

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 669.15–194.591:539.2:621.77.016.2

Э. А. УШАНОВА*, Е. В. НЕСТЕРОВА*, канд. техн. наук, С. Н. ПЕТРОВ*, канд. хим. наук,
В. В. РЫБИН**, чл.-корр. РАН, С. В. КУЗЬМИН***, д-р техн. наук,
Б. А. ГРИНБЕРГ****, д-р физ.-мат. наук

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЗОН СЦЕПЛЕНИЯ В РАЗНОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ НА ОСНОВЕ МЕТОДОВ ИОННОЙ ПОЛИРОВКИ

Рассмотрены особенности подготовки образцов из нанокристаллических зон сцепления разнородных материалов, полученных сваркой взрывом, для исследований методами просвечивающей электронной микроскопии и дифракции обратно рассеянных электронов. С учетом этих особенностей разработаны и реализованы на практике методы ионной полировки плоскости образца и прецизионной вырезки сфокусированным ионным пучком.

Введение

Наиболее эффективными методами изучения материалов на микро-, мезо- и наноуровне являются развитый на базе просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) метод одиночных рефлексов (ОР) [1, 2] и разработанный в последние годы на базе растровой электронной микроскопии метод автоматизированного анализа дифракционных картин обратного рассеяния электронов (EBSD-анализ) [3]. Образцы из однородных материалов для исследований этими методами подготавливают по стандартным технологиям – электролитической и механической полировкой. Однако в последнее время все большее внимание исследователей концентрируется на изучении конструкционных материалов нового класса, представляющих собой неразъемные соединения из разнородных металлов и сплавов, различающихся электрохимическим потенциалом, твердостью, сопротивлением деформации и т. п. Типичным примером являются соединения, полученные сваркой взрывом [4–8]. Использование стандартных методик для подготовки образцов из таких соединений затруднено из-за различия физико-механических свойств материала обеих поверхностей сварного шва и резкого изменения микроструктуры и дефектов кристаллической решетки вблизи поверхности. При электролитической полировке, традиционно применяемой в качестве подготовки образцов для исследова-

* ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт-Петербург.

** Санкт-Петербургский государственный политехнический университет.

*** Волгоградский государственный технический университет.

**** Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург.

дований методами ПЭМ и EBSD, равномерно их утонить невозможно. Приготовить механически полированный шлиф зоны соединения металлов также не удастся, так как из-за различия твердости металлов в месте соединения образуется ступенька высотой в несколько микрометров. Кроме того, следует иметь в виду, что при механической полировке на поверхности обычно образуется наклепанный слой, убрать который можно только путем электролитической полировки. Но в случае соединения разнородных материалов, электрохимические характеристики которых резко различаются, равномерно удалить наклепанный слой в каком-либо одном электролите при едином для сочленяющихся поверхностей режиме также не представляется возможным; в результате вдоль линии сочленения образуется дополнительная ступенька, имеющая уже другую, электрохимическую природу.

Таким образом, для получения качественного плоского образца из зоны, непосредственно примыкающей к линии соприкосновения двух разнородных материалов, требуются другие методы. Анализ работ направленной пробоподготовки [9, 10] в зоне сцепления разнородных материалов показывает, что наиболее прогрессивными являются методы ионной полировки. В настоящей работе представлены некоторые результаты наших разработок в этой области.

Подготовка поперечных шлифов и фольг из локальных зон сцепления металлов

Ионная полировка плоскости образца. Стандартная методика приготовления образцов макроскопически однородного материала для электронно-микроскопических исследований состоит в том, что из исходной заготовки тем или иным способом вырезают диск диаметром 3 мм, механически утоняют его до толщины менее 75 мкм, а затем производят ионную полировку в камере установки ионного травления (рис. 1).

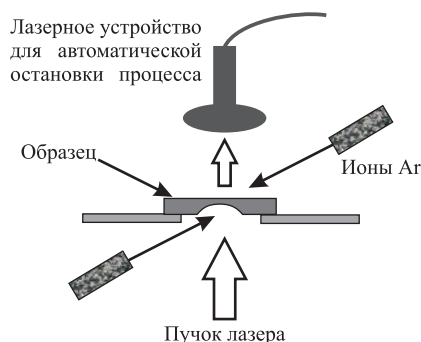


Рис. 1. Ионная полировка плоскости образца

При работе с образцом, приготовленным из зоны сцепления разнородных материалов, эта простая методика требует существенного развития. Проблема состоит в том, что необходимо избежать артефактов, связанных с внедрением «полирующих» ионов в объем материала, нагревом образца, перенасыщением материалов друг на друга, выраженным рельефом на поверхности, преимущественным полированием одного из материалов соединения. Основными параметрами, которыми определяется режим ионного утонения, являются угол падения α ионов, ускоряющее напряжение U , сила тока ионного пучка I . Изменение этих параметров критическим образом проявляется на различных материалах. Поэтому для каждого соединения необходимо построить зависимости коэффициента ионного распыления N от перечисленных выше параметров (рис. 2, а, б) [11, 12].

Слишком малые значения α приводят к напылению материала с более высоким коэффициентом N на материал с более низким N . Резкое увеличение α приводит к образованию выраженного рельефа поверхности и к отсутствию на краях

фольги тонких мест (рис. 2, а). Эмиссия вторичных ионов возникает в том случае, если энергия первичных ионов превышает некоторое пороговое значение U_p . Поэтому ускоряющее напряжение U нужно выбирать выше максимального порогового значения U_p для выбранной пары материалов. Необходимо также учитывать, что увеличение U приводит к возрастанию глубины внедрения ионов (рис. 2, б). От силы тока I зависит скорость процесса полирования. При малых значениях I скорость полирования становится слишком малой. Кроме того, высокие значения I могут приводить к нежелательному разогреву образца.

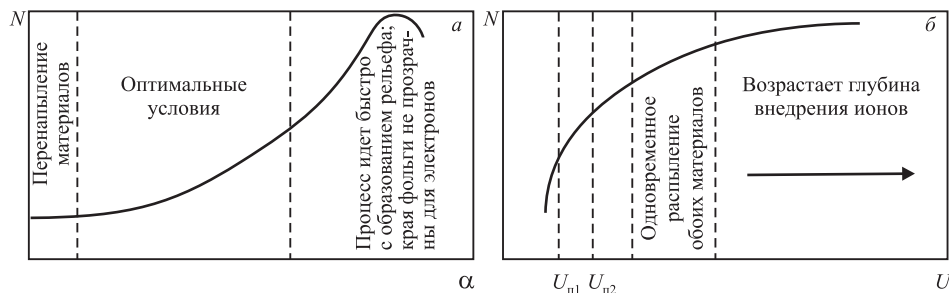


Рис. 2. Схематическое изображение зависимости коэффициента ионного распыления N от угла падения α ионов (а) и ускоряющего напряжения U (б)

С учетом этих обстоятельств для каждой конкретной пары материалов, образующих зону сцепления разнородных материалов, требуется экспериментальным путем подобрать такие оптимальные сочетания параметров α , U , I , при которых процесс идет достаточно быстро, а перечисленные выше артефакты еще не проявляются в опасной степени.

Локализация места утонения. Основным требованием к проведению электронно-микроскопических исследований является то, что анализ наноструктурированных зон сцепления должен осуществляться с четкой привязкой по координатам X и Y к определяющим элементам макроструктуры сварного соединения (рис. 3).

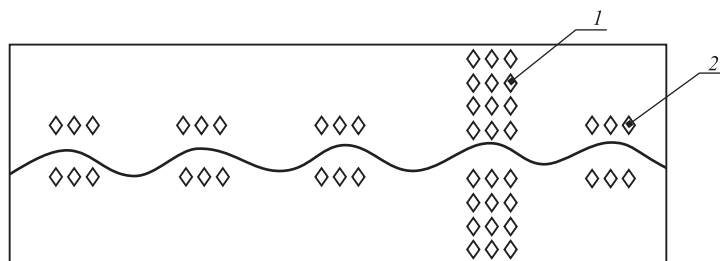


Рис. 3. Схема привязки выбранных для ПЭМ участков анализа к макроструктуре сварного соединения: 1 – по глубине (Y), 2 – по длине (X)

Обычно подлежащая исследованию зона сцепления разнородных материалов имеет поперечные размеры существенно меньшие (~ 10 мкм), чем диаметр полирующего пучка (~ 1 мм) и диаметр исходной заготовки (3 мм) (рис. 4, а). По этой причине место локального утонения и место образования прозрачной для электронов фольги может оказаться вдали от интересующей нас зоны сцепления разнородных материалов. Чтобы избежать этого, требуется применять методики, позволяющие более точно локализовать место будущего утонения.

Грубую локализацию удобно осуществлять механическим вышлифовыванием зародыша будущей лунки с центром, примерно совпадающим с линией сцепления разнородных материалов. Для этого можно воспользоваться специальной установкой – димплером (Fishione Model 200 Dimpling grinder) (рис. 4, б). Окончательное утонение в месте расположения созданной таким образом зародышевой

лунки следует производить уже методом ионной полировки. В результате получается участок тонкой фольги с отверстием, расположенным в зоне сцепления разнородных материалов.

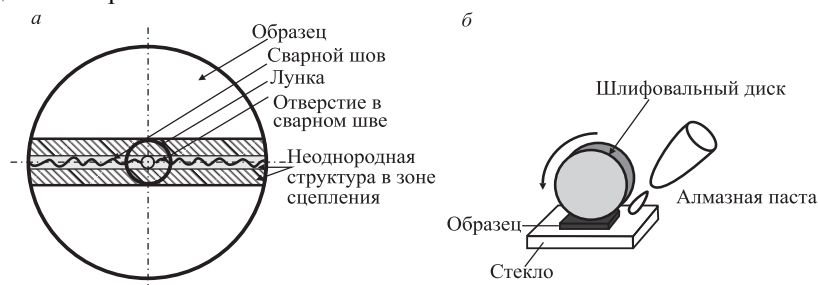


Рис. 4. Выбор места для исследования на образце (а) и грубая локализация места утонения (б)

При подготовке образца для EBSD-анализа проводили такие же операции, но ионную полировку выполняли только для удаления наклепанного слоя, не доводя процесс до стадии образования отверстия.

Прецизионная локализация. В ряде случаев требуется более точная привязка места утонения непосредственно к поверхности сцепления. В сущности, эта процедура сводится к вырезке сфокусированным ионным пучком специального микрообразца из интересующего исследователя места зоны сцепления, предварительно определяемого на шлифе в сканирующем электронном микроскопе. В настоящей работе вырезку микрообразца осуществляли в камере растрового двулучевого электронно-ионного микроскопа «Quanta 200 3D FEG», оснащенного манипулятором для извлечения и последующего утонения фольг.

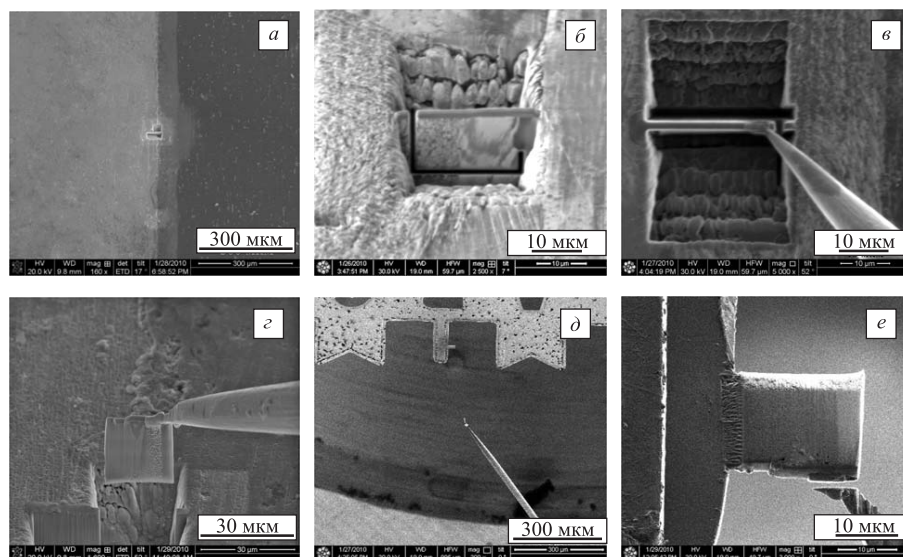


Рис. 5. Этапы прецизионной вырезки сфокусированным ионным пучком

Сначала (во избежание повреждения поверхности ионным пучком при последующей вырезке) на выбранный участок шлифа с помощью ионного пучка и газоинжекторной системы наносили тонкий слой платины (рис. 5, а). Затем вырезали пластину размером $2 \times 10 \times 20$ мкм, плоскость которой ориентировали перпендикулярно плоскости образца (рис. 5, б), и приваривали ее к игле манипулятора с помощью платины (рис. 5, в). Платину, прикрепленную к игле манипулятора, извлекали из образца (рис. 5, г), подводили к специальной полусетке для просве-

чивающего электронного микроскопа и приваривали платиной к краю полусетки (рис. 5, *д*). После этого ионным пучком иглу манипулятора отрезали от пластины (рис. 5, *е*). Отсоединенную от иглы, но приваренную к сетке пластину утоняли с двух сторон ионным пучком, пока она не станет прозрачной для электронов (100–150 нм). Приготовленную таким образом фольгу вынимали из растрового электронного микроскопа и переносили для исследований на держатель просвечивающего электронного микроскопа с помощью вакуумного пинцета.

Использование разработанных методик для анализа фазового состава и кристаллогеометрической структуры в зоне сцепления разнородных материалов

Таким образом, были получены качественные образцы, позволяющие получать информацию о морфологических и кристаллографических характеристиках структуры в зоне сцепления двух материалов. Рассмотрим примеры результатов количественной аттестации структуры нанокристаллических зон для двух соединений – ВТ1-0–ВТИ-4 (орторомбический алюминид титана) и М1-фольга М1-09Г2С.

Соединение ВТ1-0 (технически чистый титан) – ВТИ-4 (орторомбический алюминид титана). На рис. 6 и 7 представлены результаты анализа тонкой структуры зоны сцепления сварного соединения сплавов ВТ1-0–ВТИ-4.

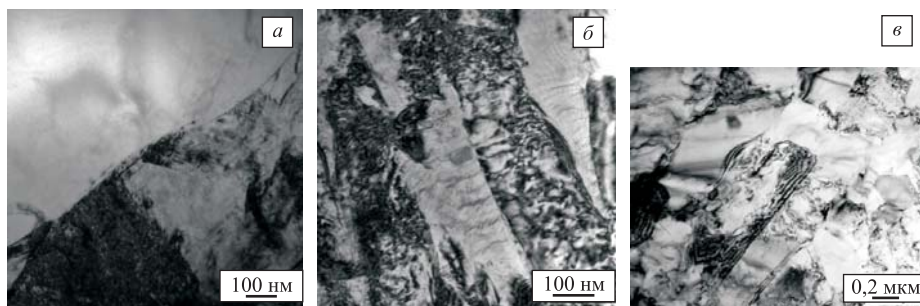


Рис. 6. Тонкая структура приконтактной зоны со стороны сплава ВТ1-0 в соединении ВТ1-0–ВТИ-4

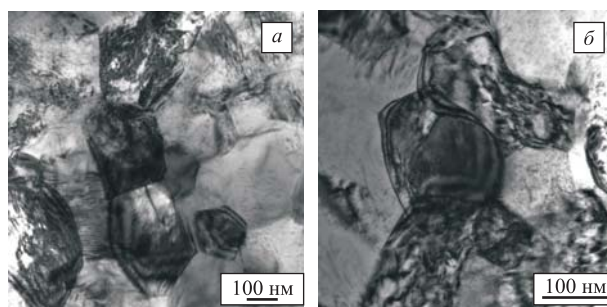


Рис. 7. Тонкая структура зоны расплава со стороны сплава ВТИ-4 в соединении ВТ1-0–ВТИ-4

Проведенные исследования показали, что на самой границе контакта промежуточные фазы не образуются. К поверхности контакта со стороны сплава ВТ1-0 примыкает рекристаллизованная структура (рис. 6, *а*), образовавшаяся в результате деформационно-термического влияния. За ней следует приконтактная сильно-деформированная область, заполненная фрагментированной структурой – полосовой (рис. 6, *б*), которая типична для деформаций порядка нескольких десятков процентов, и более совершенной фрагментированной структурой (рис. 6, *в*), харак-

терной для деформаций, превышающих сотни процентов. Структура зоны сцепления со стороны сплава ВТИ-4 состоит из практически равноосных фрагментов (рис. 7). Как видно из приведенных рисунков, поперечные размеры фрагментов находятся на уровне 100–200 нм, что позволяет интерпретировать структуру приконтрактной области сцепления как субмикроскопическую с элементами наноструктурирования.

На рис. 8 представлено изображение зоны расплава со стороны сплава ВТИ-4, полученное с помощью метода EBSD-анализа. Эта зона также характеризуется субмикроскопической структурой, но в данном случае образовавшейся не в результате интенсивной пластической деформации, а в результате ускоренного нагрева до температур плавления с последующим ускоренным охлаждением. Последнее и сопровождается образованием дисперсных кристаллитов неупорядоченной β -фазы. Средний размер таких кристаллитов $\langle d \rangle = 280$ нм, а доля большеугловых границ – порядка 73%.

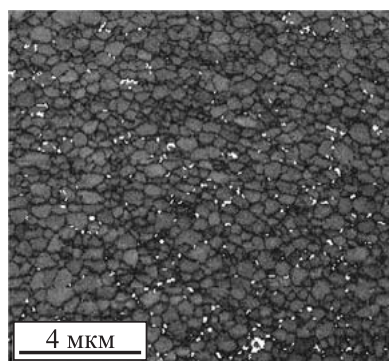


Рис. 8. Изображение структуры зоны расплава со стороны сплава ВТИ-4, полученное с помощью EBSD-анализа (карта фаз):

□ – 1,4%TiAlNb (α -фаза); ■ – 98,4% TiAlNb (β -фаза)

Соединение М1 (медь) – фольга М1 – сталь 09Г2С ферритного класса. Результаты исследования нанокристаллических зон сцепления в полученном сваркой взрывом соединении меди М1 через наноструктурированную фольгу такого же состава со сталью 09Г2С представлены на рис. 9–11.

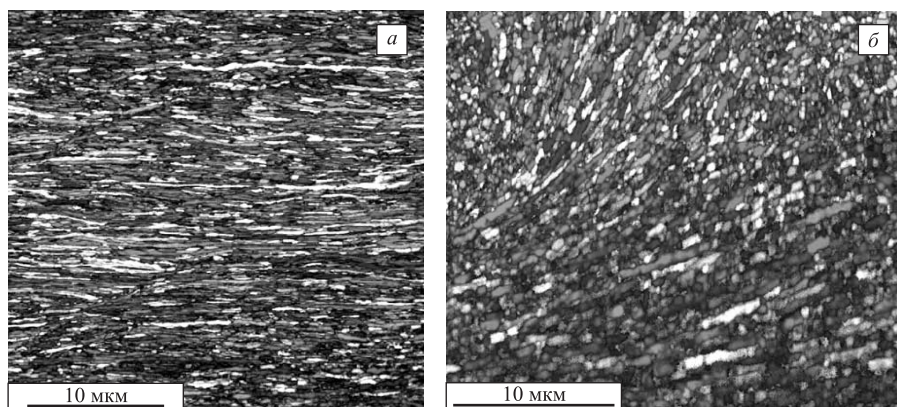


Рис. 9. Соединение М1–фольга М1–сталь 09Г2С:

a – структура центральной части фольги М1; *б* – структура нанокристаллической зоны, сформировавшейся вблизи гребня волны на границе М1–фольга М1 со стороны фольги М1

На рис. 9, *a* приведено изображение структуры центральной (по толщине) части фольги М1, полученное методом EBSD. Видно, что наноструктурированное состояние в фольге М1 сохраняется. Средний размер фрагментов составляет $\langle d \rangle = 260$ нм, доля большеугловых границ $\Psi_{\text{буг}} = 85\%$. В переходной зоне М1–фольга М1 формируется наноструктурированное состояние с более равноосными фрагментами по сравнению с центральной частью фольги. В зоне перехода со стороны фольги М1 (рис. 9, *б*) средний размер фрагментов составляет $\langle d \rangle = 280$ нм, а доля большеугловых границ $\Psi_{\text{буг}} = 85\%$, в зоне перехода со стороны М1 (рис. 10, *a*) – $\langle d \rangle = 270$ нм, $\Psi_{\text{буг}} = 75\%$. В приконтактной области меди М1 на расстоянии 10–20 мкм от нанокристаллической зоны формируется полосовая структура деформационного происхождения (рис. 10, *б*). Расстояние между этими границами от 0,2 до 0,5 мкм, разориентировки преимущественно малоугловые ($\Theta = 2\text{--}12^\circ$).

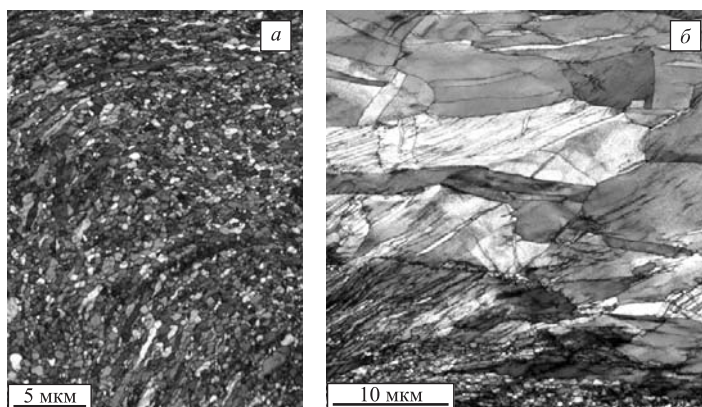


Рис. 10. Соединение М1–фольга М1–сталь 09Г2С:
a – структура нанокристаллической зоны, сформировавшейся вблизи гребня волны на границе М1–фольга М1 со стороны М1;
б – структура сплава М1 в непосредственной близости от нанокристаллической переходной зоны

На рис. 11, *a* приведено изображение зоны контакта медной фольги М1 со сталью 09Г2С. Видно, что в зоне соединения вторичные фазы не образуются. Исследования показали, что в приконтактной зоне шириной порядка 20–30 мкм со стороны фольги М1 наблюдается такое же наноструктурированное состояние, как в переходной зоне фольги М1 с медью М1 (рис. 11, *б*).

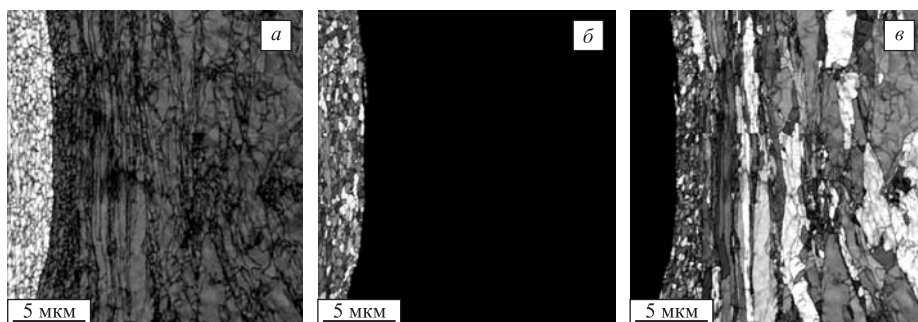


Рис. 11. Карта фаз (*a*) зоны соединения фольги М1 со сталью 09Г2С (светлые участки – Cu, темные – α -Fe) и соответствующие карты зерен медной (*б*) и стальной (*в*) части соединения

Средний размер фрагментов составляет $\langle d \rangle = 270$ нм, доля большеугловых границ $\Psi_{\text{буг}} = 76\%$. В стали 09Г2С (рис. 11, *в*) формируется узкая наноструктурированная зона шириной 2–3 мкм. Средний размер фрагментов составляет $\langle d \rangle = 200$ нм, доля большеугловых границ $\Psi_{\text{буг}} = 89\%$.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые методики пробоподготовки для разнородных соединений, полученных сваркой взрывом – ионная полировка плоскости образца и прецизионная вырезка сфокусированным ионным пучком.

2. Получены качественные образцы, позволяющие получать информацию о морфологических и кристаллографических характеристиках структуры в зоне сцепления двух материалов, полученных сваркой взрывом.

3. Приведены примеры количественной аттестации структуры полученных образцов с помощью ПЭМ метода одиночных рефлексов и РЭМ метода EBSD-анализа. Представленные данные позволяют сделать вывод о том, что в исследованных соединениях наноструктурированное состояние: а) сохраняется в прослойках; б) формируется в узких приконтактных областях и зонах проплавления.

4. Полученные результаты планируется в дальнейшем использовать при разработке новых наукоемких ресурсосберегающих технологий сварки разнородных металлов и сплавов и прогнозировании механического поведения этих соединений.

Работа выполнена в рамках проекта: «Разработка наукоемких ресурсосберегающих технологий соединения разнородных металлов и сплавов с помощью формирования наноструктурированных зон сцепления» (Государственный контракт № 02.523.12.3021 2008–2010 г.)

ЛИТЕРАТУРА

1. Рыбин В. В., Рубцов А. С., Нестерова Е. В. Метод одиночных рефлексов и его применение для электронно-микроскопического анализа дисперсных фаз. // Заводская лаборатория. – 1982. – № 5. – С. 21–26.
2. Рыбин В. В., Воронина Е. В. Метод ориентационных матриц в просвечивающей электронной микроскопии // Заводская лаборатория. – 1979. – № 12. – С. 1115–1124.
3. Humphreys F. J. Review grain and subgrain characterization by electron backscatter diffraction // Journal of material science. – 2001. – N 36. – P. 3833–3854.
4. Nesterova E. V., Rybin V. V. TEM study of ultra fine-grained microstructures within the different zones of Ti–Ti explosive weld // Proceedings of the Ninth World Conference on Titanium, St.-Petersburg, Russia, 1999, June. – P. 768–777.
5. Биметаллическое соединение орторомбического алюминид титана с титановым сплавом (диффузионная сварка, сварка взрывом)/ В. В. Рыбин, В. А. Семенов, И. И. Сидоров и др. // Вопросы материаловедения. – 2009. – № 3 (59). – С. 372–386.
6. Микроструктура биметаллического соединения титан – орторомбический алюминид титана (сварка взрывом)/ В. В. Рыбин, И. И. Сидоров, Б. А. Гринберг и др. // Вопросы материаловедения. – 2004. – № 2 (38). – С. 61–71.
7. Nanostructure of Vortex During Explosion Welding/ V. V. Rybin, B. A. Greenberg, M. A. Ivanov e. a. // J. Nanoscience and Nanotechnology. – 2009. – V. 11. – P. 1–11
8. Ударные волны и явления высокоскоростной деформации металлов / Под ред. М. А. Мейерса, Л. Е. Мурра/Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1984. – 512 с.
9. Williams D. B., Carter C. B. Specimen preparation in transmission electron microscopy: a textbook for materials science. – New York: Plenum press, 1996.
10. Синдо Д., Оикава Т. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. – М.: Техносфера, 2006. – 256 с.
11. Черепин В. Т. Ионный зонд. – Киев: Наукова думка, 1981. – 328 с.
12. Акишин А. И. Ионная бомбардировка в вакууме. – М.: Госэнергоиздат, 1963. – 144 с.

Статья поступила 02.12.2010