

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рекомендовано редакционно-издательским советом федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» в качестве методических указаний для студентов Самарского университета, обучающихся по основной образовательной программе высшего образования по направлению подготовки 28.03.02 Наноинженерия

Составители: *А.А. Мельников,*
О.С. Бондарева

САМАРА
Издательство Самарского университета
2019

УДК 620.22(075)
ББК 30.3я7

Составители: *А.А. Мельников, О.С. Бондарева*

Рецензент канд. хим. наук, доц. Е. Н. Т у п и к о в а

Современные методы исследования новых материалов: метод. указания / сост. *А.А. Мельников, О.С. Бондарева*. – Самара: Изд-во Самарского университета, 2019. – 88 с.

В методических указаниях приведено описание шести лабораторных работ по современным методам исследования материалов, которые предназначены для аудиторной и самостоятельной работы студентов бакалавриата, обучающихся по направлению 28.03.02 Наноинженерия.

Разработаны на кафедре технологии металлов и авиационного материаловедения Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева.

УДК 620.22(075)
ББК 30.3я7

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Лабораторная работа № 1.....	5
Лабораторная работа № 2.....	18
Лабораторная работа № 3.....	31
Лабораторная работа № 4.....	42
Лабораторная работа № 5.....	56
Лабораторная работа № 6.....	70
Список рекомендуемой литературы.....	87

ВВЕДЕНИЕ

Методические указания предназначены для нового курса «Материаловедение наноматериалов и наносистем» с учетом особенностей обучения студентов, обучающихся по направлению подготовки бакалавров 28.03.02 Наноинженерия.

Цель курса – дать студентам систематические знания о современных методах исследования и новых материалах.

Перед началом обучения студент должен получить знания по основным разделам физики, химии, физической химии и основам общего материаловедения и материаловедения наноматериалов. Полученные знания необходимы для последующего изучения курсов по композиционным материалам, порошковой металлургии, технологии интенсивной пластической деформации.

Лабораторная работа № 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ЗЕРНА В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ МЕТОДОМ СВЕТОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Цель работы: овладение приемами работы на металлографическом микроскопе МИМ-7, ознакомление с теорией и практическое освоение методик определения величины зерна в металлах и сплавах.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Физические основы метода микроструктурного анализа

Микроструктурный метод исследования металлов и сплавов (микроанализ) заключается в изучении внутреннего строения и пороков металла при больших увеличениях оптического или электронного микроскопов.

Строение металлов, изучаемое в процессе микроанализа, называется микроструктурой. Между микроструктурой и свойствами металлов и сплавов существует качественная, а иногда и количественная зависимость. В связи с этим данный метод является основным в металловедении.

При исследовании металлов и сплавов часто необходимо знать величину какого-либо элемента структуры, например, размер зерна или частиц второй фазы. Наиболее важной структурной характеристикой является размер зерна, от которого зависят механические свойства изделий, поведение материала в различных процессах обработки давлением, термической и механической обработки. Известно, что с уменьшением размера зерна увеличивается предел текучести гомогенных сплавов. При одинаковой прочности и твердости ударная вязкость мелкозернистой стали значительно превосходит ударную вязкость крупнозернистой стали.

Устройство металлографического микроскопа мим-7

Применение микроскопов требует специальной подготовки объектов и особых методов расшифровки наблюдаемых изображений. Теоретически возможно получение практически любого увеличения, однако качество микроскопа характеризуется, прежде всего, его разрешающей способностью. Под разрешающей способностью понимается минимальное расстояние, при котором две точки различаются раздельно, не сливаясь в одно пятно.

При постоянной разрешающей способности человеческого глаза $\sim 0,3$ мм (300 000 нм) полезное увеличение любого микроскопа определяется разрешающей способностью его оптической системы, которая, в свою очередь, зависит от длины волны излучения, применяемого в микроскопе.

Разрешающая способность микроскопа прямо пропорциональна длине волны падающего света. В оптическом микроскопе длина волны белого света равна ~ 600 нм, разрешающая способность при этом составляет около 200 нм, что дает полезное увеличение до $\sim 1\,500$ раз.

Более высокое увеличение может быть достигнуто при использовании электронных микроскопов. Электронная микроскопия основана на использовании электронных лучей с очень малой длиной волны $\sim (0,04 - 0,12) \cdot 10^{-1}$ нм. Это дает возможность иметь разрешающую способность до $0,2 - 0,5$ нм, что обеспечивает в электронных микроскопах увеличение до 100 000–200 000 и более раз.

В данной работе рассматривается только световая или оптическая микроскопия. Оптическая микроскопия основана на использовании белого света, оптических линз, призм и позволяет получать на металлографических микроскопах МИМ-7 и МИМ-8 полезное увеличение до 1 500 раз. В металлографических микроскопах используется принцип отражения белого света от полированной поверхности непрозрачного объекта – микрошлифа.

Для микроанализа металлов и сплавов в настоящее время используется большое количество металлографических микроскопов различных типов и марок. В данной работе используется микроскоп марки МИМ-7 (рис. 1.1). Он имеет увеличение от $\times 60$ до $\times 1\,440$.

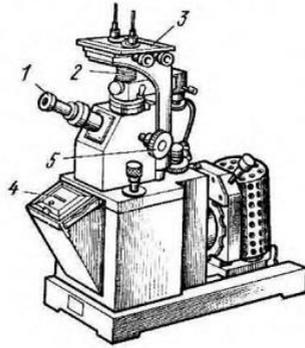


Рис. 1.1. Микроскоп МИМ-7:
 1 – окуляр; 2 – объектив; 3 – столик для шлифов;
 4 – фотокамера; 5 – винты для фокусировки

В микроскопах различают оптическую и механическую системы.

Оптическая система — наиболее важная и сложная. С ее помощью создается увеличенное изображение исследуемых объектов. Основными частями оптической системы являются объектив и окуляр (рис. 1.2).

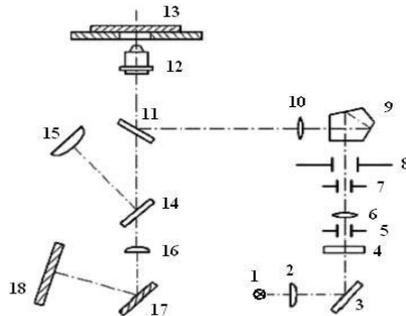


Рис. 1.2. Оптическая схема микроскопа МИМ-7:
 1 – лампа; 2, 4, 6, 10, 16 – фокусирующие линзы; 5, 7, 8 – диафрагмы;
 9 – пентапризма; 3, 11, 14, 17 – зеркала; 12 – объектив; 13 – образец;
 15 – окуляр; 18 – фотокамера

Общее увеличение микроскопа равно произведению увеличений объектива и окуляра. К каждому микроскопу дается набор объективов и окуляров, подбирая сочетания которых, возможно получить требуемое увеличение в указанных выше пределах.

Микроанализ различных участков шлифа проводят сначала при небольших увеличениях микроскопа для выявления общей картины, а затем, в зависимости от структуры и целей исследования – при больших увеличениях.

Для определения увеличения микроскопа необходимо выяснить увеличение окуляра, фокусное расстояние и апертуру объектива A , найти их в таблице увеличений (табл. 1), а затем в перекрестии этих значений – взять увеличение микроскопа. Например, увеличение окуляра $\times 10$, фокусное расстояние F объектива 8, 16; $A = 0,37$, тогда увеличение микроскопа равно $\times 240$ (записывают « $\times 240$ » или «увеличение 240»).

Таблица 1.1. Таблица увеличений объективов и окуляров микроскопа МИМ-7

Объективы	Окуляры						
	При визуальном наблюдении				При фотографировании		
	$\times 7$	$\times 10$	$\times 15$	$\times 20$	$\times 7$	$\times 10$	$\times 15$
$F = 23,17$ $A = 0,17$	60	90	130	170	70	120	160
$F = 13,89$ $A = 0,30$	100	140	200	300	115	200	270
$F = 8,16$ $A = 0,37$	170	240	360	500	200	340	450
$F = 6,16$ $A = 0,65$	–	320	500	650	–	440	600
$F = 2,77$ $A = 1,25$	500	720	1080	1440	575	1000	1350

Механическая система микроскопа включает в себя следующие основные части: корпус; осветитель; подвижный предметный столик (в центре столика имеется отверстие для прохождения луча и попадания его на микрошлиф); рукоятки перемещения столика; макровинт (служит для вертикального перемещения стола и таким

образом осуществляется грубая наводка на резкость); стопорный винт (для фиксации положения фокусировки); микрометрический винт (служит для окончательной наводки изображения на резкость).

Методы определения величины зерна

Определение размера зерна производится по ГОСТ 5639-82 «Стали и сплавы. Методы выявления и определения величины зерна».

Зерна металлов – это отдельные кристаллы поликристаллического конгломерата, разделенные между собой смежными поверхностями, называемыми границами зерен. Зерна могут быть равноосными и неравноосными. При наличии двойников зернами считают кристаллы вместе с двойниками.

Для того, чтобы границы зерен металла или сплава стали видны, шлифы необходимо подвергнуть травлению, т.е. кратковременному воздействию химического реактива на зеркальную поверхность шлифа. Для этого применяются специальные травители – растворы кислот, щелочей и солей в воде или спирте. В результате взаимодействия травителей и исследуемой поверхности выявляется микроструктура образца.

Химическое травление производится погружением образца в реактив на определенное время в каждом конкретном случае. Признаком травления служит потускнение зеркальной поверхности. Сильное потемнение шлифа свидетельствует о перетравливании. Выявление структуры при химическом травлении происходит за счет избирательного растворения поверхности металла. Чем сильнее растравлена поверхность, тем больше она рассеивает свет и под микроскопом кажется более темной. Травимость границ зерен, где сосредоточены многие примеси, а кристаллическая решетка искажена, усиливается, и под микроскопом они кажутся более темными, чем зерна (рис. 1.3). Световой поток, направленный через объектив на микрошлиф, различно отражается от разных зерен. Кристаллы одной фазы тоже могут иметь разные оттенки, так как при одном химическом составе они отличаются друг от друга кристаллографической ориентировкой.

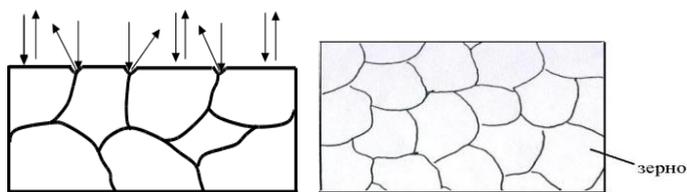


Рис. 1.3. Схема выявления зеренной структуры металла при травлении

В многофазных сплавах структурные составляющие и фазы, из которых они состоят, травятся по-разному, так как отличаются друг от друга значениями электрохимического потенциала. В результате различной глубины растравливания на поверхности шлифа выявляется микрорельеф. Световые лучи, отражаясь от рельефной поверхности образца под разными углами, создают своеобразную светотеневую картину (рис. 1.4).

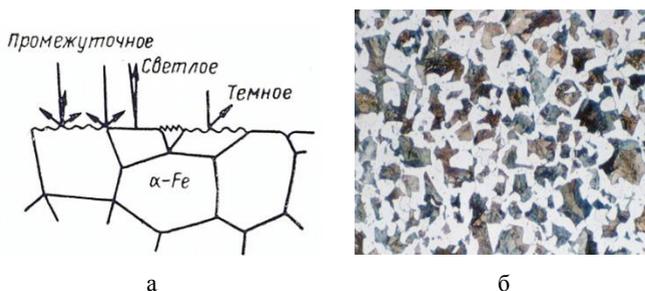


Рис. 1.4. Схема травления (а) и микроструктура (б) многофазного сплава

Величина зерна – средняя величина случайных сечений зерен в плоскости металлографического шлифа – определяется методами:

- визуального сравнения видимых под микроскопом зерен с эталонами шкал, с определением номера (балла) зерна;
- подсчета количества зерен, приходящихся на единицу поверхности шлифа, с определением среднего диаметра и средней площади зерна;
- подсчета пересечений границ зерен отрезками прямых с определением среднего условного диаметра в случае равноосных зерен, количества зерен в 1 мм^3 в случае неравноосных зерен;

- измерения длин хорд под микроскопом или с использованием микрофотографий с определением относительной доли зерен определенного размера;
- ультразвуковым.

В случае определения величины зерна в разнотелной структуре средние размеры (диаметр, площадь зерна) не являются характеристиками оценки структуры.

Метод определения величины зерна сравнением с эталонными шкалами

Между номером зерна N и количеством зерен n_0 , помещающихся на 1 мм^2 шлифа, принята следующая зависимость:

$$n_0 = 2^{N+3}, \quad (1.1)$$

где N – номер зерна; n_0 – количество зерен.

Средняя площадь сечения зерна F_{cp} и число зерен n_0 , входящих на 1 мм^2 шлифа, связаны обратно пропорциональной зависимостью:

$$F_{\text{cp}} = 10^6 / n_0 \text{ (мкм}^2\text{)}, \quad (1.2)$$

где F_{cp} – средняя площадь сечения зерна; n_0 – количество зерен.

А средний размер (диаметр) зерна связан с площадью следующей зависимостью:

$$d_{\text{cp}} = \sqrt{F_{\text{cp}}} \text{ (мкм)}, \quad (1.3)$$

где d_{cp} – средний размер (диаметр) зерна; F_{cp} – средняя площадь сечения зерна.

С увеличением номера величина зерна уменьшается. Количественные характеристики зернистости приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2. Количественные характеристики зернистости

Номер зерна	Средняя площадь сечения зерна, F_{cp} , мм ²	Среднее число зерен в 1 мм ²	Среднее число зерен в 1 мм ³	Средний расчетный диаметр зерна, мм	Средний условный диаметр зерна, мм
1	0,0625	16	64	0,250	0,222
2	0,0312	32	181	0,177	0,157
3	0,0166	64	512	0,125	0,111
4	0,00781	128	1448	0,088	0,0783
5	0,00390	256	4096	0,062	0,0553
6	0,00195	512	11585	0,044	0,0391
7	0,00098	1024	32768	0,031	0,0267
8	0,00049	2048	92682	0,022	0,0196
9	0,000244	4096	262144	0,015	0,0138
10	0,000122	8192	741485	0,011	0,0090

Метод визуальной оценки величины зерна основан на сравнении видимых под микроскопом зерен с эталонной шкалой.

Шкала ГОСТ (рис. 1.5) представляет собой схематизированную сетку, ограничивающую зерна среднего размера. Размер зерна по этому методу оценивают соответствующим баллом (номером) при увеличении микроскопа 100 раз. Этот приближенный метод оценки зерна находит широкое применение в практике благодаря простоте и скорости эксперимента.

Для определения величины зерна по этому способу следует:

- поставить объектив и окуляр, обеспечивающие увеличение 100 крат;
- просмотреть структуру во многих полях зрения и выбрать наиболее характерные участки шлифа;
- определить к какому номеру эталонной шкалы больше всего подходит наблюдаемый размер зерна;
- по принятому баллу, пользуясь табл. 1, дать количественные характеристики зернистости.

Если в микроструктуре наблюдается явная разнозернистость, то величину зерна оценивают двумя номерами, первый из которых

означает преобладающую величину зерна. Если зерна преобладающей величины занимают более 90% площади шлифа, то указывается только один номер зерна.

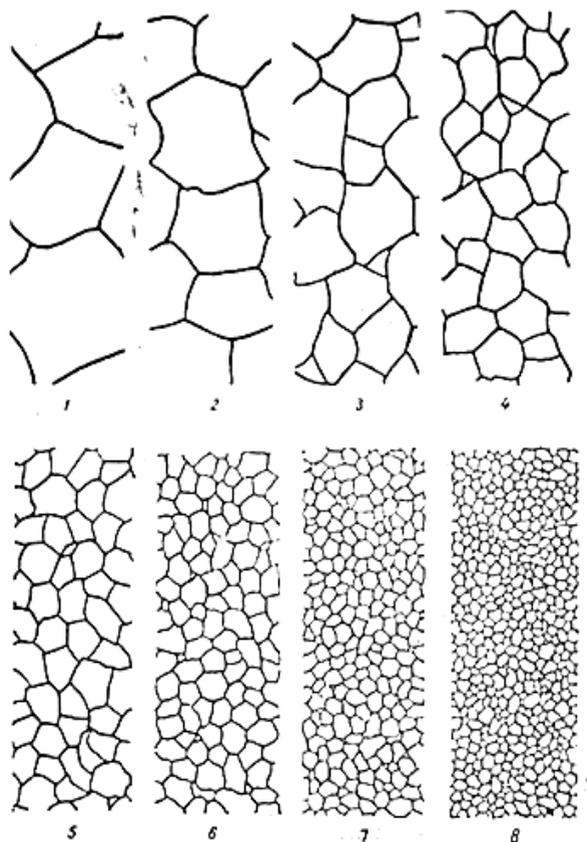


Рис. 1.5. Шкала стандартных размеров зерна. $\times 100$

Метод подсчета зерен

Метод заключается в определении количества зерен на единице поверхности шлифа (1 мм^2) и расчете средней площади зерна и среднего диаметра зерен.

Подсчет зерен проводят на матовом стекле камеры микроскопа или на микрофотографиях, в которых поле зрения ограничивают одной

из плоских фигур: окружностью диаметром 79,8 мм или квадратом со стороной 70,7 мм, или прямоугольником с размерами сторон 65 x 77, 60 x 83, 55 x 91 или 50 x 100 мм, что соответствует 0,5 мм² поверхности шлифа при увеличении x100.

Подсчитывают число зерен, попавших внутрь выбранной фигуры, и число зерен, пересеченных ее границами, которое делят пополам. Подсчет зерен проводят не менее чем в трех характерных местах шлифа и по полученным результатам рассчитывают среднее арифметическое значение. Из полученного значения рассчитывают среднюю площадь сечения зерна и средний диаметр зерна.

Определение линейных размеров зерна

Производится с помощью окуляр-микрометра, т.е. окуляра, в который вставлена пластинка с линейкой или квадратной сеткой (рис. 1.6).

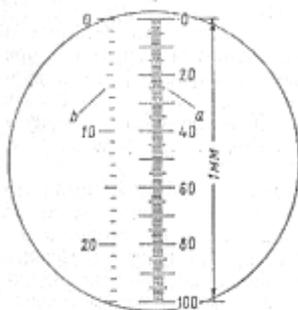


Рис. 1.6. Совмещение в поле зрения микроскопа шкал окуляр-микрометра и объект-микрометра

Перед измерением размера зерна необходимо сначала определить цену деления окуляр-микрометра при выбранном увеличении объектива. Для этого на предметный столик микроскопа устанавливается объект-микрометр, представляющий собой стеклянную пластинку, на которую нанесена шкала длиной в 1 мм, разделенная на 100 равных частей. После наведения на фокус в поле зрения микроскопа видны шкалы объект-микрометра и окуляр-

микрометра. Совместив обе шкалы винтом предметного столика, определяют сколько делений шкалы объект-микрометра ($A_{об}$) совмещается с числом делений шкалы окуляр-микрометра ($A_{ок}$).

Тогда цена деления окуляр микрометра будет равна:

$$C_{ок} = 0,01 * A_{об} / A_{ок} \text{ (мм)}, \quad (1.4)$$

где $C_{ок}$ – цена деления окуляр микрометра; $A_{об}$ – число делений шкалы объект-микрометра; $A_{ок}$ – число делений шкалы окуляр-микрометра.

Для получения достоверных значений $C_{ок}$ операция повторяется несколько раз. При этом штрихи обеих шкал должны быть параллельными, что достигается поворотом окуляра.

Для определения среднего размера зерна на предметный столик микроскопа устанавливают микрошлиф и настраивают на резкость так, чтобы было видно границы зерен и линейку окуляр-микрометра. Подсчитывают число пересечений границами зерен линейки на определенном числе делений окуляр-микрометра в данном поле зрения. Аналогично проводят измерения в других полях зрения так, чтобы общее количество пересечений (зерен) было не менее 100. Такие промеры делаются в перпендикулярных направлениях. Затем, разделив общее число делений окуляр-микрометра (K) на общее число пересечений (m) и учитывая цену деления окуляр-микрометра ($C_{ок}$) находят средний условный диаметр зерна:

$$d_{ср.ус.} = C_{ок} * K / m, \quad (1.5)$$

где $d_{ср.ус.}$ – средний размер зерна; $C_{ок}$ – цена деления окуляр микрометра; K – общее число делений окуляр-микрометра; m – общее число пересечений.

Далее по табл. 1.2 переходят к среднему расчетному диаметру зерна и определяют другие количественные характеристики зернистости.

Итак, для определения линейных размеров отдельных микрообъектов структуры необходимо:

1. На предметный столик микроскопа установить шлиф и настроить микроскоп на резкость.
2. Перемещая предметный столик, совместить измеряемый микрообъект со шкалой окуляр-микрометра в выбранном поле зрения.
3. Измерить объект, т.е. сосчитать, сколько делений (К) шкалы окуляр-микрометра занимает объект, повторив измерения 3–4 раза.
4. Определить величину измеряемого объекта по формуле

$$L = K * Ц_{ок}, \quad (1.6)$$

где L – величина измеряемого объекта; Ц_{ок} – цена деления окуляр микрометра; K – общее число делений окуляр-микрометра.

Контролируемый минимум знаний

1. Устройство оптического микроскопа МИМ-7 и приемы работы на нем.
2. Количественные характеристики, используемые для оценки величины зерна и зависимости между ними.
3. Методы оценки величины зерна.
4. Что представляет собой окуляр, окуляр-микрометр, объект-микрометр?
5. Определение цены деления окуляр-микрометра.
6. Определение линейных размеров элементов структуры.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ РАБОТЫ

Задачи работы

1. Владение теоретическими знаниями о характеристиках зернистости.
2. Изучение устройства микроскопа МИМ-7.
3. Практическое освоение некоторых методик определения величины зерна или других элементов структуры на оптическом металлографическом микроскопе.

Материальное оснащение

1. Методическая разработка.
2. Микроскопы МИМ-7.
3. Окуляр-микрометры и объект-микрометры.
4. Набор образцов (шлифов) для определения размеров зерна и других элементов структуры по 1 образцу на 2–3 студента.
5. Шкалы баллов зерна.

Содержание отчета

1. Основные сведения о характеристиках величины зерна и зависимостях между ними.
2. Описание методики визуальной оценки балльности зерна и других используемых в работе методик оценки величины зерна.
3. Описание методики определения цены деления окуляр-микрометра.
4. Результаты определения балла зерна в виде таблицы.
5. Результаты определения среднего диаметра зерна и по нему размера зерна в виде таблицы.

Порядок выполнения работы

1. Ознакомиться с теорией, изложить основные положения в отчете.
2. Получить образцы, окуляр-микрометр и объект-микрометр.
3. Подобрать объектив и окуляр на увеличение 100 и произвести настройку микроскопа на фокус.
4. Определить размер зерна на выданном шлифе путем сравнения изображения с эталонной шкалой, по табл. 1 определить другие характеристики зернистости.
5. Определить цену деления окуляр-микрометра и рассчитать средний условный диаметр зерна, а затем по табл. 1 другие количественные характеристики зернистости, включая номер зерна.
6. Сопоставить результаты определения зернистости различными способами.

Лабораторная работа № 2

КОМПЬЮТЕРНЫЙ АНАЛИЗ ВЕЛИЧИНЫ ЗЕРНА В МЕТАЛЛАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОГРАММЫ NEXSYS IMAGE EXPERT

Цель работы: освоение методики компьютерного количественного и качественного анализа величины зерна в металлах и сплавах с помощью программного продукта NEXSYS ImageExpert.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Физические основы метода микроструктурного анализа

Микроструктурный метод исследования металлов и сплавов (микроанализ) заключается в изучении внутреннего строения и пороков металла при больших увеличениях оптического или электронного микроскопов.

Строение металлов, изучаемое в процессе микроанализа, называется микроструктурой. Между микроструктурой и свойствами металлов и сплавов существует качественная, а иногда и количественная зависимость. В связи с этим данный метод является основным в металловедении.

При исследовании металлов и сплавов часто необходимо знать величину какого-либо элемента структуры, например, размер зерна или частиц второй фазы. Наиболее важной структурной характеристикой является размер зерна, от которого зависят механические свойства изделий, поведение материала в различных процессах обработки давлением, термической и механической обработки. Известно, что с уменьшением размера зерна увеличивается предел текучести гомогенных сплавов. При одинаковой прочности и твердости ударная вязкость мелкозернистой стали значительно превосходит ударную вязкость крупнозернистой стали.

Микроструктурный метод исследования металлов и сплавов состоит из следующих этапов:

- приготовление шлифов;
- травление шлифов;
- анализ структуры металлов и сплавов с помощью микроскопа и специального программного обеспечения.

Порядок приготовления микрошлифов

1. Вырезка и торцовка образца на плоскую поверхность (ножовкой или на токарном, фрезерном станках).

2. Шлифование исследуемой поверхности. Оно ведется на специальных шлифовальных станках – вращающихся плоских кругах, покрытых шлифовальной бумагой. Начинают шлифование на бумаге с грубым абразивом и постепенно переходят на бумагу с более тонким абразивом. При переходе с одного номера бумаги на другой направление шлифования меняют на 90° и шлифуют до полного исчезновения рисок от предыдущего шлифования.

3. Полирование поверхности. Оно производится также на вращающемся круге, покрытом мягким сукном или фетром. При полировании добавляются специальные жидкости или пасты, содержащие мельчайшие твердые частицы (окись хрома, окись алюминия, алмазная пыль), которые срезают тонкие слои металла и доводят поверхность до зеркального блеска.

4. Травление исследуемой поверхности. Оно производится химическим или электрохимическим способом в специальных металлографических травителях.

После изготовления шлифа и травления исследуемой поверхности образец устанавливают на микроскоп. Увеличение микроскопа выбирается исходя из соображений получения качественного изображения, визуально различимых границ зерен.

После выбора поля зрения производится захват изображения с помощью цифровой фотокамеры, встроенной в микроскоп. Полученные фотографии микроструктуры можно проанализировать с помощью специальной программы.

Программа анализа изображений NEXSYS ImageExpert Pro 3

ImageExpert Pro 3 представляет собой программу для получения количественных характеристик изображений разнообразных структур и материалов.

Этот анализатор позволяет получать такие геометрические параметры элементов структуры, как:

- процентные доли составляющих фаз;
- площади включений, периметры зерен;
- минимальные, максимальные и средние диаметры зерен или включений;
- параметры формы и вытянутости элементов структуры;
- характеристики распределения анализируемых объектов (реальные диаграммы и диаграммы свободных расстояний, гистограммы межцентровых расстояний и расстояний между объектами);
- характеристики анизотропии структур и многое другое.

Предусмотрен также режим групповой обработки изображений для ускорения анализа по стандартам, требующим обработки большого количества полей зрения.

Анализатор позволяет представлять полученные распределения параметров в соответствии с требованиями российских и международных стандартов.

Калибровка системы обеспечивает адекватность при анализе микроструктур с различным увеличением. Анализатор автоматически выравнивает масштабы исследуемых изображений с масштабами эталонных изображений.

На основе проведенного пользователем сравнительного анализа формируется автоотчет, включающий статистику и диаграммы в терминах требуемого стандарта. Автоотчет формируется в формате Microsoft World (версии 2000 и выше).

РАБОТА С ПРОГРАММОЙ

После получения изображения в цифровом виде производится его предварительный анализ. Если структура зерна имеет нечеткие

и прерывистые границы, улучшить качество картинки цифровыми средствами не представляется возможным. В этом случае изображение структуры анализируется методом измерения каждого зерна. Для структур с четкими границами зерен используется метод площадей.

Определение размера зерна методом замеров

На первом этапе необходимо загрузить растровое изображение микроструктуры в базу данных программы ImageExpert Pro 3 (рис. 2.1).

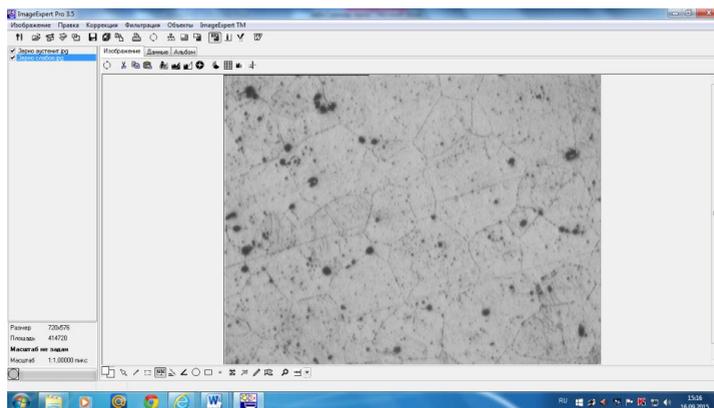


Рис. 2.1. Окно программы, загрузка изображения

Применяя данную методику необходимо отменить функцию «Текущие измерения». Далее используя инструмент для измерения длины, начинаем измерять случайно выбранные зерна в случайных направлениях, указывая левой кнопкой мыши на границы. Для достоверности результатов необходимо произвести обзор 70–100 зерен на нескольких анализируемых полях зрения.

Затем в закладке «Данные» в разделе «Общие» появятся значения среднего размера зерна. Для более детальной проработки результатов можно воспользоваться полученной гистограммой распределения зерен по размерам (рис. 2.2). Это может быть сделано по-разному. В нашем случае разбиение гистограммы выбираем в соответствии с методом хорд ГОСТ 5639-82.

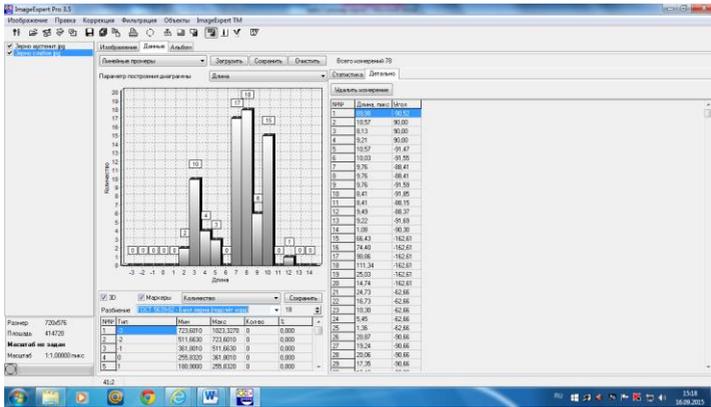


Рис. 2.2. Окно программы, диаграмма распределения зерен по размерам

По диаграмме выбираем, какому баллу соответствует большинство зерен.

Определение размера зерна по методу площадей

Метод площадей применим для структур с четкими границами зерен. Для предварительной обработки изображения микроструктуры выбираем «Цифровую фильтрацию», в закладке «Качественный» выбираем медианный фильтр с наименьшим радиусом анализа (равный 1), чтобы не размыть тонкие границы (рис. 2.3).

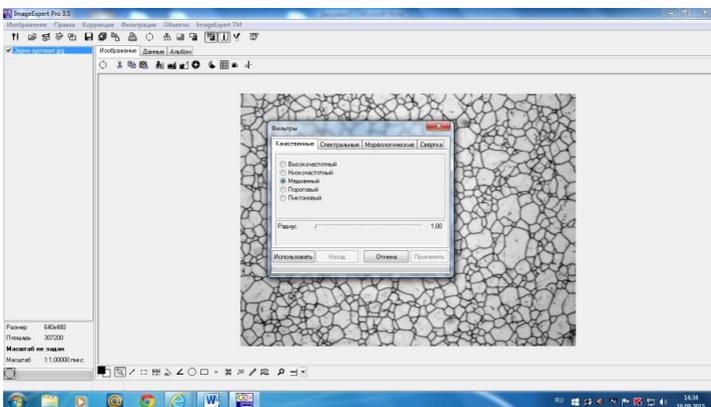


Рис. 2.3. Окно программы, применение медианного фильтра

Для устранения неравномерности освещения шлифа в закладке «Спектральные» применим фильтр «Макронеоднородность» (рис. 2.4) с максимальной зоной анализа (равной 50).

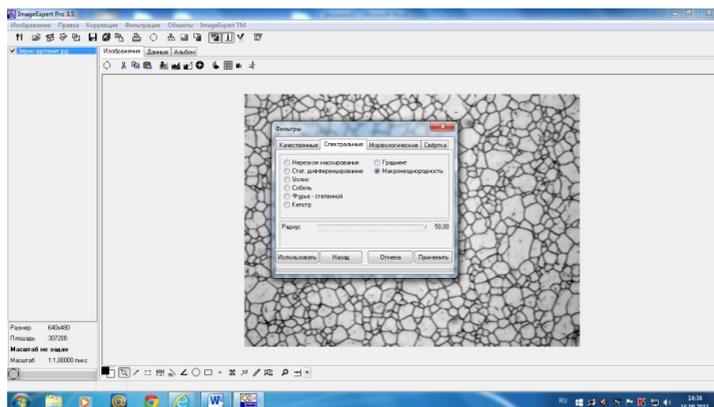


Рис. 2.4. Окно программы, применение фильтра «Макронеоднородность»

Далее для увеличения четкости границ зерен во вкладке «Свертки» применим механизм «Сверхусиление 5x5» (рис. 2.5).

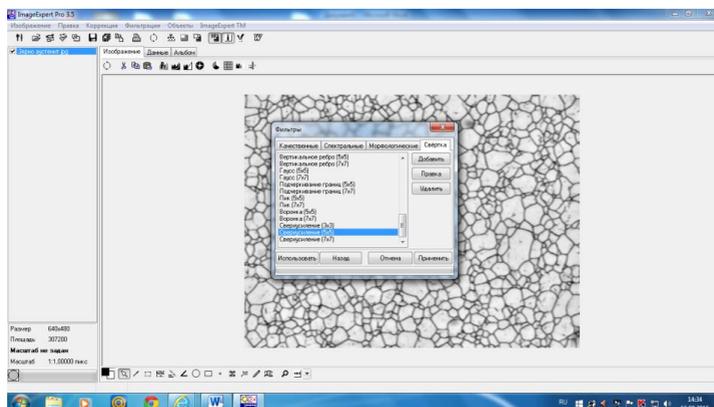


Рис. 2.5. Окно программы, применение фильтра «Сверхусиление»

Для выделения сетки границ произведем цифровую сегментацию изображения. Кнопкой «Выделение объектов по цвету в окне «Сегментация по цвету» (рис. 2.6) выбираем цвет маркера (красный).

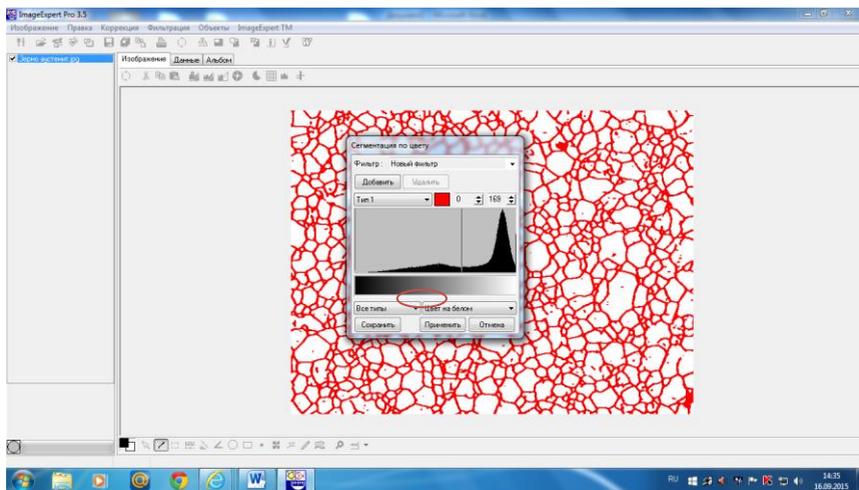


Рис. 2.6. Окно программы «Сегментация по цвету»

Ползунком диаграммы выбираем минимум, который соответствует оптимальному выбору порога преобразования.

При работе с зеренной структурой перед применением рекомендуется выбрать двухцветный режим представления результатов, поэтому выбираем «Цвета на белом».

Затем необходимо провести «скелетизацию» – устанавливаем активный цвет, соответствующий цвету сетки границ (красный).

Полученное бинаризованное изображение подвергаем обработке группой морфологических фильтров. Для этого нажимаем кнопку «цифровая фильтрация» и в закладке «Морфологические» выбираем «Скелетизация», которая позволяет сделать границы зерен тонкими (рис. 2.7).

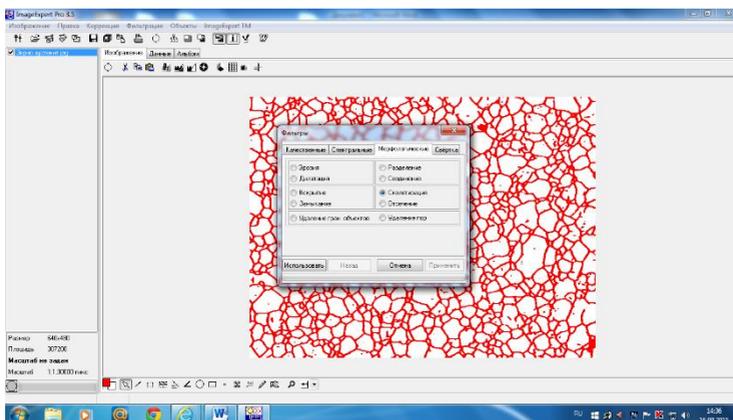


Рис. 2.7. Окно программы, применение фильтра «Скелетизация»

Функция «Соединение» позволяет в ряде случаев восстановить разорванные границы зерен (рис. 2.8).

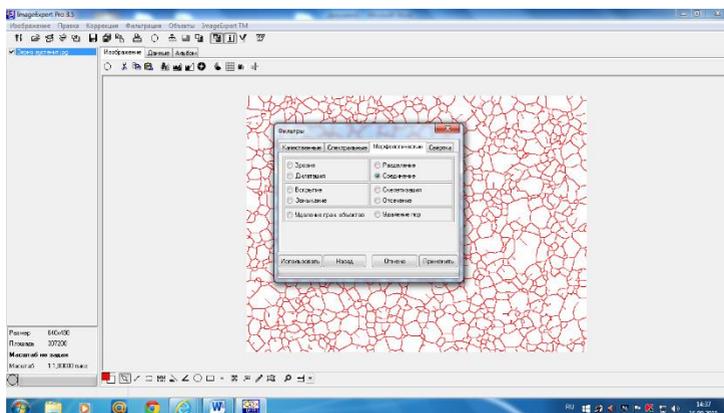


Рис. 2.8. Окно программы, применение функции «Соединение»

Затем используется функция «Дилатация» (рис. 2.9), которая вызывает равномерное расширение объектов активного цвета (красный), что наряду с последующей повторной скелетизацией позволяет устранить немногочисленные неправильные соединения предыдущего фильтра (зона анализа равна 1).

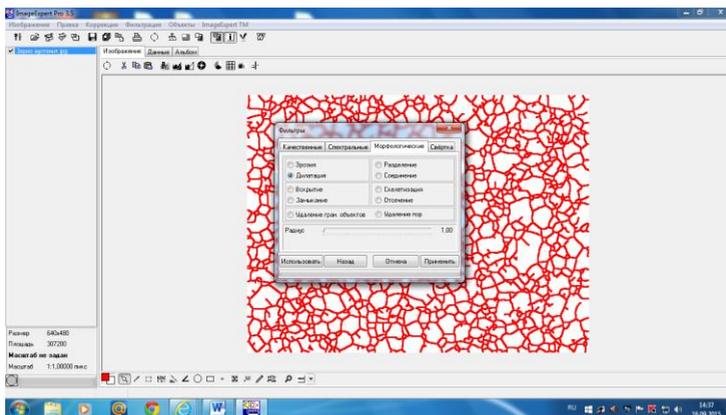


Рис. 2.9. Окно программы, применение фильтра «Дилатация»

Целесообразно повторить этот набор морфологических фильтров с целью восстановления большего числа потерянных границ.

Оставшиеся хвостики границ удаляются с помощью фильтра «Отсечение» (рис. 2.10).

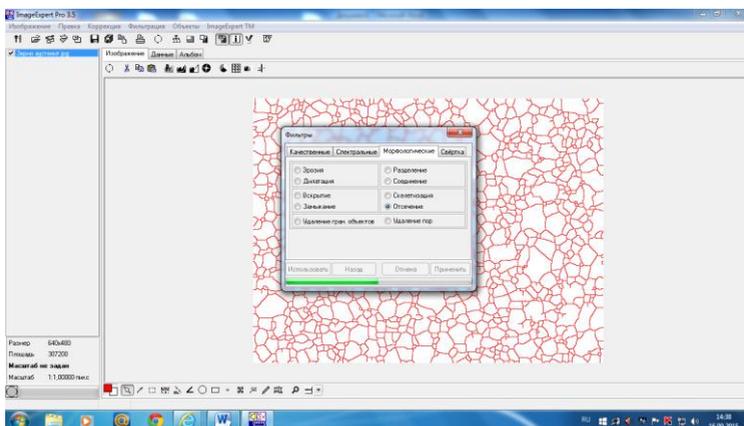


Рис. 2.10. Окно программы, применение фильтра «Дилатация»

При помощи инструмента «Пробы цвета» (рис. 2.11) устанавливаем активный цвет, соответствующий цвету самих зерен (белый).

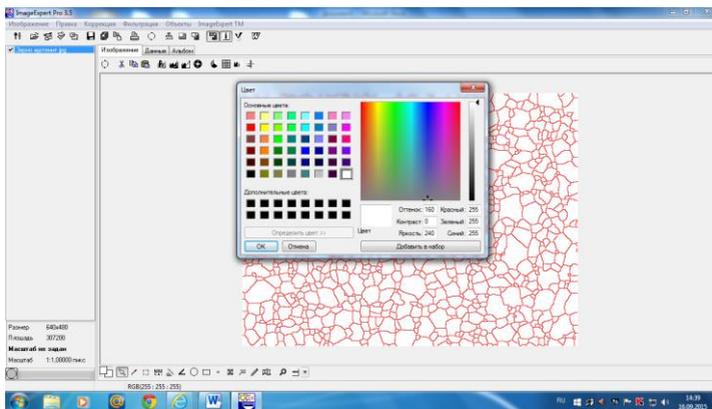


Рис. 2.11. Окно программы, инструмент «Пробы цвета»

Вновь открываем окно «Фильтры» через кнопку «Цифровая фильтрация» и в закладке «Морфологические» выбираем фильтр «Удаление граничных объектов» (рис. 2.12), который позволяет исключить из анализа неполные зерна, расположенные по границам поля зрения.

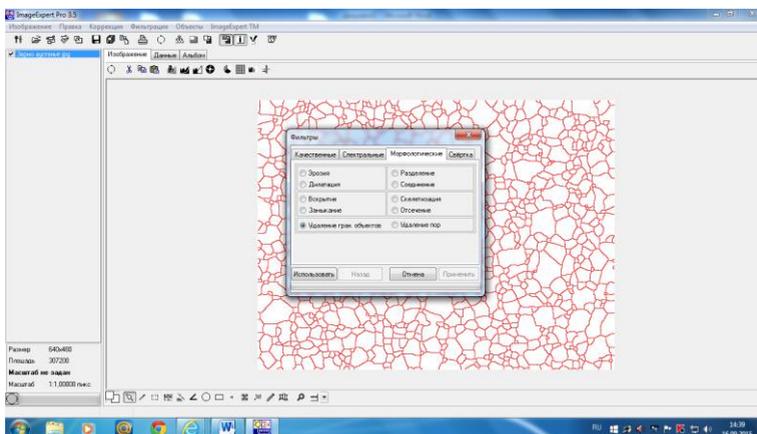


Рис. 2.12. Окно программы, применение фильтра «Удаление граничных объектов»

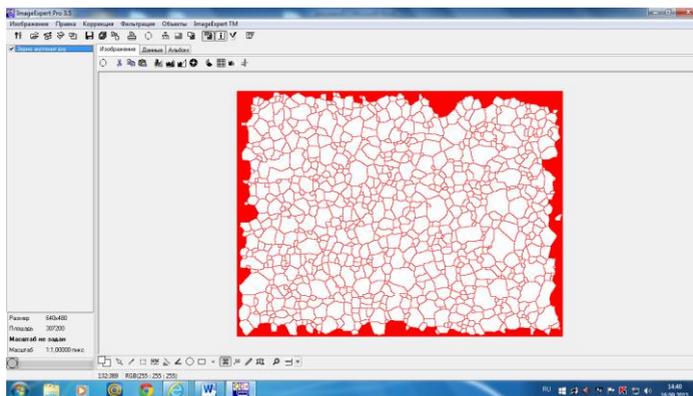


Рис. 2.13. Окно программы, результат фильтра «Удаление граничных объектов»

Произведем расчет параметров выбранных зерен белого цвета. Для этого нажимаем кнопку «Информация о всех объектах» и указываем любое зерно.

Затем переходим в закладку «Данные» для анализа полученных результатов. В качестве параметра для графического построения укажем «Площадь объекта».

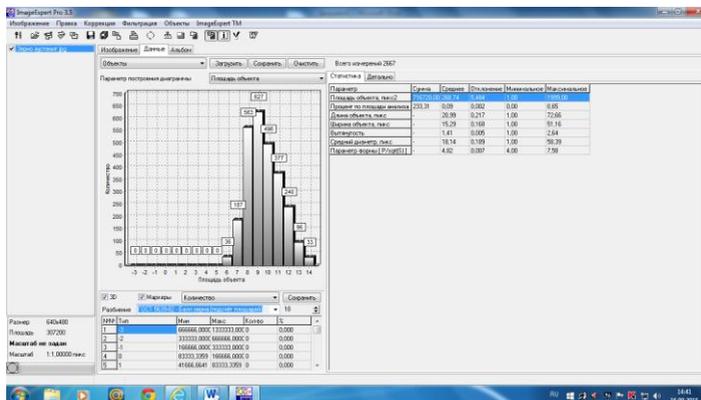


Рис. 2.14. Окно программы, гистограмма распределения зерен по размерам

После чего на экране появится гистограмма распределения зерен по размерам. В качестве разбиения гистограммы по баллам выберем распределение по площадям в соответствии с ГОСТ 5639-82 (рис. 2.14).

В разделе «Общие» будет находиться информация о среднем диаметре зерна в материале.

Таким образом, можно сделать вывод, какому баллу соответствует зеренная структура этой стали и какой средний диаметр зерна.

Контролируемый минимум знаний

1. Подготовка образцов для определения количественных характеристик структуры металлов.

2. Основные количественные характеристики, используемые для оценки величины зерна.

3. Определение характеристик микроструктуры методом замера величины зерна с помощью программы NEXSYS ImageExpert.

4. Определение характеристик микроструктуры методом площадей в программе NEXSYS ImageExpert.

5. Сравнение традиционных способов определения величины зерна с компьютерным анализом.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ РАБОТЫ

Задачи работы

1. Овладение теоретическими знаниями о характеристиках зернистости.

2. Практическое освоение методики определения величины зерна с помощью программного продукта NEXSYS ImageExpert.

Материальное оснащение

1. Методическая разработка.

2. ПК с установленным программным обеспечением.

3. Образцы микроструктур.

Содержание отчета

1. Основные сведения о микроструктурном методе и характеристиках величины зерна.

2. Основные сведения о возможностях программного анализатора NEXSYS ImageExpert.

3. На основе проведенного пользователем сравнительного анализа сформировать автоотчет, включающий статистику и диаграммы в терминах требуемого стандарта. Автоотчет формируется в формате Microsoft World (версии 2000 и выше).

Порядок выполнения работы

1. Ознакомиться с теорией, изложить основные положения в отчете.

2. Определить размер зерна на выданных фотографиях микроструктуры с помощью программного продукта NEXSYS ImageExpert разными методами.

Лабораторная работа №3

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАСТРОВОГО ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ

Цель работы: ознакомление с принципом работы прибора, овладение теоретическими и практическими знаниями при исследовании структуры материалов на растровом электронном микроскопе (РЭМ).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

РЭМ является одним из наиболее универсальных приборов для исследования и анализа микроструктуры твердых тел. Основной причиной широкого использования РЭМ являются высокая разрешающая способность, по крайней мере в 100 раз больше, чем у оптического микроскопа. Кроме того, объемность изображения, обусловленная большой глубиной фокуса, позволяет легко интерпретировать полученное изображение. Отсутствие необходимости препарирования объектов, а также возможность применения различных приставок, позволяют значительно расширить информацию об объекте.

В основу получения изображения положены физические процессы взаимодействия пучка электронов с энергией до 50 кэВ с поверхностью твердого тела (рис. 3.1).

На рис. 3.1 изображена принципиальная схема взаимодействия пучка электронов с поверхностью образца. Исследуемый образец зондируется тонким пучком электронов (диаметром до 5–10 нм). В результате сканирования электронным пучком поверхности анализируемого объекта образуются ряд эффектов: вторичные электроны, обратно-рассеянные электроны, рентгеновское и другие излучения.

Основные типы сигналов, которые генерируются и детектируются в процессе работы РЭМ :

- вторичные электроны (ВЭ или режим рельефа);
- отраженные электроны (ОЭ или режим фазового контраста);
- прошедшие через образец электроны (используются для исследования органических объектов);
- дифракции отраженных электронов (ДОЭ);
- потери тока на образце (ПЭ или детектор поглощенных электронов);
- ток, прошедший через образец (ТЭ или детектор прошедших электронов);
- характеристическое рентгеновское излучение (рентгеноспектральный микроанализ);
- ВДА (волнодисперсионный анализ);
- световой сигнал (катодолюминесценция).

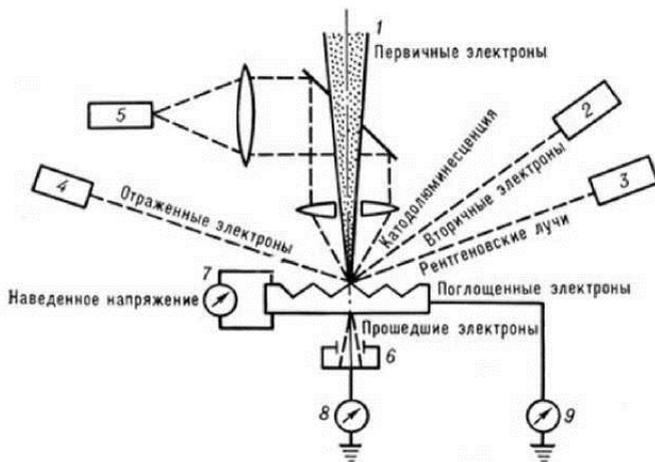


Рис. 3.1. Схема взаимодействия пучка электронов с поверхностью образца:
 1 – первичный пучок электронов; 2 – вторичные электроны; 3 – характеристическое рентгеновское излучение; 4 – отраженные электроны; 5 – световой сигнал;
 6 – прошедшие через образец электроны; 7 – наведенное напряжение;
 8 – ток, прошедший через образец; 9 – потери тока на образце

Для проведения различных анализов используются те или иные сигналы, генерируемые при взаимодействия луча с поверхностью образца. Для получения изображения поверхности используются вторичные или обратно-рассеянные электроны.

Конструкция и принцип действия РЭМ

На рис. 3.2 изображена принципиальная схема РЭМ. Основа сканирующего электронного микроскопа – электронная пушка-источник электронов, и электронная колонна, функция которой состоит в формировании остросфокусированного электронного зонда на поверхности образца. Прибор оснащен вакуумной системой. Также в каждом РЭМ есть предметный столик, позволяющий перемещать образец минимум в трех направлениях.

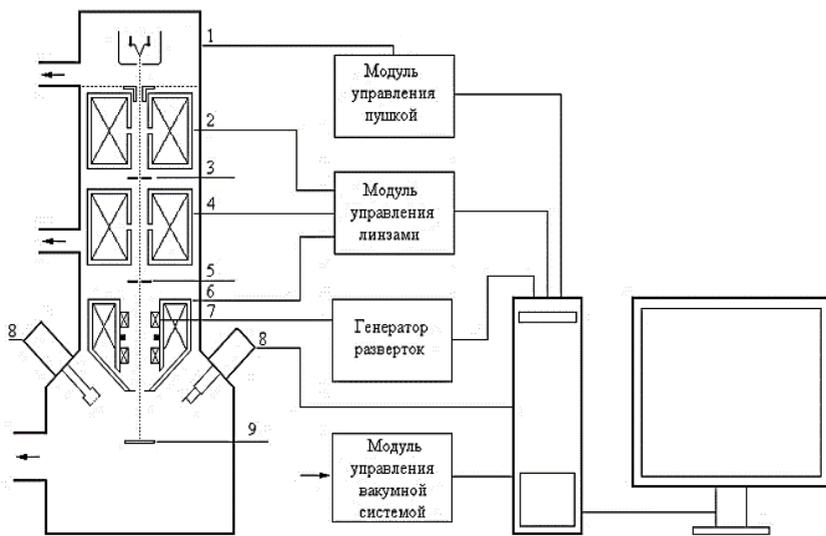


Рис. 3.2. Принципиальная схема РЭМ:

- 1 – электронная пушка; 2, 4 – конденсорные линзы; 3, 5 – диафрагмы;
- 6 – объективная линза; 7 – отклоняющие катушки; 8 – детекторы вторичных электронов и рентгеновского излучения; 9 – предметный столик

Необходимость создания вакуума связана с обеспечением длины свободного пробега электронов до 1,5 м.

Видеоконтрольное устройство на базе компьютера обеспечивает управление электронным пучком и электромагнитными линзами, а также обеспечивает электронную обработку видеосигнала с детектора и формирует изображение поверхности образца на экране монитора.

Электронная пушка и электромагнитные линзы колонны микроскопа формируют тонкий электронный пучок, который фокусируется на поверхности образца (рис. 3.3).

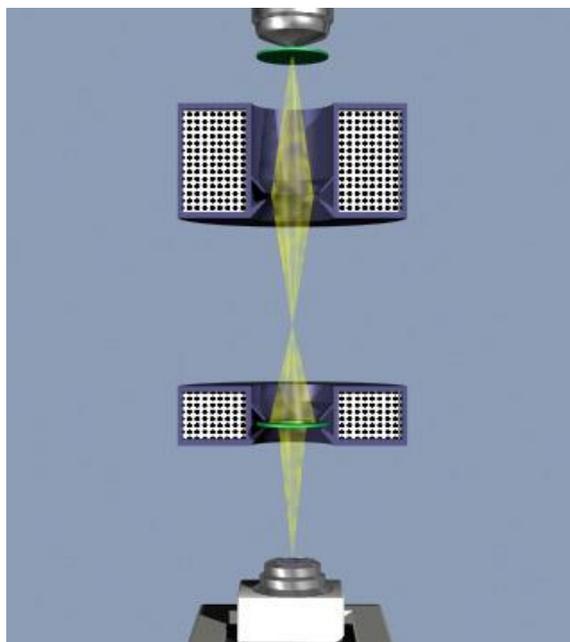


Рис. 3.3. Формирование электронного пучка в колонне микроскопа

Формирование изображения происходит в результате перемещения электронного пучка по поверхности образца отклоняющими катушками (рис. 3.4).

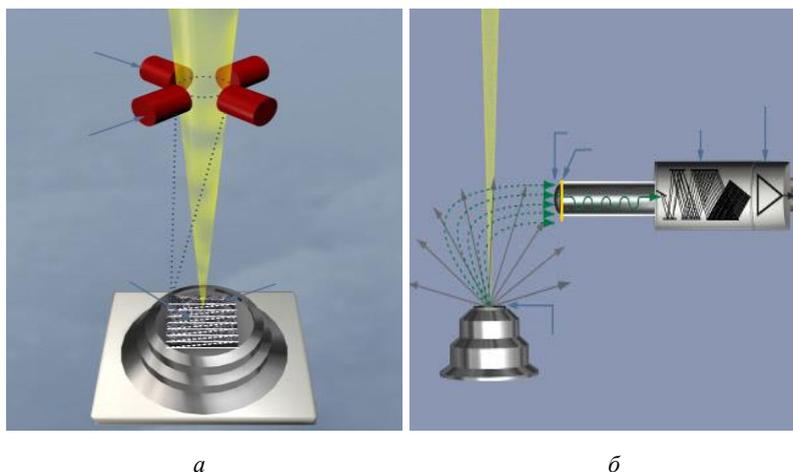


Рис. 3.4. Формирование изображения:

а – сканирование электронного пучка по поверхности образца; *б* – регистрация вторичных электронов детектором

Формирование изображения происходит в результате перемещения электронного пучка по поверхности образца отклоняющими катушками (рис. 3.4).

Построчно пробегая всю поверхность исследуемого образца, электронный пучок в различных точках будет выбивать с поверхности различное количество вторичных электронов, которые, попадая на детектор, преобразуются в электрический сигнал, модулирующий яркость свечения на экране монитора. В результате на экране будет сформировано изображение поверхности образца, по которой сканирует электронный пучок.

Увеличение микроскопа можно изменять за счет уменьшения площади сканирования луча по поверхности образца, учитывая, что размер монитора остается постоянным. Чем меньше длина пробега луча по образцу, тем больше увеличение микроскопа.

Увеличение рассчитывается по формуле:

$$G = L/l, \quad (3.1)$$

где L – линейный размер полученного изображения объекта; l – фактический линейный размер объекта.

Образование контраста изображения происходит в основном за счет рельефа поверхности (топографический контраст). Наиболее яркими будут выглядеть участки поверхности, отражающие больше электронов. Неблагоприятно расположенные по отношению к детектору участки будут отражать электроны мимо детектора и выглядеть более темными.

Существует также другой контраст, обусловленный атомным номером элементов входящих в химический состав образца. Более тяжелые элементы излучают больше вторичных электронов. Поэтому участки образца, имеющие различный химический состав, будут выглядеть по-разному.

Подготовка образцов и проведение исследований

Для исследования в РЭМ каких-либо дополнительных методик, как правило, не требуется. Образец для исследования в исходном состоянии помещается на предметный столик, при этом его размеры ограничиваются лишь параметрами объектодержателя и размерами вакуумной камеры. Следует учитывать, что наличие загрязнений и окислов на исследуемой поверхности отрицательно влияет на качество изображения. Исследование микроструктуры или различных включений может потребовать предварительного травления поверхности микрошлифов для создания топографического рельефа, выявляемой структуры.

Наиболее часто РЭМ применяется для фрактографических исследований, т.е. для изучения поверхности изломов. Разрушение изделий может быть результатом воздействия механических, химических или термических факторов. Однако каждый вид разрушения оставляет свои характерные признаки на поверхности излома, по которым можно определить причины аварийного разрушения.

Основными механизмами разрушения являются вязкий, хрупкий, а также усталостный излом. Вязкое разрушение наблюдается в металлах и сплавах, обладающих высокой пластичностью. Для него

характерна малая скорость распространения трещины, сопровождающаяся значительной пластической деформацией. Вязкое разрушение характеризуется ямочным строением излома (рис. 3.5). Ямки в изломе – результат продвижения трещины через поры, образовавшиеся в металле под действием деформации растяжения.

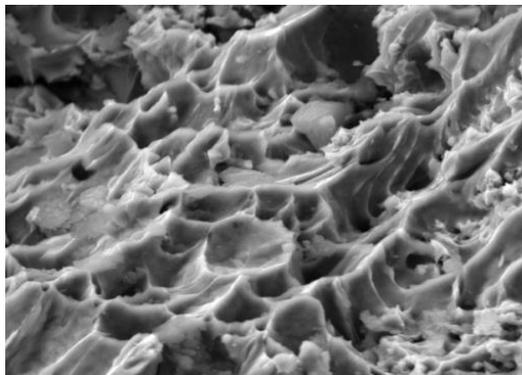


Рис. 3.5. Вязкий излом

Для хрупкого излома характерна типичная острая ветвящаяся трещина, распространяющаяся с большой скоростью.

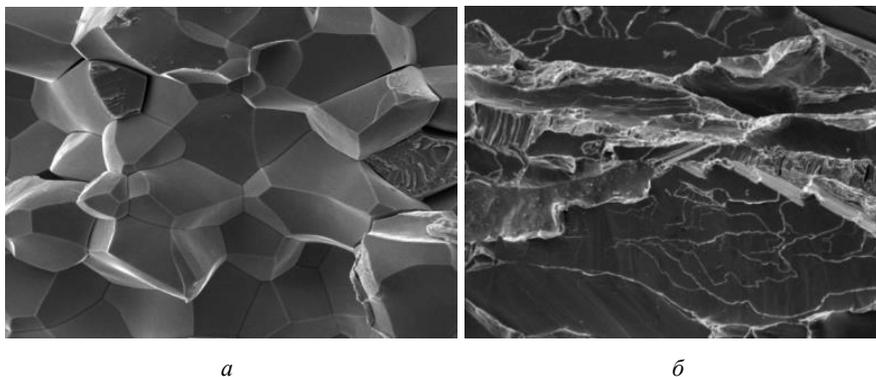


Рис. 3.6. Хрупкий излом:
а – межкристаллитный; *б* – транскристаллитный

При этом пластическая деформация металла практически отсутствует. Такое разрушение может быть межзеренным, т.е. проходящим по границам зерен (рис. 3.6 *a*) и транскристаллитным, т.е. проходящим по телу зерен. В этом случае излом носит характерный рыхлый характер (рис. 3.6 *б*).

Усталостное разрушение характеризуется особым видом излома, состоящим из двух зон – зоны усталости и зоны долома. Такой вид излома образуется в результате воздействия на металл циклических знакопеременных нагрузок. Зарождение трещины при усталостном изломе происходит вблизи поверхности детали. Постепенно она распространяется вглубь детали. Характерным признаком усталостного излома являются периодически повторяющиеся усталостные бороздки, образующиеся в результате «скачка» трещины при каждом цикле нагрузки (рис. 3.7). Другим характерным признаком усталостного излома является наличие зоны долома, т.е. поверхности, образующейся в результате разрушения оставшейся части детали.

Исследование микроструктуры образцов проводится после травления поверхности, которое позволяет выявить границы зерен или различные включения (рис. 3.8).

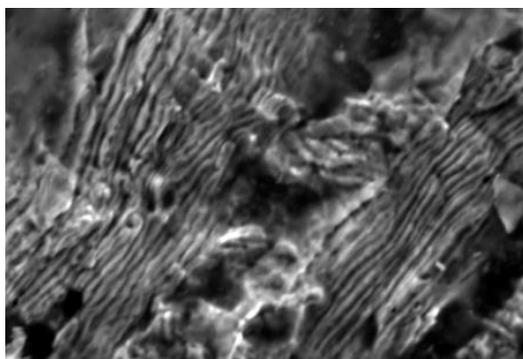


Рис. 3.7. Усталостный излом

Исследование микроструктуры образцов проводится после травления поверхности, которое позволяет выявить границы зерен или различные включения (рис. 3.8).

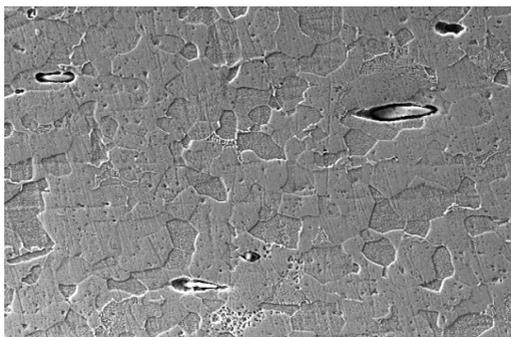
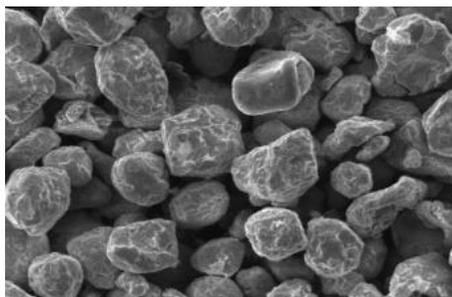
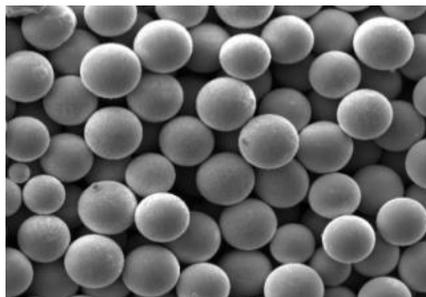


Рис. 3.8. Микроструктура стали с включениями сульфидов

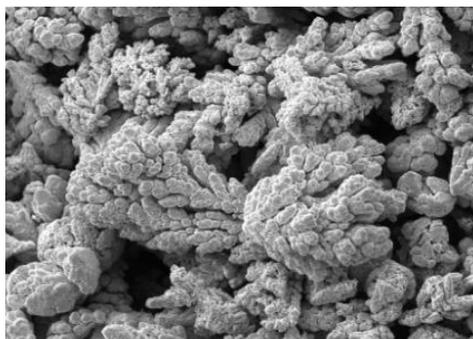
При возрастающем интересе к порошковым материалам важное значение имеет изучение структуры и формы частиц порошка. От этого зависят такие важные физические и технологические свойства, как удельная поверхность, сыпучесть, насыпной вес, прессуемость, спекаемость и т.д. Форма частиц зависит от способа получения порошка (рис. 3.9). Сферические частицы образуются обычно при распылении жидкого металла. Осколочные частицы образуются при механическом размоле хрупких материалов. Иррегулярное или дендритное строение имеют частицы порошка, полученные химическим способом.



a



б



в

Рис. 3.9. Частицы порошка, полученного разными способами:
а – механическое измельчение; б – распыление расплава;
в – электролитический способ

При возрастающем интересе к порошковым материалам важное значение имеет изучение структуры и формы частиц порошка. От этого зависят такие важные физические и технологические свойства, как удельная поверхность, сыпучесть, насыпной вес, прессуемость, спекаемость и т.д. Форма частиц зависит от способа получения порошка (рис.3. 9). Сферические частицы образуются обычно при распылении жидкого металла. Осколочные частицы образуются при механическом размоле хрупких материалов. Иррегулярное или дендритное строение имеют частицы порошка, полученные химическим способом.

Контролируемый минимум знаний

1. Электронная микроскопия как метод исследования металлов.
2. Основные преимущества электронной микроскопии перед световой.
3. Принципиальная схема РЭМ.
4. Основные механизмы взаимодействия электронного луча с исследуемой поверхностью.
5. Принцип формирования изображения в РЭМ.
6. Подготовка различных образцов для исследования в РЭМ.
7. Основные признаки характерных видов разрушения.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ РАБОТЫ

Задачи работы

1. Овладение теоретическими знаниями о принципах работы РЭМ.
2. Изучение различных видов изломов деталей с использованием РЭМ.
3. Изучение морфологии частиц порошковых материалов с использованием РЭМ.

Материальное оснащение

1. Методическая разработка.
2. Электронный растровый микроскоп.
3. Набор образцов изломов и порошковых материалов.

Содержание отчета

1. Название и цель работы.
2. Схема взаимодействия пучка электронов с исследуемой поверхностью.
3. Принципиальная схема РЭМ.
4. Результаты анализа полученных изображений различных объектов.

Порядок выполнения работы

1. Ознакомиться с теорией.
2. Зарисовать принципиальную схему РЭМ.
3. Провести идентификацию изломов характерных видов разрушения.
4. Провести исследования микроструктуры образцов.
5. Исследовать форму частиц различных порошков, полученных различными способами.
6. Получить у преподавателя контрольные фотографии и провести их идентификацию.

Лабораторная работа № 4

МИКРОРЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Свойства различных материалов, и в том числе металлических, зависят не только от химического состава материала, но и от того, насколько он однороден. Для определения химического анализа от бора до урана (кроме кислорода и фтора) в микрообъемах (3–10 мкм) различных объектов, как металлических, так и неметаллических, применяется метод микрорентгеноспектрального анализа.

Микрорентгеноспектральный анализ используют для оценки распределения примесей и легирующих элементов в литом или деформированном металле, что позволяет количественно оценить степень химической неоднородности. Также этот метод анализа применяется для количественной оценки параметров диффузионных процессов, протекающих, например, между основным металлом и материалом покрытия, на основании изучения распределения концентраций по глубине приграничной зоны.

Метод микрорентгеноспектрального анализа основан на том, что пучок электронов с большой энергией фокусируется системой электромагнитных линз до микронного диаметра и направляется на выбранный участок образца.

При взаимодействии пучка электронов с поверхностью образца возникают различные эффекты (рис. 4.1).

Попадая на образец, электроны возбуждают в анализируемом участке рентгеновское излучение, которое разлагается системой кристаллов в спектр и регистрируется счетчиками. По длине волны и интенсивности рентгеновского излучения производится качественный и количественный анализы. Чувствительность метода различна для различных элементов. Точность количественного анализа зависит от условий возбуждения излучения и химического состава объекта, так как зависимость интенсивности от концентрации

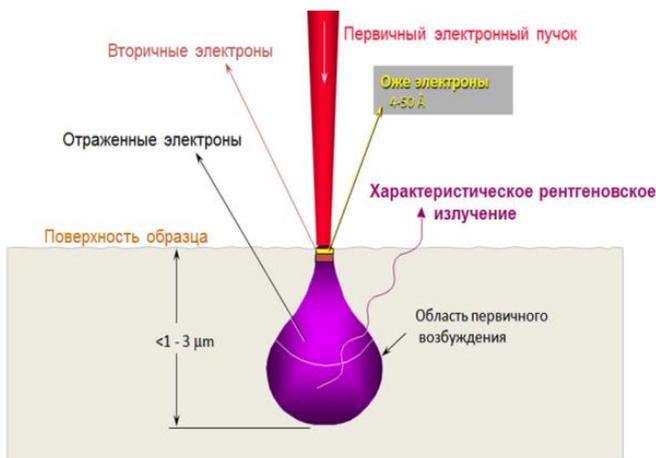


Рис. 4.1. Эффекты, возникающие при взаимодействии пучка электронов с образцом

нелинейная. Для точных количественных измерений нужны эталоны, использование которых дает точность до 5% без эталонов точность 10–15%.

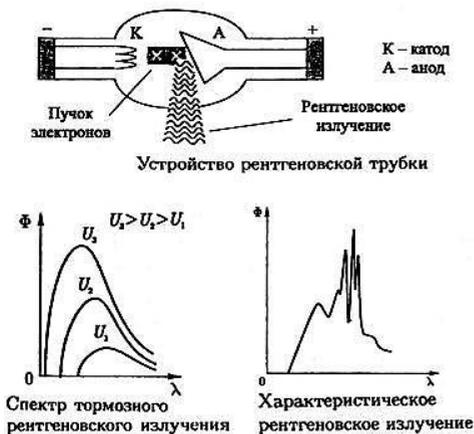


Рис. 4.2. Устройство рентгеновской трубки и спектры рентгеновского излучения

Рентгеновское излучение

Имеется два вида взаимодействий электронного пучка с твердым телом, которые приводят к возникновению рентгеновских лучей (рис. 4.2):

- рассеяние на ядрах, приводящее к излучению непрерывного рентгеновского спектра (тормозное излучение);
- ионизация внутренних оболочек атома, сопровождающаяся появлением характеристического спектра.

Непрерывный спектр рентгеновских лучей

На рис. 4.3 приведено распределение интенсивности рентгеновского излучения из молибденовой мишени как функция длин волн для различных энергий (5–20 кэВ).

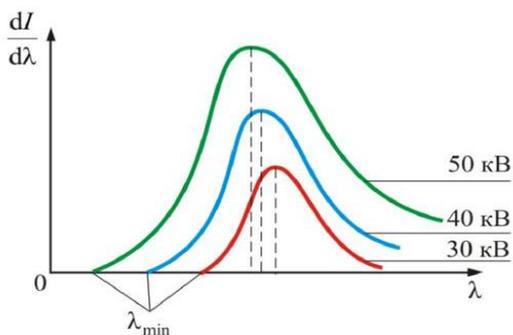


Рис. 4.3. Непрерывный спектр рентгеновского излучения

Минимальная длина волны непрерывного рентгеновского спектра, соответствующая коротковолновой границе, изменяется в зависимости от ускоряющего напряжения, смещаясь в сторону все более коротких длин волн по мере увеличения напряжения. Кроме того, интенсивность непрерывного излучения увеличивается с увеличением атомного номера бомбардируемой мишени, так как у тяжелых элементов происходит более сильное рассеяние электронов ядрами и потери энергии в результате взаимодействия между электронами имеют меньшую величину. Непрерывное излучение создает фоновое рентгеновское излучение в растровом электронном микроскопе – рентгеновском микроанализаторе. Оно может быть довольно большим и затруднять анализ характеристического излучения от малых количеств компонентов, содержащихся в образце. Задача экспериментатора при проведении анализа – добиваться малой величины фона.

Характеристическое рентгеновское излучение образуется в результате взаимодействия падающих электронов с электронами внутренних оболочек атома в образце. Атом вещества состоит из ядра и электронов, вращающихся вокруг него по орбитам на разном

расстоянии. Электронные оболочки обозначаются К, L или М в зависимости от расстояния от ядра (рис. 4.4).

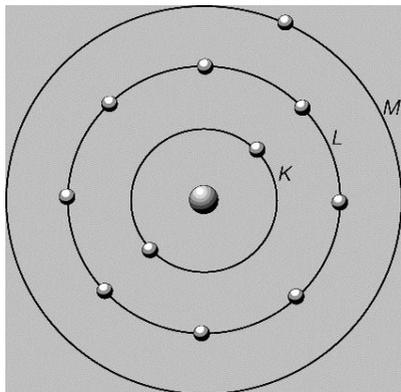


Рис. 4.4. Схема строения атома вещества

В том случае, когда падающий электрон имеет достаточную энергию, он может выбить электрон с внутренних К, L или М-оболочек и перевести атом в возбужденное состояние. Атом, возвращаясь в обычное состояние, теряет энергию на генерацию кванта рентгеновского излучения.

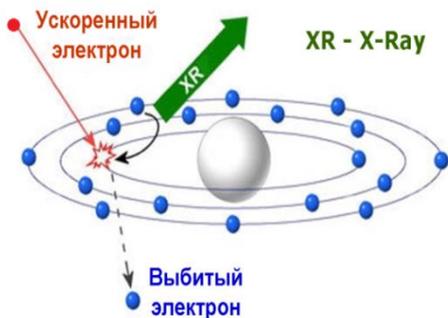


Рис. 4.5. Взаимодействие электронного пучка с атомом

Электрон, обладающий достаточно высокой энергией, при взаимодействии с атомом может вызвать освобождение сильно

связанного электрона с внутренних оболочек, в результате чего атом оказывается ионизованным в высокоэнергетическом состоянии. Последующая релаксация этого возбужденного состояния приводит к эмиссии характеристического рентгеновского излучения (рис. 4.5).

При облучении у атома удаляются электроны из внутренних оболочек. Электроны из внешних оболочек перескакивают на вакантные места, высвобождая избыточную энергию в виде кванта рентгеновского излучения. По энергиям и количеству испущенных квантов судят о количественном и качественном составе анализируемого вещества.

Поскольку электроны находятся на дискретных энергетических уровнях, излучаемый рентгеновский квант будет также иметь дискретную величину энергии, равную разности энергии между начальным и конечным состоянием атома. По этой причине длины волн характеристического излучения имеют определенные значения для атомов заданного атомного номера. Обнаруженные при анализе характеристические рентгеновские линии указывают на то, что данный элемент имеется в образце. Анализ интенсивности этих линий может быть использован для определения качественного и количественного состава исследуемого образца.

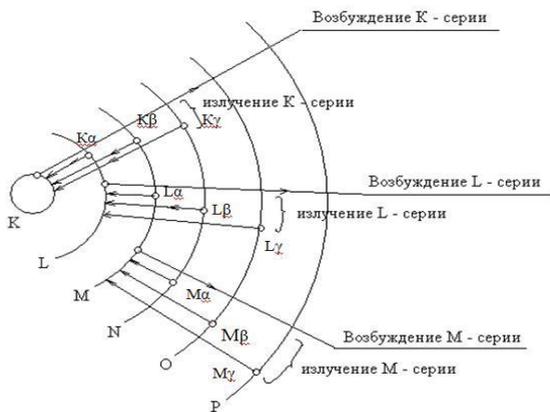


Рис. 4.6. Схема образования характеристического спектра

На рис. 4.6 схематически показан процесс, происходящий при бомбардировке внутренних электронов внешними с высокой энергией. Каждая оболочка имеет по 2 уровня – α и β . Электрон может перейти с оболочки L и заполнить свободное место в оболочке K, Возможен также переход электрона с оболочки M на свободное место в оболочке K. Переходы электронов с L на K вызывают образование рентгеновского излучения K_{α} (рис. 4.7).

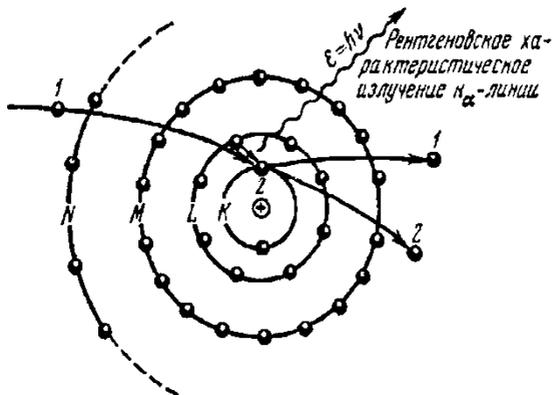


Рис. 4.7. Образование характеристического рентгеновского излучения K_{α} линии

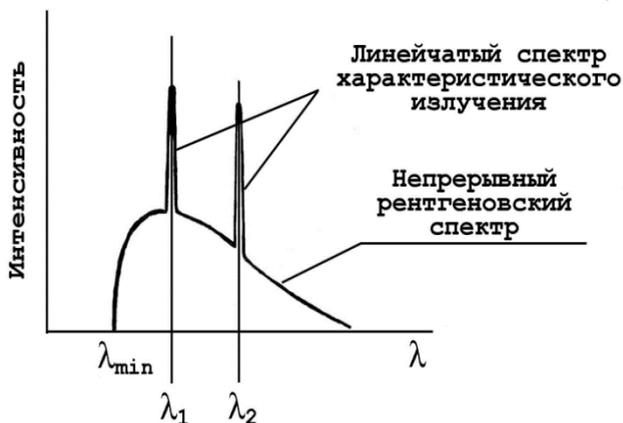


Рис. 4.8. Суммарный спектр рентгеновского излучения

Переход электрона с оболочки М на оболочку дает К – излучение K_{α} . Излучение L_{α} и M_{α} образуется аналогично рентгеновским лучам K_{α} и K_{β} . Важно отметить, что если электрон имеет достаточную энергию, чтобы выбить электрон с оболочки К, то он может также выбить любые электроны с оболочек L или M. Следовательно, на рентгенограмме одновременно появляются все линии.

Суммарный рентгеновский спектр состоит из непрерывного и характеристического излучения (рис. 4.8).

При определении химического состава стремятся уменьшить непрерывный спектр для выделения анализируемых линий характеристического излучения.

Все явления, возникающие в процессе облучения твердого тела электронным пучком, происходят в так называемой области взаимодействия (рис. 4.9).

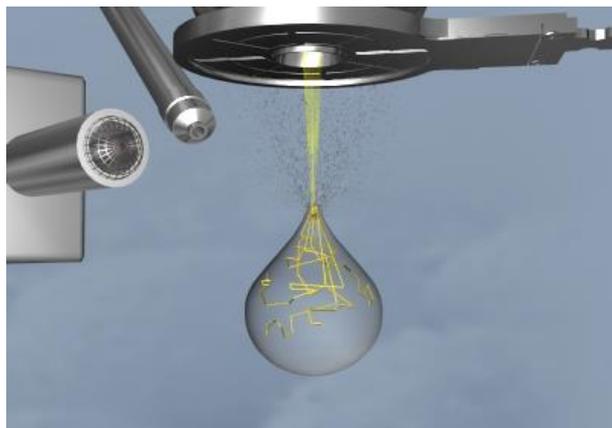


Рис. 4.9. Объем взаимодействия электронного пучка с поверхностью образца

Часто применяется также термин область генерации. Следует помнить, что эти термины принципиально отличаются. Под областью взаимодействия электронного пучка с веществом принято понимать объем вещества, в котором электроны падающего на образец пучка теряют всю свою кинетическую энергию и в котором происходит рассматриваемое явление (катодолюминесценция,

рождение характеристического рентгеновского излучения и т.д.). Каждому явлению соответствует своя область генерации (рис. 4.10). Области генерации для разных явлений отличаются друг от друга и от области взаимодействия по объему и форме. Размеры области генерации какого-либо процесса определяются его энергией активации.

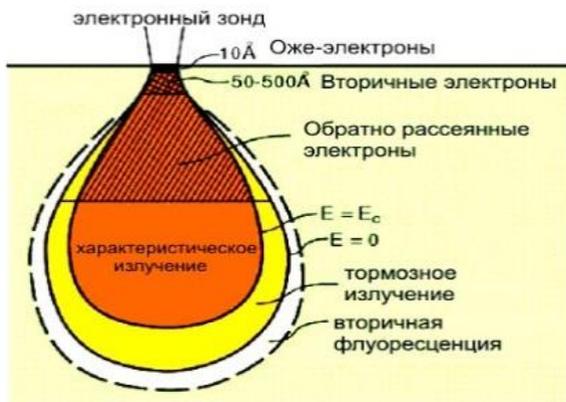


Рис. 4.10. Область генерации излучения

Область взаимодействия может иметь разную геометрическую форму. Форма в основном зависит от энергии электронов, среднего атомного номера вещества и угла падения пучка. Обычно в эксперименте используется нормальное падение электронного пучка на образец. Чем меньше атомный номер и чем больше энергия электронов, тем глубже электроны проникают в образец и тем меньше они отклоняются от первоначальной траектории. (При высокой энергии упругое рассеяние менее вероятно, чем неупругое.) Затем, потеряв энергию, они начинают отклоняться под большими углами. Таким образом, при маленьком среднем атомном номере образца и высокой энергии электронов область взаимодействия формой напоминает грушу. В противоположном случае (большой средний атомный номер и малая энергия) область взаимодействия имеет форму полусферы (рис. 4.11).

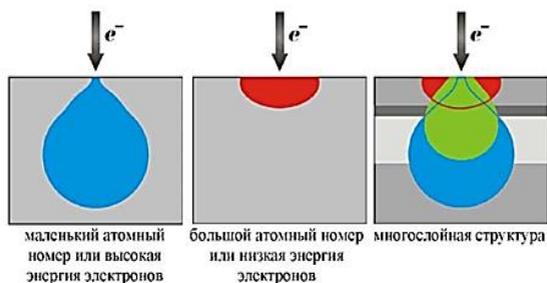


Рис. 4.11. Форма области взаимодействия в зависимости от элементного состава образца

Для анализа спектра вторичного излучения применяют либо дифракцию рентгеновских лучей на кристалле (волновая дисперсия), либо используют детекторы, чувствительные к энергии поглощенного кванта (энергетическая дисперсия). Волнодисперсионный спектрометр отличается высокой точностью, но работает медленнее, чем энергодисперсионный спектрометр. Так рутинный эксперимент на энергодисперсионном спектрометре составляет лишь несколько минут. Современные энергодисперсионные микроанализаторы не требуют охлаждения жидким азотом, что упрощает их эксплуатацию.

Результаты анализа могут быть качественными, т.е. отвечать на вопрос из каких элементов состоит образец, или количественными, т.е. определяющим количество каждого из элементов в образце.

Микрорентгеноспектральный анализ проводится на специальных приборах – микроанализаторах. Принципиальная схема прибора представлена на рис. 4.12.

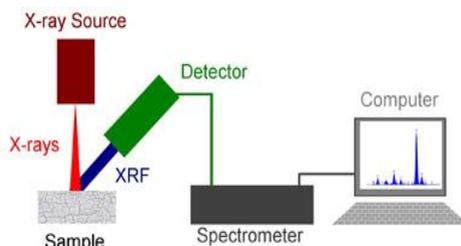


Рис. 4.12. Принципиальная схема микроанализатора

Все применяемые в настоящее время микроанализаторы состоят из следующих основных частей:

1) электронно-оптической системы для получения сфокусированного пучка электронов (электронная пушка и электронные линзы);

2) детекторов и спектрометров рентгеновского излучения для измерения длин волн и интенсивностей возбуждаемых характеристических рентгеновских линий.

Обрабатываются полученные результаты при помощи компьютера.

Основной принцип работы этих приборов заключается в том, что поток электронов, созданный электронной пушкой микроскопа и имеющий определенную длину волны, взаимодействует с микрообъемами поверхности объекта, вызывает характеристическое рентгеновское излучение. Его длина волны свойственна только одному определенному элементу, входящему в состав того или иного локального участка объекта. Измеряя интенсивность характеристического излучения и сравнивая ее с интенсивностью излучения от эталона, имеющего известное содержание того же элемента, можно рассчитать его концентрацию в изучаемом объекте.

Микрорентгеноспектральный анализатор является важной приставкой для электронных микроскопов растрового типа. Электронный зонд с помощью системы развертки обегает исследуемую поверхность. При торможении электронов на поверхности возникает наряду с так называемым тормозным излучением характеристическое рентгеновское излучение, свойства которого существенно определяются строением электронных оболочек в атомах вещества. Его анализ позволяет вместе с получением изображения поверхности анализировать и химический состав образца.

Рентгеноспектральный микроанализ в аналитическом комплексе сканирующего электронного микроскопа TESCAN Vega представлен спектрометром с дисперсией по энергии рентгеновских квантов (модель INCA x-act), который монтируется в качестве приставки. Спектрометр имеет твердотельный детектор, представляющий собой монокристалл кремния, легированный литием

Si (Li). Энергетический спектрометр позволяет выполнять качественный и количественный микроанализы с выбором анализируемой точки, получать карты распределения элементов по площади и по линии. Энергетический спектрометр анализирует и отображает сразу весь найденный спектр и поэтому имеет высокую скорость анализа .

Методика проведения рентгеновского микроанализа

Основным условием правильности проведения спектрального анализа является подготовка поверхности. Для этого используют известные методы, применяемые в металлографии. Поверхность не должна содержать впадин и выступов (рис. 4.13 *а*), при взаимодействии с которыми рентгеновский луч будет изменять свою интенсивность, т.к. это отразится на количественном составе элементов (рис. 4.13).

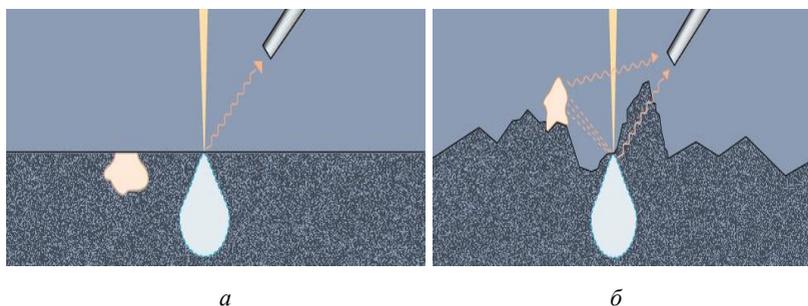


Рис. 4.13. Подготовка поверхности образца:
а – полированная поверхность; *б* – поверхность излома

После получения электронного изображения поверхности образца в микроскопе производится выбор анализируемого участка и подбор диаметра электронного пучка для получения заданной интенсивности излучения. Получив спектр характеристического излучения с выбранной точки, необходимо проконтролировать наличие анализируемых элементов и их количество (рис. 4.14).

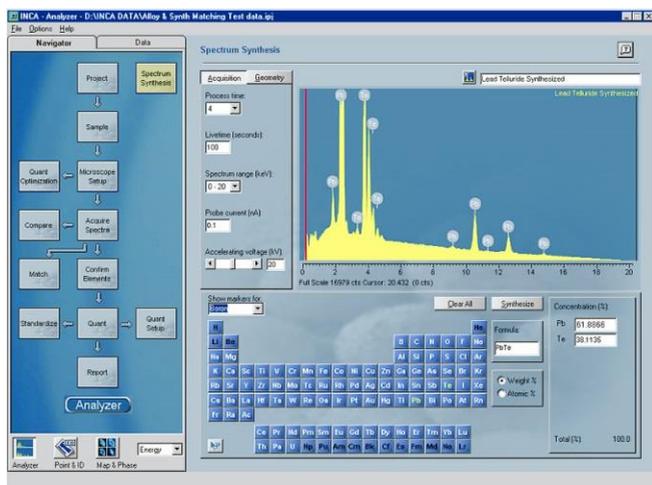


Рис. 4.14. Окно рабочего экрана для проведения количественного анализа

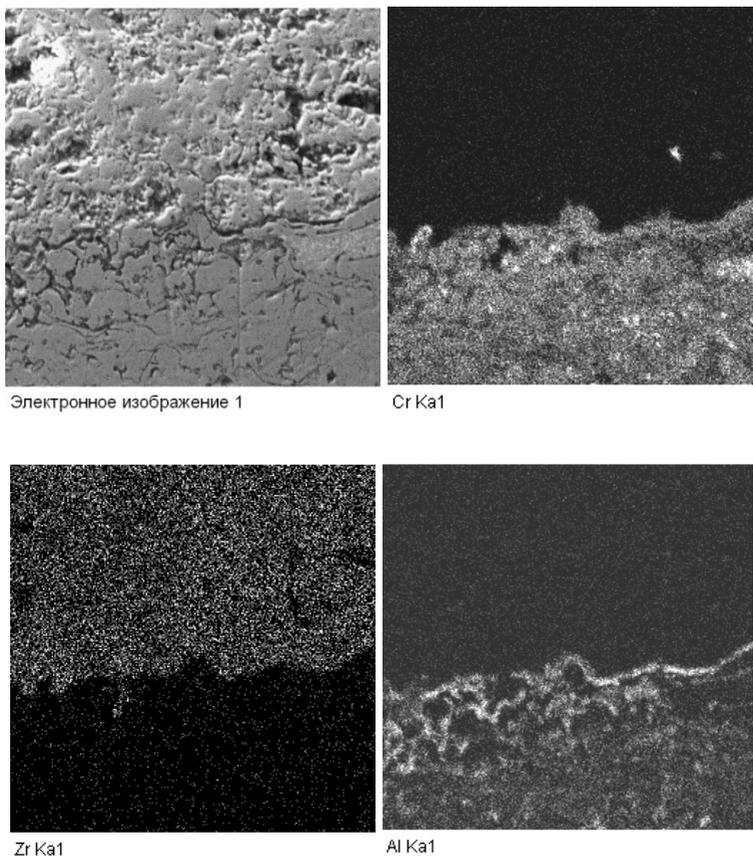
Результаты анализа будут представлены в виде таблицы (рис. 4.15).

Summary results :

Element	Weight%	Atomic%
Si	0.61 ± 0.04	1.18 ± 0.07
Ti	0.12 ± 0.03	0.14 ± 0.04
Cr	18.77 ± 0.09	19.84 ± 0.10
Mn	1.17 ± 0.07	1.17 ± 0.07
Fe	70.83 ± 0.14	69.71 ± 0.14
Ni	8.50 ± 0.11	7.96 ± 0.10
Totals	100.00	100.00

Рис. 4.15. Результаты количественного анализа

Распределение элементов по площади образца можно получить, включив режим «картирование». При этом на экране появляется несколько изображений (карт) на которых показано распределение отдельных элементов на анализируемом участке поверхности. (рис. 4.16).



Электронное изображение 1

Cr Ka1

Zr Ka1

Al Ka1

Рис. 4.16. Карты распределения элементов на исследуемой поверхности

Контролируемый минимум знаний

1. Основные задачи, решаемые с помощью рентгеноспектрального анализа.
2. Основные эффекты взаимодействия электронного пучка с поверхностью образца.
3. Механизм формирования характеристического рентгеновского излучения.
4. Принцип действия спектрометра с дисперсией по энергии рентгеновских квантов.
5. Основные требования к подготовке образцов для исследования.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ РАБОТЫ

Задачи работы

1. Овладение теоретическими знаниями о принципах работы РЭМ с приставкой для микрорентгеноспектральных исследований.
2. Изучение принципов образования рентгеновского излучения.
3. Овладение практическими приемами микрорентгено-спектрального анализа материалов с использованием РЭМ.

Материальное оснащение

1. Методическая разработка.
2. Электронный растровый микроскоп с микрорентгено-спектральной приставкой.
3. Набор образцов различных материалов.

Содержание отчета

1. Название работы.
2. Сема взаимодействия электронного пучка с поверхностью образца.
3. Принципиальная схема рентгеновского микроанализатора.
4. Таблица с полученными результатами.

Порядок выполнения работы

1. Изучить теоретическую часть работы и методику проведения рентгеновского микроанализа.
2. Установить исследуемый образец в колонну микроскопа. Провести выбор ускоряющего напряжения и получить электронное изображение образца.
3. Выбрать участок поверхности для анализа и подобрать ток пучка зонда для получения оптимальной интенсивности рентгеновского излучения.
4. Провести анализ с получением спектра и таблицы с результатами анализа.
5. Провести картирование поверхности для анализа распределения элементов на исследуемом участке поверхности.
6. Провести анализ полученных результатов.

Лабораторная работа № 5

ИЗМЕРЕНИЕ МИКРОТВЕРДОСТИ

Цель работы: овладение теоретическими и практическими знаниями при исследовании структуры материалов методом измерения микротвердости, ознакомление с принципом работы прибора.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Под твердостью понимается свойство поверхностного слоя материала оказывать сопротивление упругой и пластической деформации или разрушению при местных контактных воздействиях со стороны более твердого и не получающего остаточной деформации тела (индентора) определенной формы и размеров.

По широте применения испытания на твердость, особенно при комнатной температуре, конкурируют с наиболее распространенными испытаниями на статическое растяжение. Это объясняется тем, что все методы оценки твердости позволяют относительно просто, быстро и почти без разрушения испытываемого материала определить его характеристику, с помощью которой специалист может произвести оценку целого комплекса свойств материала или детали. Испытание на твердость широко используется в производстве, где оно оказалось пригодным для входного, промежуточного и конечного контроля.

Оценивается твердость так называемыми числами твердости, размерность которых определяется принципом измерения.

В настоящее время существует около 30 разновидностей испытаний на твердость, но наибольшее распространение получили методы измерения твердости по Бринеллю, Роквеллу, Виккерсу, а также метод измерения микротвердости. Во всех случаях контакт осуществляется вдавливанием индентора определенной формы

и размера в поверхность исследуемой детали или образца (рис. 5.1). При этом реализуется состояние всестороннего неравномерного сжатия, что позволяет производить оценку твердости практически любых, в том числе и очень хрупких материалов.

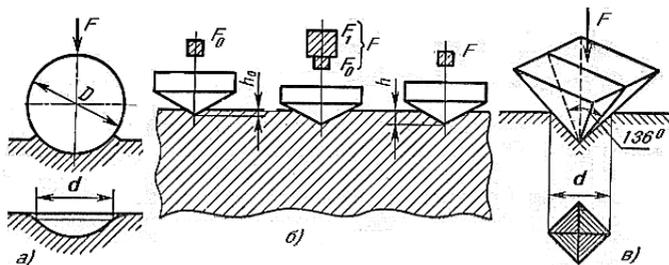


Рис. 5.1. Схема измерения твердости:

a – метод Бринелля; *б* – метод Роквелла; *в* – метод Виккерса

При определении твердости этими методами измеряют суммарное сопротивление металла внедрению в него индентора, усредняющее твердость всех имеющихся структурных составляющих. Неизбежные различия в структуре разных участков образца приводят к разбросу значений твердости, который тем больше, чем меньше размер отпечатка.

Метод определения микротвердости предназначен для оценки твердости очень малых (микроскопических) объемов материалов. Его применяют для измерения твердости мелких деталей, тонкой проволоки или ленты, тонких поверхностных слоев, покрытий и т.д. Особенность этого метода состоит в способности оценки твердости отдельных фаз или структурных составляющих сплавов, а также разницы в твердости отдельных участков этих составляющих.

Метод стандартизован (ГОСТ 9450-76). В качестве индентора при измерении микротвердости чаще всего используют алмазную пирамиду Виккерса – правильную четырехгранную алмазную пирамиду с углом при вершине 136° (рис. 5.2).

При разработке данной формы индентора Виккерс отталкивался от условий испытания по методу Бринелля. При вдавливании шарового индентора диаметром D по методу Бринелля диаметр

отпечатка колеблется в пределах $0,25 \div 0,5D$, средний диаметр отпечатка составляет $0,375D$. Если при среднем диаметре отпечатка к окружности – образующей отпечатка в точках выхода его на поверхность – провести касательные, то угол между ними составит именно 136° . Таким образом, угол при вершине алмазной пирамиды обеспечивает подобие условий деформации материала под индентором в методах Виккерса и Бринелля. Это дает возможность сопоставлять результаты испытаний, выполненных различными методами.

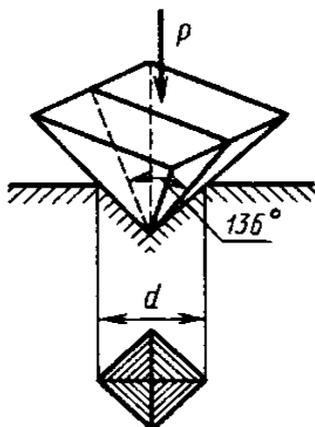


Рис. 5.2. Схема определения твердости по Виккерсу

По сравнению с методом Бринелля метод Виккерса имеет ряд преимуществ. Метод Виккерса позволяет измерять твердость как мягких, так и твердых материалов. Кроме того, величина твердости не зависит от приложенной нагрузки, что позволяет использовать метод Виккерса при малых нагрузках на индентор, т.е. при измерении микротвердости материалов.

При вдавливании в поверхность алмазная пирамида образует в материале отпечаток пирамидальной формы. Проекция этого отпечатка – квадрат (рис. 5.2). Число микротвердости по Виккерсу определяется отношением величины нагрузки P к площади боковой поверхности отпечатка S :

$$HV = \frac{P}{S} \text{ (кгс/мм}^2\text{)}, \quad (5.1)$$

где P – величина нагрузки, кгс; S – площадь боковой поверхности отпечатка, мм².

Площадь поверхности отпечатка может быть рассчитана по формуле:

$$S = \frac{4ah}{2} \text{ (мм}^2\text{)}, \quad (5.2)$$

где h – глубина отпечатка, мм; a – длина стороны квадрата отпечатка, мм.

Связь между стороной квадрата и глубиной отпечатка определяется из геометрических соотношений для правильной пирамиды:

$$h = \frac{a}{2\sin\frac{136^\circ}{2}} = \frac{a}{2\cos 22^\circ} = \frac{a}{1,8544} \text{ (мм)}. \quad (5.3)$$

При измерениях параметров отпечатка обычно определяют не длину стороны квадрата, а длину диагонали отпечатка d :

$$d^2 = 2a^2 \text{ (мм)}, \quad (5.4)$$

где d – диагональ отпечатка, мм; a – длина стороны квадрата отпечатка, мм.

С учетом выражений (5.1)...(5.4), число микротвердости рассчитывается по формуле:

$$HV = \frac{1,8544P}{d^2} \text{ (кгс/мм}^2\text{)}. \quad (5.5)$$

При измерениях микротвердости нагрузка на индентор составляет 0,05...5 Н, диагональ отпечатка – 7...50 мкм. По ГОСТу число микротвердости записывается без указания единицы измерения с указанием нагрузки в кгс или граммах, например, 120 HV₁₀₀ (120 –

число твердости, 100 г – нагрузка). Если число твердости выражают в МПа, то для него указывают единицу измерения (например, $HV_{50} = 3\ 200$ МПа, 50 г – нагрузка).

При измерении микротвердости расстояние между центрами соседних отпечатков должно быть не менее двух длин диагонали большего отпечатка. Таким же должно быть расстояние от центра отпечатка до края образца. Длина диагонали отпечатка должна быть не более полуторной толщины образца.

Как уже отмечалось, главная ценность метода микротвердости – это возможность оценки твердости сверхтонких слоев, отдельных фаз и структурных составляющих, что очень важно при решении многих материаловедческих задач и, что нельзя сделать другими методами.

Конструкция и принцип действия прибора для измерения микротвердости ПМТ-3

Для определения микротвердости используют приборы типа ПМТ-3 (рис. 5.3 а). На чугунном основании 1 закреплена колонна 3 с резьбой, а на ней кронштейн с микроскопом и нагружающим устройством. Для установки кронштейна на требуемой высоте служат гайка 4 и стопорный винт. Микроскоп состоит из тубуса 8, окуляр-микрометра 7, сменного объектива 10 (40- или 8-кратного) и осветительного устройства 9. Для грубой наводки на резкость микроскоп можно перемещать по высоте относительно кронштейна винтом 6, связанным с реечным устройством. Прежде чем вращать винт 6, необходимо ослабить винт, расположенный на правой части кронштейна. Для тонкой наводки на резкость микроскоп перемещают в вертикальном направлении вращением микрометрического винта 5. К нижней части тубуса микроскопа прикреплен механизм нагружения 14. На рис. 2 б показана его схема. Грузы в виде дисков с прорезями надевают на стержень 17, в нижнем конце которого крепится оправка с алмазным индентором 16. Стержень подвешен к кронштейну на двух плоских пружинах 20 и 21. При повороте рукоятки 18 на себя стержень 17 освобождается и перемещается под действием грузов вниз, вдавливая индентор в поверхность образца.

На основании прибора установлен предметный столик 11, который может перемещаться в двух взаимно перпендикулярных направлениях при помощи микрометрических винтов 12 и 13. Кроме того, столик можно поворачивать рукояткой 2 вокруг своей оси на 180° . Для нанесения отпечатка испытуемый образец устанавливается под микроскопом и выбирают на нем место, в котором необходимо измерить микротвердость. Затем перемещают образец так, чтобы выбранное место оказалось под острием алмазной пирамиды (поворотом предметного столика на 180° до упора). После вдавливания индентора и снятия нагрузки с образца столик вновь переводят под микроскоп и измеряют длину диагонали отпечатка.

Юстировка микротвердомера

Для обеспечения точного замера микротвердости прибор должен быть тщательно юстирован. Задача юстировки – точное совмещение оптической оси с осью нагружения при повороте предметного столика на 180° . Иными словами, необходимо добиться, чтобы отпечаток наносился именно на том месте, которое было выбрано под микроскопом. Центрирующее устройство, позволяющее перемещать объектив в горизонтальной плоскости, приводится в действие винтами 15 (см. рис. 5.3 а).

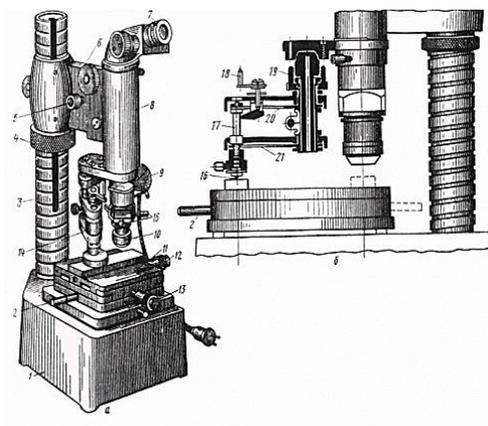


Рис. 5.3. Прибор для измерения микротвердости ПМТ-3:
а – общий вид; б – схема механизма нагружения

Схема центровки приведена на рис. 5.4. Если прибор не отцентрирован, отпечаток получится в стороне от перекрестия (рис. 5.4 б). Центровочными винтами 15 (рис. 5.3 а) перемещают перекрестие до тех пор, пока оно не совпадет с центром получившегося отпечатка А (рис. 5.4 в). Затем опять перемещают столик (микрометрическими винтами) так, чтобы перекрестие пришлось на то место, где нужно сделать отпечаток (рис. 5.3 з). Вновь сделанный отпечаток В должен быть точно в заданном месте (рис. 5.3 д). Если этого не произойдет, все операции повторяют сначала.

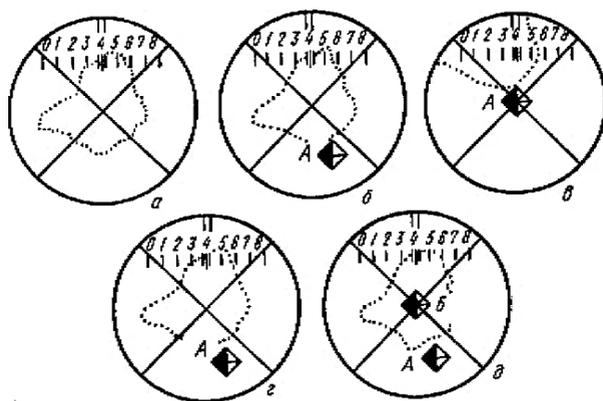


Рис. 5.4. Схема центровки прибора

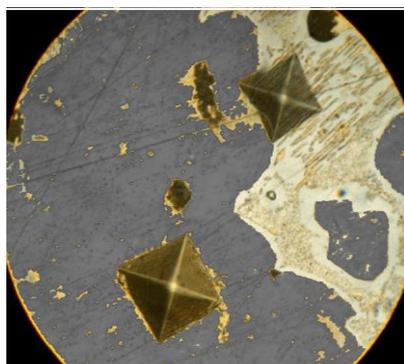


Рис. 5.5. Микроструктура образца после вдавливания индентора

Юстировку по высоте можно проводить на эталоне с точно известной твердостью (например, на кристалле NaCl, микротвердость которого 20 HV). Поднимая или опуская нагружающий механизм, необходимо добиться получения отпечатка с такой диагональю, которая бы соответствовала микротвердости эталона.

Порядок проведения испытаний на микротвердость

1. Установить нагрузку на стержень нагружающего устройства. Нагрузка должна обеспечивать получение отпечатка 15–30 мкм.

2. Закрепить исследуемый образец на опорном столике. Вращением настроечных винтов сфокусировать микроскоп на поверхности образца.

3. Вывести перекрестье нитей в центр поля наблюдения.

4. Отцентрировать прибор, добившись совпадения образующегося отпечатка с перекрестьем нитей окулярного микрометра согласно с методикой, описанной выше.

5. Вращением микрометрических винтов опорного столика подвести под перекрестье нитей требуемый участок поверхности образца. Необходимо помнить, что при измерении микротвердости расстояние между центрами соседних отпечатков должно быть не менее двух длин диагонали большего отпечатка. Таким же должно быть расстояние от центра отпечатка до края образца.

6. Плавно повернуть столик на 180° до упора и медленно опустить индентор на образец. После выдержки под нагрузкой 5–7 с аккуратно поднять индентор и плавно вернуть столик в исходное положение. Если произошел сбой центровки, вывести центр перекрестья нитей на центр отпечатка.

ВНИМАНИЕ!

НЕЛЬЗЯ перемещать столик, не подняв индентор. Это может привести к поломке алмазной пирамиды.

7. С помощью окуляр-микрометра определить длину диагонали отпечатка в единицах деления винта шкалы микрометра. Для этого перекрестие нитей с помощью винта отвести в крайнее правое положение так, чтобы перекрестье охватывало две стороны квадрата отпечатка,

и отметить показание шкалы объект микрометра (рис. 5.6 а). Затем вращением винта переместить перекрестье нитей в крайнее левое положение по отношению к сторонам отпечатка (рис. 5.6 б) и вновь отметить показания шкалы. Разность показаний шкалы в обоих положениях даст размер диагонали в единицах деления шкалы микровинта.

8. Вычислить размер диагонали отпечатка в микрометрах, умножив полученное значение в единицах деления шкалы микровинта на переводной коэффициент k . Если размер диагонали меньше или больше рекомендуемого диапазона 15–30 мкм или если он больше полуторной толщины образца, необходимо уменьшить (увеличить) нагрузку и вновь выполнить измерение.

9. Аналогичным образом измерьте вторую диагональ отпечатка. Найдите среднее арифметическое длин обеих диагоналей. Рассчитайте значение микротвердости по формуле (5.5). Для экспресс-оценки результатов измерений микротвердости можно воспользоваться табл. 3.

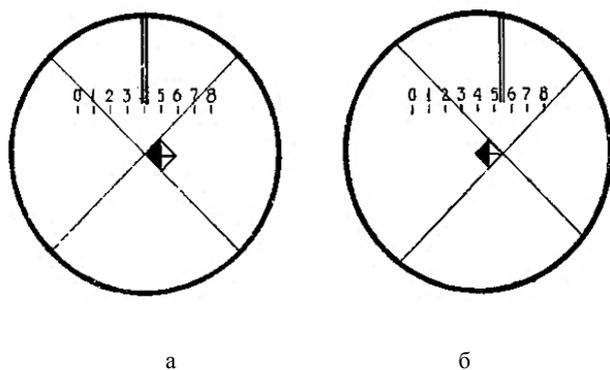


Рис. 5.6. Схема измерения диагонали отпечатка

Обработка результатов испытаний

При проведении испытаний на микротвердость свойства материала в различных его участках могут отличаться. Для повышения

статистической достоверности измерения проводятся несколько раз, а результат измерений усредняется (табл. 5.1).

Нахождение среднего значения и погрешности измерения микротвердости находится по следующей методике.

Сначала рассчитывается среднее значение диаметра:

$$d_{\text{cp}} = \frac{\sum_{i=1}^N d_i}{N} \text{ (мм)}, \quad (5.6)$$

где d – диагональ отпечатка, мм; N – количество измерений.

Среднеквадратичное отклонение:

$$\Delta d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (d - d_{\text{cp}})^2}{N-1}} \quad (5.7)$$

и относительная погрешность измерения диагонали отпечатка:

$$\delta = \Delta d / d_{\text{cp}}, \quad (5.8)$$

где δ – относительная погрешность измерения.

Затем по формуле (5.5) рассчитывается среднее значение микротвердости. После чего вычисляется абсолютная погрешность измерения

$$\Delta HV = 2\delta HV. \quad (5.9)$$

При необходимости проведения большого числа измерений для определения числа микротвердости по длине диагонали при разных нагрузках P удобно пользоваться специальными таблицами или номограммами.

Подготовка образцов и проведение исследований

Образцы для измерения микротвердости готовят также как и микрошлифы для исследования микроструктуры.

1. Вырезка и торцовка образца на плоскую поверхность (ножовкой или на токарном, фрезерном станках).

2. Шлифование исследуемой поверхности. Оно ведется на специальных шлифовальных станках – вращающихся плоских кругах, покрытых шлифовальной бумагой. Начинают шлифование на бумаге с грубым абразивом и постепенно переходят на бумагу с более тонким абразивом. При переходе с одного номера бумаги на другой направление шлифования меняют на 90° и шлифуют до полного исчезновения рисок от предыдущего шлифования.

3. Полирование поверхности. Оно производится также на вращающемся круге, покрытом мягким сукном или фетром. При полировании добавляются специальные жидкости или пасты, содержащие мельчайшие твердые частицы (окись хрома, окись алюминия, алмазная пыль), которые срезают тонкие слои металла и доводят поверхность до зеркального блеска.

4. Травление исследуемой поверхности.

Обработка результатов измерений

Результаты замеров заносятся в протокол (табл. 5.1) и обрабатываются с определением среднего значения и погрешностей.

Таблица 5.1. Протокол испытаний на микротвердость (пример)

Номер отпечатка	Нагрузка Р, г	Диagonal отпечатка в делениях	Значение микротвердости
-----------------	---------------	-------------------------------	-------------------------

Определение величины микротвердости можно проводить с использованием табл. 5.2.

Таблица 5.2. Числа твердости при испытании алмазной пирамидой с углом при вершине 136° (по М.М. Хрущеву)

Диagonal отпечатка	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	–	–	–	–	–	–	5 149	3 784	2 897	2 289
10	1 854	1 532	1 288	1 097	946	824	724	642	572	514

Окончание табл. 5.2

20	464	420	383	350	322	297	274	254	236	221
30	206	193	181	170	160	151	143	135	128	122
40	116	110	105	100	95,8	91,6	87,6	84,0	80,5	77,2
50	74,2	71,3	68,6	66,0	63,6	61,3	59,1	57,1	55,1	53,3
60	51,5	49,8	47,8	46,7	45,3	43,9	42,6	41,3	40,1	39,0
70	37,8	36,8	35,8	34,8	33,9	33,0	32,1	31,3	30,5	29,7
80	29,0	28,3	27,6	26,9	26,3	25,7	25,1	24,5	24,0	23,4
90	22,9	22,4	21,9	21,4	21,0	20,5	20,1	19,7	19,3	18,9
100	18,5	18,2	17,8	17,5	17,1	16,8	16,5	16,2	15,9	15,6
110	15,3	15,1	14,8	14,5	14,3	14,0	13,8	13,5	13,3	13,1
120	12,9	12,7	12,5	12,3	12,1	11,9	11,7	11,5	11,3	11,1
130	11,0	10,8	10,6	10,5	10,3	10,2	10,0	9,88	9,74	9,60
140	9,46	9,33	9,20	9,07	8,94	8,82	8,70	8,58	8,47	8,35
150	8,24	8,13	8,03	7,92	7,82	7,72	7,62	7,52	7,43	7,34
160	7,24	7,15	7,07	6,98	6,90	6,81	6,73	6,65	6,57	6,49
170	6,42	6,34	6,27	6,20	6,13	6,06	5,99	5,92	5,85	5,79
180	5,72	5,66	5,60	5,54	5,48	5,42	5,36	5,30	5,25	5,19

Примечание. Таблица составлена для 100 гс; при других нагрузках число твердости, полученное по таблице, умножают на частное от деления выбранной нагрузки на 100.

Контролируемый минимум знаний

1. Почему твердость материалов, определенная при малых нагрузках, получила название «микротвердость»?

2. Какие типы инденторов могут применяться при измерении микротвердости материалов и почему?

3. Какие преимущества имеет метод определения твердости по Виккерсу по сравнению с методом Бринелля?

4. Чем отличаются методики определения твердости по Виккерсу и микротвердости?

5. Почему для механически полированных образцов число твердости по Виккерсу меньше, чем микротвердость?

6. Почему нельзя считать достоверными результаты испытаний, если размер отпечатка меньше 10 мкм?

7. В чем заключается юстировка прибора ПМТ-3?

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ РАБОТЫ

Задачи работы

1. Овладение теоретическими знаниями о методе измерения микротвердости.

2. Изучение принципа действия прибора ПМТ-3 и метода его юстировки.

3. Овладение методикой определения микротвердости с использованием прибора ПМТ-3.

Материальное оснащение

1. Методическая разработка.

2. Микротвердомер ПМТ-3, объект-микрометр.

3. Образцы стали и сплавов цветных металлов различной толщины, металлографические шлифы многофазных сплавов.

Содержание отчета

1. Название и цель работы.

2. Принципиальная схема определения твердости по Виккерсу.

3. Основные формулы для определения микротвердости.

4. Результаты полученных замеров микротвердости различных образцов.

Порядок выполнения работы

1. Ознакомиться с теорией.

2. Зарисовать принципиальную схему определения твердости по Виккерсу.

3. Изучить метод определения микротвердости материала по Виккерсу, ознакомиться с устройством и принципом работы прибора ПМТ-3, методиками исследования.

4. Установить пробный образец на столик микротвердомера и отъюстировать прибор.

5. Получить у преподавателя несколько полированных образцов сплавов черных и цветных металлов и подготовить их для проведения испытаний.

6. Провести измерения микротвердости этих образцов. На каждом образце делать по 3–5 измерений.

7. Обработать результаты измерений, рассчитать погрешность.

Занести результаты испытаний и расчетов в протокол испытаний.

Лабораторная работа № 6

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ СКАНИРУЮЩИМ ЗОНДОВЫМ МИКРОСКОПОМ СУПЕРНАНОСКАН

Цель работы: овладение теоретическими и практическими знаниями при исследовании структуры материалов сканирующим зондовым микроскопом, ознакомление с принципом работы прибора.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Достижения современной науки и технологии во многом связаны с появлением в арсенале экспериментаторов принципиально нового инструмента – сканирующего зондового микроскопа (СЗМ), предоставившего возможность визуализировать, диагностировать и модифицировать вещества с нанометровым уровнем пространственного разрешения (рис. 6.1). Именно благодаря СЗМ прямые эксперименты с отдельными молекулами и атомами стали вполне реальными и даже обычными не только для фундаментальных исследований, но и для прикладных разработок в нанотехнологии.

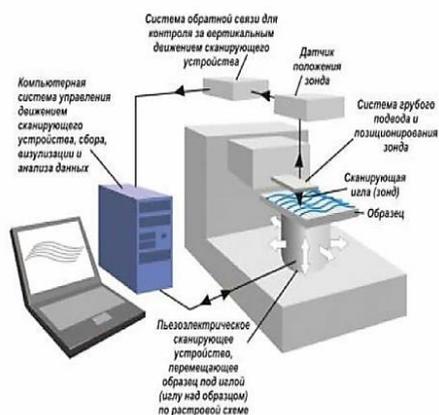


Рис. 6.1. Принципиальная схема сканирующего зондового микроскопа

Сканирующий зондовый микроскоп – это прибор для изучения свойств поверхности при помощи твердотельных заостренных зондов с разрешением, определяемым параметрами зонда, в процессе их взаимного перемещения по заданным алгоритмам.

Принцип работы силового СЗМ заключается в сканировании поверхности образца зондовым датчиком с остроконечным зондом, находящимся во взаимодействии с исследуемой поверхностью. При этом возможны различные варианты – сканирование может осуществляться подвижным зондом при неподвижном образце, подвижным образцом при неподвижном зонде, а также комбинированно, при одновременном перемещении зонда и образца. Образно выражаясь, можно сказать, что, если в оптическом или электронном микроскопах образец осматривается, то в СЗМ – ощупывается и обстукивается.

В основе сканирования лежит детектирование локального взаимодействия, возникающего между зондом и поверхностью исследуемого образца при их взаимном сближении до межатомных расстояний. Природа взаимодействия между зондом и объектом весьма разнообразна, что и определяет разнообразие типов СЗМ и методов измерений. Это может быть механическое, электрическое, магнитное и другое силовое взаимодействие. В соответствии с этим сканирующая силовая микроскопия подразделяется на атомно-силовую микроскопию (АСМ), магнитно-силовую микроскопию (МСМ), электросиловую микроскопию (ЭСМ) и другие, в зависимости от вида взаимодействия.

Сканирующие нано твердомеры серии «НаноСкан»

Сканирующие нано твердомеры серии «НаноСкан» (рис. 6.2) основаны на принципах сканирующей силовой микроскопии. Они позволяют получать изображения трехмерного рельефа поверхности методом сканирующей зондовой микроскопии.

Сканирование производится в полуконтактном режиме алмазным наконечником, закрепленным на пьезокерамическом зонде. Зонд совершает резонансные колебания на частоте $F \sim 10$ кГц и с амплитудой $A < 50$ нм. В процессе сканирования поддерживается постоянная частота F или амплитуда A колебаний.

В режиме сканирования по частоте F обеспечивается постоянная жесткость области контакта индентора с поверхностью. В этом режиме рекомендуется исследовать материалы с относительно высокими значениями твердости и модуля упругости (металлы и сплавы, кристаллические материалы, керамики). При этом исключается или существенно уменьшается влияние присутствия загрязнения на поверхности образца.

В режиме сканирования по амплитуде (A) поддерживается постоянным характер вязкого контакта зонда с поверхностью, что позволяет изучать мягкие материалы (полимеры, пластики).

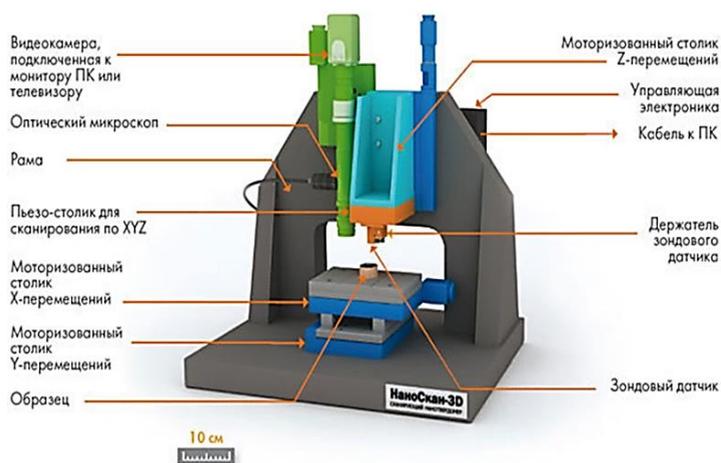


Рис. 6.2. Общий вид прибора Супер НаноСкан

Области применений прибора

Уникальные возможности прибора «НаноСкан» позволяют применять его как в приложениях, в которых исследования можно проводить с помощью нанотвердомеров и СЗМ, так и в областях, недоступных для таких приборов. Сканирующие нанотвердомеры семейства «НаноСкан» применяются для исследований механических свойств и контроля качества поверхностей по следующим направлениям:

- нанофазные и композитные материалы;
- ультрадисперсные твердые сплавы;

- новые сверхтвердые материалы;
- наноконструкционные материалы;
- полупроводниковые технологии;
- автомобильная промышленность;
- инженерные приложения;
- медицинские приложения;
- алмазы и алмазные порошки;
- устройства хранения информации;
- оптические компоненты;
- микро- и нанoeлектромеханические системы (МЭМС и НЭМС);
- тонкие пленки;
- покрытия для снижения износа.

Главным отличием прибора «НаноСкан» является применение в качестве датчика пьезорезонансного кантилевера камертонной конструкции с высокой изгибной жесткостью консоли ($\sim 2 \times 10^4$ Н/м). Колебательная система датчика выполнена в виде камертона, ветви которого совершают изгибные колебания на первой резонансной моде. К одной из ветвей камертона прикреплен алмазный индентор (рис. 6.3). Амплитуда и частота колебаний индентора являются индикаторами контакта с исследуемой поверхностью.

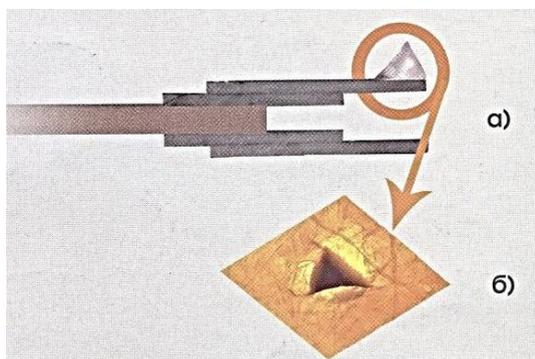


Рис. 6.3. Конструкция пьезокерамического зонда:
 а – пьезокерамический зонд; б – изображение отпечатка индентора

Конструкция зонда позволяет использовать алмазные наконечники разных типов. В данном приборе в качестве наконечника применяется алмазный индентор формы трехгранной пирамиды Берковича с углом при вершине 140° и радиусом закругления острия ~ 50 нм.

При контакте индентора с поверхностью изменяются граничные условия колебательной системы, что приводит к отклонению контролируемых параметров от значений, соответствующих свободным колебаниям (рис. 6.4).

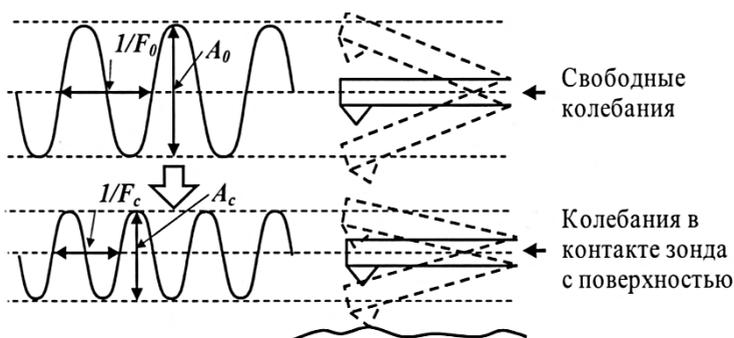


Рис. 6.4. Изменение контролируемых параметров при сканировании

Отслеживая эти изменения можно проводить следующие типы измерений:

- измерение топографии – производится путем построчного сканирования с записью сигнала обратной связи. Обратная связь по амплитуде позволяет получить профиль вязкой границы поверхности, обратная связь по частоте – профиль упругой границы поверхности;
- измерение локальной твердости и модуля упругости первого рода (модуля Юнга).

Колебательный режим работы зонда позволяет получать кроме изображения рельефа дополнительную информацию о структуре и механических свойствах исследуемых образцов. В процессе сканирования одновременно с высотой рельефа записывается изменение свободного

параметра колебаний зонда (при сканировании с постоянной частотой F свободный параметр – амплитуда A , (рис. 6.5) и наоборот).

Получаемое изображение представляет собой карту распределения вязко-упругих свойств по поверхности. Данный режим позволяет изучать структуру многофазных материалов, а также распределение механических неоднородностей по поверхности.

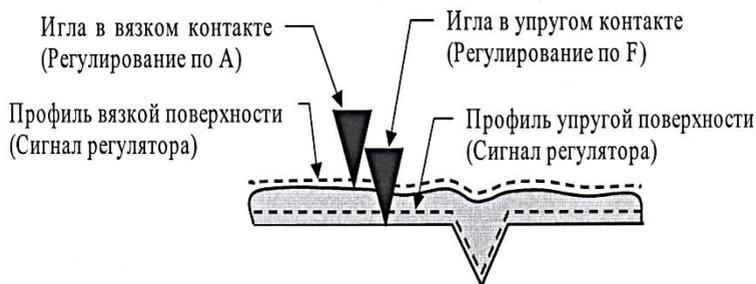


Рис. 6.5. Схема сканирования с регистрацией по амплитуде (профиль вязкой поверхности) или по частоте (профиль упругой поверхности)

Высокая изгибная жесткость консоли зонда позволяет проникать сквозь вязкий слой до контакта с упругой поверхностью, а также модифицировать поверхность (проводить индентирование и нанесение царапин).

Отображение рельефа поверхности

Сканирующие нанотвердомеры серии «НаноСкан» позволяют получать изображения трехмерного рельефа поверхности методом сканирующей зондовой микроскопии. Сканирование производится в полуконтактном режиме алмазным наконечником, закрепленным на пьезокерамическом зонде. Зонд совершает резонансные колебания на частоте $F \sim 10$ кГц и с амплитудой $A < 50$ нм. В процессе сканирования поддерживается постоянная частота F или амплитуда A колебаний.

В режиме сканирования по частоте обеспечивается постоянная жесткость области контакта индентора с поверхностью. В этом режиме

рекомендуется исследовать материалы с относительно высокими значениями твердости и модуля упругости (металлы и сплавы, кристаллические материалы, керамики). При этом исключается или существенно уменьшается влияние присутствия загрязнения на поверхности образца. В режиме сканирования по амплитуде A поддерживается постоянным характер вязкого контакта зонда с поверхностью, что позволяет изучать мягкие материалы (полимеры, пластики). Размер максимального окна сканирования составляет $100 \times 100 \times 10$ мкм.

Исследование изменения механических свойств поверхности образца

Карта распределения механических свойств, получаемая в процессе сканирования, является относительной и дает только качественную информацию об абсолютных значениях механических параметров. Этот режим измерений позволяет различать области поверхности с разными механическими свойствами, например, в случае гетерофазных материалов (рис. 6.6).

Разрешение, достигаемое при сканировании, характерно для АСМ, работающих на воздухе, и составляет порядка 10 нм в плоскости XY и не хуже 1 нм по оси Z. Измерение карты упругих свойств образца производится за один проход со сканированием рельефа.

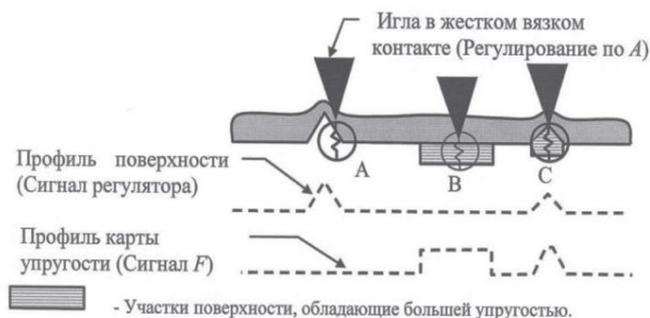


Рис. 6.6. Схема сканирования гетерофазных материалов

Примеры изображения рельефа и карты распределения модуля упругости приведены на рис. 6.7.

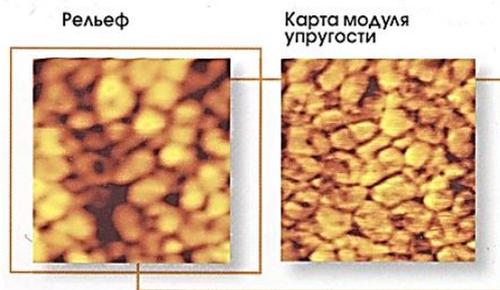


Рис. 6.7. Циркониевая прессованная керамика

Измерение абсолютного значения модуля упругости материалов

Количественные измерения модуля упругости (Юнга) в заданных точках исследуемой поверхности также можно осуществить методом силовой спектроскопии.

На базе приборов «НаноСкан» разработан метод измерения абсолютного значения модуля упругости материалов. Процедура измерения заключается в том, что зондовый датчик, колеблющийся в направлении нормали к поверхности образца с амплитудой менее 10 нм и частотой ~ 10 кГц, вводится в контакт с поверхностью (рис. 6.8 б).

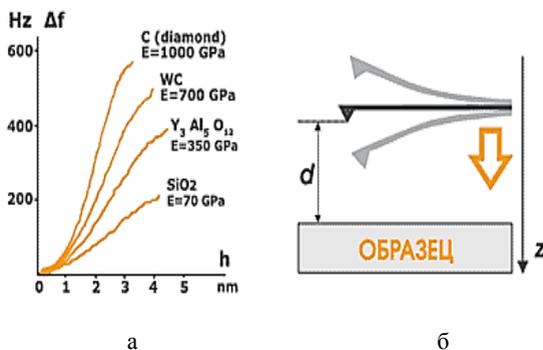


Рис. 6.8. Схема получения кривой подвода

Когда игла касается поверхности материала частота колебаний зонда возрастает по мере прижима вследствие сил упругого отталкивания. Изменение частоты записывается для каждого положения зонда. Полученная зависимость представляет собой кривую подвода (рис. 6.8 а). Нагружение заканчивается, когда изменение частоты достигнет заранее заданного значения $F_{r\max}$. Максимальная глубина внедрения соответствует длине кривой подвода.

Кривые подвода для разных материалов имеют различный наклон. В соответствии с математическим описанием на основе модели Герца угол наклона зависимости частоты колебаний от глубины внедрения (кривой подвода) пропорционален модулю упругости исследуемого материала в области контакта. Перед измерением модуля упругости производится предварительная калибровка прибора на эталонных материалах с известным модулем упругости (рис. 6.9 б).

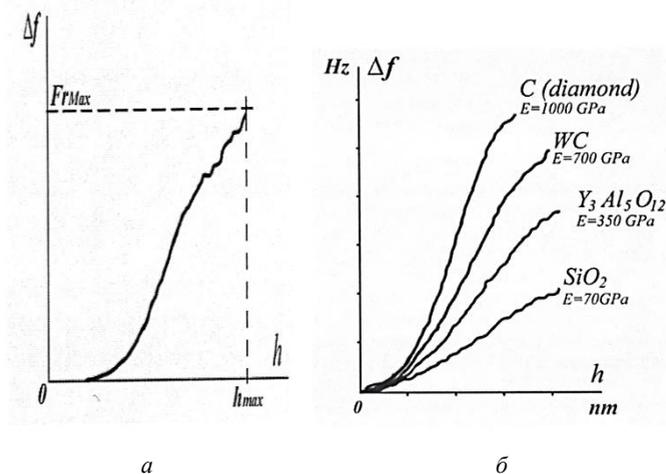


Рис. 6.9. Кривая подвода исследуемого образца (а) и кривые подвода эталонных материалов (б)

Значение модуля упругости исследуемого образца определяется по соотношению углов наклона кривых подвода для исследуемого и эталонного материала. Данный метод является неразрушающим и позволяет проводить корректные измерения модуля упругости в приповерхностном слое материалов толщиной менее 100 нм.

В частности, можно определять модуль упругости тонких пленок без привнесения влияния подложки.

Измерение твердости и модуля упругости методом измерительного индентирования

На базе сканирующего нанотвердомера «НаноСкан» реализован метод определения твердости, основанный на измерении и анализе зависимости нагрузки от глубины внедрения индентора при вдавливании в поверхность материала. Данный метод лежит в основе международного стандарта на измерение твердости ISO 14577.

Благодаря высокой изгибной жесткости консоли зонда и применению игл из твердых материалов НаноСкан позволяет проводить индентирование и царапание поверхности образца. Индентирование осуществляется путем нагружения иглы в определенной точке поверхности (рис. 6.10). Царапание осуществляется путем нагружения иглы аналогично индентированию и последующего перемещения индентора под нагрузкой. Размер отпечатка или царапины определяется путем сканирования рельефа до и после индентирования.

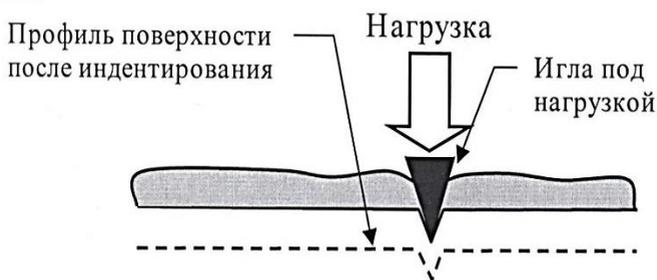


Рис. 6.10. Схема измерения твердости

Типичная для этого метода экспериментальная кривая в виде графика зависимости нагрузки (**P**) от глубины вдавливания (**h**), а также отсканированное изображение отпечатка представлены на рис. 6.11–6.12. Кривая состоит из двух частей, соответствующих процессу нагружения и разгрузки.

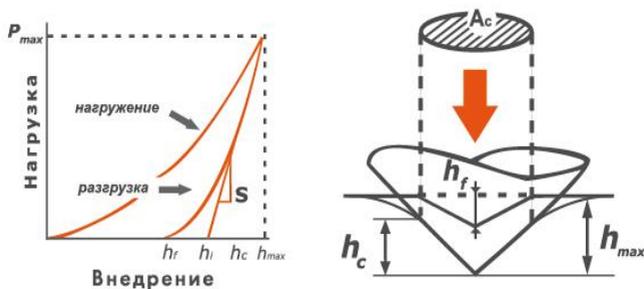


Рис. 6.11. Общий вид кривой нагружения и схема контакта с обозначениями величин, используемых в методике расчета твердости

Твердость образца H определяется уравнением

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \text{ (кгс/мм}^2\text{)}, \quad (6.1)$$

где A_c – площадь проекции отпечатка, мм²; P_{max} – максимальное значение приложенной нагрузки, кгс.

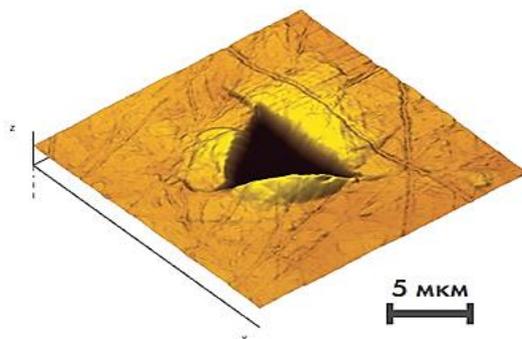


Рис. 6.12. Отпечаток на поверхности стали
Нагрузка 100 мН

Площадь контакта A_c (рис. 6.12) при максимальной нагрузке определяется геометрией индентора и глубиной контакта h_c и описывается так называемой функцией формы иглы.

$$A_c = f(h_c), \quad (6.2)$$

где A_c – площадь контакта, мкм²; h_c – глубина контакта, мкм.

Значение приведенного модуля упругости рассчитывается следующим образом:

$$E_r = \frac{1}{\beta} * \frac{\sqrt{\pi}}{2} * \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad (6.3)$$

где A_c – площадь контакта, мкм²; β – константа, которая зависит от формы индентора; S – жесткость контакта – определяется по углу наклона касательной к кривой разгрузки в точке P_{\max} .

Измерение твердости методом склерометрии (нанесение и анализ царапин)

Измерение твердости с помощью сканирующих нано твердомеров серии «НаноСкан» производится методом склерометрии и заключается в нанесении царапин на поверхности образца с последующим ее сканированием. Для этого на исследуемом образце наносят ряд царапин с разной нагрузкой (рис. 6.13).

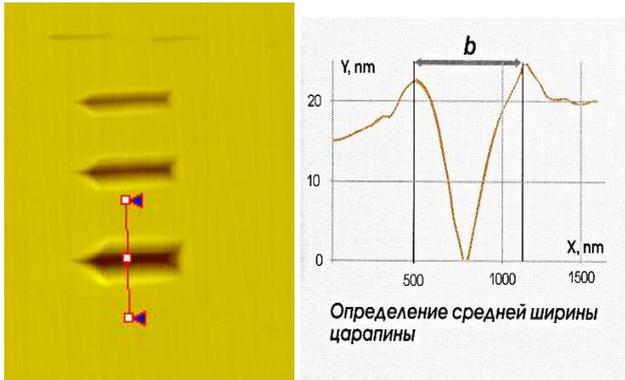


Рис. 6.13. Измерение твердости методом склерометрии

После этого определяется ширина полученной царапины b . Величина твердости рассчитывается по формуле:

$$H = kP/b^2 \text{ (кгс/мм}^2\text{)}, \quad (6.5)$$

где H – величина твердости; P – нагрузка, кгс; b – ширина царапины, мм.

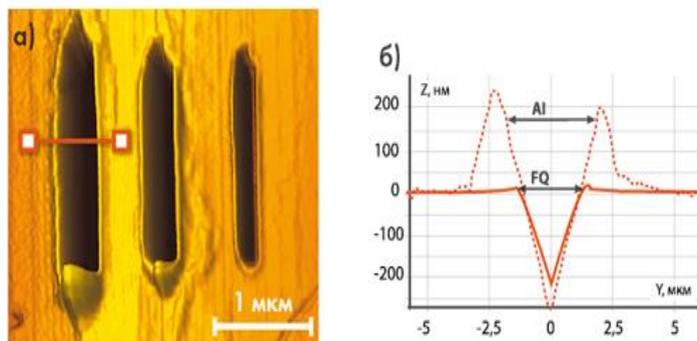


Рис. 6.14. Измерение твердости алюминия методом склерометрии сравнением с твердостью плавленого кварца:

a – общий вид царапин; *b* – схема определения ширины царапины

Коэффициент k определяется калибровкой на эталонном образце путем нанесения серии царапин при различной нагрузке (рис. 6.14).

Значение твердости материала рассчитывается относительно твердости эталона по соотношению нагрузок и ширин полученных царапин на исследуемом и эталонном материалах.

Калибровка:

$$H_{ref} = k \frac{P_1}{b_1^2} \Rightarrow k = \frac{H_{ref} b_1^2}{P_1}. \quad (6.6)$$

Измерение:

$$H_2 = k \frac{P_2}{b_2^2}. \quad (6.7)$$

Сканирование и деформация поверхности осуществляется одним и тем же наконечником в одном цикле измерений. Это позволяет избежать трудностей с поиском нанесенных царапин и отпечатков и значительно сокращает временные затраты при проведении измерений.

Сравнение значений твердости материалов полученных разными методами приведено в табл. 6.1.

Таблица 6.1. Сравнение методов измерения твердости

Материал	Твердость по Викерсу, ГПа	Твердость «НаноСкан» (склерометрия) ГПа
Кварц	11	11
Топаз	17	19
Гранат	19	19
Сапфир	23	23
Кубический ZrO ₂	24	27
Кубический BN	–	60
Алмаз (100)	–	137
Алмаз (111)	–	167

Порядок проведения испытаний на твердость

Управление прибором полностью компьютеризировано и производится с помощью программы **NanoScan Device Control**.

1. После включения прибора устанавливаются основные параметры зонда – это Z (nm), F_r и A_m (nm). Затем производится настройка зонда на резонансную частоту.

2. Закрепить исследуемый образец на опорном столике. Поверхность образца должна быть чистой, шероховатость поверхности не должна превышать Z -интервал колебаний зонда.

3. Запустить автоматический поиск поверхности. Зонд будет медленно приближаться к поверхности образца и после ее нахождения остановится.

4. Для определения твердости поверхности нанести царапины после предварительного сканирования исследуемого участка поверхности.

5. Произвести повторное сканирование поверхности после нанесения царапин, определить их ширину и рассчитать величину твердости.

6. Для определения величины модуля упругости необходимо получить серии кривых подвода, выделить на них прямолинейные участки и определить угол наклона. Сравнить полученные значения с углом наклона эталонного образца и определить модуль упругости.

Подготовка образцов и проведение исследований

Образцы для исследования готовят так же как и микрошлифы для исследования микроструктуры.

1. Вырезка и торцовка образца на плоскую поверхность (ножовкой или на токарном, фрезерном станках).

2. Шлифование исследуемой поверхности. Оно ведется на специальных шлифовальных станках – вращающихся плоских кругах, покрытых шлифовальной бумагой. Начинают шлифование на бумаге с грубым абразивом и постепенно переходят на бумагу с более тонким абразивом. При переходе с одного номера бумаги на другой направление шлифования меняют на 90° и шлифуют до полного исчезновения рисок от предыдущего шлифования.

3. Полирование поверхности. Оно производится также на вращающемся круге, покрытом мягким сукном или фетром. При полировании добавляются специальные жидкости или пасты, содержащие мельчайшие твердые частицы (окись хрома, окись алюминия, алмазная пыль), которые срезают тонкие слои металла и доводят поверхность до зеркального блеска.

4. Травление исследуемой поверхности.

Обработка результатов измерений

Результаты замеров заносятся в протокол (табл. 6.2) и обрабатываются с определением среднего значения и погрешностей.

Таблица 6.2. Протокол испытаний на твердость (пример)

Номер измерения	Нагрузка Р	Ширина царапины б	Коэффициент k	Значение твердости
-----------------	------------	-------------------	---------------	--------------------

Контролируемый минимум знаний

1. Принцип действия прибора СуперНаноСкан.
2. Какие типы инденторов могут применяться при исследовании материалов на сканирующем зондовом микроскопе?
3. Какие преимущества имеет метод исследования материалов на сканирующем зондовом микроскопе по сравнению с методом определения микротвердости по Виккерсу?
4. Какие характеристики материалов можно определять с применением СЗМ?
5. Как определяется твердость поверхности материалов на СЗМ?
6. Как определяется модуль упругости поверхности материалов на СЗМ?

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ РАБОТЫ

Задачи работы

1. Овладение теоретическими знаниями о методе исследования материалов с применением СЗМ.
2. Изучение принципа действия прибора СуперНаноСкан.
3. Овладение методикой определения твердости и модуля упругости поверхности материалов с использованием прибора СуперНаноСкан.

Материальное оснащение

1. Методическая разработка.
2. Прибор СуперНаноСкан.
3. Образцы стали и сплавов цветных металлов различной толщины, металлографические шлифы многофазных сплавов.

Содержание отчета

1. Название и цель работы.
2. Принципиальная схема прибора СуперНаноСкан.
3. Основные формулы для определения твердости.
4. Результаты полученных замеров твердости различных образцов.

Порядок выполнения работы

1. Ознакомиться с теорией.
2. Зарисовать принципиальную схему прибора СуперНаноСкан.
3. Ознакомиться с устройством и принципом работы прибора, методиками исследования, изучить метод определения твердости материала,.
4. Получить у преподавателя несколько полированных образцов сплавов черных и цветных металлов и подготовить их для проведения испытаний.
5. Установить пробный образец на столик и отъюстировать прибор.
6. Провести сканирование поверхности и измерение твердости этих образцов. На каждом образце делать по 3–5 измерений.
7. Обработать результаты измерений, рассчитать погрешность.
8. Занести результаты испытаний и расчетов в протокол испытаний.

Список рекомендуемой литературы

1. *Векилова, Г.В.* Дифракционные и микроскопические методы и приборы для анализа наночастиц и наноматериалов [Текст]: учеб. пособие / Г.В. Векилова, А.Н., Иванов, Ю.Д. Ягодкин. М.: МИСиС, 2009. – 145 с.
2. *Иванов, Н.Б.* Основы технологии новых материалов [Текст]: учеб. пособие / Н.Б. Иванов. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2014. – 152 с.
3. *Криштал, М.М.* Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения [Текст] / [М.М. Криштал и др.]. – М.: Техносфера. – 2009.
4. *Лякишев, Н.П.* Получение и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов [Текст] / Н.П. Лякишев, М.И. Алымов. – М.: ЭЛИЗ, 2007. – 148 с.
5. *Новиков, И.И.* Металловедение [Текст]: учеб., в 2 т. / [И.И. Новиков и др.]. – М.: Издательский Дом МИСиС, 2009. – 1 т. – 496 с.
6. *Рид, С. Дж. Б.* Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии / С. Дж. Б. Рид. – М.: Техносфера, 2008. – 232 с.

Методические материалы

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Методические указания

Составители: *Мельников Алексей Александрович*
Бондарева Ольга Сергеевна

Редактор *А.С. Никитина*
Верстка: *А.С. Никитина*

Подписано в печать 26.08.2019. Формат 60x84 1/16.

Бумага офсетная. Печ. л. 5,5.

Тираж 25 экз. Заказ . Арт. – 81(Р1М)/2019.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)
443086, САМАРА, МОСКОВСКОЕ ШОССЕ, 34.

Издательство Самарского университета.
443086, Самара, Московское шоссе, 34.