

№ 412

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ, ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ
И ТЕХНИЧЕСКОЙ ПОЛИТИКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

МОСКОВСКИЙ
ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ СТАЛИ И СПЛАВОВ

Дьяконова Н. П., Иванов А. Н.

**КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, РЕНТГЕНОГРАФИЯ
И ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ**

Раздел: Микрорентгеноспектральный анализ
Методические указания

Москва 1991

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
С С С Р

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ И ОРДЕНА ТРУДОВОГО
КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТ СТАЛИ И СПЛАВОВ

Кафедра рентгенографии и физики металлов

Дьяконова Н.П., Иванов А.Н.

Одобрено
методическим советом
института

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, РЕНТГЕНОГРАФИЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ
МИКРОСКОПИЯ

Раздел: Микрорентгеноспектральный анализ

Методические указания для выполнения домашнего задания
"Расчет концентраций элементов по данным MAP"

для студентов специальностей
II.01, II.04, II.05, II.06, II.07, II.10, II.04к.

Издание второе, переработанное и дополненное

Москва 1991

АННОТАЦИЯ

В пособии изложена методика расчета концентрации элементов в микрообъеме по данным микрорентгеноспектрального анализа.

Приведены уравнения, позволяющие определять поправки и относительной интенсивности рентгеновского характеристического излучения данного элемента, связанное с реакцией атомного номера, поглощения и флуоресценцией. Расчет поправок возможен не только на ЭМ, так и на микроанализаторе.

В приложениях даны все необходимые для расчетов справочные данные.

Пособие составлено в помощь студентам, выполняющим задание "Расчет концентраций элементов по данным МАР", а также может использоваться в дипломных и других исследованиях при проведении "ручных" расчетов поправок для определения концентрации элементов.

© Московский ордена Октябрьской
Революции и ордена Трудового
Красного Знамени институт
стали и сплавов (МИСиС) 1991

Введение.....	
I. Краткое описание устройства и работы рентгеновского микроанализатора.....	
II. Принципы определения элементного состава микрообъемов.....	
III. Расчет поправок.....	
IV. Пример расчета концентрации <i>Co</i> , <i>Ni</i> и <i>Nb</i> в одной из фаз тройного сплава.....	
V. Оформление отчета.....	
Литература.....	
Приложения.....	

В В Е Д Е Н И Е

Определение элементарного состава в микрообъемах (локальность по площади 0,5 - 5 мкм и по глубине 0,01 - 5 мкм) проводится с помощью специальных приборов - рентгеновских микроанализаторов - (МАР). Пучок электронов диам. 0,1 - 1 мкм и энергией 10 - 35 кэВ (зонд) возбуждает в микрообъеме характеристическое рентгеновское излучение всех элементов и тормозное рентгеновское излучение. Возбужденное рентгеновское излучение анализируется по длинам волн, что позволяет определять качественный элементный состав микрообъема, и по интенсивности, что дает возможность найти количество каждого из присутствующих элементов.

Из-за интенсивного отвода тепла от пятна, бомбардируемого электронами, и из-за малой общей мощности пучка электронов (ток до нескольких сот микроампер) нагрев всей поверхности образца не превышает 30 ° С для проводящих объектов и 100 ° С для изоляторов и полупроводников. Это дает возможность проводить качественный и количественный химический анализ практически любого объекта в твердом состоянии.

Стабильность интенсивности характеристического рентгеновского излучения какого-либо элемента зависит от стабильности тока зонда, ускоряющего напряжения и стабильности работы устройств, регистрирующих интенсивность. Современные микроанализаторы имеют погрешность регистрации около 1 %. Такой величиной определяется и относительная точность определения содержания какого-либо элемента.

Еще одной особенностью современных приборов является возможность осуществления в них режима сканирования для получения изображения участка объекта в характеристическом рентгеновском излучении какого-либо элемента или в отраженных и вторичных электронах.

1. КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ УСТРОЙСТВА И РАБОТЫ РЕНТГЕНОВСКОГО МИКРОАНАЛИЗАТОРА

Микроанализатор [1] состоит из: - электроннооптической системы для получения узкого пучка электронов с энергией 10 - 35 кэВ; - рентгеновских спектрометров для анализа возбужденного характеристического излучения по длинам волн и интенсивности; - системы визуального наблюдения анализируемого участка; - устройства для получения растрового изображения объекта в рентгеновских лучах какого-либо элемента или в электронах. Часто приборы для автоматического проведения анализа в выбранных точках и расчета концентраций в них комплектуются ЭВМ. (рис. 1)

Электроннооптическая система состоит из электронной пушки, двух электромагнитных линз (конденсорная и объективная), двух диафрагм и стигматоров. Ее назначение - сформировать на образце узкий (диам. 0,1 - 1 мкм) пучок электронов высокой энергии.

Рентгеновские спектрометры состоят из кристаллов (дисперсионные) и энергетические (бездисперсионные). Возбужденное в образце рентгеновское излучение попадает в кристалл спектрометра на кристалл-анализатор (монокристалл, срезы по определенной кристаллографической плоскости) и отражается от него

под разными углами θ в зависимости от длины волны λ в соответствии с уравнением Вульфа-Брэгга $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$. Отраженное излучение регистрируется с помощью пропорционального или сцинтилляционного счетчика. Диапазон анализируемых элементов - от Be до U - требует регистрации излучения с большим интервалом длин волн, поэтому каждый прибор комплектуется несколькими легко заменяемыми кристаллами-анализаторами: стеарат свинца ($d_{hkl} = 49 \text{ \AA}$), монофталат калия ($d_{hkl} = 13,3 \text{ \AA}$) или слюда ($d_{hkl} = 10 \text{ \AA}$), пентаэритрит ($d_{hkl} = 4,40 \text{ \AA}$) и кварц ($d_{hkl} = 3,35 \text{ \AA}$).

Энергетические анализаторы основаны на полупроводниковых детекторах (ПД) [1, с. 156], которые имеют очень высокое амплитудное разрешение и позволяют разделять кванты с энергией, различающейся примерно на ~ 150 эВ без кристаллов-анализаторов, разрешение которых около 10 эВ. Такого разрешения вполне достаточно для разделения характеристического излучения элементов-соседей в периодической системе. ПД позволяет регистрировать более слабые интенсивности и анализирует излучение всех элементов, начиная со фтора ($Z = 9$). Сигнал с ПД подается в многоканальный анализатор, который позволяет регистрировать и представлять на экране видеомонитора одновременно интенсивность излучения всех элементов, составляющих образец.

Система визуального наблюдения чаще всего состоит из оптического микроскопа с увеличением 300-500 раз и позволяет точно выбрать анализируемое место и наблюдать за ним в ходе анализа. В растровых электронных микроскопах (РЭМ), имеющих приставки для микрорентгеноспектрального анализа, выбор места анализа

Схема рентгеновского микроанализатора

1-колонна; 2-электронная пушка; 3-конденсорная линза; 4-конденсорная диафрагма; 5-объективная линза; 6-отклоняющие катушки; 7-объективная диафрагма; 8-коллектор отраженных (ОЭ) и вторичных (ВЭ) электронов; 9-образец; 10-рентгеновский спектрометр; 11-счетчик квантов; 12-кристалл-анализатор; 13-блок изменения увеличения; 14-блок сканирования; 15-экран изображения в ВЭ и ОЭ; 16-экран изображения в характеристическом рентгеновском излучении и счетно-регистрирующее устройство; 17-экран изображения в "поглощенных" электронах (ток образца); 18-полупроводниковый детектор (бездисперсионный анализ); 19-многоканальный анализатор; 20-ЭВМ с дисплеем для изображения спектра; 22-окружность Роуленда (фокусировки).

Рис. I

осуществляется с помощью изображения во вторичных и отраженных электронах.

Устройство для получения растрового изображения состоит из отклоняющих катушек, блока регулировки увеличения и видеомонитора с усилителями сигналов. Электронный зонд с помощью отклоняющих катушек обегает построчно (сканирует) определенную площадь образца (чаще всего это квадрат размером от 1*1 мм до 10*10 мкм). Синхронно с зондом происходит обегание электронным лучом экрана видеомонитора, поэтому точка на экране видеомонитора соответствует определенной точке образца в области сканирования. Яркость луча монитора модулируется сигналом либо с коллектора электронов (изображение в электронах), либо от детектора рентгеновского спектрометра, регистрирующего характеристическое излучение определенного элемента (изображение в рентгеновских лучах). Увеличение изображения определяется отношением длины сканирования к длине экрана видеомонитора и изменяется при варьировании длины раstra от 100 до 10000.

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

I^i	- интенсивность характеристического излучения i -го элемента, возбужденная в образце сплава,	имп/с,
I^{100i}	- то же в чистом компоненте i ,	имп/с,
K_i	- относительная интенсивность излучения компонента i ,	
C_i	- массовая доля компонента i в сплаве,	%,
ρ	- плотность,	г/см ³ ,
τ_i^*	- массовый коэффициент поглощения излучения элемента в сплаве,	см ² /г,
τ_i	- то же в чистом компоненте,	см ² /г,

θ	- угол выхода рентгеновского излучения,	градус,
E_p	- рабочее напряжение,	кВ,
E_0^i	- напряжение возбуждения исследуемого излучения элемента,	-го кВ,
A	- атомная масса,	
Z	- атомный номер,	
τ_j^i	- коэффициент поглощения (массовый) излучения j -го элемента в i -ом элементе,	см ² /г,
$V_{\text{зонда}}$	- объем образца, в котором возбуждается рентгеновское излучение,	см ³ ,

Знак * везде применяется для обозначения величин, относящихся к сплаву.

II. ПРИНЦИП ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА МИКРООБЪЕМОВ

Качественный элементный состав микрообъемов определяется сравнением наблюдаемых и табличных значений длин волн (или энергии квантов) характеристического излучения, а для количественного анализа необходимо знать еще интенсивность излучения наиболее сильной (аналитической) линии K или L -серии характеристического излучения i -го элемента.

Интенсивность характеристического рентгеновского излучения какого-либо элемента пропорциональна количеству атомов n^i этого элемента в объеме сплава, облучаемом электронами, и количеству электронов (атомному номеру Z_i):

$$I^i = L \cdot Z_i \cdot n^i ;$$

Отсюда

$$I_i^c = \frac{I_i^s \cdot C_i}{A_i} \cdot V_{\text{зонда}}$$

$$\bar{I}_i^c = \alpha \frac{Z_i}{A_i} \cdot \rho_i \cdot C_i \cdot V_{\text{зонда}}$$

Для того чтобы определить \bar{I}_i^c , необходимо знать α , что связано, в частности, с измерением абсолютной интенсивности, выраженной в электронных единицах. Так как это представляет значительные экспериментальные трудности, то обычно измеряют отношение интенсивностей характеристического излучения в исследуемом образце и эталоне (обычно чистом компоненте i), полученных при одинаковых условиях съемки:

$$K_i = \frac{I_i^c}{I_i^{100i}}$$

где $I_i^{100i} = \alpha \frac{Z_i}{A_i} \cdot \rho_i \cdot V_{\text{зонда}}$.

Однако в этом приближенном расчете мы не учитывали: 1 - различие в поглощении электронов материалом сплава и чистым компонентом i ; 2 - различие в поглощении возбужденного излучения λ_i элемента i в сплаве и чистом компоненте; 3 - флуоресцентное возбуждение излучения λ_i характеристическим излучением других элементов сплава и тормозным рентгеновским спектром.

Следовательно, для определения C_i необходимо ввести поправку $f = f_1 \cdot f_2 \cdot f_3 \cdot f_4$ и написать:

$$K_i = f C_i$$

где f_1 - поправка, связанная с различием коэффициентов поглощения излучения λ_i в сплаве и чистом компоненте;

f_2 - поправка, учитывающая различие Z_i и Z^* , что вызывает разное поглощение электронов зонда в образце и эталоне;

f_3 - поправка, связанная с учетом флуоресцентного возбуждения излучения λ_i характеристическим излучением других элементов сплава;

f_4 - поправка, учитывающая возбуждение излучения λ_i тормозным /"белым"/ излучением.

В связи с тем, что поправка f_4 обычно невелика и ухудшает точность анализа меньше, чем на 1%, в дальнейших расчетах она не учитывается.

III. РАСЧЕТ ПОПРАВОК

Расчет поправок проводился в соответствии с [2]

I. Поправка на поглощение

Эта поправка связана с различием коэффициентов поглощения i -го элемента в сплаве и эталоне и учитывает постоянный для каждого элемента параметр h , коэффициент Ленарда ξ (измененный линейный коэффициент поглощения электронов) и величину $f(x_i)$, являющуюся отношением измеренной интенсивности к интенсивности, возбужденной в образце электронами зонда.

$$f_i = \frac{f^*(x_i)}{f(x_i)} \quad (1)$$

$$f(x_i) = \frac{1 + h_i}{\left(1 + \frac{x_i}{\sigma_i}\right) \left[1 + h_i \left(1 + \frac{x_i}{\sigma_i}\right)\right]} \quad (2)$$

где $x_i = Z_i \cdot \text{cosec } \theta$,

$$h_i = 1,2 \cdot A_i / Z_i^2$$

$$\sigma_i = 4,5 \cdot 10^5 / (E_p)^{1,67} - (E_0^i)^{1,67}$$

$f^*(x_i)$ находят по формуле /2/, в которой x_i^* и R^* используют вместо x_i и R_i . Для нахождения x_i^* , R^* , x^* и т.п. пользуются правилом аддитивности:

$$x_i^* = \sum_i C_i x_i; \quad R^* = \sum_i C_i R_i \text{ и т.д.}$$

2. Поправка на атомный номер

Глубина проникновения электронов зонда в образец зависит от проникающей способности электронов S и фактора обратного рассеяния электронов R . Это влияние, как уже упоминалось, различно для образца и эталона. Поэтому

$$f_2 = \frac{R^*}{R_i} \cdot \frac{S_i}{S^*} \quad (3)$$

Фактор обратного рассеяния R - есть величина, постоянная для данного элемента и зависящая только от рабочего напряжения E_p (табл. I).

Силу торможения электронов определяют по формуле:

$$S_i = \frac{Z_i}{A_i} \ln \frac{1,166 E_i}{J_i} \quad (4)$$

где J_i - средний потенциал ионизации - находится из табл. 2.

$$E_i = \frac{E_0^i + E_p}{2},$$

здесь снова $R^* = \sum_i C_i R_i; S_i^* = \sum_i C_i S_i$.

3. Поправка на флуоресцентное возбуждение

Если в образце, наряду с элементом i , имеются другие элементы, чья длина волны характеристического излучения $\lambda_j < \lambda_{кр i}$

(при $E_p > E_0^j$) то I^i будет обусловлена не только возбуждением электронами зонда, но и флуоресцентным возбуждением излучения другими элементами. Тогда: $f_3 = 1 + \gamma_i$, (5)

$$\gamma_i = \sum_{j=1}^n 0,5 C_j P_{ij} \bar{Z}_i W_j \frac{A_i}{A_j} \frac{\bar{Z}_{ij}}{\bar{Z}_j^{*2}} \left[\frac{\ln(1+x)}{x} + \frac{\ln(1+y)}{y} \right] \left(\frac{E_p - E_0^j}{E_p - E_0^i} \right)^{1,67} \quad (6)$$

Здесь индекс j относится к возбуждающему элементу, а i - к возбуждаемому.

P_{ij} - константа, учитывающая серию возбуждающего и возбуждаемого излучения ($P_{KK} = P_{LL} = 1; P_{KL} = 0,27$;

$$P_{LK} = 4,2);$$

\bar{Z}_i - параметр, связанный со скачком поглощения;

$$\bar{Z}_i = 0,924 - 0,00144 Z_i \quad (\text{для K-серии});$$

$$\bar{Z}_i = 0,548 - 0,00231 Z_i \quad (\text{для L-серии});$$

W_j - отдача флуоресценции, определяемая по полуэмпирической формуле:

$$W_j = \frac{Z_i^4}{a_x + Z_j^4}$$

В случае возбуждения λ_i K-серией излучения элемента j

$$a_x = 0,99 \cdot 10^6 \text{ для } 10 < Z_j < 19$$

$$a_x = 1,06 \cdot 10^6 \text{ для } 18 < Z_j < 50$$

В случае возбуждения λ_i L-серией излучения элемента

$$a_x = 1,02 \cdot 10^3$$

τ_{ij} - массовый коэффициент поглощения λ_j в i -том элементе.

$$x = \frac{z_i^* \cdot \operatorname{cosec} \theta}{z_j^*}; \quad y = \frac{\delta_i}{z_j^*}$$

Порядок расчета поправок

Величины поправок f_1, f_2, f_3 , в выражении

$$K_i = f_1 \cdot f_2 \cdot f_3 \cdot C_i \quad 171$$

могут быть найдены лишь при заданных значениях C_i . Уравнение может быть решено только методом последовательных приближений, так как C_i неизвестно.

В связи с этим, а также из-за громоздкости расчетов f_1, f_2, f_3 и длительного времени "ручного" расчета, для определения концентраций в многокомпонентных сплавах необходимо применение ЭВМ [3].

В этом случае определяется K для всех элементов сплава, затем сумма K_i нормируется на 1 ($\sum K_i = 1$) и определяются новые, нормированные значения K_i' , которые используются в качестве первого приближения при расчете поправок.

Далее, из [7] определяют C_i' и берут эти значения в качестве второго приближения, определяют C_i'' и т.д., пока при определении концентраций не будет достигнута заданная точность.

Если по каким-либо причинам расчет с применением ЭВМ невозможен, то определение поправок по [1], [3] и [5] будет требовать большего времени.

Рыдник В.И. и Батырев В.А. [4] предложили упрощенные формулы для определения f_1, f_2 и f_3 . Их применение в большинстве случаев обеспечивает удовлетворительную точность определения концентраций.

Теперь:

$$f_1 = \frac{1 + q_i \cdot z_i}{1 + q_i z_i^*}; \quad (8)$$

$$f_2 = \frac{1 + \Psi(E) \delta^*}{1 + \Psi(E) \delta_i}; \quad (9)$$

$$f_3 = 1 + \gamma_i$$

где

$$q_i = 3,33 \cdot 10^{-6} (E_p^{1,62} - E_0^{1,62}) \operatorname{cosec} \theta$$

$$\delta_i = 0,01 z_i \quad \text{при } z_i \leq 30, \quad \text{а при } z_i > 30$$

определяется из табл.3

$\Psi(E)$ - коэффициент, учитывающий рабочее напряжение.

При $E_p > 3 E_0$

$$\Psi(E) = 2 \cdot \left[1 - \left(\frac{E_0}{E_p} \right)^{1,62} \right]$$

При $E_p < 3 E_0$

$$\Psi(E) = \frac{1}{1 - \left(\frac{E_0}{E_p} \right)^{1,62}}$$

И, наконец,

$$\gamma_i = \sum_{j=1}^n \Psi_{ij} \sin \theta \cdot C_j \cdot \left[\frac{1}{z_i^*} \lg \left(\frac{z_i^* \operatorname{cosec} \theta}{z_j^*} + 1 \right) + q_i \lg \left(\frac{1}{q_i z_j^*} + 1 \right) \right], \quad (10)$$

где Ψ_{ij} - сложное выражение, включающее W_j, z_i и т.д. Однако Ψ_{ij} мало меняется от элемента к элементу и зависит от разности атомных номеров возбуждающего и возбуждаемого элемента (табл.4).

Табличными значениями Ψ_{ij} можно пользоваться, если возбуждающая и возбуждаемая серии одинаковы. В этом случае при $z_j - z_i > 10$ поправка f_3 мало влияет на окончательный результат расчета. Если же возбуждаемое и возбуждающее излучения

различаются серий, то T_{ij} надо определять расчетом:

$$T_{ij} = 1,15 W_j \frac{\bar{\tau}_i - 1}{\bar{\tau}_i} \cdot \frac{A_i}{A_j} \cdot \frac{E_0^i}{E_0^j} \lg \frac{E_p / E_0^j}{E_p / E_0^i} \tau_{ji} \quad (II)$$

Используя упрощенные формулы, можно провести расчет для C_i , подставив в /8, 9, 10/ значения K_i' (нормированные).

Тогда
$$C_i = \frac{K_i \text{ эксп.}}{f_1 \cdot f_2 \cdot f_3(K_i')}$$

В этом случае полагается, что в некоторой области концентраций, включающих C_i и K_i' , зависимость $K_i = f(C_i)$ близка к линейной. Чем меньше различие C_i и K_i' , тем больше правомерность этой операции.

Авторы работы [4] предложили метод расчета многокомпонентных систем путем задания "гипотетического состава".

Перед началом расчета задается $C_{i \text{ ум.}}$ на основе K_i .

Остальные расчеты ничем не отличаются от описанных. Авторы анализируют допустимую область отличия $C_{i \text{ ум.}}$ от $C_{i \text{ реалн.}}$ и дают ряд практических рекомендаций.

IV. ПРИМЕР РАСЧЕТА КОНЦЕНТРАЦИИ Co , Ni и Nb В ОДНОЙ ИЗ ФАЗ ТРОЙНОГО СПЛАВА

Исходные данные:

$$K_{Co} = 0,14$$

$$K_{Ni} = 0,43$$

$$K_{Nb} = 0,32$$

$$\theta = 18^\circ$$

$$E_{pNi} = 20 \text{ кВ}$$

$$E_{pNb} = 10 \text{ кВ}$$

I-ый вариант. Предположим гипотетический состав:

$$C_{Co} = 0,16$$

$$C_{Ni} = 0,48$$

$$C_{Nb} = 0,36$$

I. Расчет поправки на поглощение f_1

$$f_1 = \frac{1 + q_i \tau_i}{1 + q_i \tau_i^*}$$

$$q_i = 3,33 \cdot 10^{-6} (E_p^{I,62} - E_0^{I,62}) \operatorname{cosec} \theta$$

из табл. 5

$$E_{Co} = 7,7 \text{ кВ}$$

$$E_{Ni} = 8,3 \text{ кВ}$$

$$E_{Nb} = 2,7 \text{ кВ}$$

$$q_{Co} = 3,33 \cdot 10^{-6} (20^{I,62} - 7,7^{I,62}) \cdot 3,24 = 1,09 \cdot 10^{-8}$$

$$\varphi_{Ni} = 3,33 \cdot 10^{-6} (20^{1,62} - 8,3^{1,62}) \cdot 3,24 = 1,05 \cdot 10^{-3}$$

$$\varphi_{Nb} = 3,33 \cdot 10^{-6} (10^{1,62} - 2,7^{1,62}) \cdot 3,24 = 3,96 \cdot 10^{-4}$$

ζ_i находим из табл. 6

$$\zeta_{Co}^* = 0,16.65 + 0,48.73 + 0,36.203 = 118,48$$

$$f_{1Co} = \frac{1 + 1,09 \cdot 10^{-3} \cdot 65}{1 + 1,09 \cdot 10^{-3} \cdot 118,48} = 0,947$$

аналогично

$$\zeta_{Ni}^* = 0,16.55 + 0,48.59 + 0,36.165 = 96,54$$

$$= \frac{1 + 1,05 \cdot 10^{-3} \cdot 59}{1 + 1,05 \cdot 10^{-3} \cdot 96,54} = 0,962$$

ζ_i для Nb находим по табл. 7

$$\zeta_{Nb}^* = 0,16.1490 + 0,48.1720 + 0,36.800 = 1352,0$$

$$f_{1Nb} = \frac{1 + 3,96 \cdot 10^{-4} \cdot 800}{1 + 3,96 \cdot 10^{-4} \cdot 1352} = \frac{1,3168}{1,5354} = 0,858$$

2. Расчет поправки на атомный номер f_2

$$f_2 = \frac{1 + \psi(E) \delta^*}{1 + \psi(E) \delta_i^*}$$

Для Nb $E_p > 3E_0$, поэтому

$$\psi_{Nb}(E) = 2 \left[1 - \left(\frac{E_0}{E_{pNb}} \right)^{1,62} \right];$$

$$\psi_{Nb}(E) = 2 \left[1 - \frac{2,7}{10}^{1,62} \right] = 1,76$$

Для Co и Ni $E_p < 3E_0$, поэтому

$$\psi(E) = \frac{1}{1 - \left(\frac{E_0}{E_p} \right)^{1,62}}$$

$$\psi_{Co}(E) = \frac{1}{1 - \left(\frac{7,7}{20} \right)^{1,62}} = 1,271$$

$$\psi_{Ni}(E) = \frac{1}{1 - \left(\frac{8,3}{20} \right)^{1,62}} = 1,316$$

Для Co и Ni $\delta = 0,01 \text{ \AA}$, т.е. $\delta_{Co} = 0,27$,

$$\delta_{Ni} = 0,28,$$

для Nb находим по табл. 3

$$\delta_{Nb} = 0,355$$

$$\delta^* = 0,16 \cdot 0,27 + 0,48 \cdot 0,28 + 0,36 \cdot 0,355 = 0,305$$

$$f_{2Co} = \frac{1 + 1,271 \cdot 0,305}{1 + 1,271 \cdot 0,27} = 1,033$$

$$f_{2Ni} = \frac{1 + 1,316 \cdot 0,305}{1 + 1,316 \cdot 0,28} = 1,024$$

$$f_{2Nb} = \frac{1 + 1,76 \cdot 0,305}{1 + 1,76 \cdot 0,355} = 0,946$$

3. Расчет состава сплава (без флуоресценции)

$$C = \frac{K_i}{f_i \cdot f_a}$$

$$C_{Co} = \frac{0,14}{0,947 \cdot 1,033} \cdot 100 = 14,3 \%$$

$$C_{Ni} = \frac{0,43}{0,962 \cdot 1,024} \cdot 100 = 43,6 \%$$

$$C_{Nb} = \frac{0,32}{0,858 \cdot 0,946} \cdot 100 = 39,4 \%$$

$$\Sigma = 97,3 \%$$

4. Расчет поправки на флуоресценцию f_3

Учтем лишь самую существенную - возбуждение никелем (K_{β})

K - серии Co (см. длины волн в табл. 8)

$$\chi_i = \sum_{j=1}^n \eta_j \cdot \sin \theta \cdot C_j \cdot \left[\frac{1}{\tau_j^*} \lg \left(\frac{\tau_i^* \cos \theta}{\tau_j^*} + 1 \right) + \rho_j \cdot \lg \left(\frac{1}{\rho_j \tau_j^*} + 1 \right) \right]$$

примем $\tau_{Co, Ni} = 102$, т.е. самую большую величину / см. табл. 4/

$$\tau_{Co}^* = 118,48$$

$$\tau_{Ni}^* = 0,16 \cdot 375 + 0,48 \cdot 48 + 0,36 \cdot 140 = 133,3$$

$$\chi_{Co}' = 102 \cdot 0,3090 \cdot 0,48 \left[\frac{1}{133,3} \lg \left(\frac{118,48 \cdot 3,24}{133,3} + 1 \right) + \right.$$

$$\left. + 1,05 \cdot 10^{-3} \lg \left(\frac{1}{1,05 \cdot 10^{-3} \cdot 133,3} + 1 \right) \right] = 0,078$$

Поскольку $I_{K\beta}$ = $\frac{I_{K\alpha}}{4}$, необходимо уменьшить χ_{Co}'

$$\frac{\chi_{Co}'}{7} = \frac{0,078}{7} = 0,011$$

тогда $C_{Co} = \frac{14,3}{1,011} = 14,2 \%$

т.е. f_3 можно не учитывать.

II-ой вариант. Для определения C_i приведем K_i к 100 %.

Тогда $C_{Co} = 0,157$

$C_{Ni} = 0,483$

$C_{Nb} = 0,360$

1. Определяем f_1

$$\tau_{Co}^* = 0,157 \cdot 65 + 0,483 \cdot 73 + 0,360 \cdot 203 = 118,7$$

$$f_{1Co} = \frac{1 + 1,09 \cdot 10^{-3} \cdot 65}{1 + 1,09 \cdot 10^{-3} \cdot 118,7} = 0,955$$

$$\tau_{Ni}^* = 0,157 \cdot 55 + 0,483 \cdot 59 + 0,360 \cdot 165 = 96,53$$

$$f_{1Ni} = \frac{1 + 1,05 \cdot 10^{-3} \cdot 59}{1 + 1,05 \cdot 10^{-3} \cdot 96,53} = 0,963$$

$$\tau_{Nb}^* = 0,157 \cdot 1490 + 0,483 \cdot 1720 + 0,36 \cdot 800 = 1352,7$$

$$f_{1Nb} = \frac{1 + 3,96 \cdot 10^{-4} \cdot 800}{1 + 3,96 \cdot 10^{-4} \cdot 1352,7} = \frac{1,3168}{1,5357} = 0,858$$

2. Определяем f_2

$$\delta^* = 0,157 \cdot 0,27 + 0,483 \cdot 0,28 + 0,360 \cdot 0,355 = 0,305$$

$$f_{2Co} = 1,033$$
$$f_{2Ni} = 1,024$$
$$f_{2Nb} = 0,946$$

3. Состав сплава

$$C_{Co} = \frac{0,14}{0,955 \cdot 1,033} \cdot 100 = 14,2\%$$

$$C_{Ni} = \frac{0,43}{0,963 \cdot 1,024} \cdot 100 = 43,6\%$$

$$C_{Nb} = \frac{0,32}{0,858 \cdot 0,946} \cdot 100 = 39,4\%$$
$$\sum = 97,2\%$$

У. ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТА

Отчет о выполнении домашнего задания, должен быть выполнен на отдельных листах и содержать:

1. Описание основных технических характеристик и назначения МАР (диапазон элементного анализа, диаметр пучка, ускоряющее напряжение).

2. Рисунок схемы МАР (рис.1); с указанием основных частей прибора.

3. Краткое описание основных функциональных систем (электрооптическая, рентгеновские спектрометры, визуального наблюдения и сканирования).

4. Номер задания, условия и данные эксперимента - с карточки.

5. Расчет концентраций с последовательным определением поправок и с обоснованием введения (невведения) поправки на флуоресценцию.

6. Заключение об элементном составе микрообъема (с учетом состава содержания тех элементов, которые анализировали другими методами) с указанием суммарного содержания всех элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Д.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Раскопуев - М.: Металлургия, 1982. - 632 с.
2. Кальнер В.Д., Эльберман А.Г. Практика микрозонковых методов исследования металлов и сплавов. - М.: Металлургия, 1981. - 216 с.
3. Дьяконова Н.П., Иванов А.Н., Никитинев А.Б. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Раздел: Микрорентгеноспектральный анализ. - М.: Мисис, № 1168, 1986. - 27 с.
4. Радник В.И., Батгров В.А. О количественном рентгеноанализе в релятивном микроанализе многокомпонентных систем // Заводская лаборатория. - 1970. - № 6. - с. 672-676.

Значения фактора обратного рассеяния R в зависимости от Z и $\frac{1}{V} = \frac{E_0}{E_p}$ Таблица

Z / $\frac{1}{V}$	0-01	0-10	0-20	0-30	0-40	0-50	0-60	0-70	0-80	0-90	0-100
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
10	0,934	0,944	0,953	0,961	0,968	0,975	0,981	0,988	0,998	0,997	1,000
20	0,856	0,873	0,888	0,903	0,917	0,933	0,948	0,963	0,977	0,990	1,000
30	0,786	0,808	0,828	0,847	0,867	0,888	0,911	0,935	0,959	0,981	1,000
40	0,735	0,760	0,782	0,804	0,827	0,851	0,873	0,907	0,938	0,970	1,000
50	0,693	0,718	0,741	0,764	0,789	0,817	0,847	0,881	0,919	0,950	1,000
60	0,662	0,688	0,713	0,737	0,764	0,793	0,825	0,862	0,904	0,950	1,000
70	0,635	0,663	0,687	0,713	0,740	0,770	0,805	0,844	0,889	0,941	1,000
80	0,611	0,639	0,665	0,691	0,718	0,750	0,785	0,826	0,874	0,932	1,000
90	0,592	0,613	0,639	0,665	0,695	0,730	0,767	0,811	0,862	0,924	1,000
100	0,578	0,606	0,634	0,661	0,691	0,725	0,763	0,806	0,858	0,921	1,000

Таблица П 2

Средний потенциал ионизации J
в зависимости от атомного номера Z

Z	J	Z	J	Z	J	Z	J
6	146	29	377	52	706	75	1017
7	135	30	392	53	720	76	1031
8	127	31	407	54	734	77	1044
9	123	32	422	55	747	78	1057
10	123	33	437	56	761	79	1071
11	126	34	451	57	775	80	1084
12	133	35	466	58	788	81	1097
13	142	36	481	59	802	82	1111
14	154	37	495	60	815	83	1124
15	166	38	510	61	829	84	1137
16	180	39	524	62	843	85	1151
17	194	40	538	63	856	86	1164
18	209	41	553	64	870	87	1177
19	224	42	567	65	883	88	1191
20	239	43	581	66	897	89	1204
21	255	44	595	67	910	90	1217
22	270	45	609	68	923	91	1231
23	286	46	623	69	937	92	1244
24	301	47	637	70	950	93	1257
25	316	48	651	71	964	94	1270
26	332	49	665	72	977	-	-
27	347	50	679	73	991	-	-
28	362	51	692	74	1004	-	-

Таблица П 3

Значение δ_i в зависимости от Z_i (для $Z_i > 30$)

Z_i	δ_i	Z_i	δ_i	Z_i	δ_i
30	0,300	35	0,325	55	0,410
31	0,305	40	0,350	75	0,440
32	0,310	42	0,360	80	0,450
33	0,315	46	0,380	90	0,475
34	0,320	50	0,400		

Таблица П 4

Значение π_{ij} в зависимости от разности
атомных номеров $(Z_j - Z_i)$
($30 \geq Z_j > 20$)

$Z_j - Z_i$	π_{ij}	$Z_j - Z_i$	π_{ij}	$Z_j - Z_i$	π_{ij}
2	102	5	39	8	14,5
3	73	6	28	9	10
4	54	7	20	10	8

Таблица П5

Энергия возбуждения для K- и L-серий
некоторых элементов

Элемент	Z	Е _K	Е _L	Элемент	Z	Е _K	Е _L
Na	11	1,1		Zn	30	9,7	1,2
Mg	12	1,3	0,06	As	33	11,8	1,5
Al	13	1,6	0,09	Se	38	16,1	2,2
Si	14	1,8	0,12	Zr	40	18,0	2,5
P	15	2,1	0,15	Nb	41	19,0	2,7
S	16	2,5	0,19	Mo	42	20,0	2,9
K	19	3,6	0,34	Ag	47	25,5	3,8
Ca	20	4,0	0,40	Sr	50	29,2	4,4
Ti	22	5,0	0,53	Hf	72	-	11,3
V	23	5,5	0,60	Ta	73	-	11,7
Cr	24	6,0	0,68	W	74	-	12,1
Mn	25	6,5	0,76	Re	75	-	12,5
Fe	26	7,1	0,85	Os	76	-	13,0
Co	27	7,7	0,93	Pb	82	-	15,9
Ni	28	8,3	1,00	Bi	83	-	16,4
Cu	29	9,0	1,10	U	92	-	21,8

Таблица П.7

Массовые коэффициенты поглощения для L-серий некоторых элементов

Поглотитель и его атомный номер	тип излучения и длина его волны											
	Zr	Nb	Mo	Ag	Sn	Hf	Ta	W	Os	Pb	Bi	U
Zr	6,057	5,712	5,395	4,146	3,392	1,566	1,519	1,473	1,389	1,173	1,142	0,999
Ag	13	1960	1690	831	558	51,5	47,0	43,0	36	22	20	10
Si	14	2850	2450	1040	699	65	59	54	45	28	26	13
Ti	22	944	804	689	339	215	198	182	154	96	89	47
Cr	24	1220	1040	891	437	297	275	253	233	198	115	60
Mn	25	1370	1170	999	488	331	296	272	251	213	125	66
Fe	26	1590	1360	1160	564	382	331	306	282	241	142	75
Co	27	1750	1490	1270	621	421	370	341	314	268	157	83
Ni	28	2030	1720	1470	717	485	53	49	335	288	173	93
Cu	29	2170	1850	1580	771	521	57	53	49	42	182	99
Zr	40	860	740	1800	1620	1110	135	130	116	100	62	33,5
Nb	41	920	800	680	1800	1210	146	134	122	108	64	35
Mo	42	970	830	720	1340	1280	169	150	135	107	76	39
Ag	47	1150	1000	880	475	1330	220	210	190	166	110	55
Sr	50	1580	1340	1170	570	380	250	240	211	188	110	60
Hf	72	2200	1950	1730	1810	1300	180	165	152	135	200	180
Ta	73	1600	1950	1760	1900	1350	190	176	160	140	230	190
W	74	1750	1500	2400	2000	1420	200	185	170	150	190	200
Pb	82	1420	1220	1080	1350	1600	280	256	235	205	138	150
Bi	83	1500	1300	1140	1050	1700	290	270	240	212	140	160
U	92	2060	1790	1590	880	640	420	390	350	300	180	87

Таблица П.6

Массовые коэффициенты поглощения для К-серии некоторых элементов

Поглотитель и его атомный номер	Тип излучения и его длина волны										
	M _α 11,89	M _β 9,87	Al 8,37	Si 7,11	P 6,14	S 5,36	K 3,73	Ca 3,35	Ti 2,74	V 2,50	Cr 2,29
Ni II	560	5300	3400	2250	1580	1100	390	300	155	118	92
Ni II	680	435	4300	2800	1900	1300	710	380	220	160	125
Ni II	910	510	300	3300	2300	1600	630	470	275	190	150
Ni II	1300	740	440	295	2800	1950	740	490	320	245	190
Ni II	1750	1030	620	400	260	2400	860	660	280	290	230
Ni II	2200	1350	857	540	355	245	1030	770	450	350	270
Ca II	3700	2850	1460	980	670	470	180	1200	690	520	410
Ca II	4700	2700	1700	1140	790	550	215	160	780	520	485
Ca II	5900	3550	2200	1480	1000	680	250	182	104	80	510
Ca II	6000	3750	2480	1700	1170	840	345	263	160	125	100
Ca II	6200	4200	2700	1820	1300	920	385	287	170	135	108
Ca II	6700	4400	2950	2000	1400	1000	410	310	185	148	118
Ca II	7000	4650	3200	2150	1550	1150	465	350	205	160	125
Co II	7400	4800	3300	2350	1600	1220	490	365	215	170	105
Co II	7400	4750	3150	2280	1620	1280	520	405	233	180	141
Co II	5200	5000	3420	2500	1810	1340	570	430	252	198	167
Co II	5800	6200	4200	3050	2220	1600	670	510	295	230	180
Co II	3000	1980	3800	3500	2480	1790	760	580	350	270	215
Co II	4350	2800	1730	1110	2750	2600	1120	865	525	415	335
Co II	4950	3180	2000	1320	960	2210	1250	940	670	445	352
Co II	5300	3300	2100	1400	1000	2400	1360	1030	615	480	380
Co II	5750	3550	2150	1500	1100	700	1410	1060	660	515	410
Ta II	4720	2900	1830	4040	4130	3460	1630	1230	728	574	452
Ta II	4890	3050	1950	4270	4240	3570	1690	1280	761	597	473
Ta II	6560	4180	2770	1900	1330	961	1850	1550	1020	804	640

- 30 -

Продолжение таблицы П.6

Массовые коэффициенты поглощения для К-серии некоторых элементов

Поглотитель и его атомный номер	Тип излучения и его длина волны										
	Co 1,79	Ni 1,65	Cu 1,54	Zn 1,43	As 1,17	Se 0,87	Zr 0,78	Nb 0,75	Mo 0,71	Mn 2,10	Fe 1,93
Na II	45	36	29	23	13,5	5,6	4,05	3,65	1,85	71	68
Na II	62	48	40	32	18,5	7,7	5,7	5,5	2,55	100	75
Na II	75	59	47	39	22,5	9,4	6,8	6,1	3,1	120	92
Na II	96	76	63	50	28,5	12	9,8	8	4,3	150	117
Na II	112	90	77	60	35	15	11	9,7	5,2	180	140
Na II	140	110	92	75	44	19	14	12,5	6,8	200	170
Na II	210	165	135	108	64	27,5	20,5	18,5	11,5	320	255
Na II	250	200	170	140	82	36	27	24	13	385	305
Na II	270	222	190	155	90	42	31	27	20,5	410	330
Na II	330	270	225	185	108	51	37	33	21	510	410
Na II	370	300	255	210	120	55	40	36	23	86	460
Na II	440	350	295	240	140	61	45	39,5	28	93	74
Na II	59	400	350	270	160	68	50	45,5	30	97	76
Na II	65	55	375	300	175	76	56	50	33,5	105	84
Na II	73	59	48	325	188	83	62	56	38,5	117	94
Na II	80	64	54	44	140	88	66	59	45	125	100
Na II	92	74	62	50	205	97	73	66	48	145	116
Na II	112	90	76	62	36	121	92	82	62	172	138
Na II	182	150	126	103	61	29,5	22	118	87	272	220
Na II	190	157	133	110	64	29,5	21,5	19	104	290	234
Na II	203	165	140	115	68	31	22,5	19,5	110	307	250
Na II	220	180	155	127	75	34	24	21,5	16,5	335	270
Ta II	238	196	162	136	207	158	118	103	90	364	292
Ta II	250	205	170	142	227	170	127	111	97	379	307
Ta II	340	280	232	194	118	137	142	148	130	518	416

- 31 -

Таблица П.8

Длины волн характеристических линий
K и L спектров и $\lambda_{cr}, \text{Å}$

Элемент	Z	K - серия			L - серия	
		$\lambda_{K\alpha}$	$\lambda_{K\beta}$	$\lambda_{K\gamma}$	$\lambda_{L\alpha}$	$\lambda_{L\beta}$
Na	11	5	9	6		
Mg	12	9,50	9,9	9,51		
Al	13	7,95	8,3	8,0		
Si	14	6,75	7,1	6,8		
P	15	5,79	6,2	5,8		
S	16	5,00	5,4	5,02		
Cl	17	4,40	4,8	4,4		
K	19	3,69	3,9	3,6		
Ca	20	2,97	3,2	2,9		
Sc	21	2,57	2,7	2,5		
Ti	22	2,27	2,4	2,2		
V	23	2,00	2,1	1,9		
Cr	24	1,79	1,9	1,7		
Mn	25	1,61	1,7	1,6		
Fe	26	1,49	1,6	1,5		
Ni	28	1,38	1,5	1,4		
Cu	29	1,28	1,4	1,3		
Zn	30	1,22	1,3	1,2		
Ga	31	1,18	1,2	1,1		
Ge	32	1,14	1,2	1,1		
As	33	1,10	1,1	1,0		
Se	34	1,07	1,1	1,0		
Br	35	1,04	1,1	1,0		
Kr	36	1,02	1,0	1,0		
Rb	37	0,99	1,0	0,99		
Sr	38	0,97	0,99	0,97		
Y	39	0,95	0,97	0,95		
Zr	40	0,93	0,95	0,93		
Nb	41	0,92	0,94	0,92		
Mo	42	0,91	0,93	0,91		
Tc	43	0,90	0,92	0,90		
Ru	44	0,89	0,91	0,89		
Rh	45	0,88	0,90	0,88		
Pd	46	0,87	0,89	0,87		
Ag	47	0,86	0,88	0,86		
Cd	48	0,85	0,87	0,85		
In	49	0,84	0,86	0,84		
Sn	50	0,83	0,85	0,83		
Sb	51	0,82	0,84	0,82		
Te	52	0,81	0,83	0,81		
I	53	0,80	0,82	0,80		
Xe	54	0,79	0,81	0,79		
Ba	56	0,78	0,80	0,78		
La	57	0,77	0,79	0,77		
Ce	58	0,76	0,78	0,76		
Pr	59	0,75	0,77	0,75		
Nd	60	0,74	0,76	0,74		
Pm	61	0,73	0,75	0,73		
Sm	62	0,72	0,74	0,72		
Eu	63	0,71	0,73	0,71		
Gd	64	0,70	0,72	0,70		
Tb	65	0,69	0,71	0,69		
Dy	66	0,68	0,70	0,68		
Ho	67	0,67	0,69	0,67		
Er	68	0,66	0,68	0,66		
Tm	69	0,65	0,67	0,65		
Yb	70	0,64	0,66	0,64		
Lu	71	0,63	0,65	0,63		
Hf	72	0,62	0,64	0,62		
Ta	73	0,61	0,63	0,61		
W	74	0,60	0,62	0,60		
Os	76	0,59	0,61	0,59		
Re	75	0,58	0,60	0,58		
Pt	78	0,57	0,59	0,57		
Au	79	0,56	0,58	0,56		
Hg	80	0,55	0,57	0,55		
Tl	81	0,54	0,56	0,54		
Pb	82	0,53	0,55	0,53		
Bi	83	0,52	0,54	0,52		
Po	84	0,51	0,53	0,51		
At	85	0,50	0,52	0,50		
Rn	86	0,49	0,51	0,49		
Ac	89	0,48	0,50	0,48		
Th	90	0,47	0,49	0,47		
Pa	91	0,46	0,48	0,46		
U	92	0,45	0,47	0,45		

Александр Николаевич Иванов
Наталья Павловна Дьяконова

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, РЕНТГЕНОГРАФИЯ И
ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Раздел: Микрорентгеноспектральный анализ

Методические указания для выполнения домашнего
задания "Расчет концентраций элементов по данным MAP"

Редактор Елизеева З.К.

Техн. редактор Панкова И.Г.

Рецензент Бублик В.Т.

Подписано в печать

Тираж 500 экз.

Заказ 89

Цена С

Тематический план 1991г.
№14

Московский институт стали и сплавов, Ленинский проспект, 4

Типография ЭОЗ МИСиС; Орджоникидзе 8/9