

## ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ С ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ (GD-OES) В АНАЛИЗЕ ПОКРЫТИЙ

Зденек Вейс  
 ООО "LECO Instrumente"  
 Чехия, 323 25, Пльзень, Plaská, 66  
 e-mail: weissz@leco.cz

Коротко рассмотрены принципы и методология оптической эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом (GD-OES). На некоторых примерах, включая послойный анализ покрытий из цинка, цинковых сплавов и азотированной стали, показаны аналитические возможности метода.

**Вейс Зденек - руководитель методического центра приборов спектрального анализа LECO, Пльзень, Чехия, доктор химических наук.**

**Область научных интересов: спектроскопия тлеющего разряда, ее аналитическое применение в спектральном и послойном анализе, элементный анализ тонких пленок, матричные эффекты, модели калибровки, статистическая обработка экспериментальных данных, стандартные образцы, межлабораторное сравнение аналитических методов.**

### 1. Введение

Оптическая атомная эмиссионная спектроскопия, развитие которой связано с началом XX века, - один из классических методов инструментального химического анализа неорганических материалов. В конце 60-тых годов для возбуждения эмиссионных спектров начали использовать новый источник спектра, основанный на тлеющем разряде с плоским катодом, что и привело к возникновению метода, который на сегодняшний день общеизвестен под аббревиатурой GD-OES (*Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*). Первое приложение новый метод нашел в области классического анализа химического состава гомогенных металлических материалов. Вскоре было обнаружено, что при использовании источника спектра с тлеющим разрядом можно получить информацию о химическом составе с послойным разрешением. Именно это свойство начали использовать при анализе различных технических покрытий. Параллельно начался выпуск коммерческих спектрометров GD-OES сначала в Германии (фирма RSV), затем во Франции и посте-

ленно в остальных странах. Одновременно продолжались работы по развитию методики и усовершенствованию инструментальной части. Приблизительно с начала 90-тых годов существует общая методика, позволяющая выполнять количественный анализ проводящих покрытий на проводящей основе. В последнее время развивается и анализ непроводящих материалов, основанный на высокочастотном тлеющем разряде. На сегодняшний день метод GD-OES используется в сотнях лабораторий по всему миру для различных приложений: от анализов покрытий специального назначения в научных организациях до рутинного анализа стали и сплавов в сталелитейных цехах. В настоящей обзорной статье коротко описаны физические принципы метода GD-OES, методика количественного анализа с возбуждением в тлеющем разряде постоянного тока и несколько приложений количественного анализа глубинных профилей концентрации.

### 2. Последовательность и методика эксперимента

Для анализа с помощью метода GD-OES нужен образец материала с ровной поверхностью, линейный размер которой составляет не меньше нескольких миллиметров. Образец помещается в генератор возбуждений [1, рис. 1], называемый газоразрядной лампой Гримма (в русскоязычной литературе - лампа тлеющего разряда по Гримму), причем таким образом, что он как проводник соединен с катодом и одновременно отделяет внутреннее пространство лампы от атмосферы. Внутренняя атмосфера лампы откачивается с помощью вакуумного насоса, после заполнения

ся аргоном. Затем при рабочем давлении порядка сотен Па подводится высокое постоянное напряжение (обычно 700 – 1200 В). Внутри газоразрядной лампы в полости анода возникает тлеющий разряд, в котором анализируемый образец выполняет функцию катода. Тяжелые ионы аргона из плазмы тлеющего разряда ускоряются электрическим полем по направлению к поверхности образца, на которую падают с большой энергией и выбивают из нее атомы, которые были первоначально связаны в кристаллической решетке образца. Эти атомы попадают в область плазмы с высокой концентрацией свободных электронов, где, особенно при столкновении с электронами, переводятся в возбужденное состояние. При переходе атомов из возбужденного в нормальное состояние они испускают излучение, характерное для каждого элемента. Суперпозиция излучения, генерированного всеми присутствующими атомами, приводит к получению эмиссионного спектра. Данный спектр подвергается анализу с помощью оптического спектрометра, в котором для каждого элемента установлена одна, в исключительных случаях - две эмиссионные линии.

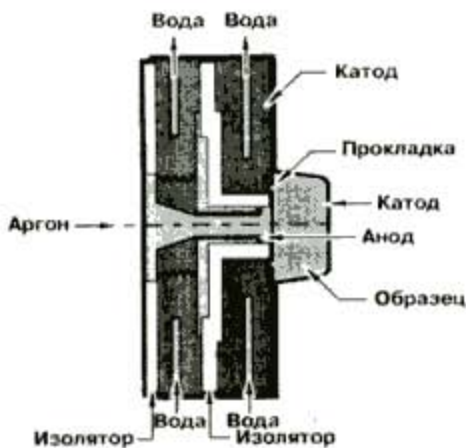


Рис. 1. Лампа Гримма

Описанный выше способ атомизации образца называется *катодное распыление (sputtering)*. Он обладает важным свойством, а именно тем, что поверхностные слои образца переходят в плазму в той очередности, в какой они располагаются по направлению в глубину образца. То есть если мы регистрируем сигнал на отдельных детекторах как функцию времени, то получаем информацию о распределении соответствующего элемента в зависимости от глубины под поверхностью. С помощью такого способа можно измерить послойный профиль концентрации всех элементов, присутствующих в образце.

Как и другие спектрометрические методы,

GD-OES – метод относительный. Для калибровки используются обычные спектральные стандартные образцы. В связи с тем, что в ходе анализа покрытий мы обычно сталкиваемся как минимум с двумя разными матрицами (покрытие и основа), необходимо использовать для интерпретации реакции спектрометра модель, которая будет применима для широкого спектра материалов. Такая модель действительно существует и носит название *аппроксимация выхода по эмиссии, независимого от матрицы (matrix-independent emission yields)* [2-4]. Модель основана на следующем принципе: если условия возбуждения не зависят от анализируемой матрицы и можно пренебречь самопоглощением излучения, интенсивность линий эмиссии будет пропорциональна концентрации соответствующих атомов в плазме. Такая концентрация – динамическая величина, которая зависит от процессов распыления, транспортировки распыленного материала в плазму и выхода из аналитической зоны. Транспортировка (диффузия) внутри газоразрядной лампы описана с помощью линейного дифференциального уравнения, для которого распыление и выход из аналитической зоны представляют граничные условия. Поэтому результирующая концентрация соответствующих атомов в разряде будет пропорциональна их потоку, входящему в плазму. Данный поток пропорционален концентрации атомов данного элемента в анализируемой пробе и скорости, с которой анализированный материал разлагается на атомы (*скорость распыления, sputter rate*). Подобная модель работает с достаточной точностью для множества металлических матриц и множества линий излучения. Для отдельных неметаллических матриц, а также для резонансных линий с сильным самопоглощением были описаны исключения [5, 6].

Описанную выше модель в простейшем случае можно описать с помощью следующей зависимости для интенсивности линий спектра:

$$I_{E_i} = R_E q_i c_{E_i} + \sum_{EF} a_{EF} I_{F_i} + b_E \quad (1)$$

где  $I_{E_i}$ ,  $I_{F_i}$  – интенсивность линий излучения элементов  $E$  и  $F$  в пробе  $i$ ;  $R_E$  – выход излучения элемента  $E$ ;  $q_i$  – скорость распыления пробы  $i$ ;  $a_{EF}$  – фактор корреляции межэлементного воздействия элемента, вызванного элементом  $F$ ;  $b_E$  – фон, который считается независимым от матрицы. Если фон зависит от матрицы, то выполняется аддитивная коррекция межэлементного воздействия с (другим) фактором корреляции  $a_{EF}$  и с доминирующим элементом матрицы как элементом помех  $F$ .

Остановимся на калибровке. Рассмотрим простейший случай, когда проводится только анализ материалов одной матрицы, например, низколегированной стали. В данной ситуации скорость распыления для всех проб одинакова и в расчетах не используется, то есть ее можно включить как мультипликативную константу в выходе по излучению. Зависимость (1) в таком случае представляет собой набор независимых уравнений. Для каждого элемента  $E$  соответствующие калибровочные константы определяются с помощью линейной регрессии методом наименьших квадратов. Концентрация отдельных элементов определяется простой подстановкой в уравнение калибровки.

Несколько более сложный случай возникает при необходимости составить метод (калибровку) для двух или нескольких различных матриц. Если известны скорости распыления калибровочных проб, то они используются в зависимости (1), а расчет выходов по излучению, факторов коррекции межэлементного воздействия и значений фона будет выполнен так же, как в первом случае – методом наименьших квадратов. По неизвестной пробе можно, также на основании уравнений (1), рассчитать по измеренной интенсивности ее состав: неизвестная скорость распыления будет получена путем нормирования, т.е. из предпосылки, что сумма концентраций всех анализируемых элементов составляет 100%. Принципиальное условие при работе с разными матрицами – необходимость использовать для всех измерений "одинаковые" условия возбуждения. Физическое значение данного требования несколько неясно: в большинстве случаев, однако, используется такой режим, при котором стабилизируются электрические параметры, т.е. напряжение и ток разряда. Для этого необходимо менять рабочее давление аргона в зависимости от анализируемой матрицы. Все современные коммерческие спектрометры GD-OES позволяют работать в таком режиме.

При работе с разными матрицами часто возникает ситуация, когда скорости распыления известны только для некоторых калибровочных проб. Предположим, что скорость распыления известна только для  $p$  калибровочных проб из их общего количества  $n$ ; остальные скорости распыления  $q_i$  в зависимости (1) будем считать как неизвестные. Это означает, что уравнения (1) для разных комбинаций  $(i, E)$  уже не зависят друг от друга и необходимо их решать как систему уравнений. Если число элементов в калибровке равно  $m$  и если (для простоты) в каждой калибровоч-

ной пробе известны концентрации всех элементов, то получим  $n \cdot m$  уравнений для  $2m + k + (n-p)$  неизвестных, где  $k$  – общее число межэлементных коррекций. Решив такую систему уравнений, можно рассчитать как остальные скорости распыления, так и все калибровочные константы одновременно [7]. Для подобного способа используется название *многоэлементная калибровка (multi-element calibration)*. Для решения системы уравнений (1) в свете многоэлементной калибровки используется метод нелинейной регрессии: минимизируется взвешенная функция ошибок (функция  $\chi^2$ ), которая в неизвестных параметрах нелинейная:

$$\chi^2 = \sum_I \sum_E w_{E,I} (I_{E,I} - R_E q_i c_{E,i} - \sum_F E_{E,F} I_{F,I} - b_E)^2. \quad (2)$$

$w_{E,I}$  в данном выражении – статистический вес измерений сигнала элемента  $E$  в пробе  $I$ . Соответствующие алгоритмы описаны в работе [7]. Рассчитанные таким путем скорости распыления обычно хорошо согласуются со значениями, полученными, например, при измерениях объема кратера эрозии или взвешиванием. Возможные отклонения в некоторых случаях можно списать на разницу рефлексивности проб различных матриц в соответствующем диапазоне спектра. Был, однако, описан случай, когда сконструированные таким образом калибровки оказались не состоятельны, то есть модель выходов по излучению, независимых от матрицы, слишком грубая для требуемой точности и правильности анализов [8]. Поэтому необходимо при численной интерпретации во всех случаях проверить использованные предпосылки. В этой связи рекомендуется использовать для величин  $q_i$ , полученных приведенным выше способом, обозначение *фактор распыления* вместо *скорость распыления*.

Для анализа с помощью метода GD-OES выпускаются приборы, у которых весь процесс калибровки и собственно анализа в значительной степени автоматизирован. Время на один анализ колеблется в диапазоне от нескольких секунд до нескольких минут: в случае анализа с послойным разрешением оно зависит от толщины анализируемого покрытия и от требуемой общей глубины анализа. Полученный в результате анализа послойный профиль можно изобразить в виде графика. Однако чаще, особенно при рутинных работах, предварительно определяют параметры, которые хорошо характеризуют анализируемое покрытие (например, толщина слоя, концентрация заданных элементов на определенной глубине и т.п.), и результат анализа представляет собой всего несколько численных данных –

значений данных параметров. С полученными значениями можно затем обращаться так же, как при других аналитических методах. Особенно рекомендуется выполнить несколько замеров в разных точках пробы и таким образом проверить, например, гомогенность толщины покрытия или воспроизводимость измерений остальных параметров. Так, например, можно на основании небольших отклонений доказательно отличить разные производственные серии одного и того же материала либо на основании сравнения определить производителя и т.п.

Все, что было до сих пор сказано, касается анализа электропроводящих материалов. В случае непроводящих материалов, конечно, можно с использованием высокочастотного разряда добиться того, что проба распыляется и в газоразрядной лампе появляется спектр излучения, но численная интерпретация по многим причинам пока вызывает проблемы. Одна из принципиальных проблем по пробам непроводящих материалов на данный момент – режим стабилизации разряда: в то время как у разряда постоянного тока имеются в распоряжении три подлежащих измерению величины (давление рабочего газа, напряжение и сила тока), у высокочастотного разряда параметр, который бы соответствовал напряжению (потенциал плазмы), по принципиальным соображениям практически не подлежит измерению. Более сложно и собственно возбуждение разряда: высокочастотная энергия передается в разряд из генератора посредством емкостной связи, причем полное сопротивление на выходе генератора и полное сопротивление плазмы отличаются на порядок. Поэтому необходимо использовать согласующие контуры. Существуют и другие технические препятствия, и в общем

можно сказать, что методика для количественного анализа непроводящих материалов с помощью метода GD-OES пока отсутствует.

### 3. Приложения – анализ покрытий и поверхностно модифицированных материалов

#### 3.1. Покрытия на основе цинка

Постоянно растущий расход материалов с антикоррозионными покрытиями на основе цинка и его сплавов в технической практике приводит к возрастанию требований по контролю качества таких покрытий, мониторингу и оптимизации технологии нанесения покрытий, контролю материалов с покрытиями при приемке, идентификации дефектов и профилактике их появлений. Краткий обзор наиболее частых типов покрытий на основе цинка с их химическим составом приведен в следующей таблице. Естественно, он далеко не полный и не окончательный, постоянно появляются новые или модифицированные технологии.

Из табл. 1 очевидно, что состав таких покрытий значительно отличается от состава технических сплавов цинка для слитков и других изделий. Это приводит к сложностям, так как обычные доступные стандартные образцы в большинстве случаев учитывают состав именно технических сплавов, то есть не подходят для калибровки методов анализа покрытий. По этой причине недавно были выпущены на рынок специальные сертифицированные стандартные образцы сплавов цинка, предназначенные для поддержки методик анализа данных типов покрытий с помощью GD-OES [8, 9]. Приведенный комплект – первый среди стандартных образцов, у которых приведены значения скорости распыления, а по своему составу он в состоянии охватить все типы покрытий, приведенные в табл. 1.

Таблица 1

Типовой состав отдельных важных покрытий на базе цинка (мас. %)

Тип покрытия	Al	Fe	Si	Ni	Остальные элементы
Горячее цинкование	< 1	< 0.02			Pb – размер зерна; (Sn), Mn, Fe – диффузия из основания; Cr – на поверхности
Гальваническое цинкование					Следы C, S (CN, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )
Гальванический ZnNi				6-16	0,1 - 0,3 % C, ZnCo
Гальванический ZnFe		7-20			FeZn, двойной слой
Гальванит (Galvanneal)	0.2	8-13			P, Mn, Si, C – диффузия
Гальфан (Galfan)	5				Низкие концентрации Ce, La
Алюцинк (Aluzinc)	55		1,5		В некоторых случаях V, Sr

### 3.1.1. Горячее оцинкование стали

К наиболее распространенной группе материалов с защитными покрытиями относятся стали с горячим оцинкованием. У образца А речь идет о "классической" технологии горячего оцинкования (расплав Zn содержит около 0.3% Al). Его послойный профиль концентрации, полученный на спектрометре LECO SA-2000, приведен на рис. 2. Для сравнения приведен снимок шлифа данного покрытия, полученный с помощью растровой

электронной микроскопии (слой цинка находится справа, основа – слева). Послойные профили отдельных элементов обработаны с помощью факторов шкалирования, приведенных в условных обозначениях (например, у пробы А концентрация марганца в основе составляет 74/200 = 0.37%). Подобное значение в настоящей статье имеют и факторы шкалирования у всех остальных профилей по глубине.

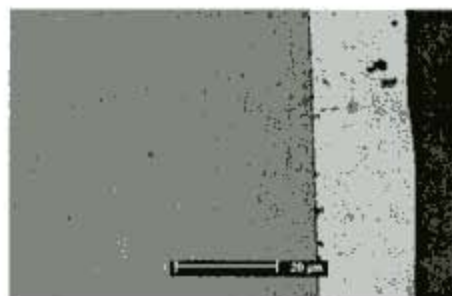
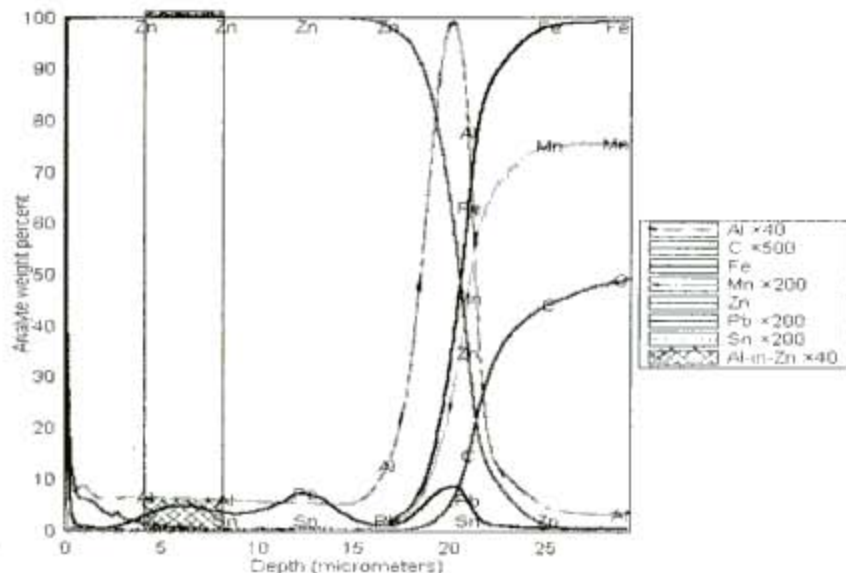


Рис. 2. Сталь с горячим оцинкованием, проба А

На границе раздела между покрытием и основой четко просматривается тонкий промежуточный слой, которому на глубинном профиле соответствует высокий узкий пик алюминия. Имеется в виду слой, образованный интерметаллидом  $Fe_2Al_5$ , назначение которого – создать барьерный

слой для замедления диффузии между покрытием и основой. Для сравнения на рис. 3 приведен послойный профиль другой пробы (проба В), где обогащение промежуточного слоя алюминием значительно менее выразительное.

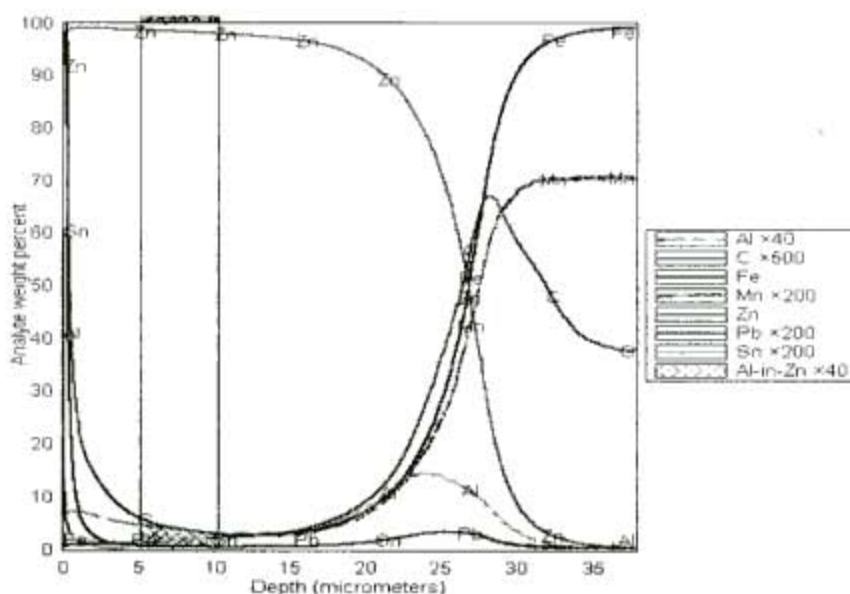


Рис. 3. Сталь с горячим оцинкованием, проба В

Отдельные параметры, количественно описывающие обе пробы, были рассчитаны по их профилям концентрации по глубине. По каждой пробе выполнено несколько измерений, в табл. 2 приведены по каждому параметру отдельные результирующие значения, средние значения, стандартные отклонения и относительные стандартные отклонения.

Значение отдельных параметров видно из их обозначения. Параметр "Pb-surf" описывает обогащение поверхности свинцом, он определяется как масса свинца, соотнесенная к единице площади пробы в слое поверхности, толщина которого составляет 0,5 мкм. Параметры "Fe-in-Zn" и "Al-in-Zn" обозначают содержание алюминия или железа в слое на глубине, которая составляет приблизительно половину общей толщины слоя. Параметры, по которым были обнаружены наибольшие различия между обеими пробами, обозначены в таблице курсивом. По пробе В отмечается ухудшенная воспроизводимость измерения

массы единицы площади цинка, обусловленная неомогенным распределением толщины слоя по поверхности. Высокая концентрация железа в слое цинка по пробе В и ее монотонное возрастание с глубиной показывает диффузию железа из основы в слой. Значительно менее выразительный пик алюминия на границе раздела пробы В по сравнению с пробой А – признак того, что промежуточный слой  $Fe_2Al_3$  нарушен (либо в принципе не существует), а его функция барьера диффузии весьма сомнительна. Наконец, относительно высокая концентрация кремния в основе указывает на вероятную причину: сталь с высоким содержанием кремния отличается повышенной реактивностью в условиях горячего оцинкования. Между обоими материалами существуют и другие различия: например, поверхность пробы В значительно обогащена свинцом. В данном случае около 37 % общего объема свинца ( $=100 \cdot 0,16 / 0,43$ ) сконцентрировано в поверхностном слое по сравнению с 10 % ( $=100 \cdot 0,003 / 0,031$ ) пробы А.

Таблица 2  
Сталь с горячим оцинкованием: сравнение материалов А и В

Анализируемый материал	Покрытие						Состав основы	
	Масса единицы площади			Остальные параметры			C, %	Si, %
	Zn, г/м <sup>2</sup>	Pb, г/м <sup>2</sup>	Al, г/м <sup>2</sup>	Fe-in-Zn, %	Al-in-Zn, %	Pb-surf, г/м <sup>2</sup>		
<b>Проба А</b>	137	0,032	0,78	0,011	0,146	0,004	0,102	0,010
	133	0,032	0,78	0,019	0,147	0,002	0,100	0,011
	146	0,031	0,81	0,008	0,154	0,003	0,098	0,012
	146	0,033	0,81	0,009	0,145	0,003	0,096	0,011
	135	0,029	0,79	0,013	0,150	0,003	0,098	0,012
Среднее	<b>139</b>	<b>0,031</b>	<b>0,80</b>	<b>0,012</b>	<b>0,149</b>	<b>0,003</b>	<b>0,099</b>	<b>0,011</b>
Стат. отклонение	5	0,001	0,01	0,004	0,003	0,001	0,002	0,001
СКО (%)	3,8	3,9	1,6	31	2,0	25	2,1	5,2
<b>Проба В</b>	240	0,055	0,48	0,85	0,094	0,016	0,073	0,109
	209	0,040	0,39	1,15	0,085	0,017	0,072	0,110
	204	0,036	0,39	1,86	0,091	0,016	0,074	0,106
	249	0,044	0,47	0,85	0,089	0,015	0,066	0,097
	229	0,041	0,41	1,02	0,088	0,018	0,082	0,109
Среднее	<b>226</b>	<b>0,043</b>	<b>0,43</b>	<b>1,15</b>	<b>0,089</b>	<b>0,016</b>	<b>0,073</b>	<b>0,106</b>
Стат. отклонение	17	0,006	0,04	0,37	0,003	0,001	0,005	0,005
СКО (%)	8	15	9	32	3,5	7	7	4,6

Коммерческий материал с горячим оцинкованием может, однако, значительно отличаться от того, что обычно считается стандартом. На рис. 4 приведен материал (проба С) с очень широким слоем, созданным неправильно выбранной тех-

нологией горячего оцинкования (без добавления алюминия). На глубине около 20 мкм в данном случае обнаружен диффузионный промежуточный слой с содержанием железа 9–10 %, а на изображении структуры четко просматриваются кри-

сталлы фаз, богатые железом, прорастающие в слой цинка. Интересны и нетипичны послойные профили содержащихся в меньшем количестве

элементов Pb, Sn, Ni, образовавшиеся за счет реактивной диффузии в слое.

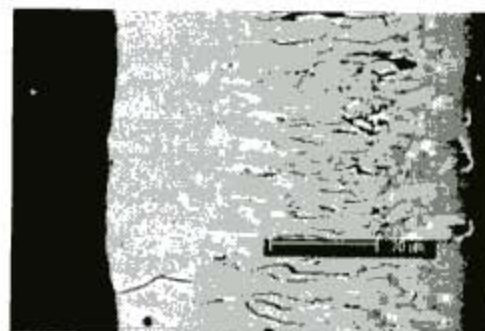
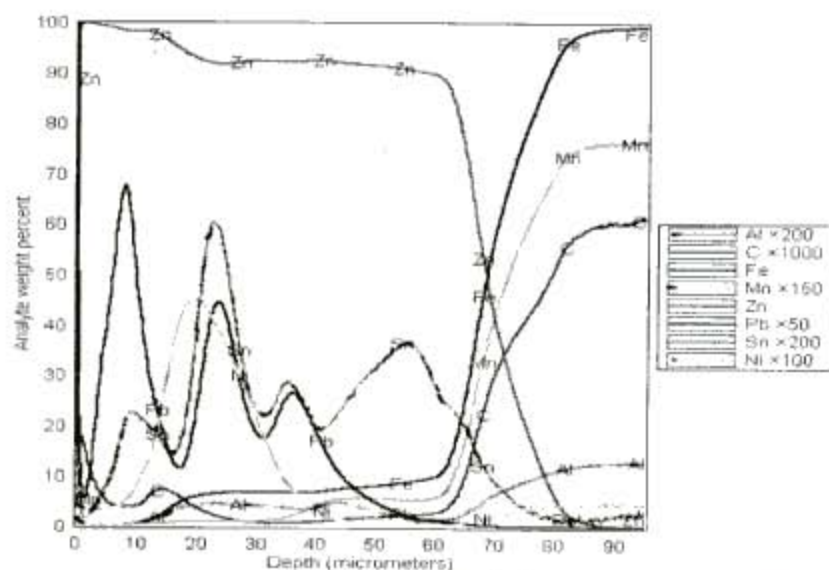


Рис. 4. Сталь с горячим оцинкованием, проба С

3.1.2. Покрyтия из сплавов цинк - железо

Покрyтия из сплавов на базе цинк - железо представляют собой следующий широко используемый способ обработки поверхности стали. Ниже приведены примеры глубинных профилей

концентрации по глубине гальванического покрытия из сплава ZnFe (проба D, рис. 5) и двух разных покрытий типа "Гальванит" - Galvanneal (пробы E, F, рис. 6). Количественные параметры, описывающие данные системы, приведены в табл. 3.

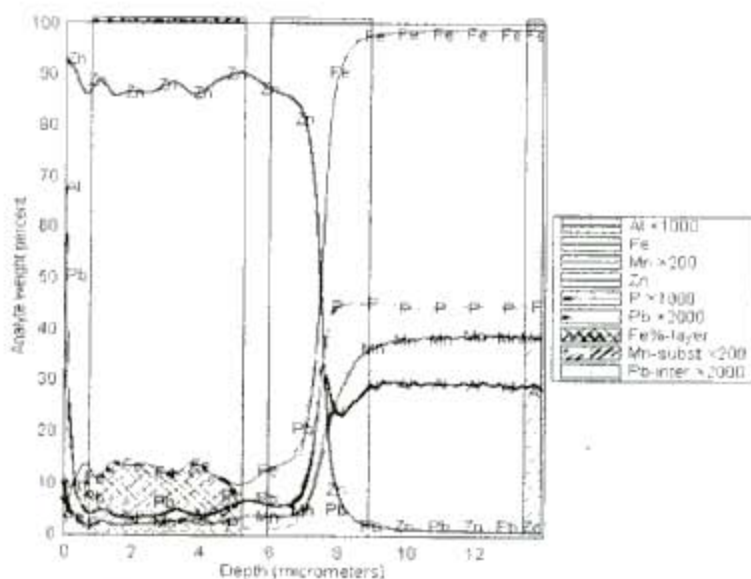


Рис. 5. Сталь с гальваническим слоем ZnFe, проба D

В технологии "Galvanneal" в конце линии горячего оцинкования листовой стали включена ступень, в которой свежооцинкованный материал выдерживается определенное время при такой температуре, когда происходит диффузия между основой и покрытием. Вследствие этого образуется слой сплава, в котором желательными являются фазы  $\delta$ -FeZn<sub>7</sub> и  $\chi$ -FeZn<sub>13</sub>. Послойные

профили на рис. 6 - покрытия "Galvanneal" на двух разных типах стали, которые отличаются главным образом концентрациями фосфора и марганца. Известно, что фосфор оказывает значительное влияние на скорость реактивной диффузии между слоем цинка и основой при прочих равных условиях процесса и на концентрацию железа в покрытии.

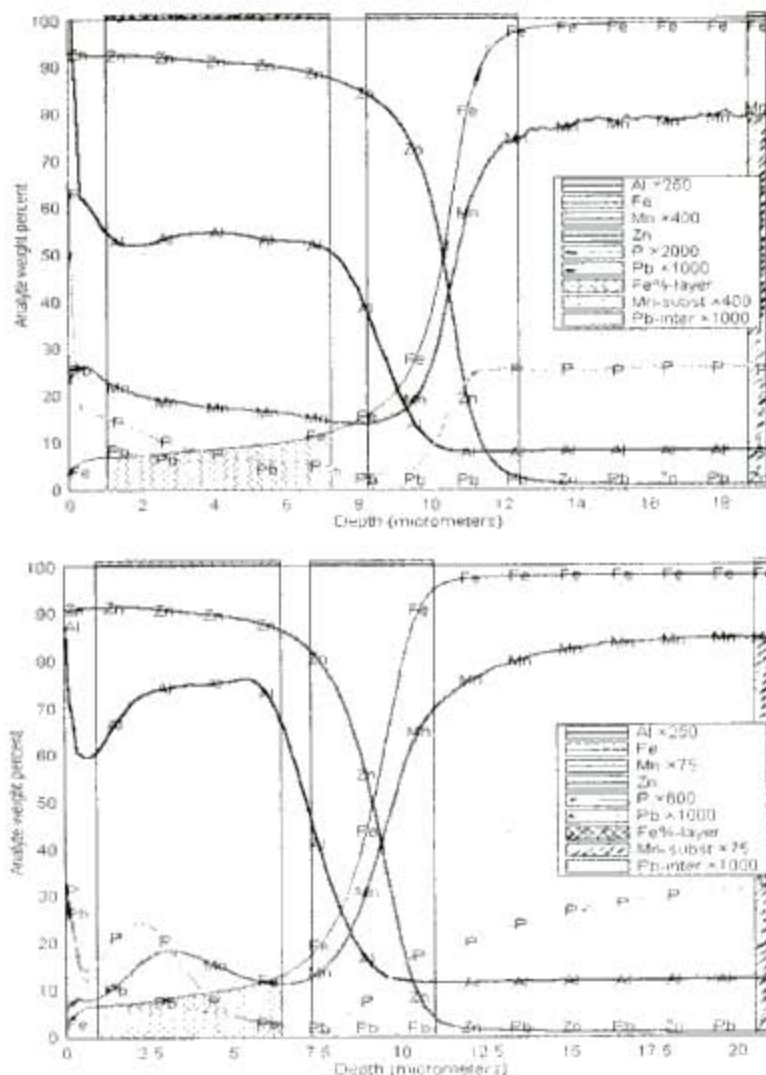


Рис. 6. Покрытие из сплава ZnFe типа "Galvanneal" на стали: пробы E (вверху) и F (внизу) (обратите внимание на различные факторы шкалирования для марганца и фосфора)

В то время как состав покрытия в обоих случаях очень похож по составу матричных компонентов (8-12 % Fe, остальное цинк), то у примесных элементов очевидны существенные различия, обусловленные большими различиями в технологии подготовки покрытий. В гальваническом покрытии ZnFe (рис. 5) были обнаружены значительно более низкие концентрации Al и Mn и резкая граница раздела между покрытием и основой. Небольшие изменения отношения Zn/Fe с глубиной в гальваническом покрытии, четко просматривающиеся на рис. 5, в ходе анализа очень хорошо воспроизводятся и возникают за счет прохождения полосы листовой стали через отдельные ванны, в которых наносится металлическое покрытие. Следует отметить и значительное обогащение промежуточного слоя свинцом. Его степень обусловлена параметром "Pb-inter" в табл. 3.

Предел обнаружения свинца в промежуточном слое при анализе методом GD-OES, рассчитанный из стандартного отклонения данного параметра у покрытий без обогащения, будет ниже  $0.1 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-2}$ . Для сравнения – один монослой свинца соответствует примерно  $3.5 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-2}$ .

Диапазон глубин, в котором рассчитаны средние значения концентрации, был выбран в соответствии к общей толщине слоя, причем одинаковым способом для всех трех типов покрытия. На рис. 5, 6 этот диапазон заштрихован. Конкретный выбор данного интервала – вопрос договоренности: важно, чтобы он был для всех сравниваемых проб одинаковым, так как, например, концентрация железа в покрытиях "Galvanneal" возрастает с глубиной, и полученное среднее значение будет зависеть от данного выбора.



Покрyтия из сплавов ZnFe: сравнение материалов D, E, F

Анализируемый материал	Покрyтие					Состав основы			Промежуточный слой	
	Zn, г·м <sup>-2</sup>	Fe, %	Al, %	P, %	Mn, %	Al, %	P, %	Mn, %	Глубина, мкм	Pb-inter., мг·м <sup>-2</sup>
<b>Проба D</b>	40,2	11,7	0,003	0,0003	0,007	0,0281	0,0436	0,191	6,26	1,36
	38,5	12,8	0,004	0,0000	0,004	0,0288	0,0437	0,193	6,03	1,14
	40,2	11,9	0,002	0,0000	0,004	0,0289	0,0436	0,192	6,27	1,20
	39,2	12,2	0,004	0,0005	0,010	0,0290	0,0442	0,193	6,12	1,26
	<b>Среднее</b>	<b>39,5</b>	<b>12,2</b>	<b>0,003</b>	<b>0,0002</b>	<b>0,006</b>	<b>0,0287</b>	<b>0,0438</b>	<b>0,192</b>	<b>6,2</b>
Ст.отклонение	0,7	0,4	0,001	0,002	0,003	0,0003	0,0002	0,001	0,1	0,08
<b>Проба E</b>	57,9	8,6	0,207	0,0030	0,038	0,0309	0,0120	0,196	8,92	0,13
	59,8	8,7	0,212	0,0029	0,040	0,0314	0,0120	0,197	9,24	0,11
	58,2	8,3	0,210	0,0035	0,040	0,0313	0,0125	0,196	9,01	0,16
	58,1	8,7	0,215	0,0029	0,040	0,0320	0,0123	0,198	9,00	0,10
	57,6	8,6	0,213	0,0042	0,044	0,0317	0,0130	0,198	8,85	0,12
<b>Среднее</b>	<b>58,3</b>	<b>8,6</b>	<b>0,211</b>	<b>0,0033</b>	<b>0,040</b>	<b>0,0315</b>	<b>0,0123</b>	<b>0,197</b>	<b>9,0</b>	<b>0,12</b>
Ст.отклонение	0,8	0,1	0,003	0,0005	0,002	0,0004	0,0004	0,001	0,13	0,03
<b>Проба F</b>	59,4	9,1	0,295	0,0200	0,195	0,0472	0,0532	1,125	9,27	0,07
	57,7	9,1	0,296	0,0219	0,198	0,0484	0,0532	1,128	8,98	0,08
	60,5	8,9	0,291	0,0204	0,189	0,0477	0,0528	1,134	9,38	0,09
	58,2	9,2	0,300	0,0208	0,198		0,0535	1,131	9,12	0,07
	55,4	9,5	0,307	0,0216	0,210	0,0477	0,0541	1,128	8,57	0,07
58,5	8,9	0,291	0,0220	0,189	0,0476	0,0534	1,124	9,16	0,10	
<b>Среднее</b>	<b>58,3</b>	<b>9,1</b>	<b>0,297</b>	<b>0,021</b>	<b>0,197</b>	<b>0,0480</b>	<b>0,0533</b>	<b>1,13</b>	<b>9,1</b>	<b>0,08</b>
Ст.отклонение	1,6	0,2	0,006	0,001	0,007	0,0004	0,0004	0,003	0,2	0,01

### 3.2. Анализ азотированной стали

В качестве следующего прикладного использования приведем анализ азотированных сталей [11, 12]. Насыщение поверхности материала азотом, нитрирование - одна из классических технологий химико - термической обработки стали, весьма распространенной в промышленной практике. В зависимости от типа нитрированной стали и условий азотирования на поверхности материала образуются твердые слои различной толщины, химического и фазового состава.

В настоящем примере мы приведем сравнение двух проб стали с различным химическим составом, которые прошли нитрирование в одинаковых условиях, без подробного описания последних. Данные о процессе азотирования и марки задействованной стали заказчик не привел. Послойные профили концентрации азота, углерода и марганца в обеих пробах приведены на рис.7. Химический состав на различной глубине, определенный по данным профилям, приведен в табл.4, а изображения металлографической

структуры обеих проб приведены на рис.8. Очевидно, что по обеим пробам послойный профиль азота очень четко согласуется с наблюдаемой структурой.

Для описания данных результатов назовем слой с содержанием азота больше 6%, который на рис.7 представляется как светлый, слоем А. Этот слой существует в обеих пробах и образует их поверхность. Слой с содержанием азота около 2,3%, который существует только на пробе 1, находится под слоем А, на шлифе он темного цвета, назовем его слоем В. В табл. 4 приведен химический состав обеих проб на разной глубине, определенный из глубинных профилей концентрации.

Что касается содержания азота на большой глубине, то по пробе 1 концентрация азота упала уже на глубине около 50 мкм ниже значения 300 ppm. Наоборот, проба 2 показывала под слоем А медленное снижение содержания азота вплоть до глубины порядка десятых долей миллиметра. Поскольку речь шла об относительно широком слое, пробу в данном случае постепенно отшли-

фовывали в четко определенных шагах, а после каждого шага проводилось определение азота на спектрометре LECO SA-2000 по методике, использованной для определения общего содержания. Содержание азота на глубине 50 мкм составило

0.41 %, на глубине 100 мкм - 0.082 %, а на глубине 200 мкм - 0.037 %. На каждой из перечисленных глубин приводится среднее значение из трех анализов. Микротвердость снижалась с глубиной так же, как содержание кислорода.

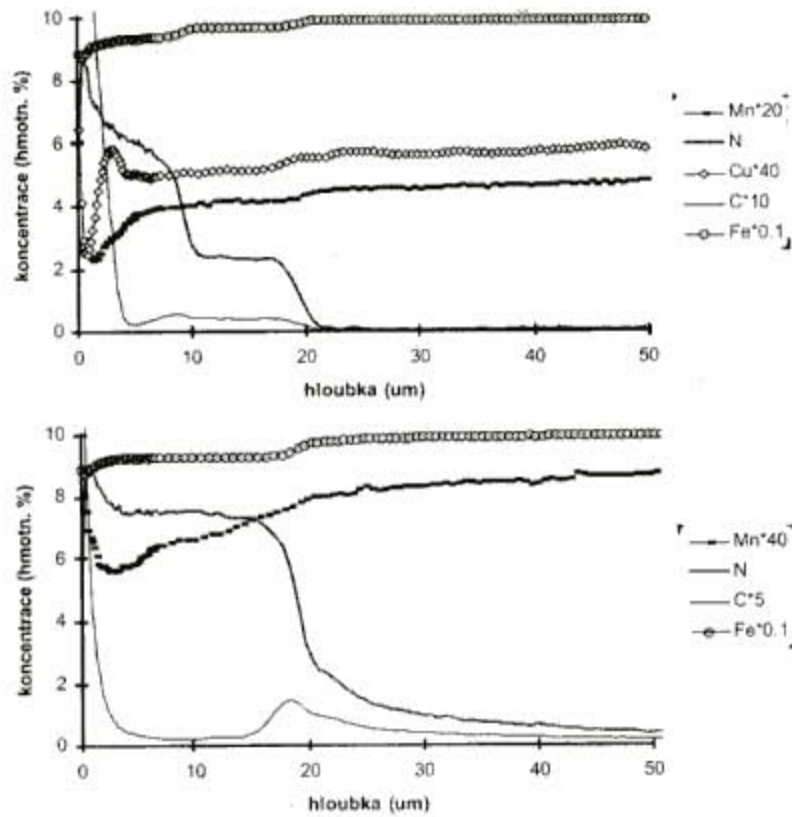


Рис. 7. Послойный профиль концентрации пробы 1 (вверху) и пробы 2 (внизу)

Из рис.8 (справа) видно, что на пробе 2 в диффузионном слое непосредственно под слоем А находятся темные островки определенной фазы, объем которых снижается с глубиной. На пробе 1 ничего подобного отмечено не было. С учетом разницы в химическом составе (содержании азота)

между обеими пробами, подтвержденной глубинными профилями концентрации, естественно предполагать, что данная фаза может быть тем компонентом структуры диффузионной зоны, который содержит азот. Назовем ее фазой I.

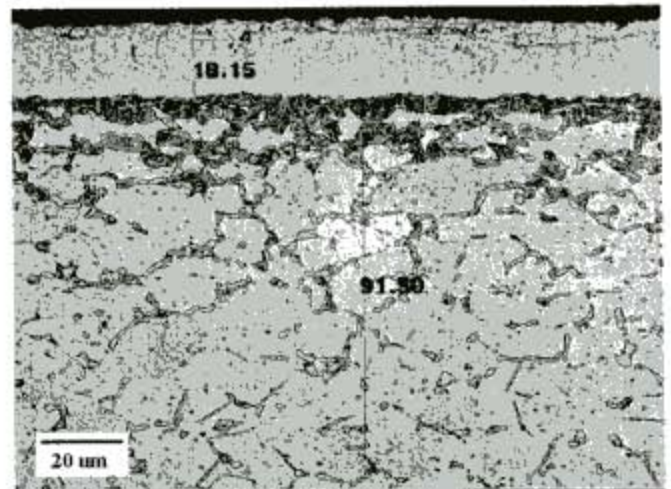
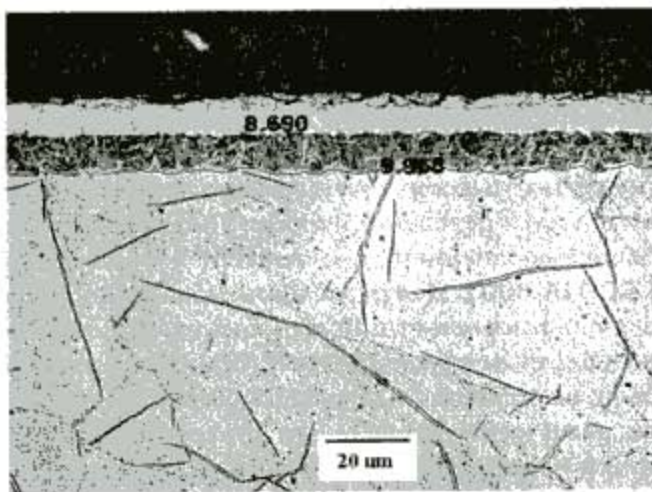


Рис. 8. Микроструктура пробы 1 (слева) и пробы 2 (справа)

Таблица 4

Химический состав проб 1 и 2, определенный по глубинному профилю концентрации (мас. %)

	N	C	P	S	Si	Mn	Al	Ni	Cr	Cu
<b>Проба 1</b>										
слой А	6,5 *	0,17*	0,006	0,008	0,18	0,17*	0,01	0,07	0,07	0,13*
слой В	2,3 ± 0,2	0,04	0,010 <sup>§</sup>	0,006	0,20	0,21*	0,01	0,07	0,09	0,13
50 мкм **	< 0,03	0,006	0,010	0,006	0,22	0,23	0,01	0,08	0,10	0,15
<b>Проба 2</b>										
Слой А	7,5 *	0,04	0,029	0,007	0,01	0,26	0,04	0,03	0,001	0,01
Слой В	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
50 мкм **	0,41	0,035	0,038	0,009	0,02	0,34	0,05	0,03	0,001	0,01

\*Концентрация непостоянна (см. рис. 1), приведенные значения действуют для более глубокой части слоя.

\*\*состав материала на глубине 50 мкм от поверхности.

Количественная оценка доли фазы 1 в структуре диффузионной зоны пробы 2 в зависимости от глубины была выполнена с помощью анализа изображения. Для этой цели на поперечном шлифе были определены 3 области прямоугольной формы размером 30 x 240 мкм, длинная сторона которых параллельна поверхности. Плоскости расположены на разной глубине, в каждой из них определялась доля фазы 1. Результаты наглядно представлены в табл. 5 одновременно с содержанием азота в соответствующем слое, установленным с помощью метода GD-OES. В последнем столбике табл. 5 приведено содержание азота в фазе 1, при условии, что фаза 1 – единственный компонент структуры, содержащий азот. Значения в последнем столбике были рассчитаны из содержания фазы 1 и из общего содержания азота, причем предполагалось, что плотность фазы 1 такая же, как у остальной части матрицы (преобразование объемной доли фазы 1 в массовую).

Таблица 5

Количественная характеристика диффузионного слоя пробы 2

Глубина, мкм	Общее содержание		Содержание N в фазе 1* мас. %
	фаза 1, объем. %	N, мас. %	
18-48	46	1,2	2,6
48-78	20	0,46	2,3
78-108	3,8	0,09	2,4

\* см. текст.

На основании описанных выше экспериментальных данных и на основании закономерностей, которые проявляют послойные профили элементов при реактивной диффузии [12], можно

сделать следующие выводы:

Слой, обозначенный как слой А на обеих пробах, – классический “белый слой”, образованный, вероятно, нитридами железа  $\epsilon$  и  $\gamma'$ ; на пробе 2, возможно, только нитридом  $\gamma'$ . Стехиометрия слоя В на пробе 1 соответствует аустениту азота  $\gamma$ ; он, вероятно, образован эвтектидом ( $\gamma' + \alpha$ ). То же самое относится и к фазе, обозначенной как фаза 1 в диффузионном слое пробы 2. Азотирование должно было проходить, по крайней мере, по пробе 1, но, вероятно, и по пробе 2, при надэвтектидной температуре.

На пробе 1 диффузии азота на большую глубину практически не было, и на пробе 2 диффузионный слой относительно мелкий. По сравнению с обычным азотированием можно назвать как вероятные условия азотирования данных проб (температура), так и полученные как результат структуры азотированного слоя нетипичными.

Этот пример демонстрирует использование спектроскопии GD-OES в сочетании с измерением микротвердости и анализом изображения для комплексного описания азотированных сталей. Измерение микротвердости диффузионного слоя по Виккерсу выполнялось на автоматическом микротвердометре **LECO AMH** с нагрузкой на индентор 50 г. Определение толщины тонких слоев поверхности (*compound layer*) и количественный анализ распределения фаз в диффузионном слое были выполнены на анализаторе изображения **LECO IA-3001**. Для разделения проб при анализе использовали станок для прецизионной резки алмазным диском **LECO VC-5Q** прессовка проб была выполнена на прессе **LECO PR-32**, металлографические шлифы для анализа изображения и измерение микротвердости проводились на автоматическом шлифовальном станке **LECO Spectrum System 2000**.

#### 4. Заключение

На описанных выше примерах анализа сталей с горячим оцинкованием, сталей с покрытиями из сплавов ZnFe и азотированных сталей было показано, какой тип и качество информации о материалах с покрытиями поверхности можно получить с помощью анализа профилей концентраций по глубине методом GD-OES. С по-

добными результатами можно использовать этот метод для анализа других электропроводящих покрытий. Если же нас интересуют комплексные данные о толщине слоя, его элементном составе, структуре основания и характеристика концентрации матричных и примесных элементов, то методу GD-OES нет реальной альтернативы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Grimm W. // Spectrochim. Acta, 1968. V.23. Part B. P.443.
2. J. Takadoum, L.C. Pivin, J. Pons-Corbeau, R. Berneron and J.C. Charbonnier // Surf. Interf. Anal. 1984. №.6. P.174.
3. Bengtson A. // Spectrochim. Acta. 1985. V. 40B. P.631.
4. Suzuki K.I., Ohtsubo T., Watanabe T. // Nippon Steel Technical Report. 1987. V. 33. P.36.
5. Fischer W., Naoumidis A. and Nickel H. // J. Anal. At. Spectrom. 1994. № 9. P. 375.
6. Weiss Z. // J. Anal. At. Spectrom. 1997. № 12. P.159.
7. Weiss Z. // J. Anal. At. Spectrom. 1994. № 9. P.351.
8. Weiss Z., Smid P. // представлено на опубликование в J. Anal. At. Spectrom.
9. Сертифицированные стандартные образцы цинковых сплавов CZ 2009-CZ 2014: Сертификат 017/CR/065 // Чешский институт по метрологии. Прага, 2000
10. Payling R., Jones D., Bengtson A. (Eds.) Glow Discharge Optical Emission Spectrometry // J. Wiley. New York, 1997.
11. Weiss Z. Surface Hardened Steels. Глава 13.7. в книге [10]. С.641-651.
12. Weiss Z. Depth Profiling and Reactive Diffusion. Глава 13.1 в книге [10]. С.599-604.

\* \* \* \* \*

#### Некоторые работы З.Вейса по оптической спектроскопии:

- Z. Weiss : High-temperature oxidation of iron covered by electroless Ni-P coating : a GDOS depth profiling study // Surf. Interface Anal., 1992. V.18. P.691-694.
- Z. Weiss : New Method of Calibration for Glow Discharge Optical Emission Spectrometry // J. Anal. At. Spectrom., 1994. V.9. P.351-354.
- Z. Kubes, J.Vesela, Z. Weiss: High temperature oxidation of the 18Mn18Cr0.5N austenitic steel // J. Mater. Sci. Lett., 1995. V.14. P.876-877.
- Z. Weiss : Quantitative depth profile analysis by glow discharge optical emission spectrometry : an alternative approach // J. Anal. At. Spectrom., 1995. V.10. P.891-895.
- Z. Weiss: Analysis of graphitized cast irons by optical emission spectroscopy; matrix effects in the glow discharge and the spark excitation // Spectrochim.Acta, 1996. Part B. V.51. P.863-876.
- Z. Weiss, J. Musil, J. Vlcek : Depth profile analysis of minor elements by GD-OES Applications to diffusion phenomena // Fresenius J. Anal. Chem, 1996. H.354. P.188-192.
- Z. Weiss, K. Marshall : Elemental depth profiling of coated and surface-modified materials by GD-OES : hard coatings on cutting tools // Thin Solid Films , 1997. V.308-309. P.382-388.
- Z. Weiss, Self-absorption in Quantitative Glow Discharge Emission Spectrometry // J. Anal. At. Spectrom., 1997. V.12. P.159-164.
- Z. Weiss, P. Smid : Zinc-based Reference Materials for Glow Discharge Optical Emission Spectrometry // представлено к опубликованию в J. Anal. At. Spectrom. (2000).

З.Вейсом также написаны следующие главы в книге: R. Payling, D. Jones, A. Bengtson (Eds.), Glow Discharge Optical Emission Spectrometry, J. Wiley, New York. 1997.

Глава	Стр.
7.5. Crater effect, depth resolution and thickness determination	(329-337)
9.2. Multi-element calibration	(418-427)
11.2. Cast iron	(511-517)
11.3. Brasses	(518-523)
11.5. Aluminum-silicon alloys	(531-535)
13.1. Depth profiling and reactive diffusion	(599-604)
13.2. High temperature corrosion and oxide scales on steels	(605-612)
13.6. Surface hardened steels	(641-651)
13.7. Other applications involving diffusion	(652-658)
15.3. Bulk analysis: glow discharge versus spark	(729-734)