

UNIVERZA EDVARDA KARDELJA V LJUBLJANI
FAKULTETA ZA NARAVOSLOVJE IN TEHNOLOGIJO
VTOZD Montanistika, Odsek za metalurgijo

MAGISTRSKO DELO

HENRIK KAKER, dipl. ing. met.

KVANTITATIVNA ENERGIJSKO DISPERZIJSKA ANALIZA
NIMONIC 80 A V RASTRSKEM ELEKTRONSKEM MIKROSKOPU

Mentor: Prof. dr. Velibor Marinković

Ljubljana, 1986

Mentorju prof. dr. Veliboru Marinkoviću se zahvaljujem za koristne dopolnitve in napotke, ki mi jih je dal med izdelavo tega dela. Prav tako se tudi zahvaljujem vsem sodelavcem iz Železarne Ravne, ki so mi karkoli pomagali pri izdelavi tega dela.

VSEBINA

	stran
1.0. UVOD	1
2.0. ENERGIJSKI SPEKTROMETER	2
3.0. INTERAKCIJE ELEKTRONOV S SNOVJO	4
4.0. POSTOPEK KVANTITATIVNE RENTGENSKE MIKROANALIZE	7
4.1. Obdelava spektra	9
4.1.1. Odprava ubežnih vrhov	9
4.1.2. Odštevanje ozadja	10
4.1.3. Odštevanje prekrivajočih vrhov	12
4.1.4. Izračun čistih elementnih intenzitet	13
4.2. Semi- kvantitativna mikroanaliza	16
4.3. Kvantitativna mikroanaliza	16
4.3.1. Popravek zaradi razlik v atomskem številu med vzorcem in standardom	17
4.3.2. Popravek zaradi absorpcije	19
4.3.3. Popravek zaradi sekundarne fluorescence	21
4.3.4. Popravek vsled zveznega rentgenskega sevanja	23
4.3.5. Iterativni postopek	24
4.3.6. Program FRAME	
5.0. OSNOVNE KARAKTERISTIKE ZLITINE NIMONIC 80 A	25
6.0. EKSPERIMENTALNO DELO	27
6.1. Priprava vzorcev za REM	27
6.2. Delovni pogoji pri analizi z ES	27
6.3. Postopek in primer kvantitativne mikroanalize z ES	28
7.0. MORFOLOŠKE ZNAČILNOSTI ZLITINE NIMONIC 80 A IN NJIHOV VPLIV NA KVANTITATIVNO MIKROANALIZO Z ES	29
8.0. KVANTITATIVNA MIKROANALIZA FAZ V ZLITINI NIMONIC 80A Z ES PO METODI BREZ STANDARDOV	31
9.0. PRIMERJAVA REZULTATOV KVANTITATIVNE ES MIKROANALIZE PO METODI BREZ STANDARDOV IN S STANDARDI	
10.0. ANALIZA NAPAK, KI VPLIVAJO NA TOČNOST KVANTITATIVNE ES MIKROANALIZE	46
11.0. ZAKLJUČEK	58
12.0. UPORABLJENI SIMBOLI	60
13.0. LITERATURA	65
14.0. DODATEK	69

1.0. UVOD

Rastrski elektronski mikroskop je raziskovalno orodje, ki se zadnjih dvajset let mnogo in uspešno uporablja v znanosti in industriji pri reševanju številnih fundamentalnih znanstvenih kot tudi praktično tehnoloških problemov, ki nastopajo pri izdelavi, predelavi in obdelavi številnih materialov. Njegova uporabnost se bistveno poveča, če mu dodamo energijski spektrometer saj s tem dobimo možnost direktne mikroanalize faz v vzorcih vse do mikronskega nivoja.

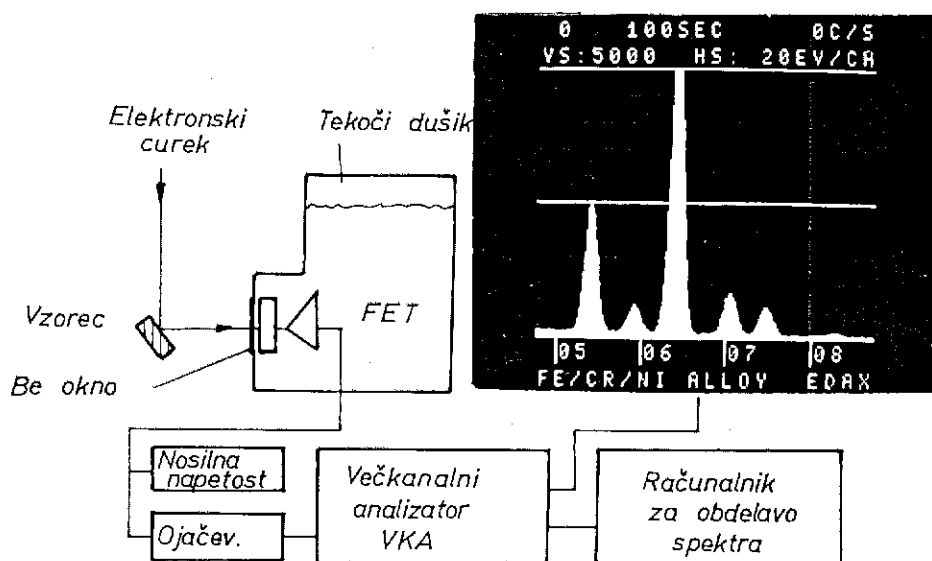
Kvantitativna mikroanaliza zajema točno meritev intenzitet spektralnih črt kemijskih elementov v vzorcu in standardu, izračun intenzitetnih razmerij in nato pretvorbo v koncentracije. Uporabljajo se tri metode kvantitativne mikroanalize: metoda s standardi, metoda z uporabo datoteke posnetih spektrov od standardov in metoda brez standardov. Metoda brez standardov je še posebej zanimiva, ker ne zahteva standardov in intenzitete za standardne elemente se izračunajo. Zelo pogosto se uporablja tam, kjer točnost analize ni prevladujoči faktor in nimamo na razpolago številnih kompleksnih standardov.

V okviru tega dela sem obravnaval postopke obdelave zbranega spektra z energijskim spektrometrom, metode kvantitativne mikroanalize in računske postopke za popravke v koncentracijah analiziranih elementov vsled razlik v atomskem številu med vzorcem in standardom, absorpcije in sekundarne fluorescence rentgenskega sevanja.

Kvantitativno mikroanalizo sem izvršil na nikljevi zlitini Nimonic 80 A. Opravi sem tudi primerjavo med metodo s standardi in brez standardov ter dobljene rezultate primerjal z rezultati kemijske analize in analiziral napake, ki vplivajo na točnost kvantitativne mikroanalize z energijskim spektrometrom.

2.0. ENERGIJSKI SPEKTROMETER

Pri elektronski mikroanalizi z rastrskim elektronskim mikroskopom (REM) ali el. mikrosondo določamo elementno sestavo in koncentracijo iz lege in višine vrhov v spektru rentgenskega sevanja, ki ga v vzorcu vzbudi elektronski curek. Spekter analiziramo z enim od dveh vrst spektrometrov, ki merijo a) valovno dolžino (uklonski spektrometer) ali b) energijo (energijski spektrometer -ES) izsevane rentgenske svetlobe ¹. Slika 1 prikazuje osnovno zgradbo ES.



Slika 1: Shema energijskega spektrometra.

Rentgenski fotoni vstopajo v detektor skozi tanko okno, ki ščiti detektor pred kontaminacijo iz notranjosti REM ². Detektor je Si kristal dopiran z Li, ki služi za električno kompenzacijo preostalih defektov v Si kristalni mreži. Vpadli rentgenski fotoni se absorbirajo nedaleč izpod površine Si kristala in ionizirajo Si atome. Nastane plaz fotoelektronov, ki ionizirajo druge Si atome in dvignejo elektrone iz valenčnega v prevodni pas. Za vsak tak naključni dogodek ³ je potrebno 3,8 eV tako, da je celotno število zbranih elektronov kar preprosto sorazmerno energiji vpadlih rentgenskih fotonov. S primerno napetostjo (običajno - 500 ali - 700 V) dosežemo, da nastali elektroni in vrzeli zapuste detektor v času krajšem od rekombinacijskega časa, oziroma preden naslednji rentgenski foton vstopi v detektor. Detektor obratuje stalno na temperaturi tekočega dušika (- 196 °C) zato, da se zmanjša šum, omogoči točna meritev majhnih tokov in prepreči difuzija Li atomov

iz Si kristala. Ker je zbrani naboj na detektorju izredno majhen (npr. Na rentgenski foton ustvari samo nekaj sto elektronov, Ni rentgenski foton pa okrog 2000 elektronov) je treba izhodni signal iz detektorja ojačati. Kot predojačevalnik je v rabi tranzistor na poljski pojav (FET- field effect transistor), katerega izhod je stopničasta napetost. Višina vsake stopnice je sorazmerna energiji rentgenskih fotonov. Izhod iz predojačevalnika se nato nadalje ojači v ojačevalniku, katerega izhod je serija sunkov. Vsak sunek je dolg nekaj mikrosekund in njegova višina je sorazmerna energiji rentgenskega fotona. Signal iz ojačevalnika je nato voden v večkanalni analizator (VKA), kjer se signali razvrstijo in shranijo v spomin iz katerega jih je mogoče poklicati in predstaviti na zaslonu kot spekter. Spekter se nato obdeluje z računalnikom. Spektralna ločljivost ES je definirana kot razpolovna širina (širina vrha na polovici njegove višine) in je običajno podana za Mn K_{α} vrh (5,894 keV). S tem je RŠ poljubnega vrha v spektru mogoče izraziti kot¹:

$$R\dot{S} = \sqrt{R\dot{S}_{Mn} + 2,735 (E - 5894)} \quad (1)$$

kjer je:

RŠ - spektralna ločljivost vrha v spektru (eV)

$R\dot{S}_{Mn}$ - spektralna ločljivost Mn K_{α} vrha (eV)

E - energija vrha (eV)

Običajne vrednosti RŠ pri ES ležijo v območju 145 - 170 eV¹.

Velika prednost ES je, da nima gibljivih delov in, da so minimalne zahteve fokusiranja. Praktični izkoristek ES je dejansko 100 % od 3 do 20 keV. Območje detekcije je od Na (Z = 11) do U (Z = 92), seveda pa je s specialno konstruiranimi detektorji¹ možna tudi detekcija lahkih elementov (C, N, O, F). Popolna identifikacija karakterističnih vrhov v spektru, odštevanje ozadja, dobivanje čistih intenzitet, k-razmerij in kvantitativnih rezultatov za vse prisotne elemente v vzorcu je možna v nekaj minutah. Slaba stran Si (Li) detektorja pa je, da mora biti stalno ohlajen s tekočim dušikom in njegova majhna spektralna ločljivost (~ 150 eV) v primerjavi z uklonskim spektrometrom ($\sim 10 - 15$ eV)⁴. Spodnja meja detekcije ES je okrog 500 - 1000 ppm⁴. Vsi moderni ES imajo vgrajeno korekcijo za mrtvi čas⁵ in kopičenje sunkov^{6,7}.

Mrtvi čas sistema je čas, v katerem sistem dejansko obdeluje sunke in medtem ne sprejema novih sunkov. Do kopičenja sunkov pride, ko je čas med dvema zaporednima sunkoma manjši od časa potrebnega za ojačanje posameznega sunka.

3.0. INTERAKCIJE ELEKTRONOV S SNOVJO

Ko padejo elektroni z energijami v območju od 1 do 50 kV na površino vzorca in pri njihovem prehodu skozi snov interagirajo z atomi vzorca. V grobem lahko sipalne procese pri tej interakciji razdelimo na dva dela⁴:

- a) Elastično sipanje
- b) Neelastično sipanje

ELASTIČNO SIPANJE: je primarno odgovorno za nastanek odbitih elektronov (povratno sipanih elektronov). Elastični sipalni proces pa še lahko razdelimo na dva dela, to je Rutherford-ovo sipanje v Coulomb-ovem polju jedra atomov, ki je po vsej verjetnosti velikokotni sipalni proces (s spremembo v smeri vpadlega elektrona za več kot 90°) in večkratno sipanje, ki je sestavljeno iz številnih malokotnih sipalnih procesov.

NEELASTIČNO SIPANJE: pri tem nastajajo sekundarni elektroni, Auger-jevi elektroni, katodna luminiscenca, karakteristično in zvezno rentgensko sevanje. Sekundarni elektroni nastanejo pri neelastični interakciji vpadlih elektronov s šibko vezanimi elektroni v atomu. Katodna luminiscenca je pojav, da nastali sekundarni elektroni v snovi rekombinirajo v vrzelih nastalih pri interakciji vpadlih elektronov s snovjo. Rezultat je emisija fotoelektronov, ki imajo valovno dolžino v bližini vidnega ali infrardečega območja. Auger-jevi elektroni nastanejo s procesom dvojne ionizacije atomov. Karakteristično rentgensko sevanje nastane pri interakciji vpadlih elektronov z orbitalnimi elektroni, zvezno rentgensko sevanje pa pri interakciji z atomi jedra.

Iz kvantne teorije je Bethe⁴ dobil izraz za specifično izgubo energije vpadlih elektronov v vzorcu:

$$-\frac{dE}{dx} = 2 \pi e^4 N_0 \cdot \frac{Z}{A} \frac{\rho}{\epsilon_0} \ln \frac{1,166 E_0}{J} \quad (2)$$

kjer je:

- dE/dX - specifična izguba energije vpadlih elektronov na poti dX
 e - naboj elektrona
 N_0 - Avogadrovo število
 Z - atomsko število elementa
 A - atomska masa elementa
 E_0 - energija vpadlih elektronov
 φ - gostota vzorca
 J - srednji ionizacijski potencial

Specifična izguba energije preračunana na maso snovi v plasti z osnovno ploskvijo 1 cm^2 je masna specifična izguba energije S (ali zavorna moč):

$$S = - \frac{1}{\varphi} \cdot \frac{dE}{dX} \quad (3)$$

Doseg elektronov D je pot, ki jo naredi elektron v vzorcu preden se ustavi:

$$D = \int_{E=E_0}^{E=0} \frac{1}{dE/dX} \cdot dE \quad (4)$$

Z vstavitvijo enačbe (3) v (4) in množenjem z gostoto dobimo (Bethe-jev) masni doseg D_B (g/cm^2):

$$D_B = \varphi D = \int_{E=E_0}^{E=0} \frac{1}{(dE/dX)(1/\varphi)} \cdot dE = \int_{E=E_0}^{E=0} \frac{dE}{S} \quad (5)$$

Dober približek za ta integral je $D = k E_0^n$, kjer sta k in n skoraj konstantna parametra. V literaturi^{3,4} je podano mnogo izrazov za doseg elektronov D . Kanaya in Okayama⁴ podajata sledeči izraz:

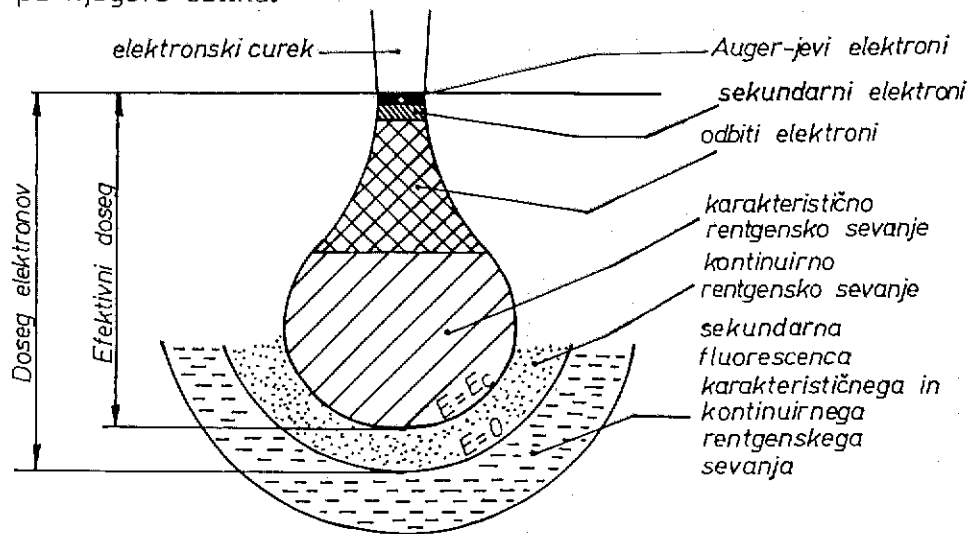
$$\varphi D = 0,0276 E_0^{1,67} \cdot A/Z^{8/9} \quad (6)$$

Za namene mikroanalize je v izrazu (5) zanimivo le energijsko območje med $E = E_0$ in $E = E_c$, kjer je E_c vzbujevalni potencial za želeno karakteristično rentgensko svetlobo. V literaturi^{3,4} so podani številni izrazi za ustrezne vrednosti masnega dosega, Reed⁴ podaja sledeči izraz:

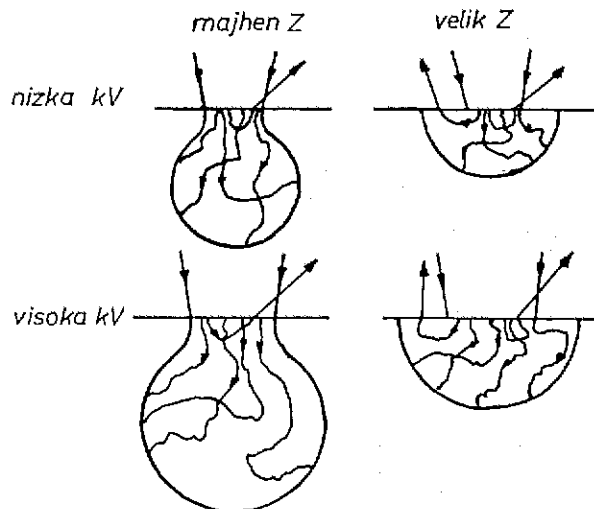
$$\varphi D = 0,077 (E_0^{1,5} - E_c^{1,5}) \quad (7)$$

Meritve masnih dosegov so izredno zahtevne in običajno se za njihovo določitev uporablja metoda Monte Carlo⁴, pri kateri se računalniško simulirajo trajektorije za večje število elektronov. Slika 2 prikazuje

vzbujevalni volumen za vzorec z majhnim atomskim številom in posamezna območja za nastale signale pri interakciji vpadlih elektronov z vzorcem. Slika 3 prikazuje vpliv pospeševalne napetosti in atomskega števila vzorca na velikost in obliko vzbujevalnega volumna. Pri vzorcih z majhnim atomskim številom večina elektronov prodre globlje v vzorec pred spremembo smeri za več kot 90° in se večina elektronov absorbira. Vzbujevalni volumen ima hruškasto obliko. Pri vzorcih z večjim atomskim številom je globina prodiranja vpadlih elektronov manjša in ker potekajo sipalni procesi bližje površini vzorca, pride do znatne emisije odbitih elektronov. Vzbujevalni volumen ima obliko poloble. Sprememba pospeševalne napetosti povzroči samo spremembo velikosti vzbujevalnega volumna ne pa njegove oblike.



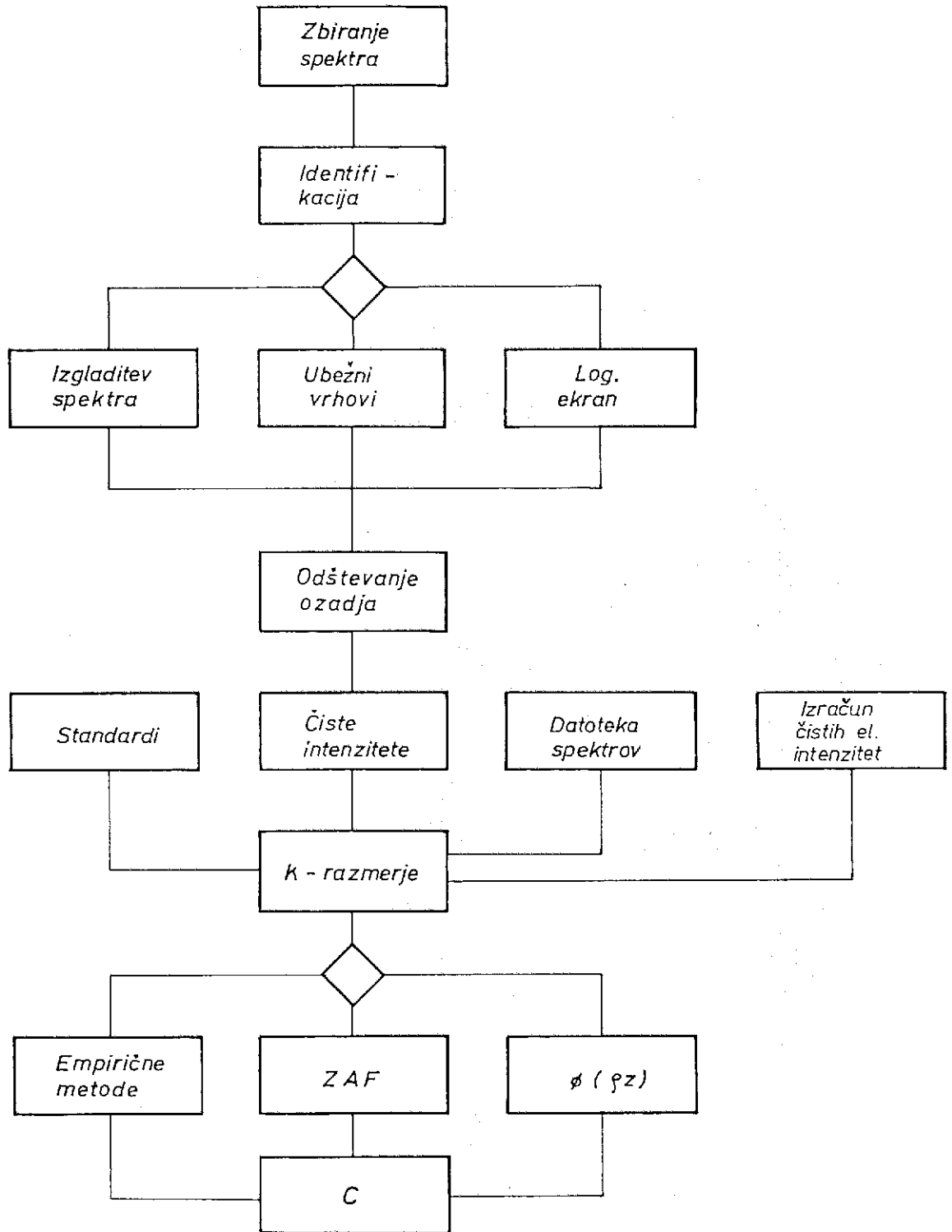
Slika 2: Vzbujevalni volumen vzorca z majhnim povprečnim atomskim številom.



Slika 3: Vpliv pospeševalne napetosti in atomskega števila na velikost in obliko vzbujevalnega volumna.

4.0. POSTOPEK KVANTITATIVNE RENTGENSKE MIKROANALIZE

Slika 4 prikazuje shemo postopka kvantitativne rentgenske mikroanalize z REM in ES⁸⁻¹⁵.



Slika 4: Postopek kvantitativne rentgenske mikroanalize z ES.

Pojasnila k shemi na sliki 4:

IDENTIFIKACIJA: v prvem koraku ugotovimo računalniško ali iz tabel karakterističnih emisijskih črt, kateri elementi so prisotni v preiskovanem vzorcu.

UBEŽNI VRHOVI: so vrhovi v spektru, ki izvirajo iz Si (Li) detektorja, njihova lega je 1,74 keV izpod glavnih vrhov v spektru.

IZGLADITEV SPEKTRA: je obdelava spektra s katero izboljšamo vizuelni izgled spektra in olajšamo odštevanje ozadja in prekrivajočih vrhov.

LOGARITMIČNI EKTRAN: zbrani spekter se prikaže na zaslonu v logaritmični skali, ki poveča manjše vrhove in s tem olajša njihovo identifikacijo v spektru.

OZADJE: izvira od zvezne rentgenske svetlobe in šuma in na njega so superponirani karakteristični rentgenski vrhovi.

ČISTA INTENZITETA: je intenziteta karakterističnega vrha v spektru po odštetju ozadja.

k - RAZMERJE: kvantitativna rentgenska mikroanaliza je osnovana na tem, da je razmerje čiste intenzitete (I_i) v preiskovanem vzorcu proti čisti intenziteti (P_i) od standarda, kar prvi približek za koncentracijo elementa (C_i) v preiskovanem vzorcu:

$$k_i = I_i / P_i \approx C_i \quad (8)$$

ZAF: popravki zaradi razlik v atomskem številu (Z), absorpciji (A) in fluorescenci (F) med preiskovanim vzorcem in standardom.

EMPIRIČNE METODE: z njimi izračunamo koncentracijo elementov v vzorcu na osnovi empirično določenih koeficientov (npr.: metoda Albee-Bence⁴)

\emptyset (φ z): metoda, ki je osnovana na izračunu Gauss-ovih izrazov za absorpcijo rentgenske svetlobe v vzorcu^{16,17}.

Vrste kvantitativne rentgenske mikroanalize^{18,19,20} so:

a) **Z UPORABO STANDARDOV:** merimo intenziteto na preiskovanem (neznanim) vzorcu in standardu, ki so običajno čiste kovine. Nato odštejemo ozadje in prekrivajoče vrhove na neznanim in standardnem vzorcu ter tvorimo k-razmerje. Za nadaljnjo obdelavo uporabimo enega izmed obstoječih programov za kvantitativno mikroanalizo. Standard in neznani

vzorec moramo meriti pod istimi analitičnimi pogoji (geometrija, pospeševalna napetost, tok curka in čas zbiranja spektra). Metoda je zamudna, vendar daje točne kvantitativne rezultate.

b) Z UPORABO DATOTEKE SPEKTROV: v analizi uporabimo namesto čistih elementnih standardov predhodno posnete spektre od standardov. Pri analizi moramo upoštevati popravke za izkoristek spektrometra, pospeševalno napetost, geometrijo in tokovni faktor. Tokovni faktor določimo z meritvijo na enem standardnem elementu iz datoteke spektrov po enačbi ²¹:

$$BCF_n = BCF_i \cdot \frac{BC_n}{BC_i} \quad (9)$$

Kjer je BC_n vrednost tokovnega faktorja za n-to meritev, BCF_i je začetna vrednost tokovnega faktorja, BC_i je začetni, BC_n pa tok v curku pri n-ti meritvi. Na ta način ima vsaka meritev svoj tokovni faktor, ki omogoča točen popravek variacij toka elektronskega curka.

c) METODA BREZ UPORABE STANDARDOV: je osnovana na tem, da čiste elementne intenzitete standardnih vzorcev izračunamo za dano pospeševalno napetost, geometrijo in izkoristek spektrometra, nato tvorimo k -razmerja. Metoda je izredno hitra, ne zahteva standardov, je pa manj natančna od metode z uporabo standardov.

4.1. OBDELAVA SPEKTRA

4.1.1. ODPRAVA UBEŽNIH VRHOV

Ubežni vrhovi izvirajo iz vzbujanja Si (Li) detektorja in se nahajajo 1,74 keV izpod glavnih vrhov v spektru. Odpravimo jih po metodi P. J. Statham-a ^{22,23}. Spekter iz VKA prenesemo v računalnik in za vsak kanal z energijo nad silicijevim K-absorpcijskim robom izračunamo relativno višino ubežnega (G) proti izvirnemu vrhu po izrazu ²³:

$$G = 0,0202 / [1 + E^2 (m+b)] \quad (10)$$

kjer je:

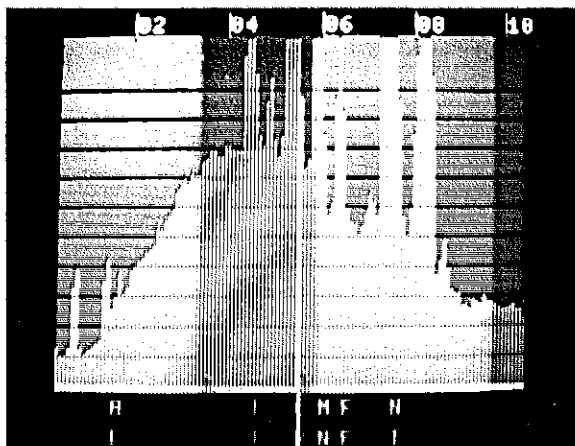
$$m = 0,01517 \cos \Theta - 0,000803$$

$$b = 0,0455 \cos \Theta + 0,01238$$

Θ - odzemni kot detektorja

Odprava ubežnih vrhov je posebno pomembna v nizko energijskem območju spektra in pri analizi majhnih vsebnosti elementov v vzorcu.

Slika 5 prikazuje spekter zlitine Nimonic 80 A z ubežnimi vrhovi.



Slika 5: Spekter Nimonic 80 A z ubežnimi vrhovi.

4.1.2. ODŠTEVANJE OZADJA

Za namene kvantitativne mikroanalize moramo odšteti ozadje od karakterističnih vrhov v spektru. Metode, ki se največ uporabljajo pri odštevanju ozadja so sledeče^{22,24-29}:

- enostavna interpolacija ali ekstrapolacija
- empirično modeliranje
- teoretični izračun ozadja
- filtrirne tehnike

EMPIRIČNO MODELIRANJE: z uporabo teorijskih in eksperimentalnih podatkov je možno najti analitične izraze, ki opisujejo ozadje. P. J. Statham²² je podal sledeči izraz za opis ozadja za vzorce katerih povprečno atomsko število je manjše od 30.

$$B(E) = K \exp \left(- \frac{3,65}{E^3} - 0,26 E \right) \quad (11)$$

kjer je:

- B(E) - intenziteta ozadja v spektru
K - Kramerjeva konstanta²⁷
E - energija ozadja v spektru

TEORETIČNI IZRAČUN OZADJA: ker je oblika ozadja odvisna od sestave vzorca se lahko ozadje izračuna. Ware in Reed²² podajata tale izraz za opis ozadja:

$$B(E) = K \left[\left(\frac{E_0 - E}{E} \right) f(\chi) \cdot \left(\exp \left(- \sum_i \mu_i \rho_i \chi_i \right) \right) + F(E) \right] \quad (12)$$

kjer je:

E_0 - energija vpadlih elektronov

$f(\chi)$ - samo- absorpcijski faktor

$F(E)$ - empirična konstanta

μ_i - absorpcijski koeficient za i -to plast v oknu detektorja

ρ_i - gostota i -te plasti v oknu detektorja

χ_i - absorpcijska pot i -te plasti v oknu detektorja

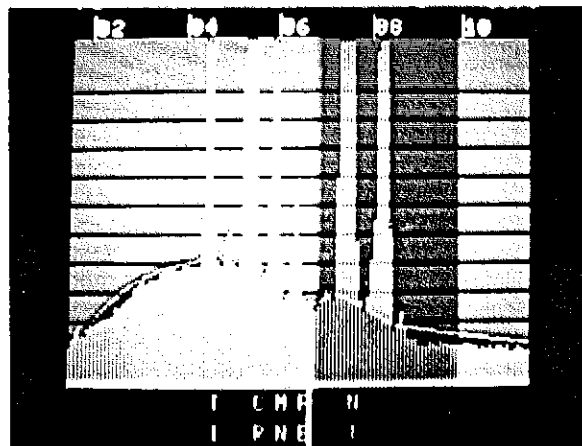
Eksponentni faktor v enačbi (12) podaja absorpcijo rentgenske svetlobe v Be oknu, Au kontaktni plasti in plasti mrtvega Si v oknu detektorja. V enačbi (12) ni narejen popravek za povratno sipane elektrone.

FILTRIRNE TEHNIKE: ki se uporabljajo za odštevanje ozadja, izkoriščajo dejstvo, da se funkcija oblike ozadja v spektru zelo počasi spreminja, medtem ko se funkcija oblike karakterističnih vrhov hitro spreminja. Običajno se uporabljata frekvenčna filtrska transformacija in digitalna filtrska aproksimacija.

Po Kramer-ju²⁷ je intenziteta ozadja:

$$B(E) = K Z (E_0 - E) \quad (13)$$

kjer je Z atomsko število. Eksperimenti številnih avtorjev²⁷ so pokazali, da enačba (13) precej dobro velja za območja nad 5 keV, njena točnost pa je v nizko energijskem območju spektra znatno poslabšana. Slika 6 prikazuje ozadje v spektru zlitine Nimonic 80 A.



Slika 6: Ozadje v spektru zlitine Nimonic 80 A.

4.1.3. ODŠTEVANJE PREKRIVAJOČIH VRHOV

Posledica slabe spektralne ločljivosti ES je znatno prekrivanje karakterističnih vrhov v spektru (npr. pri analizi medenine se znatno prekrivata vrha $\text{Cu } K_{\beta}$ (8,90 keV) in $\text{Zn } K_{\alpha}$ (8,639 keV). Metodi za odštevanje prekrivajočih vrhov, ki se zelo pogosto uporabljata sta ²⁹:

a) IZRAČUN FAKTORJEV PREKRIVANJA: faktor prekrivanja je definiran kot intenzitetni prispevek prekrivajočega elementa, to je v primeru Cu - Zn, število sunkov katere doda $\text{Cu } K_{\beta}$ v vrh $\text{Zn } K_{\alpha}$, deljeno z intenziteto vrha $\text{Cu } K_{\alpha}$. Tako je intenziteta $\text{Zn } K_{\alpha}$ podana s formulo:

$$I_{\text{Zn } K_{\alpha}} = I^*_{\text{Zn } K_{\alpha}} - g \cdot I_{\text{Cu } K_{\alpha}} \quad (14)$$

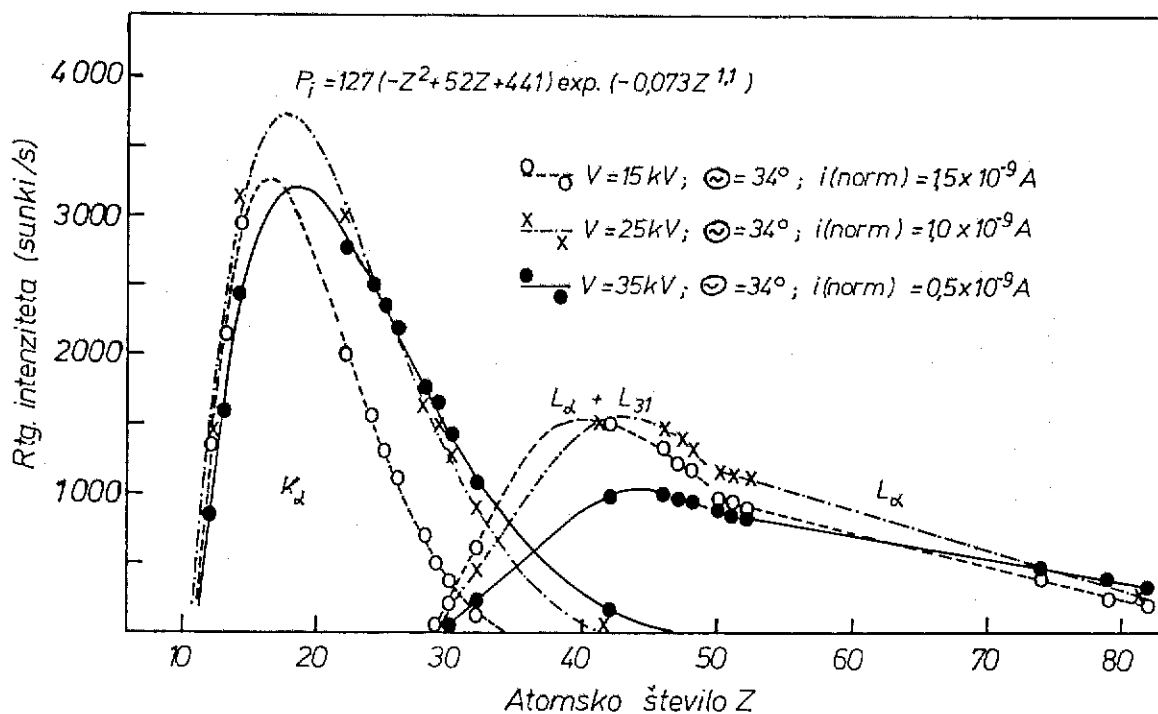
kjer je $I_{\text{Zn } K_{\alpha}}$ "prava" intenziteta $\text{Zn } K_{\alpha}$, $I^*_{\text{Zn } K_{\alpha}}$ je povečana intenziteta Zn vsled $\text{Cu } K_{\beta}$, g je faktor prekrivanja ($\text{Cu } K_{\beta} / \text{Cu } K_{\alpha}$ izmerjen na Cu standardu).

b) UPORABA RAČUNALNIŠKO IZRAČUNANIH PROFILOV VRHOV od standardov, ki se nato odštejejo od vrhov v spektru po metodi opisani v literaturi ³⁰.

4.1.4. IZRAČUN ČISTIH ELEMENTNIH INTENZITET

Čiste elementne intenzitete dobimo z meritvijo na standardih, z uporabo datoteke spektrov čistih elementnih standardov ali z matematičnim izračunom. F. Blum in M. P. Brandt³¹ sta leta 1973 prva izvršila analizo brez uporabe standardov, to je z matematičnim izračunom čistih elementnih intenzitet.

Slika 7 prikazuje odvisnost intenzitete rentgenskega sevanja od atomskega števila Z za tri različne pospeševalne napetosti in stalen odvzemni kot detektorja ter tok curka.



Slika 7: Odvisnost rentgenske intenzitete od atomskega števila Z (F. Blum in M. P. Brandt³¹).

J. C. Russ³² podaja tale izraz za izračun relativne čiste elementne intenzitete:

$$P = R (U - 1)^{5/3} \omega L f(\chi) T/A \quad (15)$$

kjer je:

P - relativna čista elementna intenziteta

R - efektivni tokovni faktor

U - vzbujevalno razmerje ($U = E_0 / E_c$)

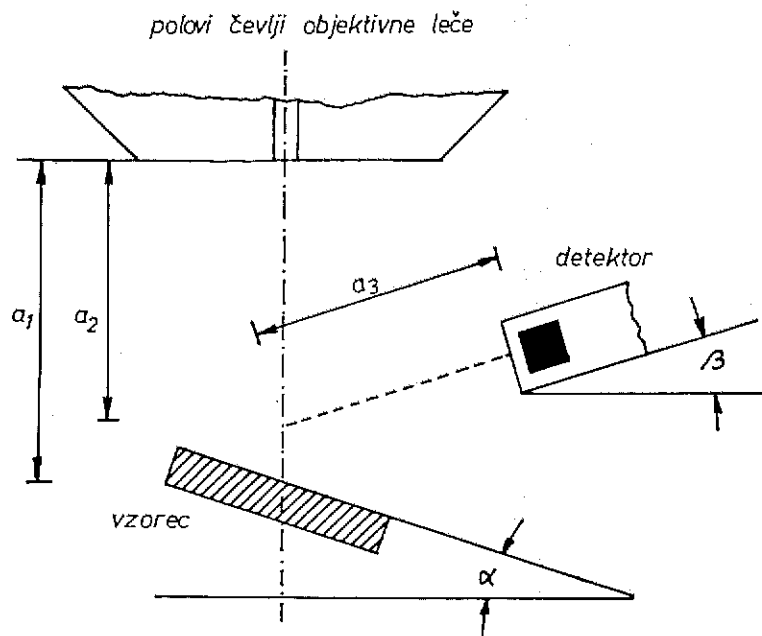
- ω - fluorescenčni pridelek
- L - relativna linijska intenziteta
- $f(\lambda)$ - samo- absorpcijski faktor
- T - izkoristek spektrometra
- A - atomska masa elementa

Efektivni tokovni faktor R opisuje delež vpadlih elektronov, ki ostanejo v vzorcu in ga vzbujaajo ter se izračuna po enačbi ³²:

$$R = \exp [-0,004 Z (U-1)^{0,3}] \cos (0,56 \alpha) \quad (16)$$

V enačbi (16) je α nagibni kot vzorca v REM.

Slika 8 prikazuje shemo geometrije pri mikroanalizi v REM.



$$a_4^2 = a_3^2 + (a_1 - a_2)^2 - 2 \cdot a_3 (a_1 - a_2) \cdot \cos (90 + \beta)$$

$$\frac{\sin (90 - \delta)}{a_3} = \frac{\sin (90 + \beta)}{a_4}$$

$$\Theta = \delta + \arctan (\tan (\alpha) \cos (\eta))$$

Slika 8: Shema geometrije pri mikroanalizi.

Fluorescenčni pridelek ω opisuje verjetnost, da ionizirani atom izseva rentgenski foton in je konstanta za vsak element.

Relativna linijska intenziteta izraža verjetnost, da ima izsevani rentgenski foton valovno dolžino, ki jo merimo (npr.: če vzbudimo 100 Fe atomov,

jih bo samo okrog 30 sevalo rentgenske fotone ($\omega = 0,3$) le približno 5/6 le-teh bo sevalo Fe K_{α} ($L = 5/6$). Izraz ωL se izračuna po enačbi ³²:

$$\omega L = W_1 \cdot Z^4 / (W_2 + Z^4) \quad (17)$$

Faktorja W_1 in W_2 sta podana v tabeli 1.

Faktor $f(\chi)$ opisuje samo absorpcijo rentgenskega sevanja v čistem elementnem standardu. J. C. Russ ³² podaja zanj sledeči izraz:

$$f(\chi) = 1 / (1 + 1,3 \cdot 10^{-6} \mu_s (\cos \alpha / \sin \Theta) (E_0^{1,65} - E_c^{1,65}))^2 \quad (18)$$

V enačbi (18) je μ_s samo-absorpcijski koeficient in se izračuna po enačbi ³²:

$$\mu_s = M_1 \cdot Z^{M_2} \quad (19)$$

Faktorja M_1 in M_2 sta podana v tabeli 1. Energijo absorpcijskega robu E_c za določen element in linijo si izračunamo po enačbi ³²:

$$E_c = A_1 Z^{A_2} \quad (20)$$

Faktorja A_1 in A_2 sta podana v tabeli 1.

Tabela 1: Vrednosti faktorjev A_1 , A_2 , M_1 , M_2 , W_1 in W_2 .

Linija	A_1	A_2	M_1	M_2	W_1	W_2
K	$5,70679 \cdot 10^{-3}$	2,18600	$2,94477 \cdot 10^5$	-2,56464	1,000	$1,15 \cdot 10^6$
L	$2,01587 \cdot 10^{-4}$	2,51830	$1,90666 \cdot 10^7$	-2,72348	3,555	$1,02 \cdot 10^8$
M	$2,85370 \cdot 10^{-6}$	3,11494	$7,22867 \cdot 10^9$	-3,56163	4,361	$7,50 \cdot 10^8$

Izkoristek spektrometra T je funkcija energije fotonov in je v območju 3 do 20 keV dejansko 100 %, pri nizkih ter visokih energijah pa znatno pade. Pri visokih energijah rentgenskih fotonov pade izkoristek zaradi tega, ker gredo fotoni skozi detektor brez dejanske absorpcije, pri nizkih energijah pa zaradi tega ker se delno absorbirajo v oknu detektorja. Izkoristek spektrometra na nizko energijski strani spektra se izračuna po sledeči empirični enačbi ³²:

$$T = \exp(-H/E^{2,8}) \quad (21)$$

V enačbi (21) je H konstanta okna, ki določa eksponentno padanje izkoristka pri nizkih energijah vsled absorpcije rentgenskih fotonov v oknu detektorja (Be okno + Au kontaktna plast + plast mrtvega Si) in se določi z meritvijo ³⁰.

4.2. SEMI- KVANTITATIVNA MIKROANALIZA

Semi-kvantitativna mikroanaliza je zasnovana na tem, da je razmerje čiste intenzitete v neznanem vzorcu in standardu enostavno k-razmerje. Čiste intenzitete dobimo tako, da odštejemo ozadje od karakterističnih vrhov. Dejansko je k-razmerje prva aproksimacija za koncentracijo elementa i v vzorcu, ki je:

$$C_i \approx k_i = I_i / P_i \quad (22)$$

oziroma

$$C_1 : C_2 : C_3 \dots = I_1 / P_1 : I_2 / P_2 : I_3 / P_3 \dots \quad (23)$$

kar daje semi-kvantitativne rezultate z relativno napako analize +/- 10 %.

4.3. KVANTITATIVNA MIKROANALIZA

Zaradi odvisnosti raznih procesov (doseg elektronov, ionizacija, absorpcija in sekundarna fluorescenca), ki določajo intenziteto emitirane karakteristične rentgenske svetlobe od sestave večkomponentnih vzorcev, pa dajo prave vrednosti koncentracij šele ustrezni popravki k-razmerij.

Splošna korekcijska enačba ima obliko⁴:

$$C = k k_Z k_A k_F k_C \quad (24)$$

kjer je:

k_Z - popravek zaradi razlik v atomskem številu (Z) med vzorcem in standardom

k_A - popravek zaradi absorpcije (A)

k_F - popravek vsled sekundarne fluorescence (F)

k_C - popravek vsled zveznega rentgenskega sevanja

Pogosto se ta metoda imenuje tudi ZAF metoda.

4.3.1. POPRAVEK ZARADI RAZLIK V ATOMSKEM ŠTEVILU MED VZORCEM IN STANDARDOM

Popravek zaradi razlik v atomskem številu med vzorcem in standardom je potreben zaradi dveh pojavov, to je zaradi povratnega sipanja elektronov in zaviranja elektronov v vzorcu. Oba pojava sta odvisna od povprečnega atomskega števila vzorca in standarda. Zaradi razlike med njima moramo uporabiti ustrezen popravek. Duncumb in Reed podajata sledečo enačbo za izračun k_Z^4 :

$$k_Z = \frac{R_V}{R_S} \cdot \frac{\int_{E_0}^{E_C} \frac{Q_i(E)}{S_V} dE}{\int_{E_0}^{E_C} \frac{Q_i(E)}{S_S} dE} \quad (25)$$

kjer je:

R_V - efektivni tokovni faktor za vzorec

R_S - efektivni tokovni faktor za standard

$Q_i(E)$ - ionizacijski presek za i-to oblo

S_V - zaviralna moč za vzorec

S_S - zaviralna moč za standard

Enačba (25) definira popravek zaradi razlik v atomskem številu med vzorcem in standardom. Izraz $Q_i(E)$ definira verjetnost, da bo elektron ioniziral i-to oblo. Presek za določeno oblo, npr: za K-oblo se izračuna po sledečem izrazu³⁴:

$$Q_K = 0,7 \bar{\pi} e^4 \cdot \left[\frac{1}{E_C^2} \cdot \frac{\ln U}{U} \right] \quad (26)$$

Povprečna zavorna moč \bar{S} se izračuna po enačbi Duncumba in Reed-a³²:

$$\bar{S}_i = \sum C_i \cdot S_i \quad (27)$$

$$\bar{S}_i = f(E_{ef}) \quad (28)$$

$$E_{ef} = \frac{E_0 + E_C}{2} \quad (29)$$

$$S_i = \frac{Z_i}{A_i} \ln \left[\frac{0,583 (E_0 + E_C)}{11,5 Z} \right] \quad (30)$$

Efektivni tokovni faktor R se izračuna po enem od številnih izrazov v literaturi ^{3,4,32}. Heinrich ³² podaja sledeči izraz ³²:

$$R_1 = T_1 - T_2 \ln (T_3 \bar{Z} + 25) \quad (31)$$

$$T_1 = 8,73 \cdot 10^{-3} U^3 - 0,1669 U^2 + 0,9662 U + 0,4523$$

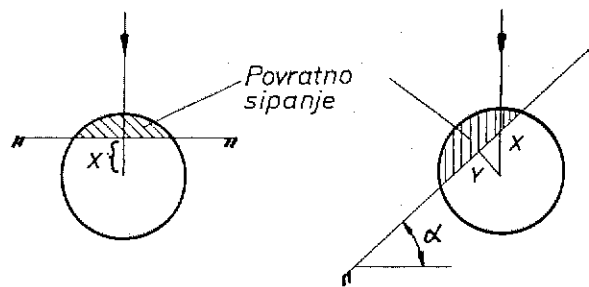
$$T_2 = 2,703 \cdot 10^{-3} U^3 - 5,182 \cdot 10^{-2} U^2 + 0,302 \cdot U + 0,1836$$

$$T_3 = (0,887 U^3 - 3,44 U^2 + 9,33 U - 6,43) / U^3$$

$$U = E_0 / E_c$$

$$\bar{Z} = \sum C_i \cdot Z_i$$

Enačba (31) velja za pogoje, ko je elektronski curek pravokoten na površino vzorca. Ker pa v REM analiziramo vzorce tudi pod različnimi nagibnimi koti je potrebno izraziti še odvisnost R od nagibnega kota vzorca α . Slika 9 prikazuje Archard - Mulvey-ev ³² model za izračun te odvisnosti.



Slika 9: Archard-Mulvey-ev model za izračun odvisnosti R od (J.C.Russ ³²).

Če enačbo (30) vstavimo v enačbo (25) dobimo poenostavljen izraz za izračun popravka zaradi razlike v atomskem številu med vzorcem in standardom (Z).

$$k_Z = \frac{R_V}{R_S} \cdot \frac{\bar{S}_S}{\bar{S}_V} \quad (32)$$

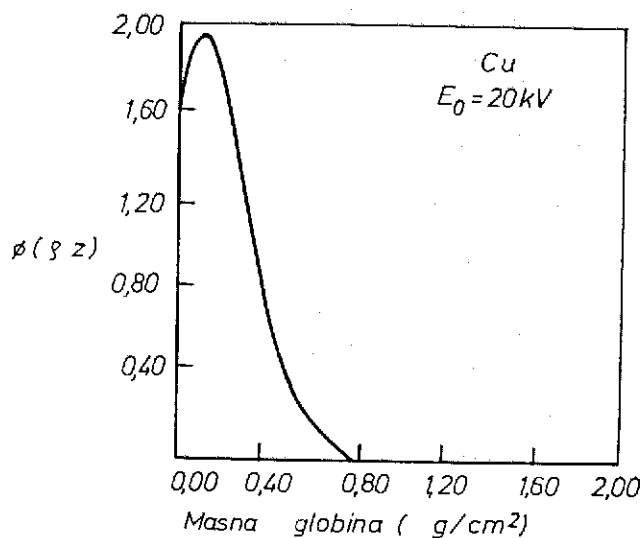
Za vzorce, ki imajo zelo majhno atomsko število Z je faktor R zelo velik zato ker večina vpadle energije ostane v vzorcu in večina elektronov, ki se povratno sipljejo izgubi svojo energijo na poti proti površini vzorca. Faktor S je tudi zelo visok, to pa zaradi tega, ker je razlika med energijo vpadlih elektronov in energijo absorpcijskega robu zelo velika. Obratno pa je za vzorce z velikim atomskim številom popravek zaradi razlik v atomskem številu majhen.

4.3.2. POPRAVEK ZARADI ABSORPCIJE

Rentgenski fotoni, ki so nastali v določeni globini v vzorcu, so na svoji poti do detektorja podvrženi absorpciji. Castaing⁴ je pokazal, da je intenziteta dI karakterističnega rentgenskega sevanja, brez absorpcije, proizvedena v plasti debeline dz , ki ima gostoto ρ v globini z pod površino:

$$dI = \emptyset(\rho z) d(\rho z) \quad (33)$$

kjer funkcija $\emptyset(\rho z)$ definira porazdelitev rentgenskega sevanja z globino v vzorcu. Slika 10 podaja primer izračunane krivulje $\emptyset(\rho z)$ za Cu.



Slika 10: Krivulja $\emptyset(\rho z)$ za Cu (H.Yakowitz⁴).

V odsotnosti absorpcije je celoten proizvedeni fluks:

$$I = \int_0^{\infty} \emptyset(\rho z) \cdot d(\rho z) \quad (34)$$

Toda, ker so rentgenski žarki na svoji poti do detektorja podvrženi procesu absorpcije, se enačba (34) modificira v:

$$I = \frac{d\Omega}{4\pi} \cdot C_i \int_0^{\infty} \emptyset(\rho z) \cdot e^{-\mu/\rho \cdot \text{csc} \Theta \cdot \rho z} \cdot d(\rho z) \quad (35)$$

kjer je:

$\frac{d\Omega}{4\pi}$ - prostorski kot detektorja

μ/ρ - masni absorpcijski koeficient

$\text{csc} \Theta$ - kosekans odzemnega kota detektorja

Če se v enačbo (35) uvede nova funkcija $f(\chi)$, ki je tudi porazdelitvena funkcija, vendar nima direktnega fizikalnega pomena, dobi enačba novo obliko:

$$I = \frac{d\Omega}{4\pi} \cdot C_i \cdot f(\chi) \quad (36)$$

Funkcija $f(\chi)$ je Laplace-ova transformacija funkcije $\emptyset(\rho z)$.

$$f(\chi) = \int \emptyset(\rho z) \cdot e^{-\chi \rho z} \cdot d(\rho z) \quad (37)$$

Faktor $\chi = \mu/\rho \cdot \text{csc} \Theta$ je absorpcijska pot, $f(\chi)$ se izračuna z uporabo Philibert-ovega izraza³²:

$$f(\chi) = \frac{1+h}{\left(1 + \frac{\chi}{\zeta_0}\right) \left(1 + h \left(1 + \frac{\chi}{\zeta_0}\right)\right)} \quad (38)$$

kjer je:

$$h = 1, 2 \cdot A/Z^2$$

$$\zeta_0 = 4,5 \cdot 10^5 \cdot / [E_0^{1,67} - E_c^{1,67}]$$

Masni absorpcijski koeficient vzorca je enak vsoti produktov koncentracij posameznih elementov in njihovih masnih absorpcijskih koeficientov.

Seveda pa ne poznamo koncentracij elementov v vzorcu. Vrednost za vsak element nadalje tudi variira z energijo rentgenskega fotona.

V literaturi³² je podano nekaj izrazov za izračun masnega absorpcijskega

koeficienta. Heinrich ³² podaja sledeči izraz:

$$\mu = L_1 \lambda^{L_2} \quad (39)$$

Faktorja L_1 in L_2 sta funkciji, odvisni od atomskega števila Z .

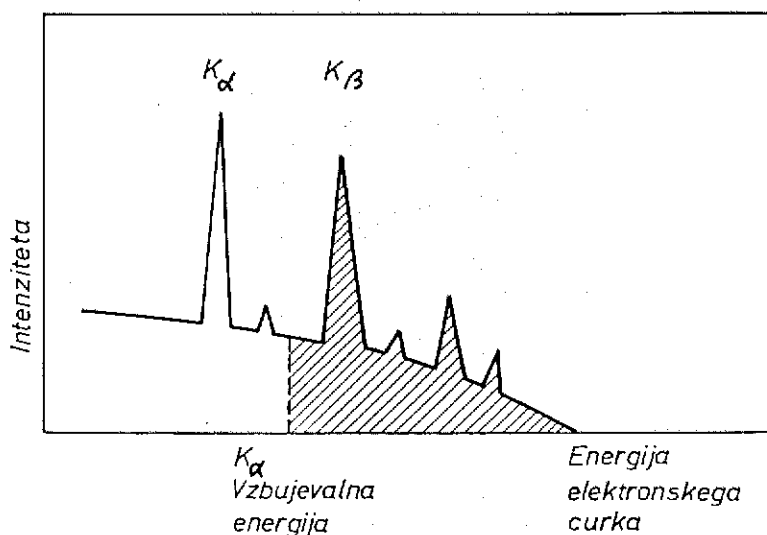
Absorpcijski korekcijski faktor k_A ima obliko:

$$k_A = \frac{f(\chi)_v}{f(\chi)_s} \quad (40)$$

Funkcija $f(\chi)$ je odvisna od pospeševalne napetosti. Če je pospeševalna napetost oziroma energija vpadlih elektronov zelo velika v primerjavi z energijo absorpcijskega robu, imamo zelo velik U in tudi zelo veliko vrednost $f(\chi)$ ter s tem tudi veliki absorpcijski popravek. Fizikalno to pomeni, da se pri veliki vrednosti U vzbujevalna globina poveča, vsled česa je večja tudi absorpcija.

4.3.3. POPRAVEK ZARADI SEKUNDARNE FLUORESCENCE

Fluorescenčni popravek upošteva dejstvo, da poljubno proizvedeni rentgenski foton v vzorcu, ki ima večjo energijo kot je energija absorpcijskega robu elementa, ki ga analiziramo, vzbuja fluorescenčno sevanje analiziranega elementa. Slika 11 prikazuje shematično emisijski spekter.



Slika 11: Shematični prikaz spektra. Črtkano področje predstavlja del spektra, ki more vzbujati K_α sevanje (J. C. Russ²²).

Intenziteta, ki jo dobimo od elementa A vsled sekundarne fluorescencence elementa B je³²:

$$I_f = 0,5 C_A \frac{\mu_B^A}{\mu_B} \cdot \frac{r_A - 1}{r_A} \cdot \omega_A \cdot I_B \quad (41)$$

kjer je:

I_f - intenziteta, ki jo dobimo od elementa A vsled sekundarne fluorescencence elementa B

C_A - koncentracija elementa A

$\frac{\mu_B^A}{\mu_B}$ - delež rentgenskega sevanja elementa B, ki se bo absorbiral v elementu A

$\frac{r_A - 1}{r_A}$ - delež rentgenskega sevanja, ki se bo absorbiralo v A in povzroča vzburjanje K-oble

ω_A - fluorescenčni pridelok elementa A

I_B - intenziteta elementa B

Zanima nas pa za koliko se je povečala intenziteta elementa A vsled fluorescencence elementa B. Običajno se v fluorescenčni korekturi uporablja enačba Reed-a³²:

$$k_F = 1 / (1 + \gamma) \quad (42)$$

V enačbi (42) γ označuje delež intenzitete v intenziteti elementa A, ki jo dobimo vsled fluorescencence elementa B. To intenziteto izrazimo z enačbo, ki izraža intenziteto elementa B relativno glede na intenziteto elementa A³²:

$$\frac{I_B}{I_A} = \frac{C_B}{C_A} \cdot \frac{\omega_B}{\omega_A} \cdot \frac{A_A}{A_B} \cdot \left(\frac{U_B - 1}{U_A - 1} \right)^{5/3} \quad (43)$$

Enačba (43) pove, da je intenziteta elementa B v povezavi z intenziteto elementa A preko različnih relativnih izrazov za koncentracijo, fluorescenčne pridelke, atomska teže in vzbujevalne energije. Ta enačba pa je del enačbe za izračun relativnih čistih elementnih intenzitet in tako lahko zapišemo splošno enačbo³²:

$$\gamma = 0,5 \cdot O \cdot C_A \frac{r_A}{r_B} \omega_B \frac{A_A}{A_B} \left(\frac{U_A}{U_B} \right)^{5/3} \frac{\mu_A^B}{\mu_V^B} \left(\frac{\ln(1+y)}{y} + \frac{\ln(1+\chi)}{\chi} \right) \quad (44)$$

kjer je:

O - faktor, ki izraža vrsto fluorescence (npr: če K sevanje vzbuja črto K ali če L sevanje vzbuja črto L je O = 1, če L vzbuja K je O = 4,76 in če K vzbuja L je O = 0,24)

r_A - višina absorpcijskega roba elementa A

r_B - višina absorpcijskega roba elementa B

ω_A - fluorescenčni pridelek za element A

U_A - vzbujevalno razmerje za element A

U_B - vzbujevalno razmerje za element B

μ_A^B - absorpcijski koeficient za absorpcijo rentgenske svetlobe elementa B v elementu A

μ_V^B - absorpcijski koeficient za absorpcijo rentgenske svetlobe elementa B v vzorcu.

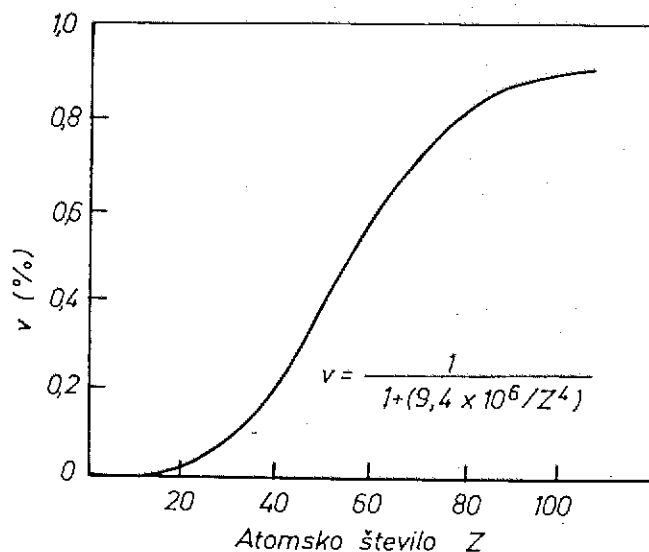
$$Y = G_0 / \mu_B$$

G_0 - Lenard-ov koeficient

$$\chi = \mu_A^{\text{csc}} / \mu_B$$

4.3.4. POPRAVEK VSLED ZVEZNEGA RENTGENSKEGA SEVANJA

Delež kontinuirnega rentgenskega sevanja, ki povzroča fluorescenco je pri mikroanaliznem delu v REM običajno majhen in tudi sam izračun je izredno zapleten, zato se v mikroanalizi redkeje uporablja. Slika 12 prikazuje delež indirektnih K-ionizacij zaradi kontinuirnega rentgenskega sevanja:



Slika 12: Delež indirektnih K-ionizacij (v) zaradi kontinuirnega rentgenskega sevanja (J. C. Russ³²).

4.3.5. ITERATIVNI POSTOPEK

Vsi kvantitativni izračuni v mikroanalizi se izvršujejo interaktivno³⁵, ker v vse korekcijske enačbe vstopamo s prvo oceno za koncentracijo in ker so ZAF faktorji funkcija:

$k_Z = f$ (pospeševalne napetosti, energije absorpcijskih robov elementov, masnih absorpcijskih koeficientov, povprečnega atomskega števila in geometrije)

$k_A = f$ (pospeševalne napetosti, energije absorpcijskih robov elementov, masnih absorpcijskih koeficientov in geometrije)

$k_F = f$ (masnih absorpcijskih koeficientov, pospeševalne napetosti, energije absorpcijskih robov in geometrije)

Vsi ti ZAF faktorji pa so funkcije koncentracije, ki pa ni znana. Iterativni izračun se izvede po sledeči enačbi Criss in Birks-a³² (hiperbolična aproksimacija):

$$C_{\text{nasled.}} = k \cdot C_{\text{zad.}} (1 - k^l) / (k(C_{\text{zad.}} - k^l) + k^l (1 - C_{\text{zad.}})) \quad (45)$$

kjer je:

$$k^l = C_{\text{zad.}} \cdot k_Z \cdot k_A \cdot k_F$$

Običajno je za konvergenco potrebnih 3 do 5 iteracij.

4.3.6. PROGRAM FRAME

Program FRAME^{4,36} so razvili R. L. Myklebust, K. F. J. Heinrich in H. Yakowitz pri NBS v ZDA. Osnovne značilnosti računalniškega programa FRAME so sledeče:

- Potreben spomin: 4 kb
- Vhod: On-Line ali preko tipkovnice
- Izhod: Linijski pisalnik ali monitor
- Popravek zaradi razlik v atomskem številu med vzorcem in standardom: Modificirani Thomas-ov⁴
- Absorpcijski popravek: Heinrich-Yakowitz⁴
- Karakteristični fluorescenčni popravek: Reed⁴

5.0. OSNOVNE KARAKTERISTIKE ZLITINE NIMONIC 80 A³⁷

Zlitina Nimonic 80 A je Ni-Cr zlitina z obstojnimi mehanskimi lastnostmi do 815 °C. Zato se uporablja predvsem za lopatice turbin in druge dele turbin, sisteme izgorevanja pri plinskih turbinah, dele motorjev z notranjim izgorevanjem, kovaška orodja, matrice, dele za peči. Vzmeti za visoke temperature, itd.

Mehanizem utrjevanja teh zlitin je sestavljen iz dveh delov, to je raztopinskega utrjevanja in izločevalnega utrjevanja. Prevladujoči mehanizem je izločevalno utrjevanje, ki ga povzroča faza γ' . Faza γ' Ni₃ (Ti, Al) ima široko območje sestav v odvisnosti od vsebnosti Ti in Al v zlitini. Pomembna lastnost faze γ' v komercialnih zlitinah je, da tvori fino-disperzne izločke s sferično ali kubično morfologijo. Ima urejeno ploskovno centrirano kubično kristalno strukturo, ki je koherentna s ploskovno centrirano kubično strukturo osnove. Zaradi tega imajo izločki te faze majhno površinsko energijo, kar ima za posledico dolgo časovno stabilnost

pri visokih delovnih temperaturah. Toplotna obdelava Ni zlitin po litju pred uporabo zajema prvo ogrevanje na visoko temperaturo, običajno v območju 1040 do 1100°C, da se raztopi vsa faza γ' in nekaj karbidov. Nato sledi žarjenje v območju 800 do 1050°C za precipitacijo karbidov in njihovo optimalno porazdelitev.

Izločevalno utrjevanje se vrši v območju 700 do 800°C, kjer se iz matrice izloča faza γ' .

Vpliv legiranih elementov:

Cr: je dodan zlitini prvenstveno zaradi tega, da poveča korozijsko obstojnost in tvori Cr karbide, ki imajo pomembno vlogo v procesu utrjevanja pri visokih temperaturah.

Al, Ti, Nb: so prisotni v utrjevalnem materialu pri tvorbi faze γ' - $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$. Nb lahko zamenja del Ti in Al v fazi γ' , pri večji vsebnosti (nad 4 %) pa tvori tudi posebno fazo Ni_3Nb . Ti in Nb tvorita tudi karbide. Al ima ugoden vpliv na odpornost proti oksidaciji pri visokih temperaturah, ker tvori Al_2O_3 .

Fe: je dodano zaradi tega, da zamenja Ni v zlitini in jo s tem poceni, vendar se s povečanjem njegove vsebnosti poslabša oksidacijska odpornost zlitine pri visokih temperaturah.

Co: je dodan namesto Ni, ker zmanjšuje topnost Al in Ti v Ni-Cr osnovi.

Mo, W: sta prvenstveno odgovorna za raztopinsko utrjevanje pri visokih temperaturah. Oba tvorita tudi kompleksne karbide.

B, Zr: sta dodana zlitini z namenom, da izboljšata duktilnost zlitine in obstojnost proti lomom zaradi lezanja.

Ker je Nimonic 80 A izločevalno-utrjevalna zlitina je proces utrjevanja kontroliran s precipitacijo faze γ' . Prisotnost C v zlitini, da serijo karbidnih faz:

- Intergranularne primarne karbide, nitride in karbonitrive splošne vrste M (C, N), kjer je M običajno Ti.
- Kromove karbide vrste M_7C_3 in M_{23}C_6 . Solvus temperature so za M_{23}C_6 - 1040 do 1095°C in za fazo γ' - 960 do 980°C. Karbidi se večinoma tvorijo na mejah zrn in imajo znaten vpliv na trdnost teh območij.

6.0. EKSPERIMENTALNO DELO

6.1. PRIPRAVA VZORCEV ZA REM

Zlitina Nimonic 80 A se običajno izdeluje v vakuumski elektroobločni peči in nato lije pod zaščitno atmosfero ali vakuumom. Nato se zlitina vroče plastično predeluje z ekstruzijo ali kovanjem. Vzorce velikosti $\emptyset 9 \times 10$ mm sem raztopno žaril 8 ur na 1080°C , jih nato počasi ohlajal v peči do sobne temperature in jih izločevalno utrjeval 16 ur na temperaturi 700°C ter počasi ohlajeval v peči do sobne temperature. Vzorce sem brusil na SiC papirjih gradacije 240, 320, 400, 600 in 1000, poliral z diamantno pasto ($4-7\mu\text{m}$) in glinico ($1-3\mu\text{m}$), ter jedkal z Fry-jevim jedkalom (200 g CuCl_2 , 1 l koncentrirane HCl in 1 l destilirane vode). Vzorce sem pred preiskavo v REM še ultrazvočno očistil v etilnem alkoholu.

Kemijska sestava vzorcev je bila določena z rentgensko fluorescenčno analizo in je: 0,03 % C, 0,002 % S, 0,19 % Si, 19,4 % Cr, 75,53 % Ni, 2,28 % Ti, 1,26 % Al, 1,21 % Fe, < 0,01 % Cu, 0,07 % Mn, < 0,002 % Pb in 0,003 % Zr.

6.2. DELOVNI POGOJI PRI ANALIZI Z ES

REM: JEOL JSM 35-CF

ES: EDAX PV 9100/40 z računalnikom DIGITAL LSI-11/02, 32 kb RAM, operacijski sistem RT-11.

Pospeševalna napetost: 25 kV

Apertura: 100, 240 μm

Vrsta analize: površinska, točkasta

Čas zbiranja spektra: 160 s

Območje spektrometra: 0-20 keV, 10 eV/kanal

RŠ: ~ 150 eV

Delovna dolžina: 15 mm

Nagibni kot vzorca: $27,8^{\circ}$

Odvzemni kot detektorja: $45,1^{\circ}$

Pogostost vhodnih sunkov: $2000-3000 \text{ s}^{-1}$

Aktivna površina Si(Li) detektorja: 10 mm^2

Debelina Be okna: 10,89 μm (merjena po metodi A.O.Sandborg³³)

Debelina Au kontaktne plasti: $0,01 \mu\text{m}$

Debelina mrtvega Si: $0,15 \mu\text{m}$

Uporabljeni standardi: Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, FeSi, FeS₂

6.3. POSTOPEK IN PRIMER KVANTITATIVNE MIKROANALIZE Z ES

V analizi sem uporabil programsko opremo firme EDAX (programska oprema za semi- kvantitativno analizo). Od vsakega zbranega spektra sem odštel ubežne vrhove, ozadje in prekrivajoče vrhove in izračunal k-razmerja, ki sem jih nato uporabil v ZAF izračunu. Analizo sem naredil na K-črtah vseh prisotnih elementov v vzorcu. V dodatku sta podana programa za izračun relativnih čistih elementnih intenzitet (glej enačbo (15)) in ZAF izračun (računalniški program FRAME), ki sta bila uporabljena v eksperimentalnem delu. Programa sta napisana v programskem jeziku Basic. Program za izračun relativnih čistih elementnih intenzitet zahteva sledeče vhodne podatke: nagibni kot vzorca, odzemni kot detektorja, pospeševalno napetost, atomsko število elementa, emisijsko linijo in izkoristek spektrometra. Program FRAME pa zahteva sledeče vhodne podatke: nagibni kot vzorca, odzemni kot detektorja, pospeševalno napetost, atomsko število elementa, emisijsko linijo in k-razmerje.

Kot primer kvantitativne mikroanalize z ES sem analiziral titanov karbonitrid. Z načinom točkaste mikroanalize sem posnel spekter titanovega karbonitrida z delovnimi pogoji podanimi v poglavju 6.2. Na zbranem spektru sem nato identificiral Al, Ti, Cr, Fe in Ni vrhove. Nato sem od spektra odštel ubežne vrhove (glej enačbo (10)), ozadje (glej enačbo (13)) in prekrivajoče vrhove (glej enačbo (14)) in dobil čiste rentgenske intenzitete (I) za vse identificirane elemente v vzorcu. S pomočjo programa za izračun relativnih čistih elementnih intenzitet (glej dodatek) nato izračunamo relativne čiste elementne intenzitete (P) za posamezne elemente. Nato izračunamo k-razmerja (glej enačbo (8)) za vse identificirane elemente v vzorcu in z njimi gremo v program FRAME (v dodatku) ter izvršimo popravke zaradi razlik v atomskem številu med vzorcem in standardom, absorpcije in fluorescence. Rezultati izračuna za titanov karbonitrid so podani v tabeli 2. Vsi rezultati v izračunu so normirani k 100 %.

Tabela 2: Kvantitativna mikroanaliza titanovega karbonitrída.

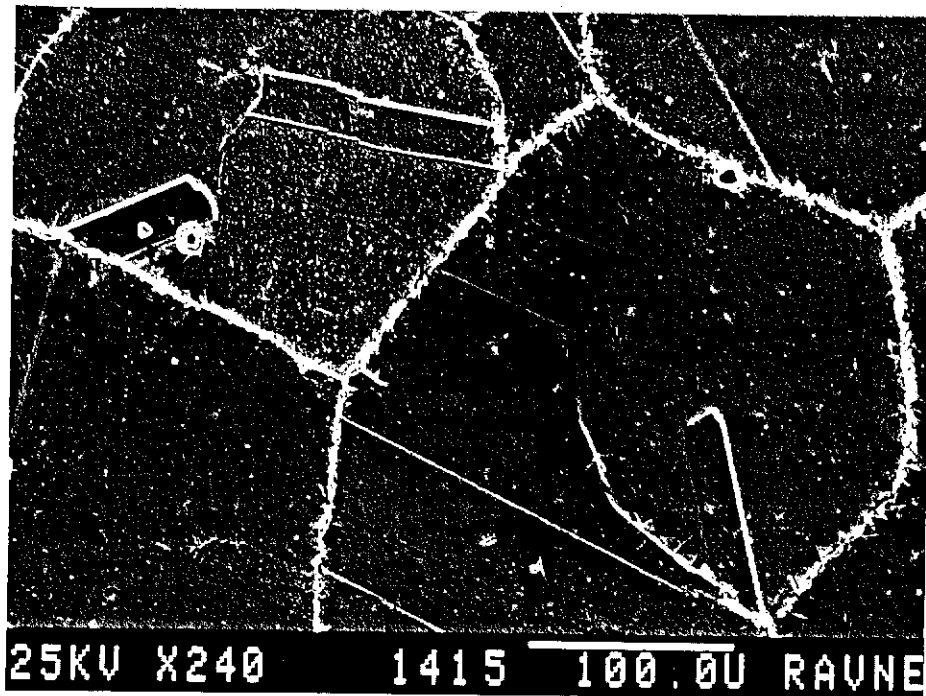
Element	Al	Ti	Cr	Ni
I (sunki/s)	0,78	427,90	4,78	16,59
P	390,00	465,61	398,42	247,58
k-razmerje	0,002	0,919	0,012	0,067
Semi-kvantitativni izračun masni %	0,20	91,9	1,2	6,7
ZAF izračun masni %	0,35	91,03	1,54	7,08

Iz rezultata kvantitativne mikroanalize titanovega karbonitrída vidimo, da imamo velik procent Ni kar pa si lahko razložimo z znatno fluorescenco osnove in da elektronski curek verjetno prodre skozi analizirano fazo in vzbuja osnovo.

7.0. MORFOLOŠKE ZNAČILNOSTI ZLITINE NIMONIC 80 A IN NJIHOV VPLIV NA KVANTITATIVNO MIKROANALIZO Z ES

ZAF postopek kvantitativne mikroanalize je zasnovan na predpostavki, da je vzorec ali analizirana faza na območju 3 do 10 μm lokalno ravna in kemično homogena. Da bi ugotovil vpliv morfoloških značilnosti posameznih mikrostrukturnih komponent v preiskovani zlitini na kvantitativno mikroanalizo z ES sem zlitino kvantitativno analiziral z analizatorjem slike JEOL-MPA (Micro Particle Analyser), ki je sestavni del REM. Slika 13 prikazuje mikrostrukturo preiskovane zlitine, ki vsebuje titanove karbonitride (T), intergranularne kromove karbide na mejah zrn (K) in matrico (M) v kateri je enakomerno porazdeljena faza γ' - $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$. Slike 15, 17 in 22 prikazujejo titanov karbonitrid, kromove karbide in fazo γ' pri višjih povečavah. Preiskovana zlitina ima velikost zrn po ASTM med 2 in 4.

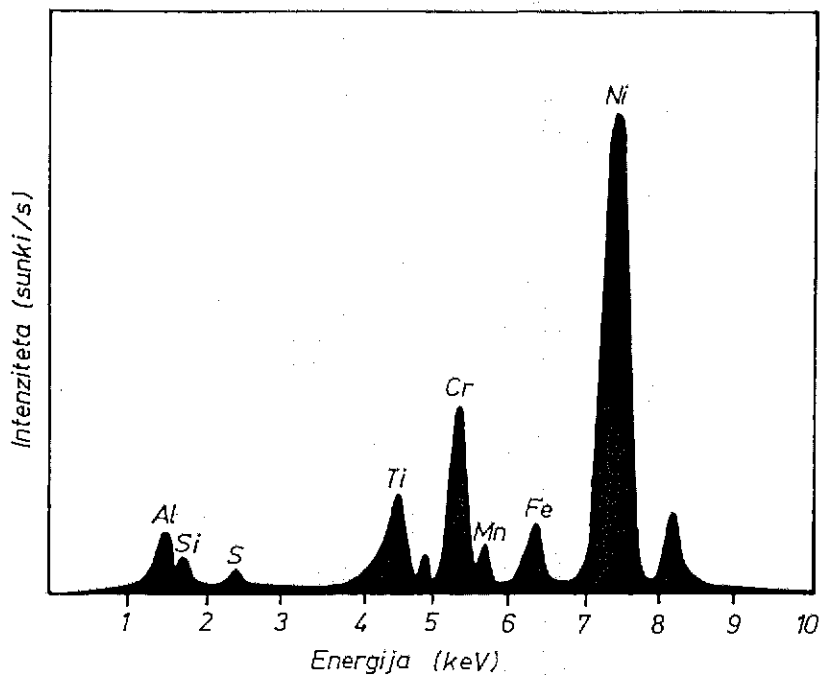
Kvantitativna metalografska analiza v 10 poljih je pokazala, da mikrostruktura vsebuje 2,36 % kromovih karbidov s povprečno velikostjo 3,3 μm in približno 0,1 % titanovih karbonitridov s povprečno velikostjo 8,13 μm



Slika 13: Mikrostruktura zlitine Nimonic 80 A, 240 X pov., posneta s sekundarnimi elektroni.

ter ima velikost zrn med $200 - 600 \mu m$. Iz opravljene kvantitativne analize mikrostrukture vidimo, da je velikost karbidnih delcev večja od spodnje meje za kvantitativno mikroanalizo, medtem ko so delci faze γ' premajhni. Nadalnji pojav, ki onemogoča analizo te faze v metalografskih vzorcih je sekundarna fluorescenca Cr-Ni osnove, ki v celoti prekriva spekter faze γ' . Slika 14 prikazuje shematično spekter zlitine Nimonic 80 A in iz njega je razvidno, da vsi energijsko višje ležeči karakteristični rentgenski vrhovi vzbujaajo nižje ležeče karakteristične vrhove s sekundarno fluorescenco. Sekundarna fluorescenca se v ZAF izračunu upošteva takrat kadar imamo izpolnjen pogoj⁴:

$0 < (E_K - E_C) < 5 \text{ keV}$, kjer je E_K energija karakterističnega rentgenskega sevanja, ki bo vzbujaalo fluorescenco elementa z vzbujevalnim potencialom E_C . Tako v primeru zlitine Nimonic 80 A Ni vzbuja Fe, Mn, Cr, Ti in Si; Fe: Cr, Ti, S, Si in Al; Mn: Ti, S, Si in Al; Cr: Ti, S, Si in Al; Ti: S, Si in Al; S: Si in Al; Si pa Al.

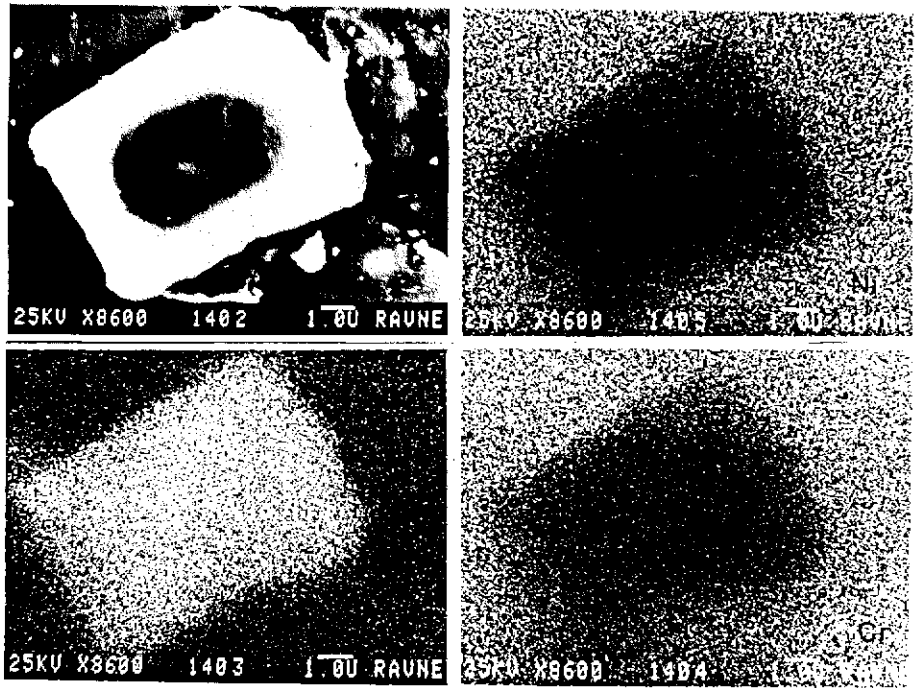


Slika 14: Shematski spekter zlitine Nimonic 80 A.

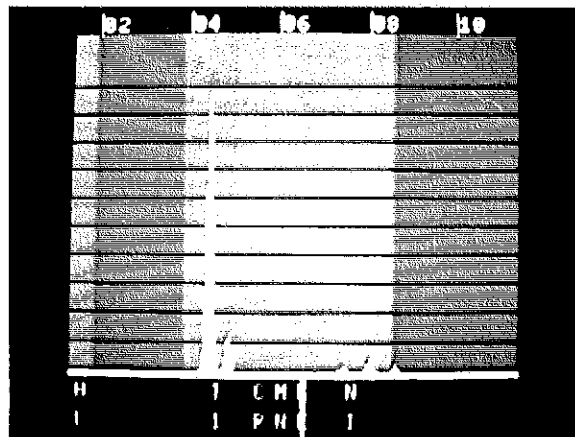
Problem analize faze γ' smo rešili s pripravo ogljikove ekstrakcijske replike faze γ' in uporabo modela za kvantitativno mikroanalizo tankih filmov³². Ta model se uporablja v mikroanalizi tankih vzorcev v TEM. Pri izračunu koncentracij ne upošteva absorpcije in fluorescence rentgenskega sevanja ter je dober približek za mikroanalizo faze γ' v ogljikovi ekstrakcijski repliki.

8.0. KVANTITATIVNA MIKROANALIZA FAZ V ZLITINI NIMONIC 80 A Z ES PO METODI BREZ STANDARDOV

Kvantitativno ES rentgensko mikroanalizo posameznih mikrostrukturnih komponent v zlitini Nimonic 80 A sem opravil na jedkanem vzorcu po metodi brez standardov. Posamezne mikrostrukturne komponente sem analiziral s točkasto analizo. Slika 15 prikazuje tipičen vključek titanovega karbonitrida in posnete porazdelitvene rentgenske slike za Ni, Ti in Cr. Slika 16 prikazuje spekter titanovega karbonitrida, tabela 3 pa podaja rezultate kvantitativne mikroanalize.



Slika 15: Titanov karbonitrid in porazdelitvene rentgenske slike za Ni, Ti in Cr, 8600 X pov.



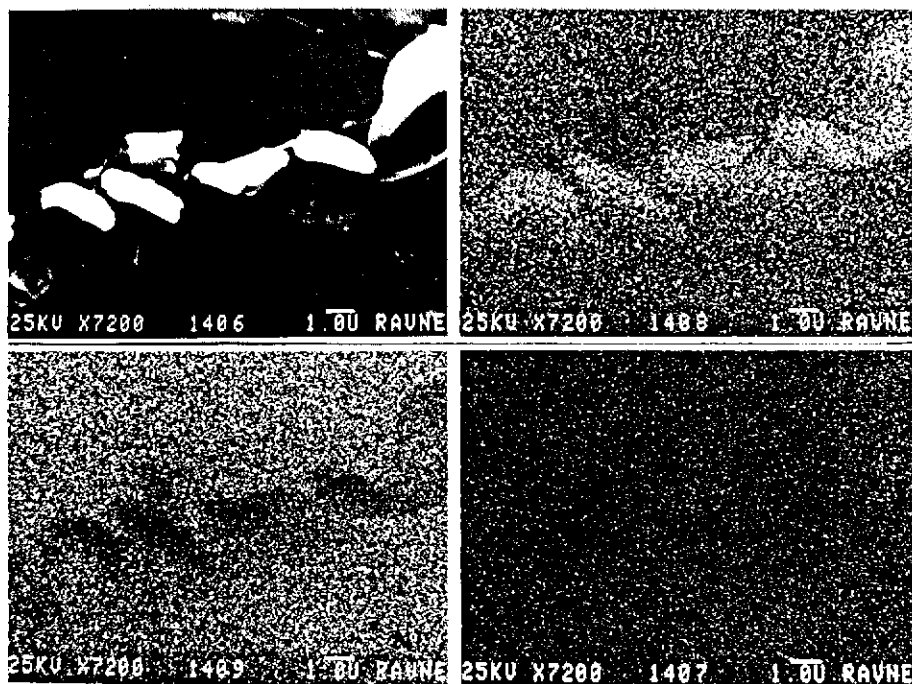
Slika 16: Spekter titanovega karbonitrida.

Tabela 3: Točkasta mikroanaliza titanovega karbonitrida.

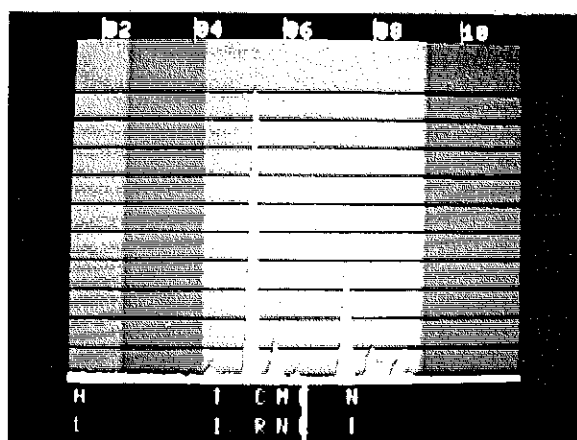
	Al	Si	S	masni %			
				Ti	Cr	Fe	Ni
1	0,30	-	-	91,63	1,62	0,25	6,19
2	0,36	0,22	-	90,96	1,64	0,30	6,51
3	-	-	0,13	91,56	1,39	0,31	6,60
4	-	-	-	90,99	1,78	-	7,22
5	-	-	-	91,55	1,93	-	6,52
6	0,24	0,24	-	92,35	1,56	-	5,60
7	0,55	0,45	-	90,23	1,39	0,37	7,02
8	0,34	-	-	91,03	1,54	-	7,08
9	-	0,38	0,19	91,18	1,66	-	6,57
10	-	-	-	90,38	1,83	0,34	7,44
\bar{C}	0,36	0,32	0,16	91,18	1,63	0,31	6,67
σ	0,11	0,11	0,05	0,62	0,18	0,04	0,54

Vidimo, da je povprečna sestava titanovega karbonitrida 0,36 % Al, 0,32 % Si, 0,16 % S, 91,18 % Ti, 1,63 % Cr, 0,31 % Fe in 6,67 % Ni. Velik prispevek Ni v povprečni sestavi faze je vsled indirektnega vzbujanja osnove z emitiranim rentgenskim sevanjem in verjetno penetracijo elektronskega curka skozi analizirano fazo.

Slika 17 prikazuje kromove karbide na mejah zrn in porazdelitvene rentgenske slike za Cr, Ni in Ti. Slika 18 prikazuje spekter analizirane kromove faze, tabela 4 pa podaja rezultate kvantitativne mikroanalize.



Slika 17: Kromova karbidna faza in porazdelitvene rentgenske slike za Cr, Ni in Ti, 7200 X pov.



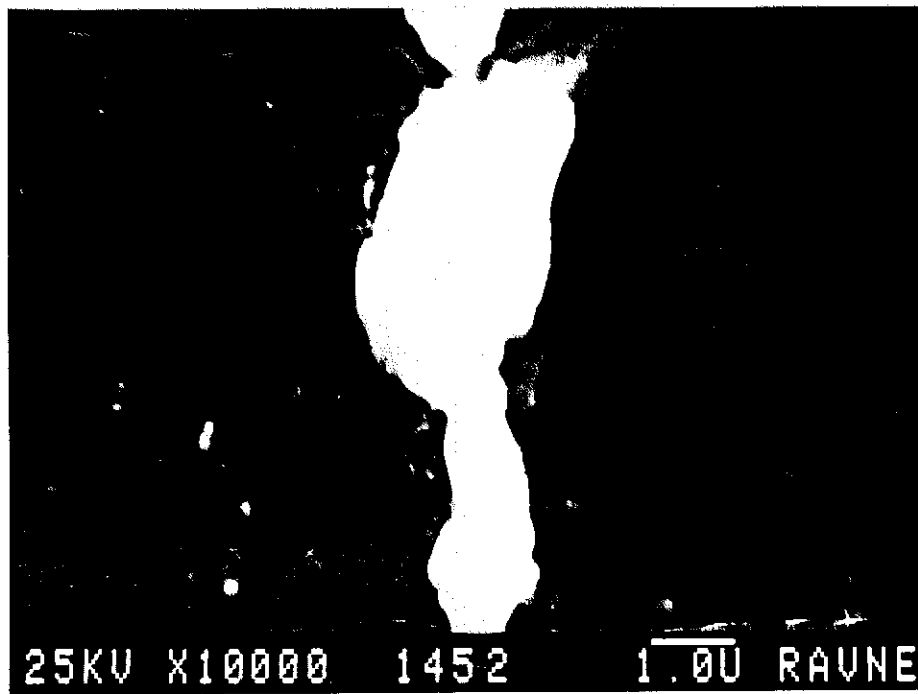
Slika 18: Spekter kromovega karbida.

Iz porazdelitvenih slik za posamezne elemente vidimo, da je na meji zrna prisoten Cr, Ni pa je porazdeljen v matrici in ga na mejah zrn skoraj ni, medtem ko je Ti več ali manj enakomerno porazdeljen v mikrostrukturi.

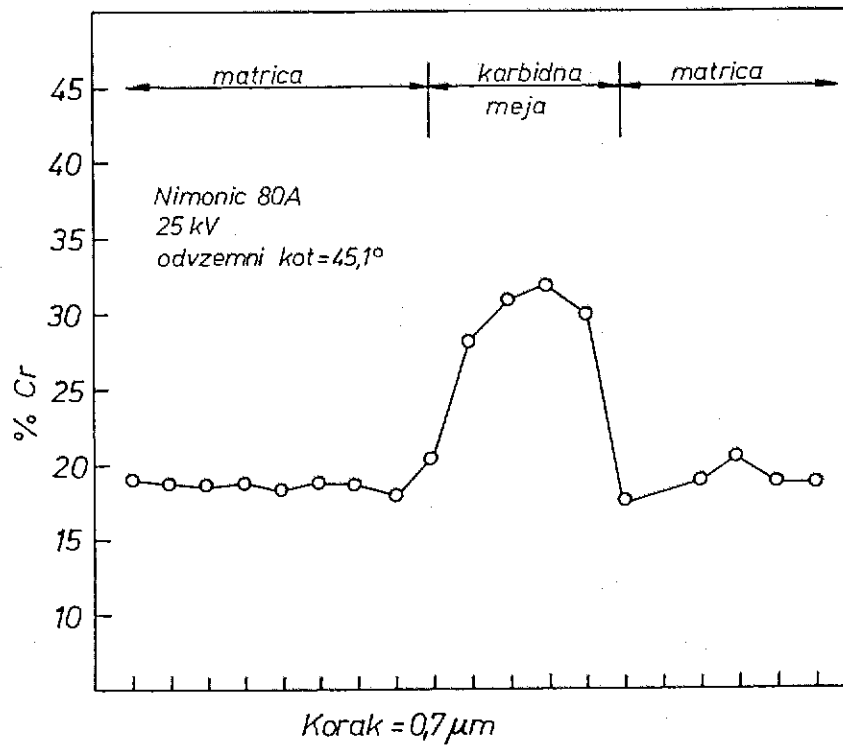
Tabela 4: Točkasta mikroanaliza kromovega karbida.

	masni %					
	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Ni
1	2,03	-	1,57	53,86	1,08	41,45
2	1,48	0,37	1,08	69,27	0,56	27,30
3	1,53	-	1,26	65,93	0,67	30,60
4	1,57	-	1,30	60,62	0,99	35,50
5	2,84	-	1,76	41,87	1,04	52,48
6	2,77	-	1,93	36,78	1,21	57,41
7	1,71	-	1,76	48,56	1,12	46,84
8	1,94	-	1,45	54,89	0,94	40,78
9	1,73	-	1,64	50,80	0,95	44,64
10	1,18	-	1,69	54,10	0,97	42,07
\bar{C}	1,87	0,37	1,54	53,66	0,94	41,90
δ	0,54	-	0,26	10,01	0,19	9,23

Preko kromove karbidne faze na meji zrna sem posnel tudi koncentracijski profil za Cr, ki dokazuje, da se koncentracija Cr na meji poveča. Slika 19 prikazuje Cr karbidno fazo in slika 20 posneti koncentracijski profil za Cr.



Slika 19: Kromov karbid, 10000 X pov., posneta s sekundarnimi elektroni.



Slika 20: Koncentracijski profil za Cr.

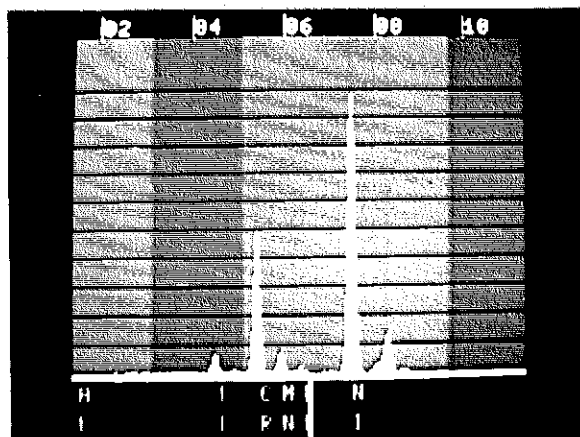
Matrico preiskovane zlitine sem analiziral po načinu površinske mikroanalize in z velikostjo rastra 600 x 600 μm .

Tabela 5 podaja rezultate te analize in slika 21 prikazuje spekter matrice. Rezultati mikroanalize kažejo, da se sestava matrice precej

Tabela 5: Površinska mikroanaliza matrice.

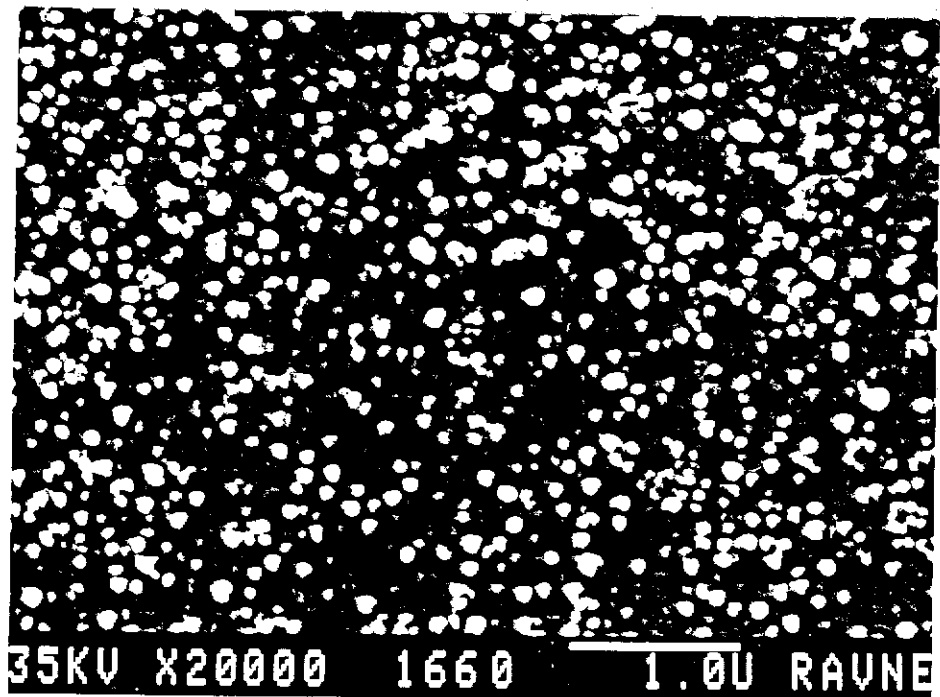
	Al	Si	masni %		Fe	Ni
			Ti	Cr		
1	3,29	0,65	2,24	19,26	1,08	73,46
2	-	-	2,30	19,50	1,08	77,10
3	2,19	0,38	2,44	19,13	1,05	74,79
4	2,04	0,28	2,30	19,18	1,05	75,12
5	2,01	0,20	2,25	19,28	1,09	75,18
6	2,04	0,33	2,25	19,24	1,07	75,05
7	2,08	0,27	2,40	19,74	1,27	74,22
8	2,05	0,33	2,24	19,34	0,06	75,00
9	2,15	-	2,27	19,12	1,12	75,34
10	2,18	0,38	2,27	19,37	1,09	74,70
\bar{C}	2,23	0,35	2,29	19,32	1,10	74,99
δ	0,40	0,13	0,07	0,18	0,06	1,23

dobro ujema z rezultati kemijske analize zlitine podane v tabeli 8.



Slika 21: Spekter matrice.

Za kvantitativno mikroanalizo faze γ' v zlitini Nimonic 80 A sem uporabil ogljikovo ekstrakcijsko repliko faze γ' , ki jo kaže slika 22. Mikroanalizo faze γ' sem izvršil na dva načina in sicer z površinsko mikroanalizo preko celotnega zornega polja in s točkasto mikroanalizo. Tabeli 6 in 7 kažeta, da med obema načinoma analize ni bistvene razlike v dobljenih rezultatih, ki so precej dobro ujemajo s stehiometrično sestavo faze γ' -Ni₃(Al, Ti) (70,16 mas. % Ni, 19,08 mas. % Ti in 10,75 mas. % Al).



Slika 22: Faza γ' , 20000 X pov., posneta s sekundarnimi elektroni.

Tabela 6: Površinska mikroanaliza faze γ' .

	Al	masni Ti	% Ni
1	14,13	13,13	72,46
2	11,67	12,95	75,38
3	33,86	10,05	56,08
4	11,11	11,33	77,56
5	10,58	13,84	75,58
6	9,28	14,12	76,60
7	9,84	14,70	75,45
8	12,25	15,40	72,34
9	10,18	13,71	76,11
10	11,27	14,16	74,57
\bar{C}	13,42	13,40	73,21
σ	7,31	1,59	6,24

Tabela 7: Točkasta mikroanaliza faze γ' .

	Al	masni Ti	% Ni
1	15,59	12,16	72,25
2	11,42	14,48	74,10
3	14,46	13,13	72,42
4	11,40	13,51	75,08
5	12,04	13,95	74,00
6	10,40	13,71	75,89
7	12,04	13,95	75,88
8	10,40	13,70	75,85
9	12,46	11,39	76,14
10	9,76	13,64	76,60
\bar{C}	11,99	13,36	74,82
σ	1,82	0,92	1,55

9.0. PRIMERJAVA REZULTATOV KVANTITATIVNE ES MIKROANALIZE PO METODI BREZ STANDARDOV IN S STANDARDI

Za oceno rezultatov kvantitativne ES mikroanalize po metodi brez standardov sem opravil 50 površinskih analiz (z velikostjo rastra $600 \times 600 \mu m$) na naključno izbranih mestih poliranega vzorca zlitine Nimonic 80A in dobljene rezultate primerjal s 50 rezultati dobljenimi po metodi z direktno uporabo čistih elementnih standardov. Vse tako dobljene rezultate sem nato primerjal s kemijsko določeno sestavo zlitine Nimonic 80A, izračunal povprečne vrednosti, standardne odklone, absolutne in relativne napake meritve. Vzorec in standardi so bili analizirani pri delovnih pogojih podanih v poglavju 6.2.

Namesto direktne uporabe standardov lahko pri analizi uporabimo tudi posnete spektre od standardov shranjene na disketi.

Srednje vrednosti koncentracij, standardne odklone, absolutne in relativne napake analize so bile izračunane po sledečih enačbah:

$$C = \frac{1}{n} \sum_i C_i \quad (46)$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_i (C_i - \bar{C})^2} \quad (47)$$

$$AN = C_{ES} - C_{KA} \quad (48)$$

$$RN = \frac{C_{ES} - C_{KA}}{C_{KA}} \cdot 100 \quad (49)$$

kjer je:

C_i - koncentracija elementa

\bar{C} - srednja vrednost koncentracije

n - število analiz

s - standardni odklon

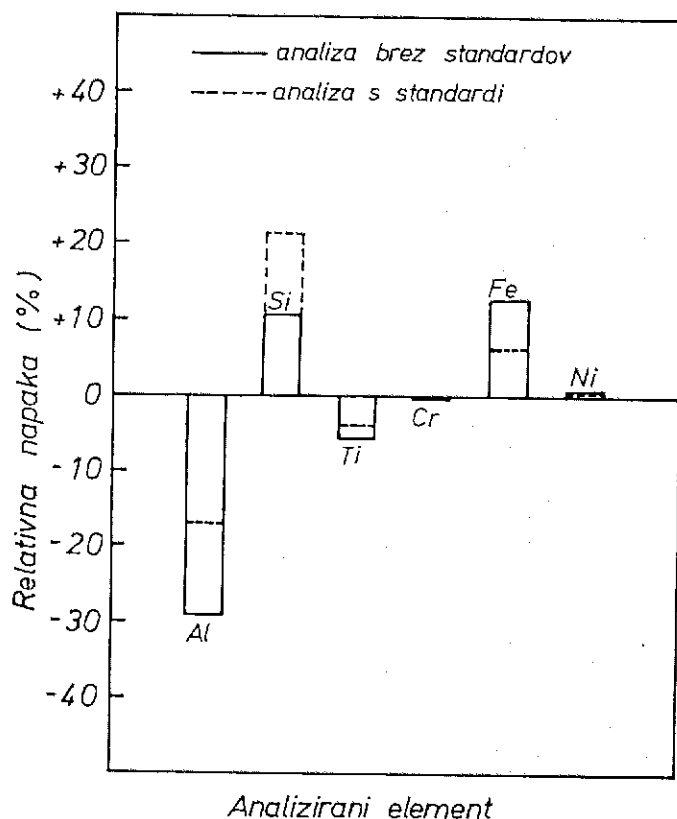
AN - absolutna napaka analize

C_{ES} - koncentracija elementa določena z ES

C_{KA} - koncentracija elementa določena s kemijsko analizo

RN - relativna napaka analize

Rezultati meritev so podani na sliki 23 in tabeli 8.



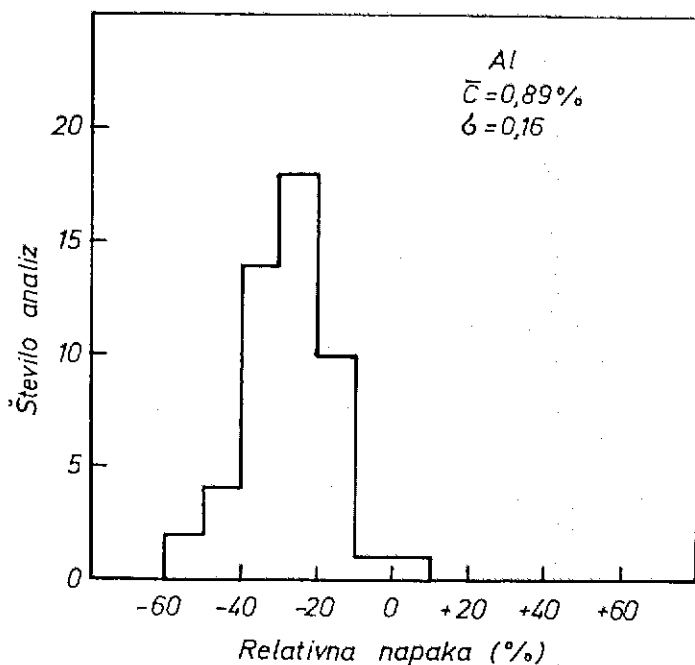
Slika 23: Primerjava relativnih napak pri analizah posameznih elementov v zlitini Nimonic 80A po metodah brez standardov in s standardi.

Analiza dobljenih rezultatov kaže, da se Al, Si, Ti, Cr, Fe in Ni določeni po obeh metodah precej dobro ujemajo z rezultati kemijske analize, kar na splošno kažejo tudi številni podatki v literaturi³⁸. Veliko relativno napako dobivamo za S in Mn, to pa zaradi relativno nizke koncentracije teh dveh elementov v vzorcu, saj njihova koncentracija pade v območje detekcijske meje ES (~ 500 do 1000 ppm). Iz rezultatov se tudi vidi, da je relativna napaka ES mikroanalize pri koncentracijah elementov nad 20 mas.%, pod 1 %, v območju 1 do 5 mas. %, okrog 12 % in v območju 0,1 do 1 mas. % pa okrog 16 %. Rezultati analize na sliki 23 in tabeli 8 kažejo tudi to, da daje metoda s standardi točnejše rezultate v primerjavi z metodo brez standardov in to predvsem v območju nizkih koncentracij elementov v vzorcu.

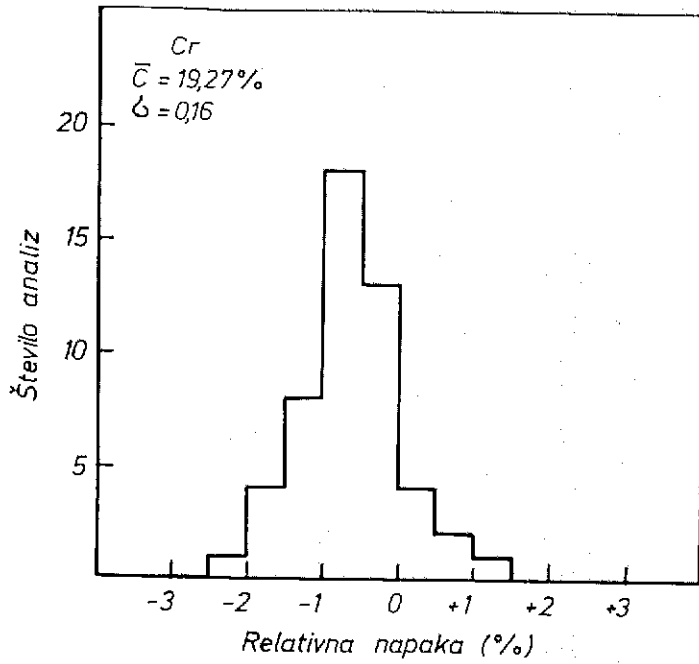
Tabela 8: Primerjava rezultatov kvantitativne mikroanalize z ES po metodi brez standardov in s standardi z rezultati kemijske analize.

Elem.	brez standardov				s standardi				
	C_{KA} (mas. %)	\bar{C} (mas.%)	δ	AN (mas.%)	RN (%)	\bar{C} (mas.%)	δ	AN (mas.%)	RN (%)
Al	1,26	0,89	0,16	0,37	29,36	1,04	0,10	0,22	17,46
Si	0,19	0,21	0,19	0,02	10,52	0,23	0,39	0,04	21,05
S	0,002	0,07	0,009	0,068	3400	0,06	0,009	0,06	2900
Ti	2,28	2,15	0,009	0,13	5,70	2,19	0,009	0,09	3,94
Cr	19,40	19,27	0,16	0,13	0,67	19,31	0,14	0,09	0,46
Mn	0,07	0,63	0,08	0,56	800	0,55	0,09	0,48	686
Fe	1,21	1,06	0,06	0,15	12,39	1,13	0,07	0,08	6,61
Ni	75,53	75,83	0,35	0,30	0,40	75,69	0,34	0,16	0,22

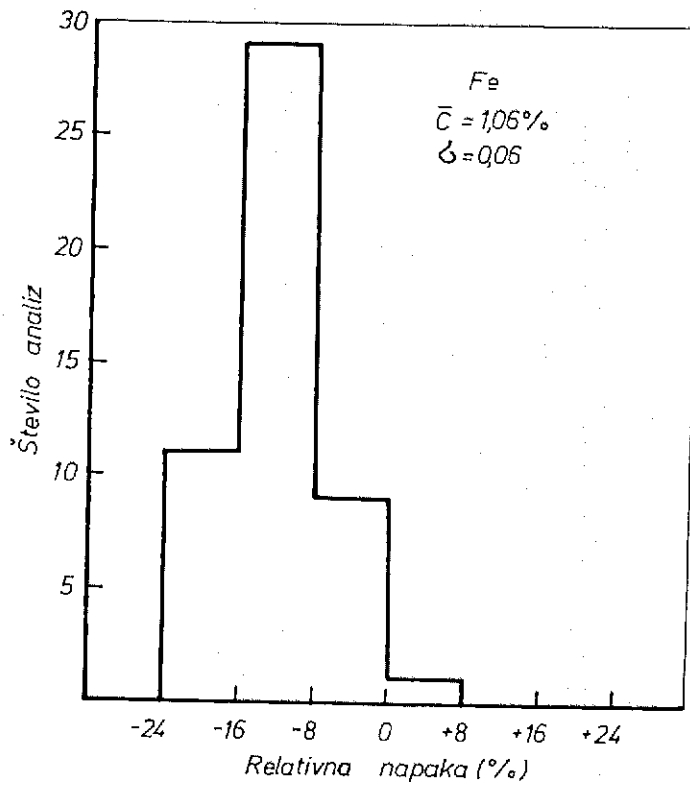
Slike 24, 25, 26, 27, 28 in 29 prikazujejo histograme relativnih napak za posamezne elemente analizirane po metodi brez standardov. Iz histogramov relativnih napak za posamezne elemente se vidi, da leži 98 % meritev za Al, 98 % meritev za Ti, 40 % meritev za Cr, 30 % meritev za Si in 16 % meritev za Ni v negativnem področju relativnih napak. Od vseh opravljenih meritev za vse elemente jih leži 56,4 % v negativnem področju relativnih napak. Vzrok, da 98 % meritev za Al leži v negativnem področju relativnih napak je v velikem vzbujevalnem razmerju ($U = 15,98$) in s tem velikem absorpcijskem faktorju (povprečna vrednost $K_A = 0,23$). Veliki relativni napaki za S in Mn sta vsled netočnosti kvantitativne ES mikroanalize v območju nizkih koncentracij elementov v vzorcu. Veliko sipanje rezultatov za Ti na sliki 28 ima svoj vzrok v njegovi kemično nehomogeni razporeditvi v vzorcu (TiCN). Velika napaka v primeru Si ima svoj vzrok v velikem vzbujevalnem razmerju ($U = 13,56$) in s tem veliki absorpciji (povprečna vrednost $K_A = 0,35$) in njegovi nehomogeni kemični razporeditvi v osnovi. Med ostale izvore napak štejemo napake, ki izvirajo iz nestabilnosti sistema, zaradi operaterja in ZAF modela. Odstopanja rezultatov ES mikroanalize po metodi brez standardov in s standardi od kemijske analize izvirajo tudi vsled razlik v masni občutljivosti med obema metodama, kemijske nehomogenosti preiskovanega vzorca in napak v mikroanalizi.



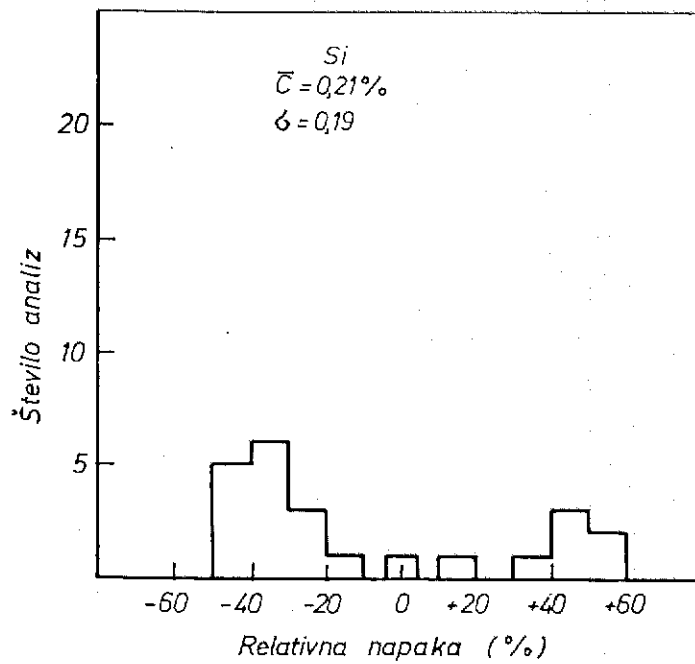
Slika 24: Histogram relativnih napak za Al.



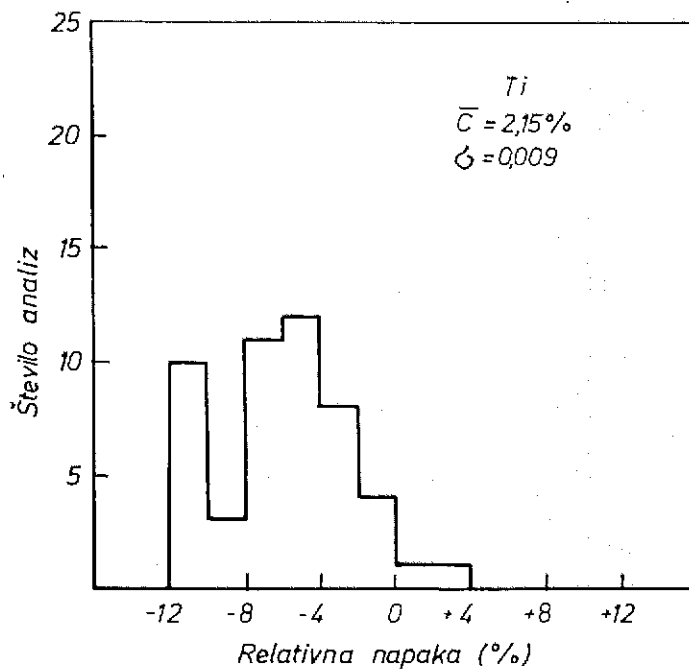
Slika 25: Histogram relativnih napak za Cr.



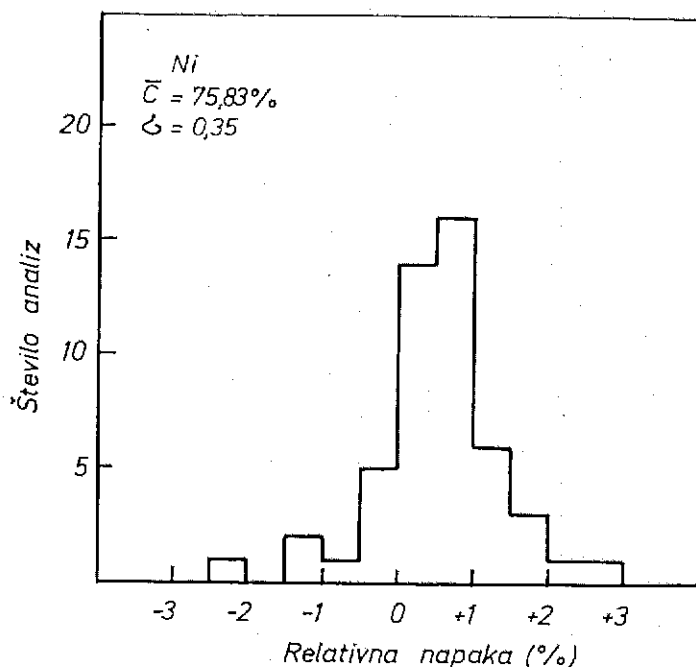
Slika 26: Histogram relativnih napak za Fe.



Slika 27: Histogram relativnih napak za Si.



Slika 28: Histogram relativnih napak za Ti.



Slika 29: Histogram relativnih napak za Ni.

10.0 ANALIZA NAPAK, KI VPLIVAJO NA TOČNOST KVANTITATIVNE ES MIKROANALIZE

Celotna napaka kvantitativne mikroanalize z ES je vsota posameznih napak in je podana z enačbo:

$$\sigma_{\text{celotna}} = \sqrt{\sigma_s^2 + \sigma_v^2 + \sum_{i=1}^n \sigma_i^2} \quad (50)$$

kjer je σ_s prispevek zaradi števne statistike, σ_v je prispevek zaradi nehomogenosti vzorca in $\sum \sigma_i$ je vsota vseh drugih možnih napak v kvantitativni mikroanalizi³⁹⁻⁴², ki jih razdelimo v:

- 1) Napake, ki izvirajo iz nestabilnosti REM in ES
 - nestabilnost sistema
 - netočnost nastavitve pospeševalne napetosti
 - napaka zaradi kontaminacije
 - napaka zaradi vzbujanja notranjih delov vzorčne komore REM
- 2) Napake zaradi operaterja
 - napaka pri pripravi vzorcev in standardov
 - geometrijske napake
 - napake zaradi netočne kalibracije ES

3) Napake zaradi obdelave spektra in ZAF modela

- napaka zaradi slabe statistike
- napake v izračunu relativnih čistih elementnih intenzitet
- napake v ZAF modelu

Teoretična natančnost posamezne meritve ali določitve koncentracije je določena s statistično naravo štetja rentgenskih fotonov v detektorju. Zaradi naključnega procesa absorpcije rentgenskih fotonov v detektorju je standardni odklon pri merjenih sunkih kar $\zeta_t = \bar{N}^{1/2}$, kjer je \bar{N} število rentgenskih sunkov. Liebafsky⁴ pa podaja izraz za dejanski standardni odklon eksperimenta:

$$\zeta_D = \left[\sum_{i=1}^n (N_i - \bar{N})^2 / (n - 1) \right]^{1/2} \quad (51)$$

kjer je N_i število rentgenskih sunkov v eni meritvi. \bar{N} je srednja vrednost rentgenskih sunkov v n -meritvah in n je število meritev. Natančnost ali preciznost (precision) meritve je pričakovana variacija pri ponavljajočih se meritvah. V optimalnih pogojih meritev bo $\zeta_t = \zeta_D$ vendar tega v dejanskih pogojih ne dosežemo vsled variacij v toku elektronov, mehanskem pomiku nosilca vzorca in nestabilnosti elektronske opreme za obdelavo signalov.

Za določitev preciznosti sem opravil 10 površinskih analiz (na istem mestu vzorca) z velikostjo rastra $600 \times 600 \mu\text{m}$ na vzorcu zlitine Nimonic 80A in pod delovnimi pogoji podanimi v poglavju 6.2. Rezultati intenzitetnih vrednosti so podani v tabeli 9.

Tako v primeru Cr dobimo povprečno intenzitetno vrednost 22045 in standardni odklon eksperimenta ± 564 kar pa da koeficient variacije $(564/22045) \cdot 100 = 2,5 \%$. Če pa natančnost izrazimo s števno statistiko, bo pričakovana variacija v primeru Cr pri 68 % meritev enaka ζ to je ± 149 , pri 95 % meritev enaka 2ζ to je ± 297 in pri 99 % meritev enaka 3ζ to je ± 445 .

Tabela 9: Določitev natančnosti analize.

Elem.	N	Dejanska natančnost analize		Teoretična natančnost analize		
		σ_D	V (%)	σ_t	2 σ_t	3 σ_t
Al	113	+/- 26	23,0	+/- 10,6	+/- 21,3	+/- 31,9
Ti	2307	+/-164	7,1	+/- 48,0	+/- 96,1	+/-144,1
Cr	22045	+/-564	2,5	+/-149,0	+/-296,9	+/-445,5
Fe	773	+/- 47	6,1	+/- 27,8	+/- 55,6	+/- 83,4
Ni	53386	+/-987	1,8	+/-231,0	+/-462,1	+/-693,2

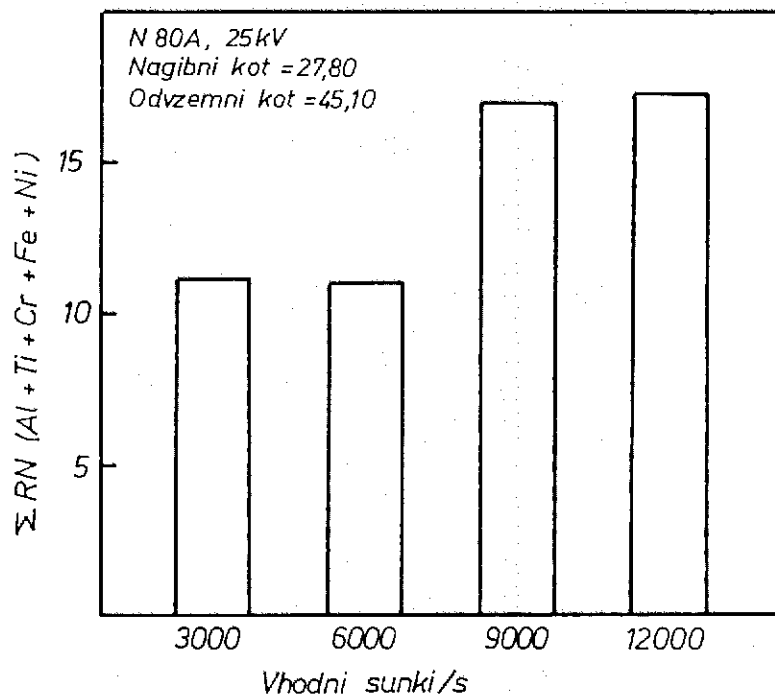
Ponovljivost analize je zmožnost metode za ponovitev istih pogojev in meritev. Podajamo jo kot procent variacije. V primeru 10 meritev na istem mestu na vzorcu in pod delovnimi pogoji opisanimi v poglavju 6.2. dobimo povprečno srednjo vrednost vseh rentgenskih sunkov v spektru 717746 s standardnim odklonom +/- 11598 kar da za ponovljivost analize $(11598/717746) \cdot 100 = 1,6 \%$.

NAPAKE ZARADI NESTABILNOSTI SISTEMA

Te napake so posledica nestabilnosti elektronike (prispevek zaradi elektronskega šuma k ozadju ES spektra), drift in dolgi mrtvi čas sistema.

Za ugotovitev vpliva nestabilnosti same elektronike REM sem naredil 10 površinskih analiz z velikostjo rastra $600 \times 600 \mu m$ na vzorcu tako, da sem vsakokrat izklopil in vklopil pospeševalno napetost pri meritvi in Σ RN (Al + Ti + Cr + Fe + Ni) primerjal z rezultati analize brez standardov v tabeli 8. Dobljena Σ RN je 10,77 ali 11,04 % več kot pri analizi brez izklopa/vklopa pospeševalne napetosti.

Za ugotovitev vpliva mrtvega časa sistema sem opravil analize pri različni pogostosti vhodnih sunkov. Ta vpliv je prikazan na sliki 30. Iz nje vidimo, da Σ RN naraste, ko preidemo optimalno območje pogostosti vhodnih sunkov za mikroanalizo (to področje je v diagramu vhodni sunki/s- shranjeni sunki/s v VKA med 3000 - 6000 vhodnih sunkov/s).



Slika 30: Vpliv pogostosti vhodnih sunkov na $\Sigma RN (Al + Ti + Cr + Fe + Ni)$.

V napake zaradi nestabilnosti sistema lahko štejemo tudi napake, ki izvirajo iz fluktuacij toka v elektronskem curku. Te fluktuacije v toku pa pri analizi s standardi kompenziramo z meritvijo tokovnega faktorja (enačba (9)).

NAPAKA ZARADI NASTAVITVE POSPEŠEVALNE NAPETOSTI

Napaka v predpostavljeni energiji elektronov v elektronskem curku nekaj sto eV je posledica razlike med označenim in dejanskim katodnim potencialom. Da bi ugotovil vpliv napačne nastavitve pospeševalne napetosti sem prvo vzorec analiziral pri 25 kV nato pa z 1 kV razliko to je pri 26 kV. Rezultati 10 analiz na različnih mestih na vzorcu z velikostjo rastra $600 \times 600 \mu m$ so podani v tabeli 10. Relativne napake za posamezne elemente so izračunane glede na kemijsko sestavo vzorca v tabeli 8. Iz rezultatov vidimo, da se je relativna napaka povečala za vse elemente.

Tabela 10: Vpliv spremembe pospeševalne napetosti na točnost mikroanalize.

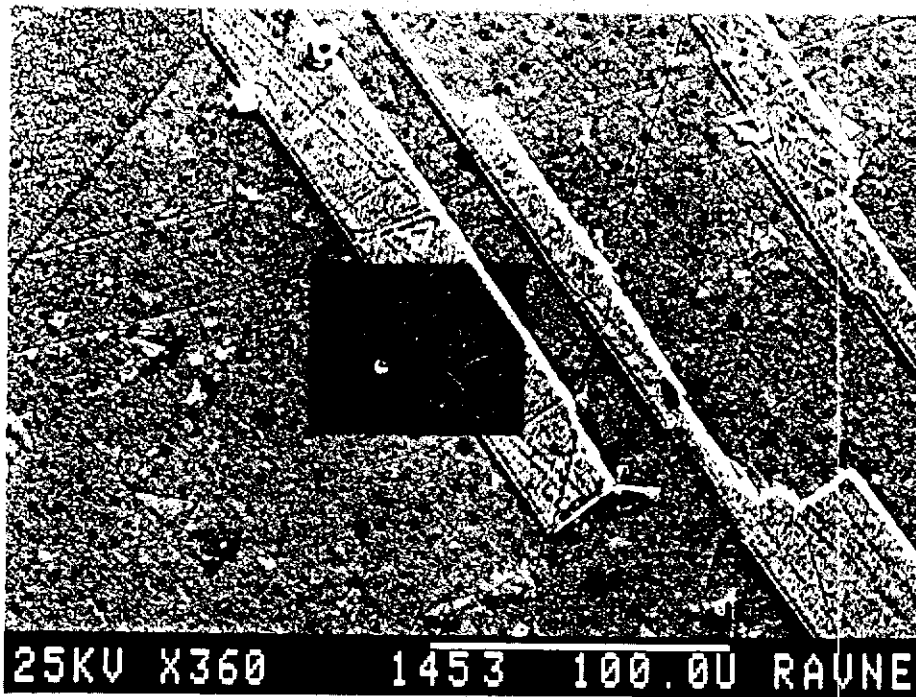
Elem.	25 kV		26 kV	
	\bar{C} (mas.%)	RN (%)	\bar{C} (mas.%)	RN (%)
Al	0,85	32,54	0,69	45,24
Ti	2,13	6,58	2,07	9,21
Cr	19,16	1,23	18,96	2,27
Fe	1,07	11,57	1,05	13,22
Ni	76,18	0,86	76,57	1,38

NAPAKA ZARADI KONTAMINACIJE

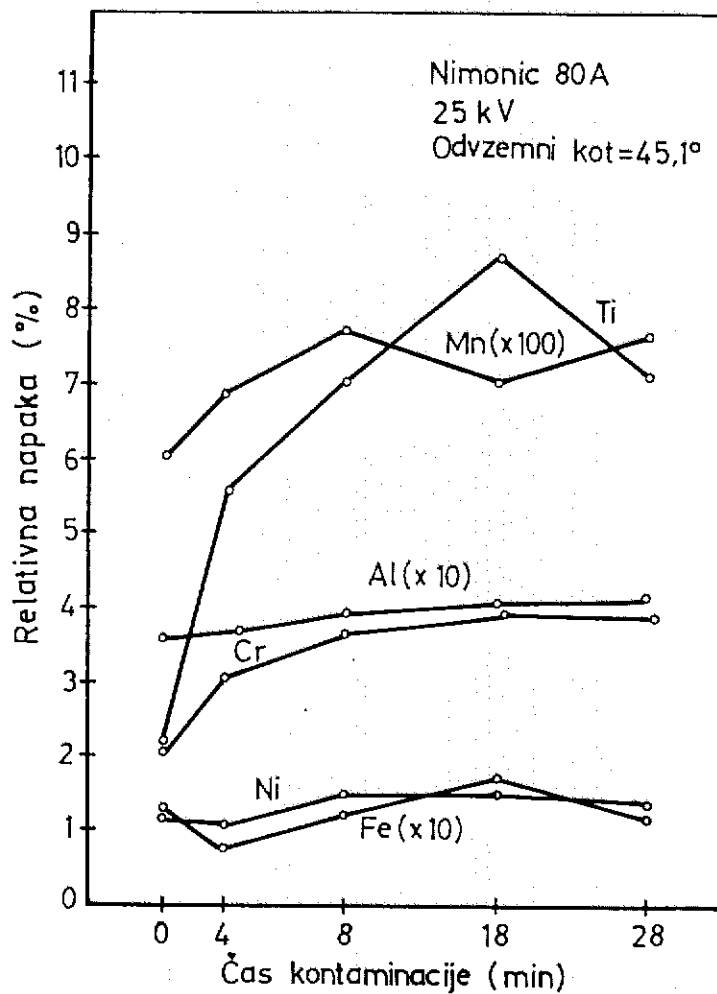
Prisotnost rezidualnih plinov in par v stebru REM povzroča značilno depozicijo ogljikovodikov na vzorčni površini. Slika 31 prikazuje tako kontaminacijsko plast na vzorčni površini zlitine Nimonic 80A.

Ogljikova plast na površini vzorca absorbira vstopajoče elektrone in zmanjšuje efektivno E_0 , absorbira emitirano rentgensko sevanje in poveča intenziteto sevanja $C K_{\alpha}$.

Ta pojav je seveda časovno odvisen. Slika 32 prikazuje vpliv časa kontaminacije na relativno napako posameznih elementov v zlitini Nimonic 80A in iz nje vidimo, da se s časom kontaminacije relativna napaka v splošnem povečuje. Meritev je bila izvedena z velikostjo rastra $600 \times 600 \mu m$ na vzorcu in relativne napake so izračunane glede na kemijsko analizo vzorca v tabeli 8. Vpliv kontaminacije na relativno napako posameznih elementov v zlitini Nimonic 80 A je težko prikazati in najboljše ukrepi za zmanjševanje kontaminacije so delo z čistimi vzorci in vzorčnimi nosilci, redno čiščenje REM in uporaba antikontaminacijskih naprav.



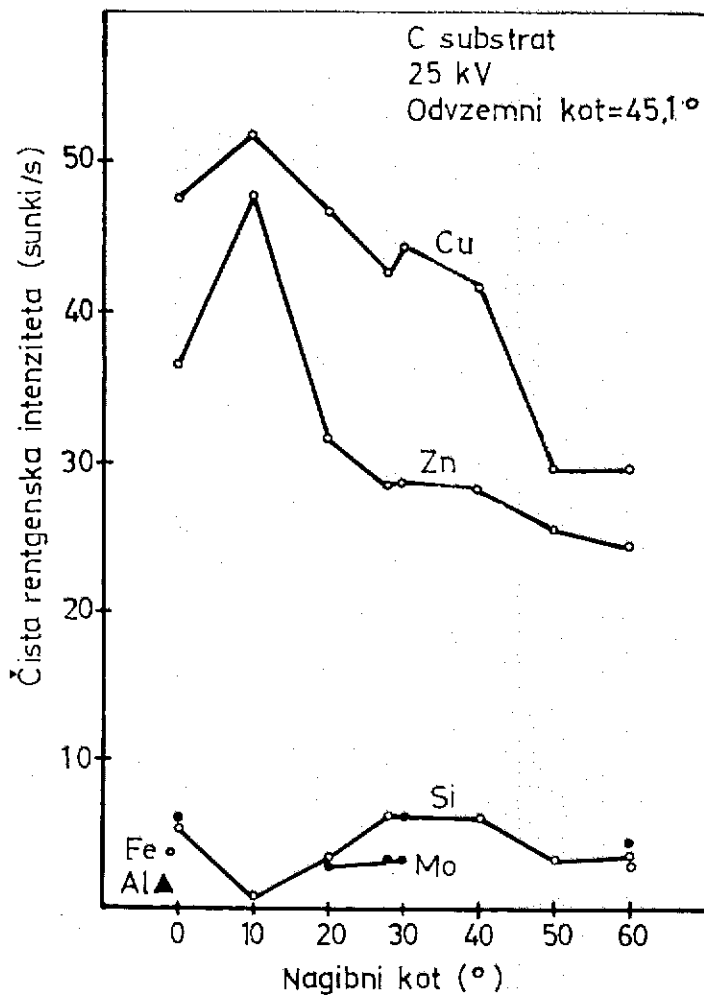
Slika 31: Kontaminacijska plast, 360 X pov., posneta s sekundarnimi elektroni.



Slika 32: Vpliv časa kontaminacije na relativno napako posameznih elementov v zlitini Nimonic 80 A.

NAPAKA ZARADI VZBUJANJA NOTRANJNH DELOV VZORČNE KOMORE REM

Vrhove v spektru, ki izvirajo iz vzbujanja notranjih delov vzorčne komore REM določimo pri meritvah vzorca iz spektroskopsko čistega grafita. Meritve sem izvedel pri delovni dolžini 15 mm in z velikostjo rastra $600 \times 600 \mu\text{m}$ na vzorcu. Slika 33 prikazuje velikosti lažnih vrhov v spektru zlitine Nimonic 80 A v odvisnosti od nagibnega kota vzorca. Od vsakega zbranega vrha sem po identifikaciji odštel ozadje in izmeril čiste rentgenske intenzitete.



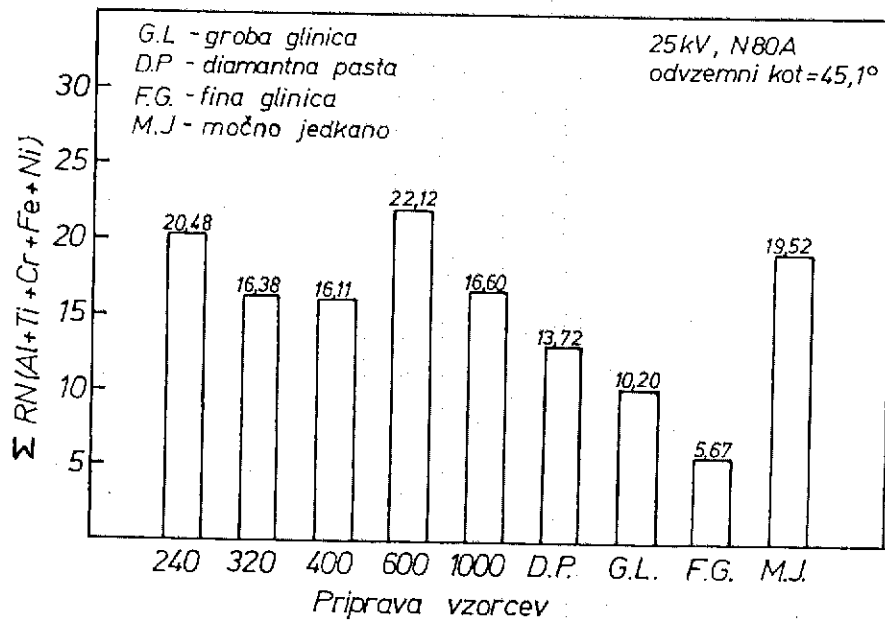
Slika 33: Lažni vrhovi v spektru zaradi vzbujanja notranjih delov vzorčne komore REM pri delovni dolžini 15 mm.

Iz slike 33 vidimo, da imamo v spektru pri nagibnem kotu $27,8^{\circ}$ vrhove od Mo, Si, Cu in Zn. Od teh vpliva na kvantitativno mikroanalizo zlitine Nimonic 80A samo prispevek od Si lažnega vrha. Vendar je ta vpliv na celotno merjeno Si intenziteto pri analizi zelo težko zajeti zaradi kompleksnosti analize številnih elementov v zlitini in procesov absorpcije in sekundarne fluorescence le-teh. Najboljši način je, da se ti lažni vrhovi v spektru eliminirajo ali čimbolj zmanjšajo z zaščito notranjih delov vzorčne komore (npr. s premazom iz prevodnega cementa "Leit-C").

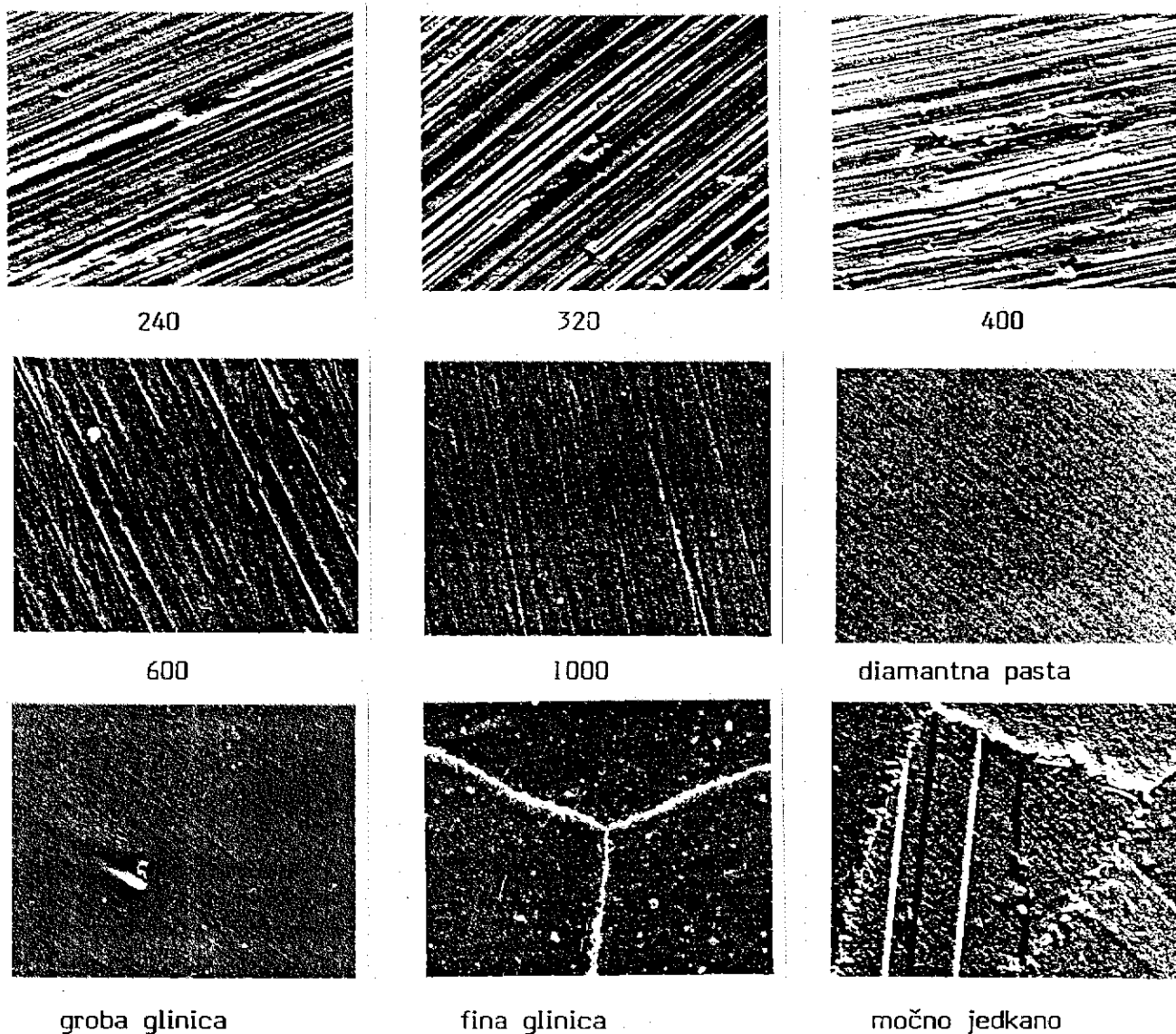
NAPAKA ZARADI PRIPRAVE VZORCEV IN STANDARDOV

Površinski relief vzorca povzroča napako v kvantitativni mikroanalizi⁴³. Te napake so zanemarljive, če je vzorec dobro poliran in če se za analizo vzame dovolj velika površina vzorca. Da bi ugotovil vpliv priprave vzorčne površine na točnost kvantitativne ES mikroanalize sem kvantitativno analiziral vzorce brušene na SiC papirjih gradacije 240 ($\sim 50 \mu m$), 320 ($\sim 35 \mu m$), 400 ($\sim 26 \mu m$), 600 ($\sim 17 \mu m$), 1000 ($\sim 10 \mu m$), poliranje z diamantno pasto ($4-7 \mu m$), grobo glinico ($3-6 \mu m$), fino glinico ($1-3 \mu m$) in močno jedkane vzorce (čas jedkanja je bil 5 minut). Na vsakem vzorcu sem opravil 10 analiz na naključno izbranih mestih z velikostjo rastra $600 \times 600 \mu m$ na vzorcu. Slika 34 prikazuje rezultate meritev in iz nje se vidi, da se najboljši rezultati glede točnosti kvantitativne ES mikroanalize dobijo pri minimalni stopnji površinskega reliefa vzorca in z uporabo sredstva za poliranje s čim finejšo gradacijo zrn. Slika 35 prikazuje topografijo preiskovanih vzorčnih površin posneto z odbitimi elektroni (TOPO način).

Osnovna zahteva za uporabljene standarde v mikroanalizi je njihova kemična homogenost na mikronskem nivoju, da so polirani s čim manjšo stopnjo površinskega reliefa, da so časovno stabilni in analizirani z reprezentativno kemijsko metodo. Glavni izvor napak pri uporabi standardov v mikroanalizi je njihova kemična nehomogenost.



Slika 34: Vpliv različne prilave vzorčne površine na Σ RN (Al + Ti + Cr + Fe + Ni) v zlitini Nimonic 80A.



Slika 35: Različno pripravljene površine zlitine Nimonic 80A
200 X pov., posneto z odbitimi elektroni - TOPO način.

NAPAKA ZARADI GEOMETRIJE

Netočna meritev nagibnih kotov in odvzemnih kotov povzroča napako v ES mikroanalizi. Za ugotovitev velikostnega reda teh napak sem analiziral vzorec z velikostjo rastra $600 \times 600 \mu m$ na 10 naključno izbranih mestih in pri različnih nagibnih kotih. Tabela 11 podaja rezultate analize z 1° razliko v nagibnem kotu in posamezne relativne napake so bile izračunane glede na kemijsko sestavo zlitine v tabeli 8.

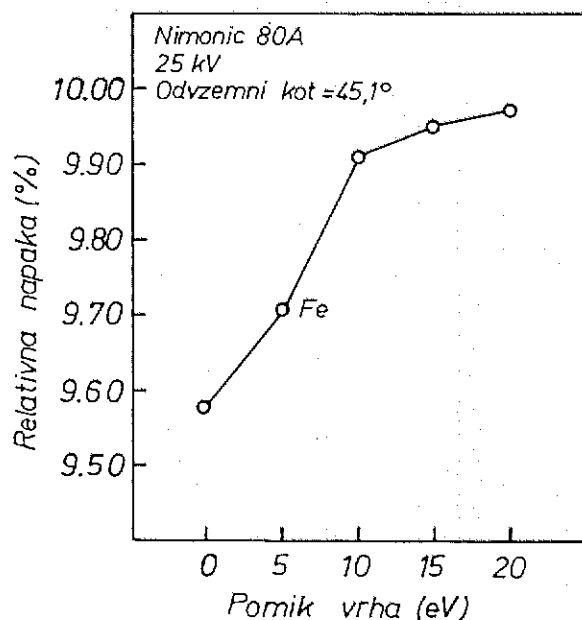
Iz rezultatov vidimo, da se je relativna napaka za posamezne elemente v zlitini povečala.

Tabela 11: Napaka zaradi geometrije.

Elem.	RN brez napake v nagibnem kotu (%)	RN z napako v nagibnem kotu (%)	Razlika
Al	41,51	41,71	0,20
Ti	1,75	1,79	0,04
Cr	0,40	0,41	0,10
Fe	6,94	7,02	0,08
Ni	1,03	1,04	0,01

NAPAKA ZARADI NETOČNE KALIBRACIJE ES

Za ugotovitev vpliva netočne kalibracije ES na točnost kvantitativne ES mikroanalize sem analiziral Fe v zlitini Nimonic 80A tako, da sem kalibriral spektrometer z napako v kalibraciji 5, 10, 15 in 20 eV. Rezultat tega vpliva je prikazan na sliki 36 in kaže, da napaka v kalibraciji 20 eV poveča absolutno vrednost relativne napake za Fe za 0,38 %.



Slika 36: Vpliv netočne kalibracije ES na relativno napako Fe v zlitini Nimonic 80A.

NAPAKA ZARADI SLABE STATISTIKE

Za ugotovitev tega vpliva sem analiziral vzorec na 10 naključno izbranih mestih z velikostjo rastra $600 \times 600 \mu m$ na vzorcu. Od zbranega spektra sem po identifikaciji prvo izračunal čiste rentgenske intenzitete za karakteristične vrhove z ocenjenim standardnim odklonom 2σ nad ozadjem, nato pa z ozadjem povišanim za 20 %. Rezultati so podani v tabeli 12 in kažejo, da se je točnost analize zmanjšala za faktor 1,2. Prikazane napake v tabeli 12

Tabela 12: Napaka zaradi slabe statistike.

Elem.	normalno ocenjeno ozadje		20 % višje ocenjeno ozadje	
	\bar{C} (mas.%)	RN (%)	\bar{C} (mas.%)	RN (%)
Al	0,98	22,22	0,46	63,49
Ti	2,13	6,58	2,02	11,40
Cr	19,15	1,28	18,64	3,92
Fe	1,09	9,92	1,01	16,52
Ni	76,11	0,77	77,25	2,27

izvirajo iz netočnosti enačb, ki opisujejo ozadje v spektru, izkoristek spektrometra (predvsem na nizko energijski strani spektra) in metode, ki jo uporabimo za prekrivajoče vrhove.

NAPAKE V IZRAČUNU RELATIVNIH ČISTIH ELEMENTNIH INTENZITET

Izvirajo iz netočnosti enačb, ki opisujejo izkoristek spektrometra, samo-absorpcijske koeficiente, efektivni tokovni faktor, fluorescenčni pridelok in njihov vpliv je zelo težko prikazati.

NAPAKE V ZAF MODELU

Izvirajo iz netočnosti uporabljenih enačb in njihov vpliv je zelo težko prikazati.

```
3520 GO TO 2150
3530 LET K(I)=T2
3540 GO TO 3110
3550 PRINT
3560 PRINT "EL(Z)", "K-RAZMERJE"
3570 FOR I=1 TO N1
3580 PRINT Z(I),K(I)
3590 NEXT I
3600 END
```

11.0. ZAKLJUČEK

Mikrokemijska analiza v REM se danes pogosto izvaja z energijskim spektrometrom. V tem delu so opisani najpomembnejši postopki obdelave zbranega spektra z ES to je: odprava ubežnih vrhov, odštevanje ozadja in prekrivajočih vrhov, izračun relativnih čistih elementnih intenzitet, tvorba k-razmerij in kvantitativni ZAF izračun.

Eksperimentalno delo sem opravil na poliranih in jedkanih vzorcih nikljeve zlitine Nimonic 80A in na vzorcu ogljikove ekstrakcijske replike faze γ' . Nadalje sem opravil primerjavo med kvantitativno ES mikroanalizo s standardi in brez standardov ter tako dobljene rezultate primerjal z kemijsko določeno sestavo zlitine Nimonic 80A. V delu sem izvršil tudi analizo napak, ki vplivajo na točnost kvantitativne ES mikroanalize v REM.

Iz opravljenih meritev zaključujem:

1. Primerjava rezultatov kvantitativne ES mikroanalize s standardi in brez standardov ter kemijske analize zlitine Nimonic 80A kaže, da je relativna napaka ES mikroanalize pri koncentracijah nad 20 mas. % pod 1 %, v območju 1 do 5 mas. % okrog 12 % in v območju 0,1 do 1 mas. % okrog 16 %. Rezultati mikroanalize so pokazali, da daje metoda s standardi nekoliko boljše rezultate glede točnosti in to predvsem v območju nizkih koncentracij elementov v vzorcu.
2. Analiza napak v kvantitativni ES mikroanalizi je pokazala, da le-te izvirajo iz nestabilnosti sistema, zaradi netočne nastavitve pospeševalne napetosti, kontaminacije v elektronsko optičnem stebru REM, zaradi vzbujanja notranjih delov vzorčne komore REM, priprave vzorcev in standardov, zaradi geometrije, zaradi netočne kalibracije ES, zaradi revne statistike, iz napak v obdelavi spektra, iz napak v izračunu relativnih čistih elementih intenzitet in v samem ZAF modelu.
3. Glavne prednosti metode brez standardov pred metodo s standardi so v njeni hitrosti (približno za faktor 10) saj je potrebno analizirati samo preiskovani vzorec, vsa nadaljnja obdelava pa se izvrši z računalnikom. Metoda tudi ni občutljiva na fluktuacije v curkovnem toku in na napake, ki izvirajo iz uporabe standardov. Metoda brez standardov je zelo primerna za analizo kadar nimamo na razpolago ustreznih standardov in kadar točnost analize v nizkem območju koncentracij elementov v vzorcu ni prevladujoči faktor, to pa je pri rutinskem delu.

4. Mikroanaliza faz v zlitini Nimonic 80A je pokazala, da so v vzorcu prisotni Ti karbonitridi, Cr karbidi, ki so locirani na mejah zrn in faza γ' , ki je enakomerno porazdeljena v matrici zlitine. Mikroanaliza faze γ' v ogljikovi ekstrakcijski repliki z uporabo modela za zvezne tanke filme je pokazala, da se dobljeni rezultati zelo dobro ujemajo s stehiometrično sestavo faze γ' .

12.0. UPORABLJENI SIMBOLI

A	atomska masa elementa
A_A	atomska masa elementa A
A_B	atomska masa elementa B
A_1, A_2	faktorja v enačbi (20)
a_1	delovna dolžina v REM, (mm)
a_2	razdalja od polovih čevljev do točke, kjer se sekata elektronska optična os in os detektorja, (mm)
a_3	odčitek na spektrometrski skali, (mm)
AN	absolutna napaka analize, (masni %)
α	nagibni kot vzorca v REM, (stopinje)
$B(E)$	intenziteta ozadja v spektru, (sunki/s)
b	faktor v enačbi (10)
β	nagibni kot detektorja glede na horizontalo (stopinje)
BC	tok elektronskega curka, (A)
BCF	tokovni faktor
C_i	koncentracija i-tega elementa, (masni %)
\bar{C}	srednja vrednost koncentracije, (masni %)
C_{ES}	koncentracija elementa določena z ES, (masni %)
C_{KA}	koncentracija elementa določena s kemijsko analizo, (masni %)
D	doseg elektronov, (cm)
D_B	(Bethe-jev) masni doseg, (g/cm ²)
$\frac{d\Omega}{4\pi}$	prostorski kot detektorja, (steradian)
δ	nagibni kot detektorja nad vzorcem glede na horizontalo, (stopinje)
E	energija, (eV ali keV)
E_0	energija vpadlih elektronov, (eV ali keV)

- E_c vzbujevalni potencial (je enak energiji absorpcijskega roba elementa), (keV)
- e naboj elektrona ($1,6 \times 10^{-19}$ As)
- E_{ef} $E_{ef} = E_o + E_c / 2$, (keV)
- ES energijski spektrometer
- dE/dX specifična izguba energije vpadlih elektronov na poti dX v vzorcu
- F popravek zaradi sekundarne fluorescence rentgenskega sevanja
- $F(E)$ empirični faktor v enačbi Ware in Reed-a²²
- $f(\lambda)$ samo-absorpcijski korekturni faktor
- $f(\lambda)_v$ absorpcijski korekturni faktor za vzorec
- $f(\lambda)_s$ absorpcijski korekturni faktor za standard
- $\emptyset(\rho z)$ porazdelitev rentgenskega sevanja v vzorcu
- G relativna višina ubežnega vrha proti izvornemu vrhu v odpravi ubežnih vrhov
- g faktor prekrivanja
- γ delež intenzitete elementa A, ki jo dobimo vsled fluorescence elementa B
- H konstanta okna detektorja³⁰
- h $1,2 A/Z^2$ v enačbi (38)
- χ $\mu/\rho \text{ csc } \theta$ je absorpcijska pot
- I_i čista rentgenska intenziteta od i -tega vzorca
- I_f intenziteta, ki jo dobimo od elementa A vsled sekundarne fluorescence elementa B
- I_A intenziteta elementa A
- I_B intenziteta elementa B
- I proizvedeni rentgenski fluks v vzorcu
- J srednji ionizacijski potencial, $J = 0,0135 \cdot Z$, (keV)³⁴
- k razmerje med čisto rentgensko intenziteto od vzorca (I_1) in čisto rentgensko intenziteto od standarda (P_i)

- k_A popravek zaradi absorpcije (A)
- k_C popravek vsled zveznega rentgenskega sevanja
- k_F popravek vsled sekundarne fluorescence rentgenskega sevanja (F)
- k_Z popravek zaradi razlik v atomskem številu med vzorcem in standardom (Z)
- K Kramerjeva konstanta ²⁷
- L relativna linijska intenziteta
- L_1, L_2 faktorja v enačbi (39)
- λ valovna dolžina rentgenske svetlobe, (nm)
- m faktor v enačbi (10)
- M_1, M_2 faktorja v enačbi (19)
- μ absorpcijski koeficient
- μ_s samo-absorpcijski koeficient
- μ/ρ masni absorpcijski koeficient, (cm²/g)
- $\frac{\mu_B^A}{\mu_B}$ procent proizvedenega rentgenskega sevanja elementa B, ki se bo absorbiral v elementu A
- μ_A^B absorpcijski koeficient, ki izraža absorpcijo rentgenske svetlobe elementa B v elementu A
- μ_V^B absorpcijski koeficient, ki izraža absorpcijo rentgenske svetlobe elementa B v vzorcu
- N_0 Avogadrovo število, (6,02 · 10²³ atomov/mol)
- n število ES analiz
- N število rentgenskih sunkov
- η kot med nagibno smerjo in smerjo detektorja, (stopinje)
- O faktor kateri upošteva vrsto fluorescence
($O_{KK} = O_{LL} = 1$, $O_{LK} = 4,76$, $O_{KL} = 1,24$)
- $Q_i(E)$ ionizacijski presek za i-to oblo, (cm² ali barnih, 1 barn=10⁻²⁴cm²)

ω	fluorescenčni pridelek
ω_A	fluorescenčni pridelek za element A
ω_B	fluorescenčni pridelek za element B
P	relativna čista elementna intenziteta
P_i	čista rentgenska intenziteta od standarda
ppm	partes per million
R	efektivni tokovni faktor
R_V	efektivni tokovni faktor za vzorec
R_S	efektivni tokovni faktor za standard
R_i	efektivni tokovni faktor za i-ti element
RŠ	spektralna ločljivost vrha v spektru, (eV)
$R_{Mn}^{Š}$	spektralna ločljivost Mn K vrha, (eV)
REM	rastrski elektronski mikroskop
$\frac{r_A^{-1}}{r_A}$	delež rentgenskega sevanja, ki se je absorbirala v elementu A in gre v vzbujanje K-oble (in je 0,88)
r_A	višina absorpcijskega roba elementa A
r_B	višina absorpcijskega roba elementa B
ρ	gostota, (g/cm ³)
RN	relativna napaka analize, (%)
S	zavorna moč, ($S = - \frac{I}{\rho} \cdot \frac{dE}{dX}$)
S_i	zavorna moč za i-ti element
\bar{S}	povprečna zavorna moč
\bar{S}_V	povprečna zavorna moč vzorca
\bar{S}_S	povprečna zavorna moč standarda
σ	standardni odklon
ζ_0	Lenardov koeficient, $\zeta_0 = 4,5 \cdot 10^5 / (E_0^{1,67} - E_c^{1,67})$
T_1, T_2, T_3	faktorji v enačbi (31)

T	izkoristek spektrometra, (%)
\odot	odzemni kot detektorja
Ω	aktivna površina Si(Li) detektorja, (mm ²)
U	vzbujevalno razmerje, ($U = E_o / E_c$)
U_A	vzbujevalno razmerje za element A
U_B	vzbujevalno razmerje za element B
V	koeficient variacije, (%)
v	delež indirektnih K-ionizacij
Z	atomsko število elementa
\bar{Z}	povprečno atomsko število
z	globina izpod vzorčne površine, (cm)
X	srednja vrednost sunkov/s
Y	$Y = G_o / \mu_B$
$W_1 W_2$	faktorja v enačbi (17)

13.0. LITERATURA

1. Modern X-Ray Analysis III. EDAX International Inc., 1975, s. 3 - 13
2. K.F.J. Heinrich: "Solid State Detectors for X-Ray Spectrometry in Electron Microscopes", 8. EUREM, Budimpešta, 1984, Vol. 1, s. 364-367
3. D. R. Beaman, J. A. Isasi: Electron Beam Microanalysis, ASTM STP 506, 1972, s. 8 - 11, 14 - 16
4. J. I. Goldstein, H. Yakowitz: Practical Scanning Electron Microscopy, Plenum Press, New York, 1977, s. 45 - 94, 451 - 456, 274 - 277
5. D. J. Bloomfield, G. Love, V. D. Scott: "Evaluation of Dead-time Corrections in EDS Systems", X-Ray Spectrometry, Vol. 12 (1983), No. 1, s. 2 - 7
6. P. J. Statham: "Pile-up Rejection: Limitations and Corrections for Residual Errors in Energy-dispersive Spectrometers", X-Ray Spectrometry, Vol. 6 (1977), No. 2, s. 94 - 103
7. A. O. Sandborg, J. C. Russ: "Evaluation of Pulse Pile-up Rejection", EDAX EDITor, Vol. 7 (1977), No.4, s. 10 - 11
8. J. M. Servant, L. Meny, M. Champigny: "Energy Dispersion Quantitative X-Ray Microanalysis in Scanning Electron Microscope", X-Ray Spectrometry, Vol. 4 (1975), No.3, s. 99-107
9. Software for Energy Dispersive Analysis, EDAX, Ref. No. 9498-242-00211
10. D. W. Wright: "Procedure for Quantitative Electron Probe Microanalysis", Analytical Chemistry, Vol. 45 (1973), No.1, s.101-106
11. J. D. Brown: "Comprehensive Computer Program for Electron Probe Microanalysis", Analytical Chemistry, Vol. 38 (1966), No. 7, s. 890 - 894
12. R.G.Hurly, R. L. Goss: "Quantitative Energy-dispersive X-Ray Analysis Using Relative k -ratios", X-Ray Spectrometry, Vol.7, (1978), No. 2, s. 70 - 72

13. Q-Bulk a Basic Language Program for Dedicated Quantitative "no-standards" Energy Dispersive X-Ray Microanalysis of SEM Samples, EDAX EDITor, Vol. 8 (1978) No. 2, s. 1 - 5
14. J. H. Moore: "9100/60 System Software", EDAX EDITor, Vol. 10 (1980), No. 4, s. 5 - 12
15. A. O. Sandborg, R. B. Sheen, S. G. Maegdlin: "Methods of Quantitative and Semiquantitative Analysis Using with the 9100/60", EDAX EDITor, Vol. 10 (1980), No. 3. s. 11 - 12
16. J. D. Brown, R. H. Packwood: "Quantitative Electron Probe Microanalysis Using Gaussian $\rho(z)$ Curves", X-Ray Spectrometry, Vol. 11 (1982), No. 4, s. 187 - 193
17. G. H. Bastin, E. J. J. van Loo, H. J. Heijligers: "Evaluation of Use Gaussian $\rho(z)$ Curves in Quantitative Electron Probe Microanalysis: a New Optimization", X-Ray Spectrometry, Vol. 13 (1984), No. 2, s. 91 - 97
18. R. L. Myklebust, D. E. Newbury: "The Use and Abuse of a Quantitative Analysis Procedure for Energy Dispersive X-Ray Microanalysis", EDAX EDITor, Vol. 10 (1980), No. 1, s. 14-16
19. H. van Ass: "Comparison of Methods for Quantitative Analysis", EDAX EDITor, Vol. 9 (1979), No. 3, s.5 - 10
20. C. J. Andrews: "Quantitative Phase Analysis Using EDAX Spectra", EDAX EDITor, Vol. 9 (1979), No. 2, s. 20 - 22
21. Beam Current Factor, EDAX EDITor, Vol. 12 (1982), No.3, s. 7-9
22. P. J. Statham: "A Comparative Study of Techniques for Quantitative Analysis of X-Ray Spectra Obtained with a Si (Li) Detector", X-Ray Spectrometry, Vol. 5 (1976), No.1, s. 16 - 28
23. EDAX EDITor, Vol. 7 (1977), No. 2, s. 20
24. A. K. Ferguson, D. K. B. Sewell: "A Peak Integration Method for Acquiring X-Ray Data for On-Line Microprobe Analysis", X-Ray Spectrometry, Vol. 9 (1980), No. 2, s. 48 - 51

25. P. J. Statham: "Pitfalls in Linear and Non-Linear Profile-fitting Procedure for Resolving Severly Overlapped Peaks", X-Ray Spectrometry, Vol. 7 (1978), No. 3. s. 132 - 137
26. R. J. Gehrke, R. C. Davies: "Spectrum Fitting Technique for Energy Dispersive X-Ray Microanalysis of Oxides and Silicates with Electron Microbeam Excitation", Analytical Chemistry, Vol. 47 (1975), No. 9, s. 1537 - 1541
27. S. J. B. Reed: "The Shape of the Continuous X-Ray Spectrum and Background Corrections for Energy-Dispersive Electron Microprobe Analysis", X-Ray Spectrometry, Vol. 4 (1975), s. 14 - 17
28. D. G. W. Smith, C. M. Gold, D. A. Tomlinson: "The Atomic Number Dependence of the X-Ray Continuum Intensity and the Practical Calculation of Background in Energy Dispersive Electron Microprobe Analysis", X-Ray Spectrometry, Vol. 4 (1975), No. 3, s. 149 - 156
29. J. C. Russ: "Processing of Energy Dispersive X-Ray Spectra", X-Ray Spectrometry, Vol. 6 (1977), No. 1, s. 35 - 37
30. Interna naloga Železarne Ravne, R-8411, 1985
31. F. Blum, M. P. Brandt: "The Evaluation of the Use of a Scanning Electron Microscope Combined with an Energy Dispersive X-Ray Analyser for Quantitative Analysis", X-Ray Spectrometry, Vol. 2 (1973), No. 3, s. 121 - 124
32. J. C. Russ: Principles of EDAX Analysis on the Electron Microscope, EDAX International Inc., 1978, s. 31 - 77
33. A. Sandborg: "Methods of Measuring Be Window Thickness", EDAX EDITor, Vol. 12 (1982), No. 2, s. 4 - 5
34. J. Wernisch: "Quantitative Electron Microprobe Analysis Without Standard Samples", X-Ray Spectrometry, Vol. 14 (1985), No.3, s. 109 - 119
35. G. Springer: "Iterative Procedures in Electron Probe Analysis Corrections", X-Ray Spectrometry, Vol.5 (1976), No.3, s. 91 - 98

36. FRAME, EDAX EDITor, Vol. 5 (1975), No. 2, s. 1 - 2
37. W. Betteridge + sodel.: The Nimonic Alloys, Edward Arnold, London, 1974, s. 36 - 105
38. H. van Ass: "Compensating for Bias in Quantitative Results", EDAX EDITor, Vol. 9 (1979), No. 2, s. 22 - 24
39. J. C. Russ: "Errors in Using Semiquantitative "Ratio" Program for Bulk Samples", EDAX EDITor, Vol. 9 (1979), No. 1, s. 17-18
40. F. J. Wicks, A. G. Plant: "The Accuracy and Precision of Routine Energy-dispersive Electron Microprobe Analysis of Serpentine", X-Ray Spectrometry Vol. 12 (1983), No. 2, s. 59 - 66
41. A. C. Dunham, F. C. F. Wilkinson: "The Suitability of Energy-dispersive Electron-microprobe Analysis for Investigation Stainless Steel", X-Ray Spectrometry, Vol. 9 (1980), No. 1, s. 8 - 12
42. T. O. Ziebold: "Precision and Sensitivity in Electron Microprobe Analysis", Analytical Chemistry, Vol. 39 (1967), No. 8, s. 858-861
43. A. Hendricks, J. Walinga: "An Error Analysis of the EDIT/EP "No Standards" Method", EDAX EDITor, Vol. 5 (1975), No. 3, s. 33 - 39

14.0. DODATEK

PROGRAM ZA IZRAČUN REL. ČISTIH ELEMENTNIH INTENZITET

```
100 REM PROGRAM ZA IZRACUN
110 REM ELEMENTNIH INTENZITET-P
120 REM H.KAKER&REM-LAB&NGV-84
130 REM ZA USTAVITEV VNESI -1.
140 PRINT "IZRACUN CISTE ELEMENTNE INTENZITETE-P"
150 PRINT
160 PRINT
170 PRINT "ELEMENT(AT,STEVIL0)=";
180 INPUT Z
190 IF Z=-1 THEN G50
200 PRINT
210 PRINT "ATOMSKA TEZA=";
220 INPUT A
230 PRINT
240 PRINT "ENERGIJA VRHA(KEV)=";
250 INPUT E
260 PRINT
270 PRINT "LINIJA(1-K,2-L,3-M)=";
280 INPUT L
290 PRINT
300 PRINT "PCSP.NAPETOST(KV)=";
310 INPUT V
320 PRINT
330 PRINT "NAGIBNI KOT(STOPINJE)=";
340 INPUT S
350 LET S=S/57.2958
360 PRINT
370 PRINT "TAKE-OFF KOT(STOPINJE)=";
380 INPUT D
380 LET D=D/57.2958
400 PRINT
410 PRINT "KONSTANTA OKNA=";
420 INPUT C1
430 IF L=1 THEN G40
440 IF L=2 THEN G50
450 IF L=3 THEN G30
460 LET D=5.706780000000000E-03*Z^2.188
470 LET B=1*Z^4/(1150000+Z^4)
480 LET M=284477*Z^(-2.58484)
490 GO TO 580
500 LET C=2.015800000000000E-04*Z^2.5183
510 LET B=3.55*Z^4/(102000000+Z^4)
520 LET M=18066600*Z^(-2.72348)
530 GO TO 580
540 LET C=2.853700000000000E-06*Z^3.11484
550 LET B=4.581*Z^4/(750000000+Z^4)
560 LET M=7228670000*Z^(-3.58183)
570 GO TO 580
580 LET U=V/C
590 LET R=(EXP(-4.000000000000000E-03*Z*(U-1)^.3))*(COS(.5
6*5))
600 LET T=EXP(-C1/E^2.8)
610 LET F=1/(1+(1.300000000000000E-06*M*(COS(S)/SIN(D))*(U
^1.85-D^1.65)))^2
620 LET P=(R*(U-1)^1.88837*B*F*T)/A
630 PRINT "P-VREDNOST=";P
640 GO TO 170
650 END
```

PROGRAM FRAME

```
1000 REM***FRAME***
1010 PRINT CHR$(10)"PROGRAM FRAME" \ PRINT \ PRINT
1040 DIM A(3,3),B(3,3),C(3),E(3),F(3),G(3),H(2,2),K(3),L(3)
1050 DIM M(3),P(2,3),R(3),S(3),U(4),V(2,10),W(12),X(32),Z(3)
)
1060 FOR I=1 TO 3
1090 FOR J=1 TO 3
1100 READ A(J,I)
1110 NEXT J
1120 NEXT I
1130 DATA -1.88808E-2,2.21859,-5.17083
1140 DATA -.123841,3.29533,-9.75836
1150 DATA -.47555,6.84862,-20.0833
1170 FOR I=1 TO 3
1180 FOR J=1 TO 3
1190 READ B(J,I)
1200 NEXT J
1210 NEXT I
1220 DATA -3.97931E-2,2.423,5.5091
1230 DATA -.039916,2.62526,9.03526
1240 DATA -3.65097E-2,3.32315,10.2505
1250 DATA -.226043,4.31172,12.0025
1260 DATA 1.25179,-7.638,-11.5603
1270 DATA .834903,-4.14825,-3.33802
1280 DATA .442217,-.979241,3.15348
1290 DATA .25141,.831913,8.03561
1300 DATA .272951,.686908,7.4243
1360 FOR I=1 TO 3
1370 READ G(I)
1380 NEXT I
1390 DATA .68,.75,.5
1410 FOR I=1 TO 2
1420 FOR J=1 TO 2
1430 READ H(J,I)
1440 NEXT J
1450 NEXT I
1460 DATA 2.373,-8.902
1470 DATA 2.846,-13.84
1530 FOR I=1 TO 2
1530 FOR J=1 TO 3
1570 READ P(I,J)
1580 NEXT J
1590 NEXT I
1600 DATA 1,.24,.02
1610 DATA 4.2,1,.02
1630 FOR I=1 TO 2
1630 FOR J=1 TO 10
1700 READ V(I,J)
1710 NEXT J
1720 NEXT I
1730 DATA 1,1,1,17,1.83,1,1.13,1.4,1.821,1.753,1
1740 DATA 1,2,2,2,3,3,3,3,4
1750 FOR I=1 TO 12
1770 READ W(I)
1780 NEXT I
```

```
1750 DATA -.232229,-.254471,.256216,1.35317
1800 DATA 4.07005,4.76925,1.15119,-8.49212
1810 DATA -6.22075,-10.3788,-5.89485,18.6408
1830 FOR I=1 TO 92
1840 READ X(I)
1850 NEXT I
1860 DATA 1.006,4.004,6.94,9.015,10.62,12.011
1870 DATA 14.007,16.19,20.19,22.88,24.31
1880 DATA 26.88,26.08,30.97,32.06,35.45,39.85
1890 DATA 53.1,40.08,44.86,47.9,50.94,52
1800 DATA 54.94,55.85,58.93,58.71,63.54,65.37
1910 DATA 69.72,72.59,74.92,76.96,79.91,83.6
1920 DATA 85.47,87.62,88.91,91.22,92.81,95.94
1930 DATA 98,101.1,102.9,106.4,107.9,112.4
1940 DATA 114.6,116.7,121.6,127.6,128.9,131.3
1950 DATA 132.9,137.3,138.9,140.1,140.9,144.2
1960 DATA 145,150.4,152,157.2,158.9,162.5
1970 DATA 164.9,167.3,169.9,173,175,178.5
1980 DATA 180.95,183.85,186.2,190.2,192.2,195.1
1990 DATA 196.97,200.6,204.4,207.2,209,210
2000 DATA 210,222,223,226,227,232,231,238
2010 LET XB=0
2030 DEF FNE(Y)=Y^1.66667
2040 DEF FNF(Y)=1+Y+.05*Y*Y
2060 PRINT "POSPESEVALNA NAPETOST(KV)=";
2070 INPUT V
2072 IF V>0 GO TO 2080
2074 LET V=-V
2076 LET XB=1
2080 PRINT "NAGIBNI KOT VZORCA(STOP.)=";
2090 INPUT T1
2100 PRINT "TAKE-OFF KOT(STOP.)=";
2110 INPUT D
2120 PRINT
2130 LET D=COS(.01745*T1)/SIN(.01745*D)
2140 IF XB=1 GO TO 2310
2150 PRINT "ELEMENT(Z-ATOMSKO STEVILO)"
2160 FOR N1=1 TO 6
2165 INPUT Z(N1)
2170 IF Z(N1)=0 GO TO 2180
2175 NEXT N1
2180 PRINT \ PRINT
2190 PRINT "LINIJA(1-ZA K,2-ZA L,3-ZA M)"
2200 FOR N1=1 TO 3
2210 INPUT L(N1)
2215 IF L(N1)=0 GO TO 2230
2220 NEXT N1
2230 PRINT \ PRINT
2240 PRINT "K-RAZMERJE"
2245 FOR N1=1 TO 6
2250 INPUT K(N1)
2260 IF K(N1)=0 GO TO 2280
2270 NEXT N1
2280 GO TO 2300
2290 LET N1=N1-1
2300 LET N2=N1
2310 GO TO 2330
2320 LET N2=N1-1
2330 LET N3=1
2340 LET Q=0
```

```
2360 FOR I=1 TO N1
2370 LET Z=LOG(Z(I))
2380 LET T2=L(I)*L(I)
2390 LET E(I)=EXP(A(1,L(I))*Z*Z+A(2,L(I))*Z+A(3,L(I)))
2400 LET F(I)=EXP(B(1,T2)*Z*Z+B(2,T2)*Z-B(3,T2))
2410 LET C(I)=K(I)
2420 LET G=G+C(I)
2430 NEXT I
2440 IF N1=N2 GO TO 2490
2450 IF G<=1 GO TO 2470
2460 LET G=.99
2470 LET K(N1)=1-G
2480 LET C(N1)=K(N1)
2490 LET G=0
2510 FOR I=1 TO N2
2520 FOR J=1 TO N1
2530 LET T6=V/F(I)
2533 IF T6<10 GO TO 2540
2536 LET T8=10
2540 LET T7=8.730000000000000E-03*T6^3-.1869*T6^2+.9662*T
6+.4523
2550 LET T8=2.703000000000000E-03*T6^3-.05182*T6^2+.302*T
6-.1836
2560 LET T9=.887-3.44/T6+9.33/T6^2-6.43/T6^3
2570 LET R(J)=T7-T8*LOG(T8*Z(J)+25)
2580 LET T2=9.78*Z(J)+59.5*Z(J)^(-.15)
2590 LET S(J)=2*Z(J)/X(Z(J))/(V+F(I))*LOG(583*(V+F(I))/
T2)
2600 LET E=E(I)
2610 LET Z=Z(J)
2620 GOSUB 3310
2630 LET M(J)=T9
2640 NEXT J
2660 LET T2=3.000000000000000E-03*(FNE(V)-FNE(F(I)))
2670 LET T3=T2*M(I)*D
2680 LET T3=FNF(T3)
2690 LET T4=T3
2700 LET T7=0
2710 LET T6=0
2720 LET T5=0
2730 FOR J=1 TO N1
2740 LET T7=T7+C(J)*S(J)
2750 LET T8=T8+C(J)*R(J)
2760 LET T9=T9+C(J)*M(J)
2770 NEXT J
2780 LET T3=T2*T9*D
2790 LET T3=FNF(T3)
2810 LET T2=R(I)*T3*T7/S(I)/T8/T4
2830 LET Y=0
2840 FOR J=1 TO N1
2850 LET Z=LOG(Z(J))
2860 LET T4=1
2870 LET E=EXP(A(1,T4)*Z*Z+A(2,T4)*Z+A(3,T4))
2880 IF E<F(I) GO TO 3480
2890 IF E>F(I)+5 GO TO 3480
2900 LET T7=.8*EXP(A(1,T4)*LOG(Z(J))+H(2,T4))
2910 LET T6=0
2920 FOR T5=1 TO N1
2930 LET Z=Z(T5)
2940 GOSUB 3310
```

```
2950 LET T8=TB+T3*C(T8)
2960 NEXT T8
2970 LET T6=T9*D/T8
2980 LET T5=333000/(FNE(V)-FNE(F(I)))/T8
2990 LET T6=LOG(1+T6)/T8+LOG(1+T5)/T5
3000 LET Z=Z(Y)
3010 GOSUB 3310
3020 LET Z=LOG(Z(J))
3030 LET E=EXP(B(1,T4*T4)*Z*Z+B(2,T4*T4)*Z-B(3,T4*T4))
3040 LET T5=FNE((V/E-1)/(V/F(I)-1))*P(T4,L(I))*G(L(I))
3050 LET Y=Y+C(J)*T7*T5*T3*T8*X(Z(I))/X(Z(J))/T8
3060 NEXT J
-----
3080 LET T2=C(I)/T2*(1+Y)
3085 IF X9=1 GO TO 3530
3090 LET C(I)=(K(I)*C(I)*(1-T2))/(K(I)*(C(I)-T2)+T2*(1-
C(I)))
3100 LET G=G+C(I)
3110 NEXT I
3115 IF X9=1 GO TO 3550
3120 IF N1=N2 GO TO 3180
3130 IF R<=1 GO TO 3160
3140 LET C(N1)=0
3150 GO TO 3180
3160 LET C(N1)=(1-G)
3170 LET G=1
3180 IF N3=9 GO TO 3240
3190 LET N3=N3+1
3200 FOR I=1 TO N1
3210 LET C(I)=C(I)/G
3220 NEXT I
3230 GO TO 2490
3240 PRINT
3250 PRINT "EL(Z)", " UT,Z"
3260 FOR I=1 TO N1
3270 PRINT Z(I),100*C(I)
3280 NEXT I
3290 GO TO 3600
3310 LET T3=LOG(Z)
3320 LET U(1)=EXP(-4.55220000000000E-03*T3*T3-6.85350000
00000E-03*T3+1.07018)
3330 LET U(2)=2.73
3340 LET U(3)=2.5
3350 LET U(4)=2.22
3360 IF Z<42 GO TO 3380
3370 LET U(2)=EXP(-.113159*T3*T3+.838883*T3-.545888)
3380 LET T1=1
3390 IF T1=10 GO TO 3420
3400 LET T0=EXP(B(1,T1)*T3*T3+B(2,T1)*T3-B(3,T1))
3410 IF E<T0 GO TO 3450
3420 LET T0=W(U(2,T1))*T3*T3+W(U(2,T1)+4)*T3+W(U(2,T1)+
6)
3430 LET T0=EXP(T0)/U(1,T1)
3440 LET T3=T0*(12.398/E)^U(U(2,T1))
3450 RETURN
3460 LET T1=T1+1
3470 GO TO 3330
3480 IF T4=2 GO TO 3080
3490 LET T4=2
3500 GO TO 2870
3510 PRINT "PRI NEGATIVNI KU, UTEZNE PROCENTE UNESI POD
K-RAZMERJE"
```