Univerza v Mariboru
Pedagoška fakulteta Maribor
Oddelek za fiziko

SEMINARSKA NALOGA

# VRSTIČNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA

V seminarju so podane osnove elektronske mikroskopije. Prikazano je področje uporabe vrstičnega elektronskega mikroskopa v podjetju Metal Ravne, primeri raziskav in analize.

**Mentor:** dr. Henrik Kaker
**Avtor:** Silva Krevzel

Ravne, 2006

# KAZALO

1 UVOD ..... 3
2 INTERAKCIJA ELEKTRONOV Z MATERIALOM ..... 3
3 ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA ..... 5
3.1 Vrstična elektronska mikroskopija ..... 5
3.2 Priprava vzorcev za SEM ..... 6
4 PODROČJE UPORABE ..... 7
5 PREISKAVE MATERIALOV V PODJETJU METAL RAVNE ..... 8
5.1 SEM preiskava vijaka pokrova krogličnega ventila ..... 8
5.2 Zlom lamele pri ravnanju ..... 9
5.3 Analiza kovinske plasti pri nastavnem ključu ..... 10
5.4 EDS mikroanaliza žlindre v jeklu VCNMO200 ..... 11
6 ZAKLJUČEK ..... 11
LITERATURA IN VIRI ..... 12

# 1 UVOD

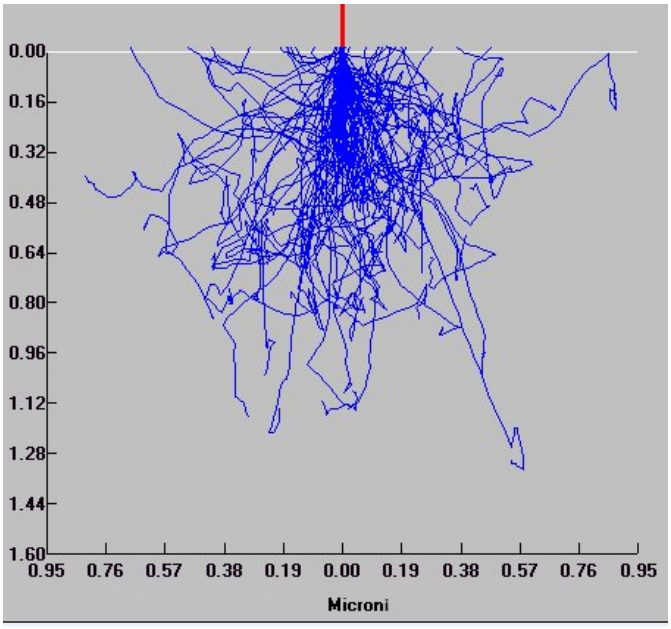
Preiskave površin in mikrostruktur materialov so se začele z uporabo optičnih mikroskopov. Ločljivost teh mikroskopov je omejena z valovno dolžino vidne svetlobe in majhno globinsko ločljivostjo. Z idejo o uporabi majhnega curka pospešenih elektronov na površino vzorca, se je zgodil bistven napredek oziroma razvoj elektronskega mikroskopa.

V nalogi so zajeta naslednja poglavja: interakcija elektronov z materialom, elektronska mikroskopija, področje uporabe in preiskave materialov v podjetju Metal Ravne. Poglavje o interakciji elektronov zajema opis elastičnega in neelastičnega sipanja elektronov na atomih snovi, ter signalov, ki pri tem nastajajo. V nadaljevanju so opisane glavne značilnosti elektronske mikroskopije, priprava vzorcev in delovanje elektronskega mikroskopa, ter laboratorij in oprema, ki se pri samih raziskavah uporablja.

SEM-EDS laboratorij je majhen industrijski laboratorij v podjetju Metal Ravne. SEM (angl. Scanning Electron Microscope) pomeni vrstični elektronski mikroskop, EDS (angl. Energy Dispersive Spectrometer) pa energijsko disperzijski spektrometer. Glavna naloga laboratorija je industrijsko raziskovalno delo in analiza vzorcev jekla, prelomnih površin in depozitov, mikrostruktur, ekoloških vzorcev, kvantitativna analiza slik, ter preiskava železnih in neželeznih vzorcev. V zadnjem delu so podani praktični primeri in analize, izvedene v laboratoriju.

# 2 INTERAKCIJA ELEKTRONOV Z MATERIALOM

Ko elektroni trčijo v trdno snov, se elastično in neelastično sipajo na atomih snovi. Zaradi sipanja elektronov nastane v vzorcu t.i. interakcijski volumen, iz katerega izhajajo različni signali. Ve1ikost interakcijskega volumna (slika 1) oz. tudi lateralna in globinska ločljivost v SEM so odvisni od premera in energije primarnega elektronskega curka, vpadnega kota elektronov na vzorec ter lastnosti atomov, kot je atomsko število – *Z* in gostota - ρ.



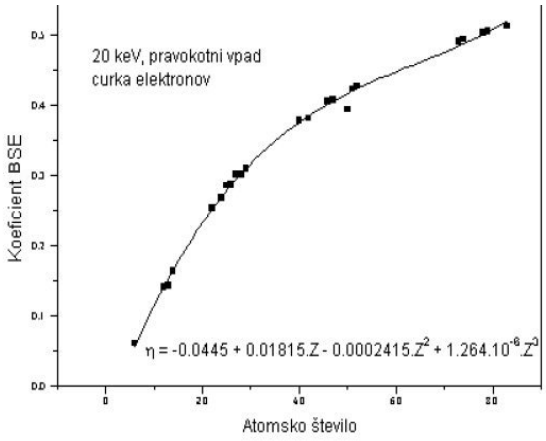

Slika 1: Interakcijski volumen za 20 kV elektrone v bakru, simulacija 100 elektronov [1]

Pri elastičnem ali prožnem trku se ohranja kinetična energija. Po trku se spremeni le smer gibanja. Elektroni se tako po večkratnem elastičnem sipanju usmerijo nazaj proti površini vzorca in ga zapustijo. Te elektrone imenujemo povratno sipani elektroni (BSE-Backscattered Electrons), ki imajo visoko energijo. Izhajajo iz določene globine vzorca, ki je odvisna od eksperimentalnih razmer (npr. nekaj 100 nm). Koeficient BSE (razmerje med tokom BSE in tokom primarnih elektronov) je odvisen od lokalne topografije površine in od vrste atomov v vzorcu in monotono narašča z atomskim številom Z (slika 2). Odvisnost koeficienta BSE od atomskega števila uporabljamo za t. i. *Z*-kontrast, to je za slike, na katerem lahko razlikujemo področja z različno kemijsko sestavo. BSE uporabljamo še za lokalno določanje kristalografske orientacije oz. teksture in magnetni kontrast.

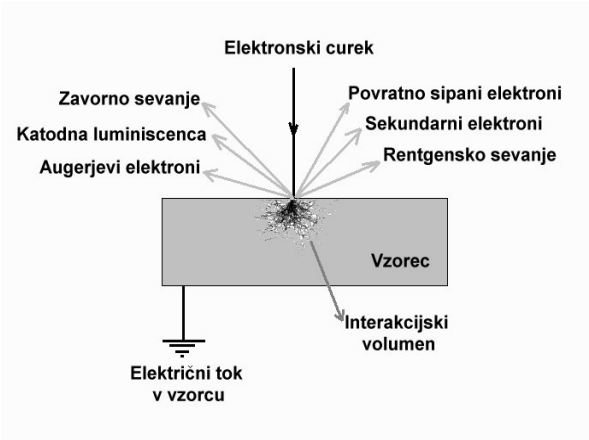
Pri neelastičnem sipanju elektronov na atomih snovi elektron izgublja energijo. Neelastično sipanje se dogaja na elektronskem "oblaku" atoma. Pri interakciji nastanejo sekundarni elektroni (SE), (slika 3), karakteristični rentgenski žarki, Augerjevi elektroni, zavorno rentgensko sevanje, katodoluminiscenca.

Pri preiskavah z elektronskim mikroskopom, so pomembni sekundarni elektroni, ki nastanejo pri neelastičnih interakciji vpadlih elektronov s šibko vezanimi elektroni v atomu. To so nizkoenergijski elektroni z značilno energijo do 50 eV in se hitro absorbirajo v vzorcu. Zato lahko detektiramo samo tiste SE, ki nastanejo blizu površine vzorca, do globine približno 50 nm pod površino. SE nosijo informacijo o topografiji površine vzorca. Število SE, ki nastanejo v vzorcu, je praktično neodvisno od vrste atomov oz. atomskega števila *Z*.

Za SEM-preiskave uporabljamo tako signale povratno sipanih elektronov kot tudi sekundarne elektrone. Karakteristično rentgensko sevanje in Augerjeve elektroni pa se uporabljajo za kvalitativno in kvantitativno kemijsko mikroanalizo sestave vzorcev. Augerjevi elektroni nastanejo s procesom dvojne ionizacije atomov. Katodna luminiscenca je pojav v nastalih vrzelih pri interakciji vpadlih elektronov s snovjo. Rezultat je emisija fotonov, ki imajo valovno dolžino blizu vidnega ali infrardečega območja. Karakteristično rentgensko sevanje nastane pri interakciji vpadlih elektronov z orbitalnimi elektroni, zvezno rentgensko sevanje pa pri interakciji z jedrom [2].




Slika 2: Vrednost koeficienta BSE v odvisnosti od atomskega števila *Z* [2]




Slika 3: Signali pri interakciji elektronov z atomi vzorca [3]

# 3 ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA

V predhodnem poglavju opisano interakcijo elektronov z materialom lahko opazujemo z elektronskim mikroskopom. Pri elektronski mikroskopiji uporabljamo elektrone, ki imajo občutno manjšo valovno dolžino ($\lambda = 10^{-2} - 10^{-3}$ nm) od vidne svetlobe ($\lambda$= 400-700 nm), zaradi česar lažje prodirajo v materiale. Ker je za elektrone v zraku preveč trenja, delujejo vsi elektronski mikroskopi v visokem ali nizkem vakuumu.

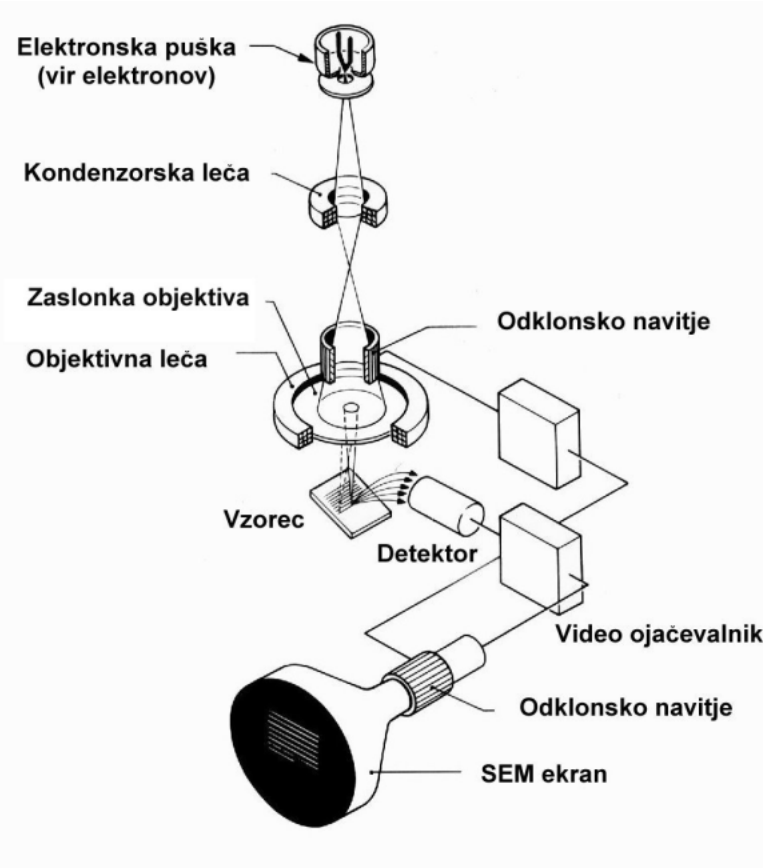
Prvi komercialni vrstični elektronski mikroskop je bil izdelan leta 1965. V vrstičnem elektronskem mikroskopu elektronski curek hitro potuje po površini vzorca v obliki rastra in sliko dobimo z detekcijo sekundarnih ali povratno sipanih elektronov. Značilnosti takšnega mikroskopa so visoka ločljivost, velika globinska ostrina in široko območje povečav (od 10 do 180 000-krat). Ločljivost v SEM je odvisna od vrste katode oz. vira elektronov in je v sodobnih mikroskopih v najboljšem primeru 1-5 nm. To pomeni, da lahko opazujemo delce ali mikrostrukturne detajle nanometrske velikosti (1-5 nm). Vzorci za preiskavo v SEM morajo biti električno prevodni in obstojni v vakuumu. Električna prevodnost prepreči nabiranje naboja na površini vzorca, kar je pogoj, da se elektroni odbijejo. Odbiti elektroni pa nam dajo sliko opazovane površine [2].

## 3.1 Vrstična elektronska mikroskopija

Z SEM opazujemo topografijo in strukturo površine vzorcev. Slika 4 prikazuje delovanje mikroskopa. Vir elektronov je elektronska puška, v kateri je katoda, ki emitira elektrone. Katoda je lahko volframova ali iz lantanovega heksaborida $LaB_6$. Pri segrevanju katode nastane termoionska emisija elektronov. Primarne elektrone pospešujemo z napetostjo na anodi, ki je navadno od 500 do 40 000 V. Sistem elektromagnetnih leč in zaslonk usmerja in fokusira elektronski curek na vzorec. Premikanje oziroma vrstičenje elektronskega curka po površini vzorca je izvedeno s posebnimi tuljavami v spodnjem delu mikroskopa. Z objektivom fokusiramo elektronski curek v zelo tanko konico. Premer elektronskega curka pri volframovi katodi je od 50 do 500 nm. Odvisen je tudi od zaslonke objektiva in gostote toka elektronov. Signal elektronov iz opazovanega vzorca zbere detektor. Ojačan signal se prenaša na katodni zaslon, na katerem opazujemo sliko. Svetloba na zaslonu je proporcionalna intenziteti signala elektronov, ki nastane v posameznih točkah pri vrstičenju po površini vzorca.

Vakuumski sistem mikroskopa ima v prvi stopnji rotacijsko črpalko in v drugi stopnji difuzijsko ali turbomolekularno črpalko. Pri črpalnih sistemih z difuzijsko črpalko je koristno dodatno hlajenje s tekočim dušikom, kar izboljša hitrost črpanja in končni vakuum ter zniža kontaminacijo kolone ali stebra mikroskopa in vzorcev z oljnimi parami. Vakuum v SEM je velikostnega reda $10^{-6}$ mbar ($10^{-4}$ Pa).

Nekatere različice mikroskopov delujejo tudi v grobem vakuumu ali pri kontroliranem nizkem tlaku določenih plinov. Primerne so tudi za preiskave vzorcev, ki niso prevodni in ki vsebujejo vodo, olja, organska topila itd. [2]




Slika 4: Shema delovanja SEM [3].

### 3.2 Priprava vzorcev za SEM

Vzorci za konvencionalno vrstično elektronsko mikroskopijo morajo biti električno prevodni, obstojni v vakuumu in neobčutljivi za lokalno segrevanje, ki nastane pri interakciji elektronov z materialom. Neprevodne vzorce moramo pripraviti tako, da na površino vzorcev nanesemo tanko plast kovine ali plast ogljika debeline od 5 do 40 nm. Kovinske plasti (Au, Pt, Au-Pd, Cr; ...) napršujemo z metodo magnetronskega ionskega naprševanja v argonovi plazmi ali z naparjevanjem kovine v visokem vakuumu ($10^{-4}$ Pa). Ogljik nanašamo z naparjevanjem iz grafitne nitke ali grafitne elektrode. Za preiskave mikrostrukturnih lastnosti materialov se pogosto uporablja klasična metalografska priprava poliranih površin vzorcev in kemično ali elektrolitsko jedkanje.

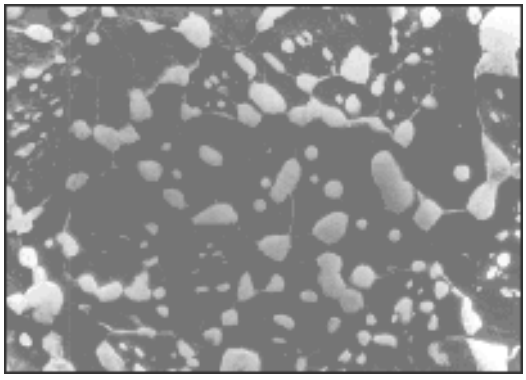
SEM uporabljamo za preiskave raznovrstnih materialov, kot so kovine, zlitine, keramični materiali, stekla, geološki vzorci, polprevodniki, kompozitni materiali, nekateri polimerni in organski materiali, stiki med različnimi komponentami, difuzijski členi, vključki v matricah itd. Vzorci so lahko zelo različni: masivni, praškasti, različni delci, vlakna, debele in tanke plasti na podlagah; v naravni obliki, polirani, jedkani, prelomne površine itd [4].

## 4 PODROČJE UPORABE

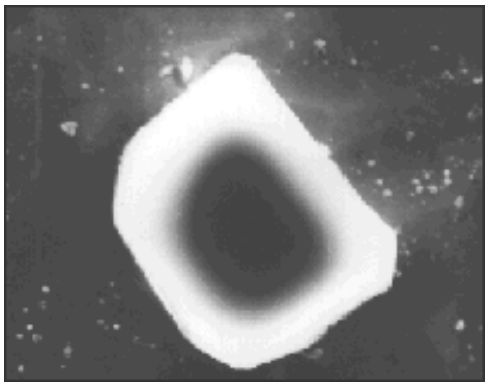
Tehnološki napredek zelo močno vpliva na proizvodnjo novih materialov in pospešuje razvoj obstoječih. Kot makro lastnostim se je treba posvetiti tudi mikro lastnostim (mikrostruktura, faze v mikrostrukturi, velikost zrn, nekovinski vključki), ker so te pomembne za razumevanje mikrostrukture materialov in s tem posledično njihovih lastnosti. Vrstična elektronska mikroskopija je posebno primerna za preiskavo teh mikrostrukturnih lastnosti. SEM je eno izmed osnovnih orodij razvoja novih materialov in kontrole obstoječih. S povečavami od 10 do 180000-krat je zelo primerno za preiskavo različnih faz v mikrostrukturah. Na slikah 5, 6 in 7 so prikazana osnovna področja uporabe SEM. Slika 5 prikazuje sferične delce $Fe_3C$ v matrici jekla z 1 % ogljika. Velikost delcev na sliki je 0,5 do 1 μm. S temi preiskavami določamo mehanske lastnosti materiala.

Slika 6 prikazuje delec Ti(C,N) v nikljevi zlitini Nimonic 80A, ki se uporablja v letalski industriji. Velikost delca na sliki je 3 μm. Kontrola nekovinskih vključkov je ena izmed pomembnih nalog v proizvodnji jekla in zlitin. Od velikosti in porazdelitve nekovinskih vključkov so odvisne lastnosti jekel in zlitin.

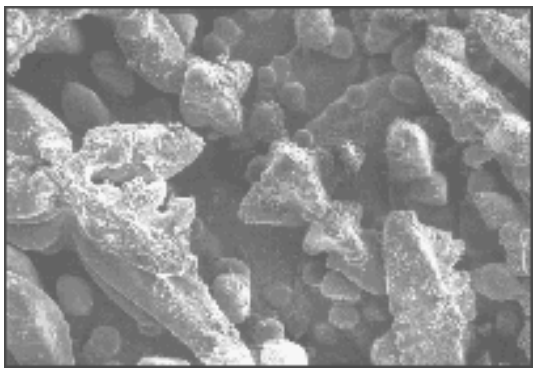
SEM preiakava je tudi zelo uporabna metoda in koristno orodje za analizo prelomnih površin. Značilnosti so: visoka ločljivost in široko območje povečav, velika globinska ostrina, enostavna priprava vzorcev in možnost mikroanalize. Slika 7 prikazuje lunker (prazno mesto) v odlitku [5].



Slika 5: Delci $Fe_3C$ v jeklu



Slika 6: Delec Ti(C,N)



Slika 7: Lunker v ulitku

## 5 PREISKAVE MATERIALOV V PODJETJU METAL RAVNE

V podjetju Metal Ravne se opravljajo vse preiskave na elektronskem mikroskopu, ki ga prikazuje slika 8.

Slika 8: Vrstični elektronski mikroskop
Jeol JSM 35-CF

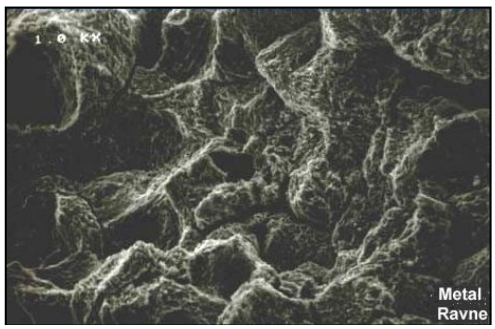
Tehnični podatki vrstičnega elektronskega mikroskopa Jeol JSM 35-CF (slika 8) so: ločljivost 6 nm, povečava: od10 do 180 000-krat, detektor sekundarnih elektronov (SE), detektor povratno sipanih elektronov (BSE), STEM detector – detektor presevnih elektronov, naprava za pasivno digitalizacijo SEM slik, elektronska puška (vir elektronov), rotacijska in difuzijska črpalka, ki omogočata delovanje v vakuumu.

### 5.1 SEM preiskava vijaka pokrova krogličnega ventila

Vijak se je uporabljal v plinski industriji in sicer na pokrovu krogličnega ventila. Izdelan je bil iz ogljikovega jekla ASTM A574 in bil podvržen zračni atmosferi.Pri uporabi 25,4 mm krogličastega ventila je prišlo do izpusta plina . Uvodna preiskava je pokazala, da je bil vzrok za izpust plina zlom dveh vijakov na pokrovu ventila. Oba vijaka sta se zlomila v območju, kjer je vijak korodiran.

Laboratorijska preiskava obeh zlomljenih vijakov je pokazala, da sta oba vijaka korodirana in sta se zlomila s krhkom izgledom prelomne površine. Trdota obeh vijakov je 44 HRC in ustreza zahtevam za to jeklo. SEM preiskava je odkrila, da prelomna površina vsebuje sekundarne razpoke povzročene zaradi vodikove krhkosti.

Slika 9: Prelomna površina



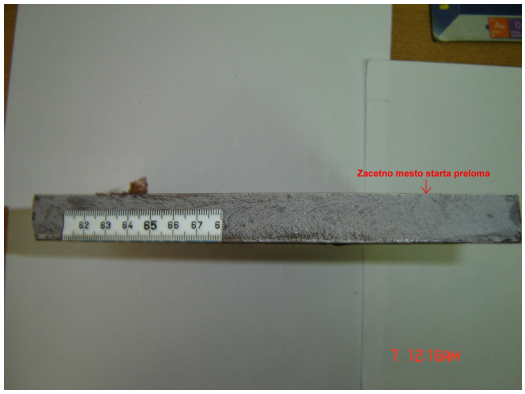

Slika10: Povečana prelomna površina

Prelomna površina vijaka je prikazana na (sliki 9). Vijak se je najprej zlomil zaradi vodikove krhkosti, nato pa je prelomna fronta napredovala zaradi natezne preobremenitve. Prelomni fronti izhajata iz dna na sliki. Slika 10 prikazuje 1000-krat povečano prelomno površino vijaka. Opaziti je interkristalno prelomno površino, kar pove, da je razpoka nastala kot posledica vodikove krhkosti jekla.

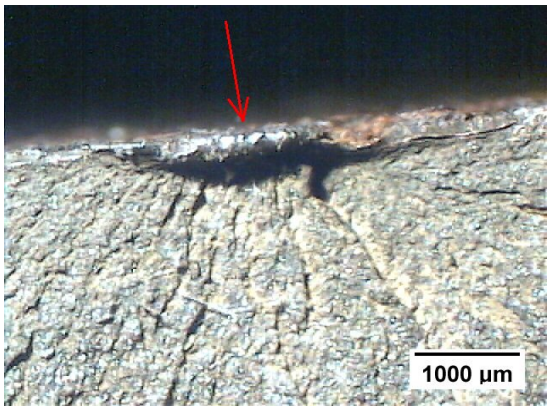
### 5.2 Zlom lamele pri ravnanju

Pri ravnanju lamele dimenzije $200 \times 19{,}5$ mm je prišlo do njenega zloma (sliki 11 in 12). Lamela je bila izdelana iz orodnega jekla za delo v hladnem OH237. Slika 12 prikazuje prelomno površino lamele, kjer se je prelom začel. Začetno mesto preloma leži na površini lamele (slika 13). Preiskava površine lamele je odkrila ravnalni odtis na površini lamele. To mesto ima trdoto 252 HB medtem, ko ima površina izven tega območja trdoto 231 in 229 HB. Preiskava ravnalnega odtisa v SEM je odkrila prisotnost serije mikrorazpok (slika 14), ki so posledica pretirane preobremenitve materiala pri njegovem ravnanju. Iz slik se vidi, da je prišlo na površini lamele do plastične deformacije materiala in s tem do nastanka mikro razpok. Zaradi obremenitve so razpoke rasle in v končni fazi privedle do zloma furnirske lamele pri ravnanju.

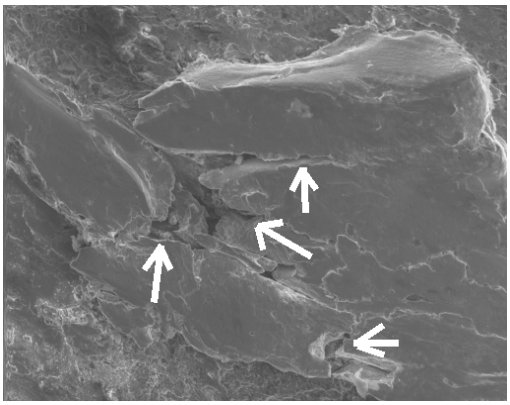
Slika 11: Preiskovani vzorec




Slika 12: Prelomna površina lamele z mestom začetka preloma



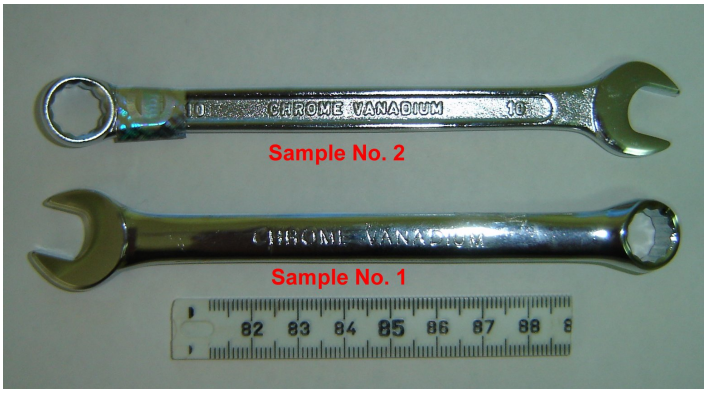

Slika 13: 10-kratna povečava mesta kjer se je prelom pričel



Slika 14: Mikrorazpoke na površini lamele

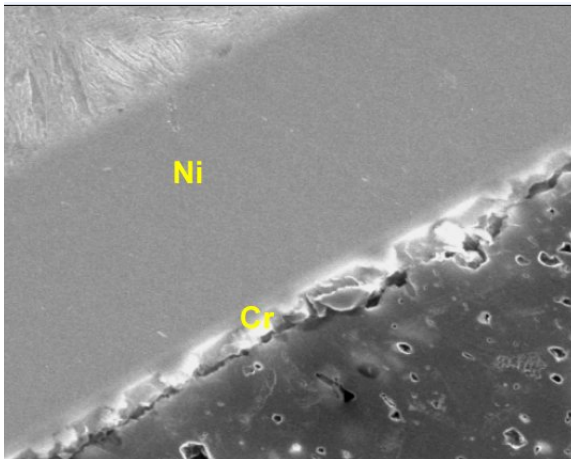
### 5.3 Analiza kovinske plasti pri nastavnem ključu

V SEM smo preiskovali dva nastavna ključa št. 1 in št. 2 (slika 15). Na obeh ključih je kovinska prevleka, katere sestava in debelina je bila neznana. Ključa sta izdelana iz Cr-V jekla po standardu DIN 3113.

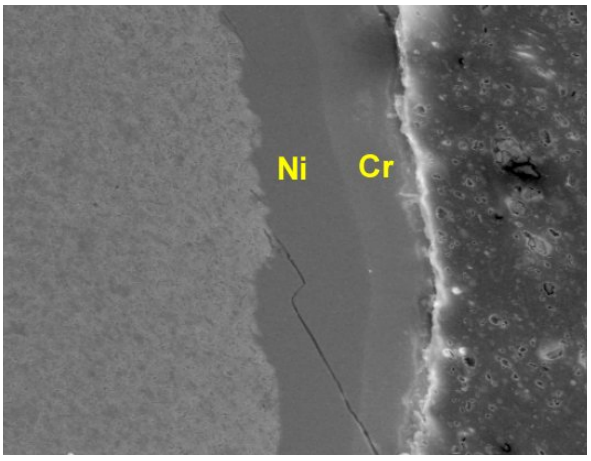



Slika 15: Preiskovana ključa št. 1 in št. 2

V preiskavi je bilo ugotovljeno, da ima ključ št. 1 naslednjo sestavo v masnih odstotkih: 0.71 % Cr, 0.73 % Mn in 98.56 % Fe. Na ključu sta nanešeni dve kovinski plasti (slika 16). Notranja kovinska plast je iz Ni in ima debelino 40 µm. Zunanja kovinska plast je iz Cr in ima debelino 8-10 µm. Ključ št. 2 ima sestavo v masnih odstotkih: 0.72 % Cr, 0.71 % Mn in 98.57 % Fe. Na ključu sta nanešeni dve kovinski plasti (slika 17). Notranja kovinska plast je iz Ni in ima debelino 38 µm. Zunanja kovinska plast je iz Cr in ima debelino 8 µm.



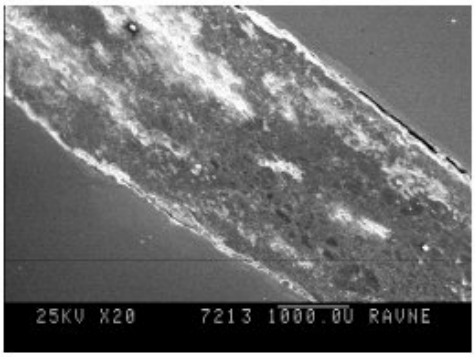

Slika 16: Kovinska plast na vzorcu št.1, SEM, pov. 1000-krat



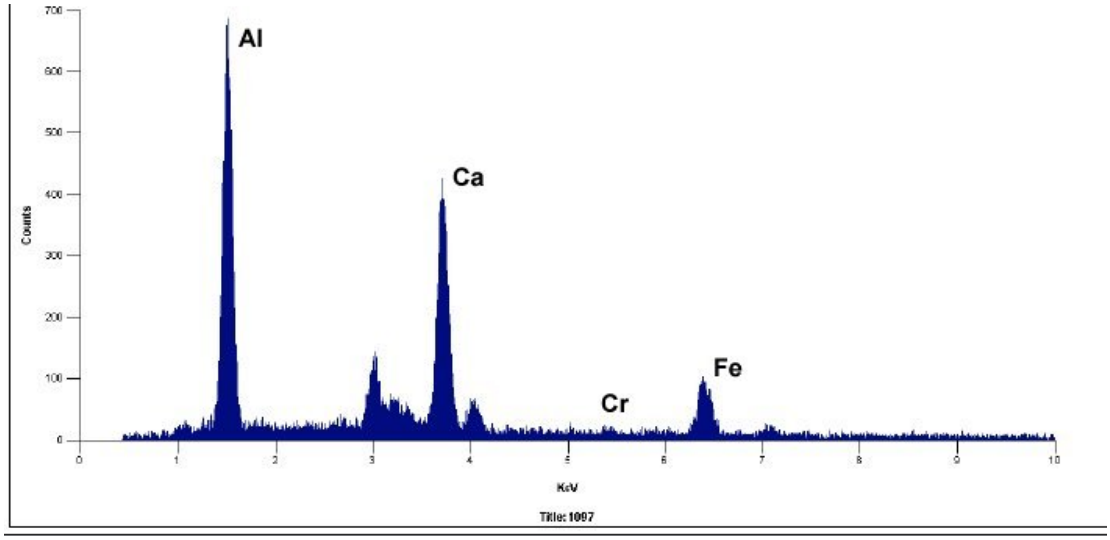

Slika 17: Kovinska plast na vzorcu št. 2, SEM, pov. 600-krat

### 5.4 EDS mikroanaliza žlindre v jeklu VCNMO200

V materialu je bilo potrebno analizirati nekovinske vključke.




Slika 18: Žlindra v jeklu, pov. 20-krat




Slika 19: EDS spekter žlindre v jeklu

Slika 19 prikazuje, spekter prisotnih elementov v materialu. Pri mikroanalizi z elektronskim mikroskopom določamo sestavo in koncentracijo iz izbranega rentgenskega spektra. Iz slike spektra je razvidna prisotnost aluminija, kalcija, kroma, železa v žlindri.

## 6 ZAKLJUČEK

V seminarski nalogi sem predstavila metalografski laboratorij v podjetju Metal Ravne. Predstavila sem metodo SEM oziroma vrstično elektronsko mikroskopijo (angl. Scanning Electron Microscope) za preiskave površin materialov. Poleg teorije sem podala tudi praktične primere uporabe in postopke preiskav.
Vrstična elektronska mikroskopija je danes široko uveljavljena v raziskovalnih institucijah in različnig panogah industrije. SEM metoda omogoča preiskave površin različnih oblik in velikosti povečav. Posebnost pri teh preiskavah je, da morajo biti vzorci preiskav električno prevodni. Zaradi tega je pri neprevodnih vzorcih potrebna posebna priprava vzorcev.

## LITERATURA IN VIRI

[1] http://www.gel.usherbrooke.ca/casino/index.html.
[2] Z. Samardžija, Osnove metod SEM in AFM za preiskave površin, Vakumist, Ljubljana, 2004.
[3] Instructions Jeol, Jsn 35-CF, Tokyo, 1982, str. 1-22,
[4] H. Kaker, Priprava vzorcev za SEM, Interna naloga Železarne Ravne, 1985.
[5] H. Kaker, Kovine, zlitine, tehnologije, seminar, 1994.