

## Charakterystyka mikrostruktury

## Techniki dyfrakcji rentgenowskiej

Jan Bonarski\*

Moje zainteresowania naukowe i dotychczasowa (30-letnia) aktywność badawcza koncentrują się na poznawaniu zjawisk decydujących o stanie mikrostruktury materiału, ukształtowanej w wyniku dokonywanych zabiegów technologicznych oraz będących skutkiem zmian wywołanych eksploatacją. Możliwości poznawcze w tym obszarze zależą silnie od nowych, coraz bardziej wyrafinowanych metod badawczych, których poszukiwanie zawsze mnie fascynowało. Poszukiwanie to określone jest z jednej strony możliwościami aparaturowymi i zdolnością przetwarzania danych, a z drugiej umiejętnością interpretacji uzyskiwanych rezultatów. Pomiędzy tymi „warunkami brzegowymi” istnieje obszar prowadzonych przeze mnie badań. Opierają się one m.in. na analizie stanu mikrostruktury w mikro-, mezo- i makroskali, dzięki takim technikom badawczym, jak dyfrakcja rentgenowska, tomografia akustyczna oraz – w niewielkim zakresie – mikroskopia elektronowa.

Swoją działalność w Instytucie rozpocząłem 1 września 1988 r., jeszcze przed ukończeniem doktoratu na Wydziale Metalurgicznym AGH w Kra-

kowie. Zostałem przyjęty do Pracowni Struktur Anizotropowych (kierowanej wówczas przez dyrektora Instytutu, prof. W. Truszkowskiego). Po latach mogę powiedzieć, że było to szczęśliwe zrządzenie losu, jako że w tym zespole znalazłem kolegów i przyjaciół; Jana Pospiecha, Jerzego Jurę, Krzysztofa Sztwiertnię, Krzysztofa Pawlika i Adama Morawca, od których wiele się nauczyłem. Serdeczna atmosfera w Pracowni i dostęp do najlepszych, wtedy w Polsce, możliwości analizy przestrzennego rozkładu orientacji krystalograficznej sprawiły, że tor pomiarowy do analizy tekstury, który zacząłem rozbudowywać stawał się z roku na rok doskonalszym narzędziem badawczym. Z przyjemnością obserwowaliśmy, jak kolejne elementy tego toru (urządzenia elektroniczne, mechaniczne oraz komputerowe programy sterujące i przetwarzające) czyniły analizę tekstury coraz bardziej efektywną.

Baza doświadczalna naszego laboratorium RTG w końcu lat 80. XX w. opierała się na takich dyfraktometrach, jak DRON 3 (prod. ZSRR), Rigaku-Denki oraz hybryda radziecko-NRDowska IRIS+HZG4. W laboratorium znajdował się

również dyfraktometr – prototyp zbudowany przez J. Kulkę z AGH – który nigdy nie został w pełni wykorzystany.

Doświadczenia zdobyte podczas zagranicznych stypendiów pomagały nam rozwinąć metody badawcze na rodzimym gruncie. W moim przypadku, podczas 1,5 rocznego stypendium u prof. H.-J. Bunge w Technische Universität w Clausthal (Republika Federalna Niemiec) opracowałem metodę identyfikacji profilu głębokościowego tekstury, nazwaną potem Rentgenowską Tomografią Teksturową. Zaproponowane rozwiązania eksperymentalne i obliczeniowe były możliwe do wykonania dzięki nowocześniejszemu wówczas wyposażeniu aparaturowemu w TU Clausthal w porównaniu z bazą doświadczalną w macierzystym Instytucie. Jednocześnie, bardzo użyteczne okazało się oprogramowanie komputerowe do analizy Funkcji Rozkładu Orientacji (FRO) rozwijane w Pracowni przez K. Pawlika i J. Pospiecha. Program analizujący, nazywany wówczas ADC, był doskonały i weryfikowany doświadczalnie przez wiele lat w Pracowni, a pozwalał na to m.in. coraz lepiej funkcjonujący tor pomiarowo-analityczny

oparty na technice dyfrakcji rentgenowskiej. Wypracowaliśmy standard formatu danych doświadczalnych oraz prezentowania wyników analizy FRO, które dzisiaj używane są w wielu ośrodkach badawczych na całym świecie. Nośnikiem wypracowanych rozwiązań doświadczalnych i obliczeniowych jest sam program, którego komercyjna wersja znana jest pod nazwą LaboTex.

W latach 90. XX w. zespół złożony z kilku członków Pracowni podjął próbę upowszechnienia komercyjnego osiągnięcia badawczego, zakładając spółkę typu *spin-off* pod nazwą Krakowska Grupa Tekstur (KGTex). Motywacją tego posunięcia była perspektywa transferu programów komputerowych (z zakresu analizy tekstury, ilościowej analizy fazowej, itp.) do firmy Philips, której aparatura do pomiaru tekstury została ulepszona wg naszych wskazań. Pomiędzy staraniami z obydwóch stron i kilkoma wizytami w siedzibie firmy Philips (Almelo, Holandia) nie osiągnięto ostatecznego porozumienia. Powodem był zamiar strony holenderskiej przejęcia praw autorskich do proponowanych rozwiązań, na co KGTex się nie zgodził. Postępujący w latach 80. i 90.



rozwój Pracowni w zakresie naukowym (odzwierciedlony w licznych publikacjach) i aparaturowym (np. nowy dyfraktometr X'Pert firmy Philips zakupiony w 1991 r.) nie byłby tak szybki, gdyby nie dość intensywne – jak na tamten czas – kontakty z ośrodkami zagranicznymi z jednej oraz przemiany polityczne w Polsce, z drugiej strony. We wrześniu 1989 (4 czerwca tego roku skończył się porządek komunistyczny w Polsce, a inflacja finansowa sięgała rekordowego poziomu), Pracownia Struktur Anizotropowych przy wsparciu Dyrekcji Instytutu zorganizowała Szkołę Teksturową w Mogilanach (k. Krakowa). Uczestniczyło w niej wielu naukowców o uznanej międzynarodowej renomie. Doświadczenie organizacyjne, jakiego wówczas nabraliśmy, okazało się bardzo przydatne w przyszłości.

Na krótko przed przystąpieniem Polski do Unii Europejskiej (1 maja 2004 r.), w latach 2003-2005, macierzysty Instytut realizował projekt tzw. Centrum Doskonałości finansowany przez Komisję Europejską, pt. *Centre of Excellence in Nano- and Microscale Characterization and Development of Advanced Materials NAMAM*, koordynowany przez Jana Pospiecha – ówczesnego kierownika Pracowni Struktur Anizotropowych. Celem tego projektu było wzmocnienie kontaktów naukowych, przede wszystkim z krajami rozszerzonej Unii Europejskiej. W ramach pakietu Nr 1 tego projektu, którym kierowałem, zorganizowaliśmy na Wawelu międzynarodową konferencję

naukową; *Symposium of Texture and Microstructure Analysis of Functional Gradient Materials (SOTAMA-FGM)*. Można ją uznać za udane przedsięwzięcie (130 uczestników), które przyniosło wiele korzystnych kontaktów naukowych i trwającą do dziś współpracę badawczą, m.in. z laboratorium synchrotronowym DESY (Hamburg), Uniwersytetem Wiedeńskim (Austria), Uniwersytetem Granady (Hiszpania), Uniwersytetem Lotniczym w Ufie (Rosja). Jednocześnie, tuż po konferencji zorganizowaliśmy międzynarodowe Warsztaty Teksturowe, które stały się znakomitą okazją do propagowania naszych osiągnięć w zakresie analizy tekstury, jak i ułatwiły nawiązanie kontaktów z przemysłem. Po trzech latach, w roku 2007 zorganizowaliśmy (tym razem na AGH) analogiczną konferencję (SOTAMA\_2) wraz z Warsztatami Teksturowymi.

Od roku 1997, przy Instytucie funkcjonuje Zespół Laborato-

riów Badawczych (ZLB) posiadające akredytację Polskiego Centrum Akredytacji. Jest to jedno z najdłuższych działających w łonie PAN laboratoriów z wdrożonym Systemem Jakości. W dowód uznania kwalifikacji personelu ZLB i jakości wykonywanych badań, nasz ZLB posiada, tzw. elastyczny zakres badań, co jest unikatowym uprawnieniem tego typu wśród jednostek badawczych w Polsce. Obecnie (rok 2012), funkcję kierownika ZLB pełni od wielu już lat Andrzej Piątkowski.

Jednym z 6 laboratoriów w ramach ZLB jest Laboratorium Dyfrakcji Rentgenowskiej (L-3), którym kieruję od roku 2004. Specjalizuje się ono w analizie fazowej, naprężeń własnych oraz tekstury krystalograficznej. Laboratorium L-3 powstało z gruntownie zmodernizowanego laboratorium rentgenowskiego, dzięki pokaźnej dotacji Fundacji Nauki Polskiej uzyskanej w konkursie programu MILAB

w roku 2005. Przebudowę laboratorium miałem przyjemność nadzorować od fazy przygotowania wniosku na konkurs MILAB\_2005 do wyposażania L-3 w nowoczesną aparaturę badawczą. Rozwój Laboratorium przejawiający się w opracowywaniu nowych metod pomiaru i przetwarzania danych (własne programy komputerowe) oraz unowocześnianiu bazy aparaturowej (w bieżącym, 2012 r. instalowany jest spektrometr fluorescencji rentgenowskiej) pozwala podejmować nowe, obiecujące kierunki badań. Równoległe z unowocześnianiem aparatury, trwa formowanie zespołu badawczego, który – w zamierzeniu – rozszerzy tematykę badawczą (np. o nowoczesne źródła energii) i podejmie próbę aplikacji wypracowanych nowych rozwiązań materiałowych i konstrukcyjnych (rys. 1).

Aktualnie (kwiecień, 2012 r.), stan osobowy Pracowni Struktur Anizotropowych, jest następujący: Jan Bonarski, Bartłomiej Byrdy, Magdalena Bieda-Niemiec, Piotr Drzymała (doktorant), Jan Guśpiel, Bogusz Kania, Jakub Kawałko (doktorant), Anna Korniewa-Surmacz, Adam Morawiec, Sylwia Pawlak (doktorantka), Krzysztof Sztwiertnia, Leszek Tarkowski.

### Rentgenowska Ilościowa Analiza Fazowa (RIAF)

RIAF jako metoda badawcza materiałów polikrystalicznych umożliwiająca określanie udziałów objętościowych faz strukturalnych opiera się na stosunkowo prostych zasadach. Jednakże, jej przepro-

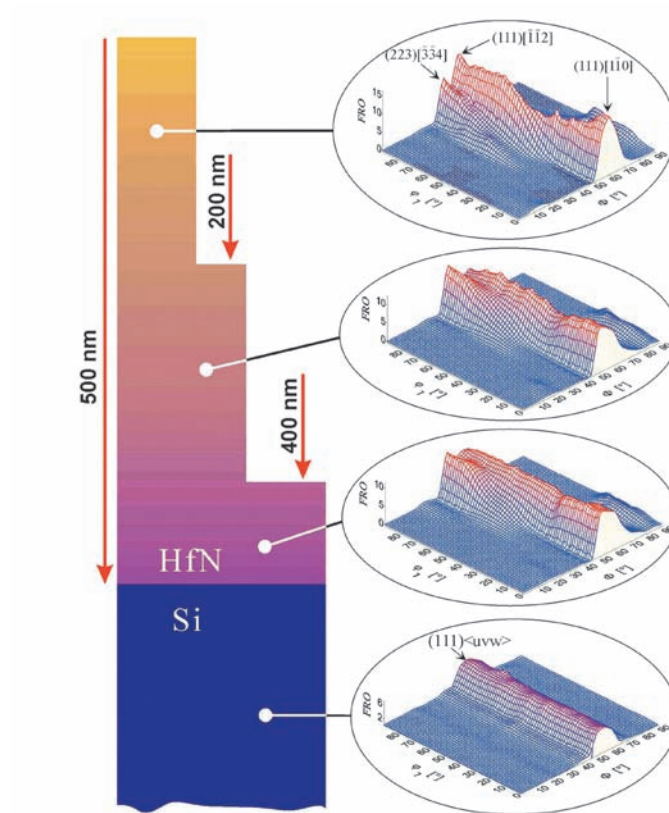


Rys. 1. Rok 2007 - Pracownia Struktur Anizotropowych w pełnym składzie (brakuje jedynie A. Morawca). Od lewej: Leszek Tarkowski, Tomasz Rostek, Magdalena Bieda-Niemiec, Grzegorz Sawina, Krzysztof Sztwiertnia, Jerzy Jura, Ewa Beltowska-Lehman, Jan Pospiech, Anna Góral, Jan Guśpiel, Jan Bonarski

wadzenie dla materiału rzeczywistego nie jest zadaniem trywialnym. Spowodowane to jest dodatkowymi efektami strukturalnymi, takimi jak tekstura krystalograficzna, naprężenia własne, niejednorodność czy wielofazowa natura lub/i niskosymetryczna sieć krystaliczna badanego materiału. Efekty te zazwyczaj występują łącznie, co sprawia, że dane doświadczalne muszą być poddane specjalnej obróbce w celu wyekstrahowania niezaburzonego sygnału dyfrakcyjnego pochodzącego od poszczególnych faz. Próby takiej ekstrakcji podejmowano z różnym skutkiem od ponad 40 lat. Dopiero wykorzystanie Funkcji Rozkładu Orientacji (FRO) pozwoliło skutecznie rozwiązać ten problem, co jest jednym z osiągnięć Pracowni Struktur Anizotropowych (J. Bonarski et al. (2000). *Materials Science and Technology* 16 No 6, 657-662).

**Rentgenowska Tomografia Teksturowa (RTT)**

RTT jest opracowaną przeze mnie i zweryfikowaną doświadczalnie nieinwazyjną metodą badania tekstury obszarów przypowierzchniowych w skali głębokości penetracji promieniowania rentgenowskiego. Pozwala ona zlokalizować zmiany tekstury zachodzące do określonej głębokości pod powierzchnią próbki. Metoda RTT polega na rejestracji, tzw. jednowarstwowych figur biegunowych wg określonego sposobu, ich transformacji zgodnie z opracowaną procedurą oraz obliczaniu funkcji rozkładu orientacji dla poszczególnych



Rys. 2. Rentgenowska Tomografia Teksturowa zastosowana do analizy tekstury obszarów przypowierzchniowych warstwy HfN (o grubości 500 nm) osadzonej na kryształach Si [IMIM PAN, Kraków, 2002

warstw przypowierzchniowych.

Jednowarstwowe figury biegunowe są dwuwymiarowymi projekcjami stereograficznymi wybranych płaszczyzn sieci krystalograficznej. Zawierają one dane pochodzące z warstwy przypowierzchniowej o stałej, ściśle określonej grubości. Grubość ta może być regulowana za pomocą dodatkowych kątów pochylenia próbki podczas doświadczenia i utrzymana na stałym poziomie dla całego zakresu pomiarowego figury biegunowej.

Zaproponowana technika detekcji pozwala uzyskać, oprócz głębokościowego profilu zmian tekstury (rys. 2), również jednowarstwowe figury bie-

gunowe takich wielkości jak: rozkład poziomu tła czy szerokość i pozycja profilu dyfrakcyjnego. Dane te umożliwiają z kolei odtworzenie rozkładu różnych wielkości charakteryzujących mikrostrukturę w postaci ich dwuwymiarowych rozkładów. W szczególności, rozkład tła charakteryzuje fazę amorficzną i rozpraszanie dyfuzyjne, a profil odbicia wielkość kryształitów i naprężeń własnych. W konsekwencji, możliwa staje się swoista tomografia różnych charakterystyk mikrostruktury, której podstawy eksperymentalne, transformata matematyczna i sposoby korekty geometrycznej zostały opisane w publikacji z roku 2006 (J. Bonarski. (2006). *Progress in Materials*

*Science*, 51, 61-149). Wprowadzona klasyfikacja niejednorodności tekstury dokonana w oparciu o tzw. składowe miarodajne, sposoby oceny oraz precyzyjna miara tego efektu, zdefiniowana jako *stopień niejednorodności*, stanowi dopełnienie opracowanej metody tomografii teksturowej.

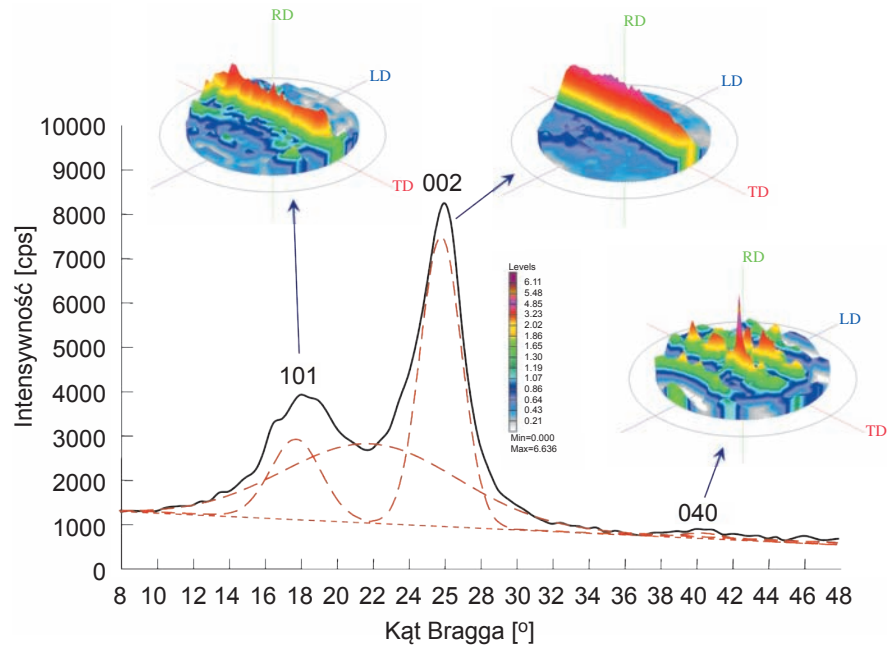
Metodą RTT można badać takie zagadnienia, jak anizotropia właściwości fizycznych, niejednorodność i dziedziczność tekstury, rozkład naprężeń własnych, zużycie zmęczeniowe powierzchni. Uzyskany zestaw informacji jest pomocny przy interpretacji różnorodnych efektów strukturalnych, kontroli jakości powłok nanoszonych oraz przy projektowaniu nowych materiałów o określonych właściwościach. Pomimo pewnych ograniczeń, metoda RTT wypełnia brakujący element w zestawie narzędzi badawczych mikrostruktury i jest uzupełnieniem mikroskopii elektronowej wszędzie tam, gdzie skala badanego zjawiska wykracza poza obszar nano-metryczny.

**Tekstura drewna**

Tekstura drewna jako naturalnego polimeru z częściowo skryształizowanym podstawowym składnikiem (celuloza), długo nie była badana szczególnie z uwagi na trudności doświadczalne i obliczeniowe (jednoskośna symetria sieci). Dopiero zaawansowana metodyka ilościowej analizy tekstury za pomocą FRO, którą rozwijano w Pracowni Struktur Anizotropowych od lat 70. XX w. przyniosła postęp



w tym zakresie. Po raz pierwszy, przestrzenny rozkład orientacji ultrastruktury na podstawie figur biegunowych (rys. 3) drewna zidentyfikowano w IMIM PAN (J. Bonarski and W. Olek. (2006). *Wood Science and Technology*, 40, 2, 159 – 171). Od tego czasu dokonano wielu interesujących obserwacji, których znaczenie poznawcze (przestrzenny rozkład tzw. średniego kąta mikrofibryl) i praktyczne (technologia suszenia i modyfikacji termicznej drewna) trudno jest przecenić.



Rys. 3. Dyfrakcyjne widmo rentgenowskie drewna sosny z przestrzennie pokazanymi kompletnymi figurami biegunowymi wyodrębnionych płaszczyzn krystalograficznych [IMIM PAN, Kraków, 2004]

**Mikroskopia akustyczna**

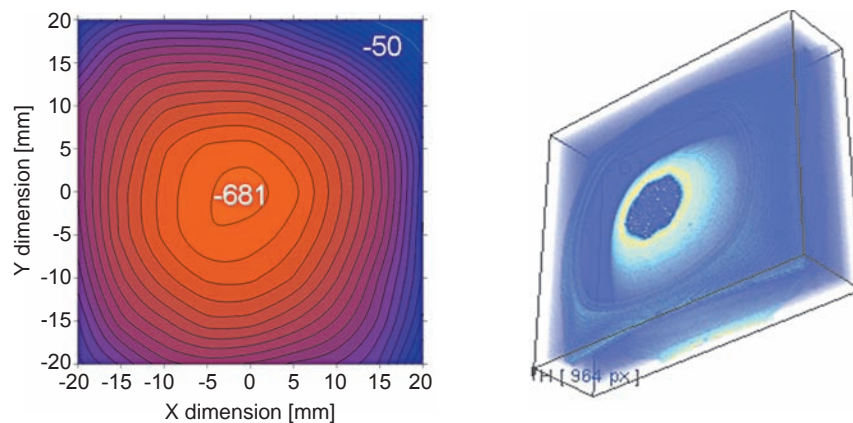
Mikroskopia akustyczna jest stosunkowo nową dziedziną badawczą, rozwijaną także w macierzystym Instytucie od roku 2006, kiedy to zakupiono skaningowy mikroskop akustyczny. Jest to urządzenie służące do obrazowania wnętrza optycznie nieprzezroczystych obiektów za pomocą analizy zjawisk zachodzących przy odbiciu fal akustycznych wysokiej częstotliwości od powierzchni międzyfazowych występujących w badanym materiale.

Skaningowy mikroskop akustyczny znajduje bardzo szerokie zastosowanie w różnych gałęziach nauki i przemysłu. Używany jest w kontrolowaniu procesów produkcyjnych i nieniszczących badaniach materiałowych (rys 4). Między innymi, stosowany jest do badań właściwości takich materiałów jak: metale, ceramika, polimery i materiały kompozytowe oraz używany jest do detekcji defektów i niejednorodności struktury (pęknięcia, rozwarstwienia,

porowatość, obecność faz obcych, etc.). W mikroelektronice znalazł zastosowanie do sprawdzania jakości złączy i adhezji wtapianych elementów polimerowych i metalowych w układach scalonych, poszukiwaniu pęknięć elementów montowanych powierzchniowo oraz w badaniu elementów hybrydowych

Rozwój metodyki badawczej opartej na mikroskopii akustycznej, jaki podjęto w Pracowni Struktur Anizotropowych zmierza w kierunku opracowania sposobu kwantyfikacji pola naprężeń (zasięg, rozkład i wartość) w elementach konstrukcyjnych. Jednocześnie, doskonała jest technika pomiaru i sama apa-

ratura. Przykładowo, skonstruowano urządzenie (tzw. zderzeniochron (rys. 5)) chroniące głowicę mikroskopu przed zniszczeniem na skutek jej ewentualnej kolizji z obiektem badanym. Opracowano również program do 3-wymiarowej wizualizacji i analizy danych z mikroskopii akustycznej (program *SonoSpec* - B. Kania, 2011).



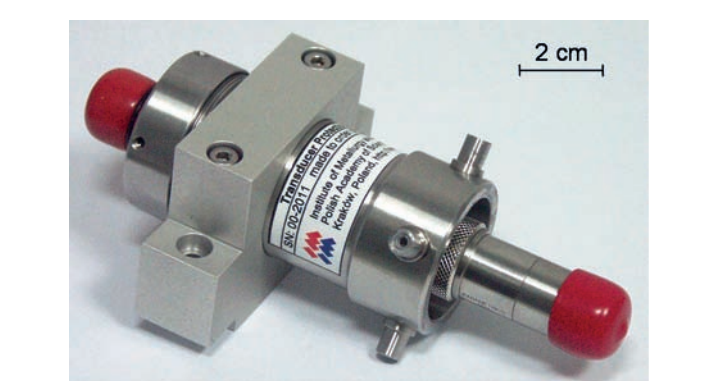
Rys. 4. Rozkład naprężeń własnych w płycie SiO<sub>2</sub> (80×80×10 mm<sup>3</sup>) wytworzonej technologią high izostatic pressure (HIP), zidentyfikowany techniką dyfrakcji rentgenowskiej w obszarze przypowierzchniowym (po lewej, z podanymi wartościami w MPa) oraz techniką mikroskopii akustycznej w całej objętości (po prawej) (J. Bonarski i in. (2011). *Konf. MECA\_SENS*, Hamburg)

Oprócz wspomnianych wyżej efektów badań realizowanych w Pracowni Struktur Anizotropowych, należy wspomnieć jeszcze o innych osiągnięciach powstałych dzięki zgromadzonej wiedzy i współpracy w zespole:

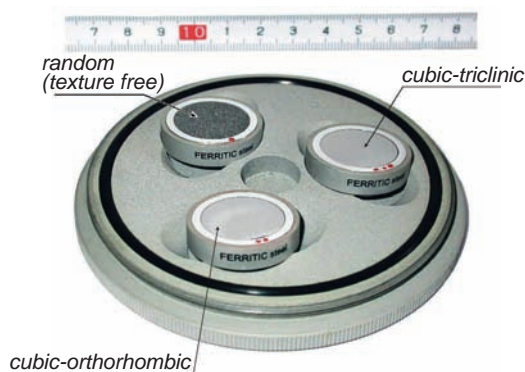
- Zarejestrowanie po raz pierwszy magneto-optycznego efektu Kerra w zakresie widma rentgenowskiego za pomocą specjalnie zbudowanego układu pomiarowego. Układ ten umożliwił obserwację wyraźnego skręcenia płaszczyzny polaryzacji wiązki rtg. serii MoKa ugiętej na krystalitach stali ferrytycznej w funkcji natężenia pola magnetycznego (J. Bonarski and J. Karp. (1989). *J.Phys.: Condens.Matter* 1. 9261-9266),

- Zidentyfikowanie tzw. destruktywnej składowej tekstury, której kształtowanie się poprzedza stan zniszczenia w procesie zużycia zmęczeniowego silnie obciążonych stalowych elementów konstrukcyjnych (współpraca z Wojskowym Instytutem Techniki Panczernej i Samochodowej w Sulejówku). (J.T. Bonarski and L. Starczewski. (2000). *Advances in Mechanical Behaviour, Plasticity and Damage*, Elsevier Science Ltd., 1. 579-584),

- Zaprojektowanie i zestawienie układu pomiarowego do rejestracji efektów dyfrakcyjnych na silnie spolaryzowanej wiązce promieniowania synchrotronowego. Doświadczenia na stacji pomiarowej SAXS Beamline 5.2 Laboratorium ELETTRA w Trieście we współpracy z zespołami z Uniwersytetu Wiedeńskiego



Rys. 5. Prototyp urządzenia (zderzeniochronu) służącego ochronie głowicy mikroskopu akustycznego skonstruowany w IMIM PAN (J. Bonarski i Krzysztof Gajda, wniosek patentowy BPP/4331/2012)



Rys. 6. Kompletny zestaw próbek wzorcowych do analizy tekstury krystalograficznej stali ferrytycznej (J. Bonarski, 2004)

- i Austriackiej Akademii Nauk. (J.T. Bonarski, Z. Świątek, M. Zehetbauer, I. Kopacz, and S. Bernstorff. (2000). *Austrian Small Angle X-ray Scattering (SAXS) Beamline at ELETTRA. Annual Report.* p.39),
- Stwierdzenie istnienia siły elektromotorycznej pomiędzy elektrodami tego samego metalu, ale wykazującymi odpowiednio zróżnicowane orientacje krystalograficzne. Zaobserwowany efekt wykorzystano w zbudowanym w IMIM PAN, tzw. krystalograficznym ogniwie elektrycznym (J. Bonarski i J. Guśpiel, (2004). Patent #P.367755),
- Opracowanie metody ba-

- dawczej *Global Crystalline-Amorphous Signal (GC-AS)* pozwalającej określić stopień krystaliczności struktury drewna na podstawie danych dyfrakcyjnych i Funkcji Rozkładu Orientacji. Metodę GC-AS zastosowano, np. w opisie naturalnych różnic drewna młodocianego i dojrzałego sosny oraz w ocenie efektywności nowej technologii termicznej modyfikacji drewna (J. Bonarski & W. Olek. (2011) *Cellulose*. 18, 2, 223-235),
- Opracowanie i wytworzenie wzorcowych próbek odniesienia do analizy tekstury krystalograficznej dokonywanej w oparciu o pomiary tech-

niką dyfrakcji rentgenowskiej. Zestaw specjalnie obrobionych i zestandaryzowanych próbek (rys. 6) umożliwia kalibrację torów pomiarowo-obliczeniowych. Oprócz ZLB przy macierzystym Instytucie, zestawy próbek wzorcowych są wykorzystywane w laboratoriach badawczych i przemysłowych na całym świecie.

Od ponad 10 lat staram się przekazywać nabytą wiedzę i doświadczenie badawcze moim młodszym współpracownikom, a jedną z form tej działalności, oprócz wykładów dla doktorantów, prowadzenia prac magisterskich i staży badawczych jest opieka promotorska nad doktorantami:

- Leszek Tarkowski: *Zastosowanie metody topografii tekstury krystalograficznej do badania struktury powierzchni* (2002 - 2007),

- Marina Zhylina (Ufa State Aviation Technical University, Rosja): *Rozwój tekstury krystalograficznej Ti poddanego intensywnej deformacji plastycznej*. Doktorat (i studia doktoranckie w IMIM PAN) przerwane z przyczyn losowych (2005-2006),

- Sylwia Pawlak: *Charakterystyka naprężeniowa obszaru karbu strukturalnego w materiale o kontrolowanej fragmentacji* (od roku 2008),

- Piotr Drzymała: *formułowana tematyka doktoratu dotyczy modyfikacji mikrostruktury stopów na bazie Mg* (od roku 2011).

\* Dr hab. inż. Jan Bonarski, prof. PAN – Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie