

שיטות למדידת עובי ציפוי באמצעות קרינה מייננת

STANISLAW PIOREK

Thermo Niton Analyzers, LLC

באדיבות ר.ב.מ. בע"מ בקרה ומיכון. אין להשתמש במאמר זה ללא רשות.

הקדמה

הציפוי ממלא תפקיד בעל חשיבות הולכת וגדלה בתחומי תעשייה רבים. יש עניין הולך וגובר בשיטות בדיקות לא הרסניות לבדיקת עובי ציפוי. התפתחויות אחרונות בטכנולוגיות כמו חומרים מרוכבים, מסננים אופטיים, סופר-מוליכים, אלקטרוניקה תעשייתית ולצריכה, כמו גם ייצור אביזרים מוליכים למחצה, מאיצים את המחקר והתכנון גם של הציפויים וגם של השיטות ליישומם. כתוצאה מכך חלה עליה בצורך בשיטות לא-הרסניות ומהירות למדידת עובי ציפוי והרכבו.

מהו ציפוי?

ציפוי יכול להיות מוגדר כשכבה של חומר אחד או יותר המיושם על-פני שטח של חומר אחר בדרך כזו ששתיהן ידבקו זו לזו בצורה קבועה. בדר"כ שכבת הציפוי הינה דקה יותר, לעיתים קרובות הרבה יותר מזו של חומר הבסיס. ביסודם, ציפויים יושמו בעיקר לצורך מניעה ודקורציה (כמו צבע, שהוא הציפוי שנחשב הכי שכיח). תפקיד הציפויים היה לשמר את חומר בסיס מאלמנטים שונים ולהאריך את זמן השימוש באביזר המצופה. ברוב המקרים אנו מתקינים את הציפוי לצורך "הקרבה" - לצורך הגנה על חומר בסיס יקר יותר. עם זאת, לעיתים המצב יכול להיות הפוך. למשל, לעיתים קרובות תכשיטים פחות יקרים מצופים בשכבה דקה מאד של חומר יקר יותר כמו זהב, כדי ליצור מראה של פריט העשוי זהב טהור.

יש היום ציפויים חדשניים רבים, והם משרתים מטרות מנוגדות רבות. דוגמאות: ברזל חמצני על סליל מגנטי להקלטות אודיו ווידאו, סלניום על Mylar להעתקות אלקטרוסטטיות, שכבות מתכת מרוכבת על שכבת פולימר, שכבות מטליות דקות על אלקטרודות קטלטיות, ציפוי סיליקון על נייר, משכבות נחושת על לוחות מעגלים מודפסים, ציפוי דק נגד הברקה על זכוכית או ציפוי דק חזק להגנה על עדשות אופטיות- ואלה רק דוגמאות אחדות. צפויים ייחודיים אלה הם לעיתים קרובות דקים מאד בהשוואה לשכבה אופיינית של צבע (מיקרוני לעומת מילימטר), ולכן מתייחסים אליהם כאל "שכבה דקה".

סקירה קצרה של שיטות לא-הרסניות עיקריות למדידת עובי ציפוי.

שיטות שונות פותחו במיוחד למדידת עובי ציפוי כדי לענות על השונות בין שילובים שונים של ציפויים, שכבות ובסיס. המודד ישתמש בשיטות שונות, תלוי בשילוב בין עובי הציפוי וחומר הבסיס: השראה מגנטית, Micro resistance, eddy current, Beta- backscatter, X-Ray, Gamma או XRF.

שיטות המבוססות על קרינת מייננת

ישנן שלוש טכניקות לא הרסניות בסיסיות למדידת עובי ציפוי, העושות שימוש באינטראקציה של קרינה מייננת עם חומר:

- beta particle back scatter
- gamma X-ray back scatter
- X-ray fluorescence

שיטת ה-beta backscatter מבוססת על תופעה של התפזרות של אלקטרונים (חלקיקי בטא) החוצה מפני השטח.

בדרך כלל נעשה שימוש באיזוטופ פחמן 14 כמקור לפליטת חלקיקי בטא.

לעירור אנרגיה מסוימת של המקור, העוצמה של התפזרות חלקיקי בטא החוצה ממטרה עבה הוא פרופורציוני למספר האטומי, Z של ההתפזרות. לכן כדי לבצע מדידה אפקטיבית של עובי ציפוי על בסיס, חייב להיות הבדל בין המספר האטומי של חומר הבסיס לחומר הציפוי של לפחות ב-5 יחידות (או כ-20% יחסית). לכן שיטה זאת לא תתאים למדוד ציפוי של ניקל ($Z=28$) על גבי נחושת ($Z=29$). לעומת זאת היא תעבוד יפה מאוד כאשר מודדים בדיל המצפה פלדה. אם משתמשים באיזוטופ פחמן 14 (מקסימום אנרגיה בטא של 155keV , זמן מחצית חיים 5760 שנים) לצורך מקור מעורר, ניתן למדוד ציפוי עד עובי של 3 מ"ג לס"מ². יש לשים לב שעובי ציפוי מבוטא במסה חלקי יחידות שטח, יותר מאשר בעובי אבסולוטי, ליניארי. דבר זה אופייני לשיטות המבוססות על קרינה מייננת שכן העוצמה של ההתפזרות או של קרינה פלואורסנטית תלויה קודם כל במסה שקרוי "ציפוי פני השטח", או מסה חלקי יחידת שטח של הדוגמא. ע"י חלוקה של המסה הנמדדת, חלקי יחידת שטח על ידי ציפוי מסוימת של ציפוי, ניתן להגיע לעובי ציפוי לנארי.

חסרונות:

יש צורך במקורות רדיו-אקטיביים המצריכים רישוי מיוחד.
נתן לבצע בדיקת עובי ציפוי של שכבה אחת בלבד.
לא ניתן לבדוק באמצעות השיטה רק חומרים חד מרכיבים.
מוגבלת לגיאומטרית פני שטח.

Gamma X-ray back scatter

שיטות ה-גמא או X-ray משמשות גם הן בעוצמת ההקרנה המפוזרת כמדידה של העובי של השכבה המפזרת. עם זאת העוצמה של קרני הגמא או ה-X-Ray המפוזרות היא גם פונקציה של הרכב הציפוי. זה פותח אפשרות לא רק למדוד את עובי שכבת הציפוי אלא גם את המספר האטומי הממוצע (הרכב החומר). קרני גמא או X-Ray הנלכדות בדוגמא יכולות להתפזר עם איבוד אנרגיה (incoherent or Compton scattering) או בלי איבוד אנרגיה (coherent scattering). ה-Compton scattering תלויה מאד במספר האטומי הממוצע של החומר. אחת הדוגמאות היותר מעניינות של יישום שיטה זו היא הזיהוי של קורוזיה בשלדת פלדה מתחת למעטה האלומיניום של מטוס. כאשר אלמנט עשוי אלומיניום עובר קורוזיה, נוצר ריק במקום המתכת המוצקה. הריק, המתמלא באוויר ותחמוצות ברזל, משנה את העוצמה של הקרינה המפוזרת. אופייני שבשיטה זו יעדיפו מקורות איזוטופיים שכן הם פולטים monoenergetic X or gamma rays שמיצרים שיאים (פיקים) Compton scattered מוגדרים מאד.

שיטת ה-XRF עושה שימוש בתופעה של יצירת קרני X אופייניים בחומר המוקרן עם קרן מספיק אנרגטית של גמא או X ממקור חיצוני. קרן ה-X האופיינית יכולה להשפיע גם על הציפוי וגם על חומר הבסיס. בכך ניתן להגדיר את עובי הציפוי גם ע"י מדידת עוצמת קרני ה-X המעוררות בציפוי או ע"י מדידת עוצמת קרני ה-X המעוררות בחומר הבסיס, שכן הן מוחלשות ע"י ציפוי בעל עובי עולה. הקרינה המעוררת יכולה להיות מחוללת ע"י שפופרת X-Ray או ע"י איזוטופים מסוימים. ניתן ליישם XRF לציפויים שהם דקים מידי בשביל שיטת beta scattering.

שיטת XRF לעובי ציפוי

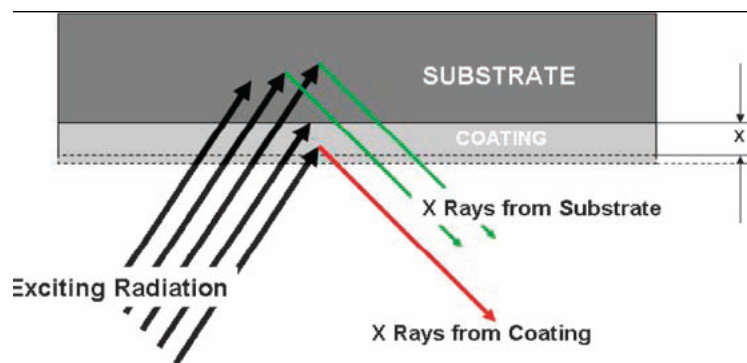
תיאוריה

הדיון כאן בבדיקת ציפויים בשיטת XRF מוגבל לגבי דוגמאות של שכבת ציפוי בודדת על שכבה בודדת של בסיס. למערכות ציפוי מודרניות יכולות להיות שכבות ציפוי רבות ושונות בהרכבים שונים ועוביים שונים. ניתן לעשות אנאליזה של מערכות רב-שכבתיות ומורכבות כאלה ע"י ספקטרומטר XRF ייעודי המשתמש בתוכנה יסודית מבוססת-פרמטרים שיכולה לנהל עד 7 שכבות שונות בעלות הרכבים כימיים שונים. עם זאת, גם מכשירים אלה דורשים שסדר השכבות יהיה ידוע מראש.

כפי שצוין קודם לכן, ניתן להגדיר עובי ציפוי ע"י מדידה גם של עוצמת ה-X-RAY המעוררת (excited) באלמנט הציפוי או העוצמה של ה-X-RAY המעוררת באלמנט של חומר הבסיס. במקרה הראשון, עליה בעוצמת ה-X-RAY תואמת לעליה בעובי הציפוי. כמה שהציפוי יהיה עבה יותר, כך יהיו ה-X-RAY אלומתיות יותר. במקרה השני, עליה בעובי הציפוי גורם לירידה בעוצמת ה-X-RAY מחומר הבסיס שכן הם מוחלשות ע"י שכבת הציפוי. ההגדרה לגבי השיטה העדיפה תלויה ביישום הספציפי.

לא משנה באיזה שיטה נשתמש, חייבים לענות על הדרישה החשובה ביותר המבטיחה יישום של המדידה: **האלמנט הנבדק יכול להיות קיים או בציפוי או בחומר הבסיס, אבל לעולם לא בשניהם.** לעיתים קרובות, כאשר מודדים עובי ציפוי על שכבות פלסטיק דקות, יש יתרון בהנחת השכבה המצופה או כנגד שכבה שטוחה של גב-מתכת ולמדוד את עוצמת האלמנט בגב דרך השכבה. שיטה זו מאפשרת למדוד עובי של שכבת פלסטיק או נייר לא מצופים. בנוסף, אנו דורשים שההרכב כימי של הציפוי או חומר הבסיס יהיו קבוע.

פליטה של קרני X בחומר ציפוי X-Ray excited in coating



תרשים סכמטי- ציפוי יחיד על חומר בסיס וקרניה נפלטת ומוקרנת (exciting and emitted radiation).

טווח עובי הציפוי הניתן למדידה

מוזר, אך טווח עובי הציפוי הניתן למדידה מוגדר כטווח הערכים לגביהם היחס של העוצמה המנורמלת- כמו בתרשים 4.3- נופל בין 0.05 – 0.95. זה כך בגלל שציפויים דקים יותר בדר"כ יוצרים קרן X שהיא חלשה מידי מכדי למדוד אותה בצורה מהימנה, בעוד שמעבר ליחס של- 0.95 אות קרן ה-X מאבד את הרגישות לשוניות של עובי. לכן, הקריטריונים לעובי מקסימלי/מינימלי הניתן למדידה, m_{max} & m_{min} . באופן מקרי, ניתן להשתמש באותו הקריטריון לטכניקות של backscatter של גבי קרני גמא או X.

ברוב הציפויים המתכתיים, ניתן למדוד עוביים מכמה 10^{-5} מ"מ, ועד לכמה 10^{-3} מ"מ, בעוד שציפויים לא-מתכתיים צפופים פחות, העובי הניתן למדידה גדול יותר בפקטור 10 לפחות.

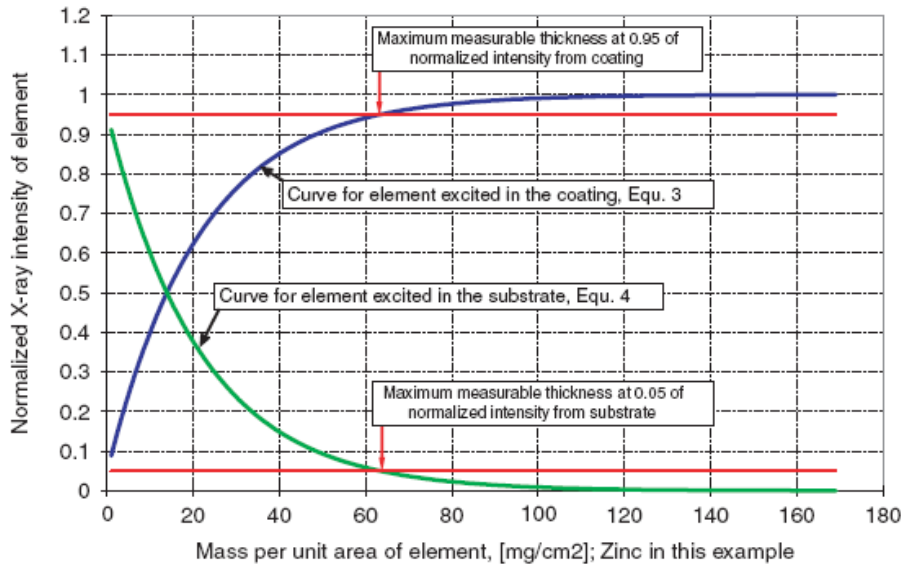


Figure 4.3 Typical shape of calibration curves for determination of coating thickness by X-ray fluorescence; the curves are plotted for the element zinc.

אם ידועה העוצמה הספציפית של ציפוי פשוט, מאלמנט אחד, אזי ניתן להגיע בקירוב לעובי המקסימלי הניתן למדידה מהעקומה בתרשים 4.4. למשל, אנו יכולים להגדיר את העובי המקסימלי של ציפוי אבץ טהור דרך העוצמה של קו אבץ $K\alpha$ בציפוי. המספר האטומי של אבץ הוא 30, ובנוסף מהנראה בתרשים 4.4. אנו יכולים לקרוא את המקסימום מסה/יחידת שטח לגבי ציפוי אבץ- m – שהיא כ- 65 מ"ג ס"מ².

בחירה של מצבי אנאליזה אופטימאליים

לאופטימיזציה של מצבים אנאליטיים יש השפעה ישירה על איכות התוצאות. למשל, סוג עובי הציפוי והטווח הנדרשים למדידה יכתיבו את בחירת אנרגיית העירור (סוג האיזוטופ או המתח הגבוה של שפופרת ה-X-ray. באופן דומה, לבחירה להשתמש בקרני X שניוניות, מהציפוי או מחומר הבסיס, תהיה השפעה על עוצמת ודיוק המדידה. אנו נדון בנושאים אלה ע"י התייחסות לדוגמאות המודגמות בתרשימים שלמטה.

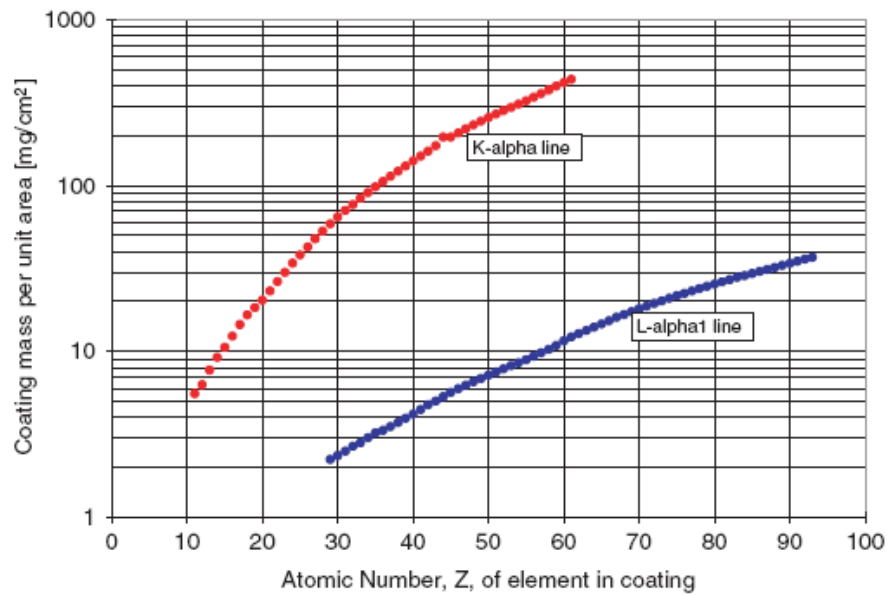


Figure 4.4 Maximum coating thickness measurable by K_{α} or $L_{\alpha 1}$ X-rays excited in coating as a function of atomic number, Z , of an element.

תרשים 4.5. מראה דוגמאות למדידה של זהב או כסף על גבי חומר בסיס עשוי ניקל, ובדיל על נירוסטה, כולם עושים שימוש בעירור ע"י קרינת גאמא 59.95 keV ממקור של ^{241}Am , 30 mCi . ציפוי ניקל עם זהב או כסף הינו שכיח ביישומי אלקטרוניקה בעוד שיצרני פלדות מצפים לעיתים קרובות את הסגסוגת בבדיל כדי למנוע קורוזיה.

טווח הציפוי ומקור העירור

קל לראות שכדי למדוד טווח רחב של עובי ציפויי בדיל, יש צורך בקרני X מעוררות בדיל בציפוי. לכן, כדי לעורר קרני X אלה, אנו צריכים להשתמש במקור בעל אנרגיה גבוהה מספיק, כמו ^{241}Am או שפופרת קרני X העובדת במתח גבוה (HV) של לפחות 35 kV . עם זאת, אם נתרכז בציפוי דק מאד של בדיל, אנו יכולים לשקול למדוד דרך קרני X מעוררות ע"י ברזל בפלדה כחומר בסיס, שגם מאפשר להשתמש במקור פחות אנרגטי, כמו קדמיום 109 או שפופרת קרני X העובדת ב-HV נמוך יותר.

ע"י לימוד תרשים 4.5 אפשר לבצע התבוננות אחרת בעלת ערך לפיה כאשר אנו עושים אנאליזה של ציפוי של מתכת אחת שלקרני ה-X שלה יש אנרגיה דומה לאלמנט של החומר, יש הבדל קטן בלבד בין עירור בציפוי או בחומר הבסיס. זה ידוע בדוגמא של זהב על ניקל. שתי העקומות מאפשרות פחות או יותר את אותו טווח עובי. המצב משתנה אם נתחשב במקרה של כסף על גבי ניקל. כאן K_{α} של קרני ה-X של הכסף ב- 22.1 keV ו- 25 keV הם הרבה יותר אנרגטיות מאשר 8.47 keV של K_{α} קרני X של ניקל.

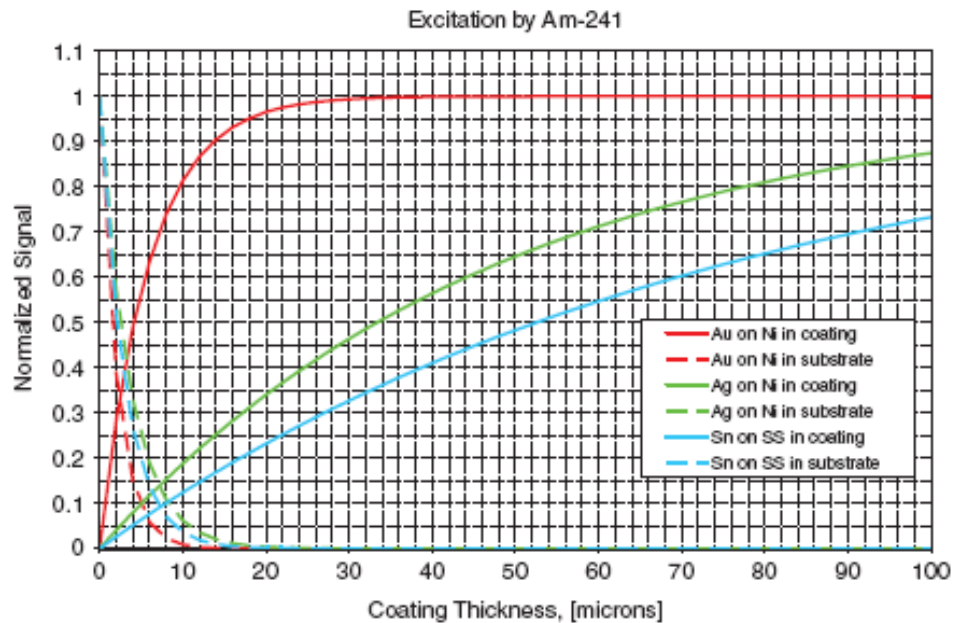


Figure 4.5 “Calibration” curves for gold or silver on nickel and for tin on stainless steel.

Table 4.1 Properties of radioisotope sources used in portable XRF analyzers.

Radio-isotope	Half-life (years)	X- or γ -ray energy (keV)	Photons per disintegration
^{55}Fe	2.7	Mn K X-rays (5.9, 6.5)	0.28
^{109}Cd	1.3 (464 days)	Ag K X-rays (22.1, 25); γ -rays, at 88.03	1.02; 0.04
^{241}Am	432.7	γ -rays, at 59.54; Np L X-rays (11.9–22.2)	0.36; 0.43

כתוצאה מזה, מדידה עם קווי כסף מציעה סדר חשיבות שהוא בעל טווח גדול (רחב) יותר של עובי הניתן למדידה מאשר הניקל מציע עם ה- $K\alpha$ של קרני ה-X שלו.

הדיוק והרגישות של הבדיקה

רגישות S-

רגישות של שיטה אנאליטית מוגדרת בצורה לא פורמאלית כיחס בין שינוי האות הנמדד לשינוי של ריכוז האלמנט שגרם לשינוי האות הזה. ככל שהיחס גדל, כך השיטה נחשבת למדויקת יותר. מתמטית, רגישות מבוססת כנגזרת של עקומת התגובה של המכשיר מעל השינוי התואם של ריכוז החומר שעובר אנאליזה. למשל, במקרה שלנו עקומת התגובה היא עוצמת קרינת הפלאורסנט של האלמנט בציפוי, I_{fc} , כפונקציה של מסה חלקי יחידת שטח- m של האלמנט באותו הציפוי:

במילים אחרות, רגישות שווה לשיפוע המקומי של עקומת הכיול. זה מודגם בתרשים 4.6 שלמעלה. אם נחשב את הרגישות המקומית ב- 15mg cm^{-2} עבור עקומה 1, נקבל:

$$S_1 = 0.21\text{cps mg}^{-1}\text{ cm}^2$$

לעקומה 2, $S_2 = 0.08\text{ cps mg}^{-1}\text{ cm}^2$, שהם כמעט פי 3.

אם נביט שוב בתרשים 4.5, נוכל לראות בקלות שעקומת זהב על ניקל מציעה רגישות גבוהה יותר מאשר כסף על ניקל. מה אפשר להרוויח מכך? למשל, יש ציפויים שהם אינם אלמנט יחיד, כמו אבץ-פוספונט על פלדה. ה-stoichiometry של הציפוי הוא קבוע, ולכן אפשר להשתמש בקרני X גם של זרחן וגם של אבץ לצורך אנליזה. לסוג זה של ציפוי יש עוביים שהם טובים בתוך היכולות של קרני X של זרחן ואבץ. עם זאת, זרחן מציע רגישות טובה יותר מאשר אבץ, ולכן עובי ציפוי נמדד בדרך קרני X של זרחן.

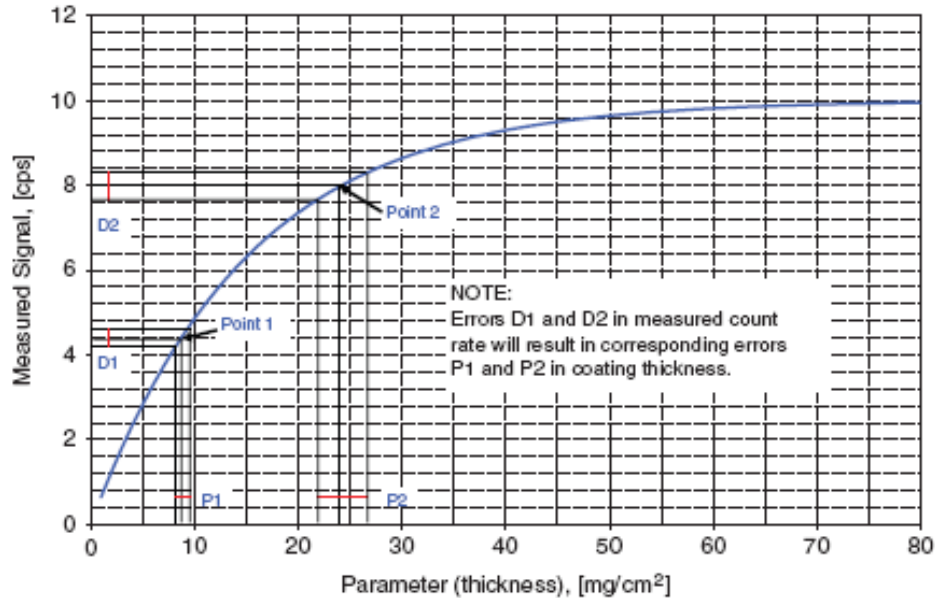


Figure 4.7 Dependence of measurement error on calibration curve.

דיוק

דיוק מדידה מושפע מכמה פקטורים, אחד מהם הוא שזוהי הבחירה הנכונה של החלק המופעל בעקומת הכיול. זה מודגם בתרשים 4.7. בואו נשקול 2 נקודות על העקומה המוצגת בתרשים 4.7. בהנחה שהציפוי הנמדד מפיך בזמן מדידה נתון סיגנאל של 4.4 cps, עם שגיאה של ± 0.2 cps, הוא יראה עצמו ביחס לעקומה המודגמת ב $8.5 \pm 1.0 \text{ mg cm}^{-2}$ של עובי ציפוי (נקודה 1 בתרשים 4.7). זה בערך 11.7% של השגיאה היחסית. אבל אם העוצמה הנמדדת מהציפוי היא כעת 0.8 cps, השגיאה שלה תעלה בגלל הסטטיסטיקה הנספרת לבערך ± 0.3 cps, שבעצמה תומר ל- $24 \pm 2.5 \text{ mg cm}^{-2}$ זה תואם לבערך 10.5% שגיאה יחסית. ניתן לראות שבזמן שהשגיאה היחסית ירדה, הערך המוחלט עלה פי 2.5 ולא פי 1.5, רק בגלל העקומה השונה (או הרגישות) של עקומת הכיול בנקודה 2 לעומת נקודה 1. אם זה לא יתקבל, דרך פשוטה אחת להוריד את השגיאה המוחלטת, P2, היא להגדיל את זמן המדידה שכן זה יגרום לכך שהשגיאה היסודית, D2, בספירת האותות תהיה קטנה יותר.

סיכום ומסקנות

מדידת עובי של ציפויים מתכתיים ואל-מתכתיים מהווה יישום אידיאלי ל-XRF. מתכות אופייניות המשמשות לציפוי, הינן בין היתר טיטניום, אלומיניום, אבץ, זירקוניום, כרומטיות ופוספאטיות, כלומר: לפלדה לפני טיפול TiN, למשל, עובדת טוב לחומרים למכונות על בסיס ברזל. CrC, עם התנגדות הגבוהה שלו לחמצון בטמפרטורות גבוהות, נמצא בשימוש ביציקות בעוד שטונגסטן קרביד/פחמן (wc/c) מיועד לצפות ולהגן על מרכיבים מדויקים הנמצאים תחת עומס גבוה. גירים ומנוע-גיר, וחלקי מנועים. רוטניום ורודיום המצפים

רשתות טיטניום או ניקל, נמצאים בשימוש לאלקטרודות ביצור של כלורונים ע"י אלקטרוליזיס. כל הציפויים הללו ניתנים למדידה בקלות ע"י XRF.

לסוגים רבים של ציפוי ניתן להתייחס כאל שכבה דקה- thin film, המאפשרים כיוול ואנאליזה בצורה פשוטה. דוגמא ראשית לשיטה של שכבה דקה היא איסוף חלקיקי אוויר על תווך מסנן. למעשה, שיטה של שכבה דקה נותנת כ"כ הרבה יתרונות על פני הגישה של דוגמה בצבר bulk-, שהרבה אנליסטים מעדיפים להמיר את הדוגמא מצורה של צבר לצורה של שכבה דקה ואח"כ לעשות לה אנאליזה. זה נכון במיוחד ל- trace analysis.

הטווח של יישומי ציפוי ש-XRF נייד יכול לענות עליהם היא גדולה במפתיע- מתעשייה, דרך איכות סביבה, לאמנות וארכיאומטריה, וממש לאחרונה אפילו לשטח של בריאות הציבור. יש גם צורך נרחב לציפויים ביוצידיים על פריטים הנמצאים בשימוש יום-יומי במקומות ציבוריים כמו בתי"ח, בתי"ס, מתקנים צבאיים, מעונות מגורים ועוד. הביוצידיים המשפיעים ביותר הם אלה המכילים יונים של כסף או יוד. הם מיושמים בצורה של צבעים או כמרכיבים של סוג אחר של ציפויים שניתנים למדידה בקלות עם XRF. האפקטיביות של ציפויים אנטי-מיקרוביאליים תלויה בכמות הכסף או היוד, ולכן יש צורך לשלוט בריכוז שלהם (מסה חלקי יחידת שטח) בציפוי בזמן תהליך היישום, כמו גם לאחר שימוש ממושך. בהתחשב בריבוי המצבים האפשריים והחפצים שידרשו להיבדק, זה טבעי לענות על צורך זה **לביצוע בדיקות באתר** ע"י מכשיר XRF נייד.

חברת **ר.ב.מ. בע"מ בקרה ומיכון** עוסקת ביבוא, שיווק, ותמיכה בציוד לאנאליזת חומרים ולבקרת תהליכים. www.rbmltd.co.il