

贵金属超细丝材截面的 EBSD 与三维重构表征

袁晓虹¹, 王一晴², 周文艳¹, 甘建壮^{1,2*}, 陈国华², 康菲菲¹, 毛 端¹, 毕勤嵩²

(1. 昆明贵金属研究所 贵研铂业股份有限公司, 昆明 650106; 2. 贵研检测科技(云南)有限公司, 昆明 650106)

摘 要: 贵金属超细丝材常用于精密电子功能器件的关键位置, 但由于其加工成品尺寸微小传统技术无法准确表征超细丝材的微观精细结构。采用聚焦离子束-电子背散射衍射(FIB-EBSD)联用的超细丝材截面制样与表征方法, 精确表征出了 4 种不同材质贵金属超细丝材的晶粒、取向、织构以及晶界等微观结构信息; 而 3D EBSD 三维重构技术将微观结构分析实现为 3D 动态过程, 更加直观地反应出超细丝材的真实微观结构信息。

关键词: 金属材料; 超细丝材; 扫描电子显微镜; 聚焦离子束; 电子背散射衍射; 三维重构

中图分类号: TG115.21; TG146.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2021)03-0064-07

EBSD and 3D reconstruction characterization of precious metal ultrafine wire sections

YUAN Xiao-hong¹, WANG Yi-qing², ZHOU Wen-yan¹, GAN Jian-zhuang^{1,2*},
CHEN Guo-hua², KANG Fei-fei¹, MAO Duan¹, BI Qin-song²

(1. Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China;

2. Guiyan Testing Technology (Yunnan) Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Precious metal ultra-fine wires are critical components in precision electronic functional devices. However, due to their ultrafine sizes, traditional techniques cannot accurately characterize the microstructures of ultrafine wires. By using a combination technique of a focused ion beam and an electron backscatter diffraction method, (FIB-EBSD) four precious metal ultrafine wires sections were prepared, and their microstructures of grain orientation, texture and grain boundary were accurately characterized. In addition, the 3D reconstruction technology (3D EBSD) realized the analysis of microstructures as a 3D dynamic process, which more intuitively reflects the true microstructure information of ultrafine wires.

Key words: metal materials; ultrafine wire; SEM; FIB; EBSD; 3D tomography

现代扫描电子显微技术是一种分析先进显微结构特征的有力工具。电子背散射衍射技术(EBSD)融合了传统意义上的晶体学分析和显微组织的研究方法, 实现了对晶体材料大面积区域的晶体学取向信息的逐点式快速标定, 并对微观组织结构和微区织构进行重构分析, 在材料科学研究领域得到了广泛应用^[1-8]。与透射电子显微技术(TEM)的取向分析相比, EBSD 具有测试面积大、测试区域可选择性强、数据采集速度快且制样更为简单等优势。而相较 X

射线衍射(XRD)取向及织构分析, EBSD 技术可将晶体结构、取向信息和微观组织形貌相对应, 数据呈现方式更为直观^[7-9]。近年来, 聚焦离子束(FIB)技术在微观结构剖析领域发挥了重要作用, 其具备纳米图形加工、离子束通道衬度成像、精准定位截面制备、TEM 样品制备、连续截面加工成像(3D 成像)以及微电子元器件线路编辑与芯片修复等功能^[10-12]。将 FIB 技术与 EBSD 技术相配合, 不仅能够完成对超细样品的制备加工, 同时可对样品截面进行微观

收稿日期: 2020-03-23 修回日期: 2020-12-07

基金项目: 云南省刘志权专家工作站(202005AF150045); 云南省基础研究计划青年基金(202001AU070082); 国家重点研发计划(2017YFB0305405)

第一作者: 袁晓虹, 女, 博士, 副研究员, 研究方向: 贵金属功能材料, 电子显微学表征。E-mail: yxh@ipm.com.cn

*通讯作者: 甘建壮, 男, 高级工程师, 研究方向: 化学分析。E-mail: gjz@ipm.com.cn

精细结构分析, 结合 3D 连续截面加工技术还可以将样品的二维结构信息以原位三维结构信息的形式呈现。

贵金属超细丝材常用于精密电子功能器件的关键位置, 但由于其加工成品尺寸微细($\phi < 0.1\text{mm}$)传统技术无法表征超细丝材的组织结构和晶体取向, 通常采用合金的片材组织来间接推断材料的微观组织演变规律。而丝材与片材变形过程中所受应力状态不同产生较大的组织差异, 该表征方法不能准确客观地反映真实的组织结构。准确性的不足阻碍了贵金属超细丝材再结晶组织分析、超细复合丝材相鉴定及镀层厚度测量、孪晶择优取向、晶界分布等方面的研究工作, 从而制约了该类材料的发展。

贵金属超细丝材由于尺寸微细且塑性强, 传统镶样磨制法容易导致样品发生塑性变形, 导致样品无法获得良好的截面样品来进行微观精细结构分析。本文选取 4 种不同材质的贵金属超细丝材, 采用 FIB 技术进行微区截面加工, 获取满足需要的截面, 通过离子束通道衬度成像技术研究组织中的相位衬度、缺陷信息及晶界特征; 同时, 采用 EBSD 技术研究

超细样品的微观精细结构如: 晶粒、取向、织构以及晶界等; 并结合 FIB 连续切片加工技术, 进行样品的原位三维结构表征。

1 实验

1.1 材料和仪器

样品为经拉拔、退火制得 4 组 $\phi 20\ \mu\text{m}$ 的贵金属超细丝材, 其成分分别为 Au、Ag 及 AgAuPd, 纯度(质量分数)均大于 99.95%; 此外, Au/Ag 复合丝材采用固相复合及塑性拉拔技术成形后在 500°C 退火处理。

测定使用的扫描电子显微镜型号为 FEI-Versa 3D, 附件 EBSD 探头为 EDAX-Hikari-Series, 数据采集软件为 EDAX-OIM V7, 数据分析软件为 TSL OIM Analysis 7。FIB 连续截面制样采集信息后, 采用三维重构软件 FEI-Avizo 9.0 进行数据处理。

1.2 超细丝材 FIB-EBSD 截面制样

图 1 为超细丝材 FIB-EBSD 截面样品制备的原理示意图与相应示例。

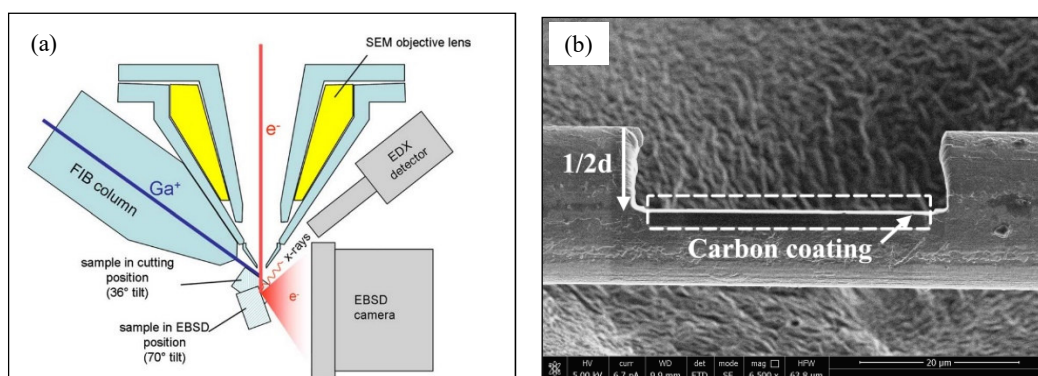


图 1 贵金属超细丝材 EBSD-FIB 截面样品制备原理(a)及示例(b)

Fig.1 Schematic representation of the experimental setup for the 3D EBSD-FIB method

进行 EBSD 微观取向及织构分析的剖面为纵截面, 垂直于拉拔方向, 样品加工原理示意如图 1(a)所示。丝材样品粘贴于样品台上, 经 FIB 加工后, 倾转样品台至观察截面与入射电子束角度呈 70° , 通过对超细丝材截面进行电子背散射衍射检测, 得到样品微区截面的 EBSD 图像及晶体学信息, 步长设置为 $0.07\ \mu\text{m}$ 。聚焦离子束双束系统以 Ga 做为离子源, 在一定的加速电压下轰击样品表面, 以对样品进行切割及抛光处理; 获得经离子束抛光后的无表面应力的截面观察样品, 通过离子束通道衬度成

像观察并获取截面区域的微观组织结构形貌图像。

超细丝材 FIB 截面样品的制备工艺为: 1) 将贵金属超细丝材样品拉展并粘结在双倾样品台 36° 的斜面上, 且接近样品台顶端位置, 选择样品截面制备及测试区域; 2) 倾转样品台利用双束扫描电镜的聚焦离子束功能将选择区域内的样品在直径 $1/2$ 处 ($d/2$) 镀碳保护膜, 碳膜保护层厚度为 $2\ \mu\text{m}$, 镀碳切割实例如图 1(b)所示; 3) 离子束粗切, $15\ \text{nA}$, $30\ \text{kV}$; 3) 离子束精切, $5\ \text{nA} \rightarrow 2\ \text{nA} \rightarrow 1\ \text{nA} \rightarrow 0.3\ \text{nA}$, $30\ \text{kV}$ 。

1.3 扫描电子显微学表征

1) 离子束通道衬度成像。基于电镜技术的提高,与晶体取向以及晶体内部缺陷密度有关联的衬度显示能解析很多材料显微现象,扩大了扫描电镜的功能和应用范围,通道衬度成像就是其中之一。对于多晶体材料,其每个晶粒的取向不尽相同。对于成分均匀、且具有抛光平面的多晶材料,由于离子束的通道效应,相对取向差越大的晶粒,相对衬度较大,因此可以定性地知道晶粒的取向分布情况。利用离子束通道衬度成像技术可以观察多晶试样的位向衬度,可以显示未经金相腐蚀的晶界,特别是孪晶界和亚晶界,以此来评价材料塑性变形的性质。

2) EBSD 微观取向与晶粒分析。晶粒取向成像过程中,电子束在样品上进行网格扫描,并且每个点获取衍射花样、测定晶体取向以及在反极图上分配每个扫描点的颜色。由此产生的数据用晶体取向图表示,这些数据能够反映样品微观结构的各种信息。与光学或扫描电子显微图像不同,晶粒的微观取向图能够显示出样品的微观结构中所有晶粒和晶界的位置。

3) EBSD 晶界分析。在晶粒成像过程中,晶粒是通过获取取向差小于临界角度的图像中相邻像素点而得到的。晶粒尺寸的分布可通过图像中数据信

息测定,而特殊晶界的分布和位置也可通过这些信息来表达。

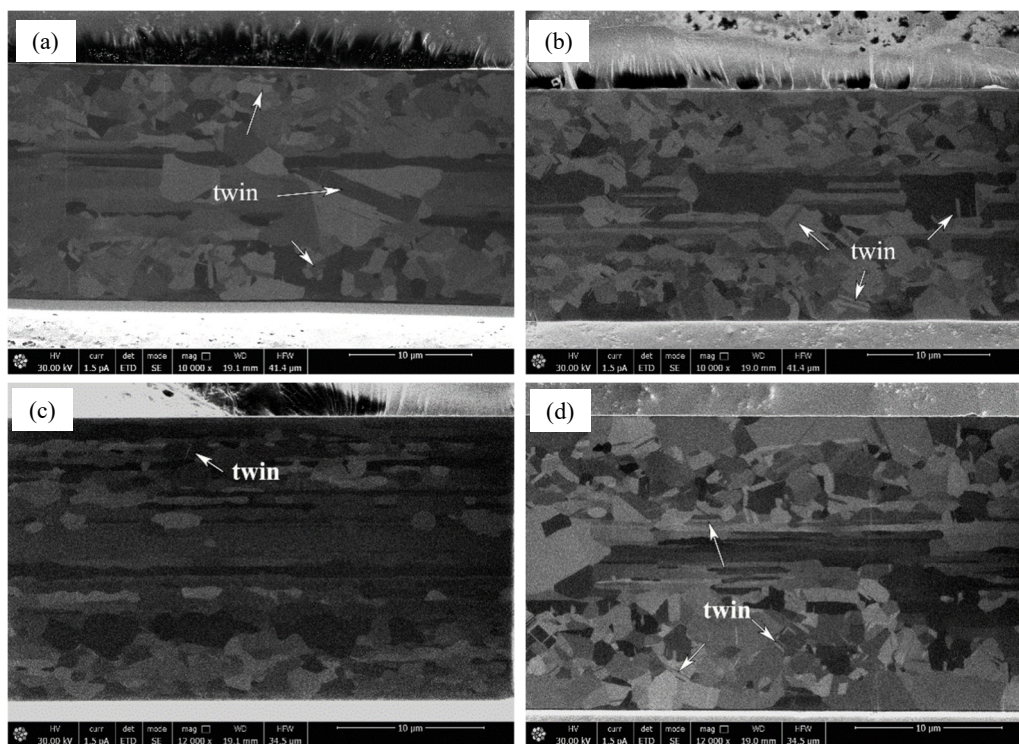
4) 变形织构分析。通过晶体取向成像技术获取的晶体取向数据常用于分析样品中织构的变化。独立的晶体取向标定可用来显示晶体织构与择优取向,并且还可以获得相之间的取向关系与晶界取向关系的分布和位置。

5) 三维重构(3D EBSD)。通过与装有聚焦离子束(FIB)扫描电镜结合,EBSD 可用于 3D 分析技术。FIB 技术用来切除样品的表面一层,在获得新鲜截面后即时获得 EBSD 数据信息,重复此过程就可以获取目标位置的 3D EBSD 数据。三维重构样品制备及数据采集是经过复杂前处理并进行软件设置后,由集成设备自动采集,过程原理与 FIB-EBSD 相似,但由于数据量巨大一般耗时 1~2 d。

2 结果与讨论

2.1 离子束通道衬度成像

图 2 显示了贵金属超细丝材 FIB 切割后的离子束通道衬度像。在 EBSD 面扫之前,先用通道衬度成像观察晶粒尺寸,发现缺陷、形变区及再结晶晶粒等区域,之后再采用 EBSD 技术对感兴趣区域进行晶体取向标定。



(a). Ag; (b). AgAuPd; (c). Au; (d). Au/Ag

图 2 贵金属超细丝材 FIB 切割后的离子束通道衬度像

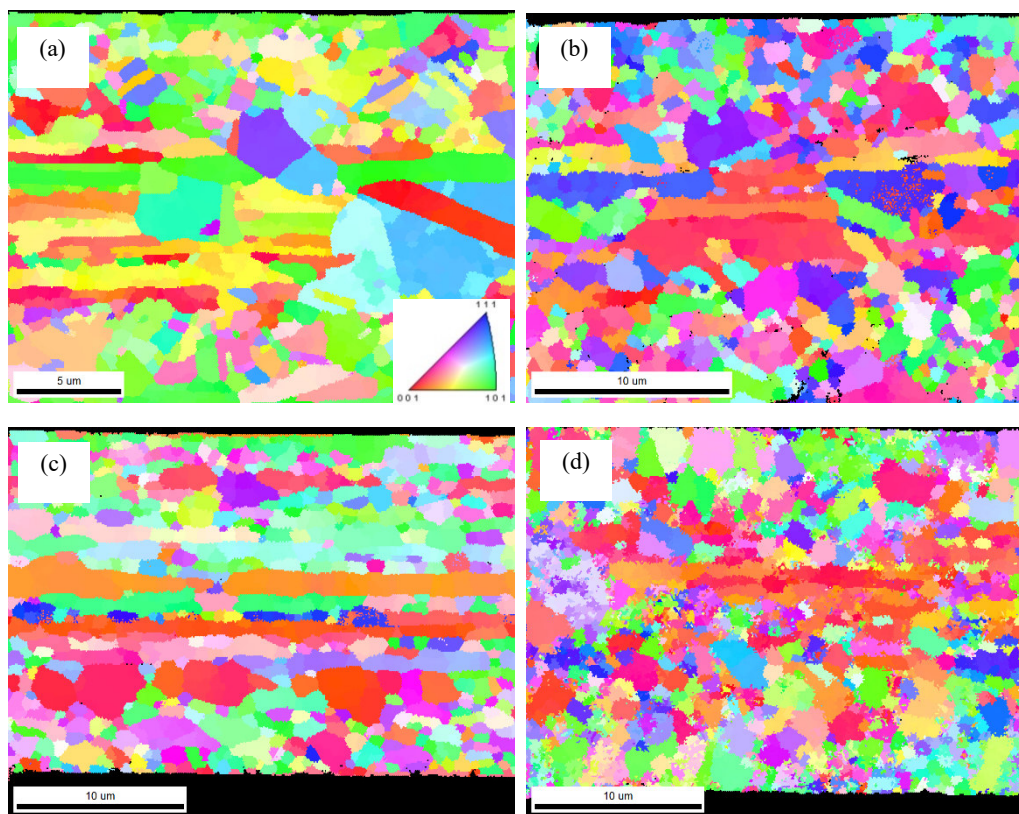
Fig.2 The contrast image of ion-beam channel after FIB cutting of precious metal ultrafine wires

EBSD 与通道衬度像的结合可以充分发挥晶体取向成像技术在材料研究中的优势。EBSD 的空间分辨率约为 30~50 nm, 而通道衬度可以观察到 EBSD 看不到的特征, 比如位错结构、孪晶界、变形带等。因此, 离子束通道衬度与 EBSD 的连用, 可以提高 EBSD 的空间分辨率和综合分析范围。由图 2 可见, 4 种超细丝材的通道衬度像均出现了典型的变形丝织构晶粒组织, 但沿直径方向的分布范围有所差异, 择优取向晶粒长径比差异较大。此外, 4 种丝材组织中都存在孪晶, 但孪晶的数量及尺寸大小也有所差异。对图 2 中的组织进行定量分析发现, Ag 及 AgAuPd 丝材中存在粗大的退火孪晶组织, 其长径比分别为 6.75 和 10.1, AgAuPd 中的孪晶形貌更加细长; 而 Au 及 Au/Ag 复合丝中无粗大

孪晶组织。而 2 种材料的径向丝织构组织最窄及最宽位置的范围分别为, Ag: 5.53~8.46 μm 、AgAuPd: 3.83~6.39 μm 、Au: 8.2~11.74 μm 、Au/Ag 复合: 1.88~4.59 μm 。统计细小孪晶的尺寸发现, 4 种丝材中 Au 超细丝的小孪晶最小尺寸为 0.1 μm , 而 Au/Ag 复合丝材的小孪晶最小尺寸为 0.03 μm 。

2.2 微观取向与晶粒尺寸

EBSD 系统采集的取向数据可以显示在反极图 (IPF) 上。IPF 分布图使用的颜色取自对应的反极图 (IPF) 上的颜色, 在这种情况下, 颜色的分配取决于测定的取向和选定的观察方向。IPF 图可以很好的反应择优取向(或织构), 显示在面分布图上的取向数据非常直观。图 3 所示为 4 种贵金属超细丝材的取向 IPF 图。



(a). Ag; (b). AgAuPd; (c). Au; (d). Au/Ag

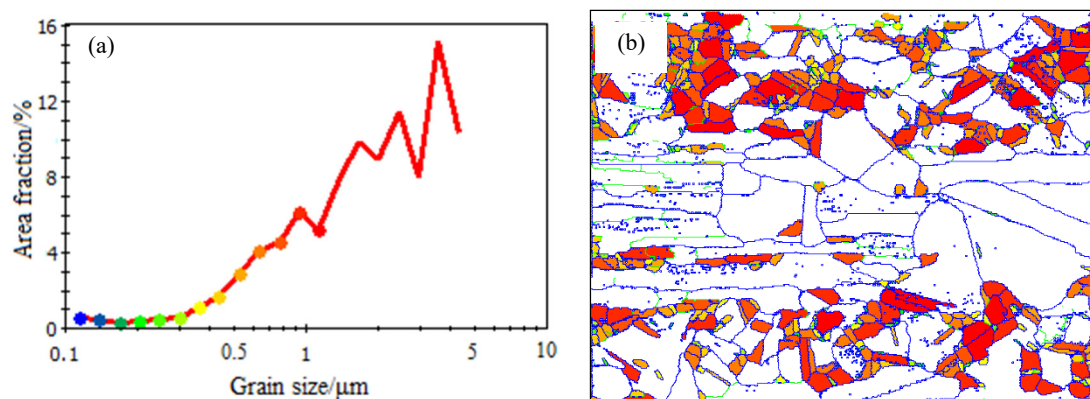
图 3 贵金属超细丝材的取向 IPF 图

Fig.3 The IPF maps of precious metal ultrafine wires

由图 3 可以看出, 4 种成分合金丝材中晶粒的取向和孪晶尺寸均有所差异。为明晰超细丝材晶粒尺寸及其分布规律, 以 Ag 超细丝材为例, 将图 3(a) 原始数据经 OIM 软件进一步处理, 获得图 4 所示 Ag 超细丝材的晶粒尺寸分布图, 其中图 4(b) 中着色

部分表示尺寸小于 1 μm 的晶粒, 填充颜色对应图 4(a) 曲线上彩色点横坐标的尺寸数据。

图 4(a) 所示为 Ag 超细丝材的晶粒尺寸与所占面积百分数的关系图, 结合图 4(b) 分析发现, 退火处理后芯部更倾向于形成粗大的再结晶退火组织,



(a). 晶粒尺寸-面积百分数(Grain size - area fraction); (b). 尺寸小于 1 μm 的晶粒(Grain size $\leq 1 \mu\text{m}$)

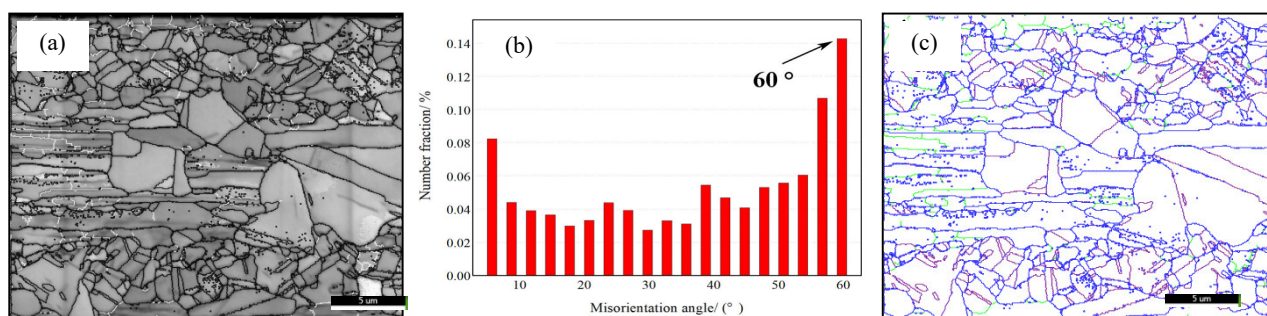
图 4 Ag 超细丝材的晶粒尺寸分布

Fig.4 Distribution of grain size for Ag ultrafine wire

且粗大孪晶的面积百分比更高, 靠近边部位置晶粒细小、呈等轴状, 且伴随有大量细小孪晶的形成。这是由于, 加工过程中芯部丝材变形较小晶粒破碎小, 而边缘处变形最大晶粒破碎, 退火中发生再结晶, 且再结晶晶粒尺寸在 0.8~1 μm 之间。

2.3 晶界结构与分布

同样以 Ag 超细丝材为例, 为展示晶界的分布情况, 通过软件处理获得晶粒间的取向差, 以明确该材料中晶界的类型, 如图 5 所示。



(a). 质量图及大小角晶界分布(IQ and high angle GBs); (b). 取向差分布(Misorientation angle); (c). 孪晶界分布(Twin GBs)

图 5 Ag 超细丝材的晶界结构分布实例

Fig.5 Distribution of grain boundaries for Ag ultrafine wire

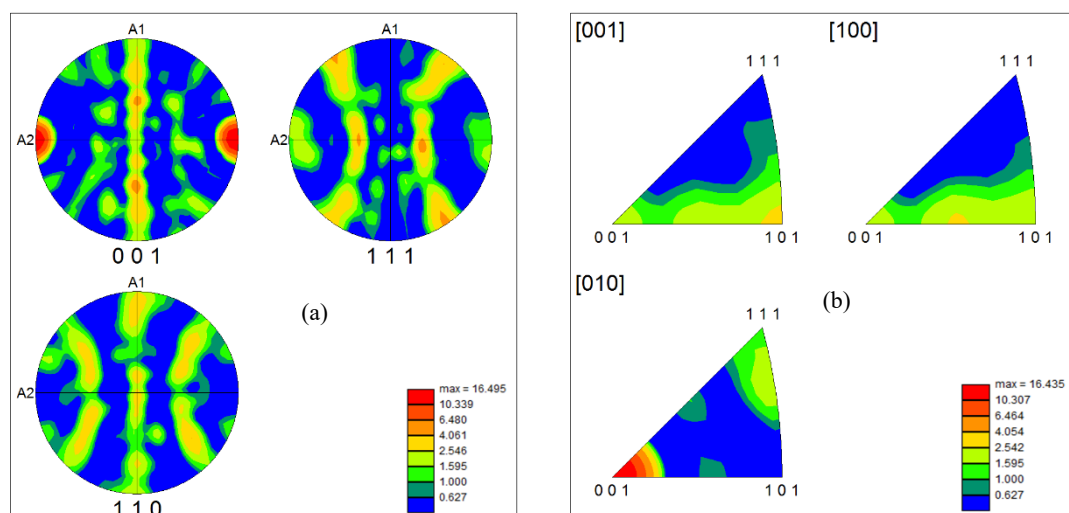
图 5(a)为 Ag 超细丝材的大小角晶界分布的情况, 其中黑色线条表示取向差大于 15° 的晶界, 而白色线条表示取向差低于 15° 的晶界。可以看出, 大角晶界是最主要的界面, 且由取向差分布图 5(b)可知, 占比最高的大角晶界集中在 60° , 此晶界类型为孪晶。选取孪晶界以晶界分布图表示, 如图 5(c), 其中孪晶界以紫色表示, 蓝色绿色分别代表大角晶界和小角晶界。加工完成后 Ag 超细丝材中存在大量的孪晶结构, 丝材芯部产生了典型的退火孪晶结构, 而靠近边部为尺寸细小的孪晶。

2.4 变形织构分析

图 6 为拉拔退火后所得 Ag 超细丝材的织构择

优取向实例。

由图 6(a)可知, $\{111\}$ 和 $\{110\}$ 极图上的取向密度较弱, 织构取向集中在 $\{001\}$ 极图上, 在 $\{001\}$ 极图中, 取向密度集中在 A2 方向上, A2 方向为拉拔方向。对比面心立方金属 $\{100\}$ 的标准极图可知, 其形成的主要织构类型为 $(100)[001]$ 。而图 6(b)反极图中所示, 经过变形后形成了 $[001]$ 平行于拉拔方向的丝织构, 其织构密度为 16.435, 织构密度越大说明织构越强, 拉拔次数的增加, 有可能形成 $[010]$ 平行于拉拔方向的丝织构, 随着拉拔次数的增加, 该织构弱化。



(a). 极图(Pole figure); (b). 反极图(Inverse pole figure)

图 6 Ag 超细丝材的织构择优取向实例

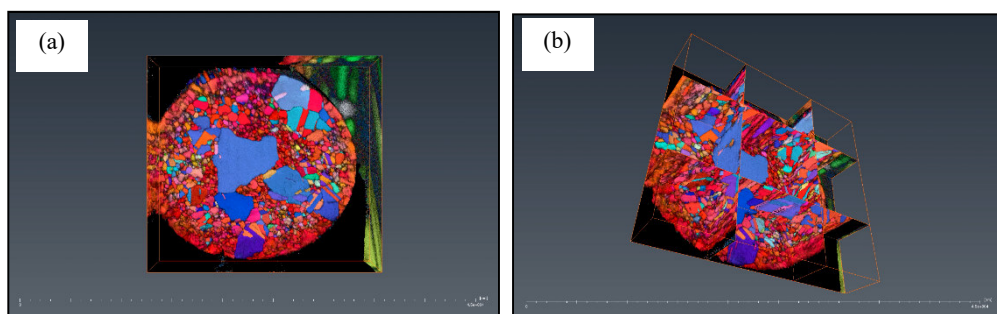
Fig. 6 Example of texture analysis from Ag ultrafine wire

2.5 3D EBSD 三维重构

3D EBSD 三维重构技术是利用 FIB-SEM 的 FIB 功能对样品表面进行连续切割，每完成一次切割都对该表面进行 EBSD 数据采集，最后利用重建建模软件对连续切割所获信息进行三维重构，得到样品分析区域的 3D EBSD 数据。3D 数据可以准确的对材料的晶粒尺寸、取向、晶界等进行定量表征，还

可以提供二维平面数据所不具备的空间信息。

图 7 是以 Ag 超细丝材为研究对象，利用 3D EBSD 技术构建的拉拔退火后再结晶晶粒取向的三维立体形貌。由图 7 可知，丝材芯部存在粗大的长条状晶粒和退火孪晶，边部的再结晶晶粒细小。三维结构既能体现晶粒的真实尺寸和结构，同时对取向的判定也有重要意义。



(a). Z 轴切片(Slice for Z axis); (b). XY 轴切片(Slices for X and Y axis)

图 7 Ag 超细丝材的取向重构 3D EBSD 实例

Fig.7 Example of 3D EBSD orientation reconstruction for Ag ultrafine wire

3 结论

聚焦离子束(FIB)技术凭借其独特的微纳尺度制造能力和优势，已成为科技前沿领域不可或缺的工具之一。FIB-EBSD 联用技术不仅能够完成对超细样品的制备加工，同时可对样品截面进行微观精细结构分析，结合 3D 连续截面加工技术还可以将

样品的二维结构信息以原位三维结构信息的形式呈现。3D EBSD 三维重构技术将微观结构分析实现为 3D 动态过程，更加直观地反应出超细丝材的真实微观结构信息。

1) 超细丝材的离子束通道衬度像能够反应出典型的变形丝织构、晶粒及位向衬度等，定量统计可知，其沿直径方向的分布范围有所差异，择优取向晶粒长径比差异较大。

2) IPF 图展现出了择优取向和织构的信息, Ag 超细丝中存在具有[001]取向的丝织构, 而在其他三种成分合金丝材中织构的取向有所差异。通过晶界分布图分析晶粒间的取向差发现, Ag 超细丝材中存在大量孪晶结构, 且芯部为典型的退火孪晶结构而靠近边部为尺寸细小的孪晶。而 Ag 丝材中变形织构取向集中在{001}极图上, 丝材变形后形成了[001]平行于拉拔方向的丝织构。

3) 利用 3D EBSD 技术构建的 Ag 超细丝材再结晶晶粒取向的三维立体形貌可知, 丝材芯部存在粗大的长条丝织构和退火孪晶, 边部的再结晶晶粒细小。三维结构既能体现晶粒的真实尺寸和结构, 同时对取向的判定也有重要意义。

参考文献:

- [1] 郭宁, 黄天林, 周正, 等. EBSD 技术结合背散射电子成像在材料研究中的应用[J]. 电子显微学报, 2010, 29(1): 75-79.
- GUO N, HUANG T N, ZHOU Z, et al. Application of EBSD technique combined with back scattered electron imaging in material science [J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2010, 29(1): 75-79.
- [2] 黄亚敏, 潘春旭. 基于电子背散射衍射 EBSD 技术的材料微区应力应变状态研究综述[J]. 电子显微学报, 2010, 29(1): 1-11.
- HUANG Y M, PAN C X. Micro-stress-strain analysis in materials based upon EBSD technique: A review [J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2010, 29(1): 1-11.
- [3] 陈绍楷, 李晴宇, 苗壮, 等. 电子背散射衍射 EBSD 及其在材料研究中的应用[J]. 稀有金属材料科学与工程, 2006, 35(3): 500-504.
- CHEN S K, LI Q Y, MIAO Z, et al. EBSD and its applications in materials research [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(3): 500-504.
- [4] 杨平. 电子背散射衍射技术及其应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.
- YANG P. Electron backscatter diffraction technology and its application [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007.
- [5] 李威, 焦汇胜, 李香庭. 扫描电子显微镜及微区分析技术[M]. 长春: 东北师范大学出版社, 2015.
- LI W, JIAO H S, LI X T. Scanning electron microscope and micro area analysis technology [M]. Changchun: Northeast Normal University Press, 2015.
- [6] HUMPHREYS F J. Characterization of fine-scale microstructures by electron backscatter diffraction (EBSD) [J]. Scripta Materialia, 2004, 51(8): 771-776.
- [7] 刘俊亮, 张作贵, 宓小川, 等. X80 钢中残余奥氏体定量分析的 XRD 与 EBSD 法比较[J]. 电子显微学报, 2010, 29(1): 28-31.
- LIU J L, ZHANG Z G, MI X C. Comparison of XRD and EBSD for quantitative analysis of remaining austenite in X80 pipeline steel [J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2010, 29(1): 28-31.
- [8] 柳亚辉, 邓超, 刘施峰, 等. EBSD 扫描步长对重构微观组织的影响研究[J]. 电子显微学报, 2018, 37(3): 238-243.
- LIU Y H, DENG C, LIU S F, et al. Influence of step size set in EBSD technique on the reconstructed microstructure [J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2018, 37(3): 238-243.
- [9] ZAEFFERER S, WRIGHT S I, RAABE D. Three-dimensional orientation microscopy in a focused ion beam-scanning electron microscope: A new dimension of microstructure characterization [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2008, 39(2): 374-389.
- [10] KHORASHADIZADEH A, RAABE D, ZAEFFERER S, et al. Five-parameter grain boundary analysis by 3D EBSD of an ultra fine grained CuZr alloy processed by equal channel angular pressing [J]. Advanced Engineering Materials, 2011, 13(4): 237-244.
- [11] CALCAGNOTTO M, PONGE D, DEMIR E, et al. Orientation gradients and geometrically necessary dislocations in ultrafine grained dual-phase steels studied by 2D and 3D EBSD [J]. Materials Science & Engineering: A (Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing), 2010, 527(10/11): 2738-2746.
- [12] MANDAL S, PRADEEP K G, ZAEFFERER S, et al. A novel approach to measure grain boundary segregation in bulk polycrystalline materials in dependence of the boundaries' five rotational degrees of freedom [J]. Scripta Materialia, 2014, 81: 16-19.