

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava



METODY STUDIA STRUKTURY

učební text Vlastimil Vodárek

Ostrava 2012

Recenze: prof. Ing. Miroslav Tvrdý, DrSC. Doc. RNDr. Jana Kapounová, CSc.

Název:Metody studia strukturyAutor:Vlastimil VodárekVydání:první, 2012Počet stran:172Náklad:20

Studijní materiály pro studijní obor Materiálové inženýrství fakulty Metalurgie a Materiálového inženýrství. Jazyková korektura: nebyla provedena.

Určeno pro projekt:

Operační program Vzděláváním pro konkurenceschopnost Název: Personalizace výuky prostřednictvím e-learningu Číslo: CZ.1.07/2.2.00/07.0339 Realizace: VŠB – Technická univerzita Ostrava Projekt je spolufinancován z prostředků ESF a státního rozpočtu ČR

© Vlastimil Vodárek © VŠB – Technická univerzita Ostrava

ISBN 978-80-248-2559-5

OBSAH

1. Úvod	7
2. Makrostruktura	
2.1 Makrolepty	
2.2 Baumannovy otisky	
3. Světelná mikroskopie	
3.1 Princip světelného mikroskopu	
3.2 Metody pozorování vzorků	
3.3 Hloubka ostrosti	
3.4 Rozlišovací schopnost	
3.5 Příprava vzorků	
3.6 Kvantitativní metalografie	
3.7 Srovnávací metody	
3.8 Automatizovaná obrazová analýz <i>a</i>	
3.9 Provozní metalografické techniky	
4. Interakce elektronů a hmoty	
5. Elektronová mikroskopie	
5.1 Prozařovací elektronová mikroskopie	
5.2 Řádkovací elektronová mikroskopie	
5.3 Spektrální analýza v elektronové mikroskopii	
C Dto differenties	120
6. Ktg diffakeni analyza	
6.1 VZNIK a vlastnosti rig papisku	
6.2 Rtg diffakce	
7. Mikroskopické techniky založené na principu řádkující sondy	
7.1 Mikroskopie atomárních sil	
7.2 Mikroskopie magnetických sil	
7.3 Mikroskopie elektrických sil	
7.4 Rastrovací tunelová mikroskopie	
7.5 Spektroskopie uplatněná při STM	
7.6 Rádkující kapacitní spektroskopie	
7.7 Optická mikroskopie v blízkém poli	
8. Iontová mikroskopie	
8.1 Princip iontové mikroskopie	
8.2 Iontový mikroskop s hmotnostním spektrometrem	
9. Příklad využití strukturní analýzy při řešení výrobních problémů	
Klíč k řešení příkladů	

POKYNY KE STUDIU

Pro předmět Metody studia struktury 6. semestru oboru Materiálového inženýrství jste obdrželi studijní balík obsahující:

- integrované skriptum pro distanční studium obsahující i pokyny ke studiu
- harmonogram průběhu semestru a rozvrh prezenční části
- rozdělení studentů do skupin k jednotlivým tutorům a kontakty na tutory
- kontakt na studijní oddělení

PREREKVIZITY

Pro studium tohoto předmětu se předpokládá absolvování předmětu Nauka o materiálu a Struktura a vlastnosti pevných látek.

CÍLEM PŘEDMĚTU

je seznámení se základními pojmy v oboru strukturní a fázové analýzy technických materiálů. Po prostudování modulu by měl student být schopen orientovat se v základních experimentálních technikách používaných při charakterizaci struktury technických materiálů. Rovněž by měl umět navrhnout vhodnou kombinaci experimentálních technik strukturní analýzy vhodných pro řešení konkrétních problémů vyžadujících znalosti o strukturních parametrech hodnocených materiálů.

Pro koho je předmět určen

Modul je zařazen do bakalářského studia oborů Technické materiály, Diagnostika materiálů, Neželezné kovy a speciální slitiny studijního programu Materiálové inženýrství, ale může jej studovat i zájemce z kteréhokoliv jiného oboru, pokud splňuje požadované prerekvizity.

Skriptum se dělí na části, kapitoly, které odpovídají logickému dělení studované látky, ale nejsou stejně obsáhlé. Předpokládaná doba ke studiu kapitoly se může výrazně lišit, proto jsou velké kapitoly děleny dále na číslované podkapitoly a těm odpovídá níže popsaná struktura.

Při studiu každé kapitoly doporučujeme následující postup:



Čas ke studiu: xx hodin

Na úvod kapitoly je uveden **čas** potřebný k prostudování látky. Čas je orientační a může vám sloužit jako hrubé vodítko pro rozvržení studia celého předmětu či kapitoly. Někomu se čas může zdát příliš dlouhý, někomu naopak. Jsou studenti, kteří se s touto problematikou ještě nikdy nesetkali a naopak takoví, kteří již v tomto oboru mají bohaté zkušenosti.



Cíl: Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- popsat ...
- definovat ...
- vyřešit ...

Ihned potom jsou uvedeny cíle, kterých máte dosáhnout po prostudování této kapitoly – konkrétní dovednosti, znalosti.



VÝKLAD

Následuje vlastní výklad studované látky, zavedení nových pojmů, jejich vysvětlení, vše doprovázeno obrázky, tabulkami, řešenými příklady.



Shrnutí pojmů 1.1.

Na závěr kapitoly jsou zopakovány hlavní pojmy, které si v ní máte osvojit. Pokud některému z nich ještě nerozumíte, vraťte se k nim ještě jednou.



Otázky 1.1.

Pro ověření, že jste dobře a úplně látku kapitoly zvládli, máte k dispozici několik teoretických otázek.



Úlohy k řešení 1.1.

Protože většina teoretických pojmů tohoto předmětu má bezprostřední význam a využití při materiálových expertízách, jsou Vám nakonec předkládány i praktické úlohy k řešení. V nich je hlavní význam předmětu a schopnost aplikovat čerstvě nabyté znalosti při řešení reálných situací hlavním cílem předmětu.



KLÍČ K ŘEŠENÍ

Výsledky zadaných příkladů i teoretických otázek výše jsou uvedeny v závěru učebnice v Klíči k řešení. Používejte je až po vlastním vyřešení úloh, jen tak si samokontrolou ověříte, že jste obsah kapitoly skutečně úplně zvládli.

Úspěšné a příjemné studium s touto učebnicí Vám přeje autor výukového materiálu

Vlastimil Vodárek

1. ÚVOD

Jedním z významných úkolů materiálového inženýrství je optimalizace vlastností technických materiálů prostřednictvím řízeného ovládání mikrostrukturních parametrů. Tento aspekt materiálového inženýrství vyžaduje detailní znalosti o vzájemných vztazích mezi strukturou a vlastnostmi materiálů. Jako příklad tohoto přístupu lze uvést vývoj trafo plechů, které nacházejí široké uplatnění v elektrotechnice. Jedná se o magneticky měkké materiály s obsahem cca 3,5hm.%Si. Směr snadné magnetizace těchto materiálů odpovídá směrům <100> feritické fáze. Výrobní technologie polykrystalických plechů je založena na deformaci následované rekrystalizačním žíháním, kdy dochází ke vzniku přednostní orientace rekrystalizovaných feritických zrn (textury). V daném případě je povrch plechu orientován rovnoběžně s rovinami typu {011} a se směrem válcování jsou rovnoběžné směry <100>. Hovoříme o tzv. Gossově textuře. Jiným příkladem optimalizace vlastností materiálů prostřednictvím řízení struktury je zpevnění skel v důsledku výměny iontů. Při reakci sodíkem bohatého skla s draslíkem bohatou solí dochází k reakci, při které v reakční povrchové zóně skla větší draslíkové ionty nahrazují menší sodíkové ionty. To vytváří tlaková vnitřní napětí v povrchové vrstvě skla, což brzdí šíření trhlin. Materiálové inženýrství je rovněž využíváno pro modifikaci vlastností přírodních materiálů. Přísadou síry do kaučuku (vulkanizace) dojde k vytvoření příčných vazeb mezi sousedními molekulami polyisoprenu. Vytvoření příčných vazeb je nezbytné pro modifikaci reverzních elastických vlastností při pokojové teplotě.

V různých oblastech materiálového inženýrství je předmětem zájmu studium strukturních charakteristik v rozmezí 10 rozměrových řádů. U klasické metalurgické výroby se často hodnotí strukturní parametry výrobků, jejichž rozměry mohou dosahovat až cca 1m, vizuálně, zatímco výroba pokročilých materiálů mnohdy vyžaduje strukturní informace až na úrovni jednotlivých atomů (cca 0,1nm). Takové široké rozměrové spektrum strukturních parametrů vyžaduje celou řadu experimentálních technik s odlišnou rozlišovací schopností. Na obr. 1 je uvedeno srovnání typické velikosti vybraných strukturních elementů s rozlišovací schopností současných experimentálních technik. Z hlediska rozměrů studovaných strukturních parametrů parametrů se obvykle používá následující klasifikace:

- makrostruktura vizuální hodnocení do rozměru cca 100µm,
- mikrostruktura hodnocení v oblasti rozměrů cca 100µm až 100nm,
- **nanostruktura** studium strukturních parametrů pod cca 100nm.

7

Pokud se materiál skládá ze strukturních jednotek (např. elementárních buněk), potom se mohou objevit nové strukturní aspekty, které v těchto základních strukturních jednotkách nejsou přítomny. Hovoříme o tzv. **hierarchii struktur**. Za předpokladu, že materiál není ani perfektně uspořádaný ani zcela neuspořádaný, defekty v uložení strukturních jednotek mohou vést k dodatečným úrovním struktury na jiné rozměrové úrovni. Proto může současně existovat několik hierarchických úrovní struktury. Jednoduchý příklad hierarchie struktury představuje síťoví hranic zrn, hran a rohů zrn, které vznikly při tvorbě izolovaných krystalitů v tavenině a jejich růstu až do vzájemného dotyku. Hranice zrn existují v důsledku rozdílů v krystalografické orientaci sousedních zrn. Topologické parametry hranic zrn jsou odlišné od parametrů uspořádání atomů uvnitř zrn. Struktura hranic zrn je odlišná od atomového uspořádání uvnitř krystalů.

Hierarchie struktur má vážné následky z hlediska vzájemných vztahů mezi strukturou a vlastnostmi materiálů. Poněvadž strukturní hierarchie zahrnuje několik rozměrových úrovní materiálu, ke studiu struktury musí být obecně k dispozici techniky s různým rozlišením, které umožní studovat a charakterizovat strukturu při všech úrovních, obr. 1.



Obr. 1 Typická velikost vybraných strukturních elementů a rozlišovací schopnost experimentálních technik, kde: * *při analýze objemových ("bulk") vzorků,* ** *mikroskopické techniky s řádkující sondou,* *** *iontová mikroskopie,* **** *Guinier-Prestonovy zóny*

K porozumění vlastností materiálu jsou často nezbytné strukturní poznatky při několika různých rozměrových úrovních. Například, plastická deformace polykrystalických kovů závisí na meziatomovém potenciálu v krystalu, odezvě mřížkových defektů (dislokací) na aplikované napětí a struktuře hranic zrn, které působí jednak jako bariéry pro pohyb dislokací a jednak jako zdroje dislokací.

Cílem tohoto předmětu je seznámit studenty se základními metodami studia struktury pevných látek, především krystalických látek. Problematika diskutovaná v rámci této studijní opory zahrnuje následující okruhy problémů:

- vizuální hodnocení makrostruktury,
- světelná mikroskopie,
- metody využívající zfokusovaný svazek elektronů
 - řádkovací elektronová mikroskopie,
 - prozařovací elektronová mikroskopie,
 - spektrální analýza v elektronové mikroskopii,
- rtg difrakční analýza,
- mikroskopické techniky s řádkující sondou,
- iontová mikroskopie.

V závěrečné části práce je uveden praktický příklad využití strukturní analýzy při řešení výrobního problému.

Vzhledem k velkému rozsahu jednotlivých témat nemůže být cílem této studijní opory podat vyčerpávající informace o dané problematice. V jednotlivých kapitolách jsou diskutovány pouze vybrané aspekty, které poskytují pouze základní informace o současných technikách studia struktury materiálů.

Informace o čase potřebném pro studium jednotlivých kapitol jsou pouze orientační. Skutečná doba studia jednotlivých kapitol bude závislá na výchozí úrovni znalostí každého studenta. U každé z kapitol jsou uvedeny kontrolní otázky a příklady k procvičení problematiky. Jednotlivé kapitoly rovněž zahrnují doporučenou literaturu, umožňující prohloubit znalosti o diskutovaných problémech.

9

2. MAKROSTRUKTURA



Čas ke studiu: 3 hodiny



- Cíl: Po prostudování tohoto odstavce budete umět
- definovat význam studia makrostruktury
- popsat způsob provádění zkoušek makrostruktury a Baumannových otisků
- definovat správný odběr vzorků pro hodnocení makrostruktury
- posoudit výsledky hodnocení makrostruktury a Baumannových otisků



VÝKLAD

2.1 Makrolepty

Důležitou kontrolu vnitřní kvality polotovarů, příp. výrobků představuje vizuální hodnocení makro-výbrusů po jejich naleptání ve vhodném leptadle. Hovoříme o tzv. **makroleptech**. Odběr vzorků může být buď náhodný nebo systematický, v závislosti na typu hodnocených polotovarů, resp. výrobků. Povrch vzorků nesmí být tepelně ovlivněn použitou technikou odběru vzorků (např. pálením plamenem) a musí být vybroušen. Na povrchu vzorků nesmí být přítomny nečistoty, vzorek musí být odmaštěn. Makrostruktura je vyvolána leptáním ve vodných roztocích silných kyselin. Chemické složení leptadla je závislé na chemickém složení studovaného materiálu. Leptání se provádí buď ponorem vzorku do roztoku leptadla nebo opakovaným "potíráním" povrchu vzorku leptadlem. Intenzita naleptání je závislá na typu materiálu a hodnocených strukturních parametrech. Po naleptání výbrusu se provádí oplach vodou, lihem a vysušení vzorku proudem vzduchu.

Za použití makroleptů lze studovat základní charakteristiky tuhnutí odlitků – usměrnění struktury, tvar a velikost licích zrn a dendritů, přítomnost dutin a ředin, výskyt hrubých nekovových vměstků nebo shluků primárních karbidických částic, charakteristiky chemického odmíšení kovu během tuhnutí (segregace). Významné uplatnění makrolepty rovněž nacházejí při studiu tečení materiálu v průběhu tváření. Je možné vyhodnotit hloubku oduhličení povrchové vrstvy výrobků, detekovat výskyt trhlin, přeložek nebo jiných

necelistvostí. Důležitou oblast použití makroleptů rovněž představuje kontrola kvality vnitřní kvality svarových spojů.

Na obr. 1 je dokumentován makrolept znázorňující část příčného řezu bramou (plochý slitek vyrobený technologií plynulého odlévání). Na snímku lze pozorovat pásmo jemných krystalů těsně pod oběma povrchy bramy (na levé a pravé straně obrázku), velmi široká pásma kolumnárních krystalů, pásmo rovnoosých krystalů ve středu průřezu bramy a rovněž úzkou středovou segregaci. Odlišná leptatelnost ve středu průřezu bramy souvisí především se segregací uhlíku a nečistot, kromě toho se v této oblasti vyskytují malé řediny.



OBR. 1 MAKROLEPT - PŘÍČNÝ ŘEZ BRAMOU, PŮVODNÍ POVRCHY BRAMY JSOU ORIENTOVÁNY SVISLE

2.2 Baumannovy otisky

Baumannovy otisky se používají pro kvalitativní analýzu distribuce sulfidických vměstků typu MnS v ocelích a litinách s obsahy síry v rozmezí cca 0,005 – 0,4hm.%. Tato metoda se používá jako doplněk k makroleptům, poněvadž poskytuje dodatečné informace pro hodnocení homogenity produktů na bázi železa. Baumannovy otisky se používají při kontrole kvality výroby i při analýze vad. Ve speciálních ocelích nebo litinách mohou být přítomny

komplexní sulfidy, které nereagují na používané zkušební roztoky - jedná se například o sulfidy titanu. Vzhledem k tomu, že se jedná o kvalitativní test, Baumannovy otisky nemohou být používány pro stanovení obsahu síry v oceli. Otisky síry poskytují informace o tuhnutí odlitků nebo tečení kovu během tváření za tepla nebo za studena, pokud jsou zkušební vzorky adekvátně odebrány a připraveny. Baumannovy otisky představují negativní otisk povrchu vzorku. Na obr. 2 je uveden Baumannův otisk zhotovený na příčném řezu sochorem (kruhový slitek vyrobený technologií plynulého odlévání).



Obr. 2 Baumannův otisk na příčném řezu sochorem

Baumannovy otisky jsou založeny na chemické reakci mezi sulfidy manganu obsaženými v oceli nebo litině a fotografickým papírem navlhčeném ve zředěném roztoku, zpravidla kyseliny sírové. Zkušební vzorky jsou makro-výbrusy odebrané ze studovaného materiálu buď v příčném nebo podélném směru. Povrch vzorku musí být čerstvě vybroušen, nesmí obsahovat nečistoty, okuje nebo zbytky olejových emulzí. Test se provádí při pokojové teplotě. Fotografický papír navlhčený ve zředěném roztoku kyseliny je pevně přiložen stranou opatřenou emulzí na povrch vzorku. Při kontaktu fotografického papíru se vzorkem probíhá chemická reakce, při které vzniká H₂S, který reaguje s halogenidy stříbra v emulzi za vzniku nerozpustného sulfidu stříbra. Pokud vzorek obsahuje póry nebo trhliny, H₂S se může v těchto vadách koncentrovat, což se projeví hnědým zabarvením na otiscích, které může být chybně interpretováno jako velké sulfidy. Po vhodné reakční době je fotografický papír vyprán ve

vodě, fixován v ustalovači a vysušen. Distribuce sulfidických vměstků ve studovaném materiálu se na otisku projeví ve formě tmavě hnědě zabarvených oblastí. Intenzita Baumannových otisků je ovlivněna koncentrací síry v ocelích chemickým složením sulfidických vměstků, koncentrací vodného roztoku kyseliny sírové, dobou kontaktu navlhčeného fotografického papíru s povrchem vybroušeného zkušebního vzorku. Pokud je v sulfidech manganu rozpuštěn další prvek, např. chróm, intenzita otisků je redukována. V případě ocelí s obsahy síry pod cca 0,005hm.% síry není doporučeno provádět Baumannovy otisky, poněvadž zobrazení jsou velmi slabá. V případě ocelí s nízkým obsahem síry může být kontrast otisků zvýrazněn, pokud jsou vzorky před přiložením fotografického papíru lehce naleptány vhodným činidlem.



Shrnutí pojmů ke kap. 2

Makrolept – naleptaný rovinný makro-výbrus, který se hodnotí vizuálně *Baumannův otisk* – používá se k vizuálnímu hodnocení distribuce sulfidů typu MnS v ocelích a litinách



Otázky ke kap. 2

- 1. K čemu se používá makrolept?
- 2. Jak se připravuje a jak se vyhodnocuje makrolept?
- 3. Co je to Baumannův otisk?
- 4. Pro jaké koncentrace síry v oceli nebo litině je doporučeno používat Baumannovy otisky?
- 5. Jaké typy sulfidů není schopen Baumannův otisk postihnout?

3. SVĚTELNÁ MIKROSKOPIE

	B
L	\checkmark

Čas ke studiu: 10 hodin

|--|

Cíl: Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- popsat princip světelného mikroskopu
- definovat metodiku přípravy metalografických výbrusů
- popsat princip kvalitativní metalografické analýzy
- definovat mez rozlišení a "užitečné" zvětšení světelného mikroskopu
- definovat parametry pro kvantitativní popis mikrostruktury
- řešit základní úlohy obrazové analýzy
- využít hodnocení mikrotvrdosti při strukturní analýze



3.1 Princip světelného mikroskopu

Světelná mikroskopie je nejrozšířenější experimentální technikou používanou pro charakterizaci mikrostruktury materiálů. Mezi základní aplikace světelné mikroskopie náleží stanovení strukturních parametrů požadovaných zákazníky (např. mikročistota, velikost zrna, mikrostruktura), analýza příčin vad a havárií, analýza vztahů mezi strukturou a vlastnostmi materiálů.

Zdrojem záření je světlo (záření ve viditelné oblasti vlnových délek) a k vytváření zobrazení se používá soustava čoček. Světelný mikroskop je založen na zákonech geometrické optiky – zákon o přímočarém šíření světla, o vzájemné nezávislosti paprsků, zákon odrazu a lomu. Hlavní komponenty světelného mikroskopu pro použití v materiálovém inženýrství jsou následující, obr. 1:

- světelný zdroj,
- čočky (objektiv, okulár, kondenzorové čočky),

 držák vzorku – vzorek je umístěn nad objektivem, a proto hovoříme o *invertovaném* světelném mikroskopu.



Obr. 1 Zjednodušené schéma invertovaného světelného mikroskopu

Jednoduché čočky obsahují řadu defektů, které mají negativní vliv na kvalitu zobrazení.. Vady lze rozdělit do dvou kategorií:

- 1. vady monochromatického zobrazení, které vznikají při použití monochromatického osvětlení.
 - sférická vada paprsky procházející čočkou ve větší vzdálenosti od optické osy mají odlišnou ohniskovou vzdálenost než paprsky procházející v blízkosti optické osy, obr.
 Pro potlačení poklesu ostrosti zobrazení se používají clony, které eliminují paprsky procházející ve velké vzdálenosti od optické osy..



Obr. 2 Sférická vada čočky

- astigmatismus je spojen s rozdílnou fokusací paprsků v radiálním a tangenciálním směru.
- 2. vady chromatické, které vznikají v případě použití světla s určitým rozsahem vlnových délek.
 - podélná chromatická aberace zobrazení objektu v různých spektrálních barvách jsou navzájem posunuta podél optické osy. Nejblíže k čočce je fialová barva, nejdále je červená barva, obr. 3.



Obr. 3 Podélná chromatická vada čočky

příčná chromatická aberace – pokud je korigována podélná aberace, zobrazení v jednotlivých barvách nebudou mít stejný rozměr.

Aby se snížil vliv výše uvedených vad na kvalitu zobrazení používají se ve světelných mikroskopech soustavy čoček vyrobené z různých typů čoček. V závislosti na stupni korekce vad jsou objektivy označovány jako achromáty, fluority nebo apochromáty. Pro zlepšení průchodu světla jsou čočky obvykle opatřeny povlakem.

3.2 Metody pozorování vzorků

Při interakci paprsku světla a metalografického výbrusu dochází k jevům absorpce a odrazu světla. Při odrazu světla může dojít ke změně amplitudy záření nebo může dojít k fázovému posunu paprsků odražených od různých míst povrchu vzorku. Lidské oko je citlivé na změny intenzity světla, která je úměrná čtverci amplitudy (**amplitudový kontrast**). Fázové rozdíly rozptýleného světla musí být nejdříve převedeny na změny amplitudy. To je základ technik **fázového kontrastu**, které se s výhodou používají především při studiu materiálů, u kterých lze chemicky jen velmi těžko nebo vůbec nelze vyvolat strukturu.

Při klasickém pozorování ve světlém poli je světlo dopadající na vzorek odraženo zpět do objektivu, obr. 4a. **Ve světlém poli** lze pozorovat detaily struktury s odlišnými hodnotami odrazivosti. Nerovnosti na povrchu výbrusu způsobují difúzní rozptyl světla a stávají se viditelnými, dosahuje-li jejich velikost alespoň vlnové délky použitého světla. V případě pozorování **v tmavém poli** vzniká obraz, jehož kontrast je opačný než u světlého pole. Podrobnosti na výbruse, které vyvolávají difúzní rozptyl světelného paprsku se jeví jako světlé a jejich okolí zůstává temné.



Obr. 4 a) zobrazení ve světlém poli, b) zobrazení v tmavém poli, 1 - odražený svazek, 2 – rozptýlený svazek, 3 – objektiv, 4 – osvětlovací svazek

Při tomto způsobu osvětlení nedochází k zobrazení povrchu výbrusu odraženým světlem, které prochází mimo objektiv, nýbrž světlem rozptýleným ve směru optické osy mikroskopu, obr. 4b. Tuto metodu lze využít pouze pro malá zvětšení.

Při pozorování ve světlém nebo v tmavém poli se používá k osvětlení vzorku světla, které kmitá v rovině kolmé na směr šíření světla ve všech směrech. V případě **polarizovaného světla** jsou kmity ve směru šíření světla usměrněny do jedné roviny. Pomocí polarizovaného světla je možné rozlišit mezi izotropními a anizotropními materiály. Ke studiu lze použít jak vyleštěné výbrusy, tak i naleptané vzorky. Na obr. 5 je v polarizovaném světle dokumentována mikrostruktura svarového spoje hliníkové slitiny. V případě hliníkových slitin se studium provádí na anodicky oxidovaném povrchu. Tenká vrstvička oxidu na povrchu výbrusu zvýrazňuje efekt rozdílně orientovaných zrn.



Obr. 5 Mikrostruktura svarového spoje hliníkové slitiny, polarizované světlo

3.3 Hloubka ostrosti

Pokud není povrch vzorku zcela rovinný, jsou jednotlivé body objektu v rovině zobrazení tvořeny kroužky. Když je průměr kroužků v rovině zobrazení menší než 0,1mm (mez rozlišení lidského oka), je zobrazení ostré. Velikost kroužků v rovině zobrazení lze ovlivnit použitím clony, viz obr. 6b. Hloubka ostrosti světelných mikroskopů je malá a zhoršuje se s rostoucím zvětšením, což klade velké nároky na rovinnost metalografických výbrusů.



Obr. 6 a) schéma znázorňující význam pojmu hloubka ostrosti, b) použitím clony lze hloubku ostrosti světelného mikroskopu zlepšit

3.4 Rozlišovací schopnost

Bodová rozlišovací schopnost představuje nejmenší vzdálenost dvou bodů na vzorku, které mohou být bezpečně rozlišeny. Na obr. 7 je zobrazena distribuce intenzity světla kolem bodu v rovině zobrazení spojená s jevy difrakce světla. Koncept mezního rozlišení dvou bodů je dokumentován na obr. 8.



Obr. 7 Distribuce intenzity světla kolem bodu v rovině zobrazení



Obr. 8 *Distribuce intenzity záření kolem dvou bodů v rovině zobrazení, a) body mohou být rozlišeny, b) mezní rozlišení dvou bodů = bodová rozlišovací schopnost, c) dva body nemohou být rozlišeny*

Bodová rozlišovací schopnost světelného mikroskopu je dána Abbého vztahem:

$$d = \frac{\lambda}{\mu \sin \alpha} \tag{1}$$

kde λ je vlnová délka použitého záření,

 $\mu \sin \alpha = N.A.$ je numerická apertura,

- μ je index lomu prostředí mezi objektivem a vzorkem,
- α je poloviční úhel, pod kterým záření vstupuje do objektivu.

Z rovnice (1) vyplývá, že rozlišovací schopnost může být zlepšena:

• použitím záření s kratší vlnovou délkou,

• zvýšením hodnoty numerické apertury.

Zvýšení indexu lomu prostředí mezi vzorkem a objektivem může být dosaženo v případě použití imerzních objektivů, kdy je vzduch (μ =1) nahrazen cedrovým olejem s indexem lomu cca μ =1.5. Rozsah vlnových délek viditelného světla leží v rozmezí cca 400–700nm. V případě často používaného "zeleného" světla vlnová délka činí cca 550nm a rozlišovací schopnost světelného mikroskopu činí cca 500nm. "Užitečné" zvětšení světelného mikroskopu je max. 2000x. Pro výrazné zlepšení rozlišovací schopnosti mikroskopů je třeba nahradit světlo zdrojem osvětlení s výrazně kratší vlnovou délkou. V případě **konfokální mikroskopie** se jako zdroje záření využívá laser. Tento mikroskopem se stejnou numerickou aperturou.

3.5 Příprava vzorků

Kvalitní výsledky metalografického rozboru jsou podmíněny dobře připravenými vzorky. Při přípravě metalografických vzorků, tzv. výbrusů, se používá následující postup:

- řezání vzorků v závislosti na typu materiálu a velikosti výchozího výrobku/ polotovaru se zvolí vhodná metoda dělení materiálu: řezání pilou, vodním paprskem, rozbrušování, pálení. Velikost vzorku je závislá na předmětu hodnocení, ale vzorky jsou zpravidla menší než cca 25 x 25mm. Vzorky musí být správně odebrány vzhledem k hlavní ose tváření a plocha výbrusu nesmí být tepelně ovlivněna použitou metodou dělení materiálu.
- fixace vzorků pro dosažení rovinného výbrusu je v mnoha případech nezbytné fixovat vzorky, především vzorky malých rozměrů, ve vhodné nekovové hmotě. V případech, kdy vzorkům nevadí krátkodobé působení zvýšené teploty (cca 180°C) a tlaku se používá lisování do bakelitu (reaktoplastu). Jinou alternativu představuje zalévání vzorků za studena do pryskyřice. Některé hmoty používané pro fixaci vzorků jsou elektricky vodivé, což usnadňuje studium vzorků za použití řádkovací elektronové mikroskopie.
- broušení cílem je připravit rovinný výbrus. Obvykle se používá série SiC brusných papírů s odstupňovanou zrnitostí (od cca 80 do 1200 čísla jsou vztažena k velikosti zrn SiC; čím menší číslo, tím hrubší zrna).

leštění - mechanické leštění se v současnosti nejčastěji provádí na diamantových pastách s odstupňovanou zrnitostí (od cca 10µm do 1µm). Ve speciálních případech je možno použít i jemnější zrnitosti. Jinou možnost představuje elektrolytické leštění. Při tomto procesu je vzorek zapojen jako anoda, obr. 9.



Obr. 9 Schéma zařízení pro elektrolytické leštění

Při mechanickém leštění může na povrchu vzorku vzniknout deformovaná Bilbyho vrstva. Odstranění tohoto nežádoucího artefaktu lze docílit opakovaným leštěním a leptáním vzorku. Rovněž v případě elektrolytického leštění mohou vznikat defekty: v případě vícefázového materiálu může dojít k naleptání některé z fází nebo matrice v okolí nekovových vměstků.

Ve vyleštěném stavu jsou vzorky vhodné pouze pro studium nekovových vměstků, které mají výrazně jinou odrazivost světla než kovová matrice, obr. 10, případně pro studium necelistvostí typu trhlin, ředin, atd..



Obr. 10 Eutektické vyloučení sulfidů typu MnS podél hranic austenitických zrn



Obr. 11 Mikrostruktura uhlíkové oceli tvořená směsi feritu (světlý kontrast), bainitu (šedý kontrast) a perlitu (tmavý kontrast), leptáno v 2%HNO₃

Pro mikrostrukturní rozbor je nezbytné provést naleptání vyleštěných výbrusů. **Chemické leptání** se obvykle provádí v roztoku kyselin v alkoholu, leptání lze rovněž provést **elektrolyticky**. Během leptání vzorku dochází k vytváření povrchového reliéfu nebo se vytváří oxidická vrstva proměnlivé tloušťky. Na obr. 11 je dokumentována mikrostruktura plechu z C - Mn oceli, kde je kontrast způsoben povrchovým reliéfem naleptaného vzorku.

3.6 Kvantitativní metalografie

Kvalitativní popis mikrostruktury je v současné době v mnoha případech nedostatečný. Pro studium souvislostí mezi mikrostrukturou a vlastnostmi materiálů jsou nezbytné kvantitativní parametry.

Při kvantitativní analýze neprůhledných materiálů musíme vycházet pouze z dvourozměrných rovinných řezů prostorovou strukturou. Rovina výbrusu protíná jednotlivé fáze/složky v náhodných řezech. Představu o skutečných rozměrech útvarů fází/složek a jejich geometrickém tvaru nám tento řez neposkytne. Útvar náhodného tvaru a rozměru představuje řez jediným zrnem/částicí. Abychom získali dostatečně reprezentativní představu o kvantitativních parametrech mikrostruktury musíme provést statistickou analýzu dostatečného počtu naměřených hodnot.

Na obr. 12 je znázorněna statisticky náhodná distribuce kulovitých částic různých průměrů v základní matrici. Pravděpodobnost, že rovina řezu protne částici je proporcionální průměru částic. Průměr částic na řezu odpovídá skutečnému průměru koulí pouze v případě, že rovina řezu prochází středem částic. Při vyhodnocování výsledků kvantitativní analýzy je nutné aplikovat statistické metody.



Obr. 12 a) Náhodně distribuované kulovité částice v matrici, b) rovinný řez vzorkem

Typické kvantitativní údaje hodnocené při analýze příčných řezů jednofázovou a dvoufázovou mikrostrukturou jsou definovány na obr. 13a,b.



Obr. 13 a) řez jednofázovým polykrystalickým materiálem, b) řez dvoufázovým materiálem, kde: L_t je délka měřící linie,

 N_L je počet zrn (a) nebo počet částic sekundární fáze (b) protnutých měřící linií o délce L_t ,

 P_L je počet hranic zrn protnutých měřící linií o délce L_t

P_A je počet trojných bodů protnutých plochou měření,

L_A je délka průsečnic hranic zrn s plochou měření,

 L_L je poměr délky úseků uvnitř částic sekundární fáze a délky testovací linie L_t ,

 A_A je poměr celkové plochy částic sekundární fáze a testovací plochy,

 P_p je poměr počtu bodů uvnitř částic sekundární fáze k celkovému počtu měřících bodů,

 N_A je počet částic sekundární fáze protnutých plochou měření.

Při kvantitativní analýze rovinných řezů se používají následující tři metody:

- bodová analýza (point counting),
- lineární analýza,
- plošná analýza.

A. Stanovení bodového zlomku:

$$\mathbf{\Phi}_{P_{\mathcal{A}}}^{\mathbf{n}} = \frac{\sum \mathbf{\Phi}_{i_{\mathcal{A}}}^{\mathbf{n}}}{\sum P}$$
(2)

kde: $\mathbf{P}_{P,\alpha}$ je bodový zlomek fáze α ,

 $\sum \mathbf{P}_i \stackrel{\sim}{\underset{\alpha}{\rightarrow}}_i$ je počet měřících bodů, které se nacházejí ve fázi α , obr. 14,

 $\sum P$ je počet všech bodů měření.

Teoretickým východiskem bodové metody je teorie pravděpodobnosti: když "vrhneme" do roviny G bod, pak pravděpodobnost, že tento bod dopadne do jakékoliv části oblasti g, je úměrná velikosti této oblasti a nezávisí na jejím tvaru a umístění. Tvoří-li sledovanou oblast rovina, jejíž plocha se rovná G, pak je pravděpodobnost, že "vržený" bod dopadne na část roviny, jejíž plocha je g, rovna:

$$p = \frac{g}{G} \tag{3}$$

kde: p je pravděpodobnost, že vržený bod dopadne do jakékoliv části oblasti g,

- g je plocha uvažované části roviny,
- G je celková plocha roviny.

Tato pravděpodobnost není závislá na poloze a tvaru rovinné části g. Konkrétně se tato část může skládat z většího počtu samostatných částí, jejichž celková plocha je rovna g. Dobrým příkladem aplikace bodové metody je rozbor struktur s jemnými částicemi, kdy nelze použít lineární metodu, a to z toho důvodu, že úseky v jednotlivých částicích jsou velmi krátké a nelze je dostatečně přesně změřit.



Obr. 14 Schéma stanovení bodového zlomku

Statistické vyhodnocení výsledků měření bodového zlomku fáze α získaných na **n** zorných polích

procento měřících bodů uvnitř fáze α pro i –té pole:

$$P\alpha = \frac{P_i x 100}{P_t} \tag{4}$$

kde P_t je celkový počet měřících bodů v i-tém poli,

 P_i je počet měřících bodů (průsečíků) ve fázi α v i-tém poli,

průměrné procento měřících bodů uvnitř fáze α pro n vyhodnocených polí:

$$\overline{P}_{\alpha} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} P_{\alpha} \, (5)$$

interval spolehlivosti:

$$95\% CI = t \times \frac{s}{\sqrt{n}} \tag{6}$$

kde: t je koeficient závislý na počtu měření n,

s je směrodatná odchylka,

objemový podíl fáze α :

$$V_{\alpha} = \overline{P}_{\alpha} \pm 95\% CI \tag{7}$$

relativní přesnost měření:

$$\% RA = \frac{95\% CI}{\overline{P}_{\alpha}} \times 100 \tag{8}$$

B. Stanovení lineárního zlomku:

$$\mathbf{C}_{L,\alpha} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \mathbf{C}_{\alpha,i}}{\sum L}$$
(9)

kde: $(\mathbf{f}_{L_{\alpha}})^{n}$ je lineární zlomek fáze α , $\sum_{i=1}^{n} \mathbf{f}_{\alpha} \sum_{i}^{n}$ je délka sečných čar protnutých fází α , $\sum L je$ celková délka sečných čar.

Na sečných čarách na výbrusu vytínají obrysy řezu částicemi úsečky, obr. 15. Lineární zlomek je dán podílem součtu jednotlivých úseků uvnitř částic a celkové délky hodnotících linií. Hodnotící linie musí být aplikovány rovnoměrně na celé ploše zobrazení. Pokud je odběr vzorku statisticky náhodný, pak i orientace měřících linií může být náhodná. Přesnost stanovení lineárního zlomku není dána počtem zorných polí a délkou sečných čar, ale počtem a délkou úseků v hodnocené fázi.



Obr. 15 Schéma stanovení lineárního zlomku

C. Stanovení plošného zlomku:

$$\mathbf{A}_{A,\omega} = \frac{\sum \mathbf{A}_{i,\omega}}{A_{tot}}$$
(10)

kde: $(4_{A_{\alpha}})$ je plošný zlomek fáze α ,

 $\sum \left(\mathbf{A}_{i} \right)_{\alpha}$ je součet ploch jednotlivých částic fáze α , obr. 16,

A_{tot} je celková hodnocená plocha.



Obr. 16 Schéma stanovení plošného zlomku fáze α

Pravidly získání informací o třírozměrných charakteristikách struktury na základě výsledků získaných na dvourozměrných řezech materiálem se zabývá **stereologie**. Cavaglieri odvodil, že dvě tělesa různého tvaru, která lze omezit dvěma hraničními rovinami, mají stejný objem, jestliže plochy průniku

těchto těles a soustavy rovin rovnoběžných s hraničními rovinami jsou si rovny. **Cavaglierovo pravidlo** má tvar:

$$\frac{V_{\alpha}}{V} = \frac{A_{\alpha}}{A} = \frac{N_{\alpha}}{N} = \frac{L_{\alpha}}{L}$$
(11)

kde: V_{α} je objemový podíl fáze α ,

V je celkový objem,

 A_{α} je součet ploch fáze α ,

A je celková plocha měřené oblasti,

 N_{α} je počet průsečíků vyhodnocovací sítě nacházejících se uvnitř fáze α ,

N je celkový počet měřících bodů vyhodnocovací sítě,

 L_{α} je součet délek měřících úseček ležících uvnitř fáze α ,

L je celková délka měřících úseček vyhodnocovací sítě.

Toto pravidlo nám říká, že v *případě reprezentativního vzorku (náhodný řez neusměrněnou strukturou) jsou kvantitativní charakteristiky stanovené na dvourozměrném výbrusu bodovou, lineární nebo plošnou metodou platné i po trojrozměrný případ.*

Nejdůležitější globální 3D parametry odvozené z měření na rovinných řezech jsou uvedeny v následující tabulce.

Globální 3D charakteristika	Mikrostrukturní příklad	Příbuzný parametr měřený na
		rovinném řezu
V _v objemový zlomek	Podíly fází ve vícefázových	A _A plošný zlomek
(volume density)	materiálech	L _L lineární zlomek ^{**}
		P _P bodový zlomek [*]
S _V specifický povrch rozhraní***	Plocha hranic zrn,	L _A (line density) délka čáry na
(interface density)	Plocha rozhraní mezi různými	měřené ploše
	fázemi	$\mathbf{P}_{\mathbf{L}}$ počet průsečíků (bodů)
	Povrch pórů	s testovací linií
L_V specifická délka čar	Délka dislokačních čar	$\mathbf{P}_{\mathbf{A}}$ (point density) počet bodů na
(line density)		měřené ploše
\overline{L} střední lineární velikost nebo	Střední lineární velikost zrna,	L _A (line density) délka čáry na
vzdálenost	velikost částic	měřené ploše

Tabulka 1 Vztah mezi globálními 3D parametry a 2D parametry

 P_P je počet bodů ležících v dané fázi podělený celkovým počtem bodů na měřící síti

^{**} L_L je celková délka úseků měřících čar uvnitř fáze na jednotku délky měřících čar

*** S_V plocha rozhraní na jednotku objemu materiálu $S_V = 2P_L$

Pro isotropní materiály platí pro výpočet velikosti zrna vztah: $\overline{L} = 2/S_V$

V případě *usměrněných struktur* je směr orientace struktury při odběru vzorků znám: musí být připraveny řezy rovnoběžně se směrem usměrnění struktury a měření průsečíků s měřícími čarami musí být provedeno ve směru usměrnění a v kolmém směru (P_{L1} a P_{L2}). Pro válcované plechy se parametr S_V potom vypočte podle následujícího vztahu:

$$S_{V} = P_{L1} + P_{L2}$$
(12)

3.7 Srovnávací metody

V kvantitativní strukturní analýze se rovněž setkáváme s metodami srovnávacími. Tyto metody patří mezi hojně využívané, a to především co se týče stanovení řádkovitosti struktury, velikosti zrna a stupně znečištění tvářených ocelí nekovovými vměstky (mikročistota). Hlavní předností těchto metod je jejich rychlost a jednoduchost. Na druhou stranu získané výsledky mohou být silně subjektivní.

3.7.1 Stanovení velikosti zrna srovnávací metodou

V ČR se používá norma ČSN EN ISO 643. Velikost zrna v hodnoceném vzorku se stanovuje srovnáním s referenčními obrazy normalizovaných struktur s definovanou velikostí zrna, obvykle při zvětšení 100x.

Počet zrn připadajících na 1 mm² lze stanovit pomocí rovnice:

$$m = 8 x 2^{G} (mm^{-2})$$
(13)

kde: m je počet zrn připadajících na 1 mm²,

G je číslo velikosti zrna.

Hodnoty velikosti zrna se mohou pohybovat od čísla -7 do 17, přičemž -7 udává největší velikost a 17 nejmenší velikost zrna. Pokud se zvýší číslo velikosti zrna G o jeden stupeň, zvýší se hodnota *m* dvojnásobně. Etalony pro velikosti zrna G = 3, 5 a 8 podle ČSN EN ISO 643 jsou uvedeny na obr. 17.



Obr. 17 Etalony pro velikost zrna G=3, 5 a 8 podle ČSN EN ISO 643

3.7.2 Srovnávací metody pro stanovení mikročistoty

Jedním z nejdůležitějších problémů spojených s kvantitativním hodnocením nekovových vměstků je jejich nízký objemový podíl. Vměstky jsou tvořeny relativně malými částicemi, řádově v rozměrech několika mikrometrů. V této souvislosti by bylo nesmírně náročné hodnotit nekovové vměstky klasickými kvantitativními metodami, a proto se k hodnocení nekovových vměstků ve tvářených ocelích obvykle používá metod srovnávacích. Zkušební vzorky musí být odebrány rovnoběžně se směrem tváření, plocha jednotlivých výbrusů by měla být cca 200mm², obvykle se vyžaduje 6 hodnocených vzorků.

Při klasifikaci vměstků se vychází pouze z jejich tvaru a odrazivosti světla, nezáleží tedy na jejich chemickém složení. Většina mezinárodních standardů v současné době uvažuje čtyři typy nekovových vměstků:. **typ A** – sulfidy, **typ B** - oxidy řádkové, **typ C** – oxidy tvárné (silikáty) , **typ D** – globulární oxidy V některých standardech existují i další etalony, např. v normě ČSN ISO 4967 jsou zařazeny vměstky **typu DS** pro hrubé, globulární vměstky. Hodnocení se provádí při zvětšení 100x srovnáním zobrazení vměstků ve studovaných vzorcích (vyleštěný povrch) s příslušnými etalonovými řadami. Na obr. 18 je uveden příklad etalonových zobrazení pro globulární vměstky hrubé a jemné. Způsoby zpracování výsledků se pro jednotlivé standardy liší, velmi často se uvádí tzv. *maximální znečištění oceli jednotlivými typy vměstků*.



Obr. 18 Etalonová zobrazení pro hrubé a jemné globulární vměstky, stupeň znečistění 4 a 5

Většina etalonů byla vytvořena před několika desítkami let, kdy metalografická čistota ocelí byla mnohem horší než dnes. To má za následek, že v některých případech je těžké přiřadit k reálně existujícím nekovovým vměstkům ve studované oceli relevantní etalonové zobrazení.

3.8 Automatizovaná obrazová analýza

Snímkování metalografických snímků v digitálním formátu umožnilo rozvoj automatizované obrazové analýzy, kdy se kvantifikace provádí za použití výpočetní techniky. Jednotlivé obrazové body (pixely) se navzájem dotýkají, mohou mít tvar pravidelného šestiúhelníku nebo čtverce. V kvantitativní metalografii zpravidla pracujeme s obrázky, u kterých je každý obrazový bod popsán jedinou číselnou hodnotou, tzv. **hladinou šedi**. Jako výchozí se většinou používá 8–bitové zobrazení, což odpovídá 256 hladinám šedi, přičemž absolutně bílé je přiřazena hladina šedi 255 a absolutně černé odpovídá hodnota hladiny šedi 0. Ve většině případů naprosto postačí použít tento rozsah hladin šedi i z toho důvodu, že lidské oko je schopno rozlišit pouze 30 – 40 hladin šedi. Pro popis digitálních obrazů v hladinách šedi lze použít řadu nejrůznějších charakteristik. Histogram hladin šedi a profil hladin šedi patří mezi nejzákladnější. Na obr. 19a je znázorněn snímek feriticko-perlitické struktury. Histogram

hladin šedi a profil hladin šedi jsou znázorněny na obr. 20a,b. Z histogramu hladin šedi lze vyčíst, jaká je četnost výskytu jednotlivých hladin šedi v obraze. Histogram hladin šedi obrazů vhodných pro kvantitativní analýzu musí vykazovat nejméně dvě maxima. Splněním této podmínky je možná detekce oblastí v obraze pomocí tzv. **prahování**. Další charakteristiky, kdy lze pro detekci oblastí použít profil hladin šedi, představují vysokofrekvenční a nízkofrekvenční změny šedi. Prudká změna hladin šedi na rozhraní fází, nebo strukturních složek a změny hladin šedi v pozadí zahrnují především vysokofrekvenční změny hladin šedi na pozadí zahrnují nízkofrekvenční změny.

Matematické úpravy obrazu nám usnadňuje skutečnost, že na obraz lze nahlížet jako na dvourozměrnou matici. Mezi základní operace náleží **digitální filtrace**. Podstatou bodové operace s obrazy je předpoklad, že hladina šedi kteréhokoliv obrazového bodu závisí pouze na výchozí hodnotě hladiny šedi tohoto obrazového bodu a je nezávislá na hladinách šedi sousedních obrazových bodů. Úprava jasu a kontrastu patří k nejjednodušším bodovým úpravám digitálních obrazů. Praktický výsledek těchto úprav si lze nejlépe představit pomocí histogramu hladin šedi. Posun histogramu k vyšším hodnotám hladin šedi má za následek zvýšení jasu, zatímco posun histogramu k nižším hodnotám hladin šedi má naopak za následek snížení jasu. Rozšíření hladin šedi histogramu se projeví zvýšením kontrastu. Úpravy kontrastu a jasu mohou vést ke ztrátě některých dat, a to z toho důvodu, že část nejtmavších hladin šedi může být převedena na absolutně černou (hodnota hladiny šedi je 0) a nejsvětlejší část hladin šedi může být převedena na absolutně bílou (hodnota šedi je 255).



a) b) Obr. 19 Zobrazení feriticko perlitické struktury, a) v 256 stupních šedi,b) binární zobrazení

32



Obr. 20 a) Histogram hladin šedi pro obr. 19a, b) profil hladin šedi

Hojně využívaná je u bodových operací tzv. **normalizace hladin šedi**, nebo-li vyrovnání histogramu. Jedná se o operaci, která zajistí rovnoměrné rozložení hustoty pravděpodobnosti hladin šedi výsledného obrazu. Tato operace je používána:

- jestliže vyrovnání histogramu hladin šedi vede ke zlepšení kvality obrazu z pohledu pozorovatele;
- pokud transformace zajistí jednotné podmínky před dalším následným zpracováním obrazu. Pixely s nejmenší hodnotou hladiny šedi (g_{min}) přecházejí při vyrovnání histogramu v černou, pixely s nejvyšší hodnotou hladiny šedi (g_{max}) přecházejí při vyrovnávání hladin šedi histogramu v bílou. Ostatní hladiny šedi v intervalu (g_{max}, g_{min}) jsou rozděleny do intervalu (0,255). Negativ obrazu je další bodovou operací, při které se mění výsledná hladina šedi g dle následujícího vztahu:

$$g = 255 - g_0$$
 (14)

kde: g₀ je počáteční hladina šedi.

U digitální filtrace rozlišujeme tzv. lineární a nelineární digitální filtry. Při digitální filtraci je obraz měněn tak, že výsledná hladina šedi obrazového bodu závisí nejen na počáteční hladině šedi daného obrazového bodu, ale také na hladině šedi sousedních pixelů. Jako příklad lze uvést *filtr Mediánový 7x7*, který funguje tak, že hladina šedi daného bodu je nahrazena hladinou, která je mediánem pro hladiny šedi ve vybraném okolí. Při úpravě digitálních obrazů se často využívají i operace eroze (odebrání jednoho pixelu podél rozhraní objektů), případně jejich kombinace.

Jednou z nejdůležitějších operací je **segmentace** neboli **binarizace** obrazu, která je nezbytná pro kvantitativní hodnocení obrazů. Tento druh operací v obrazové analýze je také nazýván jako detekce oblasti. To znamená, že jsou v obraze vyhledávány oblasti tvořené fází/složkou, kterou chceme analyzovat a následně je obraz převeden do binární formy. Nejčastěji se segmentace, neboli detekce oblastí, provádí tzv. **prahováním**, což patří k nejjednodušším metodám detekce oblastí v obraze. Výsledkem je binární obraz, ve kterém je pixelům detekovaných oblastí přiřazena hodnota 255 a zbývajícím pixelům je přiřazena hodnota 0. Je nezbytné, aby při tomto druhu prahování obrazové body detekovaných oblastí měly stejný, či alespoň podobný jas. Jedna z variant prahování spočívá v tom, že pixel je označen jako bod oblasti, tzn. že je detekován, pokud jeho hladina šedi padne do intervalu $\langle g_a, g_b \rangle$. Takto nazýváme detekci mezi horním a dolním prahem (detekce mezi prahy g_a a g_b). Praktikována je také detekce s jedním prahem g_i . V tomto případě jsou obrazové body, u kterých je hladina šedi vyšší či nižší než hodnota prahu, detekovány jako body oblasti a zbylé obrazové body jsou detekovány jako pozadí.

Vhodně zvolená prahová hodnota hladiny šedi velice významně ovlivní úspěšnost detekce oblasti (fáze/složky). Pro úspěšnou detekci je potřeba, aby histogram hladin šedi byl tzv. **bimodální**, a to v případě, že obraz obsahuje jen jeden druh oblastí, které mají být zobrazeny. Za tohoto předpokladu se použije detekce s jedním prahem, z čehož plyne, že prahová hodnota hladiny je volena v oblasti minima mezi dvěma vrcholy v histogramu hladiny šedi, viz obr. 21. Na obr. 19b je dokumentováno binární zobrazení feriticko-perlitické struktury.



Obr. 21 Bimodální diagram hladin šedi s vyznačenou hladinou detekce

Detekce mezi dvěma prahy (horním a dolním) se uplatňuje u složitějších typů struktur, které obsahují dva typy oblastí a pozadí. Ovšem základním předpokladem je, že histogram hladin šedi bude obsahovat tři vrcholy. I když histogram hladin šedi tuto podmínku nesplňuje, detekce oblastí je obecně možná. Lze použít například prahování s proměnnou hodnotou

prahu. Pro každou část se najde individuální prahová hodnota hladin šedi, přičemž obraz je rozdělen na několik částí. Za předpokladu volby tří prahových hodnot hladin šedi $g_{t1} < g_{t2}$ $< g_{t3}$ při detekci tmavých oblastí, mají detekované oblasti různou velikost. Snižováním prahové hodnoty detekované oblasti zmenšujeme a naopak zvyšováním prahové hodnoty detekované oblasti zvětšujeme. Rozdíl v naměřených hodnotách závisí zejména na strmosti přechodu hladin šedi na rozhraní oblasti a pozadí. Změna prahové hodnoty se projeví změnou naměřených hodnot všech parametrů, nejvíc však ovlivní plošný zlomek, resp. plošný podíl fází, nebo strukturních složek.

Úspěšnost obrazové analýzy je významně závislá na správnosti výběru vzorků a jejich dokonalé přípravě. Na metalografických výbrusech se nesmí vyskytovat prachové částice, rysky nebo jiné artefakty. Výsledky obrazové analýzy mohou být nepříznivě ovlivněny nevhodně zvoleným zvětšením. Rovněž je třeba upozornit, že stejné mikrostrukturní parametry mohou být výrobci software definovány různě.

Mezi základní aplikace obrazové analýzy v metalografii patří hodnocení mikročistoty (lze hodnotit i netvářené materiály), stanovení velikosti zrna a plošného podílu fází/složek.

3.8 Provozní metalografické repliky

Klasické vzorky pro světelnou metalografii jsou odebírány destruktivně, tj. při jejich odběru je narušena integrita studovaných součástí. Technika provozních replik je **nedestruktivní metoda**, která umožňuje studovat topografii metalograficky připraveného povrchu součástí pomocí plastového negativního otisku. Studium replik je možné provádět buď za použití světelné mikroskopie nebo řádkovací elektronové mikroskopie. Správně připravená replika by měla přesně reprodukovat mikrostrukturní parametry připraveného povrchového výbrusu. V některých případech je pro účely mikroskopického studia nezbytné zvýšení kontrastu replik.

Příprava povrchu součásti se provádí pomocí broušení a leštění. Leštění může být provedeno buď mechanicky nebo elektrolyticky. Na vyleštěném povrchu by neměly být přítomny rýhy, leptací důlky nebo jiné artefakty. Povrch materiálu nemá být deformován. Případný výskyt oduhličení povrchové vrstvy součásti může být detekován pomocí přenosného tvrdoměru. Leptání vyleštěného povrchu se provádí chemicky. Kvalita připraveného výbrusu by měla být zkontrolována pomocí přenosného mikroskopu. Replika musí být připravena dříve než dojde ke zkorodování připraveného povrchu nebo k jeho kontaminaci. Za dostačující je považována replika odebraná z plochy cca 12 x 18mm. Replika může být připravena zvlhčením připraveného výbrusu vhodným rozpouštědlem, např. acetonem, a přiložením plastového pásku (obvykle acetát celulósy) na takto zvlhčený povrch. Alternativně může být změkčena jedna strana replikačního materiálu (plastu) vhodným rozpouštědlem a přiložením této změkčené strany plastu na připravený povrch součásti. V obou případech je plastový pásek po dobu několika sekund přitlačen k povrchu součásti. Po zaschnutí pásku je replika stržena a upevněna pomocí adhesívní pásky na sklíčko, aby bylo možné provést mikroskopickou analýzu. Optimální metodu pro zvýšení kontrastu replik představuje jejich napaření tenkou vrstvou, např uhlíku, hliníku, chrómu nebo zlata. K dosažení správného efektu stínování je napařování doporučeno provádět pod úhlem 45°. Fotografická dokumentace replik za použití světelného mikroskopu se obvykle provádí v intervalu zvětšení 50x – 1000x. Na správně připravených replikách lze pozorovat všechny hranice zrn, precipitáty, trhliny a creepové kavity. V případě studia svarových spojů musí repliky zahrnovat svarový kov, základní materiál a tepelně ovlivněnou zónu na minimálně 13mm délce podél zóny ztavení. Provozní repliky poskytují pouze kvalitativní informaci o mikrostruktuře povrchové vrstvy studovaných součástí.

3.9 Měření mikrotvrdosti

Zkoušky mikrotvrdosti jsou **indentační testy**, které se provádějí na přístrojích umožňujících jednak vtlačení indentoru do vzorku a jednak vyhodnocení vtlaku pomocí optického mikroskopu. Používají se dva typy indentorů:

- Vickers, diamantová pyramida se čtvercovou základnou a vrcholovým úhlem 136°,
- Knoop, diamantová základna s rombickou základnou, pro kterou jsou charakteristické úhly hran 172° a 130°. Dvě diagonály Knoopova vtisku jsou výrazně odlišné, viz obr. 22, a proto je tento indentor vhodný pro stanovení mikrotvrdosti např. tenkých vrstev.


Obr. 22 Knoopův indentor a tvar vtisku

Při zkouškách mikrotvrdosti je hodnota tvrdosti stanovena na základě velmi malého vtlaku indentoru, který byl vytvořen použitím relativně malého zatížení. Velikost zatížení se obvykle pohybuje v rozmezí 0,01 až 10N, plné zatížení je obvykle aplikováno po dobu 10 – 15s. Velikost vtlaku se vyhodnocuje pomocí optického mikroskopu, který je vybaven vestavěným měřítkem pro přímé měření velikosti vtlaků. Hodnota **mikrotvrdosti podle Knoopa** se stanoví jako podíl zatěžující síly a projektované plochy trvalého vtlaku. Číslo **mikrotvrdosti podle Vickerse** je založeno na podílu zatížení a velikosti povrchu trvalého vtlaku. Hodnoty mikrotvrdoti podle Knoopa se označují HK a hodnoty mikrotvrdosti podle Vickersovy mikrotvrdosti 400 jednotek, stanovená při zatížení 100g se vyjádří: 400 HV0,1. Alternativní možností je přepočet hodnot mikrotvrdosti na jednotky SI (v GPa).



Obr. 23 Doporučené vzdálenosti vtlaků mezi sebou a od okrajů vzorku

Předpokládá se, že k elastickému zotavení materiálu po odstranění zatížení nedochází. V případě Knoopova testu se předpokládá, že poměr dlouhé a krátké úhlopříčky vtisku je stejný jako v případě indentoru. Vzorky by měly být rovinné, s vyleštěným povrchem. Použitá metoda přípravy vzorků musí zamezit vznik deformované vrstvy na povrchu vzorku. Zkoušky mikrotvrdosti umožňují získat informace o tvrdosti vzorků, které jsou příliš malé nebo tenké pro stanovení makrotvrdosti. Mezi základní přednosti dané metody patří možnost stanovení mikrotvrdosti jednotlivých fází, příp. složek a stanovení profilu mikrotvrdosti v oblasti strukturních heterogenit. Vzhledem k vysoké lokálnosti metody výsledky jednoho měření nemusí být representativní pro hodnocený vzorek. Obr. 23 definuje pro oba indentory doporučené vzdálenosti vtlaků mezi sebou a vzdálenosti vtlaků od hran měřených vzorků.

hodnoty makrotvrdosti nebo hodnoty pevnosti materiálu neexistuje. Nicméně, v případě Vickersovy mikrotvrdosti pro zatížení větší než 10N jsou hodnoty v rozumném souladu s hodnotami makrotvrdosti podle Vickerse.

Shrnutí ke kap. 3

Světelný mikroskop – mikroskop, který jako zdroj záření využívá záření ve viditelné oblasti vlnových délek

Polarizované světlo – kmity ve směru šíření světla jsou usměrněny do jedné roviny

Hloubka ostrosti – max. výška nerovností, která ještě umožní při daném zvětšení pozorovat ostré zobrazení

Rozlišovací schopnost – nejmenší vzdálenost bodů na studovaném vzorku, kterou lze spolehlivě rozlišit. Bodová rozlišovací schopnost d světelného mikroskopu je dána vztahem:

$$d = \frac{\lambda}{\mu \sin \alpha}$$

kde λ je vlnová délka použitého záření, μ sin α je numerická apertura.

Cavaglieriho pravidlo – v případě statisticky náhodně odebraného vzorku z neusměrněné struktury jsou výsledky kvantitativní analýzy dvourozměrného výbrusu (bodový, lineární nebo plošný zlomek) platné i pro trojrozměrný případ (objemový zlomek):

$$\frac{V_{\alpha}}{V} = \frac{A_{\alpha}}{A} = \frac{N_{\alpha}}{N} = \frac{L_{\alpha}}{L}$$

Automatizovaná obrazová analýza – kvantitativní analýza digitalizovaných obrazů za použití výpočetní techniky

Srovnávací metody – kvantitativní analýza struktury za použití srovnávacích etalonů. Jedná se o rychlou metodu, výsledky však mohou být velmi subjektivní.

Provozní metalografické repliky – otisky naleptaného povrchu, které umožňují nedestruktivní studium struktury v povrchových oblastech výrobků.

Mikrotvrdost - indentační testy, které se provádějí na přístrojích umožňujících vtlačení indentoru do vzorku a vyhodnocení trvalého vtlaku pomocí optického mikroskopu. Používají se dva typy indentorů: podle Vickerse a Knoopa. Velikost zatížení je malá, což umožňuje stanovit mikrotvrdost strukturních složek a fází.

Konfokální mikroskop – využívá jako zdroj záření laser. Umožňuje zlepšit rozlišovací schopnost cca 1,4x ve srovnání se světelným mikroskopem se stejnou numerickou aperturou.



Otázky ke kap. 3

- 1. Popište princip světelného mikroskopu.
- 2. Jaké znáte vady čoček?
- 3. Jak se připravují metalografické výbrusy?
- 4. Jaký je rozdíl mezi chemickým a elektrolytickým leptáním vzorků?
- 5. Jaká je mezní rozlišovací schopnost optického mikroskopu a jak ji můžeme ovlivnit?
- 6. Co je to hloubka ostrosti?
- 7. V jakých případech použijete při metalografické analýze vyleštěné vzorky a v jakých případech naleptané vzorky?
- 8. Jaké znáte metody kvantitativní analýzy rovinných výbrusů?
- 9. Jak se připravují provozní metalografické repliky? K čemu jsou vhodné?
- 10. Jaké jsou rozdíly mezi měřením mikrotvrdosti podle Vickerse a Knoopa?
- 11. Vysvětlete Cavaglieriho pravidlo kvantitativní analýzy.
- 12. Co je to prahování a binarizace digitálních zobrazení?
- 13. Popište princip srovnávacích (etalonových) metod.

Další zdroje ke kap. 3

[1] Jandoš, F. – Říman, R. – Gemperle, A.: Využití moderních laboratorních metod

v metalografii, SNTL, Praha, 1985.

[2] Saltykov, S.A.: Stereometrická metalografie, SNTL, Praha, 1962.

[3] Wojnar, L.: Image analysis applications in materials engineering, CRC Press, New York, 1999.

4. INTERAKCE ELEKTRONŮ A HMOTY

Čas ke studiu: 5 hodin



Cíl: Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- popsat základní fyzikální signály, které vznikají při interakci urychlených elektronů a vzorku pevné látky
- vysvětlit rozdíl mezi mechanismy pružného a nepružného rozptylu elektronů
- definovat rozdíly mezi zářivým a nezářivým přechodem při de-excitaci atomů
- definovat význam jednotlivých signálů z hlediska využití v elektronové mikroskopii



VÝKLAD

Kinetická energie elektronů primárního svazku v elektronovém mikroskopu před dopadem na vzorek činí několik desítek až stovek keV. Při dopadu elektronů na vzorek dochází k jevům rozptylu elektronů. Základní druhy fyzikálních signálů, které vznikají při dopadu svazku primárních elektronů na vzorek jsou shrnuty na obr. 1. Pokud je tloušťka vzorku malá, část primárních elektronů může vzorkem projít – **prošlé elektrony**. Elektrony primárního svazku, které v důsledku mnohačetných srážek s atomy vzorku ztratí významnou část své kinetické energie, mohou zůstat uvězněny ve vzorku. V tomto případě hovoříme o **absorbovaných elektronech**. V některých látkách, např. ZrO_2 , může v místě dopadu primárního svazku dojít k emisi záření ve viditelné nebo ultrafialové oblasti vlnových délek. Tento jev se nazývá **katodoluminiscence.** Mechanismus vzniku sekundárních a odražených elektronů, rtg záření a Augerových elektronů je detailně diskutován níže.



Obr. 1 Interakce primárního svazku elektronů se vzorkem

Jevy rozptylu elektronů ve vzorku je možné rozdělit do dvou základních kategorií:

A. pružný rozptyl, kdy se mění směr pohybu elektronů, ale téměř se nemění jejich energie. V krystalických látkách dochází k pružnému rozptylu, tj., k difrakci, na krystalových rovinách ve směrech daných Braggovým zákonem, obr. 2:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{1}$$

kde: n je řád reflexe,

 λ je vlnová délka dopadajícího záření,

- d je mezirovinná vzdálenost difraktující osnovy krystalografických rovin,
- θ je úhel dopadu a odrazu elektronů, tzv. Braggův úhel.

Tato rovnice definuje geometrické zákonitosti konstruktivní interference (zesílení) difraktovaných svazků: rozdíl drah jednotlivých pružně rozptýlených svazků musí být roven celistvému násobku vlnové délky dopadajícího záření.

V případě amorfních látek neexistuje mezi elektrony rozptýlenými na jednotlivých atomech vzorku žádný fázový vztah.



Obr. 2 Pružný rozptyl elektronů na krystalografických rovinách podle Braggova zákona, d je mezirovinná vzdálenost, dráhový rozdíl paprsků A a B činí 2l, θ je Braggův úhel

B. nepružný rozptyl, kdy se mění směr pohybu elektronů, ale i jejich energie. Celkový úhel rozptylu může být v důsledku mnohonásobných srážek tak velký, že primární elektron je vržen zpět. V tomto případě hovoříme o odražených elektronech. Koeficient odrazivosti η je definován jako poměr počtu odražených elektronů (n_O) a celkového počtu dopadajících primárních elektronů (n_D). Podíl odražených elektronů obecně vzrůstá s protonovým číslem vzorku a s rostoucí energií primárních elektronů. V této souvislosti odražené elektrony představují velmi užitečný signál pro studium chemicky nehomogenních vzorků.

Základní procesy nepružného rozptylu primárních elektronů ve vzorku lze klasifikovat následovně:

- *excitace plazmonů* elektron primárního svazku může vybudit kolektivní oscilace plynu volných (vodivostních) elektronů v kovovém vzorku,
- ionizace vnitřních elektronových obálek atomů elektron primárního svazku vyrazí elektron z vnitřní elektronové slupky atomu. Vyražený elektron se nazývá sekundární elektron. Pro sekundární elektrony je charakteristická energie do několika desítek eV. S rostoucím úhlem mezi paprskem primárních elektronů a normálou k povrchu vzorku se zvyšuje počet sekundárních elektronů, které mohou být emitovány ze vzorku. To znamená, že signál sekundárních elektronů může být s výhodou použit při analýze topografie vzorků.

Energiové spektrum elektronů emitovaných ze vzorku stříbra po ozáření primárními elektrony o energii 160eV je uvedeno na obr. 3. Jako odražené elektrony jsou označovány všechny nepružně rozptýlené elektrony s energií v rozmezí téměř od

energie primárních elektronů až do 50eV, elektrony s energií pod touto konvenčně zavedenou hranicí jsou označovány jako elektrony sekundární.

Výrazným rysem odražených elektronů je výrazná směrová anizotropie koeficientu zpětného odrazu η v závislosti na úhlu pozorování ζ při různém úhlu dopadu primárního svazku na povrch vzorku ϕ , viz obr. 4. Distribuce $d\eta/d\Omega$ se při úhlu dopadu $\phi=0^{\circ}$ řídí tzv. **Lambertovým kosinovým zákonem**:

$$\frac{d\eta}{d\Omega} = \frac{\eta}{\pi} \cos \varsigma \tag{2}$$

kde ζ je úhel odklonu od normály k povrchu vzorku, ve kterém se snímá d η /d Ω (podíl η vyzářený do elementu prostorového úhlu Ω).



Obr. 3 Energiové spektrum elektronů emitovaných ze vzorku stříbra po ozáření primárními elektrony o energii 160eV, A - pružně rozptýlené elektrony, B + C – odražené elektrony, D – sekundární elektrony (energie do 50eV)

Lambertův kosinový zákon přestává přesně popisovat distribuci $d\eta/d\Omega$ při úhlu dopadu primárního svazku ϕ jiném než 0°. Tato skutečnost je ilustrována na obr. 4 vpravo, kde je vidět, že pro úhel dopadu $\phi=60^{\circ}$ je maximální výtěžek odražených elektronů jednak vyšší než pro $\phi=0^{\circ}$ a jednak směr maxima se sklání k povrchu vzorku. Křivka distribuce odražených elektronů se skládá z části, která se řídí Lambertovým zákonem (přivrácená k primárnímu svazku) a jež je tvořena odraženými elektrony vzniklými difúzním rozptylem primárních elektronů, zatímco část odvrácená od primárního svazku Lambertův zákon nerespektuje a je tvořena odraženými elektrony vzniklými "odrazem" primárních elektronů, např. při maloúhlových srážkách v malé hloubce pod povrchem. Obr. 4 rovněž znázorňuje závislost $d\eta/d\Omega$ na protonovém čísle vzorku. Je zřejmé, že s rostoucím protonovým číslem roste výtěžek odražených elektronů. Míra nárůstu výtěžku odražených elektronů je opět funkcí úhlu dopadu ϕ a úhlu pozorování ζ . Z obr. 4 dále vyplývá, že čím vyšší je energie primárních elektronů, tím je vyšší i výtěžek $d\eta/d\Omega$.



Obr. 4 Diagramy závislosti parametru $d\eta/d\Omega$ na úhlu pozorování ζ pro dva případy úhlu dopadu primárního svazku $\phi=0^{\circ}$ a 60°, dva materiály s výrazně odlišným protonovým číslem (Al, Au) a dvě úrovně energie primárních elektronů

V případě vyražení elektronů z některé vnitřní slupky elektronového obalu se atom nachází v nerovnovážném stavu, ve kterém setrvává po velmi krátkou dobu, cca 10⁻¹⁵s. Vakance na vnitřní elektronové slupce je zaplněna elektronem z vyšší hladiny elektronového obalu. Při tomto přechodu excitovaného atomu směrem k rovnovážnějšímu energetickému stavu se uvolní energie, která je rovna rozdílu energií hladin mezi nimiž nastal přechod. Tato energie se může uvolnit **zářivým přechodem** za vzniku *fotonu charakteristického rtg záření.* Tímto způsobem se vakance postupně přesouvá na vyšší hladiny elektronového obalu. Postupně tedy může dojít k vyzáření celé řady rtg fotonů, jejichž energie je nezávislá na energii primárního svazku elektronů, ale je charakteristická pro emitující atom, obr. 5. Energie (vlnová délka) fotonů charakteristického rtg záření se mění systematicky s protonovým číslem v souladu s **Moseleyho zákonem**:

$$\lambda = \frac{B}{\langle \boldsymbol{\ell} - \boldsymbol{C} \rangle^2} \tag{3}$$

kde B a C jsou konstanty,

Z je protonové číslo

Tato zákonitost je základním principem kvalitativní spektrální analýzy



Obr. 5 Mechanismus vzniku rtg fotonů série K, L a M při postupné de-excitaci atomu, závislost energie charakteristického rtg záření na protonovém čísle

Při průchodu rtg záření vzorkem dochází k jeho absorpci. Změna intenzity procházejícího rtg záření se řídí mocninovým zákonem:

$$I = I_O \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right) \oint x\right]$$
(4)

kde: I je intenzita rtg záření,

Io je výchozí intenzita rtg záření,

 μ/ρ je hmotový absorpční koeficient,

ρ je měrná hmotnost,

x je dráha rtg záření.

Závislost hmotového koefiencitu absorpce rtg záření na vlnové délce (energii záření) není lineární. Na této závislosti se vyskytují tzv. absorpční hrany. Na obr. 6 je uvedena závislost hmotového absorpčního koeficientu niklu na vlnové délce dopadajícího rtg záření. Absorpce rtg záření pozvolna narůstá s jeho vlnovou délkou (s klesající energií) až k hodnotě absorpční hrany, kde dochází k výraznému poklesu absorpce, načež dochází opět k jejímu postupnému nárůstu. Vlnová délka absorpční hrany je závislá na chemickém složení absorbentu, v případě niklu vlnová délka absorpční hrany série K činí $\lambda_{ah,Ni}=1,4869$ Å.



Obr. 6 Závislost hmotového absorpčního koeficientu niklu na vlnové délce rtg záření

Výrazná absorpce rtg záření před absorpční hranou souvisí s tím, že téměř celá jeho energie se spotřebuje na vyražení elektronu ze slupky K (fotoefekt) atomu absorbentu. Při přechodu excitovaného atomu absorbentu do rovnovážnějšího stavu dochází ke vzniku fotonů charakteristického záření absorbentu. V případě niklu je vlnová délka charakteristického záření série K rovna $\lambda_{K\alpha,Ni}=1,6591$ Å a $\lambda_{K\beta,Ni}=1,5001$ Å. Hovoříme o **fluorescenčním rtg záření**. Těsně za absorpční hranou není energie fotonů dopadajícího rtg záření dostatečná k vyvolání fotoefektu, proto je jeho absorpce malá. Alternativní možností de-excitace atomu je nezářivý přechod za vzniku *Augerova elektronu*. Energie Augerových elektronů je charakteristická pro emitující atom: je rovna rozdílu energií hladin, mezi kterými nastal přechod, sníženém o původní vazební energii elektronu na vnější slupce, který se uvolnil jako Augerův elektron. Pravděpodobnost zářivého a nezářivého přechodu závisí na protonovém čísle excitovaného atomu: v případě lehkých prvků (Z=3-14) je pravděpodobnost emise Augerova elektronu velmi vysoká, s rostoucím protonovým číslem excitovaného atomu se zvyšuje pravděpobnost zářivého přechodu.

- spojité rtg záření vzniká v důsledku odchylování a brzdění elektronů primárního svazku v Coulombovském poli jader atomů vzorku.
- exitace fononů část energie přivedené do vzorku primárním svazkem elektronů je předána atomům. Zvětšení kmitů atomů kolem rovnovážných poloh způsobí ohřev vzorku.

Při dopadu primárních elektronů na vzorek postupně dochází k velkému množství interakcí, které determinují tzv. *excitační objem*. Rozptyl primárních elektronů ve vzorku lze simulovat pomocí metody Monte Carlo. Na obr. 7a,b jsou dokumentovány výsledky interakce primárních elektronů o energii 20keV a 500eV s objemovým ("bulk") vzorkem mědi. Excitační objem má zpravidla "hruškovitý" tvar.



Obr. 7 Výsledky Monte Carlo simulace interakce primárních elektronů s objemovým vzorkem mědi, a) E=20keV, b) E=500eV

Shrnutí pojmů ke kap. 4

Pružný rozptyl elektronů – dochází ke změně směru pohybu elektronů, ale jejich energie se téměř nemění

Braggova rovnice - $n\lambda = 2d \sin \theta$, kde: n je řád reflexe, λ je vlnová délka dopadajícího záření, d je mezirovinná vzdálenost difraktující osnovy krystalografických rovin, θ je úhel dopadu a odrazu elektronů.

Nepružný rozptyl elektronů – dochází ke změně směru i energie elektronů

Sekundární elektrony – uvolňují se při ionizaci atomů vzorku vyvolané dopadem primárního elektronu, jejich energie je na úrovni několika desítek eV

Odražené elektrony – primární elektrony při interakci se vzorkem ztratí část své energie a znovu vystoupí ze vzorku, jejich energie se může měnit od 50eV (smluvní hodnota) až téměř po energii dopadajících primárních elektronů

Absorbované elektrony - v důsledku mnohačetných srážek s atomy vzorku je výsledná kinetická energie těchto elektronů nedostatečná pro vystoupení ze vzorku

Prošlé elektrony - v případě tenkého vzorku a vysoké energie primárních elektronů může část těchto elektronů vzorkem projít

Charakteristické rtg záření – při přechodu excitovaného atomu do stabilnějšího stavu je zaplnění vakance v elektronovém obalu elektronem ze slupky vzdálenější od jádra doprovázeno uvolněním fotonu charakteristického rtg záření. Hovoříme o zářivém přechodu.

Spojité rtg záření - vzniká v důsledku odchylování a brzdění elektronů primárního svazku v Coulombovském poli jader atomů vzorku

Augerovy elektrony - při přechodu excitovaného atomu do stabilnějšího stavu je zaplnění vakance v elektronovém obalu elektronem ze slupky vzdálenější od jádra doprovázeno uvolněním Augerova elektronu z vnější elektronové slupky. Hovoříme o nezářivém přechodu.

Katodoluminiscence - v místě dopadu primárního svazku dochází k emisi záření ve viditelné nebo ultrafialové oblasti vlnových délek



Otázky ke kap. 4

- 1. Jaký je rozdíl mezi sekundárními a odraženými elektrony?
- 2. Čím se odlišuje pružný a nepružný rozptyl elektronů?
- 3. Odvoď te Braggovu rovnici.
- 4. Jaké fotony rtg záření lze využít k chemické analýze vzorků?
- 5. Co je to rozptyl fononů?
- 6. Popište mechanismus vzniku Augerových elektronů.
- 7. Co je to katodoluminiscence?
- 8. Jak je definován koeficient odrazivosti?
- 9. Co je to excitace plazmonů?
- 10. Popište mechanismus vzniku fotonů charakteristického rtg záření.
- 11. Jaký je mechanismus vzniku a jaké jsou základní charakteristiky sekundárních elektronů?

Další zdroje ke kap. 4

 Hulínský, V. – Jurek, K.: Zkoumání látek elektronovým paprskem, SNTL, Praha, 1982.

[2] Goldstein, J.I. et al.: Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Plenum Press, New York, 1981.

5. ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE

Využití zfokusovaného svazku elektronů jako zdroje záření v mikroskopech umožnilo dosáhnout velmi vysokých hodnot rozlišovací schopnosti. Tento zdroj záření se vyznačuje velmi krátkou vlnovou délkou (přibližně o pět řádů menší než světelné záření) a zároveň snadnou ovladatelností v elektrickém a magnetickém poli. **Prozařovací elektronový mikroskop** používaný při studiu preparátů, jejichž tloušťka je tak malá, že umožňuje průchod elektronů stacionárního primárního svazku, využívá k vytvoření obrazu (s využitím prošlých elektronů) soustavu elektromagnetických čoček. Principiálně odlišný typ mikroskopu představuje **řádkovací elektronový mikroskop**, kde se obraz vytváří postupným elektronickým zpracováním signálu vznikajícího v místě dopadu pohyblivého svazku elektronů na vzorek, přičemž pohyb primárního svazku na vzorku je synchronizován s pohybem svazku na pozorovacím stínítku.

5.1 Prozařovací elektronová mikroskopie

- Ø
- Čas ke studiu: 12 hodin
- , P

Cíl: Po prostudování tohoto odstavce budete umět:

- popsat princip prozařovacího elektronového mikroskopu
- definovat mechanismy tvorby kontrastu zobrazení
- vyřešit elektronové difraktogramy získané při difrakčním studiu
- interpretovat výsledky při strukturní analýze za použití amplitudového kontrastu
- popsat princip strukturní analýzy za použití fázového kontrastu
- navrhnout vhodné metody přípravy preparátů z konkrétního materiálu



5.1.1 Princip prozařovacího elektronového mikroskopu

Prozařovací elektronový mikroskop (TEM - Transmission Electron Microscope) umožnil postupné zdokonalení bodové rozlišovací schopnosti až k atomárnímu rozlišení. V tomto typu mikroskopu jsou studovány preparáty, které jsou transparentní pro dopadající stacionární elektronový svazek a pro vytvoření zobrazení pomocí prošlých elektronů se používá soustavy elektromagnetických čoček, obr. 2. Hlavní části TEM:

• vakuová soustava

Vakuová soustava se skládá z kombinace rotačních a difúzních, příp. turbomolekulárních, iontových vývěv, které umožňují dosáhnout vysokého vakua uvnitř tubusu mikroskopu, které je nezbytné pro práci elektronové trysky a pohyb urychlených elektronů v elektronově optickém systému mikroskopu.

• elektronová tryska (dělo)

Mezi základní požadavky na elektronovou trysku náleží vysoká proudová hustota, malá velikost stopy a malý rozptyl energií (vlnových délek) elektronů tvořících primární svazek. Konstrukčně nejstarší typ představuje termoemisní tryska tvořená žhaveným wolframovým vláknem. Elektrony emitované z povrchu wolframové katody jsou Wheneltovým válcem soustředěny v oblasti optické osy mikroskopu a urychlovány napětím (stovky kV) přiloženým na anodu, urychlené elektrony se pohybují podél optické osy mikroskopu. Modernější typ trysky představuje monokrystal LaB₆ a především autoemisní tryska, které umožňují dosáhnout vyšší proudové hustoty, menšího průměru stopy a zároveň menšího rozptylu energií elektronů, obr. 1, tab. 1. Princip činnosti autoemisní trysky (FEG) spočívá ve výstupu volných elektronů z kovu (za studena nebo při ohřevu emisním proudem) překonáním potenciálové bariéry na rozhraní kov – vakuum vlivem silného elektrického pole.

Zdroj	Jas	Velikost	Energiový
	[A/cm ² sr]	stopy [µm]	rozptyl [eV]
Termoemise	$2x10^{4}$	10-50	1-3
LaB ₆	10^{5}	10-50	0,5-2
Autoemise	10 ⁹	0,003	0,2-0,4

Tabulka 1 Základní charakteristiky primárního svazku v závislosti na typu zdroje



Obr. 1 Schéma FEG a wolframové termoemisní trysky

• osvětlovací systém

Je tvořen soustavou elektromagnetických čoček (kondenzory), které slouží ke zmenšení velikosti a fokusaci elektronového svazku před dopadem na vzorek.

• zobrazovací systém

Systém několika elektromagnetických čoček, které zpracovávají elektrony prošlé preparátem a vytvářejí zvětšené zobrazení na fluorescenčním stínítku nebo je zobrazení snímáno CCD kamerou. Na obr. 2 je zobrazovací soustava TEM tvořena objektivem, mezičočkou a projekční čočkou.

TEM umožnil sloučit v jediném přístroji dvě předtím oddělené metody studia struktury:

- mikroskopii,
- difrakci.

V režimu mikroskopie je optická soustava nastavena tak, aby předmětová rovina intermediární čočky zobrazovací soustavy odpovídala obrazové rovině objektivové čočky, kde vzniká první meziobraz preparátu. Přechod do difrakčního režimu je jednoduchý a spočívá pouze ve změně optické mohutnosti mezičočky: předmětová rovina mezičočky odpovídá zadní ohniskové rovině objektivu, kde se nachází difrakční obrazec.



Obr. 2 Schéma prozařovacího elektronového mikroskopu

5.1.2 Kontrast zobrazení v TEM

5.1.2.1 Kontrast amplitudový

V případě amplitudového kontrastu je intenzita zobrazení úměrná čtverci amplitudy záření. U amorfních látek je kontrast definován rovnicí:

$$I = I_o \exp\left(-konst. \cdot \rho \cdot t\right)$$
(1)

kde: ρ je měrná hmotnost preparátu,

t je tloušťka preparátu.

To znamená, že kontrast amorfních látek se mění s tloušťkou preparátu a změnami měrné hmotnosti preparátu.

V případě krystalických látek je nejdůležitější **difrakční kontrast**, který je založen na lokálních rozdílech ve splnění Braggovy difrakční podmínky. Menší důležitost má **deformační kontrast**, který je vyvolán elastickou deformací krystalové mříže, např. v okolí částic koherentního, příp. semikoherentního precipitátu. Kontrast **strukturního faktoru** je funkcí tloušťky zobrazovaných objektů a rozdílu převrácených hodnot extinkčních délek.

Při průchodu primárního elektronového svazku krystalickým preparátem dochází k difrakci elektronů na atomových rovinách splňujících Braggovu rovnici, obr. 3. Souvislost mezi touto

geometrickou podmínkou difrakce a reciprokou mříží představuje Ewaldova koule, obr. 4. Difraktující osnova atomových rovin s Millerovými indexy (hkl) je v reciproké mříži definována vektorem, který je kolmý na tuto osnovu rovin a jeho modul je roven převrácené hodnotě mezirovinné vzdálenosti rovin (hkl). Na konci reciprokého vektoru se nachází uzel reciproké mříže s Millerovými indexy hkl. V případě splnění Braggovy difrakční podmínky se uzel reciproké mříže nachází na povrchu tzv. **Ewaldovy koule** o poloměru $1/\lambda$, kde λ je vlnová délka elektronů. Střed Ewaldovy koule se nachází ve vzdálenosti $1/\lambda$ od místa dopadu elektronů na atomové roviny (hkl) proti směru dopadajícího svazku elektronů.



cká osa d tronů (Braggova



dopadající

Obr. 3 Pružný rozptyl elektronů (Braggova podmínka)

Obr. 4 Ewaldova reflexní koule

Preparáty studované v TEM mají velmi malou tloušťku, což ovlivňuje tvar uzlů reciproké mříže. V důsledku protažení uzlů reciproké mříže ve směru kolmém na tenký rozměr studovaného krystalu dochází ke vzniku difrakčních stop v elektronogramech i v případech, kdy střed reciprokého uzlu neleží přesně na povrchu Ewaldovy koule. Vliv tvaru studovaných krystalů na tvar reciprokých uzlů je shrnut v tab. 2.

Krystal	Reciproký uzel	
tyčinka	destička	
destička	tyčinka	
koule	koule	

Tabulka 2 Vliv tvaru krystalů na tvar reciprokých uzlů

Charakter difrakčního obrazce je závislý na typu preparátu. V případě monokrystalů vznikají **bodové difraktogramy**, obr. 5a. V případě polykrystalických preparátů se tvoří **kružnicové difraktogramy**, obr. 5b. Úhel mezi dopadajícím a difraktovaným paprskem je vždy roven 2 θ , kde θ je Braggův úhel. V polykrystalickém materiálu svazky difraktované na rovině (hkl) tvoří površky kužele s polovičním vrcholovým úhlem 2 θ . Při protnutí stínítka orientovaného kolmo k dopadajícím kuželům difraktovaných elektronů vznikají kružnice.



Obr. 5 Difraktogramy vznikající při studiu monokrystalu a polykrystalického preparátu a) bodový difraktogram, b) kružnicový difraktogram

Strukturní analýza krystalických materiálů v TEM s využitím *amplitudového kontrastu* spočívá v kombinaci zobrazení ve *světlém poli, v tmavém poli a difrakční analýzy*. Zobrazení ve světlém poli vzniká v případě, kdy clona v zadní ohniskové rovině objektivu propouští pouze neodchýlený svazek elektronů a všechny difraktované svazky jsou touto clonou zachyceny. Rozdíly v kontrastu různých částí zobrazení významně souvisí s lokálními rozdíly ve splnění Braggovy difrakční podmínky. Naopak v případě zobrazení v tmavém poli clona v zadní ohniskové rovině objektivu propouští pouze jeden z difraktovaných paprsků. Rozdíly v kontrastu na zobrazeních v tmavém poli jsou výraznější než v případě zobrazení ve světlém poli. Na zobrazení v tmavém poli vykazují světlý kontrast pouze ty oblasti, které se podílely na vzniku příslušného (zobrazovacího) difraktovaného svazku.

Příklad studia částice precipitátu v TEM je uveden na obr. 6a-c.



c)

Obr. 6 Studium částice destičkovitého precipitátu, a) zobrazení ve světlém poli, b) zobrazení v tmavém poli s využitím svazku B, c) bodový difraktogram, osa zóny [111]

Na obr. 6a je uvedeno **zobrazení ve světlém poli** (BFI – Bright Field Image), kdy clonou v zadní ohniskové rovině objektivu procházel pouze neodchýlený svazek elektronů – svazek A na obr. 6a.Rozdíly v kontrastu zobrazeného destičkovitého precipitátu souvisí s lokálními odchylkami od Braggovy podmínky. V oblastech s tmavým kontrastem došlo k pružnému rozptylu většího podílu primárních elektronů než ve světlých oblastech. **Zobrazení v tmavém poli** (DFI – Dark Field Image) bylo získáno přesunutím otvoru v cloně v zadní ohniskové

rovině objektivu z polohy A do polohy B, viz obr. 6c. Oblasti precipitátu vykazující světlý kontrast přispěly ke vzniku použitého (zobrazovacího) difraktovaného svazku, obr. 6b. Bodový difraktogram, získaný při studiu částice destičkovitého precipitátu (monokrystal) na obr. 6a, je dokumentován na obr. 6c. Tento difraktogram odpovídá rovinnému řezu modelem reciproké mříže precipitátu. Každá difrakční stopa v difraktogramu odpovídá difrakci na konkrétní osnově atomových rovin precipitátu s Millerovými indexy (hkl). Mezi atomární a reciprokou mříží platí striktní vazba. To znamená, že pokud bychom změnili orientaci precipitátu v držáku mikroskopu jeho náklonem, změnila by se i geometrie difraktogramu (jiný řez reciprokou mřížkou).

5.1.2.2 Fázový kontrast

V tomto případě prochází otvorem clony v zadní ohniskové rovině objektivu několik svazků a vznik zobrazení souvisí s jejich interferencí.

Zobrazení s fázovým kontrastem lze klasifikovat následovně:

A. zobrazení mřížky – clonou prochází neodchýlený svazek elektronů a jeden difraktovaný svazek, obr. 7a. Na zobrazení lze pozorovat periodický systém proužků, který odpovídá atomovým rovinám (hkl), na kterých vznikl difraktovaný svazek vycloněný clonou, obr. 7. Vzdálenost proužků je rovna mezirovinné vzdálenosti rovin (hkl). Periodický systém proužků na zobrazení mřížky je orientován kolmo k příslušnému difrakčnímu vektoru \vec{g} - vektor vyznačený na obr. 7a.



Obr. 7 a) otvorem v cloně prochází neodchýlený svazek a difraktovaný svazek, b) zobrazení mřížky

B. zobrazení struktury – clonou v zadní ohniskové rovině objektivu může procházet kromě neodchýleného svazku až několik desítek difraktovaných svazků. V případě velmi tenkého a vhodně orientovaného preparátu můžeme u moderních HR TEM (High Resolution) pozorovat periodický systém bodů, který odpovídá rozložení atomů v krystalové mříži. Na obr. 8 je dokumentováno zobrazení struktury krystalu s přítomností defektů typu hranové dislokace a vrstevné chyby. Kontrast zobrazení je zároveň funkcí tloušťky preparátu a úrovně defokuzace objektivové čočky. Při interpretaci experimentálních zobrazení se využívají simulovaná zobrazení, která byla vypočtena s využitím **dynamické teorie difrakce elektronů**.



Obr. 8 *a) otvorem v cloně prochází velké množství svazků, b) zobrazení struktury krystalu, na zobrazení lze pozorovat vrstevnou chybu (šipky) a rovněž hranovou dislokaci* (\bot)

5.1.3 Rozlišovací schopnost

Rozlišovací schopnost TEM negativně ovlivňují vady elektromagnetických čoček. Typy vad jsou analogické jako v případě skleněných čoček. Nejdůležitější je tzv. **otvorová (sférická) vada**, která je způsobena tím, že elektrony procházející čočkou mimo optickou osu mají jinou ohniskovou vzdálenost než elektrony, které procházejí čočkou v blízkosti optické osy. Paprsek elektronů s úhlem náklonu α k optické ose čočky vytváří v rovině zobrazení kroužek o poloměru:

$$r_s = c_s \cdot \alpha^3 \tag{2}$$

kde: C_s je koeficient sférické aberace.

Rovnice pro výpočet **meze bodového rozlišení** uvažuje nejen jevy difrakčního rozptylu, jako v případě světelné mikroskopie, ale i sférickou aberaci:

$$r_{\min} = konst. \sqrt[4]{c_s} \cdot \lambda^3$$
(3)

kde: λ je vlnová délka záření (λ =0,038Å v případě urychlovacího napětí U=100kV).

Mez bodového rozlišení špičkových TEM přístrojů se v současné době pohybuje na úrovni cca $r_{min.} \cong 0,17$ nm.

5.1.4 Difrakční analýza

Jak již bylo uvedeno výše, TEM umožňuje kombinovat zobrazení studovaných vzorků při velkém zvětšení a rovněž provádět difrakční analýzu dané oblasti. Elektronové difraktogramy obsahují informace o:

- typu krystalové mříže,
- rozměrech elementární buňky,
- uspořádání atomů na dlouhou vzdálenost,
- tvaru difraktujících krystalů,
- orientaci preparátu tenké fólie.

Existují dvě základní podmínky viditelnosti difraktovaných svazků v elektronogramech, které musí být současně splněny:

- geometrická podmínka definovaná Ewaldou koulí,
- strukturní faktor pro difraktující rovinu musí mít nenulovou hodnotu.

5.1.4.1 Strukturní faktor

Pro jednoduchost budeme uvažovat kubickou mřížku. V případě primitivní elementární buňky, každý bod reciproké mřížky bude odpovídat možnému difraktovanému svazku, tj. všechny možné hodnoty difrakčního vektoru \vec{g} mohou poskytnout reflexi v difraktogramu. Pokud do primitivní buňky zavedeme bázi, potom v reciproké mříži budou mít jednotlivé uzly různou "váhu". V materiálovém inženýrství je tato skutečnost popisována strukturním faktorem, který vyjadřuje amplitudu rozptylu záření na jednotkové buňce. Amplituda rozptylu elementární buňkou je vyjádřena vztahem:

$$A = \frac{e^{2\pi i k r}}{r} \sum_{i} f_{i} \mathbf{\Phi} \underbrace{e}^{2\pi i K r_{i}}$$
(4)

kde: k je vlnový vektor (1/ λ),

r je polohový vektor,

f_i(θ) je atomový rozptylový faktor, který charakterizuje amplitudu rozptylu jednotlivými atomy. Hodnota atomového faktoru rozptylu se zvyšuje s protonovým číslem.
Podle rovnice (4) jednotlivé atomy v elementární buňce rozptylují záření s fázovým posunem

 $2\pi Kr_i$, kde vektor \mathbf{r}_i definuje polohu každého atomu (souřadnice $x_i y_i z_i$) v elementární buňce:

 $r_i = x_i a + y_i b + z_i c \tag{5}$

a vektor K je vektor reciproké mříže:

$$K = ha^{\times} + kb^{\times} + lc^{\times} \tag{6}$$

Obecný tvar rovnice strukturního faktoru, který je platný pro jakoukoliv elementární buňku, lze vyjádřit pomocí:

$$F_{hkl} = \sum_{i} f_{i} e^{2\pi i \langle q_{x_{i}} + ky_{i} + lz_{i} \rangle}$$

$$\tag{7}$$

Dosazením souřadnic pro jednotlivé atomy v elementární buňce a hodnot příslušných atomových faktorů můžeme vypočíst hodnotu strukturního faktoru pro libovolnou rovinu (hkl).

Pro ilustraci se budeme zabývat strukturním faktorem pro KSC krystal. Reciproká mříž může být interpretována dvěma způsoby:

- reciproká mříž pro KSC krystal představuje speciální mříž,
- reciproké mříže všech kubických materiálů jsou primitivní, ale některé uzly mají nulový strukturní faktor.

V případě KSC mříže existují následující polohy mřížových uzlů v elementární buňce: 000 a $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$. Dále budeme předpokládat, že v elementární buňce se vyskytuje pouze jeden typ atomů. Po dosazení těchto hodnot x_i y_i z_i do rovnice (7) získáme:

$$F = f \left[\mathbf{k} + e^{h+k+l} \right]$$
(8)

hkl jsou celá čísla, jejichž součet je h+k+l=N. Exponenciální člen může nabývat hodnot +1 pro N sudé a -1 pro N liché.

Proto platí:

- F=2f pro h+k+l = sudé číslo
- F=0 pro h+k+l = liché.číslo

Jiná možnost neexistuje. Výsledný model reciproké mříže je uveden na obr. 9. Uspořádání uzlů v reciproké buňce povolených strukturním faktorem odpovídá KPC buňce s hranou $2a^{x}$, kde a^{x} je parametr reciproké mříže . Na rozdíl od reálné mříže všechny uzly v reciproké mříži musí být celočíselné.



Obr. 9 Reciproká mříž pro KSC krystal

V případě, že by se v elementární buňce vyskytovalo více typů atomů, které by byly přednostně uspořádány v konkrétních polohách (uspořádání na dlouhou vzdálenost) situace by se změnila. Uvažujme KSC sloučeninu o složení CsCl, kde atomy Cs obsazují polohu ½ ½ ½ a atomy Cl polohy 000. Hodnoty atomových rozptylových faktorů pro Cs a Cl jsou rozdílné. Potom platí:

- $F=f_{Cs}+f_{Cl}$ pro h+k+l=sudé číslo,
- $F=f_{Cl}-f_{Cs}$ pro h+k+l=liché číslo,

V reciproké mříži se budou vyskytovat reflexe dvojího typu: silné základní reflexe (h+k+l=sudé číslo) a slabší nadstrukturní reflexe (h+k+l=liché číslo). Modely reciproké mříže pro KSC a KPC elementární buňky fází uspořádaných na dlouhou vzdálenost jsou uvedeny na obr. 10.



Obr. 10 Modely reciproké mříže pro a) KPC a b) KSC krystaly uspořádané na dlouhou vzdálenost, větší kroužky odpovídají základním reflexím, menší kroužky odpovídají reflexím nadstrukturním

Na obr. 11 jsou uvedeny bodové difraktogramy pro osu zóny [001] KSC krystalů, které dokumentují vliv jevu uspořádání na dlouhou vzdálenost na geometrii difraktogramu.



Obr. 11 Osa zóny [001] KSC krystalu, a) neuspořádaný stav, b) uspořádání na dlouhou vzdálenost, uzel 000 – stopa neodchýleného svazku = počátek reciproké mříže, hkl – Milerovy indexy uzlů reciproké mříže povolené strukturním faktorem

Osa zóny představuje krystalografický směr, který je kolmý k rovině reciproké mříže reprezentované bodovým difraktogramem. Jedná se o společnou průsečnici všech rovin, jejichž reflexe jsou přítomny v difraktogramu, obr. 12. Vypočte se jako vektorový součin libovolných dvou vektorů ležících v rovině difraktogramu.



Obr. 12 Osa zóny je průsečnice všech rovin, jejichž reflexe jsou přítomny v difraktogramu, reflexe – uzly reciproké mříže jsou kolmé k příslušným atomovým rovinám a leží ve vzdálenosti úměrné 1/d od středu difraktogramu

V případě difrakční analýzy krystalických materiálů s nízkou hustotou vnitřních defektů se v oblasti tlouštěk preparátů několika stovek nanometrů mohou v difraktogramech vyskytovat tzv. **Kikuchiho linie**. Tyto linie vznikají dvojnásobnou interakcí: dopadající primární

elektrony jsou nejdříve rozptýleny nepružně a poté dochází k pružnému rozptylu elektronů, které dopadají na atomovou rovinu s Millerovými indexy (hkl) pod Braggovým úhlem. Odrazem na obou stranách roviny (hkl) vzniknou dva difrakční kužely s vrcholovým úhlem 40. Při protnutí stínítka těmito difrakčními kužely vznikají mírně zakřivené křivky, kterým říkáme Kikuchiho linie, obr. 13. Každé difraktující osnově rovin (hkl) odpovídají dvě Kikuchiho linie, jejichž vzdálenost je úměrná převrácené hodnotě mezirovinné vzdálenosti difraktujících rovin (hkl).



Obr. 13 Mechanismus vzniku Kikuchiho linií

Poněvadž intenzita nepružně rozptýlených elektronů klesá s rostoucím úhlem odklonu od směru primárního paprsku elektronů, intenzita Kikuchiho linií tvořících pár není stejná. Světlá Kikuchiho linie vzniká při difrakci paprsku, který byl původně nepružně rozptýlen pod menším úhlem. Kikuchiho linie nacházejí použití především při stanovení přesné orientace difraktujícího krystalu.

5.1.4.2 Difrakční konstanta mikroskopu

Bodové elektronogramy představují zvětšené rovinné řezy reciprokou mříží. Abychom mohli difraktogramy řešit potřebujeme znát hodnotu tohoto zvětšení. Vzdálenost od preparátu ke stínítku mikroskopu nemůžeme měřit v délkových jednotkách, protože je závislá na excitaci elektromagnetických čoček tvořících zobrazovací soustavu. Ke stanovení tzv.**difrakční konstanty** mikroskopu se používají preparáty vhodné kalibrační látky. Zpravidla se jedná o jemné částice Au nebo ThCl naprášené na uhlíkové podložce. Příklad kružnicového

difraktogramu Au, vhodného pro stanovení difrakční konstanty, je uveden na obr. 14. Princip stanovení difrakční konstanty mikroskopu je dokumentován na obr. 15.



Obr. 14 Kružnicový difraktogram zlata, jednotlivé kroužky odpovídají difrakci na rovinách 111, 200, 220, 311, atd. (od středu)



Obr. 15 Difrakční konstanta TEM

Z obr. 15 vyplývá:

$$\frac{R}{L} = tg \,2\theta \tag{9}$$

kde: L je efektivní délka zobrazovací soustavy mikroskopu,

R je poloměr difrakčního kroužku.

Vzhledem k tomu, že hodnoty úhlu θ jsou velmi malé, můžeme provést následující úpravu:

$$\operatorname{tg} 2\theta \cong 2\theta \cong 2 \sin\theta \tag{10}$$

Substitucí Braggovy rovnice do rovnice (9) získáme:

$$R = L \cdot 2 \cdot \sin \theta = L \cdot 2 \cdot \frac{\lambda}{2d} \tag{11}$$

Rovnice difrakční konstanty mikroskopu má tvar:

$$Rd = L\lambda \tag{12}$$

Takto stanovenou difrakční konstantu mikroskopu je možné využít při indexování difraktogramů nasnímkovaných při rozboru studovaných vzorků za předpokladu, že tyto difraktogramy byly nasnímkovány za stejných experimentálních podmínek jako difraktogram kalibrační látky.

Při difrakční analýze technických materiálů vycházíme z předpokladu, že v naprosté většině případů jsou fáze, které se vyskytují ve studovaných materiálech popsány v databázích. V této souvislosti je cílem indexování experimentálních difraktogramů najít v krystalografických databázích fázi, která je v rámci přesnosti difrakční analýzy kompatibilní s difrakčními daty.

5.1.4.3 Postup při indexování kružnicových difraktogramů

Při difrakční analýze neznámé fáze ve studovaném materiálu je třeba nasnímkovat difraktogramy této fáze a rovněž difraktogram kalibrační látky za shodných experimentálních podmínek. Postup difrakční analýzy je následující:

- 1. změřit průměry jednotlivých kružnic, D_n
- 2. vypočíst odpovídající mezirovinné vzdálenosti difraktující osnovy rovin:

$$d_n = \frac{2L\lambda}{D_n} \tag{13}$$

Hodnotu Lλ vypočteme z difraktogramu kalibrační látky.

- podle charakteru rozložení kružnic lze v některých případech (kubická soustava) stanovit typ centrování krystalové mříže,
- na základě srovnání hodnot d_n s tabulkovými hodnotami mezirovinných vzdáleností fází, které ve studovaném materiálu připadají v úvahu, identifikovat fázi.

5.1.4.4 Postup při indexování bodových difraktogramů

Rovněž v tomto případě je třeba znát pro dané experimentální podmínky difrakční konstantu (difraktogram kalibrační látky).

Postup analýzy bodového difraktogramu neznámé látky je následující:

1. volba základního rovnoběžníku



2. změřit vektory R_n a vypočíst hodnoty mezirovinných vzdáleností:

$$d_n = \frac{L\lambda}{R_n} \tag{14}$$

- nalézt fázi, která má hodnoty mezirovinných vzdáleností určitých rovin blízké vypočteným hodnotám,
- 4. přiřazení Millerových indexů h_nk_nl_n zvolené fáze k jednotlivým uzlům v rovnoběžníku,
- 5. změřit úhly mezi vektory reciproké mříže v základním rovnoběžníku, ϕ_n
- 6. určit konkrétní kombinace Millerových indexů jednotlivých uzlů základního rovnoběžníku tak, aby byly v souladu s naměřenými úhly,
- 7. indexování dalších uzlů reciproké mříže:

$$\vec{g}_3 = \vec{g}_1 + \vec{g}_2 \tag{15}$$

výpočet osy zóny [uvw] pomocí vektorového součinu Millerových indexů h₁k₁l₁ a h₂k₂l₂.

5.1.5 Příprava vzorků pro TEM

Vzorky pro TEM lze rozdělit do dvou kategorií:

• extrakční otisky (repliky)

Extrakční replika je tvořena tenkým filmem amorfního uhlíku, ve kterém jsou zachyceny částice precipitátu, které byly původně přítomny na naleptaném povrchu metalografického výbrusu. To umožňuje identifikaci minoritních fází, jejichž objemový podíl v kovové matrici je velmi malý. Z tohoto důvodu jsou tyto preparáty velmi užitečné při analýze precipitačních reakcí v technických materiálech. Na obr. 16 je uveden příklad extrakční repliky sejmuté z 9%Cr1%MoV oceli. V uhlíkovém amorfním filmu jsou zachyceny částice precipitátu, které byly přítomny na povrchu výchozího metalografického výbrusu. Hrubší, tmavé částice jsou tvořeny karbidy typu M₂₃C₆, zatímco jemné jehlicovité částice jsou tvořeny karbonitridy typu M₂X. Tento typ preparátu však samozřejmě neumožňuje studovat krystalografické defekty přítomné v kovové matrici.



Obr. 16 Extrakční uhlíková replika, ocel 9%Cr1%MoV

• tenké fólie

Tenké fólie představují ztenčené disky studovaného materiálu na tloušťku, která umožňuje průchod primárních elektronů. Tento typ preparátu umožňuje komplexní charakterizaci substruktury materiálů, včetně krystalografických defektů. Na obr. 17 je dokumentována tenká fólie z 9%Cr1%MoV oceli. V kovové matrici jsou přítomny karbidy typu M₂₃C₆, které většinou lemují hranice zrn/subzrn a jemné intragranulární částice typu MX. Tyto částice jsou nesmírně důležité, poněvadž vytvářejí překážky pro pohyb dislokací během creepu. Tenké fólie umožňují studium dislokační substruktury – interakci dislokací, tvorbu subzrn, atd..



Obr. 17 Tenká kovová fólie, ocel 9%Cr1%MoV

5.1.5.1 Postup přípravy otisků

 Příprava extrakční uhlíkové repliky začíná zhotovením metalografického výbrusu, který je naleptán obdobně jako v případě metalografického rozboru za použití světelné mikroskopie. Na takto připravený povrch se napaří tenká vrstva uhlíku, obr. 18.



Obr. 18 Postup při přípravě extrakční repliky

 Napařená vrstva uhlíku na povrchu výbrusu je skalpelem nařezána na čtverečky o velikosti cca 2x2mm a následně je elektrolyticky podleptána. Vzorek je v elektrickém obvodu zapojen jako anoda, obr. 19.



Obr. 19 Elektrolytické podleptání vzorku, kde: 2 - elektrolyt, 3 - vzorek (anoda)

 Podleptaný uhlíkový film je z povrchu vzorku uvolněn ponořením do kapaliny s dostatečně vysokým povrchovým napětím. obr. 20. Zbytky produktů leptání jsou z replik odstraněny propláchnutím ve vodě.



Obr.20 Uvolnění repliky z povrchu výbrusu ponořením do kapaliny pod malým úhlem

 Repliky jsou z povrchu kapaliny "vyloveny" na nosné síťky s otvory, obr. 21. Otvory v síťkách mohou mít různou velikost. TEM studiu replik je možné uvnitř těchto otvorů.



Obr. 21 Nosné síťky o průměru 3mm s různě velkými otvory

5.1.5.2 Příprava tenkých fólií

V první fázi je třeba ze studovaného vzorku připravit terčíky o průměru cca 3mm a tloušťce cca 0,1mm. K tomu se používá kombinace řezání, broušení a leštění. Během přípravy se terčíky nesmí plasticky zdeformovat nebo nějak jinak ovlivnit. Finální ztenčení středové části terčíku na optimální tloušťku pro pozorování v TEM (cca 100–150 nm) je možné provádět dvěma způsoby:

• elektrolytické ztenčení – použitelné pouze v případě vodivých, kovových vzorků.

Na obr. 22 je uvedeno schéma zařízení, které se nazývá "twin jet". Toto zařízení umožňuje oboustranné elektrolytické ztenčování středové oblasti terčíku až do vzniku perforace. V okolí perforace lze obvykle nalézt oblasti s tloušťkou vhodnou pro TEM studium.



Obr. 22 "Twin – jet" zařízení pro přípravu tenkých fólií

• iontové bombardování – lze použít v případě vodivých i nevodivých vzorků.

Oboustranné ztenčení iontovým svazkem probíhá až do vzniku perforace ve středu terčíku. Používají se ionty nereaktivního plynu, např. argonu. V okolí perforace je obvykle tloušťka tenké fólie akceptovatelná pro TEM pozorování. V případě iontového bombardování dochází k rovnoměrnému ztenčování i u vícefázových materiálů – na rozdíl od elektrolytického ztenčování -, a proto tloušťka tenké fólie je rovnoměrná.

5.1.5.3 Metoda fokusovaného iontového svazku

Výše diskutované metody neumožňují vysoce lokalizovanou přípravu tenkých fólií, která je nezbytná v případě tzv. "high-tech" materiálů. Např. v případě velmi tenkých PVD povlaků je nezbytné studium kvality rozhraní povlak-substrát. Pro obdobné případy byla vyvinuta technika **fokusovaného iontového svazku** (FIB – focused ion beam), která umožňuje přípravu tenkých fólií z přesně definované oblasti ("site specific") studovaného materiálu.

Jedná se o techniku analogickou k elektronové mikroskopii, ale místo zfokusovaného elektronového svazku se jako primární svazek používá zfokusovaný iontový svazek. Obdobně jako v případě řádkovací elektronové mikroskopie svazek iontů může být vychylován nad vzorkem.

Základní rozdíly mezi interakcí elektronů a iontů se vzorkem jsou následující:

• ionty jsou větší než elektrony

Ionty nemohou snadno penetrovat dovnitř atomů vzorku, interakce většinou zahrnuje pouze ionizaci vnějších elektronových obálek (vznikají sekundární elektrony, ale nevznikají rtg kvanta, která souvisí s ionizací vnitřních elektronových obálek) a narušení atomových vazeb ve vzorku. Pravděpodobnost interakce s atomy vzorku je vyšší, a proto ionty rychle ztrácejí svou energii. Hloubka penetrace iontů je mnohem menší než v případě elektronů o stejné energii.

• ionty jsou těžší než elektrony

Ionty mohou získat mnohem větší hybnost. Hmotnost iontů je srovnatelná s hmotností atomů, a proto může dojít k vyražení atomů ze vzorku. Tento jev se nazývá *sputtering* ("odprašování") nebo *milling* ("frézování"). Aktuální rychlost tohoto jevu závisí na hmotnosti atomů vzorku, jejich vazebné energii a orientaci vzorku vzhledem k dopadajícímu paprsku iontů. Ionty se pohybují mnohem pomaleji než elektrony se stejnou energií. Nicméně jejich rychlost je dostatečná z pohledu tvorby zobrazení.

• *ionty jsou kladně nabité částice, zatímco elektrony jsou částice s negativním nábojem* Iontový svazek je obvykle tvořen ionty galia. Vzhledem k tomu, že poloha a velikost iontového svazku mohou být velmi přesně ovládány, může být iontový svazek použit k velmi lokálnímu odstraňování atomů z povrchu vzorku.

Důvody pro použití Ga⁺ iontů:

- Galium je kovový prvek s nízkou teplotou tavení, a proto může být tento prvek použit k výrobě trysky vyžadující pouze nepříliš vysoký ohřev. Během provozu trysky je galium v tekutém stavu.
- Tryska Ga⁺ umožňuje získat vysoký jas. Materiál trysky musí být ionizován před vznikem svazku a následně jsou ionty urychleny.
- Galium se nachází přibližně uprostřed periodické tabulky prvků (Z=31) a jeho schopnost přenosu hybnosti je optimální pro široké spektrum materiálů.

K vytváření zobrazení může být použit signál nabitých částic, tj. jak iontů, tak i elektronů. Vzhledem k tomu, že iontový svazek může být dobře fokusován a přesně vychylován nad vzorkem, může být využit k tvorbě zobrazení s velkým zvětšením. Neutrální atomy, které jsou "odprašovány" z povrchu vzorku jsou většinou odsávány čerpací soustavou. V závislosti na experimentálních podmínkách se část neutrálních atomů může ukládat (deponovat) na povrchu vzorku v blízkosti místa "odprašování". Během tvorby zobrazení probíhá "odprašování" povrchu, ale pouze velmi pomalou rychlostí (úzký svazek a malá proudová hustota).

Emitované ionty z povrchu vzorku mohou být použity pro spektrální analýzu za pomocí techniky SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy), což umožňuje monitorovat chemické složení v podpovrchové vrstvě vzorku během "odprašování". Signál (sekundárních) iontů může v důsledku jevu kanálování vykazovat velmi silný kontrast, závislý na krystalografické orientaci jednotlivých zrn.

Na obr. 23 jsou demonstrovány postupné kroky při automatizované přípravě TEM vzorků za použití techniky FIB:

- označení oblasti pro přípravu preparátu,
- nanesení (depozice) ochranné vrstvy na povrch vzorku,
- oboustranné "odprašování" matrice,
- ztenčení lamely na tloušťku menší než 1μm,
- vyřezání lamely,
- finální ztenčení na tloušťku menší než 50 nm,
- umístění lamely na nosnou síťku.



Obr. 23 Příprava tenké fólie technikou FIB

Obdobně jako v případě extrakčních replik se TEM lamely studují na nosných síťkách, obr. 24.



Obr. 24 TEM lamela na nosné síťce

Množství iontů potřebných pro "odprašování" vzorků s rozdílnou tvrdostí není limitováno strukturou nebo složením materiálů. To znamená, že tato technika je vhodná i pro přípravu multifázových materiálů s výrazně odlišnou tvrdostí jednotlivých fází. Je možné např. připravit tenkou fólii z tvrdého kovu vyloučeného na měkkém substrátu, polymerního povlaku na kovu, atd..



Řešený příklad: Indexování bodového difraktogramu

Oindexujte bodový difraktogram, který byl získán při studiu popuštěného α -martenzitu. Parametry zvoleného základního rovnoběžníku jsou následující: R₁=21mm, R₂=33mm, R₃=39mm a φ_{12} =90°. Difrakční konstanta byla stanovena pomocí kalibrační látky: L λ =30,0mmA. Stanovte osu zóny.

1. Převod hodnot R_n na odpovídající mezirovinné vzdálenosti pomocí rovnice (14):

$$d_n = \frac{L\lambda}{R_n}$$
 \longrightarrow $R_1 = 21 \text{mm} \rightarrow d_1 = 1,43 \text{A}$
 $R_2 = 33 \text{mm} \rightarrow d_2 = 0,90 \text{A}$
 $R_3 = 39 \text{mm} \rightarrow d_3 = 0,77 \text{A}$

2. Přiřazení rovin hkl k vypočteným mezirovinným vzdálenostem:

popuštěný α -martenzit v ocelích má KSC strukturu s mřížovým parametrem a=2,86A. Teoretické mezirovinné vzdálenosti rovin povolených strukturním faktorem lze pro α Fe nalézt v tabulkách (např. Hrivňák I. Elektronová mikroskopia ocelí, Alfa, Bratislava, 1986). Výsledky přiřazení vypočtených mezirovinných vzdáleností k rovinám hkl pro α Fe fázi jsou uvedeny v tab. 1.

dvypočtená [A]	d _{tabulková} [A]	hkl
1,43	1,433	200
0,90	0,906	310
0,77	0,766	321

Tabulka 1 Přiřazení vypočtených vzdáleností d k hodnotám hkl

Určení konkrétní kombinace Millerových indexů, která je v souladu s naměřenými úhly

V kubické mříži platí následující vztah pro výpočet úhlu mezi atomovými rovinami $h_1k_1l_1$ a $h_2k_2l_2$:

$$\cos\varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2} + l_2^2}$$
(16)

Ve zvoleném rovnoběžníku byl naměřen úhel mezi vektory R₁ a R₂ : ϕ_{12} =90°. Tomuto úhlu vyhovuje např. kombinace rovin h₁k₁l₁ a h₂k₂l₂: 002 a 310. Odpovídající variantu roviny h₃k₃l₃ vypočteme pomocí vztahu: $\vec{g}_3 = \vec{g}_1 + \vec{g}_2$:

002 + 310 = 312

4. Výpočet osy zóny pomocí vektorového součinu Millerových indexů 002 a 310:

[002x310] = [-130]

Poznámka: toto řešení představuje v daném případě jedno z 12 možných krystalograficky ekvivalentních řešení.

Yříklad k samostatnému řešení: Indexování kružnicového difraktogramu

Studium precipitačních reakcí během tepelného zpracování 9%Cr1%MoV oceli bylo provedeno pomocí extrakčních uhlíkových replik. Typický příklad precipitace ve studovaném vzorku je dokumentován na obr. 25. Černé útvary představují vyextrahované částice precipitátu, kromě toho jsou na replice patrné i otisky precipitátů, které se při přípravě nepodařilo vyextrahovat. Na obr. 26 je uveden kružnicový difraktogram, který byl získán z oblasti repliky na obr. 25. Aby bylo možné tento difraktogram oindexovat, je třeba znát difrakční konstantu. Na obr. 27 je uveden kružnicový difraktogram zlata, který byl získán za stejných podmínek jako difraktogram uvedený na obr. 26. Povšimněte si, že difrakční

kroužky jsou v případě difraktogramu zlata mnohem souvislejší než v případě difraktogramu precipitátu. To souvisí s tím, že kalibrační preparát byl tvořen velkým počtem statisticky náhodně orientovaných, velmi jemných krystalitů zlata na podložní uhlíkové vrstvě.

Doporučený postup řešení:

1. Stanovení difrakční konstanty

Zlato má krystalovou mříž KPC s mřížovým parametrem a=0.408nm. Vypočtěte teoretické mezirovinné vzdálenosti pro roviny (hkl) povolené strukturním faktorem. Změřte průměry jednotlivých difrakčních kroužků – stačí 8 kroužků s nejmenším průměrem. Vypočtěte difrakční konstantu dosazením do vztahu (13).

Pozn. v případě polykrystalických materiálů jsou obvykle v difraktogramech přítomny difrakční kroužky odpovídající všem rovinám povoleným strukturním faktorem. Nejmenší kroužek odpovídá rovině (hkl) s největší mezirovinnou vzdáleností.



Obr. 25 Extrakční uhlíková replika, precipitát v oceli 9%Cr1%MoV

 Změřte průměry 6 kroužků (od nejmenšího průměru – první intenzívní kroužek) na obr. 26 a s využitím rovnice (13) vypočtěte hodnoty mezirovinných vzdáleností odpovídajících jednotlivým kroužkům.



Obr. 26 Kružnicový difraktogram precipitátu v oceli 9% Cr1% MoV



Obr. 27 Kružnicový difraktogram zlata

3. Identifikace fáze odpovídající naměřeným mezirovinným vzdálenostem se provádí s využitím tabulek mezirovinných vzdáleností pro fáze, které ve studovaném materiálu připadají v úvahu. V případě oceli 9%Cr1%MoV se může jednat o jednu z následujících fází: karbidy typu M₃C, M₂₃C₆ nebo M₇C₃, karbidy nebo karbonitridy typu VX. Tabulky mezirovinných vzdáleností pro výše uvedené fáze najdete např. v knize I. Hrivňák: Elektrónová mikroskopia ocelí, Veda, Bratislava, 1986. Je třeba upozornit, že difrakční kroužky odpovídající největším mezirovinným vzdálenostem, tj. nejmenším kroužkům v difraktogramech, mohou být vzhledem k přesvícení středu difraktogramu obtížně pozorovatelné a kromě toho je užitečné uvažovat i tabelované hodnoty relativních intenzit pro jednotlivé roviny.

Správné řešení tohoto příkladu je uvedeno v Klíči k příkladům na konci studijní opory.



Shrnutí pojmů kap. 5.1

Prozařovací elektronový mikroskop – stacionární svazek elektronů prozařuje tenký vzorek, dva režimy práce: mikroskopie a difrakce

Amplitudový kontrast – kontrast zobrazení je úměrný čtverci amplitudy záření

Fázový kontrast – kontrast vzniká v důsledku rekombinace několika svazků

Bodový difraktogram – vzniká při difrakci na monokrystalu, odpovídá rovinnému řezu reciprokou mříží

Kružnicový difraktogram – vzniká při difrakci na polykrystalickém preparátu

Kikuchiho linie – vznikají dvoustupňovým mechanismem: původně nepružně rozptýlené elektrony se následně rozptylují pružným mechanismem

Zobrazení ve světlém poli – zobrazení s amplitudovým kontrastem, clonou v zadní ohniskové rovině objektivu prochází neodchýlený svazek elektronů

Zobrazení v tmavém poli – zobrazení s amplitudovým kontrastem, clonou v zadní ohniskové rovině objektivu prochází jeden z difraktovaných svazků

Zobrazení mřížky – zobrazení s fázovým kontrastem, clonou v zadní ohniskové rovině objektivu prochází neodchýlený svazek a jeden difraktovaný svazek

Zobrazení struktury – zobrazení s fázovým kontrastem, clonou v zadní ohniskové rovině objektivu prochází neodchýlený svazek a několik difraktovaných svazků

Strukturní faktor – charakterizuje amplitudu rozptylu záření na jednotkové buňce

Osa zóny – krystalografický směr kolmý k rovině reciproké mřížky odpovídající bodovému difraktogramu

Difrakční konstanta mikroskopu – určuje se pomocí kalibrační látky, charakterizuje "zvětšení" difraktogramu **Extrakční replika** – tenká blána uhlíku se zachycenými částicemi precipitátu vyextrahovanými z kovové matrice

Tenká fólie – tenký terčík ze studovaného materiálu s oblastí transparentní (100 – 150nm) pro elektrony primárního svazku

Fokusovaný iontový svazek - zařízení pro přípravu preparátů ze specifických oblastí studovaných materiálů pomocí "odprašování" ionty Ga⁺



Otázky ke kap. 5.1

- 1. Jaká je mezní bodová rozlišovací schopnost TEM?
- 2. Jaké jsou hlavní části TEM?
- 3. Jaký je postup přípravy extrakčních replik?
- 4. Jaký je postup přípravy tenkých fólií?
- 5. Co představují bodové difraktogramy vznikající při difrakční analýze monokrystalů?
- 6. Co je to difrakční konstanta TEM?
- 7. Co je to FIB a k čemu slouží?
- 8. Jaký je význam strukturního faktoru?
- 9. Jaký je mechanismus vzniku Kikuchiho linií?
- 10. Co je to a jak se vypočte osa zóny?
- 11. Jak se liší zobrazení ve světlém poli od zobrazení v tmavém poli?
- 12. Jaký je princip fázového kontrastu? Jaký je rozdíl mezi zobrazením mřížky a struktury?
- 13. Proč vznikají při analýze polykrystalických materiálů kružnicové difraktogramy?



Úlohy k řešení ke kap. 5.1

 Při studiu precipitace v 9%Cr1%MoV oceli byl získán bodový difraktogram s následujícími parametry základního rovnoběžníku: R₁=24,9mm, R₂=41,9mm, R₃=54,6mm a φ₁₂=72,5°. Pomocí standardní látky byla stanovena difrakční konstanta: Lλ=132,7mmA. V dané oceli mohou precipitovat následující fáze: M₃C, M₇C₃, VC a M₂₃C₆. Oindexujte difraktogram a stanovte osu zóny.

- Při studiu precipitace v 1%Cr0,5%Mo0,3%V oceli byl získán kružnicový difraktogram s 5 difrakčními kroužky o průměru: 51,65mm, 59,90mm, 84,35mm, 99,20mm a 103,35mm. Pomocí standardní látky byla stanovena difrakční konstanta mikroskopu Lλ=62mmA. Identifikujte difraktující minoritní fázi. V dané oceli mohou precipitovat následující fáze: M₃C, M₂C, VC a M₂₃C₆.
- 3. Vyjádřete strukturní faktor pro fázi NaCl. Polohy atomů v elementární buňce: Na: 0 0 0, ¹/₂ ¹/₂ 0, ¹/₂ 0 ¹/₂, 0 ¹/₂ ¹/₂
 Cl: ¹/₂ ¹/₂ , 0 0 ¹/₂, 0 ¹/₂ 0, ¹/₂ 0 0

Další zdroje ke kap. 5.1

[1] Williams, D.B. and Carter, C.: Transmission Electron Microscopy, 4 Volumes, Plenum Press, New York, 1996.

[2] Hirsch, P.B. et al.: Transmission Electron Microscopy of Thin Crystals, Butterworths, London, 1965.

[3] Jandoš, F. – Říman, R. – Gemperle, A.: Využití moderních laboratorních metod v metalografii, SNTL, Praha, 1985.

5. 2 Řádkovací elektronová mikroskopie

Čas ke studiu: 8 hodin

Cíl: Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- popsat princip řádkovacího elektronového mikroskopu
- zvolit vhodný typ signálu pro získání optimálního zobrazení
- popsat princip techniky difrakce zpětně odražených elektronů (EBSD)
- definovat metody přípravy vzorků
- popsat princip mikroskopů LV SEM a ESEM
- definovat problémy řešitelné za použití EBSD
- interpretovat výsledky analýzy mikrotextury pomocí EBSD



5.2.1 Princip řádkovacího elektronového mikroskopu

Řádkovací elektronový mikroskop (SEM – Scanning Electron Microsope) je zařízení, které využívá pohyblivého svazku elektronů k vyvolání fyzikálního signálu, který je vlastním zdrojem informací o místě dopadu primárního elektronového svazku. Schéma SEM s termoemisní tryskou je znázorněno na obr. 1. Elektrony emitované katodou a urychlované kladným napětím na anodě vytvářejí primární svazek elektronů, který je pomocí elektromagnetických čoček (kondenzory a objektiv) fokusován na povrchu vzorku. Elektronový svazek je nad vzorkem vychylován pomocí dvou navzájem kolmých systémů vychylovacích cívek. Na tyto cívky jsou z rastrovacího generátoru přivedena periodická napětí, která umožňují, aby svazek probíhal řádek po řádku na zvolené ploše studovaného vzorku. S pohybem primárního svazku je synchronizován pohyb elektronového svazku pozorovací obrazovky. Libovolnému bodu na řádkované ploše vzorku odpovídá bod na obrazovce, který je charakterizován stejnými relativními souřadnicemi.



Obr. 1 Schéma řádkovacího elektronového mikroskopu s termoemisní tryskou

81

Změnu zvětšení lze docílit změnou velikosti oblasti pohybu svazku primárních elektronů na vzorku při konstantní velikosti obrazu na pozorovací obrazovce. Jas obrazovky je modulován intenzitou vybraného fyzikálního signálu, vzniklého v místě dopadu svazku na vzorek a přeměněného po zesílení na signál elektrický. Kontrast na obrazovce se vytváří jako výsledek rozdílné intenzity vybraného signálu v jednotlivých místech dopadu primárního svazku elektronů.

Rozsah energií primárního svazku se obvykle pohybuje v rozmezí od několika stovek eV až do 30kV. Mezi hlavní výhody práce při nízkých energiích patří potlačení nebo až eliminace náboje při studiu nevodivých vzorků, větší výtěžek sekundárních elektronů, větší povrchová citlivost, menší interakční objem a do vzorku je přenášeno méně energie. Hlavním problémem je však udržení vysokého rozlišení, které je podmíněno malým průměrem primárního svazku. Dosahovaná úroveň bodového rozlišení významně závisí na použitém zobrazovacím signálu a typu elektronové trysky. Obdobně jako v TEM lze nejlepších hodnot rozlišení dosáhnout v případě použití autoemisní trysky (FEG), která umožňuje získat velmi malý průměr svazku, vysoký jas a nízký rozptyl energií elektronů. Cílem elektronově optické soustavy je vytvoření elektronového svazku s co možná nejmenším průřezem, homogenním rozložením elektronů, minimálním rozptylem energií elektronů a vysokou proudovou hustotou. Změna průměru elektronového svazku při průchodu elektronově optickou soustavou SEM je zřejmá z paprskového diagramu na obr. 2.

Moderní analytické SEM mohou být vybaveny řadou detektorů fyzikálních signálů vznikajících při interakci primárního svazku elektronů a vzorku, což umožňuje v jediném přístroji velmi komplexně charakterizovat studovaný vzorek.



Obr. 2 Paprskový diagram řádkovacího elektronového mikroskopu

5.2.2 Hloubka ostrosti

Hloubka ostrosti zobrazení souvisí s úhlovou aperturou α_p objektivové čočky. Je-li d_b rozlišení na pozorovacím monitoru rovno hodnotě d_b = 0,1mm, což odpovídá 1000 řádkům na ploše 10 x 10cm, pak bude rozlišení na vzorku $\delta = d_b/M$. Potom všechny detaily uvnitř výškového intervalu T na obr. 3 budou ostré:

$$T = \frac{\delta}{\tan \alpha_p} = \frac{d_b}{\alpha_p M} \tag{1}$$

kde: db je rozlišení na pozorovacím monitoru,

M je zvětšení.

Na obr. 4 je dokumentována hloubka ostrosti světelného mikroskopu a SEM pro různé hodnoty aperturního úhlu. Je zřejmé, že s klesající hodnotou aperturního úhlu výrazně stoupá hodnota hloubky ostrosti.



Obr. 3 Hloubka ostrosti T, úhlová apertura α_p a rozlišení na vzorku δ

Obr. 4 Závislost hloubky ostrosti (T) na zvětšení pro světelný mikroskop (OM) a SEM pro různé aperturní úhly, čárkované čáry – omezení vadami zobrazení

5.2.3 Využití různých signálů v SEM

Za použití řádkovacího mikroskopu se obvykle studují vzorky, které není možné prozářit primárním svazkem elektronů, tzv. objemové ("bulk") vzorky. Elektrony primárního svazku pronikají pouze do určité hloubky pod povrch vzorku. Rozměry a tvar objemu, v němž dochází k interakci primárních elektronů s hmotou, jsou funkcí především měrné hustoty preparátu, energie primárních elektronů a úhlu dopadu elektronového svazku na povrch vzorku. Excitační objem má přibližně tvar uvedený na obr. 5.

Čím je větší energie primárních elektronů a nižší měrná hmotnost vzorku, tím hlouběji primární elektrony pronikají. Na obr. 5 jsou schématicky vyznačeny hodnoty rozlišení pro sekundární elektrony, zpětně odražené elektrony a rtg záření.

V závislosti na typu vzorku a vybavení SEM vhodnými detektory fyzikálních signálů je možné získat informace o:

- topografii vzorku,
- lokálním chemickém složení vzorku,
- krystalografii vzorku,
- luminiscenčních vlastnostech,
- magnetických a elektrických vlastnostech.



Obr. 5 Objem excitace při studiu objemového vzorku

Odražené elektrony (BSE) mají větší energii než sekundární elektrony, a proto mohou být emitovány z mnohem větší hloubky – až několik stovek nm - pod povrchem vzorku. Odražené elektrony jsou emitovány z většího objemu vzorku než elektrony sekundární, což má za následek horší mez rozlišení. K detekci odražených elektronů se obvykle používají polovodičové detektory. V závislosti na způsobu zpracování signálu odražených elektronů můžeme získat tři základní typy kontrastu:

- materiálový kontrast, který je funkcí středního protonového čísla zobrazované oblasti vzorku. Tento kontrast je založen na skutečnosti, že koeficient odrazivosti elektronů silně roste s rostoucím protonovým číslem absorbentu. V tomto případě je signál z jednotlivých segmentů polovodičového detektoru sčítán.
- topografický kontrast, při kterém je signál z jednotlivých segmentů polovodičového detektoru odečítán. Zobrazení má horší mez rozlišení než v případě sekundárních elektronů, což souvisí s rozdíly v hloubce a objemu emise odražených a sekundárních elektronů ze vzorku, viz obr. 5.
- kanálový kontrast, který se někdy nazývá orientační. Vzniká v případech, kdy v krystalickém materiálu dochází v různě orientovaných oblastech (zrnech) ke změnám v počtu zpětně odražených a sekundárních elektronů. Změny počtu elektronů souvisí s pronikáním primárních elektronů do vzorku podél atomových rovin

("kanálů"). Hloubka a rozptyl elektronů jsou závislé na úhlu mezi dopadajícími primárními elektrony a atomovými rovinami vystupujícími na povrch vzorku. Hloubka průniku elektronů i úhel rozptylu úzce souvisí s počtem sekundárních a zpětně rozptýlených elektronů emitovaných ze vzorku. Pro získání kanálového kontrastu je nutné, aby vzorek byl dokonale vyleštěný a čistý, chemicky homogenní (stejné protonové číslo – aby se neuplatnil materiálový kontrast) a primární svazek elektronů musí mít co nejmenší divergenci.



Obr. 6 Zobrazení ferotitanu v odražených elektronech – materiálový kontrast, světlý kontrast – fáze FeTi, šedý kontrast – Ti, tmavý kontrast – částice TiO₂

Na obr. 6 je dokumentováno využití materiálového kontrastu při studiu chemicky heterogenního vzorku. Oblastem s nejnižším středním protonovým číslem odpovídá tmavý kontrast, naopak nejsvětlejší kontrast vykazují oblasti s nejvyšším protonovým číslem.

K tvorbě zobrazení v SEM lze rovněž využít **absorbovaných elektronů**. V případě studia tenkých preparátů, které jsou transparentní pro primární svazek elektronů, může být SEM vybaven STEM detektorem umožňujícím detekci **procházejících elektronů**.

Sekundární elektrony mají energii do cca 50eV a jsou emitovány z hloubky do cca 50nm pod povrchem vzorku. Z obr. 5 vyplývá, že bodové rozlišení na zobrazeních v sekundárních elektronech je blízké průměru primárního svazku elektronů. Hodnota bodového rozlišení v moderních SEM s autoemisní tryskou se v současné době pohybuje na úrovni až cca 1nm.

K vytvoření zobrazení v sekundárních elektronech se v klasickém SEM používá Everhart-Thornley detektor, který se skládá ze scintilačního čítače a fotonásobiče, obr. 7.



Obr. 7 Everhart-Thornley detektor sekundárních elektronů

Kontrast zobrazení v sekundárních elektronech je silně ovlivňován úhlem náklonu povrchu vzorku k primárnímu svazku elektronů. Zobrazení v sekundárních elektronech je tedy především obrazem topografie povrchu. Charakteristickou vlastností tohoto zobrazení je velká hloubka ostrosti.

Zobrazení v sekundárních elektronech nachází široké použití při studiu topografických charakteristik lomových ploch, práškových materiálů, ale i klasických metalografických výbrusů.

5.2.3.1. Fraktografie

Fraktografie se zabývá studiem povrchu lomů s cílem identifikovat mechanismus iniciace a šíření trhliny na základě charakteristických morfologických znaků na povrchu lomové plochy [1]. Detailní analýza povrchu lomové plochy umožňuje sestavit *mapu poškození*, která popisuje jednotlivá stádia vzniku lomové plochy. Fraktografie nachází široké uplatnění při analýze příčin lomů prasklých součástí a rovněž při výzkumu lomového chování různých typů materiálů v závislosti na jejich strukturním stavu a podmínkách zatěžování. Objektivní analýza příčin porušení vyžaduje hluboké znalosti o problematice vzniku a šíření lomu, schopnosti volby správné kombinace experimentálních metod strukturní analýzy a správné interpretace získaných výsledků [2].

Typ lomu kovových součástí je výsledkem interakce tří základních faktorů: strukturního stavu materiálu (typ krystalové mřížky, mikrostruktura, vnitřní napětí, textura, atd.), konstrukčního návrhu součástí (drsnost povrchu, náhlá změna průřezu, atd.) a podmínek zatěžování (statické nebo dynamické zatěžování, tahové, tlakové, střih, krut, ohyb, rychlost zatěžování, teplota a

okolní prostředí). Všechny tyto faktory determinují makroskopický vzhled lomu i jeho mikromorfologické znaky. Změna jednoho nebo několika z výše uvedených parametrů může u daného typu materiálu vyvolat změnu mechanismu porušení. Tato změna může být náhlá nebo pozvolná.

Každý typ lomu je možné charakterizovat následujícím souborem znaků:

- orientace lomové plochy vzhledem k průřezu součásti a silovému působení, místo iniciace lomu,
- stupeň makroskopické deformace součásti,
- topografie lomové plochy:
- makroskopická (lesklá nebo matná plocha, přítomnost čar, stupňů, atd.),
- mikroskopická (jamky, štěpné fazety, únavové striace, hranice zrn, atd.).

5.2.3.2. Makrostrukturní hodnocení lomové plochy

Při makrostrukturní analýze je pozornost soustředěna na vizuální posouzení (pouhým okem nebo za použití lupy) charakteristik lomové plochy. Je možné zjistit, zda se jedná o lom nízkoenergetický, tj. bez viditelné plastické deformace, nebo zda byl lom doprovázený výraznou plastickou deformací. Na obr. 1a,b jsou uvedeny příklady křehkého a tvárného lomu u zkoušek vrubové houževnatosti. V případě křehkého lomu není zřetelná změna průřezu zkušební tyče (plastická deformace), naopak tvárný lom je doprovázen výraznou změnou průřezu tyče. Poměr největší šířky přeražené tyče k původnímu rozměru tyče je označován jako *boční rozšíření* a představuje jeden z možných parametrů vyhodnocení výsledků zkoušky vrubové houževnatosti.



Obr. 1 Přeražené zkoušky vrubové houževnatosti, a) křehký lom, b) houževnatý lom

Základní makroskopickou vizuální charakteristikou tvárného lomu je jeho matný vzhled, poněvadž vysoká četnost jamek na lomové ploše vyvolává rozptyl dopadajícího světla pod velkými úhly. Naopak v případě křehkého lomu se lomová plocha makroskopicky jeví jako světlá, poněvadž rovinné fazety štěpného lomu intenzívně odráží světlo směrem k pozorovateli. Na povrchu křehkých lomových ploch lze obvykle identifikovat místo iniciace i směr šíření lomu. Vizuální hodnocení podílu houževnatého (matný vzhled) a křehkého lomu na lomových plochách zkoušek vrubové houževnatosti slouží ke stanovení parametru FATT (Fracture Area Transition Temperature) při studiu teplotní závislosti vrubové houževnatosti. Při makrostrukturním hodnocení únavového lomu lze na lomové ploše zpravidla zřetelně odlišit tři základní stádia lomového procesu, viz obr. 2a:

- iniciace únavové trhliny,
- růst únavové trhliny
- finální dolom součásti.



Obr. 2 a) únavový lom rotační součásti, b) iniciace únavového lomu pod povrchem lité součásti (šipky označují defekty), na lomové ploše jsou zřetelné postupové čáry



Únavové lomy obvykle iniciují na povrchu nebo těsně pod povrchem součástí. Změny velikosti nebo směru zatížení v průběhu růstu trhliny mohou mít za následek vznik tzv. *postupových čar*, obr. 2b. Postupný pokles průřezu součásti vede ke zvyšování napětí a nakonec dojde k dolomu. Dolomení je obvykle kolmé na směr působícího napětí a nevykazuje větší známky deformace. Finální dolom může být tvárný nebo křehký, v závislosti na vlastnostech materiálu a podmínkách dolomu.

5.2.3.3. Mikroskopické hodnocení lomů

Základní techniku při mikroskopické analýze lomových ploch v současné době představuje *řádkovací elektronová mikroskopie*, která umožňuje dosáhnout vysokého rozlišení a zároveň vysoké hloubky ostrosti. To umožňuje studovat i velmi členité povrchy lomů bez jakékoliv úpravy lomové plochy. Nejužitečnější signál při studiu topografie lomových ploch představují sekundární elektrony.

Alternativní možnost studia lomových ploch představuje použití techniky *prozařovací elektronové mikroskopie*. V tomto případě však musíme z lomové plochy sejmout otisk. Lze použít jak techniku dvoustupňového otisku (celuloid-uhlíková replika), tak i jednostupňové uhlíkové repliky (metodika přípravy je popsána v kap. 5.1.5.1). Do repliky je možné vyextrahovat částice sekundární fáze, které iniciovaly tvorbu mikrodutin nebo trhlin a za použití techniky rtg mikroanalýzy stanovit jejich chemické složení, obr. 3.



Obr. 3 Replika sejmutá z povrchu tvárného jamkového lomu, částice představují silikátové vměstky, na kterých došlo k tvorbě mikrodutin, replika, TEM

Studium mikroskopických charakteristik lomové plochy za použití technik elektronové mikroskopie je velmi užitečné kombinovat s metalografickým rozborem výbrusů připravených kolmo na lomovou plochu. Profil "lomové čáry" umožňuje stanovit zda se lom šířil trans– nebo intergranulárně, umožňuje analyzovat souvislosti mezi mikrostrukturou, iniciací a šířením lomu. Na obr. 4 je dokumentována "lomová čára" tvárného smykového lomu austenitické oceli po creepové zkoušce na teplotě 650°C.



Obr. 4 Profil "lomové čáry" tvárného smykového lomu (sklon cca 45° k ose zatížení)

V následujícím textu jsou uvedeny základní charakteristiky nejběžnějších typů lomů, které se vyskytují v kovových materiálech. Podrobnější informace o klasifikaci lomů je možné najít např. v publikacích [5,6].

5.2.3.3.1. Tvárný lom

Pro tvárné lomy je charakteristická jamková mikromorfologie. K nukleaci mikrotrhlin zpravidla dochází na rozhraní vměstek/matrice, na štěpných trhlinách v křehkých částicích minoritních fází, na štěpných mikrotrhlinách v matrici, které vznikly interakcí dislokací nebo na apriorních defektech v materiálu. Mikrotrhliny postupně rostou v podmínkách trojosé napjatosti a vzájemně se propojují (koalescence). Mezi jednotlivými dutinkami vznikají můstky, které se postupně protahují a následně porušují. Tento mechanismus vede ke vzniku jamkového tvárného lomu. Uvnitř jednotlivých jamek jsou obvykle pozorovány iniciační částice (vměstky, precipitáty), jamky jsou propojeny tvárnými hřebeny, obr. 5. Hluboké jamky na povrchu tvárného lomu svědčí o vysoké energii spotřebované při tvorbě lomu. Orientace jamek se mění v závislosti na směru působení napětí. Rovnoosé jamky se tvoří při podmínkách jednoosého tahového zatěžování, smykové napětí vede ke vzniku protáhlých jamek parabolického tvaru. Počet jamek na jednotku lomové plochy je závislý na počtu nukleačních míst (nejčastěji vměstky nebo částice precipitátu). Tvárný lom ve velmi čistých kovech může nastat smykem bez výskytu dutin, resp. jamek [6]. Tvárné lomy jsou ve většině případů transkrystalické.

Základní znaky tvárných lomů:

- relativně vysoká plastická deformace (zaškrcování součástí/vzorků u lomu),
- na lomových plochách jsou obvykle pozorovány smykové okraje,
- povrch lomu může být matný, příp. vláknitý nebo "hedvábný" (málo členitý lom v jemnozrnných materiálech) v závislosti na mikrostruktuře materiálu,
- růst trhliny je pomalý.



Obr. 5 Tvárný jamkový lom, a) jamky oddělené úzkými tvárnými hřebeny, b) iniciační částice v jamkách, SEM, zobrazení v sekundárních elektronech

5.2.3.3.2. Štěpný lom

Povrch štěpného lomu je relativně plochý, bez výrazné kresby. Ke štěpnému lomu obecně dochází ve směru kolmém na působící maximální napětí a tento typ lomu je doprovázen velmi malou makroskopickou deformací. U většiny ocelí s KSC mříží je štěpný lom podporován snížením teploty zkoušení, vzrůstem trojosého stavu napjatosti a zvýšením rychlosti deformace. Štěpný lom v KSC kovech se zpravidla šíří podél krystalografických rovin typu {100}. Velikost štěpných fazet na lomových plochách feritických ocelí přibližně odpovídá velikostí feritických zrn. V kovech s KPC mřížkou se štěpný lom zpravidla nevyskytuje, což zřejmě souvisí se snadnou pohyblivostí dislokací a dislokačními reakcemi v této mřížce.

Povrch štěpných fazet není zpravidla úplně hladký, nýbrž obsahuje soustavu čárových útvarů, které se nazývají "říčky", obr. 6a. Tyto útvary odpovídají "stupňům", které vznikají při propojení trhlin šířících se na paralelních štěpných rovinách. Vzhledem k tomu, že vznik

"říček" je spojen se spotřebou energie, je jejich tvorba doprovázena zpomalováním rychlosti šíření trhliny. Vějířovitá morfologie štěpné lomové plochy umožňuje stanovit místo iniciace trhliny, obr. 6b. Některé trhliny mohou iniciovat na hranicích zrn, jiné uvnitř zrn.

Dalším morfologickým znakem na štěpné lomové ploše může být výskyt výstupků, které se nazývají "jazýčky". Přítomnost těchto "jazýčků" je vysvětlována dekohezí mezipovrchu mezi matricí a malými dvojčaty, která mohou vznikat při šíření lomu účinkem elastického napětí.

Vliv částic v základní matrici (např. precipitáty, útvary M-A složky) na štěpné porušení závisí na vlastnostech těchto částic. Zatímco křehké útvary M-A složky mohou usnadňovat reiniciaci štěpných trhlin, tvárné vměstky mohou naopak vyvolat vyšší spotřebu energie při šíření štěpné trhliny.



Obr. 6 Štěpné porušení, a) štěpné fazety s "říčkovou" kresbou, b) vějířovitá morfologie "říček", SEM, zobrazení v sekundárních elektronech

5.2.3.3.3. Kvazištěpný lom

Na lomových plochách zušlechtěných ocelí (kalený a popuštěný stav) se velmi často vyskytují malé fazety, které jsou zpravidla iniciovány vměstky nebo částicemi precipitátu. Pro kvazištěpný lom v těchto ocelích je charakteristický výskyt okrouhlých fazet s malým ohniskem porušení. V podstatě se jedná o tvárný lom se štěpnou iniciací, při jehož vzniku se přibližně rovnocenně uplatňuje transkrystalické štěpení a tvárné porušení. Ohnisko porušení může být tvořeno i interkrystalickými fazetami. Kvazištěpné lomy mohou rovněž vzniknout

v případě vodíkového zkřehnutí martenzitických ocelí. Příklad kvazištěpného lomu je dokumentován na obr. 7.



Obr. 7 Kvazištěpný lom v zušlechtěné oceli, SEM, zobrazení v sekundárních elektronech

5.2.3.3.4. Mezikrystalový lom

Hranice zrn jsou plošné poruchy, které zásadním způsobem ovlivňují vlastnosti polykrystalických materiálů. Hranice zrn představují kanály vysoké difuzivity, které akcelerují segregační jevy, tvoří přednostní místa heterogenní nukleace minoritních fází, na hranicích zrn mohou být vyloučeny filmy nízkotavitelných fází, podél hranic zrn dochází k jevům lokálního natavení materiálu. Nízkoenergetické mezikrystalové lomy jsou projevem křehkosti hranic zrn. Mechanismy zkřehnutí hranic zrn mohou být různé, a proto i morfologie mezikrystalových lomů mohou být velmi různorodé.

Křehkost hranic zrn martenzitických ocelí, které byly popuštěny při teplotě nad cca 650°C zpravidla souvisí se segregací povrchově aktivních prvků na hranice původních austenitických zrn (Sn, As, Sb, P, atd.). V tomto případě tzv. vratné popouštěcí křehkosti je lomová plocha tvořena obnaženými hladkými plochami původních zrn austenitu, obr. 8a.

Specifický typ lomu představuje dekohezní lom, který může být způsoben několika mechanismy. Dekohezní procesy zahrnují zeslabení atomových vazeb, snížení povrchové energie potřebné pro lokalizaci deformace, tlak plynu vyvolaný vznikem molekul z atomární formy plynu, anodické rozpouštění na aktivních místech, atd..

Precipitační procesy mohou vést nejen k výskytu výrazné precipitace podél hranic zrn (hranice dendritů, hranice primárních nebo sekundárních zrn), ale také k výskytu pásů matrice podél hranic zrn bez výskytu precipitátů ("denudované zóny"). V případě intenzívní precipitace na hranicích zrn může dojít k lomu mechanismem tvorby a růstu dutin v rozhraní

intergranulárních precipitátů a matrice, což vede ke vzniku mezikrystalových tvárných lomů. Vznik těchto lomů znamená, že podmínky pro tvárné porušení v úzkých pásmech podél hranic zrn jsou výhodnější než pro tvárné transkrystalické porušení. V některých případech lze na lomových plochách pozorovat oba výše uvedené typy porušení. Na obr. 8b jsou pozicemi 1 a 4 označeny oblasti transkrystalického tvárného porušení, zatímco oblasti 2 a 3 odpovídají mezikrystalovému tvárnému lomu.

V případě nestabilizovaných austenitických ocelí může intenzívní precipitace karbidů typu $M_{23}C_6$ vést k výraznému ochuzení hranic zrn o chrom a při expozici v agresívním prostředí může dojít k mezikrystalovému koroznímu lomu. Agresívní prostředí ve spojení s vnějším napětím může rovněž vést k porušení integrity hranic původních austenitických zrn ve vysokopevných martenzitických ocelích – lom korozí pod napětím.



Obr. 8 Mezikrystalové lomy, a) lom vyvolaný segregací povrchově aktivních prvků, b) mezikrystalový tvárný lom (2,3) kombinovaný s tvárným jamkovým lomem (1,4), SEM, zobrazení v sekundárních elektronech

5.2.3.3.5. Únavový lom

Únava představuje nejčastější typ porušení součástí v technické praxi. K tomuto porušení dochází za podmínek cyklického zatěžování. Únavové lomy jsou zpravidla iniciovány na povrchu součástí v místech koncentrace napětí způsobených buď náhlou změnou průřezu součástí nebo nejrůznějšími typy povrchových defektů (rýhy, vměstky, atd.). Maximální hodnoty cyklického napětí nedosahují meze pevnosti a mohou být i pod úrovní napětí na mezi kluzu (vysokocyklová únava). Únavová životnost je funkcí celé řady parametrů, mezi které

patří především kvalita povrchu součástí, teplota, vnitřní napětí, kontaktní působení (fretting) a agresivita prostředí.

Povrch lomu v oblasti iniciace bývá zpravidla plochý, někdy s výskytem vměstků nebo jiných metalurgických defektů, které působily jako koncentrátory napětí a usnadnily vznik únavové trhliny. V důsledku cyklického kontaktu povrchů trhliny se na povrchu lomu velmi často vyskytují mechanické otlaky.

Růst únavových trhlin zpočátku probíhá podél krystalografických rovin (I. stádium), později se únavová trhlina šíří v rovině přibližně kolmé k působícímu napětí (II. stádium), obr. 9. Šíření únavové trhliny v I. stádiu probíhá podél atomových rovin s vysokou úrovní smykového napětí. Toto stádium v polykrystalických kovech zpravidla odpovídá vrstvě o tloušťce několika zrn. Charakteristickým mikroskopickým znakem únavových lomů je výskyt *striací*. Striace je možné pozorovat především na povrchu lomů tvárných KPC kovů. Všeobecně se předpokládá, že každá striace odpovídá růstu trhliny po jednom zatěžujícím cyklu a vzdálenost mezi sousedními striacemi je úměrná rychlosti růstu únavové trhliny v daném okamžiku. Nicméně v provozních podmínkách může být velikost zatěžování proměnná a podmínky pro vznik striací nemusí být splněny při každém cyklu. Na rozdíl od postupových čar není možné striace pozorovat vizuálně, nýbrž je nutné použít mikroskopické techniky, obr. 10.



Obr. 9 Schéma rozvoje trhlin za podmínek: a) únavy, b) únavy a creepu, c) creepu



Obr. 10 Striace na povrchu lomové plochy, SEM, zobrazení v sekundárních elektronech Bylo prokázáno, že existuje vztah mezi vzdáleností striací a rychlostí šíření únavové trhliny [6]. Při analýze únavových lomů se často používají postupy kvantitativní metalografie. Cílem kvantitativní fraktografie je matematicky vyjádřit charakteristické znaky povrchů lomů, např. skutečná plocha, délka, velikost a poloha charakteristických znaků, jejich distribuce. Mezi základní techniky náleží technika projektovaných zobrazení a analýza příčných řezů, umožňující zjistit profil lomu. Získané výsledky je nutné statisticky zpracovat s využitím stereologických vztahů. Základní principy technik kvantitativní fraktografie jsou popsány např. v [6].

5.2.3.3.6. Creepový lom

Mechanismy creepu pro různé skupiny materiálů mohou být velmi rozdílné. U konkrétního materiálu se creepové mechanismy mohou měnit v závislosti na podmínkách zatěžování (teplota, napětí). Pro jednotlivé materiály je možné sestavit tzv. *creepové mapy*, které specifikují teplotně-napěťové oblasti, kde se přednostně uplatňují jednotlivé mechanismy creepu, obr. 11. Při vysokých rychlostech creepu se zpravidla realizuje transkrystalický lom, zatímco při malých rychlostech tečení převládá mezikrystalový lom. Transkrystalický creepový lom je podobný nízkoteplotnímu tvárnému lomu – vznikají dutiny na vměstcích/precipitátech, dochází k jejich postupné koalescenci a následně ke ztrátě plastické stability. Mezikrystalový creepový lom může vzniknout dvěma mechanismy, obr. 12:

• *kavitační creepové porušení*: nukleace kavit, jejich koalescence vede ke vzniku trhliny,



• *trhlinový lom*: ke vzniku trhlin dochází v trojných bodech (místa styku tří zrn).

Obr. 11 Mapa deformačních mechanismů, Coble a N-H (Nabarro- Herring) mechanismus představují mechanismy difúzního creepu

Při mezikrystalovém porušení je celková deformace do lomu malá. V některých případech může být creepový lom kombinací obou výše uvedených mechanismů. Nutnou podmínkou iniciace mezikrystalového porušení jsou pokluzy po hranicích zrn. Při vysokých teplotách a malých rychlostech deformace pokluzy po hranicích zrn upřednostňují tvorbu kavit. Předpokládá se, že nukleace kavit je proces kontrolovaný deformací, zatímco růst kavit lze popsat difúzním mechanismem. V případě trhlinového lomu je iniciace trhlin vyvolaná koncentrací napětí na hranicích zrn. Další růst trhliny se může realizovat pokluzy po hranicích zrn, kondenzací vakancí na čele trhliny, nukleací a růstem kavit před čelem trhliny a jejich propojováním s trhlinou. Na obr. 13 je uveden příčný výbrus kavitačním creepovým lomem, který dokumentuje kavitační poškození matrice těsně pod lomovou plochou.



Obr. 12 Mechanismus trhlinového (a) a kavitačního (b) creepového lomu, pozn. šipky označují pokluzy po hranicích zrn



Obr. 13 "Lomová čára" kavitačního creepového lomu

V případě trhlinového lomu je iniciace trhlin vyvolaná koncentrací napětí na hranicích zrn. Další růst trhliny se může realizovat pokluzy po hranicích zrn, kondenzací vakancí na čele trhliny, nukleací a růstem kavit před čelem trhliny a jejich propojováním s trhlinou.

5.2.4 Příprava vzorků pro SEM

V klasickém SEM můžeme získat kvalitní zobrazení pouze v případě elektricky vodivých vzorků. V případě nevodivých vzorků by v místech dopadu elektronového svazku docházelo ke kumulaci záporného náboje, což by vedlo k výraznému zhoršení kvality zobrazení. Pro potlačení tohoto jevu se obvykle u nevodivých vzorků provádí zvodivění povrchu, např. napařením tenké vrstvy kovu nebo uhlíku. Napaření cizorodé vrstvy na povrch vzorku může v některých případech "zamaskovat" jemné detaily původního povrchu vzorku. Vliv nabíjení povrchové vrstvy nevodivého vzorku lze částečně odstranit nebo případně i potlačit v případě použití primárního svazku elektronů s nízkou energií. Významné možnosti pro studium nevodivých vzorků v jejich původním stavu nabízí níže popsané SEM přístroje se zhoršenou úrovní vakua v komoře vzorku.

V SEM zpravidla studujeme objemové ("bulk") vzorky. Povrch vzorků se před vložením do SEM obvykle čistí v ultrazvuku, v případě zkorodovaných povrchů lomových ploch může být provedeno chemické čištění povrchu. Při studiu "high - tech" materiálů a analýze defektních součástí nachází použití technika zfokusovaného iontového svazku (FIB), která umožňuje zhotovit vysoce kvalitní příčné řezy. Princip zařízení FIB je diskutován v kap. 5.1.5.2.



Obr. 1 "Odprašování" povrchu vzorku v přístroji FIB, deponovaná vrstva Pt slouží k ochraně původního povrchu vzorku

V případě výskytu defektů v analyzované součásti je možné připravit příčný řez vedený přesně vybranou oblastí defektu, obr. 1. Příčné řezy je možné zhotovit v zařízení FIB pomocí iontového svazku s vysokým proudem, následně provést náklon vzorku a za použití iontového svazku s nízkou proudovou hustotou nebo svazku elektronů je možné získat kvalitní zobrazení řezu defektem.

5.2.5 SEM se zhoršenou úrovní vakua v komoře vzorku

Problémy spojené se studiem nevodivých vzorků v klasickém SEM vedly k modifikaci konstrukce mikroskopů, spočívající v diferenciálním čerpání elektronově optického systému a komory vzorku. Zatímco úroveň vakua v elektronově optickém systému musí být vysoká, v komoře vzorku může být hodnota vakua podstatně horší. Diferenciální čerpání j umožněno systémem clon v oblasti v oblasti objektivové čočky. Existují dvě modifikace:

- LV SEM nízkovakuový SEM, který umožňuje zvýšit tlak v komoře mikroskopu až na hodnotu 2Torr.
- ESEM environmentální SEM, u kterého může být v komoře vzorku dosaženo tlaku až 50Torr.

Zvýšení tlaku v komoře vzorku umožňuje studovat i vzorky živé přírody ve výchozím stavu (bez zvodivění) aniž by došlo k jejich poškození. V důsledku přítomnosti molekul plynu v komoře vzorku dochází k interakcím mezi elektrony a těmito molekulami plynu, což je provázeno rozptylem primárního elektronového svazku, zvětšením průměru jeho stopy při dopadu na vzorek, a tím zhoršením rozlišovacím schopnosti a nárůstem šumu v obraze. Rozptyl primárních elektronů roste se zvyšujícím se tlakem plynu, pracovní vzdáleností a s klesajícím urychlovacím napětím primárního svazku.

Pro tvorbu zobrazení v sekundárních elektronech v ESEM se používá tzv. ESD detektor, který využívá jevu ionizace molekul plynu v komoře vzorku při srážkách s primárními a sekundárními elektrony k zesílení původního signálu sekundárních elektronů, obr. 1. Jednou z největších předností ESEM je potlačení jevu nabíjení nevodivých vzorků. Jev nabíjení nevodivých vzorků v SEM je vyvolán kumulací elektrického náboje v místě dopadu primárního svazku, což vyvolává lokální změny v emisi sekundárních elektronů a nekontrolovatelné vychylování primárního svazku elektronů. Tyto jevy negativně ovlivňují kvalitu zobrazení. V případě ESEM jsou kladně nabité ionty vznikající při interakci elektronů s molekulami plynu přitahovány k místům na povrchu vzorku, kde dochází k hromadění záporného náboje. Tento jev efektivně eliminuje záporný náboj ve vzorku, a proto je možné v ESEM studovat nevodivé vzorky v přírodním stavu, tj. bez zvodivění.



Obr. 1 Detektor sekundárních elektronů v ESEM

Řada vzorků živé i neživé přírody obsahuje vázanou vodu. V případě, že vzorek obsahující vodu je vložen do vysokého vakua, dojde k nevratnému zničení původního tvaru vzorku, obr. 2. Mnohem lepší řešení představuje sublimace ledu po vložení zmraženého vzorku do komory mikroskopu, obr. 3. Nicméně ideální řešení představuje možnost zachovat vodu ve vzorku během studia v řádkovacím elektronovém mikroskopu v tekutém stavu.



Obr. 2 Nevratná změna tvaru vzorku obsahujícího vodu po vložení do vysokého vakua



Obr. 3 Malá změna tvaru vzorku vyvolaná sublimací ledu ze vzorku



Obr. 4 Rovnovážný diagram vody a rozsahy pracovních tlaků pro LV SEM a ESEM

Na obr. 4 je uveden rovnovážný fázový diagram vody v souřadnicích teplota – tlak. Na tomto obrázku jsou vyznačeny dosažitelné hodnoty tlaku v komoře vzorku LV SEM i ESEM. Je

zřejmé, že pouze v případě ESEM může být při pokojové teplotě voda ve vzorku přítomna v kapalném stavu. Na obr. 5 je dokumentováno ESEM zobrazení řezu travním stéblem.



Obr. 5 Příčný řez travním stéblem, zobrazení v sekundárních elektronech, ESEM

Při studiu vzorků obsahujících vodu v LV SEM se postupuje následovně: vzorek se před vsunutím do mikroskopu vymrazí na teplotu cca -50°C, poté se vloží do komory mikroskopu, kde se jeho teplota postupně zvyšuje na teplotu držáku vzorku (pokojová teplota). Tento proces je doprovázen sublimací ledu ze vzorku, doprovázené pouze malými změnami tvaru vzorku, obr. 3.

Možnost volby typu plynné atmosféry v komoře vzorku ESEM společně s držáky pro řízený ohřev nebo podchlazování vzorků umožňují provádět *in situ* experimenty, např. studium korozních dějů.

5.2.6 Difrakce zpětně odražených elektronů

V posledním období došlo k významnému rozvoji techniky difrakce zpětně odražených elektronů (EBSD – Electron Backscatter Diffraction) v SEM, která umožňuje rozšířit soubor informací o studovaném objemovém ("bulk") vzorku o krystalografické data. Pomocí této techniky je možné mapovat orientaci zrn nacházejících se v povrchové vrstvě studovaného vzorku, studovat úhlovou dezorientaci hranic zrn, získat informace o krystalografické dokonalosti studovaných krystalitů, a rovněž identifikovat přítomné fáze. Ve srovnání s klasickými technikami fázové analýzy, jako je např. rtg difrakce, je možné získat informace z mnohem menšího objemu studovaných vzorků. Zavedení metody EBSD v SEM představuje velmi důležitý krok k tomu, aby za použití jediného experimentálního zařízení bylo možné

velmi komplexně a sofistikovaně charakterizovat základní strukturní parametry i velmi složitých materiálů (morfologie a distribuce fází, krystalografické údaje a lokální chemické složení).

5.2.6.1 Princip metody EBSD

Mechanismus vzniku EBSD difrakčních obrazců se na první pohled zdá být identický s mechanismem vzniku Kikuchiho linií v prozařovacím elektronovém mikroskopu. Nicméně tzv. model dvou interakcí neumožňuje vysvětlit všechny jevy pozorovatelné v EBSD difrakčních obrazcích. Za fyzikálně správnější se v současné době považuje model kanálování elektronů (ECP).

A. Model dvou interakcí

V rámci daného modelu je vznik EBSD obrazců rozdělen do dvou kroků, u kterých se předpokládá, že se navzájem neovlivňují, obr. 1a:

- Primární elektrony proniknou do určité hloubky pod povrchem vzorku (typicky 10-50nm), kde dochází k jejich rozptylu. Nepružně rozptýlené elektrony (BSE) jsou rozptýleny do všech směrů; pro účely EBSD jsou vhodné elektrony, jejichž ztráta energie činí cca 3-10% energie PE.
- BSE se šíří vzorkem a v případě, že dopadnou na krystalové roviny vyhovující Braggově difrakční podmínce, dojde k jejich difrakci:



Obr. 1 a) schéma modelu dvou interakcí, b) model kanálování elektronů. A = *nepružný rozptyl,* B = *braggovská difrakce,* C = *interakce kanálování elektronů,* PE = *primární elektrony*



Obr. 2 Schéma difrakce BSE na výrazně nakloněném vzorku

Difraktované paprsky vystupují z výrazně nakloněného vzorku po přímkových trajektoriích, které tvoří površky kuželů s vrcholovým úhlem 40. Každé osnově rovin přísluší dvojice difrakčních kuželů (difrakce z obou stran dané osnovy rovin). Při protnutí rovinného stínítka vznikají dvě hyperboly se zanedbatelnou křivostí, které můžeme aproximovat dvěma difrakčními liniemi, obr. 2. Mezi základní parametry těchto difrakčních linií náleží: poloha osy difrakčních pásů, šířka difrakčních pásů a úhly mezi difrakčními pásy. Simulace na základě tohoto modelu jsou spolu s kinematickou teorií difrakce implementovány v akvizičních programech, které umožňují indexaci difraktogramů.

B. Model kanálování elektronů (ECP)

Tento model EBSD je založen na teorému reciprocity mezi difrakcí zpětně odražených elektronů a obrazci kanálování elektronů, tj. uvažujeme opačnou cestu elektronových paprsků, obr. 3.



Obr. 3 Schématická definice úhlových vztahů pro EBSD a ECP. $\varepsilon_1, \varepsilon_2 =$ úhel dopadu primárního svazku, $\psi_1, \psi_2 =$ střední úhel výstupního svazku, $\delta =$ úhlová šířka difrakčního pásu, $\theta =$ úhel rozmítání primárního svazku

V rámci modelu kanálování se EBSD chápe jako těsná a navzájem provázaná posloupnost kanálování primárního svazku dovnitř vzorku, nepružného rozptylu a kanálování elektronů ven ze vzorku, obr. 4. Jednotlivé fáze procesu se přitom navzájem ovlivňují, přičemž kanálování je považováno za difrakční jev, kterým je modulována pravděpodobnost nepružných srážek s atomy vzorku.



Obr. 4 Schéma modelu kanálování elektronů. PE vstupují do vzorku, dochází k jejich nepružnému rozptylu a opět vystupují za vzniku difrakčních linií na stínítku detektoru.

5.2.6.2 Schéma konfigurace SEM s EBSD detektorem

Typická konfigurace umožňující automatické načítání a zpracování EBSD difraktogramů v SEM je znázorněna na obr. 5. Objemový vzorek, tj. vzorek, jehož tloušťka je větší než penetrační schopnost primárních elektronů, je v držáku mikroskopu nakloněn na úhel cca 70°, aby bylo možné pozorovat Kikuchiho linie vystupující z povrchu vzorku na fluorescenčním fosforovém stínítku, obr. 6. Toto stínítko je obvykle umístěno ve vzdálenosti cca 25-40mm od studovaného vzorku. Difraktogramy jsou ze stínítka snímány CCD kamerou. Držák vzorku mikroskopu je ovládán piezoelektrickým x-y manipulátorem. Vzorek se pohybuje v rovině rovnoběžné s rovinou pohybu držáku - pohyb vzorku v této rovině zachovává zfokusovaný elektronový svazek. Řídící jednotky kamery a držáku vzorku jsou řízeny počítačem. Počítač umožňuje zpracovat digitalizované difraktogramy a provést jejich automatickou analýzu. Postup při EBSD analýze je následující:

- posun držáku vzorku (stage control) nebo elektronového svazku (beam control) do zadané polohy na povrchu vzorku,
- 2. zpracování difrakčního obrazce na fosforovém stínítku pomocí CCD kamery,
- analýza difraktogramu a zaznamenání orientačních dat (tři Eulerovy úhly), indexu spolehlivosti provedené analýzy, souřadnic x a y držáku vzorku a informace o kvalitě difraktogramu.

Tento postup se automaticky opakuje pro předem definovanou matrici bodů měření v analyzované oblasti vzorku. Mezi nejčastější aplikace metody EBSD náleží studium přednostní orientace (textury). V tomto kontextu se v programech pro analýzu EBSD dat makroskopické souřadné osy volí v souladu s významnými směry ve tvářených materiálech:

 $e_1^{vz} = \mathbf{R}\mathbf{D} = \mathrm{sm}\check{\mathrm{e}}\mathrm{r}\,\mathrm{v}\acute{\mathrm{a}}\mathrm{lcov}\acute{\mathrm{an}}\mathrm{i},$

 $e_2^{vz} = \text{TD} = \text{příčný směr},$

 $e_3^{vz} = ND = normálový směr.$



Obr. 5 Schéma SEM vybaveného automatizovaným systémem EBSD,CI=index spolehlivosti, QI=index kvality





Obr. 6 Interakce primárních elektronů s nakloněným vzorkem, detekce zpětně rozptýlených elektronů a vznik Kikuchiho linií na fosforovém stínítku
Strategie práce s analytickým systémem EBSD je závislá na tom, jaký typ odborného problému se řeší:

A. Fáze přítomné ve vzorku jsou známy a jejich krystalografická data jsou aktivována
V tomto případě je cílem mapování krystalografické orientace studovaného vzorku, příp.
stanovení objemového podílu, morfologických parametrů a distribuce jednotlivých fází.

Manuální analýza: operátor volí polohy dopadu primárního svazku. Cílem je zpravidla stanovení krystalové orientace ve vybraných bodech vzorku.

Plně automatická analýza: operátor zvolí rozměry oblasti analýzy a krok s jakým bude analýza provedena, obr. 7. Cílem je detailní zmapování krystalové orientace, příp. fázového složení zvolené oblasti vzorku. Vzhledem k použití výkonné výpočetní techniky mohou být počty analyzovaných bodů až ve stovkách tisíců. Při EBSD analýze lze simultánně provádět sběr EDX dat. Tento typ analýzy je v současnosti nejběžnější aplikací metody EBSD v materiálovém inženýrství.



Obr. 7 Mapování krystalové orientace v polykrystalických materiálech – matrice analyzovaných bodů, difrakční obrazce a barevné kódování pixelů

B. Fázové složení vzorku není známo

Identifikace fází ve studovaném vzorku je značně usnadněna v případě komunikace s EDX systémem (kap. 5.3.1.2). Kandidátské fáze se vyhledávají v dostupných krystalografických databázích, např. ICDD, na základě zaznamenaných prvků v EDX spektru, což umožňuje omezení počtu prohledávaných záznamů v databázích. Při indexování difrakčních obrazců se předpokládá aktivní role operátora při posuzování skutečné shody detekovaných a simulovaných difrakčních pásů.

Výstupem EBSD měření je soubor dat, ve kterém jsou především zaznamenány tyto údaje:

- 1. kartézské souřadnice x a y pixelu v rámci analyzované oblasti,
- krystalografická orientace daného pixelu vyjádřená pomocí Eulerových úhlů, viz kap. 5.2.6.5.1
- 3. přiřazení pixelu k jedné z možných fází,
- 4. CI *index spolehlivosti* interpretace difrakčního obrazce,
- 5. polohy a intenzity píků v Houghově prostoru,
- 6. pomocné parametry, např. IQ *kvalita zobrazení*.

Naměřená data lze použít pro indexaci buď přímo, nebo jsou podrobena postakviziční filtraci pro odstranění chybně indexovaných bodů. Filtraci je vhodné provést ve většině případů. K filtraci EBSD dat se používá několik postupů:

- průměrování vybraného parametru v rámci "zrna",
- rekonstrukce hodnoty vybraného parametru na základě jeho hodnot v sousedních bodech měření.

5.2.6.3 Příprava vzorků

Používané metody přípravy vzorků pro EBSD analýzu vycházejí ze základních požadavků této techniky:

- povrchová vrstva studovaného vzorku nesmí být deformovaná,
- vzorek musí být dostatečně vodivý,
- povrch vzorku nesmí být příliš reliéfní,
- povrch vzorku by neměl být kontaminován.

V případě kovových materiálů se obvykle používá klasická kombinace broušení a leštění jako v případě přípravy metalografických výbrusů, nicméně v závěrečné etapě přípravy je třeba eliminovat deformovanou povrchovou vrstvu. Nejrozšířenější je doleštění chemickomechanickou cestou na koloidních disperzích SiO₂ nebo Al₂O₃. V případě měkkých materiálů se spíše doporučuje použití elektrolytického leštění. Elektrolyt a parametry leštění musí být voleny tak, aby byl minimalizován vznik kontaminačních vrstev, leptových důlků nebo v případě vícefázových materiálů výrazného povrchového reliéfu – v důsledku selektivního rozpouštění fází. U většiny materiálů lze aplikovat iontové odprašování. Při nesprávném nastavení parametrů odprašování však hrozí nebezpečí implantace iontů svazku do povrchu vzorku, což vede k degradaci kvality difrakčních obrazců. V případě studia nevodivých vzorků můžeme zvodivit jejich povrch napařením tenké vodivé vrstvy, např. uhlíku. Jinou možnost představuje použití SEM se sníženou úrovní vakua v komoře vzorku (LV SEM, ESEM), kdy není nutné nevodivé vzorky nijak upravovat.

5.2.6.4 Informace v difrakčních obrazcích

Při interpretaci difraktogramů se hlavně využívají následující parametry:

- 1. úhly mezi difrakčními pásy odpovídají úhlům mezi osnovami difraktujících rovin,
- šířka difrakčních pásů je úměrná převrácené hodnotě vzdálenosti mezi rovinami difraktující osnovy,
- gradient jasu na hranici difrakčních pásů (ostrost hranice) je dáván do souvislosti s elastickou deformací krystalové mříže,
- průsečíky difrakčních pásů (osy zón) základní prvky při analýze difraktogramu. Změny jejich vzdáleností představují měřítko elastických pnutí v mřížce.
- celkový kontrast difrakčních pásů vůči pozadí je měřítkem hustoty dislokací ve vzorku. Projevuje se zejména změnou parametru IQ (image quality).

Parametr IQ však nelze považovat za absolutní míru defektů krystalové mříže, poněvadž jeho velikost závisí na řadě externích faktorů, např. na uvažovaném počtu píků v Houghově prostoru, na celkovém jasu kontrastu difrakčního obrazce, způsobu přípravy vzorku, proudu svazku a urychlovacím napětí, atd. Tento parametr může být definován různými způsoby.

5.2.6.4.1 Indexování EBSD difraktogramů

Komerční rozvoj techniky EBSD byl umožněn teprve po zvládnutí metodiky zpracování difraktogramů pozorovaných na fluorescenčním stínítku pomocí TV kamery a následné analýzy digitalizovaných difraktogramů. V roce 1992 Krieger-Lassen et al. použili **Houghovu transformaci** pro automatickou detekci Kikuchiho linií, vytvořili algoritmy pro automatické indexování difraktogramů a pro stanovení orientace krystalů. Tato transformace je definována vzorcem:

$$\rho = x\cos\theta + y\cos\theta \tag{1}$$

kde x a y jsou souřadnice v kartézském souřadném systému (šířka a výška obrazu), ρ je euklidovská vzdálenost přímky v rovině x, y a θ je úhel mezi průvodičem ρ a souřadnou osou x, obr. 8. Význam spočívá v transformaci přímky v rovině x, y do bodu o polárních souřadnicích v rovině ρ , θ . Klíčovou vlastností Houghovy transformace je, že pokud se křivky reprezentující jednotlivé body v rovině x, y protínají, pak tyto body leží na jedné přímce o vzdálenosti ρ od počátku souřadnic se sklonem θ k ose x, obr. 9.

Houghova transformace slouží ke zpracování binárních obrazů a nikoliv reálných obrazů ve stupních šedi. Pro tento případ se využívá jiná varianta transformace přímkových útvarů, tzv. *Radonova transformace*.

Automatizovaná analýza EBSD difraktogramů je velmi produktivní. Současné přístroje standardně umožňují akvizici a indexaci až několika stovek difraktogramů za sekundu.



Obr. 8 Definice Houghovy transformace, tlustá linie představuje difrakční linii



Obr. 9 Houghova transformace mění přímky v body v Houghově prostoru

Na obr. 10 je uveden oindexovaný EBSD difrakční obrazec, který byl získán při studiu feritické oceli po rekrystalizačním žíhání.



Obr. 10 EBSD difrakční obrazec feritické oceli (BCC mříž) s označenými osami zón (Kikuchiho póly)

Za použití techniky EBSD lze obvykle docílit absolutní přesnosti stanovení orientace 1°- 2°, relativní přesnost dosahuje běžně 0,5°. Při aplikaci speciálních opatření je možné dosáhnout ještě vyšší přesnosti.

Při posuzování prostorového rozlišení při EBSD analýzách musíme vzít v úvahu tvar a rozměry interakčního objemu pod primárním svazkem, obr. 11. Tyto parametry jsou ovlivňovány především použitým zdrojem elektronů (nejvýhodnější je FEG zdroj), protonovým číslem materiálu vzorku, urychlovacím napětím primárního svazku, průměrem primárního svazku a náklonem vzorku. Efektivní prostorové rozlišení při EBSD analýze kovových materiálů se obecně pohybuje na úrovni několika desítek nanometrů.



Obr. 11 Interakční objem pod primárním svazkem ve skloněném vzorku při EBSD analýze

5.2.6.5 Základní metody prezentace EBSD výsledků

Pro znázornění výsledků EBSD orientační analýzy se používá celá řada metod. V následujících odstavcích jsou diskutovány pouze vybrané, základní metody. Detailnější informace o možnostech prezentace výsledků EBSD analýzy lze nalézt např v [3].

5.2.6.5.1 Orientace

Tento parametr se v EBSD vyjadřuje pomocí trojice **Eulerových úhlů**, vyjadřujících potřebné rotace kolem různých souřadných os, které umožňují sjednocení souřadného systému vzorku a souřadného systému spojeného s elementární krystalografickou buňkou, obr. 12.



Obr. 12 Souřadné systémy vzorku (vz) a krystalu (kr)

Obr. 13 znázorňuje nejpoužívanější notaci Eulerových úhlů podle Bungeho. Jedná se o trojici rotací, které se uskutečňují kolem os krystalu e_1^{kr} a e_3^{kr} o úhly ϕ_1 , Φ a ϕ_2 . Vyjádření orientace pomocí Eulerových úhlů lze snadno transformovat na další používané způsoby, např. orientační matice, Rodriguezův vektor, pár rovina-směr, a další [3].



Obr. 13 Definice trojice Eulerových úhlů podle Bungeho, čárkovaně jsou vyznačeny polohy souřadných os krystalu před rotací.

Pro exaktní popis orientace jsou nezbytné tři nezávisle proměnné. Představte si dva souřadné systémy, z nichž jeden je fixní. K ztotožnění obou souřadných systémů jsou nutné tři dílčí rotace. Tyto tři dílčí rotace jsou Eulerovy úhly. Jestliže referenční (fixní) systém je souřadný systém vzorku a druhý souřadný systém je souřadný systém krystalu, potom transformace pomocí Eulerových úhlů mezi těmito dvěma systémy definuje orientaci.

V nejpoužívanější konvenci Eulerových úhlů podle Bungeho jsou tři Eulerovy úhly označovány φ_1, Φ a φ_2 . Tři dílčí rotace, které determinují orientaci jsou:

- rotace o úhel φ_1 kolem osy e_3^{kr} ,
- rotace o úhel Φ kolem osy e_1^{kr} v její nové poloze, viz obr. 13c,
- rotace o úhel φ_2 kolem osy e_3^{kr} v její nové poloze, viz obr. 13d.

Vzájemný vztah mezi souřadnými systémy krystalu a vzorku se rovněž může vyjádřit pomocí **rotační matice G**. Směr vyjádřený v souřadném systému vzorku **r**^{kr} můžeme v souřadném systému vzorku vyjádřit:

$$r^{kr} = Gr^{\nu z} \tag{2}$$

Řádky matice G jsou směrové kosiny os souřadného systému krystalu v souřadném systému vzorku.

$$G = \begin{pmatrix} \cos\alpha_1 & \cos\beta_1 & \cos\gamma_1 \\ \cos\alpha_2 & \cos\beta_2 & \cos\gamma_2 \\ \cos\alpha_3 & \cos\beta_3 & \cos\gamma_3 \end{pmatrix}$$
(3)

kde α_1 , β_1 a γ_1 jsou úhly mezi směrem $[100]^{kr}$ a směry $[100]^{vz}$, $[010]^{vz}$ a $[001]^{vz}$, atd..

5.2.6.5.2 Dezorientace

Dezorientace je definována velmi podobně jako orientace, ale jako referenční systém je v tomto případě použit souřadný systém jiného (sousedního nebo definovaně vzdáleného) datového bodu. Lze využít identickou množinu deskriptorů jako v případě orientace, nicméně zavedenou notací je pro tento případ pár osa-úhel, kdy se stanoví Millerovy indexy směrového vektoru [uvw] prostorově obecně orientované osy, okolo které se provádí rotace o úhel ω s cílem sjednocení obou souřadných systémů [3]. Aby byl zápis osa-úhel jednoznačný, uplatňuje se podmínka, že ze všech možností prostorového umístění osy rotace a korespondujícího úhlu rotace se volí taková, při níž je úhel rotace ω minimální.

5.2.6.5.3 "Zrno"

Termín "zrno" je v případě EBSD virtuální a je determinován skutečností, že EBSD data mají podobu sítě obrazových či datových bodů – pixelů o známé krystalografické orientaci. Jednotlivé pixely se sdružují do zrn, pokud jsou splněny dvě následující podmínky:

- 1. dezorientace dvou sousedních pixelů uvnitř zrna nepřekračuje zvolenou mez,
- 2. počet pixelů, které tvoří zrno je vyšší než stanovené minimum.

Tato definice má za následek, že dezorientace těsně sousedících pixelů uvnitř zrna sice nepřekračuje zvolenou mez, ale dezorientace mezi pixely v blízkosti protilehlých hranic téhož zrna mohou tuto mez výrazně překračovat. Volbou úhlu dezorientace lze studovat výskyt speciálních hranic zrn ve studovaném materiálu, např. hranic s dvojčatovou orientací. Velikost zrn lze stanovit několika různými způsoby, nejběžnější je tzv. ekvivalentní průměr zrna, který je vypočten jako průměr kruhu o ploše shodné s plochou zrna nepravidelného tvaru.

5.2.6.5.4 Pólové obrazce

Pólové obrazce umožňují přehledně zobrazit přednostní orientaci ve studovaném materiálu za použití jediného grafického výstupu. Pro kubické krystaly jsou obvykle používány pólové

obrazce rovin {100}, {110} nebo {111}, v závislosti na volbě operátora. Na obr. 14 jsou v pólovém diagramu vyznačeny polohy normál rovin {001} kubického krystalu v souřadném systému vzorku. V tomto případě jsou v pólovém obrazci pro **danou orientaci krystalu** přítomny tři póly, tj. (100), (010) a (001), protipóly, např. (-100), nejsou brány v úvahu. Střed projekce je totožný se souřadnou osou e_3^{vz} , která je kolmá k povrchu vzorku, pól osy e_1^{vz} se nachází ve spodní části projekce a pól osy e_2^{vz} na pravé straně projekce.

Pólové obrazce obsahují všechny póly odvozené ze všech bodů v datovém souboru individuálních měření. V nejobecnějším případě jsou k popisu orientace krystalu požadovány tři nezávisle proměnné. Jestliže je počet pólů vybraného typu rovin menší než toto číslo, nebude jednoznačně charakterizovat orientaci, např. póly roviny {0001} v HTU mříži jsou nedostatečné [3].



Obr. 14 Vztah normál rovin {001} soustavy kubické k souřadnému systému vzorku a jeho znázornění pólovým obrazcem

5.2.6.5.5 Inverzní pólový obrazec

Inverzní pólový obrazec znázorňuje vztah zvoleného směru v souřadném systému vzorku, nejčastěji některé ze souřadných os, k významným směrům dané krystalové soustavy. Tento vztah se zakresluje do základního stereografického trojúhelníku, obr. 15.



Obr. 15 Vztah zvoleného směru v souřadném systému vzorku a významných směrů v dané krystalové soustavě – inverzní pólový obrazec

5.2.6.5.6 Mapa inverzního pólového obrazce

Jedná se o nejběžnější způsob prezentace EBSD výsledků získaných při automatickém mapování orientací ve zvolené oblasti studovaného vzorku. Pokud přiřadíme různým oblastem plochy základního stereografického trojúhelníku vhodné barvy, pak lze každému analyzovanému pixelu v analyzované oblasti přiřadit takovou barvu, která je jedinečná podle polohy průmětu sledovaného makroskopického směru v inverzním pólovém obrazci, obr. 16. Aplikací tohoto barevného kódování na všechny analyzované body vznikne dvourozměrná "**orientační mapa**" nebo "**mapa inverzního pólového obrazce**". Tato mapa se vždy sestrojuje pro jeden konkrétní makroskopický směr. Orientační mapy sestrojené na základě plně automatizované EBSD analýzy, jsou v literatuře označovány různými názvy, např. **OIM**

Orientation Imaging Microscopy, ACOM – Automatic Crystal Orientation Mapping nebo rovněž EBSD mapping.

Pro spolehlivé definování přednostní orientace ve studovaném vzorku je třeba sestrojit "orientační mapy" alespoň pro dva makroskopické směry.

Na obr. 17 je uvedena orientační mapa normál k povrchu vzorku polykrystalického materiálu. Z rozložení uzlů v inverzním pólovém obrazci je zřejmé, že přednostní orientace ve vzorku není přítomna.



Obr.16 Krystalová orientační mapa pro polykrystalický kubický materiál

Orientační mapy lze rovněž využít pro znázornění výsledků **fázové analýzy** hodnocených vzorků. Na obr. 18 je provedeno rozlišení feritické a austenitické fáze ve dvoufázové oceli pomocí barevného kódování. V daném případě je každá fáze charakterizována vybranou barvou a rozdíly v orientaci jednotlivých zrn těchto fází nejsou brány v úvahu.



Obr. 17 Orientační mapa normál k povrchu vzorku, který nevykazuje přednostní orientaci, v levém horním rohu je uveden příslušný inverzní pólový obrazec s barevným kódováním



Obr. 18 Orientační mapa feriticko–austenitické oceli, barevné kódování: FCC fáze-červený kontrast, BCC fáze-modrý kontrast

5.2.6.6 Příklad – prezentace výsledků hodnocení mikrotextury

V tvářených materiálech se často vyskytuje přednostní orientace, tzv. **textura**. Přítomnost textury v polykrystalických materiálech významně ovlivňuje řadu vlastností, poněvadž fyzikální vlastnosti materiálů mohou být velmi rozdílné v různých směrech (anizotropní). Mezi významné přednosti techniky EBSD patří skutečnost, že je možné získat lokální informace o tvaru, velikosti a orientaci jednotlivých sousedících zrn, včetně jejich dezorientace. V této souvislosti se výsledky studia přednostní orientace za použití techniky EBSD označují jako **mikrotextura**.

Na následujících obrázcích jsou znázorněny výsledky mapování orientace feritických zrn v trafo-oceli, kde během rekrystalizačního žíhání po válcování za studena vzniká tzv. **Gossova textura**:

- orientace normál zrn: $\{110\}_{\alpha, \beta}$
- směr rovnoběžný se směrem válcování: $\langle 001 \rangle_{\alpha}$.

Při mapování orientace zrn v hodnoceném vzorku bylo analyzováno 290 835 bodů. Orientace vzorku v držáku mikroskopu byla následující:

 $XO = e_1^{\nu z} = RD = směr válcování,$

 $YO = e_2^{vz} = TD = příčný směr,$

 $ZO = e_3^{\nu z} = ND = normálový směr.$

Pro ilustraci jsou níže zpracovány výsledky měření v několika různými způsoby, které byly popsány v předchozích kapitolách.

5.2.6.6.1 Pólové obrazce

Na obr. 19 jsou znázorněny výsledky distribuce pólů rovin {100}, {110}, {111}. Střed stereografické projekce koinciduje se směrem ZO (normálový směr). Na pravé straně základní kružnice se nachází směr XO (směr válcování) a na horní straně základní kružnice se nachází směr YO (příčný směr). Z uvedených obrázků je zřejmá výrazná Gossova textura ve studovaném vzorku.



Obr. 19 Znázornění výsledků analýzy Gossovy textury pomocí pólových obrazců {100}, {110}, {111}

5.2.6.6.2 Inverzní pólové obrazce

Na obr. 20 jsou výsledky měření pro jednotlivé souřadné osy vzorku XO, YO a ZO zpracovány pomocí inverzních pólových obrazců. V rozích standardních trojúhelníků se nacházejí póly 001, 101 a 111 kubické krystalové soustavy (feritických krystalů).



Obr. 20 Znázornění výsledků analýzy Gossovy textury pomocí inverzních pólových obrazců pro souřadné osy vzorku XO, YO a ZO

5.2.6.6.3 Eulerův prostor

V případě zpracování velmi velkého a komplexního souboru dat se v případě kubických krystalů často využívá znázornění dat v Eulerově prostoru, obr. 21. To umožňuje dosáhnout lepšího rozlišení než v případě dvourozměrných projekcí (např. pólové obrazce). Při analýze přednostní orientace v Eulerově prostoru se často využívají řezy rovinou $\phi - \phi_1$ s konstantním krokem úhlu ϕ_2 , obr. 22. Tyto obrázky představují mapy hustoty Eulerových úhlů.



Obr. 21 Distribuce orientací v Eulerově prostoru, často se používá pro kubické krystaly



Obr. 22 Distribuce orientací z obr. 22 znázorněná v rovinných řezech s konstantním krokem úhlu $\phi_2 = 5^{\circ}$ rovinou $\phi - \phi_1$



Shrnutí pojmů ke kap. 5.2

SEM – řádkovací elektronový mikroskop využívající pohyblivého svazku elektronů k vyvolání fyzikálního signálu, který je vlastním zdrojem informací o místě dopadu primárního elektronového svazku.

Zobrazení v sekundárních elektronech – elektrony s energií do cca 50eV, které jsou emitovány z hloubky do cca 50nm pod povrchem vzorku. Zobrazení používané především při analýze topografie povrchu vzorků. Umožňuje dosáhnout nejlepší hodnoty bodového rozlišení SEM.

Zobrazení v odražených elektronech – odražené elektrony jsou emitovány z většího objemu vzorku než elektrony sekundární, což má za následek horší mez rozlišení. Podle způsobu zpracování signálu detekovaného polovodičovým detektorem je možné získat materiálový kontrast, topografický kontrast nebo kanálový kontrast.

LV SEM – nízkovakuový řádkovací elektronový mikroskop se zhoršenou úrovní vakua v pracovní komoře vzorku (mezní tlak cca 2 Torr). Vhodný pro studium nevodivých vzorků v přírodním stavu (bez zvodivění).

ESEM – řádkovací elektronový mikroskop s úrovní vakua v komoře vzorku až 50 torr. Umožňuje studium nevodivých vzorků i vzorků s vázanou vodou v přírodním stavu.

EBSD – technika difrakce zpětně odražených elektronů nachází použití při studiu krystalografie povrchové vrstvy vzorků v SEM. Umožňuje stanovit krystalografickou orientaci zrn v povrchové vrstvě vzorku i identifikovat fáze přítomné ve vzorku.

Pólový obrazec – znázorňuje distribuci pólů vybraných rovin {hkl} ve stereografické projekci.

Inverzní pólový obrazec - Inverzní pólový obrazec znázorňuje vztah zvoleného směru v souřadném systému vzorku, nejčastěji některé ze souřadných os, k významným směrům dané krystalové soustavy.

Mapování orientace – dvourozměrná mapa orientací zrn v povrchové vrstvě vzorku.

Eulerovy úhly – tři úhly rotace umožňující ztotožnění dvou souřadných systémů. Nejčastěji se používá notace podle Bungeho.



Otázky ke kap. 5.2

- 1. Jaký je princip práce SEM?
- 2. Jaké jsou přednosti zobrazení v sekundárních elektronech?
- 3. Pro jaké aplikace se používá zobrazení v odražených elektronech?
- 4. Popište přípravu vzorků pro SEM.
- 5. Co je to LV SEM a ESEM?
- 6. Jaký je mechanismus vzniku difrakčních obrazců v EBSD?
- 7. Jaké informace jsou obsaženy v EBSD difraktogramech?
- 8. Popište základní aplikace EBSD.
- 9. Co je to orientační mapa?
- 10. Jaký je rozdíl mezi pólovým obrazcem a inverzním pólovým obrazcem?
- 11. Co jsou to Eulerovy úhly?
- 12. Jak je definováno "zrno" v polykrystalických materiálech stanovené pomocí EBSD?
- 13. Co je to mikrotextura?



- Goldstein, J.I. et al.: Scanning Electron Micoscopy and X ray Microanalysis, Plenum Press, New York, 1981.
- [2] Reimer, L.: Scanning Electron Microscopy, Springer Verlag, Heidelberg, 1998.
- [3] Randle, V., Engler, O. Introduction to Texture Analysis: Macrotexture, Microtexture and Orientation Mapping, Taylor and Francis, London, 2000.
- [4] Schwartz, A.J., Kumar, M. Adams, B.L. (eds.) Electron Backscatter Diffraction in Materials Science, Kluwer Acad./Plenum Publ., New York, 2000.
- [5] J. Koutský, F. Jandoš a V. Karel: Lomy ocelových součástí, SNTL, Praha 1976.
- [6] Quantitative Fractography, Fractography, ASM Handbook, Volume 12, ASM, 1987, 356.

5.3 Spektrální analýza v elektronové mikroskopii

Čas ke studiu: 6 hodin

Ø

- Cíl: Po prostudování tohoto odstavce budete umět
- definovat princip rtg spektrální mikroanalýzy
- popsat rozdíly mezi energiově disperzní a vlnově disperzní rtg mikroanalýzou
- popsat princip metod EELS a EFTEM
- popsat princip Augerova mikroanalyzátoru
- zvolit vhodnou experimentální techniku pro stanovení lokálního chemického složení studovaného materiálu



VÝKLAD

Produkty nepružného rozptylu elektronů na vzorcích v elektronových mikroskopech mohou být využity pro stanovení lokálního chemického složení studovaných vzorků. Různé metody spektrální analýzy v elektronové mikroskopii využívají následující signály:

- charakteristitcké rtg záření,
- nepružně rozptýlené elektrony prošlé vzorkem,
- Augerovy elektrony.

5.3.1 Rtg spektrální mikroanalýza

Rtg spektrální mikroanalýza (X-ray microanalysis) umožňuje stanovit lokální chemické složení na základě detekce charakteristického rtg záření vznikajícího v místě dopadu primárního elektronového svazku na vzorek. Na základě způsobu rozkladu rtg záření vystupujícího ze vzorku byly vyvinuty dvě techniky:

- vlnově disperzní analýza, která se používá výhradně v SEM,
- energiově disperzní analýza, která nachází široké použití jak v SEM, tak i v TEM.

5.3.1.1 Vlnově disperzní rtg mikroanalýza

Klasický elektronový mikroanalyzátor (mikrosonda) sloučil v jediném přístroji řádkovací elektronový mikroskop a metodu vlnově disperzní rtg mikroanalýzy. Schéma tohoto přístroje je uvedeno na obr. 1.



Obr. 1 Schéma elektronového mikroanalyzátoru

Rtg záření, emitované ze vzorku v místě dopadu elektronového vzorku, je detekováno pomocí přestavitelných krystalových spektrometrů. Elektronová mikrosonda umožňuje provádět bodovou kvalitativní i kvantitativní rtg mikroanalýzu, studium změn koncentrace prvků podél zvolené linie (liniová analýza), dokumentovat plošné rozložení prvků pomocí tzv. rtg obrazů. Tyto základní analytické metody je možné kombinovat s obrazy získanými pomocí sekundárních nebo odražených elektronů. Na obr. 2a je dokumentována distribuce eutektických karbidů v rychlořezné oceli na zobrazení v odražených elektronech a na obr. 2b je uvedena rtg mapa niobu, která poskytuje kvalitativní informace o distribuci niobem bohatých karbidů.



Obr. 2 Distribuce niobem bohatých karbidů v rychlořezné oceli, a) zobrazení v odražených elektronech – materiálový kontrast, b) rtg mapa niobu.

Vlnově disperzní spektrometry se skládají z analyzujících krystalů a detektorů rtg záření. Při analýze se postupně přemísťují analyzující krystaly i detektory takovým způsobem, aby ve všech polohách jejich pohybu ležely spolu s místem dopadu elektronového svazku na vzorek na tzv. **fokusační Rowlandově kružnici**, obr. 3. Pro splnění této podmínky musí mít studované vzorky rovinný povrch. Nejlepších výsledků lze dosáhnout na vyleštěných vzorcích. V jednotlivých polohách odrážejí analyzující krystaly do detektoru pouze rtg záření určité vlnové délky, která je determinována Braggovou rovnicí. Vhodnou kombinací několika analyzujících krystalů (LiF TAP, PET) s různou mezirovinnou vzdáleností je možné detekovat prvky v rozmezí protonových čísel od 4 do 92. Mez citlivosti (detekce) této techniky se pro většinu prvků pohybuje na úrovni několika setin hmotnostního procenta.



Obr. 3 Schéma krystalového spektrometru

Kvantitativní rtg mikroanalýza je založena na srovnání počtu rtg pulsů naměřených pro daný prvek v analyzovaném vzorku s počtem pulsů naměřených na referenčním vzorku o známém složení. Analýza s využitím standardních vzorků (čisté kovy, slitiny, oxidické vzorky, atd.) vychází z následující rovnice:

$$c_A^{\nu} = F_A \frac{I_A^{\nu}}{I_A^s} c_A^s \tag{1}$$

kde: F_A je korekční koeficient,

- c_A^{ν} je koncentrace prvku A ve vzorku,
- c_A^s je koncentrace prvku A ve standardu,
- I_A^{ν} je intenzita rtg linie prvku A ve vzorku,
- I_A^S je intenzita rtg linie prvku A ve standardu.

Při výpočtu koncentrací z naměřených intenzit charakteristického rtg záření se používají empirické modely. V případě nejrozšířenějšího korekčního postupu ZAF jsou naměřené intenzity charakteristického rtg záření korigovány na atomové číslo, absorpci a sekundární fluorescenci:

$$F = F_{at} \cdot F_{abs} \cdot F_f \tag{2}$$

kde F_{at} je korekce na atomové číslo, která charakterizuje rozdíly v buzení rtg záření ve vzorku a ve standardu,

 F_{abs} je absorpční koeficient, který charakterizuje rozdílnou absorpci rtg záření ve vzorku a ve standardu – je nutno znát intenzitu primárního rtg záření pod povrchem vzorku,

 F_f je koeficient sekundární fluorescence, který charakterizuje dodatečné buzení rtg záření analyzovaného prvku rtg zářením ostatních prvků. K jevu sekundární fluorescence dochází, pokud je energie budícího záření větší než energie absorpční hrany prvku buzeného, např. záření NiK_{\alpha} (E=7,472keV) je schopno vybudit charakteristické rtg záření FeK_{\alpha} (E_{ah}=7,111keV).

Za použití metody ZAF lze dosáhnout přesnosti cca 1-5rel. %. Tento korekční postup není vhodný pro kvantitativní analýzu velmi lehkých prvků, kde dochází k velké absorpci rtg záření. Pro analýzu velmi lehkých prvků je např. vhodný korekční postup s označením φρz [2].

Při kvantitativní mikroanalýze prvků, které se nacházejí ve studovaných vzorcích v nízkých koncentracích je nejspolehlivější použití **metody kalibrační křivky**. Pro sestrojení kalibrační křivky je třeba připravit sérii referenčních vzorků s chemickým složením matrice blízkým analyzovaným vzorkům a s odstupňovaným obsahem prvku, který je předmětem studia. Tato technika je velmi užitečná při studiu velmi lehkých prvků, kdy dochází k významné absorpci charakteristického rtg záření.

Lokálnost analýzy objemových vzorků, která je závislá na hloubce penetrace a bočním rozšíření elektronového svazku, závisí především na energii primárního svazku elektronů a měrné hmotnosti studovaného vzorku. Velikost analyzovaného objemu obvykle dosahuje několika µm³, viz kap. 5.3.1.2.

5.3.1.2 Energiově disperzní rtg mikroanalýza

Energiově disperzní spektrometr pracuje na stejném principu jako ionizační komora. Při dopadu fotonů rtg záření na polovodičový detektor (Si(Li) nebo Ge) dochází k fotoefektu, přičemž počet vzniklých fotoelektronů je úměrný energii dopadajícího kvanta rtg záření (v případě Si detektoru energie odpovídající vzniku jednoho páru elektron-díra činí 3,6eV). Elektrické impulsy vzniklé urychlením fotoelektronů jsou dále elektronicky zpracovány a roztříděny pomocí mnohokanálového analyzátoru do jednotlivých kanálů zvolené energetické šířky, obvykle 10, příp. 20eV. Fotony rtg záření dopadající na detektor jsou analyzovány postupně, nicméně vzhledem k velmi krátkému času zpracování jednoho fotonu, je možné během několika desítek sekund získat spektrum obsahující informaci o všech prvcích přítomných ve studované oblasti. Kvalitativní analýza spočívá v přiřazení píků v EDX spektrech odpovídajícím prvkům na základě jejich charakteristické energie, obr. 4. V případě, kdy je detektor oddělen od pracovní komory mikroskopu tzv. ultratenkým okénkem, je možné studovat prvky od protonového čísla Z=4 (bór). Skutečnost, že je možné umístit detektor velmi blízko k místu interakce elektronového svazku se vzorkem, umožňuje pracovat i se slabým analytickým signálem. Energiově disperzní spektrometry nacházejí velmi široké použití jako přídavná zařízení pro řádkovací i prozařovací elektronové mikroskopy. Studovaný vzorek nemusí mít rovinný povrch.



Obr. 4 Kvalitativní analýza EDX spektra karbidu typu M_6C

Mezi velké výhody energiově disperzní metody náleží skutečnost, že kvalitativní analýza studované oblasti může být provedena na základě jediného spektra, jehož doba načítání trvá pouze několik desítek sekund. Mezi nevýhody polovodičových spektrometrů patří nízká energetická rozlišovací schopnost, což má za následek četné překrytí charakteristických rtg čar různých prvků a malý poměr intenzity rtg čar k pozadí ve srovnání s vlnově disperzní metodou. Mez detekce energiově disperzních spektrometrů je přibližně o jeden řád horší než mez detekce vlnově disperzních spektrometrů a u většiny prvků se pohybuje v oblasti desetin hm. %.

Při kvantativní rtg mikroanalýze objemových vzorků se používají při převodu naměřených intenzit na koncentrace stejné empirické korekční postupy jako v případě vlnově disperzní analýzy (ZAF, metoda kalibrační křivky). Kromě toho se v energiově disperzní mikroanalýze velmi často používá bezstandardové metody, která byla v poslední době natolik zdokonalena, že dosahuje přesnosti srovnatelné s metodou ZAF.

Při rtg mikroanalýze tenkých vzorků v TEM lze dosáhnout mnohem lepší prostorové rozlišovací schopnosti než v případě studia objemových vzorků v SEM. Při průchodu svazku primárních elektronů o energiích typických pro prozařovací elektronovou mikroskopii (100 až 200kV) tenkým preparátem se zpravidla zanedbává rozšíření elektronového svazku a rovněž se neuvažují jevy sekundární fluorescence a v případě velmi tenkých vzorků ani absorbce

charakteristického rtg záření. Kvantifikace se v případě studia tenkých preparátů provádí pomocí tzv. Cliff Lorimerova vztahu:

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad \text{a} \quad C_A + C_B = 1 \tag{3}$$

kde CA a CB jsou koncentrace v hmotnostních nebo atomových procentech,

k_{AB} jsou koeficienty, které jsou blízké ke korekcím na atomové číslo. Koeficienty závisí na konkrétním TEM/EDS systému a použitém urychlovacím napětí.

Hodnoty k_{AB} je možné stanovit experimentálně nebo je lze vypočítat. V případě výpočtu koeficientů je třeba počítat s chybou až 20%. Experimentální stanovení konstanty vyžaduje standardní vzorky. Základní požadavky na standardní vzorky lze shrnout následovně: vzorky musí být homogenní v nanostrukturním měřítku, při ztenčování na vhodnou tloušťku nesmí dojít ke změně složení a musí být odolné vůči poškození elektronovým svazkem.

Hodnoty k_{AB} se stanovují podle vztahu:

$$k_{AB} = \frac{C_A}{C_B} \frac{I_B}{I_A} \tag{4}$$

kde I_A a I_B jsou naměřené intenzity na standardech A a B. Obvykle, se stanovují koeficienty k_{Asi} nebo k_{AFe} . Hodnoty koeficientů k_{AB} se stanovují pro různé tloušťky tenkých fólií a poté se extrapolují k nulové tloušťce. V případě tlustých vzorků je třeba výsledky stanovené pomocí Cliff-Lorimerova vztahu korigovat na absorpci.

V případě TEM lze s klesající tloušťkou vzorku dosáhnout lepšího prostorového rozlišení, ale přesnost analýzy klesá (snižuje se počet rtg pulsů ve spektrech). Z obr. 5 vyplývá, že zatímco při studiu objemových vzorků je prostorové rozlišení rtg mikroanalýzy přibližně 1µm, při analýze tenkých filmů v TEM je prostorové rozlišení přibližně dáno průměrem použitého elektronového svazku.



Obr. 5 Srovnání excitačního objemu při SEM a TEM rtg mikroanalýze

5.3.2 Spektroskopie energetických ztrát elektronů

V analytických TEM byla rovněž zavedena metoda rozkladu nepružně rozptýlených elektronů podle ztrát energií (EELS - Electron Energy Loss Spectroscopy), které utrpěly při interakci s atomy studovaného vzorku. Tato technika umožňuje detekci prvků od atomového čísla $Z \ge 3$. Ve srovnání s technikou rtg spektrální mikroanalýzy se EELS vyznačuje větší citlivostí v oblasti velmi lehkých prvků a podstatně lepší energetické rozlišení umožňuje detekci posuvů čar v závislosti na typu chemické vazby atomů. Použití metody EELS je v souvislosti s jevy vícenásobného rozptylu elektronů omezeno pouze na velmi tenké vzorky (několik desítek nm). Vícenásobně rozptýlené elektrony mohou změnit tvar ionizačních hran superponovaných na vysokém pozadí nebo mohou dokonce zamaskovat slabé ionizační hrany na straně vyšších ztrát energií elektronů.

Typické EELS spektrum je uvedeno na obr. 6. Za píkem nulové ztráty energie (tvořen elektrony, které při průchodu vzorkem neztratily žádnou energii) se v oblasti nízkých ztrát energií (několik desítek eV) nacházejí maxima, která odpovídají excitaci plazmonů. Při ztrátách energie (100 – 2000)eV se v EELS spektrech nacházejí **ionizační hrany**, které odpovídají ionizaci vnitřních elektronových obálek atomů přítomných ve vzorku. Ztráta energie elektronů odpovídající poloze těchto hran je charakteristická pro atomy, které byly ionizovány. To znamená, že ionizační hrany mohou být použity pro kvalitativní i kvantitativní

spektrální analýzu. Přesnost kvantitativní analýzy je kriticky závislá na správnosti odstranění pozadí, umožňující co nejpřesnější stanovení plochy pod ionizačními hranami.



Obr. 6 EELS spektrum

Jemná struktura za ionizační hranou obsahuje informace o charakteru vazby atomů ve vzorku. Vliv typu vazby na tvar ionizační hrany uhlíku je pro tři modifikace uhlíku uveden na obr. 7. EELS spektrum fáze VN s malým množstvím rozpuštěného chrómu je dokumentováno na obr. 8.



Obr. 7 Ionizační hrany uhlíku pro tři rozdílné krystalografické modifikace uhlíku



Obr. 8 EELS spektrum fáze VN, oblast ztrát energií elektronů v rozmezí 375,5 – 631,5eV

V případě, že TEM je vybaven energiovým filtrem, je možné použít k tvorbě zobrazení pouze elektrony prošlé preparátem se zvoleným intervalem ztrát energie. Taková mikroskopie se nazývá TEM s energiovou filtrací (EFTEM – Energy Filtered TEM). EFTEM zobrazení poskytují dvourozměrnou informaci o distribuci vybraných prvků ve studované oblasti, obr. 9. Pomocí těchto zobrazení je možné diskriminovat částice jednotlivých minoritních fází ve vícefázových materiálech, což je důležité např. pro posouzení příspěvku jednotlivých fází k precipitačnímu zpevnění. Tato technika umožňuje dosáhnout meze rozlišení na úrovni několika nanometrů. Velkou výhodu představuje skutečnost, že na zobrazeních je možné současně zviditelnit všechny částice dané fáze bez ohledu na jejich krystalografickou orientaci v kovové matrici.



Obr. 9 Analýza částic precipitátu v 9%CrMoV oceli za použití EFTEM, a) zobrazení ve světlém poli, b) distribuce Cr, světlé částice představují karbidy chrómu.

5.3.3 Spektroskopie Augerových elektronů

Augerova elektronová spektroskopie (AES-Auger Electron Spectroscopy), která umožňuje analýzu prvků od atomového čísla Z≥3, patří mezi velmi důležité experimentální techniky vhodné pro studium tenkých povrchových vrstev materiálů. Augerův mikroanalyzátor se skládá z řádkovacího elektronového mikroskopu a elektrostatického spektrometru, který umožňuje analyzovat energii emitovaných Augerových elektronů.

Nízkoenergetické Augerovy elektrony jsou schopné vystoupit ze vzorku pouze v případě, že vzniknou v hloubce několika atomových vrstev pod povrchem vzorku. Proto je nutné zabezpečit, aby byl studovaný povrch dokonale čistý. Často se studují lomové plochy vytvořené destrukcí vzorků přímo v mikroanalyzátoru. Povrch vzorku je možné v Augerově mikroanalyzátoru čistit pomocí iontového děla. To rovněž umožňuje získat hloubkový koncentrační profil. K vytvoření zobrazení studované oblasti vzorku je možné využít jak sekundární elektrony, tak i Augerovy elektrony. Spektra Augerových elektronů jsou nejčastěji publikována v derivovaném stavu (dN/dE), neboť Augerovy čáry (píky) mohou být snadněji detekovány po odstranění nízkofrekvenční složky pozadí. Kvalitativní analýza spočívá ve srovnání experimentálních spekter s tabelovanými polohami linií pro jednotlivé prvky. Se zvyšujícím se protonovým číslem prvku se zvětšuje počet linií pro analýzu, ale pravděpodobnost emise Augerových elektronů se zmenšuje. V případě vícesložkových

materiálů existuje v Augerových spektrech velké množství čar, které komplikují detekci stopových množství prvků. Mez citlivosti (detekce) diskutované techniky činí cca 0,1at.%.

Shrnutí pojmů ke kap. 5.3

Rtg spektrální mikroanalýza – stanovení lokálního chemického složení vzorku v elektronovém mikroskopu pomocí charakteristického rtg záření

Vlnově disperzní rtg mikroanalýza (WDX) – rozklad charakteristického rtg záření podle vlnových délek

Energiově disperzní analýza (EDX) – rozklad charakteristického rtg záření podle energií

Korekční metoda ZAF – naměřené intenzity charakteristického rtg záření jsou korigovány na atomové číslo, absorpci a sekundární fluorescenci.

Kalibrační křivka – křivka sestrojená pro účely kvantitativní analýzy na základě standardů s odstupňovaným obsahem hodnoceného prvku

EELS – spektroskopie ztrát energie elektronů při průchodu preparátem, analýza polohy a plochy ionizačních hran v EELS spektrech umožňuje kvalitativní i kvantitativní analýzu.

EFTEM – prozařovací elektronová mikroskopie energetických ztrát. Umožňuje získat dvourozměrnou distribuci vybraných prvků.

Augerova elektronová spektroskopie - analýza Augerových elektronů v řádkovacím elektronovém mikroskopu umožňuje stanovit chemické složení velmi tenkých povrchových vrstev (o tloušť ce cca 1nm).



- 1. Jaký je rozdíl mezi vlnově a energiově disperzní rtg mikroanalýzou?
- 2. Co je to Rowlandova kružnice?
- 3. Jaká je mez detekce při vlnově a energiově disperzní rtg mikroanalýze?
- 4. Popište princip korekční metody ZAF.
- 5. Jak se sestrojí a jak se používá kalibrační křivka?
- Porovnejte prostorové rozlišení při analýze objemových vzorků v SEM a tenkých filmů v TEM.
- 7. Popište základní charakteristiky EELS spektra.

- 8. Co je to EFTEM?
- 9. Co je to ionizační hrana?
- 10. Jaká je mez detekce při Augerově elektronové spektroskopii?
- 11. Co je to rtg mapa?
- 12. Srovnejte přednosti a omezení jednotlivých technik spektrální analýzy.



[1] Hulínský, V. – Jurek, K.: Zkoumání látek elektronovým paprskem, SNTL, Praha 1982.

[2] Williams, D.B. - Carter, C.: Transmission Electron Microscopy, 4 Volumes, Plenum Press, New York, 1996.

6. RTG DIFRAKČNÍ ANALÝZA



Čas ke studiu: 7 hodin



- Cíl: Po prostudování tohoto odstavce budete umět
- popsat mechanismus vzniku rtg záření
- definovat postup kvalitativní rtg fázové analýzy
- zvolit správnou metodu rtg kvantitativní analýzy
- popsat funkci difraktometru
- popsat princip analýzy makrotextury



VÝKLAD

Charakteristické rtg záření má vlnovou délku o tři řády kratší než viditelné světlo, což vytváří teoretickou možnost pro využití rtg záření jako zdroje záření v mikroskopii. Nicméně rtg záření našlo v mikroskopii pouze omezené využití a rozlišovací schopnost těchto mikroskopických technik je pouze cca 1µm. To úzce souvisí s fyzikálními vlastnostmi rtg záření.

Na druhou stranu rtg záření našlo široké uplatnění při **difrakční fázové analýze** a rovněž při **spektrální analýze**. Difrakční fázovou analýzu lze rozdělit na dvě oblasti:

- stanovení fází přítomných ve studovaném vzorku,
- studium reálné struktury vzorků. V tomto případě je studován vliv strukturních defektů na difrakční linie (změna polohy, výšky a profilu linií).

6.1 Vznik a vlastnosti rtg paprsků

Rtg paprsky představují elektromagnetické kmity o vlnové délce řádově třikrát kratší než viditelné světlo. Vznikají při prudkém zabrzdění urychlených elektronů na hmotné překážce. Roentgenova trubice obsahuje dvě elektrody mezi nimiž je udržován vysoký potenciálový rozdíl. Elektrony emitované z katody dopadají na anodu a jedním z produktů těchto srážek jsou fotony rtg záření.



Obr. 1 Schéma rtg trubice Coolidgeova typu

Spektrum rtg záření je tvořeno dvěma složkami:

Spojité rtg záření obsahuje všechny vlnové délky od určité spodní hranice, která je dána vztahem:

$$\lambda_{\min} = \frac{h \cdot c}{e \cdot V} = \frac{12,398}{V} \tag{1}$$

kde: h je Planckova konstanta,

- c je rychlost světla,
- e je náboj elektronu,
- V je napětí v rtg trubici.

Intenzita spojitého záření v závislosti na vlnové délce prudce roste od krátkovlnné meze a posléze pozvolna klesá se vzrůstající vlnovou délkou, obr. 2.



Obr. 2 Rozložení intenzity ve spojitém rtg záření wolframu

Charakteristické rtg záření zahrnuje několik spektrálních linií s přesně měřitelnými vlnovými délkami. Anoda je zhotovena z materiálu, jehož charakteristické rtg záření chceme vybudit. K tomu, aby v Roentgenově trubici vznikalo charakteristické záření je třeba, aby dopadající elektron měl energii minimálně tak velkou, jako je vazební energie elektronu na určité hladině elektronového obalu v atomech anody. Napětí potřebné pro udělení takové energie elektronům se označuje jako **napětí budící**:

$$E_{KRIT.} = \frac{12,398}{\lambda_{ah}} \tag{2}$$

kde: λ_{ah} je absorpční hrana série, jejíž charakteristické záření chceme vybudit. Pracovní napětí se volí několikanásobně vyšší než napětí budící.



Obr. 3 Spektrum rtg paprsků emitované Roentgenovou trubicí

U většiny metod rtg difrakční i spektrální analýzy se jako primárního záření využívá charakteristického rtg záření. Proto velmi důležitou operaci představuje monochromatizace záření vystupujícího z Roentgenovy trubice, tj. odstranění převážné části charakteristického záření K_{β} a spojitého rtg záření. Velmi účinnou metodou je použití **absorpčních** filtrů. Jejich princip souvisí s existencí absorpčních hran pro různé série charakteristického rtg záření. Vloží – li se do cesty rtg záření vystupujícího z Roentgenovy trubice tenký filtr z látky, jejíž absorpční hrana série K leží mezi vlnovými délkami charakteristického rtg záření K_{α} a K_{β}, dojde k selektivní absorpci převážné části záření K_{β}, obr. 4. Současně se zeslabí i spojité rtg záření.



Obr. 4 Schématické znázornění filtrace záření Cu K_{α} β filtrem zhotoveným z niklu

Nejúčinnější metodu monochromatizace rtg záření představuje použití krystalových monochromátorů, obr. 5. Při dopadu polychromatického rtg záření na krystal dochází k odrazu pouze té vlnové délky, která splňuje Braggovu podmínku.



Obr. 5 Rovinný krystalový monochromátor

Při interakci rtg paprsků a vzorku dochází k jevům pružného a nepružného roztylu, které jsou analogické k jevům popsaným v kap. 2 při výkladu interakce mezi elektrony a vzorkem.

6.2 Rtg difrakce

6.2.1 Kvalitativní fázová analýza

Při difrakční analýze za použití rtg záření se uplatňují stejné geometrické zákonitosti jako v případě difrakce elektronů (Braggova rovnice, Ewaldova koule).

Při kvalitativní difrakční analýze se polohy difrakčních linií přepočtou s využitím Braggovy rovnice na mezirovinné vzdálenosti difraktujících osnov atomových rovin. Kromě toho se při interpretaci výsledků rovněž využívají informace o poměrech intenzit jednotlivých

difrakčních linií. K identifikaci fází na základě zjištěných mezirovinných vzdáleností a relativních intenzit se používá rentgenografická kartotéka ASTM. K fázové identifikaci se využívají tři nejintenzivnější linie analyzované fáze. Jak vyplývá z obr. 7 ASTM difrakční karty obsahují kromě mezirovinných vzdáleností a relativních intenzit celou řadu informací.

6.2.2 Kvantitativní fázová analýza

Ke stanovení koncentrace látky ve vzorku lze použít informace o intenzitě libovolné difrakční linie nebo libovolného počtu linií. Teoretickou intenzitu difrakčních linií lze teoreticky vypočítat ze známé struktury krystalu a parametrů experimentálního uspořádání. Ve směsi látek je intenzita dané difrakční linie určité látky I_{hkl} úměrná její koncentraci, faktoru četnosti a čtverci strukturního faktoru:

$$I_{hkl} \approx c \cdot H_{hkl} \cdot \left| F_{hkl} \right|^2 \tag{3}$$

kde: c je koncentrace látky ve směsi,

 H_{hkl} je faktor četnosti, který charakterizuje skutečnost, že jednu a tutéž mezirovinnou vzdálenost může mít vzhledem k symetrii příslušné krystalové soustavy několik různě orientovaných rovinných osnov,

F_{hkl} je strukturní faktor.

6.2.2.1 Metoda vnějšího standardu

U této metody se kromě analyzovaného vzorku používá standardní vzorek o známém fázovém složení. Provádí se dvě samostatná měření:

- stanoví se intenzita zvolené difrakční linie určované látky v analyzovaném vzorku (I1),
- stanoví se intenzita referenční difrakční linie standardního vzorku (I₂).

Koncentrace určované látky se stanoví pomocí připravené kalibrační křivky, která představuje grafickou závislost poměru intenzit I_1/I_2 na koncentraci určované látky. Tato metoda je obecně platná pro binární směsi. Je ji možno využít i pro směs více fází, pokud fáze mají blízké hodnoty součinitelů zeslabení (absorpce). Pokud experimentálně změříme součinitel zeslabení μ_m pro analyzovaný vzorek, potom můžeme využít vztah:

$$\frac{I_1}{I_2} \cdot \mu_m = konst. \cdot c \tag{4}$$

kde: c je hmotnostní koncentrace určované látky

6.2.2.2 Metoda vnitřního standardu

Tato metoda se požívá v případech, kdy do analyzovaného vzorku může být přimíchán tzv. **vnitřní standard** o známé hmotnostní koncentraci. Stanoví se:

- intenzita zvolené linie určované látky (I₁),
- intenzita referenční linie standardu (I₂).

Hmotnostní koncentrace určované látky se vypočte podle vztahu:

$$\frac{I_1}{I_2} = D \frac{w_1}{w_2}$$
(5)

kde: D je **kalibrační konstanta**, která se stanoví pomocí vzorku se známými koncentracemi určované látky a standardu,

w₁ je hmotnostní koncentrace určované látky,

w₂ je hmotnostní koncentrace vnitřního standardu.

Výhodou této metody je bezesporu její universální platnost. Kalibrace metody je jednoduchá.

6.2.2.3 Bezstandardová metoda

Tato metoda je založena na předpokladu, že součet hmotnostních koncentrací všech komponent analyzované směsi je 100%.

V případě směsi dvou fází platí následující vztahy:

kde: I $_1$ a w $_1$ je intenzita a hmotnostní koncentrace fáze 1,

 I_2 a w_2 je intenzita a hmotnostní koncentrace fáze 2,

D je kalibrační konstanta, která se určí pomocí vzorku známého složení.

6.2.3 Experimentální metody

V oblasti studia **polykrystalických látek** lze za nejdůležitější považovat následující dvě experimentální techniky:

- difraktometr,
- Debye Scherrerova prášková metoda.
6.2.3.1 Difraktometr – uspořádání Bragg Brentano

Konstrukční uspořádání tohoto difraktometru je uvedeno na obr. 6. Rovinný vzorek v je umístěn ve středu komory goniometru o poloměru r. Zdroj paprsků rtg záření se nachází na obvodu komory goniometru v poloze F, detektor difraktovaných paprsků se nachází v poloze G. Poloměr fokusační kružnice R se mění s úhlem θ . V průběhu analýzy se vzorek otáčí úhlovou rychlostí θ a pro zachování geometrie uspořádání musí být úhlová rychlost otáčení detektoru dvojnásobná.



Obr. 6 Bragg – Brentano uspořádání difraktometru

Výstupem měření je grafická závislost intenzity difraktovaného rtg záření na úhlu otáčení detektoru 2θ. Na obr. 7 je uveden záznam difraktometrické analýzy směsi fází NaCl a KCl.



Obr. 7 Záznam difraktometrické analýzy směsi fází NaCl a KCl

6.2.3.2 Debye - Scherrerova metoda

Jedná se o metodu analýzy polykrystalických látek ve formě prášku za použití fotografické registrace. Práškový preparát může být zhotoven nalepením prášku analyzované směsi fází na tenké vlákno z amorfní látky s nízkou absorpcí, může se jednat o slisovaný váleček spojený vhodným pojivem, atd. Práškový preparát se nachází ve středu komůrky, na jejímž obvodu je upevněn film. Na protilehlé straně vzhledem ke zdroji rtg paprsků se nachází lapač primárního svazku, jehož úkolem je zachytit procházející rtg záření a tím zamezit přeexponování filmu podél obvodu komůrky. Schéma experimentálního zařízení je uvedeno na obr. 8.

Při difrakci rtg paprsků na osnovách atomových rovin {hkl} určité fáze vytváří difraktované paprsky površky kužele s vrcholovým úlem 4 θ , kde θ je Braggův úhel. Na fotografickém filmu podél obvodu komůrky jsou naexponovány úseky kružnic, viz obr. 9.



Obr. 8 Uspořádání Debye-Scherrerovy metody

kde: a je držák vzorku, b je kolimátor, c je lapač primárního svazku, d je centrovací tyč, e je zařízení umožňující napnutí filmu podél vnitřního povrchu komůrky.



Obr. 9 a) Orientace filmu v komůrce, b) rozvinutý exponovaný film z Debye-Scherrerovy komůrky

Vzdálenost dvou úseků kružnic na filmu, které náleží k jednomu difrakčnímu kuželu odpovídajícímu difrakci na osnově rovin (hkl) je rovna 21. Tato vzdálenost je v případě komůrky o poloměru \mathbf{r} vztažena k vrcholovému úhlu příslušného difrakčního kužele následujícím vztahem:

$$2l = \frac{\pi \cdot r}{180} 4\theta \tag{7}$$

Z této rovnice lze vypočíst hodnotu difrakčního úhlu θ . Poté můžeme na základě znalosti vlnové délky použitého monochromatického záření vypočíst z Braggovy rovnice mezirovinné vzdálenosti difraktujících osnov atomových rovin. Intenzity jednotlivých difrakčních linií na fotografickém filmu můžeme vyhodnotit pomocí fotometru.

Při rtg difrakční analýze **monokrystalů** byl rozvoj experimentálních metod zaměřen na možnosti zvýšení četnosti výskytu difrakčních stop v difraktogramech. Existují dvě základní metody, jak zvýšit počet uzlů reciproké mříže na Ewaldově kouli:

- Metoda rotujícího krystalu,
- Laueho metoda, kdy se jako zdroj záření využívá polychromatické rtg zářenítj. mění se poloměr Ewaldovy koule.

Detaily o těchto experimentálních technikách může čtenář nalézt např. v práci [1].

6.2.4 Texturní analýza

Jednotlivá zrna v polykrystalických materiálech jsou jen málokdy orientována náhodně. V mnoha případech je možné pozorovat preferentní orientaci zrn, tj. **texturu**. Důležitost textury v polykrystalických materiálech souvisí se skutečností, že řada vlastností (pevnost, Youngův model, houževnatost, magnetická permeabilita, elektrická vodivost a další) je citlivá na přítomnost přednostní orientace. Tato skutečnost je průmyslově využívána pro výrobu materiálů se specifickými vlastnostmi. Např. v ocelích Fe-3hm.%Si je krystalografický směr <001> magneticky nejměkčí, a proto ztráty v daném směru jsou při opakované magnetizaci nejmenší. Proto je cílem výroby transformátorových plechů dosáhnout co nejvyššího podílu tzv. Gossovy textury: {110}<001>.

Nejrozšířenější technikou pro stanovení **makrotextury** je rtg difrakce s využitím texturního goniometru. Tato metoda umožňuje stanovit objemový podíl vzorku vyznačující se určitou orientací. Tento podíl se vyhodnocuje na základě analýzy distribuce intenzity rtg paprsků difraktovaných na určitých rovinách {hkl} vzhledem k externímu souřadnému systému. Základním nedostatkem tohoto klasického přístupu je absence přímé vazby mezi mikrostrukturou a krystalografií, tj. informace o distribuci jednotlivých zrn v materiálu není k dispozici. Makrotextura nám poskytuje průměrnou hodnotu přednostní orientace pro celý studovaný objem, který typicky zahrnuje tisíce zrn.

Možnost studovat současně mikrostrukturu a krystalografickou orientaci jednotlivých zrn umožnil teprve rozvoj techniky EBSD ve spojení s řádkovací elektronovou mikroskopií. Tento přístup, který umožňuje korelovat lokální texturu s mikrostrukturou, se nazývá **mikrotexturní analýza** (vliv morfologie a geometrie zrn, vliv geometrie hranic zrn, distribuce zrn s určitou orientací, úhel dezorientace sousedících zrn, atd.). Princip techniky EBSD je diskutován v kap. 5.2.6.1.

Metodika konstrukce pólových obrazců je založena na tom, že pro stanovení orientace daného krystalu je nutné vyjádřit polohu krystalových rovin {hkl} vzhledem k externímu souřadnému systému. Každý systém mřížových rovin má rozdílnou hodnotu mezirovinných

vzdáleností, difrakce od různých systémů rovin {hkl} mohou být rozlišeny nastavením detektoru na odpovídající úhlovou hodnotu 20. Nejdříve uvažujme difrakci na monokrystalu, jak je schematicky znázorněno na obr. 10. Krystal je ozářen monochromatickým zářením pod Braggovým úhlem pro difrakci na rovinách (hkl) a detektor je vzhledem k primárnímu svazku nastaven pod úhlem 20. V daném případě samozřejmě dochází k difrakci, pokud jsou reflexní roviny uspořádány rovnoběžně s povrchem vzorku, tj. jejich normála je osou úhlu mezi dopadajícím a difraktovaným paprskem. V případě obecně orientovaných rovin je pro splnění podmínek difrakce nezbytné rotovat nebo naklopit krystal tak, aby se roviny dostaly do reflexní polohy. Hodnoty úhlů náklonu a rotace jsou indikátorem orientace mřížových rovin v krystalu, což znamená, že charakterizují orientaci krystalu vzhledem k externímu souřadnému systému.

Pro stanovení orientace krystalů v praktických aplikacích je vzorek systematicky rotován v texturním goniometru o přesně definované úhly tak, aby všechny možné reflexní roviny byly postupně nastaveny do reflexní polohy a jsou zaznamenávány hodnoty intenzity jako funkce těchto rotačních úhlů. Tyto úhly jsou přímo vztaženy k úhlům pólového obrazce α (radiální úhel) a β (azimutální úhel), takže intenzity difrakce mohou být snadno znázorněny v pólovém obrazci, obr. 10. Pro polykrystalické vzorky, které jsou složeny z mnoha krystalitů (zrn), je intenzita zaznamenaná pro určitou orientaci vzorku přímo úměrná objemovému podílu krystalitů, které právě splňují reflexní podmínku. Pólový obrazec polykrystalického vzorku zaznamenává distribuci orientací v tomto vzorku, tj. krystalografickou texturu. Na obr. 11 je uveden pólový obrazec rovin {111} hliníku po 97% deformaci válcováním za studena ve stereografické projekci společně s definicí úhlů pólového obrazce α a β .

Starší texturní goniometry byly vybaveny pouze jedním motorem a pólové obrazce byly konstruovány simultánní změnou úhlů α a β podél spirály. V moderních goniometrech jsou pólové obrazce skenovány na ekvidistantních koncentrických kruzích s konstantním krokem úhlů α a $\beta = 5^{\circ}$. V každé poloze α a β je měřena intenzita difraktovaného rtg záření vstupujícího do detektoru, který snímá určitý úhlový interval pólového obrazce.

Pro kvantitativní hodnocení textur se často používá popis orientační hustoty zrn v polykrystalu pomocí vhodného 3-D znázornění, tj. pomocí ODF (orientační distribuční funkce). ODF je definována jako funkce hustoty pravděpodobnosti orientací **g**, vyjádřených zpravidla pomocí tří Eulerových úhlů φ_1 , φ a φ_2 .



Obr. 10 Schéma vlivu rotace vzorku na polohu mřížových rovin a podmínky difrakce v texturním goniometru



Obr. 11 Pólový obrazec {111} za studena deformovaného hliníku s definicí úhlů α a β . RD = směrválcování, ND = směr kolmý k povrchu plechu, TD = příčný směr. V obrázku jsou vyznačeny orientační hustoty pomocí iso-intenzitních kontur



Obr. 12 Skenovací sítě s krokem 20° pro měření pólových obrazců, a) spirálová síť, b) kruhová síť

Existuje celá řada dalších rtg difrakčních metod, které lze využít při studiu krystalických látek. Informace o těchto metodách, které nebylo možné zahrnuut do této studijní opory, je možné nalézt např. v publikacích [1,2].



Kvalitativní rtg fázová analýza – určení fázového složení studovaného vzorku

Kvantitativní rtg fázová analýza – stanovení koncentrací fází přítomných ve studovaném vzorku

Metoda vnějšího standardu - metoda kvantitativní analýzy, kdy se kromě analyzovaného vzorku používá vnější standard o známém fázovém složení. Platí přesně pro binární směsi.

Metoda vnitřního standardu – metoda kvantitativní analýzy, kdy se do analyzovaného vzorku přimíchává vnitřní standard ve známé hmotnostní koncentraci. Universální platnost.

Absorpční hrana – prudká změna absorpčního koeficientu rtg záření při určité vlnové délce, resp. při určité energii

Difraktometr – zařízení, umožňující provádět rtg difrakční analýzu s počítačovou registrací výsledků

Debye – Scherrerova metoda – prášková metoda rtg fázové analýzy s fotografickou registrací

Makrotexturní analýza – stanovení objemového podílu vzorku vyznačujícího se určitou, přednostní orientací



Otázky ke kap. 6

- 1. Jak pracuje Roentgenova trubice?
- 2. Jak se provádí monochromatizace rtg záření?
- 3. Popište princip činnosti absorpčního filtru.
- 4. Jaký je princip kvalitativní rtg fázové analýzy?
- 5. Porovnejte metody rtg kvantitativní analýzy.
- 6. Nakreslete a vysvětlete princip difraktometru.
- 7. Jaký je princip Debye-Scherrerovy metody?
- 8. Jaké znáte metody difrakční analýzy monokrystalů?
- Jaký je postup při analýze výsledků získaných při Debye Scherrerově práškové metodě?
- 10. Co je to makrotextura?
- 11. Jak se konstruuje pólový obrazec při studiu přednostní orientace?



[1] Johan, Z. – Rotter, R. – Slánský, E.: Analýza látek rentgenovými paprsky, SNTL, Praha, 1970

- [2] Kraus I.: Úvod do strukturní rentgenografie, Academia, Praha 1985
- [3] Whiston C.: X-Ray Methods, J. Wiley & Sons, Chichester 1987

7. MIKROSKOPICKÉ TECHNIKY ZALOŽENÉ NA PRINCIPU ŘÁDKUJÍCÍ SONDY

(SPM – Scanning Probe Microscopy)



Čas ke studiu: 5 hodin

- Cíl: Po prostudování tohoto odstavce budete umět
- popsat princip základních technik studia povrchu využívajících řádkující sondu
- definovat jakou techniku zvolit pro řešení konkrétního problému
- posoudit přednosti a omezení jednotlivých technik



Tyto techniky se využívají ke studiu **povrchů pevných látek** s vysokým rozlišením. Za posledních 20 let byla zavedena řada mikroskopických technik, které se liší typem interakce, ke které dochází mezi sondou a povrchem vzorku.

7.1 Mikroskopie atomárních sil (AFM - Atomic Force Microscopy)

Metoda využívající velmi jemný hrot (s poloměrem křivosti na vrcholu menším než 20nm) upevněný na pružném raménku, které se posunuje po povrchu vzorku, obr. 1. Posun je prováděn piezoelektrickými prvky, které se smršťují nebo roztahují změnou elektrického napětí, které je na ně přiloženo. Měřitelné posuvy po ploše vzorku mohou být menší než 0,1nm. Mikroskop může pracovat buď v **kontaktním** nebo **nekontaktním režimu**.



Obr. 1 Schéma detekce ohybu pružinky odraženým paprskem laseru - optické zpracování pohybu sondy

Tato technika je použitelná jak pro vodivé, tak i nevodivé vzorky. Charakter silového působení mezi měřícím hrotem a povrchem vzorku v závislosti na vzdálenosti hrotu od povrchu vzorku je dokumentován na obr. 2. V případě větší vzdálenosti mezi sondou a vzorkem se mohou uplatnit síly dlouhého dosahu: magnetické a elektrostatické síly.



Obr. 2 Schéma ohybu pružiny v závislosti na vzdálenosti hrotu od vzorku, a - b přitažlivá síla přitahuje hrot ke vzorku, b - c přiskočení hrotu ke vzorku, c - d narůstání odpudivých sil;

při obráceném chodu pružinky: d - e odpudivé síly se mění na přitažlivé v bodě e pružinka odskočí od vzorku

- Kontaktní režim: hrot je přitlačován na povrch vzorku takovou silou, že je atomy povrchu odpuzován. Změna v reliéfu povrchu se projeví jako změna průhybu raménka. Ta se detekuje laserovým paprskem, který dopadá na zadní stranu raménka a odráží se na dělenou fotodiodu, obr. 1. Záporná zpětná vazba udržuje konstantní přítlak hrotu jeho oddalováním resp. přibližováním. Údaj o topografii vzorku se odvozuje právě z této zpětné vazby. Kontaktním způsobem lze dosáhnout až atomárního rozlišení (tj. cca 0,1nm v rovině vzorku).
- Nekontaktní režim: raménko s hrotem je rozkmitáno na rezonanční frekvenci (50 500kHz) napětím přivedeným na piezoelektrický prvek ve směru kolmém k povrchu. Hrot se nachází dále od povrchu, ale v dosahu přitažlivých sil atomů povrchu. Detekuje se změna amplitudy nebo fáze kmitů (opět laserovým paprskem) při přiblížení nebo oddálení hrotu od povrchu v důsledku změny tlumení kmitů. I zde se využívá záporné zpětné vazby k udržení konstantního tlumení. Dosahované rozlišení je o něco horší než při kontaktním režimu, ale nedochází k poškození vzorku.

7.2 Mikroskopie magnetických sil (MFM - Magnetic Force Microscopy)

Využívá se jemného hrotu v nekontaktním režimu, přičemž hrot je pokryt magnetickým materiálem a zmagnetován. Je-li nad povrchem vzorku nehomogenní magnetické pole, kmity raménka s hrotem se tlumí v závislosti na změnách tohoto pole. Velikost výchylky se detekuje optickou cestou. Rozlišení dosahuje cca 50nm.

MFM využívá dvou detekčních režimů, každý pro specifický typ magnetických interakcí – statický (DC) a dynamický (AC).

 Statický (DC) režim - jde o nejjednodušší měřící postup, který zobrazuje výchylku raménka jako funkci polohy. Vychýlení raménka je dáno působící silou, která se dá vyjádřit následovně:

$$\mathbf{F} = -k\,\Delta z \tag{1} \text{ kde:}$$

 Δz je výchylka raménka,

k je konstanta, která je funkcí pružnosti raménka.

 Dynamický (AC) režim - tento režim udržuje raménko blízko jeho rezonanční frekvence. Raménko lze chápat jako harmonický oscilátor, jehož rezonanční frekvenci můžeme vyjádřit:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{\rm ef}}{m}}$$
(2)

kde: m je efektivní hmotnost hrotu a raménka,

 $k_{\rm ef}$ je efektivní konstantu pružnosti materiálu.

U MFM hraje důležitou úlohu vzdálenost mezi magnetickou sondou a vzorkem. Pokud se hrot dostane do vzdáleností působení sil krátkého dosahu, magnetické síly se již neuplatní v takové míře a ve výsledném obraze bude převládat topografie vzorku – analogie nekontaktní AFM. Bude-li se sonda pohybovat ve vzdálenostech odpovídajících působení sil dalekého dosahu, začne převládat efekt magnetické síly a výsledný obraz bude obrazem magnetického pole.

7.3 Mikroskopie elektrických sil (EFM - *Electric Force Microscopy*)

Je-li nad povrchem vzorku nehomogenní elektrické pole a na hrot kmitající nad povrchem vzorku se přivede potenciál, kmity se budou tlumit v závislosti na změnách intenzity tohoto elektrického pole. Mohou se tak zobrazit oblasti s dielektrickými vlastnostmi.

7.4 Rastrovací tunelová mikroskopie (STM - Scanning Tunelling Microscopy)

Tato technika je použitelná pouze pro elektricky vodivé vzorky. Jemný kovový hrot s kladným potenciálem vzhledem ke vzorku se přiblíží k povrchu na vzdálenost řádově 0,1nm. Při této vzdálenosti mohou vodivostní elektrony překonat potenciálovou bariéru tvořenou vakuem tzv. **tunelovým jevem** a vytvořit tak proud tekoucí do hrotu. Velikost tohoto proudu je úměrná elektronovým hustotám atomů na povrchu vzorku a nepřímo úměrná vzdálenosti hrotu. Při rastrování realizovaném stejně jako u AFM (s použitím piezoelektrických prvků) lze zjišťovat polohy jednotlivých atomů – buď přímým měřením tunelového proudu nebo pomocí záporné zpětné vazby udržovat konstantní proud změnou vzdálenosti hrotu. Podle změny elektronové hustoty lze pak rozlišit jednotlivé atomy. Schéma STM zařízení je uvedeno na obr. 3.



Obr. 3 Schéma zařízení STM

7.5 Spektroskopie uplatněná při STM (SES - Scanning Electron Spectroscopy)

Provádí se změnou napětí i jeho polarity na hrotu. Umožňuje zkoumání lokální hustoty elektronových stavů s atomárním rozlišením, mapuje hustotu stavu s rozlišením ±2eV v okolí Fermiho meze. Spektra mohou podat informace o charakteru povrchové vrstvy.

7.6 Řádkující kapacitní spektroskopie (SCM - Scanning Capacitance Spectroscopy)

Je založena na měření změny kapacity soustavy sonda – povrch vzorku. Rastrování se provádí jako u výše uvedených metod, rozlišení je nižší kvůli rozměrům sondy. Využívá se především při nedestruktivní analýze povrchu polovodičových struktur, umožňuje získat informace i o strukturách pod povrchem.

7.7 Optická mikroskopie v blízkém poli (NSOM - Near – Field Scanning Optical Microscopy)

Optická sonda (světlovodné vlákno na konci zahrocené) připevněná na piezoelektrické skenery místo hrotu rastruje v malé vzdálenosti nad povrchem vzorku a snímá buď světlo prošlé průhledným preparátem nebo světlo odražené od jeho povrchu. Tak je možné měřit tok

fotonů rozptýlených atomy na povrchu s rozlišením až 15nm a zobrazovat s rozlišením nejméně o řád lepším, než má nejlepší světelný mikroskop.



AFM – mikroskopie atomárních sil, umožňuje studovat vodivé i nevodivé vzorky až v atomárním rozlišení. Mechanický hrot se pohybuje těsně nad povrchem vzorku, zpracovává se silové působení mezi vzorkem a hrotem.

STM- řádkovací tunelová mikroskopie, umožňuje studovat pouze vodivé vzorky. Studují se změny tunelového proudu mezi hrotem a vzorkem. Lze dosáhnout až atomárního rozlišení.

MFM – mikroskopie magnetických sil. Používá se jemného hrotu v nekontaktním režimu, přičemž hrot je pokryt magnetickým materiálem a zmagnetován. Je-li nad povrchem vzorku nehomogenní magnetické pole, kmity raménka s hrotem se tlumí v závislosti na změnách tohoto pole.



Otázky ke kap. 7

- 1. Jaké vzorky umožňuje studovat technika AFM?
- 2. Jak se u metody AFM mění silové působení mezi hrotem a vzorkem?
- 3. Na jakém principu pracuje technika MFM?
- 4. U kterých metod můžeme dosáhnout až atomárního rozlišení?
- 5. Jak se realizuje piezoelektrický posuv?
- 6. Jaký je princip metody optické mikroskopie v blízkém poli?

8. IONTOVÁ MIKROSKOPIE

Čas ke studiu: 4 hodiny



Cíl: Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- popsat princip iontového mikroskopu
- definovat problémy spojené s přípravou vzorku pro iontovou mikroskopii
- definovat možnosti a omezení spektrální APFIM analýzy



VÝKLAD

8.1 Princip iontové mikroskopie (FIM – Field Ion Microscopy)

Iontová mikroskopie je technika, která umožňuje dosáhnout až atomárního rozlišení. Zjednodušené schéma iontového mikroskopu je uvedeno na obr. 1.



Obr. 1 Schéma iontového mikroskopu, 1 – přívodní napětí, 2 – ochlazovací médium, 3 – urychlovací štít, 4 – vzorek, 5 – ionty, 6 – odsávání: 10^{-5} – 10^{-9} Pa, 7 – luminiscenční stínítko

Hrot vzorku má rozměry 5 – 100nm. Příprava vzorků pro iontovou mikroskopii je velmi náročná a zpravidla se provádí elektrolytickým odlešťováním tenkého vzorku. Stopy oxidace na povrchu vzorku se musí před mikroskopickým studiem odstranit odpařením (desorpcí) v silném elektrickém poli. Odstranění rozpuštěných plynů nebo vnitřních napětí ve vzorku může být dosaženo žíháním.

Vzorek je v tepelném kontaktu s kryogenní kapalinou a je udržován na vysokém kladném potenciálu. Obr. 2 znázorňuje okraje atomových rovin vyčnívající z povrchu hrotu krystalického vzorku. Do prostoru tubusu mikroskopu se přivádí malé množství **zobrazovacího plynu**, jímž je obvykle hélium. V důsledku silného elektrického pole v okolí hrotu dochází k polarizaci atomů hélia, atomy plynu poskakují podél povrchu vzorku. V místech vyčnívajících atomů vzorku dochází ke zvýšení intenzity elektrického pole a následně k ionizaci atomů zobrazovacího plynu mechanismem "tunelování" valenčního elektronu směrem do vzorku. Kladné ionty zobrazovacího plynu se pohybují po přímkových trajektoriích ke stínítku, které je na záporném potenciálu, a jejich dopad vyvolává vznik světelných bodů. Obraz z iontového mikroskopu je tvořen četnými světelnými body, jejichž uspořádání závisí na struktuře materiálu hrotu a jeho orientaci. Příklad snímku z iontového mikroskopu je uveden na obr. 3. Zvětšení obrazu je dáno vztahem:

$$M = \frac{R}{r} \tag{1}$$

kde: R je vzdálenost mezi vzorkem a stínítkem,

r je poloměr vzorku.



Obr. 2 Schéma tvorby obrazu při iontové mikroskopii, 1 – ionizační zóna diskového tvaru – okraje atomové roviny, 2 – héliový ion, 3 – polarizovaný atom hélia

Intenzita obrazu je funkcí počtu dopadajících iontů, tlaku pracovního plynu a intenzity elektrického pole. Během práce je třeba potlačit jevy odpařování povrchu vzorku v silném elektrickém poli. Toho lze dosáhnout volbou plynu s nízkým ionizačním potenciálem.



Obr. 3 Zobrazení z iontového mikroskopu, povrch hrotu z iridia

8.2 Iontový mikroskop s hmotnostním spektrometrem (*APFIM - Atom Probe Field Ion Microscopy*)

Spektrální technika, která je založena na desorpci atomů z povrchu hrotu. Vhodným náklonem vzorku v iontovém mikroskopu a prudkým zvýšením napětí lze odpařit atomy z povrchu vzorku tak, aby proletěly otvorem ve stínítku do hmotnostního spektrometru, kde jsou analyzovány na základě poměru jejich hmotnosti a náboje. Lze dosáhnout vysoce lokální a citlivé analýzy - na úrovni několika analyzovaných atomů. Lze analyzovat všechny prvky.

Znázornění distribuce atomů daného typu na povrchu vzorku může být dosaženo zesílením obrazu v okamžiku, kdy na stínítko dopadají atomy určitého typu (FDM – Field Desorption Microscopy).



Shrnutí pojmů ke kap. 7

Iontový mikroskop – mikroskopická technika využívající k vytváření zobrazení jevu ionizace zobrazovacího plynu. Lze dosáhnout atomárního rozlišení.

APFIM – analýza chemického složení malých oblastí na povrchu vzorku na základě jevu desorpce. Odpařené atomy jsou analyzovány v hmotnostním spektrometru.

Zobrazovací plyn – ionizované atomy zobrazovacího plynu vytvářejí zobrazení povrchu studovaného vzorku.

FDM – mikroskopická technika umožňující získat dvourozměrné zobrazení distribuce vybraného prvku na povrchu studovaného vzorku (hrotu).



Otázky ke kap. 8

- 1. Popište princip iontového mikroskopu.
- 2. Co je to desorpce?
- 3. Jaký je princip hmotnostního spektrometru?
- 4. Jak se připravují vzorky pro iontovou mikroskopii?
- 5. Jakou základní vlastnost musí mít zobrazovací plyn?



 [1] Jandoš, F. – Říman, R. – Gemperle, A.: Využití moderních laboratorních metod v metalografii, SNTL, Praha, 1985.

9. PŘÍKLAD VYUŽITÍ STRUKTURNÍ ANALÝZY PŘI ŘEŠENÍ VÝROBNÍCH PROBLÉMŮ



Čas ke studiu: 2 hodiny

Cíl: v tomto odstavci se seznámíte se základními předpoklady pro úspěšné řešení výrobních problémů na základě výsledků strukturní analýzy. Na konkrétním příkladě bude vysvětlen synergický efekt kombinace vhodných technik strukturní analýzy.



VÝKLAD

Objektivní analýza příčin vzniku výrobních problémů vyžaduje detailní informace o technologii výroby defektních výrobků, schopnosti volby správné kombinace experimentálních metod strukturní analýzy a správné interpretace získaných výsledků.

Stále rostoucí požadavky na kvalitu výrobků vyžadují zpravidla 100% kontrolu jejich vnitřní kvality za použití technik nedestruktivní analýzy (NDT). Základní metodu v současné době představuje zkouška ultrazvukem (UZ). techniky lze v Pomocí této tvářených výrobcích detekovat vady až do minimální velikosti cca 1-1,5mm. Pokud velikost vady v hodnoceném výrobku překročí maximální přípustnou hodnotu definovanou zákazníkem, je výrobek neprodejný. Z hlediska minimalizace výskytu obdobných vad ve výrobcích daného typu je v zájmu výrobní organizace zjistit jaká je skutečná příčina přítomnosti vad. Vady detekované NDT metodami mohou mít řadu příčin, může se jednat např. o nekovové vměstky, licí prášek, trhliny v segregacích, ale také jenom o hrubozrnnou strukturu. Pro definování objektivních nápravných opatření jsou nezbytné relevantní poznatky o skutečné příčině nepřípustných UZ indikací. K získání těchto poznatků mohou obvykle významně přispět výsledky detailního strukturního rozboru.

První krok obecně spočívá ve zhotovení makroleptu na výbrusu připraveném v oblasti výskytu vnitřních vad. Pokud se podaří vady na makroleptech detekovat, připraví se metalografické výbrusy pro základní strukturní rozbor vad. Výstupy světelné mikroskopie jsou v současné době již zpravidla považovány za nedostatečné, a proto jsou zpravidla

doplňovány výsledky získanými na zařízeních využívajících zfokusovaného svazku elektronů (elektronové mikroskopy), které nám umožňují získat mnohem komplexnější informace o studovaném vzorku.

Jako příklad bude v této kapitole diskutována analýza původu shluků nekovových vměstků ve výkovcích vyrobených z velkých ingotů odlévaných technologií lití spodem. Při metalografickém rozboru výbrusů připravených v oblastech výskytu nepřípustných UZ indikací bylo zjištěno, že ve výkovcích se vyskytují shluky nekovových vměstků, viz obr. 1.



Obr. 1 Velké nekovové vměstky ve výkovku, SEM, zobrazení v odražených elektronech

Lokální rozdíly kontrastu uvnitř nekovové částice svědčí o její chemické heterogenitě. Aby bylo možné usuzovat na původ těchto vměstků, jsou nezbytné údaje o jejich chemickém složení. Lokální chemické složení materiálu lze stanovit za použití rtg spektrální mikroanalýzy ve spojení s řádkovací elektronovou mikroskopií. Výsledky plošné analýzy typických oxidických vměstků jsou uvedeny v tab. 1.

č. analýzy	Al_2O_3	SiO ₂	MnO	CaO
1	19,4	56,7	23,9	-
2	19,9	54,8	25,3	-
3	18,6	52,4	26,9	2,1

Tab	1 Výsledky	plošné ser	nikvantitatin	í rtg mikroa	nalýzy	nekovových	vměstků	hm %
1 <i>uU</i> .	i vysieury	prosite ser	iiik vantitatiii	i itg illiki od	maryzy.	nekovovych	vinesticu,	11111. / 0

Další postup řešení tohoto problému samozřejmě vyžadoval identifikaci pravděpodobného původu výše uvedených nekovových vměstků. Chemické složení žáruvzdorných keramických materiálů, se kterými přišla odlévaná ocel v licí soustavě do styku, je uvedeno v tab. 2. Šamot a andalusit se odlišují poměrem fází SiO₂ a Al₂O₃. "Bláto" je název hmoty, která se používala pro utěsnění spojů v licí soustavě.

ır	10. 2 Chemicke složeni zaruvzdorných materialu, hm. ⁹						
	složení	šamot	andalusit	"bláto"			
	SiO ₂	56,2	47,9	49,2			
	Al_2O_3	38,2	46,4	28,6			
	TiO ₂	1,4	1,6	1,2			
	Fe ₂ O ₃	2,2	2,2	2,6			
	CaO	0,2	0,3	2,4			
	MgO	0,2	0,2	14,6			

% Tab

Z údajů v tab. 2 je zřejmé, že žádný z použitých žáruvzdorných materiálů neobsahuje oxidy manganu, které byly ve významném množství zjištěny ve shlucích vměstků ve výkovcích. To nasvědčuje, že v průběhu odlévání ingotů došlo k chemické interakci mezi roztavenou ocelí a použitými žáruvzdornými materiály. V této souvislosti bylo třeba zaměřit pozornost na rozbor produktů interakce licí soustavy s odlévanou ocelí. Ke studiu byla použita tzv. licí kost, tj. utuhlá ocel v licím kanálku, který tvořil součást licí soustavy. Licí kanálky byly zhotoveny ze šamotu. Hmotnost ingotů, ve kterých byly po překování zjištěny výše uvedené shluky vměstků, se pohybovala v rozmezí 70 – 100tun.

Pro účely strukturního rozboru byly připraveny metalografické výbrusy podél rozhraní šamot/ocel. Obr. 2 dokumentuje, že povrchová vrstva šamotu má v důsledku tepelného ovlivnění tekutou ocelí modifikovanou mikrostrukturu. Na rozdíl od tepelně neovlivněné oblasti šamotu lze v povrchové vrstvě pozorovat výrazné usměrnění struktury. Obr. 3 dokumentuje, že během odlévání oceli docházelo k "vymývání" protáhlých útvarů keramického materiálu do proudící oceli. Informace o lokálním chemickém složení modifikované povrchové vrstvy keramiky byly zjištěny za použití rtg spektrální mikroanalýzy. EDX spektrum uvedené na obr. 4 charakterizuje chemické složení jehlicovitých částic v povrchové modifikované vrstvě keramiky. Je zřejmé, že se jedná o částice téměř čistého oxidu hliníku. Nekovová hmota obklopující tyto jehlice byla tvořena komplexními oxidy hliníku, křemíku a manganu, s malými obsahy dalších prvků (Mg, K, Ca a Ti), obr. 5.



Obr. 2 Ovlivněná povrchová vrstva keramiky v rozhraní šamot/ocel



Obr. 3 "Vymývání" útvarů modifikovaného šamotu do odlévané oceli

Obr. 5 dokumentuje, že v důsledku interakce mezi šamotem a roztavenou ocelí dochází k výraznému obohacení povrchové vrstvy šamotu o mangan. Bylo prokázáno, že míra obohacení šamotu manganem je závislá na hmotnosti ingotu (určuje dobu působení odlévané oceli na licí soustavu) a klesá se vzdáleností od povrchu licího kanálku.

Příklad využití strukturní analýzy





Obr. 4 EDX spektrum jehlicovitých útvarů Obr. 5 EDX spektrum nekovové matrice

Zobrazení v odražených elektronech na obr. 6 je doplněno rtg. mapami křemíku, manganu a hliníku, které charakterizují plošné rozložení těchto prvků. Zobrazení modifikované vrstvy šamotu v odražených elektronech potvrzuje, že chemické složení jak jehlic, tak i okolní matrice je přibližně homogenní (materiálový kontrast v režimu odražených elektronů je funkcí středního protonového čísla). Žádné další oblasti s výrazně odlišným středním chemickým složením se v povrchové vrstvě šamotu nevyskytují.



Obr. 6 *a) zobrazení protáhlého útvaru šamotu v oceli v odražených elektronech (materiálový kontrast), b,c,d) rtg mapy křemíku, manganu a hliníku*

Na obr. 7 jsou vyznačeny oblasti, kde byla provedena bodová semikvantitativní rtg mikroanalýza, jejíž výsledky jsou shrnuty v tab. 3. Je evidentní, že v důsledku tepelného ovlivnění povrchové vrstvy licího kanálku roztavenou ocelí došlo ve výchozím šamotu k těmto dvěma zásadním jevům:

- tvorba jehlic téměř čistého oxidu hliníku,
- nekovová matrice mezi těmito jehlicemi byla v důsledku interakce roztavené oceli s šamotem výrazně obohacena manganem.



Obr. 7 Rozhraní šamot/ocel, vyznačené oblasti EDX analýz

1 ab. 5 Vysteaky semikvantitativiii bodove LDX anaryzy, iiii.70					
Oblast	Al_2O_3	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO
А	98,1	-	1,1	0,3	0,5
В	18,7	40,5	3,7	0,4	36,7
С	98,9	-	0,4	0,4	0,3
D	18,9	51,8	4,3	3,1	21,9
Е	38,6	53,2	1,7	2,5	3,9

Tab. 3 Výsledky semikvantitativní bodové EDX analýzy, hm.%

kde: A - jehlicovité částice v protáhlých útvarech keramiky "vymytých" do kovové

matrice,

B – okolní nekovová matrice v protáhlých útvarech šamotu v oceli,

- C jehlicovité částice v modifikované povrchové vrstvě šamotu,
- D okolní nekovová matrice v modifikované povrchové vrstvě šamotu,
- E šamot neovlivněný během odlévání ingotu.

Správná interpretace výše uvedených výsledků strukturního rozboru vyžaduje znalosti o vlivu změn chemického složení žáruvzdorných materiálů na teplotu jejich likvidu. Na obr. 8 je uveden řez ternárním fázovým diagramem Al₂O₃, SiO₂ a MnO s vyznačenými teplotami likvidu. Modrou tečkou je vyznačeno chemické složení výchozího šamotu. Přibližné chemické složení nekovové matrice mezi jehlicemi v modifikované povrchové vrstvě je na obr. 8 vyznačeno červenou tečkou. Je zřejmé, že v důsledku obohacení šamotu manganem dochází k výraznému poklesu teploty likvidu keramiky. Interakce šamotu s ocelí měla tedy za následek "změkčení" povrchové vrstvy licího kanálku, což vedlo k postupnému "vymývání" povrchové vrstvy keramiky do odlévané oceli. Takto uvolněné částice modifikovaného šamotu se mohly dostat až do vlastní kokily a pokud nebyly příznivé podmínky pro vyplouvání vměstků v průběhu tuhnutí ingotu, mohly zůstat v těle utuhlého ingotu.



• chemické složení šamotu ve výchozím stavu

• chemické složení modifikované povrchové vrstvy šamotu

Jak byly tyto výsledky využity pro úpravu technologie odlévání kovářských ingotů? Byly optimalizovány typy žáruvzdorných materiálů v licí soustavě v závislosti na hmotnosti odlévaných ingotů. Jedná se samozřejmě o kompromis mezi cenou a kvalitou žáruvzdorných materiálů. Zatímco šamot je relativně levný, jeho žáruvzdornost je nižší než v případě materiálů s vyšším podílem Al₂O₃. Použitím kvalitnějších žáruvzdorných materiálů pro

Obr. 8 Ternární diagram soustavy Al₃O₃, SiO₂ a MnO s vyznačenými teplotami likvidu

odlévání ingotů s vysokou hmotností se podařilo snížit výskyt výše diskutovaných vměstků ve výkovcích.

Pojmy k zapamatování

ø

TEM	Transmission Electron Microscopy	Prozařovací elektronová mikroskopie
SEM	Scanning Electron Microscopy	Řádkovací elektronová mikroskopie
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy	Energiově disperzní spektrometrie
WDS	Wave Length Dispersive Microscopy	Vlnově disperzní spektrometrie
LV SEM	Low Vacuum Scanning Electron Microscopy	Nízkovakuová řádkovací elektronová mikroskopie
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscopy	Environmentální řádkovací elektronová mikroskopie
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy	Spektroskopie energetických ztrát elektronů
EBSD	Electron Backscatter Diffraction	Difrakce zpětně odražených elektronů
AES	Auger Electron Spectroscopy	Augerova elektronová spektroskopie
FIB	Focused Ion Beam	Fokusovaný iontový svazek
FIM	Field Ion Microscopy	Iontová mikroskopie
APFIM	Atom Probe Field Ion Microscopy	Iontový mikroskop s hmotnostním spektrometrem
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy	Prozařovací elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením
AFM	Atomic Force Microscopy	Mikroskopie atomových sil
STM	Scanning Tunneling Microscopy	Řádkovací tunelová mikroskopie
MFM	Magnetic Force Microscopy	Mikroskopie magnetických sil
FDM	Field Desorption Microscopy	Desorpční mikroskopie
SPM	Scanning Probe Microscopy	Mikroskopie s řádkující sondou

EFTEM	Energy Filtering Transmission Electron Microscopy	Energiová filtrace v prozařovací elektronové mikroskopii
EFM	Electric Force Microscopy	Mikroskopie elektrických sil
SES	Scanning Electron Spectroscopy	Spektrometrie uplatněná při STM
SCM	Scanning Capacitance Microscopy	Řádkovací kapacitní mikroskopie
NSOM	Near –Field Scanning Optical Microscopy	Optická mikroskopie v blízkém poli



Klíč k řešení příkladů

Příklad k samostatnému řešení v kap. 5.1

Kružnicový difraktogram na obr. 26 svědčí o tom, že dominantní minoritní fází ve studovaném vzorku jsou karbidy typu $M_{23}C_6$. Hodnoty mezirovinných vzdáleností odpovídajících intenzívním kroužkům na obr. 26 jsou následující: 2,37A (420_{M23C6}), 2,17A (422_{M23C6}), 2,05A (511_{M23C6}), 1,88A (440_{M23C6}), 1,80A (531_{M23C6}), 1,78A (442_{M23C6}). Difrakční kroužky odpovídající rovinám s větší mezirovinnou vzdáleností mají nízké relativní intenzity a nejsou v intenzívním pozadí kolem stopy neodchýleného svazku elektronů dostatečně zřetelné.

Výsledky k příkladům v kap. 5.1

 Bodový difraktogram odpovídá fázi typu M₂₃C₆. Jedno z možných krystalograficky ekvivalentních řešení má tvar:



Osa zóny: [10-3]

- 2. Kružnicový difraktogram náleží fázi VC.
- 3. $F = f_{Na} \left\{ e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)} \right\} + f_{Cl} \left\{ e^{\pi i(h+k+l)} + e^{\pi ik} + e^{\pi il} + e^{\pi ih} \right\}$

v případě všech sudých Millerových indexů platí:

 $F=4(f_{Na}+f_{Cl})$

v případě všech lichých Millerových indexů platí:

$$F=4(f_{Na}-f_{Cl})$$

v případě smíšených indexů hkl (lichých i sudých):