

耐火材料能谱分析准确性讨论

王米娜 傅秋华 李雪冬

濮阳濮耐高温材料(集团)股份有限公司 北京研发中心 北京 101300

摘要 采用扫描电镜-能谱组合对耐火材料进行微区成分分析时,除了对由能谱能量分辨率引起的谱线峰重叠及峰干扰等问题外,还应对由其空间分辨率所引起的分析结果不准确问题予以重视。本文主要从能谱的空间分辨率考虑,结合一些分析实例,来讨论能谱对耐火材料样品进行点分析时,所选取的分析点对结果准确性的影响。实践结果表明,电镜操作参数的正确选择和试样适宜装置是影响能谱分析可靠性的重要因素。一些尺寸细小的、薄片状的晶体和纤维要特别注意形状因子对电子束取样有效容积的影响,要确保3D尺寸全都在X射线的发射广度 R_e 和穿透深度 Z_m 范围内,至少要 $>1\ \mu\text{m}$ 。耐火材料中普遍存在的微晶团聚体的测定值可信度低。微量元素如B、N、C、Na等的测定结果只能作参考,不宜直接引用,需做波谱分析。

关键词 能谱分析,准确性,耐火材料

扫描电镜-能谱(SEM-EDS)利用高能电子束激发出样品微米尺度范围的各种信息进行形貌观察,并对样品成分进行定性、定量分析。能谱分析的准确性是由其能量分辨率与空间分辨率来决定的^[1-2]。由能谱能量分辨率带来的谱线峰重叠及峰干扰等问题,文献[3]已有深入的研究。但由能谱空间分辨率所引起的分析结果不准确的问题,很多研究人员却不够重视。尤其像耐火材料类多相、多晶材料,保证测试结果不受相邻相的干扰需格外引起关注。在本文中,主要从能谱空间分辨率考虑,结合一些分析实例讨论了能谱对耐火材料样品进行点分析时,所选取的分析点对结果准确性的影响。

1 能谱空间分辨率对能谱分析结果的影响

能谱的空间分辨率是指特定元素X射线电离能确定的空间分辨率,通常以激发体积表示。在一个多元素样品中,每一元素具有不同空间分辨率,随着元素电离能的减少,激发体积增大。影响空间分辨率的因素有加速电压、样品密度、电子束直径。

X射线在样品中的激发体积是由其穿透深度 Z_m 与发射广度 R_e 来表征的。其中,穿透深度 Z_m 按下式计算:

$$Z_m = 0.033(V_0^{1.7} - V_k^{1.7})A/\rho Z. \quad (1)$$

式中: V_0 为加速电压, V_k 为临界激发电压, ρ 为样品密度, A 为原子量, Z 为原子序数。

下面,笔者选取了几个能谱点分析实例,从以下

三方面来说明能谱空间分辨率对分析结果的影响。

1.1 X射线发射广度的影响

图1示出了滑板基质的形貌及其中纤维的能谱分析谱图。图中黑、白两种颜色的圆是能谱自带的INCA分析软件对样品表面激发广度的估算,其中:白色代表低密度材料($2\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$),黑色代表高密度材料($10\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$);实线为10 keV的X射线的发射广度(原子序数小于32的元素的K线系X射线的激发能均低于10 keV),点线为1 keV的X射线的发射广度(轻元素的K线系X射线的激发能低于1 keV)^[3]。

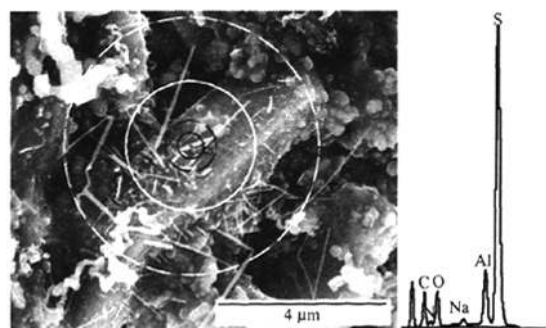


图1 滑板基质的形貌及其中纤维的能谱分析谱图

纤维的能谱点分析结果(x)为:C 47.2%, N 11.3%, O 19.4%, Na 0.4%, Al 2.9%, Si 18.8%。由于主元素的原子序数都比较小,密度也都较低,能谱

* 王米娜,女,1984年生,硕士。
E-mail: wangminal984@yahoo.com.cn
收稿日期:2010-10-22

编辑:黄卫国

INCA 分析软件估算的激发广度为白色实线所包围的区域。不难看出,这一区域超出了纤维的直径,在激发出纤维组分的同时也激发了其周围基质的组分。

1.2 X 射线穿透深度的影响

INCA 分析软件无法显示出能谱 X 射线穿透深度,但能谱 X 射线穿透深度与其发射广度在数值上大致是 1:1 的关系。图 2 展示了滑板基质的形貌及其中片状石墨的能谱分析谱图。由于碳为轻元素,并且石墨为低密度物质,能谱 INCA 分析软件估算的激发广度见图 2 中白色点线所包围的区域。虽然这一区域并未超出片状石墨的大小,但是,当石墨片的厚度小于白色点线圆的直径时,能谱 X 射线就会穿透石墨片激发了其下面基质的组分。因此,其能谱分析结果(C、O、Al、Si 的原子数分数分别为 94.3%、5.1%、0.4%、0.1%)的准确性是值得怀疑的。

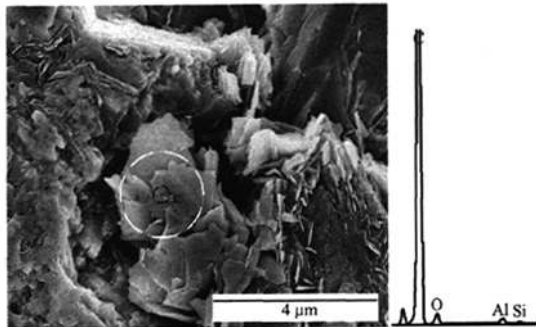
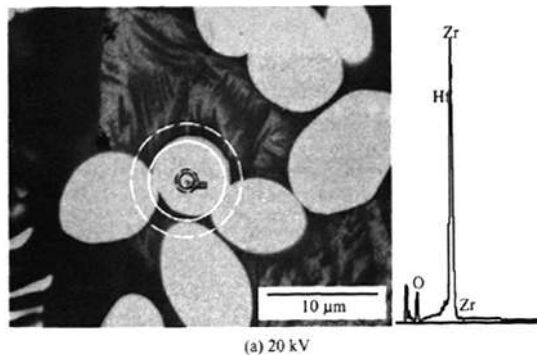


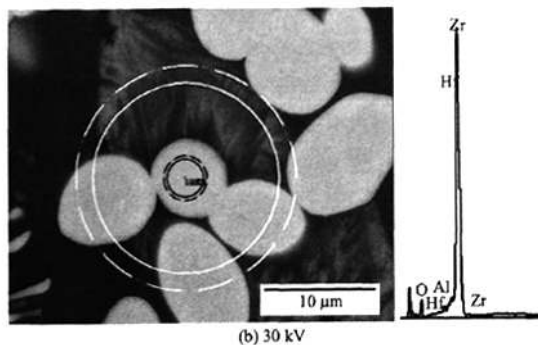
图 2 滑板基质的形貌及其中片状石墨的能谱分析谱图

1.3 加速电压的影响

图 3 示出了电熔 AZS 样品的背散射电子形貌,其中的白色颗粒为氧化锆,灰色部分为莫来石,介于两者之间的灰白相间小晶体是莫来石 + 氧化锆共晶。在其他实验条件相同的情况下,分别采用了 20 和 30 kV 的加速电压对图中的氧化锆颗粒进行点分析,能谱 INCA 软件估算出其相应的激发广度如图中白色与黑色圆圈所示。显然,在 20 kV 加速电压下的激发体积远远小于 30 kV 加速电压下的激发体积。



(a) 20 kV



(b) 30 kV

图 3 电熔锆莫来石的背散射形貌及 20 和 30 kV 加速电压下氧化锆颗粒的能谱分析谱图

从图 3 中氧化锆的能谱点分析谱图及定量结果可见,在 20 kV 时,谱图中含有 Zr、Hf、O 元素(ZrO_2 和 HfO_2 的质量分数分别为 97.6% 和 2.4%);而在 30 kV 时,谱图中含有 Al、Zr、Hf、O 元素(ZrO_2 、 HfO_2 和 Al_2O_3 的质量分数分别为 96.2%、2.4% 和 1.4%)。毫无疑问,在 30 kV 的加速电压下,X 射线激发了 ZrO_2 颗粒周围的 Al_2O_3 成分,带来了分析的误差。

由以上 3 个实例可知,要得到可靠的能谱分析结果,要尽量使激发体积小于被测点的体积。这就要求检测人员对所要研究的内容选取合适的分析点,并结合被测样品的显微形貌、被测元素的原子序数及其密度对加速电压进行适当的调节,避免 X 射线发射广度及穿透深度过大而激发出分析点周围的其他物质。

2 耐火材料样品的能谱分析实例

一般来说,使用扫描电镜与能谱进行微区分析的耐火材料样品主要有自由表面、断口与抛光片 3 种类型。进行能谱分析最好采用表面平整的抛光片。断口样品严格说来是不符合能谱定量分析要求的,因为不平样品凹面产生的 X 射线出射后可能会有一部分被周围凸起的部位吸收,甚至会有某些倾斜角度的表面产生的 X 射线是背离探测器方向的,这些都会导致 X 射线强度降低,造成分析误差^[4]。但在耐火材料的实际分析工作中,断口样品往往会有更丰富的显微结构内容需要用能谱进行定性、定量分析,这就要求在制备断口样品时尽量使样品的表面平整。另外,对于不导电的样品,要在其表面镀一层导电膜,避免样品因受电子束轰击时表面电荷而发生电子束不稳定、图像模糊、分析点偏离^[5],造成分析结果错误。以下是在耐火材料方面的几个能谱分析实例。

2.1 能谱分析结果相对可靠的实例

图 4 示出了经 HF 腐蚀的氧化锆质水口光片样品

在扫描电镜下观察到的形貌及不同形态的氧化锆的能谱分析谱图。从能谱分析结果可知:图中央具有编织结构的部位除了 ZrO_2 与 HfO_2 外(质量分数分别为 94.9% 和 2.1%),还有 MgO 和 CaO (质量分数分别为 2.5% 和 0.5%);而右侧平整、光滑的部分仅含有 ZrO_2 与 HfO_2 (质量分数分别为 97.8% 和 2.2%)。从空间分辨率考虑,这两个能谱定量分析的结果是可靠的。依相变形貌判断,具有平整、光滑面的部位为 $m-ZrO_2$,而具有编织结构的部位为 MgO 稳定的 $t-ZrO_2$ 。

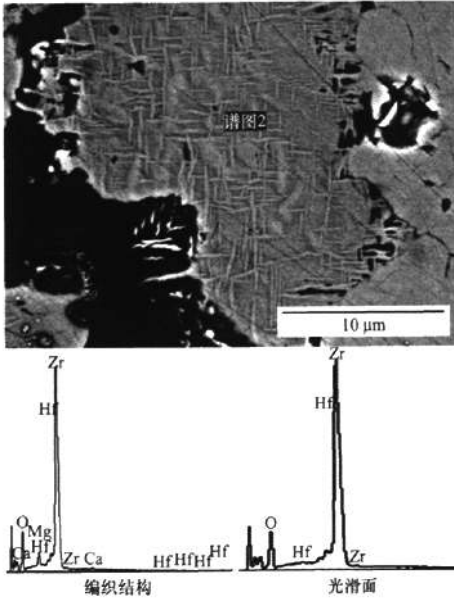


图 4 氧化锆光片样品中不同形态氧化锆的形貌及其能谱分析谱图

图 5 展示了电熔 AZS 光片样品的背散射形貌。图中暗色方形部分为莫来石,白色的圆形颗粒为氧化锆,明暗相间的部分为莫来石-氧化锆共晶,能谱分析的部分也为莫来石-氧化锆共晶。可以看出,被分析的莫来石-氧化锆共晶的尺寸在 $80\ \mu m$ 左右,而能谱 X 射线发射广度远远小于 $80\ \mu m$ 。因此,从能谱空间分辨率考虑,能谱定量分析的结果(Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 的质量分数分别为 48.0%、37.7%、14.3%)是准确的。大量试验表明,AZS 材料的能谱分析准确性较高,与荧光分析结果相差不多。

图 6 示出了在煤气炉中使用后的铬砖原砖层的低倍结构。图中的大颗粒为电熔氧化锆骨料,其周围基质中还有氧化铬细粉、磷酸铝和白色的氧化锆小颗粒。基质氧化铬细粉的能谱分析结果显示,其中有 Al 元素存在,推测是磷酸铝中的 Al^{3+} 扩散到了氧化铬细粉中。但图中大颗粒电熔氧化锆骨料的能谱分析结果显示为纯 Cr。从能谱分析的要求来看,该样品虽不

是光片,但所分析的部位是非常平整的,而且在尺寸上完全达到了能谱分析空间分辨率的要求。因此,从能谱分析目前的仪器水平来讲,大颗粒电熔氧化锆骨料的能谱分析结果是可信的。

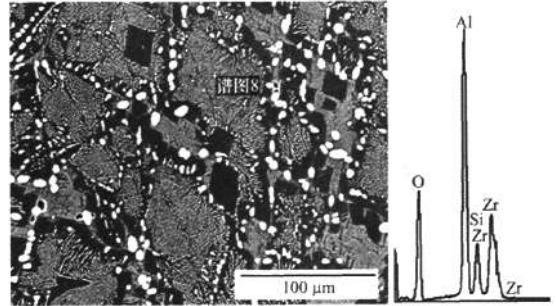


图 5 AZS 光片样品的形貌及其中莫来石-氧化锆共晶的能谱分析谱图

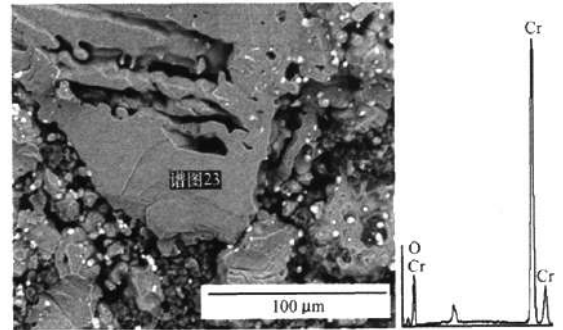


图 6 用后铬砖原砖层的形貌及其中氧化铬颗粒的能谱分析谱图

2.2 能谱分析定量不准确的实例

图 7 示出了镁碳砖光片样品孔洞中的新相形貌。镁碳砖中添加有抗氧化剂金属铝,且经过 $1\ 000\ ^\circ C$ 的热处理。对图中正八面体晶体与周围的纳米级小片状晶体分别作了能谱分析,结果如下:

1) 正八面体晶体中 C、O、Mg、Al、Si 的原子数分数分别为 10.6%、60.0%、9.7%、18.1%、1.6%。根据其 Al、Mg 原子比接近 2,结合晶体学知识及耐火材料的反应机制,可推断正八面体晶体是镁铝尖晶石;而检测到的 C 和 Si,可能是电子束并没有从正八面体的角上垂直照射到其对称面上,倾斜照射到周围小片状晶体。

2) 小片状晶体中 C、O、Mg、Al、Si、Ca 的原子数分数分别为 40.2%、17.1%、3.9%、14.3%、24.2%、0.2%。由于小片状晶体的尺寸为纳米级,激发体积已超出了小片状晶体的尺寸,激发了小片状晶体周围 MA 的成分及其下面物质的成分 Mg、Al、Si。此外,这些晶体都处于光片样品的孔洞中,产生的 X 射线出射后可能会有一部分被周围平面的部位吸收,造成分析

上的误差。类似这样的情况,对其进行定量分析,得出的结果有很多不确定因素,是非常不可靠的。研究人员遇到类似的情况,可用能谱推测其大致组成元素,却万万不可对其进行定量。

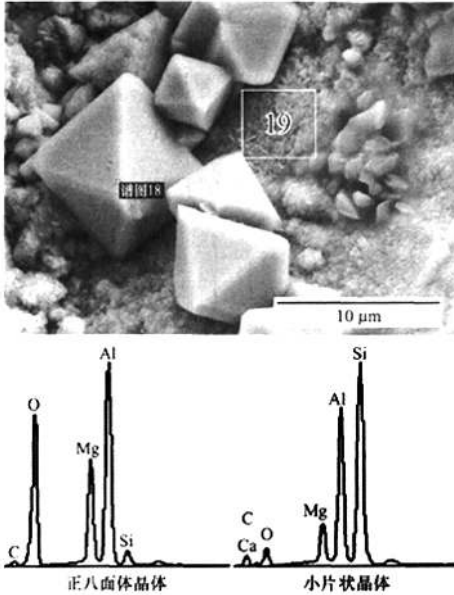


图7 镁碳砖光片样品孔隙中形成的新相的形貌及对应的能谱分析谱图

图8示出了铝镁碳砖中生成的六方板状晶体的形貌及对应的能谱分析谱图。从能谱分析结果(MgO 、 Al_2O_3 、 CaO 、 TiO_2 的质量分数分别为6.5%、75.8%、6.1%、11.6%)及晶形,结合铝镁碳砖的反应机制,推测该六方板状晶体为六铝酸钙。从能谱分析空间分辨率考虑,X射线的发射广度确实没有超出该晶体的尺寸,但穿透深度很可能已经超出了该晶体的厚度,并且该六方板状晶体是倾斜的,很有可能激发出周围MA的成分,因此这个定量结果也是很 inaccurate的。遇到这种情况,只好从周围相同形貌的晶体中寻找能谱分析空间分辨率对定量结果影响最小的晶体进行分析。如果没有适于定量的晶体,该结果只能作为一个参考。

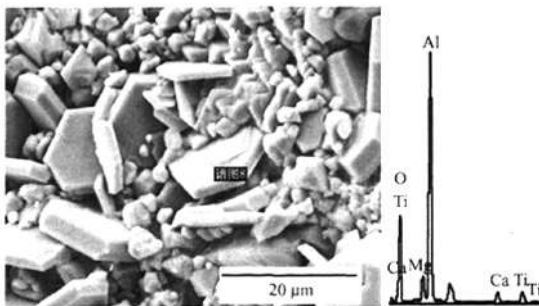


图8 铝镁碳砖中生成的六方板状晶体的形貌及对应的能谱分析谱图

2.3 能谱分析不能定量的实例

前面所述能谱分析定量不准确的实例中,虽然激发了周围物质的成分,但激发出的周围物质成分的量还是很少的;虽然所测物质的化学组成有一定的偏差,且其中的微量元素也很难确定,但主要元素还是可以半定量的。下面所述的能谱分析不能定量的实例,是所要分析的目标点的只占整个激发体积的很小一部分,占激发体积大部分的是目标点周围的物质。在这种情况下,对所分析的目标点定性都很难,更别说定量了。

图9示出了经1600℃热处理后镁碳砖断口中形成的螺旋长管状的纤维。该纤维长约2~3μm,直径只有100nm左右,而能谱分析的X射线发射广度与穿透深度一般都在微米级范围。如果用能谱对这样的纳米纤维进行分析,毫无疑问,激发出的大部分是其周围晶体的成分,这样的定量分析是没有意义的,甚至都不能拿这样的能谱分析结果去判断它是什么物质的纤维。



图9 镁碳砖中螺旋长管状纤维的形貌

图10示出了经1600℃热处理后镁碳砖断口中样品中石墨的形貌。可以看出,石墨表面布满了只有大约几十纳米大小的小片。虽然这些小片分布比较均匀、密集,但是能谱对其进行分析就很容易穿透,激发

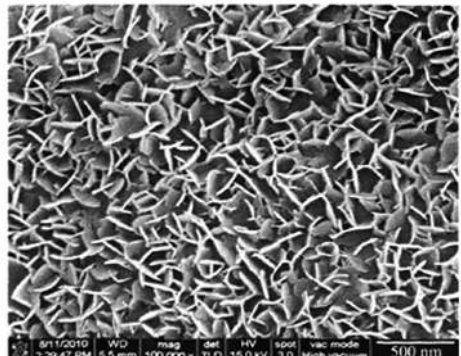


图10 镁碳砖中石墨表面布满小片的形貌

出的主要还是下面的石墨成分,检测人员还是不能判断出这些小片是什么物质。

图11展示的是用后氧化锆水质口铸孔表面粘附的一层“铁皮”,其基质好似玻璃相,从中析出了形状不规则、尺寸在纳米级的小粒状晶。若对这些小粒状晶体进行能谱分析,很容易激发周围的玻璃相,也很容易穿透,得出的结果中有很多成分是玻璃相的成分,无法判断这些析晶的物质组成。

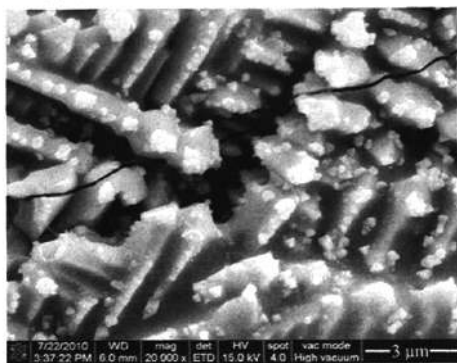


图11 氧化锆水质口铸孔表面的玻璃析晶

3 结论

(1)对于耐火材料样品中经常出现的很小的颗粒、很薄的物质和很细的纤维,受能谱空间分辨率的限制,即便采用最小的能谱激发体积,也会超出被测物质的范围,激发出周围其他物质的成分。

(2)对所分析样品中的超轻元素或微量元素,其能谱分析结果的误差可能很大,不可轻易应用。

参考文献

- [1] 李慎熙. X射线能谱分析中谱线重叠问题[J]. 地质与勘探, 1987(11): 26-31.
- [2] 李香庭. 现代无机材料组成与结构表征[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006: 437-495.
- [3] 焦汇胜. INCA Energy 培训资料[M]. 上海: 牛津仪器(中国)有限公司, 2008: 73.
- [4] 张淑芳, 莫克俭, 李学. 加速电压和样品表面粗糙度对EDS分析精度的影响[J]. 电子显微学报, 1993(4): 354.
- [5] 赵鸿飞. X射线能谱精确定量技术的研究[D]. 天津: 天津大学, 2007: 22.

· 会议消息 ·

2011 全国不定形耐火材料学术会议

征 文 通 知

为了交流展示我国不定形耐火材料技术在研究、开发、生产及应用领域所取得的新成果,促进不定形耐火材料研发、生产及应用技术的发展,中国金属学会耐火材料分会拟于2011年9月前后召开“2011全国不定形耐火材料学术会议”。欢迎从事不定形耐火材料及所用原料、设备的研究开发、生产应用、管理、销售人员等方面人员踊跃投稿。投稿论文将被收录在此次会议文集中,其中的优秀论文将被选中在全国中文核心期刊《耐火材料》杂志中再次发表。现将有关征文事宜通知如下:

1 征文内容

- (1)各种耐火材料原料及添加剂在不定形耐火材料中的应用;
- (2)新材料、新技术在不定形耐火材料中的应用;
- (3)钢铁冶金、有色冶金、水泥、玻璃、陶瓷、石油化工等高温行业用的不定形耐火材料的研发、生产及应用;
- (4)节能、环保型不定形耐火材料的研发、生产及应用;
- (5)不定形耐火材料的施工方法和施工装备的研究与应用;
- (6)不定形耐火材料的基础理论研究;

- (7)不定形耐火材料的标准研究与制修订;
- (8)不定形耐火材料的再生利用与环境保护;
- (9)其他相关内容。

2 论文格式及截止时间

(1)正式文稿请以 Word 文档格式编辑,格式详见中国耐火材料网 www.nhcl.com.cn。

(2)论文截止时间:2011年7月31日。论文或摘要从即日起可通过电子邮件发送至中国金属学会耐火材料分会秘书处, E-mail: xh@nhcl.com.cn。

3 联系方式

联系人: 柴俊兰(常务副秘书长) 0379-64205958(电话)
0379-64205968(传真)

隋 莉(秘书) 0379-64205969(兼传真)

邮 箱: xh@nhcl.com.cn

地 址: 河南省洛阳市西苑路43号 中钢洛耐院

邮 编: 471039

中国金属学会耐火材料分会

2011年3月

耐火材料能谱分析准确性讨论

作者: [王米娜](#), [傅秋华](#), [李雪冬](#)
作者单位: [濮阳濮耐高温材料\(集团\)股份有限公司, 北京研发中心, 北京, 101300](#)
刊名: [耐火材料](#) [ISTIC](#) [PKU](#)
英文刊名: [REFRACTORIES](#)
年, 卷(期): 2011, 45 (2)

参考文献(5条)

1. [李楨熙](#) [X射线能谱分析中谱线重叠问题](#) 1987 (11)
2. [李香庭](#) [现代无机材料组成与结构表征](#) 2006
3. [焦汇胜](#) [INCA Energy培训资料](#) 2008
4. [张淑芳](#); [冀克俭](#); [李学](#) [加速电压和样品表面粗糙度对EDS分析精度的影响](#)[期刊论文]-[电子显微学报](#) 1993 (04)
5. [赵鸿飞](#) [X射线能谱精确定量技术的研究](#)[学位论文] 2007

本文读者也读过(10条)

1. [张建](#). [陈志林](#). [周建斌](#). [傅峰](#) [竹炭基SiC陶瓷材料的显微结构及能谱分析](#)[会议论文]-2008
2. [姜燮昌](#) [真空泵市场量大面广](#)[期刊论文]-[化工设备与防腐蚀](#)2001(4)
3. [赵新](#). [范兆田](#). [骆建敏](#) [碳酸钙的颗粒形态及其能谱分析](#)[会议论文]-2007
4. [王米娜](#). [刘慧宏](#). [WANG Mi-Na](#). [LIU Hui-Hong](#) [固定化辣根过氧化物酶电化学测定有机过氧化物和亚硝酸盐](#)[期刊论文]-[襄樊学院学报](#)2009, 30(2)
5. [马正贵](#) [南钢宽中厚板卷工程轧钢自动化系统简介](#)[期刊论文]-[江苏冶金](#)2004, 32(4)
6. [林炳熹](#) [简评整编后之耐火材料化学分析方法国家标准](#)[期刊论文]-[耐火材料](#)2009, 43(4)
7. [凌裕平](#). [高远](#). [王昌龙](#). [周福才](#) [银杏种壳主要矿质元素成分的能谱分析](#)[期刊论文]-[安徽农业科学](#)2007, 35(30)
8. [唐玉朝](#). [胡春](#). [王怡中](#) [无机阳离子对TiO₂光催化降解染料的影响](#)[期刊论文]-[环境化学](#)2003, 22(4)
9. [李纪标](#). [LI Ji-Biao](#) [貉被毛的电镜观察和X射线能谱分析](#)[期刊论文]-[光谱实验室](#)2000, 17(4)
10. [冯臻](#). [FENG Zhen](#) [在微波场中合成矿物无机凝胶](#)[期刊论文]-[矿产综合利用](#)2007(1)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_nhcl201102018.aspx