

Elektronska mikroanaliza trdnih kovinskih in nekovinskih snovi

A. UVOD

V tem sestavku smo si namenili opisati značilnosti elektronske mikroanalize v takem obsegu, da bi bili raziskovalci različnih strok poučeni o principih elektronske mikroanalize, da bi dobili pregled o bistvenih sestavnih delih elektronskih mikroanalizatorjev, spoznali metode za analize in preiskave, dobili predstavbo o analitskih možnostih, elektronskih mikroanalizatorjev in končno vedeli kakšne so napake pri elektronski mikroanalizi.

Sestavek ni namenjen raziskovalcem, ki se bavijo s problemi mikroanalize, ampak raziskovalcem, ki bi radi uporabljali to metodo za preiskavo snovi. Zato smo iz sestavka izpustili vse, kar smo smatrali, da je drugotnega pomena za uporabnike analiz, od bolj obširnega fizikalnega opisa osnovnih principov elektronske mikroanalize do matematičnih postopkov za izračunavanje popravk.

Upamo, da smo uspeli in da je sestavek dovolj dostopna in dokumentirana informacija iz katere bodo zainteresirani lahko izluščili vse osnovne podatke, katere potrebujejo, da bi lahko elektronsko mikroanalizo koristno vključili v svoje delo.

B. METODE ZA MIKROANALIZO

Metode za mikroanalizo so osnovane na **absorbiciji** in **emisiji** X žarkov. Razvija se tudi metoda, pri kateri z joni izbijamo iz površine snovi tanke sloje atomov in jih nato analiziramo v masnem spektrografu. Ta tehnika pa prihaja sedaj v poštev le za posebne fizikalne preiskave. Bolj razširjena **absorbcijska** analiza sloni na razliki v absorpcijskem koeficientu za X žarke med različnimi atomi. Tudi ta metoda ni toliko dovršena, da bi dovoljevala kvantitativne preiskave, marveč se rabi le za kontaktno ali pa projekcijsko **rentgensko mikroradiografijo**.

Pri emisijski analizi se vzbuja atome z X žarki, to je **fluorescenčna** metoda ali z elektroni, to je **elektronska analiza**, zabeležen signal pa so v obeh primerih X žarki.

Uporabnost fluorescenčnega vzbujanja pri mikroanalizi omejuje razmeroma globoko prodiranje X žarkov in majhna gostota snopa. Zato ta tehnika ne prihaja v poštev za mikroanalizo, pač pa se je razširila pri **makroanalizi**.

Za mikroanalizo je najprimernejša metoda, pri kateri vzbuja atome s finim snopom incidenč-

nih (vpadnih) elektronov in beležimo nastale X žarke. Spekter emitiranih X žarkov je kompleksen, kar je slaba stran, katero pa široko kompenzirajo naslednje prednosti:

- možnost vzbujanja s snopom, ki ima zelo majhen premer,
- plitvo prodiranje elektronov v globino analizirane snovi,
- možnost vzbujanja praktično vseh atomov, razen helija in vodika,
- enostavno finofokusiranje elektronskega snopa z energijami 5 do 50 keV, kar pokriva celo področje energij, ki so potrebne za vzbujanje karakterističnih črt vseh atomov.

C. PRINCIP ELEKTRONSKE MIKROANALIZE IN ZGRADBA MIKROANALIZATORJEV

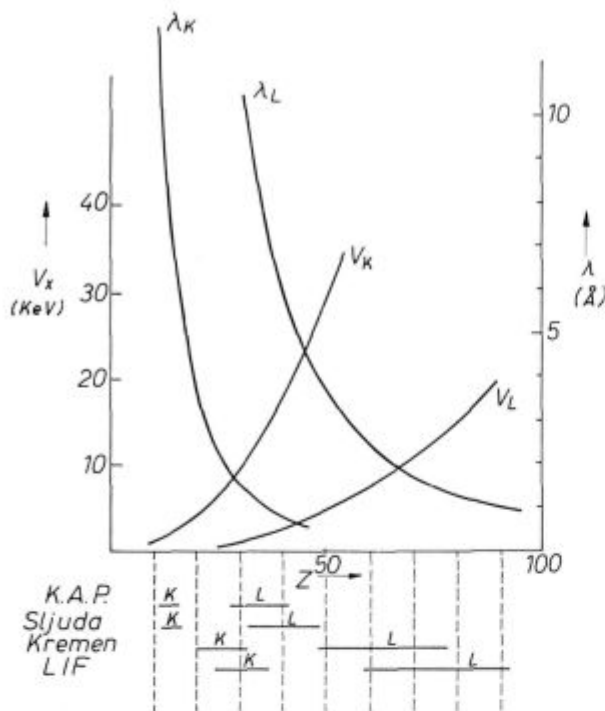
1. ZNAČILNOSTI VZBUJANJA X SEVANJA Z ELEKTRONI

Na sliki 1 so prikazane energije, ki so potrebne za vzbujanje K in L sevanj za elemente periodnega sistema.

Pri praktičnem delu na elektronskem mikroanalizatorju navadno ne gremo z energijo incidenčnih elektronov preko 30 kV, da elektroni ne prodirajo pregloboko v analizirano snov, ker bi se s tem zmanjšala geometrična ločljivost analize in povečalo ozadje. Zato navadno uporabljamo K sevanje do atomskega števila 30-33, nad 33 uporabljamo L sevanje, pri elementih z atomskim številom nad 80 pa uporabljamo tudi črte M sevanja.

Poglejmo sedaj katere so glavne fizikalne značilnosti analize s pomočjo elektronskega mikroanalizatorja (1). **Intenziteta vzbujenih X žarkov**, ki je v neposredni zvezi z občutljivostjo aparata, je odvisna od **gostote** in **energije** elektronov v incidenčnem snopu. Večina energije elektronov v tem snopu pa se ne porabi za vzbujanje X žarkov, marveč v trkih z vodljivimi in valenčnimi elektroni ustvarja toploto. Obsevana snov se zato ogreva, vendar je odvajanje toplote pri snopih s premerom približno 1 mikron tako intenzivno, da lahko zanemarimo pri anorganskih snoveh ogrevanje analizirane točke. Izjema so nekatere snovi, ki vsebujejo kristalno vodo.

Pri sedanjih konstrukcijah elektronskih mikroanalizatorjev dosega gostota toka pribl. 2 A/cm².



V_K in V_L : energije vzbujanja K in L serij
 λ_K , λ_L : valovne dolžine K in L črt

Slika 1

Energije vzbujanja (V) in valovne dolžine (λ) K in L črt X sevanja v odvisnosti od atomskega števila. Pod absciso so shematično prikazani intervali valovnih dolžin, za katere se lahko uporabljajo različni kristali monokromatorji v mikroanalizatorju tipa JXA-3A

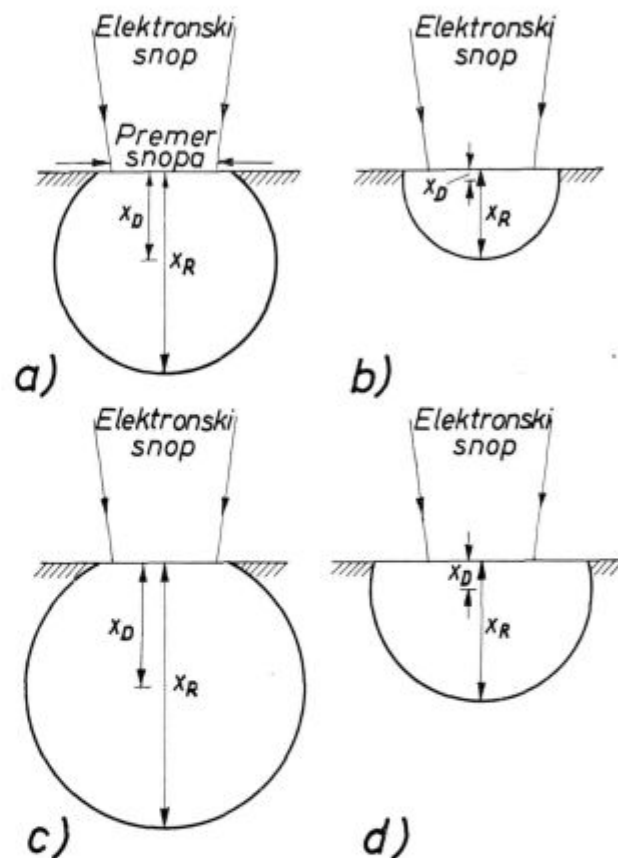
Pri sedanji elektronski optiki se ta gostota lahko ohranja do premera snopa pribl. 0,5 mikrona. Če se premer elektronskega snopa še zmanjšuje, močno pada gostota toka in s tem intenziteta X žarkov zaradi nepopolnosti leč. Vzbujanje z manjšim snopom ne prinaša izboljšave tudi zato, ker postane ločljivost analize neodvisna od premera snopa.

Če premer snopa ne presega dometa elektronov v snovi, je minimalni analizirani volumen odvisen od premera snopa. Pri snopih z manjšim premerom od 1 mikrona ta pogoj ni več izpolnjen in elektroni prodirajo v snov globlje od 1 mikrona. Zato postane analizirani volumen, in s tem geometrična ločljivost analize, odvisen od prodiranja elektronov v snov.

Prodiranje elektronov zavirajo neelastični trki z vodljivimi elektroni, kar incidenčnim elektronom zmanjšuje energijo in ustvarja toploto, elastični trki na različnih elektronskih lupinah v atomih pa so vzrok nastanka X žarkov.

Razdelitev elektronov v globino in njihova prečna energija sta odvisna od energije primarnega snopa in od atomskega števila analizirane snovi. V lahkih elementih incidenčni elektroni med prodiranjem v notranjost počasi izgubljajo

energijo, zato je globina prodiranja (X_R na sl. 2) razmeroma velika, odbija pa se malo elektronov. Če povečamo energijo elektronov, ostaja razdelitev enaka, poveča pa se premer vzbujenega volumna snovi. Pri obsevanju težkih atomov se zaustavijo elektroni bližje površini in je zato mnogo več elastično odbitih elektronov. Če se poveča energija incidenčnih elektronov, se seveda poveča tudi globina njihovega dometa, premer vzbujenega volumna pa se poveča manj, kot v lahkih elementih.



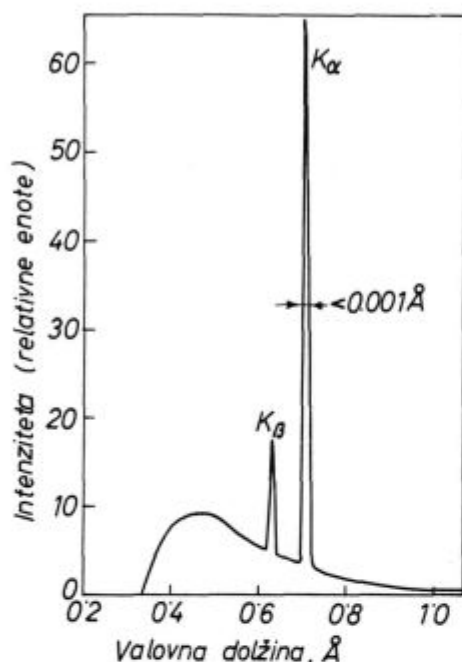
Slika 2

Oblika vzbujenega področja v elementu z majhnim (a) in z velikim (b) atomskim številom in sprememba oblike tega področja s povečavo energije incidenčnih elektronov (c, d). X_R je globina penetracije elektronov, X_D pa globina do katere imajo vpadni elektroni energijo, ki je večja od vzbujalne energije X žarkov

Za analizo v elektronskem mikroanalizatorju pa ni važen celoten domet elektronov v snovi, marveč le globina, do katere se njihova energija zmanjša pod energijo, ki je potrebna za vzbujanje X sevanja, katerega uporabljamo za analizo (X_D na sl. 2). Ta koristna globina se zmanjšuje z naraščanjem atomskega števila analizirane snovi, raste pa z energijo elektronskega snopa. V snoveh, ki so sestavljene iz različnih atomov, je koristna globina vzbujanja različna za različne elemente, na primer v Mn alumosilikatu je pri energiji elektronov 20 kV ca $2,5 \times 10^{-4}$ cm za Mn; $2,8 \times 10^{-4}$ cm za Si in $2,9 \times 10^{-4}$ za Al.

2. EMITIRANI SPEKTER

Emitirani spekter X žarkov (sl. 3) je sestavljen iz dveh delov — iz črtnega in zveznega. Karakteristične energije črtnega dela ustrezajo preskokom elektronov med različnimi elektronskimi lupinami v atomih. Oznake karakterističnih črt (valovnih dolžin so K, L, M in N, s podznakami α , β , γ , I, II. Črtni del spektra uporabljamo za elektronsko mikroanalizo.



Slika 3
Spekter X sevanja za molibden

Temu delu se superponira zvezno sevanje, katerega energija sega praktično od energije 0 do energije incidenčnih elektronov. Ta del spektra je pri elektronski mikroanalizi vir napak in se ga zato izogibamo. Delno uspemo s tem, da damo incidenčnim elektronom energijo, ki naj bo približno 2 do 3-krat večja od energije, ki je potrebna za vzbujanje karakteristične črte. Zaradi take energije vzbujalnih elektronov se predvsem poveča intenziteta črtastega dela spektra in zraste razmerje med intenziteto merjene valovne dolžine in ozadja, kar izboljša občutljivost analize. Pri analizi snovi, ki je sestavljena iz atomov z zelo različnimi atomskimi števili, na primer oksidi in sulfidi težkih elementov, zlitine težkih in lahkih kovin, lahko zvezno sevanje težkega elementa vzbuja črtni spekter lahkega elementa in dobimo tako napako zaradi fluorescence. Pri analizi takih snovi je najbolje, da uporabljamo mehkejše sevanje L ali M serije, ki rabi manjšo vzbujalno energijo.

Predstavo o učinku snopa elektronov nam da podatek, da je izkoristek ustvarjanja $K\alpha$ sevanja za baker reda velikosti 10^{-3} pri razmerju med stvarno energijo elektronskega snopa in vzbujalno

energijo 2. Emitirani X žarki so izotropno razdeljeni v prostoru in jih za analizo v mikroanalizatorju uporabimo le majhen del, kolikor jih zajame površina uklonskega kristala, ki jih usmerja v napravo za registracijo. Ta površina zavzema majhen del prostorskega kota 4II . Za grobo predstavbo naj povemo, da je delež izkoriščenih žarkov reda velikosti 10^{-5} .

3. ZGRADBA ELEKTRONSKEGA MIKROANALIZATORJA

Elektronski mikroanalizator sestavljajo naslednji primarni deli:

1. **Vir elektronov** je žareča volframova nitka, iz katere Wehneltov stožec ekstrahira elektrone, jih zbere v okrogel snop in jim da primarno energijo.

2. **Elektronske leče** (kondenzor, objektiv, projekтив) fokusirajo elektrone v snop z željeno velikostjo, ki je običajno med 0,5 in 1×10^{-4} cm. Nekateri tipi mikroanalizatorjev imajo samo eno lečo (objektivno lečo), drugi tipi instrumentov imajo 2 ali 3.

3. **Priprava za vstavljanje in premikanje** vzorca v mikroanalizatorju. Ta naprava ima tudi avtomatski premik vzorca za linijsko analizo ne da bi se prekinil vakuum.

4. Eden ali več **nedisperzijskih** ali **disperzijskih** (kristalnih) spektrometrov.

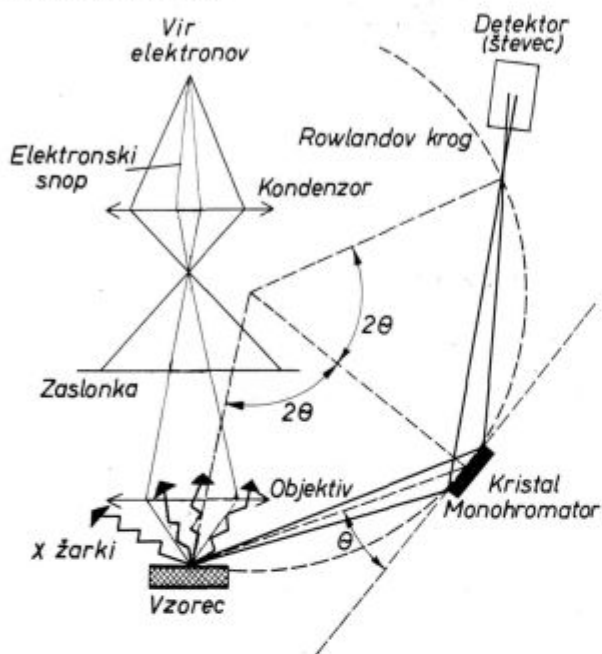
Disperzijski spektrometer sestavljajo gonio-meter, ukrivljeni kristal (monokromator), v katerem se uklanja po Braggovem kriteriju željena karakteristična črta in se tako loči od kompleksnega spektra X žarkov, katerega emitira obsevana snov, ter števec (detektor), s katerim merimo intenziteto uklonjenih X žarkov.

Večina mikroanalizatorjev ima po več uklonskih kristalov. Zaradi konstrukcije spektrometra je namreč omejen kot zasuka kristala in je le z več kristali mogoč uklon karakterističnih črt vseh elementov. Intenziteto uklonjenih X žarkov v večini aparatov registrira proporcionalni števec. Ta števec ima zelo kratek mrtvi čas in zato niso potrebne korekture do intenzitete ca. 20.000 impulzov na sekundo; pri standardnem delu korekture praktično niso nikdar potrebne. Stevci so pretočnega tipa, skozi nje se pretaka mešanica plinov argona in metana. Obsevano mesto, kristal in okno proporcionalnega števca morajo ležati na obodu kroga, ki ga imenujemo Rowlandov krog (sl. 4), sicer niso izpolnjeni pogoji za Braggov uklon.

Nedisperzijski spektrometer nima uklonskega kristala, ampak v njem neposredno določimo energijo sevanja karakteristične črte s pomočjo fotopomnoževalke. To informacijo nato obravnavamo na podoben način kot informacijo iz disperzijskega spektrometra. Prednost nedisperzijskega

spektrometra je večja učinkovitost. Iz konstrukcijskih razlogov ima namreč večji prostorski kot zajemanja emitiranih X žarkov.

Izhodni koti, pod katerimi spektrometri zajemajo emitirane X žarke, so različni pri različnih tipih mikroanalizatorjev in znašajo med 15 in 70°, celo do 90°. Čim večji je kot, tem manjše so izgube zaradi absorpcije X žarkov na poti od mesta nastanka do površine vzorca in boljša je občutljivost mikroanalizatorja.



Slika 4

Geometrija kristalnega spektrometra s popolnim fokusiranjem

5. Naprave za numerično registracijo intenzitete uklonjenih X žarkov, sestavljajo poleg proporcionalnih števecv še ojačevalci in dekadni števc, eno ali večkanalni analizator in elektronski diskriminator.

Dekadni števcvi imajo navadno vgrajene ure, ki samodejno izklopijo štetje po določenih časovnih presledkih. Informacije z dekadnih števecv lahko prepisemo, lahko pa jih vodimo tudi v printer, ki jih avtomatsko beleži. Razen na dekadne števc se signal vodi na ratemeter (instrument, ki meri hitrost emisije uklonjenih X žarkov), iz tega pa še na mehanični zapisovalec in na napravo za slikovno analizo.

6. Naprava za slikovno (površinsko) analizo (angleško scanning, francosko balayage), je naprava, s katero dobimo elektronsko in kemično podoben analizirane površine. Analizirano polje ima ploščino do $0,5 \times 0,5$ mm. Slika se ustvarja lahko s pomočjo odbitih, izbitih in absorbiranih elektronov in s pomočjo X žarkov.

Naprava deluje tako, da na mirujočem ali stopnjasto premikajočem se vzorcu elektronski snop otipava analizirano polje v zaporednih vodoravnih črtah, signal pa se prenaša sinhrono na zaslon Braunove cevi, kjer se ustvarja slika.

7. Optični mikroskop se uporablja za viziranje in opazovanje analiziranega polja.

V nekaterih tipih mikroanalizatorjev je mogoče neposredno opazovanje analizirane točke med analizo. Zato je mogoče poleg optične metode opazovati tudi katodno luminescenco snovi, to je svetlobo značilne barve, ki jo emitira snov, ki jo obsevamo z elektroni. Pri analizi nekaterih sestavin oksidne narave je mogoče ločiti med seboj različne faze prav s pomočjo katodne luminescence.

Nekateri mikroskopi na mikroanalizatorjih imajo zrcalni objektiv z veliko goriščno razdaljo. Objektiv je v osi prevrtan in skozenj sega elektronski snop. Kvaliteta slike, ki jo da tak mikroskop zaostaja za kvaliteto slike standardnih metalografskih mikroskopov, praktična ločljivost pa je reda velikosti 1μ .

Pri drugih tipih mikroanalizatorjev opazovanje med analizo ni mogoče. Analizirano polje viziramo elektronsko ali pa indirektno s pomočjo kontaminacijske sledi. Taka izvedba optičnega mikroskopa ima boljše kvaliteto slike, je pa za delo manj priročna.

8. Naprave za ustvarjanje in kontrolo vakuumu. Notranjost elektronskega mikroanalizatorja mora biti v vakuumu, da ne oksidira volframova žička, ki je vir elektronov in zato, da zračni steber ne zmanjšuje intenzitete elektronskega snopa na poti od njenega vira do obsevane točke. Pri analizi lahkih elementov (na primer O, C, N), morajo biti tudi spektrometri v vakuumu, sicer se intenziteta dolgovalovnih X žarkov preveč zmanjša zaradi absorpcije v zraku na poti od obsevane točke do kristala in naprej do števcva.

9. Naprave za ustvarjanje in stabilizacijo napetosti, so potrebne za pospeševanje elektronov, za napajanje proporcionalnih števecv in za napajanje različnih tokokrogov in vezij, na primer elektronskih leč, scanning naprave itd.

D. OBČUTLJIVOST IN METODE ANALIZE V ELEKTRONSKEM MIKROANALIZATORJU

Kvantitativna analiza v elektronskem mikroanalizatorju je primerjalna. Geometrična ločljivost za kvalitativne analize je približno enaka premeru najmanjšega elektronskega snopa, to je cca. 0,5 mikronov. Da bi mogli izvršiti zanesljivo kvantitativno analizo mikroskopske faze, mora imeti v ravnini opazovanja velikost 3 do 5 mikronov. Iz čim težjih elementov je sestavljena tem boljša je geometrična ločljivost mikroanalizatorja. Analizirani volumen ima red velikosti kubičnega mikrona tj. 10^{-12} cm^3 . Pri železu ima ta prostornina maso približno $8 \times 10^{-12} \text{ g}$. Pri pazljivem delu izmerimo 0,02 do 0,03 % Al v raztopini v železu, to pa pomeni, da je masna občutljivost elektronskega mikroanalizatorja do 10^{-15} g . To je za več redov velikosti večja občutljivost kot pri standardnih metodah mikroanalize, če izvzamemo aktivacijsko analizo. Velika masna občutljivost je prednost, pa tudi

TABELA 1 — Razdelitev nekaterih elementov med ferit in perlit v jeklu kvalitete C 0561

| Element | Perlit | | Ferit | |
|---------|--------------------------|--------------|--------------------------|--------------|
| | Intenziteta ¹ | Vsebnost (%) | Intenziteta ¹ | Vsebnost (%) |
| Al | 255 | 0,02 | 341 | 0,027 |
| Si | 6498 | 0,43 | 6240 | 0,42 |
| Mn | 16936 | 1,76 | 14416 | 1,50 |
| Sn | 88 | 0,028 | 96 | 0,030 |
| Sb | 636 | 0,19 | 265 | 0,08 |

¹ Intenziteta za Al, Sn in Sb je aritmetično poprečje 15 meritev po 100 sek intenziteta za Mn in Si poprečje 5 meritev.

slaba stran elektronske mikroanalize. Pri analizi lahkih elementov, npr. kisika, ogljika, itd., je masna občutljivost manjša za red velikosti.

Predstavo o tem kolikšne vsebnosti elementov je mogoče še izmeriti z elektronskim mikroanalizatorjem nam dajo podatki v tabeli 1.

V prvem približku je razmerje intenzitet X žarkov med analiziranim vzorcem in standardom poznane sestave (intenziteta smo določili v položajih največje intenzitete spektrometra in pri enaki energiji ter intenziteta elektronskega snopa) enako razmerju masnih koncentracij elementa v vzorcu in v standardu. To proporcionalnost imenujemo tudi prvi približek po Castaingu, ki je izdelal prvi uporabni mikroanalizator.

Če sta si analizirani vzorec in standard po sestavi zelo različna, proporcionalnost ne velja več, ampak je potrebno eksperimentalne rezultate računsko popraviti. Vzrok odstopanja od prvega približka so razlike med vzorcem in standardom v atomskem številu, v absorpciji in v fluorescenci (3).

Razlika v atomskem številu je vzrok razlike v globini koristnega prodiranja elektronov v notranjost vzorca in standarda, to je razlika v velikosti vzbujene prostornine, kjer nastajajo X žarki. Elektronska mikroanaliza je primerjalna, zato morata biti analizirani prostornini identični. Obstojajo računski postopki, po katerih je mogoče izračunati približno vrednost popravka zaradi razlike v atomskem številu. Literaturni viri (4) pa priporočajo, da je točneje in bolj enostavno, če se pri analizi izognemo preveliki razliki v atomskem

številu med vzorcem in standardom. Pri običajnih analizah zadostuje že, da izberemo analizirani snovi primeren standard, na primer oksidni standard za oksidne vzorce in kovinski standard za kovinske vzorce. S tem postane zanemarljiva napaka zaradi razlike v povprečnem atomskem številu vzorca in standarda.

Rentgenski žarki nastajajo do globine, koder se energija elektronov zmanjša pod kritično vrednost, ki je potrebna za vzbujanje karakterističnega X sevanja. Čeprav je prodornost X žarkov v snovi večja od prodornosti elektronov, se intenziteta žarkov znatno zmanjša zaradi **absorpcije** na poti do površine. To zmanjšanje je tem večje iz čim večje globine sevanje izhaja in čim večji je masni absorpcijski koeficient vzorca za karakteristične X žarke ter čim manjši je izhodni kot pod katerim spektrometri sprejemajo X žarke. Ker imata vzorec in standard le izjemoma zelo enako ali podobno sestavo, je potrebno pri kvantitativni analizi praktično vedno izračunati popravek zaradi absorpcije.

Ta popravek je lahko zelo velik. Ker se masni absorpcijski koeficienti razlikujejo, je v istem vzorcu različen za različne elemente. Na primer za sevanje Si K α so masni absorpcijski koeficienti sestavin alumosilikatnih vključkov naslednji: Si 332, Al 3731, O 918, Mn 2247 cm²/g. Ker uporabljamo pri analizi nekovinskih vključkov običajno oksidne standarde, je vedno potrebno izračunati popravek zaradi absorpcije, da dobimo pravi koncentraciji za Al in Si. Predstavo o velikosti tega popravka si je mogoče ustvariti na osnovi podatkov v tabelah 2 in 3.

TABELA 2 — Sestava alumosilikatnih vključkov. Upoštevane so popravke na razliko v atomskem številu in v absorpciji po Büchnerju in Pitschu. Za standarde so uporabljeni oksidi sestavnih elementov. Vsebnosti elementov so zaradi preglednosti preračunane v okside. Vsebnost kisika ni bila določena.

| Vključek | Razmerje intenzitet (%) | | | | | Sestava (%) | | | | |
|----------|-------------------------|-----|------------------|--------------------------------|-------|-------------|-----|------------------|--------------------------------|-------|
| | MnO | FeO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Vsota | MnO | FeO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Vsota |
| 1 | 33,2 | 4,4 | 24,1 | 11,1 | 72,8 | 33,8 | 4,4 | 42,6 | 18,5 | 99,3 |
| 2 | 21,7 | 3,1 | 20,2 | 22,3 | 70,3 | 25,0 | 3,1 | 40,0 | 31,2 | 99,3 |
| 3 | 28,5 | 3,3 | 25,4 | 16,1 | 73,3 | 29,0 | 3,3 | 45,8 | 23,3 | 101,4 |
| 4 | 30,3 | 4,4 | 27,8 | 11,3 | 73,5 | 30,5 | 4,4 | 48,5 | 18,1 | 101,5 |
| 5 | 32,8 | 4,6 | 31,0 | 7,7 | 79,1 | 33,3 | 4,6 | 51,4 | 11,9 | 101,2 |

TABELA 3 — Sestava nekaterih mikrostrukturnih komponent hitroreznega jekla na sl. 9

| Faza | Dendriti | | | | | Eutektik | | | | | | | Gomoljaste sekundarne tvorbe v dendritih | | | | | | | Interdendritski prostori | | | | | Primarni karbidi ^{1/} | | | | | |
|---------|----------|--------|-------|--------|-------|----------|------|------|------|------|------|------|--|------|------|------|------|------|------|--------------------------|------|------|------|------|--------------------------------|------|------|------|------|------|
| | W | Mo | Cr | Si | V | Mn | W | Mo | Cr | Si | V | Mn | W | Mo | Cr | Si | V | Mn | W | Mo | Cr | Si | V | Mn | W | Mo | Cr | Si | V | Mn |
| Inten- | 2383 | 731 | 4353 | 494 | 460 | 691 | 7417 | 1493 | 4540 | 478 | 854 | 620 | 3550 | 830 | 3635 | 503 | 527 | 587 | 933 | 836 | 6419 | 357 | 730 | 965 | 10614 | 2063 | 3549 | 618 | 1766 | 254 |
| ziteti | 2289 | 455 | 3925 | 635 | 487 | 701 | 6290 | 1257 | 4313 | 457 | 991 | 540 | 3491 | 922 | 3675 | 496 | 567 | 543 | 1049 | 872 | 6815 | 353 | 656 | 876 | 12549 | 2427 | 3649 | 659 | 1758 | 262 |
| imp/10" | 2191 | 642 | 4351 | 396 | 480 | 680 | 6140 | 1371 | 4282 | 521 | 1024 | 616 | 3709 | 844 | 3663 | 537 | 490 | 575 | 1090 | 862 | 6851 | 294 | 848 | 899 | 11004 | 2600 | 3781 | 564 | 1805 | 237 |
| na po- | 2266 | 603 | 5047 | 395 | 474 | 694 | 6135 | 1276 | 4867 | 461 | 944 | 576 | 3139 | 826 | 3883 | 449 | 517 | 639 | 1290 | 816 | 7378 | 365 | 719 | 1035 | 12051 | 2239 | 3601 | 586 | 1485 | 202 |
| sanaz- | 2406 | 667 | 4151 | 416 | 509 | 660 | 8947 | 1563 | 4430 | 534 | 1088 | 500 | 3337 | 834 | 3952 | 511 | 512 | 503 | 1423 | 673 | 7660 | 344 | 592 | 978 | 12884 | 1770 | 3602 | 632 | 1738 | 249 |
| nih | 2443 | 659 | 4133 | 390 | 472 | 693 | 5796 | 1027 | 4264 | 446 | 1076 | 585 | 3493 | 953 | 3718 | 520 | 604 | 497 | 1255 | 739 | 8662 | 335 | 657 | 1034 | 12355 | 2036 | 3969 | 647 | 1550 | 254 |
| nestih | 2359 | 705 | 4519 | 440 | 484 | 676 | 6900 | 1487 | 4316 | 527 | 1038 | 569 | 3493 | 780 | 3747 | 452 | 529 | 550 | 1336 | 719 | 7430 | 376 | 721 | 982 | 10959 | 1999 | 4145 | 602 | 1458 | 253 |
| | 2282 | 660 | 4343 | 381 | 485 | 677 | 6530 | 1384 | 4272 | 487 | 899 | 573 | 4021 | 925 | 3824 | 512 | 510 | 514 | 1238 | 779 | 6786 | 303 | 694 | 922 | 11761 | 2475 | 4366 | 630 | 1580 | 255 |
| | 2314 | 676 | 4118 | 428 | 529 | 599 | 5546 | 1293 | 4321 | 512 | 979 | 443 | 3805 | 795 | 3825 | 479 | 517 | 564 | 1308 | 772 | 7131 | 309 | 600 | 850 | 11651 | 2646 | 4555 | 650 | 1623 | 307 |
| | 2397 | 673 | 4199 | 382 | 512 | 548 | 6646 | 1004 | 4366 | 483 | 957 | 449 | 3896 | 788 | 3681 | 411 | 558 | 553 | 1220 | 770 | 7157 | 271 | 686 | 927 | 11991 | 2132 | 3833 | 603 | 1584 | 225 |
| | 2349 | 684 | 4222 | 448 | 490 | 640 | 6283 | 1226 | 4193 | 513 | 1106 | 500 | 4068 | 820 | 3516 | 486 | 540 | 522 | 1330 | 681 | 7478 | 356 | 760 | 1007 | 12290 | 1794 | 4153 | 545 | 1340 | 435 |
| | 2399 | 701 | 4099 | 428 | 557 | 656 | 5956 | 1280 | 4561 | 484 | 1042 | 477 | 3833 | 703 | 3754 | 507 | 475 | 635 | 1310 | 691 | 6732 | 394 | 684 | 787 | 12721 | 1766 | 3740 | 556 | 1667 | 250 |
| | 2201 | 610 | 4296 | 449 | 554 | 637 | 5754 | 1120 | 4162 | 525 | 1017 | 480 | 3416 | 768 | 3749 | 539 | 533 | 525 | 1384 | 615 | 7219 | 350 | 615 | 601 | 12562 | 2167 | 4493 | 506 | 1569 | 197 |
| | 2232 | 698 | 4536 | 395 | 525 | 637 | 6575 | 1366 | 4224 | 512 | 881 | 500 | 3508 | 876 | 3823 | 552 | 522 | 563 | 1340 | 783 | 7640 | 438 | 656 | 903 | 12371 | 2021 | 3904 | 589 | 1657 | 262 |
| | 2289 | 595 | | | 552 | 737 | 5574 | 1203 | | | 1069 | 524 | 3705 | 854 | | | 505 | 572 | 1120 | 812 | 8237 | 391 | 700 | 966 | 11980 | 2539 | 4113 | 572 | 1617 | 253 |
| | 2184 | 575 | | | | | 6657 | 1465 | | | | | 3340 | 803 | | | | | | 1313 | 697 | | | | | | | | | |
| | 2208 | 660 | | | | | 6484 | 1392 | | | | | 3910 | 810 | | | | | | | 1195 | 753 | | | | | | | | |
| | 2173 | 666 | | | | | | | | | | | 3627 | 929 | | | | | | | 1220 | 721 | | | | | | | | |
| A | 2298 | 647 | 4306 | 434 | 504 | 662 | 6449 | 1329 | 4365 | 495 | 997 | 534 | 3634 | 831 | 3746 | 496 | 527 | 556 | 1242 | 738 | 7307 | 349 | 682 | 915 | 11966 | 2178 | 3968 | 597 | 1613 | 259 |
| B | 85 | 62 | 261 | 63 | 31 | 45 | 757 | 132 | 180 | 28 | 75 | 52 | 237 | 66 | 108 | 37 | 32 | 41 | 139 | 73 | 570 | 41 | 50 | 107 | 633 | 359 | 20 | 42 | 122 | 54 |
| C | 3,7 | 9,7 | 6,1 | 14,5 | 6,1 | 6,8 | 11,7 | 9,9 | 4,8 | 5,6 | 7,5 | 9,7 | 6,5 | 7,9 | 2,9 | 7,5 | 6,1 | 7,4 | 8,9 | 9,9 | 7,8 | 11,7 | 7,3 | 11,7 | 5,3 | 16,5 | 0,71 | 7,05 | 7,55 | 20,8 |
| D | 9,7 | 0,25 | 4,8 | 0,10 | 0,78 | 0,34 | 27,4 | 0,51 | 4,2 | 0,11 | 1,54 | 0,20 | 15,4 | 0,32 | 4,1 | 0,11 | 0,81 | 0,29 | 5,2 | 0,29 | 8,1 | 0,08 | 1,06 | 0,47 | 50,8 | 0,85 | 4,4 | 0,14 | 2,5 | 0,13 |
| E | 13,1 | 0,45 | 5,00 | 0,44 | 0,90 | 0,39 | 34,2 | 1,2 | 4,9 | 0,37 | 1,96 | 0,34 | 20,5 | 0,62 | 4,6 | 0,43 | 0,96 | 0,34 | 7,2 | 0,46 | 8,6 | 0,42 | 1,17 | 0,53 | 57,9 | 2,6 | 5,6 | 0,43 | 3,5 | 0,17 |
| F | 23550 | 258000 | 90500 | 434000 | 64500 | 192500 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

A — aritmetično poprečje (imp/10"); B — standardna deviacija (imp/10"); C — koeficient variacije (%); D — razmerje intenzitet na vzorcu in standardu (%); E — koncentracija (%); F — standardi čiste kovine (imp/10")

Za izračunavanje popravka zaradi absorpcije je nekaj precej zanesljivih postopkov. Najbolj preprost je postopek po Büchnerju in Pitschu (5, 6). Postopek zahteva le malo računanja in ima prednost da upošteva istočasno popravek zaradi absorpcije in atomskega števila. Opis postopkov za izračun korektur bi presegal okvir tega članka.

Fluorescenca je sekundarno sevanje elementa A zaradi elementa B. Do nje pride zato, ker element A močno absorbira X žarke manjše valovne dolžine elementa B. Zato je fluorescenca tem večja, čim večja je absorpcija intenzivnih črt elementa B v elementu A. To se dogaja kadar valovna dolžina elementa B leži tik ob absorpcijskem pragu elementa A (3). Do tega pride, ko so med elementoma A in B naslednje razlike v atomskem številu (Z)

$$Z_B = Z_A + 1 \text{ pri } Z_B \leq 22$$

$$Z_B = Z_A + 2 \text{ pri } 23 \leq Z_B \leq 35$$

(A je element, katerega intenziteta se zaradi fluorescenca poveča).

Dodatna neprijetnost fluorescenca je, da zaradi večje prodornosti, fluorescenčni žarki lahko izvirajo iz prostornine, ki je večja od prostornine primarnega elektronskega vzbujanja. V takem primeru lahko mikroheterogenost vzorca vpliva na točnost analize.

Fluorescenca lahko vzbuja tudi zvezni spekter. Vendar je ta v splošnem zanemarljiva. Tudi v primerih, ko so velike razlike v atomskem številu med atomi v vzorcu, npr. aluminij in uran, ne dosega 1 %.

V večini primerov je napaka zaradi fluorescenca majhna in jo lahko zanemarimo. V primerih, ko pričakujemo velik popravek je bolje opraviti empirično kalibracijo, kajti metode za izračunavanje popravk so še precej zapletene in nezanesljive.

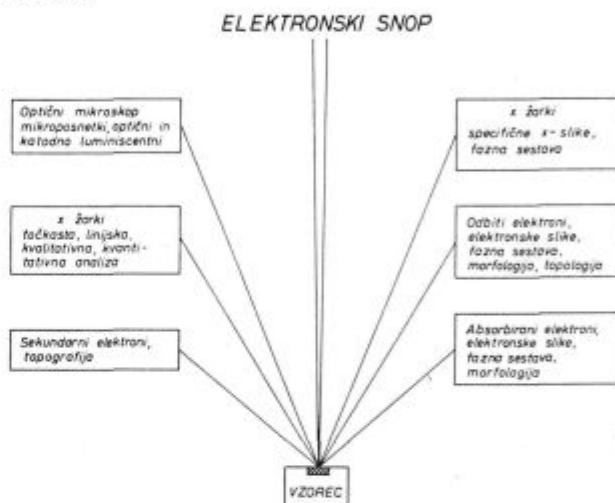
Martin in Poole (9) navajata trditev Reeda, da je pri analizi s K sevanjem fluorescenca zanemarljiva pri elementih z atomskim številom 11 do 18, pri analizi z L sevanjem pa je le redko pomembna pri elementih z atomskim številom pod 50.

V primerih analize večkomponentnih snovi, npr. nekovinskih vključkov, se smatra, da je rezultat kvantitativne mikroanalize zadovoljiv že, če v snovi iz več atomov vsota sestavin doseže $100 \pm 5\%$. V enostavnejših sistemih je mogoče doseči boljše rezultate.

Obstojajo tudi metode za izračunavanje korektur na računskih strojih. Verjetno pa je bodočnost eksaktne kvanti mikroanalize v tem, da se popravki izračunajo s pomočjo enostavnega algebralnega izraza. Predno bo mogoče na ta način izračunavati popravke, bo verjetno potrebno določiti empirično potrebne parametre. Za sedaj so na voljo taki parametri samo za oksidne sisteme (7, 8).

E. METODE ANALIZE

Raziskovalne možnosti elektronskega mikroanalizatorja shematično kaže sl. 5. Vzorec, ki ga želimo analizirati, mora imeti ravno, metalografsko polirano površino. Mikrorelief ali nagib lahko spreminita absorpcijske izgube. Vzorec, ki ga analiziramo, mora imeti prevodno površino, da se lahko odvaja naboj, ki ga prinaša primarni snop elektronov. Če ni odvajanja naboja, se površina negativno nabije in odklanja snop, ki zato ni stabilen v analizirani točki. Površino neprevodnih vzorcev zato naparimo v vakuumu s tankim slojem (red velikosti 50–100 Å) prevodne snovi, npr. različnih kovin ali ogljika. Naparjeno snov je potrebno izbrati tako, da direktno ali indirektno ne moti analize.



Slika 5

Shematičen prikaz raziskovalnih možnosti elektronskega mikroanalizatorja

Točkasta analiza je najstarejši način elektronske mikroanalize in osnovna metoda za kvantitativno mikroanalizo. Pri tej analizi mirujeta elektronski snop in vzorec. Analiza se izvrši tako, da se najprej izmeri intenziteta standarda, nato v istih pogojih intenziteta na vzorcu v eni ali več točkah, odvisno od koncentracije elementa in homogenosti vzorca. Od teh intenzitet se odšteje ozadje, nato pa po prvem približku izračuna razmerje intenzitet X sevanja za določen element na vzorcu in na standardu, ki je v prvem približku sorazmerno razmerju koncentracij. Ozadje se določi tako, da se izmeri intenziteta z defokusiranim goniometrom po možnosti na obeh straneh karakteristične črte. Merjenje intenzitete traja od 10 do več 100 sekund, odvisno od koncentracije analiziranega elementa. Priporočljivo je meriti krajši čas na več točkah, kot dalj časa v eni točki, da se tako izognemo slučajnim napakam. Tabela 3 kaže primer točkaste analize izcej v litem hitroreznem jeklu.

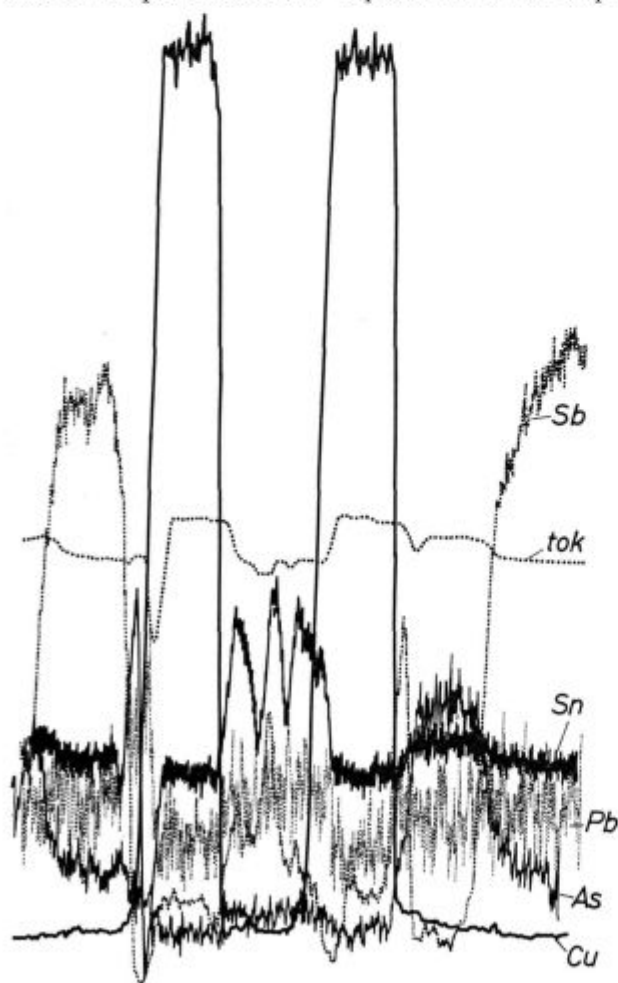
Po potrebi se nato izračunajo popravki, najprej popravki zaradi razlike v atomskem številu, nato zaradi razlike v absorpciji in končno zaradi fluo-

rescence. Vsi računi so iterativni, ter jih je potrebno večkrat ponoviti z upoštevanjem dobljenih vrednosti.

Z **linijsko analizo** (angleško line scanning) želimo določiti, kako se koncentracija spreminja na določeni črti, npr. pri prehodu med dvema fazama, pri prehodu čez izcejano področje, ali tam kjer pričakujemo gradient v koncentraciji. Analizo izvršimo tako, da vzorec pomikamo s stalno hitrostjo reda velikosti 10 mikronov na minuto pod mirujočim elektronskim snopom. V primeru, ko je porazdelitev posameznih elementov jasno definirana, uporabljamo lahko to metodo tudi za kvantitativne analize s tem, da v istih pogojih posnamemo tudi standarde in ozadje.

Ker ima proporcionalni števec zelo kratek mrtvi čas, je odklon ratemetra v vsem merilnem področju sorazmeren intenziteti X žarkov. Ordinata na registrirnem traku je zato sorazmerna spremembam v koncentraciji na analizirani poti. Primer profila koncentracij, ki je bil določen z linijsko analizo kaže sl. 6.

Tretja metoda je **površinska (slikovna) analiza** (angleško scanning, francosko balayage). Pri tej analizi snop elektronov v zaporednih črtah otipa



Slika 6

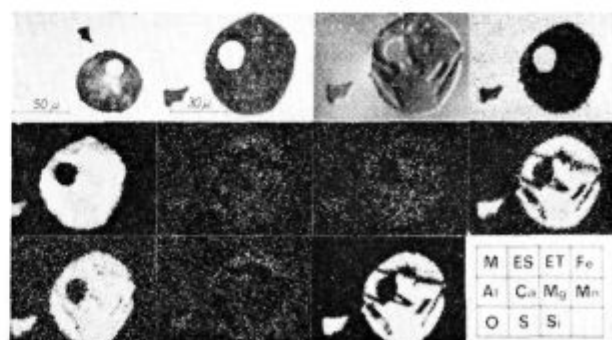
Ležajna zlitina. Sprememba v koncentraciji elementov bakra, arzena, svinca, kositra in antimona ter v vzorcu absorbiranega toka na razdalji 0,26 mm

analizirano polje, katerega velikost ne presega ca. $0,5 \times 0,5$ mm. Registrirni signal je lahko intenziteta X žarkov ali elektronov. Če izkoristimo X žarke, dobimo **specifične X posnetke**, ki dajejo neke vrste kemijsko podobo analizirane površine. Razporeditev in gostota točk na posnetku pokaže, kako je razdeljen analizirani element in koliko ga je. Pri analizi moramo paziti, da ne pride do defokusiranja snopa, tj. da snop ne pade zunaj Rowlandovega kroga. V tem primeru X žarki, emitirani s cele analizirane površine, ne izpolnjujejo več Braggovega uklonskega kriterija in zabeležena intenziteta signala se zmanjšuje z oddaljenostjo od vodoravne osi analiziranega polja. Na X sliki se pokaže to tako, da je gostota točk v sredini slike največja, proti obema robovoma pa pada, čeprav ima analizirani vzorec po vsem slikovnem polju enako sestavo. Te težave se pojavijo v primeru, ko ima mikroanalizator elektronsko scanning napravo, ki jo sestavljata dva para tuljav, ki odklanjata snop v X in Y osi. Pri polektronskih scanning napravah ne pride do defokusiranja, ker se v X smeri snop odklanja elektronsko, v Y smeri pa se stopnjema premika vzorec.

X posnetek pokaže običajno le razdelitev enega elementa. Več elementov spravimo na isti posnetek tako, da vsakega posnamemo na zaslonu Browneve cevi z drugačnim barvnim filtrom.

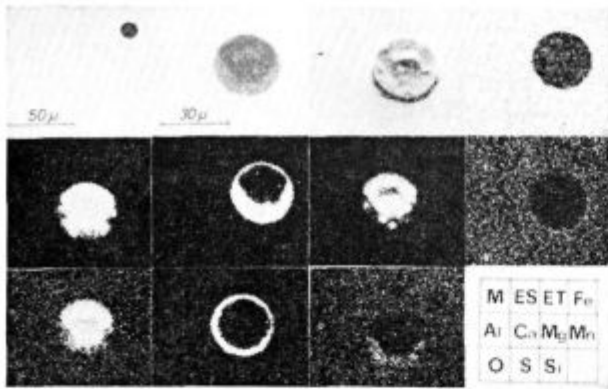
Že preje smo povedali, da je intenziteta odbitih in absorbiranih elektronov odvisna od atomskega števila snovi. Zato se lahko eno in drugo izkoristi za **elektronsko sliko**, ki pokaže, kako so na analiziranem polju razdeljene faze z različnim poprečnim atomskim številom. Dobimo torej **posnetek razdelitve faz**. S pomočjo odbitih elektronov je mogoče dobiti tudi **topografske podobe** analizirane površine. Topografske podobe z boljšo ločljivostjo pa dobimo s pomočjo izbitih elektronov z majhno energijo, imenujemo jih sekundarne elektrone, ki izhajajo iz površinskega vzorca sloja, ki je debel le nekaj 10 Å, zato je mogoče razločevanje majhnih topografskih detajlov.

Na sl. 7 do 15 vidimo različni vrsti elektronskih slik in X posnetke za različne elemente, ki so posnete na različnih vzorcih.



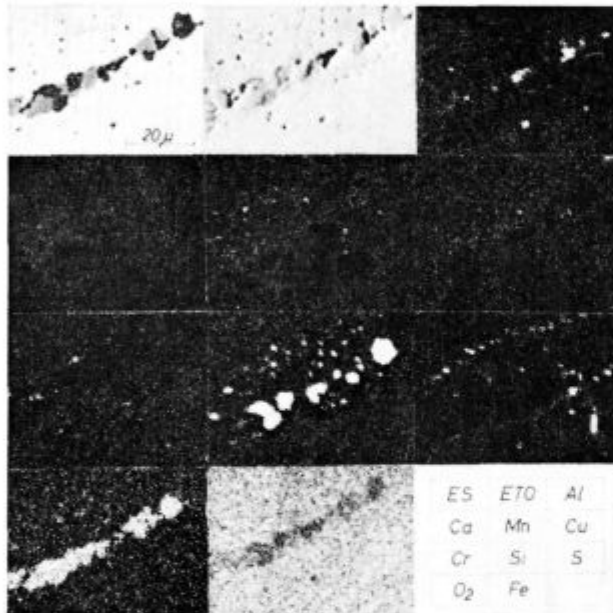
Slika 7

Nekovinski vključek v litem nizkoogljičnem jeklu. Mikroposnetek (M), elektronska posnetka sestave (ES) in topografije (ET) ter specifični X posnetki za različne elemente



Slika 8

Nekovinski vključek v litem nizkoogljicnem jeklu. Mikro-posnetek (M), elektronska posnetka sestave (ES) in topografije (ET) ter specifični X posnetki za različne elemente



Slika 9

Nekovinski vključek in izceje v valjanem nizkoogljicnem jeklu. Elektronska posnetka sestave (ES) in topografije (ETO) ter specifični X posnetki za različne elemente

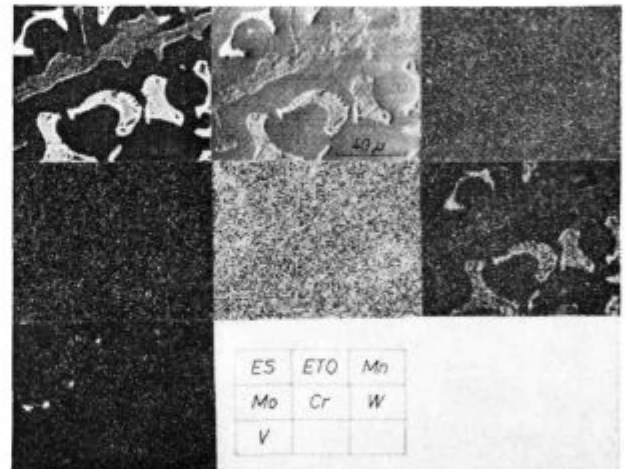
Vsaka analiza pušča na površini vzorca **kontaminacijsko sled**. Ta sled nastane zato, ker na mestu udara elektronov karbonizirajo oljne pare vakuumskih črpalk. Kontaminacija ne moti analize večine elementov, neprijetna postane pri analizi lahkih elementov, katerih sevanje se zmanjša zaradi absorpcije v kontaminiranem sloju in je seveda najbolj neprijetna pri analizi ogljika. Zmanjšati jo je mogoče z antikontaminacijsko napravo, s katero se ohladi analizirani vzorec s pomočjo tekočega dušika.

Poseben primer mikroanalize je **analiza lahkih elementov** (elementov z atomskim številom približno do 10), nekaj zaradi motenj, zaradi kontaminacije, predvsem pa zato, ker emitirajo malo prodorno X sevanje. Karakteristične črte imajo veliko valovno dolžino in se zato močno absorbi-

rajo v vzorcu, v oknu proporcionalnega števca in na poti od vzorca do števca. Lahki elementi fluorescirajo zaradi zveznega spektra težjih elementov. Tudi pri najboljših mikroanalizatorjih in pri najbolj skrbnem delu, je koncentracijska občutljivost pri analizi lahkih elementov za najmanj en red velikosti slabša, kot pri analizi ostalih elementov.

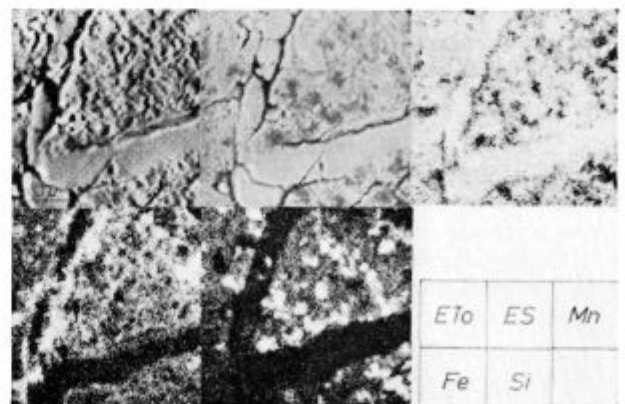
F. NAPAKE PRI DELU Z ELEKTRONSKIM MIKROANALIZATORJEM

Pri analizi izbrane mikrostrukturne faze v elektronskem mikroanalizatorju navadno zaporedoma v parih določujemo elemente, iz katerih je faza sestavljena. Pri oceni rezultatov si moramo biti na jasnem, kakšna sta napaka in ponovljivost pri zaporednih meritvah. Če izvzamemo razlike, ki nastanejo zaradi različne sestave vzorca in standarda, katere lahko zmanjšamo na sprejemljivo mejo z izračunom popravk, lahko nastajajo razlike zaradi različnih eksperimentalnih napak.



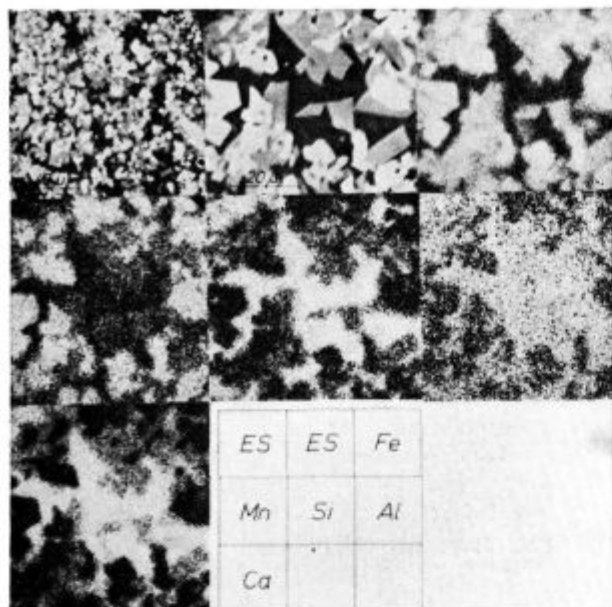
Slika 10

Hitrozorno jeklo iz tabele 3, elektronska posnetka sestave (ES) in topografije (ETO) ter specifični X posnetki za različne elemente



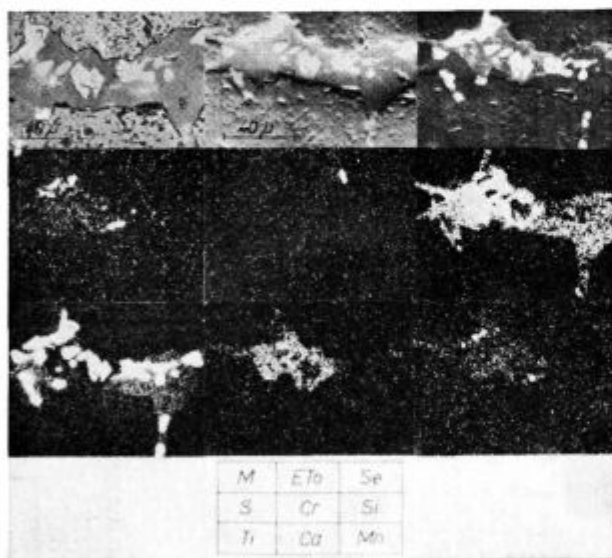
Slika 11

Vzorec manganove rude; elektronska posnetka topografije in sestave in X posnetki za mangan, železo in silicij



Slika 12

Vzorec sintra; elektronska posnetka sestave pri različnih povečavah in X posnetki za različne elemente



Slika 13

Vzorec elektrokorunda; mikroposnetek, elektronska posnetka topografije in sestave ter specifični X posnetki za različne elemente

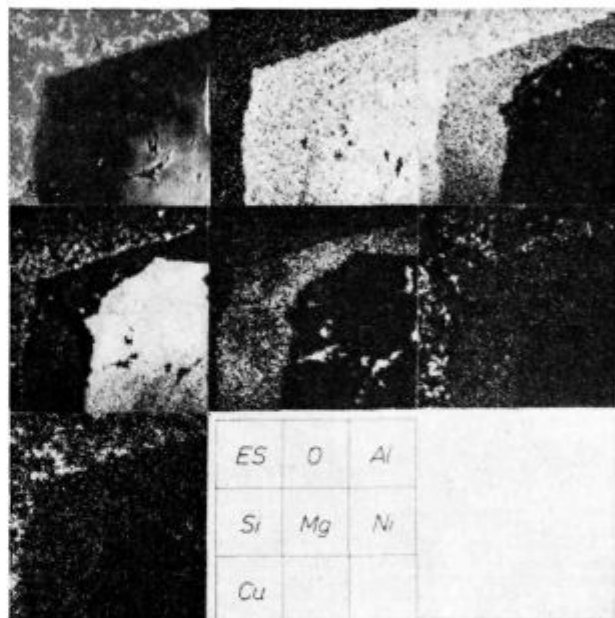
- Philibert³ navaja naslednje vrste napak:
- statistične napake v zvezi z emisijo X žarkov,
 - napake zaradi spektra,
 - napake števca,
 - napake zaradi elektronskega snopa in
 - napake katerih izvor je vzorec.

1. STATISTIČNE NAPAKE V ZVEZI Z EMISIJO X ŽARKOV

Emisija X žarkov je slučajen pojav in sledi v času statistični razdelitvi po Poissonu, pri kateri

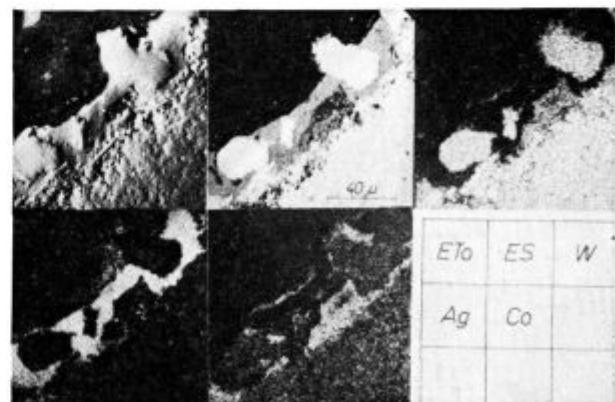
je standardna deviacija $\sigma = \sqrt{N}$ (N — aritmetično povprečje meritev) in je 95 % meritev v intervalu $N \pm 2\sigma$.

Vsaka kvantitativna analiza obsega 4 serije meritev: določitev intenzitete sevanja na vzorcu in na standardu in določitev intenzitete ozadja na vzorcu in na standardu (z intenziteto označujemo število zabeleženih impulzov v sekundi ali kakem drugem časovnem intervalu). Pri normalnih pogojih dela sta intenziteti X žarkov na standardu in na vzorcu mnogo večji od intenzitete ozadja in čeprav je standardna deviacija pri meritvi ozadja zelo velika, ostaja zanemarljiva, če je le razmerje med intenziteto vzorca in intenziteto ozadja $R \geq 50$.



Slika 14

Nekovinski vključek v zlitini Al; elektronski posnetek sestave in specifični X posnetki za različne elemente



Slika 15

Poškodovan površinski sloj na sintrani zlitini za električne kontakte. Elektronska posnetka topografije in sestave in X posnetki

Statistična napaka bo na primer 1 %, če je pri intenziteti štetja N v času t , $\sqrt{Nt} = 200$.

Problem se nekoliko zaplete, če hočemo doseči enako natančnost meritev pri koncentraciji reda velikosti 1 %. Napaka je mnogo večja kot pri veliki koncentraciji in za isto natančnost merjenja na vzorcu, ki ima 1 % določenega elementa in na vzorcu, ki ima 50 % istega elementa, potrebujemo teoretično 50-krat daljši čas, kar je seveda nesprejemljivo. Zato se navadno zadovoljimo z manjšo natančnostjo. Če dopuščamo pri vsebnosti 1 % relativno napako 10 %, moramo meriti tako dolgo, da bo $\sqrt{Nt} = 20$. Pri zelo majhnih koncentracijah reda velikosti 0,1 % je intenziteta X žarkov na vzorcu blizu intenzitete ozadja, zato so statistične napake štetja podobne na vzorcu in pri ozadju. V takih primerih je potrebno šteti dovolj dolgo, da je relativna napaka za povprečno intenziteto na vzorcu in na ozadju, ki je definirana s σ/p (p je število meritev), manjša od 5 % od aritmetične sredine meritev. To dovoljuje, da koncentracije nato določimo z relativno napako 10 %.

Če ocenimo, da bo napaka sprejemljivo velika v primeru, da bomo izmerili N impulzov, je bolje če v različnih točkah p , izmerimo N/p impulzov, kot če bi vse impulze (N) izmerili v isti točki. S tem se izognemo napakam, katerih izvor je analizirano mesto, na primer neznačilno mesto, napaka zaradi priprave vzorca, nehomogenost itd.

2. NAPAKE ZARADI SPEKTRA

Da bi dobili pravo intenziteto X žarkov za določen element, je potrebno od izmerjene intenzitete odšteti intenziteto ozadja.

Intenziteto ozadja sestavljajo impulzi različnega porekla: zvezni spekter X žarkov, difundirano žarčenje, kozmično sevanje, lastno ozadje števca, števene naprave in drugo.

Vse te motnje definiramo z ozadjem, ki ga določimo tako, da umaknemo kristal na eno in drugo stran valovne dolžine merjenega sevanja, izmerimo število impulzov in vzamemo za ozadje aritmetično povprečje meritev na obeh straneh. Paziti moramo, da pri umikanju od glavne črte ne pademo na črte drugih elementov, katere vzorec vsebuje v zelo majhni množini ali na sevanje malo intenzivnih črt glavnih sestavnih elementov.

Spektrometer mora biti naravnano točno na vrh intenzitete sevanja. Prav lahko pa se zgodi, da se črte različnih elementov prekrivajo, vzrok je lahko v tem, da je valovna dolžina X žarkov različnih prisotnih elementov tako blizu, da jih spektrometer ne loči, ali pa je valovna dolžina X žarkov enega elementa mnogokratnik valovne dolžine drugega.

Na primer intenzivni črti za analizo arzena in svinca, $K\alpha$ As 1,1747 KX in $L\alpha$ Pb 1,17258 KX se praktično prekrivata. Prekrivajo se tudi valovne dolžine drugih črt arzenove K serije in svinčeve L serije. Pri napetosti 20 kV je mogoče ta dva ele-

menta v istem vzorcu določiti le na osnovi malo intenzivnih linij $K\beta$ za As in $L\gamma$ za Pb. Druga taka para sta aluminij-srebro in titan-niobij.

Če so valovne dolžine mnogokratniki, si pomagamo lahko tudi tako, da eno elektronsko diskriminiramo.

Precejšnja napaka nastane lahko zaradi premika linij. To opazimo, ko primerjamo emisijo nekega elementa v čisti ali kovinski obliki in vezanega v nekovinskem neprevodniku. Premik črte opazamo pri tistih elementih, pri katerih nastanejo X žarki s prehodom elektronov med enim od globokih nivojev in nivojem, ki je tik pod valenčnim. Tak primer so elementi tretje skupine periodnega sistema. Linija se samo razširi, če se prehod elektronov izvrši med globokim nivojem in valenčnimi elektroni.

3. NAPAKE ZARADI ŠTEVCA

Ko števec sprejme foton, ga registrira in pošlje impulz v števeni sistem, nekaj časa ne more več odgovarjati na ekscitacije naslednjih fotonov. To dobo imenujemo mrtvi čas števca in zaradi njega ostaja določeno število neregistriranih signalov, katerih delež je mogoče izračunati. Sodobni mikroanalizatorji uporabljajo proporcionalne pretočne števce, pri katerih je mrtvi čas mnogo manjši kot pri Geiger-Müller števcih in je napaka štetja zaradi mrtvega časa le pribl. 0,5 % pri intenziteti registracije 20.000 imp/sek. V tem primeru je napaka štetja že bolj odvisna od mrtvega časa števne sistema. Pri standardnem delu z mikroanalizatorjem, ki ima spektrometre s proporcionalnimi števci, redko naletimo na tako velike intenzitete, da bi bilo potrebno upoštevati mrtvi čas števca.

4. NAPAKE ZARADI ELEKTRONSKEGA SNOPA

Napake zaradi elektronskega snopa sta odbijanje in uklanjanje snopa na neprevodnih površinah in kontaminacija. O obeh smo že govorili.

5. NAPAKE ZARADI VZORCA

Vzorec in standard morata ležati točno na istem nivoju, zato da je vir X žarkov na fokusiranem krogu spektrometrov. Analizirana površina mora biti popolnoma ravna, da se ne spreminja izhodni kot X žarkov in se zato ne spreminja napaka zaradi absorpcije. Optični mikroskop pomaga, da eno in drugo preverimo. Mehansko polirani vzorci so boljši za analizo od elektrolitsko poliranih, jedkanje pa naj bo minimalno, da ne nastaja mikrorelief, ki je tudi lahko vzrok za napake. Robovi por in razpok so vir močnega sevanja zaradi zmanjšane absorpcije in sevanja zaradi absorpcije odbitih elektronov, kar na eni strani povečuje ozadje, na drugi strani pa navidezno povečuje intenziteto merjene valovne dolžine.

G. SKLEP

Elektronska mikroanaliza je odprla nove raziskovalne možnosti in omogočila, da spoznamo poleg morfologije trdnih snovi, kakršno vidimo v optičnem mikroskopu, tudi elementarno sestavo mikrocestavin. Raziskovalne možnosti sodobnih mikroanalizatorjev so velike, niso pa neomejene. Upoštevati je potrebno, da je lahko slaba stran prav osnovna značilnost elektronske mikroanalize, elektronski snop z majhnim premerom.

Zavedati se moramo, da je namen mikroanalize odkriti sestav mikrostrukturnih sestavin, katere vidimo v optičnem mikroskopu, ne pa določevanje povprečne sestave večjih nehomogenih vzorcev in določevanje sledov elementov. Analizirana masa je zelo majhna in zato tudi točnost analize kljub računskim popravkom rezultatov večinokrat ne more biti enaka točnosti, ki jo dosežemo po postopkih standardne kemijske analize.

Zahvaljujem se dr. L. Koscu, prof. dr. A. Podgorniku, dipl. ing. J. Zvoklju in dipl. ing. J. Rodiču, ki so pregledali rokopis, dr. M. Gabrovšku, dr. S. Jurci, dr. J. Kosovincu, dipl. ing. S. Kovačiču, dipl. ing. J. Rodiču, dipl. ing. Puklavcu in dipl. ing. Z. Malenšku, ki so dovolili, da sem v članku uporabil rezultate analiz, ki so bile opravljene za njihova podjetja in ustanove.

Literatura

1. D. G. Brandon: *Modern Techniques in Metallography*, Butterworths, London 1966
2. G. Bury in V. Leroy: *La microanalyse par sonde électronique*, Centre National de Recherches Métallurgiques, Liège, 1970
3. J. Philibert: »L'analyse quantitative en microanalyse par sonde électronique«; *Métaux-Corrosion-Industries* (40) 1964; maj, št. 465, 157—176; junij, št. 466, 216—240 in september, št. 469 str. 325—342
4. W. J. M. Salter: »An Examination of Quantitative Electron Probe Microanalysis«; *British J. of Applied Physics D* (1), 1968, ser. 2, 541—547
5. A. R. Büchner in W. Pitsch: »A new correction for absorption and atomic number in quantitative microprobe analysis of metals«. *Z. Metallkunde* 62 (1971), št. 5, 392—400
6. A. R. Büchner in W. Wepner: »Berechnung von Tafeln der Absorptions und Ordnungszahlkorrektur für die quantitative Analyse mit der Mikrosonde«; *A. f. Eisenhüttenwesen* 42 (1971), št. 8, 565—573
7. A. E. Bence in A. L. Albee: *Empirical Correction Factors for the Electron Microanalysis of Silicates and Oxides*; *J. of Geology* (76) 1968, str. 382—403
8. A. L. Albee in L. Ray: »Correction Factors for Electron Probe Microanalysis of Silicates, Oxides, Carbonates, Phosphates, and Sulfates«; *Anal. Chemistry* (42) 1970, št. 12, str. 1408—1414
9. P. M. Martin and D. M. Poole: *Electron-probe microanalysis. The relation between intensity ratio and concentration*. *Metallurgical Reviews* 19—46

ZUSAMMENFASSUNG

Im Artikel werden der Arbeitsprinzip und der Aufbau des Elektronenmikroanalysators, die Analysenverfahren und die experimentellen Möglichkeiten und Fehler der Elektronenstrahl-Mikroanalyse beschrieben. Der Zweck dieses Artikels ist den eventuellen Kunden alle Grunddaten

über die Elektronenstrahl-Mikroanalyse zu geben, auf deren Grund die auch feststellen könnten, wie und in welchem Masse die Ergebnisse der Elektronen-Mikroanalyse nützlich in der Forschungsarbeit benutzt werden können.

SUMMARY

Principles of the operation, the construction of electron microanalyzers, analytical methods, experimental possibilities, and errors at the electron microanalysis are described in the paper. The intension was to give basic

data on the analysis in order to show how and to which extent results of electron microanalysis can be included in research projects.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дано описание принципа работы и конструкция микроанализаторов, чувствительность и методы анализа а также ошибки как последствие основных принципов работы электронных микроанализаторов и наконец основные ошибки специфичности метода. Возможность употребления электронного микроана-

лизатора рассмотрена при помощи практических примеров на основании которых можно получить представление о геометрической отделительности и концентрационной чувствительности анализа. По объёму и содержанию статья предназначена специалистам которые желают результаты электронного анализа включить в свои исследовательские работы.