



入門講座

分析試験法編-9

電子線マイクロアナリシス(EPMA)

土谷康夫
Yasuo Tuchiya

鋼管計測(株) 分析センター 次長

Electron Probe X-ray Micro Analysis

1 はじめに

電子プローブ・マイクロアナライザーEPMA (Electron Probe (X-ray) Micro Analyzer) は、目的とする分析試料(固体)の表面に細く絞られた電子線を照射して、試料から発生する特性X線を検出することにより、試料を構成している元素とその量を知ることができる分析機器である。

1949年にフランスのCastaingとGuinierがその原理を発表し¹⁾、1950年代に装置の実用化がなされた。国内の産業界では1962年に八幡製鐵所(現新日本製鐵)に導入されたのが最初である²⁾。以降、後を追うように競って鉄鋼主要メーカーが導入したことで、鉄鋼界がEPMA普及の主舞台を担った。導入当初の鉄鋼での応用面で特筆すべきは、鉄鉱石や鋼中に存在する非金属介在物の組成分析への応用であろう。その後、原料から製品に至るまでの鉄鋼製造プロセスのほぼ全工程において、製造技術の進歩向上に多大な貢献を成したことで、鉄鋼界ではたちまちのうちに不可欠な分析機器としてその価値が認められて現在に至っている。

今日では、EPMAの舞台は全ての固体材料に及んでおり、分析機器の中では扱う材料が群を抜いて多く、あらゆる分野の材料評価にその威力を発揮している。

2 EPMAと化学分析法の比較³⁾

EPMAは一口でいえば元素分析機器である。一般的には単に元素分析といえば、湿式による化学分析法がまず連想される。EPMAと化学分析の大きな違いは分析領域である。化学分析は対象となる試料・分析領域がバルク(cmオーダーの体積)であり、得られる分析値はバルクの平均値となる。そのため、分析領域中に特定元素の偏析や、非金属介在物・析出物、あるいは小さな異物が存在していても、それらを分析値からただちに見出すことはできない。一方、

この点(1/1000mm)の大きさが
EPMAの分析領域

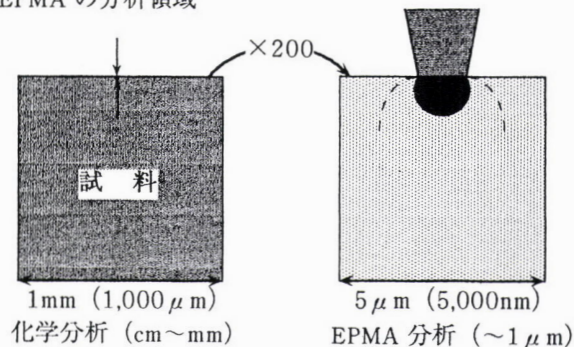


図1 化学分析とEPMAの分析領域概念³⁾
(EPMA分析は塗りつぶされた領域)

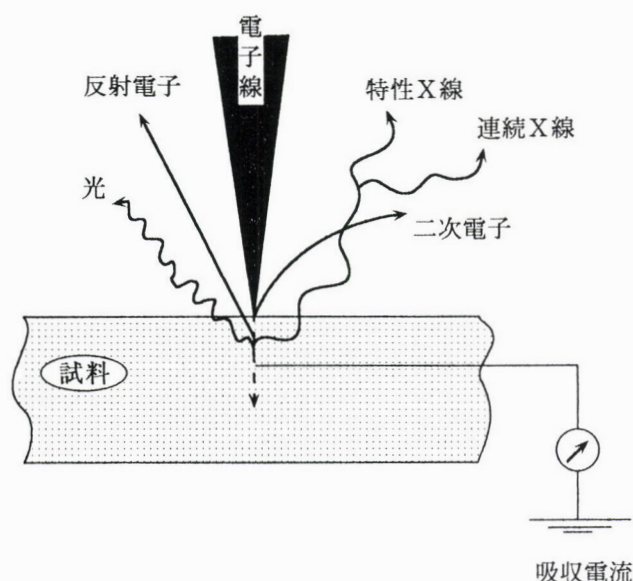
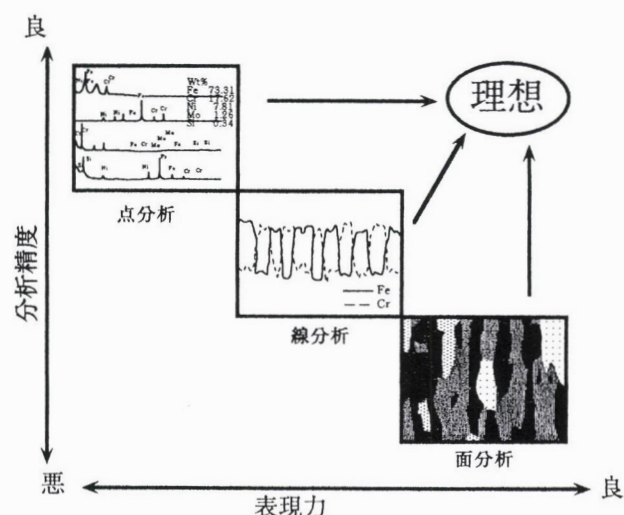
EPMAは対象となる分析試料は化学分析と同じくバルクであっても、そのバルク中での試料の不均一性を分析対象とし、分析領域は大方がマイクロ(mmからμmオーダー、1μm=1/1000mm)領域である。

図1にEPMAと化学分析の分析領域比較を示した。EPMAが化学分析に対して、いかにマイクロな領域の分析であるかが伺える。ちなみに、EPMAは物理分析と呼ばれる。

3 EPMAでわかること³⁾

図2に試料と照射した電子線との相互作用によって生じる現象をEPMA分析を対象にして示した。EPMAの分析基本は元素分析であり、その元素分析に利用されるのが特性X線である。EPMAは特性X線を検出することで、電子線を照射した場所(μmオーダー)に、どのような元素($_4\text{Be}$ 以上、定性分析)が、どのような割合(0.001wt%以上、定量分析)で存在しているかを知ることができる。

定性・定量分析の方法として、基本的に、1)点分析：試料上のある点での分析、2)線分析：試料上のある線上での

図2 試料と電子線の相互作用現象 (EPMA対象)³⁾図3 EPMA分析手法の精度と表現力⁴⁾

分析（基本的に直線で点分析の連続）、3) 面分析：試料上の特定領域（ある面積）をテレビ画面のように電子線を連続で走査する分析。の三つの方法があり、最小分析領域は $1\mu\text{m}^3$ であるため、EPMAは微小部分分析、局所分析とも呼ばれている。

以下にEPMAの能力を具体的に並べてみる。

- ① 固体試料表面の ${}_{4}\text{Be}$ 以上の元素の定性分析。
- ② 最小 $1\mu\text{m}$ から最大 $200\mu\text{m}$ 領域（深さ $1\mu\text{m}$ ）の平均組成分析（精度の良い定量分析、点分析）。
- ③ 最小 $10\mu\text{m}$ から最大数cm領域（深さ $1\mu\text{m}$ ）の元素分布分析（特性X線像、面分析）。
- ④ 最小数 μm から最大数cmオーダーのある線上（線幅 $1\sim 200\mu\text{m}$ 、深さ $1\mu\text{m}$ ）における指定元素の分布分析（線分析）。

図3に点分析、線分析、面分析のそれぞれの関係を概念的に、分析精度と分析結果の表現力で示した⁴⁾。精度では、点分析>線分析>面分析で、表現力では、面分析>線分析>点分析となる。以上、ここで示された内容はEPMAでできることの基本にすぎない。詳しくは参考図書に委ねたい⁵⁾。

4 簡単な原理

4.1 特性X線の発生

特性X線（固有X線とも呼ばれている）は、原子に電子線を照射することで発生する（分析試料は全て原子で構成、すなわち試料は原子）。その発生原理は、本入門講座の蛍光X線分析法⁶⁾で紹介された一次X線を電子線に置き換えれば後は同じである（X線照射で励起された特性X線を蛍光X線と呼んでいる）。

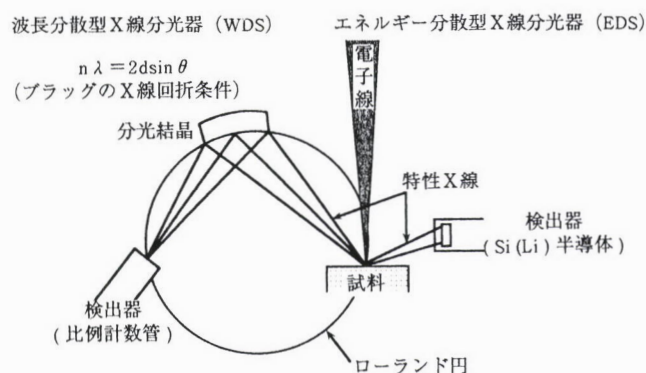
4.2 特性X線の検出

特性X線を検出する方法は二通りある。一つは波長分散型X線分光器WDS (Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer)、いま一つはエネルギー分散型X線分光器EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer)である。図4にWDSとEDSのX線分光法の概念図を示した³⁾。

4.2.1 WDS法

WDSは電磁波である特性X線の波長から元素を知る方法である。ブラッグのX線回折条件を利用した分光器で、分光結晶と検出器で構成されている。試料と分光結晶ならびに検出器は、幾何学的な集光条件としてローランド円と呼ばれる一つの円周上に位置している。

試料より発生した特性X線は分光結晶（格子間隔： d ）で回折され、その回折角度（ $\sin\theta$ ）を求めることで波長（ λ ）がわかり、元素を知ることができる。

図4 特性X線分光法の概念³⁾

4.2.2 EDS法⁷⁾

EDSは特性X線のエネルギーから元素を知る方法であるが、その機能は極めて簡単である。Liを拡散させたSi半導体が検出器で、これはX線の固体電離作用を利用したものである。検出器に入ったX線は、そのエネルギーに比例した電子・正孔対を生成させ、それが電流パルスとして取り出される。このパルス波高は入射X線(特性X線)のエネルギーに比例しているので、この量を増幅すれば入射X線のエネルギースペクトルを得ることができ、そのエネルギー値から元素を知ることができる。

WDSとEDSは、試料から発生したまったく同じ特性X線を検出して元素分析を行っているが、さまざまな得失がみられる。表1にWDSとEDSの分析特性の比較を示した³⁾。

表1 WDSとEDSの分析比較³⁾

	WDS	EDS	コメント
①分析限界濃度 5B ~ 9F 11Na ~ 92U	0.01 ~ 0.05 wt.% 0.001 ~ 0.01 wt.%	1 ~ 10 wt.% 0.1 ~ 0.5 wt.%	・厳密な数値ではない。 ・概してWDSの方が一桁優れる。
②エネルギー分解能	~10eV	~150eV	・EDSは定性分析時、重畳元素に注意、また状態分析不可
③分析電流	多い	少ない	・EDSは二次電子観察条件で分析、微小領域の定性分析に優れる。
④表面凹凸試料	不可	可	・但し、定性分析に限る。
⑤分析元素	4Be以上	5B以上	・EDSは通常の検出器では11Na以上となる。
⑥定性分析時間	遅い	速い	・但し、①~⑤に同じ
⑦低倍率分析 (電子線走査)	500倍~	20倍~	・試料移動の場合は同条件
⑧定量分析精度	同	同	・定量値に対する精度

5 定量分析

EPMAの定量分析は、化学分析で一般的に行われている検量線法とEPMA独自の理論計算法の二通りがある。いずれも分析試料(濃度未知試料)より発生した特性X線の強度(量)と、標準試料(濃度既知試料)のそれを比較することにより定量分析を行っている。そのために、標準試料が準備できなければ定量分析を行うことはできないが、正しく分析がなされれば、定量分析値の絶対値はその誤差を1%前後に収められるとされている。EPMAでも化学分析と同程度の分析精度が得られることになる。

5.1 検量線法

検量線法は分析試料の組成(構成元素)と類似した標準試料を数種類(最低3種類)準備しなければならないために、化学分析で日常的に行われているのとは少し異なり、EPMAの局所分析に適した特定分野にしか適用することができない。言い替えれば、局所分析用の標準試料の準備が難しいということである。標準試料が準備できれば、定量分析を目的とする元素の既知濃度と特性X線の関係を図5のようにあらかじめグラフ化しておく(検量線を作成しておく)、グラフ化した検量線と同一測定条件で分析された分析試料中の目的元素の特性X線強度から目的元素の含有濃度を求めることができる。

検量線法は、標準試料が準備できれば簡単で精度の良い分析値が得られる定量分析法である。EPMAで日常的に行われているのは、鉄鋼中の微量元素(C, Si, Mn, P, S)の分析であろう。これは、比較的鉄鋼の標準試料の入手が容易であることによる。

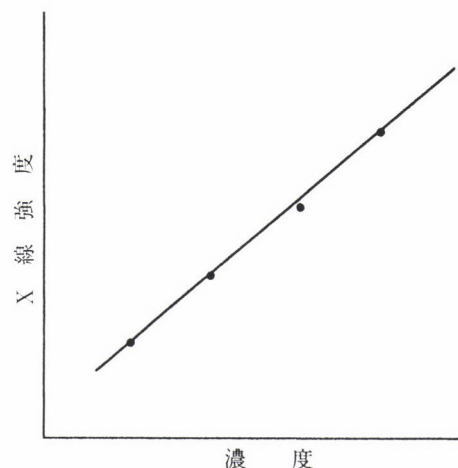


図5 検量線

5.2 理論計算法

現在一般的に行われているのがZAF(ザフ)と呼ばれている補正計算法である。分析試料から発生する特性X線の強度は、基本的には重量濃度に比例している。すなわち、含有量が多ければ多いほどその元素の特性X線強度は増加する。例えば、A元素を含む分析試料から発生したA元素の特性X線強度と、A元素100%の標準試料から発生したA元素の特性X線強度の比(相対強度と呼ばれている)は、発生する特性X線が重量濃度に比例していることから、分析試料中のA元素の重量濃度を示しているはずである。しかし、実際には分析試料と標準試料が同一条件で分析されていても、両方で特性X線の発生に係るさまざまな物理現象が異なり、結果として比例性が崩れて、相対強度は真の重量濃度を示さない。ここで、さまざまな物理現象とは、

- 1) 原子番号効果Z(電子線は試料を構成している元素や濃度によつて試料への侵入深さが異なる。)
- 2) 吸収効果A(試料の内部で発生した特性X線は一部試料に吸収される。)

表2 ステンレス鋼のEPMA分析値と化学分析値の比較⁹⁾

(wt%)			
元素	相対強度	ZAF補正後	化学分析値
Fe	60.76	62.19	62.03
Cr	25.86	23.60	23.72
Ni	12.38	13.30	13.26
Mn	0.24	0.24	0.23
Si	0.24	0.36	0.37

3) 蛍光励起効果F (試料中で発生した特性X線は、電子線励起以外に試料を構成している他の元素の特性X線に励起されて発生した特性X線-蛍光励起-も含まれている。)

である。すなわち、分析試料と標準試料で特性X線の発生寄与率や吸収度合、並びに蛍光励起量は異なるため、その効果が相対強度が真の濃度を示さない。この三つの効果をZAF効果と呼んでいる。

ここでは、補正計算法の中味の解説は文献に委ねて⁸⁾、相対強度のZAF効果補正後の値を肌で感じるに止める。表2にステンレス鋼のEPMA定量分析結果(相対強度値、ZAF補正計算値)と、化学分析値を示した⁹⁾。補正計算値は化学

分析値とほぼ同じ値を示している。

ZAF補正計算による定量分析に関しては是非理解したいことは、分析試料の構成元素が確定しないと定量値は求められないということである。すなわち、A元素だけを定量して下さいという分析依頼(指示)はありえない。もちろん、構成元素確定のための定性分析は確実に成されなければならない。

6 分析事例

ここでは、3章で示したEPMAの基本的分析手法の具体例を、鉄鋼材料を中心にして示す。

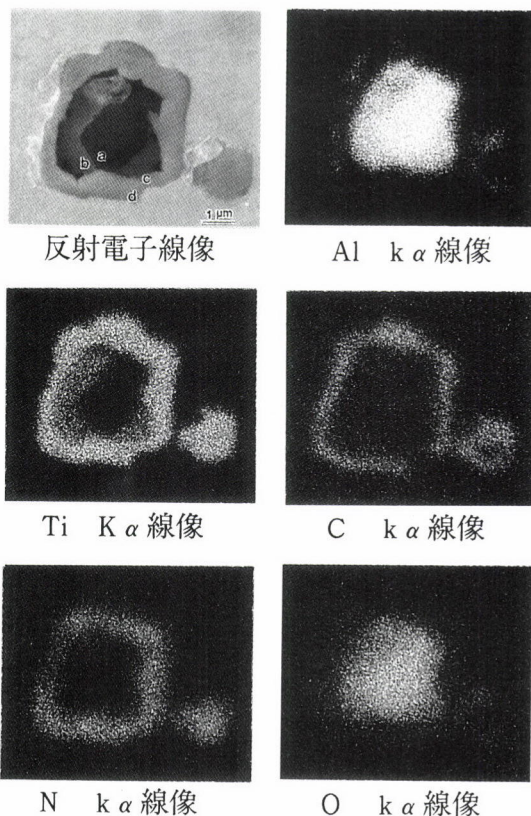
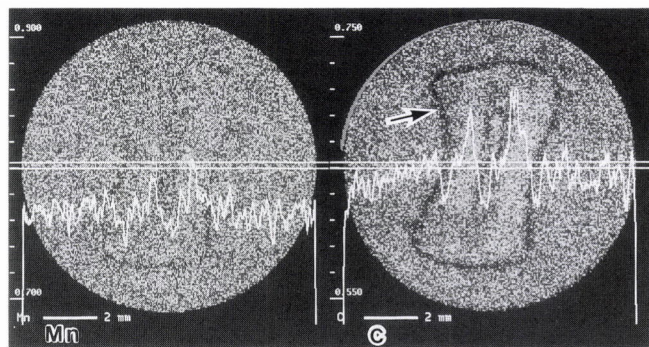
6.1 鋼中の非金属介在物の分析(面分析)¹⁰⁾

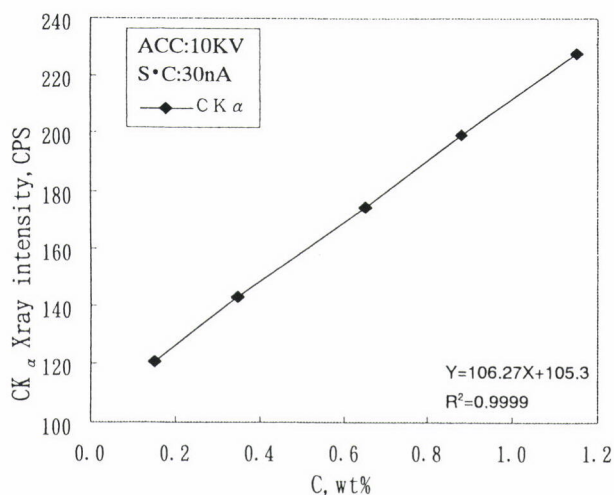
図6は鋼中にみられた非金属介在物の面分析例である。この非金属介在物は、中心部(a,b)が酸化物で、その周囲(c,d)が炭・窒化物の構造である。外周を覆っているチタン(Ti)の炭・窒化物をよくみると、その輪の内側がTiNで、外側がTiCの構造となっている。また、TiNとTiCの輪はその幅がいずれも1 μ m以下であるが、両者の輪の大きさの違いが明瞭に区別されている。

6.2 ばね用炭素鋼の分析(面分析：カラーマッピング、線分析)

カラーマッピング¹¹⁾は試料面上の10 μ m $\times$ 10 μ m程度のミクロ領域から10cm $\times$ 10cm程度のマクロ領域までの元素分布をカラー画像として、二次元表示する面分析法である。

図7¹²⁾はスプリングコイル(径10mm)断面の、炭素(C)とマンガン(Mn)の分布を示すカラーマップ像と、画像中の2本の指定線間の平均濃度を示す線分析の結果である。Cのマッピング像は0.02%程度のC濃度の低いインゴットパターン(矢印部)を明瞭に示している。このカラーマッピング法は1980年代から、図6に示された特性X線像に代って利用され始めた手法である。

図6 鋼中にみられた非金属介在物の形態と特性X線像¹⁰⁾図7 スプリングコイル断面のMn、Cの分布¹²⁾

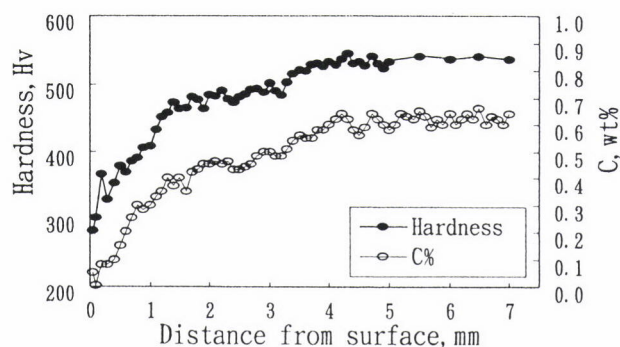
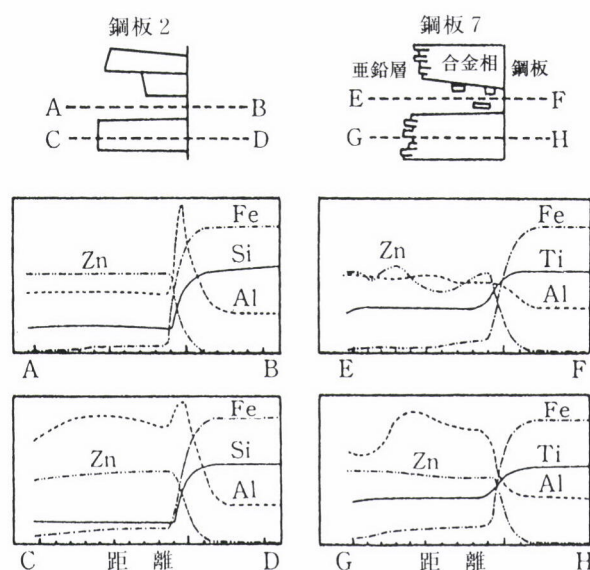
図8 鉄鋼中の微量炭素の検量線¹³⁾

6.3 炭素鋼表面の脱炭層の分析(点分析、検量線法定量分析)¹³⁾

図8に鉄鋼中の微量炭素(0.15~1.15wt%)の検量線を示した。図9は鉄鋼表面が脱炭(炭素が抜ける)した材料の、表面から深さ方向に対する(断面研磨された試料表面から内部に向かっての)炭素濃度と硬さ分布が示されている。炭素濃度は図8の検量線から求められている。炭素濃度と硬さ分布がよく対応しており、鉄鋼中の局所的な微量炭素分析が検量線法により精度よく分析されている例である。逆にこの種の定量分析は、EPMAの検量線法でなければできないし、精度も得られない。

6.4 溶融亜鉛めっき鋼板の分析(線分析)

溶融亜鉛めっき鋼板は、被覆亜鉛と鋼板との界面に通常、鉄-亜鉛合金層が形成される。この合金層はめっき層の密着性(めっき層の剥がれにくさ)に深く関わり、その生成状態はめっき条件(めっき浴組成・温度、めっき時間)と鋼板の成分によって変化することが知られている¹⁴⁾。図10は溶融亜鉛めっき鋼板の断面研磨面の線分析結果である¹⁵⁾。鋼板2(Si添加鋼)と鋼板7(Ti添加鋼)は同一条件でめっきされているが、Si添加鋼の合金層の発達していない所(A-B)は鉄と合金層界面で、アルミニウム(Al)の鋭いピークがあるのに対し、Ti添加鋼(E-F)はAlの濃化が認められないことがわかる(Alはめっき浴中に添加されており、鉄-亜鉛合金層の生成・成長を抑制する働きがある)。このように断面試料を作製することにより、EPMAを用いて界面での元素濃化を調べることができる¹⁶⁾。

図9 脱炭材のC%分布と硬さ分布¹³⁾図10 溶融亜鉛めっき鋼板断面の元素分布¹⁵⁾

7 まとめ

EPMAの魅力は、分析目的であるどのような元素が、どのような割合で存在しているかといった、それぞれの試料が持つ性状を素直に表現してくれる(データ解釈が容易)ことにある。本講座では、鉄鋼材料を中心としたEPMAでできることの基本は示したつもりである。詳しくは参考文献を参照していただきたいが、実際にEPMAを利用(分析依頼)する時のポイントは、何が知りたいのかその分析目的を明確にすることであろう。

引用・参考文献

- 1) R. Castaing, A. Guinier: Electron Microscopy, Proc. Delft Conf., (1949)
- 2) 浜田広樹: 日本電子EPMA・表面分析ユーザーズミーティング資料, 東京, (1994)
- 3) 土谷康夫: 電子プローブ・マイクロアナライザー, 日

- 本表面科学会編，丸善(株)，(1998)
- 4) 土谷康夫，北原保子，湯田恭子：第14回電子線マイクロアナリシス研究懇談会資料，島津製作所，東京，(1995)
- 5) EPMAに関する参考となる図書，文献
- a) 日本表面科学会編：電子プローブ・マイクロアナライザー，丸善(株)，(1998)
- b) 内山郁，渡辺融，紀本静雄：X線マイクロアナライザ，日刊工業新聞社，(1972)
- c) 副島啓義：電子線マイクロアナリシス，日刊工業新聞社，(1987)
- d) 鎌田仁：最新の鉄鋼状態分析，アグネ技術センター，(1979)
- e) 合志陽一，佐藤公隆：エネルギー分散型X線分析，学会出版センター，(1986)
- f) 表面科学基礎講座テキストブック，日本表面科学会，(1982～1998)
- g) 福田安生，土谷康夫：表面科学，6，4，(1985)，43.
- 6) 小野昭紘，成田正尚：ふえらむ，3，(1998)，414.
- 7) 合志陽一，佐藤公隆：エネルギー分散型X線分析，学会出版センター，(1986)
- 8) EPMAの定量分析に関する文献
- a) 市ノ川竹男：応用物理，34，(1965)，858.
- b) J. Philibert：Proc. 3rd. Intern. Symp. on X-ray Optics and X-ray Microanalysis, Stanford, (1962)，379.
- c) P. Duncumb, S. J. B. Reed：Proc. of Seminar on Quantitative Electron Probe Microanalysis, (1968)，133.
- d) S. J. B. Reed：Brit. J. Appl. Phys., 16, (1965)，913.
- 9) 加藤昭実：X線マイクロアナライザ講習テキスト，日本電子ハイテック，東京.
- 10) 土谷康夫：X線マイクロアナライザによる工業材料の分析技術とその応用セミナーテキスト，技研情報センター，東京，(1983)
- 11) 田口 勇，浜田広樹，谷誠一郎：製鉄研究，313，(1984)，93.
- 12) 加藤昭実：電子プローブ・マイクロアナライザー，日本表面科学会編，丸善(株)，(1998)
- 13) 西村堅一郎，三井武吉：第14回電子線マイクロアナリシス研究懇談会資料，島津製作所，東京，(1995)
- 14) 土谷康夫，寺坂正二：鉄と鋼，68，(1982)，S376，S1107.
- 15) 西本昭彦，稲垣淳一，中岡一秀：鉄と鋼，68，(1982)，278.
- 16) 土谷康夫：日本電子EPMA・表面分析ユーザズミーティング資料，東京，(1998)

(1998年9月24日受付)