

電子顕微鏡を利用した材料評価試験 (第2報)

X線マイクロアナライザーによる鉄鋼の組成分析

舟木 敬二, 竹保 義博

Effective Use of Scanning Electron Microscope II

Quantitative Analysis of Steels Using X-ray Microanalyzer

Keiji FUNAKI and Yoshihiro TAKEYASU

The measurement condition, lower limited detection and quantitative precision in quantitating Cr, Mn, Ni and Mo in low alloy steels using energy dispersion X-ray microanalyzer; EDX have been studied. The electron acceleration voltage which lower limit of detection was lowest was 25 kV for Cr, Mn and Ni, and was 15 kV for Mo. We made sure that the appropriate value of probe current for measurement was 0.2 nA for Cr, Mn and Ni, and was 0.4 nA for Mo. The content of Cr, Mn and Ni contained in all kinds of low alloy steels is more than twice as much as the lower limit detection, respectively. Therefore these elements in steels can be detected by EDX. The quantitative precision was about 0.1% or less.

エネルギー分散型X線マイクロアナライザー(EDX)を用いた鉄鋼中のCr, Mn, Ni, およびMoの定量分析の測定条件, 検出限界および定量精度について検討した。検出限界濃度は電子線加速電圧を, 定量元素がCr, Mn, Niの場合は25kV, Moの場合は15kVにした時, 最も低くなった。また入射電流はCr, Mn, Niの場合0.2 nA, Moの場合0.4nAがよいことを確認した。各種合金鋼中のMo以外の各元素の下限濃度は検出限界濃度の2倍以上であり, それらはEDXで検出が可能である。またEDXでの定量精度は0.1%以下であることがわかった。

キーワード: EDX, 定量分析, 検出限界, 定量精度

1. 緒 言

当センターにおける鉄鋼製品の定量分析には蛍光X線分析装置を用いている。この装置の場合, 直径10mmφ以上厚さ1mm程度の表面の平らな試料が必要である。

ところが, 昨今に見られる製品の小型化や形状の複雑化に伴い, 定量可能な大きさの分析試料を採取することが困難な場合が生じてきている。また, 逆に試料ホルダーに入らない大型の製品の定量分析を非破壊あるいは準非破壊(製品の一部を使用上問題ない程度に削り取る)で行いたいという要望がある。

そこで本研究では, 蛍光X線分析装置に比べ大きな試料を必要としない走査電子顕微鏡付属のX線分析装置を用いて鉄鋼製品の定量分析を行うための測定条件を, 検出限界濃度に着目して調べた。また検出限界濃度を求め定量精度を評価した。

2. 実 験

2.1 試 料

試料には日本鉄鋼協会機器分析用鉄鋼標準試料の低合金鋼シリーズを用いた。表1に各試料の化学組成を示す。

表1 試料の化学組成

JSSNo.	含 有 率 %				
	C	Mn	Ni	Cr	Mo
150-6	0.48	0.11	4.00	0.30	0.20
151-6	0.39	1.48	2.99	0.11	0.046
152-6	0.31	0.42	2.06	0.50	0.97
153-6	0.23	0.77	1.02	1.03	—
154-6	0.12	1.26	0.51	2.03	0.40
155-6	0.046	0.27	0.11	3.08	0.70

各試料は5mm×7mm×3mm程度の大きさに切り出し, エポキシ樹脂に埋め込んだ後, SiC研摩紙による研摩, 続いてアルミナ粉末によるバフ研磨を行い, 表面を鏡面に仕上げた。

2.2 実験方法

特性X線スペクトルの測定および解析はエネルギー分散型X線分析装置を用いて行った。

測定では合金元素Ni, Cr, Mn, Moの特性X線強度の電子線加速電圧依存性について各元素の含有率の最も多い試料を用いて加速電圧10～25kVの範囲で調べた。また特性X線強度の入射電流依存性を電流範囲0.08～0.5 nAで調べた。いずれの場合も測定倍率は1kとした。

3. 結 果

3.1 測定条件の決定

3.1.1 電子線加速電圧

検出限界（Lower Limit Detection; LLD）はバックグラウンド強度の標準偏差の3倍の強度が得られる濃度として次式で定義される¹¹⁾。

$$LLD = 3 \cdot \sqrt{W} \cdot W \cdot (I_B/t)^{1/2} / I_P \dots (1)$$

ここで、W (%) は元素の含有率、 I_P (cps) はピーク強度、 I_B (cps) はバックグラウンド強度、 t (s) は測定時間である。式(1)からわかるように測定時間が一定の場合、検出限界濃度は $(I_B)^{1/2} / I_P$ に比例することになる。低合金鋼中の合金元素の含有率は1%前後と低いので、検出限界濃度をできるだけ下げなければならない。

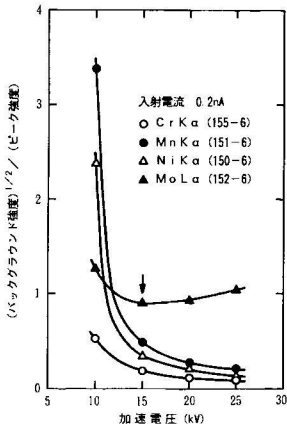


図1 (バックグラウンド強度) $^{1/2}$ / (ピーク強度) の加速電圧依存性

図1に各合金元素における $(I_B)^{1/2} / I_P$ の加速電圧依存性を示す。Cr, Mn, Niの場合、 $(I_B)^{1/2} / I_P$ は加速電圧の増加とともに急激に減少している。一方Moの場合、図中の矢印で示したように $(I_B)^{1/2} / I_P$ は15kV付近で極小を示した後、増加している。この結果から、より検出限界濃度を下げるためには加速電圧の設定をCr, Mn, Niの場合は25kVに、またMoの場合には15kVにする必要があることがわかる。

3.1.2 入射電流

EDXに用いられている半導体検出器ではパルス処理に数100 μ sかかるため数え落しが起こる。本研究で用いたEDXには不感時間（デッドタイム）による計数損失を補正する機能がついており、測定中の不感時間を測定時間に対する割合として表示するようにになっている。この不感時間の割合は10～30%が適当とされている²⁾。

図2にCr, Mn, NiのK α 強度、および測定中の不感時間の割合の入射電流依存性を示す。

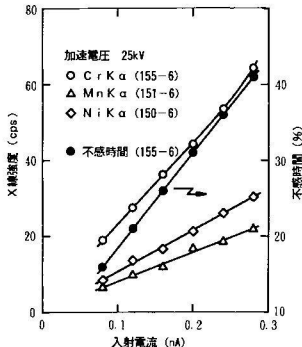


図2 特性X線 (Cr, Mn, Ni K α) 強度および不感時間の入射電流依存性

入射電流の増加に伴って不感時間は直線的に増加しており、この直線から入射電流の適正範囲が0.03～0.2 nAであることがわかる。その電流範囲で各元素の特性X線強度も入射電流に対して直線的に増加している。したがって入射電流は特性X線強度の最も強くなる0.2 nAとした。

図3にMoの場合の同様の測定結果を示す。この場合入射電流の適正範囲はおよそ0.1～0.5 nAであることがわかる。その電流範囲でMo L α の強度は直線的に増加し0.5 nAで最も強くなるが、0.4 nAを超えるあたりから電流

表3 定量計算結果

JSSNo.	Cr W±σm	% W-Wo	Mn W±σm	% W-Wo	Ni W±σm	% W-Wo	Mo W±σm	% W-Wo
153-6	1.08±0.02	0.05	0.71±0.02	0.06	1.03±0.05	0.01	—	—
154-6	2.13±0.02	0.10	1.15±0.02	0.11	0.47±0.02	0.04	0.46±0.04	0.06

値の安定度が±0.03nA以上と悪くなったため、入射電流は0.4nAとした。

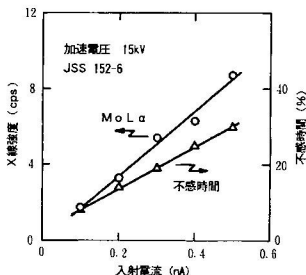


図3 Mo Lα強度および不感時間の入射電流依存性

3.2 検出限界および定量精度

3.2.1 検出限界

前述のように決定した測定条件で測定したデータを用いて、式(1)から求めた各元素の検出限界濃度を表2に示す。参考のため日本工業規格によるニッケルクロム鋼(SNC)、ニッケルクロムモリブデン鋼(SNCM)、およびクロムモリブデン鋼(SCM)における各元素の下限濃度³⁾をあわせて示す。

表2 各元素の検出限界

元素 (JSSNo.)	L.L.D %	下限含有率%		
		SNC	SNCM	SCM
Cr (155-6)	0.11	0.20	0.40	0.90
Mn (151-6)	0.14	0.35	0.30	0.30
Ni (150-6)	0.24	1.00	0.40	—
Mo (152-6)	0.36	—	0.15	0.15

各種の合金鋼中のMo以外の元素の下限濃度は検出限界のおよそ2倍以上であり、EDXにより検出可能であることがわかる。Moの場合にはピークとバックグラウンドとを区別できない可能性がある。

3.2.2 定量精度

JSS153-6および154-6を試料とし、試料の任意の10点でCr, Mn, Ni, Moの定量を行いその平均含有率W(%), 平均誤差σm(%)を求めた。定量計算ではJSS155-6, 151-6, 150-6, 152-6のスペクトルをそれぞれCr, Mn, Ni, Moの標準スペクトルとして用いた。結果を表3に示す。日本鉄鋼協会による化学分析値Wo(%)からのWの偏差|W-Wo|をあわせて示してある。|W-Wo|が平均誤差に比べ2-5倍になっている。これはEDXの測定領域が小さく、試料の組織も均一ではないため、分析領域から発生する各元素の特性X線強度が結晶粒度や偏析の影響を受けたためと考えられる。それらを考慮した定量精度は0.1%以下と言える。したがってEDXの定量分析の精度では日本工業規格に定められた鉄鋼の化学成分規格の最小の桁を保証できない。しかしながらMoを含まない低合金鋼の、同一鋼材における種類を判別するのに十分な精度である。

4. 結 言

EDXによる鉄鋼中のCr, Mn, Ni, Moの定量分析の測定条件、検出限界、および定量精度を検討した本研究は以下のように要約される。

- (1) 検出限界濃度は電子線の加速電圧がCr, Mn, Niの場合は25kV, Moの場合は15kVの時、最も低くなる。また入射電流はCr, Mn, Niの場合0.2nA, Moの場合0.4nAがよいことを確認した。
- (2) 各種合金鋼中のMo以外の各元素の下限濃度は検出限界濃度の約2倍以上であり、EDXで検出が可能である。
- (3) EDXでの定量精度は0.1%以下であり、鋼材の種類の判別にEDXを利用できる。

文 献

- 1) 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, 1982, p.104-107.
- 2) 堀場製作所: EMAX2770 操作マニュアル, p.7.
- 3) 日本規格協会: JISハンドブック 鉄鋼, 1992, p.1300, p.1302, p.1304.