

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
«Гомельский государственный технический
университет имени П. О. Сухого»

Кафедра «Материаловедение в машиностроении»

А. А. Бойко

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

ПРАКТИКУМ

**по выполнению лабораторных работ
для студентов специальности
1-36 07 02 «Производство изделий
на основе трехмерных технологий»
дневной формы обучения**

Электронный аналог печатного издания

Гомель 2024

УДК 620.22:66.065.5(075.8)

ББК 30.306.4я73

Б77

*Рекомендовано к изданию научно-методическим советом
механико-технологического факультета ГГТУ им. П. О. Сухого
(протокол № 11 от 25.06.2024 г.)*

Рецензент: доц. кафедры радиофизики и электроники ГГУ им. Ф. Скорины
канд. физ.-мат. наук, доц. *А. В. Семченко*

Бойко, А. А.

Б77

Методы исследований материалов и изделий : практикум по выполнению лаборатор. работ для студентов специальности 1-36 07 02 «Производство изделий на основе трехмерных технологий» днев. формы обучения / А. А. Бойко. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2024. – 59 с. – Систем. требования: PC не ниже Intel Celeron 300 МГц ; 32 Mb RAM ; свободное место на HDD 16 Mb ; Windows 98 и выше ; Adobe Acrobat Reader. – Режим доступа: <https://elib.gstu.by>. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-985-535-552-7.

Изложена практическая часть дисциплины «Методы исследований материалов и изделий»: методы определения элементарного и фазового состава; методы расчета параметров различных кристаллических и поликристаллических систем. Рассмотрены способы направленного регулирования структуры и свойств материалов и методика выбора материалов для конкретных деталей и условий их эксплуатации.

Для студентов специальности 1-36 07 02 «Производство изделий на основе трехмерных технологий» дневной формы обучения.

УДК 620.22:66.065.5(075.8)

ББК 30.306.4я73

ISBN 978-985-535-552-7

© Бойко А. А., 2024

© Учреждение образования «Гомельский
государственный технический университет
имени П. О. Сухого», 2024

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ «ЖЕЛЕЗО – УГЛЕРОД»

Цель работы – проведение металлографического анализа фаз для конкретной марки углеродистой стали или чугуна.

Приборы и материалы: микроскоп ММУ-3, шлифовально-полировальный станок, травитель, металлические образцы для получения шлифов

В зависимости от назначения у металлов и сплавов требуются те или иные свойства. Одни изделия должны быть сделаны из особо прочного материала, другие работают при очень высоких температурах и требуют жароупорных свойств, третьи должны противостоять коррозии и разъеданию их кислотами и т. д. В зависимости от требований к изделиям приходится применять специальные сплавы, так как свойства материала определяются структурой, а структура, в свою очередь, – его составом. Во время приготовления сплава, его обработки и применения необходимо знать, как формируется его внутреннее строение, из каких составляющих и какова окончательная структура сплава. Методы, позволяющие решить эти задачи, можно разделить на прямые и косвенные.

Прямые методы позволяют непосредственно видеть строение, определить состав, зарегистрировать состояние сплава. К этим методам можно отнести:

- *химический анализ*, который определяет состав сплава;
- *металлографический анализ*, который позволяет непосредственно наблюдать структуру сплава после затвердевания и охлаждения, когда все процессы образования структуры и возможные превращения уже закончены. Различают три вида металлографического исследования:

- 1) исследования кристаллического строения в изломах;
- 2) макроскопическое исследование;
- 3) микроскопическое исследование.

Косвенные методы позволяют по изменению какого-либо свойства сплава сделать заключение о вероятном изменении его состояния, состава, структуры. Свойства обычно подразделяют на физические, механические и технологические.

Металлографический анализ

Задачей металлографии является, с одной стороны, установление взаимосвязи между качественными и количественными характеристиками структуры, а с другой – физическими, механическими, технологическими и эксплуатационными свойствами металлических материалов. Состав сплава, условия выплавки и кристаллизации, процессы обработки давлением и термообработки, а также рабочая нагрузка изменяют свойства материала. Эти изменения отражаются прежде всего на структуре и, следовательно, могут наблюдаться с помощью микроскопа, т. е. металлографически и, соответственно, могут быть оценены количественно. Количественная металлография называется также *структурным анализом*.

Объектом металлографии является металлографическая структура – это структура твердого тела, доступная для наблюдения невооруженным глазом или с помощью микроскопа. Металлографическая структура характеризуется типом, формой, размерами, плотностью и распределением находящихся в термодинамическом равновесии дефектов кристаллической решетки и поверхностей раздела фаз. В структуре существуют металлические, интерметаллические и неметаллические фазы. Описание структуры, т. е. количества, формы, размеров и распределение структурных элементов, предполагает использование диаграмм структура – свойство. Обычно описание начинается с определения величины зерна для однофазных материалов, а в случае двухфазных – с относительной доли фаз в структуре, их морфологии и дисперсности.

Исследование микроструктуры

При микроскопическом исследовании из детали вырезают шлиф и проводят наблюдение структуры металла при значительных увеличениях – от 30 до нескольких тысяч раз.

При микроисследовании можно:

- 1) установить величину и форму кристаллов, составляющих сплав;
- 2) фиксировать структуры, характерные для некоторых видов обработки сплавов;
- 3) определить химический состав некоторых структурных составляющих по их форме и характерному действию специальных реактивов;

4) обнаружить микропоры, которые нарушают целостность материала, трещины, раковины, плены, пузыри, неметаллические включения;

5) наблюдать изменение строения при внешнем воздействии на сплав (например, термическом или механическом).

В практике металловедения микроскопический метод – это основной метод, так как он позволяет подробно изучить структуру, которая определяет свойства материала. По микроструктуре углеродистой стали можно говорить о содержании углерода, что заменяет более дорогой и длительный метод химического анализа. Микроисследование позволяет безошибочно различить термически обработанный материал и даже оценить качество такой обработки.

Важнейшими инструментами металлографа являются микроскопы – оптические, электронные, ионные, которые позволяют получать достаточную информацию о структуре металлических материалов.

Условия получения изображения в оптической микроскопии

Металлы непрозрачны для видимого света. В связи с этим изображение поверхности твердого металлического тела можно получить лишь в отраженном свете. Металлографическая структура исследуется в плоскости сечения образца. От микроскопического изображения требуется соответствующее действительности сильно увеличенное воспроизведение мелких и мельчайших деталей объекта. К оптической системе микроскопа относятся: осветительное устройство, объектив и окуляр. Дополнительно могут быть предусмотрены и другие оптические подсистемы с различными функциями.

В оптическом микроскопе формирование изображения объекта осуществляется в два этапа с помощью систем линз объектива и окуляра. Ход световых лучей в микроскопе схематически показан на рис. 1.1.

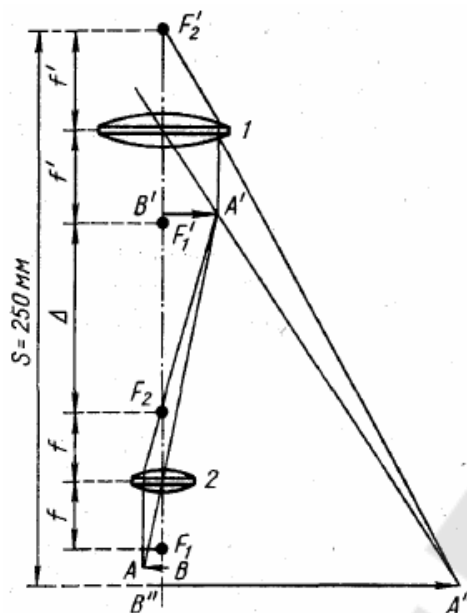


Рис. 1.1. Ход оптических лучей в микроскопе:
1 – окуляр; 2 – объектив

Идущие от объекта AB , который должен быть расположен вне фокусного расстояния F_1 и F_2 , центральные и параллельные оптической оси лучи образуют перевернутое действительное и увеличенное промежуточное изображение $A'B'$.

С помощью окуляра с фокусами F_1 и F_2 изображение $A'B'$ преобразуется в изображение $A''B''$ – перевернутое, мнимое и дополнительно увеличенное по отношению к первому. Путем перемещения окуляр устанавливается таким образом, чтобы изображение $A''B''$ находилось в пределах фокусного расстояния $S = 250$ мм, и его можно было наблюдать визуально или получить на матовом стекле или фотопластинке.

Полное увеличение микроскопа $V_{\text{микр}}$ равно произведению увеличения объектива $V_{\text{об}}$ на увеличение окуляра $V_{\text{ок}}$. Увеличения объектива и окуляра определяются соответственно как

$$V_{\text{об}} = \frac{\Delta}{f}$$

и

$$V_{\text{ок}} = \frac{S}{f'},$$

где f и f' – показанные на рис. 1.1 фокусные расстояния объектива и окуляра; Δ – расстояние между противоположащими фокусами объек-

тива и окуляра, которое также называется оптической длиной тубуса микроскопа.

Величина увеличения зависит от наблюдателя и расстояния до наблюдаемого объекта. Масштаб изображения (отношение величины изображения $A''B''$ к величине объекта AB), напротив, является величиной, не зависящей от наблюдателя. Границы применения микроскопа определяются физической природой света и особенностями оптических линз. Определяющей при этом является разрешающая способность объектива, которая, согласно уравнению

$$d = \frac{\lambda}{n} \sin \alpha,$$

соответствует расстоянию между двумя соседними точками, на котором их еще можно воспринимать как отдельные.

Разрешающую способность можно изменять путем изменений длины волны света λ , показателя преломления n среды, заполняющей пространство между объективом и объектом, и апертурного угла α объектива.

В зависимости от того, падает ли свет на поверхность шлифа отвесно или под некоторым углом к ней, различают светло- и темнопольное освещение.

Светлопольное освещение можно осуществить с помощью плоских призматических или зеркальных осветителей. На рис. 1.2, *а* показано светлопольное освещение, для получения которого наклоненный под углом 45° к оптической оси плоский осветитель устанавливается между объективом и объектом. Такое расположение осветителя возможно лишь в том случае, когда свободное рабочее расстояние у микрообъектива достаточно велико. В противном случае осветитель устанавливается позади объектива в тубусе микроскопа (рис. 1.2, *б*). На рис. 1.2, *в* показано светлопольное освещение с помощью призмы.

При темнопольном освещении, которое получается в отраженном свете лишь при косом световом пучке, можно лучше различать неметаллические включения, шероховатости и царапины, а также естественную окраску структурных составляющих.

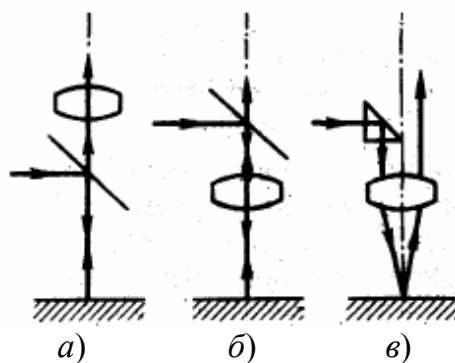


Рис. 1.2. Различные способы светлпольного освещения

Существует предел увеличения микроскопа – длина волны видимого света не позволяет увидеть предмет, меньший $0,00016$ мм. Таким образом, в кристалле, возможном для наблюдения, будут находиться тысячи слоев атомов, составляющих кристаллическую решетку, различить которую с помощью микроскопа невозможно.

Увеличение в современных металлографических микроскопах достигает нескольких тысяч. Допустим, мы выбрали увеличение в 1000 раз, тогда в поле зрения поместится площадка шлифа в 2000 квадратных микрон, что составляет всего лишь $0,002\%$ от площади шлифа в 1 см^2 . Придется изучить громадное количество таких площадок, чтобы составить представление о средней структуре материала. В противном случае хорошая или плохая структура нескольких полей зрения будет ошибочно приписана всему материалу. Поэтому металлографическое исследование необходимо начинать с малых увеличений для установления микрооднородности структуры, и лишь потом переходить на большие увеличения, если это требуется.

Подготовка образцов

Подготовка образца для металлографического исследования структуры имеет большое значение [1]. Образец, приготовленный неправильно, не может дать истинного представления о структуре материала.

Размеры образца, вырезанного из готового изделия, составляют несколько кубических сантиметров (см^3). Одну грань образца подготавливаем к микроисследованию путем выравнивания на шлифовальном круге, затем шлифовка на специальной абразивной бумаге в несколько этапов с переходом от бумаги с крупным абразивным зерном к бумаге с более мелким зерном. При переходе от одного номера аб-

разива к другому образец следует поворачивать на 90°. Окончательная операция – полировка для уничтожения следов механической обработки. Полировка может быть осуществлена механическим, химическим, электролитическим и химико-механическим способами. Наиболее распространена механическая полировка с использованием паст, эмульсий, суспензий на полировальной подложке из хлопчатобумажной, шерстяной или шелковой ткани. В качестве полировальных материалов используются мельчайшие порошки Cr_2O_3 , Al_2O_3 и алмазные пасты различной степени дисперсности. Отполированная грань является металлическим зеркалом, на котором не должно быть никаких рисок и царапин. Микроскопическое исследование подготовленного нетравленного шлифа позволяет обнаружить неметаллические включения в материале.

Если структура сплава примерно однородна по твердости, то приготовленный шлиф имеет ровную поверхность. В случае исследования сплава, в структуре которого присутствуют структурные составляющие, различающиеся по твердости, можно наблюдать рельеф, который лучше виден в косом освещении (рис. 1.3).



Рис. 1.3. Рельеф на нетравленном микрошлифе

Выявление структуры

Чтобы наблюдать микроструктуру сплава, необходимо снять с поверхности шлифа пленку, которая образовалась при шлифовке и полировке. Для этого применяют различные реактивы, назначение которых:

- растворить поверхностную пленку;
- частично растворить составляющие структуры;
- окрасить с различной интенсивностью отдельные фазы;
- выделить границы зерен.

Каждый обнаженный и несколько растворенный кристалл проявит микроанизотропию свойств, в том числе и оптических. Свет, па-

дающий на поверхность шлифа в одном направлении, отразится от каждого кристалла сообразно его ориентировке.

Проявить кристаллическое строение однородного материала возможно, не проводя глубокого травления и не вызывая появления фигур травления, окрашивания кристаллов. Природа вещества на границах кристаллов и в теле кристалла различна, поэтому реактив при травлении действует с различной силой на границы зерен и на тело зерна, иногда границы оказываются более темными (железо, медь), иногда – более светлыми (олово). В том и другом случае можно видеть отдельные кристаллы и их границы. Проявление границ между зернами дает обычную картину микроструктуры чистых металлов (рис. 1.4, 1.5).



Рис. 1.4. Шлиф чистого железа

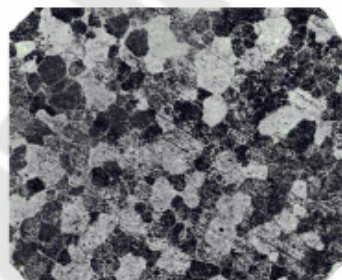


Рис. 1.5. Микроструктура чистого олова

Сплавы с разнородными структурными составляющими при травлении проявляют себя несколько другим образом. Поскольку химические вещества различным образом растворяются в реактивах, то возможно появление рельефа и дополнительное окрашивание структурных составляющих (рис. 1.6, 1.7).



Рис. 1.6. Микроструктура стали содержащей 0,7 % С.
Сетка феррита и перлит. x250



Рис. 1.7. Микроструктура сплава свинец – 10 % сурьмы. x100

Структуры сплавов, особенно специальных, иногда довольно сложны, но методом металлографии можно определить структуру и возможные свойства сплава. Иногда необходимо применять особые реактивы для характерного окрашивания отдельных структурных составляющих сплава.

Несмотря на то что при изучении металлов и металлических сплавов нельзя обойтись без определения физических и механических свойств, металлография – это эффективнейший метод исследования. Изучение структуры и различных свойств металлов и сплавов позволяет получить наиболее полные сведения о самых различных материалах и протекающих в них превращениях. Металлографическое исследование позволяет выявить ту или иную фазу или смесь фаз, изучать их количество, строение, форму. Выявление отдельных фаз и границ зерен возможно благодаря травлению. Травитель выбирают экспериментально в соответствии с определенными требованиями. Каждая фаза характеризуется своей способностью отражать свет, что проявляется в изменении ее цвета после травления. Кроме того, должна наблюдаться разница в травлении зерен или кристаллов различной ориентировки, которая обнаруживается на плоском сечении шлифа. Таким образом, первоначально плоская поверхность с однородной отражательной способностью после травления представляет собой совокупность отдельных плоских участков, а граничные поверхности между ними – резкие глубокие, но узкие канавки. Поверхность этих участков обладает определенной шероховатостью.

Металлографический анализ позволяет наблюдать структуры, образующиеся: при холодной деформации; горячей деформации; кристаллизации; разрушении; превращениях в твердом состоянии в зависимости от температуры и времени выдержки.

Однако очень часто необходимо провести количественную оценку структуры сплава. Например, количество дельта-феррита в нержавеющих сталях существенно влияет на их способность подвергаться горячей деформации давлением. Прочность серого чугуна зависит от среднего размера хлопьев графита. Для количественной оценки структуры пригодны измерения физических свойств, что требует многочисленных экспериментальных данных. Выход из такого положения дает количественный металлографический анализ.

Количественная металлография

Микроскопическое исследование структуры выполняют для определения числа фаз и характера их распределения. На основе этих данных делают выводы относительно природы и полноты протекания предшествующих процессов кристаллизации, того или иного превращения в твердом состоянии, диффузии или деформации. Эти выводы носят качественный характер. В большинстве случаев необходимы количественные оценки некоторых деталей в структуре металлических материалов. Например, размер зерна играет важную роль в способности воспринимать закалку, в вопросах пластичности, при аллотропических превращениях. Прочность серого чугуна зависит от среднего размера выделений графита. Это лишь немногие примеры, в которых количественные параметры металлографического исследования играют важную роль на практике при контроле качества металла и его производства.

Количественная металлография основана на большом числе измерений нескольких видов на характерных плоских сечениях. Методы математической статистики позволяют устанавливать и изучать степень реальных изменений в структуре, оценивать средние значения некоторых параметров структуры и точность полученных данных. Во всех количественных измерениях следует всегда иметь в виду, что плоское сечение или сечения дают возможность судить о всей структуре в целом. Этот вывод следует сделать на основании качественного микроскопического анализа структуры.

Количественная металлография позволяет определить: объемную долю фаз; размер зерен и частиц; среднее расстояние между частицами; функцию распределения размеров и другие параметры структуры.

Все измерения основаны на использовании планиметрического, линейного и точечного методов. При планиметрическом методе измеряют площадь структурной составляющей на шлифе. Линейный анализ заключается в оценке доли, занимаемой структурным элементом на единице длины произвольной линии. Точечный анализ заключается в наложении линейной сетки на структуру или ее микрофотографию.

Изучение структуры сплавов системы «железо – углерод»

Основой для исследования структуры различных марок сталей является знание метастабильной диаграммы «железо – углерод» (рис. 1.8), по которой с помощью правила рычага можно определить

количество и состав структурных составляющих, т. е. фазовый состав указанной марки стали.

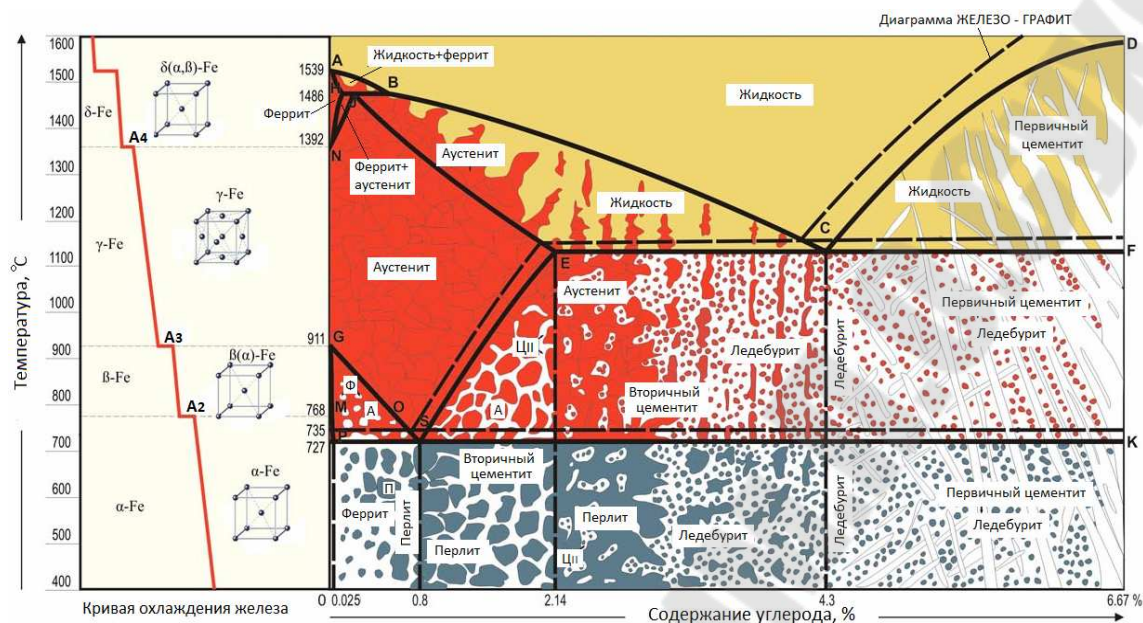


Рис. 1.8. Диаграмма состояния «железо – углерод»

Цель работы – проведение металлографического анализа фаз для конкретной марки углеродистой стали или чугуна.

Проведение эксперимента включает:

- подготовку металлографического шлифа;
- травление шлифа;
- проведение качественного анализа микроструктуры;
- выполнение количественного металлографического анализа микроструктуры;
- сравнение полученных экспериментально результатов с данными диаграммы состояния.

Отчет по лабораторной работе должен содержать:

1. Описание влияния содержания в сплаве углерода на фазовые и структурные превращения в железоуглеродистых сплавах.
2. Формулу для определения количества фазы в сплаве.
3. Результаты металлографических исследований. Качественный анализ (приводятся рисунки типичной структуры сталей и чугунов, определяются фазовые составляющие).
4. Количественную оценку содержания фаз в сплаве (заполнить таблицу).

Номер образца	Содержание в образце углерода, мас. %	Фаза	Расчетное количество фазы в сплаве, об. %	Экспериментальное количество фазы в сплаве, об. %

5. Выводы.

Контрольные вопросы

1. Что такое фаза?
2. Что такое диаграмма состояния?
3. Как определить количество и состав фаз по диаграмме состояния?
4. Перечислите основные фазы и превращения в системе «железо – углерод».
5. Опишите процесс приготовления металлографического шлифа.
6. Для чего предназначено травление шлифа?
7. Чем отличаются методы качественной и количественной металлографии?
8. Расскажите о методиках определения количества фаз в сталях и сплавах.
9. Какие расчетные формулы применяют в методиках количественной металлографии?

Лабораторная работа № 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОТВЕРДОСТИ НА МИКРОТВЕРДОМЕРЕ ПМТ-3

Цель работы – ознакомиться с устройством микротвердомера ПМТ-3М и методикой определения микротвердости.

Приборы и материалы: 1) микротвердомер ПМТ-3М; 2) образцы из стали для измерения микротвердости.

Оптическая схема

Микротвердомер ПМТ-3 представляет собой прибор, предназначенный для измерения микротвердости металлов, сплавов, стекла, абразивов, керамики и минералов вдавливанием алмазных наконечников.

Принцип действия микротвердомера основан на вдавливании алмазного наконечника (пирамиды) в исследуемый материал под определенной нагрузкой и измерении линейной величины диагонали полученного отпечатка. Число микротвердости определяется делением нормальной нагрузки, приложенной к алмазному наконечнику, на условную площадь боковой поверхности полученного отпечатка:

$$HV = \frac{F}{S}.$$

Оптическая схема микроскопа показана на рис. 2.1.

Осветительное устройство позволяет рассматривать исследуемый предмет как в светлом, так и в темном поле.

При исследовании предметов в светлом поле луч от источника света через конденсор 2, светофильтр 3, коллективную линзу 4 и ирисовую диафрагму 5 падает на отражательную пластинку 6. Далее луч проходит в объектив 7, попадает на исследуемый предмет 8, отражается от него, снова попадает в объектив 7 и, пройдя отражательную пластинку 6, ахроматическую линзу 9 и призму 10, образует изображение предмета в фокальной плоскости окулярного микрометра.

Освещенность предмета при наблюдении в светлом поле регулируется изменением диаметра диафрагмы 5.

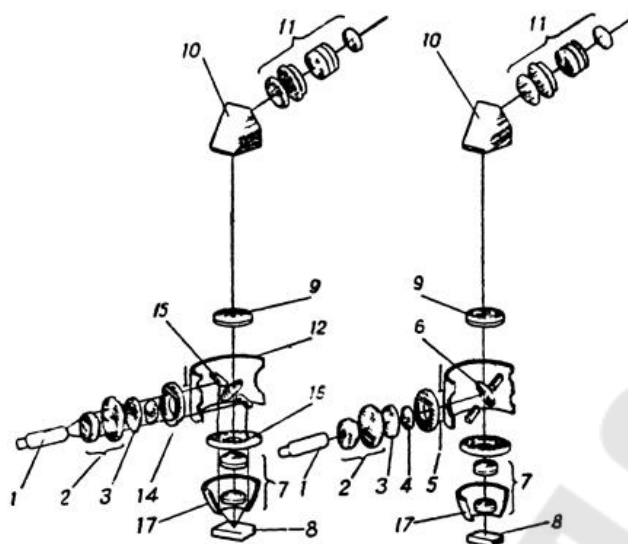


Рис. 2.1. Оптическая схема микроскопа

Призма 10 отклоняет луч на 45° , что создает удобство при работе на приборе.

Переход к работе в темном поле осуществляется поворотом держателя 12 отражательной пластинки и зеркала при помощи рукоятки 13. При работе в темном поле луч проходит светофильтр 3, кольцевую диафрагму 11 и попадает на отражательное зеркало 15. Далее, пройдя кольцевую диафрагму 16, луч отражается от параболического зеркала 17, попадает на исследуемый предмет 8, отражается от него и проходит тот же путь, что и при наблюдении и светом поле.

Конструкция микротвердомера ПМТ-3М

Основными частями микротвердомера являются штатив с предметным столиком и головка с механизмом нагружения.

Штатив состоит из основания 1 (рис. 2.2, а) и колонки 19, имеющей снаружи ленточную резьбу для перемещения в вертикальном направлении кронштейна 20 с тубусом при помощи гайки 21. Кронштейн закрепляется на колонке при помощи разрезной втулки винтом 22, который при работе должен быть зажат.

В кронштейне размещены механизмы грубого и микрометрического движения тубуса микротвердомера. Вращая барашки 23 грубого движения и барашек 24 микрометрического движения, можно перемещать тубус вверх и вниз.

Ход механизма грубого движения можно регулировать. Если один барашек грубого движения немного развернуть относительно

другого, ход движения тубуса будет тяжелее или легче в зависимости от того, в какую сторону развернуты барашки. Кроме того, механизм грубого движения можно застопорить при помощи рукоятки 25. На барашке 24 с обратной стороны прибора имеется шкала, одно деление которой соответствует 0,002 мм подъема, при опускании тубуса.

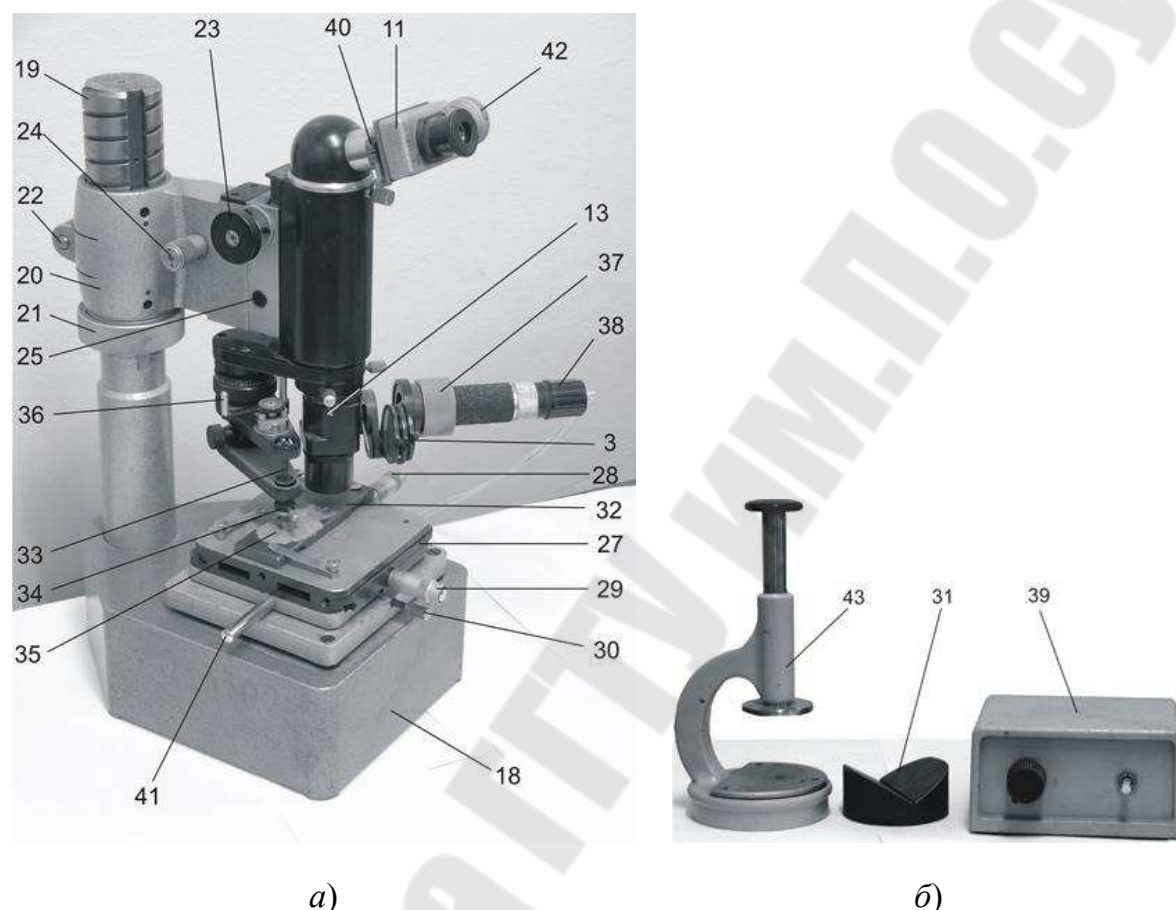


Рис. 2.2. Микротвердомер ПМТ-3:

а – общий вид; б – комплект вспомогательного оборудования

Предметный столик 27 укреплен на основании штатива тремя винтами. Верхняя часть столика, на которую устанавливается предмет, может перемещаться в двух взаимноперпендикулярных направлениях с помощью винтов 28 и 29. Отпустив стопорный винт 30, можно за рукоятку поворачивать столик от упора до упора.

Призма 31 (рис. 2.2, б) применяется при исследовании поверхностей цилиндрических предметов. На пластинку 32 с помощью пластилина 35 можно поместить предмет любой конфигурации.

Механизм нагружения состоит из штока 33, укрепленного на двух пружинах, расположенных внутри корпуса механизма. В держа-

тель 34 (см. рис. 2.2, а) вставляется алмазный наконечник, а на утолщенную часть штока кладется гиря из разновеса. Для получения отпечатка шток опускают плавным вращением рукоятки 36 арретира против часовой стрелки. Осветитель 37 укреплен на тубусе микроскопа и служит для освещения исследуемого предмета. При повороте рукоятки 13 от упора – до упора осветитель позволяет рассматривать предмет как в светлом, так и в темном поле. Равномерное освещение достигается перемещением и разворотом патрона с лампой 38. При установке патрона с лампой необходимо соблюдать осторожность, так как сдвиг осветителя вызовет нарушение юстировки прибора. Светофильтры 3 осветителя предназначены для повышения контрастности исследуемого предмета. Лампа осветителя питается от сети через блок питания 39 (рис. 2.2, б). Винтовой окулярный микрометр 11 закрепляется на трубке насадки винтом 40.

Работа на приборе

1. Закрепите при помощи прессика 43 (рис. 2.2, б) испытуемый предмет пластилином на пластинке 32 (рис. 2.2, а) так, чтобы его исследуемая поверхность расположилась параллельно рабочей плоскости столика, на которой устанавливается пластинка с испытуемым предметом. Поверхность испытуемого предмета должна быть плоской, чистой, с шероховатостью не грубее 9-го класса разряда «а», т. е. среднее арифметическое отклонение профиля – (Ra) – не должно быть более 0,32 мкм.

При измерении микротвердости изделий с криволинейной поверхностью, когда размер отпечатка в один-два раза меньше радиуса кривизны испытуемого изделия, числа микротвердости имеют относительное значение. При подготовке поверхности испытуемого изделия необходимо принять меры, исключая возможность изменения твердости испытуемой поверхности вследствие нагрева или наклепа в результате механической обработки. На рабочей поверхности алмазного наконечника и поверхности испытуемого изделия не должно быть смазки.

2. Поместите на утолщенную часть штока груз.

3. При положении столика, показанном на рис. 2.2, а, выберите место на предмете для нанесения отпечатка. Расстояние от центра отпечатка до края предмета или между центрами соседних отпечатков должно быть не менее трех длин диагоналей отпечатка, минимальная

толщина предмета или слоя должна превышать глубину отпечатка не менее чем в 10 раз. При исследовании отдельных структурных составляющих металлических сплавов действуют те же правила. Границей предмета служит граница исследуемого зерна.

4. За рукоятку 41 плавно поверните предметный столик против часовой стрелки до упора, не допуская толчков при подведении к упору. Закрепите столик в этом положении винтом 30.

5. Медленным поворотом рукоятки 36 против часовой стрелки опустите шток так, чтобы алмаз коснулся поверхности исследуемого предмета. Рукоятку поворачивать приблизительно на 180° в течение 10–15 секунд. После выдержки в течение 5 секунд под нагрузкой поверните рукоятку в исходное положение.

6. Отожмите винт 30, поверните предметный столик в прежнее положение до упора. Чтобы избежать удара об упор и смещения предмета относительно установленного положения, столик нужно поворачивать очень осторожно.

7. Измерьте диагональ отпечатка при помощи окулярного микрометра. Винтами 28 и 29 столика и вращением барабанчика окулярного микрометра 42 подведите центр перекрестия к одному краю диагонали отпечатка (рис. 2.3, а) и произведите отсчет по шкалам окулярного микрометра.

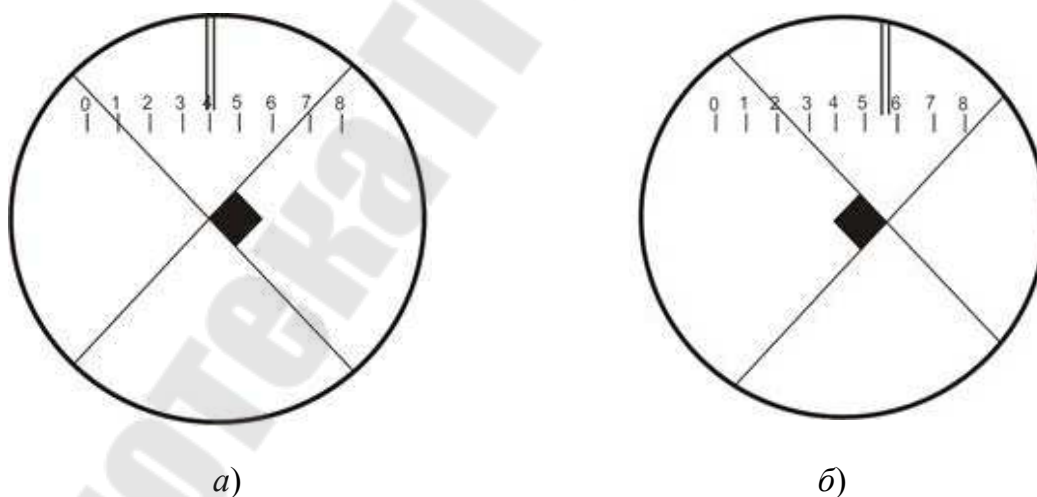


Рис. 2.3. Схема измерения отпечатка

Затем вращением барабанчика окулярного микрометра в ту же сторону (перемещением центра перекрестия по диагонали отпечатка) совместите центр перекрестия со вторым краем диагонали (рис. 2.3, б) и снова производите отсчет по шкалам окулярного микрометра.

Разность отсчетов, умноженная на действительное значение цены деления барабанчика, даст истинную величину диагонали отпечатка. Число микротвердости можно подсчитать по формуле

$$HV = \frac{1,854P}{d^2},$$

где P – нормальная нагрузка, приложенная к алмазному наконечнику, Н, кгс; d – среднее арифметическое длин обеих диагоналей квадратного отпечатка, мм.

Отчет по лабораторной работе должен содержать:

1. Задачи и порядок выполнения работы.
2. Краткую характеристику условий испытания для определения микротвердости. Формулу для расчета микротвердости.
3. Результаты определения микротвердости, приведенные в форме таблицы.

№ п/п	Материал образца	Наг- рузка, г	Пер- вый от- счет	Вто- рой от- счет	Раз- ность пер- вого и вто- рого от- счета	Длина диаго- нали отпе- чатка	Число микро- твер- дости, HV	Сред- нее число мик- ро- твер- дости, HV
1								
2								

Контрольные вопросы

1. Объясните, на чем основан метод определения микротвердости и в чем отличие метода определения микротвердости от других методов определения твердости.
2. Опишите условия испытания на микротвердость (характеристика инденторов, нагрузки, подготовка поверхности).
3. Объясните, как проводится центрирование прибора ПМТ-3.
4. Дайте обозначение единицы измерения микротвердости.
5. Определите область применения метода измерения микротвердости.
6. Объясните, в чем состоит отличие метода восстановленного отпечатка от метода невосстановленного отпечатка.

Лабораторная работа № 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕГО РАЗМЕРА ЗЕРНА

Цель работы – освоить методы определения среднего размера зерна поликристаллических структур.

Размер зерна

Большинство технических материалов являются поликристаллическими. Они состоят из отдельных зерен-микрокристаллов, ориентация которых отличается от ориентации соседей. Микрозерна имеют различный размер и форму подобно песчинкам на морском побережье. Мы можем определить размер зерна как среднее расстояние между двумя случайно ориентированными параллельными плоскостями, касающимися поверхности зерна (рис. 3.1). Можно также сосчитать число зерен N_v в единице объема образца, а затем определить средний размер зерен как $D_v = N_v^{-1/3}$. Это определение не зависит от степени однородности и анизотропии материала. Однако обычно размер зерен рассчитывают путем сечения образца некоторой плоскостью, после чего поверхность полируют, считают количество зерен, определяют их число на единицу площади сечения и вычисляют средний размер зерна как $D_A = N_A^{-1/2}$. Наконец, можно провести ряд линий на «случайной» полированной поверхности и вычислить количество пересечений линий с границами зерен. Если линии на поверхности и сечение проведены действительно случайно, то количество пересечений на единицу длины линии N_L позволяет определить размер зерен D_L при помощи формулы $D_L = L/N_L$. Этот способ определения размера зерен используется наиболее часто. С размерами, определенными другими способами, он связан некоторым коэффициентом пропорциональности. В промышленности при контроле качества используют еще один способ определения размера зерен. В этом случае микроструктуру образца сравнивают с набором стандартных микроструктур (диаграммами размеров зерна ASTM), и на основе наилучшего, по мнению наблюдателя, соответствия с одной из диаграмм определяют размер зерна D_{ASTM} .

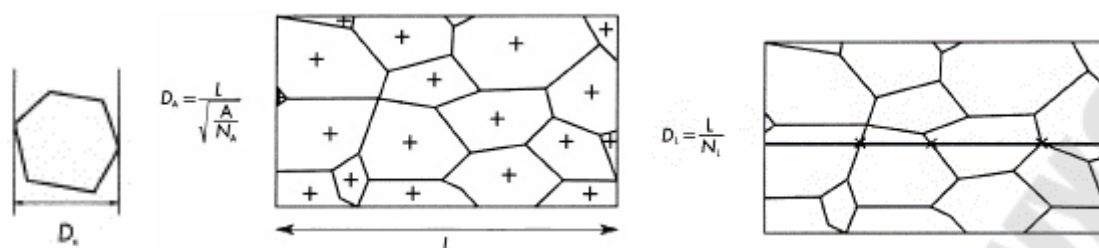


Рис. 3.1. Схема зерна и структуры исследуемого образца

Размер зерна можно определить несколькими способами. Например, путем определения среднего диаметра, среднего диаметра на плоскости сечения или исходя из среднего количества пересечений случайно проведенной линии с границами зерен.

Что происходит, если зерна имеют различные размеры? Плоскость сечения проходит на различном расстоянии от их центров масс, и даже при равном объеме зерен их площадь зависит от того, насколько далеко прошла плоскость от центра зерна. Это распределение по площади сечений связано с «истинным» распределением размера зерна, и определить распределение зерен по размерам не слишком просто (но вполне возможно). Однако если зерна удлинены (это может произойти вследствие зависимости энергии границы зерен от их ориентации), и удлинённые зерна частично ориентированы (как при пластическом деформировании металла), то придется серьезно задуматься о значимости размера зерен, определенного на основании выбранного сечения.

1. **Анализ по площадям.** Метод анализа по площадям позволяет определить объемную долю отдельных фаз в структуре сплава и распределение микрочастиц различных фаз по размерам. Если материал состоит из двух фаз (рис. 3.2) то объемная доля V_β фазы β определяется через сумму отдельных сечений $A_{\beta i}$ в пределах общей площади A :

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

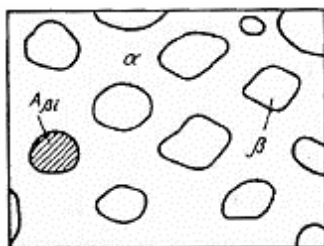


Рис. 3.2. Фаза β распределена в фазе α

2. Определение среднего размера зерен. Для однофазно полиэдрической структуры возможно определение средней площади зерна A (средней площади сечений в плоскости шлифа) путем подсчета зерен, находящихся в пределах заданной измеряемой площади (рис. 3.3):

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

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

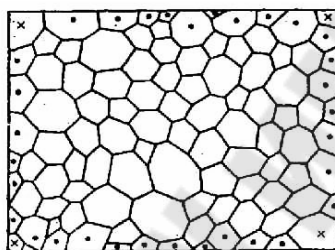


Рис. 3.3. К определению среднего размера зерен для однофазно полиэдрической структуры

3. Точечный метод. Предложен А. А. Глаголевым и используется для определения объемных долей структурных составляющих или фаз. На исследуемую структуру накладывается сетка. Подсчитывается число точек, лежащих в сечении микрочастиц исследуемой фазы (рис. 3.4). Объемная доля β -фазы определяется как $V_{\beta} = (m/z)100 \%$, где m – число точек, попавших на частицы β -фазы; z – общее число точек в сетке.

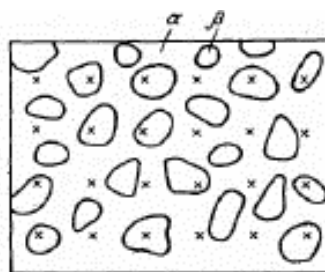


Рис. 3.4. К определению объемных долей структурных составляющих или фаз методом А. А. Глаголева

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. 3.5).

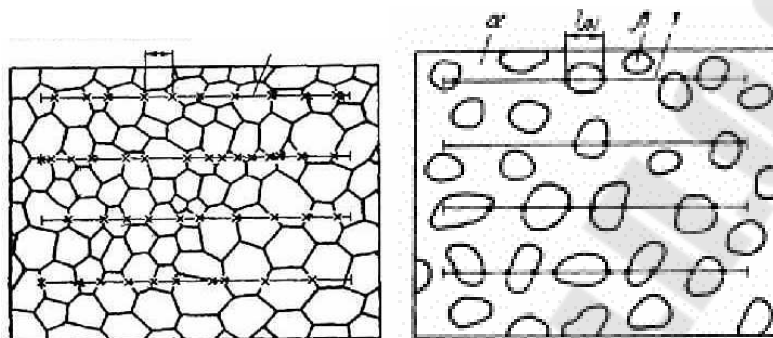


Рис. 3.5. К определению размера зерен с помощью линейного анализа

С помощью линий можно определить следующие параметры однофазно-полиэдрической структуры. Средний линейный размер зерен, мкм:

$$D_{\alpha} = \frac{L}{N_{\alpha\alpha}} M,$$

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 длина хорды, которую образует измерительная линия в пределах сечения зерна. Удельная поверхность зерен $S_{\alpha\alpha}$ определяется как площадь поверхности, мм², зерен, приходящаяся на 1 мм³ объема образца:

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

В отличие от среднего линейного размера зерна $S_{\alpha\alpha}$ представляет точную и для всех случаев представительную объемную характеристику структуры, следовательно, стереометрическую величину. Между этими структурными параметрами существует зависимость:

$$S_{\alpha\alpha} = \frac{4}{D_{\alpha}}.$$

Использование линейного анализа для матричной структуры

В этом случае определяются:

- длины хорд l_α , 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 β -фазы, %, распределенной в матрице:

$$V_\alpha = \left(\frac{L_\beta}{L} \right) 100 \%;$$

$$L_\beta = \sum_{i=1}^{m_\beta} l_{\beta i},$$

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:

$$A_\beta = \frac{2L_\beta}{N_{\alpha\beta}M}.$$

5. Анализ многофазно-полиэдрической структуры. Эти формулы легко видоизменить для такого типа структуры. Например, средний линейный размер частиц α -фазы определяется по той же формуле, что и в случае матричной структуры (рис. 3.6).

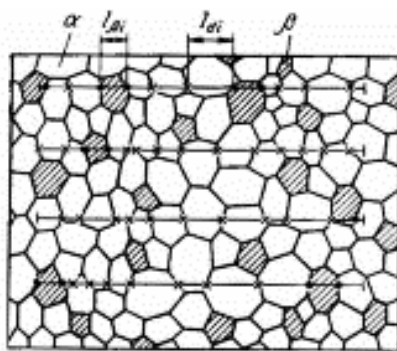


Рис. 3.6. К определению среднего линейного размера частиц α -фазы

6. **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. 3.7).

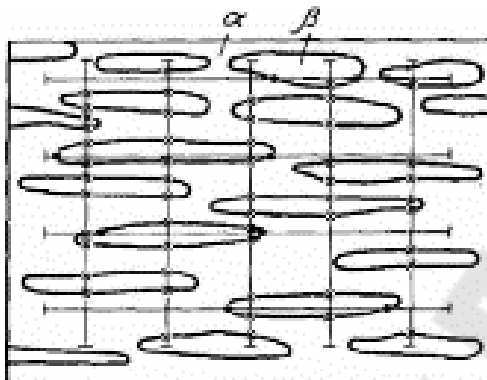


Рис. 3.7. Иллюстрация анализа ориентированной структуры

Отчет по лабораторной работе должен содержать:

1. Изложение метода определения параметров зерна по полученным карточкам.
2. Количественную оценку среднего размера зерна (заполнить таблицу, количество линий не менее пяти).

Номер линии	Длина линии, мм	Количество пересечений	Средняя длина, мм	Перевод среднего размера с учетом увеличения микроскопа

3. Выводы.

Контрольные вопросы

1. Методы исследования структуры металлов и сплавов (макро-, микроструктура).
2. Методы исследования механических свойств.
3. Методы исследования макро- и микроструктуры (металлографический анализ).
4. Физические методы исследования.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Цель работы – ознакомиться с основами качественного и количественного фазового рентгеновского анализа и научиться определять фазовый состав однофазных и многофазных материалов.

Приборы и материалы: рентгеновский аппарат ДРОН-7, дифрактограммы.

Краткие теоретические сведения

В настоящее время существует большое количество методов фазового анализа: химические, термические, дифракционные и др. По широте применения первое место занимает рентгенографический метод фазового анализа (РФА). Широкое применение этого метода объясняется достаточно хорошо разработанной теорией, обладающей рядом практических достоинств, таких как простота приготовления образцов, простота и относительная экспрессность, получение качественных результатов, сохранение образцов без изменения после эксперимента, возможность использования поликристаллического материала, возможность массовых измерений, возможность исследования полиморфных модификаций, возможность исследования фазового состава непосредственно в конкретных условиях (температура, давление, газовая среда), возможность получения из экспериментальной дифрактограммы, наряду с данными о фазовом составе, данных о структурных характеристиках отдельных фаз. Последнее имеет особое значение в повышении роли рентгеновского метода, так как это позволяет получать разностороннюю информацию из одной дифракционной картины, благодаря разработке не только одного метода РФА, а целого ряда методов, представляющих собой рентгенографию порошковых материалов, которая широко используется в различных отраслях материаловедения. Другие дифракционные методы (электронография, нейтронография) в силу своей специфики не могут быть массовыми, а только могут в отдельных случаях дополнять данные РФА, и больше используются как структурные методы.

Фазой называют однородные (гомогенные) составные части системы, имеющие одинаковый состав, кристаллическое строение и

свойства, одно и то же агрегатное состояние и отделенные от других составных частей поверхностями раздела. Физические свойства твердых тел зависят в определенной степени от их фазового состава, поэтому важной задачей физического материаловедения является установление фазового состава кристаллического вещества, который часто определяют с помощью рентгенографического фазового анализа. Фазовым анализом называется установление наличия фаз в исследуемом образце, их идентификация (*качественный анализ*) и определение относительного содержания фаз (*количественный анализ*). Каждое кристаллическое вещество характеризуется атомным составом, кристаллической решеткой и расположением атомов в элементарной ячейке, поэтому дает специфическую рентгеновскую дифракционную картину. Таким образом, получаемая в эксперименте рентгеновская дифракционная картина многофазного поликристаллического образца есть сумма рентгенограмм всех фаз, находящихся в образце. Дифракционной характеристикой вещества служит спектр значений межплоскостных расстояний d и относительных интенсивностей (I) отражений от этих плоскостей, полученный на монохроматическом излучении.

Методы фазового анализа

Фазовый рентгеноструктурный анализ основан на том, что каждая фаза имеет свою специфическую кристаллическую решетку с определенными параметрами и ей соответствует на рентгенограмме своя система линий. Поэтому в общем случае при съемке вещества, представляющего собой смесь нескольких фаз, получается рентгенограмма, на которой присутствуют линии всех фаз, входящих в состав образца. Проводя расчет и индицирование линии рентгенограммы, можно получить точные данные о качественном составе исследуемого вещества. Применяв специальные методы фазового анализа, можно определить не только *качественный*, но и *количественный* фазовый состав. Интенсивность линий различных фаз на рентгенограмме зависит от многих факторов, в том числе и от количества той или иной фазы. С увеличением содержания фазы в смеси интенсивность принадлежащих ей линий возрастает. Однако надежное определение наличия той или иной фазы в смеси возможно лишь при некоторых минимальных ее количествах. Уменьшение количества какой-то фазы может привести к практически полному исчезновению ее линий на

рентгенограмме. Под чувствительностью метода фазового анализа понимают минимальное количество фазы в смеси, которому соответствует достаточное для надежного ее определения число линий на рентгенограмме. Чувствительность методов фазового анализа зависит от многих факторов: отражательной способности атомных плоскостей (точнее, рассеивающей способности атомов, составляющих данные плоскости решетки); соотношения коэффициентов поглощения всей смеси и определяемой фазы; доли некогерентного рассеяния (фона) на рентгенограмме; величины искажений решетки искомой фазы; величины кристаллов. Чем выше отражательная способность атомных плоскостей искомой фазы и чем слабее фон на рентгенограмме, тем выше чувствительность метода. Чувствительность ниже, чем меньше коэффициент поглощения искомой фазы и при наличии в исследуемом объекте остаточных микронапряжений, а также в случае малых размеров кристаллитов (менее 10^{-6} см).

Качественный фазовый анализ

Для решения вопроса о том, какая фаза присутствует в пробе, нет необходимости в определении ее кристаллической структуры, а достаточно, рассчитав рентгенограмму или дифрактограмму, снятую по методу порошка, сравнить полученный ряд межплоскостных расстояний с табличными значениями. Совпадение (в пределах ошибок эксперимента) опытных и табличных значений d/n и относительной интенсивности линий позволяет однозначно идентифицировать присутствующую в образце фазу. Сравнение с табличными результатами начинают с наиболее интенсивных линий. Если три-четыре наиболее интенсивных линии предполагаемой фазы отсутствуют, то полученные значения d/n следует сравнивать с табличными для другой фазы. Межплоскостные расстояния для различных неорганических фаз имеются в ряде справочников. Наиболее полный и постоянно обновляемый определитель фаз – картотека ASTM (Американское общество испытаний материалов), последующие выпуски которого издаются Объединенным комитетом порошковых дифракционных стандартов (JCPDS). Ниже представлена одна из карточек этой картотеки. В карточке указывается химическая формула соединения, пространственная группа, периоды элементарной ячейки, межплоскостные расстояния и индексы дифракционных линий. Приведен полный перечень линий данного вещества и их относительные интенсивности, а также

условия съемки рентгенограммы. Могут быть включены также такие физические характеристики, как плотность, цвет, оптические свойства. В верхней части карточки указаны d/n трех самых сильных линий и их относительные интенсивности, а также линия с наибольшим межплоскостным расстоянием. Также указывается цитируемый литературный источник.

Таблица 4.1

Пример карточки из картотеки ASTM

d	3.46	2.70	1.85	4.78	Ti ₂ O ₅ Titanium oxide (Anosovite)		
I/I ₁	100	100	100	60			
Rad. CuK α λ 1.5418 Filter Ni Dia. 86.0 Cut off I/I ₁ Visual estimate Ref. Zdanov and Rusakov, Doklad Akad. Nauk SSSR 82 901 (1952) and Min. Ass. 11 415-536 (1952) Sys. Orthorhombic S.G. D ¹⁷ _{2H} -Cmcm a ₀ 3.754 b ₀ 9.474 c ₀ 9.734 A 0.396 C 1.027 α β γ Z ₄ D _X 4.29 Ref. Ibid. $\epsilon\alpha$ $\eta\omega\beta$ $\epsilon\gamma$ Sign 2V D 4.19 mp Color Ref. Ibid. Synthetic material and from Ti - rich blast furnace Slags					d, A	I/I ₁	Hkl
					4.78	60	020
					3.46	100	110
					2.70	100	023
					2.42	60	130
					3.37	40	040
					2.17	60	024
					2.14	20	042
					1.93	80	043
					1.85	100	200

Существует несколько ключей картотеки ASTM:

1. В алфавитном ключе все вещества перечислены по алфавиту (отдельно органические и неорганические), номер соответствующей карточки и три наиболее сильные линии. Этим ключом целесообразно пользоваться, если можно предположить фазовый состав образца.

2. Во втором ключе все имеющиеся вещества перечислены в порядке убывания межплоскостных расстояний трех наиболее интенсивных линий, которые разбиты на группы и подгруппы по величине d/n вторых и третьих линий. Этот ключ позволяет отыскать нужные карточки, даже если предполагаемый фазовый состав образца неизвестен.

3. В третьем ключе (ключ Финка) приводятся данные по восьми

наиболее интенсивным линиям каждой фазы. Каждое вещество записано в восьми различных местах указателя. В первой записи d/n расположены в порядке убывания, а в других семи – в порядке циклической перестановки. Совокупности значений разбиты на группы и подгруппы. Группа Финка определяется по величине межплоскостного расстояния, указанного в первом ряду. Идентификацию фазы ведут по наибольшему значению d/n на рентгенограмме, которое определяет группу Финка.

Если в анализируемом образце присутствуют несколько фаз, то рентгенограмма является результатом наложения дифракционных картин от всех этих фаз, причем интенсивность каждой линии зависит от ее объемной доли. В таком случае пользование таблицами сопровождается принципиальными трудностями, поскольку наиболее сильные линии рентгенограммы могут принадлежать разным фазам, и возникает необходимость проверки большого числа их возможных комбинаций. Для повышения чувствительности метода фазового анализа необходимо правильно подобрать условия съемки. Прежде всего для уменьшения фона, вызванного сплошным спектром, испускаемым рентгеновской трубкой, следует выбирать рабочее напряжение $U = \frac{3}{4} U_0$ (U_0 – потенциал возбуждения характеристического излучения материала анода). При применении селективно поглощающего фильтра, кроме ослабления сплошного спектра, можно избавиться от β -линий, затрудняющих идентификацию фаз в многофазных композициях. Крупнокристаллические образцы следует во время съемки вращать, чтобы увеличить количество вещества, участвующего в создании рентгеновской картины. Применение кристалла-монокроматора также позволяет устранить фон от сплошного излучения. Повысить чувствительность метода можно также соответствующим приготовлением образца. Порошки следует очистить от загрязнений, провести магнитную сепарацию. Если используется многофазный шлиф, то его поверхность лучше очистить химическим или электролитическим травлением.

Количественный фазовый анализ

Количественный фазовый анализ, т. е. определение количества какой-либо одной или ряда фаз в многофазных композициях, основан на том, что интенсивность линий данной фазы пропорциональна объемной доле данной фазы в смеси. Анализ основан на количественном

сравнении интенсивности линий разных фаз друг с другом или с интенсивностью линии эталона, снимаемого в тех же условиях. Существует много разновидностей методов рентгеновского количественного фазового анализа, описанных в специальной литературе. В любом из них происходит сравнение интенсивности так называемых «аналитических» линий каждой фазы – обычно линия наибольшей интенсивности, свободная от наложения других линий анализируемой или остальных фаз многофазного образца. Для выделения аналитических линий необходимо предварительно провести качественный фазовый анализ. Рассмотрим подробнее несколько часто применяемых методов анализа.

Метод подмешивания. Основан на сравнении интенсивности линии определяемой фазы с интенсивностью эталонного вещества, количество которого в смеси точно известно. Анализ состоит из следующих этапов. Приготавливается серия смесей, состоящих из определяемой фазы и фазы, являющейся в смесях эталонным веществом. Количество эталонного вещества в смеси выбирают так, чтобы отношение интенсивностей выбранной пары было пропорционально соотношению масс этих веществ в смеси. При визуальной оценке интенсивности сравниваемых линий должны быть равными, т. е. $I_{\text{эт}}/I_{\text{и.ф}} = 1$. При невыполнении этого условия точность метода заметно снижается. Зная, при какой концентрации эталонного и определяемого вещества имеет место данное отношение интенсивностей, можно определить количество искомой фазы. При использовании метода подмешивания обычно строят градуировочные кривые в координатах $q_{\text{эт}} / q_{\text{и.ф}} - I_{(\text{hkl})\text{эт}} / I_{(\text{hkl})\text{и.ф}}$, где $q_{\text{эт}}$ и $q_{\text{и.ф}}$ – количества эталонного вещества и искомой фазы; $I_{(\text{hkl})\text{эт}}$ и $I_{(\text{hkl})\text{и.ф}}$ – интенсивность линий эталонного вещества и искомой фазы. Содержание искомой фазы $P_{\text{и.ф}}$, %, определяют либо по графику, либо по формуле $P_{\text{и.ф}} = \alpha P_{\text{эт}}$, где α – постоянная, определяющая наклон кривой на градуировочном графике. В качестве эталона нужно применять вещество, коэффициент поглощения которого должен быть близким к коэффициенту поглощения определяемой фазы; исследуемая фаза и эталонное вещество должны быть достаточно измельчены и тщательно перемешаны. Вещество, выбираемое в качестве стандартного, должно удовлетворять следующему требованию: давать интенсивные и резкие линии на рентгенограмме, в том числе интенсивную линию вблизи самой интенсивной линии определяемого компонента.

Метод гомологических пар. Заключается в визуальном подборе пары линий, принадлежащих разным фазам и имеющих равную интенсивность. Подобрав такую пару, называемую гомологической, с помощью предварительно составленных таблиц, находят количество искомой фазы. Для получения более точных результатов необходимо лучше проводить оценку интенсивностей. Это может быть особенно полезно в тех случаях, когда сравниваемая линия одной из фаз размыта. В таких случаях расчет следует вести путем сравнения площадей S интерференционных максимумов. Таблицы гомологических пар составляют экспериментально. Для этого приготавливают ряд тщательно перемешанных смесей, содержащих различные, но точно известные соотношения фаз. На рентгенограммах, снятых с этих смесей, находят пары линий, каждая из которых принадлежит соответствующей фазе. По этим парам строят таблицы гомологических пар. При исследовании смесей, состоящих из трех и более фаз, метод гомологических пар, как правило, неприменим, так как суммарное количество двух каких-либо фаз, линии которых сопоставляют, не равно 100 %. Для увеличения точности метода гомологических пар, особенно при малом содержании одной из фаз, следует применять специальные методы фокусировки каждой линии в отдельности.

Метод независимого эталона. Если измельчение исследуемого вещества невозможно, применяют метод независимого эталона. Вдоль цилиндрической поверхности образца укрепляют эталон в виде тонкой фольги с длиной дуги, равной « a ». Способ крепления эталона на образце не важен. При съемке рентгенограммы образец с эталоном располагают так, чтобы первичные лучи скользили по образующей цилиндрического образца с эталоном. Вследствие вращения образца лучи будут облучать то образец, то эталон. Пусть a – длина дуги, мм, охватываемая фольгой эталона; D – диаметр исследуемого образца. Изменяя величину для эталона, можно добиться совпадения интенсивностей сравниваемых линий эталона и искомой фазы. При $I_{\text{эт}} = I_{\text{и.ф}}$ получаем вполне определенную длину дуги эталона и, следовательно:

$$P_{\text{и.ф}} = \frac{\tau_{\text{эт}}}{\tau_{\text{и.ф}}} = \frac{a}{(\pi D - a)},$$

где $\tau_{\text{эт}}$ – время, в течение которого лучи освещали только эталон; $\tau_{\text{и.ф}}$ – время, в течение которого лучи освещали только искомую фазу. Содержание искомой фазы находят из градуировочного графика

$P_{и.ф} = f(a_0)$, где a_0 – ширина фольги эталона, соответствующая совпадению интенсивностей линий, выбранных для сравнения. При построении градуировочного графика по оси абсцисс откладывается количество искомой фазы $P_{и.ф}$, а по оси ординат – отношение $a/(\pi D - a)$. При определении количества искомой фазы в образце снимают несколько рентгенограмм, меняя ширину полосы эталона, добиваясь совпадения $I_{эт} = I_{и.ф}$. Найдя величину a , вычисляют отношение $a/(\pi D - a)$ и по графику находят $P_{и.ф}$, %. Недостатки методов подмешивания и независимого эталона заключаются в том, что возможно совпадение линий исследуемого вещества и эталонного. Кроме того, появление линий и добавочного фона от эталона уменьшает интенсивность линий исследуемой фазы.

Метод съемки без эталона. В ряде случаев для фазового анализа применяют съемку без эталонов. Метод основан на том, что соотношение между интенсивностями линий двух фаз на рентгенограмме связано с соотношением объемных количеств этих фаз. Оценку интенсивности можно проводить путем измерения высоты максимума на микрофотограммах или кривых интенсивности. Определение состоит из следующих этапов:

1. Вычисляют поправочный множитель:

$$B = 1/a_\alpha |S|^2 H(LP),$$

где S, H, L, P – факторы интенсивности; a_α – период решетки α -фазы.

2. Определяют интенсивности линий обеих фаз на рентгенограмме (I).

3. Находят отношение I/B для каждой линии.

4. Строят графики зависимости I/B для каждой фазы от угла скольжения θ .

5. Находят среднее отношение между ординатами кривых обеих фаз, соответствующее отношению объемных содержаний этих фаз. В благоприятных условиях точность определения объемного содержания фаз таким способом может составлять $\pm 0,3$ %.

Среди методик количественного анализа наибольшее распространение получили такие, как метод внутреннего стандарта и метод внешнего эталона. Чаще всего пользуются *методом внутреннего стандарта по Чангу*, в котором требуется приготовление лишь одной стандартной смеси. В основу метода Чанга положена формула

$$x_i = \frac{x_C}{K_{1:1}} \cdot \frac{I_i}{I_C},$$

где x_i – весовая доля определяемой фазы в образце; x_C – весовая доля стандарта в образце; $\frac{I_i}{I_C}$ – соотношение интенсивностей линий опре-

деляемого вещества и стандарта в исследуемом образце; $K_{1:1} = \frac{I_i^0}{I_C^0}$ –

соотношение интенсивностей линий с теми же индексами (hkl), что и в образце, для химической смеси 1 : 1 определяемого вещества и стандарта. Чаще всего используется международный стандарт – корунд. Значения $\frac{I_i^0}{I_C^0}$ для бинарных смесей состава 1 : 1 с различными

чистыми веществами протабулированы в JCPDS (картотека объединенного комитета порошковых дифракционных стандартов) и называются корундовым числом. В принципе в качестве внутреннего стандарта может быть использовано и другое подходящее вещество. Мерой чувствительности метода является минимальное количество вещества в смеси, дающее достаточное количество характерных линий для определения данной фазы. В различных случаях чувствительность будет различной и зависит от отражательной способности вещества, его дисперсности и от качества аппаратуры (фона, остроты фокуса, мощности трубки и т. д.). Причем очень существенно отношение коэффициентов поглощения всей смеси и определяемой фазы, например, вещества сильно поглощающие легко обнаруживаются в слабо поглощающих смесях. Размытие линий в случае высокой дисперсности или наличия микронапряжений, а также, наоборот, прерывистость линий при больших размерах кристаллов снижает чувствительность метода. Точность рентгенофазового анализа зависит от дисперсности и может составлять 2–10 % от определяемой величины.

Методика выполнения лабораторной работы

1. Получить дифрактограммы образцов в интервале углов θ от 5 до 140 °С с использованием селективно поглощающего фильтра.

2. Определить положения дифракционных линий $(2\theta)_{\text{изм.}}$. По формуле Вульфа–Брэгга рассчитать значения межплоскостных расстояний d . Оценить величину интенсивности I , приняв за 100 наибольшую интенсивность.

3. Построить штрих-дифрактограмму.

Контрольные вопросы

1. Что называется фазой? Какие задачи можно решить с помощью фазового анализа?

2. В чем состоит преимущество метода РФА перед остальными методами?

3. В чем заключается качественный фазовый анализ?

4. В чем заключается количественный фазовый анализ?

5. Что понимается под чувствительностью метода фазового анализа и каковы пути ее повышения?

6. Какова погрешность метода РФА?

Пример карточки из картотеки PDF-4

58-681



K₂LuZr(PO₄)₃			dÅ	Int	hkl	dÅ	Int	hkl
Potassium Lutetium Zirconium Phosphate			5.937	336	111	1.7923	86	441
			5.146	6	200	1.7659	64	530
			4.601	489	210	1.7409	8	351
			4.201	269	211	1.7161	11	442
			3.639	8	220	1.6928	32	160
Rad. CuKα ₁ λ 1.540629 Filter Mono d-sp Diff.			3.431	103	221	1.6703	214	352
Cut off 17.7 Int. Diffractometer I/I_{int} 3.9			3.255	999	130	1.6281	36	260
Ref. Baumer, V., State Scientific Inst., Inst. for Single Crystals, Kharkiv, Ukraine, <i>ICDD Grant-in-Aid</i> , (2007)			3.104	189	311	1.6081	65	261
Sys. Cubic S.G. P2 ₁ 3 (198)			2.972	3	222	1.5888	69	541
a 10.29727(5) b c A C			2.855	89	230	1.5701	9	533
α β γ Z 4 mp			2.751	973	231	1.5523	21	622
Ref. Ibid.			2.574	25	400	1.5350	96	452
D_x 3.828 D_m SS/FOM F ₃₀ =123(.008,31)			2.497	57	322	1.5181	82	361
Color Light gray, colorless			2.4265	7	330	1.4861	38	444
Pattern taken at room temperature. Compound was synthesized and provided by Zatovskii, I., Kiev National Univ., Ukraine. Cationic composition was refined from X-ray single crystal data. Pattern was taken using a glass sample holder of 20x20x1 mm. LaB ₆ used as external standard. Single-crystal data used. PSC: cP76.			2.3617	31	331	1.4710	47	362
			2.3022	7	240	1.4562	79	543
			2.2466	55	421	1.4419	35	551
			2.1947	13	332	1.4143	36	641
			2.1015	216	422	1.4012	18	271
			2.0592	60	340	1.3758	21	462
			2.0192	186	431	1.3638	20	544
			1.9814	117	333	1.3521	18	730
			1.9119	219	342	1.3405	38	371
			1.8799	38	521	1.3183	7	463
			1.8201	20	440	1.3078	21	651
See following card.								

РАСЧЕТ СПЕКТРОВ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ МИКРОПОРОШКОВ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ФАЗЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы – изучение аналитических возможностей метода рентгенофазового анализа, позволяющего установить точный фазовый состав исследуемой поверхности, а также произвести расчет дисперсии размеров нанокристаллических образований, входящих в состав исследуемой пробы вещества, если максимальный размер таких частиц составляет величину не более 100–200 нм.

Краткие теоретические сведения

Для установления межплоскостного расстояния в кристаллах обычно применяют метод дифракции рентгеновских лучей или рентгенофазовый анализ (далее – РФА). Описываемая дифракция получается в результате взаимодействия первичного пучка рентгеновских лучей с плоской поверхностью подготовленной для анализа пробы (которая в основном имеет неорганическую природу), что приводит к их дифракции, наблюдаемой в виде характерного спектра, называемого спектром рентгеновской дифракции.

Для кристалла характерно присутствие параллельных атомных плоскостей, на которых происходит дифрагирование рентгеновского излучения. При угле падения первичного луча на атомную плоскость, равном Θ , отраженный луч составляет с первичным углом угол в 2Θ . При этом необходимо соблюдение нескольких условий:

- длина волны рентгеновского излучения должна быть близкой по величине к расстоянию между атомными плоскостями;

- должно выполняться правило дифракции, аналогичное для геометрической оптики, а именно: разность хода между двумя лучами, отраженными от параллельных друг другу атомных плоскостей, должна быть кратна целому числу n длин волн дифрагирующего излучения λ (в нашем случае это рентгеновское излучение). Получаемая в этом случае формула называется законом Вульфа–Брэгга и имеет вид:

$$n\lambda = 2d \sin \Theta, \quad (5.1)$$

где n – целое число, называемое порядком дифракции; λ – длина волны рентгеновского излучения, которая определяется материалом анода рентгеновской трубки, дающего это излучение; Θ – угол падения и дифракции рентгеновского излучения соответственно; d – межплоскостное расстояние, которое вычисляется по уравнению Вульфа–Брэгга (в нашем случае $n = 1$ – считается главным или первым максимумом дифракции).

В методе РФА необходимо направить первичный пучок под углом Θ к выбранной плоскости поверхности и измерить параметры дифракции для уже отраженного дифрагированного луча. В дальнейшем становится возможным рассчитать, под каким углом кристаллографическая плоскость расположена к поверхности в структуре исследуемого образца. В настоящее время для расчета спектров РФА применяются специальные аналитические программы, включающие в себя базу данных по спектрам эталонных веществ. Обычно наиболее просто изучать РФА-спектры несложных веществ типа Si, Ge, чистых металлов, оксидов и т. д., а также поликристаллов, получаемых на их основе.

При проведении измерения методом РФА изучаемый образец (например, пленка, нанесенная на подложку, микропорошок, пластина металла и т. д.) помещается в специальный держатель плоской поверхностью к падающему рентгеновскому излучению. Держатель с образцом (или кювета) жестко фиксируется в структуре рентгеновского гониометра, аппарата, позволяющего проводить автоматический поворот образца на угол Θ и направлять дифрагированный от него луч в счетчик интенсивности рентгеновского излучения (что соответствует углу дифракции 2Θ). Гониометр является частью рентгеновского дифрактометра, включающего в себя рентгеновскую трубку с высоковольтной схемой управления, измерительное устройство и компьютер. Падающий от рентгеновской трубки луч излучения направляется на поверхность образца (в том числе и под малыми углами дифракции, образец автоматически поворачивается на малый угол (шаг) сканирования, причем одновременно с ним с вдвое большей угловой скоростью по кругу движется детектор, принимающий рентгеновское излучение. С помощью специальной программы на мониторе компьютера отражается кривая в виде графика, по оси абсцисс которого обычно откладывается угол дифракции 2Θ , а по оси ординат –

интенсивность отраженных лучей (в относительных единицах). Изменяя углы, соответствующие пикам максимумов интенсивности, определяют межплоскостные расстояния, соответствующие фазовому составу изучаемого вещества, точная стехиометрия которого устанавливается в автоматическом режиме путем сравнения с имеющимися эталонными значениями. Также рентгенограммы путем установления соотношения между тригонометрическими функциями углов отражения позволяют определить тип элементарной ячейки, а также индексы атомных плоскостей, участвующих в отражении.

Анализ распределения интенсивности в дифракционных максимумах позволяет исследовать наведенные изменения в кристаллической решетке, возникающие при изменении ее химического состава, дроблении микрокристаллов (например, при их перекристаллизации), динамику возникновения внутренних напряжений, ориентировку кристаллов и других сопутствующих процессов, происходящих при изготовлении (обработке) элементов изделий электронной техники.

Для расчета образующихся в структуре вещества поликристаллических наночастиц используют формулу Шеррера, которая неприменима для кристаллов, размерами больше 0,1–0,2 мкм (100–200 нм).

Средний размер частиц (или условный диаметр d) определяют по данным об уширении рентгенографических максимумов (расчет проводился по формуле Шеррера:

$$D(\lambda) = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \sin \Theta}, \quad (5.2)$$

где D – диаметр наночастицы, нм; β – ширина рентгеновского максимума на полувысоте (в радианах); λ – длина волны рентгеновского излучения ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ для K_α – линии меди); k – коэффициент формы частиц (для условно сферических частиц обычно считать $k \sim 0,9$).

Справочные данные

Радиан определяется следующим образом. Возьмем окружность произвольного радиуса, тогда угол в один радиан есть центральный угол, у которого длина дуги равна радиусу окружности (длина круга: $l = 2\pi r$). Учитывая определение числа π , можно заключить, что углу в 360° равен угол 2π радиан.

Из определения числа π , зная, что углу 2π соответствует угол 360° : $\alpha_g = \alpha_r \cdot 180/\pi$, где α_g – угол в градусах, α_r – угол в радианах.

Методика выполнения лабораторной работы

1. Получить распечатки пиков дифракции и их электронные оцифрованные варианты.
2. Обработать имеющиеся графические материалы для определения ширины рентгеновского максимума на полувывоте (в радианах).
3. Провести расчет примерной дисперсии размеров наночастиц, формируемых в структуре изучаемого материалов по формуле (5.2).
4. Занести полученные результаты расчетов в таблицу.

Номер пика			
Ширина рентгеновского максимума β , рад			
Средний размер частиц D , нм			

5. Определить $\langle D \rangle$, сделать выводы о причинах величины погрешности точности расчета среднего размера частиц, получаемых для обрабатываемых РФА-спектров.

Контрольные вопросы

1. Какие процессы начинают происходить при попадании γ -кванта на поверхность неорганического вещества?
2. Как формируется спектр излучения рентгеновской трубки, какие он имеет составляющие?
3. Как формируются дифракционные максимумы и минимумы, наблюдаемые на обзорном (общем) дифракционном спектре для изучаемого вещества?
4. Возможно ли наблюдать дифракционную картину для аморфных веществ (дать развернутый ответ)?

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИБОРА НАНОТОП-206

Цель работы – ознакомиться с устройством и принципом работы атомно-силового микроскопа на примере НАНОТОП-206 (NT-206).

Атомно-силовая микроскопия – вид зондовой микроскопии, в основе которого лежит силовое взаимодействие атомов. На расстоянии около одного ангстрема между атомами образца и атомом зонда (кантилевера) возникают силы отталкивания, а на больших расстояниях – силы притяжения. Идея устройства очень проста – кантилевер, перемещаясь относительно поверхности и реагируя на силовое взаимодействие, регистрирует ее рельеф.

В сканирующих зондовых микроскопах исследование микро-рельефа поверхности и ее локальных свойств проводится с помощью специальным образом подготовленных зондов в виде игл. Рабочая часть таких зондов (острие) имеет размеры около десяти нанометров. Характерное расстояние между зондом и поверхностью образцов в зондовых микроскопах по порядку величин составляет 0,1–10 нм.

В основе работы зондовых микроскопов лежат различные типы взаимодействия зонда с поверхностью. Так, работа туннельного микроскопа основана на явлении протекания туннельного тока между металлической иглой и проводящим образцом; различные типы силового взаимодействия лежат в основе работы атомно-силового, магнитно-силового и электросилового микроскопов.

В основе работы атомно-силового микроскопа (АСМ) лежит силовое взаимодействие между зондом и поверхностью, для регистрации которого используются специальные зондовые датчики, представляющие собой упругую консоль с острым зондом на конце (рис. 6.1). Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Регистрируя величину изгиба, можно контролировать силу взаимодействия зонда с поверхностью.

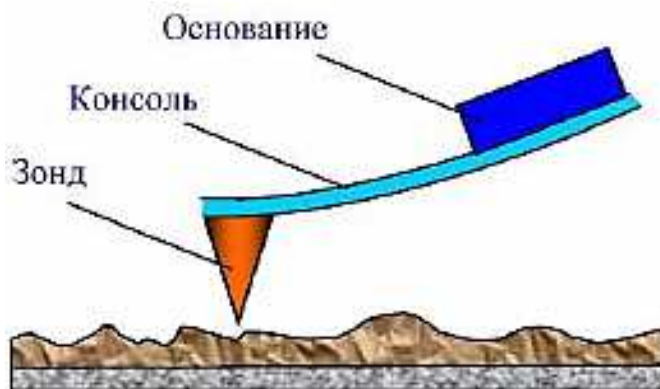


Рис. 6.1. Схематическое изображение зондового датчика АСМ

Качественно работу АСМ можно пояснить на примере сил Ван-дер-Ваальса. Наиболее часто энергию Ван-дер-Ваальсова взаимодействия двух атомов, находящихся на расстоянии r друг от друга, аппроксимируют степенной функцией – потенциалом Леннарда–Джонса (рис. 6.2):

$$U_{LD}(r) = U_0 \left\{ -2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right\}.$$

Первое слагаемое в данном выражении описывает дальнodelствующее притяжение, обусловленное в основном диполь-дипольным взаимодействием атомов. Второе слагаемое учитывает отталкивание атомов на малых расстояниях. Параметр r_0 – равновесное расстояние между атомами, U_0 – значение энергии в минимуме.

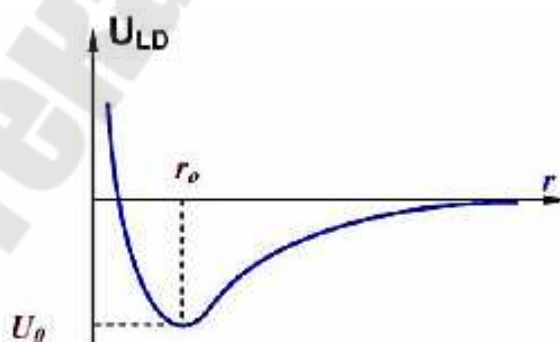


Рис. 6.2. Качественный вид потенциала Леннарда–Джонса

В общем случае данная сила имеет как нормальную к поверхности, так и латеральную (лежащую в плоскости поверхности образца) составляющие. Реальное взаимодействие зонда с образцом имеет бо-

лее сложный характер, однако основные черты данного взаимодействия сохраняются – зонд АСМ испытывает притяжение со стороны образца на больших расстояниях и отталкивание на малых.

Рассмотрим общие черты, присущие различным зондовым микроскопам. Пусть взаимодействие зонда с поверхностью характеризуется некоторым параметром P . Если существует достаточно резкая и взаимно однозначная зависимость параметра P от расстояния зонд–образец $P = P(z)$, то данный параметр может быть использован для организации системы обратной связи (ОС), контролирующей расстояние между зондом и образцом. На рис. 6.3 схематично показан общий принцип организации обратной связи сканирующего зондового микроскопа.

Система обратной связи поддерживает значение параметра P постоянным, равным величине P_0 , задаваемой оператором. Если расстояние зонд–поверхность изменяется (например, увеличивается), то происходит изменение (увеличение) параметра P . В системе ОС формируется разностный сигнал, пропорциональный величине $\Delta P = P - P_0$, который усиливается до нужной величины и подается на исполнительный элемент. Исполнительный элемент отрабатывает данный разностный сигнал, приближая зонд к поверхности или отодвигая его до тех пор, пока разностный сигнал не станет равным нулю. Таким образом можно поддерживать расстояние зонд–образец с высокой точностью. В существующих зондовых микроскопах точность удержания расстояния зонд–поверхность достигает величины $\sim 0,01 \text{ \AA}$.

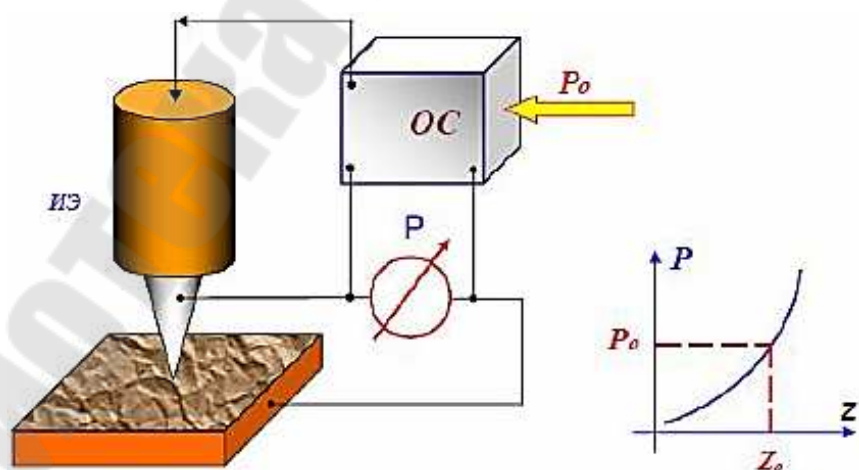


Рис. 6.3. Схема организации системы обратной связи зондового микроскопа

При перемещении зонда вдоль поверхности образца происходит изменение параметра взаимодействия P , обусловленное рельефом по-

верхности. Система ОС обрабатывает эти изменения, так что при перемещении зонда в плоскости X , Y сигнал на исполнительном элементе оказывается пропорциональным рельефу поверхности.

Для получения изображения в АСМ осуществляют специальным образом организованный процесс сканирования образца. При сканировании зонд вначале движется над образцом вдоль определенной линии (строчная развертка), при этом величина сигнала на исполнительном элементе, пропорциональная рельефу поверхности, записывается в память компьютера. Затем зонд возвращается в исходную точку и переходит на следующую строку сканирования (кадровая развертка), и процесс повторяется вновь. Записанный таким образом при сканировании сигнал обратной связи обрабатывается компьютером, и затем АСМ изображение рельефа поверхности $Z = f(x, y)$ строится с помощью средств компьютерной графики.

Наряду с исследованием рельефа поверхности, зондовые микроскопы позволяют изучать различные свойства поверхности: механические, электрические, магнитные, оптические и др. Для этого используют специальные кантилеверы с магнитными или проводящими покрытиями (Co, TiN, Au, алмазное покрытие). Применение жидкостной атомно-силовой микроскопии позволяет локально проводить электрохимические реакции, прикладывая потенциал между зондом и проводящей поверхностью, что используется для исследования биологических объектов.

Общие характеристики атомно-силового микроскопа НАНОТОП -206

Атомно-силовой микроскоп в комплексе с управляющим программным обеспечением и средствами обработки АСМ-изображений предназначен для измерения и анализа микро- и субмикрорельефа поверхностей, объектов микро- и нанометрового размерного диапазона с высоким разрешением.

Области применения АСМ – физика твердого тела, тонкопленочные технологии, нанотехнологии, микро- и нанотрибология, микроэлектроника, оптика, испытательные системы прецизионной механики, магнитной записи, вакуумной техники и др.

Атомно-силовой микроскоп может использоваться в научных и промышленных лабораториях.

Изображение поверхности в АСМ получают при сканировании образца в горизонтальной плоскости зондом с радиусом кривизны острия около десятков-сотен нанометров, который зафиксирован на чувствительной консоли. Управляющая система следит за положением зонда относительно поверхности образца в каждой измеряемой точке и поддерживает расстояние игла–образец на постоянном заданном уровне. Изменения вертикального положения зонда в каждой точке измерений образуют матрицу АСМ данных, которая записывается в файл и используется в дальнейшем для обработки, визуализации и анализа.

Прибор характеризуется следующими особенностями:

- использование лазерной системы для детектирования отклонения консоли и кручения;
- работа в статическом и динамическом режимах, реализация статической и динамической спектроскопии;
- цифровая система управления сканированием;
- автоматизированная система перемещения измерительной головки относительно образца;
- видеосистема, интегрированная в измерительную головку для наблюдения за зондом и сканируемой областью поверхности образца;
- соединение с управляющим компьютером через USB-порт;
- модульная структура электронного блока управления и программного обеспечения, обеспечивающая возможность модификации для решения специфических исследовательских задач.

Общий вид атомно-силового микроскопа NT-206 в базовой конфигурации приведен на рис. 6.4.



Рис. 6.4. Общий вид атомно-силового микроскопа NT-206 в базовой конфигурации: блок сканирования (справа) с блоком электроники управления (слева)

Блок сканирования (рис. 6.5) предназначен для работы на открытом воздухе и предоставляет удобный доступ для установки образца и смены зонда. В приборе применена измерительная схема с неподвижным зондом над подвижным образцом. В ходе измерений прецизионные перемещения образца обеспечиваются трубчатым пьезосканером, на котором образец устанавливается. Перед измерениями зонд может быть перемещен в необходимую область над образцом при помощи автоматизированной платформы.

Блок сканирования состоит из базовой платформы (корпуса) 1 и сменной измерительной головки 8. Все механизмы смонтированы на верхней плите корпуса, которая является базовой. С нижней стороны (внутри корпуса) базовой плиты установлен механизм вертикального перемещения пьезосканера. Данный механизм обеспечивает подвод (подъем) и отвод пьезосканера с образцом на предметном столике, установленном на верхнем (подвижном) торце пьезотрубки 16, относительно зонда (вертикальное или Z-перемещение). Диапазон хода механизма вертикального перемещения составляет 20 мм с шагом около 200 нм.

На верхней стороне базовой плиты смонтирована платформа горизонтального XY перемещения для подготовительных передвижений измерительной головки над образцом (грубое XY-позиционирование) для выбора необходимой области. Платформа горизонтального перемещения состоит из Y-ступени 2 с приводным шаговым двигателем 3 и X-ступени 4 с соответствующим шаговым двигателем 5. Платформа XY-перемещения обеспечивает диапазон хода 10 мм в обоих направлениях с шагом 2,5 мкм.

Сверху на ступени X смонтирована направляющая «ласточкин хвост» 6, в которой устанавливается измерительная головка 8. Измерительная головка 8 вставляется в ласточкин хвост спереди движением ее в горизонтальной плоскости. Винт 7 служит для надежной фиксации измерительной головки на базовой платформе. Для подключения измерительной головки к системам прибора вставьте ее кабель 20 в разъем на задней стенке корпуса. Дополнительно необходимо подключить USB-кабель 21 видеокамеры 18 к свободному USB-разъему на управляющем компьютере. Чтобы снять измерительную головку с базовой платформы (корпуса), отсоедините ее разъемы (кабель измерительной головки и кабель USB видеокамеры), освободите фиксирующий винт 7 и выньте измерительную головку из ласточкиного хвоста 6.

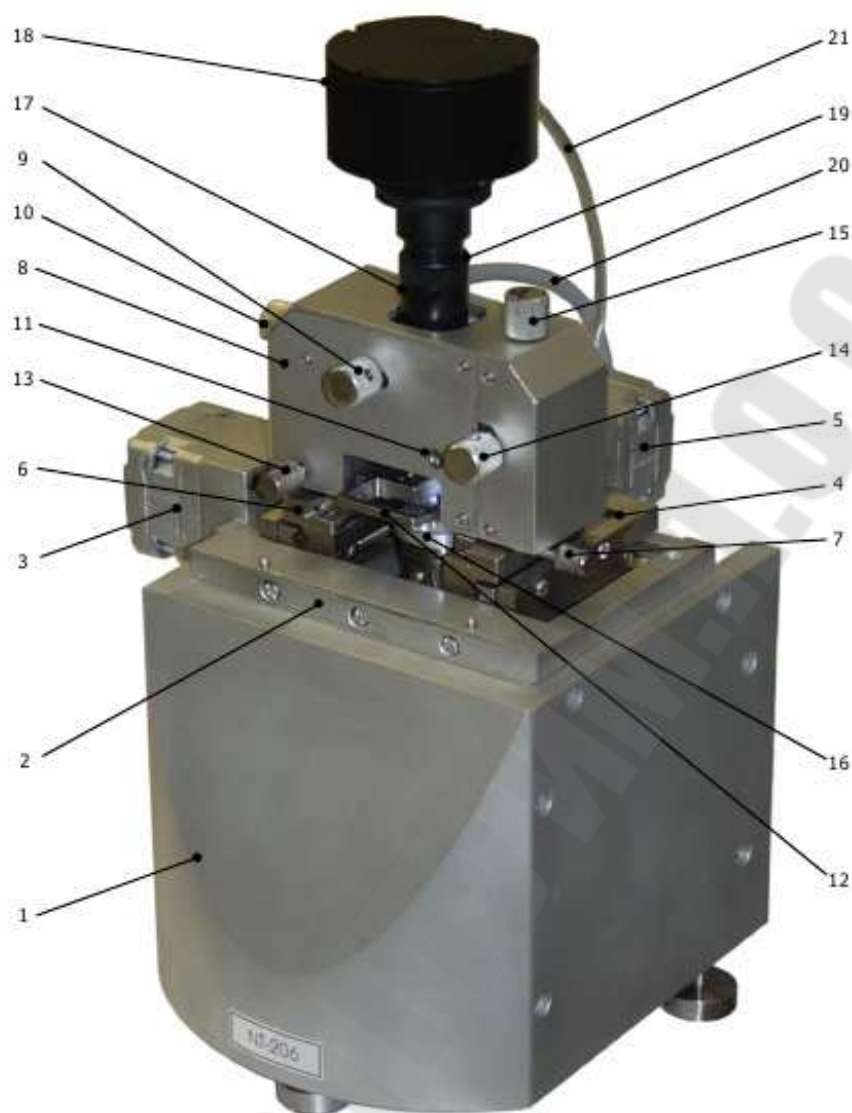


Рис. 6.5. Блок сканирования атомно-силового микроскопа NT-206:
 1 – корпус (базовая платформа); 2 – ступень грубого позиционирования по Y; 3 – шаговый электродвигатель ступени грубого позиционирования по Y; 4 – ступень грубого позиционирования по X; 5 – шаговый электродвигатель ступени грубого позиционирования по X; 6 – соединение типа «ласточкин хвост» для установки измерительной головки; 7 – винт фиксации измерительной головки в соединении «ласточкин хвост»; 8 – измерительная головка; 9 – ручка механизма регулировки лазера в направлении X; 10 – ручка механизма регулировки лазера в направлении Y; 11 – ось поворота зеркала; 12 – держатель зонда; 13 – винт фиксации держателя зонда; 14 – ручка механизма регулировки фотодетектора в направлении X; 15 – ручка механизма регулировки фотодетектора в направлении Y; 16 – предметный столик, закрепленный на торце пьезосканера; 17 – труба видеосистемы; 18 – модуль видеокамеры; 19 – поворотное кольцо для тонкой фокусировки видеосистемы; 20 – кабель измерительной головки; 21 – кабель видеосистемы (USB)

Измерительная головка 8 представляет собой высокоточную систему, содержащую механические, оптические и электронные компоненты и оборудованную специально разработанной видеокамерой 18. В нижней части измерительной головки устанавливается держатель зонда 12. Винт 13 используется для фиксации держателя зонда после его установки в измерительной головке. Ручки 9 и 10 служат для настройки лазерного луча на зонде при настройке. Источник лазерного излучения и видеокамера интегрированы в одной оптической системе, поэтому видеокамера 18 будет перемещаться вместе с источником лазерного излучения при его настройке.

Данное решение обеспечивает постоянное нахождение области вокруг центра лазерного луча в поле обзора видеокамеры.

Ручки 14 и 15 используются для настройки фотодетектора на луч, отраженный от обратной стороны кантилевера зонда. Ось 11 служит для подстройки положения зеркала, поворачивающего луч, отраженный от обратной стороны кантилевера зонда, на фотодетектор. Изменяя угол поворота зеркала, можно производить дополнительную подстройку системы детектирования (тем не менее рекомендуется не изменять положение зеркала, установленное изготовителем, и использовать данную опцию в крайнем случае).

Кольцо 19 на трубке видеосистемы 17 служит для точной фокусировки видеосистемы в диапазоне около 1 мм вдоль вертикальной оси оптической системы. Модуль видеокамеры 18 может быть отсоединен от оптической системы путем освобождения специального винта на трубке 17 и выемки модуля вверх. Необходимо помнить, что оптическая система содержит точные оптические элементы, и поэтому открытые отверстия трубки необходимо защищать от пыли и грязи.

Горизонтальное перемещение образца в процессе сканирования (перемещение в плоскости XY) осуществляется посредством пьезокерамического сканера. Образец перемещается под острием зонда от точки к точке по растровой схеме (рис. 6.6).



Рис. 6.6. Движение образца под зондом в процессе сбора данных

Сканер начинает перемещаться вдоль первой линии сканирования и обратно. Затем он осуществляет перемещение на один шаг в перпендикулярном направлении ко второй линии сканирования, движется вдоль ее и обратно. Затем снова осуществляет перемещение на один шаг в перпендикулярном направлении к третьей линии и т. д. Атомно-силовой микроскоп регистрирует данные только при движении зонда в одном направлении, которое называется направлением быстрого сканирования. Для перемещения сканера по подобной растровой схеме электроника АСМ прикладывает соответствующее напряжение к сегментам пьезотрубки, что вызывает ее изгиб в плоскости, параллельной поверхности образца (рис. 6.7).

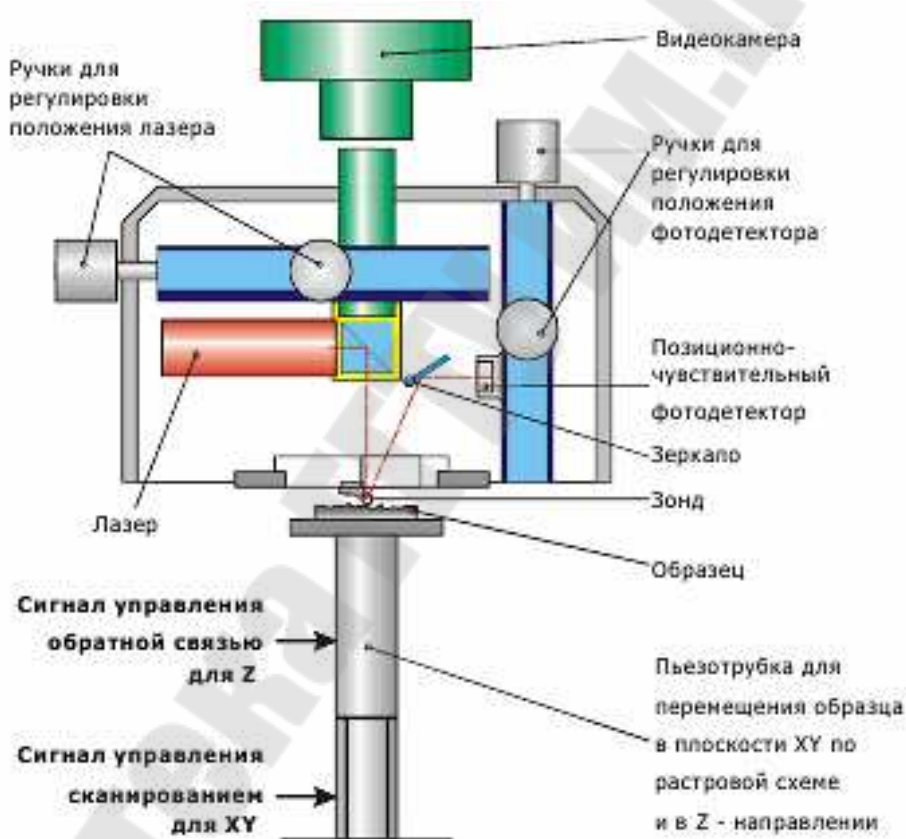


Рис. 6.7. Схема организации системы сканирования и детектирования положения зонда

Атомно-силовой микроскоп детектирует положение зонда в каждой точке измерений. Когда острое зонда находится у поверхности образца на расстоянии около нескольких нанометров, консоль с зондом изгибается под действием молекулярных сил (притяжения или отталкивания), возникающих между острием и поверхностью образ-

ца. Для измерения отклонения кантилевера зонда используется позиционно-чувствительный фотодетектор (ФД) (рис. 6.7). Луч света, отраженный от обратной стороны кантилевера зонда, попадает на фотодетектор. В результате изменения положения зонда (изгиба кантилевера) происходит перемещение отраженного светового пятна по фотодетектору. Данное перемещение может быть легко измерено. Таким образом, по изменению положения отраженного пятна на ФД электронная система определяет изменение расстояния между зондом и образцом и прикладывает соответствующее напряжение к Z-электроду пьезотрубки с тем, чтобы сжать или удлинить ее в направлении Z и поддержать зазор между зондом и образцом на постоянном уровне. В результате острие зонда перемещается на постоянной высоте над поверхностью образца и в точности повторяет ее рельеф.

В каждой точке измерений регистрируется величина напряжения, приложенного к пьезотрубке. Это значение запоминается и используется системой для формирования матрицы АСМ-изображения. На основе полученных данных о высоте рельефа и соответствующих изображений контрастов строится трехмерное АСМ-изображение поверхности.

Установленный в системе четырехсекционный фотодетектор дает возможность измерить как отклонения, так и кручения кантилевера. Благодаря этому возможно одновременное измерение топографии и картографирование латеральных сил (локальных сил трения) в контактном режиме. Схема этих измерений, а также отличие двухсекционного фотодетектора, допускающего измерение только вертикального отклонения, показаны на рис. 6.8.

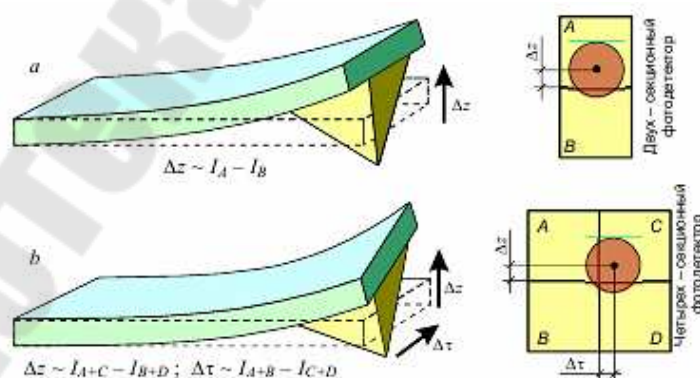


Рис. 6.8. Детектирование вертикального Δz и горизонтального $\Delta \tau$ (torsion) отклонений консоли фотодетектором:
 а – измерение вертикального отклонения двухсекционным детектором;
 б – четырехсекционный детектор латерального силового микроскопа для одновременного измерения вертикального и горизонтального отклонений

При работе в динамическом режиме система возбуждает вынужденные колебания зонда с частотой от 10 Гц до 400 кГц. Частота колебаний подбирается соответствующей собственной резонансной частоте зонда, что существенно повышает чувствительность измерительной системы. Колебания зонда возбуждаются приложением модулированного напряжения к пьезоактюатору, который соединен с зондом механически.

Контрольные вопросы

1. Основы работы атомно-силового микроскопа.
2. Потенциал Леннарда–Джонса.
3. Принципиальная схема АСМ.
4. Применение АСМ в научных и промышленных лабораториях.

ОСНОВЫ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Цели работы:

- 1) ознакомиться с сущностью методов термического анализа для получения качественной и количественной информации о термических свойствах твердых материалов;
- 2) понять основные принципы работы современных приборов термического анализа, включая термогравиметрический, дифференциально-термический анализаторы, сканирующие калориметры и приборы синхронного термического анализа;
- 3) провести качественный анализ кривых ДТА и количественный анализ кривых ТГ-ДТГ.

Анализ термогравиметрических кривых

Качественный анализ ТГ кривых основан на двух принципах: принципе соответствия и принципе характеристичности.

Принцип соответствия заключается в том, что каждому изменению массы пробы в процессе нагревания (охлаждения) соответствует скачок на кривой ТГ.

Принцип характеристичности заключается в том, что температурный интервал и количество изменения массы для каждого вещества строго характерны.

Все вещества имеют индивидуальную термическую характеристику, которая отражает его поведение при нагревании (охлаждении), зависящее от состава, свойств, структуры, механизма и кинетики превращения.

Таким образом, по кривой можно получить качественную характеристику исследуемого вещества.

Под качественным фазовым анализом подразумевается определение отдельного минерального вида или его разновидностей по термическим характеристикам. Качественный фазовый анализ основывается на том, что термические эффекты и характерные для них температуры остаются неизменными независимо от того, находится

ли вещество в чистом виде или смеси с другими веществами, если только они не вступают между собой при температурах анализа в химическую реакцию и не образуют твердых растворов.

Процесс ТГ анализа состоит в основном из двух этапов:

- 1) техническое выполнение анализа и запись кривой;
- 2) расшифровка кривой.

При анализе термограмму исследуемого вещества сравнивают с кривыми «стандартов» – чистых минералов (солей) и по характерным термическим эффектам определяют присутствие их в исследуемом материале. Кривые «стандартов» приводятся в соответствующих справочниках.

Можно пользоваться также справочными таблицами, в которых для различных минералов указаны характерные термические эффекты, соответствующие им температурные интервалы, а также изменение веса.

Таким образом, при проведении качественного анализа необходимо на полученной экспериментальной ТГ кривой определить температуру начала и конца эффекта. По полученным данным по справочнику или по таблицам определяется природа исследуемого вещества. Например, если при проведении термогравиметрического анализа была получена ТГ кривая, на которой потеря веса соответствует трем температурным интервалам: 170–210; 400–450; 500–530 °С, то сравнение полученных данных с таблицей указывает на то, что исследуемым веществом является гидрокарбонат магния.

Большие затруднения при проведении качественного анализа вызывает интерпретация термограмм веществ, имеющих сходные термические характеристики. Следует отметить, что для выявления качественного состава веществ используется не один какой-либо метод, а несколько. Так, термогравиметрия, как правило, применяется одновременно с методом ДТА.

Расшифровка кривых. Характерными геометрическим элементами термогравиметрической кривой (ТГ) для одностадийного разложения (рис. 7.1) являются: точка *B*, при которой начинается разложение, т. е. это температура (T_1), при которой заметно общее изменение массы; точка *C*, соответствующая окончанию реакции при температуре T_2 , когда изменение массы достигает максимального значения. Точка T_S является точкой перегиба кривой *BC* и имеет важное значение при изучении кинетики процесса разложения. Температурный интервал, в котором протекает соответствующая реакция, определяется

как разность начальной и конечной температур, т. е. $T_1 - T_2$. Для эндотермических реакций разложения T_1 и T_2 возрастают с увеличением скорости нагрева, причем T_2 растет быстрее, чем T_1 .

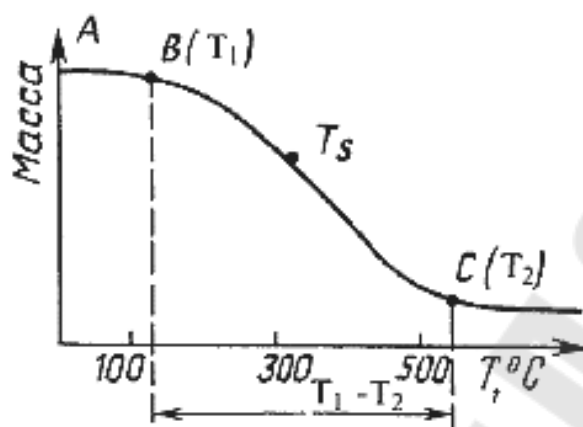


Рис. 7.1. Термогравиметрическая кривая

При расшифровке интегральных кривых потери веса в практике термического анализа минеральных образований очень часто возникают большие трудности, особенно в случае частичного перекрытия процессов разложения, принадлежащих разным компонентам анализируемой смеси. Значительное облегчение в интерполяции простой кривой потери веса при этом дает получение дифференциальной кривой (ДТГ), которая является графической производной по температуре (времени) от функции изменения веса исследуемого вещества.

Количественная оценка термогравиметрических кривых. По своей сущности термогравиметрия является количественным методом анализа, поскольку с ее помощью можно точно определить изменение массы. Таким образом, с помощью термогравиметрических кривых можно определить количественный фазовый состав различных веществ.

Количественная оценка проводится после качественной идентификации исследуемого вещества. Значение состава исследуемого вещества позволяет провести количественное определение.

Так, если установлено, что исследуемое вещество глинистых минералов состоит из каолинита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, то можно определить его количество в пробе.

Пусть по кривой ТГ установлено, что в интервале температур 550–600 °C потеря массы составляет 12 %. По литературным данным известно, что в этом интервале температур происходит дегидратация каолинита с потерей 13,9 % массы. Составив соотношение, 13,9 %

H₂O содержится в 100 % каолинита, 12 % H₂O содержится в навеске, состоящей из x % каолинита, определим содержание каолинита в глинистом минерале:

$$X = \frac{12 \cdot 100}{13,9} = 86,33, \%$$

Следовательно, в исследуемой навеске находится 86,33 % каолинита.

Если в образце при нагревании (охлаждении) происходит реакция, сопровождающаяся незначительным изменением массы, или реакции протекают в близких интервалах температур и отчасти перекрываются, одновременно с ТГ используются дифференциальные ТГ кривые, что позволяет точно установить изменение массы.

Методика выполнения лабораторной работы

1. Берется проба исследуемого вещества и записываются в рабочую тетрадь результаты внешнего осмотра (цвет, агрегатное состояние и др.).
2. Проба подготавливается к анализу (растереть, просеять, если это необходимо).
3. В программе задаются параметры съемки (скорость, начальная и конечная температуры и т. д.).
4. Подготавливается навеска для анализа (10–20 мг).
5. Аккуратно, используя пинцет, пустой и чистый тигель помещается внутрь печи термоанализатора.
6. Вес тигля обнуляется.
7. Исследуемый образец помещается в тигель, для этого тигель вынимается из печи, в тигель помещается образец, далее тигель возвращается в держатель внутри печи термоанализатора.
9. Закрывается крышка печи.
10. После проведения перечисленных выше операций термоанализатор готов к работе.

Обработка результатов. На основании полученных ТГ и дифференциальной ТГ кривой определяется температура начала и конца эффектов потери массы. По температурным интервалам эффекта потери массы с помощью таблицы (см. Приложение) определяется исследуемое вещество.

По ТГ кривой (рис. 7.2) определяется величина потери массы для каждого эффекта и фазовый состав исследуемого вещества. Результаты записываются в таблицу.

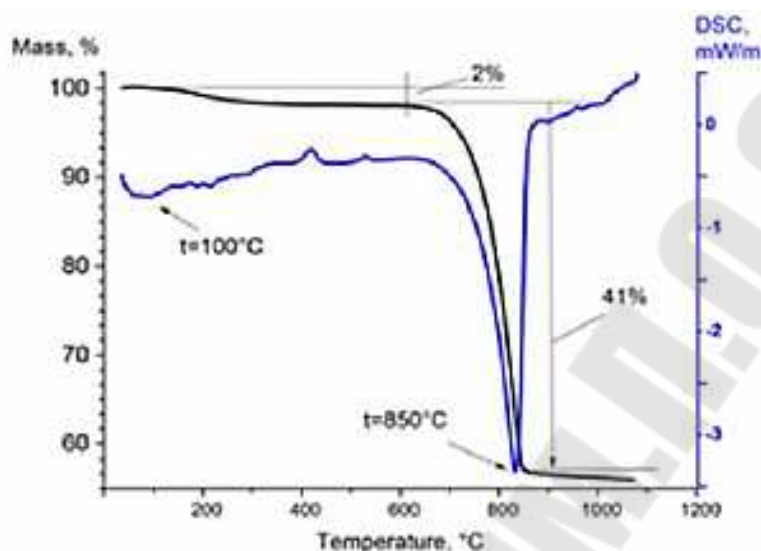


Рис. 7.2. ТГ-ДСК кривые исследуемого образца Карбонат 1

Оформление лабораторной работы:

1. Записывается название лабораторной работы, цели, краткое содержание теоретической части, методика проведения работы.

2. Переписывается табл. 7.1 с результатами для рис. 7.2 и аналогично заполняется пустая строка для образца Карбонат 2 (рис. 7.3).

Содержание карбонатов рассчитывается по формуле

$$X = \frac{\text{потеря массы в интервале } 600\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}}{44}.$$

44 % берется из расчета на 100%-ный кальцит:



44 % CO_2 содержится в 100%-ном кальците.

41 % CO_2 содержится в навеске (для первого образца), состоящей из X%-ного кальцита, определим содержание кальцита:

$$X = \frac{41 \cdot 100}{44} = 93,2\text{ } \%$$

3. Написать вывод по лабораторной работе.

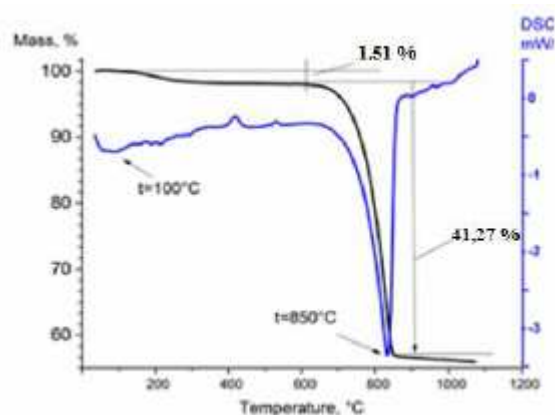


Рис. 7.3. ТГ-ДСК кривые исследуемого образца Карбонат 2

Таблица 7.1

Результаты исследования термогравитетрическим (ТГ-ДТГ) методом

Минерал	Интервалы температур (максимум эффекта, °C) потеря массы, мас. %		Общая потеря массы в интер- вале 300 · 900 °C, мас. %	Содер- жание карбо- натов в перес- чете на каль- цит, мас. %
Карбонат 1	$\frac{30 \cdot 600(*)}{2,00}$	$\frac{600 \cdot 900(850)}{41,00}$	43,00	93,2
Карбонат 2				

Примечание. (*) – явно выраженного максимума термического превращения не наблюдается.

Контрольные вопросы

1. Дифференциальный термический анализ.
2. Материалы, применяемые при изготовлении термопар.
3. Термический анализ.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Термические эффекты некоторых минералов

Наименование минерала	Формула минерала	Температура эффекта, °С	Природа эффекта
1	2	3	4
Кальцит	CaCO_3	(-) 860-920	Диссоциация (44 % CO_2)
Арагонит	CaCO_3	(-) 390-420 (-) 860-920	Полиморфное превращение в кальцит Диссоциация (44 % CO_2)
Магнезит	MgCO_3	(-)540-710	Диссоциация (52,2 % CO_2)
Гидрокарбонат магния	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	(-)170-210 (-)400-450 (-)500-530 (+)530-600	Дегидратация (потеря $2\text{H}_2\text{O}$) Дегидратация (потеря $1\text{H}_2\text{O}$) Диссоциация MgCO_3 Кристаллизация аморфного MgO
Доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	(-)730-790 (-)830-940	Распад доломита на CaCO_3 и MgCO_3 и Диссоциация MgCO_3 (23,9 % CO_2) Диссоциация CaCO_3
Брусит	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	(-)405-450	Дегидратация (потеря 31% H_2O)
Гидроксид кальция (портландит)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	(-)530-580	Дегидратация
Железистый магнезит	$(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$	(-)500-590 (+)755	Диссоциация Окисление FeO до Fe_2O_3
Гидромагнезит	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	(-)275-375 (+)510	Дегидратация $\text{Mg}(\text{OH})_2$
Диоксид кремния	SiO_2	(+)115-117 (+)155-163 (+)220-280 (-)573	Превращение тридимита $\alpha_1 \rightarrow \beta_1$ Превращение тридимита $\beta_1 \rightarrow \beta_2$ Превращение кристобалита $\alpha \rightarrow \beta$ Превращение кварца $\alpha \rightarrow \beta$

1	2	3	4
Двуводный гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(-)100-120 (-)220 (-)240 (+)380-420 (-)1180-1200	Потеря адсорбционной воды Потеря $0,5\text{H}_2\text{O}$ Потеря $0,5\text{H}_2\text{O}$ Инверсия CaSO_4 Полиморфное превращение
Ангидрит	CaSO_4	(-)1190	Полиморфное превращение
Полуводный гипс	$\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	(-)160 (-)240 (+)380	Дегидратация примеси (потеря $0,5 \text{H}_2\text{O}$) Инверсия ангидрита
Каолинит	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(-)550-610 (+)925-1000 (+)1200	Дегидратация Кристаллизация аморфных продуктов, образование муллита Образование кристобалита и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Галлуазит	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	(-)100-120 (-)450-500 (+)925-1000	Адсорбционная вода Дегидратация Кристаллизация аморфных продуктов
Монтмориillonит	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(-)150-175 (-)500-700 (-)800-900 (+)915-1000	Адсорбционная вода Дегидратация Дегидратация Кристаллизация аморфных продуктов
Мусковит		(-)125	Адсорбционная вода

Учебное электронное издание комбинированного распространения

Учебное издание

Бойко Андрей Андреевич

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

**Практикум
по выполнению лабораторных работ
для студентов специальности
1-36 07 02 «Производство изделий
на основе трехмерных технологий»
дневной формы обучения**

Электронный аналог печатного издания

Редактор
Компьютерная верстка

*Н. Г. Мансурова
И. П. Минина*

Подписано в печать 31.10.24.
Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс».
Ризография. Усл. печ. л. 3,49. Уч.-изд. л. 3,70.
Изд. № 19.
<http://www.gstu.by>

Издатель и полиграфическое исполнение
Гомельский государственный
технический университет имени П. О. Сухого.
Свидетельство о гос. регистрации в качестве издателя
печатных изданий за № 1/273 от 04.04.2014 г.
пр. Октября, 48, 246746, г. Гомель