УДК 537.533.35, 54-162.2, 538.911, 539.53, 621.833.2

СТРУКТУРА МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО БЕРИЛЛИЯ ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Андрей Васильевич Серёгин

Студент 4 курса Кафедра «Материаловедение» Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана

Научный руководитель: О. М. Жигалина доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории электронной микроскопии ИК РАН

<u>Ключевые слова:</u> *структура (structure), электронная микроскопия (electron microscopy), размер зёрен (grain size).*

<u>Аннотация:</u> Методами просвечивающей электронной микроскопии, электронной дифракции и энергодисперсионного анализа установлены фазовый состав и особенности структуры тонких фольг, полученных из нанокристаллического бериллия в процессе многоступенчатой термомеханической обработки (ТМО). Показано, что после ТМО формируется структурное состояние с зерном микронных и субмикронных размеров. Включения оксида бериллия различных модификаций имеют размер менее 100 нм, располагаются по границам зёрен бериллия и в их теле, существенно тормозя миграцию в процессе ТМО. Бериллий с такой структурой перспективен в рентгеновском приборостроении для производства тончайших вакуумноплотных фольг и линз с очень высокими физико-механическими характеристиками.

Использование бериллия в оборонном комплексе, космических технологиях, а также в других важных областях техники и науки связано с его уникальными свойствами. Из бериллиевой продукции высоким спросом пользуются окна из бериллиевой фольги, которые необходимы для производства устройств рентгеновской техники. Предназначение подобных материалов – пропускать через себя и преломлять рентгеновское излучение, аналогично оптическим стеклам в оптике видимого диапазона [1]. В этой области бериллий незаменим, так как практически прозрачен для рентгеновского излучения, вместе с тем он обладает достаточно высокой коррозионной стойкостью. В данной работе методами электронной микроскопии, энергодисперсионного дифракции электронов анализа исследована И структура микрокристаллического бериллия, полученного по специально разработанной уникальной технологии в АО «ВНИИ НМ» им. академика А.А.Бочвара [2].

Структурные исследования проводили методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), высокоразрешающей электронной микроскопии (BPЭM), просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ), электронной дифракции, энергодисперсионного анализа (ЭДА) с помощью микроскопов Tecnai G230 ST, Tecnai Osiris с ускоряющим напряжением 300 и 200 кВ соответственно. Элементный анализ и картирование проводили с помощью специальной системы SuperX EDS, включающей в себя четыре кремниевых детектора Bruker, конструкция которой позволяет получать большие по площади карты распределения химических элементов за несколько минут. Образцы для электронномикроскопического анализа готовили методами механического утонения, а на заключительной стадии – травлением ионами аргона в установке Gatan PIPs 691 или электрополировкой в смеси кислот (хлорной, фосфорной, серной и этиленгликоля) в установке TENUPOL.

Для получения фольги образцы были подвергнуты многоступенчатой ТМО, состоящей из следующих операций: компактирование бериллиевой губки при температурах T_{κ} =600 и 800 °C, горячая прокатка при температурах T_{rn} =800 и 890 °C, теплая прокатка при T_{rn} =520 °C (образец 4) и отжиг при пониженной температуре T=750 °C (образец 1) и при T=900 °C (образец 3). Варианты такой ТМО были предложены для формирования мелкозернистой термически стабильной структуры, которая может обеспечить получение вакуумноплотной тонкой бериллиевой фольги хорошего качества. Как показывает опыт, средний размер зёрен и включений в этом случае должен быть на порядок меньше её толщины.

N⁰	Схема обработки	Толщина фольги,	Тк, °С	Т _{гп} , °С	Т₁п, °С	Отжиг,
	бериллия	МКМ				°С х t (ч)
1	A	70	600	800	-	750x1
2	В	60	800	890	-	-
3	С	90	800	890	-	900x1
4		45	800	800	520	-
	D		Отжиг			
			900 1час			

Таблица 1. Схемы обработки фольги из нанокристаллического бериллия

На рис.1 представлены микрофотографии структуры образца №1, полученного по схеме А (см. табл. 1). Светлопольные ПЭМ-изображения структуры свидетельствуют 0 неравновесной форме зёрен (рис. 1, а), а темнопольные изображения отдельных кристаллитов о значительном количестве дислокаций (рис. 1, б). На электронограмме присутствуют фрагментированные кольца и отдельные яркие рефлексы. Расчёт дифракционных картин показал, что рефлексы соответствуют межплоскостным расстояниям 1,73 Å и 1,14Å, то есть плоскостям {101} и {110} Ве, а кольца – межплоскостным расстояниям 2,32Å, 2,14Å, 2,01Å, 1,52Å, 1,30Å. Это свидетельсьвует о том, что в матрице бериллия с гексагональной решёткой (пространственная группа P6₃ mmc) присутствуют многочисленные включения BeO с различной кристаллической решёткой: примитивной (пространственная группа P4₂/mnm) и гексагональной (пространственная группа P6₃/mmc).

Результаты статистического анализа зёренной структуры образца показали, что средний размер зёрен составляет 0,96 мкм, а максимальный – 4,4 мкм, большая часть зёрен сосредоточена в интервале 0,75...1,25 мкм (рис. 1, в). Нужно отметить, что средний размер зёрен, вычисленный по изображениям, полученным с помощью ПЭМ, меньше, чем по ПРЭМ-изображениям с z-контрастом. Это можно объяснить тем, что в первом случае в силу особенностей формирования контраста на изображении учитываются как зёрна, так и субзёрна, а, также включения, а во втором – в основном только зёрна. Использование метода ПРЭМ с z-контрастом (с широкоугловым детектором тёмного поля) позволяет хорошо различать Ве матрицу и включения других, более «тяжёлых» фаз. Учитывая результаты ПРЭМ и энергодисперсионного анализа, можно заключить, что включения ВеО в этом образце очень мелкие (на порядок меньше зёрен бериллиевой матрицы), в основном их размер не превышает 100 нм. Элементный анализ свидетельствует о том, что кроме ВеО в образце присутствуют соединения W, Fe, Si и Co, которые располагаются в виде отдельных включений.

На рис.2 представлены микрофотографии структуры образца №2 после горячей прокатки. На ПЭМ-изображении зёрна бериллия, как и в предыдущем случае, имеют неравновесную форму: их границы обнаруживают участки округлой формы, ступеньки (рис. 2, а). Видны многочисленные мелкие включения оксида ВеО размером 10...20 нм. Судя по ПЭМ-изображениям, полученным от различных участков образца, одни включения декорируют границы зёрен бериллия, а другие расположены в их теле. Присутствие мелких включений оксида бериллия на границах зёрен во многом определяет их форму и скорость миграции. На изображении с высоким разрешением одного из таких включений можно различить дефекты кристаллического строения и некогерентные границы с матрицей (рис. 2, б). Средний размер

зёрен для этого образца составил 1,39 мкм, максимальный – около 5 мкм. Учитывая довольно широкое распределение по размеру (рис. 2, в) и более высокую температуру горячей прокатки, можно заключить, что рост зёрен и измельчение включений проходили уже в процессе деформации.



Рис.1. ПЭМ-изображения структуры образца №1: а) СП-изображения зёрен Ве; б) ТП-изображение отдельных кристаллитов и дифракционная картина: яркие рефлексы- Ве, кольца - ВеО.; в) распределение зёрен бериллия по размеру; г) ПРЭМ-изображение зёрен с z-контрастом

После отжига (образец № 3) распределение и расположение частиц оксида ВеО в целом не претерпевает изменений (рис. 3, б). Присутствие на ВРЭМ-изображениях частиц таких дефектов кристаллического строения, как двойники, может быть следствием деформации при горячей прокатке либо релаксации напряжений в процессе отжига. Энергодисперсионный анализ, кроме карбидов и нитридов, выявил также включения, содержащие медь.

Микрофотографии структуры образца № 4, подвергнутого ТМО по схеме С (см. табл. 1) и результаты статистического анализа зёрен по размерам представлены на рис.4. Необходимо отметить, что данный образец характеризуется минимальным средним размером зерна 350 нм. При этом значительное количество зёрен имеет размер менее 250 нм, единичные зёрна достигают размера 2.25 мкм. В зёрнах наблюдается высокая плотность дислокаций (рис. 4, в), а

при анализе включений помимо BeO обнаружены отдельные включения, содержащие W, Fe, Co, Mn и Si, размером до 0,3 мкм (рис. 4, г).



Рис.2. Структура образцов № 2, 3: а) СП-изображения зёрен бериллия образца № 2; б) ВРЭМ-изображение включения оксида бериллия; в) распределение зёрен бериллия по размеру (образец № 2)

Данные режимы ТМО позволяют сформировать фольгу с субмикронным размером кристаллитов. Замедление роста зёрен, по-видимому, связано с задержкой миграции границ зёрен мелкими включениями оксида бериллия, а также активацией рекристаллизационных процессов при высокотемпературной ТМО.

Исследованные фольги, полученные из нанокристалического бериллия, имеют в 1,5 раза более высокую микоротвёрдость по сравнению с традиционными сортами бериллия [3,4]. Длительные высокотемпературные отжиги нанокристаллического бериллия при высоких температурах 900...950 °C практически мало сказываются на изменении твёрдости деформированных образцов. Подобный характер изменения твёрдости можно объяснить термической стабильностью зёренной структуры, изначально мелким зерном и дисперсностью упрочняющих частиц BeO.



Рис. 3. Увеличенное изображение частиц оксида бериллия (а) и соответствующая карта распределения кислорода (б); распределение зёрен бериллия по размеру (в) (образец № 3)

Таким образом, в случае образцов с субмикронным размером кристаллитов, полученных из нанокристаллического бериллия в процессе ТМО, сформировано стабильное структурное состояние, позволяющее получать бериллий с уникальными физико-механическими характеристиками, перспективный для производства тончайших вакуумплотных фольг.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ИК РАН.

Литература

- 1. Семёнов А.А., Забродин А.В., Горлевский В.В. и др. О критериях оценки нового класса функциональных материалов для рефракционной рентгеновской оптики // Интеграл, 2014 — №4. — вып. 77. — С. 28-31.
- 2. Семёнов А.А. Бериллиевые технологии АО «ВНИИНМ»: прошлое, настоящее, будущее // Атомная энергия, 2015 т. 119. вып. 5. С. 255-259.

Всероссийская научно-техническая конференция студентов Студенческая научная весна 2016: Машиностроительные технологии



a)

г)



Рис. 4. ПЭМ-изображения структуры образца №4: а) СП-изображение зёрен Ве; б) ТП-изображение зерна с дислокациями; в) распределение зёрен бериллия по размеру (образец №4); г) энергодисперсионный спектр

- 3. Колбасников Н.Г., Мишин В.В., Шамшурин А.И., Забродин А.В. Исследование структуры реологических и релаксационных свойств нанокристаллического бериллия при температурах горячей прокатки. Исследование кинетики релаксации напряжений в нанокристаллическом бериллии // Российские нанотехнологии, 2014. Т. 9. № 1-2. С. 70-77.
- 4. Жигалина О.М., Семёнов А.А, Забродин А.В., Хмеленин Д.Н., Брылёв Д.А., Лизунов А.В., Небера А.Л., Морозов И.А., Аникин А.С., Орехов А.С., Кускова А.Н., Мишин В.В., Серёгин А.В. Структура и механические свойства фольг полученных из нанокристаллического бериллия // Кристаллография, 2016 — в печати.