

EPMA 分析におけるバックグラウンド強度の新補正方法

織田 勇三*・小中 実*²A Method for the Correction of Intensity of the Background
in Electron Probe Microanalysis

Yuzo ODA and Minoru KONAKA

Synopsis :

A new method of quantitative electron probe microanalysis was proposed. By this method the precise measurements of chemical composition can be done without measuring intensity of background which was expressed by the additive property of intensities of continuous X-rays irradiated from each element in the sample. A computer programming of the quantitative analysis was made and the results of the computation could be graphic out by a plotter.

The present method was applied to analysis of various alloys, and it was found that the results obtained through the use of this method have been fairly good having the accuracy of 0.03% in relative error.

1. 結 言

EPMA (エレクトロン・プローブ・マイクロアナライザ) による定量分析は、測定試料および標準試料から得られる同一特性X線の強度比を求めることから始められる。この値から正確な元素濃度を得るために、試料中に共存する元素の影響として吸収効果¹⁾、原子番号効果²⁾³⁾、蛍光励起効果⁴⁾、が詳細に議論されてきた。そして、今日これを考慮した補正計算により、かなりの精度で定量値が得られるようになった。

しかし、ここで我々が実測するのはバックグラウンド強度も含めたピーク強度 (全強度) である。従つて、真の特性X線強度を求めるためには、このピーク強度からバックグラウンド強度を差し引かねばならない。バックグラウンド強度は、一般に測定個所により異なるため各測定点での実測が必要である。このため、現実にはX線検出系の波長を移動して長・短両波長側でのバックグラウンド強度を測定するという方法が使われている。しかし、この方法では測定点の多い場合には波長の再現性に問題が生じること。また、バックグラウンド測定波長の近傍に他の特性X線波長が重なる場合もあり、それが大きな誤差の原因となる。さらに、線分析の場合には試料が移動するため測定個所の再現が一般に困難であること

などがあり、上記方法の適用は容易ではない。

このような繁雑さゆえに現実的な方法として、バックグラウンド強度は安全を見込んで測定個所中の最大値を用いることが多い。従つて、必然的に定量精度と検出限界の低下は免れないであろう。

現在まで、バックグラウンドについてほとんど考慮されなかつたのは、多くの場合強度そのものが低いと考えられていたからであろう。しかし、最近特性X線に対する補正式及びそれに用いる各種の物理常数の精度が向上するにおよび、バックグラウンドによつて生ずる誤差が必ずしも無視できないものとなつてきた。

本報告は、バックグラウンドとして試料中の各元素からの連続X線の加成性が成立すると仮定して、新しいEPMAのバックグラウンド補正法について検討したものである。

2. X線強度の計算式

2.1 バックグラウンド強度の計算式

バックグラウンドは、ほとんどが対象とする特性X線とほぼ同じ波長をもつて、試料から放出される連続X線によるものと考えられる。特性X線と連続X線とは発生機構が異なるが、一旦発生したX線はいずれの場合でも波長が同じであれば、物質との相互作用の本質に差異

昭和 54 年 5 月 7 日受付 (Received May 7, 1979)

* (株)豊田中央研究所 工博 (Toyota Central Research and Development Laboratories Inc., 2-12 Hisakata Tempaka-ku Nagoya 468)

*² (株)豊田中央研究所 (現: 国立京都病院) (Toyota Central Research and Development Laboratories Inc., Now Kyoto National Hospital)

はない。従つて、従来用いられている特性X線の補正理論はそのまま適用し得る。従つて、標準試料で測定したバックグラウンドをもとに測定試料のバックグラウンド強度は、十分評価し得るはずである。

測定試料は、A, B, …… , N 元素で構成されており、その測定元素がA元素の場合について考える。A元素の特性X線波長 λ_A における、A元素から発生する連続X線強度を $B_{(A)}(\lambda_A)$ とする。そして、A元素 100% 標準試料から得られる同様の連続X線強度を $B_A(\lambda_A)$ とする。これらの連続X線の強度比は測定試料中のA元素濃度 C_A に比例する。

$$\frac{B_{(A)}(\lambda_A)}{B_A(\lambda_A)} = G_A \cdot C_A \dots\dots\dots (1)$$

G_A は特性X線の場合と同様に吸収効果、原子番号効果、の補正項であり次式で示される^{1)~3)}。なお、連続X線の場合には蛍光励起効果については無視することができる。

$$G_A = \frac{R_A^s}{R_A^i} \cdot \frac{S_A^i}{S_A^s} \cdot \frac{f(\chi_A^s)}{f(\chi_A^i)} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 R_A^i , S_A^i はそれぞれA元素 100% 標準試料中のA元素に対する電子線の後方散乱因子と stopping power であり、POOLE-THOMAS²⁾, SPRINGER³⁾により求められている。また、測定試料において、 R_A^i 及び S_A^i はそれぞれ i 元素に対するA元素特性X線の後方散乱因子と stopping power である。測定試料での、A 元素特性X線に対する全後方散乱因子 R_A^s 及び全 stopping power S_A^s は、 $R_A^s = \sum C_i R_A^i$, $S_A^s = \sum C_i S_A^i$ となる。

次に、吸収効果¹⁾を表す因子 $f(\chi)$ は次式で示される。

$$f(\chi) = \frac{1 + h}{(1 + \chi/\sigma) \cdot \{1 + h(1 + \chi/\sigma)\}} \dots\dots\dots (3)$$

A 元素特性X線に対する試料中での全吸収係数及び i 元素による吸収係数をそれぞれ χ_A^s , χ_A^i とすると、 $\chi_A^s = \sum C_i \chi_A^i$, $\chi_A^i = \mu_A^i \text{ cosec } \theta$ であらわされる。ここで、 μ_A^i はA元素特性X線の i 元素による質量吸収係数であり、 θ はX線取り出し角である。 σ はレナード常数、 h は原子番号に依存する定数である。

同様にして、試料中の i 元素より発生する λ_A の連続X線強度 $B_{(i)}(\lambda_A)$ は次式で示される。

$$\frac{B_{(i)}(\lambda_A)}{B_i(\lambda_A)} = C_i \cdot \frac{R_A^s}{R_A^i} \cdot \frac{S_A^i}{S_A^s} \cdot \frac{f(\chi_A^s)}{f(\chi_A^i)} \dots\dots\dots (4)$$

これらの連続X線強度の和 $\sum_{i=A}^N B_{(i)}(\lambda_A)$ が、実際に測定される波長 λ_A における全バックグラウンド強度 $B(\lambda_A)$ であると仮定する。すなわち、

$$B(\lambda_A) = \sum_{i=A}^N B_{(i)}(\lambda_A) = \sum_{i=A}^N \left[C_i \cdot B_i(\lambda_A) \cdot \frac{R_A^s}{R_A^i} \cdot \frac{S_A^i}{S_A^s} \cdot \frac{f(\chi_A^s)}{f(\chi_A^i)} \right] \dots\dots\dots (5)$$

B, C, …… , N の各元素特性X線波長での全連続X線強度も同様の方法で求めることができる。

2.2 バックグラウンド補正を含む定量補正式

測定試料および標準試料から得られるA元素特性X線強度 I_A^s , I_A^i の比 k_A は次式で示される。

$$k_A = \frac{I_A^s}{I_A^i} = G'_A \cdot C_A \dots\dots\dots (6)$$

ここで、補正項 G'_A は原子番号効果、吸収効果、蛍光励起効果⁴⁾ から成るものであり、次式で示される。

$$G'_A = \frac{R_A^s}{R_A^i} \cdot \frac{S_A^i}{S_A^s} \cdot \frac{f(\chi_A^s)}{f(\chi_A^i)} \cdot \left(1 + \frac{I_A^i}{I_A^s} \right) \dots\dots\dots (7)$$

測定試料および標準試料から実測した、波長 λ_A でのピーク強度をそれぞれ $I_{A \cdot P}^s$, $I_{A \cdot P}^i$ とすると、

$$k_A = \frac{I_A^s}{I_A^i} = \frac{I_{A \cdot P}^s - B(\lambda_A)}{I_{A \cdot P}^i - B_A(\lambda_A)} = G'_A \cdot C_A \dots\dots\dots (8)$$

となる。

従つて、(5), (7), (8)式より次式が得られる。

$$\begin{aligned} & \frac{I_{A \cdot P}^s - \sum \left[C_i \cdot B_i(\lambda_A) \cdot \frac{R_A^s}{R_A^i} \cdot \frac{S_A^i}{S_A^s} \cdot \frac{f(\chi_A^s)}{f(\chi_A^i)} \right]}{I_{A \cdot P}^i - B_A(\lambda_A)} \\ & = C_A \cdot \frac{R_A^s \cdot S_A^i \cdot f(\chi_A^s)}{R_A^i \cdot S_A^s \cdot f(\chi_A^i)} \cdot \left(1 + \frac{I_A^i}{I_A^s} \right) \dots\dots\dots (9) \end{aligned}$$

同様の方法で、測定試料成分 B, C, …… , N 元素に対しても(9)式が成立する。これらの連立方程式を解くことにより、各試料構成元素(i)の濃度 C_i が従来法より精度よく求められる。

(9)式から明らかな様に、測定の必要な項目は各元素(i)について、標準試料のピーク強度 $I_{i \cdot P}^i$ とそのバックグラウンド強度 $B_i(\lambda_i)$ 、そして測定試料からは各元素の特性X線に対するピーク強度 $I_{i \cdot P}^s$ である。従来必要であつた測定試料でのバックグラウンドの測定は、いつさい行う必要のないことがわかる。

3. プログラムの作成

(9)式によつて示されるバックグラウンド補正を含む定量補正式を実際に解くためには、コンピュータの導入が必要となる。コンピュータを使用することにより、線分析のように測定点が多い場合にも(9)式の利用が可能となる。この場合に、最も利用価値の高いものとなる。Fig. 1にコンピュータ プログラムのフロー・チャートを示す。

最初に各端末機から計算に必要な物理常数と測定条件および測定値を入力する。ここで M は測定点の数であ

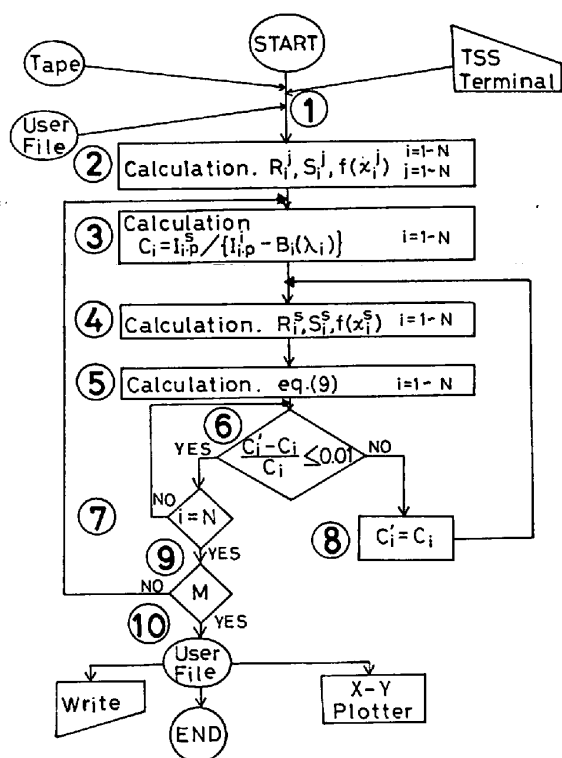


Fig. 1. Flow chart of computer program.

る。次に、②では各測定元素の標準試料に関する R, S 値を計算する。③では最初に C_i の第1近似値を、 $B(\lambda_i) = 0, G_i = 1$ として求める。④では各元素 (i) について、 $R_i^j, S_i^j, f(x_i^j)$ をあらかじめ計算する。⑤では、上記の値を用い、総ての構成元素について(9)式の計算を行う。これらの計算が完了後、⑥では新しく求めた第2近似値 C_i' と最初に仮定した C_i 値との比較を行う。その相対誤差が1%以下あるいはその差が0.0002以下の時には⑦で次の元素に移り、同様の判定を全測定元素に対して行う。このうち、一元素でも不合格なものがあれば⑧に移り、ここで求めた C_i' 値を C_i 値として、④にもどり同様の計算をくり返す。全測定元素濃度が⑥を満足した時点で、1個の測定点の補正計算が終了となるので、次に⑨に移り次の測定点の補正を③からくり返して行う。そして、全測定点についての補正が完了した時点で、これらの求められた値は記憶装置(ユーザファイル)から、必要に応じてラインプリンターで印字されるか、X-Yプロッターにより図示される。

4. 実験

(5)式の妥当性を検討するために、濃度既知の試料をいくつか作製し、実測値と計算値との比較検討を行う。

測定条件は、加速電圧 30 kV, X線取り出し角 52.5 °C 試料電流 0.1 μ A で、積分時間は 100 s, ビーム径

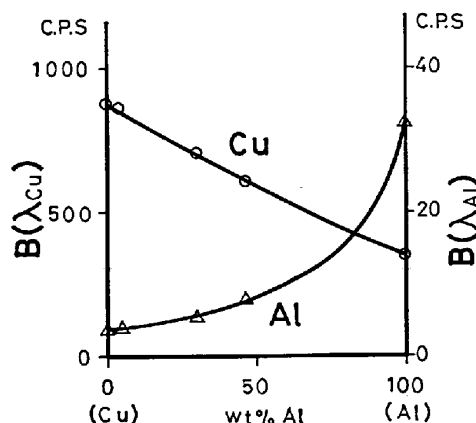


Fig. 2. Relation between composition of Cu-Al alloys and intensity of background.

は数 μ m である。統計変動による誤差を考慮して、十分なバックグラウンド強度が得られるように設定した。実測によるバックグラウンド強度は、長・短両波長側で測定した値の平均値である。

3種類の Cu-Al 合金 (Cu-5 wt% Al, η -CuAl, θ -CuAl₂) を作製した。その実測の結果と計算値を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 から明らかな様に、実測値はいずれの場合にも計算値の曲線上にあることがわかる。

次に、2種類のステンレス鋼 (NBS, 日本鉄鋼協会の標準試料) を用い、多元系試料への適用を試みた。これらの試料の組成を Table 1 に示す。Table 2 には、測定対象とした各元素の 100% 標準試料におけるバックグラウンド強度 $B_i(\lambda_i)$ と $B_i(\lambda_j)$ の実測値を示す。これらの値を用い、(9)式から求めたバックグラウンド強度と実測値、並びに k_M と Δk を Table 3(a), (b) に示す。 k_M は特性X線の強度比を示す。そして、 Δk はバックグラウンド (BG) の実測値と計算値の差が、標準試料の特性X線強度に対して占める割合を示したものであり、次式で示される。

$$\Delta k = \frac{|BG(\text{実測値}) - BG(\text{計算値})|}{\text{標準試料の特性X線強度}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (10)$$

Table 3 から明らかなように、通常の測定に用いる1次反射の場合、 Δk は 0.03% 以下である。Fe-K α は2次反射線を用いたが、この場合でも Δk は 0.3% 程度である。EPMA の定量精度から考えて十分満足できるものである。多数の試料についても同様な検討を行ったが、いずれの場合も Δk は 0.03% 以下であった。

以上の結果から、計算値と実測値は十分満足できる精度で一致しており、(5)式の妥当性がわかる。

Table 1. Chemical composition of stainless steel samples. (wt%)

Sample No.	Cr	Ni	Cu	Mn	Si	Mo	Fe
No. 1 (NBS : 101e)	17.98	9.48	0.359	1.77	0.43	0.426	Bal.
No. 2 (JSS 654-1)	24.71	19.80	0.065	1.54	0.70	0.069	Bal.

Table 2. Intensity of background from pure metals. (C. P. S)

Element \ λ	Fe-K α	Cr-K α	Ni-K α	Cu-K α	Mn-K α	Si-K α	Mo-L α
Fe	421	141	499	682	194	17	56
Cr	424	140	490	651	159	22	54
Ni	464	150	973	1282	187	14	53
Cu	520	151	783	2722	196	17	52
Mn	491	155	495	672	183	19	61
Si	248	70	322	420	91	12	26
Mo	636	172	925	1220	236	34	17

Table 3(a). Results on No. 1 sample (NBS 101e). (C.P.S)

	Fe-K α	Cr-K α	Ni-K α	Mn-K α	Si-K α	Mo-L α	Cu-K α
Background value Calculated (C.P.S)	429	141	525	202	16	53	710
Background value Measured (C.P.S)	496	152	522	212	23	59	728
k_M (%)	66.2	22.7	7.93	1.7	0.16	0.28	0.31
Δk (%)	0.31	0.004	0.001	0.004	0.010	0.022	0.006

$$k_M = \text{Intensity ratio (standard and sample)}, \quad \Delta k = \frac{|BG(\text{Measured}) - BG(\text{Calculated})|}{\text{Intensity of Characteristic X-Ray from Standard}} \times 100$$

Table 3(b). Results on No. 2 sample (JSS 654-1). (C.P.S)

	Fe-K α	Cr-K α	Ni-K α	Mn-K α	Si-K α	Mo-L α	Cu-K α
Background value Calculated (C.P.S)	430	143	556	193	17	53	744
Background value Measured (C.P.S)	473	155	555	205	26	58	755
k_M (%)	51.5	29.0	17.0	1.64	0.28	0.05	0.11
Δk (%)	0.20	0.0046	0.0003	0.005	0.016	0.016	0.010

$$k_M = \text{Intensity ratio (standard and sample)}, \quad \Delta k = \frac{|BG(\text{Measured}) - BG(\text{Calculated})|}{\text{Intensity of characteristic X-Ray from standard}} \times 100$$

5. 応 用 例

(5)式により、十分満足できる精度でバックグラウンド強度が求められることがわかった。そこで、実際の試料への適用を試みた。試料としては、熔融硼砂浸漬法により SK-4 材の表面に Cr および V の炭化層を被覆した材料を選び、その断面について線分析を行った。従来法

による結果（ピーク強度をそのままレコーダに画かせたもの）を Fig. 3 に示す。同図の右端が試料表面で VC 層が形成されている部分であり、左側の Fe の多い部分は SK-4 材の素材部分である。

一方、Fig. 4 は (9) 式を用い補正後、プロッターによりその結果を作図したものである。同図中の Cr については、補正前の結果も含まれている。

両図の比較によつて分かるように、

(1) VC 層中の Cr 量を比較すると、従来法による結果では分布の範囲が 5~7% である。(Fig. 4 の矢印・1 で示した部分) これを、(9)式を用いて補正した結果では 3~5% (Fig. 4 の矢印・2 で示した部分) になつており、部分的には相対値で数十 % 異なる部分も認められる。状態図⁶⁾によれば VC 中における Cr の固溶量は 5% 以下であることから、本解析法の妥当性がわかる。

(2) レコーダで多元素の分布状態を同時にチャート紙に画かせる場合には、ペンずれをさけることができない。例えば、Fig. 3 "a" では、Fe の極大部分と V の極小値部分が同一個所では無いように見える。しかし、コンピュータで作図した Fig. 4 の "a" 部分では、Fe の極大値と V の極小値の部分とが完全に一致していることがわかる。このように、ペンずれから起る解析上の問題を解消することができる。

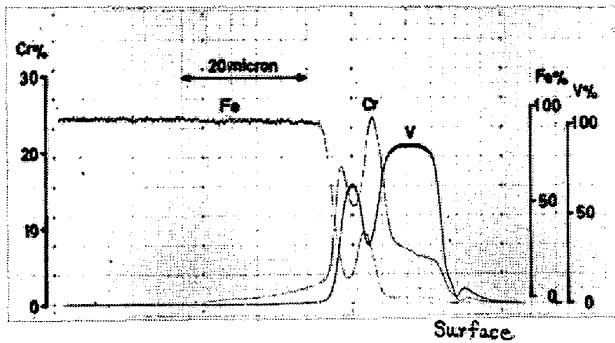


Fig. 3. Line analysis of carbide layer (SK-4) (before correction)

(3) レコーダを用いて線分析を行う場合、測定領域内での最大値をあらかじめ推定することが困難なため、チャート紙上でオーバースケールしたり逆に変化が小さくて、読み取れない場合がある。しかし、本解析法のように、X-Y プロッターを用いて解析すれば測定データ全体から適当なレンジを決めるため、常に最適レンジでチャートを画かせることができる。

(4) 常に 0 点を全元素同一個所でそろえることができ、見やすいデータとなる。

5. 結 論

バックグラウンド補正を含めた新しい解析法を提案した。そして、この解析法の妥当性について検討を行った。

(1) バックグラウンド強度の実測値と、ここで提案した解析法により得られる計算値とはよく一致 ($\Delta k < 0.03\%$ 以下) することがわかつた。このことから、初めに仮定した連続 X 線の加成性の妥当性が明らかとなつた。

(2) 本解析法は、コンピュータで処理されるため、迅速にかつ精度よく定量値が求められる。また、ペンずれ最適レンジの設定、0 点の設定等の問題が解決され、見やすいデータが得られる。

文 献

- 1) J. PHILIBERT: 3rd Inter. Symp. X-Ray Optics and Microanalysis, Stanford, ed. by H. H. PATTE and V. E. COSSLETT (1962), p. 379 [Academic press]
- 2) D. M. POOLE and P. M. THOMAS: Electron

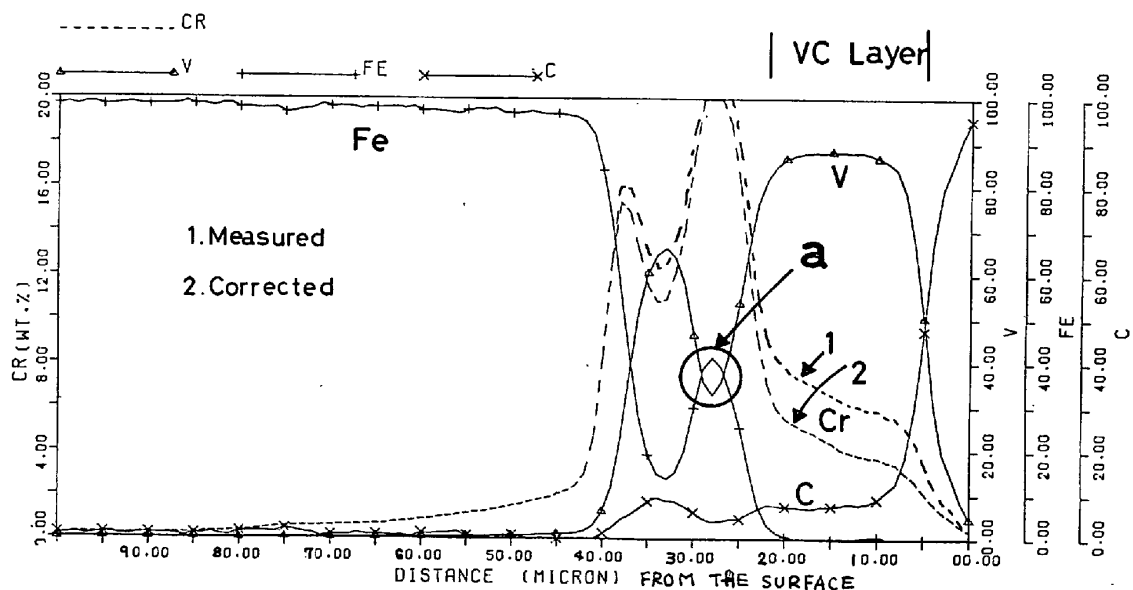


Fig. 4. Result of line analysis of carbide layer formed on SK-4. (Written by a plotter.) (1: Measured. 2: Corrected)

- Microprobe, ed. by H. MATTE (1966), p. 269 [John Wiley & Sons]
- 3) G. SPRINGER: 4th Inter. symp. X-Ray Optics and Microanalysis, Paris, ed. by R. CASTAING (1965), p. 269 [Boulevard Saint-Geman]
- 4) S. J. B. REED: Brit. J. Appl. Phys., 16 (1966), p. 269
- 5) W. B. PEASON: Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, (1958), p. 928 [Pergmon Press]

コ ラ ム

高炉の中は月より遠い?

アポロ 11 号が月着陸に成功したのは 1969 年の夏で、深夜の宇宙中継テレビを誰もが深い感動をもつて見守った。もう 10 年以上経つけれども、同じ頃から“溶鉱炉の解体調査”も始まった。

“人間が月に行ける時代に、高炉の中の羽口先わずか 1m がどうなっているのかがわからない。高炉の中は月より遠いのか?” というのが、その頃高炉研究を担当している者としての卒直な実感であつた。しかしこの 10 年間に高炉の解体調査も 10 基以上行われてかなりわかつてきている。でもどこまで本当にわかつているだろうか。

たしかに、鉱石とコークスが炉内を整然と層状に荷下りして、還元された鉱石層が溶け落ちるときに融着層を形成することの発見は、この 10 年間の日本の製

鉄技術を飛躍的に進歩させたと言えよう。しかしながら、炉内の鉄滓流れとその間の物質移動は、炉芯コークスの寿命と消耗機構は、レースウェイで発生する微粉コークスの行方は、などと聞かれると、まだ十分確実な答を返すことはできないのではないかと思う。

月の石を人間が持ち帰ることによつて、クレーターの成因が火山爆発ではなくて、隕石の衝突によるものであることがはつきりしたそうである。38 万 km 離れた月に較べると、高炉の中は 3.8×10^8 倍物理的には近いはずであるが、まだ遠い感じがしないでもない。

稼動中の高炉の炉内試料を採取したり、炉内を直接観察する研究が鋭意進められてきているが、まだまだ“高炉の中に人間が降り立つ”努力が必要なのではないだろうか。

(新日本製鉄(株)基礎研究所 原 行明)