Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava



Strukturně fázová analýza

učební text

Vlastimil Vodárek

Ostrava 2013

Recenze: prof. Ing. Zdeněk Jonšta, CSc.

Název: Strukturně fázová analýza Autor: Vlastimil Vodárek Vydání: první, 2013 Počet stran: 71 Náklad:

Studijní materiály pro studijní program Materiálové inženýrství fakulty Metalurgie a materiálového inženýrství. Jazyková korektura: nebyla provedena.

© Vlastimil Vodárek © VŠB – Technická univerzita Ostrava

POKYNY KE STUDIU

Strukturně fázová analýza

Studijní balík obsahující integrované skriptum pro kombinované studium, zahrnující i pokyny ke studiu, je určen pro předmět 4. semestru oboru Progresívní technické materiály.

1. Prerekvizity

Pro studium tohoto předmětu se předpokládá absolvování předmětů Nauka o materiálu a Metody studia struktury.

2. Cíl předmětu a výstupy z učení

Cílem předmětu je seznámit studenty s moderními metodami strukturní a fázové analýzy, které umožňují detailní charakterizaci struktury materiálů: zobrazení struktury na různých rozměrových úrovních, stanovení krystalografických parametrů materiálů a jejich chemického složení. Na praktických příkladech je demonstrováno využití strukturní a fázové analýzy při řešení vybraných problémů v oblasti materiálového inženýrství.

Po prostudování opory by měl student být schopen:

- mít přehled o základních mikroskopických, difrakčních a spektroskopických technikách používaných v materiálovém inženýrství,
- charakterizovat možnosti a omezení jednotlivých technik strukturní a fázové analýzy,
- navrhnout postup strukturní analýzy při řešení praktických problémů,
- provést základní interpretaci výsledků strukturní a fázové analýzy.

Pro koho je předmět určen:

Předmět je zařazen do magisterského studia oboru Progresívní technické materiály studijního programu Materiálové inženýrství, ale může jej studovat i zájemce z kteréhokoliv jiného oboru, pokud splňuje požadované prerekvizity.

Při studiu každé kapitoly doporučujeme následující postup:

Postupně přečtěte textovou část. Probíraná témata volně navazují na základní informace o jednotlivých experimentálních technikách, diskutovaných ve studijní opoře Metody studia struktury. Pokuste se zodpovědět otázky uvedené na konci každé kapitoly. Pro detailnější studium dané problematiky jsou v Použité literatuře doporučeny odborné texty.

Způsob komunikace s vyučujícími:

Jakékoliv problémy je možné řešit osobními konzultacemi na základě individuální dohody s vyučujícím. Součástí předmětu je vypracování semestrálního projektu a absolvování zápočtového testu. S tématy projektů a s podrobnými pokyny pro jejich vypracování budou

studenti seznámeni na počátku přímé kontaktní výuky. Semestrální projekt bude vyučujícím vyhodnocen do 14 dnů od odevzdání.

Telefon: +596 994 432 (prof. Ing. Vlastimil Vodárek, CSc., garant předmětu) e-mail: <u>vlastimil.vodarek@vsb.cz</u>

Obsah

1. Úvod	1
2. Teorie kontrastu v prozařovací elektronové mikroskopii	3
2.1 Kinematická teorie rozptylu	4
2.1.1 Aplikace kinematické teorie rozptylu	13
2.1.1.1 Ideální krystal	13
2.1.1.2 Nedokonalý krystal	16
2.1.2 Zobrazení ve slabém svazku	20
2.1.3 Stanovení hustoty dislokací	22
2.2 Dynamická teorie kontrastu	23
2.2.1 Fázový kontrast – atomové rozlišení	24
2.2.2 Interpretace interferenčního obrazu	26
2.3 Metoda Z kontrastu	30
2.4 Elektronová holografie	33
2.5 Elektronová tomografie a 3D rekonstrukce	34
3. Neutronová difrakce	39
3.1 Zdroje neutronů a difrakční experiment	39
3.2 Absorpční a rozptylové vlastnosti neutronů	41
3.3 Příklady aplikací neutronové difraktografie	43
4. Aplikace řádkovací elektronové mikroskopie při studiu lomů	44
4.1 Fraktografie	44
4.1.1 Makrostrukturní hodnocení lomové plochy	45
4.1.2 Mikroskopické hodnocení lomů	47
4.1.2.1 Tvárný lom	48
4.1.2.2 Štěpný lom	49
4.1.2.3 Mezikrystalový lom	50
4.1.2.4 Kvazištěpný lom	52
4.1.2.5 Únavový lom	53
4.1.2.6 Creepový lom	54
5. AP tomografie	57
5.1 Iontová mikroskopie s hmotnostním spektrometrem a APT	57
5.2 Příprava vzorků pro APT	60
5.3 Příklady použití techniky APT v materiálovém inženýrství	62

 Příklad využití strukturní a fázové analýzy při řešení výrobních problémů 	66
Použitá literatura	71

1. Úvod

Úkolem strukturní a fázové analýzy je získat relevantní data o strukturních parametrech materiálů, která jsou nezbytná při studiu vzájemných souvislostí mezi strukturou a vlastnostmi, případně při expertizní analýze porušených součástí. V různých oblastech materiálového inženýrství je předmětem zájmu studium strukturních charakteristik v rozmezí 10 rozměrových řádů: od 1m až do 0,1 nm. Takové široké rozměrové spektrum vyžaduje celou řadu experimentálních technik s různou rozlišovací schopností. Se základy základních experimentálních technik používaných v materiálovém inženýrství jste se seznámili předmětu Metody studia struktury. Jedná se především o následující techniky:

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

Cílem této studijní opory je prohloubit a rozšířit znalosti studentů v oblasti sofistikovaných metod strukturní analýzy, které nacházejí stále širší použití při vývoji nových materiálů i při řešení výrobních problémů. 21. století je označováno za věk nanotechnologií. V této souvislosti nepřekvapí, že v jedné publikaci se objevil slogan: kolo – oheň – mikroskop. Tímto se autor snažil vyjádřit mimořádnou důležitost mikroskopie ve světě technologií. Lidská předvídavost nám sice umožňuje vytvářet teorie o našem světě mimo rámec našich pozorovacích schopností, ale technologický pokrok spojený s reálnou výrobou a aplikací nových materiálů vždy vyžaduje praktického ověření jejich vnitřní struktury mikroskopickým pozorováním. Například, řečtí filosofové vytvořili hypotézu o existenci atomů, ale trvalo to celých 25 století, než byli vědci schopni vyvinout techniky umožňující atomy zviditelnit. Rozvoj mikroskopie je z hlediska lidského pokroku stejně důležitý jako rozvoj mechanických (kolo) nebo chemických (oheň) technologií. Vývoj nových materiálů na rozměrové úrovni nanometrů si vyžádal rozvoj mikroskopických technik, umožňujících charakterizovat nejjemnější strukturní detaily. V současné době máme k dispozici techniky, které umožňují na povrchu materiálů rozlišit detaily o velikosti až do 0,02 nm (řádkovací tunelová mikroskopie - STM) a zviditelnit jednotlivé atomy uvnitř materiálů (iontová mikroskopie a prozařovací elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením - HRTEM). Další vývoj je zaměřen na experimentální techniky, které by nám umožnily 3D charakterizaci rozložení všech atomů ve struktuře pevných látek. Zisk relevantních informací z experimentálního studia struktury obecně zahrnuje tři kroky: přípravu vzorků, sběr dat a analýza dat. Každý z těchto kroků může představovat úzké místo z hlediska rozvoje mikroskopických technik. V této souvislosti zkonstruování nových mikroskopických technik, které bylo motivováno technologickými požadavky, vedlo k revoluci v oblasti přípravy preparátů. Nově vyvinuté techniky přípravy preparátů umožňují rutinní přípravu vzorků z přesně definovaných oblastí materiálů. To je nesmírně důležité například u multivrstevnatých nebo kompozitních materiálů, stejně tak jako při studiu specifických problémů materiálového inženýrství, např. při analýze vývoje dislokační substruktury v oblasti plastické zóny v okolí trhliny. V této studijní opoře je významná pozornost věnována moderním mikroskopickým technikám, které umožňují charakterizovat nejjemnější strukturní detaily, pokročilým metodám přípravy vzorků a rovněž problematice spojené s interpretací získaných výsledků.

Informace o čase potřebném pro studium jednotlivých kapitol jsou pouze orientační. Skutečná doba studia bude závislá na výchozí úrovni znalostí každého studenta. Pochopení problematiky vyžaduje základní znalosti o analýze mikrostruktury materiálů na úrovni studijní opory Metody studia struktury. U jednotlivých kapitol jsou uvedeny kontrolní otázky, případně i příklady k procvičení problematiky. Studijní opora rovněž zahrnuje doporučenou literaturu, umožňující prohloubit znalosti o problematice strukturní a fázové analýzy.

2. Teorie kontrastu v prozařovací elektronové mikroskopii

Čas ke studiu: 4 hodiny

Ø

Cíl: Po prostudování tohoto odstavce budete umět:

- definovat rozdíly mezi kinematickou a dynamickou teorií difrakčního kontrastu,
- popsat princip zviditelnění mřížových defektů,
- definovat faktory ovlivňující zobrazení s atomovým rozlišením,
- popsat mechanismus metody Z kontrastu.



VÝKLAD

Důsledkem interakce dopadajícího elektronového svazku se vzorkem je nerovnoměrná distribuce intenzity elektronů na spodní straně vzorku. Pro získání dostatečného kontrastu zobrazení je třeba některé z těchto elektronů odstranit. Kontrast zobrazení může být tedy ovládán činností operátora mikroskopu. Pro využití všech možností zobrazení v TEM je třeba dobře znát mechanismy, na kterých vznik kontrastu závisí.

V moderním TEM můžeme využít tři typy kontrastu:

- amplitudový kontrast (rozptylový a difrakční kontrast),
- fázový kontrast (interferenční kontrast),
- kontrast intenzity (Z-kontrast).

Při zobrazování pomocí rozptylového či difrakčního kontrastu používáme malou objektivovou clonu, která vymezuje pouze jeden svazek. Pokud objektivovou clonou prochází neodchýlený svazek elektronů, hovoříme o zobrazení ve světlém poli. Při využití některého z difraktovaných svazků se jedná o zobrazení v tmavém poli, viz studijní opora Metody studia struktury. Při zobrazení struktury mechanismem fázového kontrastu používáme velkou objektivovou clonu, kterou prochází více svazků, které interferují. Zobrazení pomocí Z-kontrastu je možné pouze v případě mikroskopu, který je vybaven systémem rastrování úzkého svazku (STEM). K vytváření obrazu využíváme elektrony detekované pomocí vysokoúhlového prstencového detektoru tmavého pole (HAADF), obr. 2.1.



Obr. 2.1 Schéma moderního TEM s jednotkou STEM a řadou detektorů signálu

Difrakční kontrast je způsoben lokálními změnami amplitudy elektronových vln difraktovaných vzorkem. Je velmi citlivý na náklon krystalu vzhledem k dopadajícímu svazku elektronů. Existují dvě teorie difrakčního kontrastu: kinematická a dynamická. V následujících kapitolách jsou popsány základní charakteristiky těchto teorií.

2.1 Kinematická teorie kontrastu

Kinematická teorie umožňuje kvalitativně vyložit zobrazení téměř všech typů poruch. Kvantitativní výklad však podává jen částečně. Kinematická teorie platí pouze za předpokladu, že intenzita difraktovaného svazku je malá ve srovnání se svazkem dopadajícím. To je dáno tím, že neuvažuje možnost dalšího rozptylu již difraktovaného svazku. V kinematické teorii se uvažuje komplementárnost intenzity procházející a difraktované vlny elektronů.

$$I = I_p + I_d \qquad \text{a} \qquad I_d << I_p \tag{2.1}$$

kde I je intenzita primárního svazku,

I_P je intenzita průchozího svazku,

I_D je intenzita difraktovaného svazku.

Geometrické podmínky difrakce lze demonstrovat pomocí Ewaldovy koule, která zobrazuje souvislost mezi Braggovou rovnicí a reciprokou mříží. Pro jakýkoliv reciproký vektor \vec{g} platí následující vztahy:

$$\vec{g}_{hkl} = ha^* + kb^* + lc^*$$
 (2.2)

1. Reciproký mřížový vektor \vec{g}_{hkl} je ve všech krystalových soustavách kolmý k rovině s Millerovými indexy hkl v reálné mřížce.

2. Velikost vektoru \vec{g}_{hkl} je dána:

$$\left|\vec{g}_{hkl}\right| = \frac{1}{d_{hkl}} \tag{2.3}$$

kde d_{hkl} je mezirovinná vzdálenost rovin (hkl) v reálné mříži.

Z počátku reciproké mříže veďme ve směru dopadajícího svazku přímku. Bod C, který leží na této přímce ve vzdálenosti $1/\lambda$ od počátku reciproké mříže bude středem reflexní koule o poloměru $1/\lambda$, obr. 2.2. Protne-li tato koule uzel reciproké mříže, pak platí:

$$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{g} \tag{2.4}$$

kde \vec{k} a \vec{k} jsou vlnové vektory dopadajícího a difraktovaného svazku, $\left|\vec{k}'\right| = \left|\vec{k}\right| = \frac{1}{\lambda}$, vlnové vektory svírají úhel 2 θ . Z jednoduché geometrické úvahy vyplývá:

$$\sin\theta = \frac{1}{2} \frac{|\vec{g}|}{|\vec{k}|} \tag{2.5}$$

Dosazením do této rovnice vztahů pro \vec{g} a \vec{k} získáme Braggovu rovnici:

$$\lambda = 2dsin\theta \tag{2.6}$$



Obr. 2.2 Ewaldova koule

Aby došlo k difrakci na rovině (hkl) je nutné, aby reflexní koule protínala reciproký mřížový uzel nacházející se na konci vektoru $\overrightarrow{r_{hkl}}$.

Na obr. 2.3 je srovnána typická velikost Ewaldovy reflexní koule pro případ difrakce rtg nebo neutronového záření a pro elektronový svazek s výrazně kratší vlnovou délkou (kružnice I a I'). Kružnice II charakterizuje geometrické místo středů reflexních koulí pro rtg záření a kružnice III reprezentuje omezující kouli, tj. oblast reciprokého prostoru, kde může dojít ke splnění geometrické podmínky difrakce.



Obr. 2.3 Reflexní koule pro rtg nebo neutronové záření (I), reflexní koule pro elektronové záření (krátká vlnová délka) (I'), geometrické místo středů reflexních koulí (II) a omezující



koule (III)

Svazek elektronů budeme považovat za stacionární vlnění s vlnovou délkou λ . Svazek elektronů je možné popsat rovinnou vlnou typu:

$$\psi = A \cdot e^{2\pi i k \vec{r}} \tag{2.7}$$

 ψ je amplituda v bodě daném polohovým vektorem \vec{r} , \vec{k} je vlnový vektor, jehož směr je totožný se směrem svazku a jehož velikost je $1/\lambda$. Intenzita svazku je dána čtvercem amplitudy:

$$I = \psi \cdot \psi^* \tag{2.8}$$

 ψ^* je funkce komplexně sdružená.

Obr. 2.4 Schématické znázornění rozptylu elektronů na atomu

Dopadá-li svazek elektronů na atom, dochází k rozptylu svazku, obr. 2.4. Amplitudu rozptylu svazku ve vzdálenosti r od atomu a ve směru odchýleném o úhel 2θ od směru dopadajícího svazku lze vyjádřit ve tvaru:

$$\psi = \frac{e^{2\pi |\vec{k}|\vec{r}||}}{r} \cdot f(\theta) \cdot \psi_0$$
(2.9)

kde ψ_0 je amplituda dopadajícího svazku a $f(\theta)$ je atomový rozptylový faktor:

$$f(\theta) = \frac{m \cdot e^2}{2h^2} \left(\frac{\lambda}{\sin \theta}\right)^2 \cdot \left(z - f_x\right)$$
(2.10)

kde: m, e je hmota a náboj elektronu,

h je Planckova konstanta,

z je protonové číslo daného atomu,

f_x je atomový rozptylový faktor pro rtg záření.



Obr. 2.5 Atomový rozptylový faktor, z je atomové číslo

Z obr. 2.5 je zřejmé, že atomový rozptylový faktor velmi rychle klesá s rostoucím úhlem θ . To má za následek, že rozptýlený svazek je koncentrován do kužele s vrcholovým úhlem několika stupňů.

Uvažujme nyní rozptyl elektronů na elementární buňce. Počátek souřadnic umístíme do jednoho z mřížových bodů elementární buňky, na kterou dopadá svazek elektronů s amplitudou ψ_0 a budeme hledat amplitudu rozptylu (způsobenou celou elementární buňkou) v bodě P, který je charakterizován vektorem \vec{r} . Další body centrované elementární buňky jsou pak charakterizovány vektory $\vec{r_j}$. Současně předpokládejme, že vzdálenost bodu P od buňky je podstatně větší než rozměry buňky, tj. $/\vec{r}/\gg/\vec{r_j}/$. Na j-tý atom tedy dopadá vlna

s amplitudou ψ_0 . Amplituda rozptylu způsobená j-tým atomem detekovaná v bodě P je dána vztahem (2.11), do kterého je ovšem třeba dosadit skutečnou vzdálenost j-tého atomu od bodu P, tj. / \vec{r} - $\vec{r_i}$ /. Příspěvek j-tého atomu je tedy dán rovnicí:

$$\psi_{j} = f_{j}(\theta) \frac{e^{2\pi i \left| \vec{k} \right| \cdot \left| \vec{r} - \vec{r}_{j} \right|}}{\left| \vec{r} - \vec{r}_{j} \right|} \cdot \psi_{0j}$$

$$(2.11)$$

počátek P

dopadající Celková amplituda rozptylu v bodě P je dána součtem *svazek* amplitud od jednotlivých atomů:

$$\psi_b = \sum_j \psi_j \tag{2.12}$$

$$\psi_{0j} \approx e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}_j} \tag{2.13}$$

Obr. 2.6 Rozptyl elektronů na elementární buňce



Obr. 2.7 Schéma k rozptylu na elementární buňce

Po dosazení dostaneme:

$$\psi_{b} = \sum_{j} f_{j}(\theta) \frac{e^{2\pi i |k| \cdot \left| \vec{r} - \vec{r}_{j} \right|}}{\left| \vec{r} - \vec{r}_{j} \right|} \cdot e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}_{j}}$$
(2.14)

Tento vztah lze zjednodušit malými zanedbáními:

1. ve jmenovateli $\left| \vec{r} - \vec{r}_{j} \right|$ nahradíme výrazem r,

2. v exponentu
$$\left| \vec{r} - \vec{r}_j \right| \cong r - \frac{\vec{k}' \cdot \vec{r}_j}{k}$$

8

Po těchto úpravách získáme:

$$\psi_{b} = \frac{e^{2\pi i \left|k\right| \cdot \left|\vec{r}\right|}}{\left|\vec{r}\right|} \cdot \sum_{j} f_{j}(\theta) e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}_{j} \left|\vec{k} - \vec{k'}\right|}$$
(2.15)

Sumu v tomto výrazu označujeme jako strukturní faktor. Při splnění Braggovy podmínky:

$$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{g} = ha^* + kb^* + lc^*$$
(2.16)

Polohový vektor j-tého atomu v elementární buňce můžeme vyjádřit:

$$\vec{r}_j = u_j \vec{a} + v_j \vec{b} + w_j \vec{c}$$
(2.17)

kde u_j, v_j a w_j jsou zlomkové souřadnice j-tého atomu v elementární buňce. Dosazením získáme:

$$F_{hkl} = \sum_{j} f_{j}(\theta) \cdot e^{-2\pi i \left(hu_{j} + kv_{j} + lw_{j}\right)}$$
(2.18)

Vzhledem k tomu, že strukturní faktor může nabývat i nulových hodnot není geometrická podmínka difrakce (reciproký uzel leží na Ewaldově kouli) dostatečná pro vznik difrakce na atomových rovinách (hkl). Druhou nezbytnou podmínkou pro viditelnost difraktovaného svazku je nenulová hodnota strukturního faktoru.

Příklad: výpočet strukturního faktoru pro KSC mříž

V KSC elementární buňce se nacházejí 2 atomy, jejichž polohy lze vyjádřit pomocí zlomkových souřadnic 000 a $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$.



Obr. 2.8 Elementární buňka KSC železa

Dosazením do vztahu pro strukturní faktor železa dostaneme:

$$F_{hkl} = f_{Fe} \left[1 + e^{i\pi \left(h+k+l\right)} \right]$$
(2.19)

z čehož vyplývá:

$$F_{hkl}=0$$
 pro h+k+l liché
 $F_{hkl} = 2f_{Fe} \neq 0$ pro h+k+l sudé

V případě KSC elementární buňky fáze AB (atomární faktory atomů A a B jsou odlišné) uspořádané na dlouhou vzdálenost platí:

$$F_{hkl} = f_A - f_B \operatorname{pro} h + k + l$$
 liché

$$F_{hkl} = f_A + f_B \text{ pro } h+k+l \text{ sude}$$

Je zřejmé, že reflexe, které jsou zakázané v neuspořádané KSC mříži budou přítomny v KSC fázích uspořádaných na dlouhou vzdálenost. Tyto reflexe jsou označovány za nadstrukturní reflexe. Jejich intenzita však bude menší než intenzita reflexí povolených (základní reflexe) v případě neuspořádané KSC fáze (intenzita reflexí je úměrná čtverci strukturního faktoru).



Obr. 2.9 Model reciproké mříže KSC fáze uspořádané na dlouhou vzdálenost, větší kroužky odpovídají základním reflexím, menší kroužky představují nadstrukturní reflexe.

Při odvození výrazu pro amplitudu rozptylu na celém objemu krystalu postupujeme formálně zcela stejně jako v případě odvození vztahu pro amplitudu rozptylu na elementární buňce. Za jednotkové rozptylové centrum budeme uvažovat celou elementární buňku, kterou budeme charakterizovat jediným polohovým vektorem. Při libovolně zvoleném počátku je poloha n-té buňky dána polohovým vektorem $\vec{r_n}$. Amplituda rozptylu na n-té buňce detekovaná v bodě vzdáleném \vec{r} od této buňky je dána výrazem:

$$\left(\psi_{b}\right)_{n} = F_{n}\left(\theta\right) \frac{\frac{2\pi i \left|\vec{k}\right| \left|\vec{r} - \vec{r}_{n}\right|}{\left|\vec{r} - \vec{r}_{n}\right|} \cdot \psi_{on}$$

$$(2.20)$$

kde: $F_n(\theta)$ je strukturní faktor n-té elementární buňky,

 ψ_{on} je amplituda svazku dopadajícího na n-tou buňku.

Zopakováním výše uvedeného postupu dostaneme amplitudu rozptýlenou celým krystalem:

$$\psi = \psi_{krystal} = \frac{e^{2\pi i \left|\vec{k}\right| \left|\vec{r}\right|}}{r} \sum_{n} F_n(\theta) e^{-2\pi i \vec{K}' \vec{r}_n}$$
(2.21)

kde $\vec{K}' = \vec{k}' - \vec{k}$

Pokud je krystal v přesné reflexní poloze, pak platí: $\vec{K}' = \vec{g}$ (2.22)

Pokud krystal není v přesné reflexní poloze, charakterizuje odchylku od reflexní polohy vektor \vec{s} . Platí:



Obr. 2.10 Ewaldova koule v případě, že reflexní podmínka není přesně splněna

Za předpokladu, že strukturní faktor všech buněk bude stejný:

$$\psi = \frac{e^{2\pi i \left|\vec{k} \cdot \left|\vec{r}\right|\right|}}{r} \cdot F\sum_{n} e^{-2\pi i \left(\vec{g} + \vec{s}\right) r_n}$$
(2.24)

Pro aplikaci teorie kontrastu na tenkých fóliích je užitečné zavést tzv. sloupcovou aproximaci,



obr. 2.11. Rozdělíme fólii na tenké sloupce o tloušťce jedné elementární buňky, které leží ve směru difraktovaného svazku. Vzhledem k tomu, že úhel mezi dopadajícím a difraktovaným svazkem zpravidla nepřesahuje 2°, tyto sloupce jsou prakticky kolmé k povrchu tenké fólie. Sumaci v rovnici (2.24) provedeme jen přes jeden sloupce s cílem získat amplitudu, resp. intenzitu difraktovanou jedním sloupcem. Porovnáním intenzit v různých sloupcích pak získáme rozdělení intenzity na zobrazení.

Obr. 2.11 Průřez tenkým krystalem s vyznačeným sloupcem,

vybraným pro výpočet intenzity difraktovaného svazku (sloupcová aproximace).

Výraz $\frac{e^{2\pi i |k||\bar{r}|}}{r} \cdot F$, kde r je vzdálenost preparátu (fólie) od stínítka mikroskopu, lze zahrnout do konstanty. Do konstanty by rovněž měl být zahrnut výraz, který zohledňuje malé fázové rozdíly vyvolané difrakcí v různých hloubkách fólie.

Vztah pro amplitudu rozptýlené vlny je tedy možné vyjádřit ve tvaru:

$$\psi = konst.\sum_{n} e^{-2\pi i \left[\left(\vec{g} + \vec{s} \right) \cdot \vec{r}_{n} \right]}$$
(2.25)

V případě dokonalého krystalu (bez přítomnosti defektů) lze vyjádřit polohu jednotlivých buněk výrazem:

$$\left(\vec{r}_{n}\right)_{dok.} = \vec{a}n_{1} + \vec{b}n_{2} + \vec{c}n_{3}$$
 (2.26)

kde n₁, n₂ a n₃ jsou celá čísla a \vec{a} , \vec{b} a \vec{c} jsou mřížové vektory.

V případě, že krystal obsahuje defekty, elementární buňky jsou posunuty z ideálních poloh o vektor \vec{R} . Poloha jednotlivých buněk je pak dána:

$$\left(\vec{r}_n\right)_{nedok.} = \left(\vec{r}_n\right)_{dok.} + \vec{R}$$
(2.27)

Dosazením do rovnice pro rozptylovou amplitudu získáme:

$$\psi = konst.\sum_{n} e^{-2\pi i \vec{g} \vec{R}} \cdot e^{-2\pi i \vec{s} \left(\vec{r}_{n}\right)} dok.$$
(2.28)

Výraz $\vec{g} \cdot (\vec{r}_n)_{dok}$ je celé číslo a $\vec{s} \cdot \vec{R}$ lze ve srovnání s ostatními členy exponentu zanedbat. Sumu je možné nahradit integrálem, $\vec{r_n}$ má při integraci přes sloupec význam z-tové souřadnice a výraz $\vec{s}(\vec{r_n})_{dok}$ se redukuje na s·z, kde s má význam z-tové složky vektoru \vec{s} . Výsledný výraz pro amplitudu difraktovanou na jednotkovém sloupci fólie o tloušť ce t má tvar:

$$\psi = konst. \int_{0}^{t} e^{-2\pi i \vec{g} \vec{R}} \cdot e^{-2\pi i sz} \cdot dz \qquad (2.29)$$

Pokud označíme výraz $2\pi \vec{g} \vec{R} = \alpha$, získáme:

$$\psi = konst. \int_{0}^{t} e^{-i\alpha} \cdot e^{-2\pi i s z} \cdot dz$$
(2.30)

2.1.1 Aplikace kinematické teorie rozptylu

2.1.1.1 Ideální krystal

V případě ideálního krystalu je vektor \vec{R} (a hodnota α) roven nule. Amplituda difraktovaného svazku je pak dána výrazem:

$$\psi = konst. \int_{0}^{t} e^{-2\pi i sz} \cdot dz = \frac{konst.}{i2\pi s} \left[1 - e^{-2i\pi st} \right]$$
(2.31)

Intenzita difraktovaného svazku je:

$$I_d = \psi \cdot \psi^* = konst. \cdot \frac{\sin^2 \pi st}{\pi^2 \cdot s^2}$$
(2.32)

Intenzita procházejícího svazku je komplementární: $I_D + I_P = 1$. Z výrazu pro intenzitu difraktovaného svazku je zřejmé, že intenzita je periodickou funkcí tloušťky tenké fólie i parametru s. Intenzita se tedy bude měnit při změně tloušťky fólie nebo při odklonu od přesné reflexní polohy.

Tloušťkové kontury

Tenká fólie má zpravidla klínovitý profil. Tloušťka se tedy mění lineárně s narůstající vzdáleností x od okraje fólie. Dosadíme-li do výrazu pro intenzitu difraktovaného svazku vztah t = $k \cdot x$, kde k je konstanta úměrnosti, získáme výraz:

Obr. 2.12 Vznik tloušťkových extinkčních kontur na klínovitém krystalu

Schématicky je periodický průběh intenzity procházejícího i difraktovaného svazku na okraji tenké fólie znázorněn na obr. 2.12. Praktický příklad tloušťkových kontur je uveden na obr. 2.13. Okraj tenké fólie se nachází vpravo dole. Podél jednotlivých proužků má tenká fólie

konstantní tloušťku. V přesné Braggově poloze je při zobrazení ve světlém poli tloušťka tenké fólie v prvním tmavém proužku rovna $\xi/2$, kde parametr ξ se nazývá extinkční délka. Další tmavé proužky odpovídají tloušťkám 1,5 ξ , 2,5 ξ , atd. Extinkční délka je charakteristická vzdálenost pro difraktovaný svazek šířící se krystalem. Vyjadřuje vzdálenost (hloubku pod povrchem), na které dochází k periodickému zeslabování intenzity difraktovaného svazku na nulu.

$$\xi_g = \frac{\pi \cdot V_c \cdot \cos \theta}{\lambda \cdot F_g} \tag{2.34}$$

kde V_c je objem elementární buňky, θ je Braggův úhel, λ je vlnová délka elektronů a F_g je strukturní faktor pro reflexi g.

Ve dvousvazkovém případě je možné vypočíst tloušťku tenké fólie t pomocí vztahu:

$$t = \xi \cdot n$$

kde ξ je extinkční délka a n je počet tloušťkových proužků stejného kontrastu.



Obr. 2.13 Tloušťkové kontury na okraji tenké fólie, dvousvazkový případ difrakce (jeden intenzívní difraktovaný svazek a procházející svazek)

Na obr. 2.14 je dokumentována tenká fólie MgO nerovnoměrné tloušťky, která byla připravena technikou chemického leptání. Oblasti bílého kontrastu představují vyleptané díry. Kontury v okolí děr spojují místa stejné tloušťky, tj. jedná se o tloušťkové kontury.



Obr. 2.14 Tloušťkové kontury v leptaném tenkém filmu MgO

Ohybové kontury

Z rovnice pro intenzitu difraktovaného svazku vyplývá, že při konstantní tloušťce tenké fólie je intenzita difraktovaného svazku největší v případě přesného splnění reflexní polohy (s=0). Pokud je fólie ideálně rovná, je hodnota s v celé sledované oblasti konstantní, tj. úhel mezi dopadajícím svazkem a difraktujícími rovinami je konstantní.



Obr. 2.15 Ohybové kontury v austenitické oceli

Pokud je fólie ohnutá, mění se místo od místa úhel dopadajícího svazku a difraktujících rovin – mění se odchylka od ideální reflexní polohy s. V místech, kde je Braggova podmínka splněna ideálně je intenzita difraktovaného svazku největší a na zobrazeních ve světlém poli lze pozorovat tmavou čáru. Na rozdíl od tloušťkových kontur je však zřejmé, že každá

ohybová kontura přináleží difrakci na jiném systému rovin. Příklad ohybových kontur na ohnuté tenké fólii austenitické oceli je dokumentován na obr. 2.15. Symetrie ohybových kontur i odpovídajícího difraktogramu je stejná, a proto ohybové kontury můžeme využít jako indikátory orientace krystalu vzhledem k dopadajícímu svazku.

2.1.1.2 Nedokonalý krystal

Obsahuje-li krystal mřížové poruchy, je vektor zkreslení mříže \vec{R} obecně různý od nuly. Tento vektor má různý charakter pro různé typy mřížkových poruch.

Kontrast na vrstevných chybách

Obsahuje-li krystal vrstevnou chybu, jsou proti sobě posunuty dvě části krystalu v rovině poruchy o vektor \vec{R} , který je konstantní, tedy R \neq f(z). Např. pro KPC krystaly je $\vec{R} = 1/6$ [112], potom:

$$\propto = 2\pi \vec{g} \vec{R} = 1/3\pi(h + k + 2l)$$
(2.35)

Krystal(1)

Krystal(2)

Krystal

Obr. 2.16 Příčný řez fólií, která obsahuje vrstevnou chybu

Hodnota α může nabývat hodnot 0 a ± 2 π /3. Hodnota závisí na tom, která rovina difraktuje, ale vždy je nezávislá na z-tové souřadnici. Spodní část krystalu bereme jako neposunutou, horní část je oproti spodní posunuta. Amplituda rozptylu na sloupci, který je protínán vrstevnou chybou v hloubce t₁, je podle rovnice (2.31) dána výrazem:

$$\psi = \text{konst.} \int_0^{t_1} e^{-i2\pi sz} dz + \text{konst.} \int_{t_1}^t e^{-\alpha} e^{-i2\pi sz} dz$$
 (2.36)

Po integraci:

$$\psi = \frac{\mathrm{konst}}{\mathrm{\pi s}} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\alpha/2} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\pi\mathrm{st}} \left[\sin\left(\mathrm{\pi ts} + \frac{\alpha}{2}\right) - \sin\frac{\alpha}{2} \mathrm{e}^{\mathrm{i}2\mathrm{\pi s}(\frac{\mathrm{t}}{2} - \mathrm{t}_1)} \right]$$
(2.37)

Intenzita difraktovaného svazku je:

$$I_D = \frac{konst.}{\pi^2 s^2} \left[sin^2 \left(\pi ts + \frac{\alpha}{2} \right) + sin^2 \frac{\alpha}{2} - 2sin \frac{\alpha}{2} sin \left(\pi ts + \frac{\alpha}{2} \right) cos 2\pi ts \left(t_1 - \frac{t}{2} \right) \right]$$
(2.38)

Různé sloupce jsou protnuty v různé hloubce, a proto lze psát $t_1 = Ax$. Pak je zřejmé, že intenzita se mění periodicky podle funkce cos $2\pi s(Ax - t/2)$, ostatní členy v rovnici (2.37) nejsou funkcí X, a proto tvoří pouze pozadí. Vrstevná chyba se tedy zobrazuje jako systém

tmavých a světlých proužků, rovnoběžných s průsečnicí roviny vrstevné chyby a povrchu fólie. Lze očekávat, že jakýkoliv vnitřní povrch protínající povrch fólie, tj. hranice zrna, hranice dvojčete, se zobrazují analogicky jako vrstevná chyba, tedy systémem intenzitních maxim a minim.

Obecná podmínka viditelnosti dislokací má tvar g $R \neq 0$. Složky vektoru \vec{R} jsou dány složkami elastického posunutí v okolí dislokace. Existují dvě podmínky, při jejichž splnění nedojde k zobrazení dislokace:

$$\vec{g}\vec{b} = 0 \tag{2.39}$$

$$\vec{g}[\vec{b}x\vec{u}] = 0 \tag{2.40}$$

kde: \vec{g} je difrakční vektor,

 \vec{b} je Burgersův vektor,

 \vec{u} je jednotkový vektor ležící ve směru dislokační čáry.

V případě čistě šroubové dislokace je vektorový součin $[\vec{b}x\vec{u}]$ vždy nulový. Tedy v tomto případě rozhoduje o zviditelnění jen podmínka (2.39). Pokud platí $\vec{g}\vec{b} = 0$, není šroubová dislokace zobrazena. Ve všech ostatních případech je třeba brát v úvahu obě podmínky. Tedy k vymizení kontrastu musí být oba výrazy rovny nule. K zobrazení dislokace stačí, aby alespoň jeden z těchto výrazů byl nenulový. V praktických příkladech je kontrast odpovídající podmínce (2.39) mnohem silnější než kontrast příslušný podmínce (2.40). Kontrast odpovídající podmínce $\vec{g}[\vec{b}x\vec{u}] \neq 0$ je někdy označován jako m kontrast. Tyto úvahy platí výhradně pro úplné dislokace. V případě parciálních dislokací je situace složitější a podmínky vymizení kontrastu jsou dány i dalšími podmínkami.

V praktických případech se používá následující smluvní podmínka pro viditelnost poruch:

$$gR > 1/3$$
 (2.41)

Pro zobrazení krystalových poruch je vhodné mírně vychýlit krystal z přesné Braggovy pozice. V důsledku distorze krystalové mříže v blízkosti dislokací se lokálně mění orientace krystalových rovin a tedy i vektor s. Dopadající svazek se v těchto místech dostává do Braggovy polohy, difraktovaná vlna je zachycena clonou objektivu, a proto na zobrazení ve světlém poli pozorujeme v daném místě nízkou intenzitu (dislokace je tmavá na světlém pozadí). Při zobrazení v tmavém poli prochází otvorem objektivové clony difraktovaný svazek a dislokaci tedy vidíme jako světlou čáru na tmavém pozadí. Obr. 2.17 dokumentuje,

že obraz dislokace je vzhledem ke skutečné poloze dislokační čáry posunutý. V případě dislokací s opačnými Burgersovými vektory je obraz na opačné straně od jádra dislokace.



Obr. 2.17 Vznik obrazu hranových dislokací s opačnými Burgersovými vektory b. Vzorek je mírně vychýlen z přesné Braggovy polohy (s \neq 0), nicméně roviny v šedou barvou označených oblastech jsou orientovány tak, že s dopadajícím svazkem svírají Braggův úhel (s = 0). Schematické profily intenzity obrazu dislokace ukazují, že střed kontrastu dislokace je posunutý vzhledem k průmětu skutečné polohy jejího jádra.

Na obr. 2.18a je dokumentována dislokační substruktura v popuštěné martenzitické oceli. Zobrazení ve světlém poli bylo nasnímkováno za difrakčních podmínek dokumentovaných na obr. 2.19b.



Obr. 2.18 a) Dislokace v popuštěném martenzitu, b) dvousvazkový případ, vektor označuje difrakční vektor
 \vec{g}

V difraktogramu lze pozorovat intenzívní stopu neodchýleného svazku a rovněž jeden intenzívní difraktovaný svazek odpovídající difrakčnímu vektoru $\vec{g} = 110$. Další difraktované svazky (leží na přímce procházející neodchýleným a difraktovaným svazkem) jsou velmi málo intenzívní. Jedná se o dvousvazkový případ. V tab. 2.1 je uveden výpočet, jaký podíl úplných dislokací s Burgersovým vektorem $\frac{1}{2} < 111 >$ je možné v KSC krystalech pozorovat v případě použití difrakčních vektorů <110>. Je zřejmé, že za zvolených difrakčních podmínek je zviditelněno pouze 50% úplných dislokací.

Rovina disl.	b	g= 0-11	g=1-10	g=110
0-11, 1-10,-101	1/2[111]	gb=0	gb=0	gb=1
0-11, 110, 101	1/2[-111]	0	-1	0
-101, 110, 101	1/2[1-11]	1	-1	0
101, -110, 011	1/2[-1-11]	1	0	-1

Tabulka 2.1 Výpočet viditelnosti úplných dislokací v KSC mříži

Na obr. 2.19 jsou uvedeny tři příklady týkající se viditelnosti parciálních Shockleyho dislokací a vrstevných chyb v KPC mříži za různých difrakčních podmínek.





Podmínky viditelnosti a neviditelnosti defektů na obr. 2.19 jsou definovány následovně:

1. difrakční vektor g=200

dislokační reakce – rozštěpení úplné dislokace 1/2 [1-10] :

$$\frac{1}{2} [1-10] = \frac{1}{6} [1-21] + \frac{1}{6} [2-1-1]$$
štěpení na rovině (111)
gb = 1 + \frac{1}{3} + \frac{2}{3}

Vrstevná chyba mezi dvěma Shockleyho dislokacemi v KPC má vektor zkreslení R = 1/6 <112>, a tedy $\alpha = 2\pi (h+k+2l)/6$:

 $\alpha = 2\pi/3$

Za daných difrakčních podmínek bude vidět buď úplná dislokace nebo po jejím rozštěpení 1 parciální Shockleyho dislokace a vrstevná chyba, viz obr. 2.19.

2. difrakční vektor g = 200

dislokační reakce - rozštěpení úplné dislokace 1/2 [01-1] :

 $\frac{1}{2} [01-1] = \frac{1}{6} [11-2] + \frac{1}{6} [11-2] \text{ štěpení na rovině (111)}$ gb = 0 + 1/3 + 1/3 vrstevná chyba: $\alpha = 2\pi/3$

Za daných difrakčních podmínek jsou splněny podmínky viditelnosti pouze v případě vrstevné chyby, viz obr. 2.19.

3. difrakční vektor g=2-20

dislokační reakce – rozštěpení úplné dislokace 1/2[0-11]:

 $\frac{1}{2}$ [0-11]=1/6[-12-1] + 1/6 [11-2] na rovině (111) gb = 1 -1 0 vrstevná chyba: α =0

Za daných difrakčních podmínek bude vidět buď úplná dislokace nebo po jejím rozštěpení 1 parciální Shockleyho dislokace, viz obr. 2.19.

2.1.2 Zobrazení v tmavém poli ve slabém svazku

Obraz ve slabém svazku v tmavém poli získáme při použití reflexe g daleko od Braggovy polohy. Za těchto podmínek (velká excitační chyba s, snížená intenzita svazku g) se jediná místa vzorku, která mohou difraktovat do směru difrakčního vektoru g, nacházejí v těsné blízkosti defektu, kde je krystalová mřížka nejvíce deformovaná. Obraz je světlý na tmavém pozadí a je situován blíže k dislokační čáře, obr. 2.21. Vzhledem ke slabé intenzitě difraktovaného svazku g je možné techniku ve slabém poli použít pouze v tenkých oblastech fólie. Jedná se o ideální metodu pro studium dislokací (vyšší kontrast, ale celkově nižší intenzita obrazu).

Na obr. 2.22 je dokumentováno rozštěpení úplné dislokace na dvě parciální dislokace. Pozorované rozštěpení je v dobré shodě se simulací. V případě zobrazení v silném svazku by se difrakční kontrast obou dislokací překrýval a na zobrazení by byla viditelná pouze jedna dislokační čára.



Obr. 2.20 Ewaldova konstrukce a odpovídající difrakční obrazce při zobrazování, a) dvousvazkový případ, b) ve slabém svazku v difrakční podmínce g (3g)



Obr. 2.21 Rozdíl mezi zobrazováním dislokací, a) v silném difraktovaném svazku, b) zobrazení ve slabém svazku



Obr. 2.22 Zobrazení rozštěpené dislokace ve slabém svazku, ve výřezech je uvedena jednak simulace a jednak zobrazení rozštěpené dislokace

2.1.3 Stanovení hustoty dislokací

Hustota dislokací je významný kvantitativní parametr struktury deformovaných kovů, a proto je často předmětem měření. Hustota dislokací je definována jako celková délka dislokační čáry v jednotce objemu materiálu:

$$\rho = \frac{L}{V} \quad [\text{m}^{-2}] \tag{2.42}$$

kde L je celková délka dislokační čáry a V je objem krystalu.

Ham navrhl metodu stanovení celkové délky promítnutých dislokačních čar pomocí počtu průsečíků dislokací N se systémem náhodných čar o celkové délce L:

$$\rho = \frac{2N}{Lt} \tag{2.43}$$

kde t je tloušťka tenké fólie.

Měřící linie se často volí tak, že tvoří dva navzájem kolmé systémy rovnoběžných čar o celkových délkách L_1 a L_2 a vzorec nabývá následující tvar:

$$\rho = \left(\frac{N_1}{L_1} + \frac{N_2}{L_2}\right) \frac{1}{t}$$
 (2.44)

kde: N_1 je celkový počet průsečíků dislokačních čar s hodnotícími rovnoběžnými liniemi o celkové délce L_1 – např. ve směru osy X

 N_2 je celkový počet průsečíků dislokačních čar s hodnotícími rovnoběžnými liniemi o celkové délce L_2 – např. ve směru osy Y

t je tloušťka tenké fólie – možno stanovit např. pomocí metody tloušťkových proužků, obvykle se pohybuje v rozmezí 100 – 150nm.

Při stanovení hustoty dislokací elektronomikroskopickou metodou je třeba vzít v úvahu, že určujeme hustotu těchto defektů ve velmi malých objemech. Stanovení hustoty dislokací je třeba provádět na dostatečném počtu snímků. Přípravu fólií je třeba provádět tak, aby nedošlo k deformaci fólie a tím ke zvýšení hustoty dislokací. Při ztenčování fólií může dojít k přeorientaci dislokací, příp. k jejich "úniku" z fólií. Z hlediska zabezpečení dobré viditelnosti dislokací je třeba zabezpečit nastavení vhodných difrakčních podmínek – viz výše. Při měření hustoty dislokací dosahuje chyba měření až $\pm 25\%$.

2.2 Dynamická teorie kontrastu

V kinematické aproximaci jsme předpokládali, že rozptyl elektronů je slabý a intenzita difraktovaných svazků je slabá a jednotlivé svazky jsou vzájemně nezávislé. Ve skutečnosti je difrakce elektronů mnohem složitější. Počet současně excitovaných svazků je obvykle 20 – 100, a všechny tyto svazky se v důsledku silné Coulombovské interakce elektronů s krystalem vzájemně ovlivňují. Při průchodu vzorkem se tak jejich intenzita neustále mění. Fyzikální podstata dynamických jevů je i její matematický popis jsou velmi komplikované, a tak je nutné difraktované intenzity počítat numericky.

Pro vysvětlení základních principů dynamické difrakce uvažujme nejjednodušší případ dvousvazkové aproximace, kdy v krystalu předpokládáme pouze dva silné svazky, neodchýlený svazek a jeden difraktovaný svazek. Při realistickém popisu difrakce elektronů je třeba vzít v úvahu, že silný difraktovaný svazek s vlnovým vektorem k působí stejně jako svazek dopadající, a je tedy znovu difraktován. K této difrakci dochází buď dopředným rozptylem ve směru difraktovaného svazku nebo Braggovým rozptylem zpět do směru přímého svazku. Uvedený jev přirozeně významně mění amplitudu difraktovaného i přímého svazku, avšak nedochází přitom k vytvoření nových směrů difraktovaných svazků, obr. 2.23. Oproti kinematickému přiblížení dochází ke snižování amplitudy přímého svazku, přičemž amplituda difraktovaného svazku se zvyšuje a naopak. Vzdálenost v krystalu, na které dochází k periodickému zeslabování intenzity přímého či difraktovaného svazku na nulu je rovna ξ_g a tato veličina se nazývá extinkční délka.

V případě vícesvazkové aproximace se při řešení Schrődingerovy rovnice využívá Blochových vln. Tato problematika je velmi náročná a vysoko překračuje cíle a zaměření našeho kurzu. Případní zájemci naleznou detailnější informace např. v monografii [2]. Elegantní řešení, nacházející použití v počítačových simulacích, představuje metoda multivrstev. Ve směru kolmém k elektronovému paprsku je krystal rozdělen na tenké plátky o tloušťce jedné atomové vrstvy, obr. 2.24. Krystalový potenciál každé z těchto vrstev je promítnut do roviny a zbytek prostoru představuje vakuum. Elektronové vlny se šíří v tenkých vrstvách vakua, tedy na velmi krátkou vzdálenost a pod velmi malými úhly. Následně jsou pak difraktovány rovinami potenciálu, promítnutého na velmi krátkou vzdálenost a tedy ovlivňujícího vlnovou funkci jen slabě (v podobě fázového posunu). Elektronová vlna postupně projde celým krystalem a výsledkem výpočtu je vlnová funkce pro danou tloušťku krystalu. V případě velmi tenkých krystalů je výsledné řešení velmi blízké řešení Schrődingerovy rovnice.



Obr. 2.23 Schéma difrakce ve dvousvazkové aproximaci, a) kinematické přiblížení: k difrakci dochází při pohybu elektronu vzorkem pouze jedenkrát, b) dynamické přiblížení: dopadající svazek difraktuje v bodě A, a silný difraktovaný svazek \mathbf{k} je v bodě B znovu difraktován do směru k_0 . Tato situace se při průchodu elektronu vzorkem neustále opakuje.



Obr. 2.24 Reprezentace krystalu v aproximaci multivrstev

2.2.1 Fázový kontrast – atomové rozlišení

Základem vzniku kontrastu v prozařovací elektronové mikroskopii s vysokým rozlišením (HRTEM – High Resolution Transmission Electron Microscopy) jsou interferenční jevy. V tomto případě je třeba použít velkou objektivovou clonu, kterou prochází několik svazků, jejichž interferencí vzniká obraz.

Vzhledem k tomu, že difraktované svazky vykazují vzhledem k neodchýlenému svazku fázový posun $\pi/2$, by při správném zaostření objektivu k interferenci dojít nemohlo. Rozostřením objektivu, kdy změnou budícího proudu v čočce dojde k posunutí předmětové roviny o určitou přesnou hodnotu nad vzorek, získáme dodatečný fázový posun $\pi/2$, který nesouhlas fází vykompenzuje. Obraz v atomovém rozlišení vzniká ve dvou na sobě nezávislých etapách:

a) interakce elektronových vln s krystalem,

b) přenos (zobrazení) vlny vystupující z krystalu optickým systémem mikroskopu.



Obr. 2.25 Vytvoření obrazu ideální čočkou bez vad. Po interakci se vzorkem difraktované svazky, odkloněné o malý úhel θ vzhledem k optické ose, konvergují v zadní ohniskové rovině objektivu, kde tvoří Frauenhoferův difrakční diagram (Fourierovu transformaci vlny vystupující ze vzorku). Obraz A' libovolného bodu A vzorku je výsledkem interference vln (svazků), které jsou vymezeny otvorem objektivové clony.

Schéma tvorby obrazu v ideální objektivové čočce je dokumentováno na obr. 2.25. Rovnoběžný koherentní primární svazek nerozptylován tenkým krystalem, umístěným v předmětové rovině čočky, která ve své obrazové rovině vytváří převrácený zvětšený obraz $\psi(r')$ vlny $\psi(r)$ vystupující z krystalu. V zadní ohniskové rovině čočky jednotlivé svazky elektronů konvergují a vytvářejí tak Frauenhoferův difrakční obrazec, který reprezentuje Fourierovu transformaci vlny $\psi(r)$. Přechod ze zadní ohniskové roviny do roviny obrazové je možné popsat inverzní Fourierovou transformací. Vzhledem k tomu, že primární osvětlení (dopadající elektronový svazek) je koherentní, obraz A' každého z bodů A vzorků je dán interferencí několika svazků (vln), vymezených otvorem v objektivové cloně. Vliv aberací mikroskopu se uplatňuje na úrovni obrazové roviny objektivu prostřednictvím přenosové funkce kontrastu. Vady reálných čoček deformují elektronové vlny a omezují tak rozlišovací schopnost mikroskopu. Je třeba uvažovat následující vady: rozostření, sférickou vadu, chromatickou vadu, astigmatismus a komu. Pro omezení vlivu jednotlivých vad jsou moderní mikroskopy vybaveny speciálními korektory.

2.2.2 Interpretace interferenčního obrazu

Interpretace interferenčních obrazů s atomovým rozlišením spočívá v přesném určení umístění atomových sloupců vzhledem k černobílému kontrastu na snímku, představujícímu minima a maxima intenzity. Přímá interpretace je možná pouze ve velmi speciálních případech "slabých fázových objektů", u kterých výsledný obraz odpovídá promítnutému potenciálu celého vzorku.

Reálné krystaly však představují "silné fázové objekty". Jejich interakce s primárním elektronovým svazkem ani přenos intenzity obrazu nejsou lineární. V důsledku toho není možné získanému experimentálnímu obrazu intuitivně přiřadit krystalovou strukturu, která způsobila rozptyl primárních elektronů. Hlavní problém spočívá v tom, že umístění minim a maxim interference vzhledem k atomovým sloupcům závisí současně na tloušťce krystalu a na rozostření objektivu, přičemž oba uvedené experimentální parametry se stanovují jen velmi obtížně. Obr. 2.26 znázorňuje elektronovou vlnu na výstupu z ideálního krystalu. Nezávisle na přenosu kontrastu mikroskopem jsou maxima intenzity umístěna na místech atomových sloupců (z₁) nebo uprostřed mezi atomovými sloupci (z₃). Avšak pro některé tloušťky vzorku (z₂) je tvar elektronové vlny mezi těmito dvěma případy a objevuje se další série "dodatečných" maxim. Tyto tři případy rozmístění maxim a minim vlnové funkce vzhledem k atomovým sloupců střídají.



Obr. 2.26 Rozmístění maxim a minim interference na výstupu z krystalu

Předpokládejme vlnovou funkci, která na výstup z krystalu vykazuje maxima na místě atomových sloupců. Čočka objektivu vytváří ve své obrazové rovině zvětšený a převrácený obraz této vlnové funkce. Zvláštností interferenčního zobrazování je, že dostáváme celou sérii tzv. *Fourierových obrazců*, které jsou rozprostřeny v úzkém rozmezí kolem obrazové roviny a jsou všechny "ostré". To je výrazný rozdíl ve srovnání se zobrazováním nekoherentním, které dává pouze jeden ostrý obraz pro přesné Gaussovo zaostření do obrazové roviny. Fourierovy obrazy se opakují s periodou Δz , která závisí na periodicitě krystalu reprezentované mezirovinnou vzdáleností d_{hkl} a na vlnové délce λ :



Obr. 2.27 Fourierovy obrazy

Z obr. 2.27 je zřejmé, že v závislosti na rozostření objektivu dostáváme tzv. strukturní obrazy, na kterých se atomy jeví jako "bílé" nebo "černé". Bohužel může nastat ještě třetí možnost, a to že maxima intenzity pod sloupci atomů a mezi sloupci atomů jsou přibližně stejná. V tomto případě interferenční obraz vůbec neodpovídá geometrii krystalu. Pro správnou interpretaci snímků v atomovém rozlišení je tedy nutné zkonstruovat model příslušného krystalu a nejprve simulovat jeho interakci s dopadajícím svazkem elektronů (pro různé tloušťky krystalu). Následuje teoretický výpočet zobrazení vlnové funkce na výstupu z krystalu (série rozostření

objektivu) a jeho porovnání se snímkem z mikroskopu. Jestliže simulace neodpovídá experimentálnímu obrazu, je třeba model modifikovat a celou proceduru opakovat tak dlouho, dokud nedosáhneme dobré shody mezi simulací a snímkem. Tato metoda je velmi těžkopádná, zvláště v tom případě, kdy neznáme přesné hodnoty některých experimentálních parametrů, jako je tloušťka vzorku nebo rozostření objektivu. V tomto případě je nezbytné vypočítat několik sérií simulací pro parametry měnící se v určitém intervalu.



Obr. 2.28 Model GP zóny v Cu-Al slitině, orientace: [110]

Avšak v praxi není vždy nutné komplikované simulace pro získávání některých informací používat. V zásadě můžeme způsob interpretace snímků v atomovém rozlišení rozdělit do tří úrovní:

a) určení obecných informací o struktuře vzorku – detekce a lokalizace krystalů různého typu či orientace, existence krystalových poruch, mezifázových rozhraní, amorfních oblastí, apod.,

b) kvantitativní vyhodnocení geometrických informací – dezorientace zrn, lokalizace poruch v atomovém měřítku, apod.,

c) přesné určení polohy atomových sloupců a pokud možno i typu atomů pomocí počítačových simulací kontrastu.

Při interpretaci snímků v atomovém rozlišení je třeba postupovat opatrně, abychom nedospěli k nesprávným závěrům: nestačí pozorovat periodický systém sloupců či rovin a hned tyto objekty interpretovat jako atomy či atomové roviny. Je třeba znát experimentální parametry jako je urychlovací napětí, rozostření objektivu, orientaci vzorku (na základě geometrie difraktogramu) a chemické složení vzorku.

Příklad: studium G-P I zón v Cu – Al slitinách [2]

Jak již víte, ve vytvrditelných slitinách na bázi Al – Cu dochází během prvního stádia stárnutí k segregaci atomů mědi na rovinách kovové matrice {100} ve formě disků o velikosti několika nanometrů, přičemž jejich tloušťka odpovídá pouze jedné atomové vrstvě. Na obr. 2.29 je uvedeno HRTEM zobrazení tenké fólie slitiny Al – Cu v orientaci [100]. K získání uvedeného interferenčního zobrazení byla použita velká objektová clona, která umožnila průchod neodchýlenému svazku elektronů a rovněž 20 difraktovaným svazkům – viz výřez s difraktogramem.



Obr. 2.29 HRTEM zobrazení G-P I zón v Cu – Al slitině, orientace [100]

Na obr. 2.29 lze pozorovat jehlicovité útvary G-P I usměrněné podél směrů [010] a [001]. Možná Vás napadne, proč nejsou vidět i útvary podél třetího ekvivalentního směru, tj. [100]. Tyto útvary by na zobrazení měly mít tvar disků o průměru přibližně odpovídajícím délce jehlic podél směrů [010] a [001]. Důvod, proč tyto disky nejsou na zobrazeních patrné, je jednoduchý: jejich tloušťka odpovídá pouze jedné vrstvě atomů Cu, zatímco sloupce atomů Al přes tloušťku fólie jsou tvořeny několika desítkami atomů, tudíž dochází ke zprůměrování kontrastu. Pro interpretaci zobrazení je nezbytná počítačová simulace zobrazení pro sérii experimentálních podmínek. Na obr. 2.30 je uvedeno zobrazení jednoho jehlicovitého útvaru pro dvě hodnoty defokuzace objektivové čočky: df = 20 a 49 nm. Jehlicovitý útvar je dobře patrný pouze na zobrazení pro hodnotu defokuzace df = 49 nm. Na obr. 2.30 jsou rovněž uvedeny výsledky simulace G – P I zóny pro výše uvedené dvě hodnoty defokuzace a sérii tlouštěk fólie od 8 do 51 nm. Je zřejmé, že nejlepší shody mezi zobrazeními a simulacemi je dosaženo pro tloušťku fólie 28 nm (tloušťka fólie 51 nm je již pro kvalitní HRTEM zobrazení příliš velká).



Obr. 2.30 Interpretace zobrazení G – P I zóny s využitím počítačových simulací

2.3 Metoda Z kontrastu

Tato metoda využívá nekoherentně rozptýlené elektrony pod úhly většími než cca 3°. Její předností je, že poskytuje snímky (mapy rozptylových center krystalu), které jsou přímo interpretovatelné. Při nekoherentním zobrazení totiž nedochází k interferenci, přenos intenzity je lineární, a proto nejsou potřebné počítačové simulace, které jsou nezbytné v klasické technice atomového rozlišení. Abychom mohli metodu Z-kontrastu plně využít, musí být mikroskop vybaven autoemisní katodou, rastrováním úzkého elektronového svazku (STEM) a prstencovým detektorem elektronů difraktovaných pod velkými úhly (HAADF), obr. 2.31.

Pozorování se neprovádí na fluorescenčním stínítku jako v konvenční mikroskopii, ale prostřednictvím počítače, který rekonstruuje bod po bodu difraktovanou intenzitu z konvergentního elektronového svazku, který se pohybuje po vzorku, obr. 2.32.


Obr. 2.31 Prstencový detektor HAADF (high angle annular dark field), detektory světlého pole BF (bright field) a tmavého pole ADF (annular dark field).



Obr. 2.32 Schéma metody Z kontrastu

Digitální registrace obrazu je této metodě vlastní. Zvětšení je dáno poměrem mezi velikostí obrazu na monitoru a rastrované oblasti na vzorku. Klíčovým parametrem, který určuje rozlišovací schopnost metody Z-kontrastu je velikost sondy – konvergentního svazku elektronů. S použitím autoemisní trysky je v současné době možné dosáhnout velikosti

svazku kolem 0,2 nm a proudu cca 1 nA, což je dostatečné pro rozlišení atomových sloupců kovů.

Při zobrazování metodou Z-kontrastu je možné současně využít informací, které nesou elektrony rozptýlené pod malými úhly. Paralelně je též možné provést analýzu pomocí charakteristického rtg záření (EDS) nebo pomocí spektroskopie ztrát elektronů (EELS) a získat tak informace o lokálním chemickém složení, které mohou být korelovány s obrazem v atomovém rozlišení.

Na obr. 2.33 je uvedeno zobrazení s atomovým rozlišením metodou Z kontrastu, které dokumentuje in situ transformaci fáze TaN na tetragonální fázi TaCrN (Z fáze). Fáze TaN má KPC krystalovou mříž. Postupná transformace začíná obohacováním fáze TaN chrómem. To má za následek zvětšení mřížového parametru fáze TaN (MX) při zachování symetrie KPC mříže. Na obr. 2.33 dokumentovaná částice TaN má orientaci [100], tj. kolmice k částici má Millerovy indexy [100]. Protonové číslo Cr je mnohem nižší než protonové číslo Ta, a proto oblasti obohacené atomy chrómu mají ve fázi TaN tmavý kontrast. Tyto oblasti vytváří navzájem kolmé pásy, jsou usměrněny ve směrech <010>.



Obr. 2.33 Zobrazení s atomárním rozlišením získané metodou Z kontrastu

K postupné transformaci na tetragonální fázi fázi TaCrN dochází uspořádáním substitučních atomů podél osy [001] za vzniku pravidelně se střídajících dvou vrstev atomů chrómu a dvou vrstev atomů tantalu. Transformace KPC buňky na tetragonální je zřejmá z obr. 2.34. KPC

buňka s mřížovým parametrem a=4,04A je v důsledku uspořádání atomů chrómu a tantalu transformována na tetragonální buňku s parametry a = 2,86A a 7,39A. Pomocí elektronové difrakce bylo prokázáno, že krystalová struktura horní části obr. 2.33 odpovídá tetragonální elementární buňce a na zobrazení s atomárním rozlišením jsou v této oblasti skutečně rozlišitelné se střídající vrstvy světlých atomů (Ta) a tmavých atomů (Cr).



Obr. 2.34 a) tetragonální elementární buňka fáze TaCrN, parametr a $\sqrt{2}$ charakterizuje hranu KPC buňky, b) vztahy mezi *a* parametry KPC (a=4,04A) a tetragonální buňky (a=2,86A).

2.4 Elektronová holografie

Termín holografie vznikl spojením dvou řeckých slov: holos – úplný a grafie – záznam. Elektronová holografie je založena na vlnové optice. Obraz registrovaný pomocí CCD kamery odpovídá intenzitě (čtverci amplitudy) dopadající vlny. Podstatná část informace, odpovídající fázi elektronové vlny, je přitom ztracena. Holografické metody umožňují provést zpětnou rekonstrukci fáze pomocí počítačového zpracování. Principem jedné z nejrozšířenějších metod v elektronové holografii je použití referenční vlny. Do mikroskopu s autoemisní tryskou je v místě selekční clony nainstalován elektrostatický dvojhranol, obr. 2.35. Je to dělič elektronového svazku v podobě platinového vlákna o tloušť ce menší než 0,5 um. Vláknem je možné v rovině selekční clony otáčet. Pozitivní či negativní napětí vlákna rozděluje svazek elektronů na dvě části. Vlákno natočíme tak, aby bylo rovnoběžné s hranou vzorku. V této konfiguraci referenční rovinná elektronová vlna v obrazové rovině za dvojhranolem interferuje s vlnou, která po průchodu vzorkem vykazuje určitý fázový posun a tvoří tak hologram, A na obr. 2.36. Informace o amplitudě a fázi je v hologramu zakódována v modulaci kontrastu a zakřivení interferenčních proužků obrazové a referenční vlny.





Interpretace elektronového hologramu spočívá v jeho počítačovém zpracování, které umožňuje korigovat vady přenosu kontrastu mikroskopem, B na obr. 2.36a, a provést tak rekonstrukci amplitudy i fáze nedeformované elektronové vlny na výstupu ze vzorku, C na obr. 2.36a. Poté stačí provést pouze počítačové simulace pro interakci dopadající elektronové vlny se vzorkem, čímž se podstatně snižuje počet parametrů výpočtů. Na obr. 2.36b je hologram polovodiče GaAs v projekci [110]; počítačová rekonstrukce fáze elektronové vlny umožňuje rozlišit atomové sloupce As a Ga, vzdálené 0,1 nm, což je za rozlišovací schopností mikroskopu. Tato metoda je nyní překonána mikroskopy vybavenými korektorem sférické vady objektivu C_s .

Elektronová holografie se používá při studiu struktury krystalů v atomárním rozlišení, řada aplikací je i při nižším rozlišení, jako například při studiu potenciálu p - n přechodu, zobrazení elektrických či magnetických polí s laterálním rozlišením několika nanometrů nebo při analýze koncentračních profilů.

2.5 Elektronová tomografie a 3D rekonstrukce

Schéma elektronové tomografie je znázorněno na obr. 2.37. Vzorek je umístěn v držáku, který umožňuje náklon kolem jedné osy o ±70°. V mikroskopu vybaveném CCD kamerou je registrována řada zobrazení s při postupném naklánění vzorku o konstantní úhel v rozmezí 1 až 3°. Naklápění vzorku a registrace obrazu jsou řízeny počítačem vybaveným speciálním software, typický počet snímků je cca 100. Následuje vzájemné centrování celé série registrovaných snímků a korekce zkreslení obrazu objektivovou čočkou.



Obr. 2.36 Elektronová holografie, a) schéma registrace hologramu a rekonstrukce amplitudy a fáze elektronové vlny na výstupu ze vzorku. b) hologram s atomovým rozlišením GaAs v projekci [110]. Počítačová rekonstrukce fáze elektronové vlny umožňuje rozlišit atomové sloupce Ga a As.

Centrování se provádí metodami postupné křížové korelace jednotlivých snímků nebo pomocí optimalizace poloh značkovacích částic na vzorku metodou nejmenších čtverců. Posledním krokem je zpětná rekonstrukce původního trojrozměrného objektu. Takto získaný soubor dat umožňuje různé způsoby trojrozměrného počítačového zobrazení struktury pomocí barevného zvýraznění částic či vnitřních povrchů vzorku, virtuální natáčení obrazu vzorku v počítači a jeho zkoumání v různých směrech.



Obr. 2.37 Schéma elektronové tomografie a 3D rekonstrukce: a) registrace série snímků při postupném naklápění vzorků v rozmezí $\pm 70^\circ$, b) průměty objektu na jednotlivých snímcích, c) zpětná počítačová rekonstrukce původního trojrozměrného objektu.

Shrnutí pojmů kapitoly

Kinematická teorie difrakce – předpokládá, že intenzita difraktovaného svazku je malá ve srovnání s intenzitou dopadajícího svazku ($I_D \ll I_P$, $I = I_D + I_P$). Neuvažuje možnost dalšího rozptylu již difraktovaného svazku.

Dynamická teorie difrakce - při realistickém popisu difrakce elektronů je třeba vzít v úvahu, že silný difraktovaný svazek s vlnovým vektorem **k** působí stejně jako svazek dopadající, a je tedy znovu difraktován. Fyzikální podstata dynamických jevů je i její matematický popis jsou velmi komplikované, a tak je nutné difraktované intenzity počítat numericky.

Extinkční délka – charakteristická vzdálenost pro difraktovaný svazek šířící se krystalem. Vyjadřuje vzdálenost, na které dochází k periodickému zeslabování intenzity difraktovaného svazku na nulu.

TEM s vysokým rozlišením – při tvorbě obrazu je využívána interference velkého počtu svazků procházejících otvorem v objektivové cloně. Rozlišovací schopnost TEM přístrojů vybavených korektorem otvorové vady umožňuje pozorovat jednotlivé atomy.

Elektronová tomografie – snímáním série snímků studovaného objektu s konstantním úhlem náklonu a následnou počítačovou rekonstrukcí je možné vytvořit 3D zobrazení.

Z kontrast – k vytvoření zobrazení jsou využívány nekoherentně rozptýlené elektrony pod úhly většími než cca 3°. Předností této techniky je, že poskytuje snímky (mapy rozptylových center krystalu), které jsou přímo interpretovatelné bez nutnosti využití počítačových simulací.

Hustota dislokací – délka dislokační čáry v jednotce objemu krystalu. Jedná se o důležitý kvantitativní parametr v případě deformovaných kovů.

Tloušťkové proužky – spojují místa v tenké fólii se stejnou tloušťkou, ve dvousvazkovém případě mohou být využity pro výpočet tloušťky fólie.

Otázky k probranému učivu

1. Jaké faktory ovlivňují přesnost měření hustoty dislokací?

- 2. Co je to sférická aberace čoček a jak se projevuje?
- 3. Jaké jsou podmínky viditelnosti dislokací?
- 4. Jak se na zobrazení ve světlém poli zobrazí hranice zrna skloněná k povrchu tenké fólie?
- 5. Proč nepozorujeme difraktovaný svazek, když je hodnota strukturního faktoru nulová?
- 6. Popište výhody sledování defektů na zobrazeních ve slabém svazku.
- 7. Jak vypočteme tloušťku tenké fólie pomocí tloušťkových proužků?
- 8. Co je to elektronová tomografie?
- 9. Jaký je postup při interpretaci interferenčních zobrazení?
- 10. U jaké zobrazovací metody se používá detektor HAADF?

Úlohy k řešení

1. Stanovte difrakční konstantu mikroskopu L λ pomocí kružnicového difraktogramu standardní látky – zlata. Zlato má KPC mříž a mřížový půmetr a = 4,08 A. Při analýze experimentálního difraktogramu byla naměřeny následující průměry difrakčních kroužků: 51,1 mm, 58,8 mm, 83,3 mm, 97,6 mm, 101,7 mm, 117,6 mm a 127,6 mm.

Odvoďte pravidla pro vyhasínání reflexí v centrovaných kubických elementárních buňkách.
 Odvození proveďte i pro případ uspořádání atomů na dlouhou vzdálenost.

3. Oindexujte bodový difraktogram získaný při studiu dvojčat v austenitu ($a_{\gamma} = 3,61A$). Difrakční konstanta mikroskopu byla stanovena: $L\lambda = 51,75$ mmA. Reflexe odpovídající austenitické matrici (A) a dvojčatům v austenitu (D) byly rozlišeny pomocí zobrazení v tmavém poli. Na obrázku je vyznačen rovnoběžník charakterizující rozložení reflexí austenitické matrice. Oindexování reflexí dvojčat proveď te pomocí transformační matice pro standardní variantu dvojčatění.



Postup při řešení bodových difraktogramů je uveden ve studijní opoře Metody studia struktury. Transformační matice pro dvojčatní v KPC mříži má tvar:

$$(\gamma T \gamma_D) = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 & \overline{2} & \overline{2} \\ \overline{2} & 1 & \overline{2} \\ \overline{2} & \overline{2} & 1 \end{pmatrix}$$

3. Neutronová difrakce



3.1 Zdroje neutronů a difrakční experiment

Zdrojem záření pro neutronovou difrakci jsou zpravidla jaderné reaktory s konstantním neutronovým tokem, v poslední době se začínají uplatňovat také reaktory pulsní.

Neutrony vznikající při štěpení mají obvykle energii cca (1 - 2) MeV, které odpovídá vlnová délka cca 10^{-5} nm. Tato vlnová délka je pro difrakční účely příliš krátká. Snížení energie a vlnové délky neutronů ($\lambda = cca 0, 1 - 0, 2$ nm) lze dosáhnout jejich srážkami s atomy vhodného zpomalujícího prostředí (moderátoru), např. grafitu nebo těžké vody. Jsou-li neutrony s atomy v tepelné rovnováze, pak pro vlnovou délku platí:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{(3mkT)}} \tag{3.1}$$

kde: m označuje hmotnost neutronu, v rychlost neutronu, k je Boltzmannova konstanta, h je Planckova konstanta a T je absolutní teplota moderátoru.

Svazek zpomalených (tepelných) neutronů má Maxwellovo rozdělení rychlostí – spektrum je tedy spojité. Uvažujme difrakční experiment, kdy zdrojem záření je stacionární reaktor. Neutronové svazky z něj vystupují horizontálními kanály, které jsou orientovány radiálně nebo tangenciálně. Tangenciální poloha kanálu má proti radiální poloze řadu předností:

- svazek obsahuje snížený podíl rychlých neutronů a záření gama,

 technicky snazší umístění moderátoru TM, jehož zahříváním nebo ochlazováním lze spojité spektrum tepelných neutronů energeticky posunovat. Ve srovnání s radiálním kanálem je však intenzita neutronového svazku v tangenciálním kanálu nižší. Vyžaduje-li povaha řešeného problému použití monochromatického neutronového svazku, umístíme na výstup kanálu z reaktoru monochromátor, např. krystaly Cu, Pb, Al. Na jejich reflektivitě a mozaikovitosti závisí intenzita toku neutronů. V důsledku rozptylu vlnových délek nepřesahuje dosažitelná přesnost měření mřížových parametrů 10⁻³ nm.

Princip i konstrukce neutronových difraktometrů jsou v zásadě stejné jako v případě zařízení pro difrakci rtg záření, obr. 3.1. Rozdíl je však ve hmotnosti zařízení daný především požadavkem účinného radiačního stínění. U stacionárních detektorů se nejčastěji používá uspořádání s konstantní vlnovou délkou neutronů: intenzita difrakčních linií je měřena v závislosti na úhlu rozptylu 20.

Požadavky na vzorky:- minimální potřebné množství analyzované látky je cca 1cm³,

- práškové preparáty se umísťují do kontejneru, který jen málo absorbuje neutrony (např. Al)
- minimální lineární rozměr vzorku je 2 3 mm.

Při řešení speciálních úloh je možné využít přídavná zařízení pro in situ deformaci, ohřev nebo ochlazování vzorků.

K detekci rozptýlených neutronů jsou zpravidla používány počítače. Při metodě konstantní vlnové délky dosáhl největšího rozšíření proporcionální detektor plněný BF₃ obohaceným ¹⁰B, v nichž po dopadu neutronů probíhá reakce ¹⁰B(n, α)⁷Li. Detekovány jsou částice α nebo ⁷Li.

Pravděpodobnost p reakce neutronu s náplní BF₃ činí 62%, pravděpodobnost detekce produktů vyvolané jaderné reakce $\eta = 98\%$. U současných reaktorů je v aktivní zóně tok tepelných neutronů cca (10¹⁴ - 10¹⁵) cm⁻²s⁻¹. Tok monochromatických neutronů dopadajících na vzorek má však hodnotu podstatně nižší (10⁶ - 10⁸) cm⁻²s⁻¹, tj. o několik řádů menší než při difrakci rtg záření.

Druhý typ experimentálního zařízení k neutronové difrakční analýze představují přístroje s konstantním úhlem rozptylu. Intenzita linií je měřena v závislosti na vlnové délce pomocí průletové metody. Jako zdroje záření se v tomto případě používá pulsních reaktorů. U difraktometrů pro pulsní neutronové zdroje jsou proměnnými veličinami v Braggově rovnici vlnová délka (spojité spektrum) a mezirovinná vzdálenost. Úhel 20 natočení ramene počítače je během experimentu konstantní a měří se závislost difraktované intenzity na vlnové délce na základě měření času, které neutron určité rychlosti potřebuje pro průlet dráhy od zdroje až k detektoru. Průletová metoda umožňuje studium vzorků práškových i monokrystalů. Její

předností je vysoká difraktovaná intenzita a možnost současného měření řady difrakčních linií. Na druhou stranu je třeba znát průběh spektrálního rozložení zdroje.



Obr. 3.1 Schéma uspořádání difrakčního experimentu s neutronovým tokem konstantním v čase, kde: N - svazek tepelných neutronů vystupujících z reaktoru, AZ - aktivní zóna (palivové články, moderátor), TM - tepelný moderátor, TK - tangenciální kanál, RK - radiální kanál, SR - stínění reaktoru, K_{1} , K_{2} , K_{3} – kolimátory, M – monochromátor, V – vzorek, D - detektor, RO - radiační ochrana před neutrony a zářením γ .

3.2 Absorpční a rozptylové vlastnosti neutronů

Ve srovnání s rtg zářením je absorpce neutronů pro většinu atomů podstatně nižší, což umožňuje studium rozměrnějších vzorků. Výjimku představují prvky jako bór nebo kadmium. Při difrakci rtg fotonů se na rozptylu podílejí vázané elektrony atomu. Vlny rozptýlené pod malými úhly vzhledem ke směru primárního svazku mají téměř stejnou fázi, takže se navzájem zesilují. Při difrakci elektronů se na rozptylu podílejí kromě vázaných elektronů i jádra. Neutrony jsou s výjimkou magnetických látek rozptylovány pouze na jádrech atomů.

Amplituda rozptýlené vlny tedy nezávisí na úhlu rozptylu, rozptyl je kulově symetrický. Jádrový rozptyl lze charakterizovat vztahem:

$$\sigma = 4\pi b^2 \tag{3.2}$$

kde σ je účinný průřez rozptylu jádra,

b je atomová amplituda rozptylu.

Jednotlivé izotopy téhož prvku se svými hodnotami b mohou lišit. U rtg paprsků a elektronů je amplituda rozptylu přibližně úměrná protonovému číslu rozptylujícího atomu. Pro neutrony žádný jednoduchý vztah mezi účinným průřezem rozptylu jádra a protonovým číslem neplatí.

Další rozdíl mezi rozptylem rtg paprsků a neutronů je ve fázi rozptýlené vlny. U rtg záření je fáze vln rozptýlených vždy opačná než fáze vln dopadajících, v případě neutronů závisí fázový posun na druhu jádra a může být nula (záporné znaménko fázového posunu) nebo π (kladné znaménko posunu).

Výsledná amplituda rozptýleného svazku neutronů je součet dvou druhů jaderného rozptylu:

- potenciálního: rozptyl neutronu na jádru jako tuhé nepropustné kouli, u všech prvků kladná amplituda rostoucí s poloměrem jádra.
- *rezonanční*ho: vzniká v důsledku dočasného spojení neutronu s jádrem, může být
 vzhledem k potenciálnímu větší i menší a jeho fáze buď shodná nebo opačná.

V případě atomů prvků s nezaplněnými elektronovými hladinami 3d je interakce výsledného magnetického momentu atomu, odpovídajícího existenci nepárových elektronů (např. u Fe 4 nepárové elektrony), s magnetickým momentem neutronu příčinou tzv. **magnetického rozptylu** neutronů, který vzniká kromě výše uvedeného jaderného rozptylu. Podobně dochází k magnetickému rozptylu na atomech prvků s nezaplněnými hladinami 4f. Tento mimojaderný rozptyl, vyvolaný interakcí magnetického momentu neutronu s magnetickým momentem elektronové slupky, lze co do velikosti srovnat s rozptylu naetronů. V případě magnetických materiálů je proto nutno rozlišovat dvě amplitudy rozptylu neutronů:

- amplitudu jaderného rozptylu,
- *amplitudu rozptylu magnetického*, která závisí na prostorovém rozmístění elektronů s nevykompenzovanými spiny.

U paramagnetických látek, kde jsou magnetické momenty atomů orientovány náhodně, způsobuje magnetický rozptyl neutronů jen zvýšení intenzity spojitého pozadí. V materiálech feromagnetických nebo antiferomagnetických vznikají difrakční jevy řádově stejné velikosti jako ty, které vyvolal jaderný rozptyl.

3.3 Příklady aplikací neutronové difraktografie

Vlastnosti jaderných rozptylových amplitud se dají využít k lokalizaci velmi lehkých atomů (H, Li, Be, atd.) v krystalech obsahujících atomy těžké a k rozlišení poloh atomů s blízkými protonovými čísly. Nezastupitelnou roli hraje neutronová difrakční analýza při studiu uspořádání magnetických momentů v pevných látkách.

Neutronová difrakce rovněž nachází použití při studiu textur a zbytkových napětí ve velkých objemech polykrystalických materiálů.

Σ Shrnutí pojmů kapitoly

Neutronový difraktometr – zařízení umožňující využívat difrakce neutronů na krystalových rovinách vzorku s cílem stanovit jeho fázové složení. Umožňuje analyzovat objemy materiálu větší než 1 cm³.

Moderátor – prostředí umožňující snížit energii (zvětšit vlnovou délku) neutronů. Jako moderátor může sloužit grafit nebo těžká voda.

Jaderný rozptyl neutronů – rozptyl neutronů na atomových jádrech má dvě složky: potenciální (dochází k rozptylu neutronu na jádru představujícím tuhou nepropustnou kouli) a rezonanční (vzniká v důsledku dočasného spojení neutronu s jádrem).

Magnetický rozptyl neutronů - interakce magnetického momentu neutronu s výsledným magnetickým momentem atomů prvků s nezaplněnými elektronovými hladinami 3d (s přítomnými nepárovými elektrony).



Otázky k probranému učivu

1. Jaké jsou vhodné rozměry vzorků pro neutronovou difrakci?

- 2. Jaké jsou typické aplikace neutronové difraktografie?
- 3. Popište mechanismy jaderného a magnetického rozptylu neutronů.
- 4. Co je příčinou jaderného rezonančního rozptylu?

5. Vysvětlete mechanismus rozpadu BF_3 obohaceného ¹⁰B v detektoru difraktometru při dopadu neutronu.

4. Aplikace řádkovací elektronové mikroskopie při studiu lomů

Čas ke studiu: 5 hodin

Ø

- Cíl: Po prostudování tohoto odstavce budete umět:
- definovat základní morfologické charakteristiky lomů kovových materiálů,
- rozeznat základní mikromechanismy lomu,
- rozlišit základní oblasti únavového lomu.



VÝKLAD

Základní principy a aplikace řádkovací elektronové mikroskopie jsou diskutovány ve studijní opoře Metody studia struktury. Prudký rozvoj této techniky vedl k vývoji analytických řádkovacích elektronových mikroskopů, které umožňují nejen charakterizovat morfologické parametry studovaných vzorků s vysokým rozlišením (až do 1 nm – za předpokladu, že vzorek není feromagnetický) ale i získat informace o lokálním chemickém složení vzorku (rtg mikroanalýza) a o krystalografických parametrech vzorků (EBSD – difrakce zpětně odražených elektronů).

V této kapitole bude pozornost soustředěna na využití řádkovací elektronové mikroskopie při studiu mikromechanismů porušení kovových materiálů. Velkou předností řádkovací elektronové mikroskopie je vedle vysokého rozlišení i velká hloubka ostrosti, což umožňuje studovat i značně nerovné lomové plochy.

4.1 Fraktografie

Fraktografie se zabývá studiem povrchu lomů s cílem identifikovat mechanismus iniciace a šíření trhliny na základě charakteristických morfologických znaků na povrchu lomové plochy. 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 [5].

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.).

4.1.1 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. 4.1a,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. 4.1 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. 4.2a:

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





b)

Obr. 4.2 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 součástí. Změny velikosti nebo směru zatížení v průběhu růstu trhliny mohou mít za následek vznik tzv. postupových čar, obr. 4.2b. 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.

4.1.2 Mikroskopické hodnocení lomů

Základní techniku při mikroskopické analýze lomových ploch v současné době představuje řádkovací elektronová mikroskopie, která umožňuje dosáhnout vysokého rozlišení a zároveň velké 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, které vystupují z hloubky do 10 nm pod povrchem vzorku.

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. 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. 4.3.



Obr. 4.3 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. 4.4 je dokumentována "lomová čára" tvárného smykového lomu austenitické oceli po creepové zkoušce na teplotě 650°C.



Obr. 4.4 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 publikaci [5].

4.1.2.1 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. 4.5. 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 [5]. Tvárné lomy jsou ve většině případů transkrystalické.

Základní znaky tvárných lomů:

relativně vysoká plastická deformace (zaškrcování součástí/vzorků v blízkosti lomové plochy),

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

4.1.2.1 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. 4.6a. 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. 4.6b. 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 zvýšit spotřebu energie při šíření štěpné trhliny.





4.1.2.3. 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. 4.7a.

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. 4.7b 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. 4.7 Mezikrystalové lomy, a) lom vyvolaný segregací povrchově aktívních prvků, b) mezikrystalový tvárný lom (2,3) kombinovaný s tvárným jamkovým lomem (1,4), SEM, zobrazení v sekundárních elektronech

4.1.2.4 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. 4.8.



Obr. 4.8 Kvazištěpný lom v zušlechtěné oceli, SEM, zobrazení v sekundárních elektronech

4.1.2.5 Únavový lom

Únava představuje nejčastější typ porušení součástí během jejich provozování 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. 4.9. 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. 4.10.



Obr. 4.9 Schéma rozvoje trhlin za podmínek: a) únavy, b) únavy a creepu, c) creepu

Bylo prokázáno, že existuje vztah mezi vzdáleností striací a rychlostí šíření únavové trhliny [5].



Obr. 4.10 Striace na povrchu lomové plochy, SEM, zobrazení v sekundárních elektronech

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 [5].

4.1.2.6 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. 4.11. 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. 4.12:

- *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. 4.11 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. 4.13 je uveden příčný výbrus kavitačním creepovým lomem, který dokumentuje kavitační poškození matrice těsně pod lomovou plochou.



Obr. 4.12 Mechanismus trhlinového (a) a kavitačního (b) creepového lomu, pozn. šipky označují pokluzy po hranicích zrn.

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.



Obr. 4.13 "Lomová čára" kavitačního creepového lomu



Lomová čára – povrch lomu na metalografickém výbruse připraveném kolmo k lomové ploše.

Únavový lom – nejčastější typ lomu u strojních součástí. Vzniká v případě cyklického zatěžování součástí.

Postupové čáry – linie na únavové části lomu, které odpovídají náhlým změnám při cyklickém zatěžování součástí.

Striace – žlábky pozorované na únavovém lomu některých slitin. Mohou odpovídat šíření trhliny při jednou napěťovém cyklu.

Creepový lom – lom vzniklý při expozici součástí v oblasti tečení (creepu).



Otázky k probranému učivu

- 1. Co je to mapa poškození?
- 2. Popište morfologii typického únavového lomu.
- 3. Proč je ke studiu morfologie lomů výhodné zobrazení v sekundárních elektronech?
- 4. Co je to creepová mapa?
- 5. Jak lze identifikovat nekovové částice na lomové ploše?
- 6. Co může komplikovat fraktografickou analýzu creepových lomů?

5. AP tomografie (APT – Atom Probe Tomography)

Čas ke studiu: 5 hodin

Ø
- 0

Cíl: Po prostudování tohoto odstavce budete umět:

- definovat princip činnosti, přednosti a omezení techniky APT,
- popsat metody přípravy preparátů pro APT,
- posoudit vhodnost analýzy různých problémů v materiálovém výzkumu pomocí techniky APT.



VÝKLAD

5.1 Iontová mikroskopie s hmotnostním spektrometrem a APT

Iontová mikroskopie je technika, která umožňuje zobrazení jednotlivých atomů na povrchu vzorku pomocí iontů zobrazovacího plynu. V důsledku silného elektrického pole v okolí hrotu vzorku dochází k polarizaci atomů zobrazovacího plynu (hélia), atomy plynu poskakují podél povrchu vzorku. V místech vyčnívajících atomů na povrchu vzorku ve tvaru hrotu dochází ke zvýšení intenzity elektrického pole a následně k ionizaci atomů zobrazovacího plynu mechanismem "tunelování" valenčního elektronu směrem do vzorku. Po dopadu kladného iontu zobrazovacího plynu na stínítko, které tvoří zápornou elektrodu, vznikne světelný bod, obr. 5.1.



Obr. 5.1 Princip činnosti iontového mikroskopu

Obraz z iontového mikroskopu se skládá ze světelných bodů, které představují jednotlivé atomy a jejichž uspořádání závisí na struktuře studovaného materiálu a jeho orientaci. Na obr. 5.2 je znázorněno rozložení atomů na povrchu kovového vzorku s orientací hrotu {001}. Jednotlivé světelné body charakterizují rozložení atomů na okrajích atomových rovin obnažených na povrchu vzorku. V případě zvýšení přiloženého potenciálu by docházelo k postupnému odpařování jednotlivých atomů z povrchu vzorku, což by umožnilo studovat vnitřní strukturu vzorku.





Zdokonalení této techniky bylo zaměřeno jednak na zlepšení kvality zobrazení a na identifikaci atomů odpařených krátkým napěťovým nebo laserovým pulsem z povrchu vzorku. Atomová sonda (Atom Probe) je kombinací iontového mikroskopu a hmotnostního spektrometru. Odpařené ionty jsou analyzovány na základě doby letu částic mezi povrchem vzorku a detektorem. Ve středu stínítka je malý otvor, který umožňuje vstup iontů do detektoru pouze z velmi malé plochy na povrchu vzorku. Analyzovaná plocha může být vybrána náklonem vzorku v mikroskopu tak, aby díra ve stínítku korespondovala s oblastí zájmu na zobrazení. Poměr hmotnosti a náboje každého iontu vstupujícího do detektoru je odvozen na základě doby jeho letu od vzorku do detektoru. Analýza vybraných oblastí může být provedena díky skutečnosti, že trajektorie iontů zobrazovacího plynu i atomů odpařených

z povrchu vzorku jsou téměř shodné. Tímto způsobem je možné provést chemickou analýzu s atomárním rozlišením. Je možné analyzovat všechny prvky. Kvantifikace získaných dat je jednoduchá. Spočívá v sumaci jednotlivých typů iontů, bez jakékoliv kalibrace. Nicméně musí být prováděny korekce pro překrývající se poměry hmotnost/náboj, kumulaci několika pulsů v detektoru a pozornost musí být věnována experimentálním parametrům. V konvenční (jednorozměrné) sondě je materiál odstraňován z hrotu vzorku vrstvu po vrstvě, ale pouze malý počet iontů může vstoupit do detektoru a přispívat k výsledkům. Data analýzy jsou tvořena sekvencí postupně identifikovaných atomů bez znalosti jejich přesné polohy na povrchu vzorku. Požadavky na zvětšení analyzovaného objemu vedly k vývoji tzv. tří rozměrové (3D) atomové sondy. Poněvadž tyto přístroje umožňují získat 3D zobrazení vnitřní struktury vzorků na základě počítačového zpracování mnoha řezů, byla tato technika pojmenována jako AP (Atom Probe) tomografie. K získání informací o poloze jednotlivých atomů se používá rovinný polohově citlivý detektor, který zaznamenává x a y pozice dopadajících iontů. Hloubková souřadnice (z) je odvozena z postupného odpařování atomů v dané vrstvě a z postupného odpařování vrstev. Chemická identifikace jednotlivých iontů je realizována na základě zaznamenané doby letu mezi vzorkem a detektorem. Identifikace iontů na základě poměru hmotnost/ náboj je přímočará, poněvadž pro většinu prvků existuje pouze jeden nebo dva nábojové stavy nebo limitovaný počet molekulárních iontů, obr. 5.4. Chemické složení je určeno z počtu každého typu iontů v analyzovaném objemu. Získaná data mohou být použita k 3D rekonstrukci vnitřní struktury studovaného vzorku atom po atomu.



Obr. 5.3 AP tomografie. Pozice každého dopadajícího iontu je zaznamenána pomocí polohově citlivého detektoru.

Základní přednosti APT techniky lze formulovat následovně:

- tří rozměrné zobrazení složení v nanoměřítku – jedná se o ideální techniku zobrazení malých strukturních detailů přítomných uvnitř vzorku. Může se jednat o dislokace, dvourozměrné defekty, jako představují např. vrstvy nebo rozhraní, a třírozměrné detaily struktury, např. precipitáty. Prostorové rozlišení ve všech třech rozměrech může dosáhnout hodnoty lepší než 0,3 nm. Poněvadž je to 3D technika, umožňuje získat detailní informace o detailech struktury ukrytých pod povrchem vzorku.

vysoká analytická citlivost – v případě analýzy objemových ("bulk") vzorků, citlivost může dosáhnout až 10 ppm.

Mezi nevýhody této techniky patří náročná příprava vzorků, vysoká mechanická napětí ve vzorku, která mohou vést k jeho destrukci, pouze cca 60% účinnost detekce iontů a malý analyzovaný objem. V současné době lze získat data z oblastí o průměru 100 nm a hloubce 100 nm (10^6 nm^3) obsahujících $10^7 - 10^8$ atomů.



Obr. 5.4 Záznam analýzy oceli pomocí hmotnostního spektrometru

5.2 Příprava vzorků pro APT

Jako u řady jiných experimentálních technik, příprava vzorku hraje klíčovou roli z hlediska úspěšnosti APT analýzy. Většina metod, které byly vyvinuty pro TEM, může být aplikována při přípravě vzorků pro techniku atomové sondy. Příprava vzorku představuje proces velmi náročný na čas. Pro různé typy úloh, např. objemové vzorky, tenké filmy, implantované oblasti, jsou k dispozici různé techniky. Správná technika pro daný úkol nezávisí pouze na vzorku, ale rovněž na tom, jakou informaci chceme získat. Podstatným geometrickým parametrem vzorku pro atomovou sondu je ostrý hrot, který je zakončen rádiusem v intervalu 50 - 150 nm. Vzhledem k tomu, že během experimentu se rádius zakončení vzorku neustále

zvětšuje v důsledku konstantního odstraňování atomů z povrchu, cílem přípravy preparátu je vytvořit hrot s počátečním rádiusem zakončení menším než 50 nm a vysokou kvalitou povrchu bez výskytu výčnělků. Tento tvar je diktován požadovanou velkou intenzitou pole potřebnou pro ionizaci a odpařování atomů z povrchu vzorku. Vzorky pro atomovou sondu musí být samonosné s elektrickým odporem kolem $10^2 \Omega$ nebo menším. Dříve byl při výrobě vzorků preferován tvar s malým vrcholovým úhlem po celé délce těla vzorku. Nicméně tvar hrotu, kdy se průměr vzorku zvětšuje se vzdáleností od vrcholu rychleji než lineárně, má významné výhody – je stabilnější mechanicky a redukuje elektrický odpor těla vzorku v důsledku většího příčného průřezu.

Mezi nejběžnější metody přípravy vzorků patří elektrolytické leštění. Polotovar ve formě drátu je ponořen do tenké vrstvy elektrolytu (t = 6 - 8 mm), který plave na povrchu inertní kapaliny. Vzhledem k tomu, že k leštění dochází pouze v tenké vrstvě elektrolytu, dochází na drátu k tvorbě krčku. Při pokračování leštění hmotnost spodní části drátu bude nakonec příliš velká a dojde k oddělení horní a spodní části drátu. Tak vzniknou dva vzorky pro atomovou sondu, obr. 5.5. Obvykle je vzorek před přetrhnutím přemístěn do zředěného elektrolytu, což umožňuje dosáhnout dobré kvality povrchu a menší rádius špičky vzorku.



Obr. 5.5 Příprava APT vzorků metodou elektrolytického leštění

Zlomené nebo otupené vzorky mohou být opraveny metodou mikroleštění. V tomto případě je kapka elektrolytu umístěna do malé smyčky platinového drátu. Špička drátu je vložena do této smyčky a je aplikováno napětí. K dosažení požadovaného tvaru špičky je možné upravovat polohu vzorku a řídit čas leštění. Tato metoda může být také použita k odstranění oxidických filmů a jakéhokoliv poškození vytvořeného jinými metodami. K odstranění extrémně malého množství materiálu ze špičky vzorku může být použito pulzní leštění, které umožňuje lokalizovat na špičce vzorku detail mikrostruktury, který chceme analyzovat, např. hranici

zrna. Postup odlešťování je obvykle monitorován v prozařovacím elektronovém mikroskopu. Technika FIB umožnila výrazně rozšířit spektrum materiálů, ze kterých je možné vyrobit vzorky pro atomovou sondu a rovněž umožnila modifikovat geometrii vzorků. Kromě toho metoda FIB může být použita jako finální operace pro vzorky připravené elektrolytickým leštěním k odstranění artefaktů a k optimalizaci kruhového průřezu vzorku s plynulým úhlem sklonu, obr. 5.6. Obecně se FIB technika využívá ve dvou stupních. V prvním kroku je vyroben polotovar z oblasti zájmu ve studovaném vzorku. Ve druhém kroku je vytvářena špička vzorku pomocí prstencového iontového odprašování, při kterém jsou vnitřní a vnější průměry kruhové masky a proud odprašování progresívně snižovány.



Obr. 5.6 Příprava vzorku pro APT metodou FIB s prstencovou maskou

Jedním z hlavních problémů využití techniky FIB je poškození vzorku vyvolané iontovým svazkem. Komerční přístroje používají ionty galia a urychlovací napětí mezi 2 a 30keV. Poškození vzorků je vyvoláno jednak implantací vzorků galia, a jednak mícháním iontů. K minimalizaci poškození vzorků se používá depozice tenké vrstvy W nebo Pt na povrch materiálu před iontovým odprašováním. Tato deponovaná vrstva může být také použita k monitorování přesné polohy původního povrchu vzorku.

5.3 Příklady použití techniky APT v materiálovém inženýrství

Mezi nejdůležitější mechanismy degradace materiálu reaktorových nádob v jaderných elektrárnách náleží interakce rozpuštěných atomů s defekty vytvořenými ozářením neutrony. Atomová tomografie umožnila identifikovat několik příspěvků ke zkřehnutí nádob, mezi které

náleží precipitace ultrajemných částic bohatých mědí, segregace atomů fosforu k dislokacím a na hranice zrn. Příklad atomových map získaných na reaktorové oceli (0,1%C, 1,6%Ni, 1,6%Mn a cca 0,01%P, všechny údaje jsou ve hm.%) je uveden na obr. 5.7. V každé poloze, kde byl zaregistrován atom, je vyznačena barevná tečka. Obvykle jsou zobrazeny pouze atomy prvků, které mají souvislost se sledovanými ději. V tomto konkrétním případě jsou ve studovaném objemu, obsahujícím celkově více než 7 x 10⁶ atomů, znázorněny pouze atomy mědi (zelené) a fosforu (oranžové). Z této atomové mapy je zřejmá vysoká četnost malých precipitátů bohatých mědí. Bylo zjištěno, že tyto precipitáty jsou také obohaceny niklem a manganem. Kromě toho lze pozorovat atmosféru atomů fosforu kolem dislokační čáry. Z poloh atomů mědi, manganu a niklu v precipitátech je možné stanovit velikost částic precipitátů (cca 1,6 nm). Rovněž jejich složení může být stanoveno z počtu různých typů atomů uvnitř obálky definující precipitát.



Obr. 5.7 Distribuce atomů mědi (zelená) a fosforu (oranžová) v neutrony ozářené oceli pro reaktorové nádoby. Lze pozorovat mědí obohacené, velmi jemné precipitáty a dislokaci dekorovanou atomy fosforu. Obrázek napravo představuje pohled podél dislokační čáry. Na obrázku nalevo lze pozorovat dislokační čáru mezi dvěma šipkami. Šipka na pravém obrázku ukazuje směrem k precipitátům, které dekorují dislokační čáru.

Při vývoji žáropevných ocelí bylo zjištěno, že přísada bóru do austenitických i martenzitických slitin může zpomalit rychlost hrubnutí karbidických částic typu $M_{23}C_6$, kde M je Cr, Fe, Mo. Za použití technik EDX a EELS analýzy ve spojení s TEM bylo sice zjištěno, že bór je v částicích diskutované fáze přítomen, nicméně mechanismus jeho pozitivního působení nebyl zřejmý. Technika APT umožnila objasnit, že atomy bóru jsou koncentrovány především v oblasti mezifázového rozhraní $M_{23}C_6/\gamma$ a modifikují mobilitu

tohoto rozhraní. Na obr. 5.8 je dokumentováno rozložení atomů niklu, kobaltu a bóru v niklové superslitině v oblasti výskytu částice $M_{23}C_6$ a částic fáze γ' v základní matrici γ .



Obr. 5.8 Distribuce atomů niklu, kobaltu a bóru v niklové superslitině stanovená pomocí techniky APT



Iontový mikroskop – technika zobrazování povrchu vzorku s atomovým rozlišením, využívá se zobrazovacího plynu.

AP tomografie – umožňuje zrekonstruovat polohy jednotlivých atomů v 3D analyzovaném objemu vzorku.

FIB – technika fokuzovaného iontového svazku (FIB - Focused Ion Beam) využívá ionty Ga k přípravě preparátů z vybraných oblastí vzorku.

Desorpce iontů – za použití krátkého napěťového nebo laserového pulsu je možné odpařit vrstvu atomů z hrotu vzorku.

Hmotnostní spektrometr – analytické zařízení, které na základě měření doby průletu částic daným prostorem, umožňuje stanovit poměr hmotnost/náboj iontů.

Zobrazovací plyn – inertní plyn v tubusu iontového mikroskopu, který po ionizaci v silném elektrickém poli vytváří po dopadu na stínítko obraz rozložení atomů na hrotu vzorku.

Otázky k probranému učivu

- 1. Jaké jsou základní přednosti a nevýhody techniky APT?
- 2. Jaký je princip činnosti hmotnostního spektrometru?
- 3. Jaké je prostorové rozlišení techniky APT?

?

- 4. Jaká je úloha zobrazovacího plynu v iontové mikroskopii?
- 5. Jak lze odstranit znečištění hrotu vzorku pro APT oxidačními produkty?
- 6. Jaké prvky je možné analyzovat pomocí APT?
- 7. Jak se provádí kvantitativní analýza?

6. Příklad využití strukturní a fázové analýzy při řešení výrobních problémů



Čas ke studiu: 2 hodiny



Cíl: dokumentovat důležitost volby správné kombinace experimentálních technik strukturní analýzy při řešení výrobních problémů.



VÝKLAD

Při metalografickém studiu příčin výskytu povrchových defektů ve výkovcích z C – Mn ocelí jsou ve feriticko-perlitické matrici často pozorovány feritické pásy. Tyto pásy se obvykle nacházejí v pokračování povrchových trhlin. Uvnitř těchto feritických pásů se obvykle nachází velké množství nekovových vměstků proměnlivé velikosti. Většina těchto vměstků je tvořena komplexními oxidy křemíku, manganu a železa. Vznik těchto pásů byl přisuzován následujícím dvěma mechanismům:

1. Solidifikace ingotů je doprovázena odměšováním příměsí. Atomy prvků s rozdělovacím koeficientem menším než jedna (k < 1) jsou v průběhu tuhnutí vytlačovány do taveniny. V závěrečné etapě tuhnutí může být koncentrace těchto prvků v tavenině velmi vysoká. Na základě klesající tendence k odměšování v železe může být sestavena následující řada příměsí a legujících prvků:

O, S, P, C, H, N, Al, Si, Mn, Cr.

Je velmi obvyklé, že v oblastech segregací se vyskytuje velká četnost sulfidických vměstků. Lze očekávat, že v důsledku intenzívního přerozdělení kyslíku se v těchto oblastech mohou rovněž tvořit oxidické vměstky. Kromě toho rostoucí dendrity tlačí nekovové vměstky před rozhraním tuhé fáze a taveniny a tento jev rovněž zvyšuje objemový podíl nekovových částic v mezidendritických prostorách. Moderní ocelářské procesy poskytují limitovaný počet krystalových zárodků v tavenině, a proto jednotlivé dendrity mohou mít velmi velké rozměry a obohacení mezidendritických prostor může být velké. Výskyt feritických pásů v defektních C – Mn výkovcích je někdy dáván do přímé souvislosti s těmito mechanismy.

2. Tepelné šoky během solidifikace a vychlazování ingotů mohou mít za následek vznik mikrotrhlin. Tyto trhliny obvykle vznikají v podpovrchových oblastech a postupně mohou
penetrovat na povrch ingotu. Je známo, že také při skladování ingotů ve sběrných pecích před kováním na teplotách mezi A_{c1} a A_{c3} mohou snadno vznikat povrchové mikrotrhliny. Chování trhlin během následného kování velmi záleží na tom, zda při ohřevu ingotů na kovářskou teplotu v pecích s oxidační atmosférou dojde k penetraci vzdušného kyslíku dovnitř trhlin nebo ne. V prvním případě vzniknou na povrchu trhlin oxidické filmy, které v průběhu deformace za tepla brání svaření povrchů trhlin. Kovově čistý povrch trhlin se může během kování dokonale svařit.

Pro lepší pochopení mechanismu tvorby povrchových trhlin na výkovcích z C – Mn ocelí bylo provedeno mikrostrukturní šetření na předkovcích z oceli St 52-3. Ocel byla vyrobena v elektrické obloukové peci, byla dále zpracována v pánvi a byla vakuována. Odlévání ingotů bylo provedeno litím shora ve vakuu, které napomáhá dalšímu odplynění oceli. Během operace pěchování ingotů došlo ke vzniku řady povrchových defektů a proces kování byl přerušen. Po vychlazení předkovku byly v oblastech výskytu charakteristických defektů odebrány vzorky pro metalografický rozbor. Chemické složení studovaného ingotu je uvedeno v tab. 6.1.

ſ	С	Mn	Si	Р	S	Cu	Ni	Cr	Mo
ſ	0,23	0,81	0,30	0,009	0,006	0,12	0,34	0,21	0,09

Tabulka 6.1 Výsledky tavební analýzy oceli St 52 – 3, hm. %

Metalografické studium povrchových vad na předkovcích bylo provedeno za použití kombinace světelné a řádkovací elektronové mikroskopie. Změny lokálního chemického složení v defektních oblastech byly studovány pomocí energiově disperzní a vlnově disperzní rtg mikroanalýzy.

Baumannovy otisky na příčných řezech defektním předkovkem prokázaly homogenní distribuci síry. Povrchové trhliny na hodnocených řezech zasahovaly až do hloubky 8 cm. Většina defektů byla orientována ve směru tečení materiálu během deformace za tepla. V okolí trhlin byl zjištěn výskyt feritických pásů, které obsahovaly vysokou četnost nekovových vměstků, obr. 6.1. Přibližně ve středu šířky pásů se vyskytovaly nesouvislé řetízky hrubších inkluzí, obr. 6.2. Tyto částice byly zpravidla protaženy podél podélné osy feritických pásů. V okolí hrubých částic se nacházelo velké množství jemných vměstků. Většina hrubých i jemných nekovových částic byla za použití rtg mikroanalýzy identifikována jako komplexní oxidy křemíku, manganu, příp. i železa, obr. 6.3. Jedná se tedy o mangansilikáty. Liniová rtg mikroanalýza provedená přes feritické pásy prokázala výrazné ochuzení matrice uvnitř pásů o křemík a mangan, obr. 6.4. Zvýšená četnost výskytu fosfidů

nebo sulfidických vměstků ve feritických pásech prokázána nebyla. Výsledky rtg spektrální mikroanalýzy nasvědčují, že feritické pásy nemají spojitost s interdendritickými oblastmi. Výrazné ochuzení kovové matrice v okolí vměstků o mangan i křemík nasvědčuje, že tyto částice nevznikly během solidifikace (velká difuzivita atomů v oblasti teploty likvidu má za následek nepřítomnost koncentračních gradientů v okolí nekovových vměstků). Při vzniku nekovových vměstků v pevném stavu difúzní procesy nestačí eliminovat koncentrační gradienty prvků, které jsou vázány ve vměstcích. Nižší obsahy manganu a křemíku v kovové matrici mají za následek posun feritického nosu v ARA diagramu k vyšší teplotě a kratším dobám rozpadu. Podle publikovaných údajů ochuzení oceli o 0,15 hm.%Mn vede ke zvýšení transformační teploty o cca 8°C. To má za následek, že během pomalého vychlazování z oblasti austenitu dochází ke vzniku feritu nejdříve v oblastech ochuzených o mangan a křemík. Přítomnost četných nekovových vměstků v této oblasti usnadňuje heterogenní nukleaci feritu. Tvorba feritu je doprovázena vytlačováním uhlíku do okolního austenitu. Po poklesu teploty okolní matrice transformuje na směs feritu a perlitu. V rozhraní feritického pásu a okolní feriticko-perlitické matrice je často pozorován vyšší podíl perlitu, což úzce souvisí s vytěsňováním uhlíku do austenitu během tvorby feritu mezi nekovovými vměstky. Výsledky mikrostrukturního rozboru nasvědčují, že feritické pásy lemují povrchové mikrotrhliny, které se přinejmenším částečně svařily během kování.



Obr. 6.1 Feritický pás v základní feriticko-perlitické mikrostruktuře



Obr. 6.2 Hrubé, protažené vměstky ve středu feritického pásu obklopené jemnými vměstky



Obr. 6.3 Typické EDX spektrum nekovové částice uvnitř feritického pásu





Obr. 6.4 Liniová rtg mikroanalýza napříč feritickým pásem dokumentující ochuzení kovové matrice uvnitř pásu o mangan a křemík

Laboratorní tepelné přepracování vzorků s povrchovými defekty prokázalo, že feritických pásů ve výkovcích se není možné zbavit normalizačním žíháním, obr. 6.5. Během austenitizace sice dochází k homogenizaci obsahu uhlíku v kovové matrici, ale koncentrační gradienty křemíku a manganu v okolí oxidických vměstků nejsou odstraněny. Tato chemická nehomogenita má za následek obnovení výskytu feritických pásů ve finální feriticko-perlitické mikrostruktuře.



Obr. 6.5 Dědičnost feritických pásů v mikrostruktuře po normalizačním žíhání

Důležitou součástí expertizní činnosti jsou simulace chování materiálu za daných podmínek. Pro potvrzení oprávněnosti výše navrženého mechanismu byla provedena fyzikální simulace procesu svaření povrchové mikrotrhliny. Ve vzorku předkovku byla mechanicky (pilou) vytvořena trhlina, která byla sevřena pod mechanickým lisem za studena. Tímto byla vytvořena umělá mikrotrhlina. Vzorek s mikrotrhlinou byl na vzduchu ohřát na teplotu kování a bylo provedeno kování za podmínek odpovídajících reálnému předkovku. Následné vychlazení vzorku bylo provedeno v peci s cílem simulovat pomalou rychlost ochlazování reálných výkovků. Bylo zjištěno, že v oblasti kořene umělé trhliny došlo během kování za tepla k jejímu svaření, zatímco oblast trhliny přiléhající k povrchu vzorku, kde snadněji probíhala oxidace povrchů, svařena nebyla. Svařená část mikrotrhliny byla lemována feritickým pásem obsahujícím četné nekovové inkluze. Hrubé částice ve středu feritického pásu byly protažené podél původních povrchů trhliny. Tyto částice vytvářely nesouvislý řetízek, obr. 6.6. V okolí hrubých oxidických částic bylo v kovové matrici vyloučeno velké množství jemných částic. Pomocí rtg spektrální mikroanalýzy bylo prokázáno, že jak hrubé, tak i jemné vměstky jsou tvořeny komplexními oxidy křemíku, manganu a železa. Vznik hrubých nekovových inkluzí podél svařených povrchů původní mikrotrhliny pravděpodobně souvisí se snadnější difúzí křemíku a manganu podél volných povrchů. Liniová rtg mikroanalýza prokázala ochuzení kovové matrice uvnitř feritického pásu o křemík i mangan, obr. 6.6. Je zřejmé, že rozpad austenitu během vychlazování vzorku začal v okolí mangansilikátů, kde je transformační teplota vyšší než v okolní matrici. Feritická transformace v okolí mangansilikátů byla doprovázena vytlačováním uhlíku do okolního austenitu. To mělo za následek vyšší podíl perlitu v bezprostředním okolí feritického pásu než v okolní matrici.



Obr. 6.6 Typická mikrostruktura po simulaci svaření povrchové trhliny a liniová analýza dokumentující ochuzení kovové matrice uvnitř feritického pásu o křemík a mangan

Provedená simulace umožnila získat důkaz, že svařování povrchových mikrotrhlin během kování za tepla C-Mn ocelí může mít za následek vznik feritických pásů obsahujících velké množství mangansilikátových vměstků.

Použitá literatura

[1] Vodárek, V.: Metody studia struktury, Studijní opora, VŠB – TU Ostrava, 2012.

[2] Karlík, M.: Úvod do transmisní elektronové mikroskopie, CVUT, Praha, 2011.

[3] Williams, D. B., Carter, C. B.: Transmission Electron Microscopy, A Textbook for Materials Science, Springer, 2009.

[4] Goldstein J. et al.: SEM and X –ray Microanalysis, 3rd ed., Springer, 2003.

[5] Quantitative Fractography, Fractography, ASM Handbook, Volume 12, ASM, 1987, 356.