

**И.И. Новиков, В.С. Золоторевский, В.К. Портной, Н.А. Белов,
Д.В. Ливанов, С.В. Медведева, А.А. Аксёнов, Ю.В. Евсеев**

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

Том 1. Основы металловедения

Под общей редакцией профессора В.С. Золоторевского

2-е издание, исправленное

*Рекомендовано учебно-методическим объединением
по образованию в области металлургии в качестве учебника
для студентов высших учебных заведений, обучающихся
по направлению «Металлургия»*



Москва
2014

УДК 669.017

ББК 34.2

М54

Рецензент

д-р техн. наук, проф. *А.А. Попов*

(зав. кафедрой термообработки и физики металлов УрФУ)

Авторы: И.И. Новиков, В.С. Золоторевский, В.К. Портной, Н.А. Белов, Д.В. Ливанов, С.В. Медведева, А.А. Аксёнов, Ю.В. Евсеев

Металловедение : учеб. В 2 т. Т. 1. Основы металловедения / И.И. Новиков, М54 В.С. Золоторевский, В.К. Портной [и др.] ; под общ. ред. В.С. Золоторевского. — 2-е изд., испр. — М. : Изд. Дом МИСиС, 2014. — 496 с.

ISBN 978-5-87623-191-8

В учебнике изложены основы металловедения и термической обработки, особенности структуры и свойств промышленных сплавов и композиционных материалов на металлической основе.

В томе 1 даны представления о кристаллической структуре металлов и ее дефектах, методах структурного анализа, элементах теории фазовых превращений. Проанализированы фазовые диаграммы двойных и многокомпонентных систем, неравновесная кристаллизация, процессы деформации и разрушения, механические, физические и технологические свойства металлов и сплавов, их структура и свойства после обработки давлением.

Учебник рекомендован студентам и аспирантам, обучающимся по направлению «Металлургия», может служить учебным пособием для студентов, обучающихся по направлению «Материаловедение и технологии материалов».

Ил. 353. Табл. 36. Библиогр. список: 11 назв.

УДК 669.017

ББК 34.2

ISBN 978-5-87623-191-8

© Коллектив авторов, 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	9
ВВЕДЕНИЕ	11
Глава 1. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ	13
1.1. Структура металлов	13
1.2. Элементарная кристаллография	16
1.2.1. Кристаллические решетки	16
1.2.2. Обозначения кристаллографических плоскостей и направлений	19
1.2.3. Некоторые кристаллохимические характеристики металлических структур	22
1.2.4. Основные типы кристаллических структур металлов	24
1.3. Основные методы изучения структуры	26
1.3.1. Световая микроскопия	26
1.3.2. Рентгеновский анализ	30
1.3.3. Электронная микроскопия	35
1.4. Дефекты кристаллического строения	40
1.4.1. Точечные дефекты	40
1.4.2. Дислокации	43
1.4.3. Малоугловые и высокоугловые границы зерен	57
Вопросы для самоконтроля	59
Глава 2. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЧИСТЫХ МЕТАЛЛАХ	61
2.1. Плавление металлов и строение расплава	62
2.2. Кристаллизация металлов из жидкости	64
2.2.1. Зарождение кристаллов	64
2.2.2. Рост кристаллов	68
2.2.3. Кривые Таммана	70
2.2.4. Кривые охлаждения	70
2.2.5. Форма металлических кристаллов	71
2.2.6. Зеренное строение металлического слитка	73
2.3. Полиморфные превращения в металлах	75
Вопросы для самоконтроля	77
Глава 3. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ	79
3.1. Правило фаз	70
3.2. Правило рычага	82

3.3. Элементы геометрической термодинамики	84
3.4. Методы построения фазовых диаграмм	89
3.5. Типы фаз в сплавах	90
3.5.1. Твердые растворы	90
3.5.2. Промежуточные фазы	92
3.6. Фазовые диаграммы систем с непрерывным рядом твердых растворов	96
3.7. Темп кристаллизации	99
3.8. Фазовая диаграмма системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов с точкой минимума	100
3.9. Фазовая диаграмма системы с расслоением в твердом состоянии	101
3.10. Фазовые диаграммы систем эвтектического типа	102
3.10.1. Простейшие диаграммы состояния эвтектического типа	102
3.10.2. Фазовые диаграммы систем с ретроградным солидусом	108
3.10.3. Особенности кристаллизации и строения сплавов эвтектической системы	109
3.11. Фазовые диаграммы систем перитектического типа	114
3.12. Фазовые диаграммы систем с промежуточными фазами	118
3.12.1. Системы с конгруэнтно-плавящимися промежуточными фазами	118
3.12.2. Системы с инконгруэнтно-плавящимися промежуточными фазами	119
3.13. Фазовые диаграммы систем с расслоением в жидком состоянии и монотектическим превращением	121
3.14. Фазовые диаграммы систем с полиморфизмом компонентов	123
3.15. Фазовая диаграмма системы железо—углерод	129
3.15.1. Фазовая диаграмма системы железо—цементит	130
3.15.2. Микроструктура сталей	132
3.15.3. Микроструктура белых чугунов	136
3.15.4. Фазовая диаграмма системы железо—графит	138
Вопросы для самоконтроля	143
Глава 4. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ТРОЙНЫХ И ЧЕТВЕРНЫХ СИСТЕМ	145
4.1. Геометрическое изображение состава тройных сплавов на концентрационном треугольнике	145
4.1.1. Концентрационный треугольник	145
4.1.2. Правила рычага и центра тяжести треугольника	148
4.1.3. Классификация диаграмм состояния тройных систем	150
4.2. Фазовые диаграммы трехкомпонентных систем с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях	151
4.2.1. Пространственная диаграмма состояния простейшего типа с неограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях (без экстремальных точек в двойных системах).....	152
4.2.2. Кристаллизация трехкомпонентных сплавов-растворов	154
4.2.3. Изотермические разрезы и их свойства	156
4.2.4. Политермические разрезы и их свойства	158

4.2.5. Диаграммы состояния систем с экстремальными точками и бинодальным куполом	160
4.3. Фазовые диаграммы трехкомпонентной системы с нонвариантным эвтектическим равновесием	162
4.3.1. Проекция пространственной диаграммы с нонвариантным эвтектическим равновесием	162
4.3.2. Фазовые превращения в системе с нонвариантным эвтектическим равновесием	167
4.3.3. Изотермические разрезы диаграммы с нонвариантным эвтектическим равновесием	171
4.3.4. Политермические разрезы диаграммы с нонвариантным эвтектическим равновесием	174
4.3.5. Диаграмма с нонвариантным эвтектическим равновесием при отсутствии растворимости в твердом состоянии	176
4.4. Фазовые диаграммы тройных систем с промежуточными конгруэнтно-плавящимися соединениями	179
4.4.1. Проекция пространственной диаграммы с промежуточным двойным конгруэнтно-плавящимся соединением	180
4.4.2. Изотермические разрезы диаграммы с промежуточным двойным конгруэнтно-плавящимся соединением	183
4.4.3. Политермические разрезы диаграммы с промежуточным двойным конгруэнтно-плавящимся соединением	184
4.4.4. Квазибинарные разрезы и их свойства	186
4.4.5. Триангуляция тройных диаграмм с промежуточными конгруэнтно-плавящимися соединениями	186
4.5. Фазовые диаграммы тройной системы с промежуточным инконгруэнтно- плавящимся соединением и нонвариантным перитектическим равновесием	188
4.5.1. Проекция пространственной диаграммы с промежуточным двойным инконгруэнтно-плавящимся соединением	189
4.5.2. Фазовые превращения в системе с промежуточным двойным инконгруэнтно-плавящимся соединением	191
4.5.3. Изотермические разрезы диаграммы с промежуточным двойным инконгруэнтно плавящимся соединением	198
4.5.4. Политермические разрезы фазовой диаграммы с промежуточным двойным инконгруэнтно-плавящимся соединением	198
4.6. Фазовые диаграммы тройной системы с моновариантным монотектическим равновесием	202
4.6.1. Проекция пространственной диаграммы с моновариантным монотектическим превращением	202
4.6.2. Фазовые превращения в системе с моновариантным монотектическим превращением	205
4.7. Геометрическое изображение состава четверных сплавов и фазовых равновесий в четверных системах на концентрационном треугольнике	209
4.7.1. Геометрическое изображение четверных диаграмм	209

4.7.2. Построение изотермических разрезов	212
4.8. Политермические диаграммы четверной системы с невариантным эвтектическим равновесием	215
4.8.1. Политермические диаграммы и анализ реакций при кристаллизации	215
4.8.2. Построение политермических разрезов	218
Вопросы для самоконтроля	219
Глава 5. НЕРАВНОВЕСНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СПЛАВОВ	223
5.1. Анализ неравновесной кристаллизации сплавов	224
5.2. Влияние скорости охлаждения при кристаллизации на характеристики дендритной ликвации	228
5.3. Кристаллизация метастабильных фаз	233
5.4. Особенности структуры сплавов при сверхбыстрой кристаллизации и аморфизации	235
Вопросы для самоконтроля	239
Глава 6. ДЕФОРМАЦИЯ И РАЗРУШЕНИЕ	240
6.1. Упругая деформация и модули упругости	241
6.2. Неполная упругость металлов	244
6.3. Пластическая деформация и деформационное упрочнение	247
6.3.1. Низкотемпературная пластическая деформация металлов скольжением и деформационное упрочнение	248
6.3.2. Пластическая деформация металлов двойникованием	260
6.3.3. Влияние различных факторов на пластическую деформацию металлов и их деформационное упрочнение	263
6.3.4. Влияние примесей и легирования на пластическую деформацию и упрочнение	270
6.4. Разрушение	274
6.4.1. Виды разрушения металлов	274
6.4.2. Механизмы зарождения трещин	276
6.4.3. Развитие трещины с позиций механики разрушения	279
6.4.4. Вязкое разрушение	281
6.4.5. Хрупкое разрушение	285
Вопросы для самоконтроля	288
Глава 7. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ	291
7.1. Свойства при статических испытаниях	292
7.1.1. Испытания на растяжение	292
7.1.2. Испытания на сжатие	306
7.1.3. Испытания на изгиб	308
7.1.4. Влияние легирования и структуры на механические свойства металлов при статических испытаниях гладких образцов	311
7.1.5. Применение концентраторов напряжений при статических испытаниях	318

7.2. Свойства при динамических испытаниях	325
7.2.1. Особенности пластической деформации и разрушения при динамическом нагружении	326
7.2.2. Динамические испытания на изгиб образцов с надрезом	327
7.3. Твердость	333
7.3.1. Твердость по Бринеллю	334
7.3.2. Твердость по Виккерсу	336
7.3.3. Твердость по Роквеллу	337
7.3.4. Микротвердость	339
7.4. Жаропрочность	340
7.4.1. Явление ползучести	341
7.4.2. Испытания на ползучесть	346
7.4.3. Третья стадия ползучести и разрушение	348
7.4.4. Испытания на длительную прочность	349
7.4.5. Влияние легирования и структуры на характеристики жаропрочности	351
7.5. Усталость	356
7.5.1. Методика проведения усталостных испытаний	356
7.5.2. Природа усталостного разрушения	361
Вопросы для самоконтроля	367
Глава 8. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ	370
8.1. Металлическая связь и общие особенности металлического состояния	371
8.2. Теплоемкость	379
8.3. Коэффициент теплового расширения	385
8.4. Электропроводность и теплопроводность	388
8.5. Термоэлектрические эффекты и эффект Холла	397
8.6. Магнитные свойства	399
Вопросы для самоконтроля	408
Глава 9. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЛАВОВ ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ	410
9.1. Виды обработки металлов давлением и особенности структуры деформированных полуфабрикатов	410
9.1.1. Основные виды обработки металлов давлением и их параметры	410
9.1.2. Текстура деформации	414
9.1.3. Изменения структуры и субструктуры при обработке давлением	416
9.2. Особенности структуры сплавов после интенсивной пластической деформации	425
9.3. Сверхпластическая деформация	429
9.3.1. Феноменология сверхпластичности	429
9.3.2. Механизмы сверхпластической деформации	435
Вопросы для самоконтроля	440

Глава 10. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ	442
10.1. Литейные свойства	442
10.1.1. Жидкотекучесть	442
10.1.2. Склонность к образованию усадочных пустот	446
10.1.3. Герметичность	449
10.1.4. Линейная усадка	449
10.1.5. Склонность к образованию горячих трещин	453
10.1.6. Ликвационные явления в слитках и отливках.....	460
10.2. Свариваемость	461
10.2.1. Разновидности сварки	461
10.2.2. Дефекты сварных соединений и оценка свариваемости	465
10.3. Оценка паяемости	471
10.3.1. Общая характеристика процессов пайки	471
10.3.2. Оценка паяемости и свойств паяных соединений	479
10.4. Обрабатываемость давлением	481
10.4.1. Оценки технологической пластичности при горячей деформации	482
10.4.2. Оценки технологической пластичности при холодной деформации	485
Вопросы для самоконтроля	489
Библиографический список.....	492

ПРЕДИСЛОВИЕ

Курс «Металловедение» под разными названиями изучается студентами вузов всех профилей и специальностей по направлениям «Металлургия» и «Материаловедение и технологии материалов», а также по многим другим направлениям подготовки. В связи с переходом российских вузов на многоуровневое образование он понадобится обучающимся по бакалаврским и магистерским программам, а также, по крайней мере в ближайшие годы, студентам, получающим инженерное образование. В зависимости от направления, профиля, специальности студенты будут изучать металловедение в разном объеме, с необходимым набором разделов, различной глубиной их проработки. В связи с этим необходим универсальный учебник для всех, кто изучает металловедение. В зависимости от рабочей учебной программы дисциплины преподаватель сможет рекомендовать студентам прорабатывать нужные разделы этого учебника в необходимом объеме.

Именно такой учебник и пытались создать авторы. В него включены практически все разделы металловедения, начиная с атомно-кристаллической структуры металлов до структуры и свойств наиболее важных промышленных сплавов.

В первом томе «Основы металловедения» 10 глав, в которых последовательно рассматриваются кристаллическое строение металлов и дефекты кристаллической решетки, элементы теории фазовых превращений в металлах, фазовые диаграммы двойных и тройных систем, неравновесная кристаллизация сплавов, деформация и разрушение, механические и физические свойства металлов и сплавов, структура и свойства металлов после обработки давлением, технологические свойства сплавов.

Во втором томе «Термическая обработка. Сплавы» 14 глав. Первая из них посвящена анализу видов термической обработки металлов и сплавов, а все последующие – основным сплавам, используемым сейчас в промышленности: углеродистым и легированным сталям, чугунам, цветным металлам и сплавам на их основе (алюминиевым, магниевым, титановым, медным, никелевым, тугоплавким, легкоплавким, драгоценным, радиоактивным), а также композиционным материалам на металлической основе.

При написании учебника авторы – преподаватели кафедры металловедения цветных металлов НИТУ «МИСиС» использовали многолетний опыт ее работы. Первые учебники по металловедению и термической обработке были написаны на кафедре еще в 1930-х годах ее основателем академиком А.А. Бочваром. Известны также учебные пособия профессоров М.В. Захарова и А.М. Захарова по фазовым диаграммам двух- и многокомпонентных систем, профессора М.В. Мальцева и других по металлографии цветных металлов и сплавов. Особенно широко известны и до сих пор используются многократно переиздававшиеся учебники профессора И.И. Новикова «Теория термической обработки металлов», «Дефекты кристаллической решетки», «Металловедение,

термообработка и рентгенография» (эта книга написана совместно с Г.Б. Строгановым и А.И. Новиковым).

Глава 1 написана И.И. Новиковым и В.К. Портным, глава 2 – И.И. Новиковым, глава 3 – И.И. Новиковым и С.В. Медведевой, глава 4 – Н.А. Беловым, глава 5 – И.И. Новиковым и В.С. Золоторевским, главы 6, 7 – В.С. Золоторевским, глава 8 – Д.В. Ливановым, главы 9, 10 – В.К. Портным.

В учебнике даются ссылки на ГОСТы, действовавшие на момент издания. Проверка и уточнение ГОСТов в соответствии с новыми редакциями может быть проведена с использованием сайта www.gost.ru.

Приводимые по тексту фотографии микроструктур сделаны на световых или электронных микроскопах. В тех случаях, когда применялся сканирующий электронный микроскоп, в подрисуночной подписи дано его обозначение – СЭМ, для просвечивающего электронного микроскопа – ПЭМ, для светового микроскопа обозначений нет.

Авторы выражают большую благодарность кафедре термической обработки и физики металлов Уральского федерального университета во главе с проф. А.А. Поповым за рецензирование учебника и конструктивные замечания.

ВВЕДЕНИЕ

Металловедение – это наука о структуре и свойствах металлов и материалов на их основе.

Как у каждой науки, у металлостроения есть основные задачи, которые она решает.

Если их коротко сформулировать, то это:

- 1) установление закономерностей формирования структуры и свойств металлических заготовок и изделий при кристаллизации из расплава, обработке давлением, термической и других видах обработки;
- 2) установление закономерностей изменения структуры и свойств металлических материалов при эксплуатации;
- 3) выбор металлического материала и технологии его обработки для получения заданных свойств и условий эксплуатации;
- 4) улучшение существующих и создание новых металлических материалов с заданным комплексом свойств.

Главное в металлостроении – это учение о связи практически важных свойств металлических материалов с их химическим составом и строением.

Становление металлостроения как науки произошло во второй половине XIX в., когда возникла острая необходимость удовлетворения потребностей быстро развивающейся техники на базе естественных наук – химии, физики, кристаллографии, достигших к этому времени достаточно высокого уровня.

Развитие любой науки определяется появлением новых идей и методов исследования. Это подтверждает и история развития металлостроения.

Начальник Златоустовских оружейных заводов горный инженер П.П. Амосов, работая над раскрытием тайны изготовления булатных клинков, в 1831 г. впервые в истории применил световой микроскоп для изучения строения стали, подвергнув для этого ее полированную поверхность химическому травлению и наблюдая в микроскоп в отраженном свете. Английский петрограф Г. Сорби использовал в 1864 г. аналогичный метод для изучения строения железных метеоритов. Эти работы положили начало применению микроструктурного анализа металлов, который до сих пор является наиболее важным и распространенным методом исследования в металлостроении.

Великий русский металлург Д.К. Чернов (1839–1921), выясняя причины низкой прочности стальных орудий на Обуховском заводе в Петербурге, открыл в 1868 г. критические точки (температуры) превращений в стали и связал с ними выбор режима термообработки для получения необходимых свойств. Это открытие оказало определяющее влияние на последующее становление и развитие науки о металлах. Выдающийся последователь Д.К. Чернова инженер Ф. Осмонд, работавший на оружейном заводе Крезе (Франция), применил изобретенную Ле-Шателье платинородий-платиновую термопару для установления критических точек в сталях методом термического анали-

за (по появлению тепловых эффектов превращений) и использовал изобретенный Ле-Шателье специализированный металл-микроскоп для выявления структурных составляющих в сталях после различной их обработки.

К началу 90-х годов XIX в. закончился подготовительный период в развитии металлургии. В 1892 г. Осмонд предложил назвать новую науку, описывающую строение металлов, металлографией. Последние годы XIX в. и первые два десятилетия XX в. можно назвать периодом классической металлографии, основными методами которой являлись микроструктурный (с использованием световых микроскопов) и термический анализы. С помощью этих методов экспериментально были построены диаграммы состояния системы железо—углерод и множества других систем. Научной базой построения этих диаграмм являлись хорошо развитая к тому времени термодинамическая теория гетерогенных равновесий и прежде всего правило фаз Дж. Гиббса (1876 г.).

К 1920-м годам были накоплены экспериментальные данные о структуре и свойствах разнообразных металлов и сплавов, установлены важные для практики закономерности влияния химического состава и структуры на свойства сплавов, а также закономерности изменения структуры и свойств металлов при тепловом и механическом воздействии. Содержание науки о металлах вышло за рамки классической металлографии. Получило распространение более емкое ее название — металлургия.

В 1912 г. М. Лауэ открыл явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллах, а профессор Петербургского университета Г.В. Вульф и английский физик У.Л. Брэгг вывели простую формулу, связывающую длину волны дифрагированных лучей и межплоскостное расстояние. Начиная с 1920-х годов рентгеноструктурный анализ становится основным методом исследования атомно-кристаллического строения металлов и сплавов.

В последующие десятилетия в металлургию все шире проникают представления физики твердого тела и физические методы исследования. Исключительно важным было широкое применение начиная с 1950-х годов просвечивающей электронной микроскопии, позволявшей глубоко исследовать структуру металлических материалов. В последние десятилетия в практику металлургических исследований все шире внедряются новые методы структурного анализа: сканирующая (или растровая) электронная микроскопия, туннельная микроскопия, Оже-микроскопия и спектроскопия, микрорентгеноспектральный анализ и многие другие. Одновременно достигнут колоссальный прогресс в производстве оборудования, которое использует и старые, и новые методы исследования структуры, а также механических, физических и других свойств металлических материалов. Все современные приборы компьютеризованы и обладают невиданной еще 10–20 лет назад точностью и надежностью определения многочисленных характеристик структуры и свойств.

Параллельно с оснащением все более совершенным исследовательским оборудованием для проведения эксперимента идет процесс сближения металлургии с физикой металлов, которая все чаще становится способной решать металлургические задачи на своем металлофизическом уровне с широким использованием расчетов и моделирования. Все это позволяет металлургам с оптимизмом смотреть в будущее, уже недалекое, когда металлургия научится решать большинство своих прикладных задач расчетными методами, в частности рассчитывать состав и технологические режимы производства материалов с заданным комплексом свойств.

Глава 1. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

1.1. Структура металлов

Металлы и их сплавы в твердом состоянии в подавляющем большинстве случаев — это *кристаллические* тела, обычно они состоят из множества *кристаллов*, поэтому их называют *поликристаллами*. Кристаллами (*krystallos*) древние греки называли лед и природные образования кварца (SiO_2) — «горный хрусталь», которые встречаются в виде многогранников довольно правильной геометрической формы (рис. 1.1), поскольку они имели возможность свободно, без помех расти в жидкости и самоограняться. Известны и другие вещества, образующие в природе такие правильные многогранники — кристаллы.

С привлечением в первой четверти XX в. к исследованию таких кристаллов рентгеновских лучей установили, что *правильная внешняя огранка — результат особого внутреннего строения: атомы или молекулы образуют в пространстве правильную систему точек*. Переход таких веществ из жидкого состояния в твердое называют *кристаллизацией*. Однако при затвердевании не все вещества становятся кристаллами. Антиподом кристаллов являются *аморфные или стеклообразные вещества, которые при затвердевании в обычных условиях сохраняют неупорядоченную структуру жидкости*, например сплавы оксидов — стекла. При очень медленном охлаждении расплавы этих оксидов тоже могут кристаллизоваться.



Рис. 1.1. Ограниченные кристаллы горного хрусталя

Условия кристаллизации металлов и их сплавов обычно таковы, что в образующихся поликристаллах каждый кристалл чаще всего не имеет правильной огранки и называется *зерном* или *кристаллитом*. В некоторых производствах из разных материалов получают однокристалльные объекты – *монокристаллы*, например, монокристалльные лопатки из жаропрочных никелевых сплавов для газотурбинных авиационных двигателей или монокристаллы кремния для интегральных микросхем. Однако известные разнообразные методы выращивания монокристаллов, размеры которых (например, длина) могут достигать десятков сантиметров, ориентированы на получение специальных свойств, поэтому такие монокристаллы обычно не имеют присущей их строению огранки.

В затвердевшем промышленном слитке или отливке зёрна, каждое из которых выросло из своего центра, могут иметь размеры от нескольких миллиметров до нескольких десятков миллиметров. Для их изучения используют *макроанализ*. Из слитка вырезают поперечную пластину – темплет, которую с одной из сторон среза подвергают шлифовке. При этом постепенно уменьшают крупность абразива шлифовальной бумаги, после каждой смены сорта шлифовальной бумаги срез перемещают по бумаге перпендикулярно царапинам, оставшимся от предыдущего сорта бумаги, до полного исчезновения предшествующих царапин с поверхности *макрошлифа*. На шлифовальной бумаге с абразивом микронного размера шлифовку заканчивают, а полученную поверхность макрошлифа подвергают травлению в соответствующих кислотах или щелочах. Зерна, выросшие из разных центров и произвольно рассеченные срезом, после травления приобретают разный оттенок, между ними вытравливаются границы, что позволяет отличить их одно от другого и установить их форму (рис. 1.2). Обычно макроанализ структуры ведут невооруженным глазом или при увеличениях лупы до 30 крат. К макроскопическому анализу относится также исследование изломов, возникающих в результате каких-либо разрушений либо полученных специально, для выяснения особенностей зеренного строения слитков или деталей.



Рис. 1.2. Макроструктура слитка меди

Слитки металлов и сплавов обычно после литья подвергают обработке давлением, сначала горячей, т. е. при высоких температурах, при которых металл более податлив силовому воздействию, а затем холодной обработке приблизительно с комнатной температурой. Обработка давлением может производиться прокаткой, пресованием, ковкой и другими способами. В промежутках между операциями обработки давлением металлы и сплавы подвергают термической обработке для их смягчения, приведения в равновесие и т. п.

В процессах обработки давлением зеренная структура сплавов меняется: зерна

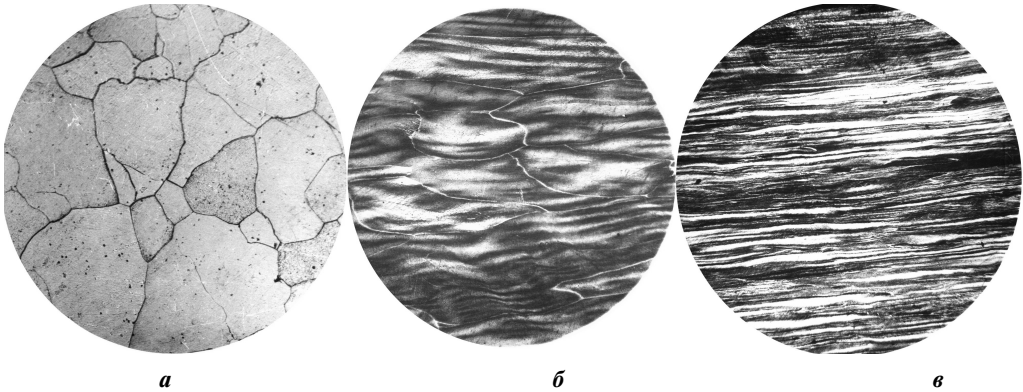


Рис. 1.3. Медь после литья (а) и прокатки с уменьшением толщины на 20 % (б) и 80 % (в). $\times 100$

сплющиваются, вытягиваются в направлении прокатки или прессования, могут превращаться в волокна (рис. 1.3).

Во время горячей деформации и при промежуточных нагревах деформированные зерна заменяются новыми, мелкими и более правильной формы, поэтому в конечном итоге совокупность таких деформационных и термических процессов обработки приводит к значительному измельчению зеренного строения металлов и сплавов, зерна приобретают размер в диапазоне 20–500 мкм (рис. 1.4). Существуют процессы специальной деформационно-термической обработки, в результате которой зерна сплавов измельчаются не только до размеров 0,5–15 мкм (*микрoзеренная структура*), но и даже до десятков нанометров – *нанокристаллические материалы*. У нанокристаллических материалов границы зерен занимают до 50 % объема, тогда как у материалов с зерном микронного диапазона этот объем составляет доли процента. Любое измельчение зерен сплавов изменяет многие их свойства из-за увеличения протяженности поверхности границ зерен, при этом обычно повышаются и прочность и пластичность сплавов.

Следует отметить, что представленная на рис. 1.4 структура однородных и близких по форме и размерам полиэдрических зерен (полиэдр – многогранник) типична для технически чистых металлов и сплавов, называемых твердыми растворами (см. пп. 1.4.1 и 3.5.1), кристаллизующихся в один этап. Такую структуру еще называют *равноосной*, поскольку ее зерна не имеют предпочтительной вытянутости в каком-либо направлении, т. е. две взаимно перпенди-

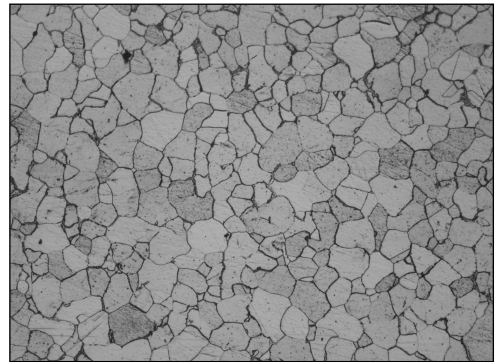


Рис. 1.4. Зеренная структура кремнистого железа. $\times 200$

кулярные линии – оси, проведенные случайным образом через центр произвольного зерна, имеют примерно одинаковую длину.

У материалов, кристаллизующихся в один этап, – одна *структурная составляющая*. Но существует множество других сплавов, процесс затвердевания которых делится на несколько этапов. На каждом этапе в результате различных физико-химических реакций, о которых речь будет идти ниже, образуются соответствующие структурные составляющие, отличающиеся химическим составом, формой и размерами от кристаллизующихся на других этапах. Другими словами, структура реальных сплавов обычно сложна и содержит зерна – кристаллиты разных структурных составляющих.

1.2. Элементарная кристаллография

1.2.1. Кристаллические решетки

Правильную систему точек, которую образуют атомы, молекулы или ионы в кристаллах, называют *кристаллической решеткой*. Кристаллическую решетку можно представить себе как совокупность пересекающихся в пространстве трех серий параллельных прямых, проведенных параллельно трем осям координат (рис. 1.5). Расстояния между соседними узлами (a , b , c) такой решетки вдоль каждой из трех координатных осей повторяются, поэтому мысленно кристаллическую решетку можно построить путем последовательного перемещения (трансляции) какого-либо атома вдоль координатных осей. Также можно мысленно построить такую решетку, накладывая одну на другую плоскости из соответствующих атомов. Но более наглядно и удобно построение кристаллической решетки путем трехмерной трансляции некоторого минимального объема – параллелепипеда, образованного узлами решетки (рис. 1.5) и называемого *элементарной ячейкой* кристаллической решетки. Длины ребер элементарной ячейки a , b и c называют *периодами* или *параметрами решетки*.

Размер и форма элементарной кристаллической ячейки зависят от величины единичных векторов – периодов решетки – \bar{a} , \bar{b} , \bar{c} , являющихся ее ребрами, и трех углов: α – между ребрами b и c , β – между a и c , γ – между a и b . Описание кристаллов,

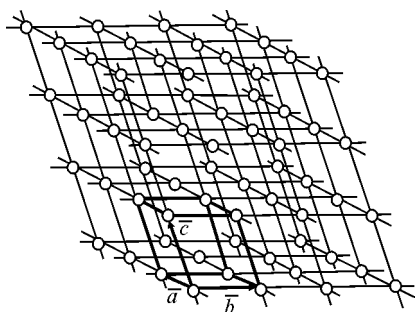


Рис. 1.5. Модель кристаллической решетки с выделенной элементарной ячейкой

при котором только внешняя огранка служит его основой, связано с важнейшим их свойством – *симметрией*. *Симметрия ограниченных кристаллов – это их свойство совмещаться с собой в результате поворотов вокруг центра или некоторых осей, при отражениях от каких-то плоскостей или вследствие параллельных переносов целого либо части кристалла, либо в результате комбинаций из этих операций*. Действия над кристаллами, которые приводят к самосовмещению, называют *операциями симметрии*. Например, если кристалл имеет в сечении квадрат, то ось, пер-

пендикулярная этому сечению, есть ось четвертого порядка. При вращении такого кристалла вокруг этой оси каждую четверть оборота кристалл будет совмещаться с собой. Симметрия внешней формы (огранки) кристаллов есть результат симметрии их внутреннего атомного строения, из-за чего возникает определенная симметрия разных физических свойств кристаллов. Операции симметрии кристаллов, связанные с поворотами вокруг центра симметрии, осей симметрии разных порядков (1, 2, 3, 4, 6), отражениями от зеркальных плоскостей симметрии и переносами относительно некоторых плоскостей симметрии, образуют для каждого кристалла *группу симметрии*, описание которой непосредственно связано с математической теорией групп. Русский кристаллограф Е.С. Федоров в конце XIX в. дал описание 230 возможных групп симметрии кристаллов (*федоровские группы*), которые объединены в семь *сингоний* – семь различных координатных систем. *Классификация кристаллов по сингониям основана на выборе осей координат и координатных плоскостей, совпадающих с осями и плоскостями симметрии.*

Трансляция элементарной ячейки той или иной сингонии вдоль координатных осей или какого-нибудь другого вектора для построения пространственной кристаллической решетки также является операцией симметрии. С помощью таких трансляций можно построить 14 пространственных кристаллических *решеток Браве*. Французский кристаллограф Браве еще в 1848 г. выдвинул гипотезу, что правильная огранка кристаллов – результат расположения атомов или молекул внутри кристалла по узлам пространственной решетки. Основные типы таких решеток он предсказал.

Все варианты построения решеток Браве можно разбить на четыре типа трансляций (рис. 1.6), образующих элементарные ячейки, трансляцией (перемещением по трем коор-

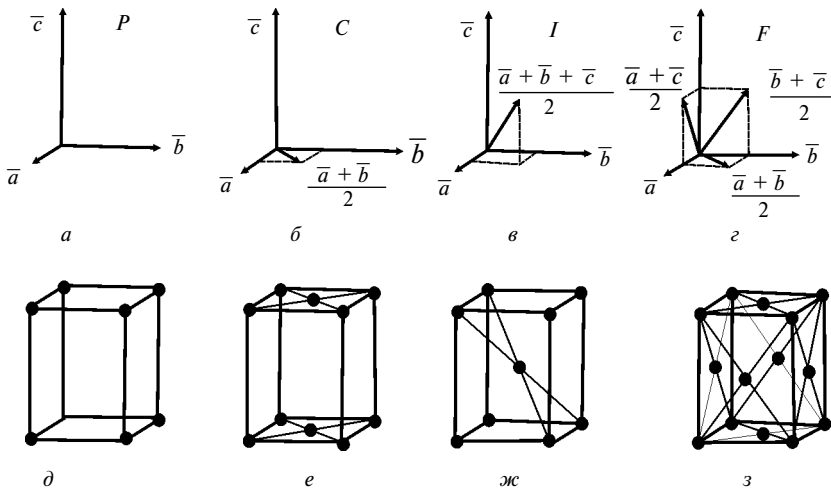


Рис. 1.6. Четыре набора трансляций, образующих элементарные ячейки (а–г) и соответствующие им ячейки решеток Браве (д–з)

динатам) которых в свою очередь строится соответствующая решетка Браве. Ячейка, образованная тремя основными трансляциями $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$, являющимися ребрами элементарной ячейки и соответствующая решетка Браве, называется *примитивной* и обозначается буквой *P* (см. рис. 1.6, а). Ячейка с одной дополнительной трансляцией $(\bar{a} + \bar{b})/2$, переводит атом из вершины в центр грани основания ячейки и называется *базоцентрированной* или *ячейкой с центрированным основанием* и обозначается буквой *C* (см. рис. 1.6, б). *Объемно центрированная* система трансляций, обозначаемая буквой *I*, содержит одну дополнительную трансляцию $(\bar{a} + \bar{b} + \bar{c})/2$, направленную в ячейке по пространственной диагонали и равную половине ее длины (см. рис. 1.6, в). Система, содержащая три дополнительные трансляции $(\bar{a} + \bar{b})/2, (\bar{a} + \bar{c})/2, (\bar{b} + \bar{c})/2$, переводящие узлы из вершин ячейки в центры ее граней, называется *гранецентрированной* и обозначается буквой *F* (см. рис. 1.6, г).

В каждой из семи сингоний существует своя примитивная решетка Браве, отличающаяся от других либо соотношением между величинами периодов $\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}$, либо осевыми углами α, β, γ , либо и тем и другим. Оставшиеся семь решеток Браве распределяются по сингониям следующим образом: три в ромбической (*C, I, F*), две в кубической (*I, F*) и по одной в тетрагональной (*I*) и моноклинной (*C*) (рис. 1.7).

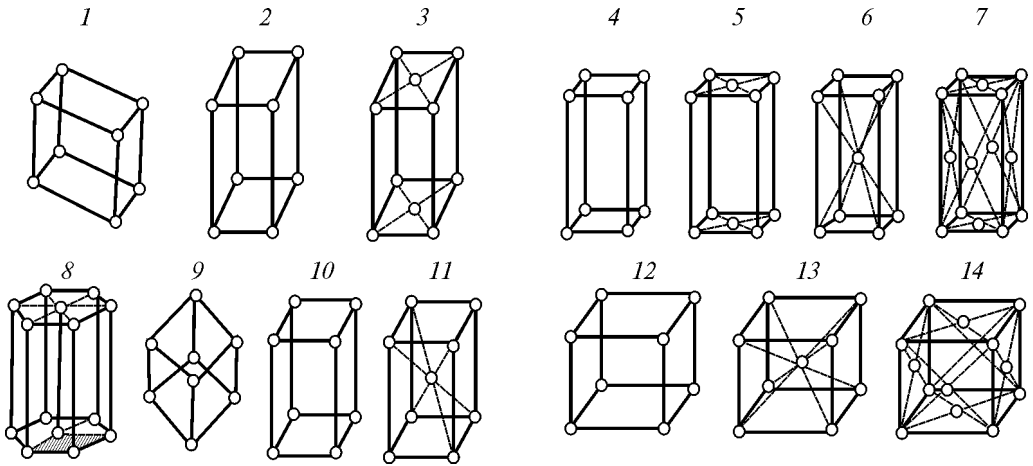


Рис. 1.7. 7 сингоний и 14 решеток Браве:

1 – триклинная – $P (a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ)$; 2 – моноклинная простая – $P (a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta > 90^\circ)$; 3 – моноклинная с центрированным основанием – $C (a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta > 90^\circ)$; 4 – ромбическая простая – $P (a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ)$; 5 – ромбическая с центрированным основанием – $C (a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ)$; 6 – ромбическая объемноцентрированная – $I (a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ)$; 7 – ромбическая гранецентрированная – $F (a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ)$; 8 – гексагональная – $P (a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ)$; 9 – ромбоэдрическая – $P (a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ)$; 10 – тетрагональная простая – $P (a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ)$; 11 – тетрагональная объемноцентрированная – $I (a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ)$; 12 – кубическая простая – $P (a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ)$; 13 – кубическая объемноцентрированная – $I (a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ)$; 14 – кубическая гранецентрированная – $F (a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ)$

1.2.2. Обозначения кристаллографических плоскостей и направлений

Наиболее удобный способ единообразного описания пространственного расположения плоскостей и направлений в кристаллах заключается в приписывании направлениям и плоскостям определенных индексов (*индицирование*) при введении в каждой сингонии своей системы координат.

Параллельно каждой плоскости в кристалле можно провести многочисленное *семейство плоскостей*, образованных узлами пространственной решетки. Плоскости одного семейства неотличимы по рисунку и плотности укладки в них атомов и, следовательно, по свойствам (рис. 1.8). Аналогично можно говорить о семействах параллельных направлений. Поэтому способ индицирования должен быть таким, чтобы любое из параллельных направлений, как и любая из параллельных плоскостей, имели бы одинаковые индексы.

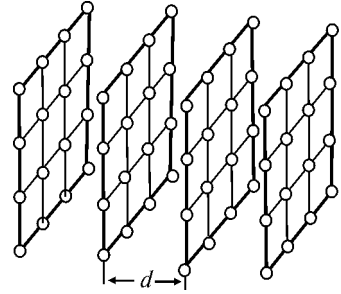


Рис. 1.8. Семейство кристаллографических плоскостей с межплоскостным расстоянием d

Кристаллографические системы координат

В кристаллографии принята правая система координат: поворот от оси Y к оси X совершается по часовой стрелке, если смотреть сверху на плоскость, в которой лежат эти оси, из любой точки на положительном направлении оси Z . Начало координат обычно находится в вершине элементарной ячейки, оси координат направлены по ребрам ячейки, а за единичные отрезки по осям принимают соответствующие периоды решетки. В каждой сингонии поэтому образуется своя система координат, для которой углы между осями и соотношение единичных отрезков соответствуют (см. рис. 1.7) углам между ребрами ячеек и соотношениям периодов решеток.

Индексы направлений

Кристаллографическое направление характеризуют совпадающим с ним вектором или параллельным вектором. Поскольку за начало координат можно выбрать любой узел пространственной решетки, так как все узлы *структурно эквивалентны*, то располагают этот вектор \vec{T} параллельно заданному кристаллографическому направлению на линии, которая выходит из начала координат. Абсолютная величина вектора не важна, учитывается лишь его направление. Поэтому *индексами выходящего из начала координат направления служат* (в кубических решетках) *три целых, взаимно простых* (т. е. не имеющих общего делителя) *числа u, v, w , пропорциональных координатам $[trq]$ любой точки, лежащей на этом направлении: $u : v : w = t : r : q$* . Индексы направления записывают в одинарных квадратных скобках $[uvw]$ и называют *символом направления*. Если какая-либо из координат отрицательна, знак «минус» ставят над соответствующим индексом. Из приведенного выше определения следует, что для установления

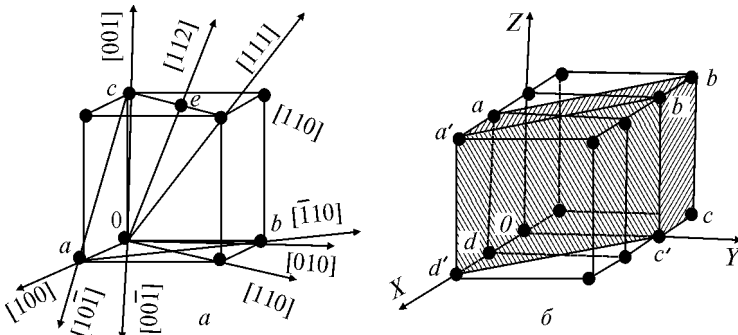


Рис. 1.9. Определение индексов направлений (а) и плоскостей (б)

в качестве индексов направления наименьшие целые координаты любой точки, лежащей на линии этого направления. Отсюда ясно, что *все параллельные направления имеют одинаковые индексы и образуют семейства*.

На рис. 1.9, а приведены примеры индицирования некоторых направлений. Если начало координат поместить в точку 0, то точка *e* будет иметь координаты $[1/2, 1/2, 1]$, а направление $0e$ – индексы $[112]$, которые читают раздельно: «направление один – один – два». Для нахождения индексов направления ab необходимо начало координат поместить в точку *a*: координаты точки *b* будут $[-1, 1, 0]$, а индексы направления – $[\bar{1}10]$ (в этом случае читают: «один под минусом – один – ноль»). Перемена знаков индексов на противоположные, например $[001]$ на $[00\bar{1}]$ (см. рис. 1.9), изменяет направление на обратное, принадлежащее тому же семейству.

Среди непараллельных направлений в кристалле можно найти кристаллографически равноценные, неотличимые одно от другого по расстоянию между атомами в них, а их индексы получаются перестановкой и изменением знака. Поэтому можно говорить о *совокупности семейств эквивалентных по строению направлений*, которую обозначают символом $\langle uvw \rangle$. Например, на рис. 1.9, а направления $[110]$, $[\bar{1}10]$ и $[10\bar{1}]$ принадлежат совокупности $\langle 110 \rangle$. Угловые скобки – принадлежность обозначения совокупности семейств направлений.

Индексы плоскостей

Положение плоскости в пространстве можно задать направлением нормали к ней, но проще это сделать отрезками, отсекаемыми плоскостью на координатных осях. Однако плоскости, параллельные координатным осям, уходят в бесконечность. Для описания ориентации кристаллографических плоскостей в кубических решетках используют индексы Миллера – три целых взаимно простых числа h, k, l , обратных измеренным в осевых единицах отрезкам, отсекаемым плоскостью по координатным осям. Символом плоскости служат ее индексы (hkl) , заключенные в круглые скобки.

Для определения индексов плоскости необходимо: найти отсекаемые ею на осях

индексов направления необходимо либо перенести его параллельно самому себе так, чтобы оно проходило через начало координат, либо выбрать точку начала координат на этом направлении с параллельным переносом координатных осей. Затем выбрать

координат отрезки Ox , Oy , Oz , измеряя их в единицах периодов соответствующей оси; вычислить обратные величины $1/Ox$, $1/Oy$, $1/Oz$; привести полученное соотношение к отношению трех целых взаимно простых чисел. Например, на рис. 1.9, б, где показаны три соседние элементарные ячейки, плоскость $abcd$ отсекает на осях координат отрезки 1 , $1/2$, ∞ , обратными величинами которых будут 1 , 2 , 0 . Следовательно, индексы этой плоскости (120) . Параллельная ей плоскость $a'b'c'd'$ отсекает отрезки 2 , 1 , ∞ , обратные величины которых $1/2$, 1 , 0 . Приведя полученное отношение к отношению трех целых чисел (домножив каждое число на 2), получим индексы этой плоскости (120) – такие же, как и для плоскости $abcd$. Ясно, что любая плоскость, параллельная данной, будет иметь с ней одинаковые индексы. Таким образом, символ плоскости (hkl) в круглых скобках описывает бесконечно большое семейство параллельных плоскостей, причем все эти плоскости структурно эквивалентны, т. е. имеют одинаковую укладку атомов.

Зная величины периодов решетки, можно вычислить значения межплоскостного расстояния d для разных сингоний:

$$\text{кубическая} \quad d = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (1.1)$$

$$\text{тетрагональная} \quad d = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2(a^2/c^2)} \quad (1.2)$$

$$\text{гексагональная} \quad d = a / \sqrt{4(h^2 + hk + k^2)/3 + l^2(a^2/c^2)} \quad (1.3)$$

Параллельные плоскости с одинаковыми индексами находятся на равном расстоянии одна от другой (см. рис. 1.8). Это межплоскостное расстояние d равно длине перпендикуляра, опущенного из начала координат на ближайшую к нему плоскость данного семейства (hkl) .

В кристаллах можно выделить несколько непараллельных, но полностью идентичных по расположению атомов семейств кристаллографических плоскостей с одинаковым межплоскостным расстоянием, поэтому можно говорить о существовании в кристаллах совокупности структурно-эквивалентных плоскостей. Совокупность плоскостей обозначают символом $\{hkl\}$ в фигурных скобках. Необходимым признаком принадлежности того или иного семейства к одной совокупности является равенство их межплоскостных расстояний.

В кубической сингонии в одну совокупность входят семейства плоскостей, индексы которых различаются лишь знаками и местоположениям в символе. Действительно, если в уравнении (1.1) последовательно менять местами и знаками индексы h , k , l , не меняя их величины, подкоренное выражение будет иметь неизменную величину, и межплоскостное расстояние тоже будет неизменно. Так, в совокупность $\{100\}$ кристалла кубической сингонии входят шесть семейств плоскостей: (100) , $(\bar{1}00)$, (010) , $(0\bar{1}0)$, (001) и $(00\bar{1})$. Число семейств, входящих в данную совокупность, называют повторяемостью. Величину повторяемости R можно определить как число перестановок индексов в символе плоскости местами и знаками, не приводящих к изменению межплоскостного расстояния. Ниже приведены величины повторяемости для всех совокупностей с любыми возможными вариантами сочетаний индексов в кристаллах кубической

сингонии (символ $\{hhl\}$ означает, что два индекса равны между собой по величине и не равны третьему, например $\{112\}$, $\{331\}$ и т. д.); здесь также не учитывается, что плоскости с одинаковым положением индексов и разными знаками фактически параллельны:

Индексы совокупности	$\{100\}$	$\{110\}$	(111)	$\{hk0\}$	$\{hhk\}$	$\{hkl\}$
Повторяемость, R	6	12	8	24	24	48

В кубических решетках направление $[uvw]$, перпендикулярное плоскости (hkl) , имеет одинаковые с этой плоскостью индексы: т. е. $u = h$, $v = k$ и $w = l$. (1.4)

Направление, лежащее в какой-либо плоскости, должно удовлетворять условию

$$uh + vk + wl = 0. \quad (1.5)$$

1.2.3. Некоторые кристаллохимические характеристики металлических структур

В кристаллохимии структуру кристаллов представляют в виде застывшего ансамбля жестких сфер, соприкасающихся одна с другой. Половину расстояния между центрами двух соприкасающихся сфер

$$r_0 = l_0/2 \quad (1.6)$$

называют *атомным или металлическим радиусом*.

Координационным числом (КЧ) называют число ближайших соседей, окружающих данный атом. На плоскости вокруг одной сферы плотнейшим образом можно уложить только 6 таких же сфер. В трехмерном пространстве вокруг сферы заданного радиуса можно разместить максимум 12 равновеликих сфер, поэтому максимально возможное координационное число в плотноупакованных кристаллах равно 12.

Для металлов характерны большие координационные числа: в объемноцентрированной кубической (ОЦК) решетке $KЧ = 8$, в гранецентрированной (ГЦК) и гексагональной плотноупакованной (ГП) $KЧ = 12$, что характерно для особой металлической связи в таких кристаллах. Другое обозначение этих решеток $K8$, $K12$ и $\Gamma12$ соответственно. Металлическая связь – результат обобществления электронов наружной оболочки металлических атомов, ионы которых образуют узлы кристаллической решетки металла, а обобществленные электроны, перемещаясь между узлами, становятся «электронным газом», осуществляющим ненаправленную связь между ионами, *стягивая их в максимально плотную упаковку*.

Число атомов, приходящихся на ячейку, равно

$$n_{я} = V_{я}/v_{а}, \quad (1.7)$$

где $V_{я}$ – объем, занятый в ячейке атомами; $v_{а}$ – объем единичного атома.

Например, в примитивной кубической ячейке, образованной восемью атомами, расположенными по ее вершинам, каждый атом принадлежит одновременно восьми соседним ячейкам и, следовательно, находится внутри одной ячейки лишь $1/8$ частью своего объема. Таким образом, атомы занимают в примитивной ячейке $1/8 \cdot 8 = 1$ атомный объем, т. е. на ячейку приходится один атом. Если атом расположен на ребре ячейки, он входит в нее $1/4$ частью, на грани — $1/2$ частью и внутри ячейки — целиком.

В силу ненаправленности металлической связи в кристаллографии считают, что положительные ионы образуют металлические кристаллы как плотно уложенные шары. При плотнейшей из всех возможных упаковок атомы в одном слое сложены так, что любой из них окружен шестью плотно прилегающими другими (рис. 1.10, *a*). Чтобы упаковка оказалась плотнейшей не только в одном слое, но и в пространстве, необходимо такое взаимное расположение соседних плотноупакованных слоев, при котором шары одного слоя ложатся в лунки другого.

Уложим на плотноупакованный слой атомов, обозначенных буквой *A* (см. рис. 1.10, *a*), новый слой так, чтобы атомы второго слоя легли в лунки первого. Все лунки в нижнем слое плотнейшей упаковки одинаковы, однако они обозначены (через одну) буквами *B* и *C*. Обусловлено это тем, что, поместив шары второго слоя в лунки *B*, в лунках *C* такие же атомы — шары не поместятся. Если шары второго слоя находятся в позициях *B*, то пустые лунки второго слоя располагаются над шарами первого слоя (в позициях *A*) и над лунками *C* первого слоя (рис. 10, *b*). Третий слой шаров можно уложить двумя способами: либо в лунки *A* (см. рис. 1.10, *b*), либо в лунки *C* (рис. 1.10, *в*) второго слоя. Таким образом, возникают два варианта чередования плотноупакованных слоев: двухслойный *ABABAB...* или трехслойный *ABCABC...* В металлах двухслойная упаковка реализуется в ГП структуре, а трехслойная — в ГЦК.

Плотность упаковки характеризуют коэффициентом заполнения или коэффициентом компактности η , под которым понимают выраженное в процентах отношение объема V_a , занятого в ячейке атомами, к объему всей ячейки $V_{я}$:

$$\eta = (V_a/V_{я}) \cdot 100 \%. \quad (1.8)$$

Коэффициент компактности для плотнейшей упаковки равен 74,05 % независимо от порядка чередования слоев. Оставшиеся 25,95 % объема ячейки приходятся на по-

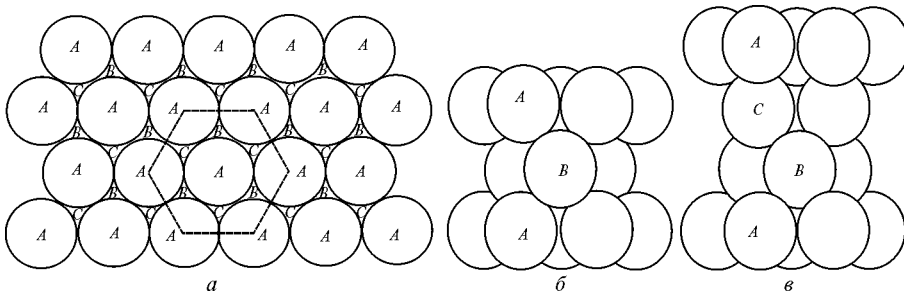


Рис. 1.10. Плотнейшая шаровая упаковка на плоскости (*a*), двухслойная с повторением через один слой (*b*) и трехслойная с повторением через два слоя укладка шаров (*в*)

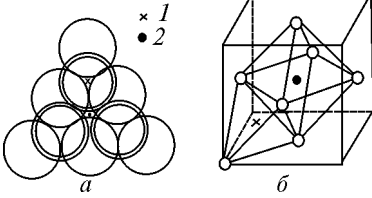


Рис. 1.11. Тетраэдрическая (1) и октаэдрическая (2) поры в двухслойной укладке (а) и в ячейке ГЦК (б)

ры. Если центры атомов, окружающих пору, соединить прямыми линиями, они образуют геометрическую фигуру в форме тетраэдра или октаэдра (рис. 1.11, а, б).

Соответствующие поры называют тетраэдрическими или октаэдрическими (сокращенно – тетрапоры или октапоры). Расположение атомов вокруг поры в соседних плотноупакованных слоях показано на рис. 1.11, а. Тетрапоры заключены между четырьмя шарами, один из которых

закрывает лунку, образованную тремя шарами нижнего слоя. Октапора заключена между шестью шарами, расположенными так, что лунка второго слоя находится над лункой первого. В ячейке ГЦК решетки (рис. 1.11, б) тетрапору образует любой атом в вершине куба и три атома в ближайших центрах граней, октапора образована шестью атомами всех центров граней и находится в центре объема ячейки. Структурно эквивалентные октапоры находятся на серединах всех ребер куба.

В кристаллических решетках плотнейшей упаковки с КЧ = 12 на каждый атом приходится одна октапора и две тетрапоры. Размер поры характеризуют радиусом сферы $r_{п}$, которую можно вписать без искажений между шарами с радиусами r_a , ограничивающими пору. В октапору можно вписать сферу радиусом $r_{оп} = 0,41 r_a$, а в тетрапору – $r_{тп} = 0,22 r_a$.

1.2.4. Основные типы кристаллических структур металлов

В Периодической таблице Д.И. Менделеева около 70 % элементов – металлы, а среди металлов примерно поровну встречаются три типа кристаллических структур. В названии структурного типа обычно указывают то вещество, при исследовании которого впервые была обнаружена структура данного типа.

Структурный тип меди (рис. 1.12, а). Решетка Браве – ГЦК. На ячейку приходится четыре атома: один – из восьми вершинных и три – из шести по центрам граней. Координационное число равно 12. Слои плотнейшей упаковки располагаются по плоскостям

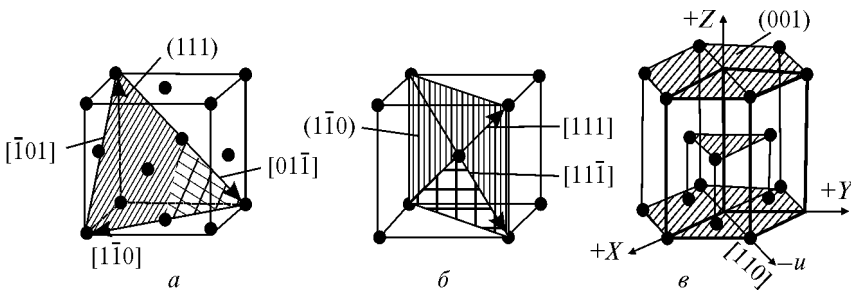


Рис. 1.12. Элементарные ячейки основных кристаллических решеток металлов: ГЦК (а), ОЦК (б) и ГП (в). Плоскости плотнейшей упаковки выделены штриховкой, а плотнейшие направления отмечены стрелками

{111} с трехслойным чередованием *ABCABC...*. В каждой плоскости {111} имеются три направления плотноупакованных атомных рядов $\langle 110 \rangle$.

Структурный тип вольфрама (рис. 1.12, б). Решетка Браве – ОЦК. На ячейку приходится два атома: один – из восьми вершинных и один – в центре объема. Координационное число равно 8. Слоев с плотнейшей упаковкой атомов в ОЦК решетке нет. Наиболее плотноупакованными из всех плоскостей в этой решетке являются плоскости {110}, в которых содержится по два направления плотноупакованных атомных рядов $\langle 111 \rangle$. Также по два атомных ряда $\langle 111 \rangle$ содержится в близких к {110} по плотности упаковки (но менее плотных) плоскостях {112} и {123}. Поры имеют форму деформированных октаэдра и тетраэдра, причем в отличие от плотноупакованных структур размер октапоры меньше, чем тетрапоры: $r_{оп} = 0,15 r_a$, $r_{тп} = 0,29 r_a$. Коэффициент компактности ОЦК решетки $\eta = 68 \%$. Таким образом, решетка ОЦК более рыхлая, чем ГЦК и ГП за счет того, что на каждый атом в ОЦК решетке приходится три октапоры и шесть тетрапор, в то время как в ГЦК и ГП решетках – одна и две пустоты соответственно.

Структурный тип магния (рис. 1.12, в). Решетка Браве – ГП (на рисунке элементарная ячейка – одна из трех одинаковых призм с ромбом в основании выделена жирными линиями). На ячейку приходится два атома: один – из восьми вершинных и один – в объеме ячейки. Координационное число равно 12, что свидетельствует о наличии плотнейшей упаковки, которая в случае гексагональной решетки является двухслойной *ABABAB...*. Для того чтобы слои атомов плотно прилегали друг к другу, необходимо, чтобы между периодами решетки *c* и *a* выдерживалось определенное соотношение:

$$c/a = \sqrt{8/3} = 1,633. \quad (1.9)$$

У реальных металлов это соотношение несколько отличается как в меньшую (Be, Zr, Ti), так и в большую (Zn, Cd) сторону (наиболее близко к указанной идеальной величине это соотношение у Mg и Co – 1,62). Слои плотнейшей упаковки располагаются по так называемым базисным плоскостям гексагональной решетки, т. е. по плоскостям {001}, в которых лежат три плотно упакованных атомных ряда $\langle 110 \rangle$. В гексагональной сингонии направления или плоскости, входящие в одну совокупность, имеют разные наборы индексов в символе при использовании трехиндексной системы Миллера. Например, к одной совокупности $\langle 110 \rangle$ относятся направления [110], [100] и [010].

Этот недостаток в записи символа устраняется при использовании четырехиндексной системы Миллера–Браве. Для этого в плоскости базиса проводят третью ось *u*, отрицательное направление которой располагается между положительными направлениями осей *x* и *y* и делит угол 120° между ними пополам. В четырехиндексной системе дополнительный индекс *i* определяют точно так же, как и индексы Миллера, и ставят на третьем месте (*hkil*). Положение плоскости в системе Миллера–Браве полностью можно задать тремя индексами. Дополнительный индекс *i* является зависимым, он равен сумме первых двух с обратным знаком: $i = -(h + k)$. Передняя верти-

кальная грань призмы – плоскость призмы первого рода – имеет индексы $(10\bar{1}0)$, а боковая – такая же грань $(\bar{1}100)$. Они структурно эквивалентны.

В четырехиндексовой системе индексы по-разному ориентированных структурно эквивалентных плоскостей можно получить перестановкой и переменной знака первых трех индексов. Например, совокупность плоскостей семейства призмы 2-го рода (она параллельна оси Z и отсекает по осям X и Y по одному периоду a) обозначается как $\{11\bar{2}0\}$, а выше рассмотренная плоскость призмы 1-го рода $\{\bar{1}100\}$. Плоскости пирамиды 1-го рода $\{10\bar{1}1\}$, плоскости пирамиды 2-го рода $\{11\bar{2}2\}$. Тот же принцип используется при определении направлений. Так, все направления осей X , $-X$, Y , $-Y$, U , $-U$ принадлежат совокупности семейства направлений $\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$. Биссектриса угла между осями x и $-u$ и подобные направления принадлежат совокупности семейств $\langle 10\bar{1}0\rangle$.

1.3. Основные методы изучения структуры

Металловедение – наука о связи свойств металлических материалов с их структурой. Поэтому среди множества методов исследования, применяемых в металловедении для определения плотности, электропроводности или электросопротивления, термического расширения, магнитных свойств, коррозионной стойкости, механических свойств и др., методы исследования структуры материалов находятся на первом месте.

1.3.1. Световая микроскопия

Любой оптический прибор, в том числе и человеческий глаз – естественная оптическая система, характеризуется *разрешаемым расстоянием* δ , т. е. наименьшим расстоянием между элементами наблюдаемого объекта (точками, линиями и т. п.), при котором они еще видны раздельно. Для нормального зрения (у большинства людей) при удалении объекта от глаза на так называемое *расстояние наилучшего видения* ($D \cong 250$ мм) разрешаемое расстояние δ составляет 0,2 мм. При этом хрусталик глаза в результате изменения своей формы (аккомодации) обеспечивает наилучшую фокусировку предмета на внутренней светочувствительной (ретиальной) поверхности глаза. Это означает, например, что расстояние 1 мм между двумя штрихами на измерительной линейке человек с таким зрением может мысленно разделить на пять частей. Однако элементы структуры металлов и сплавов, детали строения микрористаллов в минеральных образованиях и т. п. значительно меньше 0,2 мм и не видны невооруженным глазом. Для изучения таких объектов в первую очередь используют *световой микроскоп*.

Лучи света от объекта I (рис. 1.13), преломляясь в объективе $З$, создают увеличенное действительное перевернутое изображение объекта. *Увеличение светового микроскопа равно произведению линейного увеличения объектива на угловое увеличение окуляра*. Увеличенное изображение при визуальном наблюдении фокусируют таким образом,

чтобы оно находилось между окуляром 9 и его передним фокусом. В этом случае окуляр работает как лупа: дает дополнительное увеличение и создает увеличенное мнимое изображение на расстоянии наилучшего видения D от глаза. Технически сочетанием характеристик объектива и окуляра и расстояния между ними (так называемая длина тубуса) в световом микроскопе можно получить изображение объекта увеличенное до 3500 раз, но эта величина, обусловленная только геометрической оптикой, включает и полезное увеличение, и укрупнение. Укрупнение увеличивает размер изображения объекта, но не выявляет дополнительных его деталей, а только усиливает размытость. Укрупнение используют для облегчения измерений размеров структурных составляющих или при проецировании изображения структуры на демонстрационный экран. Обычно в исследованиях структуры стараются использовать только полезное увеличение светового микроскопа, которое составляет около 1500 крат. Эта величина связана с проявлением волновой природы света.

Свет в соответствии с квантовой теорией – это поток частиц – фотонов, несущих энергию

$$W = hc/\lambda, \quad (1.10)$$

где $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ [Дж · с] – постоянная Планка; $c = 3 \cdot 10^8$ [м/с] – скорость света в пустоте; λ – длина волны.

Движение фотонов подчиняется и волновым законам электромагнитных колебаний. Белый свет – это та часть спектра электромагнитных колебаний, которую мы воспринимаем зрительно, и она соответствует непрерывному ряду длин волн (390–790 нм или 0,39–0,79 мкм). Глаз различает изменение длин волн от коротких 390 нм до длинных 790 нм как плавное изменение цвета от фиолетового до красного. Наилучшая чувствительность человеческого глаза в желто-зеленой части спектра с длиной волны $\lambda = 500$ –600 нм.

Металлы, их сплавы и многие минералы в отличие от биологических объектов непрозрачны для света, поэтому изображение их строения (структуры) в световом микроскопе формируется в результате отражения и преломления пучков света, идущих от объекта через микроскоп в глаз наблюдателя. Для исследования микроструктуры таких объектов обычно применяют отражательный обращенный микроскоп, особенностью которого является то, что объектив выполняет часть функций осветителя. Свет от лампы 4 (см. рис. 1.13) через собирательную линзу-коллектор 5, апертурную и полевую диафрагмы 6, светофильтр 7 проходит, отражаясь зеркалом 8, через объектив 3 на объект 1. При этом объект находится над объективом на предметном столе 2 отражающей поверхностью к фронтальной линзе объектива.

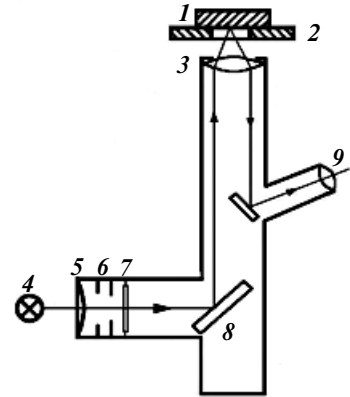


Рис. 1.13. Схема металлографического микроскопа

При падении пучка света на поверхность объекта переменное электромагнитное поле световой волны возбуждает колебания электронов вещества, которые в свою очередь испускают вторичные электромагнитные волны. Отражение и преломление света – результат интерференции вторичных волн между собой и с первичной волной. Интерференция когерентных волн – это усиление их интенсивности при наложении совпадающих по фазе и ослабление, если эти волны находятся в противофазе, вследствие чего возникают чередующиеся максимумы и минимумы интенсивности. У металлов из-за металлической связи, обусловленной электронным газом, вторичные волны, вызванные колебаниями свободных электронов, дают сильную отраженную волну, достигающую 95 % интенсивности первичной волны.

Для исследования в световом микроскопе образцы (*шлифы*) подвергаются обработке сначала шлифованием в той же последовательности, как и макрошлифы (см. п. 1.1), но затем качество поверхности доводят до зеркального блеска (полированное состояние). Этого добиваются либо механической полировкой суспензиями (жидкость, обычно вода, с твердыми частицами абразивов размером от 1 мкм и меньше), либо электрохимической полировкой. Полированная поверхность, хотя и имеет зеркальный блеск, неидеальна, ей свойственна определенная шероховатость, но элементы ее рельефа – выступы и впадины по высоте или глубине H много меньше средней длины волны света ($H \ll \lambda$). Рельеф такой поверхности в микроскоп не виден, так как возникает зеркальное отражение.

Для выявления строения полированную поверхность шлифа подвергают легкому травлению в различных растворах кислот или щелочей, в воде или спирте. Травление создает рельеф, обусловленный разными зёрнами и/или структурными составляющими образца. Границы зёрен из-за особенностей строения и скопления на них примесей растворяются при травлении сильнее, чем тело зёрен, и канавки травления по границам зёрен, рассеивающие свет (рис. 1.14), проявляются под микроскопом в виде сетки. Рельеф, например выступ на границе между двумя зёрнами, может образоваться из-за разной их растворимости в травителе, так как на поверхность шлифа эти зёрна выходят разными кристаллографическими плоскостями, с разной плотностью укладки ионов. Высота такого уступа $H \gg \lambda$, поэтому переход от зёрна к зёрну виден как наклонная площадка, отражающая свет в сторону от оптической оси микроскопа, и граница зёрна видится темной каймой по контуру зёрен.

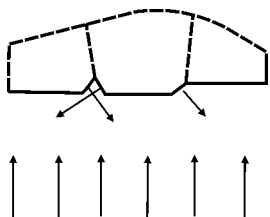


Рис. 1.14. Рассеяние падающего света канавками травления и уступами на границах зёрен

Разные кристаллографические плоскости отражают свет с различной интенсивностью, поэтому в изображении структуры одни зёрна светлые, другие – темные.

Зёрна с разной кристаллографической ориентировкой неодинаково отражают и поглощают различные части спектра белого света. Если поглощается коротковолновая составляющая, то в отраженных лучах будет больше длинноволновых лучей, зёрно в микроскопе будет смотреться более красным, чем соседнее, которое больше поглощает длинные волны, а отражает короткие, и будет по цвету бо-

лее синим. Возможны другие разнообразные способы выявления структурных составляющих в микроскопе: осаждение окрашенных продуктов травления разной плотности для разных кристаллографических плоскостей, избирательное окисление структурных составляющих, создание специальных поляризующих свет покрытий и т. п.

Если какие-то элементы рельефа объекта, например частицы, соизмеримы по размерам с длиной волны света ($H \approx \lambda$), то на них происходит дифракция – огибание препятствия, т. е. отклонение света от первоначального направления. В результате каждая точка или частица окаймлена кружком рассеяния из-за дифракции. Рассеянные объектом световые лучи интерферируют и образуют дифракционные максимумы и минимумы интенсивности. Если две такие частицы находятся рядом, их круги рассеяния перекрываются и эти две частицы видны как одна. Наименьшее расстояние (*разрешаемое расстояние микроскопа* δ), на котором такие две частицы будут видны раздельно, зависит от длины волны света λ , идущего от объекта исследования в объектив, коэффициента преломления среды n между объективом и объектом и синуса половины «отверстного» угла α (угол, под которым из рассматриваемой точки образца видны края фронтальной линзы объектива):

$$\delta = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha/2} = \frac{\lambda}{2A}, \quad (1.11)$$

где $A = n \sin \alpha/2$ – числовая апертура объектива.

У лучших объективов $\alpha/2 \sim 72^\circ$ и $\sin \alpha/2 \sim 0,95$. Чаще всего применяют сухие объективы, работающие в воздушной среде ($n = 1$). Для увеличения апертуры A используют иммерсионные объективы: пространство между объектом и объективом заполняют прозрачной жидкостью (иммерсией) с большим показателем преломления. Обычно используют каплю кедрового масла ($n = 1,516$) или глицерина ($n = 1,47$).

Если для видимого белого света принять $\lambda = 0,55$ мкм, то минимальное разрешаемое расстояние светового микроскопа $\delta = 0,55/2 \cdot 1,51 \cdot 0,95 = 0,19$ мкм. Таким образом, разрешаемое расстояние светового микроскопа ограничено прежде всего длиной волны света и примерно в 1000 раз меньше, чем разрешаемое расстояние глаза. Это означает, что увеличение микроскопа при наблюдении через окуляр составляет 1000 крат. Если на пути луча света от осветителя установить голубой фильтр, который выделяет из белого света голубые лучи с $\lambda = 0,42$ мкм, то при прочих равных условиях разрешение микроскопа составит $\delta = 0,146$ мкм, а увеличение для глаза составит ~ 1370 крат. Однако для достижения таких разрешений микроскопа важно правильно выбирать сочетания его компонентов – объектива и окуляра при решении тех или иных задач.

Линзовые системы несовершенны и вносят искажения – *абберации*, ухудшающие разрешение микроскопа, т. е. реальное разрешаемое расстояние заметно больше. Современные объективы и окуляры исправлены в отношении аббераций разного вида и при определенных их сочетаниях можно достигать высоких разрешений для черно-белого или цветного изображения структуры. Наивысшие увеличения или наименьшие разрешаемые расстояния обычно получают при фотосъемке, когда исполь-

зуют действительное изображение, увеличенное окуляром, и специальные, исправленные от аббераций и неплоскостности изображения — фотоокуляры.

Изучение структуры проводят не только для выявления структурных составляющих, но и для измерения их размеров, влияющих на многие свойства материалов. Зерна, видимые в микроскоп, попадают в плоскость шлифа произвольными сечениями, поэтому, даже если все зерна в пространстве имели бы идеально одинаковую форму и размеры, их сечения плоскостью шлифа все равно были бы неодинаковыми. Для количественной оценки размеров зерен или структурных составляющих чаще всего используют метод случайных секущих С.А. Салтыкова. Проводя произвольно секущие, например на фотографии, подсчитывают отношение числа пересечений n этих секущих с границами зерен к суммарной длине Σl секущих: $m = n/\Sigma l$. Это позволяет определять математически строгие показатели — *удельную протяженность границ зерен на плоскости шлифа*

$$P_s = \pi/2m \text{ [мм/мм}^2\text{]} \quad (1.12)$$

или *удельную поверхность границ зерен в объеме образца*

$$S_v = 2m \text{ [мм}^2\text{/мм}^3\text{]}. \quad (1.13)$$

Однако чаще используют менее строгую величину — суммарную длину случайных секущих, деленную на число пересеченных границ зерен, т. е. $L=1/m$ [мм], которая представляет собой некоторую среднюю хорду L , определяемую как средняя длина отрезков, на которые произвольные секущие линии разделяются границами зерен. Величину L обычно называют *средним размером зерна*, хотя эта характеристика относится только к плоскому сечению объемной структуры. Если зерна представить в виде многогранников, плотно заполняющих объем образца, то средний пространственный размер таких зерен, называемый *средним пространственным диаметром*, составит:

$$\bar{D} \approx 1,74\bar{L}. \quad (1.14)$$

1.3.2. Рентгеновский анализ

Рентгеновские лучи — один из видов электромагнитного излучения, среди которых видимый свет и радиоволны. Характеризуются они длиной волны $\lambda \sim 0,05\text{--}0,25$ нм, которая, являясь мерой энергии излучения, определяет его свойства. Длины волн рентгеновских лучей, используемых для анализа металлических материалов, в 1000—10000 раз короче длин волн видимого света (390—790 нм) и соизмеримы с размерами атомов и межатомных расстояний. Как и другие виды лучистой энергии, рентгеновское излучение в одних случаях проявляет себя как волновой процесс, в других — как поток квазичастиц, рентгеновских квантов. Поскольку частота колебаний рентгеновского излучения примерно на три порядка превышает частоту видимого света, энергия рентгеновских фотонов значительно больше энергии фотонов видимого света. В соответствии с формулой (1.10) фотон зеленого света имеет энергию около 2 эВ ($1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж). Энергия рентгеновских фотонов ($10^2\text{--}10^6$ эВ) сравнима с

энергией связи электронов, находящихся в атомах на наиболее глубоких, расположенных ближе к атомному ядру оболочках.

Эти особенности рентгеновских лучей — *малая длина волны и большая энергия фотона* — основа их необычных свойств:

1) проходят сквозь непрозрачные для световых лучей тела; чем меньше длина волны, тем больше энергия рентгеновского излучения и тем более *жестким* оно считается, проникает через более толстые преграды вещества;

2) способны выбивать из атомов электроны, т. е. *ионизировать* их, что вызывает биологическое действие — ионизацию молекул, входящих в состав крови и тканей живого организма;

3) не отклоняются электрическим и магнитным полем;

4) оказывают фотографическое действие — разлагают молекулы бромистого серебра, входящие в состав фотоэмульсии;

5) вызывают люминесценцию (свечение) некоторых материалов и вторичное (флуоресцентное) рентгеновское излучение;

6) у них *отсутствует зеркальное отражение* от плоских поверхностей, что связано с проникающей способностью рентгеновских лучей, а также с тем, что для волн столь малой длины любая поверхность является шероховатой;

7) у них практически полностью *отсутствует преломление*, коэффициент преломления n отличается от единицы всего на $\sim 10^{-5}$;

8) способны к *дифракции*, т. е. закономерно отклоняются от первоначального направления, проходя через кристаллические вещества, которые служат для рентгеновских лучей дифракционными решетками.

Рентгеновское излучение обычно получают с помощью специальных рентгеновских трубок. Кроме того, оно может быть получено при торможении быстро летящих частиц — электронов в бетатронах или протонов в синхротронах. Рентгеновская трубка (рис. 1.15) — это вакуумированный стеклянный баллон цилиндрической формы, внутри которого вдоль оси сосуда расположены один напротив другого катод *1* и анод *3*. Катод — тонкая вольфрамовая спираль, накаляемая протекающим по ней током до температуры $\sim 2200^\circ\text{C}$. В результате термоэмиссии вокруг нити катода образуется электронное облако. Электроны ускоряются до необходимых энергий приложенным между катодом и анодом высоким напряжением до десятков киловольт. Перед катодом на пути электронов к аноду находится фокусирующий колпачок *2*, который подключен к минусу и поэтому является электростатической линзой — сжимает поток электронов в узкий пучок, пропуская через небольшое центральное отверстие. Поток электронов, ударяясь в центр анода — *фокус трубки*, тормозится, но 99 % их энергии выделяется в виде тепла, поэтому

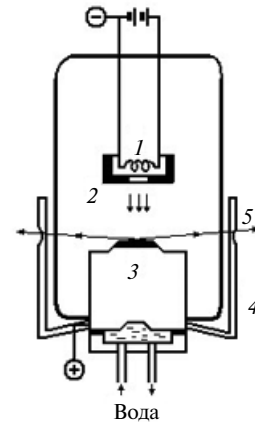


Рис. 1.15. Схема рентгеновской трубки

анод изготавливают из хорошо отводящей тепло меди и изнутри охлаждают проточной водой. Только 1 % энергии тормозящихся электронов превращается в рентгеновское излучение.

Для получения разных значений длин волн рентгеновских лучей фокус анода (6 – 7 мм²) покрывают слоем того или иного металла, который называют *материалом анода*.

Рентгеновское излучение от анода распространяется во все стороны. Чтобы защитить работающих от облучения, анодная область трубки закрыта экраном 4, в котором имеются два или четыре окна 5 для выхода рентгеновских лучей. Поглощение рентгеновских лучей тем больше, чем выше атомный номер Z элемента преграды, поэтому экран обычно изготовлен из меди ($Z = 29$), а окна – из бериллия ($Z = 4$).

Рентгеновские лучи невидимы, для их выявления и регистрации можно использовать особенности взаимодействия рентгеновского излучения с веществом: люминесценцию, фотографическое действие и ионизацию газов или твердых тел в счетчиках излучения. Люминесценцию – желто-зеленое свечение смеси люминофоров, сульфидов цинка и кадмия, нанесенных на специальные экраны, применяют главным образом для выявления направления пучка лучей и определения его диаметра при настройке рентгеновских аппаратов. Исследования материалов раньше проводили с использованием специальной рентгеновской фотопленки, обеспечивающей высокую чувствительность к интенсивности излучения и фиксацию результатов. Сейчас рентгеноструктурный анализ ведут в основном на дифрактометрах – аппаратах, оснащенных счетчиками излучения для непосредственного измерения интенсивности, в том числе с фиксацией в цифровой форме на управляющих процессом исследования и регистрирующих его результаты компьютерах (рис. 1.16).

При соударении быстро летящих электронов с анодом рентгеновской трубки возникают два вида спектров излучения – *сплошной* и *характеристический*. Спектр – это

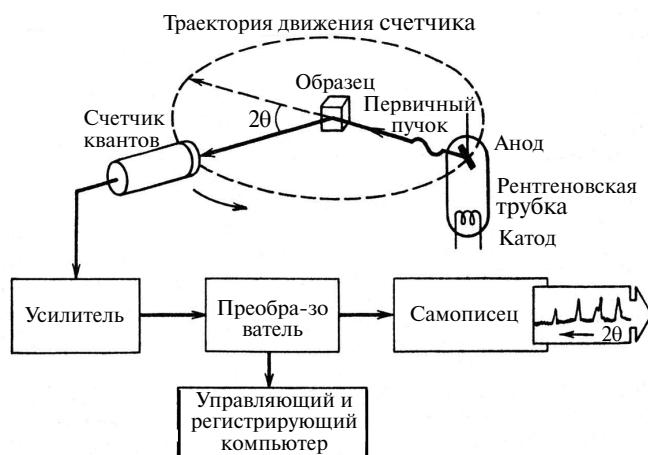


Рис. 1.16. Принципиальная схема дифрактометра

распределение интенсивности излучения по длинам волн. Сплошной спектр рентгеновских лучей, называемый также *непрерывным* или *тормозным*, для каждого ускоряющего напряжения на трубке U существует в интервале длин волн выше некоторого λ_0 . При этом всегда есть область длин волн λ_{\max} , величина которых $\lambda_{\max} \approx 1,5\lambda_0$ (рис. 1.17). С увеличением ускоряющего напряжения U длины волн λ_0 и λ_{\max} смещаются в область более коротких, при этом увеличивается интенсивность излучения.

Непрерывный спектр (тормозное излучение) возникает при торможении кулоновским полем атома падающих на анод электронов. Такое торможение движущегося заряда вызывает электромагнитный импульс, который максимален, если электрон теряет всю свою кинетическую энергию при первом же столкновении с атомом анода и возникает рентгеновский фотон с λ_0 . Более часто электроны тормозятся после нескольких последовательных столкновений с разными атомами, отдавая каждый раз часть своей энергии. Таких электронов подавляющее большинство, они создают сплошной спектр, испуская фотоны близких энергий. Поэтому интенсивность рентгеновских фотонов с длиной волны, превышающей λ_0 , и меньшей энергией выше (см. рис. 1.17).

Линейчатый спектр или *характеристическое* рентгеновское излучение возникает, когда при повышении напряжения на трубке электроны приобретают кинетическую энергию, достаточную, чтобы выбивать электроны из заполненных внутренних оболочек атомов, — так называемую *глубинную ионизацию*. На внутренних оболочках в результате такого выбивания возникают электронные вакансии, которые затем заполняются электронами с более удаленных от ядра оболочек, где их энергия была выше. Излишек энергии таких электронов выделяется в виде рентгеновского фотона. Энергетические уровни в атомах квантованы, поэтому энергии образующихся таким способом рентгеновских фотонов и их длины волн имеют строго определенные величины, характерные для каждого химического элемента. Эти данные используют для анализа элементного состава веществ — *рентгеноспектрального анализа*.

Интенсивность линий характеристического спектра намного выше интенсивности тормозного спектра (см. рис. 1.17). Кроме того, используя фильтры, из характеристического излучения можно получить рентгеновский пучок с одной длиной волны — *мономатическое излучение*, которое используют в разных методах исследования строения материалов — *рентгеноструктурный анализ*. В рентгеноструктурном анализе используют наиболее жесткое характеристическое излучение, которое возникает при глубинной ионизации самого ближнего к ядру K -уровня. При возбуждении K -уровня на него могут переходить электроны с более высоких L -, M - и N -уровней, причем с их вторых и третьих подуровней. Рентгеновские лучи, возникшие при переходе на одинаковый возбужденный уровень, составляют одну *спектральную серию* и обозначаются

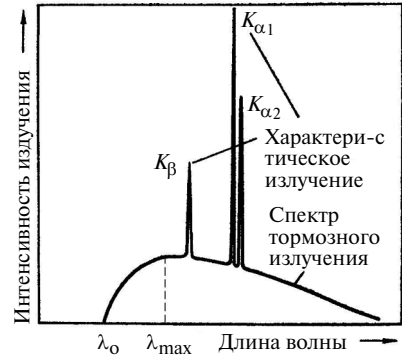


Рис. 1.17. Спектры рентгеновского излучения

буквой, присвоенной этому уровню, в данном случае K -серией. Поскольку переходы электронов совершаются с разных высоких подуровней, то внутри K -серии присутствуют несколько близких и различных по интенсивности длин волн, которые обозначают греческими буквами: K_{α_1} , K_{α_2} , K_{β} (см. рис. 1.17).

При исследовании атомно-кристаллического строения вещества посредством рентгеноструктурного анализа решающее значение имеет взаимодействие рентгеновских лучей с веществом. Проходя через вещество, рентгеновские лучи частично рассеиваются, т. е. отклоняются от первоначального направления. В соответствии с классическими представлениями часть энергии переменного электромагнитного поля проникающих рентгеновских волн приводит в колебательное движение электроны облучаемых атомов, причем частота их колебаний равна частоте колебаний первичных рентгеновских волн. Колеблющиеся заряженные частицы сами становятся источниками рентгеновских волн той же частоты, распространяющихся во всех направлениях. Таким образом, электроны поглощают и вновь испускают рентгеновские волны без изменения их длины. Рассеянные рентгеновские лучи, расходящиеся от колеблющихся электронов во все стороны, взаимодействуют между собой. Результатом этого является интерференция волн, т. е. усиление интенсивности рентгеновских лучей в одних направлениях, где амплитуды налагающихся волн складываются, и ослабление в других, где амплитуды взаимно вычитаются. Поэтому из облучаемого кристаллического образца рассеянные лучи выходят не во всех направлениях, а лишь в тех, где их интенсивность усиливается. Это явление называют *дифракцией рентгеновских лучей* на кристалле, а лучи, выходящие из образца в направлениях отличных от первичного, — *дифрагированными лучами*.

Представим некоторую атомную плоскость кристалла, на которую падают два параллельных монохроматических луча, совпадающих по фазе (рис. 1.18, *a*). Интерференция рассеянных лучей с усилением возможна в том направлении, в котором рассеяние лучей этой плоскостью происходит с сохранением фазы, т. е. при условии, что оптические пути обоих лучей одинаковы. Это означает, что дифрагированный пучок с плоскостью образует такой же угол θ , какой был у падающих лучей с этой плоскостью. Поскольку это похоже на равенство угла падения и угла отражения световых лучей от зеркала, дифрагированные рентгеновские лучи часто называют «отраженными».

В реальном кристалле падающие рентгеновские лучи рассеиваются не одной поверхностной плоскостью, а множеством параллельных атомных плоскостей, вглубь которых проникают рентгеновские лучи. Поэтому для определения направления дифрагированного пучка рассеянных лучей необходимо учесть разность фаз пучков, рассеянных последовательно параллельных плоскостей. Разность хода двух пучков (рис. 1.18, *б*) равна сумме двух отрезков,

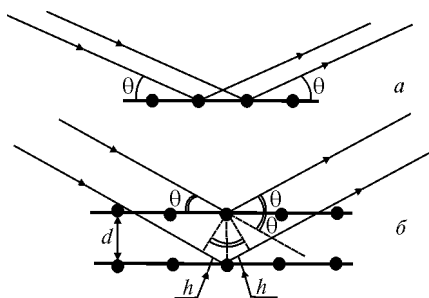


Рис. 1.18. Схемы к выводу формулы Вульфа–Брэгга

обозначенных h . Так как $h = d \sin \theta$, где d – расстояние между двумя соседними плоскостями, то разность хода равна $2d \sin \theta$. Для возникновения интерференции рассеянных пучков с усилением (дифрагированные пучки совпадают по фазе) разность хода должна быть кратна длине волны, т. е. равняться $n\lambda$, где n – целое число:

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (1.15)$$

Это выражение в 1913 г. независимо друг от друга было выведено российским кристаллографом Г.В. Вульфом и английским физиком У.Л. Брэггом. Поэтому уравнение дифракции рентгеновских лучей называют *условием дифракции Вульфа–Брэгга*. Уравнение Вульфа–Брэгга лежит в основе многих методов рентгеноструктурного анализа материалов. Действительно, зная длину волны источника монохроматического рентгеновского излучения λ и определив экспериментально угол между продолжением первичного пучка и дифрагированным лучом 2θ (см. рис. 1.16 и 1.18, б), можно вычислить межплоскостное расстояние d , а затем с помощью формул (1.1–1.3) определить периоды решетки исследуемого вещества. При исследовании на дифрактометре (см. рис. 1.16) получают запись дифрактограммы (рис. 1.19) на самописце или в цифровой форме в памяти компьютера. Эта запись показывает изменение интенсивности дифракционных максимумов в функции от угла 2θ . Дифракционные максимумы возвышаются над фоном сплошного спектра. Угол 2θ для соответствующей отражающей плоскости измеряют на дифрактограмме либо по положению вершины максимума, либо по положению центра тяжести этого дифракционного максимума.

Рентгеноструктурный анализ, опираясь на уравнение дифракции Вульфа–Брэгга, предоставляет возможности анализировать тип кристаллической структуры вещества, его периоды решетки, нарушения кристаллического строения, внутренние напряжения и др. *Рентгеноспектральный анализ*, используя различие характеристического излучения разных элементов, позволяет определять химический состав веществ. Кроме этих назначений, рентгеновские лучи позволяют, просвечивая детали, выявлять внутренние пороки, пустоты, раковины, поры, трещины и т. п., вызванные недостатками технологии получения этих деталей – это называется *рентгеновской дефектоскопией*.

1.3.3. Электронная микроскопия

Согласно квантовой теории любую движущуюся частицу, имеющую массу и заряд, можно охарактеризовать определенной длиной волны λ , ве-

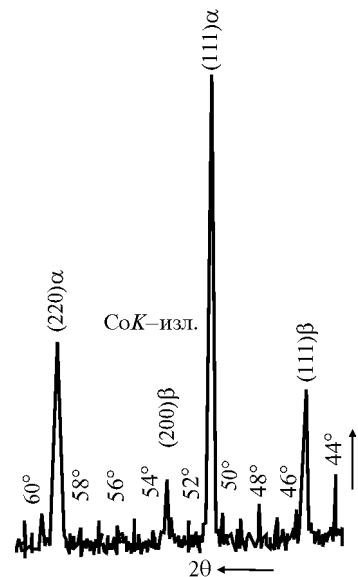


Рис. 1.19. Фрагмент дифрактограммы меди

личина которой тем меньше, чем больше скорость движения частицы v . Скорость движения заряженной частицы в электрическом поле пропорциональна корню квадратному из разности потенциалов U этого поля, которую называют ускоряющим напряжением. Поэтому в первом приближении длина волны частицы, ускоряемой этим напряжением, обратно пропорциональна корню квадратному из ускоряющего напряжения $\lambda \sim 1/\sqrt{U}$. В электронных микроскопах используют ускоряющее напряжение от 100 кВ до 1 МВ. Длина волны пучков электронов в этих приборах меняется от 0,004 до 0,0009 нм, что на несколько порядков меньше длин волн рентгеновских лучей, используемых для рентгеноструктурного анализа. Из-за искажений (аббераций), вносимых электромагнитными линзами, разрешаемое расстояние электронных микроскопов на несколько порядков больше длины волны быстрых электронов. Заводы-изготовители гарантируют разрешаемое расстояние на уровне 0,4–0,7 нм. Используя специальные мероприятия, можно достичь величины 0,2 нм, но для большинства задач, решаемых в материаловедении с помощью электронных микроскопов, достаточно иметь разрешаемое расстояние 1–2 нм. Максимальное полезное увеличение электронного микроскопа как отношение разрешаемого расстояния глаза (0,2 мм) к разрешаемому расстоянию микроскопа составляет 10^6 крат, наиболее часто используют в большинстве задач 10^4 – 10^5 крат.

При взаимодействии быстрых электронов с веществом происходят разнообразные процессы, которые используют для анализа строения и состава этих веществ в микрообъемах. Ниже рассмотрены принципы основных видов электронно-оптических исследований.

Большинство материалов толщиной 0,1 мкм и менее прозрачны для электронов и являются объектами для исследования в *просвечивающем электронном микроскопе* (ПЭМ). Такие образцы из металлических сплавов (их называют «фольги») чаще всего получают электролитической полировкой (анодным растворением) заготовки в виде диска диаметром 3 мм и толщиной 0,1–0,2 мм. В момент появления отверстия в центре диска при его электрополировке края этого отверстия приобретают толщину $\approx 0,1$ мкм, необходимую для просвечивания электронами. Основная доля быстрых электронов проходит сквозь образец, но часть их выходит из образца, не отклоняясь от первоначального направления движения, а часть рассеивается на атомах и, соответственно, отклоняется. Взаимодействуя с атомами, часть электронов изменяет свое направление, не изменяя энергию – *упругое* или *когерентное рассеяние*, другая часть электронов, отклоняясь, изменяет свою энергию – *неупругое, некогерентное рассеяние*.

В случае кристаллического образца *упругорассеянные электроны* дифрагируют в соответствии с условием Вульфа–Брэгга, отклоняясь от первоначального направления на угол 2θ . В случае аморфного образца, из-за отсутствия в пространстве строго периодического распределения атомов, дифракция в дискретных направлениях отсутствует. Электроны рассеиваются непрерывно в некотором интервале углов, образуя вокруг центрального пятна от электронов, прошедших сквозь образец без отклонения, размытое кольцевое пятно, так называемое «гало». *Неупругорассеянные* электроны, доля которых возрастает с увеличением толщины образца, создают фон. Прямо прошедшие и упругорассеянные электроны используют для получения изображений, нагляд-

но передающих внутреннее кристаллическое или аморфное строение образца. Кроме того, изучая картины дифракции электронов, можно определять кристаллографические характеристики образцов.

Важнейшие особенности современных ПЭМ: возможность формировать изображения микроstructures с высоким разрешением и при увеличениях в десятки и сотни тысяч раз; возможность изучения структуры в объеме образца (а не рельефа поверхности шлифа, как в световой микроскопии); возможность наблюдения различных дефектов кристаллического строения. Кроме того, ПЭМ может работать как *электронограф* (режим *микродифракции*), что позволяет проводить анализ микроучастков размером до 1 мкм и определять кристаллографические характеристики изучаемых участков образца (тип кристаллической решетки, ее периоды, пространственную ориентировку кристаллической решетки изучаемого участка образца и др.). Современные ПЭМ снабжены различными приспособлениями, позволяющими изучать изменение структуры образцов в процессе их нагрева, охлаждения или деформации непосредственно в колонне микроскопа.

Просвечивающий электронный микроскоп устроен подобно биологическому световому микроскопу. Поток электронов подобный лучу света испускает электронная пушка (рис. 1.20), включающая вольфрамовый катод *1*, накаливаемый током, управляющий электрод *2*, направляющий термоэмиссионные электроны в сторону анода *3*, между которым и катодом приложено ускоряющее напряжение. Ускоренные электроны, отклонившиеся от оси колонны микроскопа на пути от катода к аноду, гасятся на аноде, остальные пролетают через отверстие в аноде и могут долететь до ее основания, т. е. до люминесцентного экрана *9*, так как в колонне микроскопа поддерживается вакуум меньше 10^{-2} Па.

Поскольку электроны имеют заряд, их движением можно управлять электромагнитной линзой, представляющей собой катушку постоянного тока, в магнитном поле которой вдоль оси катушки электронам можно придать сходящиеся и расходящиеся траектории. Сначала поток электронов, ускоренных составляющими *1, 2, 3* пушки, попадает в конденсорную линзу *4*,

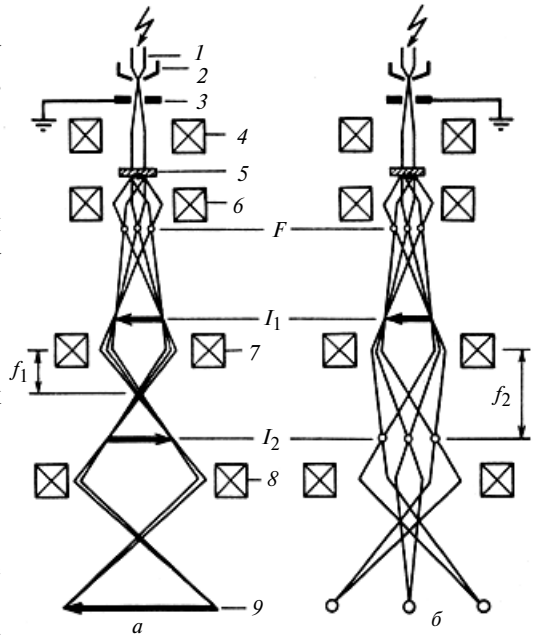


Рис. 1.20. Схема просвечивающего электронного микроскопа в режиме изображения структуры (*а*) и в режиме микродифракции (*б*):

1, 2, 3 — электронная пушка, включающая катод, управляющий электрод и анод соответственно; *4, 6, 7, 8* — конденсорная, объективная, промежуточная, проекционная линзы соответственно; *5* — образец; *9* — люминесцентный экран

которая формирует поток параллельных лучей и направляет их на образец 5. Часть электронов, проходящих сквозь образец, отклоняется в соответствии с дифракцией в кристаллической решетке по условию Вульфа–Брэгга и фокусируется объективной линзой b в ее задней фокальной плоскости F в виде дифракционной картины, а первичное увеличенное изображение структуры образца фокусируется в плоскости I_1 . Проекционная линза δ выполняет те же функции, что и окуляр в световом микроскопе: увеличивает промежуточное изображение I_2 на экран 9.

Промежуточная линза γ обеспечивает два режима работы микроскопа. При одном токе этой линзы действует фокусное расстояние промежуточной линзы f_1 , и в плоскости I_2 проекционной линзы δ находится промежуточное изображение структуры образца (см. рис. 1.20, *a*). При другом токе, соответствующем фокусному расстоянию f_2 (см. рис. 1.20, *b*), в плоскости I_2 формируется дифракционная картина, проектируемая проекционной линзой на экран 9.

Массивные образцы, подобные образцам для светового микроскопа, могут быть с успехом исследованы электронно-оптическими методами в связи с целым рядом других процессов, происходящих при взаимодействии быстрых электронов с веществом. При облучении таких образцов потоком быстрых электронов значительная доля проникших вглубь образца электронов вылетает обратно после одного или нескольких последовательных актов упругого рассеяния. Такие электроны называют *отраженными* или *обратнорассеянными*. Поскольку интенсивность выхода обратнорассеянных электронов зависит от порядкового номера атомов в Периодической таблице Д.И. Менделеева, отражательная способность разных участков образца определяется их усредненными атомными номерами. Участки образца с большим средним атомным номером отражают больше электронов и, следовательно, выглядят более светлыми. Поэтому *отраженные электроны* могут быть использованы для получения изображения областей образца, различающихся по химическому составу.

При облучении быстрыми электронами массивных образцов можно получить изображение в *поглощенных электронах*. Это основано на измерениях тока первичного пучка, тока отраженных электронов и тока поглощенных электронов. Поскольку величина тока поглощенных электронов в первом приближении равна разности между током первичного пучка и током отраженных электронов, изображение в поглощенных электронах будет дополнительным к изображению, полученному в отраженных электронах.

Из-за ионизации облученных атомов высвобождаются также *вторичные электроны*, которые обладают очень небольшой энергией (менее 100 эВ, что примерно на два порядка меньше, чем энергия отраженных электронов) и поэтому могут выходить из образца лишь с малых глубин (менее 10 нм). Интенсивность выхода вторичных электронов, пропорциональная соответствующему току, зависит в основном от наклона поверхности облучаемого участка относительно первичного пучка. Эти особенности используют для получения с помощью вторичных электронов изображения рельефа поверхности образца (топографии) с высоким разрешением.

Если вторичные электроны выбиваются с внутренних оболочек («глубинная ионизация»), то при последующих переходах электронов с внешних оболочек на освобо-

дившиеся места во внутренние возникает *характеристическое рентгеновское излучение*. Измеряя длину волны (или энергию фотонов) этого излучения и его интенсивность, проводят элементный анализ образцов. Отличие его от обычного рентгеноспектрального анализа состоит в том, что благодаря электронной оптике, создающей чрезвычайно узкий пучок быстрых электронов, удается анализировать состав микрообъемов размером около 1 мкм^3 (анализ в «точке»). Соответствующий метод исследования называется *рентгеноспектральным микроанализом (РМА)*. Кроме того, характеристическое рентгеновское излучение можно использовать в качестве сигнала для создания изображения областей, в которых расположен тот химический элемент, на излучение которого настроен преобразователь сигнала (детектор), т. е. изучать распределение конкретного элемента по заданному участку образца.

Для получения изображения какого-либо участка образца в *отраженных, вторичных, поглощенных электронах* или в *характеристическом рентгеновском излучении* необходимо последовательно перемещать (сканировать) первичный пучок электронов по этому участку аналогично тому, как формирует электронный луч изображение на экране телевизора. Поэтому такой метод получения изображений называется *сканирующей* или *растровой электронной микроскопией (СЭМ)*. Преимущество СЭМ перед световым микроскопом при исследовании рельефа поверхности состоит в существенно меньшем разрешаемом расстоянии (около 5 нм), а также в большей глубине резкости (в 10–100 раз). Изображение во вторичных электронах – наиболее часто используемый источник информации в сканирующей электронной микроскопии. СЭМ и РМА разрабатывались как два разных прибора. Современные приборы объединяют в один сканирующий микроскоп и микроанализатор. В таком приборе получают изображение микрообластей поверхности образцов или проводят анализ элементного состава приповерхностных микрообъемов, используя сигналы, возникающие при облучении образцов тонко сфокусированным электронным пучком. Пучок либо зондирует одну точку на образце, либо разворачивается в растр (сканирует) по поверхности образца. Электронный луч (рис. 1.21) формирует электронная пушка, включающая накаливаемый ток катод 1, управляющий электрод 2 и анод 3. Между като-

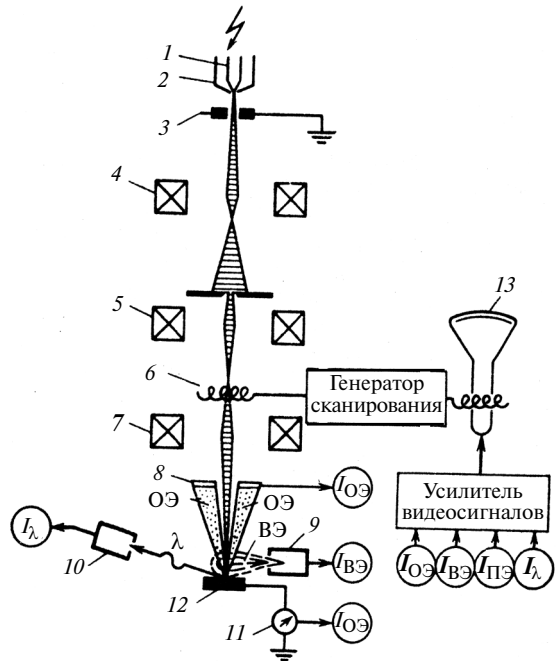


Рис. 1.21. Схема сканирующего электронного микроскопа – микроанализатора

дом и анодом приложено ускоряющее напряжение. Электронно-оптическая система в таком микроскопе предназначена не для получения изображения образца, а для получения тонкого электронного луча. Она включает две конденсорные линзы 4 и 5 и диафрагмы с малыми отверстиями, тонкий луч фокусируется объективной линзой 7 на образце 12 в пятно диаметром около 5 нм.

Положением пятна на образце управляет пара отклоняющих катушек 6, обеспечивающих отклонение электронного зонда в двух взаимно перпендикулярных направлениях; тем самым осуществляется сканирование. Отклоняющие катушки управляются тем же генератором сканирования, что и электронно-лучевая трубка монитора 13. Электронный луч в трубке сканирует по поверхности экрана синхронно со сканированием зонда по образцу. Таким образом, каждой точке на поверхности образца соответствует точка на экране монитора. Свечение пятна на экране тем ярче, чем интенсивнее сигнал, возникающий в соответствующей точке образца под действием быстрых электронов. Эти сигналы (вторичные – $I_{вЭ}$, отраженные – $I_{оЭ}$, поглощенные электроны – $I_{пЭ}$ или рентгеновское излучение – I_{λ}) регистрируются с помощью детекторов 8–11 и через усилитель модулируют яркость свечения экрана.

Увеличение в СЭМ определяется соотношением между расстоянием, проходимым электронным лучом по экрану монитора, и соответствующим ему перемещением зонда по образцу. Поскольку размер экрана постоянен, увеличение можно изменять, меняя размер участка образца, по которому сканирует зонд. В современных СЭМ увеличение может достигать 200 000 крат, однако полезное увеличение на порядок меньше.

1.4. Дефекты кристаллического строения

В реальных кристаллах всегда имеется множество отступлений от закономерного расположения атомов в виде правильной системы точек. Эти дефекты (несовершенства) кристаллического строения оказывают определяющее влияние на поведение металлов и сплавов при их обработке и эксплуатации изделий.

Дефекты кристаллов подразделяют по геометрическим признакам на *точечные, линейные и поверхностные*.

1.4.1. Точечные дефекты

Размеры точечного дефекта во всех направлениях не больше нескольких атомных диаметров. К точечным дефектам относят вакансии, собственные атомы, находящиеся в междоузлиях – межузельные атомы и примесные атомы замещения и внедрения.

Кристаллическая решетка – не застывшая схема. Ионы металлов непрерывно и хаотически колеблются вокруг своих узлов с частотой $\sim 10^{13}$ 1/с. С повышением температуры амплитуда таких колебаний увеличивается, и это является одной из причин расширения тел при нагревании. Колеблющиеся ионы непрерывно сталкиваются, в результате чего обмениваются энергией. *Вакансия – это пустой, незанятый узел кри-*