

論 文

エネルギー分散型 EPMA の定量性の評価

井 上 勝 彦*・中 塚 敏 郎*²

Evaluation of Quantitative Electron Probe Micro Analyzer with Energy Dispersive X-ray Spectrometry

Katsuhiko INOUE and Toshiro NAKATSUKA

Synopsis :

The accuracy of quantitative analysis was evaluated extensively for a commercial SEM with energy dispersive X-ray spectrometer.

For acquiring reliable X-ray spectra for quantitative analysis, several improvements of electron and X-ray collimation systems were required to eliminate extraneous X-rays excited due to scattered electrons and fluorescing X-rays. In the spectrum processing procedure, theoretical model for prediction of the background distribution was modified to fit the observed spectrum even at low energy regions and the deconvolution routine for the overlapping X-ray peaks and the low energy tailing were also improved.

After these improvements, the absolute accuracy of analyses of 21 standard reference silicates (supplied from Smithsonian Museum) is found to be within $\pm 0.3\%$, which is comparable to the best measurements with conventional wavelength dispersive EPMA.

Applications of this energy dispersive EPMA to some mineralogical problems in the iron and steel-making process are reported.

1. 緒 言

X線マイクロアナライザ (EPMA) は鉄鋼研究のみならず材料研究に欠くことのできない局所分析装置である。電子線励起により発生した特性X線は回折結晶により分光される波長分散方式 (WDS 方式) が一般的である。Castaing による原理の発表から 30 年を経過した現在ではコンピュータコントロールによる完全自動化システムも稼動するようになり¹⁾, 定量補正理論の進歩²⁾, とあいまつてミクロン領域の定量分析技術として確立したものとなっている。

一方発生した特性X線を Si(Li) 半導体検出器を用いて検出し, 多重波高分析器で入射X線のエネルギーを識別するエネルギー分散型分光方式 (EDS 方式) の EPMA がある。このエネルギー分解能は 5.9 keV の入射X線に対して 150 eV 程度である。この値は入射エネルギーに対し約 2.5% の分解能であり, 分光結晶による波長分散方式の分解能 0.1% に比べて非常に劣っている³⁾。しかしながらほとんどすべての成分の情報を含むスペクトルを同時に取り込むことができ, 迅速な分析が

可能となる特長のために近年急速に普及しつつある⁴⁾。従来 EDS 方式の定量分析への利用は困難とされていたが, 1970 年代に入つて主に連続 X 線によるバックグラウンドのエネルギー依存性の理論予測および特性X線のピークの重量の分離といったコンピュータによるスペクトルの処理技術を中心に改良の試みが活発になつてきた^{5)~20)}。

1972 年に BEAMAN and SOLOSKY⁵⁾ によりまとめられた EDS 方式の EPMA の定量精度は, 含有成分 20 wt % 以上の成分について相対誤差は $\pm 6\%$ 程度であり, それ以下の成分濃度では大きな過大評価の傾向があるといつた水準であつたが, ごく最近には WDS 方式による EPMA と同程度の定量精度を報告する例が現れるようになってきた⁹⁾¹³⁾¹⁷⁾。

しかしながら現在においても市販の走査電子顕微鏡 (SEM) に EDS 方式の定量システムを単純に組み合わせたのでは定量精度を確保できる状況にない。すなわちスペクトルの処理のソフトウェアも確立したものでないのみならず, SEM と EDS の検出系を組み合わせるときに WDS 方式とは異なつた配慮を必要としているた

昭和 55 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 7 月 17 日受付 (Received July 17, 1980)

* (株)神戸製鋼所浅田研究所 理博 (Asada Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 53-3 Aza-Maruyama Gomo Nada-ku Kobe 657)

*² (株)神戸製鋼所浅田研究所 (Asada Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd.)

めである。

著者らは市販の SEM と EDS 方式の定量システムの組み合わせを基礎に $\pm 0.3\%$ 以上の絶対誤差を生む要因を抽出し、それらに対する対策を施すことにより安定した定量システムを確立することができたのでその経過と焼成鉱およびスラグに対する若干の応用例について報告する。

2. 装置および分析方法

SEM に EDS 方式を取り付けた EPMA のブロック図を Fig. 1 に示す。SEM は日立製作所製の S-550 型で電子線の試料入射角は 90° 、X線取出角 38° であり、 60\AA の 2 次電子像分解能をもっている。EDS システムは Kevex 社の 7000Q で、 5.9 keV の入射 X 線 ($\text{MnK}\alpha$) に対し 148 eV (1 keps において) のエネルギー分解能をもつ 30

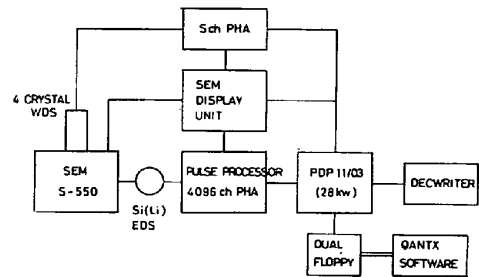


Fig. 1. Block diagram of energy dispersive EPMA.

mm^2 の Si(Li) 検出器、4096 チャンネルの多重波高分析器、データ処理用としてフロッピーディスク ($256\text{ kb} \times 2$)、カラーグラフィックターミナルおよび DEC ライターの入出力装置をもつ PDP 11/03 ミニコンピュータ (28 kW) を有している。

定量分析法についてオンファス輝石 (化学組成は

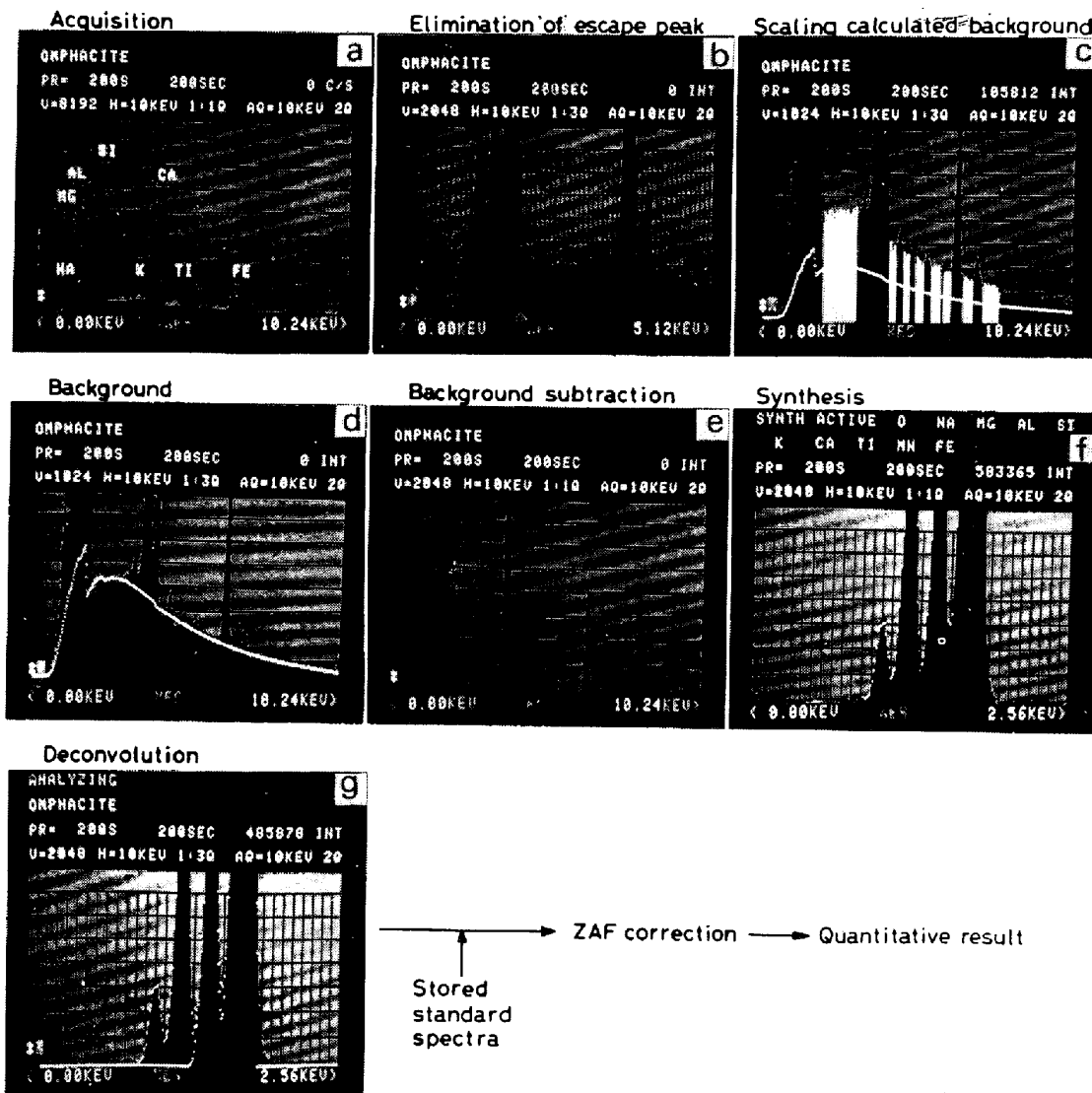


Fig. 2. Procedure for quantitative energy dispersive microprobe analysis. X-ray spectrum was acquired at 20 kV , $5 \times 10^{-10}\text{ A}$ for USNM 110607 Omphacite (see Table 2 for chemical composition).

Table 2 参照) の例により Fig. 2 に示す. 加速電圧 20 kV, 試料入射電流 5×10^{-10} A で 200 s 積算されたスペクトル(a)は Si 半導体特有のエスケープピークを取り除かれる(b). 次に理論的に計算されたバックグラウンド(cの白線)をピーク以外の領域(cの白領域)で合致させ(d), バックグラウンドを除去する(e). 残った各ピークに Gauss 関数を仮定(f)することによりピークの重量を解き各ピークの積分強度を得る(g). 次いであらかじめフロッピーディスクに収納されている各ピークの成分に相当する標準試料のスペクトルにより相対強度を計算し ZAF 補正を施して定量分析結果を得る. この一連の定量分析手順は Kevex 社の定量ソフトウェア(QANTX)を著者らの次に述べる検討結果にもとづいて一部修正したソフトウェアによりすべて自動的に実行することができる. スペクトル処理に要する時間は 3~5 min であり, スペクトル処理と同時に次の分析点の X 線スペクトルを取り込むことができるので 1 h 当たり 10~20 点の局所分析が可能である.

3. 定量性に影響する要因と対策

3.1 X線スペクトルの取り込み条件

計数の統計変動に起因する定量分析誤差を $\pm 0.3\%$ 以内に収めるには全計数が 10^5 カウント以上の積算を必要とするため, エネルギー分解能の劣化およびスペクトルの歪みをおこさないかぎりできるだけ高ビーム電流でのデータ取り込みが望ましい.

また一方電子線照射によるコンタミネーションにより信号取り込みの時間経過とともに油拡散ポンプのシリコンオイルによる $\text{SiK}\alpha$ 線の強度が増加すると同時に後方散乱電子が増加し, 成分元素の X 線強度が減少する現象がみられる. 一定電荷を試料に照射するとき, 電子ビームの焦点を最小に保ちながら入射電流を減少させると試料のコンタミネーションによる X 線強度の減少は増加する傾向にある. このためコンタミネーションの影響を小さくするためできるだけ高ビーム電流でスペクトルを取り込むことを条件として入射電流を標準化した. 実時間での計数効率も計数系の不感時間のためある入射電流で最大となりそれ以上ではかえって低下する. 本システムの場合 20 kV の加速電圧ではこの最適入射電流は酸化試料で 5×10^{-10} A, 金属試料で 3×10^{-10} A であり全計数率は 5×10^3 cps 程度である. このような高計数率ではパルス・パイルアップ・ピーク (pulse pile-up peak) が少し現れるがエネルギー直線性および分解能に対しては問題のない範囲である. この場合, 取り込んだスペクトルの処理時間内に取り込むことができる次の分析

点のスペクトルの全計数は 5×10^5 カウント以上となり統計変動は $\pm 0.14\%$ 以下におさえることができる.

3.2 散乱電子による分析領域以外からの X 線 (システムピーク) の影響

Si(Li) 半導体検出器は広い受光面をもち, WDS 方式における分析域と分光結晶および検出器の間の焦点位置のような厳密な幾何学的関係を必要としないため約 10 mm ϕ 程度の範囲で比較的均一な感度をもっている.

Fig. 3 は $\text{CuK}\alpha$ 線での X 線強度の作動距離 (対物レンズのポールピースと分析点との距離) 依存性を示す. WDS 方式 (LiF 分光結晶) に比し 30 倍も広い範囲で比較的均一な感度をもっていることがわかる. これは特

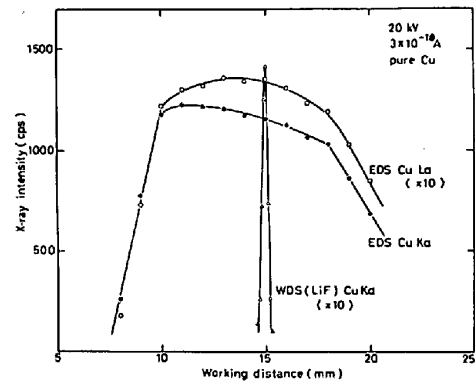


Fig. 3. Working distance dependence of $\text{CuK}\alpha$ and $\text{L}\alpha$ intensities for wavelength and energy dispersive spectrometers.

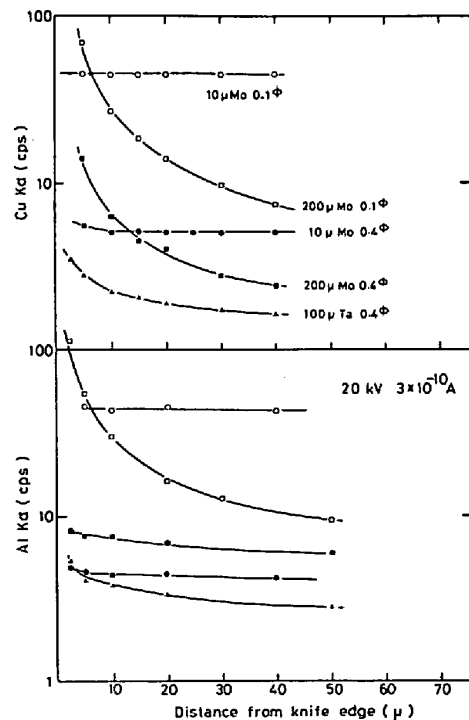


Fig. 4. Effect of diameter, thickness and materials of the objective aperture on the system peaks.

性X線のマッピングに有利な長所である反面、点分析時には散乱電子の励起にもとづく分析点以外の領域の成分のX線のピークを検出しやすいという欠点につながる。

Fig. 4 は純アルミおよび純銅のナイフエッジを電子ビームの焦点の位置から遠ざけたときの AlK_{α} 線および CuK_{α} 線のシステムピークが対物しぼりの材質、厚さおよびしぼり径の差により変化する状況を示す。対物しぼりの径を小さくすると極端にシステムピークが増加する。これは同一ビーム電流を得るためにコンデンサーレンズの励磁を弱めることにより一次電子ビームの散乱が増加することによる。対物しぼりの厚さが薄くなれば穴の内壁による小角散乱が少なくなりビームの切れがよくなるが、しぼり面上で発生する白色X線をしぼりが吸収しきれなくなるための蛍光励起の影響がでてくるようである。原子番号の大きな材質で薄く、かつ SEM 像の球面収差の許すかぎり径の大きな対物しぼりが望ましい。著者らは対物しぼりに径 $0.4\text{ mm } \phi$ 、厚さ $10\text{ }\mu$ の Ta 板を用い、最適ビーム電流のときにコンデンサーレンズの励起による一次電子ビームの散乱電子が少なくなるようにフィラメントのエミッション電流値を標準化し、一定の範囲の励磁電流で最適入射電流を得るようにした。

次に 2 次後方散乱電子によるシステムピークの例を Fig. 5 に示す。試料の原子番号が増加するに従って後方散乱が増加しビーム位置から 0.5 mm 以上離れたアルミからくる AlK_{α} のシステムピークは増加する。著者らはポールピース下面に鉄に比し後方散乱係数が約 $1/5$ の炭

素板を貼ることにより¹⁵⁾後方散乱電子によるシステムピークを大幅に減少することができた。

このような対策により著者らは EDS 方式 EPMA の検出限界 ($\approx 0.1\text{ wt}\%$) 程度以下にシステムピークの影響をおさえた分析をすることができるようになった。

3.3 バックグラウンドの補正方法

EDS 方式のスペクトルは WDS 方式のスペクトルに比べてピーク対バックグラウンドの比はほぼ 1 桁劣るためバックグラウンドの補正精度が実質上定量精度および

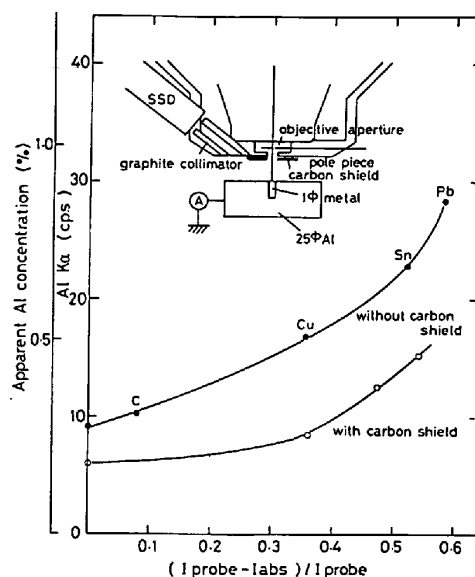
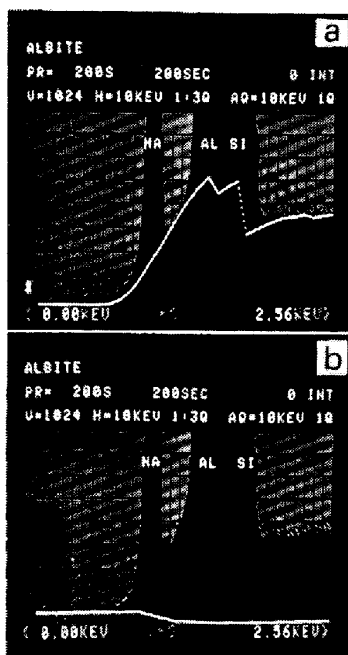


Fig. 5. Contribution of the back-scattered electrons to the extraneous AlK_{α} system peak.



Theoretical model
P.J.Statham

$$B(E) = \text{const} \cdot \frac{E_0 - E}{E^{1+a} \cdot b} \left[1 + \frac{X}{\sigma} \right] \left(1 + \frac{h \cdot X}{i \cdot h \cdot \sigma} \right)^{-1} \cdot \exp \left(-\sum_i \mu_i \rho_i x_i \right)$$

absorber

Be window 7.5 μ
Au electrode 200 \AA
Si dead layer 0.1 μ

Empirical term

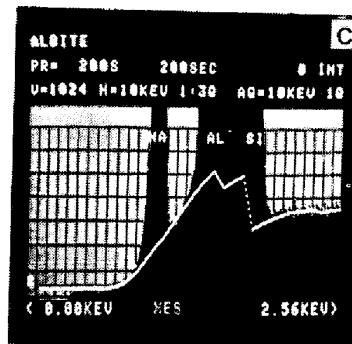
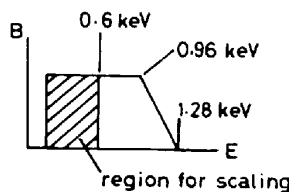


Fig. 6. Modification of theoretical prediction of background distributions for electron excited energy dispersive spectrum.

検出限界を決める。バックグラウンドの推定法¹⁹⁾として直線内挿法, フリケンシーフィルター (frequency filter) 法などであるが平面試料の場合は理論的に見積ることができる⁸⁾¹¹⁾¹³⁾¹⁵⁾。STATHAM¹⁵⁾によればバックグラウンドのエネルギー依存性 $B(E)$ は

$$B(E) = \text{const} \cdot \frac{E_0 - E}{E^{1+a+b}} \left[\left(1 + \frac{\chi}{\sigma}\right) \left(1 + \frac{h\chi}{1+h\sigma}\right) \right]^{-1} \times \exp\left(-\sum_i \mu_i \rho_i x_i\right) \dots \dots \dots (1)$$

のように表現される。ここで右辺第一項は STATHAM が修正した KRAMER の連続 X 線発生項であり (a, b は常数), 第二項は PHILIBERT の吸収補正項, 第三項は検出器の Be 窓と検出器面の Au 電極および p 型 Si 不感層による吸収の項である。

Fig. 6(a) に曹長石 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) の例について計算値と実測スペクトルの比較を示す。2 keV 以上の高エネルギー側で理論計算値と実測スペクトルのバックグラウンドを精度よく表現することができるが, 2 keV 以下の低エネルギー側では電気的な雑音および検出器の Be 窓での制動輻射によるバックグラウンドの変形で計算値との不一致が顕著となる¹⁵⁾。一方理論モデルにおいても連続 X 線の吸収補正や制動輻射の非等方性について特性 X 線のモデルを適用することの無理が低エネルギー側で現れてくるようになり, 実測スペクトルと計算値の間に加速電圧や平均原子番号による系統的なずれがみられるようになる。これらの不一致を理論的に解消することは現時点では困難であるため著者らは数多くの物質について

種々の加速電圧で理論計算値との差の調査を行い,

(1) 検出器の Be 窓の厚さの値を平均原子番号 Z および加速電圧 E_0 の関数として (2) 式で与える。

$$Be(\mu) = 30.68 - 0.122Z - 0.6E_0(\text{keV}) \dots \dots (2)$$

(2) Fig. 6(b) に白線で示したような経験的台形項を導入し, 0.6 keV 以下の領域で実測スペクトルと一致させるという二つの経験的修正法による改良を試みた。この修正項と Fig. 6(a) の白線で示された計算によるバックグラウンドを重ねさせると Fig. 6(c) に見られるように低エネルギー側でも高精度のバックグラウンドの表現が可能となった。これらの処理はソフトウェアの一部を修正することにより自動的に実行できるようにした。Fig. 7 に種々の物質について実測スペクトル(黒領域)とこの方法により計算されたバックグラウンド(白線)の低エネルギー域での比較を示すが, 全エネルギー領域で高精度のバックグラウンドの表現が可能であることを確認した。

3.4 ピークの分離方法

ピークの分離の方法として数多くの方法が提唱されているが¹⁹⁾, その中で Gauss 関数の和を仮定した最小自乗法による分離は一般に $K_\alpha - K_\beta$ の重畳には有効であるが半値幅 (FWHM) に比してエネルギー差が極端に小さい場合は無力であり処理時間に比して効果が少ない。 $K_\alpha - K_\beta$ の場合は実測強度比 K_β/K_α (Fig.8) を用いて正確な初期値を設定する方法が, L線, M線を含む重畳の場合は標準スペクトルのストリッピングが処理時間も速く効果的であり精度よく定量分析ができることが明らかと

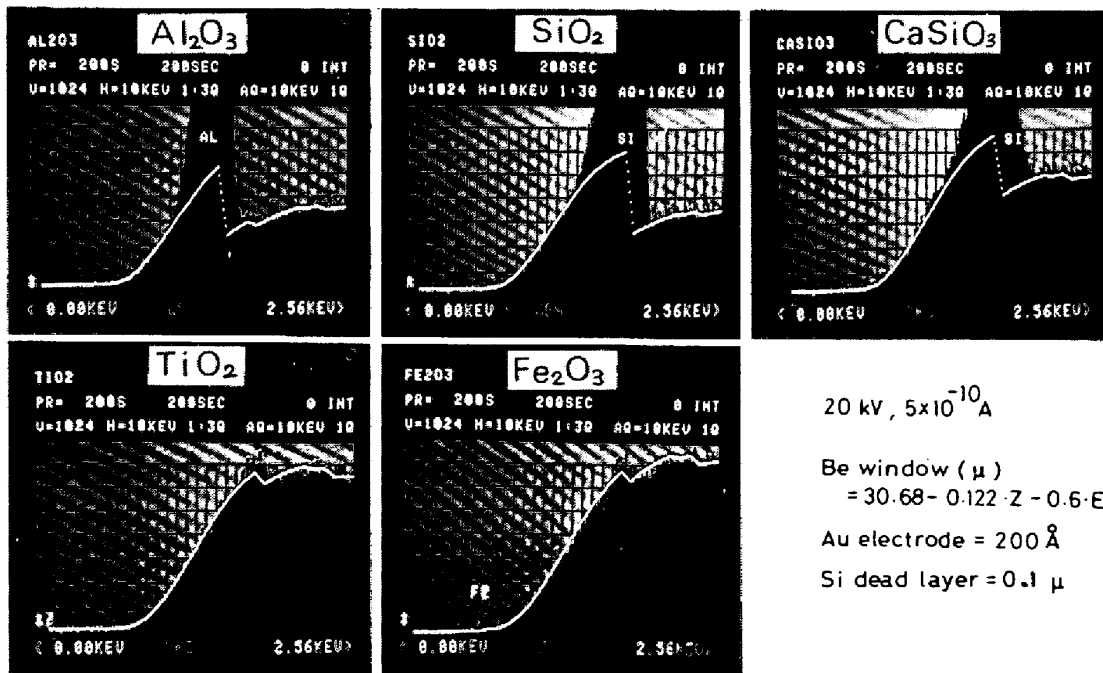


Fig. 7. Calculated backgrounds for electron excited energy dispersive spectra of various oxides and silicate.

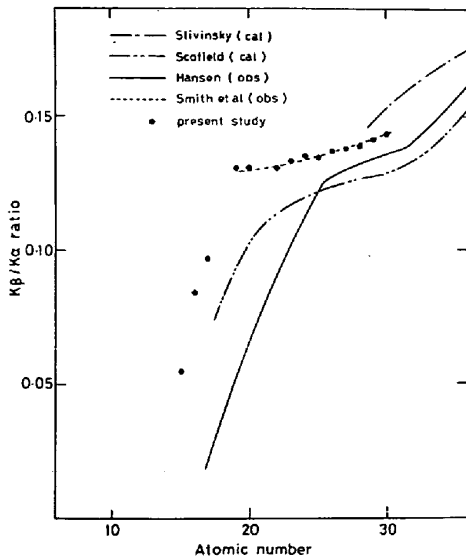


Fig. 8. Atomic number dependence of K_{β}/K_{α} intensity ratio.

なり、ソフトウェアの一部を修正して実行できるようにした。

3.5 低エネルギーテイルの補正

Si(Li)検出器のチャージコレクションの不完全さによる低エネルギーテイル（低エネルギー側にみられる Gauss 分布からのずれ）は検出感度が急速に低下していく SiK_{α} から NaK_{α} における低エネルギー側成分を過大評価すること、さらに過大評価が吸収端を超えた高エネルギー側成分の特性 X 線を強く吸収する状況にあるため ZAF 補正時に高エネルギー側成分を過大評価するようになり、特にけい酸塩試料とかアルミナ系介在物、シリカ系介在物の分析の場合は大きな誤差要因となる。複雑な関数によるモデル化が最良であるが本報告では第 3 近接元素までの影響を考慮したオーバーラッピングファクター法⁹⁾¹⁰⁾を採用し補正を行った。

3.6 X線強度の安定性の検討

安定した定量精度を維持して分析するためには X 線強度の長期安定性が最も重要となる。一般に SEM では加速電圧はウエネルトと陽極間に印加されるが、これではフィラメントを交換した場合にフィラメントとウエネルトとの間の距離のずれからセルフバイアスが加速電圧に影響するため X 線強度の長期安定性は確保できなくなる。そこで著者らは加速電圧の印加をフィラメントと陽極の間にするように改造してこの欠点を除去した。Fig. 9 にフィラメントとウエネルトの間の距離をかえてエミッション電流を変化させたときの ZrK_{α} の変化を示す。すなわちウエネルトと陽極間では実質上の加速電圧が変化するために ZrK_{α} の強度が変化しているが、フィラメ

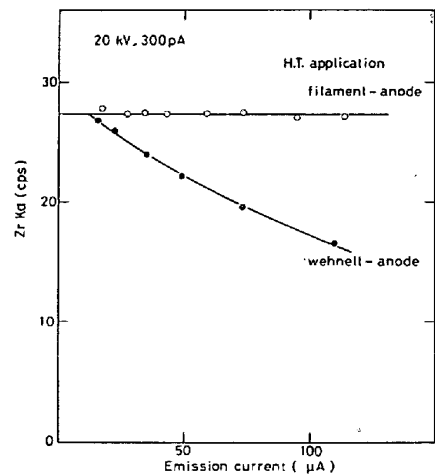


Fig. 9. Emission current dependence on $Zr K_{\alpha}$ intensity for two ways of application of accelerating voltage (H. T.).

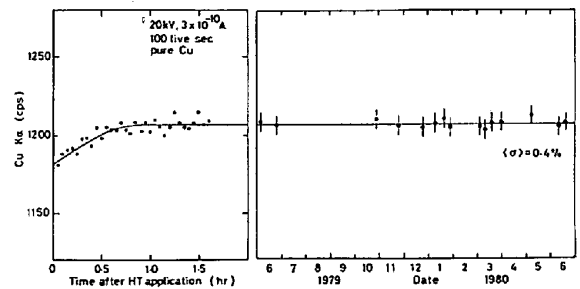


Fig. 10. Warming up characteristics and long-term stability of $Cu K_{\alpha}$ intensity.

ントと陽極間では ZrK_{α} 線の強度は一定である。Fig. 10 にこのように改造したときの CuK_{α} 線の加速電圧印加時のウォーミングアップ特性と長期安定性を示す。加速電圧の温度ドリフトおよび EDS の多重波高分析器のエネルギーの温度ドリフトの影響を除くため装置周辺の温度変化を $\pm 2^{\circ}C$ 以内に収めることにより X 線の長期安定性の確保が可能となった。著者らの実験室では長期間の X 線強度の標準偏差と計数統計誤差との比が 1.4 以内に収まっており、加速電圧印加後 1 時間以降では 1 年以上前にフロッピーディスクに収納された標準試料のスペクトルを用いて安定した定量分析を行っている。

4. けい酸塩標準試料による定量分析精度の検定

Smithsonian 博物館の局所分析用の標準試料²⁰⁾ 21 種を用いて EDS 方式 EPMA の定量精度を検定した。この試料は EPMA スケールでの均一性に留意して調整されたもので、粒間の不均一性の σ 比（粒間の成分の標準偏差と計数統計誤差の比から予測される標準偏差）は 3 以下である。定量分析のための標準試料は単純な酸化物

Table 1. Results of energy dispersive microprobe analysis (E) compared with chemical analysis (C) of Smithsonian Museum microprobe standard silicates.

| | | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | K ₂ O | CaO | TiO ₂ | MnO | FeO ¹⁾ | Total ²⁾ |
|----------------------|---|-------------------|-------|--------------------------------|------------------|------------------|-------|------------------|------|-------------------|---------------------|
| Anorthite | C | 0.53 | <0.02 | 36.03 | 44.00 | 0.03 | 19.09 | 0.03 | | 0.62 | 100.27 |
| USNM 137041 | E | 0.75 | | 35.23 | 42.95 | | 19.44 | | | 0.44 | 98.82 |
| Anorthoclase | C | 9.31 | | 20.12 | 66.44 | 2.35 | 0.87 | | | 0.20 | 99.29 |
| USNM 133868 | E | 8.85 | | 20.17 | 66.09 | 2.44 | 0.61 | | | 0.08 | 98.25 |
| Augite | C | 1.27 | 16.65 | 7.86 | 50.73 | | 15.82 | 0.74 | 0.13 | 6.77 | 99.97 |
| USNM 122142 | E | 1.90 | 16.58 | 8.41 | 50.37 | 0.10 | 16.51 | 0.69 | 0.12 | 6.43 | 101.67 |
| Diopside | C | 0.34 | 18.30 | 0.11 | 54.87 | | 26.63 | | | 0.24 | 100.49 |
| USMN 117733 | E | 0.39 | 18.35 | 0.34 | 56.07 | | 26.30 | | | 0.23 | 101.67 |
| Garnet | D | | 6.55 | 22.27 | 39.47 | | 14.39 | 0.39 | 0.59 | 16.25 | 99.91 |
| USNM 87375 | E | | 6.90 | 22.14 | 38.66 | | 14.63 | 0.27 | 0.73 | 16.47 | 99.79 |
| Garnet | C | | 7.14 | 22.70 | 40.16 | | 18.12 | 0.35 | 0.19 | 11.31 | 100.00 |
| USNM 110752 | E | | 7.94 | 22.64 | 39.33 | | 18.55 | 0.31 | 0.16 | 11.58 | 100.52 |
| Glass, Basaltic | C | 2.62 | 6.71 | 14.06 | 50.81 | 0.19 | 11.12 | 1.85 | 0.22 | 11.84 | 99.42 |
| USNM 111240/52 VG-2 | E | 2.47 | 7.07 | 13.90 | 50.33 | 0.24 | 11.24 | 1.79 | 0.13 | 11.72 | 98.89 |
| Glass, Basaltic | C | 2.66 | 5.08 | 12.49 | 50.94 | 0.82 | 9.30 | 4.06 | 0.15 | 13.30 | 98.80 |
| USNM 113498/1 VG-A99 | E | 2.66 | 5.04 | 12.56 | 50.65 | 0.88 | 9.45 | 4.02 | 0.12 | 13.31 | 98.67 |
| Glass, Basaltic | C | 2.48 | 8.21 | 15.39 | 51.52 | 0.09 | 11.31 | 1.30 | 0.17 | 9.13 | 99.60 |
| USNM 113716 | E | 2.09 | 8.49 | 15.43 | 51.54 | 0.13 | 11.38 | 1.19 | 0.08 | 8.80 | 99.03 |
| Glass, Rhyolitic | C | 3.75 | | 12.06 | 76.71 | 4.89 | 0.50 | 0.12 | 0.03 | 1.23 | 99.29 |
| USMN 72854 VG-568 | E | 3.81 | | 12.63 | 76.94 | 4.90 | 0.47 | 0.07 | | 1.14 | 99.95 |
| Glass, Tektite | C | 1.06 | 1.51 | 11.34 | 75.75 | 1.88 | 2.66 | 0.50 | 0.11 | 4.90 | 99.71 |
| USNM 2213 | E | 0.50 | 1.63 | 11.38 | 75.73 | 1.89 | 2.69 | 0.45 | 0.08 | 4.84 | 99.18 |
| Hornblende | C | 1.91 | 14.24 | 15.47 | 41.46 | 0.21 | 11.55 | 1.41 | 0.15 | 11.47 | 97.87 |
| USNM 111356 | E | 1.93 | 15.31 | 13.88 | 42.08 | 0.25 | 11.76 | 1.32 | 0.15 | 11.43 | 98.10 |
| Hornblende | D | 2.60 | 12.80 | 14.90 | 40.37 | 2.05 | 10.30 | 4.72 | 0.09 | 10.92 | 98.75 |
| USNM 143965 | E | 2.38 | 12.62 | 14.28 | 39.69 | 2.15 | 10.78 | 4.92 | | 10.87 | 97.70 |
| Hypersthene | C | | 26.79 | 1.23 | 54.09 | | 1.52 | 0.16 | 0.49 | 15.22 | 99.50 |
| USNM 746 | E | | 27.49 | 1.01 | 54.82 | | 1.52 | 0.09 | 0.66 | 15.43 | 101.03 |
| Microcline | C | 1.30 | | 18.30 | 64.24 | 15.14 | | | | | 99.98 |
| USNM 143966 | E | 1.48 | | 18.90 | 64.40 | 14.68 | | | | | 99.46 |
| Olivine | C | | 49.42 | | 40.81 | | | | 0.14 | 9.55 | 99.92 |
| USNM 111312/444 | E | | 50.42 | | 40.86 | | | | 0.12 | 9.78 | 101.19 |
| Olivine | C | | 43.58 | | 38.95 | | | | 0.30 | 16.62 | 99.45 |
| USNM 2566 | E | | 45.28 | | 39.84 | | | | 0.33 | 16.96 | 102.40 |
| Omphacite | C | 5.00 | 11.57 | 8.89 | 55.42 | 0.15 | 13.75 | 0.37 | 0.10 | 4.62 | 99.87 |
| USNM 110607 | E | 4.68 | 11.13 | 8.70 | 55.21 | 0.31 | 13.97 | 0.25 | 0.05 | 4.27 | 98.57 |
| Osumilite | C | 0.39 | 5.83 | 22.60 | 60.20 | 4.00 | | 0.18 | | 6.38 | 99.19 |
| USNM 143967 | E | | 6.22 | 23.10 | 60.86 | 4.04 | | 0.25 | | 6.32 | 100.79 |
| Plagioclase | C | 3.45 | 0.14 | 30.91 | 51.25 | 0.15 | 13.75 | | | 0.46 | 100.11 |
| USNM 115900 | E | 4.42 | 0.16 | 30.98 | 50.82 | 0.31 | 14.03 | | | 0.34 | 101.05 |
| Scapolite | C | 5.20 | | 25.05 | 49.78 | 0.94 | 13.58 | | | 0.17 | 94.72 |
| USNM R 6600-1 | E | 5.30 | | 25.42 | 49.64 | 1.25 | 13.86 | | | 0.11 | 95.57 |

1) Fe₂O₃ are included as FeO.

2) Sum of nine components, the actual total values of Smithsonian analyses are very close to 100%.

およびけい酸塩を用いた。マトリックス補正はMAGIC V²¹⁾, Bence-Albee 法²²⁾および Sweatman-Long²³⁾ 法などを用いて行った。MAGIC Vは他の補正に比しFeOを過少評価する傾向があり、BEAMAN and ISASI²⁾の指摘どおりけい酸塩には不向と考えられる。Bence-Albee法とSweatman-Longとはほぼ同じ結果であった。本法報告の分析結果はけい酸塩に定評のあるSweatman-Long²³⁾法によった。Table 1およびFig. 11に定量分析結果を、Fig. 12に絶対誤差、相対誤差の度数分布を示す。バックグラウンドの推定モデル、低エネルギーテイリングの補正精度の影響を強く受けるNa₂Oについても偏りなく化学分析値とよい一致を示している。またけい酸塩中のNa₂Oの分析はWDS方式の場合電子ビームによる蒸発が問題となるが²⁴⁾、低ビーム電流のEDS方式の場合安定した分析が可能であった。その他の成分についても検出限界である0.1%まで偏りなく全分析

値の68%は絶対誤差±0.3%以内に、含有率5%以上の全成分について相対誤差±2.5%以内に収まっており、これは今まで発表されているEDS方式のEPMAによる定量分析の最高水準と同一であり、またWDS方式のEPMAの最良の測定¹⁷⁾と同一水準である。

5. 定量分析の応用例

5.1 ドロマイトペレットの鉱物組成²⁵⁾

高炉装入原料の高温還元性状はその鉱物組成に大きく依存する。鉱物組成はX線回折、組織の画像解析により決定することは可能であるが、前者においては非晶質相を含むときあるいは優先配向がある場合は困難となる。後者は形状、密度の情報を必要とする欠点を有している。各構成相の化学組成をEPMAで定量できれば化学組成に基づく次式の物質収支を最小自乗法で解くことにより鉱物組成を知ることができる。

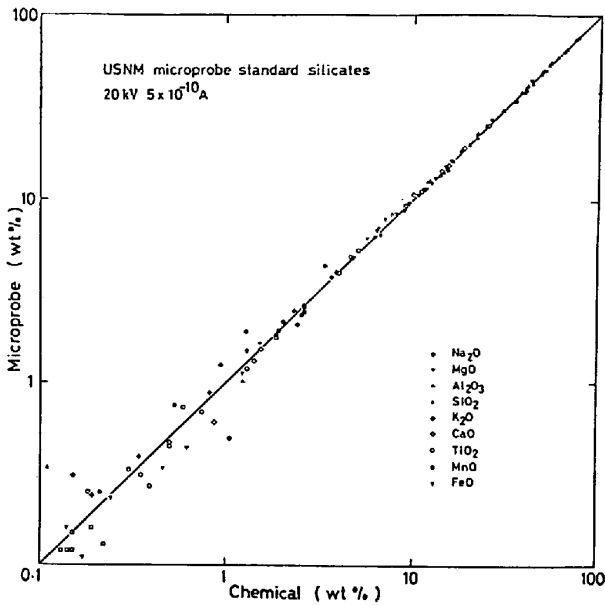


Fig. 11. Energy dispersive microprobe analyses of Smithsonian Microprobe standard silicates compared with chemical analyses.

$$C_i = \sum_j \alpha_{ij} X_j \dots\dots\dots (3)$$

- C_i : i 成分の化学分析値
- α_{ij} : j 相中 i 成分の EPMA 分析値
- X_j : j 相の鉱物組成

当社加古川製鉄所のドロマイトペレットの鉱物組成の計算例を Table 2 に示す。ペレットのように均質ではほぼ平衡に近い相関係を有する場合 10μ 以下の微細な組織についても絶対誤差 3% 以下の定量分析が可能であり高温還元性状に及ぼす焼成段階の鉱物組成の影響を定量的に議論することができた。

5.2 LD 転炉における石灰の滓化速度²⁶⁾

LD 転炉における石灰の滓化過程の知見は転炉の脱りん機構を論ずる上で非常に重要である。吹錬中期には熔融スラグは dicalcium silicate (以上 C_2S) に対して飽和となる。固相 C_2S の懸濁は粘性の上昇によりフォミング、スロッピングの原因となると同時に石灰の滓化速度を著しく低下させる。Fig. 13 はサブランスにとりつけた容器により吹錬途中サンプリングした転炉スラグを解析して求めた C_2S 懸濁量と石灰滓化速度の吹錬時間

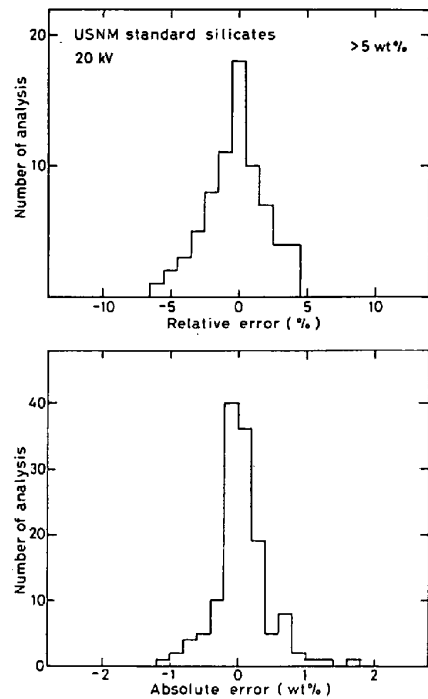


Fig. 12. The relative and absolute accuracy histograms for energy dispersive microprobe analyses of Smithsonian Microprobe standard silicates.

依存性である。 C_2S 懸濁量はガラス化せず微細に結晶化した液相部分の平均化学組成を EDS 方式 EPMA の広域ビーム走査 (数 100μ 角) で測定し、前述の物質収支により決定したものである。吹錬中期の滓化停滞、末期の急速な滓化進行が C_2S の懸濁と密接に関連していることが明らかにみられる。このような広域の平均組成の決定ができることは EDS 方式 EPMA の大きな特長の一つである。

6. 結 言

Si(Li) 半導体検出器を用いた EDS 方式 EPMA について鉄鋼の研究に必要な酸化物やけい酸塩あるいは鉄鋼中の介在物の分析のために酸化物について定量精度の検討を行った。従来の SEM に EDS 方式の検出器を組み合わせた EPMA で $\pm 0.3\%$ 以上の誤差要因となるものについて検討した。それらの誤差要因とその対策は

- (1) X線スペクトルの取り込み条件とコンタミネー

Table 2. Chemical and mineral compositions of dolomite-fluxed pellet.

| Mineral phase | Mineral composition (σ) (wt%) | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaO | TiO ₂ | MnO | T.Fe |
|---------------------------------------|--|-------|--------------------------------|------------------|-------|------------------|------|-------|
| Hematite | 61.22(1.61) | 0.01 | 0.17 | 0.15 | 0.27 | 0.30 | 0.22 | 70.34 |
| Magnesioferrite-Magnetite s.s. | 9.36(1.07) | 13.85 | 0.68 | 0.16 | 1.08 | 0.10 | 0.63 | 59.49 |
| Calcium ferrite | 21.97(2.60) | 2.50 | 4.90 | 7.75 | 15.39 | 0.18 | 0.30 | 50.47 |
| Silicate slag | 5.78(0.79) | 1.98 | 2.75 | 35.86 | 38.29 | 0.55 | 0.0 | 13.43 |
| Dolomite-fluxed pellet (calculated) | | 1.97 | 1.40 | 3.88 | 5.42 | 0.26 | 0.26 | 60.49 |
| Dolomite-fluxed pellet (wet analysis) | | 1.97 | 1.34 | 3.90 | 5.40 | 0.61 | 0.06 | 60.5 |

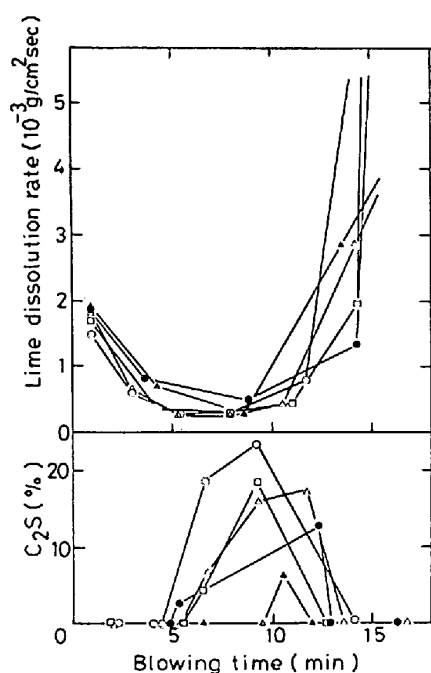


Fig. 13. Effect of saturation of dicalcium silicate (C_2S) on the lime dissolution rate in LD converter.

ションの影響を少なくするための入射電流の標準化。

(2) 散乱電子、白色X線の励起による分析領域以外からのX線(システムピーク)の除去方法の確立。

(3) スペクトル処理技術におけるバックグラウンドの補正に対する経験的修正項の導入。

(4) 重畳ピーク分離の方法の確立。

(3) 低エネルギーテイルングの補正。

(6) X線強度の長期安定性の確保。

であり装置の改良およびコンピュータ処理のソフトウェアの改良などを行い、長期にわたり迅速で安定した精度の高い局所分析ができるようになった。

Smithsonian 博物館の局所分析用のけい酸塩標準試料について定量精度を検定した。その精度は全成分の分析値の68%が絶対誤差 $\pm 0.3\%$ 以内に収まり、5wt%以上の成分の相対誤差は $\pm 2.5\%$ 以内に収まった。この定量精度は従来のWDS方式のEPMAと同一水準であり、さらにX線強度の長期安定性、迅速な定性分析機能、コンピュータコントロールの容易さなど他の多くの特長を考えると、微量元素、軽元素検出の欠点をWDS方式で補ったEDS方式のEPMAが広く普及するようになると思われる。

EDS方式EPMAによる定量分析の例としてペレットの高温還元性状と鉱物組成、転炉における石灰の滓化過程の研究への応用例について報告した。

終わりに本研究に使用したけい酸塩標準試料を提供していただいたSmithsonian博物館のE. JAROSEWICHお

よびJ. NELENに感謝します。

文 献

- 1) 例えば安部忠廣, 森本一三, 鈴木健一郎, 若林忠男, 小柳和夫, 川口博己: 川崎製鉄技報, 11 (1979), p. 49
- 2) 例えばK. F. J. HEINRICH: Anal. Chem., 44 (1972), p. 350
40種類のコンピュータプログラムの評価についてはD. R. BEAMAN and J. A. ISASI: Anal. Chem., 42 (1970), p. 1540
- 3) 内山 郁, 渡辺 融, 紀本静雄: X線マイクロアナライザ, (1972), p. 40 [日刊工業新聞社]
- 4) 永谷 隆: 学振 141 委-No. 252 (昭和55年4月)
- 5) D. R. BEAMAN and L. F. SOLOSKY: Anal. Chem., 44 (1972), p. 1598
- 6) S. J. B. REED and N. G. WARE: X-Ray Spectrometry, 2 (1973), p. 69
- 7) F. BLUM and M. P. BRANDT: X-Ray Spectrometry, 2 (1973), p. 121
- 8) S. J. B. REED: X-Ray Spectrometry, 4 (1975), p. 14
- 9) S. J. B. REED and N. G. WARE: J. Petrol., 16 (1975), p. 499
- 10) J. M. SERVANT, L. MENY, and M. CHAMPIGNY: X-Ray Spectrometry, 4 (1975), p. 99
- 11) D. G. W. SMITH, C. M. GOLD, and D. A. TOMLINSON: X-Ray Spectrometry, 4 (1975), p. 149
- 12) E. GASPERRINI: Minerals Sci. Engng., 8 (1976), p. 3
- 13) C. E. FIORI, R. L. MYKLEBUST, K. F. J. HEINRICH, and H. YAKOWITZ: Anal. Chem., 48 (1976), p. 172
- 14) P. J. STATHAM: X-Ray Spectrometry, 5 (1976), p. 16
- 15) P. J. STATHAM: X-Ray Spectrometry, 5 (1976), p. 154
- 16) J. M. BESWICH: Praktische Metallographie, 14 (1977), p. 204
- 17) A. C. DUNHAM and F. C. F. WILKINSON: X-Ray Spectrometry, 7 (1978), p. 50
- 18) M. WENAT: Kristall und Technik, 13 (1978), p. 1259
- 19) J. C. RUSS: X-Ray Spectrometry, 6 (1977), p. 37
- 20) E. JAROSEWICH, J. A. NELEM, and J. A. NORBERG: Smithsonian Contributions to the Earth Sciences, (1979) 22, p. 68
- 21) J. W. COLBY: Advances in X-Ray Analysis, ed. by J. B. NEWKIRK et al., 22 (1968), p. 287 [Plenum press]
- 22) A. L. ALBEE and L. RAY: Anal. Chem., 42 (1970), p. 1408
- 23) T. R. SWEATMAN and J. V. P. LONG: J. Petrology, 10 (1969), p. 332
- 24) 根建心具, 山岡一雄, 田崎耕市: 鉱物学雑誌, 12 (1976), p. 42
- 26) 池田 孜, 井上勝彦, 上仲俊行, 金本 勝: 鉄と鋼, 67 (1981) 6, p. 78
- 26) 林 秀高, 井上勝彦, 川崎正蔵, 金塚泰夫: 鉄と鋼, 66 (1980) 11, S760