

ANNA WASSILKOWSKA*, ANNA CZAPLICKA*, MICHAŁ ZIELINA*,

ANDRZEJ BIELSKI*

AN ANALYSIS OF THE ELEMENTAL COMPOSITION OF MICRO-SAMPLES USING EDS TECHNIQUE

ANALIZA SKŁADU PIERWIASTKOWEGO W MIKROOBSZARZE PRZY UŻYCIU TECHNIKI EDS

Abstract

A classic example of the application of electron-dispersive spectroscopy (EDS) is the observation of the microstructure of solid samples using scanning electron microscope (SEM). This provides the possibility of taking measurement of chemical composition in very small areas. Measurements can be performed on any bulk sample through adjusting the X-ray excitation parameters to the elements of its expected composition. Examples of the applications of the EDS technique in the context of environmental engineering have been presented.

Keywords: scanning electron microscope, X-ray emission, energy dispersive spectrometer, characteristic spectrum, detection limits

Streszczenie

Obserwacje mikrostruktury litych próbek przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) z możliwością wykonania lokalnego pomiaru składu chemicznego w bardzo małym obszarze, to klasyczny przykład zastosowania spektroskopii dyspersji energii (EDS). Pomiar wykonywany jest na dowolnej próbce stałej, stosując parametry wzbudzenia promieniowania rentgenowskiego adekwatne do pierwiastków, spodziewanych w składzie próbki. Omówiono przykłady zastosowania techniki EDS w zagadnieniach związanych z inżynierią środowiska.

Słowa kluczowe: skaningowy mikroskop elektronowy, emisja promieni rentgena, spektrometr dyspersji energii, widmo charakterystyczne, granica wykrywalności

* Dr inż. Anna Wassilkowska, Dr inż. Anna Czaplicka, Dr hab. inż. Michał Zielina, Dr hab. inż. Andrzej Bielski, Instytut Zaopatrzenia w Wodę i Ochrony Środowiska, Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Krakowska

1. Wstęp

Spektroskopia dyspersji energii (EDS) jest metodą mikroanalityczną, stosowaną standardowo w skaningowych mikroskopach elektronowych (SEM) do wyznaczenia lokalnego składu chemicznego próbek stałych [1-3]. Próbką będziemy nazywać materiał w stałym stanie skupienia, który wytrzymuje próżnię rzędu $1,5 \cdot 10^{-3}$ Pa oraz bombardowanie elektronami o energii do 30 keV. Wymiarowo próbka powinna mieścić się w komorze mikroskopu i ważyć najwyżej ok. 200g. Próbkę ustawia się na specjalnym stoliku mikroskopowym badaną powierzchnią do góry [3].

Zasada pomiaru składu chemicznego małych obiektów w SEM polega na tym, że materiał, wprowadzony do komory próżniowej mikroskopu, naświetlany jest od góry zogniskowaną wiązką elektronów. Wiązka elektronowa przy uderzeniu w badaną powierzchnię jest rozpraszana w głąb materiału i może jonizować atomy próbki, wybijając z powłok stacjonarnych elektrony wtórne. Powstałe na powłokach elektronowych luki są wypełniane lawinowo przez elektrony z zewnętrznych powłok atomu. Zjonizowane atomy emitują kwanty promieniowania X o dyskretnych wartościach energii, charakterystyczne dla pierwiastków znajdujących się w materiale próbki. Fotony charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego są zbierane przez detektor EDS, umieszczony nad próbką, i przekazywane przez system elektroniczny do analizatora wielokanałowego, w którym impulsy są rozdzielane w zależności od energii. Liczba kwantów (natężenie) charakterystycznego promieniowania X emitowanego przez badany pierwiastek w przeciągu zadanego przedziału czasu jest proporcjonalna do zawartości tego pierwiastka w próbce. Ostateczne widmo dyspersji energii jest przekazywane do pamięci komputera, wyposażonego w specjalny system do zbierania, podglądania, opracowania i zapamiętywania danych.

Mikroanaliza rentgenowska zaliczana jest do metod nieniszczących, ponieważ próbka przed analizą nie różni się od próbki po analizie [4]. Celem tej pracy jest pokazanie skuteczności metody w badaniach materiałowych z wykorzystaniem konwencjonalnego SEM.

2. Krótki opis techniki

Pojedynczy pomiar w technice EDS polega na zebraniu widma emisyjnego, na którym (przy dyskretnych wartościach energii) występują piki promieniowania charakterystycznego od atomów badanej próbki. Do określenia stężenia pierwiastków z otrzymanych pików, niezbędna jest komputerowa obróbka widma (rys. 1) [5]. Głównym wynikiem pomiaru linii widmowych jest wartość natężenia względnego, *K-ratio*, zmierzona po odcięciu tła ciągłego i po optymalizacji kształtu pików (rys. 1, p. 3-6). Stężenie *i*-tego pierwiastka w próbce obliczane jest z równania [1]:

$$\frac{C_i}{C_{(i)}} = ZAF \cdot \frac{I_i}{I_{(i)}} = ZAF \cdot K - ratio \quad (1)$$

gdzie:

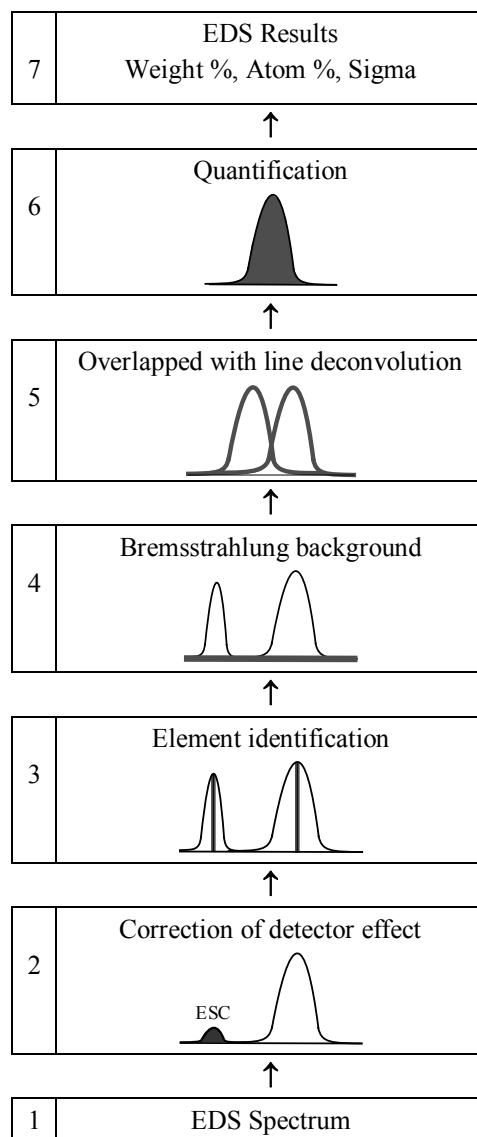
K-ratio – względne natężenie promieniowania charakterystycznego *i*-tego pierwiastka;

$C_i / C_{(i)}$ – stosunek stężeń pierwiastka w próbce C_i i we wzorcu $C_{(i)}$;

$I_i / I_{(i)}$ – stosunek natężeń promieniowania pierwiastka z próbki *i* z wzorca (równy *K-ratio*);

ZAF – czynnik korekcji oznaczeń ilościowych *i*-tego pierwiastka.

Opis techniki ilościowej mikroanalizy EDS podano szczegółowo w kilku monografiach [1, 5, 6]. Książka Kalnera i Zilbermana [6] zawiera różne tabele parametryczne na korekcje ZAF i *K-ratio*, przydatne przy manualnym wyliczeniu stężenia pierwiastków w badaniach metali i stopów. Z tą procedurą warto się zapoznać w przypadku braku w pełni zautomatyzowanej aparatury lub przy wątpliwościach w interpretacji wyników mikroanalizy otrzymanych z systemu komputerowego. Obecnie cała analiza widma, złożona z identyfikacji jakościowej pików oraz obliczenia stężenia pierwiastków składowych, odbywa się automatycznie w przeciągu minuty. Za to, prawidłowe wykonanie pomiaru widma wymaga wcześniejszego zaplanowania eksperymentu i znaczną wprawę operatora mikroskopu. Praca pod redakcją Szummera [5] podaje odpowiednie algorytmy obliczeniowe (rys. 1), wdrożone do aparatury i oprogramowania współczesnych spektrometrów EDS.

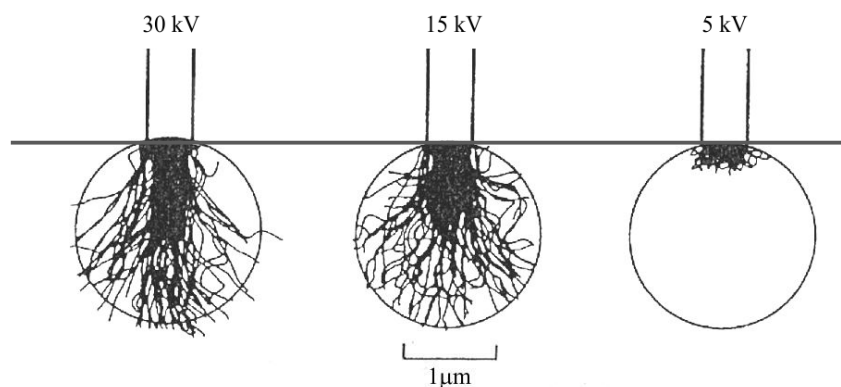


Rys. 1. Schemat procedury modelowania widma emisyjnego [5]
 Fig. 1. Flowchart of the modeling of the emission spectrum [5]

2.1. Oprzyrządowanie wiązki elektronowej

Najważniejszym elementem SEM jest kolumna próżniowa, która zawiera wyrzutnię elektronów z przyłożonym napięciem przyspieszającym oraz układ elektrono-optyczny, skupiający wiązkę elektronową na powierzchni badanej próbki.

Rysunek 2 ilustruje tory rozproszenia elektronów w materiale (o gęstości ρ i liczby atomowej Z) przy różnym napięciu przyspieszającym wiązki, wzgl. przy coraz mniejszej energii elektronów pierwotnych (w keV). Rysunek ten jest wynikiem symulacji Monte Carlo zjawiska rozproszenia elektronów w jednorodnej próbce [1].



Rys. 2. Głębokość wnikania wiązki w materiale przy różnym napięciu przyspieszającym [1]
 Fig. 2. Beam penetration depth into the material at different accelerating voltages [1]

Ponieważ sygnał obrazu w SEM zbierany jest punkt po punkcie w czasie skanowania wiązki po powierzchni próbki, przekrój wiązki elektronowej decyduje o rozdzielczości obrazów skaningowych. I tak, przy napięciu 30 kV i emisji wiązki z katody wolframowej, minimalna średnica wiązki wynosi ok. 10 nm (0,01 μm) [7]. Duże skupienie wiązki jest możliwe (np. na pojedynczej nanocząstce), jest jednak sprzeczne z wymaganiem maksymalnego prądu wiązki dla optymalnej czułości mikroanalizy EDS. Prąd wiązki rośnie wraz z jej średnicą. Do analizy jakościowej składu pierwiastkowego optymalna średnica wiązki wynosi od 0,1 do 1 μm, natomiast do analizy ilościowej zaleca się średnicę nawet 5 μm [7]. Wartości te są skorelowane z rozdzielczością przestrzenną promieniowania charakterystycznego X, emitowanego z próbki.

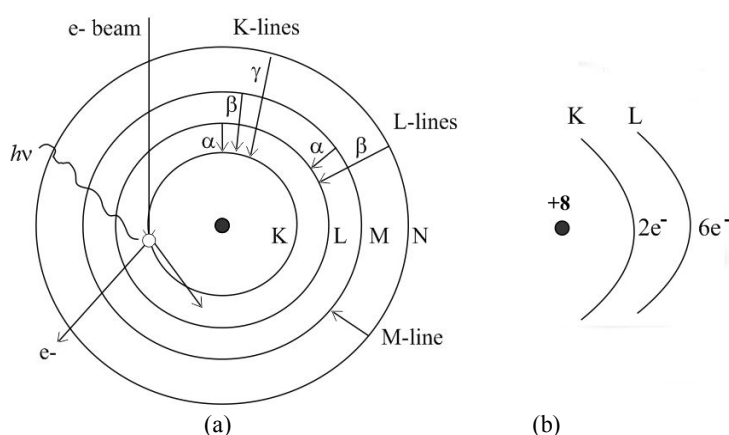
Aby otrzymać duże natężenie promieniowania charakterystycznego z próbki przy optymalnym stosunku pików do tła (rys. 1, p. 3 i 4), energia elektronów bombardujących próbkę musi przewyższać *potencjał jonizacji* atomów w próbce przynajmniej dwa razy [5, 7]. Stąd, dla próbek o nieznanym składzie wystarczy przy pierwszym pomiarze widma napięcie wiązki 25 kV [7], które umożliwi zebranie wszystkich linii emisyjnych widma EDS o energii promieniowania do 10 keV.

Głębokość wnikania elektronów pierwotnych (rys. 2) zależy od ich energii i od gęstości materiału. Na przykład, strefa rozproszenia elektronów przy 30 kV dla próbki żelaza ($\rho=7,874 \text{ g/cm}^3$, $Z=26$) sięga 3,1 μm, przy 5 kV - ok. 0,16 μm. SEM pracuje przy napięciach wiązki od 0,3 kV do 30 kV. Symulacje Monte Carlo wskazują na osiągalny *obszar emisji* promieni X rzędu 2-5 μm, co oznacza, że analizowana mikro-objętość próbki pochodzi tylko z przypowierzchniowej warstwy materiału [7].

2.2. Emisja promieniowania X

Model budowy atomu Bohra przedstawia atomy pierwiastków chemicznych jako układy skwantowane, które mogą wymieniać energię tylko w porcjach o dozwolonej wielkości.

Nazwa serii emisyjnych widma EDS odpowiada oznaczeniu wewnętrznej powłoki atomowej, z której rozpędzony elektron pierwotny wybija elektronu stacjonarnego (rys. 3). Energia wzbudzenia serii L i M (E_M max. ~ 3 keV) jest mniejsza niż dla serii K, stąd przy wprowadzeniu dziury elektronowej na powłoce K powstają naraz wszystkie linie emisyjne tej serii (K_α , K_β i K_γ) [5]. Prawdopodobieństwa poszczególnych przejść są różne, co skutkuje tym, że w mierzonym widmie poszczególne linie mają różne natężenie. Linie spektralne oznaczane K_α są najmocniejsze, dlatego analiza ilościowa widma EDS jest prowadzona konwencjonalnie po serii K. Energia promieniowania charakterystycznego pierwiastków serii K wynosi od 0,185 keV dla boru ${}^5\text{B}$ do kilkadziesiąt kiloelektronowolt dla pierwiastków ciężkich [4].



Rys.3. Model atomu: a) nomenklatura linii widmowych; b) atom tlenu (O^8) [5]
 Fig. 3. Model of the atom: a) spectral lines designation; b) oxygen atom (O^8) [5]

Widzimy stąd, że analiza cięższych pierwiastków musi być prowadzona po serii L, ponieważ seria widmowa K nie zostanie wzbudzona przy max. napięciu wiązki w SEM 30 kV (np. dla uranu ${}^{92}\text{U}$, $E_{K\alpha} = 98,43$ keV; $E_{L\alpha} = 13,61$ keV; $E_{M\alpha} = 3,17$ keV).

Pełny zakres energii promieniowania charakterystycznego pierwiastków (od 0,120 keV do 120 keV) wynika z przeliczenia długości fali ($\lambda = 0,1 \text{ \AA} - 100 \text{ \AA}$) na energie fotonów promieniowania elektromagnetycznego X według znanego wzoru [1]:

$$E = hc / \lambda e = 12,396 / \lambda \quad (2)$$

gdzie:

c - prędkością światła w próżni (3×10^8 m/s);

h - stała Plancka (6.62×10^{-34} J·s);

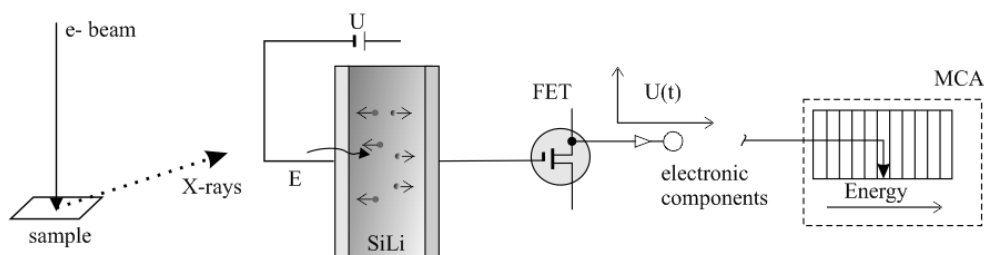
e - ładunek elektronu (-1.6×10^{-19} C).

Układ linii widmowych jest niepowtarzalny i charakterystyczny dla każdego pierwiastka, dlatego mogą być użyte do badania składu chemicznego. Należy zauważyć, że atomy od ^5B do ^{10}Ne mają tylko dwie powłoki obsadzone elektronami (rys. 3b), czyli zaledwie jedną serię emisyjną K. Energia wzbudzenia serii K dla pierwiastków lekkich jest bardzo mała (max. 1 keV), tzn. wszystkie ich piki są zgromadzone w niskorozdzielczej części widma, gdzie nakładają się piki: od ^{11}Na i wzwyż dla serii L oraz od ^{39}Y i wzwyż dla serii M. Wyznaczenie stężenia procentowego pierwiastków lekkich metodą EDS jest kłopotliwe również dlatego, że ich promieniowanie charakterystyczne jest pochłaniane intensywniej przez próbkę i przez to czynnik korekcji *ZAF* jest znacznie większy od 1,0.

2.3. Cechy detektora EDS

Typowy detektor EDS wykazuje największą wydajność detekcji promieniowania rentgenowskiego linii K_{α} o energii w zakresie od ok. 3 keV do 20keV. Kwanty promieniowania o niższej energii są absorbowane przez okienko detektora, natomiast wysokoenergetyczne – przechodzą bez zarejestrowania, co przejawia się w tzw. pikach ucieczki (ESP) w odległości 1,79 keV w lewo od charakteryzowanego piku (rys. 1, p. 2). Błąd pomiaru natężenia ESP nie przekracza zazwyczaj 10%.

Głównym elementem detektora EDS jest płytka monokryształu krzemu, zawierająca domieszkę dyfuzyjną jonów litu (rys. 4) [6]. Detektor umieszczony jest pomiędzy dwoma elektrodami, do których przyłożone jest napięcie o przeciwnych znakach. Pod wpływem pola elektrycznego przejścia *p-n*, jony litu w detektorze Si(Li) dyfundują z powierzchni w głąb kryształu, dlatego detektor nazywa się dryftowy [6]. Wnikające do detektora fotony promieniowania X wytwarzają w płytce krzemowej drogą jonizacji pary elektron-dziura. Średnia energia potrzebna do utworzenia jednej pary nośników prądu w półprzewodniku krzemowym wynosi 3,5eV, stąd detektor półprzewodnikowy charakteryzuje się dużą czułością i dokładnością oznaczenia energii promieniowania X. Całkowity ładunek wytworzony przez pojedynczy foton X jest całkowany przez gromadzenie się na elektrodach i przekazywany dalej poprzez elektronikę spektrometru do pamięci komputera.



Rys. 4. Schemat działania spektrometru dyspersji energii z kryształem Si(Li) [6]
 Fig. 4. Principle of the energy dispersive spectrometer with Si(Li) crystal [6]

Detektor Si(Li) ma niedużą zdolność rozdzielczą, ok. 135-150 eV, która jest ograniczana przez tło prądu szczątkowego, wywołanego rozproszeniem Comptona. Termicznie wzbudzone przejścia elektronów do pasma przewodnictwa w kryształach detektora może przykryć maksimum absorpcji kwantów, powstałe na skutek efektu fotoelektrycznego. Żeby zmniejszyć ten efekt, kryształ detektora jest umieszczony w zbiorniku z ciekłym azotem i chłodzony stale do temperatury -196°C .

Detektor EDS znajduje się blisko powierzchni próbki i wychwytuje fotony promieniowania X o różnych energiach jednocześnie, w rezultacie czego ma dużą szybkość zliczania. Zliczanie kwantów promieniowania X jest procesem Poissona, w którym dokładność pomiaru natężenia pików zależy tylko od całkowitego czasu pomiaru [4]. Typowy czas zbierania pojedynczego widma EDS wynosi od 10s do 100s [7]. W praktyce należy ograniczać czas potrzebny na zbieranie widma ze względu na kontaminację próbki. Podczas bombardowania elektronami w analizowanym miejscu osadza się węgiel, który jest produktem polimeryzacji węglowodorów obecnych w próżni mikroskopu, pochodzących z pompy olejowej.

3. Przykłady eksperymentalne

Badania przeprowadzono na elektronowym mikroskopie skaningowym (SEM) marki HITACHI S-3400N z wolframową katodą, pracującym w zmiennej próżni, wyposażonym w detektor EDS firmy *ThermoScientific*® z oprogramowaniem *Noran System 7* (NSS).

Zanim włożymy próbkę do mikroskopu, należy ją dokładnie oczyścić z brudów przywierających do powierzchni, a jeśli materiał jest nieprzewodzący – napylić całą powierzchnię przezroczystą, cienką warstwą złota lub węgla. Nie zaleca się badać rdzawych, trawionych, porowatych lub chropowatych próbek w SEM, ze względu na zniekształcanie wyników analizy.

Wiarygodne wyniki można otrzymać przygotowując płaską, gładką i prostopadłą do wiązki elektronowej powierzchnię próbki, za pomocą np. preparatyki metalograficznej [3]. Badaną próbkę można oglądać w szerokim zakresie powiększeń obrazu, od ok. 10× do 100.000×, w detekcji elektronów rozproszonych SE lub BSE, przy ustawieniu ostrości WD na ok. 10 mm. Przejście na tryb detekcji widma EDS następuje przy stacjonarnej lub skanującej wiązce elektronów.

Ważnym warunkiem przystąpienia do pomiaru widma jest stabilność prądu wiązki, którą można zagwarantować po ok. 4 godz. żarzenia włókna katody. Przed rozpoczęciem analizy, system wymaga założenia bazy danych (nazwy projektu), zapewnienie chłodzenia detektora EDS oraz podanie ustawień mikroskopu, tzn. napięcia przyspieszającego, prądu wiązki, powiększenia obrazu oraz odległości roboczej (WD). Po ustawieniu wiązki elektronowej w miejscu analizy i włączeniu układu pomiarowego, widmo energii dyspersji wszystkich pierwiastków występujących w badanym mikroobszarze jest akumulowane w pamięci układu i wyświetlane na ekranie monitora.

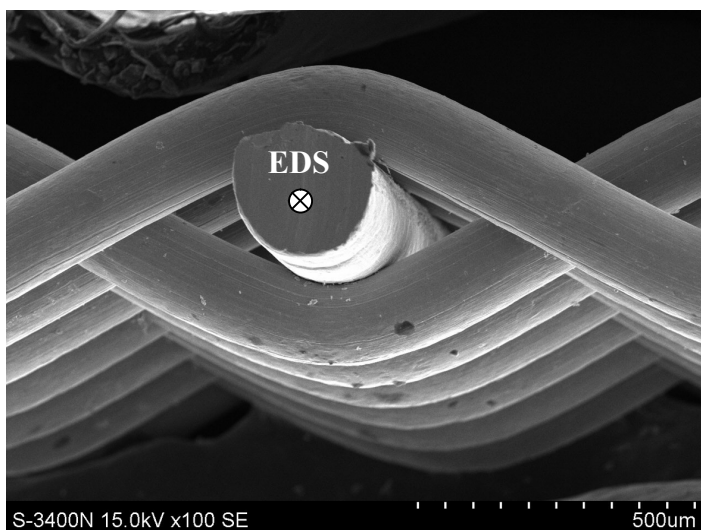
System NSS automatycznie identyfikuje piki rentgenowskie, skanując po wszystkich pierwiastkach układu okresowego, oprócz pierwiastków zaznaczonych automatycznie lub ręcznie w tabeli wzorców jako „wyłączone” (bez pierwszych czterech [19]: wodór, hel, lit i beryl). Widmo EDS składa się z względnie małej liczby linii, co czyni jakościową analizę spektralną szybką i wystarczająco pewną. Skład chemiczny próbki określa się na podstawie algorytmów analizy bezwzorcowej, w której stężenia pierwiastków normalizowane są do 100%. Składowe *ZAF* wprowadzają korekcje natężenia promieniowania X, uwzględniającą wpływ materiału próbki na wydajność wzbudzenia (Z), prawdopodobieństwo pochłaniania (A) i wtórną fluorescencję (F), przy niezmiennym ustawieniu kątowym detektora względem próbki.

3.1. Bezwzorcowa analiza ilościowa

Analizę punktową składu pierwiastkowego wykonuje się przy nieruchomej wiązce elektronów. Przykład standardowej analizy EDS omówiono dla siatki stalowej, pobranej z filtru do wody (rys. 5). Jest to siatka z filtra mechanicznego do wody, stosowanego w instalacjach domowych. Filtr zatrzymuje takie stałe zanieczyszczenia, jak np. piasek i rdza. W odróżnieniu od innych badanych filtrów, na których występował biało-żółty osad, na tym filtrze nie zauważono nieuzbrojonym okiem żadnych zanieczyszczeń. Przy względnie małych powiększeniach, obraz w detekcji elektronów

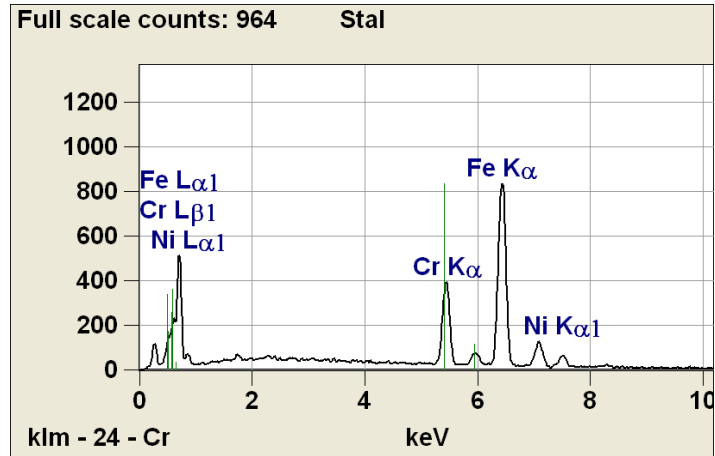
wtórnych (SE) charakteryzuje się doskonałą głębią ostrości. Można na nim uwidocznić splot siatki oraz zmierzyć grubość drutu, wykorzystując automatyczną skalę powiększenia obrazu, zaznaczoną w pasku menu (szacowana grubość ok. 250µm).

Fragment siatki zorientowano w ten sposób, by skupić wiązkę elektronów na środek przekroju poprzecznego przeciętego drutu (rys. 5). Napięcie przyspieszające wiązki wynosiło 15kV, a czas zliczania widma 30s.



Rys. 5. Przekrój drutu z zaznaczonym miejscem analizy punktowej, pow. 100×
Fig.5. Wire cross-section with selected point of spectral analysis, 100×

Rysunek 6 przedstawia widmo energii dyspersji promieniowania rentgenowskiego z wybranego punktu (mikro-obszaru) próbki. Wyraźne piki promieniowania charakterystycznego K_{α} i serii L dla żelaza ^{26}Fe , chromu ^{24}Cr i niklu ^{28}Ni mówią nawet średnio zaawansowanemu metaloznawcy, że badana stal jest chromowo-niklowa, a więc nierdzewna [8]. Precyzja pomiaru wzrasta dzięki procedurom automatycznego poszukiwania maksimum piku (rys. 1, p. 3) – na przykład na widmie z rys. 6 zostały naniesione natężenia i teoretyczne położenia linii emisyjnych dla chromu. Natomiast dokładność analizy ilościowej jest uzależniona od błędów systematycznych modelowania widma (rys. 1), wprowadzonych do końcowych wyników. Przed wyliczeniem korekty *ZAF*, potrzebnej do równania (1), położenie i szerokość każdego piku przechodzą zaawansowaną obróbkę, np. do krzywej Gaussa (rys. 1, p. 5 i 6). Wyniki pomiaru stężenia pierwiastków są przedstawiane w formie tabelarycznej (tab. 1). Lista analizowanych pierwiastków jest tworzona automatycznie - na podstawie wszystkich pików oznaczonych jako „zidentyfikowane” przez system NSS - lub manualnie (np. wybierając opcję „wyłączony” dla węgla).



Rys. 6. Widmo promieniowania X stali nierdzewnej (eksperyment)
 Fig. 6. Energy dispersive spectrum of stainless steel (experimental)

Table 1

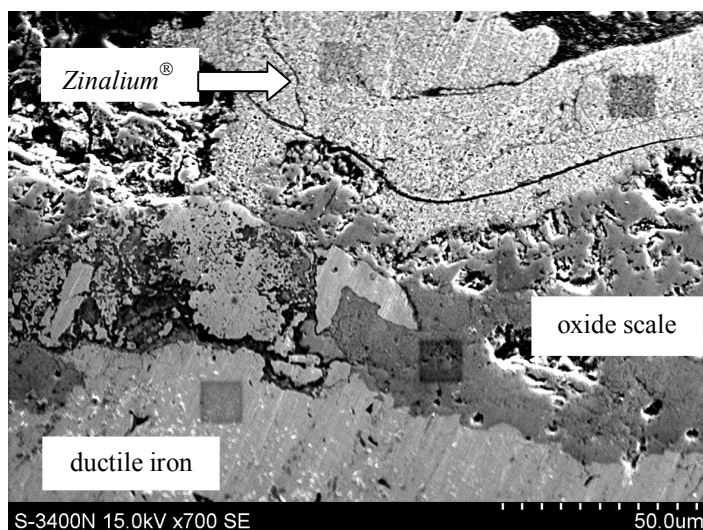
Wynik analizy EDS dla badanej stali nierdzewnej
 Results of EDS analysis of stainless steel investigated

Element	K-Ratio	Z	A	F	ZAF	Wt. %	Wt. % Error	Atom %
Fe K	0,71	1,002	1,019	0,992	1,012	72,54	±1,11	71,86
Cr K	0,21	0,999	1,006	0,879	0,884	18,59	±0,44	19,78
Ni K	0,08	0,990	1,065	1,000	1,054	8,87	±0,96	8,36
Total						100,00		100,00

Z analizy punktowej zawartości pierwiastków wynika, że siatka filtru została wykonana ze stali typu ANSI 304, zwanej dawniej 18/8 (o zawartości 18% wag. Cr i 8% wag. Ni). Jest to szeroko stosowana stal o strukturze austenitycznej, odporna na korozję elektrochemiczną, wytrzymała i ciągliwa oraz spawalna, z ograniczoną zawartością węgla do 0,03 % C [8].

3.2. Obliczenia chemiczne oparte na stechiometrii

Analizę jakościową EDS można wykonać przy skanującej wiązce elektronów. Im mniejszy bywa obszar powierzchni skanowany wiązką, tym większe uzyskamy powiększenie próbki. Na rys. 7 przedstawiono przekrój przez warstwę ze stopu *Zinalium*[®] [9], nałożoną w grubości ok. 70µm na wodociągową rurę z żeliwa sferoidalnego. Jak wynika z systematycznych badań mikroskopowych rur, powłoka cynkowa i podłoże żeliwne są przedzielone warstwą tlenkową o grubości ok. 70µm [10, 11]. Celem analizy EDS było zbadanie pochodzenia zgorzeliny. Minimalne powiększenie obrazu, pozwalające odróżnić poszczególne warstwy strukturalne w badanej próbce wynosi ok. 500-700 razy.

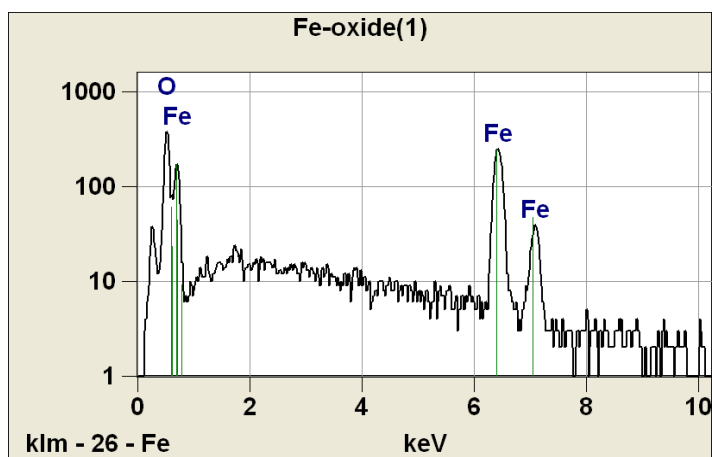


Rys. 7. Zgląd poprzeczny powłoki i obszary nawęglone podczas mikroanalizy, pow. 700×
 Fig. 7. Cross-section of the coating and carbon-contaminated areas of microanalysis, 700 ×

Aby można było dokładnie ustawić wiązkę w obrębie analizowanego mikro-obszaru, w analizach ilościowych niejednorodnych strukturalnie materiałach konieczne jest bardzo staranne przygotowanie zglądu metalograficznego. Każda nierówność powierzchni wprowadza bowiem trudne do oszacowania błędy w pomiarze natężenia widma. Wypukłość o wysokości 0,1µm może obniżyć wartość mierzonego natężenia o 5-7%, gdyż czynnik absorpcji A (w ZAF) wzrasta lokalnie [5]. Dlatego analiza jednego punktu pomiarowego nie może być reprezentatywna dla całej próbki.

Widma EDS zebrano z różnych jednorodnych miejsc próbki, gdzie pojedynczy obszar skanowania wynosił $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Analizowane miejsca są ciemniejsze na obrazie SE (rys. 7), ponieważ ze wzrostem czasu analizy w miejscach skupienia wiązki osadza się węgiel. Przy rozważaniu rozdzielczości przestrzennej promieniowania X należy uwzględnić strefę rozproszenia niesprężystego elektronów (rys. 2), by analizowany mikro-obszar nie zachodził na granicę rozdziału dwóch różnych składników. Widmo na rys. 8 (logarytmiczna skala natężenia) pochodzi z jednorodnego obszaru zgorzeliny podpowłokowej. Pik węgla C-K przy 0,28 keV został wyłączony z analizy jako artefakt. Z tab. 2 wynika, że żelazo łączy się z tlenem w stosunku 7:3. Wykorzystując proste obliczenia chemiczne (masy atomowe pierwiastków w cząsteczce tlenku żelaza) [12], otrzymano związek Fe_2O_3 . Obowiązująca norma [13] nie wymaga oczyszczenia powierzchni rur wodociągowych z warstwy tlenkowej, która jest produktem wyżarzania odlewów z żeliwa sferoidalnego. Badania mikroskopowe stawiają pod znakiem zapytania skuteczność metalizacji natryskowej dla ochrony przeciwkorozyjnej

zur, gdyż stop *Zinalium*[®] zamiast na żeliwie sferoidalnym został zastosowany na grubo-kryształicznym tlenku Fe₂O₃, przylegającym słabo do powierzchni rury [14].



Rys. 8. Widmo promieniowania X zgorzeliny podpowłokowej (logarytmiczne)
Fig. 8. Energy dispersive spectrum of the sub-coating oxide scale (logarithmic)

Table 2

Wynik analizy EDS dla zgorzeliny podpowłokowej
Results of EDS analysis of the undercoating oxide scale

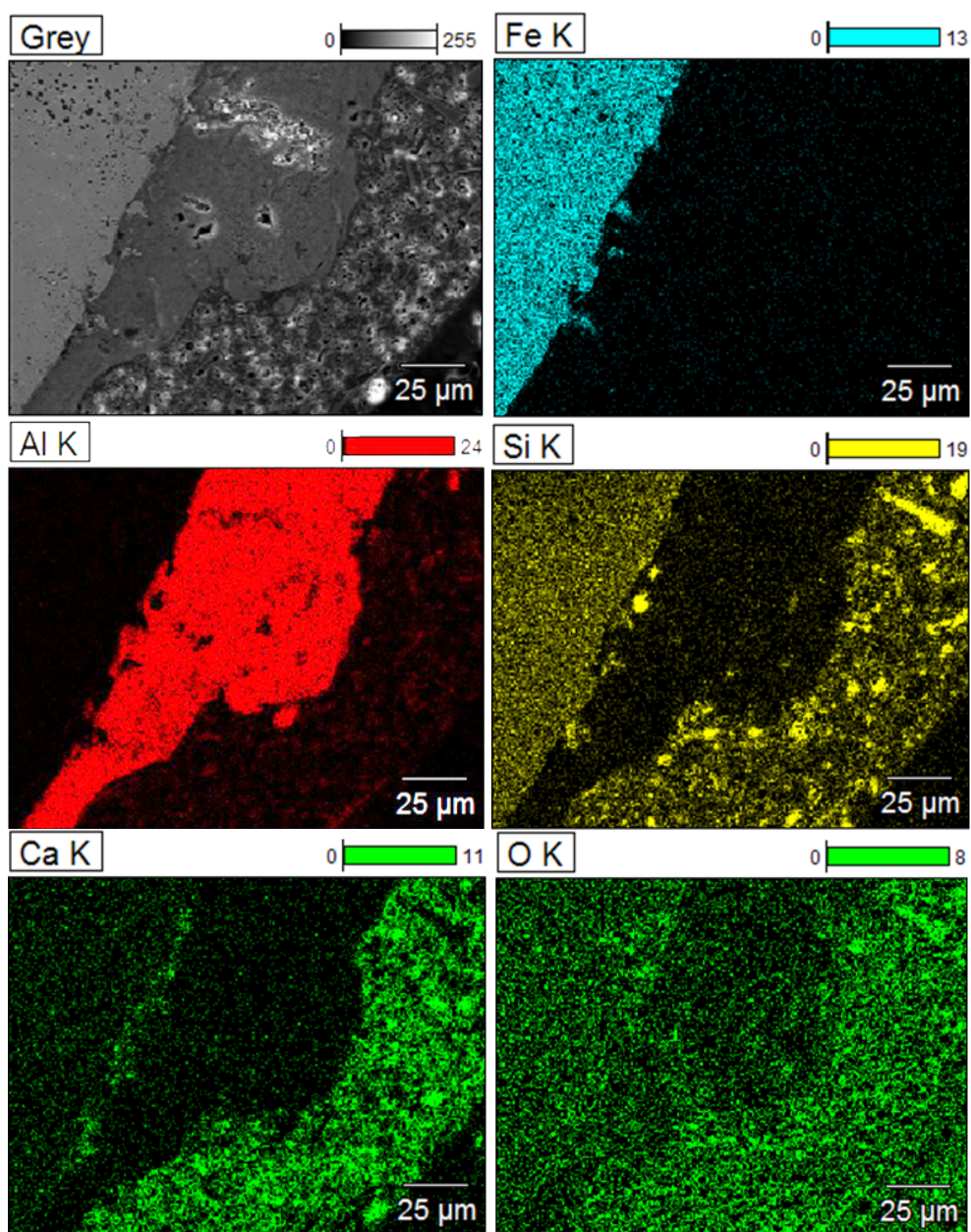
Element	K-Ratio	Z	A	F	ZAF	Weight %	Atom %
O K	0,25	0,849	1,680	0,998	1,422	30,80	60,84
Fe K	0,75	1,092	0,996	1,000	1,088	69,20	39,16

3.3. Badania jednorodności próbki przy użyciu mapy promieni X¹⁾

Oprócz niejednorodności rozmieszczenia danego składnika struktury, w badanej próbce możliwe są ukryte pod powierzchnią wrostki czy wtrącenia od innych składników, wpływające na wynik pomiaru. Dlatego ilościowa analiza składu pierwiastkowego powinna być poprzedzona badaniami jednorodności analizowanego miejsca. Podobnie jak skaningowe obrazy elektronowe, w EDS można uzyskać obraz względnego rozmieszczenia stężenia pierwiastków na powierzchni próbki (rys. 9). W tym celu analizator energii ustawia się na wybraną linię rentgenowską z zebranego widma, podczas gdy pierwotna wiązka skanuje po powierzchni próbki synchronicznie z wiązką elektronową na monitorze komputera [4].

¹⁾ Mapping wykonano podczas warsztatów firmy Hitachi na Politechnice Warszawskiej w październiku 2011r.

Przekazywane sygnały tworzą mapę rozmieszczenia danego pierwiastka w postaci jasnych punktów, których zagęszczenie wzrasta w miejscach o większym stężeniu. Czulość masowa analizy EDS zależy w istotny sposób od stosunku sygnału do tła. Uzyskanie mapek rozkładu jest możliwe dla stężeń pierwiastka powyżej 1% [7], ponieważ piki pierwiastków śladowych jest niezwykle trudno oddzielić od tła (rys. 9, mapa O-K). Dla stężeń kilka dziesiątych procenta i niżej, natężenie pików przewyższa tło jedynie ok. 30-50 % [5]. Błędy w wycięciu tła mogą wynikać z różnego natężenia tła po lewej i po prawej stronie pików (patrz rys. 8). Dlatego w pomiarach tła wykorzystuje się zależność natężenia widma ciągłego od liczby atomowej pierwiastka [6].



Rys. 9. Mapa rozkładu pierwiastków w przekroju poprzecznym wielowarstwy
 Fig. 9. Map of element distribution in cross-section of the multilayer

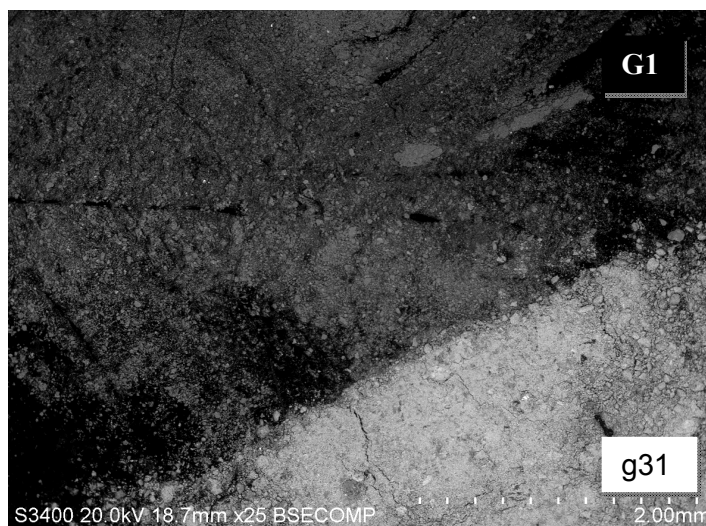
Na rys. 9 zamieszczono obraz SE próbki wielowarstwowej (oznaczony „Grey”) oraz kilka mapek rozkładu pierwiastków chemicznych na powierzchni skanowania. Powierzchnia próbek metalicznych łatwo się utlenia w powietrzu (zanim włożymy próbkę do próżni), stąd obecność „zazumionego” sygnału od cienkiej warstewki tlenkowej (mapa O-K). Z mapki Si-K wynika, że krzem występuje równomiernie w podłożu żeliwnym (w obszarze zawierającym żelazo na mapie Fe-K). Ponadto, warstwa epoksydowa zawiera duże ilości Ca (patrz mapę Ca-K) z nierównomiernym rozkładem Si. Warstwa glinu ma zmienną grubość, od ok. 10 μ m do 75 μ m (patrz mapę Al-K).

Z powodu niskiej rozdzielczości przestrzennej promieniowania X (obszar emisji ok. 2-5 μ m), mapki EDS nie dostarczają ilościowej informacji, uzyskiwanej w pomiarach punktowych widma. Niemniej, każdy pierwiastek może być przedstawiony w innym kolorze, co się przydaje przy wyodrębnieniu lokalizacji danego pierwiastka o stężeniu powyżej 1% wag. w próbkach wieloskładnikowych (np. w zaprawach cementowych). Mapping¹⁾ służy również do obrazowania gradientów składu chemicznego na przekroju próbki, np. zubożenia powierzchni w dany pierwiastek.

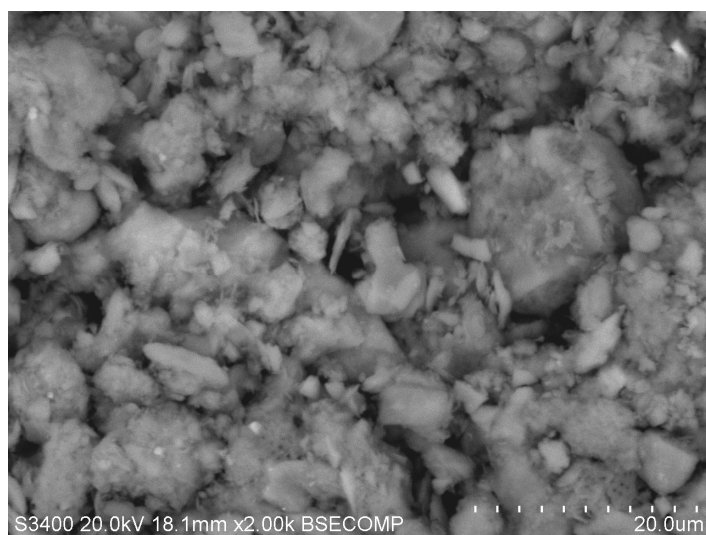
3.4. Obrazowanie rozkładu liczby atomowej

Uzyskanie „quasi-chemicznego” kontrastu na obrazach skaningowych w SEM, tzw. kontrastu Z, jest możliwe dzięki detekcji elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) z próbki. Są to elektrony wiązki pierwotnej, które wskutek siły hamowania w kulombowskim polu jąder atomowych, odbijają się sprężysto (bez utraty energii kinetycznej) niemal prostopadłe od powierzchni próbki. Rysunek 10 jest dowodem na użyteczność kontrastu Z w porównaniach składu chemicznego podobnych jakościowo materiałów.

Na obrazie BSE zestawiono obok siebie osady denne pobrane z różnych punktów pomiarowych (oznaczonych numerami G1 i g31). Punkt pomiarowy G1 położony jest w centralnej, przyzaporowej części Zbiornika Goczałkowice. W osadach dominuje frakcja ilasta [15] (rys. 11), natomiast stężenie żelaza wynosi 34 mg Fe/ g suchej masy. Punkt pomiarowy g31 jest zlokalizowany po południowo-wschodniej stronie zbiornika, w rejonie przepompowni Frelichów, w którym żelazo stanowi naturalne zanieczyszczenie środowiska [16]. W osadach dominuje frakcja piaszczysta [15]. Zawartość żelaza w tym punkcie pomiarowym wynosiła 140 mg Fe/ g suchej masy.



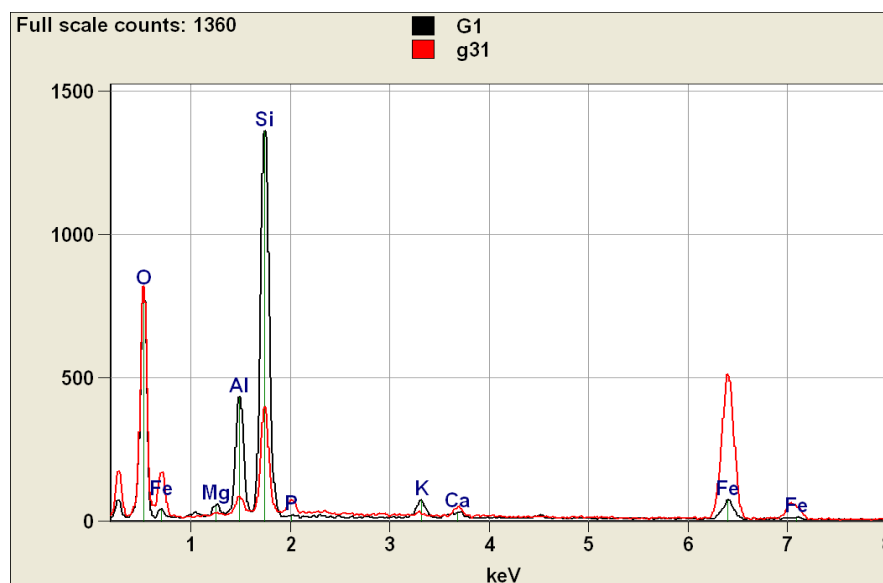
Rys. 10. Osady różniące się składem, obrazowane w kontraście Z, pow. 25×
 Fig. 10. Sediments of different composition imaged in Z-contrast, 25×



Rys. 11. Powiększony obraz, wskazujący na miąższość badanego osadu, pow. 2000×
 Fig. 11. Magnified image indicating the fineness of the investigated sediment, 2000×

Kontrast Z polega na tym, że materiał zawierający cięższe pierwiastki będzie rozpraszał więcej elektronów wstecznych BSE i będzie wyglądał na jaśniejszy. Interpretacja obrazów BSE jest zatem następująca: w kontraście Z osad ilasty nr. g31 występuje jako jasny składnik ze względu na większe stężenie ^{26}Fe , gdyż żelazo jest cięższe od krzemu ^{14}Si , który z kolei jest głównym składnikiem osadu nr. G1.

Zestawienie widm EDS pobranych z każdego osadu osobno, potwierdza obserwacje (rys. 12). Analiza została przeprowadzona z obszarów ok. $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ przy napięciu przyspieszającym wiązki skanującej 20 kV. Symulacja Monte Carlo wykazuje, że dla energii wiązki pierwotnej 20 kV strefa rozproszenia BSE sięga na ok. $1 \mu\text{m}$ w próbce [7].



Rys. 12. Zestawienie widm dyspersji energii dla dwóch badanych osadów
 Fig. 12. Comparison of the energy dispersion spectra of two sediments

Table 3

Wyniki analizy EDS dla badanych prób osadów
 Results of EDS analysis of the sediment samples

Specimen nr	Elemental composition, wt %							
	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Fe
G1	1,46	1,59	15,27	61,77	0,90	4,67	1,44	12,90
g31	0,23	0,39	2,84	15,49	2,60	0,36	1,37	77,21

Wiadomo, że analiza ilościowa osadów metodą EDS nie jest dokładna, ze względu na ich złożony skład i dużą miękkość [1, 18]. Obliczenia stężeń obejmują tylko pierwiastki z liczbą atomową $Z \geq 11$ (tab. 3). Dla osadu nr. G1 otrzymano intensywne piki promieniowania charakterystycznego z glino-krzemianów oraz niedużo żelaza. Osad nr. g31 zawiera głównie żelazo-krzem oraz większość z wykrytych pierwiastków w ilości śladowej (0,2 - 1,0% wag). Wyniki ilościowej analizy EDS mogą być uwzględnione tylko jako estymacja, ponieważ błędy w korekcji *ZAF* dla próbek „proszkowych”, nawet przy wyłączeniu pierwiastków lekkich z analizy (np. tlenu ^{16}O), mogą być i tak znaczne [1, 7].

4. Wnioski

W ponad połowie zadań badawczych można się ograniczyć do analizy jakościowej składu pierwiastkowego materiałów stałych, czyli do odpowiedzi na pytanie jakie pierwiastki są w próbce, i nie wykonywać analizy ilościowej. Zapotrzebowanie na wyniki ilościowe techniką EDS jest duże. Jednak większość problemów badawczych wymaga wiedzy na temat struktury materiału i dokładne

przygotowanie analizy EDS. Ogólnie, na precyzję liczonych stężeń poszczególnych pierwiastków ma wpływ dokładność pomiaru natężenia względnego wszystkich pierwiastków w próbce (poprzez korektę ZAF). Zasadniczo operuje się hipotetycznym składem próbki, tzn. bez pierwiastków lekkich, lub stosując zależności stechiometryczne, a wyniki pomiarów widma przyrównuje się do 100%.

Ilościowe badania metodą EDS nie można traktować rutynowo, tak jak inne metody spektralno-chemiczne [17]. Wiarygodność analizy zależy od wprawy operatora, sumiennego wykonania eksperymentu i poprawności postawienia problemu. Należy pamiętać, że spektroskopia dyspersji energii (EDS) jest efektywna tylko dla materiałów określonej klasy, zawierających pierwiastki ciężkie, i to w stężeniu powyżej śladowego [17-19]. Ze względu na trudności metodologiczne różnych etapów analizy i opracowania wyników, przeprowadzenie konkretnych pomiarów na mikroskopie skaningowym za pomocą techniki EDS jest równoznaczne z wykonaniem pracy naukowo-badawczej.

Podziękowanie

Praca została wykonana w ramach działalności statutowej nr Ś-3/440/2013/DS Instytutu Zaopatrzenia w Wodę i Ochrony Środowiska, Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Krakowskiej.

Literatura

- [1] Goldstein J. I., Newbury D.E., et al., *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2003.
- [2] Zhigang R. Li (ed.), *Industrial applications of electron microscopy*, Marcel Dekker, Inc., New York & Basel, 2003.
- [3] Wassilkowska A., Dąbrowski W., *Zastosowanie mikroskopii elektronowej do badania rur żeliwnych – część I – Struktura wykładziny z zaprawy cementowej*, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 4, 2012, 154-159.
- [4] Barbacki A.(ed.), *Mikroskopia elektronowa*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 2003.
- [5] Szummer A.(ed.), *Podstawy ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1994.
- [6] Кальнер В.Д., Зильберман А. Г., *Практика микросондовых методов исследования металлов и сплавов*, Издательство Металлургия, 1981.
- [7] Żelechower M., *Wprowadzenie do mikroanalizy rentgenowskiej*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2007.
- [8] PN-EN 10088-1, *Stale odporne na korozję, część 1: Gatunki stali odporne na korozję*, 2007.
- [9] ZINALIUM PAM Technologies, Materiały: *ZINALIUM Saint-Gobain*, Edycja 2010-12.
- [10] Wassilkowska A., Dąbrowski W., *Zastosowanie mikroskopii elektronowej do badania rur żeliwnych – część II – Zabezpieczenia zewnętrzne oparte na cynkowaniu*, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 5, 2012, 206-211.
- [11] Wassilkowska A., Dąbrowski W., *Mikroskop elektronowy – narzędzie do oceny jakości rur żeliwnych i powłok ochronnych*, Instal 7/8, 2012, 63-66.
- [12] Matusewicz E., Matusewicz J., *Chemia*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa, 1989.
- [13] PN-EN 545, *Rury, kształtki i wyposażenie z żeliwa sferoidalnego oraz ich złącza do rurociągów wodnych – Wymagania i metody badań*, 2010.
- [14] Wassilkowska A., Dąbrowski W., *Wątpliwości co do ochrony rur żeliwnych przez cynkowanie*, Instal 10, 2013, 66-71.

- [15] Iwanicka K., Czaplicka-Kotas A., Ślusarczyk Z., Szostak A., *Miedź w środowisku wodnym zbiornika Goczałkowice*, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 2, 2014, 75-78.
- [16] Czaplicka-Kotas, A. Ślusarczyk Z., Zagajska J., Szostak A., *Analiza zmian zawartości jonów wybranych metali ciężkich w wodzie Jeziora Goczałkowickiego w latach 1994-2007*, Ochrona Środowiska 4, 32, 2010, 51-56.
- [17] BS ISO 22309, *Micro-beam analysis – Quantitative analysis using energy-dispersive spectrometry (EDS) for elements with an atomic number of 11 (Na) or above*, 2011.
- [18] Holton I., *Is Energy-Dispersive Spectroscopy in the SEM a substitute for Electron Probe Microanalysis?*, Microscopy and Analysis, 141, 2012, S4-S7.
- [19] Burgess S., Xiaobing Li, Holland J., *High special resolution energy dispersive X-ray spectrometry in the SEM and the detection of light elements including lithium*, Microscopy and Analysis, 6, 2013, S8-S13.