

UPORABA MIKROPOSNETKOV Z ODBITIMI ELEKTRONI PRI IDENTIFIKACIJI FAZ

Franc Zupanič

ZNA NSTVENI ČLANEK

Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Smetanova 17, 2000 Maribor

POVZETEK

Mikroposnetki z odbitimi elektroni (BSE), posneti v vrstičnem elektronskem mikroskopu (SEM), vsebujejo informacijo o kemijski sestavi faz, ki jo navadno uporabljamo le za kvalitativno analizo. Da bi pridobili tudi kvantitativne rezultate, je bila razvita metoda, s katero lahko s slike odbitih elektronov izluščimo podatke o koeficientu povratnega sipanja η faz, ki so v mikrostrukturi. Koeficiente povratnega sipanja lahko izračunamo tudi iz rezultatov kvantitativne EDS-analize z uporabo empiričnih enačb in simulacij Monte Carlo. S primerjavo koeficientov povratnega sipanja, pridobljenih na dva med seboj neodvisna načina, lahko preverimo skladnost rezultatov EDS-analize, s čimer se izognemo morebitnim napačnim interpretacijam rezultatov. V nekaterih primerih lahko iz analize slike odbitih elektronov dobimo tudi podatke o koncentraciji elementov, ki jih z EDS-analizo ne moremo zaznati.

Ključne besede: odbiti elektroni, koeficient povratnega sipanja elektronov, vrstična elektronska mikroskopija (SEM), karakterizacija

Application of backscattered-electron micrographs for phase identification

ABSTRACT

Scanning electron microscopy (SEM) can provide backscattered electron micrographs (BSE), carrying information regarding the chemical compositions of phases. Recently, a method was developed enabling the extraction of electron backscattering coefficients η of phases present in the microstructure. Electron backscattering coefficients can also be calculated from the results of EDS-analysis using empirical equations or Monte-Carlo simulations. Comparison of backscattering coefficients obtained by two completely independent methods enables verification of EDS-results, and prevents their false interpretation. In some specific cases, it is also possible to obtain the contents of the elements that cannot even be detected using EDS.

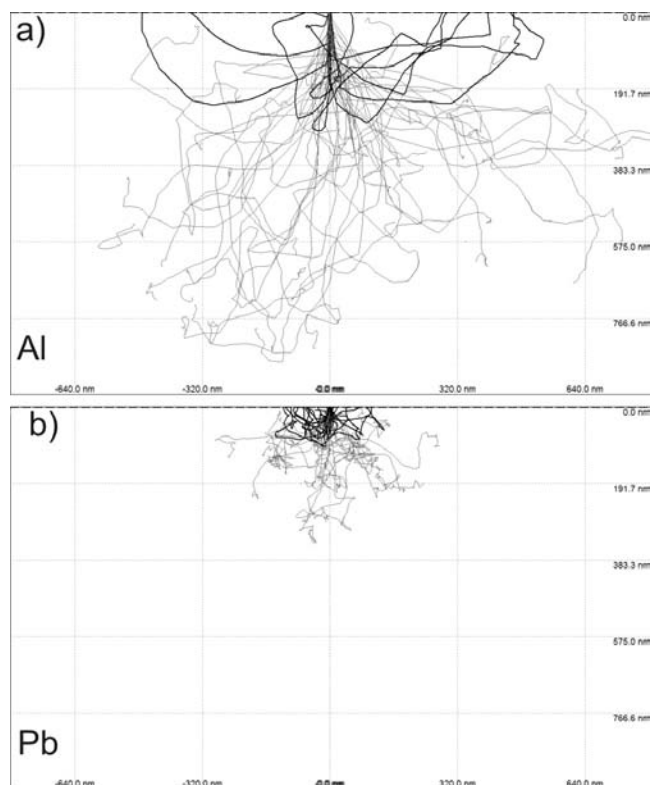
Keywords: backscattered electrons, backscattering coefficient, scanning electron microscopy (SEM), characterization

1 UVOD

Pri karakterizaciji mikrostrukture se poleg svetlobne mikroskopije najpogosteje uporablja kombinacija vrstične elektronske mikroskopije (SEM) in energijskodisperzijske spektroskopije rentgenskih žarkov (EDS). EDS s sodobnimi detektorji omogoča kvalitativno analizo elementov vse od berilija do urana ter kvantitativno analizo vseh elementov od bora naprej. S SEM lahko dobimo tudi mikroposnetke z odbitimi elektroni (BSE), ki prav tako nosijo informacijo o kemijski sestavi faz [1]. **Slika 1** prikazuje poti primarnih elektronov v aluminiju in svincu. Energija primarnih elektronov je bila 10 keV. Pospešeni primarni elektroni doživijo v vzorcu zaporedje elastičnih in neelastičnih trkov. Pri elastičnih trkih se spremeni njihova smer gibanja, medtem ko pri neelastičnih

izgubljajo energijo. Elektroni se zaustavijo v prostoru, ki ga imenujemo interakcijski volumen in ima navadno hruškasto obliko. Nekarakteristični rentgenski žarki lahko nastanejo v celotnem interakcijskem volumnu, medtem ko karakteristični le v tistem območju, kjer je energija elektronov večja od karakteristične energije rentgenskega sevanja. Nastali rentgenski žarki potujejo v vse smeri, pri čemer se nekateri absorbirajo v vzorcu. Za EDS-analizo so pomembni le tisti, ki zadenejo detektor.

Za pojav odbitih elektronov je pomembno elastično sipanje, pri katerem se spremeni njihova smer, ne pa energija. Tisti elektroni, ki lahko zapustijo tarčo, se imenujejo odbiti elektroni. **Slika 1** prikazuje, kako lahko primarni elektroni v tarči iz lahkega elementa opravijo mnogo daljšo pot, da se zaustavijo, kot v težki tarči (svinec), vendar pa je število odbitih elektronov precej večje v težki kot v lahki tarči. Sliki sta bili dobljeni s programom Casino [2,3], ki z uporabo



Slika 1: Trajektorije dvesto primarnih elektronov v a) aluminiju in b) svincu pri pospeševalni napetosti 10 keV. Z odeljenimi črtami so prikazani odbiti elektroni. Simulaciji sta bili izvedeni z uporabo metode Monte Carlo (Casino [2,3]).

simulacije Monte Carlo izračunava trajektorije elektronov v vzorcu ter tudi emisijo rentgenskih žarkov.

V literaturi se uporablja pojem »koeficient povratnega sipanja elektronov η «, ki pomeni delež odbitih elektronov, to je število odbitih elektronov deljeno s številom vpadnih. Za aluminij je η (Al) = 0,153, kar pomeni, da se odbije okoli 15 % primarnih elektronov, medtem ko je za svinec η (Pb) = 0,470. Torej se v svincu odbije skoraj 50 % elektronov. Iz tega izhaja, da mikroposnetki z odbitimi elektroni nosijo informacijo o kemijski sestavi.

Koeficient povratnega sipanja čistih elementov lahko izračunamo s Heinrichovo enačbo [4]:

$$\eta = 0,025 + 0,016Z - 1,86 \cdot 10^{-4} Z^2 + 8,3 \cdot 10^{-7} Z^3 \quad (1)$$

kjer je Z vrstno (atomsko) število elementa.

Pomembno je, da lahko koeficient povratnega sipanja zmesi več elementov η_{mix} (to so lahko tako trdne raztopine, kot tudi intermetalne spojine, karbidi, nitridi in oksidi) izračunamo s preprostim pravilom mešanic, ki temelji na masnih deležih komponent C :

$$\eta = \sum \eta_i C_i \quad (2)$$

Koeficienti povratnega sipanja elektronov so skoraj neodvisni od pospeševalne napetosti v območju 5–20 kV. Pri napetostih nižjih od 5 kV se koeficienti povratnega sipanja ne povečujejo monotono z večanjem atomskega števila [5], medtem ko se razlike v vrednostih koeficientov povratnega sipanja nekaterih faz povečujejo z večanjem napetosti med 40 kV in 100 kV [6].

Koeficient povratnega sipanja η lahko dobimo tudi iz mikroposnetkov, posnetih z odbitimi elektroni [7]. Pri tem je pomembno, da s tem dobimo dodatno informacijo o kemijski sestavi faz, ki je komplementarna EDS-analizi. S primerjanjem rezultatov lahko namreč ugotovimo, ali so rezultati EDS-analize zanesljivi. Cilj tega prispevka je prikazati enostavno uporabo metode za ekstrakcijo koeficientov povratnega sipanja pri nekaterih zlitinah.

2 KVANTITATIVNA ANALIZA MIKROPOSNETKOV Z ODBITIMI ELEKTRONI

Osnova za ekstrakcijo koeficientov povratnega sipanja je zelo kakovostna slika z odbitimi elektroni. To pa lahko dobimo, če upoštevamo naslednje:

- Površina vzorca mora biti ravna in gladka, brez oksidacijskih in drugih reakcijskih produktov. Do sedaj se je pokazalo za najbolj optimalno, če je bila površina polirana. Večinoma zadostuje končno poliranje z diamantno pasto, ki ima velikost delcev 0,25 μm . Jedkanje ni priporočljivo, ker lahko nastanejo razni reakcijski produkti, površina pa je neravna.

- Raziskovana površina vzorca mora biti pravokotna na elektronski curek.
- Pri snemanju nastavimo kontrast in osvetljenost tako, da so vse faze vidne. Npr. na 8-bitni sivi sliki ne sme intenziteta v nobeni fazi doseči nasičenja (vrednost intenzitete 255).

Pri snemanju ali kasnejši obdelavi slike ne smemo uporabiti nobene metode, ki nelinearno spremeni intenziteto posameznih točk (npr. gama-korekcijo).

Pri obdelavi slike lahko uporabimo kateri koli program, pri katerem lahko dobimo histogram iz poljubnega dela slike. V tem delu je bil uporabljen program Corel Photo-Paint®. Postopek je naslednji. Najprej položimo masko preko ravnega in homogenega območja posamezne faze. Drugič, ustvarimo histogram izbranega območja, pri katerem dobimo tudi srednjo vrednost in standardno deviacijo. To ponovimo na več območjih iste faze. Vsekakor je zelo pomembno, da je izbrano območje brez raz ter da je dovolj oddaljeno od vsake kristalne ali fazne meje. Tako čim bolj zmanjšamo topografski kontrast ter vpliv sosednjih faz.

Metoda je primerna za mikrostrukture, ki imajo vsaj tri faze. Med temi fazami moramo poznati kemijski sestavi oziroma koeficienta povratnega sipanja dveh faz: η_1 in η_2 . To navadno dobimo z EDS-analizo teh dveh faz, lahko pa sta sestavi teh faz znani že iz prejšnjih raziskav. Če s slike z odbitimi elektroni dobimo še njuni intenziteti (I_1 in I_2), lahko koeficient povratnega sipanja elektronov neznane faze izračunamo, če poznamo njeno intenziteto:

$$\eta = \frac{\eta_1 - \eta_2}{I_1 - I_2} I + \frac{\eta_2 I_1 - \eta_1 I_2}{I_1 - I_2} \quad (3)$$

To je enačba premice:

$$\eta(I) = aI + b \quad (4)$$

kjer je

$$a = \frac{\eta_1 - \eta_2}{I_1 - I_2} \quad (5)$$

in

$$b = \frac{\eta_2 I_1 - \eta_1 I_2}{I_1 - I_2} \quad (6)$$

Ko izračunamo parametra a in b , lahko iz enačbe (4) izračunamo koeficient povratnega sipanja. Natančnost metode je večja, če sta intenziteti znanih faz čim bolj različni. V nadaljevanju bo prikazana uporaba metode pri dveh primerih.

3 PRIMERA UPORABE

3.1 Ternarna zlitina Al-Mn-Cu

Slika 2 prikazuje mikrostrukturo zlitine $\text{Al}_{94}\text{Mn}_3\text{Cu}_3$ po litju. Hitrost ohlajanja je bila približno 3 °C/s. Mikrostruktura zlitine je sestavljena iz petih

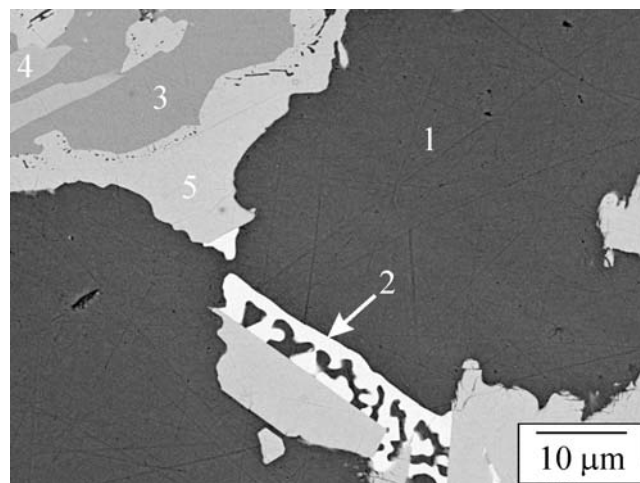
faz, ki so označene s števkami od ena do pet. Na vseh teh fazah je bila izvedena EDS-analiza. Rezultati so podani v **tabeli 1**. Na osnovi rezultatov EDS je bil izračunan koeficient povratnega sipanja vsake faze η_{EDS} . Rezultati so v drugem stolpcu **tabele 1**. Na izbranih območjih vsake faze je bila izmerjena srednja vrednost intenzitete in njena standardna deviacija. Rezultati so v tretjem stolpcu **tabele 1**. Od faz, ki so v mikrostrukturi, zlahka spoznamo aluminijevo osnovo, ki topi še nekaj Mn in Cu (α -Al), ter θ -Al₂Cu. Zato sta bili kot referenčni fazi izbrani prav ti dve fazi: α -Al in θ -Al₂Cu. Območja α -Al so velika, zato lahko zanesljivo izvedemo EDS-analizo tudi pri večjih pospeševalnih napetostih. Za θ -Al₂Cu pa velja, da je njena sestava skoraj enaka stehiometrični (molski delež Al 66,6 %, Cu pa 33,3 %). Na osnovi vrednosti intenzitet in koeficientov povratnega sipanja referenčnih faz lahko izračunamo potrebne parametre a in b , ter η_{min} in η_{max} (**tabela 2**). Vrednost η_{min} dobimo pri $I = 0$ (črna točka na mikroposnetku) in η_{max} pri $I = 255$ (bela točka na mikroposnetku). Iz teh vrednosti lahko z enačbo (3) izračunamo koeficiente povratnega sipanja faz 3, 4 in 5.

Ugotovimo lahko, da se koeficienti povratnega sipanja, izračunani iz rezultatov EDS-analize, ter koeficienti povratnega sipanja, izračunani iz analize slike, odlično ujemajo (**tabela 1**). Tako smo z dvema neodvisnima metodama dobili skladne rezultate. Na osnovi teh rezultatov in študija ternarnega faznega diagrama Al-Mn-Cu [8] lahko ugotovimo, da faza 3 ustreza fazi Al₆Mn, faza 4 fazi Al₄Mn, medtem ko je faza 5 τ_1 -Al₂₉Mn₆Cu₄.

3.2 Kvaterna zlitina Al-Mn-Cu-Be

Nasprotno od sistema Al-Mn-Cu pa v literaturi ni nobenih podatkov o fazah, ki se pojavijo v zlitinah Al-Mn-Cu ob dodatku berilija. V **tabeli 3** so zbrane faze iz robnih binarnih in ternarnih faznih diagramov [8–14] in njihovi koeficienti povratnega sipanja elektronov. Ker faza δ -Be₂Cu obstaja v širšem območju koncentracij (od Be₂Cu do Be₄Cu), ležijo tudi njeni koeficienti povratnega sipanja v širšem območju (0,202–0,243).

Tudi ta zlitina vsebuje pet faz (**slika 3**), ki so označene s števkami od ena do pet. Intenzitete faz 3, 4 in 5 so zelo podobne, zato jih je težko ločiti med



Slika 2: Mikroposnetek z odbitimi elektroni trikomponentne zlitine Al-Mn-Cu v litem stanju

Tabela 2: Rezultati kvantitativne analize za mikroposnetek z odbitimi elektroni zlitine Al-Mn-Cu (**slika 2**)

$a = 0,000539$	$\eta_{min} = 0,1106$
$b = 0,1106$	$\eta_{max} = 0,2481$

Tabela 3: Možne faze v aluminijevem kotu kvaternega faznega diagrama Al-Mn-Cu-Be

Faza	Koeficient povratnega sipanja elektronov (enačba 2)	Koeficient povratnega sipanja elektronov (Casino)
β -Be	0,004	0,002
Be ₁₂ Mn	0,115	0,101
Al ₁₂ Mn	0,170	0,173
Be ₄ AlMn	0,172	0,169
Al ₁₅ Mn ₃ Be ₂	0,183	0,186
Al ₆ Mn	0,183	0,185
Al ₄ Mn	0,193	0,196
Be ₃ Mn	0,194	0,188
Be ₄ AlCu	0,195	0,186
Al ₁₀ Mn ₃	0,198	0,199
τ_1 (Al ₂₉ Mn ₆ Cu ₄)	0,209	0,216
Be ₂ Mn	0,213	0,212
Al ₂ Cu	0,233	0,237
δ -Be ₂ Cu	0,206–0,243	0,202–0,247

seboj. EDS-analiza je pokazala, da vse vsebujejo aluminij, mangan in baker, vendar v različnih razmerjih (**tabela 4**). Tako kot pri prejšnjem primeru zlahka prepoznamo fazi α -Al in θ -Al₂Cu, ki ju zopet vzamemo za referenčni. Rezultati kvantitativne analize

Tabela 1: Rezultati EDS-analize faz v zlitini Al-Mn-Cu in ekstrakcije koeficientov povratnega sipanja elektronov (**slika 2**)

Faza	Sestava ugotovljena z EDS (molski delež $x/\%$)	Izračunan η_{EDS} iz rezultatov EDS (enačba 2)	Intenziteta, I	Koeficient povratnega sipanja, η
1	97,5 % Al; 0,5 % Mn; 2,0 % Cu	0,157	86 ± 6	0,157 (EDS)
2	66,5 % Al; 33,5 % Cu	0,223	227 ± 8	0,223 (EDS)
3	86,4 % Al; 13,5 % Mn; 0,1 % Cu	0,182	136 ± 7	0,184 (ekstrahiran)
4	78,5 % Al; 19,2 % Mn; 2,3 % Cu	0,197	158 ± 7	0,196 (ekstrahiran)
5	74,0 % Al; 17,5 % Mn; 8,5 % Cu	0,209	172 ± 7	0,203 (ekstrahiran)

Tabela 4: Rezultati EDS-analize faz v zlitini Al-Mn-Cu-Be in ekstrakcije koeficientov povratnega sipanja elektronov (slika 3)

Faza	Sestava ugotovljena z EDS (molski delež $x/\%$)	Izračunan η_{EDS} iz rezultatov EDS (enačba 2)	Intenziteta, I	Koeficient povratnega sipanja, η
1	98,0 % Al; 0,5 % Mn; 1,5 % Cu	0,156	62 ± 4	0,156 (EDS)
2	66,9 % Al; 33,1 % Cu	0,223	201 ± 6	0,223 (EDS)
3	52,1 % Al; 21,8 % Mn; 26,1 % Cu	0,244	110 ± 5	0,183 (ekstrahiran)
4	79,3 % Al; 19,2 % Mn; 1,5 % Cu	0,195	135 ± 5	0,197 (ekstrahiran)
5	75,6 % Al; 14,6 % Mn; 9,8 % Cu	0,207	145 ± 5	0,202 (ekstrahiran)

so zbrani v tabeli 5. Iz tabele 4 je razvidno, da se η_{EDS} in η faz 4 in 5 lepo ujemajo, medtem ko to ne velja za fazo 3. Tako lahko fazi 4 in 5 identificiramo kot Al_4Mn in τ_1 . Glede na ekstrahirani koeficient povratnega sipanja bi lahko bila faza 3 ali Al_6Mn ali $Al_{15}Mn_3Be_2$. Toda nobena od teh dveh faz ne vsebuje znatne količine bakra.

Tabela 5: Rezultati kvantitativne analize za sliko z odbitimi elektroni (slika 3) za zlitino Al-Mn-Cu-Be

$a = 0,000547$	$\eta_{min} = 0,1231$
$b = 0,1231$	$\eta_{max} = 0,2625$

Glede na intenziteto faze lahko sklepamo, da vsebuje ta faza veliko berilija. Faze β -Be, $Be_{12}Mn$, Be_2Mn in δ - Be_2Cu ne pridejo v poštev, ker se njihov koeficient povratnega sipanja preveč razlikuje od η (3). Opazimo lahko, da je η (3) med η (Be_4AlMn) in η (Be_4AlCu) ter da veljajo za fazo 3 molski deleži: $x(Al)/\% \approx x(Mn)/\% + x(Cu)/\%$. Če predpostavimo, da se lahko v fazi Be_4AlX na mestu X elementa mangan in baker poljubno zamenjujeta, potem dobimo zmesno intermetalno fazo $Be_4Al(Mn,Cu)$. Če za tako fazo izračunamo koeficient povratnega sipanja ($Be_4Al_{1,04}Mn_{0,436}Cu_{0,522}$), dobimo $\eta = 0,182$, kar daje odlično ujemanje z η (3).

Zadnji primer je pokazal, da lahko s kombinacijo EDS, ekstrakcije koeficientov povratnega sipanja in računanja faznih diagramov identificiramo faze mnogo enostavneje in bolj zanesljivo, tudi če vse-

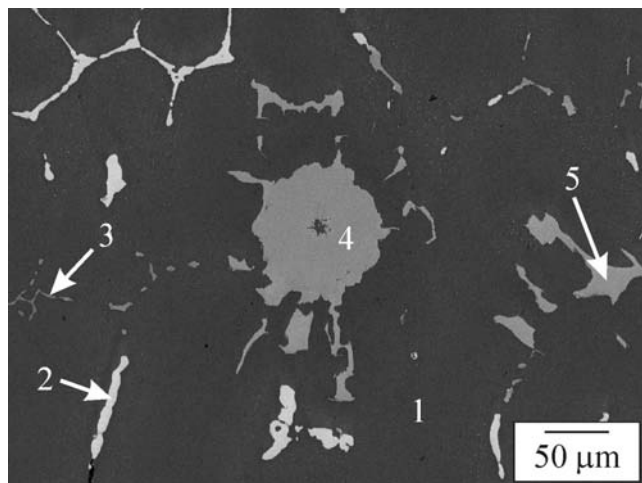
bujejo elemente, ki jih EDS ne more ugotoviti. To pomeni, da bi bila lahko metoda tudi zelo uporabna, če bi določena faza vsebovala npr. vodik, ki ga ne moremo ugotoviti niti z valovno disperzijsko spektroskopijo (WDS).

4 SKLEP

V tem prispevku je prikazana uporaba metode ekstrakcije koeficientov povratnega sipanja elektronov iz mikroposnetkov z odbitimi elektroni. S kombinacijo te metode z EDS-analizo in računanjem koeficientov povratnega sipanja lahko identificiramo faze mnogo enostavneje in bolj zanesljivo, tudi če vsebujejo elemente, ki jih EDS ne more zaznati.

Literatura

- [1] J. Goldstein, D. Newbury, P. Echlin, D. Joy, C. Fiore, E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, New York, Plenum Press, 1981, str. 54
- [2] D. Drouin, A. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez, R. Gauvin, *Scanning*, 29 (2007), 92–101
- [3] <http://www.gel.usherbrooke.ca/casino/index.html>
- [4] K. Heinrich, X-ray optics and microanalysis. 4th Intl. Cong. on X-ray optics and microanalysis, R. Castaing, P. Deschamps, J. Philibert (Ur.), Paris: Hermann, 1966, str. 1509.
- [5] R. Bongeler, U. Golla, M. Kassens, L. Reimer, B. Schindler, R. Senkel, M. Spranck, *Scanning*, 15 (1993) 1, 1–18
- [6] I. Geuens, B. Nys, J. Naudts, R. Gijbels, W. Jacob, P. Vanespen, *Scanning Microscopy*, 5 (1991) 2, 339–344
- [7] F. Zupanič, *Materials Characterization*, 61 (2010) 1335–1341
- [8] H. L. Lukas, Aluminum – Copper – Manganese, *Ternary alloys: a comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams*, G. Petzow in G. Effenberg (ur.), Weinheim; Basel (Switzerland); Cambridge; New York, NY: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1990, str. 567–584
- [9] S. Stiltz, Aluminum – Beryllium – Manganese, *Ternary alloys: a comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams*, G. Petzow in G. Effenberg (ur.), Weinheim; Basel (Switzerland); Cambridge; New York, NY: VCH Verlagsgesellschaft mbH., 1990, str. 361–362
- [10] G. Effenberg, G. Ghous, B. Grieb, Aluminum – Beryllium – Copper, *Ternary alloys: a comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams*, G. Petzow and G. Effenberg (Eds.), 1990, Weinheim; Basel (Switzerland); Cambridge; New York, NY: VCH Verlagsgesellschaft mbH., str. 330–343
- [11] A. McAlister, J. Murray, Al-Mn (Aluminum-Manganese), *Binary Alloy Phase Diagrams*, T. Massalski (ur.), ASM International, 1990, str. 171–174
- [12] L. F. Mondolfo, *Aluminum-Beryllium-Manganese System*, London, Boston, Sydney, Wellington, Durban, Toronto, Butterworths-London, 1976, str. 447–448
- [13] J. Murray, D. Kahan, (1990). Al-Be (Aluminum-Beryllium), *Binary Alloy Phase Diagrams*, T. Massalski (ur.), ASM International, 1990, str. 125–127
- [14] H. Okamoto, L. Tanner, Be-Mn (Beryllium-Manganese), *Binary Alloy Phase Diagrams*, T. Massalski (ur.), ASM International, 1990, str. 665–667

**Slika 3:** Mikroposnetek z odbitimi elektroni štirikomponentne zlitine Al-Mn-Cu-Be v litem stanju