

# 电子探针在析出物和夹杂物分析中的应用

胡莹<sup>1,2</sup>, 丁晨<sup>1</sup>, 刘俊亮<sup>1</sup>

(1. 宝山钢铁股份有限公司研究院, 上海 201900; 2. 上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200240)

**摘要:** 电子探针将高度聚焦的电子束聚焦在样品上, 激发试样中某一微小区域, 使其发出特征 X 射线, 测定该 X 射线的波长和强度, 即可对该微区的元素作定性或定量分析。除 H、He、Li、Be 等几个较轻元素外, 电子探针都可进行定性和定量分析, 在电子显微镜下把观察到的显微组织和元素成分联系起来, 解决材料显微不均匀性的问题, 是研究亚微观结构的有力工具。以电子探针在合金中析出物和夹杂物的一些表征工作为例, 对其在此领域中的主要应用展开讨论, 并对比其他电子显微方法总结电子探针的方法特点。

**关键词:** 电子探针; 析出物; 夹杂物

中图分类号: TB 31

文献标志码: A

文章编号: 1006-7167(2012)10-0260-03

## Application of EPMA in Analysis of Precipitate and Inclusion

HU Ying<sup>1,2</sup>, DING Chen<sup>1</sup>, LIU Jun-liang<sup>1</sup>

(1. Test Center, Baosteel Research Institute, Shanghai 201900; 2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** The electron probe micro-analysis (EPMA) puts highly focused electron beam on the sample exciting the characteristic X-ray from a spot on the sample. By measuring the wavelength and intensity of the x-ray, most element quality and quantity analysis can be made, except H, He, Li and Be. The EPMA is a powerful instrument to research microstructure because it can do second electron map and element map simultaneously to analyze the nonuniformity of the material. The Analysis of the precipitate and inclusion by using the EPMA was described and discussed in this paper. After a comparison of EPMA with other microbeam analyzers, the method of EPMA was summarized.

**Key words:** electron probe micro-analysis (EPMA); precipitate; inclusion

## 0 引言

电子探针 X 射线显微分析仪 (Electronic Probe Microanalysis, EPMA) 简称电子探针<sup>[1]</sup>, 用于研究物质表面上的元素组成及其分布。与能量谱线相比, 其波长谱线的分辨率高, 一般可达到几个 eV<sup>[2]</sup>, 能够很好地分辨出原子序数相邻元素<sup>[3]</sup>。

在冶金和材料科学领域, 合金的析出物和夹杂物都是研究人员关注的一个重点, 一些工作希望尽可能地减少成分偏析和夹杂物, 以便得到更加均匀纯净的材料; 一些工作则希望利用析出物和夹杂物使材料获

得更好甚至特殊的性能。很多情况下, 能谱提供的结果不能满足要求, 需要借助电子探针进一步表征。笔者结合电子探针的实验室实践, 介绍这一设备在分析合金中析出物和夹杂物等方面的应用。

由于材料产生偏析或存在夹杂物时, 成分不均匀, 定量检测很难准确、全面地反映材料的特征, 对于成分偏析问题, 研究中更多地是关注不同元素在材料中的分布情况, 所以选择面分析 (将电子束沿样品表面扫描, 可以获得元素的面分布<sup>[1]</sup>) 作为材料偏析的主要表征途径。

## 1 解析形态

对于材料成分偏析和夹杂物的存在形式有时可以决定这种不均匀是否会引起材料性能的改变。如有些析出物或夹杂物如果是边界锐利的, 在受到应力作用

收稿日期: 2012-09-01

作者简介: 胡莹 (1981-) 女, 吉林白城人, 硕士, 工程师, 物理实验师。Tel.: 201900021-26641801; E-mail: hu\_ying@baosteel.com

时,尖锐处往往容易形成开裂,利用电子探针可以在分析成分的同时确认其形状,图1所示为钢坯中的氧化铝夹杂,图2为钢坯中的氧化物硫化物复合夹杂。可以看出,图1所示的夹杂物边部有明显的尖锐,如果受到外界应力作用更容易产生裂纹源。

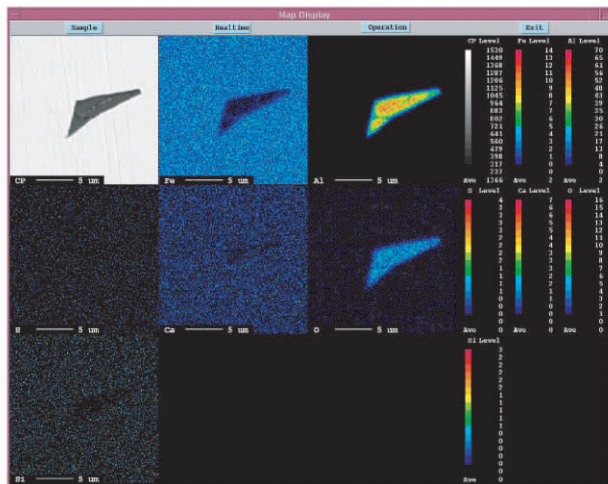


图1 钢坯中的氧化铝夹杂

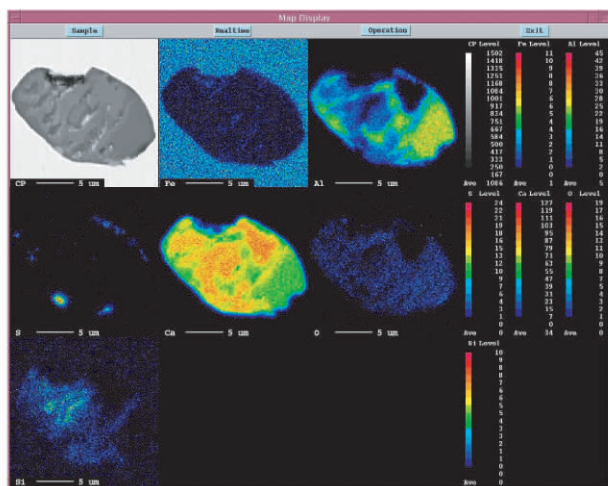


图2 钢坯中的氧化物硫化物复合夹杂

## 2 元素之间相互关系的分析

材料中出现成分偏析并不是一种元素单独作用的结果,往往是几种元素复合析出,几种元素在析出物中

一般有一定的分布规律。很多研究工作希望通过了解不同元素在材料,特别是偏析位置的分布解析元素之间在冶炼中的相互作用。图3所示一种镍合金中的晶界偏析,可以看出,某些元素在析出时是有特定的组合关系的,如本例中Nb、Mo、Ti是伴随P共同析出的。

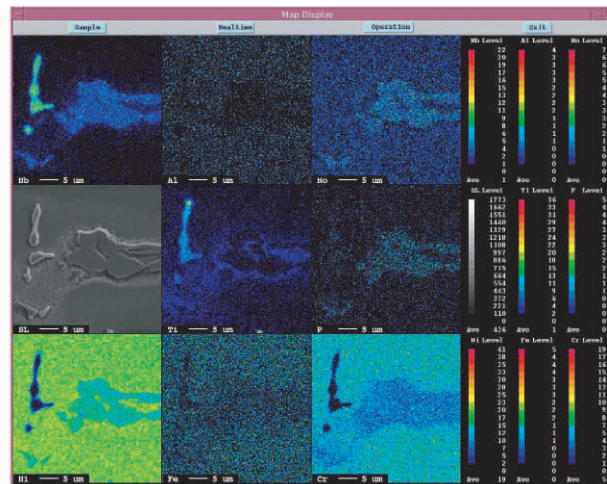


图3 镍合金中的晶界偏析

此类问题如果使用扫描电子显微镜结合能谱仪的方法,受制于能谱仪的分辨率和扫描电镜的能量,得到的面分布结果往往清晰度不高,只能采取点分析的方法,在表现各元素空间分布情况上不如电子探针的结果直观。

## 3 形成机理的分析

很多偏析和夹杂物在形成的过程中都有形核与长大的过程,分析偏析或者夹杂物的结构是揭示形成机理的基础。图4所示为镍合金中的晶内析出物,其核为N、Ti化合物,Nb的C、B化合物在此核上进一步析出。

使用扫描电子显微镜配合能谱仪的方法,由于不能得到高清晰度的面分布照片,一般采用不同部位分别打点的方法,难以表征内核和外层的界限。

对于一些体积较小的析出物和夹杂物也可以采用透射电子显微镜来进行表征,但样品制备相对困难,同

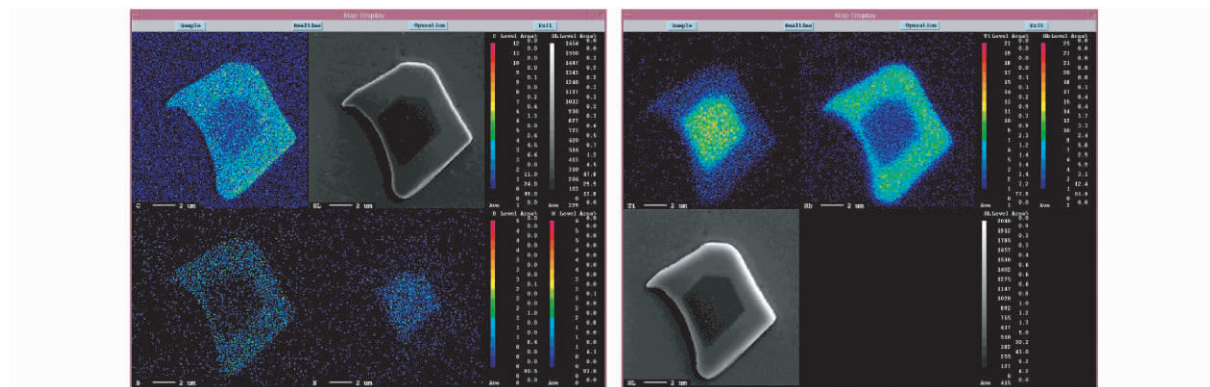


图4 镍合金中的晶内析出物

时也有扫描电子显微镜配合能谱仪的方法存在的问题,场发射型电子探针部分代替其工作,提高检测效率,使结果更加直观。

## 4 结 语

在电子显微领域中可以用来表征材料特性的途径有很多,每种分析方法都有其自身的优点。较之扫描电子显微镜配合能谱仪的方法,电子探针利用波谱分辨率更高,有利于区分成份之间的差异。同时,相对于透射电子显微镜的方法,样品制备大为简化。对表征析出物和夹杂物的工作,电子探针不失为一种方便有效的方法。

## 参考文献(References):

- [1] 吴园园,李玲霞. 电子探针分析方法及在材料研究领域的应用[J]. 电子显微学报, 2010, 29(6): 574-577.
- [2] 王道岭,孙爱芹. 镍基单晶高温合金的电子探针定量分析方法研究[J]. 物理测试, 2009, 27(5): 22-25.
- [3] 葛祥坤. 电子探针 Th<sub>2</sub>U<sub>2</sub>Pb 微区测年方法及其在 Th-U-Pb 铀矿地质研究中的应用前景[J]. 铀矿地质, 2008, 24(3): 175-180.
- [4] 刘金连,刘伟新. 电子探针与阴极荧光技术在碳酸盐矿物研究中的

的应用[J]. 石油实验地质, 2010, 32(4): 393-396.

- [5] 刘春华,杨林. 电子探针在新疆库鲁克塔格兴地塔格群石榴石包裹体研究中的应用[J]. 电子显微学报, 2011, 30(1): 24-32.
- [6] 王萍,李国昌. 用电子探针鉴定宝石[J]. 山东建材学院学报, 1996, 10(3): 26-29.
- [7] 利弗森 E. 材料的特性检测[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [8] 姚立,田地. 电子探针背景扣除和谱线干扰修正方法的进展[J]. 岩矿测试, 2008, 27(1): 49-54.
- [9] 孙心宝. 电子探针在金属材料上的应用[J]. 特钢技术, 2001(4): 32-39.
- [10] 田地,李艳平. 电子探针的样品台扫描成像技术[J]. 电子显微学报, 2000, 19(5): 743-746.
- [11] 杨勇,陈能松. 电子探针线扫描分析技术[J]. 电子显微学报, 1998, 17(3): 272-275.
- [12] 吴园园,李玲霞. 电子探针应用中线、面分析结果的定量化研究[J]. 电子显微学报, 2012, 31(3): 221-225.
- [13] 赵文霞,胡育贤. 电子探针中的 Map 图在矿物出溶体中的应用[J]. 中山大学学报, 2004, 43(5): 95-97.
- [14] 薛靖川,黄启飞. 利用电子探针在水泥净浆中 Cr、As、Pb 分布特征的研究[J]. 环境科学学报, 2011, 31(4): 798-804.
- [15] 王微,姚立. 电子探针微量元素精确测试方法初探[J]. 电子显微学报, 2004, 23(4): 423-423.
- [16] 姚立,田地. 基于电子探针背景的精细测量方法[J]. 吉林大学学报, 2009, 39(1): 240-243.

(上接第 230 页)

过程中,高、低加速电压下 SEM 图像质量都较高时需要根据具体的测试要求选择恰当的加速电压。在观测石墨烯/氧化铝复合材料的形貌时,如果需要观察石墨烯包裹住的氧化铝的分布情况,选择 5 kV 加速电压;如果需要观察石墨烯褶皱,选择 1 kV 加速电压更合适。

## 2 结 语

综合上述实例的比较分析,在使用场发射扫描电镜进行样品形貌的观测时,需要根据样品的特点以及检测要求,灵活地选择加速电压,才能得到理想的电镜图像。当需要观测样品的表面信息、样品的导电性较差、样品的热稳定性较差时,需要选择较低的加速电压,甚至是超低的加速电压;当需要得到分辨率高的图像、样品表面存在有机污染物或是样品内部的相组成信息时,需要选择较高的加速电压。

## 参考文献(References):

- [1] 郭可信. 显微分析技术资料汇编[M]. 北京: 科学出版社, 1978.
- [2] Goldstein J I, Newbury D E. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis [M]. New York: Plenum Press, 1981.
- [3] Newbury D E, Joy D E, Echlin P, et al. Advanced scanning electron microscopy and X-ray microanalysis [M]. New York, London: Plenum Press, 1986.
- [4] 孙福玉,廖乾初,蓝芬兰. 扫描电镜分析技术与应用[M]. 北京:

机械工业出版社, 1990.

- [5] 曾毅,吴伟,高建华. 扫描电镜和电子探针的基础及应用[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2009.
- [6] Wergin W P, Erbe E F. Increasing resolution and versatility in low temperature conventional and field emission electron microscopy [J]. Scanning Microscopy, 1991(5): 927-936.
- [7] 桂柳成,邹华红. 二氧化硅微球发射环境扫描电镜形貌测试条件研究[J]. 广西科学院学报, 2010, 26(3): 349-353.
- [8] 廖乾初. 改善场发射扫描电镜分辨本领的原理和展望[J]. 电子显微学报, 2000, 19(5): 709-715.
- [9] 周广荣. 扫描电镜图像最优条件的选择研究[J]. 电子显微学报, 2011, 30(2): 171-174.
- [10] Endo A, Yamada M, Kataoka S, et al. Direct observation of surface structure of mesoporous silica with low acceleration voltage FE-SEM [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2010, 357: 11-16.
- [11] 梁鉴. 扫描电镜低电压显微的实现[J]. 分析测试仪器通讯, 1997, 7(1): 17-20.
- [12] 李剑平,杨咏东. 扫描电镜图像缺陷分类、影响因素及解决方法[J]. 仪器仪表用户, 2010, 17(3): 79-81.
- [13] Wu C W, Yamauchi Y, Ohsuna T, et al. Structural study of highly ordered mesoporous silica thin films and replicated Pt nanowires by high-resolution scanning electron microscopy (HRSEM) [J]. J Mater Chem, 2006, 16: 3091-3098.
- [14] 李顺林,王兴业,张国定,等. 复合材料大全[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [15] Wei Wu, Ziwei Liu, Jiajie Hua. Microstructure characterization of mesoporous materials by FE-SEM [J]. Scanning Microscopy, 2012, 40(3): 80-85.