

ADAM KRUK

## **Tomografia elektronowa i jej zastosowanie w obrazowaniu i metrologii mikrostruktury materiałów**

### **Streszczenie**

Przedstawiona praca dotyczy nowej metody stosowanej od niedawna do obrazowania oraz oceny jakościowej i ilościowej elementów mikrostruktury w badaniach struktury materiałów. Metodą tą jest tomografia elektronowa. Podstawy teoretyczne tomografii sięgają lat 20. ubiegłego wieku, a pierwszy tomograf pojawił się w latach 60. Obecnie tomografia jest powszechnie stosowana w biologii i diagnostyce medycznej. Początki zastosowania tej metody w inżynierii materiałowej sięgają początków ubiegłej dekady. Mimo iż wcześniej podejmowane były takie próby, metoda ta rozwijała się dość wolno. Powodem tego były: niższy niż obecny poziom zaawansowania technicznego mikroskopów elektronowych, stosowanie klasycznych metod obrazowania w TEM i SEM oraz mniejsza dostępność szybkich komputerów, co wiązało się z długoczasową obróbką cyfrową dużych zbiorów danych.

Z uwagi na fakt, iż obrazy rejestrowane w transmisyjnym mikroskopie elektronowym (TEM) są dwuwymiarowymi (2D) projekcjami trójwymiarowych (3D) obiektów, informacje o mikrostrukturze badanego obiektu, kształcie elementów mikrostruktury, a także ich rozmieszczeniu w analizowanej przestrzeni są niekompletne i analiza uzyskanych wyników może czasami prowadzić do niedokładnych, a nawet błędnych wniosków. Tomografia elektronowa może być użytecznym narzędziem do rozwiązania tego problemu. Metoda ta pozwala uzyskać trójwymiarowe modele badanych obiektów, na podstawie serii zarejestrowanych obrazów dwuwymiarowych w szerokim zakresie pochylania próbki wokół stałej osi obrotu. W przypadku tomografii elektronowej materiałów metalicznych zastosowanie techniki obrazowania, którą jest technika jasnego pola widzenia (BF), jest mało przydatne z uwagi na silne efekty dyfrakcyjne i niemonotoniczne zmiany kontrastu podczas pochylania próbki w trakcie rejestracji serii obrazów tomograficznych. Zastosowanie nowej techniki obrazowania, którą jest STEM-HAADF, pozwala na zminimalizowanie wpływu wymienionych wcześniej czynników na obraz 2D. Detektor HAADF (wysokokątowy kołowy detektor ciemnego pola w TEM) tworzy obraz na podstawie zebranych elektronów rozproszonych pod większymi kątami niż kąty Bragga. Zarejestrowana intensywność jest wprost proporcjonalna do kwadratu liczby atomowej  $Z^2$ , a kontrast obrazu zmienia się monotonicznie ze zmianą grubości preparatu.

Celem niniejszej monografii jest przedstawienie nowych możliwości badawczych, które daje zastosowanie tej metody obrazowania w 3D na podstawie obszernego materiału eksperymentalnego uzyskanego przez autora, a także pokazanie przydatności tej metody w rozwiązywaniu różnych problemów związanych z charakterystyką mikrostruktury materiałów inżynierskich. W pracy przedstawiono w sposób obszerny wyniki zastosowania

metody tomografii elektronowej w badaniach mikrostruktury materiałów. Pod pojęciem tomografia elektronowa kryją się obecnie dwie metody tomograficzne. Z uwagi na zastosowany rodzaj mikroskopu elektronowego oraz sposób obrazowania wyróżnia się tomografię TEM i tomografię FIB–SEM.

Niniejsza monografia została podzielona na dwie zasadnicze części, z których pierwsza dotyczy zastosowania tomografii TEM, a druga tomografii FIB–SEM w badaniach mikrostruktury materiałów. Ze względu na to, że tomografia TEM nawiązuje w sposobie rejestrowania serii obrazów do klasycznej tomografii rentgenowskiej, w części pierwszej zamieszczono informacje dotyczące podstaw matematycznych tej metody obrazowania. Z uwagi na to, że metody rekonstrukcji odpowiednie dla tomografii rentgenowskiej są stosowane również w tomografii elektronowej, poświęcono im trochę więcej uwagi. Stosowane w wielu metodach rekonstrukcji oraz w cyfrowej obróbce i przetwarzaniu obrazu dwuwymiarowe przekształcenie Fouriera (2D FFT) jest ważnym narzędziem implementowanym w wielu aplikacjach przeznaczonych do mikroskopii i/lub tomografii, stąd wydaje się być zasadne poświęcenie mu trochę więcej uwagi. Informacje, których może dostarczyć analiza obrazów przeprowadzona przy wykorzystaniu 2D FFT, to prócz filtracji obrazu również wiele informacji dotyczących analizy uporządkowania elementów mikrostruktury. Sposoby wizualizacji zrekonstruowanej tomograficznie przestrzeni 3D są jednakowe dla wyżej wymienionych metod tomograficznych. Jakość wizualizacji prezentowanych w 3D wyników i możliwości oceny parametrów struktury w 3D zależą jedynie od zastosowanego oprogramowania.

W pracy przedstawiono zastosowanie tomografii elektronowej TEM, wykorzystując metodę obrazowania STEM–HAADF do obrazowania 3D wydzieleni Ti(C,N) w stali i cząstek tlenków w stopach ODS, określono morfologię cząstek oraz iloraz stężenia masowego Y i Al w cząstkach tlenków. Mapy rozmieszczenia wybranych pierwiastków zebranych z wykorzystaniem filtrowania strat energii elektronów (EFTEM) zastosowano do obrazowania w 3D koherentnych wydzieleni faz międzymetalicznych w nadstopie niklu IN 718. W publikacji przedstawiono również wyniki zastosowania nowoczesnego czterodetektorowego systemu energodispersyjnej spektroskopii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego EDS. System wszedł na rynek w 2011 roku pod nazwą ChemiSTEM™. Zarejestrowano mapy STEM–EDX wybranych pierwiastków w szerokim zakresie pochylania próbki. Ten system obrazowania stwarza nowe możliwości obrazowania w 3D zmian stężenia pierwiastków w nanocząstkach lub w analizie mikrostruktury cienkich warstw.

Druga część monografii związana jest z przedstawieniem wyników zastosowania nowoczesnego urządzenia dwuwiązkowego FIB–SEM do rejestracji serii tomograficznej obrazów mikrostruktury. W części tej omówiono sposób przygotowania próbki do badań, wybór metody (detektora) obrazowania 2D oraz zwrócono uwagę na źródła błędów, które mogą pojawić się przy obrazowaniu w tej metodzie. Przedstawiono obszerny materiał ilustrujący uzyskane wyniki zastosowania tej metody do wizualizacji i metrologii elementów mikrostruktury w metalicznych materiałach konstrukcyjnych. Przedstawiono wyniki rekonstrukcji tomograficznej w 3D koherentnych wydzieleni fazy  $\gamma''$  w stopie Inconel 718, przestrzenny rozkład umacniających cząstek tlenków Al–Y w stopie Incoloy MA956, a także jakościowe i ilościowe wyniki uzyskane na podstawie zrekonstruowanej tomograficznie objętości stopu W–TiC. Scharakteryzowano przestrzenny rozkład ziaren, porów oraz wydzieleni. Przedstawiono także wyniki jakościowej i ilościowej oceny wydzieleni węglików

w stali 13HMF stosowanej w energetyce. Zamieszczono obszerne wyniki obrazowania mikrostruktury w stanie obrobionym cieplnie oraz po eksploatacji w różnych warunkach temperatury i naprężeń panujących podczas pracy materiałów przeznaczonych dla energetyki i lotnictwa na przykładzie nadstopów niklu CMSX-4 i PWA 1497.

Przedstawione wyniki badań pokazują wyraźnie przydatność tomografii elektronowej do dokładnego określenia wymiarów, kształtu i rozkładu przestrzennego elementów mikrostruktury w stopach metali. Wyniki te wskazują też na inne możliwości zastosowania tej metody oraz na ograniczenia wynikające z technik obrazowania w 2D. Zastosowanie tomografii elektronowej w badaniach materiałów stanowi ważny krok w kierunku uzyskania pełniejszej informacji o budowie wewnętrznej w mikro- i nanoskali. W najbliższych latach tomografia elektronowa stanie się jedną z podstawowych metod charakteryzowania mikrostruktury materiałów w inżynierii materiałowej.

ADAM KRUK

## **Electron tomography and its application in imaging and metrology of the microstructure of materials**

### **Summary**

The present work concerns the application of electron tomography for imaging and evaluation of qualitative and quantitative information about microstructure of materials. Theoretical basics of tomography were formulated in 20's of the last century. In 60's, the first tomography scanner appeared. Tomography is now widely used in biology and medical diagnostics. The first of application of tomography in materials science took place in the beginning of the last decade. Although such early tests were undertaken, due to lower than the current technical level of the microscopes, the use of conventional imaging methods in TEM and SEM, and less availability of fast computers, which led to long-term treatment of large digital data sets, this method has developed rather slowly. Due to the fact, that the images recorded in the transmission electron microscope (TEM) are two dimensional (2D) projections of three-dimensional (3D) objects, information about the microstructure of the test object, the shape of the elements of the microstructure as well as their distribution in analysed volume is incomplete. Therefore the results obtained may sometimes lead to inaccurate or even wrong conclusions. Electron tomography is a useful tool to solve this problem. This method allows obtaining three-dimensional models of analysed objects from a series of two-dimensional recorded images in a wide range of sample tilting around a fixed rotation axis. For TEM tomography of metallic materials the TEM bright field (BF) imaging technique of is highly not useful due to the strong diffraction effects and no monotonic change of the contrast during the tilting the sample in the process of acquisition of tomographic images. Using a new imaging technique, which is the STEM-HAADF, allows minimizing the impact of the above mentioned factors on the 2D image. The HAADF detector produces an image on the basis of the collected electrons scattered at angles larger than the Bragg angle. Registered intensity is proportional to squared atomic number  $Z^2$ . The image contrast also varies monotonically with the change the thickness of the sample.

The aim of this work was to present new research opportunities enabled by electron tomography imaging in 3D on the basis of wide-range experimental material obtained by the author, as well as to show the usefulness of this method in solving various problems related to the characterisation of the microstructure of engineering materials.

The work presents in a comprehensive results of electron tomography application to the study of material microstructures. Electron tomography concerns two types of experimental setup, depending of the type of the electron microscope and imaging techniques, namely TEM tomography and FIB-SEM tomography. According to this classification, the present work was divided into two main parts, concerning the use of TEM tomography and FIB-SEM tomography for characterisation of the material's microstructure. In the first part,

due to the fact that TEM tomography refers in the process of series images recording to the classical X-ray tomography the basic mathematical information about this method of imaging was provided. Due to the fact that the reconstruction methods dedicated to X-ray tomography are also used in electron tomography, they were also addressed. Applied in several methods of reconstruction as well as in digital processing and image processing, two-dimensional Fourier transform (2D FFT) is an important tool implemented in many applications dedicated electron microscopy and/or tomography, so it was also described in this work. Information, which can provide image analysis performed by using a 2D FFT is image filtering but also a lot of information on the arrangement of the elements of the microstructure analysis. The ways of visualization in 3D tomographic reconstructed space are the same for the above mentioned tomographic methods. The visualization quality in 3D depends only on the used software. This work presents also an application of electron tomography method using STEM-HAADF technique for 3D imaging precipitates Ti(C, N) in steel and oxide particles in ODS alloys. The estimated parameters were particle morphology and the ratio of Y to Al content in oxide particles. Application of elemental maps imaging acquired by filtering of electron energy loss (EFTEM) as a 2D imaging method for analysis of particles distribution, was used for 3D imaging of coherent precipitates in IN 718 superalloy. The work presents also the results of application of modern four-detector energy-dispersive X-ray spectrometer (EDS) system, which entered the market in 2011 year as a ChemiSTEM™, which enabled to obtain maps of selected elements in a wide range of tilting the sample. The STEM-EDX imaging by ChemiSTEM™ provides new opportunities for 3D visualization of changes in the concentrations of particular chemical elements in nanoparticles or analysis of the microstructure of thin films.

The second part of the work is related to the presentation of the results obtained with use of the modern dual-beam FIB-SEM equipment to record a series of tomographic images of the microstructure. This section discusses the sample preparation, choice the method (detector) of 2D imaging, and drew attention to the sources of errors that may appear when imaging by this method. The results shown in this work present the application of FIB-SEM electron tomography for the visualization and metrology of the microstructure elements in structural metallic materials. The results of the 3D tomographic reconstruction of coherent precipitates of  $\gamma''$  phase in the IN 718 superalloy, spatial distribution of Al-Y oxide particles in Incoloy MA956 alloy, as well as qualitative and quantitative results obtained from the tomographic reconstructed volume of W-TiC alloy. The results of the spatial distribution of grains, pores and precipitates are presented. This part contains also the results of qualitative and quantitative evaluation of carbides in the 13HMF steel for steam power industries. The microstructure imaging in as heat-treated condition and after the long-time service with a variety of temperature and stress conditions, such as of materials for steam power and aerospace industries, is presented on the example of nickel-base superalloys CMSX-4 and PWA 1497.

The presented results clearly show the usefulness of the electron tomography to determine accurately the size, shape and spatial distribution of elements in the microstructure of metal alloys. The electron tomography method is an important step towards obtaining more complete information about the internal structure of engineering materials in the scale from micro to nano, and in the next few years will become one of the basic methods of characterization of the microstructure of materials in materials science.