворе. Для углерода, входящего в состав карбида, форма пика иная (см. вставку на рис. 1.52).

1.7. Термопары

Термопара относится к устройствам, применяемым для измерения температуры. Устроена она достаточно просто: два разнородных проводника А и В соединены в замкнутую цепь А/В/А. Концы этой цепи присоединены к электроизмерительному прибору, показывающему ЭДС, возникшую на концах проводника. Если спаи проводников «один» и «два» находятся при разных температурах, то в цепи А/В/А может быть обнаружена термоЭДС, величина которой зависит как от природы проводников А и В, так и от температур спаев: горячего и холодного (явление Зеебека).

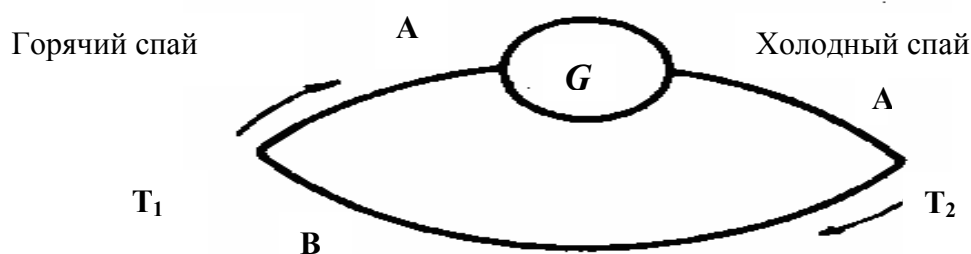


Рис. 1.53. Явление Зеебека

Спай, температура которого подлежит измерению, называется главным, рабочим (или горячим); другой спай, температура которого поддерживается постоянной, называется побочным (или холодным).

ТермоЭДС термопары (тЭДС), изготовленной из проводников А и В, спаи которых находятся при температурах T_1 и T_2 , определяется следующим образом: $E = \alpha (T_1 - T_2)$, где α – коэффициент термоэлектродвижущей силы зависит, в первую очередь, от природы термопарных проводов, а также интервала температур, в котором производится измерение.

Поскольку нельзя описать все возможные сочетания, в таблицах физических констант даются значения тЭДС для металлов или сплавов, соединенных с одним из эталонов. В качестве эталонного металла чаще всего берут платину (проволока из нее может быть получена высокой степени чистоты, однородная по своему строению, а высокая температура плавления (1730°C) позволяет применять платину в широком интервале температур).

Таблица 1.9

**Термоэлектродвижущая сила E некоторых металлов в паре с платиной
при температуре горячего спая 100°C (в милливольтгах),
холодного – 0°C**

Металл или сплав	E , мВ	Металл или сплав	E , мВ
Висмут	-7,34	Серебро	+0,74
Константан	-3,51	Медь	+0,76
Алюмель	-1,29	Золото	+0,78
Копель	-4,1	Железо	+1,98
Палладий	-0,57	Нихром	+2,4
Платина	0,00	Хромель	+2,81
Платинородий	+0,64	Сурьма	+4,86

Таблица 1.9 позволяет определить термоэлектродвижущую силу любой пары перечисленных металлов и сплавов при температуре горячего спая 100°C . Пусть, например, нужно определить тЭДС E пары железо-константан. По табл. 1.9 находим значения тЭДС для пар платина-железо и платина-константан и находим их разность: $E = +1,98 - (-3,51) = +5,49$ мВ. Для оценки тЭДС термопары при более высоких температурах удобнее пользоваться диаграммой (рис. 1.54), где также приведены значения тЭДС различных металлов и сплавов относительно платины. Следует помнить, что результат будет менее точным, чем при пользовании соответствующими таблицами.

Например, следует определить тЭДС пары хромель-константан при температуре 600°C . По диаграмме (рис. 1.54) находим для 600°C E пары платина-хромель (+22 мВ) и E пары платина-константан (-27 мВ). Тогда тЭДС пары нихром-константан составляет $E = +22 - (-27) = +49$ мВ. Знак (+) означает, что ток течет от константана к хромелю.

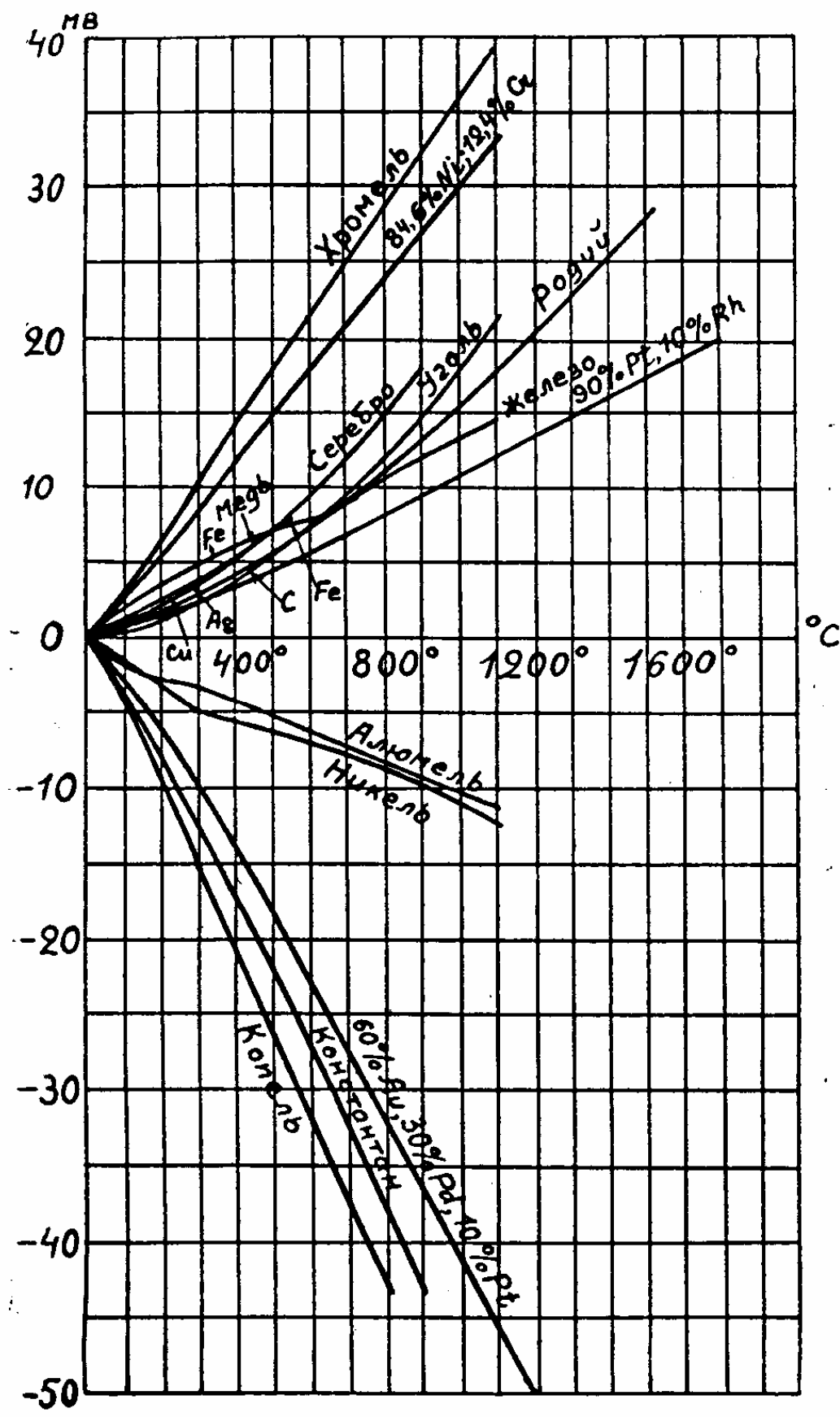


Рис. 1.54. Диаграмма зависимости термоэлектродвижущей силы от температуры

Материалы, применяемые при изготовлении термопар:

- должны быть однородными по составу, обладать механической прочностью обладать высокой электропроводностью;
- должны быть устойчивыми по отношению к таким разрушающим воздействиям, как коррозия, окисление и т. д.;
- изменение ЭДС в материале должно происходить равномерно и быть достаточно большим для того, чтобы можно было точно ее измерить;
- в температурных пределах работы термопары недопустимо наличие в материале каких-либо фазовых превращений.

Следует помнить, что при работе с термопарой измеряемой величиной является значение термоЭДС в милливольтгах, по которому затем рассчитывается определенная температура.

Некоторые характеристики наиболее употребительных термопар

Платино-платинородиевая термопара. В настоящее время применяются два типа таких термопар: Pt – сплав 90 % Pt + 10 Rh и Pt – сплав 87 % Pt + 13 % Rh. Значение тЭДС термопары при 1000°С для платино/платино-родиевой (10 %) термопары равно 9,57 мв, а для платино/платинородиевой (13 %) термопары 10,47 мв. Они могут употребляться в интервале от 250°С (наиболее точно – с 400°С) до 1450°С, а кратковременно и до 1600°С. Благодаря высокой точности, именно такие термопары применяются для определения одного из участков международной эталонной температурной шкалы в интервале от 660°С до 1063°С. Измерения от 300°С и ниже неточны, практически никогда Pt – Pt / Rh термопары не применяются в области 0°С и ниже. Платина и ее сплавы применяются **исключительно** в окислительной атмосфере (на воздухе), легко взаимодействуют с соединениями углерода, сероводорода, по мере эксплуатации термопары постепенно приобретают хрупкость.

Для измерения температур выше 1600°С можно применять платино/платино-родиевую (до 8 %) и платино/платино-рениевую (до 8 %) термопары, позволяющие измерять температуру до 1900°С.

Для измерения высоких температур применяются термопары из жаропрочных сплавов, например, термопары из вольфрам-молибденовых или вольфрам-ренийевых сплавов. Эта группа термопар может быть использована **только** в восстановительной атмосфере или в вакууме.

Медь-константановая термопара имеет высокую чувствительность от -185°C до $+350^{\circ}\text{C}$. Далее при нагревании начинается интенсивное окисление меди.

Хромель (89 % Ni + 9,8 % Cr + 1 % Fe + 0,2 % Mn) -алюмелевая (94 % Ni + 0,5 % Fe + 2 % Al + 2,5 % Mn + 1 % Si) – одна из наиболее употребительных термопар. Зависимость тЭДС от температуры для нее практически линейна, чувствительность 4 мкВ на градус. Рабочий интервал от -150°C до 1100°C . Продолжительность службы такой термопары из проволоки диаметром 3,3 мм на воздухе достигает 1000 ч при 1050°C .

Медь-копелевая (45 % Ni + 55 % Cu) термопара может быть использована от -50°C до $+350^{\circ}\text{C}$. Обычно ее применяют для измерения температур ниже 0°C .

Железо-константановая термопара широко распространена в практике измерения температур в интервале от -180°C до $+600^{\circ}\text{C}$ благодаря доступности образующих ее материалов. До 600°C железо устойчиво к окислению, но выше 700°C применять такую термопару не рекомендуется, поскольку наличие примеси углерода в железе может привести к развитию в нем фазовых превращений.

Изготовление термопар

Проволока, из которой готовятся термопары, может быть различного диаметра. Для целей термографии применяют проволоку сечением не более 0,5 мм. Обусловлено это тем, что с увеличением массы материала увеличивается тепловая инерция термопар, а также теплообмен по длине проволоки, и соответственно увеличивается погрешность измерения. Проволока сечением меньше 0,5 мм, как правило, обладает недостаточной

механической прочностью. Структурные изменения (наклеп), возникшие при изготовлении проволоки (волочение), должны быть устранены термообработкой до начала измерений.

1.8. Дифференциальный термический анализ

Метод дифференциального термического анализа (ДТА) основан на сравнении термических свойств образца исследуемого вещества (s) и термически инертного вещества (r), принятого в качестве эталона (рис. 1.55). Регистрируемым параметром в дифференциальном методе служит разность их температур $\Delta T = T_s - T_r$, измеряемая при нагревании или охлаждении образца с постоянной скоростью, которая может быть представлена в виде функции температуры эталона $\Delta T(T)$ так, как это представлено на рис. 1.56.

В качестве эталона берется вещество, не имеющее в исследуемом интервале температур фазовых превращений. Тогда в отсутствие фазовых превращений в образце значение $\Delta T = 0$. Графически функция $\Delta T(T)$ в методе ДТА представляет собой прямую, параллельную оси абсцисс (базовая линия).

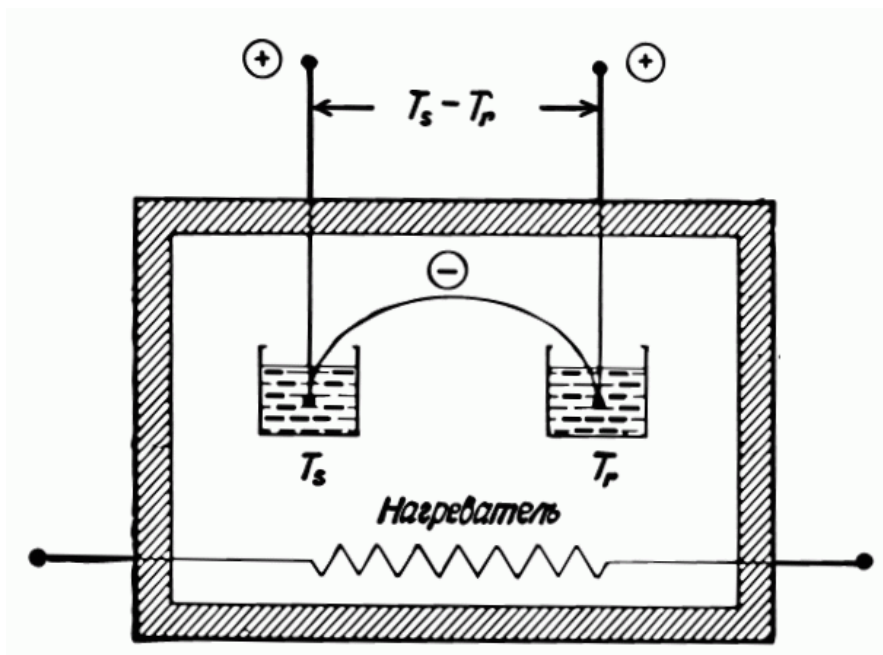


Рис. 1.55. Схема метода ДТА. Температура образца T_s и эталона T_r

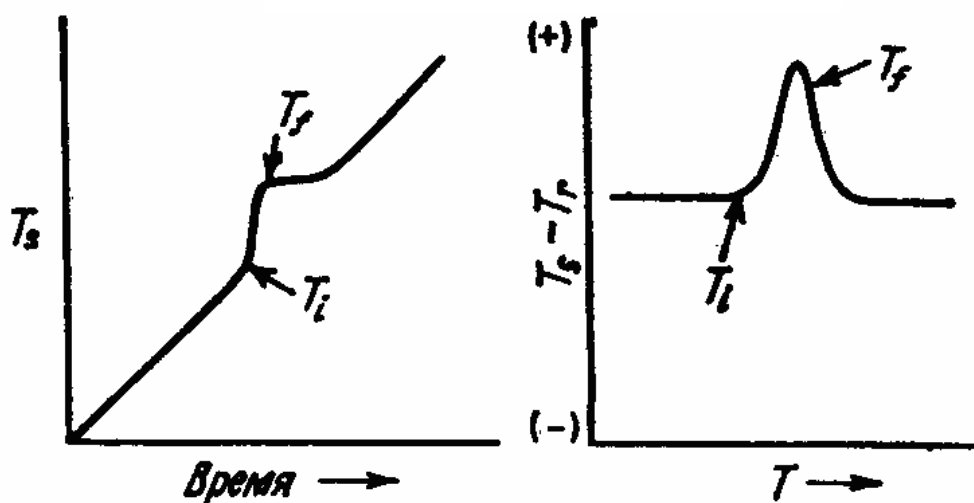
Изменения температуры образца относительно эталона вызываются различными фазовыми превращениями постольку, поскольку эти превращения сопровождаются поглощением или выделением тепла.

В термическом анализе, в отличие от ДТА, определяется зависимость температуры образца от времени при постоянной скорости нагрева (рис. 1.56). Заметим, что разность двух величин, в данном случае ΔT , может быть измерена с большей точностью, чем сами эти величины (температуры образца T_s и эталона T_r).

Термический анализ

Дифференциально-термический анализ

Экзотермическое превращение



Эндотермическое превращение

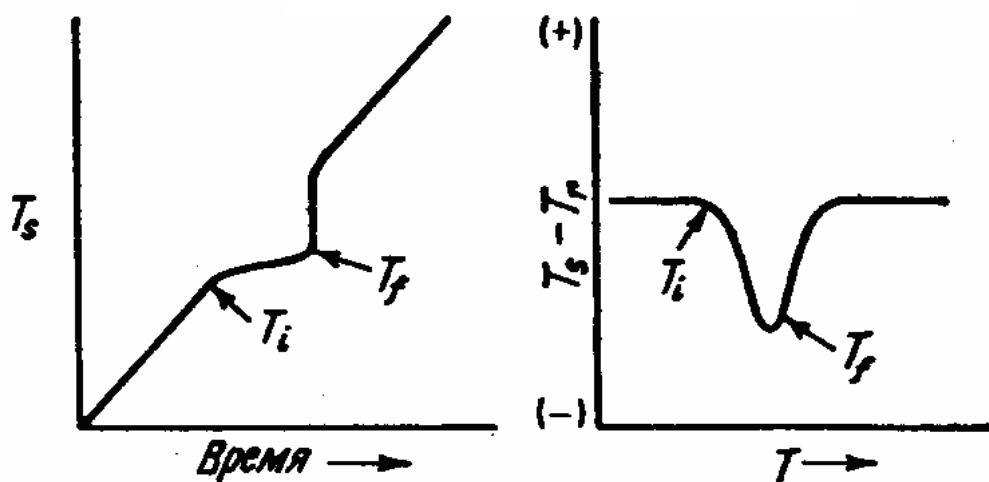


Рис. 1.56. Сравнение методов термического анализа и ДТА (T_i и T_f – температуры начала и конца превращения)

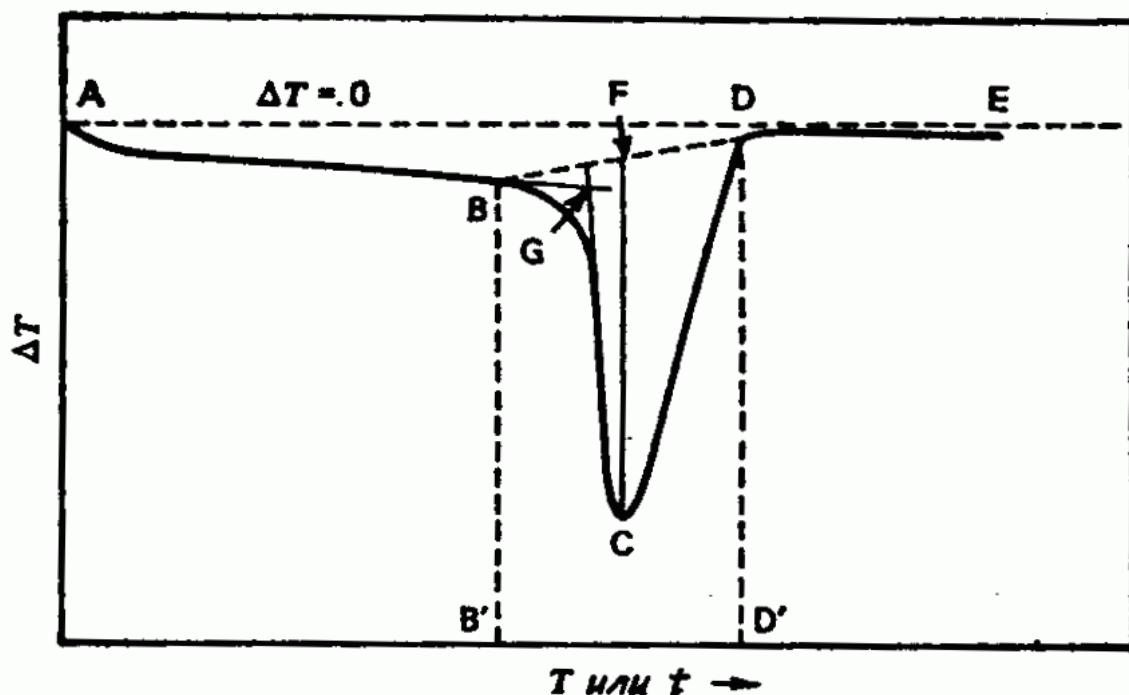


Рис. 1.57. Схематическая кривая ДТА

Кривая ДТА в температурной области фазового превращения схематически представлена на рис. 1.57.

Пик (BCD) – часть кривой ДТА, которая сначала отклоняется от базовой линии AE, а затем возвращается к ней.

Эндотермический пик – пик, образующийся в том случае, когда температура образца падает ниже температуры эталона.

Экзотермический пик – пик, образующийся в том случае, когда температура образца становится выше температуры эталона.

Ширина пика (B'D') – температурный интервал между точками B и D, точками начала отклонения кривой ДТА от базовой линии и возврата к ней.

Точки G и D – температура начала и конца превращения соответственно.

Все приведенные выше определения относятся к одному пику (рис. 1.57). Кривые ДТА, имеющие сложную форму, могут рассматриваться как результат наложения одиночных пиков.

Поскольку площадь пика пропорциональна изменению энтальпии, метод ДТА может использоваться для полуколичественного, а в некоторых

случаях количественного определения теплоты превращения. Теплота превращения пропорциональна количеству участвующей в нем фазы, поэтому с помощью метода ДТА можно также количественно оценить массу этой фазы в составе образца.

На полученный результат влияют факторы, связанные с измерительным прибором (атмосфера печи; размер и форма печи; материал и геометрия держателя образца; диаметр проводов термопары; размещение термопары относительно образца; скорость нагревания) и характеристики самого образца (теплопроводность; теплоемкость; масса образца). Заметим, что вне интервала фазового превращения $\Delta T=0$ только тогда, когда теплопроводность, теплоемкость, масса эталона и образца близки.

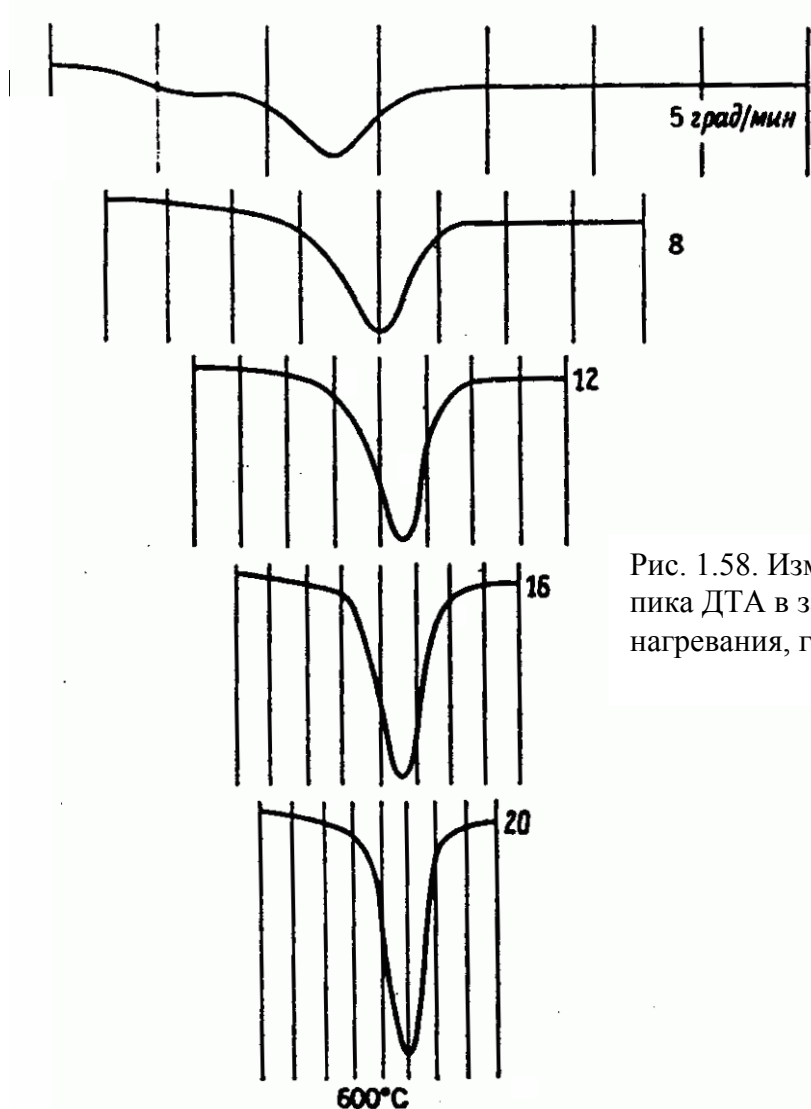


Рис. 1.58. Изменение положения и формы пика ДТА в зависимости от скорости нагревания, град/ мин: 5, 8, 12, 16, 20

Пик ДТА виден более отчетливо при высокой скорости нагрева, температура превращения точнее определяется при низкой скорости. При низкой скорости лучше выявляется структура пика (рис. 1.58–1.59). На практике измерения проводят при нескольких скоростях, например, при 5 и при 20 град/ мин.

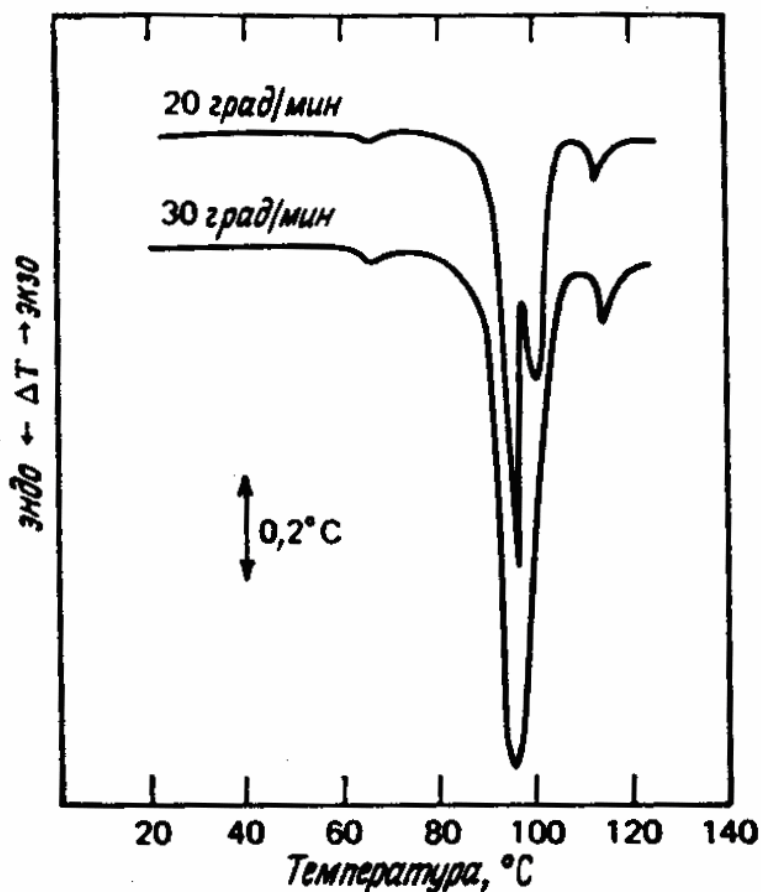


Рис. 1.59. Влияние скорости нагрева на разрешение пиков на кривой ДТА

При использовании метода ДТА следует помнить, что хотя по оси ординат обычно откладывается ΔT , регистрируемый результат измерения (выходной сигнал с термопары) – это на самом деле выходная тЭДС, т.е. существует переводной коэффициент для преобразования ее в температуру, который сам является функцией температуры. Аналогичная ситуация имеет место и при использовании других термочувствительных элементов.

Раздел II

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Современное материаловедение имеет целью рациональное использование имеющихся материалов и дальнейшую разработку материалов с заданными физико-механическими характеристиками. Наличие соответствующих материалов определяет возможности реализации научно-технических идей.

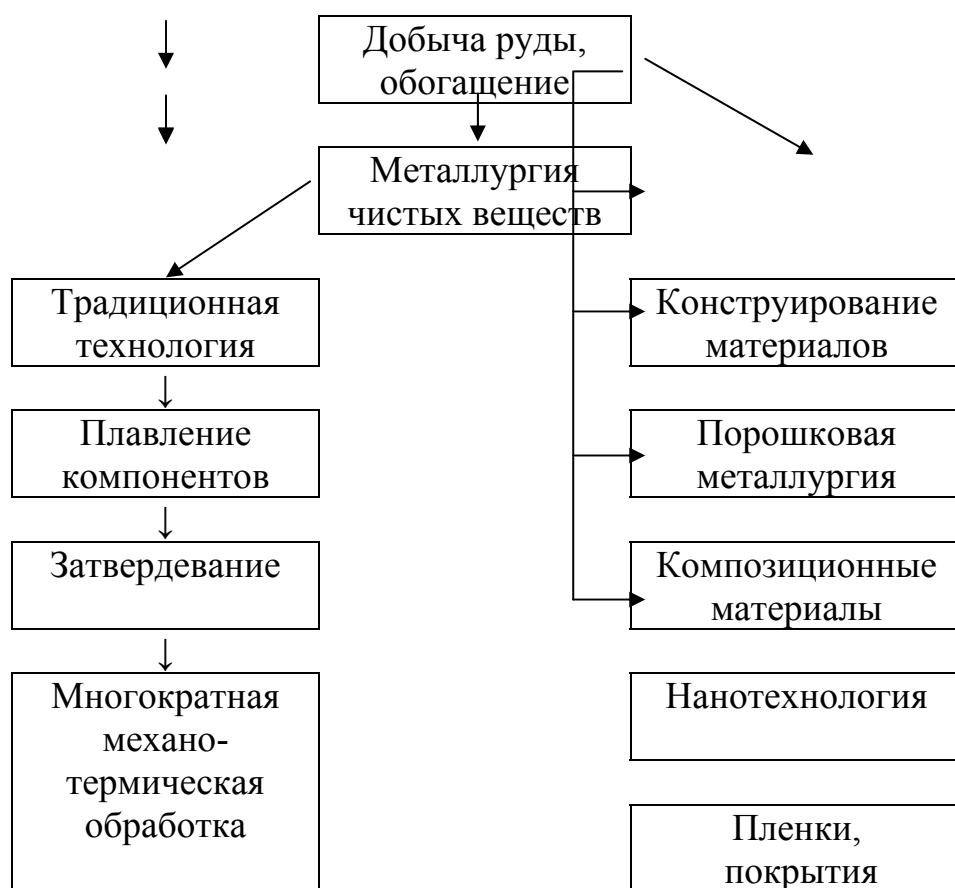


Рис. 2.1. Схема возможных путей создания нового материала

Постоянная потребность в новых материалах обусловлена:

- усложнением новой техники, например, для эксплуатации в экстремальных условиях (высокие температуры, агрессивная среда, в физических полях – электрических и магнитных, в условиях радиационного воздействия и др.);
- стремлением получить более высокие параметры и КПД техники;

- снижением материалоемкости изделий;
- улучшением дизайна и потребительских свойств продукции;
- расширением области применения технических устройств.

Существует две технологические схемы получения новых материалов.

Первая схема основана на традиционном подходе, включающем плавление и затвердевание расплава с последующими термомеханическими обработками литого материала (рис. 2.1.).

Вторая технологическая схема показывает примеры реализации принципа одновременного создания (конструирования) материала и изделия.

- стремлением получить более высокие параметры и КПД техники;
- снижением материалоемкости изделий;
- улучшением дизайна и потребительских свойств продукции;
- расширением области применения технических устройств.

Существуют две технологические схемы получения новых материалов.

Первая схема основана на традиционном подходе, включающем плавление и затвердевание расплава с последующими термомеханическими обработками литого материала (рис. 2.1.).

Вторая технологическая схема показывает примеры реализации принципа одновременного создания (конструирования) материала и изделия.

2.1. Порошковая металлургия

Порошковая металлургия относится к методам получения материалов с контролируемой структурой и свойствами и предполагает получение готового изделия непосредственно из исходных компонентов без их плавления. При этом может быть задан любой химический и фазовый состав, в том числе в таких сочетаниях, которые невозможно получить методами традиционной металлургии, при этом ставится задача:

- избежать нежелательных фазовых превращений в процессе эксплуатации изделия;
- снизить содержание вредных примесей,

- обеспечить высокую однородность структуры, равномерное распределение упрочняющей фазы.

Технология является ресурсо- и энергосберегающей, ее применение отвечает требованиям экологии и безотходного производства.

Исходными материалами являются порошки различных материалов. Под порошком понимают совокупность находящихся в соприкосновении индивидуальных твердых тел (или их агрегатов) небольших размеров – от тысячи микрон до нескольких нанометров.

Последующие операции порошковой технологии – прессование, спекание, термообработка и, при необходимости, дополнительная деформация – призваны обеспечить получение заготовки (изделия) заданных форм и размеров с соответствующей структурой и свойствами. Совокупность этих операций называют консолидацией.

1. Методы получения порошков весьма разнообразны; их условно можно разделить на химические и физические, они перечислены в табл. 2.1.

Разделение на химические и физические методы весьма условно. Так, химические реакции играют большую роль, например, при испарении в среде реакционных газов. В то же время многие химические методы основаны на физических явлениях (низкотемпературная плазма, лазерное излучение и др.). Химические методы более универсальны и производительны, но управлять размерами, составом и формой частиц в этом случае сложнее.

Таблица 2.1

Основные методы получения порошков

Метод	Вариант метода	Соединение
<i>Физические</i>		
Испарение и конденсация	В вакууме или инертном газе	Zn, Cu, Ni, Al, Be, Sn Cr, Al ₂ O ₃ , SiC, TiO ₂
Высокоэнергетическое разрушение	Измельчение Детонационная обработка Электрический взрыв	Fe-Cr, Be, Al ₂ O ₃ , TiC, BN, SiC, алмаз Al, Cd, TiO ₂

<i>Химические</i>		
Синтез	Плазмохимический Лазерный Термический Самораспространяющийся высокотемпературный Растворный Электрохимический	TiC, TiN, Ti(C,N), VN AlN, Si ₃ N ₄ , SiC Fe, Cu, Ni, Mo, W, BN Ti(C,N), TaC, AlN Mo ₂ C, TiB ₂ , SiC Wc, ZrO ₂ , WB ₄

• **Высокоэнергетическое измельчение. Механохимический синтез.**

Измельчение — это типичный пример технологий типа «сверху— вниз». Измельчение в мельницах, дезинтеграторах, атриторах и других диспергирующих установках происходит за счет раздавливания, раскалывания, разрезания, истирания, распиливания, удара или в результате комбинации этих действий. Измельчение часто проводится в условиях низких температур, повышающих хрупкость материалов. В шаровых мельницах соотношение массы шаров и измельчаемой смеси поддерживается в интервале от 5: 1 до 40: 1.

Обеспечивая приемлемую производительность, измельчение однако не приводит к получению очень тонких порошков, поскольку существует некоторый предел, отвечающий достижению своеобразного равновесия между процессом разрушения частиц и их агломерацией. Даже при измельчении хрупких материалов размер получаемых частиц обычно не ниже 100 нм; размер зерна в частицах порошка не менее 10 – 20 нм. Следует считаться и с тем, что в процессе измельчения практически всегда происходит загрязнение продукта материалом шаров и футеровки, а также кислородом.

• **Плазмохимический синтез.** Синтез в низкотемпературной плазме осуществляют при высоких температурах (до 8000°С), что обеспечивает высокий уровень пересыщения, большие скорости реакций и конденсационных процессов. Используются как дуговые плазмотроны, так и высоко- и сверхвысокочастотные (СВЧ) генераторы плазмы. Дуговые

аппараты более производительны и доступны, однако СВЧ-установки обеспечивают получение более тонких и более чистых порошков. В качестве исходных продуктов для плазмохимического синтеза используются хлориды металлов, металлические порошки, кремнийорганические и металлоорганические соединения.

Плазмохимическая технология обеспечивает масштабное получение ультрадисперсных порошков тугоплавких металлов (W, Mo), соединений (TiN, AlN, Al₂O₃, SiC, Ti(C,N) и др.), а также композиционных объектов типа Si₃N₄+ SiC, TiB₂+ TiN и др.

• **Метод низкотемпературного водородного восстановления** (гидрометаллургия) занимает особое место среди химических методов получения порошков. Рассмотрим его на примере получения порошка Ni, содержащего дисперсные частицы двуокиси тория ThO₂:

• при комнатной температуре готовят аммиачный водный раствор карбоната никеля, представляющий собой суспензию [Ni(OH)₂·5 H₂O]CO₃; процесс подготовки исходного раствора называется выщелачиванием;

• удаляют лишний аммиак, пропуская через раствор подогретый (130°C) водяной пар;

• вводят порошок двуокиси тория, немного порошка Ni и антрахинон для активации процесса;

• происходит восстановление металлического никеля под давлением водорода 40 атм, температура 135-140°C.

Результатом реакции является порошок {2Ni}ThO₂, вода и углекислый газ. Ультрадисперсный порошок (УДП) никеля, содержащий связанные с ним дисперсные частицы окисла, лишен примесей, в том числе газовых (H₂). При маркировке материала, полученного методом порошковой металлургии из такого порошка, к названию металла добавляется ТД (ториевый дисперсноупрочненный): ТД никель.

Распределение частиц порошка по размерам зависит от температуры и концентрации реагирующих веществ. Присутствие окисных частиц помогает восстановлению металла, на них начинается его осаждение из раствора.

УДП железа (патент РФ № 2058223) получают восстановлением $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]\text{CO}_3$. Размеры частиц порошка составляют от 8 нм до 20 нм.

Для получения растворов можно использовать бедные руды и сырье, непригодное для традиционной металлургии (например, медьсодержащие глины); различные отходы металлов – производственные (например, отходы травильного производства) и бытовые.

Существует принципиальная возможность совместного восстановления нескольких металлов, например, Ni, Cr, Mo, W, в результате порошок окажется сложнелегированным. По такому пути строятся японские технологии. Но однородность такого порошка по составу и размерам частиц обеспечить довольно сложно. И в отечественной практике предпочитают получать порошки металлов по отдельности, используя в дальнейшем механическое легирование.

2. Смешивание порошков проводят в шаровых мельницах всухую. Подвидом смешивания является механическое легирование – интенсивное смешивание нескольких порошков, в процессе которого происходит совместная деформация частиц разных металлов. В месте соприкосновения развивается деформационно-стимулированная диффузия и происходит выравнивание состава между частицами порошка.

3. Прессование. Задача этой технологической операции – из свободно насыпанных порошков получить заготовки определенной формы и размера, пригодные для дальнейшей переработки. Уплотнение осуществляется внешним давлением. Контролирующим фактором являются поверхностные свойства частиц, их способность к наклепу в контактных участках, препятствием является трение между частицами порошка, особенно окислов или карбидов. Способность к уплотнению описывается в терминах «насыпная масса» и «масса утряски». Важной характеристикой порошка является

формуемость – способность к сохранению заданной формы после прессования. Для уменьшения упругого последействия после снятия нагрузки и повышения относительной плотности спрессованных изделий при прессовании применяют ультразвуковые колебания.

Главной проблемой порошковых материалов является пористость. Несмотря на применение для прессования довольно высоких давлений (до 2 – 5 ГПа), даже в вакуумных условиях и при небольшой высоте образцов (1 мм) не удается устранить пористость; она составляет не менее 10 – 15 %.

Самым простым способом получения компактных заготовок является прессование в глухую матрицу, для его осуществления подходит любой пресс. Однако для получения крупных деталей потребуется очень большое усилие. При обычном прессовании в металлических прессформах между внешним слоем порошка и стенками прессформы, а также между поверхностями пуансонов и порошка возникают силы трения, которые возрастают с увеличением давления прессования. Это приводит к неравномерному распределению напряжений. Поэтому чаще используют гидродинамическое прессование (рис. 2.2). Кроме того, давление жидкости обеспечивает всестороннее и более равномерное сжатие заготовки, чем это достигается при обычном прессовании.

Порошок, насыпанный в эластичную оболочку, помещают в контейнер, где будет создано высокое давление жидкости (рис. 2.2). Плотность заготовок после гидродинамического прессования оказывается выше, чем при обычном прессовании (на 20 – 30 %). Существуют установки, позволяющие прессовать заготовки размером до 1200 мм под давлением 6000 атм. Наиболее перспективным направлением является использование горячего изостатического прессования (ГИП), когда давление создается газом при высокой температуре. Это позволяет совместить прессование и последующую термообработку.

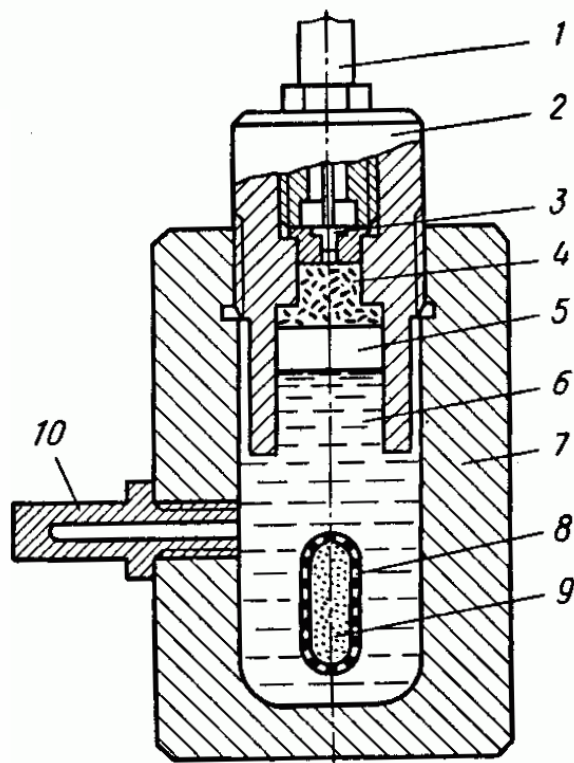


Рис. 2.2. Схема установки для гидродинамического прессования: 1 – ударный механизм; 2 – боек; 3 – капсуль-жевало; 4 – пороховой заряд; 5 – поршень; 6 – рабочая жидкость; 7 – корпус установки; 8 – оболочка; 9 – порошок; 10 – манометр

4. Спекание. Следующей операцией при получении изделия методом порошковой металлургии является термическая обработка спрессованных образцов, чтобы обеспечить диффузионный перенос массы, увеличить прочность сцепления частиц, снять внутренние напряжения, убрать пористость. Диффузия по поверхности (внешней или по границе соприкосновения двух кристаллитов) происходит с гораздо более высокой скоростью, чем по телу зерна. В результате удастся получить однородную заготовку без плавления исходных компонентов.

Спекание происходит не только при нагреве заготовки в печи. Электроразрядное спекание осуществляется пропусканием тока через образец. Возможно спекание керамических порошков в условиях микроволнового нагрева, приводящего к равномерному распределению температуры по сечению образцов.

5. Деформация полученных заготовок имеет целью не только получение детали нужного размера и сечения, но и формирование в материале

определенной дислокационной структуры, также как и повышение плотности (устранение остаточной пористости).

Следует заметить, что приведенное выше разделение технологических операций довольно условно: на практике многие операции для конкретного материала могут быть совмещены. Так, горячая обработка давлением порошковых объектов (например, ковка или экструзия) могут использоваться непосредственно для консолидации. Например, можно получать металлические листы с помощью горячей прокатки порошка в эластичной оболочке.

Порошковая металлургия интенсивно развивается, начиная с 70-х годов XX в., когда таким способом начали получать жаропрочные материалы для космического применения. Например, панели теплозащиты, упрочненные стойкими к коагуляции частицами окислов. В настоящее время детали, полученные из порошков, широко применяются в самых разных областях техники, например при производстве автомобилей.

2.2. Композиционные материалы

Композиционные материалы представляют собой металлические и неметаллические матрицы (основы) с заданным распределением в них упрочнителей (волокон, дисперсных частиц и др.); при этом эффективно используются индивидуальные свойства составляющих композиции. Применительно к конструкционным материалам возможно сочетание высокой прочности, создаваемой волокнами упрочнителя, и пластичности, обеспечиваемой матрицей.

По характеру структуры композиционные материалы подразделяются в зависимости от размерности материала-упрочнителя:

волокнистые, упрочненные непрерывными волокнами или нитевидными кристаллами (одномерные),

дисперсноупрочненные, полученные путем введения в металлическую матрицу дисперсных частиц упрочнителей (нуль-мерные),

слоистые, созданные путем прессования или прокатки разнородных материалов (двумерные).

Комбинируя объемное содержание компонентов, можно в зависимости от назначения получать материалы с требуемыми значениями прочности, жаропрочности, модуля упругости, абразивной стойкости, а также создавать композиции с необходимыми магнитными, диэлектрическими, радиопоглощающими и другими специальными свойствами. В том числе возможны сочетания веществ, не встречающиеся в природе.

Волокнистые композиционные материалы, армированные нитевидными кристаллами и непрерывными волокнами тугоплавких соединений и элементов (SiC, Al₂O₃, бор, углерод и др.) появились в числе конструкционных материалов в XX в. Однако принципы армирования для упрочнения известны в технике с глубокой древности, когда использовали тростник для армирования глины при постройке жилищ, или железными прутьями укрепляли мраморные колонны при постройке дворцов и храмов. Примером композиционного материала является железобетон, представляющий собой сочетание бетона, работающего на сжатие, и стальной арматуры, работающей на растяжение.

Успешному развитию современных композиционных материалов содействовали:

- разработка и применение в конструкциях волокнистых стеклопластиков, обладающих высокой удельной прочностью (1940–50 гг.);
- открытие высокой прочности, приближающейся к теоретической, нитевидных кристаллов и доказательства возможности использования их для упрочнения металлических и неметаллических материалов (1950–60 гг.);
- разработка новых армирующих материалов – высокопрочных и высокомодульных непрерывных волокон бора, углерода, Al₂O₃, SiC и волокон других неорганических тугоплавких соединений, а также упрочнителей на основе металлов (1960–70 гг.).

В технике широкое распространение получили волокнистые композиционные материалы, армированные высокопрочными и

высокомодульными непрерывными волокнами, в которых армирующие элементы несут основную нагрузку, тогда как матрица передаёт напряжения волокнам. Чаще всего под термином «композиционные материалы» подразумевают именно такие материалы.

Весьма перспективны композиты, армированные нитевидными кристаллами (усами) керамических, полимерных и др. материалов. Размеры усов обычно составляют от долей до нескольких микрометров по диаметру и примерно 10–15 мм по длине.

Таблица 2.2

Свойства нитевидных кристаллов и непрерывных волокон

Волокно	Температура плавления, °С	Плотность, кг/м ³	σ_B , ГН/м ²	Удельная прочность, МН·м/кг	Модуль упругости, ГН/м ²	Удельный модуль упругости, МН·м/кг
Непрерывные волокна						
Al ₂ O ₃	2050	3960	21	0,53	450	113
B	2170	2630	35	1,33	420	160
C	3650	1700	25	1,47	250—400	147—235
B ₄ C	2450	2360	23	0,98	490	208
SiC	2650	3900	25	0,64	480	123
W	3400	19400	42	0,22	410	21
Mo	2620	10200	22	0,21	360	35
Be	1285	1850	15	0,81	240	130
Нитевидные кристаллы (усы)						
Al ₂ O ₃	2050	3960	28*	7,1	500	126
AlN	2400	3300	15*	4,55	380	115
B ₄ C	2450	2520	14*	5,55	480	190
SiC	2650	3210	27*	8,4	580	180
Si ₂ N ₄	1900	3180	15*	4,72	495	155
C	3650	1700	21*	12,35	700	410

*максимальные значения

Углеродные волокна получают термической обработкой химических или природных органических волокон (чаще всего вискозных и полиакрилонитрильных), при которой в материале волокна остаются главным образом атомы углерода. Волокна могут иметь разнообразную текстильную форму, возможна переработка исходного сырья в тканые и нетканые материалы с использованием обычного текстильного оборудования (непрерывные или штапельные нити, жгуты, ленты, войлок, ткани и др.). Затем проводится термообработка. Ее температура может составлять менее 900°C (в результате волокна будут содержать 85 – 90 % углерода), 900 – 1500 °C (95-99 %) или 1500 – 3000 °C (более 99 %).

Углеродные волокна имеют исключительно высокую теплостойкость: при тепловом воздействии вплоть до 1600 – 2000°C в отсутствие кислорода механические показатели волокна не изменяются. Это предопределяет возможность применения их для тепловых экранов и теплоизоляционного материала в высокотемпературной технике. На основе углеродных волокон изготавливают армированные пластики, которые отличаются высокой устойчивостью к агрессивным химическим средам.

На основе высокопрочных углеродных волокон с использованием полимерных связующих получают конструкционные углеродопласты – важную группу композиционных материалов, используемых в авиастроении (обеспечивают снижение массы деталей фюзеляжа, крыла, оперения самолёта на 15 – 50 %). Из них изготавливают детали самолетов скоростной авиации и космических летательных аппаратов, спортивный инвентарь (например, лыжи), химическое оборудование; используют в судо- и автомобиле-строении.

Важнейшими технологическими **методами изготовления композитов** являются: пропитка армирующих волокон матричным материалом; формование в пресс-форме лент упрочнителя и матрицы, получаемых намоткой; холодное прессование обоих компонентов с последующим спеканием; электрохимическое нанесение покрытий на волокна с последующим прессованием; осаждение матрицы плазменным напылением на

упрочнитель с последующим обжатием; пакетная диффузионная сварка монослойных лент компонентов; совместная прокатка армирующих элементов с матрицей, порошковая металлургия для дисперсно-упрочненных материалов и другие.

Критическое объемное содержание упрочнителя, как правило, составляет 10 – 15 % по объему изделия, меньшее содержание не оказывает существенного влияния на свойства матрицы. Важным параметром является близость значений коэффициента термического расширения матрицы и волокна, особенно для жаропрочных материалов, слишком большое несоответствие их может привести к значительным термическим напряжениям и развитию трещины.

Таблица 2.3

Механические свойства волокнистых композиционных материалов с непрерывными волокнами

Матрица (основа)	Упрочнитель, объемное содержание, %	ρ , кг/м ³	σ_B , ГН/м ³	Удельная прочность, кН·м/кг	Модуль упругости, ГН/м ³	
Ni	W проволока	40	12500	8	64	265
	Mo проволока	50	9300	7	75	235
Ti	Карбид кремния	25	4000	9	227	210
Al	Борное волокно	45	2600	11	420	240
	Стальная проволока	25	4200	12	280	105
Mg	Углеродн. волокно	50	1600	12	737	168
Полимер	Борное волокно	60	1900	14	736	260

Возможны различные типы взаимодействия на границе упрочнитель – матрица:

1. Компоненты не взаимодействуют (нерастворимы и не вступают в химические реакции). Поверхность контакта практически не имеет толщины. Сцепление упрочнитель – матрица чисто механическое, на трении. Чем более гладкие волокна использованы в композиции, тем слабее связь.

2. Компоненты растворимы с образованием твердого раствора, в этом случае имеет смысл рассматривать две поверхности пограничного слоя: внешнюю и внутреннюю по отношению к волокну. Сцепление на границе волокно-матрица более прочное, чем в первом случае. Требуется предварительная очистка волокон от адсорбированных газов, пленок примесей и окислов; так готовят композиции, например, с углеродными волокнами.

3. Компоненты образуют при взаимодействии фазы – интерметаллиды, карбиды и т.д. Трудность в этом случае состоит в том, что трещина, зарождающаяся в хрупком пограничном слое, приводит к зарождению трещины в волокне.

Отдельной проблемой является выбор оптимального диаметра волокна: при малом диаметре его материал может полностью прореагировать с матрицей, при слишком большом – ухудшаются свойства композиции.

Уменьшить слишком сильное взаимодействие на границе упрочнитель-матрица можно с помощью легирования матрицы, создания защитных барьерных слоев на волокнах; применения скоростных методов (и по возможности – низкотемпературных) получения деталей, чтобы уменьшить время взаимодействия.

Образование интерметаллида на границе волокно-матрица ухудшает механические свойства композита, но в ряде случаев такого выделения специально добиваются, например, при получении гибких сверхпроводящих проводов из композиции волокон ниобия в матрице из оловянистой бронзы (Cu – Sn). Технология изготовления композита заключается в совместном

холодном волочении бронзовых и ниобиевых (18 мас. %) прутков, средний поперечный размер ниобиевых волокон составляет около 100 нм. Отжиг готового композита приводит к образованию на границе волокно-матрица слоя интерметаллического соединения Nb_3Sn – сверхпроводящего, но при этом чрезвычайно хрупкого. Такой слой не мог бы быть привнесён в композит извне.

Волокнистые композиты анизотропны. Механические свойства их определяются не только свойствами самих волокон, но и их ориентацией, объёмным содержанием, способностью матрицы передавать волокнам приложенную нагрузку и др. Диаметр непрерывных волокон углерода, бора, а также тугоплавких соединений (B_4C , SiC и др.) обычно составляет 100 – 150 мкм. Композиты, в отличие от монолитных сплавов, обладают высокой усталостной прочностью, которая, например, для алюминиевых сплавов составляет 130-150 МН/м², в то время как у армированного борным волокном алюминиевого сплава около 500 МН/м² (база 10^7 циклов). Временное сопротивление и модуль упругости композита на основе алюминия с волокнами бора в 2 раза больше, чем у алюминиевых сплавов В-95 и АК4-1. Такие материалы не чувствительны к надрезу.

В узлах конструкций, требующих наибольшего упрочнения, армирующие волокна располагаются по направлению приложенной нагрузки. Цилиндрические изделия и другие тела вращения (например, сосуды высокого давления) армируют волокнами, ориентируя их в продольном и поперечном направлениях. Увеличение прочности и надёжности в работе цилиндрических корпусов, а также уменьшение их массы достигается внешним армированием узлов конструкций высокопрочными и высокомодульными волокнами, что позволяет повысить в 1,5 – 2 раза удельную конструктивную прочность по сравнению с цельнометаллическими корпусами. Упрочнение материалов волокнами из тугоплавких веществ значительно повышает их жаропрочность. Например, армирование никелевого сплава вольфрамовым волокном (проволокой) позволяет повысить его жаропрочность при 1100 °С в 2 раза.

Разрабатываются композиты со специальными свойствами, например: радиопрозрачные материалы и радиопоглощающие материалы, с малым коэффициентом линейного термического расширения, с высоким удельным модулем упругости и другие.

Жаропрочные материалы используются для тепловой защиты орбитальных космических аппаратов и в авиации, а также в энергетическом турбостроении. Применение композиционных материалов на никелевой или кобальтовой основе, упрочненных дисперсными частицами окислов, позволяет увеличить уровень рабочих температур оборудования от 1000°С до 1300°С, а на основе тугоплавких металлов и соединений – до 1500–2000°С. Повышение прочностных и упругих свойств материалов позволяет существенно облегчить конструкции, а увеличение рабочих температур этих материалов дает возможность повысить мощность двигателей. Однако такие материалы не могут полностью заменить традиционные литые жаропрочные материалы, упрочненные за счет выделения из твердого раствора дисперсных частиц интерметаллидной фазы. Литые материалы имеют преимущества в том случае, когда деталь сильно нагружена, поскольку требуется высокое сцепление упрочняющих частиц с матрицей, или в том случае, когда условия эксплуатации требуют применения деталей в монокристаллическом состоянии (например, турбинные лопатки авиационных двигателей).

Твердые сплавы – особый класс износостойких материалов большой твердости, которая незначительно меняется при нагреве. Спеченные твердые сплавы – композиционные материалы, состоящие из карбида, связанного металлом или сплавом, получают методом порошковой металлургии. Их основой чаще всего являются карбиды вольфрама или титана, сложные карбиды вольфрама и титана (или тантала), карбонитрид титана, в качестве металла-связки обычно используют кобальт, реже – никель, его сплав с молибденом, сталь. Впервые спеченный твердый сплав получен из карбида вольфрама и кобальта в Германии в 1923 г., промышленное производство начато в 1926 г. (сплав 94 % WC и 6 % Co). В СССР первый твердый сплав из

карбида вольфрама (90 %) и кобальта (10 %) – сплав «победит» был создан в 1929 г.

Основу выпуска композиционных твердых сплавов составляют вольфрамовые (вольфрамокобальтовые) с 3-25 % Со, титановольфрамовые с 4 – 40 % TiC и 4 – 12 % Со и титано-тантало-вольфрамовые твердые сплавы. Эти группы обозначают буквами ВК, ТК и ТТК с цифрами: после Т указывают содержание (%) карбида титана, после ТТ – суммы карбидов титана и тантала, а после К – кобальта; в сплавах ВК после цифры иногда добавляют буквы В, М или ОМ, указывающие на крупность зёрен карбида вольфрама (крупно-, мелко-, особомелкозернистые сплавы). Например, ВК6М — сплав на основе карбида вольфрама с 6 % Со, мелкозернистый. Эти сплавы характеризуются большой твёрдостью (86-92 НРА), прочностью (у сплавов ВК временное сопротивление при изгибе достигает 1000–2500 МПа, при сжатии 3200–5900 МПа, в зависимости от содержания кобальта; у сплавов ТК – соответственно 1150–1600 МПа и 3800– 6500 МПа), и высокой износостойкостью (эти свойства сохраняются на достаточно высоком уровне даже при нагреве до 800–900°С), а также электро- и теплопроводностью.

Все большее значение приобретает производство безвольфрамовых твердых сплавов. Их выпуск позволяет заменить относительно дорогой вольфрам более дешёвыми металлами. Чрезвычайно важное направление развития производства твердых сплавов – быстро возрастающий выпуск неперетачиваемых режущих пластинок с тонкими (толщиной 5–15 мкм) покрытиями из карбонитрида, карбида или нитрида титана, имеющих нанокристаллическую структуру (повышение стойкости при резании в 3–10 раз). Применение режущего инструмента с такими пластинками особенно перспективно на автоматических линиях обработки резанием деталей машин в автомобильной и др. отраслях промышленности.

К композиционным материалам относятся также материалы, полученные **направленной кристаллизацией эвтектических структур** (естественные композиты). В таких материалах естественным образом

обеспечено высокое сцепление между волокнами упрочнителя и матрицей; главная их проблема – сохранение морфологии волокон в процессе нагрева, эксплуатации и т.д.

Распространение трещины в композиционном материале начинается с разрушения отдельных волокон. Существенное торможение трещины происходит из-за расслоения по границе матрица-волокно на каждом шаге распространения трещины (рис. 2.3). В результате разрушение оказывается существенно замедленным.

Разрыв одного волокна не приводит к разрушению образца в целом. Последовательный разрыв волокон по мере продвижения трещины приводит к тому, что на кривой растяжения волокнистого композита появляются характерные скачки, каждый из которых соответствует разрыву одного волокна (рис. 2.4).

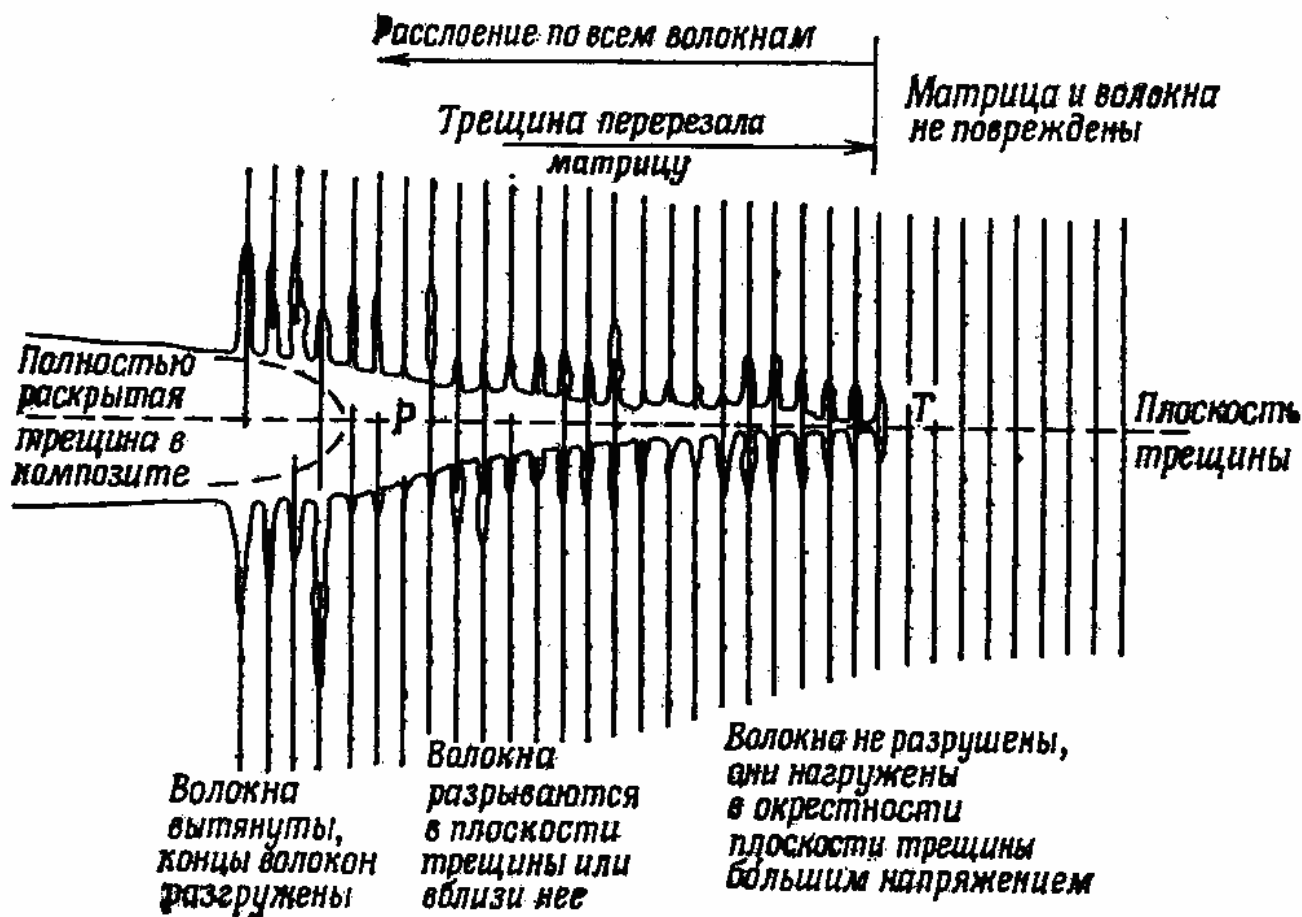


Рис. 2.3. Распространение трещины в волокнистом композиционном материале

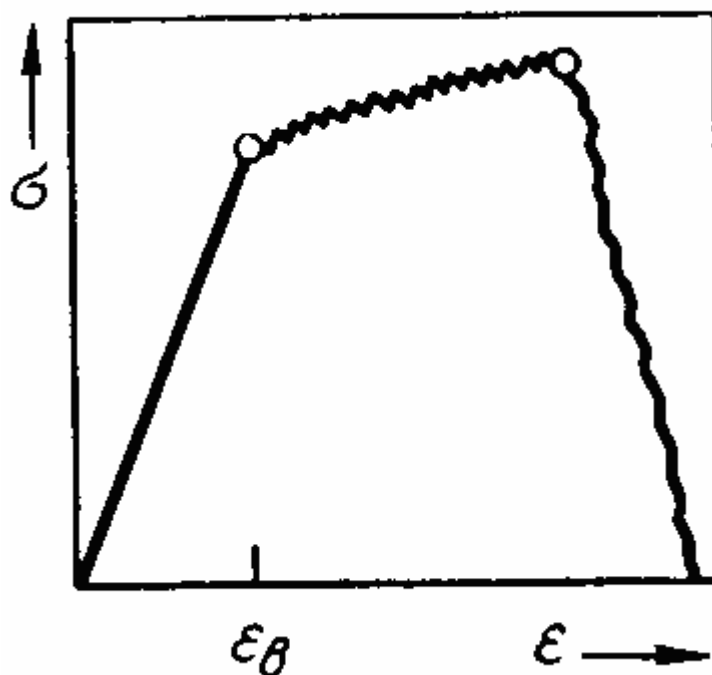


Рис. 2.4. Кривая деформации композита

Области применения композитов многочисленны; кроме авиационно-космической, ракетной и других специальных отраслей техники, они могут быть успешно применены в автомобильной промышленности – для деталей двигателей и кузовов автомашин; в машиностроении – для корпусов и деталей машин; в горнорудной промышленности – для бурового инструмента, буровых машин и др.; в металлургической промышленности – в качестве огнеупорных материалов для футеровки печей, кожухов и другой арматуры печей, наконечников термопар; в строительстве – для пролетов мостов, опор мостовых ферм, панелей для высотных сборных сооружений и др.; в химической промышленности – для автоклавов, цистерн, аппаратов сернокислотного производства, емкостей для хранения и перевозки нефтепродуктов и др.; в текстильной промышленности – для деталей прядильных машин, ткацких станков и др.; в сельскохозяйственном машиностроении – для режущих частей плугов, дисковых косилок, деталей тракторов и др.; в бытовой технике – для деталей стиральных машин, рам гоночных велосипедов, деталей радиоаппаратуры и др.

2.3. Субмикроструктурные материалы. Сверхпластичность

Под субмикроструктурным состоянием материала понимается структура с зерном порядка нескольких микрометров. Такое состояние может быть создано как традиционными методами (модифицирование сплава при плавке; пластическая деформация и рекристаллизация), так и методами порошковой металлургии.

По мере уменьшения размера зерна возрастает твердость материала и происходит значительное его упрочнение (табл. 2.4), что связано с наличием большого количества границ зерен, выступающих в роли барьеров при движении дислокаций. Именно поэтому при низких температурах ультрамелкозернистые материалы высокопрочны и успешно противостоят деформации. Следует подчеркнуть, что дислокации принимают участие в деформации таких материалов при комнатной температуре.

При высоких температурах наличие границ, являющихся источниками или стоками дефектов, повышает пластичность. В субмикроструктурных материалах сочетание дислокационной деформации и диффузионного массопереноса в приграничных областях приводит к высокой пластичности, проявляющейся в специфическом механизме деформации поликристаллов – "проскальзывании" по границам зерен, в котором участвуют только пограничные области без деформации внутреннего объема зерна (рис. 2.5). Результатом является состояние сверхпластичности, что в некоторых случаях обеспечивает деформацию более 1000 %.

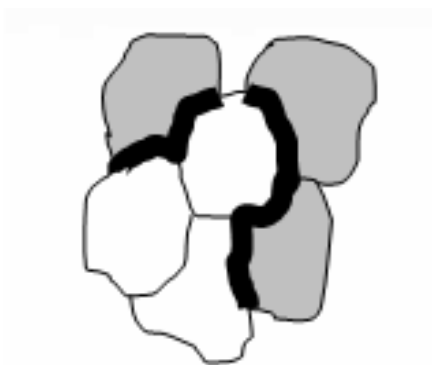


Рис. 2.5. Перемещение зёрен относительно друг друга за счет проскальзывания зерна по границам

Сверхпластичность проявляется как резкое увеличение пластичности сплава при значительном снижении напряжения течения (рис. 2.6). Это явление было обнаружено на цинковых сплавах Zn – 22 % Al, имеющих субмикроструктурную структуру, и наблюдается в условиях деформации в диапазоне $0,4-0,8 T_{пл}$. Проявление сверхпластичности не зависит от способа получения субмикроструктурной структуры.

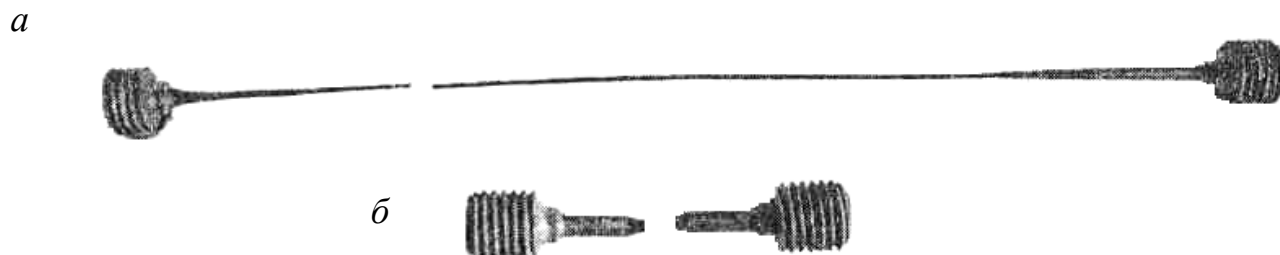


Рис. 2.6. Образцы сплава Zn – 22 % Al после испытаний на растяжение при 250°C: *a* – субмикроструктурное состояние; *б* – крупнокристаллическое состояние

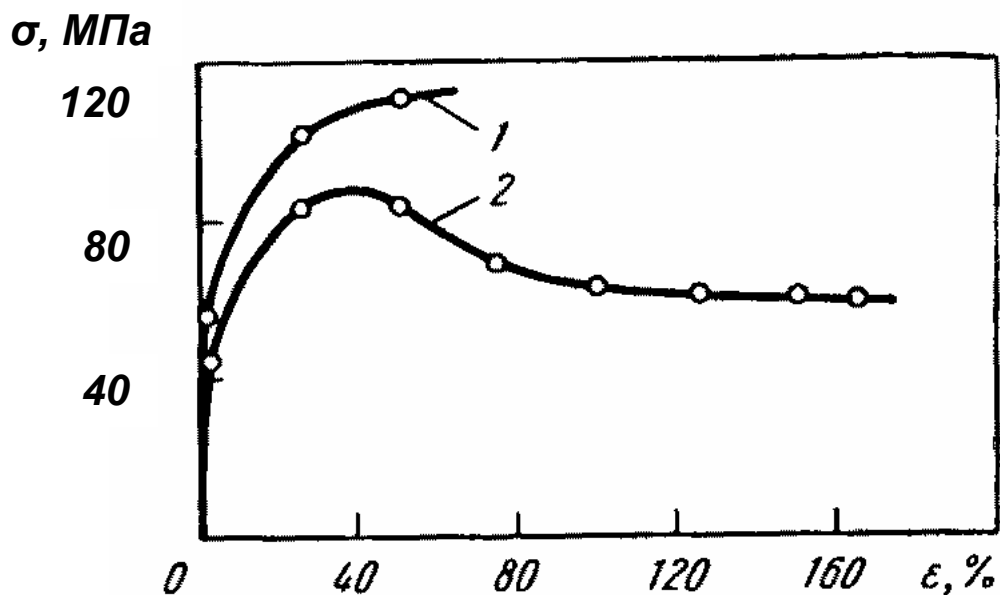


Рис. 2.7. Истинные кривые напряжение-деформация для никелевого сплава (нихром) при 800°C, $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$: 1 – размер зерна 100 мкм; 2 – 4 мкм

Характер кривых напряжение-деформация при сверхпластическом течении сплава указывает на то, что в этих условиях деформация осуществляется без заметного упрочнения (рис. 2.7). Происходит

значительное равномерное удлинение образца без образования шейки. Существенным параметром является также скорость деформации.

Таблица 2.4

Влияние условий деформации на параметры сверхпластического течения

Материал	Размер зерен, мкм	Условия деформации		Относительное удлинение, δ , %
		T, °C	скорость $\dot{\epsilon}$, с ⁻¹	
Zn – 22 % Al	0,5	250	$5 \cdot 10^{-1}$	800
Zn – 38 % Pb	1,2	20	$2 \cdot 10^{-3}$	850
Zn – 0,4 % Al	0,7	20	$2 \cdot 10^{-4}$	650
Нихром	2	1000	$7 \cdot 10^{-2}$	190
Ti-6 % Al-4 % V	6	950	$4 \cdot 10^{-4}$	1600

Наиболее часто явление сверхпластичности наблюдается в эвтектических или эвтектоидных сплавах. Быстрое укрупнение зерен при нагреве образца является препятствием для осуществления сверхпластичности в однофазных металлических материалах, даже если их удалось получить в ультрамелкозернистом состоянии при комнатной температуре.

Обрабатываемые давлением цинковые сплавы в состоянии сверхпластичности применяются в различных областях техники для изготовления изделий глубокой штамповкой или пневмоформовкой.

2.4. Нанотехнология

Нанотехнология как междисциплинарное направление сформировалось в мировой науке и технике в последние 15 – 20 лет. Под наноструктурными материалами принято понимать материалы, основные структурные элементы которых (кристаллиты, волокна, слои, поры) имеют размеры примерно от 1 до 100 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$).

подавляющее большинство наноматериалов по своей природе неравновесны. Характерные особенности структуры наноматериалов:

- обилие поверхностей раздела (границ зерен), что обуславливает избыточную свободную поверхностную энергию. При размере кристаллитов $L < 10$ нм доля границ в образце составляет 50 % объема;
- наличие в структуре неравновесных фаз, пересыщенных твердых растворов, пограничных сегрегаций, пор и межзеренных несплошностей;
- избыточная концентрация дефектов кристаллического строения.

В однофазных металлических материалах очень трудно зафиксировать наноструктурное состояние из-за избыточной энергии границ зерен. Например, для чистого никеля при температуре 350°C размер зерна увеличивается от 20 нм до 1,3 мкм за доли секунды. В сплавах удастся закрепить границы, например, за счет выделения на них дисперсных частиц (интерметаллидов или боридов) и помешать укрупнению зерна.

2.4.1. Методы получения наноструктурного состояния материалов

Формирование наноструктуры массивных металлических образцов может быть осуществлено методом **интенсивной пластической деформации** при кручении под высоким давлением или при равноканальном угловом прессовании, при этом образуется фрагментированная структура с мелкими зернами (< 100 нм), разделенными большеугловыми границами.

На рис. 2.8 показаны две схемы интенсивной пластической деформации. В случае схемы *a* дискообразный образец помещают в матрицу и сжимают вращающимся пуансоном. В физике и технике высоких давлений такая установка называется «наковальни Бриджмена». Сочетание высокого давления и деформации сдвигом приводит к формированию наноструктур. При кручении под высоким давлением степень деформации обычно регулируется числом оборотов. Так, для меди, подвергнутой 2, 3 и 4 оборотам, средний размер зерен составил 162 ± 19 нм, 149 ± 12 нм и 5 ± 8 нм, соответственно. В случае *b* образец деформируется по схеме простого сдвига.

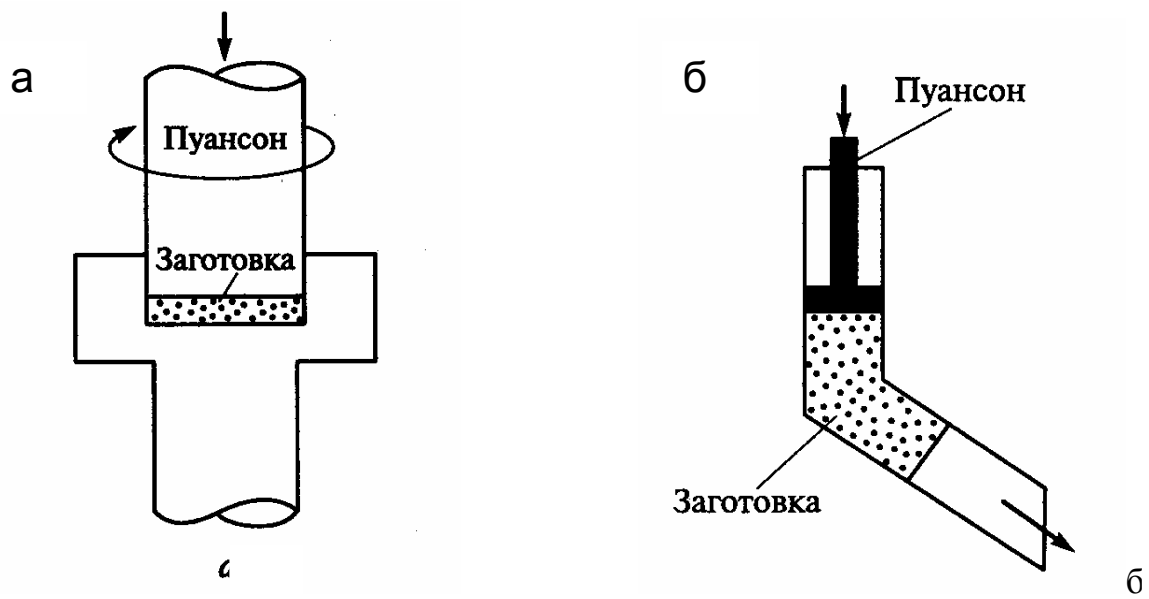


Рис. 2.8. Две схемы интенсивной пластической деформации: *а* – кручение под высоким давлением, *б* – равноканальное угловое прессование

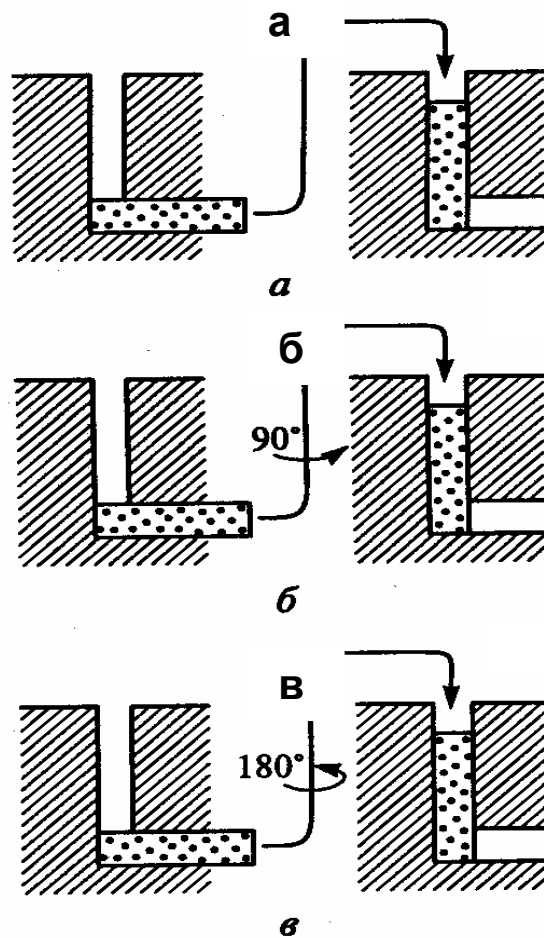


Рис. 2.9. Варианты равноканального углового прессования: *а* – неизменная ориентация заготовки; *б* – поворот заготовки на 90° , *в* – поворот заготовки на 180°

Деформирование заготовки методом равноканального углового прессования осуществляется за несколько проходов, причем возможна смена ориентации заготовки (рис. 2.9). Достоинство метода интенсивной пластической деформации состоит в возможности получения беспористых наноматериалов, причем последние могут быть довольно значительных размеров (при использовании равноканального углового прессования).

Контролируемая кристаллизация из аморфного состояния. Как известно, многие из металлических сплавов и соединений (например, сплавы Fe, Ni, Al, Zr и др.) могут находиться в аморфном состоянии, т.е. в состоянии, когда кристаллическая решетка отсутствует и имеет место только ближний порядок в расположении атомов (как в жидкости). В качестве аморфизирующей добавки может выступать входящий в состав сплава бор, селен или кремний.

Методы получения аморфных материалов весьма разнообразны: конденсация из газовой фазы, быстрая кристаллизация из жидкого состояния, воздействие на материал высокоэнергетических пучков ионов (ионная имплантация), деформация высокой степени и др. Если аморфные материалы подвергать контролируемому отжигу, управляя процессами зарождения и роста кристаллитов, то можно получить беспористые наноматериалы с кристаллитами небольшого размера (около 10 – 20 нм и менее).

Для получения наноструктурных материалов возможно также применение **методов порошковой металлургии**. Переход к ультрадисперсным порошкам положительно сказывается на уплотнении, особенно в случае обычного прессования, когда роль трения порошков о стенки пресс-формы весьма значительна. Интересно также, что порошки пластичного никеля и хрупкого нитрида кремния, несмотря на значительные различия в физико-механических свойствах, в ультрадисперсном состоянии прессуются практически одинаково.

К сожалению, размер кристаллитов в порошковых изделиях обычно соответствует верхнему пределу размера зерен наноструктуры, т.е. не ниже 50

– 100 нм. Для устранения остаточной пористости необходима термическая обработка спрессованных образцов – спекание. Можно использовать для прессования ультрадисперсный порошок, но обычные режимы спекания порошковых объектов не позволяют, как правило, сохранить исходную дисперсность частиц порошка.

Задержать рост зерен удастся, если значительно увеличить давление при прессовании, потому что в этом случае можно снизить температуру спекания. Например, в образце, изготовленном из медного порошка с размером частиц 35 нм, после прессования при давлении 400 МПа и спекания в водороде (нагрев до 230°C со скоростью 0,5 °C/мин) зерна имели размер 50 нм при относительной плотности 90 %. Последующая гидростатическая экструзия приводила к получению беспористых макрообразцов, обладающих высокой прочностью и пластичностью (предел текучести при сжатии 605 МПа, относительное удлинение 18 %).

2.4.2. Технология пленок и покрытий

Тонкопленочные материалы также могут иметь наноструктуру с размером зерна от 1–2 нм и более. Они не имеют пористости, но такой материал не может считаться в полном смысле макрообъектом: толщина пленки составляет от нескольких долей микрона до сотен микрон.

Ниже перечислены основные методы получения наноструктурных пленок на основе тугоплавких соединений (карбидов, нитридов, боридов). **Возбуждение дугового разряда** в азотной или углеродсодержащей атмосфере — один из наиболее распространенных вариантов технологии ионного осаждения; в качестве источника ионов металлов используют металлические катоды. **Электродуговое испарение** весьма производительно, но сопровождается образованием металлической капельной фазы, освобождение от которой требует специальных конструктивных мер. Этому недостатка лишен магнетронный вариант ионно-плазменного осаждения, в котором мишень (катод) распыляется за счет бомбардировки ионами плазмы газового

разряда низкого давления, которая формируется между катодом и анодом. Создание поперечного постоянного магнитного поля локализует плазму у распыляемой поверхности мишени и повышает эффективность распыления. Магнетронное напыление весьма универсально, его можно применять не только для металлических, но и для неметаллических мишеней (и, следовательно, для получения соответствующих пленок). При магнетронном напылении температуры подложек невелики (менее 100 – 200°С), что расширяет возможности применения метода.

Если кристаллическая решетка напыляемой пленки закономерно ориентирована относительно кристалла-подложки, то такие пленки называют **эпитаксиальными**. Различают гомоэпитаксию (материалы пленок и подложки идентичны) и гетероэпитаксию, когда сочетаются разнородные вещества.

Рост пленок при конденсации из паровой фазы включает несколько элементарных процессов: адсорбцию атомов, поверхностную диффузию атомов, флуктуационное образование зародышей и их рост.

Различают три механизма роста пленок: островковый механизм Фольмера – Вебера, послойный механизм Франка – Ван дер Мерве и механизм Крастанова–Странского, по которому предполагается на начальной стадии образование двухмерного зародыша, а затем возникновение трехмерных островков (рис. 2.10–2.12).

По механизму Крастанова–Странского формируют структуры с так называемыми «квантовыми точками», которые представляют собой образования, в пределах которых движение носителей заряда ограничено в трех направлениях. Например, пирамида из атомов германия на поверхности кремния (квантовая точка) образуется спонтанно в течение нескольких секунд из осажденных атомов германия, как только их число превысит некоторое критическое значение (длина основания 10 нм, высота 1,5 нм).

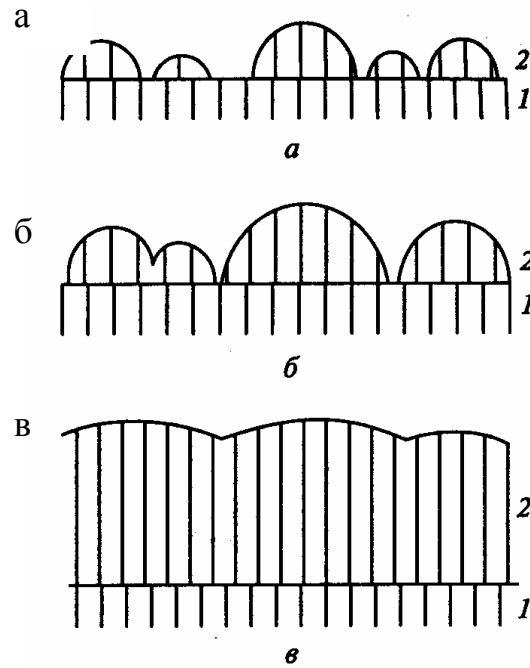


Рис. 2.10. Морфологические изменения при росте пленок по механизму Фольмера – Вебера через зарождение трехмерных островков и последующую коалесценцию по мере их роста (схема последовательных стадий *а – в* перехода от островковой к сплошной структуре):
1 – подложка; 2 – пленка

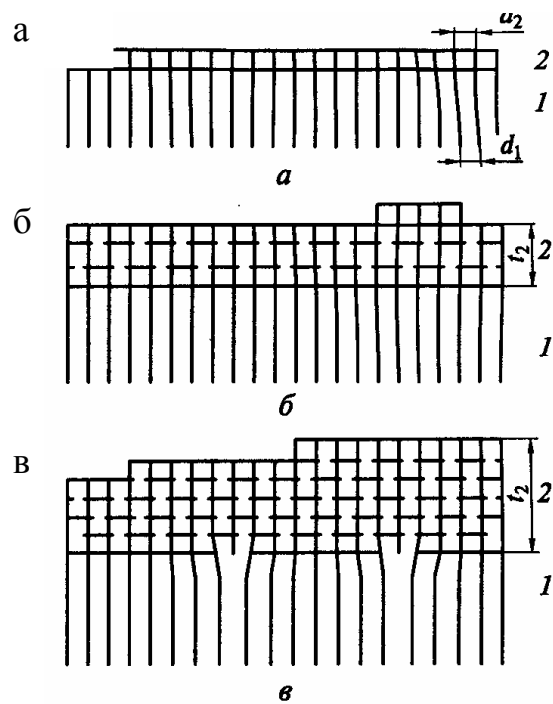


Рис. 2.11. Схема, иллюстрирующая рост пленки по механизму Франка – Ван дер Мерве: *а, б* – межплоскостные расстояния для сопрягающихся плоскостей пленки и подложки равны, толщина пленки меньше критической; *в* – межплоскостные расстояния не равны, толщина пленки больше критической; показано образование дислокаций несоответствия;
1 – подложка; 2 – пленка

Реализация того или иного из этих механизмов зависит от многих факторов: сопряжения периодов кристаллических решеток пленки и подложки, уровня диффузионных процессов и взаимной растворимости в этой паре, условий эксперимента и т.д. Оценить в первом приближении предпочтительность того или иного механизма можно из термодинамических соображений.

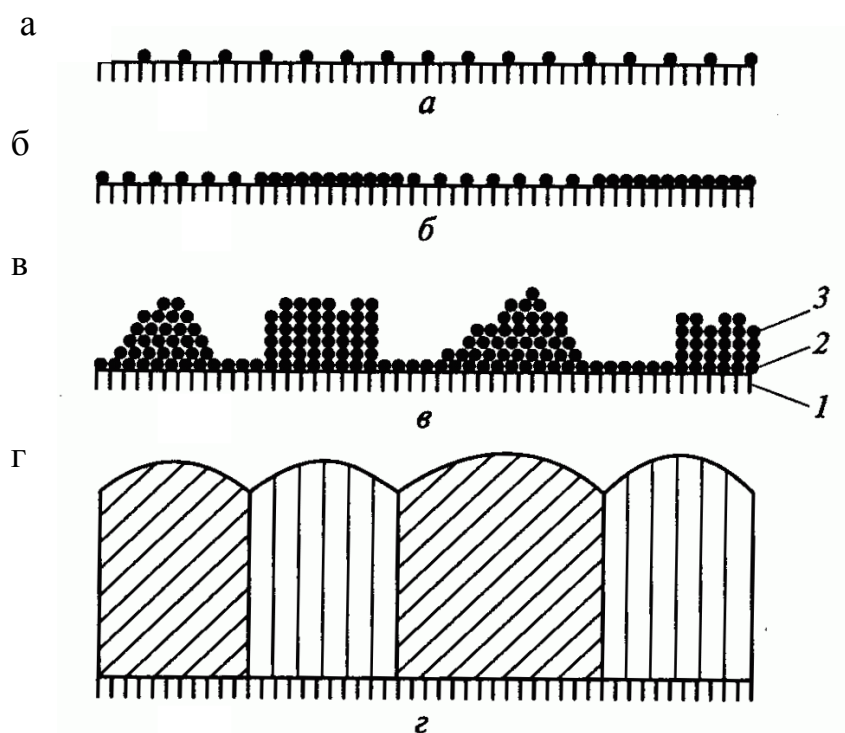


Рис. 2.12. Схема роста пленки по механизму Крастанова – Странского: *а* – адсорбция атомов, *б* – образование двумерных зародышей, *в* – образование пирамид из атомов: 1 – подложка, 2 – монослойное покрытие, 3 – пирамиды; *г* – сплошная поликристаллическая пленка

Слоевое зарождение пленки (т.е. осуществление второго механизма, см. рис. 2.11) происходит, если выполняется соотношение $\sigma_1 > \sigma_2 + \sigma_{12}$, где σ_1 – поверхностная энергия подложки; σ_2 – поверхностная энергия пленки; σ_{12} – межфазная энергия границы раздела. Если имеет место обратное соотношение, то предпочтительнее трехмерное (островковое) зародышеобразование, т.е. реализуется первый механизм (см. рис. 2.10).

Третий механизм роста (см. рис. 2.12) может иметь место в системах, где выполняется соотношение $\sigma_1 > \sigma_2 + \sigma_{12}$, но имеется рассогласование по периодам решетки и возникает энергия упругой деформации, зависящая от толщины пленки. Тогда в начале процесса реализуется слоевое зарождение пленки, но для компенсации возрастающей упругой энергии в дальнейшем островковый рост оказывается предпочтительным, образуются пирамидки и происходит релаксация упругих напряжений.

2.4.3. Магнитные характеристики наноструктурных материалов

Среди материалов, используемых в промышленности, важную группу образуют ферромагнитные материалы (например, сплавы Fe, Ni, Co). В табл. 2.5 схематично показано изменение характеристик ферромагнетиков под влиянием соответствующих полей с учетом размера зерна. В крупных кристаллах перестройка доменной структуры под влиянием внешнего поля сопровождается гистерезисом (запаздыванием) отклика материала на изменение поля. Размерные пределы, указанные в табл. 2.5, довольно приблизительные. Так, переход от многодоменной к монодоменной структуре для ферромагнетиков (суперпарамагнетизм) происходит примерно при размере частиц 30 нм.

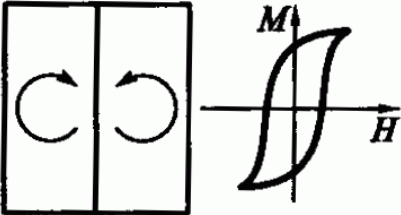
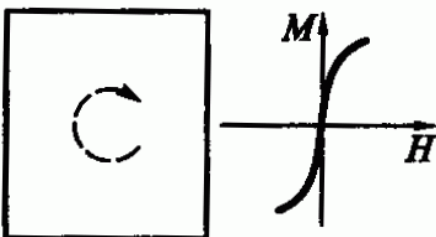
Суперпарамагнетизм проявляется для наночастиц (нанокристаллитов) ферромагнетиков при малом размере зерна. Тогда в пределах каждого зерна существует строгий магнитный порядок, но поскольку энергия тепловых флуктуаций становится сравнимой с энергией поворота магнитного момента зерна как целого, то поведение магнитных моментов отдельных зерен подобно поведению парамагнитного газа атомов или молекул. Суперпарамагнетизм частиц железа наблюдается при размере кристаллитов начиная с 23 нм; для сплава $\text{Fe}_{0,4}\text{Co}_{0,6}$ и игольчатых частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ начиная с 28 нм и 40 нм соответственно.

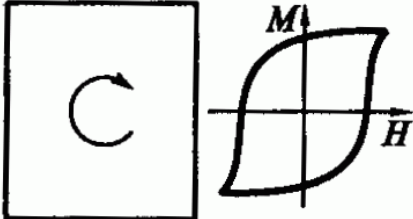
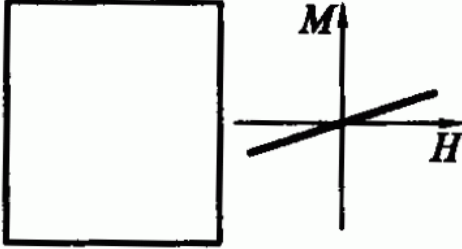
В последние годы благодаря изучению свойств наноматериалов, полученных контролируемой кристаллизацией из аморфного состояния,

японскими учеными был открыт новый класс магнитомягких материалов с высоким уровнем статических и динамических магнитных свойств по сравнению с аналогичными по назначению кристаллическими и аморфными сплавами. Это сплавы на основе Fe – Si – В с небольшими добавками Nb, Cu, Zr и некоторых других переходных металлов (например, Finemet). После закалки из расплава эти сплавы аморфны, а оптимальные параметры достигаются после частичной кристаллизации при температуре 530 – 550°С, когда выделяется упорядоченная фаза Fe – Si (18 – 20) % с размером частиц около 10 нм. Объемная доля наночастиц в аморфной матрице составляет 60 – 80 %. Сплавы обладают низкой коэрцитивной силой (5 – 10 А/м) и высокой начальной магнитной проницаемостью при малых потерях (200 кВт/м³) на перемагничивание, что обеспечивает их широкое применение в электротехнике и электронике в качестве трансформаторных сердечников, магнитных усилителей и импульсных источников питания, а также в технике магнитной записи и воспроизведения и т.д., обеспечивая значительную миниатюризацию этих устройств и стабильную работу в широком диапазоне частот и температур. Мировой выпуск таких сплавов оценивается на уровне 1000 т в год.

Таблица 2.5

**Влияние размера зерна (по порядку величины)
на свойства ферромагнетиков
(*H* – напряженность магнитного поля, *M* – намагниченность)**

Размер зерна, нм		Размер зерна, нм	
1000	<p>Многодоменная структура</p> 	10	<p>Суперпарамагнетик</p> 

100	<p style="text-align: center;">Однодоменная структура</p> 	1	<p style="text-align: center;">Парамагнетик</p> 
-----	--	---	---

Широкое распространение получают и нанокристаллические магнитотвердые материалы на основе Fe – Nd – В и Fe –Sm – N, получаемые преимущественно методами механохимического синтеза. Высокие значения коэрцитивной силы (2000 кА/м) и магнитной энергии обеспечивают их эффективное применение для изготовления постоянных магнитов небольших размеров, что важно в целях миниатюризации во многих областях техники.

Другие электронные свойства наноматериалов (удельное электросопротивление, теплоемкость и т.д.) отличаются от свойств крупнокристаллических материалов того же состава. Причина в том, что характерная длина, определяющая эти свойства (длина свободного пробега электронов), для данного материала оказывается **больше**, чем размер зерна.

2.4.4. Механические свойства

В наноструктурном состоянии точно также, как и в субмикроструктурном состоянии, материалы имеют высокую твердость и прочность. Например, в случае многослойных пленок TiN – NbN и TiN – ZrN твердость по мере увеличения дисперсности структуры растет, достигая при толщине пленки порядка 10 нм значений, близких к твердости алмаза. Увеличение твердости металлических наноматериалов может составлять 600 % по сравнению с крупнозернистым состоянием; для хрупких объектов такое увеличение несколько ниже, но довольно значительно: до 200 – 300%.

Если твердость закономерно увеличивается с уменьшением размера зерна, то о прочности и пластичности нельзя судить столь однозначно. Если для структуры образцов характерны многочисленные несплошности и поры, которые выступают в роли надрезов и провоцируют зарождение трещин, то произойдет резкое снижение механических свойств. В том случае, когда пористости удастся избежать, прочность материала в наноструктурном состоянии выше, чем у крупнозернистого. При анализе размерных зависимостей средний размер кристаллитов не всегда точно описывает структуру и во многих случаях следует принимать во внимание распределение зерен по размерам. Присутствие нескольких крупных зерен может значительно повлиять на механические свойства наноматериалов.

При повышении температуры в наноструктурных материалах, также как и в ультрамелкозернистом состоянии, наблюдается явление сверхпластичности. Существенным отличием от ультрамелкозернистого состояния является то обстоятельство, что в наноструктурном материале размер зерна слишком мал для генерации дислокаций и деформация осуществляется без участия дислокаций, за счет разворота и перемещения зерен друг относительно друга.

В табл. 2.7 приведено сравнение свойств никелевой ленты в крупнозернистом состоянии, полученном по традиционной технологии, и в нанокристаллическом состоянии, полученном методом импульсного электроосаждения. Эта лента благодаря высоким параметрам прочности, пластичности, усталостным и антикоррозионным характеристикам, низкому износу широко применяется для плакирования поверхностей парогенераторной аппаратуры атомных станций и различных изделий, например добывающих отраслей.

Для ленты с размером зерна L около 100 нм при высокой прочности наблюдается вполне приемлемый уровень пластичности (относительное удлинение около 15 %). Снижение пластичности для лент с размером зерен ~100 нм можно объяснить наличием небольшого количества пор. Для ленты с

размером зерна L около 10 нм, имеющих более высокие показатели прочности и твердости, пластичность практически отсутствует. Отметим, что характерный масштаб устойчивости дислокаций, ниже которого наличие дислокаций маловероятно, для никеля составляет примерно 10 нм.

Значение модулей упругости для наноматериалов совпадает со значением для обычных крупнокристаллических образцов, если доля поверхностей раздела в объеме образца не очень велика (L около 100 нм). При размере кристаллитов $L < 10$ нм, когда объемная доля границ составляет десятки процентов, значение упругих модулей начинает уменьшаться вплоть до значений, характерных для аморфных веществ (известно, что модули упругости аморфных веществ меньше, чем кристаллических).

Условия эксплуатации изделий из наноматериалов предполагают в большинстве своем (за исключением случая ударных и знакопеременных нагрузок) схему сжимающих напряжений, т.е. снижение пластических характеристик оказывается не катастрофичным. В общем случае повышение твердости влечет за собой повышение износостойкости изделий.

Таблица 2.7

Механические свойства обычной и наноструктурной никелевой ленты при комнатной температуре

Характеристика	Крупнокристаллический материал	Нанокристаллический материал	
		$L \sim 100$ нм	$L \sim 10$ нм
Предел текучести, МПа	103	690	900
Предел прочности, МПа	403	1100	2000
Относительное удлинение, %	50	15	1
Модуль упругости, ГПа	207	214	204
Твердость по Виккерсу, ГПа	1,4	3,0	6,5
Усталостная прочность, МПа (10^8 циклов на воздухе)	241	275	-
Износ, мкм^2 (в сухом воздухе)	1330	-	7,9
Коэффициент трения	0,9	-	0,5

2.4.5. Перспективы применения наноструктурных материалов

Конструкционные машиностроительные наноматериалы общего назначения пока еще не получили широкого распространения. Применительно к порошковым консолидированным наноматериалам это связано главным образом, с трудностью сохранения наноструктуры при их спекании. Тем не менее, можно отметить ряд положительных моментов. Например, высокопрочные ($\sigma_B = 1,4$ ГПа) алюминиевые сплавы $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ были получены из распыленных аморфных порошков путем горячего (при $400^\circ C$) прессования при давлении 1,2 ГПа. Размер зерна составлял 30 – 100 нм, относительное удлинение около 1 %. Циркониевые сплавы с добавками Al, Ni, Ag, Cu, полученные контролируемой кристаллизацией из аморфного состояния, также продемонстрировали высокие механические свойства при испытании на растяжение и на сжатие с удовлетворительными пластическими характеристиками.

Наноматериалы могут рассматриваться как перспективные для изготовления низко- и высокотемпературных узлов трения, многофазные оксидные нанокompозиты рассматриваются как перспективные жаропрочные материалы для газотурбинной техники.

Условия эксплуатации изделий из наноматериалов в инструментальной промышленности, а также в других областях общего и специального машиностроения предполагают в большинстве случаев (за исключением ударных и знакопеременных нагрузок) схему сжимающих напряжений, т.е. снижение пластических характеристик здесь не так катастрофично. В общем случае повышение твердости влечет за собой увеличение износостойкости режущего инструмента и узлов трения в антифрикционных и фрикционных изделиях. Высокими эксплуатационными свойствами обладают материалы из нанокристаллов алмаза или нанокристаллический гексанит на основе нитрида бора, получаемый методом высоких давлений в сочетании с нагревом. Эти сплавы используются для чистовой обработки резанием или, например, для изготовления сверл в автоматических линиях автомобильной

промышленности, что обеспечивает сокращение простоев конвейеров при переналадках.

В связи с высокими показателями твердости и трещиностойкости нанокристаллические твердые сплавы считаются также перспективными для изготовления бурового инструмента, в частности, предназначенного для глубоководной морской нефтеразведки.

Наноструктурные карбидные, нитридные и боридные пленки уже давно используются во многих странах в промышленном масштабе в качестве износостойких покрытий на металлообрабатывающем инструменте, что повышает рабочий ресурс последнего в несколько раз. В качестве примера можно привести следующие данные: обрабатываемый материал – легированная сталь твердостью 38 HRC; скорость резания 385 м/мин; подача 0,2 мм за 1 оборот. Для этого материала рабочий ресурс резца без покрытия составлял 7 мин; резца, покрытого Ti(C, N) – 53 мин; резца, покрытого многослойной пленкой (Ti, Al, Y)N/VN – 141 мин.

В странах Западной Европы доля многослойных покрытий в общем количестве покрытий на инструменты составляет около 10 – 15 %.

Устройства для записи информации (головки, носители, диски и т.д.) – важная область применения магнитных наноматериалов. Легкость воспроизведения, устойчивость при хранении, высокая плотность записи, невысокая стоимость – вот лишь некоторые из предъявляемых требований к этим системам. Гигантский магниторезистивный эффект, проявляющийся в многослойных магнитно/немагнитных пленках типа Fe/Cr и Co/Cu, оказался очень полезным для эффективной записи информации. Этот эффект используется при регистрации очень слабых магнитных полей в считывающих головках дисководов магнитных дисков, что позволило значительно повысить плотность записи информации и увеличить скорость считывания. В последние десять лет плотность хранения информации ежегодно удваивается.

Ограничение на применение нанокристаллических ферромагнетиков для записи информации по мере миниатюризации накладывает переход в

суперпарамагнитное состояние, в этом случае тепловые колебания начинают оказывать размагничивающее влияние на вектор намагниченности малых кристаллитов. В качестве альтернативы могут выступать многослойные антиферромагнитные структуры с плотностью записи $5,4 \text{ Гбит/см}^2$, например, два слоя сплава $\text{Co} - \text{Pt} - \text{Cr} - \text{V}$, разделенные прослойкой рутения. Толщина промежуточного слоя Ru – три атомных слоя; размер кристаллитов в основных слоях $8,5 \text{ нм}$. В Японии предложено использовать дополнительный подслой $\text{Co} - \text{Ru} - \text{Co}$ и сообщается, что плотность записи с этом случае может быть повышена до 50 Гбит/см^2 .

2.5. Сканирующая туннельная микроскопия

Сканирующий туннельный микроскоп был предложен Г. Биннигом и Х. Рорером в 1981 г. (эта работа в 1986 г. была удостоена Нобелевской премии).

Принцип действия сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) довольно прост, но кардинально отличается от всех предшествующих методик, применявшихся в физике поверхности. Тонкое металлическое острие, смонтированное на электромеханическом приводе, который обеспечивает перемещения по X , Y , Z , служит зондом для исследования участков поверхности образца (рис. 2.13, *a*). Когда такое острие подводится к поверхности на расстояние $\leq 1 \text{ нм}$, то при приложении между острием и образцом небольшого напряжения смещения V (от $0,01$ до 10 В), через вакуумный промежуток δ_z , начинает протекать туннельный ток I порядка 10^{-9} А . Полагая, что электронные состояния (орбитали) локализованы на каждом атомном участке, при сканировании поверхности образца в направлении X и/или Y с одновременным измерением выходного сигнала в цепи можно получить картину поверхностной структуры на атомном уровне. Эта структура может быть отображена в двух режимах: измеряя туннельный ток и поддерживая расстояние δ_z от острия до поверхности образца или измеряя

изменения в положении острия (то есть расстояние до поверхности образца) при постоянном туннельном токе (второй режим используется чаще).

Все это делает СТМ уникальным микроскопом, который не содержит линз (а значит, изображение не искажается из-за аберраций). Энергия электронов, формирующая изображение, не превышает нескольких электронвольт (т. е. меньше энергии типичной химической связи), что обеспечивает возможность неразрушающего контроля объекта, тогда как в электронной микроскопии высокого разрешения она достигает нескольких килоэлектронвольт и даже мегаэлектронвольт, вызывая образование радиационных дефектов.

Вообще СТМ можно рассматривать как сочетание трех концепций: сканирования, туннелирования и локального зондирования. Само сканирование как средство отображения объекта широко применяется и в других типах микроскопов, например в растровом электронном микроскопе, а также в телевизионной технике.

Несмотря на кажущуюся простоту конструкции, разработка и изготовление СТМ до сих пор остается трудной задачей.

Все СТМ можно разделить на две основные группы: работающие на воздухе (или в другой среде) и в условиях сверхвысокого вакуума. Выделяют также низкотемпературные СТМ, работающие в условиях криогенных температур. В дальнейшем будем говорить только о сверхвысоковакуумных СТМ, работающих при комнатной температуре. Перечислим основные проблемы, стоящие перед разработчиками: 1) изоляция от акустических и механических вибраций; 2) создание быстродействующей малощумящей электроники, работающей в широком динамическом диапазоне; 3) обеспечение надежных сверхвысоковакуумных условий, допускающих различные манипуляции с образцом; 4) изготовление зондов в виде острия с атомногладкой поверхностью.

Проблему вибрации удалось решить, используя специальную подвеску в вакууме всего микроскопа на длинных пружинах и разместив сканирующий

узел на массивном виброизолирующем столике. Для подвода острия-зонда к образцу на расстояние, равное нескольким нанометрам, и сканирования вдоль поверхности использовался двигатель на основе пьезоэлектриков – материалов, которые изменяют свои размеры под действием управляющего напряжения (рис. 2.13,а).

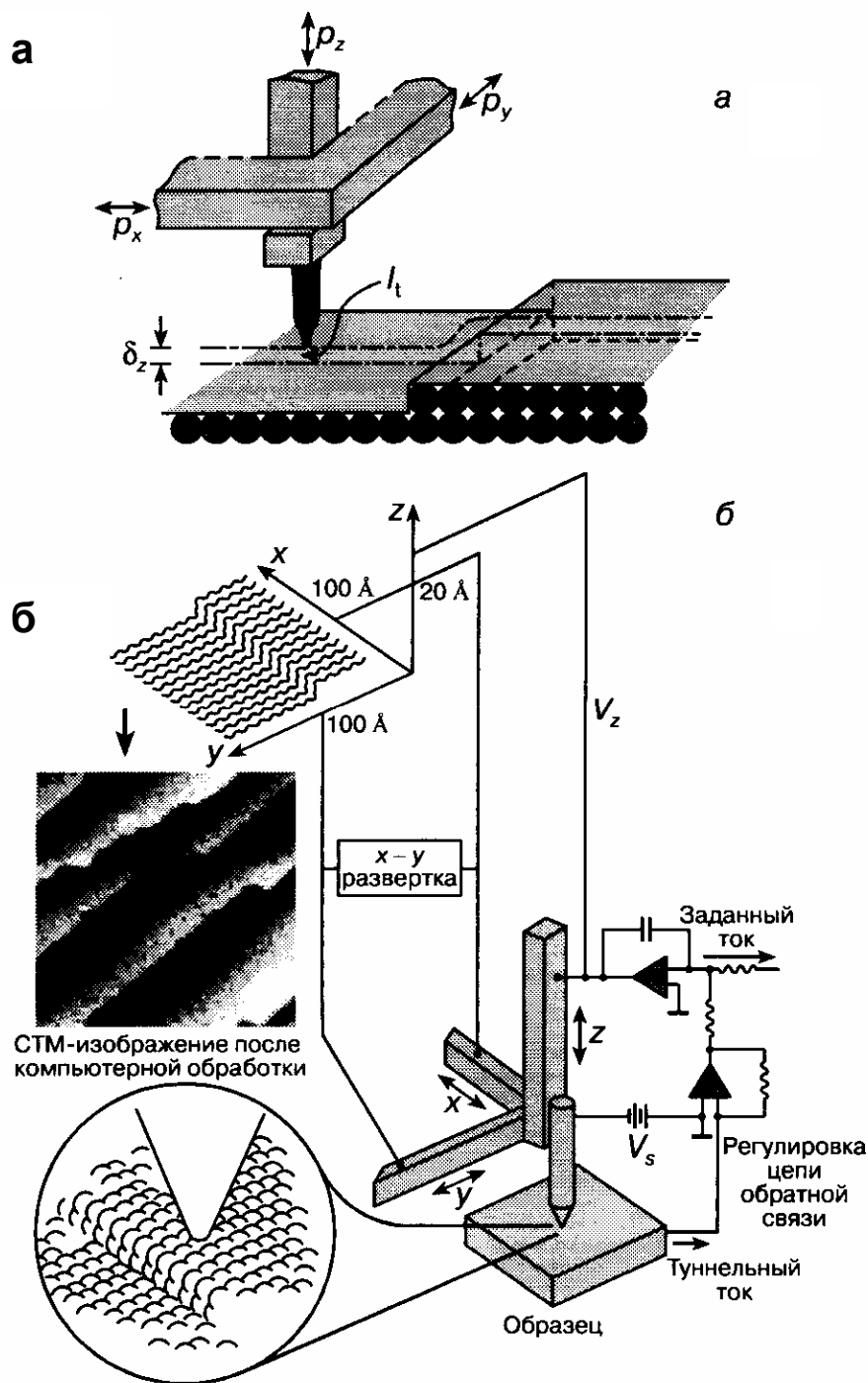


Рис. 2.13. Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ): а – принцип действия СТМ; p_x , p_y , p_z – пьезоэлементы; δ_z – туннельный вакуумный промежуток между острием-зондом и образцом; I – туннельный ток; б – схема, иллюстрирующая работу СТМ

Схема, демонстрирующая устройство СТМ и его работу, приведена на рис. 2.13,б. Туннельный ток, возникающий при приложении напряжения V , поддерживается постоянным за счет цепи обратной связи, которая управляет положением острия с помощью пьезоэлемента p_z . Запись осциллограммы напряжения V_z в цепи обратной связи при одновременном воздействии пилообразного напряжения развертки вдоль осей x и y образует туннельное изображение, являющееся своего рода репликой поверхности образца. На пьезоэлемент p_z подается напряжение с выхода усилителя обратной связи, которое определяет величину зазора между образцом и острием и тем самым величину туннельного тока. Сам туннельный ток должен быть все время пропорционален заданному току, что поддерживается благодаря управляемой компьютером цепи обратной связи.

Применение СТМ позволило изучать реальную структуру поверхности твердых тел. Очевидно, что расположение атомов в поверхностном слое, вообще говоря, не такое, как внутри кристалла. В объеме идеального кристалла все валентные связи насыщены, но в процессе образования поверхности, например при раскалывании кристалла, связи между атомами разрываются, а создававшие их электронные пары распадаются на независимые электроны, готовые образовать новые связи — их называют оборванными связями. Такая ситуация энергетически очень невыгодна, поэтому, стремясь к равновесию, поверхностные электроны будут образовывать дополнительные связи между атомами на самой поверхности с тем, чтобы число оборванных связей существенно сократилось. В частности, соседние атомы, образуя дополнительные связи между собой, объединяются в пары — димеры, вследствие чего атомы каждого димера сближаются друг с другом, удаляясь от соседних атомов. В результате на поверхности в одном атомном слое изменяется порядок кристаллической решетки и образуется новая сверхструктура (в физике поверхности принят термин «происходит реконструкция»).

Одной из наиболее важных проблем в физике поверхности более 30 лет была структура поверхности Si (111). Этот материал является основой современной электроники. До применения СТМ было установлено, что эта реконструкция характеризуется периодом, превышающим период объемной решетки в 7 раз, и элементарной ячейкой, содержащей 49 атомов, однако детальное расположение этих атомов в ячейке оставалось неопределенным, а многочисленные (свыше двух десятков) модели этой структуры зачастую противоречили друг другу.

На рис. 2.14 приведена модель Такаянаги поверхности Si (111), построенная на основе туннельного изображения в прямом (а не обратном) пространстве: показана ячейка, содержащая 12 выступов (так называемые адатомы, обозначенные крупными кружочками) и 9 димеров. Угловая ямка и 12 адатомов являются характерными особенностями ромбической элементарной ячейки поверхности Si.

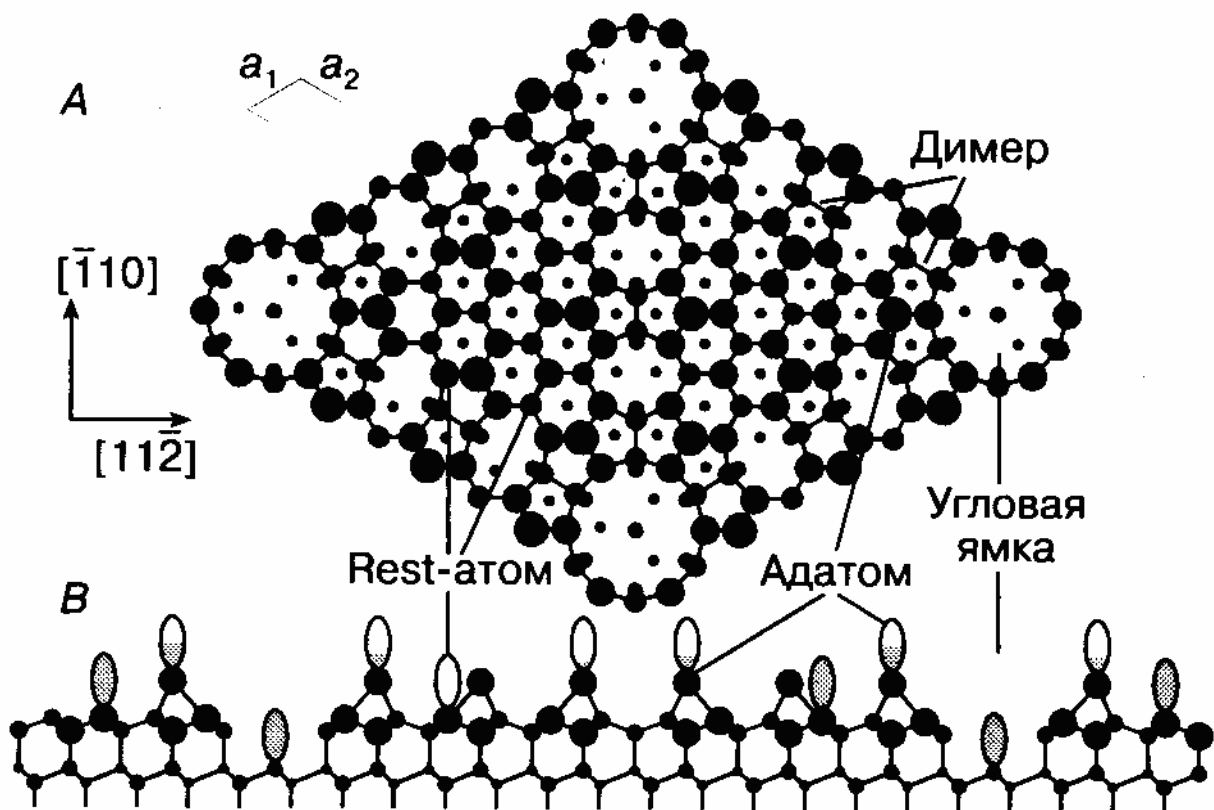


Рис. 2.14. Модель Такаянаги поверхности кремния Si (111):
А – вид сверху; В – вид сбоку

Впоследствии изображение поверхности Si (111) стало использоваться в качестве своего рода эталона для проверки работоспособности СТМ.

Заметим, что СТМ позволяет наблюдать не сами атомы, а распределение плотности электронов различной энергии в пространстве вокруг атомов и дает не саму топографию, а скорее изображение электронной структуры поверхности в окрестности уровня Ферми. Это обстоятельство, с одной стороны, существенно повышает информативность метода, с другой — затрудняет расшифровку истинных поверхностных атомных структур.

С помощью сканирующего туннельного микроскопа можно не только осуществлять собственно микроскопические исследования с подробной аттестацией поверхностной структуры. Зондом можно перемещать отдельные атомы по поверхности, т.е. проводить модификацию поверхности. Например, в 1990 г. в рекламных целях на грани (110) никелевого монокристалла сотрудниками фирмы IBM был выложен логотип фирмы из 35 атомов ксенона, что демонстрировало осуществимость сборки изделий на атомном уровне.

В настоящее время все острее встает проблема миниатюризации различных устройств. Например, в настоящее время уже имеются опытные образцы микродвигателей с размером ротора около 1 мм, развивающие 40 тыс. об/мин. Многочисленные исследования проводятся в области создания электромеханических систем размером менее 100 нм. Это могли бы быть суперминиатюрные сенсоры, электромоторы, датчики, вентили, клапаны, преобразователи, конденсаторы, резонаторы.

Существуют, по крайней мере, два подхода к конструированию наноустройств. Это, с одной стороны, создание сверхмалых копий известных макрообъектов и, с другой, разработка принципиально новых образцов, не имеющих традиционных аналогов. Более 40 лет назад в известном докладе, посвященном миниатюризации, Р. Фейнман обращал внимание на трудности, возникающие при попытках микрокопирования механических устройств. Эту проблему иллюстрирует следующий пример. Допустим, при общем размере

микроавтомобиля 1 мм чистота обработки поверхностей должна быть атомного уровня, потребуются детали, размер которых соответствует 10 атомам. Возникает также проблема смазки в нанозазорах, необходимость создания электропривода из нанопроводов и др., не говоря уже о проблемах сборки автомобиля как целого. Такого рода построения перестают быть областью чистой теории, поскольку в руках исследователя появились приборы, позволяющие осуществлять манипуляции в наноструктурных масштабах. Туннельные сканирующие микроскопы – это один из примеров реализации нанотехнологических операций макроустановками.

Библиографический список

1. Горелик С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: уч. пособие для вузов. Изд. 4-е доп. и перераб./С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. – М.: МИСИС, 2002. – 360 С.
2. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы: уч. пособие для студентов вузов/ Андриевский Р.А., Рагуля А.В. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 192 с.
3. Тушинский Л.И. Методы исследования материалов: структура, свойства и процессы нанесения неорганических покрытий: уч. пособие для вузов/ Л.И. Тушинский, А.В. Плохов, А.О.Токарев, В.И. Синдеев. – М.: Мир, 2004.– 384 с.
4. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии: уч. пособие для вузов/ В.Л. Миронов. – Н.Новгород: Институт физики наноструктур РАН, 2004. – 110 с.
5. Бахтизин Р.З. Сканирующая туннельная микроскопия – новый метод изучения поверхности твердых тел// Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, № 11. – С. 1-7.

Оглавление

Предисловие.....	4
Раздел I. Методы исследования в материаловедении	5
1.1. Статистическая обработка результатов наблюдений	5
1.1.1. Основные статистические характеристики	6
1.1.2. Графическое представление распределений случайных величин и взаимосвязи между ними	7
1.1.3. Доверительный интервал и доверительная вероятность ...	9
1.1.4. Регрессионный анализ.....	10
1.2. Металлография	11
1.2.1. Систематизация структуры с геометрической точки зрения	14
1.2.2. Основные методы количественной металлографии	16
1.2.3. Фрактальный анализ в материаловедении	23
1.3. Механические испытания материалов	28
1.3.1. Испытания на растяжение	28
1.3.2. Практическая работа. Расчет характеристик прочности и пластичности при испытаниях на растяжение	31
1.3.3. Динамические испытания на изгиб образцов с надрезом	35
1.3.4. Измерение твердости	40
1.3.5. Первичная рекристаллизация	41
1.3.6. Практическая работа. Определение температуры рекристаллизации иридия, рафинированного различными методами	42
1.4. Рентгеноструктурный анализ	45
1.4.1. Рентгеновский дифрактометр	48
1.4.2. Практическая работа. Применение метода Лауэ для ориентирования монокристаллов	53
1.4.3. Практическая работа. Определение коэффициента линейного расширения	58
1.4.4. Рентгеновская топография. Метод. Шульца	50
1.5. Электронная микроскопия	61
1.5.1. Растровая (сканирующая) электронная микроскопия	61
1.5.2. Практическая работа. Рентгеновский микроанализ состава образца	63
1.5.3. Просвечивающая электронная микроскопия	66
1.5.4. Практическая работа: Индексирование электронограммы	70
1.6. Анализ химического состава поверхности методом Оже- электронной спектроскопии	75
1.7. Термопары	80
1.8. Дифференциальный термический анализ (ДТА)	85

Раздел II. Перспективные материалы и технологии	90
2.1. Порошковая металлургия	91
2.2. Композиционные материалы	98
2.3. Субмикроструктурные материалы. Сверхпластичность	109
2.4. Нанотехнология	111
2.4.1. Методы получения наноструктурного состояния материалов	112
2.4.2. Технология пленок и покрытий	115
2.4.3. Магнитные характеристики наноструктурных материалов ...	119
2.4.4. Механические свойства наноструктурных материалов	121
2.4.5. Перспективы применения наноструктурных материалов	124
2.5. Сканирующая туннельная микроскопия	126
Литература	133
Оглавление	134

Учебное издание

Наталья Николаевна Степанова

Методы исследования материалов и процессов

Редактор *О.С. Смирнова*

Подписано в печать 28.09.06	Формат 60x84 1/16		
Бумага типографская	Плоская печать	Усл. печ. л. 7,73	
Уч.-изд. л. 6,7	Тираж 50	Заказ	Цена «С»

Редакционно-издательский отдел ГОУ ВПО УГТУ–УПИ

Ризография НИЧ ГОУ ВПО УГТУ–УПИ

620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19