

岛津电子探针专有特色晶体测试电子电气材料中的卤素溴

EPMA-079

摘要： 卤素溴是电子电气产品及元器件中作为阻燃剂的一种广泛应用的元素，其特征 X 射线与材质中的元素铝容易产生峰位的干扰。本文讨论了这种元素之间信号的相互影响给测试结果带来的假象和误差，以及解析、确认及排除干扰的方法，以获得较为准确的测试结果。

关键词： 电子材料 阻燃剂 溴 元素干扰 面分析 电子探针

技术特点：

- ❖ 岛津电子探针配置的专有晶体在电子电气等类材料的测试中具有独特的优势；
- ❖ 岛津电子探针配置的谱图解析、峰形分析等方法有助于提前确认可能带来的测试误差和假象，为后续的分析提供更好的测试参数优化。

电子电气产品应用广泛且种类繁多，每一品种又包含多种材质，如各种金属材料、有机聚合物、玻璃、陶瓷等。其中含溴卤素聚合物是一种广泛使用的阻燃剂，在包裹材料、塑封材料及绝缘材料等方面有着重要的应用，是电子电气产品及元器件等行业中的基础材料。

早期使用的多溴联苯和多溴联苯醚造成的持久性有机污染物给环境带来了很大的污染，危害到人类的健康，四溴、五溴联苯醚等已被多个国家列入管控清单，十溴联苯醚因溴化程度高、毒性较小在多个国家和地区仍在生产和使用。学者也在不断实验和研究通过多种方式途径，如光降解、芬顿降解、微生物降解等技术降低多溴联苯醚的持续危害。

新型高分子聚合型阻燃剂，由于相对分子量大、热稳定性好、卤素不易从聚合物中迁移和析出，是近年来开发和应用的溴系阻燃剂的重要发展方向。具有更高的阻燃级别，更好的防火安全性、对基体材

料力学强度影响较小以及环境危害更低等综合性能更好的阻燃剂材料被不断地研究开发和应用，如新型高分子阻燃剂溴化苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯嵌段共聚物 (Br-SBS)、P-Br 类的 1,3,5- 三 (5,5- 二溴甲基 -1,3 - 二氧杂己内磷酰氧基) 苯阻燃剂、N-Br 系的 1,2- 双 (四溴邻苯二甲酰亚胺) 乙烷等。

卤素的电子探针微区测试有一定的困难，同时元素 Br 本身也容易受到特征 X 射线波长相近的其它元素干扰的影响。岛津电子探针有一个专用的全聚焦分光晶体 ADP (磷酸二氢铵，晶面间距 $d=0.532\text{ nm}$)，与常用的分光晶体 PET (季戊四醇， $d=0.440\text{ nm}$) 所能覆盖检测的元素范围大致相当。仅对于 K 线系，PET 测试元素范围 Si~Ti，ADP 测试元素 Mg~Ca。元素 Al 通常使用 RAP (邻苯二甲酸氢钾， $d=1.305\text{ nm}$) 晶体分光测试，而 ADP 分光晶体也能覆盖。在一些情况下使用配置有 ADP 分光晶体的通道测试含元素 Br 的试样有着无法替代的优势。

■ 分析仪器

岛津 EPMA-1720 型电子探针显微分析仪



■ 结果与讨论

某电子电气产品材料横截面经过切割磨制、氩离子研磨抛光及表面蒸镀碳膜后，使用岛津电子探针 EPMA 进行微区观察和测试。

首先使用常规的测试条件对基体进行全元素的谱图分析，测试位置和元素定性分析谱图见图 1 和图 2。

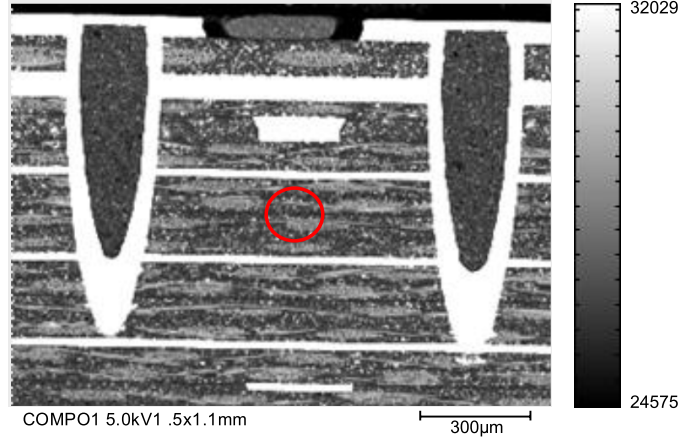


图 1 试样微观形貌及定性测试位置

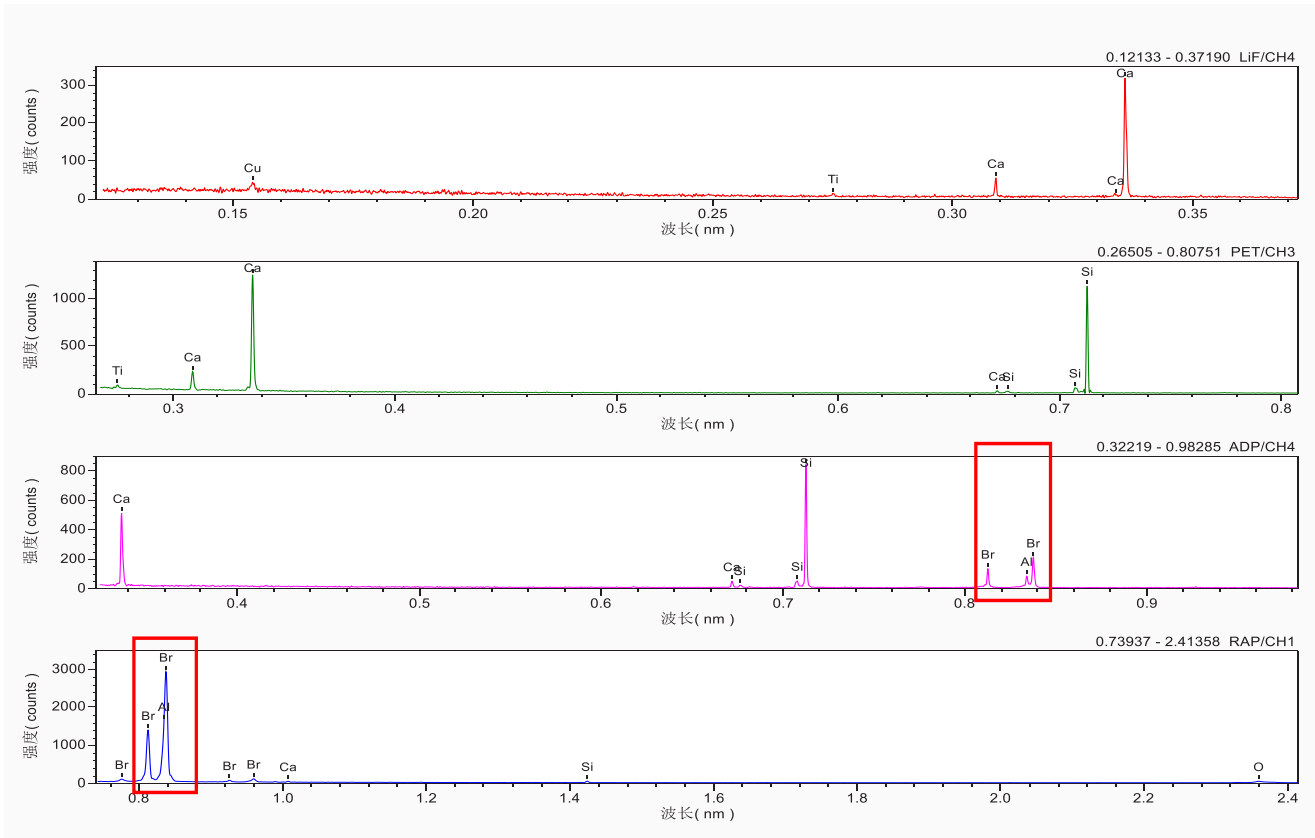


图 2 基体元素定性分析谱图

解析元素的谱图数据发现，使用默认的、有着更高元素检测灵敏度的分光晶体 RAP 检测元素 Al 和 Br 有着严重的重叠干扰，其中 Al 的特征 X 射线 $K\alpha$ 为 0.83385 nm，Br La 则为 0.83642 nm。而使用 ADP 晶体，这两个元素的特征 X 射线峰位虽然也彼此临近，但是并立的两个独立的峰，即 ADP 上这两个元素的测试灵敏度不如 RAP，分辨率却更好一些。元素谱图局部放大后显示于图 3。

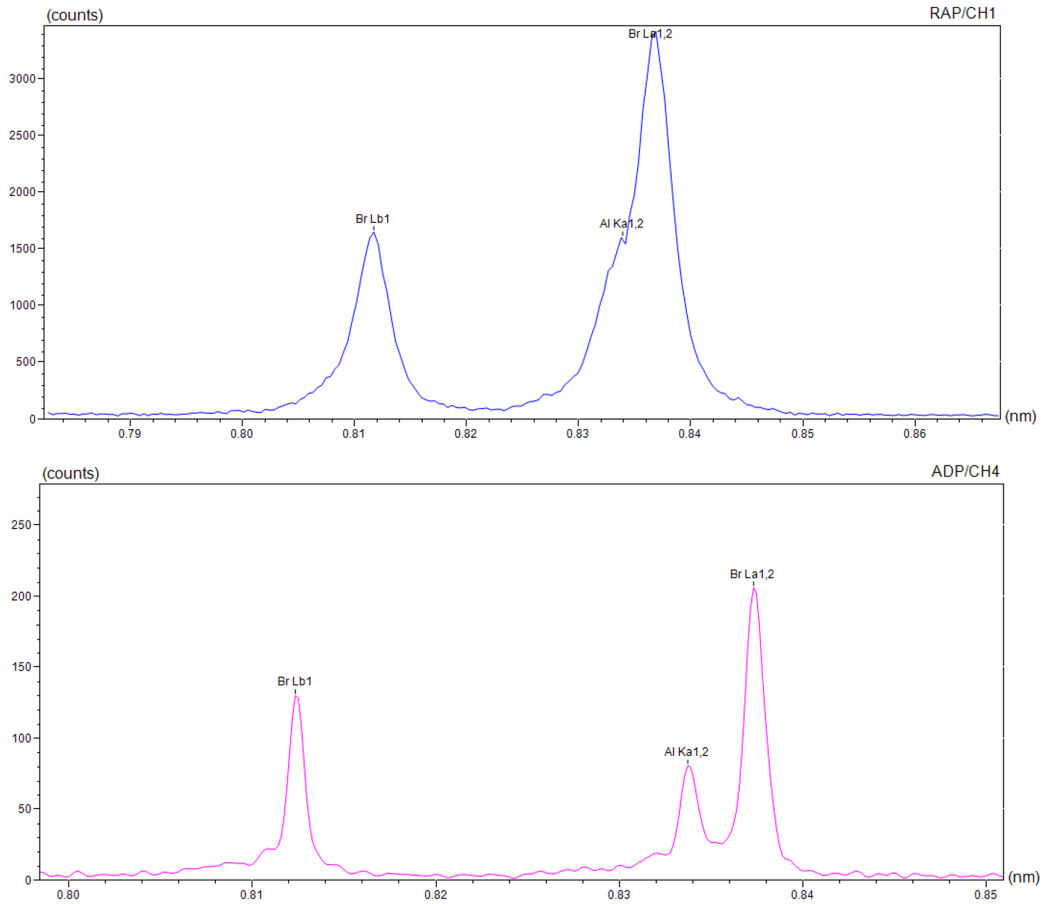
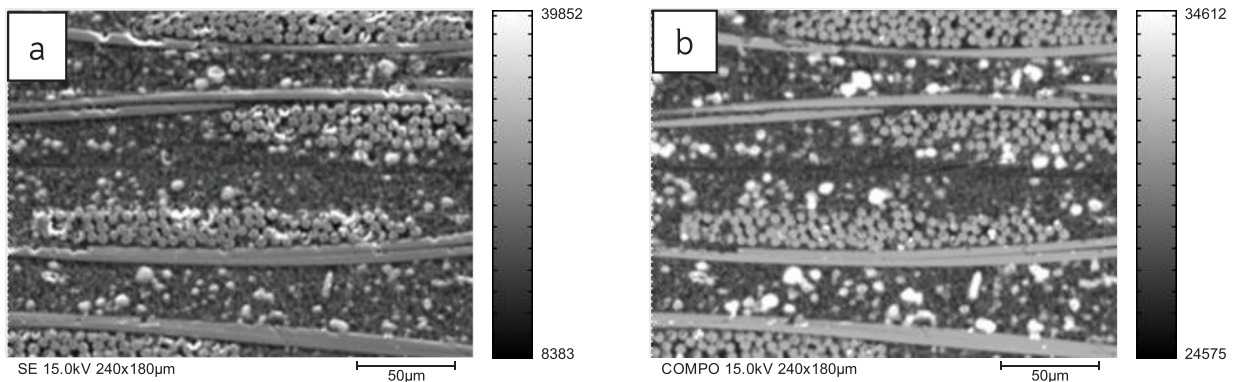


图 3 元素 Al 和 Br 在两种分光晶体上的峰形特征

为了分析元素 Al 和 Br 的面分布特征，分别使用默认的 RAP 晶体和特意选择的 ADP 晶体扫描这两种元素的 mapping 图像，结果见图 4。



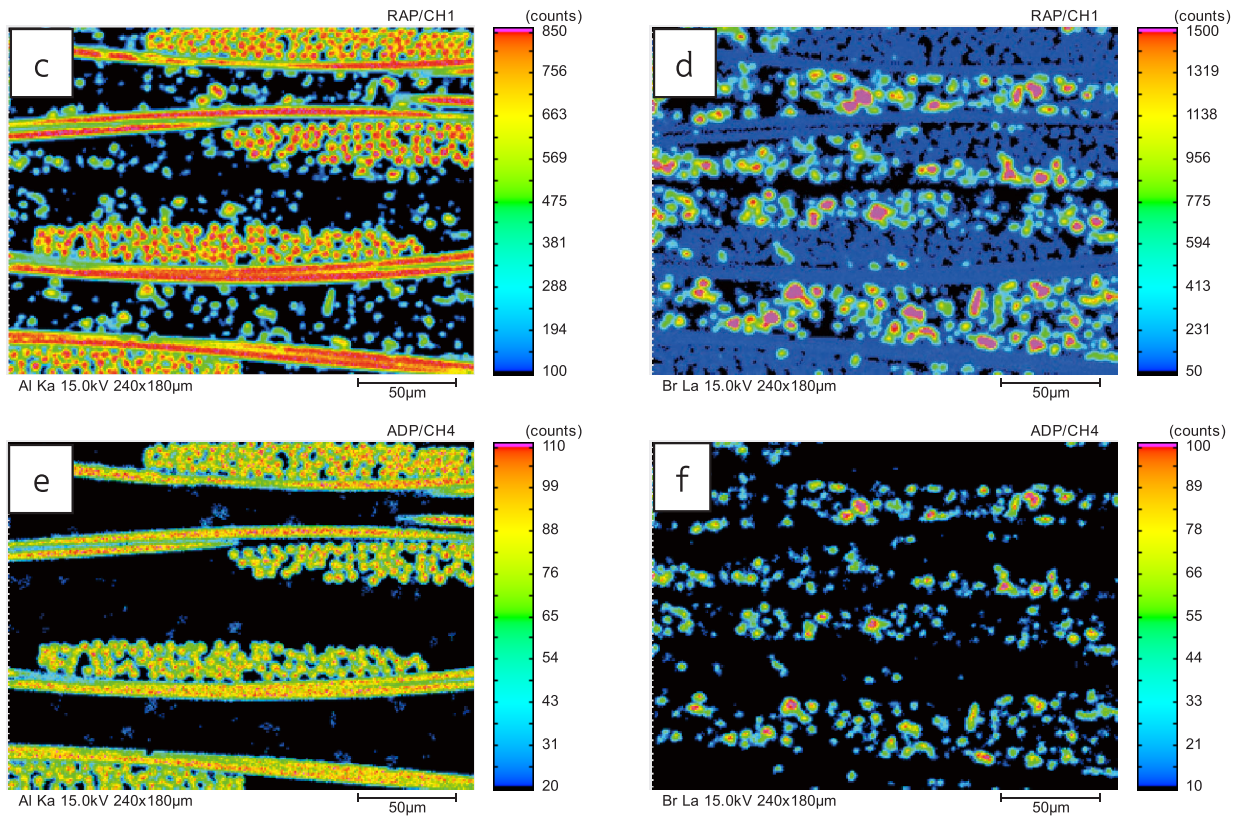
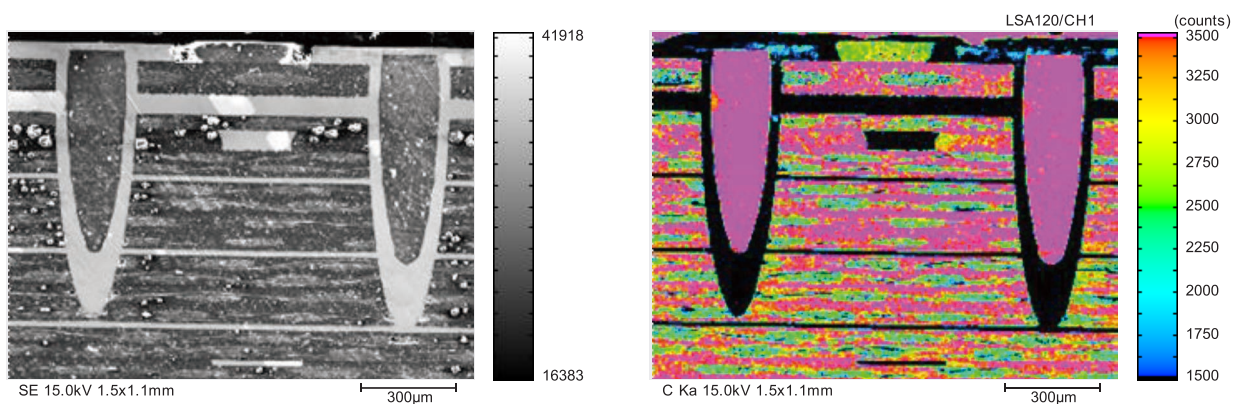


图4 元素Al和Br的面分布特征

面分布结果显示，由于默认分光晶体上的元素信号之间的相互干扰，RAP测试Al和Br的结果中都叠加了更多的假象信息，即图3.c中测试Al的面分布结果中叠加了Br元素的分布信息，图3.d中Br元素的面分布结果中掺杂着Al的信号干扰。得益于更好的元素波长分辨率，使用ADP测试这两种元素信号则更为纯净，显示的是真实有效的元素面分布特征。

排除元素信号重叠干扰后，此电子电气材料横截面低倍主要元素的面分布特征如下图5。



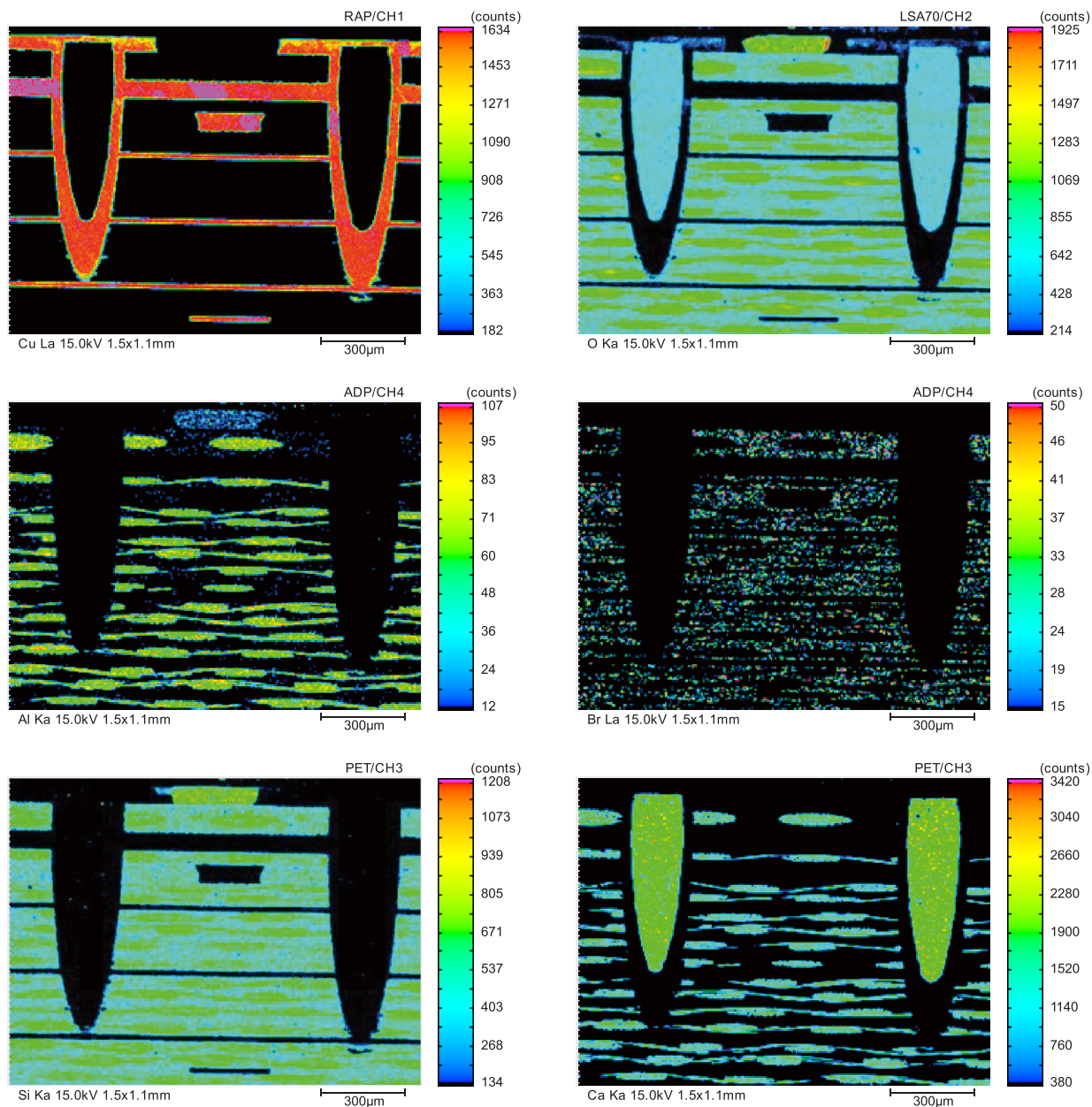


图5 试样中主要元素的面分布特征

岛津电子探针通过配置高位 52.5° 的 X 射线检出角以及兼具灵敏度和分辨率的全聚焦分光晶体，一般情况下使用默认的参数测试即可获得理想的数据。但在开始正式测试之前，进行定性分析及谱图的解析还是很有必要的，可以为后续的分析提供测试参数的调整和优化。某些情况下，缺省的参数只考虑到测试灵敏度的问题，元素信号的干扰就需要确认和排除。全元素定性谱图测试和解析、特别关注元素的峰形状状态分析等手段都可以很方便的鉴别和处理元素信号干扰所带来的假象或误差数据。

■ 结论

电子产品及元器件材料中广泛使用的阻燃剂元素 Br 和作为导电性材质元素的 Al 使用默认的测试分光晶体可获得更高的测试灵敏度，却由于元素检测分辨率不足导致信号重叠干扰，出现错误的测试结果。使用岛津具有更高元素测试分辨率的特色分光晶体 ADP，可以很方便地分析这两种彼此干扰的元素，直接获得较为直观的面分布特征数据。

岛津应用云

