

# 電子線マイクロプローブX線微小分析での分光X線 $K\alpha$ $K\beta$ の 振舞い差等による定量値の検討

Examination of Quantitative value by X-ray  $K\alpha$   $K\beta$ 's behavior on Electron Probe Microanalyser

工学部技術部第一技術系

中村 昇二

Shoji NAKAMURA (Department of Technique)

Two years ago, Mie university installed a new epma-system in cooperative research center. The Standardless semi-quantitative analysis program of EPMA give us the satisfactory data without making standard specimens. Therefore, generally speaking, this Standardless semi-quantitative analysis program is increasing use in the beginners of EPMA analysis. However, if we selected some parameters easily, we'd get extraordinary data. Then, in this paper, we make a comparative studies of the difference in quality between Standardless semi-quantitative analysis program and Quantitative analysis program on selected parameters mainly.

Key words : characteristic x-rays, epma, quantitative analysis, hardness test,

## 1. はじめに

我が三重大学の地域共同研究センターに電子線マイクロプローブX線微小分析（以下EPMAという）が設置され二年が経過した。そんな中、発表者は工学部の機械工学実験担当者から工学実験（Hardness-Test）で用いるCr-Mo Steelの組成分析を依頼された。これは、現在の実験実習担当者が配属されるかなり以前に当工学部に納入されたものであり材料の検査証明書等は存在していないという理由からである。そこで、発表者は元素分析が比較的簡便におこなえるEPMAの半定量分析プログラムを用いることにより化学組成データをだすことにした。

EPMA分析で用いられる半定量分析プログラムは、標準試料を作成するという手間が除けるため簡便であり、ある程度満足のいく結果が出せる。従って、一般的に初心者等は比較的利用する機会が多いかと思われる。しかし、簡単な操作過程である半定量プログラムであっても安易に個々のパラメータを選択すると考えられないような結果をだすことになってしまう。

例えば、試料をEPMA本体に装填し分析するだけの半定量分析プログラム過程であっても、そこに分光X線 $K\alpha$ 、 $K\beta$ の選択だけは測定者が任意にしなければならない。この分光X線 $K\alpha$ 、 $K\beta$ の選択による半定量結果は発表者が想像していた値よりかなり大きな差が発生することになる。

そこで、今回は半定量分析プログラムでの分光X線 $K\alpha$ 、 $K\beta$ の振舞いを含め各パラメータ選択における半定量・定量結果の精度・差異等を中心に考察し、EPMA・JXA-8900Rでのスタンダードレス半定量分析プログラムと定量分析プログラムを比較検討してみたい。

## 2. 供試体

本測定実験で用いられた供試体は本学工学部機械工学科工学実験での硬さ試験で用いられるCr-Mo Steelである。供試体は押し出し成形された直径36mmの丸棒材を旋盤加工により厚さ20mmに切り出し、その後測定面をエメリー紙により鏡面仕上げを施した。図1に工学実験用供試体の形状を示す。

工学実験では本供試体を用いてブリネル硬さ、ロックウェル硬さ、及びピッカース硬さの測定試験をおこない各種材料の機械的性質の比較検討をしている。

## 3. 電子線マイクロプローブX線微小分析

測定に用いたEPMAは本大学地域共同研究センターに設置されている（株）日本電子製・JXA-8900Rでおこなった。

EPMA分析は基本的に電子銃から発生した電子線マイクロプローブが加速されて、収束レンズ・対物レンズを通過し微小な大きさに絞られる。絞られたビームを試料表面に照射することによりビームと試料との相互作用から、透過電子・反射電子・吸収電子・二次電子・オージェ電子とX線・光などの電磁波が放出され<sup>(1)</sup>、上記ビームのX線（特性X線）を用いて微小分析をおこない各種元素における定性・定量分析、線・面分析等をおこなうものである。図2にX線測定分光系図を示す。

## 4. 測定実験

EPMA・JXA-8900Rには応用プログラムとして定性分析プログラム・定量分析プログラム・面分析プログラム・線分析プログラム・相分析プログラム波形分離プログラム・スタンダードレス半定量プロ

ラム・検量線プログラム・薄膜定量分析プログラム・連続自動分析プログラム等の各種プログラムが付属されている。

今回は、一般的によく利用されるスタンダードレス半定量プログラムについて以下に示した3つのテーマを取り上げ半定量プログラムを考察し、操作上の注意点及び半定量プログラムの可能性等を探究した。

#### 4-1. フルスキャンモードと元素指定モード

一般的に初心者へのEPMA分析講習時においては測定元素名が既知であるにもかかわらず、元素指定モードを用いない方法を使用し65から250mmまで分光結晶を全走査している。しかし、これは時間は大幅に長くなることは勿論のことであるが、半定量分析結果において走査範囲の異なったこの二法は精度上無視できない差異が生じた。図3に我々がおこなったフルスキャンモードと元素指定モードにおけるCr-Mo SteelでのCr とMoとの化学組成比を示す。測定条件はAcc.Voltage 15.0Kv、Probe Dia. 50 $\mu$ m、Curr. 4E-08A、Accumulation 2 でおこなった。

図から、理論上CrとMoは概ね5.3 : 1の割合で組成しているのであるが、フルスキャンモードでは走査時間を5倍以上費やしたにもかかわらず、CrとMo

の組成比は2.904 : 1であった。しかし、元素指定モードにして測定した値は4.46 : 1になり精度は上昇しかなり理論値に近づいた。

以上から、フルスキャンモードでおこなうよりも元素指定モードで走査するほうが時間は短縮されることは勿論のこと組成比も理論値に近づくことを示している。従って、既知試料での半定量分析プログラムを実行する場合は元素指定モードを用いることが有効であると考えられる。但し、ここで注意を要することは勿論試料によって差が生じるのは当然であるが、我々の経験から酸化物等でのこれら各半定量プログラム結果はより鮮明に各差が生じた。

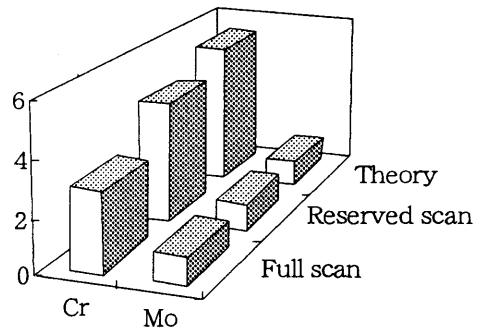


Fig. 3 Effect of scanning mode on component ratio

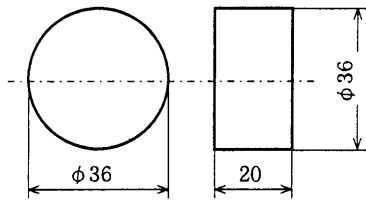
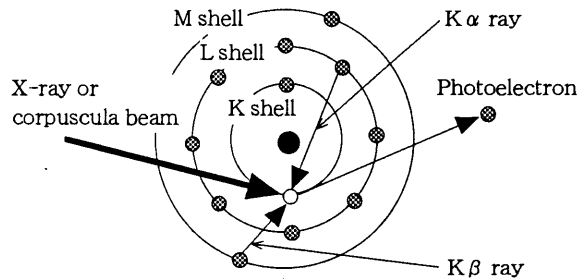
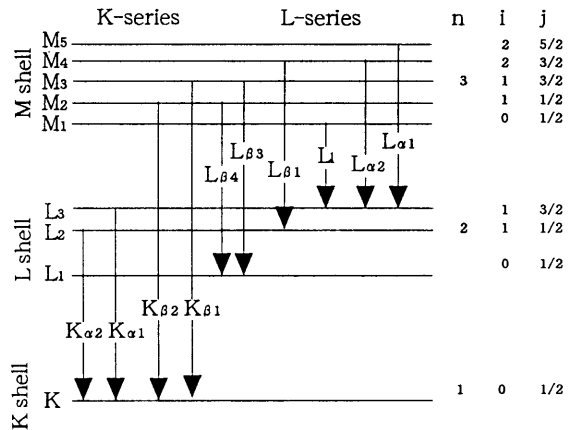


Fig. 1 Specimen geometry in mm



●:atomic nucleus ⊗:electron ○:hole



n:principal quantum number l:azimuthal quantum number j:magnetic quantum number

Fig. 4 Generative mechanism of characteristic X-rays

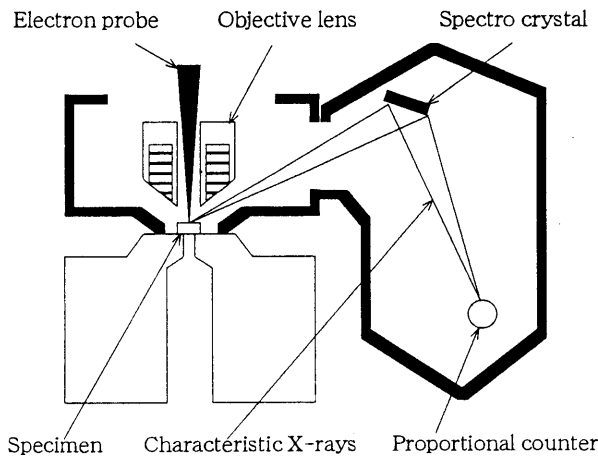


Fig. 2 Schematic view of spectrometer system

#### 4-2. 分光X線K $\alpha$ とK $\beta$

特性X線は外殻軌道の電子が高エネルギーのX線や電子、プロトン、イオン、 $\alpha$ 粒子などが照射され放出された空孔の生じた内殻軌道へ遷移する際に、余分なエネルギーを光子として発生するものである。ここで発生したX線は各エネルギー遷移によってK系列、L系列などに分けられる。さらに殻内の遷移順位により $\alpha$ 、 $\beta$ などに振り分けられる。図4にその発生機構を示す<sup>(2),(3)</sup>。

理論上は、定量分析での分光X線 $\alpha$ の選択はX線強度が強いことと $\alpha$ 線の方がX線の振る舞いがよく解っているため定量補正に向いている。ただし、X線同士が重畳するケースでは $\beta$ 線を選択することになっている。

しかし、半定量における分光X線の選択は重畳でもない限り(初心者はこれも考慮しない)、また測定者が任意でおこなわない限りはEPMA自体が適当に選択をしてしまう。従って、特に選択することなく進めて行くと選ばれた分光X線によっては定量結果において大きな差が生じてしまう。

図5に前記4-1の結果から精度のよい元素指定スキャンでおこなったCr-Mo Steelにおける分光X線K $\alpha$ とK $\beta$ 選択時の定量比較を示す。Cr-Mo Steelは理論上Moを1とするとCrは5.3倍程度の存在比である。図から、分光X線K $\alpha$ を選択するとCrの対Mo比率は4.46倍であるが、K $\beta$ を選択すると1.989倍となりK $\beta$ 選択をおこなうことにより精度が極めて悪くなることを示している。

これは半定量プログラムでのキャリブレーションに用いられる標準感度曲線が影響することによる。図6に標準感度曲線を示す。図から解るようにch1-ch4での全分光結晶に於いてK、L、Mの $\alpha$ 線のみ感度曲線を表している。

今回の測定において、半定量プログラムの画面ではK $\beta$ 線が選択可能であっても、実際にはK $\beta$ 線の標準感度曲線は存在しない。そこで、もしK $\beta$ 線が選択されると自動的にK $\alpha$ 線と読み直されてしまい、未知試料のK $\beta$ 線の強度と、K $\alpha$ 線の標準感度

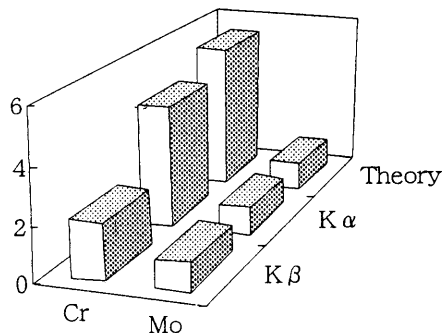


Fig.5 Effect of X-ray on component ratio

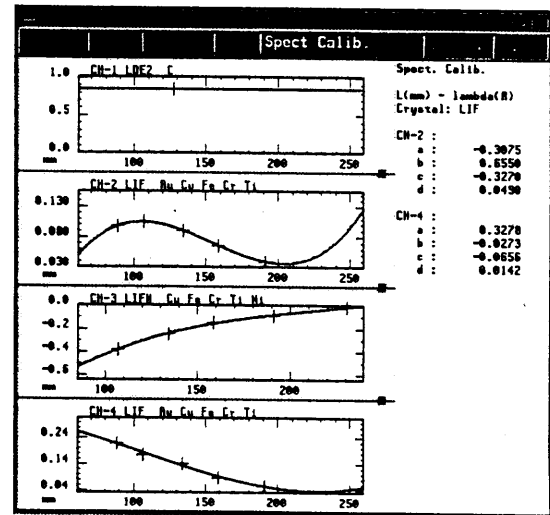
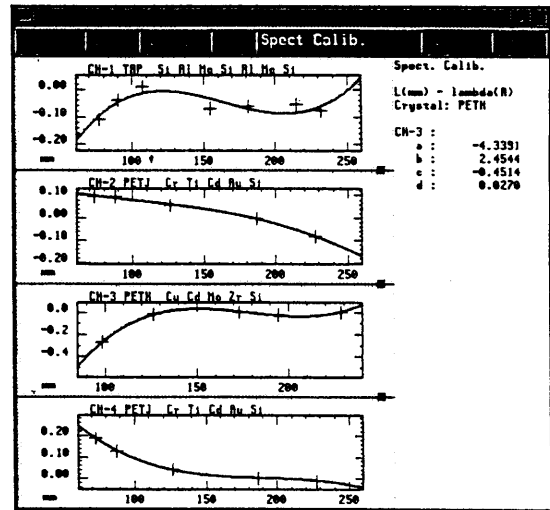


Fig.6 Standard Sensitivity Curve

Table 1 Standard specimens of JXA8900R

Number	1	2	3	4	5	6	7
Element	Cr	Mg	Fe	Al	Ni	Si	Cu
Number	8	9	10	11	12	13	14
Element	Ti	ZrO <sub>2</sub>	Zr	Mo	Cd	W	Au

Table 2 Chemical composition in weight %

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Fe
Theoretic value	0.13-0.48	0.15-0.35	0.3-1.0	>0.03	>0.03	0.9-1.5	0.15-0.3	96.4-98.4
Semi-Quantity	3.24	1.12	1.01	0.1	0.18	1.29	0.37	92.69
Quantity	3.94	2.2	0.14	-	0.002	0.96	0.11	92.65

曲線が比較される為、wt%が大幅に下がることになる。従って、本来分光X線が重畳した場合に選択すべきβ線での値がこれ程までに下がってしまうと信用できない値になってしまうと考える。

#### 4-3.半定量プログラムと定量プログラム

EPMAには付属の半定量キャリブレーション用試料が14個ある。標準試料ならびに装填位置を表1に示す。もし今から既知である元素の定量分析をする試料がこれら14個に存在する場合は、定量プログラムで改めて試料を作成することなく簡便な半定量プログラム結果でよいのではないかと想像される。

そこで、これらを確認するための各定量測定をおこない組成値の比較を試みた。定量プログラム用の標準試料であるFe、Mo、Cr、Niは、試料作成の手間を省くため半定量プログラム・キャリブレーション用の標準試料を用い4元素の標準とした。表2に、JISから引用したCr-Mo Steelの理論値と今回測定した半定量プログラム結果、定量プログラム結果の化学組成値(wt%)を示す。但し、ここで記しておかなければならないことは、半定量プログラムにおいてC、Mn、P、Sは標準試料の14個に存在しないためEPMA本体がソフトウェアの計算上で算出した値である。また、定量プログラムにおいても今回比較する二方法の条件を同一にするためC、Mn、P、Sは標準試料を取り込まず計算でおこなった。

結果から、全8元素中の4元素が計算出力ということから半定量プログラムと定量プログラムでの組成値は、我々が想像していたよりは差が大きかったように思う。また、加速電圧は今回15kVでおこなったが、波形キャリブレーション時の加速電圧は20kV(軽元素は10kV)であることから、これらの値をそろえた同条件での測定をすることにより、ある程度の満足のいく測定結果がだせるものと考えられる。

#### 5.おわりに

EPMA(JXA-8900R)には各プログラムの中に数え切れない、また理解し尽くせない程の選択パラメータが存在する。今回、初心者である我々が単に金属の定量分析だけをおこなうにおいても悩める選択肢が多数存在した。これら各パラメータの測定条件の最適なものを選択するには実際に個々のパラメータでの結果をだし比較していくプリミティブな方法しかないと思われる。これらはまた試料毎にも最適化条件は違ってくることは勿論である。

EPMAが本学に納入されてから2年しか経っておらず、分析・操作などに熟知した担当者が存在しないという現状があった。EPMA担当の専属職員が存在していたなら今回の発表内容は事前に知り得た内容かと思われる。最適なパラメータの選択というのは、客観的にみてたどり着くことが可能であるのか

という疑問または不安も現時点では起こっている。

今後これらの基礎データを蓄積しJXA-8900Rのための基本マニュアルらしきものが出来れば、僅かではあるがEPMA測定者への手助けになるのではないかと考える。

#### 6.謝辞

本技術研究を進めるにあたり、疑問点等の質問に関して適正な助言をいただきました日本電子(株)の大槻正行氏に深く感謝いたします。

#### 7.参考文献

- (1)よくわかる電子顕微鏡技術、平野 寛ほか、朝倉書店、1993
- (2)分析化学アトラス、中島暉躬、文化堂、1994
- (3)X線分析法、大野勝美ほか、共立出版、1987