

Takaisinsirontaelektronidiffraktion käyttö materiaalitutkimuksessa

Pro gradu -tutkielma
Turun yliopisto
Fysiikan ja tähtitieteen laitos
Fysiikka
Maaliskuu 2022
Markus Virtanen
Tarkastajat:
FL. Jyrki Juhanoja
FT. Sari Granroth

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck-järjestelmällä

Virtanen, Markus: Takaisinsirontaelektronidiffraktion käyttö materiaalitutkimuksessa

Pro gradu -tutkielma, 66 s.
Fysiikka
Maaliskuu 2022

Takaisinsirontaelektronidiffraktio (engl. electron backscatter diffraction, EBSD) soveltuu materiaalin mikrorakenteen selvittämiseen. Pyyhkäisyelektronimikroskoopin (engl. scanning electron microscope, SEM) elektronisuihku diffraktoituu näyttemateriaalin kidetasojen ansiosta, minkä vuoksi syntyneestä diffraktiokuvasta voidaan selvittää materiaalin kiderakenne. Mittausdatan perusteella voidaan tunnistaa näytteessä olevat faasit sekä yksittäisten kiteiden orientaatio.

EBSD-menetelmää voidaan käyttää EDS-mittausten (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS) kanssa rinnakkain, jolloin materiaalin koostumuksen lisäksi voidaan selvittää myös sen rakenne, jolloin materiaali voidaan karakterisoida tarkemmin. EBSD ja EDS täydentävät toisiaan tätä tarkoitusta varten. EBSD-menetelmää voidaan käyttää kiteisiin materiaaleihin samanaikaisesti EDS:n kanssa.

EBSD on suhteellisen pintaherkkä menetelmä, mikä vaatii kiteisen ja erittäin tasaisen näytepinnan. Tästä johtuen näytteenvalmistus vaatii erityistä huomiota. EBSD-menetelmä soveltuu erinomaisesti metallurgisten näytteiden mittaamiseen, mutta sitä voidaan hyödyntää myös esimerkiksi geologisten näytteiden karakterisointiin. SEM:n elektronisuihkun parametreilla on suuri vaikutus mittausten onnistumiseen ja ne riippuvat paljolti mitattavan näytteen tyypistä. Mittaukset voidaan suorittaa myös korkeammassa kammiopaineessa, mikä on hyödyllistä heikosti sähköä johtavien näytteiden kohdalla.

Materiaalin kiderakenteen ja kiteiden orientaatioiden perusteella näytteestä voidaan määrittää raekoko ja raerajat, sekä niiden jakaumat mitatulla alueella. Tällöin saavutetaan visuaalisten karttojen lisäksi myös statistista tietoa. Raerajajakaumasta voidaan nähdä minkä verran näytteessä on esimerkiksi matalan tai korkean kulumman raerajoja sekä kaksosrajoja. Mittauksilla voidaan selvittää se, kuinka kiteytyntä materiaali on, ja tämän lisäksi voidaan myös havaita mahdolliset deformaatiot näyttemateriaalissa.

Asiasanat: Takaisinsirontaelektronidiffraktio, EBSD, elektronimikroskopia, elektronidiffraktio

Sisältö

Johdanto	1
1 Kristallografia	2
1.1 Yleistä	2
1.2 Symmetria	6
1.3 Orientaatio	8
1.4 Kiderakenteen vaikutukset materiaalin ominaisuuksiin	11
2 Laitteiston perusteita	12
2.1 Pyyhkäisyelektronimikroskoopin perusteet	13
2.1.1 Takaisinsirontaelektronit	15
2.1.2 Sekundäärielektronit	18
2.2 Energiadisersiivisen röntgenspektroskopian perusteet	19
2.3 EBSD ja diffraktiokuviot	22
2.3.1 Hough-muunnos	23
2.4 Mittausparametrit ja niiden vaikutukset	24
2.4.1 Taustankorjaus	25
2.4.2 Geometria	26
2.4.3 Valotusaika	28
2.4.4 Lokerointi	29
2.4.5 Elektronisuihkun virta	30
2.4.6 Kiihdytysjännite	31
2.5 Kameratyypit	32
2.6 Jälkikäsitteily	32
2.7 Näytteenvalmistus	33
3 Samankaltaisia mittausmenetelmiä	34

3.1	Läpäisyelektronimikroskooppi	34
3.2	Läpäisykikuchi-diffraktio	36
3.3	Röntgendiffraktio	37
4	Sovelluskohteet	40
4.1	Metallurgiset materiaalit	40
4.1.1	Duplex-teräs	40
4.1.2	Sinkitty teräs	50
4.1.3	A10-teräs	53
4.1.4	Kupariseos	55
4.2	Mineraalit	61
4.2.1	Muskoviitti	61
4.2.2	Hiekkänäyte	62
5	Yhteenveto	63
	Viitteet	65

Johdanto

Tämän tutkielman tarkoituksena on perehtyä takaisinsirontaelektronidiffraktiomenetelmän toimintaperiaatteeseen ja käyttömahdollisuuksiin pinta-analytiikassa. Tämän lisäksi käydään läpi kristallografian ja käytettävän laitteiston perusteet. Huomiota kiinnitetään myös samantyyppisiin vaihtoehtoisin mittaussmenetelmiin.

Kiteisen materiaalin kiderakenteella on suuri vaikutus kyseisen materiaalin ominaisuuksiin. EBSD-menetelmä soveltuu juurikin kiteisten materiaalien tutkimiseen. EBSD-menetelmällä voidaan selvittää monipuolisesti asioita aineen mikrorakenteesta. Tähän sisältyy muun muassa kiderakenne, kiteiden orientaatio, raekoko ja raerajojen tyyppi sekä niiden jakauma tutkittavalla alueella. Edellämainittuja asioita voidaan mitata EBSD:n lisäksi vaihtoehtoisilla menetelmillä, joiden perusteet esitetään tässä tutkielmassa vertailun vuoksi, mutta tarkoituksena on perehtyä syvemmin EBSD-menetelmään, jotta saavutetaan kattava käsitys sen käyttökelpoisuudesta erilaisiin sovelluskohteisiin.

EBSD on suhteellisen pintaherkkä menetelmä, minkä ansiosta pieniäkin yksityiskohtia voidaan mitata tarkasti. Tämä kuitenkin asettaa tarkat vaatimukset näytteenvalmistukseen. Mitattavan pinnan tulee olla erittäin tasainen, minkä takia joidenkin materiaalien käsittely ja mittaaminen voi olla haastavaa. Näytteen pinnan tasaisuuden lisäksi materiaalin koostumus vaikuttaa mittausten onnistumiseen.

Kaiken kaikkiaan EBSD tarjoaa mahdollisuuden materiaalin karakterisointiin pyyhkäisyelektronimikroskoopin (engl. scanning electron microscope, SEM) täydentävänä osana. SEM-EDS-EBSD -yhdistelmällä materiaalin koostumus ja rakenne voidaan selvittää kokonaisvaltaisesti.

1 Kristallografia

1.1 Yleistä

Materiaalin ominaisuuksiin vaikuttaa suuresti se, miten sen atomit ovat järjestäytyneet. EBSD-menetelmän avulla voidaan saada olennaista tietoa materiaalin mikrorakenteesta, joka määräytyy pohjimmiltaan atomien muodostamien kiderakenteiden perusteella. Kide muodostuu kolmiulotteisesta jaksollisesta pistejoukosta, eli Bravais-hilasta, ja pisteiden kohdalla olevista atomeista tai atomiryhmistä, eli kannasta. Bravais-hila on määritelmän mukaan pistejoukko, jonka pisteet voidaan ilmaista seuraavasti:















$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \quad (1)$$

missä n_i ovat kokonaislukuja ja vektorit \mathbf{a}_i ovat ns. primitiivivektoreita, jotka lopulta määrittävät kideakselit. Toisin sanoen mistä tahansa hilapisteestä katsottuna Bravais-hila näyttää samanlaiselta. Vektorit myös määrittelevät yksikkökopin, joista koko hila muodostuu.

Hila voi olla yksinkertainen/primitiivinen, tila-, pinta- tai päätykeskinen riippuen hilapisteiden järjestäytymisestä. Hilaryhmiä on 7 ja erilaisia Bravais-hiloja on yhteensä 14, ja ne on esitetty kuvassa 1 [1]. Kun otetaan huomioon hilan ja kannan symmetriat, kiderakenteelle on olemassa 230 erilaista mahdollisuutta, joita kutsutaan avaruusryhmiksi (engl. space group). Bravais-hilan jaksollisuuden ja symmetrian ansiosta muodostuu ns. hilatasoja, jotka ovat olennaisia EBSD:n kannalta. Mittauksessa takaisinsironneiden elektronien diffraktio tapahtuu juuri näiden tasojen ansiosta. Hilatasot voidaan ilmaista Millerin indeksien hkl avulla. Tietyn tason (hkl) Millerin indeksit määräytyvät kyseisen tason ja yksikkökopin akselien leikkauspisteiden mukaan siten, että taso (hkl) leikkaa akselit kohdissa a_1/h , a_2/k ja a_3/l . Akseleille voidaan myös käyttää merkintää a , b ja c lähteestä riippuen.

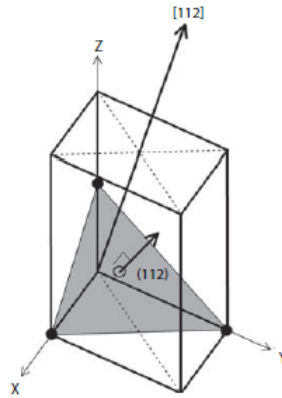
Kuvassa 2 on esitetty hilataso (112) ja suunta [112] karteesisessa koordinaatistos-

sa. Kuvasta nähdään, että tason normaali ei ole suunnassa $[112]$. Tämä pätee kaikille muille hiloille paitsi kuutiollisille sekä muutamille poikkeustapauksille, joilla tason (hkl) normaali on samansuuntainen suunnan $[hkl]$ kanssa. Tasot merkitään Millerin indekseillä sulkeiden sisään (hkl) , kun taas kiteen suuntien merkinnässä käytetään hakasulkeita $[hkl]$. Negatiiviset indeksit ilmaistaan merkitsemällä viiva numeron yläpuolelle $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$. Suunta määräytyy siten, että hilan pisteen $n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ suunta merkitään $[n_1n_2n_3]$. Toisin sanoen suuntaa merkitään hilapisteen koordinaattien avulla.

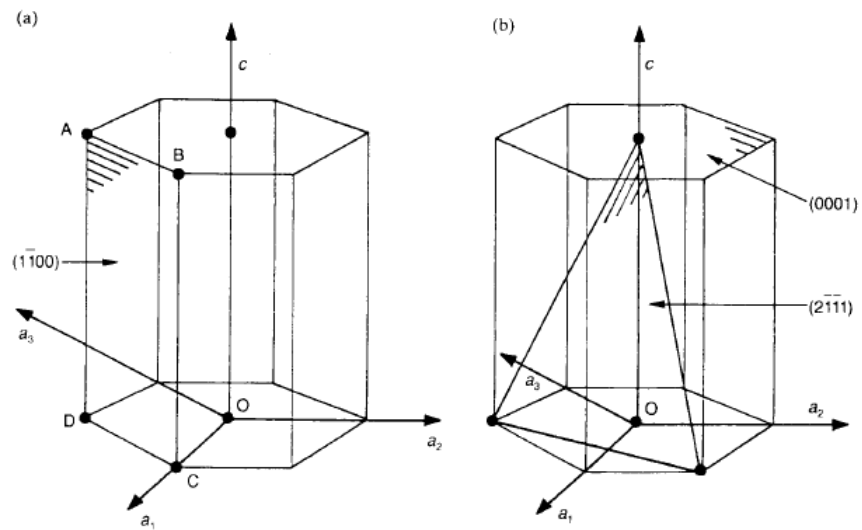
Name	Conditions	Primitive	Base centered	Body centered	Face centered
Triclinic	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$				
Monoclinic	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$				
Orthorhombic	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Rhombohedral (trigonal)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$				
Cubic	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

Kuva 1. Kideryhmät ja Bravais-hilat [1].

Joskus on kätevämpää esittää hilatasot Miller-Bravais -indekseillä $hkil$. Varsinkin heksagonaalisen rakenteen tapauksessa tästä on hyötyä, sillä Miller-Bravais -indekseillä hahmotetaan helpommin mitkä tasot kuuluvat samaan tasoperheeseen. Miller-Bravais -indeksit toimivat samalla tavalla kuin Millerin indeksit, mutta akselita on neljä kolmen sijaan. Indeksit kuitenkin määräytyvät samalla tavalla. Kuvassa 3 on esitetty muutama taso HCP-hilassa Miller-Bravais -indekseillä. Akselit a_1, a_2 ja a_3 ovat samassa tasossa 120° kulmassa toisiinsa nähden ja kohtisuorassa



Kuva 2. Hilataso (112) ja suunta [112]. [1]



Kuva 3. a) Taso $(1\bar{1}00)$ ja b) tasot (0001) ja $(2\bar{1}\bar{1}1)$ Miller-Bravais -indekseillä esitettyinä [2].

akselia c kohtaan. Indeksit h , k ja l noudattavat seuraavaa relaatiota: $-l = h + k$ [2].

Hilatasojen välinen etäisyys d on verrannollinen hilavakioihin a , b ja c . Tasojen etäisyys vaikuttaa diffraktiokuvioon, jolloin EBSD-menetelmällä saadaan tietoa myös mitattavan kiteen hilavakioista. Kuutiollisilla kiteillä hilatasojen etäisyydellä d ja hilavakiolla a on seuraavanlainen yhteys: $d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$ [1]. Ei-kuutiollisilla rakenteilla relaatio on monimutkaisempi, koska kideakselien pituudet ja niiden väliset kulmat eivät ole samoja.

Diffraktion toteutumiseksi vaaditaan aaltojen konstruktiiivinen interferenssi, eli Braggin lain tulee toteutua. Kahden samansuuntaisen kidetason hkl välisen etäisyyden ollessa d_{hkl} Braggin laki voidaan kirjoittaa muodossa $2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda$, jossa Braggin kulma θ_{hkl} riippuu kyseisistä tasoista [3]. Aallonpituus λ määräytyy elektronien tapauksessa käytännössä kiihdytysjännitteen ja sitä kautta kineettisen energian mukaan. Tasot, joiden kohdalla edellämainittu Braggin laki toteutuu, voidaan hahmottaa helpommin, jos otetaan käyttöön käänteishila. Määritellään käänteishilavektori \mathbf{H}_{hkl} , joka on muotoa $\mathbf{H}_{hkl} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$ [3]. \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 ja \mathbf{b}_3 ovat primitiiviset vektorit, jotka määrittävät käänteishilan samaan tapaan kuin \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 ja \mathbf{a}_3 määräävät alkuperäisen todellisen Bravais-hilan, eli ns. suoran hilan. Käänteishilan primitiivivektoreille pätee $\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_1 = 1$, $\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b}_2 = 1$, $\mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{b}_3 = 1$ sekä $\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b}_1 = \mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{b}_1 = \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_2 = \mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{b}_2 = \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_3 = \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b}_3 = 0$ [3].

Käänteishilavektori \mathbf{H}_{hkl} on kohtisuorassa suoran hilan hkl -tasoon nähden, ja määritellyn käänteishilan yksittäinen piste edustaa suoran hilan tasoa. Tasoperheen tasojen välinen etäisyys suorassa hilassa on kyseisiä tasoja kuvaavan lyhimmän käänteishilavektorin pituuden käänteisarvo, eli $d_{hkl} = \frac{1}{|\mathbf{H}_{hkl}|}$. [3]

1.2 Symmetria

Kiteen symmetriaominaisuudet voidaan kuvata erilaisilla symmetriaoperaatioilla. Aiemmin mainittiin, että erilaisia avaruusryhmiä on 230. Näistä jokainen erottuu toisistaan symmetriaoperaatioidensa perusteella. Symmetriaoperaatiolla tarkoitetaan sellaista tapahtumaa tai operaatiota, jonka jälkeen kiteen tila on näennäisesti muuttumaton. Toisin sanoen symmetriaoperaation suorittamisen jälkeen kide näyttää siltä kuin operaatiota ei olisi suoritettu.

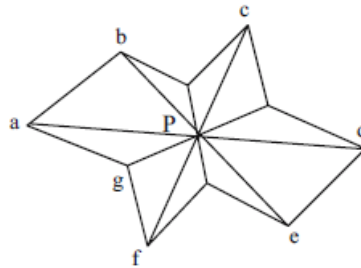
Kolmiulotteisille kiteille on olemassa viisi erilaista symmetriaoperaatiota: rotaatioakseli, peilitaso, inversio, ruuviakseli ja liukutaso. Näistä kolme ensimmäistä johtuvat hilan symmetrioista ja kaksi viimeistä johtuvat kiteen kannan symmetrioista [3]. Kiteen kokonaissymmetria riippuu siis sen Bravais-hilasta ja kannasta. Erikseen voidaan mainita, että hiloilla voi olla 1-, 2-, 3-, 4- tai 6-kertainen rotaatioakseli, koska muilla symmetrioilla Bravais-hilan vaatimukset eivät toteudu.

Rotaatioakselia voidaan merkitä Hermann-Mauguin -notaatioissa numeerisella symbolilla, joka määräytyy seuraavasti: $n = \frac{360^\circ}{\theta}$, jossa θ on kulma, jonka verran kiertämällä kide vastaa kiertämätöntä kidettä [3]. Esimerkiksi kuution tapauksessa sitä voidaan kiertää 90° jonkin pinnan normaalin suhteen ja kierron jälkeen se on vastaavassa tilassa kuin ennen kiertoa. 4-kertainen rotaatio merkitään siis luvulla 4, koska kyseisessä tapauksessa kidettä voidaan kiertää $\theta = 90^\circ$.

Peilitasoa merkitään Hermann-Mauguin -symbolilla m [3]. Käytännössä peilitason olemassaolo tarkoittaa sitä, että kiteessä on taso, joka jakaa kiteen kahtia ja jonka suhteen pisteet voidaan peilata siten, että lopputulos vastaa alkuperäistä kidettä. Jos peilitaso on kohtisuorassa rotaatioakselin n kanssa, merkitään n/m . Jos rotaatioakseli sijaitsee peilitasossa merkitään nm , kun n on pariton ja nmm , kun n on parillinen.

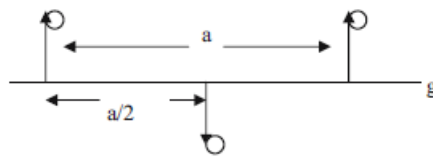
Kolmas hilan ominaisuuksista johtuva symmetriaoperaatio, inversio, merkitään Hermann-Mauguin -symbolilla $\bar{1}$ [3]. Tällöin on olemassa yksi piste, jonka mukaan

jokaisen hilapisten voi peilata vastakkaiselle puolelle yhtä kauas. Kuvassa 4 on havainnollistettu monikulmion inversio pisteen P suhteen. Jokaisella monikulmion kulmalla on vastaava kulma pisteen P vastakkaisella puolella, joten inversion jälkeen monikulmio näyttää edelleen samalta. Vaikka Bravais-hilalla on inversiosymmetria, sitä vastaavan kiteen tapauksessa tämä ei välttämättä päde kannasta johtuen [3]. Jos n -kertaisen rotaation jälkeen kiteellä on vielä inversiosymmetria, voidaan merkitä suoraan \bar{n} .



Kuva 4. Inversio [3].

Kun hilaan asetetaan kanta, mahdollistuu kaksi uutta symmetriaoperaatiota. Ensimmäinen näistä on liukutaso, mikä tarkoittaa sitä, että kiteessä on taso, jonka suhteen kiteen piste peilautuu ja jonka suunnassa tapahtuu siirtymä jotakin kidesuuntaa, pintaa tai kiteen lävistäjää pitkin [3]. Kuvassa 5 on havainnollistettu liukutaso-operaatio. Liukutason Hermann-Mauguin -symboli on a , b tai c riippuen siitä, minkä akselin suunnassa siirtymä tapahtuu. Jos siirtymä tapahtuu pinnan suhteen merkitään n . Edellämämainituissa tapauksissa siirtymä on puolet akselin pituudesta. Jos siirtymä tapahtuu avaruuslävistäjää tai pintaa pitkin akselin neljäsosan verran, merkitään d .



Kuva 5. Liukutaso-operaatio [3].

Toinen uusi symmetriaoperaatio on ruuviakseli. Tällöin kite kuvautuu takaisin alkuperäistä vastaavaksi, jos sitä siirretään ja kierretään ruuviakselia pitkin. Hermann-Mauguin -symboli on tällöin n_m kiteelle, jolla on n -kertainen rotaatio ja siirtymä on $\frac{m}{n}$ akselin pituudesta. Esimerkiksi tapauksessa 2_1 on 2-kertainen rotaatio ja siirtymä vastaa $\frac{1}{2}$ hilapisteiden etäisyydestä.

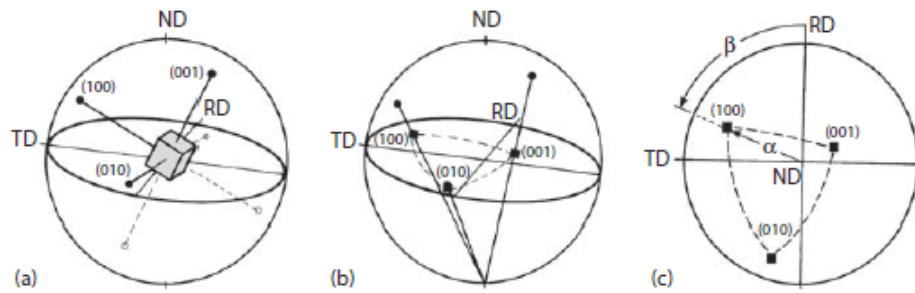
Symmetria on tärkeää, koska mahdollisten symmetriaoperaatioiden perusteella kiderakenteet voidaan jaotella 230 erilaiseen avaruusryhmään. Ryhmien nimeämiseen on eri vaihtoehtoja, mutta usein on käytetty joko ryhmän lukua (1-230) tai sitä vastaavaa Hermann-Mauguin -notaatiota. Jälkeen mainittu koostuu kahdesta osasta: ensimmäinen osa ilmaisee kiteen Bravais-hilan tyyppin ja toinen osa ilmaisee kiteen kokonaissymmetrian [3]. Jälkimmäiseen osaan sisällytetään vain niiden symmetrioiden yhdistelmä, joka tekee rakenteesta ainutlaatuisen. Loput voidaan jättää merkitsemättä, koska ne ovat seurausta merkityistä [3]. Esimerkiksi avaruusryhmä 225 merkitään Hermann-Mauguin -symboleilla $F m \bar{3} m$. Ensimmäinen osa, eli F kertoo, että kyseessä on pintakeskinen rakenne. Toinen osa $m \bar{3} m$ kertoo, että rakenne sisältää kaksi peilitasoa a - ja c -akselien suunnissa ja 3-kertaisen rotaatioakselin b -suunnassa.

1.3 Orientaatio

Yksi materiaalin ominaisuuksiin olennaisesti vaikuttava tekijä on kiteiden suuntautuminen eli orientaatio. Orientaatio voidaan määritellä jonkin referenssikoordinaatiston suhteen tapahtuvien rotaatioiden tuloksena. Näytteen kristallografisen mikrotekstuurin (kristallografisten orientaatioiden jakauma) esittämiseen on useita tapoja. [4]

Kuvassa 6 on esitetty poolikuvaajan (engl. pole figure) periaate stereografisella projektiolla. Kuvassa ND (engl. normal direction) voidaan ajatella koordinaatiston z -akselina, RD (engl. rolling direction) x -akselina ja TD (engl. transverse direction)

y-akselina. Tällöin yksikköpallon ja z-akselin leikkauspiste on koordinaatiston pohjoisnapa. Kiteen tasojen normaalit leikkaavat yksikköpallon tietyissä pisteissä kuvan a-kohdassa. Kuvan b-kohdan mukaan nämä pisteet projisoidaan etelänavan kautta kulkevaa suoraa pitkin tasolle ja c-kohdassa on esitetty tuloksena saatava tasoperheen $\{100\}$ poolikuvaaja. Kuvan c-kohtaan on myös merkitty kulmat α ja β , jotka kuvaavat miten kide on kiertynyt referenssikoordinaatiston suhteen.

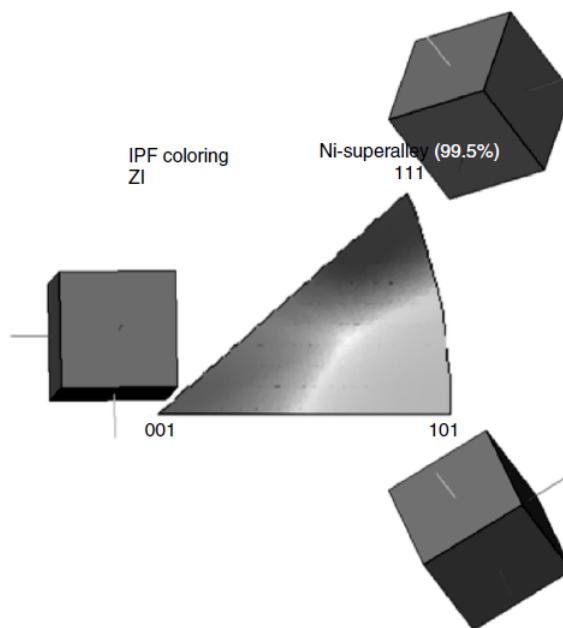


Kuva 6. Stereografinen projektio ja poolikuvaaja [1].

Poolikuvaajan sijaan voidaan käyttää ns. käänteispoolikuvaajaa (engl. inverse pole figure, IPF). Poolikuvaajassa referenssikoordinaatistona toimii näytteen koordinaatisto, kun taas käänteispoolikuvaajassa referenssinä on mitattavan kiteen koordinaatisto [1]. IPF-kuvaaja muodostetaan muuten samalla tavalla kuin poolikuvaaja, mutta poikkeuksena kidesuuntia ei projisoida näytteen koordinaatiston muodostamalle tasolle, vaan näytteen suunnat projisoidaan tasolle, joka määräytyy kiteen orientaation perusteella [4].

Kuvassa 7 on selvennetty, miten ipf-karttaa tulee tulkita. Pisteiden sijoittuminen käänteispoolikuvaajassa kertoo, miten kide on orientoitunut kyseisessä kohdassa vertailuakselin suhteen.

Yksi tapa kuvata kiteen orientaatiota näytteessä on käyttää ns. Euler-kulmia, jotka kuvaavat kahden koordinaatiston suhteellista orientaatiota. Käytännössä on olemassa kolme rotaatiota, joilla näytteen koordinaatisto voidaan kääntää vastamaan kiteen koordinaatistoa. Rotaatiot tehdään tietyssä järjestyksessä, ja kulmia

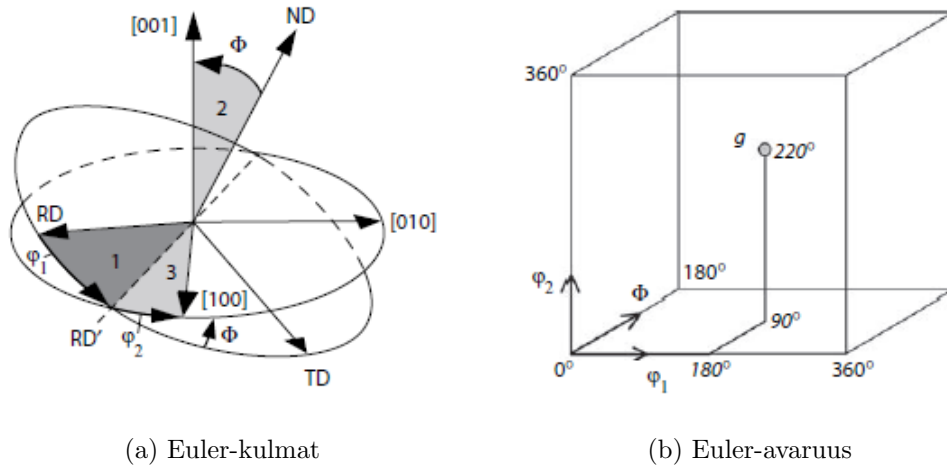


Kuva 7. Esimerkki IPF-kuvaajan selitteestä [5].

merkitään Bungen notaatiossa symboleilla φ_1 , Φ ja φ_2 . [4]

Kuvassa 8 on havainnollistettu Euler-kulmien määrittelmä (a-kohta) ja niiden esittäminen kolmiulotteisessa Euler-avaruudessa (b-kohta). (ND,RD,TD)-koordinaatisto on tässäkin tapauksessa näytteen koordinaatisto. Ensimmäinen suoritettava rotaatio tapahtuu kulman φ_1 suuruisesti (kuvassa 1). Toinen rotaatio Φ tuo näytteen normaaliakselin samansuuntaiseksi kiteen suunnan [001] kanssa (kuvassa 2). Kolmannen rotaation φ_2 jälkeen koordinaatistot ovat yhteneväiset, ja tällöin orientaatio voidaan esittää kyseisten Euler-kulmien avulla. Kuvan 8 b-kohdassa on esitetty, miten nämä kulmat kuvaavat yhtä pistettä, eli orientaatiota, kolmiulotteisessa Euler-avaruudessa.

Mikro- ja makrotekstuurin erona on se, että mikrotekstuuri kuvaa kiteiden orientaatioita tietyllä alueella tietyissä kohdissa, kun taas makrotekstuuri kuvaa enemmän koko näytteen keskiarvotekstuuria ilman tarkempaa paikkatietoa.[6] Makrotekstuuri voidaan mitata esimerkiksi röntgen- tai neutronidiffraktiolla.



(a) Euler-kulmat

(b) Euler-avaruus

Kuva 8. Euler-kulmien määrittely ja Euler-avaruus [1].

1.4 Kiderakenteen vaikutukset materiaalin ominaisuuksiin

Materiaalin kiderakenne vaikuttaa paljon esimerkiksi sen mekaanisiin ominaisuuksiin. Monikiteiset materiaalit ovat kovempia ja lujempia kuin vastaavanlaiset erilliskiteet, sillä raerajat rajoittavat deformaatiota. Tällöin myös raekoolla ja niiden orientaatiolla on vaikutus mekaanisiin ominaisuuksiin. Jokaisella rakeella on suotuisin liukusuunta, jota pitkin deformoituminen on helpointa. Pieni raekoko ja sen seurauksena raerajojen suuri lukumäärä rajoittaa tätä liikettä. Rakeiden orientaatioerot ”lukitsevat” ne toisiinsa nähden, kun vierekkäisten rakeiden suotuisimmat liukusuunnat ovat eri suuntiin. Raerajat rajoittavat samalla tavalla dislokaatioiden liikettä.

Materiaalin ominaisuuksiin vaikuttavat myös sen sisältämät faasit. Seoksen faasien muodostumista voidaan jossain määrin hallita esimerkiksi lämpökäsittelyllä tai säätelemällä jäähtymisen nopeutta. Eri faasien avulla voidaan parantaa esimerkiksi materiaalin korroosion- tai haponkestävyyttä. Vastaavasti jotkin faasit voivat myös tehdä materiaalista hauraampaa kuitenkin vahvistamatta sitä. Pienet faasialueet voivat myös rajoittaa dislokaatioiden liikettä entisestään samaan tapaan kuin muut rakeet [7].

EBSD soveltuu hyvin raerajojen, kideorientaatioiden ja faasien tutkimiseen. Niitä voidaan tutkia myös optisilla menetelmillä, mutta EBSD:n avulla saadaan tietoa itse kiderakenteista, jolloin voidaan tutkia vaativampiakin näytteitä. Tämän lisäksi EBSD:n avulla saadaan helposti myös tilastollista dataa edellämainituista asioista.

2 Laitteiston perusteita

EBSD toimii osana pyyhkäisyelektronimikroskooppia (engl. scanning electron microscope, SEM), eikä se muodosta itsenäistä laitekokonaisuutta kuten esimerkiksi röntgendiffraktiolaitteisto. Tästä on hyötyä, sillä SEM:in avulla tutkittava alue voidaan valita tarkemmin ja samalla voidaan hyödyntää mikroskoopin muita lisävarusteita, kuten esimerkiksi EDS-röntgenanalysointia (engl. energy dispersive x-ray spectroscopy, EDS/EDX), jolla saadaan tietoa näytteen alkuainekoostumuksesta.

EBSD:n spatiaalinen resoluutio on joitain kymmeniä nanometrejä, ja yhdistettynä SEM:iin kokonaisuudella voidaan tällöin tutkia hyvinkin pieniä yksityiskohtia. Suuren kallistuskulman (n. 70°) vuoksi elektronisuihku ei osu ympyrän vaan soikion muotoiselle alueelle näytteen pinnalla, jolloin erotuskyky on parempi X-suunnassa kuin Y-suunnassa. Toisin sanoen elektronisäteily osuu pienemmälle alueelle X- kuin Y-suunnassa ja tällöin erotuskyky on parempi. Normaalin EDS-analysointin resoluutio on noin yhden mikrometrin luokkaa, joten siitä ei ole hyötyä pienimpien yksityiskohtien tutkimisessä, mutta se ei sinänsä rajoita SEM-EBSD -yhdistelmän toimintaa.

Yleisesti EBSD ja EDS täydentävät toisiaan, sillä esimerkiksi materiaalin tunnistaminen ei välttämättä onnistu pelkästään toisella niistä. Samanlainen kemiallinen koostumus tuottaa vaikeuksia EDS:n tapauksessa, kun taas EBSD kykenee erottamaan ne toisistaan, jos niiden kiderakenteet poikkeavat. Vastaavasti EBSD ei kykene kovinkaan hyvin erottamaan tapauksia, joissa kiderakenne on lähes sama, mutta EDS ratkaisee ongelman, jos kemiallinen koostumus on riittävän erilainen.

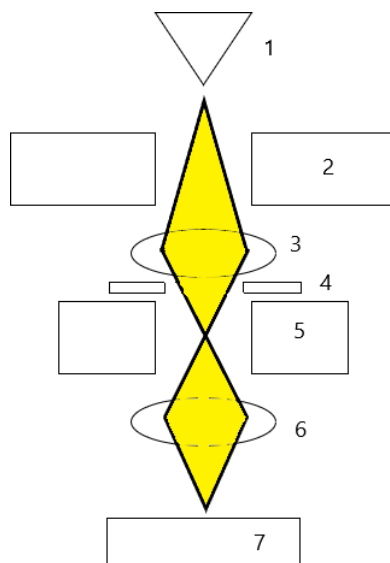
Lisäksi voidaan käyttää hyväksi esimerkiksi SEM:in muodostamaa takaisinsirontakuva, jolla voidaan havaita ero raskaan ja kevyen alkuaineen välillä visuaalisesti.

2.1 Pyyhkäisyelektronimikroskoopin perusteet

Pyyhkäisyelektronimikroskooppi muodostaa suurennetun kuvan kohteesta hieman samankaltaisesti kuin optinen mikroskooppi, mutta valon sijaan kuva muodostetaan elektronisuihkun avulla. Optisten linssien sijaan SEM käyttää elektronia ja magneettisia linsejä elektronisuihkun fokusointiin ja suuntaamiseen. Elektronit vuorovaikuttavat näytteen kanssa, ja syntyvä signaali havaitaan erilaisilla detektoreilla. Valomikroskooppiin verrattuna SEM poikkeaa myös siinä, että kuvan pikselit muodostuvat yksitellen, ja koko kuvan aikaansaamiseksi elektronisuihkulla ”pyyhkäistään” kuva-alan yli. Toisin sanoen kokonainen kuva muodostuu yksi kerrallaan mitatuista pikseleistä. SEM:in näytekammiioon tarvitaan tyhjiö, jotta elektronien keskimääräinen vapaa matka on riittävän suuri, jolloin elektronisuihkun ja näytteestä lähtevien elektronien kulku ei häiriinny kammiossa olevien kaasuhiukkasien takia. Mittaukset tehdään siis tyhjiössä, mikä myös vähentää näytteen kontaminoitumista.

Kuvassa 9 on esitetty pelkistetty kaaviokuva pyyhkäisyelektronimikroskoopin toiminnasta. Kuvassa 1: filamentti, 2: anodi, 3: kokoojakäämi eli magneettilinssi, 4: apertuuri, 5: poikkeutuskela, 6: objektiivilinssi ja 7: näyte. Elektronisuihku on merkitty kuvassa keltaisella ja se saadaan aikaiseksi filamentista joko termisellä emissiolla tai kenttäemissiolla. Terminen emissio tapahtuu siten, että filamenttia lämmitetään sähkövirralla, jolloin se lämpenee ja emittoi elektroneja. Kenttäemissio saadaan aikaiseksi luomalla voimakas sähkökenttä, jolla elektronit saadaan irtoamaan filamentista. Anodin avulla suihku ohjataan filamentista pois kokoojalinssiin, jolla muodostetaan oikeansuuntainen ja tasainen elektronisuihku. Tämän jälkeen suihku kulkee pienen reiän (apertuuri) läpi. Apertuurin tehtävänä on varmistaa,

että elektronisuihkun suunta ja halkaisija ovat sopivia. Apertuurin jälkeen suihku kulkee poikkeutuskelan läpi, joka ohjaa suihkun näytteen yhteen kohtaan kerrallaan. Tällä tavoin mahdollistetaan halutun näytealueen läpikäyminen. Seuraavaksi suihku kulkee objektiivilinssin läpi, ja sillä fokusoidaan suihku sopivaan kohtaan näytteessä.



Kuva 9. SEM-kaavio. 1: filamentti, 2: anodi, 3: kokoojalinssi, 4: apertuuri, 5: poikkeutuskela, 6: objektiivilinssi ja 7: näyte. Elektronisuihku keltaisella.

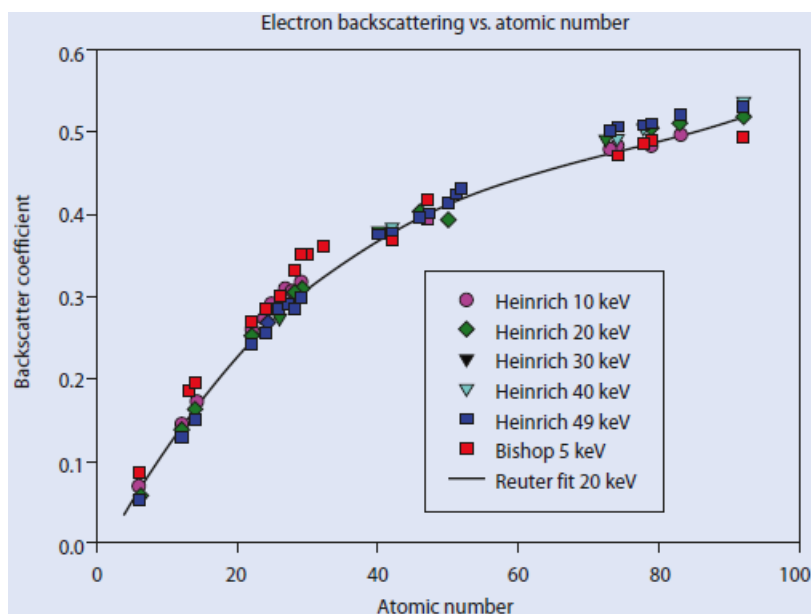
Pyyhkäisyelektronimikroskoopilla voidaan saavuttaa alle nanometrin resoluutio, mikä mahdollistaa hyvin pienten yksityiskohtien kuvantamisen. Elektronisuihkun käytöstä johtuen näytteen tulisi kuitenkin olla sähköä johtava. Eristeiden kuvantaminen onnistuu, jos näyte päällystetään ohuella kerroksella sähköä johtavaa materiaalia, kuten esimerkiksi hiiltä tai platinaa. Joissain laitteissa on myös vaihtoehtona käyttää alhaisempaa tyhjiötä (korkeampaa painetta) kammiossa, jolloin kammiossa oleva pieni kaasumäärä neutraloi näytteen varautumisen. Alhaisemmassa tyhjiössä erotuskyky kuitenkin huononee, koska elektronisuihku ja näytteestä lähtevät elektronit siroavat kaasuatomeista. Ilman edellämainittuja keinoja näyte voi varautua, jolloin sen pinnalle muodostuu ylimääräisiä sähkökenttiä. Nämä sähkökentät muuttavat elektronien lentosuuntaa, jolloin myös kuva vääristyy.

Elektronisuihkun osuessa näytteen pintaan se tunkeutuu pinnan läpi ja elektronit vuorovaikuttavat näytteen atomien kanssa. Tällöin primäärielektronit siroavat näytteen atomeista, kunnes osa niistä on muuttanut suuntaansa useiden elastisten siroamisten jälkeen ja pääsee ”karkaamaan” ulos näytteen pinnalta. Tällaisia elektroneja kutsutaan takaisinsirontaelektroneiksi (engl. backscattered electrons, BSE). Primäärielektronin törmätessä atomiin epäelastisesti se menettää energiaa. Tämä energia saattaa olla tarpeeksi irrottamaan toisen elektronin atomin ulkokuorelta eli ionisoimaan atomin. Näitä irronneita elektroneja kutsutaan sekundäärielektroneiksi. Menettäessään energiaa primäärielektroni saattaa myös virittää elektronin korkeammalle energiatilalle atomin sisemmältä kuorelta. Tämän jälkeen viritystila purkautuu ja samalla emittoituu röntgensäteilyä, joka voidaan mitata EDS-detektorilla. Elastisessa sironnassa on kyse elektronin ja atomin välisestä vuorovaikutuksesta, jossa elektronin suunta muuttuu. Epäelastinen sironta tapahtuu elektroni-elektroni-vuorovaikutuksessa ja tällöin energia muuttuu. Takaisinsirontaelektronien, sekundäärielektronien ja röntgensäteilyn lisäksi elektronisuihkun ja näytteen vuorovaikutuksessa syntyy mm. Auger-elektroneja, mutta aiemmin mainitut ovat olennaisempia tämän työn kannalta.

2.1.1 Takaisinsirontaelektronit

Takaisinsirontaelektronit ovat tärkeitä niin pyyhkäisyelektronimikroskoopin kuin EBSD:n kannalta. Ne säilyttävät huomattavan osan alkuperäisestä kineettisestä energiastaan, ja niiden määrä riippuu näytteen atomien järjestysluvusta. Suuren järjestysluvun (Z) atomit sirottavat elektroneja paremmin kuin kevyemmät alkuaineet, jolloin kuvassa voidaan havaita kontrastiero raskaiden ja kevyiden alkuaineiden välillä. Takaisinsirontaelektronien määrää voidaan arvioida takaisinsirontaker-toimen η avulla, joka määritellään seuraavasti: $\eta = \frac{N_{BSE}}{N_B}$, jossa N_{BSE} on takaisinsirontaelektronien lukumäärä ja N_B on näytteeseen osuvien elektronien lukumäärä [8].

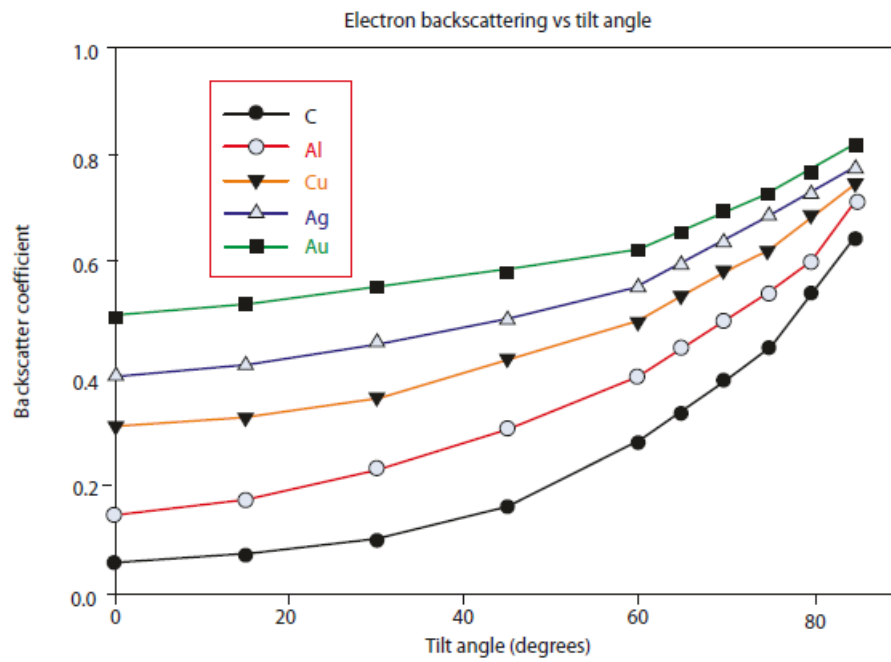
Kuvassa 10 on esitetty takaisinsirontakerroimen riippuvuus atomin järjestysluvusta eri kiihdytysjännitteillä, ja siitä nähdään, että raskaammilla alkuaineilla kerroin on suurempi. Riippuvuus ei kuitenkaan ole lineaarinen.



Kuva 10. Takaisinsirontakerroin järjestysluvun mukaan [8].

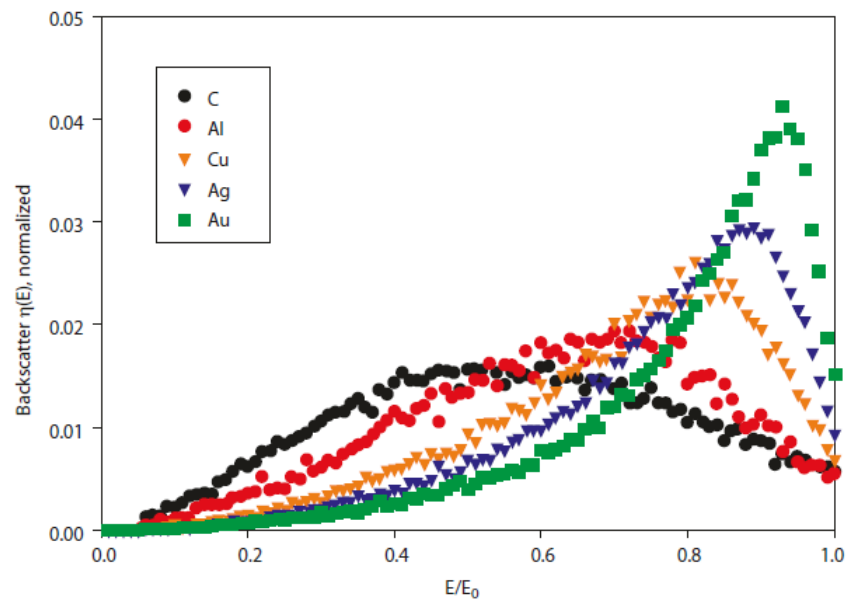
BSE-kuvan kontrasti eri alkuaineiden välillä auttaa EBSD:n yhteydessä esimerkiksi siksi, että tällöin voidaan etsiä sopiva mittausalue jo ennen EBSD-mittausta. Suhteellisen suuren kineettisen energiansa ansiosta takaisinsirontaelektronien havaitseminen myös matalassa tyhjiössä eli korkeammassa kammiopaineessa onnistuu hyvin. Takaisinsirontakerroin riippuu atomin järjestysluvun lisäksi myös näytteen kallistuskulmasta. Suurella kallistuskulmalla kerroin on suurempi, ja tätä hyödynnetään EBSD-mittauksissa, jotta saadaan riittävän voimakas signaali. Kuvassa 11 on esitetty takaisinsirontakerroimen riippuvuus näytteen kallistuskulmasta. Nähdään, että varsinkin kevyillä alkuaineilla, kuten hiilellä, kallistuskulman vaikutus on erittäin suuri.

Kuvassa 12 on esitetty Monte Carlo -simulaation tulos takaisinsironneiden elektronien energiajakaumasta elektronisuihkun energiaan verrattuna. Nähdään, että raskaammista alkuaineista takaisinsironneet elektronit säilyttävät energiansa parem-



Kuva 11. Takaisinsirontakerroin kallistuskulman mukaan [8].

min kuin kevyistä sironneet, mutta myös esimerkiksi hiilestä sironneista elektroneista yli puolet säilyttää vähintään puolet primäärielektronien energiasta [8].

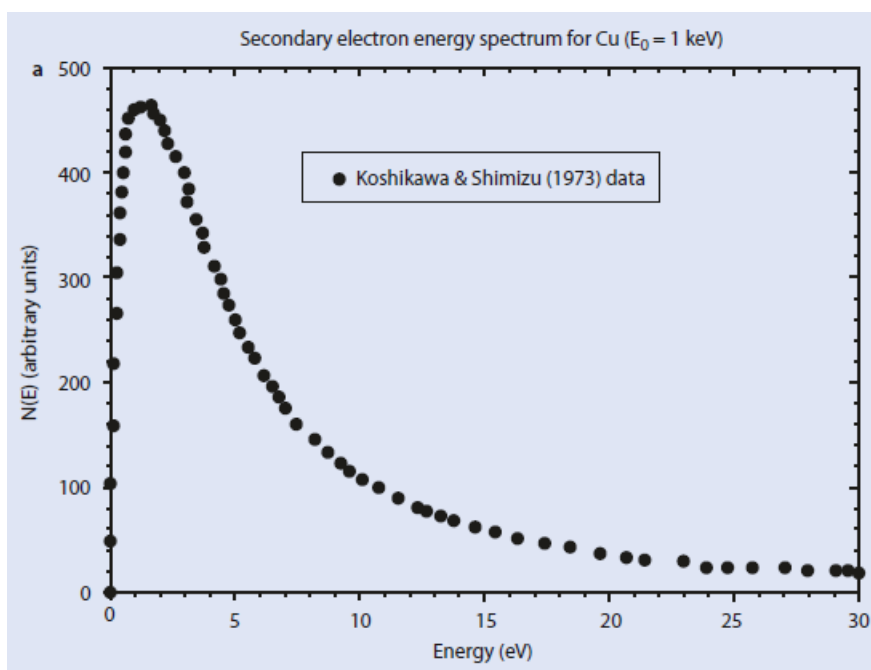


Kuva 12. Takaisinsirontaelektronien energiajakauma primäärielektronien energiaan suhteutettuna [8].

2.1.2 Sekundäärielektronit

Elektronisuihkun osuessa näytteeseen se voi irrottaa atomin uloimmilla kuorilla olevia heikosti sitoutuneita elektroneja, kuten aiemmin mainittiin. Sekundäärielektronien saama kineettinen energia jää silloin suhteellisen pieneksi, käytännössä alle 50 eV [8]. Irtoamisen jälkeen sekundäärielektronin pitää vielä päästä ulos näytteestä, mikä on vaikeampaa pienen kineettisen energian takia. Tästä syystä havaittu sekundäärielektronisignaali on pääasiassa peräisin paljon lähempää näytteen pintaa kuin takaisinsirontaelektronit. Tämä johtaa siihen, että SE-kuvalla saadaan tietoa pinnan topografiasta. Atomin järjestysluku ei vaikuta sekundäärielektronien määrään samalla tavalla kuin takaisinsironneiden elektronien tapauksessa, mutta näytteen kallistuskulmalla on samankaltainen vaikutus [8].

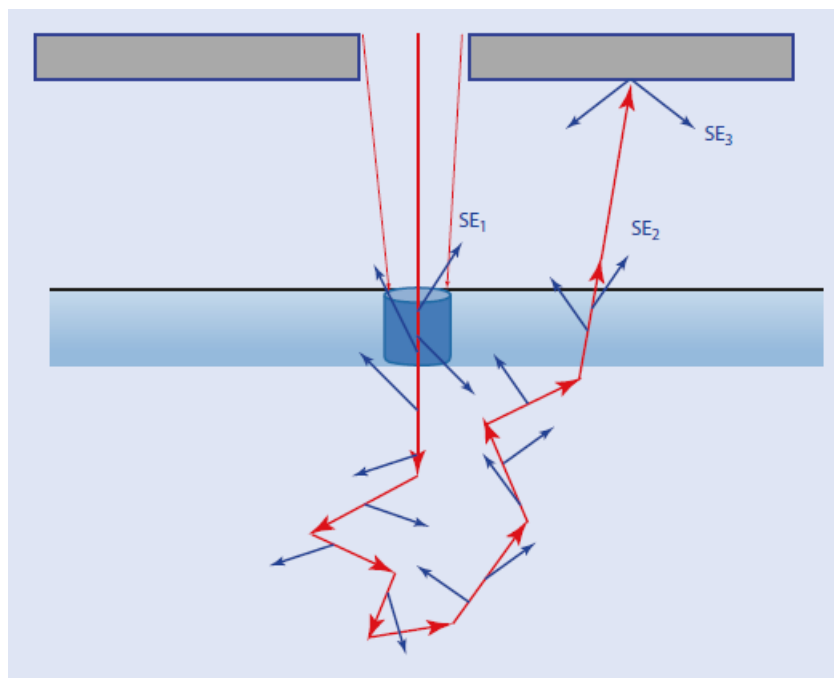
Kuvassa 13 on esitetty sekundäärielektronien energiaspektri kuparissa 1,0 kV kiihdytysjännitteellä. Kuvasta nähdään, että sekundäärielektronien kineettinen energia on huomattavasti pienempi kuin takaisinsirontaelektroneilla.



Kuva 13. Sekundäärielektronien energiaspektri [8].

Sekundäärielektroneja voi syntyä kolmea eri tyyppiä: SE₁, SE₂ ja SE₃. Kuvassa

14 on esitetty näiden syntymekanismit. SE_1 -elektronit emittoituvat primäärisuihkun osumakohdassa pinnan läheisyydessä. SE_2 -elektronit emittoituvat takaisinsironneiden elektronien ansiosta silloin, kun ne ovat poistumassa näytteestä. SE_3 -elektronit emittoituvat takaisinsirontaelektronien osuessa esimerkiksi tyhjiökammion seinämiin. SE_1 -elektronit sisältävät tarkemman tiedon primäärisuihkun osumakohdasta, kun taas SE_2 - ja SE_3 -elektronit sisältävät saman informaation kuin takaisinsirontaelektronit, joskin heikompana. Kuvassa sininen kartio edustaa tilavuutta, josta SE_1 -elektronit voivat päästä näytteestä ulos, ja sininen suorakulmio edustaa sekundäärielektronien pakosyvyyttä. [8]

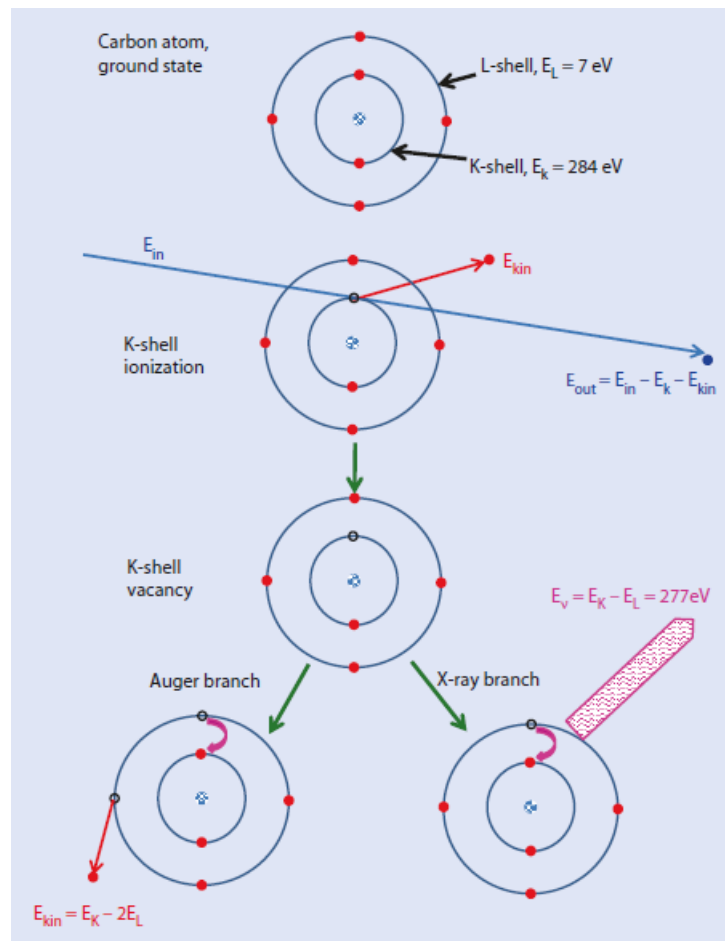


Kuva 14. Kaavio sekundäärielektronityyppien syntymekanismeista [8].

2.2 Energiadisersiivisen röntgenspektroskopian perusteet

Energiadisersiivisellä röntgenanalysaattorilla saadaan tietoa näytteen alkuaineosuudesta. Atomien elektronit ovat sitoutuneet elektronikuorille tietyillä energioilla, ja nämä energiat riippuvat alkuaineesta ja siitä, minkä kuoren elektroni on kyseessä. Elektronien energiatasot ovat joka alkuaineelle ominaiset. Primäärielektronin

irroittaessa elektronin atomin sisäkuorelta sinne jää vakanssi, jolloin atomi on virittyneessä tilassa. Viritystila purkautuu, kun ulommalta kuorelta siirtyy elektroni sisäkuoren vakanssiin, ja samalla emittoituu röntgensäteilyä. Tämän röntgensäteilyn energia vastaa energiatilojen välistä energiaeroa, minkä vuoksi sitä kutsutaan karakteristiseksi röntgensäteilyksi, ja sen avulla voidaan tunnistaa, mistä alkuaineesta on kyse [9].



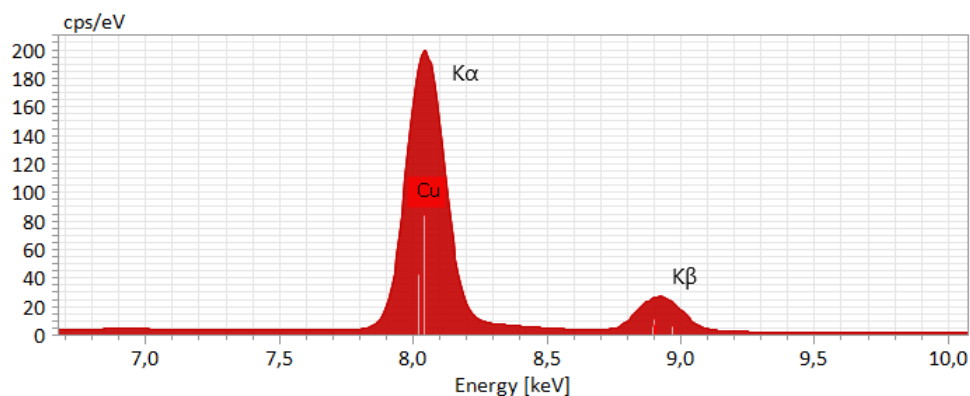
Kuva 15. Röntgensäteilyn ja Auger-elektronien syntymekanismi [8].

Röntgensäteilyn syntymekanismi on esitetty kuvassa 15. Kuvan yläosassa on hiiliatomi perustilassaan. Seuraavassa osassa kuvassa sininen primäärielektroni irroittaa hiiliatomin K-kuorelta yhden elektronin. Tämän jälkeen viritystila purkautuu, kun L-kuoren elektroni siirtyy vakanssiin ja emittoi röntgenkvantin energiatasapainon säilyttämiseksi. Kuvassa on myös esitetty Auger-elektronin emissioprosessi, jol-

loin röntgenkvantin sijaan yksi L-kuoren elektroni emittoituu.

Kuvan 15 tilanteessa on kyse $K\alpha$ -säteilystä, koska vakanssi syntyy alunperin K-kuorelle ja sen täyttää seuraavan kuoren elektroni. Jos K-kuoren vakanssin täyttää M-kuoren elektroni, on kyseessä $K\beta$ -säteily. L-kuoren vakanssin täytyessä M-kuoren elektronilla kyseessä on $L\alpha$ -säteily ja niin edelleen. Käytännössä saman kuoren elektronien energiat saattavat hieman poiketa toisistaan kemiallisen siirtymän takia, koska atomin sitoutuminen molekyyllissä muuttaa hieman orbitaaleja. Nämä erot ovat kuitenkin liian pieniä havaittavaksi useimmilla EDS-analysointilaitteilla. [9]

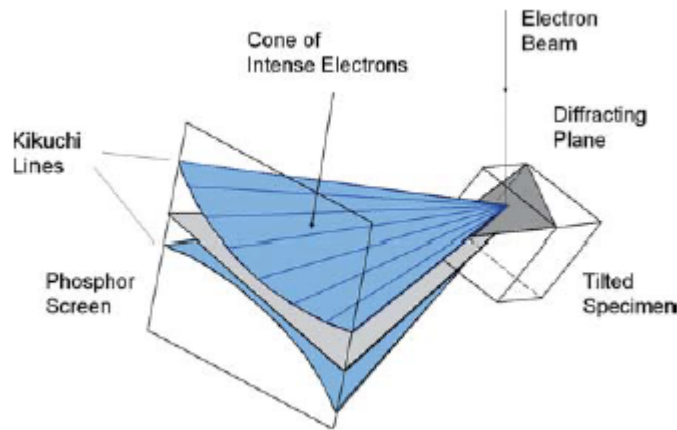
Kahden vierekkäisen elektronikuoren energiaero on sitä pienempi, mitä ulompaa ne ovat ytimestä. Tällöin $M\alpha$:n energia on pienempi kuin $L\alpha$:n, minkä energia puolestaan on pienempi kuin $K\alpha$:n. Todennäköisin siirtymä kuoren vakanssiin tapahtuu lähimmältä korkeammalta kuorelta, jolloin esimerkiksi $K\alpha$ -säteilyn intensiteetti on suurempi kuin $K\beta$:n [9]. K- ja M-kuoren energiaero on suurempi kuin K- ja L-kuoren energiaero, jolloin $K\beta$ -säteilyn energia on suurempi kuin $K\alpha$:n energia. Nämä asiat voidaan havaita kuvan 16 esimerkksispektrissä, johon on merkitty kuparin $K\alpha$ - ja $K\beta$ -piikit.



Kuva 16. Kuparin K-piikkien EDS-spektri.

2.3 EBSD ja diffraktiokuviot

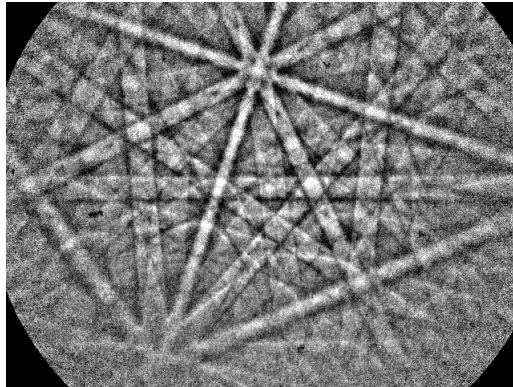
EBSD-mittauksessa havaitaan diffraktoituneiden elektronien heijastus fosforiruudulla. Elektronisäteily osuu näytteeseen ja siroaa kidetasoista kaikkiin suuntiin. Sopivassa kulmassa (Braggin kulma θ_B) osuvat elektronit siroavat elastisesti ja muodostavat vahvemman säteen. Voidaan siis ajatella, että kidetasojen välissä sijaitsee diffraktoituneiden elektronien lähde. Systemi on kolmiulotteinen, joten diffraktoituvat elektronit muodostavat kartiopinnan (Kossel kartio), mikä on esitetty kuvassa 17. Kartiopintoja on kaksi, koska niitä muodostuu yksi lähteen kummallekin puolelle. [1]



Kuva 17. Diffraktiokuvion muodostuminen [4].

Kuvassa 17 kartiopintojen kaarevuutta fosforiruudulla on liioiteltu ja käytännössä ne näyttävät suorilta. Tämä johtuu siitä, että Braggin lain perusteella diffraktiokulma on hyvin pieni, jolloin kartiopinnat ovat lähes litteitä. Mitattavan kuvion yksittäinen nauha muodostuu, kun kartiopintojen reunat osuvat fosforiruudulle. Todellisuudessa elektronidiffraktio tapahtuu samanaikaisesti kaikista kyseisen kiteen tasoista, jolloin ruudulle muodostuu kuvio, jossa on useampi nauha. [1]

Kuvassa 18 on esitetty duplex teräksen bcc-faasin eli ferriitin diffraktiokuvio, jossa näkyy eri kidetasoista diffraktoituneet nauhat. Kuvion mittauksessa on käytetty lisäksi dynaamista taustankorjausta kontrastin parantamiseksi.



Kuva 18. Duplex teräksen bcc-faasin diffraktiokuvio, 20 kV.

Diffraktiokuvioita tai -nauhoja kutsutaan yleisesti myös Kikuchi-kuvioiksi tai -nauhoiksi ensimmäisen havaitsijansa mukaan (vuonna 1928). Diffraktiokuvio voidaan ajatella kiteen tasojen muodostamana projektiona fosforiruudulla. Jokaisen viivaparin tai nauhan keskusta on tällöin projektio yhdestä kidetasosta. Kahden nauhan välinen kulma riippuu vastaavien kidetasojen välisestä kulmasta ja nauhan paksuus on kääntäen verrannollinen kidetasojen väliseen etäisyyteen d_{hkl} . [4]

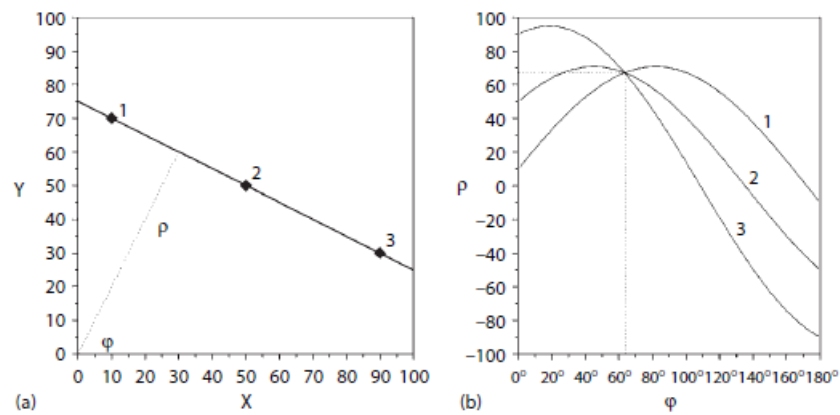
2.3.1 Hough-muunnos

Diffraktiokuvioita on yleensä helppo erottaa silmämääräisesti, mutta niiden manuaalinen indeksointi on työlästä ja aikaavievää. Lisäksi se vaatii enemmän osaamista operaattorilta. Tehokkaampi ratkaisu on käyttää automaattista indeksointia, mikä on kehittynyt vuosien saatossa luotettavaksi.

Kuvion automaattisessa indeksoinnissa suurimpia vaikeuksia on havaita nauhat, joiden kontrasti on heikko. Ongelman ratkaisuksi on sovellettu Hough-muunnosta, jolla nauhat muunnetaan Hough-avaruuden pisteiksi. Pisteiden automaattinen havaitseminen on ohjelmistolle helpompaa kuin nauhojen, joten muunnoksesta on tullut yleisesti käytetty apuväline diffraktiokuvioiden indeksoimisessa. Hough-muunnos soveltuu erityisen hyvin heikkolaatuisten kuvioiden indeksointiin eikä sen nopeus riipu kuvion laadusta, joten se on hyvä ratkaisu täysin automatisoidussa systeemissä.

[1]

Hough-muunnoksessa kuvion jokainen piste muunnetaan sinimuotoiseksi käyräksi ns. Hough-avaruudessa. X- ja Y-koordinaattien sijaan käytetään koordinaatteja ρ ja φ , jotka kuvaavat pisteen etäisyyttä origosta sekä sen ja x-akselin välistä kulmaa. Kuvassa 19 on havainnollistettu tämä muunnos. Koordinaatit ovat siis muotoa $\rho = x_i \cos \varphi + y_i \sin \varphi$, $\varphi \in [0^\circ, 180^\circ]$, $\rho \in [-R, R]$. Myös pisteen intensiteetti huomioidaan muunnoksessa. [1]



Kuva 19. Hough-muunnos [1].

Kuvasta nähdään, että samalla suoralla olevat pisteet kuvautuvat muunnoksen jälkeen sinikäyriksi, jotka leikkaavat yhdessä pisteessä. Tätä pistettä (ρ, φ) käytetään hyväksi indeksoinnissa.

2.4 Mittausparametrit ja niiden vaikutukset

Mitatun diffraktiokuvion ja siten koko mittauksen laatuun vaikuttavat suuresti mittauksessa käytetyt parametrit. Valotusaika, eli kuinka kauan EBSD-kamera mittaa yhtä kuviota ja koejärjestelyn geometria ovat tärkeimpiä laatuun vaikuttavia asioita. Myös elektronisuihkun kiihdytysjännite ja virta vaikuttavat onnistumisen kannalta suuresti. Näiden lisäksi on muita säädettäviä parametreja, joilla tulos voidaan optimoida tilanteesta riippuen. Yleensä pyritään löytämään kompromissi mittauksen

laadun ja siihen käytetyn ajan välillä. Mitattuja pikseleitä voidaan yhdistää (engl. binning) mittausajan lyhentämiseksi. Tällöin mitattu kuvio näyttää rakeisemmalta, koska kuvan pikselien lukumäärä pienenee, mutta samalla myös kohina pienenee. Signaalia voidaan vahvistaa (engl. gain) tai taustan poistamiseksi mittauksessa voidaan käyttää dynaamista tai staattista taustankorjausta. Vahvistusta käytettäessä myös häiriöt vahvistuvat, joten vaativammissa näytteissä se ei ole hyvä ratkaisu. Sen sijaan voidaan keskiarvoistaa useampi mittaus samasta kohdasta, jolloin laatu paranee. Järjestelyn geometriaan vaikuttavat detektorin etäisyys mittauskohdasta, detektorin kallistus ja elektronimikroskoopin työskentelyetäisyys. Mitattujen pikselien koko (engl. step size) riippuu mikroskoopin suurennoksesta ja pikselien määrästä, mikä ei ole sama asia kuin aiemmin mainittu pikseleiden yhdistäminen.

2.4.1 Taustankorjaus

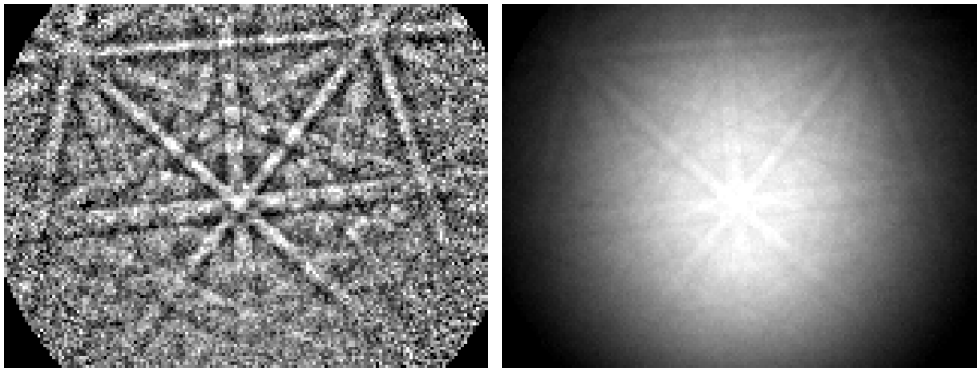
Mitatun diffraktiokuvion indeksoiminen, eli diffraktionauhojen tunnistaminen on välttämätöntä kiderakenteen tunnistamiseksi. Detektoriin osuu takaisinsironneiden elektronien lisäksi elektroneja, jotka ovat menettäneet energiaa vuorovaikuttaessaan näytteen kanssa ennen siroamista. Näiden matalaenergistien elektronien aallonpituus poikkeaa korkeaenergistien elektronien aallonpituudesta, jolloin diffraktiokuvio piiryy eri kohtaan detektorille ja kuvion kontrasti heikkenee [8]. Lisäksi detektoriin osuu myös ei-diffraktoituneita ja useaan kertaan sironneita elektroneja, jotka osuvat Kikuchi-nauhojen ulkopuolelle detektorilla ja haittaavat mittauksia osaltaan.

Ongelman korjaamiseksi voidaan käyttää joko staattista tai dynaamista taustankorjausta. Staattinen taustankorjaus toimii siten, että aluksi mitataan taustasta aiheutuva signaali pyyhkäisemällä suuremman alueen yli, jolloin diffraktiokuviossa ei näy Kikuchi-nauhoja. Mitattu tausta vähennetään myöhemmin mitatusta kuvioista, jolloin kontrasti paranee.

Dynaamisella taustankorjauksella tausta voidaan määrittää itse diffraktiokuvios-

ta. Tällöin jokainen kuvio sumennetaan erikseen ja vähennetään taustana varsinaisesta kuviosta. Dynaaminen taustankorjaus sopii mm. näytteisiin, joissa on useampi faasi, joista saatujen diffraktiokuvioiden intensiteetit poikkeavat suuresti. Tällöin korjaus on parempi tehdä pikselikohtaisesti. Haittapuolina voidaan mainita, että dynaamisella korjauksella ei voida poistaa detektorin naarmuista johtuvia häiriöitä ja se, että kuvankäsittelyaika pitenee, jolloin myös mittaus hidastuu [10].

Kuvassa 20 on esitetty mitattu diffraktiokuvio dynaamisella taustankorjauksella ja ilman taustankorjausta.



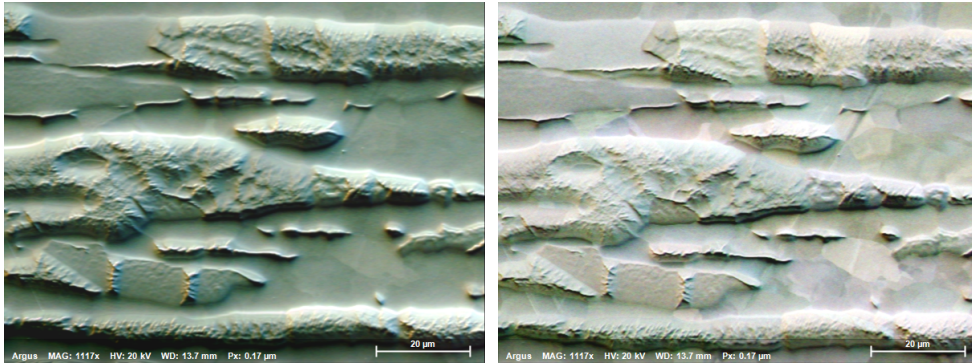
(a) Diffraktiokuvio dynaamisella taustankorjauksella (b) Diffraktiokuvio ilman taustankorjausta

Kuva 20. Taustankorjauksen vaikutus diffraktiokuvioon.

2.4.2 Geometria

Kun puhutaan EBSD:n kohdalla geometriasta, tarkoitetaan työskentelyetäisyyden, näytteen kallistuksen ja detektorin ja näytteen välisen etäisyyden ja detektorin kallistuksen muodostamasta kokonaisuudesta. Edellämainitut on tarpeen säätää sopiviksi ennen varsinaisen mittauksen aloittamista.

Näytteen koko ja suuri kallistuskulma (n. 70°) rajoittavat työskentelyetäisyyden usein suuremmaksi kuin 15 mm. Detektorin ja näytteen välinen etäisyys määrää, kuinka terävä diffraktiokuvio detektorille osuu. Detektorin kallistuskulma määrää mihin kohtaan detektoria kuvio osuu, joten se on syytä asettaa sopivaksi, jotta saa-



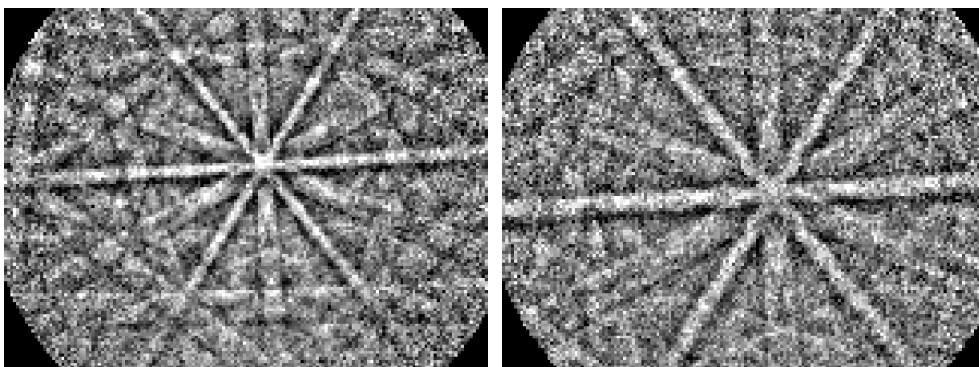
(a) Etäisyys 16 mm

(b) Etäisyys 25 mm

Kuva 21. FSE-kuvat detektorin eri etäisyyksillä.

daan mahdollisimman suuri ja hyvälaatuinen diffraktiokuva detektorille. Kuvassa 21 on esitetty eteenpäin sironneilla elektroneilla muodostettu kuva (engl. forward scattered electron, FSE) näytteen samasta kohdasta detektorin ja näytteen kahdella eri etäisyydellä, 16 mm ja 25 mm. Kuvasta nähdään, että suuremmalla etäisyydellä saadaan parempi orientaatiokonstrasti.

Kuvassa 22 on esitetty diffraktiokuviot kahdella detektorin ja näytteen välisellä etäisyydellä. Kuvasta nähdään, että 16 mm etäisyydellä Kikuchi-nauhat ovat kaapeammat kuin 25 mm etäisyydellä. Lisäksi niitä mahtuu näkyviin paremmin lyhyellä etäisyydellä, koska kuvio ”leviää” vähemmän kuin pidemmällä etäisyydellä.



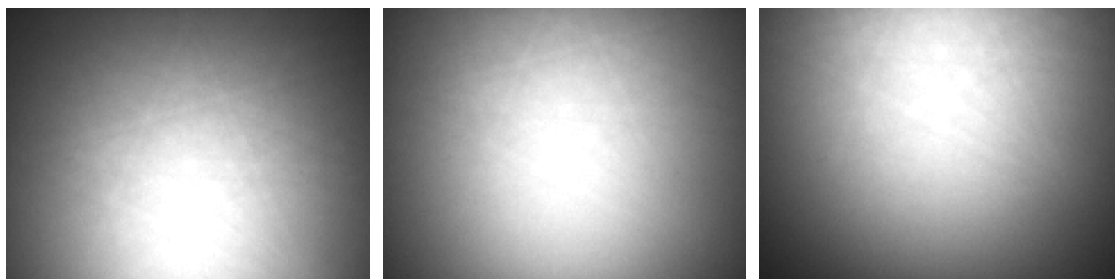
(a) Etäisyys 16 mm

(b) Etäisyys 25 mm

Kuva 22. Diffraktiokuviot detektorin eri etäisyyksillä.

Edellämainittujen suureiden lisäksi detektorin kallistuskulman avulla voidaan saavuttaa optimaalinen geometria. Tällä tavoin varmistetaan, että diffraktiokuva

osuu detektorin oikeaan kohtaan. Oikea kallistuskulma myös parantaa FSE-kuvan laatua. Kuvassa 23 on esitetty tapaukset, joissa kallistuskulma on a) liian suuri, b) sopiva ja c) liian pieni. Mittauksessa käytetty valotusaika oli tarkoituksella liian suuri, koska ylivalottuneen kuvan saturaatioalueen avulla on helpompi arvioida oikea kohta.



(a) Liian suuri kallistus

(b) Oikea kallistus

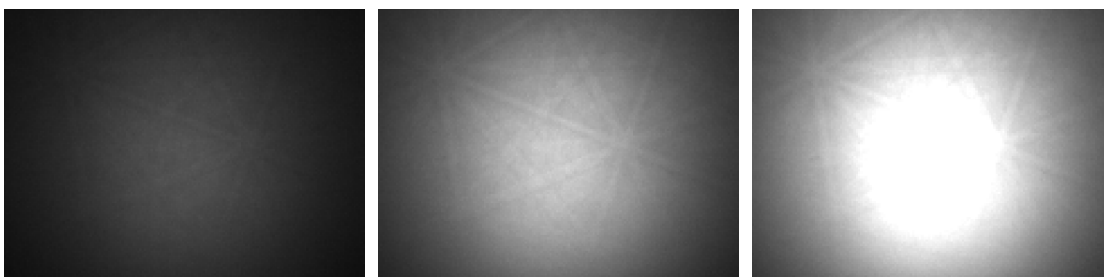
(c) Liian pieni kallistus

Kuva 23. Detektorin kallistuksen vaikutus diffraktiokuvion osumakohtaan.

2.4.3 Valotusaika

Yksi tärkeimmistä säädettävistä parametreista on valotusaika, eli aika, jonka EBSD-kamera mittaa fosforiruudulta tulevaa signaalia yhden pikselin kohdalla. Mitatun kuvion laatu on parempi valotusajan kasvaessa kunnes se alkaa satureitua. Tällöin menetetään tärkeää tietoa. Toisaalta pidempi valotusaika myös pidentää koko mittaukseen tarvittavaa aikaa, joten tilanteesta riippuen pitää löytää sopiva kompromissi. Sopiva valotusaika riippuu näytteestä ja elektronimikroskoopin asetuksista. Suurella jännitteellä ja virralla tarvittava valotusaika pienenee. Lisäksi näytteen koostumus vaikuttaa oikeaan arvoon. Signaalin voimakkuuden ero näytteen eri kohdissa voi johtaa siihen, että yhdessä kohdassa valotusaika on sopiva, mutta toisessa liian suuri tai pieni.

Kuvassa 24 on esitetty mitattu diffraktiokuvio kolmella eri valotusajalla: 10 s, 25 s ja 40 s. Nähdään, että liian lyhyellä valotusajalla kuvio näkyy heikosti, mikä lopulta vaikeuttaa sen analysointia. Liian suurella valotusajalla kuvio satureituu.



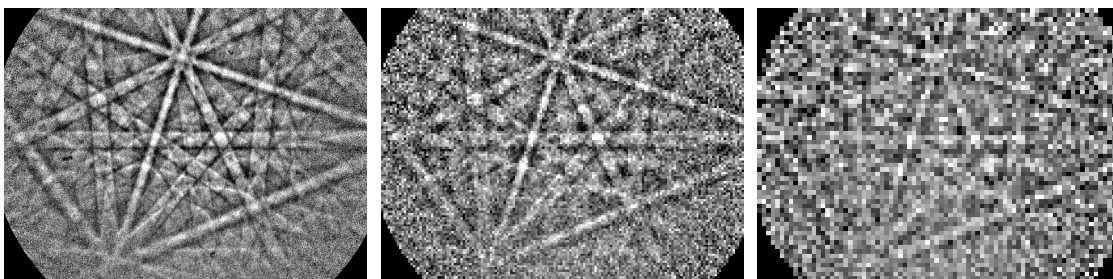
(a) Alivalottunut kuvio, 10 ms (b) Sopiva kuvio, 25 ms (c) Saturoitunut kuvio, 40 ms

Kuva 24. Valotusajan vaikutus mitattuun diffraktiokuvioon.

2.4.4 Lokerointi

Pikselien lokeroinnilla (engl. binning) voidaan määrittää diffraktiokuvion resoluutio. Lokeroinnissa useampi pikseli yhdistetään yhdeksi suuremmaksi pikseliksi, jolloin mittausaika lyhenee. Myös signaalin voimakkuus paranee, jolloin tarvitaan lyhyempi altistus aika. Tällöin kuvion laatu kuitenkin heikkenee, joten on löydettävä sopiva kompromissi tarpeen mukaan.

Kuvassa 25 on esitetty diffraktiokuvio 1x1, 4x4 ja 8x8 lokeroinnilla. Kuvioista nähdään, että ilman lokerointia saadaan paras ja tarkin lopputulos. Tämä johtaa kuitenkin selvästi pidempään mittausaikaan, joten usein on parempi käyttää lokerointia. Kuvan a-kohdan kuvion mittaukseen kului 64-kertainen aika verrattuna c-kohdan kuvion mittaukseen. Pikselikoon kasvaessa signaalin voimakkuus kasvaa ja signaali-kohinasuhde (engl. signal to noise ratio, SNR) paranee [8].



(a) 1x1

(b) 4x4

(c) 8x8

Kuva 25. Lokeroinnin vaikutus diffraktiokuvioon.

Oikean lokeroinnin valinta riippuu pitkälti käyttötarkoituksesta. Yksinkertaisen

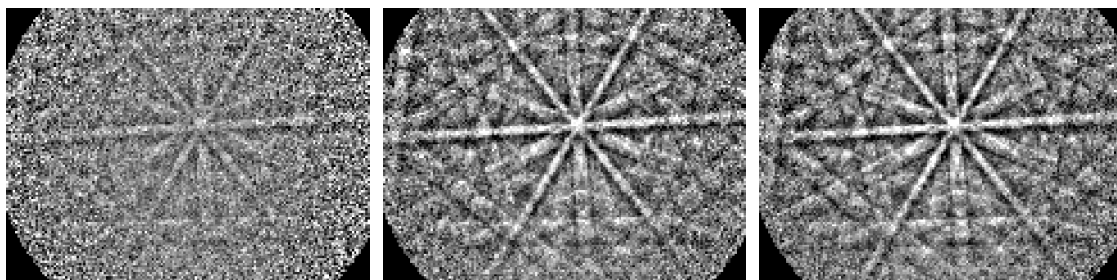
näytteen kartoitukseen on hyvä käyttää suurempaa lokerointia nopeamman mittauksen takia, mutta esimerkiksi tuntemattoman faasin tunnistamiseen sopii paremmin 1x1 tai 2x2 lokerointi.

2.4.5 Elektronisuihkun virta

Elektronisuihkun virta vaikuttaa ensisijaisesti diffraktoituvien elektronien määrään ja suihkun kokoon. Suuremmalla virralla tarvitaan lyhyempi valotusaika, koska tarvittavan voimakas signaali voidaan mitata lyhyemmässä ajassa. Tästä syystä on suositeltavaa käyttää näytteestä riippuen mahdollisimman suurta virtaa nopeamman mittauksen mahdollistamiseksi.

Suurempi virta kasvattaa suihkun kokoa, joten silloin erotuskyky huononee ja saattaa haitata pienien yksityiskohtien havaitsemista. Liian pienellä virralla diffraktiokuvion laatu huononee, koska tällöin signaali-kohinasuhde on huonompi. Sopivan elektronisuihkun virran arvo on siis kompromissi alueellisen erotuskyvyn ja signaalin voimakkuuden välillä. [11]

Kuvassa 26 on esitetty virran vaikutus diffraktiokuvioon eri virran arvoilla. Kuvista nähdään, että valotusajan pysyessä samana suuremmalla virralla mitataan selkeämpi kuvio. Lisäksi nähdään, että kuvassa c) saavutetaan suunnilleen samantoinen kuvio kuin kohdassa b), mutta lyhyemmällä valotusajalla. Esimerkeissä a) ja b) käytetty valotusaika oli liian suuri 10 nA virralla, jolloin kuvio olisi saturoitunut. Mittauksissa käytetään usein muutaman nanoampeerin virtaa näytteestä riippuen.



(a) 1 nA, 21 ms

(b) 5 nA, 21 ms

(c) 10 nA, 14 ms

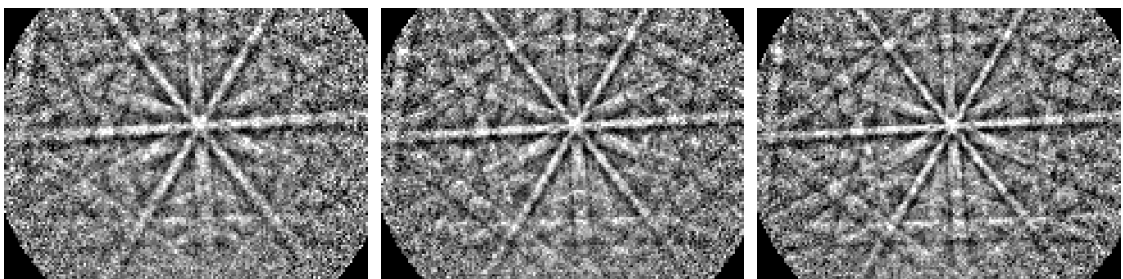
Kuva 26. Virran vaikutus mitattuun diffraktiokuvioon.

2.4.6 Kiihdytysjännite

Kiihdytysjännite vaikuttaa moniin asioihin. Suurempi kiihdytysjännite tarkoittaa sitä, että elektroneilla on suurempi energia ja pienempi aallonpituus, jolloin mitatun diffraktiokuvion nauhat ovat ohuempia. Tällöin myös fosforiruudun tehokkuus paranee ja kuvio näkyy selvempänä. Suurempi energia tarkoittaa myös sitä, että elektronisuihku on vähemmän altis esimerkiksi ylimääräisen magneettikentän vaikutuksille. [11]

Vuorovaikutustilavuus riippuu elektronien energiasta, joten suuremmalla kiihdytysjännitteellä erotuskyky huononee. Vuorovaikutustilavuus riippuu myös näytteen koostumuksesta. Kevyistä alkuaineista koostuvan näytteen mittaamisessa käytetään yleensä pienempää kiihdytysjännitettä (15-20 kV) ja raskaammista alkuaineista koostuvan näytteen kohdalla käytetään suurempaa kiihdytysjännitettä. [11]

Kuvassa 27 on esitetty diffraktiokuviot kolmella kiihdytysjännitteen arvolla. Kuvasta nähdään, että suurimmalla kiihdytysjännitteellä kuvion nauhat ovat terävämmät ja ohuimmat kuin pienemmillä jännitteillä. Nauhojen paikat tai niiden väliset kulmat eivät kuitenkaan muutu, joten kuvio säilyy samanmuotoisena jännitteestä riippumatta.



(a) 15 kV

(b) 20 kV

(c) 25 kV

Kuva 27. Kiihdytysjännitteen vaikutus mitattuun diffraktiokuvioon.

2.5 Kameratyypit

Diffraktiokuvion mittaukseen EBSD:ssa käytetään ohutta fosforiruutua, jonka avulla signaali muutetaan ensin valoksi. Ruudun takana on kamera, jolla kuvio kuvataan ja tallennetaan. Yleisesti on käytetty CCD-kameraa, mutta lähivuosina valmistajat ovat kehittäneet CMOS-tekniikkaan perustuvia kameroita käytettäväksi EBSD-laitteistossa.

Molemmat kameratyypit muuttavat mitatun signaalin valosta sähköiseksi. CCD-kameran kenno siirtää jokaiseen pikseliin syntyneen varauksen yksitellen kennon läpi vahvistimelle, jossa varaus muutetaan jännitteeksi. Yksittäiseen pikseliin muodostuva varaus on verrannollinen siihen osuneen valon intensiteettiin. CMOS-kennossa varaus muutetaan jännitteeksi jokaisessa pikselissä erikseen. CCD-kennon etuna on parempi herkkyys, kun taas CMOS-kamera on huomattavasti nopeampi [4].

CCD- ja CMOS-kennoissa lokerointi tapahtuu eri tavalla, mistä seuraa, että CCD-kennon tapauksessa lokerointi vähentää kohinaa selvästi paremmin kuin CMOS-kennolla. CCD-kennolla varaukset yhdistetään jo kennolla, minkä jälkeen se muunnetaan jännitteeksi, jolloin lukukohina ei summaudu varausten tavoin. CMOS-kennolla pikselien summaus tapahtuu vasta jännitteeksi muunnon jälkeen, jolloin signaalikohinasuhde on huonompi.

2.6 Jälkikäsittely

Onnistuneeseen mittaukseen vaaditaan myös tulosten jälkikäsittelyä. Esimerkiksi monifaasisen näytteen voi ensin mitata kunhan siitä on tunnistettu ainakin yksi faasi. Tuntemattomat faasit voidaan tunnistaa mittauksen jälkeenkin. On kuitenkin syytä muistaa, että ohjelmisto yrittää sovittaa sille annettuja vaihtoehtoja mitaustuloksiin. Tällöin voi käydä niin, että varsinkin huonolaatuisten kuvioden indeksointi on liian vaikeaa. Ohjelmistolla voidaan säätää onnistuneesti indeksoitujen Kikuchi-nauhojen vaadittavaa vähimmäismäärää tai niiden välisen kulman maksii-

mipoikkeamaa, jolloin ohjelmisto suoriutuu tehtävästään paremmin. Lisäksi indeksoimattomat pikselit voidaan sisällyttää ympäröiviin alueisiin, kunhan varmistutaan siitä, että kyseessä tosiaan on sama faasi, ja indeksoinnin epäonnistuminen johtuu vain diffraktiokuvion heikosta laadusta.

Informaatio näytteen rakeista on usein mielenkiintoista, ja jälkikäsitteily on välttämätöntä sen saavuttamiseksi. Käytännössä on pakollista määritellä miten mittaus tulosten perusteella mitattu alue voidaan jakaa rakeisiin. Tällöin määritellään, mikä on kahden vierekkäisen pikselin tuloksen suurin mahdollinen orientaatioero. Usein voidaan määrittää täksi rajaksi 5° . Jos vierekkäisten pikselien orientaatioero on suurempi kuin tämä arvo, ohjelmisto tulkitsee niiden kuuluvan eri rakeisiin. Raerajat voidaan myös jakaa eri luokkiin orientaatioerojen perusteella, eli esimerkiksi matalan ja korkean kulman raerajoihin sekä kaksosrajoihin.

2.7 Näytteenvalmistus

EBSD-menetelmän kannalta huolellinen näytteenvalmistus on ensiarvoisen tärkeää. Diffraktiokuvion aikaansaamiseksi näytteen pinnan tulee olla erittäin sileä, koska signaali tulee niin läheltä pintaa, tyypillisesti noin 50-100 nm paksuudelta [12]. Näytteenvalmistukseen on olemassa erilaisia vaihtoehtoja, kuten esimerkiksi mekaaninen tai elektrolyyttinen kiillotus, etsaus ja ionileikkaus. Yhtä ylivoimaista näytteenkäsittelymenetelmää ei ole, vaan eri menetelmät sopivat erilaisille näytteille.

Kovuuserot näytteessä voivat johtaa siihen, että eri alueet kiillottuvat/hioutuvat eri tahtiin, jolloin lopputulos ei ole tasainen. Käsitteily tehdään yleensä eri vaiheissa, ja onkin tärkeää, että jokainen vaihe suoritetaan riittävällä huolellisuudella. Näytteen naarmuuntuminen ja riittämätön käsittely johtaa siihen, että diffraktiokuvioiden mittaus estyy. Lisäksi on syytä olla varovainen, ettei näytteen pintarakenne muutu olennaisesti. Kontaminaatiokerrosten ja amorfisten kerrosten muodostuminen näytteenvalmistuksen yhteydessä ovat myös mahdollisia ongelmia.

Mekaanisen kiillotuksen etuna on suhteellisen suuren alan samanaikainen käsittely, jolloin voidaan valmistella suurempia näytteitä / pinta-aloja mitattavaksi. Tämän lisäksi kiillotuslaitteistot eivät ole läheskään yhtä kalliita kuin esimerkiksi ionileikkurit. Mekaanisen kiillotuksen haittapuolena voidaan pitää sitä, että eri materiaaleille voi olla hyvinkin erilaiset näytteenvalmistusmenetelmät, jolloin valmistelijan osaamisella on suuri merkitys. Lisäksi edellämainitut kovuserot näytteessä voivat tehdä näytteenvalmistuksesta erittäin haastavaa.

Ionileikkurin avulla voidaan valmistella korkealaatuisia pintoja EBSD-mittauksia varten. Mekaaniseen kiillotukseen verrattuna ionileikkurilla näytteenvalmistus on helpompaa eikä materiaali itsessään vaikuta yhtä paljoa näytteen käsittelyyn. Ionileikkurissa käytettävä ionisuihkun energia on ainut parametri minkä valintaan itse näyttemateriaali vaikuttaa. Esimerkiksi metallinäytteet, jotka johtavat lämpöä hyvin, eivätkä olennaisesti muutu lämpötilan noustessa hieman, voidaan valmistella käyttäen mahdollisimman suurta ionisuihkun energiaa. Tätä työtä varten valmisteluissa näytteissä käytettiin Gatan 693 PIPS -ionileikkuria, jossa ionisuihkun energiaa voidaan säätää 0,1 – 6,0 keV välillä 0,1 keV askelin. Leikkuria voidaan käyttää joko pintakiillotukseen tai poikkileikkeiden valmistamiseen. Metallinäytteistä voitiin helposti valmistaa poikkileikkeet käyttäen ionisuihkua maksimienergialla. Lopuksi poikkileikepintaa kiillotettiin pienempienergisellä ionisuihkulla, jotta poikkileikkauksen aikana syntynyt amorfinen kerros saatiin ohuemmaksi.

3 Samankaltaisia mittausmenetelmiä

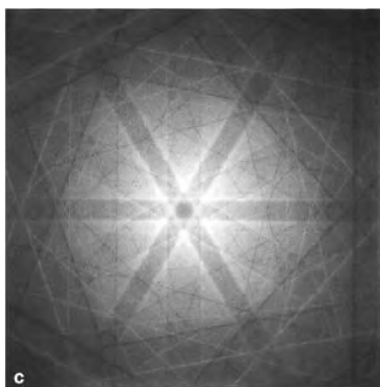
3.1 Lämpäisyelektronimikroskooppi

Lämpäisyelektronimikroskooppi (engl. Transmission Electron Microscope, TEM) toimii hieman samankaltaisesti kuin aikaisemmin mainittu pyyhkäisyelektronimikroskooppi, mutta näytteen pinnan kuvantamisen sijaan elektronisuihku kulkee näytteen

läpi. TEM:issa käytetty kiihdytysjännite on normaalisti paljon suurempi, jolloin primäärisuihkun elektronien energia on satoja kiloelektronivoltteja. Elektronit vuorovaikuttavat näytteessä herkästi, joten näytteen tulee olla ohut, tyypillisesti 5-100 nm 100 keV elektroneille [13].

Kuva muodostuu näytteen läpi kulkeneen elektronisuihkun intensiteettijakauksen perusteella. Näytteen läpäistyään suihku kulkee linssisysteemin läpi ja osuu fluoresoivalle ruudulle, josta voidaan muodostaa kuva esimerkiksi CCD-kameran avulla. TEM:n avulla voidaan saavuttaa parempi resoluutio kuin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla, joten TEM sopii hyvin pienempien yksityiskohtien kuvantamiseen. Myös TEM:n yhteydessä voidaan suorittaa röntgenanalyysi energiadisersiivisellä röntgenanalyysaattorilla selvästi paremmalla erotuskyvyllä kuin SEM-EDS -yhdistelmällä. Tämä johtuu siitä, että kun näyte on hyvin ohut ja primäärisuihku kulkee näytteen läpi, elektronit siroavat vähemmän ja röntgensäteilyä syntyy selvästi pienemmällä alueella.

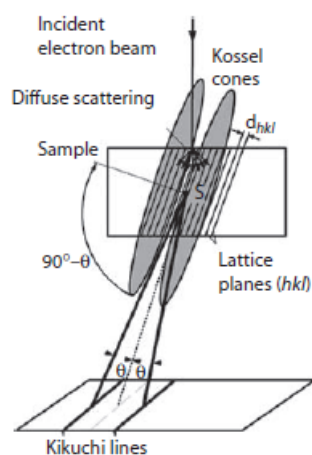
TEM:n avulla voidaan myös saada tietoa näytteen kiderakenteesta elektronidiffraktion avulla. TEM:n avulla voidaan mitata moodista ja näytteen paksuudesta riippuen joko perinteinen diffraktiokuvio tai kuvio, jossa näkyvät myös Kikuchi-nauhat. Kikuchi-nauhojen ollessa mukana diffraktiokuviossa TEM:n avulla voidaan määrittää kiteen avaruusryhmä, minkä lisäksi hilavakiot voidaan mitata tarkasti [13].



Kuva 28. Kikuchi-nauhat TEM:in avulla [13].

3.2 Lämpäisykikuchi-diffraktio

EBSD:lle vaihtoehtoinen ja hyvin samankaltainen menetelmä kiderakenteiden mittaamiseen on Lämpäisykikuchi-diffraktiomenetelmä (engl. transmission kikuchi diffraction, TKD). Toimintaperiaate on muuten samanlainen, mutta näytteen tulee olla hyvin ohut (elektroni-läpinäkyvä), koska diffraktio havaitaan näytteen läpi. Tämä mahdollistaa paremman erotuskyvyn EBSD:hen verrattuna. Kuvassa 29 on esitetty diffraktiokuvion muodostumisperiaate TKD:n tapauksessa.



Kuva 29. Diffraktiokuvion muodostuminen TKD-menetelmällä [1].

TKD:n parempi erotuskyky johtuu siitä, että primäärisuihku kulkee ohuen näytteen läpi siroamatta läheskään yhtä paljon kuin EBSD:n tapauksessa. Vuorovaikutustilavuuden jäädessä selvästi pienemmäksi myös erotuskyky paranee. Diffraktiosignaali tulee enimmäkseen näytteen alapinnan läheisyydestä, ja TKD:n avulla voidaan saavuttaa jopa 2 nm resoluutio nikkelissä EBSD:n resoluution ollessa 20-50 nm suuruusluokkaa [14]. Erotuskykyero on siis merkittävä. TKD-näytteenvalmistus on kuitenkin vieläkin haastavampaa kuin EBSD:n tapauksessa, koska elektronien pitää läpäistä näyte. Valmistukseen voidaan käyttää FIB:iä (engl. focused ion beam), jolla lamellien valmistus onnistuu elektronimikroskoopin sisällä. FIB toimii samalla periaatteella kuin BIB (engl. broad ion beam), mutta ionisuihku on paremmin fokuoitu.

Näytteen paksuus vaikuttaa niin diffraktiokuvioiden laatuun kuin spatiaaliseen resoluutioonkin. Näytteen optimaalinen paksuus riippuu materiaalista, mutta esimerkiksi alumiinin tapauksessa parhaat tulokset saadaan näytepaksuuden ollessa 75-200 nm [14]. TKD:n yhteydessä voidaan käyttää ns. off-axis -detektoria samaan tapaan kuin EBSD-menetelmässä, tai ns. on-axis -detektoria, jolloin detektori sijaitsee samalla akselilla kuin primäärisuihku. Toisin sanoen tällöin TKD-detektori on suoraan näytteen alla.

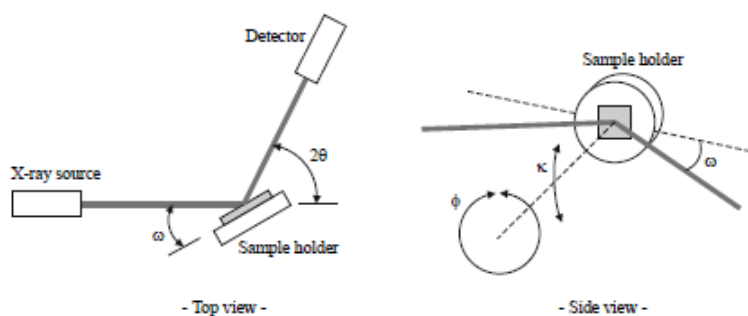
EBSD:n ja TKD:n suurin ero tulee esille spatiaalisen resoluution yhteydessä. Järjestysluvun kasvaessa EBSD:n erotuskyky paranee, mutta TKD:n erotuskyky huononee. Tämä johtuu siitä, että järjestysluvun ollessa suurempi primäärisuihkun ja näytteen välinen vuorovaikutus lisääntyy. Tällöin EBSD:n resoluutio paranee, kun elektronit eivät tunkeudu syvemmälle näytteeseen. TKD:n tapauksessa tapahtuu päinvastoin. Vuorovaikutuksen lisääntyessä suihku leviää ja spatiaalinen resoluutio huononee. [14]

TKD soveltuu EBSD:tä paremmin pienten yksityiskohtien erottamiseen ja kevyiden alkuaineiden mittaukseen. Lisäksi vuorovaikutustilavuuden ollessa selvästi pienempi TKD soveltuu paremmin helposti varautuvien näytteiden mittaukseen. EBSD:n avulla voidaan kuitenkin kartoittaa suurempi alue kerrallaan ja näytteenvalmistus on helpompaa, joten parhaan menetelmän valinta riippuu käyttötarkoituksesta.

3.3 Röntgendiffraktio

Aineen faasien, tekstuurin ja ylipäättään kiderakenteen tutkimiseen voidaan käyttää myös röntgendiffraktiomenetelmää (engl. X-Ray Diffraction, XRD). Menetelmä perustuu myös diffraktioon kidetasojen välissä, mutta elektronien sijaan käytetään röntgensäteilyä. Kuvassa 30 on esitetty kaaviokuva röntgendiffraktiolaitteesta. Laitteistoja voi olla erilaisia, mutta perusajatus on samanlainen. Röntgensäde osuu näytteeseen ja diffraktoituu kidetasoista. Tulevan ja diffraktoituneen säteen välistä

kulmaa merkitään 2θ :lla. ω on tulevan säteen ja näytteenpitimen välinen kulma, κ on näytteenpitimen kallistuskulma sen pituusakselin mukaisesti ja ϕ kuvaa piti-
men rotaatiota sen normaaliakselin mukaan. Kuvan b-kohdassa on havainnollistettu,
miten näytettä voidaan kääntää mittauksen aikana.

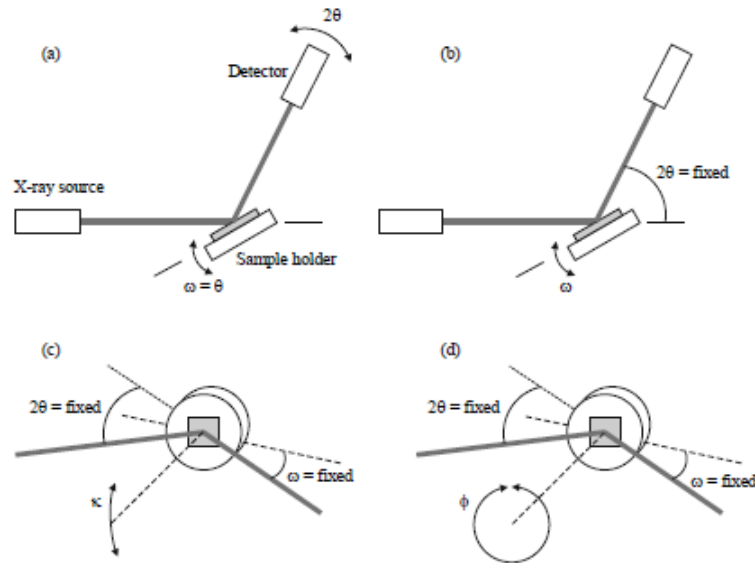


Kuva 30. XRD-mittauksissa käytettävä konfiguraatio [15].

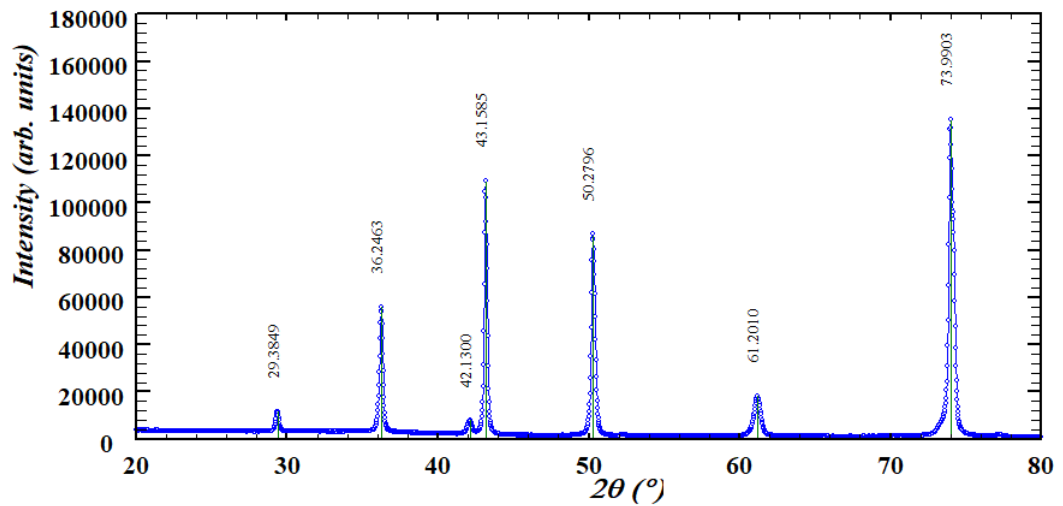
Röntgendiffraktiomenetelmällä näytettä voidaan mitata eri tavoilla. Kuvassa 31 on esitetty XRD:n eri skannausmoodit. Kuvan a-kohdassa on ns. $\theta - 2\theta$ -moodi, jolla voidaan mitata diffraktio tasoista, jotka ovat samansuuntaiset näytteen pinnan kanssa. Tosin näiden tasojen välisiä orientaatioeroja ei voida havaita. Tällöin näytteenpidintä ja detektoria liikutetaan siten, että pätee $\omega = \theta$. Kuvan b-kohdassa on esitetty ω -skannaus, jossa detektoria pidetään paikallaan, ja näytettä kierretään. Tällöin voidaan selvittää, miten orientaatiot jakautuvat näytteessä. κ -skannaus on esitetty kuvan c-kohdassa. Tällöin näytettä kallistetaan ylös ja alas, jolloin näyte voidaan asettaa siten, että pinnan normaali on samassa tasossa tulevan ja diffraktoituneen säteen kanssa. ϕ -skannaus on esitetty d-kohdassa, ja silloin näytettä kierretään sen normaaliakselin suhteen siten, että muut kulmat säilyvät samoina. ϕ -skannaus soveltuu tilanteeseen, jossa tasot ovat samassa suunnassa näytteen pinnan kanssa, mutta orientoituneet keskenään eri suunnissa. [15]

Mitatusta datasta voidaan määrittää röntgendiffraktiokuvio eli diffraktogrammi, jossa esitetään piikkien intensiteetit 2θ :n funktiona. Piikin intensiteetti ja sijainti riippuu atomien järjestäytymisestä kiteessä, joten eri faaseille on ominaiset

diffraktiokuviot [15].



Kuva 31. XRD-mittauksissa käytettävät skannausvaihtoehdot [15].



Kuva 32. Kuparista mitattu diffraktogrammi.

Kuvassa 32 on esitetty kuparipalasta mitattu diffraktogrammi. Diffraktogrammista voidaan määrittää mitatun näytteen sisältämät kiderakenteet. Kuvan 32 diffraktogrammin piikkien perusteella voidaan sanoa, että kuparinäyte sisältää myös kupriittia eli kuparioksidia Cu_2O . Osa kuparin ja kupriitin piikeistä menevät lähes

päällekkäin, joten piikkien suhteelliset intensiteetit eivät ole samanlaiset kuin puhtaan kupari- tai kupriittinäytteen diffraktogrammeissa. Tämän lisäksi piikkien intensiteetteihin vaikutti se, että näyte ei ollut jauhemainen täysin satunnaisilla kideo-orientaatioilla, vaan kiinteä yksittäinen kappale, jossa on todennäköisesti jonkinasteista preferoitua orientaatiota. Tällöin tiettyjen tasojen piikkien intensiteetit ovat voimakkaampia kuin toisten.

Piikkien 2θ -arvon ja intensiteetin lisäksi hyödyllistä tietoa saadaan myös piikin leveydestä. Piikin leveyteen vaikuttavat mm. kidekoko ja kidevirheet. Pieni kide aiheuttaa leveämmän piikin kuin suurempi kidekoko, ja kiteiden kokoa voidaankin arvioida esimerkiksi Scherrerin kaavalla. Piikin leveneminen voi myös johtua kidevirheistä ja suuri määrä dislokaatioita voi aiheuttaa huomattavan piikin levenemisen. [16]

4 Sovelluskohteet

EBSD-menetelmän avulla voidaan mitata periaatteessa mitä tahansa materiaalia, kunhan sillä on kiteinen rakenne. Menetelmä onkin yleisesti käytössä mm. metallien, mineraalien, keraamien ja puolijohteiden karakterisoinnissa. Menetelmän toimintaperiaate on sama materiaalityypistä riippumatta, mutta käytännössä on otettava huomioon materiaalin ominaisuudet niin näytteenvalmistuksessa kuin itse mittauksessakin.

4.1 Metallurgiset materiaalit

4.1.1 Duplex-teräs

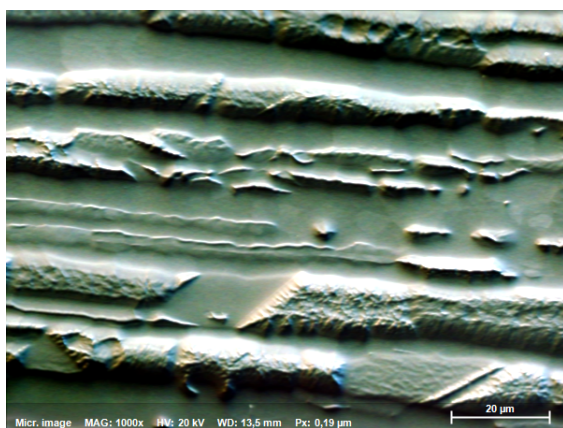
Ruostumattomia teräksiä on useita erilaisia ja ne voidaan jakaa mikrorakenteen perusteella neljään pääryhmään: austeniittiset, ferriittiset, martensiittiset ja duplex-teräkset. Ruostumattomassa teräksessä pääainesosana on rauta, johon on lisätty kro-

mia korroosionkestävyyden parantamiseksi. Kromin lisäksi seos sisältää myös muita alkuaineita haluttujen ominaisuuksien saavuttamiseksi. Esimerkiksi lisäämällä molybdeeniä seos kestää paremmin happoja ja hiilen avulla voidaan lisätä seoksen kovuutta joustavuuden kustannuksella.

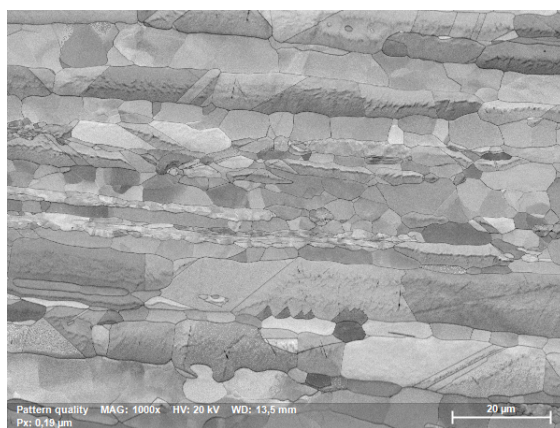
Duplex-teräs (engl. duplex stainless steel, DSS) koostuu kahdesta pääfaasista, jotka ovat austeniitti (γ -faasi) ja ferriitti (α -faasi). Korroosionkestävyys ja mekaaniset ominaisuudet tekevät siitä hyvän vaihtoehdon useisiin sovelluskohteisiin. Molemmilla pääfaaseilla on kuutiollinen kiderakenne, austeniitilla fcc-rakenne ja ferriitillä bcc-rakenne. [17]

Duplex-teräksen EBSD-mittaukset tässä työssä on toteutettu 20 kV kiihdytysjännitteellä, 7 nA virralla ja $0,19 \mu\text{m}$ pikselikoolla. Näytteen kallistuskulma oli mittauksessa 65° tilanpuutteen vuoksi, mutta näyte on sen verran helposti mitattavissa, että tästä ei aiheutunut ongelmia.

Kuvan 33 a-kohdassa on esitetty EBSD-detektorin FSE-kuva duplex-teräksestä, josta voidaan jo havaita sen pääfaasit. B-kohdassa on EBSD-mittauksen laatukartta (engl. pattern quality map), jossa vaaleammista kohdista mitattu diffraktiokuvio on laadultaan parempi kuin tummista kohdista mitattu.



(a) FSE-kuva



(b) PQ-kartta

Kuva 33. Duplex-teräksestä mitatut fse-kuva ja pq-kartta.

Laatukartan avulla voidaan mahdollisesti havaita eri rakeita, koska jos mitatun

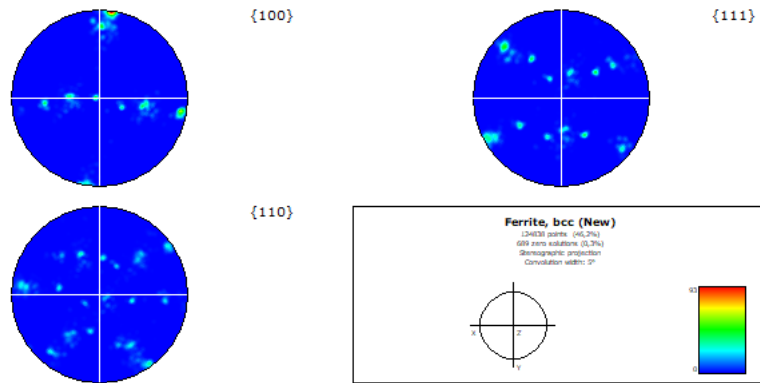
pikselin koko (step size) on pieni, raerajojen läheisyydessä mitattu diffraktiokuvio saattaaakin koostua kahdesta päällekkäisestä kuviosta. Tällöin sen indeksointi vaikeutuu ja laatu jää huonommaksi. Laatukartasta voidaan myös havaita yksityiskohtia pinnan topografiasta, sillä myös se voi vaikuttaa mitatun kuvion laatuun. Siksi onkin usein kätevää esittää haluttu kartta laatukartan kanssa päällekkäin. FSE-kuvan etuna on se, että BSE-kuvaan verrattuna se sisältää myös informaatiota näytteen pinnan topografiasta ja kiteiden orientaatioeroista.

Yksinkertainen tapa tekstuurin kuvaamiseen on poolikuvaaja (engl. pole figure). Poolikuvaaja esittää mitatun kiteen orientaatiota näytteen koordinaatiston suhteen stereografisen projektion avulla. Vastaavasti voidaan myös käyttää käänteistä poolikuvaajaa (engl. inverse pole figure, IPF), jossa näytteen koordinaatiston orientatio projisoidaan kiteen koordinaatistoon. Kuvan 34 a-kohdassa on esitetty duplex-teräksen ferriittifaasin poolikuvaaja ja b-kohdassa sen käänteispoolikuvaaja.

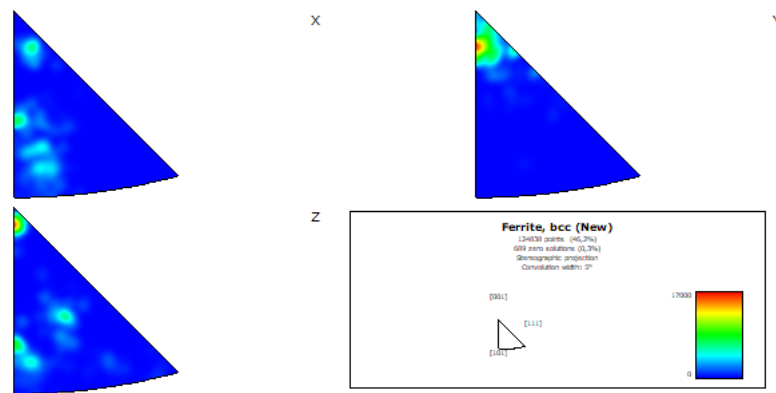
Kuvassa 35 on esitetty duplex-teräksen faasi- ja laatukartat päällekkäin. Kuvassa austeniittifaasi on sininen ja ferriittifaasi keltainen. Duplex-teräksessä pääfaasit jakautuvat lähtökohtaisesti 50%-50%, mutta seoksesta riippuen jomman kumman faasin osuus voi olla suurempi [18]. Kuvasta 35 voidaan silmämääräisesti arvioida, että tämä pitää paikkansa.

Faasikartassa näkyvät ennalta valitut faasit operaattorin valitsemilla väreillä. Lisäksi ohjelma ilmoittaa eri faasien prosenttiosuudet ja indeksoimattomien pikselien eli nollatulosten osuuden kartassa. Oikea indeksointi vaikeutuu, jos diffraktiokuvion laatu on heikko, tai mittausalueella on useampi faasi, joilla on samankaltainen rakenne. Tällöin voidaan käyttää hyväksi samanaikaista EDS-mittausta, jos faasien alkuainekoostumukset poikkeavat toisistaan riittävästi. Ohjelma arvioi faaseja operaattorin valitseman faasilistan perusteella, joten olisi hyvä olla ennakkoon tiedossa, mitä faaseja näyte mahdollisesti sisältää.

Yksi materiaalin mekaanisiin ominaisuuksiin olennaisesti vaikuttavista tekijöistä



(a) ferrite pole figure

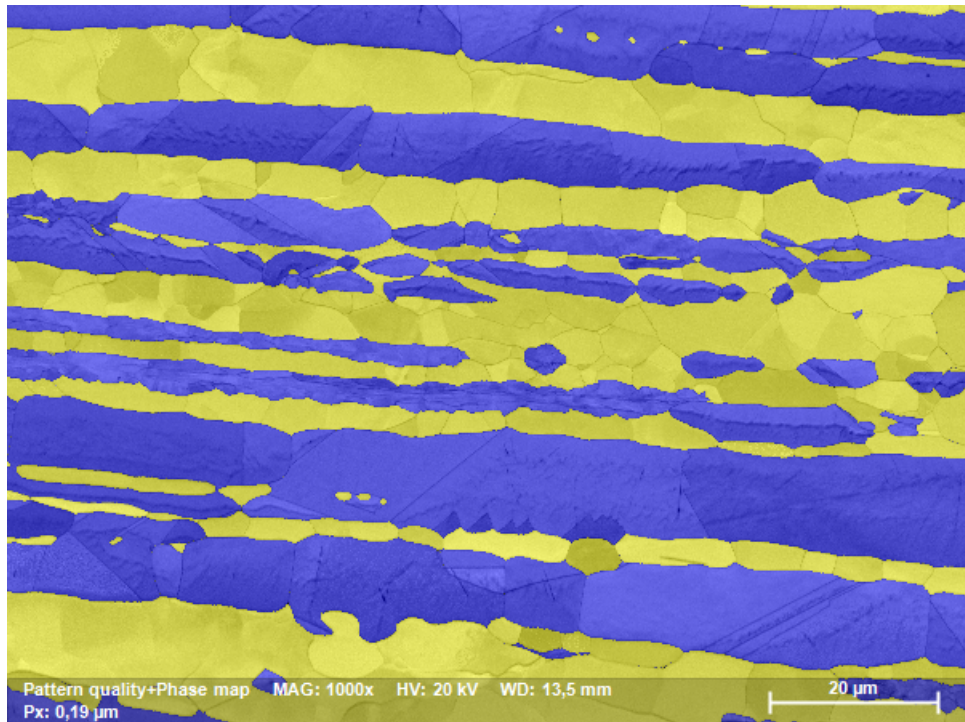


(b) ferrite ipf

Kuva 34. ferrite pole fig and ipf.

on raekoko. Mitä pienempiä rakeet ovat, sitä vahvempaa materiaali on. Tämä johtuu siitä, että plastisen deformaation aikana kiteessä olevien dislokaatioiden liike tapahtuu liukutasoja pitkin. Liikkeen suunta muuttuu raerajoilla, koska vierekkäisten raekoiden orientaatio on eri. Mitä suurempi orientaatioero vierekkäisten raekoiden välillä on, ja mitä enemmän raerajoja materiaalissa on, sitä vaikeampaa liike on. Raekokoa pienentämällä voidaan siis tehdä materiaalista lujempaa. [19]

Liukutasolla tarkoitetaan kiteessä olevaa tasoa, jota pitkin dislokaatio voi liikkua tiettyyn suuntaan (liukusuunta). Nämä muodostavat liukujärjestelmiä, joiden perusteella voidaan arvioida, miten plastinen deformaatio tapahtuu. Järjestelmien määrä riippuu kiderakenteesta. Materiaalin mikrorakenteesta mielenkiinto saattaa siis kohdistua raekoiden ja erityisesti raekoon tutkimiseen. EBSD-mittaus soveltuu



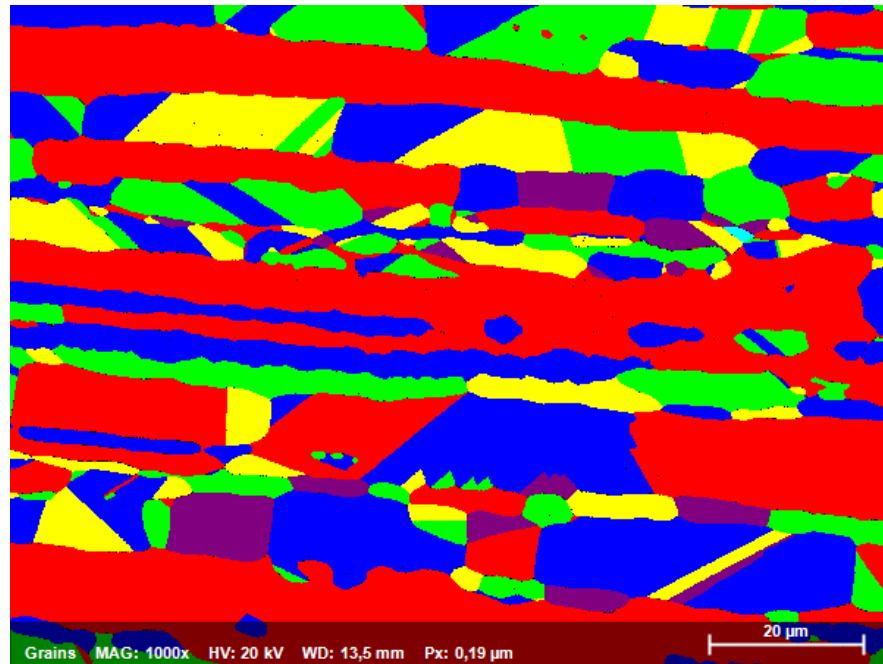
Kuva 35. Duplex-teräksestä mitattu faasi- ja pq-kartan yhdistelmä. Austeniitti merkitty sinisellä ja ferriitti keltaisella.

tähän mainiosti, koska tuloksena saadaan niin visuaalista, kuin statististakin informaatiota.

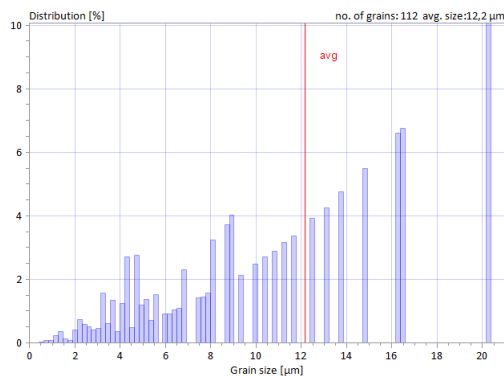
Kuvan 36 a-kohdassa on esitetty duplex-teräksen raekartta. Rakeet on merkitty mielivaltaisesti eri väreillä, jotta niiden erottaminen toisistaan onnistuu. Kuvan b-kohdassa on esitetty fcc-faasin raekokojakauma, rakeiden lukumäärä ja rae-koon keskiarvo. Kuvan c-kohdassa on esitetty vastaavat bcc-faasille. Rakeiden lukumäärä on jokseenkin pieni tilastollisesti luotettavan tuloksen saamiseksi, suositeltava vähimmäismäärä olisi noin 500 mitattua raetta.

Rakeiden mittauksessa pitää ottaa huomioon haluttu rakeen määritelmä. Tämä tapahtuu antamalla vierekkäisten rakeiden orientaatioerolle minimiarvo. Tällöin datan prosessoinnissa otetaan huomioon tämä orientaatioero, ja ohjelmisto määrittää raerajoiksi ne kohdat, joiden eri puolilla orientaatio poikkeaa vähintään asetetun minimiarvon verran. Tässä mittauksessa minimiorientaatioeroksi määrättiin 5° .

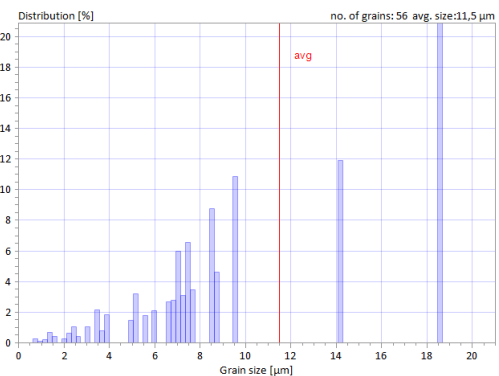
Pelkät raerajat voidaan myös esittää kuvassa, ja ne voidaan jakaa esimerkiksi



(a) Raekartta duplex-teräksestä



(b) Austeniitin raekokojakauma

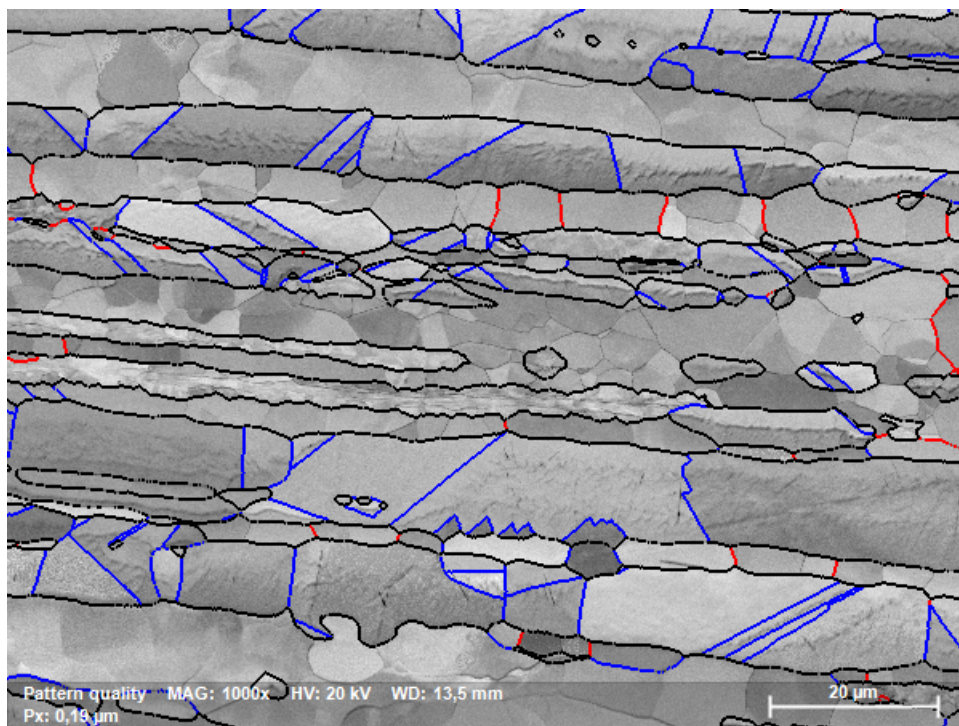


(c) Ferriitin raekokojakauma

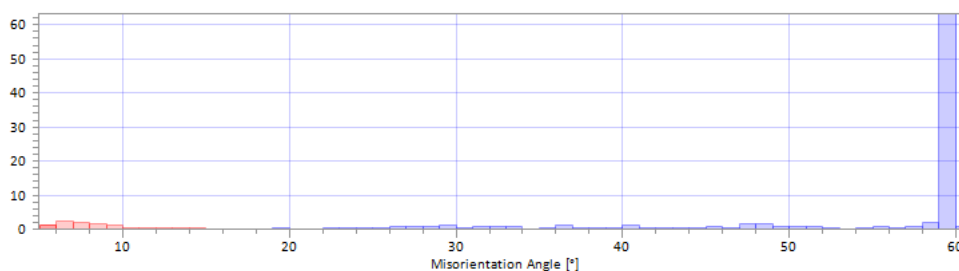
Kuva 36. Duplex-teräksen raekartta ja molempien faasien raekokojakaumat.

matalan ja korkean kulman raerajoihin kuten kuvan 37 a-kohdassa on tehty. Punaisella on merkitty alle 15° rajat, sinisellä yli 15° rajat ja mustalla faasirajat. Kuvan b-kohdassa on esitetty raerajojen misorientaatiojakauma, josta voidaan havaita, että näytteessä on huomattavan paljon 60° kaksosrajoja.

Raekartan yhteydessä kaksosrajat jätettiin huomioimatta, jotta rakeet määräytyvät oikein, mutta raerajoja tarkasteltaessa kaksosrajat on syytä ottaa huomioon. Varsinkin kuvan 37b. raerajajakauma näyttää hyvin erilaiselta ilman kaksosrajoja.



(a) Duplex-teräksen raerajat pq-karttaan merkittynä

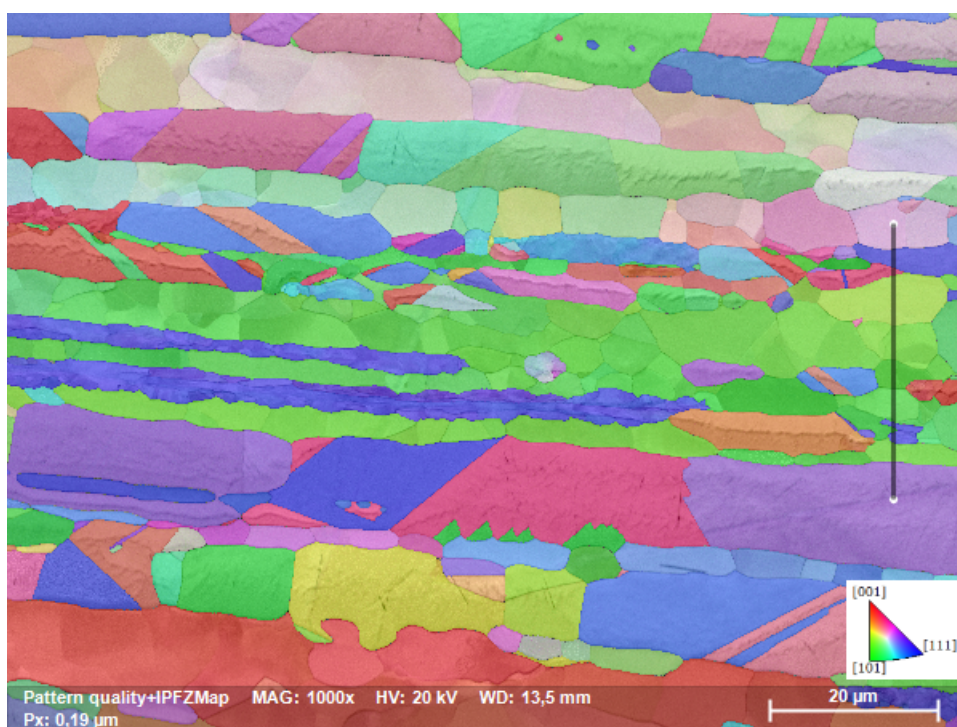


(b) Raerajajakauma sisältäen myös kaksosrajat

Kuva 37. Raerajat ja niiden jakauma Duplex-teräksessä. Punaisella merkitty alle 15° rajat ja sinisellä yli 15° rajat, mustalla merkitty faasirajat.

Kuvassa 38 on esitetty IPFZ-orientaatiokartta, joka ilmaisee mikä kidesuunta on samansuuntainen valitun näytteen akselin kanssa (X, Y, tai Z, tässä tapauksessa Z). Kartassa on myös värikoodi, minkä perusteella suunnat on esitetty. Toisin sanoen kartassa tummanpunaisessa rakeessa kidesuunta $[001]$ on samansuuntainen kuin näytteen Z-akseli eli näytteen normaali. Tummansinisen rakeen $[111]$ suunta on samansuuntainen kuin näytteen Z-akseli ja niin edelleen. Mittauksessa saadaan myös IPFX- ja IPFY-kartat, joita luetaan samalla tavalla, mutta joissa kidesuuntaa

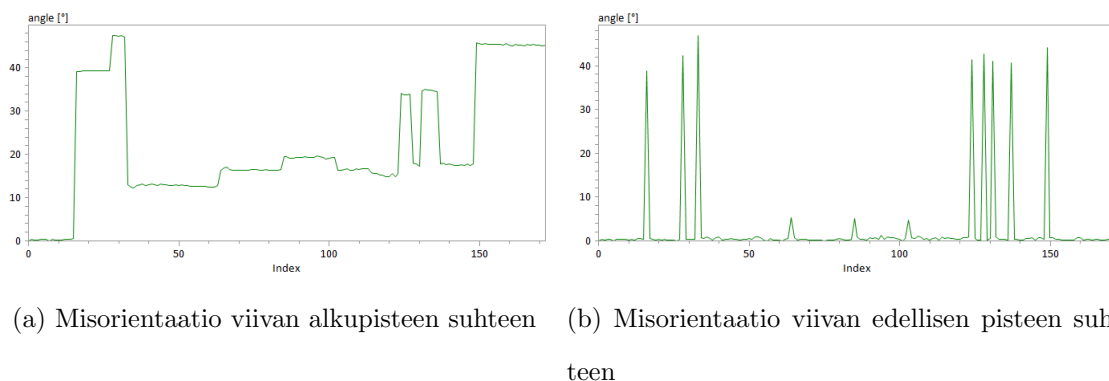
verrataan näytteen eri akseleihin. Orientaatiokartta on esitetty laatukartan kanssa päällekkäin, ja siihen on vedetty mittaviiva, jolla voidaan tarkastella kiteiden misorientaatiota. IPF-kartan huonona puolena voidaan pitää sitä, että väritys ei ota huomioon rotaatiota vertailuakselin suhteen [5]. Kuvan 38 tapauksessa rotaatio Z-akselin suhteen on mahdollinen, vaikka kiteet olisivatkin samanväriset. Yksi IPF-kartta ei siis sisällä täyttä tietoa kiteen orientaatiosta.



Kuva 38. Duplex-teräksen IPFZ- ja PQ-kartat, IPFZ-värikoodit ja viiva, jota pitkin misorientaatiota tarkastellaan.

Kuvassa 39 on esitetty misorientaatio kuvan 38 mittaviivan matkalla. Kuvan 39 a-kohdassa jokaisen pisteen orientaatiota verrataan viivan ensimmäisen pisteen orientaatioon, kun taas b-kohdassa orientaatiota verrataan viivan edellisen pisteen orientaatioon. Kuvista nähdään, kuinka orientaatioero on suurimmillaan raerajojen kohdalla. Lisäksi tällä tavalla voidaan havaita pienemmät orientaatioerot saman kiteen sisällä.

Kuvassa 40 on Euler-kartta, joka on vaihtoehtoinen tapa orientaatioiden esittämiseen. Euler-kartassa orientaatiot on esitetty Euler-kulmien perusteella, ja siinä on



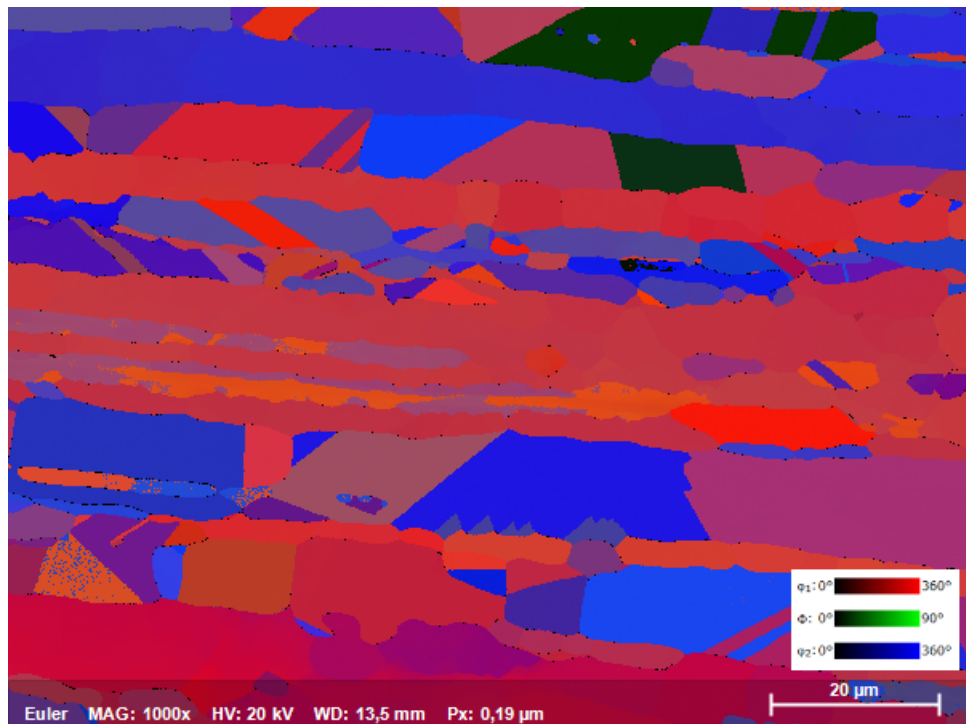
Kuva 39. Duplex-teräksen misorientaatio viivan ensimmäisen ja edellisen pisteen suhteen.

myös värikoodi kartan tulkintaa varten. Kartta on periaatteessa samanlainen kuin kuvassa 38, mutta värit määräytyvät eri tavalla. Kartassa nähdään pilkullisia rakeita, ja tämä johtuu siitä, että jonkin Euler-kulman ollessa lähellä raja-arvoa (esim 0° tai 360°) se saatetaan havaita vuorotellen minimi- ja maksimiarvona. Tällöin kartta näyttää pilkulliselta, vaikka suuria orientaatioeroja ei olisikaan. IPF-karttaan verrattuna Euler-kartan etuna on se, että samanvärisillä rakeilla on keskenään sama orientaatio [5].

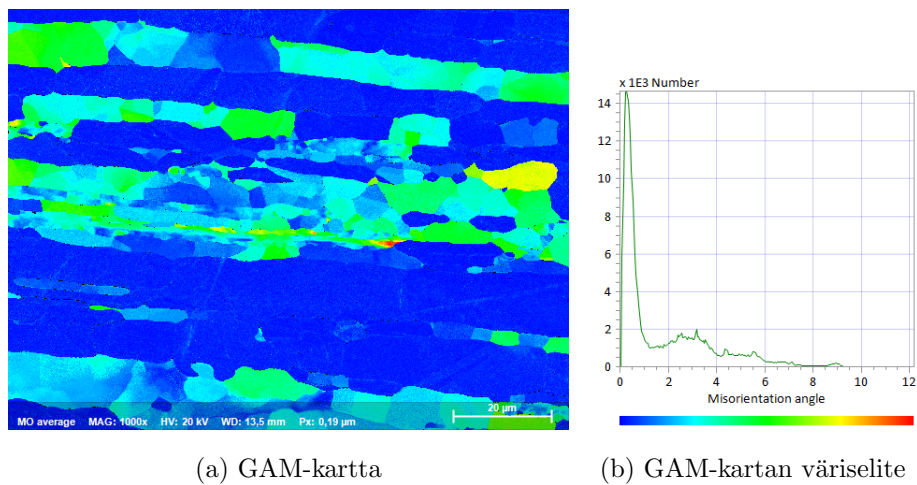
Rakeen sisäisiä misorientaatioita voidaan arvioida GAM-kartan avulla (engl. grain average misorientation, GAM). GAM-kartassa esitetään yksittäisen pikselin ja koko rakeen keskiarvon välinen misorientaatio. Kuvan 41 a-kohdassa on esitetty GAM-kartta ja b-kohdassa kartan tulkintaan tarvittava värikoodi.

Paikallisten misorientaatioiden tarkasteluun soveltuu KAM-kartta (engl. kernel average misorientation, KAM), jossa esitetään yksittäisen pikselin ja sen lähimpien naapurien keskiarvon välinen misorientaatio. Tarkasteltavan alueen kokoa voidaan muuttaa esimerkiksi 3×3 , 5×5 ja 7×7 pikselin välillä. Kuvan 42 a-kohdassa on esitetty KAM-kartta ja b-kohdassa kartan tulkintaan käytettävä värikoodi. KAM-kartta ilmaisee vain hyvin pienen alueen paikallisia misorientaatioita verrattuna GAM-karttaan, joka näyttää pisteen ja koko rakeen keskiarvon välisen misorientaation.

Edellä mainittujen misorientaatiokarttojen avulla voidaan tarkastella esimerkik-



Kuva 40. Euler-kartta duplex-teräksestä.

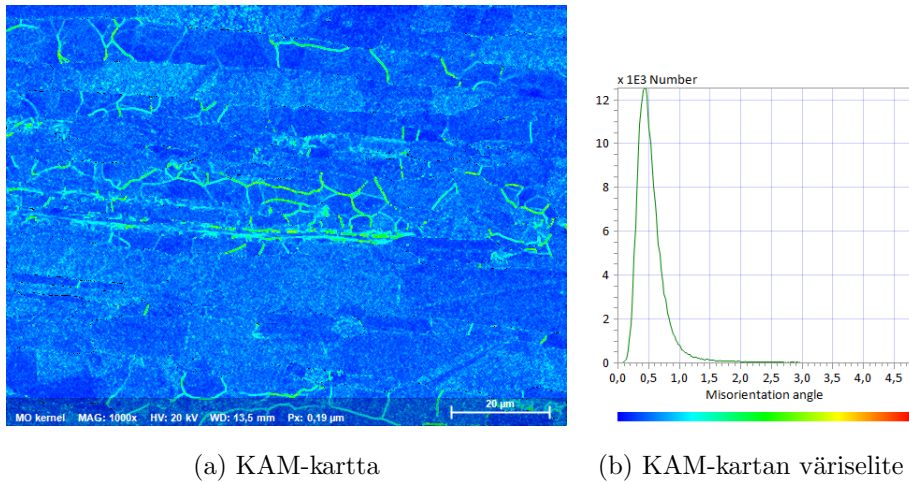


(a) GAM-kartta

(b) GAM-kartan väriselite

Kuva 41. Duplex-teräksen GAM-kartta ja väriselite.

si näytteen plastista deformaatiota, kunhan karttojen tulkintaan kiinnitetään huomiota [4]. Karttojen tulkintaan käytettyjen värikoodien asteikkoa voidaan säätää, ja väärän asteikon käytön seurauksena misorientaatioiden kontrastiero voi tehdä tulkinnasta haastavaa.



(a) KAM-kartta

(b) KAM-kartan väriselite

Kuva 42. Duplex-teräksen KAM-kartta ja väriselite.

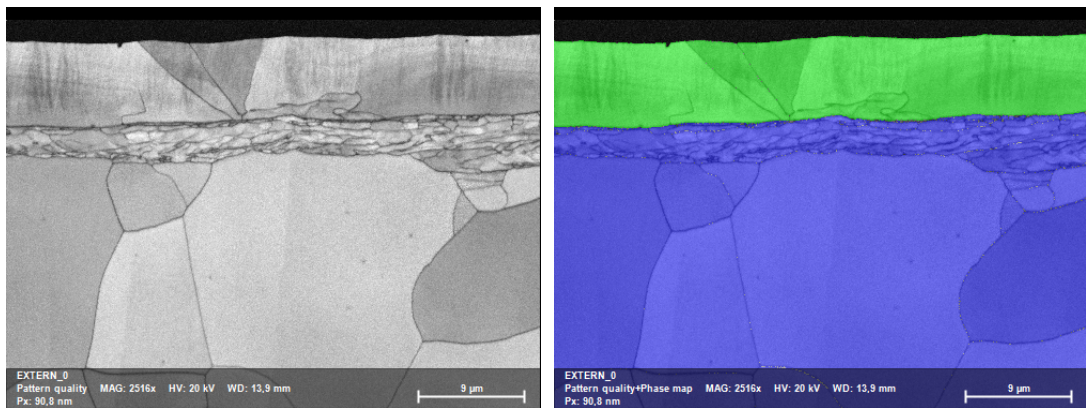
4.1.2 Sinkitty teräs

Teräksen korroosionkestävyyden parantamiseksi se voidaan päällystää sinkillä. Sinkikikerros hapettuu herkemmin kuin teräs, joten se toimii suojaavana kerroksena teräksen päällä. Päällystäminen voidaan tehdä sähkösinkityksellä tai kuumasinkityksellä. Sähkösinkityksessä teräs pinnoitetaan elektrolyyttisesti ja kuumasinkityksessä teräs kastetaan sulaan sinkkiin, jolloin teräksen pinnalle muodostuu paksumpi sinkkikerros kuin sähkösinkityksessä. Mittaukset suoritettiin 20 kV:n kiihdytysjännitteellä ja 8 nA:n suihkuvirralla.

Kuvan 43 a-kohdassa on esitetty sinkitystä teräksestä mitattu laatukartta ja b-kohdassa on esitetty laatu- ja faasikartta päällekkäin. Sininen faasi on teräs (α -faasi, ferriitti) ja vihreä faasi on sinkkiä. Näytteenvalmistuksessa käytettiin BIB-menetelmää, jolla saadaan tehtyä poikkileike ionipommituksen avulla. Kuvan a-kohdan laatukartasta nähdään, että poikkileike on riittävän hyvälaatuinen. Voidaan myös havaita, että teräksessä tapahtuu jotakin sen ja sinkin rajapinnan läheisyydessä.

Kuvassa 44 on esitetty IPFZ-kartta ja sen tulkintaan tarvittava värikoodi. Värikoodi pätee teräkselle, koska sinkillä on HCP-rakenne, jolloin käytetään eri suuntia. Voidaan nähdä, että teräs orientoituu voimakkaasti $[111]$ suunnassa tason normaaliin nähden lähellä teräksen ja sinkin rajapintaa. Lisäksi nähdään pienempiä liuskamai-

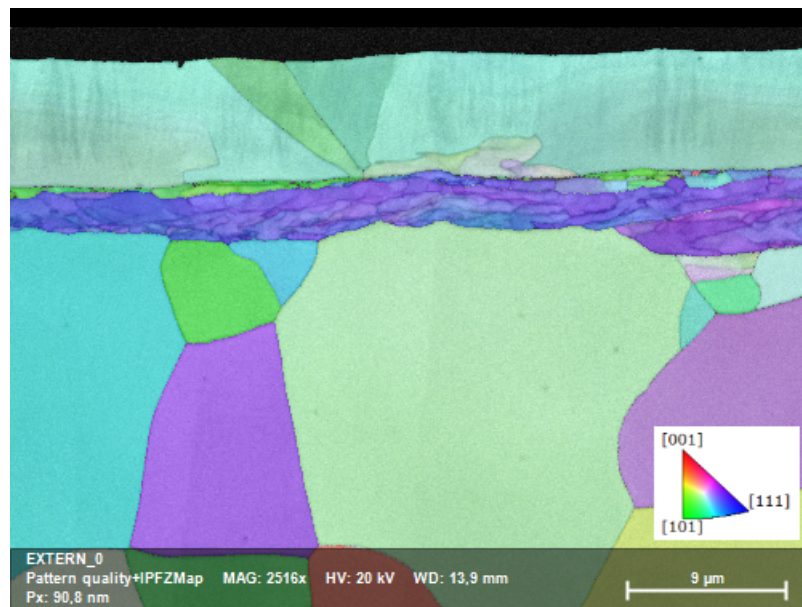
sia rakeita, jotka orientoituvat $[101]$ suuntaan tason normaaliin nähden.



(a) PQ-kartta

(b) Faasikartta

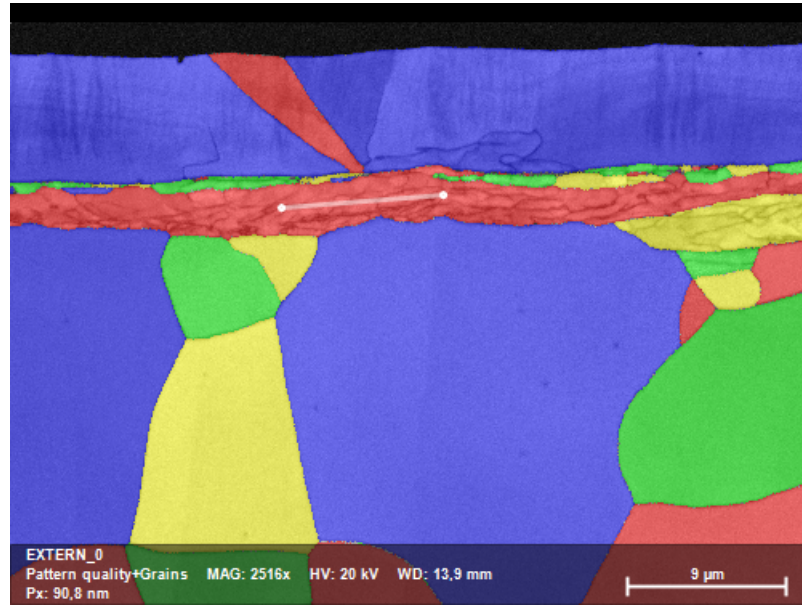
Kuva 43. Sinkityn teräksen PQ- ja faasikartat.



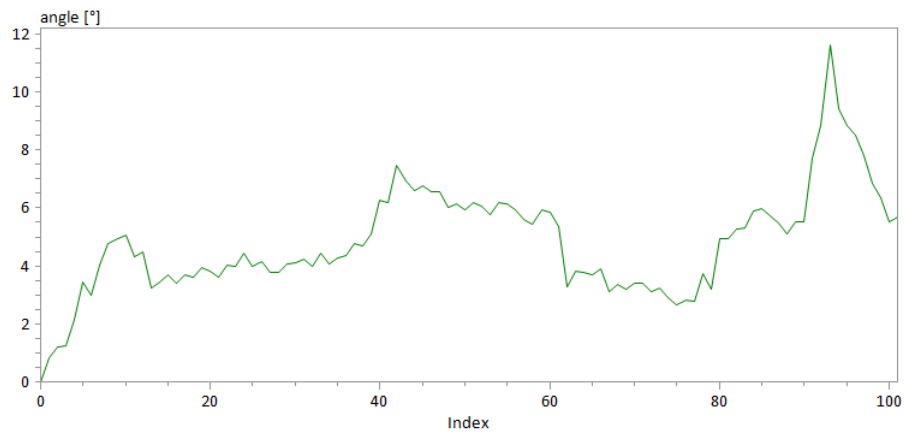
Kuva 44. Sinkityn teräksen IPFZ-kartta ja väriselite.

Kuvan 45 a-kohdassa on esitetty raekartta, johon on myös merkitty viiva, jota pitkin on mitattu kiteiden misorientaatio. Kuvan b-kohdassa on esitetty misorientaatiojakauma a-kohdan viivaa pitkin. Nähdään, että vaikka mittaus tapahtuu saman rakeen sisällä, misorientaatio viivan alkupisteeseen verrattuna kasvaa suhteellisen merkittävästi loppua kohti. Raekoko ja rakeiden muoto on rajapinnan lähellä selvästi erilainen kuin kuvan alaosassa. Nämä erot ja tekstuurierot selittynevät sin-

kitysproessin aikaansaannoksina, koska kyseissä tapauksessa on käytetty kuuma-sinkitystä. Tällöin sulan sinkin korkea lämpötila vaikuttaa teräksen rakenteeseen pinnan tuntumassa.



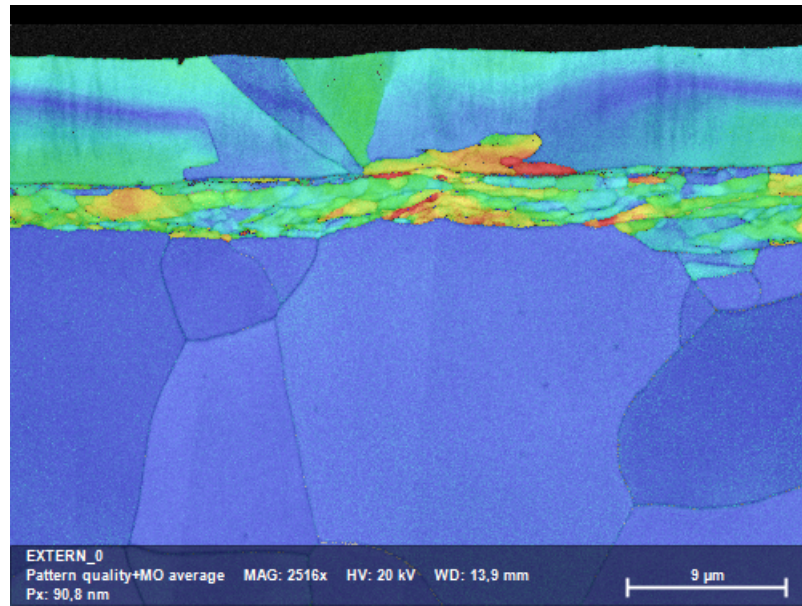
(a) Rae- ja PQ-kartat sekä viiva, jota pitkin misorientaatiota tarkastellaan



(b) Misorientaatio viivan alkupisteen suhteen

Kuva 45. Sinkityn teräksen rakeet ja misorientaatiojakauma.

Kuvassa 46 on esitetty GAM-kartta, josta nähdään, että edellämainitussa rakeessa on kohtia, joiden orientaatio poikkeaa selvästi rakeen keskiarvosta. Myös sinkkifaasissa on havaittavissa tällaisia alueita.



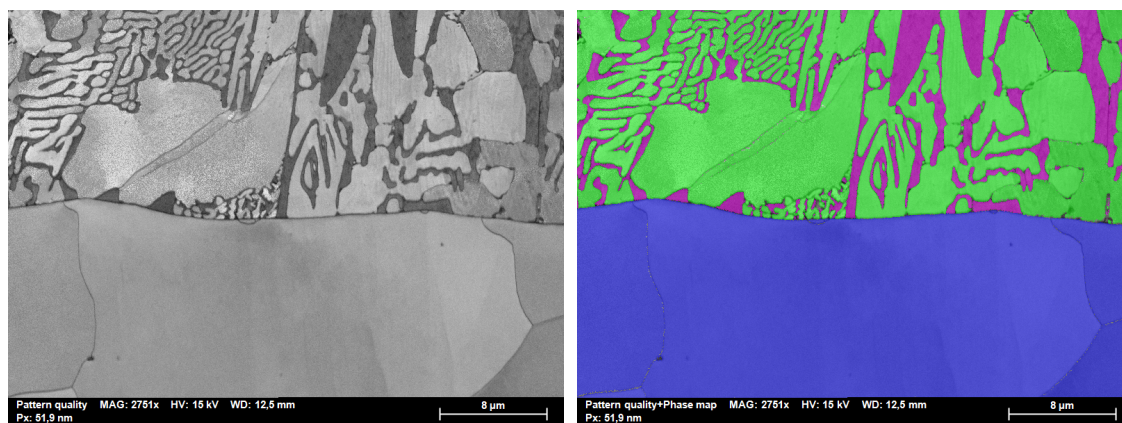
Kuva 46. Sinkityn teräksen GAM- ja PQ-kartat.

4.1.3 A10-teräs

Sinkityn teräksen ruosteenkestoa voidaan parantaa entisestään lisäämällä sinkki-kerrokseen esimerkiksi magnesiumia, jolloin syntyy metalliyhdisteitä, kuten esimerkiksi $MgZn_2$. Magnesium on kevyempi alkuaine, joten magnesium-sinkki -seoksella pinnoitetun teräksen massa on pienempi pelkällä sinkillä pinnoitettuun teräkseen verrattuna. Lisäksi magnesiumin tapauksessa kerrospaksuutta ei tarvitse kasvattaa, jolloin pinnoitetun teräksen työstettävyys säilyy yhtä hyvänä. [20]

$MgZn_2$:n rakenne on heksagonaalinen samoin kuten sinkin, ja faasien erottaminen onnistuisi jossain määrin myös EDS:n avulla. $MgZn_2$ alueet voivat kuitenkin olla hyvinkin pieniä, jolloin tarkan kartan mittaaminen on jopa mahdotonta tavallisella EDS-laitteistolla. EBSD:n avulla sinkki ja $MgZn_2$ erottuvat hyvin. Kuvan 47 a-kohdassa on esitetty pelkästään mitattu laatukartta ja b-kohdassa laatukartan lisäksi myös EBSD-faasikartta. Faasikartassa sininen on teräs, vihreä on sinkki ja violetti on $MgZn_2$ -faasi. Voidaan havaita, että kartassa erottuu hyvinkin kapeita $MgZn_2$ -kaistaleita, joita ei olisi voitu erottaa EDS-alkuainekartassa.

Kuvan 47 a-kohdan laatukartasta nähdään, että MgZn_2 -kohdat ovat selvästi tummempia sinkkikohtiin verrattuna. Tämä tarkoittaa sitä, että MgZn_2 :n diffraktiokuvot ovat huonompilaatuisia ja se havaittiin myös mittauksen aikana, jolloin riittävän voimakkaan signaalin saaminen oli haastavaa. Magnesium on selvästi kevyempi alkuaine, jolloin elektronien takaisinsirontasaanti on pienempi kuin raskaammilla alkuaineilla. Mittaukset suoritettiin 15 kV:n kiihdytysjännitteellä ja 14 nA suihkuvirralla, jolloin elektronien tunkeutumissyvyys oli pienempi ja suuren virran ansiosta signaalivoimakkuus oli parempi.



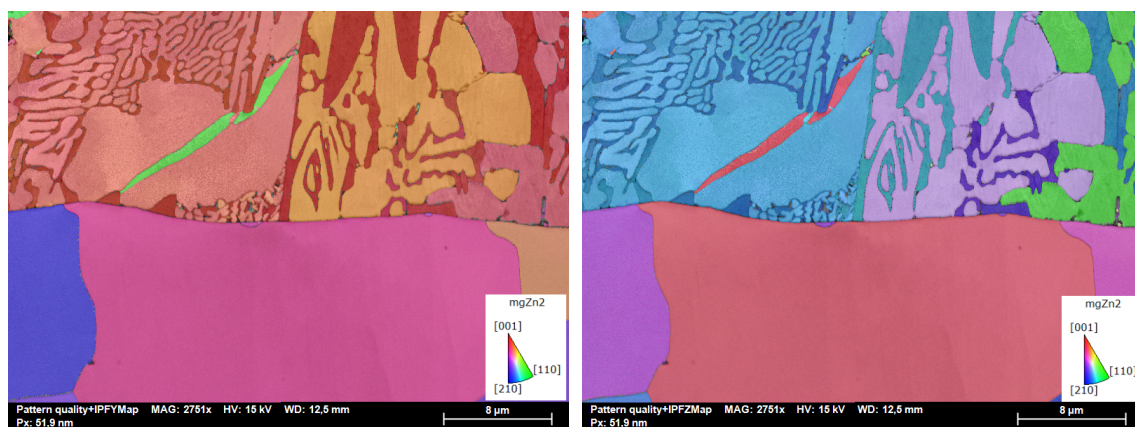
(a) PQ-kartta

(b) PQ- ja faasikartta

Kuva 47. A10-teräksen PQ- ja faasikartat. Sinisellä merkittynä teräs, vihreällä sinkki ja violetilla MgZn_2 .

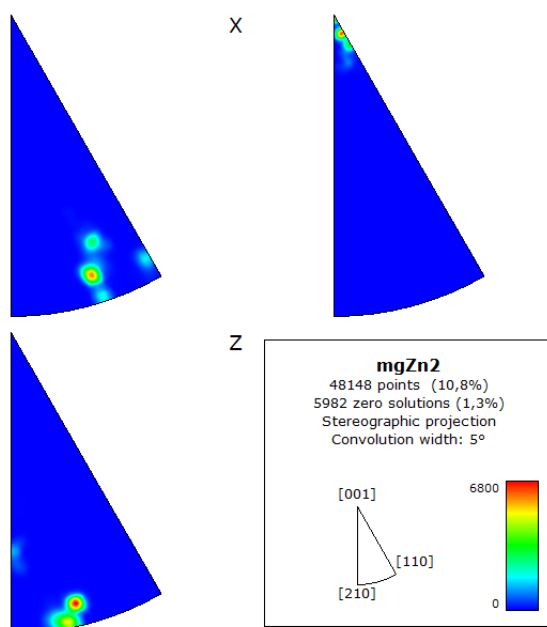
Kuvan 48 a-kohdassa on esitetty mitattu IPFY-kartta, b-kohdassa IPFZ-kartta ja c-kohdassa MgZn_2 :n käänteispoolikuvaaja. Karttoja vertaamalla nähdään, että MgZn_2 on orientoitunut vahvasti näytteen y-akselin suunnassa, mutta z-akselin suunnassa MgZn_2 :n orientoituminen on erilaista eri alueilla. Kuvan c-kohdan käänteispoolikuvaajan perusteella voidaan varmistua, että näytteen y-akselin suunnassa MgZn_2 :n orientoituminen on yhdenmukaista, mutta x- ja z-akselien suhteen eri alueilla on orientaatioeroja.

Kuva 48 havainnollistaa hyvin IPF-karttojen mahdollisen ongelman. Vaikka kiteiden orientaatio olisi sama yhdessä suunnassa, näin ei välttämättä ole kaikissa suunnissa, ja yhden IPF-kartan perusteella ei näin ollen voida saada kaikkea tar-



(a) IPFY-kartta

(b) IPFZ-kartta



(c) IPF-kuvaaja

Kuva 48. A10-teräksen IPFY- ja IPFZ-kartat sekä IPF-kuvaaja.

peellista orientaatiotietoa. IPF-karttojen avulla voidaan kuitenkin helposti havaita mikrotekstuurin yksityiskohtia tietyn näytesuunnan suhteen.

4.1.4 Kupariseos

EBSD:n avulla voidaan havaita muutoksia materiaalissa vahingoittumisen, kuten esimerkiksi halkeamisen seurauksena. Näytteeksi valikoitui tässä työssä TOF-SIMS-massaspektrometrissa käytettävä kupariseoksinen näytteenpidin, joka on katken-

nut. Katkenneesta ja ehjästä osasta valmistettiin erilliset näytteet EBSD-mittauksia varten BIB-ionileikkurilla. Näytteenvalmistus ja mittaukset suoritettiin samoilla parametreilla kummallekin näytteelle.

Näytepala koostuu kuparista, jonka sekaan on lisätty hieman kobolttia ja berylliumia. Koboltti rajoittaa kiteiden kasvua lämpökäsittelyn aikana ja tuloksena saadaan pienirakeisempaa materiaalia. Tämän seurauksena seos on myös kovempaa. Seoksen kovettuessa koboltti ja beryllium muodostavat beryllideja, eli pieniä partikkeleita kuparin sekaan. [21]

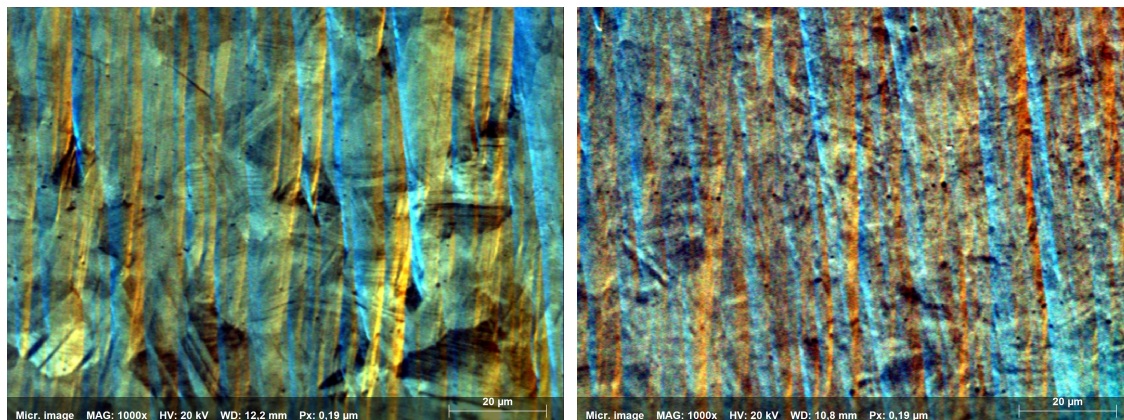
Berylliumia ei voida mitata EDS:n avulla, mutta berylliumin ja koboltin yhdiste voidaan havaita EBSD:n avulla. Pelkkä koboltti voidaan toki mitata EDS:lla, mutta berylliumista ei tällöin saada tietoa. Tästä johtuen pelkän EDS:n avulla ei voida sanoa sisältääkö tässä tapauksessa kupari pelkästään kobolttia vai koboltin ja jonkin kevyen alkuaineen yhdisteitä. Koboltilla voi olla FCC- tai HCP-rakenne joista kumpikaan ei sovi kyseisen näytteen mittaustuloksiin. BeCo-yhdisteellä taas on primitiivinen kuutiollinen rakenne ($Pm\bar{3}m$), minkä indeksointi mittaustuloksiin onnistuu hyvin.

Kuvassa 49 on esitetty vierekkäin FSE-kuvat näytteenpitimen ehjästä ja katkenneesta osasta. Pystysuunnassa näkyvät viivat johtuvat näytteenvalmistelusta, eikä niillä ollut suurta merkitystä mittauksen kannalta. Kuvista voidaan havaita, että ehjästä osasta otetussa kuvassa orientaatiokontrasti on parempi, mikä johtuu osittain suuremmasta työskentelyetäisyydestä.

Selkeämpi ero näytepalojen välillä voidaan havaita kuvasta 50, jossa on esitetty diffraktiokuvioiden laatukartat vierekkäin. Voidaan havaita, että katkenneesta osasta mitatut diffraktiokuviot ovat selvästi heikompilaatuisia ja näyte sisältää suuriakin alueita, joista ei voitu mitata diffraktiokuviota ollenkaan.

Mittausdata osoittaa, että ehjästä näytteestä pystyttiin mittaamaan ja indeksoimaan 95,8% kuvioista keskimääräisen kidekoon ollessa $5,87 \mu\text{m}$. Katkenneesta

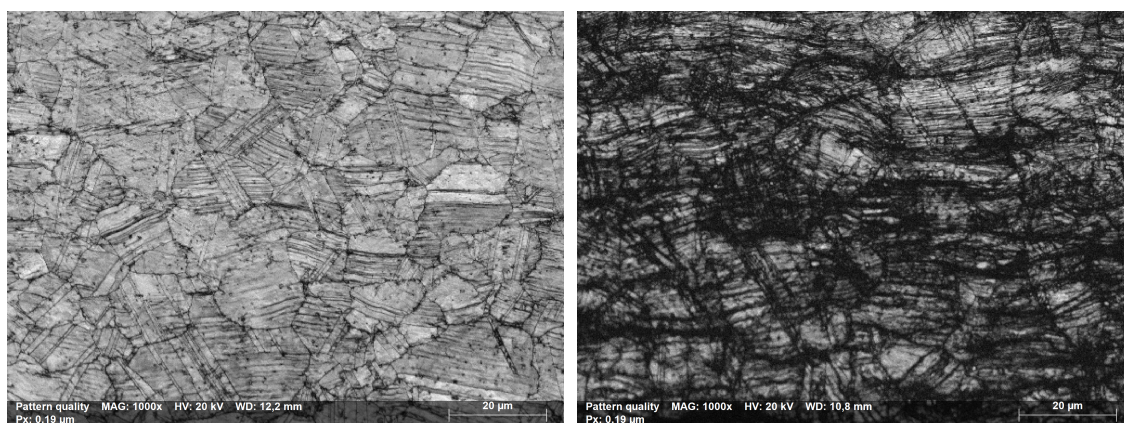
osasta pystyttiin mittaamaan ja indeksoimaan vain 39,5% keskimääräisen kidekoon ollessa $4,01 \mu\text{m}$.



(a) FSE-kuva pitimen ehjästä osasta

(b) FSE-kuva pitimen vahingoittuneesta osasta

Kuva 49. FSE-kuvat pitimen ehjästä ja vahingoittuneesta osasta.

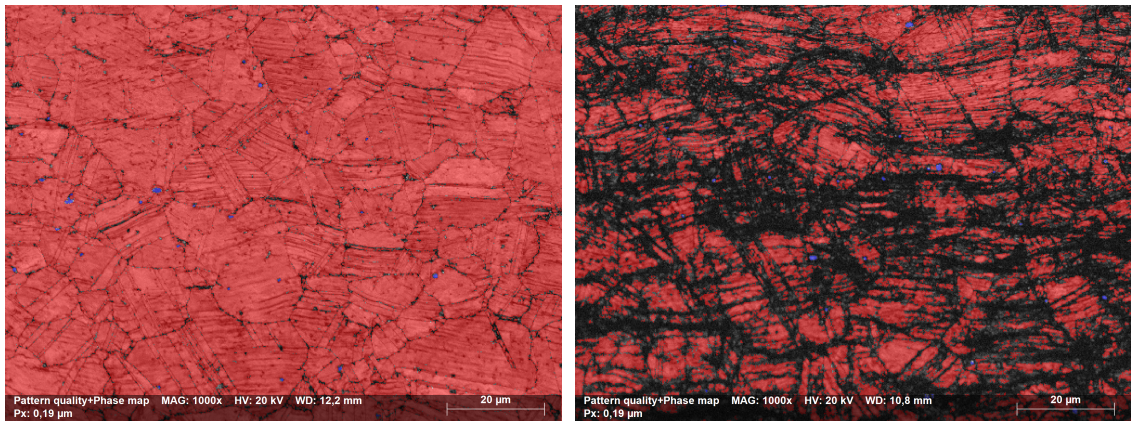


(a) PQ-kartta pitimen ehjästä osasta

(b) PQ-kartta pitimen vahingoittuneesta osasta

Kuva 50. PQ-kartat pitimen ehjästä ja vahingoittuneesta osasta.

Kuvassa 51 on esitetty näytteistä mitatut faasikartat. Kupari on merkitty punaisella ja BeCo-faasit sinisellä. Kuvan b-kohdassa voidaan havaita, että beryllidit on pystytty mittaamaan hienosti myös alueilta, joissa kupari on deformatunut vahvasti eikä sen diffraktiokuvioiden mittaaminen ole onnistunut. Katkenneessa osassa mitattiin olevan beryllideja noin 0,3% ja ehjässä osassa noin 0,1%, mikä voisi selittyä sillä, että deformaation vaikutus presipitaatteihin on vähäisempi, mikä taas nostaa niiden suhteellista osuutta tuloksissa.

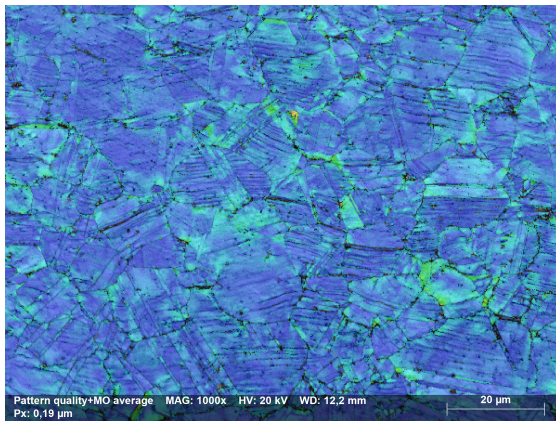


(a) Faasikartta pitimen ehjästä osasta (b) Faasikartta pitimen vahingoittuneesta osasta

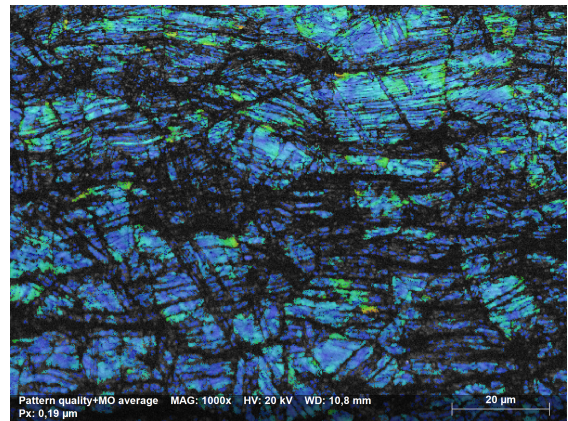
Kuva 51. Faasikartat pitimen ehjästä ja vahingoittuneesta osasta.

Kuvassa 52 on esitetty näytteistä mitatut GAM-kartat ja niiden histogrammit, joiden x-akselit on skaalattu samanlaisiksi. Voidaan selvästi havaita, että d-kohdassa olevassa vaurioituneen palan histogrammissa misorientaatiojakauma on leveämpi kuin ehjän palan tapauksessa. Kartoista tätä on haastavampi nähdä, koska vaurioitunutta palaa ei voida mitata kunnolla. Katkenneessa näytteessä leveämpi jakauma tarkoittaa sitä, että siinä on enemmän yksittäisiä rakeita, joiden sisäinen misorientaatio on suurempaa kuin ehjässä näytepalassa.

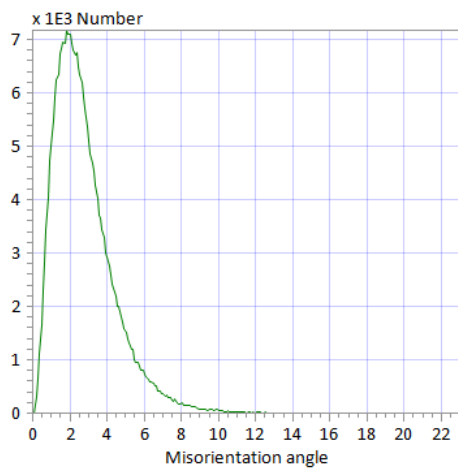
Kuvan 53 KAM-kartoista voidaan tehdä samankaltaisia havaintoja kuin edelläolevista GAM-kartoista. Misorientaatiojakauma vahingoittuneessa näytteessä on leveämpi kuin ehjässä näytteessä. Molemmista kartoista voidaan myös erikseen mainita, että misorientaatioerot havaitaan enimmäkseen raerajoilla, mikä on normaalia.



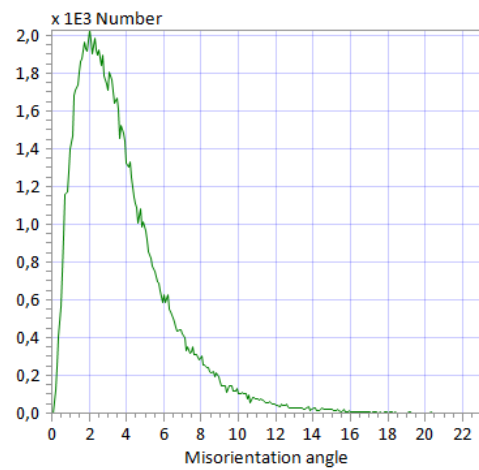
(a) GAM-kartta pitimen ehjästä osasta



(b) GAM-kartta pitimen vahingoittuneesta osasta

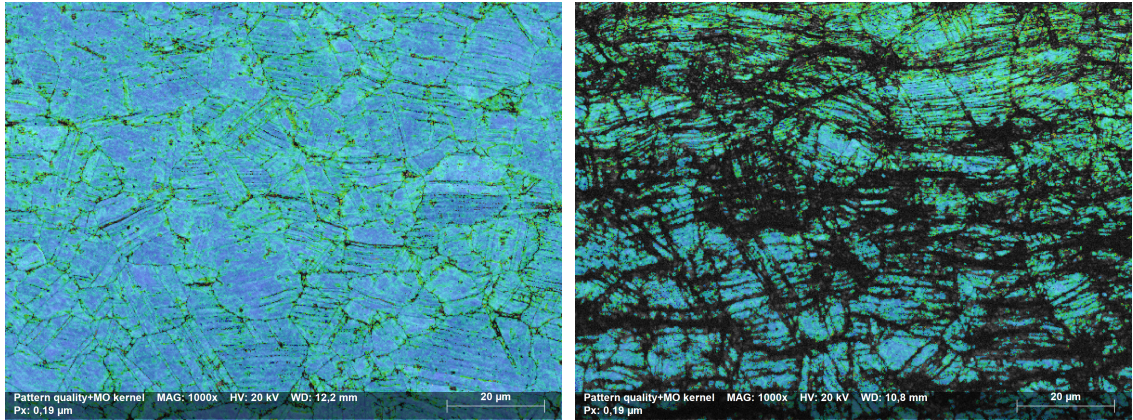


(c) a-kohdan kartan histogrammi



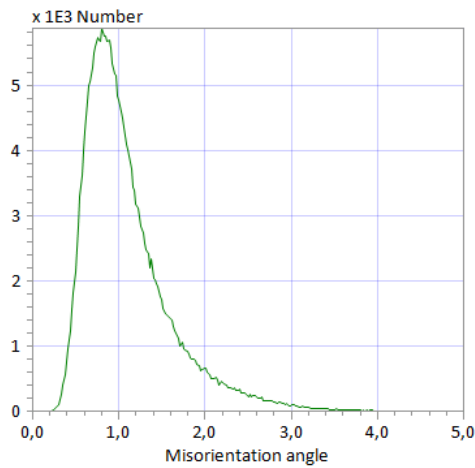
(d) b-kohdan kartan histogrammi

Kuva 52. GAM-kartat ja histogrammit pitimen ehjästä ja vahingoittuneesta osasta.

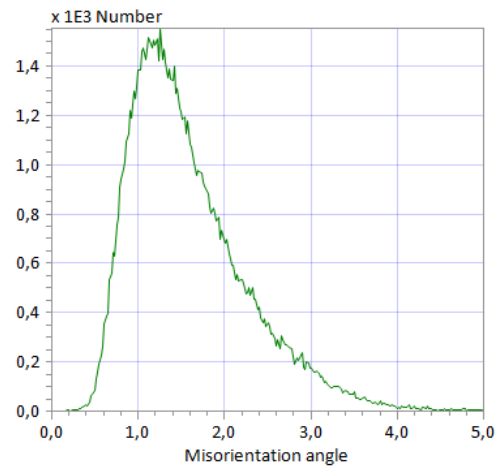


(a) KAM-kartta pitimen ehjästä osasta

(b) KAM-kartta pitimen vahingoittuneesta osasta



(c) a-kohdan kartan histogrammi



(d) b-kohdan kartan histogrammi

Kuva 53. KAM-kartat ja histogrammit pitimen ehjästä ja vahingoittuneesta osasta.

Deformoituneiden materiaalien tutkimisessa EBSD:n avulla on syytä kiinnittää erityistä huomiota näytteenkäsittelyyn, sillä vahingoittumisen seurauksena diffraktiokuvioiden laatu heikkenee ja voi olla haastavaa erottaa johtuuko tämä deformaatiosta vai huonosta näytteenvalmistuksesta. EBSD-mittauksilla voidaan kuitenkin havaita deformaation vaikutus näytteen kiderakenteeseen.

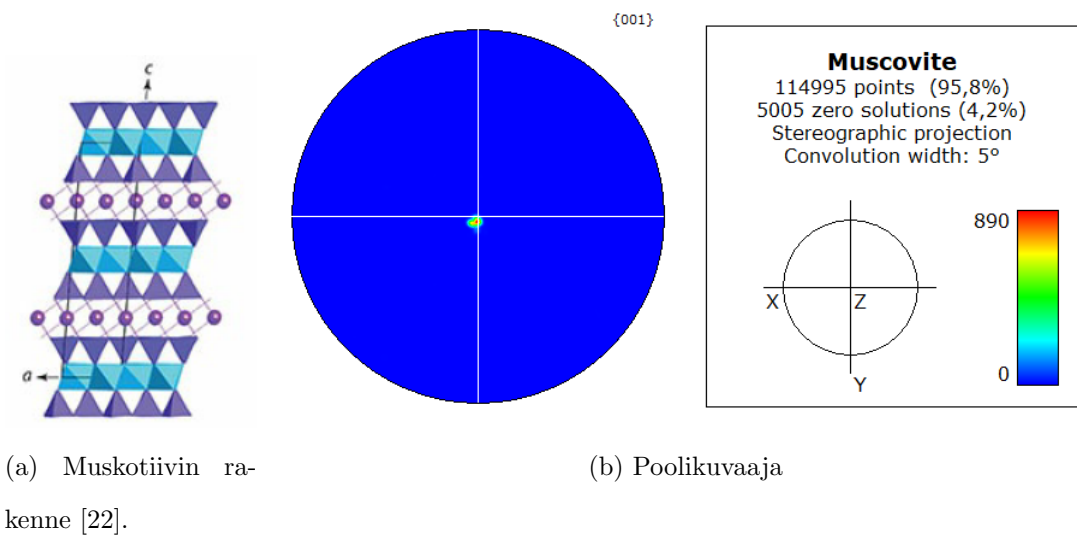
4.2 Mineraalit

Metallurgisten sovelluskohteiden lisäksi EBSD sopii myös kiteisten mineraalien tutkimiseen. Mineraalien mittaaminen saattaa kuitenkin olla haastavaa, koska mineraalien sähkönjohtavuus on usein selvästi heikompaa kuin metallien, jolloin mineraalinäytteet varautuvat helpommin. Tämän takia mineraalinäytteet usein päällystetään ohuella sähköä johtavalla kerroksella tai mittaukset suoritetaan matalassa tyhjiössä. Tällöin signaali ja diffraktiokuvioiden laatu heikkenevät.

4.2.1 Muskoviitti

Muskoviitti $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ on silikaattimineraali, jolla on monokliininen kiderakenne ja joka koostuu ohuista päällekkäisistä levymäisistä kerroksista. Levymäisyys johtuu siitä, että muskoviitin muodostuessa sen kiteet muodostuvat ensisijaisesti samalla orientaatiolla. Kerrokset lohkeavat helposti tason $\{001\}$ mukaisesti [22]. Kuvan 54 a-kohdassa on esitetty kuva muskoviitin kiderakenteesta, johon on myös merkitty kideakselit a ja c. Violetit pallot kuvaavat K^+ -ioneja, joiden muodostamaa tasoa pitkin muskoviitti lohkeaa selvästi helpoiten. Kuvan b-kohdassa on muskoviittinäytteestä mitattu poolikuvaaja, mistä nähdään, että muskoviitti tosiaan on orientoitunut vahvasti yhdessä suunnassa.

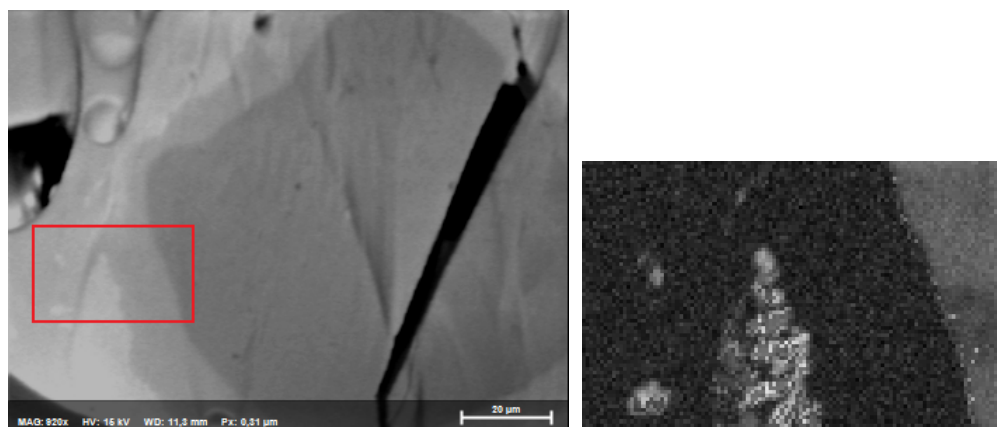
Levymäisen rakenteen ja lohkeavuuden takia muskoviittinäytettä ei tarvinnut erityisemmin valmistella. Varovaisen lohkaisun ja voimakkaan samansuuntaisen orientoitumisen ansiosta näytteen pinta oli jo valmiiksi tasainen, joten se voitiin mitata EBSD:n avulla sellaisenaan. Mittaukset suoritettiin 20 kV jännitteellä ja 6,0 nA virralla. Muskoviitin heikon sähkönjohtavuuden takia mittaukset suoritettiin 5 Pa paineessa matalassa tyhjiössä varautumisen minimoimiseksi.



Kuva 54. Muskoviitin rakenne ja poolikuvaaja.

4.2.2 Hiekkanäyte

Hiekkajauheesta valmistettiin näyte EBSD-mittauksia varten BIB-ionileikkurilla. Jauhe valettiin ensin epoksiin, minkä jälkeen sopivasta kohdasta tehtiin poikkileike. Kuvan 55 a-kohdassa nähdään kontrastieroja alueiden välillä. Punaisen suorakulmion sisältä suoritettiin EBSD-mittaus. Kuvan 55 b-kohdassa olevasta diffraktiokuvien laatukartasta voidaan havaita, että mittausalueelta voitiin mitata diffraktiokuvioita vain joistakin kohdista. Suuri osa b-kohdan kuvassa on mustaa, mikä johtuu kyseisen alueen amorfisuudesta.

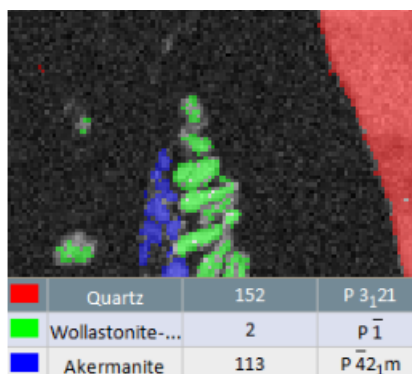


(a) Kuva poikkileikkauksesta.

(b) PQ-kartta

Kuva 55. Hiekan poikkileikekuva ja PQ-kartta.

Kuvan 55 a-kohdasta voidaan myös havaita, että amorfisia alueita punaisen suorakulmion sisällä on kaksi ja vaikuttaisi siltä, että kiteisiä faaseja olisi kahta erilaista. Kuvan 56 faasikartan perusteella voidaan kuitenkin todeta, että vasemmanpuoleinen kiteinen alue koostuukin kahdesta eri faasista (wollastoniitti ja åkermaniitti). Näiden faasien lisäksi mittausalueella on kiteisenä myös kvartssia.



Kuva 56. Hiekan faasikartta ja -lista

Kvartsin mittaaminen onnistui varsin hyvin, mutta muuten hiekanäytteen EBSD-mittaus oli haastavampaa kuin esimerkiksi teräsnäytteiden mittaaminen. EBSD-menetelmän avulla voidaan kuitenkin saada tietoa mineraalinäytteen kiderakenteista ja siitä, onko materiaali ylipäättään kiteytynyttä vai amorfista. Etenkin signaalin heikkous ja matalan alhaisen symmetrian rakenteet vaikuttavat niin mittaukseen kuin tulosten tulkintaan ja diffraktiokuvien indeksointiinkin [4].

5 Yhteenveto

Tämän tutkielman tarkoituksena oli perehtyä EBSD-menetelmään ja sen käyttöön erilaisten materiaalien karakterisoinnissa. Lisäksi huomiota kiinnitettiin itse menetelmän ja käytetyn laitteiston toimintaperiaatteeseen sekä kristallografian perusteisiin erilaisista mahdollisista kiderakenteista ja symmetrioista lähtien. Tutkielmassa käytiin läpi myös erilaisten mittausten kannalta oleellisten parametrien vaikutus mittaustuloksiin, minkä pitäisi helpottaa oikeiden parametrien valintaa myös jat-

kossa suoritettavien mittausten yhteydessä.

Tutkielmassa käytetyissä esimerkkisovelluksissa keskityttiin lähinnä metallurgisiin näytteisiin, joihin EBSD-menetelmää voidaan soveltaa kohtuullisen helposti ja joiden kohdalla näytteenvalmistus oli yksinkertaista. Näytteenvalmistuksessa käytetyn BIB-ionileikkurin avulla etenkin näistä näytteistä valmistetut poikkileikkeet olivat riittävän hyvälaatuisia EBSD-mittauksia varten. Tutkielmaan sisältyy myös kaksi esimerkkiä mineraalinäytteistä, joiden riittävän hyvä näytteenvalmistus ja mittaaminen oli selvästi haastavampaa. Voidaan kuitenkin todeta, että myös mineraalinäytteisiin voidaan soveltaa EBSD-menetelmää varsin hyvin. Jatkossa mineraalien näytteenvalmistukseen ja mittauksiin on kuitenkin syytä kiinnittää enemmän huomiota.

Kaiken kaikkiaan EBSD tuo mielenkiintoisen lisän kiteisten materiaalien karakterisointiin pyyhkäisyelektronimikroskoopin osana. EBSD:n avulla voidaan saada tietoa, mikä pelkällä SEM-EDS -yhdistelmällä ei ole saavutettavissa. Muihin samankaltaisiin menetelmiin verrattuna EBSD myös tarjoaa hyödyllisen vaihtoehdon tietyin edellytyksin. Esimerkiksi XRD-menetelmään verrattuna mittaukset voidaan kohtistaa pienemmälle alueelle yksityiskohtaisemmin sekä kartoittaa kyseinen alue visuaalista tarkastelua varten. TKD-menetelmään verrattuna EBSD:n avulla taas voidaan mitata suurempia alueita ja näytteenvalmistukseen on tarjolla helpommin saavutettavia vaihtoehtoja.

Viitteet

- [1] O. Engler ja V. Randle, *Introduction to texture analysis: macrotexture, microtexture and orientation*, 2nd ed. (CRC Press, 2009).
- [2] R. Smallman ja R. Bishop, *Modern physical metallurgy and materials engineering*, 6th ed. (Butterworth-Heinemann, 1999).
- [3] S. K. Chatterjee, *Crystallography and the world of symmetry* (Springer, 2008).
- [4] A. J. Schwartz, M. Kumar, B. L. Adams ja D. P. Field, *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*, 2nd ed. (Springer, 2009).
- [5] *Scanning Microscopy for Nanotechnology - Techniques and Applications*, 1st ed., toimittanut W. Zhou ja Z. L. Wang (Springer-Verlag New York, 2007).
- [6] V. Randle, *Journal of Materials Science* **44**, 4211 (2009).
- [7] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed. (Wiley, 2004).
- [8] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. H. J. Scott ja D. C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 4th ed. (Springer-Verlag New York, 2018).
- [9] J. J. Friel, R. Terborg, S. Langner, T. Salge, M. Rohde ja J. Berlin, *X-ray and Image Analysis In Electron Microscopy*, 3rd ed. (Pro Business Verlag, 2017).
- [10] D. J. Dingley, S. I. Wright ja M. M. Nowell, *Microscopy and Microanalysis* **11**, 10 (2005).
- [11] V. Randle, *Microtexture determination and its applications*, 2nd ed. (Maney, 2003).
- [12] M. M. Nowell, R. A. Witt ja B. W. True, *Microscopy Today* **13**, 44 (2005).

- [13] L. Reimer ja H. Kohl, *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation* (Springer-Verlag New York, 2008).
- [14] G. C. Sneddon, P. W. Trimby ja J. M. Cairney, *Materials Science and Engineering R: Reports* **110**, 1 (2016).
- [15] M. Lee, *X-Ray Diffraction for Materials Research: From Fundamentals to Applications*, 1st ed. (Apple Academic Press, 2016).
- [16] B. Cullity ja S. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd ed. (Pearson, 2001).
- [17] H. Solomon, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* 8802 (2004).
- [18] C. R. de Farias Azevedo, H. Boschetti Pereira, S. Wolyneć ja A. F. Padilha, *Engineering Failure Analysis* **97**, 161 (2019).
- [19] W. D. J. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7th ed. (John Wiley & Sons, 2006).
- [20] N. C. Hosking, M. A. Ström, P. H. Shipway ja C. D. Rudd, *Corrosion Science* **49**, 3669 (2007).
- [21] J. Davis, *ASM Specialty Handbook - Copper and Copper Alloys* (ASM International, 2001).
- [22] C. Klein ja A. R. Philpotts, *Earth Materials: Introduction to Mineralogy and Petrology* (Cambridge University Press, 2012).