

О правомерности использования высокоэнергетических потоков для металлографического выявления структуры

А. Г. Анисович^а, И. Н. Румянцева^а, И. И. Таран^б

^аГосударственное научное учреждение «Физико-технический институт НАН Беларуси», ул. Купревича, 10, г. Минск, 220141, Республика Беларусь, e-mail: anna-anisovich@yandex.ru

^бГосударственное научное учреждение «Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси», ул. Академическая, 12, г. Минск, 220072, Республика Беларусь, e-mail: igoritaran@mail.ru

Рассмотрена возможность применения высокоэнергетических воздействий для металлографического травления. Показано, что способы воздействия на поверхность металлов, несущие в себе термическую компоненту, могут изменить структуру образца или же выявить эффекты, которые могут затруднить восприятие и анализ структуры. Отмечено, что применение нетермических способов воздействия, таких как магнитное поле, холодная плазма и плазма тлеющего разряда, может существенно изменить структуру и свойства материала. Проиллюстрировано, что растровая микроскопия не может считаться адекватным инструментом анализа при исследовании микроструктуры металлографических шлифов. Таким образом, воздействия физических полей не могут быть использованы в качестве средства металлографической пробоподготовки в силу своего не всегда ожидаемого влияния на структуру и свойства металлов и сплавов.

Ключевые слова: металлографическое травление, холодная плазма, магнитное поле.

УДК 620.183.2

ВВЕДЕНИЕ

Микроструктуру металлов и сплавов в металлографии принято выявлять химическим или электролитическим травлением. Имеется ряд металлических материалов, травление которых представляет известную трудность в силу их особых физико-химических свойств. Это, в частности, благородные металлы и их сплавы, а также специальные стали и сплавы, имеющие повышенную коррозионную стойкость. В практике обычной металлографической лаборатории это в первую очередь нержавеющие стали. Их структура выявляется кипящим реактивом «царская водка». Но даже при таком жестком способе травления не всегда достигается приемлемый результат. Поэтому зачастую приходится использовать весь арсенал средств контрастирования металлографического микроскопа, в том числе диафрагмы – полевую и апертурную. Пример структуры, полученной таким образом при предельно возможном положении апертурной диафрагмы, представлен на рис. 1. В результате из такого изображения возможно получить только приблизительное представление о структуре. Детали структуры не видны из-за снижения разрешения изображения при использовании апертурной диафрагмы.

В этой связи заманчиво найти принципиально новые методы выявления микроструктуры металлических материалов. Этот вопрос, в частности, обсуждался в [1], где в качестве альтернативного метода травления рассматривали плазму тлеющего разряда. Как метод визуализации микроструктуры может быть также рассмотрен спо-

соб ионно-лучевого травления, основанный на высокоэнергетическом воздействии направленного ионного потока на поверхность исследуемого металла или сплава. Суть его заключается в том, что под воздействием ионного пучка происходит эрозия материала образца. Интенсивность процесса зависит от его структуры, фазового состава и ряда других факторов [2]. Считается, что такой метод воздействия на поверхность материала не приводит к изменению размера зерна.

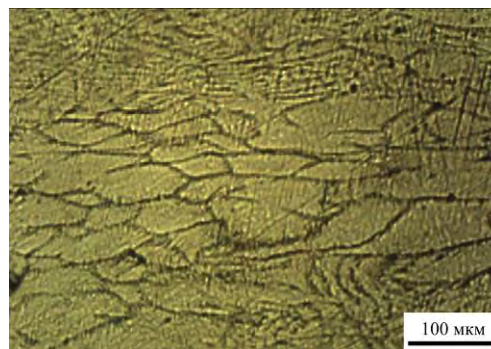


Рис. 1. Микроструктура сплава Pd-Pt, выявленная химическим травлением в парах «царской водки».

Целью данной статьи является оценка возможности выявления структуры методом ионного травления, а также рассмотрение вопроса об использовании нетермических способов обработки поверхности в качестве методов металлографического препарирования.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследовали вид структуры технической меди и жаропрочного никелевого сплава ХН77ТЮР (ЭИ 437 Б) после традиционного

Таблица 1. Состав сплава ХН77ТЮР, %мас.

Fe	Si	Mn	Ni	Cr	Ti	Al	Примеси: В, С, Р, S, Се
< 4	< 0,6	< 0,4	69–78	19–22	2,4–2,8	0,6–1	остальное

химического травления, а также ионно-лучевой обработки. Состав сплава ХН77ТЮР представлен в табл. 1.

Выбранные материалы различаются по температуре плавления и соответственно по температуре рекристаллизации (табл. 2). Последняя определялась по формуле Бочвара: $T_{рекр} = aT_{пл}$ ($T_{пл}$ – абсолютная температура плавления; a – коэффициент, зависящий от чистоты металла); коэффициент a принимался равным $0,3 \div 0,4$ для меди и $0,8$ для сплава ХН77ТЮР.

Таблица 2. Температуры плавления и рекристаллизации исследуемых материалов

Материал	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{рекр}, ^\circ\text{C}$
Cu	1083	201,35
ХН77ТЮР	1453	604,1

Сравнение различных способов выявления структуры было проведено на образцах одной поставки. Были изготовлены шлифы по общепринятой методике. Структура первой серии образцов была выявлена химическим травлением. Химическое травление меди проведено реактивом: насыщенный водный раствор бихромата калия + серная кислота. Никелевый сплав травил реактивом Келлера. Поверхность шлифов второй серии образцов подвергалась обработке ионным пучком, после чего была зафиксирована структура, сформировавшаяся на поверхности шлифа.

Ионно-лучевую обработку производили на модернизированной вакуумной установке УВН-2М потоком ионов азота и аргона (50% N + 50% Ar) с энергией 2,8 кэВ при плотности ионного тока 2 mA/cm^2 в течение 2 часов. Остаточное давление в камере в процессе обработки составляло $3 \cdot 10^{-3}$ Па. Температура образцов в процессе ионно-лучевой обработки составляла 500°C , которая контролировалась с точностью $0,1^\circ\text{C}$.

Металлографические исследования проведены на микроскопе МИКРО-200. Количественная обработка изображений – в программе IMAGE-SP.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В состоянии поставки металлы представляли собой горячепрессованный прутки; структура меди и сплава ХН77ТЮР может быть классифицирована как частично рекристаллизованная. В соответствии с данными табл. 1, а также режимом ионно-лучевой обработки температуры

рекристаллизации выбранных металлов находятся ниже (медь) и выше (сплав ХН77ТЮР) температуры обработки. По этой причине можно ожидать определенного изменения структуры меди. Изменение микроструктуры сплава ХН77ТЮР при используемой температуре ионно-лучевого воздействия маловероятно.

На рис. 2–9 представлены результаты визуализации структуры, а также их количественный анализ. Были построены кривые распределений зерен по площадям. На рисунках также представлены цветные маски, показывающие, как именно идентифицировались зерна. При анализе принималось, что двойники входят в состав зерна и отдельными зернами не являются.

Вид структуры меди после обоих способов выявления микроструктуры существенно различен. Химическое травление позволяет видеть границы зерен, а также внутризеренную структуру – двойники и эффекты деформации. При ионном воздействии структура внутри зерна практически не различима, зерна имеют иную морфологию. Визуальное сравнение структур меди, вытравленной химически и ионным пучком, показывает значительное укрупнение структуры после высокоэнергетического воздействия, что может быть связано с процессами собирательной рекристаллизации, так как образцы находились в течение 2 часов при температуре, превышающей температуру рекристаллизации. В пользу процесса рекристаллизации говорит и формирование зубчатых границ зерен при ионно-лучевом воздействии. Количественные зависимости (рис. 4, 5) подтверждают укрупнение зерна – площадь зерен повышается в 1,5–2 раза при воздействии ионного пучка. Заметно также образование боковых фасеток, аналогично наблюдавшимся в [1] на меди при воздействии на нее плазмой тлеющего разряда. Данный вопрос будет обсуждаться ниже.

Визуальным эффектом при анализе структуры сплава ХН77ТЮР (рис. 6, 7) является измельчение зерна после травления ионным пучком. Это подтверждается при количественном анализе изображений структур (рис. 8, 9). Учитывая, что температура рекристаллизации никелевого сплава существенно выше температуры обработки, данный результат нельзя отнести за счет процесса рекристаллизации. После травления ионным пучком повышается также количество видимых двойников в структуре; это характерно для всех проанализированных образцов.

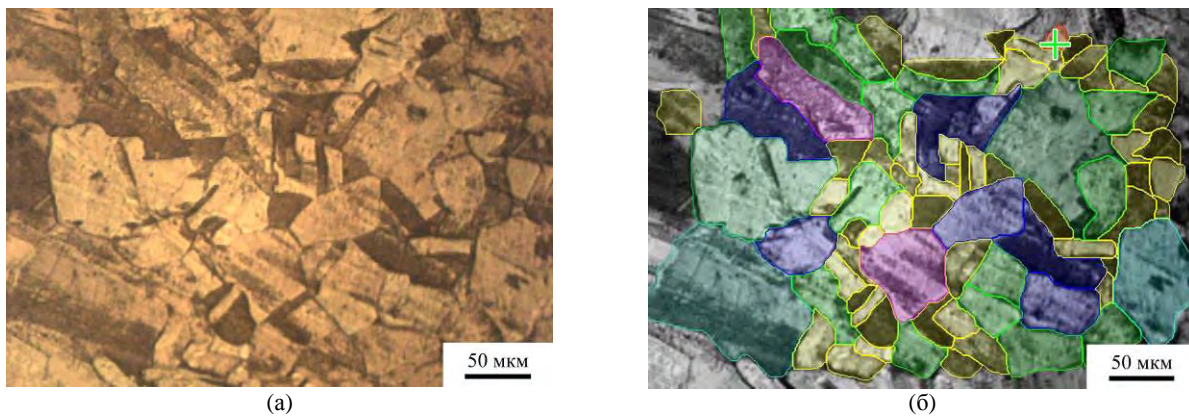


Рис. 2. Структура меди, выявленная химическим травлением (а), и маска выделения объектов для количественного анализа (б).

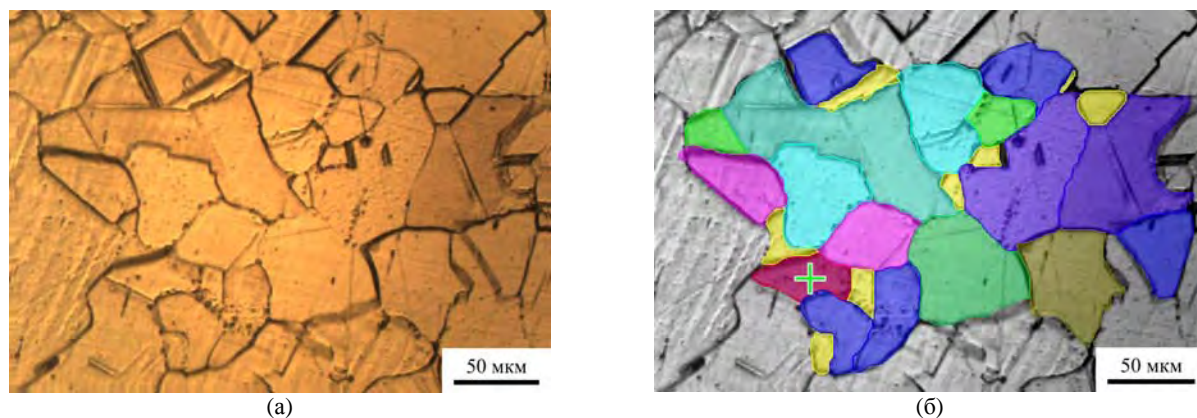


Рис. 3. Структура меди, выявленная ионным травлением (а), и маска выделения объектов для количественного анализа (б).

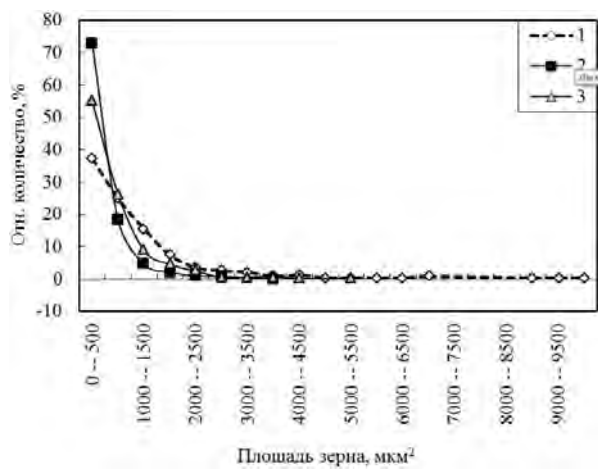


Рис. 4. Распределение зерен меди по площадям для различных образцов; химическое травление.

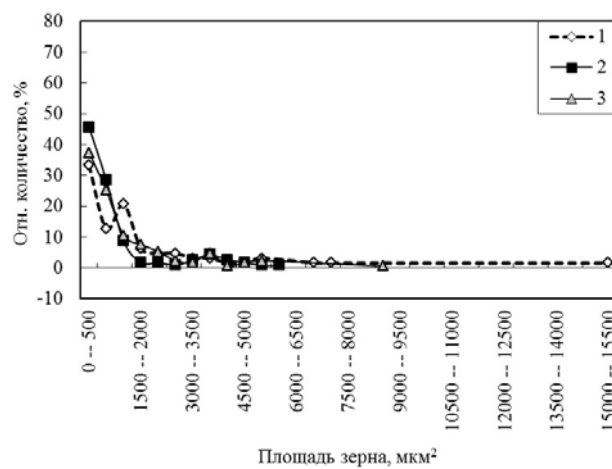


Рис. 5. Распределение зерен меди по площадям для различных образцов; ионное травление.

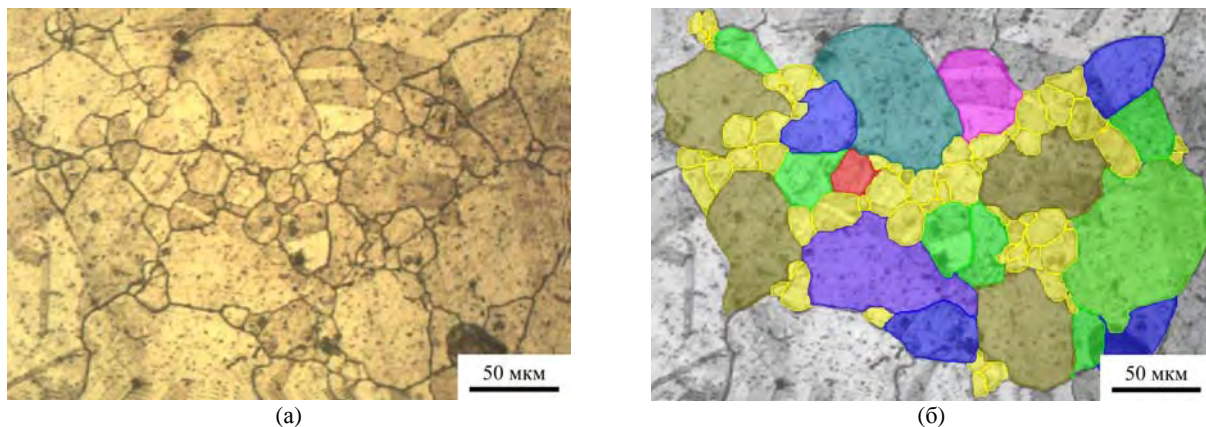


Рис. 6. Структура сплава ХН77ТЮР, выявленная химическим травлением (а), и маска объектов для количественного анализа (б).

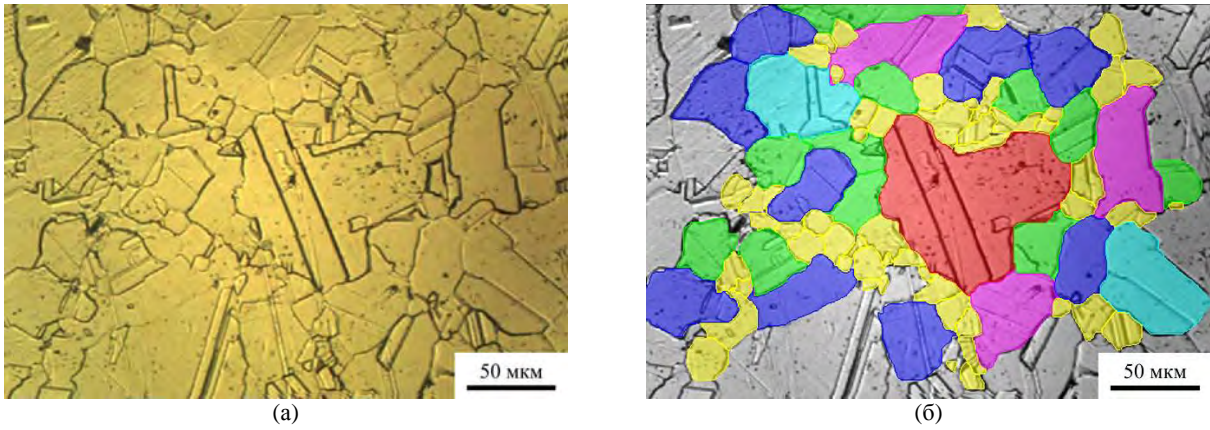


Рис. 7. Структура сплава ХН77ТЮР, выявленная ионным травлением (а), и маска объектов для количественного анализа (б).

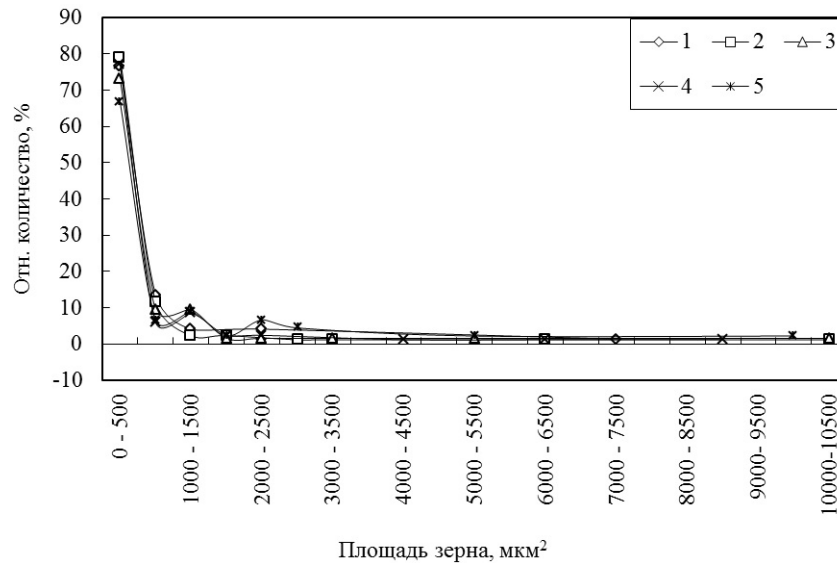


Рис. 8. Распределение зерен сплава ХН77ТЮР по площадям для различных образцов; химическое травление.

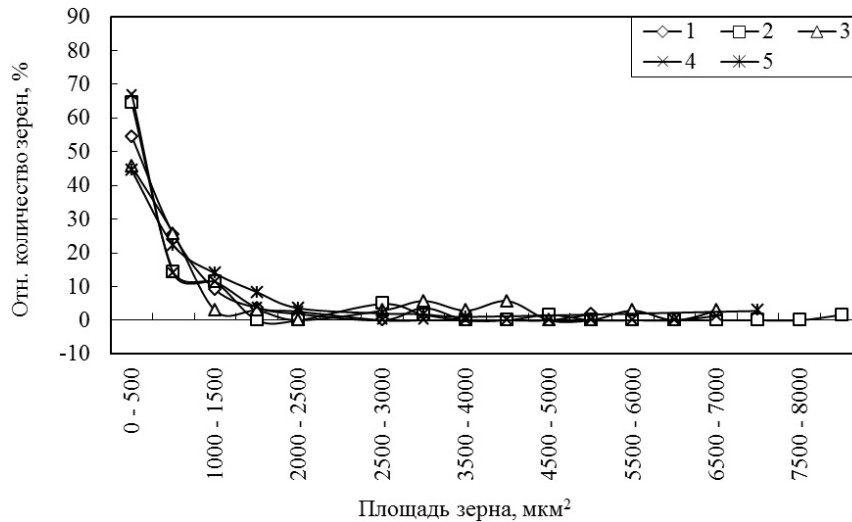
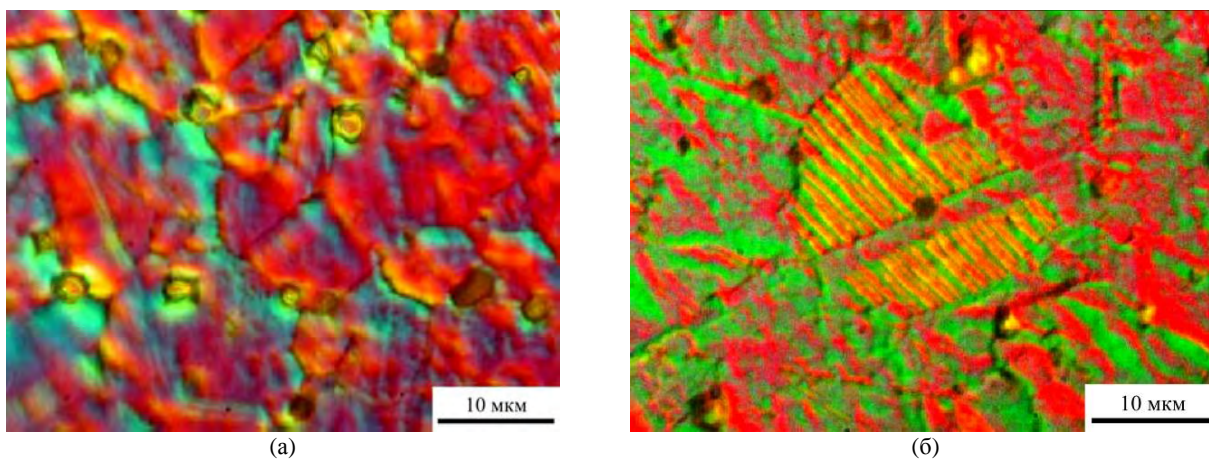


Рис. 9. Распределение зерен сплава ХН77ТЮР по площадям для различных образцов; ионное травление.

Следует отметить неудобство анализа структур, содержащих двойники, в связи с тем, что они могут быть выявлены гораздо лучше на фоне слабо протравившихся границ зерен. Сложность состоит в том, какой объект принимать в качестве зерна. Эта трудность имеет место и при химическом травлении, когда состав реактива подобран не должным образом. Кроме того, визу-

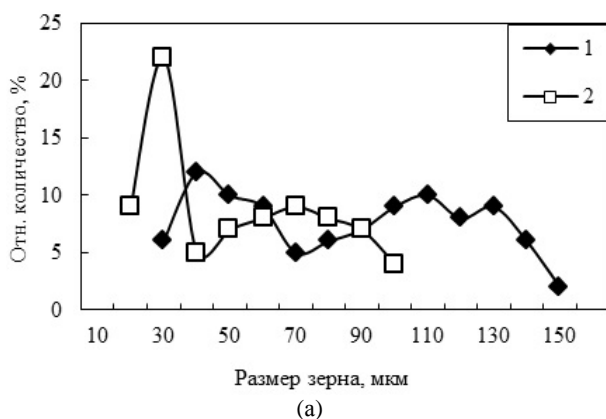
ально структура с двойниками всегда кажется мельче, чем на самом деле. Это психологически влияет на оператора. Для структур на рис. 3а, и в особенности 3б, затруднений с идентификацией не возникает. Границы зерен в таких структурах четко обозначены. В этой связи проблематично сделать вывод о том, являются ли двойники при воздействии ионного травления эффектом обра-



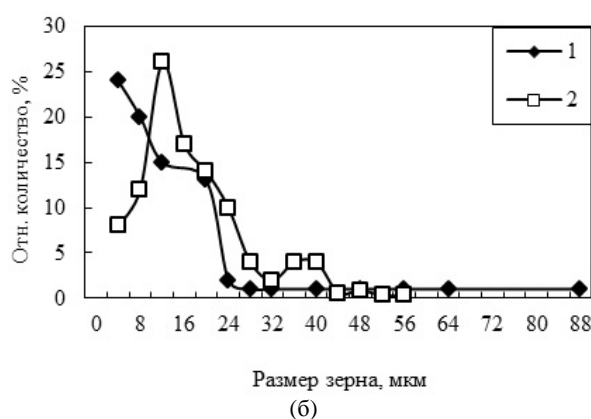
(a)

(б)

Рис. 10. Изменение структуры латуни: (а) – исходный; (б) – после воздействия магнитным полем, частота 100 кГц; дифференциально-интерференционный контраст.



(a)



(б)

Рис. 11. Изменение размера зерна меди M1 при воздействии переменного магнитного поля: (а) – частота 100 кГц; (б) – частота 5,28 МГц; 1 – исходное состояние; 2 – после воздействия.

ботки или же это результат преимущественного проявления двойниковых границ.

В соответствии с представлениями классической физики металлов образование двойников возможно в условиях действия повышенных температур и/или деформации. Известно также, что некоторые нетермические воздействия приводят к интенсификации процесса двойниковаания. В частности, образование двойниковых структур является специфическим эффектом высокоэнергетической обработки, которая не связана с нагревом. На рис. 10 представлена структура латуни до и после обработки в импульсном магнитном поле. Нагрев при обработке отсутствовал. Эффектом обработки является в том числе появление двойников. В [3] также отмечается, что специфическим эффектом воздействия магнитного поля на металлы является двойниковаание.

Следует отметить также следующее. В энергетическом плане двойники и границы зерен являются различными объектами. Для меди, а также других металлов было показано, что энергия когерентной (111) – двойниковой – границы составляет 1/30 энергии границы зерна, расположенной в плоскости (111) для средних значений угла разориентировки зерен [4]. Энергия

некогерентной границы также меньше энергии границы зерна. Для меди соотношение между ними составляет величину порядка 0,8. По данным [5], в меди энергия границы зерна составляет порядка 590 эрг/см², энергия антифазной границы – 100–200 эрг/см². Поэтому взаимодействие границ каждого типа с потоком ионов может происходить по-разному, при этом в первую очередь возможно выявление структурных единиц с повышенной энергией, то есть границ зерен. Однако, при воздействии потока частиц может иметь место рост двойников, поскольку энергия зарождения двойника намного больше, чем энергия его роста.

Также эффектом влияния магнитного поля является развитие внутризеренной структуры, иногда воспринимающееся при микроструктурном анализе как изменение рельефа поверхности (рис. 10). Помимо этого, эффектом обработки в магнитном поле является изменение размера зерна [3, 6]. В этом случае возможно как измельчение структуры (рис. 11а), так и появление крупнодисперсной составляющей (рис. 11б).

Говоря об обработке ионным пучком, следует иметь в виду, что изменение структуры при этом может определяться как термической, так и деформационной компонентой воздействия [6].

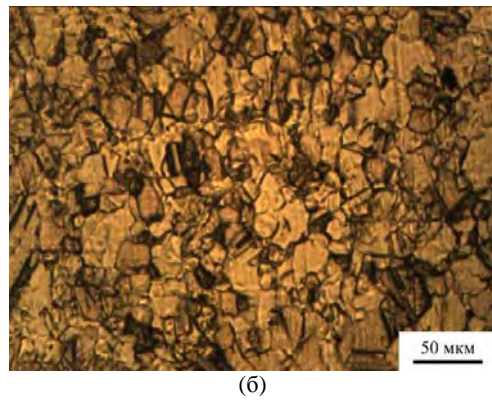
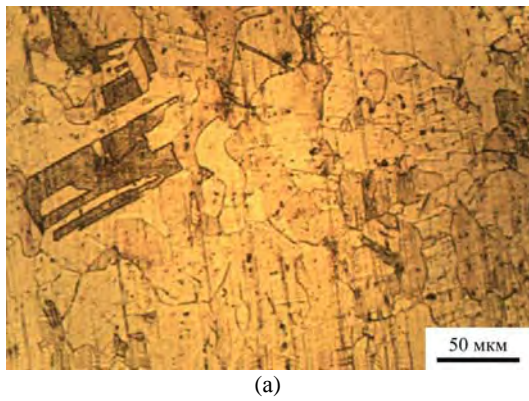


Рис. 12. Изменение структуры технической меди в плазме воздуха: (а) – исходная структура; (б) – после воздействия плазмы.

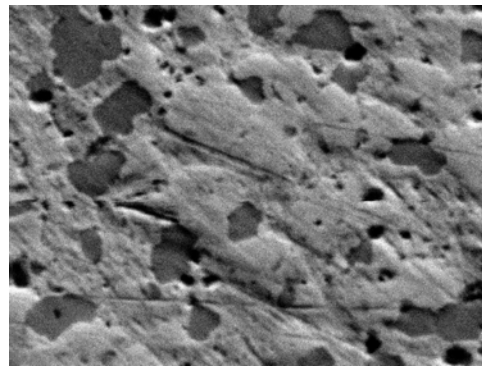
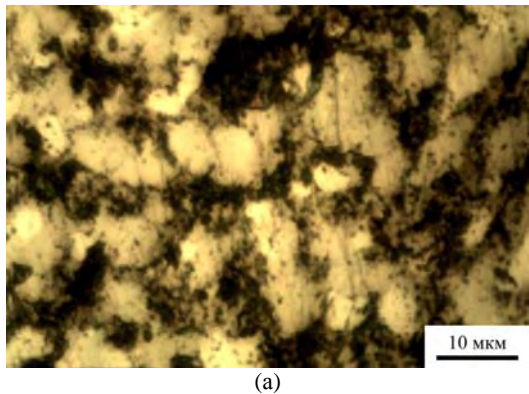


Рис. 13. Структура сплава Вуда в металлографическом (а) и растровом (б) микроскопах.

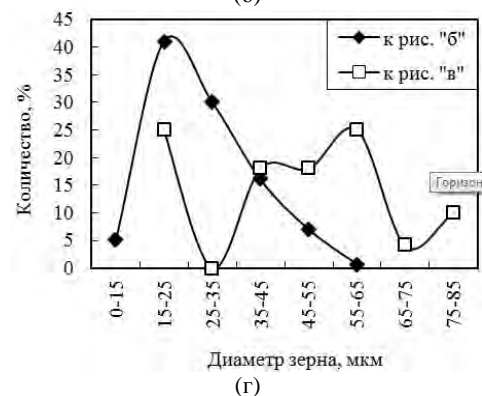
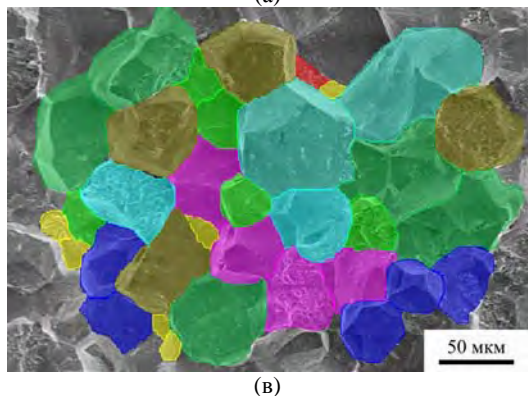
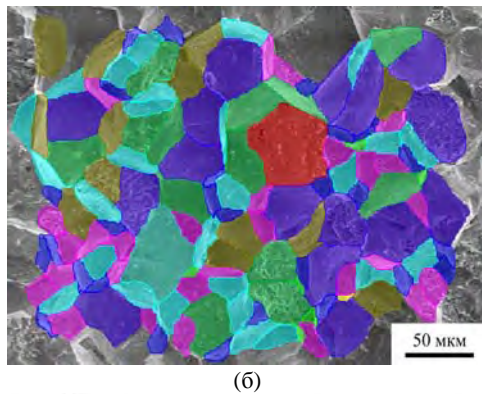
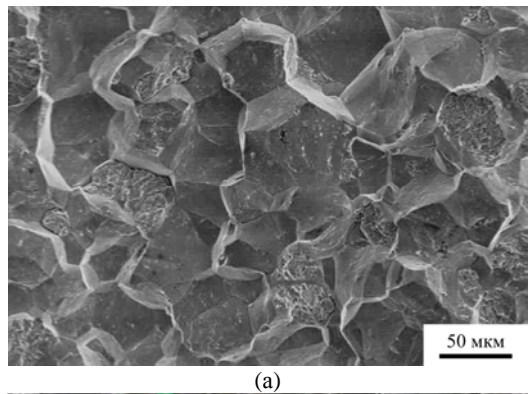


Рис. 14. Структура излома (а), различные варианты идентификации предполагаемого зерна в программе IMAGE-SP (б, в) и соответствующие им распределения зерен по размерам (г).

Влияние термической компоненты на формирование структуры возможно оценить в силу обилия экспериментальных данных. Вклад нетермической компоненты (деформационный эффект) едва ли может быть выделен и оценен. Некоторое

представление о вкладе нетермической компоненты могут дать результаты воздействия холодной плазмы на металлические материалы. При обработке холодной плазмой воздуха (рис. 12) наблюдается измельчение зерна [7].

Данный способ воздействия не сопровождается нагревом, поэтому нет оснований предполагать рекристаллизационные процессы. Известно воздействие плазмы тлеющего разряда на изменение структуры металлов и сплавов [8]. Эффект связывают с эффектами самоорганизации в ионной подсистеме металла при взаимодействии поверхности с атомами аргона, что может быть проявлением именно деформационной компоненты воздействия. Экспериментально это фиксируется как напряжения третьего рода [7].

Известен эффект использования холодной плазмы для очистки поверхности перед нанесением покрытий [9]. Мы также наблюдали этот эффект на гальванических покрытиях хрома как при воздействии магнитного поля, так и в плазме воздуха; при этом наблюдалось существенное изменение износостойкости [10].

Таким образом, использование различных физических полей для металлографического препарирования требует осторожности, поскольку даже слабые, в том числе нетермическое, воздействия, весьма неожиданно могут менять структуру материалов не только (и не столько) на микроуровне, сколько на уровне субструктуры, что может существенно отразиться на уровне их физико-механических свойств. Было показано, что даже полимерные материалы существенно изменяют свои триботехнические показатели, тогда как изменения структуры зачастую находятся только на уровне предела чувствительности металлографического оборудования [11].

Следует помнить, что традиционные методы металлографического травления за время своего существования показали высокую надежность в плане того, что они не изменяют структуру и свойства материала, в особенности в объеме. При химическом травлении структурные элементы выявляются за счет более сильного растрыва поверхности в зоне границ как зеренных, так и фазовых и двойниковых. Изображение в оптическом микроскопе формируется за счет взаимодействия рельефа, сформированного травлением, с падающим светом. Выбор наилучшего состава травящего реактива осуществляется подбором. При воздействии же физических полей материал может изменяться как на поверхности, так и в объеме.

Следует сказать еще несколько слов о применении растрового электронного микроскопа в металлографии, поскольку авторы [1] использовали его в своей работе. Растровый микроскоп нежелателен для объектов, имеющих шлиф на анализируемой поверхности. Дело в том, что растровые микроскопы предназначены для исследования поверхностей с развитым рельефом, где требуется большая глубина резкости.

При исследовании металлографических шлифов растровые микроскопы «слепы». Пример представлен на рис. 13, где даны изображения микроструктуры сплава Вуда, полученные со шлифа в растровом и оптическом микроскопах; увеличения на обеих фотографиях уравнены. Как видно из представленных изображений, растровый микроскоп совершенно не передает особенности строения структуры сплава. Авторы [1], вероятно, могли наблюдать структуру на шлифах именно благодаря появлению рельефа на границах зерен за счет избирательного съема материала на различных зернах при воздействии плазмы; различно ориентированные зерна «вытравливаются» по-разному. «Глубина» структуры в определенном месте становится больше, что создает условия для проявления полезных функций растрового микроскопа. Чем длительнее или интенсивнее воздействие, тем глубже рельеф на поверхности. К чему это ведет, проиллюстрировано на примерах ниже. Когда фасеток становится очень много, структура приобретает вид, показанный на рис. 14а, где приведено изображение структуры интеркристаллитного излома стали, полученное с помощью растрового электронного микроскопа. При такой морфологии поверхности будут возникать проблемы с интерпретацией, в особенности при количественном анализе. Трудность состоит в невозможности определить, какая фасетка какому зерну принадлежит, поскольку зерна представляют собой неправильные многогранники. Поэтому возможны различные варианты обработки изображения для количественного анализа. На рис. 14б, в приведены варианты выбора «зерна». Соответствующие распределения зерен по размерам представлены на рис. 14г. Они существенно различны. Для варианта выделения объектов на рис. 14б микроструктура однородна, преобладают зерна размером 15–25 мкм. Распределение, соответствующее рис. 14в, демонстрирует неоднородность размеров зерен: максимумы распределения равны 15–25 и 55–65 мкм. Растровое изображение в данном случае можно применить только для качественного анализа. Желательно провести количественный анализ, построив гистограмму распределения фасеток скола по размерам, но это не является надежным. Для этого следует иметь доказательства применимости такого метода оценки размера зерна, построенные на принципах стереометрической металлографии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Воздействия физических полей на структуру и свойства металлических материалов не всегда являются очевидными. Эффектами воздействия

высокоэнергетических потоков (холодной плазмы или магнитного поля и т.п.) на металлы и сплавы являются: изменение размера зерна, двойникование, изменение напряженного состояния, а также физико-механических свойств. Поэтому различные высокоэнергетические воздействия (в том числе нетермические) не могут быть приняты в качестве метода металлографического травления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brackmann V., Hoffmann V., Kauffmann A., Helth A., et al. *Materials Characterization*. 2014, **91**, 76–88.
2. *Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Физическое распыление одноэлементных твердых тел.* Под ред. Р. Бериша. М.: Мир, 1984. 336 с.
3. Здор Г.Н., Анисович А.Г., Шиманович В.Д., Ажаронок В.В., Дресвин С.В. *Известия РАН. Металлы*. 2003, (4), 100–105.
4. Van Bueren H.G. *Imperfection in crystals*. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1960. 584 p.
5. Friedel J. *Dislocations*. Oxford-London-Edinburg-New York-Paris-Frankfurt: Pergamon Press, 1964. 644 p.
6. Анисович А.Г. *Известия НАН Беларуси, серия физико-технических наук*. 2015, (1), 16–21.
7. Azharonok V.V., Anisovich A.G., Basalai A.V., Goncharik S.V., et al. *J of Engineering Physics and Thermophysics*. 2013, **86**(4), 781–788.
8. Козлов Э.В., Терешко И.В., Попова Н.А. *Известия вузов. Физика*. 1994, (5), 127–140.
9. Prysiashnyi V., Stupavská M., Ráhe J., Kleber C., et al. *Surf Coat Technol*. 2014, **258**, 1082–1089.
10. Анисович А.Г., Ажаронок В.В., Гологан В.Ф., Болога М.К. и др. *ЭОМ*. 2013, **49**(2), 13–17.
11. Azharonok V.V., Anisovich A.G., Biran V.V., Bukharov S.N., et al. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2014, **50**(4), 300–305.

Поступила 30.01.15

Summary

A possibility of using high-energy flows for performing of metallographic etching has been considered. The modes of action upon the surface of metals that have a thermal component are shown to be able to change a sample structure or to reveal effects that may hamper visual perception and complicate the structure analysis. It is also demonstrated that the use of action of physical fields (without heating) such as a magnetic field, a cold plasma, and a glow discharge plasma can substantially change the structure and properties of metals. It is illustrated that scanning microscopy cannot be considered an adequate tool for investigations of the microstructure of metallographic specimens. Thus, physical fields cannot be used as a tool for metallographic sample preparation due to their sometimes unexpected effect on the structure and properties of metals and alloys.

Keywords: metallographic etching, cold plasma, magnetic field.