ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská



Hranice zrn v polykrystalických materiálech: 2D analýza experimentálních map z difrakce zpětně odražených elektronů (EBSD)

Grain boundaries in polycrystalline materials: 2D analysis of experimental maps from the diffraction of back scattered electrons

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Katedra fyziky Obor: Matematické inženýrství Zaměření: Matematická fyzika

Autor práce: Martin Malachov Vedoucí: RNDr. Aleš Jäger, Ph.D. Datum: 1.7.2013

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady uvedené v přiloženém seznamu.

Nemám závažný důvod proti použití tohoto školního díla ve smyslu § 60 Zákona č.121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon).

V Praze dne 1.7.2013

Martin Malachov vl.r.

OBSAH

ABSTRAKT	6
PŘEDMLUVA	7
1 ÚVOD	8
1 1 Historie krystalografie	8
1.2 Motivace pro 2D EBSD analýzu hranic zrn v polykrystalických materiálec	h 10
2. TEORETICKÁ ČÁST	13
2.1 Základní pojmy v krystalografii	
2.2 Struktura pevných látek	
2.3 Poruchy krystalové mříže	
2.4 Instrumentace a metodika v krystalografii	
2.5 Matematický aparát	
3. TECHNICKÁ ČÁST	34
3.1 Příprava vzorku pro SEM-EBSD	
3.2 Základní parametry pro SEM-EBSD měření	
3.3 Zpracování naměřených 2D EBSD dat softwarem EDAX-OIM	35
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	37
4.1 Úvod	
4.2 Problematická data a jejich odstranění ze souboru dat	
4.3 Algoritmus na výpočet směrového vektoru a misorientace	
4.4 Přepočtení směrových vektorů GB na normálové	40
4.5 Vizualizace výsledků	43
4.6 Celkový postup a testování algoritmu	44
5. VÝSLEDKY A DISKUZE	45
5.1 Vyhodnocení zobrazovacích metod	45
5.2 Výsledky metod dvojic a trojic	45
6. ZÁVĚR	48
6.1 Shrnutí práce	48
6.2 Budoucnost	49
LITERATURA	50
PŘÍLOHA A - Krystalové soustavy	52
PŘÍLOHA B - Algebra kvaternionů	53
PŘÍLOHA C - Kódovací jazyk	54

	Hous act juzzi	U
PŘÍLOHA D	- Metody zobrazení	55

ABSTRAKT

Cílem této práce je výzkum vlastností hranic zrn v polykrystalických materiálech pomocí difrakce zpětně odražených elektronů (EBSD). Jedním z úkolů práce bude shrnutí základních poznatků o hranicích zrn a vyzdvihnutí hlavních nástrojů a metod pro studium krystalografie materiálů. Hlavní motivací je současný výzkum strukturní charakteristiky polykrystalického hořčíku, proto se vlastní práce bude zabývat výhradně šesterečnými soustavami. Práce se zabývá procesem EBSD měření, zpracováním dat a nakonec i celkovým systémem analýzy hranic zrn z 2D EBSD map. Navíc práce řeší některé problémy těchto postupů. Pokud to bude možné, budou výsledky, především řešení problémů a metody analýzy dat, podávány formou algoritmů, které mohou být základem pro program, který by sám napravil či eliminoval chyby měření, analýzy a konečně i interpretace dat. Důraz bude kladen nejen na fyzikální charakter problému, ale i matematický podklad celého tématu.

KLÍČOVÁ SLOVA: EBSD, krystalická mříž, zrno, hranice zrn, misorientace

ABSTRACT

The aim of this work is to investigate some special properties of grain boundaries in polycrystalline materials with electron backscattered diffraction technique (EBSD). In the beginning there will be a summary of basic information and a presentation of methods and instruments used in crystallography. The main motivation is contemporary research of structural characteristic of polycrystalline magnesium. Therefore only hexagonal crystal systems are concerned. The work deals with: process of EBSD measurement, cleaning of error data and finally with complete analysis of 2D EBSD data. Furthermore some problems of mentioned procedures are solved. If possible, results, especially solutions of procedure problems and data analysis, are presented as algorithms which may serve as a basis for a program which could fix or erase problems caused by measurement, analysis or interpretation of data. Not only physical character of the problem but mathematical grounding of the topic is also emphasised.

KEY WORDS: EBSD, crystal lattice, grain, grain boundary, misorientation

<u>PŘEDMLUVA</u>

Tato práce je rozdělena do pěti částí, každá z nich se dále dělí. První část práce je určena pro obeznámení čtenáře s problematikou a motivací. Druhá část obsahuje základní fyzikální poznatky o materiálech a dále se věnuje moderním difrakčním metodám v krystalografii. Rovněž je v této části vybudován matematický aparát pro popis problému. V třetí části práce je popsáno technické zázemí, tj. postup získání experimentálních dat. Další část je samotné jádro této práce. Je v ní popsán autorův příspěvek k současnému výzkumu hranic zrn v poly-krystalickém hořčíku pomocí EBSD. Především jsou vytvořeny dvě výpočetní metody na zpracování dat a rovněž je zde rozebráno a vyřešeno několik problémů týkajících se celkového výzkumu. V poslední části práce je jednak revidována tato práce a rovněž jsou zde připojeny náměty a doporučení pro budoucí pokračování výzkumu.

Výše zmíněné teoretické partie nejsou probírány detailně do hloubky, pro podrobnosti je třeba se seznámit s citovanou literaturou. K provedení experimentů byl použit řádkovací elektronový mikroskop FEI Quanta 3D FEG instalovaný ve FZÚ AVČR, k zpracování dat software EDAX-OIM. Pro realizaci veškerých technických výpočtů a programování jsme použili software Matlab.

Tato práce by nevznikla především bez podpory mého vedoucího, RNDr. Aleše Jägera, Ph.D., který k ní přispěl pečlivým čtením a přínosnými připomínkami. Za jeho obětavou práci mu tímto velice děkuji. Dále děkuji kolegovi Ing. Miloslavu Klingerovi za cenné diskuze a poskytnutí výsledků jeho výpočetní metody.

<u>1. ÚVOD</u>

Člověk se za dlouhá tisíciletí naučil zpracovávat kovy tak dobře, že s jejich využitím dokáže dobývat vesmír i rozbíjet atom. Se stále náročnějšími podmínkami kladenými průmyslem i vědou na vlastnosti kovových i jiných materiálů¹ je potřeba důkladně porozumět jejich struktuře, především pak geometrii² a důsledkům částicového uspořádání. K tomu dnes člověku pomáhají moderní přístroje jako třeba elektronový mikroskop. Tato práce je dalším krokem pro odhalení tajemství struktury materiálu, která mají vliv na vlastnosti materiálu. Je zajímavé, jak dlouhou cestu urazila krystalografie bez jakékoliv experimentální podpory. Je až neuvěřitelné, jak byly jen pomocí intuice vytvořeny správné teorie, které nemohly být ve své době ověřeny. Nejprve tedy věnujeme pár slov historii, více v [1].

1.1 Historie krystalografie

Počátky studia materiálů se nedají datovat, neboť vlastnosti materiálů byly prozkoumávány ruku v ruce spolu s rozvíjejícími se intelektuálními schopnostmi člověka. Jednoznačně největší rozvoj (především teoretické partie) studia materiálů přineslo až 19. a 20. století. Ale již ve starověkém Řecku se začaly rozvíjet nauky o materiálech (zejména petrologie a mineralogie), krystaly se staly předmětem vědeckého bádání především jako geometrické objekty. Počátky krystalografie, tj. nauky o vnitřní struktuře krystalu, položili atomisté. Myšlenka, že vnitřní struktura a vnější geometrický tvar krystalu spolu souvisí, samozřejmě byla neověřitelnou hypotézou, stejně jako existence atomů.

Podstatu vzniku krystalu křišťálu se snažili objasnit mnozí známí filosofové, třeba Aristoteles ze Stageiry (4. st. před Kristem). Pojem symetrie zavedl dnes téměř neznámý kovolijec Pythagoras z Rhégia (3. st. před Kristem). Pythagoras ze Sámu a Platón svými matematickými studiemi mnohostěnů rovněž významně ovlivnili tehdejší chápaní krystalů. Gaius Plinius Secundus shrnul veškeré starověké poznatky o krystalech do encyklopedie Naturalis Historia. Poté, co roku 79 př. n. l. při pozorování výbuchu Vesuvu (v nedostatečné vzdálenosti od sopky) zahynul, byl jeho odkaz na dlouhá staletí jediným zdrojem vědomostí.

Novodobé dějiny krystalografie začaly v Praze v lednu 1611. Johannes Kepler sepsal traktát Strena seu de nive sexangula (Novoroční dárek čili o hexagonálním sněhu). V tomto žertovně laděném pojednání se snažil teoreticky zdůvodnit svá pozorování sněhových vloček. Dospěl k názoru, že sněhová vločka nemůže jevit symetrii pětičetnou ani sedmičetnou, protože "stejně velké koule, dotýkající se navzájem stejným způsobem, mohou být na vodorovné ploše rozmístěny tak, že každá má buď 4, nebo 6 sousedů". Kromě toho, že takto omylem jako první nadefinoval koordinační čísla, svým pokusem objasnit tvar krystalu z jeho vnitřní stavby se stal významným, i když opomíjeným průkopníkem krystalografie.

¹ Slovem "materiál" můžeme myslet prakticky libovolný materiál, nicméně v této práci budeme uvažovat výhradně kovy. Slitiny považujeme za dokonale homogenní. Částice kovových materiálů budou výhradně atomy, přesto je obecně možné uvažovat i ionty či složitější částice

 2 Po zbytek práce budeme geometrickými vlastnostmi materiálu rozumět rozložení jeho částic, tedy vlastnosti jako: typ krystalové mřížky, misorientace a velikost krystalů, orientace a plocha hranic, viz 2. část práce. Uvažujeme klasickou představu atomů jakožto kuliček uspořádaných do nějaké (třeba neuspořádané) struktury. Nebudeme se v našich problémech snažit hledat a uplatňovat principy kvantové fyziky, ale pokusíme se vyjít z představ klasických.

V následujících desetiletích a staletích neustále docházelo ke znovuobjevování základních krystalografických principů, např. zákona konstantních úhlů (též známý jako zákon stálosti hran), který říká, že mezi analogickými stěnami a hranami různých exemplářů jednoho krystalu jsou stejné úhly. Tento zákon v 2. pol. 17. stol. pravděpodobně nezávisle na sobě objevili dánští vědci Erasmus Bartholinus při zkoumání islandského vápence (konkrétně "pokusem", kdy mu nešťastnou náhodou vyklouzl z rukou bezvadný kus krystalu a ten se roztříštil na mnoho menších, identických) a Nicolaus Sten, který jej s nebývalou přesností ověřil pečlivým obkreslováním krystalů. Podle Stena vznikají krystaly vrstvením látky neboli apozicí z kapaliny, ne jako například rostliny zevnitř sebe sama. O několik let později stejný zákon znovuobjevil Leeuwenhoek, který jako první pozoroval růst krystalů pod mikroskopem.

Dalšími významnými jmény spojenými se zákonem konstantních úhlů jsou Ch. Huygens, D. Gugliemini a M.V. Lomonosov, ti rovněž začali uvažovat o tom, že tvar krystalů souvisí s tvarem elementární buňky krystalu. Ta měla být podle Lomonosova tvořena kulovitými korpuskulemi rozmístěných vždy stejným způsobem. Kulový tvar přisuzoval elementární buňce krystalu i R. Hook. Dle Francouze P. Hassendiho je každá chemická látka charakterizována mnohostěnem stejného tvaru, jako mají její atomy.

Jako první myšlenku prostorové krystalové mřížky zformuloval Newton ve své Optice na počátku 18. století.

Základ teorie krystalů položil francouzský opat René Just Haüy. Ten vyšel ze všech předchozích poznatků a vyslovil princip, že různé formy jedné krystalické látky obsahují stejný jednoduchý tvar, tzv. jádro. Konkrétní tvar krystalu je pak určen tím, jak se tato jádra seskupí dohromady. Tyto představy se nejdříve vědecké obci zdály příliš hypotetické, zvrat opět přinesl návrat k experimentům.

Samuel Weiss, profesor mineralogie na berlínské univerzitě na základě výzkumů tvarů krystalů dospěl na přelomu 18. a 19. stol. k pojmům jako zóna krystalu, zonální zákon, krystalografická osa, či krystalografická soustava. Pomocí těchto termínů zavedl 7 krystalových soustav (osy soustav se shodují s makroskopickými osami souměrnosti; jde o naprosto stejné soustavy, které používáme dnes). Ve stejnou dobu ke stejným závěrům došel i vídeňský profesor F. Mohs (autor známé stupnice tvrdosti). Vzniklý spor o prvenství v zavedení soustav byl jedním z nejostřejších vědeckých konfliktů v historii lidstva.

V první polovině 19. století patřil k významným krystalografům E. Mitscherlich, který zformuloval myšlenku, že tvar krystalu závisí pouze na počtu atomů a způsobu jejich vázání, nikoliv na jejich druhu. Tato myšlenka popírala Haüyho hypotézu, která v podstatě říkala, že různé látky s výjimkou kubických soustav nemohou krystalovat ve stejných tvarech, neboť každá látka má jiné jádro. Mitscherlichovy experimenty prokázaly jev dimorfie, která byla nejdříve vysvětlována pomocí příměsí. Později byly objeveny další polymorfie (= mnoho-tvarost krystalu; termín zavedl švédský chemik Berzelius). Mitscherlich se také jako první začal věnovat vlivu vnějších podmínek na krystal (teplotní roztažnost...).

V 19. století se v krystalografii začala uplatňovat matematika - A.J. Kupffer a F.E. Neumann do krystalografické teorie zavedli matematické vyjádření, např. lineární projekci. Ze zobecněného pojmu osy odvodil J.F.Ch. Hessel všechny typy souměrnosti. Pro krystaly ukázal, že osy mohou být pouze 1, 2, 3, 4 a 6-ti četné a že reálně krystalograficky možných útvarů je pouze 27. Poslední výzkumy navzdory tomu ukazují, že lze vytvořit materiály s 5-ti a 10tičetnou symetrií ([1], str.263-266). Stejné zákony, ale s lepším formalismem odvodil i finský profesor na ruské Dělostřelecké akademii Gadolin. I když před ním zákony symetrie odvodil kromě Hessela i níže zmíněný Bravais, zůstává jeho práce základním dílem moderní krystalografie. Mezi jeho základní myšlenky patří např. to, že krystal lze charakterizovat jak fyzikálními vlastnostmi, tak i tvarem, který je vnějším projevem vazbových sil.

Nejvýznamnějším teoretikem klasické krystalografie je August Bravais. Jeho formulace (např. středu souměrnosti) se téměř beze změny používají dodnes. Výčet všech případů souměrností krystalu uveřejnil roku 1851. Shrnul a uzavřel myšlenky všech svých předchůdců: Krystal je tvořen ze stejných velmi malých rovnoběžnostěnů dotýkajících se navzájem celou plochou svých stěn a beze zbytku vyplňujících prostor (Haüy). Tyto polyedrické molekuly krystalu mají svou vnitřní strukturu, jsou vybudovány z elementárních částic (Wollaston). Do základní stavební jednotky krystalu lze vepsat elipsoid; různé krystaly se liší parametry těchto elipsoidů (Huygens, Dana). Nedostatky z této představy, např. neobjasnitelnost teplotní roztažnosti, krystalu se dají odstranit nahrazením rovnoběžnostěnů kulovými atomy ve stejných polohách, kde v původní představě byla těžiště mnohostěnů; stabilita takové soustavy je dána rovnováhou přitažlivých a odpudivých sil mezi částicemi (Seeber). Pevná látka se skládá z částic, které jsou odděleny volným prostorem. Není důležitý tvar částic, proto je lze ztotožnit s matematickými body. V krystalu jsou částice rozmístěny zcela symetricky (Frankenheim). V modelu Haüyho polyedrické molekuly jsou vrcholy mnohostěnu pozicemi chemických molekul (Delafose). Tyto myšlenky vyšly v Memoárech o soustavách bodů pravidelně rozložených na rovině nebo v prostoru a Krystalografických etudách.

V rozporu s vybudovanou klasickou teorií byl pyroefekt. U krystalů se středem souměrnosti, kde je možných 32 typů souměrnosti nemůže totiž nastat. Vybranými matematickými transformacemi (neuvažoval např. zrcadlení) pravidelných soustav bodů bez souměrnosti došel L. Sohncke k existenci 65 grup souměrnosti. Ruský krystalograf J.S. Fedorov vzal v úvahu další prvky souměrnosti a odvodil celkově 230 grup souměrnosti.

Po objevu rentgenového záření byl uskutečněn Maxem T.F. von Lauem nejdůležitější a nejvýznamnější experiment krystalografie. Ozařováním krystalu rentgenovými paprsky bylo zjištěno nejen, že rentgenové záření se chová jako vlnění, ale také to, že krystalická mřížka skutečně existuje. Za tento objev byl von Laue odměněn Nobelovou cenou. Necelý rok po tomto objevu ukázali W.H. Bragg a W.L. Bragg, že pomocí rentgenového záření, přesněji řečeno jeho difrakčních obrazců, lze sledovat souměrnost krystalů a vzájemnou polohu a vzdálenosti částic (atomů/iontů). I za tento objev byla udělena Nobelova cena.

V průběhu dalších let byla za další výzkumy v oblasti struktury látek udělena Nobelova cena ještě několikrát (Siegbahn, Debye...). Posledním významným počinem odměněným roku 1985 Nobelovou cenou bylo vypracování přímých metod určování krystalových struktur z difrakčních obrazců J. Karleem a H. Hauptmanem. O interakci rentgenového či jiného záření s látkou a využití tohoto jevu v krystalografii bude řeč v další části práce, díky tomu ale skončila velká kapitola teoretického výzkumu krystalů.

<u>1.2 Motivace pro 2D EBSD analýzu hranic zrn v</u> polykrystalických materiálech

Chování materiálu závisí na mnoha parametrech. Jedním z nejdůležitějších je jeho chemické složení. Např. legováním (tj. přidáním příměsí cizích prvků) oceli lze dosáhnout výrazně lepší korozivzdornosti, pevnosti atd., vzniklý materiál může mít různé vlastnosti a využití.

Dalším významným faktorem ovlivňujícím vlastnosti materiálu je jeho struktura. Tu lze ovlivnit třeba termomechanickým zpracováním, např. válcováním či protlačováním. Aplikací těchto postupů dojde v mikrostruktuře ke změnám, kdy atomy mohou zaujmout polohu, která

pro ně není energeticky příznivá. Takto upravené materiály mohou mít výrazně odlišné vlastnosti od těch nezpracovaných, např. mohou vykazovat supravodivost.

Nabízí se otázka, jaká struktura má při daném složení nejvýhodnější vlastnosti. Částice se uspořádávají do krystalu podle pravidla minimální potenciální energie, každý porušený stav proto bude mít tendenci přejít do výhodnějšího stavu. Například z hlediska pevnosti ukazuje studium miniaturních bikrystalů [2], že k lomu dochází výhradně na krystalovém rozhraní. Takový bikrystal může mít menší pevnost než jinak stejný monokrystal. Naopak kovový monokrystal makroskopických rozměrů může vykazovat mnohem menší pevnost, než stejný materiál v polykrystalické formě. Nelze tedy určit jednoduchou závislost pevnosti materiálu na struktuře. Jedním ze základních parametrů ovlivňujících pevnost polykrystalických materiálů je velikost zrn, její vliv popisuje tzv. Hall-Petchův vztah. Pro hořčíkové slitiny je tento vztah blíže zkoumán v [3].

Na rozdíl od modelu ideálního krystalu obsahují reálné materiály vždy nějaké defekty. Výše jsme uvedli příklad malého bikrystalu. Na hranici dvou prostředí jsou atomy jinak pravidelné krystalové mříže posunuty tak, aby celkový systém dosáhl minimální energie. Dojde tak k narušení ideální krystalové mříže, která je v atomárním měřítku maximálně pevná.

Jiným příkladem poruch je chybějící částice v mříži, tzv. vakance, viz paragraf 2.3.2. Vzniklá "díra" způsobí deformaci okolní mřížky a narušení energetické rovnováhy. Pro obvyklou potřebu jsou vlivy běžného výskytu těchto poruch na například pevnost zanedbatelné. Jenže v případě kosmického výzkumu, turbíny v jaderné elektrárně nebo motoru letadla může i malá krystalická porucha rozhodovat o mnoha lidských životech. Základní myšlenkou posledních desetiletí bylo tedy zkoumat čárové a bodové krystalické poruchy a korelovat vztah mezi strukturou a vlastnostmi materiálů. Elektronová mikroskopie, ultrazvukové, rentgenové a další diagnostické metody umožňují nejen poruchy detekovat, ale i přímo v reálném čase sledovat jejich chování. Tyto experimenty byly od 50. let minulého století zdokonaleny a vzhledem k jejich jednoduchosti a vypovídající hodnotě jsou dnes vztahy některých defektů a vlastností materiálu velmi dobře prozkoumány.

První zmíněný příklad (obecně rozhraní libovolných dvou prostředí v polykrystalickém materiálu s velmi jemnou a heterogenní strukturou, případ plošných poruch) je obtížněji pozorovatelný a vyžaduje složitější měření i zpracování dat, a proto i současný výzkum postrádá ucelené teorie vlivu plošných poruch na vlastnosti polykrystalu. Je třeba mít na paměti různé problémy provázející experimenty a měření, ať už mechanicky neideální chování materiálu či potřebu obrovských datových informací o velkém množství zrn i v malém objemu.

Přes komplikovanější experimentální část je nutné studovat tyto defekty, speciálně pak hranice zrn v polykrystalických materiálech. Je totiž přirozené očekávat, že mají vzhledem ke svému rozměru (myšleno poměr plochy defektů ku objemu materiálu) velký vliv na vlastnosti celého materiálu. Přirozeným předpokladem, který je třeba v této práci učinit, je to, že v ideálním případě by dvě sousední zrna sdílela rovinu, zrno je tedy mnohostěn.

Vzájemnou orientaci zrn lze přesně studovat pomocí metody zvané EBSD (viz paragrafy 2.4.2, 2.4.3), která využívá Braggovy difrakce na krystalové mřížce k přesnému určení jejích geometrických vlastností. Co se týče pozorování hranic zrn, umožňuje EBSD spolu s dalšími technikami elektronové mikroskopie vytvářet 3D snímky velmi malých oblastí (v řádu nejvýše desítek µm). Taková 3D analýza v principu je možná, ale přináší mnoho nevýhod oproti pouhé 2D analýze, tedy EBSD povrchu materiálu.

Motivací pro tuto práci je snaha odpovědět na otázku, zda můžeme získat relevantní trojrozměrnou informaci o prostorovém uspořádání hranic zrn (tj. plochu, kterou dvě zrna sdílejí) pouze z 2D EBSD analýzy. Je ovšem třeba najít a rozpracovat vhodné postupy, jak informaci získat. Přímo v mikroskopu lze pozorovat pouze stopu roviny - průnik roviny hranice zrna s pozorovaným povrchem.

Tato práce se proto zabývá možnostmi, jak získat 3D informaci o geometrických vlastnostech hranic zrn v polykrystalických materiálech pouze 2D analýzou. Vzhledem ke komplexnosti tohoto problému se omezíme na nalezení a vyřešení základních problémů, které se při zpracování 2D EBSD map vyskytují. Jedná se o problémy vyvolané samotnou chybou měření (EBSD samotné je zatíženo chybou zhruba 1%) a především chyby zanesené statistickým zpracováním dat. Rovněž se pokusíme navrhnout formát výstupu výsledků případného výzkumu. Porovnáme výsledky této práce s postupy zpracování 2D informace v dostupné literatuře, tj. [4],[5], a navrhneme optimalizaci, či zcela nový postup. Přitom budeme uvažovat určitý idealizovaný stav fyzikálního problému, který je nutný pro matematický formalismus a výpočetní únosnost.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Základní pojmy v krystalografii

Existují význačné matematické pojmy, které umožňují či usnadňují matematický popis částicové struktury látek, [1]:

- *Geometrické transformace soustav bodů* matematický zápis fyzikálních transformací soustavy bodů. Obecně je dělíme na otevřené (např. translace) a uzavřené (např. rotace o racionální úhel) podle toho, zda při dalších iteracích z jednoho systému bodů získáváme nové body (alespoň jeden bod se nikdy nevrací do své počáteční polohy), nebo nové body nezískáváme (body přecházejí do počáteční polohy).
- *Symetrie* izomorfní neidentické uzavřené zobrazení zobrazující objekt na sebe sama (resp. na kongruentní objekt); symetrii lze rovněž chápat jako vlastnost objektu symetrický objekt je takový, pro nějž existuje symetrie. Na symetriích závisí existence a míra některých fyzikálních vlastností. Symetrie dělíme do 3 základních skupin:
- Symetrie osová symetrie je rotací kolem nějaké osy, osy souměrnosti. Těch může být v symetrickém tělese i více. Četností osy nazveme číslo n takové, že pro rotaci o $360^{\circ}/n$ kolem této osy se objekt dostane do kongruentní polohy.
- *Symetrie bodová* symetrie je reflexí skrz jeden bod, střed souměrnosti. Střed souměrnosti může být nejvýše jeden.
- *Symetrie planární* jinak také rovinná; symetrií je zrcadlení podle nějaké roviny, roviny souměrnosti. Každá rovina rozděluje objekt na dvě identické zrcadlově převrácené části.
- Dyssimetrie jev opačný k symetrii, vyjadřuje absenci prvků souměrnosti.

Krystalografie se zabývá především materiály s pravidelnou strukturou. Základní pojem "krystal" lze definovat z hlediska mikrostavby, jejího důsledku anebo podle fyzikálních vlastností. Zde definici podáme následujícím způsobem:

- *Fáze* soubor všech oblastí, které mají ve všech svých částech stejné chemické složení a fyzikální vlastnosti
- *Krystal* spojitá pevná fáze s ostrým bodem tání, která má v rovnovážném stavu alespoň jednu fyzikální vlastnost anizotropní. Také lze říci, že krystal je pevná fáze s pravidelně uspořádanou strukturou na dálku uspořádanou orientačně i translačně.

Krystal ideální - nekonečný krystal s neporušenou strukturou

Krystal dokonalý - konečný krystal s neporušenou strukturou

Krystal reálný = krystalit - konečný krystal s odchylkami od ideální struktury

Kvazikrystal - neperiodické systémy s orientačním a polohovým uspořádáním na dálku. Narozdíl od krystalu tedy nevykazuje translační symetrii. Příkladem je např. Penrosovo dláždění roviny. Kvazikrystal nesplňuje tedy definici krystalu, ale splňuje definici zobecněného krystalu (podle [6]): Krystal je těleso obsahující malý počet druhů stavebních jednotek a relativně malý počet jejich konfigurací. Tato definice neklade podmínky na symetrie krystalu. Dnes se dle [7] používá definice krystalu: Pevná látka s bodovým difraktogramem. Vysvětlení a význam této definice vyplyne z dalších kapitol. Pravidelnost rozložení částic v krystalu popisuje následující konstrukce:

- *Krystalová mříž* soubor myšlených bodů symetricky uspořádaných v prostoru a navíc odpovídající středním polohám částic krystalu v rovnovážném stavu. Zdůrazňujeme, že jde o abstraktní pojem, konkrétní reálný stav rozložení částic popisuje pojem struktura krystalu, která na rozdíl od krystalové mříže není dána geometrickými, ale fyzikálními vlastnostmi. Bodům krystalové mříže nemusí ve struktuře látky odpovídat pouze atom, ale třeba pouze ionty či celé molekuly, nebo jiné komplexy.
- *Elementární buňka* nejmenší, základní stavební jednotka krystalové mříže. Je to vždy rovnoběžnostěn daný třemi vektory a třemi úhly.
- *Koordinační číslo; koordinační mnohostěn částice* počet částic tvořící nejbližší okolí částice v krystalu; mnohostěn ohraničený spojnicemi středů okolních částic

Na závěr této kapitoly je třeba zdůraznit, že existují i odlišné definice výše i dále uvedených pojmů. A naopak v důsledku taxonomické aktivity krystalografů se lze setkat s dalšími názvy a pojmy pro stejnou věc.

2.2 Struktura pevných látek

2.2.1 Pojmy pro popis struktury materiálu

- *Struktura látky* tou rozumíme fyzikální uspořádání jejích částic a fyzikální vlastnosti materiálu jako důsledky částicového uspořádání. Podle toho, v jakém měřítku o uspořádání mluvíme, hovoříme o mikrostruktuře, mezostruktuře či makrostruktuře.
- *Látka krystalická* materiál sestávající z jednoho či více reálných krystalů; jde o pevnou fázi, sestávající z oblastí s pravidelně uspořádanou strukturou. Příčina krystalizace v určité soustavě spočívá v minimalizaci energie systému částic. Při pomalé krystalizaci z roztoku/ taveniny se proto částice seskupují do krystalové struktury automaticky, materiál se pravidelně kondenzuje na krystalizačních jádrech (je-li jádro jen jedno, vznikne monokrystal).
- Látka amorfní pevná fáze, jejíž struktura je pravidelně uspořádaná na příliš krátké vzdálenosti (<1 nm) a je tedy strukturou spíše náhodnou, podobnou kapalině. Typickým znakem těchto látek je izotropie a neostrý bod tání. Pevná látka v určitém teplotním rozmezí postupně přechází do kapalného skupenství přes formu velmi husté kapaliny. Amorfní látky typicky vznikají při náhlém prudkém ochlazení, kdy částice nestihnou zaujmout pravidelnou polohu. Příkladem amorfních látek jsou skla, vosky a parafíny či kovová skla.
- *Monokrystal* reálná krystalická látka, která se dokonalostí své vnitřní stavby maximálně blíží definici dokonalého krystalu. Jeho vlastnosti vykazují silnou anizotropii a jsou závislé na krystalové mříži.

Zrno - malý monokrystal jako stavební jednotka větších celků.

Bikrystal - soustava dvou pevně spojených zrn

- *Polykrystal* materiál složený z mnoha zrn, jejichž velikost, orientace a další vlastnosti mohou být různé. Polykrystal může vykazovat různou míru anizotropie
- *Orientace* orientace souřadné soustavy spojené s krystalovou soustavou vůči vnější souřadné soustavě. Obvykle se zapisuje jako rotace kolem určité osy o určitý úhel,

Misorientace - vzájemná orientace dvou zrn

Disorientace - misorientace vyjádřená pomocí nejmenšího možného úhlu

Posledním pojmem, který vyjadřuje důležitou vlastnost materiálu, je *textura* - [8],[9]. Polykrystalické materiály, v nichž geometrie (ať už rozměr, nebo orientace) zrn není náhodná,

ale je nějak přednostně směrována, nazýváme texturní. Textura je strukturní vlastnost dávající obvykle materiálu určitou anizotropii. Volně vykrystalizovaný materiál obvykle tuto vlastnost nemá, ale lze ji u něj vytvořit. Mezi procesy vedoucí k vytvoření textury patří procesy: deformační (válcování, extruze a další mechanická zpracování), odlévání (směrová solidifikace v teplotním gradientu), depozice (elektrodepozice, chemické napařování), žíhání (rekrystalizace, transformace fází), atd.

Podle toho, v jakém měřítku se textura projevuje (pouze lokálně, nebo naopak v měřítku celého vzorku), lze hovořit o mikrotextuře, mezotextuře či makrotextuře.

2.2.2 Rozdělení krystalových mříží

Tomuto tématu se věnuje bezpočet publikací, např.: [10],[11],[12]. Buňky všech mříží jsou obecné hranoly. Kromě hexagonální jsou tvořeny obecně zkoseným kvádrem, tvar hexagonální buňky je šestiboký hranol. Délky hran rovnoběžnostěnů nazýváme mřížkové parametry. Buňky nemusí mít částice umístěné pouze ve vrcholech mnohostěnu (prostá, primitivní buňka), ale rovněž ve středech některých stěn (bazálně nebo plošně centrovaná buňka), nebo ve středu symetrie (prostorově centrovaná buňka). Pro hexagonální soustavu existuje tzv. nejtěsnější uspořádání hcp, kdy jsou kolem středu rovnoběžně s podstavami umístěny další tři částice. Nejtěsnější uspořádání u jiných soustav (u kubické tzv. ccp) má složitější geometrii. Primitivní buňka se značí písmenem P, bazálně centrovaná C, plošně centrovaná F, prostorově centrovaná I. Pro prostorově centrovanou buňku krychlové soustavy se používá zkrata bcc, pro plošně centrovanou pak zkratka fcc. Rozdělení krystalových mříží podle mřížkových parametrů a úhlů krystalových rovin popisuje tabulka 1. Nákres buněk krystalových soustav je v příloze A.

Krystalografická soustava	Mřížkové parametry	Úhly	Typy základních buněk
Trojklonná (triklinická)	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^{\circ}$	prostá
Jednoklonná (monoklinická)	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^{\circ} \neq \gamma$	prostá, bazálně centr.
Kosočtverečná	$a \neq b \neq a$	$\alpha = \beta = \gamma = 00^{\circ}$	prostá, bazálně c., plošně c.,
(ortorombická)	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \rho = \gamma = 90$	prostorově c.
Čtverečná (tetragonální)	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$	prostá, prostorově centr.
Trigonální (romboedrická)	a = b = c	$120^\circ > \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	prostá
Šesterečná (hexagonální)	$a = b \neq c$	$lpha=eta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	prostá, hcp
Krychlová (kubická)	a = b = c	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$	prostá, plošně c., prostorově c.

Tab.1: Charakterizace základních buněk a uspořádání krystalových soustav

2.3 Poruchy krystalové mříže

2.3.1 Definice poruch

I za dodržení co nejlepších podmínek (pro vytváření monokrystalu) dochází v krystalu k odchylkám od ideálního uspořádání částic v krystalové mřížce. Tyto odchylky nazýváme poruchy krystalové mříže a věnuje se jim mnoho publikací, např.: [7],[10],[11],[13],[14]. Mohou vzniknout samovolně tepelným pohybem částic látky, nebo dodáním energie zvenčí. Typicky energii pro poruchy dodává mechanická deformace nebo třeba ozáření zářením s vysokou energií. Podstatnou vlastností veškerých poruch je, že přenášejí energii ve formě narušení potenciálového pole ideální mřížky, a tudíž ovlivňují i makroskopické vlastnosti.

Významný posun pro zkoumání poruch znamenal rozvoj elektronové mikroskopie, který umožnil potvrzovat či vyvracet teorie vytvořené v minulém století.

Poruchy dělíme podle jejich rozměru na bodové, čárové, plošné a prostorové. Rovněž je lze dělit podle jiných hledisek na trvalé a přechodné či chemické, strukturní a elektromagnetické.

V této práci je podstatný geometrický charakter poruch a proto detailně rozebereme topologické rozdělení.

2.3.2 Bodové poruchy

Bodové poruchy jsou bezrozměrné defekty, které spočívají ve špatné poloze jedné či dvou částic v mříži.

Vakance - neobsazená poloha v krystalové mříži a její okolí (komprimovaná mříž)

Bivakance - dvě vakance v sousedních bodech krystalové mříže

Intersticiál - mřížková částice umístěná mimo uzlové body krystalové mříže a jí ovlivněné okolí (dilatovaná mříž)

pár vakance-intersticiál - vznikne dislokací částice z její polohy v mříži

Substituce - na místě jedné částice je cizí částice

Substituční intersticiál - substituent v intersticiální poloze

Substituční vakance - vakance substituentu. Tato porucha sice není fyzikálně odlišitelná od běžné vakance, ale smysl má jako část páru substituční vakance-intersticiál.

Vakance vznikají samovolně u povrchu látky, tzv. Schottkyho porucha, nebo na hranicích zrn. Působením tepelného pohybu atomů samovolně dochází k Frenkelově poruše, tj. vzniku páru vakance-intersticiál.

			1		•	•						
•	•		2	٠	•		•	•				
•		•	1	•	0		•	•		•		Obr.1: Bodové poruchy -
•	•	٠	C	•	•	٠	•		•	1		(vlevo) Schottkyho a (vpravo) Frenkelova
•	٠	•			•	•		5	•			
•	•		•	•	•							
	٠											

Bodové poruchy mohou snadno látkou migrovat, stačí překonat počáteční energetickou bariéru Q. Pro vakance lze pravděpodobnost přeskoků vyjádřit Maxwell-Boltzmannovým zákonem, frenkvence přeskoků je rovna

$$v_{vac} = Aexp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \tag{1}$$

Konstanta A závisí na koordinačním čísle mřížky, k je Boltzmannova konstanta a T termodynamciká teplota. Pro intersticiály platí obdobný vztah, nicméně pravděpodobnost vzniku intersticiálu je navíc ovlivněna meziatomovou vzdáleností.

Pro nenulovou termodynamickou teplotu jsou vakance v určité koncentraci jedinou rovnovážnou poruchou.

2.3.3 Čárové poruchy

Jde o poruchy vzniklé přesunutím (skluzem) skupiny atomů vůči sousední vrstvě. Nazýváme je krátce dislokace. Dělíme je na hranové a šroubové, viz obr.2. Běžně dochází ke vzniku smíšených dislokací, které kombinují oba případy.

Dislokační čára je obecně křivkou buď vybíhající z krystalu, nebo tvořící uzavřenou smyčku. Podél ní vzniká napěťové pole, které výrazně ovlivňuje mechanické vlastnosti materiálu. Dislokace totiž nesou energii, která se může uvolnit nebo naopak absorbovat například z deformace materiálu.



Obr.2: Hranová (vlevo) a šroubová (vpravo) dislokace

Dislokace jsou stejně jako bodové poruchy schopny migrovat po materiálu. Pohybují se dvojím způsobem - šplháním či skluzem. Šplhání hranových dislokací je pomalý difúzní pohyb bodových poruch způsobující přesun dislokace jako celku. Jeho rychlost je ovlivněna pohyblivostí vakancí a intersticiálů v materiálu. Skluz je konzervativní pohyb podél skluzových rovin nastávající po překonání kritického skluzového napětí, také zvaného Peierlsovo-Nabarrovo napětí. Toto napětí je velmi malé a rychlost skluzu tak závisí především na napětí vyvolávajícím pohyb. Rychlost může dosahovat až rychlosti zvuku v daném materiálu.

Dvě dislokace mohou reagovat s bodovými poruchami a samy sebe zvětšovat či eliminovat. Rovněž mohou interagovat dvě dislokace, tím může docházet k vyváření dalších více či méně stabilních dislokací.

2.3.4 Plošné poruchy

Mezi tyto defekty patří vrstevné chyby, vnitřní rozhraní (ať už fází, nebo struktur jedné fáze) a okrajové volné plochy krystalů.

- *Maloúhlové hranice (hranice subzrn)* jsou tvořeny hranovými dislokacemi uspořádanými nad sebou. Kromě hranových dislokací se mohou uplatnit i šroubové dislokace a může se tak vytvořit zkrutová maloúhlová hranice.
- *Velkoúhlové hranice (hranice zrn)* jsou plochy oddělující dvě zrna. Zasahují oblasti energetických polí až desítek mřížkových vrstev (přesto je řadíme mezi plošné poruchy).

Hranice zrn jsou v přepočtu na plochu nejvíce zastoupené plošné poruchy. Proto se jimi v této práci zabýváme a podrobněji se jim věnujeme v paragrafu 2.3.6.

2.3.5 Objemové poruchy

Typickým zástupcem těchto poruch jsou dutiny vytvořené klastrem vakancí. Postupnou adsorpcí dalších vakancí může tato porucha růst. Do vzniklých dutin se mohou dostat molekuly plynu a tím výrazně ovlivnit vlastnosti materiálu, často jsou tyto defekty příčinou lomu.

2.3.6 Hranice zrn

2.3.6.1 Obecné vlastnosti hranic zrn

Hranice zrn (grain boundaries, GB) jsou jako prky struktury relativně stabilní, ale při dodání energie se mohou měnit (rekrystalizace zrn za zvýšené teploty), či migrovat. Jejich geometrickou charakteristiku lze popsat více ekvivalentními popisy, ale platí, že hranice zrn má 5 stupňů volnosti - 3 jsou určují misorientaci zrn a 2 určují polohu roviny GB mezi zrny. Geometrický popis hranic zrn poskytneme v paragrafu 2.5.4.

Orientace GB vůči zrnu dosud nejsou detailně prostudované a nejsou známa pravidla jejich utváření, proto je třeba obecně předpokládat, že zde nemusí být žádná preference, a že pokud existuje preferovaná rovina GB, nemusí být pouze jedna. Toto tvrzení vyplývá z úvahy, že jsou-li dvě libovolná zrna vůči sobě nějak orientována a mezi nimi existuje jedna rovina, která

nevede přesně symetricky mezi zrny, pak vůči každému z nich je nějak jinak orientována a tudíž ve vztažných soustavách zrn jde o dvě různě orientované roviny.

Linii, kde se setkávají tři hranice zrn, tj. kontakt tří zrn, nazýváme trojný styk, anglicky triple junction. Místa, kde se dotýkají čtyři, resp. více zrn nazýváme čtverné resp. vícenásobné styky (quadra, resp. multiple junctions).

2.3.6.2 Dvojčatové hranice

V případě plastické deformace materiálů za nízkých teplot dochází u některých kovů (typicky fcc, ale i hořčíku, který je podstatný pro tuto práci) a slitin k tzv. dvojčatění, [7],[11]. Dvojčatěním se nazývá zrcadlové překlopení části krystalové mříže. V zrně tak vzniknou pásy se zrcadlově převrácenou orientací, které jsou odděleny speciálními hranicemi, zvanými dvojčatové. Dvojčata vznikají vždy stejným způsobem, dvojčatové hranice mají stejné dané geometrické vlastnosti. Velká výhoda tedy je, že tyto hranice dobře známe. A materiál s (relativně) velkým množstvím dvojčatových hranic umíme připravit.

2.3.6.3 CSL teorém

Orientace dvou sousedních zrn a jejich struktura může být taková, že dojde k úplnému souladu dvou mřížek na hranici. Takový případ nazýváme koincidence. Jiné typy rozhraní jsou koherence či semikoherence, viz [7],[13], kdy dojde k návaznosti či částečné návaznosti některých krystalových rovin dvou fází. Jedním z teorémů snažícím se pro některé speciální případy popsat, jak vypadá uspořádání částic na rozhraní dvou prostředí (dvě zrna stejného materiálu, či dva úplně rozdílné materiály), je tzv. Coincidence Site Lattice Theorem, CSL, [15],[16] . Ten předpokládá, že se dvě mřížky budou na sebe snažit co nejideálněji geometricky navázat a orientují se vůči sobě určitým přednostním způsobem. Důležité je, že tyto specifické hranice se v reálném materiálu skutečně vyskytují³, např. jde o výše zmíněné dvojčatové hranice v hořčíku, a tvoří velkou podmnožinu obecných hranic. Případ dokonalé koincidence pro dvě do sebe vnořené mřížky je na obr.3a. Schématům jako na tomto obrázku se říká dichromatické vzory. Reálný případ koincidence v atomárním rozlišení je na obr.3b.

Koincidenční možnosti dvou zrn závisejí na krystalových soustavách a mřížkových parametrech; k perfektní koincidenci dojde při jistých specifických misorientacích soustav. Z trojrozměrné periodičnosti mřížky vyplývá, že v dichromatických vzorech dojde ke splynutí určitých bodů soustav, které vytvoří tzv. koincidenční mřížku. Ta je charakterizována veličinou periodicita Σ . Toto liché číslo určuje, kolik částic se nachází v jedné buňce koincidenční mříže.

K některým periodicitám může existovat v materiálu více různých misorientací. Pro kubické soustavy je k dispozici Ranganathanova vytvořující funkce, která umožňuje pro danou osu misorientace určit všechny přípustné úhly misorientace a periodicitu koincidenčních mříží. Hodnoty koincidenčních misorientací a Σ jsou tabelizovány, pro hexagonálním materiály jsou studovány v [17].

V reálném prostředí se s větší pravděpodobností uplatňují hranice s menší hodnotou Σ . Pro větší hodnoty dochází v reálném materiálu snadněji k odchylkám od teoretického modelu. Pro velké hodnoty Σ se místo CSL modelu používají jiné modely, např. CAD model (Coincidence Axial Direction, [15]), který srovnává normálové vektory rovin GB. Tato metoda nepracuje s 3D periodicitou, jako CSL, ale pouze s jednorozměrným objektem - osou. Opodstatnění této metody spočívá v tom, že pro Σ rostoucí nad všechny meze přejde buňka koincidenční mříže v jednorozměrný objekt.

³ Přesněji řečeno se s určitou přesností pozorují. K perfektnímu souladu reálného materiálu a teoretického modelu dojít nemusí.





Obr.3b: Skutečné rozmístění částic CSL GB v žíhaném hliníku, [18]

Obr.3a: Teoretický model CSL hranice: částice jednoho materiálu (černé kroužky) a částice druhého materiálu (modré body) vytváří koincidenční mřížku (zvýrazněné body s

červenou elementární buňkou). $\Sigma = 4 + 4 \cdot \frac{1}{4} = 5$

Existují i další geometrické modely GB, všechny ovšem mají omezenou platnost a žádný z nich není univerzální.

2.4 Instrumentace a metodika v krystalografii

2.4.1 Nástroje pro pozorování vzorku

Jedním ze základních nástrojů materiálových věd je mikroskop. Světelný mikroskop používá soustavy čoček, popř. zrcadel k rozptýlení a fokusování fotonů viditelného spektra na obrazovku počítače/na stínítko/do oka pozorovatele. Přes svůj historický význam ustupují tyto nástroje do pozadí a slouží spíše k orientačnímu pozorování vzorku, než k výzkumu.

Po vyslovení de Broglieho hypotézy se brzy uplatnila myšlenka, že elektrony, které mají podstatně kratší vlnovou délku, mohou nahradit fotony viditelného světla. To je základní princip elektronové mikroskopie [19],[20]. Podle typu detektoru a mnoha dalších parametrů je takový mikroskop schopen poskytnout výrazně lepší rozlišení. Pozorování vzorku v řádkovacím elektronovém mikroskopu (Scanning Electron Microscope, SEM) probíhá ve vakuu 10⁻³ až 10⁻⁴ Pa, které prodlužuje střední volnou dráhu elektronů, neboli zabraňuje interakcím s částicemi vzduchu. Zdrojem elektronů v SEM je katoda, ze které se pod napětím emitují elektrony. Ty jsou urychlovány a zakřivovány cívkami do svazku, který snímá povrch vzorku po řádcích. Elektrony odražené od povrchu materiálu jsou zachyceny detektorem a převedeny na obraz povrchu. Určitá část elektronů se od materiálu neodrazí, ale dále s ním reaguje, viz odstavec 2.4.3.1 a obr.6.

Kromě SEM existuje ještě transmisní elektronová mikroskopie (Transmission Electron Microscopy, TEM) - pracovním médiem jsou opět elektrony, ale vzorkem pro TEM je tenká fólie materiálu. Elektrony procházejí vzorkem a zachycený signál poskytuje obraz materiálu až v atomárním rozlišení. Metoda získání obrazu s velmi vysokým rozlišením je známá pod zkratkou HREM (High Resolution Electron Microscopy, [21]).

2.4.2 Difrakční metody v krystalografii

2.4.2.1 Difrakce v materiálových vědách

Moderní nástroje pro výzkum nejen v oblasti krystalografie využívají difrakci záření na látce, [7],[15],[21],[22]. Tento jev byl důkladně prozkoumán na začátku minulého století a od té doby byly vytvořeny různé teoretické modely pro difrakci na konkrétních strukturách, (např. [23]). Pozorované difrakční obrazce lze potom srovnat s teoretickými obrazci a snadno tak určit parametry pozorovaného systému.

Pro pozorování difrakčních obrazců, tzv. difraktogramů, které skutečně odpovídají vnitřnímu uspořádání částic v látce, musí být splněny následující podmínky:

1) Uspořádání částic v látce musí být pravidelné (tj. musí jít o krystalickou látku)

2) Použité záření musí být monochromatické

3) Vlnová délka záření λ musí být stejného řádu či menší, jako rozměry krystalové mříže

Difraktující záření lze pozorovat dvojího druhu - to, které materiálem prošlo, a to, které se v materiálu odrazilo. Obě techniky se používají, případně i kombinují. Základním vzorcem pro difrakci záření je Braggův zákon

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{2}$$

kde *n* je řád difrakce (obvykle se měří pouze první řád), θ je úhel odrazu konstruktivní interference záření, *d* je mezirovinná vzdálenost krystalové mříže, která je pro krystalovou rovinu {*hkl*} dána pro kubickou soustavu s mřížkovou konstantou *a* vzorcem (3*a*) a pro hexagonální soustavu s mřížkovými konstantami *a*, *c* vzorcem (3*b*).

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$
(3a)

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h+k}{a}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2$$
(3b)

Krystalografickou orientaci lze v principu zkoumat dvěma základními přístupy, dle [10],[24],[22]: Laueho metodou - difraktované záření různých vlnových délek λ zachytáváme v určitém směru daném úhlem θ mezi dopadajícím a difraktovaným svazkem; Debye-Scherrerovou metodou - pro monochromatické zachytáváme difraktované médium ve všech možných úhlech θ (např. natáčením vzorku či detektoru vůči svazku záření), viz obr.4.

K zachycení difraktovaného záření se používají různé typy detektorů - od fotografického papíru a fluorescenčních stínítek s CCD kamerami přes Geiger-Müllerův detektor, ionizační komoru až po polovodičové a scintilační detektory.

Difrakční metody lze formálně rozdělit podle média, které používají, na nástroje využívající záření (RTG záření) a nástroje využívající částice (elektrony, neutrony). Díky vlnově-korpuskulární dualitě mají obě varianty mnoho společného.



Obr.4: Experimentální uspořádání pro difrakci Debye-Scherrerovou metodou: Záření prochází vzorkem, část se odráží, část prochází a přitom dochází k difrakci. Záření rozptýlené do všech směrů je zachyceno na médium (zde pro případ rentgenového záření na proužek fotografického papíru); zakresleno podle [12]

Polovina získaného difraktogramu (též zvaný debyegram)

2.4.2.2 Metody využívající záření

Do této kategorie spadá rentgenová difrakce (XRD), [7],[12],[24],[25],[26] - nejčastěji používaná metoda využívající interakci materiálu s tvrdým rentgenovým zářením. Jako jeho zdroj se dříve používaly rentgenky, dnes se často využívá tvrdé synchrotronové záření s lepšími vlastnostmi. Záření se ohýbá na atomových obalech a konstruktivně interferuje v určitých směrech, viz obr.4. Pro záření prošlé i odražené má zachycená informace statistický charakter, vypovídá o celém obejmu, se kterým záření interagovalo. Proto rentgenová difrakce neumí poskytnout informaci o mikrotextuře.

Vyvolané fotografie rentgenové difrakce na (mono)krystalu nazýváme lauegramy - na počest von Laueho, který tento jev objevil. Každý bod (resp. ploška v důsledku pružného rozptylu na atomovém obalu) lauegramu monokrystalu - viz obr.5a - odpovídá jednomu systému rovin krystalové soustavy. Ze soustavy bodů je tedy možno určit všechny parametry soustavy, tj. mřížkové parametry a orientaci krystalové soustavy vůči soustavě mikroskopu. Pro různé parametry krystalové soustavy lze příslušné lauegramy (prosté, fcc i bcc soustavy) vykreslit v appletu na adrese [27].

Pro polykrystal dojde k tomu, že lauegramy každého ze zrn se překryjí. Jelikož jsou lauegramy jednotlivých zrn pouze vůči sobě pootočené, dojde ke splynutí diskrétních bodů v kontinuum kružnice, viz obr.5b.

2.4.2.3 Metody využívající částice

a) Elektronová difrakce v TEM - [29]; metoda SAD (Selected Area Diffraction) spočívá v tom, že elektrony procházejí vybraným malým objemem látky, kde dojde k difrakci, a zachytí se příslušné difrakční obrazce. Ty vypadají stejně jako difraktogramy rentgenového záření na obr.5a. Pokud zvětšíme objem (především hloubku) pozorovaného materiálu, dojde k výraznější difúzi záření v látce, a proto difrakční body přejdou v difrakční linie zvané Kikuchiho. Difrakční obrazce potom vypadají jako ty na obr.5c. Tato metoda se nazývá CBED (Convergent Beam Electron Diffraction, [30]), protože se svazek elektronů musí narozdíl od běžného TEM lépe konvergovat. Kikuchiho linie jsou ostřejší než u metody EBSD (odstavec 2.4.3.2), oproti ní je ovšem zachycen větší objem, a tedy více pásů.





Obr.5a: Lauegram sfaleritu. Velká skvrna odpovídá primárnímu směru svazku rtg záření; [24]

Obr.5b: Lauegram hliníkové fólie. Centrum odpovídá procházejícímu svazku; [28]



Obr.5c: CBED difrakční vzorce materiálu LED diody; [31]

b) Elektronová difrakce v SEM - samotný SEM nevyužívá difrakci, ke které ale pro část elektronů přesto dochází (backscattered electrons, elektrony pružně rozptýlené na svrchních vrstvách materiálu). EBSD je přídavný detektor, který tyto odražené a difraktované elektrony detekuje. Tato metoda má mnohé výhody, proto se jí v této práci věnujeme a podrobně ji popíšeme v paragrafu 2.4.3.

c) neutrony - difraktujícím médiem jsou neutrony, které se získávají jako produkty jaderných štěpení a následných moderací v jaderném reaktoru (Ø svazku cca 1 cm). Princip difrakce je stejný jako v TEM - neutrony reagují s atomovými jádry, v magnetických materiálech se uplatňují i spinové momenty. Ale díky vysoké penetraci neutronového vlnění (jednotky cm) probíhá difrakce ve velkém objemu materiálu, takže na rozdíl od elektronové a rentgenové difrakce dává použití neutronů informaci pouze o makrostruktuře v celém prozářeném objemu. To ovšem může být i jeho výhodou, je-li třeba zjistit právě makrostrukturní charakter vzorku. Neutronová difrakce je rovněž lepší pro materiály s málo symetriemi či s více fázemi. Oproti elektronům je často výhodnější použít neutrony pro magnetické a nevodivé materiály. Rychlost měření a nedestruktivnost jsou rovněž podstatné výhody neutronové difrakce.

2.4.2.4 Porovnání difrakčních metod

viditelle svelio je v ni pouze pro srovhani.									
parametr\médium	viditelné světlo	neutrony	RTG záření	elektrony					
vlnová délka [nm]	400-700	0,05-0,3	0,05-0,3	0,001-0,01					
náboj [C]	0	0	0	$-1,602.10^{-19}$					
energie [eV]	1	10 ⁻²	10^{4}	10^{5}					
penetrace [mm]	-	10-100	0,01-0,1	10-3					

Shrnutí a srovnání různých médií lze najít v [21],[32]; základní vlastnosti jsou v tabulce 2, viditelné světlo je v ní pouze pro srovnání.

Tab.2: Srovnání vlastností viditelného světla a různých médií pro difrakci na krystalové mříži

Díky těmto vlastnostem je použití každého média jinak náročné na kvalitu přípravy vzorku. Nejcitlivější jsou elektrony, které umožňují studovat mikrostrukturu materiálu, zatímco neutrony a RTG záření dávají pouze objemovou informaci o makrostruktuře.

2.4.2.5 Další možnosti využití difrakčních metod

Jako důsledek samotného určování rozložení částic v materiálu umožňují difrakční metody určit orientaci či mřížkové parametry krystalů. Navíc mají tyto metody, zejména RTG difrakce využití ([7],[22]) v tenzometrii, tedy v určení mechanických napětí v materiálu. Umožňují určit např. šířku tenkých vrstev napařeného materiálu nebo jiným způsobem obráběných povrchů. Z dalších aplikací lze uvést např. fázovou a texturní analýzu, určení hustot dislokací, mezifázových tepelných napětí, obsahu některých prvků nebo distribuce zrn podle velikosti.

2.4.3 Difrakce zpětně odražených elektronů

2.4.3.1 Podstata metody SEM-EBSD

Kromě elektronů, které se odrazí na povrchu materiálu a nesou informaci využívanou v SEM, dochází pro část elektronů k různým typům interakcí elektron-materiál. Elektrony vyražené z obalu energií z deexcitace atomu se nazývají Augerovy. Elektrony vyražené z obalu elektronem (resp. jinou energií) z vnějšku se nazývají sekundární. Elektrony zabrzděné v elektrostatických polích atomů emitují navíc rentgenové záření. Různé druhy interakce a přibližné směry, v nichž nesou nejsilnější signál jsou na obr.6. Každý typ interakce má specifické vlastnosti, které umožňují o materiálu zjistit různé informace.



Obr.6: Reakce elektronového svazku s tenkou vrstvou materiálu; zakresleno dle [18] Difrakce zpětně odražených elektronů (Electron Backscatter Diffraction, dále jen EBSD, [32]) využívá elektrony, které reagují s povrchem materiálu (do cca 10 nm hloubky), odrazí se zpět a přitom difraktují - reagují s atomovými obaly a jako vlnění se ohýbají a jako částice se odrážejí na jádrech. Tyto elektrony mají podstatně slabší signál než primárně odražené elektrony (část energie ztratí při interakci s látkou a je jich také podstatně méně), proto se k jejich zachycení používá speciální EBSD detektor.

2.4.3.2 Difrakční obrazce SEM-EBSD

Elektron, který projde první vrstvou částic, se rozptýlí na další vrstvě částic tak, že se odrazí do určitých preferovaných směrů. Tyto směry tvoří kuželovité obálky kolem směru svazku. Rozptylové kužele se nazývají Kosselovy. Nejsilnější signál nesou kužele odpovídající difrakci prvního řádu. Díky velikému vrcholovému úhlu se na obrazovce stopy Kosselových kuželů jeví jako přímky. Pro rentgenové záření je zakřivení více patrné. Pro stopy elektronové difrakce se používá název Kikuchiho pásy, nebo také Kikuchiho linie, [32].

Každý Kikuchiho pás odpovídá jednomu systému krystalových rovin ve vzorku, průsečík Kikuchiho pásů je jeden směr - průsečnice dvou či více rovin. Soubor Kikuchiho pásů, jako je například ten na obr.7, jednoznačně určuje orientaci mřížky, kromě toho je z něj s horší přesností možno určit mezirovinné vzálenosti a mřížkové parametry.



Obr.7: Snímek Kikuchiho pásů a snímek pásů i s příslušným proložením přímkami; [32]

Na vizuální kvalitu Kikuchiho pásů, to jest ostrost, kontrast pásů apod., má vliv mnoho parametrů, od počtu elektronů (proud elektronového svazku), energie elektronů (napětí svazku), fokusace svazku, přes geometrické uspořádání v mikroskopu až po vlastnosti materiálu (hustota, struktura a další). I přes optimální nastavení soustavy a všech parametrů budou Kikuchiho pásy vždy neostré v důsledku neelastického rozptylu elektronů.

2.4.3.3 Určení orientace z Kikuchiho pásů

Aproximace souboru Kikuchiho pásů přímkami je zatížená velkou chybou, proto se používá tzv. Houghova transformace $\mathfrak{H}: \overline{B(0,R)} \subset \mathbb{R}^2 \to C(\langle 0^\circ, 180^\circ \rangle), [21], [32], díky které lze vzájemně jednoznačně zobrazit přímky a body. Každé přímce procházející kompaktní množinou <math>\overline{B(0,R)}$ je přiřazen bod z tzv. Houghova prostoru $\mathcal{H} = (0^\circ, 180^\circ) \times (-R, R)$ tak, že souřadnice bodu $(\Phi, P) \in \mathcal{H}$ mají význam úhlu svíraného onou přímkou s osou y a vzdálenosti přímky od počátku. Matematicky se tato transformace provádí následovně: Každému bodu $(x, y) \in \overline{B(0,R)}$ se zobrazením \mathfrak{H} přiřadí funkce $\rho \in C(\langle 0^\circ, 180^\circ \rangle)$ tvaru

$$\rho(\varphi) = x\cos\varphi + y\sin\varphi \tag{4}$$

Body, které leží na přímce, se zobrazí na funkce, jejichž stopy se všechny protínají v jednom bodě (Φ , P) $\in \mathcal{H}$, což je hledaný obraz přímky.

V konkrétním fyzikálním příkladě, tj. pro černobílý difraktogram EBSD, je třeba zobrazit přímky procházející kruhovou oblastí⁴ stínítka poloměru *R* na body. Každému pixelu (bodu) difraktogramu patří určitá váha odpovídající jasu daného pixelu. Poté, co se bod transformuje zobrazením \mathfrak{H} , je vynesena do \mathcal{H} stopa funkce $\rho(\varphi)$ s danou vahou jako intenzitou. Je-li tedy na difraktogramu jasná přímka, dojde ke složení intenzit v jednom bodě. Provedení Houghovy transformace včetně přenesení intenzit je v anglické literatuře často označováno jako *gray-tone weighted Hough transform*, nicméně matematicky přesněji jde o Radonovu transformaci $\mathfrak{R}(x, y, I) = (\rho(\varphi), I)$, [34].

Každý bod transformovaný Radonovou transformací do \mathcal{H} s sebou nese stopu celé křivky $\rho(\varphi)$, a proto se po složení více obrazů kolem maxima intenzity v \mathcal{H} tvoří charakteristické obrazce, které vypadají jako motýlí křídla. Lepších výsledků v určení orientace se dosáhne, pokud se tento uměle vytvořený šum odstraní pomocí tzv. butterfly filtru, což je algoritmus analýzy obrazu, který vyhledá charakteristické tvary šumu a odstraní je.

Po provedení Houghovy transformace je krystalová orientace dána polohou bodů v \mathcal{H} s maximální intenzitou. Určení orientace v softwaru OIM probíhá tak, že se z množiny určených nejjasnějších bodů vždy vezmou tři body, srovnají se s teoretickými modely a přiřadí se jim určitý koeficient chyby od teoretického tvaru. Po provedení pro všechny trojice bodů se zvolí ta s nejmenším chybovým koeficientem za správný a příslušná orientace se přiřadí danému místu, kde EBSD měření proběhlo.

Orientace krystalové soustavy se pro přehlednost reprezentují barvou z RGB spektra, která odpovídá ose orientace. Mapa povrchu vzorku, kde je orientace v bodě zachycena tímto kódováním, se nazývá IPF (Inverse pole figure map). K ní je vždy třeba přiložit kódovací trojúhelník, který obsahuje "šifrovací klíč" k určení orientace.

2.4.3.4 Vlastnosti SEM-EBSD

Soustava EBSD musí být před měřením nakalibrována, což zahrnuje nastavení správné pozice vzorku, detektoru apod. a proměření etalonu. Poté následují případné úpravy - zvětšení získaného obrazu, shadow casting (odstranění stínů způsobených prostředím mezi vzorkem a stínítkem) atd., viz [21].

Rozlišení SEM-EBSD je dáno parametry a nastavením SEMu, měřeným materiálem, přípravou vzorků a dalšími vedlejšími okolnostmi. Obecně se dá říct, že u moderních systémů dosahuje plocha oblasti, kde difrakce probíhá, velikosti cca 10 nm.

Samotné určení orientace pomocí EBSD a softwaru EDAX-OIM, viz [9], je velice přesné (s chybou do 1°). To z něj spolu s faktem, že umožňuje studovat lokální orientaci mříže s vysokým rozlišením, dělá výborný nástroj pro studium krystalografie, který je komplementární např. k rentgenové difrakci.

Celý systém EBSD, tj. zdroj elektronů - vzorek - detektor, musí být v optimálním geometrickém uspořádání. Nejlepší signál se získá při náklonu povrchu vzorku o 70° vůči elektronovému svazku. Schéma geometrického uspořádání SEM-EBSD je na obr.8.

 $^{^{4}}$ V našem případě se používá kruhové stínítko, což se projevuje i na definičním oboru Houghovy transformace. Je možné se setkat i s experimentálním uspořádáním, kde se zachycuje obdélníkový obraz.



Obr.8:Experimentální uspořádání SEM EBSD; převzato a upraveno z [33]

EBSD umožňuje např. určovat velikosti zrn v materiálu. Zrno je totiž oblast označená diskrétní soustavou bodů se stejnou orientací. Počet bodů oblasti je úměrný obsahu řezu zrna. Této ani dalším aplikacím SEM-EBSD se nebudeme věnovat, pro tuto práci je podstatné určování orientace zrn pomocí EBSD.

2.4.3.5 3D a 2D analýza GB pomocí SEM-EBSD

Pro výzkum GB lze užít dvě základní možnosti pozorování: pozorování plochy vzorku a vytvoření její EBSD mapy (dále jen 2D EBSD mapování), nebo 3D obraz určitého obejmu.

K vytvoření 3D obrazu je třeba další nástroj - fokusovaný iontový svazek (Focused Ion Beam, FIB, [35]). Ten je samostatnou součástí SEM, která kromě jiného umožňuje vytvořit rozličné nanostruktury. Princip FIB spočívá v urychlení iontů těžkého prvku (nejčastěji gallia, ale lze použít např. zlato, iridium), které se fokusují do tenkého svazku a vysokou rychlostí vystřelují na povrch materiálu umístěného ve vakuové komoře. Iont s vysokou energií pak vyrazí částici z krystalové mříže. Naprogramováním pohybu svazku iontů je možno odstranit definované množství materiálu z přesného místa na vzorku a vytvořit tak např. nanosloupky, tenké membrány či odstranit tenkou vrstvu materiálu.

Nevýhodou FIB je to, že některé ionty gallia se od povrchu vzorku neodrazí, ale vklíní se do materiálové matrice. V závislosti na urychlovacím napětí a proudu svazku iontů se tak ovlivní povrch ostřelovaného materiálu do hloubky v řádu až stovek nm. Další nevýhodou je, že materiál odprášený FIB kontaminuje vakuovou komoru.

S tímto nástrojem již lze získat 3D obraz materiálu, a to pomocí tomografického principu - po sejmutí 2D EBSD mapy povrchu se pomocí FIB odstraní tenká vrstva materiálu, opět se provede 2D EBSD mapování a tak dále až do vytvoření dostatečného množství 2D EBSD map. Vytvořený soubor 2D EBSD map pak lze pomocí softwaru složit do 3D obrazu určitého objemu materiálu. Plochy GB pak lze přímo pozorovat.

Jiný přístup k určení GB lze navrhnout pouze na základě 2D EBSD mapy. Na této mapě jsou roviny GB reprezentovány úsečkami - průsečnicemi GB s pozorovanou plochou. Každá taková úsečka je směrovým vektorem roviny GB (viz [4]) mezi zrny s danou misorientací. Statisticky dostatečné množství směrových vektorů GB příslušejících dané misorientaci zrn pak poskytne o celé rovině GB stejnou informaci jako 3D pozorování.

Výhodou 3D pozorování je to, že lze pozorovat celou plochu GB i s jejími případnými nerovnostmi. Zásadní nevýhodou je finanční i časová náročnost na přípravu 3D obrazu. Zatímco vytvoření velké 2D EBSD mapy včetně post-processingu trvá řádově hodiny, k vytvoření 3D obrazu i jen malého objemu zabere EBSD mapování a odprašování pomocí FIB

řádově desítky hodin. Post-processing pak může zabrat další den. Navíc není zaručeno, že 3D bude přesně odpovídat skutečnosti, neboť algoritmus na skládání map používá metodu nejmenších čtverců na nalezené hranice zrn. Tato metoda odstraňuje vzájemnou translaci jednotlivých 2D map, v 3D obraze tak může zaniknout určitá textura. Další nevýhody 3D analýzy plynou z vlastností FIB, tj. kontaminace materiálu galliem, možná kontaminace komory mikroskopu.

Nevýhodou 2D analýzy je to, že poskytuje pouze částečnou informaci o GB, resp. dává pouze jeden ze dvou nezávislých směrových vektorů roviny. Předností 2D mapování je, že i vytvoření rozsáhlé EBSD mapy je podstatně méně časově a finančně náročné. Navíc není potřeba další nástroj - FIB. Proto v této práci navrhneme proces analýzy GB statistickým zpracováním 2D EBSD map.

Převod 2D informace na 3D informaci provedeme v následujícím smyslu. Pro dvě zrna a jejich misorientaci pozorujeme úsečku ležící v GB. Obecně ale v polykrystalu najdeme další dvě zrna, která vůči sobě jsou (téměř) stejně orientovaná a vůči soustavě mikroskopu jsou jinak orientovaná. Takto dostaneme další průsečnici, která se statisticky mizivou šancí bude shodná s původní a která rovněž leží v GB. Tyto dvě úsečky tak hranici plně určují. Nasnadě je tedy vzít dostatečně velké množství těchto úseček a statistickými metodami určit rovinu, která odpovídá rovině hranice. Problém nastává pro materiály s texturou, kdy mají vůči mikroskopu všechny zrna určitou přednostní orientaci a všechny hranice tak dávají velmi podobnou informaci. Řešením je pozorovat vzorek ze dvou, pokud možno k sobě kolmých stran.

2.5 Matematický aparát

2.5.1 Souřadné systémy

V celé práci budeme používat výhradně pravotočivé souřadné systémy. Osy kartézských soustav budeme značit x,y,z. Kromě těchto písmen se v materiálových vědách používá ve značení RD, TD, ND z anglických slov rolling, transverse, normal direction. Jak již bylo v úvodu zmíněno, budeme zrno považovat za mnohostěn a hranice zrn za úseky rovin.

Jakékoliv fyzikální vlastnosti krystalu musí být invariantní na libovolnou jeho symetrii, proto budeme všechny kongruentní polohy ztotožňovat. V ideálním krystalu nelze rozlišit ani kongruenci dle určitých translací, důležitá je orientace mřížky (prostřednictvím směrových vektorů) vůči jiné soustavě [15],[21]. Počátek souřadné soustavy tak lze umístit do libovolného bodu prostoru (není třeba jej např. volit pevně vůči mikroskopu či vzorku) a počátky všech soustav můžeme ztotožňovat. Nezajímavá jsou tedy absolutní posunutí rovin či přímek; o všech rovinách a přímkách budeme uvažovat, že prochází počátkem.

Pro zjednodušení se používá v materiálových vědách zjednodušená notace pro vektor, rovinu, ekvivalentní vektory a ekvivalentní roviny pomocí tzv. Millerových indexů, definovaných např. v [1],[15],[21]. Millerovy indexy h, k, l vektoru $\mathbf{x} = (x, y, z)$, kde $x, y, z \in \mathbb{R}$, jsou definovány jako nejmenší celá čísla taková, že $h: k: l \cong x: y: z$.

Vektor $\mathbf{x} = (x, y, z)$ má notaci [*hkl*]. Rovinu zapisujeme jako (*hkl*), kde *h, k, l* jsou Millerovy indexy jejího normálového vektoru $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$. Pro případ, kdy v krystalu odpovídá více různých vektorů jednomu směru v krystalu, zapisují se všechny tyto směry do třídy ekvivalence (*hkl*), všechny ekvivalentní roviny do třídy {*hkl*}.

Například přímku danou parametricky x = 4t + 1,9; y = -2,1t + 3,5; z = 5,9t - 0,1zapíšeme elegantně [2 - 1 3]. Záporná čísla se do závorek místo se záporným znaménkem často píší s pruhem, v našem příkladě tedy $[2 \overline{1} 3]$. Libovolná podstava libovolné buňky hexagonálního krystalu je skryta ve výrazu {001}, pokud nadefinujeme kartézský souřadný systém obvyklým způsobem.

Krystalové roviny, tj. hraniční roviny základní krystalové buňky, s níž je spojena krystalová soustava (tyto roviny neprochází počátkem!), se značí poněkud jinak, viz [1], str.131-134. Zapisují se jako Millerovy indexy převrácených hodnot souřadnic průsečíků těchto rovin s osami. Př.: prochází-li krystalová rovina body (1,0,0), (0,2,0), (0,0,-2), určíme tyto její parametry v tzv. reciproké mřížce: $1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$. Pak rovinu zapíšeme příslušnými Millerovými indexy jako (2,1,-1). Tento zápis v této práci nebudeme používat, ale v materiálových vědách se používá nejčastěji.

2.5.2 Hexagonální krystalová soustava

Pro experimentální účely v této práci používáme hořčík, který krystaluje v hexagonální soustavě. Její matematické vlastnosti jsou: základní buňka je tvořena hranolem s šestiúhelníkovou podstavou, rozměry hranolu jsou plně určeny dvěma čísly - výškou a délkou strany šestiúhelníku. Symetrie v této buňce najdeme následující: středová souměrnost, planární souměrnost (3 typy modulo osovou souměrnost) a dvě osové souměrnosti, které jsou podstatné pro naše úvahy. První případ je osa šestičetná procházející středy podstav, při každém pootočení krystalu o 60° dostaneme buňku kongruentní. Druhý případ je otočení o 180° kolem libovolné osy procházející středem souměrnosti krystalu rovnoběžně s podstavami. Celkem 12 (matematických) transformací tedy odpovídá fyzikální identitě krystalu; transformační matice určující ekvivalentní soustavy jsou následující:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$
(5)

Hexagonální krystalové soustavě je zvykem přiřazovat souřadný systém S zobrazený na obr.9a; zde však budeme používat klasickou kartézskou soustavu S'. Převodní vztahy jsou

$$x' = x - \frac{y}{2}, \qquad x = x' + \frac{1}{\sqrt{3}}y'$$

$$y' = \frac{\sqrt{3}}{2}y, \qquad y = \frac{2}{\sqrt{3}}y'$$

$$z' = z$$
(6)

Jinak řečeno matice přechodu soustav vypadají

$$\mathcal{P}_{S \to S'} = \begin{pmatrix} 1 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \\ \mathcal{P}_{S' \to S} = \begin{pmatrix} 1 & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 \\ 0 & \frac{2}{\sqrt{3}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(7)

Někdy se pro popis hexagonální mříže používá atypická čtyřosá souřadná soustava na obr.9b se třemi osami v bazální rovině hranolu. Tyto tři osy se značí a_1, a_2, a_3 ; poslední osu, která je kolmá k podstavě hranolu, je zvykem značit c. Potom je potřeba používat čtyřsložkové vektory, resp. jejich 4 indexy, které se potom nazývají Miller-Bravaisovy, [8].



hexagonální krystalovou mříží a klasická kartézská soustava S'



Obr.9b: Čtyřosá mříž - 3 osy v rovině, osa c je kolmo k nákresně. Vyznačeno odvození Millerových-Bravaisových indexů vektoru

2.5.3 Popis rotace a orientace

2.5.3.1 Souvislost rotace a orientace zrn, základní vlastnosti rotací

Misorientace zrn jednoho materiálu je vzájemná orientace dvou souřadných soustav, které jsou díky invarianci na translaci vůči sobě jen pootočené. Misorientace dvou zrn, orientace zrna vůči soustavě a orientace dvou souřadných soustav jsou z našeho hlediska matematicky identické případy ekvivalentní operaci rotace. Rotace patří mezi izometrické zobrazení, které lze reprezentovat např. unitární maticí. Rotace o racionální úhly jsou zobrazení uzavřená, pro iracionální úhly jde o otevřené transformace.

Rotace lze rovněž dělit na aktivní a pasivní, [36]. Při aktivní transformaci otáčíme vektor a uvádíme jeho souřadnice v původní soustavě. Zato v pasivní transformaci otáčíme souřadnou soustavu a vyjadřujeme polohu nezměněného vektoru v novém souřadném systému. Aktivní rotace kolem nějaké osy o úhel α je ekvivalentní pasivní transformaci kolem stejné osy o úhel $-\alpha$ (obecně je aktivní transformace inverzní transformací k transformaci pasivní). Pro rotace platí, že složení zcela libovolného systému rotací (např. i rotace kolem časově proměnné osy) lze zapsat jako celkovou rotaci kolem určité osy o určitý úhel.

Zápis rotace je možno provést mnoha způsoby ([8],[36],[37]), z nichž popíšeme ty základní: vyjádření pomocí matice, pomocí osy a úhlu, pomocí náklonu a krutu, pomocí kvaternionů a Rodriguesova vektoru. Nakonec zmíníme grafické reprezentace rotací.

2.5.3.2 Matice rotace, vyjádření osa-úhel

Vektor v prostoru otočíme kolem osy s jednotkovým směrovým vektorem $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$ o úhel α tak, že jej jako sloupeček vynásobíme unitární maticí $R \in \mathbb{C}^{3,3}$ tvaru

$$R = \begin{pmatrix} \cos \alpha + n_1^2 (1 - \cos \alpha) & n_2 n_1 (1 - \cos \alpha) - n_3 \sin \alpha & n_1 n_3 (1 - \cos \alpha) + n_2 \sin \alpha \\ n_1 n_2 (1 - \cos \alpha) + n_3 \sin \alpha & \cos \alpha + n_2^2 (1 - \cos \alpha) & n_2 n_3 (1 - \cos \alpha) - n_1 \sin \alpha \\ n_1 n_3 (1 - \cos \alpha) - n_2 \sin \alpha & n_2 n_3 (1 - \cos \alpha) + n_1 \sin \alpha & \cos \alpha + n_3^2 (1 - \cos \alpha) \end{pmatrix}$$
(8)

Z dané matice rotace (r_{ii}) lze získat úhel a posléze i osu rotace pomocí vztahů

$$n_{i} = \begin{cases} \sqrt{\frac{r_{i1} + r_{22} + r_{33} - 1}{2}} \\ \sqrt{\frac{r_{ii} + 1}{2}} & pro \ \alpha = 0^{\circ} \lor \ \alpha = 180^{\circ} \\ \sum_{j,k=1}^{3} \varepsilon_{ijk} \frac{r_{jk}}{2 \sin \alpha} & jinak \end{cases}$$
(9)

Tvar matice R lze odvodit z tzv. Rodriguesovy rotační formule:

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r}\cos\alpha + (\mathbf{n} \times \mathbf{r})\sin\alpha + (1 - \cos\alpha)(\mathbf{n} \cdot \mathbf{r})\mathbf{n}$$
(10)

Orientaci krystalu lze též zapsat stručně pomocí Millerových indexů (hkl)[uvw], resp. $\{hkl\}\langle uvw \rangle$ podle následujícího vztahu:

$$R = \begin{pmatrix} u/c_1 & q/c_2 & h/c_3 \\ v/c_1 & r/c_2 & k/c_3 \\ w/c_1 & s/c_2 & l/c_3 \end{pmatrix}$$
(11)

Zápis tedy představuje směrové cosiny prvního a třetího bazického vektoru neotočené soustavy v otočené soustavě; c_i jsou normalizační konstanty; $(q, r, s) = (h, k, l) \times (u, v, w)$. Pro třídy ekvivalence Millerových indexů platí, že v nejobecnějším případě do každé třídy $\{hkl\}\langle uvw\rangle$ spadají 4 různé orientace: $(hkl)[uv\overline{w}], (hkl)[\overline{u}\overline{v}w], (khl)[vu\overline{w}]$ a $(khl)[\overline{v}\overline{u}w]$.

Způsob reprezentace rotace pomocí matice obsahuje 4 nezávislé prky - směr osy a úhel. Pro počítačové zpracování ovšem běžně ukládáme všech 9 prvků matice. Tento zápis má výhodu v tom, že skládání rotací se rychle provádí násobením matic.

Pro krystaly, které mají rotační symetrie dochází k tomu, že více rozdílných rotací dává ekvivalentní polohu. Např. díky tomu, že všechny osy kubické soustavy jsou si rovny, je v reprezentaci osa-úhel 24 ekvivalentních matic. Ekvivalentní sady reprezentantů existují i v následujících notacích, nebudeme je zvlášť vypisovat.

2.5.3.3 Eulerovy úhly $\varphi_1, \Phi, \varphi_2$

Tato tři čísla plně charakterizují rotaci, jde o konvenční složení 3 rotací podle vybraných směrů v kartézské soustavě. Obvyklý je následující způsob: Otočíme soustavu kolem osy z o úhel φ_1 , vzniklou soustavu o úhel Φ kolem nově vzniklé osy x a novou soustavu opět kolem nově vzniklé osy z o úhel φ_2 (úhly $\varphi_1, \Phi, \varphi_2$ s touto konvencí se také nazývají Bunge-Eulerovy). Podle toho, zda otáčíme pozorovaný vektor, či soustavu pozorovatele, má celková rotace tvar součinu jednotlivých rotací:

$$\begin{array}{lll} \text{Aktivn} & R = \begin{pmatrix} \cos\varphi_1 & -\sin\varphi_1 & 0\\ \sin\varphi_1 & \cos\varphi_1 & 0\\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0\\ 0 & \cos\varphi & -\sin\varphi \\ 0 & \sin\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\varphi_2 & -\sin\varphi_2 & 0\\ \sin\varphi_2 & \cos\varphi_2 & 0\\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} (12a)$$

$$\begin{array}{lll} \text{Pasivn} & R^{-1} = \begin{pmatrix} \cos\varphi_2 & \sin\varphi_2 & 0\\ -\sin\varphi_2 & \cos\varphi_2 & 0\\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0\\ 0 & \cos\varphi & \sin\varphi \\ 0 & -\sin\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\varphi_1 & \sin\varphi_1 & 0\\ -\sin\varphi_1 & \cos\varphi_1 & 0\\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} (12b)$$

Je snadné nahlédnout, že matice pasivní a aktivní rotace jsou skutečně vzájemně inverzní. Roznásobením matic bychom dostali první způsob zápisu pomocí jediné matice. Ovšem pro praktické účely je snadnější charakterizovat rotaci jen 3 konvenčně určenými parametry.

Všechny Eulerovy úhly jako uspořádané trojice tvoří podmnožinu \mathbb{R}^3 (kvádr $(0,2\pi) \times (0,2\pi) \times (0,2\pi)$; případně po přechodu k vyjádření $\alpha \to tg(\alpha)$ lze brát celé \mathbb{R}^3) nazývanou Eulerův prostor (Euler space).

<u>2.5.3.4 Náklon ψ, krut φ</u>

Tento způsob zápisu používá 2 úhly (v angličtině pod termíny tilt a twist) k otáčení kolem určitých os. Je výhodný zejména pro popis soustav s význačnou osou, pro případ hexagonálních systémů je to osa c. Jsou-li vůči sobě pootočené dvě takové soustavy, je náklonem úhel mezi osami c_1, c_2 . Otočení se provádí kolem osy kolmé k oběma těmto osám. Jsou-li n_1, n_2 směrové vektory os c_1, c_2 , pak osa rotace má směrový vektor

$$\boldsymbol{n}_T = \frac{\boldsymbol{n}_1 \times \boldsymbol{n}_2}{|\boldsymbol{n}_1 \times \boldsymbol{n}_2|} \tag{13}$$

a pro úhel náklonu platí

$$\sin\psi = |\boldsymbol{n}_1 \times \boldsymbol{n}_2| \tag{14}$$

Po otočení kolem n_T o ψ dojde ke splynutí os c_1, c_2 a krutem nazveme úhel mezi libovolnými ekvivalentními osami pootočených soustav (např. a'_1, a'_2); osou rotace krutu je c_1 .

Chceme-li přejít od vyjádření pomocí osy \boldsymbol{n} a úhlu α k vyjádření pomocí náklonu a krutu, lze odvodit pomocí sférických trojúhelníků (viz [15]) vztahy:

$$\sin \frac{\psi}{2} = \sin \frac{\alpha}{2} \sin |\mathbf{n}_1 \times \mathbf{n}|$$

$$\sin \frac{\varphi}{2} = \sin \frac{\psi}{2} \frac{\sin |\mathbf{n}_1 \times \mathbf{n}|}{\sin |\mathbf{n}_1 \times \mathbf{n}|}$$
(15)

Nevýhodou tohoto zápisu je, že osy n_1, n_2 jsou pokaždé jiné a nelze tedy obecně utvořit jednoduchou univerzální matici rotace jako v předchozích případech. Ze samotných údajů ψ, φ nelze určit směr n_T a je tedy nutno pro získání přesné matice rotace navíc znát směry n_1, n_2 .

Výhodou tohoto zápisu pro hexagonální materiály je to, že vlivem symetrií může náklon nabývat pouze hodnoty v intervalu (0,90) stupňů. Krut pak ve stupních může nabývat hodnoty (0,30). Náklon a krut velmi intuitivně popisují misorientaci dvou zrn s hexagonálních soustavou. Pro např. kubickou soustavu je tento způsob charakterizace orientace nepoužitelný, protože jsou v ní všechny tři osy ekvivalentní. Jejich přejmenováním tedy můžeme zcela změnit hodnoty náklonu i krutu.

2.5.3.5 Kvaterniony

Rotace o úhel α kolem osy směru **n** lze vyjádřit v čtyřrozměrné algebře kvaternionů, ta je rozebrána v příloze B. Rotace jsou v této algebře reprezentovány určitými kvaterniony, skládání rotací je reprezentováno kvaternionovým násobením (*B*7), (*B*9). Podrobnosti lze rovněž nalézt v [36].

2.5.3.6 Rodriguesův vektor

Tento způsob zápisu rotace je vhodný pro svou názornost, nicméně pro výpočty už tak vhodný není. Rotace o úhel $\alpha \in \langle -\pi, \pi \rangle$ kolem osy směru (jednotkového) \boldsymbol{n} je znázorněna jako vektor tan $\frac{\alpha}{2}\boldsymbol{n}$. Množina všech možných Rodriguesových vektorů tvoří celý prostor \mathbb{R}^3 a nazývá se Rodriguesův prostor (Rodrigues space), nebo také Rodriguesův-Frankův prostor (RF prostor, RF space, [38]).

Skládání rotací není ve RF prostoru reprezentováno sčítáním vektorů. Každý jednorozměrný podprostor RF prostoru, tzv. geodetická linie, představuje množinu rotací (množinu rotací o libovolný úhel kolem pevné osy), v nichž se skládání projeví pouze změnou velikosti vektoru. Obecné skládání dvou rotací $\boldsymbol{\varrho}_1, \boldsymbol{\varrho}_2$ (v tomto pořadí) se provádí následující operací:

$$\boldsymbol{\varrho} = \frac{\boldsymbol{\varrho}_1 + \boldsymbol{\varrho}_2 - \boldsymbol{\varrho}_1 \times \boldsymbol{\varrho}_2}{1 - \boldsymbol{\varrho}_1 \cdot \boldsymbol{\varrho}_2} \tag{16}$$

Pro převod Rodriguesova vektoru $\boldsymbol{\varrho}$ na složky matice rotace R platí:

$$r_{ij} = \frac{(1 - \boldsymbol{\varrho} \cdot \boldsymbol{\varrho})\delta_{ij} + 2\varrho_i \varrho_j + 2\varepsilon_{ijk} \varrho_k}{1 + \boldsymbol{\varrho} \cdot \boldsymbol{\varrho}}$$
(17*a*)

Pro opačný převod platí

$$\varrho_i = \sum_{j,k=1}^{3} \varepsilon_{ijk} \frac{r_{jk}}{1 + Tr(R)}$$
(17b)

RF prostor má několik užitečných vlastností, např. tzv. homochoričnost - rovnoměrné rozložení vektorů v RF prostoru pro soubor zcela náhodých orientací. Misorientace zrn s nízkoúhlovými hranicemi jsou obsaženy v určitém okolí počátku.

2.5.3.7 Grafická reprezentace rotací

Grafické znázornění rotací má své uplatnění např. při vynášení orientací zrn pro hledání preferenčních orientací, nepoužívají se k výpočtům. Jako jednu z možností reprezentace lze brát i Rodriguesův vektor z předchozího odstavce. Nejčastěji se používají následující způsoby:

- *referenční sféra* libovolný vektor lze zobrazit na bod na jednotkové referenční sféře (viz sférická projekce, 2.5.5.1). Orientace, resp. rotace souřadné soustavy se zobrazí tak, že se tímto způsobem zprojektují bazické vektory otočené soustavy na trojici bodů.
- pólový obrazec body na referenční sféře (na severní polokouli) vytvořené v předchozím kroku se zobrazí stereografickou projekcí podle jižního pólu do jednotkového kruhu. V materiálových vědách se používají jako popisky os pólových obrazců výhradně značky RD, TD, ND. Každý směr musí být vynesen do svého příslušného obrazce. K jednoznačnému určení orientace je pak potřeba alespoň dvou pólových obrazců pro dva směry.
- *inverzní pólový obrazec* zatímco pólový obrazec používá k stereografické projekci body směrů otočené soustavy v neotočené soustavě (tj. směry souřadné soustavy spojené se zrny vůči směrům referenční souřadné soustavy spojené se vzorkem), inverzní pólový obrazec úlohu těchto soustav zaměňuje.

Významné postavení mezi zobrazovacími metodami zaujímají pólové obrazce proto, že při rentgenové difrakci na polykrystalech je zvykem používat experimentální uspořádání s právě tímto výstupem.

2.5.4 Popis hranic zrn

Hranice mezi dvěma zrny, kterou pozorujeme v mikroskopu, je úsečka, kterou lze nejsnáze charakterizovat 5 parametry, [4]. Dva ji popisují jako vektor v \mathbb{R}^2 a další 3 parametry jsou Eulerovy úhly misorientace zrn. Alternativně lze popsat úsečku jinými parametry - souřadnicemi počátečních a koncových bodů; misorientace zrn lze zapsat v jiné notaci či pomocí rozložení do jednotlivých orientací zrn vůči referenční soustavě.

Rovinu GB ze nejsnáze pospat 5 parametry - obvykle se používají její jednotkový normálový vektor a Eulerovy úhly misorientace zrn.

Podstatné je, že pro výzkum vlivu GB na vlastnosti materiálu je vzájemná misorientace zrn velmi důležitá a pro každou misorientaci může existovat jiná preferovaná roviny GB.

2.5.5 Krystalografické projekce

2.5.5.1 Trojrozměrné projekce

Zakreslení krystalu, všech jeho rovin, hran a úhlových vlastností je velmi náročnou úlohou technického kreslení. Zjednodušení poskytují transformace těchto informací, které jsou rozebrané v [1]. První z nich je tzv. *sférická projekce*. Zvolí se projekční bod (střed krystalu,

počátek souřadné soustavy) a kolem něj se opíše sféra. Libovolná projektovaná rovina/přímka se paralelně přenese do středu sféry a průsečnice roviny/přímky s ní je kružnicí / jsou dvěma body - hledanou projekcí. Vektor resp. jeho směr lze zakreslit jako projekci přímky proložené tímto vektorem. Díky této projekci není nutno rozlišovat mezi projekcí přímky a jejího směrového vektoru; výsledkem projekce je možno volit pouze jeden z bodů (např. ten na severní polokouli), neboť druhý je k němu souměrný podle středu referenční sféry. Pokud je třeba, lze roviny rovněž zakreslit jako body - projekce jejich normálových vektorů.

2.5.5.2 Projekce do 2D

Kružnice a body na sféře se již zakreslují podstatně lépe, nicméně stále zůstávají trojrozměrnou informací. Ta je do dvourozměrného prostředí standardně převáděna pomocí následujících transformací, krystalografických projekcí (stejné se používají i v geografii):

- *stereografická projekce* projekčním bodem je pól sféry, projekční rovinou je ekvatoriální rovina. Projektovaný bod propojíme přímkou s pólem, výsledkem projekce je průsečík této přímky s projekční rovinou. Stereografická projekce zachovává úhlové vztahy.
- *gnomonická projekce* projekčním bodem je střed sféry, projekční rovina je tečná rovina v některém pólu. Projektovaný bod spojíme přímkou se středem sféry a hledaný obraz je průsečík této přímky s projekční rovinou.
- *gnomostereografiká projekce* probíhá ve dvou krocích a kombinuje výše zmíněné projekce. Nejprve se zvolí libovolný projekční bod, např. střed krystalu, kolem nějž se opíše sféra. Projektované body se spojí se středem a zaznamenají se průsečíky se sférou. Poté se provede stereografická projekce těchto průsečíků podle (obvykle jižního) pólu.

ortogonální projekce - gnomonická projekce s projekčním bodem v nekonečnu

Tyto transformace nejsou jedinými možnostmi zobrazení, existují i další projekce, např. Gadolinova.

3. TECHNICKÁ ČÁST - MĚŘENÍ EBSD

Vytvoření algoritmu na určení geometrických vlastností GB materiálu lze rozdělit do několika kroků - od přípravy vzorku přes samotné naměření dat, jejich analýzu až k vizualizaci výsledků. První fáze, tj. příprava vzorku a samotné získání EBSD dat, již má své zažité a ověřené rutinní postupy, nicméně je naprosto zásadní pro získání informace o GB. Proto ji rozebereme před samotnou analýzou dat, která je předmětem této práce.

3.1 Příprava vzorku pro SEM-EBSD

Kvalita vzorku a jeho přípravy, postup též popsán v [39], je velice podstatným faktorem pro kvalitu EBSD mapy, protože signál zpětně odražených elektronů se generuje na prvních vrstvách atomů u povrchu materiálu. Citlivost na kvalitu povrchu klesá s rostoucím atomovým číslem. K vytvoření co nejhladších a nejrovnějších povrchů bez artefaktů se používají metody několikanásobného broušení (brusné SiC papíry do drsnosti $5 \mu m$), leštění (na textilních kotoučích v diamantové emulzi do drsnosti $0,1 \mu m$), mechanicko-chemického leštění (leštění ve speciálních oxidických suspenzích), popř. elektroleptání (leštění v elektrolytu pod napětím). V poslední fázi přípravy je ještě možno použít iontové leštění pomocí přístroje Gatan-PECS (Precision Etching and Coating System, [40]), který pracuje podobně jako FIB, namísto gallia ovšem používá argon a svazek iontů není fokusován tak přesně jako ve FIB.

3.2 Základní parametry pro SEM-EBSD měření

K co nejlepšímu zachycení Kikuchiho pásů a v důsledku tak i k co největší přesnosti měření je třeba vhodně nastavit parametry pro svazek elektronů SEM-EBSD a geometrii mezi vzorkem, svazkem a detektorem. Pro svazek elektronů je třeba nastavit hlavně urychlovací napětí a proud svazku, [32]. S rostoucím napětím se zmenšuje šířka Kikuchiho pásů a tím se zpřesňuje určení orientace krystalu. Silnější proud zase poskytuje lepší signál a tedy i kvalitu Kikuchiho pásů. Optimální hodnoty napětí jsou mezi 10 a 20 kV, optimální proud je v řádů desítek nA. Přesné hodnoty se liší podle struktury a složení materiálu. Co se týče geometrie, tak vzorek, resp. jeho pozorovaná plocha musí být v SEMu vůči svazku elektronů natočena o úhel 70°, aby se zvýšil podíl zpětně odražených difraktovaných elektronů (viz odstavec 2.4.3.4, obr.8).

Pro dobrou kvalitu EBSD mapy je také třeba zvolit přiměřený krok svazku při skenování povrchu, tedy hustotu sítě bodů, v nichž provádíme EBSD měření. Optimální délka kroku závisí na tom, co je třeba o vzorku zjistit, pro naše účely by měla být několikanásobně menší, než velikost zrna. Potom už je třeba pouze provést mapování dostatečně velké plochy k vytvoření statistického souboru dat. V námi používaném softwaru tvoří body, kde se provádí EBSD analýza, hexagonální síť a každý bod je tak reprezentován pixelem tvaru šestiúhelníku.

I přes veškerou snahu o co nejlepší přípravu povrchu vzorku dochází v místě, kde je v materiálu nahromaděna energie, nebo na rozhraní dvou zrn, k deformaci, nebo překryvu signálu, a proto se v daném bodě přes lokální charakter metody EBSD vytváří šum (zcela náhodná orientace), který se na EBSD mapě projeví jako pixel náhodné barvy. Takovému pixelu budeme říkat chybně naindexovaný bod. Ty jsou vidět na obr.10a.

3.3 Zpracování naměřených 2D EBSD dat softwarem EDAX-OIM

Po naměření EBSD dat je signál v záznamu vnitřního formátu předán do softwaru EDAX-OIM, kde může být zpracován různými způsoby podle toho, co je třeba o zkoumaném materiálu zjistit (rozdělení velikosti zrn, rozdělení misorientací...) - pro náš účel je třeba najít hranice mezi zrny. Prvním krokem je vytvoření IPF mapy, kde se lze opticky přesvědčit o kvalitě mapy, viz obr.10a. Zrna jsou v ní reprezentována jako souvislé jednobarevné oblasti. Dvojčatění v zrně se projevuje vznikem pásů s odlišnou barvou.



Obr.10a: IPF EBSD mapa; jednotlivé různobarevné pixely soustředěné především okolo hranic zrn jsou chybně naindexované body;

vpravo dole kódovací trojúhelník misorientací



Obr.10b: Tatáž EBSD mapa vyčištěná od chybně nain-dexovaných bodů; kódovací trojúhelník misorienatcí



Nejprve je potřeba vyčistit data od chybně naindexovaných bodů. K tomu slouží již přednastavený algoritmus softwaru. Jedním důležitým požadovaným parametrem z mnoha je, jakou největší oblast (počet sousedících pixelů) je možno považovat za chybu, nebo-li jakou nejmenší velikost může mít zrno. Vyčištěná mapa je na obr.10b.

Na vyčištěnou mapu lze potom aplikovat algoritmus na vytvoření hranic. Příklad proložení v EBSD mapě je na obr.12. Za hranici je považováno rozhraní mezi dvěma pixely mapy, jejichž misorientace se liší alespoň o 5 stupňů (tento parametr lze volit; my jej zde položíme 5°, obvykle se volí 10°-15°). Algoritmus vypočítání hranic zrn spočívá ve vyhledání trojných styků, tj. tří pixelů s rozdílnými orientacemi, a jejich spojení úsečkami. Pro případ, že by úsečka nekopírovala naměřenou hranici s předvolenou tolerancí, dojde na hranici k vytvoření pomocných bodů a výsledkem je lomená čára mezi trojnými styky. Pro "hezké" materiály, tj. např. pro žíhané materiály, nedochází mezi trojnými styky k vytváření více než dvou pomocných bodů. Algoritmus je nastaven tak, aby každá oblast, která splňuje parametry pro vnitřní definici pojmu zrno, byla ohraničena vytvořenou hranicí, nebo okrajem EBSD mapy; zrno nemůže být plocha neuzavřená lomenou čarou.

Každá 2D hranice je jednoznačně dána souřadnicemi dvou bodů $[x_1, y_1], [x_2, y_2]$ (ať už trojných styků, nebo pomocných bodů). Tyto souřadnice jsou součástí výstupního formátu dat (každý řádek odpovídá jedné hranici) a v textovém souboru tvoří 9.-12. sloupec dat.

Z těchto údajů software automaticky vypočítává další údaje - délku hranice a úhel úsečky vůči vlastní souřadné soustavě (soustavě vzorku). Tyto dva údaje rovněž zapisuje do 7., resp. 8. sloupce. Dalšími exportovanými údaji jsou v posledních dvou sloupcích ID obou zrn - každému zrnu je přiřazeno unikátní indexové číslo, pomocí něhož jej lze v mapě vyhledat.

Poslední a nejdůležitější informací jsou Eulerovy úhly orientací obou zrn příslušející dané hranici. Tyto úhly celkově tvoří v textovém souboru prvních 6 sloupců dat.

Vzor datového výstupu je na obr.11, ten převádíme do Matlabu do matice DATA, číslování sloupců v této matici odpovídá očíslování v obr.11. S tímto souborem je třeba dále pracovat, neboť sám o sobě obsahuje data nevhodná k dalšímu zpracování. To je hlavní náplní této práce.

		0000	oobaii	iaje a		,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	10, 11, 0		· Lpiue	o , am.	10 10	11100 1	111 110	~P 1
# Colun	nn 1-3:	right	hand a	verage	orientat	ion (phi	1, PHI	l, phi2 in	radians)					
# Column 4-6: left hand average orientation (phi1, PHI, phi2 in radians)														
# Column 7: length (in microns)														
# Column 8: trace angle (in degrees)														
# Column 9-12: x,y coordinates of endpoints (in microns)														
# Colun	nn 13-1	4: IDs	of righ	t hand a	and left	hand gr	ains	, 						
2.790	1.432	4.164	2.567	1.556	3.546	3.055	70.9	18.00	546.17	19.00	543.29	1025	1023	
5.963	1.243	0.013	0.070	1.499	0.049	10.116	92.8	18.50	474.29	19.00	484.40	924	920	
3.666	1.342	2.012	3.433	1.509	2.610	8.505	79.8	19.00	214.20	20.50	205.83	408	401	
3.433	1.509	2.610	0.296	1.492	5.551	2.646	100.9	19.00	214.20	19.50	216.80	401	419	
0.437	1.402	5.586	0.219	1.509	6.120	3.464	90.0	19.00	270.78	19.00	274.24	529	526	
0.518	0.960	6.027	0.219	1.509	6.120	5.292	160.9	19.00	274.24	24.00	275.97	537	526	
0.189	1.594	6.256	2.799	1.550	3.262	9.018	176.3	19.00	334.86	28.00	335.44	622	644	
2.793	1.247	3.540	0.030	1.633	6.207	4.041	30.0	19.00	352.18	22.50	350.16	672	662	
5.786	1.088	0.928	6.169	0.841	5.933	5.859	159.8	19.00	422.04	24.50	424.06	790	819	
0.070	1.499	0.049	5.656	1.352	0.304	4.583	169.1	19.00	484.40	23.50	485.26	920	947	
5.671	1.373	0.536	2.790	1.432	4.164	7.211	13.9	19.00	543.29	26.00	541.55	1005	1025	
0.108	1.231	6.021	6.098	1.494	0.346	1.528	169.1	19.50	38.39	21.00	38.68	70	96	
3.433	1.509	2.610	0.127	1.244	5.632	7.572	142.4	19.50	216.80	25.50	221.41	401	429	
6.029	1.542	0.204	5.939	1.393	0.518	1.528	70.9	19.50	521.64	20.00	520.19	985	991	
5.939	1.393	0.518	5.703	1.019	0.726	5.859	140.2	19.50	521.64	24.00	525.39	991	994	
3.655	1.348	3.013	0.086	1.493	5.769	10.408	76.1	20.00	94.69	22.50	84.58	146	178	
6.082	1.525	0.618	3.808	1.497	2.491	8.544	54.2	20.00	297.34	25.00	290.41	556	565	
5.905	1.464	0.184	2.845	0.997	4.402	5.132	47.0	20.00	374.70	23.50	370.95	719	705	
5.939	1.393	0.518	6.202	1.447	6.265	5.568	8.9	20.00	520.19	25.50	519.33	991	980	
3.242	1.476	2.281	0.339	0.645	0.031	3.215	39.0	20.50	74.19	23.00	72.17	159	140	

Obr.11: Datový výstup GB vytvořených v softwaru EDAX OIM

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

<u>4.1 Úvod</u>

Výsledky softwaru OIM jsou ovlivněny konkrétním nastavením parametrů, chybou měření i chybou výpočtu. Nastává několik základních problematických situací, které je nutno před samotnou analýzou dat ještě "ručně" odstranit.

Po kontrole dat již můžeme přistoupit k vytvoření počítačového programu na zjištění geometrické charakteristiky GB. V průběhu vytváření algoritmu rovněž definujeme řeckými písmeny parametry, které budou mít vliv na výsledek a které se budeme snažit optimalizovat.

Nejprve je však třeba odvodit několik faktů o hranicích zrn v polykrystalických materiálech s hexagonální mříží. Každá rovina GB by musela stejně existovat, pokud bychom libovolné zrno převedli do jakékoliv z 12 kongruentních pozic. Je dobré si již na tomto místě uvědomit, že ze všech kongruencí při stereografické projekci přes jižní pól vždy dvě splynou a tato projekce by teda měla vykazovat šestičetnou symetrii. Ve výsledku je tak třeba místo jedné roviny GB brát v úvahu všech 6 ekvivalentních. Pro každou charakteristiku roviny je třeba brát v potaz a případně uměle dotvořit všechny symetrické případy. Pro náklon a zkrut hexagonálních soustav ze symetrie můžeme tyto hodnoty volit v rozmezí pouze $\psi \in \langle 0^{\circ}, 90^{\circ} \rangle$ a $\varphi \in \langle 0^{\circ}, 30^{\circ} \rangle$. Tento výsledek vyplývá z úvah o čistém náklonu a zkrutu při daných symetriích.

Díky vlastnostem sférické projekce 2.5.5.1 přestaneme pro jednoduchost v další části textu rozlišovat zmíněné ekvivalence (vektor \leftrightarrow přímka \leftrightarrow bod, rovina \leftrightarrow kružnice \leftrightarrow normála \leftrightarrow bod). Jakákoliv sféra v dalším textu bude vždy volena jednotková. Vektor \boldsymbol{v} je směrovým vektorem roviny právě, když $-\boldsymbol{v}$ je jejím směrovým vektorem. Stejné tvrzení platí i o normálovém vektoru. Nebudeme tedy rozlišovat navzájem opačné vektory a pro případ stereografické projekce možnosti znaménkové záměny využijeme.

Pro zápis kódu algoritmu použijeme notaci převzatou z prostředí Matlabu, viz příloha C; kód budeme psát kurzívou.

4.2. Problematická data a jejich odstranění ze souboru dat

4.2.1 Dvojité hranice

Jednou z problematických situací na EBSD mapě je stav, kdy naměřené zrno tvoří pouze několik pixelů v řadě za sebou (obvykle jde o chybu algoritmu na čištění zkombinovanou s chybnou indexací EBSD). Takové lineární zrno je pak počítáno jako regulérní, nicméně plocha ohraničená jeho vypočítanými hranicemi je nulová, viz obr.12.

Tyto případy je třeba eliminovat z datového souboru. Nejjednodušeji to lze provést následujícím způsobem: Prohlédneme každý řádek dat a řádek po něm následující. Jsou-li shodné okrajové body hranice, oba řádky smažeme. Tento postup je dostačující, neboť existuje vnitřní postup programu k řazení dat (postupně podle x_1, y_1, x_2, y_2) a data se shodnými body jsou tedy psána za sebe a není nutno prohledávat celý soubor. V kódu:

i = 1; j = n + 1while i < j

 $if DATA(i,9) == DATA(i + 1,9) \&\& DATA(i,10) == DATA(i + 1,10) \&\& DATA(i,11) == DATA(i + 1,11) \&\& DATA(i,12) == DATA(i + 1,12) \\DATA(i,:) = []; DATA(i + 1,:) = []; j = j - 2$



4.2.2 Okrajové hranice

Okrajové hranice jsou ty úsečky, jejichž jeden krajní bod je zároveň okrajem mapy. Taková hranice nemusela být přesně vypočítána, protože průběh hranice je za krajem mapy neznámý. Nelze ani určit délku hranice. Proto je vhodné eliminovat veškerá data, pro něž platí, že alespoň jedna ze souřadnic x_1, y_1, x_2, y_2 je rovna 0, nebo maximální možné hodnotě. Jelikož nemusíme znát rozměr mapy, je nejjednodušší cestou nalezení maxim čísel x_1, y_1, x_2, y_2 a smazání všech řádků, pro něž nastane alespoň v jednom tomto údaji shoda. Tímto postupem se eliminují údaje, které mohou být správné, ale pro dostatečně velký soubor dat tvoří okrajové hranice pouze jejich malou část. Uvedeme kód na smazání hranic z okrajů mapy se souřadnicemi 0. Druhý případ je analogický, jen s podmínkami na maxima.

i = 1; j = n + 1while i < jif DATA(i, 9) == 0|DATA(i, 10) == 0|DATA(i, 11) == 0|DATA(i, 12) == 0 DATA(i, :) = []; j = j - 1else i = i + 1end
end

4.2.3 Vztah délka - váha hranice

Důležitou otázkou je problém váhy každé hranice. Ten je zkoumán v [4]. Platí, že čím delší hranice je, tím přesnější je její určení, neboť k jejímu proložení bylo k dispozici více bodů měření. Proto bychom měli přiřadit každé hranici váhu odpovídající její délce. Okrajovým hranicím jsme již v předchozím odstavci de facto přiřadili váhu 0. Pro hranici s váhou by bylo později potřeba přiřadit váhu i odpovídající stereografické projekci a dalším výpočtům. Zatím tomu tak neučiníme, protože nastavení váhy pro danou délku vektoru, případně váhy vektorového součinu dvou různě vážených vektorů atd. je předmětem dalšího testování a optimalizace na předvolených datových souborech se známými vlastnostmi. Prozatím odstraníme příliš krátké hranice, čímž budeme rozumět takové, jejichž délka je pouze δ kroků měření (naindexovaných bodů). V kódu:

i = 1 j = n + 1while i < j $if DATA(i, 7) \le \delta$ DATA(i, 7) = []; j = j - 1else i = i + 1end end

Pozn.: DATA(i, 7) je délka hranice.

4.3 Algoritmus na výpočet směrových vektorů a misorientace

Každá naměřená úsečka hranice tvoří směrový vektor roviny GB, ale její souřadnice známe v pozorovací soustavě mikroskopu S. Proto je třeba převést vektor $\mathbf{x} = (x_2 - x_1, y_2 - y_1, 0)$ do soustavy každého ze zrn, jejichž souřadná soustava je vůči soustavě mikroskopu otočená. Rotace zrna *i* je vyjádřena pomocí Eulerových úhlů $\varphi_1^{(i)}, \varphi_2^{(i)}, \varphi_2^{(i)}$ vztahy 12, nyní pro zjednodušení označíme

$$R^{i} := R^{(i)} = \begin{pmatrix} \cos\varphi_{1}^{(i)} & -\sin\varphi_{1}^{(i)} & 0\\ \sin\varphi_{1}^{(i)} & \cos\varphi_{1}^{(i)} & 0\\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0\\ 0 & \cos\phi^{(i)} & -\sin\phi^{(i)}\\ 0 & \sin\phi^{(i)} & \cos\phi^{(i)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\varphi_{2}^{(i)} & -\sin\varphi_{2}^{(i)} & 0\\ \sin\varphi_{2}^{(i)} & \cos\varphi_{2}^{(i)} & 0\\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(18)
$$R^{i} := (R^{(i)})^{-1}$$

 R^i vyjadřuje, jaké souřadnice má standardní báze soustavy spojené se zrnem S^i v soustavě S. R^i tedy vyjadřuje souřadnice standardní báze S v standardní bázi S^i . Směrový vektor GB známe jako kombinaci bazických vektorů S, a proto v soustavě zrna S^i bude mít tvar $x^i = R^i x$. Vzniklé vektory pro další usnadnění výpočtů znormalizujeme, abychom je mohli brát jako body na jednotkové sféře.

Misorientaci zrn *i* a *j* vypočítáme ve vztažné soustavě S^{j} . Z daných 6 Eulerových úhlů určit misorientační matici zrn *i*, *j* vztahem $M = R^{i} \Re^{j}$, která má výhodné vlastnosti pro výpočet náklonu a krutu hranice.

Třetí sloupec misorientační matice $M_{.3}$ je vektor souřadnic třetího bazického vektoru druhého zrna v soustavě prvního zrna. Vektorový součin tohoto sloupečku s třetím bazickým vektorem totiž je směrovým vektorem osy rotace náklonu $\mathbf{n} = M_{.3} \times (0,0,1)^T$. Skalární součin má jednoduchý tvar M_{33} a má význam cosinu úhlu náklonu ψ . Pro výpočet zkrutu φ je kromě cos ψ třeba určit ještě sin ψ pomocí vzorce cos $\psi^2 + \sin \psi^2 = 1$. V důsledku symetrií je legitimně možno hodnotu sin ψ brát kladnou. Hodnoty \mathbf{n} , $\cos \psi$ a $\sin \psi$ je nyní třeba dosadit do matice obecné rotace (8) a otočit soustavu druhého zrna. Po eliminaci náklonu je misorientační matice zrn M' = AM a platí $M'_{i3} = M'_{3i} = \delta_{i3}$. Úhel φ se nyní určí jednoduše, neboť $M'_{11} = \cos \varphi$. φ opět volíme z příslušného intervalu. Čísla ψ , φ jsou pro naše účely dostatečně vypovídající o misorientaci zrn.

Každému řádku dat jsme přiřadili dva směrové vektory GB a misorientaci. Po matematické stránce byl dosud výpočet velmi přesný. Kód je jen přepsáním vzorců.

4.4 Přepočtení směrových vektorů GB na normálové

4.4.1 Motivace pro určování roviny GB pomocí normálového vektoru

Proložit soubor bodů na jednotkové sféře jednou či několika kružnicemi je velice náročná úloha a související algoritmy používají vyspělou umělou inteligenci. Užitím metody známé pod zkratkou RANSAC (Random Sample Consensus, iterativní metoda určení nějakých parametrů ze souboru dat), kterou lze díky speciálnímu toolboxu implementovat v Matlabu, lze proložit soubor směrových vektorů rovinami metodou podobnou metodě nejmenších čtverců. Pro složitost této metody se pokusíme přistoupit k určení roviny GB alternativním způsobem.

Pro snadnou charakterizaci roviny lze použít její normálový vektor, proto se pokusíme informaci skrytou ve směrových vektorech převést do normál GB. Známe-li dva směrové vektory roviny, můžeme určit její normálový vektor jako vektorový součin daných vektorů.

4.4.2 Metoda dvojic

Prvotní algoritmus určení normály GB založíme právě na vektorovém součinu směrových vektorů "každý s každým". Samozřejmě nemá smysl násobit vektorově směrový vektor se sebou samým a pokud známe $x \times y$, nemá cenu navíc počítat $y \times x$, proto budeme i-tý a j-tý směrový vektor násobit pouze pokud i < j. Zapisovat vektorové součiny do datové matice budeme podle velikosti dle následujícího lexikografického uspořádání, symbolicky: $cross(i,j) < cross(k,l) \Leftrightarrow i < k \lor (i = k \land j < l)$. V kódu by vektorové násobení a zapisování do matice *N* vypadalo takto:

for
$$i = 1: n - 1;$$
 for $j = i: n$
 $N\left((i - 1)n - \frac{i^2 + i}{2} + j; \right) = cross(SMER(i, :), SMER(j; :))$

end; end

Pokud v rámci dané misorientace existuje více rovin GB, má tato metoda podstatné problémy, protože dojde při většině vektorových součinů k násobení vektorů z různých rovin, a tedy k výpočtu, který nemá fyzikální podstatu. Nelze rozhodnout, které dva vektory leží ve stejné rovině a které ne. Proto se v metodě dvojic vždy vytvoří různě silný šum z chybného násobení. Vlastnosti souboru vektorů jsou směrodatné pro charakteristiku šumu.

Pro rovinu reprezentovanou souborem bodů uniformně rozprostřených na kružnici a pro jeden bod mimo rovinu vytvoří vektorové součiny kromě jednoho správného bodu (součiny vektorů z roviny) navíc kružnici (součiny vektorů z roviny s bodem mimo kružnici).

Pro dvě roviny (bez újmy na obecnosti x=0, y=0), které jsou reprezentovány diskrétními soustavami bodů pravidelně rozmístěných na příslušných kružnicích, bude většina normál ležet v hledaných směrech. "Špatné" normály při násobení dvou rovin vytvoří vzorce šumu, které jsou závislé na diskretizaci situace a různě hustě vyplňují celou sféru, jako např. na obr.13a.

Pro materiály s texturou jsou směrové vektory orientovány přednostně jedním směrem. Pro body pouze z určitých úseků rovin je šum zachycen na obr.13b.





Obr.13a: Šum způsobený vektorovým součinem "každý s každým" vektorů z rovin x=0, y=0. Správné hodnoty jsou vrcholy na okraji kruhu.

Obr.13b: Šum z vektorů úseků rovin x=0, z=0. Správné body jsou počátek a šest bodů na okraji jednotkového kruhu.

4.4.3 Metoda trojic

Šum v předchozí metodě může vést k chybnému určení roviny GB, proto se jej pokusíme odstranit následujícím způsobem: vezmeme trojici vektorů, uděláme na ní vektorový součin "každý s každým" a srovnáme vypočítané normály. Pokud jsou (přibližně) rovnoběžné, pak celá trojice směrových vektorů leží ve stejné rovině a vektorový součin měl smysl. Rovnoběžnost dvou normál budeme vyjadřovat parametrem ρ , který má význam jejich skalárního součinu a čím větší je jeho hodnota, tím přesnější očekáváme výsledky. Již jsme v předchozí kapitole určili všechny vektorové součiny - součin i-tého a j-tého směrového vektoru GB najdeme v f(i,j) řádku matice N, kde $f(i,j) = (i-1)n - \frac{i^2+i}{2} + j$. V kódu:

 $\begin{array}{ll} for \ i = 1:n-2; & for \ j = i+1:n-1; & for \ k = j+1:n \\ if \ dot \big(N(f(i,j),:), N(f(j,k),:) \big) \geq \rho \ \&\& \ dot \ \big(N(f(j,k),:), N(f(i,k),:) \big) \geq \rho \ \&\& \ dot \ \big(N(f(i,k),:), N(f(i,j),:) \big) \geq \rho \\ dot \big(N(f(i,k),:), N(f(i,j),:) \big) \geq \rho \\ zap \ is eme \ do \ matice \ NORM \\ end \end{array}$

end; end; end

Tento způsob výpočtu tak eliminuje velké množství případů nesprávných součinů. Pro reálná data dochází k tomu, že chyba pro vektorový součin vektorů, které skutečně příslušejí jedné rovině, vzhledem k chybě měření a rozptylu samotných rovin okolo střední hodnoty není zanedbatelná, a tudíž podmínka rovnoběžnosti normál nesmí být nastavena příliš přísně. Proto tato metoda nezachytí všechny špatné případy.

4.4.4 Vícenásobné metody

Stejnou myšlenku jako u metody trojic lze aplikovat na čtveřice směrových vektorů, ale další vektor prodlužuje výpočetní čas. Rovněž je potřeba mnohem více operační paměti počítače. Ze souboru o *n* směrových vektorech (jde o statistický soubor, *n* je velké) dostaneme $\frac{n(n-1)}{2} \sim n^2$ dvojic, jejichž vektorový součin rovnou zapisujeme. Trojic je potom $\frac{n(n-1)(n-2)}{6} \sim n^3$ a pro každou trojici je třeba vypočítat tři skalární součiny těchto normál a zkontrolovat, zda jsou dostatečně blízko jedné. Poté teprve vektory zapíšeme či nezapíšeme. Navíc musíme zapsat ne jen jeden vektor, ale celou trojici, protože nelze říci, který z trojice je

nejblíže správné hodnotě. Pro čtveřice je již $\frac{n!}{(n-4)!4!} \sim n^4$ kombinací, pro každou kontrolujeme 15 skalárních součinů atd. V praxi je třeba minimalizovat výpočetní čas, proto budeme dále srovnávat pouze metodu dvojic a trojic.

4.4.5 Chování vektorového součinu v metodě dvojic a trojic

Pro všechny metody založené na vektorovém součinu platí, že výpočet normály nelze provádět bez dodatečných podmínek. Směrový vektor byl určen s nějakou chybou, skutečný vektor leží v jistém malém prostorovém úhlu okolo naměřeného. Pro dva směrové vektory, které spolu svírají příliš malý úhel srovnatelný s chybou měření, může dojít k tomu, že vektorový součin naměřených vektorů může mít vůči skutečné normále zcela odlišný směr. Pro vektory, které naopak svírají velký úhel, by měla chyba měření mít menší podíl na chybě výpočtu normály GB.

Tuto myšlenku podpoříme následujícím odvozením: Pokud bychom měli naměřit dva vektory, bez újmy na obecnosti lze předpokládat $\boldsymbol{a} = (1,0,0)$, $\boldsymbol{b} = (\cos \alpha, \sin \alpha, 0)$, a přitom jsme první z vektorů určili chybně, největší chyby při výpočtu normály bychom se dopustili, pokud by chyba byla do směru osy z, tj. naměřený vektor by měl tvar $\boldsymbol{a}' = (\sqrt{1 - \varepsilon^2}, 0, \varepsilon)$, $\varepsilon > 0$. Zkoumejme vzdálenost (jako vzdálenost v eukleidovském \mathbb{R}^3) vypočtené normály $\boldsymbol{n}' = \boldsymbol{a}' \times \boldsymbol{b}$, která po normalizaci je $\frac{1}{\sqrt{\varepsilon^2 + (1 - \varepsilon^2)\sin^2\alpha}} (\varepsilon \sin \alpha, -\varepsilon \cos \alpha, \sqrt{1 - \varepsilon^2} \sin \alpha)$, od skutečné normály $\boldsymbol{n} = \boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b} = (0,0,1)$. Vzdálenost, stačí brát její kvadrát, spočteme jako $\varrho := |\boldsymbol{n}' - \boldsymbol{n}|^2$. Dostáváme

$$\varrho = 1 + \frac{1 - 2\sqrt{1 - \varepsilon^2} \sin^2 \alpha}{\varepsilon^2 + (1 - \varepsilon^2) \sin^2 \alpha} \quad \stackrel{subst. \sqrt{1 - \varepsilon^2} = c}{\longleftrightarrow} \quad \varrho = 1 + \frac{1 - 2c \sin^2 \alpha}{1 - c^2 + c^2 \sin^2 \alpha} \tag{19}$$

Tento výraz zderivujeme podle parametru α a položíme roven nule.

$$\frac{d\varrho}{d\alpha} = \frac{4c(2c^2 - c - 2)\sin 2\alpha}{(c^2\cos 2\alpha + c^2 - 2)^2}$$
(20)

Body podezřelými na extrém se stanou body $2\alpha = k\pi, k \in \mathbb{Z}$, pro náš případ (α je úhel mezi vektory jakožto směry, tedy $\alpha \in (0^\circ, 180^\circ)$) uvažujeme řešení pro k = 0, k = 1. Podezřelými body jsou tedy body $\alpha_0 = 0, \alpha_1 = \frac{\pi}{2}$. Po výpočtu druhé derivace a dosazením těchto hodnot α :

$$\frac{d^{2}\varrho}{d^{2}\alpha}\Big|_{\alpha=0} = \frac{2c(2c^{2}-c-2)}{(c^{2}-1)^{2}} = -\frac{2\varepsilon^{2}+\sqrt{1-\varepsilon^{2}}}{\varepsilon^{4}} < 0$$

$$\frac{d^{2}\varrho}{d^{2}\alpha}\Big|_{\alpha=\frac{\pi}{2}} = -2c(2c^{2}-c-2) = 2\sqrt{1-\varepsilon^{2}}\left(2\varepsilon^{2}+\sqrt{1-\varepsilon^{2}}\right) > 0$$
(21)

Tedy pro vektor $(\cos \alpha_0, \sin \alpha_0, 0) = (1,0,0)$, který s vektorem \mathbf{a}' svírá nejmenší úhel, je odchylka vypočítané normály od správné skutečně maximální. Pro vektor $(\cos \alpha_1, \sin \alpha_1, 0) = (0,1,0)$, tj. vektor, který naopak s \mathbf{a}' svírá největší úhel (je k němu kolmý), je chyba nejmenší.

Závěrem tedy je, že z hlediska chyby je výhodné násobit vektory (body na sféře), které jsou co nejdál od sebe, což znamená, že jejich skalární součin (jako vektorů) je co nejmenší. Samozřejmě nelze násobit pouze kolmé vektory, protože i ve velkém statistickém souboru je takových dvojic velmi málo. Jeden z parametrů, který tedy budeme zkoumat, bude právě přípustný možný skalární součin směrových vektorů - označíme σ hodnotu, pro kterou budeme brát jako platný skalární součin ten, který je $\leq \sigma$.

4.5 Vizualizace výsledků

Pro vykreslení vektorů používá Matlab několik základních schémat. Soubor směrových vektorů GB lze vynést jako body v sféře do 3D grafu. Tyto obrázky nejsou přehledné, nebo nedokážou dobře zachytit skutečné rozložení bodů. Do 2D převedeme vektory pomocí stereografické projekce přes jižní pól $(x, y, z) \rightarrow (X, Y) = \left(\frac{x}{1+z}, \frac{y}{1+z}\right)$. Kód bude vypadat

for i = 1:n

M(i, 1) = N(i, 1)/(1 + N(i, 3)); M(i, 2) = N(i, 2)/(1 + N(i, 3))end

Tento postup je nejvýhodnější z toho důvodu, že zachovává úhlové vzdálenosti, a výsledek je tak snadno interpretovatelný. Směr normály **n** k ploše GB jakožto bod na sféře lze vždy volit s podmínkou $n_3 \ge 0$, proto stačí pouze uvedené vzorce stereografické projekce. Jejím oborem hodnot (resp. obor hodnot uvedeného zúžení) je jednotkový kruh. Pro bod (*X*, *Y*) v tomto kruhu platí, že poměr souřadnic *X*: *Y* je shodný se skutečným poměrem *x*: *y* reprezentovaného vektoru (*x*, *y*, *z*) a navíc vzdálenost od středu $R = \sqrt{X^2 + Y^2}$ odpovídá z-tové souřadnici podle vztahu $z = \frac{1-R^2}{1+R^2}$.

Jakýkoliv obrázek prezentující 2D výsledky bude tyto informace zobrazovat ve stereografické projekci, u jednotlivých obrázků nebudeme tuto skutečnost zdůrazňovat. Díky této konvenci budeme u všech obrázků dále pokládat osy X ve směru os x, osy Y ve směru os y, tedy osy z budou vždy směřovat kolmo do nákresny. Konvenci zákresu os volíme klasickou osa X směrem vpravo, osa Y nahoru; u grafů stereografické projekce osy proto nepopisujeme.

Vypočítané vektory lze vynášet klasicky jako body v jednotkovém kruhu. Takový způsob není schopen zachytit případnou váhu vektoru. Navíc nelze vizuálně rozlišit, zda je v daném bodě zakreslen pouze jeden, nebo více vektorů. Řešení nabízí přechod k hustotě bodů v dané oblasti kruhu. Kompaktní množinu $S = \langle -1,1 \rangle \times \langle -1,1 \rangle$ pro jednoduchost rozdělíme na 200 × 200 pixely. Do každého pixelu uložíme počet vektorů, které se v daném pixelu nachází.

Výsledné obrázky budou mít jiné popisky než běžná stereografická projekce (ve čtverci $\langle -1,1 \rangle \times \langle -1,1 \rangle$). Obrázky hustot pixelů budou mít osy lineárně transformované, viz kód (pro x-ovou, resp. y-ovou souřadnici -1 odpovídá 0, resp. 200, souřadnici +1 odpovídá 200, resp. 0). Právě tato lineární transformace souřadnic je volena tak, aby se daly snadno použít příkazy k vykreslování matic a zároveň byly obrázky identické s grafy stereografické projekce. V kódu:

for $i = 1:n$ x = 100 * M(i, 1)100; y = 100 * M(i, 2) + 100 k = floor(x) + 1; l = floor(y) + 1 if $k == 201$ k = 200 end	Pozn.: Souřadnice každého vektoru lineárně transformujeme tak, aby odpovídaly řádkům a sloupcům zásobníkové matice pixelů. Vektoru přiřadíme pixelové souřadnice.				
$if \ l == 201$ l = 200	Je třeba zajistit, že vektory ležící v krajních bodech padnou do nejbližších pixelů.				
end PIX(201 - l, k) = PIX(201 - l, k) + 1 end	Pixelu, v němž se vektor nachází, přičteme jedničku.				

Samozřejmě lze množinu *S* rozdělit na více či méně pixelů. Hodnota 200×200 byla zvolena proto, že rozdělení je dostatečně podrobné, aby v něm byl relativně přesně určen hledaný vektor - pixel je čtvercem o straně 0,01, což je méně než přepokládaná chyba výpočtů. Ale zároveň je toto rozdělení dostatečně hrubé, aby maxima byla výrazně vidět.

4.6 Celkový postup a testování algoritmu

4.6.1 Schéma celkového algoritmu

Po naměření, vytvoření a vyčištění EBSD mapy vygenerujeme v softwaru OIM hranice zrn a ty exportujeme jako datový soubor v textovém formátu (obr.11). Tento soubor upravíme tak, že odstraníme okrajové hranice, dvojité hranice a příliš krátké hranice. Poté určíme pro každý řádek souboru misorientaci dvou sousedních zrn a dva směrové vektory GB. Misorientace rozdělíme podle hodnoty sklonu a zkrutu do několika skupin, tzv. zásobníků. Obecně je třeba umožnit velikost zásobníku, tj. interval misorientací započtených do daného zásobníku, volit pro každý konkrétní případ. Každému zásobníku přiřadíme soubor příslušejících směrových vektorů GB. V každém zásobníku provedeme výpočet normálových vektorů některou z uvedených výpočetních metod (paragrafy 4.4.2, 4.4.3). Nakonec se k vypočteným datům přidají jejich symetrické varianty. Pro stereografickou projekci a hexagonální soustavu jde o 5 rotací všech bodů o násobky 60°. Tento krok sice uměle vytvoří dokonce pětinásobek původních dat, ale ze symetrie víme, že mezi takovými polohami není fyzikální rozdíl. Důvodem pro tento krok je navíc to, že software při výpočtu Eulerových úhlů preferuje určitou kombinaci úhlů z ekvivalentních sad pro symetrie krystal. soustavy (zapisuje v určitém disorientačním schématu). Proto nejsou ve vypočteném souboru zastoupeny všechny symetrické polohy stejně často.

Výsledný soubor bodů zobrazíme některou z vizualizačních metod uvedených v odstavci 4.5.

4.6.2 Testování algoritmu

Pro testování výpočtu normál GB vytvoříme umělé soubory směrových vektorů jednoho zásobníku misorientací, příklad je zobrazen na obr. D1 v příloze D. Data generujeme následujícím způsobem: zvolí se dvě libovolné roviny s normálovými vektory n, m a ke každé se přiřadí soubor bodů, které leží v příslušné rovině, ale navíc mají větší hustotu v náhodném směru (simulace textury). Každému bodu se nasimuluje chyba měření - ke každé souřadnici vypočtených bodů se přičte náhodné číslo, jehož velikost je omezena maximální hodnotou $\frac{\beta}{100}$. Posunutý vektor je nutno opět normalizovat. Takto dostaneme soustavu bodů rozptýlených kolem dvou rovin. Šestičetná symetrie se vytvoří tím, že se k souboru všech bodů přidají stejné soubory otočené kolem osy (0,0,1) postupně o 60°, 120°, 180°, 210° a 270°.

Pro testování celého algoritmu použijeme vzorky reálných materiálů, především pak vzorky se známými vlastnostmi, tj. s převahou dvojčatových hranic. Konkrétně použijeme speciálně tvářenou hořčíkovou slitinu AZ31, která obsahuje kromě Mg 3 hm.% Al a 1 hm.% Zn.

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Vyhodnocení zobrazovacích metod

Nejpřehlednější jsou obrázky rozložení hustot vektorů. Jsou snadno interpretovatelné a mají velkou vypovídající hodnotu. Proto je pro zobrazení rozložení vektorů používáme v další části práce. Srovnání vyobrazení jednoho souboru bodů (vektorů) do 3D a 2D grafů je v příloze D.

5.2 Výsledky metod dvojic a trojic

Nyní srovnáme výsledky z metody dvojic a trojic, tedy různých metod výpočtů normálových vektorů GB. Porovnávání provedeme na uměle vytvořených datech, směrových vektorech dvou rovin, které budeme značit Millerovými indexy (*hkl*) a které jsme vytvořili s chybovým parametrem β (simulace chyby měření). Výpočet normálových vektorů navíc provedeme pro různé hodnotu parametru σ (kontrola, zda jsou směrové vektory "dostatečně daleko od sebe"). Pro metodu trojic měníme ještě parametr ρ (kontrola, zda jsou normálové vektory "dostatečně blízko u sebe"). Obr.14 ukazuje provedené výpočty.



Obr.14a: Srovnání správných hodnot normálových vektorů (nahoře) a vypočítaných metodou dvojic (dole) pro různé roviny. Pro všechny obrázky β=20,σ=1

Porovnáním obr.14a je patrné, že pro roviny, jejichž normálové vektory jsou blízké vektoru (0,0,1), dochází ke zkreslování intenzit v důsledku zhuštění vektorů v centru obrazce.

Z obr.14b je zřejmé, že parametr β , tedy chyba měření, má rozhodující vliv na přesnost výsledku. První obrázek, kde $\beta = 0$, reprezentuje šum, ke kterému by došlo při absolutně přesném měření jen samotným výpočtem.





β=0; barevné spektrum zde má logaritmické měřítko! V tmavě červených oblastech tedy leží přes 300000 vektorů na pixel



Obr.14b: Roviny (301)(212) počítané metodou dvojic s konstantním σ=1, ale směrové vektory testovacího souboru generovány s různou chybu β



Obr.14c: Roviny (321)(145), β=20. Počítáno metodou dvojic s různými podmínkami σ

Ze srovnání obr.14c vyplývá, že parametr σ skutečně odstraňuje část šumu. Bohužel neodstraní veškerý šum, ale odstraní pouze určité geometrické obrazce, jejichž tvar závisí na samotných rovinách GB. V důsledku se tak vyostří neodstraněný šum a při vyhledávání normál GB může dojít ke zkreslení. Neredukovaný šum je relativně homogenní, viz i obr.13a.





Vylepšení výpočtu umožňuje nastavení parametru ρ , který je ovšem třeba volit s ohledem na konkrétní situaci. Pokud je nastaven příliš přísně, drtivá většina nejen šumu, ale v důsledku chyby měření i správných výsledků je eliminována. Ve výsledku zbude pouze několik vektorů (nebo žádný), které už nemají statistický charakter a neumožňují určit výsledek.

Srovnáním metody dvojic a trojic na obr.14d jsme došli k závěru, že obě poskytují podobné výsledky. V závislosti na zvolených parametrech je lepší použít metodu trojic. Ta má ovšem nevýhodu v podobě delšího výpočetních času (např. 5 vteřin pro dvojice, 15 minut trojicemi).

Testování metod bylo dále provedeno na vzorcích materiálu se známými vlastnostmi. Výsledky odpovídaly očekávaným hranicím, které se jevily jako ostrá maxima. Rovněž jsme provedli testování na materiálu se zcela neznámými vlastnostmi. Výsledky tohoto testu vykázaly určitá maxima, která byla ovšem neostrá. Nelze tedy přesně rozhodnout o existenci preferenčních GB. Na vině může být jak materiál, tak i nedokonalosti výpočetních metod.

Naše výsledky nelze dost dobře porovnat s dostupnou literaturou [4],[5], neboť používáme jiný grafický výstup a navíc trochu jiným způsobem pracujeme se zásobníky.

6. ZÁVĚR

6.1 Shrnutí práce

Motivací pro tuto práci bylo studium hranic zrn (GB) v polykrystalických materiálech. Namísto náročné 3D analýzy jsme se pokusili navrhnout postup na určení rovin GB zpracováním 2D map z difrakce zpětně odražených elektronů v řádkovacím elektronovém mikroskopu (SEM-EBSD).

Nejprve byla zmíněna historie a byly definovány základní pojmy krystalografie. Stručně byly rozebrány krystalové soustavy, struktura materiálu a podrobnější výklad byl věnován poruchám krystalové mříže. Další kapitola se zabývala moderními krystalografickými metodami, které využívají difrakci záření na krystalové mříži. Popsán byl jejich princip a využití. V poslední kapitole rešeršní části práce byl vybudován matematický aparát pro popis GB.

Další část práce popisovala EBSD měření. Základní parametry SEM (napětí a proud svazku) je třeba optimálně nastavit pro každý materiál, aby došlo k co nejlepšímu zachycení difrakčních obrazců, tzv. Kikuchiho pásů. Naměřená data jsou z mikroskopu převedena do softwaru EDAX-OIM, který je dále převádí na EBSD mapy a rovněž vytváří GB jako úsečky mezi oblastmi s rozdílnou orientací.

Vlastní jádro této práce tvoří soubor algoritmů, které řeší odstranění chybných dat a rovněž vypočítávají normálové vektory rovin GB v materiálech s hexagonální mříží. Výpočetní metody byly pro tuto práci sestaveny dvě, navíc byly některé jejich části závislé na parametrech. Pro testování těchto metod byly vymodelovány teoretické datové soubory. Tetování proběhlo pro obě metody a pro různé parametry; výsledky byly zobrazeny ve stereografické projekci do obr.14a-d a porovnány.

Srovnáním těchto obrázků lze dospět k závěru, že:

- a) Chyba EBSD měření má rozhodující vliv na rozložení šumu a přesnost výsledku, proto je nutné EBSD měření provádět s minimální chybou.
- b) Zavádějící mohou být výsledky v případě, že některé normála roviny GB leží blízko pólu projekční sféry čím blíže, tím více jsou potlačeny body zastupující roviny, jejichž normály leží blíže ekvatoriální rovině z = 0.
- c) V rozporu s očekáváním se ukázaly výsledky pro různé volby parametru σ . Ten měl odstranit část šumu, což sice lze potvrdit, ale šum se neodstraní homogenně, a proto může dojít ke znehodnocení výpočtu a nezbývá než doporučit volit tento parametr rovný 1.
- d) Naopak v souladu s očekáváním došlo k redukci šumu v metodě trojic pro přísnou volbu parametru ρ. Čím větší je jeho hodnota, tím ostřejší jsou maxima odpovídající skutečným normálám GB. Není ovšem možné tento parametr volit příliš přísně, jinak se totiž odstraní kromě normál, k jejichž vytvoření nemělo dojít, také správné hodnoty. Výsledný obraz pak nemusí odpovídat realitě.
- e) Srovnáním výsledků metody dvojic a trojic, lze dospět k závěru, že tyto metody se pro vymodelované soubory o mnoho neliší. Metoda trojic s vyšší hodnotou ρ je přesnější, ale rovněž výpočetně náročnější. Proto ji není výhodné použít, pokud je třeba pro vzorek najít pouze orientační výsledek. V tom případě stačí použít podstatně rychlejší metodu dvojic.

Většina dostupné literatury, např. [4] se zabývá kubickými materiály (Fe, Al, Cu...), tato práce rozebírá geometrii hexagonálních materiálů (Mg, Ti...). I v tom spočívá její přínos.

6.2 Budoucnost

Dosud vytvořený algoritmus má spíše orientační charakter a může určit roviny GB s chybou, jejíž velikost nemůžeme určit kvůli charakteru výpočtu (vektorový součin). V budoucnosti je třeba do algoritmu započítat další parametry, např. délku hranice, která má přímý vztah s přesností měření úseček GB. Stereografická projekce soustřeďuje vektory do centra obrázku, a proto by bylo vhodné i tuto operaci váhovat.

Namísto zpracování dat výpočtem normálových vektorů je možné určit roviny GB náročnějším zpracováním pomocí moderních a složitějších metod využívající pokročilou umělou inteligenci (RANSAC, její výsledek na obr.D4 v příloze D). I toto může být cesta pro lepší určení GB.

Na teoretických modelech dat a na speciálně připravených vzorcích dosahuje dosud vytvořený program poměrně dobrých výsledků. Je třeba jej ještě vyzkoušet na problematických materiálech, aby se ověřila jeho výpočetní úspěšnost např. na vzorcích s texturou, či jemnozrnných materiálech.

LITERATURA

- [1] KRAUS, I.: Struktura a vlastnosti krystalů; Academia Praha, 1993
- [2] LANDAU, P. GUO, Q. HATTAR, K. GREER, J.R.: The effect of He implatation on the tensile properties and microstructure of Cu/Fe nano-bicrystals; Advanced functional materials 23, March 2013, str. 1281-1288
- [3] YUAN, W. PANIGRAHI, S.K. SU, J.-Q. MISHRA R.S.: Influence of grain size and texture on Hall-Petch relationship for a magnesium alloy; Scripta Materialia 65, December 2011, str. 994-997
- [4] SAYLOR, D.M. EL-DASHER, B.S. ADAMS, B.L. ROHRER, G.S.: Measuring the fiveparameter grain-boundary distribution from observations of planar sections; Metallurgical and materials transactions A 35, July 2004, str.1981-1989
- [5] SAYLOR, D.M. MORAWIEC, A. ROHRER, G.S.: Distribution of grain boundaries in magnesia as a function of five macroscopic parameters; Acta Materialia 51, 2003, str. 3663-3674
- [6] DORNBERGER-SCHIFF, K. GRELL, H.: Kristallografija 27, 1986, str.126
- [7] KRAUS, I. FIALA, J.: Elementární fyzika pevných látek; Nakladatelství ČVUT, Praha, 2011
- [8] KOCKS,U.F. TOMÉ, C.N. WENK, H.-R.: Texture and Anisotropy Preferred Orientations in Polycrystals and Their Effect on Materials Properties; Cambridge university Press, 1998
- [9] WRIGHT, S.I.: Texture analysis using OIM, http://materials-science.phys.rug.nl/index.php/home/ downloads/category/4-presentations%3Fdownload%3D22%3Atexture-analysis; pdf prezentace k softwaru EDAX-OIM 5.4.2013
- [10] SODOMKA, J. FIALA, J.: Fyzika a chemie kondenzovaných látek s aplikacemi 1: Teoretické základy nových technologií; Adhesiv Liberec, 2003
- [11] MACHEK, V. SODOMKA, J.: Nauka o materiálu, část 1.; Vydavatelství ČVUT, Praha, 2006
- [12] http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/MSS/Vyukove_texty_XRD.pdf; výukový dokument 17.5.2013
- [13] http://skola.spectator.cz/2_SEMESTR/Nauka%200%20materialu/; prezentace Mrizkove_poruchy.ppt; 16.6.2013
- [14] http://material.karlov.mff.cuni.cz/people/janecek/studenti/Fyzika_materialu1/BP/; výukové dokumenty BP_1 - BP_5; 16.6.2013
- [15] RANDLE, V.: The measurement of grain boundary geometry; Institute of Physics Publishing, 1993
- [16] ROLLETT, A.D.: Grain boundary engineering & Coincident site lattice (CSL) theory; pdf prezentace http://neon.mems.cmu.edu/rollett/27750/L16-CSL_Theory_GBE-8Nov11.pdf; 18.2.2013
- [17] OSTAPOVETS, A. ŠEDÁ, P. JÄGER, A. LEJČEK, P.: Characteristic of coincident site lattice grain boundaries developed during equal channel angular pressing of magnesium single crystals; Scripta Materialia 64, March 2011, str. 470-473
- [18] MURR, L.E.; Imaging systems and materials characterization; Materials Characterization 60, 2009, str. 397 - 414
- [19] JOY, D.C. et al.: Principles of analytical electron microscopy; Plenum Press, New York, 1986
- [20] JOY, D. C.: Scanning electron microscopy for materials characterization; Current opinion in solid state & materials science 2, August 1997, str. 465-468
- [21] ENGLER, O. RANDLE, V.: Introduction to texture analysis, Macrotexture, microtexture and orientation mapping, Second edition; CRC Press, USA, 2010
- [22] KRAUS, I. GANEV, N.: Technické aplikace difrakční analýzy; ČVUT, 2004
- [23] KACHER, J. LANDON, C. ADAMS, B.L. FULLWOOD, D.: Bragg's law diffraction simulations for electron backscatter diffraction analysis; Ultramicroscopy 109, June 2009, str.1148-1156
- [24] http://www.xray.cz/kryst/; výukové dokumenty; 26.4.2013

- [25] http://www.sci.muni.cz/~vavra/vyuka/min-krystal/prednaska4-rtg-difrakce_soubory/frame.htm; výukové dokumenty; 26.4.2013
- [26] BRÜGEMANN, L. EKKEHARD, K.E.G.: Detectors for X-ray diffraction and scattering: a user's overview; Nuclear Instruments and Mathods in Physics Research A 531, 2004, str.292-301
- [27] http://www.jcrystal.com/steffenweber/JAVA/jlaue/jlaue.html; applet; 19.4.2013
- [28] http://patternsda.com/electron-diffraction-patterns/; webová stránka; 26.4.2013
- [29] http://material.karlov.mff.cuni.cz/people/janecek/studenti/; výukový dokument Krystalografie/2_Difrakce.pdf; 26.4.2013
- [30] VIAJAYALAKSHMI, S.S. MYTHILI, R.: Convergent beam electron diffraction A novel technique for materials characterisation at sub-microscopic levels; *Sādhanā* 28, Parts 3 & 4, June/august 2003, str. 763-782, dostupný též na adrese http://www.ias.ac.in/sadhana/Pdf2003JunAug/Pe1117.pdf; 26.4.2013
- [31] http://www2.warwick.ac.uk/fac/sci/physics/research/condensedmatt/microscopy/research/ outreach/mobile/led/led-tem/; webová stránka; 26.4.2013
- [32] DONG-IK, K.: Crystal structure analysis by EBSD, Seoul national university; pdf prezentace http://ebsd.snu.ac.kr/doc/..%5CEBSD_Server%5C2003%EB%85%8401%EC%9B%94%EA%B2% BD%ED%9D%AC%EB%8C%80.pdf; 5.4.2013
- [33] HUPHREYS, F.J.: Review grain and subgrain characterisation by electron backscatter diffraction; Journal of Materials Science 36, 2001, str. 3833-3854
- [34] HELGASON, S.: Geometric analysis on symmetric spaces, 2nd edition; American Mathematical Society, 2008
- [35] WIRTH, R.: Focused Ion Beam (FIB) combined with SEM and TEM: Advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometre scale; Chemical Geology 261, 2009, str. 217-229
- [36] ROLLETT, A.D. WILSON, S.R.: Guest lecture, Rodrigues vectors, quaternions; pdf prezentace http://neon.materials.cmu.edu/rollett/27750/Orientation-Representation-2Sep09.pdf; 8.3.2013
- [37] MORAWIEC, A.: Orientations and rotations in crystallographic textures; Springers, 2004
- [38] ROLLETT, A.D.: Grain Boundaries, Misorientation Distributions, Rodrigues space, Symmetry; pdf prezentace http://neon.mems.cmu.edu/rollett/27750/L15-Grain_Bndries_RFspace-1Nov11.pdf; 8.3.2013
- [39] NOVÁ, I., MACHUTA, J.: pdf prezentace k přednášce na FS Technické univerzity v Liberci http://www.technomat.cz/data/katedry/ksp/KSP_MSS_CV_12_CZE_Nova_Machuta_Metalograficke_hodnoceni_ struktur_litiny.pdf; 18.6.2013
- [40] http://www.gatan.com/; webové stránky; 17.5.2013

PŘÍLOHA A - Krystalové soustavy



A1: Krystalové soustavy s vyznačením mřížkových parametrů u prostých exemplářů buněk

PŘÍLOHA B - Algebra kvaternionů

Kvaterniony s operacemi (B1) tvoří nekomutativní algebru \mathbb{H} , jejíž prvky se běžně zapisují jako a + bi + cj + dk; $a, b, c, d \in \mathbb{R}$, nebo jako uspořádaná čtveřice (a, b, c, d) = (a, b), kde a je skalární část kvaternionu a $b \in \mathbb{R}^3$, tj. vektorovou část kvaternionu, chápeme jako klasický třírozměrný vektor. Operace sčítání a násobení kvaternionů jsou definovány vztahy

$$(a, \mathbf{b}) + (c, \mathbf{d}) = (a + c, \mathbf{b} + \mathbf{d})$$

(a, \mathbf{b}) * (c, \mathbf{d}) = (ac - \mathbf{b} \cdot \mathbf{d}, \mathbf{b} \times \mathbf{d} + a\mathbf{d} + c\mathbf{b}) (B1)

Násobení kvaternionů není komutativní, ale je asociativní a distributivní, nulou je (0, 0), jednotkou je (1, 0). Další operace nám umožňují zavést velikost kvaternionu, jde konjugaci a skalární součin:

$$\overline{(a, b)} = (a, -b) \tag{B2}$$

$$(a, \mathbf{b}) \cdot (c, \mathbf{d}) = ac + \mathbf{b}\mathbf{d} \tag{B3}$$

Normu na množině kvaternionů definujeme vztahem

$$\|q\| = \sqrt{q \cdot \bar{q}} \tag{B4}$$

Jednotkové kvaterniony s operací * tvoří multiplikativní grupu. Každý jednotkový kvaternion lze zapsat jako ($\cos \alpha$, $n \sin \alpha$), kde n je jednotkový vektor z \mathbb{R}^3 a $\alpha \in \langle 0, \pi \rangle$. Ke každému nenulovému kvaternionu existuje inverzní kvaternion

$$q^{-1} = \frac{\bar{q}}{\|q\|^2} \tag{B5}$$

Pro jednotkový kvaternion je triviálně $q^{-1} = \overline{q}$. Pro libovolné nenulové kvaterniony dále platí

$$q_1^{-1} * q_2^{-1} = (q_2 * q_1)^{-1} \tag{B6}$$

Zkoumejme zobrazení

$$\mathcal{Q}: \mathbb{R}^3 \to \mathbb{R}^3; \ \mathcal{Q}(\mathbf{r}) = [q * (0, \mathbf{r}) * \bar{q}]$$
(B7)

kde závorky [] značí vektorovou část a q je jednotkový kvaternion, tzv. rotor tvaru (cos α , $n \sin \alpha$). Roznásobením kvaternionů dostaneme

$$Q(\mathbf{r}) = \mathbf{r}\cos 2\alpha + \sin 2\alpha \,(\mathbf{n} \times \mathbf{r}) + (1 - \cos 2\alpha)(\mathbf{r} \cdot \mathbf{n})\mathbf{n} \tag{B8}$$

což odpovídá Rodriquesově formuli (10) pro rotaci podél směru \boldsymbol{n} s úhlem 2 α . Zobrazení Q je tedy aktivní rotace, pasivní rotace má v kvaternionové podobě tvar: $Q(\boldsymbol{r}) = [\bar{q} * (0, \boldsymbol{r}) * q]$.

Skládání rotací se provádí jednoduše skládáním těchto operací:

$$\mathcal{Q}_{q_2}\left(\mathcal{Q}_{q_1}(\boldsymbol{r})\right) = [q_2 * q_1 * (0, \boldsymbol{r}) * q_1^{-1} * q_2^{-1}] = [(q_2 * q_1) * (0, \boldsymbol{r}) * (q_2 * q_1)^{-1}] = \mathcal{Q}_{q_1 * q_2}(\boldsymbol{r}) \quad (B9)$$

Pro převod matice rotace R (8) na rotor (q_0, q) platí:

$$q_{0} = \frac{1 + Tr(R)}{2}$$

$$q_{i} = \sum_{j,k=1}^{3} \varepsilon_{ijk} \frac{r_{jk}}{2\sqrt{1 + Tr(R)}}$$
(B10)

PŘÍLOHA C - Kódovací jazyk

Proměnná je definována libovolným souborem znaků, používat budeme co možná nejjednodušší značení, zde budeme používat i řecká písmena (pro parametry, které volíme a které mají vliv na výsledek); malá písmena budeme užívat pro vektory a čísla, velká písmena pro matice, speciálně značíme: matici dat z datového výstupu DATA, matici směrových vektorů *SMER* matici normálových vektorů *N*, resp. *NORM*, počet směrových vektorů *n*

i-tý sloupeček matice A značíme A(:,i); i-tý řádek A značíme A(i,:); i,j-tý prvek matice A značíme A(i,j)

Znak "rovná se" = definuje do proměnné nalevo hodnotu pravé strany

Elementární operace značíme standardně + - * /, klasicky značíme i relace >,< apod.

Skalární součin vektorů x a y značíme dot(x, y)

Vektorový součin vektorů x a y značíme cross(x, y)

Pro zaokrouhlení dolů použijeme operaci floor

Prázdnou hodnotu definujeme značkou []; pokud položíme řádek matice roven [], vymažeme jej a všechny řádky pod ním se tak posunou o řádek výš. Z matice $n \times m$ tak uděláme matici $(n-1) \times m$. Stejně lze mazat i sloupce matice.

For-cykly, kde index *i* probíhá přirozená čísla od *a* do *b*, budeme značit:

for i = a: b

end

While-cykly, kde cyklus probíhá, pokud je splněna podmínka f, zapíšeme:

while f

... end

Vnoření cyklů naznačíme odsazením vnitřních částí cyklů.

Podmíněný příkaz "je-li splněno f, proved g, jinak proved h" zapíšeme:

if f g else h end

Složitější podmínky tvoříme pomocí logických spojek "a" &&, nebo "nebo" |. Relaci rovnosti v podmínce zapisujeme ==, podmínku nerovnosti \sim =



D1: Vektory z jednotkové sféry jako body v prostoru. Vynesen teoretický soubor rovin (110)(314), β=10



D4: Metoda RANSAC - ukázka proložení souboru bodů na sféře. Vypočtená rovina je vyznačena pásem, jehož šířka koresponduje s chybou určení roviny (analogie směrodatné odchylky); pás ohraničený plnou čarou označuje roviny s malou chybou určení, přerušovaný pás značí rovinu s velkou chybou. Vlevo teor. soubor z D1, vpravo data reálného vzorku - Mg s dvojčatovými hranicemi, všechny misorientace.