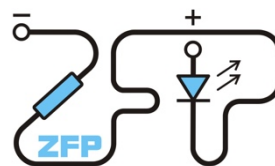


Kabinet výuky obecné fyziky, UK MFF



Fyzikální praktikum IV.

Úloha č. 18.

Název úlohy: Určení strukturních parametrů krystalických látek metodami skenovací elektronové mikroskopie (SEM)

Jméno: Jan Hrabovský

Obor: FOF

Datum měření: 24.10.2018

Datum odevzdání: 31.10.2018

Připomínky opravujícího:

	Možný počet bodů	Udělený počet bodů
Práce při měření	0 - 3	
Teoretická část	0 - 2	
Výsledky a zpracování měření	0 - 9	
Diskuse výsledků	0 - 4	
Závěr	0 - 1	
Seznam použité literatury	0 - 1	
Celkem	max. 20	

Posuzoval:

dne:

A18 Určení strukturních parametrů krystalických látek metodami skenovací elektronové mikroskopie (SEM)

Základní fyzikální praktikum (Fyzikální praktikum IV. OF)

Vypracoval: Jan Hrabovský

UKČO: 61088176

Datum měření: 24.10.2018

Pracovní úkoly:

1. Studium lomových ploch pomocí SEM
2. Měření střední velikosti zrna polykrystalického vzorku. K vyhodnocení snímku ze skenovacího elektronového mikroskopu použijte kruhovou metodu.
3. Určení frakčního objemu dané fáze ve vícefázovém materiálu. Použijte specializované programové vybavení pro obrazovou analýzu.

Teoretická část:

Pozorování objektů, které jsou v rámci pozorování běžným okem nepozorovatelné se věnuje obor mikroskopie, který se dále dle instrumentálního vybavení, zvětšení a dalších rozšiřujících možností dělí na několik specifických částí dle konkrétních experimentálních potřeb.

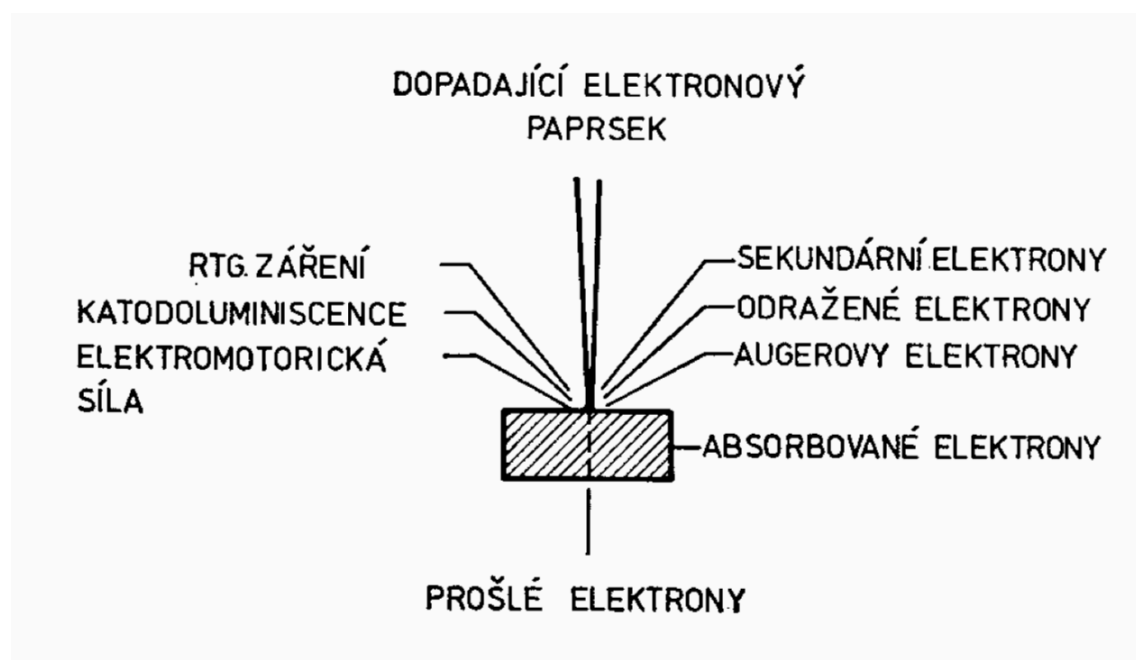
Běžným okem nelze pozorovat předměty a detaily, které jsou k sobě blíže než je zorný úhel $1'$, kde právě tento zorný úhel lze pomocí mikroskopů značně zvětšit a pozorovat tak i velmi malé předměty.

V rámci tohoto fyzikálního praktika bude vyložena pouze teorie k základům a principům fungování skenovacího elektronového mikroskopu (SEM). Metoda SEM využívá svazek elektronů emitovaných ze zdroje (různé typy), který je urychlován přiloženým napětím a fokusován pomocí soustavy elektromagnetických čoček na vzorek. Vychylovací cívkou řádkovacího systému dále umožňují skenování povrchu bod po bodu a tedy jeho analýzu^[1,2].

Dopadem elektronu na povrch vzorku dojde k produkci několika různých signálů (Obr. 1.), které jsou dále selektovány pro různé typy měření od topografie povrchu až po materiálovou analýzu. Různé typy signálů také prochází z rozdílné hloubky vzorku (jiný aktivní objem). Následnou volbou a vhodným užitím detektorů tak lze získat příslušné informace o studovaném vzorku. Nejčastěji se k detekci využívá polovodičový detektor sekundárních elektronů (nejčastěji křemíkový). Jako sekundární elektrony označujeme elektrony vyražené z orbitalu atomového obalu, které je v našem případě způsobeno dopadem jiného elektronu (primární svazek) o vyšší energii. Energie sekundárních elektronů se pohybuje přibližně v desítkách elektronvoltů (~ 50 eV) a závisí na atomovém čísle prvku, úhlu dopadu a energii primárního svazku. Jde z nich zjistit především informaci o topografii povrchu studovaného vzorku a dokáží dosahovat rozlišení 5-15 nm^[2]. Ke studium topografie a materiálového složení vzorků se využívají také zpětně odražené elektrony (BSE), jejichž rozlišovací schopnost je řádově nižší než u SE (50-200 nm) a energie je srovnatelná s energií primárního svazku, jelikož pružně interagují s látkou. Ostatní signály nebudou v rámci praktika využity a proto nebudou dále diskutovány^[1,2].

Střední velikost krystalových zrn d je možné určit kruhovou metodou: Na snímku zobrazíme kružnici o průměru D a spočteme množství zrn n , které protne. Střední velikost krystalových zrn se pak dá určit podle vzorce (1) [1]

$$d = \frac{3\pi}{2} D/n$$



Obr.1. Druhy fyzikálních signálů vyvolaných dopadem primárního elektronového svazku

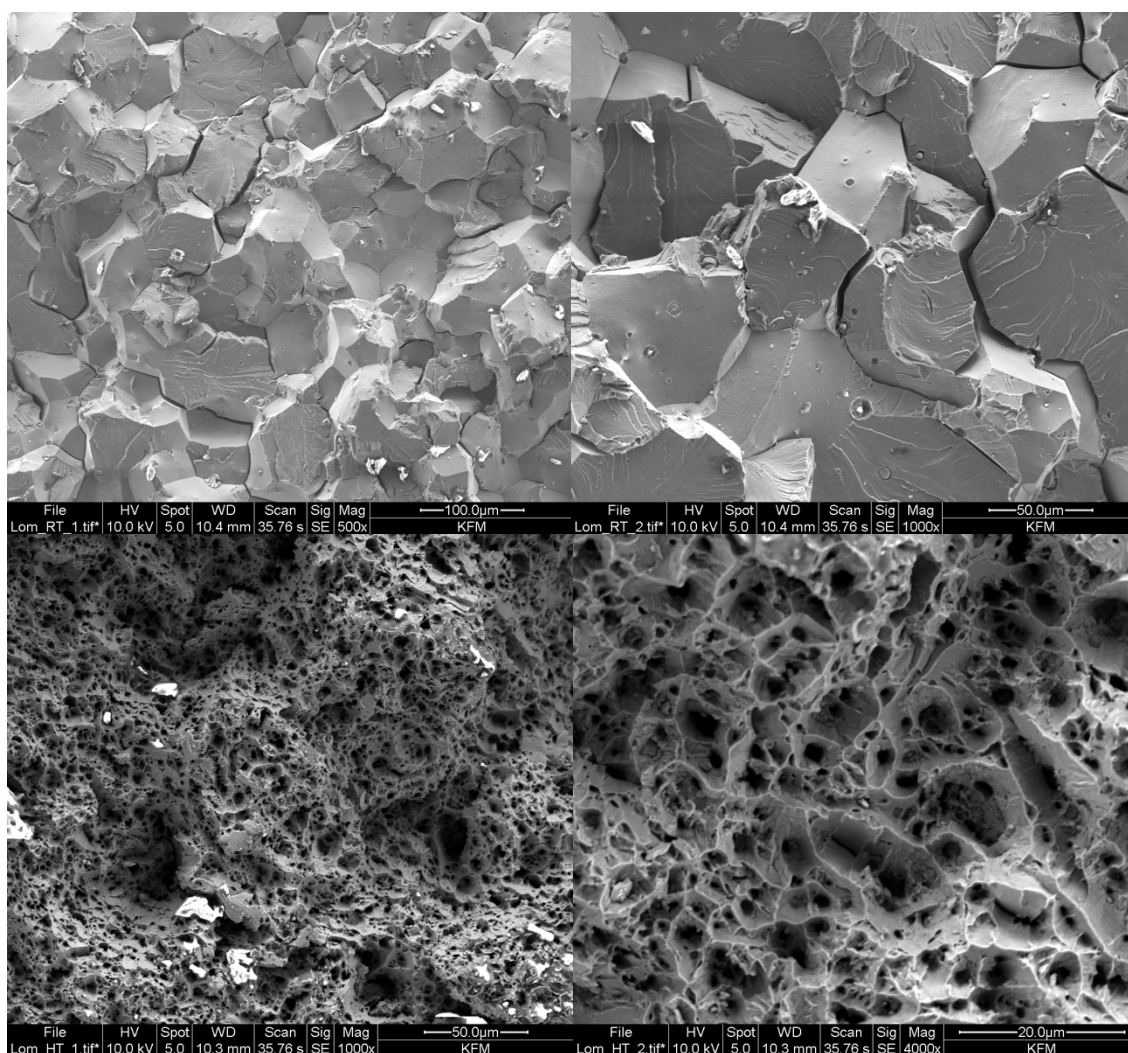
Eutektická slitina představuje obvykle směs dvou tuhých roztoků s odlišným chemickým složením a často i různou strukturou. V závislosti na koncentraci jednotlivých komponent a tepelné historii vzorku dochází při tuhnutí slitiny ke vzniku různých mikrostruktur. Vzájemný poměr jednotlivých fází závisí zejména na podmínkách tuhnutí a je důležitým parametrem ovlivňujícím fyzikální vlastnosti eutektických slitin. V případě studia těchto slitin bude z analýzy zpětně odražených elektronů patrný kontrast mezi jednotlivými fázemi v látce.

Experimentální část:

V rámci laboratorního praktika nebylo zapotřebí sledovat okolní laboratorní podmínky, jelikož vzhledem k uspořádání aparatury a měření na elektronovém mikroskopu ve vakuovém režimu nemají na výsledky měření zjistitelný vliv. Na kvalitu zaostření mohou mít vliv vibrace, které se šíří podlahou laboratoře.

V první části měření byly studovány dva vzorky předložených materiálů slitiny Fe_3Al které byly před analýzou vystaveny deformačnímu měření na trhačí aparatuře. V prvním případě byl vzorek deformován za pokojové teploty v druhém případě při vysoké teplotě okolo $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1].

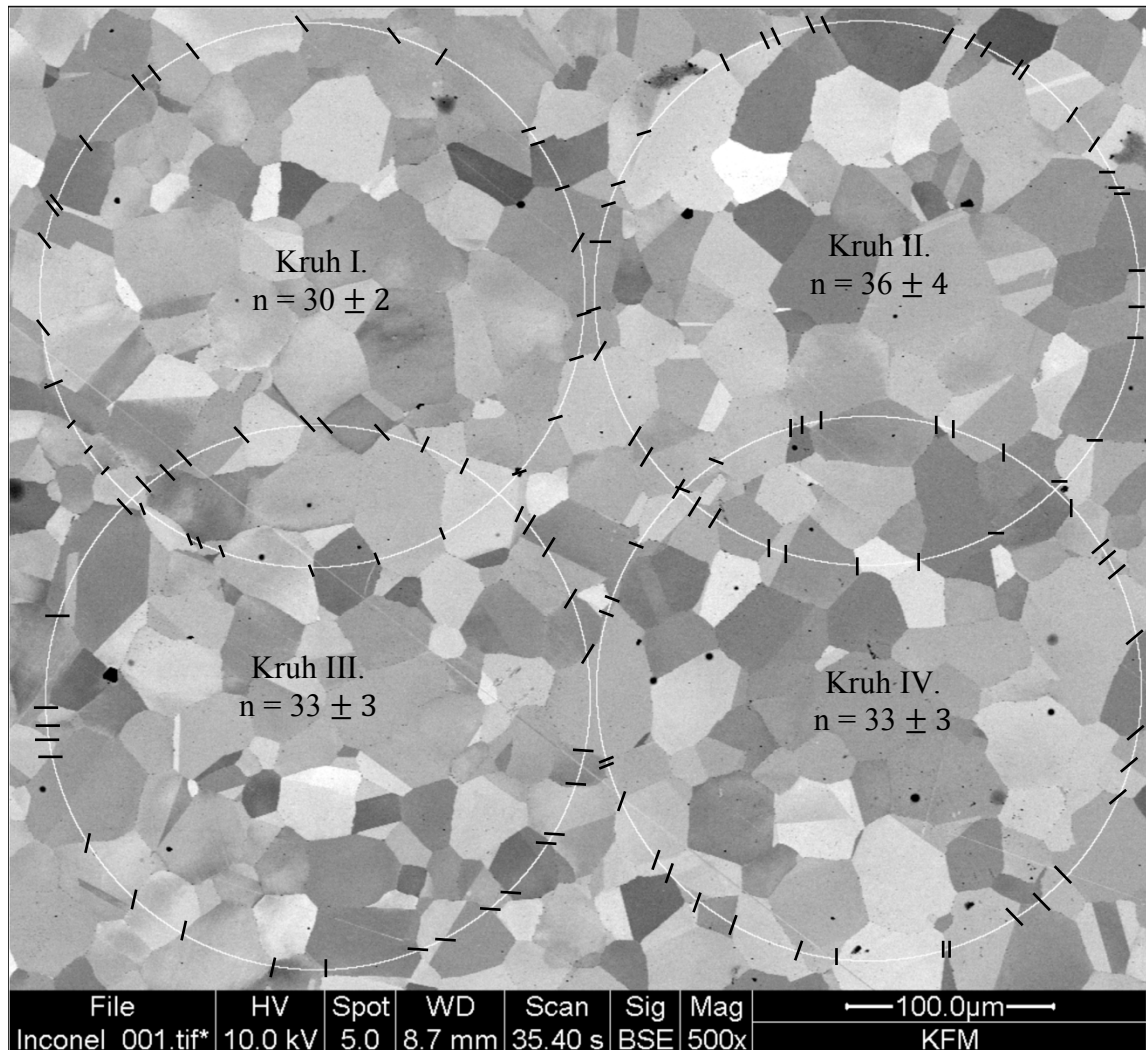
V případě vzorku deformovaného za pokojové teploty (Obr. 2.) lze pozorovat dobře rozlišitelné hranice jednotlivých zrn a materiál tedy označit za polykrystalický. Při bližším studiu deformace je následně patrné dvojí schéma provedení lomu, kdy některá lomová ploška prochází po hranicích mezi zrna (interkrystalický lom) a jiné prochází skrze jednotlivá zrna (transkrystalický lom). V případě vzorku vystaveného deformaci za zvýšené teploty byla patrná změna morfologie povrchu a tento způsob odtržení se označuje jako tzv. důlkový lom.



Obr.2. Záznam měření SE pro vzorek Fe₃Al, který byl podroben deformační analýze na trhačce za pokojové teploty (horní řada) a za zvýšené teploty 700 °C (dolní řada), která však byla pod teplotou tání látky.

V druhé části byl studován vzorek INCONELu, u kterého byla sledována především distribuce zrn v rámci vyleštěné roviny a jejich krystalografická orientace, která je reprezentována na přiloženém obrázku (Obr 3.), jako rozdílný kontrast pro jednotlivá zrna. Na hranicích některých zrn jsou dále vidět tmavé precipitační fáze, které vzhledem ke složení INCONELu pravděpodobně obsahují nadbytek železa, jelikož v rámci studia záznamu ze zpětně odražených elektronů (BSE) vykazují tmavší zbarvení. Ke studiu střední velikosti zrn byla použita kruhová metoda popsaná v teoretické části (vztah (1)). Na vybroušené rovině byly vyneseny čtyři stejné kružnice a následně bylo manuálně odečten počet jejich průsečíků s hranicemi zrn. Chybovost u tohoto měření byla dána počty prošlých nepřesností, jako například nejasná změna kontrastu, setkání rohů více jak dvou zrn, atd. Záznam měření lze vidět na přiloženém obrázku (Obr 3.) a získané hodnoty jsou uvedeny v tabulce (Tab.1.) Výsledná střední velikost zrn pak byla stanovena jako průměrná hodnota z více měření jako

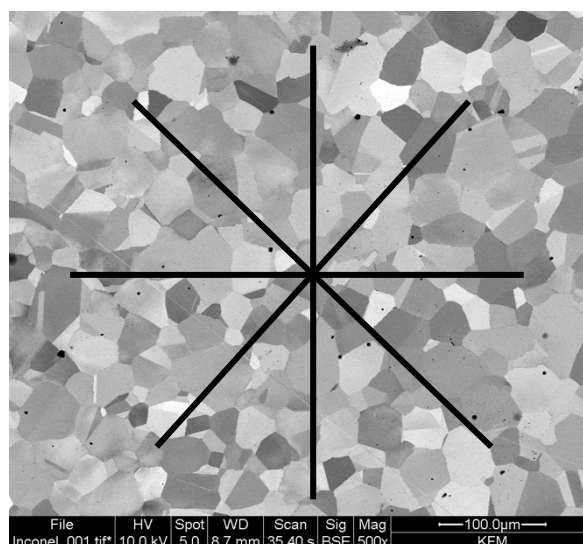
$$d = (37 \pm 4) \mu m$$



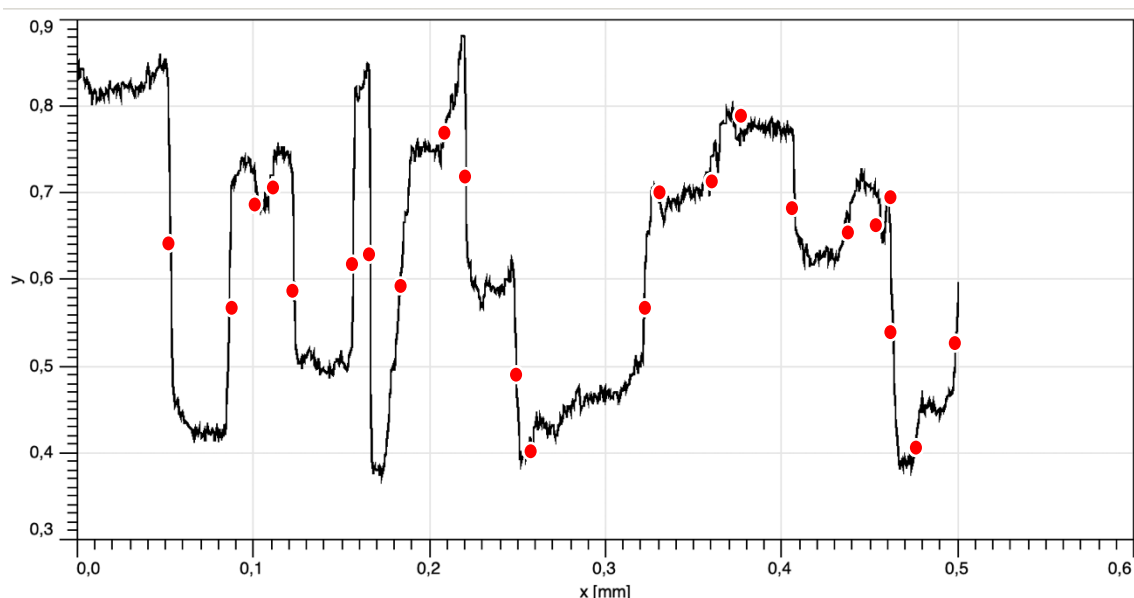
Obr.3. Záznam měření střední velikosti zrn kruhovou metodou pro vzorek INCONELu

V programu Gwyddion byl též vzorek po provedení úpravy kontrastu barev (Obr.4.) podroben lineární analýze profilu, kdy jako hloubkový parametr posloužila intenzita. Lineární analýza probíhala v několika různých směrech jak je na obrázku ilustrována a záznam průběhu byl posléze analyzován, jak je znázorněno na dalším schématu (Obr.5). Takto získaná hodnota pro střední velikost zrn pak byla stanovena jako průměrná hodnota z těchto měření

$$d = (34 \pm 6) \mu m$$



Obr.4. Ilustrativní znázornění postupu analýzy střední velikosti zrn pomocí programu Gwyddion



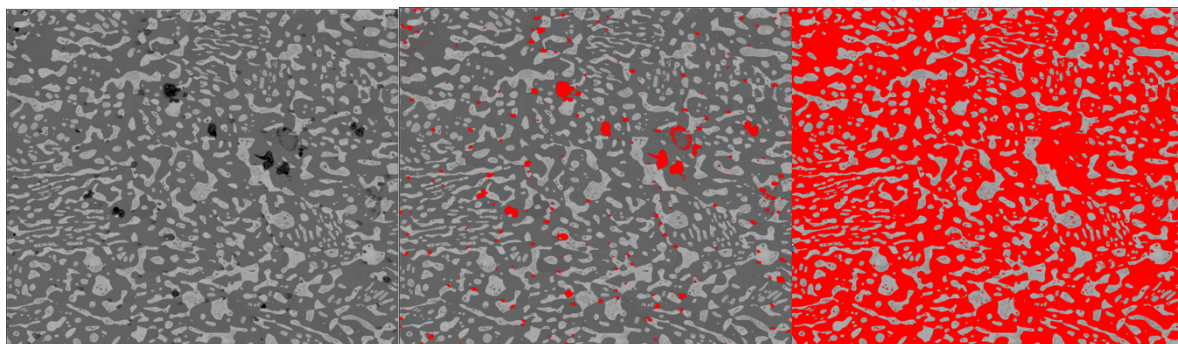
Obr.5. Záznam analýzy profilu včetně znázornění odečtených hranic zrn

V poslední části měření byl sledován frakční objem druhé fáze na předloženém vzorku. Samotný vzorek tvořila měděná destička, která byla lokálně mechanicky porušena – napilována a následně ponořena do tekuté pájky, která vzniklý výbrus vyplnila (běžná pájka tvořená olovem a cínem). Vzorek byl následně ještě teplotně namáhán, aby mohly být studovány změny na rozhraní měď-pájka. Záznam z měření je zachycen na Obr. 6. a je na něm dobře patrná eutektická struktura, která obsahuje směs dvou fází olova a cínu. Tyto dvě fáze jsou přítomny, jelikož tyto dva prvky nejsou dokonale mísitelné v celém svém rozmezí koncentrací. Mimo tyto dvě fáze jsou dále patrné černé útvary, které mohou připadat oblastech s výskytem mědi, která se mohla během přípravy odrhnout od hran a migrovat do roztoku.

Následně byl pomocí programu ImageJ a Gwyddion zkoumán frakční objem druhé fáze. Analýzou barevného spektra signálu byla ve vytyčených oblastech zkoumána plocha, která tomuto signálu odpovídala (Obr.6.). Ze zachycených obrázků měření je patrné, že mimo dvě fáze je přítomna i fáze třetí, která byla přiřazena kontaminaci mědí. Eliminace zastoupení této fáze probíhala v první části měření (Obr.6. prostřední), kdy bylo nejdříve zjištěn její zastoupení, které bylo následně od celkové plochy odečteno. V případě měření

s menším zvětšením (byla zabrána větší plocha) je patrné, že hodnota je si dosti blízká i pro měření v jiných místech. V případě většího přiblížení se opět dostáváme na podobná čísla, ta však již svou absolutní hodnotou neodpovídají procentuálnímu zastoupení, které jim bylo přiřazeno při menším zvětšení. Menší zvětšení tak bude bráno jako validnější pro určení celkového zastoupení. Analýza frakčního objemu tuhé fáze pro olovo a cín následně probíhala metodicky stejně, jako v případě eliminace Cu částic, jak je ilustrováno na obrázku (obr.6. vpravo). Vzhledem k tomu, že při měření BSE se lehčí prvky zobrazují jako tmavší ^[1], byl stanoveno zastoupení v předloženém vzorku následovně – Cu – 2,1 %; Sn – 66,5 % a Pb – 31,4 %. V případě, že nebudeme uvažovat podíl mědi, je výsledné složení směsi Sn – 68% a Pb 32 %.

Analýzou rozhraní mezi pájkou a mědí byly taktéž pozorovány změny v kontrastu, které tvořily kontaktní vrstvu mezi pájkou a mědí. V tomto případě lze předpokládat difuzi mědi během následného tepelného namáhání vzorku do mědi a tvorbu tzv. intermetalických vrstev Cu₃Sn a Cu₃Sn₅. Tyto vrstvy jsou při měření BSE světlejší než signál z oblasti mědi, avšak tmavší, než signál z oblasti cínu.



Obr. 6. Záznam měření zpětně odražených elektronů (BSE) se 750x zvětšením (vlevo), stanovení zastoupení Cu fáze pomocí programu ImageJ a Gwyddion (uprostřed), stanovení obsahu fáze zahrnující Sn i Cu částice.

Tab.2. Frakční poměry jednotlivých složek (Sn, Pb,Cu) předloženého vzorku pájky

Zvětšení	Cu [%]	Cu + Sn [%]	Sn	Pb
750x	2,11	68,37	66,26	31,63
750x	2,22	68,91	66,69	31,09
2500x	1,25	65,59	64,29	34,41
2500x	1,04	66,98	65,94	33,02

Diskuse:

V prvním měření byly pozorované dva rozdílné mechanismy deformace látek na předložených vzorcích vzorků a jejich lomových ploch. V případě vzorku deformovaného za pokojové teploty je patrné, že celá deformace probíhala v rámci jednoho kroku, kdy iniciační porucha pravděpodobně vnikla na povrchu vzorku a následně razantně prostoupila vzorkem, kdy došlo k jeho přetržení. V druhém případě probíhal lom pravděpodobně v plastickém modu materiálu a tedy docházelo průběžně ke vzniku prasklin, které se během dalšího táhnutí tvarovaly do tvary menisků až do chvíle, kdy došlo k finálnímu odtržení.

Při určování zrn kruhovou metodou je nutné vzít několik faktorů, které mají vliv na výsledky měření. Jedním z nich je otázka, zda námi vybraná část vzorku je dostatečně reprezentativní, abychom ji mohli k měření využít a zda vzorek není anizotropní, což by šlo eliminovat i studium druhého vzorku s kolmou rovinou řezu na naši studovanou rovinu. V případě kruhové metody analýzy je její nespornou výhodou, že její pomocí

nedochází k preferování některého z význačných směrů, který mohl vzniknout během přípravy vzorku a jeho následné manipulace. Nicméně jako každá metoda, která závisí na manuálním odečtu, s sebou nese riziko zkreslení. Toto riziko by mohlo být eliminováno v případě, že by vyhodnocení nezávisel na pozorovací schopnosti operátora. Metoda odečtu, která sleduje lineární profil vzorku byla ilustrována za použití programu Gwyddion a její aplikací došlo k poměrně dobré shodě mezi výsledky, nicméně nelze říci, že tato metoda je lepší, jelikož i přes snahu odečtu případných skokových změn v pozorovaném grafu závislosti hloubky (intenzity) na vzdálenosti musí také docházet k manuálnímu odečtu těchto maxim. Bohužel při použití vyhlazovacích funkcí a dalších masek může docházet k dalšímu zkreslení, které však již dále nebylo zkoumáno. Eliminace směrové preferenčnosti by bylo případně docíleno automatizací odečtu profilů a analýzou dat pomocí softwaru.

V poslední části vyhodnocování frakčního objemu jednotlivých složek byla snaha o eliminaci zkreslení vlivem odečtu zastoupení utržených částic mědi v eutektiku. Lze říci, že výsledky jsou opět zatíženy subjektivitou operátora.

Závěr:

V rámci měření byly splněny všechny tři zadané úkoly, přičemž v prvním byly pozorovány změny na lomových plochách předložených vzorků, v druhé části polydisperzita (zrnitost) předloženého vzorku a v poslední části eutektická slitina pájky a stanovení frakčních poměrů.

Střední velikost zrn vyhodnocená kruhovou metodou pro vzorek INCONELu byla stanovena jako $d = (37 \pm 4) \mu m$. Dále byla navržena druhá metoda zjištění této hodnoty pomocí programu Gwyddion a analýzy profilu intenzity signálu. Hodnota takto získané střední velikosti zrn byla stanovena jako $d = (34 \pm 6) \mu m$. Výhody a nevýhody měření byly uvažovány v rámci diskuse.

Určení frakčního poměru objemu vícefázového materiálu bylo provedeno a zastoupení v předloženém vzorku bylo následovně stanoveno – Cu – 2,1 %; Sn – 66,5 % a Pb – 31,4 %. V případě, že nebudeme uvažovat podíl mědi Sn – 68% a Pb 32 %.

Literatura:

[1] Studijní texty k laboratorní úloze 18.; Kolektiv autorů ZFP KVOF MFF UK, online zdroj, [cit. 20.10.2018], dostupné na stránkách fyzikálního praktika IV.

[2] Elektronová mikroskopie transmisní a rastrovací, Učební texty UPOL, Online zdroj, [cit.: 30.10.2018], dostupné z http://jointlab.upol.cz/~soubusta/OSYS/El_mikr/El_mikr.html