

УДК 678.067:620.184

Применение метода сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа для исследования неметаллических композиционных материалов

Куршев Е.В., Лонский С.Л., Деев И.С., к.т.н.

deervis@viam.ru

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации

Аннотация:

Показаны возможные методы и методики сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа и примеры их применения для исследования структуры и состава неметаллических полимерных композиционных материалов.

Ключевые слова:

методики, сканирующий электронный микроскоп, неметаллические композиционные материалы, керамика, микроструктура, элементный состав.

Abstract:

Possible methods and techniques of the scanning electronic microscopy and the X-ray spectral microanalysis and examples of their application for

research of structure and composition of nonmetallic polymeric composite materials are shown

Keywords:

techniques, the scanning electronic microscope, nonmetallic composite materials, ceramics, microstructure, element structure

Введение

Развитие современной техники потребовало разработки новых материалов, способных работать в экстремальных условиях - при воздействии повышенных температур, давлений, высокой влажности, молний и других агрессивных сред. Свойства подобных систем тесно связаны с их микроструктурой и элементным составом [1]. Для выявления микроструктурных особенностей требуется современное оборудование и методы исследования.

Использование электронной микроскопии для контроля качества материала важно как для практических, так и для научных целей. С помощью методов непосредственного наблюдения – методов микроскопии – может быть решена одна из многих фундаментальных проблем в исследовании материалов – установление соответствия между структурой и свойствами.

Целью настоящей работы является применение разработанных методик и методов сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа для микроструктурных исследований и определение элементного состава неметаллических композиционных материалов.

Материалы и методы исследований

Объектами исследований являлись неметаллические композиционные материалы:

- образцы поверхностей расслоения молниезащитного покрытия на основе углеродной ткани и эпоксидного связующего с различными наномодификаторами (терморасширенный графит и астрален) после испытаний на изгиб;

- керамика.

Во ФГУП «ВИАМ» были разработаны комплексные методики микроструктурных исследований и состава композиционных материалов (КМ) (полимерные матрицы, угле-, стекло- органические пластики и др.):

-ММ 1.595-12-243-2007«Методика анализа микроструктуры полимерных композиционных материалов с применением сканирующей электронной микроскопии»;

-ММ 1.595-12-347-2008«Методика фрактографического анализа микроструктуры полимерных композиционных материалов после различных видов механических испытаний»;

-ММ1.595-12-442-2012«Методика комплексного исследования образцов полимерных композиционных материалов для анализа причин разрушения деталей и конструкций».

Данные методики позволяют провести отбор, подготовку образцов неметаллических композиционных материалов как исходных, так и после различных механических, климатических, термических и других испытаний, а также деталей и конструкций летательных аппаратов как на стадии разработки и изготовления, так и после применения и эксплуатации. Подготовка образцов по

данным методикам позволяет выявить сверхтонкую структуру поверхностей композитов с помощью ионно-плазменного травления.

Методики позволяют проводить исследования микроструктурных характеристик с высоким разрешением: макро-, микроструктуры и фрактограмм образцов, строение границы раздела, микрофазовую

структуру матриц, определение элементного состава композиционных материалов.

Одним из наиболее информативных методов является сканирующая электронная микроскопия. Микроструктурные исследования по разработанным нами методикам проводятся на современном сканирующем электронном микроскопе TESCANVEGA 3 XMU с интегрированной системой анализа элементного состава материалов ADVANCED AZTEC Energy(включая Inca Energy 350) на базе энергодисперсионного детектора X-MAX50 (STANDARD)и системой рентгеновского волнодисперсионного микроанализа. Сканирующий электронный микроскоп TESCAN VEGA 3 XMU полностью управляемый через персональный компьютер,является исследовательскимлабораторным оборудованием для получения изображений и проведения измерений как в высоком, так и в низком вакууме. Данный сканирующий электронный микроскоп работает в режимах вторичных электронов (SE), отраженных электронов (R-BSE), а также имеет режим исследования в низком вакууме (LVSTD). В качестве источников электронов в микроскопе используется электронная пушка с катодом из гексаборида лантана (LaB6), ускоряющее напряжение устанавливается ступенчато в интервале от 200В до 30кВ, разрешение микроскопа в режиме высокого вакуума 2,8 нм при 30 кВ. Электронно-оптическая система имеет пять режимов работы (Разрешение, Глубина, Поле, Широкое поле, Каналирование). Данный микроскоп имеет большую камеру для образцов (внутренние размеры которой 285 мм (ширина) × 340 мм (глубина)), что позволяет исследовать крупные детали и конструкции летательных аппаратов. Программные модули микроскопа позволяют проводить: линейные измерения, обработку изображений, 3Дсканирование (получение и сохранение объемных стереоскопических изображений),

калибровка маркера для серии изображений,подсчет площади объектов, измерение допусков, архивирование изображений.

Система анализа элементного состава материалов ADVANCED AZTEC Energy (включая Inca Energy 350) на базе энергодисперсионного детектора X-MAX50 (STANDARD) – система энергодисперсионного микроанализа с безазотным детектором X-MAX50 с детектирующим элементом активной площадью кристалла 50 мм², предназначенная для определения элементного состава в области взаимодействия пучка электронов с поверхностью образца, установленного в камеру сканирующего электронного микроскопа. Детектор X-MAX 50 регистрирует излучения с длиной волны 0,06-10 нм, что соответствует энергии 0,1-30 кЭв или диапазону спектральных линий элементов от бериллия до плутония.

Экспериментальная часть

Примеры применения метода сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского спектрального микроанализа на микроскопе «TESCANVEGA 3 XMU»

Методики подготовки образцов композитов и метод сканирующей электронной микроскопии позволил выявить некоторые особенности распределения и влияния наномодификаторов (терморасширенный графит и астрален) на микрофазовую структуру матрицы углепластика после испытания на изгиб.

Обнаружено, что при введении наномодификаторов в матрицу углепластика происходит изменение дисперсных частиц микрофазовой структуры матрицы. Так микрофазовая структура матрицы исходного углепластика (без наномодификатора) имеет крупные плотноупакованные частицы дисперсной фазы размерами до 350 нм (рисунок 1г). После введения в матрицу терморасширенного графита дисперсные частицы микрофазовой структуры матрицы углепластика образуют длинные

цепочки (от 2 до 6 мкм), которые состоят из более мелкодисперсных частиц размерами до 150 нм, причем объемная доля дисперсионной среды увеличивается (рисунок 2г). Микроструктурные исследования микрофазовой структуры углепластика модифицированного астраленом показали, что частицы дисперсной фазы плотноупакованные имеют размеры до 150 нм., а объемная доля дисперсионной среды уменьшается (рисунок 3г).

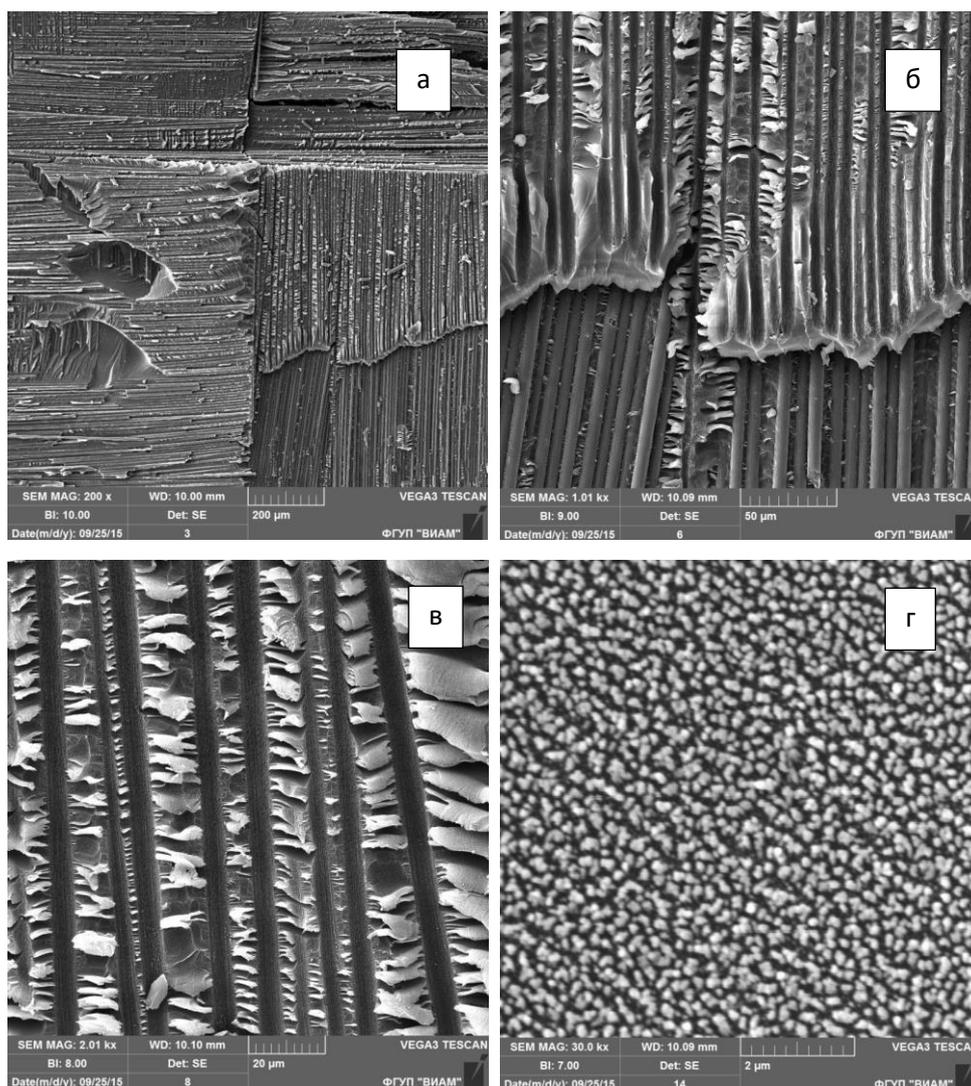


Рисунок 1 – Микроструктура поверхности расслоения углепластика (без наномодификатора) после испытания на изгиб:

- а) общий вид поверхности расслоения, x200; б) торсионы в матрице между углеродными волокнами, x1000; в) то же, x2000; г) микрофазовая структура матрицы, x30000

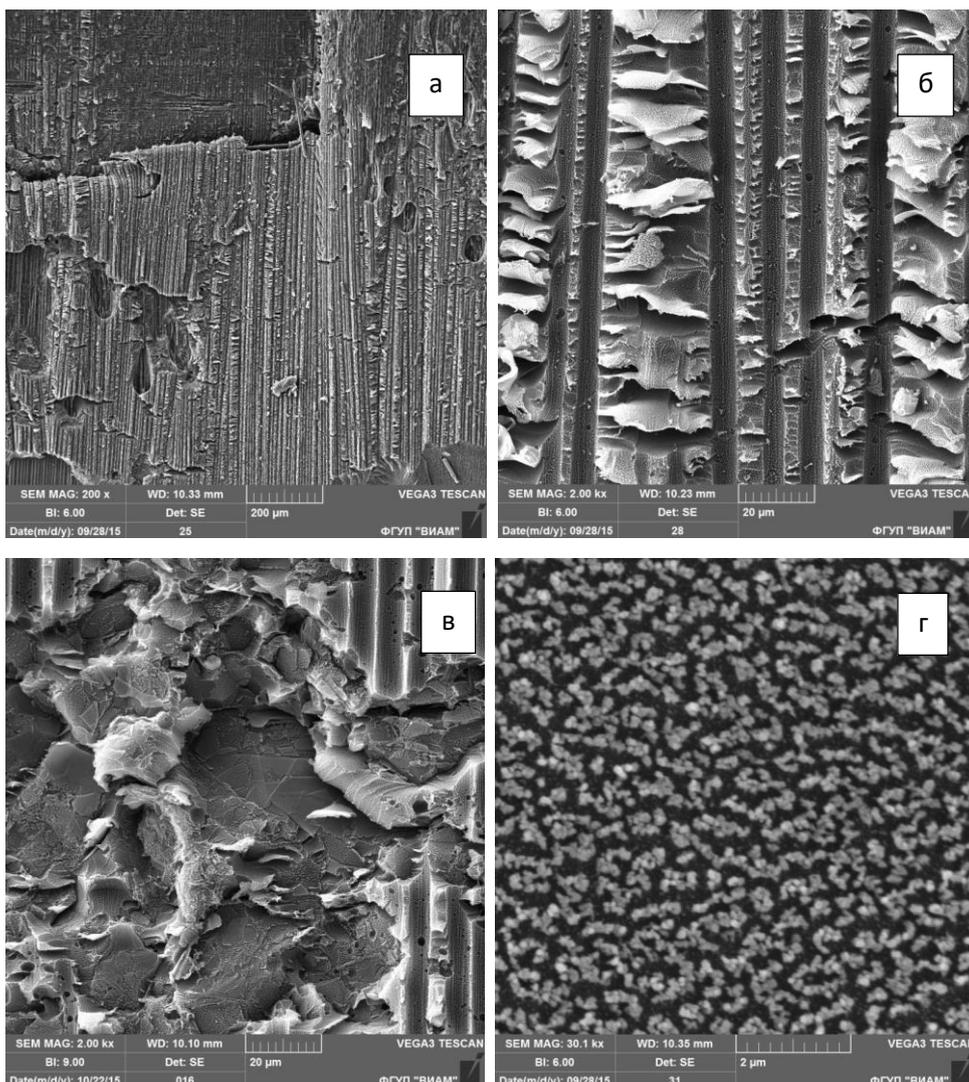


Рисунок 2 – Микроструктура поверхности расслоения углепластика (модифицированный терморасширенным графитом) после испытания на изгиб:

- а) общий вид поверхности расслоения, x200; б) торсионы в матрице между углеродными волокнами, x2000; в) включения графита в матрице, x2000;
- г) микрофазовая структура матрицы, x30000

Так же из полученных методом сканирующей электронной микроскопии данных исследуемых наномодифицированных углепластиков установлено, что наномодификаторы неравномерно распределяются в объеме углепластика, образуя крупные агрегаты (рисунки 2а,в; 3а-в). Механизм разрушения углепластиков после испытаний на изгиб во всех

трех случаях торсионный с образованием торсионов различных размеров и формы в матрице между волокнами.

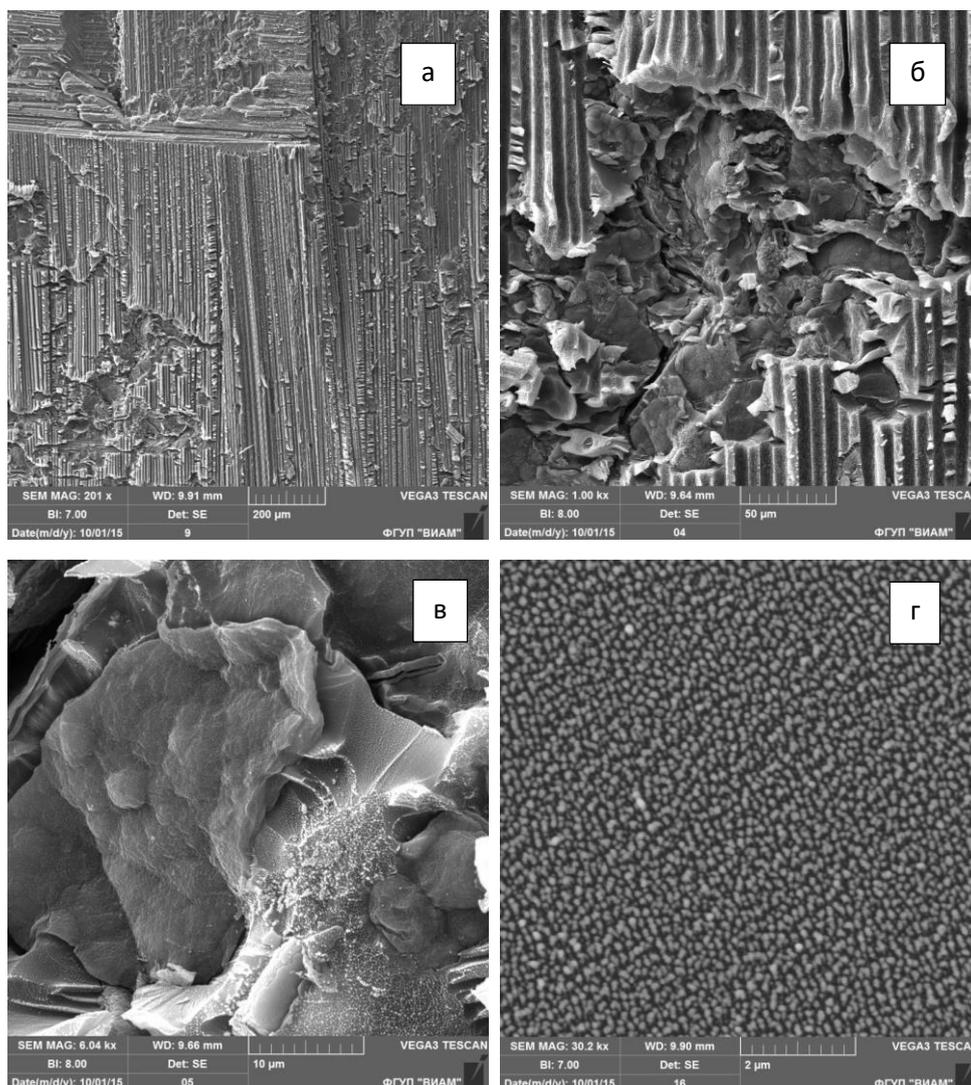


Рисунок 3 – Микроструктура поверхности расслоения углепластика

(модифицированный астраленом) после испытания на изгиб:

- а) общий вид поверхности расслоения с включениями астралена, х200;
- б) агрегаты астралена в матрице под углеродными волокнами, х1000;
- в) агрегаты астралена в матрице под углеродными волокнами, х6000;
- г) микрофазовая структура матрицы, х30000

Методом сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектральным микроанализом проведены исследования микроструктуры образцов керамического покрытия из сухого шликера

после помола в течение 10 и 40 часов и прошедшие последующую термообработку в течение 1 и 3 минут.

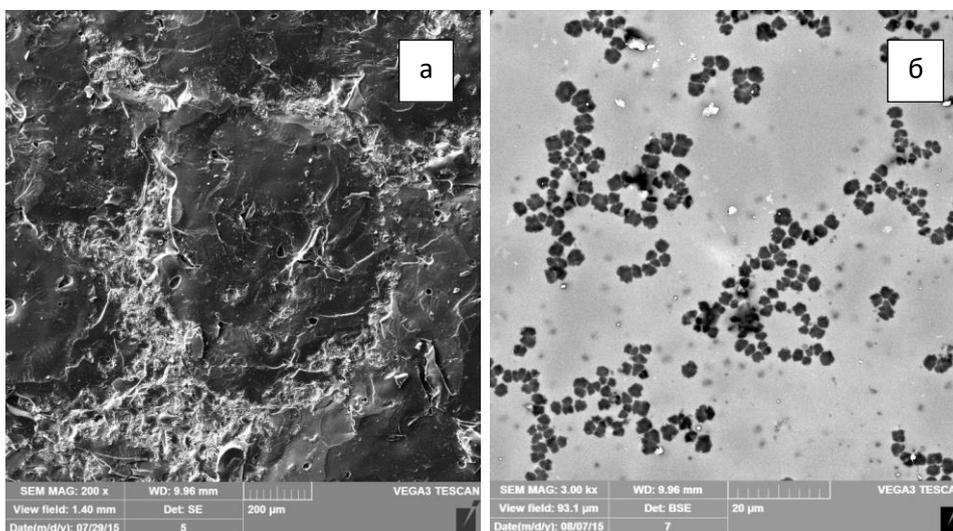


Рисунок 4 – Микроструктура поверхности образца керамического покрытия на основе сухого шликера после помола в течение 10 час (а), 40 час (б) и последующая термообработка в течение 1(а) и 3(б) минут при 1000 С.

Исследования микроструктуры образца керамического покрытия из сухого шликера (помол в течение 10 час) и последующая термообработка при 1000оС в течение 1 мин показали (рисунок 4а), наличие в нем крупных фазовых образований (агломератов) с размерами 0,5 – 1,0 мм. Эти агломераты обладают сравнительно гладкой поверхностью и округлой формой, между ними находятся прослойки с более развитой структурой поверхности.

Исследования показали, что даже незначительное увеличение времени термообработки до 3 мин при 1000оС приводит к заметному изменению формирования микроструктуры поверхности образца керамического покрытия (рисунок 4). В этом случае агломераты керамического покрытия в процессе его формирования претерпевают

значительные изменения, связанные с химическими взаимодействиями находящихся в них компонентов и последующим образованием новых микроструктур. Так, в покрытии на основе сухого шликера с помолом в течение 10 час обнаружено выделение упорядоченной первичной структуры в виде частиц с микронным размером (рисунок 4 б-г). На приведенных микрофотографиях, полученных в режиме отраженных электронов, четко видно выделение частиц новой фазы на всей поверхности покрытия. Выделившиеся первичные частицы имеют многоугольную форму со сравнительно ровными сторонами и острыми углами между ними, которые весьма похожи на кристаллические образования. На рисунке 4 б-г видно, что эти частицы образуются как в виде единичных образований, так и частично объединяются в агрегаты, представляющие линейные цепочки из плотно расположенных друг с другом частиц.

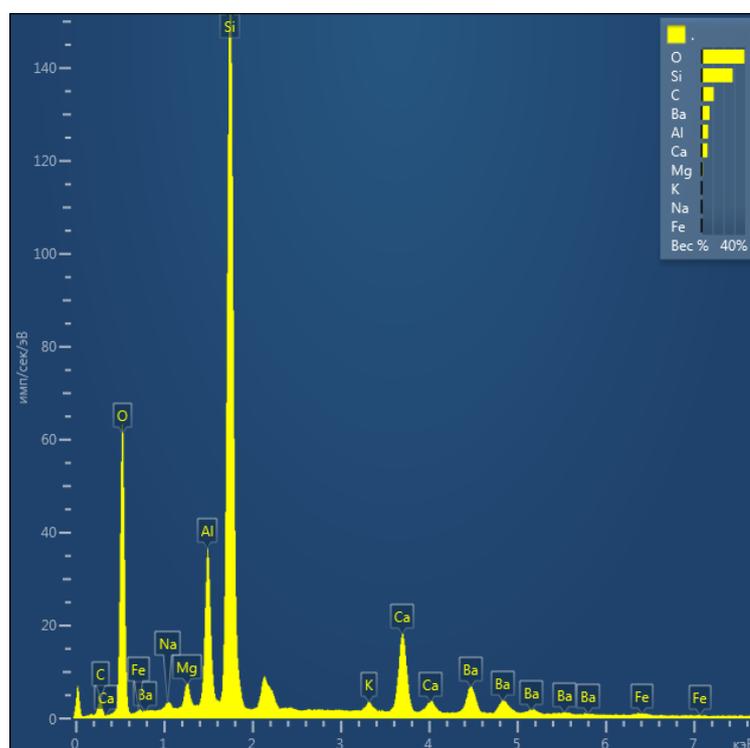


Рисунок 5 – Рентгеноспектральный микроанализ элементного состава поверхности образца керамического покрытия на основе сухого шликера.

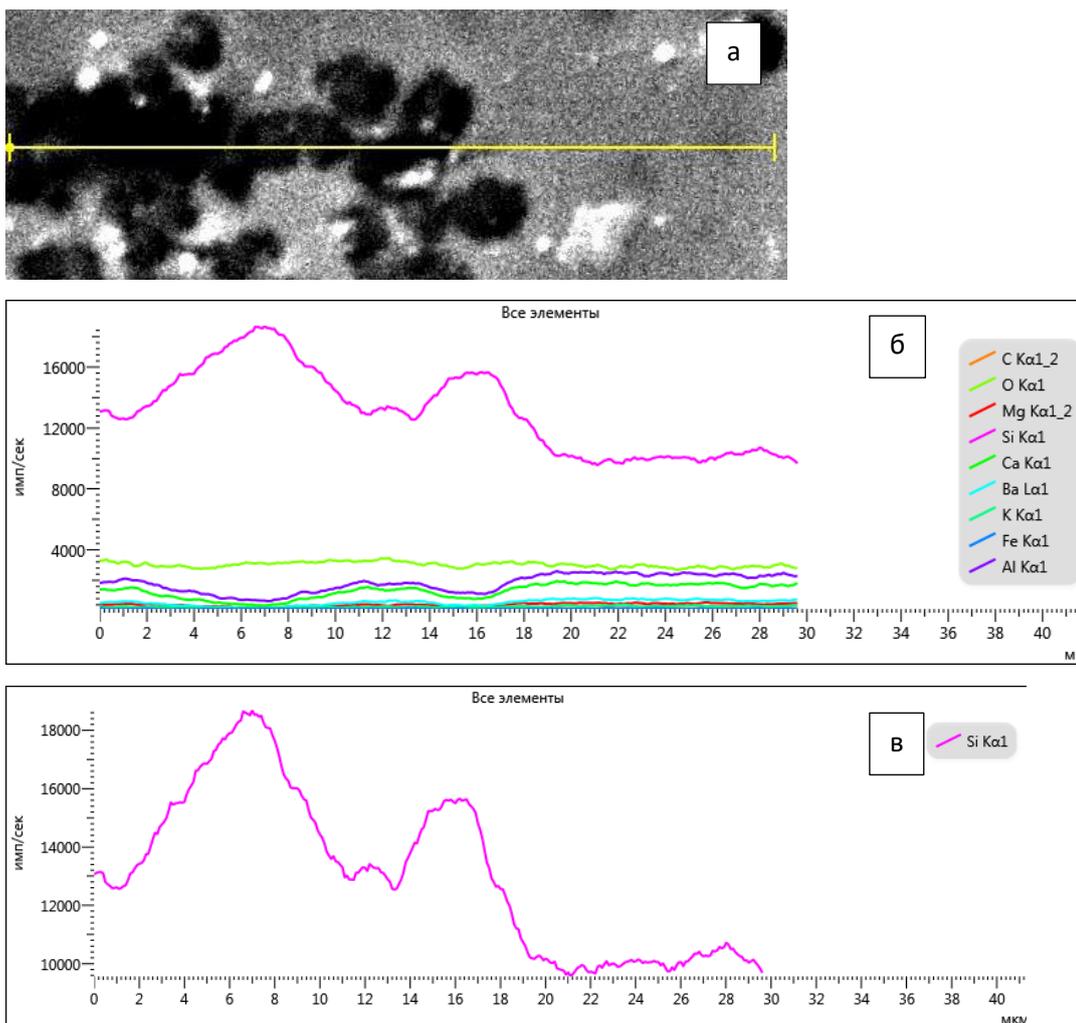


Рисунок 6 – Рентгеноспектральный микроанализ элементного состава первичных частиц в агрегате по линии сканирования структуры поверхности образца керамического покрытия на основе сухого шликера (а): (б) анализ всех элементов; (в) анализ по кремнию.

Рентгеноспектральный анализ поверхности керамического покрытия на основе сухого шликера определил его общий элементный состав, который приведен на рисунке 5. Элементный микроанализ первичных частиц в агрегате по линии сканирования их поверхности показал (рисунок б), что в составе выделившихся частиц содержатся в основном соединения кремния и в значительно меньшей степени другие элементы (кислород, железо, натрий, магний, кальций).

Следовательно, метод сканирующей электронной микроскопии позволил установить, что степень диспергирования сухого шликера и морфологические особенности полученных макро- и микрочастиц порошкообразного стеклонеполнителя существенно зависят от условий помола. Метод рентгеноспектрального микроанализа позволил установить элементный состав частиц новой фазы в виде кристаллических образований на всей поверхности покрытия.

Выводы

Разработанные методики позволяют провести отбор и подготовку неметаллических композиционных материалов к микроструктурным исследованиям и рентгеноспектральному микроанализу, выявить структуру композита на макро-, микро и наноуровнях.

Применение метода сканирующей электронной микроскопии на практике показало возможность использовать его для выявления тонкой структуры неметаллических композиционных материалов, включений, дефектов и неоднородностей при разработке, изготовлении и эксплуатации этих материалов

Метод рентгеноспектрального микроанализа идеально подходит для определения включений не только неорганической природы, но и органические соединения. Сканирование пучком электронов участка поверхности образца позволяет получить его спектр, который дает полную информацию о присутствии тех или иных химических элементов. При этом анализе можно построить карту распределения химических элементов в исследуемой области. Рентгеноспектральный микроанализатор позволяет локализовать область исследования, ограничив ее небольшой областью на поверхности образца или изделия и анализировать химический состав посторонних включений.

Литература

1. Справочник по пластическим массам/ Под ред. В.К. Катаева, В.А. Попова, Б.И. Сажина. М.: Химия, 1975.- 447 с.
2. Горенберг А. Я. «Исследование деформации и разрушения полимерных матриц, волокон и композитов электронно-микроскопическими методами»/ Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, Москва, 2008 г. .
3. Ананьева Е.С., Маркин В.Б., Федорова Е.Н., Окаб Д. Дефектность и особенность разрушения полимерного материала, модифицированного ультрадисперсными углеродными частицами//Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2009. Т.6. №4. С.52-57.
4. Деев И. С., Кобец Л. П. Микроструктура эпоксидных матриц // Механика композитных материалов. 1986. № 1. С. 3—8.
5. Деев И. С., Кобец Л. П. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1999. Т. 65. № 4. С. 27—34.
6. Фиалков А. С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс, 1977. 718 с.
7. Деев И.С., Кобец Л.П. Исследование микроструктуры и особенностей разрушения эпоксидных полимеров и композиционных материалов на их основе //Материаловедение. 2010. №5. С.8-16 (начало). 2010. №6. С.13-18 (окончание).
8. Хокинг М., Васантасри В., Сидки П. Металлические и керамические покрытия. Получение, свойства и применение. Пер. с англ. М.: Мир. 2000. 520 с.
9. Деев И.С., Каблов Е.Н., Кобец Л.П., Чурсова Л.В. Исследование методом сканирующей электронной микроскопии деформации микрофазовой структуры полимерных матриц при механическом нагружении //Труды ВИАМ. 2014. №7. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru/ru/articles> (дата обращения 12.02.2016)