

低合金钢中低含量元素的电子探针定量测试条件探讨

EPMA-052

摘要： 本文通过实验确认了使用电子探针对低合金钢中低含量的合金元素进行微区测试的检量线分析方法，分析和讨论了不同测试条件对合金元素检量线线性的影响。结果显示，各低含量合金元素在测试条件优化后，可以获得很好的工作曲线。针对低合金钢中低含量的重要元素碳含量测试也进行了探讨，良好的线性工作曲线显示了岛津电子探针使用检量线法测试超轻元素方面的高灵敏度。

关键词： 低合金钢 低含量元素 检量线法 定量测试 电子探针

电子探针一般使用 ZAF 基体修正的方法进行微区化学成分的定量测试。其原理为：试样中 A 元素特征 X 射线的强度 I_{unk} 与试样中单位体积内的此元素的原子数，即和其含量成比例，所以只要在相同条件下（如加速电压、入射电流等相同），测出试样中此元素的 X 射线强度 I_{unk} 与标准物质的 X 射线强度 I_{std} 之比： $K_A = I_{\text{unk}} / I_{\text{std}}$ ，即为其元素近似百分含量。

但在一般情况下， K_A 并不等于此元素的含量 C_A 。这是由于在激发、传播及探测过程中，存在电子在固体试样中的散射、特征 X 射线的激发和吸收、特征 X 射线的荧光效应等复杂过程以及探测器的效率等问题，这些都会影响到所有检测和分析的 X 射线的强度，使得所检测到的 X 射线的强度并不等于电子所激发的 X 射线强度。这一系列过程都随试样和标样的组成而变

化， K_A 与 C_A 不成简单的线性关系。要从实测的 X 射线强度比 K_A 求得 C_A ，必须进行如下三方面的修正：原子序数效应 (Z) 的修正、吸收效应 (A) 的修正和荧光效应 (F) 的修正。这种修正方法称为 ZAF 修正法，目前认为这是理论修正的可靠方法，误差为 (1-2) %。

针对基质相同或近似相同的试样，可认为其 Z、A、F 等各因素影响一致，其某元素产生特征 X 射线的计数与其含量成一次函数关系，不用再做模型修正，直接就可以建立计数和含量对应的工作曲线。这种定量测试方法称为检量线法，也称工作曲线法，主要用于低含量元素的分析，例如碳钢和低合金钢中碳的定量分析、低合金钢中低含量元素的测试以及工件表面碳氮共渗的定量化使用等。

■ 测试方法

测试仪器： 岛津电子探针显微分析仪 EPMA-1720H。

测试试样： 一套各元素含量不同的低合金钢试样 5 个，基质大致相同，假设它们的 ZAF 的影响一样，用来作为标样，建立工作曲线。

制样方法： 样品经导电树脂热镶嵌后，不同粒度砂纸机械磨制，然后分别使用 9 μm 、6 μm 和 3 μm 等粒径的金刚石悬浮抛光剂抛光。

定量方法： 检量线法 (Calibration Curve Method) 建立工作曲线的数据分析。

测试条件： 使用不同的加速电压 (10 kV、15 kV)、不同的测试模式 (Point、Area)、不同的束流值 (10 nA、50 nA、100 nA、150 nA)、不同的束斑 (MIN、10 μm 、50 μm) 和不同的计数时间分别测试，观察待测试元素的峰计数 (Peak Intensities: cps)。

■ 实验结果分析

测试元素：Cr

测试条件：AccV=15 kV, Sampling Mode=Point, Sampling Time=10 s, BC=10、50、150 nA, Beam size=50 μm

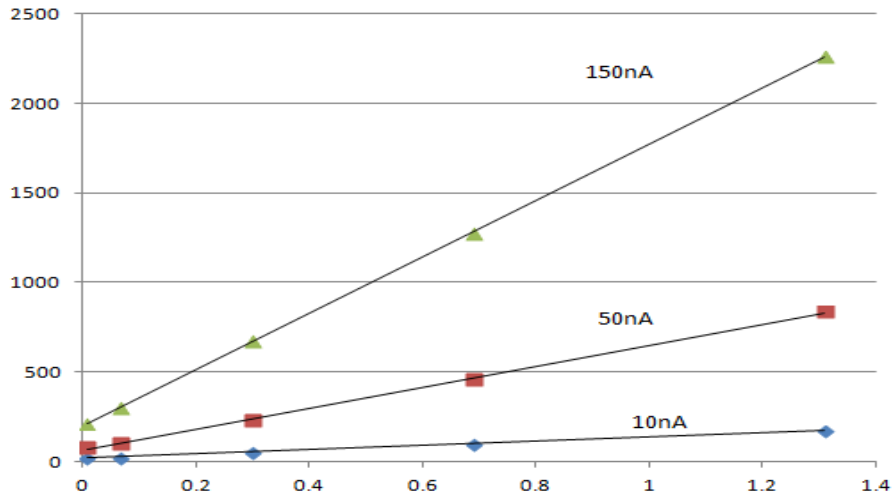


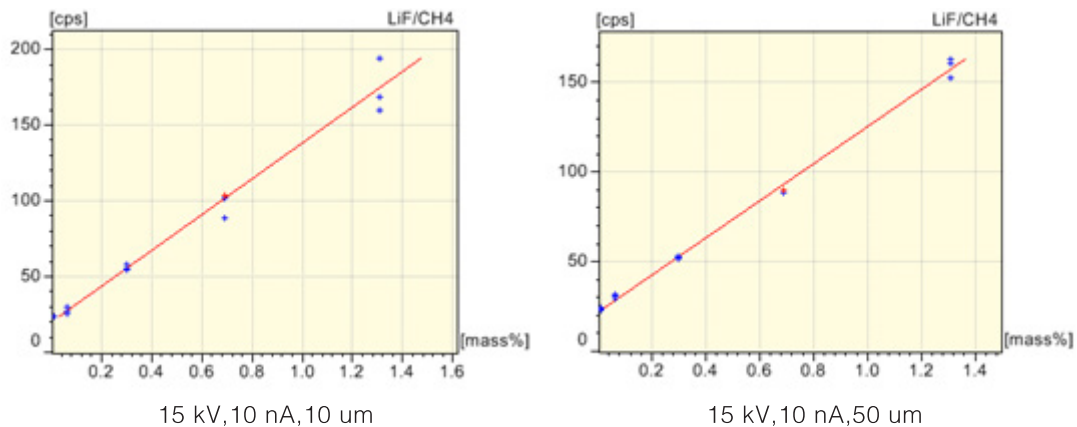
图 1 不同束流下的检量线

图 1 是试样上各取 3 个点得到的 cps 计数的平均值。

随着束流的增大，工作曲线的斜率也增大，这样在含量稍微增加时即可使得到的计数实现较大幅度的增加。计数器本身存在一个允许的标准偏差，在大计数率的情况下，同样的标准偏差，其相对误差要小。考虑这两个因素，在可能的情况下，使用检量线法时，应尽可能采用大束流，但也要考虑大束流可能会对样品表面造成的损伤，特别是在测量碳元素的时候，大束流更易造成油气的裂解在测试表面形成碳积累。

2.2 束斑的影响

使用 10 μm 和 50 μm 的束斑测试，采用多个测试点然后取其平均值建立的工作曲线，如图 2 所示，工作曲线线形都还不错，但如果分别看每一个点在其曲线上的分布情况，则 50 μm 的束斑在工作曲线上的偏离情况远小于 10 μm 的测试结果，这是因为虽然都是低合金钢，所测试的元素含量也很低，但在微区尺度上，难以避免此元素的分布不均匀，存在正常的微区偏析现象。



15 kV, 10 nA, 10 μm

15 kV, 10 nA, 50 μm

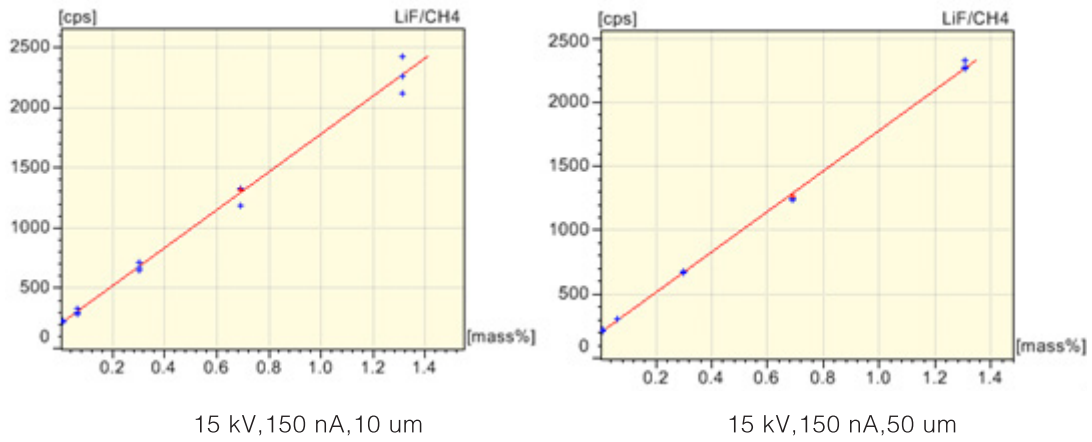


图 2 不同束流、束斑条件下的检量线

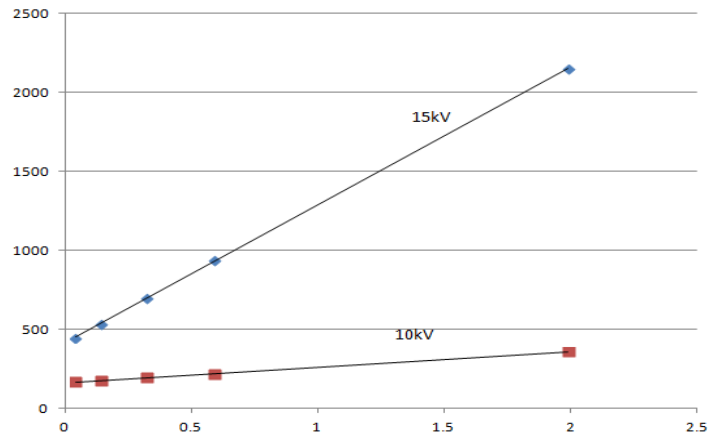
50 μm 的束斑直径得到的测试数据优于 10 μm 情况下测试的结果，当然在取平均值的情况下，10 μm 和 50 μm 的曲线偏差就不是很大了。

2.3 加速电压的选择

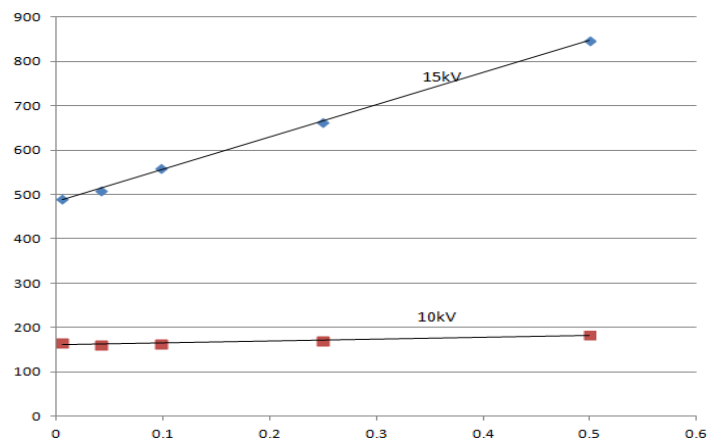
测试元素：Ni、Cu、Si

测试条件：AccV=10、15 kV，Sampling Mode=Point，Sampling Time=10 s，BC=150 nA，Beam size=50 μm
 (除加速电压不同外，其他测试条件一致)

测试结果如下：



(a)Ni



(b)Cu

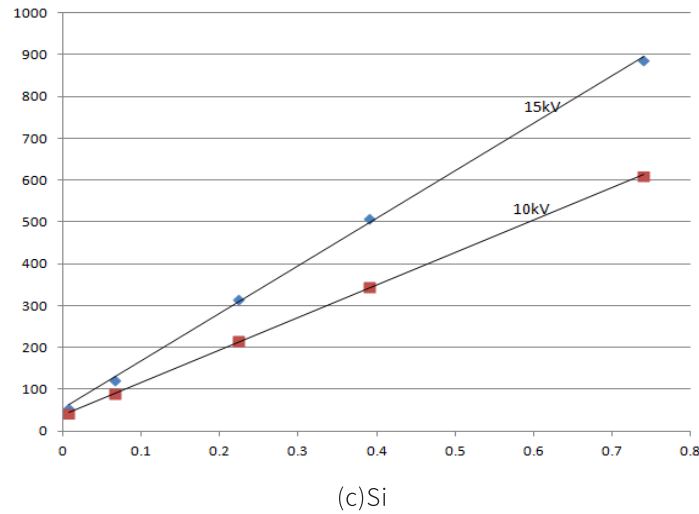


图3 不同加速电压下的检量线

从 15 kV 降到 10 kV，峰计数上出现了大幅度的降低，特别是 Cu 和 Ni，这对微量元素的测试是不利的。

加速电压的选择与待测试元素的临界激发电压有关，一般而言，加速电压为临界激发电压的 2~3 倍为比较理想的值。此测试中：临界激发能量：Ni Ekac=8.33keV, Cu Ekac=8.99keV, Si Ekac=1.84keV。15 kV 是一个比较适当的折中值，因为同时测试了 Ni、Cu、Si 元素，加速电压过高的话（所谓的高过压比）对结果也是不利的，后面在碳的对比测试时会有说明。

2.4 区域扫描模式采集时间的平衡

测试元素：Cr

测试条件：AccV=15 kV，BC=150 nA，Beam size=MIN，

Sampling Mode=Area=0.4x0.3 mm，Sampling Time=50、12.5 ms/point，
(64x48pixel,6.4 μm pitch)(Sample time=153.6 s, 38.4 s)

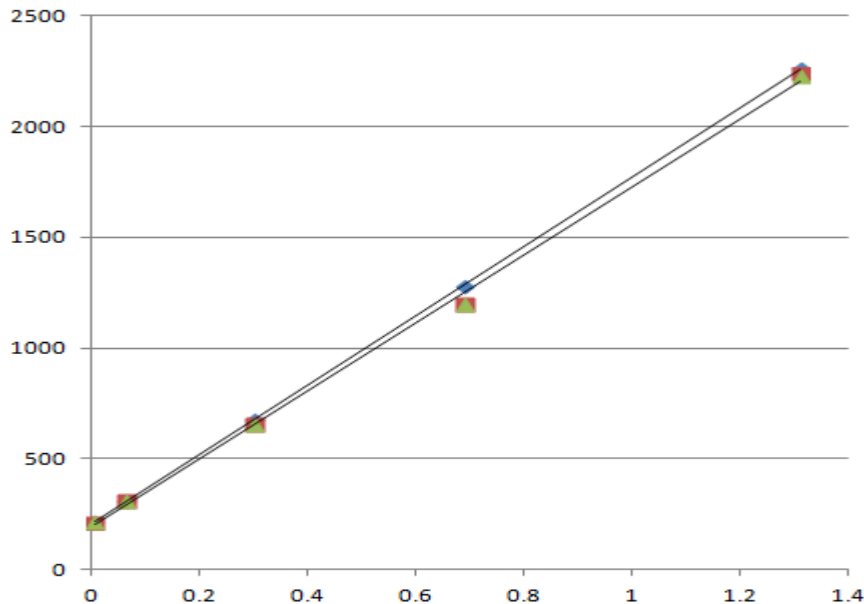


图4 不同扫描时间下的检量线

此次使用相同的区域大小测试进行 Cr 曲线的建立，测试条件不同之处在于每点采集时间。每点的采集时间延长可以使测得的计数率 (cps) 更符合实际情况，50 ms/point 的数据 (图中上面的直线) 每点与工作曲线的偏差最小。但是每点时间的降低会使整个测试时间大为减少，从 13 min 降为 2.5 min，考虑到效率方面，可以取一个平衡，而对结果偏差的影响又不至于过大。如果是测试容易污染的 C 或有迁移能力的 Na、K 元素，采集时间加大反而是不利的。

2.5 改变测试区域大小，相同的测试条件，测试表面碳污染的影响

测试元素：C

测试条件：AccV=15 kV，BC=100 nA，Sampling Time=46 s，不同的测试区域分别为：束斑直径 10 μm、50 μm 和 Area 模式 (0.4x0.3 mm)。

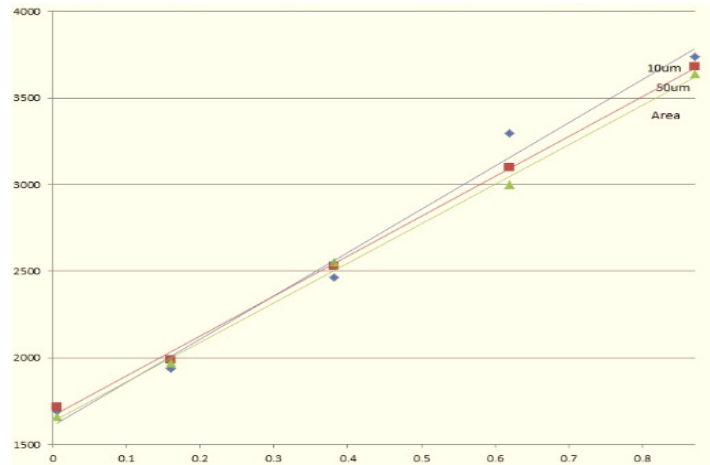


图 5 不同测试范围下碳元素的检量线

相同的束流和照射时间，测试面积选择的越小，测试面内的碳积累越多，测得的计数率越高，使得结果大于其实际碳含量。

碳的测试是比较困难的，在测试前和测试过程中都容易引入碳的污染。在制样过程中尤其要注意（制样很关键，它决定了整个测试成功与否 95% 以上的因素）。同时，测试束流越大，对测试表面的污染程度越大，热损伤和碳累积越严重。

做工作曲线的时候要考虑到这些影响，标样和未知样品的处理必须一样，测试的条件必须完全一致，不然就不能使用建立的工作曲线来衡量未知样品。

在线分析和面分析中把计数转换成对应的含量分布时，如果选用自己建立的工作曲线，此时工作曲线也最好和线、面分析时的条件一致，而且建立曲线时选用区域扫描模式在转换时往往能得到更符合实际的转换结果，点扫描模式有时会有意想不到的误差。

2.6 轻元素加速电压的选择

测试元素：C

测试条件：AccV=10、15 kV，Sampling Mode=Point，Sampling Time=10 s，BC=50、100 nA，Beam size=50 μm

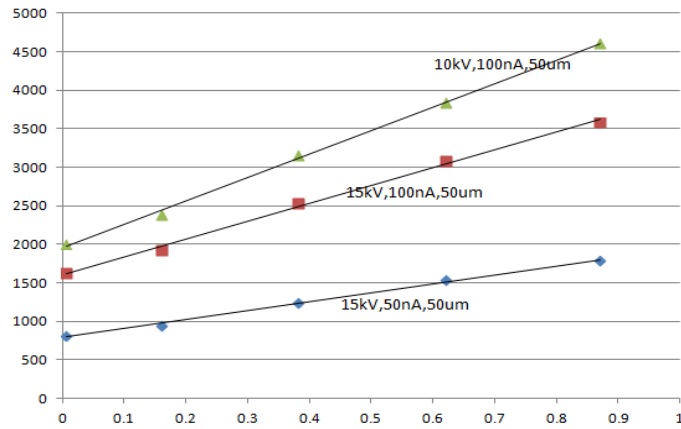


图 6 Point 模式下碳元素的检量线

测试元素：C

测试条件：AccV=10、15 kV，Beam size=MIN，BC=50\100 nA，
 Sampling Mode=Area=0.4x0.3 mm(64x48 pixel,6.4 μm/pitch)，
 Sampling Time=15 ms/point

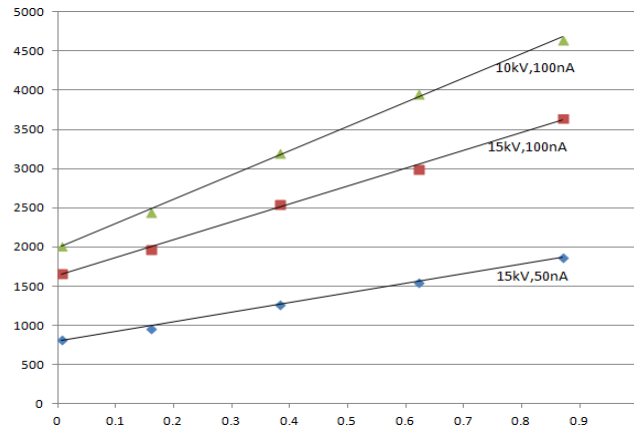


图 7 Area 模式下碳元素的检量线

同样的加速电压，束流越大得到的计数越高，建立的工作曲线斜率越大，使用此工作曲线测试含量轻微变化的未知样品，表现的也越好。

不同于上面提到的 Ni, Cu 等，对于 C 元素，当加速电压从 15 kV 降到 10 kV 时，计数反而有了提升，这是因为基体吸收的影响减小了。

加速电压增大，电子束交互作用深度加大，产生的特征 X 射线深度更深，X 射线在离开试样时的传播路径增大，此时的吸收效应和二次荧光效应也会增强。对于轻元素，由于其特征能量较低波长较长，极易被基体吸收，传播路径增大会使其计数严重降低。对于重元素，过压比过高，荧光效应的影响增强就要考虑了。

测量碳时，10~12 kV 的加速电压最为合理，但如果同时要测量其他原子序数稍大一些的原子，选择 15 kV 也可。15 kV 是一个比较普适、比较折中的选择。

另外，相对于 40° 的出射角，52.5° 的设计也相应的使特征 X 射线的传播路径减少，有利于降低基体吸收和荧光的影响。

从测得的结果看，选择测试条件：加速电压 10、15 kV，束流 100 nA，束斑 50 μm 或区域扫描对于建立低合金钢中碳的工作曲线能得到比较理想的结果。

■ 标样准确性验证

为了验证建立的工作曲线对于样品的测试偏差情况，使用 NIST 提供的低合金钢标准样品，选择其中有代表性的过渡元素 Mn、轻元素 Si 和超轻元素 C 分别进行实验，测试结果如下图 8 所示。其中 STD Conc 为标样名义元素含量，Calib Conc 为使用工作曲线法实测的元素百分含量，Dev 表示标准值和实测值的绝对误差。结果显示，调整测试参数后，在获得高质量检量线的情况下，可得到准确性较高的测试数据。

STD Conc (wt%)	Calib. Conc (wt%)	Dev
0.660	0.666	0.006
0.660	0.662	0.002
0.660	0.675	0.015
1.040	0.947	-0.093
1.040	0.984	-0.056
1.040	0.985	-0.055
1.500	1.499	-0.001
1.500	1.597	0.097
1.500	1.506	0.006

STD Conc (wt%)	Calib. Conc (wt%)	Dev
0.223	0.215	-0.008
0.223	0.233	0.010
0.223	0.227	0.004
0.390	0.426	0.036
0.390	0.411	0.021
0.390	0.385	-0.005
0.740	0.756	0.016
0.740	0.713	-0.027
0.740	0.714	-0.026

STD Conc (wt%)	Calib. Conc (wt%)	Dev
0.382	0.344	-0.038
0.382	0.375	-0.007
0.382	0.375	-0.007
0.160	0.176	0.016
0.160	0.190	0.030
0.160	0.176	0.016
0.620	0.672	0.052
0.620	0.678	0.058
0.620	0.692	0.072

图 8 元素 Mn、Si 和 C 的测试误差

■ 结论

对于低合金钢中低合金元素的电子探针微区定量测试，使用套标试样建立含量和计数对应关系的检量线法是一个很好的定量分析方法。实验结果显示了各低含量合金元素在测试条件合适的情况下，具有很好的线性关系。

低合金钢中低含量的重要元素碳含量测试也是一个难点。岛津电子探针通过配置 52.5°高取出角，可有效降低基体吸收，提高超轻元素检测灵敏度；并以统一 4 英寸半径罗兰圆的全聚焦分光晶体兼顾了高灵敏度和高分辨率，可以获得理想的分析结果。

岛津应用云

