材料組織の元素マッピング*

杉 山 昌 章**

Mapping Techniques of Element Distribution in
Material Microstructure*

by Masaaki SUGIYAMA**

キーワード：元素マッピング，材料組織，自動化，解析技術，電子プローブ
マイクロアナライザ，EPMA，溶接組織

1. は じ め に

溶接技術における材料組織はどこまで解析できるのだろうか？母材組成と異なる溶接金属を使用したり，急速加熱・冷却により母材組織を大きく変化させる可能性のあるこの技術分野では，材料開発者ならずとも材料を構成している元素が溶接過程で，どのように分布しているのか，またどのような役割を果たしているのか，興味を持たれる技術者も少なくないであろう．また割れの原因を調べるために組織解析が行われるかもしれない．このようなニーズに応えるために，一方では組織の定量分析化技術があり，他方では，組織における元素分布のマッピング技術がある．組織の元素マッピング像は，「百聞は一見にしかず」の通り様々なイメージを抱かせるものであり，その技法を簡単に紹介する．

元素マッピング技術の範疇では，その対象とする組織のサイズにより必然的に分析手法は異なる．最も汎用的に使われ，分析技術としての完成度も比較的高いのが，電子プローブマイクロアナライザ（以下，Electron Probe Micro Analyzer：EPMA と略す）である．分析対象は原子番号4のBeから92のUにまで及び，軽元素から重元素までほとんどの元素を検出可能であり，分析領域はmm オーダーから μm オーダーに及ぶので，多くの鉄鋼材料，或いはそれらの溶接技術において，十分活用し得る装置性能を有している．もちろん表面に導電性処理を工夫して，金属材料に限らずセラミックスから有機材料まで，幅広い材料組織の元素マッピング像を得ることが可能である．一方，分析領域をより小さくして， μm オーダーからnm オーダーでの微細組織の元素

マッピング技術としては，電子顕微鏡を用いた元素マッピング技術がある．さらに原子レベルでの元素マッピング技術としては，電界イオン顕微鏡において最近三次元情報が得られるようになり，まさに実空間での三次元的原子分布を再構築することが可能になっている．つまり，現在の分析技術を活用すれば，肉眼で見える組織から，原子一個ずつが並んだ極微組織の世界まで，可視化することが可能になったといえる．

さて本実用講座では， μm オーダーでの元素マッピングが得意なEPMA 技術を中心に，簡単な技術解説を行う．特に定量性の議論ではなくて，「元素マッピングで何を見ているのか」が判るように解説するので，定量性（点分析）をも含めたEPMA の全般技術について興味のある方は，良書¹⁾があるので参照して頂きたい．

2. どのようにして元素分析をするか？

マッピング技術に踏み込む前に，元素分析をする方法について考えてみる．ある点での元素分析ができれば，何らかの方法でそれを平面（二次元）的に拡張すればマッピング像となるからである．最も簡便な方法は，電子線を磁界レンズ（電磁石の一種）を用いて収束し，測定したい材料組織に当てることである．電子線でなくてもX線やイオン線でも分析は可能であるが， $1\mu\text{m}$ 以下に容易に収束できるのは電子線だけである．さて，電子線を当てた時には，図1に示すようにオージェ電子，反射電子，二次電子，特性X線などが，電子と物質との相互作用の結果として発生する．これらの中で，オージェ電子と特性X線は相互作用を起こした元素の種類に特徴的なエネルギーを持つので，これらを利用して元素分析を行うことができる．反射電子なども定性的には原子番号を反映するので組成像が得られるが，一元素ずつを識別するような精度はない．オージェ電子は数十nm程度し

*原稿受付 平成11年9月20日

**正 員 新日本製鐵(株)先端技術研究所 Nippon Steel Corp.

か材料中を透過できないので、極表層の元素マッピング像を得るのに利用される。本講座では、数 μm の深さ情報を持つ特性 X 線に的を絞り、説明していく。

3. 試料に電子線を当てたときに、どこまでの情報が得られるのか？

特性 X 線の発生原理の詳細は専門書²⁾に譲るが、電子線が当たって励起した原子が、高いエネルギー準位から低いエネルギー準位に自身の電子を落とす時に発生させるのが特性 X 線である。さて、「試料のどこからの情報を得ているか」を考えるとときに重要なのは、どこまで入射電子線が入り込んでいるかという事と、どこから検出している X 線が発生しているかである。

まず、入射する電子線について考える。通常電子線の加速電圧は 5~30 kV 程度であるが、試料内部で電子がエネルギーを失わずに飛行できる距離（平均自由行程）は 30 kV の加速電子でもたかだか数十 nm である。これでは

図1 試料に電子が入射した時に発生する主な電子、X線を示す模式図

ほとんど電子が試料に入らないことになってしまう。しかし実際の試料中では、入射してきた電子は次から次へと他の電子をはじき飛ばして、エネルギーを失いながらも数 μm 程度は伝播しながら拡散していく（カスケード現象）ので大丈夫である。アルミニウムなどの軽い材料の方が、鉄などの重い材料に比べて、電子は深くまで浸透していくことになる。拡散モデルを利用して最大深さが計算されている³⁾が、加速電圧 30 kV の場合、Al で約 8 μm 、Cu で約 2.8 μm 、そして、加速電圧 10 kV の場合、Al で約 1.3 μm 、Cu で約 0.5 μm という値が報告されている。かなり元素ごとにその依存性が違うことが判る。

次に、発生した X 線の試料からの脱出に関して考えてみる。電子に比べて X 線は波長も長く、数 μm という深さで発生した特性 X 線でも試料中を通過して検出器に到達することができる。なお元素に応じた X 線発生領域の深さが計算されている³⁾ので、その代表例を表 1 に示しておく。同じ元素を分析する場合でも、母材元素の種類（密度）に大きく依存して、その発生領域の深さが違うことが良く判る。また Zn の $L\alpha$ 線のみを分析する際には 5 kV の加速電圧とするなど、分析元素の特性 X 線のエネルギーに応じて、最適な加速電圧も決定されることになる。

4. 電子プローブマイクロアナライザ装置の概略

特性 X 線を検出して元素分析をする本技術の歴史は古く、1949 年にフランスの Castaing が実用装置としての開発に成功している。日本でも 1960 年代に積極的に開発が進み、1970 年代に入ると電算機結合型の装置が普及し、自動計測化の開発が行われた。この頃の EPMA の測定範囲は約 0.2 mm x 0.2 mm であり、試料全体の元素分布を把握するという目的には到達していなかった。1980 年に入り、鉄鋼材料組織の中心偏析や介在物解析のために、新日本製鉄(株)では EPMA による元素マッピング化技術の開発に着手し、日本電子(株)と共同で、数時間で元素マッピングの得られる EPMA の開発に成功した³⁾。これが今日の画像マッピングに使われている EPMA の原型であり、そのデータ収集部の構成図を図 2

表 1 母材密度と分析元素に基づき計算された幾つかの元素の特性 X 線の最大発生深さ位置一例

母材	母材密度	特性 X 線	エネルギー	加速電圧	最大 X 線発生深さ
Fe	7.86g/cm ³	Zn-K α	9.657keV	20kV	約 0.9 μm
Fe	7.86g/cm ³	Zn-L α	1.200keV	5 kV	約 0.1 μm
Fe	7.86g/cm ³	P-K α	2.142keV	20kV	約 1.2 μm
Fe	7.86g/cm ³	P-K α	2.142keV	5 kV	約 0.8 μm
Mg	1.74g/cm ³	Zn-K α	9.657keV	20kV	約 4.0 μm
Mg	1.74g/cm ³	Zn-L α	1.200keV	5 kV	約 0.5 μm
Al	2.69g/cm ³	Cu-K α	8.978keV	30kV	約 7.1 μm
Al	2.69g/cm ³	Cu-K α	8.978keV	20kV	約 3.1 μm
Al	2.69g/cm ³	Cu-K α	8.978keV	10kV	約 0.2 μm

に示す。なおマッピング時の各分析スポットあたりの測定時間は 10 ms オーダーという極短時間であるため、効率の高い分光結晶の開発が並行して行われた。

分析対象としての試料サイズであるが、EPMA はかなり大きな試料ステージ空間を持っているので、100 mm x 100 mm 程度で高さが 20 mm 程度の試料を容易に装填することができる。大型ステージを用いれば、100 mm 高さ程度でも装填することができるので、試料サイズに対する制約はほとんどないと考えて良いであろう。

5. 元素マッピングのためのビームスキャン方法

面分析を行なうためには、電子線を二次元的にスキャンする方法と、電子線を止めて試料の方を二次元的にスキャンする方法の 2 つが容易に考えられる。微小領域を高分解能で元素マッピングしたい時は電子線をスキャンさせ、やや面分解能は落ちてもしよから広範囲を元素マッピングしたい時は試料ステージをスキャンさせる。通常は両者を組み合わせて、低倍率から高倍率へと目的とする組織の元素マッピング像を得ていく。ところで、通常試料に当てる電子線の断面は円形であるので、そのままスキャンさせると図 3 (a) に示すように分析すべき領域に隙間がでてしまう。隙間がでないようにするにはビーム径を互いに重なるように大きくすればよいが、この場合は重なり効果を考慮してマッピング像を解析しなければいけない。これら为了避免するための一案としては、電子線を 7 nm 程度に非常に細く収束させて高速でライン状にスキャンさせて線状ビームを作る方法がある。この方法では、目的画素に応じて数 μm 長さの線状ビームを作り、次に試料ステージをスキャンさせて元素マッ

ピング像を得る。画素間に隙間のないデータが採取できるのが特徴である。この原理図を図 3 (b) に示す。なお画素サイズについては目的とする組織に応じて変えることになるが、例えば $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ の角型画素を用いて、x 方向、y 方向に 500 点ずつ測定すれば、 $2.5\text{mm} \times 2.5\text{mm}$ の領域のマッピング像が得られる。なおここでの画素とは X 線強度を積算していく基本単位のことであり、分析点 1 点に対応する。それゆえ分解能をあげるには、例えば画素を $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ というように次第に小さくしていけば良いのである。また 1 画素 (1 分析点) での電子線の総滞在時間が、マッピング像を得る時の総時間を決めていく。通常は 50 msec を標準としている。ところで $500 \times 500 = 25$ 万点というようにマッピングは数万点に及ぶ多点測定であり、一枚の像を得るのに通常数時間が必要とする。この測定時間中の照射電流を如何に一定に保つか、という事が精度向上において重要な課題であったことを付け加えておく。エレクトロニクスの進歩がこれらを可能とし、現在では 2 日間位かけた長時間測定をも安定的に行なえるようになっている。

6. 発生した特性 X 線の検出方法

元素マッピングの方法について簡単に述べたが、分析対象や分析精度を考慮して、どのような検出手段を用いるかを次に述べる。発生した特性 X 線を回折結晶により分光し、その波長の違いに基づいて元素分析を行なう波長分散方式と、Li をドーブした Si 半導体検出器を用いて、特性 X 線のエネルギーに応じて発生する電子の量を計数するエネルギー分散方式の二つに大別できる。最近の EPMA 装置には、この二方式の検出器が一緒に

図2 自動元素マッピングを可能とした EPMA 装置データ収集部の構成図

図3 元素マッピング時のビームスキャン方法を示す模式図
(a) 円形ビームスキャン方法
(b) 線状ビームスキャン方法

取り付けられるようになったので、その長所と短所を十分に知っておくことが大切である。波長分散方式とは、図4に示すように、試料から発生した特性X線を、湾曲型の分光結晶を用いて回折させて検出器に集光させる方法である。分光結晶と検出器が同時に相対的に駆動し、それらと試料の軌跡はローランド円上を動く。詳細は参考文献¹⁾に譲るが、長所は、軽元素や微量元素に対する検出感度が高く、定量分析の精度が高いこと、近接するX線を分離する能力、即ち分解能が高いことである。なお検出する元素に併せて、最適な感度を得られる分光結晶を予め設定することが重要である。短所は、試料に凹凸がある場合、X線発生位置と分光結晶と検出器の相対位置がローランド円の条件を満足しなくなり誤差が大きくなることである。そこで予め測定試料を鏡面研磨しておく必要がある。

図4 波長分散方式での試料と回折結晶と検出器の幾何学的関係を示す模式図

一方、エネルギー分散方式では、試料に検出器を近づけて発生した特性X線を集める。この場合、検出器と試料との相対角度により分析感度が変わってくるが、長所は多元素が同時に収集できる事と、僅かな照射電流で分析ができるので試料汚染が少ない事である。また少々表面が凹凸であっても構わないことである。但し分析箇所が局所的に凹凸部となっており、発生した特性X線が検出器に届くまでにその壁にぶつかってしまうような幾何学形状を持つ試料では、いずれの方法によらず、検出誤差は大きくなるので注意が必要である。エネルギー分散方式の短所は、波長分散方式に比べて定量性に劣ることである。一般には、両者をうまく組み合わせて測定する。例えば、軽元素や精度の求められる重要な成分、或いは微量元素成分を波長分散形X線分光器に割り当て、重元素でかつ多量成分をエネルギー分散形X線分光器に割り当てて測定し、目的の元素マッピング像を得る。最新のEPMAでは、このような方法で同時に10元素以上のマッピング像を得ることが可能になっている。もちろん繰り返し自動測定を行えば、さらに多数の元素についてのマッピング像が得られることは言うまでもない。

7. どのような元素マッピング像が得られるか

軽元素から重元素まで、同時に10種類以上の元素を同時に計測できることを説明してきたので、測定例を活用して、実際にどのようなマッピング像が得られるかを説明する。図5はスケール直下で内部酸化している鋼板表面層部の断面組織のマッピング像である。10元素以上の元素を同時測定し、それぞれの計測強度に応じた濃度階調を疑似カラー表示する。そしてその中から特徴的な元素として、ここではFe, O, Si, Moを選び、それらの疑似カラー像を2x2の画像としてプリントアウトしたものである。各元素の変化が明瞭に分かるように、一元素ご

図5 鉄鋼のスケール内部酸化層組織のマッピング像での、O, Fe, Si, Mo の各マッピング像

とに最適な疑似カラー表示（赤；濃度大）となる条件を調整している。図5の4枚のマッピング像を眺めることにより、FeとOのマッピング像の重なり部分が内部酸化領域であることが分かる。そしてSiマッピング像でも同じ部分の強度が強いことから、Fe-Si-O系の内部酸化層であることが分かる。一方、Moマッピング像はFeマッピング像と重なり、Oマッピング像と一致しないことから、鋼板表層部に濃化してきていることが分かる。このように、組織の元素マッピング情報は、そこで起きている現象を理解する上で非常に有効な知見となる。

8. 元素マッピング像のデータ解析処理について

各元素のマッピング像を得ると同時に、そこに含まれている多くの情報をデータ解析することにより新たなデータを抽出することも可能である。例えば二つ、或いは三つの元素を決め、それぞれをグレースケール階調に変換した後に、赤（R）、緑（G）、青（B）の光の三原色に割り当てる。そしてこれらを組み合わせることにより、各元素間の相関関係や、合金相の様子が視覚的に判るようになる。図6は、低炭素鋼（Fe-0.13% C-0.32% Si-1.52% Mn-0.016% P）を一方向に凝固させた後、約1500℃から2.7℃／分の冷却速度で水冷し、試料の縦断面の分析を行ったものである。Mnを赤で、Pを緑で示した。すると両者が共存する部分は黄色となる。図6を見ると、1480℃以上ではMnとPの分布が完全に一致し黄色模様にもマッピングされているのに対して、 $\delta \rightarrow \gamma$ 変態後は黄色部分が消滅している。即ち凝固過程を通じて、 $\delta \rightarrow \gamma$ 変態とともに溶質元素の再分配が起きていることが判った例である。このようにカラーマッピング像

図6 鉄鋼の凝固過程のMnとPの分布変化を示すマッピング像。Mnを赤色、Pを緑色で割り当て、それらを重ねあわせたマッピング処理像を、組写真の一番右に表示

の組み合わせを利用して、さまざまな組織変化を解明することが可能である。また元素マッピング像は、可視化という視点だけでなく、特定元素からなる粒子のサイズや分布の解析、或いは、特定の元素が濃縮している部分の線分析解析なども定性的に可能であり、様々なデータ解析が工夫されている技術分野である。

9. ま と め

EPMA法を中心に、元素マッピング技術について簡単に解説した。マッピング像は組織の具体的なイメージを我々に与えてくれるので、一度得られれば、非常に説得力あるものとなる。溶接技術分野においても、介在物を利用した組織の微細化や、新しい固相接合法、また割れの原因となる偏析や介在物の解析などに、元素マッピング技術が適用されていくことを期待する。

参 考 文 献

1) 副島啓義：電子線マイクロアナリシス，日刊工業新聞社（1987）.
2) 大西孝治，堀池靖浩，吉原一紘：固体表面分析I，講談社（1995）.
3) 浜田広樹，田口勇：新X線マイクロアナライザー（CMA）による鉄鋼状態分析，製鉄研究，323（1986）15-23.