

620.1  
Б-79

БОЛЬШАКОВ В.И., СУХОМЛИН Г.Д., ЛАУХИН Д.В.

# АТЛАС СТРУКТУР МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ



В. И. Большаков, Г. Д. Сухомлин, Д. В. Лаухин

# Атлас структур металлов и сплавов

---

*Рекомендовано Министерством образования и науки Украины  
в качестве учебного пособия для студентов  
высших технических учебных заведений.  
Согласно приказа №1/11 - 8410 от 08.09.2010 г.*



ГВУЗ «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры»

Днепропетровск

2010

---

---

ББК 30.3  
Б79

УДК 620.22(075)

В. И. Большаков, Г. Д. Сухомлин, Д. В. Лаухин. Атлас структур металлов и сплавов. –  
Днепропетровск: ГВУЗ «ПГАСА», 2010. 174 с.: с ил.

Рецензенты:

доктор технических наук, профессор И. Г. Узлов

доктор технических наук, профессор В. С. Вахрушева

доктор технических наук, профессор О. М. Шаповалова

ISBN 978 – 966 – 323 – 0 – 62 – 7

© В. И. Большаков, Г. Д. Сухомлин, Д. В. Лаухин

© ГВУЗ «Приднепровская государственная академия  
строительства и архитектуры»

---

# ВВЕДЕНИЕ

## ВИЗУАЛИЗАЦИЯ МИКРОМИРА

Современное материаловедение невозможно представить без оптических и электронно-микроскопических методов количественной и качественной оценки макро- и микроструктур изделий из различных материалов на разных этапах их существования – от контроля технологических операций при изготовлении до конечных стадий эксплуатации, а зачастую и после выхода их из строя. Основные методы и инструменты при этом следующие.

Изучение макроструктуры: изломов, поверхностей трения и разрушения, крупногабаритных протравленных сечений при небольших (до 10 крат) увеличениях.

Микроструктурные исследования методами световой микроскопии при увеличении 10...2000 крат с помощью светооптических приборов разных типов. Возможности этого метода ограничены предельным разрешением (то есть, минимальным различаемым расстоянием между двумя точками) около 0,2 мкм. Это связано с волновой природой видимого светового излучения: из-за дифракционных явлений детали структуры, имеющие размеры меньше длины световой волны (500 нм), становятся неразличимыми.

Растровая электронная микроскопия позволяет повысить увеличение до 30000 крат, а достигаемое разрешение до 5,0 нм. Преимуществом метода является относительная простота подготовки образцов, а также возможность совмещения с локальным рентгеновским и энергодисперсионным анализом. Некоторые растровые микроскопы снабжены специальными устройствами для получения картин каналирования отраженных электронов, что позволяет определять ориентацию кристаллической решетки отдельных зерен или частиц других фаз.

Просвечивающая электронная микроскопия – высоко разрешающий (разрешение не хуже 0,1 нм) и уникальный по разнообразию получаемых сведений метод. Предельное инструментальное увеличение достигает 800 000 крат. Имеется существенное ограничение: образцы должны быть прозрачными для электронов с энергией

50...500 кэВ, то есть иметь толщину 2,0...200 нм. Этим определяется разнообразие методов их приготовления и исследования, некоторые из которых описаны в Разделе 1.

Зондовая сканирующая микроскопия возникла в 80-х годах прошлого столетия в связи с развитием наноразмерных материалов и технологий, обладает разрешением на атомном уровне – около 0,1 нм. Приборы – туннельный, атомно-силовой, магнитно-силовой и другие микроскопы.

Атлас содержит фотографии микроструктур различных металлов и сплавов, наиболее широко распространенных в машиностроении, транспорте, строительстве и других отраслях промышленности. Преимущественно это снимки, полученные с использованием световой и электронной микроскопии, как наиболее распространенных методов в научных, учебных, заводских и экспертных лабораториях.

Непрерывное совершенствование и развитие новых технологий получения материалов с разнообразными свойствами требует более углубленного изучения структурных изменений как на различных стадиях создания конкретного изделия, так и в процессе его эксплуатации. Часто эти изменения происходят на атомном и субструктурном уровнях, поэтому в атлас включен отдельный раздел, посвященный структурным превращениям в строительных сталях, исследованных с применением дифракционной электронной микроскопии тонких фольг.

По сравнению с предыдущим [35], настоящее издание дополнено разделом, в котором приведены структура и физико-химические свойства границ зерен с позиций новой теории атомного строения большеугловых границ поликристаллов в концепции решёток совпадающих узлов (PCY). Приведенные снимки, дифракционные картины, их стереографический анализ свидетельствуют о том, что специальные низкоэнергетические границы между кристаллами формируются не только в высококачественных материалах с ГЦК решёткой, (на которых получены основные сведения о структуре и свойствах специальных границ в концепции PCY), но и в таких структурах и структурных составляющих как

мартенсит, бейнит, игольчатый феррит, доэвтектидный феррит ( $\alpha$ -железо), а также специальные межфазные границы феррит-цементит в перлите. Эти материалы получены в ГВУЗ ПГАСА (В. И. Большаков с сотр.) при тесном сотрудничестве с Лионским национальным техническим университетом (проф. К. Эснурф).

Кроме того, в настоящее издание дополнительно включен раздел, содержащий сведения о наноструктурных материалах и технологиях, а также кратко описаны приборы сверхвысокого разрешения: туннельный, атомно-силовой и другие зондовые анализаторы, появившиеся за последние двадцать лет. Они способны формировать изображения атомной структуры на поверхностях металлических, органических, полимерных и других материалов естественного или искусственного происхождения. В этом же разделе также приведены фотоснимки с реплик и фольг, иллюстрирующие состояние металлов и сплавов на дислокационном и наноструктурном уровнях.

Для облегчения поиска той или иной иллюстрации, номера рисунков состоят из двух групп цифр, первая из которых отвечает номеру страницы, а вторая – порядковому номеру рисунка на странице.

Пособие адресовано студентам технических специальностей для самостоятельного углубления знаний по курсу "Материаловедение".

Авторы с благодарностью отмечают вклад ведущих ученых-металловедов и металлофизиков: академика НАН Украины Ю.Н. Тарана, проф. Л.Г. Орлова, проф. д.т.н. Э.Н. Погребного, проф. д.т.н. Я.В. Гречного, предоставивших в свое время снимки ряда структур, которые вошли в настоящее пособие.

Критические замечания, пожелания и предложения по улучшению содержания и структуры данного учебного пособия будут с благодарностью приняты по адресу: 49600, Украина, Днепропетровск, ул. Чернышевского 24 а, ГВУЗ ПГАСА каф. Материаловедения и обработки материалов, или по электронной почте: [ldv@mail.pgasa.dp.ua](mailto:ldv@mail.pgasa.dp.ua).

# ТЕХНИКА СВЕТОВОЙ МИКРОСКОПИИ

## ТЕХНИКА СВЕТОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Объектами микроструктурных исследований являются металлографические шлифы – внутренние сечения металла, отполированные и протравленные различными методами, а основной задачей металлографии – обнаружение и регистрация мельчайших деталей рельефа, возникающих из-за структурных неоднородностей в металле. Как правило, при этом основной задачей является повышение контраста на мелких деталях рельефа шлифа. Для этого существуют различные режимы работы металлографического микроскопа.

Светлопольное освещение. Образец освещается перпендикулярным пучком белого света, который, отражаясь, попадает в объектив и формирует изображение в оптической системе. Контраст возникает на деталях, плоскость которых отклоняется на угол, больший критического, так что отражённые от них лучи не попадают в изображение и такие детали выглядят тёмными.

Темнопольное освещение. В этом случае освещающий пучок света направляется под «скользящим» углом и, отражаясь от плоскости шлифа, проходит мимо объектива, а наклонённые детали выглядят светлыми.

Косое освещение. Занимает промежуточное положение, способствует выявлению деталей рельефа на шлифе.

Фазово-контрастный метод. С помощью кольцевых диафрагм формируется изображение, в котором разность фаз переходит в разность интенсивностей, что позволяет обнаружить неровности рельефа порядка 10 нм.

Поляризованный свет. Образец освещается поляризованным светом, отражаясь от анизотропной поверхности шлифа, может полностью гаситься анализатором и таким образом выявлять зёрненную и анизотропную структуры.

Современные металлографические микроскопы могут быть также оборудованы разнообразными приспособлениями и приставками, которые позволяют вести исследования несколькими методами: при высоких и низких температурах, методом интерференции, в газовой или активной среде и т. п.

## ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ

Изучение структуры металла включает в себя цепочку последовательных операций, основные из которых: вырезка образца, подготовка поверхности, шлифовка, полировка, травление, отмывка, сушка, осмотр, фотографирование, фотообработка.

Вырезка образца планируется заранее в зависимости от поставленных в исследовании задач: изучение характера структуры вдоль или поперек волокна изделия или проката, вблизи трещины или дефекта, особенностей поверхностного рельефа или тонкого приповерхностного слоя. В каждом случае необходимо вырезать образец так, чтобы интересующие нас детали изображения оказались в плоскости шлифа. При этом надо учитывать, что повреждённый при вырезке слой должен быть в дальнейшем удален шлифовкой и полировкой. Толщина искаженного слоя различна для разных способов вырезки: вырубка – до 5 мм, газопламенная резка – до 10 мм, токарная, строгальная, фрезерная резка – до 1 мм, отрезка абразивными дисками (радиаклами) – до 0,3...0,5 мм. Эти цифры являются ориентировочными и подлежат уточнению в каждом отдельном случае. Если зона повреждения велика, например, при газопламенной резке, необходимо провести дополнительную операцию по удалению дефектного слоя – отрезку абразивным кругом, фрезой и т. п.

Размеры образцов под шлифовку (темплетов) могут быть довольно большими, но не более 5 кг по весу во избежание повреждения деталей фокусирующего механизма предметного столика микроскопа. Оптимальные размеры шлифов – 8 мм на 20 мм, а по высоте – 10...15 мм. Для соблюдения техники безопасности мелкие или тонкие образцы закрепляют в зажимы или струбцины. Для очень малых образцов – тонких листов, проволоки, порошков следует применить запрессовку или заливку в пластические массы (акрилаты, эпоксидные смолы) или легкоплавкие сплавы (Вуда,  $T_{пл}=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Заливку применяют также в тех случаях, когда необходимо изучить

характер рельефа в поперечном сечении или тонкого приповерхностного слоя. При этом заливочный материал позволяет избежать закругления на кромке шлифа, которая и является предметом исследования. Обычно стремятся подобрать материал-покрытие таким образом, чтобы его твердость была близка к твердости исследуемого материала. В особо ответственных случаях можно применить нанесение тонкого, толщиной 0,1...0,2 мм, слоя электролитически осаждаемого металла того же сорта или другого, приемлемого по твердости (наиболее удобны медь, хром, никель). После нанесения покрытия образец зажимают в струбцине или заливают в подходящий материал.

Каждый образец должен быть замаркирован электроискровым или другим надежным методом, а его характеристики и текущий номер занесены в рабочий лабораторный журнал.

Шлифование с помощью абразивных материалов описано достаточно полно [1, 2]. Здесь можно дать несколько практических советов.

При шлифовании на высокоскоростных дисках необходимо избегать перегрева (поджога) образца, это искажает структуру и удлиняет процесс приготовления шлифа. После очередного номера шлифовальной бумаги шлиф или струбцину со шлифом следует тщательно отмыть от абразивных частиц с помощью моющих средств, воды и кисти или щеточки. Если на последних этапах применяются алмазные пасты различной дисперсности, то отмывку осуществляют в бензине или керосине, так как пасты обычно приготавливаются на масляной основе.

Конечную полировку на круге, обтянутом сукном или фетром, следует проводить особенно тщательно, попадание в абразивную суспензию частиц более крупных размеров должно быть исключено. Перед полировкой суспензию надо взмутить и выдержать 3...5 минут, чтобы крупные частицы осели на дно. Полезно, также, добавить в суспензию несколько капель детергента или раствора подходящего стирального порошка, содержащего детергент. Это предотвращает

# ТЕХНИКА СВЕТОВОЙ МИКРОСКОПИИ

коагуляцию частиц и образование грубых рисок на шлифе. Необходимо также периодически удалять продукты полирования и крупные частицы путем взмучивания, отстаивания в течение 2...3 минут и сливания годной суспензии в чистую посуду, а осадок направлять на регенерацию.

Как бы тщательно не был приготовлен шлиф, на его поверхности существует тончайший слой деформированного металла, который может существенно влиять на выявление тонких деталей изображения. Есть несколько способов удаления такого слоя.

**Химическая полировка.** Она ведется обычно путем погружения шлифа в раствор, состоящий из смеси кислот или щелочей, как правило, с повышенной температурой, затем следует промывка и обычное травление. Разумеется, процесс должен идти под вытяжкой и с соблюдением соответствующих правил техники безопасности.

Некоторые составы реактивов и режимы полировки металлов приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1

Режимы химической полировки металлов и сплавов

Материал	Состав реактива	Температура, °С
Al, сплавы на основе Al	20 г едкого натра, 100 см <sup>3</sup> воды	30
Cu, сплавы на основе Cu	50 % азотной кислоты, 25 % уксусной кислоты, 25 % фосфорной кислоты	50
Углеродистые стали	10 % плавиковой кислоты, 90 % перекиси водорода	50
Ti, сплавы на основе Ti	15 % азотной кислоты, 25 % плавиковой, кислоты 60 % воды	40
Zr, Zr-Nb, Zr-Sn	20 % плавиковой кислоты, 20 % азотной кислоты, 60 % перекиси водорода	30

## Химическое травление—полировка.

Наиболее часто применяется при травлении шлифа в травителе, который не только выявляет структурные особенности: границы зерен, выходы дислокаций и прочие дефекты, но и равномерно снимает тонкий слой, содержащий механические повреждения. Поиски такого травителя бывают трудными, а иногда и безуспешными.

**Электролитическая полировка** является наиболее эффективным и широко распространенным процессом окончательной подготовки шлифа к травлению. Она может быть применена к любому металлу и большинству распространенных сплавов и подробно изложена в ряде пособий [2...4, 10...13]. В таблице 1.2 приведены наиболее универсальные составы электролитов, материалы и режимы электрополировки некоторых металлов и сплавов.

Электрополировка применяется после того, как шлиф приготовлен обычным методом. Для организации процесса электрополировки необходимо иметь вытяжной шкаф, источник питания, набор электролитов.

Источник питания включает в себя понижающий регулируемый трансформатор, так как полировка ведется при напряжениях порядка 5...50 В, разделительный трансформатор (который отделяет оператора от напряжения 220 В) и выпрямляющие вентили, рассчитанные на токи до 5 А. Выпрямление тока в простейшем варианте источника постоянного тока может быть однополупериодным и без сглаживающих конденсаторов. Желательно снабдить источник вольтметром, амперметром, предохранителем. Обычно процесс продолжается от десятков секунд до 3...5 минут. Длительная полировка не всегда приводит к улучшению качества шлифа. Это связано с тем, что при электролитическом растворении мелкие неровности сглаживаются, но из-за колебаний химического состава и ликвационной неоднородности сплава, к которым чувствителен этот процесс, на шлифе появляется волнистость, приводящая к колебаниям фокусировки на разных участках снимка,

особенно при малых и средних увеличениях.

Для сталей наиболее часто применяются два электролита: хлорно-уксусный и хромово-уксусный (№ 4 и 5 в таблице 1.2). И тот и другой необходимо охлаждать в процессе работы.

Хлорно-уксусный электролит хорошо работает при температурах 10...15 °С и интенсивно снимает наклепанный металл, продолжительность полировки хорошо подготовленного шлифа составляет 20...40 секунд. Недостаток - среднее качество полировки, наличие интенсивных растратов вокруг неметаллических включений и других фаз. Достоинством является быстроедействие, а также возможность получения при необходимости качественного шлифа после грубой механической полировки на тонкой бумаге. В последнем случае необходимо увеличить время полировки до 2...3 минут.

Хромово-уксусный электролит дает наиболее качественную полировку, но требует тщательного обращения. В частности, при приготовлении этого электролита необходимо соблюдать ряд требований, невыполнение которых сводит к нулю его работоспособность. Уксусная кислота должна быть концентрированной, содержать примесей не более 0,6%. Хромовый ангидрид (CrO<sub>3</sub>) должен быть свежим, розово-вишневого цвета, без фиолетового или, тем более, черного налета, рассыпчатым, с дисперсностью шариков 0,2...0,5 мм. Грубопластиночный, упакованный в крупногабаритную тару ангидрид для приготовления электролита не пригоден. Во избежание попадания паров воды из воздуха (ангидрид гигроскопичен) банку с притертой пробкой, содержащую ангидрид, после каждого отбора необходимой навески следует дополнительно запечатать парафином либо воском. Приготовление электролита проводят в такой последовательности. Сначала в подходящую (термостойкую!) колбу засыпают навеску CrO<sub>3</sub>, затем под вытяжкой вливают требуемый объем уксусной кислоты, следя, чтобы реактивы не попали на руки (во избежание ожогов). Смесь нагревают на водяной бане до температуры не выше 55 °С и периодически (примерно два раза в минуту) встряхивают

# ТЕХНИКА ЭЛЕКТРОНОЙ МИКРОСКОПИИ

содержимое колбы, вынимая ее из бани. Перегрев выше 60 °С приводит электролит в негодность, нагрев ниже 40 °С значительно удлиняет процесс растворения ангидрида. Когда смесь нагреется до 50 °С, доливают точно отмеренное количество дистиллированной воды и прикрывают колбу неплотной пробкой. Процесс растворения ангидрида продолжается при интенсивном помешивании примерно 30 минут, а при одном взбалтывании каждые две минуты – больше часа.

После остывания электролит заливают в водоохлаждаемую посуду, снижают температуру до 16...18 °С и начинают полировку при напряжении на электродах 15...18 В. Снижать температуру электролита ниже 16 °С не следует, так как уксусная кислота начинает

кристаллизоваться и электрохимические свойства раствора изменяются. В процессе работы температура электролита повышается и в охлаждающую ванну необходимо добавлять некоторое количество льда, чтобы поддерживать температуру в ячейке на должном уровне. Полирование длится 2,5...5,0 минут, качество его столь высокое, что такой вариант полировки применяется и для приготовления тонких фольг с атомно-гладкой поверхностью для прямого исследования на просвет методом электронной микроскопии. В перерывах между полировками ванну с электролитом нужно накрывать стеклянной крышкой, чтобы атмосферная влага не конденсировалась на поверхности охлаждаемого электролита. Содержание воды в нем около 4 мл на 100 мл и увеличение доли воды даже на 1...2 мл

выводит электролит из строя. Именно поэтому электролит сравнительно быстро "старееет", если в нем длительно обрабатывали много образцов. Хранить электролит следует в посуде с притертой пробкой, следя за тем, чтобы на поверхности пробки и горловины не было следов электролита, иначе пробка может "привариться" к горловине колбы.

Травление микрошлифов и выбор травящей среды является весьма ответственной операцией, так как от химического состава, концентрации, температуры и других факторов зависит характер воздействия травителя на структурные составляющие, а, следовательно, и на достоверность интерпретации наблюдаемых изображений. Именно поэтому существует большое количество сборников рецептов травителей для избирательного травления различных материалов [1, 2, 4...6]. Из них наиболее универсальным и всеобъемлющим является книга Беккерта и Клемма [5], содержащая обширные сведения по рецептуре травителей и технике травления широкого круга металлических материалов. Кроме того, почти в каждой исследовательской лаборатории улучшаются известные и создаются новые травители как для широко распространенных, так и для вновь создаваемых материалов. В подобных случаях можно руководствоваться несколькими соображениями, позволяющими в некоторой степени управлять воздействием травителей:

- чем выше температура травителя и концентрация активных веществ (кислот, щелочей, солей) в нем, тем богаче и сложнее картина вытравленного рельефа;
- снижение температуры травителя и его концентрации смягчает действие травителя вплоть до возможности выявления выходов отдельных дислокаций;
- более равномерное травление достигается, если шлиф перед погружением в раствор смачивается веществом-растворителем (водой, спиртом).

Электролитическое травление применяют, как правило, для коррозионностойких материалов. Оно может быть осуществлено на той же установке

Таблица 1.2

## МЕТОДИКИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКИ ШЛИФОВ МЕТАЛЛОВ

№ п/п	МАТЕРИАЛ	СОСТАВ ЭЛЕКТРОЛИТА	РЕЖИМ ПОЛИРОВКИ		
			U, В	I, А/см <sup>2</sup>	t, °С
1	Al	20 % хлорной кислоты, 80 % этилового спирта	10	0,1	<20
2	Сплавы на основе Al	20 % хлорной кислоты, 80% уксусной кислоты	15	0,2	<15
3	Cu, Cu-Zn	30 % фосфорной кислоты, 70 % воды	10	0,5	<30
4	Fe, углеродистые стали	10 % хлорной кислоты, 90 % уксусной кислоты	15	0,2	<15
5	Fe-C, стали, чугуны	25 г хромового ангидрида, 125 см <sup>3</sup> уксусной кислоты, 5 см <sup>3</sup> воды	15...20	0,05	16..18
6	Fe-Cr-Ni, нерж.сталь	40% серной кислоты, 60% фосфорной кислоты	8...10	1,0	>40
7	Ni	60 % серной кислоты, 40% воды	10..12	1,0	30
8	Ti, сплавы	5 % хлорной кислоты, 95 % уксусной кислоты	15	0,2	<20
9	Zn, сплавы	25 % хлорной кислоты 75 % этилового спирта	10	0,1	<10

# ТЕХНИКА СВЕТОВОЙ МИКРОСКОПИИ

и в том же электролите, что и электролитическое полирование, путем резкого снижения напряжения на электродах ячейки, либо путем выбора или подбора нового состава электролита и электрохимических условий травления.

Во всех случаях образец перед мокрым травлением должен быть извлечен из струбицины или зажима и отмыт от продуктов полировки, а после травления тщательно отмыт в воде или спирте и высушен под струей горячего воздуха. Это особенно важно, когда препарируется зажатый набор пластинчатых образцов, между которыми всегда остаются тонкие щели-капилляры, длительно удерживающие агрессивные компоненты травителя. Результатом плохой промывки в таких случаях может быть повреждение парами кислот тонкого просветляющего слоя лицевой поверхности объективной линзы микроскопа и вывод из строя дорогостоящего оборудования.

Образцы двухфазных сплавов, предназначенные для исследования в растровом электронном микроскопе, иногда требуют очень глубокого вытравливания матрицы для обнажения каркасного строения второй фазы. При этом полезно не только правильно выбрать избирательный травитель, но и удалить из обнажившегося каркаса продукты реакции путем добавления в травящий раствор нескольких капель детергента; полезно также применять принудительную циркуляцию раствора или вести процесс травления и промывки с применением ультразвука.

В отдельных случаях применяется вакуумное и катодновакуумное травление, требующее специального довольно сложного оборудования. Этими методами могут быть протравлены практически любые токопроводящие материалы и полупроводники, например, уран, кремний, цирконий, хром и их сплавы. Приборы и методики вакуумного и катодно-вакуумного травления описаны в литературе [2, 7, 12].

Готовый протравленный шлиф желательно сразу же исследовать под микроскопом, так как со временем поверхность металла окисляется, корродирует, загрязняется попадающими из воздуха парами масел и налипающими частицами.

Шлифы, предназначенные для многократного использования, следует хранить в эксикаторе, содержащем влагопоглощающий материал. Кроме того, поверхность шлифа можно защитить тонкой пленкой коллодия, которая не препятствует светооптическому исследованию. Для этого поверхность надо смочить несколькими каплями 0,5%-ного раствора коллодия в амилацетате и оставить сохнуть в вертикальном положении. Образовавшаяся пленка имеет толщину меньше 10 нм и может быть удалена при необходимости растворением в амилацетате или ацетоне. Уникальные шлифы можно много лет хранить в бьюксе или другом плотно закрывающемся контейнере, заполненном сухим трансформаторным маслом. В конце хранения шлиф отмывается бензином и ацетоном и высушивается.

Надёжный и простой способ хранения – плотно закрывающийся полиэтиленовый пакет, в который вложен бумажный пакетик с гранулированным силикагелем.

## ФОТОГРАФИРОВАНИЕ

Просмотр, исследование и фотографирование металлографических шлифов обычно проводится при светлопольном прямом освещении. Этот метод наиболее распространен и дает хорошие результаты в отражающих микроскопах. Именно таким методом получены микрофотографии, приведенные в данном атласе, при этом были использованы отражательные металлографические микроскопы МИМ-7, МИМ-8, НЕОФОТ-2, НЕОФОТ-21. Теория и практика микрофотографии освещена в специальной литературе [7, 8].

Основной вопрос, который решает оператор при фотографировании микрошлифа в светлом поле, это чему отдать предпочтение – контрасту или четкости. Здесь трудность заключается в том, что эти два параметра находятся в противоречии: при прочих равных условиях повышение контраста снижает разрешающую способность и наоборот. Соотношение между ними управляется раскрытием апертурной диафрагмы осветителя: малое отверстие дает высокий контраст изображения, а большое – хорошее разрешение деталей. На

практике следует отдавать предпочтение высокоразрешающему режиму работы микроскопа, так как контраст в некоторой степени можно повысить режимом фотографирования. Хорошие результаты дает введение зеленого или синего светофильтра во время экспозиции, применение контрастных негативных фотоматериалов, например изоортохроматических репродукционных пластинок или фотопленок Микрат-200, Микрат-300. Добавочное повышение контраста можно получить, если проявление негативов и позитивных отпечатков вести в специальных контрастно работающих проявителях, например, Кодак-Д-19, ORWO-102 или аналогичных [9].

## ТЕХНИКА ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Создание электронного микроскопа стало возможным благодаря открытию дифракции электронов, то есть волновой природы этих мельчайших частиц материи. С тех пор прошло не многим более 80 лет, а электронные микроскопы уже являются обычной неотъемлемой частью научного оборудования исследовательских центров, институтов, учебных учреждений и заводских лабораторий. По теории и практике электронной микроскопии имеется обширная специальная литература [10...15]. В данном пособии на нескольких примерах сделана попытка ознакомить читателя в общих чертах с возможностями этого метода, а также с некоторыми правилами обработки информации, то есть интерпретации электронномикроскопических изображений и дифракционных картин [14]. Это не только облегчит читателям чтение и усвоение специальной литературы, но и поможет творчески и грамотно осмысливать результаты собственных исследований. С этой же целью кратко излагаются наиболее распространенные методики приготовления образцов для просвечивающей электронной микроскопии.

• Метод реплик. Основан на нанесении тонкого слоя аморфного вещества на протравленную поверхность шлифа или излома с последующим отделением его путем подтравливания поверхностного слоя металла в кислоте. Такой слой (реплика) толщиной 2,0...10 нм весьма точно повторяет рельеф шлифа, излома или другой



# ТЕХНИКА ЭЛЕКТРОНОЙ МИКРОСКОПИИ

исследуемой поверхности и является прозрачным для электронов.

• Метод экстракционных реплик. Аналогичен предыдущему, но отличается тем, что матрица подтравливается специально подобранным травителем так, чтобы частицы других фаз остались нерастворенными и оказались захваченными (экстрагированными) репликой. В результате их структуру и особенности кристаллической решетки можно изучать методом дифракции электронов, при этом распределение их на реплике соответствует распределению на шлифе или изломе.

• Метод тонких фольг. Позволяет получить наибольшее количество достоверной информации о природе исследуемого вещества, поскольку в этом случае образцом является тонкий слой материала, выделенный из массивного блока, и к нему можно применить различные варианты дифракционных взаимодействий электронов с кристаллическими решетками фаз структурных составляющих металлов и сплавов.

• Порошковый метод. Применяют для изучения морфологии и строения кристаллических решеток частиц с размерами от нескольких ангстрем до одного микрона.

Подготовка образцов для электронно-микроскопического исследования является, пожалуй, главной заботой исследователей, занятых углубленным изучением деталей тонкой структуры металлов.

Наиболее простым считается метод реплик, для которого подготовка шлифа ведется такими же методами, как и для световой микроскопии. На конечной стадии электролитическая полировка является обязательной, а травление должно быть слабым. Реплики получают в вакууме не хуже  $10^{-4}$  мм рт. ст. путем испарения спектрально чистого графита в специальной установке (рис. 1.1).

Для этого графитовый стержень диаметром 5 мм обтачивают до диаметра 1 мм на длине 3 мм. Прохождение переменного тока силой около 40 А разогревает тонкую цилиндрическую часть стержня до температуры испарения и при расстоянии до образца 100...150 мм на поверхности шлифа конденсируется пленка

аморфного углерода толщиной  $\approx 10$  нм [13]. Отделяют ее в том же реактиве, который применялся для травления шлифа, но более концентрированном. Для углеродистых сталей наиболее хорошие результаты дает раствор: 15 мл азотной, 5 мл соляной кислоты, 80 мл воды. В зависимости от структурного состояния стали травление длится от 2...3 до 100 минут. Повышение температуры до 35...40 °С резко ускоряет процесс. Поскольку реплика очень прозрачна для электронов, ее оттеняют в вакууме платиной. Таким способом получены, например, снимки на странице 87.



Рис. 1.1. Многоцелевой вакуумный пост ВУП-4К для препарирования электронномикроскопических образцов

Реплики с извлечением готовят аналогичным способом, но травят тем глубже, чем крупнее частицы второй фазы. Травитель при этом не должен воздействовать на них, а только растворять матрицу как при травлении, так и при отделении реплик. При необходимости экстракционные реплики оттеняют, но слабее, чем обычные. Этим способом получены снимки 79.2, 79.3.

Для прямого исследования кристаллической структуры металлов тонкие фольги готовят постепенно утоняя металлическую пластинку

последовательно механическим, химическим и электролитическим способами. Все операции, особенно конечные, должны вестись очень тщательно, так как ошибка, даже незначительная, хотя бы в одной из них может свести всю работу к нулевому результату. Этот процесс тонкий и, естественно, трудоемкий. Достаточно сказать, что для получения образца-препарата (фольги), прозрачного для электронов, лезвие безопасной бритвы, например, надо утонить до толщины 50 нм, то есть более чем в 1000 раз.

Наиболее распространенными схемами электролитической полировки, применяемыми для приготовления тонких фольг, являются методы Боллмана и дисковый [12, 13]. Предпочтительнее использовать дисковый метод, так как фольга образуется из диска диаметром 3 мм и может быть легко смонтирована в держателе микроскопа, рассчитанном на работу с трехмиллиметровыми образцами. По этой методике из материала вытачивают стержень диаметром 3,2 мм и разрезают на диски толщиной 0,2...0,5 мм. Для выполнения этой операции выпускают специальные станки для электроискровой резки образцов тонкой проволокой. Если исходный материал тонколистовой, то из него можно вырезать диск электроискровым методом с помощью трубчатого электрода.

После окончания полировки диск-фольгу опускают в промежуточную промывочную ванну, откуда его извлекают экстрактором - слабо намагниченным стержнем, если фольга из магнитно-мягкого материала, или острым концом зубочистки, на который нанесен крохотный шарик клея. Для этого на кусочек лейкопластыря наносят каплю ксилола, либо амилацетата и окунают в набухший клейкий слой острие зубочистки. После высыхания на зубочистке остается липкий шарик, клеящая способность которого сохраняется долго и на воздухе, и в воде. С экстрактора диск снимают тонким пинцетом, отмывают в очищенном спирте и монтируют в держателе образца микроскопа.

В большинстве развитых стран, в том числе и в Украине, налажен выпуск как электронных

# ТЕХНИКА СВЕТОВОЙ МИКРОСКОПИИ

микроскопов различных типов, так и приборов, необходимых для препарирования образцов, реплик и фольг.

Сумское промышленное объединение "Электрон" выпускает специальный комплект оборудования для отрезки, утонения и электрополировки тонких фольг для электронной микроскопии дисковым методом (рис. 1.2).



Рис. 1.2. Прибор для приготовления тонких фольг из металлов и сплавов ПТФ-3, который выпускает объединение «Электрон», г. Сумы.  
1 – устройство электроискровой отрезки;  
2 – устройство для механической шлифовки дисков;  
3 – устройство струйной электролитической полировки;  
4 – блок управления.

**Фотографирование** желательно делать на специальных (ядерных) пластинках, обладающих высокой чувствительностью к электронам высоких энергий ( $E \geq 20$  кэВ) и низкой чувствительностью к красному участку спектра. Возможно использование и других типов эмульсий, однако они, как правило, имеют чувствительность в 2...3 раза ниже ядерных, что удлиняет экспозицию и снижает качество снимков, особенно, сделанных с тонких фольг и органических препаратов.

Выбор сюжета съёмки, конечно же, зависит от оператора-исследователя, но в случае тонких фольг его возможности ограничены малой площадью прозрачных мест. Фольга более прозрачна на краях, поэтому снимки неоднородны по плотности. Это можно частично исправить,

если смещать более яркий центр пучка электронов дальше от края фольги и таким образом выравнивать освещенность на снимке. Перед фокусировкой объектива пучок следует сузить до максимальной яркости (кратковременно!), что облегчает быструю наводку на резкость, а перед экспозицией расширить его, снижая яркость. Это повышает четкость деталей на снимке, особенно дифракционных картин, их разрешающая способность повышается.

Следует помнить, что полученный негатив является микроснимком и несет в себе детали, невидимые невооруженным глазом. Поэтому каждый негатив желательно тщательно осмотреть при 10-ти кратном увеличении, либо сделать при таком увеличении пробный отпечаток, где можно увидеть много интересных, а иногда и неожиданных деталей.

С развитием телевизионной техники передовые фирмы-изготовители световых и электронных микроскопов стали устанавливать на своих приборах вместо фотокамер цифровые передающие трубки, позволяющие выводить изображение на экран компьютера и / или на печатающие устройства. Это позволяет отказаться от фотографического метода фиксации изображения и проводить всесторонний количественный анализ разнообразных структур с помощью специальных компьютерных программ.

Сам процесс исследования под электронным микроскопом проходит с использованием одного или нескольких основных методов, например, таких как: порошковый, косвенных или прямых реплик, тонких срезов, реплик с извлечением, тонких фольг и других, подробно изложенных в [10...15]. Все же для кристаллических материалов наиболее прогрессивным и плодотворным является метод дифракционной микроскопии на просвет в сочетании с микродифракцией от выбранного участка. Этот метод дает возможность по микродифракционной картине в сочетании со светлопольными и темнопольными изображениями определить:

- межплоскостные расстояния, характерные для исследуемого (в том числе и неизвестного) материала;

- симметрию, размеры и тип кристаллической решетки металла, минерала или полимера;
- химическую формулу исследуемого кристалла;
- кристаллографические индексы плоской особенности в кристалле, например, габитус пластины, границы зёрен или плоской частицы;
- кристаллографическое направление линейной особенности структуры кристалла, например, линии дислокации, стыка зёрен, ребра частицы;
- вектор Бюргерса дислокации и ее характер: винтовая, краевая или смешанная;
- ориентационное соотношение двух кристаллических фаз, например, матрицы и карбидной фазы, или двух и более соседних зёрен;
- текстуру поликристалла;
- объемную долю второй или нескольких фаз в матрице;
- размеры частиц от 1 нм и выше;
- плотность дислокаций.

Эти сведения в сочетании с изображениями микроструктуры могут дать неоценимую информацию при изучении тонкой структуры кристаллов. В настоящем пособии приведены некоторые примеры, иллюстрирующие возможности электронномикроскопического метода исследования микроструктуры различных материалов.

**РАЗДЕЛ 2**

**СТРУКТУРА  
МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ**

*В. И. Большаков, Г. Д. Сухомлин,  
Д. В. Лаухин, Н. Э. Погребная*

- КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ РЕШЕТКА. ТИПЫ МЕЖАТОМНЫХ СВЯЗЕЙ
- АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ
- ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ
- СТРУКТУРА ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ
- СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
- СТРУКТУРА СПЛАВОВ С ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ И ПЕРИТЕКТИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯМИ

# СТРУКТУРА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ РЕШЕТКА. ТИПЫ МЕЖАТОМНЫХ СВЯЗЕЙ

В твердом состоянии, которое обычно интересует материаловедов и конструкторов, практически все химические элементы и их соединения при обычных условиях могут существовать в виде кристаллов (поликристаллов), хотя возможно создание таких условий, при которых эти же материалы могут иметь аморфную, т.е. беспорядочную атомную структуру. Благодаря разнообразию строения электронных оболочек атомов, они могут взаимодействовать друг с другом и создавать химические соединения и кристаллические формы с разнообразными типами связей, которые удерживают атомы вещества в конкретном агрегатном состоянии. В зависимости от характера этих взаимодействий различают несколько типов межатомных связей в кристаллических решетках.

**Ионная связь.** Кристаллы с такой связью, например, LiF или NaCl, состоят из равноценно заряженных ионов. Взаимодействия электрических полей катионов и анионов создает силы притяжения, а отрицательные заряды электронных оболочек – силы отталкивания. Равновесие между этими силами обеспечивает строго фиксированные расстояния между атомами в решетке. На рисунке 2.1 видно, что в решетке NaCl каждый атом Na окружен шестью атомами Cl и наоборот.

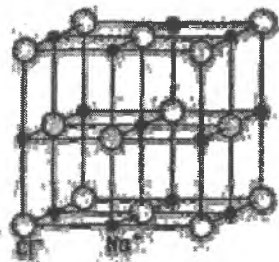


Рис. 2.1. Ионная связь.  
Решетка NaCl.

**Ковалентная связь.** В кристаллах, где существует этот вид связи, валентные электроны

являются общими для двух соседних атомов. В результате каждый из атомов достраивает свою оболочку до устойчивой (8...электронной), как это происходит, например, в решетке алмаза. Поскольку при этом валентные электроны задействованы и прочно связаны ковалентными связями, то такие кристаллы являются, как и ионные, изоляторами. Ковалентные связи имеют жесткую направленность. В случае углерода (алмаза) они направлены к четырем вершинам правильного тетраэдра. В каждом из этих четырех направлений связь между атомами углерода осуществляется парой "общих" электронов. За счет этих электронов и заполняются валентные оболочки всех атомов в кристалле. Из таких тетраэдров и построена кубическая решетка алмаза (рис. 2.2 и 42.3).

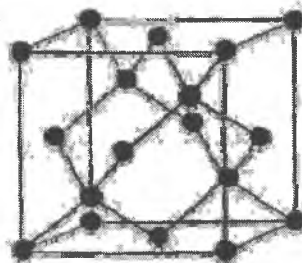


Рис. 2.2. Ковалентная связь. Решетка алмаза.

**Связь Ван-дер-Ваальса.** Как все материальные тела, атомы, хотя и слабо, притягиваются друг к другу под действием так называемых сил Ван-дер-Ваальса, связанных со способностью молекул образовывать диполи. Силы взаимодействия диполей удерживают в кристаллическом состоянии молекулы воды H<sub>2</sub>O, глубоко охлажденных газов CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, многих полимеров и других веществ.

**Металлическая связь.** По существу кристаллическая решетка металла состоит из положительно заряженных ионов, а валентные электроны свободны, подвижны и образуют "электронный газ". Силы притяжения между положительными ионами и отрицательно

заряженным "электронным газом" удерживают кристаллическую решетку в стабильном состоянии. В металлических кристаллах отсутствуют направленные связи, а силовые поля в кристаллической решетке имеют сферическую симметрию. Этим объясняется высокая компактность решеток металлов, их прочность и пластичность, а свободно перемещающийся с высокой скоростью "электронный газ" обеспечивает хорошую электропроводность.

## АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

В обычных условиях чистые металлы состоят из атомов одного сорта, которые располагаются в строго определенных местах, образуя пространственную кристаллическую решетку. При этом атомы стремятся расположиться как можно ближе друг к другу в таком порядке, чтобы энергия их взаимодействия была минимальной, формируя одну из пространственных решеток: объемноцентрированную кубическую решетку (рис. 19.1) (α-железо, хром, ванадий и др.), гранецентрированную кубическую решетку (рис. 19.2) (никель, алюминий, медь и др.), гексагональную решетку (рис. 19.3) (цирконий, титан и др.). Эти типы решеток характерны для большинства чистых металлов и их сплавов. Реже встречаются тетрагональная (олово), ромбическая (марганец) и некоторые другие типы решеток. Каждый химический элемент формирует свой тип решетки со строго определенными расстояниями между атомами, так что, зная пространственную конфигурацию (сингонию) элементарной ячейки и ее точные размеры, можно с уверенностью сказать, к какому элементу (металлу) она относится (из атомов какого элемента состоит) [14, 16].

Большинство сплавов образуют так называемые твердые растворы. Если атомы двух элементов имеют размеры, мало отличающиеся друг от друга, они образуют твердые растворы замещения (рис. 19.4), а при значительном отличии размеров атомов – твердые растворы внедрения (рис. 19.5).

# СТРУКТУРА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

При определенных условиях, например, после длительных выдержек при высоких температурах, в твердых растворах замещения атомы растворенного элемента могут располагаться слоями, чередуясь со слоями атомов матрицы (рис. 19.6). Такие твердые растворы называют упорядоченными.

Обычно твердый раствор имеет элементарную ячейку, подобную ячейке основного компонента, несколько искаженную по размерам. При некоторых условиях, определяемых строением электронных оболочек атомов, компоненты сплава могут образовать промежуточные фазы с особой электронной структурой (CuZn), интерметаллидные соединения (MgCu<sub>2</sub>), фазы внедрения (карбиды, нитриды и проч.). Все они имеют более или менее постоянный химический состав, выраженный определенной формулой химического соединения, свою кристаллическую решетку и новые, индивидуальные физические свойства, отличающиеся от свойств сплавляемых компонентов. Промежуточные фазы, имея различную растворимость в основных компонентах и друг в друге, осложняют структуру сплавов, подвергнутых деформационной и температурной обработкам и существенно влияют на служебные характеристики сплава.

## ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Реальные кристаллы металлов, твердых растворов и промежуточных фаз содержат многочисленные дефекты: точечные, линейные и плоскостные, которые вносят различные упругие искажения в решетку [17...21].

К точечным дефектам относятся: межузельный атом, т. е. атом того же сорта, но занимающий по каким-либо причинам несвойственное для данного типа решетки положение (рис. 20.1); вакансия – отсутствие атома в положенном месте (рис. 20.2); примесные атомы больших (рис. 20.3) и меньших (рис. 20.4) размеров.

Точечные дефекты, искажая кристаллическую решетку, затрудняют пластическую деформацию и повышают прочность материала.

Из-за больших размеров точечные дефекты не обнаруживаются даже в мощных

высокоразрешающих электронных микроскопах.

К линейным дефектам относятся краевые (рис. 21.1), винтовые (рис. 21.2) и смешанные (дислокации) [20, 21]. Их можно наблюдать под световым микроскопом в виде ямок травления вокруг выходов дислокаций на поверхность шлифа (рис. 21.3) или непосредственно в тонкой фольге в виде темных отрезков линий, простирающихся от одной поверхности фольги к другой (рис. 21.4).



Рис. 2.3. Зависимость предела прочности от несовершенств кристаллической решетки. (Кривая Оudinга).

Дислокации играют огромную роль в поведении кристаллов в различных условиях. В частности, они являются элементарными носителями пластической деформации и позволяют объяснить малую величину критического сдвига в реальных кристаллах по сравнению с рассчитанными теоретическими

значениями, для бездислокационного механизма деформации [21]. В то же время насыщение решеткой дислокациями способствует упрочнению металла из-за взаимодействия дислокаций друг с другом. В результате зависимость предела прочности от плотности дефектов кристаллической решетки (дислокаций, границ зёрен, вакансий и др.) можно представить условной кривой, представленной на рисунке 2.3.

Плоскостные дефекты – это границы зёрен, дефекты упаковки, межфазные границы, субзёренные границы. Границы между двумя кристаллами в атомном масштабе выглядят так, как на рисунке 22.1. Этот снимок тонкой фольги арсенида галлия получен в высокоразрешающем электронном микроскопе. На нем изображены три кристалла, в которых отдельные атомы галлия и мышьяка видны как темные точки. На этой же фотографии в зерне, расположенном справа, видна серия дефектов упаковки. Кроме того, зерно, расположенное в верхнем левом углу, находится в двойниковой ориентации по отношению к правому и левому кристаллам. Границы между кристаллами отмечены стрелками.

В обычном электронном микроскопе наклонные границы выглядят как серия чередующихся темных и светлых полос (рис. 22.2). Подобным образом проявляют себя дефекты упаковки (рис. 22.3) и межфазные границы, например, между цементитом и ферритом в перлите (рис. 22.4).

Дефекты упаковки, границы зёрен и межфазные границы существенно влияют на прочностные свойства поликристаллов. Они являются местами скопления инородных и примесных атомов, зарождения новых фаз, образования хрупких трещин, источниками дислокаций и вакансий и проч. [22].

## СТРУКТУРА ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

В подавляющем большинстве случаев технологии получения чистых металлов включают в себя плавление и разливку в кристаллизатор для получения слитка. При охлаждении жидкого

# СТРУКТУРА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

металла возникают центры (зародыши) кристаллизации, которые при дальнейшем разрастании сталкиваются друг с другом и между ними образуются границы зёрен. Размеры и форма зёрен определяются скоростью и направлением отвода тепла. Первые зародыши, как правило, возникают у стенок кристаллизатора, где отвод тепла наиболее интенсивен, поэтому у наружной стенки слитка наблюдаются сравнительно мелкие равноосные зерна. На рисунке 23.1 показано поперечное сечение слитка циркония, отлитого в медный водоохлаждаемый кристаллизатор. Снимок сделан с макрошлифа, на котором все границы  $\beta$ -фазы циркония прослежены при десятикратном увеличении и оттенены тонким фломастером. Видно, что столбчатые кристаллы растут вдоль радиальных направлений, а соотношение их длины к толщине достигает 10:1. В результате кристаллизации в слитке образовались три типичные для многих отливок зоны: наружная мелкокристаллическая; средняя со столбчатыми кристаллами; внутренняя с крупными равноосными кристаллами. Меняя режим разлива и интенсивности охлаждения, можно расширить центральную зону и получить слиток с равноосными зёрнами (рис. 23.2).

На рисунке 23.3 приведена макроструктура циркониевого полого слитка, полученного центробежным литьем (контрастирован сектор дуги около  $45^\circ$ ). Однородная мелкозернистая структура в поперечном сечении в этом случае получена благодаря специфическим условиям затвердевания: усиленной циркуляции жидкого металла, интенсивному охлаждению, наложению механических вибраций и звуковых колебаний.

Многие чистые металлы имеют низкую энергию дефекта упаковки, то есть нарушения укладки плотных слоев атомов [19]. В таких металлах легко образуются пары кристаллов в двойниковой (зеркальной) ориентации относительно друг друга. Граница между двойниками имеет специальную упорядоченную атомную структуру, близкую к структуре дефекта упаковки. Такие границы называют когерентными, они обладают строгой

прямолинейностью и придают зёрненной структуре характерный вид (см. рис. 23.4).

На электронномикроскопических изображениях наклонные границы зёрен выглядят как серия чередующихся темных и светлых полос (рис. 23.5). Двойниковые границы также имеют полосчатый контраст, строгую прямолинейность и резкие изломы в местах перехода когерентного участка в некогерентную фасетку и наоборот (указано стрелкой А на рис. 23.5). В структуре чистых металлов, даже в хорошо отожженных, имеются дислокации. Характерный контраст на наклонной дислокации в тонкой фольге виден на рисунке 23.5 (стрелка Б).

В чистых металлах и сплавах даже после тщательной обработки и очистки всегда имеются инородные включения, которые являются потенциальной причиной начала разрушения, так как вокруг них в процессе деформации скапливаются дислокации, с другой стороны, они могут быть сами источником дислокаций и снижать предел текучести материала. На рисунке 23.6 видны округлые частицы нерастворившихся карбидов титана, вокруг которых образовались сплетения дислокаций после холодной деформации на 4% стали X18H10T.

Иногда компактный металл получают методом электрохимического осаждения. Примером образующихся структур может служить никель, осажденный по специальному режиму. Когда осаждение прекращается на ранней стадии (толщина осадка около 2 мкм), размеры зёрен составляют 10 нм (рис. 24.1). По мере увеличения толщины осадка число зёрен в единице объема уменьшается, а размеры кристаллитов увеличиваются (рис. 24.2).

Об этом свидетельствуют микродифракционные картины с участков площадью 1 мкм, где число отдельных точек (субрефлексов) в кольце пропорционально числу кристаллов, попадающих в селекционную диафрагму (рис. 24.3, 24.4).

Очевидно, что крупнозернистые металлические материалы имеют низкие прочностные и пластические показатели, поэтому литые заготовки подвергают горячей деформации, ковке, обкатке, гидроэкструзии, холодной деформации и рекристаллизационному отжигу.

Например, слиток циркония после гидроэкструзии, холодной деформации и рекристаллизации приобретает равновесную зёрненную структуру, размер зерна при этом измельчается почти в 1000 раз (рис. 24.5).

В процессе рекристаллизационного отжига происходит очистка металла от дислокаций путем зарождения и роста новых, бездислокационных кристаллов. Образовавшаяся мелкозернистая структура является метастабильной и начинается рост более крупных зёрен за счет более мелких. Это происходит миграцией большеугловых границ по диффузионному механизму. Начальным актом при этом является выравнивание криволинейных участков границ и сокращение тех отрезков границ, которые имеют наибольшее поверхностное натяжение, то есть удельную поверхностную энергию. При этом перемещаются стыки трех границ.

Примеры таких процессов можно видеть в алюминии высокой чистоты (рис. 24.6). После травления шлиф выдержан при  $220^\circ\text{C}$  в течение 2 минут и снова протравлен по тому же режиму. В результате исходные границы выглядят грубыми линиями, а их новые положения – тонкими. Видно, что границы 1–7, 6–7, 4–6 и 7–4 выровняли кривизну, т.е. сократили поверхность, а следовательно, снизили общую избыточную энергию. Границы 1–4, 3–4, 1–2 остались в прежних положениях. Стыки 1–4–7, 1–3–4 остались на месте, остальные мигрировали в новые, более равновесные положения, а одно из зёрен (номер 5) исчезло совсем.

## СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Травление однородных твердых растворов выявляет границы зёрен как в литом состоянии (рис. 25.1), так и после холодной деформации и рекристаллизационного отжига (рис. 25.2). При длительном травлении травятся не только границы, но и поверхностные слои зёрен. Интенсивность травления (потемнения) зависит от относительной плотности упаковки атомов на плоскости: если атомы упакованы плотно, растворение идет медленно и такие зерна выглядят светлыми, зёрна с низкой плотностью

# СТРУКТУРА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

упаковки атомов быстрее приобретают шероховатость и выглядят темными, хотя химический состав у всех зёрен одинаков. Если химическая активность травителя низкая, он выявляет в первую очередь только границы зёрен и весь шлиф выглядит светлым (рис. 25.3).

Непосредственно после затвердевания твердые растворы могут иметь ликвационную неоднородность, которую можно выявить подбором соответствующего травителя. В этих случаях интенсивность вытравливания зависит не только от ориентации решетки зерна, но и от химической стойкости одного или нескольких элементов, входящих в состав твердого раствора (рис. 25.4, 25.5, 25,6).

## СТРУКТУРА СПЛАВОВ С ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ И ПЕРИТЕКТИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯМИ

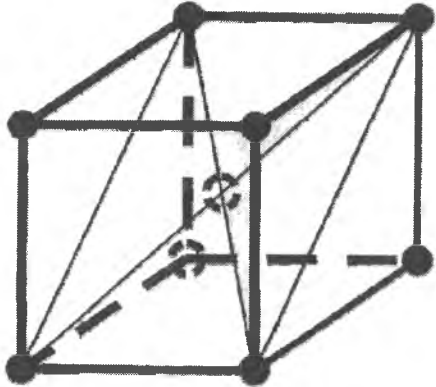
В литом состоянии структура эвтектического сплава однородна и состоит, как правило, из чередующихся пластин или стержней исходных

компонентов, взаимное расположение которых отражает характер кооперативной кристаллизации [26] (рис. 26.1). При отклонении химического состава сплава от эвтектического в ту или другую сторону избыточный компонент кристаллизуется в виде крупных дендритов, стержней, лепестков, вкрапленных в эвтектику (рис. 26.2, 26.3, 26.4). Подобная картина наблюдается и для сплавов с перитектической кристаллизацией, например, в системах Cu-Zn (рис. 27.1, 27.2) и Fe-C (рис. 27.3). В тройных сплавах, в зависимости от их химического состава, могут сосуществовать две и три эвтектики вместе с одной или двумя избыточными фазами, как это наблюдается в системе Pb-Sb-Bi (рис. 27.4). В подобных и более сложных случаях идентификацию составляющих структуры по элементам можно проводить подбором избирательных или окрашивающих травителей, либо с применением локального рентгеноспектрального анализа.

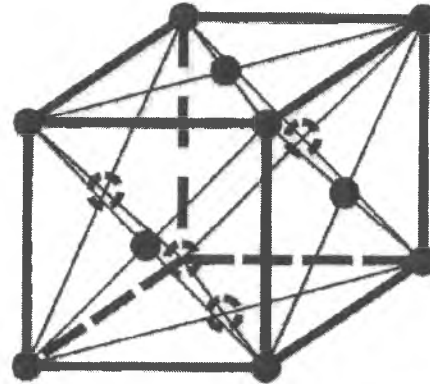
Сплавы, содержащие несколько компонентов, кристаллизуются в соответствии с диаграммами равновесия [23, 24] и могут иметь как обычную полиэдрическую структуру, присущую твердым растворам, так и весьма сложную, содержащую кристаллы исходных фаз и их устойчивых химических соединений разнообразной морфологии. Такие структуры наблюдаются в широко распространенных сплавах, например, на алюминиевой основе (рис. 28.1...28.4), в баббитах (28.5...28.8), латунях (рис. 29.1...29.3) и бронзах (рис. 29.4...29.6).

# АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

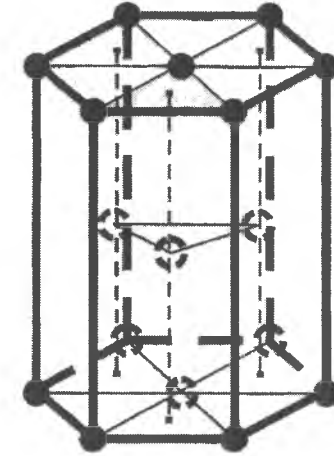
## ОСНОВНЫЕ ТИПЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АТОМНЫХ РЕШЕТОК В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ



19.1. Объемноцентрированная кубическая (ОЦК).

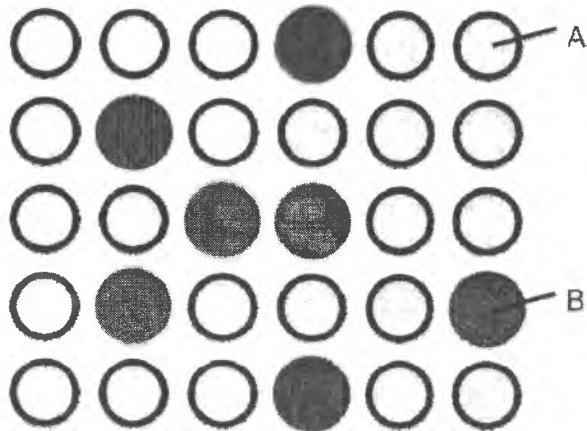


19.2. Гранецентрированная кубическая (ГЦК).

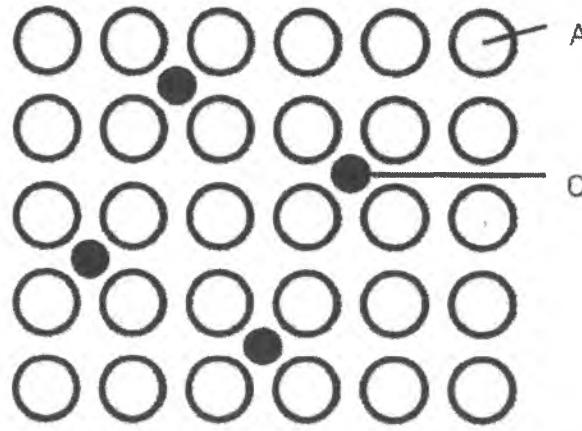


19.3. Гексагональная плотноупакованная (ГПУ).

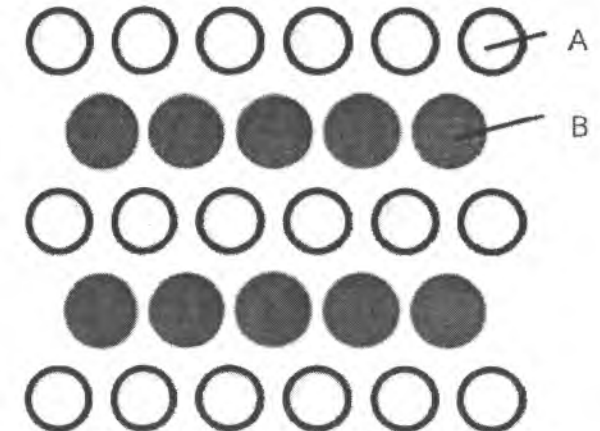
## РАСПОЛОЖЕНИЕ АТОМОВ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ



19.4. Замещения.



19.5. Внедрения.

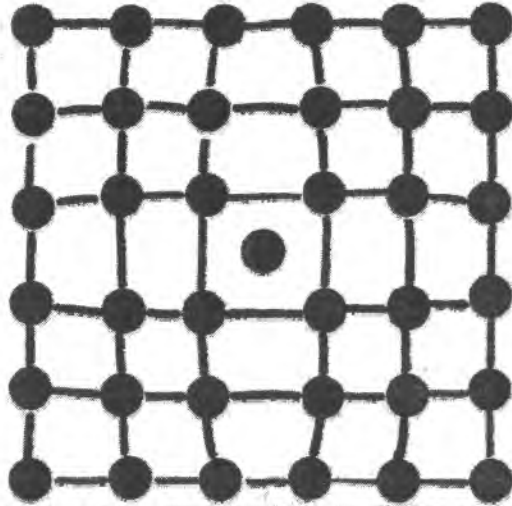


19.6. В упорядоченной структуре.

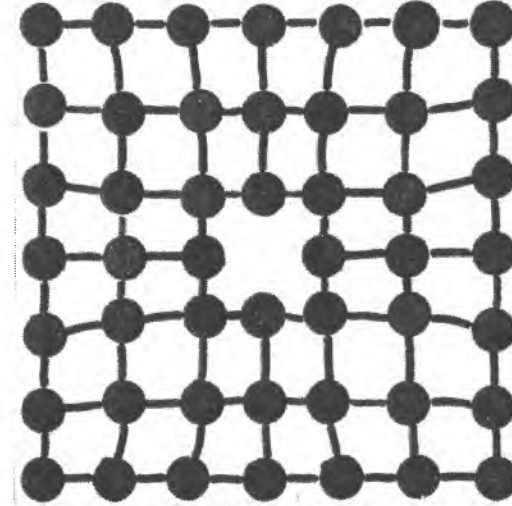


# ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ

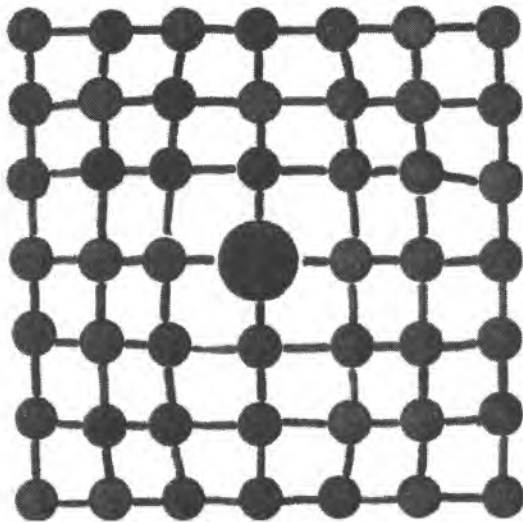
## ИСКАЖЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК



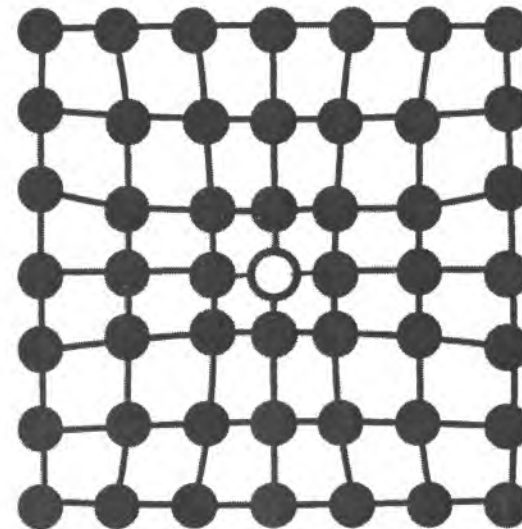
20.1. У межузельного атома.



20.2. У вакансии.



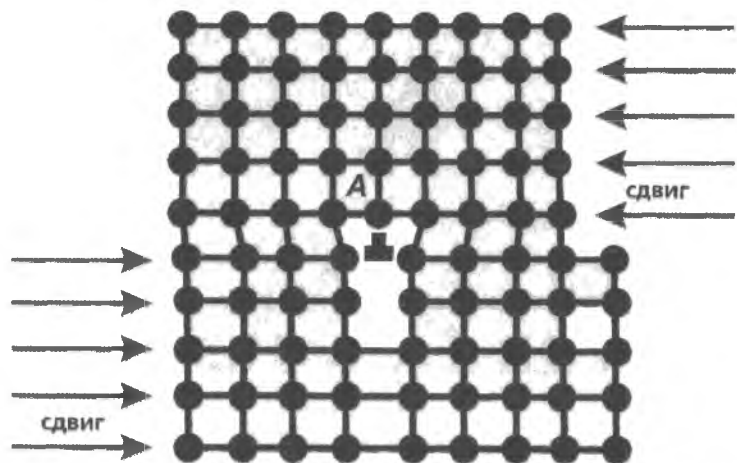
20.3. У примесного атома больших размеров.



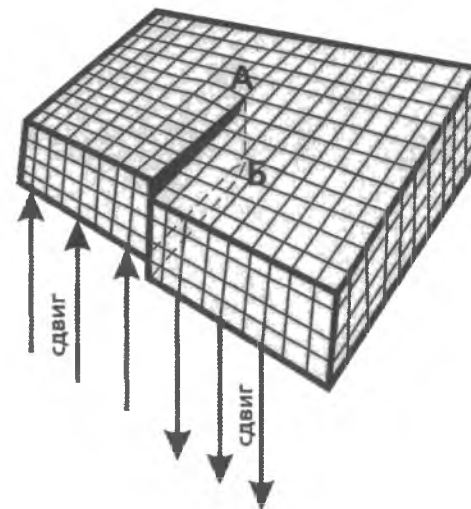
20.4. У примесного атома меньших размеров.

# ЛИНЕЙНЫЕ ДЕФЕКТЫ

## КРАЕВАЯ И ВИНТОВАЯ ДИСЛОКАЦИИ В КРИСТАЛЛЕ



21.1. Краевая дислокация (A).



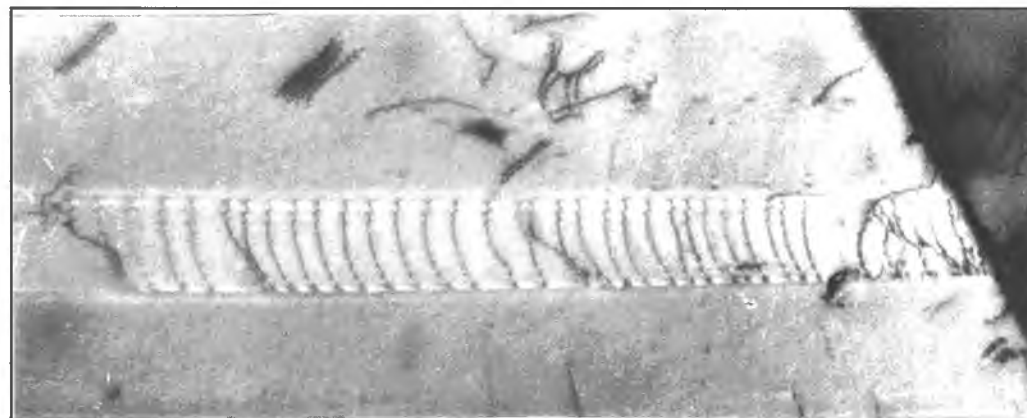
21.2. А-В – линия винтовой дислокации.

## ДИСЛОКАЦИИ В СТРУКТУРЕ КРИСТАЛЛОВ



21.3. ×100

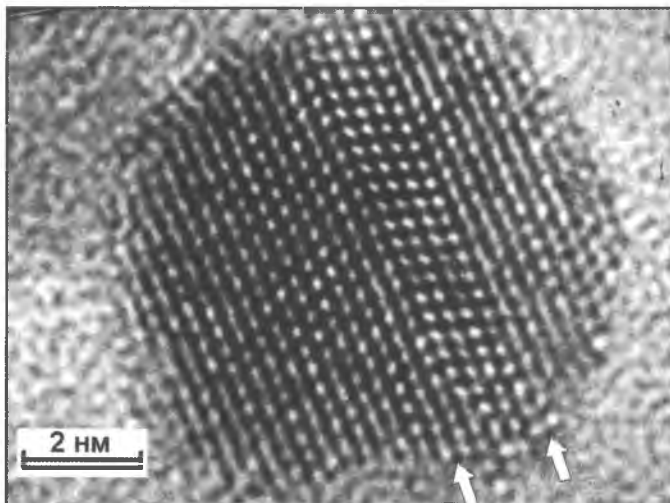
Точечные ямки вокруг выходов дислокации, выявленные путем избирательного травления.



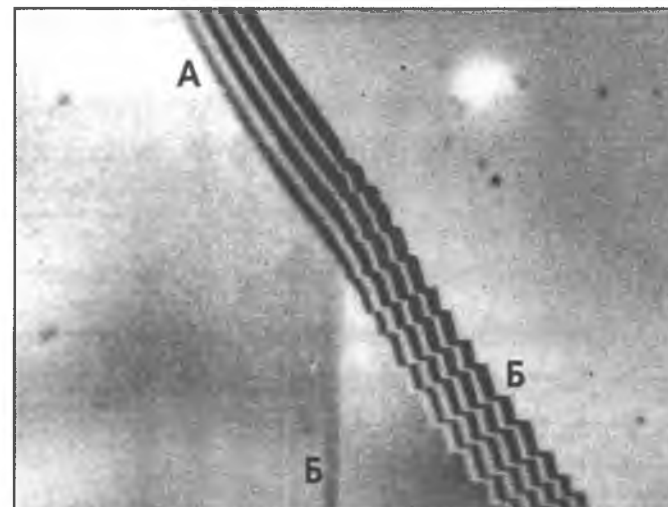
21.4. ×26 000

Серия дислокаций в одной плоскости скольжения в тонкой фольге на просвет.

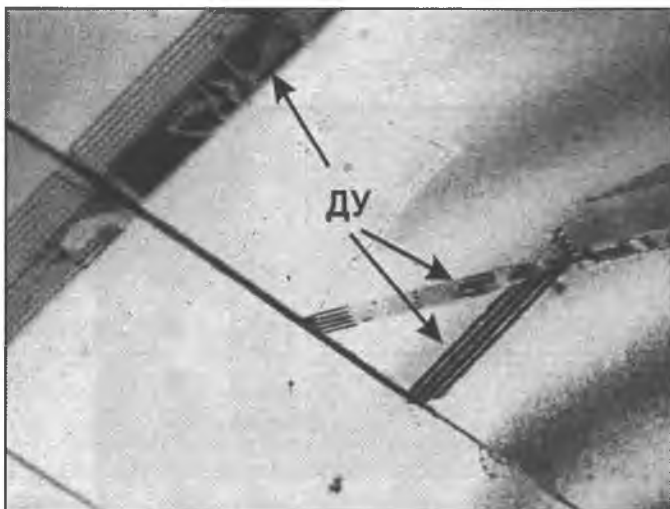
## ПЛОСКИЕ ДЕФЕКТЫ. ТОНКАЯ ФОЛЬГА



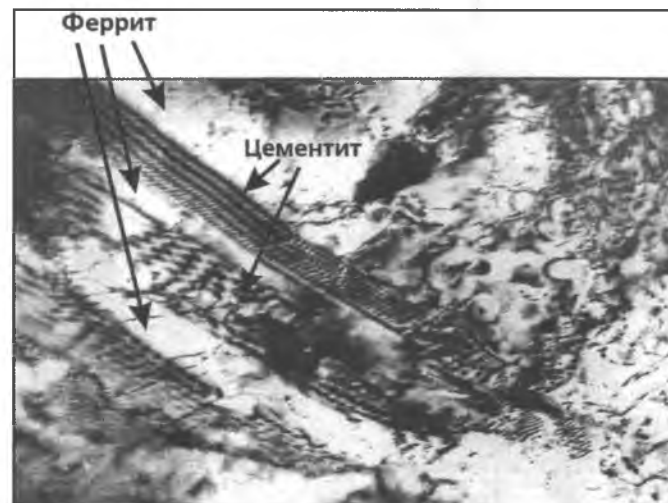
22.1.  
Электронномикроскопическое изображение высокого разрешения кристаллического зародыша в аморфной плёнке арсенида галлия. (Двойниковые границы типа  $\Sigma 3$  показаны стрелками).



22.2.  $\times 45\,000$   
Обычные А и специальные Б границы зёрен.



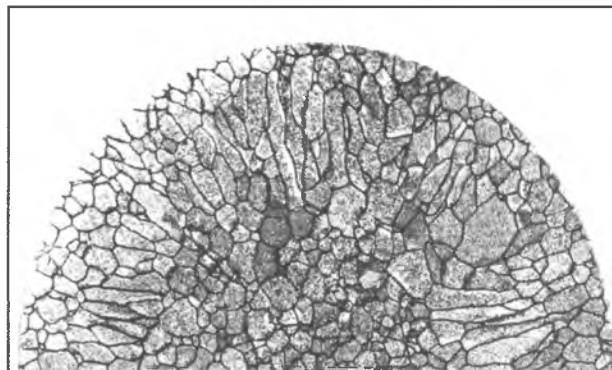
22.3.  $\times 20\,000$   
Дефекты упаковки (ДУ).



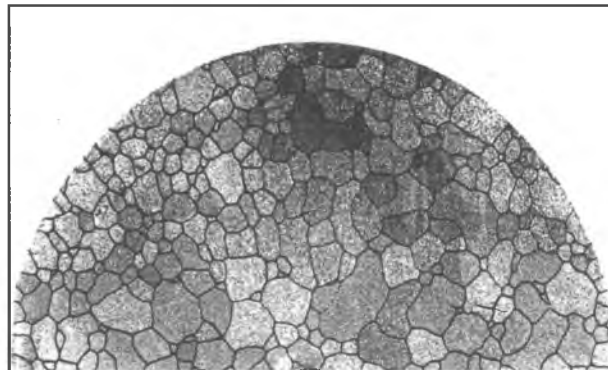
22.4.  $\times 20\,000$   
Межфазные границы цементит-феррит.

# СТРУКТУРА ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ

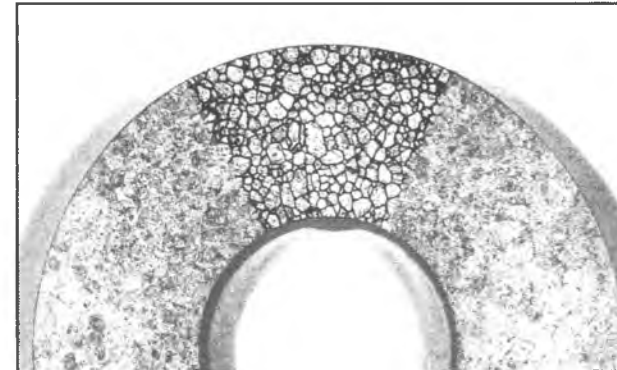
## В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ



23.1. Уменьшено в 2раза.  
Слиток циркония.

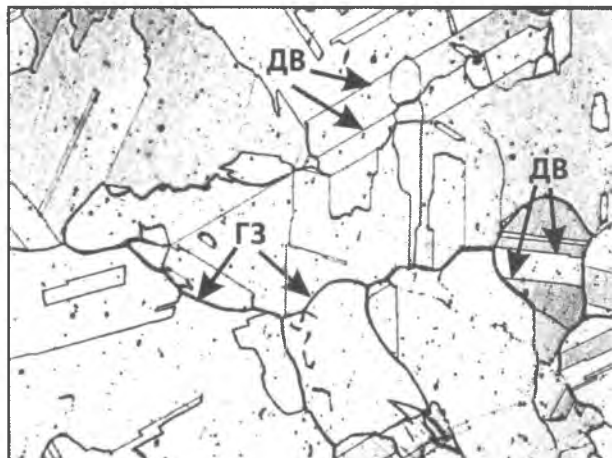


23.2. Уменьшено в 2 раза.  
Слиток циркония.

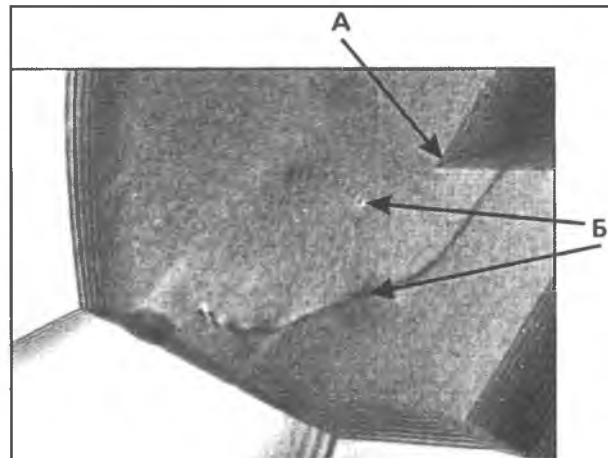


23.3. Уменьшено в 2 раза.  
Цирконий, центробежное литье.

## РАСПОЛОЖЕНИЕ АТОМОВ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ



23.4. Обычные большеугловые границы зёрен (ГЗ) и двойниковые границы (ДВ) в отожженной меди. ×100

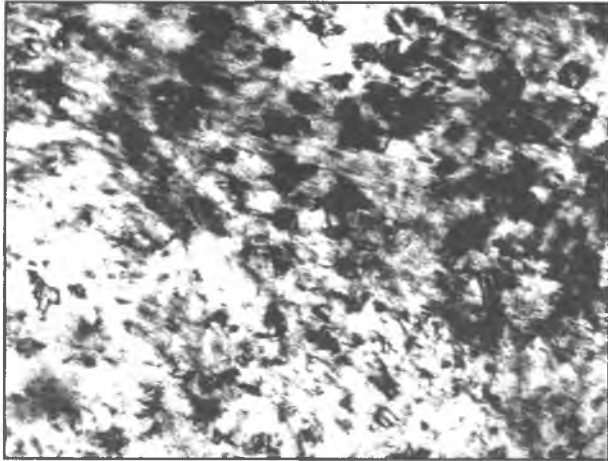


23.5. Двойниковые границы А и дислокации Б в отожженной меди. Тонкая фольга. ×20 000



23.6. Скопление дислокаций в нержавеющей стали. Тонкая фольга. ×20 000

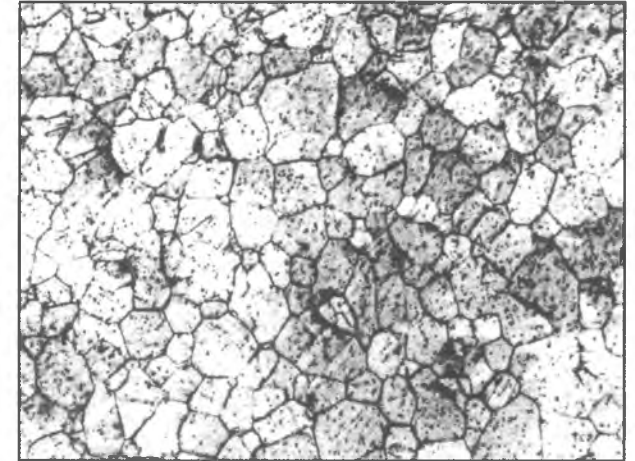
# СТРУКТУРА ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ



24.1. ×1 000 000  
Электролитически осажденный никель,  
толщина 2 мкм, тонкая фольга.



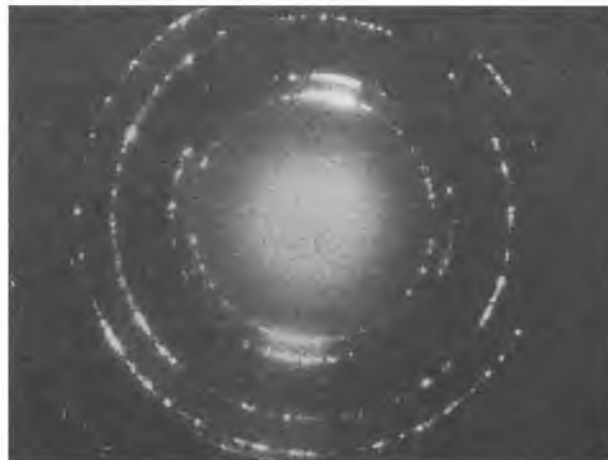
24.2. ×1 000 000  
Электролитически осажденный никель,  
толщина 20 мкм, тонкая фольга.



24.3. ×400  
Цирконий  
после горячей+холодной деформации и  
рекристаллизационного отжига.



24.4.  
Электроннограмма  
с электролитически осажденного  
никеля, толщина 2 мкм.



24.5.  
Электроннограмма  
с электролитически осажденного  
никеля, толщина 20 мкм.



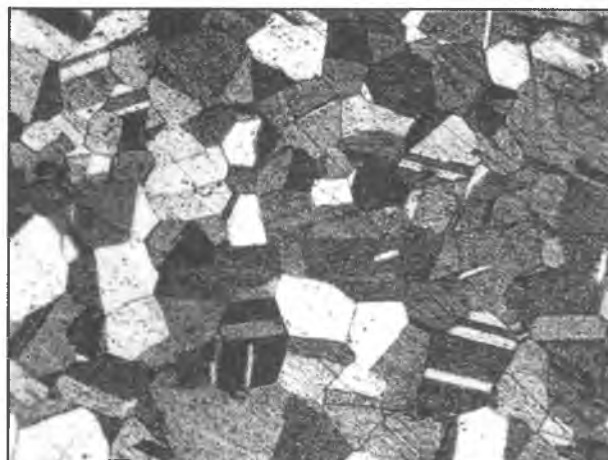
24.6. ×100  
Алюминий высокой чистоты,  
миграция границ.

# СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

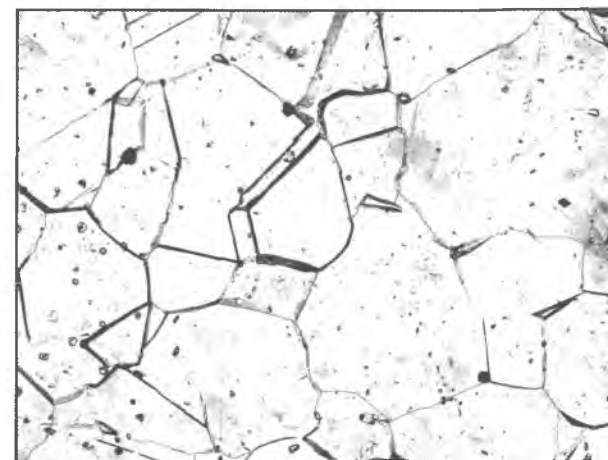
## ОДНОРОДНЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ



25.1. Система Cu-Zn. ×100



25.2. Система Cu-Zn. ×100



25.3. Система Fe-Cr-Ni. ×100

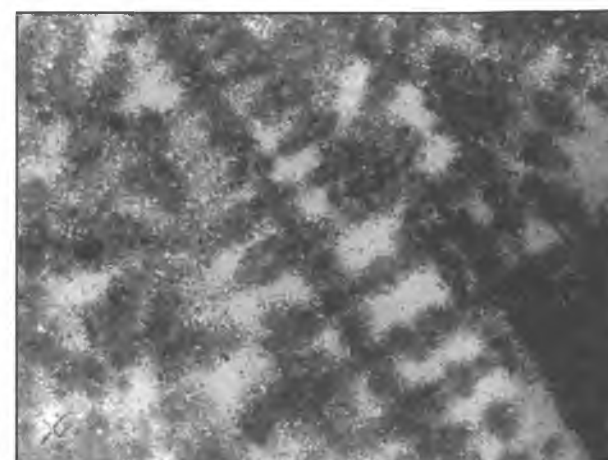
## ДЕНДРИТНАЯ ЛИКВАЦИЯ В НЕОДНОРОДНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ



25.4. Система Cu-Zn. ×100



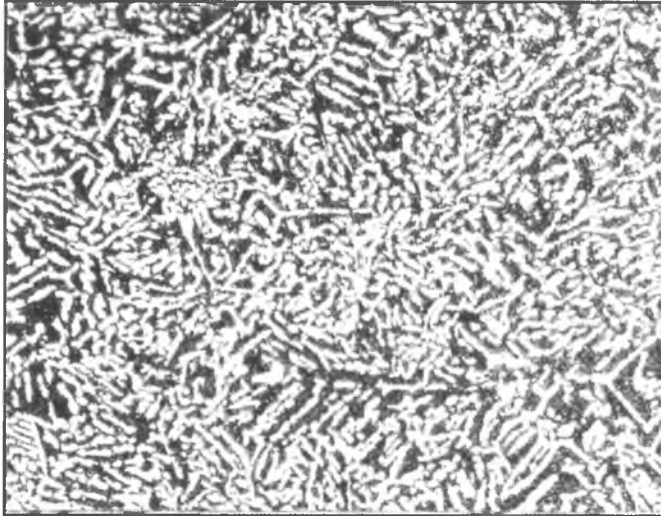
25.5. Система Cu-Zn. ×100



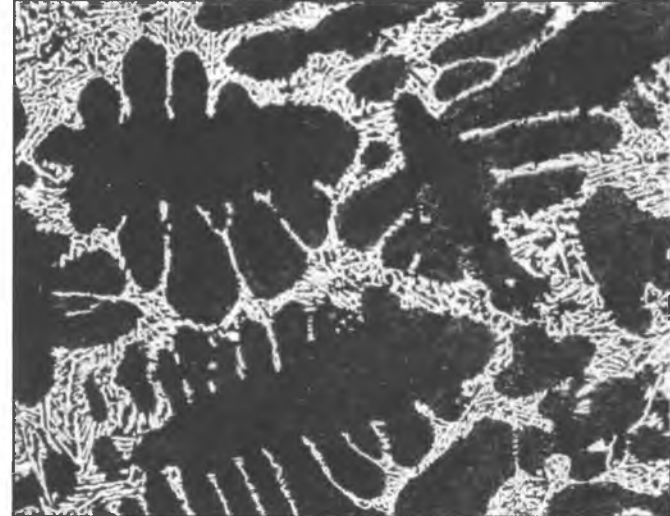
25.6. Система Fe-C. ×500

# СТРУКТУРА ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

## СИСТЕМА Pb – Sb



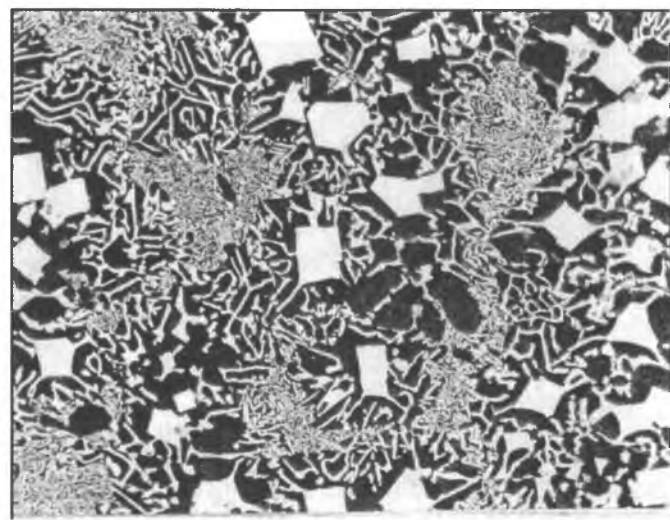
26.1. Эвтектический сплав. ×100



26.2. Доэвтектический сплав. ×100



26.3. Заэвтектический сплав. ×100

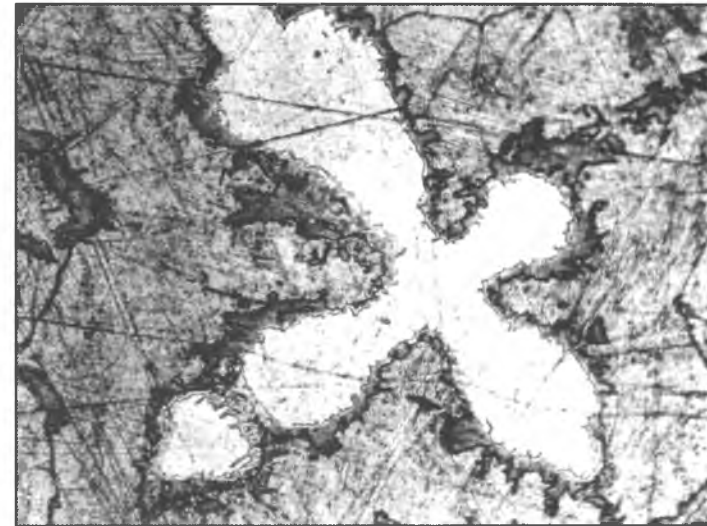


26.4. Заэвтектический сплав (поперечное сечение). ×100

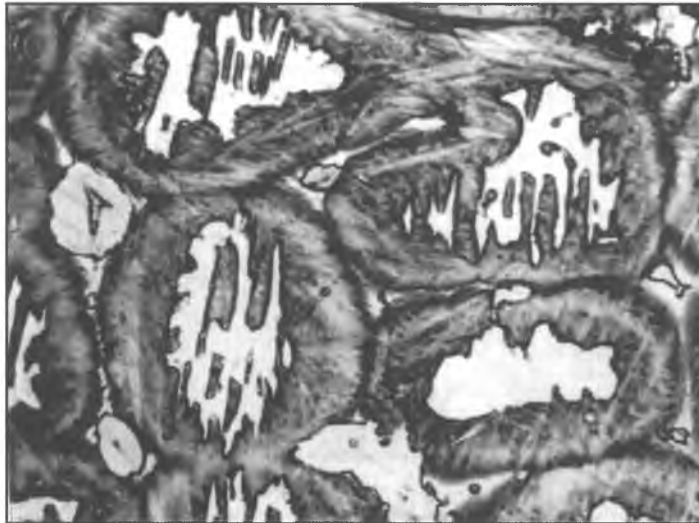
# СТРУКТУРА ЭВТЕКТИК В ТРОЙНЫХ СПЛАВАХ



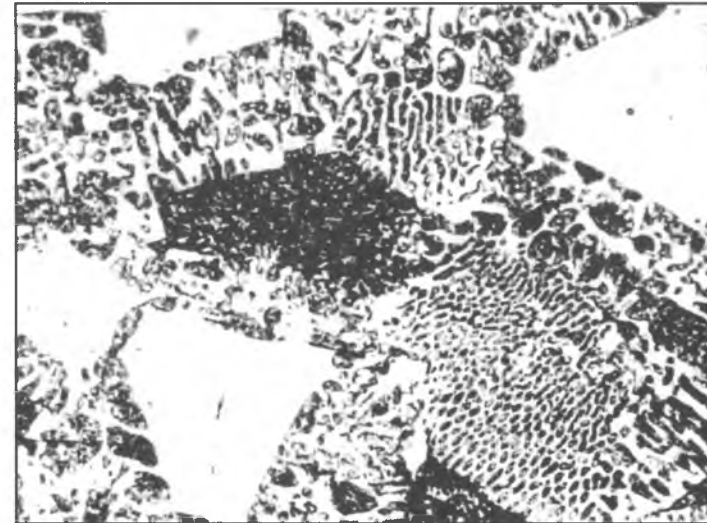
27.1. Система Cu – Zn. ×100



27.2. Система Cu – Zn. ×500



27.3. Система Fe – C. ×100



27.4. Система Pb – Sb – Bi. ×100

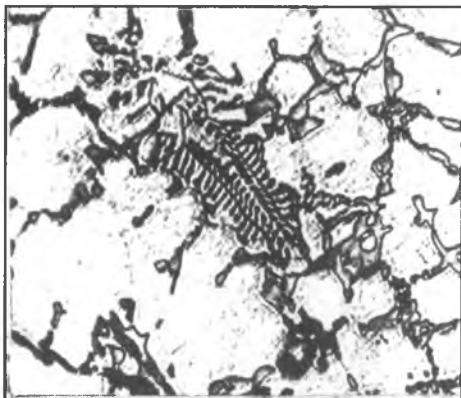


# СТРУКТУРА ПОДШИПНИКОВЫХ СПЛАВОВ

## СТРУКТУРА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ



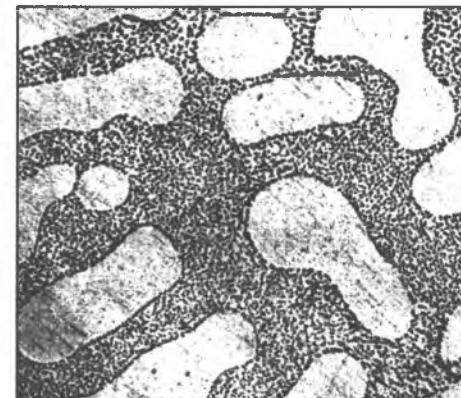
28.1. Дюралюминий марки Д1  
(система Al – Cu – Mg – Si). ×100



28.2. Литейный сплав АЛ – 2  
(система Al – Cu – Mg – Si). ×100

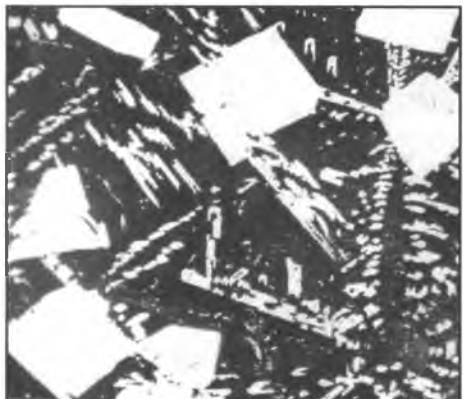


28.3. Немодифицированный  
силумин. ×100

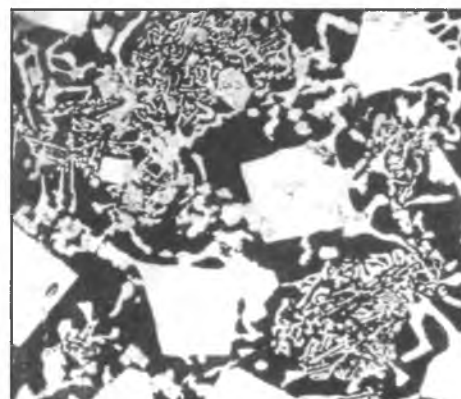


28.4. Модифицированный  
силумин. ×100

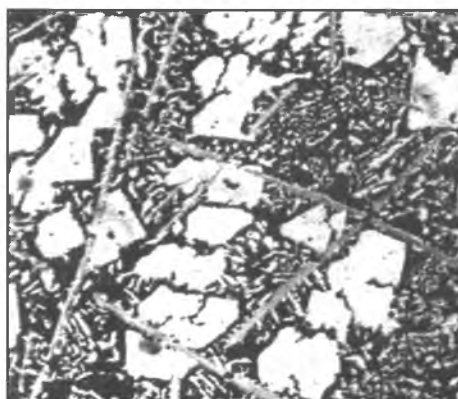
## БАББИТЫ



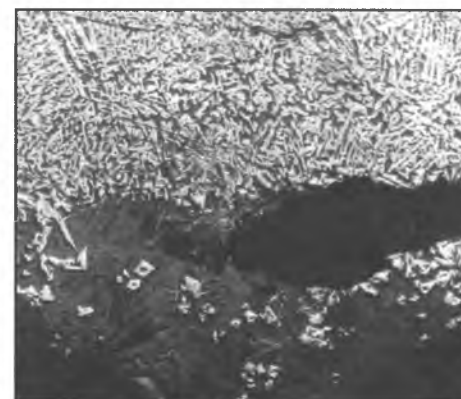
28.5. Баббит на оловянной основе  
марки Б83. ×100



28.6. Баббит на свинцовой основе  
марки БС. ×500



28.7. Баббит, легированный никелем  
марки БН. ×100



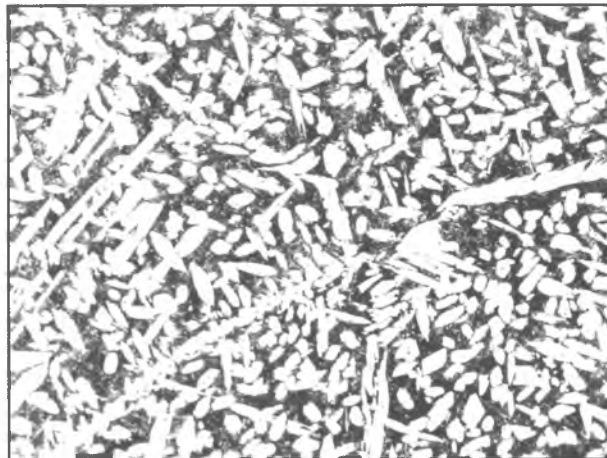
28.8. Ликвация по удельному  
весу в баббите марки БС. ×100

# СТРУКТУРА МЕДНЫХ СПЛАВОВ

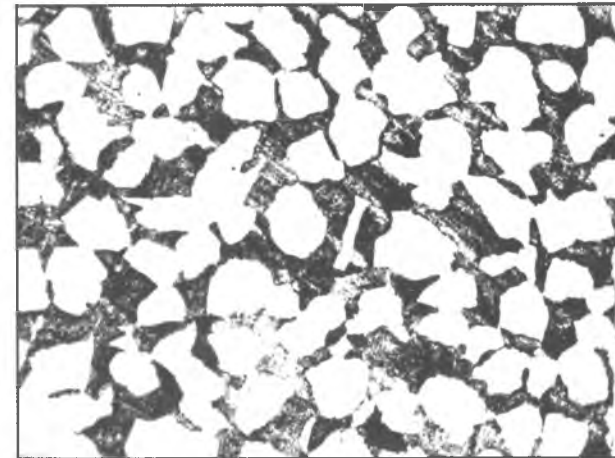
## ЛАТУНИ (СИТЕМА Cu – Zn)



29.1. Однофазная литая. ×100

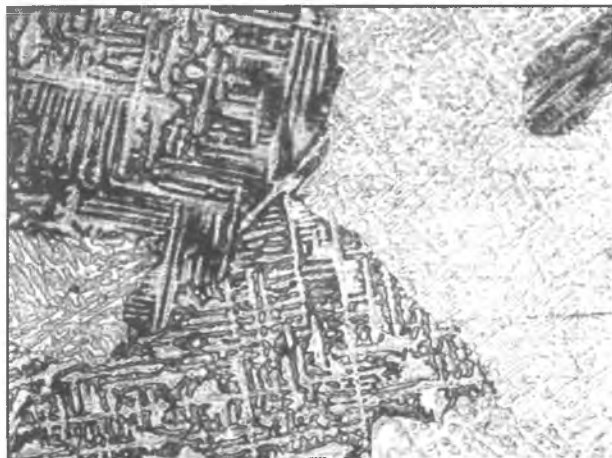


29.2. Двухфазная литая. ×100

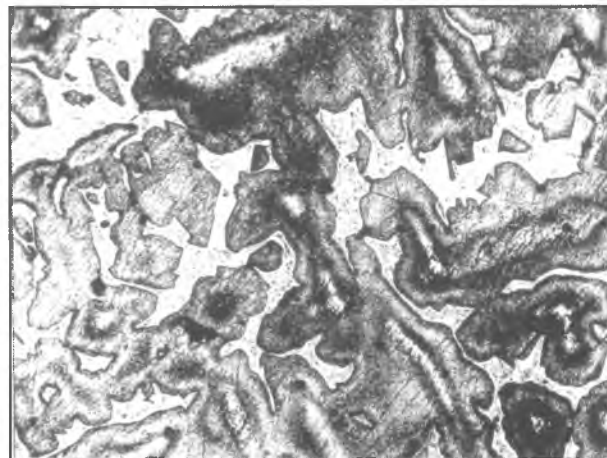


29.3. Двухфазная отожженная. ×50

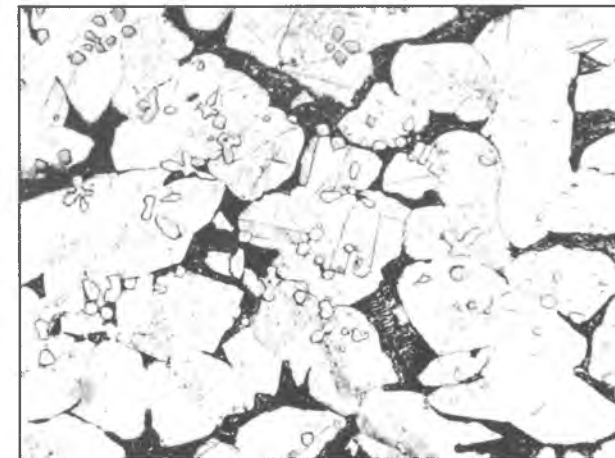
## ОЛОВЯНИСТЫЕ БРОНЗЫ (СИТЕМА Cu – Sn)



29.4. Однофазная. ×100



29.5. Двухфазная. ×100



29.6. Бронза марки БрАЖ-9-9-4. ×500

РАЗДЕЛ 3

# СТРУКТУРА ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ

*В. И. Большаков, Г. Д. Сухомлин,  
Д. В. Лаухин, Н. Э. Погребная*

- ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ
- ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ Fe-C СПЛАВОВ
- СТРУКТУРНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ ЧУГУНОВ И СТАЛЕЙ
- ХОЛОДНАЯ ДЕФОРМАЦИЯ СТАЛЕЙ
- ГОРЯЧАЯ ДЕФОРМАЦИЯ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ
- ДЕФЕКТЫ СТРУКТУРЫ СТАЛИ
- СТРУКТУРА ЧУГУНОВ. СЕРЫЕ ЧУГУНЫ
- БЕЛЫЕ ЧУГУНЫ
- ПОЛОВИНЧАТЫЕ ЧУГУНЫ

# СТРУКТУРА ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ

Стали и чугуны, являющиеся сплавами на основе железа и углерода, имеют широкое применение в технике и играют важнейшую роль в современном научно-техническом прогрессе. основополагающие работы Д. К. Чернова, Ф. Осмонда, А. А. Байкова, Р. Аустена положили начало изучению структурных превращений, а многие ученые-металловеды всех стран непрерывно уточняют характер поведения железоуглеродистых сплавов, как в металлургическом цикле, так и в процессе эксплуатации готовых изделий из них [24...28].

Днепропетровская школа металлургов также внесла существенный вклад в теорию и практику выплавки, кристаллизации, деформирования и термической обработки сталей и чугунов. краткие биографические справки о днепропетровских ученых Г. В. Курдюмове, К. Ф. Стародубове, Ю. Н. Таране, К. П. Бунине, Э. Н. Погребном, Я. В. Гречном помещены на страницах 37...40 этого атласа.

## ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Чистое железо обладает полиморфизмом (рис. 41.1): ниже 911 °С оно имеет ОЦК решетку ( $\alpha$ -железо, рис. 41.2), в интервале 911...1392 °С ГЦК решетку ( $\gamma$ -железо, рис. 41.3), выше 1392 °С снова ОЦК решетку ( $\delta$ -железо, рис. 41.4). Кроме того, при высоких давлениях (выше  $10^5$  бар) предполагается наличие области  $\epsilon$ -железа с гексагональной плотноупакованной решеткой (рис. 41.5).

Твердый углерод в зависимости от значений давления и температуры может существовать в двух модификациях (рис. 42.1): в виде графита с гексагональной (слоистой) решеткой (рис. 42.2) и в виде алмаза с кубической решеткой, которую можно представить в виде тетраэдров, сцепленных между собой вершинами (рис. 42.3, 15.2). При нагреве выше 3000 °С графит превращается в пар и при быстром охлаждении на подложке конденсируется в виде аморфной пленки. Это явление часто используется в электронной микроскопии для получения прозрачных пленок подложек и реплик-копий с протравленных шлифов, изломов и других поверхностей.

В последних десятилетиях XX века было предсказано (1985), а затем искусственно получено (1990) еще одно агрегатное состояние углерода - фуллерены, названные так по имени американского архитектора, изобретателя "геодезического купола" Бакминстера Фуллера. Молекула фуллерена состоит из 60 атомов углерода, сцепленных между собой в виде полой сферы диаметром около 1 нм, напоминающей футбольный мяч [29] (рис. 42.4) или мяч для регби, в случае  $C_{70}$  (рис. 42.5). В дальнейшем были открыты другие формы молекул-фуллеренов: луковицы, сфероиды, трубки и др. Предполагается, что фуллерены могут играть существенную роль при структурообразовании в высокоуглеродистых сплавах железа [30, 31]. (Подробнее см. Раздел 7).

## ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ Fe-C СПЛАВОВ

Создание, выбор и корректирование режимов термической обработки сталей и чугунов осуществляются на основе диаграммы состояния железо-углерод, где в качестве углеродсодержащего компонента выступает химическое соединение  $Fe_3C$  (рис. 43). Диаграмма Fe- $Fe_3C$  является лишь частью полной диаграммы состояния железо-углерод (цементит содержит лишь около 7% углерода), но она имеет наибольшее практическое значение, поскольку в сталях и чугунах содержание углерода меньше 7%.

Железо способно образовывать со многими элементами твердые растворы: замещения (с металлами) и внедрения (с углеродом, азотом, водородом и др.) Твердый раствор внедрения углерода в альфа-железе называется ферритом, предельная концентрация углерода в феррите при 727 °С составляет около 0,02%, это соответствует точке P на диаграмме состояния. В  $\gamma$ -железе, т.е. в высокотемпературном твердом растворе углерода в железе, называемом аустенитом, концентрация углерода может достигать 2,14% (точка E на диаграмме состояния).

Химическое соединение железа с углеродом имеет формулу  $Fe_3C$ , называется  $\theta$ -фазой или цементитом, и обладает орторомбической

решеткой. Цементит, в отличие от феррита, имеет очень высокую твердость, малую пластичность, хотя ему присущи также металлический блеск и электропроводность. Цементит метастабильен и в определенных условиях распадается на железо и графит. Диаграммы стабильного и метастабильного состояний в Fe-C сплавах, а также диаграмма состояния с двойными линиями представлены на рис. 44.1...44.3.

## СТРУКТУРНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ ЧУГУНОВ И СТАЛЕЙ

В зависимости от химического состава, условий кристаллизации, охлаждения и режимов термической обработки Fe-C сплавы могут иметь разнообразные комбинации структурных составляющих, основные из которых в виде типичных, часто встречающихся структур приведены на страницах 45...46.

**ФЕРРИТ.** Микроструктура феррита как твердого раствора углерода, марганца, кремния фосфора, хрома и других элементов в  $\alpha$ -железе выглядит под световым микроскопом как светлые зерна, разделенные темными границами. Чистое железо, как пример феррита, может иметь как грубозернистую (рис. 45.1), так и мелкозернистую (рис. 45.4) структуру, в зависимости от режимов предшествующей обработки. Размер зерна в феррите, как и в других металлических материалах, играет существенную роль, так как более мелкозернистая структура обеспечивает более высокие прочностные показатели. Обычно на практике размер зерна оценивают в баллах, сравнивая наблюдаемую структуру со специальными эталонами (см. Приложение).

**АУСТЕНИТ.** Железо переходит в аустенитное состояние при температуре выше 911 °С, однако, если оно легировано аустенитообразующими элементами, такими как марганец, никель, медь, то область  $\gamma$ -фазы расширяется и становится возможным существование аустенита при комнатной температуре. Такие сплавы обычно имеют повышенную коррозионную стойкость и называются аустенитными.

Травители для них обычно содержат смеси

# СТРУКТУРА ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ

сильных кислот (плавиковой, соляной, азотной), либо растворы активных химических элементов (йод, бром). Иногда хорошие результаты дает электролитическое травление. Отличительным признаком аустенита является наличие строго прямолинейных когерентных (специальных) границ двойников отжига. В крупнозернистом аустените относительное количество когерентных (слаботравящихся) границ больше (рис. 45.2), а в мелкозернистом меньше (рис. 45.5).

**ЦЕМЕНТИТ.** Микроструктура цементита как химического соединения железа с углеродом  $Fe_3C$  (содержащего 6,67% C), или твердого раствора железа и других элементов на его основе имеет светлый вид. Отличить его от феррита можно по его высокой твердости, либо путем травления пикратом натрия, который окрашивает цементит в темный цвет (при этом феррит не окрашивается). Цементит может наблюдаться в структуре в виде полос первичного цементита, выделившегося из жидкого сплава, и в форме мелкой сетки или частичек третичного цементита, выделившегося из феррита (рис. 45.3), а также в виде глобулей после сфероидизирующего отжига высокоуглеродистых сталей (рис. 45.6).

**ГРАФИТ.** Графитные частицы (серого цвета) под микроскопом на шлифах могут быть видны и без травления, а после травления они хорошо обнаруживаются в виде пластин (рис. 46.1) или глобулей (рис. 46.2).

**ЛЕДЕБУРИТ.** Ледебурит, или цементитная эвтектика, состоит в момент образования из кристаллов аустенита и цементита, а после охлаждения ниже  $Ag_1$  – из колоний перлита в цементите (рис. 46.3)

**ПЕРЛИТ.** Эвтектоид, состоящий из мелких различной величины пластинок цементита, расположенных в феррите, называется пластинчатым перлитом (рис. 46.4). В случае, если цементит расположен в феррите в виде мелких зёрен различной величины, такая структура называется зернистым перлитом (см. рис. 45.6). В чистых сплавах железа с углеродом перлит содержит 0,8% C. В сталях и чугунах, содержащих кремний, марганец и другие элементы, перлит содержит меньше углерода.

Пластины и зёрна цементита своеобразно отражают свет, и поверхность протравленного микрошлифа напоминает перламутр, что дало основание назвать эту микроструктуру перлитом.

Весьма хорошим реактивом, обеспечивающим равномерное и четкое выявление структуры перлита, является 5%-ный раствор пикриновой кислоты в этиловом спирте, который хорошо растворяет феррит, не загрязняет его продуктами травления, а на цементит почти не оказывает воздействия.

**КАРБИДЫ И НИТРИДЫ.** В углеродистых и легированных сталях углерод и азот могут выделяться в виде метастабильных фаз – карбидов, нитридов и карбонитридов. Кристаллографические данные о них приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1  
Кристаллические структуры некоторых карбидных и нитридных фаз

Хим. состав	a, Å	c, Å	Структурный тип
$Fe_3C$	4,52	6,79	ромбич. $b=5,08 \text{ Å}$
$(FeMn)_5C_2$	5,086	11,66	моноклин. $\beta=97^\circ$
TiC	4,33		ГЦК
TiN	4,24		ГЦК
VC	4,16		ГЦК
VN	4,14		ГЦК
NbC	4,47		ГЦК
NbN	4,39		ГЦК
$Mo_2C$	3,00	4,73	гекс.
$W_2C$	2,99	4,69	гекс.
$\varepsilon\text{-}Fe_2C$	2,72	4,32	гекс.
$(FeCr)_{23}C_6$	10,66		ГЦК
$(FeCr)_6C$	11,08		ГЦК

**МАРТЕНСИТ.** При медленном охлаждении углеродистых сталей аустенит диффузионным путём превращается в феррит с образованием зародышей и их последующим ростом. В результате возникает характерная зёрненная

ферритная, либо феррито-перлитная структура. Если сталь быстро охлаждают в воде или масле (закачивают), то переход  $\gamma \rightarrow \alpha$  осуществляется сдвиговым путём с образованием пластинчатого или реечного феррита с высокой плотностью дислокаций, называемого мартенситом. На рисунке 46.5 зафиксировано неполное  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращение: 70% мартенсита (тёмные иголки) и 30% остаточного аустенита (светлые области).

**БЕЙНИТ.** При значительном переохлаждении углеродистой стали до температур 300...400 °С аустенит превращается в бейнит, несущий в себе признаки как сдвигового механизма  $\gamma \rightarrow \alpha$ , превращения, так и диффузионного перераспределения углерода. В результате образуется характерная реечная структура бейнита (рис. 46.6). В низкоуглеродистых сталях она называется игольчатым ферритом [28].

На снимках структур приняты следующие обозначения: Ф – феррит; А – аустенит; Ц – цементит; Г – графит; Л – ледебурит; П – перлит; М – мартенсит; Б – бейнит; ИФ – игольчатый феррит.

## ХОЛОДНАЯ ДЕФОРМАЦИЯ СТАЛЕЙ

Деформация стали, находящейся в однофазном состоянии или в виде твёрдого раствора, осуществляется путём зарождения, перемещения и взаимодействия дислокаций. С увеличением степени деформации исходные равноосные полиздрические зёрна постепенно вытягиваются в направлении течения металла, а их внутренние объёмы содержат многочисленные дислокации, которые проявляются в виде линий скольжения (рис. 47.1...47.4).

Аналогичным образом развивается холодная деформация в ферритах сталях с перлитом (рис. 47.5) и графитом (рис. 47.6). После отжига деформированный феррит (техническое железо) в результате рекристаллизации вновь приобретает равновесную зёрненную структуру (рис. 47.7), а при наличии малой (до 0,1%) концентрации углерода в стали на границах и стыках границ зёрен феррита наблюдаются мелкие частицы цементита или небольшие

# СТРУКТУРА ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ

колонии перлита (рис. 47.8).

При холодной деформации плотность дислокаций постепенно возрастает и в металле формируется ячеистая структура, причем стенки ячеек "рыхлые", т.е. имеют определенную толщину, дислокации в них располагаются беспорядочно (рис. 48.1...48.4).

Микродифракционные картины от участков площадью около  $3 \text{ мкм}^2$  показывают, что в исходном состоянии материал имеет почти совершенную кристаллическую решетку при плотности дислокаций меньше  $10^6 \text{ см}^{-2}$ . На это указывает наличие светлых и темных так называемых Кикучи-линий (рис. 48.5). Уже небольшая, до 5%, деформация привносит в металл значительное количество дислокаций, их плотность возрастает до  $10^7 \text{ см}^{-2}$ , а упругие напряжения приводят к исчезновению Кикучи-линий из-за нарушения строгой регулярности кристаллической решетки (рис. 48.6). Увеличение степени деформации до 10% вызывает рост плотности дислокаций примерно до  $10^9 \text{ см}^{-2}$ . На снимке 48.2 некоторые из дислокаций расщеплены, а между ними видны дефекты упаковки в виде регулярных чередующихся полос светлого и темного контрастов. Повышение плотности дислокаций разбивает зерно-монокристалл на блоки, которые повернуты относительно друг друга на угол 1...2 градуса, что проявляется на микродифракционных картинах в виде незначительного азимутального размытия отдельных рефлексов, особенно дальних (рис. 48.7). Дальнейшее повышение степени деформации увеличивает плотность дислокаций ( $4 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$  на рисунке 48.4), ячеистая структура становится явно выраженной, углы разворота ячеек в поле зрения могут быть оценены по величине углов размытия рефлексов на микродифракционных картинах (рис. 48.8).

Некоторые металлы и сплавы, имеющие низкую энергию дефекта упаковки, во время холодной деформации сильно упрочняются. Хотя под световым микроскопом их структура не отличается от приведенных на рисунках 47.1...47.4, однако в электронном микроскопе можно видеть, что деформация в них развивается

по-иному. Например, в исходном состоянии сталь Гадфильда (1,3%С, 13% Mn) имеет обычную равновесную структуру с низкой (до  $10^6 \text{ см}^{-2}$ ) плотностью дислокаций (рис. 49.1). Уже на начальных стадиях деформации в структуре возникают не только обычные, нерасщепленные дислокации, но и частичные, соединенные дефектами упаковки. Последние становятся видимыми из-за специфической дифракции электронов в тонком кристалле в виде серии полос (рис. 49.2). С увеличением степени деформации количество дефектов резко возрастает, образуются узкие полосы микродвойников (рис. 49.3), возникают дислокации и дефекты упаковки по другим плоскостям скольжения (рис. 49.4). Хотя границы зёрен являются эффективными препятствиями для скользящих дислокаций и некоторые полосы скольжения затормаживаются на них, другие же, более интенсивные полосы скольжения возбуждают источники дислокаций по другую сторону границы и деформация продолжается в другом зерне (рис. 49.5). Пересечения линии скольжения с дефектами упаковки, микродвойниками и тонкими прослойками  $\epsilon$ -мартенсита интенсивно препятствуют перемещению дислокаций и сталь упрочняется (рис. 49.6).

Во время деформации при высоких температурах, как показывают электронно-микроскопические снимки, дислокации активно взаимодействуют между собой с образованием субзёрен, (т.е. объемов, свободных от дислокаций), границы между которыми состоят из регулярных сеток дислокаций (рис. 50.1...50.8). Субзёрна иногда называют также полигонами, а границы между ними - полигональными. Сам процесс образования субграниц называют полигонизацией.

В течение последеформационной выдержки в горячедеформированном металле возникают зародыши рекристаллизации (см. рис. 50.8).

## ГОРЯЧАЯ ДЕФОРМАЦИЯ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ

Горячая деформация (прокатка) дозвтектоидных феррито-перлитных сталей

происходит, как правило, в высокотемпературной  $\gamma$ -области. При этом, крупное  $\gamma$ -зерно отливки или заготовки в процессе ступенчатой прокатки измельчается, а ликвационная неоднородность исходного слитка вытягивается вдоль направления прокатки. После окончания прокатки изделие охлаждается, аустенит распадается с образованием феррито-перлитной смеси, причем химическая неоднородность аустенита превращается в структурную неоднородность: в полосах аустенита с пониженным содержанием углерода образуются зерна дозвтектоидного феррита, а в слоях аустенита с повышенным содержанием углерода образуются перлитные колонии, поэтому сталь приобретает характерную полосчатость (рис. 51.1...51.2).

Если полосчатость нежелательна, ее можно в некоторой мере исправить, подвергая горячекатаное изделие нормализации путем повторного нагрева выше  $A_c$ , и последующего охлаждения на воздухе. При этом происходит  $\alpha$ - $\gamma$ - $\alpha$  перекристаллизация и выравнивание химического состава. Конечная структура после нормализации в зависимости от режима нагрева может быть крупнозернистой и мелкозернистой (рис. 51.3 и 51.4). Обычно предпочтение отдается мелкому зерну, т.к. при этом улучшается ударная вязкость материала, хотя прочность может несколько понизиться. Это связано с тем, что в мелкозернистом аустените на многочисленных границах выделяется несколько больше дозвтектоидного феррита, чем в крупнозернистом (сравни рисунки 51.3 и 51.4).

Если прокатка заканчивается в межкритическом интервале температур, когда часть дозвтектоидного феррита уже присутствует в структуре, то он подвергается деформации в последних клетях прокатного агрегата и в нем образуются полигональные субзёрненные границы, упрочняющие ферритную составляющую структуры и всего прокатного изделия в целом (рис. 52.1...52.8).

## ДЕФЕКТЫ СТРУКТУРЫ СТАЛИ

На механические и эксплуатационные свойства стали влияют не только химический

# СТРУКТУРА ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ

состав и структурное состояние, но и различные дефекты металлургического характера: несплошности, раковины, поры, неметаллические включения. Обычно эти дефекты выявляются на нетравленном шлифе и оцениваются по специальным шкалам (см. стр. 53).

## СТРУКТУРА ЧУГУНОВ. СЕРЫЕ ЧУГУНЫ

По составу чугуны делятся на доэвтектические, эвтектические и заэвтектические. Чугуны делят и по виду высокоуглеродистой твердой фазы, которая образуется во время кристаллизации. Если при кристаллизации выделяется графит, то чугун называют серым, если цементит ( $Fe_3C$ ) – белым, если наблюдается выделение и цементита и графита -половинчатым.

Названия "серый" и "белый" связаны с окраской излома, определяемой наличием темных кристаллов графита или светлых кристаллов цементита. Структура серых чугунов формируется в результате выделения аустенита и графита. В доэвтектических чугунах кристаллизация начинается с образования кристаллов (дендритов) первичного аустенита и завершается эвтектическим распадом остатка жидкости на графит и аустенит. Диффузионное разделение такого раствора на графит и аустенит составляет сущность эвтектического превращения по стабильному варианту, в результате которого формируется важная структурная составляющая серых чугунов – аустенитно-графитная эвтектика (рис. 55.1, 55.2). Первичный аустенит чугунов растет обычно в виде трехмерных дендритов. Разветвленность дендритов увеличивается с ускорением охлаждения. В промежутках между ветвями дендритов находится жидкость эвтектического состава. В заэвтектических серых чугунах затвердевание начинается с выделения первичного графита, а завершается также эвтектическим превращением.

Выделение первичного графита в заэвтектическом чугуне начинается после переохлаждения ниже линии ликвидус. Выделение первичного графита происходит только при медленном охлаждении. Образующийся в чугунах

графит морфологически разнообразен. В зависимости от условий охлаждения расплава, его химического состава и предварительной обработки включения графита могут быть грубопластинчатыми (рис. 55.2, 55.4), слабо (рис. 54.1, 54.2) и сильно разветвленными (рис. 54.3, 55.1).

Вторым важнейшим этапом структурных превращений в твердом состоянии является эвтектоидный распад аустенита. Эвтектоидное превращение при температурах, лежащих между линиями  $P' S' K'$  и  $PSK$ , приводит к формированию структуры феррита и графита (рис. 55.2). При небольшом ускорении охлаждения чугуна часть аустенита переохлаждается до температур ниже линии  $PSK$  и происходит эвтектоидная реакция с образованием перлита. В результате матрица серых чугунов приобретает феррито-перлитную структуру (рис. 55.3).

Дальнейшее ускорение охлаждения увеличивает долю аустенита, переходящего в перлит и матрица серых чугунов становится перлитной (рис. 55.5). В серых чугунах может быть получена и перлитно-цементитная матрица, когда наряду с графитом выделяется вторичный доэвтектоидный цементит. Если охлаждение чугуна от эвтектической до эвтектоидной температуры происходит ускоренно, то выделение вторичного графита из аустенита подавляется, и вместо него выделяется вторичный цементит. В дальнейшем аустенит эвтектоидного состава превращается в перлит и в чугуне формируется перлитно-цементитная матрица (рис. 55.6).

Графит пластинчатой формы способствует снижению прочности чугуна. Более благоприятной с точки зрения повышения пластичности чугуна является шаровидная форма графита (рис. 54.4, 54.5). Эффективным способом глобуляризации графита является модифицирование магнием или редкоземельными металлами (цезий, церий). Структура матрицы в высокопрочных чугунах аналогична матрице серых чугунов (рис. 56.1...56.4).

Ковкий чугун получают из белого путем графитизирующего отжига. Графит в ковком чугуне имеет форму хлопьев (рис. 54.6). Регулируя

скорость охлаждения чугуна в период эвтектоидного распада аустенита можно получить ферритную (рис. 57.2), феррито-перлитную (рис. 57.3), перлитную (рис. 57.4) и перлитно-цементитную (рис. 57.5, 57.6) матрицы.

## БЕЛЫЕ ЧУГУНЫ

Первичная структура белого чугуна формируется при кристаллизации  $Fe-C$  сплавов в результате образования кристаллов аустенита и цементита. Аустенито-цементитное состояние является метастабильным.

Доэвтектические белые чугуны, как и серые, кристаллизуются в два этапа. В чугунах доэвтектического состава эвтектическому распаду жидкости предшествует выделение дендритов аустенита различной формы (рис. 58.1...58.6). Если чугун малоуглеродистый, то к моменту достижения эвтектической температуры доля, занимаемая дендритами, велика (рис. 59.1), а остатки жидкости эвтектического состава располагаются в виде тонких прожилок между дендритными ветвями. При повышении содержания углерода и ускорении охлаждения происходит подавление роста дендритов первичного аустенита, что приводит к образованию преимущественно ледебуритной структуры (рис. 59.2...59.4).

Эвтектические белые чугуны имеют различное строение в зависимости от условий охлаждения. При очень малом переохлаждении (от долей градуса до нескольких градусов), создаются структуры грубого конгломеранта аустенита и цементита (рис. 59.5). При увеличении скорости охлаждения происходит кооперативный (совместный) рост тонкодифференцированных двухфазных колоний. В большом интервале переохлаждений образуются аустенитно-цементитные колонии сотового строения. Такая эвтектика названа сотовым ледебуридом (рис. 60.3). При еще больших скоростях переохлаждения образуется пластинчатый ледебурит (рис. 59.6).

В заэвтектических белых чугунах базой для роста сотового ледебурита обычно являются пластины первичного цементита, сечения которых под микроскопом обычно имеют форму пластин (рис. 59.7, 59.8, 60.4, 60.5).

Ускорение охлаждения изменяет не только "внутреннее" строение ледебурита, т.е. форму и дисперсность распределенного в цементите лустенита но и внешнюю форму колоний. Чем быстрее охлаждение, тем больше разветвляются пластины ледебуритного цементита, а колонии приобретают перистую и веерообразную форму (рис. 60.1...60.6).

Абнормальное эвтектическое превращение, происходящее в условиях очень медленного охлаждения, приводит к созданию конгломератных феррито-цементитных структур. При медленном охлаждении эвтектического белого чугуна ниже линии эвтектоидного превращения (линия PSK) аустенит распадается на эвтектоид (перлит), независимо от того, является ли структура конгломератной (рис. 61.1, 61.2) или образовавшейся по нормальному механизму (рис. 61.3). Наиболее часто это происходит в небольших по объему участках, в которых пути диффузии углерода невелики.

Нередко механизм реакции распада аустенита меняется в ходе превращения. При этом вначале между аустенитом и цементитом образуется ферритная прослойка (абнормальный механизм), а затем на поверхности раздела аустенит-феррит зарождаются колонии перлита (рис. 61.4, 61.5).

При ускоренном охлаждении в белых чугунах из пересыщенного углеродом аустенита в процессе распада выделяется цементит, который наслаивается на эвтектическом цементите и входит в состав перлитных колоний (рис. 61.6).

## ПОЛОВИНЧАТЫЕ ЧУГУНЫ

Чугуны, в которых задержка кристаллизации графита была неполной и структура после эвтектического превращения состояла из трех твердых фаз – аустенита, графита и цементита, называются половинчатыми. Половинчатые чугуны получают при кристаллизации изделий крупных размеров, где снаружи образуется структура белого, а внутри – структура серого чугуна. Между слоями с различной структурой получается переходный слой, состоящий из набора различных структур в зависимости от скорости охлаждения, химического состава и характера модифицирования (рис. 62.1...62.6).



## СТАРОДУБОВ КИРИЛЛ ФЕДОРОВИЧ (1904 - 1984)

Известный советский ученый, академик АН УССР (1957), заслуженный деятель науки и техники УССР. Разработал теоретические основы упрочняющей термической обработки изделий. Впервые в СССР осуществил в больших промышленных масштабах термомеханическую обработку проката. Внедрение интенсивной технологии термического упрочнения проката дало экономический эффект более 60 млн. рублей. Открыл значительное снижение пластичности закаленной стали при отпуске в интервале 400...50°C (эффект Стародубова). Заведовал с 1937 г. кафедрой термообработки стали ДМетИ, одновременно руководил отделом термической обработки стали ИЧМ АН УССР.

К.Ф. Стародубов – талантливый педагог, подготовил 60 кандидатов и докторов наук. Он автор 12 монографий, учебников, брошюр, более 500 научных статей, 70 авторских свидетельств и патентов.

Академик К.Ф. Стародубов награжден орденом Ленина, орденом Октябрьской Революции, четырьмя орденами Трудового Красного Знамени, орденом "Знак Почета", многими медалями. Лауреат премии Совета Министров СССР в области науки и техники.





**САДОВСКИЙ ВИССАРИОН ДМИТРИЕВИЧ**  
(1908 - 1991)

Известный советский металлург, академик АН СССР (1970), Герой Социалистического Труда (1978). Глава уральской школы металлургов-термистов. Труды по упрочнению сталей и сплавов, легированию, теории фазовой перекристаллизации стали при нагреве. Им впервые в 1955 г. предложены и изучены новые технологические процессы – высоко-температурная термомеханическая обработка сталей и закалка в магнитном поле.

Талантливый педагог, воспитавший десятки докторов и кандидатов наук, читал лекции студентам Уральского политехнического института. Опубликовал более 300 научных работ, написал 8 монографий.

В.Д. Садовский в 1976 г. за монографию "Структурная наследственность в стали" был награжден высшей наградой АН СССР – золотой медалью им. Д.К. Чернова.



**КУРДЮМОВ ГЕОРГИЙ ВЯЧЕСЛАВОВИЧ**  
(1902 - 1996)

Известный советский ученый в области металлургии и физики металлов. Академик АН УССР и АН СССР, Герой Социалистического Труда. С 1932 по 1944 г. Г.В. Курдюмов работал в Днепропетровском физико-техническом институте и преподавал в Днепропетровском университете. С 1944 по 1978 г. – директор Института металлургии и физики металлов ЦНИИЧМ (г. Москва).

Выполнил основополагающие работы по теории фазовых превращений и термической обработке металлов и сплавов. Исследовал кристаллическую структуру фаз в стали, открыл новый класс фазовых (мартенситных) превращений в твердых телах.

Автор многих монографий и трудов по физическому металлургии и физике пластической деформации.

Награжден четырьмя орденами Ленина, другими орденами и медалями, лауреат Государственной премии СССР.



**ПОГРЕБНОЙ ЭМИЛЬ НИКИФОРОВИЧ**  
(1927 - 1976)

Украинский советский ученый в области металловедения, профессор кафедры металловедения Днепропетровского металлургического института.

В 1950 г. окончил с отличием Днепропетровский металлургический институт, а с 1956 г. – преподавал в нем. В 1958 г. ему была присуждена степень кандидата технических наук. С 1974 г. он доцент кафедры металловедения. За время работы в ДМетИ Э.Н. Погребной подготовил к защите кандидатских диссертаций шесть сотрудников кафедры.

Его исследования внесли большой вклад в установление закономерностей структурообразования в углеродистых и легированных сталях, а также в разработку механизма графитизации в стали и чугуне. Он является автором свыше 100 научных трудов, посвященных дислокационной структуре металлов и сплавов, выявляемых методом оптической и дифракционной электронной микроскопии.

Он – автор монографии "Графитизированная сталь".



**ТАРАН ЮРИЙ НИКОЛАЕВИЧ**  
(1926 - 2001)

Ю. Н. Таран – академик НАН Украины, лауреат премии Совета Министров СССР и Государственной премии Украины, выдающийся учёный в области физического металловедения. Его плодотворные идеи в области общей теории сплавов позволили разработать теорию кооперативной эвтектической кристаллизации. Бикристаллитное зерно эвтектической структуры является основным вкладом в теорию сплавов.

С 1974 года он как ректор ДМетИ ведёт подготовку научных и инженерных кадров. Под его руководством осуществлены ряд новшеств по участию студентов в исследовательской деятельности кафедр. Им опубликовано свыше 500 печатных работ, 8 монографий, получено 6 патентов разных стран, подготовлено 7 докторов и 65 кандидатов наук.

Академик Ю. Н. Таран награждён орденом Октябрьской революции, двумя орденами Трудового Красного Знамени, медалью «За трудовое отличие».



**БУНИН КОНСТАНТИН ПЕТРОВИЧ**  
**(1910 - 1977)**

Украинский советский ученый в области металловедения, член – корреспондент АН УССР (1948).

После окончания в 1932 г. Днепропетровского металлургического института преподавал в нем, заведовал кафедрой металловедения с 1947 по 1977 г. Основные труды посвящены исследованию фазовых переходов в металлах, закономерностям изменения структуры стали при химико-термической обработке. К.П. Бунин создал теорию кристаллизации и отбеливания чугунов.

Награжден двумя орденами Трудового Красного Знамени, двумя орденами "Знак Почета", медалями.



**ГРЕЧНЫЙ ЯКОВ ВЕНИАМИНОВИЧ**  
**(1910 - 1981)**

Родился в 1910 г. в г. Новгороде. Закончил Днепропетровский физико-химико-математический институт в 1932 г. С 1933 г. работал в Днепропетровском металлургическом институте ассистентом, доцентом, профессором кафедры металловедения.

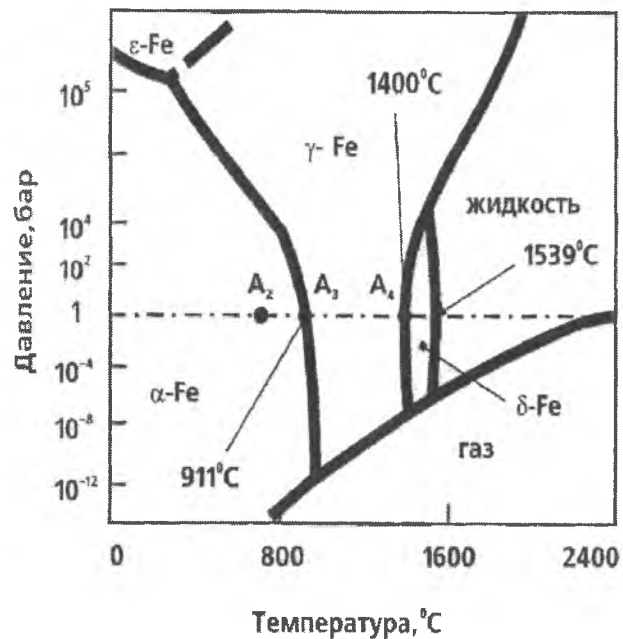
В 1961 г. защитил диссертацию на тему "Кристаллизация двойных сплавов" и получил ученую степень доктора технических наук. Звание профессора присвоено в 1962 г.

Читал курсы "Металлография", "Физика металлов". Подготовил семь кандидатов наук.

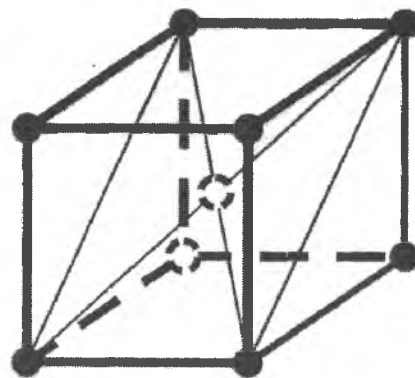
Научные исследования Я.В. Гречного посвящены кристаллизации сплавов. Результаты обобщены в диаграммах, которые позволяют анализировать кинетику кристаллизации сплавов. Опубликовал свыше 70 печатных работ.

Награжден орденом "Знак Почета" и четырьмя медалями.

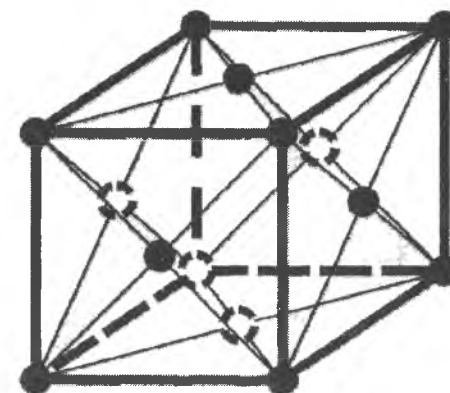
# ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ И СТРУКТУРА ЖЕЛЕЗА



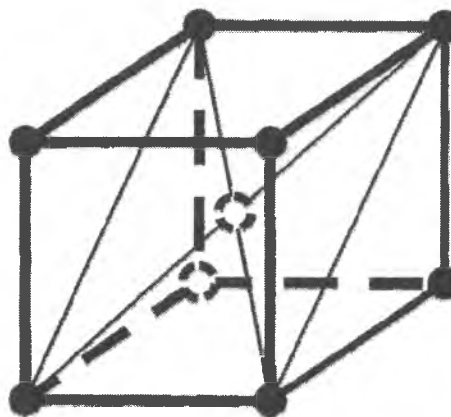
41.1. Диаграмма состояния железа.



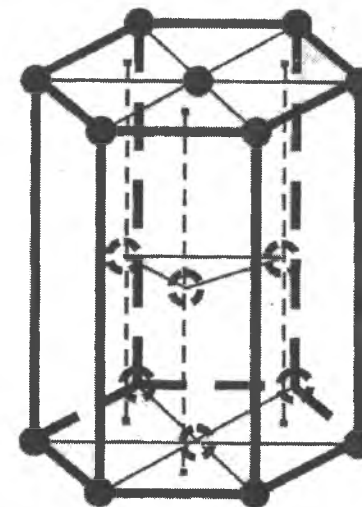
41.2.  $\alpha$  - железо, ОЦК решётка.



41.3.  $\gamma$  - железо, ГЦК решетка.

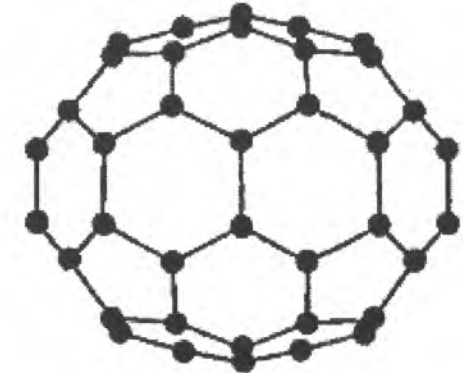
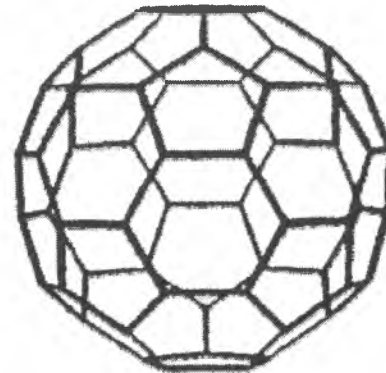
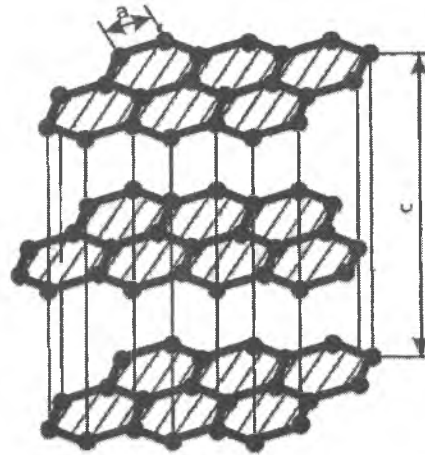
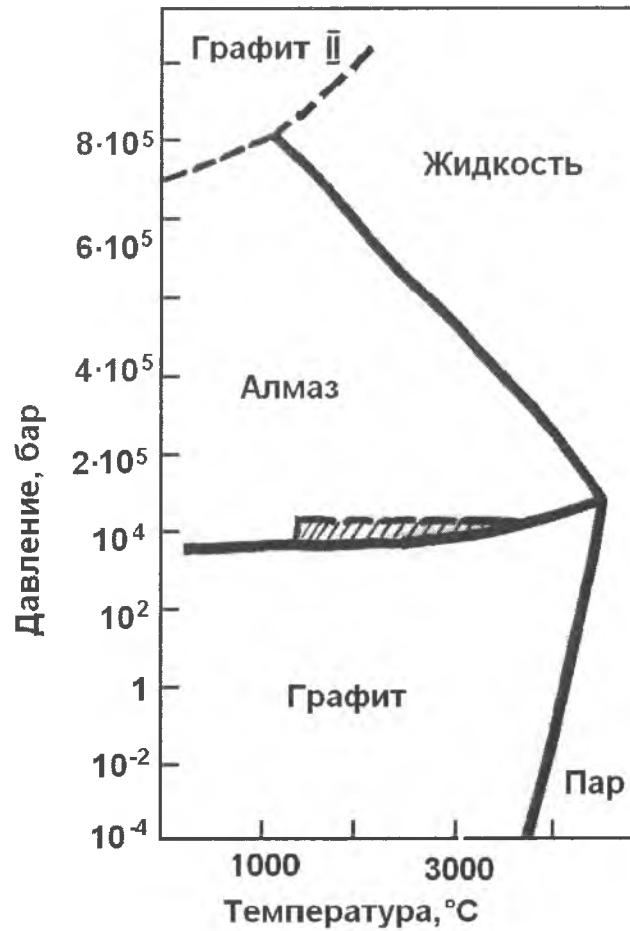


41.4.  $\delta$  - железо, ОЦК решётка.

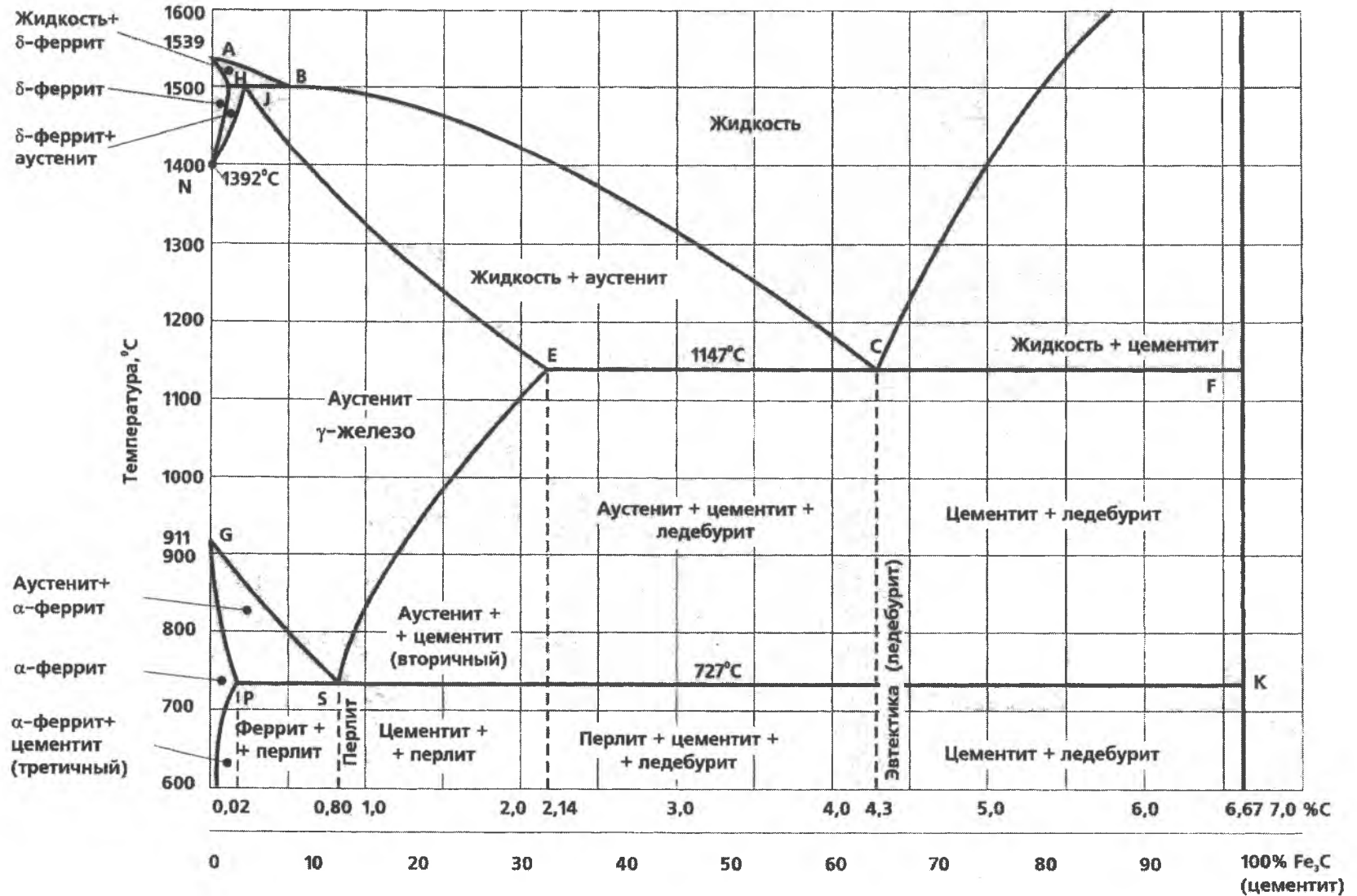


41.5.  $\epsilon$  - железо, ГПУ решетка.

# ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ И СТРУКТУРА УГЛЕРОДА



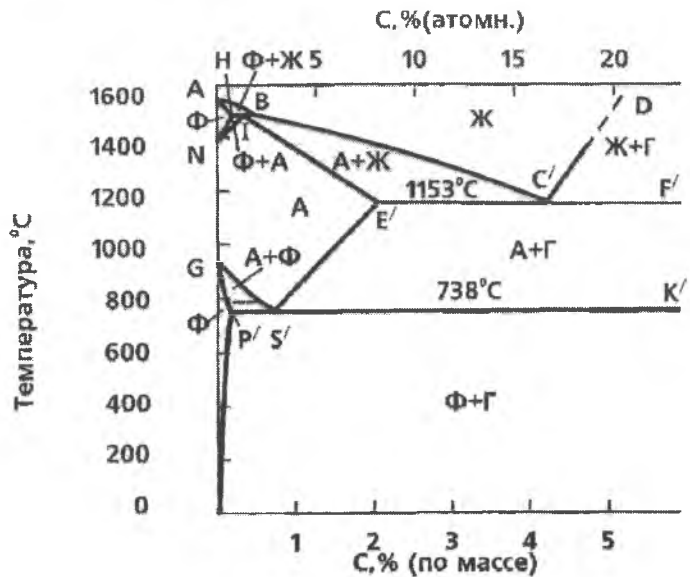
# ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ Fe-C СПЛАВОВ



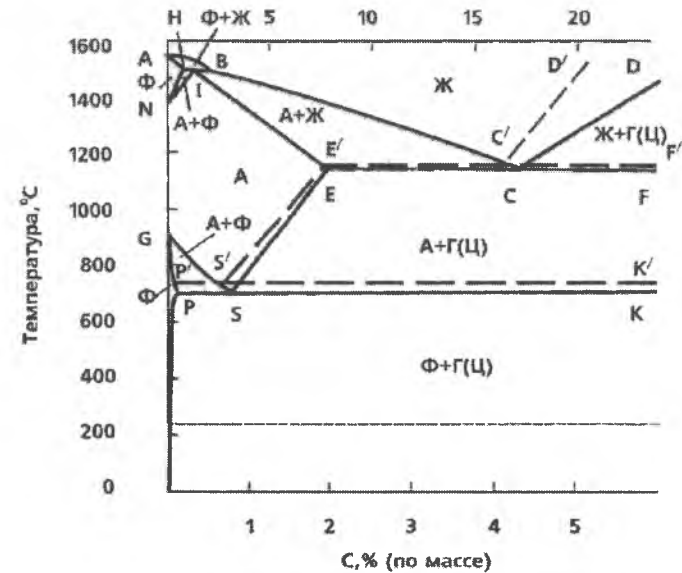
43.1.

Диаграмма метастабильного состояния системы Fe-Fe<sub>3</sub>C.

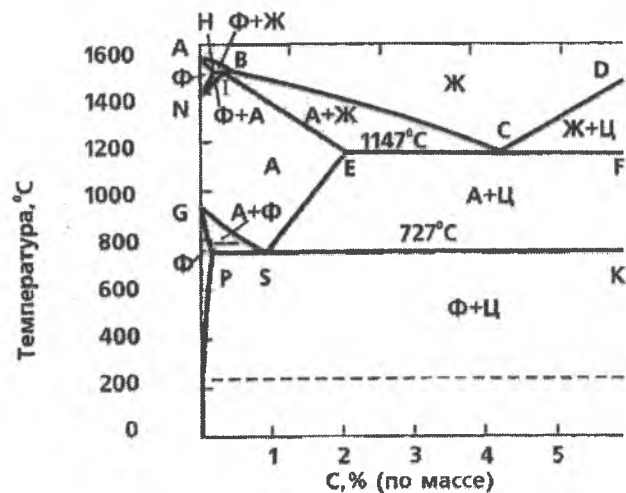
# ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ Fe-C СПЛАВОВ



44.1. Диаграмма стабильного состояния Fe - C сплавов.



44.3. Диаграмма состояния с двойными линиями.



44.2. Диаграмма метастабильного состояния Fe - C сплавов.

Обозначения фаз:

А – аустенит;

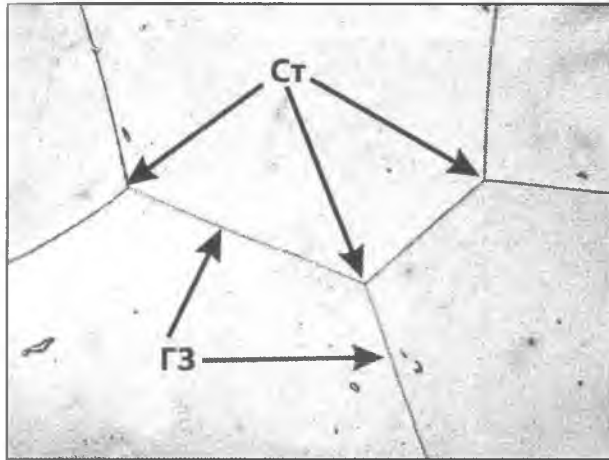
Ф – феррит;

Г – графит;

Ц – цементит;

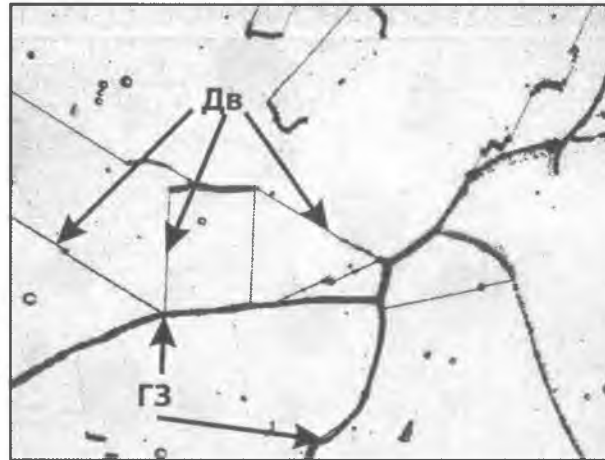
Ж – жидкость.

# СТРУКТУРНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ



45.1. Крупнозернистый феррит. ×100

Крупнозернистый феррит.  
ГЗ – границы зёрен.  
Ст - стыки зёрен.



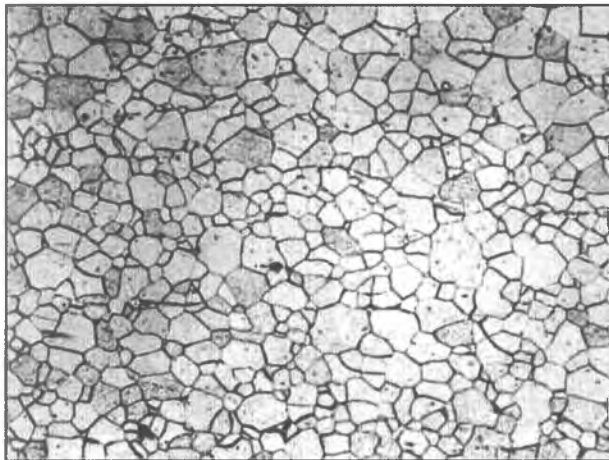
45.2. Крупнозернистый аустенит. ×100

Крупнозернистый аустенит.  
ГЗ - большеугольные границы зёрен.  
Дв – границы двойников отжига.



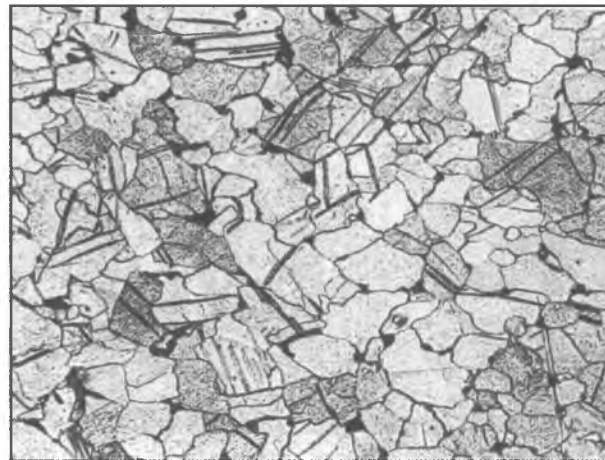
45.3. Пластинчатый цементит. ×100

Пластинчатый цементит.



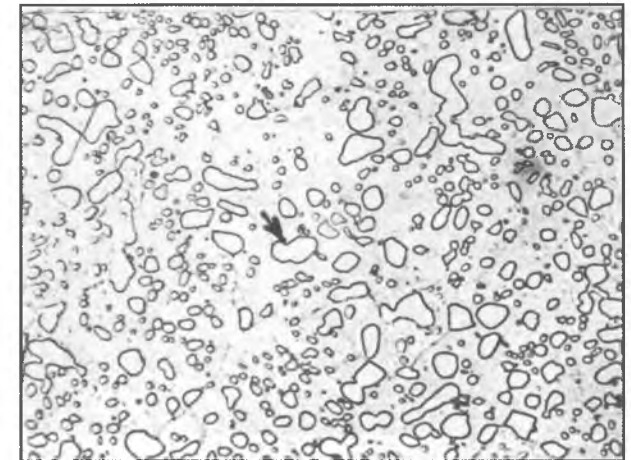
45.4. Мелкозернистый феррит. ×100

Мелкозернистый феррит.



45.5. Мелкозернистый аустенит. ×100

Мелкозернистый аустенит.



45.6. Глобулярный цементит. ×1 000

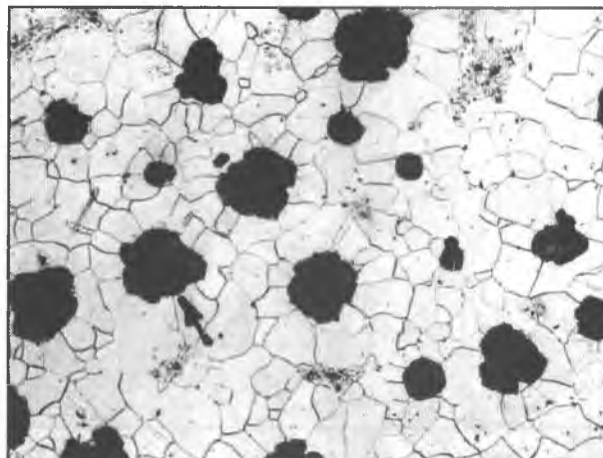
Глобулярный цементит.



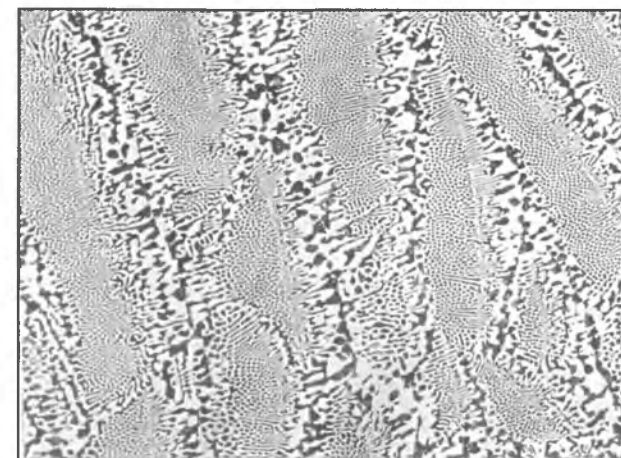
# СТРУКТУРНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ



46.1. Пластинчатый графит. ×100



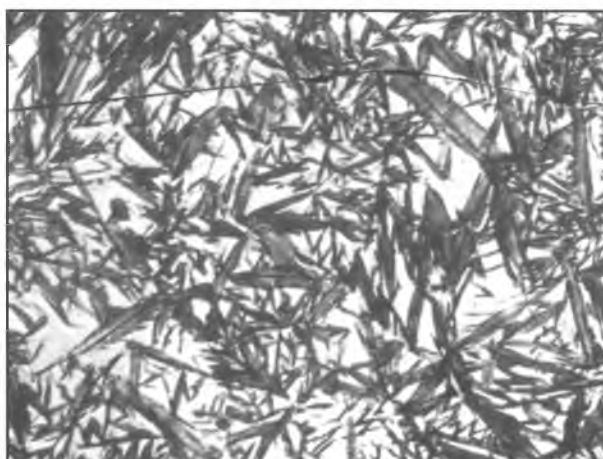
46.2. Шаровидный графит. ×100



46.3. Ледебурит. ×100



46.4. Перлит. ×100



46.5. Мартенсит. ×100



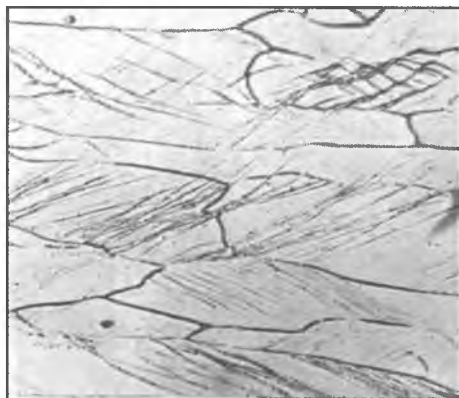
46.6. Верхний бейнит (игольчатый феррит). ×1 000

# СТРУКТУРА ДЕФОРМИРОВАННОЙ СТАЛИ

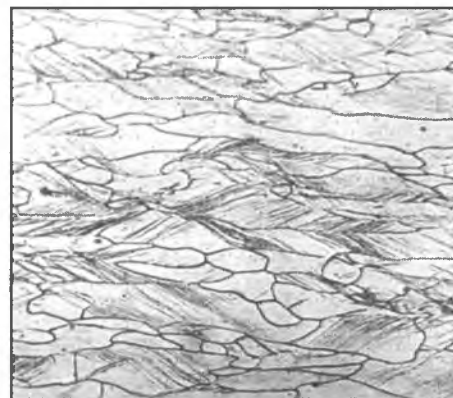
## СТРУКТУРА ДЕФОРМИРОВАННОЙ СТАЛИ X18H10T



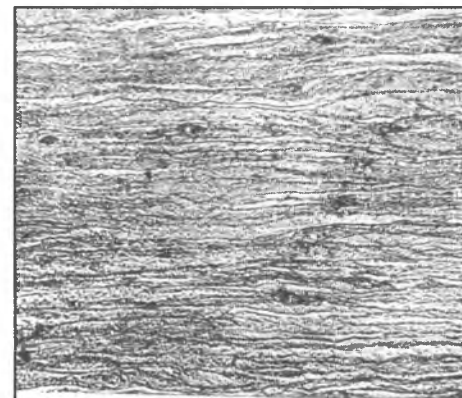
47.1.  $\varepsilon = 1\%$ .  $\times 100$



47.2.  $\varepsilon = 30\%$ .  $\times 100$



47.3.  $\varepsilon = 50\%$ .  $\times 100$

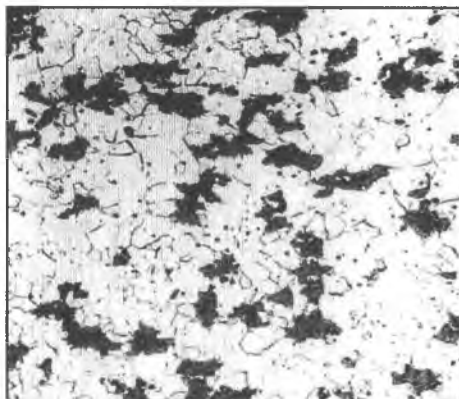


47.4.  $\varepsilon = 80\%$ .  $\times 100$

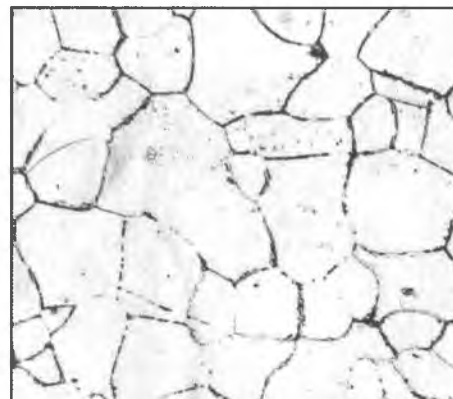
## СТРУКТУРА ДЕФОРМИРОВАННОЙ СТАЛИ



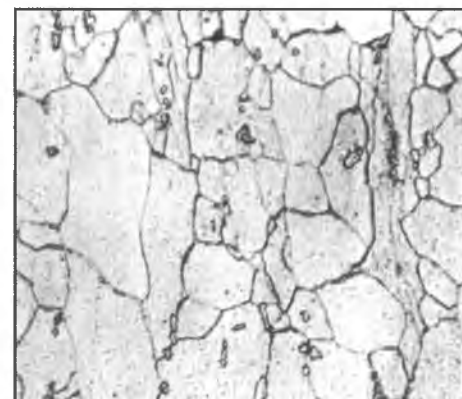
47.5.  $\times 100$   
с перлитом.



47.6.  $\times 500$   
с графитом.

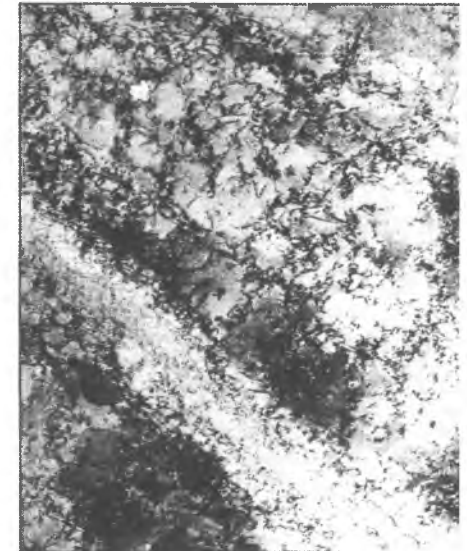
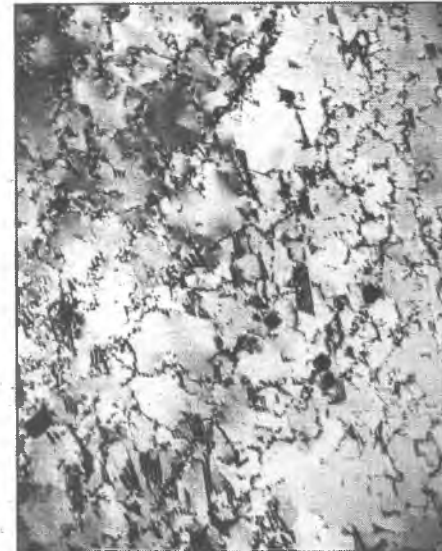
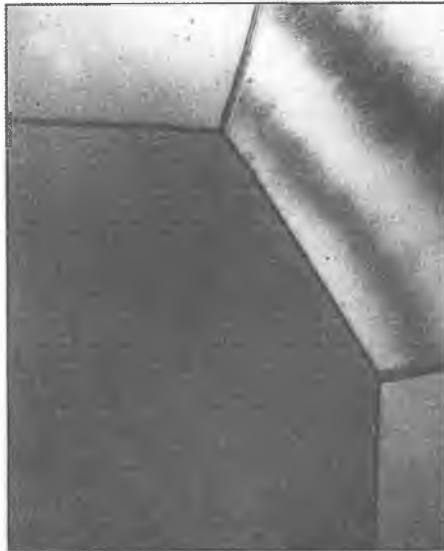


47.7.  $\times 100$   
Техническое железо.



47.8.  $\times 100$   
Автолистовая сталь.

# ХОЛОДНАЯ ДЕФОРМАЦИЯ СТАЛИ X18H10T



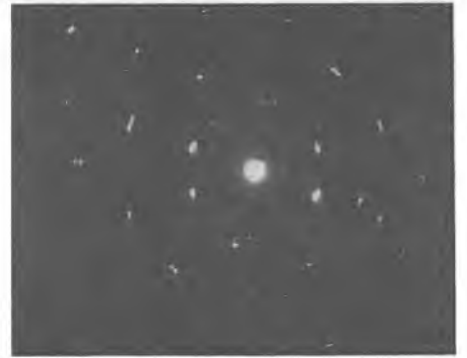
48.1.  $\varepsilon = 0\%$ .  $\times 18\ 000$

48.2.  $\varepsilon = 3\%$ .  $\times 18\ 000$

48.3.  $\varepsilon = 10\%$ .  $\times 18\ 000$

48.4.  $\varepsilon = 15\%$ .  $\times 18\ 000$

## ДИФРАКЦИОННЫЕ КАРТИНЫ



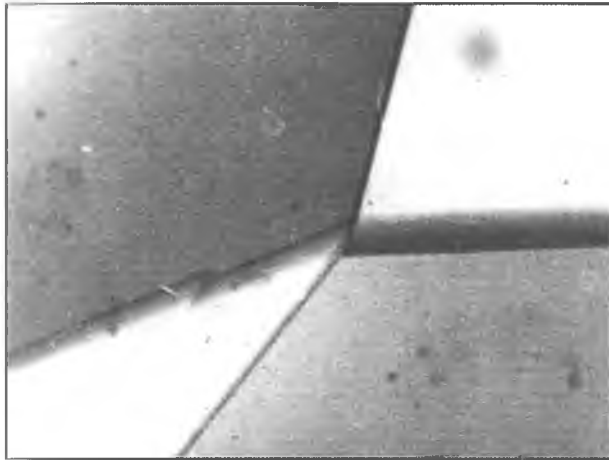
48.5.

48.6.

48.7.

48.8.

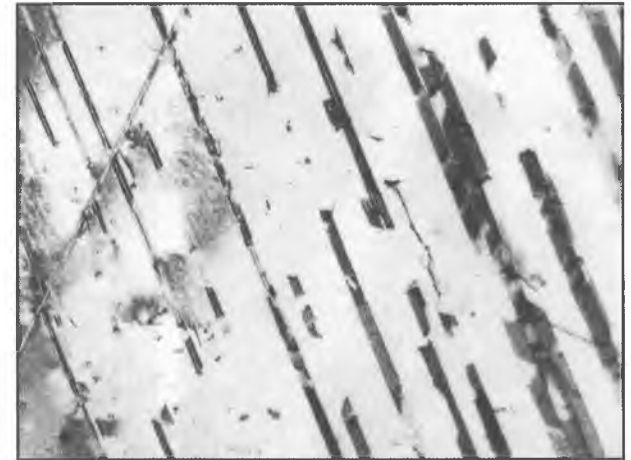
# ХОЛОДНАЯ ДЕФОРМАЦИЯ СТАЛИ ГАДФИЛЬДА. ТОНКАЯ ФОЛЬГА



49.1.  $\epsilon = 0\%$ .  $\times 20\ 000$

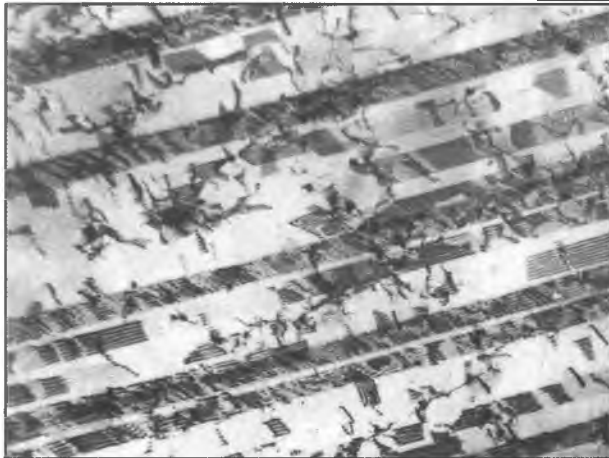


49.2.  $\epsilon = 3\%$ .  $\times 20\ 000$

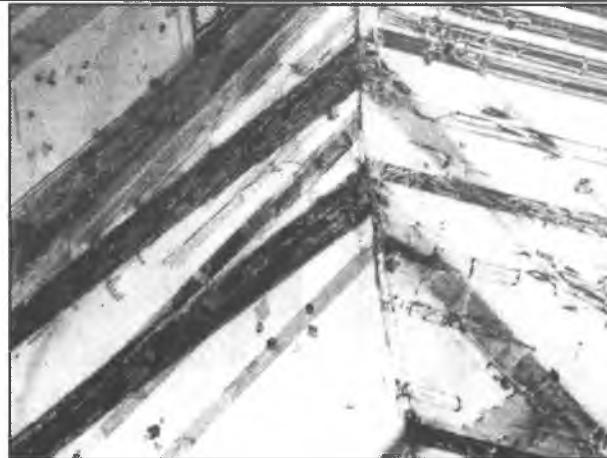


49.3.  $\epsilon = 8\%$ .  $\times 20\ 000$

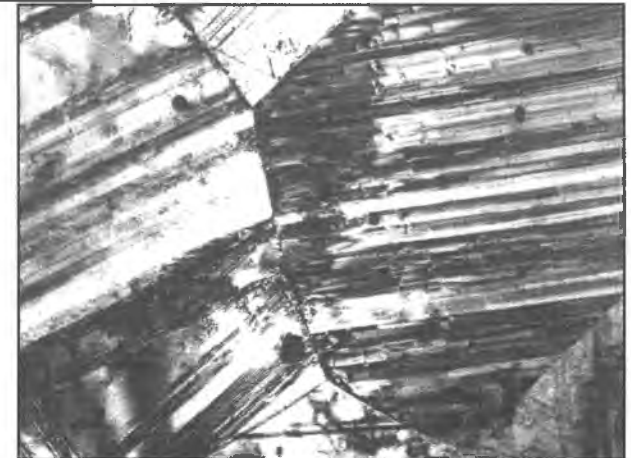
## РАСПОЛОЖЕНИЕ АТОМОВ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ



49.4.  $\epsilon = 12\%$ .  $\times 20\ 000$



49.5.  $\epsilon = 20\%$ .  $\times 20\ 000$

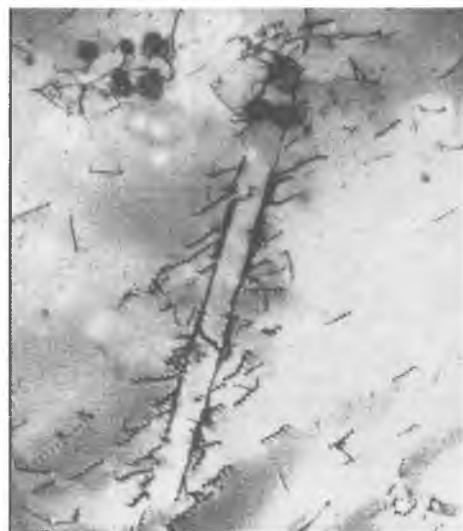


49.6.  $\epsilon = 30\%$ .  $\times 20\ 000$

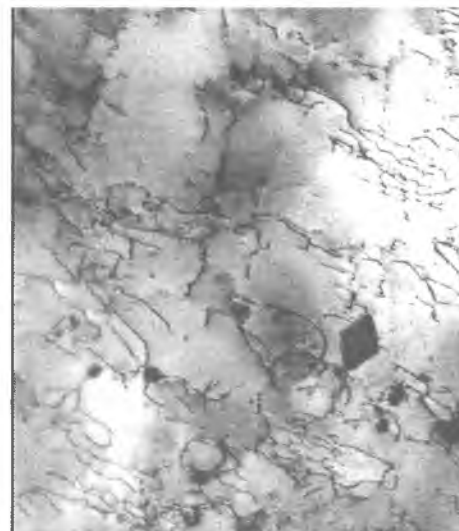
# ГОРЯЧАЯ ДЕФОРМАЦИЯ СТАЛИ X18H10T



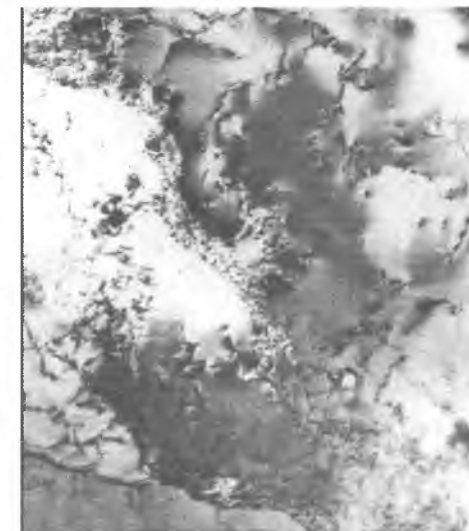
50.1.  $\varepsilon = 0\%$ .  $\times 18\ 000$



50.2.  $\varepsilon = 5\%$ .  $\times 18\ 000$



50.3.  $\varepsilon = 10\%$ .  $\times 18\ 000$



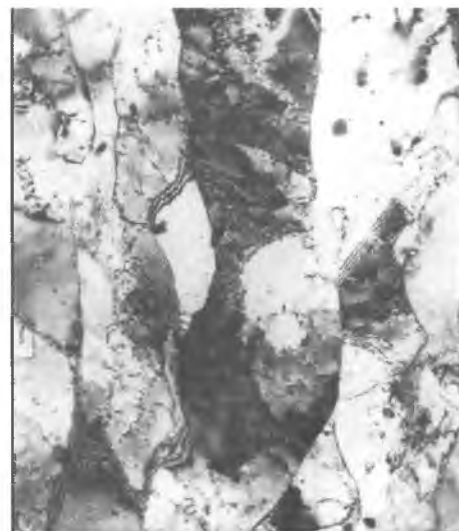
50.4.  $\varepsilon = 15\%$ .  $\times 18\ 000$



50.5.  $\varepsilon = 20\%$ .  $\times 18\ 000$



50.6.  $\varepsilon = 30\%$ .  $\times 18\ 000$



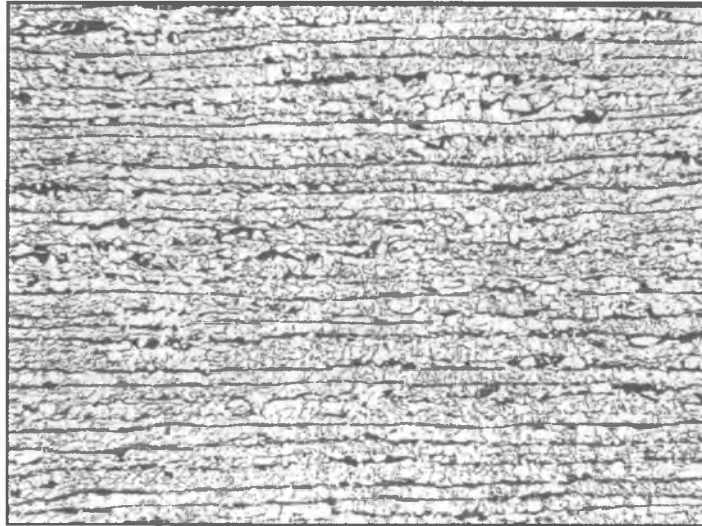
50.7.  $\varepsilon = 40\%$ .  $\times 18\ 000$



50.8.  $\varepsilon = 40\%$ .  
Выдержка 30 секунд.  $\times 22\ 000$

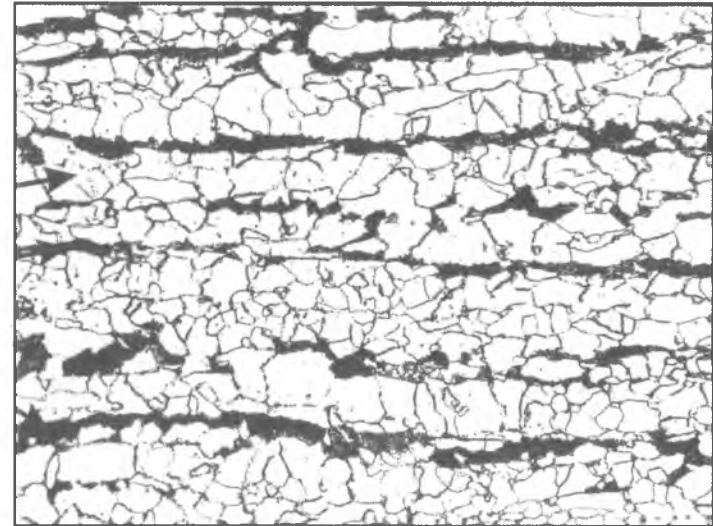
# СТРУКТУРА ГОРЯЧЕКАТАНЫХ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ

## СТАЛЬ 09Г2ФБ



51.1.

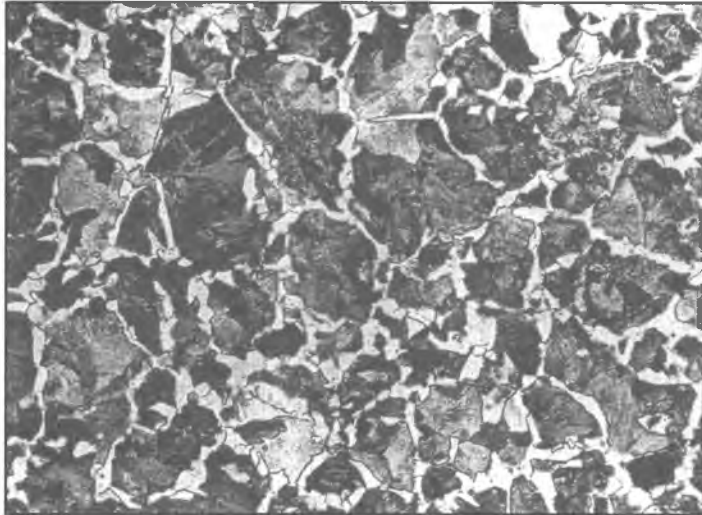
×100



51.2.

× 500

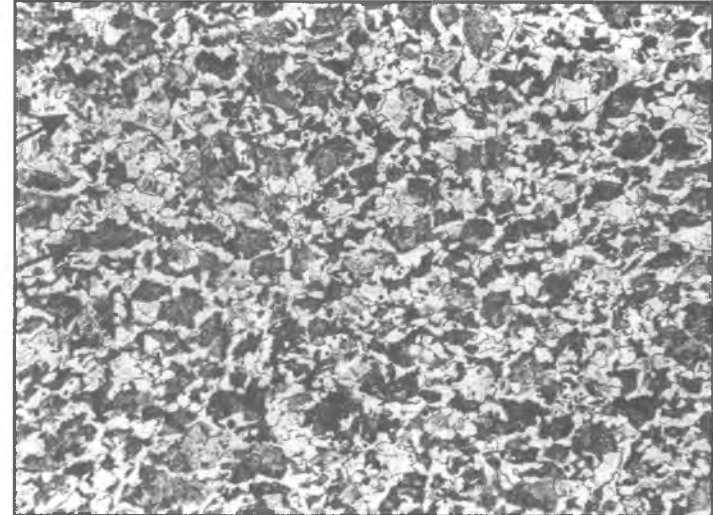
## СТАЛЬ 45



51.3.

×100

Крупное исходное зерно аустенита.

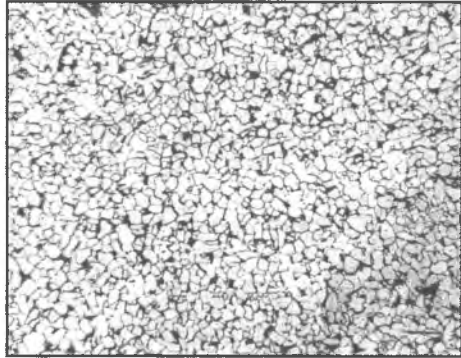


51.4.

×100

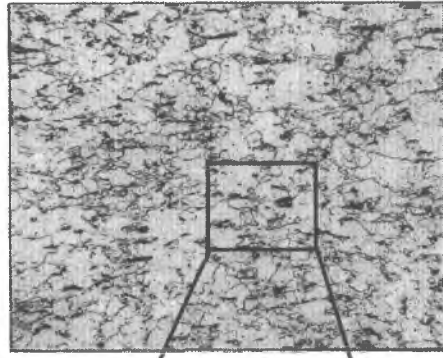
Мелкое исходное зерно аустенита.

# ДЕФОРМАЦИЯ СТАЛИ 10 В МЕЖКРИТИЧЕСКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР



52.1. x100

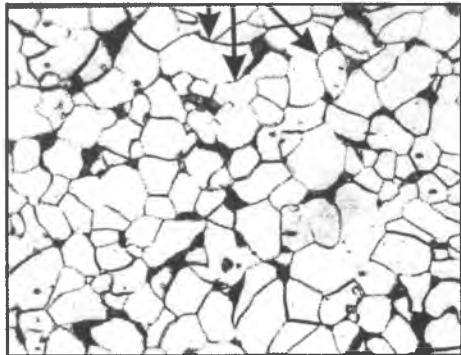
$T_d = A_{c3} + 50^\circ C$



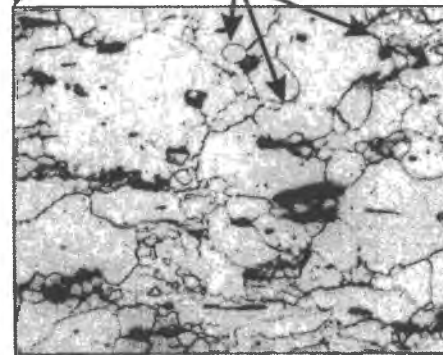
52.2. x100

$T_a = A_{c3} - 50^\circ C$

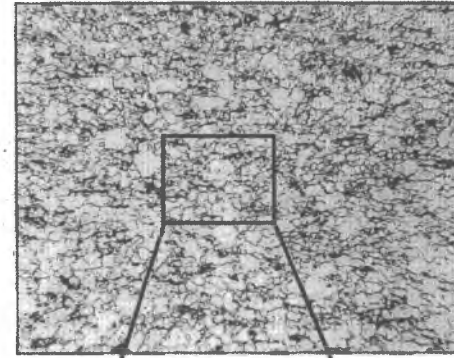
Малоугловые  
(субзеренные) границы



52.5. x400

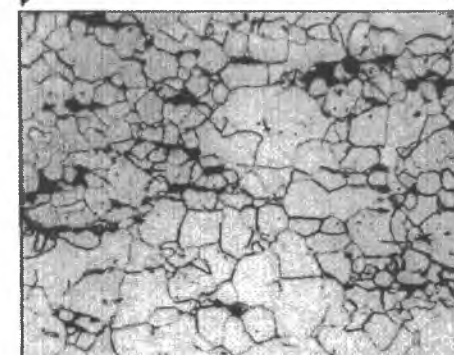


52.6. x400

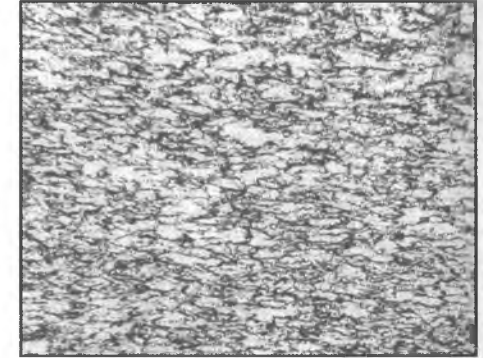


52.3. x100

$T_a = A_{c3} - 100^\circ C$

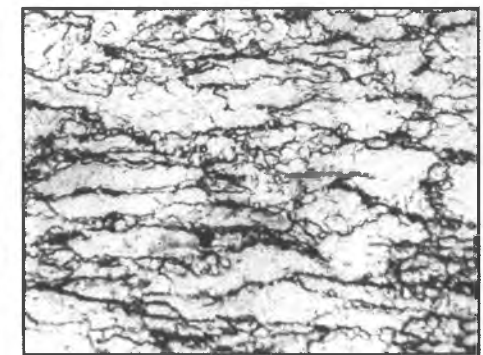


52.7. x400



52.4. x100

$T_d = A_{c3} + 20^\circ C$



52.8. x400

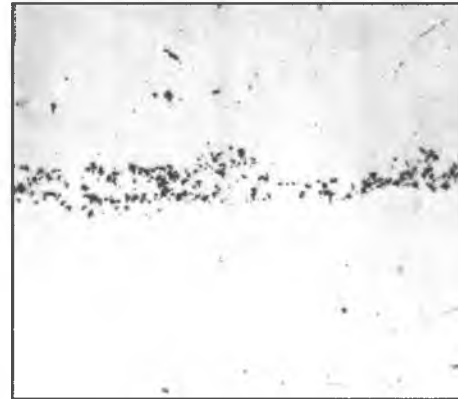
# НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В ГОРЯЧЕКАТАНОЙ СТАЛИ



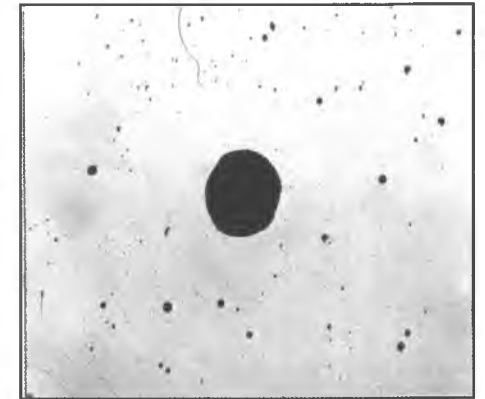
53.1. × 100  
Сульфиды (светлые) +  
силикаты пластинчатые (темные).



53.2. × 100  
Силикаты пластинчатые.

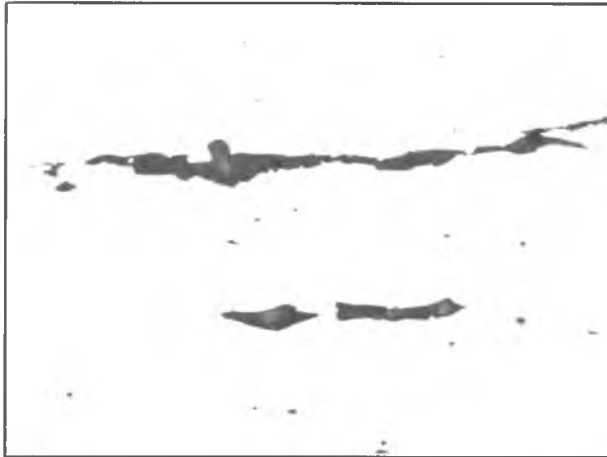


53.3. × 100  
Оксиды хрупкие.

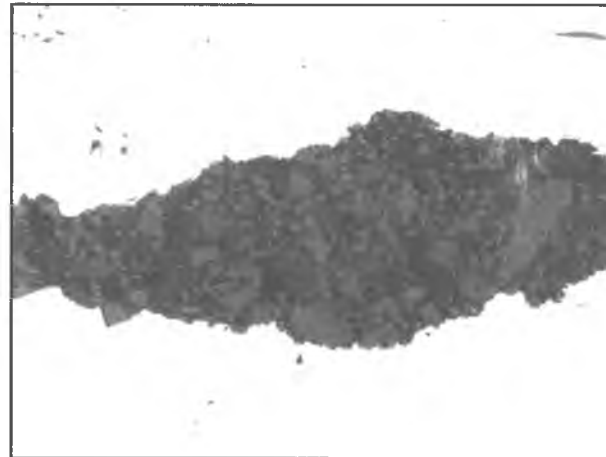


53.4. × 100  
Труднодеформируемые включения.

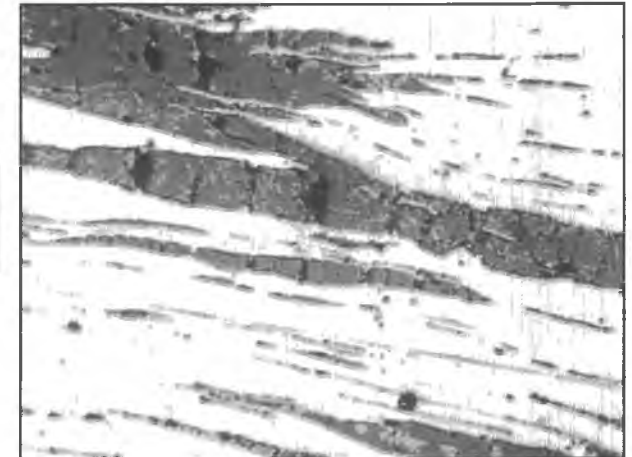
## ШЛАКОВЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ



53.5. ×200



53.6. ×200



53.7. ×200



# МОРФОЛОГИЯ ГРАФИТНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ЧУГУНАХ

## ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ФОРМА ВКЛЮЧЕНИЙ ГРАФИТА В СЕРОМ ЧУГУНЕ



54.1. ×2 000  
Пластинчатый графитслаборазветвленный.



54.2. ×100  
Пластинчатый графит в сером чугуне.



54.3. ×2 000  
Шаровидный графитсильноразветвленный.

## СТРУКТУРА ГРАФИТА В МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЧУГУНАХ



54.4. ×500  
Шаровидный графит (сферокристалл)  
в магниевом чугуне.

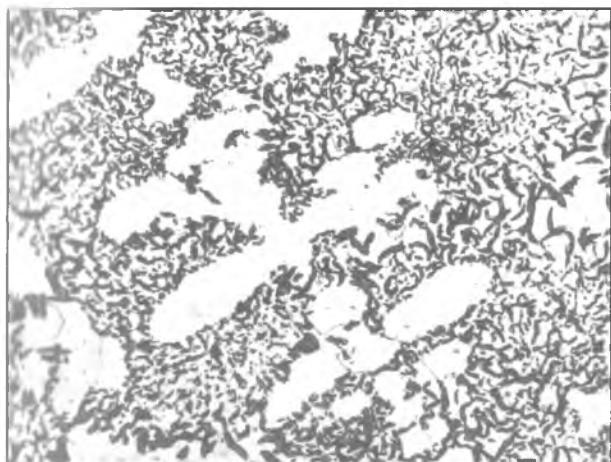


54.5. ×500  
Сростки шаровидного графита.

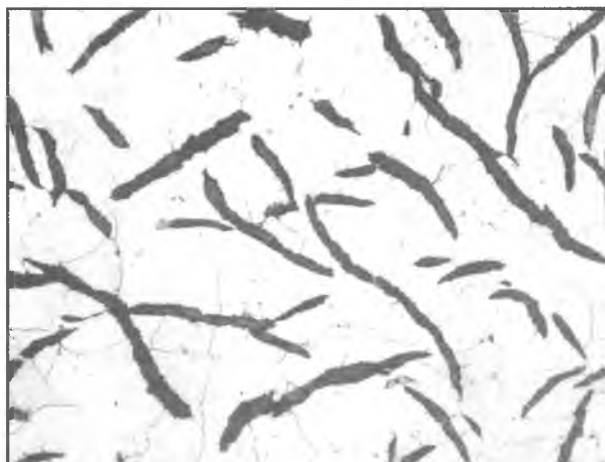


54.6. ×100  
Хлопьевидный графит.

# ТИПЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОСНОВ В СЕРЫХ ЧУГУНАХ



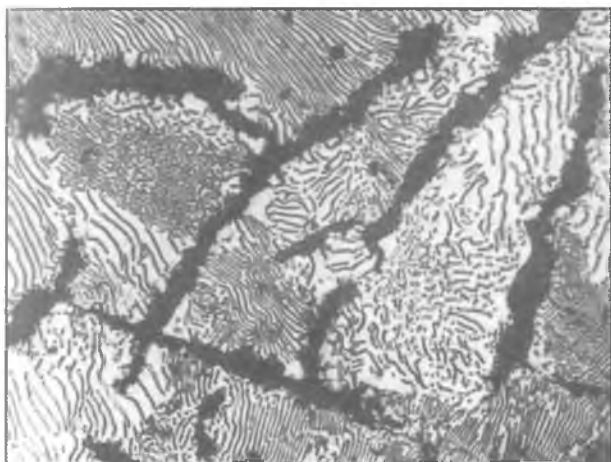
55.1. Ферритная основа и тонкоразветвленный эвтектический графит. ×100



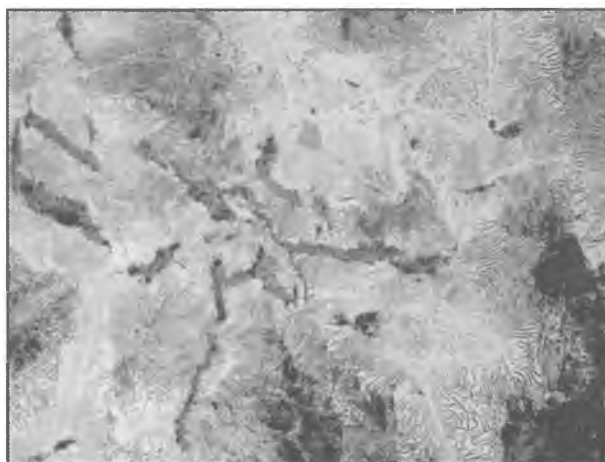
55.2. Ферритная основа и малоразветвленный эвтектический графит. ×100



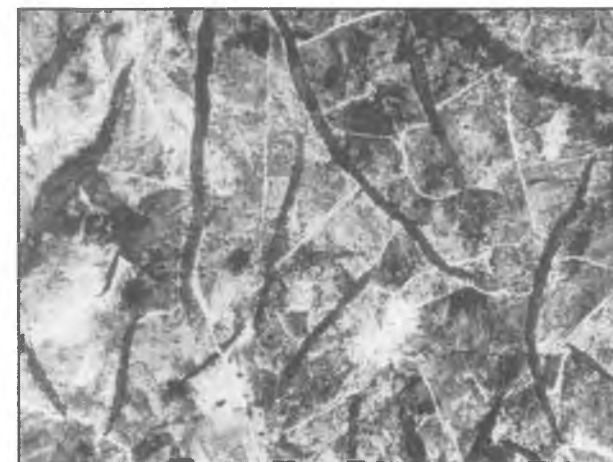
55.3. Ферритоперлитная. ×100



55.4. Грубоперлитная. ×100

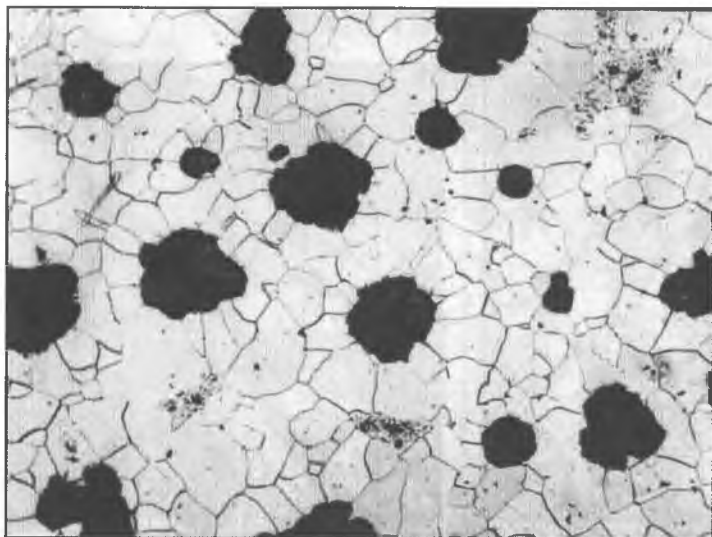


55.5. Тонкоперлитная. ×100



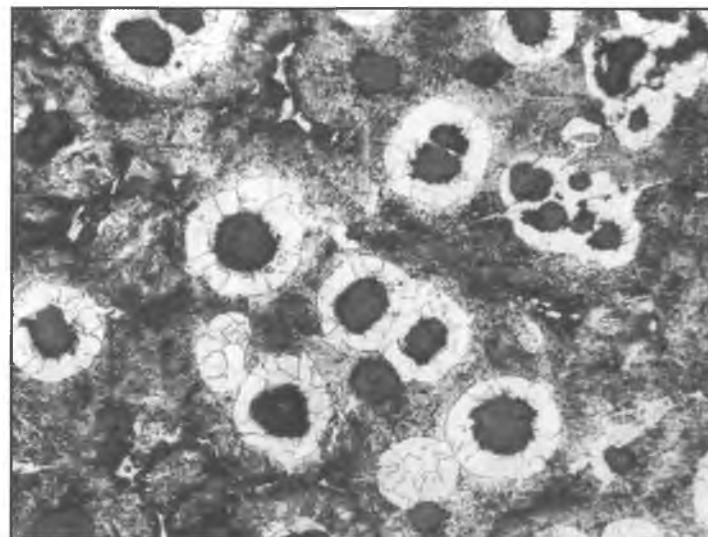
55.6. Перлитноцементитная. ×100

# СТРУКТУРА ЧУГУНА С ШАРОВИДНЫМ ГРАФИТОМ



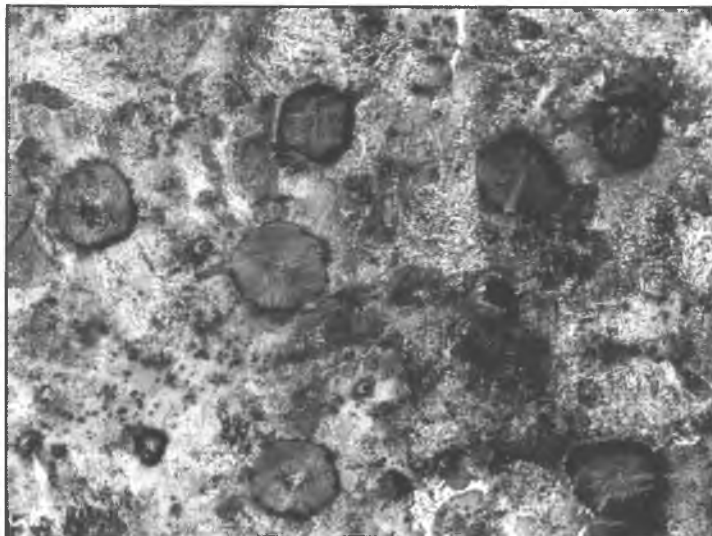
56.1. ×100

На ферритной основе.



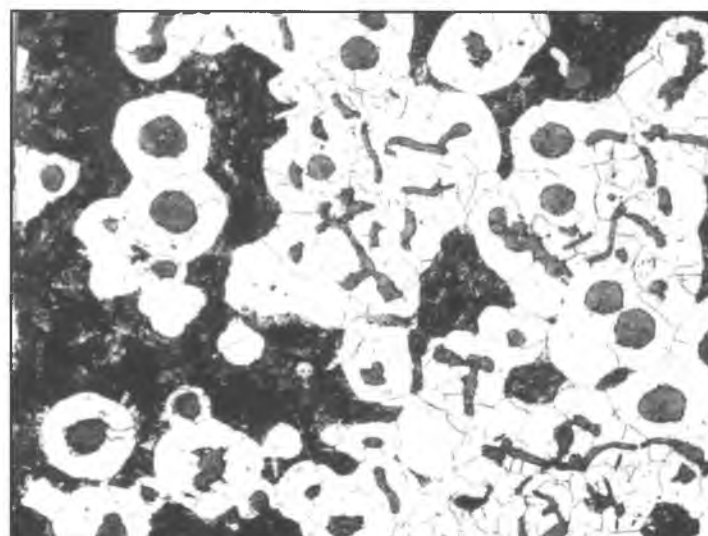
56.2. ×500

На феррито-перлитной основе.



56.3. ×100

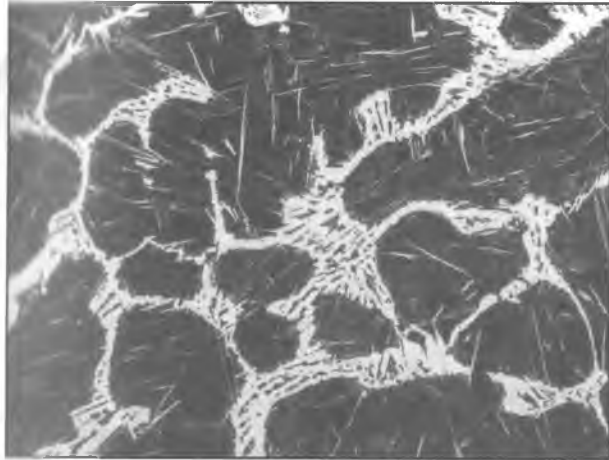
На перлитной основе.



56.4. ×100

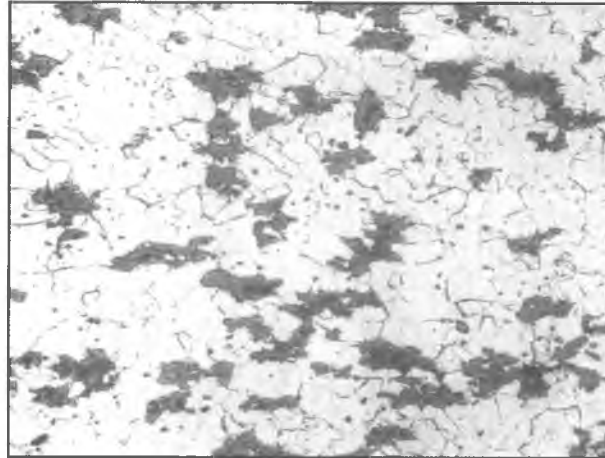
Незавершенный случай (неполное модифицирование).

# СТРУКТУРА КОВКОГО ЧУГУНА



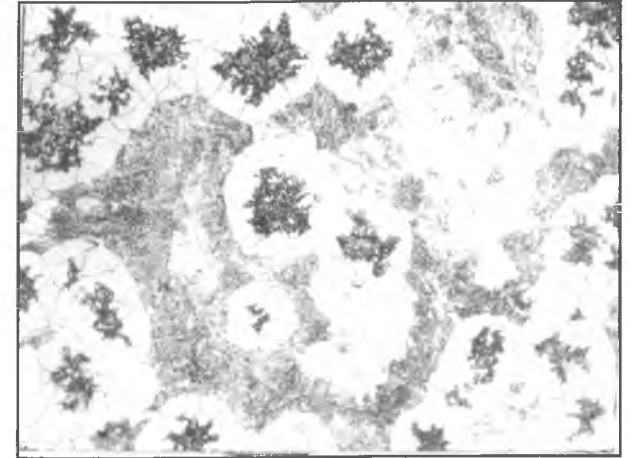
57.1. ×100

Исходная структура белого чугуна до графитизирующего отжига.



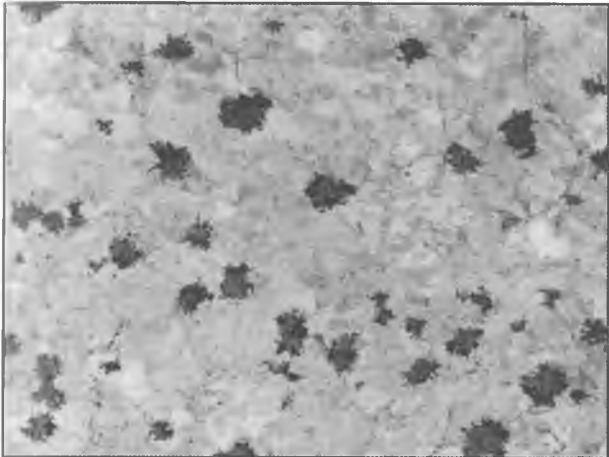
57.2. ×100

Ферритная основа.



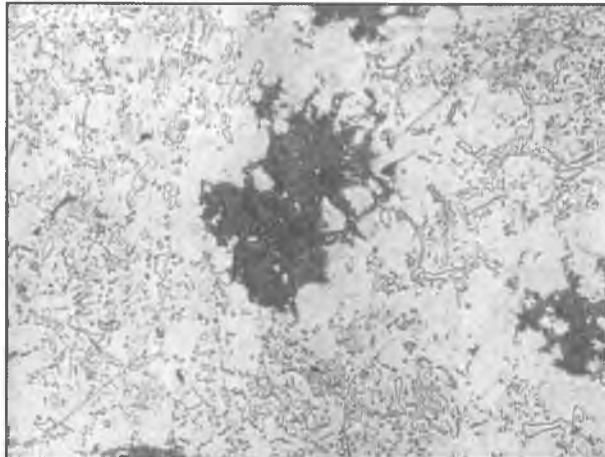
57.3. ×100

Ферритоперлитная основа.



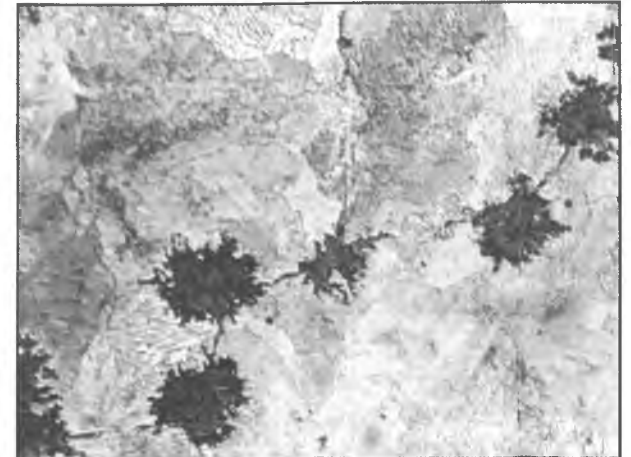
57.4. ×100

Перлитная основа.



57.5. ×200

С зернистым цементитом в основе.

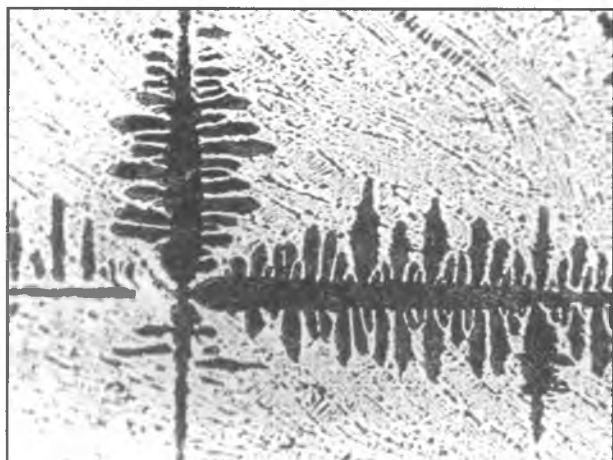


57.6. ×200

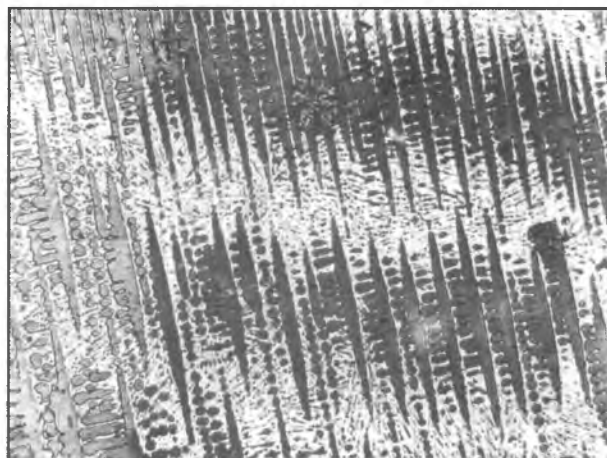
С пластинчатым цементитом в основе.

# ПЕРВИЧНЫЙ АУСТЕНИТ В СТРУКТУРЕ БЕЛЫХ ЧУГУНОВ

## РАЗЛИЧНЫЕ СЕЧЕНИЯ ДЕНДРИТОВ ПЕРВИЧНОГО АУСТЕНИТА В ДОЭВТЕКТИЧЕСКИХ БЕЛЫХ ЧУГУНАХ



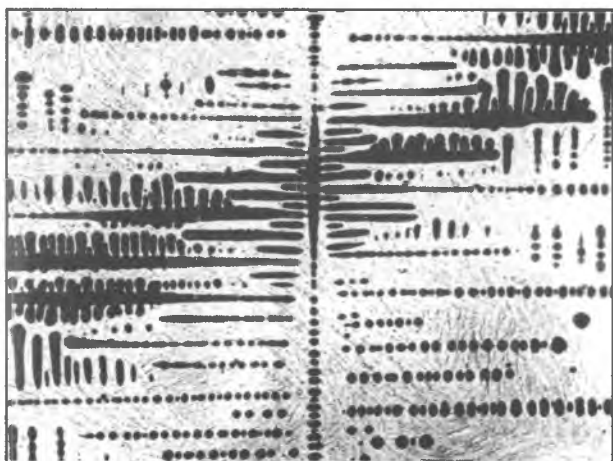
58.1. ×100



58.2. ×100



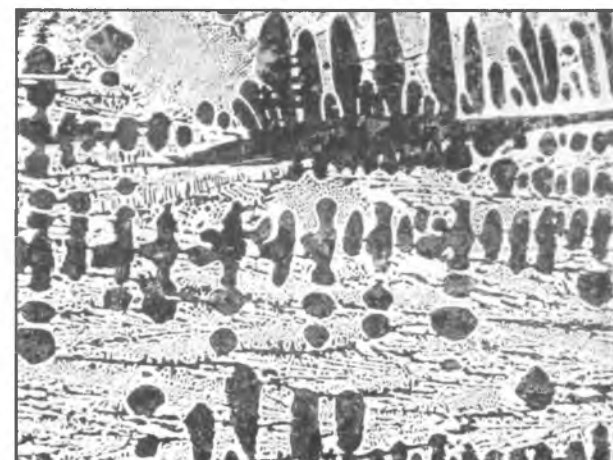
58.3. ×100



58.4. ×100



58.5. ×100

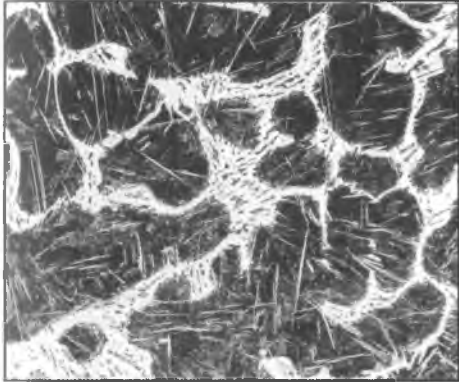


58.6. ×100

# СТРУКТУРА БЕЛЫХ ЧУГУНОВ

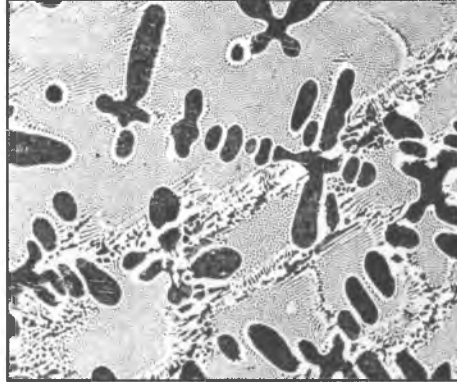
## БЕЛЫЕ ЧУГУНЫ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ УГЛЕРОДА

2,5% C



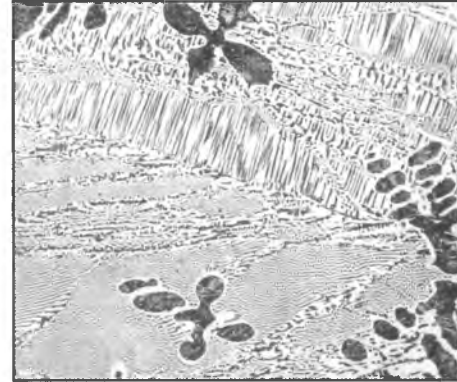
59.1. ×100

3,5% C



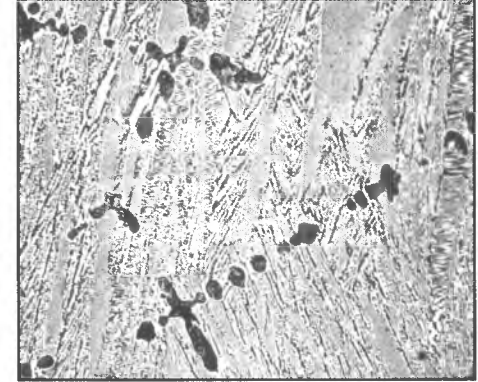
59.2. ×100

3,8% C



59.3. ×100

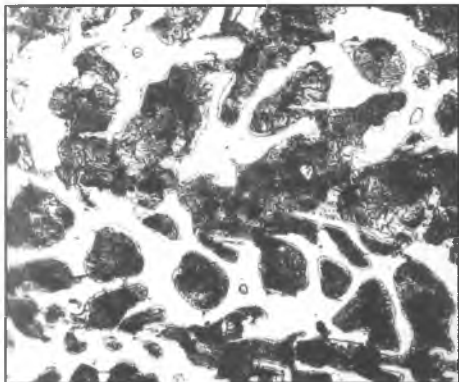
4,0% C



59.4. ×100

## ДОЭВТЕКТИЧЕСКИЕ БЕЛЫЕ ЧУГУНЫ

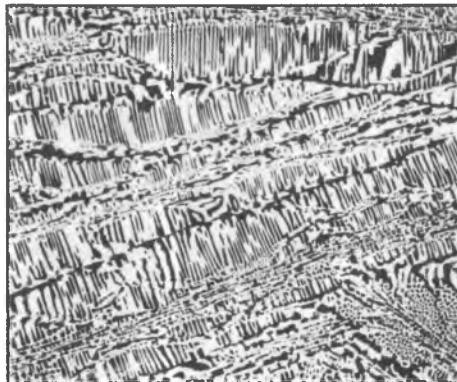
4,3% C



59.5. ×100

Медленное охлаждение.

2,5% C

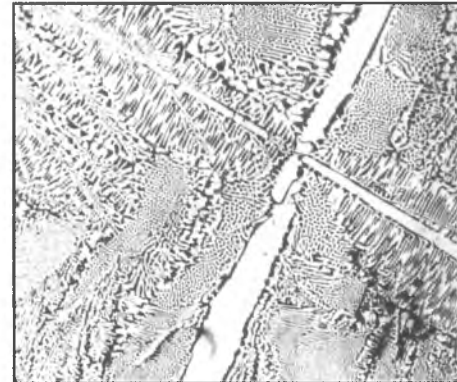


59.6. ×100

Быстрое охлаждение.

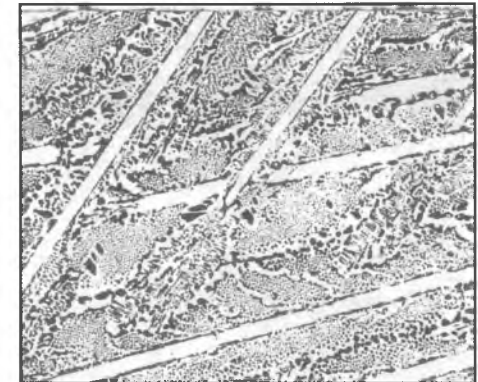
## ЗАЭВТЕКТИЧЕСКИЕ БЕЛЫЕ ЧУГУНЫ

4,8% C



59.7. ×100

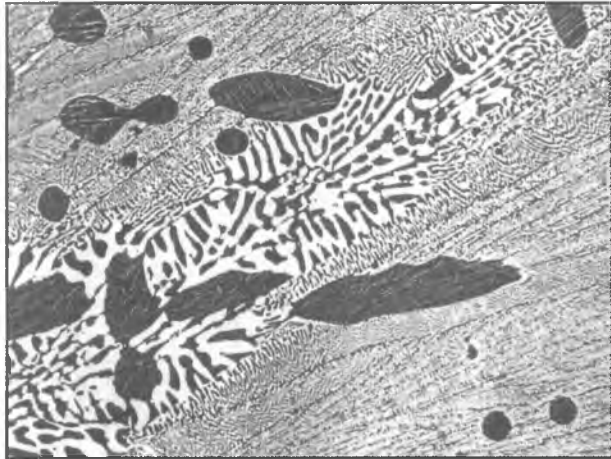
5,3% C



59.8. ×100

# СТРУКТУРА ЭВТЕКТИК И ПЕРВИЧНОГО ЦЕМЕНТИТА В БЕЛЫХ ЧУГУНАХ

## МОРФОЛОГИЯ ЭВТЕКТИК



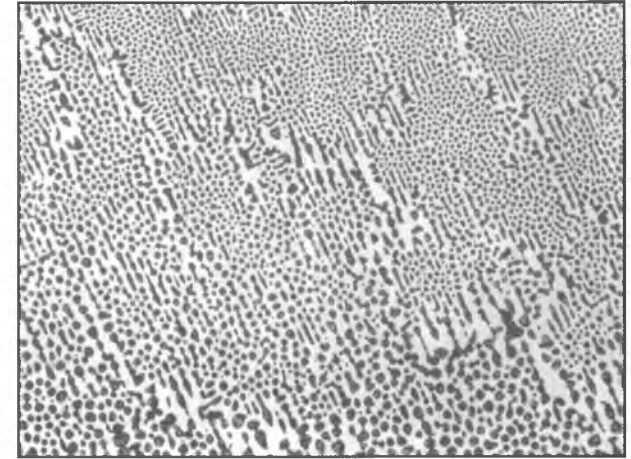
60.1.

×100



60.2.

×100



60.3.

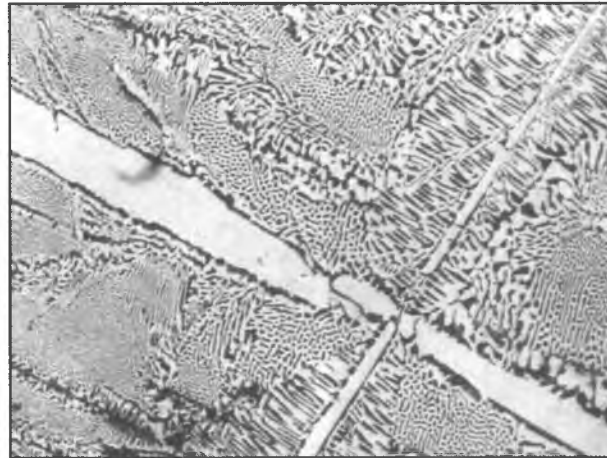
×100

## ПЕРВИЧНЫЙ ЦЕМЕНТИТ



60.4.

×100



60.5.

×100

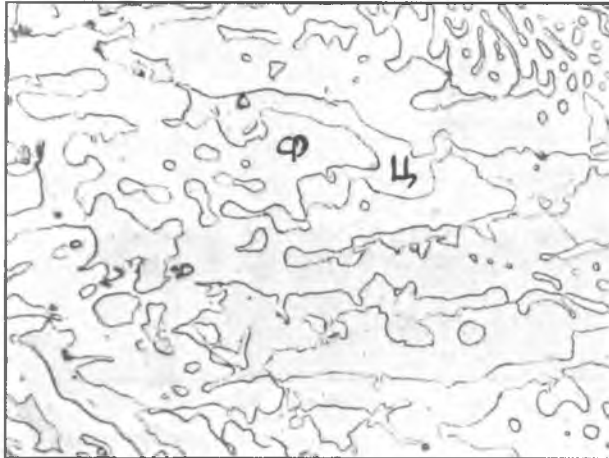


60.6.

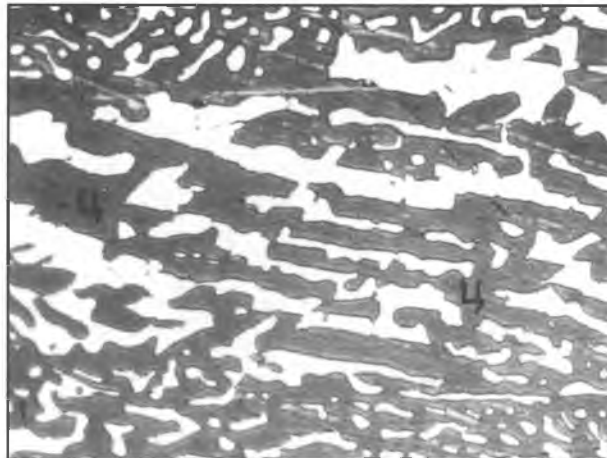
×100

# СТРУКТУРА ГРУБОГО КОНГЛОМЕРАТА В БЕЛЫХ ЧУГУНАХ

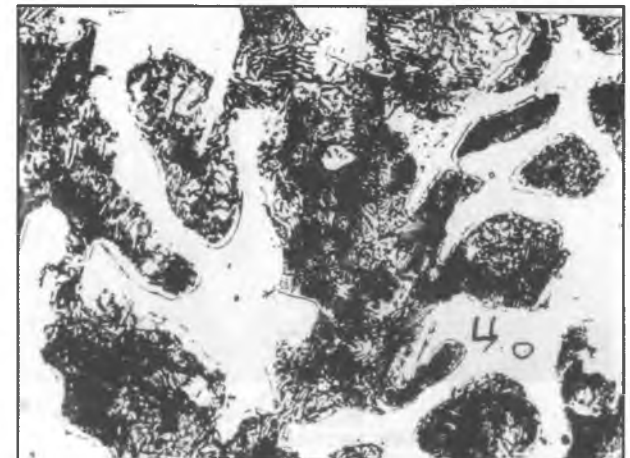
## СТРУКТУРЫ БЕЛОГО ЧУГУНА, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ ПРИ ЭВТЕКТОИДНОМ РАСПАДЕ



61.1. ×250  
Конгломератная феррито-цементитная структура.  
Травление в 4% -ном растворе  $\text{HNO}_3$  в спирте.

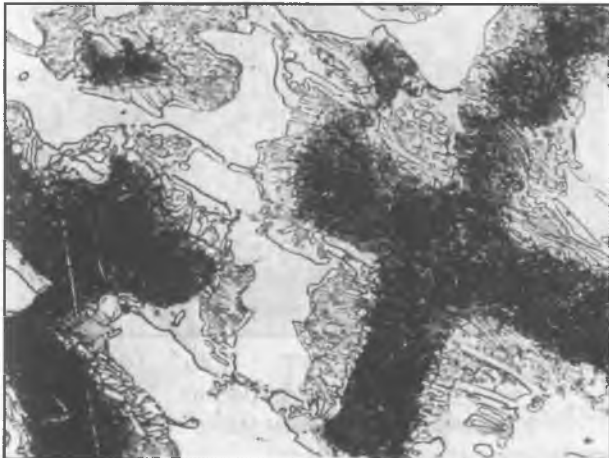


61.2. ×250  
Конгломератная феррито-цементитная структура.  
Травление в пикрате натрия.

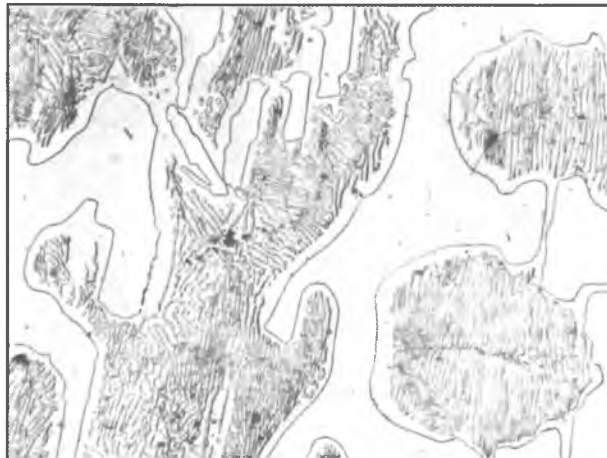


61.3. ×250

### ПЕРВИЧНЫЙ ЦЕМЕНТИТ



61.4. ×250



61.5. ×500



61.6. ×500



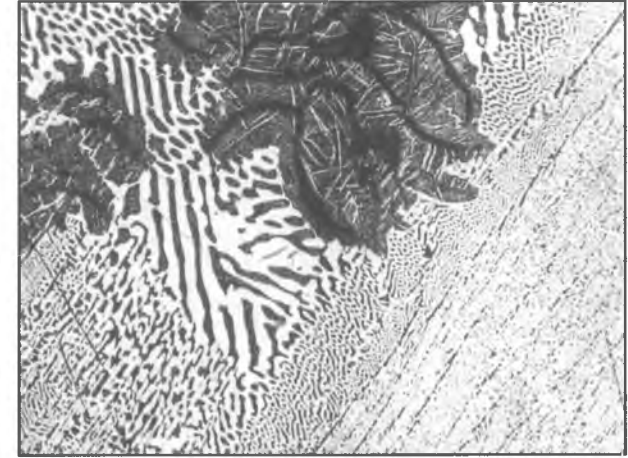
# СТРУКТУРА ПОЛОВИНЧАТЫХ ЧУГУНОВ



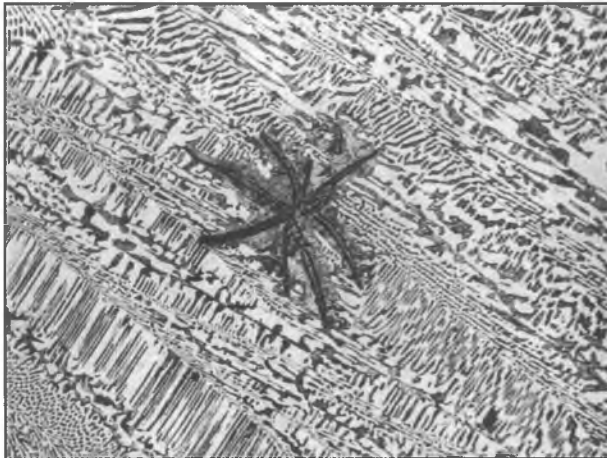
62.1. ×100  
Наслоение аустенита (перлита)  
на первичном графите.



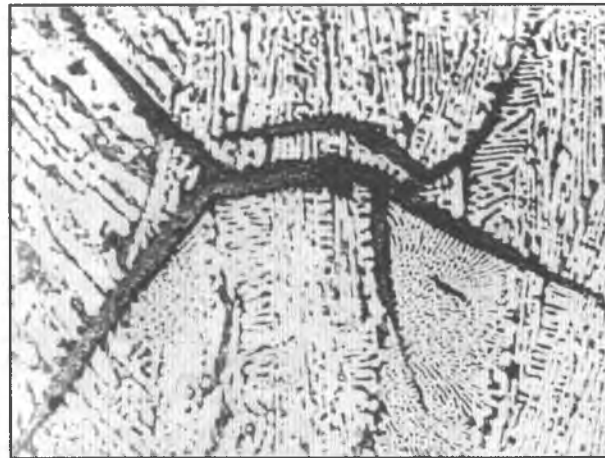
62.2. ×100  
Конечная графито-перлитно-цементитная  
структура.



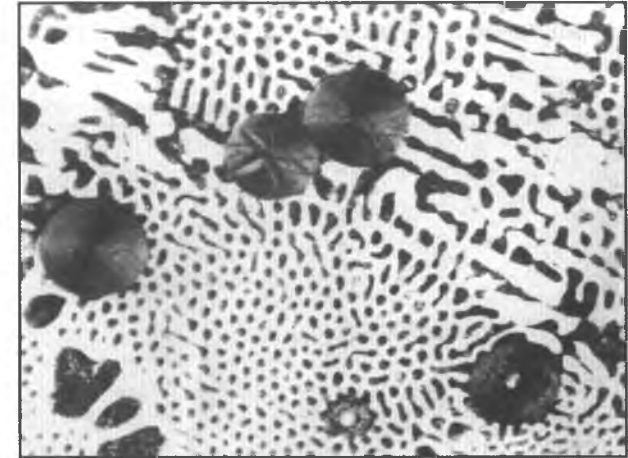
62.3. ×100  
Аустенитно-графитные и ледебуритные  
колонии в половинчатом чугуна.



62.4. ×100  
Аустенитно-графитные и ледебуритные  
колонии в половинчатом чугуна.



62.5. ×100  
Первичный графит  
в немодифицированном магнием чугуна.



62.6. ×100  
Первичный графит  
в модифицированном магнием чугуна.

РАЗДЕЛ 4

# СТРУКТУРА ТЕРМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ И ЧУГУНОВ

*В. И. Большаков, Г. Д. Сухомлин, Д. В. Лаухин, Н. Э. Погребная*

- РАСПАД АУСТЕНИТА. ИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИЕ ДИАГРАММЫ
- ПЕРЛИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ. СТРОЕНИЕ ПЕРЛИТА
- СТРУКТУРА ДОЭВТЕКТОИДНЫХ СТАЛЕЙ
- МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ
- ПРОМЕЖУТОЧНОЕ (БЕЙНИТНОЕ) ПРЕВРАЩЕНИЕ
- ВИДЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛИ: ОТЖИГ, НОРМАЛИЗАЦИЯ, ЗАКАЛКА
- ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА КОНСТРУКЦИОННЫХ И ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ; СТРУКТУРА ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ
- ЗАКАЛКА ИЗ МЕЖКРИТИЧЕСКОГО ИНТЕРВАЛА ТЕМПЕРАТУР
- ДЕФЕКТЫ СТРУКТУРЫ ТЕРМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННОЙ СТАЛИ
- ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЧУГУНА
- ФРАКТОГРАФИЯ
- ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННЫЙ РЕНТГЕНОВСКИЙ МИКРОАНАЛИЗ

## РАСПАД АУСТЕНИТА. ИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИЕ ДИАГРАММЫ

В углеродистых сталях основные процессы структурообразования происходят при охлаждении от высокотемпературного, выше  $A_{c3}$ , состояния. При этом высокотемпературная фаза, аустенит, теряет устойчивость и распадается диффузионным путем на две дочерних, феррит и цементит. Характер образовавшейся структуры зависит от температуры изотермической выдержки, при которой происходит превращение. Количественно процесс распада аустенита можно представить специальными изотермическими (если процесс идет при постоянной температуре) или термокинетическими (при непрерывном охлаждении) диаграммами [33].

Обычная диаграмма изотермического превращения аустенита, например, для стали 45 (рис. 69.1), содержит кривые, указывающие начало и конец превращения во времени, а также несколько кривых, отражающих промежуточные состояния, например, 5 или 50% новообразовавшейся фазы и другие. Эти кривые по форме напоминают букву С, поэтому такие диаграммы часто называют С-образными.

В зависимости от температуры первоохлаждения существуют несколько температурно-структурных областей превращения аустенита:

от 700 °С до 500 °С – перлитная область;

от 500 °С до  $M_n$  – промежуточная (бейнитная) область;

ниже  $M_n$  - мартенситная область.

Для практических целей удобно пользоваться термокинетическими диаграммами, показывающими ход превращения аустенита при различных скоростях охлаждения (рис. 69.2, 69.4).

Добавки легирующих элементов могут существенно изменить вид диаграмм, смещать отдельные области вдоль временной или температурной оси, разделять перлитную и бейнитную области, или даже полностью подавлять одно или несколько типов превращений.

Наглядно влияние добавки 1% хрома на положение кривых изотермического превращения и кривых термокинетической диаграммы видно на

рисунках 69.1, 69.3 и 69.2, 69.4 соответственно.

В зависимости от того, какая область доминирует на диаграмме при скорости, отвечающей охлаждению на воздухе, стали могут быть перлитными (рис. 69.5), бейнитными (рис. 69.6), мартенситными (рис. 69.7), аустенитными (рис. 69.8).

## ПЕРЛИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ. СТРОЕНИЕ ПЕРЛИТА

Важнейшей структурной составляющей сталей и чугунов является перлит, продукт распада аустенита диффузионным путем. Поскольку при этом из материнской фазы – пересыщенного углеродом аустенита кооперативно растут две дочерние, феррит и цементит, то конечный продукт этого процесса представляет собой чередующиеся плоскопараллельные пластины цементита и феррита – перлит (стр. 70).

Во всех колониях перлита, которые видны на шлифе, истинные расстояния между пластинами примерно одинаковы, но из-за разных углов наклона пластин к плоскости шлифа (или фольги) они могут выглядеть либо в виде отчетливо разделенных пластин (лент), или как сплошной серый переливающийся фон и вплоть до черного цвета в тех участках, где пластины располагаются густо. Эти вариации во внешнем виде перлитных колоний видны на снимках 70.1...70.3.

Если расстояния между пластинами меньше 0,1 мкм, то необходимы увеличения свыше 2000 крат, которые могут быть получены в электронном микроскопе с помощью углеродных реплик, оттененных платиной (рис. 70.4) или тонких фольг (рис. 71.1...71.6).

В реальных сталях перлитные пластины не столь регулярны, как это представляется теоретически, а имеют разнообразные отклонения. Как на светооптических, так и на электронномикроскопических снимках тонких фольг перлитных структур доэвтектоидной стали 40, можно видеть, что цементитная составляющая перлита может иметь пластинчатую (рис. 71.1), лентовидную (рис. 71.2, 71.4) и стержневидную морфологии (рис. 71.3).

Эти отличия в строении твердой упрочняющей цементитной фазы, а также средняя величина

межпластинчатого расстояния в значительной мере определяют прочностные и пластические свойства перлитных сталей.

Во время горячей деформации перлита прямолинейные в исходном состоянии (рис. 71.4) пластины цементита искривляются, а в ферритной матрице формируются субзёрненные границы (рис. 71.5). Во время выдержки при температуре деформации начинают идти процессы сфероидизации цементитных пластин (рис. 71.6).

## СТРУКТУРА ДОЭВТЕКТОИДНЫХ СТАЛЕЙ

Очевидно, что конечные свойства доэвтектоидной стали зависят от количественного соотношения ферритной и перлитной составляющих. Чем больше перлита (т.е. углерода), тем прочнее сталь в целом; чем больше феррита, тем она пластичнее и менее прочная. Если оценить удельное содержание перлита, видимое на шлифе, то концентрацию углерода в неизвестной стали можно определить по формуле:

$$C_{ст} = 0,8 F_p / (F_p + F_f) = 0,8 F_p$$

где  $C_{ст}$  - концентрация углерода в стали;

$F_p$  - площадь, занимаемая перлитом на шлифе;

$F_f$  - площадь, занимаемая ферритом на шлифе.

Влияние содержания углерода на структуру сталей показано на рисунках 72.1...72.8 и 73.1...73.6. В доэвтектоидных сталях избыточной фазой является феррит, который при малых количествах выделяется в виде сетки по границам бывших аустенитных зёрен, а в заэвтектоидных сталях – цементит. При содержании углерода свыше 1,2% цементит, выделяясь сплошной сеткой на границах аустенитных зёрен, резко охрупчивает сталь.

В литых углеродистых сталях структура формируется подобным же образом; главное отличие состоит в том, что избыточные фазы, как феррит, так и цементит, выделяются преимущественно в виде видманштеттовых пластин не только по границам, но и во внутренних объемах бывших аустенитных зёрен (рис. 74.1...74.6).

Подобные видманштеттовы структуры могут возникнуть и в отожженных изделиях, особенно если при отжиге сталь была перегрета и

# СТРУКТУРА ТЕРМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ И ЧУГУНОВ

аустенитное зерно выросло до значительных размеров (рис. 75.1...75.7).

## МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ

В отличие от диффузионного превращения, мартенситное осуществляется коллективным сдвигом групп атомов, причем этот процесс идет с очень высокой скоростью, близкой к скорости звука в металле. Такое превращение происходит в том случае, если диффузионные процессы сильно замедлены. В результате сдвигового превращения мартенситная структура насыщена большим количеством дислокаций и создает значительные внутренние напряжения. На практике применяется при закалке из аустенитной области (см. "Закалка стали").

## ПРОМЕЖУТОЧНОЕ (БЕЙНИТНОЕ) ПРЕВРАЩЕНИЕ

Во время распада аустенита в промежуточной области температур образуются структуры верхнего (рис. 76.1...76.3) и нижнего (рис. 76.4...76.6) бейнита. Под электронным микроскопом они отличаются по плотности дислокаций и по характеру распределения выделений цементита. В верхнем бейните феррит имеет реечно-пакетное строение с умеренной плотностью (до  $10^{10} \text{ см}^{-2}$ ) дислокаций, а цементитные частицы располагаются на границах между рейками (рис. 76.3). В нижнем бейните частицы цементита более мелкие, удлинённые и располагаются под некоторым углом внутри пластины феррита (рис. 76.6).

## ВИДЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ: ОТЖИГ, НОРМАЛИЗАЦИЯ, ЗАКАЛКА

Основными видами термической обработки сталей и чугунов являются отжиг, нормализация и закалка, отличающиеся друг от друга температурой нагрева, продолжительностью выдержки в высокотемпературной области и скоростью охлаждения (рис. 77.1...77.3).

Отжиг стали. В зависимости от назначения отжиг может быть гомогенизирующий, сфероидизирующий, умягчающий, рекристаллизационный и другие.

Гомогенизирующий высокотемпературный отжиг в течение 5...10 часов устраняет дендритную ликвацию, а в комбинации с фазовой перекристаллизацией исправляет грубую видманштеттову структуру в доэвтектоидных сталях (рис. 77.4, 77.5, сталь 20).

Сфероидизирующий отжиг при температурах  $730 \pm 50^\circ\text{C}$  в углеродистых сталях превращает пластинчатый цементит перлита в глобулярный (рис. 77.6) и значительно умягчает металл.

После рекристаллизационного отжига волокнистая структура холоднодеформированного металла становится однородной, с равновесными зернами (рис. 77.7), плотность дислокаций резко снижается до  $10^6 \text{ см}^{-2}$ , это позволяет продолжить холодное деформирование полуфабриката, не опасаясь его растрескивания. Многие готовые изделия подвергают конечному рекристаллизационному отжигу для получения требуемых эксплуатационных свойств.

Нормализация стали. При нормализации происходит фазовая перекристаллизация, которая позволяет получить в разных сталях однородную дисперсную структуру. Для этого деталь нагревают на  $50^\circ\text{C}$  выше температуры критической точки  $A_{c3}$ , выдерживают до выравнивания температуры по всему объему, и охлаждают на воздухе. В доэвтектоидных сталях феррито-перлитная структура становится мелкозернистой (рис. 77.8).

Если нормализации подвергнуть легированную сталь мартенситного класса, то она после охлаждения на воздухе будет иметь дисперсную мартенситную структуру. Наконец, сильно легированная сталь аустенитного класса после нормализации остается аустенитной, но приобретает мелкое зерно.

Закалка стали. Широко распространенная операция термической обработки – закалка применяется для резкого повышения прочности металла. Это становится возможным потому, что высокотемпературная фаза аустенит, т.е. твердый раствор углерода в ГЦК-железе, испытывает при быстром охлаждении полиморфное превращение  $\gamma \rightarrow \alpha$  сдвиговым путем с образованием пересыщенного твердого раствора углерода в ОЦК-

железе и сталь упрочняется. Из-за внедренных атомов углерода объемноцентрированная решетка немного искажается и становится тетрагональной (рис. 78.1). Размер "с" элементарной ячейки больше "а" на несколько процентов, обычно с - (1...1.06 а) в зависимости от содержания углерода в стали: чем выше содержание углерода, тем больше тетрагональность, тем выше прочность мартенсита.

Мартенсит образуется из аустенита сдвиговым путем, поэтому на поверхности полированного шлифа вдоль мартенситных пластин наблюдаются характерные рельефные возвышения (рис. 78.2). Мартенсит может быть разной дисперсности, в зависимости от величины аустенитного зерна, так как границы аустенита являются препятствием для растушки пластин мартенсита (рис. 78.3...78.5).

Мартенситные кристаллы создают напряжения в остаточном аустените, и в нем появляются линии скольжения (рис. 78.6).

На шлифе кристаллы мартенсита выглядят как темные иглы на фоне светлого остаточного аустенита. Действительная их форма - пластины или плоские линзообразные диски, рейки, планки, собранные в пакеты. Принято называть низкоуглеродистый (до 0,4% С) мартенсит реечным или пакетным, а выше 0,5% – пластиночным или двойниковым. Последнее название связано с образованием микродвойников превращения в районе средней линии (мидриба) кристалла высокоуглеродистого или легированного мартенсита (рис. 78.7).

## ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА КОНСТРУКЦИОННЫХ И ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ.

Отпуск мартенсита. После образования мартенсита среднеуглеродистые стали приобретают высокую прочность, низкую пластичность, высокие внутренние напряжения. Для устранения этих нежелательных явлений закаленные детали подвергают умягчающей обработке (отпуску) по различным режимам (рис. 80.1, 81.1).

Во время отпуска мартенсит претерпевает различные изменения [27]. В структурном аспекте они касаются двух главных направлений:

образования карбидных фаз и перестройки дислокационной структуры.

Во время низкотемпературного отпуска образуются очень мелкие карбидные частицы, которые трудно обнаруживаются даже под электронным микроскопом в тонкой фольге (рис. 79.1). После высокого отпуска малолегированной стали частицы цементита выделяются по границам реек и пластин, а более мелкие частицы карбидов ванадия (VC) и молибдена ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ) внутри кристаллитов мартенсита (рис. 79.2, 79.3, сталь 30ХМФА).

Дислокации во время отпуска активно взаимодействуют и большинство из них аннигилирует, а избыточные формируют субграницы (рис. 79.4), которые разбивают мартенситные кристаллы на фрагменты, внутри которых плотность дислокаций может снижаться до  $10^6 \dots 10^7$  см (рис. 79.5). В низкоуглеродистых сталях карбидные частицы располагаются на границах реек и пакетов, а сами рейки содержат субграницы (рис. 79.6).

В конструкционных сталях, содержащих менее 0,6% углерода, после закалки образуется реечное, реже пластинчатый мартенсит (рис. 80.3). Во время высокотемпературного ( $500 \dots 700$  °C) отпуска мартенсит распадается, из него выделяется углерод в виде карбидов, плотность дислокаций в рейках резко снижается, внутри них образуются субзёрненные границы. В итоге реечное строение частично сохраняется (рис. 80.4), так как обычная рекристаллизация, когда новые, бездислокационные зерна растут за счет исходных, не происходит.

Инструментальные стали обычно содержат более 0,8% углерода, их обрабатывают по схеме: нормализация с образованием перлитной структуры, сфероидизирующий отжиг, снижающий твердость (рис. 81.2), механическая обработка, нагрев на  $50$  °C выше  $A_{c1}$  (неполная аустенитизация), закалка в масле (рис. 81.3), низкотемпературный отпуск при температуре  $100 \dots 300$  °C для снижения внутренних напряжений. После такого отпуска твердость и прочность остаются высокими, а микроструктура мартенсита при этом практически не меняется (рис. 81.4).

## СТРУКТУРА ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ

В зависимости от легирования стали могут иметь при обычной температуре различные структуры, которые определяют, к какому классу относится та или иная сталь (см. рис. 69.5...69.8). Наиболее типичные из них приведены на странице 82.

### ЗАКАЛКА ИЗ МЕЖКРИТИЧЕСКОГО ИНТЕРВАЛА ТЕМПЕРАТУР

В реальных изделиях могут сосуществовать несколько структурных составляющих: феррит и перлит; мартенсит и аустенит; феррит, бейнит и аустенит и другие комбинации в зависимости от химического состава и термической обработки. Даже такая необычная комбинация как сосуществование феррита и мартенсита может быть получена в доэвтектоидной стали путем закалки из межкритического интервала температур. При этом в структуре сосуществуют мелкие кристаллы феррита с низкой плотностью ( $10^7$  см<sup>-2</sup>) дислокаций и мартенсита с высокой (до  $10^{12}$  см<sup>-2</sup>) плотностью дислокаций. Это придает особые свойства обычным углеродистым сталям – повышенную прочность при высокой пластичности.

На рис. 83.1 приведен снимок реплики, оттененной платиной, с образца стали 45, кратковременно нагретого до температуры  $760$  °C и быстро охлажденного, так что образовавшийся в перлитных колониях аустенит закалился на мартенсит. Таким образом, в конечной структуре сосуществуют: доэвтектоидный феррит (около 40%), мартенсит, т.е. продукт фазовой перекристаллизации перлит-аустенит-мартенсит (около 30%) и неперекристаллизовавшийся перлит (около 30%). Более длительная выдержка приводит к полной перекристаллизации перлита в аустенит, а затем (после охлаждения) в мартенсит (рис. 83.2). Нагрев до температуры несколько ниже  $A_{c3}$  приводит к почти полному  $\alpha + \text{P} \rightarrow \gamma \rightarrow \text{M}$  превращению с некоторым количеством неперекристаллизовавшегося феррита (светлые области на рисунке 83.3). На изображениях тонких фольг видно, что после такой обработки феррит с

плотностью дислокаций  $10^8$  см<sup>-2</sup> соседствует с мартенситом, в котором плотность дислокаций достигает  $10^{12}$  см<sup>-2</sup> (рис. 83.4).

### ДЕФЕКТЫ СТРУКТУРЫ ТЕРМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННОЙ СТАЛИ

Во время термической обработки сталей по традиционным схемам из-за отклонений температурно-временных параметров в готовых изделиях могут возникнуть структурные отклонения. Недогрев приводит к неполной аустенитизации и неполной закалке (рис. 84.1...84.3), увеличение продолжительности выдержки – к образованию обезуглероженного ферритного слоя (рис. 84.4). Перегрев ведет к аномальному росту зерна аустенита и, как следствие – к появлению видманштеттовых структур или к образованию крупноигльчатого мартенсита, который создает в материале значительные внутренние напряжения и даже микротрещины (рис. 84.5, 84.6).

Очевидно, что подобные отклонения в структуре, являющиеся нежелательными для одного вида изделий, могут быть желательными и полезными для других, если этого требуют практические интересы.

### ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЧУГУНА

В чугунах, как и в сталях, происходят фазовые превращения в твердом состоянии, поэтому они могут подвергаться тем же видам термической обработки, что и стали. Наиболее распространены низкотемпературный ( $500 \dots 600$  °C) и высокотемпературный ( $800 \dots 900$  °C) отжиги для уменьшения трещинообразования и стабилизации размеров или улучшения обрабатываемости.

Нормализацию и закалку чугунов проводят от температур  $800 \dots 950$  °C, скорость охлаждения или изотермическая выдержка определяет тип получаемой структуры: перлит, бейнит или мартенсит (рис. 85.1...85.4). Закаленные чугунные детали обязательно отпускают при умеренных температурах для получения требуемой твердости.

На рис. 86.1...86.6 приведены структуры легированных хромом и вольфрамом чугунов, применяемых для изготовления прокатных валков и других тяжело нагруженных деталей.

## ФРАКТОГРАФИЯ

Внешний вид поверхности разрушения разрывных и ударных образцов может дать интересные сведения о характере распространения пластического течения металла или хрупкой трещины. Фрактографические исследования ведут визуально, под световым и электронным микроскопами [34].

Тонкую структуру изломов изучают под сканирующим (растровым) микроскопом или в просвечивающем электронном микроскопе методом реплик. Типичные изображения реплик, оттененных платиной, приведены на странице 87. Для вязкого разрушения характерно чашечное строение поверхности, причем в центральной части отдельной чашки могут находиться мелкие частицы карбидов, от которых началось образование поры (рис. 87.1). Излом может быть также хрупко-вязким (рис. 87.2) или чисто хрупким, (рис. 87.3), когда трещина проходит по телу зерна (транскристаллитное разрушение) или по границе между зёрнами (интеркристаллитное разрушение): при этом видны частицы цементита, например, по границам кристаллов в верхнем бейните (интеркристаллитное разрушение) (рис. 87.4). В некоторых случаях излом при низких температурах выявляет реечное строение мартенсита (рис. 87.5) или пластинчатое строение перлита (рис. 87.6).

На рис. 88 приведены снимки изломов, полученные с помощью растрового электронного микроскопа, показывающие, как влияют различные виды термической и термомеханической обработки на характер разрушения образцов стали 14Х2ГМР после ударных испытаний [28].

В частности, на рисунке 88.5 отчетливо видно, что в центральных частях чашеобразных углублений располагаются округлые частицы карбидов (цементита), являющиеся центрами зарождения пор при вязком разрушении. Химический состав таких дисперсных частиц можно выяснить с высокой достоверностью также с помощью растровой электронной микроскопии.

## ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННЫЙ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ

Чаще всего в фрактографии для исследования поверхностей разрушения (и других объектов) применяют сканирующие электронные микроскопы, их конструкционная схема приведена на рис. 4.1.

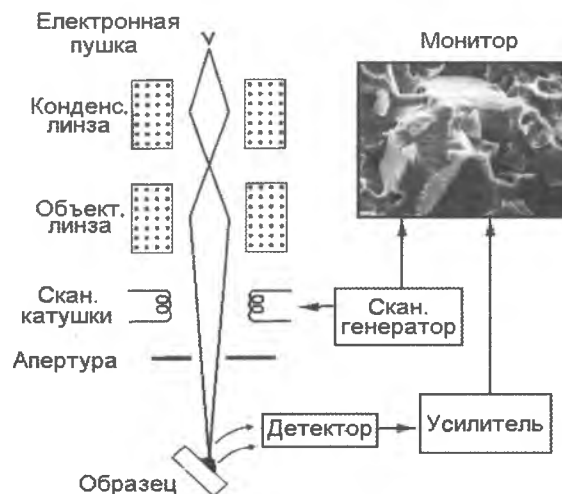


Рис. 4.1. Принцип действия растрового электронного микроскопа.

К настоящему времени широкое распространение получили сканирующие микроскопы, снабжённые различными приставками для локального анализа. Это стало возможным, поскольку падающий на поверхность образца (шлифа, излома) пучок электронов взаимодействует с атомами мишени, что приводит к распространению разных видов излучений, имеющих различные длины волн (рис. 4.2).

В частности, рентгеновское излучение обладает спектральными характеристиками – волновыми (частотными) и энергетическими, что позволяет анализировать химический состав микрообъемов. Для успешной работы приставки для энергодисперсионного анализа необходимо разделение интенсивности (потерь) излучения с

различными энергиями.

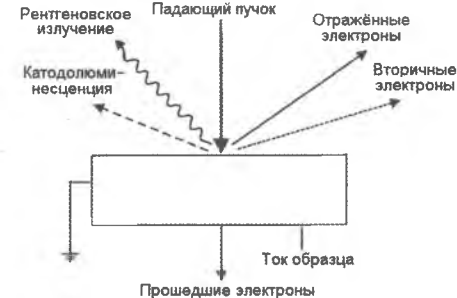


Рис. 4.2. Некоторые виды сигналов, которые могут быть использованы в сканирующем электронном микроскопе.

Для этого используется многоканальный анализатор энергии импульсов. На рисунке 4.3 показан принцип действия анализатора с 23 каналами, но в реальном приборе таких каналов насчитывается свыше тысячи, что позволяет получать спектры с хорошим разрешением по элементам и таким образом получать сведения о химическом составе частиц или площадок с размерами порядка одного микрона.

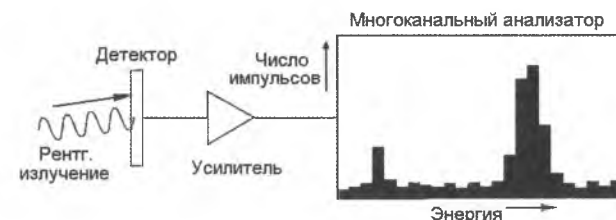
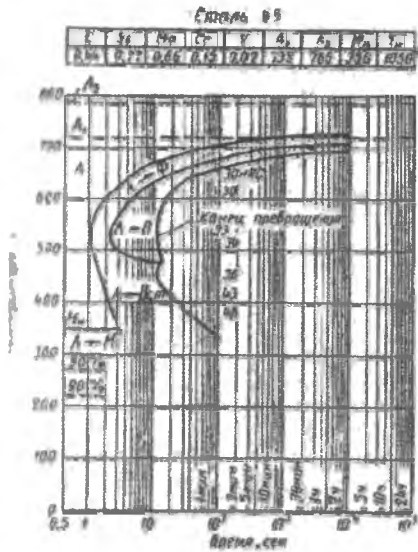


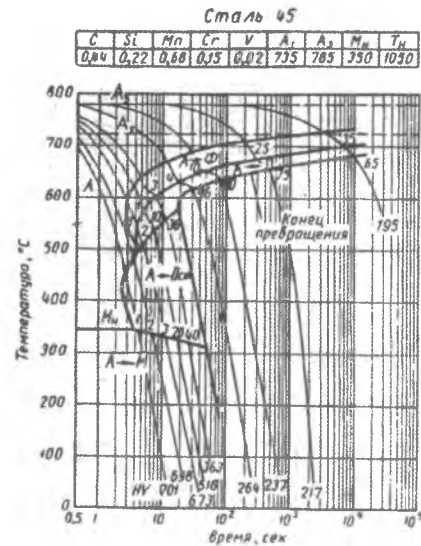
Рис. 4.3. Принцип действия устройства для рентгеновского энергодисперсионного анализа.

На рисунке 89 приведен пример использования такого анализатора для анализа частицы, расположенной в донной части поры, образовавшейся при вязком разрушении образца листовой стали 10Г2ФБ. Вывод: частица №1 – сульфид железа и марганца, а частица №2, – сульфид кальция и марганца.

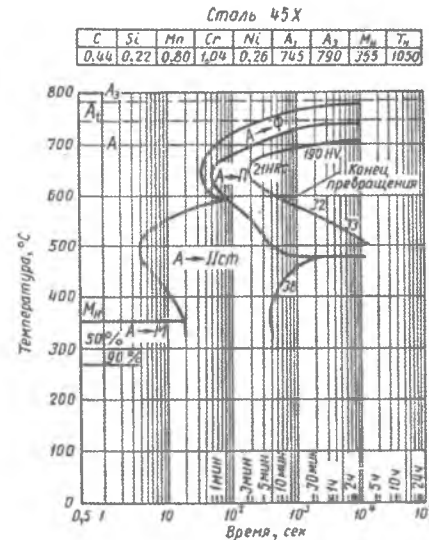
# ДИАГРАММЫ РАСПАДА АУСТЕНИТА



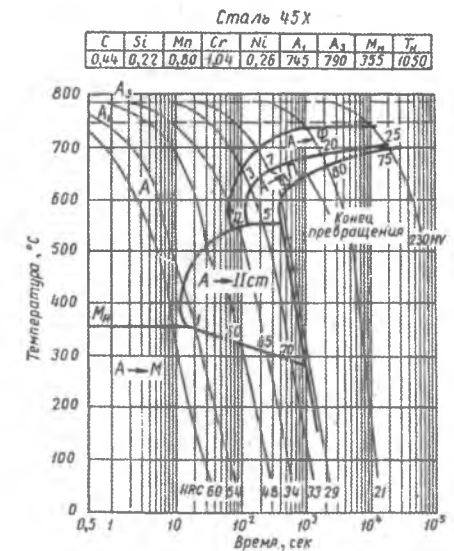
69.1. Диаграмма изотермического распада стали 45.



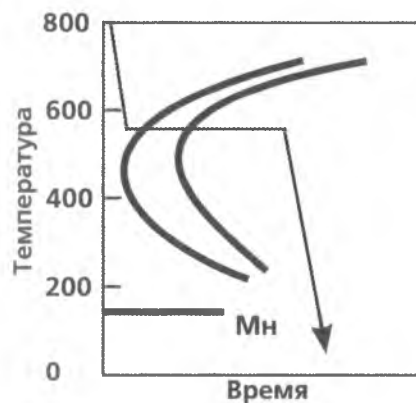
69.2. Термокинетическая диаграмма распада аустенита стали 45.



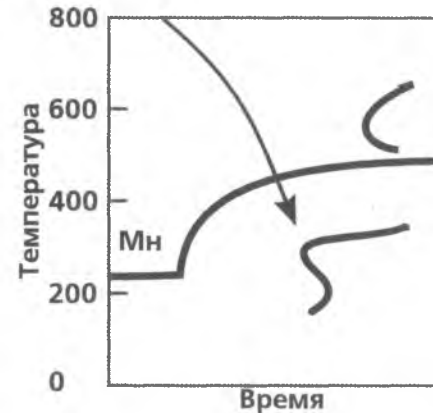
69.3. C-образная диаграмма распада аустенита перлитной стали (схема).



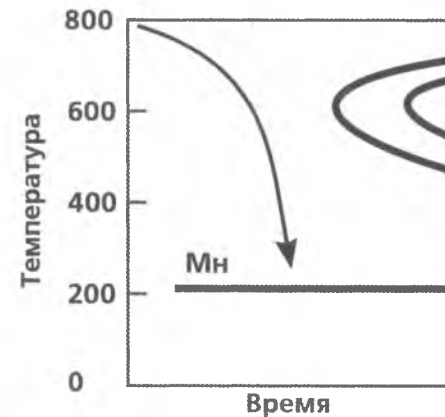
69.4. C-образная диаграмма распада аустенита бейнитной стали (схема).



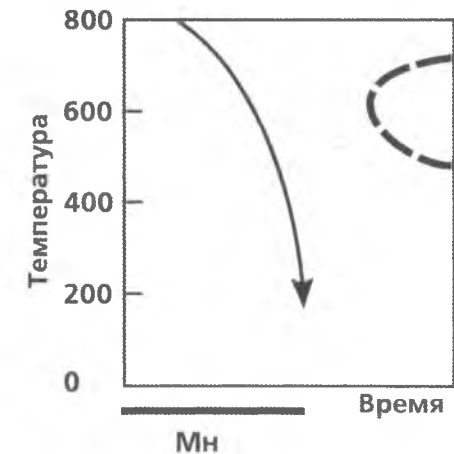
69.5. Диаграмма изотермического распада стали 45X.



69.6. Термокинетическая диаграмма распада аустенита стали 45.



69.7. C-образная диаграмма распада аустенита мартенситной стали (схема).

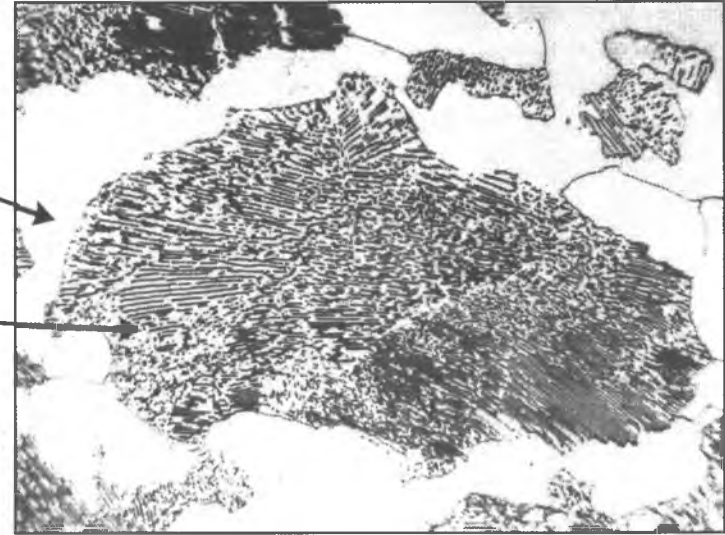


69.8. C-образная диаграмма распада аустенита аустенитной стали (схема).

# ПЕРЛИТ (СВЕТОВАЯ МИКРОСКОПИЯ)



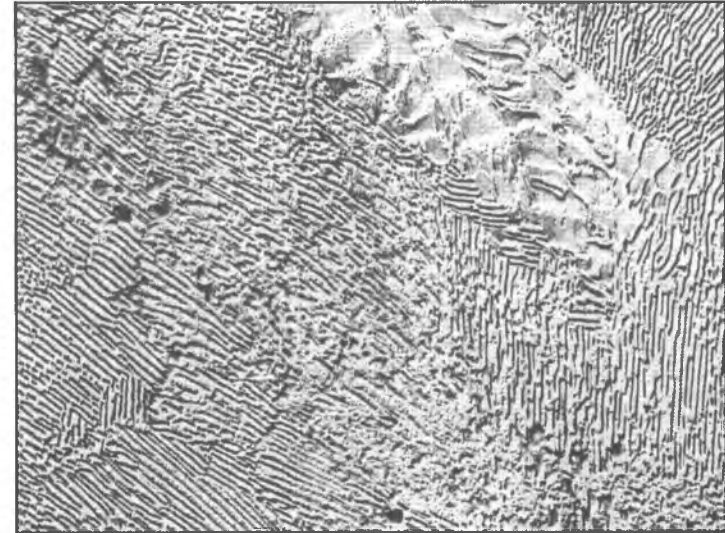
70.1. Сталь 45. ×1 000



70.2. Сталь 45. ×1 000



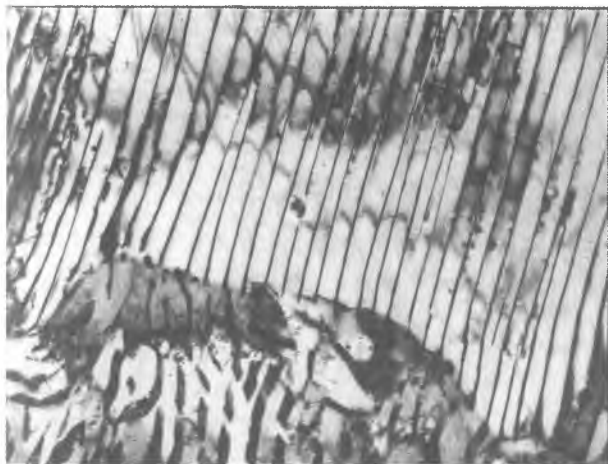
70.3. Сталь 45. ×1 000



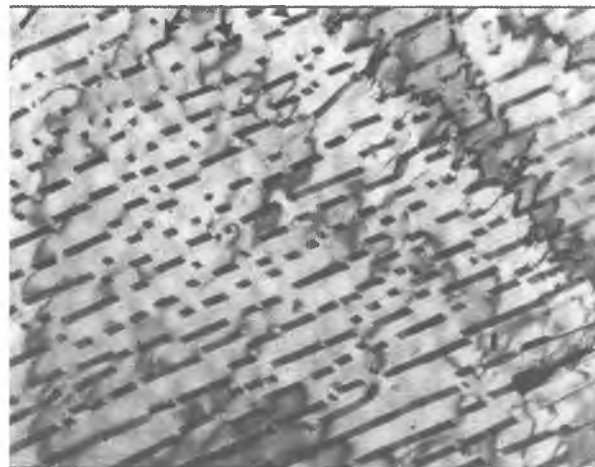
70.4. Сталь У8.  
Углеродная реплика, оттененная платиной. ×3 500



# ПЕРЛИТ (ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ НА ПРОСВЕТ)



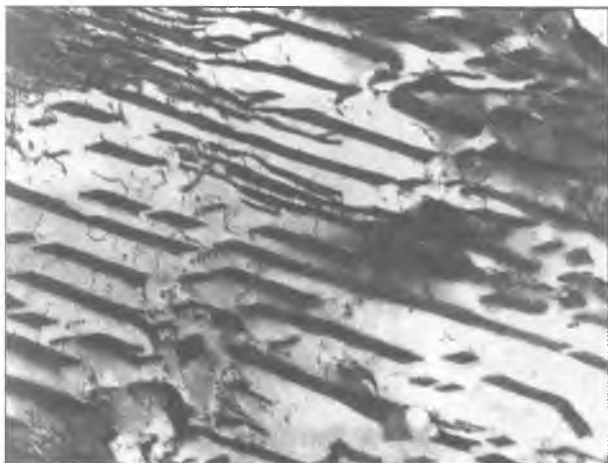
71.1. Пластинчатый цементит. ×45 000



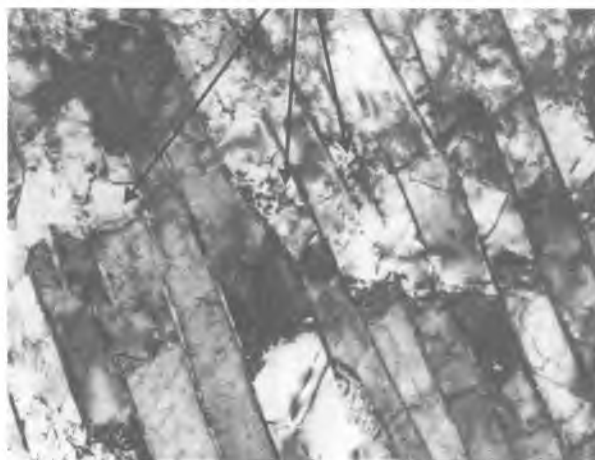
71.2. Ленточный цементит. ×45 000



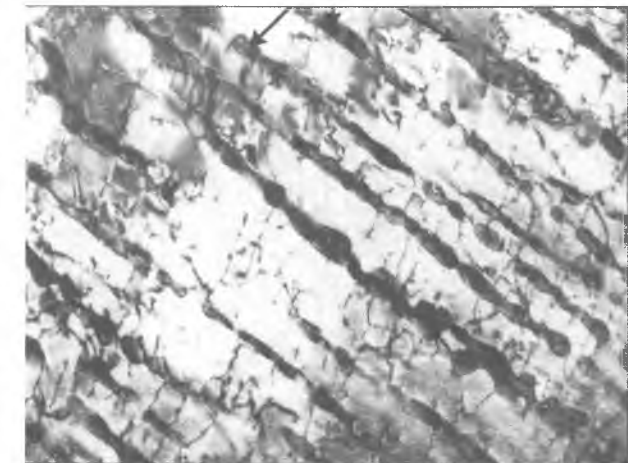
71.3. Стержневидный цементит. ×45 000



71.4. Исходное состояние. ×45 000



71.5. Субграницы (С) в перлитном феррите после горячей деформации. ×70 000



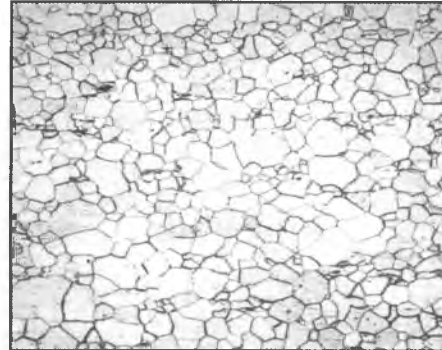
71.6. Цементитные пластины (Ц) в процессе сфероидизирующего отжига. ×45 000

# СТРУКТУРА СТАЛЕЙ

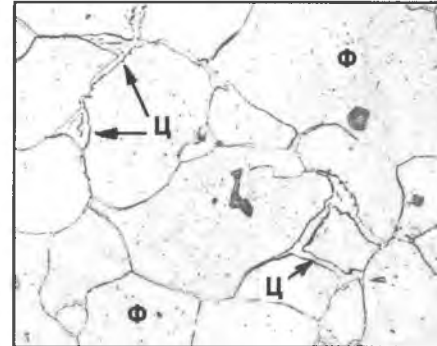
## СТРУКТУРА ДОЭВТЕКТОИДНЫХ СТАЛЕЙ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ УГЛЕРОДА



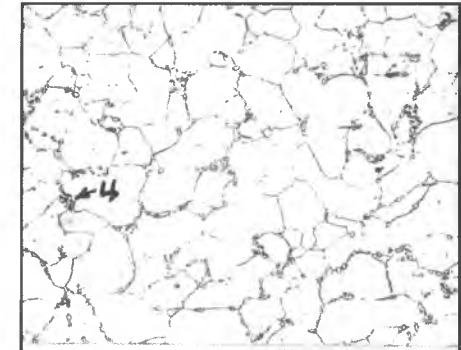
72.1. Техническое железо  
0,01%С. ×100



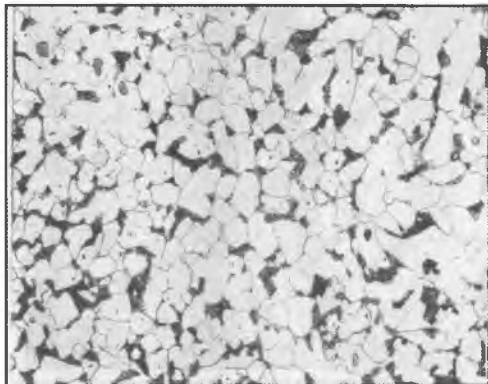
72.2. Феррит  
0,03%С. ×100



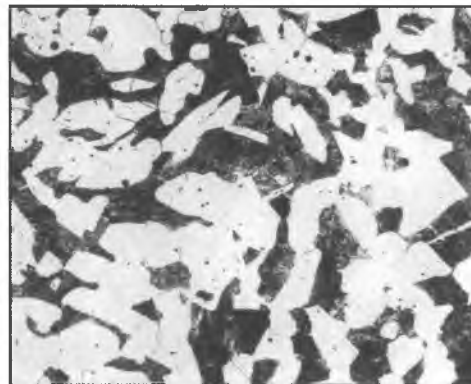
72.3. Феррит и цементит свободный  
0,05%С. ×100



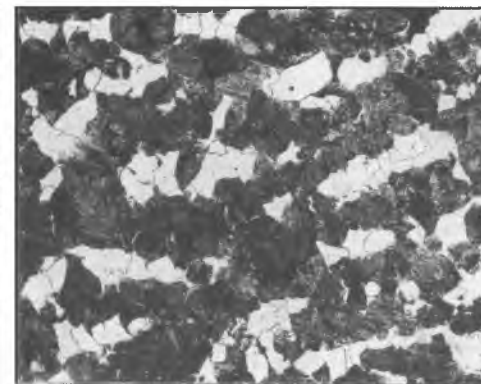
72.4. Феррит и цементит третичный  
0,07%С. ×100



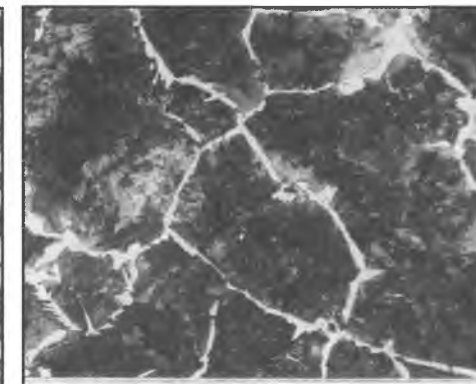
72.5. 0,12%С  
16% перлита. ×100



72.6. 0,35%С  
45% перлита. ×100



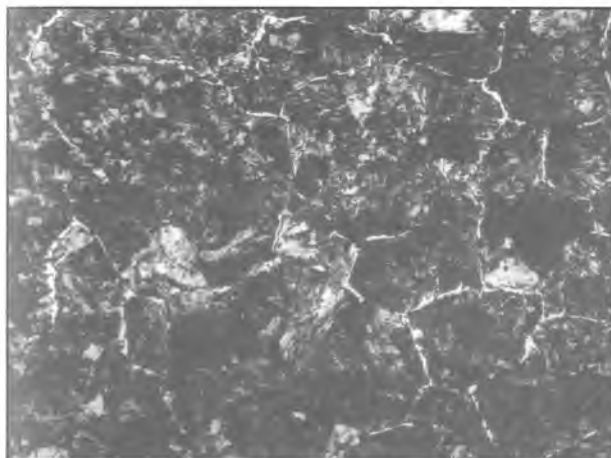
72.7. 0,5%С  
65% перлита. ×100



72.8. 0,7%С  
95% перлита. ×100

# СТРУКТУРА СТАЛЕЙ

## ЭВТЕКТОИДНЫЕ СТАЛИ



73.1. 0,75% С. ×100



73.2. 0,81% С. ×500



73.3. 0,86% С. ×2 000

## ЗАЭВТЕКТОИДНЫЕ СТАЛИ



73.4. Перлит и прерывистая сетка цементита, 1,2 %С. ×1 000



73.5. Перлит и сплошная сетка цементита, 1,8 %С. ×1 000



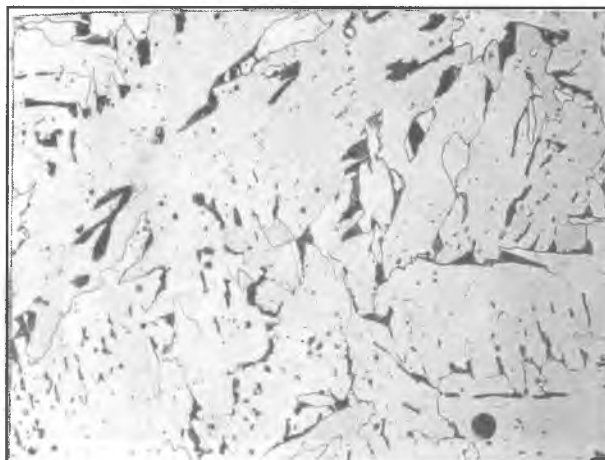
73.6. Зернистый перлит (феррит и глобулярный цементит), 1,5 %С. ×100

# СТРУКТУРА СТАЛЕЙ

## СТРУКТУРА ЛИТЫХ СТАЛЕЙ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ УГЛЕРОДА



74.1. 0,02% C. ×100

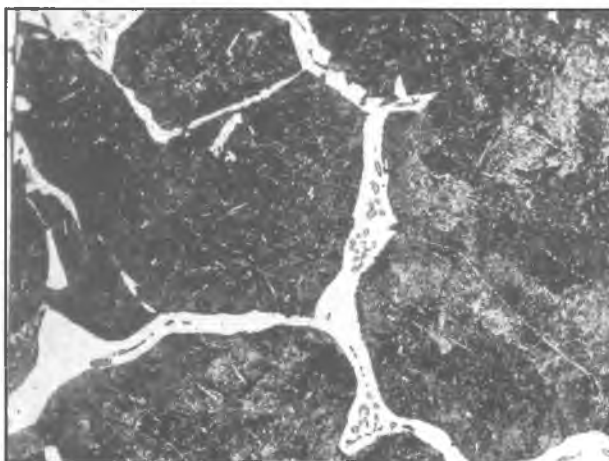


74.2. 0,15% C. ×100

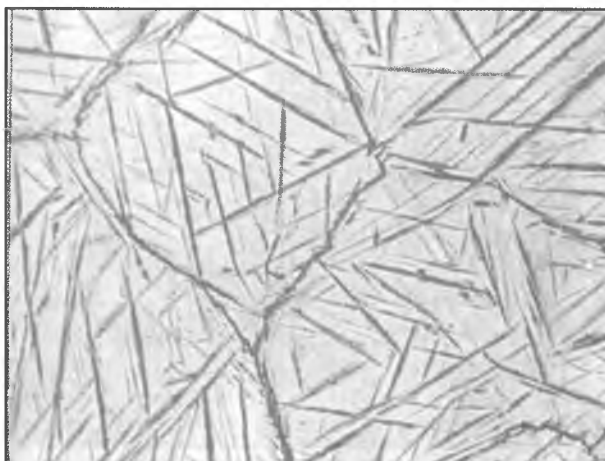


74.3. 0,50% C. ×100

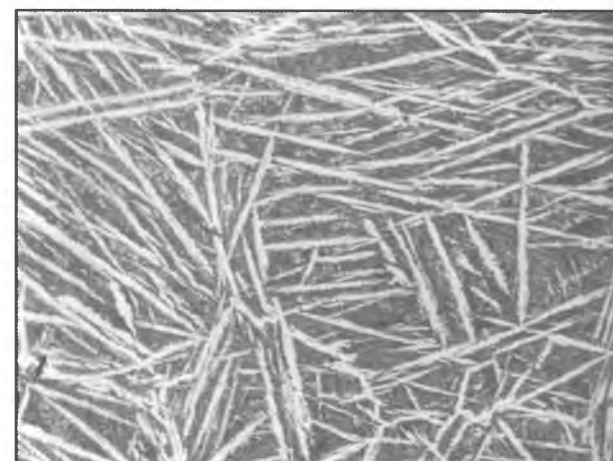
### ЗАЭВТЕКТОИДНЫЕ СТАЛИ



74.4. 0,60% C. ×100



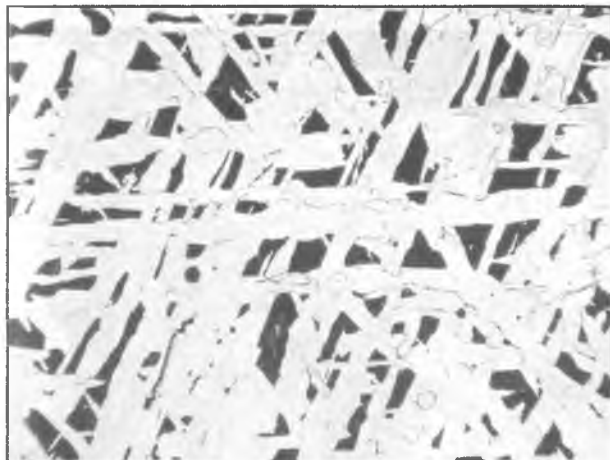
74.5. 1,30% C  
травление пикратом натрия. ×100



74.6. 1,80% C. ×100

# ВИДМАНШТЕТТОВЫ СТРУКТУРЫ В СТАЛЯХ

## ДОЭВТЕКТОИДНЫЕ СТАЛИ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ УГЛЕРОДА



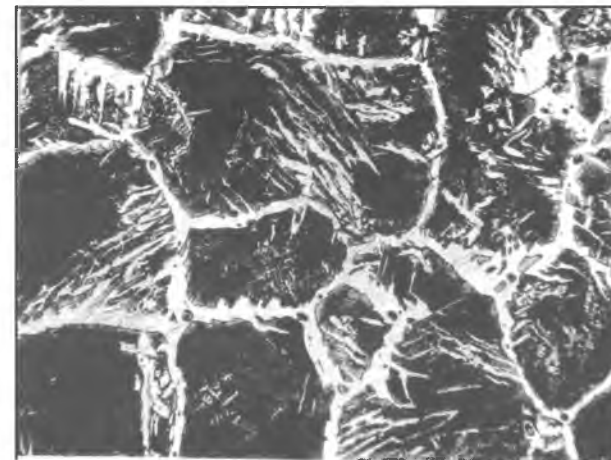
75.1. ×100

0,16% C



75.2. ×100

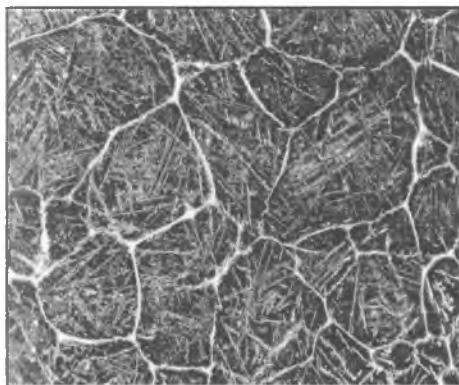
0,45% C



75.3. ×100

0,61% C  
Феррит и цементит свободный.

## ЗАЭВТЕКТОИДНЫЕ СТАЛИ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ УГЛЕРОДА



75.4. ×100

1,2% C  
травление 4% HNO<sub>3</sub> в спирте.



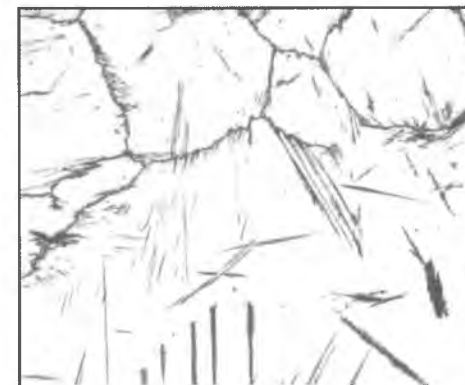
75.5. ×100

1,2% C  
травление пикратом натрия.



75.6. ×100

1,6% C  
травление 4% HNO<sub>3</sub> в спирте.



75.7. ×100

1,6% C  
травление пикратом натрия.

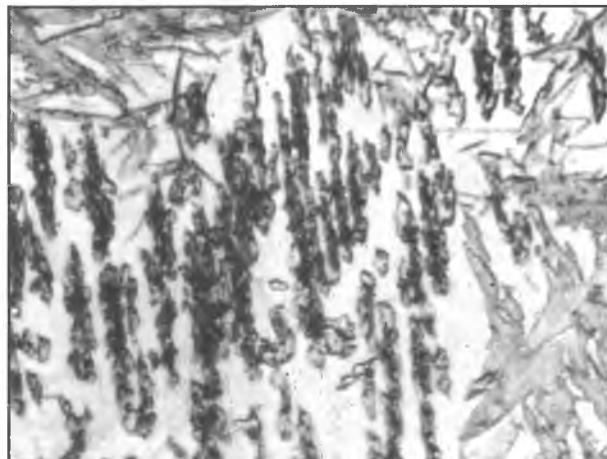
# ПРОМЕЖУТОЧНОЕ (БЕЙНИТНОЕ) ПРЕВРАЩЕНИЕ

СТРУКТУРА ВЕРХНЕГО БЕЙНИТА, ФОРМИРУЮЩЕГОСЯ ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ  
РАСПАДЕ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО АУСТЕНИТА;  $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$



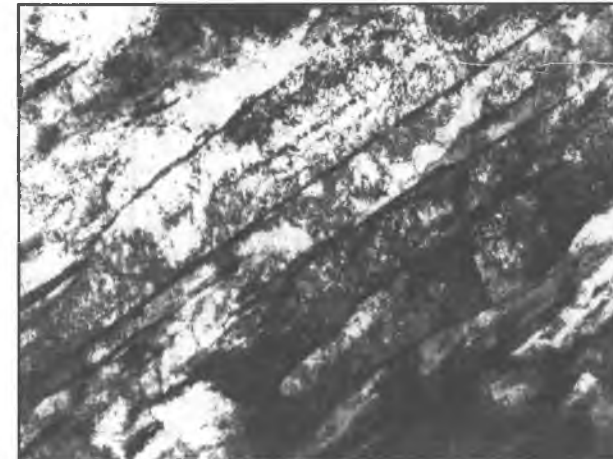
76.1.

×1 000



76.2.

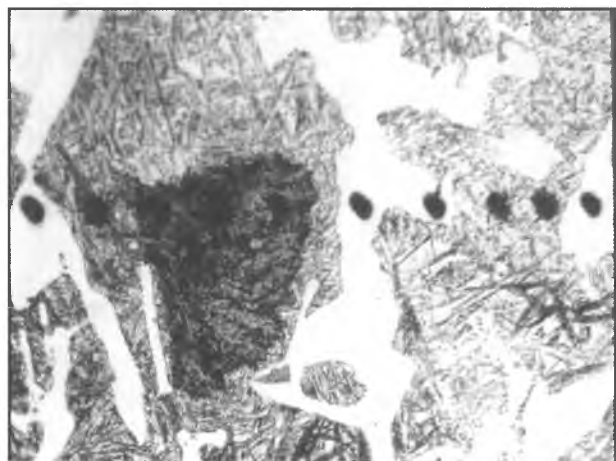
×1 000



76.3.

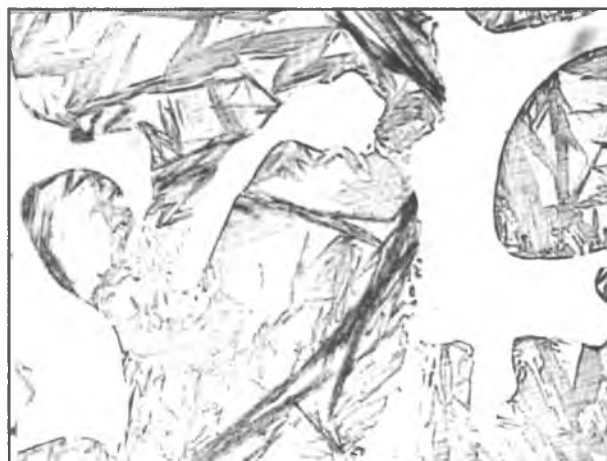
×20 000

СТРУКТУРА ВЕРХНЕГО БЕЙНИТА, ФОРМИРУЮЩЕГОСЯ ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ  
РАСПАДЕ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО АУСТЕНИТА;  $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$



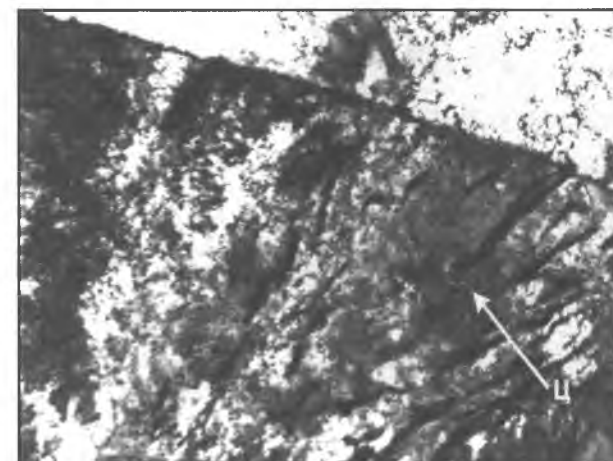
76.4.

×1 000



76.5.

×1 000

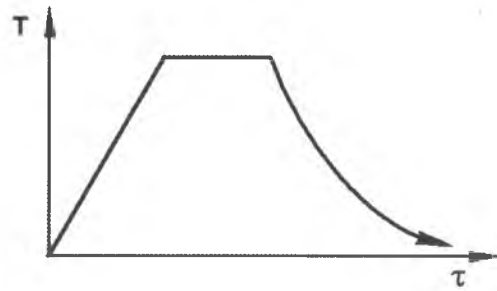


76.6.

×18 000

# ВИДЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛИ

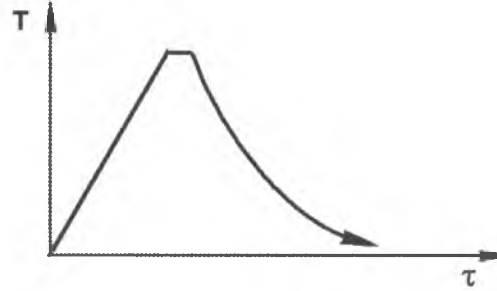
## ГРАФИКИ РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ



ОТЖИГ

77.1.

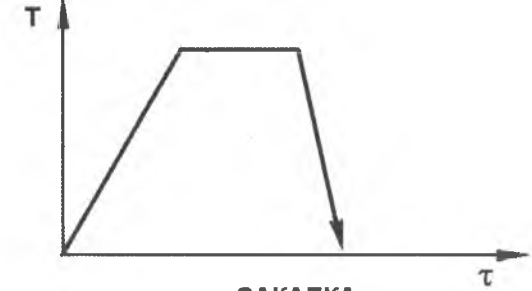
Отжиг.



НОРМАЛИЗАЦИЯ

77.2.

Нормализация.



ЗАКАЛКА

77.3.

Закалка.

## СТРУКТУРА ТЕРМООБРАБОТАННОЙ СТАЛИ



77.4.  $\times 100$

Литая сталь 20  
до отжига.



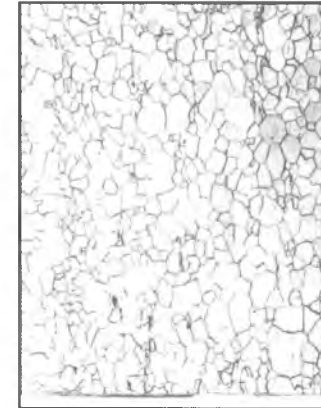
77.5.  $\times 100$

Сталь 20  
после отжига.



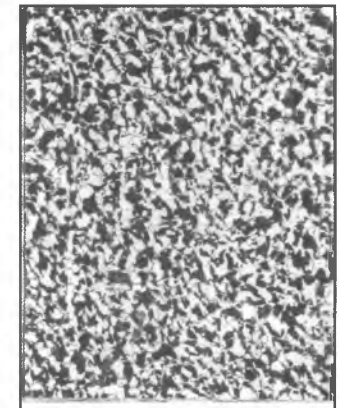
77.6.  $\times 100$

Сталь У8  
после сфероидизирующего  
отжига.



77.7.  $\times 100$

Техническое железо  
после холодной  
деформации и  
рекристаллизационного  
отжига.

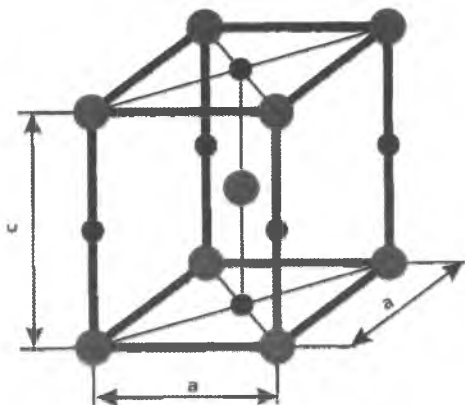


77.8.  $\times 100$

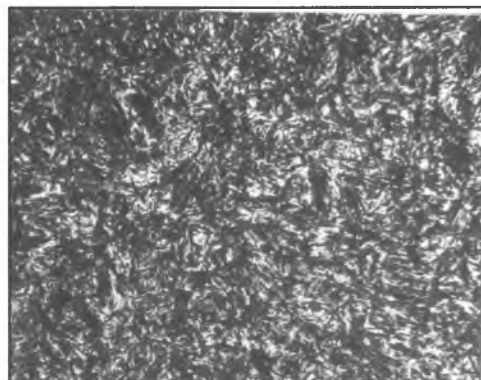
Сталь 45  
после нормализации.

# СТРУКТУРА ТЕРМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННОЙ СТАЛИ

## СТРУКТУРА СТАЛИ, ЗАКАЛЕННОЙ НА МАРТЕНСИТ



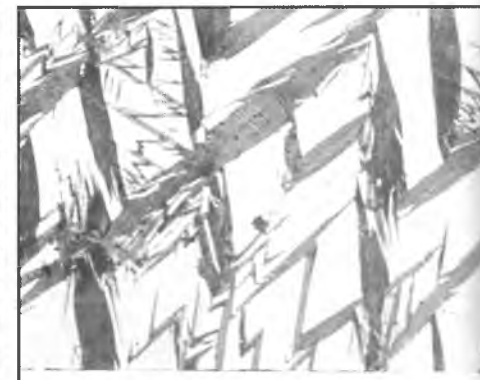
78.1. Упаковка атомов в мартенсите.



78.2. Мелкоигольчатый мартенсит.  $\times 100$



78.3. Среднеигольчатый мартенсит.  $\times 100$



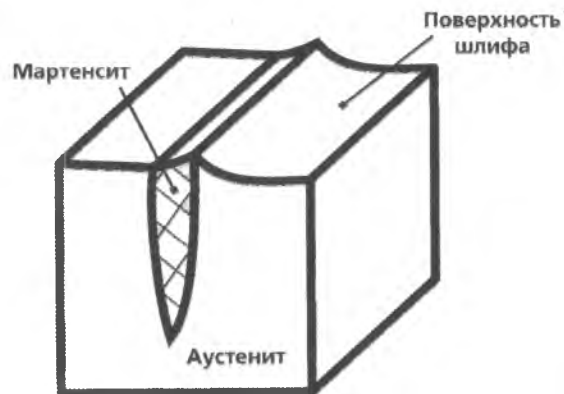
78.4. Крупноигольчатый мартенсит.  $\times 100$

Мелкоигольчатый мартенсит.

Среднеигольчатый мартенсит.

Крупноигольчатый мартенсит.

## ТОНКАЯ СТРУКТУРА МАРТЕНСИТА

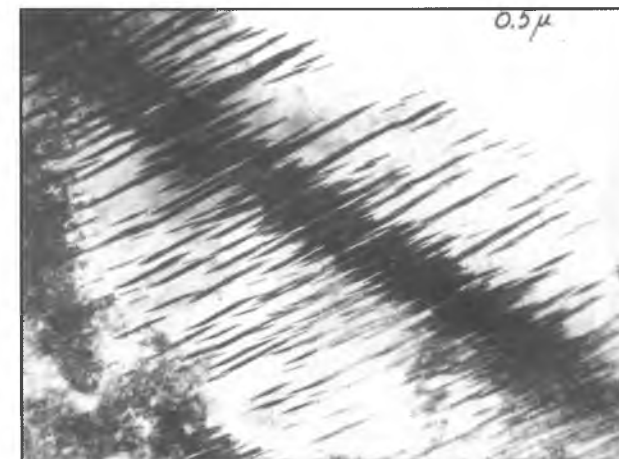


78.5. Изменение поверхностного рельефа в результате мартенситного превращения.



78.6. Следы деформации в аустените.  $\times 500$

Следы деформации в аустените.



78.7. Основная линия (мидриб) и двойники превращения.  $\times 16\ 000$

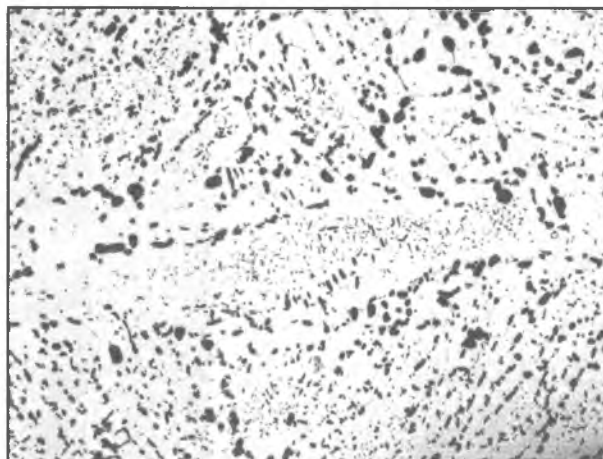
Основная линия (мидриб) и двойники превращения.



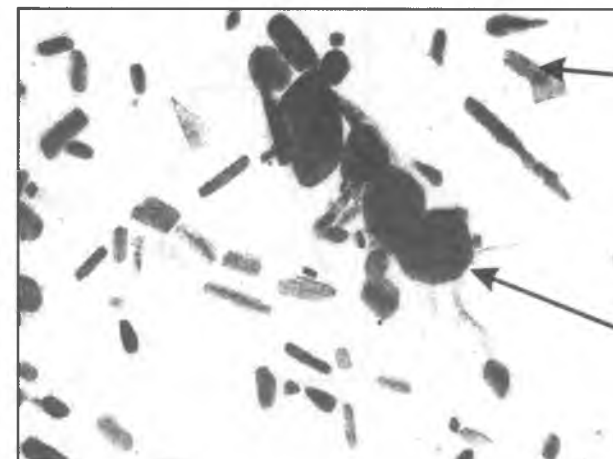
## ОТПУСК МАРТЕНСИТА



79.1. Сталь 45, тонкая фольга.  $\times 8\ 000$

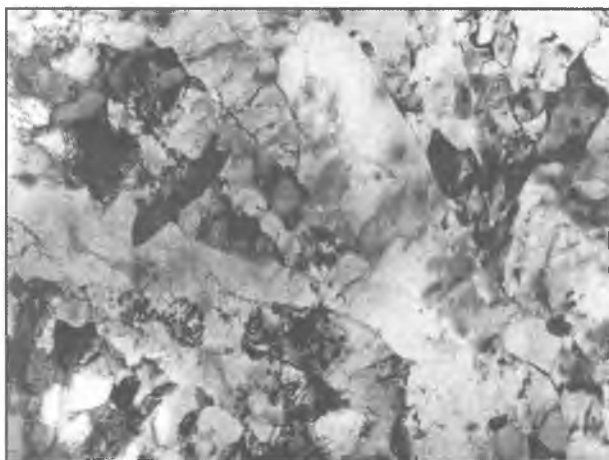


79.2. Выделения дисперсных карбидов в стали 30ХМФА, реплики с извлечением.  $\times 8\ 000$



79.3. Выделения дисперсных карбидов в стали 30ХМФА, реплики с извлечением.  $\times 120\ 000$

### ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ОТПУСК (ТОНКИЕ ФОЛЬГИ)



79.4. Субзеренные границы в структуре отпущенного мартенсита.  $\times 20\ 000$

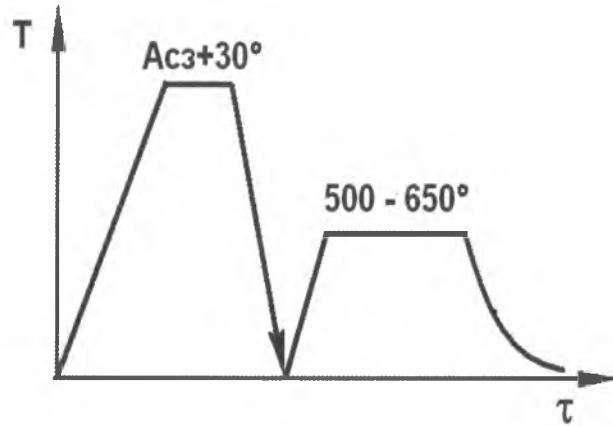


79.5. Цементитные частицы на границах пластин отпущенного мартенсита.  $\times 25\ 000$



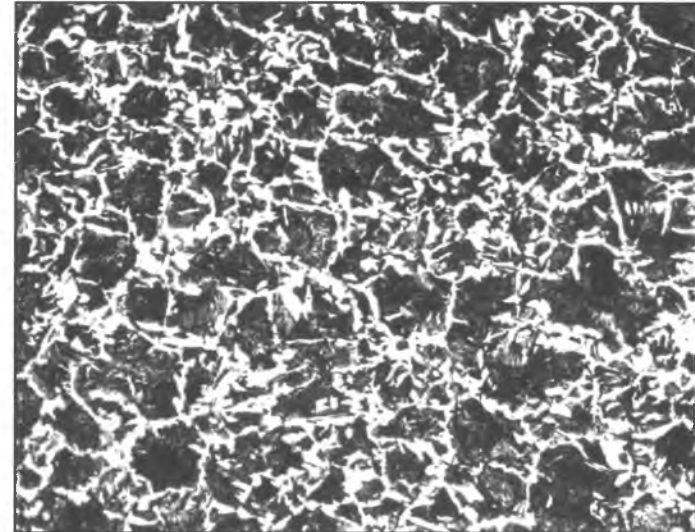
79.6. Цементитные частицы и субграницы в высокоотпущенном речном мартенсита.  $\times 20\ 000$

# ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ



## ЗАКАЛКА + ОТПУСК

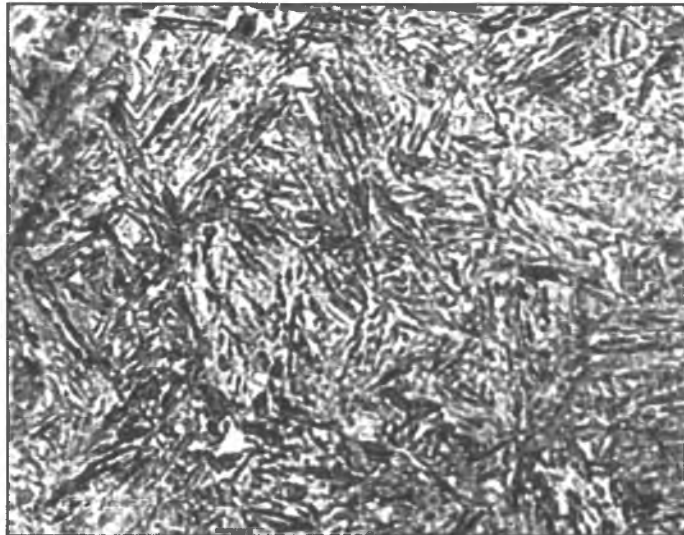
80.1. График термической обработки конструкционной стали.



80.2.

×100

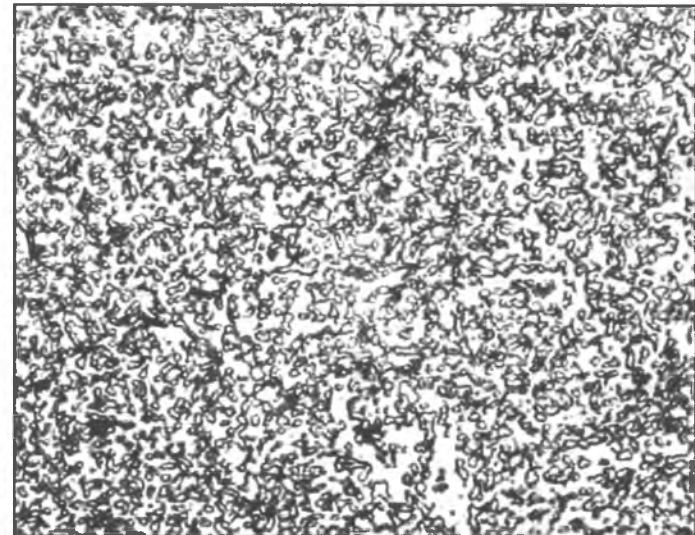
До закалки.



80.3.

×100

После закалки.

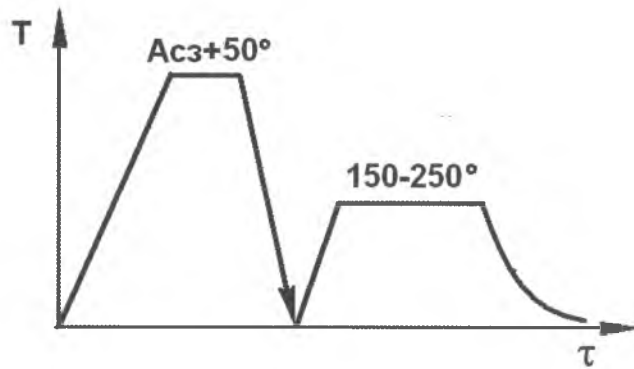


80.4.

×100

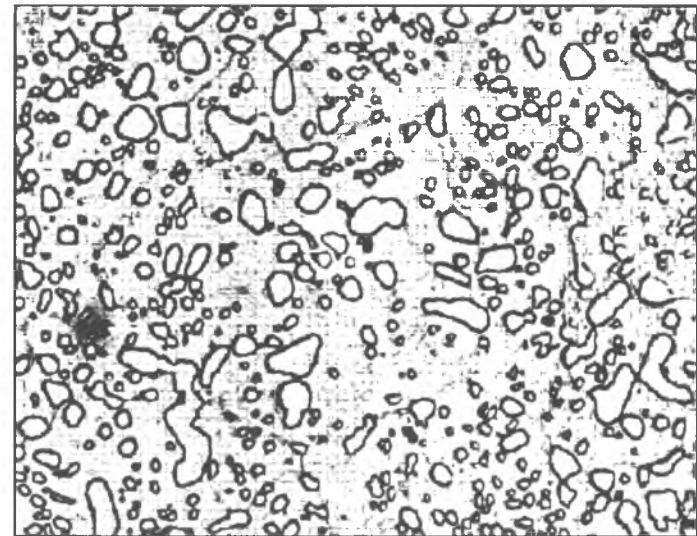
После высокотемпературного отпуска.

# ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЙ СТАЛИ



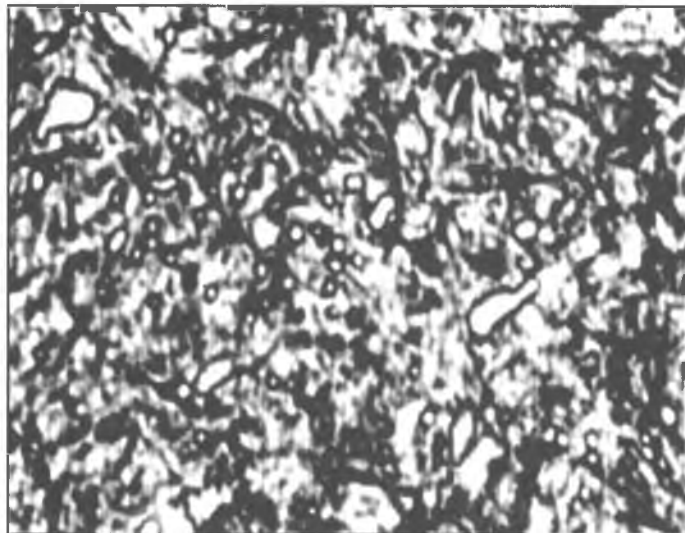
## ЗАКАЛКА + НИЗКИЙ ОТПУСК

81.1. График термической обработки инструментальной стали.



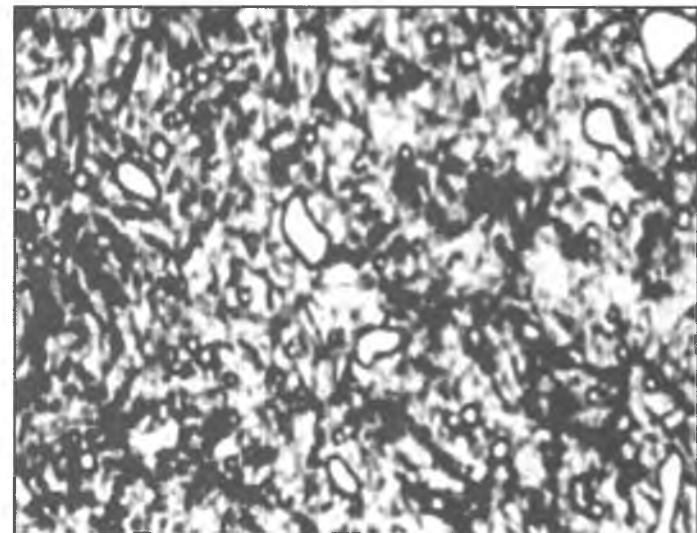
81.2. До закалки. ×500

До закалки.



81.3. После закалки. ×500

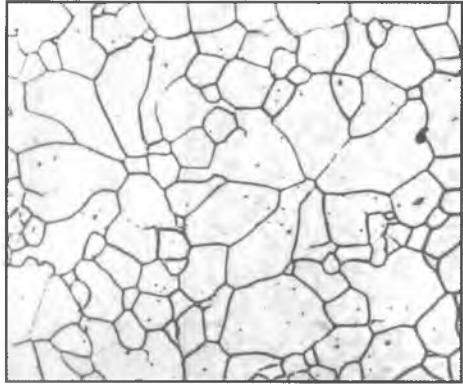
После закалки.



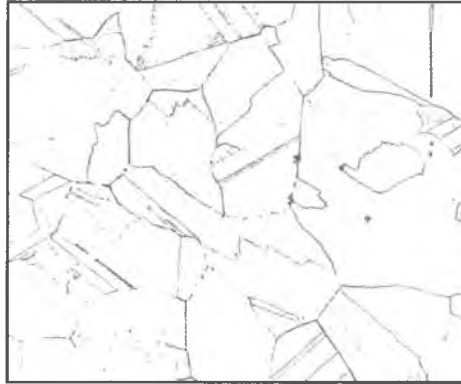
81.4. После низкого отпуска. ×500

После низкого отпуска.

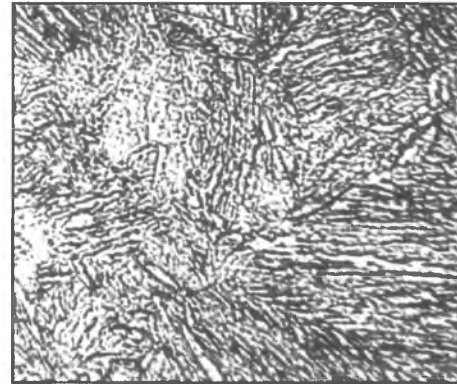
# СТРУКТУРА ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ



82.1. Ферритного класса. ×100



82.2. Аустенитного класса. ×100



82.3. Бейнитного класса. ×100



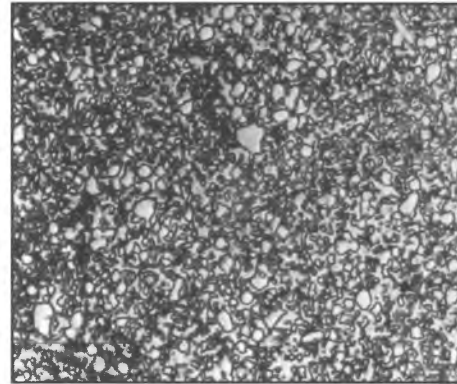
82.4. Перлитного класса. ×100



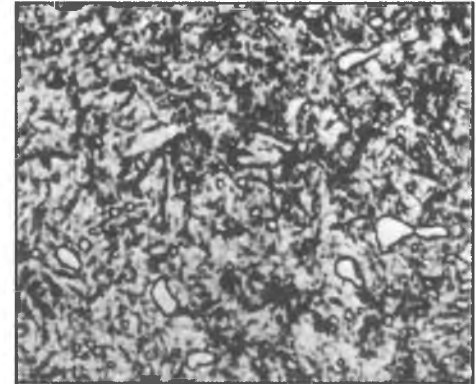
82.5. Мартенситного класса. ×100



82.6. Структура литой стали. ×100

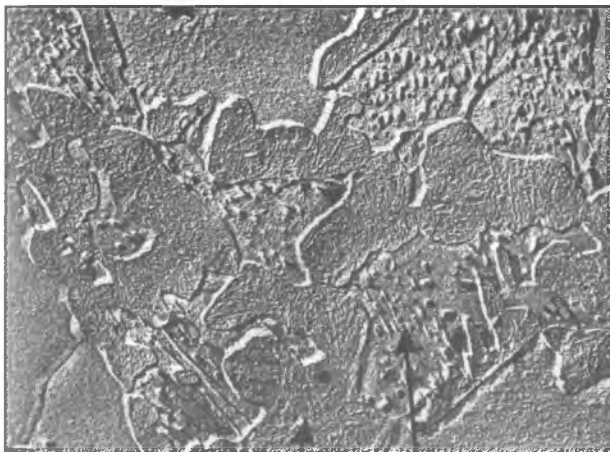


82.7. Карбидного класса. ×100



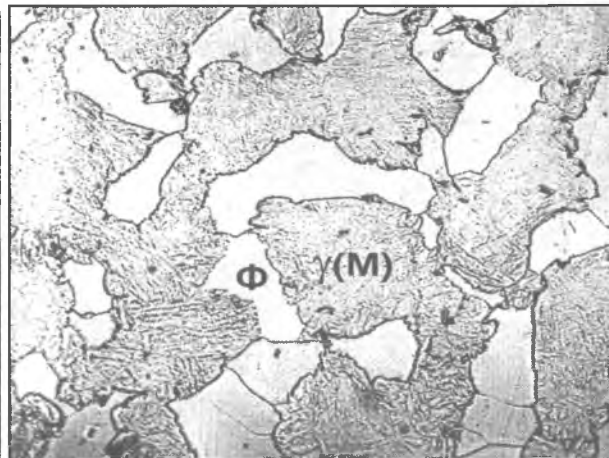
82.8. Структура ковanej быстрорежущей стали. ×100

# ЗАКАЛКА ИЗ МЕЖКРИТИЧЕСКОГО ИНТЕРВАЛА ТЕМПЕРАТУР



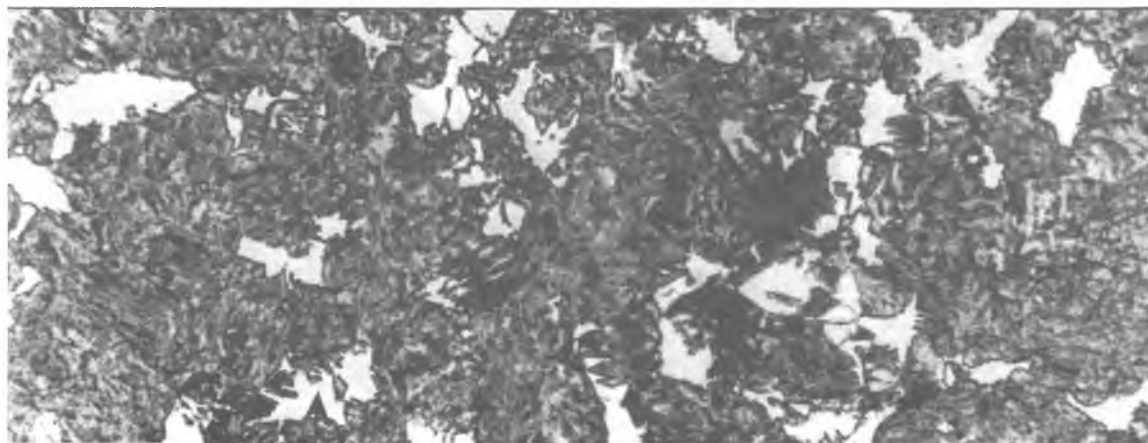
83.1.

×3 000



83.2.

×8 000



83.3.

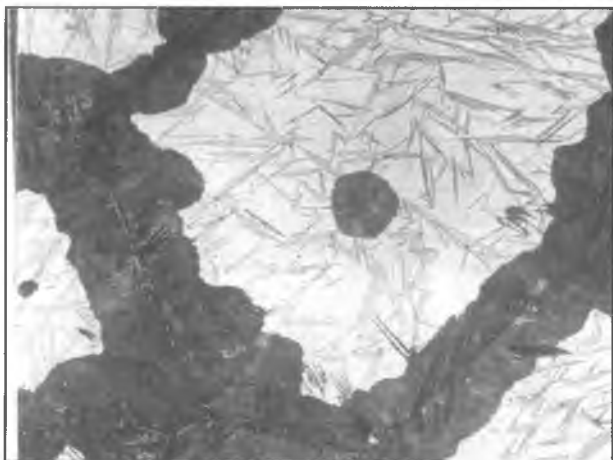
×22 000



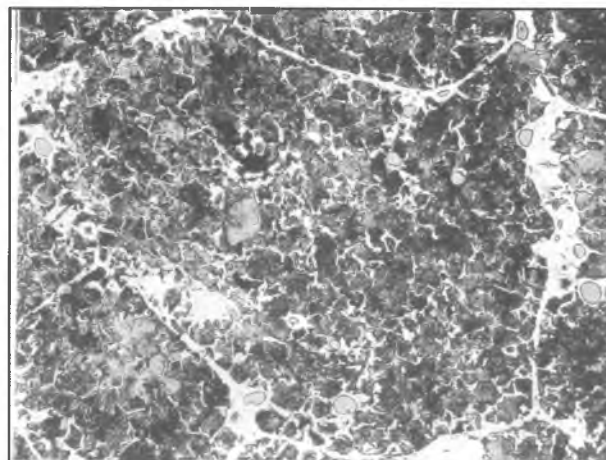
83.4.

×50 000

# ДЕФЕКТЫ СТРУКТУРЫ ТЕРМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННОЙ СТАЛИ



84.1. ×100  
Неполная закалка инструментальной стали.

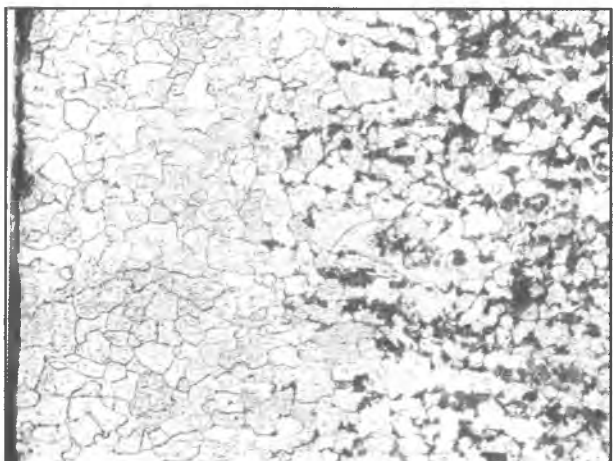


84.2. ×100

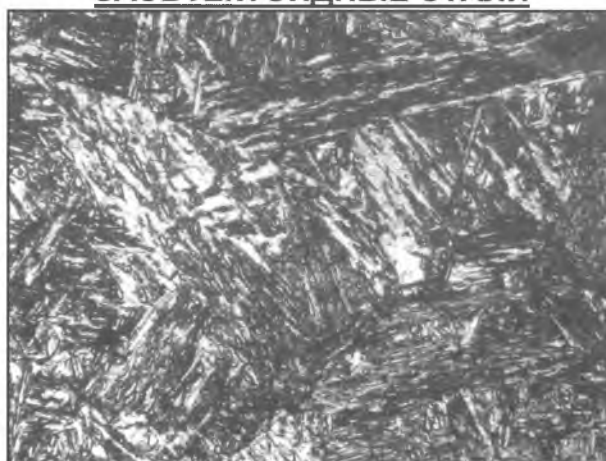
Неполная аустенитизация.  
**ЗАЭВТЕКТОИДНЫЕ СТАЛИ**



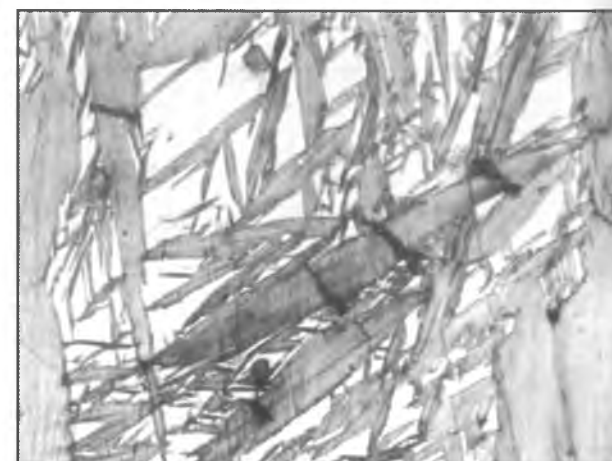
84.3. ×100  
Неполная закалка конструкционной стали.



84.4. ×100  
Обезуглероженный слой.



84.5. ×100  
Крупноигльчатый мартенсит.

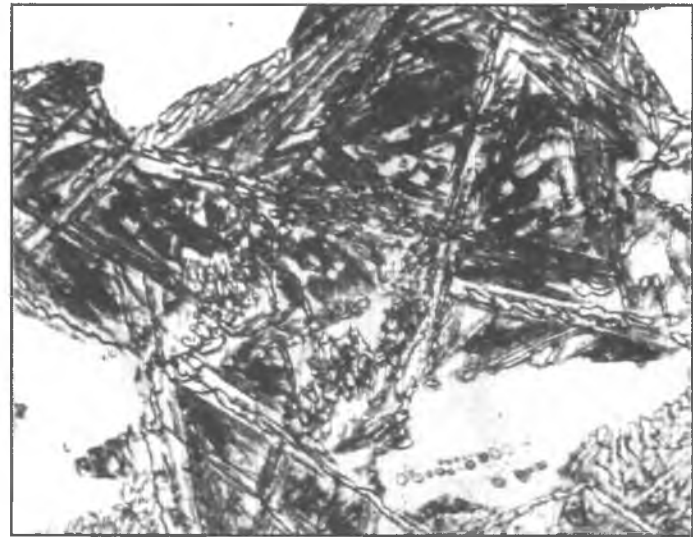


84.6. ×100  
Трещины в мартенсите.

# СТРУКТУРА ТЕРМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННОГО БЕЛОГО ЧУГУНА



85.1. ×100  
Неполная закалка.



85.2. ×100  
Закалка на бейнит.



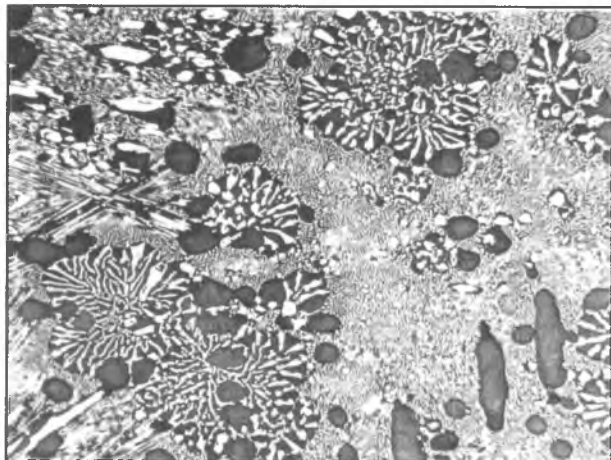
85.3. ×100  
Закалка на мартенсит.



85.4. ×100  
Закалка на мартенсит.

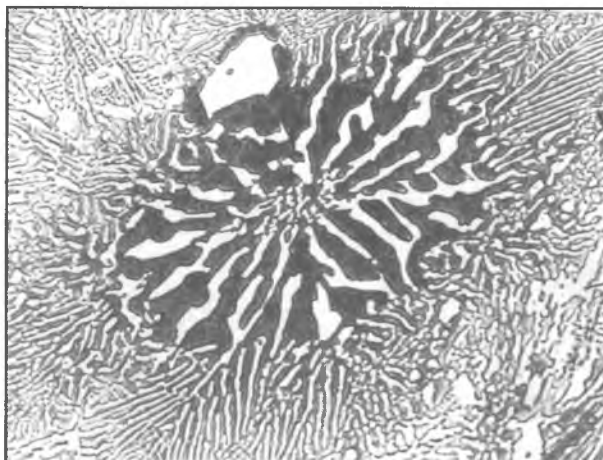
# СТРУКТУРА ЛЕГИРОВАННЫХ БЕЛЫХ ЧУГУНОВ

## СТРУКТУРА ХРОМИСТОГО БЕЛОГО ЧУГУНА



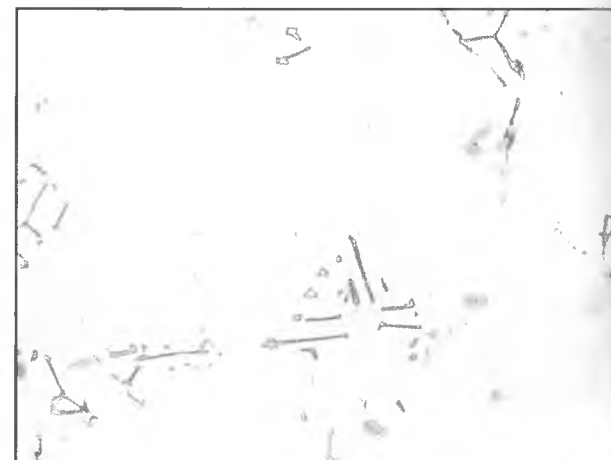
86.1.

×100



86.2.

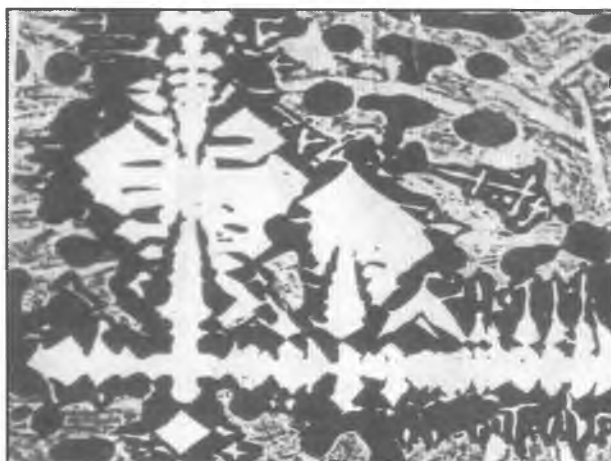
×500



86.3.

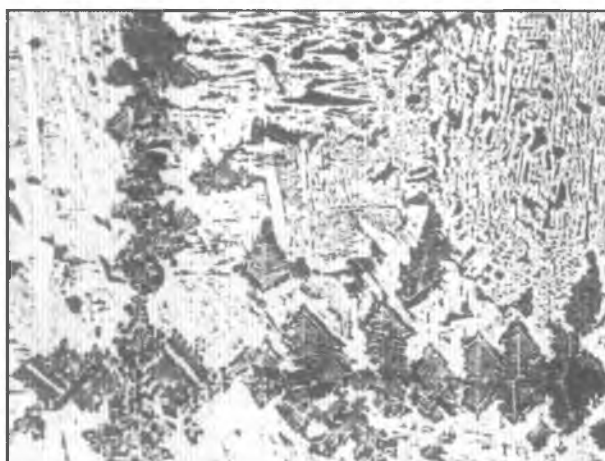
×100

## СТРУКТУРА ЧУГУНА, ЛЕГИРОВАННОГО 3,5 % ВОЛЬФРАМА



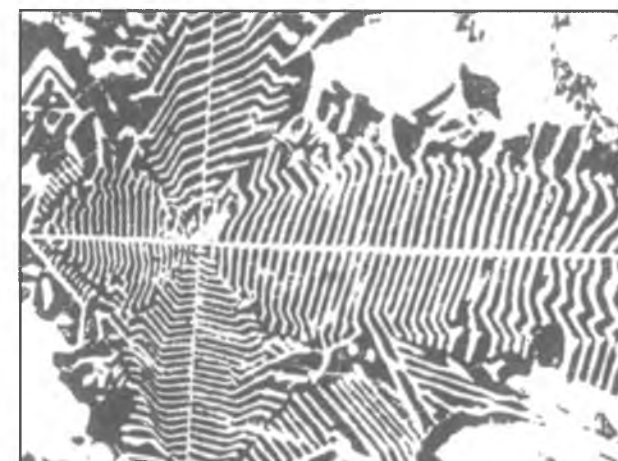
86.4.

×200



86.5.

×200



86.6.

×200

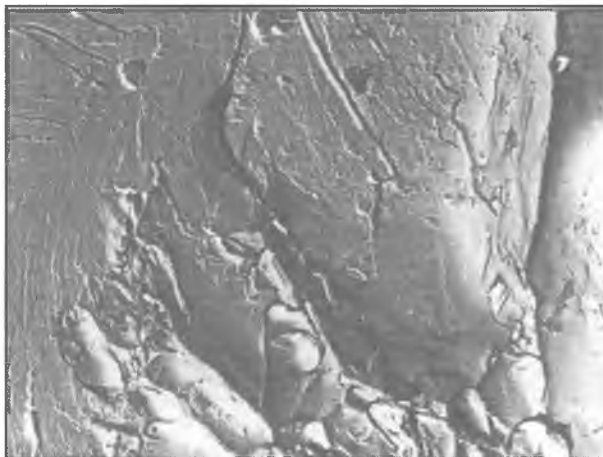


# ФРАКТОГРАФИЯ

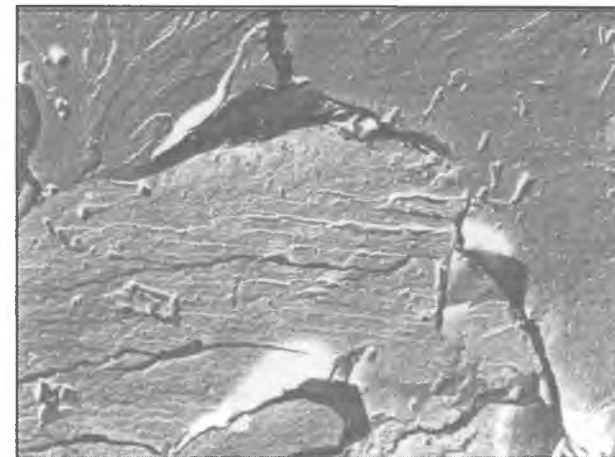
## ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКИЕ СНИМКИ РЕПЛИК С ИЗЛОМОВ



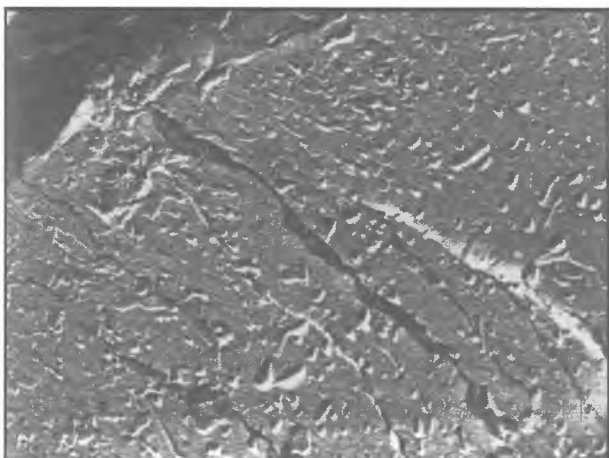
87.1. Вязкий. ×8 000



87.2. Хрупковязкий. ×8 000



87.3. Хрупкий транскристаллитный. ×8 000



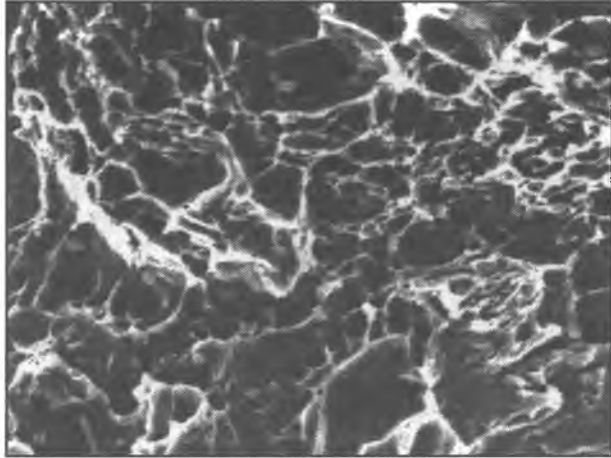
87.4. Хрупкий межкристаллитный. ×8 000



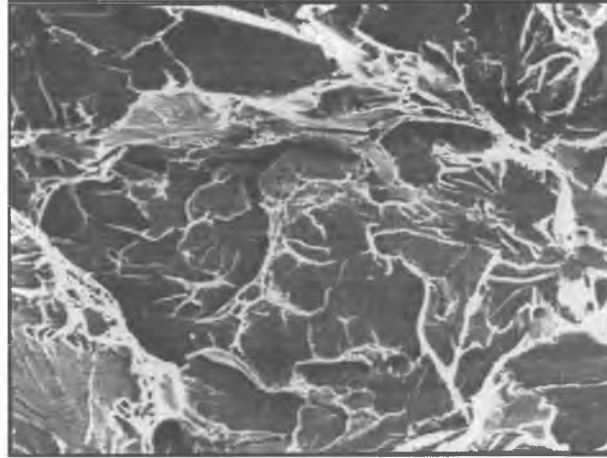
87.5. Хрупкий (реечный мартенсит). ×8 000



87.6. Хрупко - вязкий (перлит). ×8 000



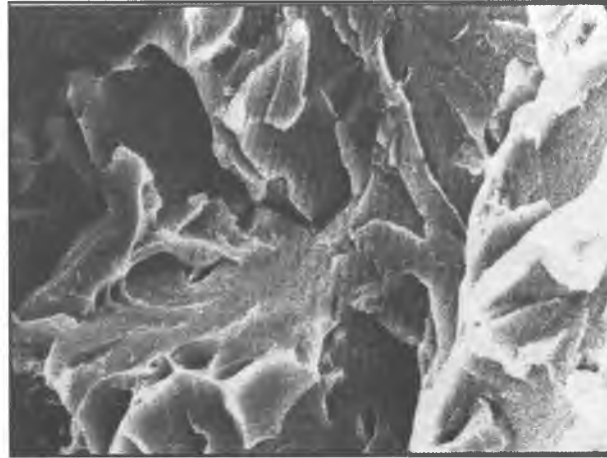
88.1. Вязкий излом после ВТМО и отпуска, Тисп = + 20 °С. ×8 000



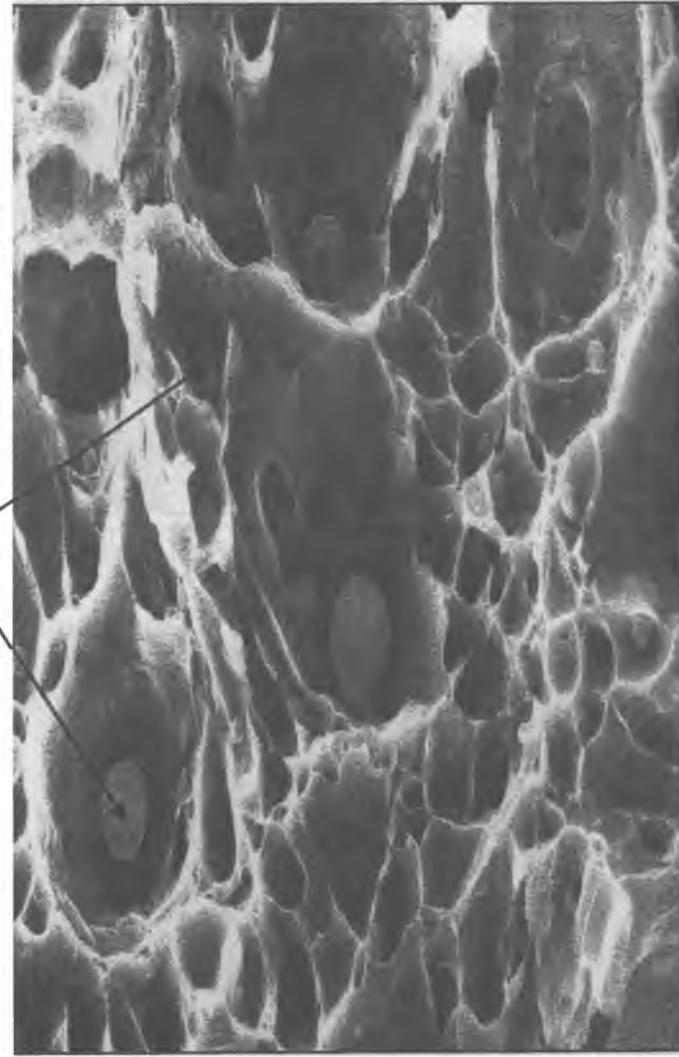
88.2. Хрупкий излом после ВТМО и отпуска, Тисп = -100 °С. ×8 000



88.3. Усталостное разрушение после ВТМО и отпуска, Тисп = + 20 °С. ×8 000



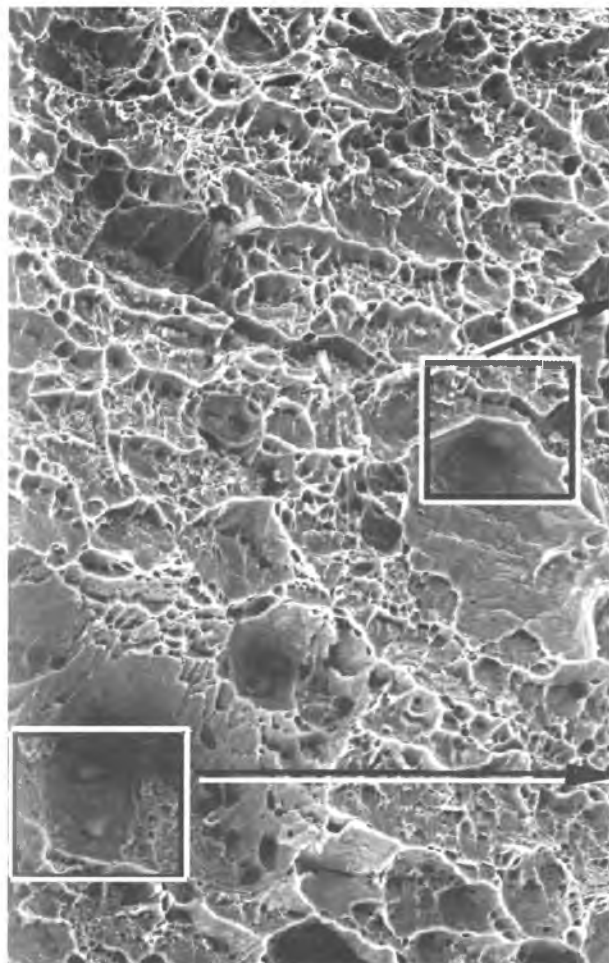
88.4. Хрупкий излом после закалки с отдельного нагрева, Тисп = - 100 °С. ×8 000



88.5. Вязкий излом после закалки и высокого отпуска, Тисп = +20 °С. ×28 000

# ФРАКТОГРАФИЯ

## ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ ВТОРЫХ ФАЗ В ПОВЕРХНОСТЯХ РАЗРУШЕНИЯ

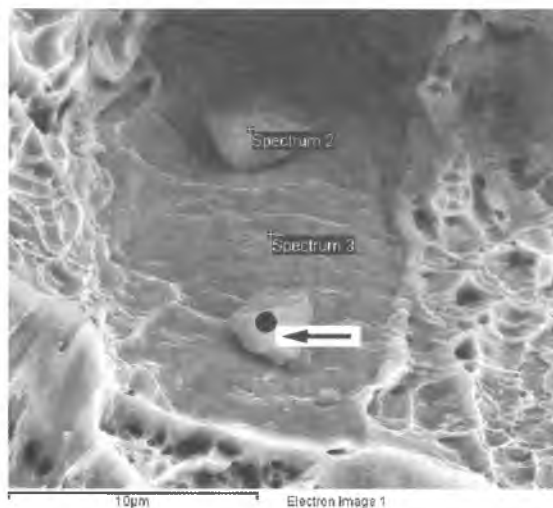


IV	curr	WD	HFW	mag	m
10 kV	0.62 nA	5.4 mm	171 μm	1 500 x	

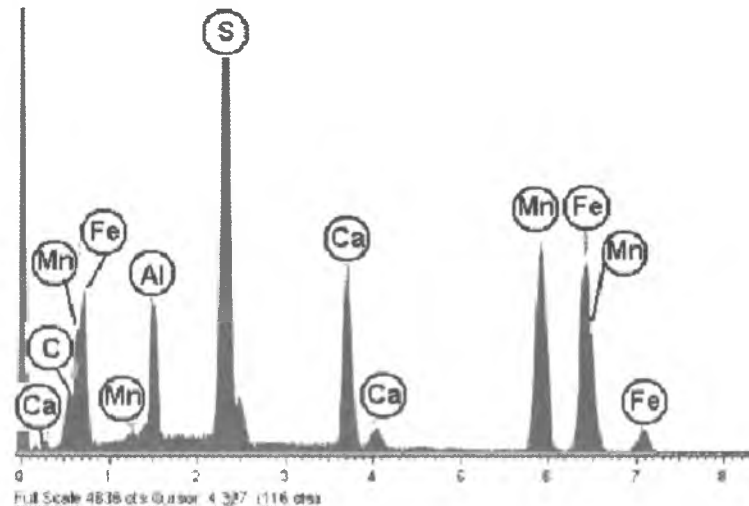
89.1. Микрофрактография поверхности излома.



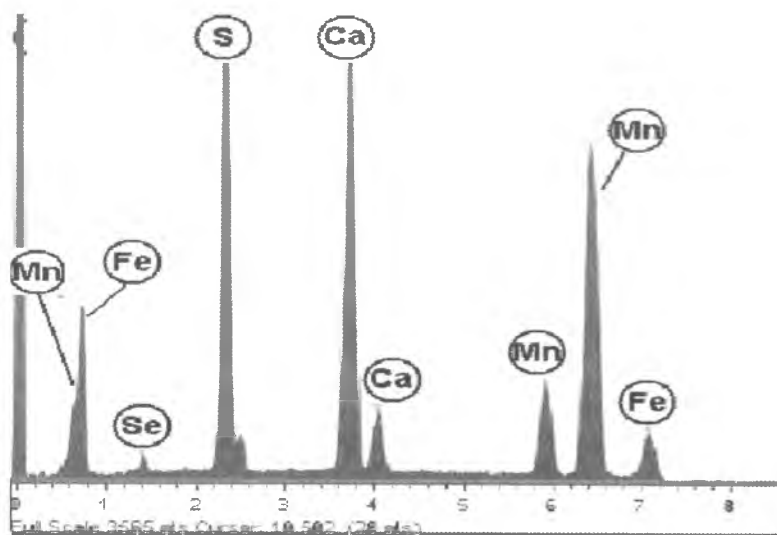
89.2. Участок, выделенный на рисунке 89.1, содержащий частицу №1.



89.3. Участок, выделенный на рисунке 89.1, содержащий частицу №2.



89.4. Спектр энергетических потерь частицы №1.



89.5. Спектр энергетических потерь частицы №2.

## РАЗДЕЛ 5

# ТОНКАЯ СТРУКТУРА СТРОИТЕЛЬНЫХ СТАЛЕЙ

*В. И. Большаков, Г. Д. Сухомлин, Д. В. Лаухин,  
В. И. Куксенко, А. В. Маковская*

- ДИФРАКЦИОННАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ ТОНКИХ ФОЛЬГ
- СТРОИТЕЛЬНЫЕ СТАЛИ
- НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫЙ МАРТЕНСИТ
- ОТПУСК НИЗКОУГЛЕРОДИСТОГО МАРТЕНСИТА
- ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА СТАЛЕЙ
- НОРМАЛИЗАЦИЯ
- СТРУКТУРА СТАЛИ 09Г2ФБ
- ТОНКАЯ СТРУКТУРА ПЕРЛИТА
- ТОНКАЯ СТРУКТУРА ФЕРРИТА
- СУБЗЁРЕННАЯ СТРУКТУРА ФЕРРИТА
- СТРУКТУРА СТАЛИ 09Г2ФБ. ИГОЛЬЧАТЫЙ ФЕРРИТ
- ОСТАТОЧНЫЙ АУСТЕНИТ

# ТОНКАЯ СТРУКТУРА СТРОИТЕЛЬНЫХ СТАЛЕЙ

## ДИФРАКЦИОННАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ ТОНКИХ ФОЛЬГ

Объёмы производства массовых видов металлопродукции (проката, труб, профилей) с каждым годом возрастают и достигают сотен тысяч тонн в год. При этом известно, что даже незначительные отклонения в структурном состоянии металла, в том числе на атомном и дислокационном уровне, могут приводить к значительным как положительным, так и отрицательным технологическим, эксплуатационным и экономическим эффектам. Изучение, оценка и прогнозирование таких тонких структурных параметров как дисперсность и распределение мельчайших частиц вторых фаз, плотность дислокаций, морфологические особенности структурных составляющих, характер кристаллографических сопряжений на внутрифазных и межфазных границах и многих других деталей тонкого строения металлов и сплавов невозможно без применения дифракционной электронной микроскопии. Несмотря на значительные трудности, сопряженные с приготовлением тонких фольг, и интерпретацией изображений, этот вид исследования тонкой структуры прочно входит в практику материаловедения, физики металлов и металловедения. В этом разделе атласа на примере строительных сталей показаны характерные электронномикроскопические изображения тонкой структуры, формирующейся в низкоуглеродистых малолегированных сталях после различных видов термической и термомеханической обработок.

## СТРОИТЕЛЬНЫЕ СТАЛИ

Строительные стали широко применяются в различных отраслях народного хозяйства. Это промышленное и гражданское строительство, судостроение, транспортное, сельскохозяйственное и тяжелое машиностроение и многие другие отрасли.

При изготовлении и сборке конструкций широко применяются различные виды сварки; во время эксплуатации конструкции подвергаются

разнообразным воздействиям – пиковым непредвиденным нагрузкам, в том числе ударным, воздействию атмосферной и электрохимической коррозии, высоких и низких природных и техногенных температур. Поэтому к строительным сталям предъявляется целый комплекс требований: высокие прочность, пластичность, ударная вязкость, низкая температура перехода в хрупкое состояние, высокая коррозионная стойкость, хорошая свариваемость, низкая стоимость.

Наиболее широко распространенными являются такие марки сталей: 10, 20, Ст 3, 16Г2АФ, 12Г2СМФ, 14Х2ГМР, 09Г2С, 09Г2ФБ и другие.

Основными видами обработок для повышения тех или иных эксплуатационных свойств указанных сталей являются: нормализация, горячая и контролируемая прокатка, улучшение (закалка и отпуск), термомеханическая обработка и другие. При этом получают различные виды структур: феррит и перлит, бейнит, мартенсит, игольчатый феррит, либо их смеси. Обширные сведения о различных видах упрочнения строительных сталей и их структуре содержатся в [28].

## НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫЙ МАРТЕНСИТ

На рисунке 97.1 показано типичное пакетное строение низкоуглеродистого мартенсита стали 14Х2ГМР после закалки в воде. Рейки в пакете располагаются почти параллельно друг другу. Группа реек в количестве 10...50 единиц образует пакет, границы которого очерчены либо границами бывшего аустенита, либо границами других пакетов, рейки которых располагаются под иными углами. Это отчетливо видно на рисунке 97.2, где можно проследить расположение границ бывшего аустенита вдоль которых контактируют несколько пакетов мартенсита. Ширину реек и плотность дислокаций в них можно оценить при повышении увеличения до 20 000...30 000 крат, при этом видно, что кристаллы мартенсита, которые образовались на более ранних, начальных стадиях, имеют значительно более крупные размеры (рис. 97.3).

Поскольку границы аустенита являются препятствием для растущих реек мартенсита, то в более мелкозернистом аустените формируется более дисперсный мартенсит. Так, на рисунке 97.4 видны очертания бывшего двойника отжига в аустените в виде широкой полосы, внутренний объем которой после мартенситного превращения заполнен одним пакетом, состоящим из около 40 реек.

В крупнозернистом аустените наблюдаются широкие пластины, образовавшиеся еще при высоких (300...350 °С) температурах (рис. 97.5). Во время последующего охлаждения такие пластины успевают пройти самоотпуск с образованием дисперсных карбидов, располагающихся в виде пластинок по двум-трем плоскостям типа (112) феррита, как это видно при больших увеличениях на рисунке 97.6.

## ОТПУСК НИЗКОУГЛЕРОДИСТОГО МАРТЕНСИТА

На рисунке 98.1 видно, что во время отпуска при 500...600 °С в мартенсите резко снижается плотность дислокаций, но реечное строение пакетов в какой-то мере сохраняется. При этом дислокации выстраиваются в полигональные стенки или субграницы, а карбидные частицы располагаются, в основном, по границам реек в виде вытянутых пластин (рис. 98.2), а не внутри крупных реек (сравните рисунки 97.6 и 98.3).

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА СТАЛЕЙ

В процессе высокотемпературной термомеханической обработки (ВТМО) дислокационная субструктура горячедеформированного аустенита частично наследуется мартенситом, образующимся при закалке от температуры деформации. Кроме того, многочисленные зёрненные и субзёрненные границы являются барьерами для растущих реек мартенсита, поэтому их число растёт, а размеры уменьшаются.

Поэтому после ВТМО с последующим отпуском структура стали более дисперсная (рис. 98.4...98.6), чем после закалки с отдельного нагрева и отпуска (рис. 98.1...98.3).

Образование более дисперсной структуры способствует повышению прочностных и пластических свойств стали, прошедшей ВТМО, по сравнению с закалкой с отдельного нагрева.

## НОРМАЛИЗАЦИЯ

Сталь 14Х2ГМР содержит добавки бора, который даже в малых количествах активно стабилизирует аустенит и сдвигает вправо С-образные кривые на термокинетической диаграмме распада аустенита. Как следствие, после нормализации в структуре этой стали наблюдается верхний, реже нижний бейнит (рис. 99.1 и 99.4 соответственно). В верхнем бейните рейки намного шире, чем в мартенсите, а плотность дислокаций ниже. Отпуск таких структур способствует снижению плотности дислокаций и образованию разветвленной сети субзёрненных границ с разориентацией решеток до 2 градусов, а также некоторой округлению карбидных частиц (рис. 99.2, 99.3). В нижнем бейните происходят аналогичные процессы структурообразования (рис. 99.5, 99.6). В результате образование низкоуглеродистого бейнита (как верхнего, так и нижнего) несколько снижает прочность, но повышает пластичность стали.

## СТРУКТУРА СТАЛИ 09Г2ФБ

Листовая малоперлитная микролегированная ванадием и ниобием сталь 09Г2ФБ после обычной горячей прокатки имеет, в основном, феррито-перлитную структуру. При этом исходная ликвационная неоднородность слитка создает полосчатую структуру в листе: на светооптических снимках видно, что слои преимущественно перлитной компонентой чередуются со слоями ферритной компоненты (рис. 100.1). Характерно, что в слоях с перлитными структурами встречаются бейнитно-перлитные или бейнитно-мартенситные прослойки (рис. 100.5, указаны стрелками). Это

связано с дополнительным случайным обогащением легирующими элементами богатых углеродом слоев, что повышает стабильность аустенита и приводит к последующему его распаду по бейнитному механизму.

Если прокатка ведется таким образом, чтобы температура металла в последних клетях прокатного агрегата понижалась в межкритический интервал (контролируемая прокатка), то выделившийся доэвтектидный феррит подвергается деформации в последующих клетях и успевает претерпеть полигонизацию и сформировать субзёрненную структуру в ферритных слоях (см. рис. 100.2 и 100.6). Такое дополнительное субструктурное упрочнение благоприятно сказывается на механических характеристиках листа: повышается одновременно и прочность, и пластичность стали.

Если горячекатаный лист после прокатки принудительно охлаждается с регулируемой скоростью, то могут быть получены, например, феррито-бейнитные структуры, как это показано на рисунках 100.3 и 100.7. Здесь видно, что, хотя полосчатость еще сохраняется, но выражена гораздо слабее, бейнитно-ферритные полосы шире перлитных (ср. с рис. 100.1 и 100.3), а внутри этих полос встречаются мелкие островки мартенсита (показаны стрелками на рис. 100.7).

Если скорость охлаждения составляет 10...40 °С в секунду, то в стали 09Г2ФБ формируется структура игольчатого феррита (рис. 100.4 и 100.8). Она замечательна тем, что прочность и низкотемпературная ударная вязкость стали с такой структурой резко повышается, а пластичность, если и снижается, то незначительно. Повышение скорости охлаждения выше 50 °С в секунду приводит к формированию бейнитно-мартенситной или чисто мартенситной структуры с такой же морфологией, как и в других низкоуглеродистых микролегированных сталях (см. рис. 97.1...97.6). Очевидно, что в таких случаях после закалки с прокатного нагрева (ВТМО) необходим дополнительный отпуск.

Электронномикроскопические исследования

методом тонких фольг на просвет позволяют уточнить некоторые детали структур, формирующихся в стали 09Г2ФБ после различных видов обработки.

## ТОНКАЯ СТРУКТУРА ПЕРЛИТА

Колонии перлита в формирующейся после горячей прокатки структуре стали 09Г2ФБ имеют довольно разнообразную морфологию.

На рисунке 101.1 показан фрагмент перлитной колонии с регулярным чередованием цементитных пластин и несколькими разрывами в них. В колонии перлита, представленной на рисунке 101.2, преобладает типичная ленточная морфология. Характерно, что кромки разрывов (края лент) вытянуты единообразно в одном направлении, которым является, как правило, направление роста перлитной колонии [010]<sub>ц</sub>. Нерегулярная колония с искривленными пластинами показана на рисунке 101.3. Обычно такие колонии формируются при нестационарных условиях их роста или в сильно деформированном аустените.

На рисунке 101.4 видны изгибы пластин, следующих двум направлениям. Это говорит о том, что пластины могут иметь две-три габитусные плоскости.

В тех местах, где цементитные пластины контактируют с границами перлит – доэвтектидный феррит, они имеют специфические утолщения (рис. 101.5). Эти относительно крупные пограничные образования могут при определенных условиях способствовать межкристаллитному разрушению. Иногда подобные утолщения наблюдаются и на границах двух соседних колоний (рис. 101.6).

## ТОНКАЯ СТРУКТУРА ФЕРРИТА

Доэвтектидный феррит в горячекатаной стали имеет низкую плотность дислокаций. На рисунке 102.1 плотность дислокаций в ферритном зерне составляет примерно  $1,5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ . Если в феррите имеются дисперсные частицы, то дислокации из-за взаимодействия с ними становятся извилистыми или зигзагообразными (рис. 102.2).

# ТОНКАЯ СТРУКТУРА СТРОИТЕЛЬНЫХ СТАЛЕЙ

Если после горячей прокатки скорость охлаждения стали несколько выше, чем при охлаждении на спокойном воздухе, то наряду с ферритом в структуре присутствует перлит с сильно искаженными цементитными пластинами (рис. 102.3) или даже бейнит (рис. 102.4).

## СУБЗЁРЕННАЯ СТРУКТУРА ФЕРРИТА

Как уже отмечалось, контролируемая прокатка при температурах межкритического интервала приводит к образованию мелких субзёрен в доэвтектоидном феррите. Их размеры зависят от температуры и степени горячей деформации: чем ниже температура и выше степень деформации, тем они мельче. На снимках 102.5 и 102.6 размеры субзёрен составляют 2...3 мкм в поперечнике и они слегка вытянуты в направлении прокатки. Границы субзёрен состоят из сеток дислокаций, плотность распределения которых определяет угол разориентации кристаллических решеток двух соседних субзёрен. На рисунке 103.1 субзёренная граница состоит из одной системы однородных дислокаций, плотно расположенных друг относительно друга. Микродифракционные картины (рис. 103.2 и 103.3), полученные от субзёрен, разделенных этой субграницей, имеют на негативах линейное смещение Кикучи-линий на 5 мм, что соответствует горизонтальной разориентации на  $\approx 0,5^\circ$ . Другие дислокации, видимые на рисунке 103.1 на больших расстояниях друг от друга, также представляют собой очень "прозрачные" сетки дислокаций, т.е. субграницы с очень малой разориентацией (порядка нескольких десятков секунд). Оценить разориентацию на дислокационной субгранице можно также путем измерения кратчайших расстояний между дислокациями. В нашем случае периодичность дислокаций  $h$  равна около 20 нм. Тогда из выражения для угла разориентации субзёренной границы [10]:

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{b}{h},$$

где  $b$  - вектор Бюргерса дислокаций;

$\theta$  - угол разориентации.

Отсюда  $\theta = 0,65^\circ$ , что хорошо согласуется с

данными, полученными из анализа микродифракционных картин.

Именно субзёренные границы с небольшими, до  $2^\circ$ , разориентациями вносят существенный вклад в механические свойства металла, прокатанного в межкритическом интервале температур. С одной стороны, сами являясь устойчивыми образованиями (не перемещающимися под действием сдвиговых напряжений), они эффективно препятствуют движению дислокаций, тем самым повышая пределы текучести и прочности стали. С другой стороны, их барьерное действие не настолько велико, чтобы создать значительные скопления дислокаций, способных явиться зародышами микротрещин. Поэтому пластические свойства, в том числе ударная вязкость металла, содержащего такие субзёренные границы, остаются высокими.

## СТРУКТУРА СТАЛИ 09Г2ФБ. ИГОЛЬЧАТЫЙ ФЕРРИТ

В производственных условиях зачастую невозможно вести контролируемую горячую прокатку листа при пониженных температурах межкритического интервала, в результате чего субструктурное дислокационное упрочнение стали оказывается незначительным. В таких случаях альтернативным способом упрочнения является ускоренное охлаждение от температуры конца прокатки для получения структуры игольчатого феррита.

На рисунке 104.1 видно, что при выбранной скорости охлаждения на границах бывших аустенитных зёрен возможно образование прослоек доэвтектоидного феррита, от которых берут свое начало рейки игольчатого феррита. При этом рейки объединяются в пакеты, разделенные между собой большеугловыми границами (рис. 104.2).

На рисунке 104.3 рейки игольчатого феррита расположены параллельно основному пучку электронов, поэтому видна их истинная ширина. Сравнивая указанную структуру с мартенситом (см. рис. 97.3), можно заметить, что рейки игольчатого феррита в 2...3 раза шире

мартенситных и более протяженные. Плотность дислокаций в этих рейках довольно высока ( $10^{10} \dots 10^{11} \text{ см}^{-2}$ , рис. 104.4, в некоторых около  $5 \dots 8 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ , рис. 104.5), но значительно ниже, чем в мартенсите ( $10^{11} \dots 10^{12} \text{ см}^{-2}$ ).

Характерно, что во внутренних объемах мелких кристаллов доэвтектоидного феррита плотность дислокаций низка, около  $2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$  (рис. 104.6), но значительно выше, чем в хорошо отожженной стали. Это позволяет считать, что первоначально в образовавшихся диффузионным (а не сдвиговым) путем зародышах доэвтектоидного феррита дислокации отсутствовали, а образовались при охлаждении металла из-за внутренних напряжений, возникающих в процессе роста реек игольчатого феррита. Главная особенность структуры – почти полное отсутствие частиц цементита по границам реек, что обычно характерно для структуры верхнего бейнита в сталях с более высоким (выше 0,15%) содержанием углерода.

Этим объясняется высокая пластичность сталей со структурой игольчатого феррита. Кроме того, чередование темного и светлого контрастов в смежных четных и нечетных рейках (видно на рисунках 104.1 и 104.3) свидетельствует о том, что поля упругих напряжений, возникшие при образовании реек, частично компенсируются внутри пакета. Это снижает вероятность коробления листов после ускоренного охлаждения.

Дальнейшее повышение скорости охлаждения способствует образованию переходной бейнитно-мартенситной структуры, что приводит к повышению прочностных и снижению пластических свойств проката и требует дополнительного отпуска с отдельного нагрева.

## ОСТАТОЧНЫЙ АУСТЕНИТ

Специфика превращения аустенита в игольчатый феррит такова, что на границах реек отсутствуют выделения цементита, что благоприятно сказывается на пластичности металла. Возникает вопрос: где находится избыточный углерод, предельная растворимость которого при температуре образования

# ТОНКАЯ СТРУКТУРА СТРОИТЕЛЬНЫХ СТАЛЕЙ

игольчатого феррита составляет менее 0,02%.

Ответ на этот вопрос можно получить с помощью электронномикроскопических исследований в комплексе с микродифракцией от выбранного участка, которые позволяют распознавать различные фазы и оценивать их структуру.

В качестве примера на рисунке 105.1 приведено светлопольное изображение нескольких пакетов игольчатого феррита с выделенным на нем характерным участком, а на рисунке 105.3 – его микродифракционный анализ. Анализ показывает существование отражений (рефлексов), расстояния которых от центра дифракционной картины соответствуют межплоскостным расстояниям аустенита с гранецентрированной кубической решёткой, ориентированной осью  $[312]_{\gamma}$  почти параллельно основному пучку электронов. Кроме того, ориентация ферритной решётки рейки, примыкающей к аустениту, соответствует оси зоны  $[301]_{\alpha}$ . Как показал стереографический анализ, угловые зависимости между радиус-векторами отражений от плоскостей аустенита и феррита с высокой точностью соответствуют ориентационному соотношению Курдюмова-Закса (ОС К-3).

Темнопольное изображение в рефлексе  $11\bar{1}$  аустенита (рис. 105.2) показывает, что аустенит располагается между рейками игольчатого феррита в виде тонких прослоек, толщина которых составляет примерно одну пятую – одну седьмую от ширины рейки феррита.

Статистический анализ, выполненный на большом количестве пакетов игольчатого феррита, показал, что удельный объём аустенитных прослоек в них составляет 3...8%, ещё 4...6% занимают такие же по морфологии прослойки углеродистого мартенсита, содержащего микродвойники превращения. Это означает, что концентрация углерода в таких прослойках относительно высока, не ниже 0,5...0,6% и не выше 0,8%, поскольку при 0,8% углерода такие прослойки превратились бы в цементит, который обычно наблюдается в верхнем бейните углеродистых сталей [27, 28].

Отсюда следует, что в игольчатом феррите находится до 10...12% объёма структурных элементов, содержащих в среднем 0,6...0,7% углерода. Это составляет около 0,07% из тех 0,10%, которые содержатся в стали 10Г2ФБ. Можно полагать, что остальные 0,03% углерода остаются в виде атмосфер вокруг дислокаций, плотность которых составляет  $\approx 10^{11} \text{ см}^{-2}$ .

Таким образом, в игольчатом феррите по границам реек и пакетов не выделяются крупные частицы цементита, поэтому характеристики вязкости остаются в нём на высоком уровне по сравнению с верхним бейнитом. Это объясняется тем, что в игольчатом феррите тонкие прослойки аустенита и мартенсита, несмотря на высокую плотность дислокаций, являются менее хрупкими структурами по сравнению с прослойками высокопрочного и хрупкого цементита в пакетах верхнего бейнита.

Общий вид структуры низкоуглеродистой стали, ускоренно охдаждённой из аустенитной области температур, показан на рисунке 106.1, где можно видеть большую площадь, заполненную пакетами игольчатого феррита, и границу между двумя бывшими зёрнами аустенита, на которой, как и на границах между рейками и пакетами, выделения цементита отсутствуют.



# ТОНКАЯ СТРУКТУРА СТРОИТЕЛЬНЫХ СТАЛЕЙ

## НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫЙ МАРТЕНСИТ



97.1.

×16 000



97.2.

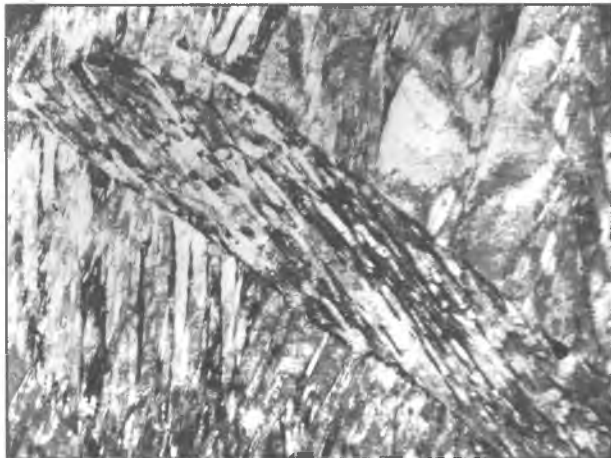
×7 000



97.3.

×20 000

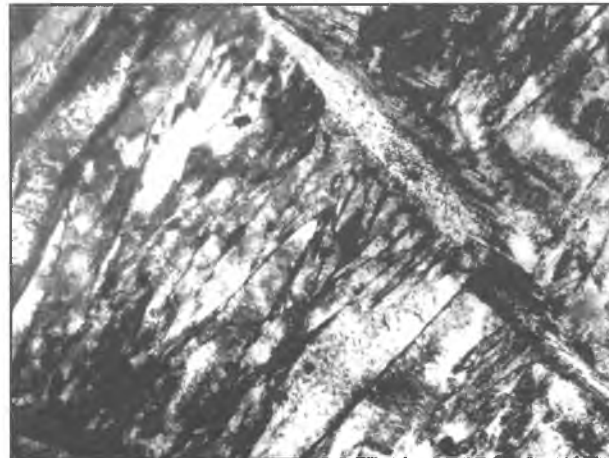
## ПАКЕТНАЯ СТРУКТУРА РЕЕЧНОГО ДИСЛОКАЦИОННОГО МАРТЕНСИТА



97.4.

×10 000

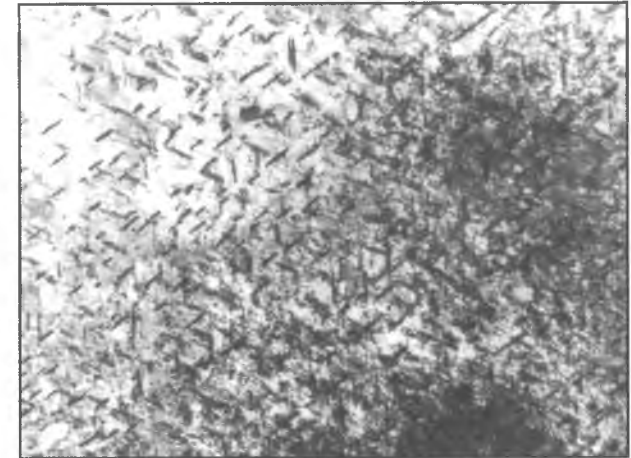
Пакет мартенсита внутри аустенитного двойника.



97.5.

×10 000

Крупные пластины мартенсита, образовавшиеся в начале превращения.



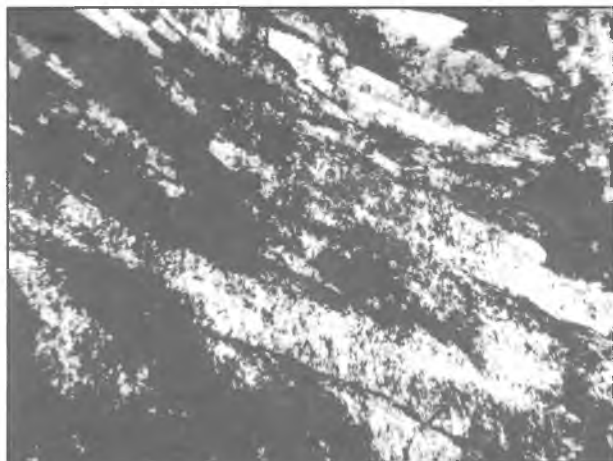
97.6.

×60 000

Цементит самоотпуска в крупных пластинах.

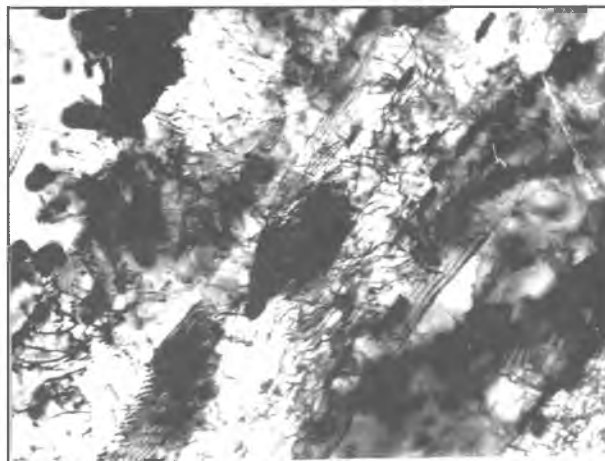
# ТОНКАЯ СТРУКТУРА СТРОИТЕЛЬНЫХ СТАЛЕЙ

## СТРУКТУРЫ ЗАКАЛЕННОЙ И ОТПУЩЕННОЙ СТАЛИ 14Х2ГМР



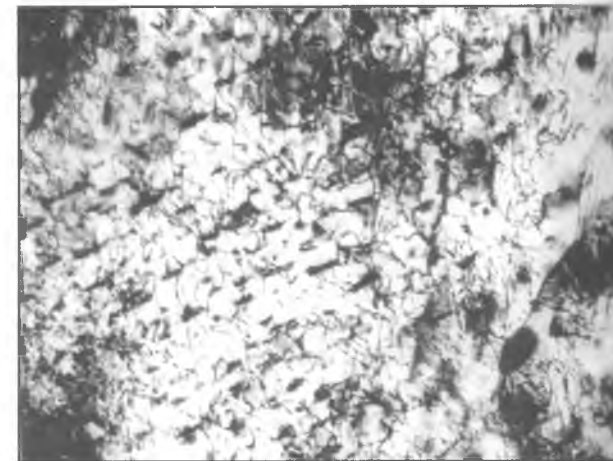
98.1. ×20 000

Повышенная плотность дислокаций  
внутри реек мартенсита (закалка и самоотпуск).



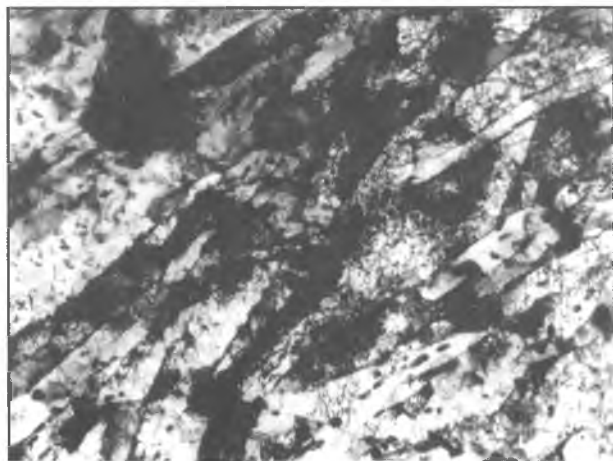
98.2. ×20 000

Структуры полигонизации, отпуск 650 °С (1 час).

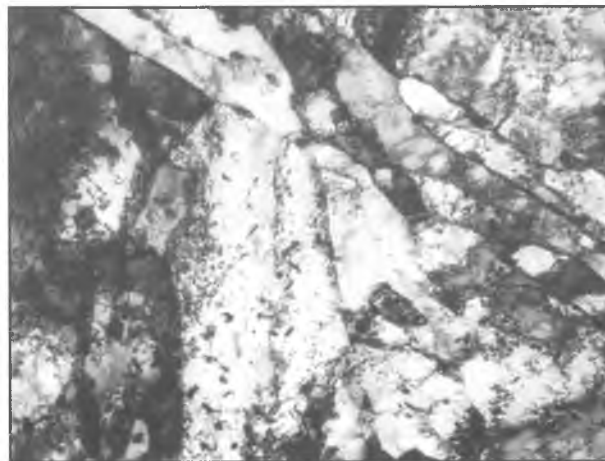


98.3. ×40 000

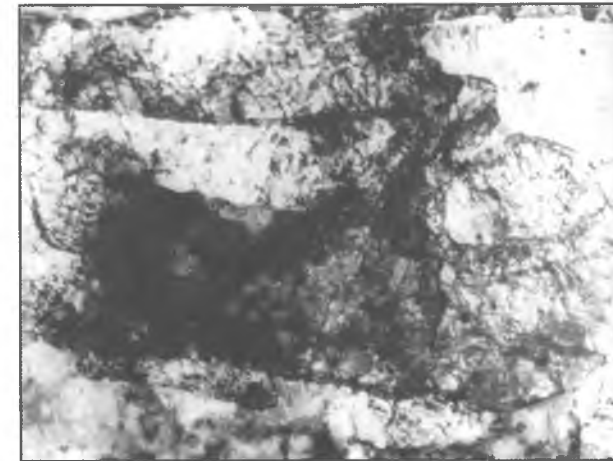
## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА (ВТМО) СТАЛИ 14Х2ГМР



98.4. ×20 000



98.5. ×20 000

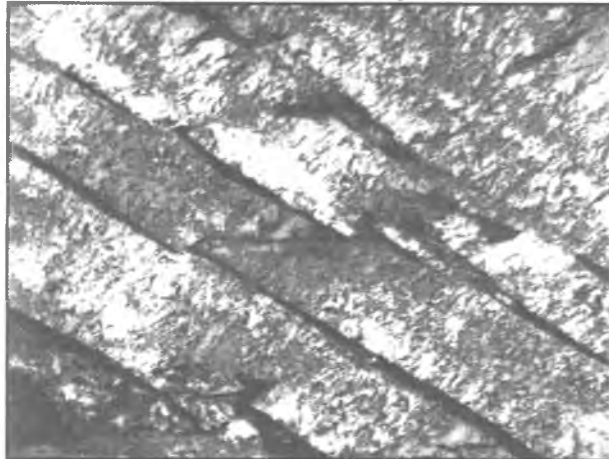


98.6. ×40 000

Речный дислокационный мартенсит после ВТМО и высокого отпуска.

# ТОНКАЯ СТРУКТУРА СТРОИТЕЛЬНЫХ СТАЛЕЙ

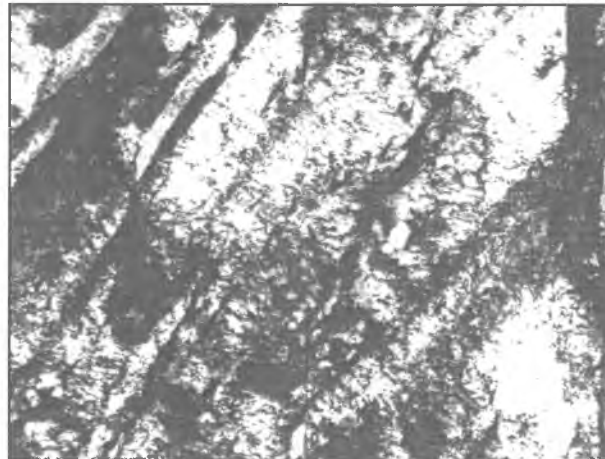
## НОРМАЛИЗАЦИЯ



99.1. ×20 000

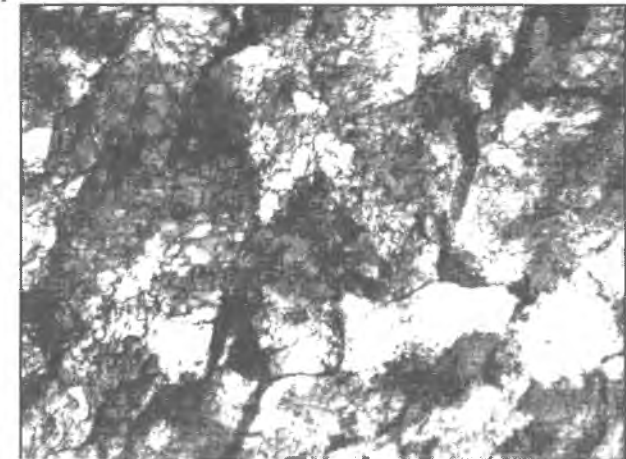
Рейки дислокационного бейнита.

## НОРМАЛИЗАЦИЯ И ОТПУСК



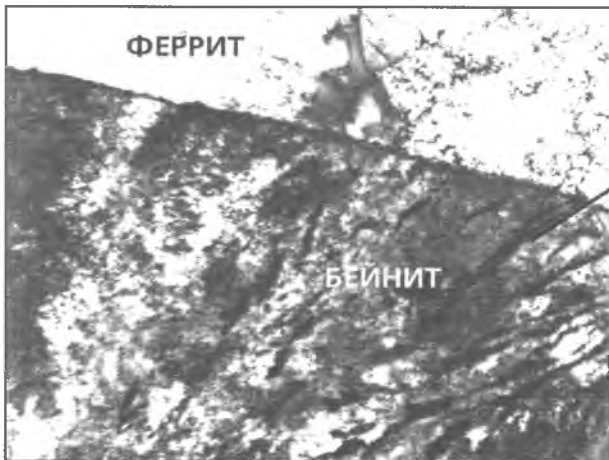
99.2. ×20 000

Структуры полигонизации, отпуск 650 °С (1 час).



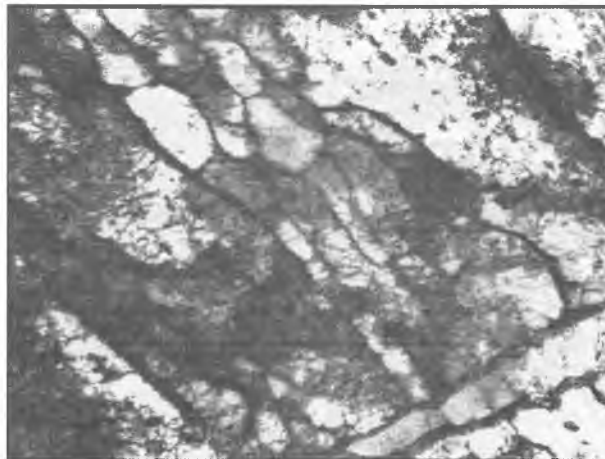
99.3. ×40 000

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА (ВТМО) СТАЛИ 14Х2ГМР



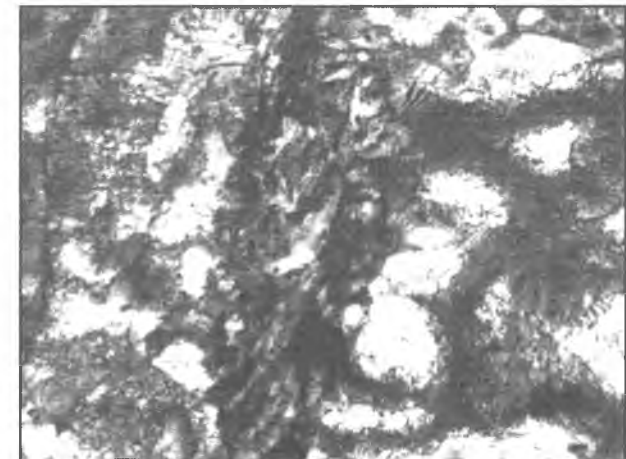
99.4. ×20 000

Нижний бейнит.



99.5. ×20 000

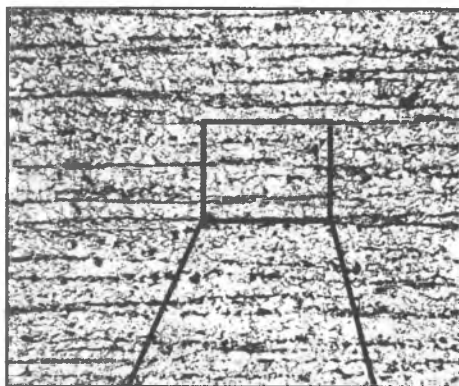
Отпущенный бейнитный феррит.



99.6. ×40 000

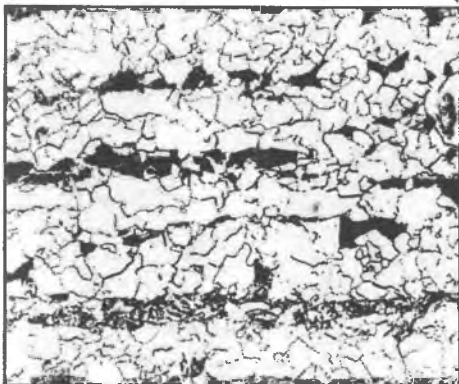
# ТОНКАЯ СТРУКТУРА СТРОИТЕЛЬНЫХ СТАЛЕЙ

СТАЛЬ 09Г2ФБ ПОСЛЕ ГОРЯЧЕЙ ПРОКАТКИ И УСКОРЕННОГО ОХЛАЖДЕНИЯ С РАЗЛИЧНОЙ СКОРОСТЬЮ



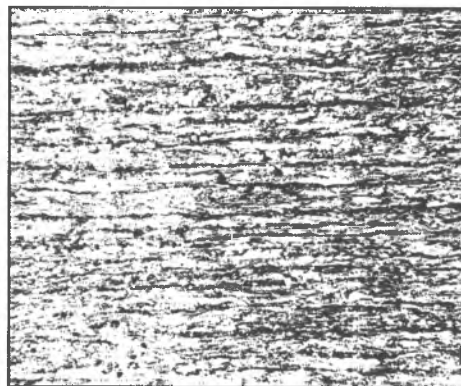
100.1 ×100

$V_{охл} = 1^\circ\text{C/s}$



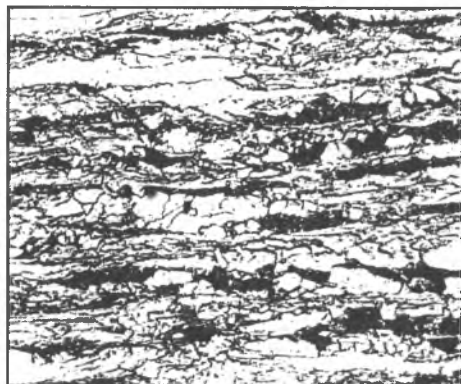
100.5 ×400

Перлит и полигонизованный феррит.



100.2 ×100

$V_{охл} = 3^\circ\text{C/s}$



100.6 ×400

Перлит и полигонизованный феррит с дислокациями.



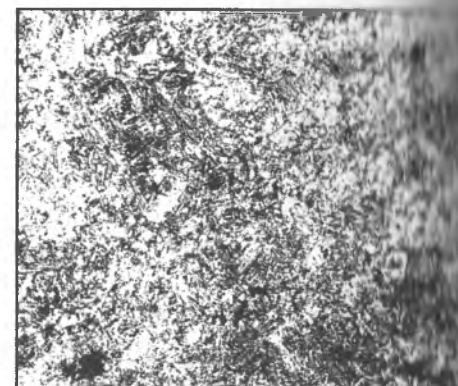
100.3 ×100

$V_{охл} = 10^\circ\text{C/s}$



100.7 ×400

Феррит, перлит и дисперсный бейнит, образовавшийся в деформированном аустените.



100.4 ×400

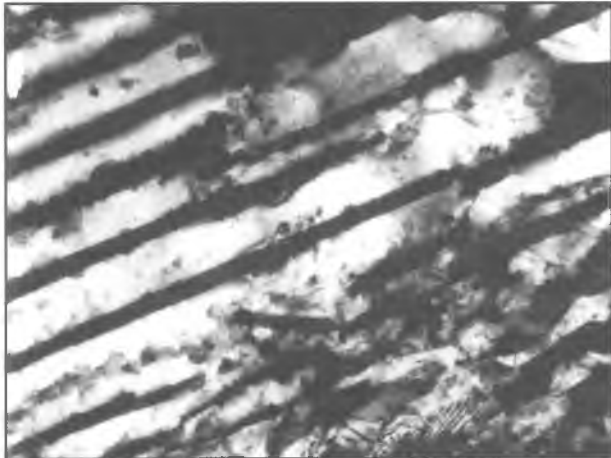
$V_{охл} = 35^\circ\text{C/s}$



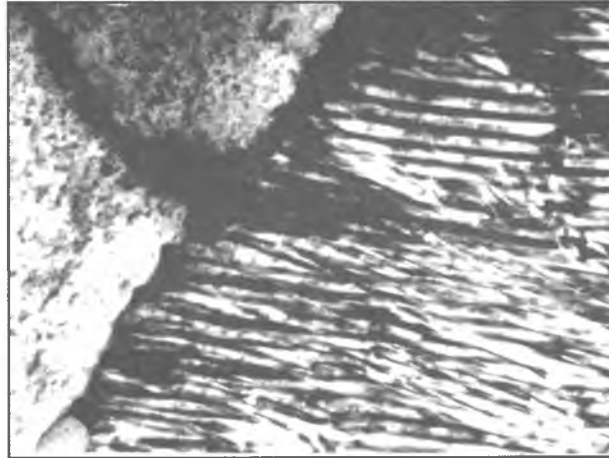
100.8 ×400

Игольчатый феррит, бейнит и мартенсит, образовавшиеся в деформированном аустените.

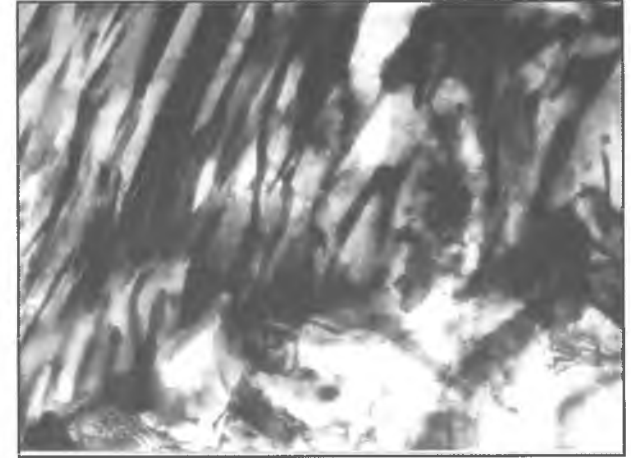
# ТОНКАЯ СТРУКТУРА СТРОИТЕЛЬНЫХ СТАЛЕЙ



101.1. ×22 000  
Грубый перлит.



101.2. ×18 000  
Тонкий перлит и дисперсные частицы NbC  
в доэвтектоидном феррите.

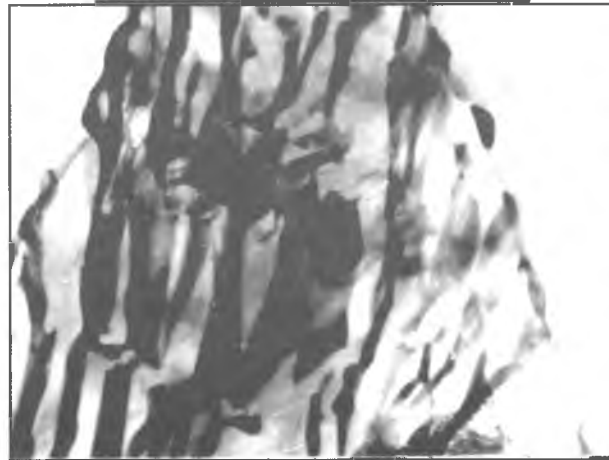


101.3. ×22 000  
Дефекты пластин цементита.

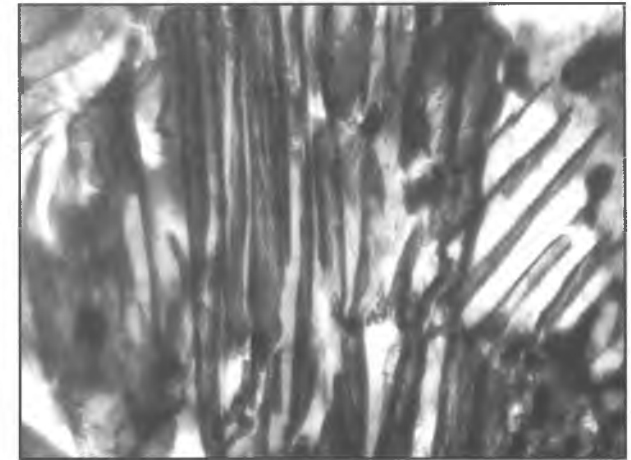
## ЗАЭВТЕКТОИДНЫЕ СТАЛИ



101.4. ×50 000  
Дисперсные частицы карбида NbC  
в перлитном феррите.

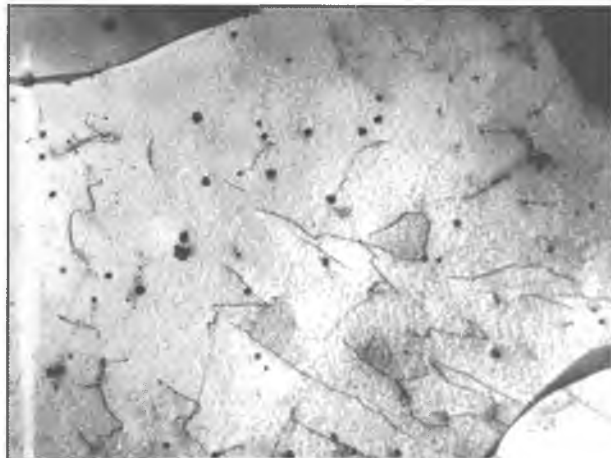


101.5. ×22 000  
Перлит. Утолщение пластин цементита  
на границах с ферритом.

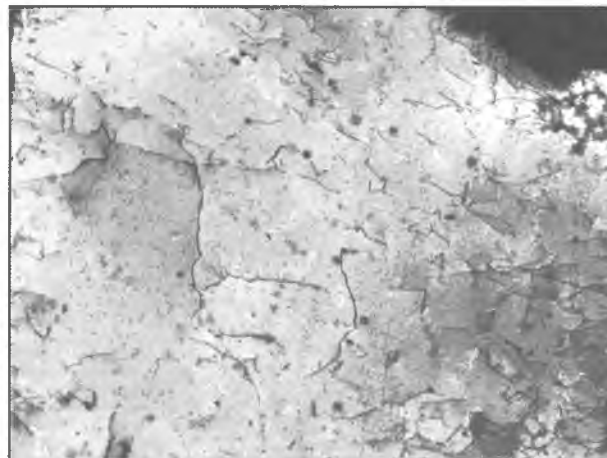


101.6. ×22 000  
Границы колоний в перлите.

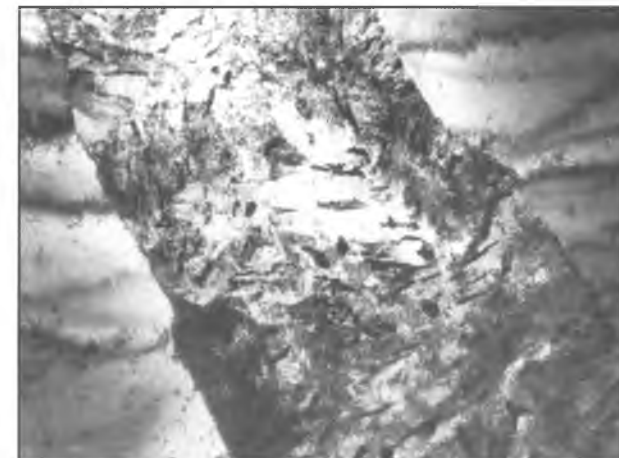
# ТОНКАЯ СТРУКТУРА СТРОИТЕЛЬНЫХ СТАЛЕЙ



102.1. ×12 000



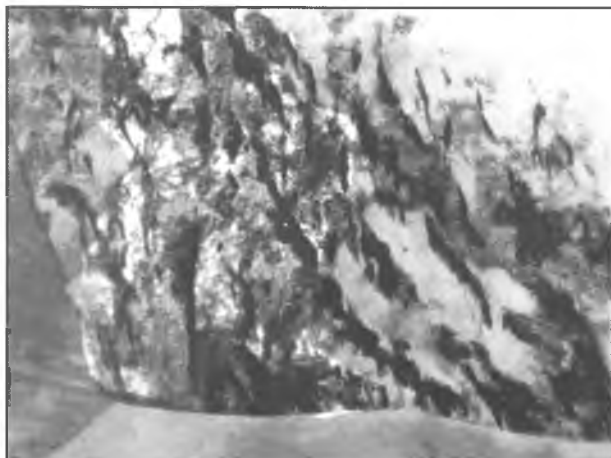
102.2. ×22 000



102.3. ×22 000

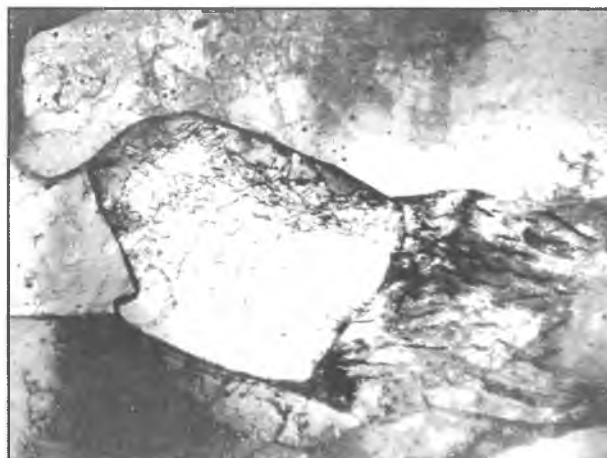
Дислокационная структура в феррите. Плотность дислокаций  $\rho = 2,8 \cdot 10^8 \cdot \text{см}^{-2}$ .

Участок бейнита.



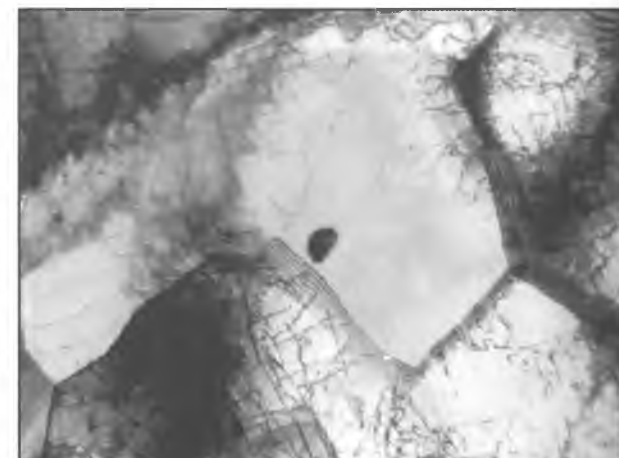
102.4. ×12 000

Нижний бейнит.



102.5. ×22 000

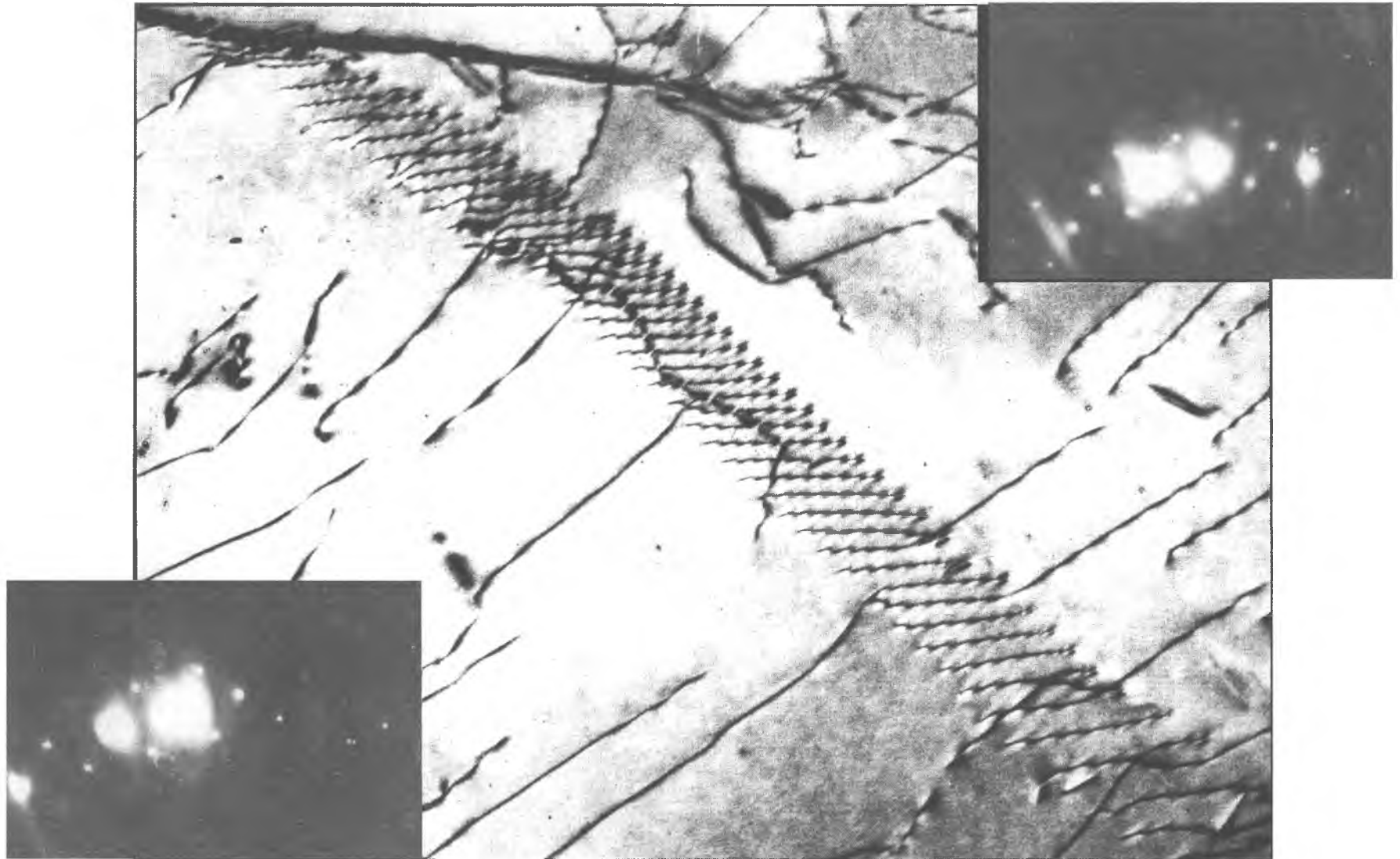
Оптимальная структура после контролируемой прокатки.



102.6. ×22 000

Фотографии получены в лаборатории №2 ЦНИИЧМ им. И.П. Бардина (Л.Г. Орлов, В.Е. Ваганов [32]).

# ТОНКАЯ СТРУКТУРА СТРОИТЕЛЬНЫХ СТАЛЕЙ



103.2.

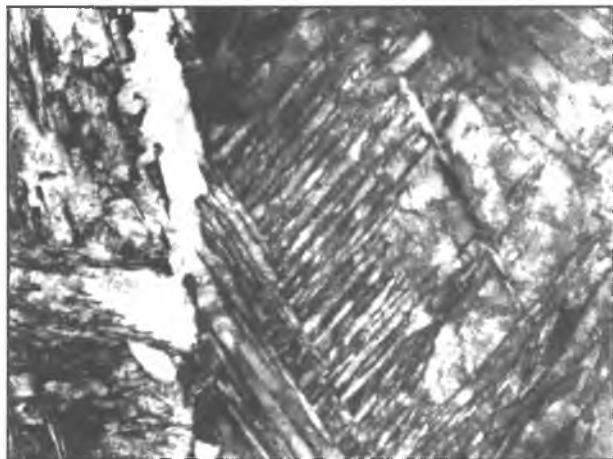
103.1.

103.3.

Угол разориентации на субгранице,  $\theta=0,65^\circ$ .

# ТОНКАЯ СТРУКТУРА СТРОИТЕЛЬНЫХ СТАЛЕЙ

ОБРАБОТКА НА ИГОЛЬЧАТЫЙ ФЕРРИТ (ЗАКАЛКА В ВОДЕ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ КОНЦА ПРОКАТКИ 800°C)



104.1.  $\times 7\ 000$   
Доэвтектоидный феррит (Ф)  
на границе исходного аустенита.

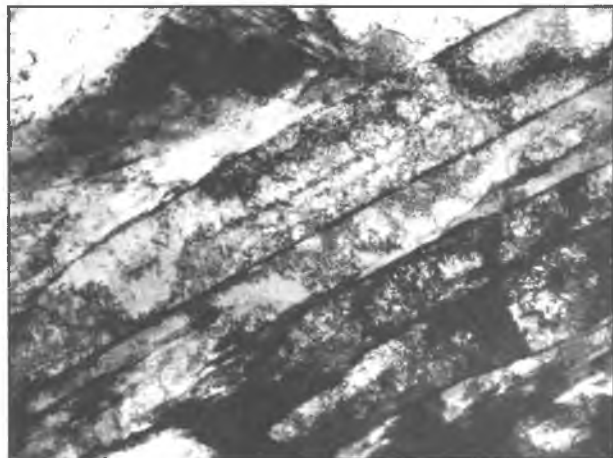


104.2.  $\times 18\ 000$   
Граница между пакетами в игольчатом феррите.



104.3.  $\times 18\ 000$   
Чередование широких и узких  
реек в пакете.

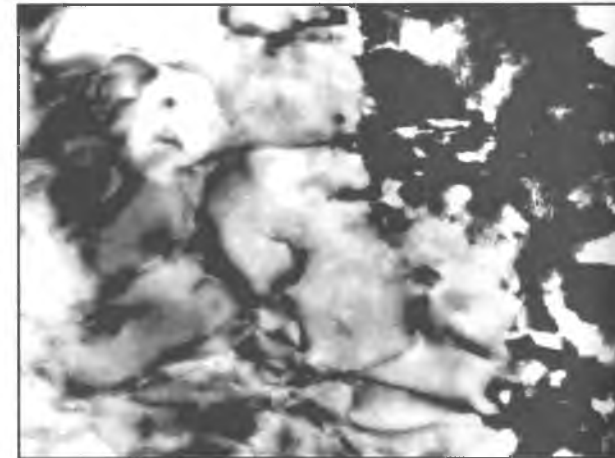
## ЗАЭВТЕКТОИДНЫЕ СТАЛИ



104.4.  $\times 45\ 000$   
Наклонные границы реек в пакете  
игольчатого феррита.



104.5.  $\times 45\ 000$   
Дислокационная структура  
игольчатого феррита.  $\rho = 1,4 \cdot 10^{10} \cdot \text{см}^{-2}$ .

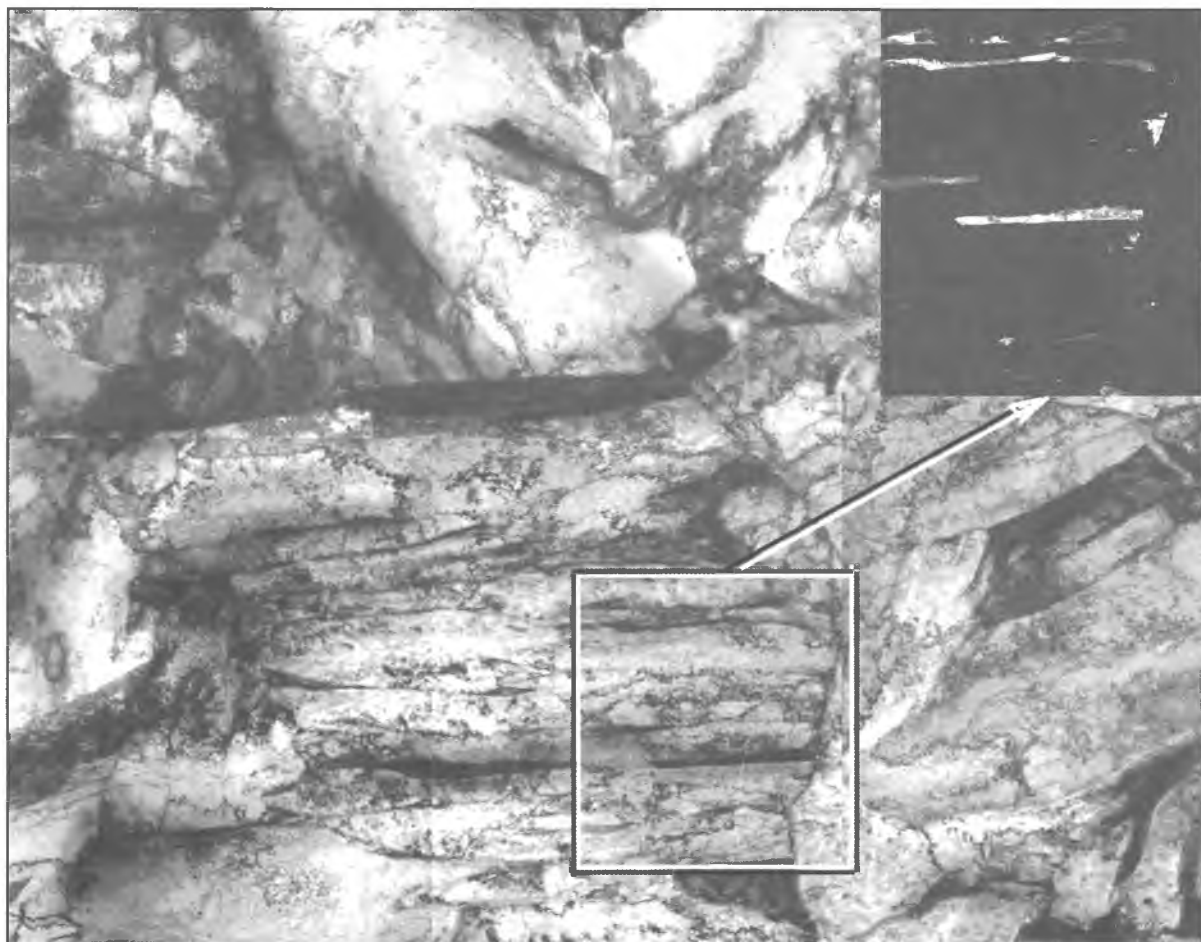


104.6.  $\times 60\ 000$   
Дислокационная структура  
в доэвтектоидном феррите.  $\rho = 4,2 \cdot 10^8 \cdot \text{см}^{-2}$ .



# ТОНКАЯ СТРУКТУРА СТРОИТЕЛЬНЫХ СТАЛЕЙ

ТЕМПЕРАТУРА НАГРЕВА 950 °С, ОХЛАЖДЕНИЕ В МАСЛЕ. ТОНКИЕ ПРОСЛОЙКИ АУСТЕНИТА

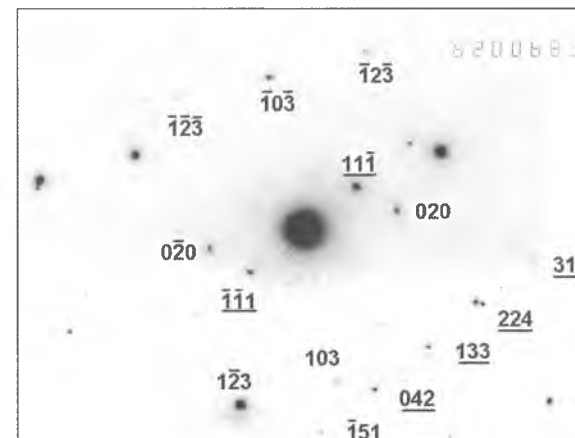


105.1.

Общий вид колоний игольчатого феррита.

×7 300

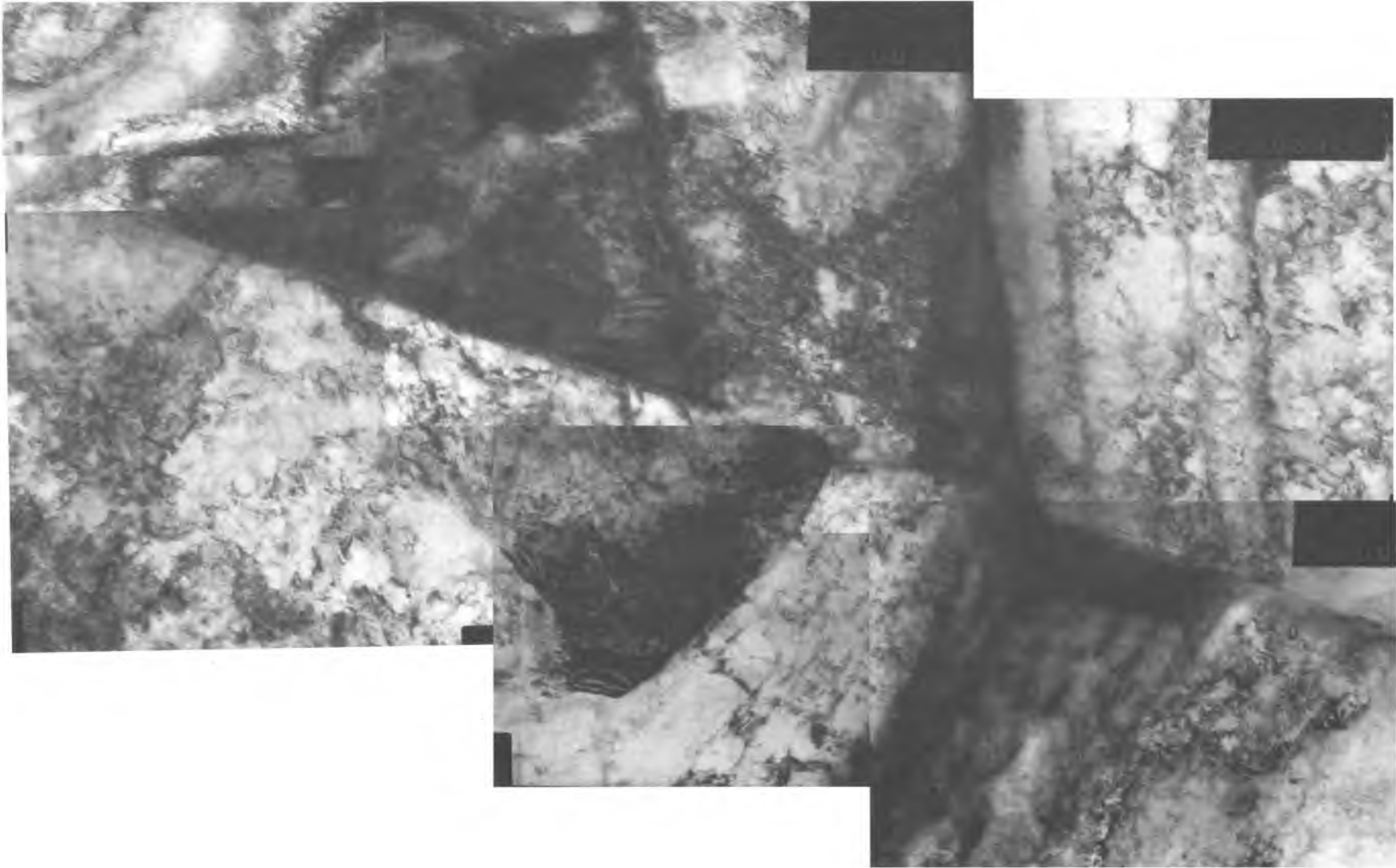
105.2. Темнопольное изображение выделенного участка в рефлексе  $11\bar{1}$  аустенита



105.3. Дифракционная картина, содержащая отражения от плоскостей с осями зон  $[312]_{\gamma}$  и  $[301]_{\alpha}$ , что согласуется с ОС Курдюмова-Закса (индексы аустенита подчеркнуты).

# ТОНКАЯ СТРУКТУРА СТРОИТЕЛЬНЫХ СТАЛЕЙ

ТЕМПЕРАТУРА НАГРЕВА 950 °С, ВРЕМЯ ВЫДЕРЖКИ 20 МИН, ОХЛАЖДЕНИЕ В МАСЛЕ. БЫВШАЯ ГРАНИЦА АУСТЕНИТА



106.1.

×30 000

Общий вид границы между пакетами игольчатого феррита (граница бывшего аустенитного зерна)

## РАЗДЕЛ 6

# СТРУКТУРА БОЛЬШЕУГЛОВЫХ ГРАНИЦ ЗЁРЕН

*В. И. Большаков, Г. Д. Сухомлин, Д. В. Лаухин,  
В. И. Куксенко, А. В. Бекетов*

- РОЛЬ ГРАНИЦ ЗЁРЕН В ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ
- АТОМНАЯ СТРУКТУРА ГРАНИЦ
- КОНЦЕПЦИЯ РЕШЁТОК СОВПАДАЮЩИХ УЗЛОВ
- РЕШЁТКИ СОВПАДАЮЩИХ УЗЛОВ И МАТРИЦЫ
- ЗЕРНОГРАНИЧНОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ
- СПЕЦИАЛЬНЫЕ ГРАНИЦЫ В МАРТЕНСИТЕ И ИГОЛЬЧАТОМ ФЕРРИТЕ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ
- СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕЖФАЗНЫЕ ГРАНИЦЫ ФЕРРИТ – ЦЕМЕНТИТ В ПЕРЛИТЕ
- СПЕЦИАЛЬНЫЕ ГРАНИЦЫ И МНОЖЕСТВЕННЫЕ СТЫКИ В ФЕРРИТЕ

# СТРУКТУРА БОЛЬШЕУГЛОВЫХ ГРАНИЦ ЗЁРЕН

## РОЛЬ ГРАНИЦ ЗЁРЕН В ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ

В поликристаллических материалах большеугловые границы (БУГ) зёрен претерпевают существенные изменения как в процессе изготовления изделий с использованием различных видов горячей, холодной деформации и термической обработки, так и под действием внешних факторов во время их эксплуатации. Именно поэтому границы зёрен и их свойства являются предметом пристального внимания исследователей в области материаловедения, металлофизики и металлургии [22, 37 – 48]. С особенностями строения БУГ связаны практически все свойства материалов, которые присущи кристаллической решётке в целом. Вместе с тем, границы зёрен обладают особыми, присущими только им свойствами, поскольку имеют своё атомное строение и более дефектны, чем решётка почти «идеального» кристалла, характерная для внутреннего объёма зерна.

Например, наиболее заметно проявляются свойства БУГ при диффузии собственных и примесных атомов при высокотемпературных процессах. Коэффициент диффузии по границам на несколько порядков выше коэффициента объёмной диффузии.

Границы зёрен оказывают существенное влияние на процессы структурообразования, деформацию, пластичность и сверхпластичность, зернограничное проскальзывание, ползучесть, адсорбционную способность.

Рекристаллизация, фазовые переходы, скорость диффузии и выделение вторых фаз по границам зёрен и другие процессы с участием БУГ оказывают существенное влияние на поведение материала как в процессе технологических переделов, так и в условиях эксплуатации готовых изделий.

## АТОМНАЯ СТРУКТУРА ГРАНИЦ

Силы притяжения и отталкивания атомов вблизи границы раздела двух кристаллов отличаются от тех, которые действуют во внутренних объёмах, так как расстояния между атомами нарушены. Поскольку расстояния, на

которых действуют атомные силы, сравнимы с диаметром атома, то в современных геометрических моделях предполагается, что толщина границы составляет 2...3 атомных слоя и именно в этом объёме сосредоточены структурные и энергетические характеристики границы.

Строение на атомном уровне границ между кристаллами давно рассматривалось в различных гипотезах и моделях [42 – 48]. Наиболее ранняя из них – Розенхайна – модель бесструктурного (аморфного) слоя толщиной до нескольких сотен атомных расстояний (рис. 115.1). Однако исследования зернограничного скольжения показали, что такая модель большеугловых границ имеет недостатки и требует пересмотра.

Активизации работ по изучению атомной структуры границ способствовали исследования некоторых особенностей деформации, явления сверхпластичности, ползучести, а также зернограничного проскальзывания.

В 1948 году Мотт при исследовании скольжения по границам зёрен пришёл к выводу, что объяснить наблюдаемые на них закономерности можно при условии, что границы не полностью состоят из аморфного слоя, а содержат островки с кристаллической структурой (рис. 115.2).

В 1967 году Джиффкинс усовершенствовал «островную» модель Мотта, наблюдая структуру границ в ионном микроскопе. Его модель основывалась на том, что свободная энергия границы состоит из энергии системы вакансий в «плоских» областях и энергии упругой деформации в островках «хорошего» сопряжения кристаллических решеток. Такая концепция с различными вариациями в настоящее время периодически возрождается на более высоком уровне, поскольку она учитывает соотношение между беспорядочной и упорядоченной компонентами структуры большеугловых границ. Недостатком модели Джиффкинса является то, что она не учитывает влияние кристаллографической разориентации зёрен, хотя и предполагает её воздействие на упорядоченную компоненту.

Из других моделей строения границ следует

отметить модель Ке, предложенную для объяснения вязкого течения и внутреннего трения при деформации; модель Смолуховского, основанную на анизотропии диффузии вдоль и поперёк оси поворота решётки; дислокационные и дисклинационные модели Ли, а также модель сопрягающихся плоскостей Памфри.

Большинство из перечисленных моделей не являются универсальными, и часто не согласуются с некоторыми накапливаемыми с течением времени экспериментальными данными.

## КОНЦЕПЦИЯ РЕШЁТОК СОВПАДАЮЩИХ УЗЛОВ

В настоящее время наибольшее признание получила концепция мест совпадения. Впервые она была предложена в 1958 году Кронбергом и Вильсоном [49] для объяснения особенностей текстуры в деформированной и отожженной меди. В структуре образцов, в которых прошла вторичная рекристаллизация, были обнаружены текстурные максимумы, характеризующиеся преимущественными углами поворота 22 и 38° вокруг направления  $\langle 111 \rangle$ . Для объяснения наблюдаемых устойчивых текстурных явлений была предложена схема «мест совпадения». Она предполагала существование особых, «специальных» границ, отличающихся от обычных тем, что для двух решёток, повернутых на определённый угол вокруг оси текстуры, возникает третья, общая для них подрешётка и атомы на границе находятся в узлах этой подрешётки. Схематически такая ситуация представлена на рис. 115.3. Предполагается, что в рассматриваемом случае решётки повернуты друг относительно друга вокруг их общей оси на угол 38,2° вокруг направления  $\langle 111 \rangle$ , что и создаёт решётку «мест совпадения» (рис. 115.4).

Специальные границы отличаются тем, что их свойства, такие как поверхностное натяжение, подвижность при миграции, параметры пограничной диффузии, поверхностная энергия и другие, имеют немонотонный характер, с экстремумами на углах, которые приводят к образованию решеток совпадающих узлов (PCY).

К 1970 году стало общепринятым разделять большеугловые границы зёрен на две обширные группы: специальные (или близкие к ним) и общего типа, или тривиальные.

# СТРУКТУРА БОЛЬШЕУГЛОВЫХ ГРАНИЦ ЗЁРЕН

## РОЛЬ ГРАНИЦ ЗЁРЕН В ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ

В поликристаллических материалах большеугловые границы (БУГ) зёрен претерпевают существенные изменения как в процессе изготовления изделий с использованием различных видов горячей, холодной деформации и термической обработки, так и под действием внешних факторов во время их эксплуатации. Именно поэтому границы зёрен и их свойства являются предметом пристального внимания исследователей в области материаловедения, металлофизики и металлургии [22, 37 – 48]. С особенностями строения БУГ связаны практически все свойства материалов, которые присущи кристаллической решётке в целом. Вместе с тем, границы зёрен обладают особыми, присущими только им свойствами, поскольку имеют своё атомное строение и более дефектны, чем решётка почти «идеального» кристалла, характерная для внутреннего объёма зерна.

Например, наиболее заметно проявляются свойства БУГ при диффузии собственных и примесных атомов при высокотемпературных процессах. Коэффициент диффузии по границам на несколько порядков выше коэффициента объёмной диффузии.

Границы зёрен оказывают существенное влияние на процессы структурообразования, деформацию, пластичность и сверхпластичность, зернограничное проскальзывание, ползучесть, адсорбционную способность.

Рекристаллизация, фазовые переходы, скорость диффузии и выделение вторых фаз по границам зёрен и другие процессы с участием БУГ оказывают существенное влияние на поведение материала как в процессе технологических переделов, так и в условиях эксплуатации готовых изделий.

## АТОМНАЯ СТРУКТУРА ГРАНИЦ

Силы притяжения и отталкивания атомов вблизи границы раздела двух кристаллов отличаются от тех, которые действуют во внутренних объёмах, так как расстояния между атомами нарушены. Поскольку расстояния, на

которых действуют атомные силы, сравнимы с диаметром атома, то в современных геометрических моделях предполагается, что толщина границы составляет 2...3 атомных слоя и именно в этом объёме сосредоточены структурные и энергетические характеристики границы.

Строение на атомном уровне границ между кристаллами давно рассматривалось в различных гипотезах и моделях [42 – 48]. Наиболее ранняя из них – Розенхайна – модель бесструктурного (аморфного) слоя толщиной до нескольких сотен атомных расстояний (рис. 115.1). Однако исследования зернограничного скольжения показали, что такая модель большеугловых границ имеет недостатки и требует пересмотра.

Активизации работ по изучению атомной структуры границ способствовали исследования некоторых особенностей деформации, явления сверхпластичности, ползучести, а также зернограничного проскальзывания.

В 1948 году Мотт при исследовании скольжения по границам зёрен пришёл к выводу, что объяснить наблюдаемые на них закономерности можно при условии, что границы не полностью состоят из аморфного слоя, а содержат островки с кристаллической структурой (рис. 115.2).

В 1967 году Джиффкинс усовершенствовал «островную» модель Мотта, наблюдая структуру границ в ионном микроскопе. Его модель основывалась на том, что свободная энергия границы состоит из энергии системы вакансий в «плохих» областях и энергии упругой деформации в островках «хорошего» сопряжения кристаллических решеток. Такая концепция с различными вариациями в настоящее время периодически возрождается на более высоком уровне, поскольку она учитывает соотношение между беспорядочной и упорядоченной компонентами структуры большеугловых границ. Недостатком модели Джиффкинса является то, что она не учитывает влияние кристаллографической разориентации зёрен, хотя и предполагает её воздействие на упорядоченную компоненту.

Из других моделей строения границ следует

отметить модель Ке, предложенную для объяснения вязкого течения и внутреннего трения при деформации; модель Смолуховского, основанную на анизотропности диффузии вдоль и поперёк оси поворота решётки; дислокационные и дисклинационные модели Ли, а также модель сопрягающихся плоскостей Памффи.

Большинство из перечисленных моделей не являются универсальными, и часто не согласуются с некоторыми накапливаемыми с течением времени экспериментальными данными.

## КОНЦЕПЦИЯ РЕШЁТОК СОВПАДАЮЩИХ УЗЛОВ

В настоящее время наибольшее признание получила концепция мест совпадения. Впервые она была предложена в 1958 году Кронбергом и Вильсоном [49] для объяснения особенностей текстуры в деформированной и отожженной меди. В структуре образцов, в которых прошла вторичная рекристаллизация, были обнаружены текстурные максимумы, характеризующиеся преимущественными углами поворота 22 и 38° вокруг направления  $\langle 111 \rangle$ . Для объяснения наблюдаемых устойчивых текстурных явлений была предложена схема «мест совпадения». Она предполагала существование особых, «специальных» границ, отличающихся от обычных тем, что для двух решёток, повернутых на определённый угол вокруг оси текстуры, возникает третья, общая для них подрешётка и атомы на границе находятся в узлах этой подрешётки. Схематически такая ситуация представлена на рис. 115.3. Предполагается, что в рассматриваемом случае решётки повернуты друг относительно друга вокруг их общей оси на угол 38,2° вокруг направления  $\langle 111 \rangle$ , что и создаёт решётку «мест совпадения» (рис. 115.4).

Специальные границы отличаются тем, что их свойства, такие как поверхностное натяжение, подвижность при миграции, параметры пограничной диффузии, поверхностная энергия и другие, имеют немонотонный характер, с экстремумами на углах, которые приводят к образованию решеток совпадающих узлов (PCU).

К 1970 году стало общепринятым разделять большеугловые границы зёрен на две обширные группы: специальные (или близкие к ним) и общего типа, или тривиальные.

# СТРУКТУРА БОЛЬШЕУГЛОВЫХ ГРАНИЦ ЗЁРЕН

В модели РСУ основной характеристикой является не удельная плотность совпадающих узлов, а ее обратная величина  $\Sigma$ , которая используется при описании специальных границ. Величина  $\Sigma$  является нечётным целым числом и может принимать значения от 1 (поворот на угол  $\theta = 0^\circ$ ) до 51 и более, хотя считается, что при  $\Sigma > 25$  специальная граница уже не отличается по физическим свойствам от границ общего типа.

## РЕШЁТКИ СОВПАДАЮЩИХ УЗЛОВ И МАТРИЦЫ

Поворот двух решёток можно описать матрицей поворота  $R_\theta$ . Например, для обратной плотности совпадающих узлов  $\Sigma = 9$  преобразование можно представить в виде матрицы:

$$R_{\Sigma 9} = \begin{pmatrix} -7 & 4 & -4 \\ -4 & 1 & 8 \\ 4 & 8 & 1 \end{pmatrix} = 1/9 \begin{pmatrix} -0.778 & 0.444 & -0.444 \\ -0.444 & 0.111 & 0.889 \\ 0.444 & 0.889 & 0.111 \end{pmatrix}$$

Зная матрицу поворота, можно определить угол  $\theta$  и ось  $[uvw]$  поворота. Например, для кубических кристаллов используют уравнения Уоррингтона и Буффалини:

$$\text{Индексы оси поворота: } [uvw] = [(a_{32} - a_{23}); (a_{13} - a_{31}); (a_{21} - a_{12})].$$

$$\text{Для варианта приведенной выше матрицы } \Sigma = 9: [uvw] = [(8 - 8)]; (-4 - 4); (-4 - 4)] = [0-8-8] = [0\bar{1}\bar{1}].$$

$$\text{Угол поворота: } 2\cos \theta = \Sigma^{-1} (a_{11} + a_{22} + a_{33}) - 1.$$

$$\text{Для приведенной матрицы: } 2\cos \theta = 9^{-1} (-7+1+1) - 1; \cos \theta = 0,777; \theta = 141,05^\circ.$$

Симметрия образовавшейся решётки определяется не только симметрией исходной решётки, но и элементами симметрии оси поворота.

В таблице 115.6 приведены оси и углы поворота для РСУ  $\Sigma \leq 49$  в кубической решётке. Основные кристаллографические параметры РСУ и матрицы поворота для  $\Sigma \leq 49$  приведены в [37].

С позиций РСУ модель Кронберга-Вильсона может быть представлена как поворот жёсткой кристаллической решётки вокруг  $\langle 111 \rangle$  на угол  $38,21^\circ$  с образованием РСУ  $\Sigma=7$  (рис. 115.3). Видно,

что в образовавшейся решётке совпадает каждый 7-й атом (рис. 115.4). Если граница проходит по одной из плоскостей решётки совпадающих узлов (РСУ), то в такой границе одна седьмая часть всех атомов будет общей для двух соседних кристаллов и ее энергия будет значительно понижена по сравнению с границами общего типа (рис. 115.5).

На рисунке 115.5 также видно, что плотность совпадающих узлов в плоскости границы зависит не только от величины  $\Sigma$ , но и от того, вдоль какой плоскости РСУ проходит граница. Если она параллельна плотноупакованной плоскости, то её энергия понижена по сравнению с энергией границы общего типа. С понижением плотности упаковки атомов в плоскости РСУ энергия границы повышается. Реальная специальная граница по возможности должна проходить по наиболее плотноупакованным плоскостям РСУ. В таких случаях количество искажённых связей на границе уменьшается, а поверхностная энергия на таких участках понижается.

Другими словами, граница с малым значением  $\Sigma$  может быть высокоэнергетической, если проходит вдоль плоскости РСУ с малой плотностью совпадающих узлов, и, наоборот, граница с большим значением  $\Sigma$  может проходить по более плотноупакованной плоскости и поэтому будет иметь более низкую энергию, чем граница с малой  $\Sigma$ . Однако граница с малым значением  $\Sigma$  может иметь такую низкую энергию, какой никогда не достигнет граница с большим значением  $\Sigma$ .

При смене плоскости залегания границы (образование фасетки) меняется также и характер упаковки атомов в границе, их взаимосвязи в большей или меньшей степени искажаются, а, следовательно, скачкообразно изменяются и физические свойства различных сегментов или фасеток границы. Фасетки, которые в ряде случаев видны даже при исследовании под световым микроскопом, являются одним из характерных признаков принадлежности границы к типу специальных [38].

Наиболее распространённым методом экспериментального определения удельной

поверхностной энергии той или иной границы является измерение противолежащего ей угла между двумя другими границами.

Возможность этого основана на закономерности, согласно которой в тройном стыке границ зёрен равновесие сил определяется уравнением Херринга [50]:

$$\sum_{i=1}^3 [\gamma_i \sigma_i + (\sigma_i xz) (\partial \gamma_i / \partial \theta_i)],$$

где  $\gamma_i \sigma_i$  – величины поверхностных энергий соответствующих границ, а компоненты  $\partial \gamma_i / \partial \theta_i$  учитывают зависимость  $i$ -й поверхностной энергии в зависимости от ориентации поверхности (плоскости залегания  $i$ -й границы).

Компоненту  $\partial \gamma_i / \partial \theta_i$  обычно называют вращающим моментом границы, если энергия границы зависит от положения решёток двух соседних зёрен. Как правило, для произвольных границ эта величина принимается равной нулю, и в таком случае для определения удельной поверхностной энергии пользуются уравнением Смита [51]:

$$\gamma_1 / \sin \alpha_1 = \gamma_2 / \sin \alpha_2 = \gamma_3 / \sin \alpha_3,$$

где  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$  – поверхностная энергия границ, входящих в стык;

$\alpha_1; \alpha_2; \alpha_3$  – углы, противолежащие соответствующим границам.

Избыточная энергия специальных границ зависит от того, на какой угол повернуты друг относительно друга два кристалла, т. к. при этом  $\Sigma$  меняется в широких пределах.

Экспериментальные измерения с применением дифракционных методов электронной микроскопии показывают, что в материалах с низкой энергией дефекта упаковки распространённым типом специальных границ является семейство границ с  $\Sigma=3^n$ , то есть,  $\Sigma=3, \Sigma=9, \Sigma=27, \Sigma=81$  и даже  $\Sigma=243$ , которые с точностью до 0,1 градуса соответствуют теоретическим параметрам РСУ, имеют фасеточное строение, а их количество достигает почти половины всех границ. Структура и взаимодействие специальных границ

# СТРУКТУРА БОЛЬШЕУГЛОВЫХ ГРАНИЦ ЗЁРЕН

приведены на оптических и электронно-микроскопических снимках на рисунке 116.

Специальные границы по своим свойствам и поведению настолько отличаются от границ общего типа, что они могут формировать необычные конфигурации, которые не соответствуют теоретическим положениям. Например, стыки между границами общего типа содержат только три границы, которые пересекаются между собой под углами  $120^\circ$ . Взаимодействуя с границами общего типа, границы семейства  $\Sigma=3^n$  создают устойчивые линейные стыки четырёх, пяти или шести границ (рис. 117.1...117.6). Такие образования малоподвижны и играют роль стопоров при миграции границ.

## ЗЕРНОГРАНИЧНОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ

Очевидно, что с понижением энергии границы меняются ее характеристики: снижается её эффективность как препятствия для движущихся дислокаций, диффузионная подвижность, адсорбционная способность, способность к выделению избыточных фаз (карбидов,  $\sigma$ -фазы и др.), увеличивается «прозрачность» для движущихся дислокаций и т. д. С практической точки зрения важным показателем является величина свободной поверхностной энергии специальной границы, поскольку низкоэнергетические границы более стойки к воздействию коррозионно-агрессивных сред, увеличение доли специальных границ в единице объёма поликристаллического материала способствует повышению его стойкости к межкристаллитной и питтинговой коррозии, коррозионному растрескиванию и другим видам коррозии.

В практическом использовании особых свойств специальных границ достигнуты определенные результаты. Имеются данные о том, что регулированием параметров технологии можно получить повышенное количество специальных границ в конечной структуре свинца и повысить химическую стойкость положительных электродов свинцово-кислотных аккумуляторов.

Совокупность технологических процессов,

способствующих повышению доли специальных границ в поликристаллах, называют зернограничным конструированием – ЗГК (в английской терминологии grain boundary engineering – GBE).

Термин «зернограничное конструирование» был предложен Ватанабе [52] в 1984 году и получил распространение в последние десятилетия. ЗГК – это концепция, которая основывается на локальной структуре границы зерна, в которой используются особые свойства специальных границ РСУ, а процесс получения поликристаллического материала выстраивается таким образом, чтобы создать оптимизированную микроструктуру границ зёрен с целью получения требуемых свойств.

Технологическая сущность ЗГК – это серия повторных циклов деформации и отжига, позволяющих избежать сильно развитых текстур рекристаллизации. В большинстве случаев значительная роль отводится специальным границам  $\Sigma=3$  и их производным  $\Sigma=3^n$ . Количественная оценка удельного содержания специальных границ обычно осуществляется путём определения взаимной ориентации зёрен непосредственно на шлифе методом дифракции отражённых электронов в сканирующем электронном микроскопе [53]. Это даёт возможность обработать за короткий срок большие массивы кристаллов, до 20 000. С другой стороны, при этом точность определения углов и осей разориентации не всегда высокая, отклонения достигают 4-7 градусов. Очевидно, что это приводит к «переведению» значительного количества границ из разряда общего типа в специальные и, таким образом, завышению доли последних. Вероятность такого завышения возрастает также в связи с принятием (в программе обработки данных) критерия Брендона, который допускает отклонение до 9 градусов для границы  $\Sigma=3$  и до 5 градусов – для  $\Sigma=9$ .

Зернограничное конструирование в большинстве случаев применяется в настоящее время к металлическим ГЦК системам, таким, как сплавы никеля, хрома, железа с никелем, свинца.

## СПЕЦИАЛЬНЫЕ ГРАНИЦЫ В МАРТЕНСИТЕ И ИГОЛЬЧАТОМ ФЕРРИТЕ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ

В работах В.И. Большакова с сотрудниками [54 – 56] при исследовании прямыми методами электронной микроскопии и дифракции электронов частотного распределения углов между решётками кристаллов в малоуглеродистом мартенсите было выявлено несколько пиков вблизи  $50$ ,  $60$  и  $70$ -градусных углов, что дало основание полагать, что это является следствием реализации ориентационного соотношения Курдюмова-Закса и образования специальных границ между рейками в пакете низкоуглеродистого мартенсита.

Построенная гистограмма распределения границ между рейками мартенсита по углам поворота вокруг  $[011]_\alpha$  (рис. 118.2), показывает, что пики, отвечающие углам  $10$ ,  $50$ ,  $60$  и  $70$  градусов, хорошо согласуются с теоретическими для специальных границ в теории РСУ:  $\Sigma=129$ ,  $11$ ,  $33$  и  $3$  соответственно (см. рис. 118.1, 118.2 и табл. 118.3).

Выполненные микродифракционные определения разориентаций конкретных реек в пакетах мартенсита в стали 10Г2ФБ с целью подтверждения существования границ, согласующихся с принципами теории решёток совпадающих узлов, показали, что практические любые пары дифракционных картин от соседних реек в пакете могут быть интерпретированы как принадлежащие к специальным в теории РСУ с  $\Sigma=3$ ,  $11$ ,  $33$  и  $129$ . На рисунках 119.1-119.3 представлены РСУ для таких границ, а для  $\Sigma=129$  показано, что при небольших релаксационных смещениях плотность совпадающих узлов приближается к границе  $\Sigma=13$ .

Наличие низкоэнергетических границ со специальными ориентациями определяет основные свойства пакетного мартенсита: реечную морфологию, высокие прочностные свойства, относительно хорошую пластичность, устойчивость границ к миграции и собирающей рекристаллизации при отжиге и др.

# СТРУКТУРА БОЛЬШЕУГЛОВЫХ ГРАНИЦ ЗЁРЕН

На рисунках 120.1 и 120.2 показаны смешанные структуры мартенсита и игольчатого феррита после отпуска при температурах выше  $A_{c1}$ , которые сохранили игольчатое строение. Хотя материал начал претерпевать фазовое превращение, но при этом классическая рекристаллизация в полной мере не прошла.

Поскольку игольчатый феррит является перспективной структурой для достижения высоких прочностных и пластических свойств толстолистовых строительных сталей, был проведен анализ массива образцов с такой структурой и показано, что рейки в игольчатом феррите образуются в соответствии с ориентационным соотношением Курдюмова-Закса и, следовательно, могут иметь специальные границы РСУ с  $\Sigma=3, 11, 33$  и  $129$  между рейками в пакетах [55, 56].

На электронномикроскопическом снимке тонкой фольги (рис. 120.3) видны восемь реек игольчатого феррита (четыре светлые и четыре тёмные), которые ориентированы всего двумя осями:  $[5\bar{1}1]$  и  $[211]$  параллельно основному пучку электронов. При этом величины азимутальных углов соответствуют двум двойниковым вариантам ориентационного соотношения Курдюмова-Закса. Такая взаимная ориентация темных и светлых кристаллов создает РСУ с  $\Sigma=3$ , что подтверждается стереографическим анализом. На электронномикроскопическом снимке тонкой фольги (рис. 120.3) видны восемь реек игольчатого феррита (четыре светлые и четыре тёмные), которые ориентированы всего двумя осями:  $[5\bar{1}1]$  и  $[211]$ , параллельно основному пучку электронов. При этом величины азимутальных углов соответствуют двум двойниковым вариантам ориентационного соотношения Курдюмова-Закса. Такая взаимная ориентация темных и светлых кристаллов создает РСУ с  $\Sigma=3$ , что подтверждается стереоанализом. Следовательно, между тёмными и светлыми рейками лежат низкоэнергетические специальные границы  $\Sigma=3$  (рис. 120.1-5). Дифракционные картины (рис. 120.1, 2 и 120.4, 5) показывают, что ориентации кристаллических решёток четных реек закономерно чередуются по отношению к нечётным, что позволяет

компенсировать упругие напряжения, возникающие в бейните во время  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращения.

В диапазоне скоростей охлаждения от 20 до 200 °C/c в стали 10Г2ФБ аустенит распадается как на мартенсит, так и на игольчатый феррит, поэтому в структуре готовых изделий сосуществуют обе составляющие и их совместная кооперативная структура несколько отличается от «чистых» вариантов.

На рис. 121 такая структура представлена обширными полями чередующихся областей мартенсита и бейнита (игольчатого феррита). Характерно, что в ряде случаев в больших областях отчётливо наблюдаются двойники превращения в мартенсите (рис. 122). Это даёт основание полагать, что существенное обогащение углеродом происходит не только между рейками пакетов, но и в полиэдрических объёмах между пакетами.

Видно, что в ряде случаев между рейками игольчатого феррита и мартенсита наряду со специальными границами присутствуют субзёрненные с разориентацией 1-5 градусов (рис. 123.1). Об этом свидетельствуют электронограммы от соседних реек игольчатого феррита и мартенсита с небольшими азимутальными поворотами (рис. 123.3...123.6), а также темнопольные изображения (рис. 123.2).

Встречаются случаи, когда остаточный аустенит располагается не только по границам реек в пакетах игольчатого феррита, но и частично внутри либо на торцевых поверхностях реек (рис. 124.1...121.6). Это указывает на то, что в структуре закалённых низкоуглеродистых сталей присутствуют не только специальные и малоугловые (субзёрненные) границы, но и некоторое количество межфазных границ феррит-аустенит.

На рисунках 125.1...125.4 приведены дополнительные доказательства наличия специальных границ  $\Sigma=33$ , а на рисунке 126.1-3 – специальных границ  $\Sigma=11$ .

Общий вид пакетов с такими типами специальных границ в игольчатом феррите схематически показан на рисунке 6.1.

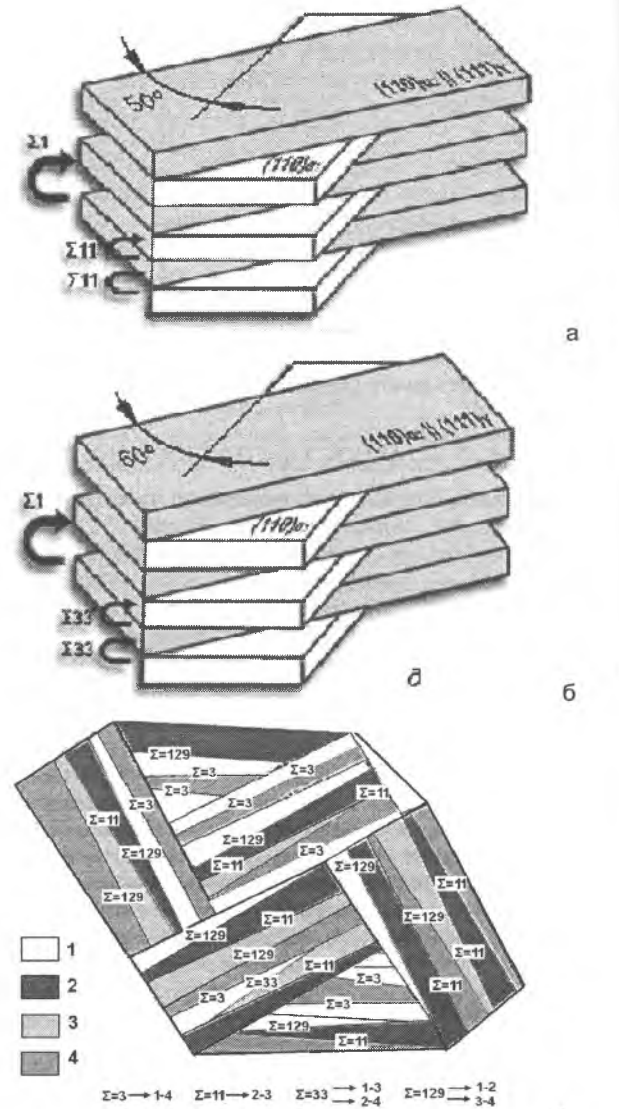


Рис. 6.1. Схема формирования специальных границ в пакетах игольчатого феррита: а –  $\Sigma=11$ ; б –  $\Sigma=33$ ; в- схема расположения специальных границ в пакетах игольчатого феррита.



# СТРУКТУРА БОЛЬШЕУГЛОВЫХ ГРАНИЦ ЗЁРЕН

## СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕЖФАЗНЫЕ ГРАНИЦЫ ФЕРРИТ – ЦЕМЕНТИТ В ПЕРЛИТЕ

Кристаллические решётки феррита и цемента в перлите сопряжены в соответствии с определенной закономерностью. Анализ дифракционных картин (рис. 127.1...127.3а) и соответствующий стереографический анализ (рис. 127.4) показывают, что решётки феррита и цемента связаны ориентационным соотношением Исайчева [57] или Питча [58]. Микродифракционные наблюдения кристаллографических связей между решётками феррита и цемента подтвердили, что как в квазиэвтектоиде, так и в перлите реализуются только два типа ориентационных соотношений: Питча (приближенное,  $\pm 5^\circ$ ) и Исайчева (точное,  $\pm 0,2^\circ$ ).

Электронномикроскопическое исследование отдельных пластин цемента, извлеченных на реплику из колоний перлита и квазиэвтектоида, показало, что они содержат дефекты различных видов. Простейшими из них являются щели (рис. 128.1), которые однажды образовавшись, уже не заживают, а продолжают расти вместе с пластинами (рис. 128.2). Образование щелей является энергетически выгодным (рис. 128.3), так как они снижают площадь межфазных границ феррит-цементит. Поэтому по мере развития колонии в пространстве число щелей увеличивается и пластины расчленяются на более узкие и в дальнейшем превращаются в ленты (рис. 128.4), которые при последующем росте колонии переходят в стержни (рис. 128.5). Стержни являются энергетически наиболее предпочтительной формой непрерывно выделяющейся фазы. На рисунке 128.5 показан снимок тонкой фольги стали 36Г2С со стержневидной колонией перлита, образовавшейся в результате ускоренного охлаждения после горячей прокатки. Стержни вытянуты в направлении  $[010]_c$ , а их грани параллельны плоскостям  $(101)$ ,  $(\bar{1}01)_c$  и  $(001)_c$ .

Это подтверждается снимками при больших увеличениях тонкой фольги в электронном микроскопе, на которых стержни видны в виде отрезков цилиндрической или шестигранной формы (рис. 128.6).

Кристаллографический анализ показывает, что при выполнении ОС Исайчева образуется решётка совпадающих узлов с наибольшей плотностью в плоскости  $(\bar{1}01)$  и  $(10\bar{1})$  цемента (рис. 129.1). Именно эти плоскости присутствуют как габитусные в пластинах и рейках цемента.

На рисунке 129.2 представлена серия лент, извлеченных из шлифа на реплику почти без нарушений. Видно, что их ширина в среднем составляет 0,3...0,5 мкм, то есть около  $2...3 S_0$ , а боковые края пластин огранены плоскостями  $(010)_c$ ,  $(\bar{1}01)_c$ ,  $(111)_c$  цемента.

Особенностью лент является наличие ступенек на боковых поверхностях, которые являются аналогами фасеток на специальных границах в структуре однофазных поликристаллических материалов. Ступеньки свидетельствуют о существовании анизотропии поверхностной энергии на боковых гранях пластин и лент, чувствительной к взаимной кристаллографической ориентации цемента и феррита и ориентации межфазной границы относительно направления роста колонии.

На пластинах и лентах, которые растут с минимальным отклонением от направления  $[010]_c$ , всё же наблюдаются мелкие компенсирующие фасетки, поскольку направление, в котором наращивается пластина или лента, не всегда совпадает с  $[010]_c$ , а претерпевает некоторую девиацию вокруг него (рис. 129.2...129.5).

При определенных условиях колонии перлита или их части приобретают стержневидную морфологию. Это происходит в процессе развития колонии, поскольку стержневидная морфология является наиболее энергетически выгодной [59].

Обобщенный вид цементитного каркаса в перлитной колонии показан на рисунке 129.6.

## СПЕЦИАЛЬНЫЕ ГРАНИЦЫ И МНОЖЕСТВЕННЫЕ СТЫКИ В ФЕРРИТЕ

В 80-х годах XX столетия было установлено существование специальных границ, множественных стыков и узлов в поликристаллических металлах и сплавах с гранцентрированной кубической решёткой – меди,

никеле, аустенитных и ферритно-аустенитных хромоникелевых и хромоникельмолибденовых коррозионноустойчивых сталей и др. Показано также, что низкоэнергетические границы формируются не только в ГЦК материалах с низкой энергией дефекта упаковки, но и в мартенситных и бейнитных структурах низкоуглеродистых сталей [54-56], то есть, в материалах с ОЦК решёткой (см. разд. 5). Возникновение специальных разориентаций обусловлено зарождением и ростом реек мартенсита в соответствии с ОС К-3, что приводит к реализации закономерных ориентаций, отвечающих четырём типам специальных границ с обратной плотностью совпадающих узлов  $\Sigma=3, 11, 33$  и 129.

Отсутствие специальных границ в нелегированном  $\alpha$ -железе, а также алюминии, хrome и некоторых других материалах, объясняется высокими значениями энергии дефекта упаковки в них и относительно высокой удельной поверхностной энергией.

До настоящего времени в литературе практически отсутствуют данные о существовании специальных границ в доэвтектоидном феррите низкоуглеродистых сталей, претерпевших изотермический распад аустенита в диффузионной области температур. Вместе с тем, имеются сведения о том, что ОС К-3 соблюдается не только при сдвиге полиморфном превращении аустенита, но и в сплаве никель-хром при диффузионном зарождении и росте зародышей обогащённой хромом фазы с ОЦК решёткой из высокотемпературной ГЦК фазы.

Это даёт основание предположить возможность существования специальных границ также в ферритной составляющей низкоуглеродистых низколегированных сталей, распад аустенита в которых также происходит по диффузионному механизму. Если в углеродистых сталях между  $\gamma$ - и  $\alpha$ -фазами при диффузионном превращении соблюдается ОС К-3, то между  $\alpha$ -кристаллами разных вариантов этого соотношения могут образоваться специальные границы, как это показано для мартенситных и бейнитных реек в низкоуглеродистых сталях (см. выше).

# СТРУКТУРА БОЛЬШЕУГЛОВЫХ ГРАНИЦ ЗЁРЕН

Поскольку низкоуглеродистые экономно легированные феррито-перлитные стали получают все большее распространение в различных отраслях народного хозяйства, в том числе в строительной индустрии, углубленное изучение строения границ зёрен в таких сталях очень важно для управления процессами структурообразования и создания металлопродукции с оптимальным сочетанием механических, коррозионных и эксплуатационных свойств.

Исследования зернограницной структуры в ферритной составляющей широко используемых и новых малоперлитных сталей 10Г2ФБ, 12ГФ, 06Х1 и Ст3 после горячей прокатки или после нормализации с отдельного нагрева показали, что они содержат специальные границы в ферритной составляющей структуры [60].

На рисунке 130.1 показаны зернограницные структуры сталей 10Г2ФБ, Ст3, 06Х1, содержащие типичные ансамбли с участием специальных низкоэнергетических границ. Они отличаются от большеугловых границ общего типа рядом признаков: наличием зигзагообразных фасеток; пониженной травимостью; близкими к 180-градусным противолежащими углами в тройных стыках. Сочетание или чёткое проявление одного или двух из указанных признаков с высокой степенью вероятности указывает на принадлежность данной границы к низкоэнергетическим (специальным).

Типичный случай специальной границы в феррите стали 10Г2ФБ приведен на рисунке 131.1, где граница содержит фасетки в основном двух чередующихся типов: группа 1-2-3 и группа 4-5-6, в каждой из которых фасетки параллельны друг другу. Это прямо указывает на значительную анизотропию поверхностной энергии этой границы и её зависимость от пространственной ориентации относительно РСУ.

Другой типичный случай зафиксирован на рисунке 131.2, где граница между зёрнами 1 и 2 имеет конфигурацию, типичную для двойников отжига в материалах с ГЦК решёткой. Она характеризуется тем, что наиболее протяжённые участки границы почти параллельны друг другу, а зерно 2 имеет вытянутую форму и примыкает к

третьему зерну 3 короткой стороной. Такие зёрна в меди и других ГЦК материалах называют «висячими» двойниками отжига.

В тройных стыках 1-2-3 и 1-3-2 (рис. 131.3) оба сегмента границы 1-2 не оказывают значительного натяжения: противолежащие им углы равны почти 180°. Это прямо свидетельствует о низкой удельной поверхностной энергии этой границы.

Величину этой энергии можно определить из условий равновесия сил в тройном стыке границ по уравнению Смита [51].

Вычисления показывают, что энергия  $\gamma_1$  границы 1-2 составляет около 67 эрг/см<sup>2</sup> (поскольку измеренный угол  $\alpha_1$  равен 175°). Известно, что поверхностная энергия границ общего типа в железе равна 780 эрг/см<sup>2</sup>. Таким образом, наблюдаемая граница 1-2 в терминах РСУ относится к специальным низкоэнергетическим с обратной плотностью совпадающих узлов  $\Sigma=3$ . Среднее значение удельной энергии границы  $\Sigma=3$  равно  $\approx 40$  эрг/см<sup>2</sup>.

На рисунке 131.3 представлен ансамбль границ в ферритной составляющей структуры стали Ст3, среди которых видны границы  $\Sigma=3$  (обозначены цифрами 1-11), а на рис. 131.5 показан увеличенный фрагмент той же структуры, где границы 1 и 2 имеют общую точку – четверной стык, который может образоваться только в том случае, если одна или несколько границ являются специальными. Отчётливые фасетки наблюдаются только на границах 1 и 2, их присутствие подтверждает наличие четверного стыка и специальных свойств границ, входящих в него, однако конкретные значения  $\Sigma$  определить без дифракционных методов не представляется возможным.

Границы 3, 4, 5 и 6 также являются специальными  $\Sigma=3$ , поскольку в тройных стыках с границами общего типа противолежащий им угол близок к 180°. По той же причине являются специальными также  $\Sigma=3$  границы 7, 8 и 9.

Особый интерес представляют границы 10 и 11, так как они контактируют между собой в четверном стыке.

Фасетки присутствуют на границах 1 и 2,

которые относятся к  $\Sigma=3$ , а границы 10 и 11, по видимому, являются границами общего типа и, как следует из величин противолежащих углов, обладают значительным поверхностным натяжением.

Для обнаружения специальных границ в феррите и в других материалах с высокой энергией дефекта упаковки под световым микроскопом следует придерживаться следующих основных идентификационных признаков [60], которые указывают на пониженную поверхностную энергию границы (см. рис. 130.1-130.4):

- наличие фасеток под тупыми или острыми углами всегда указывает на то, что граница обладает ориентационной чувствительностью, то есть, вращающим моментом, а следовательно, относится к специальным (рис. 130.1...131.1).

- наличие на границе прямолинейных фасеток большой протяжённости, чередующихся с короткими, располагающимися под острыми углами, всегда указывает на принадлежность этой границы к  $\Sigma=3$ ;

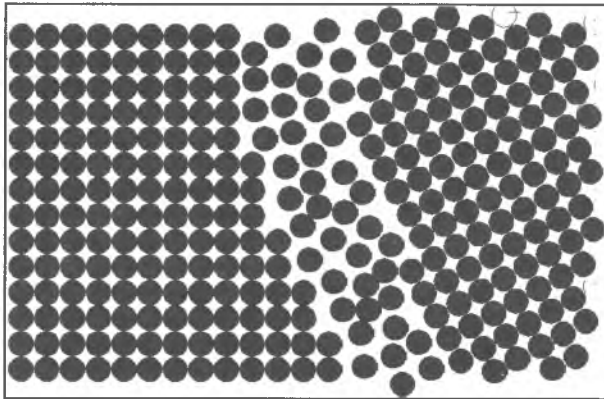
- если фасетки состоят из 2...3 групп с одинаковой направленностью и степенью травимости в группе, то вероятность того, что такая граница является специальной, резко возрастает (рис. 130.3 и 131.3);

- если две фасетки границы параллельны друг другу, то граница относится к специальным.

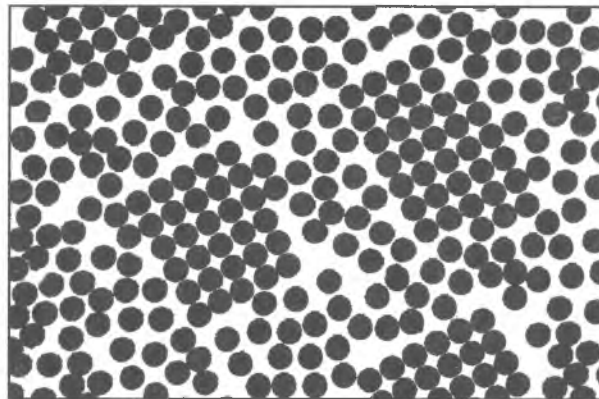
Относительное количество специальных границ в ферритной составляющей типичной феррито-перлитной структуры в малоуглеродистых сталях составляет около 10%. Исследованиями, проведенными авторами [60] в 2008...2010 гг. на образцах листового проката и труб из сталей 20, 10Г2ФБ, 06Х1 и др., установлено, что эта величина может изменяться в значительных пределах при зернограницном конструировании. т.е., при изменении температурно-деформационных режимов изготовления металлопродукции.

Повышенное содержание специальных низкоэнергетических границ может оказывать существенное влияние на структуру и свойства изделий из сталей как с аустенитной, так и с ферритной основой (рис. 132 а, б).

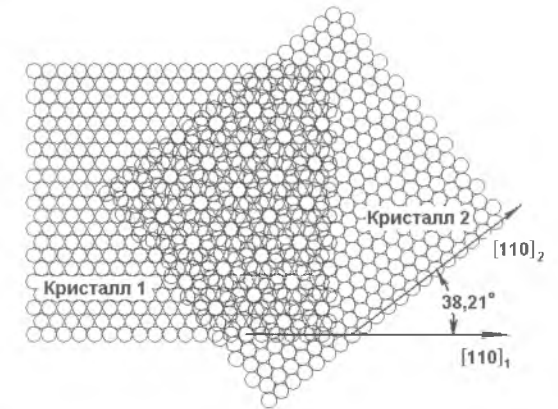
# СТРУКТУРА СПЕЦИАЛЬНЫХ ГРАНИЦ ЗЁРЕН



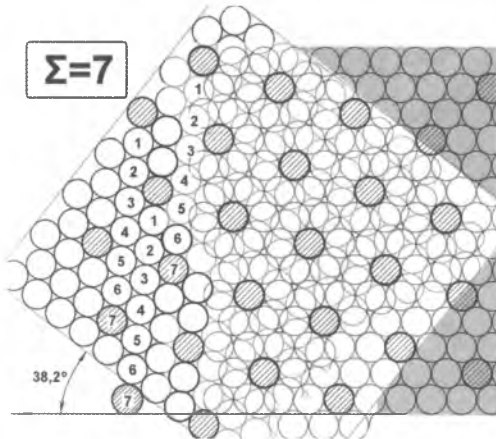
115.1. Атомная структура межкристаллитной границы по Розенхайну .



115.2. Атомная структура межкристаллитной границы по Мотту. Расположение атомов в плоскости границы.



115.3. Наложение двух гексагональных решёток, повернутых на угол  $38,21^\circ$ , создаёт правильный узор.



115.4. Образование решётки в которой совпадает каждый седьмой узел (атом).

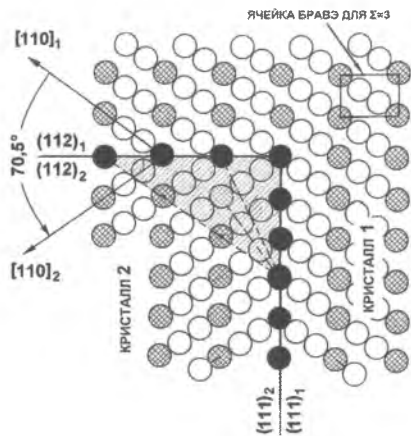


115.5. Граница между кристаллами проходит по плотноупакованной плоскости РСУ.

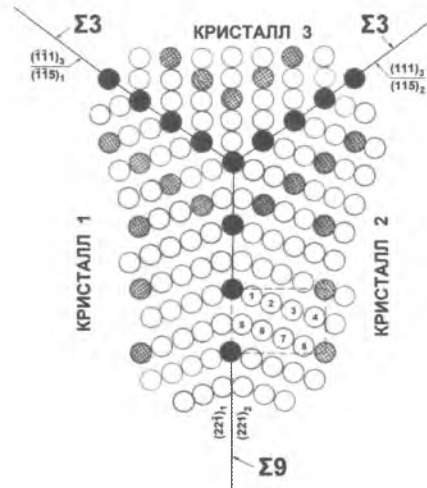
$\Sigma$	[UVW]	$\Theta$ , град	$\Sigma$	[UVW]	$\Theta$ , град	$\Sigma$	[UVW]	$\Theta$ , град
3	111	60	27	110	31,59	41	210	40,88
5	100	36,86	27	210	35,43	41	110	55,88
7	111	38,23	29	100	43,60	43	111	15,18
9	110	38,94	29	221	46,40	43	210	27,91
11	110	50,47	31	111	17,90	43	332	60,77
13	100	22,61	31	320	54,50	45	311	28,62
13	111	27,79	33	110	20,05	45	211	36,87
15	110	48,18	33	311	33,56	45	221	53,13
17	100	28,07	33	110	58,99	47	331	37,07
17	221	61,92	35	211	34,05	47	320	43,66
19	110	26,52	35	331	43,27	49	111	43,57
19	111	46,82	37	100	18,92	49	511	43,57
21	111	21,78	37	310	43,14	49	322	49,23
21	211	44,41	37	111	50,57			
23	311	40,45	39	111	32,20			
25	100	16,26	39	321	50,13			
25	331	51,68	41	100	12,68			

115.6. Специальные углы  $\Theta$  и оси [UVW] поворота при образовании РСУ с  $\Sigma < 51$  в кубической решётке.

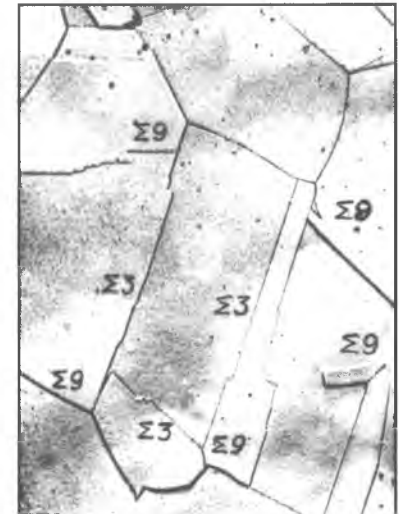
# СТРУКТУРА СПЕЦИАЛЬНЫХ ГРАНИЦ ЗЁРЕН



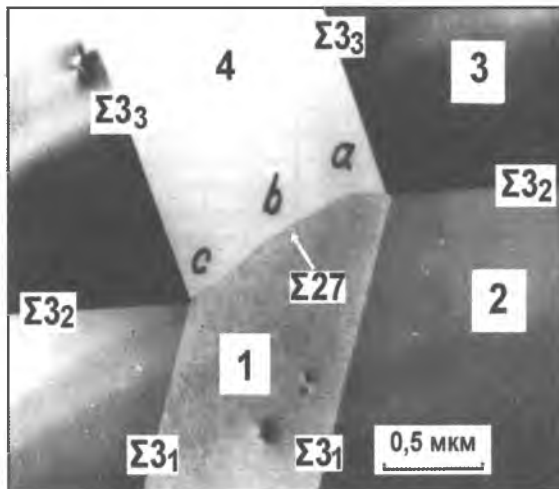
116.1. Атомная структура специальных границ.  $\Sigma=3$



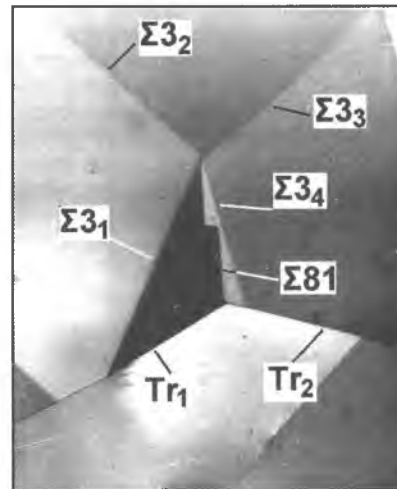
116.2. Атомная структура специальных границ.



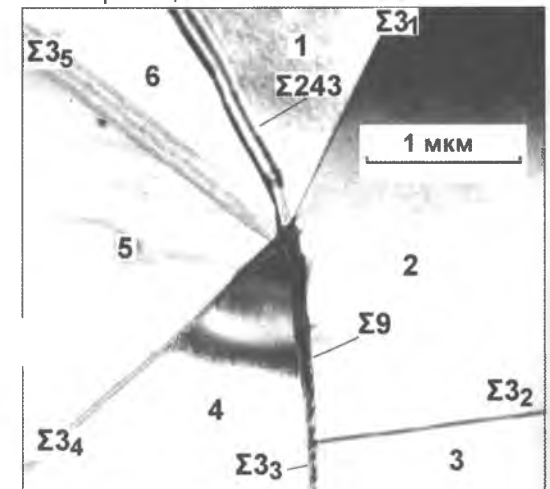
116.3.  $\times 1\ 000$   
Взаимодействие специальных границ.



116.4. Образование специальной границы  $\Sigma=27$



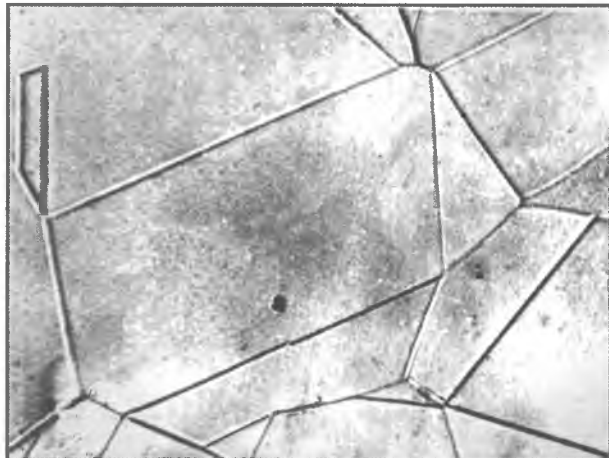
116.5.  $\times 20\ 000$   
Образование специальной границы  $\Sigma=81$



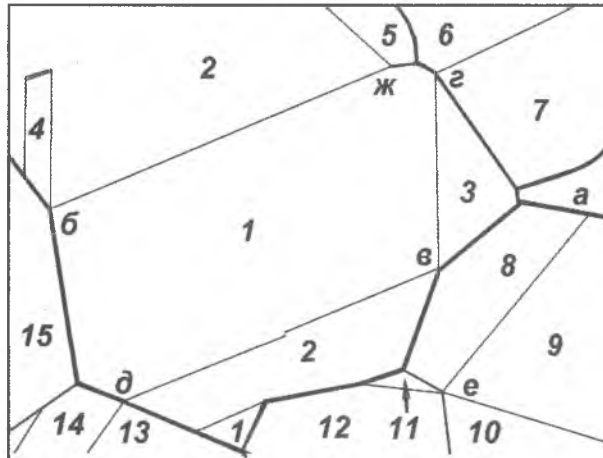
116.6. Образование специальной границы  $\Sigma=243$

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СПЕЦИАЛЬНЫХ ГРАНИЦ ЗЁРЕН

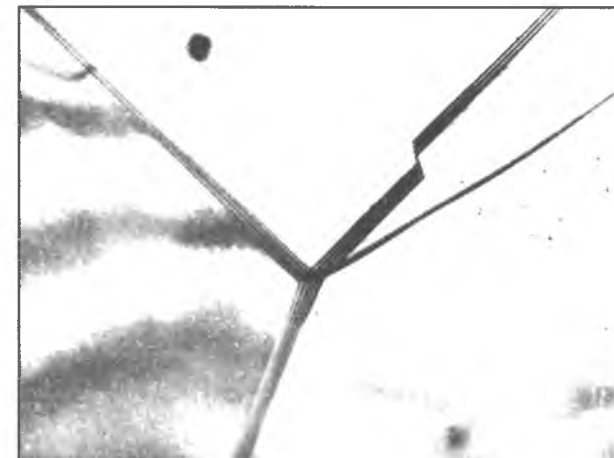
## ЧЕТВЕРНЫЕ СТЫКИ В ГЦК РЕШЁТКЕ (НЕРЖАВЕЮЩАЯ СТАЛЬ)



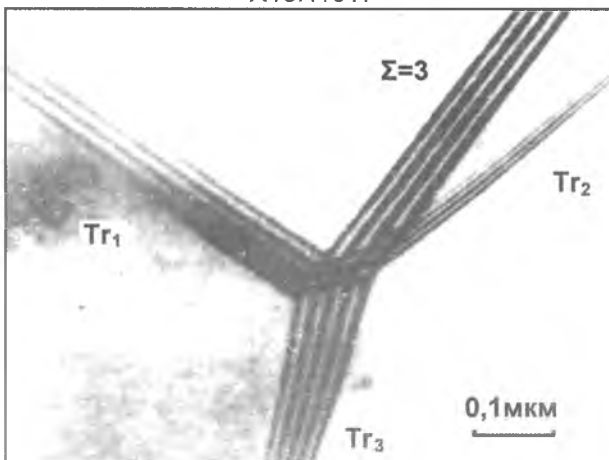
117.1.  $\times 1\ 000$   
Тройные, четверные и пятерной стыки в стали X18H10T.



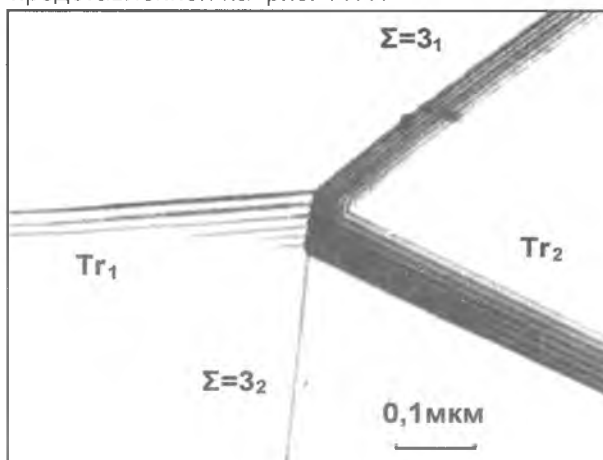
117.2  
Схема зернограничной ситуации, представленной на рис. 117.1



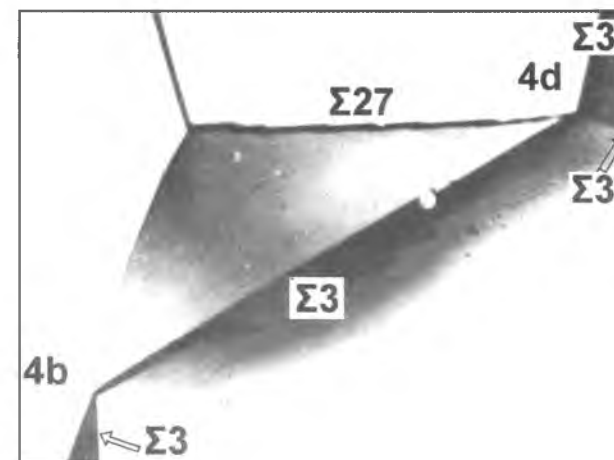
117.3.  $\times 30\ 000$   
Линейный стык четырех границ типа 4а



117.4. Увеличенное изображение линейного стыка 4а (рис. 117.3).



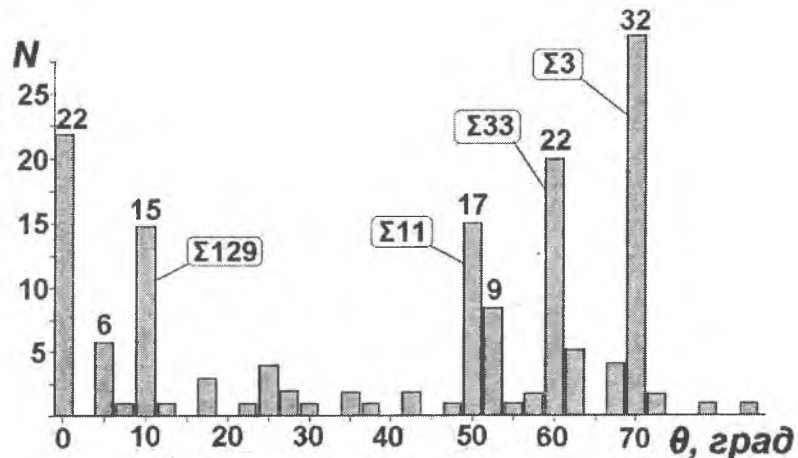
117.5. Линейный стык четырех границ типа 4с.



117.6.  $\times 12\ 000$   
Стыки 4б и 4с.

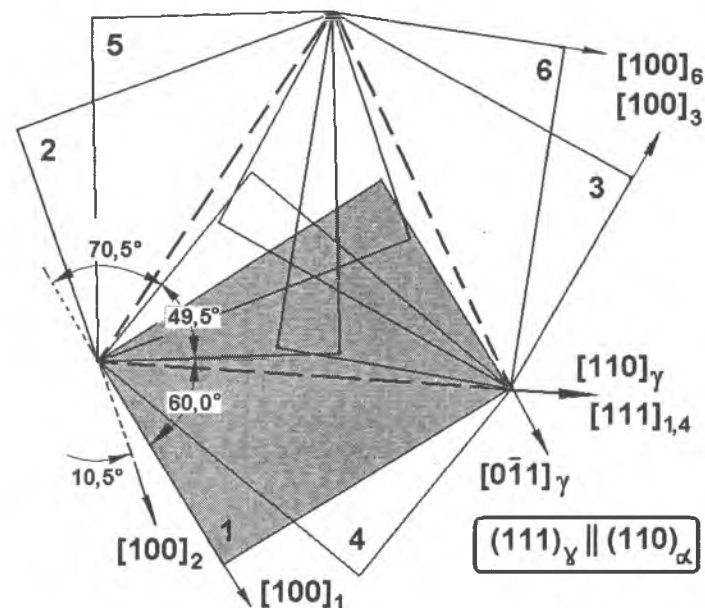
# СТРУКТУРА СПЕЦИАЛЬНЫХ ГРАНИЦ ЗЁРЕН

## СПЕЦИАЛЬНЫЕ ГРАНИЦЫ В МАРТЕНСИТНЫХ СТРУКТУРАХ



118.1

Гистограмма распределения углов между плоскостями  $[011]_{\alpha}$  на границах реек мартенсита в низкоуглеродистых сталях.



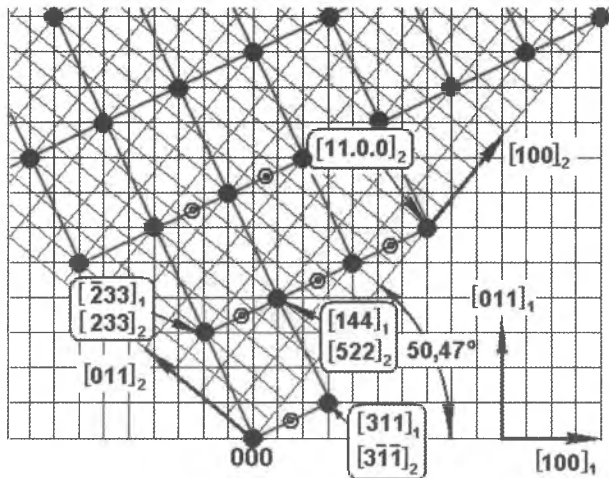
118.2.

Схема расположения шести вариантов плоскостей  $(110)_{\text{оцк}}$  на плоскости  $(111)_{\text{гцк}}$  при реализации ОС К-3.

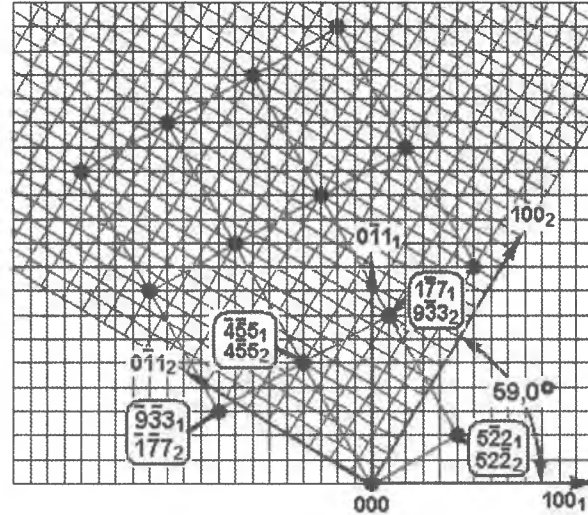
### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ УГЛЫ МЕЖДУ РЕШЁТКАМИ МАРТЕНСИТА, ФОРМИРУЮЩИХСЯ ПО ШЕСТИ ВАРИАНТАМ ОРИЕНТАЦИОННОГО СООТНОШЕНИЯ $(\gamma \rightarrow \alpha)$ КУРДЮМОВА – ЗАКСА НА ОДНОЙ ПЛОСКОСТИ АУСТЕНИТА

Варианты	$\Theta_{\text{к-з}}$ , град.	$\Sigma$ , $\Theta_{\text{теор}}$ , град.	Варианты	$\Theta_{\text{к-з}}$ , град.	$\Sigma$ , $\Theta_{\text{теор}}$ , град.	Варианты	$\Theta_{\text{к-з}}$ , град.	$\Sigma$ , $\Theta_{\text{теор}}$ , град.	Варианты	$\Theta_{\text{к-з}}$ , град.	$\Sigma$ , $\Theta_{\text{теор}}$ , град.
1-2, 5-6, 3-4	10,5	$\Sigma=129$ , 10,1°	1-3, 1-5, 2-4, 2-6, 3-5, 4-6	60	$\Sigma=33$ , 59,0°	1-4, 2-5, 3-6	70,5	$\Sigma=3$ , 70,5°	1-6, 2-3, 4-5	49,5	$\Sigma=11$ , 50,5°

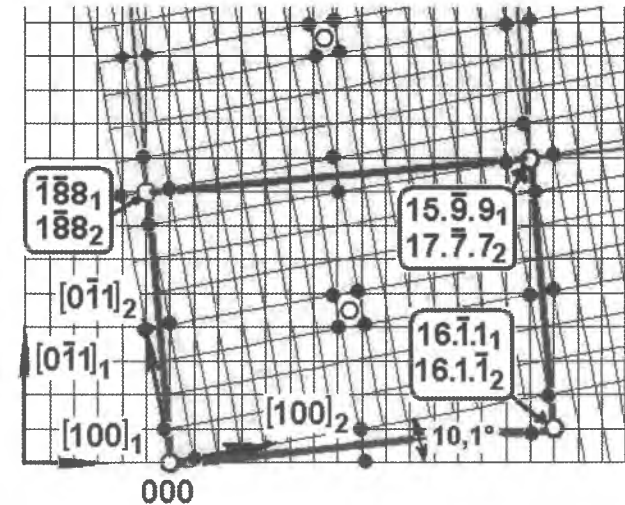
# СТРУКТУРА СПЕЦИАЛЬНЫХ ГРАНИЦ ЗЁРЕН



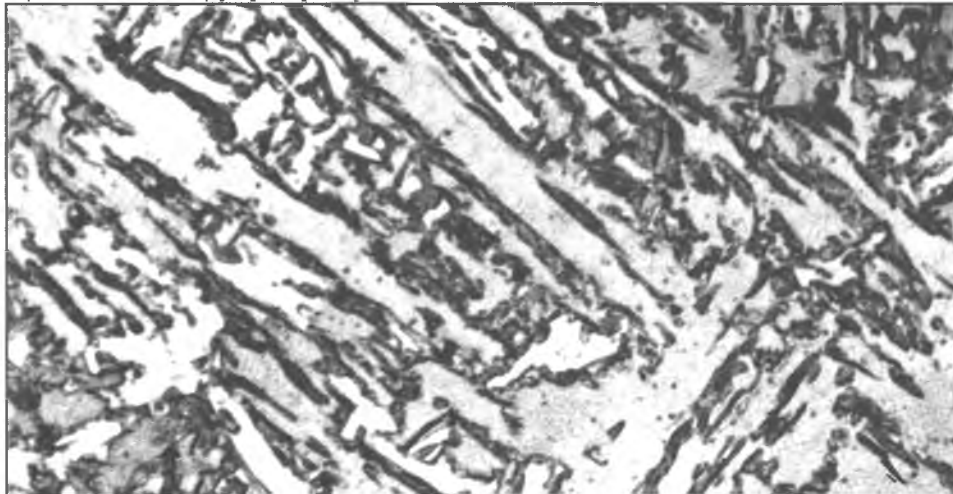
119.1. Образование PCU  $\Sigma=11$  при повороте двух кристаллов вокруг  $[000]$  на угол  $50,47^\circ$ .



119.2. Образование  $\Sigma=33$

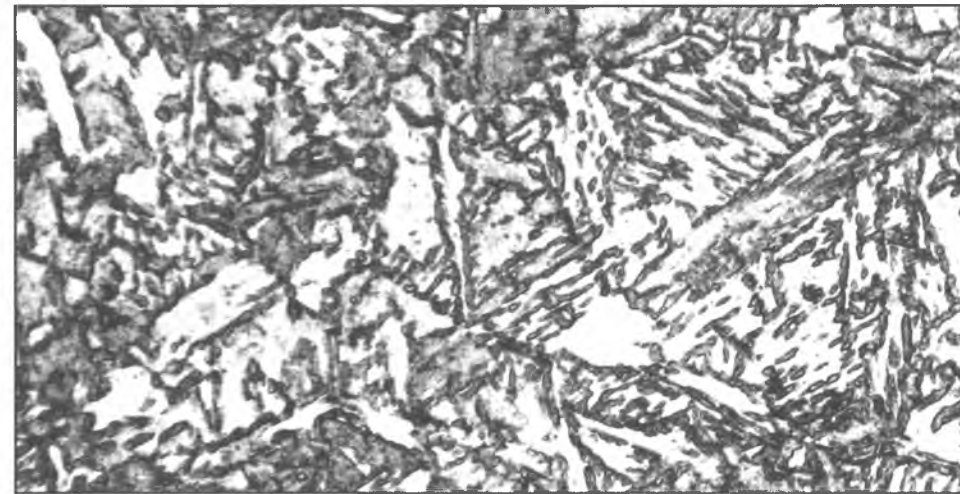


119.3. Образование  $\Sigma=129$



119.4.

Структура мартенсита после отпуска при  $700^\circ\text{C}$ , 1 час.

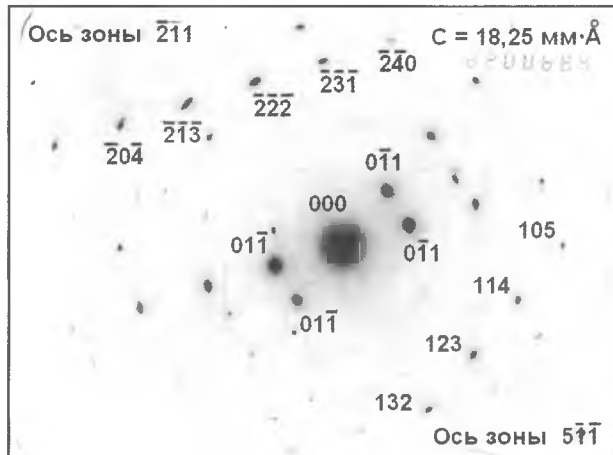


119.5.

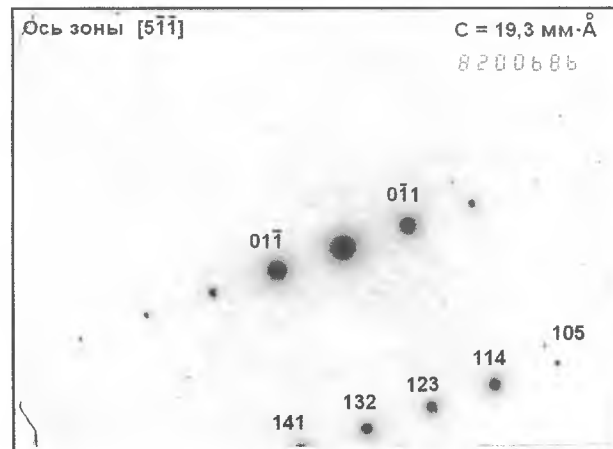
Структура мартенсита после отпуска при  $800^\circ\text{C}$ , 1 час.

# СТРУКТУРА СПЕЦИАЛЬНЫХ ГРАНИЦ ЗЁРЕН

ТЕМПЕРАТУРА НАГРЕВА 950°C,  
ВРЕМЯ ВЫДЕРЖКИ 20 МИН, ОХЛАЖДЕНИЕ В МАСЛЕ



120.1. Оси зон  $[2\bar{1}1]$   $[\bar{5}11]$ .



120.2. Ось зоны  $[\bar{5}11]$ .

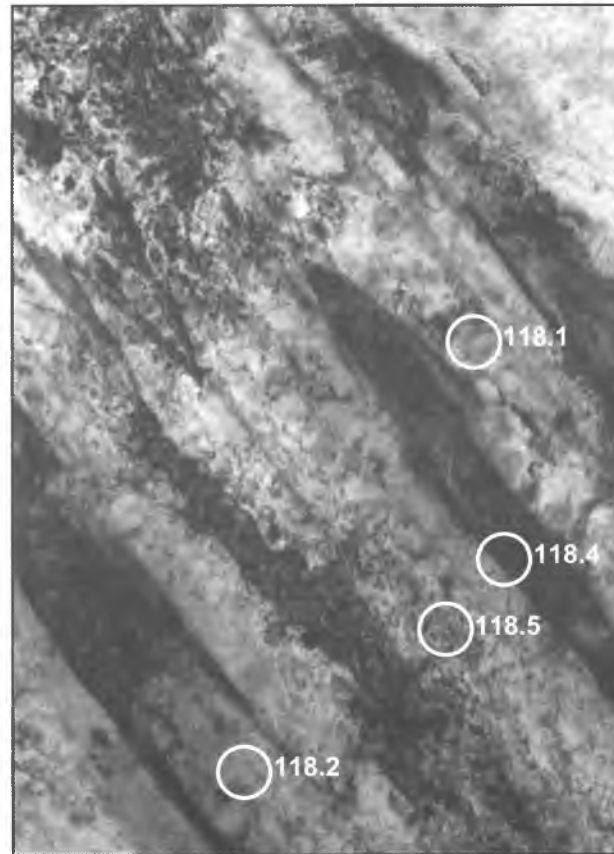
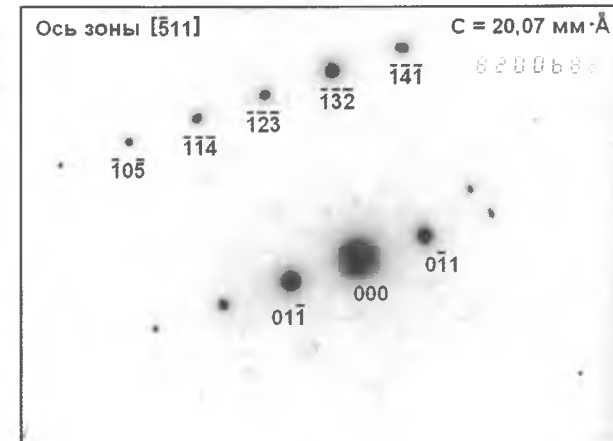
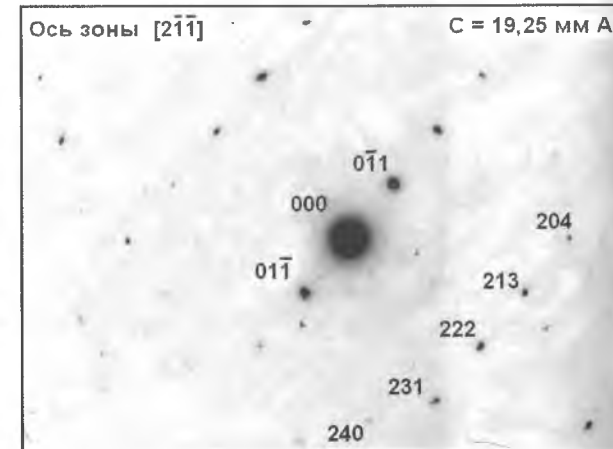


Рис. 120.3. Двойниковая ориентация реек в пакете игольчатого феррита



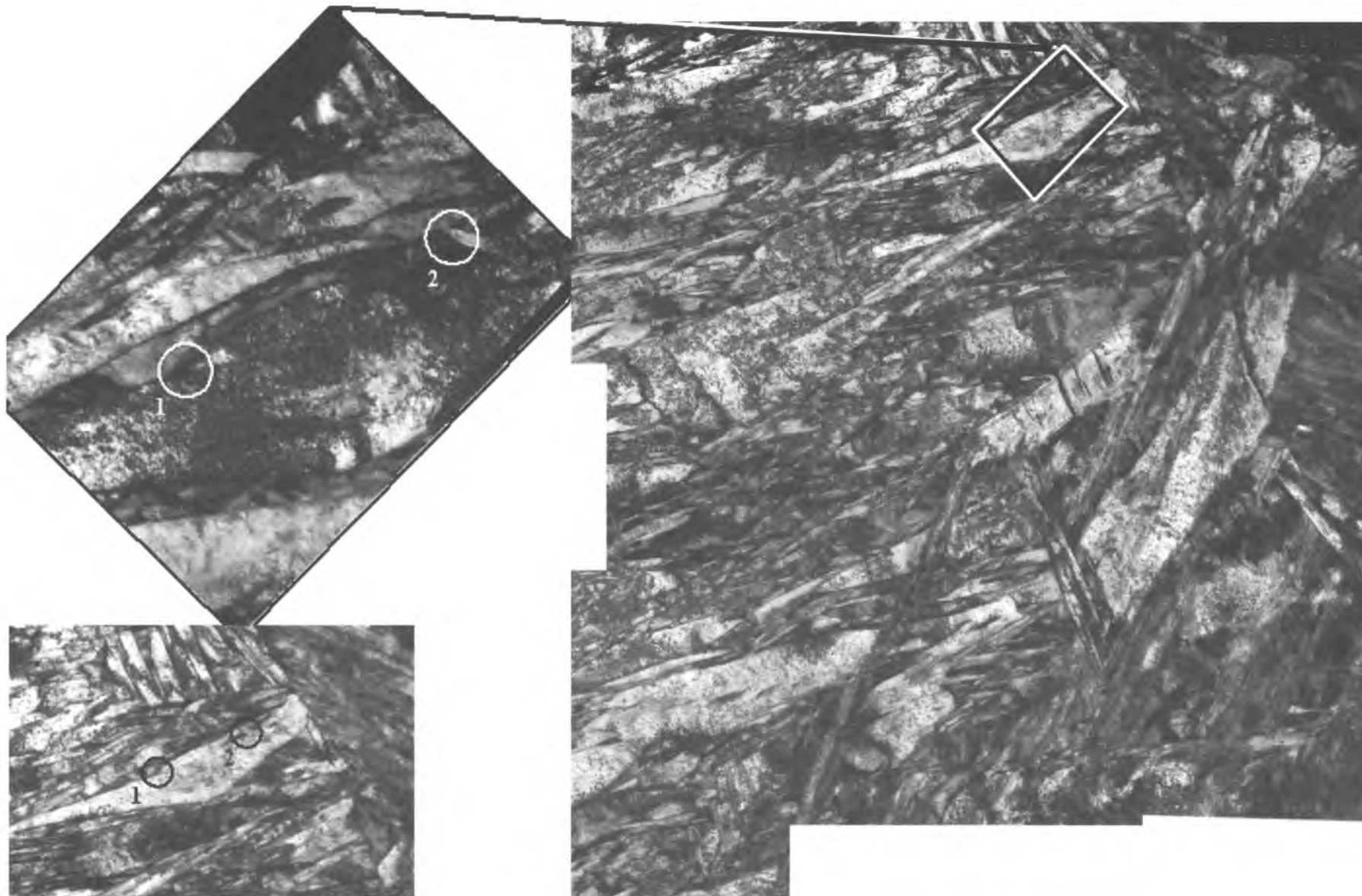
120.4. Ось зоны  $[\bar{5}11]$ .



120.5. Ось зоны  $[\bar{2}11]$ .

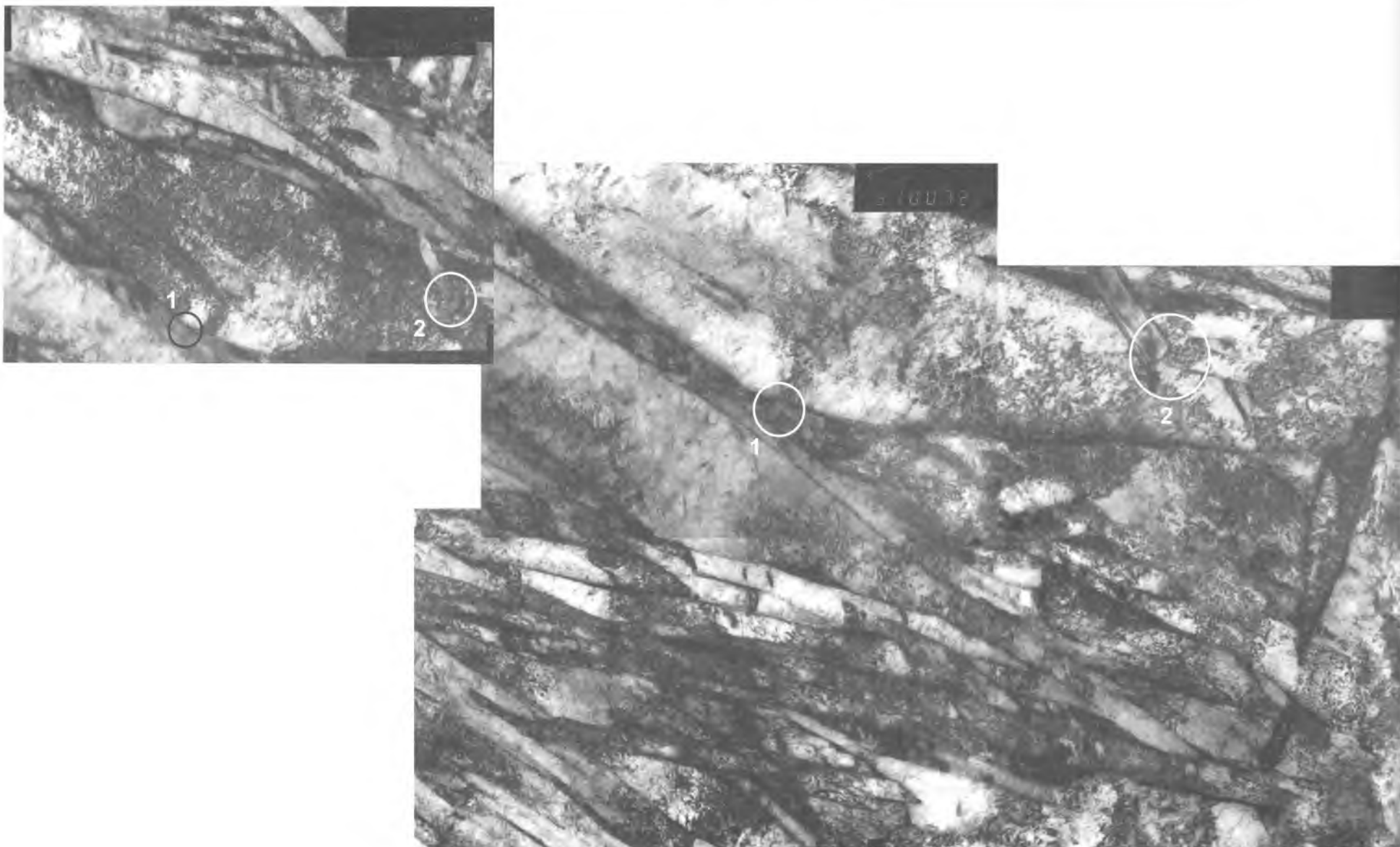


## СТРУКТУРА СПЕЦИАЛЬНЫХ ГРАНИЦ ЗЁРЕН



121.1. Структура игольчатого феррита и мартенсита в толстолистовом прокате из стали 10Г2ФБ, полученного с отдельного нагрева.  $\times 7\ 300$  и  $\times 30\ 000$  выделенные фрагменты

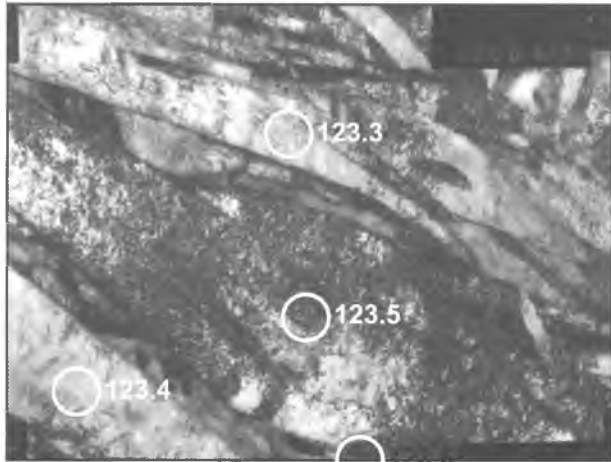
# СТРУКТУРА СПЕЦИАЛЬНЫХ ГРАНИЦ ЗЁРЕН



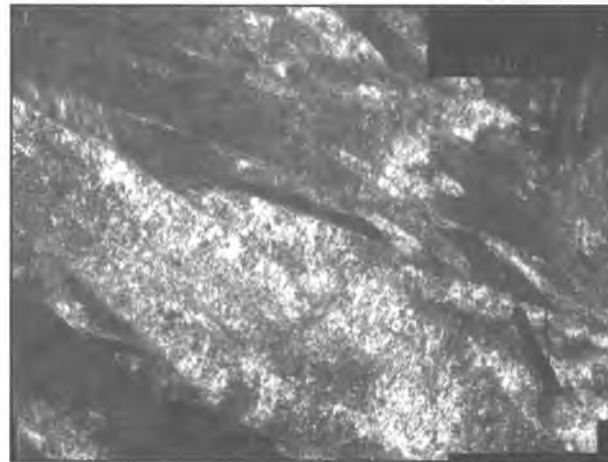
122.1. Фрагменты игольчатого феррита и мартенсита в толстолистовом прокате из стали 10Г2ФБ, полученного с отдельного нагрева.

×50 000

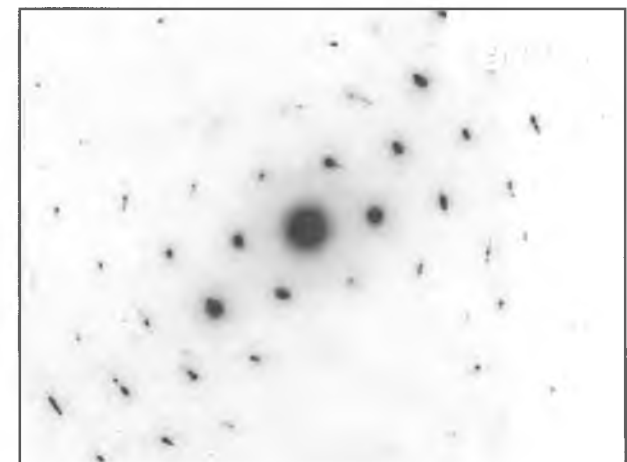
# СТРУКТУРА СПЕЦИАЛЬНЫХ ГРАНИЦ ЗЁРЕН



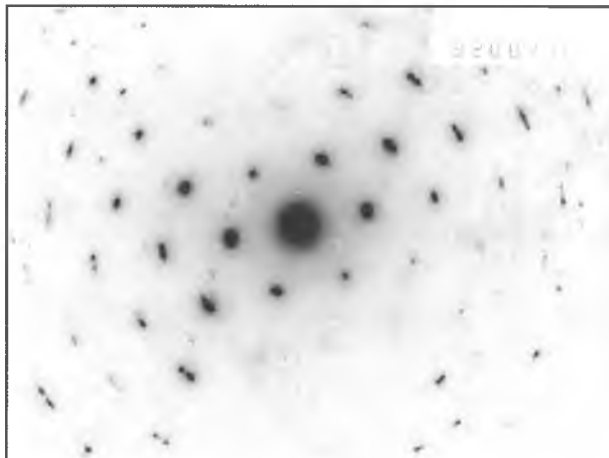
123.1. Границы пакета игольчатого феррита, находящиеся в двойниковой ориентации.



123.2. Темнопольное изображение.



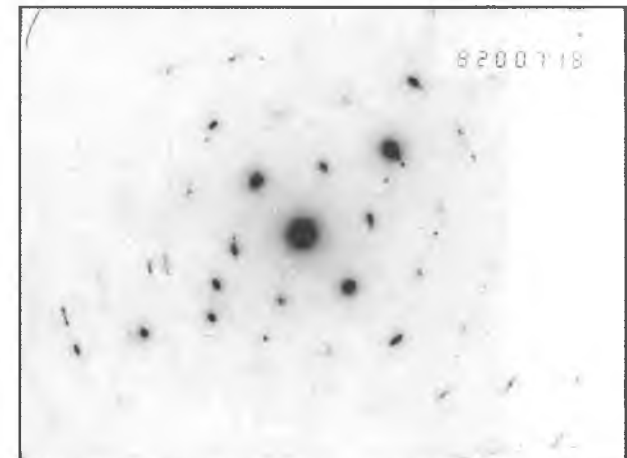
123.3. МДК в направлении 111.



123.4. МДК в направлении 111.

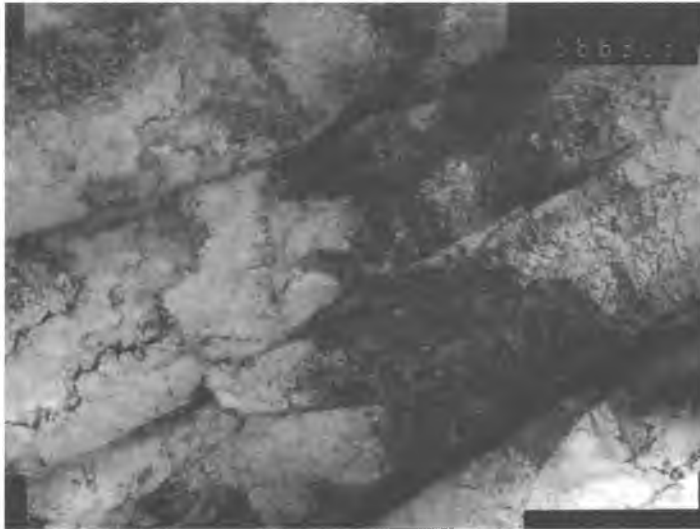


123.5. МДК в направлении 511.

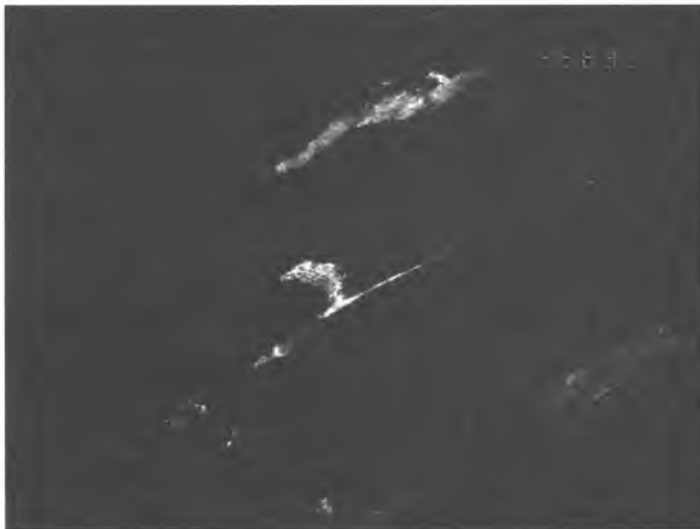


123.6. МДК от границы между 123.4 и 123.5.

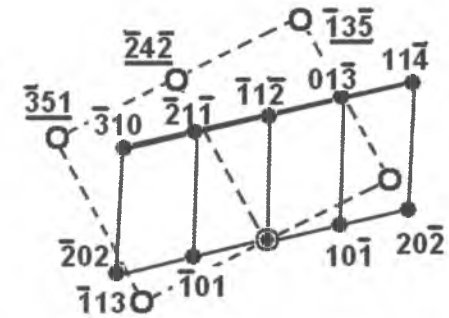
# СТРУКТУРА СПЕЦИАЛЬНЫХ ГРАНИЦ ЗЁРЕН



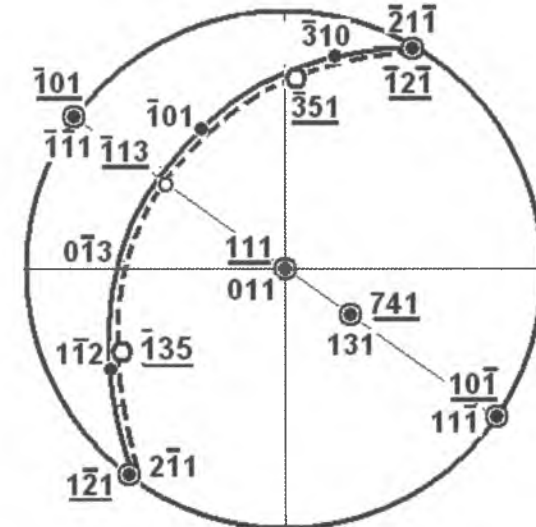
124.1. ×20 000  
Пакет игольчатого феррита с прослойкой аустенита.



124.3. ×20 000  
Темнопольное изображение в рефлексе аустенита.

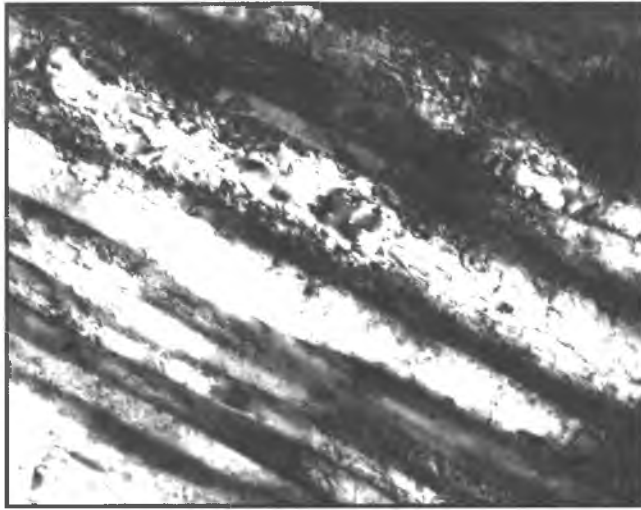


124.2. Двойная электронограмма от пакета игольчатого феррита. Индексы аустенита подчёркнуты.

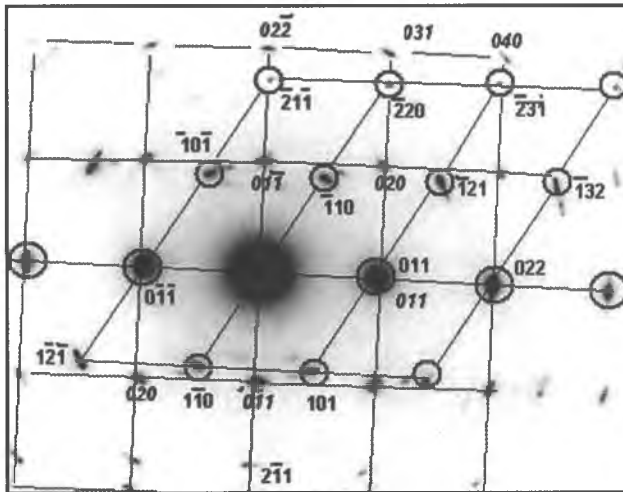


124.4. Стереопроекция (см. 124.2), показывающая ориентационное соотношение Курдюмова-Закса между кристаллами феррита  $[\bar{1}11]_{\alpha}$  и аустенита  $[\bar{1}1\bar{2}]_{\gamma}$ .

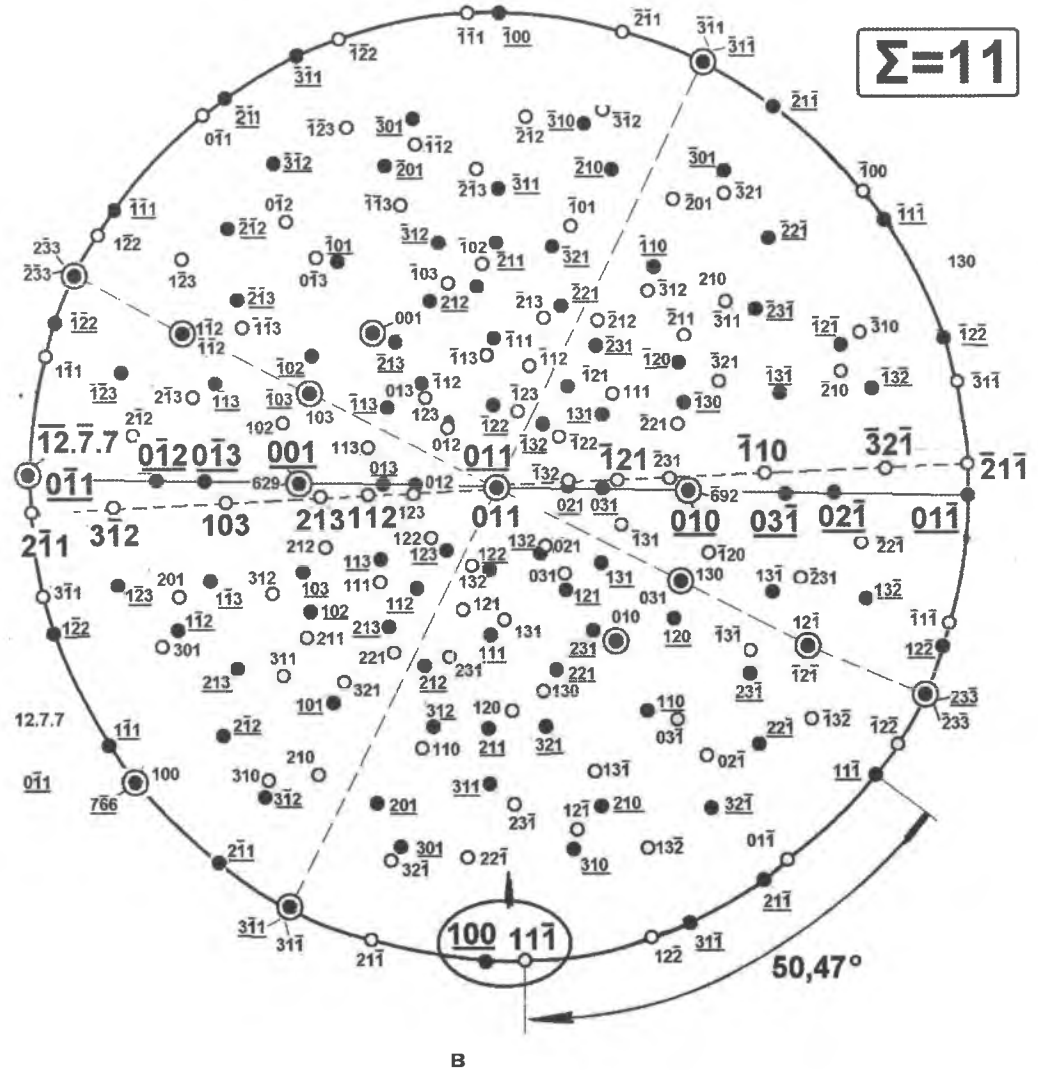
# СТРУКТУРА СПЕЦИАЛЬНЫХ ГРАНИЦ ЗЁРЕН



а



б



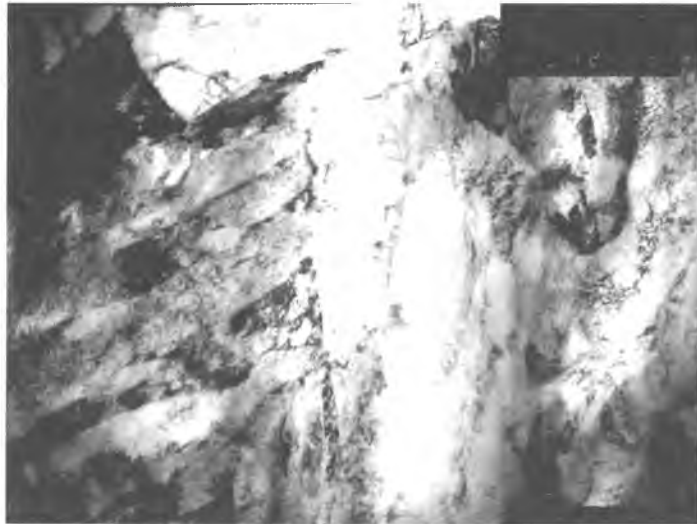
в

125.1. Специальные ориентации между кристаллами игольчатого феррита: а – светлопольное изображение,  $\times 22\,000$ ; б – электронограмма с осями зон  $[111]_1 \parallel [100]_2$ ; в – двойная стереопроекция, показывающая наличие ориентации, отвечающей специальным границам  $\Sigma=11$ .

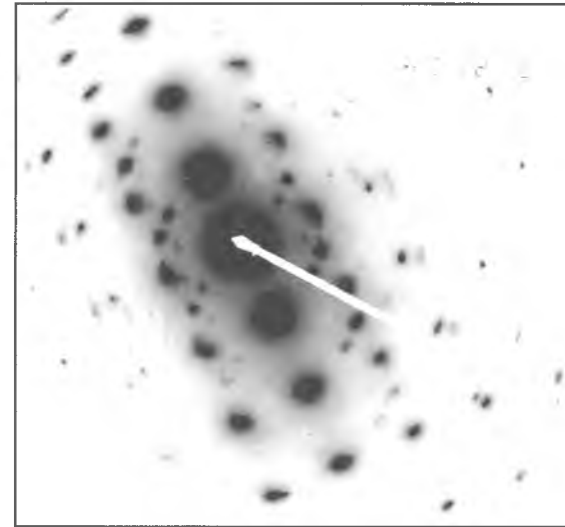
Примечание: индексы аустенита – подчёркнуты.

# СТРУКТУРА СПЕЦИАЛЬНЫХ ГРАНИЦ ЗЁРЕН

## ВЗАИМНАЯ ОРИЕНТАЦИЯ СОСЕДНИХ РЕЕК В ПАКЕТЕ ИГОЛЬЧАТОГО ФЕРРИТА



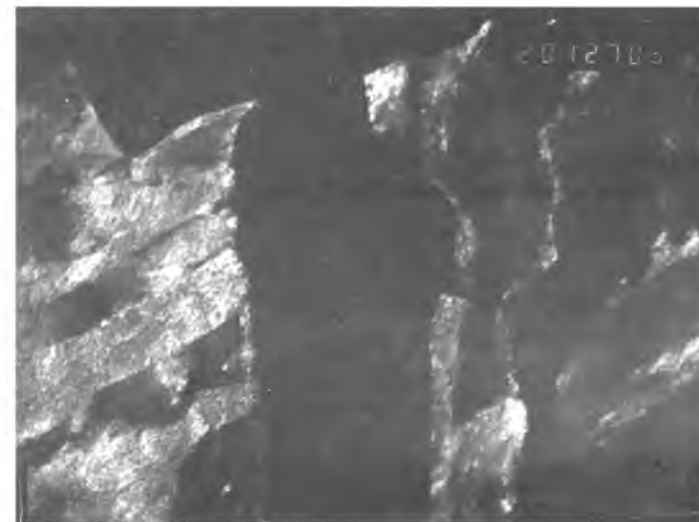
126.1. Участок игольчатого феррита,  $\times 15\ 000$



126.2. Микродифракционная картина, полученная от пакета реек. Оси зон  $[100]_1$  и  $[11\bar{1}]_2$ , соответствуют  $\Sigma 33$ .



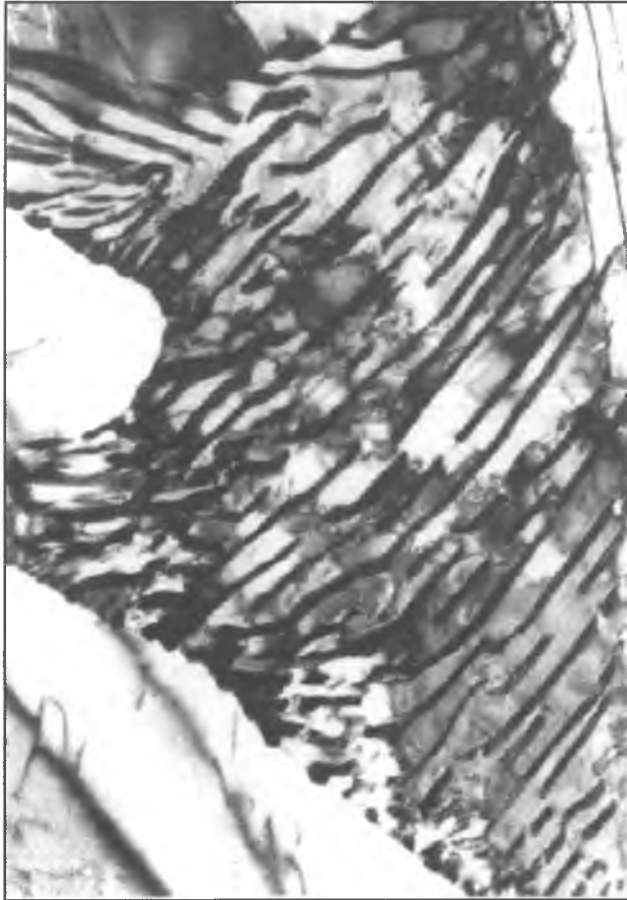
126.3. Темнопольное изображение в рефлексе решётки с осью зоны  $[100]$ ,  $\times 15\ 000$



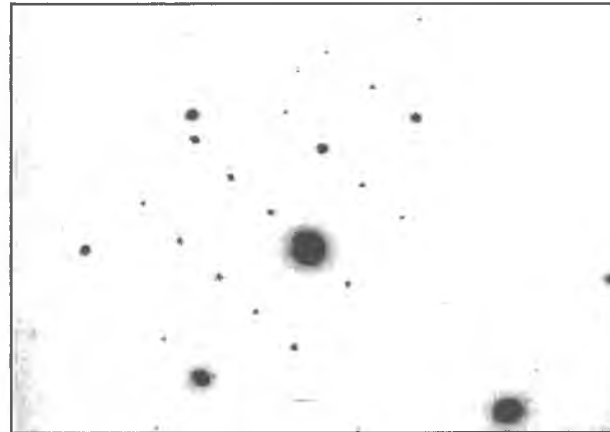
126.4. Темнопольное изображение в рефлексе решётки с осью зоны  $[11\bar{1}]$ ,  $\times 15\ 000$

# СТРУКТУРА СПЕЦИАЛЬНЫХ ГРАНИЦ ЗЁРЕН

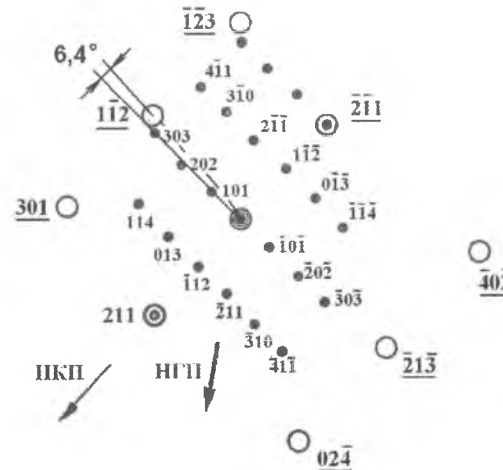
## КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ РЕШЕТКАМИ ЦЕМЕНТИТА И ФЕРРИТА В ПЕРЛИТЕ



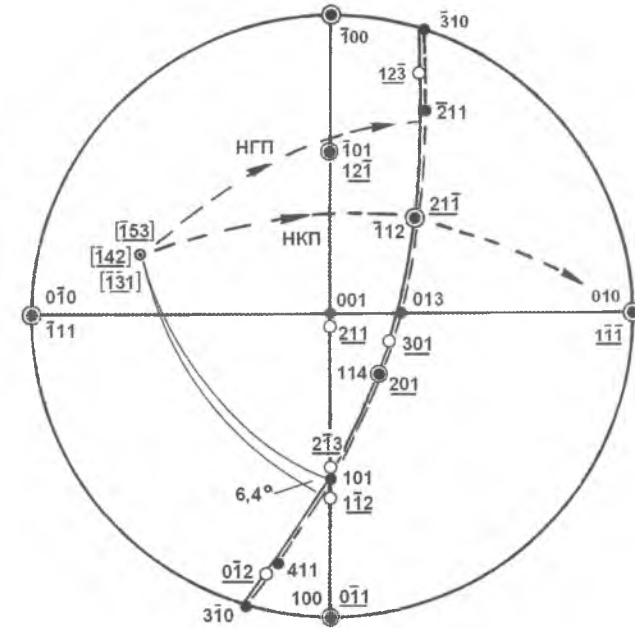
127.1. ×18 000  
Колония перлита с разрывами в пластинах.  
Сталь 36Г2С.



127.2. Микродифракционная картина.

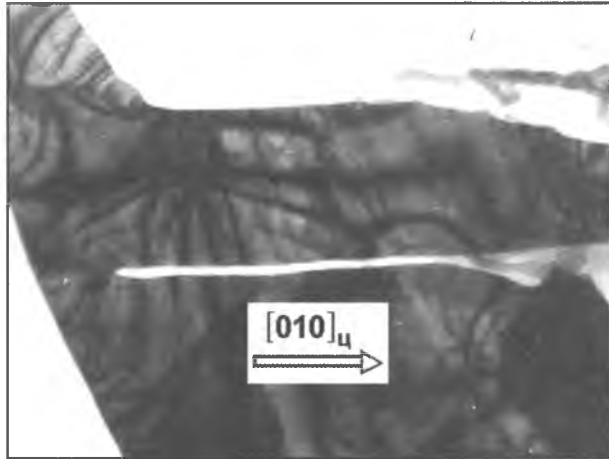


127.3. Схема расшифровки микродифракционной картины. Оси зон:  $[\bar{1}53]_ф$ ,  $[\bar{1}42]_ф$  и  $[\bar{1}31]_ц$ .

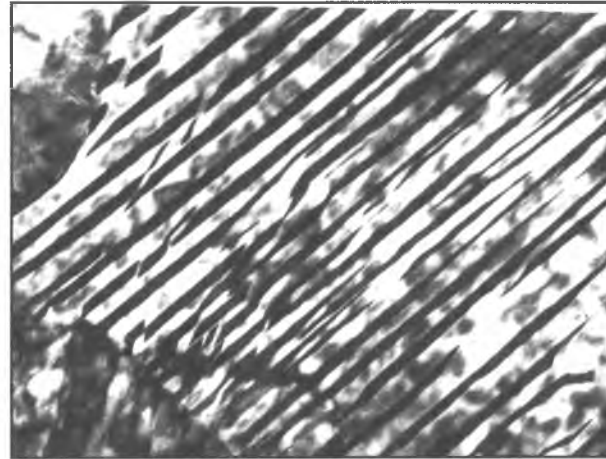


127.4. Стереографическая проекция, показывающая, что между цементитом и ферритом в колонии перлита реализуется ориентационное соотношение Исаичева.

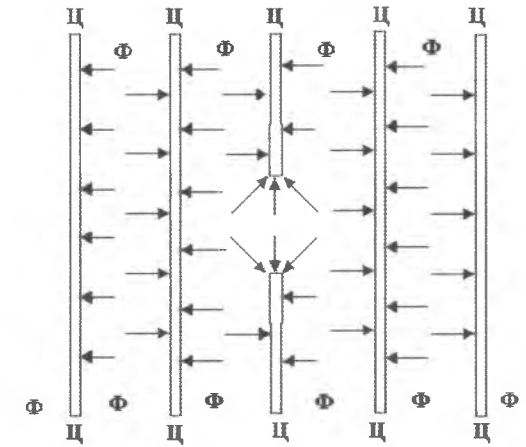
# СТРУКТУРА СПЕЦИАЛЬНЫХ ГРАНИЦ ЗЁРЕН



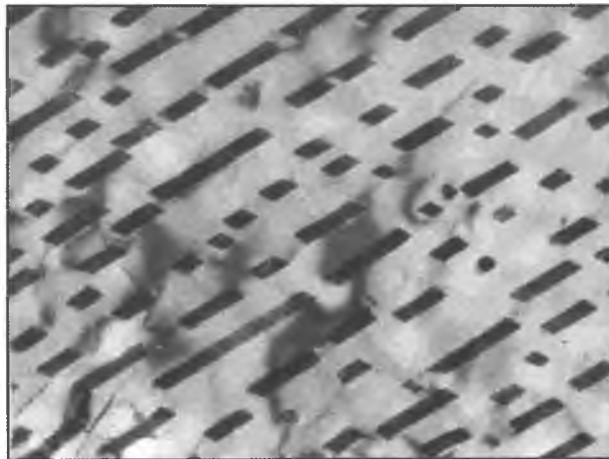
128.1. Щель в пластине цемента. ×16 000



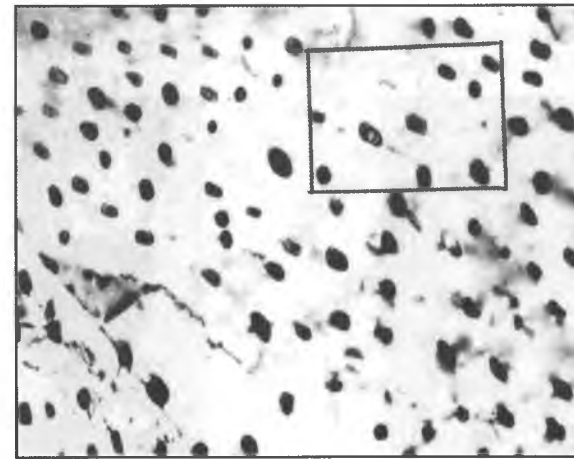
128.2. Пластины со щелями. ×7 000



128.3. Образование устойчивой щели. ×20 000



128.4. Ленточный цементит. ×10 000



128.5. Стержневой цементит. ×20 000

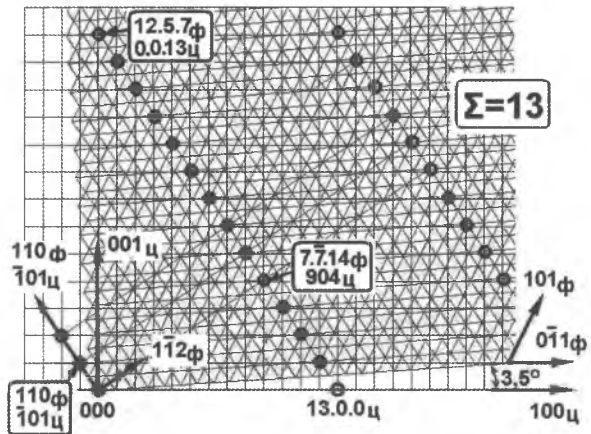


128.6. Стержневой цементит. Цилиндрическая форма отрезков стержней в тонкой фольге (см. 128.5). ×60 000

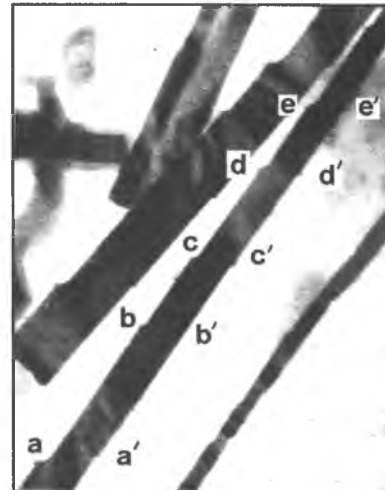


# СТРУКТУРА СПЕЦИАЛЬНЫХ ГРАНИЦ ЗЁРЕН

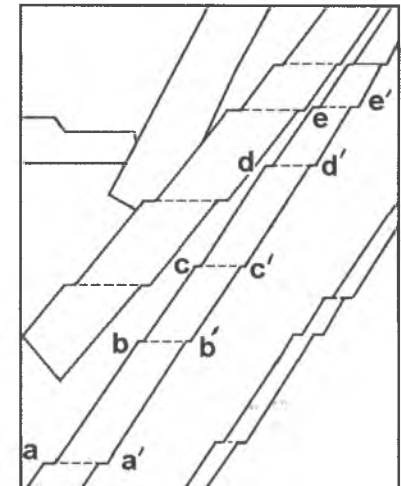
## МОРФОЛОГИЯ ЛЕНТОЧНОГО ЦЕМЕНТИТА В ПЕРЛИТЕ СТАЛИ 36Г2С ПОСЛЕ УСКОРЕННОГО ОХЛАЖДЕНИЯ



129.1.  $\times 16\ 000$   
Образование РСУ при реализации ОС Исайчева



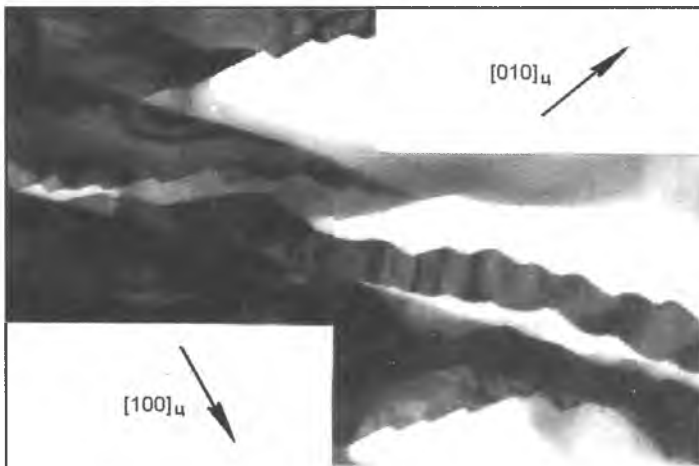
129.2.  $\times 30\ 000$



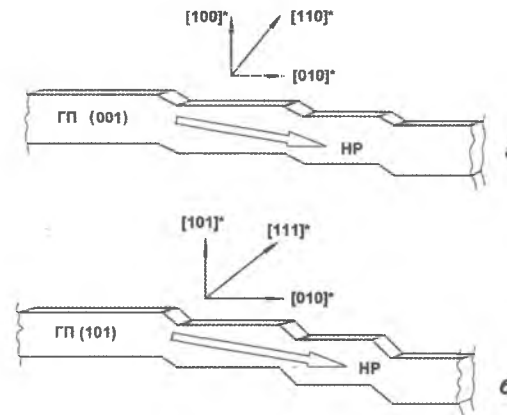
129.3.  $\times 30\ 000$

Широкие и узкие ленты со ступеньками.

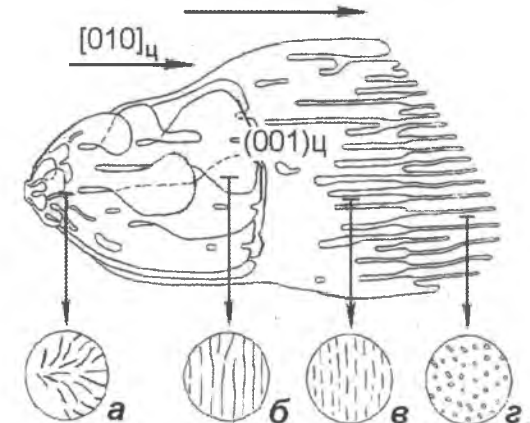
Схема пластин на рис. 128.2.  
Направление роста колонии



129.4. Фасетки на торцах лент цементита в перлите.  
 $\times 50\ 000$



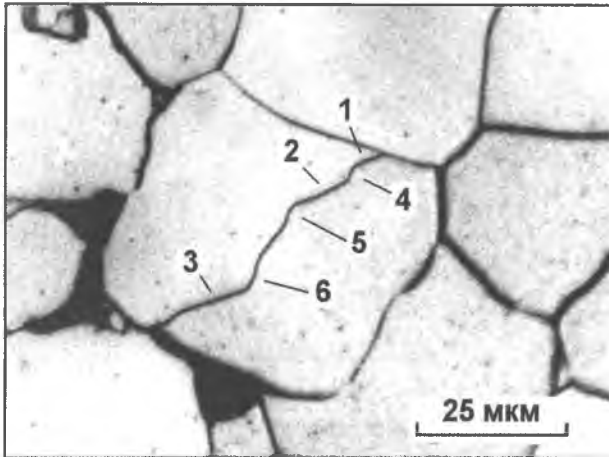
129.5. Схема огранки цементитных лент.



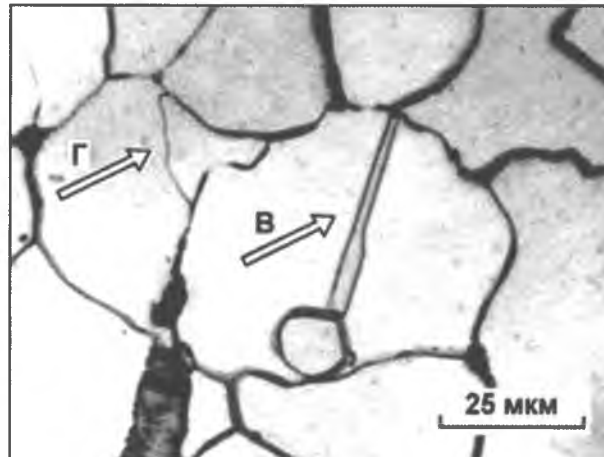
129.6. Эволюция цементитного каркаса перлитной колонии.

# СТРУКТУРА СПЕЦИАЛЬНЫХ ГРАНИЦ ЗЁРЕН

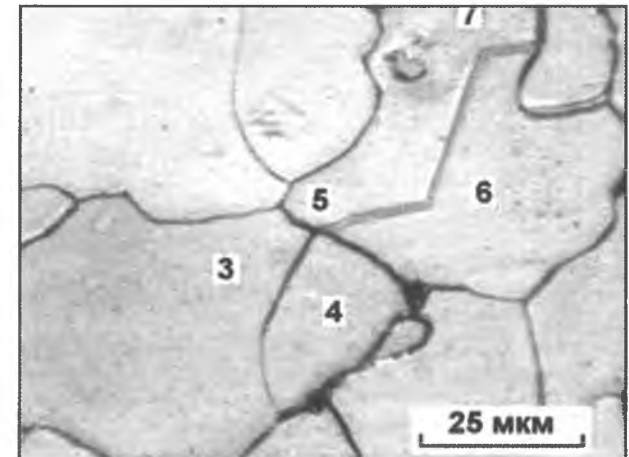
## СПЕЦИАЛЬНЫЕ ГРАНИЦЫ В ФЕРРИТНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ



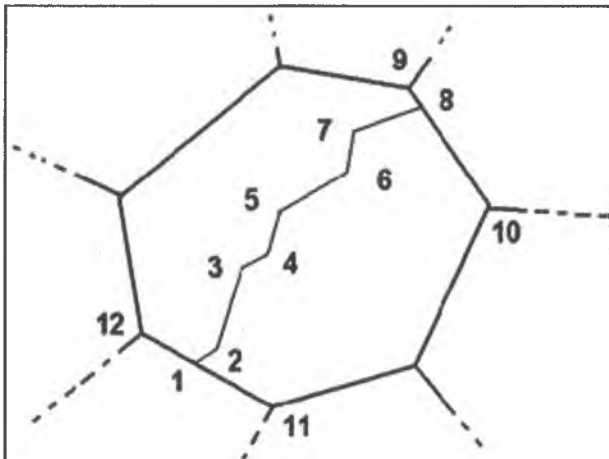
130.1.



130.2.

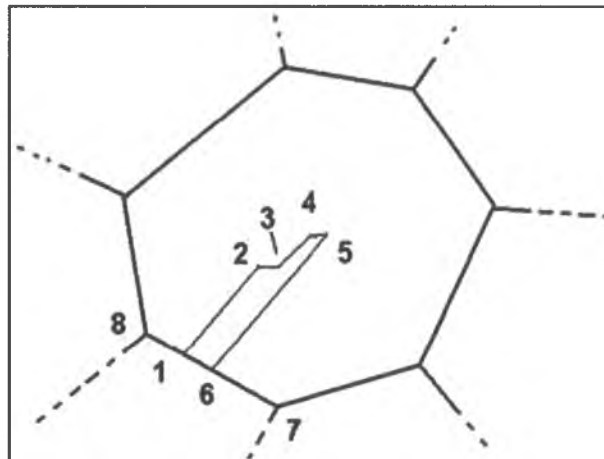


130.3.



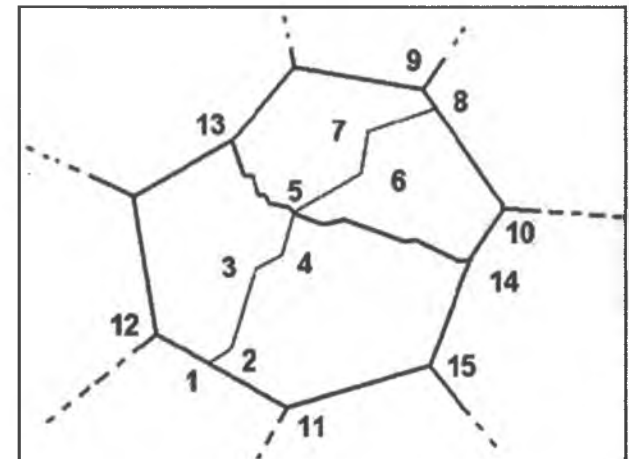
130.4.

Плохотравимая фасетированная граница  $\Sigma=3$ .



130.5.

Схема двойника отжига

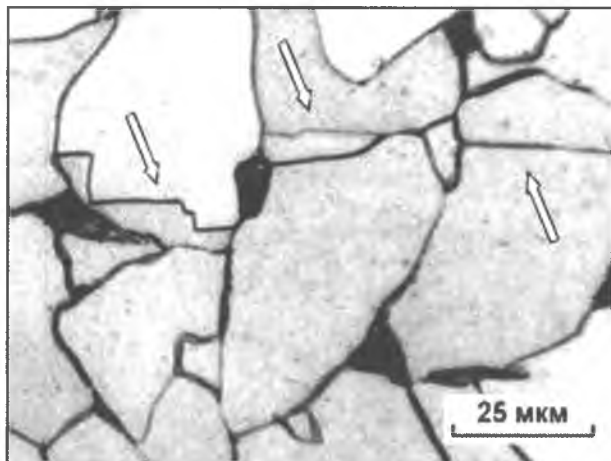


130.6.

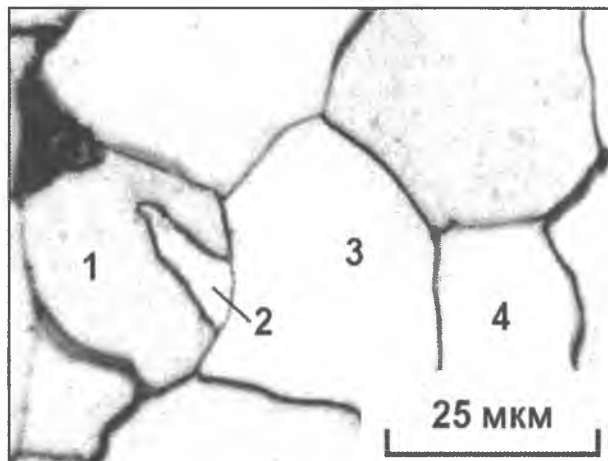
Схема специальной границы  $\Sigma=3^n$  и четверной стык.

# СТРУКТУРА СПЕЦИАЛЬНЫХ ГРАНИЦ ЗЁРЕН

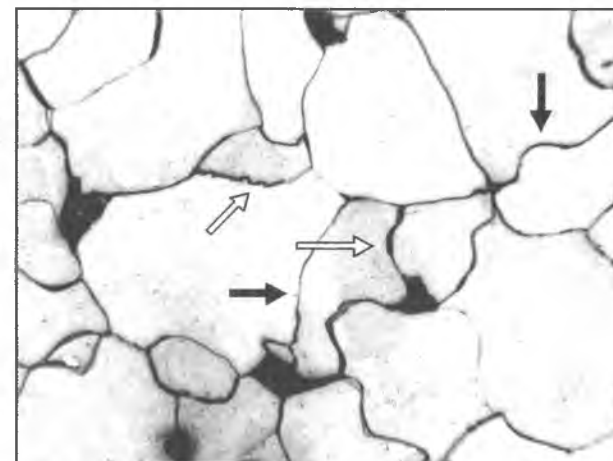
## СПЕЦИАЛЬНЫЕ ГРАНИЦЫ В ФЕРРИТНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ



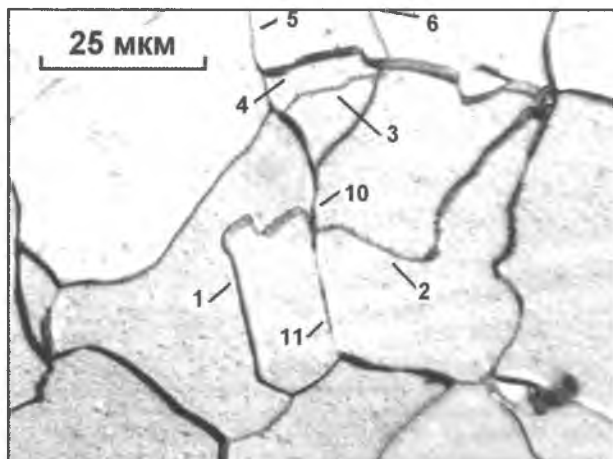
131.1.



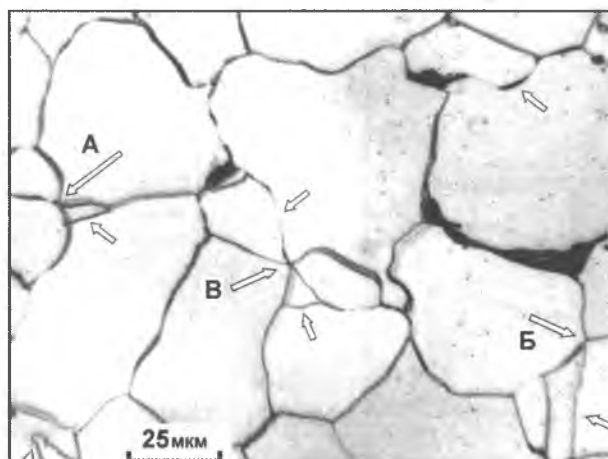
131.2.



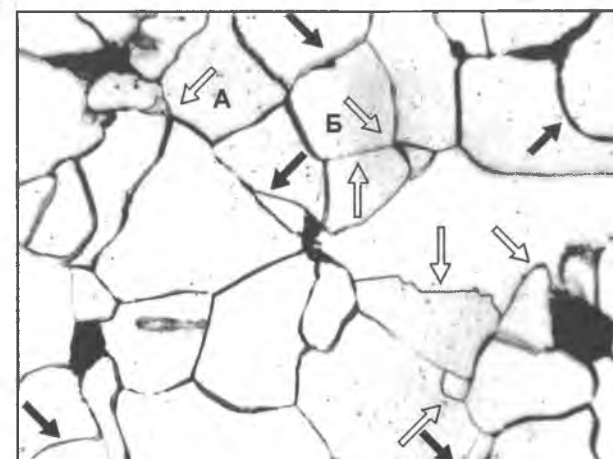
131.3.



131.4.

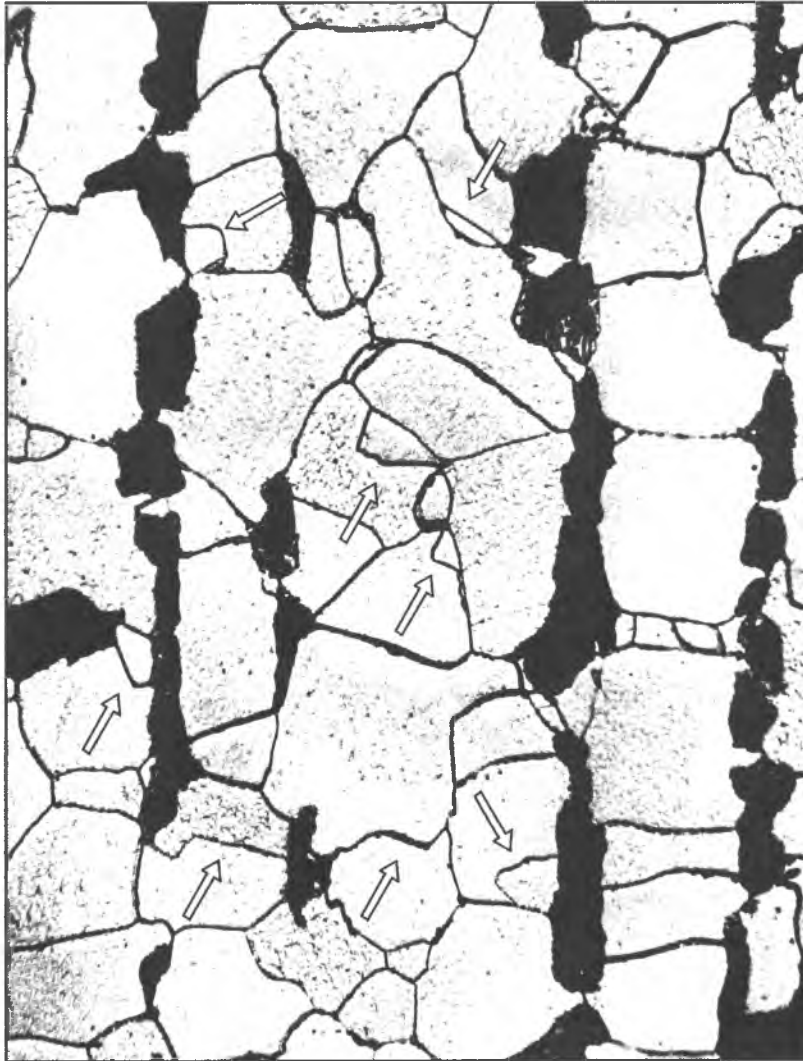


131.5.

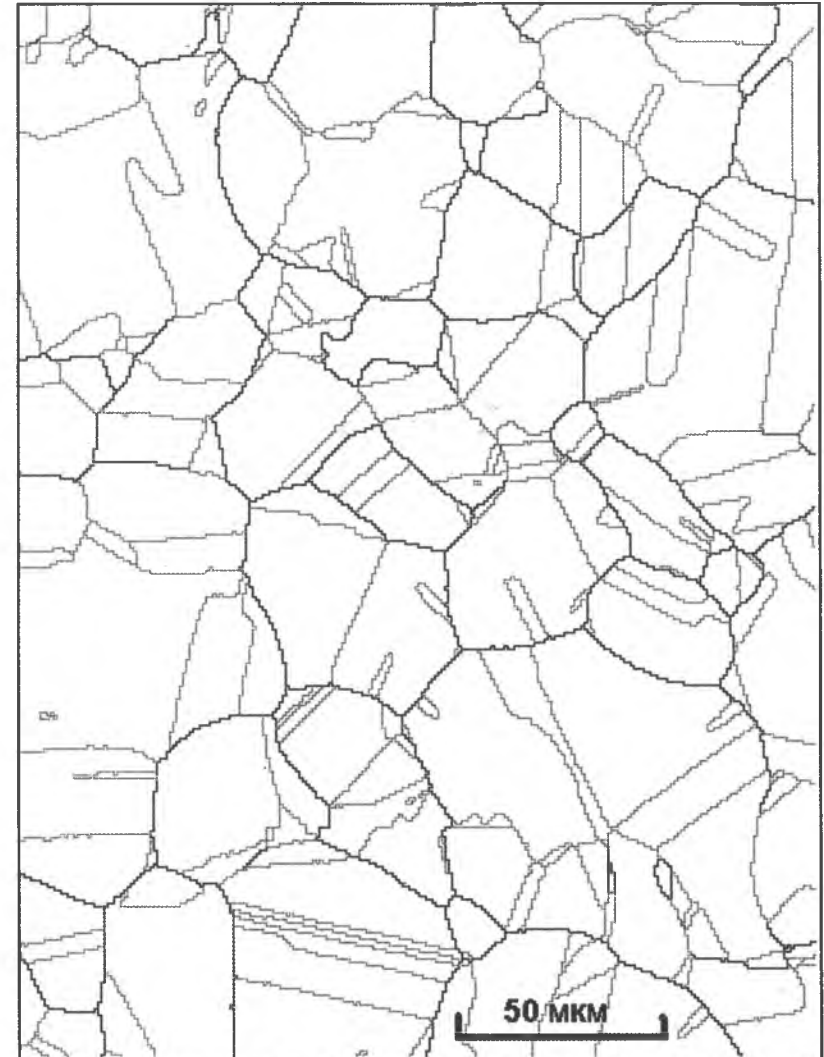


131.6.

## СТРУКТУРА СПЕЦИАЛЬНЫХ ГРАНИЦ ЗЁРЕН



132.1. Специальные границы в феррите стали 20, указаны стрелками. (Л. В. Опрышко с сотр.).



132.2. Специальные границы в аустенитной нержавеющей стали. Изображение получено с помощью сканирующего микроскопа в устройстве для автоматического анализа ориентации кристаллов и границ методом дифракции отражённых электронов. (В. Рэнделл с сотр. [63]).

## РАЗДЕЛ 7

# НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

*В. И. Большаков, Г. Д. Сухомлин, Д. В. Лаухин*

- ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ. ПРОИСХОЖДЕНИЕ И РАЗМЕРЫ
- СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА
- КЛАССИФИКАЦИЯ
- ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
- ФУЛЛЕРЕНА
- ГРАФЕН, ТРУБОЧНЫЕ И ЛУКОВИЧНЫЕ ФУЛЛЕРЕНА
- ФУЛЛЕРЕНОВЫЕ КРИСТАЛЛЫ
- ЭЛЕМЕНТЫ НАНОСТРУКТУРЫ В ПРОМЫШЛЕННЫХ СТАЛЯХ И СПЛАВАХ
- МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ  
КОНСОЛИДИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ
- ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ В НАУКЕ И ТЕХНИКЕ
- СКАНИРУЮЩИЕ ЗОНДОВЫЕ МИКРОСКОПЫ

# НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

## ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ. ПРОИСХОЖДЕНИЕ И РАЗМЕРЫ

Нанокристаллические материалы являются предметом многочисленных исследований в течение трёх прошедших десятилетий, причём наиболее значительные шаги в понимании структуры и поведения таких материалов сделаны в начале XXI века. Исследовательские работы последних 10...15 лет, явились революционными, поскольку показали важную роль нанотехнологий в различных областях науки и техники: физике, медицине, биологии, информационных технологиях, материаловедении, экологии, химии, космической технике и т.д. Нанотехнологический подход означает целенаправленное регулирование свойств объектов на молекулярном и субмолекулярном уровнях [61–64].

Наноматериалы объединяют широкий круг различных материалов с уникальными для практики свойствами. Не совсем верно и то, что наноматериалы – это некая смесь, состоящая из сверхмелких частиц. Они могут представлять собой сложные структуры, конгломераты, содержащие большое или ограниченное количество наночастиц на поверхности или в объеме материала. Такие образования можно рассматривать как особый конструкционный материал, так как его свойства, формирующиеся с участием структурных наноразмерных элементов, значительно отличаются от свойств блочного массивного вещества [63].

Само название указывает на то, что наноматериалы – это однофазные или многофазные поликристаллы с зёрнами, измеряемыми в нанометрах ( $1 \times 10^{-9}$ ... $1 \times 10^{-8}$  м). В предельном случае под термином "сверхмелкое зерно" обычно подразумевают средний размер зерна около 250...1000 нм.

Нанокристаллические материалы структурно характеризуются большой объемной долей приграничных областей зёрен, которые могут существенно изменять их физические, механические и химические свойства по сравнению с обычными крупнозернистыми поликристаллическими материалами, у которых

размеры кристаллов составляют 10 000...300 000 нм (10–300 мкм).

В связи с активным развитием микро- и нанотехнологий в этом разделе рассмотрено строение ряда наноматериалов, в частности, наноразмерных элементов структуры, с которыми мы встречаемся в области материаловедения металлических материалов – сталей и сплавов. По этой же причине в списке рекомендованной литературы приведены некоторые оригинальные первоисточники, облегчающие поиск нужных сведений в случае необходимости.

## СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

По сравнению с обычными поликристаллами нанокристаллические материалы могут обладать повышенной прочностью и твердостью, пластичностью, пониженным модулем упругости, повышенной диффузионной способностью, более высокой критической температурой, увеличенным коэффициентом теплового расширения, особыми магнитными свойствами. Различные сочетания экстремальных свойств наноматериалов явилось стимулом для расширения их исследований, поиска более прогрессивных инструментальных и методических средств.

Исследования в этом направлении дают возможность более глубоко понять природу межкуристаллитных и межфазных границ, зависимостей между свойствами и структурой твердых материалов, расширяют перспективы для технологических воздействий как на уже известные, так и новые материалы с новыми свойствами.

Особые свойства наноматериалов определяются их тонкой структурой и особым строением границ между частицами. На рисунке 7.1 схематически показано строение нанокристаллического агрегата [64]. Можно отличить два типа атомов в структуре нанокристаллов: атомы с такой упаковкой, которая соответствует правильной кристаллической решётке (обозначены чёрными кружками) и приграничные атомы (изображены

белыми кружками) с нарушенными межатомными связями, не характерными для данной кристаллической решётки.

Поскольку зерна имеют уменьшенные размеры, то при этом увеличивается доля атомов, которые относятся к границам зёрен.

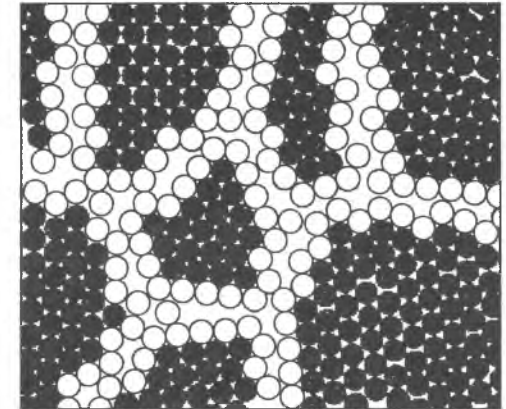


Рис. 7.1. Двухмерная модель нанокристаллического материала [64].

Нанокристаллический материал содержит высокую плотность поверхностей сопряжения, поэтому в нем увеличивается доля атомов, которые лежат «внутри» границ и особенно в стержневидных областях их тройных стыков. Полагая, что зерна имеют форму сфер или кубов, объемная доля границ и стыков  $V_{гр}$  в нанокристаллических материалах может быть оценена зависимостью [65]:

$$V_{гр} \approx 3s/d,$$

где  $s$  – средняя толщина границы;  
 $d$  – средний диаметр зерна.

Таким образом, объемная доля границ может составлять почти 50% для зёрен диаметром 5 нм, 30% – для зёрен диаметром 10 нм, и около 3% – для зёрен диаметром 100 нм. Изменение объемной доли межкуристаллитных областей и тройных стыков границ в зависимости от размера зерна представлено на рисунке 149.2.

## КЛАССИФИКАЦИЯ

Теоретически наноструктурные материалы подразделяются на четыре категории согласно их размерности: 0–мерные кластеры; 1–мерные нитевидные; 2–мерные слои, многослойные; 3 – мерные, равноосные.

Гляйтер [64] классифицировал наноструктурные материалы по составу, морфологии, и распределению нанокристаллических элементов.

По форме кристаллитов можно отличить три категории наноматериалов: слоистые, стержневидные (с толщиной слоя или диаметрами стержней в пределах нескольких нанометров) и микроструктуры, состоящие из равноосных, измеряемых нанометрами кристаллитов. Эти три категории наноматериалов могут быть сгруппированы в четыре семейства по химическому составу кристаллитов, как показано на рисунке 149.1.

В первом (простейшем) семействе все кристаллиты и граничные области имеют один химический состав. Примером могут служить полукристаллические наноматериалы, составленные из равноосных нанокристаллов, например, алюминия, осаждённого в вакууме из паробразного состояния. Наноматериалы, принадлежащие второму семейству, состоят из кристаллитов с различными химическими составами. Пример этого семейства – спрессованные нанопорошки двух или более сортов. Третье семейство наноматериалов состоит из смеси кристаллитов двух видов, а граничные области отличаются от них по химическому составу. Четвертое семейство формируется в том случае, если стержневые, слоистые или равноосные нанокристаллиты распределены в матрицах различного химического состава.

Нанокристаллические материалы могут создаваться двумя путями: объединением мелких кластеров, либо дроблением массивных тел на мелкие частицы.

Эти пути можно классифицировать как восходящий и нисходящий. В восходящем методе создание наноматериала происходит

атом за атомом, слой за слоем. В нисходящем методе исходным материалом является массивный блок, который диспергируют до наноструктурного состояния. В восходящем методе повторение технологической операции приводит в общем случае к постепенному огрублению наночастиц, а в нисходящем – наоборот, к их измельчению.

## ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

К настоящему времени получили распространение многочисленные методы получения наноструктурных материалов [61-63]:

- конденсация в среде инертного газа;
- механическое легирование;
- плазмохимический синтез;
- кристаллизация из аморфного состояния;
- интенсивная пластическая деформация;
- электроосаждение;
- деформация при криогенных температурах;
- газоплазменное напыление;
- осаждение из паровой фазы;
- фазовые превращения в сплавах;
- электронно-импульсное осаждение;
- магнетронное распыление;
- электроискровая обработка и др.

Рассмотрим подробнее самые широко распространённые из них.

### Конденсация в среде инертного газа

Методика, предложенная Гляйтером [61], заключается в испарении металла (нагреванием высокочастотным током, электронным лучом, лазером, плазмой, или ионным распылением) в камере, которая откачана до высокого вакуума, ниже  $10^{-3}$  торр, и затем частично заполнена инертным газом, например гелием (рис. 150.1). Испаренные с поверхности материала атомы сталкиваются с атомами гелия, теряют свою кинетическую энергию и конденсируются в виде дисперсных частиц. Конвекционные потоки, образующиеся при нагреве инертного газа источником испарения, при последующем охлаждении коллекторным устройством, наполненным жидким азотом (охлаждаемый стержень), переносят конденсируемые тонкие

порошкообразные частицы на коллектор. Отсюда их отделяют и помещают в устройство прессования и спекания. Очистка и процессы прессования протекают в высоком вакууме для обеспечения чистой поверхности частиц и минимальной адсорбции газов.

Методом конденсации в среде инертного газа производят равноосные (трехмерные) кристаллиты. Кристаллический размер порошка – обычно несколько нанометров, с отклонениями в узких пределах. Размер зависит от давления инертного газа, испаряемости металла и чистоты гелия. При снижении давления в камере или испаряемости материала, а также при использовании легких инертных газов, например, ксенона, можно получить чрезвычайно мелкие частицы.

К недостаткам метода относятся возможность появления примесей порошков, пористость из-за недостаточного уплотнения и вероятность несовершенного соединения между частицами, в случае использования холодного уплотнения.

### Механическое легирование

Механическим легированием называют спекание нанопорошковых материалов, полученных механическим измельчением крупнозернистой структуры в результате интенсивной пластической деформации. Это нисходящий метод, так как заключается в многократной деформации порошковых частиц в сухом измельчающем агрегате (дезинтеграторе) до тех пор, пока будет достигнута желаемая дисперсность [66]. В этом процессе смеси из отдельных чистых элементов или предсплавленных порошков подвергаются измельчению в защитной атмосфере в оборудовании, способном к мощным ударным нагрузкам, таком как дисковые дробилки, вибросита, шаровые мельницы (рис. 150.2). Наноразмерные зёрна могут быть получены почти из любого материала после достаточно продолжительного перемалывания. Степень измельчения обратно пропорциональна температуре плавления материала.

### Кристаллизация из аморфного состояния

Аморфные твердые тела находятся в термодинамически метастабильном состоянии, и

# НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

при соответствующих условиях переходят в более низкоэнергетические состояния, например, в рекристаллизованное. Аморфные тела могут переходить в поликристаллическое состояние, когда они подвергаются термической обработке, радиации или даже механическому воздействию. Из этих воздействий в исследованиях аморфных твердых тел чаще всего используется отжиг [67].

Основной принцип в этом методе – чёткое управление кинетикой кристаллизации таким образом, чтобы аморфная фаза кристаллизовалась полностью в поликристаллический материал со сверхмелкими кристаллитами. Металлические стекла, то есть металлы в аморфном состоянии, могут быть получены путем скоростного охлаждения расплава, механического легирования, нанесением покрытия из парообразного состояния, или импульсным электроосаждением.

Кристаллизация аморфных твердых тел успешно применяется в производстве нанокристаллических элементов и различных систем сплавов, например, в Fe-, Ni- и сопутствующих сплавах, а также некоторых соединениях полупроводникового типа, например, арсенида галлия, применяющегося для преобразователей солнечной энергии в электрическую. На рисунке 22.1 показан зародыш кристаллического арсенида галлия, образовавшегося в аморфной матрице после нагрева в колонне высокоразрешающего электронного микроскопа.

Несмотря на малые размеры округлого зародыша (менее 7 нм), внутри него уже наблюдается двойниковая прослойка толщиной около 1 нм, границы которой показаны стрелками.

## Интенсивная пластическая деформация (ИПД)

В обычной поликристаллической структуре интенсивная пластическая деформация дробит зерно на высокодисперсные наноразмерные зерна. Использование ИПД для получения изделий с ультрамелким зерном в настоящее время широко распространено. Поскольку обычные средства создания большой пластической деформации в металлах могут привести к восстановлению зернистости

(рекристаллизации), получили распространение два особых, специфических метода ИПД. Они известны как кручение под высоким давлением (КВД) [68] и равноканальное угловое прессование (РКУП), предложенное Сегалом В.М. [69] и развитое Валиевым Р.З. [70]. Оба метода схематически показаны на рис. 150.3а и 3б соответственно.

Небольшой образец в форме диска помещается в матрицу и нагружается высоким давлением, затем подвергается деформации скручиванием. Преимуществом КВД является то, что оно позволяет получить исключительно мелкое зерно, часто в миллимикронном диапазоне (<100 нм), а также обрабатывать хрупкие материалы, такие как интерметаллиды и полупроводники.

Альтернативный технологический процесс для достижения высокой пластической деформации показан на рисунке. 150.3б. Для реализации РКУП используют штамп, содержащий два канала одинакового поперечного сечения, пересекающиеся под углом  $\phi$ , близким к  $90 \dots 100^\circ$ . Образец обрабатывают, продавливая пуансоном через штамп (показано стрелкой). Деформация образца в РКУП зависит и от угла между каналами и от угла, определяющего внешнюю дугу искривления  $\psi$ , где они пересекаются. Можно показать, что эквивалентная деформация близка к 1, когда угол канала составляет  $\approx 90^\circ$  для всех значений углов дуги искривления. Поскольку сечение образца остается неизменным после прохода через штамп, повторные операции прессования используют для достижения очень больших степеней деформации.

## Газоплазменное напыление покрытий (ГПН)

ГПН является одним из наиболее производительных методов. Материалами могут служить порошки широкого диапазона – от хлоридов и карбидов до чистых металлов, так как в плазменном потоке происходит расплавление даже очень тугоплавких веществ [71]. Основные применяемые материалы – оксидные композитные порошки, такие как  $Al_2O_3 - TiO_2$ ,  $Cr_2O_3 - TiO_2$ ,  $Al_2O_3 - ZrO_2$ , или карбидные порошки: WC,  $Cr_3C_2 - Ni$  и др. Схема установки

для газоплазменного напыления твердосплавных порошков с использованием оксид-углеводородных газовых смесей показана на рисунке 150.3. Исходные порошки получают путём диспергирования в специальных агрегатах и при необходимости – частично сфероидизируют для облегчения газовой транспортировки по трубопроводам. Полученные округлые частицы с размерами около  $30 \dots 50$  мкм подают в скоростной ( $1000 \dots 2000$  м/с) поток плазмы с температурой  $3000 \dots 5000$  К, где они частично укрупняются до  $100 \dots 200$  мкм и в жидком или частично кристаллизованном состоянии попадают на подложку. При соударении происходит скоростная кристаллизация с размерами кристаллов  $5 \dots 50$  нм. Образующееся покрытие имеет повышенную твердость и износостойкость по сравнению с обычными покрытиями.

Этим же методом могут быть получены теплозащитные покрытия из тугоплавких металлов или металлокерамических композитов. На рисунке 153.3 показана структура термозащитного слоя для камер сгорания газотурбинных авиационных двигателей [72], а на рис. 153.4 его дифракционная картина. Их совместный анализ показывает, что размеры кристаллитов нижнего слоя составляют  $3 \dots 50$  нм.

## Электролитическое импульсное осаждение

По сравнению с другими методами создания нанокристаллических материалов эта методика [73, 74] имеет значительные преимущества:

- возможность синтезирования различных нанокристаллических чистых материалов, металлов, сплавов и комплексных систем с зернистостью до 20 нм;
  - отсутствие пористости в готовом покрытии;
  - невысокая стоимость оборудования;
  - высокая производительность процесса;
  - широкий диапазон размеров и форм кристаллитов;
  - возможность реализации этой технологии на существующих промышленных установках гальваностегии и гальванопластики.
- На рисунке 7.2 показаны последовательные этапы импульсного электроосаждения.



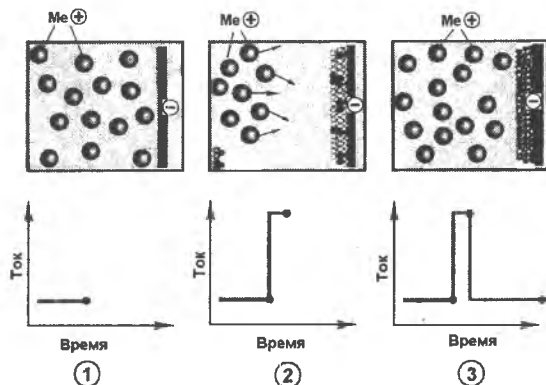


Рис. 7.2. Схема последовательных этапов (1-3) импульсного электроосаждения нанокристаллических металлов [73].

При слабой плотности тока (этап 1) процесс осаждения тормозится. Приложение импульса большой плотности (этап 2) активизирует положительные ионы металла, которые устремляются к катоду, образуя мелкие кристаллические островки и аморфные прослойки между ними, затем процесс повторяется (этап 3).

На рисунках 24.1 и 24.2 показана структура никелевого покрытия, полученного импульсным электроосаждением [75]. Снимки, полученные в электронном микроскопе, показывают наличие многочисленных дефектов упаковки и микродвойников толщиной 2...10 нм, а размеры зёрен составляют 100...300 нм.

Метод электроосаждения позволяет получить зернистость порядка нескольких нанометров, если параметры электроосаждения выбраны таким образом, чтобы преимущественно происходило образование новых зёрен, а не рост существующих. Это можно достичь путем использования высоких плотностей тока в импульсах, добавлением поверхностно-активных веществ и т. п.

## ФУЛЛЕРЕНЫ

В 1985 году была открыта новая аллотропная форма углерода – фуллерены [76], являющиеся по своей сущности молекулами углерода  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и др. (см. рис. 42.4, 42.5). Позже была разработана методика получения фуллеренов в полупромышленном масштабе [77-82]. При электродуговом испарении углерода (графита) в инертном газе при низком давлении ( $\approx 400$  кПа) [77], или даже при атмосферном давлении [78-81], в плазменной среде атомы углерода формируют разнообразные конфигурации с образованием, сферических, трубчатых и других модификаций фуллеренов. На рисунке 150.5а показана схема устройства для получения обычных и трубчатых фуллеренов [81]. Реактор, охлаждаемый водой, откачанный на высокий вакуум и частично заполненный гелием или другим инертным газом до давления в диапазоне 0,1...0,5 МПа, содержит два графитовых стержня, между которыми в разреженном гелии возникает плазменный разряд, распыляющий материал анода 1, а продукты разложения оседают на графитовом катоде 2 и стенках реактора, откуда их периодически собирают.

## ГРАФЕН, ТРУБОЧНЫЕ И ЛУКОВИЧНЫЕ ФУЛЛЕРЕНЫ

Моноатомный слой графита называют графеном, а сферические и цилиндрические молекулы углерода – фуллеренами.

Графен долгое время был скорее теоретической моделью, поскольку считалось, что из-за многочисленных оборванных связей он имеет высокую реакционную способность и распадается в момент образования. Однако в 2004 году К.С. Новосёлов, А.К. Гейм, С.В. Морозов с сотрудниками смогли получить достаточно большие монослойные кристаллы графена и определить их электрические, физические и механические свойства [82]. Оказалось, что графен не разрушается в газовой и жидкостной средах как предполагалось ранее. Его проводящие свойства подчиняются законам квантовой электродинамики, поэтому в различных кристаллографических направлениях он может работать как проводник, либо

полупроводник, и на его основе возможно создание безкремниевой микроэлектроники. Общий вид графенового монослоя показан на рисунке 151.1.

За цикл работ по созданию реальных образцов графена и исследованию его свойств К.С. Новосёлову и А.К. Гейму в 2010 году присуждена Нобелевская премия по физике.

Вот как оценивают перспективы этого материала его создатели. «Графен ... проявил себя в качестве реального кандидата на роль одного из основных материалов микроэлектроники в посткремниевую эпоху. Достаточно упомянуть первые реализованные прототипы будущих устройств на его основе. Это полевые транзисторы с баллистическим транспортом при комнатной температуре, газовые сенсоры с экстремальной чувствительностью, графеновый одноэлектродный транзистор, жидкокристаллические дисплеи и солнечные батареи (в качестве прозрачного проводящего электрода), спиновый транзистор и многое другое» [83].

Графен – это монослойный кристалл, в котором могут образоваться дефекты роста, например, дисклинации. На рисунке 151.2 показано, что соединение краёв дефекта роста приводит к образованию пятиугольной ячейки А, которая является условием образования сферических фуллеренов и полусферических «пробок» в трубчатых [84].

Графен – это праматерия, из которой можно создать как сферические фуллерены (рис. 151.3а), так и углеродные нанотрубки (рис. 151.3б) и кристаллический графит (рис. 151.3в) [85].

На рисунке 151.5 показан полевой транзистор на основе графена, лежащего на кварцевом изоляторе. Прикладывая управляющее поле  $V_{упр}$  можно получить различную величину тока  $I_{тр}$  [85].

Процесс образования из графена фуллереновой конфигурации начинается с формирования графеновой плоскости, которая в случае присутствия пятиугольных, а не только шестиугольных ячеек, изгибается вокруг некоторой оси, что приводит к образованию

цилиндрической трубки (рис. 151.3), а если вокруг двух осей – к образованию сферообразных фуллеренов. Трубки наращиваются с торцов и достигают значительной протяжённости (до нескольких микрон).

Полученные при синтезе углеродные трубки обычно закрыты на торцах полусферами, которые при необходимости могут быть удалены с помощью обработки ультразвуком или частичным окислением.

Графеновые слои могут сворачиваться не только в однослойные трубки или сфероподобные кластеры, но и в многослойные трубки и «луковицы» (рис. 7.3).

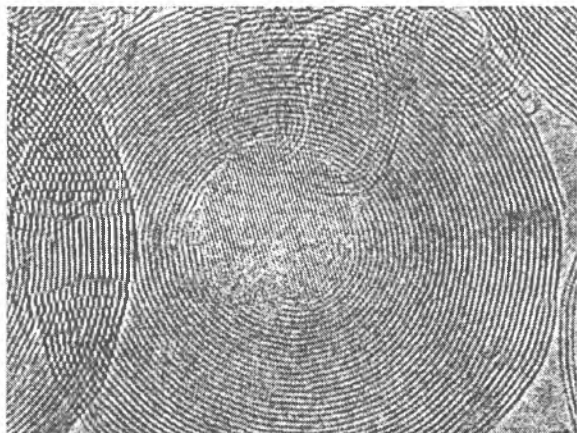


Рис. 7.3. Электронномикроскопический снимок высокого разрешения фуллереновой луковицы, внутри которой содержится монокристалл алмаза [80].

## ФУЛЛЕРЕНОВЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Сферические молекулы C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> могут при определённых условиях объединяться в плоские или объёмные агрегаты с кристаллической структурой, как правило, принадлежащей к плотноупакованным сингониям. Такие кристаллы называют фуллеритами. На специальных установках были получены различные типы кристаллических частиц, образовавшихся при испарения капелек растворов фуллеренов в толуоле [86]. Установка для кристаллизации

фуллеренов показана на рисунке 150.6. Процесс получения частиц кристаллических фуллеритов происходит следующим образом. Исходный раствор распыляется с помощью газа-носителя (очищенного азота) и полученный аэрозоль вводится в трубчатый реактор, подогреваемый секционной печью. Здесь капли аэрозоля испаряются с определённой скоростью, что даёт возможность сформироваться из раствора монокристаллам в виде правильно огранённых частиц. Далее их подхватывает поток балластного газа, транспортирующего частицы в приёмную камеру, где они осаждаются на несущие подложки, или направляются в анализирующие приборы: просвечивающие и сканирующие электронные и атомно-силовые микроскопы и т.п. Изображения таких частиц приведены на рисунках 152.1 – 152.2.

Выращенные методом перекристаллизации более крупные огранённые монокристаллы фуллерита обладают уникальными свойствами, в том числе высокой твёрдостью, которая даже выше, чем у кристаллов алмаза (152.3 – 152.4).

## ЭЛЕМЕНТЫ НАНОСТРУКТУРЫ В ПРОМЫШЛЕННЫХ СТАЛЯХ И СПЛАВАХ

Создание и использование наноструктур в металлах явление не новое. Уже в начале 19 века было сделано предположение, что упрочнение при старении некоторых сплавов вызвано выделением субмикронных частиц [87]. Позже это было подтверждено для алюминиевых сплавов методами рентгеновского анализа и электронной микроскопии на просвет. Эти выделения известны как зоны Гинье-Престона (зоны ГП), являющиеся дисперсными частицами  $\theta'$ -фазы и метастабильной  $\theta$ -фазы, обычно толщиной 10 нм и диаметром 100 нм. Случайное введение подобных выделений в алюминий преобразовало всю алюминиевую промышленность, так как существенно повысило прочность алюминия и открыло широкий доступ к использованию лёгких алюминиевых сплавов в бурно развивающейся авиационной промышленности.

Движущей силой поисков сверхтонкой зернистости в сталях было стремление создания

материалов с прочностью, приближающейся к теоретическому значению ( $G/10$ ), путём уменьшения размеров зерна до минимальных величин, описываемых зависимостью Холла-Петча.

Исследование Fe-C и Fe-Ti холоднотянутой проволоки, деформированной с истинной деформацией, равной 7, показало резкое снижение масштаба микроструктуры, (зерен/субзерен/ячеек) до 300 нм [88]. Это измельчение привело к значительному увеличению напряжения, вызывающего пластическую деформацию, как показано на рисунке 149.3. Кроме того, перспективным было достижение сверхпластичности, так как известно, что чем меньше размер зерна, тем выше скорость относительной деформации, при которой наблюдается это явление. Например, химическим осаждением из паровой фазы были выращены нитевидные кристаллы, диаметр которых не превышал 20 мкм [89]. Они состояли из слоев толщиной  $\approx 100$  нм, а слои – из зёрен диаметром 5...20 нм (рис. 7.4).

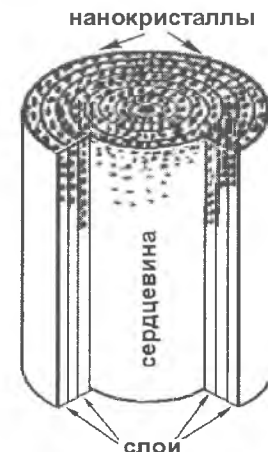


Рис. 7.4. Нитевидный кристалл, выращенный из паровой фазы (диаметр 20 мкм). Состоит из слоев толщиной  $\approx 100$  нм. Слои состоят из зёрен диаметром 5...20 нм. [89].

Вычисления прочности с использованием уравнения Холла-Петча ( $\sigma_{02} = 70$  МПа;  $k = 17$  МПа) дали предсказанное значение 5,5 ГПа для  $d = 10$  нм. К сожалению, такие тонкие кристаллы – «усы» пока редко находят применение в реальной технике.

Ещё в 1960 году Эмбери и Фишер сделали попытку получить ультрамелкое зерно в эвтектоидной стали с перлитной структурой [90]. При изготовлении стальной холоднотянутой проволоки, деформированной с истинной деформацией, равной 7, они наблюдали резкое измельчение микроструктуры, размеры зерен/субзерен/ячеек уменьшались до 300 нм. Это измельчение привело к значительному увеличению предела текучести, вызывающего пластическую деформацию до 1 ГПа.

Известна также ранняя попытка Сладитца с сотрудниками [91] изготовить поликристаллическую проволоку из сплава Fe-0,003%С, подверженную высоким степеням деформации, которая имела зернистость в диапазоне 200...500 нм. Можно считать, что это – первое изделие из нанокристаллического железа.

Были созданы также методы интенсивной пластической деформации – равноканальное угловое прессование (РКУП) и кручение под высоким давлением (КВД), создающие зерна или субзерна размером 200...1000 нм (см. выше).

В промышленных материалах – сталях и сплавах также существуют структурные элементы – дислокации, дефекты упаковки, микродвойники, дисперсные частицы и др., от которых в значительной мере зависят основные физико-химические свойства изделий.

Изучение структуры и свойств материалов, содержащих наноструктурные элементы, продолжает оставаться одной из главных задач специалистов в области металловедения и материаловедения. Важно отметить, что многие продукты фазовых превращений формируют конгломераты, которые сами по себе являются смесью наноразмерных кристаллов, заполняющих весь объём изделия [92].

Актуальной задачей производителей является повышение прочности стальных изделий при их изготовлении путём увеличения

объёмной доли наноструктурных компонентов. Для этого можно применять такие виды обработок:

- Интенсивная пластическая деформация (ИПД).
- Управляемая термомеханическая обработка.
- Формирование структур игольчатого феррита (бейнита) в низкоуглеродистых сталях.
- Пластическая деформация аустенитных сталей в метастабильной области.
- Регламентированный отжиг деформированного метастабильного аустенита.
- Кристаллизация стекловидных (аморфных) железных и цветных сплавов.
- Скоростная поверхностная обработка.
- Порошковая металлургия.
- Скоростная кристаллизация из жидкого состояния.
- Скоростные фазовые превращения.

Эти технологии содержат в качестве структурно-формирующих не только традиционные методы деформации и термической обработки, но и различные инновационные технические процессы:

- Кручение под давлением.
- Равноканальное угловое прессование.
- Деформация трением.
- Деформация взрывом.
- Лазерная перекристаллизация.
- Индукционный нагрев.

В качестве примеров можно привести структуры углеродистых сталей, где высокотемпературная фаза – аустенит – в зависимости от скорости охлаждения распадается на перлит, бейнит, мартенсит. Структура этих компонент состоит из чередующихся пластин или реек, например – игольчатый феррит, рис. на стр. 104–106 и 120–126) или мартенсит (рис. на стр. 97, 98). Ширина этих пластин и реек составляет 250...800 нм. При расчётах прочности мартенситных и бейнитных сталей за размер зерна принимают именно ширину реек, которая определяет величину свободного пробега дислокаций [93]. В такой широко распространённой структурной составляющей многих сталей и некоторых

сплавов как перлит толщина ферритных слоёв составляет 120...400 нм, а цементитных пластин – 15...50 нм.

В качестве примеров на стр. 154 приведены электронномикроскопические снимки стали 36Г2С, где видны дисперсные частицы цементита в перлите в виде пластин (рис. 153.1), лент (рис. 154.2) и стержней (рис. 154.3), размеры которых составляют 40...500 нм. Они относятся к слоистым и стержневым видам двухфазных наноматериалов по классификации Гляйтера. Ещё более дисперсны частицы цементита и феррита в перлите стали Гадфильда, образовавшиеся в результате распада аустенита при температуре 450 °С (рис. 154.4). Интересно, что на этом же снимке вокруг перлитной колонии наблюдаются следы деформации в виде расщеплённых дислокаций с дефектами упаковки. Это происходит из-за дилатационного эффекта, сопровождающего переход решётки ГЦК в ОЦК.

В этой же стали происходит выделение избыточных карбидов в виде видманштеттовых пластин, видимых под оптическим микроскопом. При больших увеличениях в просвечивающем электронном микроскопе видно, что они состоят из дисперсных колоний наноразмерных частиц цементита (рис. 155.1 и 155.2) и карбида Хегга ( $\text{Me}_3\text{C}_2$ ) с моноклинной ( $\beta = 97,3^\circ$ ) решёткой, рис. 155.3. В последнем случае на дифракционных картинах (рис. 155.4) при благоприятных условиях отражения наблюдаются почти сплошные тужи, свидетельствующие о том, что кристаллы имеют толщину от 0,5 до 10 нм.

В мартенситных структурах, как правило, присутствуют мелкие карбиды, выделяющиеся в результате старения, отпуска и самоотпуска, их размеры составляют 10...152 нм (рис. 156.1).

Кроме того, при образовании мартенсита с пластинчатой морфологией в его средней части (мидрибе) обычно возникают двойники превращения, толщина которых составляет до 10...50 нм (рис. 156.2). Как микродвойники, так и наночастицы  $\varepsilon$ -карбидов и цементита придают

мартенситу высокую прочность при сохранении удовлетворительной пластичности.

Во время работы металлических материалов в условиях повышенной радиации, например, в активной зоне ядерных реакторов атомных электростанций, в их структуре появляются дискообразные образования типа зон Гинье-Престона, при этом прочность материала повышается, а пластичность снижается (рис. 156.3 и 156.4).

Такие наноструктурные элементы, как дислокации, как полные, так и расщеплённые, дефекты упаковки, деформационные двойники, прослойки  $\epsilon$ -мартенсита, возникающие в процессе пластической деформации, имеют размеры долей нанометра (рис. 157.1) и в значительной мере влияют на свойства материалов.

## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОНСОЛИДИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

### Прочность

Величина зерна, как известно, оказывает значительное влияние на формирование комплекса механических свойств материалов, в частности на напряжения, возникающие при текучести. Зависимость предела текучести  $\sigma_T$  от величины зерна  $d$  в традиционно используемых металлах хорошо известна и определяется из формулы Холла-Петча [94, 95]:

$$\sigma_T = \sigma_0 + k \cdot d^{-1/2},$$

где  $\sigma_0$  – скальвающее напряжение,  
 $k$  – коэффициент.

Зависимость предела текучести от величины зерна нанокристаллической меди, полученной методом синтеза в инертном газе, представлена на рис. 158.1.

Наймен с сотр. [96] наблюдали значительное повышение прочности нанокристаллической меди по сравнению с её отожжёнными крупнозернистыми аналогами. Измерения твердости хорошо коррелируют с полученными значениями прочности (рис. 158.4).

Несмотря на наглядность полученных результатов, весьма трудно отделить величину

эффекта упрочнения от измельчения зерна до наноуровня от эффекта разупрочнения из-за наличия пор, которые являются неизбежными для метода синтеза в среде инертного газа.

### Пластичность

В обычном материале рост зерна приводит к увеличению пластичности. Следовательно, можно ожидать снижение пластичности, если зерно уменьшено до наноразмеров. Для металлов, у которых при обычной зернистости относительное удлинение составляет 40...60%, то с зёрнами менее <25 нм пластичность очень низка (рис. 158.2).

Считается [97], что существуют три главных источника, понижающих пластичность в нанокристаллических материалах, а именно:

- артефакты от обработки (например, поры);
- неустойчивость при растяжении;
- преимущественное зародышеобразование трещин или неустойчивость при сдвиге.

Трудно произвести наноструктурные материалы, свободные от артефактов, маскирующих истинные механические свойства. Следовательно, моделирование межмолекулярного взаимодействия, является ценным инструментом, способствующим пониманию механизма их деформации.

Можно говорить о трех уровнях:

$a$  – зернистость  $d > 1000$  нм пластичность определяют единичные дислокации и деформационное упрочнение;

$b$  – наименьшая зернистость  $d < 10$  нм – внутризёрненное скольжение дислокаций ограничено, а зернограничный сдвиг является основным механизмом деформации;

$v$  – промежуточный интервал зернистости (10 нм – 1 000 нм) на данном этапе менее хорошо изучен.

Другой способ увеличить пластичность состоит в том, чтобы уменьшить скорость относительной деформации для испытуемого образца и получить большую пластическую деформацию до образования шейки. На рис. 158.3 представлены механические свойства нанокристаллического цинка деформированного на различную зернистость. Анализируя график

можно увидеть значительное понижение пластичности по мере уменьшения величины зерна от 238 нм до 23 нм.

Снижение значений относительного удлинения с уменьшением величины зерна до наноуровня может быть естественным свойством нанокристаллических материалов, если предположить, что нет никакой пористости, а спекание во время прессования было полным [98]. Более ранние результаты показали, что механические свойства нанокристаллических материалов могут искажаться при отсутствии внимания к деталям внутренней структуры.

Как упоминалось ранее, было найдено, что загрязнения, газонасыщенность, примеси и пористость в значительной мере могут оказать влияние на результаты испытаний пластичности.

### Физико-химические свойства

Не меньшее влияние измельчение зерна до наноуровня оказывает и на физико-химические свойства материалов. Например, коэффициент: объёмного термического расширения  $\alpha_V$  кристаллитов селена с уменьшением размера кристаллов до 10...15 нм повышается на 20%. (рис. 158.5). Аналогичная зависимость прослеживается и для изменения электросопротивления никеля при уменьшении размеров кристаллов до наноуровня. (рис. 158.6).

## ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ В НАУКЕ И ТЕХНИКЕ

### Конструкционные материалы

Наноструктурные консолидированные материалы, полученные из спрессованных порошков, отличаются высокой прочностью и твердостью по сравнению с материалами с обычной величиной зерна. Поэтому основное направление их использования в настоящее время – это получение высокопрочных и износостойких материалов [61-64]. Так, прочностные свойства материалов с нанокристаллической структурой в 2,5...3 раза выше по сравнению с материалами с обычной структурой, а их вязкость – либо уменьшается очень незначительно, либо возрастает, особенно, в случае керамических наноматериалов.

Композиты, армированные углеродными нановолокнами и фуллеренами, рассматриваются как перспективные материалы для работы в условиях ударных динамических воздействий, в частности для брони и бронешелетов.

## Инструментальные и износостойкие консолидированные материалы

Инструментальные сплавы с нанозерном являются, как правило, более стойкими по сравнению с обычными. Нанопорошки металлов с включениями карбидов используют в качестве шлифующего и полирующего материала на конечных стадиях обработки полупроводников и диэлектриков.

Эффект износостойкости и малого коэффициента трения проявляется при использовании полинанокристаллических алмазов и алмазоподобных покрытий, а также сверхтвердых веществ на базе фуллеренов (например, со сфероподобными молекулами C60) и легированных фуллеренов, например, Fe<sub>x</sub>C60), наноструктурных многослойных пленок сложного состава на основе кубического BN: C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiC, TiN, Ti(Al, N), обладающих очень высокой (до 70 ГПа) твердостью.

В качестве самосмазывающихся покрытий для космической техники предлагаются многофазные наноструктурные покрытия на основе TiB<sub>2</sub>-MoS<sub>2</sub> с твердостью 20 ГПа и очень малым коэффициентом трения скольжения. Металлические нанопорошки добавляют к моторным маслам для восстановления трущихся поверхностей, а фторопластовые – для уменьшения трения.

## Производственные технологии

Важным и перспективным в настоящее время является использование наноматериалов в качестве компонентов композитов различного назначения. Добавление тугоплавких нанопорошков к обычным порошкам при производстве сталей и сплавов методами порошковой металлургии позволяет снизить пористость изделий, улучшить комплекс их механических свойств. Очень большая удельная поверхность нанопорошков способствует их

применению также в качестве катализаторов в ряде химических производств.

## Электронная техника

Хороший комплекс магнитных характеристик некоторых наноматериалов (например, железа в сочетании со слоями халькогенидов) делает перспективным их использование для записывающих устройств. Пленочные наноматериалы из магнитомягких сплавов используют для считывания информации с магнитного носителя, где они существенно превосходят по служебным свойствам традиционные материалы. Высокие значения коэрцитивной силы ряда наноматериалов делают перспективным их использование в качестве постоянных магнитов. Углеродные нанотрубки, покрытые слоем атомов железа, а также интерметаллидами самария с кобальтом, типа Sm<sub>x</sub>Co<sub>y</sub> применяются в магнитных чернилах и тонерах. Углеродные нанотрубки, заполненные карбидами тугоплавких металлов (TaC, NbC, MoC), могут использоваться в качестве сверхпроводников. Пленки Ti-C-B с размером зерна около 2 нм показали наилучшие свойства при использовании их в качестве резисторов, благодаря высокой термической стабильности по сравнению с обычными образцами. Упорядоченные структуры в виде «ковров» из нанопроволок могут использоваться в качестве сенсоров или элементов экранов высокого разрешения [95]. Для устройств записи данных сверхвысокой плотности, в том числе для так называемых квантовых магнитных дисков, разработаны получаемые электролитическим осаждением на пористую подложку из оксида алюминия нанопроволоки из сплава Fe 0,3 Co 0,7 диаметром 50 нм (рис. 7.5).

## Защита материалов

Для надежного функционирования ряда изделий необходимо обеспечить высокие водо- и маслоотталкивающие свойства их поверхности. Примерами таких изделий могут служить автомобильные стекла, иллюминаторы самолетов и кораблей, защитные костюмы, стенки резервуаров для хранения жидкостей, строительные конструкции и т.п.

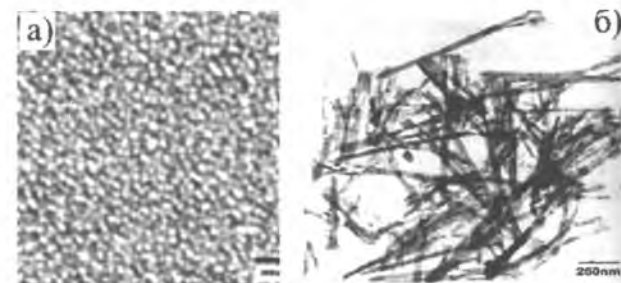


Рис. 7.5. Нанопроволоки диаметром 50 нм из сплава Fe<sub>0,3</sub>Co<sub>0,7</sub>: а – вид сверху на подложку с нанопроволоками, б – общий вид проволок [99].

Для этого разработано покрытие на основе наночастиц оксида титана с размерами 20...50 нм и полимерного связующего [100]. Такое покрытие резко снижает смачиваемость поверхности водой, растительным маслом и спиртовыми растворами (рис. 7.6).

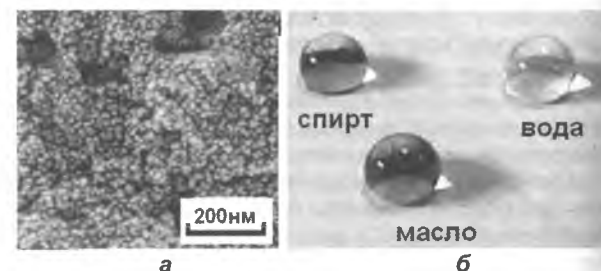


Рис. 7.6. Покрытие на основе наночастиц оксида титана: а – структура поверхности, б – демонстрация низкой смачиваемости каплями растительного масла, воды и спирта цементной плиты с защитным покрытием [100].

## Медицина и биотехнологии

Важной областью применения чистых наноструктурных материалов, в частности Ti, является использование их в медицинских целях – для изготовления имплантатов, протезов и травматологических аппаратов. Этому способствует сочетание высоких механических свойств с высокой биологической совместимостью с тканями организма. Наноструктурные пленки углерода и композиционные нанопленки на основе углерода

# НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

и кремния,  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiN}_x$  обладают хорошей биосовместимостью, химической, термической и механической стойкостью, поэтому они перспективны для использования в узлах биосенсоров, протезов и имплантантов [62]. Нанопорошки лекарственных препаратов используются в медикаментах быстрого усвоения и действия для экстремальных условий (ранения при катастрофах и боевых действиях).

## Военная промышленность.

Ультрадисперсные порошки используются в составе ряда радиопоглощающих покрытий самолетов, созданных с применением технологии «Стелс», а также в перспективных видах взрывчатых веществ и зажигательных смесей. Углеродные нановолокна используются в специальных боеприпасах, предназначенных для вывода из строя энергосистем и электроники противника (т.н. «графитовая бомба»).

## СКАНИРУЮЩИЕ ЗОНДОВЫЕ МИКРОСКОПЫ

В связи с развитием наноматериалов и нанотехнологий появилась необходимость в приборах с высоким разрешением, позволяющих получать достоверные сведения о тонкой атомной структуре материалов. Такие приборы (зондовые микроскопы) были созданы в 1980 – 1990 годах. В свою очередь, при их создании и совершенствовании были разработаны также новые нанотехнологии, которые могут быть использованы в различных отраслях науки и техники. В данном подразделе приведено краткое описание принципов действия и возможностей таких инструментов.

## Сканирующий туннельный микроскоп

К новому типу сканирующих приборов относится сканирующий туннельный микроскоп (СТМ). В связи с развитием компьютерных технологий и теоретических разработок в 80-е годы прошлого столетия, прибор был изобретен Гердом Биннингом и Генрихом Рорером [101, 102], развит, усовершенствован и в дальнейшем получил распространение во многих лабораториях мира. Его изобретатели в 1987 г получили Нобелевскую премию по физике.

Принцип действия СТМ основывается на эффекте, известном как квантово-механическое туннелирование. Электронное распределение твердого проводника перекрывается на поверхности и частично простирается в свободное пространство. Если два твердых тела расположены так близко, что их электронные распределения хотя бы частично накладываются, то при приложении потенциала между ними начнёт протекать ток туннелирования. Его величина существенно (по экспоненциальной зависимости) зависит от расстояния между твердыми частицами; он может измениться на три порядка величины на промежутке, равном одному атомному диаметру. Это и есть сила тока туннелирования, которая обеспечивает сигнал в СТМ. Принципиальная схема СТМ показана на рис. 7.7.



Рис. 7.7. Принцип действия сканирующего туннельного микроскопа (по Хоникомбу).

Система обратной связи поддерживает его постоянным и поэтому зазор между зондом и образцом остаётся постоянным. Таким образом, зонд следует неровностям поверхности, а его вертикальные перемещения используются для построения с высокоточной топографической карты образца. Зонд в форме очень тонкого (точечного) острия механически сканирует над поверхностью, которая должна быть изучена. По мере сканирования образца вдоль его поверхности ток туннелирования меняется.

Примерное расположение основных узлов сканирующего туннельного микроскопа показано на рис. 7.8.

При изменении рельефа поверхности

изменяется также ток туннелирования. Это изменение усиливается блоком электроники и используется для управления системой обратной связи, которая изменяет промежуток между зондом и поверхностью, до восстановления начального тока туннелирования.

Это устройство подобно электронному микроскопу, но без «первичного пучка», «вторичных» эффектов и магнитных линз. На дисплее чётко отражаются вертикальные смещения зонда по мере того, как он сканирует образец и подобно тому, как это делается в обычном сканирующем микроскопе. В результате формируется детальное изображение поверхностной топографии. К настоящему времени стало возможным получать изображения расположения одиночных атомов на поверхностях и, таким образом, видеть то, что можно было бы назвать «поверхностной кристаллографией».

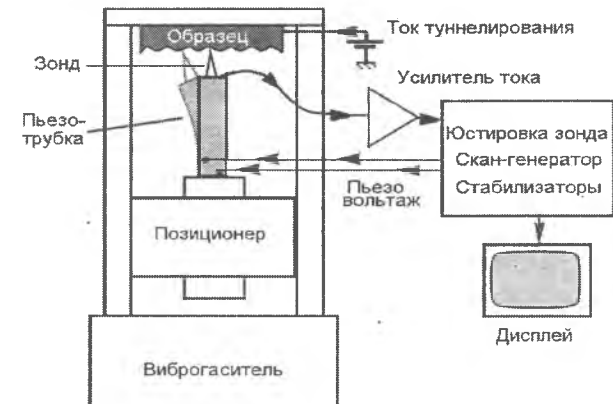


Рис. 7.8. Схема СТМ. (по Шмиду) [103].

Движение зонда во всех трех направлениях ( $x$  и  $y$  для сканирования, и  $z$  – для контроля зазора) достигается путём установки его на пьезоэлектрических кристаллах. Малые изменения напряжения заставляют эти кристаллы расширяться или сокращаться и таким образом перемещать зонд нужным образом.

# НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Сканирующая туннельная микроскопия быстро развивалась, громоздкая электронная аппаратура была усовершенствована, упрощена и миниатюризирована. В настоящее время туннельный микроскоп может быть установлен в камере образцов обычного СЭМ или в камере для наращивания микросхем.

На рис. 7.9 показаны изображения, полученные в СТМ в режиме атомного разрешения. На примере рубидия можно видеть расположение атомов в плоскости (0001)<sub>Rb</sub>, вакансии и адсорбированные атомы.

Примечательно, что, меняя режим на острие зонда, можно за счёт резонансных явлений перемещать отдельные атомы или молекулы и внедрять или удалять дефекты и менять характер поверхностной структуры материала.

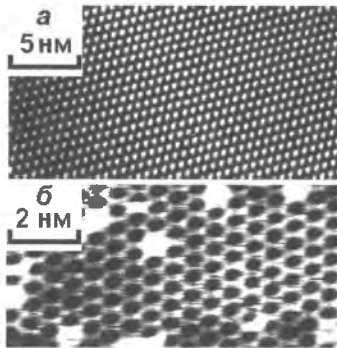


Рис. 7.9. СТМ изображения: а – поверхность чистого рубидия, плоскость (0001); б – кислородная сверхструктура на плоскости (0001) рубидия. Кислородные атомы выглядят как округлые дырки в этих условиях [104];

## Атомно-силовая микроскопия.

Развитие туннельной микроскопии дало толчок развитию других приборов, способных отображать поверхностную топографию с более высокой чувствительностью. Одним из них является силовой атомный микроскоп (АСМ). Его концепцию и приборную часть создали в 1968 году Г. Биннинг, Ф. Квейт и Ч. Гербер [105] – сотрудники фирмы IBM, г. Берн, Швейцария.

Работу атомно-силового микроскопа можно

представить следующим образом (рис. 7.10). Остриё зонда смонтировано на консольном рычаге – кантилере (cantilever [ 'kæntili:və]), уравновешеном таким образом, чтобы он оказывал на образец давление, сопоставимое с межатомными силами.

Поскольку зонд расположен вблизи поверхности образца, он будет удерживаться от неё на некотором постоянном расстоянии межатомными силами, возникающими между атомами наконечника и поверхности образца. Образец сканируют, используя пьезоэлектрические кристаллы, такие же, как в туннельном микроскопе. Кантилевер поднимается и опускается в соответствии с изменениями поверхностного рельефа образца и это вертикальное движение зонда может быть обнаружено и очень точно измерено путём отражения тонкого лазерного луча от зеркальной поверхности кантилера, как показано схематически на рисунке 7.10.



Рис. 7.10. Схема работы атомно-силового микроскопа. [101].

Чувствительность этого устройства такова, что вертикальные отклонения значительно меньше чем 0,1 нм могут быть обнаружены, поэтому поверхностные неровности (ступени), высотой всего один атом могут быть обнаружены весьма легко.

На рисунке 7.11. показана схема конструкции основного оперативного узла АСМ, а на рис. 7.12 – внешний вид прибора (без блоков питания, управления и компьютера).

Боковое разрешение в этом же масштабе также возможно и поэтому АСМ действительно

даёт атомное разрешение во всех трех измерениях.

Одна удивительная особенность АСМ – заключается в том, что для образца нет никакого специального требования по вакууму.



Рис. 7.11. Схема расположения элементов конструкции АСМ.

Фактически большая часть работы АСМ выполняется при атмосферном давлении, и хорошие изображения могут быть получены даже под водой или другими жидкостями [106].



Рис. 7.12. Внешний вид атомно-силового микроскопа.

# НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Поэтому АСМ конкурирует с обычным СЭМ по стоимости и простоте использования превосходит его в разрешении.

Однако все изображения АСМ требуют компьютерной обработки и их интерпретация не является столь же прямой, как в случае SEM. Основным инструментом АСМ – это зонд, представляющий собой сверхтонкое остриё (в виде конуса), крепящееся на конце консольной упругой пластины. Детали конструкции зонда могут варьироваться в зависимости от задач исследования. В АСМ этот элемент конструкции выполняет роль датчика положения (дальше или ближе к образцу находится остриё), в других вариантах степень его изгиба может быть измерена и преобразована.

Для осуществления записи и ее считывания создана специальная конструкция консольной пластины с зондом, способным работать как в режиме АСМ, так и в режиме записывающего прибора. При записи плотность информации может достигать 2 Тб/дюйм (рис. 7.13). Однако такая высокая плотность информации на носителе может допускать ошибки при чтении, поэтому в случае практического применения этого метода надёжной плотностью будет около 600 Гб/ дюйм<sup>2</sup> ( $\approx 1 \text{ Гб/мм}^2$ ).



Рис. 7.13. АСМ изображение записи информации с плотностью 2 Тб/дюйм<sup>2</sup>. Расстояние между знаками 18 нм [107].

Создание кантиливера-бипластины дало новый метод нанолитографии на эпитаксиально наращенных слоях, а нагрев зоны острия кантиливера позволяет создавать нанолитографические изображения на специальных слоях полимеров, обладающих низкой температурой плавления. На рисунке 7.14

показаны детали конструкции такой консольной пластины и полученные с ее помощью результаты [108].

Простое расширение АСМ – магнитный силовой микроскоп (МСМ), где осуществляется магнитное взаимодействие между зондом и образцом. МСМ в настоящее время широко используются для изучения магнитных материалов. Для этого на остриё наносят тонкий слой магнитомягкого материала и записывают распределение магнитных доменов в микроструктуре образцов.

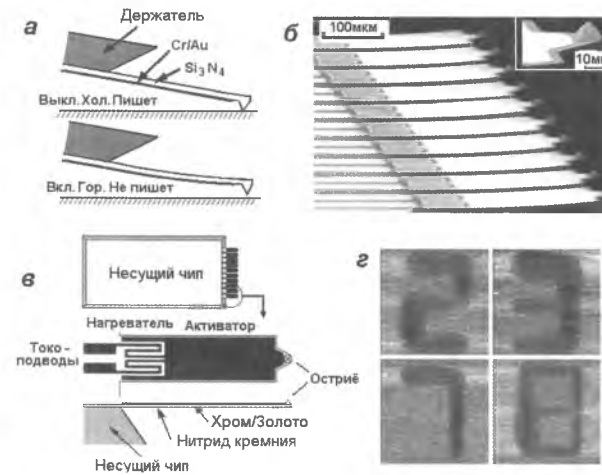


Рис. 7.14. Схема работы кантиливера: а – при записи; б – внешний вид блока кантиливеров и увеличенное изображение острия; в – устройство блока и одной консольной пластины; г – результат записи, высота цифры – 1,5 мкм [108].

Другие виды зондовых микроскопов, предназначенные для изучения тепловых, ёмкостных, теплопроводящих, коррозионных, прочностных, полупроводниковых, ингибиторных, смазочных и других свойств [102, 109], а также строения и свойств органических и биологических объектов и пр. [110], были созданы в 1980–1995 годах (см. список на стр. 169).

## Ближнепольный оптический микроскоп

Ещё один современный прибор с высоким разрешением создан Д.В. Поулом (фирма IBM, г. Цюрих) в 1982 году [109], который обычно называют ближнепольным оптическим микроскопом (БОМ). Примечательно, что при этом был устранен теоретический постулат, который гласит, что если в оптической системе используется излучение с длиной волны  $\lambda$ , то разрешение определяется зависимостью:

$$R \approx \lambda/2n,$$

где  $R$  – разрешение системы, то есть минимальный размер объекта, изображение которого может создать данная система;  $n \approx 1,5$  – показатель преломления среды между источником и объектом. Для обычного светового микроскопа  $\lambda \approx 0,55 \text{ мкм}$ ,  $R = 0,2 \dots 0,5 \text{ мкм}$ ,

В этом приборе использовано явление прохождения света через субволновую диафрагму, диаметр которой  $2a$  намного меньше длины волны  $\lambda_0$  падающего излучения (рис. 7.15).

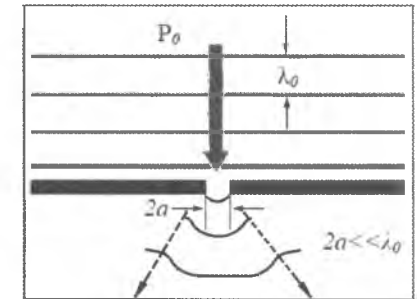


Рис. 7.15. Прохождение света с длиной волны  $\lambda_0$  через отверстие в экране с субволновой  $2a$  апертурой.

Если в качестве зонда вместо иглы взять миниатюрную диафрагму (на практике применяют супертонкий волновод) с отверстием в несколько нанометров, то, в соответствии с законами квантовой механики, видимый свет ( $\lambda_0 \approx 500 \text{ нм}$ ) проникает в такое маленькое отверстие, но его интенсивность быстро затухает на



расстоянии, сопоставимом с размерами отверстия.

Если в пределах этого расстояния, в так называемом «ближнем поле», поместить образец, то отраженный от него свет даст видимый сигнал, интенсивность которого  $I=f(x, y)$  зависит от локальных оптических свойств (рельефа) образца. Перемещая (сканируя по осям  $x, y$ ) диафрагму в непосредственной близости от образца, как в туннельном микроскопе, получим поточечное изображение поверхности.

## Конструктивные схемы ближнепольного оптического микроскопа (БОМ)

На практике используются несколько конструктивных схем БОМ. Основные конфигурации показаны схематически на рис. 7.16. Наиболее часто реализуется схема, в которой оптическое излучение лазера локализуется в пространстве с помощью волоконного зонда (рис. 7.16а). Для увеличения чувствительности излучение, отраженное от образца или прошедшее сквозь образец, собирается на фотоприемнике с помощью фокусирующего зеркала или линзы. Когда требуются высокие уровни оптической накачки, реализуется схема, в которой мощное лазерное излучение направляется на исследуемую структуру, а прием осуществляется с помощью ближнепольного зонда (рис. 7.16б).

Интересная, но менее распространенная схема, в которой возбуждение структуры и прием ближнепольного излучения осуществляются через зонд микроскопа, приведена на рис. 7.16в. Такое совмещение ближнепольного источника с ближнепольным приемником является весьма перспективным методом, обеспечивающим очень высокое пространственное разрешение.

Большинство существующих ближнепольных сканирующих оптических микроскопов строят по схеме, показанной на рис. 7.16в. В конструкцию БОМ входят (рис. 7.17): зонд (заостренный конец световода); фотоэлектронный умножитель ФЭУ (фотоприемник), собирающий прошедший или отраженный от поверхности образца свет, который и формирует ближнепольное

изображение; сенсор для измерения расстояния между зондом и образцом; пьезоэлектрические двигатели для перемещения зонда; электронная цепь обратной связи для поддержания расстояния зонд-образец в пределах ближнего поля и компьютер для управления процессом сканирования, получения и обработки изображений, которые по качеству сравнимы с изображениями в АСМ (рис. 7.18).

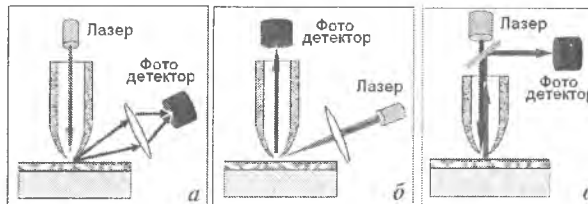


Рис. 7.16. Схемы освещения в БОМ: а – освещение через коллиimator; б – анализ изображения через коллиimator; в – комбинированная.

Для работы БОМ необходимо удерживать зонд над поверхностью на расстояниях порядка  $d=10$  нм и менее. Источниками излучения служат лазеры.

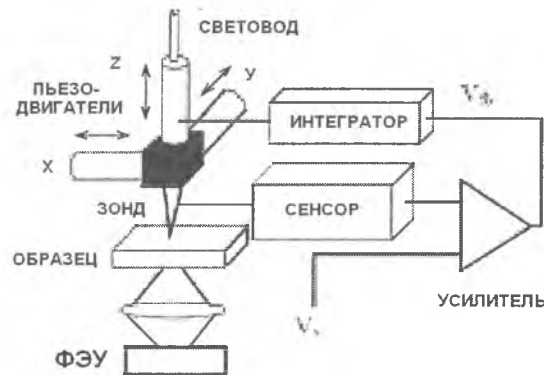


Рис. 7.17. Конструктивная схема БОМ.

В качестве диафрагмы с малым диаметром отверстия в БОМ используются оптические

волокна-световоды (кварцевое оптоволокно толщиной  $\approx 5$  нм).

Разрешение на оптическом изображении поверхности достигает 5 нм.

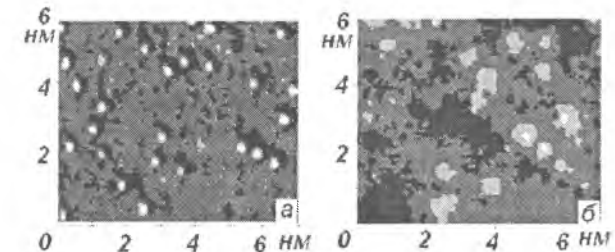


Рис. 7.18. Рельеф поверхности образца с квантовыми точками InAs: а – АСМ изображение; б – ближнепольное оптическое изображение.

## Сканирующий нанотвердомер «NANOSCAN-3D» [102].

Прибор создан на основе БОМ. Применяемые режимы работы:

- Получение изображения рельефа поверхности путем растрового сканирования с шагом 1,5 нм в поле сканирования до 100 мкм. (рис. 7.19а).
- Картографирование модуля упругости с нанометровым разрешением. (рис. 7.19б). При этом модуль упругости методами наноиндентирования и силовой спектроскопии определяют по зависимости частоты колебаний зондового датчика  $\Delta f$  от глубины внедрения индентора  $h$ . Диапазон измеряемых значений модуля упругости от 1 до 1000 ГПа. (рис. 7.20).
- Измерение твердости методами микроиндентирования, наноиндентирования и склерометрии с последующим сканированием поверхности в области индентирования. Диапазон измеряемых значений твердости от 0,1 до 80 ГПа. (рис. 7.21).

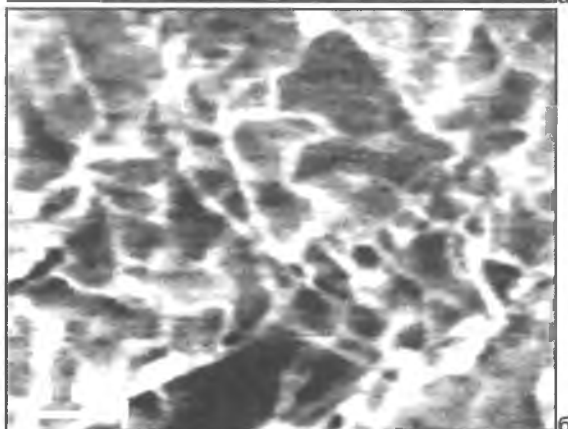
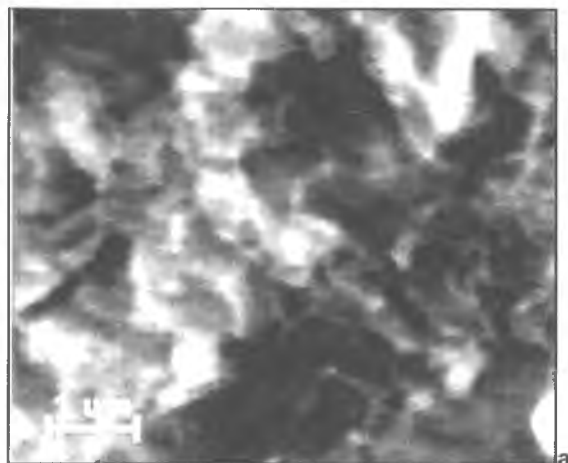


Рис. 7.19. Высокочистый поликристаллический Nb (99.99 %):

*a* – рельеф поверхности;  
*б* – карта модуля упругости.

- Измерение твердости, модуля упругости, трещиностойкости, прочности, адгезии и толщины тонких пленок

- Построение карт локальной проводимости и электрического импеданса. Этот режим применяется для комплексных исследований материалов для микро- и наноэлектроники, а также многослойных наноструктур (рис. 7.22).

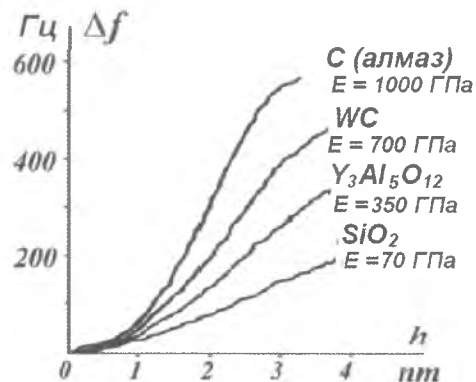


Рис. 7.20. Измерение значения модуля упругости.

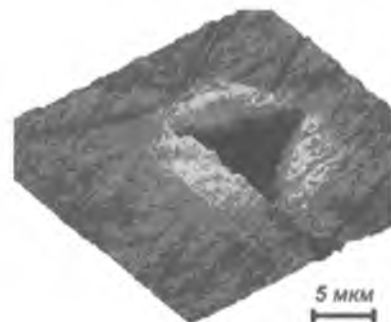


Рис. 7.21. Отпечаток на поверхности стали. Нагрузка 10 г.

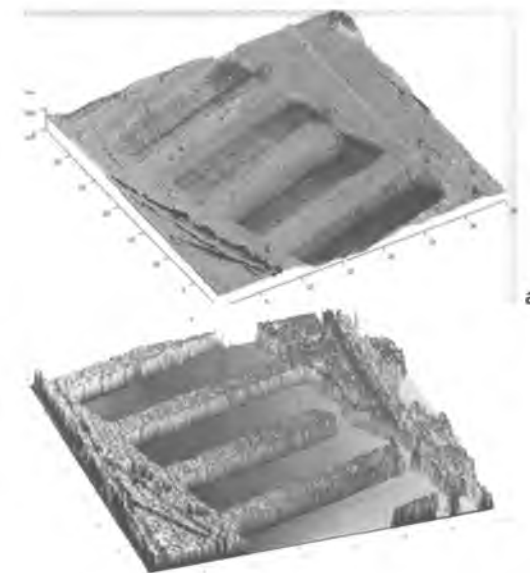


Рис. 7.22. Пленочная структура золота на кремниевой подложке: *a* – рельеф поверхности; *б* – карта локальной проводимости.

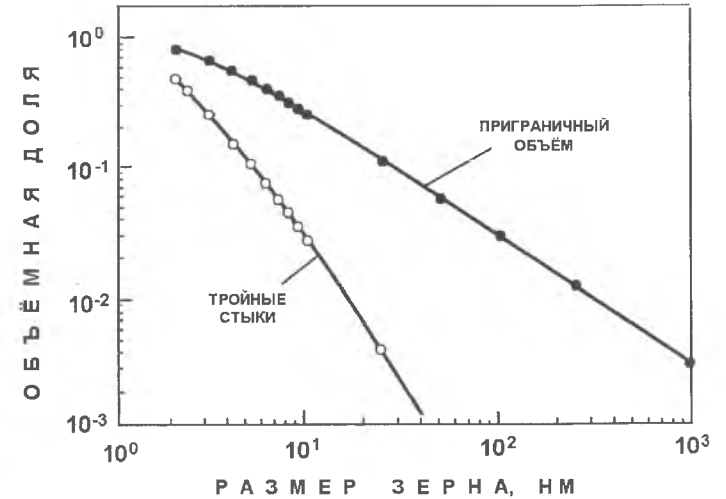
В настоящее время процесс расширения физических принципов работы и областей применения зондовых микроскопов продолжает развиваться, появляются новые конструкции микроскопов, новые способы использования их потенциальных возможностей.

\*\*\*

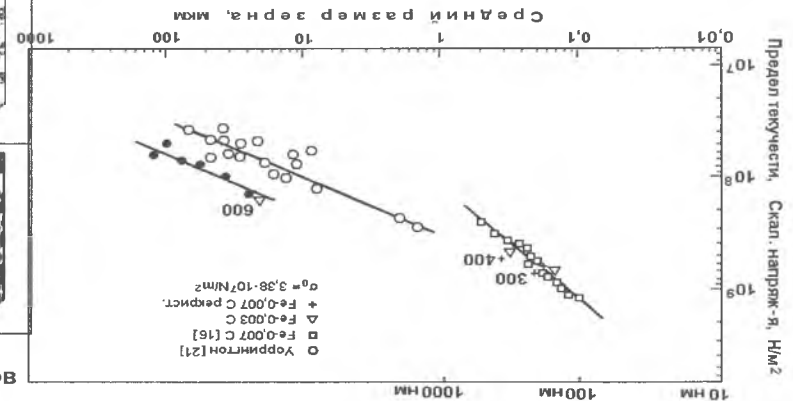
Таким образом, нанотехнологии и наноматериалы интенсивно развиваются, получают всё большее распространение и являются перспективными направлениями в науке и технике текущего столетия.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ КРИСТАЛЛИТОВ	ФОРМА КРИСТАЛЛИТОВ		
	РАВНООСНАЯ	СТЕРЖНЕВАЯ	СЛОИСТАЯ
ОДИНАКОВЫЙ			
РАЗНЫЙ ДЛЯ РАЗНЫХ КРИСТАЛЛИТОВ			
СОСТАВ ГРАНИЦ И СОСТАВ КРИСТАЛЛИТОВ РАЗНЫЕ			
КРИСТАЛЛЫ ДИСПЕРГИРОВАНЫ В МАТРИЦАХ РАЗНЫХ СОСТАВОВ			

149.1 Двухмерная модель нанокристаллического материала. Атомы в центрах кристаллов обозначены чёрными, а в приграничных областях – прозрачными кружками (64).

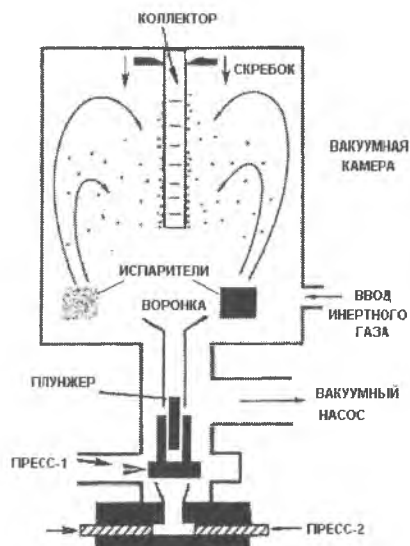


149.2. Удельный объём дефектного материала вблизи границ и стыков [65].

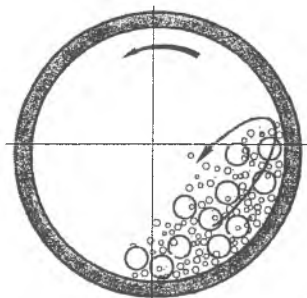


149.3 Прочность многократно протянутой и отожжённой (рекристаллизованной) проволоки из Fe-0,003C в зависимости от размера зерна [88].

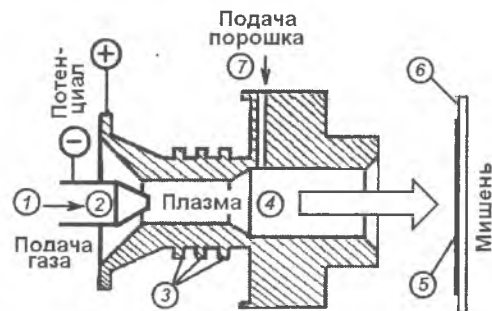
## ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ



150.1. Схемa аппарата для производства порошка путём конденсации в среде инертного газа.

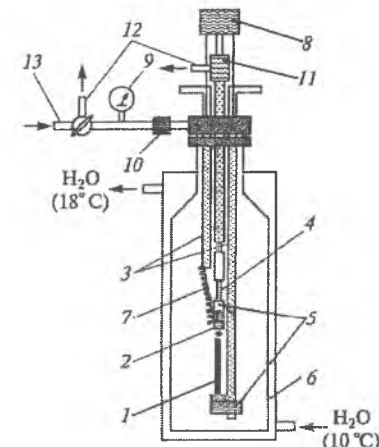


150.2. Механический размол в шаровой мельнице для получения наноструктурных материалов.



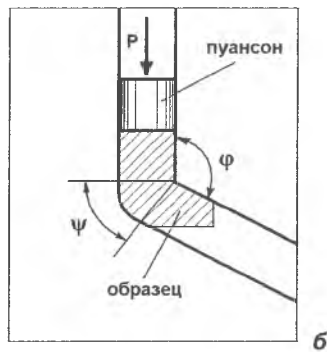
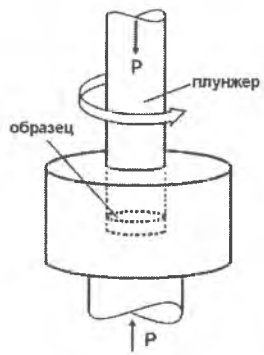
150.3. Схемa установки для газоплазменного напыления:

- 1 – ввод газовых смесей;
- 2 – смеситель;
- 3 – система охлаждения;
- 4 – плазменный канал;
- 5 – покрытие;
- 6 – подложка;
- 7 – ввод порошка.

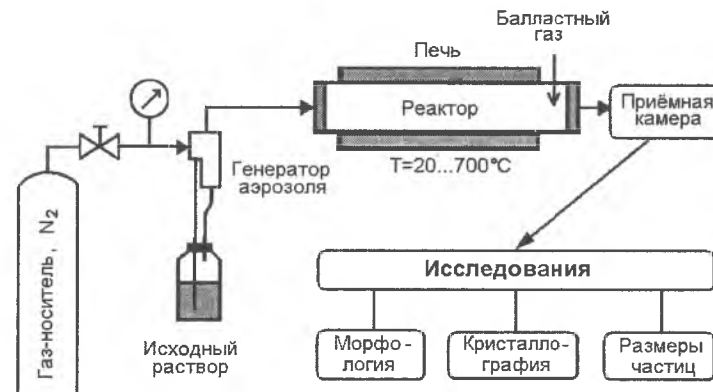


150.4. Схемa установки для получения фуллеренов и углеродных нанотрубок:

- 1 - графитовый анод; 2 - графитовый катод; 3 - токоподводы; 4 - изолятор; 5 - держатели; 6 - реактор; 7 медный жгут; 8 - двигатель; 9 – вакуумметр; 10 – фильтр; 11-13 – вакуумные и газовые вводы.



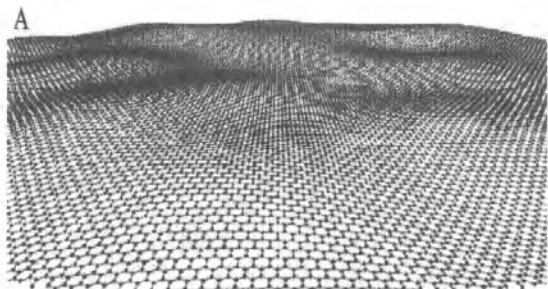
150.5. Схемa достижения сверхвысоких степеней пластической деформации: а – кручением под давлением; б – путём равноканального прессования под углом.



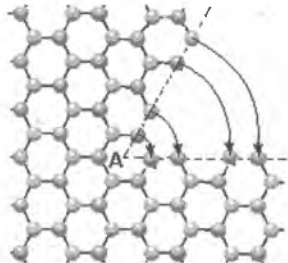
150.6. Устанoвка для выращивания фуллереновых кристаллов.

# НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

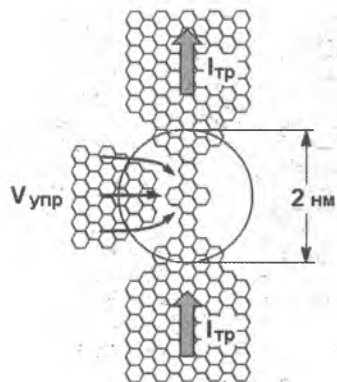
## ГРАФЕН – МАТЕРИАЛ ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ БУДУЩЕГО



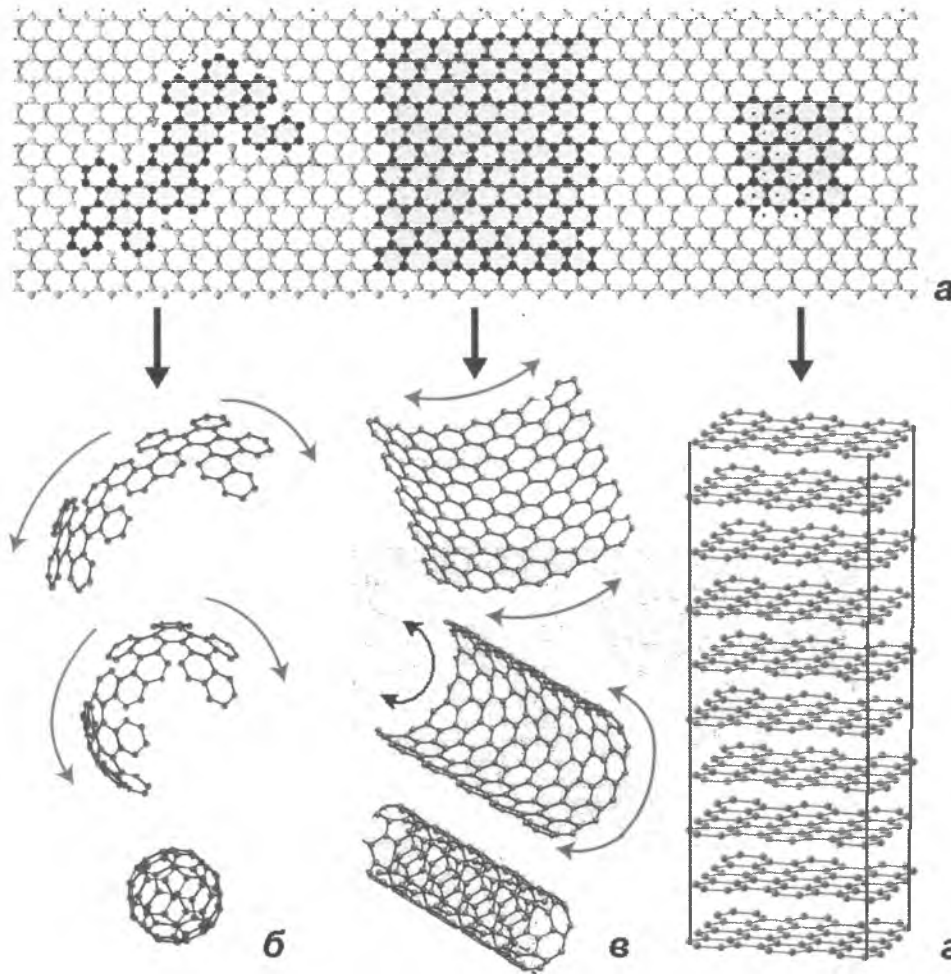
151.1 Графен на поддерживающей сетке.



151.2 Дефект-дислоинация в решётке графена.

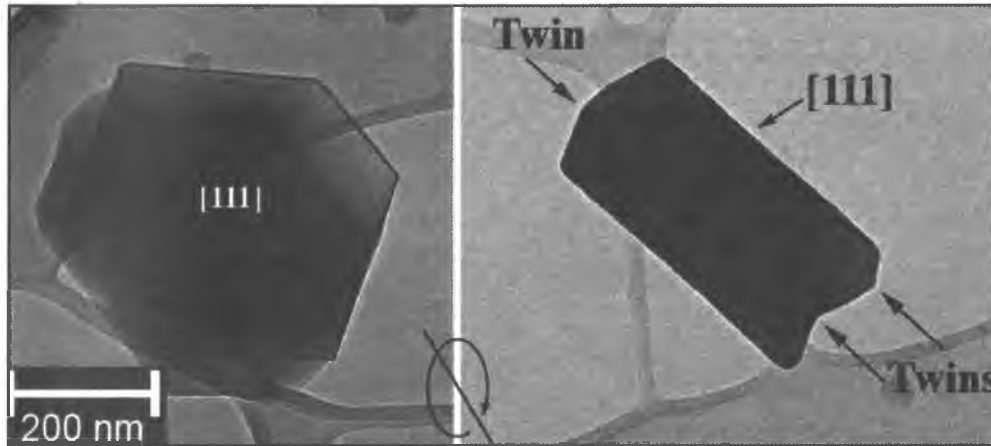


151.4 Полевой транзистор на основе графена.

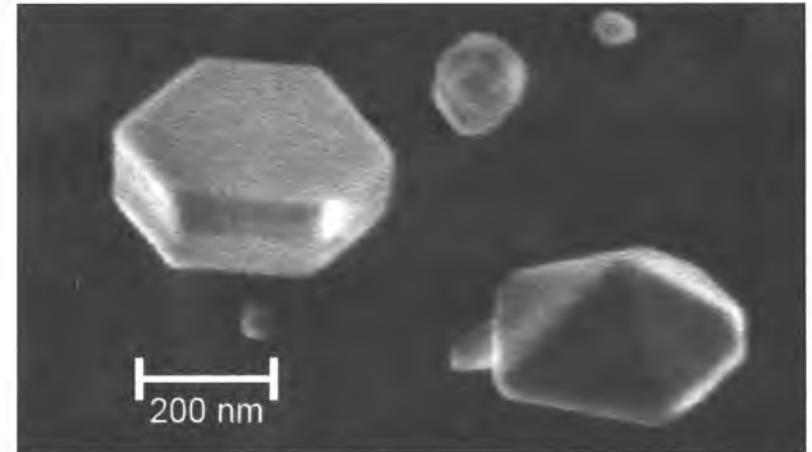


151.3 Образование из графена (а) его производных: б – фуллерена C60; в – нанотрубок; г – графитовых кристаллов.

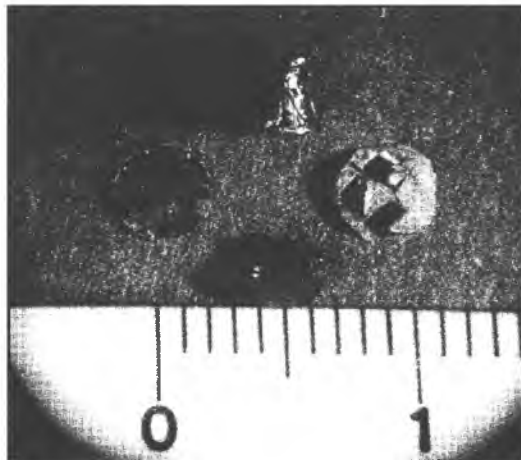
## ФУЛЛЕРИТОВЫЕ КРИСТАЛЛЫ



152.1. Микросталлы и двойниковые сростки фуллерита, полученные синтезом в установке, показанной на рис. 150.5.



152.2. Шестиугольные микросталлы и пятикратные сростки фуллерита. Растровая электронная микроскопия.

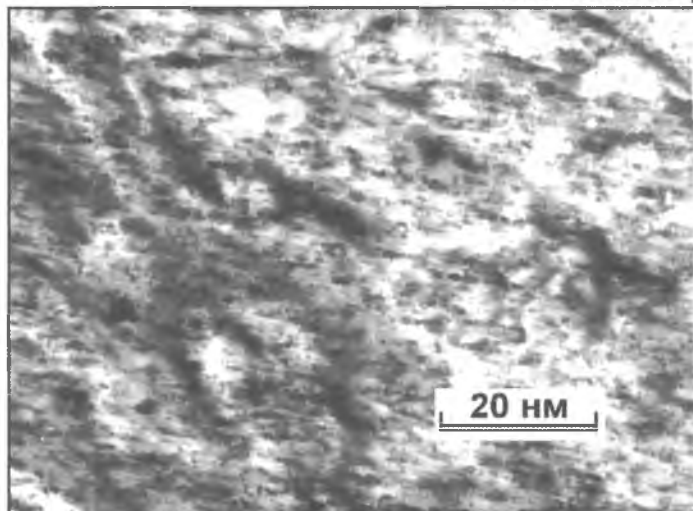


152.3. Кристаллы фуллерита. Увеличено в три раза.

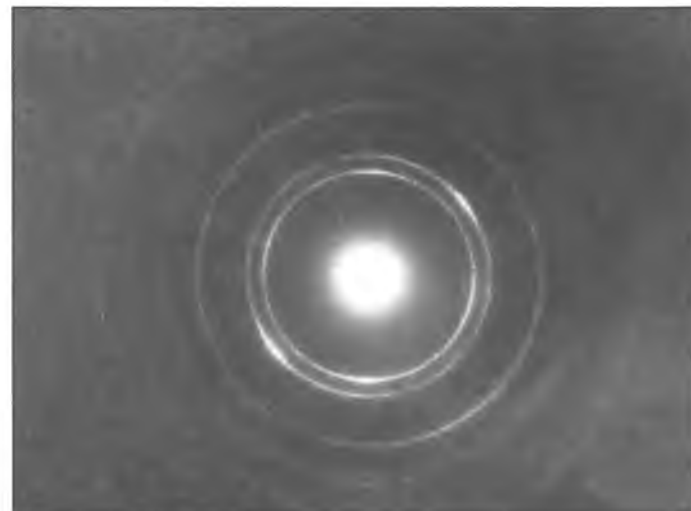


152.4. Монокристалл алмаза со следами царапин от кристалла фуллерита.

## ВАКУУМНО-ДУГОВОЕ НАПЫЛЕНИЕ

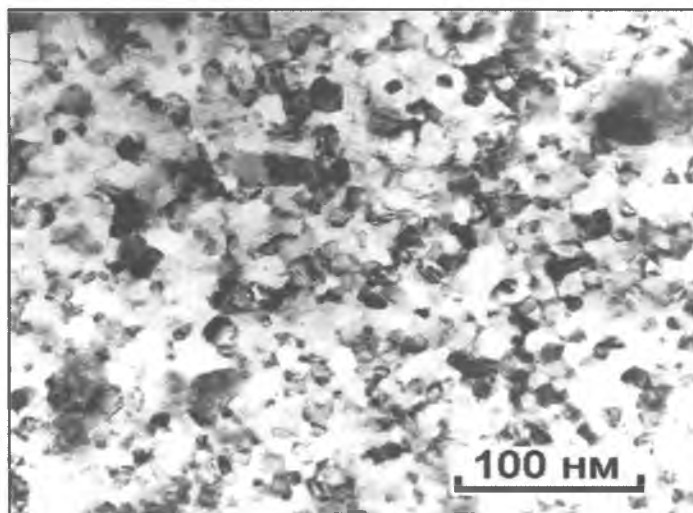


153.1. Нитрид титана, полученный испарением титана в разреженной атмосфере азота. Размеры кристаллов 1...5 нм.

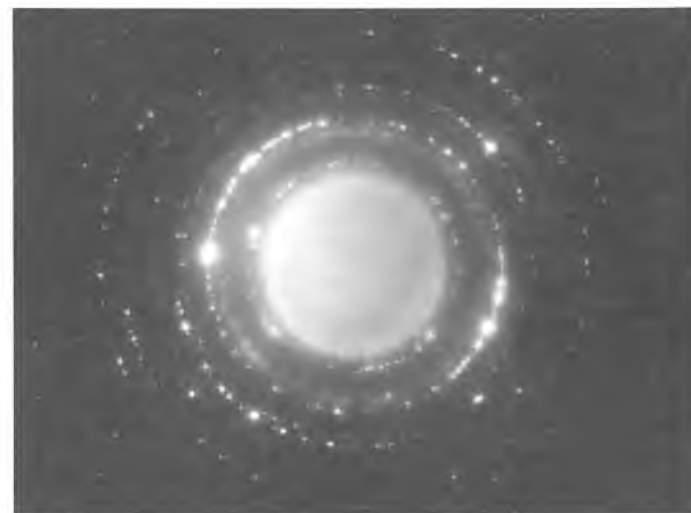


153.2. Микродифракционная картина от участка диаметром 1,2 мкм. Размытие колец указывает на присутствие аморфной компоненты.

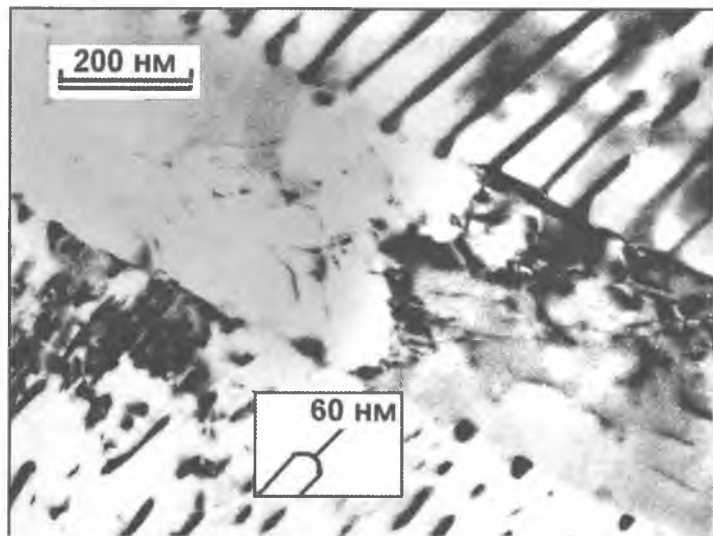
## ГАЗОПЛАЗМЕННОЕ НАПЫЛЕНИЕ



153.3. Сплав алюминий-никель. Тонкая фольга на просвет. Размер кристаллов 5...30 нм.

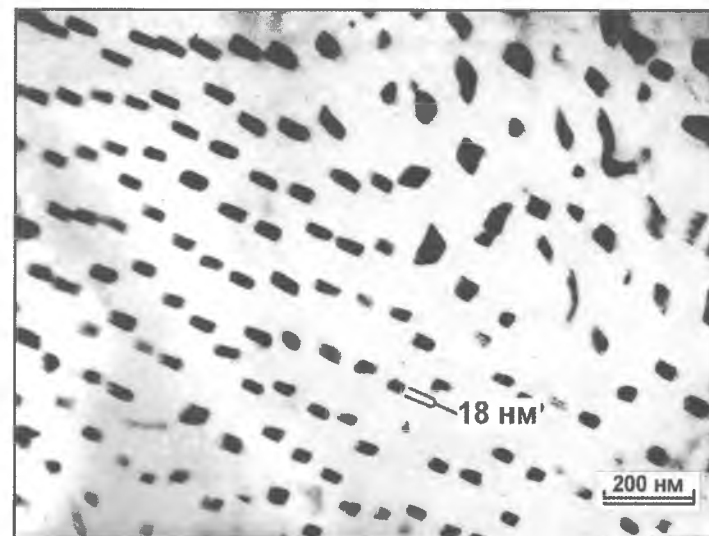


153.4. Микродифракционная картина от участка диаметром 1,2 мкм.



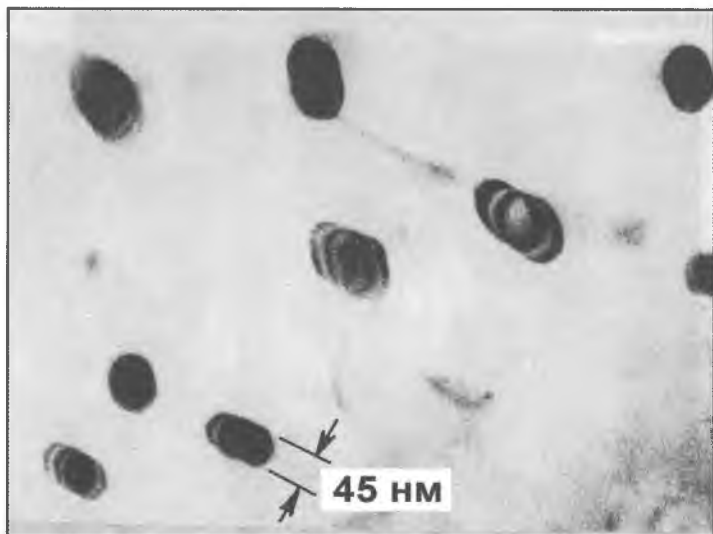
154.1.

Цементитные пластины в перлите.



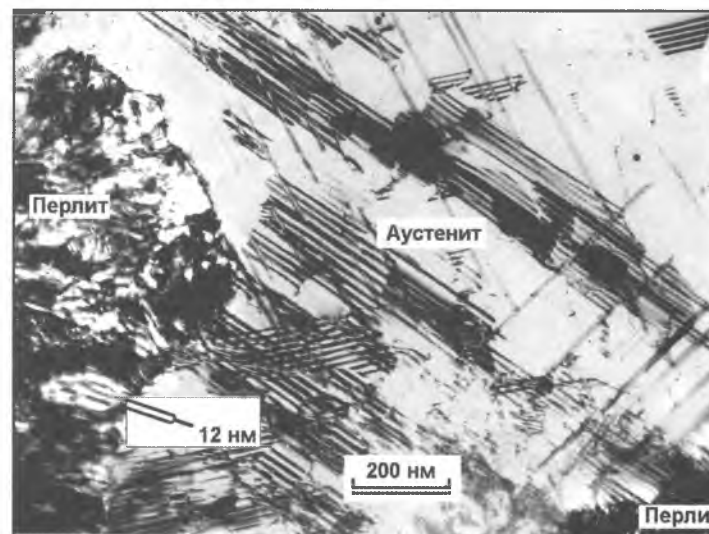
154.2

Сталь 36Г2С. Цементитные ленты в перлитной колонии.



154.3.

Сталь 36Г2С.  
Цементитные стержни в перлитной колонии.

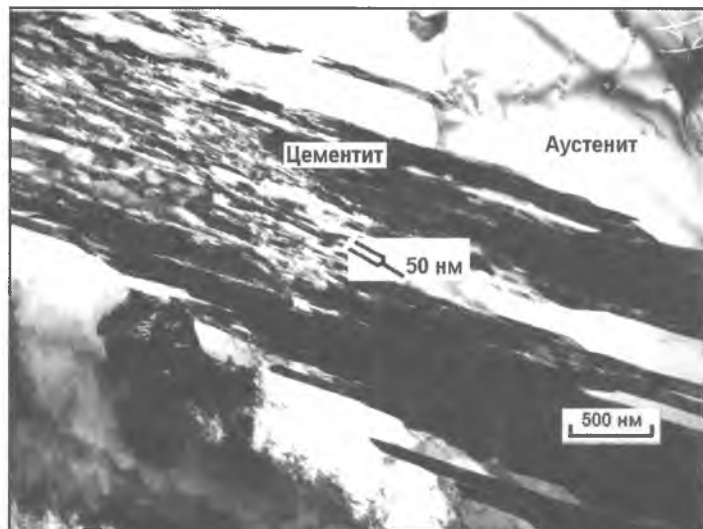


154.4

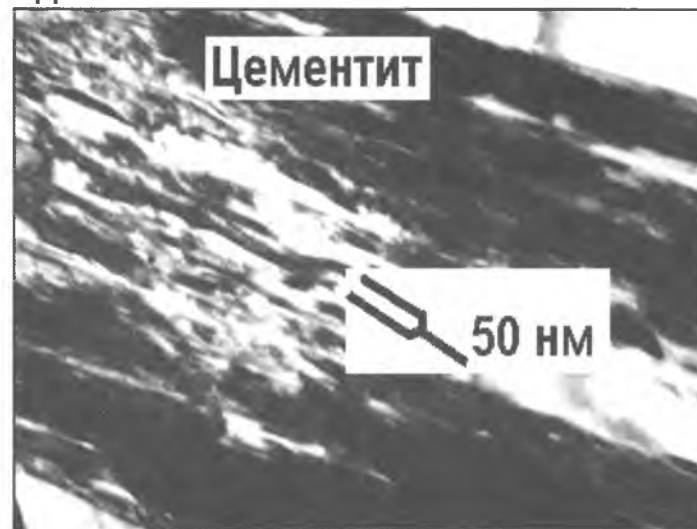
Цементитные ленты в перлитной колонии.  
Сталь Гадфильда.



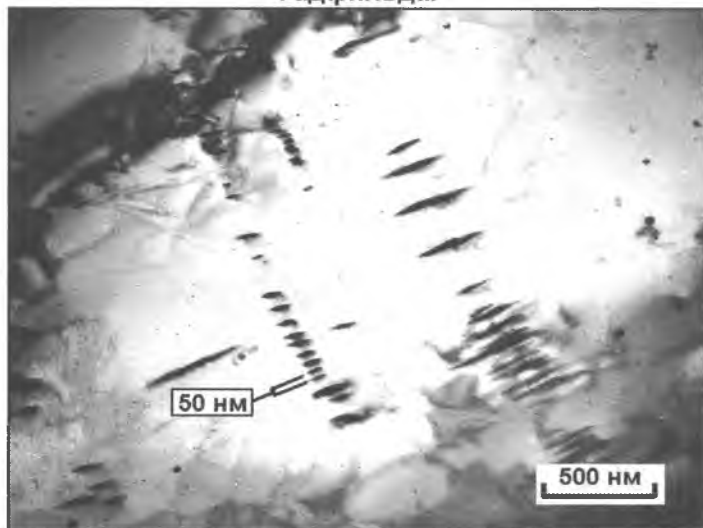
## СТАЛЬ ГАДФИЛЬДА



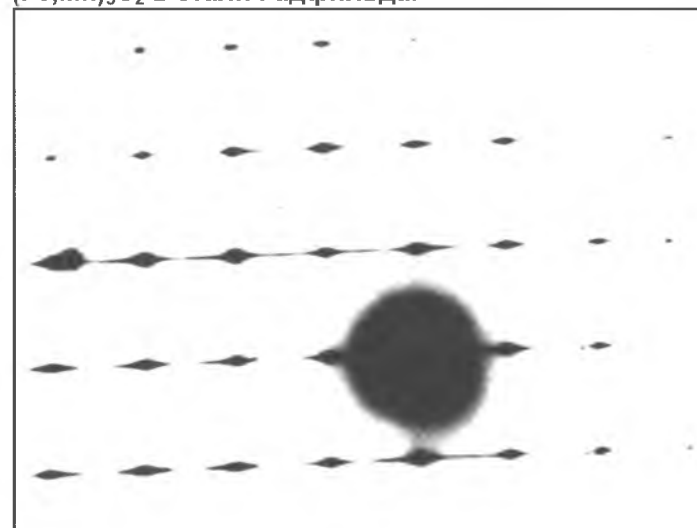
155.1. Наночастицы цементита и карбида Хегга в стали Гадфильда.



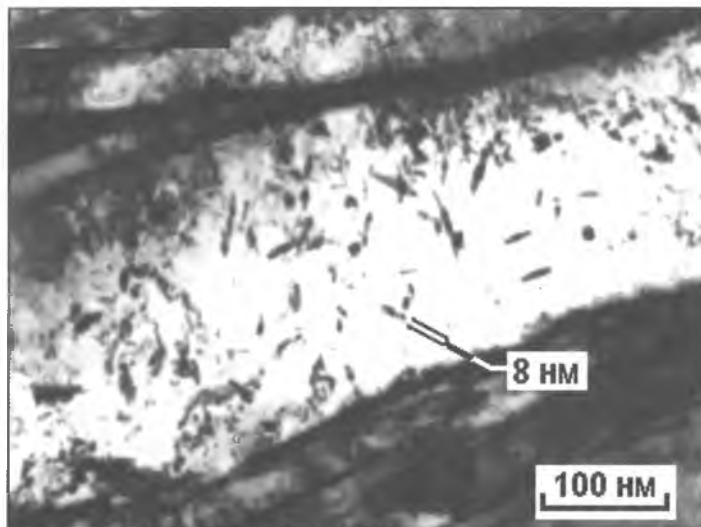
155.2. Наночастицы цементита и карбида Хегга  $(Fe, Mn)_5C_2$  в стали Гадфильда.



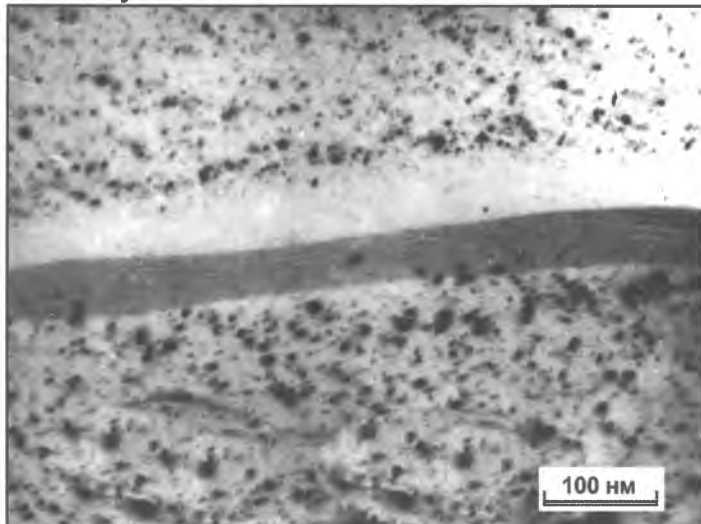
155.3. Наночастицы – карбида Хегга, в виде очень тонких прослоек в аустенитной матрице.



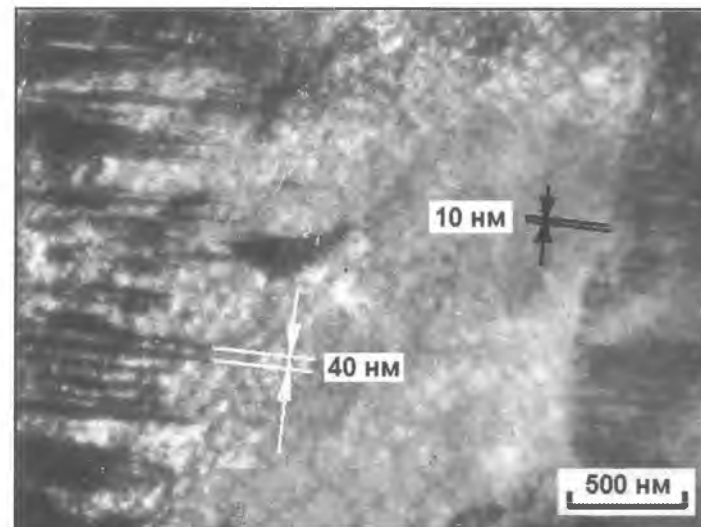
155.4. Дифракционная картина, содержащая сплошные тяжи, указывающие на наличие прослоек фазы  $(Fe, Mn)_5C_2$  толщиной 0,5...5,0 нм.



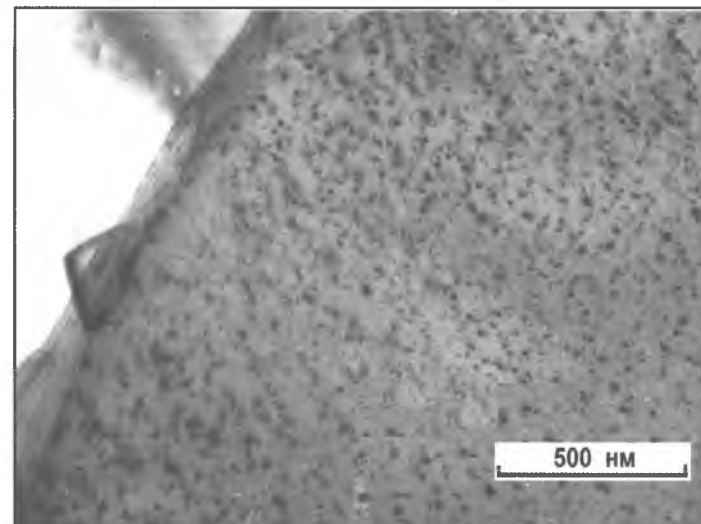
156.2. Частицы карбида  $Fe_2C$  в мартенсите самоотпуска стали 36Г2С.



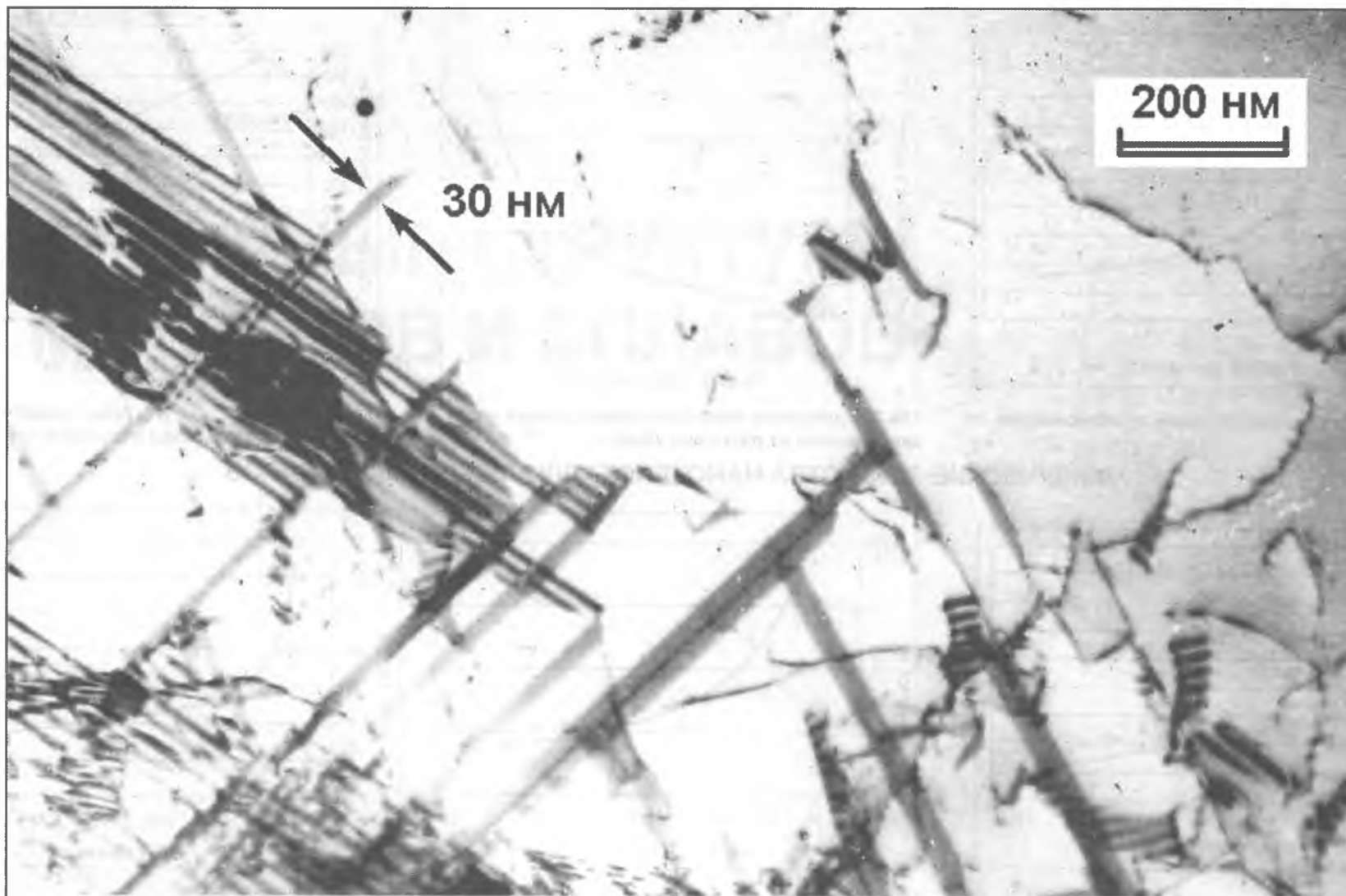
156.3. Сталь 02X18H12 после бомбардировки ионами титана содержит диски внедрения и вычитания. Вдоль границ зёрен видны обеднённые зоны, так как они являются стоками для вакансий и внедрённых атомов.



156.1. Двойники превращения в мартенсите стали 36Г2С.

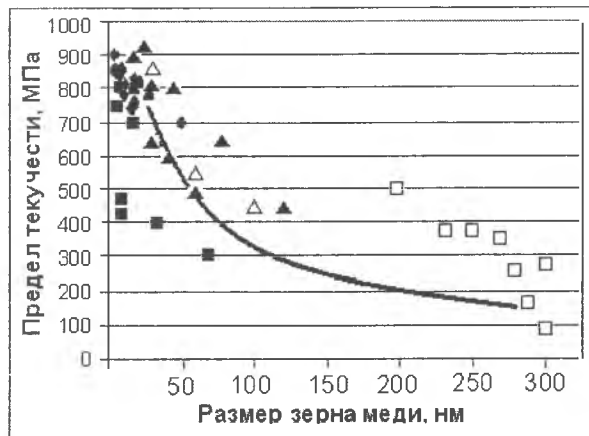


156.4. Дисперсные диски с дефектами внедрения и вычитания, диаметром 3-10 нм, образовавшиеся из-за смещения атомов железа в стали 02X18H12 под действием бомбардировки ионами титана.

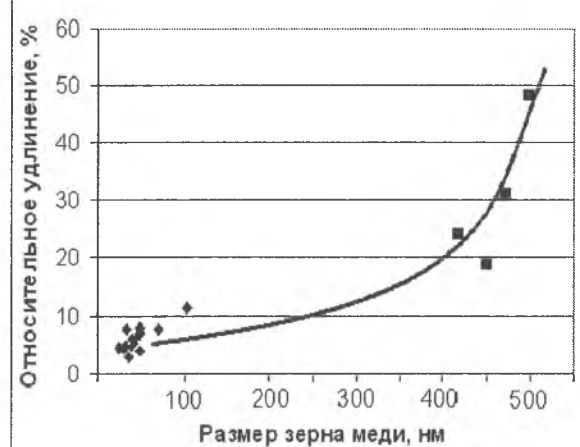


157.1. Наноразмерные элементы в деформированной аустенитной стали: дефекты упаковки (расщеплённые дислокации), микровойники и тонкие слои гексагональной  $\epsilon$ - фазы (деформационный мартенсит).

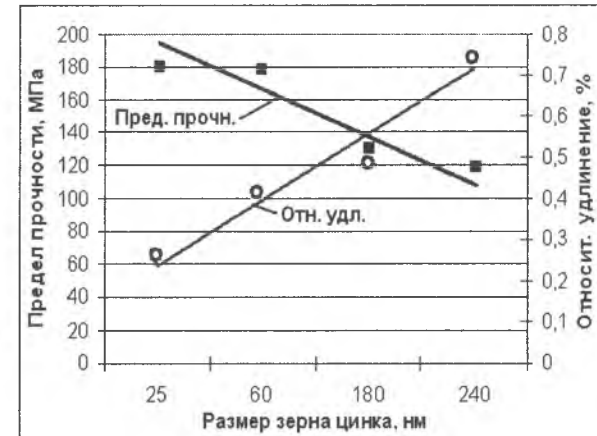
## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ



158.1. Предел текучести меди в зависимости от размеров зёрен.



158.2. Удлинение нанокристаллической меди в зависимости от размеров зёрен.

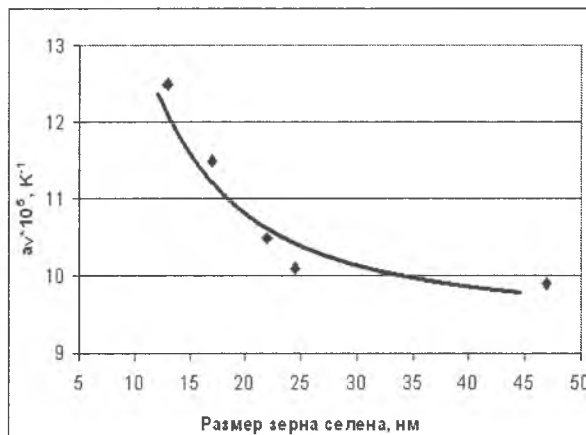


158.3. Прочность и пластичность цинка в зависимости от размера исходного порошка.

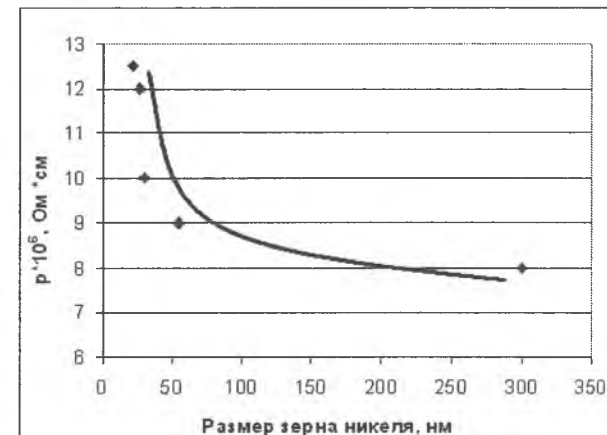
## ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ



158.4. Твёрдость горячепрессованного никеля в зависимости от дисперсности частиц.



158.5. Температурный коэффициент расширения  $\alpha_v$  селена в зависимости от размера наночастиц.



158.6. Удельное электросопротивление  $\rho$  никеля в зависимости от размера зерна.

Приложение

# **ТИПИЧНЫЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ**

# Атлас структур металлов и сплавов

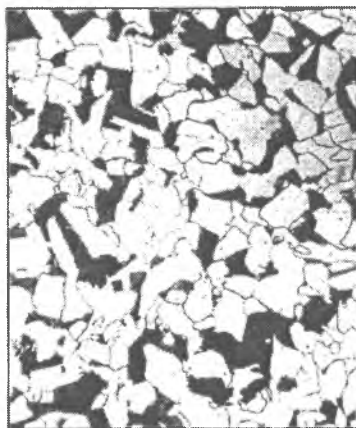
Ниже приведены структуры, наиболее часто встречающиеся в распространенных металлах и сплавах. Поскольку снимки даны без пояснительных надписей, их можно использовать для самопроверки, а также как базисные при самостоятельном изучении различных структурных состояний того или иного сплава. На страницах 167 и 168 приведены эталонные структуры для определения балла зерна в ферритных и аустенитных сталях по ГОСТ 5639-82 [34].

- 162.1. Доэвтектоидная сталь с 0,7%С. Перлит и избыточный феррит по границам исходного аустенита.
- 162.2. Доэвтектоидная сталь с 0,2%С после нормализации. Смесь феррита и перлита.
- 162.3. Пластинчатый перлит в стали с 0,8%С.
- 162.4. Мартенсит (темные иглы) и остаточный аустенит (светлый).
- 162.5. Феррит мелкозернистый. Техническое железо.
- 162.6. Чугун с шаровидным графитом на феррито-перлитной основе.
- 162.7. Грубопластинчатый перлит и избыточный цементит.
- 162.8. Феррит. Равновесная зёрненная структура.
- 162.9. Крупнозернистый аустенит. X18H10T. Границы зёрен и двойников отжига.
- 162.10. Феррито-перлитная полосчатость горячекатаной стали 09Г2ФБ.
- 163.1. Однофазная аустенитная сталь, деформированная на 50%.
- 163.2. Заэвтектический белый чугун. Ледебурит и пластины (белые) избыточного цементита.
- 163.3. Серый чугун с перлито-цементитной основой и пластинчатым графитом.
- 163.4. Чугун с шаровидным графитом на ферритной основе.
- 163.5. Доэвтектоидный сплав Pb-Sb. Черные дендриты – избыточный свинец.
- 163.6. Игольчатый феррит (бейнит) в стали 09Г2ФБ.
- 163.7. Видманштеттов избыточный цементит в заэвтектоидной стали. Травление пикратом натрия.
- 163.8. Ковкий чугун на феррито-перлитной основе.
- 163.9. Серый чугун с пластинчатым графитом.
- 163.10. Латунь двухфазная, литая.
- 164.1. Ледебурит. Эвтектический чугун.
- 164.2. Твердый раствор, альфа–латунь.
- 164.3. Зернистый перлит с глобулярным цементитом.
- 164.4. Оловянистая бронза, двухфазная, литая.
- 164.5. Ковкий чугун на перлитной основе с хлопьевидным графитом.
- 164.6. Видманштеттов феррит в доэвтектоидной стали 45.
- 164.7. Эвтектический белый чугун.
- 164.8. Латунь двухфазная, отожженная.
- 164.9. Серый чугун, перлитная основа, пластинчатый графит (черный).
- 164.10. Серый чугун, феррито-перлитная основа.
- 165.1. Обычные и специальные границы зёрен, нержавеющая сталь.
- 165.2. Скопления дислокаций у карбидных частиц в нержавеющей стали.
- 165.3. Игольчатый феррит (бейнит) в стали 09Г2ФБ.
- 165.4. Деформированный на 12% аустенит, сталь Гадфильда, дислокации, дефекты упаковки.
- 165.5. Горячая деформация аустенита, сталь X18H10T. Субзёрненные границы (полигональные).
- 165.6. Хрупкий транскристаллитный излом. Ручьевого узор.
- 165.7. Реечный пакетный мартенсит в закаленной строительной стали 14Х2ГМР.
- 165.8. Начало сфероидизации цементита в перлите.
- 165.1. Пластинчатый цементит в перлите.
- 165.2. Вязкий излом стали 14Х2ГМР после закалки и отпуска.
- 166.3. Самоотпуск мартенсита, сталь 14Х2ГМР. Частицы карбидов железа располагаются по трем кристаллографическим плоскостям.
- 166.4. Дуплексная феррито-мартенситная структура в стали 45.
- 166.5. Нижний бейнит в стали 14Х2ГМР.
- 166.6. Холодная деформация стали X18H10T. Дислокации, дефекты упаковки.
- 166.7. Границы зёрен и дислокации в меди.
- 166.8. Дислокационная субзёрненная граница наклона с углом разориентации 0,65° в стали 09Г2ФБ, прокатанной при температуре межкритического интервала (ниже  $A_{r3}$ ).

# ТИПИЧНЫЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ



162.1                    ×100



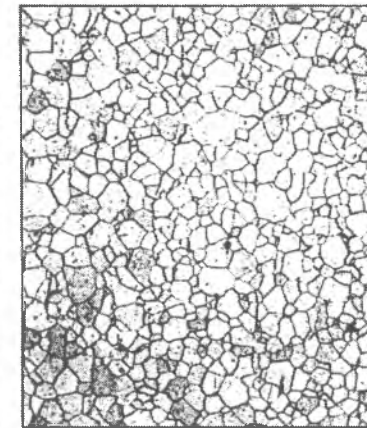
162.2                    ×100



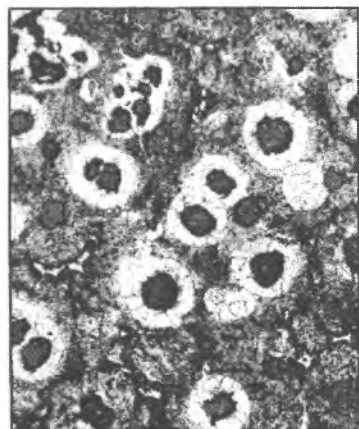
162.3                    ×100



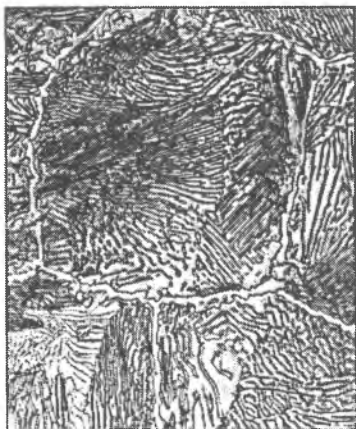
162.4                    ×100



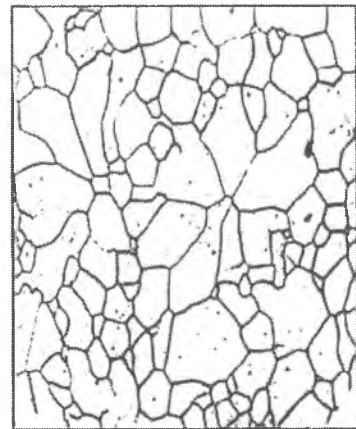
162.5                    ×100



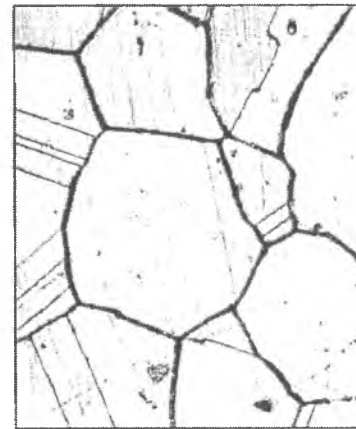
162.6                    ×100



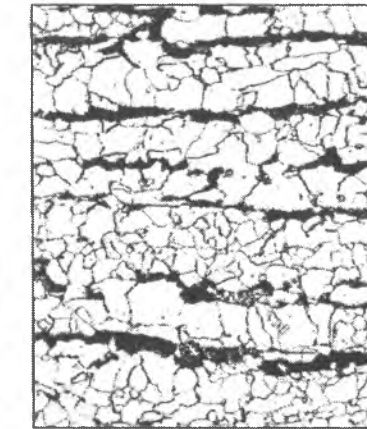
162.7                    ×1 000



162.8                    ×500



162.9                    ×100



162.10                    ×400

# Атлас структур металлов и сплавов



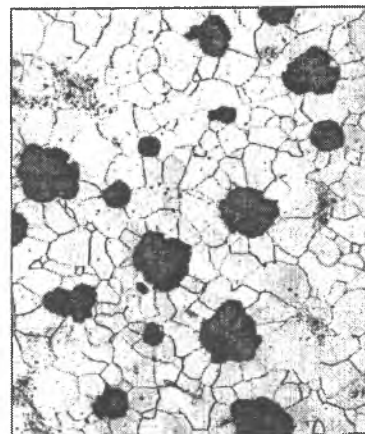
163.1 ×100



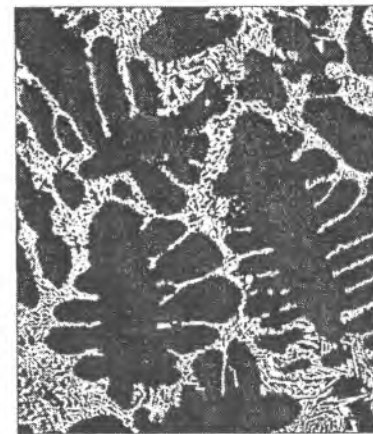
163.2 ×100



163.3 ×100



163.4 ×100



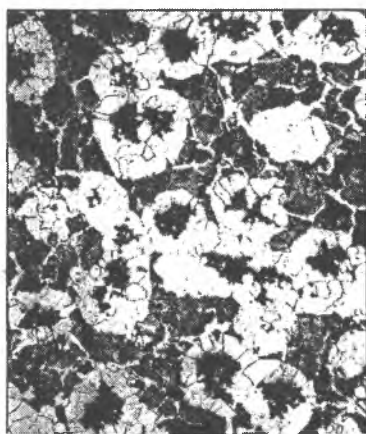
163.5 ×100



163.6 ×400



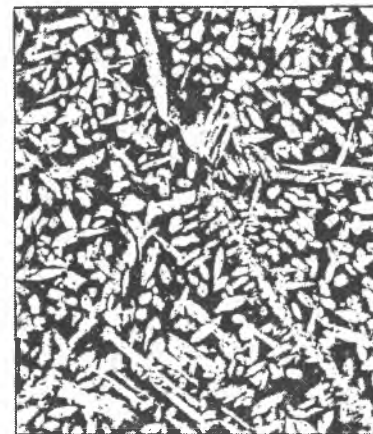
163.7 ×100



163.8 ×100



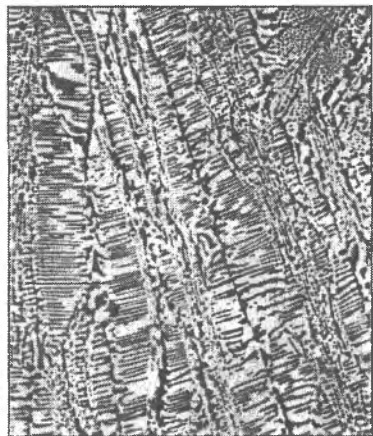
163.9 ×100



163.10 ×100



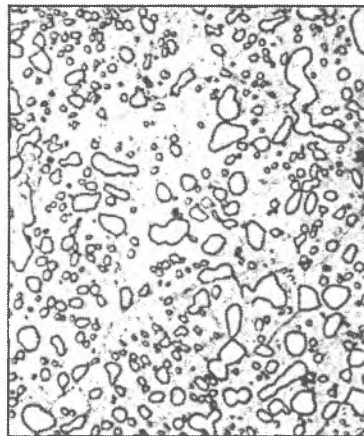
# ТИПИЧНЫЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ



164.1 ×100



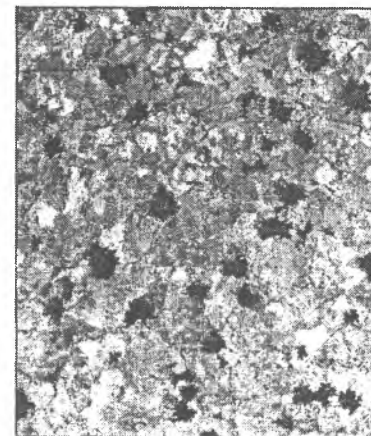
164.2 ×100



164.3 ×1 000



164.4 ×100



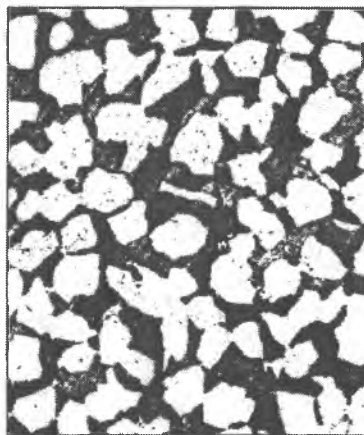
164.5 ×100



164.6 ×200



164.7 ×100



164.8 ×100

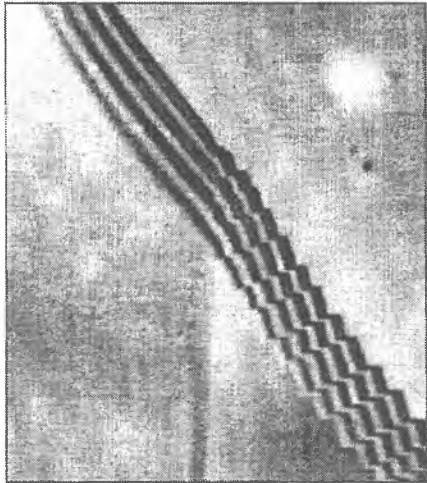


164.9 ×100



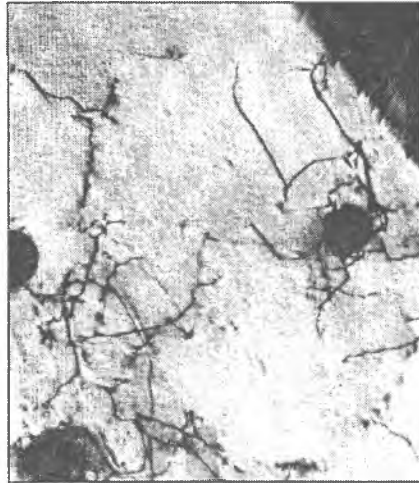
164.10 ×100

# ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИЗОБРАЖЕНИЯ ТИПИЧНЫХ СТРУКТУР МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ



165.1

×45 000



165.2

×20 000



165.3

×22 000



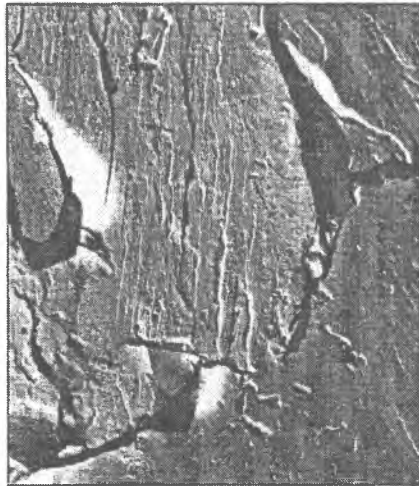
165.4

×20 000



165.5

×18 000



165.6

×8 000



165.7

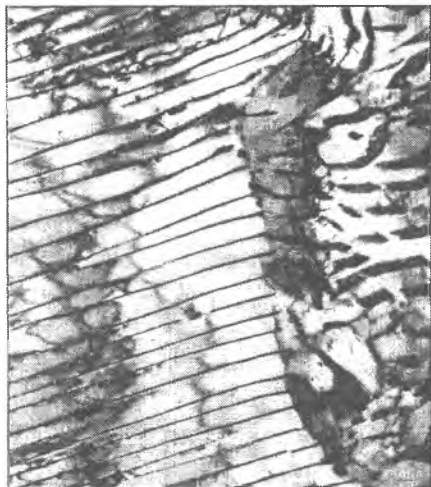
×7 000



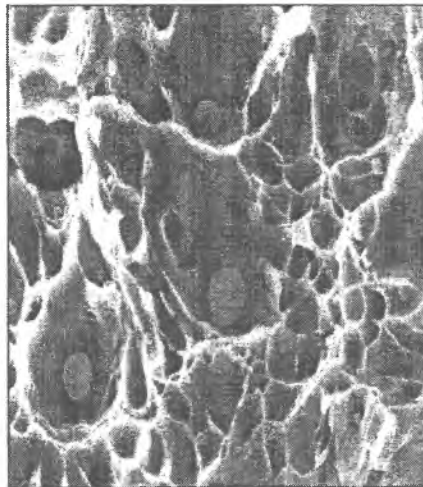
165.8

×45 000

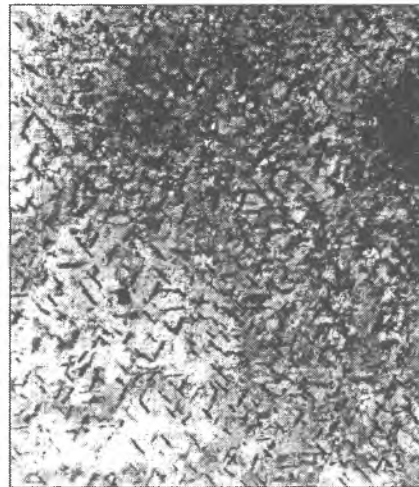
# ЭЛЕКТРОНМИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИЗОБРАЖЕНИЯ ТИПИЧНЫХ СТРУКТУР МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ



166.1 ×45 000



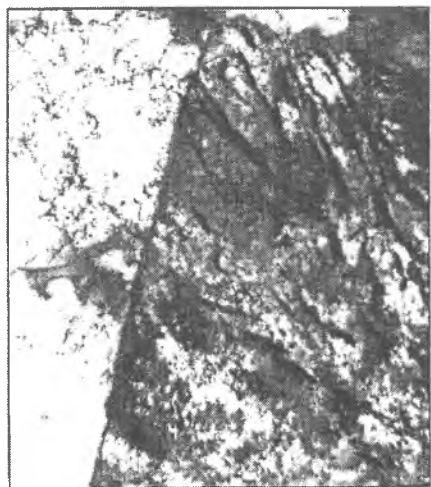
166.2 ×8 000



166.3 ×40 000



166.4 ×50 000



166.5 ×20 000



166.6 ×18 000



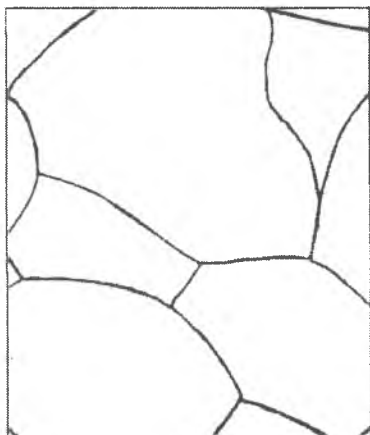
166.7 ×2 000 000



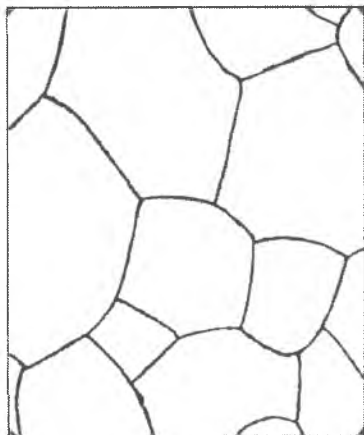
166.8 ×50 000

# ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИЗОБРАЖЕНИЯ ТИПИЧНЫХ СТРУКТУР МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

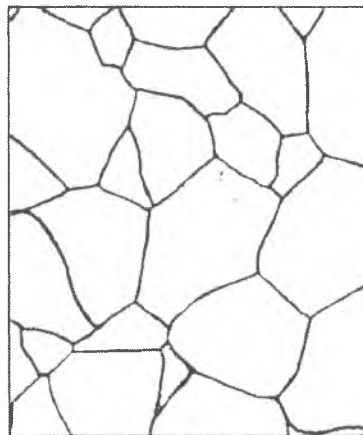
ПО ГОСТ 5639-82



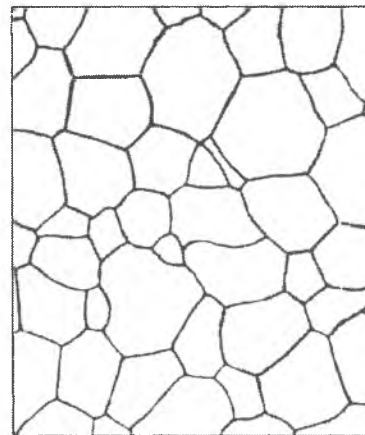
1



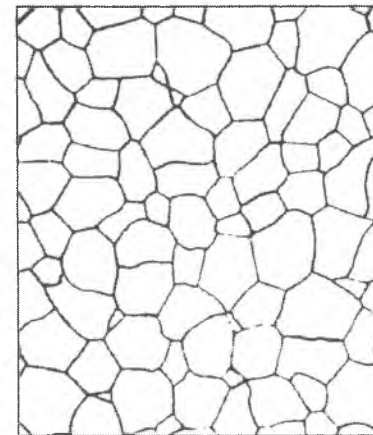
2



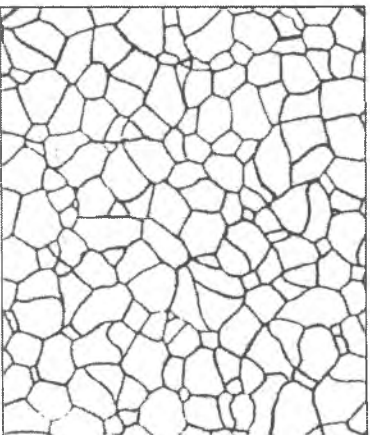
3



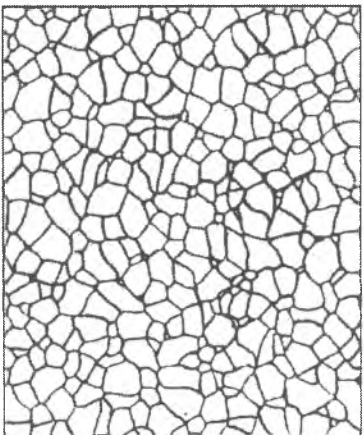
4



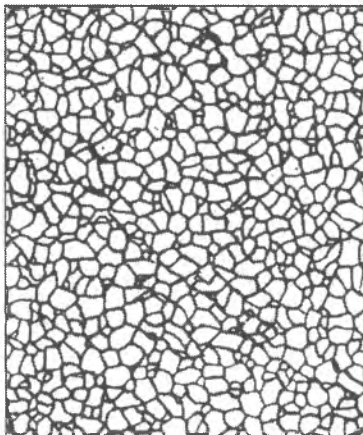
5



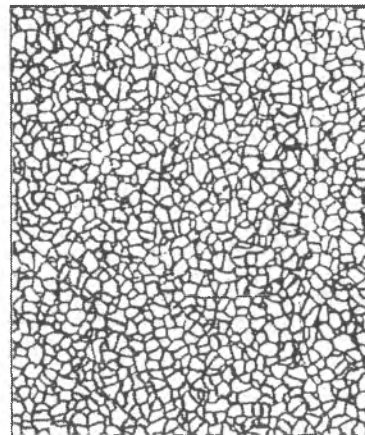
6



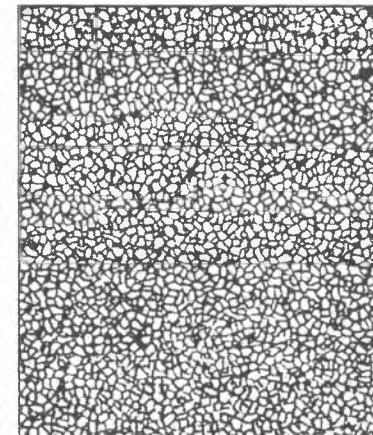
7



8



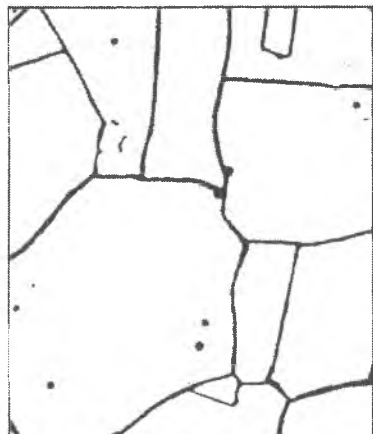
9



10

# ШКАЛА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БАЛЛА ЗЕРНА В ФЕРРИТНЫХ СТАЛЯХ ( $\times 100$ )

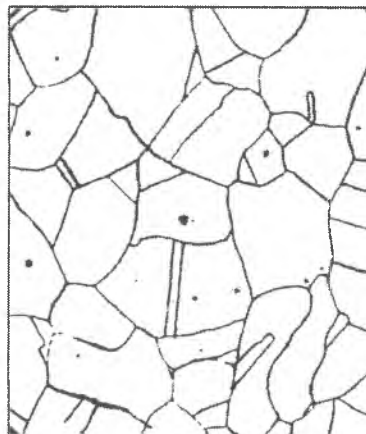
ПО ГОСТ 5639-82



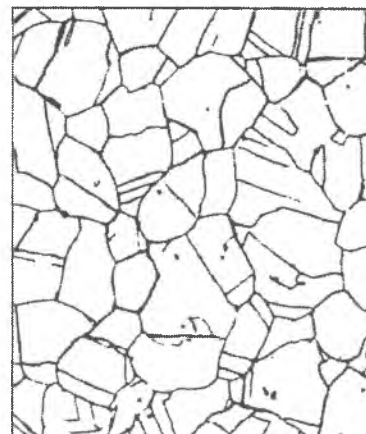
1



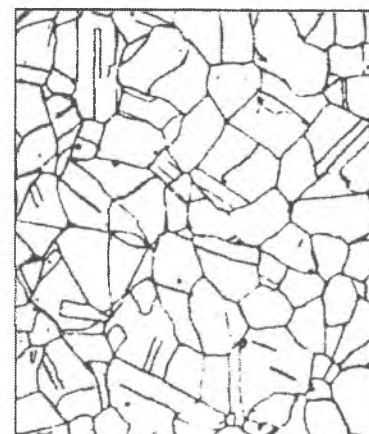
2



3



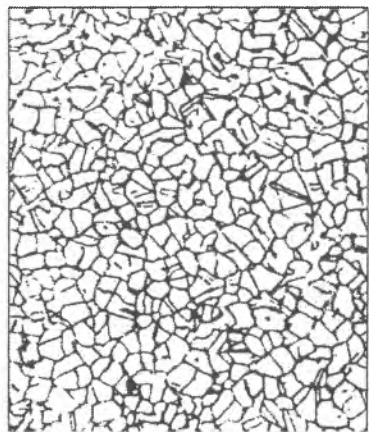
4



5



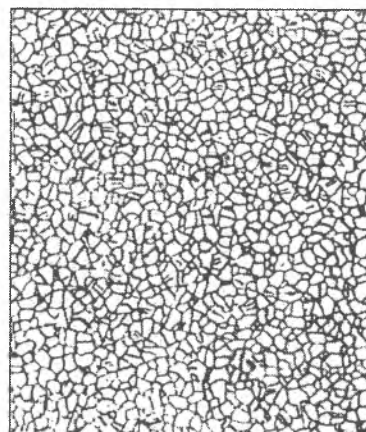
6



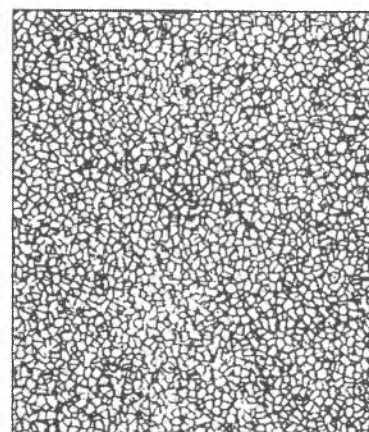
7



8



9



10

# ИСТОРИЧЕСКИЕ ДАТЫ В МИКРОСКОПИИ

- 1981** – Сканирующая туннельная микроскопия. G. Binnig, H. Rohrer.  
Атомарное разрешение на проводящих образцах.
- 1982** – Сканирующий ближнепольный оптический микроскоп.  
D. W. Pohl.  
Разрешение 50 нм в оптическом изображении поверхности.
- 1984** – Сканирующий емкостной микроскоп. J. R. Matey, J. Blanc.  
Реализовано разрешение 500 нм в емкостном изображении.
- 1985** – Сканирующий тепловой микроскоп. C. C. Williams,  
H. K. Wickramasinghe. Разрешение 50 нм в тепловом изображении  
поверхности.
- 1986** – Атомно-силовой микроскоп. G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber.  
Атомарное разрешение на непроводящих (и проводящих) образцах.
- 1987** – Магнитно-силовой микроскоп. Y. Martin, H. K. Wickramasinghe.  
Разрешение 100 нм в магнитном изображении поверхности.
- Микроскоп на силах трения. C.M. Mate, G.M. McClelland, S. Chiang.  
Изображение латеральных сил на атомных масштабах.
  - Электросиловой микроскоп. Y. Martin, D. W. Abraham, H.K.  
Wickrama-singhe. Детектирование единичных зарядов на  
поверхности образцов.
  - Неупругая туннельная СТМ спектроскопия. D.P.E. Smith, D. Kirk,  
C.F. Quare. Регистрация фоновых спектров молекул в СТМ.
- 1988** – Микроскоп на основе баллистической эмиссии электронов.  
W.J. Kaiser. Исследование барьеров Шоттки с нанометровым  
разрешением.
- Инвертированный фотоэмиссионный микроскоп. J.H. Coombs,  
J.K. Gimzewski, B. Reihl, J.K. Sass, R.R. Schlittler.  
Регистрация спектров люминесценции в нанометровом диапазоне.
- 1989** – Ближнепольный акустический микроскоп. K. Takata,  
T. Hasegawa, S. Hosaka, S. Hosoki. T. Komoda.  
Низкочастотные акустические измерения с разрешением 10 нм.
- Сканирующий шумовой микроскоп. R.Moller A.Esslinger,  
B.Koslowski.  
Регистрация туннельного тока без приложения напряжения.
  - Сканирующий микроскоп, регистрирующий прецессию спина.  
Y.Manassen, R.Hamers, J.Demuth, A.Castellano.  
Визуализация спинов в парамагнетике с разрешением 1 нм.
  - Сканирующий микроскоп на ионной проводимости. P. Hansma,  
B. Drake, O. Marti, S. Gould, C. Prater. Получение изображения  
поверхности в электролите с разрешением 500 нм.
  - Сканирующий электрохимический микроскоп. O. E. Husser,  
D. H. Craston, A. J. Bard.
- 1990** – Микроскоп-регистратор изменения химического потенциала.  
C.C. Williams, H.K. Wickramasinghe
- СТМ, регистрирующий фото-Э.Д.С. R.J.Hamers, K.Markert.  
Регистрация распределения фото-Э.Д.С с нанометровым  
разрешением.
- 1991** – Сканирующий зондовый микроскоп на методе Кельвина.  
N. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle, H. K. Wickramasinghe.  
Измерения поверхностного потенциала с разрешением 10 нм.
- 1994** – Безапертурный ближнепольный оптический микроскоп.  
F. Zenhausern, M. P. O'Boyle, H. K. Wickramasinghe.  
Оптическая микроскопия с разрешением 1 нм.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Металловедение и термическая обработка стали: Справ, изд. В 3-х томах/ Под ред. М.Л. Бернштейна, А.Г. Рахштадта.- М.: Металлургия, 1983.
2. Лаборатория металлографии/Панченко Е.В., Скаков Ю.А., Кример Б.И. и др.- М.: Металлургия, 1965.-439 с.
3. Грилихес С.Я. Электрохимическое и химическое полирование.- М.: Машиностроение, 1987.- 232 с.
4. Попилов Л.Я., Зайцева Л.П. Электрополирование и электротравление металлографических шлифов.-М.: Металлургиздат, –1955 – 311 с.
5. Беккерт М., Клемм Х. Способы металлографического травления: Справ. Изд.- М.: Металлургия, 1988.- 400 с.
6. Металлография железа: Справ, изд. в 3-х томах/Перев. сангл.-М.: Металлургия, 1972.
7. Смолмен Р. Ашби К. Современная металлография/Перед, с англ.- М.: Атомиздат, 1970.-208 с.
8. Бергнер, Гельбке, Мелисс. Практическая микроскопия.- М.: Мир, 1977.- 320 с.
9. Микулин В. Фоторецептурный справочник/ Издание 3-е.- М.: Искусство, 1972.- 260 с.
10. Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов.- М.: Мир, 1968.-574 с.
11. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении.- М.: Металлургия, 1977.- 476 с.
12. Практические методы в электронной микроскопии/Под Ред. О.М. Глоэра.- Ленинград: Машиностроение, 1980.- 376 с.
13. Практика электронной микроскопии/Под ред. Д.Кэя.- М.: Мир, 1964.- 322 с.
14. Эндрюс К., Дайсон Д., Киоун С. Электронограммы и их интерпретация / Пер. с англ. М.П. Усикова под ред. Л.Г.Орлова.- М.: Мир, 1971.- 256 с.
15. Хокс П. Электронная оптика и электронная микроскопия/Пер. с англ.- М.: Мир, 1974. 320 с.
16. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгено-графия и электронная микроскопия.- М.: Металлургия, 1982.- 632 с.
17. Физическое металловедение/Под ред. Р. Кана, в 3 томах.- М.: Мир, 1967.
18. Новиков Н.И. Дефекты кристаллической решётки металлов.- М.: Металлургия, 1968.- 216 с.
19. Вишняков Я.Д. Дефекты упаковки в кристаллической структуре.- М.: Металлургия, 1970.-216 с.
20. Рид В.Т. Дислокации в кристаллах.- М.: Металлургиздат, 1957.- 176 с.
21. Фридель Ж. Дислокации.- М.: Мир, 1967.- 578 с.
22. Мак Лин. Границы зёрен в металлах/Пер. с англ. под ред. М.А. Штремеля.- М.: ГНТИ, 1960.- 322 с.
23. Хансен М. Андерко К. Структуры двойных сплавов.- М.: Металлургиздат, 1962.
24. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов/Пер. с англ. В 2-х томах.- М.: Металлургия, 1970.
25. Гуляев А.П. Металловедение.- М.: Мир, 1977, 646 с.
26. Таран Ю.Н., Мазур В.И. Структура эвтектических сплавов.- М.: Металлургия, 1978.- 312 с.
27. Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали.- М.: Наука, 1977.-236 с.
28. Большаков В.И. Субструктурное упрочнение конструкционных сталей.- Канада: Базилиан Пресс, 1998-316 с.
29. Керл Р.Ф., Смолли Р.Э. Фуллерены//В мире науки.- 1991.- № 12.- С. 14-24.
30. Кузеев Н.Р., Закирпичная М.М., Самигуллин Г.Х, Мекалова Н.В. Фуллеренная модель структуры высокоуглеродистых сплавов на основе железа//Металлы.- № 1.- 1999.- С. 74-79.
31. Крапошин В.С. Новая аллотропная форма углерода- новый принцип организации структуры вещества//Сталь.- № 1.- 2000.- С. 72-79.
32. Закалка стали 09Г2ФБ после контролируемой прокатки /Большаков В.И., Орлов Л.Г., Воганов В.Е. и др.: Сб. научн. тр. /Современные проблемы термического упрочнения проката.- Дн-ск: Изд. Международной инженерной академии.- 1994.-С. 47-51.
33. Попов А.А., Попова Л.Е. Изотермические и термокинетические диаграммы распада переохлажденного аустенита.- М.: Металлургия, 1965.-496 с.
34. Методы выявления и определения величины зерна. ГОСТ 5639-82. М.:Изд-во стандартов. 21 с.
35. Болховитнов Н.Ф., Болховитнова Е.Н. Атлас микро- и макроструктур металлов и сплавов. М.: ГНТИМЛ, – 1959, – 87 с.
36. Большаков В.И., Сухомлин Г.Д., Погребная Н. Э.. Атлас структур металлов и сплавов. – Днепропетровск: GAYDEAMUS, 2001. – 114 с.
37. Атомная структура межзёренных границ./под ред. Орлова А.Н. – М.: Мир, – 1978. – 292 с.
38. Косевич В.М., Иевлев В.М., Палатник Л.С., Федоренко А.И. Структура межкристаллитных и мефазных границ – М.: Металлургия, 1980, – 256 с.
39. Орлов А.Н., Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В. Границы зёрен в металлах. – М.: Металлургия, 1980, – 224 с.
40. Глейтер Г., Чалмерс Б. Большеугловые границы зёрен. – М.: Мир, 1975. – 376 с.
41. Грабский М.В. Структура границ зёрен в металлах. / Пер. с польск. Мехеда Г.Н.. Под ред. Бернштейна М.Л. – М.: Металлургия, 1972. – 160 с.
42. Rosenhain W. T., Humfrey J. C. W. The tenacity, deformation and fracture of soft steel at high temperatures. // J. Iron and Steel Inst. – 1913, – Vol. 87 – P. 219.
43. Mott N.F. Slip at grain boundaries and grain growth in metals. // Proc. Phys. Soc, – 1948, – Vol. 60, – P. 391-394.
44. Gifkins R. C. Development of the island model for grain boundaries. // Mat. Sci. Eng., – 1967, – Vol. 2, – P. 181-185.
45. Ke T.S. A grain boundary model and the

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- mechanism of viscous intercrystalline slip. // *J. Appl. Phys.*, – 1949, – Vol. 20, – P. 274-280.
46. Smoluchowski R. Theory of Grain Boundary Diffusion // *Phys. Rev.* – 1952, – Vol. 87, – P. 482-453.
47. Li J.C.M. Electron Microscopy and Strength of Crystals // *Journ. Appl. Phys.* – 1961, – Vol. 32, – P. 525-533.
48. Pumphrey P.H.. A plane matching theory of high angle grain boundary structure // *Scripta Metallurgica.* – 1972, – Vol. 6, – P. 162-114.
49. Kronberg M.L., Wilson, F.H. Secondary recrystallization in copper. // *Trans. AIME,* – 1949, – Vol. 18, – P. 501–514.
50. Herring H. Some theorems on the free energies of crystal surfaces. // *Phys. Rev.* – 1951, – Vol. 82. – P. 87-93.
51. Smith C.S. Grains, shapes and interfaces: An interpretation of microstructure. // *Trans AIME.* – 1948, – Vol. 175. – P. 15-51.
52. T. Watanabe, *Res. Mech.* 11 – (1984) – p. 47–52.
53. Randle V. 'Special' boundaries and grain boundary plane engineering. // *Scripta Materialia.* – 2006. – Vol. 54, Issue 6. – P. 1011-1015.
54. Большаков В.И., Сухомлин Г.Д., Эснұф К., Лаухин Д.В., Бекетов А.В., Куксенко В.И. Специальные границы в мартенситных структурах низкоуглеродистых сталей. // *Металознавство та термічна обробка металів.* – 2006. – №4. – С. 5-14.
55. Большаков В.И., Сухомлин Г.Д., Куксенко В.И. Структура игольчатого феррита. // *МіТОМ.* – М.: –2009. №8.– С. 3-10.
56. Большаков В.И., Сухомлин Г.Д., Бекетов А.В., Голобородько С.С. Структура межреечных границ в пакетах игольчатого феррита. // *Сб. научн. тр.. Стр-во, матер-ние, маш-ние. Сер.: "Стародубовские чтения-2004"*, – 2004. – С. 191-196.
57. Исайчев И. В. Ориентация цементита в отпущенной углеродистой стали. // *Журнал технической физики.* – 1947, – т. 17. – С. 835-838.
58. Pitsch W. Der Orientierungszusammenhang zwischen Zementit und Ferrit im Pearlit. // *Acta Met.* – 1962, – Vol. 10. – P. 79-80 (errata, "Acta Met.", – 1962, – Vol. 10, – P. 906).
59. Большаков В.И., Бекетов А.В., Сухомлин Г.Д., Лаухин Д.В., Семёнов Т.В. Механизм зарождения и роста перлитных колоний. // *Сб. научн. тр.. Стр-во, матер-ние, маш-ние. Сер.: "Стародубовские чтения-2004"*, – 2004. – С. 191-196.
60. Большаков В.И., Сухомлин Г.Д., Лаухин Д.В., Бекетов А.В., Дергач Т.А., Куксенко В.И. Специальные границы и множественные стыки в доэвтектидном феррите низкоуглеродистых сталей. // *Сб. научн. Трудов «Теорет. основы строителъства».* Варшава.– 2007.– С. 72-79.
61. Gleiter H. Nanocrystalline materials. *Prog Mater Sci* 1989. Vol. 33–P 223-315.
62. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит. 2000.–224 с.
63. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Академия,– 2005. – 192 с.
64. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta Materialia*, 2000, Vol. 48, No 1, P. 1-29.
65. Palumbo G., Thorpe S.J., Aust K.T. On the contribution of triple junctions to the structure and properties of nanocrystalline materials. // *Scripta metallurgica.* 1990. V.24. P.1347-1350.
66. H. J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu, W. L. Johnson. Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling. *Met. Mat. Trans. A* Vol. 21, P. 2333-2337.
67. Глезер А. М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы. *Рос. хим. журнал*,– 2002, т. XLVI, №5 –С. 57-63.
68. Langford G., Cohen M. Subgrains strengthening of materials. *Trans. ASM* –1969, Vol. 62 – P. 623-628.
69. Сегал В.М., Резников В.И., Дробышевский А.Е., Копылов В.И. Пластическая обработка металлов простым сдвигом // *Известия АН СССР. Металлы.* – 1981. №1. – С. 115-123.
70. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, – 2000. – 272 с.
71. Pawlowski, L. : *The Relationship Between Structure and Dielectric Properties in Plasma-Sprayed Alumina Coatings.* *Surf. Coat. Technol.* 1988. Vol. 35, P. 285-298
72. Большаков В.И., Зайцев А.В., Сухомлин Г.Д., Вашкевич Ф.Ф. Особенности применения световой и электронной микроскопии при изучении структурообразования покрытий // *Металознавство та термічна обробка металів. Науковий та інформаційний журнал ПДАБА,* 2007, №1, с. 11-17.
73. El-Sherik A.M., Erb U. Synthesis of bulk nanocrystalline nickel by pulsed electrodeposition, *J. Mater. Sci.* - 1995.– Vol. 30, P. 5743-5749.
74. Гурович Р.Е., Кравцов А. К. Никелирование при пульсирующем токе. *Журнал прикл. Химии,* 1965, т. 41, вып. 7, - С 1468-1493.
75. Заблудовский В. А. Исследование структуры и свойств никелевых покрытий, полученных при импульсном электролизе. Автореф. канд. дисс. Дн-ск, 1981 г.
76. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., et. al. «C60: Buckminsterfullerene». *Nature,* 1985, Vol. 318, – P. 164-169.
77. Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. *Nature,* 1990, V .347, P 354-358.
78. Чурилов Г.Н. Плазменный синтез фуллеренов (обзор) // *ПТЭ.- 2000.- №1.- 1-10.*
79. M. V. Antisari, R. Marazzi, and R. Krsmanovic, Synthesis of multiwall carbon nanotubes by electric arc discharge in liquid environments, *Carbon,* 2003. Vol. 41, P. 2393–2401.
80. Banhart, F., Ajayan, P. M., Carbon onions as nanoscopic pressure cells for diamond formation. *Nature:* 1996. Vol. 382, P. 433-435.
81. Tarasov B.P., Muradyan V.E., Shul'ga Y.M., etc. Synthesis of carbon nanostructures by arc evaporation of graphite rods with CoNi and YNi<sub>2</sub> catalysts. // *Carbon,* 2003, Vol. 41, P. 1357-1364.
82. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Grigorieva, A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. // Science. — 2004. — Vol. 306. — P. 666—669.
83. Морозов С.В. Графен: физика и перспективы применения. Сайт ИПТМ РАН.
84. Geim A. K., Novoselov K. S.. The rise of graphene. Nature materials. — 2007 Vol. 6. — P. 183-191.
85. Geim A.K., MacDonald A.H. Graphene:exploring carbon flatland. Physics Today. 2007 Vol. 60, P. 35-41.
86. Joutsensaari J Aerosol syntesis of nanostructured ultrafine fullerene particles. Thesis degr. of Doct. of Techn. Technical res. centre of Finland,: Espoo, 1999, — 62. p.
87. Mehl R.F, Cahn R.W. Historical development. Physical metallurgy. 3<sup>rd</sup> ed. North Holland; 1983.
88. Rack H.J, Cohen M. Influence of recovery on the tensile behavior of highly-strained iron alloys. In: Murr L.E, Stein C., editors. Fron. mat. sci. —1976, — 365 p.
89. Lashmore W. A., Jesser D. M., Schladitz H. J., Schladitz H. G., Wilsdorf F. Microstructural investigation of polycrystalline iron whiskers. J. Appl. Phys. 1977— Vol. 48, —P 478-480.
90. Embury J. D. and Fisher R.M The structure and properties of drawn pearlite. Acta Metall.,— 1966, Vol. 14 — P 149-159.
91. Schladitz, H.J: Über einige Eigenschaften von polykristallinen Metallfäden. Zeitschrift für Metallkunde, — 1968. B. 59, H. 1, — S. 18-22, .
92. Yokota,T., Garica-Mateo C., Bhadeshia, H. K. D. H., Formation of nanostructured steel by phase transformation, *Scripta Materialia* 51, 767, 2004.
93. Гриднев В.Н., Гаврилюк В.Г., Мешков Ю.Я. Прочность и пластичность холоднодеформированной стали. — Киев: Наукова думка, — 1974, — 232 с.
94. Hall E.O.. The deformation and aging of mild steel. Proc. Phys. Soc. London 1951, Vol64. P 747 - 753.
95. Petch N.J.. The cleavage strength of polycrystals. J Iron Steel Inst. 1953; Vol. 122. P 174 - 180.
96. Nieman G.W., Weertman J.R., Siegel R.W. Mechanical behavior of nanocrystalline Cu and Pd // J. Mater. Res., 1991, Vol. 6, N 5, P. 1012— 1027.
97. Zhang X., Wang H., Scattergood RO., Narayan J., Koch CC., Mechanical properties of cyromilled nanocrystalline Zn studied by the miniaturized disk bend test. Acta Materialia 2002. Vol. 50. No 14. P. 3527-3533.
98. Koch, C.C. Ductility in nanostructured and ultra fine-grained materials: Recent evidence for optimism. J. Metastable Nanocryst. Mater., 2003, 18, 9-15.
99. Qina D.-H., Zhang H.-L., C.-L. Xua et al. Magnetic domain structure in small diameter magnetic nanowire arrays // Applied Surface Science, 2005. V.239. P.279—284.
100. Hsieh C-T., Chen J-M., Kuo R-R. et al. Influence roughness on water- and oil-repellent surfaces coated with nanoparticles // Applied Surface Science, 2005. V.240. P.318-326.
101. Binnig, G., H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, Surface studies by scanning tunneling microscopy, Phys. Rev. Lett. 1982,-Vol. 49, P. 57—61.
102. Goodhew P., Humphreys J., Beanland R. Electron microscopy and anlysis // ed, Taylor and Francis, —London —2001—265 p.).
103. Foster A. Hofer W. Scanning probe microscopy. Atomic scale engineering by forces and currents. //Series ed: P. Avouris etc.— New York —2006— 291p.
104. Calleja F. et al., Contrast Reversal and Shape Changes of Atomic Adsorbates Measured with Scanning Tunneling Microscopy // Phys. Rev. Lett. —Vol. 92, — 206101.
105. Binnig G., Quate F. and Gerber Ch. Atomic force microscope. - Phys. Rev. Lett. - 1986. - Vol. 56. - pp. 930-933.
106. A.L. Weisenhorn, P.K. Hansma, T.R. Albrecht C.F. Quate, Forces in Atomic Force Microscopy in Air and Water, Appl. Phys. Lett. 54 (26), 26 June 1989, pp. 2651-2653.
107. Gotsmann B., Dürig U. Nano-thermo-mechanics: fundamentals and application in data storage devices.// In “Applied scanning probe methods. Industrial applications” /ed. Bhushan B., Fuchs H./— Vol. 4.— P. 214-249.
108. Bullen D, Wang X.F, Zou J, Chung S.W, Mirkin C.A, Liu C ) J Microelectromech. Syst. 2004, Vol. 13. — P. 594-605.
109. Blackman G.S., Mate C.M., Philpott M.R. Atomic Force Microscope Studies of Lubricant Films on Solid Surfaces. Surface Science, — 1989. Vol. 31,—P. 1-13.
110. P.K. Hansma, V.B. Elings, O. Marti, and C.E. Bracker, Scanning Tunneling Microscopy and Atomic Force Microscopy: Application to Biology and Technology, Science, —1988.—Vol. 242, — P 209-216.
111. D.W. Pohl, W. Denk and M. Lanz. Optical stethoscopy: Image recording with resolution  $\lambda/20$ . Appl. Phys. Lett.,—1984, Vol. 44, —P 651-665.
112. Усеинов С. С. и др. Особенности применения метода наноиндентирования для измерения твердости на наномасштабе. Нанотехника. — 2008. N 1. — С. 111-115.

# СОДЕРЖАНИЕ

---

ВВЕДЕНИЕ .....	3
РАЗДЕЛ 1. Методы исследования структуры и субструктуры металлов и сплавов .....	5
РАЗДЕЛ 2. Структура металлов и сплавов .....	13
РАЗДЕЛ 3. Структура железоуглеродистых сплавов .....	31
РАЗДЕЛ 4. Структура термически обработанных и легированных сталей и чугунов .....	63
РАЗДЕЛ 5. Тонкая структура строительных сталей .....	91
РАЗДЕЛ 6. Структура большеугловых границ зерен .....	107
РАЗДЕЛ 7. Нанокристаллические материалы и технологии .....	133
ПРИЛОЖЕНИЕ. Типичные структуры металлов и сплавов .....	159
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	170