

УДК 669.187.2

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ МЕТАЛЛОВЕДЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ОСНОВНОГО МЕТАЛЛА И СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

О.М. Задорожнюк, Л.М. Капитанчук, О.Д. Смиян, Е.И. Буткова

Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины.
03680, г. Киев-150, ул. Боженко, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Приведены новые методы, методики и оборудование для металлургических исследований структуры и химической микронеоднородности основного металла и металла сварных соединений. Представителем приборов нового поколения является Оже-микросонд JAMP-9500F. Даны его технические характеристики, аналитические возможности и полное описание с примерами использования растрового электронного микроскопа, энергодисперсионного спектрометра и Оже-спектрометра. Описаны особенности пробоподготовки. Для получения наилучшего результата при исследовании структуры и химической неоднородности основного металла и сварных соединений разработаны методические рекомендации. Показано, что данный прибор является незаменимым для локальных и сверхточных исследований границ зерен, наноразмерных включений, переходных зон между основным металлом и металлом шва, а также покрытий и наплавов. Ил. 11.

Ключевые слова: металлургические исследования; оборудование; растровый электронный микроскоп; энергодисперсионный спектрометр; Оже-спектрометрия; пробоподготовка; химическая микронеоднородность; наночастицы

Металловедение развивается очень быстрыми темпами. Появляются новые конструкционные материалы и сплавы с заданными свойствами. Современные отрасли авиа-, судо- и ракетостроения предъявляют все более высокие требования к качеству и надежности сварных конструкций.

Это обуславливает необходимость в совершенствовании и применении новых методов, методик и оборудования для исследований и оценки качества металла. Весомыми показателями качества (наряду с химическим составом) являются структурные факторы: тип структуры; размер зерна; наличие, состав и распределение неметаллических включений; химическая микронеоднородность в участках «риска»; фрактографический анализ и др.

В последние годы все больший интерес для материаловедов представляют процессы, протекающие в микрообъемах и связанные с неоднородностью в распределении химических элементов по сечению зерен и субзерен, по границам зерен, по сечению микротрещин и наночастиц и т. д. Для изучения этих объектов уже недостаточно аналитических возможностей имеющихся в лабораториях при-

боров с увеличением в 30...40 тыс. и локальностью Оже-спектрометрии в 10 мкм.

Таким требованиям отвечают приборы нового поколения, среди которых одна из наиболее удачных разработок фирмы JEOL (Япония) — Оже-микросонд JAMP-9500F с полевым катодом (рис. 1). Эта установка введена в эксплуатацию и успешно используется уже третий год в Центре коллективного пользования приборами ИЭС им. Е.О. Патона НАНУ для проведения различных металлургических исследований.

JAMP-9500F — это комплексный агрегат, сочетающий в себе несколько следующих приборов высокого класса на базе одной ультравысоковакуумной системы:

сканирующий электронный микроскоп с разрешением во вторичных электронах 3 нм на 24-миллиметровом рабочем отрезке. Можно выполнять снимки при увеличениях от 15 до 500000. Система безмасляной откачки вакуума обеспечивает давление в камере анализа $1 \cdot 10^{-8}$ Па;

Оже-микроскоп, позволяющий не только наблюдать структуру металла в Оже-электронах (физи-

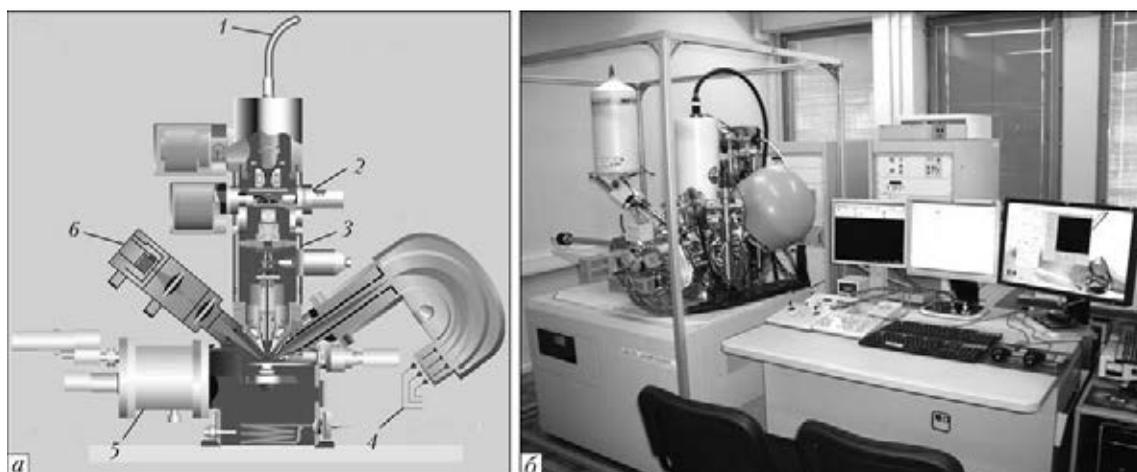


Рис. 1. Многофункциональная установка JAMP-9500F: *a* – схематическое изображение Оже-микронзонда; *b* – общий вид; 1 – электронная оптическая система; 2 – апертурная линза; 3 – детектор; 4 – Оже-анализатор; 5 – большой предметный столик; 6 – ионная пушка

ческая картина), но и строить карты распределения тех или иных химических элементов по поверхности металла и отдельным фазовым составляющим, в том числе и по неметаллическим включениям;

Оже-микронзонд, позволяющий выполнять количественный элементный анализ материала в точке диаметром 8 нм и производить сканирование по линии, площади или глубине (с помощью дополнительного ионного травления) для выявления распределения химических элементов;

энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр, позволяющий осуществлять количественный элементный анализ в точке диаметром 1 мкм;

количественный морфологический анализ структур, выполняемый при помощи многофункционального программного обеспечения «Стиман». Для этого производится анализ серии изображений при разных увеличениях, отображающих структурные элементы всех размеров – от самых мелких до крупных.

Рассмотрим некоторые наиболее интересные аппаратные и методические возможности использования перечисленных устройств для исследования

образцов основного металла и металла сварных соединений.

Впервые для исследования микрохимической неоднородности сплавов и дисперсных частиц можно использовать РЭМ с полевым эмиссионным катодом. Полевой эмиссией или автоэлектронной эмиссией называется явление испускания электронов в вакуум с поверхности твердого тела под действием очень сильного электрического поля напряженностью $E = 10^7 \dots 10^8$ В/см. Для создания таких сильных электрических полей к обычным катодам необходимо прикладывать напряжения в десятки миллионов вольт. Автоэлектронную эмиссию можно возбудить при гораздо меньших напряжениях, если придать катоду форму тонкого острия с радиусом вершины в десятые или даже сотые доли микрона. Для того, чтобы электрон мог покинуть поверхность катода, согласно представлениям классической физики, его энергия обязательно должна быть больше высоты потенциального барьера. Однако есть физические ситуации, в которых электрон может освободиться, не перепрыгивая через барьер, а проходя сквозь него. Это возможно в том случае, когда барьер на границе очень тонкий. Такой очень тонкий барьер может быть создан сильным элект-

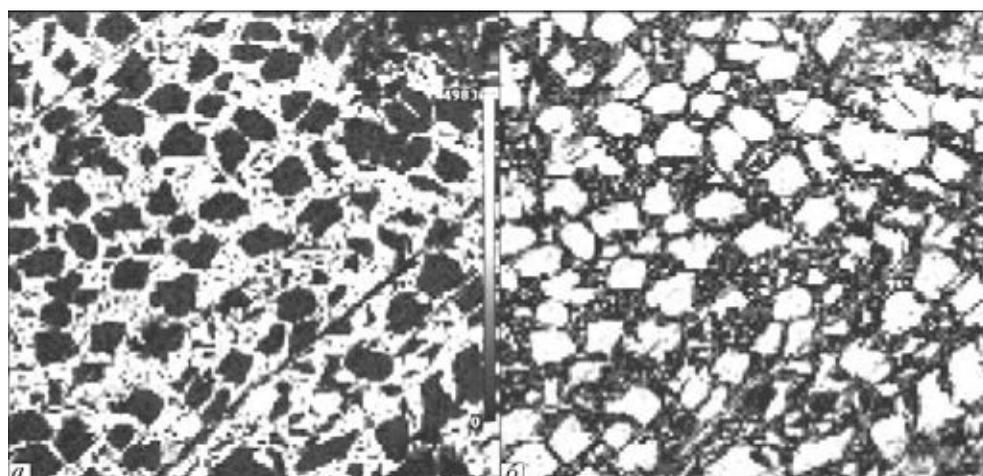


Рис. 2. Карта распределения серебра (*a*) и меди (*b*) в сплаве CuAg; $\times 1000$; режим Оже-электронов



Рис. 3. Ракурс ЭДС OXFORD EDS INCA Energy 350

трическим полем. Процесс просачивания электрона сквозь потенциальный барьер называется туннелированием. Именно в результате этого туннельного эффекта и осуществляется автоэлектронная или полевая эмиссия.

В данной установке полевой эмиссионный катод находится в ванночке из оксида циркония с подогре-

вом. Таким образом, мы одновременно имеем дело и с термо- и автоэмиссией, что уменьшает работу выхода электронов.

Данный прибор позволяет получать изображение в обратнорассеянных электронах для контраста по атомному номеру элемента. Можно осуществлять так называемый «мэпинг» или картирование для максимально удобного и наглядного отображения распределения элементов по поверхности исследуемого образца (рис. 2).

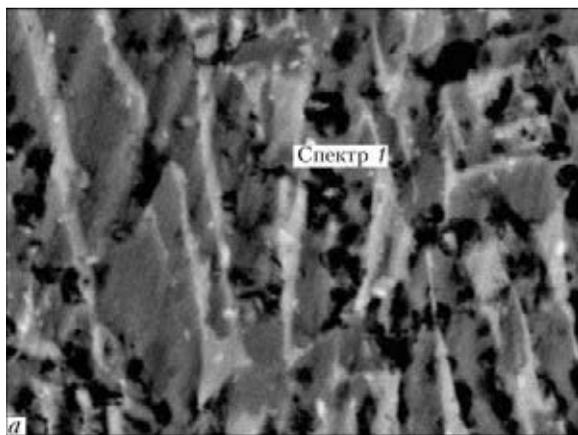
Установка JAMP-9500F оснащена энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) OXFORD EDS INCA Energy 350 (рис. 3) для анализа элементов — от бериллия до урана. Ее энергетическая разделяющая способность составляет 133 эВ. Приставка позволяет определять массовую и атомную долю (концентрацию) химических элементов в образцах методом неразрушающего энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа с использованием эталонов и без.

Энергодисперсионный спектрометр обеспечивает проведение таких операций:

качественный и количественный рентгеновский микроанализ (по списку элементов, выбранных оператором) с выбором точки или области анализа на экранах микроскопа и ЭДС;

редактирование названия пиков;

получение и распечатывание цифровых изображений, включая выполненные с помощью программы Sameo+, позволяющей производить наложение рентгеновских карт характеристического излучения



Элемент	Мас. %	Ат. %
C K	1,62	6,61
O K	0,00	0,00
Al K	4,64	8,45
Si K	4,54	7,94
Ti K	60,55	62,12
V K	0,00	0,00
Zr L	20,75	11,18
Nb L	3,13	1,65
Mo L	0,64	0,33
Sn L	4,13	1,71
Итого	100,00	

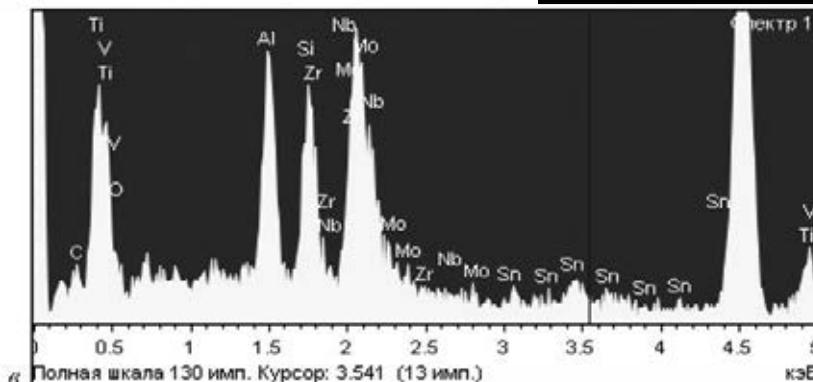


Рис. 4. Микроструктура (а), химический состав (б) и спектр дисперсного включения в сплаве Ti-1100 (в)

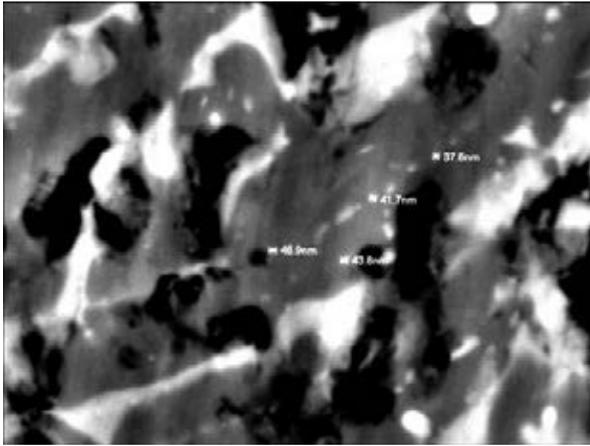


Рис. 5. Наноразмерные упрочняющие включения в сплаве Ti-1008 (режим обратнорассеянных электронов); $\times 30000$

на отснятые изображения во вторичных электронах;

получение и хранение спектров с отдельных точек или площадей образца, вдоль линии и/или по сетке на выбранной площадке;

выбор рентгеновских линий для количественного анализа и картирования;

получение карт распределения элементов;

выполнение отчетов по результатам анализа с использованием набора шаблонов или конструирование собственных шаблонов с помощью редактора шаблонов.

По характеристическому спектру можно определить химический состав в атомных и массовых процентах (рис. 4) мелкодисперсных и наноразмерных включений (рис. 5).

Оже-микронд JAMP-9500F с полевым эмиссионным (или автоэмиссионным) катодом — это не только растровый электронный микроскоп с отличной пространственной разделяющей способностью в 3 нм и ЭДС, но и Оже-спектрометр (рис. 6) для анализа поверхностных слоев материала с пространственной разделяющей способностью в 2,5...3,0 нм в глубину, высокой чувствительностью и энергетической разделяющей способностью на уровне рентген-фотоэлектронной спектроскопии $\Delta E/E = 0,005...0,6\%$.

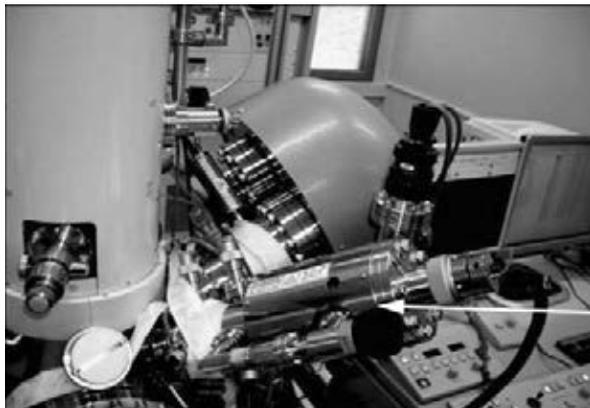


Рис. 6. Ракурс Оже-спектрометра с ионной пушкой (ионная пушка указана стрелкой)

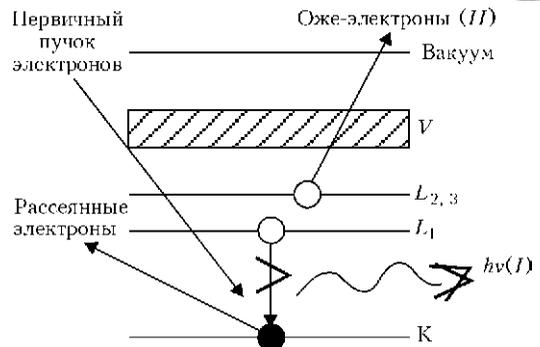


Рис. 7. Схема выхода Оже-электронов

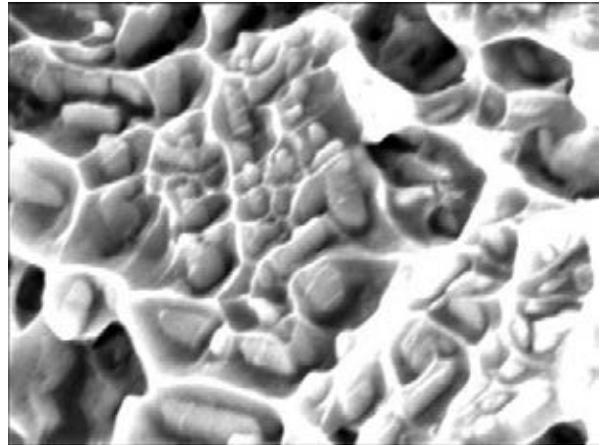


Рис. 8. Поверхность излома сплава Ti-1100; $\times 20000$

Схема выхода Оже-электронов представлена на рис. 7.

Система безмасляной откачки Оже-микронда обеспечивает в камере анализа вакуум на уровне $5 \cdot 10^{-8}$ Па. Устройство для охлаждения и скола дает возможность разрушать образец в ультравысоком вакууме и исследовать ювенильную поверхность излома. Пример поверхности излома приведен на рис. 8.

Помимо изломов, существует необходимость исследовать шлифы образцов (рис. 9). Для прецизионного анализа требуется их соответствующая подготовка.

Шлифовку нужно проводить вручную на шлифовальном станке. После этого заготовки полируют механически в два этапа: на первом — на кругах,

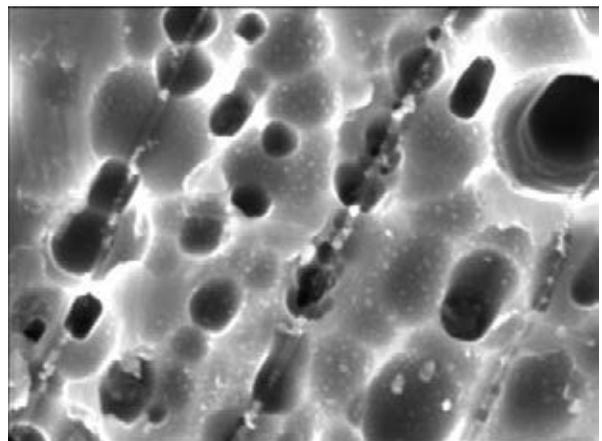


Рис. 9. Поверхность шлифа сплава Ti-1100; $\times 20000$

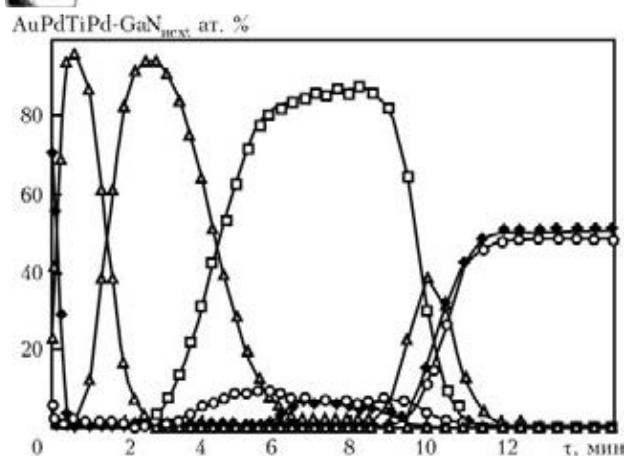


Рис. 10. Профилирование по глубине пленки Au Pd Ti Pd на подложке GaN: \blacklozenge – C; \circ – O; \blacktriangle – Pd; \square – Ti; \blacktriangle – Au; \bullet – Ga; \blacklozenge – N; τ – время травления

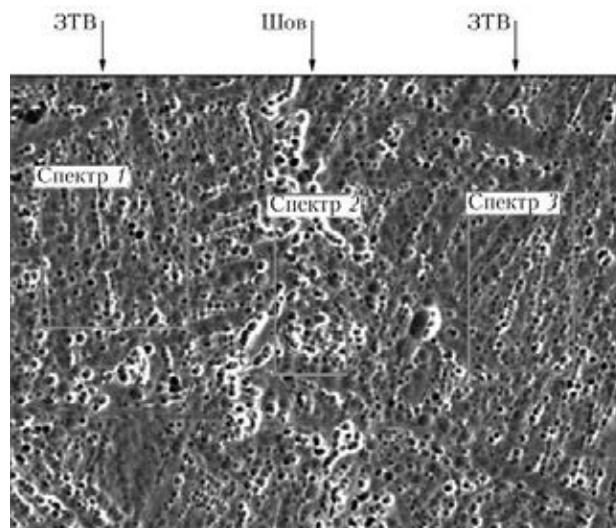
обтянутых сукном с помощью алмазных паст различной зернистости; на втором – с применением водной суспензии окиси хрома Cr_2O_3 до зеркального блеска. Затем шлифы промывают под струей воды и высушивают с помощью фильтровальной бумаги.

Химическое травление микрошлифов сплавов проводят в различных реактивах в зависимости от состава сплавов и выявления микроструктуры; ионное – с помощью установки ВУП-5. Помимо травления, образцы необходимо подвергать финишной чистке ультразвуком в растворе гексана.

Подготовленный образец помещают в камеру установки JAMP-9500F с целью предварительной откачки вакуума. Для снятия адсорбированного слоя образца установка оснащена встроенной ионной пушкой (рис. 6) с минимальным диаметром ионного зонда 200 мкм. Скорость травления ионами аргона может достигать 130 нм/мин.

С помощью ионной пушки можно производить послойное стравливание для профилирования (распределение химических элементов в образцах от поверхности в глубину) (рис. 10).

Установка укомплектована моторизованным гониометричным объектным столиком с пятью степенями свободы, который позволяет исследовать образцы с диаметром до 95 мм, что важно для исследований сварных соединений. Пример анализа химического состава сварного соединения (ЗТВ и линия соединения) приведен на рис. 11.



Номер спектра	C	Al	Si	Ti	Zr	Итого
Спектр 1	0,66	6,94	0,85	87,23	4,33	100,00
Спектр 2	0,84	6,29	1,19	86,87	4,81	100,00
Спектр 3	0,62	6,80	0,66	88,08	3,84	100,00

Рис. 11. Линия соединения и ЗТВ сварного соединения псевдо α -Ti сплава Ti-1100 после ЭЛС; $\times 3000$

Для получения наилучшего результата при исследовании структуры и химической неоднородности основного металла и металла сварных соединений разработаны методические рекомендации.

Закключение

Объединение взаимодополняющих друг друга аналитических методов (Оже-спектрометрии и рентгеновского микроанализа) с возможностью исследования образцов в сверхвысоком вакууме обеспечивает огромное преимущество установки JAMP-9500F над другими приборами в определении содержания и распределения в материалах как тяжелых элементов, так и легких, особенно углерода, кислорода и азота. Этот прибор является незаменимым в локальных и сверхточных исследованиях границ зерен и наноразмерных включений, переходных зон между основным металлом и металлом шва, а также покрытий и наплавков.

New methods, procedures and equipment for metals science investigations of structure and chemical microheterogeneity of base metal and metal of welded joints are described. The representative of devices of the new generation is Auger-microprobe JAMP-9500F. Its technical characteristics, analytical capabilities and full description with examples of application of scanning electron microscope, energy-dispersed spectrometer and Auger-spectrometer are given. Peculiarities of sample preparation are described. To obtain the best result in examination of structure and chemical heterogeneity of base metal and welded joints, the methodical recommendations are worked out. It was shown that the given device is indispensable for local and high-precise investigations of grain boundaries of nanosized inclusions, transition zones between the base metal and weld metal, as well as coatings and deposits. Figs. 11.

Key words: metals science investigations, equipment, scanning electron microscope, energy-dispersion spectrometer, auger-spectrometry, sample preparation, chemical heterogeneity, nanoparticles

Поступила 10.04.2013