



УДК 620.187:539.26

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ АНАЛИТИЧЕСКОЙ  
МИКРОСКОПИИ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО  
АНАЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНО-  
ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ МАТЕРИАЛОВ**

Е.Б. Чабина

*кандидат технических наук*

А.А. Алексеев

*кандидат технических наук*

Е.В. Филонова

Е.А. Лукина

*кандидат технических наук*

**Май 2013**

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

Статья подготовлена для опубликования в журнале «Труды ВИАМ»,  
№5, 2013 г.

*Е.Б. Чабина, А.А. Алексеев, Е.В. Филонова, Е.А. Лукина*

## **ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ АНАЛИТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ МАТЕРИАЛОВ**

*На конкретных примерах показано, как методы аналитической микроскопии (оптическая, лазерная сканирующая, растровая и просвечивающая электронная микроскопия), микрорентгеноспектрального и рентгеноструктурного анализа применяются для исследования структурно-фазового состояния различных материалов авиационного назначения: жаропрочных никелевых сплавов, алюминиевых сплавов, упрочняющих наноструктурированных и нанослойных покрытий.*

**Ключевые слова:** *рентгеновский структурный анализ, электронная микроскопия, жаропрочные сплавы, нанопокртия, алюминиевые сплавы.*

*E.B. Chabina, A.A. Alekseev, E.V. Filonova, E.A. Lukina*

## **THE USE OF METHODS OF ANALYTICAL MICROSCOPY AND X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS FOR THE STUDY OF THE STRUCTURAL PHASE STATE MATERIALS**

*The report on the specific examples show how the methods of analytical microscopy (optical, laser scanning, scanning and transmission electron microscopy) and X-ray microprobe analysis was used to study the structure-phase state of various materials aero-tional purposes: heat-resistant nickel alloys, aluminum alloys, hardening sculpt nanostructured and nanolayer coatings.*

**Key words:** *superalloy, X-Ray diffraction analysis.*

Основные принципы создания современных материалов для сложных технических систем основаны на результатах фундаментальных и фундаментально-ориентированных исследований. При этом на всех этапах создания материалов – от поиска их оптимальной композиции до выбора наиболее эффективных параметров технологического передела – необходимы сведения о структурных особенностях и фазовом

составе материала. Для оценки поведения материала в условиях эксплуатации требуется следить за его структурной стабильностью, проверять склонность к формированию нежелательных фаз или структурных состояний, оценивать взаимодействие с внешней средой, эффективность защитных покрытий. В случае эксплуатационных разрушений проводят подробные исследования для установления их причины [1–3]. Все эти задачи решает металлофизическая лаборатория.

Лаборатория физики металлов ВИАМ была создана в 1932 году. Она входила в Отдел общего металловедения. Возглавлял лабораторию профессор Г.В. Акимов. С конца 40-х годов XX в. лабораторию возглавил и оставался ее руководителем несколько десятилетий заместитель начальника ВИАМ, академик С.Т. Кишкин. Под руководством С.Т. Кишкина лаборатория стала уникальным исследовательским центром, который решает многие теоретические и практические задачи, связанные с разработкой, промышленным внедрением и эксплуатацией авиационных материалов и сплавов на различных основах.

Основными направлениями деятельности лаборатории являются:

- проведение фундаментальных и прикладных исследований в области структурно-фазового состояния материалов авиационного применения на металлической и неметаллической основах;
- развитие методической базы металлофизических исследований, проводимых лабораторией;
- выполнение отдельных исследований в рамках тематических и хоздоговорных работ;
- проведение арбитражных исследований и оказание технической помощи предприятиям отрасли.

Объектами исследований являются кристаллические и некристаллические материалы; защитные и функциональные покрытия; металлокерамические и керамические композиционные материалы; интерметаллиды; алюминиевые, магниевые, титановые, никелевые сплавы и стали; полимерные композиционные материалы.

Методическая основа любого исследования – комплексный подход, в ходе которого проводятся качественный анализ и количественное определение геометрических параметров структуры на различных размерных уровнях при увеличении от  $\times 1$  до  $\times 1000000$  методами оптической металлографии, сканирующей лазерной микроскопии [4–6], растровой [7, 8] и просвечивающей [9, 10] электронной микроскопии. Определение фазового состава проводят методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии [11]. Фазовый и химический состав тонких пленок, нанос-

лойных покрытий определяют с помощью рентгеновской дифрактометрии в геометрии скользящего пучка и методами электронной спектроскопии [12].

*Оптическая металлография и сканирующая лазерная микроскопия.* С помощью этих методов проводят исследования как металлических (проводящих) материалов, так и непроводящих полимерных композиционных материалов и керамических материалов. С использованием возможностей цифровой регистрации данных с последующей компьютерной обработкой изображений решаются задачи количественного металлографического анализа микроструктуры, включая анализ размера, морфологии и объемной доли фазовых составляющих, неметаллических включений, пор; определения междендритного расстояния в монокристаллических отливках никелевых жаропрочных сплавов; измерения толщины слоев различного происхождения или покрытий; измерения длины трещин. Оптический метод анализа структуры эффективен до увеличений  $\times 1000$ .

В случае применения сканирующего лазерного микроскопа появляется возможность построения трехмерного изображения анализируемого участка, при дальнейшей обработке которого можно получить изображение с цветной кодировкой рельефа по глубине, а также профиль поверхности по любой линии с определением углов наклона отдельных участков. Например, этот подход дает много дополнительной информации при использовании цветной визуализации трехмерного изображения керамических материалов, которые в обычном оптическом микроскопе выглядят серыми и малоконтрастными.

*Растровая электронная микроскопия* используется для изучения микроструктуры и фрактографических исследований разрушенных узлов и деталей.

Современный сканирующий электронный микроскоп представляет собой аналитический комплекс, который позволяет исследовать металлические, полимерные и керамические материалы с разрешением до 3 нм, рабочее увеличение – от  $\times 5$  до  $\times 300000$ . Совместное использование энергодисперсионного анализатора и приставки для анализа дифракции отраженных электронов обеспечивает проведение одновременного анализа структуры, текстуры и химического состава; автоматическую идентификацию фаз и построение карт распределения элементов, фаз и ориентации кристаллитов. При этом существуют возможности количественного определения геометрических параметров структуры.

Так, с разработкой и внедрением в практику новых видов наноструктурированных деформируемых жаропрочных никелевых сплавов появляются новые задачи по

обеспечению единства и прослеживаемости измерений при контроле их структурно-геометрических характеристик. Для этих целей был создан, аттестован и утвержден тип единичного комплекта стандартных образцов (СО) состава и параметров структуры наноструктурированных деформируемых жаропрочных никелевых сплавов категории стандартных образцов предприятия. Метрологическими характеристиками являются: массовая концентрация Al, Ti, Cr, Co, Nb, Mo; размер частиц (наноразмерных) фаз; размер прослоек – твердого раствора [13]. Строгое соблюдение технологии при производстве штамповок из сплавов этого класса гарантировано приводит к получению структуры с контролируемыми геометрическими параметрами, что, в свою очередь, обеспечивает высокий ресурс изделий [14].

*Просвечивающая электронная микроскопия.* Измерительный комплекс на базе просвечивающего электронного микроскопа оснащен энергодисперсионным анализатором и камерой усиления изображения с пакетом программ для количественного анализа, что позволяет проводить фазовый, кристаллогеометрический анализ (в том числе анализ дислокационной структуры) с пространственным разрешением от 0,15 нм, полуколичественным анализом элементов от В до U с локальностью ~10 нм.

Например, проведены исследования структуры образцов жаропрочных монокристаллических никелевых сплавов после испытаний на высокотемпературную ползучесть. Показано, что при испытаниях меняется морфология  $\gamma'$ -фазы, растет плотность дислокаций, а в сплавах отдельных составов происходит выделение дополнительной наноразмерной фазы [15, 16].

*Рентгеноструктурный анализ* позволяет получать информацию о количественном фазовом составе, качественном фазовом составе материала (в том числе пленок и слоев толщиной от 10 нм). С помощью рентгеноструктурного анализа также возможно определять остаточные напряжения в металлических полуфабрикатах, контролировать ориентацию монокристаллов.

Уникальный мощный сверхчувствительный дифрактометр позволяет проводить качественный и количественный анализ фазового состава материалов. Сотрудниками института разработана и реализована применительно к этому дифрактометру компьютеризированная методика аттестации строения монокристаллов никелевых жаропрочных сплавов последнего поколения для получения заданных параметров их структуры, а также ряд методик измерения кристаллографических параметров структуры (например, периода кристаллической решетки и др.).

Приведем несколько примеров применения комплексного подхода (использования нескольких металлофизических методов) для решения металлургических задач.

*Для разработки и оптимизации режимов старения сплавов, в том числе на основе алюминия, необходимо знать закономерности изменений свойств материала в зависимости от фазового состава. Необходимо установить температурно-временные области существования различных фаз, образующихся при старении. Эти области выявляются и уточняются с помощью различных методов исследования структуры:*

- дифференциально-сканирующая калориметрия – для исследования фазовых превращений в низкотемпературной области старения;
- рентгеноструктурный анализ – для исследования фазового состава области высокотемпературного старения и уточнения положения областей по изменению периода решетки матрицы;
- просвечивающая электронная микроскопия – для исследования морфологии, характера и плотности выделения фаз, образующихся в температурно-временной области упрочняющего старения.

Комплексное исследование старения позволяет установить связь структуры и фазовых превращений со свойствами и осуществить системный подход к выбору режима ступенчатого старения. Построенные в результате такого исследования диаграммы фазовых превращений при старении (ДФПС) используют совместно с картами механических свойств.

*Исследование структуры упрочняющих наноструктурированных и нанослойных покрытий на основе оксикарбонитридов титана, циркония и хрома толщиной от 10 до 60 нм проводили методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа [17].*

Химический состав измеряли вдоль линии сканирования, выделенной на рис. 1 желтой чертой. Наиболее интенсивными линиями спектра оказались линии  $Ti K_{\alpha_1}$  и  $Zr K_{\alpha_1}$ , что свидетельствует о том, что исследуемый объект действительно является покрытием. Периоды осцилляции профилей изменения интенсивности энергетических линий  $Ti K_{\alpha_1}$  и  $Zr K_{\alpha_1}$  по порядку величины сопоставимы с толщинами слоев (60–90 нм) покрытия TiN/ZrN. Границы слоев – как показали результаты исследований методом просвечивающей электронной микроскопии – представляют собой сильно волнистую поверхность, поэтому зонд при измерении химического анализа измеряет состав нескольких слоев.

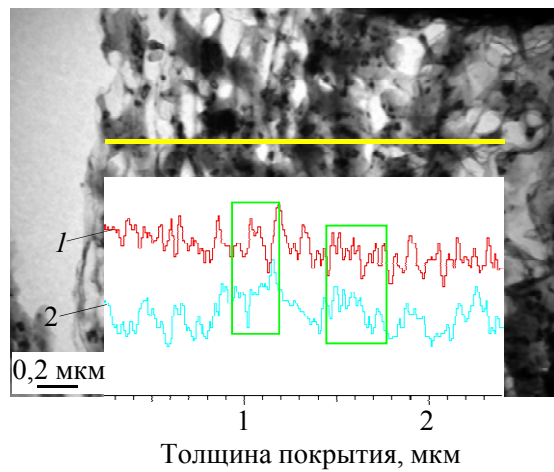


Рисунок 1. Профили изменения интенсивности энергетических линий Тi (1) и Zr (2), полученные микрорентгеноспектральным анализом многослойного покрытия с использованием микрозонда

*а)*

*б)*

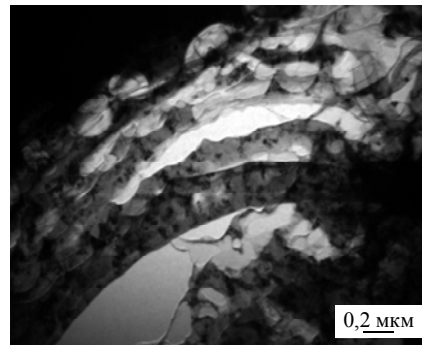
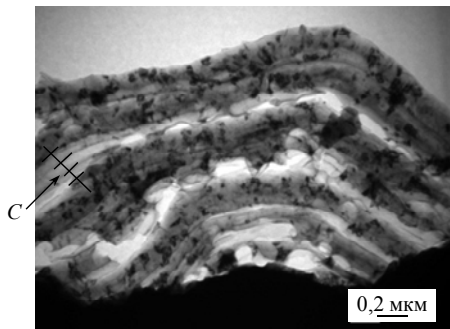
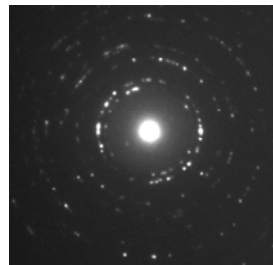


Рисунок 2. Светлопольные изображения многослойного покрытия

*а)*



*б)*

*в)*

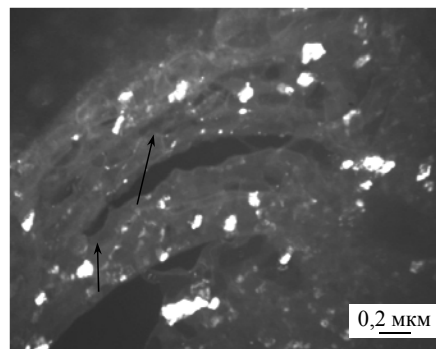
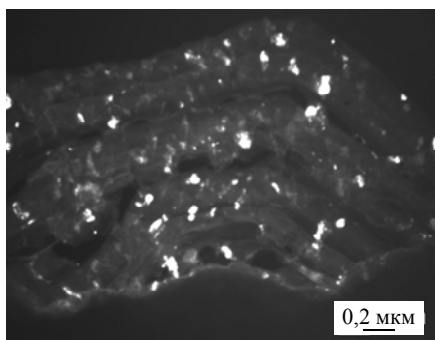


Рисунок 3. Темнопольные изображения многослойного покрытия: а – дифракционная картина; б, в – темнопольные изображения во фрагментах дифракционных колец

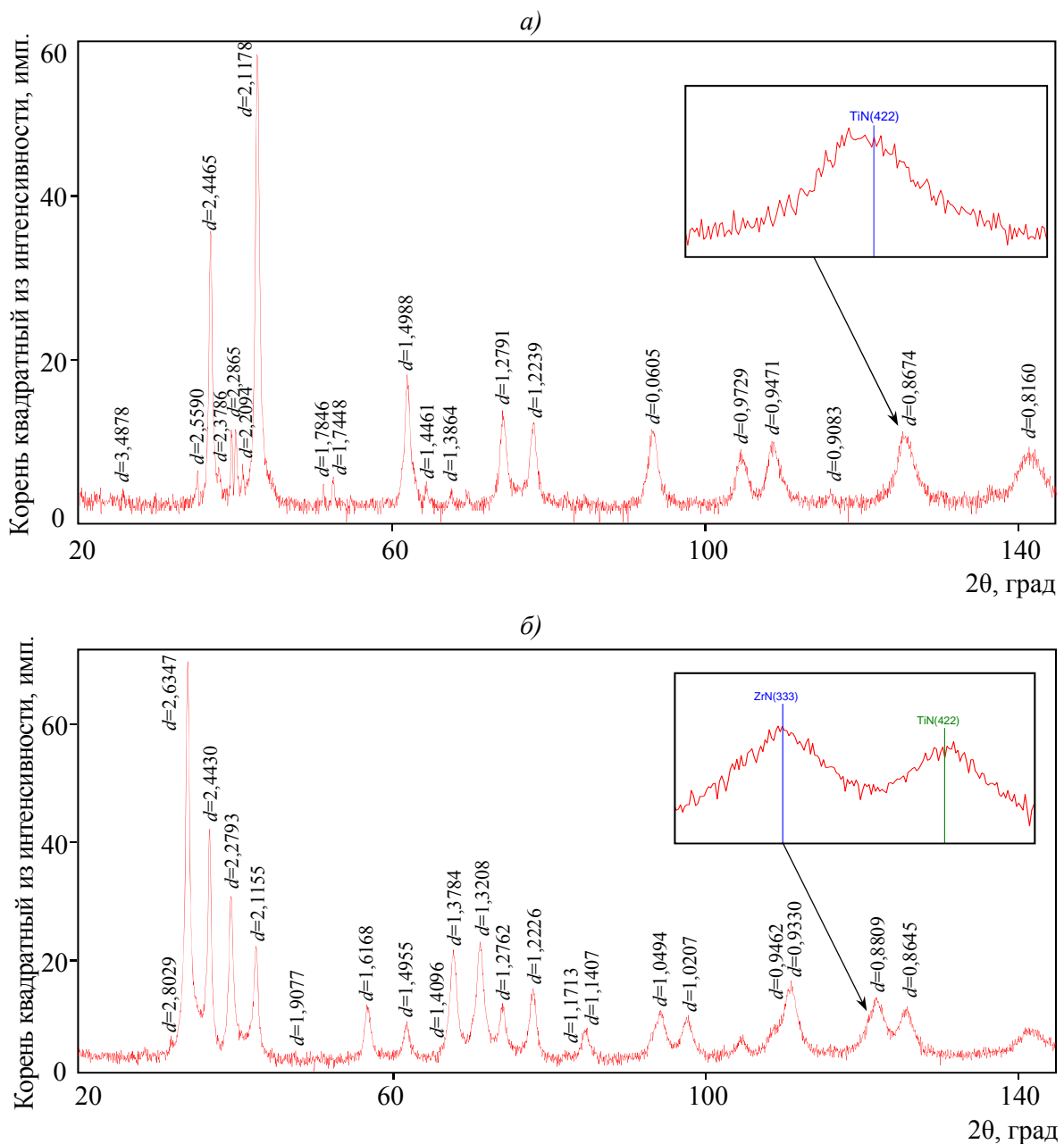


Рисунок 4. Результаты фазового анализа однофазного TiN (а) и двухфазного покрытия TiN/ZrN (б)

Однако на отдельных участках области сканирования, где достаточно небольшая толщина фольги, удается наблюдать отдельные слои (рис. 2, а, метка С). На этих участках, выделенных на рис. 1 прямоугольниками, видно, что максимальное значение концентрации Ti совпадает с минимальным значением концентрации Zr и наоборот. Эти данные доказывают, что данный объект является многослойным покрытием TiN/ZrN с толщиной слоев 60–90 нм.

Проанализировано строение слоев с помощью дифракционных методов просвечивающей электронной микроскопии. Результаты темнопольных исследований (рис. 3)

показывают, что слои являются поликристаллическими с размерами зерен, сопоставимыми с размерами слоев. В слоях видны дисперсные частицы, размер которых составляет 4–12 нм (указаны на рис. 3, в стрелками). Эти частицы в основном расположены по границам зерен. Согласно данным РСА, эти частицы имеют фазовый состав  $Ti_2N$  и  $Zr_2N$ .

Проведен качественный фазовый анализ образцов ионоплазменных покрытий, нанесенных на подложку из сплава ЭИ961. На дифрактограммах (рис. 4) интенсивность приведена в масштабе – корень квадратный из импульсов. Такой масштаб позволяет выявлять низкоинтенсивные рентгеновские линии. В результате фазового анализа установлено, что основной фазой в однофазном покрытии является  $TiN$ , второй фазой –  $Ti_2N$  (линии этой фазы низкоинтенсивные). В двухфазном покрытии основными фазами являются  $TiN$  и  $ZrN$ , также присутствуют следы более низких нитридов  $Ti_2N$  и  $Zr_2N$ . По результатам фазового анализа для определения остаточных напряжений выбраны линии, лежащие в прецизионной области и имеющие достаточную интенсивность. В однофазном покрытии  $TiN$  выбрана линия (422) в интервале углов 123–129 град, в нанослойном двухфазном покрытии  $TiN/ZrN$  выбраны линии  $ZrN$  (333) и  $TiN$  (422) в интервале углов 116–131 град.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года /В сб.: Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-технич. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»). М.: ВИАМ. 2012. С. 7–17.
2. Орлов М.Р. Стратегические направления развития Испытательного центра ФГУП «ВИАМ» /В сб. Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-технич. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»). М.: ВИАМ. 2012. С. 387–393.
3. Бронфин М.Б., Алексеев А.А., Чабина Е.Б. Металлофизические исследования. Возможности и перспективы /В сб. 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007: Юбилейный науч.-технич. сб. М.: ВИАМ. 2007. С. 353–365.
4. Кларк Э.Р., Эберхардт К.Н. Микроскопические методы исследования материалов. М.: Техносфера. 2007. 376 с.
5. Schiller P. Confocal laser scanning microscope. European Space Agency Bulletin. Summer 1994. P. 8–9.
6. Reichelt S., Amos W.B. SELS: A new method for laser scanning microscopy of live cells //Microscopy and Analysis. 2001. November. P. 9–11.
7. Эгертон Р.Ф. Физические принципы электронной микроскопии. М.: Техносфера. 2010. 304 с.
8. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П. и др. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: Кн. 1. М.: Мир. 1984. 303 с.
9. Справочник по микроскопии для нанотехнологии /Под ред. Нан Яо, Чжун Лин Ван. М.: Научный мир. 2011. 711 с.
10. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М.: Металлургия. 1973. 583 с.
11. Рид С. Электронно-зондовый микроанализ. М.: Мир. 1979. 423 с.
12. Карлсон Т. Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия. Л.: Машиностроение. 1981. 431 с.
13. Чабина Е.Б., Филонова Е.В., Ломберг Б.С., Бакрадзе М.М. Структура современных деформируемых никелевых сплавов //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №6. С. 22–27.

14. Ломберг Б.С., Бакрадзе М.М., Чабина Е.Б., Филонова Е.В. Взаимосвязь структуры и свойств высокожаропрочных никелевых сплавов для дисков газотурбинных двигателей //Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 25–30.
15. Алексеев А.А., Каблов Е.Н. Физика жаропрочности гетерофазных сплавов /В кн. Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина. М.: Наука. 2006. С. 44–55.
16. Тренингов И.А., Алексеев А.А., Зайцев Д.В., Филонова Е.В. Исследования фазовых и структурных изменений, а также остаточных напряжений в процессе высокотемпературной ползучести в сплаве ВЖМ4 //Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 11–19.
17. Журавлева П.Л. Алексеев А.А., Тренингов И.А., Сбитнева С.В., Горлов Д.С. Исследование структуры однослойных покрытий TiN и многослойных покрытий TiN/ZrN //Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5. №9–10. С. 112–116.