

斜出射 EPMA 法によるステンレス鋼中の介在物の分析

栗根 徹, 木村 隆, 鈴木 仁, 西田 憲二, 石川 信博, 田沼 繁夫
物質・材料研究機構, 分析ステーション, 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

(AWANE.Toru@nims.go.jp)

(2002年5月27日受理; 2002年6月5日掲載決定)

凹凸が生じた金属材料表面上に存在する介在物の分析に斜出射 EPMA 法を応用し、その有効性を検討した。斜出射 EPMA 法は、平坦な表面上に分析対象物が存在することを必要とする。この条件のために、応用範囲が狭く、応用例が少なかった。本研究では、一般の走査型電子顕微鏡 (SEM+EDS) で斜出射 EPMA 法を行う方法として、試料の Z 軸上の位置を変化させて X 線の取り出し角度を調整する方法を開発した。そして、この方法を腐食を施したステンレスの凹凸面上に観察された微小な介在物 (約 0.3 ミクロン) の分析に応用した。その結果、斜出射 EPMA 法によって介在物の構成元素を正確に同定できることが分かった。介在物は Mg, Al, Si, Ca, Ti, Cr および Mn を含む複合酸化物であり、Fe, Ni は含まれていなかった。

Grazing Exit Electron Probe Microanalysis of Inclusions in a Stainless Steel

Tohru Awane, Takashi Kimura, Jin Suzuki, Kenji Nishida, Nobuhiro Ishikawa, Shigeo Tanuma
National Institute for Materials Science, Analysis Station, 1-2-1 Sengen, Tsukuba305-0047, Japan

(Received: May 27, 2002; Accepted June 5, 2002)

We applied Grazing Exit Electron Probe Microanalysis (GE-EPMA) to analyze an inclusion on an uneven surface of a metallic material and investigated its efficiency. It is necessary in GE-EPMA that an analytical object exists on a flat surface due to its principle. A range of its application has ever been narrow due to this restriction and applications have ever been few. We have developed a novel method of an adjustment of an exit angle of characteristic X-rays to do an analysis of GE-EPMA by using a usual EDS-SEM. Then we tried to apply it to qualitative analyses of small (approximately 0.3 μm) inclusions on a uneven surface of an etched stainless steel. As the result of the analysis, it was possible to identify the component of the inclusion. The inclusion was an oxide that consisted of Mg, Al, Ca, Ti, Cr and Mn.

1. はじめに

斜出射 EPMA 法による分析では、試料の内部で発生した X 線を除いて、試料表面のみの X 線を検出できる。そのため、試料表面層や薄膜などの分析に有効である [1~3]。しかし、この方法では X 線の取り出し角度を数度 ($0\sim 2^\circ$) と極めて小さくし、なおかつ精密に調整して測定を行うため、分析対象とする試料表面が平坦であることが必要である。そのため応用範囲が限られている。

本研究では、一般の走査型電子顕微鏡 (SEM+EDS) で斜出射分析を行う方法として、試料の Z 軸上の位置を変化させて X 線の取り出し角度を調整する方法を開発した。さらに、本方法を、凹凸を持つ実試料の分析に用いた場合の問題点を明らかにするため、オーステナイト系ステンレス鋼 (SUS304) の溶接部に観察された $0.3\mu\text{m}$ ϕ 程度の微小な介在物の同定に応用した。その結果、一般の走査型電子顕微鏡でも装置改造を行うことなく、簡便・迅速に斜出射分

析が可能であり、実試料の分析においても十分な精度で微小な介在物や析出物の同定が可能であることを明らかにできた。

2. 実験方法

2-1. 実験装置

実験に使用した装置は日本電子製の走査型電子顕微鏡 JSM-5400 である。本装置の試料傾斜軸は X 線検出器 (JED-2140) に対して直交していない。そのため、28° に傾斜した試料ホルダを作製し[1]、その傾斜面を X 線検出器に直交させるように配置した。

取り出し角度の調整は試料の Z 軸方向 (上下) の移動で行った。Z 軸移動の模式図を Fig. 1 に示す。本装置の標準の作動距離 (ワーキング・ディスタンス) を $Z=0.0\text{mm}$ とし、Z 軸を上方に移動 (+ ΔZ) することによって取り出し角度は減少する。 ΔZ (mm) と取り出し角度の変化量 $\Delta \theta$ (deg.) の関係は次式のようになる。

$$\Delta \theta = \theta - \theta' = 30 - \tan^{-1} \left(\frac{24 - \Delta Z}{24\sqrt{3}} \right) \quad (1)$$

(1) から $\Delta Z=1\text{mm}$ の時、 $\Delta \theta \approx 1\text{deg.}$ となる。また、X 線の取り出し角度を精密に制限するために検出器の前面に 0.2mm のスリットを設けた。

2-2. Z 軸移動による斜出射分析

鏡面に研磨したステンレス鋼 (SUS304) の上に載せた MgO 粉末を分析対象とした。分析条件は、加速電圧 15kV、プローブ電流は 1nA である。試料の Z 軸移動に伴い Mg, O, Fe, Cr, および Ni の X 線強度が変化する様子を観察し、Z 軸移動による斜出射分析の可能性を検討した。

2-3. 凹凸を持つ実試料における斜出射分析

斜出射分析の実試料への応用例として腐食を施したステンレス鋼の溶接部に凸状に観察された約 $0.3\mu\text{m}\phi$ の微小介在物を分析した。分析条件は、加速電圧 15kV、ビーム電流 1nA である。

凹凸のある実試料では、散乱電子による二次励起やマトリックス成分による蛍光励起などの影響な

どが考えられることから、介在物を導電性のカーボンテープ上に抽出し、通常の方法で分析を行い、斜出射の結果と比較した。なお、ここで用いた抽出方法は、TEM で用いられている抽出レプリカ法を改良した方法である。[4] Fig. 2 に抽出の手順を示す。

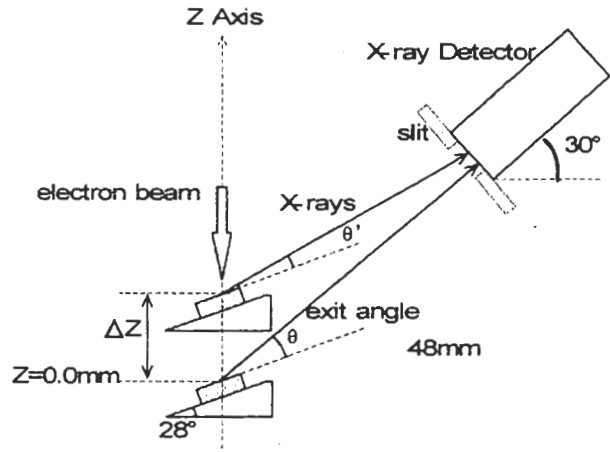


Fig. 1 The adjustments of the exit angles by shifting positions of the specimen on the Z-axis.

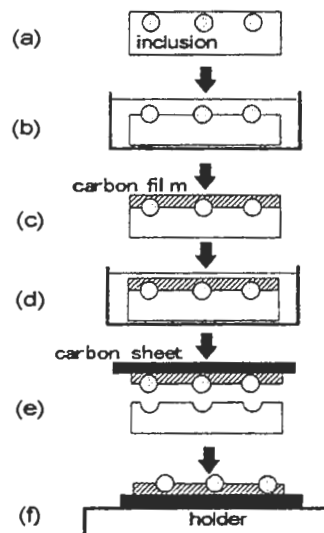


Fig.2 The whole process of the extraction.

- (a) polishing the specimen.
- (b) etching the specimen to make the inclusions appear.
- (c) covering the etched surface with carbon.
- (d) etching the specimen so as not to peel the carbon film from the specimen.
- (e) peeling the carbon film with the inclusions with the adhesive carbon sheet.
- (f) depositing the sheet with the carbon film on such as aluminum holder.

3. 結果と考察

3-1 Z軸移動による斜出射分析

MgO粒子のSEM像をFig. 3に示す。その直径は約0.4 μ mである。 ΔZ とX線強度の関係をFig. 4に示す。Z軸の移動とともにMg, O, Fe, CrおよびNiK α 線の強度は変化するが、その挙動は大きく異なっている。取り出し角度が低くなる(+ ΔZ)に従って、MgおよびOの強度はいったん増加した後に減少しているが、Fe, CrおよびNiの強度は一様に減少している。このような信号量の増加は多層膜の斜出射蛍光X線分析では層の構造に由来する現象[5]として報告されている。しかし、本実験のように凸粒子の斜出射分析では、試料形状の影響やマトリックスによる蛍光励起の可能性などが考えられるが、今回の実験では明らかにできなかった。

$\Delta Z=1.6$ mmでFe, Cr, NiのX線は完全に消失し、MgO粒子からのX線のみが検出されるようになることから、斜出射条件として $\Delta Z=1.6$ mmを選定した。Fig. 5(a)および(b)にそれぞれ $\Delta Z=0$ mm時のMgOとMgO直近のステンレス鋼からのX線スペクトルを示す。斜出射条件ではFig. 5(c)および(d)に示すようにステンレス鋼からのX線は消失しMgOからの信号のみとなる。このようにZ軸移動による斜出射分析は簡便で実用的な方法であり、Z軸の調整中に分析対象物が観察視野から大きく移動しないため、斜出射条件を容易に選定できる特徴を持っている。

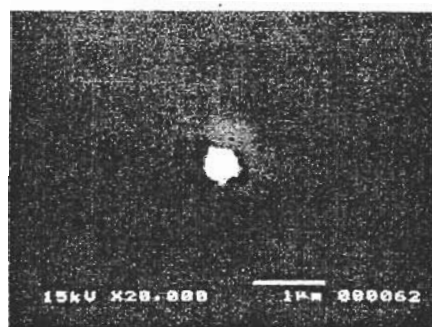


Fig. 3 A typical SEM image of the magnesium oxide particle on a polished stainless steel.

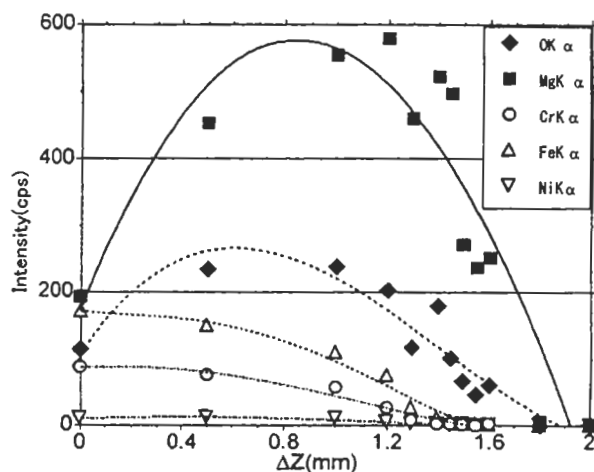


Fig. 4 X-rays intensities of O K α , Mg K α , Cr K α , Fe K α , Ni K α as functions of ΔZ (See Fig. 1.).

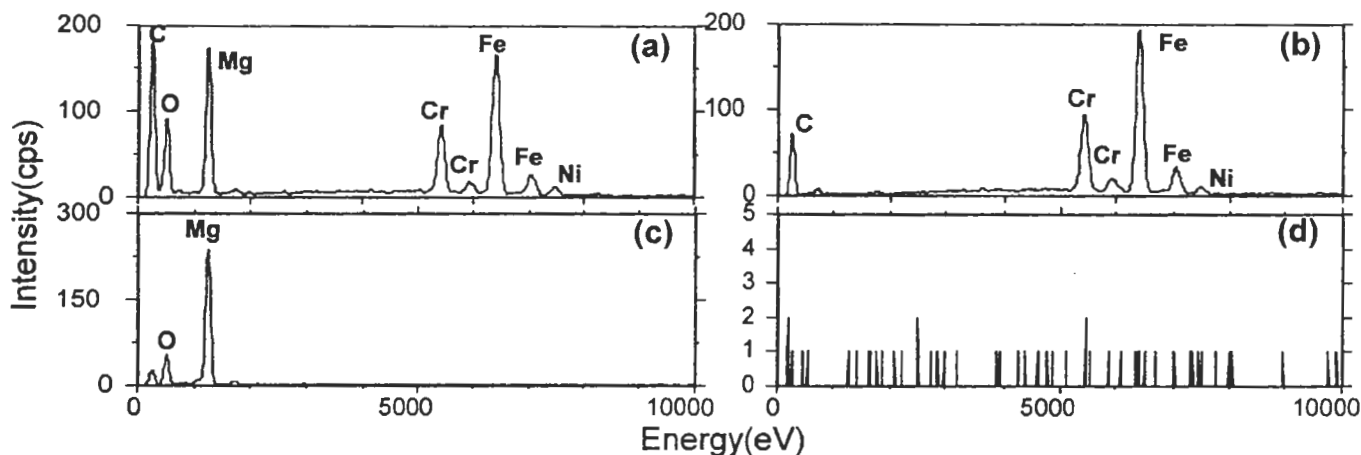


Fig. 5 X-ray spectra of the magnesium oxide particle and the polished stainless steel. (a) the magnesium oxide particle under the conventional exit condition (30 degrees). (b) the surface under the conventional exit condition. (c) the magnesium oxide particle under the grazing exit condition. (d) the surface under the grazing exit condition.

3-2 凹凸を持つ実試料における斜出射分析

腐食したSUS304の溶接部に観察された約0.3μmの微小介在物の観察結果をFig. 6に示す。腐食は3.4wt%硝酸水溶液中で印可電圧5V、電解時間60秒で陽極電解した。組織はデンドライトであり、粒内に約0.3μmφの介在物が観察され、その周りは微細な凹凸が存在するものの、比較的平坦さが保たれている。デンドライト粒界の凸部によるX線の遮蔽を避けるため、Fig. 6(b)に観察されるように粒内に存在する介在物を分析対象とした。介在物と介在物直近のマトリックスをΔZ=0mmの条件で分析した結果をFig. 7(a)および(b)にそれぞれ示す。この分析結果から介在物はMg, Al, Si, CaおよびTiを含む複合酸化物と推定される。ところが、Fig. 7(c)に示す斜出射条件(ΔZ=1.6mm)では、前述の介在物構成元素に加えてCrとMnが検出されている。Fig. 7(d)に示すように斜出射条件ではマトリックスのX線が検出されないことや、Fig. 7(c)においてFeが検出されていないことから、この介在物にはCrとMnが含まれると考えられる。そこで、CrとMnの存在とマトリックスの影響を確認するために、介在物をカーボンテープ上に抽出して分析を行った。抽出した介在物のSEM像をFig. 8に、その分析結果をFig. 9に示す。この時の取り出し角度は30°である。この結果から、介在物にCrおよびMnが含まれることは明らかである。しかし、Fig. 7(c)とFig. 9(a)を比較すると、Al, Siに対するCr,

Mnの強度比が異なっている。例えばSiとCrの強度比 I_{Cr} / I_{Si} が、Fig. 9(a)では0.07であるのに対してFig. (c)では0.29と大きくなっている。これは、マトリックスFeによるCrの蛍光励起の効果と考えられる。

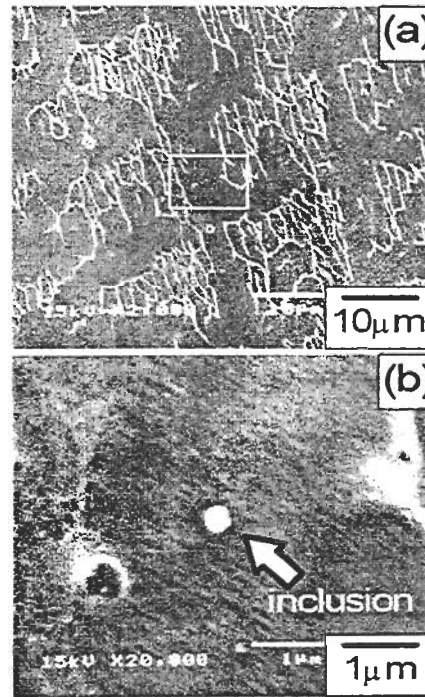


Fig. 6 Typical SEM images of a polished and etched stainless steel and an inclusion on it (a) the microstructure of the stainless (b) the inclusion.

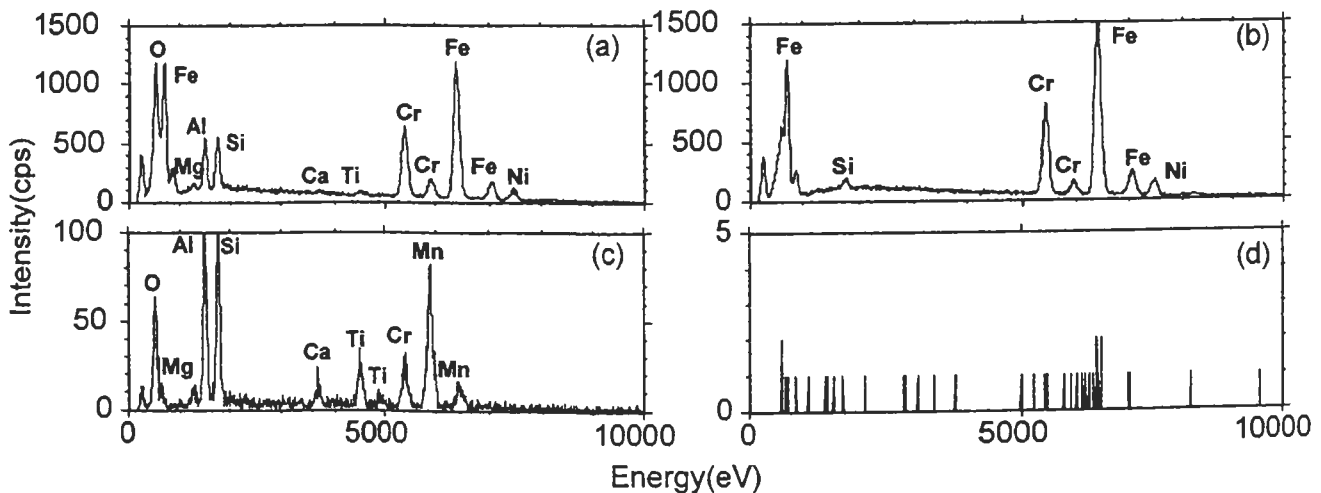


Fig. 7 X-ray spectra of the typical inclusions and the matrix. (a) the inclusion under the conventional exit condition (30 degrees). (b) the matrix under the conventional exit condition. (c) the inclusion under the grazing exit condition. (d) the matrix under the grazing exit condition.

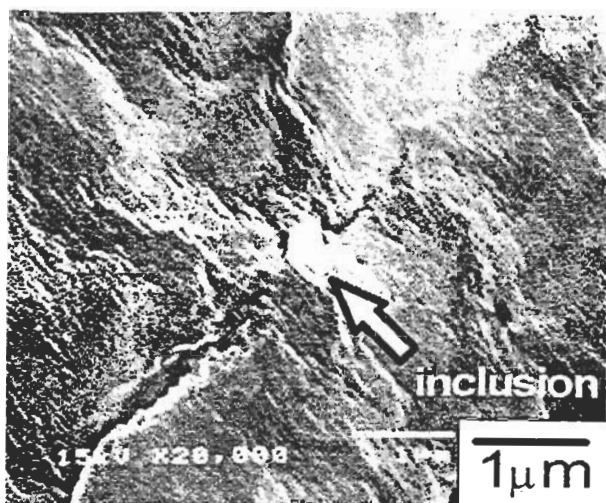


Fig .8 A typical SEM image of an extracted inclusion.

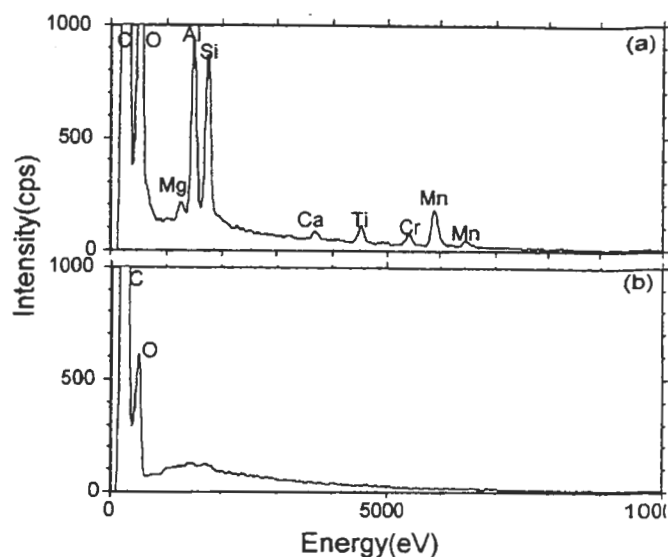


Fig .9 (a) X-ray spectra of the extracted inclusion and the carbon film on the carbon sheet (b) X-ray spectra of the carbon film on the carbon sheet.

4. まとめ

- (1) 試料のZ軸移動は斜出射分析における特性X線の取り出し角度調整に有効である。また、傾斜ホルダの使用と試料のZ軸移動による斜出射分析は、ほとんどのSEM+EDS装置に応用できる。
- (2) 腐食によって凹凸が生じたステンレス鋼表面に観察された介在物の分析に斜出射分析法を応用した。その結果、マトリックスで発生した特性X線を完全に除去した状態で、介在物の特性X線を検出することができた。介在物はMg, Al, Si, Ca, Ti, Cr およびMnを含む複合酸化物であり、Fe, Niは含まれていなかった。

斜出射 EPMA 法の提唱者である辻 博士 (東北大学金属材料研究所) に多くの御教示を頂きました。春日井主任研究員 (物質・材料研究機構) に試料を御提供頂きました。中西氏 (日本電子エンジニアリング株式会社) に EDS 分析装置に関するデータを御提供頂きました。深く感謝申し上げます。

References

- [1] K. Tsuji, K. Wagatsuma, R. Nullens, R. E. Van Grieken, *Analytical Chemistry*. 71, pp.2497-2501 (1999).
- [2] K. Tsuji, Y. Murakami, K. Wagatsuma, G. Love, *X-ray SPECTROMETRY*. 30, pp. 123-126 (2001).
- [3] Z. Spolnik, J. Zhang, K. Wagatsuma, K. Tsuji, *Analytica Chimica Acta*. 455, pp. 245-252 (2002)
- [4] T. Akutagawa, T. Uchiyama, A. Fukami, *Tetsu to Hagane (in Japanese)*. 43, pp.1222-1228 (1957).
- [5] T. Noma, A. Iida, K. Sakurai *Phys. Rev. B*48, pp17524-17526(1993).

査読者との質疑

査読者 摂南大学電気電子工学科 井上雅彦氏

[査読者]

式(1)は $\tan^{-1}\left(\frac{24-\Delta Z}{24\sqrt{3}}\right)-28$ が正しいと思います。

ご確認下さい。

[筆者]

特性X線の取り出し角度 θ を表わす式ならば御教示の式になりますが、本文中の式は角度の変化量 $\Delta\theta$ を表わしております。しかしながら、Fig.1中に $\Delta\theta$ が示されておらず、読者の誤解を招くものと考えました。そこで、Fig.1中に試料のZ軸上の位置を変化する前の取り出し角度を θ 、変化後の取り出し角度を θ' と記しました。それに伴って式を $\Delta\theta = \theta - \theta'$ と訂正しました。

[査読者]

本手法を応用する上で、検出器前面のスリットの幅をいくらくらいに設定すべきかということに興味があります。スリット幅を決める上で何か指針のようなものがあれば簡単に記載していただけると読者の参考になると思います。

[筆者]

本研究においては、スリット幅0.2mmで測定を行いましたが、スリット幅に関する検討は行っておりません。しかしながら、以下のような推論を行うことができます。スリットの幅が小さければスリットを通過するX線の立体角が小さくなり、X線の取り出し角度を小さな範囲に限定できます。これにより、取り出し角度とX線強度の関係をより厳密に知ることができるようになりますが、X線強度は小さくなります。必要とする取り出し角度の範囲とX線の強度に応じてスリット幅を変える必要があります。

[査読者]

本手法ではZ軸を調整するだけで最適位置を容易に探し出すことができ、大変実用性は高いと思います。この点に関連して質問ですが、この実験で得られた最適Z位置、 $\Delta Z=1.6\text{mm}$ は比較的平坦なマト

リックス上の凸粒子に対するものですが、実用材料ではマトリックスそのものが必ずしも平坦ではないと思います。どの程度の凹凸(状況)までが本手法の守備範囲にはいるのか簡単な指針があれば読者の参考になると思います。

[筆者]

部分的に非常に大きな凹凸が存在する場合でも、分析対象物の周囲が数 μm 程度平坦であれば斜出射EPMA法による分析が可能であると考えております。分析対象物から発生したX線が試料凸部に妨げられないように検出器に入るよう試料の位置を調整したり、可能ならば凸部を除去してしまうことで斜出射EPMA法による分析を行うことができるものと推測されます。具体例を挙げますと金属材料、セラミック、鉱物のへき開面に存在する微小物体の分析も可能であると考えております。

困難なものとして予想されるのは引張破断面の等軸ディンプル(半球状)の底部に存在する介在物の分析です。このように曲面上に存在する物体の分析は原理上難しいと推定されます。

査読者 独立行政法人産業技術総合研究所

梅原博行氏

「Fig.7(c)とFig.9(a)を比較すると、Al, Siに対するCr, Mnの強度比が異なっている。例えばSiとCrの強度比 I_C / I_S が、Fig.9(a)では0.07であるのに対してFig.(c)では0.29と大きくなっている。これは、マトリックスFeによるCrの蛍光励起の効果と考えられる。」とありますが、Al, Siに対するMnの強度比についての記述がありません。Crの場合と同様に考えて良いのでしょうか？他にも考えられることがあるのであれば記述した方がよいと思います。

[筆者]

EDS分析においては MnK_α は CrK_β と重畳します。 MnK_α の強度とAl, Siの強度の関係を正しく議論するためにはこれらの分離が不可欠ですが、本研究に於いては分離を行いませんでした。

[査読者]

この分析方法は、比較的簡便に斜出射分析が可能な

新しい手法であるとおもわれます。実際の種々の表面の試料に適用する場合の問題点あるいは注意点などの記述ができるのであれば、最後の「まとめ」の部分にでも記述したらどうでしょうか。

[筆者]

本項において回答させていただきます。

本研究のように、腐食によって介在物を現出させた試料を斜出射 EPMA 法によって分析する場合の注意点として以下の事柄が挙げられます。

- ・ 平坦な面を形成するために鏡面研磨を施す。

- ・ 介在物、析出物を現出させるための腐食は、最小限に抑える。
- ・ できる限り平坦なマトリックス上に位置する介在物、析出物を分析対象とする。
- ・ マトリックスの凸部は介在物、析出物の X 線を妨げたり、電子線が照射されるとマトリックスの特性 X 線が発生する可能性があるため凸部からできるかぎり（少なくとも電子線径以上）離れた介在物、析出物を分析する。

Journal of Surface Analysis Vol.9, No.2 Errata, 正誤表

pp.173、 Fig.5(a)

wrong :the magnesium oxide particle under the conventional exit condition(30degrees).

correct :the magnesium oxide particle at $\Delta Z=0\text{mm}$

Fig.5(b)

wrong :the surface under the conventional exit condition

correct :the surface at $\Delta Z=0\text{mm}$

pp.174、 line 11 (in Japanese)

誤 wrong 「 $\Delta Z=0\text{mm}$ の条件で」 →

正 correct 「通常に取り出し角度 (30°) で」

pp.249 左側、 left column, 9 行目、 line9

wrong: Credited

correct: Accredited