

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА
КРИСТАЛЛОВ

УДК 538.911+539.25

ОСОБЕННОСТИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБЪЕКТОВ
ДЛЯ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ
ИЗ АМОРФНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

© 2011 г. П. А. Волков¹, Е. В. Тодорова², Н. Д. Бахтеева², А. Г. Иванова³, А. Л. Васильев^{1,3}

¹Российский научный центр “Курчатовский институт”, Москва

²Институт металлургии и материаловедения РАН, Москва

³Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: a.vasiliev56@gmail.com

Поступила в редакцию 15.09.2010 г.

На алюминиевом аморфном сплаве, легированном переходными (Fe, Ni) и редкоземельным (La) металлами, проведено систематическое исследование структурных превращений, сопровождающих различные способы приготовления объектов для просвечивающей электронной микроскопии: механический разрыв лент, электрохимическое утонение, травление ионами Ag⁺ с переменными параметрами облучения. На основании результатов рентгеноструктурного и калориметрического анализов структуры в сопоставлении с данными электронно-микроскопического исследования выявлен оптимальный способ приготовления объектов, обеспечивающий минимальные искажения в структуре метастабильных аморфных сплавов с низкой температурой кристаллизации.

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные алюминиевые сплавы обладают рядом уникальных свойств, необходимых при создании новых конструкций в аэрокосмической, автомобильной промышленности и ряде других областей. Во-первых — это сочетание низкого удельного веса и высокой прочности, во-вторых — коррозионной стойкости, пластичности, термической стабильности [1, 2]. Несмотря на то что ряд алюминиевых сплавов с переходными (ПМ) и редкоземельными (РМ) металлами Al-ПМ-РМ (где ПМ — Ni, Fe, Co; РМ — Y, Gd, La) изучен достаточно глубоко [3–7], множество вопросов по созданию и использованию новых сплавов, например условия их получения, повышение термической стабильности, возможность улучшения механических свойств требуют более глубокого анализа. Ответ на эти вопросы дает комплексное исследование микроструктуры и свойств сплавов. Одним из основных методов, позволяющих количественно описать сложные структуры сплавов, исследовать фазовый состав, морфологию фаз, дефекты в сплавах на атомном уровне, а также процесс кристаллизации, является просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) в сочетании с микроанализом и электронной дифракцией. Для таких исследований необходимо приготовить объекты толщиной не более 100 нм, прозрачные для электронов с энергией 100–300 кэВ, а для исследований с высоким разрешением, т.е. на уровне кристаллической решетки, толщина объекта не должна превышать 10 нм. В процессе приготовления объектов для ПЭМ важ-

но сохранить исходную структуру особенно метастабильных сплавов, к которым относится рассматриваемый класс материалов — сплавы в аморфном состоянии.

Аморфные сплавы получают быстрым охлаждением расплава. Наиболее распространенным методом быстрого охлаждения является метод получения аморфных лент литьем расплава на быстро вращающееся охлаждаемое металлическое колесо (*melt spun ribbon*), при котором получают ленты толщиной 1–100 мкм и шириной 1–10 мм.

Известными методами подготовки из аморфных лент образцов для ПЭМ являются химическое или электролитическое утонение, ионное травление, механическое утонение (расщепление слоистых материалов, срез, для тонких пленок разрыв) [8, 9]. Сопутствующие тепловые (разогрев ленты) или деформационные эффекты, как известно [10], могут вызывать в структурно нестабильных аморфных лентах существенные структурные изменения (релаксацию, кристаллизацию), не связанные с их предварительной обработкой. В связи с этим выбор способов приготовления объектов для ПЭМ является ответственным этапом структурных исследований для получения достоверных результатов, свидетельствующих о процессах, происходящих в сплавах при различных видах предварительной обработки. Систематические исследования по этому вопросу в литературе отсутствуют.

Настоящая работа посвящена изучению структурных и фазовых превращений, развивающихся

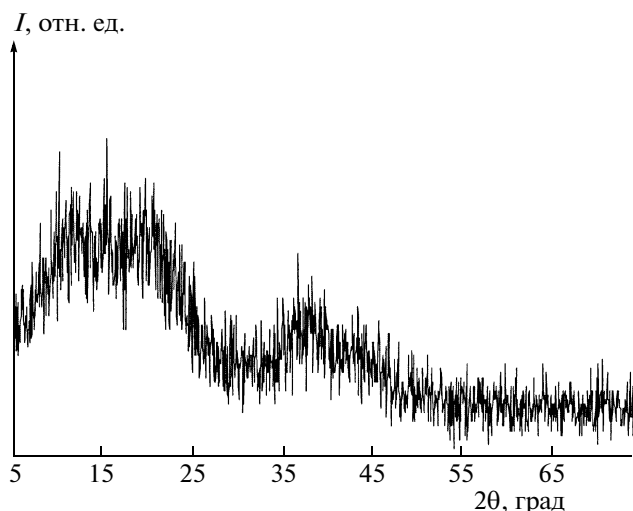


Рис. 1. Дифрактограмма сплава $\text{Al}_{85}\text{Ni}_8\text{Fe}_3\text{La}_4$ после закалки со скоростью охлаждения 10^6 К/с.

в аморфном алюминиевом сплаве, легированном ПМ и РМ, в процессе утонения различными методами с целью выбора оптимального способа приготовления объектов исследования для ПЭМ.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Из сплава $\text{Al}_{85}\text{Ni}_8\text{Fe}_3\text{La}_4$ методом высокоскоростной закалки со скоростью охлаждения 10^6 К/с получена лента толщиной 15–25 мкм и шириной 1 мм с рентгеноаморфной структурой. Для электронно-микроскопического исследования объектов готовили по следующим методикам.

Метод А: механический разрыв ленты (образец 1).

Метод Б: электрохимическое утонение ленты на установке Tenupole 5 (Struers, Дания) в охлажденном до -5°C электролите, в состав которого входят 10% хлористой кислоты (HClO_4) + 90% этилового спирта ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), при напряжении 20.5 В, токе 58 мА (образец 2).

Метод В: травление ионами Ag^+ с переменными параметрами облучения: U (ускоряющая энергия пучка ионов); α (угол падения – угол между направлением падающего пучка ионов Ag^+ и поверхностью образца), τ (время травления) без охлаждения на установке PIPS 691 (Gatan, Worrendail PA, США) или на установке Fishione 1010 (Fishione, США) с охлаждением или без охлаждения предметного столика азотом.

При ионном травлении использовали следующие параметры обработки:

образец 3 – $U = 2\text{кВ}$; $\alpha = 6^\circ$; $\tau = 19$ ч; без охлаждения;

образец 4 – $U = 5\text{кВ}$; $\alpha = 6^\circ$; $\tau = 8$ ч; без охлаждения;

образец 5 – $U = 5\text{кВ}$; $\alpha = 6-8^\circ$; $\tau = 4$ ч; охлаждение азотом.

Ионное травление прерывали в момент появления отверстия в образце.

Структуру полученных указанными методами образцов исследовали в электронном микроскопе Titan 80–300 (FEI, США) с ускоряющим напряжением 300 кВ, оборудованном катодом с полевой эмиссией (типа Шоттки) и объективной линзой SuperTwin с коэффициентом сферической абберации 1.2 мм. Указанное оснащение микроскопа позволяет получить разрешение по точкам на уровне 0.21 нм и информационный предел разрешения 0.068 нм (при использовании образца монокристаллического Au), который является тест-объектом.

Применение ПЭМ позволяет получить информацию о фазовых и структурных превращениях в локальных объемах исследуемых объектов. Для получения объемных характеристик, описывающих фазовые и структурные превращения при нагреве аморфной ленты, использовали методы дифференциальной калориметрии (установка SETARAM Setsys Evolution 1750, скорость нагрева $20^\circ/\text{мин}$) и рентгеноструктурного анализа (установка ДРОН-3М в CuK_α -излучении). Фазовый анализ проводили с применением программы XRAYAN и базы данных PDF (Powder Diffraction File).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что сплав после закалки имеет рентгеноаморфную структуру, для которой характерно наличие на дифрактограмме двух гало в угловых интервалах $2\theta = 5^\circ-25^\circ$ и $2\theta = 32^\circ-48^\circ$ (рис. 1).

Каждое гало представляет собой несимметричный дуплет из двух размытых максимумов интенсивности, обусловленных, по-видимому, ближним упорядочением в расположении атомов, при этом в целом сплав остается неупорядоченным. В угловом интервале $2\theta = 32^\circ-48^\circ$ наивысшие точки размытых максимумов соответствуют межатомным расстояниям $d_1 = 0.238$ и $d_2 = 0.208$ нм. Эти значения близки межплоскостным расстояниям в направлениях $\langle 111 \rangle$ и $\langle 002 \rangle$ кристаллического алюминия с ГЦК-решеткой.

Максимум интенсивности гало в угловом интервале $2\theta = 15^\circ-25^\circ$ соответствует межатомному расстоянию $d_3 = 0.405$ нм, что существенно превышает известные межплоскостные расстояния в алюминии. Полученное значение наиболее близко к одному из межплоскостных расстояний интерметаллида $\text{La}_3\text{Al}_{11}$ с ОЦК-решеткой или Al_3Ni с орторомбической решеткой. Таким образом, наблюдаемые состояния могут отражать начальную стадию расслоения и ближнего упорядочения.

Исследуемый сплав после закалки представляет собой пересыщенный твердый раствор на основе алюминия, легированный никелем, железом и лантаном. Высокая скорость охлаждения позволила существенно расширить концентрационный интервал растворимости легирующих элементов в алюминии по сравнению с их известной равновесной концентрацией: 0.01 ат. % Ni, 0.03 ат. % Fe, 0.01 ат. % La [11]. Малая равновесная концентрация легирующих элементов и высокое пересыщение твердого раствора алюминия приводят к частичному (в небольшом количестве) выделению первичных интерметаллидов в аморфной матрице в процессе охлаждения, что подтверждено методами рентгеноструктурного и электронно-микроскопического анализов.

Для определения термической стабильности исследуемого сплава применяли метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), полученные результаты приведены на рис. 2. На калориметрической кривой наблюдаются два экзотермических пика тепловыделения, свидетельствующих о развитии двухстадийной кристаллизации при изохронном нагреве закаленного сплава со скоростью $20^\circ/\text{мин}$. Температуры начала первой и второй стадии кристаллизации составили $T_1 = 276$ и $T_2 = 350^\circ\text{C}$, а температура в максимуме пиков $T_{p1} = 283$ и $T_{p2} = 363^\circ\text{C}$ соответственно. Асимметрия наблюдаемых пиков обусловлена многофазностью превращений на каждом этапе развития кристаллизации.

Для сравнения структуру исследуемого сплава изучали указанными методами после изотермических отжигов в интервале температур от 100 до 400°C при выдержках от 15 до 60 мин. Установлено, что в результате изотермического отжига температура начала кристаллизации понижается до 250°C . При этом в структуре сплава методами рентгеноструктурного и электронно-микроскопического анализов наблюдали наряду с аморфной матрицей кристаллизацию с образованием наноразмерных кристаллических фаз как твердого раствора на базе алюминия, так и интерметаллидов на основе Al–Ni, Al–Fe, Al–La. Подробно фазовые и структурные превращения при термической обработке описаны ранее в [12] и задачей данного исследования не являются.

Объекты для проведения анализа ПЭМ закаленного сплава с аттестованной методами рентгеноструктурного и ДСК анализов структурой готовили по различным методикам. ПЭМ-изображения лент представлены на рис. 3, соответствующие им результаты анализа Фурье – на рис. 4. В подготовленном образце 1 разрывом ленты (метод А) на фоне аморфной матрицы сплава наблюдаются упорядоченные закристаллизованные области размером $2\text{--}10$ нм (рис. 3а), а на двумерном спектре Фурье от этого изображения присутствуют максимумы, соответствующие отражениям как от

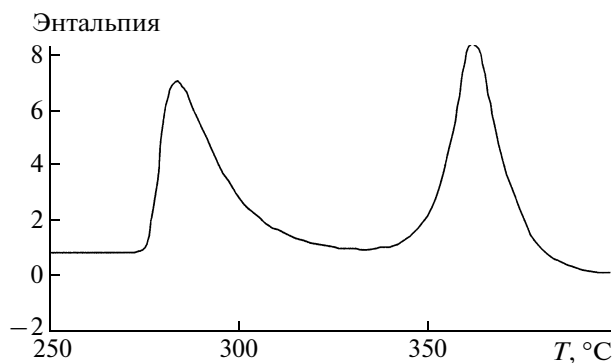


Рис. 2. Термограмма закаленного сплава $\text{Al}_{85}\text{Ni}_8\text{Fe}_3\text{La}_4$.

ГЦК-Аl плоскостей $\{111\}$, так и от плоскостей интерметаллидов с межплоскостным расстоянием 0.33 нм (рис. 4а). Это близко к межплоскостному расстоянию для соединения Al_3Ni (ромбическая сингония, пр. гр. *R $\bar{3}m$* , наиболее сильное отражение $\{111\}$ соответствует межплоскостному расстоянию $d_{111} = 0.34$ нм). После электрохимического травления в образце 2 (метод Б) кристаллических включений не было обнаружено, полученные ПЭМ-изображения структуры сплава полностью соответствуют аморфному состоянию. Соответствующий двумерный спектр Фурье (рис. 4б) не показывает наличия максимумов.

Во всех образцах, приготовленных ионным травлением (метод В), независимо от ускоряющего напряжения ионов Ag^+ в интервале $U = 2\text{--}5$ кВ без охлаждения и с применением охлаждения столика образца жидким азотом обнаружены кристаллические зерна различного размера. В образце 3 это зерна ГЦК-Аl с размером зерна $2\text{--}8$ нм (рис. 3в). На спектрах Фурье (рис. 4в), полученных от изображений этого образца, наблюдается кольцо, соответствующее отражениям $\{111\}$, $\{220\}$ кристаллической фазы алюминия. Наряду с аморфной фазой и зернами ГЦК-Аl в образце 4, приготовленном по методике В при $U = 5$ кВ, $\alpha = 8^\circ$, $\tau = 4$ ч; были обнаружены зерна интерметаллида (рис. 3г). Размер зерен Al и интерметаллида составил $2\text{--}8$ нм. Картина Фурье, полученная от одного из изображений этого образца, приведена на рис. 4г. Предварительный анализ указывает, что межплоскостные расстояния соответствуют структуре Al_3Ni . При охлаждении жидким азотом предметного столика с образцом 5в сплаве в результате ионной бомбардировки формировалась поликристаллическая структура, размер зерен которой колебался в интервале $2\text{--}5$ нм (рис. 3д). Измерение межплоскостных расстояний на изображениях образца и их расчет по спектрам Фурье (рис. 4д) указывают на кристаллизацию ГЦК-Аl. В процессе приготовления в образцах 1, 3, 4, 5 кристаллизация не завершает-

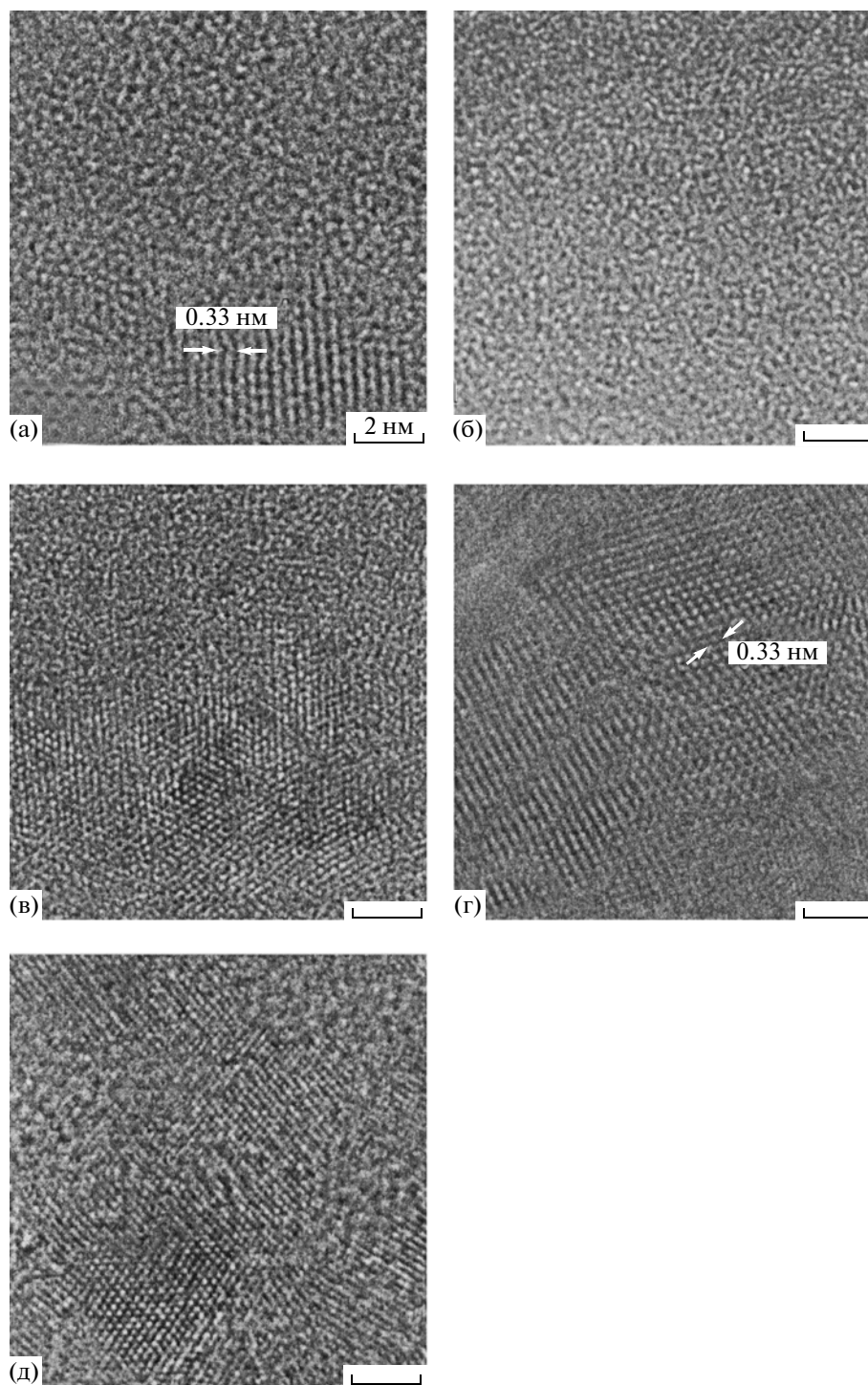


Рис. 3. Светлопольные изображения с высоким разрешением образцов 1–5 (а–д соответственно).

ся, формируется аморфно-нанокристаллическая структура.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Техника и детали рассматриваемых методов приготовления объектов для ПЭМ известны давно и подробно описаны в классических моногра-

фиях Л.М. Утевского [8] и П. Хирша [9] по электронной микроскопии в металловедении. Однако появление таких материалов нового класса, как аморфные или нанокристаллические, имеющих метастабильные структуры, требует осознанного выбора применяемых методик на базе анализа процессов, развивающихся в метастабильных материалах при подготовке образцов для ПЭМ.

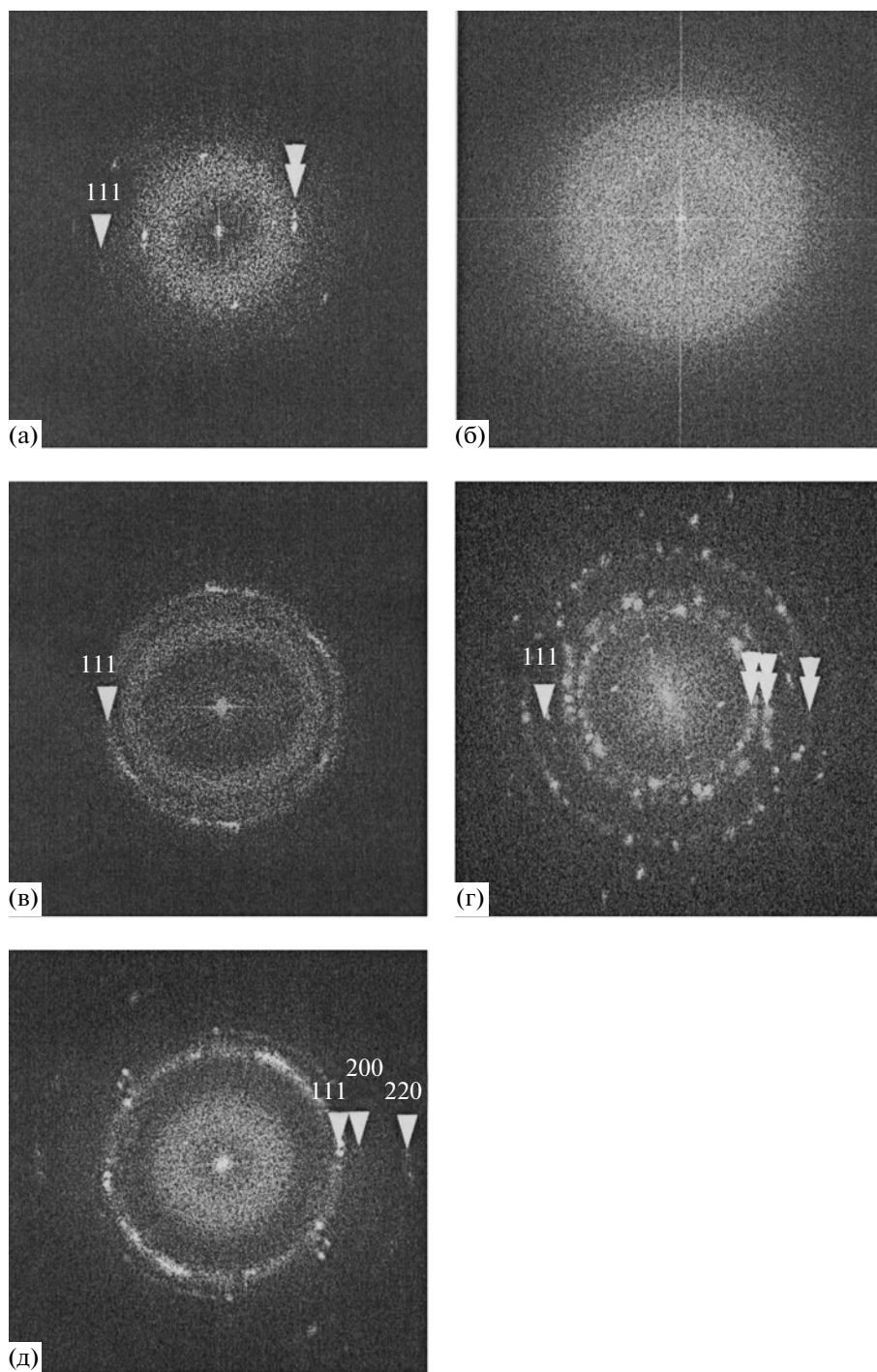


Рис. 4. Двумерные спектры Фурье, полученные от изображений: образца 1 (а) – одинарными стрелками показаны максимумы от кристаллической решетки ГЦК-Аl, двойными – максимумы от интерметаллической фазы, образца 2 (б), образца 3(в): показаны максимумы от кристаллической решетки ГЦК-Аl, образца 4 (г): одинарными стрелками показаны максимумы от кристаллической решетки ГЦК-Аl, двойными – максимумы от интерметаллической фазы, образца 5 (д): показаны максимумы от кристаллической решетки ГЦК-Аl.

Результаты электронно-микроскопического анализа структуры быстро закаленного аморфного сплава на основе алюминия, легированного никелем, железом и лантаном, и их сопоставление с данными рентгеноструктурного анализа привели к следующему заключению.

Оптимальным способом приготовления объекта для ПЭМ из аморфных алюминиевых сплавов, имеющих низкую температуру кристаллизации, является метод электрохимической полировки в охлаждаемом до -5°C электролите (метод Б). Как показала электронная микроскопия, после поли-

ровки структура сплава остается аморфной, что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа быстро закаленной ленты. На светлоскопических изображениях сохраняется характерный для аморфных сплавов контраст “перец—соль”. Кристаллические включения не обнаружены, что подтверждается анализом Фурье: на двумерных спектрах не наблюдается точечных максимумов интенсивности, обычно сопровождающих процессы выделения кристаллических фаз. Наблюдается гало с двумя слабо выраженными кольцевыми максимумами интенсивности, сформированными в результате отражения от аморфной матрицы с ближним упорядочением. Разогрев образца, который всегда присутствует в зоне контакта электролит/поверхность, при струйной полировке в охлаждаемом электролите незначителен и заметных изменений в структуру не вносит.

Неожиданный результат получен на образце 1, подготовленном механическим разрывом ленты (метод А). Такой способ широко применим на практике для тонких пленок и фольг как исключаяющий разогрев образца при приготовлении объектов для ПЭМ. В зоне, примыкающей к поверхности разрушения, наблюдали присутствие кристаллитов в аморфной матрице. Необходимо отметить главный недостаток такого способа подготовки объектов исследования: размеры областей, прозрачных для электронов, минимальны и существенно меньше, чем в образцах, приготовленных другими методами, а именно — электрохимическим и ионным травлением. Тем не менее подробные ПЭМ и электронно-дифракционные исследования прозрачных областей в образцах, приготовленных разрывом, указывают на аморфную структуру сплава в большей части образца, за исключением зоны максимальной деформации, примыкающей к поверхности разрушения. Развитие кристаллизации в аморфных сплавах в условиях деформационного воздействия не является удивительным и неоднократно наблюдалось при различных видах деформационного воздействия: интенсивном размоле [2], деформации прокаткой [12] или растяжением [13], а также при интенсивной пластической деформации сдвигом под давлением [14].

Образцы (3–5), приготовленные ионным травлением (метод В), в независимости от величины энергии ионов Ag^+ демонстрируют развитие кристаллизации в структуре образцов. Размер зерна минимален в образцах, приготовленных травлением ионами с энергией 2 кВ (образец 3), и несколько больше в образцах, приготовленных травлением ионами с энергией 5 кВ (образцы 4, 5). В образце 4, приготовленном без охлаждения столика, наблюдались не только зерна ГЦК-А1, но и зерна второй интерметаллидной фазы.

В процессе ионного травления ионы газа, ускоренные напряжением 2–5 кВ, выбивают ато-

мы с поверхности образца. Скорость ионного травления прямо пропорциональна величине ускоряющего напряжения и обратно пропорциональна углу падения ионов и температуре образца. Главным недостатком этого метода является интенсивный разогрев образца в процессе полировки, что делает его неприменимым для утонения аморфных или других метастабильных сплавов с низкой температурой кристаллизации или фазовых превращений.

Исследование температуры нагрева образца в установках ионного травления проводилось ранее [15–19]. Показано, что в установках ионного травления при использовании ускоряющего напряжения 5–6 кВ и угла падения ионов 20° температура образца может достигать $350^\circ C$. Однако при снижении ускоряющего напряжения до 2–3 кВ и уменьшении угла падения ионов температура может существенно понижаться.

Сопоставление полученных ПЭМ-результатов исследуемого аморфного алюминиевого сплава, объекты которого были приготовлены ионным травлением по методу В, с данными по определению температуры начала кристаллизации при непрерывном нагреве и изотермическом отжиге показало, что в процессе полировки тонкие ленты разогреваются выше температуры начала кристаллизации $250^\circ C$. При наиболее жестких параметрах полировки температура образца может превысить температуры первого и второго пика кристаллизации, установленные методом ДСК (276 и $350^\circ C$ соответственно). Об этом свидетельствует наблюдаемая после полировки аморфно-нанокристаллическая структура, в состав которой входят аморфная матрица, кристаллические алюминий и интерметаллиды различных типов. Необходимо учитывать, что приготовление образца длится несколько часов и температура кристаллизации, учитывая термоактивационные процессы, в этом случае может опуститься ниже температуры, определенной методом ДСК. Охлаждение предметного столика азотом не предотвращает развитие кристаллизации. Таким образом, подготовка образцов методом ионного травления не подходит для аморфных алюминиевых сплавов. Несмотря на охлаждение столика образца, наблюдается существенный рост зерен А1, что может быть объяснено ионно-ассистированным процессом кристаллизации. Однако такой метод воздействия на аморфные материалы может использоваться как один из способов получения нанокристаллических многофазных материалов из аморфных металлических стекол.

Ни один из применяемых способов подготовки объектов для ПЭМ не исключает развития релаксационных процессов в аморфной матрице.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На сплаве $\text{Al}_{85}\text{Ni}_8\text{Fe}_3\text{La}_4$ в аморфном состоянии, полученном быстрой закалкой со скоростью 10^6 К/с, проведено комплексное исследование методами ПЭМ, рентгеноструктурного анализа и ДСК фазовых и структурных превращений в метастабильной аморфной матрице, неизбежно развивающихся в процессе приготовления объектов для ПЭМ. Установлено, что оптимальным способом утонения объектов метастабильного аморфного сплава с низкой температурой начала кристаллизации является метод электрохимической полировки в охлаждаемом электролите. Такой способ при правильном подборе параметров (напряжение, ток, температура и тип электролита) исключает развитие кристаллизации в структуре сплава.

Ионное травление в широком диапазоне параметров метода (ускоряющее напряжение 2–5 кВ, угол падения 6° – 8° , время полировки 4–10 ч с охлаждением в азоте или без него) и механический разрыв лент, широко применяемые в практике подготовки образцов для ПЭМ, приводят к необратимым изменениям – многофазной кристаллизации – в структуре сплава после закалки. Последнее исключает возможность применения указанных методов при подготовке объектов для ПЭМ из метастабильных аморфных сплавов с низкой температурой кристаллизации.

Авторы выражают благодарность Н.В. Умной за помощь в проведении калориметрических исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-03-00622-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim Y.H., Choi G.S., Kim I.G., Inoue A. // Mater. Trans. JIM. 1996. V. 37. № 9. P. 1471.
2. He Y., Schiflet G.J., Poon S.J. // Acta Metall. Mater. 1995. V. 43. P. 83.
3. Tsai A.P., Inoue A., Masumoto T. // J. Mater. Sci. Lett. 1988. V. 7. P. 805.
4. Vasiliev A.L., Aindow M., Blackburn M.J., Watson T.J. // Intermetallics. 2004. V. 12. № 4. P. 349.
5. Magdefrau N.J., Vasiliev A.L., Aindow M. et al. // Scr. Mater. 2004. V. 51 P. 485.
6. Vasiliev A.L., Aindow M., Blackburn M.J., Watson T.J. // Scr. Mater. 2005. V. 52. P. 699.
7. Vierke J. Dissertation Doktor der Ingenieurwissenschaften. Technischen Universit@at Berlin, 2008.
8. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М.: Металлургия, 1973. 584 с.
9. Хури П., Хови А., Николсон Р. и др. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир, 1965. 574 с.
10. Perepezko J.H., Hamman J., Hebert R.J., Rosner H. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2008. V. 18. P. 448.
11. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. В 3 т. Кн. I / Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1999. Т. 3. 880 с.
12. Ковнеристый Ю.К., Бахмеева Н.Д. и др. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2004. № 8. С. 16.
13. Jiang W.H., Pinkerton F.E., Atzmon M. // J. Mater. Res. 2005. V. 20. № 3. P. 696.
14. Jiang W.H., Pinkerton F.E., Atzmon M. // Scr. Mater. 2003. V. 48. P. 1195.
15. Ковнеристый Ю.К., Бахмеева Н.Д., Попова Е.В. // Деформация и разрушение металлов. 2008. № 1. С. 35.
16. Kim M.J., Carpenter R.W. // Ultramicroscopy. 1987. V. 21. № 4. P. 327.
17. Barna A., Pécz B., Menyhard M. // Micron. 1999. V. 30. № 3. P. 267.
18. Park Y.M., Ko D.-S., Yi K.W. et al. // Ultramicroscopy. V. 107. № 8. P. 663.
19. Wengbauer M., Gründmayer J., Zweck J. // EMS-2008 14-th European Microscopy congress 1-5 September 2008 Aachen, Germany Proceeding /Eds. Luysberg M. et al. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2008. V. 1. P. 833.