

Figure 2. $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{35}$ alloy; a) optical microscopy; EBSD orientation map, visible are cubic L_2 grain, whereas tetragonal L_0 grains are black as evaluation quality was poor due to the misfit in c/a ratio; c) scale orientation in EBSD map; d) summarized diffraction pattern from large grain material. The summation over rotated and inclined sample was applied, but it was found insufficient for finding proper tetragonal lattice parameters.

Session VII, Tuesday, June 20, afternoon

L20

STRUCTURAL EVOLUTION OF Ta-ALLOYED Ti-Al-N HARD COATINGS

T. Roch, M. Janík, M. Mikula, M. Truchlý, D. Plašienka, M. Pleva, P. Kúš

Department of Experimental Physics, Faculty of Mathematics Physics and Informatics, Comenius University in Bratislava, Mlynska Dolina, 842 48 Bratislava, Slovakia

roch@fmph.uniba.sk

Well known Ti-Al-N hard coatings commercially used for abrasive wear protection in machine industry exploit combination of extreme hardness with good oxidation resistance. But inherent brittleness limits their applications. In general, hard coatings have to show high toughness, elasticity and good adhesion to substrate, while keeping hardness and thermal stability at reasonable levels. Enhancement of toughness in terms of ductility increase was predicted for TiAlN (cubic B1) alloyed with transition metal, with best results for Ta, Mo and W [1]. Compelling improvements were predicted by numerical simulations and some experiments by means of low tantalum alloying ($y < 0.1$) of $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Al}_x\text{Ta}_y\text{N}$ coating material [2,3]. Hardness increased up to 40 GPa and spinodal decomposition process shifted from 900 °C to 1200 °C.

Here, we investigated this material with even higher Ta content y . Our aim was the detailed X-ray diffraction structural analysis of $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Al}_x\text{Ta}_y\text{N}$ (TATN) coatings as-deposited on monocrystalline Si (001), Al_2O_3 (0001) and on polycrystalline tungsten carbide substrates with $y = 0 - 0.6$. Deposition was performed using reactive unbalanced DC

magnetron co-sputtering from TiAl and Ta tilted targets in a flowing Ar + N_2 mixture atmosphere at 0.5 Pa. Samples were mounted on the heated holder at different positions with respect to the targets, yielding different Ta content in TATN thin films. The chemical elemental composition determined by energy dispersive spectroscopy showed monotonic increase of Ta content with the decrease of (sample, Ta-target) distance.

The XRD analysis involved microstructure determination, texture specification by pole figures measurement and residual stress analysis using \sin^2 method. Figures 1a and 1b show measurements of area maps with combined 2 θ -scans at varying tilt positions of sample without Ta (TiAlN) and sample with higher Ta content ($y = 0.46$), respectively. These patterns show very clearly presence of various structural effects together. With increasing tantalum content, the phase remains cubic NaCl type, the lattice parameter increases and coherent domain size decreases. Regardless of substrate type in all coatings the texture evolves from 111 (for $y = 0$) to 001 orientation with increasing y . Polar figures in 111 reflection show presence of

another preferential orientation within plane nearly parallel to the surface. The texture is mainly influenced by the effect of directional sputtering on tilted substrates. Residual stresses evolved from tensile stress of 1.2 GPa in the coatings without tantalum ($\gamma = 0$) to compressive stress up to -4.4 GPa with increasing Ta content.

The investigation of mechanical properties supported by density functional theory simulations show relatively stable hardness ~ 30 GPa and monotonic decrease of elastic stiffness with the increase of Ta content. Calculations suggest progressive modification of the metal-N bonding character from ionic ($\gamma = 0$) to more covalent ($\gamma > 0$). Analysis of structural and mechanical properties on wide set of samples enabled to indirectly estimate their correlation with growth processes.

1. D. G. Sangiovanni, L. Hultman, V. Chirita, *Acta Mater.*, **59**, (2011), 2121.
2. R. Rachbauer, D. Holec, P. H. Mayrhofer, *Surf. Coat. Technol.*, **211**, (2012), 98.
3. R. Rachbauer, D. Holec, P. H. Mayrhofer, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, (2010), 151901.

Authors would like to acknowledge a support by the Research & Development Operational Program funded by ERDF supporting the project implementation: ITMS 26220220004.

L21

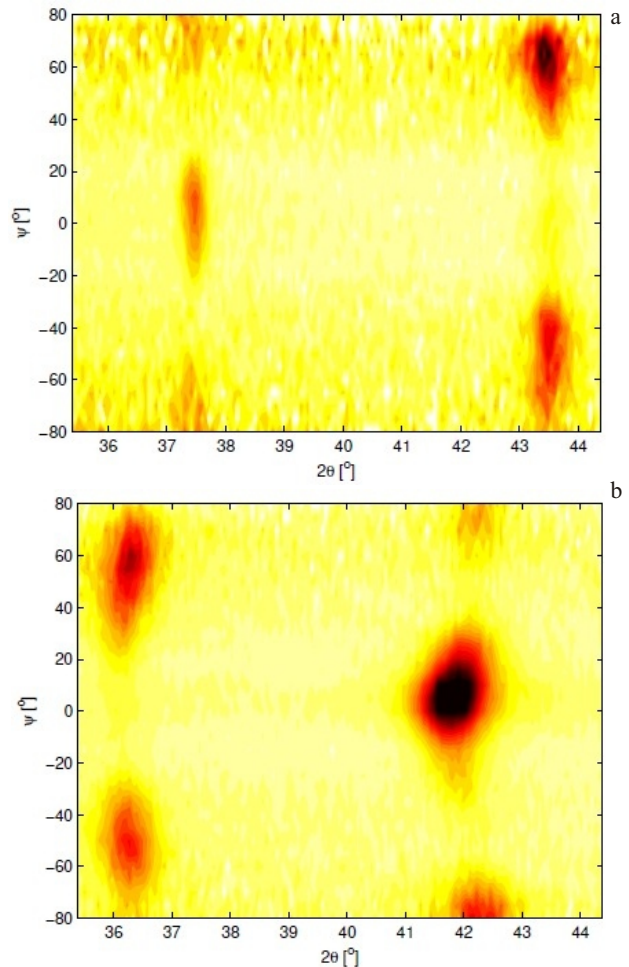


Figure 1. area map around 111 and 002 reflections of sample with (a) $\gamma = 0$ and (b) $\gamma = 0.46$.

Ti Ion Implantation

IONTOVÁ IMPLANTACE TITANU

Jan Drahokoupil¹, Petr Veřtát², Petr Vlčák¹

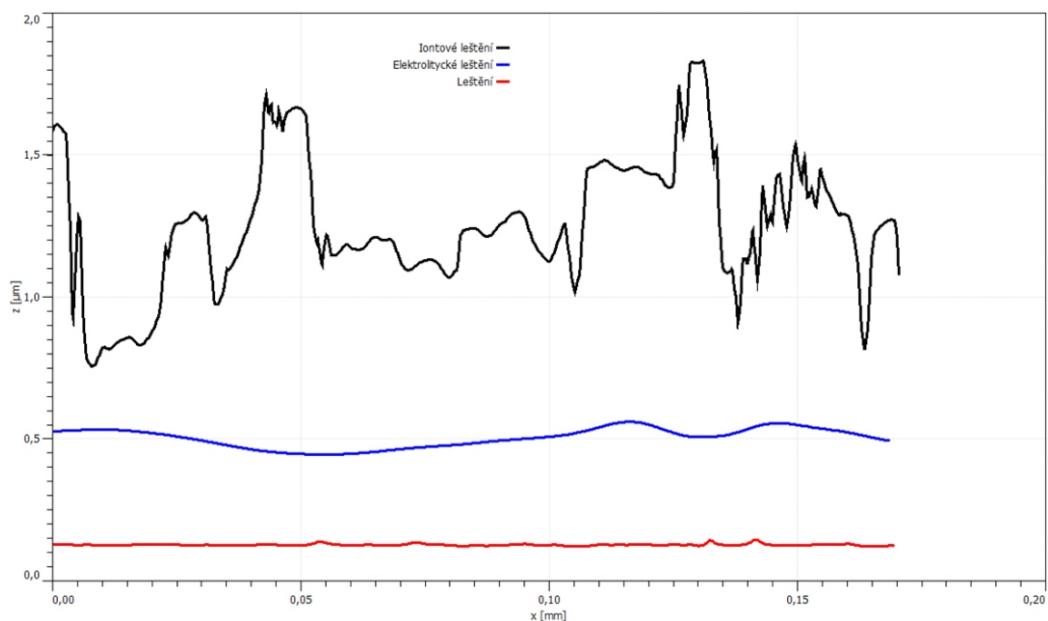
¹Ústav fyziky, Fakulta strojní, České vysoké učení technické v Praze, Technická 4, 166 07 Praha 6 - Dejvice, Česká Republika

²Fyzikální ústav, Akademie věd České Republiky, Na Slovance 2, 182 21 Praha 8, Česká Republika
jan.drahokoupil@fjfi.cvut.cz

Titan a jeho slitiny jsou hojně používány v leteckém, automobilovém a chemickém průmyslu a nacházejí také široké uplatnění v biomedicínských aplikacích. Důvodem je jejich vysoká pevnost v tahu, dobrá korozní a únavová odolnost, tvárnost, relativně nízký modul pružnosti a výjimečná biokompatibilita a biologická neutralita. Nevýhodou titanu a titanových slitin je však pro některé aplikace špatná odolnost proti otěru, nedostatečná povrchová tvrdost a nedostatečná odolnost vůči některým chemickým prostředím. Z tohoto důvodu je nutno pro mnohé aplikace povrch titanových materiálů modifikovat. V popředí našeho zájmu stojí iontová implantace dusíku. Ukazuje se, že tato metoda značně zlepšuje mechanické vlastnosti a zátěžovou a korozní odolnost velké skupiny materiálů (kovů, polymerů a keramik). U titanu či titanových slitin dochází při implantaci dusíku k tvorbě TiN_x fází [1].

Ovlivněná hloubka iontovou implantací dosahuje pouze několika stovek nanometrů. Proto je velmi důležité mít dobře definovaný povrch vzorku. Běžná příprava vzorku pomocí leštění se ukázala pro difrakční experimenty ne úplně vhodná, protože dochází k ovlivnění mikrostruktury povrchu a k rozšíření difrakcí. K pochopení dopadu iontové implantace na mikrostrukturu povrchu je vhodné mít povrch s takovou mikrostrukturou, která minimálně ovlivňuje difrakční profily a je tedy možné pozorovat efekty způsobené iontovou implantací.

Je vhodné se podívat i na morfologii a drsnost povrchu, obr. 1. Povrch titanového vzorku (Grade II) vyleštěný do zrcadlového lesku měl drsnost okolo 100 nm. Elektrolytické leštění vytvoří na povrchu sinusové zvlnění, ale lokálně zůstává povrch stále hladký. Iontové leštění (odprašování) preferenčně odprašuje určité krystalogra-

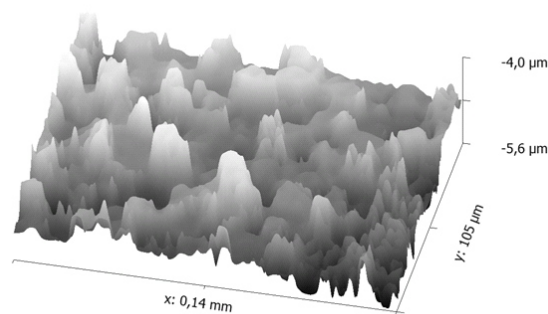


Obrázek 1. Porovnání drsnosti po iontovém leštění (nahore), elektrolytickém leštění (uprostřed) a klasickém leštění (dole).

fické roviny, viz obr. 2. Data byla naměřena na optickém profilometru firmy Zyko a zobrazena ve volně dostupném programu Gwyddion [2].

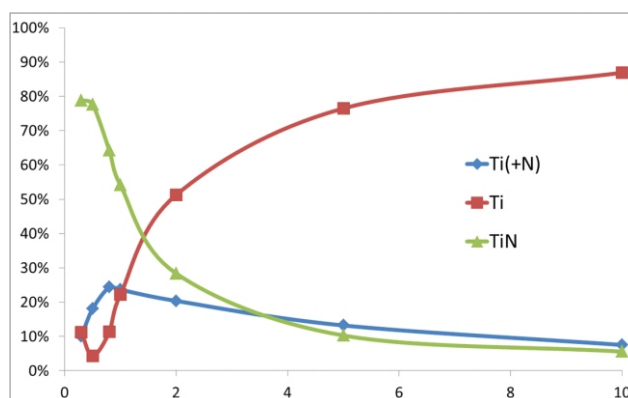
Difrakční experimenty byly prováděny na difraktometru X`Pert Pro od firmy PANalytical v grazing incident geometrii s několika úhly dopadu: 0,3°; 0,5°; 0,8°; 1°; 2°; 5°; 10°. Byla použita Co rentgenka, parabolické zrcadlo a paralelní deskový kolimátor v difraktovaném svazku. Difrakční záznamy byly zpracovány pomocí rietveldovského programu Topas. Na obr. 3 je zobrazen průběh zastoupení jednotlivých fází v závislosti na úhlu dopadu.

Kromě matrice titanu (fáze alfa) je pozorována i obohacená matrice o ionty dusíku, která se projevuje větším mřížkovým parametrem. Dominantní fází v povrchu je fáze TiN.



Obrázek 2. 3D mapa povrchu iontově leštěného vzorku.

1. Y. Z. Liu, et al. Phase formation and modification of corrosion property of nitrogen implanted TiAlV alloy. Vacuum 81: 71–76, 2006.
2. <http://gwyddion.net/>.



Obrázek 3. Závislost fázového zastoupení ve vzorku Titanu (Grade II) po implantaci dusíku o dávce $2 \cdot 10^{17}$ iont/cm².

NEW KNOWLEDGE OF THE TEXTURE AND STRUCTURE EVALUATION BY EBSD METHOD

M. Černík, P. Vranec, A. Drotár, A. Mašlejová

U.S. Steel Košice, s.r.o., Vstupný areál U.S. Steel, 044 54 Košice

mcernik@sk.uss.com, pvrane@sk.uss.com, adrotar@sk.uss.com, amaslejova@sk.uss.com

Method of electron diffraction referred to by EBSD acronym (electron back-scattered diffraction) has been used mainly for the analysis of the textures of polycrystalline materials until recently. With the development of new powerful detectors and software this method allows the study of microstructure. Comparing to the microstructure investigation by light microscope, the microstructure obtained by EBSD method is precisely defined by image gained from the Kikuchi lines. Therefore, it is possible to determine phase composition of the sample, grain boundaries, their size, misorientation etc. Inaccuracy of the method is given by inaccurate determination of the crystallographic orientation from the Kikuchi lines image or imperfect sample preparation. Sample preparation is therefore highly important and demand experience. The preparation is related to the investigated material type and state and is always unique. Generally, there are three ways of sample preparation for EBSD: mechanical polishing, electrolytic polishing and ion bombardment or their combination.

It is possible to study the texture of rolled steel strips by EBSD method, which is also able to be investigated using X-ray diffraction (XRD) device with texture goniometer. Each method has its advantages and disadvantages. Highly deformed samples are hard to prepare for the EBSD, therefore it is better to analyze such samples by X-ray texture analysis. However, there are steel grades which have very big grain and it is difficult and almost impossible to analyze them by X-ray diffraction method, which uses focused beam with the radius of 1 mm. In this case it is effective to use EBSD method and scan whole area of the sample section (standardly 25 x 0.5 – 1.0 mm). Usually it is more than 100 scanned images – Inverse Pole Figure maps (IPF maps).

Second area of investigation where the EBSD method is successfully applied is identification of microstructure for transformed induced plasticity (TRIP) steels. Structural composition – bainite, martensite, ferrite and retained austenite is determined. After mechanical polishing the sample is polished electrolytically in the solution of electrolyte containing acetic and perchloric acids. The quality of the sample preparation can be evaluated by zero solution parameter, i.e. percentage of unmeasured spots, pixels (ZS). ZS value of 0 is practically unreachable because it is impossible to precisely determine orientation at the grain boundaries. ZS values of 2 – 4 % can be considered as acceptable for obtaining correct result. The volume of retained austenite is able to be identified for occurrence of min. 5 %, what is better than ability of determination by XRD. Determination of the martensite and bainite volumes is not possible from the Kikuchi lines image due to the fact

that the tetragonality of the martensite is too small. The differentiation of the martensite and bainite from the ferrite is possible only based on the signal from the EBSD camper, using the Image Quality (IQ) Map.

The EBSD method can be also used for the evaluation of the state of alloyed (C, Cr, Mo, V) hard and fragile steel components. The structure contains carbides (Fe_3C , Cr_7C_3), complex sulfides (MnS). It is highly probable that due to the formation of grown carbidic and sulfidic particles these can act as initiators of microcracks. These particles are fragile and at the increased pressure they crack, what forms initiation of the microcrack, which will under the regular load spread by fatigue mechanism. For such materials it is possible to use parameter of Misorientation. By suitable selection of the parameters (7x7 pixels) it is possible to form microstress map which shows microstress on the crystallographic grains level. Using function of strain contouring which uses also parameter of misorientation, it is possible to show microstress through the whole investigated component, what allows study of the microcrack spreading in the material, see Fig. 1.

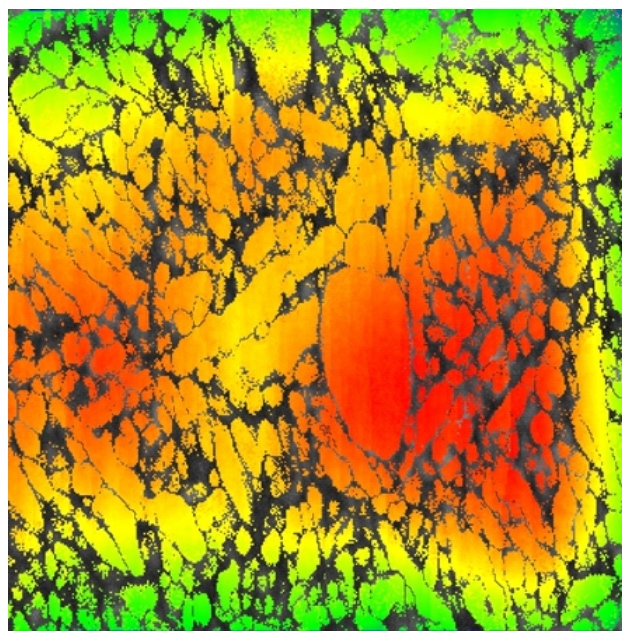


Figure 1. Strain contouring map of roller. Chromium steel with particles.



L23

Comments to treatment of diffraction profiles

POZNÁMKY KE ZPRACOVÁNÍ DIFRAKČNÍCH PROFILŮ

M. Čerňanský

Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i., Na Slovance 2, 182 21 Praha 8, Česká republika
 cernan@fzu.cz

Každý měřicí přístroj zkruskuje informaci, kterou se o měřeném objektu snažíme získat. V případě měření na práškovém difraktometru dochází k posunutím profilů, jejich rozšíření, případně se mění jejich tvar, stávají se nesymetrické atd. Je to důsledek konečných rozměrů ohniska a clon, nedokonalosti fokusace a nedokonalosti monochromatizace primárního zařazení atd. Matematickým popisem tohoto zkruskení je tvrzení, že měřený profil h je konvolucí fyzikálního profilu f a přístrojové funkce g .

Průběh přístrojové funkce se měří na vhodném standardu, tedy na vzorku, který sám nemá difrakční rozšíření od fyzikálních vlivů, jakými jsou malá velikost krystalických částic nebo mikrodeformace. Jinými slovy se říká, že difrakční profily standardu jsou Diracovy delta-funkce. Pokud jsou jeho difrakční profily naměřeny ve stejném úhlovém intervalu jako u měřeného vzorku a pokud má stejné absorpční vlastnosti jako měřený vzorek, mluví se o ideálním standardu [1]-[4]. Zejména zmínka o delta-funkcích vede k názoru, že ideální standard je iluzí a má cenu hledat standard optimální [5]. Standard má být ze stejného materiálu jako měřený vzorek. Pokud to není možné, měl by mít co nejvíce podobné absorpční vlastnosti a difrakční profil na stejném místě (úhlu) jako sledovaný vzorek. Velikost krystalických částic standardu má být větší než 2000 angstromů a mikrodeformace mají být pod 10^{-4} . Snad ještě lepší je velikost částic nad 1 mikron, ale nad 10 mikronů mohou vadit fluktuace intenzity difraktovaného záření [6]. Materiál standardu má být žíhán na odstranění vnitřních pnutí. Standard nemá být kompaktní, aby při chlazení po žíhání v něm nevznikaly další pnutí. Má se tedy jednat o prášek, jehož krystalické částice mají optimální velikost [5]. Pokud nejsou uvedené požadavky na standard splněny v dostatečné míře, mluví se o neideálním standardu a byly odvozeny matematické korekce [1]-[4] Fourierových koeficientů průběhu jim difraktované intenzity, umožňující určit fyzikální profil Stokesovou metodou [7].

Tato metoda řeší problém dekonvoluce tím, že určuje Fourierovy koeficienty fyzikálního profilu f jako podíl příslušných Fourierových koeficientů měřeného profilu h a profilu standardu g . Warrenova – Averbachova interpretace Fourierových koeficientů fyzikálních profilů pak umožňuje získat informace o velikosti krystalických částic, mikrodeformací a přidání dalších strukturních poruchách.

Doposud zmiňované zkruskení lze považovat za systematické chyby měření. Při zpracování difrakčních profilů však mají mimořádně velký význam náhodné chyby jejich měření. Problém dekonvoluce reálně naměřených dat patří mezi tzv. nekorektně zadané úlohy, u kterých není předem zaručena existence, jednoznačnost a stabilita řešení. Zvláště kvůli měřicím chybám vstupních dat je důležitou otázkou stabilita řešení, t. j. vlastnost, že malé změny vstupních dat vedou k malým změnám výsledku. Tento problém je tím naléhavější, čím je poměr šířek profilu měřeného a profilu standardu menší. Lze říct, že pokud je značně menší než dva (blíží se 1), už nemá cenu dekonvoluci počítat a pokud je větší než šest, není dekonvoluce potřebná [8]. Při zmíněném poměru větším než dva, lze digitální filtraci (spektrálními okny) značně omezit vliv náhodných chyb [9]. K ještě lepším výsledkům vede použití sofistikovanějších filtračních procedur, např. Wienerova optimálního filtru [10].

1. R. Delhez, Th.H. de Keijser & E.J. Mittemeijer, *Accuracy in Powder Diffraction*. NBS Special Publication No. 567, edited by S. Block and C.R. Hubbard, pp. 213-253. Washington D.C.: National Bureau of Standards, 1980.
2. Th.H. de Keijser & E.J. Mittemeijer, *J. Appl. Cryst.*, 13 (1980) 74-77.
3. Th.H. de Keijser & E.J. Mittemeijer, *Z. Naturforsch.*, 33a (1978) 316-320.
4. R. Delhez, Th.H. de Keijser & E.J. Mittemeijer, *Fresenius Z Anal Chem* 312 (1982) 1-16.
5. J.G.M. van Berkum, G.J.M. Sprong, Th.H. de Keijser & R. Delhez, *Powder Diffraction*, 10 (1995) 129-139.
6. Ja. D. Višňjakov: *Sovremennyye metody issledovanija struktury deformirovannykh kristallov*. Moskva 1975. Nakl. Metallurgija.
7. A.R. Stokes, *Proc. Phys. Soc.*, 61, (1948), 382.
8. R. Croche & L. Gatineau, *J. Appl. Cryst.*, 10 (1977) 479-485.
9. M. Čerňanský, *J. Appl. Cryst.*, 16 (1983) 103-112.
10. M. Čerňanský: in *Defect and Microstructure Analysis by Diffraction*, edited by R.L. Snyder, J. Fiala, H.J. Bunge, pp. 613-651. Oxford 1999. IUCr/Oxford University Press.