

1.13. РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ

Цель лекции: *изучение методов рентгеноспектрального анализа.*

1.13.1. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА

Под рентгеноспектральным микроанализом понимают определение элементного состава микрообъемов по возбуждаемому в них характеристическому рентгеновскому излучению. Рентгеноспектральный микроанализ основан на тех же принципах, что и «обычный» эмиссионный рентгеноспектральный анализ. Для анализа характеристического спектра в рентгеноспектральном микроанализаторе (РСМА) также используют два типа спектрометров (бескристалльный либо с кристаллом-анализатором). Отличие РСМА в том, что возбуждение первичного излучения осуществляется в сравнительно малых объемах образца очень узким электронным зондом, подобным используемому в РЭМ. Поэтому базой для рентгеновского микроанализа служит электронно-оптическая система растрового электронного микроскопа.

При взаимодействии электронного зонда с образцом одним из возможных возбуждаемых сигналов является рентгеновское излучение, которое можно разделить на тормозное и характеристическое.

Тормозное рентгеновское излучение возникает вследствие торможения первичных электронов в электрическом (кулоновском) поле атомов анализируемого материала. Кинетическая энергия первичных электронов в этом случае частично или полностью преобразуется в энергию рентгеновского излучения. Соответственно излучение имеет непрерывный спектр с энергией от нуля до энергии падающего электрона и поэтому его еще называют непрерывным рентгеновским излучением. При рентгеноспектральном микроанализе тормозное излучение нежелательно, так как вносит основной вклад в увеличение уровня фона и не может быть исключено. Это вызывает необходимость оптимизации условий возбуждения излучения для получения наиболее высокого соотношения сигнал/фон и, следовательно, увеличения чувствительности прибора.

При проникновении первичных электронов в образец они тормозятся не только электрическим полем атомов, но и непосредственным столкновением с электронами атомов материала. В результате этого первичные электроны могут выбивать электроны с внутренних K -, L - или M -оболочек, оставляя атом образца в энергетически возбужденном состоянии. Образующиеся вакансии заполняются переходами электронов с более высоких энергетических уровней. Атом переходит в основное состояние, избыточная энергия выделяется в виде кванта рентгеновского излучения.

Поскольку энергия возникающего кванта зависит только от энергии участвующих в процессе электронных уровней, а они являются характерными для каждого элемента, возникает характеристическое рентгеновское излучение. Так как каждый атом имеет вполне определенное конечное число уровней, между которыми возможны переходы только определенного типа, характеристическое рентгеновское излучение дает дискретный линейчатый спектр. В качестве примера фрагмент подобного спектра приведен на рис. 1.120. Рентгеновские линии, возникающие при переходах электронов на одноименную оболочку, составляют одну спектральную серию (*K*-, *L*-, *M*-серии).

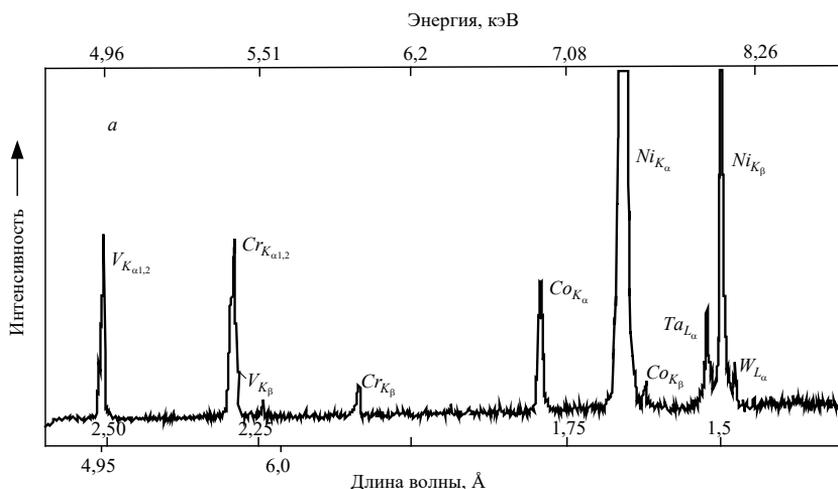


Рис. 1.120. Фрагмент спектра при рентгеноспектральном микроанализе

По закону Мозли, для рентгеновских линий внутри одной серии существует прямая зависимость энергии излучения от атомного номера химического элемента:

$$E = p(Z - q)^2,$$

где E – энергия, Z – атомный номер эмиттирующего атома (p, q – константы).

Если можно определить энергии или длины волн эмиттированного спектра, то можно сделать выводы об элементах, содержащихся в образце. Это основа рентгеноспектрального анализа. Если по характеристическому спектру можно определить интенсивность линий участвующих элементов (как правило, α -линий) и измерить их интенсивность, то на этой основе можно выполнить количественный анализ элементов [46].

Количественный рентгеноспектральный анализ обычно проводится методом трех поправок (ZAF), предложенный Кастеном. В основе метода лежит измерение в одинаковых условиях интенсивности рентгеновского излучения i -го элемента образца (J_i) и эталона известного состава, содержащего данный

элемент ($J_{(i)}$) за вычетом величины интенсивности тормозного рентгеновского излучения – фона. Весовая концентрация C_i элемента i определяется как:

$$C_i = \frac{(ZAF)_i J_i}{J_{(i)} C_{(i)}}$$

где: $C_{(i)}$ – весовая доля элемента в эталоне; Z_i – поправка на разницу в среднем атомном номере между образцом и эталоном, обусловлена отражением и торможением электронов; A_i – поправка на поглощение рентгеновского излучения в образце, определяется энергией зонда, углом выхода рентгеновского излучения и массовым коэффициентом поглощения для интересующего элемента в образце; F_i – поправка на флюоресценцию за счет вторичного возбуждения рентгеновского излучения элемента i излучением других элементов и тормозным излучением.

Для определения величин поправок используются различные методы расчета, которые отличаются различной степенью точности, границами применимости и продолжительностью операций. Современная аппаратура обычно имеет несколько вариантов программы расчета поправок.

1.13.2. УСТРОЙСТВО И РАБОТА РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗАТОРА

При проведении спектрального микроанализа в систему РЭМ. рис. 1.115 (см. раздел 1.12.3.) вводится рентгеновский спектрометр 11. Спектрометры могут быть различного типа. Если спектрометр определяет интенсивность излучения J как функцию длины волны l , то он относится к типу спектрометров волновой дисперсии, а когда представляет J как функцию энергии E , то является энергетическим дисперсионным спектрометром.

В спектрометрах волновой дисперсии (СВД) возбужденное в образце рентгеновское излучение попадает на кристалл-анализатор и «отражается» от него под разными углами q в зависимости от длины волны l в соответствии с законом Вульфа–Брэгга. Отраженное излучение регистрируется пропорциональным счетчиком. С помощью спектрометра можно определить элементы с порядковыми номерами от $Z = 4$ (Be) до $Z = 92$ (U). Это требует регистрации излучений с большим интервалом длин волн и соответственно применения легко заменяемого набора кристаллов.

Основой энергетического дисперсионного спектрометра (ЭДС) служит полупроводниковый детектор. Сигнал с детектора подается в многоканальный анализатор, который позволяет регистрировать и просматривать на экране монитора спектр, включающий пики от всех элементов, входящих в образец [47].

Большим преимуществом энергетических дисперсионных спектрометров является то, что энергия всех падающих квантов может быть обработана одновременно. В результате этого для снятия рентгеновского спектра требуется

всего лишь несколько минут, в то время как при работе со спектрометрами волновой дисперсии необходимо затратить на ту же операцию один или несколько часов. Недостатком ЭДС является примерно на порядок меньшее энергетическое разрешение по сравнению с СВД и возможность идентифицировать элементы, начиная только с порядкового номера $Z = 11$ (Na).

1.13.3. ПОДГОТОВКА ОБЪЕКТОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОСОБЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К НИМ

В общем случае подготовка для анализа металлических образцов не вызывает особых трудностей. Они подготавливаются как обычные металлографические шлифы с использованием шлифования и последующей полировки. Однако поверхность образцов должна быть совершенно плоской и не иметь рисок и рельефа. Наличие этих дефектов приводит к снижению точности определения концентрации элементов. По этой причине полировка должна выполняться исключительно механически с использованием алмазных паст. При подготовке шлифов нельзя использовать абразивные материалы, содержащие элементы, входящие в состав исследуемых материалов. Абразивные частицы могут внедряться в поверхность образца. Например, нельзя использовать традиционные абразивы – оксиды хрома, алюминия или карбид кремния, если в состав материала входят Cr, Al или Si.

Необходимо иметь в виду, что при заливке шлифов в сплав Вуда или другие мягкие композиции возможно их «намазывание» на поверхность образца.

Следует избегать электрополировки и химического травления, так как они могут привести к образованию рельефа и вызвать опасность обогачения или обеднения компонентов поверхности вследствие селективного травления. Для того чтобы отыскать требуемое место образца в рентгеноспектральном микроанализаторе, можно после полировки слабо протравить образец и отметить требуемые места отпечатками микротвердости. Затем образец нужно снова переполлировать до такой степени, когда травление исчезнет, а маркировка останется.

В том случае, когда при заливке шлифов использовалась пластмасса, она должна быть удалена с поверхности образца, так как под воздействием электронного луча она испаряется и загрязняет аппаратуру.

При анализе неэлектропроводящих объектов на поверхность шлифа напыляют электропроводящие материалы: углерод, алюминий, золото. Иногда для этих целей используют серебро. Чаще всего применяют углерод, так как он не образует оксидных пленок и дешев.

В любом случае исследуемый образец должен быть идеально чистым. Это требование относится как к растровой электронной микроскопии, так и к рентгеноспектральному микроанализу. Прежде всего нужно устранить контакт шлифованного участка образца с пальцами. Если выявится необходимость в до-

полнительной очистке поверхности образца, то для этого используют специальные промывочные средства, в том числе очистку с применением ультразвука.

1.13.4. ТЕХНИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗАТОРА

Рентгеноспектральным микроанализом не удастся определить в составе сплава легкие элементы с порядковым номером меньше 4. Возникают такие трудности и с выявлением элементов, когда на линии K -серии одного элемента накладываются линии L - или M -серии другого элемента.

Например, на линию K_L азота практически накладывается линия L_j титана. В этом случае прибор регистрирует суммарную интенсивность излучения, что приведет к ошибке в определении концентрации азота в сплаве.

Важной характеристикой рентгеноспектрального микроанализа является его локальность, т. е. объем вещества, в котором возбуждается характеристическое рентгеновское излучение. Он определяется в первую очередь диаметром электронного зонда на образце и зависит от ускоряющего напряжения и химического состава материала. Диаметр зонда обычно составляет 0,1 до 0,5 мкм. Для получения надежных результатов количественного анализа рекомендуется, чтобы исследуемый объект (фаза включения) имел размеры не менее 5 мкм.

Чувствительность метода (предел обнаружения) оценивается как доля элемента в массовых процентах, которая еще может быть выявлена в данной матрице. Она зависит от отношения интенсивности сигнала к уровню фона, т. е. от выбранной для анализа серии рентгеновских линий, продолжительности измерений, величины ускоряющего напряжения и, в существенной мере, от химического состава матрицы. Наилучший вариант анализа, когда определяется содержание элемента с большим порядковым номером Z в матрице с малым Z . В целом можно считать, что для элементов с $Z > 10$ достигается предел обнаружения на уровне 0,01% (по массе) и ниже. Для элементов с меньшим значением Z он составляет только 0,1% (по массе).

Точность количественного анализа определяется инструментальными ошибками, а также точностью внесения поправок.

Ошибка, вносимая корректировочным расчетом поправок, представляет собой систематическую ошибку, которая остается постоянной. Инструментальные ошибки, возникающие непосредственно в процессе измерений, будут определять степень воспроизводимости анализа. В частности, на ошибки влияют следующие факторы: точность установки угла φ спектрометра, соответствующего максимуму интенсивности рентгеновского излучения; стабильность работы электроники; статистика импульсов; качество подготовки шлифа; процессы диффузии и испарения при электронной бомбардировке образца; наложение линий спектра; правильность установки уровня фона.

В зависимости от задач исследования можно осуществлять анализ материала в точке, сканированием вдоль выбранной линии или по площади участка микрошлифа. Анализ распределения элементов может быть выполнен в качественном, полуколичественном и количественном виде.

Количественный анализ осуществляется в точке. Для его проведения подбираются определенные условия, обеспечивающие высокую чувствительность и точность анализа.

При качественном анализе определяется тип элементов, входящих в состав исследуемого участка образца. Если образец имеет несколько фаз (участков), химический состав которых неизвестен, то выполняется качественный анализ каждой фазы.

Качественный анализ обычно используется для определения характера распределения элементов по площади шлифа. Это реализуется путем получения рентгеновского растрового изображения, аналогично формированию изображений во вторичных электронах РЭМ. В тот момент, когда сигнал, свидетельствующий о наличии того или иного элемента, поступает на кинескоп прибора, на экране появляется светлая точка. Плотность точек является ориентировочной мерой концентрации исследуемого элемента. По этим данным можно приближенно судить о составе различных участков шлифа, в частности, о распределении элементов по границам зерен, составе вторых фаз и т. д. Следует иметь в виду, что малые количества элементов этим методом обнаружить нельзя, так как при сканировании продолжительность регистрации в каждой точке невелика, что приводит к ошибке счета. После качественного анализа часто проводят количественный анализ в отдельно выбранных точках. По полученным данным программное обеспечение позволяет определять тип фазы, исходя из ее химического состава.

Полуколичественный анализ реализуется, если требуется определить распределение элементов вдоль линий (линейный анализ). Он осуществляется сканированием поверхности образца электронным лучом в заданном направлении с одновременным получением на экране диаграммы изменения интенсивности рентгеновского излучения и, следовательно, концентрации анализируемого элемента. При использовании соответствующих эталонов можно задать масштаб концентрации, позволяющий полуколичественно оценить изменение концентрации. В современных микрозондах линейный анализ выполняется почти исключительно методом шагового сканирования, т. е. путем последовательного проведения анализа в отдельных точках. Таким образом, осуществляется количественное определение концентрации элементов с заданной точностью.

РСМА используется для исследования распределения компонентов и примесей в сталях и сплавах. Отличительной особенностью рентгеноспектрального микроанализа в сравнении с другими методами химического анализа, например такими, как спектральный эмиссионный анализ, лазерный спектральный анализ, является его высокая локальность. В этой связи применение

РСМА оказалось весьма эффективным, а иногда и единственным способом при решении следующих задач:

- качественного и количественного анализа химического состава для идентификации различных фаз и включений;
- анализа распределения элементов с целью изучения дендритной ликвации, микросегрегаций и т. п.;
- определения толщины различных покрытий на изделиях, а также исследования диффузионных процессов, например при химико-термической обработке, спекании порошковых материалов и т. д.

В общем случае РСМА может быть использован для анализа металлов, стекол, керамики, различных композиционных материалов, а также широкого класса органических и биологических образцов [46].

ТЕСТЫ К ЛЕКЦИИ

Вопрос 1	Что понимают под рентгеноспектральным микроанализом?
Ответы:	
1	Понимают определение элементного состава микрообъемов по возбуждаемому в них характеристическому рентгеновскому излучению
2	Понимают определение цветового состава изучаемого вещества
3	Понимают определение степени поглощения рентгеновского излучения изучаемым веществом
Вопрос 2	О чем говорит закон Мозли для рентгеновских линий внутри одной серии?
Ответы:	
1	По закону Мозли, для рентгеновских линий внутри одной серии существует прямая квадратичная зависимость энергии излучения от атомного номера химического элемента
2	По закону Мозли, для рентгеновских линий внутри одной серии существует обратная зависимость энергии излучения от атомного номера химического элемента
3	По закону Мозли, для рентгеновских линий внутри одной серии существует линейная зависимость энергии излучения от атомного номера химического элемента
Вопрос 3	Что является большим преимуществом энергетических дисперсионных спектрометров?
Ответы:	
1	Энергия всех падающих квантов может быть обработана одновременно
2	Возможность идентифицировать элементы, начиная с порядкового номера (Na).

3	Невысокие требования к квалификации обслуживающего персонала
Вопрос 4	Какие элементы таблицы Менделеева не удается определить в составе сплава Рентгеноспектральным микроанализом?
Ответы:	
1	Легкие элементы с порядковым номером меньше 4
2	Тяжелые элементы с порядковым номером больше 96
3	Нет ограничений
Вопрос 5	Как оценивается чувствительность метода рентгеноструктурного анализа?
Ответы:	
1	Оценивается как доля элемента в массовых процентах, которая еще может быть выявлена в данной матрице
2	По отклонению стрелки прибора
3	По уровню проходящего сигнала через образец
Вопрос 6	Что определяется при качественном рентгеноструктурном анализе?
Ответы:	
1	Определяется тип элементов, входящих в состав исследуемого участка образца
2	Определяется процентное содержание элементов, входящих в состав исследуемого участка образца
3	Определяется в граммах содержание элементов, входящих в состав исследуемого участка образца