

EDN: JZFC SI

УДК 66.669

Electron Microscopy Study

Sintered Powder Composite Metal Materials

Илья В. Лапин*

Kazan National Research University of Technology
Kazan, Russian Federation

Received 13.04.2024, received in revised form 12.08.2024, accepted 15.08.2024

Abstract. The subject of the study is to study the structures of aluminum foam and copper foam by electron microscopy with the introduction of a pore-forming agent in the form of CaCO_3 bird egg shell powder. Purpose of the study: analysis of the structure of the resulting sintered material, homogeneity of the pore structure, obtaining an image of the surface morphology and determining the size of the pores formed during the decomposition of the pore-forming element in the matrix of the presented metal microstructures. When studying the fine structure of foam-metal samples by electron microscopy, a multi-purpose scanning (raster) microscope JSM-6380LV (Japan) was used. The object of the study is the obtained sintered samples of aluminum foam and copper foam. The main results of the study: a study of the influence of porosity on the quality of the material, the fine structure of the obtained foam metal samples and an electron microscopy study of the morphology of the pore space, which affects the mechanical characteristics of materials.

Keywords: aluminum foam, copper foam, microscopy, pore former, microstructure, porosity, strength, pore morphology.

Citation: Lapin I. V. Electron microscopy study sintered powder composite metal materials. J. Sib. Fed. Univ. Eng. & Technol., 2024, 17(5), 599–609. EDN: JZFC SI



Исследование электронной микроскопией спеченных порошковых композитных металлических материалов

И. В. Лапин

*Казанский национальный исследовательский
технологический университет
Российская Федерация, Казань*

Аннотация. Предметом исследования является изучение структур электронной микроскопией пеноалюминия и пеномеди с введением порообразователя в виде CaCO_3 порошка скорлупы птичьих яиц. Цель исследования: анализ структуры полученного спеченного материала, гомогенности поровой структуры, получение изображения морфологии поверхности и определение размерности образованных пор при разложении порообразующего элемента в матрице представленных микроструктур металлов. При исследовании тонкой структуры пенометаллических образцов методом электронной микроскопии использовался многоцелевой сканирующий (растровый) микроскоп JSM-6380LV (Япония). Объектом исследования являются полученные спеченные образцы пеноалюминия и пеномеди. Основные результаты исследования: изучение влияния пористости на качество материала, тонкой структуры полученных образцов пенометаллов и исследование электронной микроскопией морфологии порового пространства, влияющего на механические характеристики материалов.

Ключевые слова: пеноалюминий, пеномедь, микроскопия, порообразователь, микроструктура, пористость, прочность, морфология пор.

Цитирование: Лапин И.В. Исследование электронной микроскопией спеченных порошковых композитных металлических материалов / И.В. Лапин // Журн. Сиб. федер. ун-та. Техника и технологии, 2024, 17(5). С. 599–609. EDN: JZFCST

1. Введение

Порошки являются одной из наиболее распространенных форм материалов, которые анализируются с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Распределение частиц по размерам, состав и морфология поверхности играют важную роль в определении их поведения в различных средах. Порошки нашли применение во всех отраслях промышленности по всему миру, будь то создание косметических продуктов, повышение биодоступности фармацевтических препаратов или использование в качестве сырья для компонентов, производимых аддитивным способом. Поэтому изучение мельчайших частиц, из которых состоят образцы порошков, является жизненно важной частью многих научных исследований и промышленных применений [1].

Обычная световая микроскопия была золотым стандартом для изучения морфологических свойств частиц. Поскольку частицы в порошках уменьшаются в размере и становятся более зернистыми, световая микроскопия становится менее эффективной для определения их геометрии и морфологии поверхности из-за ее ограниченной разрешающей способности. Чтобы преодолеть ограничения оптической микроскопии, необходим более совершенный инструмент, такой как сканирующий электронный микроскоп. Поскольку в СЭМ исполь-

зается электронный луч, он имеет гораздо более высокую разрешающую способность, чем световые микроскопы, и может определять морфологические свойства частиц гораздо меньшего размера.

Метод анализа РЭМ-изображения – один из методов распределения пор по размерам, что позволяет уточнить геометрическое описание пористой структуры материала и рассмотреть гомогенность тупиковых пор.

Большое влияние на механические свойства оказывает не только значение общей пористости, но и морфология пор (форма и характер распределения пор в материале). Поэтому одной из актуальных задач является изучение влияния размера и формы пор на механические свойства пористых металлов [2].

2. Постановка задач для исследования, материалы, оборудование и методика проведения экспериментов

Возможности прибора, методики

Определение размеров частиц и морфологии поверхности проводящих порошков.

Исследования посредством сканирующего (растрового) электронного микроскопа (РЭМ) проводилось со следующими выходными данными:

- температура воздуха – 23 °С;
- влажность воздуха (в лаборатории) – 40 %;
- с увеличением 50x – 5000x;
- первичное ускоряющее напряжение составило 10 кВ, задает энергию первичных электронов, сканирующую поверхность образца пенометалла;
- ток первичного электронного пучка – 5×10^{-9} или 5×10^{-10} ;
- пространственное разрешение (диаметр электронного пучка) – не хуже 0,02 мкм;
- глубина анализируемого слоя – не более 0,01 мкм;
- давление в аналитической камере – не хуже 2×10^{-9} мм. рт. ст. (сверхвысокий вакуум)
- рабочее расстояние (WD) – 20,7–23,6 мм определяется как расстояние между сфокусированной поверхностью образца и краем линзы;
- для создания изображений использовались вторичные электроны (SEI).

Для проведения измерений готовились шлифы на шлифо-полировальном станке LaboPol-35, начиная с алмазного шлифовального диска зернистостью 100–120 мкм и заканчивая полировальным сукном с алмазной суспензией 1 мкм. При этом образец № 3 разрушился в самом начале процесса шлифования, и для проведения испытаний рассыпавшаяся проба была размещена на двухстороннем проводящем скотче. Затем для выделения микроструктуры шлифа проводилась химическая полировка (2–3 сек в 4 % растворе азотной кислоты в этаноле). Перед проведением испытаний образцы промывались не менее 10 мин с помощью ультразвуковой ванны в ацетоне (ОСЧ 9–5) и затем не менее 10 мин в изопропиловом спирте (ХЧ), после чего высушивались в вакуумном сушильном шкафу при давлении менее 30 мбар в течение нескольких часов. Полученные РЭМ-изображения сохранялись в файлы для дальнейшей обработки и документирования.

3. Результаты исследования представленных образцов, обсуждение

Односторонним холодным прессованием порошков в цилиндрической пресс-форме, при температуре 23 °С, получены образцы пеноалюминия с размерами: диаметром 10 мм, высотой 6–8 мм (рис. 1). Спекание проводилось в индукционном модуле, в среде аргона, при повышенных температурах, так как порошок алюминия показал небольшое количество оксидов алюминия.



Рис. 1. Фото образцов пеноалюминия

Fig. 1. Photo of aluminum foam samples

Образец № 1 Al+10 % Cu+10 % CaCO₃ (поры 50–100 мкм)

Параметры при получении спеченного образца пеноалюминия [3]:

Плотность спеченного образца пеноалюминия 2,012 г/см³

Пористость спеченного образца пеноалюминия 25,4 %

Давление прессования смеси порошка составляет 400 Мпа

Фракция порошка алюминия – 50 мкм

Фракция медного порошка – 50–60 мкм

Фракция порошка карбоната кальция 56–71 мкм

Максимальная температура спекания 850 °С

Параметры тока индукционного модуля 14 А, 27 В

При микроскопическом исследовании методом электронной микроскопии шлифованных образцов пеноалюминия с 50^x и 100^x увеличением (рис. 2а и рис. 2б) видны замкнутые округлые поры с размерностью от 50 до 100 мкм. Глобальных дефектов в виде трещин и т.п. при рассмотрении микроструктуры пеноалюминия не наблюдается.

Очертание поры, образованной при выделении газа CO₂, на рис. 3 имеет округлую форму, и размерность ее составляет 50–60 мкм при 500^x увеличении.

Образец № 2 Al+ CaCO₃ 15 % (20–60 мкм)

Параметры при получении спеченного образца пеноалюминия:

Плотность спеченного образца пеноалюминия 1,96 г/см³

Пористость спеченного образца пеноалюминия 27,4 %

Давление прессования смеси порошка составляет 400 Мпа

Фракция алюминия – 50 мкм

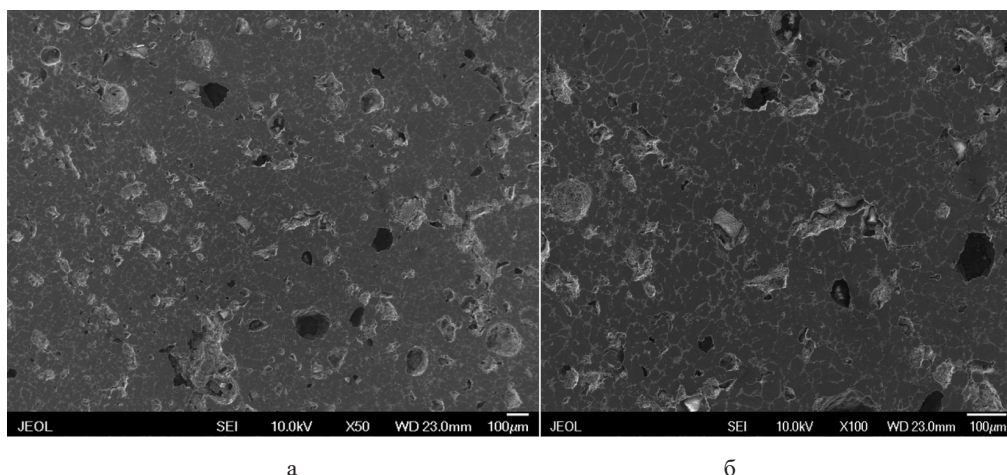


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности шлифа пеноалюминия с 10 % Cu+ 10 % CaCO₃ во вторичных (SEI) при 50^x увеличении (а), при 100^x увеличении (б)

Fig. 2. SEM images of the surface of a thin section of foam aluminum with 10 % Cu+ 10 % CaCO₃ in secondary (SEI) at 50^x magnification (a), at 100^x magnification (b)

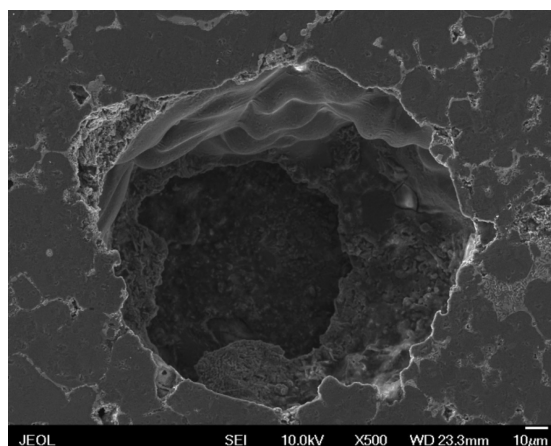


Рис. 3. РЭМ-изображения поверхности шлифа пеноалюминия с 10 % Cu+ 10 % CaCO₃ при 500^x увеличении
Fig. 3. SEM images of the surface of a thin section of aluminum foam with 10 % Cu+ 10 % CaCO₃ at 500^x magnification

Фракция карбоната кальция 56–71 мкм

Максимальная температура спекания 850 °С

Параметры тока индукционного модуля 14А, 27 В

На рис. 4 показаны РЭМ-изображения поверхности образцов пеноалюминия с хаотичным распределением пор и размерами 50–100 мкм. Внутри некоторых пор видны выделения алюминия при жидкофазном спекании в защитной среде аргона.

На рис. 5 при большем увеличении в 1000^x рассматривается структура порового пространства на поверхности образца, полученного при разложении порофора CaCO₃.

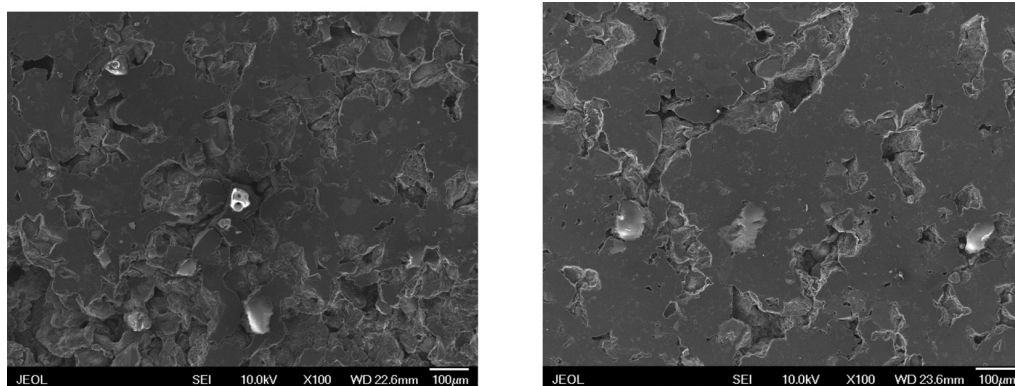


Рис. 4. РЭМ-изображения поверхности шлифа пеноалюминия + 15 % CaCO₃ при 100^x увеличении
 Fig. 4. SEM images of the surface of a section of aluminum foam + 15 % CaCO₃ at 100^x magnification

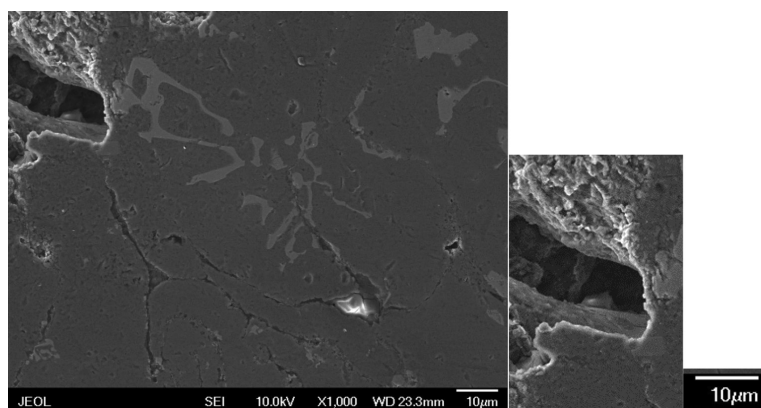


Рис. 5. РЭМ-изображения поверхности шлифа пеноалюминия + 15 % CaCO₃ при 1000^x увеличении
 Fig. 5. SEM images of the surface of a section of aluminum foam + 15 % CaCO₃ at 1000^x magnification

Образец № 3 Al+ 5 % CaCO₃

Параметры при получении спеченного образца пеноалюминия:

Плотность спеченного образца пеноалюминия 1,982 г/см³

Пористость спеченного образца пеноалюминия 26,5 %

Давление прессования смеси порошка составляет 400 Мпа

Фракция алюминия – 50 мкм

Фракция карбоната кальция 56–71 мкм

Максимальная температура спекания 850 °С

Параметры тока индукционного модуля 14А, 27 В

Образец развалился при пробоподготовке для микроскопического исследования. Структура частиц образца показана на фото (рис. 6), где агломераты образованных частиц краугольной формы со средним размером составляют 60–70 мкм.

Также были изготовлены образцы пористой меди (пеномеди) односторонним прессованием порошков в цилиндрической пресс-форме, в нормальных условиях, при температуре 23 °С,



Рис. 6. РЭМ-изображения поверхности шлифа пеноалюминия с 10 % CaCO_3 при $1000\times$ увеличении

Fig. 6. SEM images of the surface of a thin section of aluminum foam with 10 % CaCO_3 at $1000\times$ magnification



Рис. 7. Образцы пеномеди диаметром 10 мм с порофором CaCO_3

Fig. 7. Samples of copper foam with a diameter of 10 mm with CaCO_3 blowing agent

с размерами: диаметром 10 мм и высотой 6–8 мм. Спекание проводится в индукционном модуле в среде аргона. На образцах визуально видно вспучивание верхней торцевой части (в виде «сдобной булочки») (см. рис. 7), что показывает увеличение геометрических параметров и образование в образце пористой фазы [4].

Образец № 4 Cu + 10 % CaCO_3 (поры 50–70 мкм)

Параметры при получении спекаемой порошковой меди:

Плотность спеченного образца пористой меди $2,733 \text{ г/см}^3$

Пористость спеченного образца пористой меди 69 %

Давление прессования смеси порошка составляет 400 Мпа

Фракция меди 40–50 мкм

Фракция карбоната кальция 56–71 мкм

Максимальная температура спекания $975 \text{ }^\circ\text{C}$

Параметры тока индукционного модуля 17А, 32 В

Время выдержки при спекании составляет 5 минут

При $50\times$ увеличении (рис. 8а) размерность пор составляет 20–100 мкм и морфология округло-хлопьевидных пор условно гомогенна. При $500\times$ увеличении (рис. 8б) в определенной

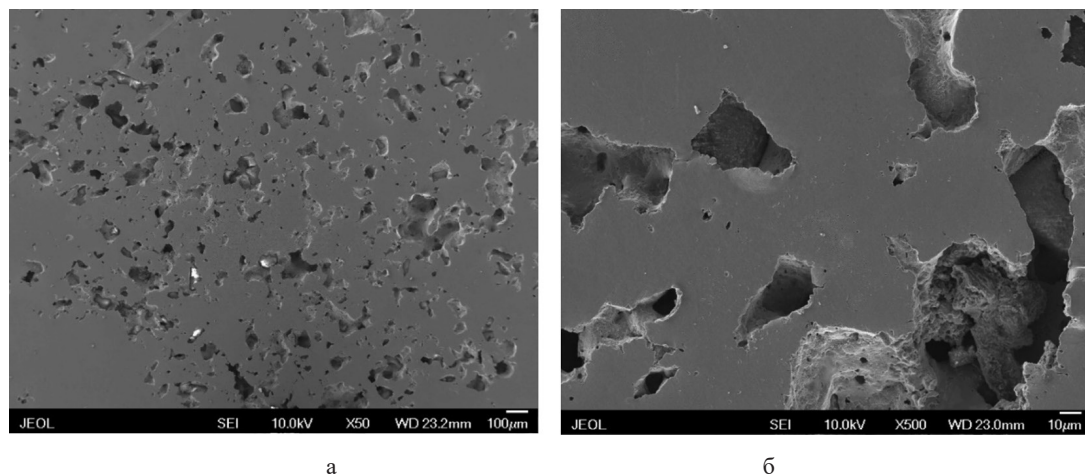


Рис. 8. РЭМ-изображения поверхности шлифа пенномеди с 10 % CaCO_3 при $50\times$ увеличении (а) и при $500\times$ увеличении (б)

Fig. 8. SEM images of the surface of a copper foam section with 10 % CaCO_3 at $50\times$ magnification (а) and at $500\times$ magnification (б)

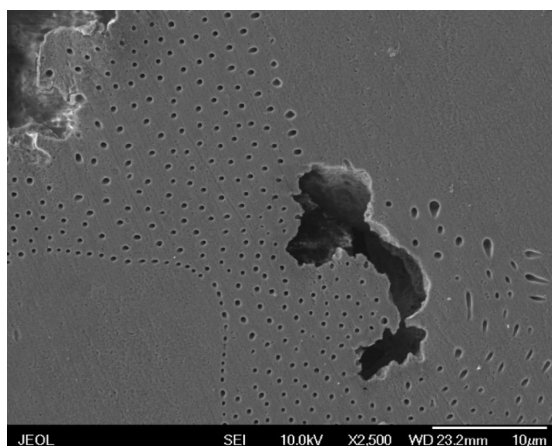


Рис. 9. РЭМ-изображения поверхности шлифа пенномеди с 10 % CaCO_3 при $2500\times$ увеличении

Fig. 9. SEM images of the surface of a copper foam section with 10 % CaCO_3 at $2500\times$ magnification

области структуры размерность нескольких пор составляет 20–50 мкм. Размытость очертаний формы пор создает неупорядоченную систему порового пространства в исследуемой области поверхности образца.

При $2500\times$ увеличении (рис. 9) определенной области структуры пенномеди размерность поры составляет 10–20 мкм. Бесформенность образованного порового пространства видна и при большем увеличении исследуемого объекта. Также вокруг поры видно массовое образование мелких пор из-за выделения во время спекания кислородных остатков при испарении влаги.

Образцы № 5 Cu+5 % CaCO₃ (поры 5–90 мкм)

Параметры при получении спекаемой порошковой меди:

Плотность спеченного образца пористой меди 4,01 г/см³.

Пористость спеченного образца пористой меди 54 %

Давление прессования смеси порошка составляет 400 Мпа

Фракция порошка меди 40–50 мкм

Фракция порошка карбоната кальция в размере 5 % масс. составляет 56–71 мкм

Температура выдержки при спекании max 978 °С

Параметры тока индукционного генератора 17А, 32 В

Время выдержки при спекании составляет 5 минут

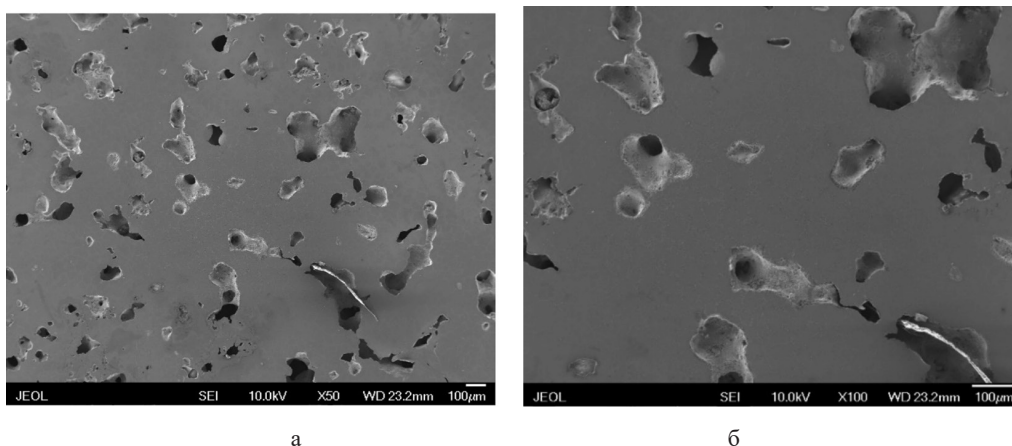
При микроскопическом исследовании методом электронной микроскопии шлифованных образцов пеномеди с 50^x и 100^x увеличением (рис. 11а и 11б) видны замкнутые червячные поровые образования с размером пор от 50 до 90 мкм.

При большем увеличении в 1000^x и 5000^x видны различные морфологические более мелкие прямоугольные (рис. 12) и округлые (рис. 13) порообразования с размером пор от 5 до 10 мкм. Рис. 13 повторяет очертания поры, показанной при получении пеноалюминия на рис. 3, но в 4–5 раз меньших размеров и менее округлой конфигурации.



Рис. 10. Образцы пеномеди диаметром 10 мм с порофором CaCO₃

Fig. 10. Samples of copper foam with a diameter of 10 mm with CaCO₃ blowing agent



а

б

Рис. 11. РЭМ-изображения поверхности шлифа пеномеди с CaCO₃ при 50^x (а) и при 100^x увеличении (б)

Fig. 11. SEM images of the surface of a copper foam section with CaCO₃ at 50^x (а) and 100^x magnification (б)

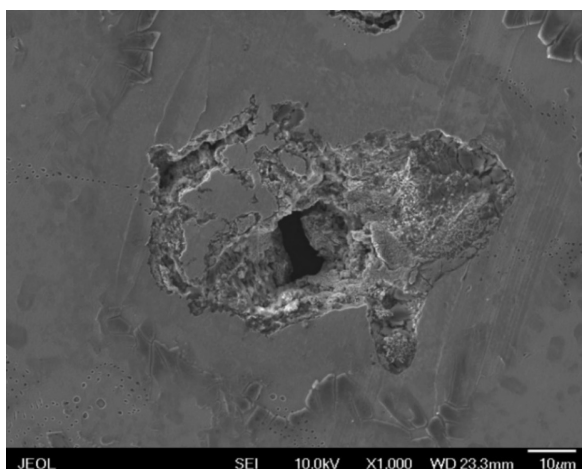


Рис. 12. РЭМ-изображения поверхности шлифа пеноалюминия пеномеди с CaCO₃ при 1000^х увеличении
Fig. 12. SEM images of the surface of a thin section of aluminum foam and copper foam with CaCO₃ at 1000^x magnification

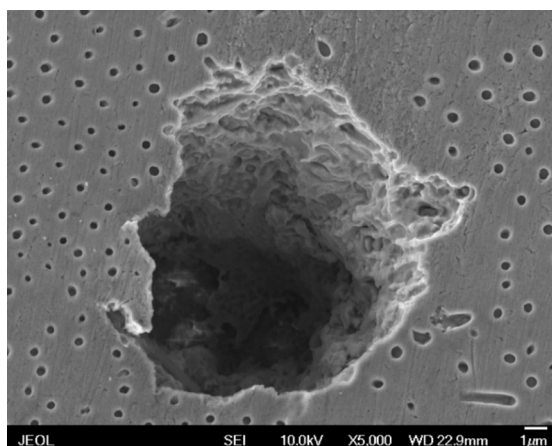


Рис. 13. РЭМ-изображения поверхности шлифа пеноалюминия пеномеди с CaCO₃ при 5000^х увеличении
Fig. 13. SEM images of the surface of a thin section of aluminum foam and copper foam with CaCO₃ at 5000^x magnification

Морфология тонкой структуры при большом увеличении выявляет крупные образования порового пространства различной формы при выделении образующего газа, полученного разложением порообразующего элемента в матрице основного металла [5].

4. Заключение

Методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) исследованы макро- и микро-структура:

В процессе проведения исследований были произведены следующие работы:

– пробоподготовка – изготовление шлифов;

– получение изображений поверхности шлифов в режиме РЭМ (SEI, СОМРО/ТОРО) – исследованы макро- и микроструктура, записаны полученные изображения.

Обработка результатов показала образование различных видов пор, их морфологию, размерность, однородность распределения на поверхности полученных образцов пеноалюминия и пеномеди.

Список литературы / References

[1] Лапин И. В., Жилияков В. В., Аминова Г. А., Вишнякова И. В. Повышение эффективности в использовании малозатратных порофоров для получения новейших материалов. *Вестник КГТУ им. А. Н. Туполева*. Казань, 2020. 1, 56–62 [Lapin I. V., Zhilyakov V. V., Aminova G. A., Vishnyakova I. V. Increasing efficiency in the use of low-cost blowing agents to obtain the latest materials, *Vestnik KSTU named after A. N. Tupolev*. Kazan, 2020. 1, 56–62] (in Rus.).

[2] Батиенков Р. В., Ефимочкин И. Ю., Осин И. В., Худнев А. А. Исследование механических свойств порошковых материалов системы мо–w, полученных электронским плазменным спеканием. *Композиционные материалы*, 2019, 2(74), 68–76 [Batienvkov R. V., Efimochkin I. Yu., Osin I. V., Khudnev A. A. Study of the mechanical properties of powder materials of the mo-w system obtained by electric spark plasma sintering, *Composite Materials*, 2019, 2(74), 68–76] (in Rus.).

[3] Лапин И. В., Гильмутдинов И. М. Получение пеноалюминия с применением альтернативного порофора. *Вестник Югорского государственного университета*, 2024, 20(1), 46–50 [Lapin I. V., Gilmutdinov I. M. Production of aluminum foam using an alternative foaming agent. *Bulletin of Ugra State University*, 2024, 20(1), 46–50] (in Rus.).

[4] Лапин И. В., Гильмутдинов И. М., Р. Н. Аскарлова Получение пористой меди разложением порообразующих частиц. *Известия Волгоградского государственного технического университета*, 2024, 2(285), 47–51 [Lapin I. V., Gilmutdinov I. M., R. N. Askarova Production of porous copper by decomposition of pore-forming particles. *News of Volgograd State Technical University*, 2024, 2(285), 47–51] (in Rus.).

[5] Lapin I. V., Zhilyakov V. V., Kharitonova O., Bronskaya V. V., Askarova R. N., Vishnyakova I. V. Relevance of selective sampling of foaming agents for the production of porous metals, *Proceedings of the II International Conference on Advances in Materials, Systems and Technologies. CAMSTech-II*. 2022. 020030 (in Rus.)