

## 4. BADANIA MATERIAŁÓW PRZY UŻYCIU MIKROSKOPÓW ELEKTRONOWYCH

Opracował: dr inż. Franciszek Ciura

### 4.1. Mikroskop transmisyjny

Mikroskopy elektronowe mają zdecydowanie większe możliwości badawcze od mikroskopów świetlnych. Podstawową zaletą mikroskopu elektronowego jest połączenie badań metalograficznych z badaniami dyfrakcyjnymi umożliwiającymi wykonanie analizy fazowej i krystalograficznej z mikroobszarów próbki. Ponadto, obserwacje struktury pochodzą nie tylko z powierzchni, ale również z wnętrza próbki.

Druga ważna zaleta mikroskopu elektronowego jest jego duża zdolność rozdzielcza określona wzorem:

$$\delta = \frac{0,64\lambda}{n \sin \alpha} \quad (4.1)$$

gdzie:  $\lambda$  - długość zastosowanej fali,

$\alpha$  - rozwartość obiektywu (apertura) w radianach,

$n$  – współczynnik załamania światła w ośrodku między przedmiotem a obiektywem.

Duża zdolność rozdzielcza (mała wartość  $\delta$ ) mikroskopu pozwala na zastosowanie bardzo dużych powiększeń.

Zalety te spowodowały, że transmisyjny mikroskop elektronowy stał się podstawowym narzędziem w badaniach strukturalnych tworzyw metalicznych.

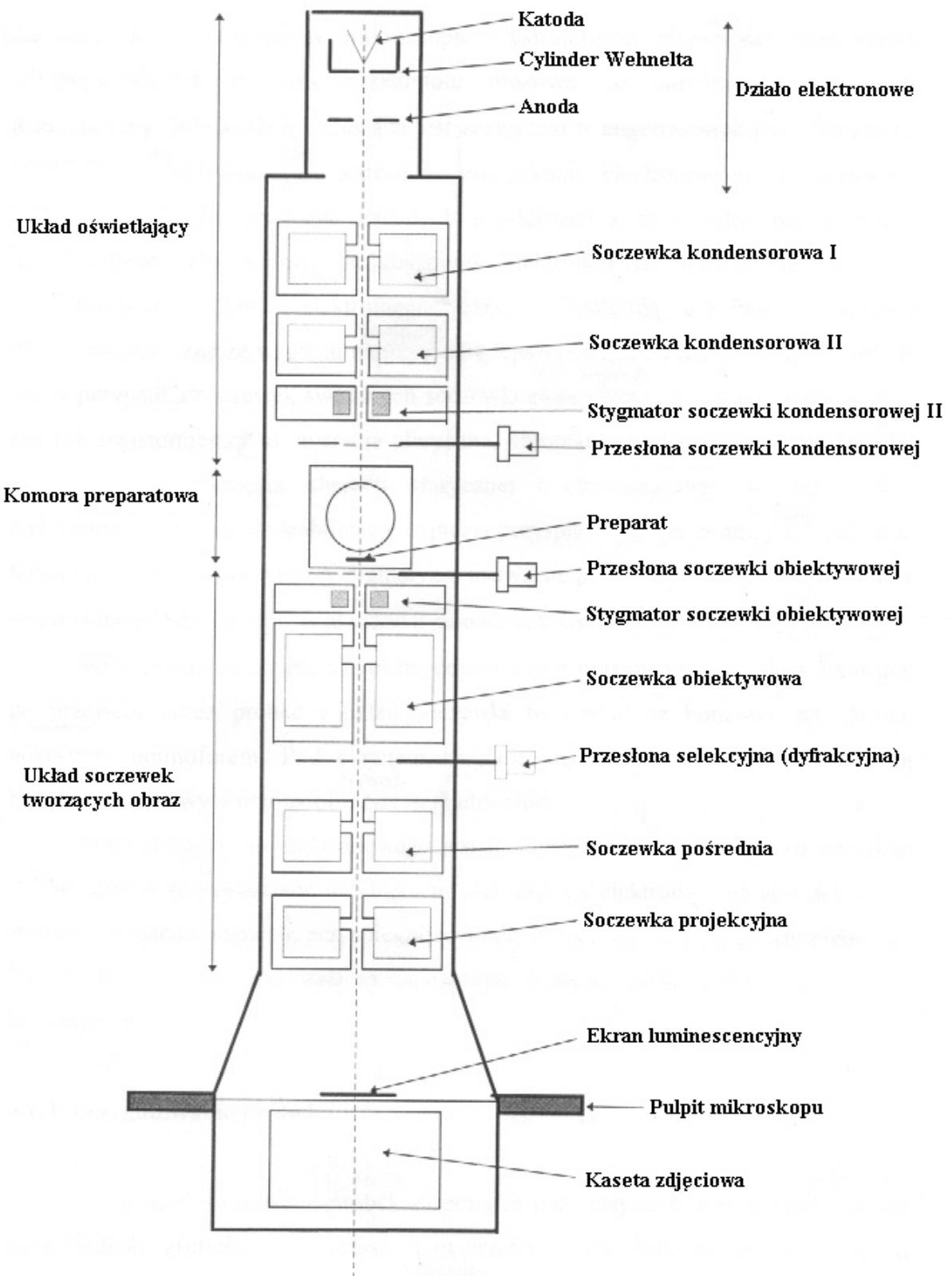
#### 4.1.1. Budowa i zasada działania mikroskopu

Budowa mikroskopu elektronowego jest analogiczna z budową mikroskopu świetlnego. Źródłem światła w mikroskopie elektronowym jest wyrzutnia elektronów zwana działem elektronowym. Soczewki szklane są zastąpione soczewkami magnetycznymi lub elektrostatycznymi. Warunkiem pracy mikroskopu elektronowego jest wysoka próżnia, konieczna do wytworzenia i przebiegu wiązki elektronów.

Schemat kolumny mikroskopu elektronowego przedstawiono na rys. 4.1. Składa się on z układu oświetlającego, komory preparatowej, układu soczewek tworzących obraz, ekranu pokrytego luminoforem pod którym znajduje się kaseta zdjęciowa. W skład układu oświetlającego wchodzi działa elektronowe z katodą, cylindrem Wehnelta i anodą oraz układ soczewek kondensorowych.

Źródłem elektronów w mikroskopie elektronowym jest katoda wysyłająca elektrony na zasadzie termoemisji. Pomiędzy katodą a anodą znajduje się cylinder Wehnelta, którego potencjał jest ujemny względem katody. Za pomocą napięcia między cylindrem Wehnelta i katodą reguluje się natężenie prądu wiązki. Napięcie to wynosi kilkaset woltów i nie przekracza zwykle 1% napięcia przyspieszającego. Pomiędzy katodą a anodą jest przyłożone napięcie przyspieszające wynoszące w najczęściej używanych mikroskopach 100 kV. Obecnie, coraz częściej stosowane są mikroskopy elektronowe o napięciu przyspieszającym znacznie większym. Mikroskopy takie wymagają jednak spełnienia ostrzejszych warunków instalacyjnych. Dają za to większe możliwości badawcze, dzięki zastosowaniu dodatkowego wyposażenia analitycznego.

Układ soczewek kondensora służy do zmiany natężenia wiązki elektronów. Najczęściej stosuje się układ składający się z dwu soczewek, pierwsza o krótkiej, a druga o długiej ogniskowej.



Rys. 4.1. Schemat kolumny transmisyjnego mikroskopu elektronowego

Komora preparatowa wyposażona jest w śluze zapobiegającą zapowietrzeniu całego mikroskopu podczas wymiany preparatu. Próbka umieszczona jest w uchwycie stolika wyposażonego w goniometr umożliwiający jego nachylenie i obrót.

Ponadto, mikroskopy mogą być wyposażone dodatkowo w uchwyt do nagrzewania lub odksztalcania preparatu, co pozwala na obserwacje zmian w jego strukturze zachodzących podczas nagrzewania lub odksztalcania.

Układ soczewek tworzących obraz składa się z soczewki obiektywowej, pośredniej (w zależności od wielkości powiększeń może ich być kilka) oraz projekcyjnej. Soczewka obiektywowa należy do najważniejszych części mikroskopu elektronowego i umieszczona jest zaraz pod preparatem. Od niej zależy zdolność rozdzielcza mikroskopu elektronowego świadcząca o klasie przyrządu.

Za zdolność rozdzielczą w mikroskopie elektronowym uważałyśmy najmniejszą odległość dwóch punktów przedmiotu możliwą do odróżnienia w sposób jednoznaczny. Wielkość ta podawana jest zazwyczaj w [ $\text{\AA}$ ]. Soczewka obiektywowa jest odpowiedzialna za ostrość w mikroskopie elektronowym, a pozostałe soczewki służą do uzyskania żądanych powiększeń, a także otrzymywania obrazu dyfrakcyjnego. Do budowy mikroskopów elektronowych stosuje się soczewki elektrostatyczne lub elektromagnetyczne. Dominują jednak soczewki elektromagnetyczne ze względu na możliwość uzyskania lepszej zdolności rozdzielczej. Podobnie jak w przypadku soczewek światłowych soczewki elektromagnetyczne mają szereg wad, z których najistotniejsze to: aberracja sferyczna, chromatyczna i astygmatyzm. W celu maksymalnego usunięcia aberracji sferycznej i chromatycznej w mikroskopie elektronowym stosuje się stabilizację napięcia przyspieszającego, prądu zasilania soczewki oraz temperatury pracy soczewki. Astygmatyzm usuwa się poprzez specjalne układy zwane stygmatormi.

Wytwarzane w dziale elektryny, odpowiednio przyspieszone i ukierunkowane, po przejściu przez próbkę i układ soczewek tworzą obraz końcowy na ekranie pokrytym luminoforem. Pod ekranem znajduje się kaseta, w której na kliszach fotograficznych wytworzony obraz może zostać utrwalony.

Praca mikroskopu elektronowego jest możliwa tylko w przypadku wysokiej próżni. Unika się wówczas rozproszenia elektronów na atomach gazu. W mikroskopie o napięciu przyspieszającym do 100 kV wymaga się próżni  $10^{-5}$  Tr ( $1,33 \times 10^{-3}$  Pa). Zapewnia to układ pomp rotacyjnych i dyfuzyjnych.

#### 4.1.2. Przygotowanie próbek

Warunkiem obserwacji struktury próbek za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego jest ich odpowiednia grubość i czystość powierzchni. Dla mikroskopu o napięciu przyspieszającym 100 kV grubość ta nie powinna przekraczać  $0,2 \div 0,5 \mu\text{m}$  w zależności od rodzaju tworzywa metalicznego.

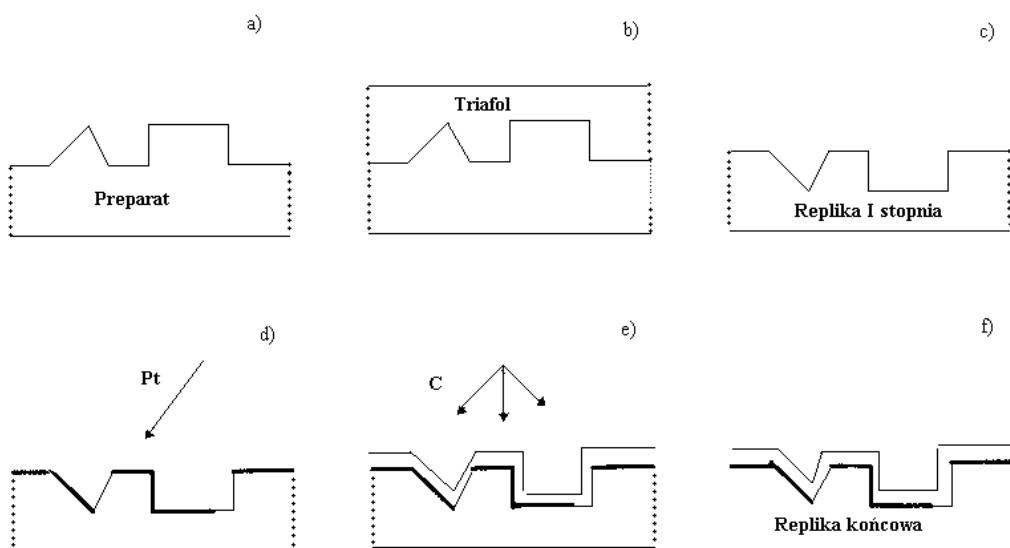
Rozróżnia się dwie metody przygotowania materiału do obserwacji: metody pośrednie (różnego rodzaju repliki) i metody bezpośrednie (głównie cienkie folie). Podstawowe warunki jakie powinna spełniać replika to: dokładnie odwzorować powierzchnię próbki, mieć dużą trwałość, wytrzymałość mechaniczną i odporność chemiczną, łatwo oddzielać się od powierzchni, być bezpostaciową i kontrastową oraz mieć możliwie dobrą rozdzielcość. W praktyce w zależności od materiału badanego stosuje się repliki: węglowe, lakowe i tlenkowe. W badaniach tworzyw metalicznych główne zastosowanie znalazły repliki węglowe. Najbardziej rozpowszechnionymi rodzajami replik są repliki matrycowe oraz repliki ekstrakcyjne (jedno i dwustronne).

## Repliki matrycowe

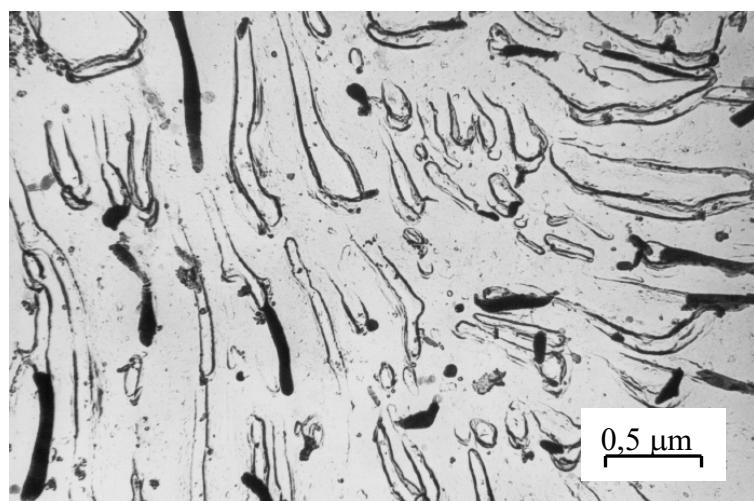
Stosuje się głównie w badaniach topografii powierzchni próbek, morfologii wydzieleń oraz przy badaniach statystycznych rozmieszczenia cząstek w osnowie. Na zgląd metalograficzny, wyszlifowany, wypolerowany i wytrawiony nakłada się triafol zwilżony w octanie metylu. Po wyschnięciu, na triafol z odwzorowaną powierzchnią naparowuje się warstwkę węgla. Dla zwiększenia kontrastu stosuje się uprzednio naparowanie metalami ciężkimi (np. Pt).

W wyniku płukania w różnych odczynnikach chemicznych doprowadza się do otrzymania błonki węglowej z odwzorowaną powierzchnią próbki, którą umieszcza się na stolyczkach nośnych i przenosi do mikroskopu elektronowego.

Schemat wykonania replik matrycowych przedstawia rys. 4.2. Rys. 4.3 przedstawia topografię powierzchni próbki wykonaną metodą replik matrycowych.



Rys. 4.2. Kolejne etapy wykonania replik dwustronnych

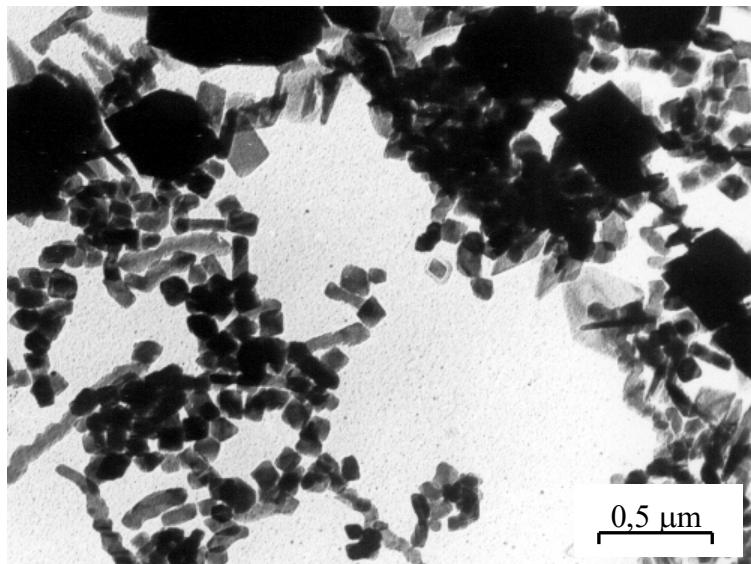


Rys. 4.3. Topografia powierzchni próbki wykonanej metodą replik matrycowych (struktura perlityczna)

### Repliki ekstrakcyjne

Stosuje się je głównie do badań procesów wydzielania, celem określenia morfologii i rozmieszczenia cząstek w strukturze oraz ich identyfikacji. Przygotowanie wstępne jest podobne jak w przypadku replik matrycowych. Po naparowaniu warstewki węgla o grubości ~ 400 Å następuje elektrolityczne oddzielenie jej od powierzchni próbki. Najczęściej odbywa się to w 10 % roztworze  $\text{HNO}_3$  w alkoholu etylowym, przy gęstości prądu – około  $150 \text{ mA/cm}^2$  i czasie rozpuszczania  $0,5 \div 1 \text{ min}$ . Wraz z warstwą węgla, na której odwzorowano powierzchnię próbki następuje oderwanie drobnych cząstek wydzieleń. Metodami dyfrakcji elektronowej możliwa jest ich identyfikacja.

Repliki ekstrakcyjne dwustronne przygotowuje się z badanego materiału poprzez wycięcie i wypolerowanie płytka o grubości 0,5 mm. Następnie na drodze elektrolitycznego polerowania następuje ścienianie próbek do grubości  $30 \div 40 \mu\text{m}$ . Po wytrawieniu próbki następuje dwustronne naparowanie powierzchni warstewką węgla. Rozpuszczanie osnowy odbywa się w 10 % roztworze bromu w alkoholu etylowym w czasie kilku godzin. Tak przygotowane preparaty, składające się z drobnych cząstek wydzieleń osadzonych pomiędzy dwoma warstwkami węgla, płucze się i umieszcza na siatkach do obserwacji w mikroskopie elektronowym. Ta metoda pozwala na określenie udziału danej fazy w jednostce objętości. Przykład repliki ekstrakcyjnej pokazano na rys. 4.4.



Rys. 4.4. Wydzielenia węglików w typu  $M_{23}C_6$  otrzymane metodą replik ekstrakcyjnych

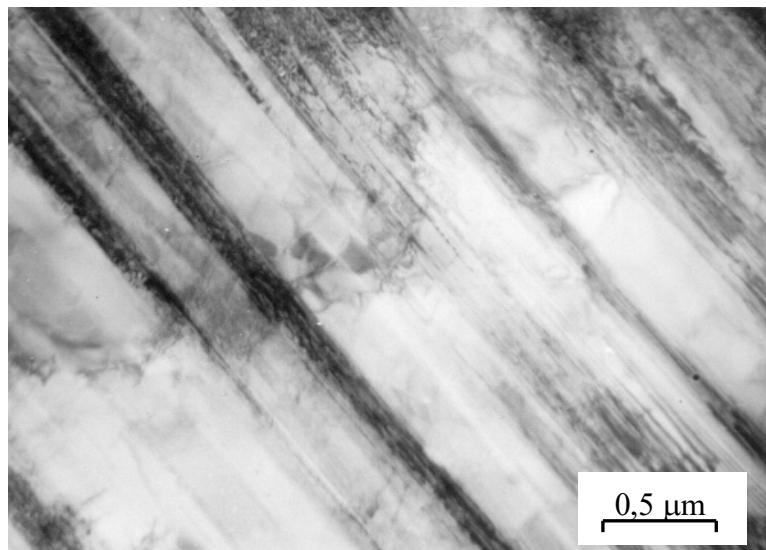
### Cienkie folie

Zastosowanie cienkich folii do obserwacji pod mikroskopem elektronowym daje największe możliwości badawcze spośród wyżej wymienionych metod. Umożliwia prowadzenie badań struktury metali i stopów, obserwacje defektów sieciowych (takich jak: dyslokacje, błędy ułożenia, granice ziarn, granice bliźniacze i granice międzyfazowe), analizę procesów wydzielniowych, obserwacje struktury odkształconych metali i stopów, ich rekrytalizację oraz przemiany fazowe. Ponadto, wykorzystując analizę dyfrakcji elektronów można określić wzajemną orientację pomiędzy poszczególnymi ziarnami, fazami oraz dokonać ich identyfikacji.

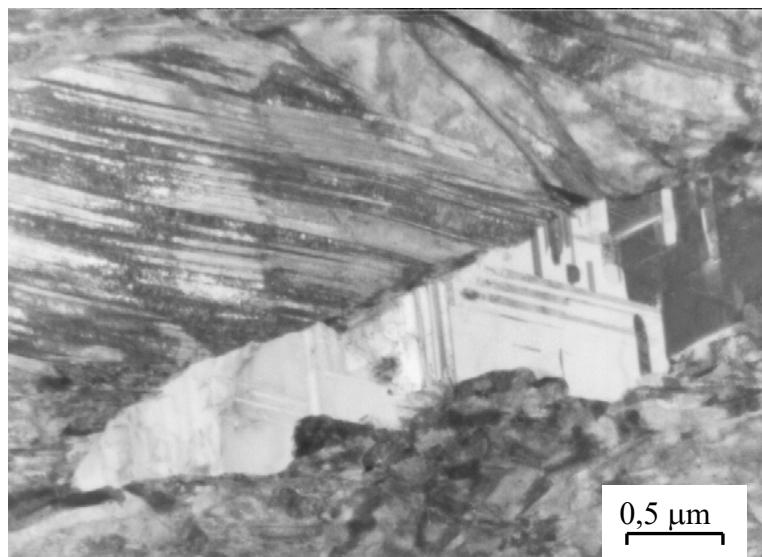
Folia do obserwacji powinna być odpowiednio cienka i pozbawiona tlenków. Przygotowanie cienkich folii składa się z kilku etapów, z których każdy musi usunąć skutki zgniotu wywołane poprzednią operacją. W końcowym etapie cienka folia powinna przedstawać strukturę jaka została wytworzona w wyniku określonej obróbki cieplnej lub odkształcenia plastycznego. Najbardziej rozpowszechnioną metodą jest wykonywanie cienkich folii metodą polerowania elektrolitycznego. Polega ona na wycięciu próbki o grubości  $70 \div 100 \mu\text{m}$ , chemicznym lub

elektrolitycznym polerowaniu do grubości 10  $\mu\text{m}$  oraz ostatecznym polerowaniu. Istnieje kilka standardowych metod polerowania elektrolitycznego. Dla każdego materiału polerowanego należy dobrą odpowiedni skład chemiczny odczynnika, warunki prądowe oraz temperaturę polerowania. Proces polerowania należy tak poprowadzić, aby na krzywej zależności gęstości prądu od napięcia znaleźć się na odcinku tzw. plateau a nie w zakresie odpowiadającym trawieniu lub utlenianiu. Jest to szczególnie trudne ponieważ w procesie polerowania zmienia się objętość, wymiary i kształt próbki a przez to gęstość prądu. Obecnie na wyposażeniu większości laboratoriów znajdują się polerki strumieniowe. Z próbki o grubości 0,05 mm wycina się krążek o średnicy 3 mm i umieszcza w uchwycie urządzenia. Dobierając odpowiedni odczynnik chemiczny, warunki prądowe oraz temperaturę polerowania wtryskujemy elektrolit na próbkę z określoną szybkością. W momencie pojawienia się otworu proces zostaje przerwany.

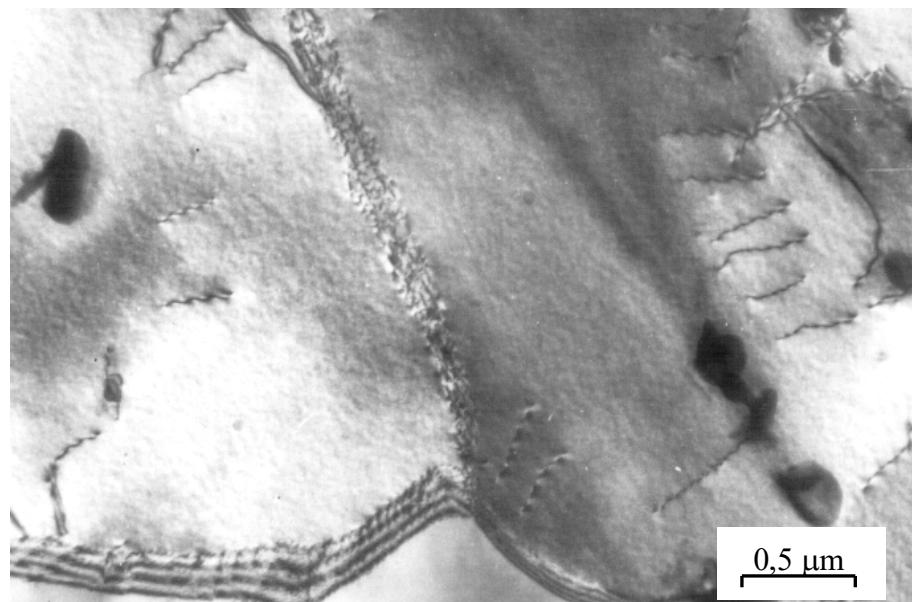
Inną metodą wykonywania cienkich folii jest polerowanie jonowe. Polega ono na umieszczeniu scienionej próbki w urządzeniu, w którym próbka jest katodą bombardowaną przez strumień dodatnich jonów. Jako źródło jonów stosuje się najczęściej ciężkie gazy szlachetne (argon lub krypton) przy ciśnieniu około  $10^{-2} \div 10^{-4}$  Tr. Urządzenie do bombardowania jonami składa się z komór jonizacyjnych, w których powstają jony o dużej energii. Zostają one przyspieszone napięciem około 1  $\div$  10 kV i są ogniskowane na próbce. Przy zderzeniu z powierzchnią próbki jony wybijają atomy. Przykłady struktur otrzymanych metodą cienkich folii przedstawiają rys. 4.5  $\div$  4.11, a dyfrakcji monokrystalicznej i polikrystalicznej rys. 4.12  $\div$  4.13.



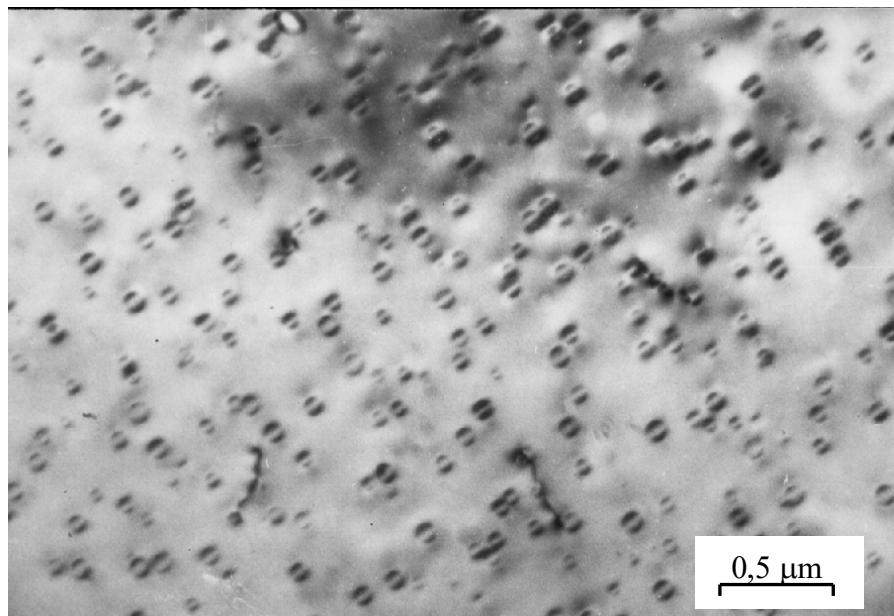
Rys. 4.5. Płytki fazy heksagonalnej otrzymanej w wyniku odkształcenia plastycznego w stopie Ni-Co.



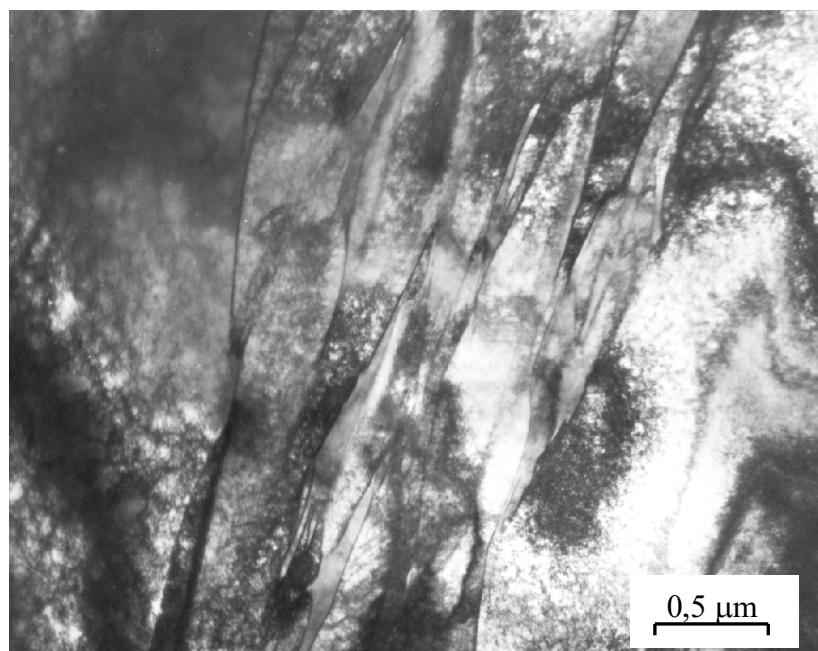
Rys. 4.6. Mikrostruktura stopu CuAl5 po częściowej rekrystalizacji, wg T. Moskalewicza



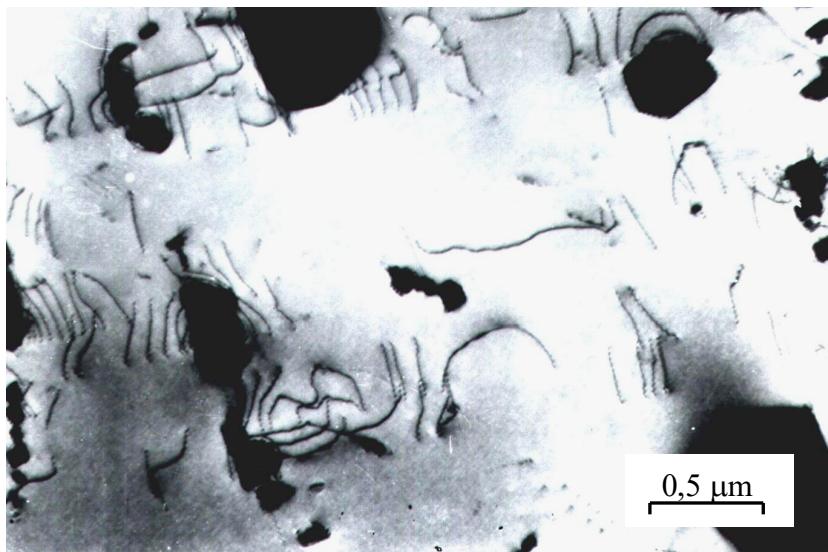
Rys. 4.7. Struktura stali austenitycznej zawierającej 18% Cr i 8% Ni po rekrystalizacji z widocznymi granicami ziarn, dyslokacjami oraz węglikami TiC



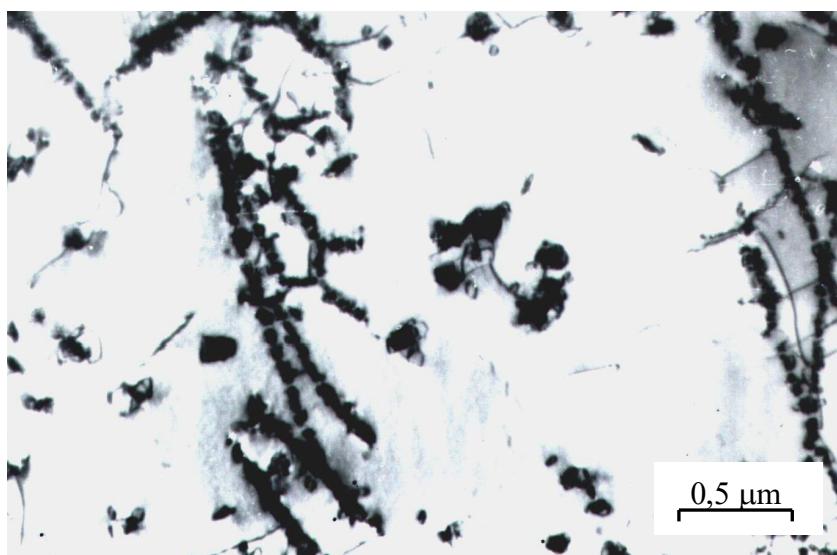
Rys. 4.8. Wydzielenia koherentne fazy  $\varepsilon$  w stopie Cu-Fe



Rys. 4.9. Płytki martenzytu w stopie Fe-Ni



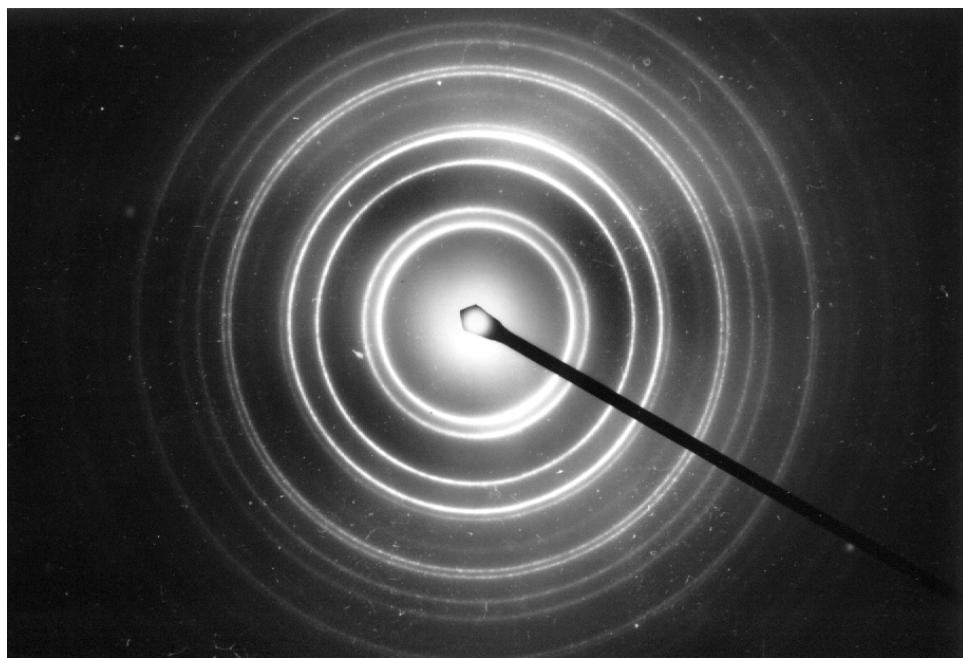
Rys. 4.10. Oddziaływanie węglików typu  $M_{23}C_6$  z dyslokacjami w stali austenitycznej



Rys. 4.11. Wydzielenia węglików  $M_{23}C_6$  na dyslokacjach w stali austenitycznej



**Rys. 4.12.** Dyfraktogram elektronowy z monokryształu stali austenitycznej. Jasne punkty odpowiadają poszczególnym płaszczyznom krystalograficznym



**Rys. 4.13.** Dyfraktogram z polikrystalicznego złota. Jasne prożki odpowiadają poszczególnym płaszczyznom krystalograficznym

#### 4.1.3. Zakres zastosowań transmisyjnej mikroskopii elektronowej

W miarę rozwoju metod badawczych rola mikroskopu elektronowego znacząco wzrosła. Informacje otrzymane z badań wykonanych przy użyciu mikroskopu elektronowego można podzielić na trzy grupy:

- mikrostruktura, morfologia, obrazy w jasnym i ciemnym polu widzenia,
- struktura krystaliczna, identyfikacja faz, dyfrakcja,
- analiza rentgenowska, analiza energetyczna składu chemicznego.

Mikroskop elektronowy jest szczególnie przydatny do badań defektów struktury, odkształcenia plastycznego, procesów wydzielania faz z przesyconych roztworów stałych oraz do badań przemian fazowych.

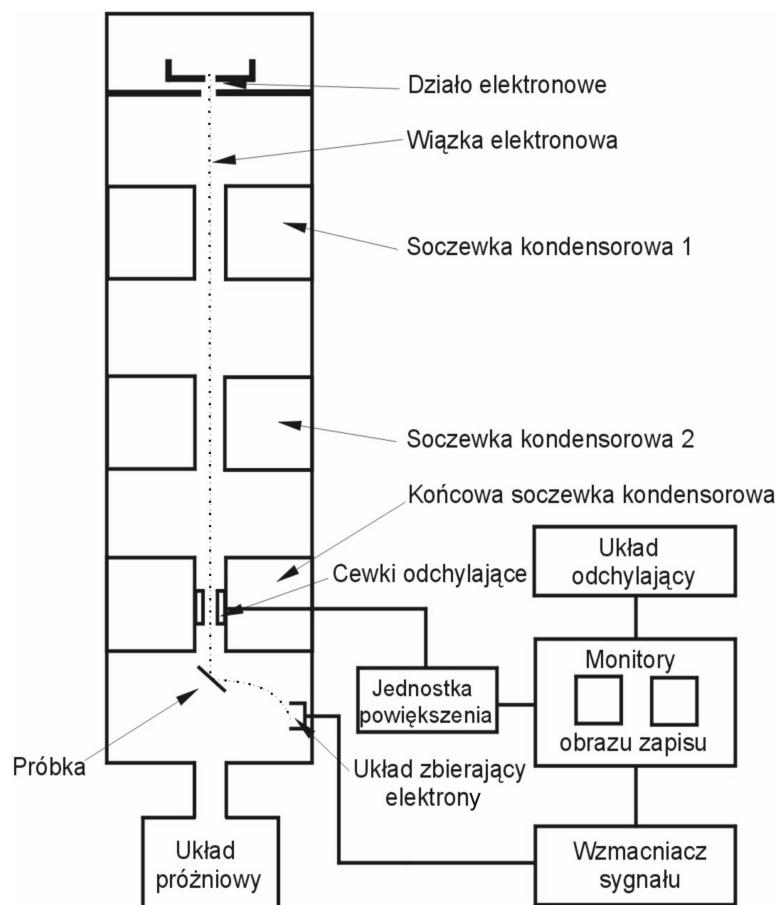
Oprócz wyżej wymienionych metod badań za pomocą mikroskopów elektronowych stosowana jest również wysokorozdzielcza oraz wysokonapięciowa mikroskopia elektronowa. W pierwszym przypadku możliwa jest obserwacja struktury krystalicznej w skali atomowej. Można uzyskać informacje o sposobie ułożenia kolumn atomowych dla danej orientacji. W drugim przypadku natomiast możliwe jest odkształcenie materiału wewnątrz kolumny wysokonapięciowego mikroskopu elektronowego, co pozwala obserwować bezpośrednio ruch dyslokacji pod wpływem działania naprężeń.

### 4.2. Mikroskop skaningowy (SME)

#### 4.2.1. Budowa i zasada działania elektronowego mikroskopu skaningowego (analizującego)

W mikroskopie skaningowym, zwanym także analitycznym, wiązka elektronów omiata w sposób periodyczny powierzchnię badanej próbki wzdłuż pojedynczej linii lub w sekwencji liniowej. Informacje przedstawione w postaci obrazu są wynikiem oddziaływanie wiązki elektronów z powierzchnią próbki. Zdolność rozdzielcza mikroskopu analizującego może osiągnąć 100 Å. Schemat działania mikroskopu skaningowego przedstawia **rys. 4.14**.

Wiązka elektronów jest skupiona przez układ soczewek elektromagnetycznych na powierzchni próbki. Oddziaływanie wiązki elektronów z próbką prowadzi do pojawiennia się elektronów wtórnych, przyciąganych przez kolektor, w skład którego wchodzi elektroda skupiająca połączona z fotopowielaczem. Elektrony wtórne uderzające w powierzchnię elektrody skupiającej, powodują powstawanie fotonów, które są przekazywane do katody fotopowielacza. Sygnał z fotopowielacza jest wzmacniony modulując intensywność wiązki elektronów w lampie oscyloskopowej. Wiązka ta przemieszcza się po ekranie lampy ruchem synchronizowanym z ruchem wiązki elektronów na powierzchni próbki.



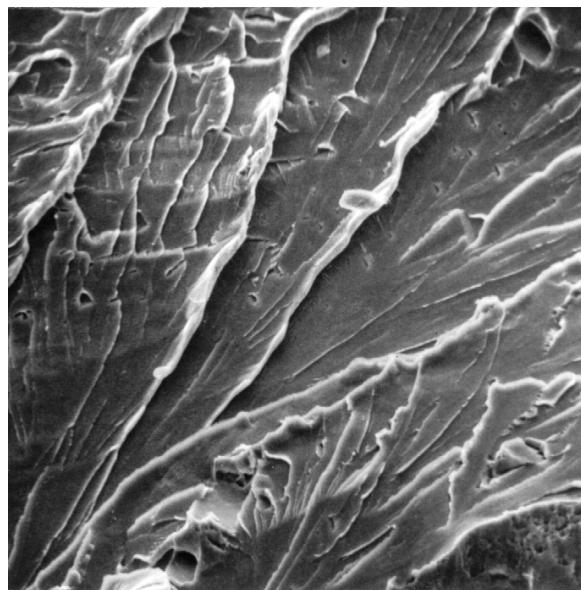
**Rys. 4.14.** Schemat kolumny i urządzeń zewnętrznych skaningowego mikroskopu elektronowego

Otrzymany obraz ma charakter trójwymiarowy ponieważ kontrast jest spowodowany zależnymi od topografii różnicami w liczbie elektronów wtórnych emitowanych z różnych punktów badanej powierzchni. Mikroskop skaningowy, nie ma soczewki obiektywowej. Powiększenie jest określone przez iloraz wymiaru obrazu na ekranie lampy oscyloskopowej i obszaru analizowanego na powierzchni próbki. Zmiana powiększenia odbywa się poprzez zmianę prądu cewek odchylających wiązkę w mikroskopie.

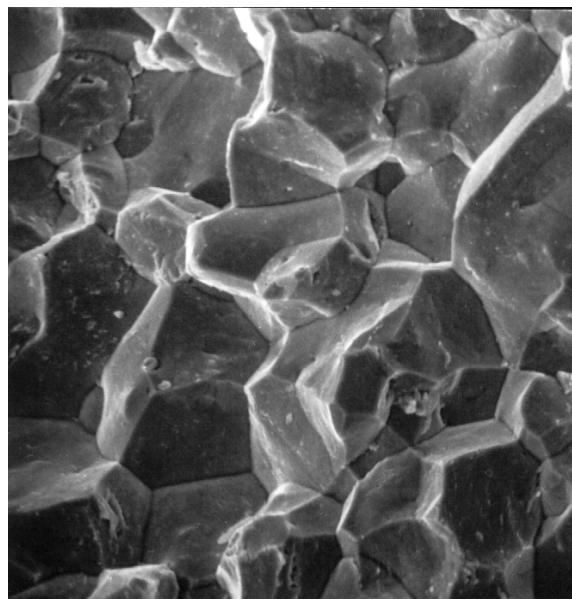
#### 4.2.2. Zastosowanie elektronowego mikroskopu skaningowego do badań metaloznawczych

Mikroskop skaningowy ma dużą głębię ostrości co czyni go szczególnie przydatnym do badań fraktograficznych. Polegają one na obserwacji powierzchni przełomów utworzonych w wyniku działania naprężeń prowadzących do rozdzielenia materiału. Pozwala to poznać mechanizmy procesu pękania materiałów.

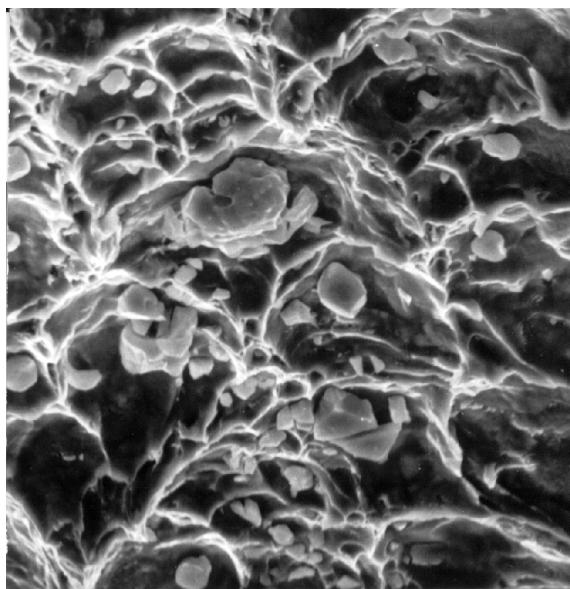
Badania fraktograficzne wykonane za pomocą mikroskopu analizującego wykazują szereg zalet, z których najważniejsze to bezpośrednia obserwacja powierzchni, łatwa preparatyka oraz dogodny wybór interesującego miejsca na przełomie. Próbki do badań nie wymagają szczególnego przygotowania, stawiane są tylko ograniczenia co do ich wielkości. Obserwowaną powierzchnię można poddać procesowi trawienia co umożliwia uzyskanie dodatkowych informacji. Jednym z zastosowań mikroskopu analizującego jest określenie morfologii przestrzennej faz występujących w stopach, od których uzależnione są właściwości tworzyw metalicznych. Typowe przykłady różnych przełomów przedstawiają rys. 4.15 ÷ 4.17.



Rys. 4.15. Obraz przełomu kruchego transkrystalicznego, wg Z.Kędzierskiego i J.Stępińskiego



Rys. 4.16. Obraz przełomu kruchego międzykrystalicznego, wg Z.Kędzierskiego i J.Stępińskiego



*Rys. 4.17. Obraz przełomu ciągliwego, wg Z.Kędzierskiego i J.Stępińskiego*