

Uporaba energijsko disperzijskega spektrometra pri preiskavah jekel

UDK: 621.385.83.2

ASM/SLA: M21e, S11p

Henrik Kaker

Članek obravnava osnovni princip delovanja in primere praktične uporabe energijsko disperzijskega spektrometra pri preiskavah jekel v raster elektronskem mikroskopu.

1. UVOD

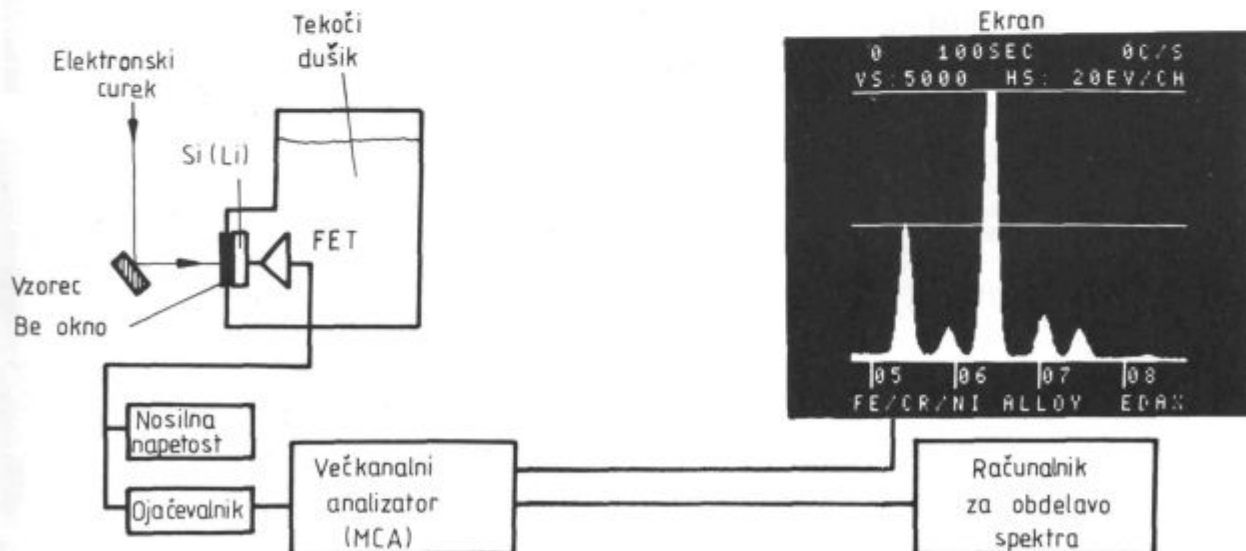
Mikrokemična analiza v raster elektronskem mikroskopu (REM) je lahko izvršena na dva načina, to je z valovno dolžinskim spektrometrom (WDS) in energijsko disperzijskim spektrometrom (EDS). Pri EDS je analiza izvršena z meritvijo energije in intenzitete rgt. žarkov, proizvedenih s fokusiranim elektronskim curkom pri interakciji elektronski curek — vzorec v REM-u. Začetki praktične EDS analize segajo v leto 1968, ko so Fitzgerald, Keil in Heinrich objavili članek, ki opisuje uporabo polprevodniškega silicijevega detektorja za detekcijo rgt. žarkov, proizvedenih v REM-u.

Zaradi svoje enostavnosti in sorazmerno hitre kvantitativne analize vseh prisotnih elementov v vzorcu (v nekaj minutah) se EDS danes mnogo uporablja za mikroanalizo kovinskih in nekovinskih faz v jeklih, analizo prelomnih površin, študij difuzijskih procesov, analizo različnih prevlek ter mikrokemično preiskavo kovinskih in nekovinskih vzorcev.

2. ENERGIJSKO DISPERZIJSKI SPEKTROMETER

Slika 1 prikazuje osnovni princip delovanja EDS

Proizvedeni rgt. žarki vstopajo skozi tanko Be okno in v detektor. Be okno (običajno debeline 6,0–15 μm) služi za zaščito detektorja pred kontaminacijo iz notranjo-



Slika 1
Energy-dispersive spectrometer
Fig. 1
Energy-dispersion spectrometer

Henrik Kaker, dipl. inž. metalurgije je raziskovalni delavec v metalografskih laboratorijih železarne Ravne.

sti REM-a. Detektor je Si kristal z difundiranimi Li atomi, ki so potrebni zato, da zapolnijo nepopolnosti v Si kristalni mreži. Vsak vstopajoči rtg. žarek se absorbira nedaleč pod površino Si kristala in ionizira silicijeve atome.

Nastane plaz fotoelektronov, ki ionizirajo ostale silicijeve atome in dvignejo elektrone iz valenčnega v prevodni pas. Vsak tak slučajnosti akt zahteva ~3,7 eV, tako da je celotno število zbranih elektronov linearno proporcionalno energiji vstopajočega rtg. žarka. Naboj se zbere z dovedeno nosilno napetostjo (običajno -500 ali -750 V), preden naslednji rtg. žarek vstopi v detektor. Detektor obratuje stalno pri temperaturi tekočega dušika (-195°C), to pa zaradi tega, da se zmanjša šum, omogoči točna meritev izredno nizkih tokov in prepreči difuzija litijevih atomov iz silicijevega kristala. Ker je zbrani naboj na detektorju izredno majhen - z vsakim rtg. žarkom se proizvede samo nekaj sto ali tisoč elektronov (npr.: Na rtg. žarek daje samo nekaj sto elektronov, Ni rtg. žarek pa približno 2000 elektronov) - se mora nadalje ojačati s FET predojačevalnikom (FET - field effect transistor), katerega izhod je stopničasta napetost; višina vsake stopnice je proporcionalna energiji rtg. žarkov. Izhod iz FET se nadalje obdela v ojačevalniku, katerega izhod je serija pulzov. Vsak pulz je dolg nekaj mikrosekund in njegova višina je proporcionalna energiji rtg. žarka. Signal iz ojačevalnika je nato voden v večkanalni analizator (MCA), kjer se signali sortirajo po višini, in s tem po energiji ter shranijo v spekter, ki je nato predstavljen na ekranu in se nadalje obdeluje s pomočjo računalnika.

Spektralna ločljivost EDS je definirana kot FWHM, to je polna širina vrha v spektru v točki, v kateri je polovica maksimalne višine vrha nad ozadjem. Običajno se FWHM EDS določuje na MnK α vrhu (5.894 keV) in FWHM vrha v spektru je definiran kot:

$$FWHM = \sqrt{R^2 + 2.735 (E - 5894)} \quad (1)$$

FWHM - spektralna ločljivost vrha v eV
R - FWHM na MnK α vrhu v eV
E - energija vrha v eV

Običajne vrednosti FWHM pri EDS ležijo v območju 145-170 eV.

Velika prednost EDS je v tem, da nima gibajočih se delov in so potrebni minimalni pogoji fokusiranja. Praktični izkoristek EDS je okrog 100% v območju 3-20 keV. Območje detekcije je od Na (Z=11) do U (Z=92). Seveda pa je možna tudi detekcija lahkih elementov (C, N, O) s specialno konstruiranimi EDS detektorji (t. i. ECON detektorji). Kompletna identifikacija karakterističnih vrhov v spektru, odštevanje ozadja in prekrivajočih vrhov, dobivanje čistih intenzitet, K - razmerij in kvantitativnih rezultatov od vseh prisotnih elementov v vzorcu je izvršena v nekaj minutah. Slaba stran EDS pa je, da mora biti stalno podhlajen s tekočim dušikom (tudi takrat, kadar ne obratuje) in nizka spektralna ločljivost (~150 eV) v primerjavi z WDS (10-15 eV). Praktična limita analize je okrog 500-1000 ppm.

Vsi moderni EDS imajo vgrajeno korekturo za mrtvi čas in kopičenje pulzov (»pulse-pile up«). Kopičenje pulzov se pojavi, kadar je čas sprejema med dvema pulzoma enak obratovalnemu času ojačevalca. Rezultat je odštevanje pulzov od njihovih ustreznih kanalov in dodajanje v kanale z višjo energijo. Mrtvi čas sistema je čas, v katerem sistem dejansko obdeluje pulze in takrat ne sprejema novih pulzov.

Običajni načini analize z EDS so površinska analiza, linijska analiza, točkasta analiza in rtg. porazdelitvene slike posameznih elementov v vzorcu.

Kvantitativna EDS analiza se lahko izvrši na tri načine, in sicer:

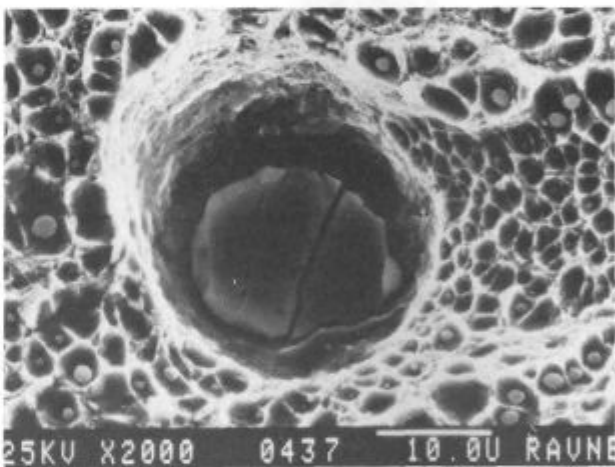
- a) z uporabo čistih elementnih standardov,
- b) z uporabo datoteke spektrov od čistih elementnih standardov,
- c) z nestandardno metodo (to je z matematičnim izračunom čistih elementnih intenzitet).

Dandanašnji razvoj tehnologije silicijevih polprevodniških detektorjev kaže, da je bilo pri razvoju EDS dosežen plato. Nadaljnje izboljšanje v njihovi uporabi bo v glavnem v zmanjševanju šuma na nizko energijski strani spektra in v znatnem razvoju programske opreme (software) za obdelavo spektra, pa tudi v zamenjavi tekočega dušika z ostalimi snovmi, kot je npr. živosrebrni jodid.

3. PRAKTIČNI PRIMERI UPORABE

a) Analiza izločkov na prelomnih površinah

Preiskovali smo prelomno površino jekla z 0,34% C, 0,010% S, 0,29% Si, 1,29% Cr, 3,08% Ni, 0,17% V, 0,09% Co, 0,006% Al, 0,17% Cu, 0,31% Mn, 0,40% Mo, 0,06% F in 0,012% Sn. Vzorci so bili lomljeni v laboratoriju s stiskalnico pri sobni temperaturi.



Slika 2
Duktilni prelom, 2000 x
Fig. 2
Ductile fracture, magn. 2000 x

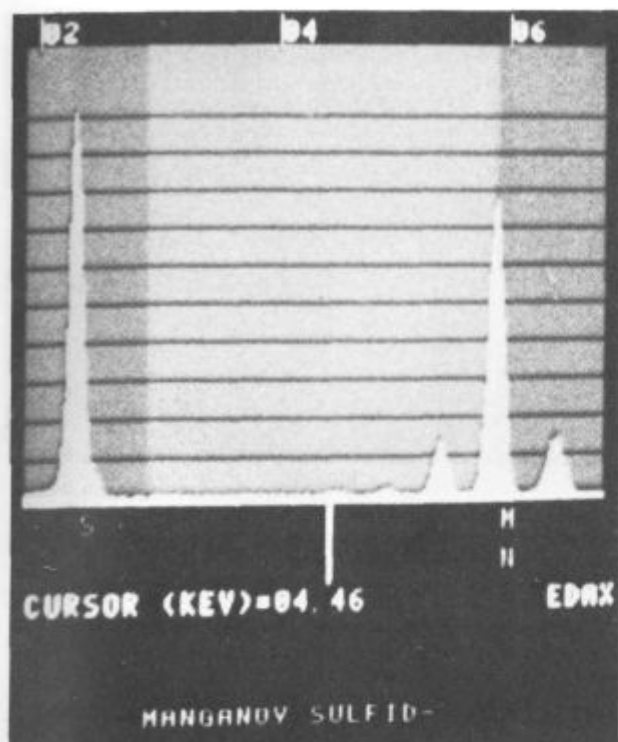
Slika 2 prikazuje tipičen videz prelomne površine; to je duktilen prelom z izločki v sferičnih duktilnih jamicah. Izločke v duktilnih jamicah smo identificirali z EDS z načinom točkaste analize kot evtektične manganove sulfide.

Slika 3 prikazuje EDS spekter vključka manganovega sulfida.

b) Analiza žlinder

Z REM in EDS smo preiskovali vzorce jeklarske žlindre iz elektroobločne peči pri izdelavi jekla Č4563 (Ravnin 4). Sestava jekla ob jemanju žlindre je bila: 0,14% C, 0,02% S, 19,2% Cr, 78,1% Ni, 0,01% P in 2,53% Fe. Vzorce žlindre smo pripravili na klasičen metalografski način, na koncu smo na njihovo površino neparili tanek sloj ogljika zaradi prevodnosti.

Slike 4, 5 in 6 prikazujejo mikrostrukturo žlindre in so bile posnete z uporabo sekundarnih elektronov.

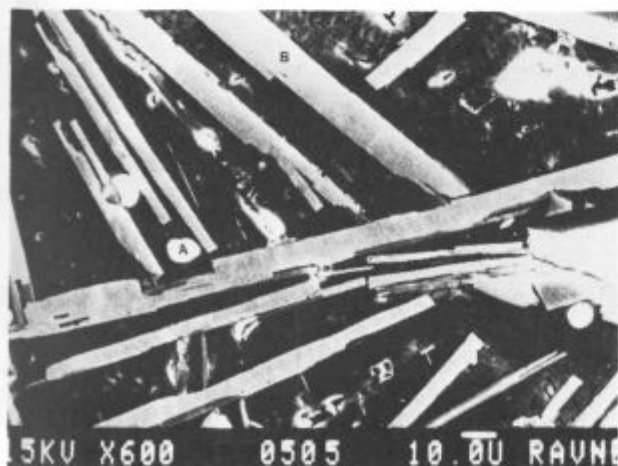


Slika 3
EDS spekter MnS (faza A)
Fig. 3
EDS spectrum of MnS (phase A)

Posamezne faze na slikah 4, 5 in 6 smo analizirali s točkasto EDS analizo in povprečni rezultati petih analiz so prikazani v tabeli 1.

Tabela 1: EDS analiza faz v žilindri

Faza	utežni %							
	Al	Si	P	S	Ca	Cr	Ni	Fe
A	—	—	—	—	—	42,50	56,97	1,54
B	5,29	0,58	1,45	0,34	21,99	65,90	1,04	—
C	57,90	2,56	—	0,91	35,59	1,09	1,12	—
D	25,39	6,66	0,45	—	66,31	0,90	—	0,58



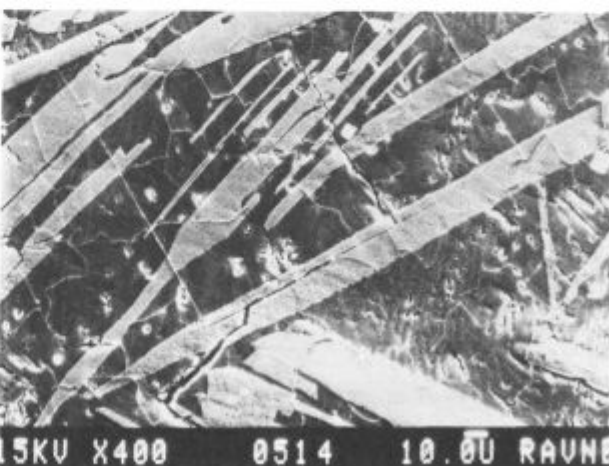
Slika 4
Mikrostruktura žilindre, 600 ×
Fig. 4
Microstructure of slag, magn. 600 ×.



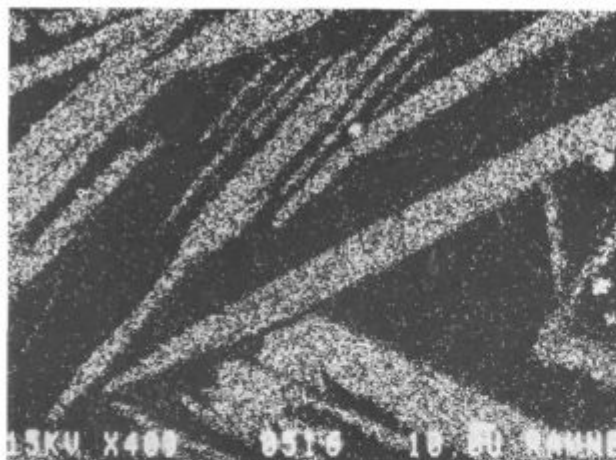
Slika 5
Mikrostruktura žilindre, 200 ×
Fig. 5
Microstructure of slag, magn. 200 ×.



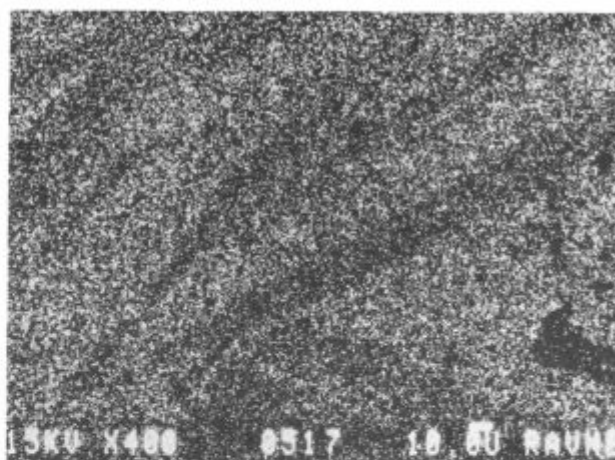
Slika 6
Mikrostruktura žilindre, 600 ×
Fig. 6
Microstructure of slag, magn. 600 ×.



Slika 7
Mikrostruktura žilindre, 400 ×
Fig. 7
Microstructure of slag, magn. 400 ×.



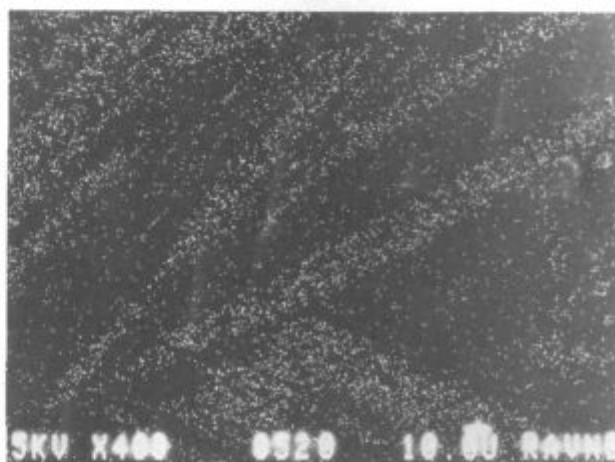
Slika 8
Porazdelitev CrK α , 400 \times
Fig. 8
Distribution of Cr K α , magn. 400 \times



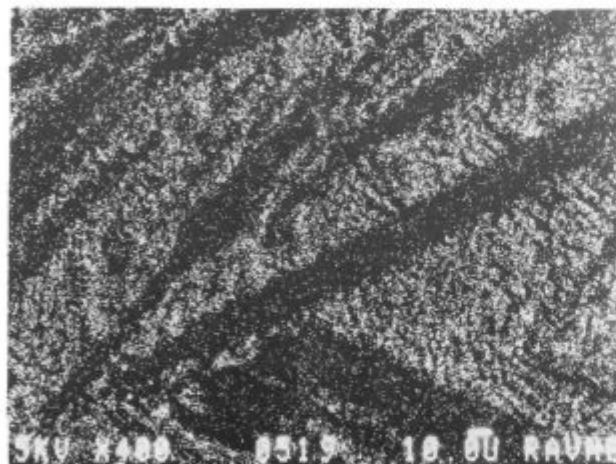
Slika 11
Porazdelitev CaK α , 400 \times
Fig. 11
Distribution of Ca K α , magn. 400 \times



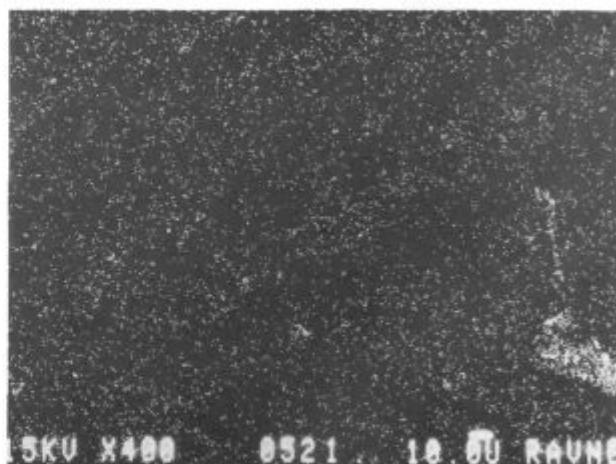
Slika 9
Porazdelitev SiK α , 400 \times
Fig. 9
Distribution of Si K α , magn. 400 \times



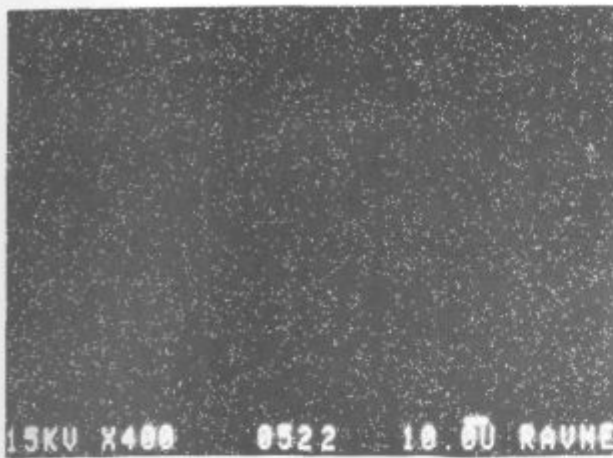
Slika 12
Porazdelitev MnK α , 400 \times
Fig. 12
Distribution of Mn K α , magn. 400 \times



Slika 10
Porazdelitev AlK α , 400 \times
Fig. 10
Distribution of Al K α , magn. 400 \times

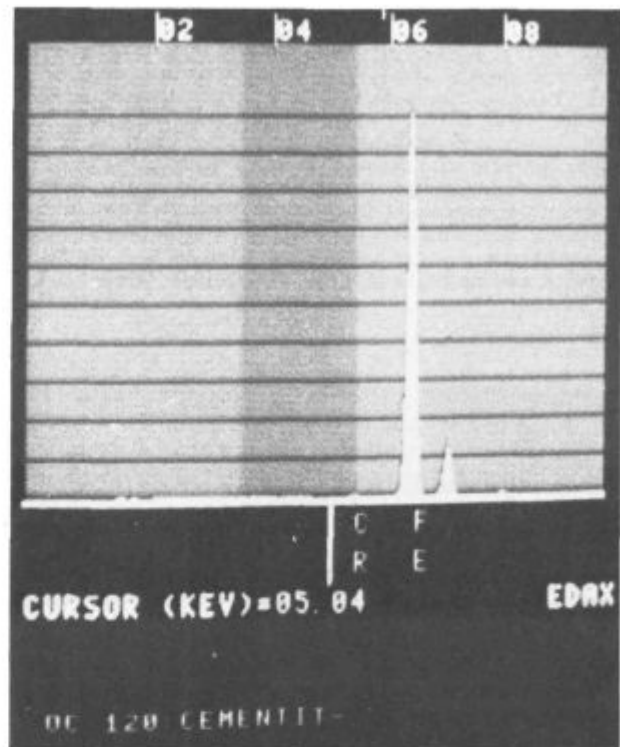


Slika 13
Porazdelitev MgK α , 400 \times
Fig. 13
Distribution of Mg K α , magn. 400 \times



Slika 14
Porazdelitev FeK α , 400 \times
Fig. 14
Distribution of Fe K α , magn. 400 \times

Nadalje smo na vzorcu posneli še rentgenske porazdelitvene slike za krom, silicij, aluminij, kalcij, mangan, magnezij in železo, ki prikazujejo porazdelitev posameznih elementov v vzorcu.



Slika 16
EDS spekter Fe $_3$ C
Fig. 16
EDS spectrum of Fe $_3$ C

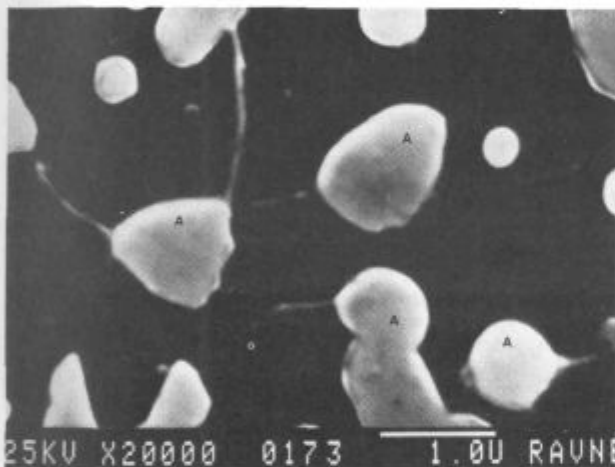
4. SKLEPI

Namen tega članka je bil informacija o osnovnem principu delovanja energijsko disperzijskega spektrometra pri preiskavah v raster elektronskem mikroskopu.

Obravnavani so praktični primeri uporabe EDS pri preiskavi prelomne površine jekla, jeklarske žindre in mikrostrukture jekla.

5. Literatura

1. Modern X-ray analysis III. EDAX International Inc., 1975, stran 3—13.
2. Kevex, Digital Imaging Software, 1984.
3. Kevex Analyst, No. 7, 1984, stran 3—8.
4. Kurt F. J. Heinrich: »Solid state detectors for X-ray spectrometry in electron microscopes«. 8. evropski kongres o elektronski mikroskopiji, 1984, Budimpešta, Vol. I, stran 364—367.
5. D. R. Beaman, J. A. Isasi: Electron beam microanalysis, ASTM STP 506, 1972, stran 14—16.
6. J. I. Goldstein, H. Yakowitz: Practical scanning electron microscopy, Plenum Press, New York—London, 1977, stran 274—277.



Slika 15
Mikrostruktura Č1943, 20 000 \times
Fig. 15
Microstructure of Č 1943 steel, magn. 20,000 \times .

c) Identifikacija faz v jeklih

Slika 15 prikazuje mikrostrukturo jekla Č1943 (OC 120) s krogličastim perlitom. Faza A je bila identificirana kot Fe $_3$ C in slika 16 prikazuje njen EDS spekter.

ZUSAMMENFASSUNG

Mikrochemische Analyse im Rasterelektronenmikroskop (REM) kann auf zwei verschiedene Weisen durchgeführt werden und zwar mit der Energiedispersiven Röntgenanalyse (EDS) und der Wellenlängedispersiven Röntgenanalyse (WDS). Bei EDS wird die Analyse durch die Messung der Intensität und Energie der Röntgenstrahlen, erzeugt im REM mit dem Elektronenstrahl durchgeführt. Für die Detektion der Röntgenstrahlen wird Si (Li) Halbleiter Detektor angewendet. Die gesammelte Ladung am Detektor wird mit dem Rechner bearbeitet und am Ekran als Spekter dargestellt. Wegen seiner

Einfachheit und der schnellen quantitativen Analyse wird EDS heute viel bei der Mikroanalyse der metallischen und nichtmetallischen Proben im REM angewendet. Auch praktische Beispiele der Anwendung von EDS bei der Analyse eines duktilen Bruches von Stahl mit 0,34 % C, 0,010 % S, 0,29 % Si, 1,23 % Cr, 3,08 % Ni, 0,1 % V, 0,09 % Co, 0,006 % Al, 0,17 % Cu, 0,31 % Mn, 0,40 % Mo, 0,06 % P und 0,012 % Sn, der Stahlschlacke bei der Erzeugung von Stahl Č 4563 und des Mikrogefüges von Stahl Č 1043 werden angegeben.

SUMMARY

The microchemical analysis in the scanning microscope can be made in two ways, i. e. by a wave-dispersion spectrometer, or energydispersion spectrometer. With the EDS the analysis is made by measuring the intensity and the energy of X-rays produced in the scanning microscope by the electron beam. The X-rays are detected by the Si (Li) semiconducting detector. The collected charge on the detector is treated by the computer and it is presented on the display in form of spectrum. Due to its simplicity and fast quantitative analysis the

EDS is today much used in microanalysis of metallic and nonmetallic samples by the scanning microscope. Given are practical examples of application of the EDS in the analysis of ductile fracture of steel with 0,34 % C, 0,010 % S, 0,29 % Si, 1,23 % Cr, 3,08 % Ni, 0,17 % V, 0,09 % Co, 0,006 % Al, 0,17 % Cu, 0,31 % Mn, 0,40 % Mo, 0,06 % P and 0,012 % Sn, of a steel-making slag in manufacturing Č 4563 steel, and of the microstructure of Č 1943 steel.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Микрохимический анализ в растерном электронном микроскопе (REM) можно выполнить двойным способом, а именно: с спектрометром измерения длины волны (WDS) и энергетическим дисперсионным спектрометром (EDS). При EDS анализ выполняется измерением интенсивности и энергии рентгеновых лучей, которые образовались в растерном электронном микроскопе (REM) с струей электронов. Для индикации рентгеновых лучей употребляется полупроводниковый детектор (Si(Li)). На детекторе собранный заряд обрабатывается с счётчиком, который на экране появляется в виде спектра. Вследствии

своей простоты и быстрого количественного анализа EDS употребляется теперь часто при выполнении микроанализа металлических и неметаллических включений образцов в растерном электронном микроскопе (REM). Приведены также практические примеры употребления EDS при анализе ковкого излома стали с 0,34 % C, 0,010 % S, 0,29 % Si, 1,23 % Cr, 3,08 % Ni, 0,17 % V, 0,09 % Co, 0,006 % Al, 0,17 % Cu, 0,31 % Mn, 0,40 % Mo, 0,06 % P и 0,012 % Sn, также анализа шлака при изготовлении стали марки Č-4563 и микроструктуры стали марки Č-1943.