

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Политехнический институт
Кафедра Материаловедения и технологии обработки материалов

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
_____ / Темных В. И.
(подпись)
«___» _____ 2020 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Направление 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»

Направление магистерской программы

22.04.01.04 Синтез и литье новых металлических материалов

Научный руководитель _____ Квеглис Л. И.
(подпись, дата)

Выпускник _____ Шевчук В. В.
(подпись, дата)

Рецензент _____
(подпись, дата)

Нормоконтролер _____
(подпись, дата)

Красноярск 2020

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Политехнический институт
Кафедра Материаловедения и технологии обработки материалов

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
_____ / Темных В. И.
« ____ » _____ 2020 г.

ЗАДАНИЕ НА МАГИСТЕРСКУЮ ДИССЕРТАЦИЮ

Реализация магнитного термоэлектрического материала на основе сплава Fe-Mn в широком диапазоне температур

Магистранту: Шевчуку Владимиру Владимировичу.

Группа: МТ17-01М. Направление (специальность): 22.04.01.04 Синтез и литье новых металлических материалов.

Тема магистерской диссертации: «Реализация магнитного термоэлектрического материала на основе сплава Fe-Mn в широком диапазоне температур».

Утверждена приказом по университету № 15506/с от 25.10.2017 года.

Руководитель МД: Л.И. Квеглис, доктор физико-математических наук, профессор кафедры МиТОМ ПИ СФУ.

Исходные данные: научные публикации и различная литература, указанная в списке использованных источников, массивные образцы, полученные из стали Гадфильда, термо ЭДС которых измеряется в десятках мили Вольт, что на два с лишним порядка выше, чем у существующих аналогов. Тонкопленочные образцы, полученные из стали Гадфильда - пленки, сформированы на сапфировых подложках путем импульсного лазерного осаждения в вакууме 10^{-6} Торр. Мишень представляла собой стальную пластину размером 10x10 мм и толщиной 2 мм. Структуры 1 и 2 мишеней различались по температуре нагрева подложек при распылении - 250 и 400 °С соответственно. За время распыления, которое составляло 60 минут, сформирована тонкая пленка толщиной 50 нм.

Перечень разделов МД: введение, обзор литературы, образцы и методы исследования, исследовательская часть, заключение, список использованных источников.

Руководитель МД _____ Л. И. Квеглис

Задание принял к исполнению _____ В. В. Шевчук

«__» _____ 2017 года

АННОТАЦИЯ

На сегодняшний день не существует термоэлектрического материала, в полной мере удовлетворяющего промышленность своими свойствами, и главным инструментом в создании такого материала является эксперимент. Исследуются возможности использования стали Гадфильда, обладающей термоэлектрическими свойствами, в качестве материала для создания термоэлектродвигателя. Сталь Гадфильда (Fe-86%. Mn-13%. C-1%) широко используется как материал обладающий эффектом самоупрочнения в условиях динамического нагружения. Кроме того она известна как материал обладающий полупроводниковыми, металлическими свойствами, а так же магнитными свойствами.

Термоэлектрические эффекты, обнаруженные в массивных образцах стали Гадфильда, оказались в сотни раз больше таких эффектов в полупроводниковых материалах (селениды, теллуриды).

С помощью оптимизации процессов получения отливок из стали Гадфильда, выявлены технологические условия выплавки изделий из стали Гадфильда, в которых наблюдаются термоэлектрические эффекты.

Тонкопленочные образцы, полученные из стали Гадфильда, также показали термоэлектрические свойства. Существует предположение, что разворот вектора намагниченности в перпендикулярном направлении относительно плоскости плёнки за счёт технологических параметров или введения дополнительных магнитных/немагнитных слоёв приведёт к возникновению гигантского термомагнитного эффекта Нернста-Эттингсгаузена. Это позволит использовать подобные плёнки в качестве термомагнитных преобразователей энергии. Технологическая сторона вопроса является предметом исследования. В работе показана возможность управления магнитными свойствами за счёт модуляции фаз в плёнке при варьировании температуры выращивания. Так, при низких температурах роста формируется плёнка с осью лёгкого намагничивания, лежащей в плоскости. Повышение температуры приводит к изменению фазового состава

плёнки, что, вероятно, и обуславливает разворот оси лёгкого намагничивания на некий угол по отношению к плоскости. Это проявляется в появлении петли гистерезиса на магнитопольевых зависимостях намагниченности, эффекта Холла и эффекта Нернста-Эттингсгаузена, а также приводит к увеличению термомагнитного напряжения за счёт существенного вклада аномальной составляющей. Показано, что наличие даже небольшой компоненты вектора намагниченности в перпендикулярном направлении приводит к возникновению термомагнитного эффекта большой относительно тепловых шумов величины.

Ключевые слова: термоэлектрики, эффект Нернста-Эттингсгаузена, сталь Гадфильда, мартенсит деформации, криомеханическая обработка, термоэлектрогенератор.

РЕФЕРАТ

Магистерская диссертация по теме «Реализация магнитного термоэлектрического материала на основе сплава Fe-Mn в широком диапазоне температур» состоит из введения, четырех глав, заключения, библиографического списка, содержащего 48 источников. Содержит 74 страницы основного текста, включает 9 таблиц, 25 рисунков и 3 формулы.

Цель работы: исследовать поведение массивных и тонкопленочных образцов стали Гадфильда в условиях различных магнитных и температурных полей.

Задачи:

1. Создание тонкопленочных образцов стали Гадфильда, обладающих термоэлектрическими и гальваномагнитными свойствами;
2. Выявить влияние технологических параметров на структуру и свойства массивных и тонкопленочных образцов стали Гадфильда.
3. Выявить возможности улучшения термоэлектрических характеристик материала (коэффициента мощности), электропроводности, теплопроводности. Показать возможность управления магнитными свойствами за счёт модуляции фаз в плёнке при варьировании температуры выращивания.

Содержание работы

Во введении дана общая характеристика работы, обоснована актуальность темы исследования, поставлена цель и определены задачи.

Первая глава посвящена литературному обзору. На основании проведенного анализа литературы поставлены цель и задачи исследования.

Во второй главе рассмотрено экспериментальное оборудование, технология литья и термообработки стали Гадфильда.

В третьей главе представлены теоретические и экспериментальные исследования структуры и свойств массивных образцов стали Гадфильда. Особое внимание уделяется связи структуры и магнитных свойств, а так же выявлению влияния технологических параметров на структуру и свойства, в том числе термоэлектрические свойства массивных образцов стали Гадфильда.

В четвертой главе представлены теоретические и экспериментальные исследования структуры и свойств пленочных образцов стали Гадфильда.

В конце сделаны выводы и рекомендации. Научная новизна, практическая ценность и положение, выносимое на защиту.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	9
1 Обзор литературы	12
1.1 Термоэлектродгенераторы	12
1.1.1 История изобретения термоэлектродгенераторов	12
1.1.2 Полупроводниковые материалы для прямого преобразования энергии.....	13
1.1.3 Пути развития и повышения КПД.....	14
1.1.4 Области применения термоэлектродгенераторов.....	16
1.2 Знакопеременный термоэлектрический эффект в магнитовязком сплаве Fe86Mn13C.....	16
1.3 Трехмерное моделирование мартенсита превращений при переходе из ГЦК в ОЦК структуру.....	19
2 Технология выплавки высокомарганцевистой стали 110Г13Л, ГОСТ 21357-87.....	21
2.1.1 Область применения	21
2.1.2 Химический состав стали	21
2.1.3 Уход за футеровкой и подготовка печи к плавке.....	22
2.1.4 Шихтовые материалы	24
2.1.5 Подготовка шихтовых материалов.....	25
2.1.6 Завалка шихты в печь.....	26
2.1.7 Расплавление шихты	27
2.1.8 Выплавка стали методом окисления	28
2.1.9 Выплавка стали методом переплава отходов	32
2.1.10 Выпуск металла	33
2.1.11 Порядок замера температуры металла	35
2.1.12 Запись хода технологического процесса в плавильный журнал.....	36
2.1.13 Термическая обработка.....	38
2.2 Методы исследования.....	42
2.2.1 Метод сканирующей электронной микроскопии.....	42
2.2.2 Метод просвечивающей электронной микроскопии	55
2.2.3 Метод термического испарения в вакууме	62
2.2.4 Рентгеноструктурный анализ	65
3 Образцы и методы их исследования	67
3.1 Массивные образцы	67

3.2 Тонкопленочные образцы	69
3.3 Исследования гальваномагнитных и термомагнитных явлений в образцах.....	73
3.4 Эффект Нернста-Эттингсгаузена.....	79
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	82
Список использованных источников	84

ВВЕДЕНИЕ

Список веществ, имеющих термоэлектрические свойства, достаточно велик, но лишь немногие из них могут использоваться для преобразования тепловой энергии в электрическую.

Важнейшими свойствами полупроводникового материала для термоэлектродгенераторов являются:

- КПД: Желателен как можно более высокий КПД;
- Технологичность: Возможность любых видов обработки;
- Стоимость: Желательно отсутствие в составе редких элементов или их меньшее количество, достаточная сырьевая база (для расширения сфер ассимиляции и доступности);
- Коэффициент термо-ЭДС: Желателен как можно более высокий коэффициент термо-ЭДС (для упрощения конструкции);
- Токсичность: Желательно отсутствие или малое содержание токсичных элементов (например: свинец, висмут, теллур, селен) или их инертное состояние (в составе сплавов);
- Рабочие температуры: Желателен как можно более широкий температурный диапазон для использования высокопотенциального тепла и, следовательно, увеличения преобразуемой тепловой мощности.

Массивные образцы, полученные из стали Гадфильда, выплавленной ВКМЗ (Восточно-Казахстанский машиностроительный завод) удовлетворяют всем требованиям, предъявляемым к материалам для термоэлектродгенераторов, а именно:

- 1) КПД в два раза выше имеющихся в мире.
- 2) Не имеет равных по простоте изготовления
- 3) Дешевый и доступный материал.
- 4) Абсолютно не токсичен.
- 5) Увеличивает выход термо ЭДС при облучении.

б) Получаем термо ЭДС, равную десяткам мили Вольт (на два с лишним порядка микро Вольт = 0,000001 В, мили Вольт = 0,001 В).

7) Обладает низкой теплопроводностью и высокой электропроводностью.

В космических аппаратах используются статические и динамические приборы. В основе статических термоэлектрогенераторов обычно лежит радиоактивный источник. В динамических - используют щелочные электрохимические ячейки. Образцы из стали Гадфильда могут обеспечивать работу как статических, так и динамических приборов.

Однако, для работы в космосе нужны тонкопленочные образцы стали Гадфильда. Термоэлектрические свойства тонкопленочных образцов до сих пор не изучали.

Целью данной работы было исследовать поведение массивных и тонкопленочных образцов стали Гадфильда в условиях различных магнитных и температурных полей.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1) Создание тонкопленочных образцов стали Гадфильда, обладающих термоэлектрическими и гальваноманитными свойствами;

2) Выявить влияние технологических параметров на структуру и свойства массивных и тонкопленочных образцов стали Гадфильда.

3) Выявить возможности улучшения термоэлектрических характеристик материала (коэффициента мощности), электропроводности, теплопроводности.

Известно, что для того, чтобы улучшить термоэлектрические характеристики определенного материала, (коэффициент мощности), электропроводность должна быть увеличена, а теплопроводность $\lambda = \lambda_e + \lambda_{ph}$, должна быть уменьшена (λ_e и λ_{ph} обозначают электронные и фононные вклады в λ соответственно) [5]. Теоретически и экспериментально показано, что сталь Гадфильда обладает металлическими и полупроводниковыми

свойствами. Именно такое сочетание позволяет ожидать от нее больших значений термоэлектрической эффективности [6].

1 Обзор литературы

1.1 Термоэлектрогенераторы

Термоэлектрогенератор - это техническое устройство (электрический генератор), предназначенное для прямого преобразования тепловой энергии в электричество посредством использования в его конструкции термоэлементов (термоэлектрических материалов).

1.1.1 История изобретения термоэлектрогенераторов

В 1821 году немецкий физик Томас Иоганн Зеебек обнаружил, что температурный градиент, образованный между двумя разнородными проводниками, может производить электричество. В 1822 году он опубликовал результаты своих опытов в статье «К вопросу о магнитной поляризации некоторых металлов и руд, возникающей в условиях разности температур», опубликованной в докладах Прусской академии наук [1]. В основе термоэлектрического эффекта Зеебека лежит тот факт, что температурный градиент в токопроводящем материале вызывает тепловой поток; это приводит к переносу носителей заряда. Поток носителей заряда между горячими и холодными областями, в свою очередь, создает разность потенциалов.

В 1834 году Жан-Шарль Пельтье обнаружил обратный эффект, при котором происходит выделение или поглощение тепла при прохождении электрического тока через контакт двух разнородных проводников.

1.1.2 Полупроводниковые материалы для прямого преобразования энергии

Для термоэлектродгенераторов используются полупроводниковые термоэлектрические материалы, обеспечивающие наиболее высокий коэффициент преобразования тепла в электричество. Список веществ, имеющих термоэлектрические свойства, достаточно велик (тысячи сплавов и соединений), но лишь немногие из них могут использоваться для преобразования тепловой энергии [3]. Современная наука постоянно изыскивает новые и новые полупроводниковые композиции и прогресс в этой области обеспечивается не столько теорией, сколько практикой, ввиду сложности физических процессов, происходящих в термоэлектрических материалах. Определённо можно сказать, что на сегодняшний день не существует термоэлектрического материала, в полной мере удовлетворяющего промышленность своими свойствами, и главным инструментом в создании такого материала является эксперимент. Важнейшими свойствами полупроводникового материала для термоэлектродгенераторов являются:

- КПД: Желателен как можно более высокий КПД;
- Технологичность: Возможность любых видов обработки;
- Стоимость: Желательно отсутствие в составе редких элементов или их меньшее количество, достаточная сырьевая база (для расширения сфер ассимиляции и доступности);
- Коэффициент термо-ЭДС: Желателен как можно более высокий коэффициент термо-ЭДС (для упрощения конструкции);
- Токсичность: Желательно отсутствие или малое содержание токсичных элементов (например: свинец, висмут, теллур, селен) или их инертное состояние (в составе сплавов);

- Рабочие температуры: Желателен как можно более широкий температурный диапазон для использования высокопотенциального тепла и, следовательно, увеличения преобразуемой тепловой мощности.

1.1.3 Пути развития и повышения КПД

- Эффективный термоэлектрический материал: КПД преобразования, термо-ЭДС, пластичность, тонкопленочное исполнение.

- Эффективный и совместимый с теплообменником жидкометаллический теплоноситель.

- Расширение использования высококачественной керамики в конструкции термоэлектродгенераторов.

- Унификация узлов, приспособленных для разных случаев применения.

- Предельное повышение энергоплотности термоэлектродгенераторов до уровня автомобильных и авиационных двигателей и выше.

Таблица 1 - КПД различных термоэлектрических генераторов и составляющих их узлов [4]

Типы термоэлектродгенераторов и основных составляющих генераторных узлов	1965 год.	1970 год.	1975 год.	1980 год.	Карно.
Солнечная энергия без концентрации	0,8	0,85	0,9	0,92	0,96
Солнечная энергия с концентрацией	0,65	0,7	0,75	0,8	0,9
Газовые горелки	0,5	0,6	0,65	0,7	0,8
Газовые топки	0,75	0,8	0,85	0,9	0,92
Изотопы	0,8	0,85	0,9	0,95	1,00
Атомные реакторы	0,75	0,8	0,85	0,95	1,00
Низкотемпературные термоэлектрические материалы	0,06	0,08	0,1	0,12	0,5
Среднетемпературные термоэлектрические материалы	0,04	0,06	0,08	0,1	0,35

Высокотемпературные термоэлектрические материалы	0,04	0,05	0,06	0,07	0,23
Каскадные термоэлементы	0,12	0,14	0,18	0,20	0,77
Коммутация термоэлектрических батарей	0,9	0,93	0,95	0,98	0,99
Изоляция термоэлектрических батарей	0,9	0,92	0,95	0,97	1,00
Тепловой контакт	0,9	0,93	0,95	0,97	0,99
Теплоноситель	0,9	0,92	0,93	0,94	0,98
Охлаждающее оребрение наземное		0,55	0,6		
Охлаждающее оребрение космическое		0,8	0,85		
Солнечный космический термоэлектрогенератор без концентратора	0,016	0,025	0,035	0,045	0,16
Солнечный космический термоэлектрогенератор с концентратором	0,017	0,029	0,043	0,061	0,25
Солнечный наземный термоэлектрогенератор с концентратором	0,029	0,044	0,088	0,145	0,59
Газовый термоэлектрогенератор с оребрением	0,013	0,023	0,030	0,043	0,20
Газовый термоэлектрогенератор с теплоносителем	0,02	0,035	0,073	0,175	0,57
Радиоизотопный термоэлектрогенератор с оребрением	0,021	0,032	0,049	0,12	0,36
Радиоизотопный термоэлектрогенератор с теплоносителем	0,032	0,075	0,129	0,24	0,71
Реакторный космический термоэлектрогенератор	0,016	0,023	0,044	0,113	0,36
Реакторный наземный термоэлектрогенератор	0,03	0,047	0,121	0,24	0,71
Термоэлектрогенератор типа парового котла				0,226	0,66

Примечание: Коэффициент Карно = 1 соответствует 100 %.

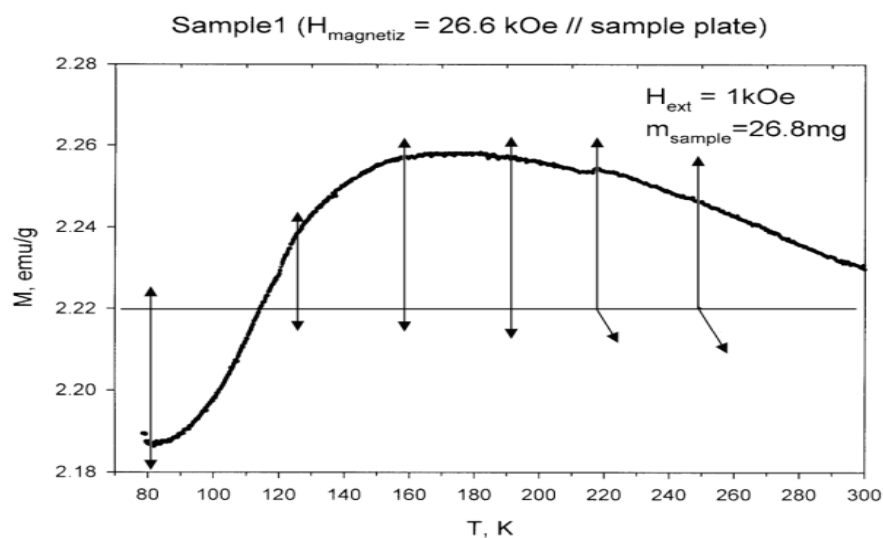
Из таблицы 1 заметен существенный рост КПД, связанный, прежде всего, с тщательным совершенствованием технологий изготовления материалов, рациональным исполнением конструкций, развитием материаловедения в области термоэлектричества.

1.1.4 Области применения термоэлектрогенераторов

Термоэлектрогенераторы применяются в качестве бортовых источников электропитания космических аппаратов, предназначенных для исследования удаленных от Солнца регионов Солнечной системы. В частности, такие генераторы, использующие тепло плутониевых тепловыделяющих элементов установлены на космических аппаратах «Кассини» и «Новые горизонты». В последние годы термоэлектрические генераторы получили применение в автомобильной технике для рекуперации тепловой энергии, например для утилизации тепла элементов выхлопной системы.

1.2 Знакопеременный термоэлектрический эффект в магнитовязком сплаве Fe₈₆Mn₁₃C

В образцах, закаленных на аустенит, после ударной деформации (в маятниковом копре) при комнатной температуре обнаружена контактная разность потенциалов. При нагревании образец ведет себя как термопара, т.е. контактная разность потенциалов увеличивается с ростом температуры и может изменять знак. Термоэдс (т.э.д.с.) контактной разности потенциалов и температуру измеряли прибором CENTER-309. Эффект появления контактной разности потенциалов отсутствовал, если образец не был подвержен ударной деформации.



б

Рисунок 1 - Температурные зависимости намагниченности насыщения для фольг: образец с ударной вязкостью 80 Дж/см [5]

На рисунке 1, показана температурная зависимость намагниченности образца Fe86Mn13C, свидетельствующая о превращении антиферромагнитного состояния аустенита в ферромагнитное мартенсита при повышении температуры.

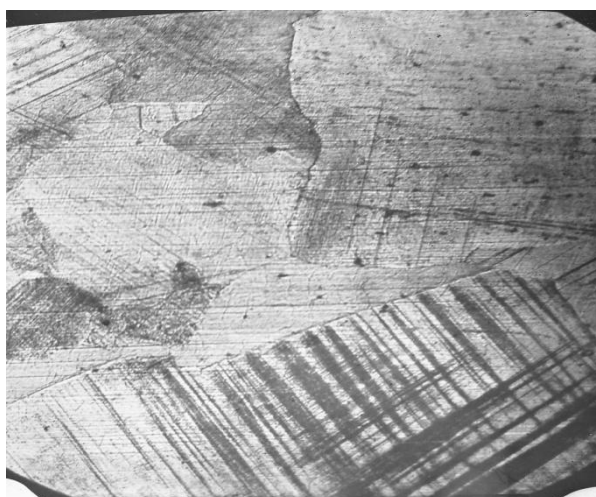


Рисунок 2 - Микрофотография поверхности деформированного образца сплава Fe86Mn13C: изображение поверхности многократно деформированного образца в сканирующем электронном микроскопе [5]

Причиной, наблюдаемой т.э.д.с. является, вероятнее всего, контактная разность потенциалов в областях контактов различных фаз: аустенитной и мартенситной (см. рис. 2), где светлые полосы – аустенит, черные полосы – мартенсит деформации. Температурная зависимость т.э.д.с. носит знакопеременный характер. Такое явление может быть связано с неоднородной магнитной структурой образца: ферро- и антиферромагнитной.

Фрустрированная магнитная структура в пластически деформированном сплаве Fe86Mn13C подтверждается результатами исследований образцов сплава методами Мессбауэрской спектроскопии и вращательным гистерезисом в крутильном магнитометре (см. рис. 3).

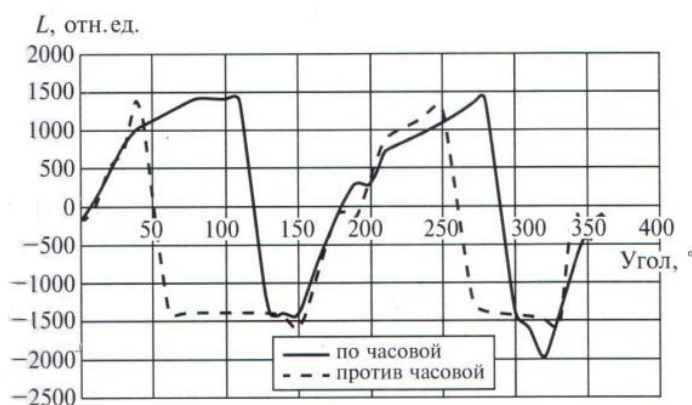


Рисунок 3 – Кривые крутящих моментов деформированного образца сплава Fe86Mn13C, иллюстрирующие неоднородность

1.3 Трехмерное моделирование мартенсита превращений при переходе из ГЦК в ОЦК структуру

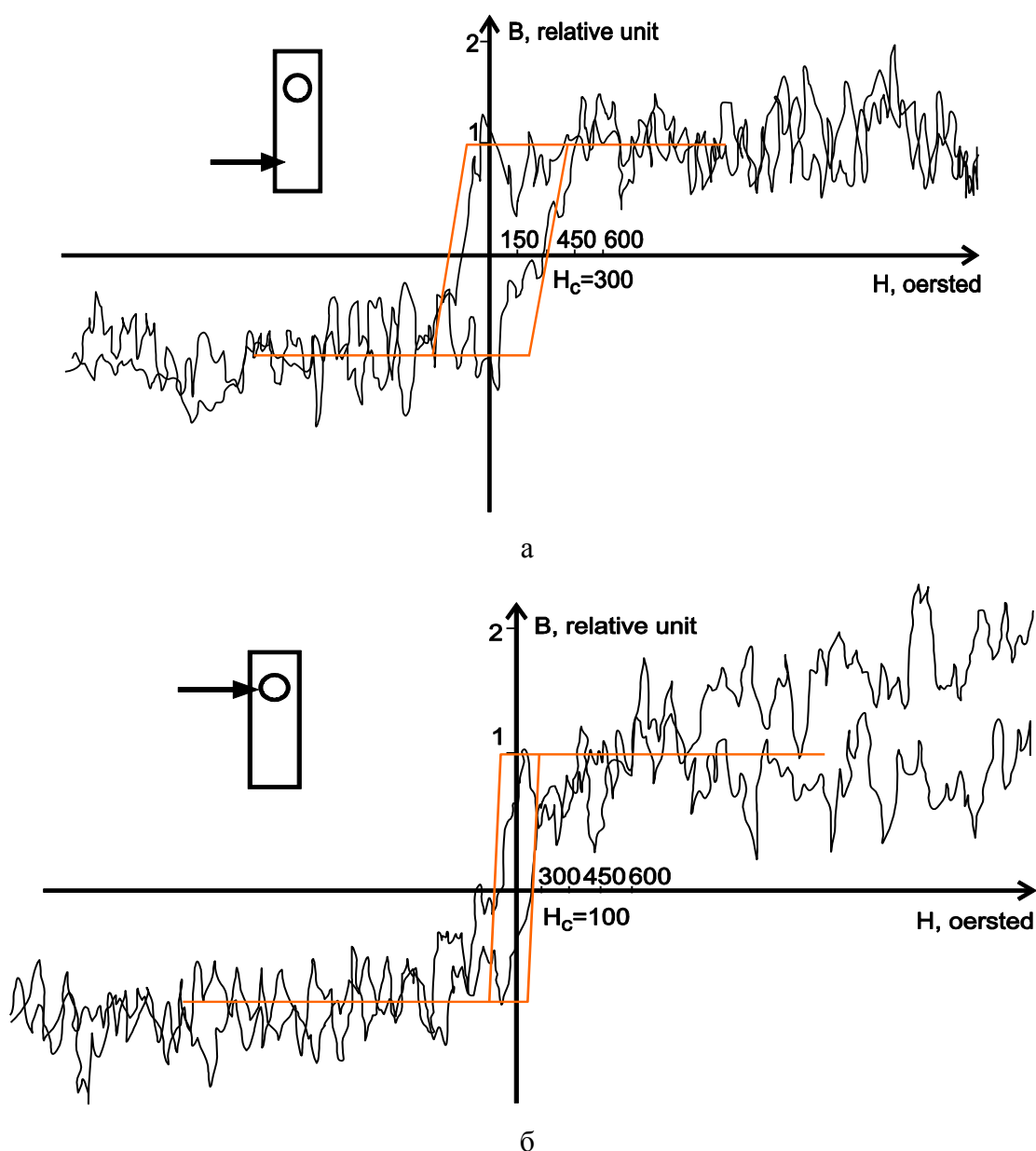


Рисунок 4 - Измерение коэрцитивной силы: а) за пределами удара; б) в области удара. Стрелкой показаны участки образца, с которых получены петли магнитного гистерезиса индукционным методом.

На рисунке 4 приведена картина микродифракции электронов, полученная с пленки сплава $Fe_{86}Mn_{13}C$, обработанной жидким азотом. Исходное состояние было не магнитным и имела ГЦК-структуру. Из расшифровки следует, что в пленке содержатся кристаллиты ГЦК

аустенитной, ОЦК мартенситной и фаз мартенсита деформации, имеющих тетраэдрически плоскоупакованные структуры Франка-Каспера ФК12 и ФК16.

На основании обзора литературы по материалам, используемым для создания термоэлектрогенераторов, можно заключить, что сталь Гадфильда может быть перспективным материалом.

2 Технология выплавки высокомарганцевистой стали 110Г13Л, ГОСТ 21357-87

К качеству литых отливок из марганцевистых сплавов предъявляются высокие требования. Определяющим фактором качества выплавленного металла и качества отливок является технология выплавки.

2.1.1 Область применения [6]

Настоящая инструкция распространяется на подготовку и проведение плавки высокомарганцевистых сталей в дуговых электропечах и является руководящим материалом для технологов, мастеров и рабочих плавильного участка.

Техническое состояние печи, включая огнеупорную футеровку, механическое и электрическое оборудование, водоохлаждающие устройства, желоб, разливочный ковш и необходимый рабочий инструмент должны обеспечивать нормальное ведение технологического процесса.

2.1.2 Химический состав стали

Химический состав стали 110Г13Л должен соответствовать ГОСТ 977 и приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Химический состав стали 110Г13Л

Марка стали	Массовая доля элемента, %						
	C	Si	Mn	Cr	Ni	S	P
	не более						
110Г13Л	0,9-1,5	0,3-1,0	11,5-15,0	1,0	1,0	0,050	0,120

Получение после закалки одинаковой структуры в отливках с различной толщиной стенки регулируется содержанием углерода: первая группа (толщина стенок до 100 мм) – 0,9-1,4%, вторая группа (толщина стенок свыше 100 мм) – 0,9-1,1%.

При выплавке стали на отливки, подверженные трещинам после закалки (горячим трещинам) содержание углерода и кремния должно быть по нижнему пределу по ГОСТ 977, т.е. С – 0,9-1,1%; Si – 0,3-0,6%. Отношение $\frac{Mn}{C} \geq 10$.

2.1.3 Уход за футеровкой и подготовка печи к плавке

Для сохранения подины печи с основной футеровкой необходимо после каждого выпуска металла очищать ее от остатков металла и шлака. С особой тщательностью следует очищать обнаруженные на подине и откосах ямы, неровности, выбоины и заправлять их магнезитовым порошком ППЭ-88 по ГОСТ 24862.

Завалку подины и откосов после очередной плавки проводить по возможности быстрее, пока футеровка не остыла.

При значительном повреждении ванны (срыве подины или откосов) места повреждения заправлять магнезитовой пастой, приготовленной из сухого магнезитового порошка на связке из жидкого стекла по ГОСТ 13078 после тщательной очистки поврежденного места от металла и шлака.

При слабой подине и больших подварках пода и остатков основной футеровки, после подогрева подваренного слоя за счет тепла печи, следует подину прикрыть дробленым известняком. Для закрепления подины провести несколько плавов менее ответственного назначения.

При зарастании подины дать на нее железорудные окатыши.

Порог завалочного окна по окончании плавки очистить от шлака и металла, а после завалки тщательно заправить.

Выпускной желоб печи поддерживать в состоянии, обеспечивающем нормальный слив металла и шлака в ковш ровной струей. После выпуска плавки желоб печи очистить от остатков металла и шлака. Дефектные места заправить огнеупорной массой №2, 2а, приготовленной из молотого шамотного кирпича, шамотного мертеля МШ39 по ГОСТ 6137 и графита ГЛ-1 по ГОСТ 5279 на водном растворе жидкого стекла консистенции густой сметаны. При значительных разрушениях футеровки желоба провести соответствующий ремонт. После ремонта желоб просушить дровами. Выпуск металла по неочищенному и непросушенному желобу категорически запрещается.

Выпускное отверстие печи очистить от шлака и остатков металла, а затем разделать до размера 150×200 мм. Подготовленное выпускное отверстие после завалки шихты заделать сухим магнезитовым порошком и забить формовочной землей.

Песочный затвор должен обеспечивать плотную посадку свода. Состояние свода, заслонки рабочего окна и выпускного отверстия должно обеспечивать хорошую герметизацию печи.

Свод печи осматривать перед каждой плавкой, особое внимание обращать на зазоры между футеровкой свода и экономайзерами, состояние электродов и водоохлаждаемых устройств.

Охлаждающие устройства проверять на отсутствие течи воды. При неисправностях охлаждающих устройств проведение плавки не допускается. Температура охлаждающей воды не должна превышать 50-60°C. Для замера температуры использовать термометр по ГОСТ 28498.

Электроды до включения печи на плавку не должны быть сильно обгоревшими и не иметь трещин на поверхности, а длина их должна быть достаточной для проведения всей плавки. Электроды, не удовлетворяющие указанным требованиям, заменить во избежание простоев печи и возможного брака металла из-за чрезмерного науглероживания во время доводки.

При подготовке плавки следует:

- учитывать состояние печи и к концу ее кампании не назначать плавку стали с повышенной тепловой нагрузкой, как по температурному режиму, так и по продолжительности;

- после холодного ремонта стен провести закрепительную плавку стали менее ответственного назначения.

Токоведущие части печи, свод и каркас перед включением печи обдувать сжатым воздухом.

Один раз в смену обдувать сжатым воздухом места соединений подводящих и отводящих воду трубопроводов с водоохлаждаемыми элементами печи: с аркой рабочего окна, сводовым кольцом, электрододержателями, экономайзерами.

2.1.4 Шихтовые материалы

В качестве шихтовых материалов для выплавки стали 110Г13Л применять:

- стальной нелегированный лом и отходы 1А, 2А по ГОСТ 2787;
- стальной нелегированный лом и отходы Б22 по ГОСТ 2787;
- железорудные окатыши по нормативным документам предприятия-изготовителя;
- концентрат плавикошпатовый ФК92, ФК65 по ГОСТ 29220;
- известняк по нормативным документам предприятия-изготовителя;
- ферромарганец ФМн70, ФМн78 по ГОСТ 4755;
- ферросилиций ФС45 по ГОСТ 1415;
- силикокальций СК15-СК30 по ГОСТ 4762;
- ферротитан ФТи30 по ГОСТ 4761;
- ферросиликомарганец МнС17, МнС25 по ГОСТ 4756;
- алюминий АВ86, АВ91 по ГОСТ 295;

- возврат собственного производства (литники, скрап, бракованные отливки).

Шихтовку производить таким образом, чтобы содержание углерода по расплавлению было менее 0,50-0,65% при работе на углеродистом ферромарганце.

2.1.5 Подготовка шихтовых материалов

Лом и отходы черных металлов должны отвечать требованиям ГОСТ 2787.

Стальные лом и отходы №1. Размеры куска не более 300×200×50 мм. Толщина металла не менее 6 мм. Масса куска не менее 0,5 кг, но не более 40 кг.

Стальные лом и отходы №2. Размеры куска не более 600×350×250 мм. Толщина металла не менее 8 мм. Масса куска не менее 2 кг.

Пакеты №1 (8А), №2 (9А) из чистых легковесных отходов. Размеры пакетов не более 2000×1050×750 мм. Масса пакетов не менее 40 кг.

Перед погрузкой в бадьи, завалкой в печь металлический лом подвергнуть специальному осмотру.

В шихте не должно быть взрывоопасных предметов.

Стальной лом не должен быть сильно проржавлен, покрыт слоем цинка, меди или эмали.

Все материалы, подаваемые в печь, должны быть сухими. Категорически запрещается загружать в печь материалы со льдом и снегом. Допускается влажность материалов: порошковых (порошки ферросилиция, кокса и др.) – не более 0,3%, кусковых (окатыши, ферросплавы и др.) – не более 0,5%. Контроль влажности материалов осуществляет контролер ОЛТК, при необходимости направляет материалы в земельную лабораторию для определения влажности.

Всю шихту перед завалкой в печь обязательно взвешивать (ошибка 1-2%). Металлолом взвешивать на весах с наибольшим пределом взвешивания 15 или 20 т, легирующие добавки и раскислители – на весах с наибольшими пределами взвешивания 150 кг (для углеродистых и низколегированных сталей), 5 т (для высокомарганцевистой стали). Весы должны соответствовать требованиям ГОСТ 29329.

Допускается использование в шихте стальной дробленой стружки в количестве до 15% от массы металлозавалки. Стружка должна быть сухой (влажность $\leq 0,5\%$), чистой, известного химического состава. Вьюнообразную, проржавленную, смешанную с другими металлами или сплавами, загрязненную землей, маслом, эмульсией или мусором стружку к завалке не допускать.

Известняк должен быть в кусках размером 20-80 мм.

2.1.6 Завалка шихты в печь

Завалку шихты производить немедленно после заправки печи.

На дно бадьи уложить листовые обрезки, а затем легкий стальной лом в целях смягчения удара о подину при завалке; после этого загрузить возврат литейного производства, стальной лом.

Завалку стружки производить в печь на чистую подину. Подвалка стружки в расплавленный металл запрещается.

В качестве науглероживателя применять передельный чугун марки ПЛ1, ПЛ2 по ГОСТ 805 или электродный бой. Уплотнение шихты производить только при помощи подпрессовочной плиты мостовым краном. Категорически запрещается сталеварам производить выравнивание шихты вручную, находясь на ее поверхности, а также при помощи свода.

Запрещается производить подвалку металлошихты в расплавленный металл, если она содержит влагу, баллоны, цветные металлы, полые запаянные предметы.

Запрещается производить подвалку тяжеловесного крупногабаритного лома, имеющего вес кусков более 300 кг.

По зарубежным данным для выплавки стали марки 110Г13Л методом окисления шихту подбирают таким образом, чтобы содержание углерода по расплавлению было выше верхнего предела на $0,3 \pm 0,15$ % [7]. Металлошихту составляют из 20 – 30 % мелкого лома, 20 – 30 % крупного, 40 – 60 % среднего. На дно загрузочной корзины помещают мелкий лом, затем тяжелый и средний, а наверх – мелкий лом и чугун. Отходы электродов, кокс загружают на подину печи перед завалкой [8, 9]. Известь присаживают перед завалкой шихты в печь в количестве 2 – 3 % от массы завалки.

2.1.7 Расплавление шихты

Расплавление шихты вести на полной мощности трансформатора.

Производить своевременное сталкивание шихты с откосов на середину печи для предотвращения сваривания шихты и образования мостов.

По расплавлению 70-80% шихты присадить в печь известняк в количестве 10-15 кг/т.

После полного расплавления шихты ванну перемешать металлическими гребками и взять пробу металла на содержание углерода и серы в виде вкраплений, а на содержание фосфора, марганца, кремния, молибдена, титана, ванадия, хрома, никеля, меди залить пробу металла в кокиль.

На пробы, заливаемые в кокиль, наклеивать ярлык с указанием номера плавки и марки стали.

2.1.8 Выплавка стали методом окисления

Завалка и плавление шихты.

Завалку шихты в печь начинать немедленно после заправки.

Металлический лом укладывать так, чтобы на подине были мелкие куски, затем крупные и сверху снова мелкие куски лома.

В завалку давать бой электродов в количестве 1,5-2,0 кг/т завалки при работе на углеродистом ферромарганце марок ФМн70, ФМн78.

Плавление шихты в соответствии с разделом 7.

Окислительный период.

После отбора пробы металла скачать шлак на 80% и навести новый из извести и плавикошпатового концентрата в количестве 2-3% от веса шихты.

Окислительный период проводить при хорошо нагретом металле.

Температура не менее 1530-1560 °С (металл полностью сливается с ошлакованной ложки).

К началу присадки окатышей в печь должен быть получен анализ на углерод, в случае низкого содержания углерода произвести науглероживание металла боем графитированных электродов или чугуном марки ПЛ1, ПЛ2 по ГОСТ 805. Науглероживание производить после удаления шлака периода плавления.

Окатыши давать в количестве, необходимом для энергичного кипения ванны (крупным пузырем).

На каждые 50-60 кг окатышей давать 20-30 кг известняка.

С целью соблюдения теплового режима плавки и предотвращения выбросов пламени из печи единовременная порция окатышей не должна быть более 40-50 кг.

Последующие порции окатышей увязывать с температурой металла и содержанием углерода на данный момент плавки.

Шлак окислительного периода должен быть основным, пенистым, жидкоподвижным и сходить самотеком через порог рабочего окна.

Шлак разжижать присадками шамотного боя или плавикошпатового концентрата. В случае получения магнезиального шлака удалить его из печи и навести новый шлак.

Дефосфорация металла должна быть закончена в первой половине окислительного периода.

В окислительный период окислить не менее 0,30% углерода при выплавке обычных углеродистых и легированных сталей и не менее 0,40% при выплавке стали повышенного качества.

Количество проб на содержание углерода по ходу окислительного периода берется по усмотрению старшего сталевара или мастера, но не менее двух.

В период кипения ванны средняя скорость выгорания углерода должна составлять 0,5-1,0% в час. Указанные скорости выгорания углерода обеспечивают хорошее кипение и достаточную дегазацию металла.

В случае высокого содержания фосфора в первой пробе в конце окислительного периода взять еще одну пробу. При повышенном содержании во второй пробе продолжать окислительный период.

После присадки последней порции руды производится выдержка не менее 10 минут.

Окислительный период заканчивается при содержании углерода к моменту удаления шлака не более, чем на 0,10% ниже нижнего предела на высоко- и среднеуглеродистых марках стали и на 0,02-0,05%. Температура металла к концу окислительного периода должна быть для стали 110Г13Л – 1470°-1540°С.

Окончательное удаление окислительного шлака производить сначала под током, а затем при поднятых электродах. Шлак удалять полностью.

Восстановительный период.

Навести новый шлак из известняка и плавикошпатового концентрата в количестве 1,5-2,0% от массы металлозавалки.

Произвести предварительное раскисление металла ферросилико-

марганцем и ферромарганцем из расчета введения в металл 0,2-0,3% кремния и 0,8-1,0% марганца.

После наведения нового шлака в печь в несколько приемов присадить раскислительную смесь, состоящую из молотого кокса КЛ-1 по ГОСТ 3340 и порошкообразного ферросилиция в соотношении 2:1 (по объему) в количестве 5-8 кг/т металла.

Перед легированием ферромарганцем шлак должен быть хорошо раскисленным, жидкоподвижным и рассыпаться на воздухе в белый порошок; температура металла не ниже 1600°C.

Ферромарганец вводить в печь в три приема в течение 30-40 минут, из расчета получения конечного содержания марганца в стали 11,5-12,0%. После каждой присадки ферромарганца ванну тщательно промешать железными гребками и на шлак дать молотый кокс в расчете 1,5 кг/т металла. Шлак должен быть жидкоподвижным.

После расплавления ферросплава в печь присадить в три приема раскислительную смесь, состоящую из молотого кокса, порошкообразного ферросилиция и плавикошпатового концентрата в соотношении 2:1:1. В случае жидкого шлака плавиковый шпат не добавлять. Выдержка металла под белым шлаком после последней присадки ферромарганца 15-20 минут.

Если отливка подвержена горячим трещинам, в последнюю порцию раскислительной смеси вводить алюминиевый порошок или стружку. Особое внимание обратить на раскисленность шлака.

Сталевар за 5 минут до выпуска плавки обязан взять пробу шлака на содержание FeO, MnO. Пробу размолоть, просеять через сито №16 и отдать в химическую лабораторию. Содержание закиси железа FeO должно быть не более 2%, содержание закиси марганца MnO – не более 4%.

По рекомендациям МИСИС в процессе выпуска расплава на его струю подают алюминий из расчета 0,8 – 1,2 кг/т стали. После наполнения ковша отбирают пробу для определения химического состава выплавленного металла [10]. Шлаковый режим процесса выплавки стали существенно

влияет на механические свойства марганцовистой стали, особенно на ударную вязкость. Работа со шлаком сводится к получению требуемой технологическими инструкциями его основности и окисленности, а также концентраций основных оксидов. Содержание в шлаке оксидов железа и марганца в восстановительный период плавки оказывает влияние на окисленность металла.

В восстановительный период после расплавления ферромарганца не допускается перегрев металла во избежание получения в отливках столбчатой структуры и горячих трещин, ибо последующее охлаждение стали не устраняет вредных последствий перегрева. Металл нагревать постепенно до достижения нормальной температуры, необходимой для выпуска плавки.

Корректировку содержания углерода и марганца в стали производить не позднее, чем за 5 минут до выпуска. При содержании углерода в стали 0,9-1,4% корректировку по марганцу производить ферросиликомарганцем, при содержании углерода менее 0,9% корректировать ферромарганцем.

Перед выпуском плавки взять пробу металла на раскисленность (проба Бартона). Металл из ложки залить в металлический кокиль для отливки бруска 8×12×280 мм, который через 1-1,5 минуты закалить в воде. При изгибе бруска вокруг оправки диаметром 25 мм на угол 180° без трещин раскисленность считать хорошей, при изгибе на 120-150° без трещин – удовлетворительной. Наличие трещин при загибе на угол менее 120° свидетельствует о плохой раскисленности стали, в связи с чем требуется дополнительная выдержка в печи под белым шлаком и обработка шлака раскислительной смесью до получения удовлетворительного анализа. От каждой плавки оставлять последнюю пробу Бартона в качестве свидетеля и предъявлять ОЛТК.

Для улучшения структуры и повышения механических свойств стали за 5-7 минут до выпуска ввести ферротитан в количестве 1кг/т. Разрешается присаживать отходы металлического титана в ковш.

2.1.9 Выплавка стали методом переплава отходов

Завалка и плавление шихты.

При плавке методом переплава шихту составлять из возврата собственного производства, легированного лома Б22 и шлакообразующих (известняка, плавикового шпата).

Завалку шихты начинать немедленно после заправки. Ориентировочный состав шихты: отходы высокомарганцевые 85-96%, свежие очищенные материалы с низким содержанием углерода 4-15%.

По расплавлению 70-80% шихты присадить в печь известняк в количестве 10-15 кг/т завалки.

После полного расплавления шихты ванну перемешать металлическими гребками и взять пробу металла на содержание углерода, марганца, серы и фосфора.

В случае образования в печи большого количества шлака производится полное или частичное его удаление после раскисления порошком кокса и ферросилиция. Новый шлак наводится из известняка и плавикошпатового концентрата в количестве 2% от веса завалки.

Восстановительный период.

После формирования шлака в печь в три приема присаживается раскислительная смесь, состоящая из молотого кокса, молотого ферросилиция и плавикошпатового концентрата в соотношении 2:1:1 в количестве 15-20 кг/т.

Сталевар за 5 минут до выпуска плавки обязан взять пробу шлака на содержание FeO, MnO. Пробу размолоть, просеять через сито №16 и отдать в химическую лабораторию. Содержание закиси железа FeO в шлаке должно быть не более 2%, содержание закиси марганца MnO – не более 4%.

При получении данных химического анализа производится корректировка плавки по марганцу и углероду. В остальном рафинирование

производится, как и при выплавке стали методом окисления (см. раздел 1.3.4). Длительность рафинирования 30-40 минут.

2.1.10 Выпуск металла

Окончательное раскисление производить алюминием. Алюминий давать в ковш в количестве 0,6-0,7 кг/т.

Плавку выпускать из печи после того, как химический состав металла отвечает заданному, металл полностью раскислен и имеет необходимую температуру, шлак в печи жидкоподвижный.

Температура металла в печи перед выпуском $(1500 \pm 10)^\circ\text{C}$.

После выпуска замерить температуру металла в ковше. Падение температуры металла во время выдержки в ковше принимается равным 3,5-4,0 $^\circ\text{C}$ /минут в зависимости от состояния ковша.

Продолжительность выдержки металла перед началом разливки устанавливается мастером плавильного участка или старшим сталеваром в зависимости от температуры металла, количества шлака в ковше и состояния футеровки ковша. Нормальная продолжительность выдержки металла в ковше должна быть не более 10 минут.

В середине разливки одновременно с взятием пробы на маркировочный химический анализ, залить образцы на макро- и микроструктуру.

Один образец на макроструктуру использовать в качестве свидетеля истинной температуры заливки. При этом площадь надреза для последующего излома должна быть не более 50%. Излом образца производить на молоте в течение 2-х часов после заливки в присутствии контролера ОЛТК. Остальные образцы передать на термообрубной участок.

Пробные бруски для определения механических свойств («топорики») в количестве 2-х штук также заливать в середине разливки. При отсутствии дополнительных требований в технической документации на отливки на

каждой плавке определяется ударная вязкость КСУ, которая должна составлять не менее $16 \text{ кгс} \times \text{м} / \text{см}^2$.

Контролируемые показатели и периодичность контроля выплавки стали приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Контролируемые показатели и периодичность контроля выплавки стали

Контролируемые показатели	Методы контроля	Периодичность контроля	Условия контроля	Примечание
Взвешивание шихтовых материалов	Весы 15т, 20т, 3т, 150 кг ГОСТ 29323	Каждая плавка	Перед загрузкой в печь	
Температура стали	Термопара погружения ТПР-1408М (ПРЗО/6) Потенциометр по ГОСТ 7164	Каждая плавка	Замер температуры в печи во время плавки	По требованию мастера
			В ковше после выпуска	В присутствии контролера ОЛТК
Содержание химических элементов	Химический анализ на содержание элементов в соответствии с требованиями государственных стандартов на выплавляемую марку стали	После полного расплавления, в процессе плавки	Пробу отбирать из ванны печи	
		Во время разливки	Пробу заливать в середине разливки	В присутствии контролера ОЛТК
Состав шлака	Химический анализ на содержание FeO, MnO	Каждая плавка стали 110Г13Л	Из печи за 5 минут до выпуска плавки	В присутствии контролера ОЛТК
	Химический анализ на углеродистой и	Каждая плавка		

	содержание FeO, CaO	легированной стали		
Проба на раскисленность (проба Бартона)	Изгиб бруска 8×12×280 мм вокруг оправки	Каждая плавка стали 110Г13Л	Перед выпуском плавки из печи	Пробу предъявить контролеру ОЛТК
Механические свойства	В соответствии с нормативно-технической документацией и требованиями чертежа (для отливок II-III группы)	Каждая плавка для заливки отливок II-III группы	Пробные бруски отливают в середине разливки плавки	В присутствии контролера ОЛТК
	Ударная вязкость	Каждая плавка стали 110Г13Л		
Структура стали	Образцы на макро- и микроструктуру	Каждая плавка стали 110Г13Л	В середине разливки плавки	В присутствии контролера ОЛТК
Линейные размеры	Линейка 1000 по ГОСТ 427	По требованию мастера		
Время	Цеховые часы, секундомер СОПР	Каждая плавка	В течение плавки	
Температура охлаждающей воды	Термометр по ГОСТ 28498	Каждая плавка	В течение плавки	

2.1.11 Порядок замера температуры металла

Порядок замера температуры металла:

- первый подручный сталевара подносит термометру к печи и сообщает о готовности;

- по знаку старшего сталевара пультовщик отключает электропитание печи;
- старший сталевар поднимает заслонку рабочего окна;
- первый подручный прогревает наконечник термопары над шлаком в течение 5 секунд и погружает его на глубину 100-150 мм от уровня металла в межэлектродное пространство;
- мастер наблюдает за показаниями потенциометра и своевременно дает сигнал о прекращении замера.

За окончательный результат отсчета считать устойчивую остановку стрелки прибора.

При прохождении спаем термопары слоя шлака возможен бросок потенциометра.

Электронный потенциометр должен быть снабжен устройством показателей на дисковой диаграмме.

Мастер или старший сталевар на каждой записи прибора должен поставить номер плавки и занести показания в плавильный журнал.

Допускается температуру металла в печи определять по сливу металла на плиту и по пленкообразованию металла в ложке для отбора проб.

2.1.12 Запись хода технологического процесса в плавильный журнал

Запись хода технологического процесса в плавильный журнал должна полностью отражать весь процесс плавки. Сталевар, старший мастер заливочного участка и старший мастер плавильного участка несут ответственность за правильное заполнение журнала.

В плавильный журнал заносится:

- а) количество металлической шихты и ее состав по группам;
- б) время начала всех периодов плавки;
- в) анализ металла по ходу плавки;

- г) результаты замера температуры, выдержка металла в ковше;
- д) количество электроэнергии, затраченной на плавку в целом;
- е) количество присаживаемых ферросплавов, раскислителей, известняка, руды, шпата, кокса, чугуна, электродного боя;
- ж) балл скордовины металла в ковше после разливки;
- и) в случае заливки слитков: номера изложниц, время заполнения тела слитка и прибыли, номер томильного колодца;
- к) состояние печи, свода, желоба, выпускного отверстия перед плавкой;
- л) простои печи и их причины;
- м) номер ковша и его состояние после разливки плавки;
- н) химический состав готового металла и шлака;
- п) отступления от технологического процесса;
- р) бригада сталеваров.

Записи в журнале заверяются старшим мастером (сталеваром), работником ОТК (контролером).

Неверное заполнение плавильного журнала рассматривается как административное нарушение.

Выводы. На качество стали марки 110Г13Л оказывают влияние такие технологические факторы, как последовательность технологических операций при ее выплавке, основность шлака. Проводимое качественное диффузионное раскисление позволяет понизить активность кислорода более чем в два раза, что следует учитывать при раскислении стали. При этом происходит снижение суммарного содержания оксидов железа и марганца в шлаке.

Сравнение с данными зарубежными аналогами публикуемых данных по выплавке стали показывает более полную и качественную проработку технологических параметров.

2.1.13 Термическая обработка

Отливки из стали 110Г13Л обязательно подвергаются термической обработке. Термическая обработка литых деталей (механической обработке сталь подвергается с большим трудом) в соответствии с ГОСТ 977-88 заключается в закалке в воде с 1050-1100 °С.

При быстром охлаждении в проточной воде, полностью задерживается выделение карбидов и образуется чисто аустенитная структура. Сталь обладает типичными для аустенитных сталей высокими вязкостью и пластичностью при достаточно хорошей прочности. После закалки на аустенит сталь имеет более высокие механические свойства, чем в литом состоянии (таблица 5) [10-11]. Точные механические свойства стали 110Г13Л в соответствии с ГОСТ 977-88 устанавливаются по согласованию изготовителя с потребителем. Сталь Гадфильда нежелательно подвергать отпуску, так как при нагреве выше 200- 300 °С пластические характеристики стали ухудшаются вследствие выделения карбидов.

При исследовании стали 110Г13Л использовались образцы, полученные различными методами.

Таблица 4 – Состав стали 110Г13Л с допускаемым отклонением по ГОСТ 977-88

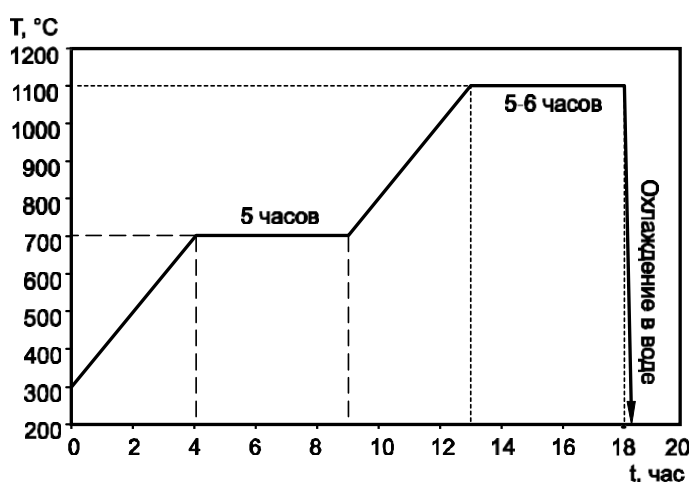
Элемент	C	Si	Mn	S	P
Содержание, масс. %	0,90-1,50 (±0,02)	0,30-1,00 (±0,10)	11,50-15,00 (±0,50)	≤0,05	≤0,12

Таблица 5 – Механические свойства стали 110Г13Л в литом и закаленном состоянии [11-13]

Показатель	Значение показателя	
	В литом состоянии	После закалки
Предел прочности, σ_b МПа	400-500	800-1000
Относительное удлинение, δ %	0,5-5,0	40-50
Относительное сужение, ψ %	–	40-50
Ударная вязкость, a_n Дж/см ²	–	200-300
Твердость, НВ	200-230	180-225

Массивные образцы. Образцы стали 110Г13Л (стали Гадфильда) были получены методом электродуговой плавки на ОАО «Востокмашзавод» (г. Усть-Каменогорск) и подвергнуты закалке на аустенит от 1150 °С. Нагрев до закалочных температур осуществлялся ступенчато с промежуточной выдержкой при температуре 700-850 °С. На рисунке 5, а представлен типичный график термической обработки стали 110Г13Л.

Образцы-свидетели, испытывались на ударную вязкость на маятниковом копре. На рисунке 5, б представлен образец стали 110Г13Л после испытания.



а

б

Рисунок 5 – Образцы стали 110Г13Л

а – технологический режим термической обработки; б – стандартный образец после испытания на ударную вязкость

Таблица 6 – Механические свойства и химический состав некоторых
исследованных образцов стали 110Г13Л

№п/ п	№ плавки	Твердость, НВ	Ударная вязкость, Дж/см ²		Химический состав, масс. %				
			Вцехе	Влаборатори и	С	Mn	Si	S	P
1	440	187	200	205	1,14	12,90	0,82	0,013	0,097
2	468	187	145	138	1,05	12,98	0,43	0,041	0,101
3	470	187	87	80	1,12	12,91	0,58	0,093	0,134
4	492	170	139	142	1,21	12,50	1,28	0,020	0,090
5	500	179	183	175	1,21	13,76	0,72	0,017	0,102
6	516	197	160	200	1,15	13,18	0,56	0,016	0,064
7	517	179	178	210	1,18	12,92	0,39	0,015	0,112
8	579	197	232	248	1,14	12,01	0,68	0,007	0,069
9	588	187	284	252	1,24	14,55	0,69	0,025	0,043
10	592	197	148	140	1,01	14,32	0,53	0,036	0,035
11	594	187	225	200	1,52	11,95	0,52	0,012	0,037
12	596	187	174	157	1,11	13,65	0,72	0,014	0,049
13	598	187	287	250	1,17	13,69	0,66	0,007	0,035
14	648	183	300	311	1,18	12,72	0,47	0,004	0,056
15	685	185	227	213	1,19	14,45	0,65	0,014	0,051
16	687	192	147	156	1,16	14,13	0,52	0,030	0,074
17	691	197	216	243	1,19	13,44	0,39	0,022	0,048
18	701	187	202	214	1,16	14,25	0,42	0,034	0,054
19	768	187	300	292	1,03	13,97	0,47	0,012	0,035
20	778	187	300	300	0,91	13,84	0,54	0,019	0,056
21	782	187	218	245	0,99	12,08	0,93	0,043	0,088
22	784	187	218	208	1,14	12,54	0,94	0,015	0,074
23	811	192	234	235	1,08	13,63	0,72	0,027	0,043
24	813	192	234	235	0,97	13,41	0,78	0,019	0,107

В таблице 6 представлены механические свойства и химический состав некоторых характерных образцов стали 110Г13Л. Всего в процессе анализа

журналов ОАО «Востокмашзавод» использовались данные порядка 200 образцов различных плавок. Так же исследовались образцы-свидетели до испытаний на ударную вязкость, а также темплеты вырезанные из деталей изготовленных на ОАО «Востокмашзавод» (г. Усть-Каменогорск) из стали Гадфильда до и после эксплуатации.

Утоненные образцы стали 100Г13Л. Подготовка образцов производилась на лабораторной базе Политехнического института СФУ и Института физики им. Л. В. Киренского СО РАН. Методом электроискровой резки из массивных образцов вырезались пластинки толщиной 1-1,5 мм. Пластинки механически утончали до толщины порядка 200 мкм. Для исследования образцов методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) из утонченных пластин вырезали диски диаметром 3 мм, которые утончали электрохимическим способом. Финальным этапом подготовки образцов являлось ионное травление на установке FIB.

Тонкопленочные образцы сплава Fe₈₆Mn₁₃C. Образцы изготавливались на лабораторной базе Института физики им. Л. В. Киренского СО РАН. Пленки состава Fe₈₆Mn₁₃C были получены методом термического вакуумного осаждения на установке ВУП-4 при давлении 10⁻⁵ мм рт. ст. на подложке из стекла и NaCl. Далее пленки отделяли от подложки в плавиковой кислоте или воде соответственно и исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии и микродифракции.

Часть утонченных и тонкопленочных образцов, подвергалась криомеханической обработке путем циклического охлаждения в жидком азоте для создания в них микронапряжений.

Обоснованность и необходимость исследования пленочных образцов заключается в том, что одной из целей работы является исследование процессов в зонах локализации пластической деформации в объемных образцах стали Гадфильда, в которых наблюдается развитость межзеренных границ, полос сдвиговых деформаций и других двумерных образований. Поскольку двумерные образования являются результатом неравновесных

процессов, происходящих в металлических сплавах, то имеет смысл сравнивать их с тонкопленочным материалом. Пленки соответствующего состава, полученные в условиях быстрой конденсации, так же являются неравновесными и могут служить моделью процессов проходящих в двумерных образованиях массивных образцов металлических сплавов. Пленочные материалы (аморфные и нанокристаллические), методически несложно исследовать различными методами физического эксперимента, в отличие от их массивных аналогов.

2.2 Методы исследования

2.2.1 Метод сканирующей электронной микроскопии

Растровый электронный микроскоп (РЭМ или Сканирующий электронный микроскоп, СЭМ, англ. Scanning Electron Microscope, SEM) - прибор класса электронный микроскоп, предназначенный для получения изображения поверхности объекта с высоким (до 0,4 нанометра) пространственным разрешением, также информации о составе, строении и некоторых других свойствах приповерхностных слоёв. Основан на принципе взаимодействия электронного пучка с исследуемым объектом.

Современный РЭМ позволяет работать в широком диапазоне увеличений приблизительно от 3-10 крат (то есть эквивалентно увеличению сильной ручной линзы) до 1 000 000 крат, что приблизительно в 500 раз превышает предел увеличения лучших оптических микроскопов.

Сегодня возможности растровой электронной микроскопии используются практически во всех областях науки и промышленности, от биологии до наук о материалах. Существует огромное число выпускаемых рядом фирм разнообразных конструкций и типов РЭМ, оснащённых детекторами различных типов.

В 1938 году немецкий специалист Манфред фон Арденне построил первый сканирующий электронный микроскоп [12-15]. Но этот аппарат ещё не был похож на современный РЭМ, так как на нём можно было смотреть только очень тонкие образцы на просвет. То есть это был скорее сканирующий просвечивающий электронный микроскоп (СПЭМ или STEM) - Фон Арденне, по сути, добавил сканирующую систему к просвечивающему электронному микроскопу. Кроме регистрации изображения на кинескопе, в приборе была реализована система фоторегистрации на плёнку, расположенную на вращающемся барабане. Электронный пучок диаметром 0,01 мкм сканировал поверхность образца, а прошедшие электроны засвечивали фотоплёнку, которая перемещалась синхронно с электронным пучком.

Первая микрофотография, полученная на СПЭМ, зафиксировала увеличенный в 8000 раз кристалл ZnO с разрешением от 50 до 100 нанометров. Изображение составлялось из раstra 400x400 точек и для его накопления было необходимо 20 минут. Микроскоп имел две электростатические линзы, окружённые отклоняющими катушками.

В 1942 году, русский эмигрант, физик и инженер Владимир Зворыкин, работавший в то время в лаборатории Radio Corporation of America в Принстоне в США, опубликовал детали первого сканирующего электронного микроскопа, позволяющего проанализировать не только тонкий образец на просвет, но и поверхность массивного образца. Электронная пушка с вольфрамовым катодом эмиттировала электроны, которые затем ускорялись напряжением 10 киловольт. Электронная оптика аппарата была составлена из трёх электростатических катушек, а отклоняющие катушки размещались между первой и второй линзой. Чтобы обеспечить удобство размещения образца и манипулирования им в конструкции РЭМ, электронная пушка располагалась внизу микроскопа (у этой конструкции была неприятная особенность - риск падения образца в колонну микроскопа).

Этот первый РЭМ достигал разрешения порядка 50 нанометров. Но в это время бурно развивалась просвечивающая электронная микроскопия, на фоне которой РЭМ казался менее интересным прибором, что сказалось на скорости развития этого вида микроскопии [16].

В конце 1940 годов Чарльз Отли, будучи председателем конференции отдела проектирования Кембриджского университета в Великобритании, заинтересовался электронной оптикой и решил объявить программу разработки сканирующего электронного микроскопа в дополнение к ведущимся в отделе физики работам над просвечивающим электронным микроскопом под руководством Вернона Эллиса Косслетта. Один из студентов Чарльза Отли, Кен Сандер, начал работать над колонной для РЭМ, используя электростатические линзы, но вынужден был через год прервать работы из-за болезни. Работу в 1948 году возобновил Дэннис МакМиллан. Он с Чарльзом Отли построили их первый РЭМ (SEM1 или Scanning Electron Microscope 1) и в 1952 году этот инструмент достиг разрешения 50 нанометров и, что наиболее важно, обеспечил трёхмерный эффект воспроизведения рельефа образца - характерную особенность всех современных РЭМ [17].

В 1960 году Томас Эверхарт и Ричард Торнли, изобретя новый детектор («детектор Эверхарта-Торнли»), ускорили развитие растрового электронного микроскопа. Этот детектор, крайне эффективный для сбора как вторичных, так и отражённых электронов, становится очень популярным и встречается сейчас на многих РЭМ.

Работы, которые велись в Кембриджском университете группой Чарльза Отли в 60-е годы, весьма способствовали развитию РЭМ, и в 1965 году фирмой «Cambridge Instrument Co.» был выпущен первый коммерческий сканирующий электронный микроскоп - Stereoscan [18].

Разрешающая способность (способность различать тонкие детали) оптического микроскопа ограничена длиной волны фотонов видимого света. Наиболее мощные оптические микроскопы могут обеспечить наблюдение

деталей с размером 0.1-0.2 мкм [19]. Если мы захотим увидеть более тонкие детали, необходимо сократить длину волны, которая освещает объект исследования. Для этого можно использовать не фотоны, а, например, электроны, длина волны которых намного меньше. Электронные микроскопы - результат воплощения этой идеи.

Нижеследующий рисунок иллюстрирует принципиальную схему РЭМ: электронный пучок направляется на анализируемый образец. В результате взаимодействия генерируются низкоэнергетичные вторичные электроны, которые собираются детектором вторичных электронов. Интенсивность электрического сигнала детектора зависит как от природы образца (в меньшей степени), так и от топографии (в большей степени) образца в области взаимодействия. Таким образом, возможно получить карту рельефа проанализированной зоны.

Тонкий электронный зонд генерируется электронной пушкой, которая играет роль источника электронов, и фокусируется электронными линзами (обычно электромагнитными, иногда электростатическими). Сканирующие катушки отклоняют зонд в двух взаимоперпендикулярных направлениях, сканируя поверхность образца зондом, подобно сканированию электронным пучком экрана электронно-лучевой трубки телевизора. Источник электронов, электронные линзы (обычно тороидальные магнитные) и отклоняющие катушки образуют систему, называемую электронной колонной.

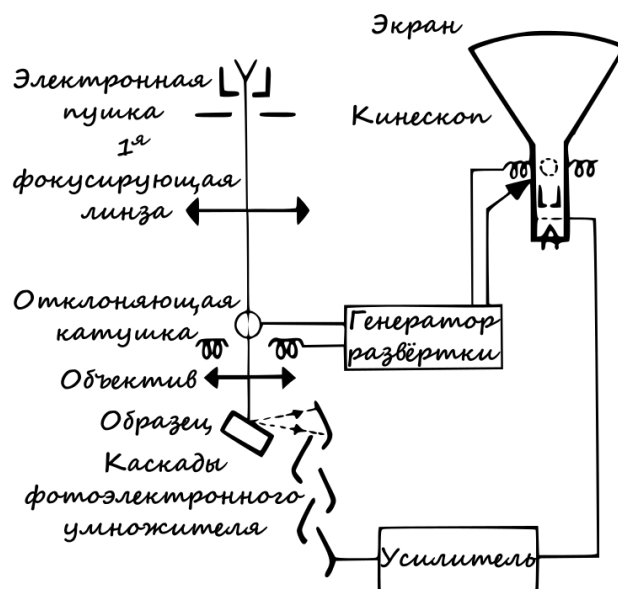


Рисунок 6 – Принципиальная схема «исторического» сканирующего микроскопа

С 1980 года, кинескоп, синхронизированный с РЭМ, уступил место устройствам цифрового накопления изображений. В современных РЭМ изображение регистрируется в цифровой форме, но первые РЭМы появились в начале 1960 годов задолго до распространения цифровой техники и поэтому изображение формировалось способом синхронизации развёрток электронного пучка в кинескопе с электронным пучком в РЭМ и регулировки интенсивности трубки вторичным сигналом. Изображение образца тогда появлялось на фосфоресцирующем экране кинескопа и могло быть зарегистрировано на фотоплёнке.

Электроны зонда (пучка) взаимодействуют с материалом образца и генерируют различные типы сигналов: вторичные электроны, обратноотраженные электроны, Оже-электроны, рентгеновское излучение, световое излучение (катодоллюминесценция) и т. д. Эти сигналы являются носителями информации о топографии и материале образца [20].

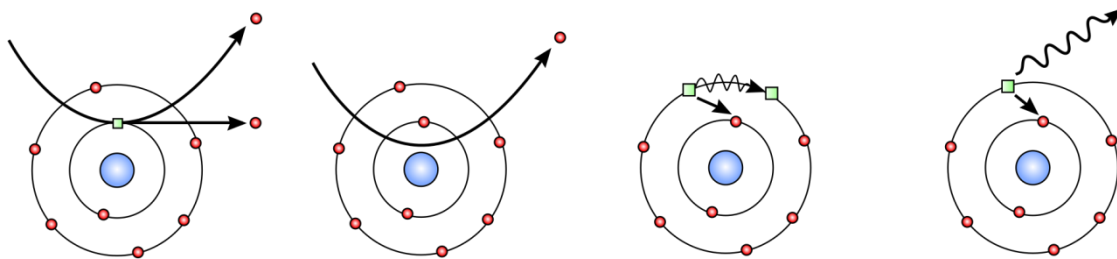


Рисунок 7 – Виды взаимодействия электронов с веществом

В результате взаимодействия с атомами образца (см. рис. 7) электроны первичного пучка могут передать часть своей энергии электронам образца. В результате такого взаимодействия может произойти отрыв электронов. Такие электроны называются вторичными. Эти электроны обычно обладают небольшой энергией (порядка 50 эВ). Часто электрон первичного пучка обладает энергией, достаточной для появления нескольких вторичных электронов.

Так как энергия вторичных электронов невелика, их выход возможен только с приповерхностных слоев материала (менее 10 нм). Благодаря небольшой кинетической энергии эти электроны легко отклоняются небольшой разностью потенциалов. Это делает возможным существенно повысить эффективность детекторов (собрать максимально возможное количество электронов) и получить высококачественные изображения с хорошим отношением сигнал/шум и разрешением лучше 1 нм. Количество вторичных электронов зависит от угла столкновения электронного пучка с поверхностью образца, то есть от топографии. Поэтому сигнал вторичных электронов применяется для воспроизведения топографии образца [20].

Основа сканирующего электронного микроскопа - электронная пушка и электронная колонна, функция которой состоит в формировании острого фокусированного электронного зонда средних энергий (200 эВ - 50 кэВ) на поверхности образца. Прибор обязательно должен быть оснащен вакуумной системой. Также в каждом РЭМ есть предметный столик, позволяющий перемещать образец минимум в трёх направлениях. При взаимодействии электронов с объектом возникают несколько видов сигналов,

каждый из которых улавливается специальным детектором (см. рис. 8). Соответственно, изображения, продуцируемые микроскопом, могут быть построены с использованием различных сигналов, часто нескольких сигналов одновременно (например, изображение во вторичных электронах, изображение в отражённых электронах, рентгеновское изображение (карта)).

РЭМ оснащаются детекторами, позволяющими отобразить и проанализировать излучение, возникшее в процессе взаимодействия и частицы, изменившие энергию в результате взаимодействия электронного зонда с образцом [20]. Разработанные методики позволяют исследовать не только свойства поверхности образца, но и визуализировать информацию о свойствах подповерхностных структур.

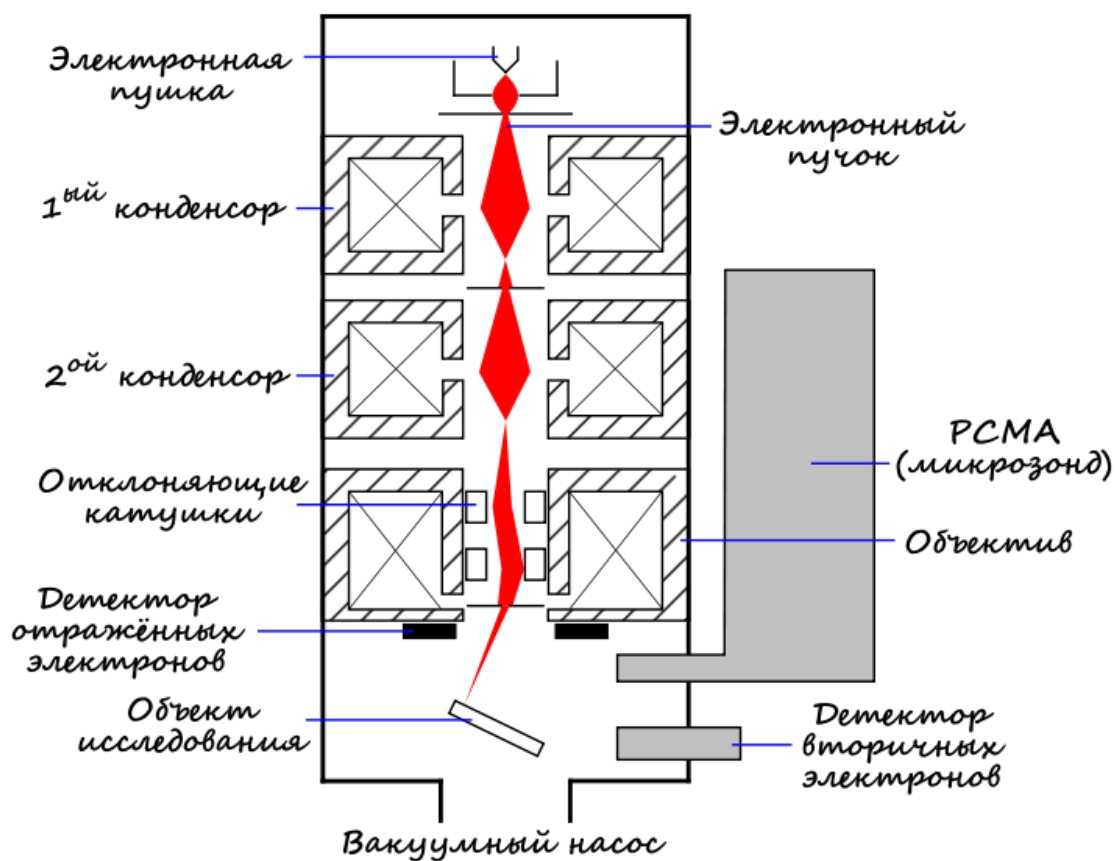


Рисунок 8 – Схема РЭМ, оснащённого детектором рентгеновских лучей - «РСМА» (микрозондом)

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

- вторичные электроны (ВЭ, режим рельефа);
- отражённые электроны (ОЭ, режим контраста по среднему атомному номеру, а также режим рельефа);
- прошедшие через образец электроны, в случае установленной STEM-приставки (чаще используется для исследования органических объектов);
- дифракции отражённых электронов (ДОЭ);
- потери тока на образце (ПЭ или детектор поглощённых электронов);
- ток, прошедший через образец (ТЭ или детектор прошедших электронов);
- характеристическое рентгеновское излучение (Рентгеноспектральный анализ);
- световой сигнал (КЛ или катодоллюминесценция).

Все возможные типы детекторов, установленные на одном приборе встречаются крайне редко.

Детекторы вторичных электронов - первый и традиционно устанавливаемый на большинство РЭМ тип детекторов (в некоторых упрощённых настольных моделях используется только детектор отражённых электронов). В этом режиме разрешающая способность РЭМ максимальна. Из-за очень узкого электронного луча РЭМ обладают очень большой глубиной резкости, примерно на два порядка выше, чем у оптического микроскопа и позволяет получать четкие микрофотографии с характерным трехмерным эффектом для объектов со сложным рельефом. Это свойство РЭМ крайне полезно для понимания поверхностной структуры образца. Микрофотография пыльцы демонстрирует возможности режима ВЭ РЭМ.

Отражённые электроны (ОЭ) - это электроны пучка, отражённые от образца упругим рассеиванием. В зависимости от конфигурации детектора они могут отображать либо композицию (состав) образца, либо его

топографию (рельеф поверхности). В композиционном режиме ОЭ часто используются в аналитическом РЭМ совместно с анализом характеристических спектров рентгеновского излучения. Поскольку интенсивность сигнала ОЭ напрямую связана со средним атомным номером (Z) облучаемой в данный момент электронным пучком области образца, изображения ОЭ несут в себе информацию о распределении различных элементов в образце. Например, режим ОЭ позволяет обнаружить коллоидные золотые иммунные метки диаметра 5-10 нм, которые очень тяжело или даже невозможно обнаружить в биологических объектах в режиме ВЭ. Микрофотография поверхности аншлифа металл-оксидной системы демонстрирует возможности режима ОЭ РЭМ. В топографическом режиме ОЭ могут использоваться в условиях, когда традиционные детекторы вторичных электронов не работают, как например, в РЭМ с переменным вакуумом.

Характеристическое рентгеновское излучение генерируется когда электрон пучка выбивает электрон с внутренней оболочки одного из атомов образца, заставляя электрон с более высокого энергетического уровня перейти на нижний уровень энергии с одновременным испусканием кванта рентгеновского излучения. Обработка спектра характеристического рентгеновского излучения позволяет осуществлять качественный и количественный элементный анализ состава образца.

Обычно для получения информации о структуре поверхности используются вторичные и/или отражённые (обратно-рассеянные) электроны. Контраст во вторичных электронах сильнее всего зависит от рельефа поверхности, тогда как отражённые электроны несут информацию о распределении электронной плотности (области, обогащённые элементом с бóльшим атомным номером выглядят ярче). Поэтому обратно-рассеянные электроны, которые генерируются одновременно со вторичными, кроме информации о морфологии поверхности содержат дополнительную информацию и о составе образца. Облучение образца пучком электронов

приводит не только к образованию вторичных и отражённых электронов, а также вызывает испускание характеристического рентгеновского излучения. Анализ этого излучения позволяет определить элементный состав микрообъёма образца (разрешение для массивных образцов обычно не лучше 1 мкм).

Многие РЭМ оснащены высокочувствительным полупроводниковым детектором обратно-рассеянных электронов. Детектор смонтирован на нижней поверхности объективной линзы либо вводится на специальном стержне под полюсной наконечник. Это позволяет путём выбора режима из меню получить изображения топографии поверхности, изображение в композиционном контрасте или в темном поле.

Для анализа элементного состава применяется рентгеноспектральный микроанализ, в котором детектируется характеристическое рентгеновское излучение вещества, возникающее при облучении поверхности образца электронами. Существует энергодисперсионные (EDX) и волнодисперсионные (WDX) анализаторы.

До настоящего времени используются энергодисперсионные спектрометры с азотным охлаждением, однако в последние годы производители переходят на безазотные детекторы.

Современные микроскопы способны работать при низких ускоряющих напряжениях, до 200 вольт. Приложение замедляющего потенциала позволяет уменьшать ускоряющее напряжение до 10 вольт. Низкие напряжения имеют ряд преимуществ. При низком напряжении можно достичь состояния равновесия, когда количество электронов пучка поглощённых образцом равно количеству электронов эмитированных образцом. В этих условиях нанесение проводящих покрытий на образец не требуется. При низких напряжениях повреждение образца электронами пучка минимально, что важно для деликатных образцов. И, наконец, при низких напряжениях зона взаимодействия электронов пучка с образцом резко уменьшается, что ведёт к существенному увеличению пространственного

разрешения при работе с отражёнными электронами и с рентгеновским излучением.

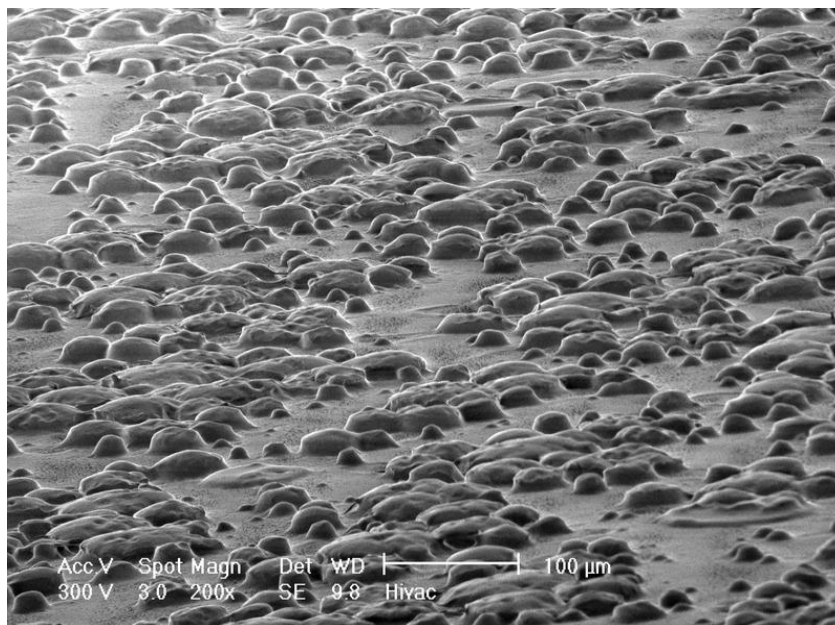


Рисунок 9 – Изображение, полученное при ускоряющем напряжении 300 В. Распределение островков клея на липкой бумаге для заметок (Post-It® note)

Проводящее покрытие не наносилось: подобные delicate образцы легко повреждаются при напылении покрытий, а также пучком электронов высоких энергий (см. рис. 9). Часть современных микроскопов оборудована вакуумной системой, способной поддерживать высокий (и сверхвысокий) 10^{-3} Па вакуум в электронной колонне, и относительно плохой вакуум до 5 - 2000 Па в камере образцов. В результате образец находится в хотя и разреженной, но достаточно плотной для нейтрализации поверхностного заряда, атмосфере (обычно состоящей из паров воды или азота). Молекулы газов ионизируются под воздействием первичных электронов, испускаемых катодом. Образовавшиеся положительные ионы взаимодействуют с электронами, которые накапливаются на образце и нейтрализуют поверхностный заряд.

В результате диэлектрические образцы можно наблюдать без проводящего покрытия. Если микроскоп оборудован также и охлаждающим держателем образцов, то появляется возможность работы с влажными

образцами и даже с водой. Например, можно наблюдать непосредственно в микроскопе за растворением и рекристаллизацией поваренной соли (или других кристаллов).

Пространственное разрешение сканирующего электронного микроскопа зависит как от диаметра электронного пучка, так и от размера области взаимодействия электронного зонда с образцом. Размер электронного зонда и размер области взаимодействия зонда с образцом намного больше расстояния между атомами мишени. Хотя разрешение растровых электронных микроскопов уступает разрешению просвечивающих микроскопов, они имеют ряд преимуществ, таких как возможность изучения топографии образца, визуализация сравнительно большой области образца, исследование массивных объектов (а не только тонких плёнок), набор аналитических методов, позволяющих измерять состав и свойства изучаемого объекта.

В зависимости от конкретного прибора и параметров эксперимента, может быть получено разрешение от десятков до доли нанометра. На 2009 год наилучшее разрешение было достигнуто на микроскопе Hitachi S-5500 и составило 0,4 нм (при напряжении 30 кВ) [21].

Как правило, наилучшее разрешение может быть получено при использовании вторичных электронов, наихудшее - в характеристическом рентгеновском излучении. Последнее связано с большим размером области возбуждения излучения, в несколько раз превышающим размер электронного зонда. При использовании режима низкого вакуума разрешение несколько ухудшается.

Проводящие (металлические) образцы обычно не требуют специальной подготовки, и могут быть непосредственно помещены в камеру микроскопа. Если требуется, образцы могут подвергаться очистке. Для обозрения внутренней структуры и (или) использования микрорентгеноспектрального анализа могут быть приготовлены шлифы.

Порошки и наночастицы наносятся на зеркального качества поверхности (стекло, пластик, слюда и др.) в виде взвеси в воде или органическом растворителе. После высыхания жидкости образец может быть использован в микроскопе. Порошки с более крупными частицами могут наноситься на проводящий углеродный скотч.

Непроводящие образцы обычно подвергаются напылению тонкого проводящего слоя для снятия заряда и экранирования падающего пучка от накопленного в объёме материала заряда. Для проводящих покрытий чаще всего используют углерод, золото или сплав золота с палладием. Первый полезен для рентгеновского микроанализа. Напыление золота или сплава на его основе позволяет получать микрофотографии с бóльшим увеличением и контрастом (чаще всего без собственной визуализации). Если невозможно напыление плёнки на образец, то в РЭМ с переменным вакуумом возможно снятие заряда с образца ионами вводимых в камеру газов (обычно водяные пары или азот). Накопления заряда на образце так же можно избежать при работе при низких ускоряющих напряжениях (обычно порядка 1 кВ).

Растровые микроскопы применяются как исследовательский инструмент в физике, электронике, биологии, фармацевтике, медицине, материаловедении, и т. д. Их главная функция - получение увеличенного изображения исследуемого образца и/или изображений образца в различных регистрируемых сигналах. Сопоставление изображений, полученных в разных сигналах, позволяют делать вывод о морфологии и составе поверхности.

Основными мировыми производителями современных растровых электронных микроскопов являются:

- Carl Zeiss Microscopy (часть Carl Zeiss Group [22]) – Германия,
- FEI Company - США (часть Thermo Fisher Scientific (англ.) [23]),
- Hitachi – Япония,
- JEOL - Япония (Japan Electron Optics Laboratory),
- Tescan – Чехия,

- КУКУ – Китай,
- Сохем – Корея.

2.2.2 Метод просвечивающей электронной микроскопии

Просвечивающий (трансмиссионный) электронный микроскоп (ПЭМ, англ, TEM - Transmission electron microscopy) - устройство для получения изображения ультратонкого образца путём пропускания через него пучка электронов. Ультратонким считается образец толщиной порядка 0,1 мкм. Прошедший через образец и провзаимодействовавший с ним пучок электронов увеличивается магнитными линзами (объективом) и регистрируется на флуоресцентном экране, фотоплёнке или сенсорном приборе с зарядовой связью (на ПЗС-матрице).

Первый ПЭМ (рис. 10) создан немецкими инженерами-электронщиками Максом Кноллем и Эрнстом Руской 9 марта 1931 года. Первый практический ПЭМ был построен Альбертом Пребусом и Дж. Хиллиером в университете Торонто (Канада) в 1938 году на основе принципов, открытых ранее Кноллем и Руской. В 1986 году Эрнсту Руске за создание ПЭМ была присуждена Нобелевская премия.



Рисунок 10 – Первый практический ПЭМ; экспозиция в музее Мюнхена (Германия)

Теоретически максимально возможное разрешение в оптическом микроскопе ограничено:

- длиной волны фотонов, используемых для освещения образца;
- угловой апертурой оптической системы (так называемым барьером Аббе).

В начале XX века ученые обсуждали вопрос преодоления ограничений относительно большой длины волны видимого света (длины волн 400-700 нанометров) путём использования электронов. Поток электронов в электронном микроскопе создаётся посредством термоэлектронной или полевой эмиссии. В первом случае при высокой температуре электроны испускаются проволокой из вольфрама или монокристаллом гексаборида лантана. Затем электроны ускоряются высокой разностью потенциалов и фокусируются на образце электромагнитными линзами. Прошедший через образец луч электронов содержит информацию об электронной плотности, фазе и периодичности; эти данные используются при формировании изображения.

В состав ПЭМ входят следующие компоненты:

- вакуумная система для удаления воздуха и увеличения, таким образом, длины свободного пробега электронов;
- предметный столик: держатель образца, механизмы для изменения положения держателя и вакуумные шлюзы;
- источник электронов: электронный прожектор или электронная пушка для генерирования потока (пучка) электронов;
- источник высокого напряжения для ускорения электронов;
- апертуры, ограничивающие расходимость электронного пучка;
- набор электромагнитных линз (и иногда электростатических пластин) для управления и контроля электронного луча;
- экран, на который проецируется увеличенное электронное изображение (постепенно выходит из употребления и заменяется детекторами цифрового изображения).

Вакуумная система служит для откачки воздуха до низкого давления (обычно до 10^{-4} Па [24]) из области, в которой проходит пучок электронов. Применяется для уменьшения частоты столкновений электронов с атомами газа до незначительного уровня (увеличение длины свободного пробега).

Вакуумная система откачки до рабочего давления состоит из нескольких ступеней:

1. роторный или мембранный насос;
2. турбомолекулярный или диффузионный насос.
3. гетероионные насосы для откачки электронной пушки полевой эмиссии (если таковая присутствует)

С помощью насоса 1-й ступени достигается давление, требуемое для работы насоса 2-й ступени (низкий вакуум). Насос 2-й ступени доводит давление до необходимой рабочей величины.

Части ПЭМ могут быть разделены:

- специальной апертурой, пропускающей электронный пучок, но затрудняющей обмен остаточными газами между частями вакуумной системы;

- запорным клапаном для полного обособления частей микроскопа.

Это может использоваться для создания в отдельных областях различного уровня вакуума.

Предметный столик предназначен для удерживания образца во время облучения электронами и состоит из следующих элементов:

- держатель образца;
- механизмы для изменения положения держателя (поворот, наклон);
- шлюзы, позволяющие вводить держатель с образцом в вакуумную среду ПЭМ с минимальным увеличением давления.

Образцы либо помещаются на сетку, либо вырезаются по форме держателя (самоподдерживающиеся образцы).

Держатель приспособлен для фиксации как сеток, так и самоподдерживаемых образцов стандартного размера. Стандартный диаметр ПЭМ сетки - 3,05 мм.

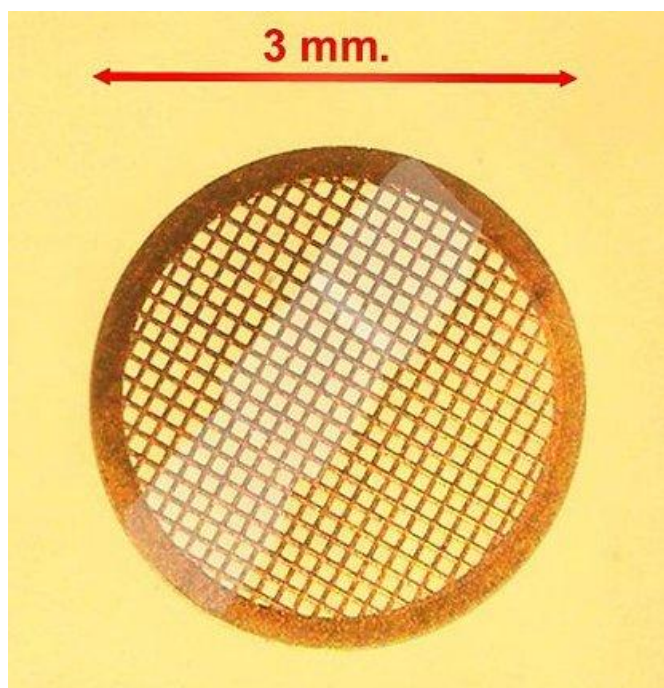


Рисунок 11 - Сетка для поддержки образцов ПЭМ со срезом, полученным с помощью ультрамикротом

Электронная пушка предназначена для создания пучка электронов с помощью термоэлектронной (термоэлектронные пушки) или полевой (автоэмиссионные пушки) эмиссии.[25]

Термоэлектронная пушка состоит из трёх элементов:

- катод (нить накала);
- венельт;
- анод.

При нагревании вольфрамовая нить или заострённый кристалл гексаборида лантана испускают (эмитируют) электроны. Ускоряясь под действием разности потенциалов (напряжения смещения), значительная часть электронов проходит через отверстие в венельте. Изменяя напряжение смещения, можно регулировать эмиссионный ток. Чем больше напряжение смещения, тем меньше площадь участка катода, испускающего электроны, тем меньше эмиссионный ток.

Прошедшие через апертуру (отверстие) цилиндра Венельта электроны пересекаются в точке, называемой кроссовером и являющейся виртуальным источником электронов в оптической системе микроскопа.

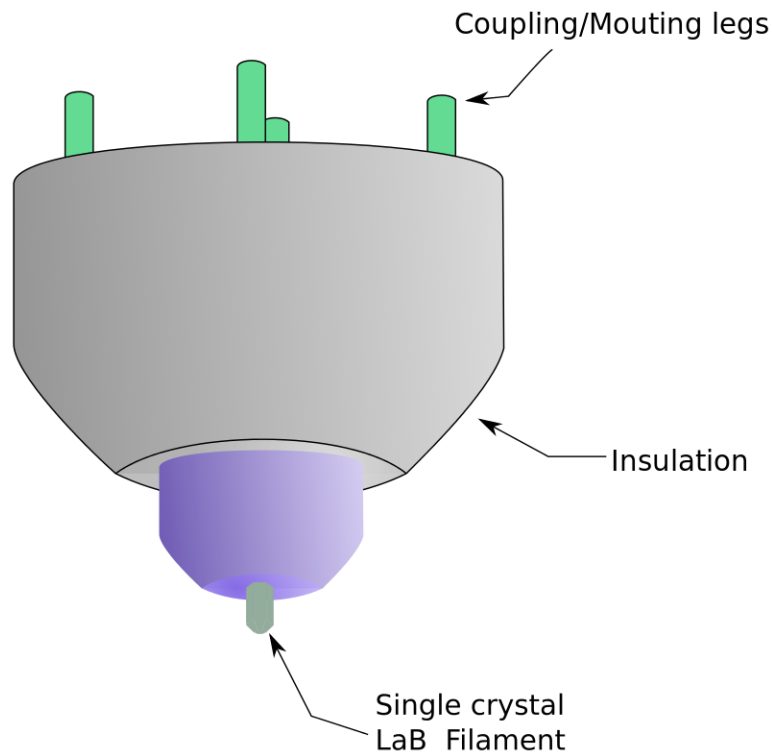


Рисунок 12 – Катод из монокристалла LaB6 (гексаборид лантана):
 coupling/mounting legs - соединительные/опорные ножки;
 insulation - изоляция;
 single crystal LaB filament - нить из монокристалла LaB6

Различают автоэмиссионные пушки:

- с катодом холодной автоэмиссии;
- с катодом Шоттки.

Катоды первых обычно состоят из вольфрамовой нити. Диаметр кончика нити - 100 нм.

Катоды вторых работают аналогично катодам термоэлектронных пушек, но находятся под воздействием электрического поля, понижающего энергетический барьер (эффект Шоттки).

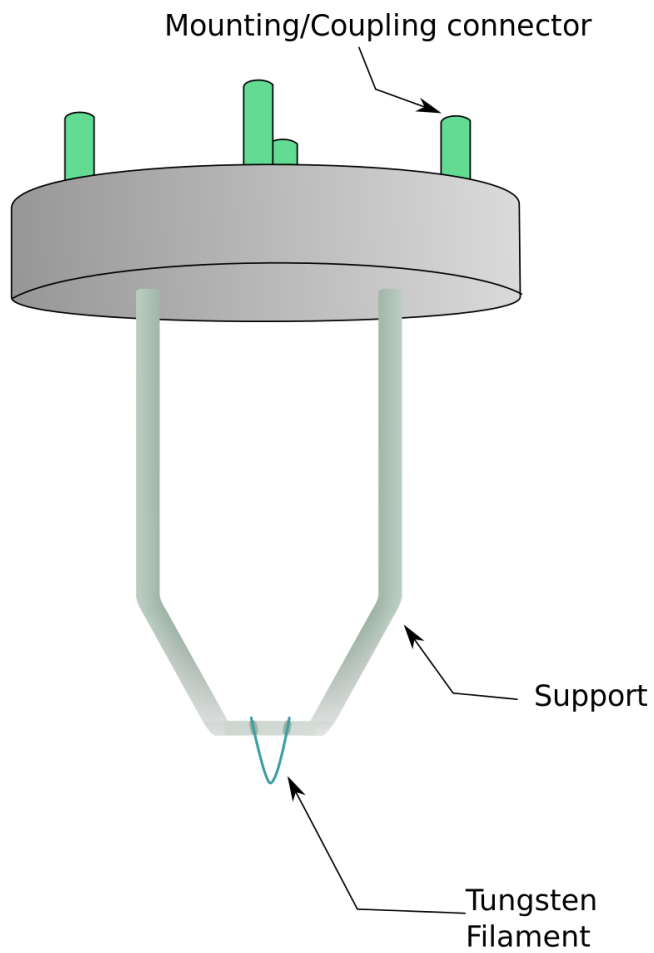


Рисунок 13 - Вольфрамовый катод в форме шпильки:
 mounting/coupling connector - опорные/соединительные провода;
 support - опора;
 tungsten filament - вольфрамовая нить

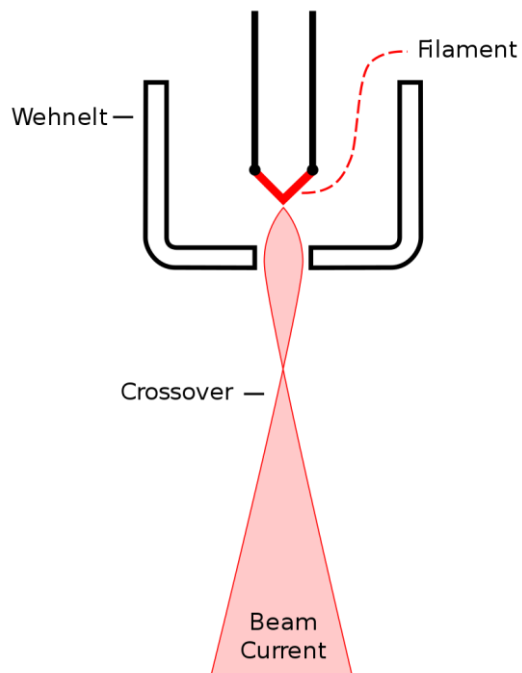


Рисунок 14 - Принцип работы цилиндра Венельта:

wehnelt - цилиндр Венельта;
filament - нить, катод;
crossover - точка пересечения траекторий электронов;
beam current - пучок электронов

Подготовка образцов для ПЭМ может быть комплексной процедурой. Они должны иметь толщину 20-200 нм. Высокое качество образцов будет при толщине, сравнимой со средней длиной свободного пробега электронов в образце, которая может быть всего несколько десятков нанометров.

Материалы, имеющие достаточно малые размеры, чтобы быть прозрачными в электронном пучке, такие, как порошки или нанотрубки, могут быть быстро приготовлены нанесением крошечного количества вещества на поддерживающую сетку или плёнку.

2.2.3 Метод термического испарения в вакууме

Этот метод заключается в испарении металла или сплава в вакууме и конденсации его паров на поверхности пластинки (подложки). Качество и прочность пленок в большей степени зависят от чистоты подложки. Поэтому поверхность подложки предварительно полируется и тщательно очищается. Часто во время напыления подложка нагревается при помощи специального нагревателя до температуры 100-3000 °С. При подогретой подложке частично снимаются внутренние напряжения в пленке, и улучшается ее сцепление с подложкой. Подложки могут быть изготовлены из стекла, кварца, слюды и немагнитных металлов. В качестве подложки в некоторых случаях используются сколы монокристаллов поваренной соли NaCl. Простейшая схема установки для получения тонких магнитных пленок методом термического испарения металлов и сплавов в вакууме показана на рис. 15. Сплав или металл, который должен быть осажден на подложку 1, помещают в испаритель 2. В рассматриваемом случае он имеет форму лодочки, изготовленной из тугоплавкого металла, например вольфрама.

Через лодочку пропускают электрический ток, пока она не приобретет достаточно высокую температуру, при которой исходный материал начинает плавиться. Пары от расплавленного металла в виде атомарного пучка, распространяясь от лодочки, попадают на подложку 1 и осаждаются на ее поверхности, образуя слой в виде тонкой пленки (вакуумного конденсата).

Если подложку предварительно поместить на пластинку (маску) с отверстиями 3, например круглыми, то в процессе конденсации на подложке образуются пленки, имеющие форму в виде круглых пятен, то есть в соответствии с формой отверстий в маске. Таким образом, с помощью маски 3 можно придавать пленкам различные размеры и форму.

Вся система помещается в вакуумную камеру 6, откачанную до достаточно высокого вакуума. Вакуум должен быть таким, чтобы атомы металла не сталкивались с молекулами остаточного газа при своем движении к подложке, то есть их траектории должны быть прямолинейными. Это условие выполняется, если в камере создается давление порядка 10⁻⁵ мм ртутного столба. В этом случае расстояние от испарителя до подложки достаточно мало по сравнению со средней длиной свободного пробега молекул газа и большая часть атомов металла будет достигать подложки, не испытывая столкновений с молекулами остаточного газа. Такой вакуум легко получить в обычной лабораторной вакуумной установке. При осаждении паров на подложку происходит переход атомов металла из паровой фазы в конденсированное состояние.

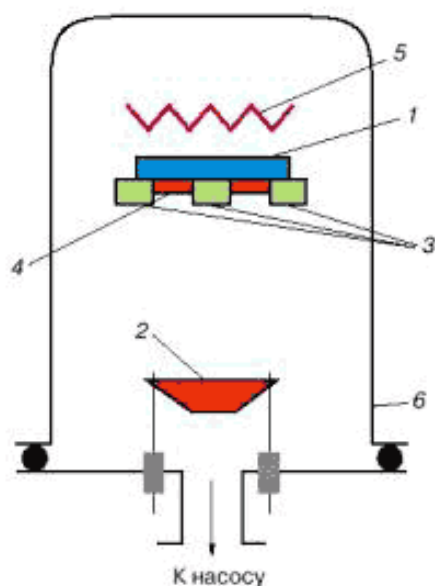


Рисунок 15 – Схема испарительной части вакуумной установки для получения пленок [26]:

1 – подложка; 2 – лодочка с испаряемым сплавом; 3 – маска; 4 – пленка; 5 – нагреватель; 6 – корпус вакуумной камеры

Рассмотренный метод позволяет получать пленки разной толщины. Она регулируется изменением скорости или времени конденсации. На процесс формирования пленок оказывают влияние несколько факторов, наиболее существенным, из которых является температура подложки. В зависимости от этой температуры могут реализоваться различные механизмы конденсации, которые в большой степени определяют структурное состояние и магнитные свойства пленок. В частности, при повышении температуры подложки от 200 до 5000 °С наблюдается заметное изменение магнитной проницаемости и величины внешнего магнитного поля H_s , в котором происходит насыщение ферромагнитной среды. Не анализируя каждый механизм в отдельности, рассмотрим один из них, например механизм конденсации пар жидкость кристалл, который осуществляется, когда температура подложки выше определенной критической.[26]

Применение электронной микроскопии позволило установить, что при конденсации паров сначала образуются капли жидкой конденсированной фазы, которые на некоторой стадии роста кристаллизуются, образуя

отдельные изолированные частицы (зародыши), имеющие в большинстве случаев сферическую форму. Затем в процессе дальнейшей конденсации паров происходит рост зародышей, их слияние и образование сплошного слоя.

2.2.4 Рентгеноструктурный анализ

Рентгеновское излучение - это поперечные электромагнитные волны, рассеяние которых происходит на электронах вещества. Рентгеновское излучение возникает при взаимодействии катодных лучей (потока электронов, движущихся от анода к катоду) с веществом анода [27, 28].

Механизм когерентного рассеяния электромагнитного излучения электронами: под действием падающей волны, электроны атомов совершают колебательное движение, испуская при этом сферические волны с той же длиной, что и длина волны падающего излучения.

Определение фазового состава поликристаллических веществ по их плоскостным расстояниям является одной из наиболее распространенных и сравнительно легко решаемых задач рентгеноструктурного анализа.

Важно, что эта задача может быть решена для любого поликристаллического вещества независимо от типа его кристаллической решетки, тогда как определение размеров и формы элементарной ячейки поликристаллического вещества возможно не во всех случаях.

Метод позволяет определять атомную структуру вещества, включающую в себя пространственную группу элементарной ячейки, её размеры и форму, а также определить группу симметрии кристалла.

Рентгеноструктурный анализ и по сей день является самым распространённым методом определения структуры вещества в силу его простоты, универсальности (применим для исследования любых молекул) и относительной дешевизны [29].

Существует несколько методов рентгеноструктурного анализа:

- Метод Лауэ применяется для монокристаллов. Образец облучается пучком с непрерывным спектром, взаимная ориентация пучка и кристалла не меняется. Угловое распределение дифрагированного излучения имеет вид отдельных дифракционных пятен (лауэграмма).

- Рентгенодифрактометрический метод.

- Метод Дебая-Шеррера (метод порошков) используется для исследования поликристаллов и их смесей. Хаотическая ориентация кристаллов в образце относительно падающего монохроматического пучка превращает дифрагированные пучки в семейство коаксиальных конусов с падающим пучком на оси. Их изображение на фотоплёнке (дебаеграмма) имеет вид концентрических колец, расположение и интенсивность которых позволяет судить о составе исследуемого вещества.

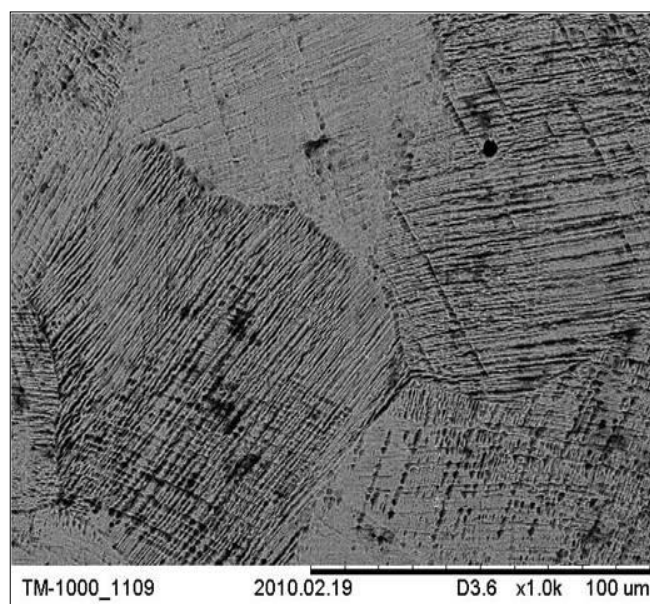
3 Образцы и методы их исследования

Для экспериментов использовались образцы, изготовленные из стали Fe86Mn13C (сталь Гадфильда). Массивные образцы прямоугольной формы размером 50x20x20 мм.

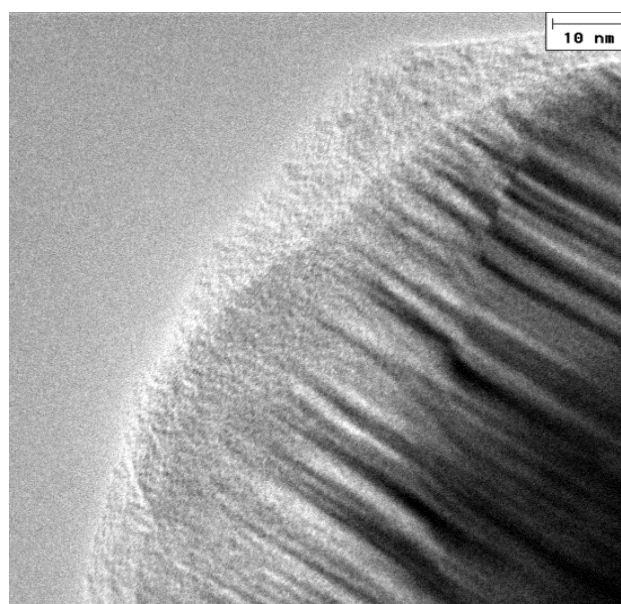
Для получения тонких пленок использовалась подложка из стекла прямоугольной формы, размеры которой 100x30x3 мм.

3.1 Массивные образцы

На рисунке 16 видна поверхность объемного образца Fe86Mn13C, полученного методом сканирующей электронной микроскопии после ударной нагрузки. Отдельные зерна аустенита с линиями сдвиговой деформации в виде темных полос, параллельны друг другу, а полосы в одном зерне связаны с полосами в других зернах. Рентгеновская дифракция свидетельствуют о появлении новой фазы мартенсита деформации [30-32]. Эта фаза была локализована в полосах сдвига деформации аустенитных зерен [33]. Анализ кривых крутящего момента показывает, что магнитная структура сплава неоднородна. Сплав обладает магнитной вязкостью, то есть скорость намагничивания зависит от времени, что подтверждается несоответствием гистерезиса местоположения при различных углах поворота магнитного поля [34].



а



б

Рисунок 16 - Образ деформируемого Fe86Mn13C массивного образца в: а - сканирующим электронным микроскопом, б - просвечивающим электронным микроскопом

Известная зависимость термоэлектрического эффекта от температуры и зависимость напряжения от температуры (рис. 17) показывает, что она может изменить знак с изменением температуры. Магнитное поле не было применено к образцу и, тем не менее, термоэлектрический эффект дает обратный знак при определенной температуре, когда образец нагревали или охлаждали. Было показано, что электрическое сопротивление исходного

образца не зависит от температуры; что характерно для инвара. Мы наблюдали аномальное поведение магнетосопротивления в магнитном поле (удельное сопротивление в магнитном поле). Отрицательное магнетосопротивление наблюдается, когда образец был повернут на 180° в магнитном поле $H = 100$ Э.

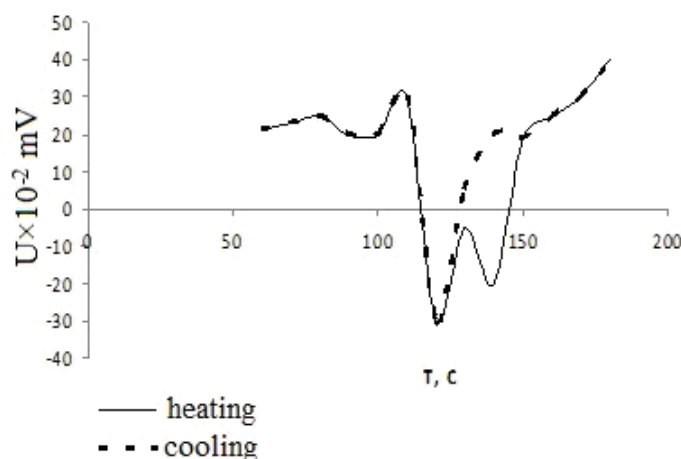
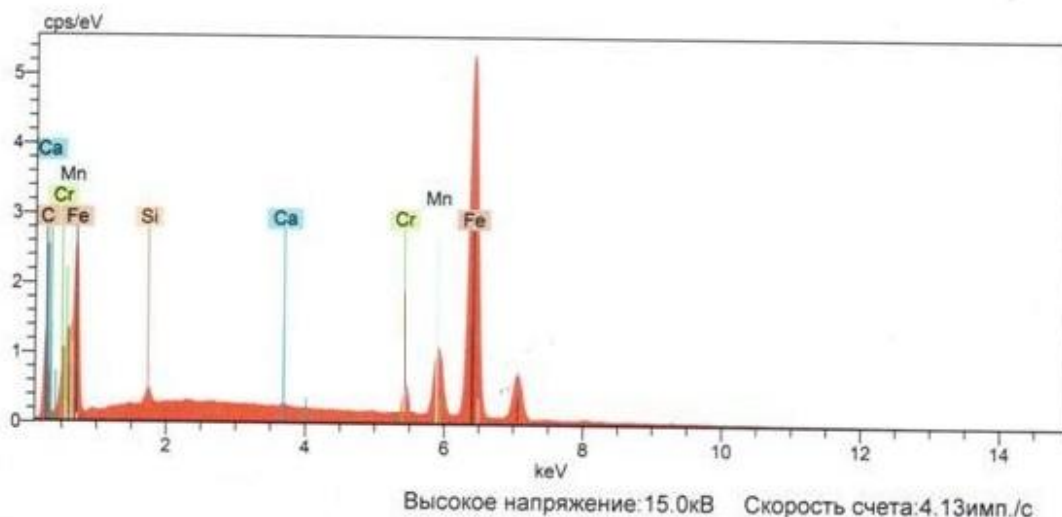


Рисунок 17 - Зависимость термо-ЭДС при нагревании и охлаждении образца Fe86Mn13C

Поведение термо-ЭДС может быть объяснено тем, что сплав представляет собой антиферромагнитный инвар [35], в котором наблюдали локальную намагниченность в образцах при ударной нагрузке. Структурные особенности Fe86Mn13C сплава [36] вызывают сосуществование различных типов магнитного упорядочения в том же образце, что и обусловило изменение знака эффекта Нернста-Эттинсгаузена в экспериментах.

3.2 Тонкопленочные образцы

Были исследованы образцы, полученные методом термического испарения в вакууме при давлении 10^{-5} Торр, с использованием VUP-4 установки. Компонентный состав исследован на сканирующем электронном микроскопе ТМ-3000 с использованием микрозонда. Спектр приведен на рисунке 18.



El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
Fe	26	K-series	64.03	65.86	43.18	1.9
C	6	K-series	13.39	13.77	42.17	1.6
Mn	25	K-series	7.72	7.94	5.46	0.2
Cr	24	K-series	11.44	11.77	8.3	0.1
Si	14	K-series	0.51	0.53	0.77	0.0
Ca	20	K-series	0.12	0.13	0.12	0.0
Total:			97.21	100.00	100.00	

Рисунок 18 - Спектр рентгено-структурного анализа

Тонкопленочные образцы были подвергнуты охлаждению жидким азотом (полностью и частично) после чего произвели замеры термо-ЭДС на разных концах образцов. Замеры производились цифровым мультиметром MASTECH MY64. Высокое входное сопротивление прибора не вносит погрешности при измерениях величин и говорит о высокой точности прибора. В приборе применен АЦП с измерением значений методом двойного интегрирования.

Жидкий азот обладает удельной плотностью $0,808 \text{ г/см}^3$ и имеет точку $77,4 \text{ К}$ ($-195,75 \text{ }^\circ\text{C}$) [37]. Эффект, наблюдаемый в эксперименте можно видеть в таблице 7.

Таблица 7 - Воздействие охлаждения жидким азотом на термоэлектрогенераторные свойства

№ опыта	Погружение образца	Время выдержки, сек	Температура охлаждения	Термо-ЭДС, мВ
1	полностью	5	-195,75°C	0,81
2	полностью	5	-195,75°C	0,83
3	полностью	5	-195,75°C	0,86
4	полностью	5	-195,75°C	0,80
5	полностью	5	-195,75°C	0,82
6	полностью	10	-195,75°C	0,73
7	полностью	10	-195,75°C	0,71
8	полностью	10	-195,75°C	0,77
9	полностью	10	-195,75°C	0,70
10	полностью	10	-195,75°C	0,74
11	частично	10	-195,75°C	1,38
12	частично	10	-195,75°C	1,35
13	частично	10	-195,75°C	1,33
14	частично	10	-195,75°C	1,37
15	частично	10	-195,75°C	1,32
16	частично	5	-195,75°C	1,54
17	частично	5	-195,75°C	1,57
18	частично	5	-195,75°C	1,62
19	частично	5	-195,75°C	1,60
20	частично	5	-195,75°C	1,59

Из таблицы 7 видно, что значения термо-ЭДС зависят от времени выдержки образца при комнатной температуре после охлаждения, а так же от разницы температур на концах тонкопленочного образца.

Эффекты, наблюдаемые в эксперименте можно видеть на рисунках 19, 20.

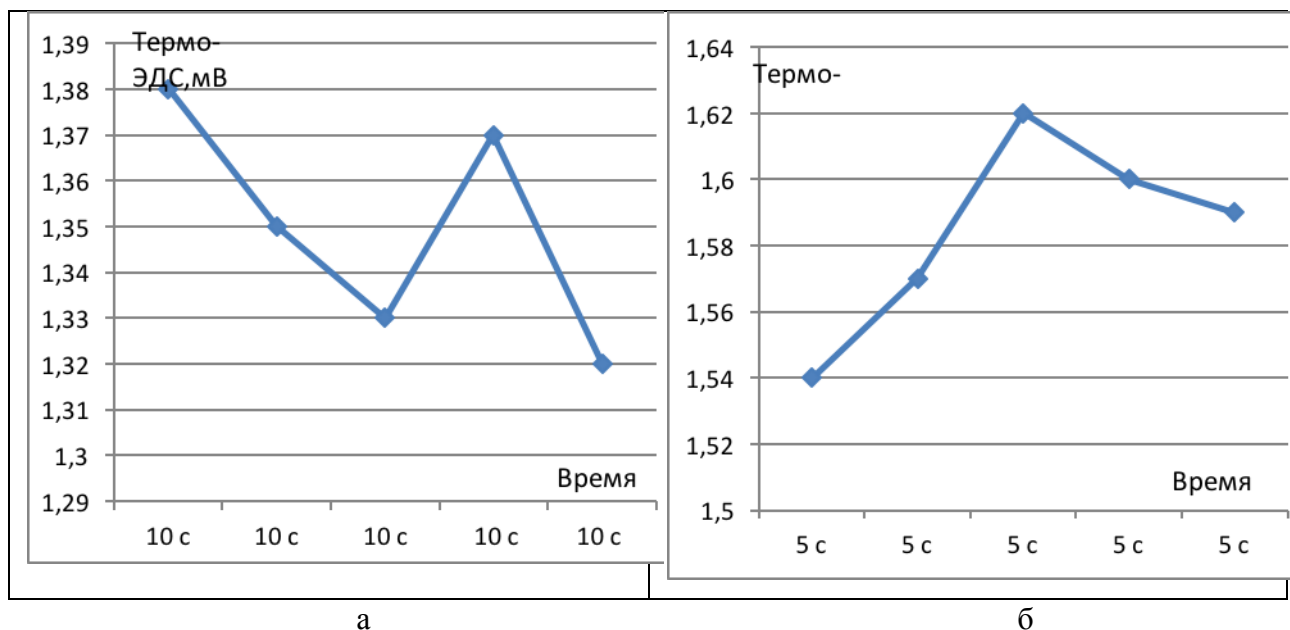


Рисунок 19 - Зависимость термо-ЭДС от времени выдержки частично погруженного в жидкий азот образца при комнатной температуре после охлаждения
а – при времени выдержки 5 сек; б – при времени выдержки 10 сек

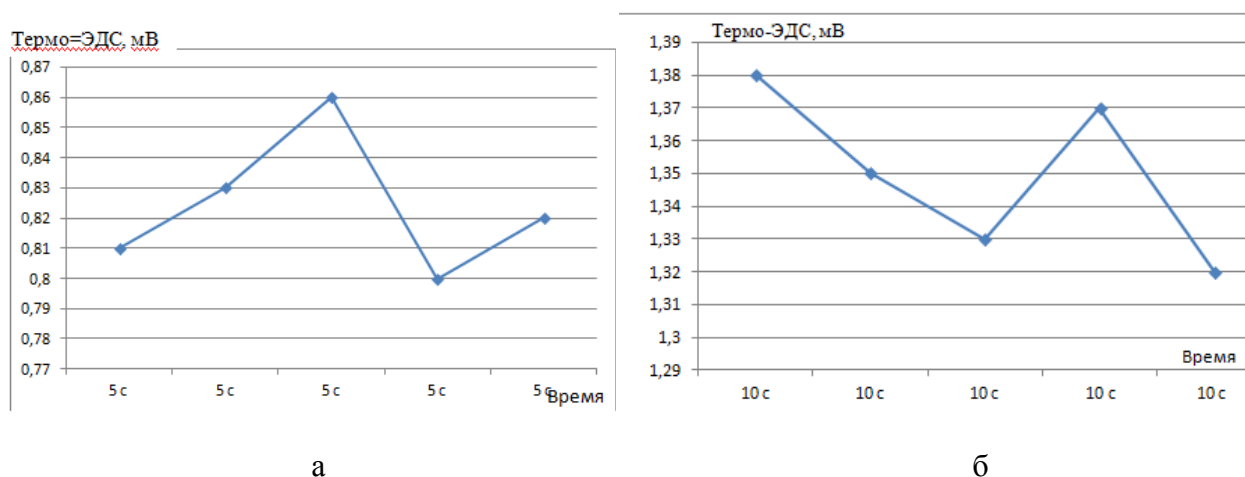


Рисунок 20 - Зависимость термо-ЭДС от времени выдержки полностью погруженного в жидкий азот образца при комнатной температуре после охлаждения
а – при времени выдержки 5 сек; б – при времени выдержки 10 сек

В таблице 8 показаны стандартные отклонения измерений и доверительный интервал среднего значения погрешностей для полностью и частично погруженных образцов в зависимости от времени выдержки:

Таблица 8 - Результаты расчетов погрешностей

Степень погружения образца	Время погружения	Абсолютная погрешность	Относительная погрешность в %
Полностью	при 5 сек	0.03	3.47
Полностью	при 10 сек	0.03	4.66
Частично	при 5 сек	0.04	2.39
Частично	при 10 сек	0.03	2.34

Из проведенных экспериментов следует, что данный материал обладает термоэлектрическими свойствами и может быть использован в качестве термоэлектрогенератора.

3.3 Исследования гальваномагнитных и термомагнитных явлений в образцах

Математические выражения, описывающие эффекты Холла и Нернста-Эттингсгаузена в магнитных системах имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}
 U_{NE} &= Q_0 B \Delta T + Q_M M(B) \Delta T, \\
 U_H &= R_0 B I + R_M M(B) I,
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

где Q_0 – обыкновенная постоянная Нернста-Эттингсгаузена, Q_M – аномальная постоянная Нернста-Эттингсгаузена, ΔT – величина градиента температуры, M – намагниченность структуры, B – индукция внешнего магнитного поля, I – пропускаемый через образец электрический ток, R_0 – обыкновенная постоянная Холла, R_M – аномальная постоянная Холла.

Константы R_0 и Q_0 – не зависят от магнитных свойств системы и определяются транспортными параметрами свободных носителей заряда (подвижность, концентрация, сопротивления, фактор рассеяния и т.д.). Величины аномальных констант сильно зависят от степени и характера спинзависимого рассеяния в магнитной системе.

Величина обыкновенной составляющей эффекта Нернста-Эттингсгаузена невелика и составляет несколько десятков микровольт, тогда как аномальная составляющая может достигать гигантских значений по сравнению с обыкновенным эффектом за счёт сильного спинзависимого рассеяния. Наибольший практический интерес представляют тонкоплёночные термомагнетики, в которых намагниченность ориентирована перпендикулярно плоскости плёнки. Подобная ситуация реализуется в системах с сильной магнитной анизотропией, например в [20].

Сталь Гадфильда – металлическая структура, представляющая собой сплав железа, марганца, кремния и углерода, содержащая в себе большое количество магнитных и немагнитных фаз. В качестве объектов исследования выступали две плёнки, сформированные на подложках сапфира методом импульсного лазерного осаждения в вакууме 10^{-6} Торр. В качестве мишени выступала пластина стали размером 1x1 см и толщиной 2 мм. Структуры 1 и 2 отличались температурой подложки при распылении – 250 °C и 400 °C соответственно. Время распыления составило 60 минут, что соответствует толщине 50 нм.

Таблица9 - Список исследуемых структур

Структура 1	250 °C
Структура 2	400 °C

В качестве методов исследования выступали измерения магнитолевой зависимости сопротивления Холла и планарного Холла, напряжения Нернста-Эттингсгаузена, эффекта Зеебека, а также регистрация намагниченности структуры в планарном направлении методом переменного градиента поля.

Для регистрации магнитолевых зависимостей сопротивления Холла и напряжения Нернста-Эттингсгаузена на поверхности структуры формировались 6-омических контактов. Образец закреплялся на держателе, принципиальная схема которого показана на рисунке 21. Держатель снабжён

резистором-нагревателем и радиатором, обеспечивающим теплоотвод с одной из граней структуры с целью формирования градиента температур.

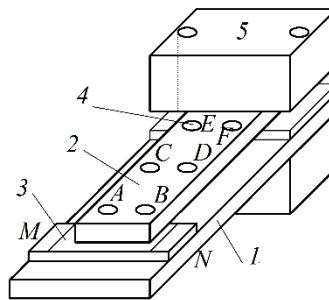


Рисунок 21 - Схематический вид крепления образца на шести контактном держателе с целью регистрации тепловых эффектов, а также эффекта Холла. Тепловой поток распространяется вдоль структуры. 1 – подложка-держатель, 2 – образец, 3 – резистор-нагреватель, 4 – контактные площадки, 5 – радиатор

Методика позволяет последовательно проводить эффекты Холла (R_H) и Нернста-Эттингсгаузена (Q):

$$\begin{pmatrix} I_{AF} U_{EB} \\ I_{BE} U_{AF} \end{pmatrix} \rightarrow R_H (I_{MN} U_{CD}) \rightarrow Q \quad (2)$$

На рисунке 22 показаны экспериментально полученные магнитополевые зависимости сопротивлений Холла исследуемых структур по методике, описанной выше:

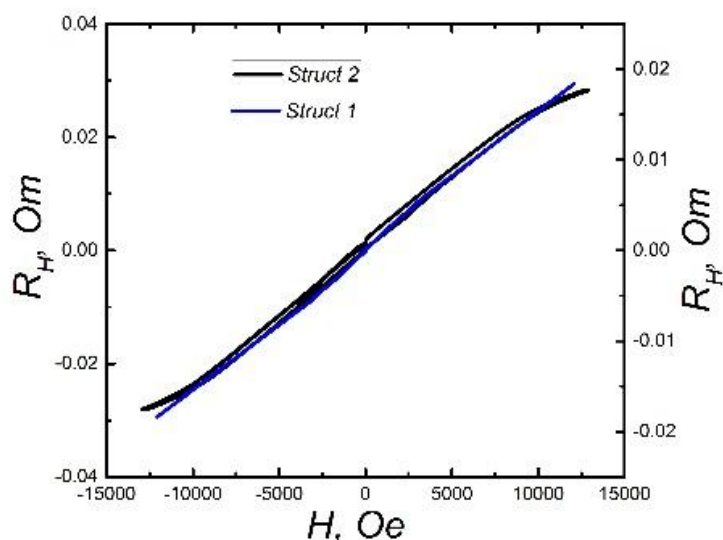


Рисунок 22 -Магнитополевые зависимости сопротивлений Холла исследуемых структур: синяя кривая – структура 1, чёрная кривая – структура 2

Из полученных экспериментальных кривых видно, что структура 1, сформированная при температуре 250 °С, обладает линейной магнитополевой зависимостью сопротивления Холла, что свидетельствует о том, что вектор намагниченности лежит в плоскости структуры, что не позволяет намагнитить структуру в данной области магнитного поля. Увеличение температуры распыления (структура 2) приводит к формированию магнитной структуры, обладающей небольшой перпендикулярной компонентой вектора намагниченности, что выражается в появлении нелинейности в магнитополевой зависимости сопротивления Холла (см. рис. 22 - чёрная кривая).

Наличие намагниченности, ориентированной вдоль плоскости обеих плёнок, подтверждается из анализа характера магнитополевых зависимостей вектора намагниченности, зарегистрированного методом переменного градиента поля. Полученные экспериментальные кривые показаны на рисунке 23.

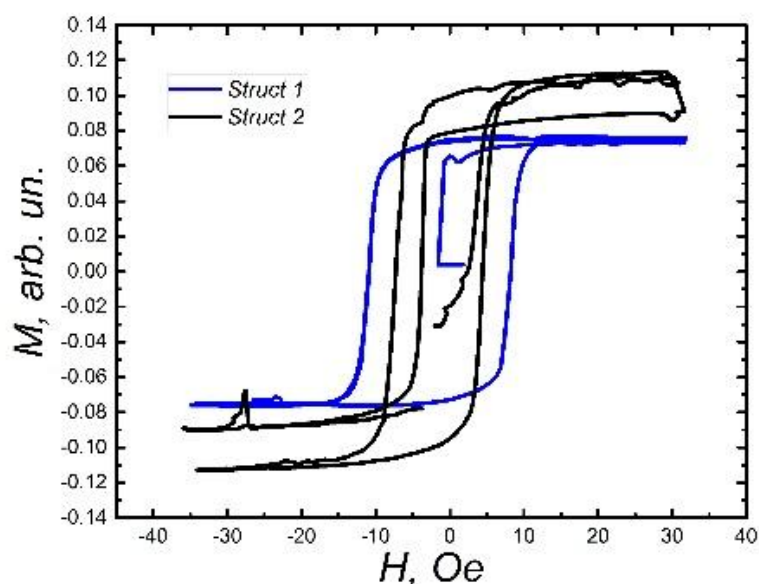


Рисунок 23 -Магнитополевые зависимости намагниченности исследуемых структур: синяя кривая – структура 1, чёрная кривая – структура 2

На полученных зависимостях видно, что магнитополевая зависимость намагниченности имеет вид петли гистерезиса, что свидетельствует о наличии ферромагнитного порядка в исследуемых структурах. Важно отметить, что ширина петли у структуры 2 по значению меньше, чем у структуры 1, что дополнительно подтверждает тезис о наличии у второй структуры перпендикулярной компоненты намагниченности.

Отсутствие перпендикулярной компоненты намагниченности у структуры 1 приводит к отсутствию эффекта Нернста-Эттингсгаузена, при этом у структуры 2 эффект составил величину более 40 мкВ при градиенте температур в 10 градусов (см. рис. 24).

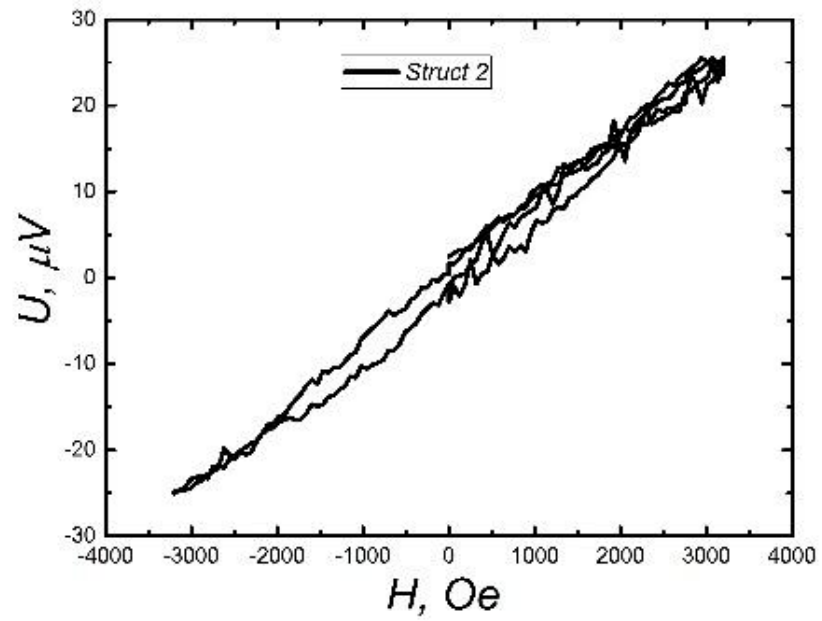
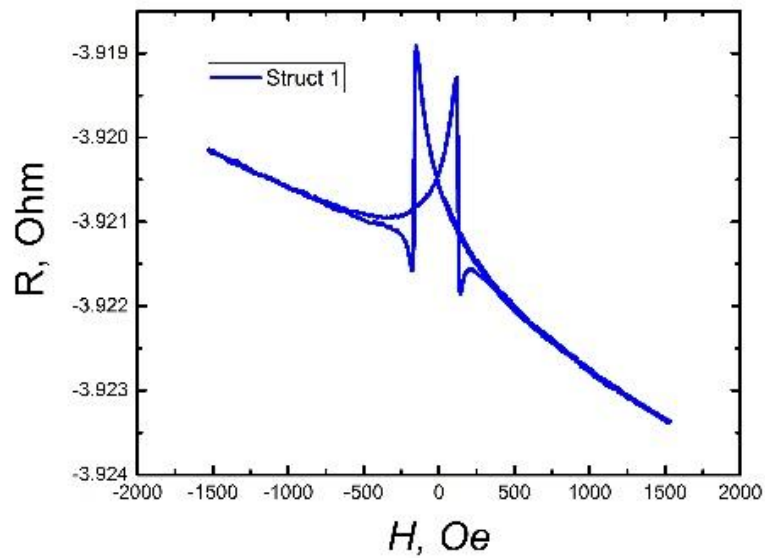
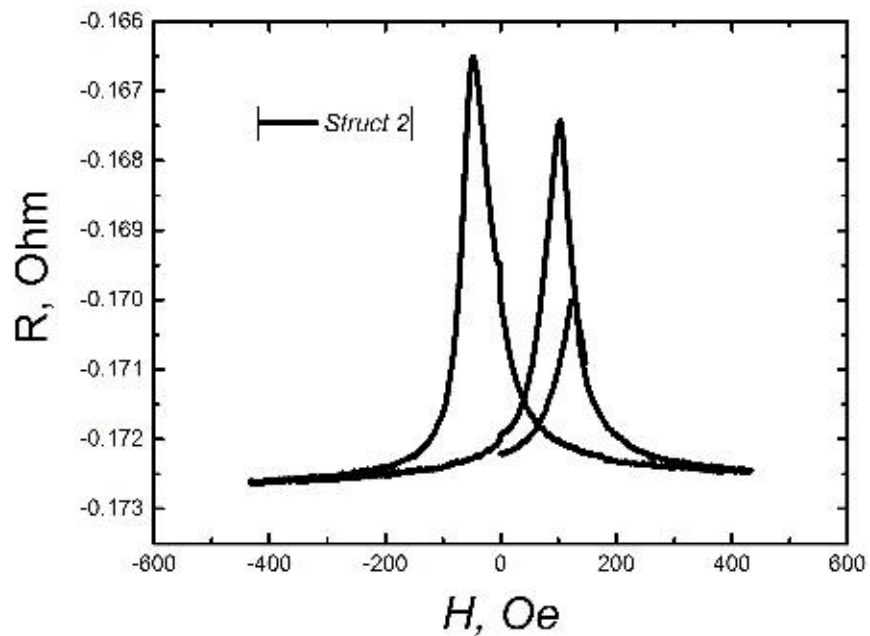


Рисунок 24 -Магнитополевая зависимость напряжения Нернста-Эттингсгаузена структуры 2

Важно отметить наличие анизотропного магнетосопротивления в исследуемых структурах, выражающееся в характерном виде магнитополевой зависимости сопротивления планарного Холла:



a



б

Рисунок 25 -Магнитополевые зависимости сопротивления планарного Холла структур:

а – 1, б – 2

3.4 Эффект Нернста-Эттингсгаузена

Интересно рассматривать магнитные материалы как преобразователи термомагнитной энергии [38-39]. Принцип действия термомагнитных преобразователей основан на эффекте Нернста-Эттингсгаузена [40]. По аналогии с эффектом Холла [41], в котором поперечное напряжение

возникает при прохождении электрического тока через структуру, напряжение Нернста-Эттингсгаузена представляет собой суперпозицию двух компонентов: обычной, связанной с разностью рассеяния «горячей» и «Холодные» носители и аномальные, связанные со спин-зависимым рассеянием носителей в магнитных центрах в системах с магнитным порядком [42]. Это может происходить из-за большой разницы в плотности состояний на уровне Ферми, что указывает на высокую подвижность носителей заряда из-за пересечения в электронных полосах. Чтобы улучшить термоэлектрические характеристики определенного материала (коэффициент мощности), следует увеличить электропроводность и уменьшить теплопроводность $\lambda = \lambda_e + \lambda_{ph}$ (λ_e и λ_{ph} обозначают электронный и фоновый вклады в λ соответственно) [43]. Теоретически и экспериментально показано, что сталь Гадфильда обладает металлическими и полупроводниковыми свойствами. Такое сочетание позволяет ожидать больших значений термоэлектрической эффективности в таких материалах [44].

Величина обычного компонента эффекта Нернста-Эттингсгаузена невелика и составляет несколько десятков микровольт, тогда как аномальный компонент может достигать гигантских значений по сравнению с обычным эффектом из-за сильного спин-зависимого рассеяния. Тонкопленочные термомагниты, в которых намагниченность ориентирована перпендикулярно плоскости пленки, представляют наибольший практический интерес. Аналогичная ситуация реализуется в системах с сильной магнитной анизотропией, например, в [45].

Сталь Гадфильда представляет собой металлическую конструкцию, представляющую собой сплав железа, марганца, кремния и углерода, содержащий большое количество магнитных и немагнитных фаз. В качестве объектов исследования использовались две пленки, сформированные на сапфировых подложках путем импульсного лазерного осаждения в вакууме 10^{-6} Торр. Мишень представляла собой стальную пластину размером 1x1 см

и толщиной 2 мм. Структуры 1 и 2 различались по температуре подложки при распылении - 250 и 400 °С соответственно. Время распыления составляло 60 минут, что соответствует толщине 50 нм.

Поведение термо-ЭДС может быть объяснено тем, что сплав представляет собой антиферромагнитный инвар, в котором имеет место появление локализованной намагниченности в образцах при ударной нагрузке. Последнее обусловлено тем, что структурные особенности Fe₈₆Mn₁₃C сплава вызывают сосуществование различных типов магнитного упорядочения в том же образце.

Методы исследования заключались в измерении зависимости холловского и планарного сопротивлений Холла от магнитного поля, напряжения Нернста-Эттингсгаузена, эффекта Зеебека и регистрации намагниченности структуры в планарном направлении с использованием магнитометрии с переменным градиентным полем.

Влияние одноосной деформации вдоль направления упаковки на топологические электронные свойства структур Франка-Каспера рассматривалось для проверки устойчивости топологического электронного состояния [46-48].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы над магистерской диссертацией выявлены условия, при которых может быть достигнуто изменение термо-ЭДС – с увеличением времени выдержки образца после охлаждения понижается значение термо-ЭДС. При погружении образца частично эффект более выражен. По результатам расчетов погрешностей можно сделать вывод о том, что проведенные измерения величины термо-ЭДС являются достоверными.

Исследования показали возможность управления магнитными свойствами за счёт модуляции фаз в плёнке при варьировании температуры выращивания. Так, при низких температурах роста формируется плёнка с осью лёгкого намагничивания, лежащей в плоскости. Повышение температуры приводит к изменению фазового состава плёнки, что, вероятно, и обуславливает разворот оси лёгкого намагничивания на некий угол по отношению к плоскости. Это проявляется в появлении петли гистерезиса на магнитополевых зависимостях намагниченности, ЭХ и ЭНЭ, а также приводит к увеличению термомагнитного напряжения за счёт существенного вклада аномальной составляющей. Показано, что наличие даже небольшой компоненты вектора намагниченности в перпендикулярном направлении приводит к возникновению термомагнитного эффекта большой относительно тепловых шумов величины. Существует предположение, что разворот вектора намагниченности в перпендикулярном направлении относительно плоскости плёнки за счёт технологических параметров или введения дополнительных магнитных/немагнитных слоёв приведёт к возникновению гигантского термомагнитного эффекта Нернста-Эттингсгаузена, что позволит использовать подобные плёнки в качестве термомагнитных преобразователей энергии. Технологическая сторона вопроса является предметом дальнейшего исследования.

Показана способность контролировать магнитные свойства за счет модуляции фаз в пленке при различных растущих температурах. Таким

образом, при низких температурах роста образуется пленка с плоской осью легкого намагничивания. Повышение температуры приводит к изменению фазового состава пленки, что, вероятно, является причиной поворота оси легкого намагничивания на некоторый угол относительно плоскости. Это проявляется в появлении петли гистерезиса на магнитных полевых зависимостях намагниченности, эффекта Холла и эффекта Нернста-Эттингсгаузена, а также приводит к увеличению термомагнитного напряжения за счет значительного вклада аномальной компоненты. Показано, что наличие даже небольшой составляющей вектора намагниченности в перпендикулярном направлении приводит к появлению термомагнитного эффекта большой величины по отношению к тепловому шуму. Существует предположение, что вращение вектора намагниченности в перпендикулярном направлении относительно плоскости пленки из-за технологических параметров или введения дополнительных магнитных / немагнитных слоев приведет к появлению гигантского термомагнитного эффекта Нернста-Эттингсгаузена, который позволит использовать такие пленки в качестве термомагнитных преобразователей энергии. Технологическая сторона вопроса является предметом дальнейших исследований.

Список использованных источников

1. МГД-генераторы и термоэлектрическая энергетика. Киев. «Наукова думка».1983.г. -С. 54-57.
2. Поздняков Б. С, Коптелов Е. А. Термоэлектрическая энергетика. М.: Атомиздат, 1974 г., 264 с.
3. Термогенераторкеросиновый // Краткая энциклопедия домашнего хозяйства. - М.: Советская энциклопедия, 1959 г., 369 с.
4. Физический факультет БГУ [Электронный ресурс] Термоэлектричество. / Лекция 6. - Режим доступа:http://www.physics.bsu.by/sites/default/files/files/departments/Energy/TE_MPUS/EEM_course/Presentations/Energy%20effective%20materials%20-%20lecture%2006%20-%20presentation.pdf.
5. Жигалов, В.С. Особенности структуры межзеренных границ в сплавах инварного состава на основе Fe-Mn и Fe-N / В.С. Жигалов, В.В. Суворова, А.В. Кузовников, Л.И. Квеглис Л.И., Юферов Б.В., Колесников П.В., Садилов К.А., Насохова Ш.Б., Абылкалыкова Р.Б. // Нанотехника. - 2007. - № 4(12). - С.72-78.
6. Технологическая инструкция АО «Востокмашзавод», ТИ 00195506.25210.00001. – 18 с.
7. Давыдов Н.Г. Высокомарганцовистая сталь. – М.: Metallurgy, 1979. – 176 с.
8. Морозов А.Н. Современное производство стали в дуговых печах. 2-е изд. – Челябинск: Metallurgy, 1987. – 175 с.
9. Ярополов И.И., Нецветаев А.В. Плавка стали в электрических печах : Учебн. пособие. – СПб.: Изд-во политех. ун-та, 2005. – 142 с.
10. Производство стальных отливок / Л.Я. Козлов, В.М. Колокольцев, К.Н. Вдовин и др. Учебник для вузов. – М.: МИСИС, 2005. – 351 с.
11. Штремель М.А., Коваленко И.А. О механизме упрочнения стали Гадфильда // Физика металлов и металловедение. 1987.№ 1. Т.63. С. 172– 80.

12. BNF Gallica [Электронный ресурс] H. Busch. Berechnung / der Bahn von Kathodenstrahlen im axialsymmetrischen elektromagnetischen Felde // dans Annalen der Physik, vol. 386, no 25, 1926, p. 974 -993 – Режим доступа: <https://gallica.bnf.fr/accueil/fr/content/accueil-fr?mode=desktop>

13. M. Knoll, E. Ruska. [Электронный ресурс] Das Elektronenmikroskop / dans Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, vol. 78, 1932, p. 318 -339. – Режим доступа: www.springerlink.com

14. M. Knoll. Aufladepotential und Sekundäremission elektronenbestrahlter Körper Zeitschrift für technische Physik. 16,-1935 С. 467 -475

15. M. von Ardenne. Das Elektronen-Rastermikroskop // Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 108 (9-10) -1938 С.553-572

16. E. Ruska. The Early Development of Electron Lenses and Electron Microscopy. Hirzel, Stuttgart, 1980, 243 с.

17. K.C.A. Smith, Charles Oatley: Pioneer of scanning electron microscopy, EMAG '97 Proceedings, IOP Publishing Lt, 1997 280 с.

18. Дэннис МакМиллан. Сканирующая электронная микроскопия в период с 1928 по 1965 годы.

19. Principes de fonctionnement du microscope photonique [Электронный ресурс] Centre national de la recherche scientifique. – Режим доступа: <https://www.cnrs.fr>

20. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Ф. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в двух книгах. Пер. с англ. - М.: Мир, 1984. 303 с.

21. Hitachi преодолевает предел разрешения РЭМ, - Режим доступа : <https://www.labtechnologist.com>, 10.03.2005.

22. Carl Zeiss Microscopy [Электронный ресурс] - Company Presentation. – Режим доступа: <https://www.zeiss.com>

23. Thermo Fisher Scientific [Электронный ресурс] Completes Acquisition of FEI Company. – Режим доступа: <https://corporate.thermofisher.com>

24. Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. - М. : Металлургия, 1982, 632 с.
25. Д. Синдо. Т. Оикава. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. - М.: Техносфера, 2006, 256 с.
26. В. Г. КАЗАКОВ. Тонкие магнитные пленки. / Соросовский Образовательный журнал, ФИЗИКА, 1997. 280 с.
27. Д. Синдо. Т. Оикава. / Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. / Д. Синдо. Т. Оикава. М. : Техносфера, 2006, 256 с.
28. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин [и др]. // Москва . : "Мир" – 1984, в 2–х книгах. 158 с.
29. Полищук В. Р. Как разглядеть молекулу. - М., Химия, 1979. - Тираж 70000 экз. - С. 243-280.
30. Структурные превращения высокомарганцовистых сталей при деформировании сдвигом под давлением / Теплов В.А., Коршунов Л.Г., Шабашов В.А. и др. // Физика металлов и металловедение. 1988. № 3. Т. 66. С. 564–571.
31. Особенности структуры холоднодеформированной стали Гадфильда / Родионов Д.П., Степанов Н.Н., Ромашев Л.Н. и др. // Физика металлов и металловедение. 1986. № 6. Т. 62. С.1186–1194.
32. М.Б. Ригмант, М.К. Корх, Д.И. Давыдов, Д.А. Шишкин, Ю.В. Корх, А.П. Ничипурук, Н.В. Казанцева. Методы выявления мартенсита деформации в аустенитно-ферритных сталях / Российская академия наук. Ежемесячный журнал «Дефектоскопи». – 2015. № 11, - С. 504
33. Структура деформированных металлов. Бернштейн М.Л. Металлургия, 1977 г.
34. Л.И. Квеглис, Р.Б. Абылкалыкова, А.В. Джес, М.Н. Волочаев, А.Г. Черков. Причина знакопеременного термоэлектрического эффекта в сплаве

Fe₈₆Mn₁₃C / Известия Российской Академии наук. Серия физическая. – 2014. Том 78, № 4. - С. 504–507.

35. Abylkalykova R., Dzhes Alex, Kveglis Liudmila, M. Noskov F., Volochaev Mihail, Cherkov Alexandr. (2014). Investigating deformation martensite in thinned samples and films of Fe₈₆Mn₁₃C alloy. Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 78. 330-332.

36. Р. Б. Абылкалыкова, А. В. Джес, Л. И. Квеглис, Ф. М. Носков, М. Н. Волочаев, А. Г. Черков. Исследование мартенсита деформации в утоненных образцах и пленках сплава Fe₈₆Mn₁₃C / Известия РАН. Серия физическая. – 2014. Том 78, № 4. - С. 504–507.

37. Википедия [Электронный ресурс] Жидкий азот. – Режим доступа: [https://ru.wikipedia.org/wiki/Жидкий азот](https://ru.wikipedia.org/wiki/Жидкий_азот).

38. А.В. Здоровейщев. ФТТ, 61, 9 - 2019 с.1628-1633

39. V. I. Bochegov. Tech. Phys. Lett., 41, -2015 с.595-598

40. V. E. Gasumyants. Phys. Sol. State, 61, -2019 с.1370-1378

41. A.V. Kudrin. JMMM, 485,-2019 с.236-243

42. A. D. Arsenyeva, Physics of the solid state, 33, 5, -1991 с.1443-1446

43. B. Hinterleitner. Nature, 576,-2019 с.85-90

44. L.I. Kveglis, Moscow International Symposium on Magnetism,-2008 с.768

45. A. V. Zdoroveyshchev. Phys. Sol. State, 61, 9,-2019 с.1577-1582

46. L.I. Kveglis. Journal of Engineering & Technologies, 8, 1,-2015 с.48–56

47. L.I. Kveglis. Superlattices and Microstructures, 46,2,-2009 с.114–120

48. Цидильковский И. М. Термомагнитные явления в полупроводниках. - М.: Физматгиз, 1960. - (Серия «Физика полупроводников и полупроводниковых приборов»). - 396 с.

