

EPMAによる微小分析技術

化学部 田中耕治

Micro Analytical Technique by EPMA

Koji TANAKA

EPMA分析装置は、電気接点材料、電極、封着金属等の電子材料をはじめ金属の微小部品、異物などの金属試料を分析する際、特に有効な機器分析法である。

電子像による高倍率の表面観察をはじめ、組成や成分分布など多くの化学情報を収集することができる。今回は、この中から装置内の各種定量プログラムを使い、金属成分の定量化について検討を行った。

この結果、迅速にしかも高い精度で成分の定量化が可能であることがわかった。

1. 緒言

分析装置のシステム内にはいくつかの定量プログラムがあるが、最も一般的な定量化法としては、検量線法によるもので、類似の標準試料を使い、成分濃度とX線強度との相関関係から濃度を求めることができる。この方法は同種類の標準試料を準備できたら、他成分からの補正計算を行う必要がないので便利な方法である。

また、近年よく耳にするようになったZAF定量化法があるが、これは標準となる試料として純物質あるいは単純で安定した化合物を使い、これから発生するX線強度と未知試料の相対強度を3つの補正係数を用い、コンピュータ処理により算出する方法である。

さらに、EDSシステムによる定量化法は、標準となる試料が不用であり、未知試料の信号強度を補正して濃度表示が行える方法で、成分元素を指定すると極めて簡単迅速に組成を知ることができる。

これらの定量化法を使い各種の金属試料について分析精度の検討を行った。

2. 実験方法

2.1 試料調整及び測定条件

化学分析用の粒状試料（日本鉄鋼協会、日本軽金属総研等）を用いて作製した。

試料の適量を2液形の硬化樹脂により固定（30mm円径）し、試料表面をペーパー、バフ研磨を行い、鏡面仕上げとし、超音波洗浄後、乾燥、防チャージアップ処理を行い実験に用いた。

測定条件は、軽元素を除く一般元素については加速電圧20kVで、電流値は含有量により適宜変更して行った。

軽元素については電圧15kVにて行った。

観察試料面の一部を1,000倍の倍率で50mmスクウェア

（実測値1辺：50 μ m）について電子線を均一にスキャンさせX線を検出した。

分光結晶、検出器等の諸条件は、測定元素により最適条件を検討して設定した。

2.2 分析装置の基本構成

分析装置は、電子線源、電子線を絞り込むレンズ系、走査コイル、試料をX・Y（水平方向）、Z（上下方向）あるいは回転、傾斜を行う微動装置、および検出器や真空ポンプによって構成されている。装置の型式、分光・検出システム及び分光結晶のチャンネル構成は下記の通りである。

型式 JXA-8621MX型

日本電子工業(株)

分光・検出器システム

◎EDS：エネルギー分散型X線分光器によるSi(Li)半導体検出法

◎WDS：波長分散型X線分光器による比例計数管検出法

分光結晶チャンネル構成

チャンネル	分光結晶
1CH	STE/TAP
2CH	PET/LIF
3CH	LIF/PET
4CH	TAP/LDEB*
5CH	**LDE1/PET

*LDEB：Be・B専用結晶

**LDE1：軽元素用結晶

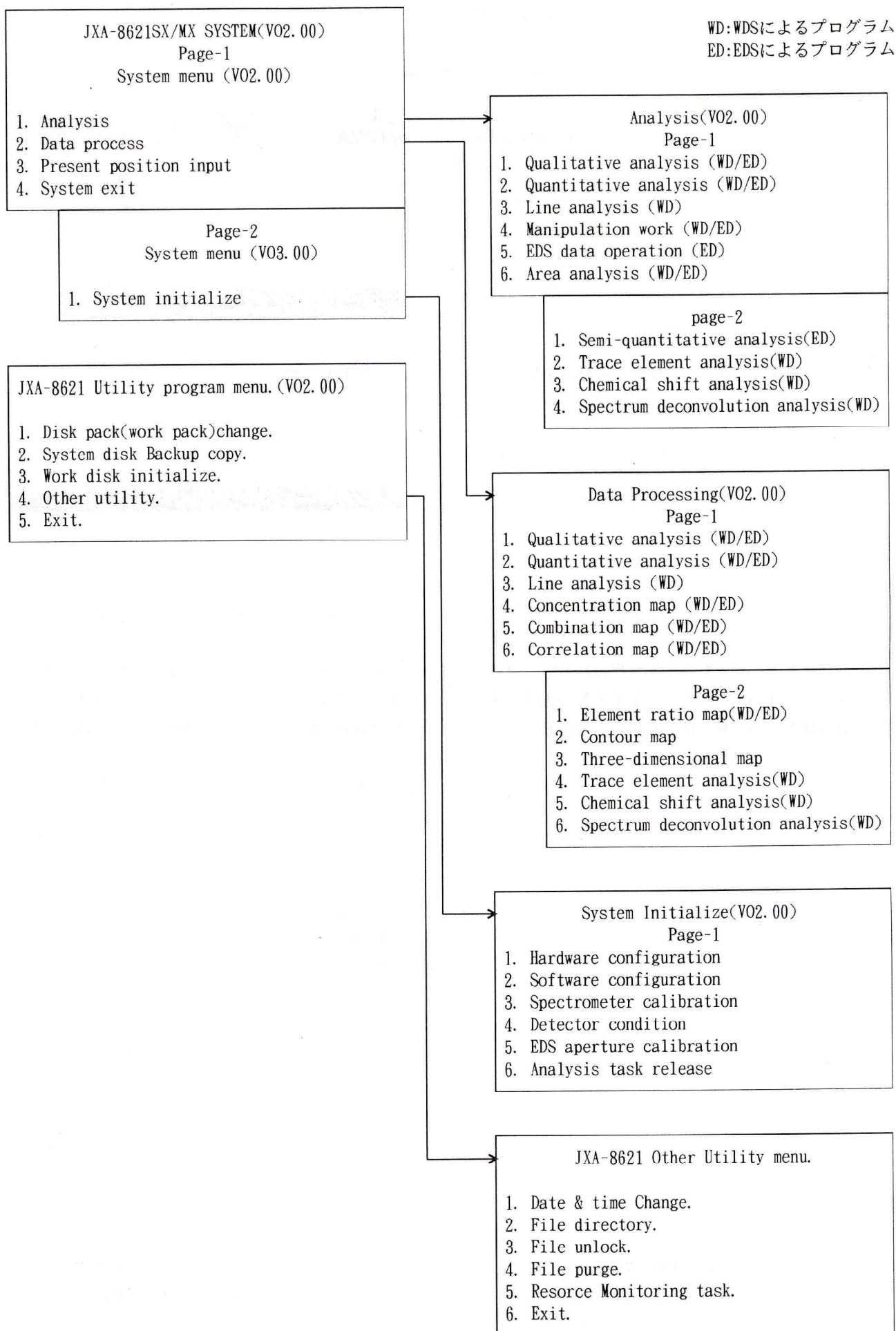


図1 システムソフトウェア構成

2. 3 システムソフトウェア構成

定量化法のほかにも多くのデータ収集が可能である。

線分析法や面分析法、微量成分検出法、化学シフト分析法などのプログラムが組み込まれており、収集したデータ加工により成分間の濃度分布に関する多様な化学情報を得ることができる。

また、測定条件の変更や試料及びビームの微動操作のコントロール入力、収集データの管理もこの中で行われる。

図1に全体の構成を示す。

3. 結果及び考察

3. 1 検量線法による定量化

既製の合金鋼標準試料（7試料）を使い、各成分の相関係数について検討を行った。

ケイ素、マンガン、クロム、ニッケル、モリブデンの一般成分に加え、炭素、リン、イオウ、窒素の軽元素について測定を行った。この結果、リン、イオウについては含有量が少ない（0.0NWt%）ために、0.9前後の相関係数となり、他の成分については0.95以上の数値が得られた。結果を表1に示す。

これは、軽元素のピークがブロードで含有量が少ないと測定角度が一定しないこと、また、炭素測定の際にカーボン蒸着が不可能であること、研磨処理の汚染があること等を考えあわせると高い精度での定量化が可能であることを示すものである。

なお、既製試料の場合はカーボン層を除去後、アルミナによる再研磨を行い使用した。

一例として、窒素について作成した検量線を図2に示す。

表1 各成分の測定範囲と相関係数

成分	測定範囲(Wt%)	相関係数
Si	0.3 ~ 1.2	0.9839
Mn	0.1 ~ 11.3	0.9994
Cr	0.3 ~ 47.8	0.9978
Ni	0.1 ~ 10.8	0.9986
Mo	0.02 ~ 2.0	0.9999
C	0.03 ~ 0.98	0.9506
P	0.006 ~ 0.04	0.9215
S	0.006 ~ 0.02	0.8821
N	0.01 ~ 0.28	0.9911

測定条件

加速電圧: 15KV
試料電流: $5 \times 10^{-7} \text{A}$
測定領域: $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$
分光結晶: LDE1

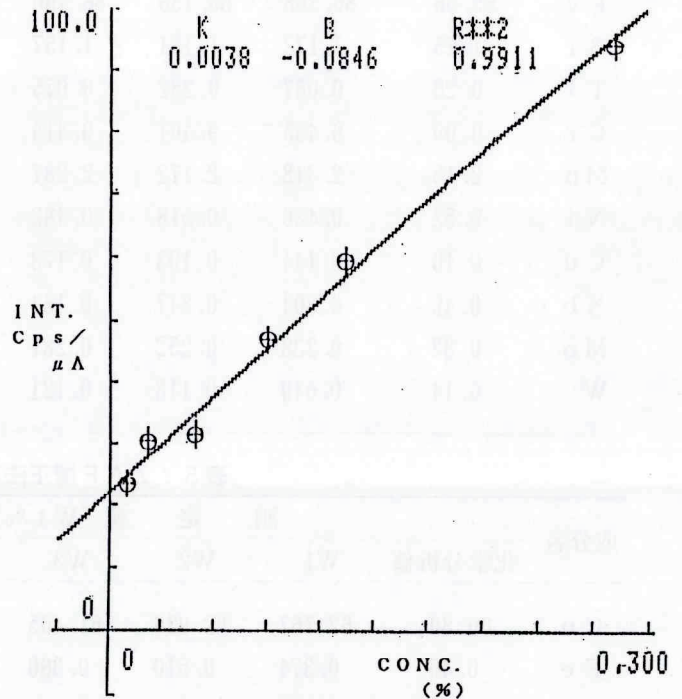


図2 窒素の検量線

3. 2 ZAF補正法による定量化

前述した試料調整に従い、作成した各種の金属試料について定量化実験を行った。低合金鋼をはじめ、ステンレス鋼、銅合金、アルミニウム合金、さらに铸铁、超硬合金について定量化の検討をした。

この結果、合金鋼や銅合金については表2、表3の通り精度良く結果を得ることが出来た。

化学分析値との相対誤差については、微量成分で誤差がやや大きい成分も見られるが、材種別の判定には十分に参考となりうる測定値と言える。変動係数については、各主成分では、銅成分を除くと1%未満、合金鋼中の数%を含有する成分では5%未満の低い数値となった。銅合金の各成分についても平均化すると10%未満であった。しかし、成分によっては変動係数が大きく、分析値にばらつきが見られるものもあり、測定値自体の変動によるものか、あるいは、試料自体の成分分布の変動によるものかについては、はっきりしない。

また、各種のアルミニウム合金については、マンガンや亜鉛を除く他の成分では、かなり変動係数が大きくなるものもあり、測定回数を増やすことにより化学分析値との近似値を得ることができた。これは、試料面の組織粒の大きさや偏析によるものと考えられる。

表2 ZAF補正法による合金鋼の測定例

成分名	測定値 (Wt%)					変動係数 (%)	相対誤差 (%)	
	化学分析値	W1	W2	W3	W4			平均値
Fe	85.56	86.308	85.156	86.460	85.265	85.797	0.69	+0.28
Si	1.25	1.172	1.181	1.157	1.245	1.189	2.83	-4.80
Ti	0.23	0.087	0.282	0.075	0.189	0.158	53.12	-30.4
Cr	9.09	9.455	9.401	9.415	9.400	9.418	0.24	+3.63
Mn	2.13	2.318	2.172	2.287	2.352	2.282	2.97	+7.04
Ni	0.52	0.486	0.518	0.482	0.526	0.503	3.83	-3.85
Cu	0.16	0.144	0.193	0.173	0.146	0.164	12.37	0
Nb	0.49	0.204	0.847	0.184	0.517	0.438	61.77	-10.2
Mo	0.33	0.238	0.252	0.281	0.298	0.267	8.82	-18.2
W	0.14	0.049	0.113	0.121	0.152	0.109	34.43	-21.4

表3 ZAF補正法による銅合金の測定例

成分名	測定値 (Wt%)					変動係数 (%)	相対誤差 (%)	
	化学分析値	W1	W2	W3	W4			平均値
Cu	60.80	62.767	62.926	61.405	63.528	62.657	1.24	+3.06
Fe	0.40	0.374	0.510	0.360	0.327	0.393	17.78	-2.50
Sn	0.18	0.186	0.161	0.175	0.183	0.176	5.49	0
Zn	35.73	34.515	34.807	35.424	34.944	34.923	0.94	-2.27
Al	1.03	0.946	1.069	0.989	1.028	1.008	4.53	-1.94
Mn	0.73	0.874	0.916	0.848	0.976	0.904	5.35	+23.3
Ni	0.305	0.318	0.308	0.322	0.330	0.320	2.48	+4.92
Si	0.69	0.634	0.818	0.676	0.770	0.725	10.09	+4.35

同様に鋳鉄材について炭素成分を検討したが、やはり分析値に大きなばらつきを示した。

超硬合金 (WC-C_o系) については、主成分のタングステンの平均変動係数が2.25%で、コバルトが8.80%、炭素については5%程度の含有量に対して8.85%の変動係数を示した。また、測定した4各試料とも3成分の分析結果がほぼ100%に近い数値となった。

3.3 EDSシステムによる定量化

本定量化法は、標準試料の測定や複雑な補正計算を行うことなく、検出された成分の感度曲線に基づいた濃度を算出する方法であり、迅速であると同時に高い精度も期待できる。

また、本法によると、焦点深度が深いために試料面の凹凸がさほど問題とならないこと、測定領域を大きく設定できるなどの長所がある反面、軽元素の検出定量が出来ないこと、多成分の信号の重なりがあり、WDSによる成分の確認が必要になるなどの短所も指摘されている。実測例と

してステンレス鋼の各成分について測定を行い、他の分析法との比較検討をした。

この結果は表4の通りで、ZAF補正法の測定と比較しても遜色のない近似値を得ることができた。

表4 ステンレス鋼の実測例 (Wt%)

	Fe	Ni	Cr	Mo	Cu
A	65.08*	11.80	17.41	2.46	0.22
B	66.48	11.80	17.06	2.39	0.21
C	64.84	11.78	17.70	2.14	0.20

A : 化学分析値

B : ZAF補正法

C : EDS定量化

* : Bal. 各成分差し引き後の値

4. 結 言

これらの定量化実験の検討結果から、つぎのことが判明した。

- 1) 合金鋼においてケイ素、マンガン、クロム、ニッケル、モリブデンの一般成分に加えて、炭素、リン、イオウ、窒素の軽元素についても検量線法により高精度の定量化が可能となった。
- 2) 合金鋼および銅合金について、Z A F 補正法による定量化実験で化学分析値との近似値を得ることができた。しかし、アルミニウム合金、鋳鉄材などの結晶粒が測定領域に大きく影響するような試料については、測定値間の変動係数が大きくなるため何らかの工夫が必要である。
- 3) E D S システムによる定量化実験の結果、Z A F 補正

法による測定値と近似した値を得ることができた。このため、E D S システムによる迅速定量化が可能であることがわかった。

- 4) 各種定量プログラムにより、一般材料に限らず超硬合金をはじめ新素材や複合材料への応用が考えられる。

参 考 文 献

- 1) 日本電子データム(株)講習テキスト " E P M A の分析技術 "(1989)
- 2) 日本電子データム(株)講習テキスト " E P M A の定量分析 "(1989)
- 3) 副島啓義 : " 電子線マイクロアナリシス "(1989)