



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

*Jaromír Cais*

# **Elektronová mikroskopie. Metalografie**

Metodická příručka

Ing. Jaromír Cais

Elektronová mikroskopie. Metalografie  
Metodická příručka

Vydalo

Centrum pro studium vysokého školství, v.v.i. , Praha, 2015

Návrh obálky

Radka Šebková

Číslo projektu

CZ.1.07/2.3.00/45.00 29

Publikace vznikla jako výsledek projektu Věda pro život, život pro vědu (VĚŽ).

Projekt byl řešen v rámci programu Vzdělávání pro konkurenceschopnost, prioritní osa Terciární vzdělávání, výzkum a vývoj, v období březen 2014 až červen 2015.



ISBN 978-80-86302-67-6

## Klíčová slova

- Skenovací elektronový mikroskop (SEM), Transmisní elektronový mikroskop (TEM), energiově disperzní spektrometrie (EDS), vzorek, analyzátor

## 1. Úvod

Vědecké zkoumání fyzikálních a chemických pochodů v živé i neživé hmotě, jež je nejen předmětem základního výzkumu, ale i moderních technologií, vyžaduje, aby byly často sledovány děje, které se odehrávají v mikroskopických a submikroskopických dimenzích. Výhodné jsou metody dovolující sledovat tyto děje bez porušení integrity celku, ve kterém probíhají, neboť tak lze získat ucelenější obraz o charakteru uvedených procesů a zároveň se vyhnout artefaktům spojeným se separací.

Elektronový mikroanalyzátor a skenovací elektronový mikroskop představují moderní výkonné přístroje pro lokální mikroanalýzu, pomocí níž lze charakterizovat heterogenní materiály a jejich povrchové vrstvy tenkým svazkem elektronů. Elektronový svazek je v obou přístrojích základním prostředkem k získání potřebných informací. Může být buď nepohyblivý, nebo jej lze vychylovat v různých směrech i úhlech na povrchu zkoumaných objektů pomocí elektrostatických nebo elektromagnetických polí vytvořených v přístrojích vychylovacími systémy.

Signály, které vznikají při vzájemném působení elektronů o energiích několika stovek až desítek tisíc elektronvoltů na atomy zkoumaného objektu, přinášejí cenné informace o jeho elementárním složení, topografii povrchu, krystalografické struktuře, chemické vazbě, rozložení elektrických a magnetických polí atd. Těmito signály jsou např. sekundární elektrony, odražené elektrony, absorbované elektrony, charakteristické i brzdné rentgenové záření, Augerovy elektrony, fotony viditelného, infračerveného i ultrafialového záření atd. Většinu těchto signálů je možno nejen detekovat co do množství (intenzity), ale i měřit jejich spektrum. Tyto metody jsou tedy velmi úzce spjaty se spektroskopií, která dává většinou nejcennější informace jak kvalitativní, tak zejména kvantitativní povahy.

Elektronový mikroanalyzátor je určen především k detekci a spektroskopii charakteristického rentgenového záření, zatímco skenovací mikroskop byl vyvíjen původně pro detekci sekundárních elektronů. Toto rozdělení je však dáno historickým vývojem a dnes je někdy velmi obtížné daný typ přístroje jednoznačně specifikovat, neboť snahou konstruktérů je často sloučit oba přístroje v jeden celek.

V současnosti se používají dva typy elektronových mikroskopů. Jsou to elektronové mikroskopy s pevným svazkem elektronů, označované jako transmisní (prozařovací) elektronové mikroskopy (TEM), (zachycen na Obr. 2) a elektronové mikroskopy s řádkujícím svazkem elektronů,

označované jako řádkovací nebo skenovací elektronové mikroskopy (SEM), zachycen na Obr. 1). V současnosti toto dělení není úplně přesné, protože moderní typy elektronových mikroskopů umožňují pracovat jak jedním, tak i druhým způsobem.

Výhody SEM a TEM:

- Vysoká rozlišovací schopnost (až 0,5 nm u TEM 0,1 – 0,3 nm = 300 000 x)
- Trojrozměrný vzhled pozorovaných objektů
- Vysoká hloubka ostrosti
- Možnost pozorování reálných vnějších tvarů objektů
- Možnost rychlého přechodu na velký rozsah zvětšení
- Poměrně jednoduchá obsluha při nových typech přístrojů

Nevýhody SEM a TEM:

- Potřeba vakua
- Nemožnost zobrazit vnitřní detail materiálu
- Vysoká cena zařízení



*Obr. 1 Skenovací elektronový mikroskop (SEM)*



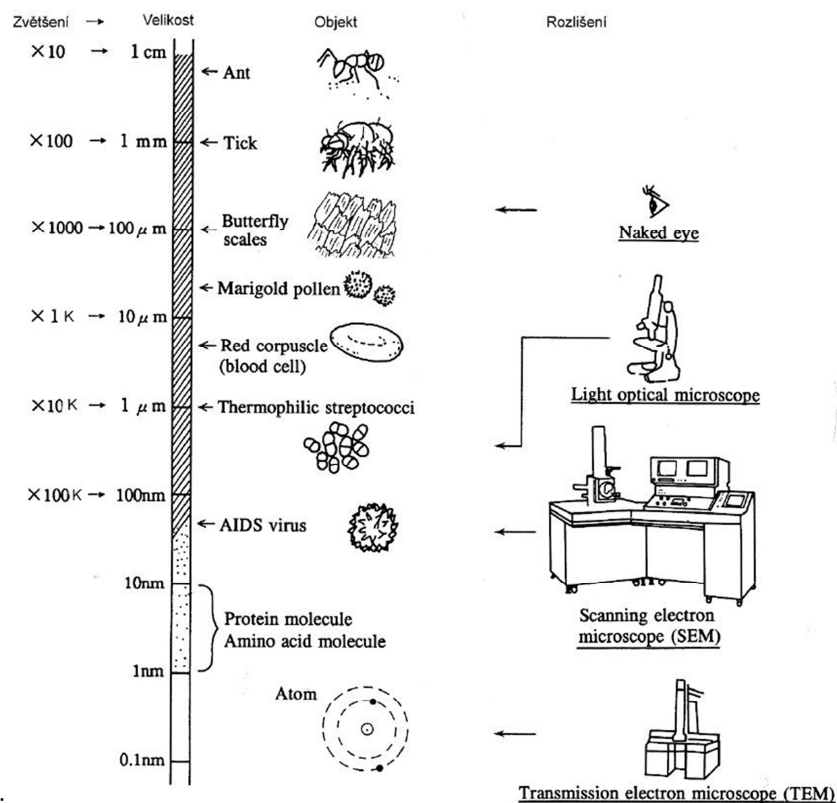
*Obr. 2 Transmisní elektronový mikroskop (TEM)*

## 2. Historie

Novou část dějin mikroskopie otevírá německý vědec Ernst Ruska (1906 – 1988), vynálezce elektronového mikroskopu, přesněji řečeno transmisního elektronového mikroskopu (TEM). První jednoduchý transmisní elektronový mikroskop zkonstruoval Ernst Ruska již v roce 1931. Vycházel přitom z teoretických poznatků a experimentů svých krajanů Ernsta Abbeho, jednoho ze zakladatelů firmy Carl Zeiss Jena, a Hanse Busche, především však z teorie francouzského teoretického fyzika Louise de Broglie, který v polovině 20. let minulého století formuloval základy vlnové mechaniky. Ernst Ruska, který vystudoval elektrotechniku v Mnichově a Berlíně, se původně zabýval problematikou vysokého napětí v prostředí vakua. Od roku 1928, jak uvádí ve své autobiografii, se jeho zájem zaměřil na jevy magnetického pole ovlivňovaného silným elektrickým proudem, které studoval společně s profesorem Maxem Knollem. Na základě tohoto studia se mu podařilo vyvinout magnetické čočky, což byl první krok ke konstrukci transmisního elektronového mikroskopu, s nímž vědeckou veřejnost seznámil zhruba před 70 lety. Jednou z prvních prací na elektronovém mikroskopu bylo studium a zkoumání principu precipitačního vytvrzování, který byl zjištěn nezávisle Guinierem a Prestonem v r. 1938 pomocí Laueovy metody na monokrystalech slitiny Al – Cu. Guinier a Preston zjistili, že difrakční diagram pořízený na monokrystalech slitiny Al – Cu vykazuje pruhy vycházející z reflexe mřížky hliníku a probíhající ve směrech  $\langle 100 \rangle$  Al. Toto bylo vysvětlováno vznikem destičkovitých částic bohatých na měď a ležících na rovinách  $\{100\}$ .

## 3. Elektronový mikroskop

Elektronový mikroskop je stejně jako světelný mikroskop optický přístroj, ve kterém jsou ale fotony nahrazeny elektrony a skleněné čočky elektromagnetickými čočkami. Elektromagnetická čočka je v podstatě cívka, která vytváří vhodně tvarované magnetické pole. Jedním ze základních parametrů všech mikroskopů je jejich mezní rozlišovací schopnost. Protože mezní rozlišovací schopnost je úměrná vlnové délce použitého záření a elektrony mají podstatně kratší vlnovou délku (viz vlnové vlastnosti elektronu) než má viditelné světlo, má elektronový mikroskop mnohem vyšší rozlišovací schopnost a může tak dosáhnout mnohem vyššího efektivního zvětšení (až 1 000 000×) než světelný mikroskop. Obr. 3 schematicky znázorňuje pozorovací možnosti, respektive maximální možná zvětšení, se kterými jsou jednotlivé typy mikroskopu schopny pracovat.



Obr. 3 Maximální zvětšení jednotlivých typů mikroskopu

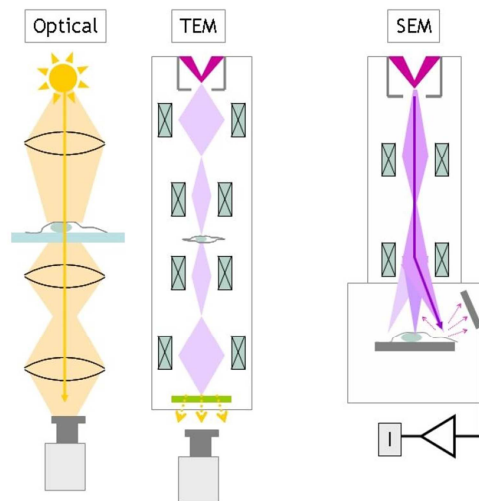
### 3.1 Typy elektronového mikroskopu

Transmisní elektronový mikroskop (TEM) – zobrazení vnitřní struktury vzorku pomocí prošlých elektronů (TE). Urychlovací napětí elektronů je 100 – 400 kV. První TEM vynalezl a zkonstruoval Ernst Ruska v roce 1931 a v roce 1986 získal za svůj objev Nobelovu cenu. TEM byl první komerčně vyráběný typ elektronového mikroskopu. Lze se setkat i s názvem prozařovací elektronový mikroskop. Slovo "transmisní" v názvu je odvozeno z toho, že elektrony procházejí skrz vzorek a až pak jsou detekovány. Z toho plyne, že a) urychlovací napětí musí být dostatečně vysoké, aby elektrony měly dostatečnou energii projít vzorkem a b) je nutné používat velmi tenké vzorky (10 - 500 nm).

Skenovací elektronový mikroskop (SEM) – zobrazení povrchu vzorku nejčastěji pomocí sekundárních elektronů (SE) a/nebo zpětně odražených elektronů (BSE). Urychlovací napětí elektronů je nejčastěji 0,1 – 30 kV. První SEM byl zkonstruován V.K. Zworykinem a kol. v roce 1942. Lze se setkat i s názvy řádkovací nebo rastrovací elektronový mikroskop. Slovo "rastrovací" je odvozeno z toho, že elektronový svazek se pohybuje po vzorku řádek po řádku v jakémsi neviditelném rastru a výsledný obraz se vytváří postupným skenováním. Jednoduchá příprava vzorků a snadná interpretace obrazu (na rozdíl od TEM) činí SEM velmi populárním a rozšířeným.

Výše uvedené rozdělení na dva základní typy je sice názorné, představuje ale v jistém smyslu zjednodušení. Celkem běžně se lze setkat např. se skenovacím TEM (tzv. STEM) nebo detektorem prošlých elektronů instalovaným na SEM.

Obr. 4 schematicky zachycuje vzájemné porovnání jednotlivých typů elektronového mikroskopu (TEM, SEM) a světelného mikroskopu



Obr. 4 Porovnání elektronových mikroskopů (SEM, TEM) a světelného mikroskopu

### 3.2 Detektory SEM

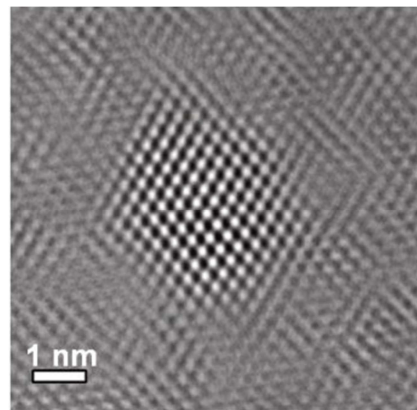
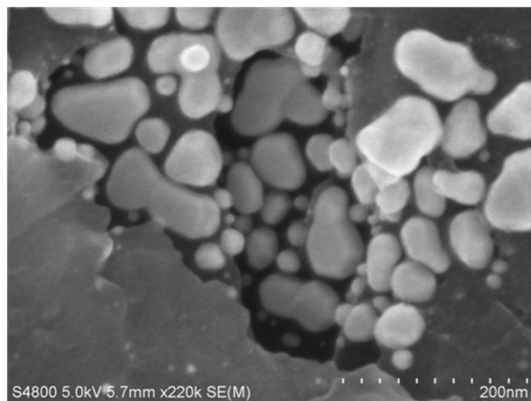
- SE detektor – detektor sekundárních elektronů
- BSE detektor – detektor zpětně odražených elektronů
- TE detektor – detektor prošlých elektronů
- EDS / WDS - detekce charakteristického RTG záření, používá se pro analýzu chemického složení vzorků. Metoda dokáže zjistit jaké prvky a v jakém množství se nacházejí ve vzorku.
- EBSD – difrakce zpětně odražených elektronů, používá se pro krystalografickou analýzu vzorků. Metoda dokáže přesně zjistit orientaci krystalové mřížky ve studovaném vzorku.

### 3.3 Rozlišovací schopnost

Rozlišení je mnohem důležitějším parametrem mikroskopu než jeho zvětšení. Pokud mikroskop nemá dostatečnou rozlišovací schopnost, nevede pouhé zvětšování k další informaci. Rozlišení vždy závisí na nastavení mikroskopu (např. urychlovacím napětí) a detekovaném signálu (např. SE). Je proto vhodné vždy uvést, za jakých podmínek bylo rozlišení dosaženo. Rozlišovací schopnost se demonstruje pomocí vhodných preparátů. U SEM je to nejčastěji zlato na uhlíkové podložce (Obr. 5 – 220 tisíckrát x zvětšeno). Zlato a uhlík jsou voleny záměrně pro dosažení

maximálního kontrastu obrazu způsobeného značným rozdílem v atomových číslech jednotlivých prvků. Nejmodernější přístroje dnešní doby jsou schopny dosáhnout rozlišení i pod 0,5 nm ale za cenu jistých omezení, např. vzorky musejí být velmi malé.

U TEM se rozlišení demonstruje například pomocí tenké fólie vhodně orientovaného krystalu křemíku (Obr. 6 - milionkrát zvětšeno). Rozlišení TEM s urychlovacím napětím 200kV se pohybuje okolo 0,2 nm v závislosti na pracovním módu a použitém detektoru. To je hodnota zhruba o řád lepší než pro SEM.

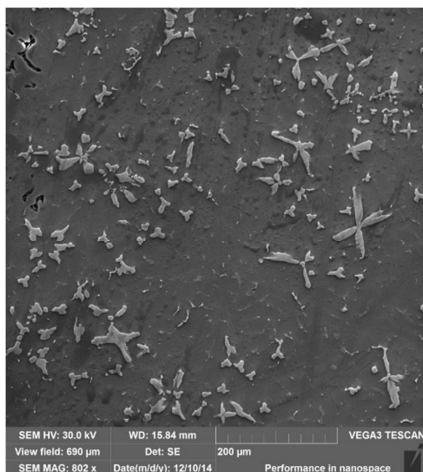


Obr. 5 Nanočástice zlata na uhlíkové folii (SEM) Obr. 6 Nanočástice křemíku (TEM)

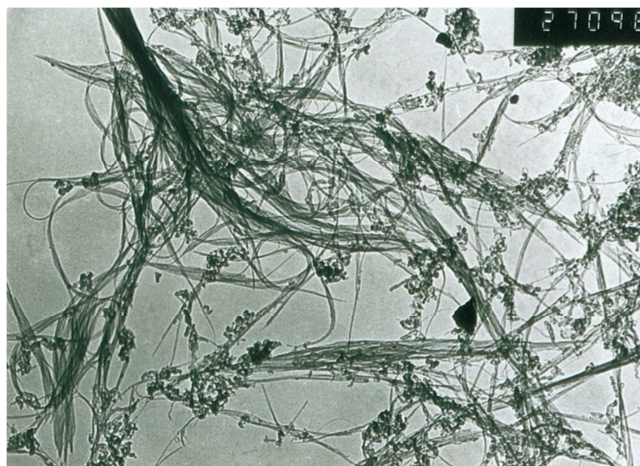
### 3.4 Využití

Bez nadsázky lze říci, že elektronové mikroskopy patří mezi nejvšestrannější přístroje pro pohled do mikrosvěta. Využívají se v mnoha oblastech jako např. v materiálovém výzkumu (Obr. 7 a 8) nebo v biologických aplikacích (Obr. 9 a 10). Mohou poskytnout komplexní informaci o mikrostruktuře, chemickém složení a o mnoha dalších vlastnostech zkoumaného vzorku. Skenovací elektronové mikroskopy se využívají pro zobrazení a analýzu povrchů téměř libovolně velkých vzorků (je-li dostatečně velká vakuová komora pro jejich umístění, a pokud jsou elektricky vodivé – u elektricky nevodivých vzorků je nutné jejich naprášení nanovrstvou uhlíku, zlata apod.). Transmisní elektronové mikroskopy nacházejí využití při pozorování a analýze vnitřní struktury vzorku a pro zobrazení jednotlivých atomů. Nutnou podmínkou pro použití TEM je, že vzorek musí být dostatečně tenký (10 - 500 nm) aby jím svazek elektronů prošel. Zjednodušeně lze říci, že TEM vidí více než SEM, ale na úkor složitější přípravy vzorků a obtížnější interpretace získaných snímků.





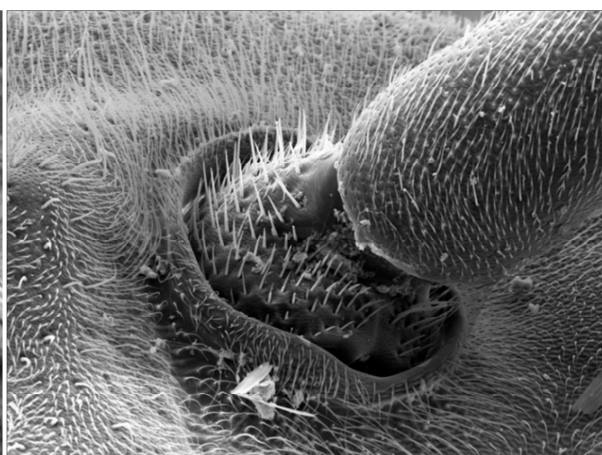
*Obr. 7 Mikrostruktura hliníkové slitiny (SEM)*



*Obr.8 Nanotrubice uhlíku (TEM)*



*Obr. 9 Hlava motýla (SEM)*

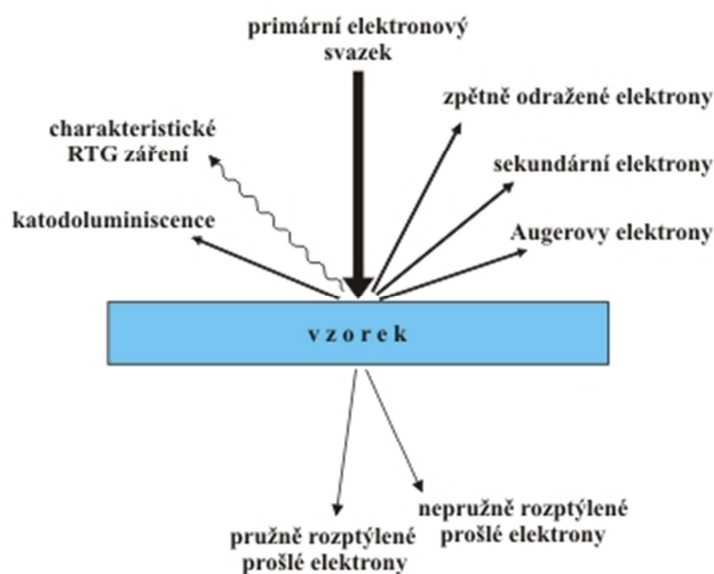


*Obr. 10 Tělo a noha pavouka (SEM)*

### 3.5 Princip skenovacího elektronového mikroskopu

Nedůležitějším pracovním prostředkem v materiálovém výzkumu je v současnosti skenovací elektronový mikroskop (SEM), pracující s úzkým elektronovým paprskem. K vytváření obrazu jsou použity od povrchu zpětně odražené primární elektrony a sekundární elektrony, vzniklé interakcí atomů vzorku s elektrony elektronového paprsku. Tyto elektrony jsou přijímány detektorem a zpracovány tak, že obdržíme ostrý obraz povrchu vzorku. Oproti tradičnímu optickému mikroskopu je jeho předností zejména velká hloubka ostrosti a možnost dosáhnout mnohem většího zvětšení. K mikroskopu lze připojit zařízení k analýze složení zkoumaných vzorků – např. energiově disperzní analyzátor. Evakovaným válcem jsou z wolframového vlákna – katody emitovány elektrony. Poté jsou směřovány Wehneltovým válcem a urychlovány kruhovou anodou. Mezi skupinovou wolframová katoda – Wehneltův válec a anodou se nachází místo překřížení drah elektronů, tzv. crossover. Pod

tím se nacházejí tzv. kondenzátorové čočky, což jsou cívky vyvolávající magnetické pole, které soustřeďují elektronový paprsek. Pak paprsek prochází otvorovou clonou tvořenou tenkým plíškem s otvorem uprostřed. Ta má vliv na rozlišovací schopnost mikroskopu. Na konci válce je umístěna objektivová čočka. Tou jsou elektrony usměrněny tak, aby dopadaly do velmi malého prostoru na povrchu vzorku. Objektivová čočka obsahuje vychylovací cívky, které zaručují, že elektronový paprsek rastruje vzorek – povrch je zkoumán po řádcích a bod po bodu. Každému zkoumanému bodu vzorku odpovídá bod na obrazovce, skenovací a zobrazovací paprsky jsou synchronizovány. Obraz poskytují detektorem zaznamenané zpětně odražené a sekundární elektrony. Interakce elektronového svazku se zkoumaným vzorkem je znázorněna na Obr. 11



Obr. 11 Schéma interakce primárního elektronového svazku se vzorkem

### 3.6 Zpětně odražené a sekundární elektrony

Zpětně odražené elektrony jsou primární elektrony, které vnikly do vzorku, byly odraženy, přičemž se jejich energie příliš nesnížila – stále stejná rychlost, pouze změna směru. Jelikož odražené elektrony unikají i z hlubších oblastí, nezískáváme přesný obraz povrchu vzorku, ale i hlubších vrstev. Naopak pomocí sekundárních elektronů dosáhneme vyššího rozlišení, protože k detektoru dorazí pouze sekundární elektrony z povrchových vrstev vzorku.

## 4. Příprava preparátů

Příprava preparátu je velmi důležitou součástí procesu tvorby snímků prostřednictvím elektronové mikroskopie. Proces přípravy preparátu výrazně ovlivňuje kvalitu získaných snímků a také vypovídací hodnotu získaných dat.

### 4.1 Příprava povrchu

Příprava preparátů závisí na tom, zda se bude provádět mikroskopické pozorování (skenovací elektronová mikroskopie) nebo elementární, případně strukturní analýza. Při mikroskopickém pozorování jde o to, aby povrch preparátu byl co nejméně zachován a nebyl ovlivněn artefakty (deformací preparátu při dehydrataci, korozí, leptáním atd.) a aby byl elektricky vodivý. Příprava povrchů se řídí speciálními požadavky podle jednotlivých druhů materiálu (lomové plochy konstrukčních materiálů, biologické materiály, jílové minerály atd.). Elektricky nevodivé materiály se pokrývají vrstvou vhodného kovu nebo uhlíku, čímž se zajistí odvod elektrického náboje. Vrstva kovu musí být dostatečně tlustá, aby zajistila dobrou vodivost i na velmi reliéfním vzorku, ale zase ne tak tlustá, aby zaoblila hrany nebo jinak zkreslila tvar vzorku. Pokovení těžkým kovem se někdy používá i u vodivých vzorků pro zvýšení sekundární emise. Naproti tomu pro elementární analýzu musí být povrch vzorku dokonale hladký, zejména při kvantitativní analýze. Snímané rentgenové záření (ale i odražené elektrony, případně jiné signály) je při výstupu ze vzorku částečně absorbováno a tuto absorpci je třeba kvantitativně vyhodnotit. Podobně je třeba vyhodnotit průnik primárního elektronového svazku do vzorku. Vyhodnocení lze provést jen tehdy, je-li povrch vzorku přesně definován, přičemž rovinný povrch představuje nejjednodušší případ.

Správně připravené vzorky ke kvalitativní a zejména kvantitativní mikroanalýze musí mít co nejdokonaleji vyleštěný povrch. Výška nerovností by neměla přesahovat asi 0,1  $\mu\text{m}$ . Nerovnosti na povrchu způsobují zvýšenou nebo sníženou absorpci nejen emitovaného záření, ale i dopadajících elektronů.

Rovinný povrch se nejčastěji připravuje broušením a leštěním, někdy také štípáním. Po broušení a leštění je nutné zbavit povrch vzorků zbytků leštiv a brousící kapaliny, a to mořením vzorků např. v alkoholu nebo v benzenu, extrakcí varem za sníženého tlaku nebo použitím ultrazvukové pračky. Vzhledem k tomu, že běžná rozpouštědla nebývají dokonale čistá a zalévací hmoty nejsou obvykle zcela nerozpustné, doporučuje se někdy přešetřit povrch vzorku nasucho, např. čistou jelenicí, smotkem vaty nebo filtračním papírem. U mnoha vzorků dochází ke kontaminaci povrchu oxidací, hydratací a jinými chemickými změnami. Takové vzorky je nutno analyzovat okamžitě po leštění a očištění povrchu. Dlouhodobé přechovávání v ochranné atmosféře nebo

v evakuovaném prostoru obvykle zmíněným jevům nezabrání úplně. Povrchová vrstva zpomaluje dopadající elektrony a dodatečně absorbuje vystupující záření.

## 4.2 Pokrytí vzorku vodivou vrstvou

Nejčastěji se nanáší na povrch vzorku uhlík, hliník, měď, zlato a zlato – paladium, a to buď metodou vakuového odpařování, nebo iontového rozprašování. Iontové rozprašování je výhodné tím, že pokrytí povrchu je difúzní – netvoří se stíny, což je žádoucí zejména u reliéfních povrchů určených pro skenovací mikroskopii. Vakuové napařování se provádí při tlaku asi  $10^{-2}$  Pa ze smyčky z wolframového drátu nebo wolframového košíčku. Uhlík se odpařuje přímo odporovým ohřevem dvou elektrod, jimiž prochází elektrický proud.

Pro elektronovou mikroanalýzu je třeba, aby napařená vodivá vrstva byla co nejtenčí a aby napařovaný materiál měl nízké atomové číslo. Taková vrstva bude co nejméně ovlivňovat absorpci a odraz primárních elektronů i absorpci charakteristického rentgenového záření. Bude též málo přispívat k tvorbě pozadí vznikajícího vlivem spojitého rentgenového záření. Vrstva musí být dobře vodivá. Čím tenčí bude vodivá vrstva, tím slabší bude i vlastní emise charakteristického rentgenového záření z této vrstvy a rovněž zkreslení morfologie pozorovaného povrchu bude malé. Obvykle se napařují materiály tloušťky 5 až 30 nm. Nikdy nenanášíme na povrch vzorku materiál, který hodláme ve vzorku prokazovat nebo analyzovat. Vrstva nanesená na povrchu vzorku zeslabí intenzitu rentgenového záření, které vystupuje ze vzorku. Toto zeslabení je způsobeno dvěma vlivy: jednak zeslabením toku primárních elektronů při průchodu vrstvou, jednak vlastní absorpcí vystupujícího rentgenového záření.

## 4.3 Výběr a příprava standardů

Elektronová mikroanalýza je metodou relativní, přístroj nelze kalibrovat např. v koncentracích, neboť intenzita rentgenového záření je ovlivněna řadou časově proměnných faktorů, jejichž přesné a reprodukovatelné nastavení je obtížné, nebo dokonce nemožné (účinnost rentgenových spektrometrů a detektorů, zesílení zesilovačů, dlouhodobá stabilita proudu primárního svazku elektronů a jeho poloha na vzorku atd.). Ke každému kvantitativnímu měření je nutno používat standard. Jako standardy mohou posloužit jak chemicky čisté prvky, tak i sloučeniny o známém složení, v amorfni nebo krystalické formě (monokrystaly, polykrystaly). Za standard pro elektronovou mikroanalýzu považujeme referenční vzorek, který splňuje tyto přísné a náročné požadavky: a) přesnou znalost chemického složení – přesnost a správnost jeho stanovení by měla být o řád lepší

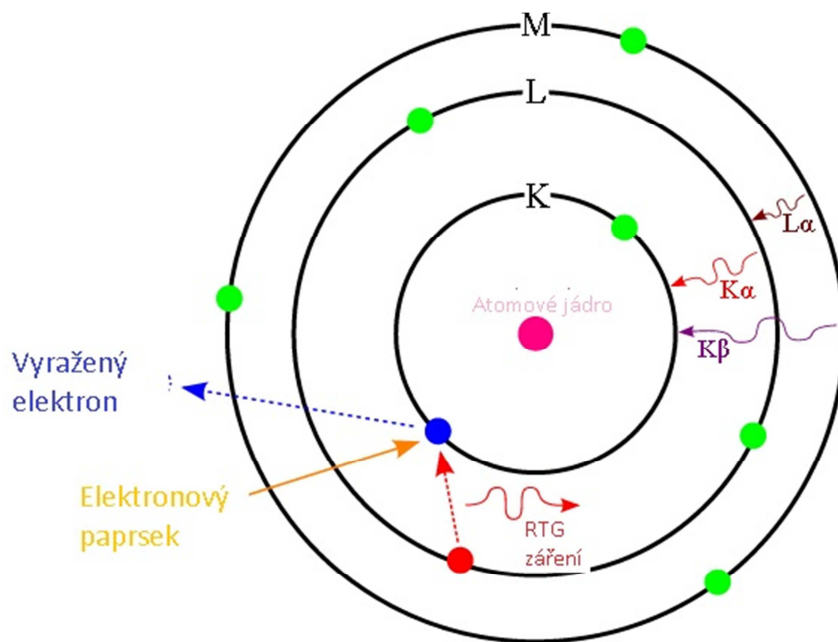
než přesnost stanovení elektronovým mikroanalyzátozem, b) homogennost v mikronovém měřítku, c) dostatečnou stabilitu ve vakuu i na vzduchu, d) stabilitu pod elektronovým svazkem, e) dobrou broušitelnost a leštitelnost.

U některých monokrystalů může dojít také k difrakčním jevům, jež ovlivňují měřenou intenzitu rentgenového záření. Tím může vzniknout chybná analýza. V praxi se tyto vlivy uplatňují jen výjimečně, protože při mechanickém broušení a leštění se struktura povrchové vrstvy porušuje a někdy se stává dokonce amorfni, takže difrakce elektronů se většinou nemůže uplatnit.

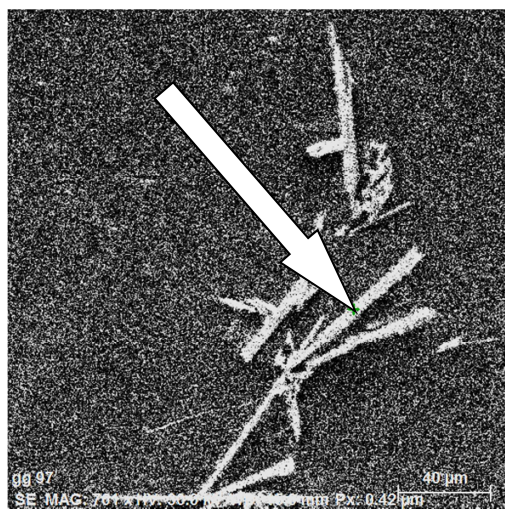
## 5. Princip analýzy EDS

EDS se používá jako přídavné zařízení k řádkovacímu mikroskopu. Smyslem kvalitativní bodové mikroanalýzy je buď v mikroobjemu o velikosti několik málo  $\mu\text{m}^3$  prokázat přítomnost určitého, předem vytypovaného prvku, nebo provést spektrální analýzu. EDS slouží k rychlému určení kvalitativního složení vzorku a s využitím standardů i semikvantitativního složení vzorku. Při bombardování vzorku primárními elektrony vzniká rentgenové záření, jehož detekce je zajištěna energiově disperzním spektrometrem (EDS). Výstupem analýzy EDS je spektrum četnosti rentgenového signálu v jednotlivých energetických oknech, což jsou charakteristické píky, které odpovídají jednotlivým prvkům a jejichž výška je úměrná koncentraci daného prvku ve vzorku. Přednosti energiově disperzní spektroskopie jsou – jednoduchá obsluha, rychlé přehledné zpracování naměřených dat a možnost operativně přesně srovnávat získané spektrum nebo jeho část s polohou hlavní spektrální čáry nebo spektrálních čar hledaných prvků.

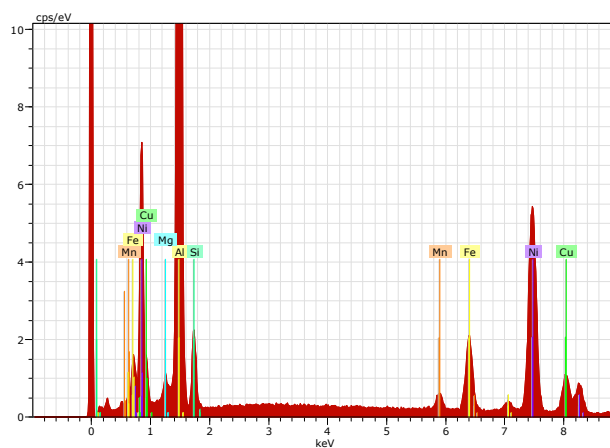
Při ozáření materiálu elektrony vzniká rentgenové záření, které je vyvoláno vzájemným působením elektronů a materiálu. Toto RTG záření dosahuje pro každý prvek jisté specifické energie, která je užita k identifikaci prvků obsažených ve vzorku. Buzení rentgenového záření se dělí na spojitě brzdné záření a záření charakteristické pro určité prvky. Brzdné záření vzniká zbržděním primárních elektronů ve vzorku. Charakteristické RTG záření prvků vzniká, pokud jsou zásahem primárních elektronů vyraženy jednotlivé elektrony vnitřních slupek atomu. Ty jsou nahrazeny elektrony z vyšších energetických hladin a rozdílová energie je ve formě záření. Tato energie je charakteristická pro každý jednotlivý prvek (tento děj je zachycen na Obr. 12). Na záznamu z analyzátoru se brzdné záření podílí na spojitěm pozadí a charakteristické záření prvků obsažených ve vzorku tvoří peaky. Na Obr. 13 je zachycen bod v mikrostruktuře vzorku, z něhož byla následně vytvořena EDS analýza. Záznam této bodové EDS analýzy je označen jako Obr. 14.



Obr. 12 Interakce proudu elektronů s atomy zkoumaného materiálu



Obr. 13 Místo bodové EDS analýzy



Obr. 14 Záznam bodové EDS analýzy

## **Použitá literatura:**

- [1] HULÍNSKÝ, Václav, Karel Jurek: *Zkoumání látek elektronovým paprskem*. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1982.
- [2] MICHNA, Štefan, Sylvia Kuśmierczak. *Praktická metalografie*. Ústí nad Labem: Univerzita J. E. Purkyně v Ústí nad Labem, 2012. ISBN 978-80-7414-503-2.
- [3] Michna, Š. – Lukáč, I. – Očenášek, V. – Kořený, R. – Drápala, J. – Schneider, H. – Miškuřová a kol. *Encyklopedie hliníku*. Adin, Prešov, 2005, ISBN 80-89041-88-4
- [4] Lukáč, I., Michna, Š. *Atlas struktur a vad u hliníku a jeho slitin*. Deltaprint, Děčín, 1999, ISBN 80-238-4611-6.

# Metalografie ve strojírenské technologii

Metodická příručka

Autor: Ing. Jaromír Cais



## **Klíčová slova:**

- Příprava vzorku, metalografický výbrus, mikrostruktura, mikroskopie,

### **1. Úvod**

Obor metalografie se věnuje zkoumání vnitřní struktury materiálů a dává tak celkový obraz o jejich vlastnostech a vzájemnému vztahu mezi vlastnostmi – strukturou – technologií. Metalografie je nauka, která pojednává o vnitřní stavbě kovů a slitin. Jejím cílem je zviditelnění struktury materiálu a následné studium pomocí optického, laserového konfokálního či elektronového mikroskopu. I proto můžeme metalografii rozdělit do dvou základních částí a to na přípravu metalografických vzorků a na studium struktury. Metalografie je tedy vědní obor, který se zabývá přípravou vzorků, zkoumáním struktury pomocí mikroskopů a interpretací mikrostruktur. Interpretací myslíme popis a vysvětlení vzniku dané struktury a její vliv na užité vlastnosti.

Metalografie je metoda, jejíž pomocí můžeme sledovat mikrostrukturu materiálů. Tato technika spočívá v přípravě rovinných vyleštěných povrchů – výbrusů. Chemické nebo jiné metody leptání jsou používány pro zviditelnění makro nebo mikrostrukturních charakteristik.

Kovy, ale i další materiály (např. keramika) jsou v pevném stavu krystalické. Krystalická struktura pevných látek znamená, že atomy jsou pravidelně uspořádány v trojrozměrné mřížce. Běžné kovové i nekovové materiály jsou polykrystalické, to znamená, že je tvoří shluk velmi malých krystalů. Nejdůležitější charakteristikou konstrukčních (ale i jiných) materiálů je struktura. Struktura materiálů je dána jeho složením a zpracováním, ovlivňuje vlastnosti a chování materiálu. A tak studium struktury materiálu poskytuje informace, které dávají do souvislosti složení a zpracování materiálů a jejich chování a užitnými vlastnostmi. Fyzikální metalurgie je věda, která poskytuje vysvětlení mikrostruktur a to díky pochopení toho, co se děje uvnitř materiálu během různých výrobních (či provozních) procesů. Přesná interpretace struktury vyžaduje správně připravený vzorek, to znamená, že sledovaná oblast musí:

- Být rovná, bez trhlin, nečistot a jiných nedokonalostí, které znehodnocují povrch
- Obsahovat všechny kovové vměstky neporušené
- Být bez poškrábání od tvrdých a křehkých intermetalických částic
- Být zbavena všech stop po dělení kovu

Jednotlivé etapy přípravy metalografických vzorků:

- Volba místa
- Odběr vzorků
- Preparace vzorku
- Značení
- Broušení
- Leštění
- Leptání

## 2. Cíl a členění metalografie

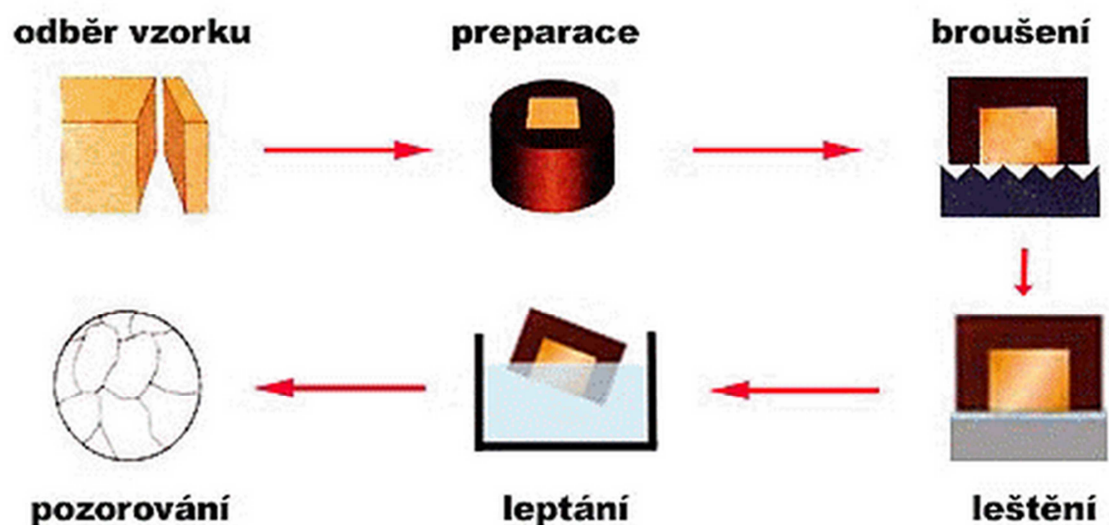
Cílem porovnání struktury metalografických vzorků je získat co nejvíce informací o struktuře materiálu, o vlivu procesů působících na materiál během výroby, které změnilly charakter struktury, všeobecné informace o jednotlivých mikrolokalitách vnitřní struktury materiálu a informace o metalurgické čistotě materiálu. Na základě toho, jaké informace o struktuře potřebujeme získat a do jaké hloubky je následně využijeme, volíme odpovídající metody metalografických hodnocení a pozorování. Analýza mikrostruktury se používá ve výzkumu ke stanovení mikrostrukturních změn, ke kterým dochází vlivem změn různých parametrů, jako jsou složení či tepelné a jiné typy zpracování.

Základní členění metalografických metod a pozorování:

- Optická metalografie – makroskopie
- Optická metalografie – mikroskopie
- Konfokální laserová mikroskopie
- Elektronová metalografie

## 3. Příprava metalografických vzorků

Jednoduché schéma postupu přípravy metalografických vzorků je zachyceno na Obr. 1. Každý z uvedených kroků velmi výrazně ovlivňuje kvalitu výsledného metalografického výbrusu, a proto se preciznost provedení každého kroku projeví na budoucích možnostech pozorování vzorku.



Obr. 1 Schéma přípravy metalografického výbrusu [1]

### 3.1 Odběr vzorků

Provede se volba místa, odkud bude odebrán vzorek, aby vystihl charakter struktury zkoumané součásti. Většinou se odebírá více vzorků např. ve směru kolmém i rovnoběžném na směr tváření. Odběr vzorků je oddělení reprezentativního vzorku ze zkoušeného původního kusu a provádí se dělením. Lze konstatovat, že nejdůležitějším krokem v metalografické přípravě vzorků je

nedeformační dělení zkoumaného materiálu. Při dělení vzorku nesmí dojít k tepelnému ani mechanickému ovlivnění struktury, proto musíme zabezpečit optimální řeznou rychlost a chlazení místa dělení. Řezání nebo stříhání nejsou s ohledem na vznik velké plastické deformace materiálu příliš vhodné. Nejlepším řešením je rozbrušování. Nejčastěji se používá abrazivní řezání za mokra. Pro abrazivní řezání za mokra se používá řezný kotouč, který se skládá z brusného prostředku a z pojiva. K řeznému kotouči je přiváděna chladicí kapalina, která brání tepelnému poškození vzorku a rovněž odstraňuje úlomky z oblasti řezání.

Důležitou součástí odběru vzorku je jeho přesné a dostatečné značení s ohledem na původní vzorek, které musí zabezpečit přesnou zpětnou identifikaci po metalografické přípravě vzorku.

### 3.2 Preparace

Preparace vzorku se provádí, pokud jsou odebrané části materiálu malé. Pak je nutné je preparovat v umělé hmotě. Zvětší se tak plocha metalografického výbrusu a usnadní se manipulace při následném broušení a leštění.

Preparace vzorků se provádí:

- Pokud se jedná o vzorky menších rozměrů, tj. aby se pohodlně držely v ruce při ruční přípravě metalografického vzorku
- U poloautomatické přípravy – z důvodu jednotného tvaru určeného držákem přístroje
- U vzorků, u kterých má být dodržena ostrost hran nebo zachovány povrchové vrstvy (koroze, vměstky, povrchové úpravy, atd.)
- Při přípravě většího počtu vzorků najednou na poloautomatické nebo automatické leštičce

Cíl preparace:

- Vzorek musí reprezentovat původní materiál
- Musí zůstat zachovány všechny součásti struktury
- Povrch musí být bez rýh a bez deformace
- Na povrchu vzorku nesmí být žádná cizí tělesa
- Povrch vzorku musí být rovný a vysoce reflexní
- měla by se docílit optimální cena na vzorek – u hromadné přípravy vzorků
- všechny preparace musí být 100% reprodukovatelné

Metody preparace:

- lisování
- zalévání za tepla
- zalévání za studena

### 3.3 Broušení

Cílem broušení je postupně odstranit pásmo deformací způsobené dělením. Broušení se provádí pomocí brusných papírů s různou zrnitostí a nebo pomocí speciálních MD disků. Broušení je operace, při které dochází k intenzivnímu odebrání hmoty z povrchu materiálu. Cílem je dosáhnout rovinného povrchu vzorku s minimálním poškozením, které se snadno odstraní při leštění. Vzorek se vystavuje působení tlaku na rotující kotouč s brousícím materiálem a tím dochází k odebrání hmoty vzorku. Při broušení a leštění je materiál vzorku intenzivně tvářen, a to do značné hloubky.

### 3.4 Leštění

Leštění je posledním krokem na cestě za kvalitním výbrusem pro pozorování struktury. Na rozdíl od broušení při leštění již materiál z povrchu vzorku neubývá, ale nastává pouze deformace vrcholů povrchové drsnosti. Existují tři způsoby leštění vzorku:

- Mechanické
- Elektrolytické
- Chemické

### 3.5 Leptání

Po leštění můžeme na povrchu vzorku pozorovat praskliny, staženiny, nekovové částice či nečistoty. Strukturu vzorku můžeme pozorovat až po odstranění tzv. Beilbyho vrstvy a to pomocí vhodného leptadla. Leptat můžeme elektrolyticky, v kyselinách nebo v jejich roztocích.

Leptadlo působí:

- Na plochu zrn – plošné leptání
- Na hranice zrn – leptání na hranice zrn
- Na vybrané fáze struktury – selektivní leptání

## 4. Metalografické metody zkoušení

Při kontrole kvality je cílem mikrostrukturní analýzy určení, zda strukturní parametry vyhovují daným specifikacím (normám, smluvním přejímacím podmínkám).

Techniky umožňující zkoumání makro i mikrostruktury jsou používány v různých oblastech, jako jsou:

- Běžná kontrola kvality
- Analýza defektů a selhání konstrukcí (forenzní aplikace), technologické a materiálové nedodržení výrobních postupů
- Výzkum a optimalizace výrobního procesu

Tab. I Využití optické metalografie v kontrole kvality

| OPTICKÁ METALOGRAFIE – KONTROLA KVALITY |  |  |
|---|--|--|
| Příprava vzorku                         | Makroskopie  | Mikroskopie  |
| Neleptaný vzorek                        | Hrubé nečelistvosti, dutiny, bubliny, staženiny, řediny, trhliny, praskliny, naplátování, detekce závažných závad a charakteru technologie (sváry, odlitky, atd.)  | Typ a velikost grafitu, vměstky (typ, velikost, tvar, množství), hodnocení typu grafitu a grafitické litiny, hodnocení čistoty materiálu   |
| Naleptaný vzorek                        | Hrubé chemické strukturální nehomogenity, chemické odmíšení, průběh vláken (po tváření), důsledek odmíšení, rozložení nečistot, hloubky povrchových vrstev (hrubozrnných, po cementaci, po nitridaci, po povrchovém kalení, po oduhličení povrchu, atd.), struktura svarových spojů, deformační oblasti, rozložení makrozrna | Typ, tvar a rozložení intermetalických fází, eutektik, tvar a velikost zrn, strukturální odlišnosti a nehomogenity (obohacené a ochuzené vrstvy, odmíšení, atd.), mikrotrhliny, mikrodutiny, důsledky deformace, dvojčata, natavení, mikroporozita, vměstky, rozložení karbidů, atd. |

Tab. II Využití a parametry optické metalografie

| OPTICKÁ METALOGRAFIE  |  |   |
|-----------------------|--|---|
| Příprava vzorku       | Makroskopie  | Mikroskopie   |
| Další využití         | Posouzení technologického postupu, jeho dodržení a kvality polotovaru. | Určení typu a strukturálního charakteru materiálu, kvalita ovlivňování struktury (kvalita modifikace), posouzení technologie výroby a tepelného zpracování a jeho kvality (homogenizace, rekrytalizačního žhání, vytvrzování, atd.), určení příčin závad, dodržení výrobních a technologických podmínek, atd. |
| Měřicí technika       | Žádná (volným okem), lupa, stereomikroskop                             | Metalografický optický mikroskop  |
| Zvětšení              | 1 – 50x  | 50 – 3000x  |
| Rozlišovací schopnost | 0,1 mm   | 300 nm  |

Tab. II Využití laserové a elektronové metalografie

| KONFOKÁLNÍ LASEROVÁ MIKROSKOPIE A ELEKTRONOVÁ METALOGRAFIE |  |   |
|--|--|---|
| Příprava vzorku  | Konfokální laserová mikroskopie  | Elektronová metalografie  |
| Neleptaný vzorek   | Koroze na povrchu a její hloubka, drsnost povrchu, povrchové vady a jejich detekce, tloušťky vrstev, vměstky (typ, velikost, tvar, množství), lomové plochy, tvary závitů, hodnocení typu grafitu a grafitické litiny, hodnocení čistoty materiálu, atd. | Tvar, velikost a rozložení strukturních fází, hranice zrn, subzrn, dvojčata, deformované oblasti, studium průběhu fázových přeměn při tepelném a chemicko-tepelném zpracování               |
| Naleptaný vzorek   | Typ, tvar a rozložení intermetalických fází, eutektik, tvar a velikost zrn, strukturální odlišnosti a nehomogenity, mikrotrhliny, dvojčata, natavení, vměstky, porezita, precipitáty, nanomateriály a nanovrstvy, měření v 2D a 3D, atd.                 | Typ, tvar a rozložení intermetalických fází, jejich substruktura, mřížkové poruchy (dislokace, vakance, vrstevné chyby), jejich hustota, rozložení, deformované oblasti, fraktografie, atd. |

Tab. IV Využití a parametry laserové a elektronové mikroskopie

| KONFOKÁLNÍ LASEROVÁ MIKROSKOPIE A ELEKTRONOVÁ METALOGRAFIE |  |   |
|--|--|---|
| Příprava vzorku  | Konfokální laserová mikroskopie  | Elektronová metalografie  |
| Další využití  | Měření jednotlivých nanovláken, měření mikronových vrstev, hodnocení čistoty materiálu, atd. | Studium průběhu fázových přeměn, průběhu degradačních procesů (plastická deformace, únava, creep) |
| Měřicí technika  | Laserový konfokální mikroskop  | Elektronový mikroskop, elektronový řádkovací mikroskop, transmisní elektronový mikroskop          |
| Zvětšení   | 50 – 100 000x  | 50 – 300 000x   |
| Rozlišovací schopnost                                      | 0,3 nm   | SEM 0,3 – 0,5 nm<br>TEM 0,1 – 0,3 nm  |

## 4.1 Metalografické metody zkoušení – optická makroskopie

Cílem optické mikroskopie je za pomoci leptání vyvolat makrostruktury polotovarů (předvalků, výkovků, tyčí, tlustých plechů, pásu, výlisků, atd.) nebo hotových výrobků na velkých plochách (např. v celém průřezu polotovarů nebo výrobků). Následuje vyhodnocení volným okem, lupou (zvětšení 6x) nebo pod stereolupou (zvětšení 1 – 50x). Účelem zkoušení je vyhodnocení úrovně výskytu makroskopických vad, necelistvostí, ředin, dutin, strukturálních nehomogenit, trhlin, nečistot, makroporozity, atd. Jednoznačně platí, že makroskopickým pozorováním je možné identifikovat vady či nehomogenity od velikosti cca 0,1 mm. Povrch vzorku, u kterého se provede makroskopické pozorování a vyhodnocení, se musí upravit. Provede se nejdříve osoustružení nebo ofrézování zkoumaného povrchu a následně se provede hloubkové leptání, které se ve většině případů provádí za tepla. Po naleptání se povrch opláchně vodou a osuší. Výhodou těchto metod jsou nízké náklady na přípravu vzorků, časová nenáročnost, kontrola celé plochy průřezu polotovaru nebo výrobku a možnost provádět u některých sortimentů 100% kontrolu polotovarů.

Pomocí optické makroskopie je možné získat následující informace o makrostruktuře:

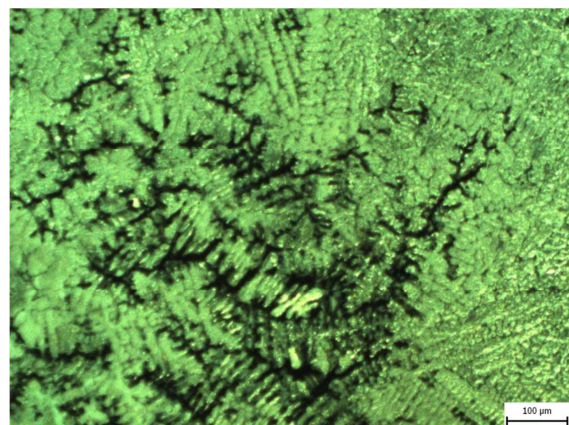
- Velké vměstky (kovové a nekovové), nerozpustné částice předslitin, vycezeniny ve tvaru skvrn
- Dutiny, lunkry, staženiny, řediny, porézní oblasti, makroporozita
- Trhliny, praskliny, necelistvosti
- Defekty a vady technologie (sváry, zatažený kužel, hrubozrnné vrstvy, naplátování)
- Hrubé chemické a strukturální nehomogenity (obohacené a ochuzené zóny, předčasné ztuhnutí, hrubozrnné povrchové vrstvy, vrstvená krystalizace, gravitační odmišení)
- Povrchové vrstvy a hloubka povrchových vrstev, povrchové vady
- Deformované oblasti (průběh kluzných čar, deformace)

Nevýhodou makrostrukturálního šetření je jeho omezení z hlediska strukturálního, kdy se především identifikují velké strukturální vady nad 0,1 mm. Další nevýhodou je, že ve většině případů nelze přesně identifikovat danou vadu. V tom případě musí následovat mikrostrukturální šetření.

Makrostrukturálního hodnocení lze využívat velice efektivně při kvalitativním hodnocení polotovarů a výrobků po jednotlivých technologických operacích (odlévání, lisování, tažení, tepelném zpracování, atd.). To umožňuje vyřadit vadný výrobek v jednotlivých technologických mezioperacích a tím umožňuje šetřit náklady. Obr. 2 zachycuje snímek makrostruktury odlitku z hliníkové slitiny vytvořený prostřednictvím digitálního fotoaparátu. Obr. 3 zachycuje snímek makrostruktury (dendritické buňky hliníkové slitiny) pořízený prostřednictvím makroskopu



Obr. 2 Makrostruktura – digitální fotoaparát



Obr. 3 Makrostruktura – makroskop

## 4.2 Metalografické metody zkoušení – optická mikroskopie

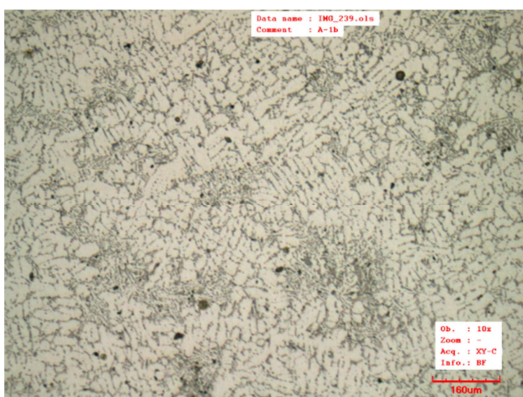
Nejstarší a nejpoužívanější experimentální technika zkoumání kovů a jejich slitin je světelná metalografická mikroskopie. Podstatou optické mikroskopie v oblasti kovových materiálů je pozorování a fotografické dokumentování různých stavů a projevů vnitřní stavby kovů a slitin získaných odrazem světelných paprsků od speciálně připraveného povrchu rovinného metalografického výbrusu, který využívá na odlišení strukturálních součástí černobílý kontrast. Světelná metalografická mikroskopie je základní metodou studia struktury materiálů. Založena je na pozorování odraženého světla od rovinných řezů vzorků kovových materiálů světelným optickým mikroskopem. Její význam a důležitost i v současnosti, při získávání informací o kovových materiálech v nejšířším slova smyslu, je velký a tato metoda umožňuje pozorovat a hodnotit strukturální útvary v rovinném řezu řádově  $10^3$  a  $10^6$  nm. S rozvojem barevné fotografie vznikly vhodné podmínky pro využití barevného kontrastu a jeho snímkování v optické metalografii.

Informační a vypovídající schopnost struktur může výrazně rozšířit barevný kontrast, který je možné získat povrchovou úpravou metalografických vzorků (barevné leptání, napařování) nebo úpravou povrchu vzorků (anodická oxidace) s následným využitím dostupného přídavného zařízení světelného optického mikroskopu (polarizované světlo, Nomarského kontrast apod.).

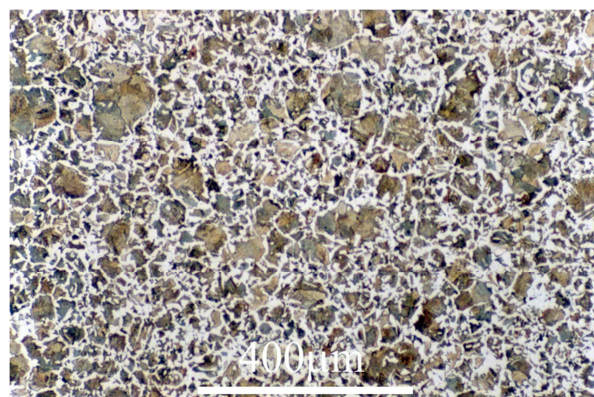
Pomocí optického mikroskopie je možné získat následující informace o struktuře:

- Charakter přítomných intermetalických fází – tvar, typ, velikost, rozložení
- Charakter struktury podle chemického složení a charakteru zpracování
- Hodnocení mikročistoty materiálu, určení nekovových vměstků u ocelí (oxidy, silikáty, sulfidy a nitridy) podle ČSN normy
- Hodnocení kvality homogenizace, tepelného zpracování, rozložení karbidů atd.
- Charakter a velikost zrna
- Mikroskopické heterogenity materiálů – obohacená zóna, hrubé fáze atd.
- Vady mikrostruktury způsobené technologií – porezita, přehřátí materiálu atd.
- Hodnocení typu grafitu a grafitické litiny
- Hloubka povrchových vrstev (hrubozrnných, po cementaci, nitridaci, povrchovém kalení, oduhličení povrchu atd.)
- Kvalita modifikace, očkování a legování

Snímek mikrostruktury hliníkové slitiny typu Al-Si vytvořený prostřednictvím světelné mikroskopie je označen jako Obr. 4. Mikrostruktura podeutektoidní oceli je zachycena na Obr. 5.



Obr. 4 Mikrostruktura Al slitiny (optická mikroskopie)



Obr. 5 Mikrostruktura oceli (optická mikroskopie)



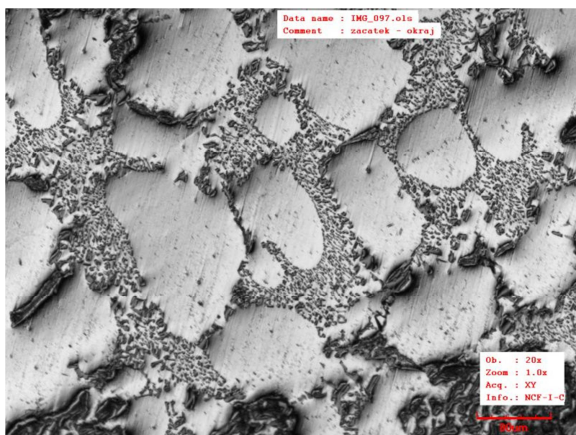
### 4.3 Metalografické metody zkoušení – konfokální laserová mikroskopie

Základním principem konfokálního mikroskopu Lext je to, že netvoří obraz vcelku, najednou, ale bod po bodu – řádkováním. Pomocí řádkování jsou tedy snímány optické řezy v rovině xy a díky přesnému definovanému posuvu objektivu po ose Z tedy i jednotlivé optické řezy. Konfokální obrazy jsou vždy zaostřené a představují jednotlivé optické řezy vzorkem. Složení trojrozměrných obrazů vychází z možnosti postupného snímání desítek až stovek optických řezů v ose Z. Výhodou konfokálního mikroskopu je plnobarevné zobrazení vzorku. Další velkou výhodou je možnost využití laserového svazku společně s tradičními mikroskopickými technikami, a to jak v režimu video (živý obraz), tak i v režimu laserového konfokálního zobrazení. Konfokální mikroskop Lext je první systém, který tak umožňuje získat simultánní zobrazení vzorků ve třech rozměrech a ve skutečných barvách tím, že kombinuje laserové 3D zobrazení s plnobarevným zobrazením ve světlém poli, což je užitečné zejména při pozorování barevného vzorku.

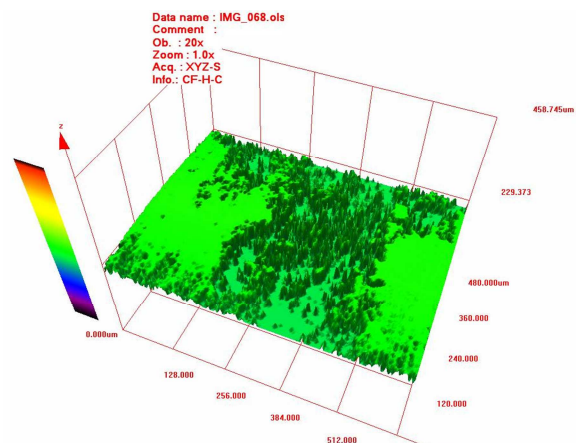
Pomocí konfokální laserové mikroskopie je možné získat následující informace o struktuře:

- Koroze na povrchu a její hloubka
- Drsnost povrchu, povrchové vady a jejich detekce
- Tloušťky vrstev
- Vměstky (typ, velikost, tvar, množství)
- Lomové plochy, tvar závitů, povrchové zpracování
- Hodnocení typu grafitu a grafitické litiny
- Hodnocení čistoty materiálu
- Typ, tvar a rozložení intermetalických fází, eutektik, precipitátů
- Tvar a velikost zrna, dvojčata
- Porezita, přehřátí a natavení materiálu
- Strukturální odlišnosti a nehomogenity
- Struktury nanomateriálů a nanovrstev
- Kvantitativní vyhodnocování a měření v 2D a 3D

Obr. 6 zachycuje mikrostrukturu slitiny typu Al-Si, snímek byl pořízen prostřednictvím konfokálního laserového mikroskopu. 3D scan korozního napadení na povrchu ocelové součásti je zachycen na Obr. 7.



Obr. 6 Mikrostruktura Al slitiny (konfokální laserová mikroskopie)



Obr. 7 3D scan korozního napadení oceli (konfokální laserová mikroskopie)

#### 4.4 Metalografické metody zkoušení – elektronová metalografie

V současnosti se používají dva typy elektronových mikroskopů. Jsou to elektronové mikroskopy s pevným svazkem elektronů, označované jako transmisní (prozařovací) elektronové mikroskopy (TEM) a elektronové mikroskopy s řádkujícím svazkem elektronů, označované jako řádkovací nebo skenovací elektronové mikroskopy (SEM). V současnosti toto dělení není úplně přesné, protože moderní typy elektronových mikroskopů umožňují pracovat jak jedním, tak i druhým způsobem.

Výhody SEM a TEM:

- Vysoká rozlišovací schopnost (až 0,5 nm u TEM 0,1 – 0,3 nm = 300 000 x)
- Trojrozměrný vzhled pozorovaných objektů
- Vysoká hloubka ostrosti
- Možnost pozorování reálných vnějších tvarů objektů
- Možnost rychlého přechodu na velký rozsah zvětšení
- Poměrně jednoduchá obsluha při nových typech přístrojů

Nevýhody SEM a TEM:

- Potřeba vakua
- Nemožnost zobrazit vnitřní detail materiálu
- Vysoká cena zařízení

Pomocí elektronové metalografie je možné získat následující informace o substruktuře:

- Tvar, velikost a rozložení strukturních fází
- Hranice zrn, subzrn, dvojčata, deformované oblasti
- Studium průběhu fázových přeměn při tepelném a chemicko-tepelném zpracování (CP zóny, charakter a rozložení precipitátů atd.)
- Chemické složení (pomocí EDX analýzy) intermetalických fází, vměstků atd.
- Mřížkové poruchy – dislokace (typy, tvary a hustota), vakance, chyby vrstev
- Studium deformovaných oblastí
- Fraktografické analýzy lomových ploch a kvalitativní a kvantitativní hodnocení lomů atd.

Snímek mikrostruktury hliníkové slitiny vytvořený prostřednictvím SEM je označen jako Obr. 8. Snímek lomové plochy pořízený prostřednictvím SEM je označen jako Obr. 9.

