

## ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМ КОМПЛЕКСОМ СВОЙСТВ

О.Н. Карандаева, К.С. Павлов, Н.К. Смянова, С.Г. Туровский, А.В. Шевченко

Федеральное государственное унитарное предприятие «18 Центральный научно-исследовательский институт» Министерства обороны Российской Федерации, пр-кт Свободный, 4, Москва, Российская Федерация, 111123

E-mail: kartakon@mail.ru

*Рассмотрены вопросы практического применения сканирующей электронной микроскопии для исследования специальных материалов с заданным комплексом свойств. Проведен дисперсионный и элементный анализ порошковых материалов неорганических люминофоров на основе оксисульфида иттрия, обладающих фотостимулируемой модуляцией люминесценции. Гистограммы численного распределения частиц по фракциям и результаты статистического распределения дисперсионного анализа показали, что предоставленные порошки НЛ полидисперсны, размер частиц варьируется от 1 до 20 мкм. Однако, образцы П-2 и П-3 имеют бимодальное распределение. Используя режим картирования элементного состава, выявлена определенная зависимость интенсивности рассеяния элементов шихты от размеров частиц. Контроль в поверхностном слое Yb, Er, Ti, Ca позволяет формировать оптимальное сочетание специальных спектрально-кинетических характеристик в НЛ на основе  $Y_2O_5S$  при изменении их концентрации в составе шихты. Использование установки ионной резки SEMPrep2 впервые позволило получить точные прецизионные срезы под углами 30, 45, 90 ° и изучить внутреннюю фибриллярно-пористую структуру полимерных волокон и мембраны, окрашенных методом крейзинга, а также особенности размещения пигментов в виде микрокристаллов и микрокапсул в крейзованных материалах. Показаны особенности применения методов СЭМ и РСМА для исследования специального триплекса из осветленного стекла с металлической полосой. Регистрация спектра рентгеновского излучения и определение элементного состава стекла триплекса выявили превышение весового соотношения элементов K, Mg, Al, Sn. Металлическая полоса для обогрева триплекса содержит In. Триплекс из химически упрочненного стекла применяется при производстве стеклоизделий, в которых недопустимо ухудшение оптических свойств стекла при высоких нагрузках.*

**Ключевые слова:** сканирующая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, фотостимулируемая модуляция люминесценции, крейзинг полимерных волокон и мембран, триплекс из химически упрочненного стекла

## ELECTRON MICROSCOPIC STUDY OF MATERIALS WITH A GIVEN SET OF PROPERTIES

O.N. Karandaeva, K.S. Pavlov, N.K. Smeyanova, S.G. Turovskii, A.V. Shevchenko

Federal State Unitary Enterprise «18 Central Research Institute» of the Ministry of Defense of the Russian Federation, Svobodny avenue, 4, Moscow, Russian Federation, 111123

E-mail: kartakon@mail.ru

*The issues of practical application of scanning electron microscopy for the study of special materials with a given set of properties are considered. Dispersion and elemental analysis of powder materials of inorganic luminophores based on yttrium oxysulfide with photostimulated luminescence modulation was carried. The histograms of the numerical particles distribution by fractions and the results of the statistical distribution of dispersion analysis showed that the provided IL*

*powders are polydisperse, the particle size ranges from 1 to 20  $\mu\text{m}$ . However, samples P-2 and P-3 have a bimodal distribution. Using the elemental composition mapping mode, a certain dependence of the scattering intensity of the charge elements on the particle size is revealed. The control of Yb, Er, Ti, Ca in the surface layer makes it possible to form the optimal combination of special spectral-kinetic characteristics in IL based on  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$  with a change in their concentration in the charge composition. The use of the SEMPrep2 ion cutting machine for the first time made it possible to obtain precise precision cuts at angles of 30, 45, 90  $^\circ$  and to study the internal fibrillary-porous structure of polymer fibers and membranes paint-coated by the crazing method, as well as the placement of pigments in the form of microcrystals and microcapsules in crazed materials. The features of the application of SEM and EMPA methods for the study of a special triplex made of clarified glass with a metal strip are shown. Registration of the X-ray spectrum and determination of the elemental composition of triplex glasses revealed an excess in the weight ratio of the elements K, Mg, Al, Sn. The metal strip for hitting triplex is consisted of In. Triplex made of chemically strengthened glass is used in the production of glass products in which the deterioration of the optical properties of glass under high loads is unacceptable.*

**Key words:** scanning electron microscopy, electron microprobe analysis, photostimulated luminescence modulation, crazing of polymer fibers and membranes, chemically strengthened glass triplex

**Для цитирования:**

Карандаева О.Н., Павлов К.С., Смянова Н.К., Туровский С.Г., Шевченко А.В. Электронно-микроскопическое исследование материалов с заданным комплексом свойств. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 1. С. 46–52. DOI: 10.6060/RCJ.2024681.9.

**For citation:**

Karandaeva O.N., Pavlov K.S., Smeyanova N.K., Turovskii S.G., Shevchenko A.V. Electron microscopic study of materials with a given set of properties. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 1. P. 46–52. DOI: 10.6060/RCJ.2024681.9.

## ВВЕДЕНИЕ

Разработки новых материалов с заданным комплексом свойств ведутся весьма интенсивно, определяя высокую динамику развития этого направления. Для их исследования используются различные инструментальные методы, в том числе сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) [1, 2].

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводились на сканирующих электронных микроскопах Tescan Vega2 LMU и Mira3 LMN. Микроскопы оснащены детекторами вторичных (SE) и отраженных (BSE) электронов, которые позволяют получать изображения с использованием топографического и композиционного контрастов и детекторами для энергодисперсионного микроанализа (EDS) Oxford Instruments. Микроскоп Mira3 содержит автоэмиссионный катод с полевой эмиссией Шоттки, который обеспечивает получение изображения высокого разрешения и контраста, с низким уровнем шумов.

При проведении пробоподготовки для выполнения наклонного среза, очистки и полировки поверхности образцов использовалась установка

ионного травления SEMPrep2 компании Technoorg Linda, для напыления на поверхность образцов углерода или золота – автоматическая установка с форвакуумным насосом Quorum Technologies Q-150T Plus.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Анализ неорганических люминофоров, обладающих специальными оптическими свойствами*

В работе исследованы НЛ на основе оксисульфида иттрия ( $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ ), обладающие фотостимулируемой модулирующей люминесценции (ФСМЛ). Неорганические люминофоры такого типа имеют оптимальное сочетание спектрально-кинетических характеристик люминесценции при заданном режиме возбуждения и модуляции свечения при дополнительном воздействии излучением 365 нм [3]. Для порошков П-1, П-2, П-3, П-4, П-5 выполняли дисперсионный и элементный анализы методами СЭМ и РСМА.

Наглядное представление о степени полидисперсности анализируемых порошков дают микротографии и гистограммы распределения содержания числа частиц ( $Q$ ) по фракциям с определенным интервалом размеров ( $\Delta d_i$ ) (пример, рис. 1).

Образцы НЛ с ФСМЛ, получены методом твердофазного синтеза. Размеры частиц варьируются от 1 мкм до 20 мкм. Частицы П-1 и П-4 овальной формы, порошки П-2 и П-5 состоят из частиц кубической и гексагональной формы. Образец П-3 отличается присутствием крупных агломератов (более

20 мкм), в которых частицы кубической формы 2x2 мкм срослись в друзы. Бимодальное распределение имеют НЛ П-2 и П-3, средний диаметр частиц первой и второй фракций 2-5 и 13-15 мкм, соответственно.

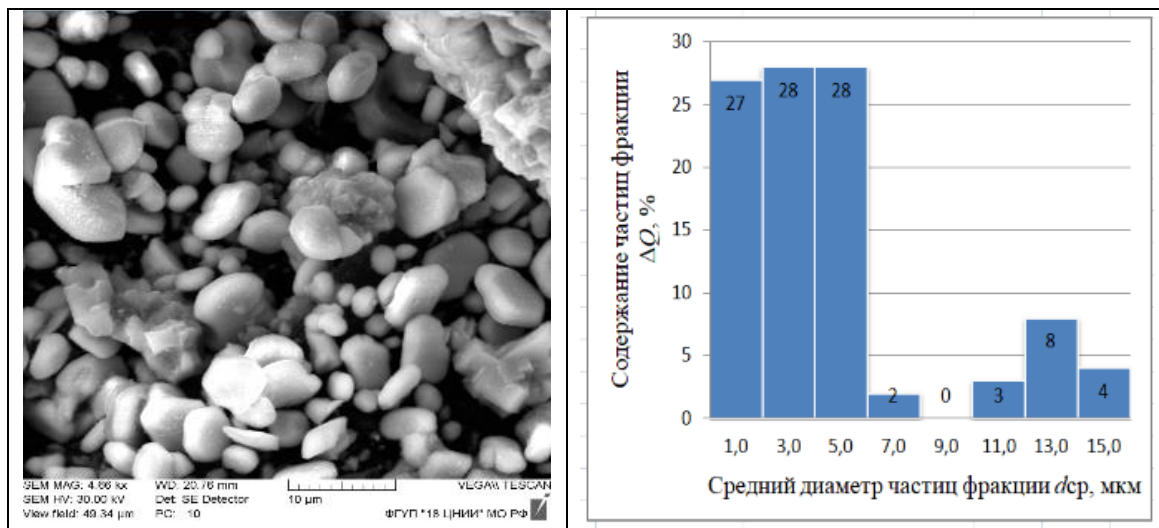


Рис. 1. Морфология и гистограмма численного распределения частиц по фракциям НЛ П-3

При твердофазном синтезе наблюдается эволюция ансамбля структуры и форм исходных материалов (оксидов редкоземельных элементов). Результаты показывают, что разнообразие форм частиц НЛ с ФСМЛ связано с изменением морфологии и соотношения начальных реагентов [4, 5].

Анализ дифференциальных кривых численного распределения частиц по размерам показал, что в образцах преобладают частицы диаметром около 3-6 мкм, фракции с большими размерами представлены, но в меньшем количестве (рис. 2). В общей морфологической картине люминофоры П-4 и П-5 не имеют экстремально крупных частиц.

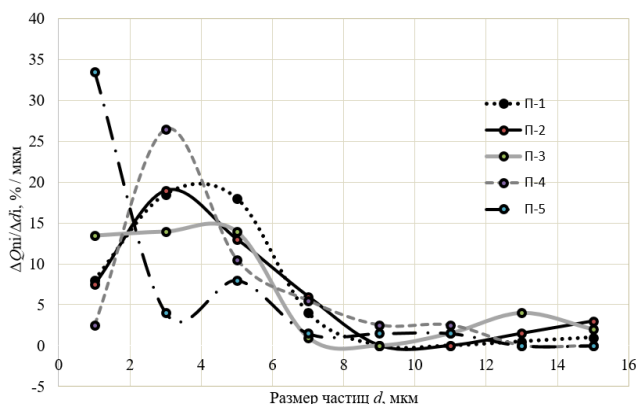


Рис. 2. Дифференциальные кривые численного распределения частиц по размерам НЛ

Основными характеристиками дисперсных систем являются: средний диаметр частиц  $d_n = \sum f_{ni} \cdot d_i$  и  $d_w = \sum f_{wi} \cdot d_i$  и дисперсность  $D = \sigma^2$ , а также полидисперсность ( $\Pi$ ), коэффициент вариации ( $K_n$ ), которые рассчитываются по формулам (1), (2).

$$\Pi = \frac{\bar{d}_n}{\bar{d}_w} \tag{1}$$

$$K_n = \frac{\sigma}{\bar{d}_n} \times 100\%, \tag{2}$$

где  $\bar{d}_n$  и  $\bar{d}_w$  – среднечисленный и среднеобъемный диаметры системы;  $\sigma$  – стандартное отклонение распределения частиц по размерам (3).

$$\sigma = \left\{ \sum_i f_{ni} (d_i - \bar{d}_n)^2 \right\}^{1/2} \tag{3}$$

Для монодисперсных систем  $\Pi = 1$ , для полидисперсных систем  $\Pi < 1$ , если  $K_n$  более 10%, то система полидисперсная.

В табл. 1 показаны результаты статистического распределения дисперсионного анализа порошков НЛ. Все образцы НЛ на основе оксисульфида иттрия, обладающие ФСМЛ, полидисперсны.

Регистрируя спектр рентгеновского излучения, определен качественный и количественный элементный состав порошков. Используя режим картирования, выявлена определенная зависи-

мость интенсивности рассеяния элементов от размеров частиц. Пример регистрации спектра рентгеновского излучения и карты распределения элементов для порошка НЛ П-1 представлены на рис. 3 и в табл. 2.

кие зерна порошка пересыщены S и F, формирование крупных агломератов завершают Er и Ti.

Таблица 2

Карты распределения элементов порошка НЛ П-1

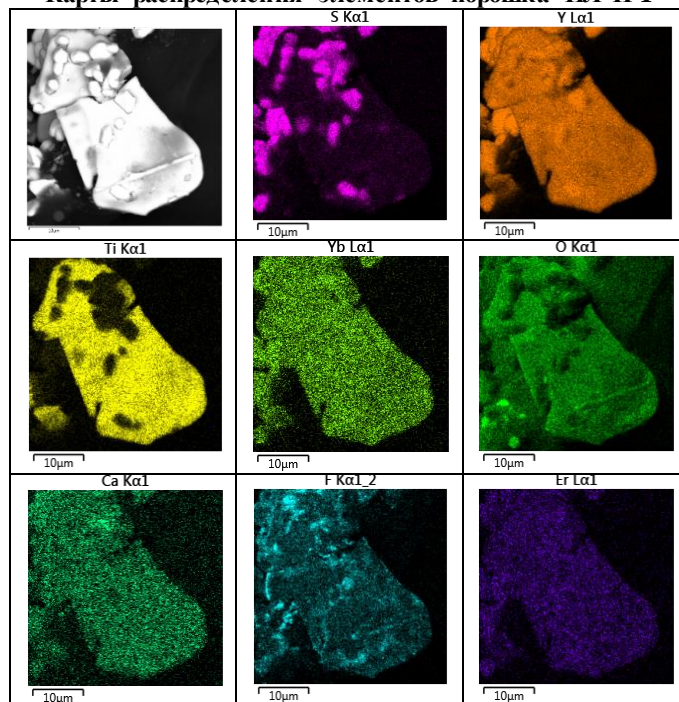


Таблица 1

Статистическое распределение дисперсионного анализа

Образец	$\bar{d}_n$	$\bar{d}_w$	$\Pi$	$K_n$	$D$
П-1	4,06	10,14	0,40	60,92	6,12
П-2	<b>4,72</b>	12,42	0,38	74,13	12,24
П-3	4,62	<b>12,53</b>	0,37	85,45	<b>15,58</b>
П-4	4,46	5,26	<b>0,54</b>	53,34	5,67
П-5	2,52	8,59	0,29	<b>101,71</b>	6,57

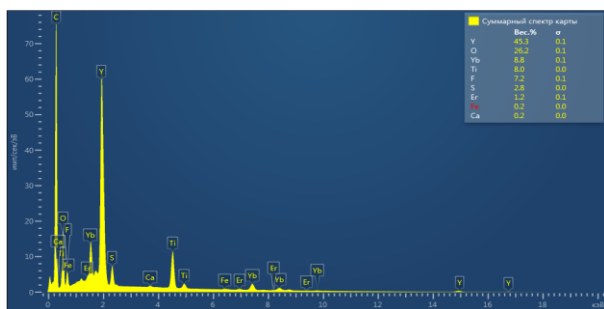


Рис. 3. Спектр рентгеновского излучения НЛ П-1

Таким образом, для образца П-1 установлены элементный состав и весовое соотношение элементов: иттрий (45,3 %), кислород (26,2 %), иттербий (8,8 %), титан (8,0 %), фтор (7,2 %), сера, эрбий, кальций (брутто формула -  $Y_2O_5S:Yb,Er,Ti,Ca$ ). Анализ карт распределения химических элементов выделенной области образца, полученной в режиме BSE, показывает, что в процессе твердофазного синтеза структурообразующими элементами являются Y, Yb, элементы O и Ca распределены равномерно по поверхности частиц образца, мел-

Результаты исследований порошковых материалов методами СЭМ и РСМА согласуются с результатами, полученными рентгенофлуоресцентным анализом (РФА) на спектрометре EDX-7000 Shimadzu, с учетом типов размеров (табл. 4). Порошковые материалы имеют основу (матрицу) - оксисульфид иттрия ( $Y_2O_5S$ ). Формировать оптимальное сочетание специальных спектрально-кинетических характеристик в предоставленных НЛ на основе  $Y_2O_5S$  позволяет контроль в поверхностном слое Yb, Er, Ti, Ca при изменении их концентрации в составе шихты. Модуляцию люминесценции (тушение) обеспечивают Ti и Ca при заданном режиме возбуждения и дополнительном воздействии излучением 365 нм [3].

Таблица 3

Результаты РСМА и РФА порошков НЛ П-1 и П-3

Образец	Метод	Размеры частиц	Содержание химических элементов в НЛ, вес. %								Итого
			O	F	S	Ca	Ti	Y	Yb	Er	
П-1	РСМА	мелкие	13,2	2,3	10,8	0,4	0,02	58,2	13,5	1,02	99,5
		крупные	20,6	2,4	0,8	0,4	12,4	47,1	15,1	1,1	99,8
		все	12,3	5,5	7,6	0,2	1,4	53,0	17,8	2,0	99,7
	РФА	все	-	-	7,0	0,6	0,5	68,7	17,5	2,2	96,5
П-3	РСМА	мелкие	15,6	2,4	8,7	1,2	0,2	38,3	0,9	31,4	98,7
		крупные	35,7	4,8	0,2	9,8	14,8	17,5	0,9	15,5	99,2
		все	16,6	4,4	5,3	4,3	4,2	36,7	0,9	26,5	98,8
	РФА	все	-	-	7,5	7,1	4,3	44,2	2,2	33,8	99,1



Качественный и количественный рентгеновский микроанализ необходим для решения задач, связанных не только с исследованием материалов с заданным комплексом свойств, но методов и способов их применения. Результаты исследований планируется использовать для разработки методики выявления и идентификации НЛ, обладающих ФСМЛ.

*Электронно-микроскопическое исследование образцов защитных волокон, окрашенных методом крейзинга*

Принципиальная новизна заключается в реализации возможности проведения прямого исследования нативной структуры крейзованного полимерного материала методом СЭМ.

В процессе крейзинга в объеме и на поверхности деформируемого полимерного материала образуются системы поперечных микротрещин с характерной фибриллярно-пористой структурой. Метод крейзинга обеспечивает возможность вводить в структуру волокон и мембран различные водорастворимые красители и органорастворимые пигменты, которые традиционными способами формования ввести не удастся [6]. Захваченные крейзами пигменты удерживаются в поверхностном слое волокна, а содержащая их адсорбционно-активная среда удаляется из пор по мере возрастания степени растяжения материала. При этом осуществляется процесс капсулирования красящей добавки в порах, ориентационная вытяжка волокна и его структурное упрочнение. Поры крейзованных мембран при погружении в раствор заполняются специальным веществом, на поверхность дополнительно наносится изолирующее покрытие, пигмент капсулируется внутри. Полимерная мембрана такого типа является наиболее удобным носителем для получения модифицированных материалов с заданным комплексом свойств [7, 8].

Использование установки ионной резки позволило получить прецизионные срезы под углами 30, 45, 90 ° без разрушения материалов и изучить внутреннюю структуру полимерных волокон и мембран, окрашенных методом крейзинга, а также особенности размещения в них пигментов в виде микрокристаллов и микрокапсул размером 0,5-1 мкм и 7-14 нм, соответственно (рис. 4).

Таким образом, достоверно охарактеризован процесс структурного капсулирования вещества в полимерных волокнах и микропористых мембранах. Впервые получено наглядное представление о распределении введенного в крейзы специального вещества.

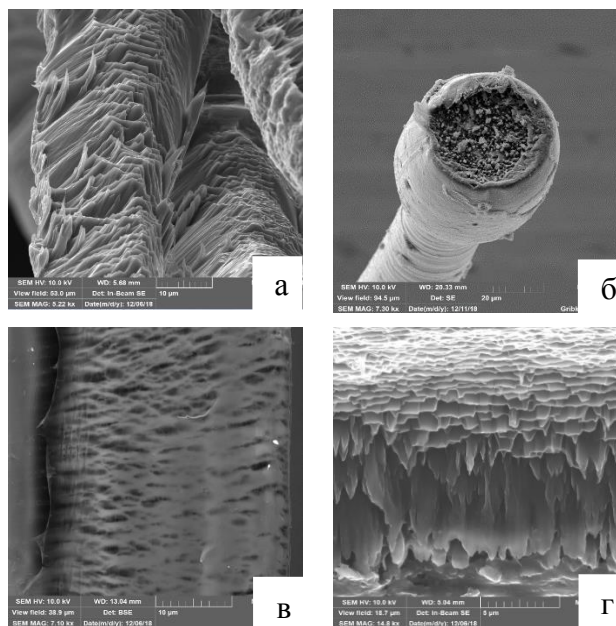


Рис. 4. СЭМ-изображение крейзованных полимерных волокон и мембраны:

- а – расположение упорядоченной структуры при продольном сечении волокна; б – форма и распределение микрокристаллов органорастворимого пигмента при сечении утолщенной части волокна под углом 90°;
- в – структура мембраны после поперечного механического рассечения;
- г – структура мембраны после ионной резки под углом 90°

#### *Исследование методом СЭМ специального триплекса*

Для решения практических задач проводятся исследования материалов, используемых в экстремальных условиях. В работе рассмотрен образец, предположительно фрагмент триплекса авиационного стекла (рис. 5).



Рис. 5. Фрагмент триплекса прямоугольной формы из трех прозрачных бесцветных стекол, внутри под первым стеклом металлическая полоса шириной 16 мм, диаметр изгиба около 1200 мм: а) – вид 1; б) - вид 2

Стекла толщиной по 5 мм соединены в триплекс прозрачным полимером. Металлическая полоса является электродом для обогрева стекла. Так как на сколах и торцах образец имеет светло-голубой оттенок, вероятнее всего, изделие изготовлено из стекла Optiwhite, с улучшенными оптическими характеристиками по сравнению с обычным float-стеклом. Для обесцвечивания силикатного стекла используют оксиды Ni, Co, Se, Mn, что повышает его прозрачность, устраняет зеленоватый оттенок. Многослойные стекла обладают повышенной прочностью, сохраняют работоспособность в интервале температур от -60 до 250 °С.

Методом РСМА определено, что элементный состав трех стекол триплекса идентичен (табл. 4). По технологии изготовления стекла отливают в оловянных ваннах. Поэтому, интерес представляло определение сторонности стекла и специального токопроводящего покрытия на стороне, не содержащей олово, а также элементного состава металлической полосы (рис. 6). Микроструктура поверхности стекла без видимых поверхностных искажений. Равномерные черные точки на стекле – зерна углерода после напыления, а артефакт в виде светлого пятна – часть металлизированной полосы (рис. 6а). Показан спектр рентгеновского излучения фрагмента металлизированной полосы и определен ее состав (рис. 6б, спектр 4).

Таблица 4

Элементный состав стекла триплекса

Название спектра	Весовое соотношение элементного состава образца, вес. %	
	Сторона 1	Сторона 2
O	42,5	40,8
Si	30,6	29,5
K	17,5	16,9
Ca	5,0	5,2
Sn	-	3,4
Mg	2,4	2,3
Na	1,6	1,5
Al	0,3	0,3
Сумма	99,9	99,9

Химически упрочненное стекло разрушается длинными лучистыми осколками прямоугольной формы (рис. 5а) без потери видимости, в отличие от закаленного. Ионообменное упрочнение повышает механическую прочность стекла без термической обработки в результате вытеснения щелочных металлов из поверхностного слоя нагретого листового стекла ионами других металлов специальных солей без поверхностных искажений. Под действием светового или другого излучения и,

одновременно, электрического нагрева одной стороны триплекса в стекле создается зона локального перегрева, и, как следствие, возникает поле растягивающих напряжений. Если в это поле попадет дефект на поверхности стекла или незаметное зерно шихты в массе стекла, то в его вершине происходит концентрация напряжений. Экстремально низкая температура с другой стороны триплекса может вызвать термошок и разрушение крайнего стекла в точке при дополнительных механических перегрузках [9, 10].

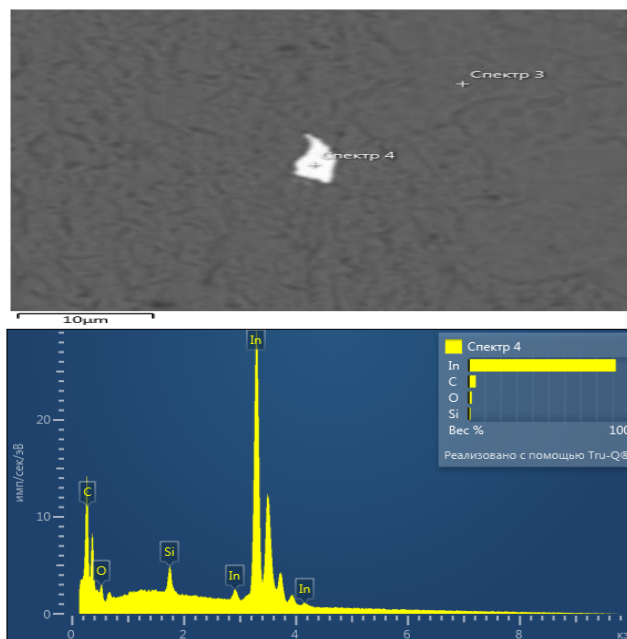


Рис. 6. Исследование среднего стекла триплекса (сторона 3): а) – СЭМ-изображение поверхности стекла (BSE, 20 кэВ, напыление C), без поверхностных искажений; б) - спектр металлической полосы на стекле триплекса (сторона 3), идентификация In

Показаны особенности применения методов СЭМ и РСМА для исследования специального стекла, используемого в экстремальных условиях. Выявлено превышение весового соотношения элементов K, Mg, Al, Sn при регистрации спектра рентгеновского излучения, металлическая полоса содержит In. Триплекс из химически упрочненного стекла применяется при производстве стеклоизделий, в которых недопустимо ухудшение оптических свойств при высоких нагрузках. Технологический контроль каждого этапа сборки специального триплекса, в том числе методами СЭМ и РСМА позволяет создавать стекла, удовлетворяющие основным функциональным требованиям: высокой конструкционной прочности в широком диапазоне эксплуатационных температур, надежности и высокому светопропусканию без оптических искажений.

### ВЫВОДЫ

Таким образом, методы СЭМ и РСМА являются мощным инструментом для изучения новых материалов с заданным комплексом свойств, для решения задач по разработке методов и способов их применения, а также для исследования изделий, используемых в экстремальных условиях.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

### ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Brandon D., Kaplan U. Microstructural characterization of materials. М.: Technosphere. 2004. 384 p. (in Russian).
2. Goldstein J., Newbury G., Echlin P. Scanning electron microscopy and X-Ray microanalysis: in 2 v. М.: Mir. 1984. (in Russian).
3. Andreev A. A., Manashirov O. Ia., Portniagin Iu. A., Salunin A. V., Turovskii S. G. Proceedings of MIPT. 2021. V. 13. N 4(52). P. 63–75 (in Russian). DOI: 10.53815/20726759\_2021\_13\_4\_63.
4. Balabanov S.S., Gavrishchuk E.M., Drobotenko V.V., Permin D.A. Vestnik of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod. 2011. N 2(1). P. 91–97 (in Russian).
5. Semenov V.V., Zolotareva N.V., Novikova O.V., Petrov B.I., Razov E.N., Kruglov A.V. Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry. 2019, V. 11. N 1. P. 58–67 (in Russian). DOI: 10.14529/chem190107.
6. Yarysheva L.M., Rukhlya E.G., Yarysheva A.Yu., Volynskii A.L. Review Journal of Chemistry. 2012. V. 2. N 11. P. 3–21 (in Russian). DOI: 10.1134/S2079978011030046.
7. Goldade V.A., Kuzmenkova N.V., Kravchenko V.V., Sytsko V.E. Problems of Physics, Mathematics and Technics. 2014. N 1(18). P. 90–97 (in Russian).
8. Shevchenko A.V., Denkova E.V., Karandaeva O.N. Technologies and Materials for Extreme Conditions. 2019. N 14. P. 55–69 (in Russian). DOI: 10.26103/mz.2019.97.35.007.
9. Kablov E.N. Aviation Materials and Technologies. 2015. N 1(34). P. 3–33 (in Russian). DOI: 10.18577/2017-9140-2015-0-1-3-33.
10. Lihachev A.I., Nashchekin A.V., Sokolov R.V., Konnikov S.G. Technical Physics. 2019. V. 89. N 3. P. 456–459 (in Russian). DOI: 10.21883/jtf.2019.03.47185.243-18.

*Поступила в редакцию 05.06.2023  
Принята к опубликованию 12.12.2023*

*Received 05.06.2023  
Accepted 12.12.2023*