

ANALÝZA POVRCHU ODLITKŮ Z TAVENÉHO ČEDIČE
METODOU SIMS

PAVEL HEDBÁVNÝ, RUDOLF RYCHLÝ

TESLA — Vakuová technika, Jenerálka 54, 164 00 Praha 6
Státní výzkumný ústav sklářský, 501 92 Hradec Králové

Došlo 17. 2. 1981

Pomocí hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů při použití primárního svazku iontů Ar^+ a neutralizaci povrchového náboje proudem elektronů z termoe emisní elektronové trysky byly analyzovány dva barevně odlišné skelné povrchy čedičové dlaždice. Spektra sekundárních iontů byla sledována během iontového rozprašování vzorků až do hloubky 4 μm , kdy prakticky zmizely rozdily v chemickém složení obou analyzovaných vrstev. Metoda SIMS byla doplněna stanovením obsahu železa mikroanalýzou v rastrovacím elektronovém mikroskopu.

ÚVOD

Mnoho důležitých vlastností skla závisí na povaze povrchových vrstev. Povrchové chemické reakce, fyzikální adsorpce, chemisorpce, absorpce z roztoků, povrchová elektrická vodivost ovlivňují například pevnost a chemickou odolnost skla, při výrobě skla pak tavení, čerání a homogenizaci skloviny [1]. Struktura a vlastnosti povrchových vrstev ovlivňují také rychlost nukleace a krystalizace, odmísení, migraci alkalických iontů aj. Elektronová struktura povrchových atomů se následkem menšího počtu sousedních atomů liší od struktury atomů v objemu pevné fáze. Ve sklovině je tento stav kompenzován tím, že se na povrchu skla hromadí povrchově aktivní složky, které snižují volnou povrchovou energii. Složení povrchových vrstev skla se liší od složení v objemu skla mimo jiné také v důsledku různého zpracování [2] (podstatný je teplotní a časový faktor). Například zvýšená teplota může způsobit difúzi alkalických složek k povrchu nebo i jejich rychlé odpaření z povrchu skla. Chemická koroze může selektivně odstranit některou složku z povrchu nebo může dojít k uložení reakčních produktů na povrch skla. „Mikropórovitá“ struktura povrchových vrstev skla umožňuje také reakci skel s molekulami O_2 , SO_2 , H_2O , HCl aj., a to do poměrně značné hloubky. Analyticky bylo zjištěno, že takováto modifikovaná vrstva zachovává strukturu skelného stavu [2].

V současné době je pro analýzu povrchů pevných látek používána řada metod (např. AES, ESCA, SIMS a další), z nichž metoda SIMS — hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů [3], [4], [5] patří k nejcitlivějším. Tuto metodu jsme použili pro analýzu povrchů čedičových skel.

Při bombardování povrchu pevné látky ionty o energiích v řádu stovek eV až desítek keV dochází k rozprašování částice povrchu, jimž byl v kolizní kaskádě předán impuls odpovídající velikosti a směru. Část těchto rozprašených částic je v ionizovaném stavu. Tyto ionty, které analyzujeme hmotnostním spektrem, poskytují informaci o chemickém složení povrchových vrstev zkoumaného vzorku. Při bombardování povrchu ionty o energii v řádu keV, což je nejobvyklejší případ pro analýzy SIMS, je informační hloubka 2 až 3 atomové vrstvy. Analýzu směrem do hloubky vzorku je možno provádět při bombardování povrchu svazkem iontů s dostatečnou proudovou hustotou (minimálně 10^{-5} až 10^{-4} A/cm²), kdy dochází k intenzivnímu rozprašování povrchových vrstev. Tento pracovní režim (označovaný [6] jako DSIMS) byl použit při našich analýzách povrchu přetaveného čediče.

Při analýze izolantů metodou SIMS je povrch vzorku nabíjen proudem primárních iontů. Tento náboj je nutné kompenzovat, jinak dojde ke značným změnám elektrostatického pole na vstupu sekundárně iontového systému analyzátoru, což negativně ovlivní jeho kolekční účinnost, popř. zcela zabrání vstoupit sekundárním iontům do analyzátoru. Větší změny elektrostatického pole v okolí vzorku mohou ovlivnit i primární svazek. Ke kompenzaci náboje se používá vodivé clony nebo napařené vodivé vrstvy na povrchu nevodivého vzorku. Náboj na izolantu je možno kompenzovat také proudem pomalých elektronů, bombardujících povrch současně s dopadajícími kladnými primárními ionty. My jsme použili ke kompenzaci náboje proudu pomalých elektronů. Analyzovány byly vzorky dvou barevně odlišných skelných povrchů čedičových dlaždic vyrobených ve slévárně čediče ve Staré Vodě z čediče lokality Slapaný. Cílem práce bylo zjistit, zda pomocí metody SIMS můžeme rozlišit případné rozdíly v chemickém složení povrchů uvedených dvou barevně odlišných vzorků, u nichž bylo prakticky nemožné zjistit objemovou chemickou analýzou rozdíly v chemickém složení, a dále jsme chtěli zjistit rozdíly ve složení směrem do hloubky vzorku.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

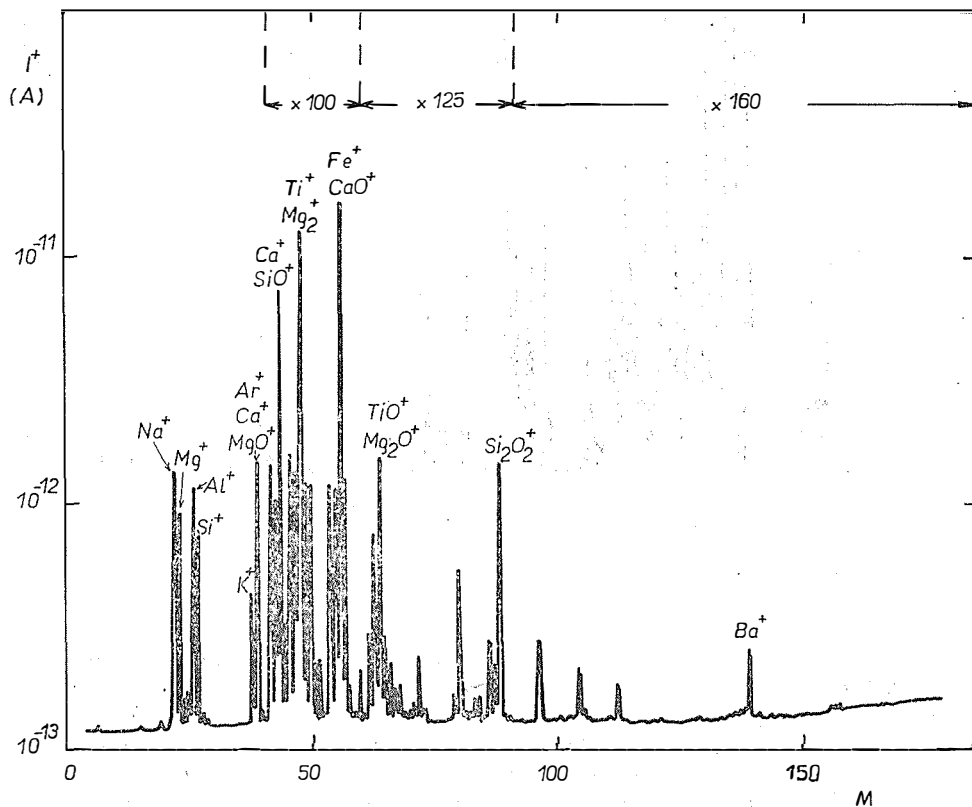
K analýzám byly z čedičové dlaždice o rozměrech $200 \times 200 \times 30$ mm vyříznuty z vrchní plochy destičky o rozměrech $28 \times 20 \times 1$ mm z hnědč zabarveného vzorku (dále uváděno jako vzorek „H“) a ze vzorku s lesklým povrchem (označení „B“). Spodní lící strana čedičové dlaždice se záchytnými drážkami a boční stěny dlaždice měly lesklejší povrch s nabíhavými barvami oproti vrchní ploše dlaždice, kde je obdobný barevný lesklý povrch pouze v nejbližším okolí hran dlaždice a většina plochy je matná, rezavě hnědá. Na spodní straně dlaždice jsou i pouhým okem rozeznatelná vtavená písková zrna z lící formy.

Analýzy zmíněných dvou vzorků byly prováděny na zařízení SIMS [7] o těchto parametrech: Primární svazek iontů Ar^+ je generován iontovou tryskou elektronově srážkového typu, energie je měnitelná v rozsahu 0,5 až 5 keV. Primární ionty dopadají na vzorek pod úhlem 60° vzhledem k normále. Vzorek je umístěn na desetipozicovém karuselu manipulátoru, takže je možné provádět srovnávací analýzy vzorků vložených současně do analytické komory. Analýzy jsou pak prováděny po proběhnutí čerpacího cyklu za definovaných vakuových podmínek. Sekundární svazek iontů je energeticky filtrován 90° sektorovým energetickým analyzátozem a hmotnostně analyzován kvadrupolovým spektrometrem s rozsahem do 250 u. Vakuový systém má mezní tlak $5 \cdot 10^{-8}$ Pa bez odplynění za zvýšené teploty. Po odplynění systému za zvýšené teploty 250°C je mezní tlak nižší než $1 \cdot 10^{-8}$ Pa.

Při měřeních uvedených v této práci jsme používali primární svazek Ar^+ o energii 5 keV a hustotě proudu $4 \cdot 10^{-5}$ A/cm². Energie elektronů, neutralizujících náboj na povrchu vzorku, se pohybovala v rozmezí 200 až 500 eV. Analýzy byly prováděny jednak bez přítomnosti reaktivních plynů (jejich parciální tlak byl nižší než $2 \cdot 10^{-9}$ Pa), jednak s připouštěním kyslíku. Srovnání takto získaných spekter pomohlo k odlišení píků oxidů v případě hmotnostních interferencí ve spektru. Spektrálně čistý kyslík byl připouštěn přímo do ultravakuové analytické komory. Jeho parciální tlak byl udržován na hodnotách $1,3 \cdot 10^{-5}$ a $2,7 \cdot 10^{-5}$ Pa. Dále byly sledovány změny v chemickém složení směrem do hloubky vzorku. Postupně byly odprášeny povrchové vrstvy vzorku až do hloubky 4 μm . Analyzované povrchy obou vzorků byly snímkovány v rastrovacím elektronovém mikroskopu PSEM-500. Srovnávací analýzy obsahu železa byly provedeny pomocí mikroanalyzátoru EDAX 711 ve spojení s rastrovacím elektronovým mikroskopem Jeol JSM-50A.

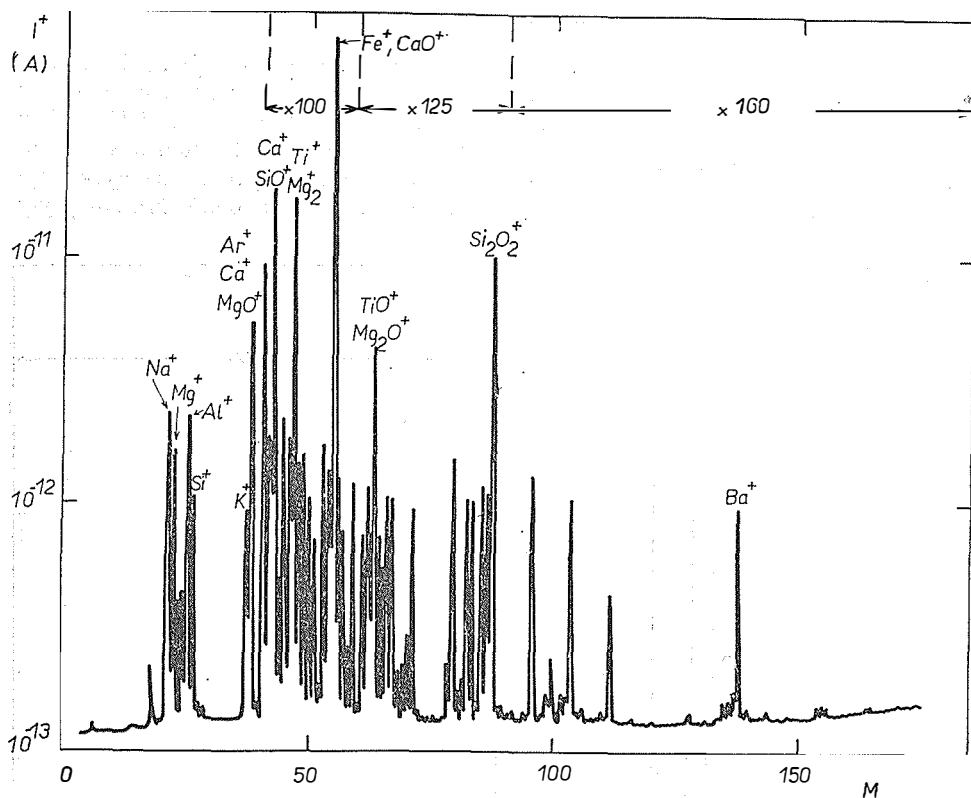
VÝSLEDKY A DISKUSE

Spektra SIMS vzorků povrchu odlitků z taveného čediče, označených „H“ a „B“, získaných v hloubce 0,4 μm , jsou uvedena na obr. 1 a 2 (proudy I^+ jsou vyneseny kvazilogaritmicky, tzn., že na rozdíl od logaritmického zápisu je uvnitř každé dekády lineární dělení). Ve spektrech dominují píky sodíku, hořčíku, draslíku a vápníku, jež mají relativně velký výtěžek sekundární iontové emise. Křemík se vyskytuje ve spektru jednak jako atomární ion, jednak ve formě iontů oxidů. Mimoto byly



Obr. 1. Spektra SIMS z hloubky 0,4 μm vzorku čedičové dlaždice „H“.

v obou vzorcích detekovány Li, C, O, Ti, Mn, Fe, Ce (Ce pochází z brusných past použitých při úpravě vzorků). U vzorku „H“ je možno nepřilíš výrazný pík $M = 63$ identifikovat jako $^{63}\text{Cu}^+$, jde nejspíše o sekundární znečištění při odlévání, v čedičové surovině by mohla být jen stopová množství mědi. Velmi slabý pík $M = 34$ (poněkud vyšší u vzorku „B“) odpovídá pravděpodobně izotopu ^{34}S . Předpokládáme, že reakcí zplodin hoření z pevné atmosféry a horkého povrchu odlévané čedičové dlaždice vznikají na povrchu dlaždice sírany a karbonáty. Voldán (nepublikováno) před časem prokázal přítomnost síranů a karbonátů chemickou analýzou. Domníváme se, že mikročástice o velikosti řádově μm , pozorované v rastrovacím elektronovém mikroskopu, jsou tvořeny těmito sloučeninami. Obsah kyslíku v povrchových

Obr. 2. Spektra SIMS z hloubky 0,4 μm vzorku čedičové dlaždice „B“.

vrstvách vzorku „B“ do hloubky 1 až 2 μm se ukazuje být o 100 % vyšší než u vzorku „H“. Současně bylo zjištěno, že ve stejné hloubce vzorku „B“ je přítomno o 50 % více sodíku a o 100 % více draslíku než ve vzorku „H“. Stejně tak bylo zjištěno více Mg, Al, Ca u vzorku „B“ (o 20 až 60 %), baria bylo detekováno dokonce 10 \times více než ve vzorku „H“. Obsah křemíku a titanu byl v obou vzorcích zhruba stejný. Pozornost byla při analýzách soustředěna také na detekci izotopů železa a jeho oxidů vzhledem k existující hypotéze [8], že s prodlužující se dobou tavení čediče se postupně oxiduje FeO na Fe₂O₃. V tomto ohledu nepřinesla analýza SIMS žádné výsledky, protože u izotopů železa dochází k hmotnostním interferencím s některými píky (především ⁴⁰Ca¹⁶O⁺, ²⁷Al₂⁺). Oxid Fe₂O₃ (hlavní pík $M = 160$) nebyl ve spektru vůbec pozorován. Lze předpokládat, že se částice při emisi z povrchu rozbije. Při stanovení obsahu železa pomocí mikroanalyzátoru Edax bylo zjištěno, že v povrchu vzorku „H“ je až o 50 % více oxidů železa než u vzorku „B“. Velmi zajímavou skutečností, zjištěnou při analýze SIMS, bylo zmenšování rozdílů v chemickém složení směrem do hloubky vzorku. V hloubce okolo 3 μm pod původním povrchem rozdílů ve složení prakticky zcela zmizely. Tyto zjištěné skutečnosti podporují hypotézu, že rozdílné zbarvení obou vzorků má původ v jejich odlišném povrchovém zpracování, což není v rozporu s teorií J. Voldána [9], že rozdíly v zbarvení souvisí s poměrem počtu povrchových iontů Fe²⁺/Fe³⁺. Mikrosnímky z rastrovacího elektro-

nového mikroskopu potvrzují rozdílnou morfologii a různý stupeň krystalizace obou sledovaných povrchů čedičové dlaždice. Vznik nepatrných vlasových trhlinek v povrchu vzorku „H“ by snad bylo možné vysvětlit vyšší roztažností zkrystalované povrchové vrstvy, ale uplatňovat by se zde mohla i povrchová změna složení a další faktory. V důsledku předpokládaného vyššího podechlazení dlaždice na styku s lící formou je u vzorku „B“ pravděpodobně vyšší podíl zbytkové skelné fáze než u odkryté vrchní plochy dlaždice (vzorek „H“), jejíž povrch obsahuje vyšší podíl krystalického pyroxenu a primárního magnetitu, který podle Kopeckého a Voldána [10] tvoří krystalizační centra sférolitů pyroxenu.

ZÁVĚR

V předložené práci jsme ukázali použití hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů pro analýzu povrchů odlitků z taveného čediče s cílem zjistit souvislost mezi zabarvením povrchu a jeho chemickým složením. Rozdíly v obsahu jednotlivých složek byly zjištěny pouze do hloubky okolo 3 μm pod povrchem, potom rozdíly prakticky zmizely. Tato skutečnost vede k závěru, že jde pouze o změny v povrchových koncentracích, které se nepromítají do koncentrací objemových. Mikrosnímky získané na elektronovém rastrovacím mikroskopu ukazují na převládající podíl krystalické fáze u hnědého povrchu vrchní plochy čedičové dlaždice a patrně i vyšší obsah zbytkové skelné fáze u vzorku s barevným odstínem povrchu na styku dlaždice se stěnami lící formy.

Autoři děkují P. Brzákovi za snímky zhotovené na rastrovacím elektronovém mikroskopu a Ing. J. Sieglvi, CSc., za provedení srovnávacích analýz obsahu železa pomocí mikroanalýzátoru Edax 711 ve spojení s rastrovacím elektronovým mikroskopem JSM-50A.

Literatura

- [1] Weyl W. A.: *J. Non-Cryst. Solids* 19, 1 (1975).
- [2] Hench L. L., Clark D. E.: *J. Non-Cryst. Solids* 28, 83 (1978).
- [3] Wittmaack K.: *Nucl. Instrum. Meth.* 168, 343 (1980).
- [4] Kučera J.: *Chem. listy* 69, 1142 (1975).
- [5] Šroubek Z., Zavadil J., Kubeč F.: *Čs. čas. fyz.* A27, 451 (1977).
- [6] Werner H. W.: *Vacuum* 22, 613 (1972).
- [7] Zikeš V., Hedbávný P.: *Konference SSMS a SIMS, Donovaly 1977.*
- [8] Voldán J.: *Konference o tav. horninách*, s. 57, 157, Mariánské Lázně 1971.
- [9] Voldán J.: *Sklár a keramik* 30, 180 (1980).
- [10] Kopecký L., Voldán J.: *Krystalizace tavených hornin*, NČSAV, Praha 1959.

АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ ОТЛИВОК ИЗ РАСПЛАВЛЕННОГО БАЗАЛЬТА МЕТОДОМ SIMS

Навел Гедбавны, Рудольф Рыхлы

ГЕСЛА — Вакуумная техника, Прага

Государственный научно-исследовательский институт стекла, Градец Кралово

В приводимой работе рассматриваются результаты анализа двух поверхностей базальтовой плитки, отличающихся друг от друга по цвету, с помощью масс-спектро스코пии вторичных ионов (SIMS) с применением первичного пучка ионов Ar^+ . Проводили нейтрализацию поверхностного заряда, возникающего на анализируемых образцах перерасплавленного базальта, потоком электронов, генерированных термоэмиссионной электронной пушкой. Спектры вторичных ионов получали во время распыления образцов до глубины 4 μm , причем заметили спектры исследуемых образцов, полученных из тех же глубин. Кроме того исследовали также изменения в спектрах в направлении

в глубину. Спектры SIMS обоих образцов, полученные в глубине 0,4 μm приводятся на рис. 1 и 2. Анализы проводили как с поверхностей, минимально загрязненных адсорбцией реактивных газов, так и при повышенном начальном давлении кислорода. В поверхности образца „B“ (образец с блестящей поверхностью) с помощью метода SIMS установили очевидно выше пики, соответствующие оксидным осколкам (до глубины 1—2 μm приблизительно на 100 % кислорода больше) и в общем на 20—60 % более высокое содержание Mg, Al, Ca, Na и на 100 % больше калия по сравнению с образцом с ржавоокоричневой поверхностью (образец „H“) из поверхностной площади базальтовой плитки. Только количество Si и Ti в обоих образцах приблизительно одинаково. Интересным фактом является почти полное исчезновение различий в спектрах SIMS обоих образцов в глубине около 3 μm . Свидетельством различной морфологии являются также микросъемки, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа PSEM-500, которые показывают на преобладающую долю кристаллической фазы в поверхности верхней плоскости плитки „H“.

Рис. 1. Спектры SIMS из глубины 0,4 μm образца базальтовой плитки „H“.

Рис. 2. Спектры SIMS из глубины 0,4 μm образца базальтовой плитки „B“.

Рис. 3. Микросъемка поверхности базальтовой плитки „H“ (сканирующий электронный микроскоп PSEM-500, 1 деление = 10^{-5} м).

Рис. 4. Микросъемка поверхности базальтовой плитки „B“ (сканирующий электронный микроскоп PSEM-500, 1 деление = 10^{-5} м).

Рис. 5. Микросъемка кристаллов загрязнений на поверхности базальтовой плитки „H“ (сканирующий электронный микроскоп PSEM-500, 1 деление = 10^{-5} м).

ANALYSIS OF THE SURFACE OF FUSION-CAST BASALT PRODUCTS BY THE SIMS METHOD

Pavel Hedbávný, Rudolf Rychlý

*TESLA — Vacuum Technology, Prague
State Glass Research Institute, Hradec Králové*

The study deals with the results of analyses carried out on two basalt tile surfaces differing in colour, using secondary ion mass spectrometry (SIMS) employing a primary beam of Ar^+ ions. The surface charge arising on the samples being analyzed, was neutralized by a flow of electrons generated by a thermocmission electron gun. The spectra of secondary ions were recorded during sputtering of the samples to a depth of 4 μm , while observing the spectra of the specimens obtained from the same depths. The changes occurring in the spectra in terms of depth were also determined. The SIMS spectra of both samples obtained at a depth of 0.4 μm are shown in Figs. 1 and 2. The analyses were carried out on surfaces very little contaminated by adsorption of reactive gases, and under an elevated partial oxygen pressure. In the surface of specimen „B“ (the sample with a glassy surface), the SIMS method revealed distinctly higher peaks corresponding to oxide fragments (to a depth of 1—2 μm , the amounts of oxygen are higher by about 100 %), contents of Mg, Al, Ca, Na higher by 20—60 %, and potassium contents higher by 100 % as compared to the specimen with the rusty brown surface (sample „H“) from the top surface of the basalt tile. Only the contents of Si and Ti were approximately identical in the two samples. An interesting point is the almost total disappearance of the differences in the SIMS spectra of the two samples at depths of about 3 μm . A different morphology was also confirmed by the scanning electron micrographs from the PSEM-500 electron microscope, which are indicative of a prevailing content of the crystalline phase in the surface of the top area of tile „H“.

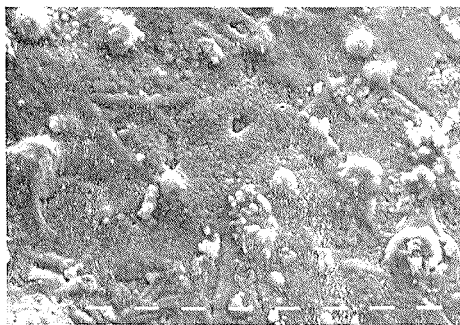
Fig. 1. SIMS spectra from a depth of 0.4 μm of the H basalt tile sample.

Fig. 2. SIMS spectra from a depth of 0.4 μm of the B basalt tile sample.

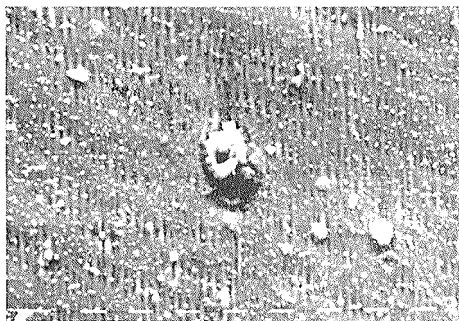
Fig. 3. Micrograph of the surface of basalt tile H (scanning electron microscope PSEM-500, 1 scale division = 10^{-5} m).

Fig. 4. Micrograph of the surface of basalt tile B (scanning electron microscope PSEM-500, 1 scale division = 10^{-5} m).

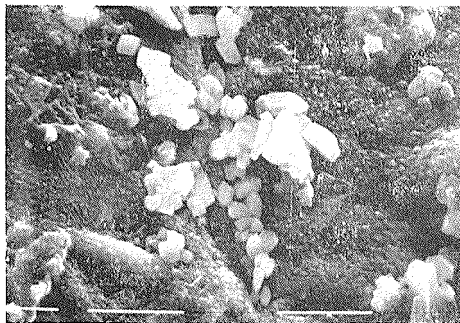
Fig. 5. Micrograph of the crystals of impurities on the surface of basalt tile H (scanning electron microscope PSEM-500, 1 scale division = 10^{-5} m).



Obr. 3. Mikrosnímek povrchu zedičové dlaždice „H“ (rastrovací elektronový mikroskop PSEM-500, 1 dílek = 10^{-5} m).



Obr. 4. Mikrosnímek povrchu zedičové dlaždice „B“ (rastrovací elektronový mikroskop PSEM-500, 1 dílek = 10^{-5} m).



Obr. 5. Mikrosnímek krystalů nečistot na povrchu zedičové dlaždice „H“ (rastrovací elektronový mikroskop PSEM-500, 1 dílek = 10^{-5} m).