

## 高通量微区扫描 EDXRF 仪器设计

刘明博<sup>1,2</sup>, 赵雷<sup>1,2</sup>, 胡学强<sup>2</sup>, 倪子月<sup>1,2</sup>, 杨丽霞<sup>1,2</sup>, 贾云海<sup>1,2</sup>, 王海舟<sup>1,2\*</sup>

1. 钢铁研究总院, 北京 100081

2. 钢研纳克检测技术股份有限公司, 北京 100081

**摘要** 用多毛细管 X 射线透镜做光源的微区扫描型 EDXRF 仪器, 围绕出射焦斑对称放置 4~6 个 SDD 探测器, 设计软件控制 X 射线管、多个探测器、高精度移动平台, 同时进行数据采集、信号同步和结果分析, 从而开发完成 NX-mapping 高通量微区扫描型 EDXRF 仪器。由于多探测器的采用, 该仪器的信号强度得到数倍的提升, 且稳定性没有因为器件间的差异而变差, 同等条件, 同等用时的情况下, 测试标准偏差降为单探测器时的不足 40%。均匀样品 2 mm×2 mm 面扫描时, 400 个点的测试标准偏差与定点测试无差异, 说明运动机构和控制算法表现优异, 不会对测试结果产生影响。对于微区扫描仪器的焦斑尺寸, 用“荧光刀口实验”的方法, 对 Fe, Ni 和 Mo 元素进行了测试, 测得三种元素的有效焦斑尺寸最小值分别为 52.4, 49.3 和 39.03 μm, 各元素有效焦斑尺寸随原子序数的增加而减小, 这与多毛细管 X 射线透镜的设计原理相符; 实验还发现了各元素焦斑有效尺寸在极小值处对高度变化较为敏感的规律, 因此建议为了得到统一清晰的扫描图像, 要保持样品表面的平整。最后用 NX-mapping 仪器对某单晶高温合金样品的 Ni, Ta, W 和 Re 元素进行扫描和分布分析, 图像清晰, 枝晶结构明显可辨, 并且其中 Ni: Ka 特征线强度高达 220 kcps, 明显高于普通的 XRF 测试。在 NX-mapping 微区扫描型 EDXRF 仪器中, 由于多探测器的采用, 信号强度高, 测试精密度好, 随之测试时间可以缩短, 因此可以满足高通量测试的需求。

**关键词** 能量色散 X 射线荧光微区分析; 高通量; 单晶高温合金; 枝晶

**中图分类号:** O582 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)09-2752-05

### 引言

X 射线荧光(XRF)光谱分析是一种重要的元素定性和定量分析手段, 自 20 世纪 40 年代面世以来, 以其准确、快速、无损等优点在钢铁、冶金、建材、选矿、地质勘察、环保检测等领域得到了极其广泛的应用。进入 21 世纪, 随着 X 射线光源、光学器件和探测器技术的进步, 以 XRF 原理为核心的波长色散和能量色散型仪器围绕检测准确性和运行稳定性都有了非常巨大的进步, 同时针对不同的行业需求, 各大仪器厂商和学者相继开展了各自有特色的产品开发和應用研究<sup>[1]</sup>。

在 XRF 技术进步的同时, 随着产业升级和人们的认知不断向微观领域拓展, 单纯的宏观元素含量已经无法满足需求, 元素在样品中的微观分布越来越吸引人们的注意, 能量色散 XRF(EDXRF)仪器具有结构简单, 应用灵活等特点,

在其上加装多毛细管 X 射线透镜, 搭配扫描平台、设计光路结构和控制分析方法就可以进行 μm 尺度的微区多元素分布分析, 这就是微区扫描型 EDXRF 仪器<sup>[2]</sup>, 能够为研究人员提供一架元素含量维度的“显微镜”。

有学者用这种“显微镜”对岩矿样品、大气颗粒物<sup>[3]</sup>、松针<sup>[4]</sup>、玉米胚芽<sup>[2]</sup>等进行多种元素的分布分析, 获取到了其他检测方法无法感知的图景, 总结了许多有意义的发现和规律。

在材料基因组项目<sup>[5]</sup>提出的“成分-组织结构-性能”关联图谱概念及其实践中, 能够进行无损高通量检测的微区扫描型 EDXRF 仪器同扫描电镜、OPA 原位直读光谱、LIBS-OPA 等技术一道成为成分分布表征极为重要的手段<sup>[6]</sup>, 但常规的微区扫描 EDXRF 仪器主要照顾最大量的用户需求, 因此存在样品尺寸、扫描速度、测试精度等方面限制, 不能很好地满足高通量测试对于“分析更大样品”、“进行更快扫描”、“结果更加准确”的要求。

收稿日期: 2021-07-23, 修订日期: 2021-10-26

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52075509)资助

作者简介: 刘明博, 1981 年生, 钢铁研究总院博士研究生 e-mail: liumingbo@nscchina.com

\* 通讯作者 e-mail: wanghaizhou@nscchina.com

通过器件选型、结构以及电器的设计、扫描控制算法和分析方法的开发和持续优化，钢研纳克材料基因组项目团队完成了 NX-mapping 高通量微区扫描型 EDXRF 仪器的开发，本文对该仪器的主要结构和性能参数进行展示和介绍，并对多探测器对测试强度的影响，以及强度提升带来的测试精密度优化和各元素有效焦斑尺寸随着样品距离工作点远近的变化规律进行了详细的测试和描述。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

NX-mapping 仪器主要性能参数如下：

X 射线源：一体化多毛细管 X 射线源，50 kV/50 W，

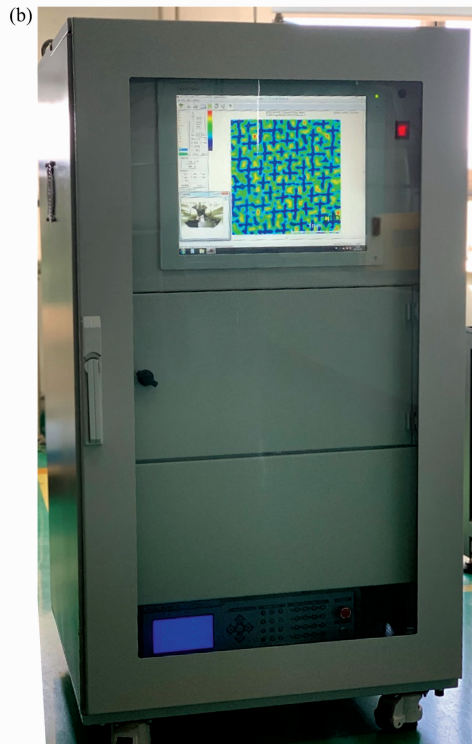
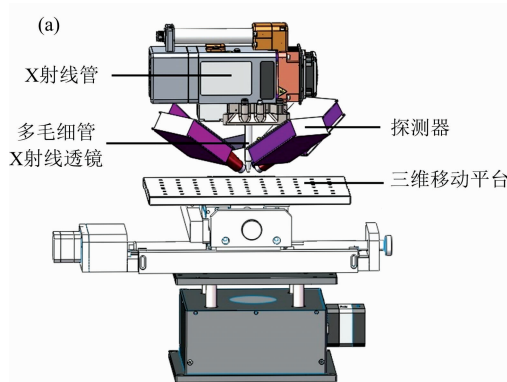


图 1 (a) 为 NX-mapping 核心结构示意图；  
(b) 为 NX-mapping 样机实物图

Fig. 1 (a) Layout of NX-mapping;  
(b) Prototype of NX-mapping

Mo 靶，焦斑直径  $15 \mu\text{m}$ (@Mo : Ka, 17.48 keV)，工作距离 10 mm。

探测器：对称摆放的 4~6 个窗口面积为 25 或 50 mm<sup>2</sup> 的 SDD 探测器，最小能量分辨率 129 eV(@Mn : Ka, 5.889 keV)。

样品移动平台：三轴移动范围 200 mm(X)×200 mm(Y)×100 mm(Z)，分辨率 2.5  $\mu\text{m}$ ，重复定位精度 3  $\mu\text{m}$ ，最大移动(扫描)速度 10 cm·s<sup>-1</sup>。

最大图像分辨率：16 k×16 k。

测试元素范围：元素周期表上 P 以后所有元素(真空气氛下可扩展至 Al 以后所有元素)。

通过仪器主体和辐射屏蔽结构的设计，控制电路、软件控制模块和扫描测试模块的开发，实现了四个探测器能谱数据的快速获取及分析，并与三维平台的高速运动实现同步，开发完成 NX-mapping 微区扫描型 EDXRF 仪器。

设计软件控制 X 射线管、多个探测器、高精度移动平台，同时进行数据采集、信号同步和结果分析

### 1.2 性能测试

#### 1.2.1 多探测器的影响

用 NX-mapping 仪器对钛合金样品进行定点测试，分别用 1 个探测器、3 个探测器和 6 个探测器进行测试，见表 1。

表 1 单探测器(25 mm<sup>2</sup>)，定点测试 400 次，  
40 kV/600  $\mu\text{A}$ /0.5 s(T)

Table 1 Static test of 400 times with one detector  
of 25 mm<sup>2</sup>, 40 kV/600  $\mu\text{A}$ /0.5 s(T)

特征线/cps	平均值(I)	实测 RSD/%	理论 RSD/%
Ti : Ka	1 7567.2	1.05	1.07
Fe : Ka	71.7	16.41	16.70
Co : Ka	40.7	24.09	22.18
Ni : Ka	55.1	19.88	19.05
Cu : Ka	37.9	25.35	22.97

表 1 中平均值为 400 次测试的平均值，实测 RSD 为 400 次测试的相对标准偏差，理论 RSD 根据如式(1)计算

$$\text{理论 RSD} = \sqrt{\frac{1}{IT}} \quad (1)$$

式(1)中，I 为测试平均值，T 为测试时间(0.5 s)。

表 2 三个探测器(3×25 mm<sup>2</sup>)，定点测试 400 次，  
40 kV/600  $\mu\text{A}$ /0.5 s(T)

Table 2 Static test of 400 times with 3 detector of  
25 mm<sup>2</sup> each, 40 kV/600  $\mu\text{A}$ /0.5 s(T)

特征线/cps	平均值(I)	实测 RSD/%	理论 RSD/%
Ti : Ka	5 3513.8	0.63	0.61
Fe : Ka	223.8	10.16	9.45
Co : Ka	123.9	14.73	12.65
Ni : Ka	163.3	12.93	11.07
Cu : Ka	113.2	14.77	13.29

从表 1，表 2 和表 3 三组测试可以得出如下结论：

(1) 同样条件下, 各元素特征线强度随探测器面积的增大而线性增加, 说明多个探测器位置对称且效率相等, 本测试 6 探测器由于是两种探测器的混用, 信号强度提升了 7.6 倍。

(2) 同等条件下, 多探测器带来实测 RSD 的显著下降, 最低降为单探测器的 35%。

(3) 三组测试的实测 RSD 与理论 RSD 基本相同, 说明测试精密密度没有随着探测器的增多而变差。

通过对称放置多探测器可以增加检测面积, 提升信号接收立体角, 提高测试信号强度, 且信号稳定性没有因为探测器间的差异而变差, 因此可以显著提升测试稳定性。

表 3 六个探测器 ( $4 \times 25 \text{ mm}^2 + 2 \times 50 \text{ mm}^2$ ), 定点测试 400 次, 40 kV/600  $\mu\text{A}$ /0.5 s(T)

Table 3 Static test of 400 times with 6 detectors ( $4 \times 25 \text{ mm}^2 + 2 \times 50 \text{ mm}^2$ ), 40 kV/600  $\mu\text{A}$ /0.5 s(T)

特征线/cps	平均值(I)	实测 RSD/%	理论 RSD/%
Ti : Ka	134 535.1	0.37	0.39
Fe : Ka	538.5	7.07	6.09
Co : Ka	295.2	10.97	8.23
Ni : Ka	362.7	9.61	7.43
Cu : Ka	240.5	12.51	9.12

### 1.2.2 连续扫描测试

用 6 探测器的 NX-mapping 仪器对一镜面不锈钢样品进行检测, 对比定点测试和面扫描测试的稳定性, 所用条件为 40 kV/600  $\mu\text{A}$ , 见表 4 和表 5。

表 4 定点测试 400 次, 单点 5 ms(T)

Table 4 Static still test of 400 times, 5 ms(T) each

特征线/cps	平均值(I)	实测 RSD/%	理论 RSD/%
Cr : Ka	74 193.2	5.06	5.19
Fe : Ka	181 819.0	3.06	3.32
Ni : Ka	11 230.0	13.30	13.34

表 5 面扫描  $20 \times 20$  pixels, 面积  $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ , 单点 5 ms(T), 线速度  $20 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$

Table 5 Scanning test of  $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  ( $20 \times 20$  pixels), 5 ms(T) each, speed with  $20 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$

特征线/cps	平均值(I)	实测 RSD/%	理论 RSD/%
Cr : Ka	74 482.4	5.04	5.18
Fe : Ka	182 682.3	3.08	3.31
Ni : Ka	11 257.8	13.23	13.33

分析表 4 和表 5 两组数据可以发现: 定点 400 次测试和  $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  范围内 400 个点的扫描, 两组测试各元素强度平均值无明显差异, 每组测试的实测 RSD 与理论 RSD 基本相同, 且两组测试各元素 RSD 也基本一致, 说明该样品在  $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  范围内足够均匀, 且测试稳定性不会受到仪器扫描运动的影响。

### 1.2.3 有效焦斑尺寸测试

依据 NX-mapping 仪器的结构, 设计了荧光测试方法的“刀口实验”<sup>[7-9]</sup>, 如图 2 所示, 0.1 mm 厚度的铁镍合金片和 0.1 mm 厚度的钼片分别作为刀口样品, 沿 X 轴正向移动做扫描, 每行扫描完毕后, 再沿 Z 方向移动一定距离, 重复 X 扫描, 最终绘出样品中铁和镍元素特征线强度随 X 和 Z 的分布, 如图 3。

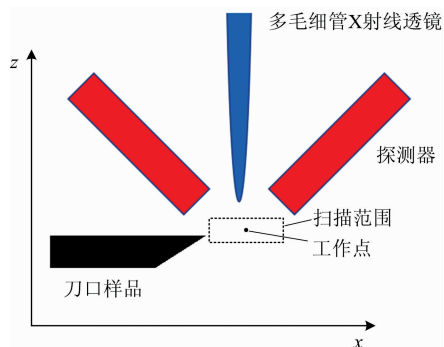


图 2 刀口实验示意图

Fig. 2 Layout of knife-edge experiment

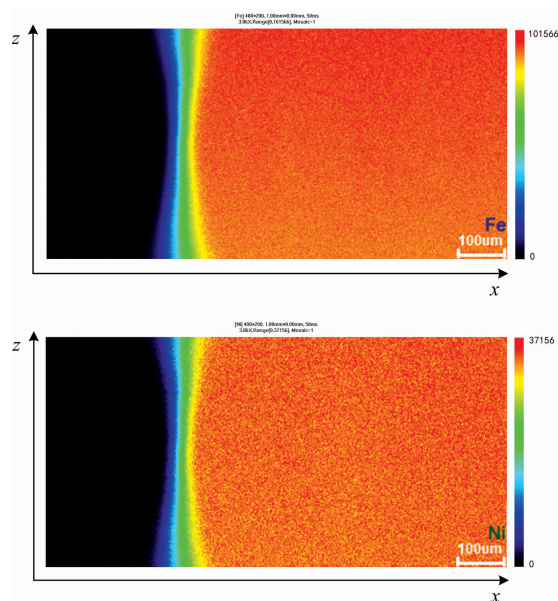


图 3 铁镍薄膜样品刀口实验 X-Z 扫描 Fe 和 Ni 元素特征线强度分布图

Fig. 3 Mapping of Fe and Ni in X-Z knife-edge scanning of Fe-Ni film

对其中的一行数据, 依次做平滑、求导和高斯拟合操作, 如图 4, 计算高斯函数半高宽, 作为光斑在该方向和该位置上对该元素的有效尺寸, 定义为该元素的“有效焦斑尺寸”, 图 4 中, 计算得到铁元素在该位置有效焦斑尺寸为  $56.7 \mu\text{m}$ 。

对图 3 中的每一行数据都重复上述步骤, 可得有效焦斑尺寸和样品与透镜工作点距离的关系, 如图 5。

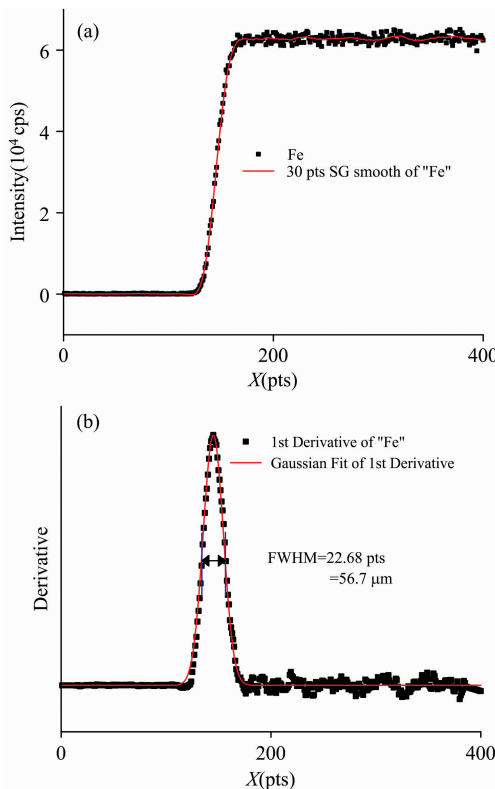


图 4 铁元素“刀口实验”有效光斑尺寸计算  
 Fig. 4 Calculation of effective focalspot size of Fe by knife-edge experiment

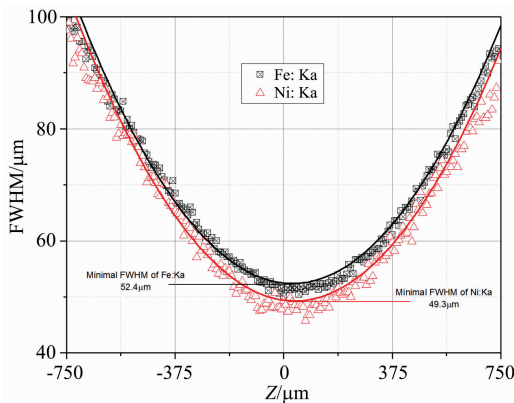


图 5 铁和镍元素有效光斑尺寸随样品高度位置的变化  
 Fig. 5 Trend of effective focalspot size of Fe and Ni with sample height

在图 5 中，对原始数据做二次拟合，求极值，可得 Fe 的有效焦斑尺寸最小值为  $52.4 \mu\text{m}$ ，而 Ni 有效焦斑尺寸最小值为  $49.3 \mu\text{m}$ ，用同样方法还获得了 Mo 有效焦斑尺寸最小值为  $39.03 \mu\text{m}$ 。

本节的测试可以得出如下结论：

- (1) 用本文介绍的荧光刀口实验可以进行元素有效焦斑尺寸的测定。
- (2) 各元素有效焦斑尺寸的大小随原子序数的增加而减小，这与多毛细管 X 射线透镜的设计原理相符。

(3) 本文测到 Mo 元素有效焦斑尺寸最小值为  $39.03 \mu\text{m}$ ，与多毛细管透镜标称的  $15 \mu\text{m}$  有较大差距，这是由于本文所用的“荧光刀口实验方法”，与标准“刀口实验”所用的对射直接测试方法有差别。

(4) 各元素焦斑有效尺寸在极小值处对高度变化较为敏感，仅在工作点正负  $150 \mu\text{m}$  高度范围内能保持较小焦斑，因此在实际测试中为了得到统一清晰的扫描图像，要保持样品表面的平整。

## 2 测试实例

使用 NX-mapping 仪器的最优测试条件对某单晶高温合金样品的枝晶结构进行了研究，测试条件为  $50 \text{ kV}/600 \mu\text{A}$ ，单点  $400 \text{ ms}$ ，扫描范围  $2.25 \text{ mm} \times 2.25 \text{ mm}$ ，间距  $0.01 \text{ mm}$ ，如图 6 为得到的 Ni, Ta, W 和 Re 四个元素的特征线强度分布图，可以看到清晰明确的枝晶结构，与该样品的设计初衷相符。

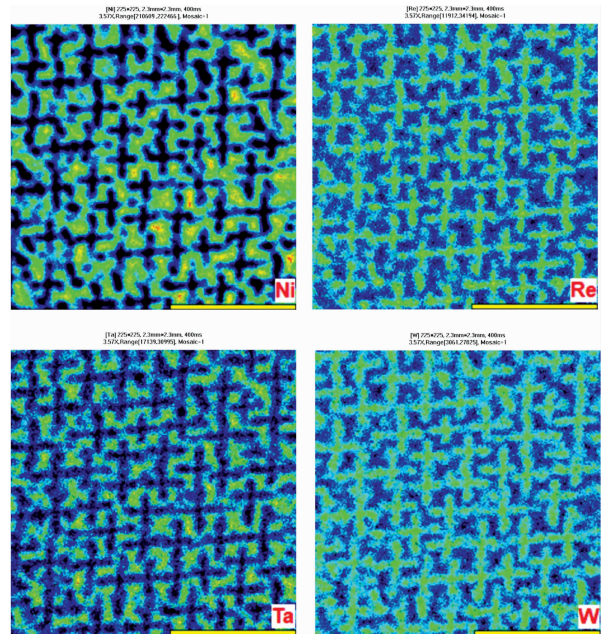


图 6 某单晶样品 Ni/Ta/W/Re 特征信号强度分布图  
 Fig. 6 Mapping of Ni/Ta/W/Re intensity in a single crystal supper alloy

从图 6 还可以看到 Ni 元素信号强度高达  $220 \text{ kcps}$ 。同等测试时间下，高强度意味着好的测试精度；同等精度要求下，高强度意味着测试时间的缩短。因此，多探测器带来的高强度测试，意味着 NX-mapping 可以满足高通量测试的需求。

## 3 结论

阐述了 NX-mapping 高通量微区扫描型 EDXRF 仪器的设计思路 and 性能参数，并从多探测器带来的高信号强度，以



及高信号强度对测试精密度的提升两个角度对仪器的性能进行了测试,证明了多探测器设计思路的有效性和可行性。

进行了均匀样品定点测试和扫描测试的稳定性对比,结果表明高速运动扫描测试没有对多个探测器和移动平台的同步产生影响,也没有影响到测试结果的稳定性。

用“荧光刀口测试”的方法对焦斑尺寸进行了测试,并总结了元素有效焦斑尺寸随着样品和工作点距离的变化规律,同时通过对 Fe, Ni 和 Mo 三个元素的测试,验证了元素有效焦斑尺寸随着能量提高而减小的规律,测得三种元素的有效焦斑尺寸最小值分别为 52.4, 49.3 和 39.03  $\mu\text{m}$ , 比透镜标

称焦斑尺寸 15  $\mu\text{m}$  要大,说明该方法与直接刀口测试方法有区别,但与透镜的设计规律相符。同时观察到元素的有效焦斑尺寸对样品表面高度较为敏感,仅在透镜工作点上下  $\pm 150 \mu\text{m}$  范围内能够保持,因此为了得到清晰准确的扫描图像,要求样品表面平整。

用 NX-mapping 仪器对某单晶高温合金样品的 Ni, Ta, W 和 Re 元素进行了分布分析,得到了清晰明确的枝晶结构图像,且由于多探测器的使用,信号强度高,测试精密度好,而同等精密度要求下,测试时间可以缩短,说明该仪器符合高通量设计的需求。

## References

- [1] YANG Ming-tai, TANG Hui(杨明太,唐慧). Nuclear Electronics & Detection Technology(核电子学与探测技术), 2011, (12): 1307.
- [2] LUO Li-qiang, SHEN Ya-ting, MA Yan-hong, et al(罗立强,沈亚婷,马艳红,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(4): 1003.
- [3] SUN Tian-xi, XU Guang-yu, LIU Zhi-guo, et al(孙天希,徐光瑜,刘志国,等). Acta Optica Sinica(光学学报), 2008, 29(9): 1833.
- [4] CHU Xue-lian, LIN Xiao-yan, CHENG Lin, et al(初学莲,林晓燕,程琳,等). Journal of Beijing Normal University • Natural Science(北京师范大学学报•自然科学版), 2007, (5): 530.
- [5] ZHAO Ji-cheng(赵继成). Chinese Journal of Nature(自然杂志), 2014, 36(2): 89.
- [6] Wang Haizhou, Zhao Lei, Jia Yunhai, et al. Engineering, 2020, 6(6): 621.
- [7] SUN Tian-xi, DING Xun-liang, LIU Zhi-guo, et al(孙天希,丁训良,刘志国,等). Chinese Physics C(中国物理 C), 2005, 29(10): 1017.
- [8] Vincze L, Wei F, Proost K, et al. J. Anal. At. Spectrom., 2002, 17(3): 177.
- [9] SUN Tian-xi, DING Xun-liang, LIU Zhi-guo, et al(孙天希,丁训良,刘志国,等). Acta Optica Sinica(光学学报), 2005, 25(10): 1436.

## Design of High-Throughput $\mu$ -EDXRF

LIU Ming-bo<sup>1,2</sup>, ZHAO Lei<sup>1,2</sup>, HU Xue-qiang<sup>2</sup>, NI Zi-yue<sup>1,2</sup>, YANG Li-xia<sup>1,2</sup>, JIA Yun-hai<sup>1,2</sup>, WANG Hai-zhou<sup>1,2</sup>\*

1. Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China

2. NCS Testing Technology Co., Ltd., Beijing 100081, China

**Abstract** A high-throughput  $\mu$ -EDXRF instrument named NX-mapping with polycapillary optics and 4~6 SDD detectors placed symmetrically around the emitted focal spot was developed. We designed the software to control the X-ray source, multiple detectors, and high-precision stage and carried out the work of data collection, signal synchronization and result analysis simultaneously. Due to the use of multiple detectors, the intensity of this XRF instrument was improved several times, and the RSD was reduced to 40% hasn't deteriorated due to the differences between several detectors and the moving stage. There is no significant difference between the RSD of scanning a uniform sample with 2 mm  $\times$  2 mm square 400 pixels and the fixed-point test, indicating that the motion mechanism and control algorithm performed well. The fluorescent knife-edge test was carried out for the effective focal size testing of NX-mapping. The minimum effective focal size of Fe, Ni and Mo elements are 52.4, 49.3 and 39.03  $\mu\text{m}$ . The law that each element's effective focal spot size decreases with the increase of atomic number is summarized, which is consistent with the design principle of polycapillary optics. It is also found that the effective size of the focal spot of each element is sensitive to the change of height at the minimum value. Therefore, it is recommended to keep the surface of the sample flat in order to obtain uniform and clear images. Finally, the characteristic intensity of elements Ni, Ta, W and Re of a single crystal superalloy sample were scanned and analyzed by NX-mapping. The images of the dendritic structure can be distinguished, and the intensity of the Ni : Ka characteristic line was up to 220 kcps, which was significantly higher than that of the ordinary XRF test. The NX-mapping  $\mu$ -EDXRF instrument with multiple detectors, which provide high signal intensity, good test precision and shorter test time, can meet the requirements of high-throughput testing.

**Keywords**  $\mu$ -EDXRF; High-throughput; Single crystal superalloy; Dendrite

\* Corresponding author

(Received Jul. 23, 2021; accepted Oct. 26, 2021)