SPECTRUMA
ANALYTIK GMBH

SPECTRUMA Analytik GmbH

Fabrikzeile 21
95028 Hof, Germany
Tel. + 49 9281 83308-0
Fax. + 49 9281 83308-28

www.spectruma.de
info@spectruma.de

GDOES – Predstavenie

Čo je GDOES?

Optická emisná spektrometria s tlejivým výbojom (GDOES) je spektrometrická metóda pre kvalitatívnu a kvantitatívnu analýzu železných a neželezných pevných materiálov.

Čo môže byť analyzované pomocou GDOES?

- Chemické zloženie
- Hrúbka vrstvy a zloženie vrstvy
  → hrúbka vrstvy medzi < 50 nm a > 100 µm analyzovateľné
  hmotnosť vrstvy (vypočítaná)

Ktoré materiály môžu byť analyzované?

- Kovy
- Polovodiče
- Sklo
- Keramika
- Polyméry
- Vrstvy lakov a farieb

Výhody GDOES

- Precízny analytický výkon:
  (skoro) všetky prvky periodickej tabuľky analyzovateľné s nízkymi detekčnými limitmi s veľmi dobrou reprodukovateľnosťou
- Elektricky vodivé a nevodivé vzorky
- Nevyžaduje náročnú prípravu vzorky
- Krátke časy analýzy→Rýchle výsledky
- Jednoduchá obsluha
- Nízke náklady na prevádzku

Nevýhody GDOES

- Analyzovateľné len pevné materiály
- Deštruktívna metóda

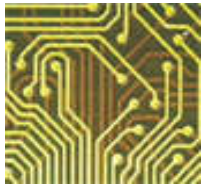
Vzorky s meracími stopami rôznych veľkostí pri 2 centovej minci (18.75 mm priemer) pre porovnanie veľkosti

SPECTRUMA
ANALYTIK GMBH

Možnosti aplikácie pre GDOES

Naša GDOES-technológia je etablovaná metóda vo veľkom množstve odvetviach priemyslu. Niektoré z najdôležitejších odvetví sú:

- Automobilový priemysel a dodávatelia
- Priemysel s kovmi
- Oceliarenský a železiarenský priemysel
- Presná mechanická výroba
- Letecký sektor
- Elektronický priemysel
- Plastový priemysel
- Sklársky a keramický priemysel
- Povrchové technológie
- Galvanický priemysel
- Farmaceutický priemysel
- Fotovoltaický priemysel
- Výskum a vývoj
- Univerzity a mnoho ďalších



Ako pracuje GDOES?

Vzorka je umiestnená do zdroja tlejivého výboja a pripojená ako katóda. Zdroj tlejivého výboja je naplnený argónom pod nízkym tlakom. Jednosmerný prúd je následne aplikovaný medzi dutú anódu a katódu (vzorku). Na základe prísunu energie jednosmerného napätia sú atómy argónu ionizované čo vedie k tvorbe plazmy. Argónové katióny sú urýchľované oproti negatívnemu povrchu vzorky a vyrážajú atómy zo vzorky.

Vyrazené atómy vzorky sa rozptýlia do plazmy kde narážajú do elektrónov s vysokou energiou. Počas týchto zrážok sa prenáša energia do atómov vzorky čo ich dostáva do vybudeného stavu. Pri návrate do stabilného stavu atómy emitujú svetlo s charakteristickou vlnovou dĺžkou. V spektrometri je svetlo rozložené na jednotlivé vlnové dĺžky, ktoré sú zaznamenávané pomocou detekčného systému. Intenzita jednotlivých čiar má proporcionálnu hodnotu koncentrácií korešpondujúceho prvku v plazme.

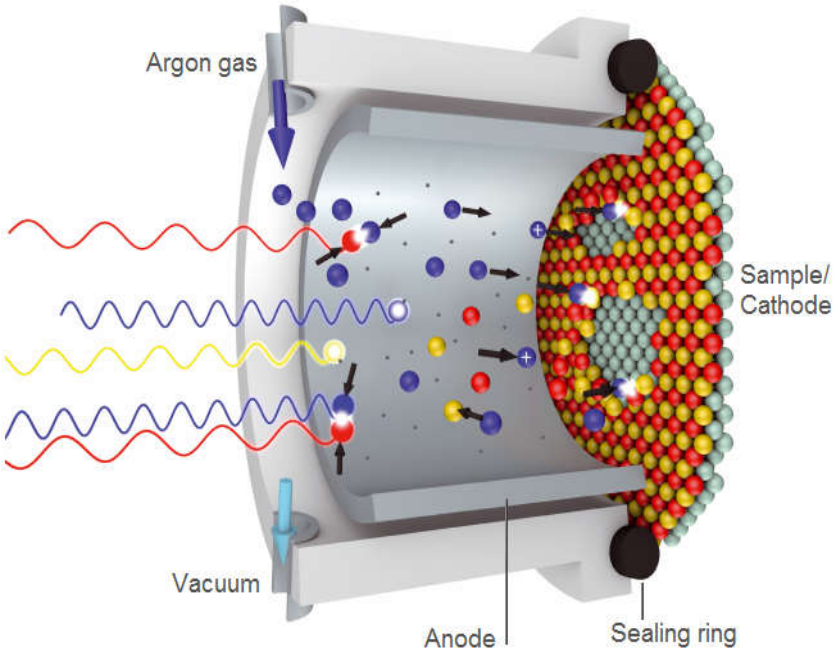
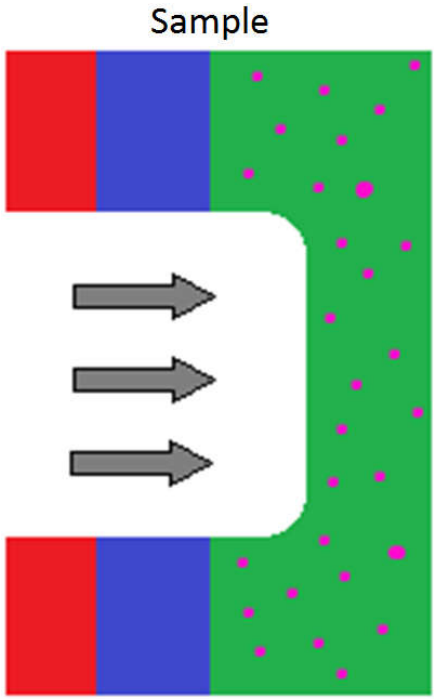
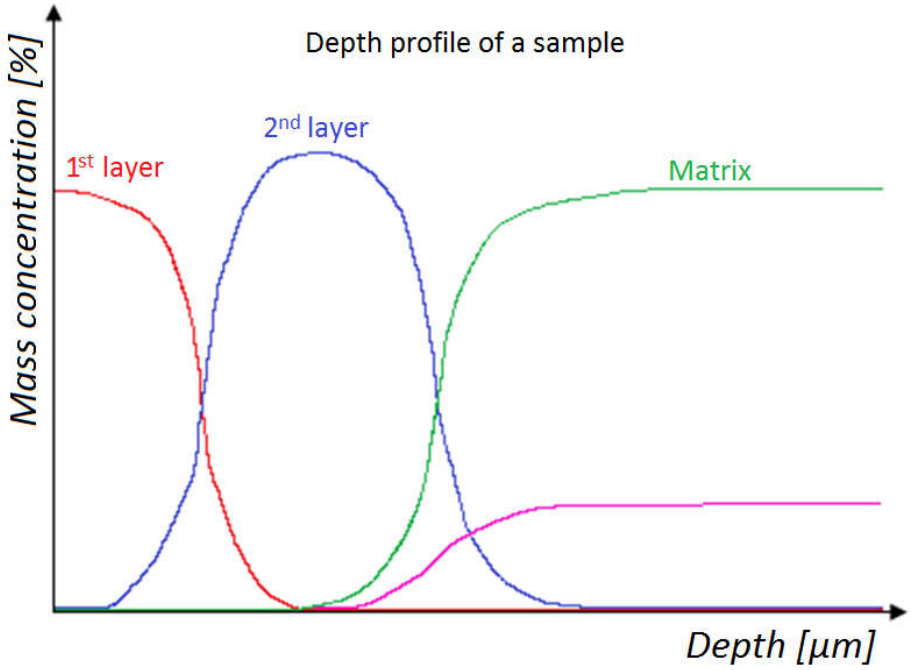


Schéma budiaceho procesu Tlejivého výboja

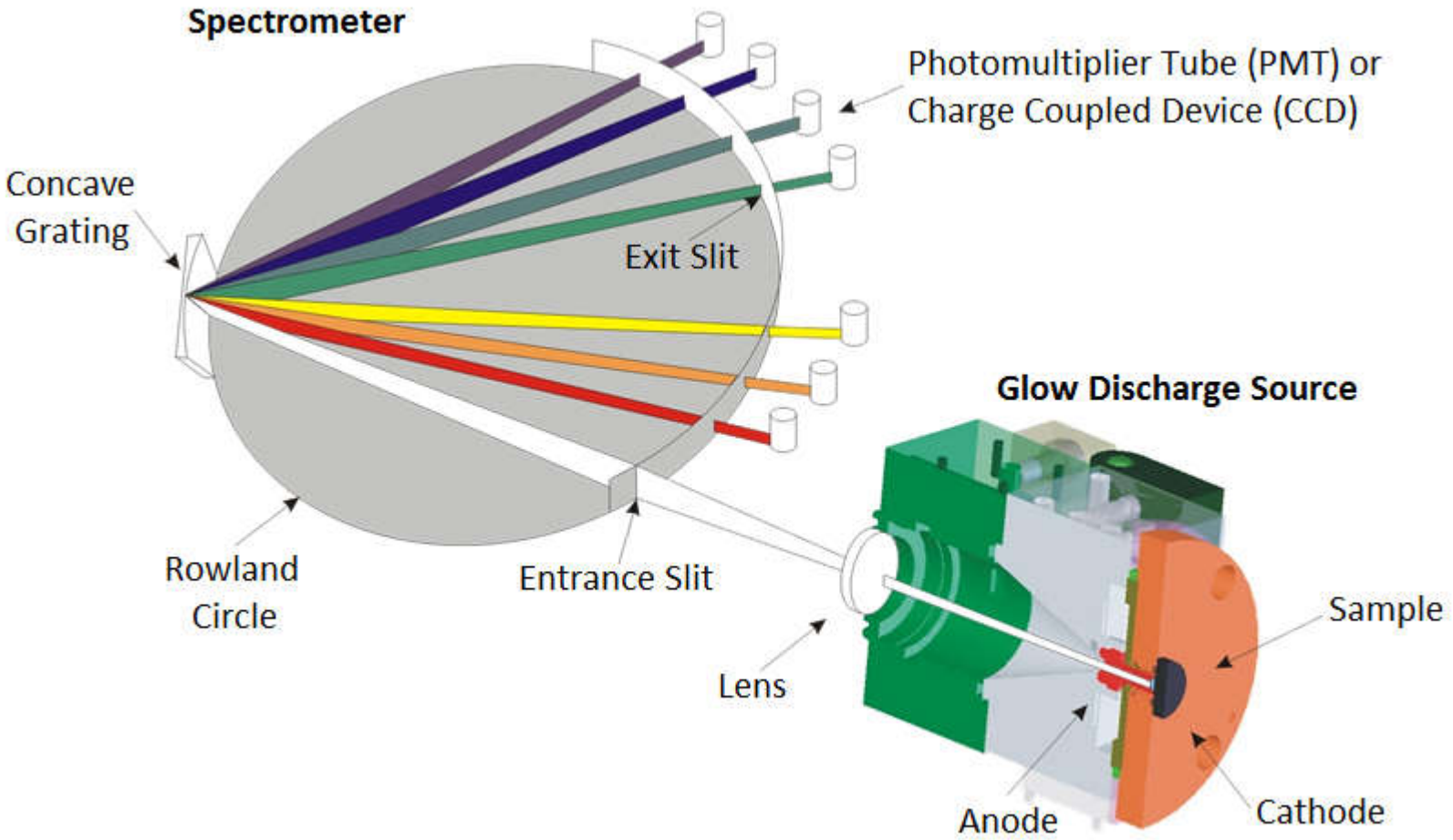
Proces odprášenia popísaný na predchodzej stránke je stály, takže atómy vzorky sú odstraňované v rovnobežnej rovine, čo je spôsob umožňujúci analýzu vrstiev. Obrázok nižšie ilustruje koreláciu medzi abláciou rovnobežných rovín vzorky a výsledným hĺbkovým profilom.





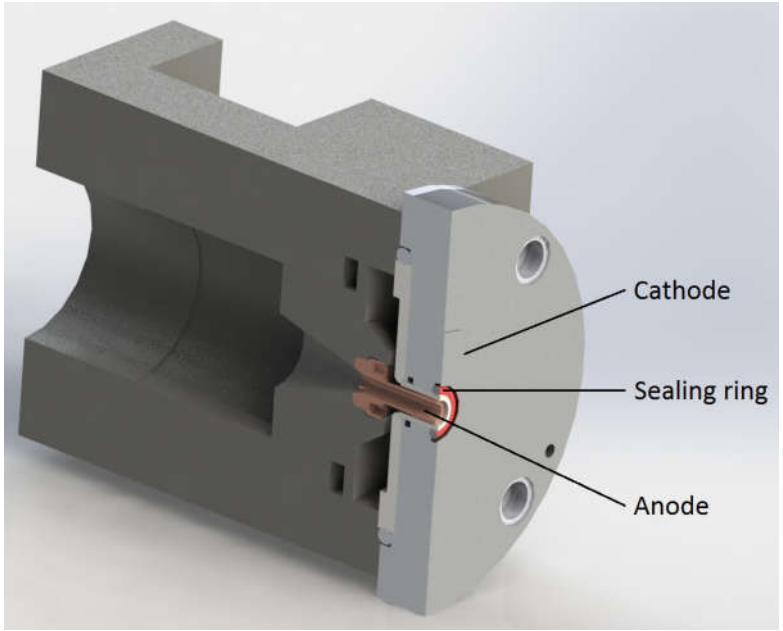
SPECTRUMA
ANALYTIK GMBH

Schématické zobrazenie



Zdroj tlejivého výboja

Zdroj tlejivého výboja je výbojka typu Grimm charakterizovaná so špeciálnym usporiadaním elektród: dve elektródy jednosmerného zdroja sú usporiadané ako dutá cylindrická anóda a vzorka ako katóda. Vzorka musí utesniť anódu tak, aby mohlo byť generované dostatočné vákuum. Preto sa požaduje hladký povrch vzorky.



Prierez zdrojom tlejivého výboja

Analyzátor s tlejivým výbojom (GDA) môže byť vybavený anódami s vnútorným priemerom 2,5 mm, 4 mm alebo 8 mm. Vnútorný priemer definuje veľkosť meracieho bodu ("kráter odprášenia"). Vzorka musí byť aspoň pár milimetrov veľká aspoň ako tesniaci krúžok príslušnej anódy. Napríklad pri použití 2,5 mm anódy sa vyžaduje spoň veľkosť plochy na vzorke 6mm.

Príprava vzorky

V kontraste s mikroskopickými metódami GDOES nevyžaduje laboratórnu a časovo náročnú prípravu vzoriek. Vzorka musí splniť len štyri kritériá:

Kritérium	Dôvod
1.) Pri štandardných podmienkach sa vyžaduje rovný povrch vzorky. Alternatívne sa dá použiť tzv. Univerzálna vzorková jednotka (USU).	1. + 2.) Vzorka musí utesniť zdroj tlejivého výboja dokonale. Pre vytvorenie vysokého vákua bez možnosti kontaminácie od okolia, ktorá by sa mohla dostať komory.
2.) Minimálna veľkosť vzorky: 20 mm pre anódu 8 mm, 15 mm pre anódu 4 mm a 6 mm pre anódu 2,5 mm.	
3.) Povrch musí byť suchý bez mastnoty a prachu.	3.) Aj veľmi malé stopy olejov a špiny sú detekované a môžu ovplyvniť merané hodnoty.
4.) Vzdialenosť medzi anódou a výstružníkom je 45mm. Vzorky presahujúce tento rozmer musia byť skrátené.	4.) Inak sa vzorky nezmestia do priestoru merania vzorky.

SPECTRUMA ANALYTIK GMBH

Univerzálna Vzorková Jednotka

Malé a tiež zakrivené vzorky môžu byť analyzované použitím tzv. Univerzálnej vzorkovej jednotky (USU).

- Vzorka je umiestnená do montážneho adaptéra
  → existuje viacero adaptérov pre rôzne tvary vzoriek
- Vytvorenie vákua je podporované použitím špeciálnych plastových čiapok
- Existuje aj univerzálna vzorková jednotka pre drôty

Štandardná USU s čiapkou cap; DC zdroj

USU pre drôty < 2,5 mm

Č. 1:	pre rovné vzorky
Č. 2 - 7:	pre cylindrické vzorky rôznych veľkostí
Č. 8 -11:	pre guľaté tvary rôznych veľkostí
Č. 12:	špecializovaná konštrukcia pre špeciálne tvary

SPECTRUMA ANALYTIK GMBH

Kalibrácia

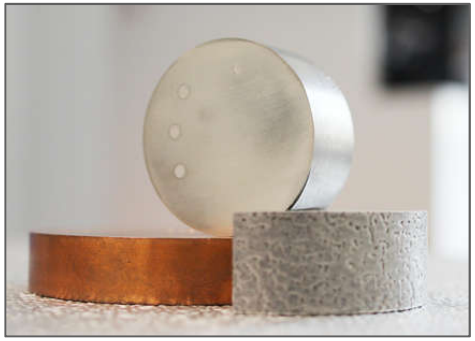
Na koľko GDOES je relatívne investigatívna metóda založená na externých štandardoch, každá zmeraná hodnota sa musí porovnať s hodnotami certifikovaných štandardov so známou koncentráciou a eróznymi pomermi. Len po presnej kalibrácií je program schopný premeniť zmeraný signál na koncentrácie alebo hĺbky.

Analyzátory s tlejivým výbojom (GDA) sú kalibrované priamo vo výrobe s použitím certifikovaných referenčných materiálov podľa zákazníckych analytických špecifikácií. Jedna z výhod GDOES je linearita kalibračných funkcií.

Rekalibrácia

Pri stálom používaní GDA sa meraná intenzita postupne znižuje. Tieto zmeny sa dejú vplyvom externých faktorov (napr. okolitá teplota) a kontamináciou šošoviek od depozitu analyzovaného materiálu. Pre kompenzovanie zmien v intenzite GDA musí byť rekalibrované v previdelných intervaloch.

Pre každú analytickú metódu objednanú s GDA sa dodávajú príslušné štandardy na rekalibráciu a úpravu pre iné budiace podmienky.



Rekalibračná vzorky s meracím spotom

Výsledky

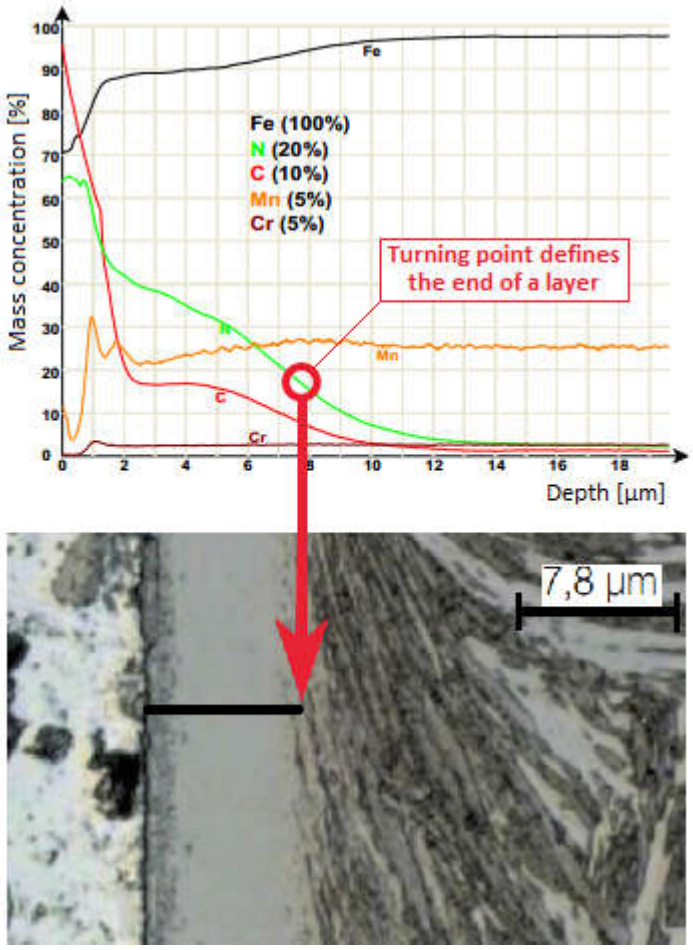
Výsledky bulk analýzy sú prezentované v tabuľke nižšie a výsledky z DPA sú prezentované v grafickej at tabuľkovej forme. Všetky výsledky sa dajú uložiť v internej databáze pre štatistické vyhodnotenie alebo môžu byť vytlačené v zákaznícky definovanom formáte. Databáza kvalít materiálov je súčasťou programového vybavenia umožňujúca priame porovnanie kvality alebo vyhľadanie s čo najlepšou zhodou priamo počas merania. Dáta sa dajú jednoducho exportovať do štandardných kancelárskych aplikácií alebo LIM systémov.

Method:		NiCoCr-2,5mm												
Sample:	IARM 64B													
Elements:	Co 345 [%]	Cr 267 [%]	Fe 371 [%]	Mn 279 [%]	Mo 386 [%]	Ni 341 [%]	W 429 [%]	Al 396 [%]	C 165 [%]	Be 313 [%]	S 180 [%]	Si 288 [%]	P 178 [%]	Pb 220 [%]
	53,761	25,629	3,160	0,722	4,873	8,981	2,383	0,095	0,070	0,003	0,001	0,276	0,009	0,011
	53,850	25,589	3,153	0,721	4,862	8,982	2,362	0,093	0,069	0,003	0,001	0,275	0,009	0,012
	53,787	25,635	3,152	0,720	4,856	8,996	2,378	0,094	0,069	0,003	0,001	0,274	0,009	0,012
	53,885	25,535	3,150	0,717	4,849	9,022	2,354	0,095	0,069	0,003	0,001	0,274	0,009	0,012
Mean	53,821	25,597	3,154	0,720	4,860	8,995	2,369	0,094	0,069	0,003	0,001	0,275	0,009	0,012
Std. Dev.	0,049	0,040	0,004	0,002	0,009	0,017	0,012	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000
Rel. Std. Dev. [%]	0,091	0,156	0,119	0,260	0,181	0,184	0,495	0,880	0,625	0,000	0,000	0,302	0,000	3,685

Príklad výsledkov z bulk analýzy

Aplikácie

Tepelné spracovanie: Nitridokarbonizácia



Poznámka: Mierka prvkov je lineárna s faktorom zväčšenia. E.g. *N - (20 %)* znamená zobrazený rozsah y-osi dusíku je medzi 0 d 20 %.

Graf vo vrchnej časti zobrazuje výsledok hĺbkovej profilovej analýzy karbonitridácie vzorky pomocou GDOES. Hrúbka dusíkovej vrstvy je 7.8 µm. Navyše vrstva uhlíka je rozoznateľná.

Alternatívne hrúbka vrstvy sa dá zisťovať metalografickými metódami. Bežne takáto analýza je kompromisom nasledovných krokov:

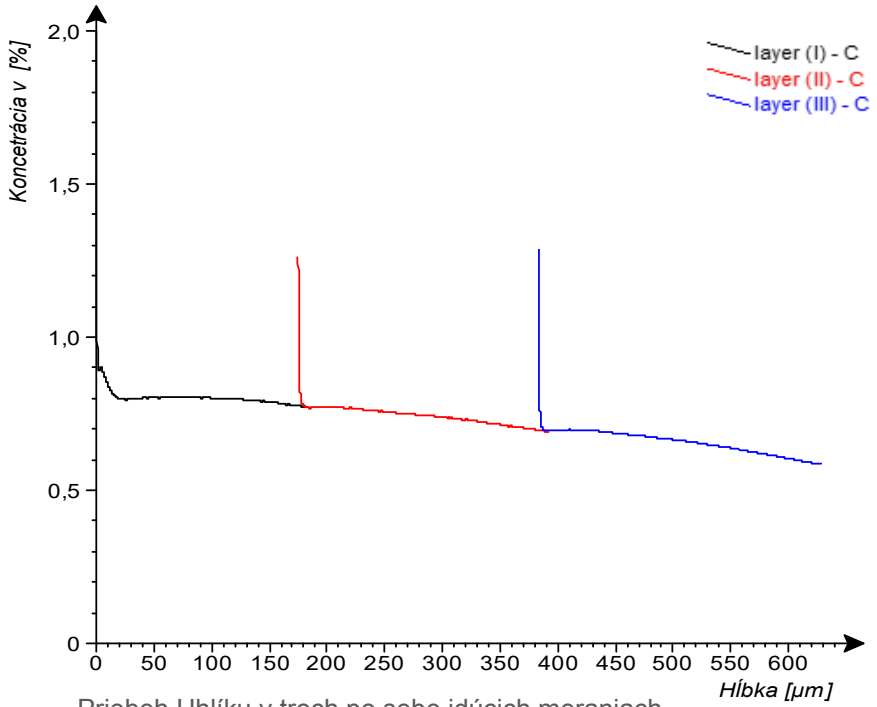
- Brúsením vzorky
- Leštením vzorky
- Mikroskopická analýza

Obrázok dole znázorňuje mikroskopický záber tej istej vzorky. Hrúbka vrstvy 7.8 µm je v zhode s výsledkom pomocou GDOES analýzy. Pokým príprava vzorky pre mikroskopickú analýzu

zaberie približne hodinu pre každú vzorku, GDOES meranie nevyžadujú zdĺhavú prípravu vzorky. Čas pre merania a prípravu sa počíta na pár minút.

SPECTRUMA ANALYTIK GMBH

Tepelné spracovanie: Karbonizácia



Priebeh Uhlíku v troch po sebe idúcich meraniach

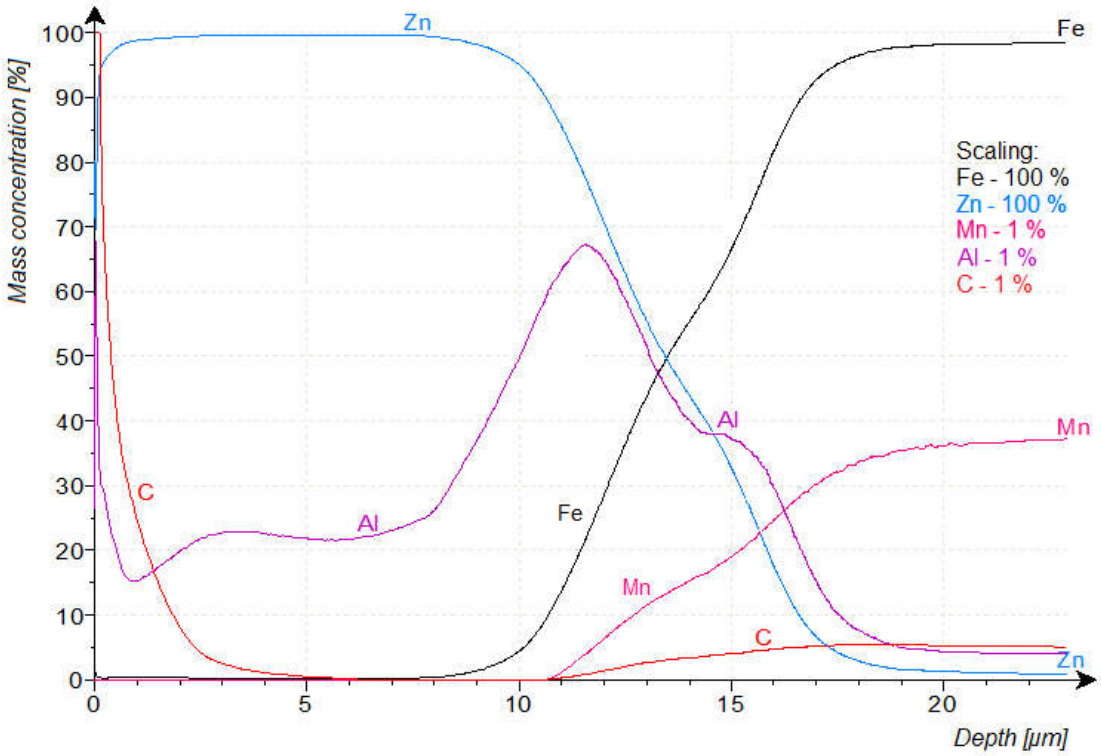
Pre zvýšenie ochrany proti opotrebeniu sa využíva nauhličenie povrchu oceli. Hrúbka takejto uhlíkovej vrstvy môže byť až po 1 mm. Nakoľko maximálna detekovateľná hrúbka pomocou GDOES je približne 150 - 200 µm, takéto vrstvy sa nedajú zmerať pomocou jedného merania. Namiesto toho je treba vykonať viacero meraní na jednej vzorke. Po prvom meraní je vzorka trocha zbrúsená takže prvý merací spot je stále viditeľný. Ďalšie meranie je vykonané na obrúsenej ploche čo najbližšie k predchodziemu meraciemu miestu.

Zaznamenané spektrá sú následne kombinované do jedného profilového priebehu pre jednotlivé prvky záujmu tak, ako znázorňuje obrázok (preloženie troch meraní uhlíku). Tento proces môže byť opakovaný až kým nie je dosiahnutá požadovaná hĺbka. Vertikálne výkyvy na začiatku každého nového merania sú spôsobené nevyhnutnými malými kontamináciami povrchu.

GDOES analýzy sú precízne aj na všetky ostatné možné typy tepelného spracovania ako napr. odhlučnenie, karbonitridizácia alebo boridovanie.

SPECTRUMA ANALYTIK GMBH

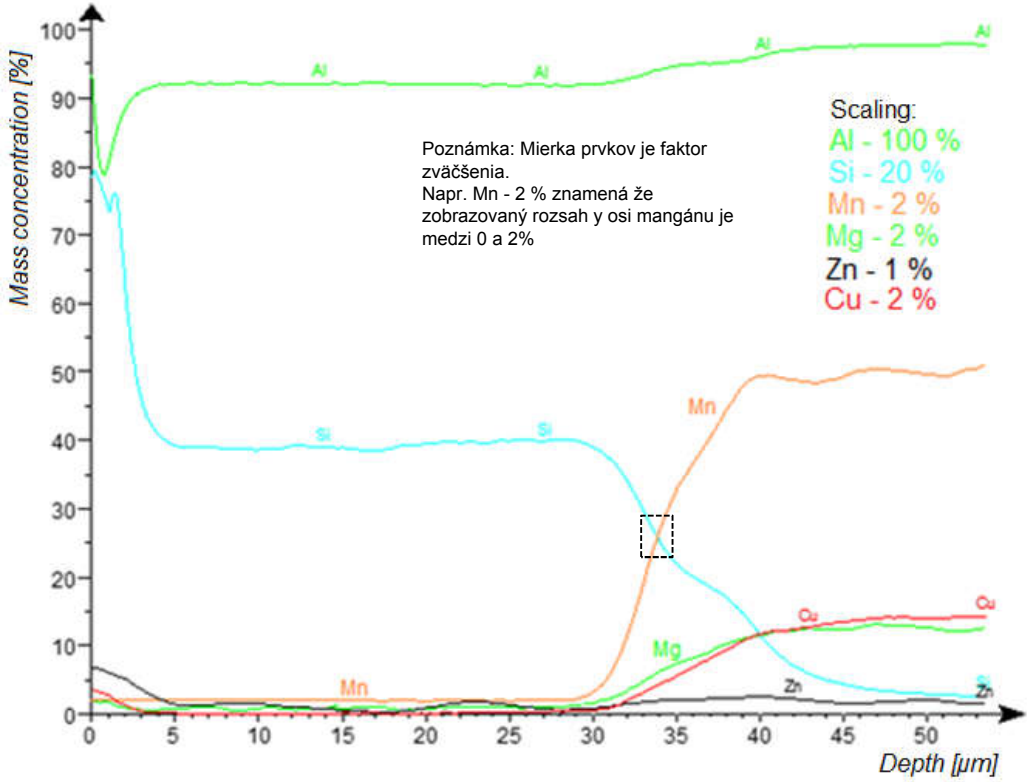
Galvanizácia



Poznámka: Mierka prvkov je faktor zväčšenia.
Napr. *Mn - 1 % znamená že zobrazovaný rozsah y osi mangánu je medzi 0 a 1%*

Zinkové pokovania sú aplikované v priemysle pre zvýšenie ochrany proti korózií materiálov. Hrúbka zinkovej vrstvy v zobrazenom príklade je 13.5 µm.

Vrstvenie hliníku

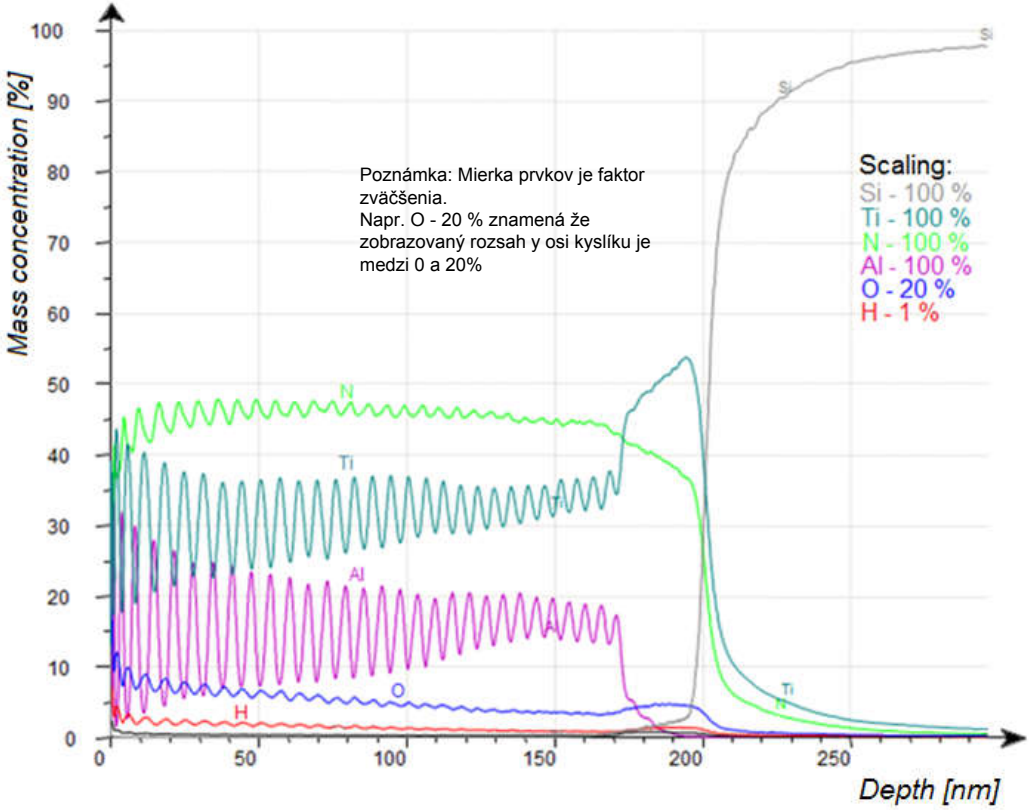


Vrstvené hliníkové materiály sa využívajú v automobilovom priemysle pre chladiace členy a radiátory a iné. Pozostávajú z dvoch rôznych hliníkových vrstiev, ktoré sú zlepené pomocou tepla a tlaku. Kontrola pozdĺž hrúbky vrstvenia, a taktiež čistoty vrstiev a povrchu je veľmi dôležitá.

Ako je možné vidieť na vrchnom obrázku, zliatina na povrchu obsahuje kremík a zliatina pod ňou obsahuje mangán, horčík a meď. Bod zmeny krivky (v čiernom obdĺžniku v priebehu) definuje koniec vrstvy. V tomto prípade hrúbka vrstvy zliatiny obsahujúcej kremík je 34 µm.

SPECTRUMA ANALYTIK GMBH

Analýza tenkých vrstiev

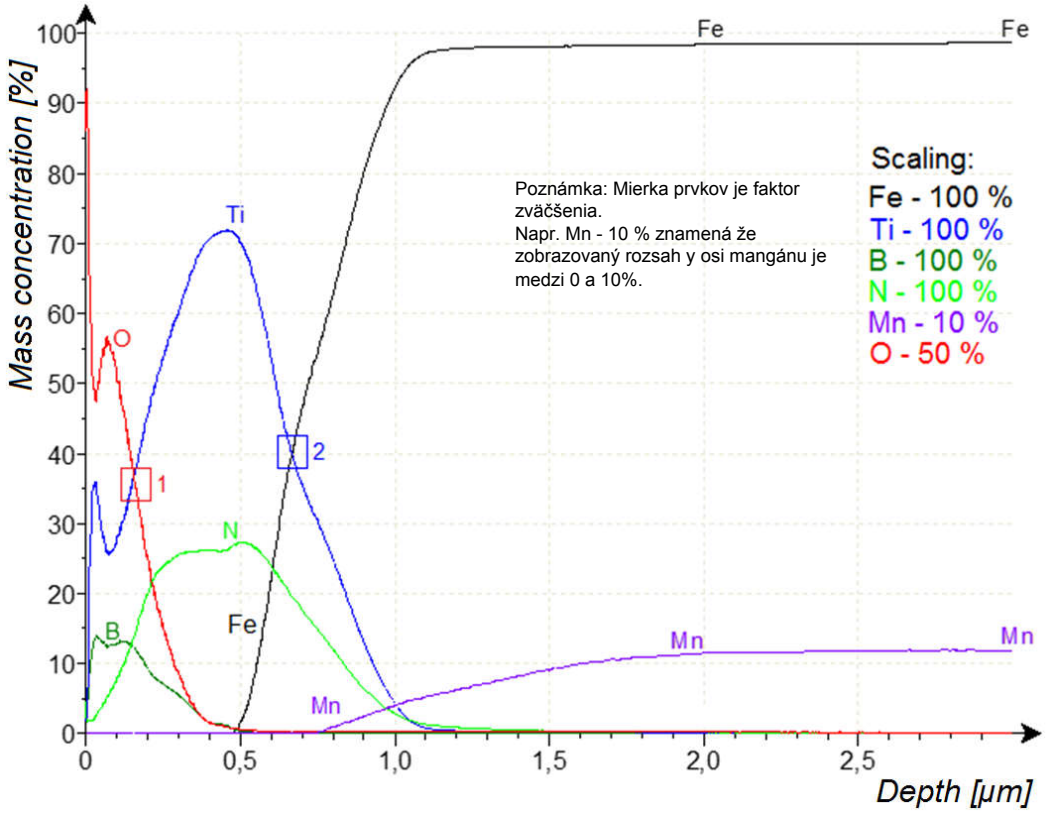


Nitrid titánu na kremíku

60 vrstiev TiN/TiAlN boli nanesených na kremíkový substrát. Každá vrstva bola o hrúbke okolo 3 nm. Aj takéto ultratenké vrstvy je možné analyzovať pomocou využitia rádio-frekvenčného budiaceho zdroja vyvinutého firmou Spectruma Analytik. Na grafe je možné vidieť záznam merania.

SPECTRUMA ANALYTIK GMBH

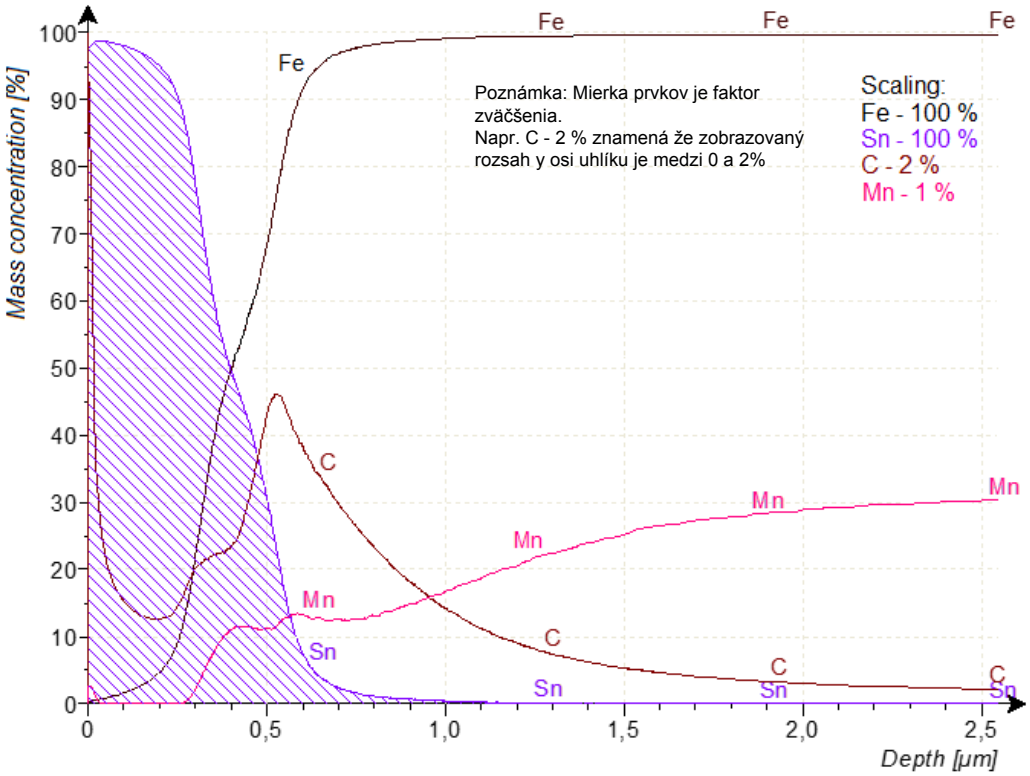
Analýza tenkých vrstiev



Nitrid titánu a bóru

TiBN vrstvy sa vyznačujú vysokou tvrdosťou a vysokou tepelnou odolnosťou po nanesení na materiály.
Priebeh zobrazuje analýzu TiBN/ TiN vrstvy na oceli. Plochy označené ako 1 a 2 sú body zmeny kyslíkovej a titánovej časti a definujú konce týchto vrstiev. Prvá vrstva končí pri 0.15 µm. Je viditeľné, že bór migruje do ďalšej vrstvy . Druhá vrstva končí pri hĺbke 0.65 µm.

Analýza tenkých vrstiev



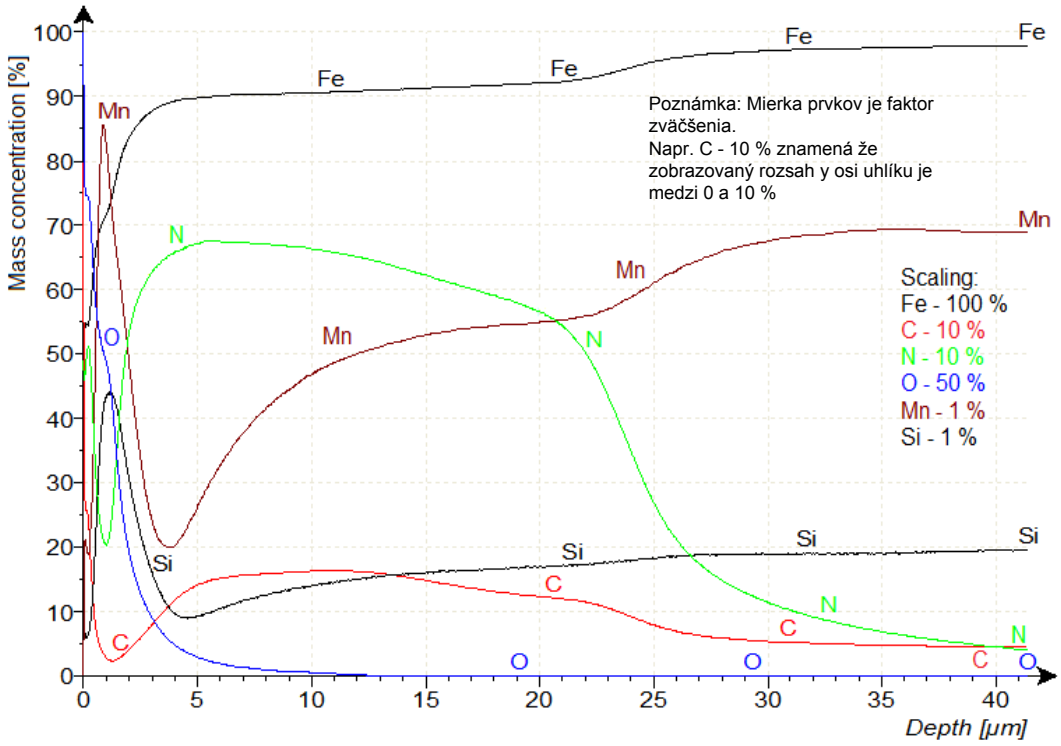
Cínové vrstvy

Taktiež cínové pokovania sú vysoko korozívne odolné a hlavná príčina pre aplikáciu je ich kompatibilita s potravinami a ich spájkovateľnosť.

Cínová vrstva v priebehu má hrúbku 0.42 µm. Taktiež program WinGDOES vyvinutý firmou Spectruma Analytik vie jednoducho vypočítať hmotnosť pokovania pomocou integrovania krivky priebehu daného prvku (v priebehu šrafovaná časť). Cínová vrstva v tomto prípade má hmotnosť 3 g/m^2.

SPECTRUMA ANALYTIK GMBH

Analýza zakrivených vzoriek



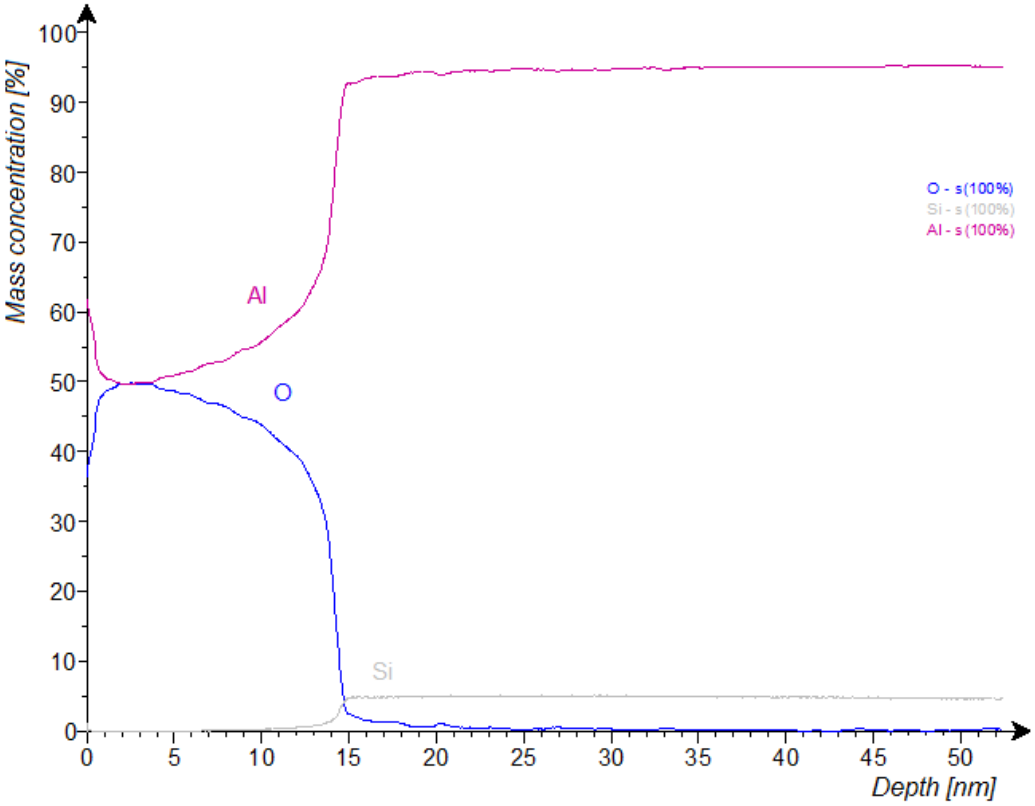
Priebeh zobrazuje hĺbkový profil nitridokarbonizovanej vzorky(obrázok vpravo) s vrstvou kyslíku na povrchu.

Pri použití univerzálnej vzorkovacej jednotky (USU) a správneho adaptéru je možné analyzovať aj zakrivené vzorky a/alebo malé vzorky. Merania pomocou USU poskytujú presné merania rovnako ako štandardné merania na rovných plochách .

Zakrivená vzorka s meracími miestami v porovnaní s 2 centovou mincou

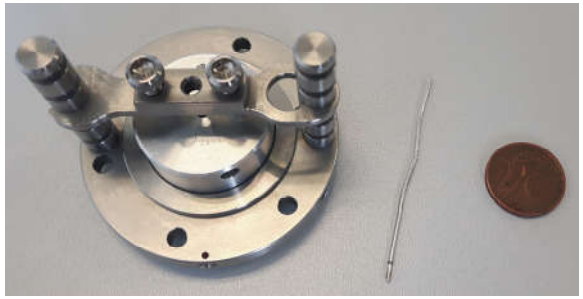
SPECTRUMA ANALYTIK GMBH

Analýza drôtov



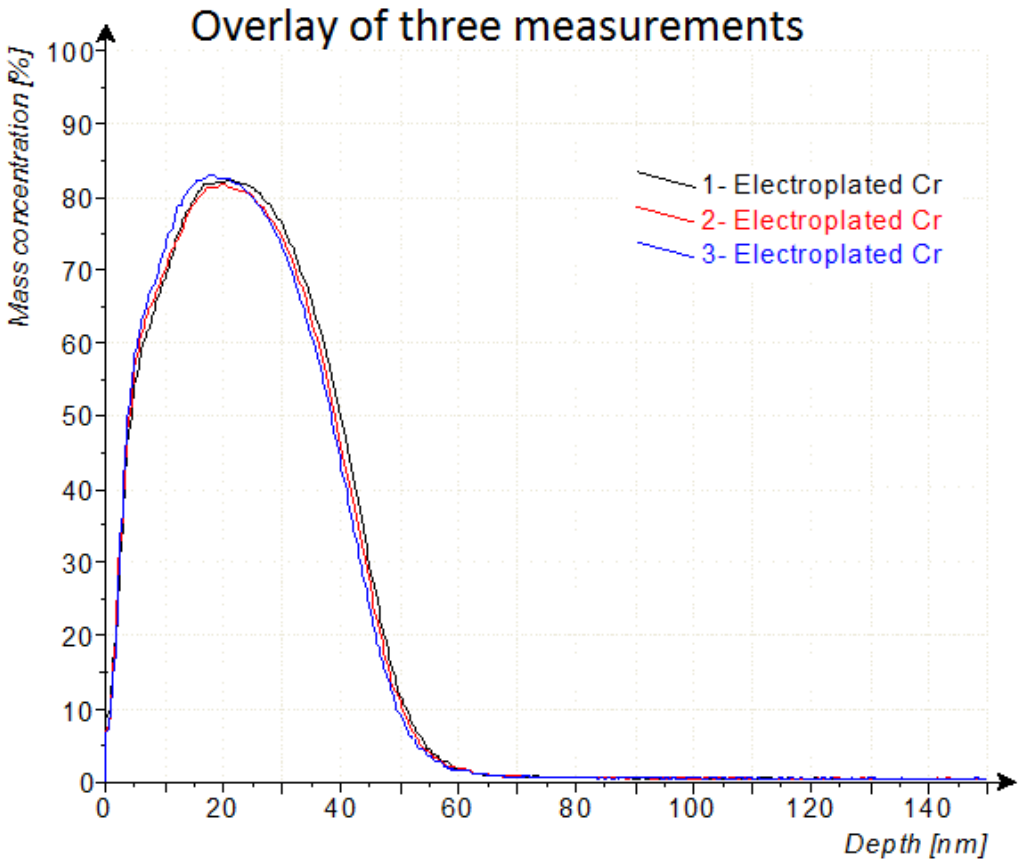
Priebeh zobrazuje výsledok analýzy hliníkového drôtu hrúbky 1 mm. Pre analýzu vzoriek takýchto rozmerov a tvarov sa využíva USU pre drôty (obrázok nižšie).

V priebehu je viditeľná vrstva oxidu hliníka o hrúbke 13 nm na povrchu drôtu. Drôt taktiež obsahuje 5 % kremíku.



Hliníkový drôt pri USU jednotke a 2 centovou mincou pre porovnanie veľkosti

Opakovateľnosť



Dobrá reprodukovateľnosť výsledkov je základnou požiadavkou každej analytickej metódy.

V GDOES je reprodukovateľnosť okolo 99 %.

Priebeh zobrazuje preloženie troch meraní vzorky. Chyba v tomto prípade je zanedbateľná.

Všeobecne malé rozdiely môžu byť spôsobené nehomogenitou vzoriek.

Bulk Analýza

Vzorka:	NBS 1761								
Prvky:	Fe [%]	C [%]	Mn [%]	Si [%]	P [%]	S [%]	Cr [%]	Ni [%]	Ti [%]
	95,159	1,028	0,672	0,178	0,038	0,033	0,225	1,957	0,160
	95,086	1,031	0,676	0,178	0,038	0,036	0,228	1,976	0,194
	95,056	1,028	0,667	0,177	0,040	0,032	0,227	1,973	0,159
	95,016	1,033	0,682	0,181	0,039	0,035	0,230	1,993	0,185
	95,026	1,026	0,681	0,180	0,041	0,033	0,230	1,984	0,186
Stred	95,068	1,029	0,676	0,179	0,039	0,034	0,228	1,977	0,177
Štd. Chyba	0,051	0,002	0,006	0,002	0,001	0,001	0,002	0,012	0,014
Rel. Štd.. Chyba [%]	0,05	0,24	0,82	0,84	2,40	3,60	0,85	0,60	8,08

Al [%]	Cu [%]	Co [%]	Mo [%]	V [%]	W [%]	B [%]	Nb [%]	Zr [%]
0,054	0,286	0,043	0,103	0,047	0,016	0,002	0,029	0,001
0,054	0,294	0,040	0,104	0,048	0,014	0,003	0,029	0,011
0,053	0,295	0,041	0,101	0,049	0,005	0,002	0,031	0,011
0,055	0,301	0,040	0,105	0,053	0,007	0,002	0,028	0,011
0,054	0,298	0,043	0,105	0,053	0,011	0,002	0,028	0,018
0,054	0,295	0,041	0,104	0,050	0,011	0,002	0,029	0,010
0,001	0,005	0,001	0,001	0,002	0,004	0,000	0,001	0,005
1,11	1,69	3,31	1,39	4,36	37,70	7,77	4,16	52,63

Výber z tabuľky analýz

SPECTRUMA ANALYTIK GMBH

Produktová línia

GDA 750 HR
GDA 550 HR

PMT-Spektrometer
2,5-mm-, 4-mm-, 8-mm-anódy
Budenie pomocou rádio-frekvenciepre analýzu nevodivých materiálov (GDA 750 HR) Rýchla analýza tenkých vrstiev (< 50 nm) LoD 0,1 - 10 ppm

GDA 650 HR
GDA 150 HR

CCD-Spektrometer
2,5-mm-, 4-mm-, 8-mm-anodes
Budenie pomocou rádio-frekvencie pre analýzu nevodivých materiálov (GDA 650 HR) Presná bulk a profilová analýza LoD 0,1 - 10 ppm

GDA-Alpha

CCD-Spektrometer
2,5-mm-, 4-mm-, 8-mm-anódy
Presná bulk a profilová analýza. Kompaktný a priestorovo úsporný dizajn LoD 0,1 – 10 ppm

Rentabilita

Prístroj	Obstarávacia cena	Spotrebné mesačné náklady	Vzdelanie obsluhy
GDOES	150.000,-€ (štart okolo 50.000,-€)	približne150,-€	Laboratórny technik / Inžinier
SEM	250.000,-€	približne 250,-€	Laboratórny technik / Inžinier
Auger	500.000,-€	približne 3.000,-€	Inžinier / PhD z vied
SIMS	500.000,-€	približne 3.000,-€	Inžinier / PhD z vied
ESCA	500.000,-€	približne 3.000,-€	Inžinier / PhD z vied
GD-MS	750.000,-€	približne 250,-€	Laboratórny technik / Inžinier

Všetky informácie sú založené na informáciach od zákazníkov

Dodatočné servisné náklady nie sú zahrnuté. Kontrakt pre AUGER spektrometer je 15.000 € za rok.

Zhrnutie

GDOES umožňuje precízny výkon pri hĺbkovej profilovej analýze a pri bulk analýze. Všetky prvky periodickej tabuľky sú detekovateľné vo vysokej citlivosti.

Nevyžaduje sa zložitá laboratórna príprava, vzorky sa väčšinou dajú merať tak, ako prídu z výroby. Čas merania je vo väčšine prípadov pár minút. Analýza zakrivených a/alebo malých vzoriek je jednoducho možná pomocou univerzálnej vzorkovej jednotky (USU).

Existuje veľké množstvo aplikácií. Skoro každý pevný materiál je možné analyzovať pomocou GDOES.

SPECTRUMA Analytik GmbH

Fabrikzeile 21
95028 Hof, Germany
Phone: + 49 (0) 9281 83308 - 0
Fax : + 49 (0) 9281 83308 - 28

Email: info@spectruma.de
www.spectruma.de