

2021/5/14 材料計測学4 課題4内容 + 配布資料4

(1) YouTube で材料計測学4の動画((13:03)を視聴し、復習してください。

<https://youtu.be/XxVvboOtud4>

(2) WebClassの**確認問題4**を解き、

5/20(木)23:59までに**100点をとってください**(制限回数は10回)。

(3)YouTube で材料計測学5の動画(14:51)を視聴し、予習してください。

<https://youtu.be/TE15jLErQCg>

(4)参考動画を見て、勉強してください。

(参1) <https://www.youtube.com/watch?v=GY9lfO-tVfE&t=407s>

SEMとSEM-EDS 9:38 (英語)
良い教材。6:50頃からEDS。

(参2) <https://www.youtube.com/watch?v=cAKcOyrt5Vc>

XRF 3:32 (英語)

(参3) https://www.youtube.com/watch?v=S9zNU8ZV6kQ&feature=emb_logo

EPMA装置 1:26

材料計測学

①②③: 組織・構造 (光顕・電顕、回折、原子の観察)

④⑤⑥: 化学組成・結合状態評価

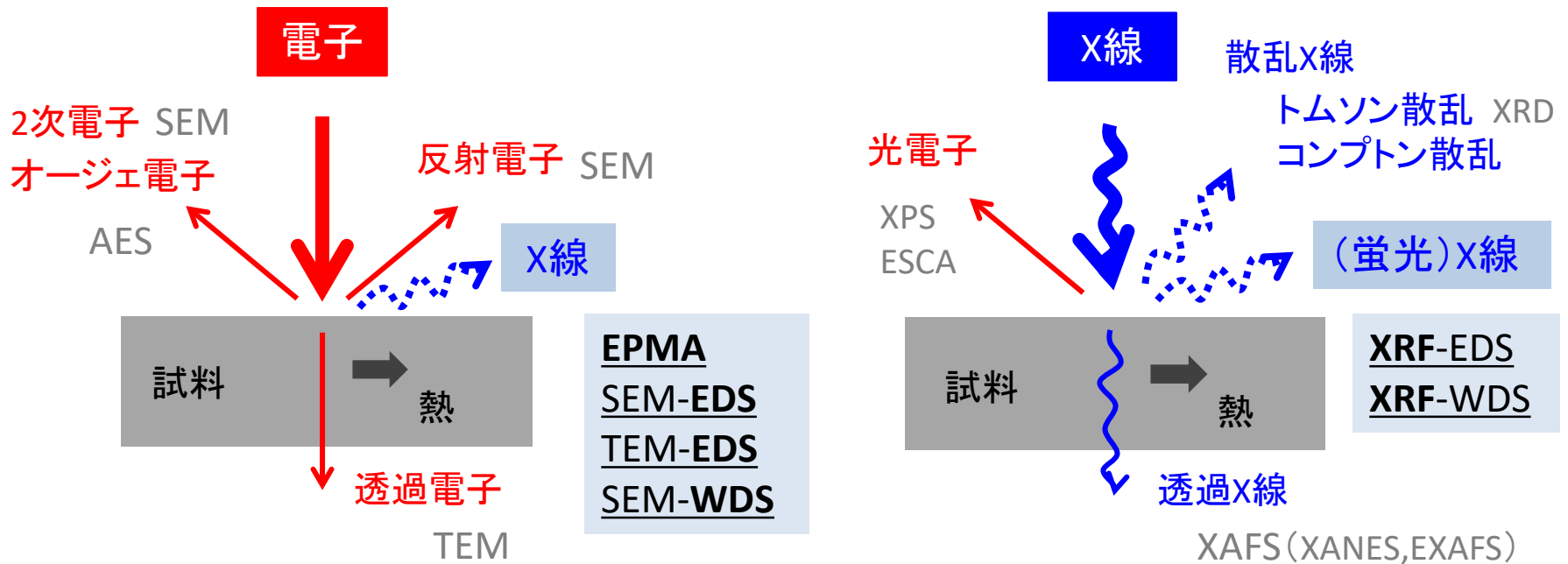
特性X線を利用・・・EPMA, XRF, (EDS, WDS)

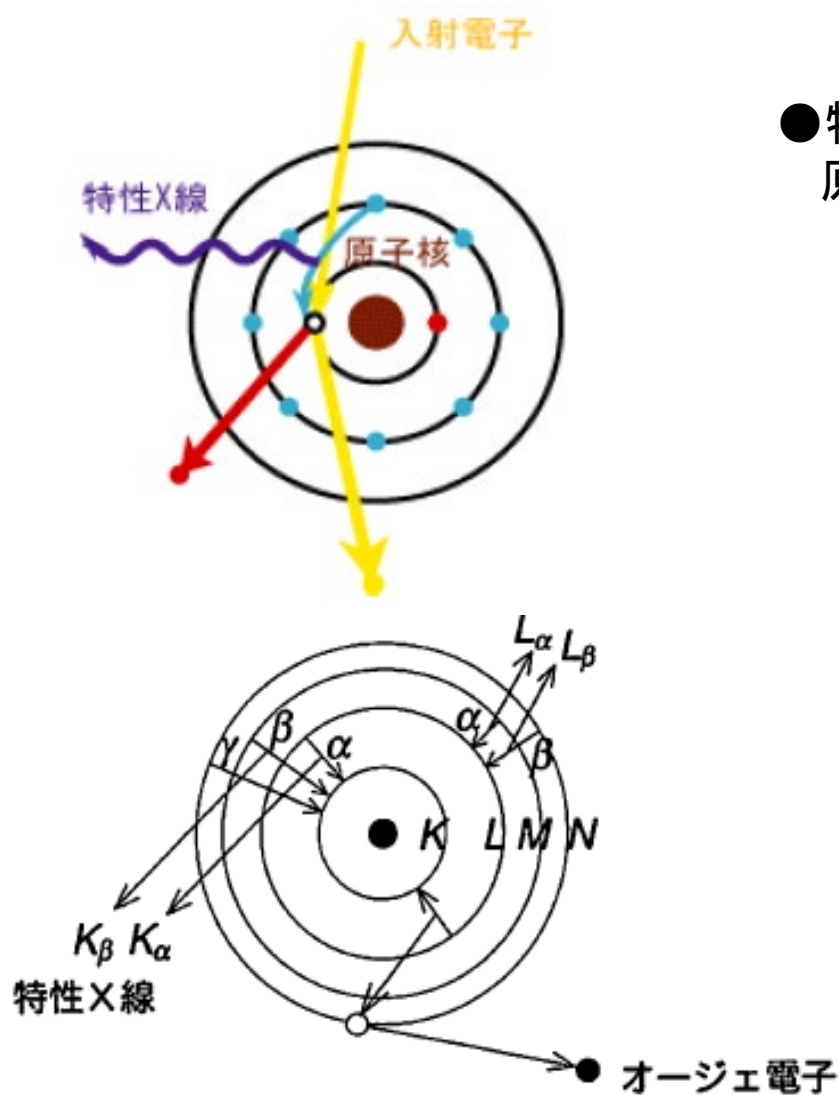


動画4

担当: マテリアル 鎌田

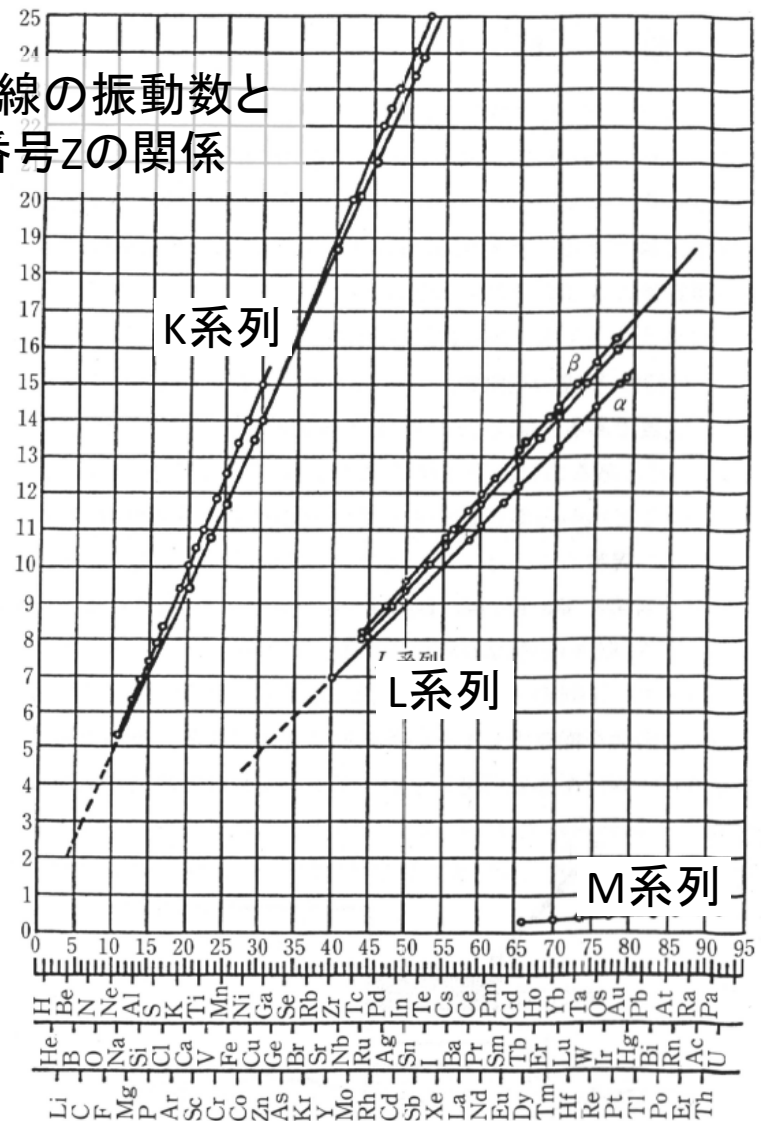
● 電子・X線と固体の相互作用





●特性X線の振動数と原子番号Zの関係

$$\sqrt{\nu} \times 10^{-8}$$



●エネルギーとZの間に一定の関係

$$\sqrt{\nu} = K(Z - s)$$

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

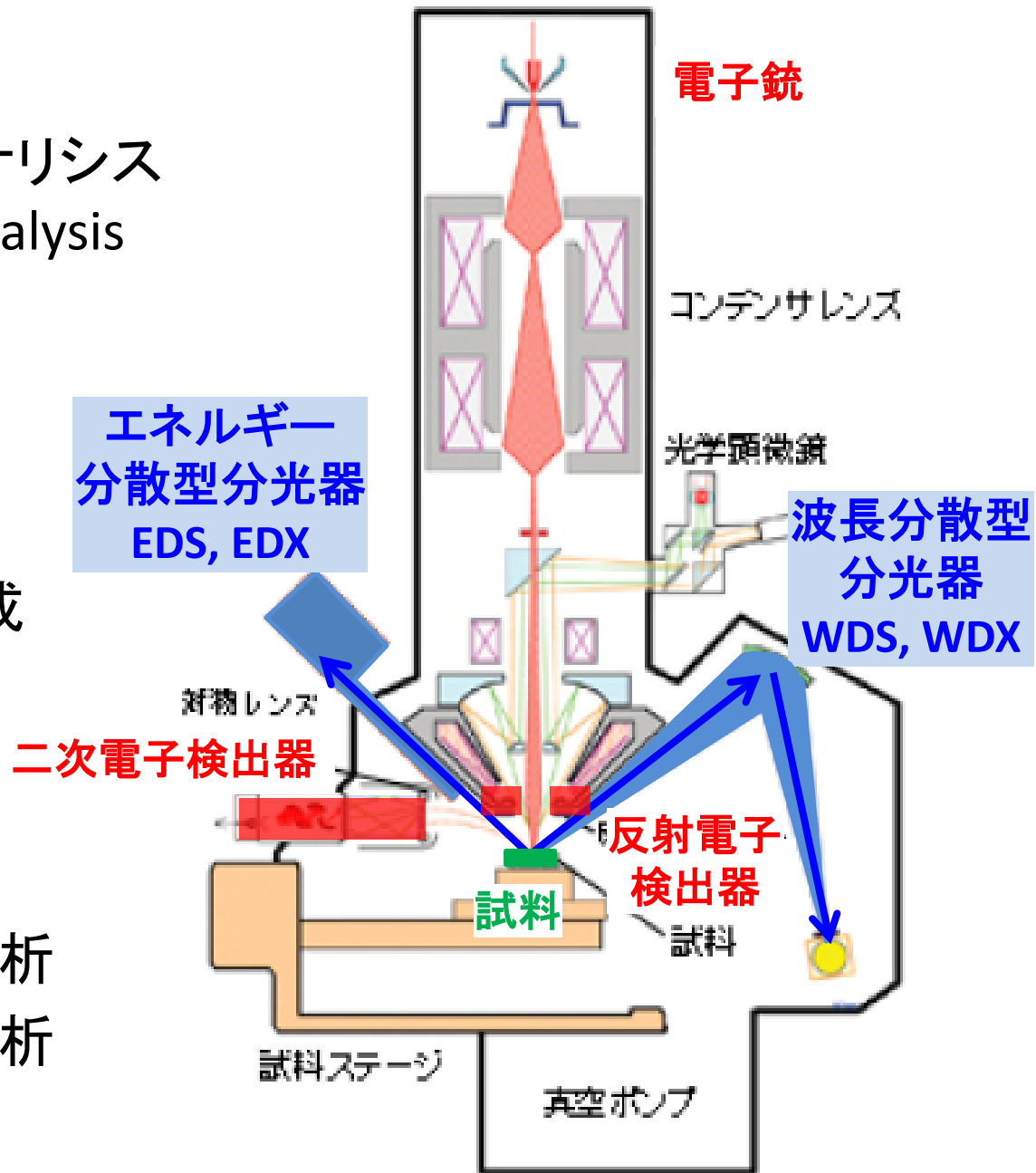
ν : 特性X線の振動数、 Z : 原子番号、
 s : スペクトル線の種類に依存する定数
 λ : 波長、 h : プランク定数、 c : 光速

●EPMA

電子プローブマイクロアナリシス Electron Probe Micro Analysis

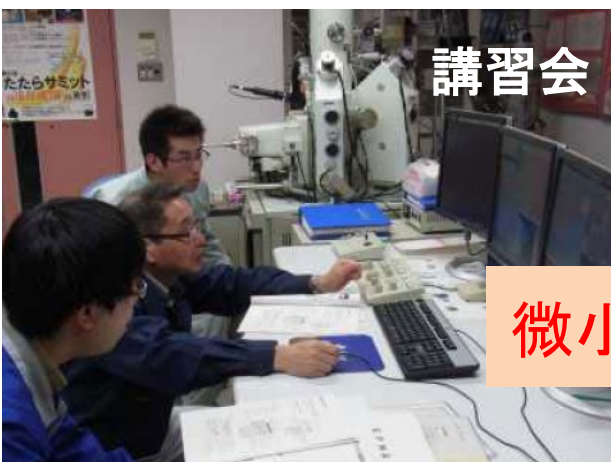
- ・電子線を固体に照射
- ・発生する特性X線のエネルギー(又は波長)を測定
- ・表面付近($\sim 1\mu\text{m}$)の組成(B \sim U)を調べる。

どこに、
なにが、 ……定性分析
どれくらい ……定量分析
あるか調べる



● EPMA

マテリアル平塚G管理
FE-EPMA
元素分析(**WDS, EDS**)



講習会

微小領域の元素分析可

● SEM +EDS, WDS (分析SEM)



岩大・電子顕微鏡室
FE-SEM
極低加速観察
元素分析(**EDS, WDS**)



FE-SEM
元素分析(**EDS**)
結晶方位解析
(EBSD)



W-SEM(熱放出型)
元素分析(**EDS**)

X線分光器の種類・・・EDSとWDS

●エネルギー分散型X線分光器

EDS or EDX : Energy Dispersive X-ray Spectrometer

X線を半導体に入射

固体電離作用(電子・正孔対生成)

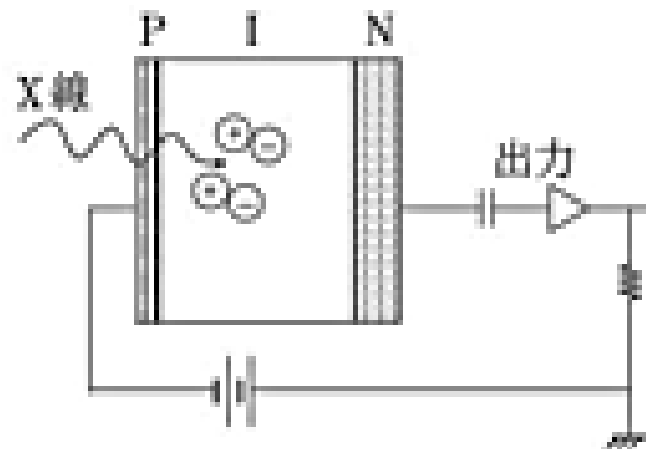
・・・エネルギーを電気信号として測定。

多元素を短時間で分析。小型で安価。

分析電流：少

→微小領域の定性分析：優。

電子・正孔対生成



●波長分散型X線分光器

WDS or WDX : Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer

分光結晶: **ブラッグの法則**を利用

・・・試料から生じた特性X線を
波長ごとに分離し、計数管で検出

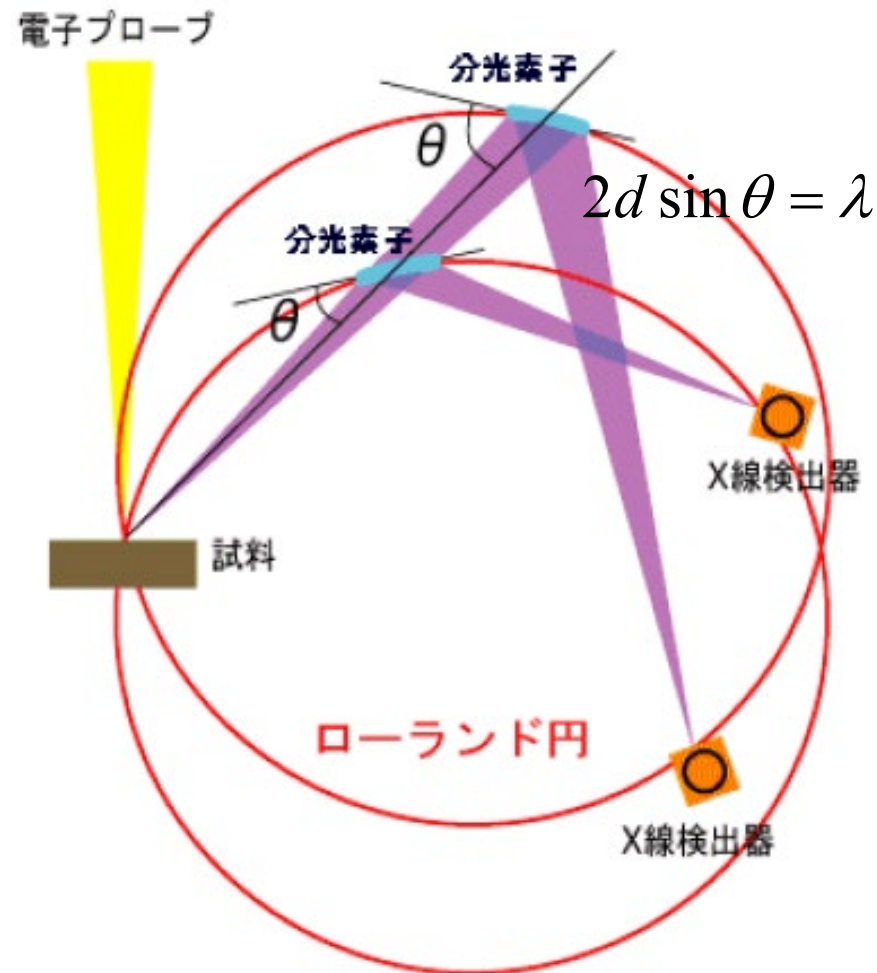
エネルギー分解能: **優**、高精度分析: 可
複雑・大型で高価

ブラッグの法則を満たすように、試料表面、
分光結晶、X線検出器が、ローランド円と呼
ばれる1つの円周上に位置

1分光結晶で1元素

特性X線の波長: 約0.3nm～10nm

→ 面間隔の異なる複数の結晶を利用
(フッ化リチウム、酸性フタル酸タリウム etc)



	EDS	WDS
測定元素範囲	B～U	B～U
測定方式	Si (Li) 半導体検出器による エネルギー分散方式	分光結晶による 波長分散方式
分解能	E ≒ 130～140eV	E ≒ 20eV (エネルギー換算)
測定速度	速い	遅い
多元素同時測定	可	不可
試料の損傷・汚染	少ない	多い
検出限界	1500～2000ppm	10～100ppm
単位電流当たりの X線検出量	多い	少ない

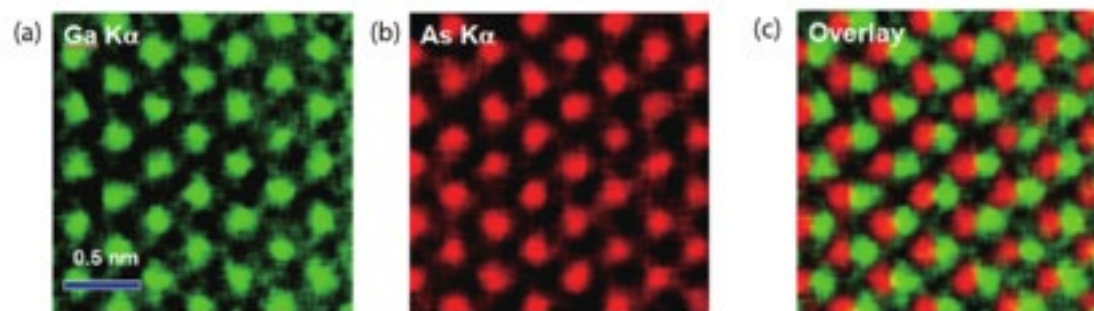
1ppm=0.0001% 100万分の1： 2000ppm=0.2%

100ppm=0.01%

SII ホームページより

TEM-EDS (Scanning)

収差補正TEM+EDSで
最近は元素の区別が可能



GaKα

AsKα

GaAs

EPMA

光顕 / 電顕像

WDS / EDS

定性・定量分析

点・線・面分析

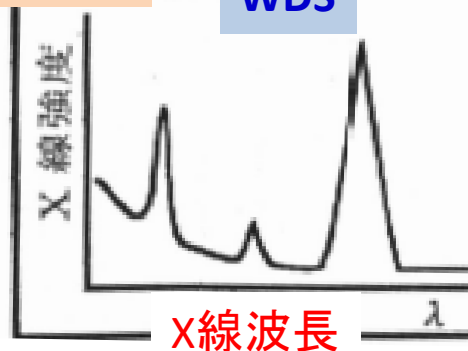
①場所選定

②X線検出法

③分析法

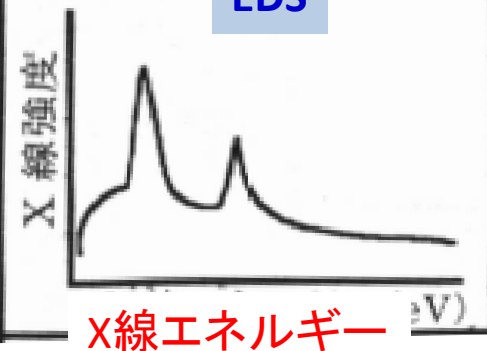
定性分析

WDS



定性分析

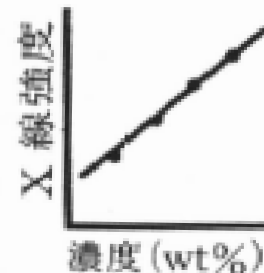
EDS



定量分析

A 元素 : 20
B 元素 : 50
C 元素 : 30

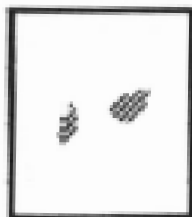
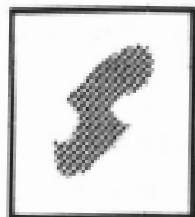
100 wt%



面分析

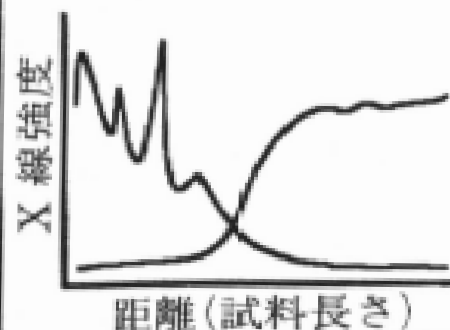
A 元素

B 元素



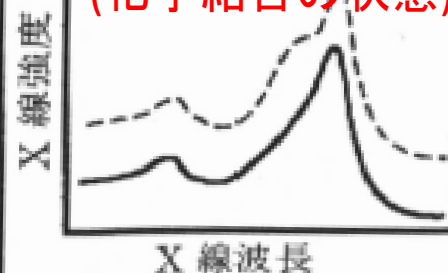
X線像

線分析



(状態分析: WDS)

(化学結合の状態)

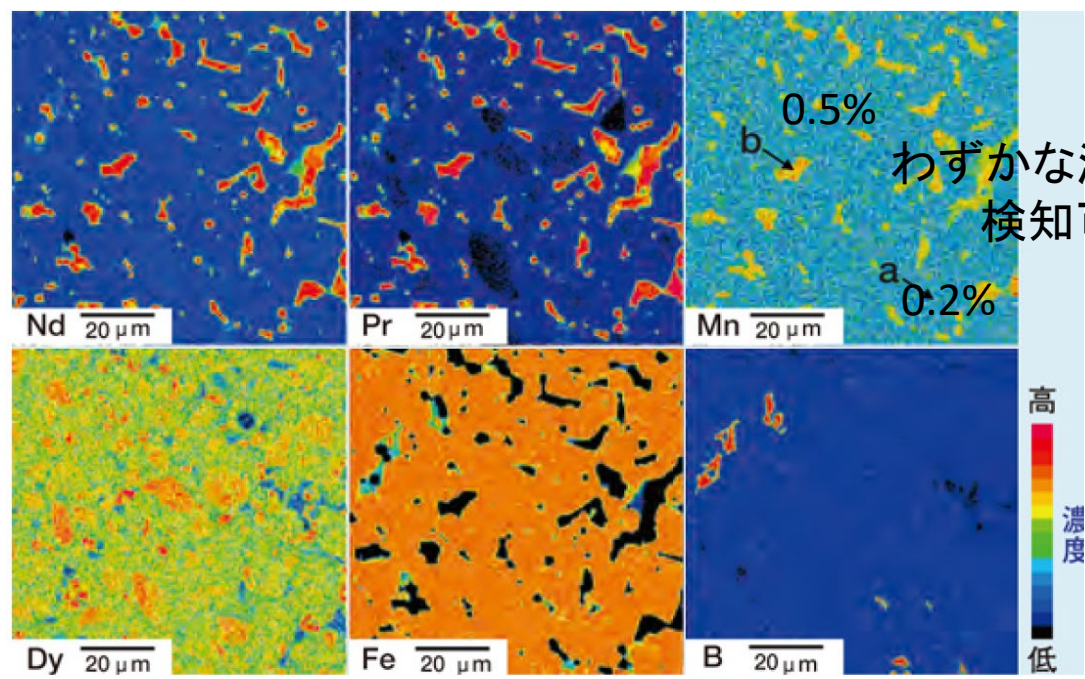
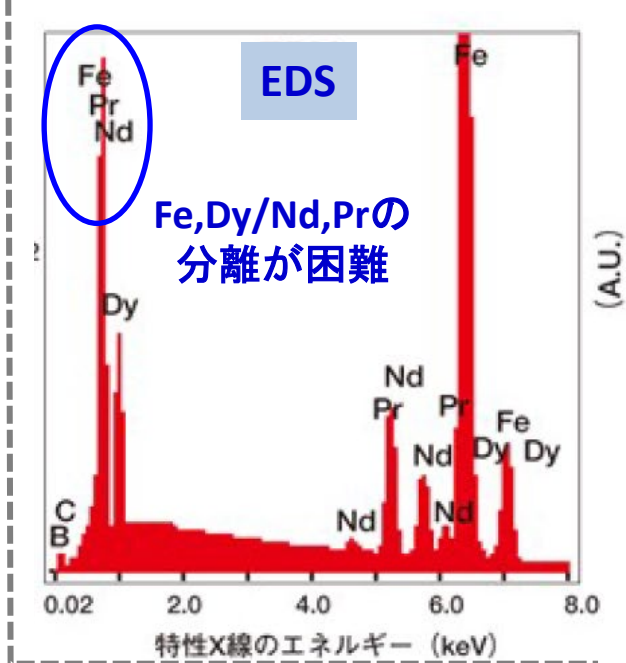
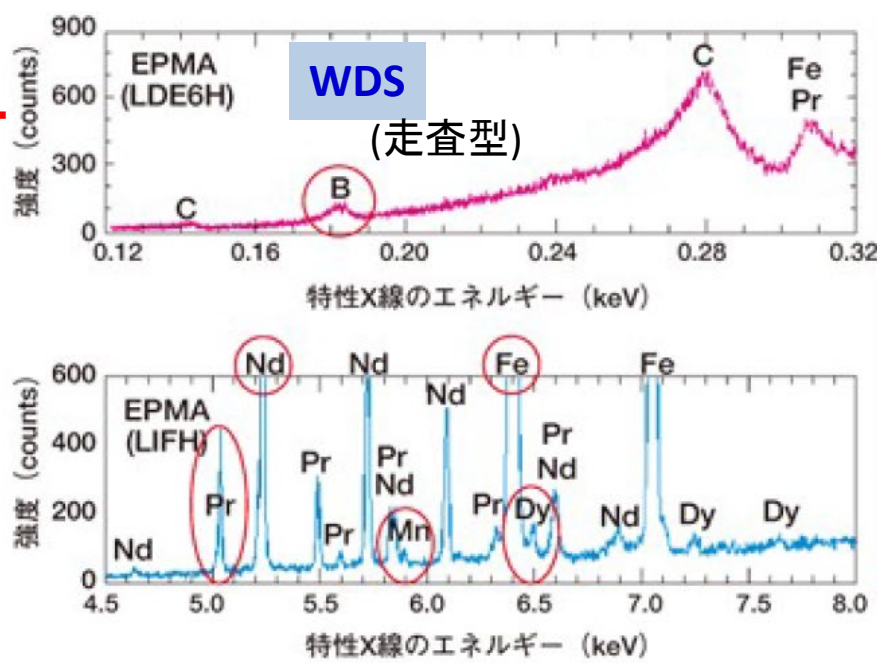


(例)
ネオジム磁石

電気自動車
・ハイブリッド
自動車用
モータで重要

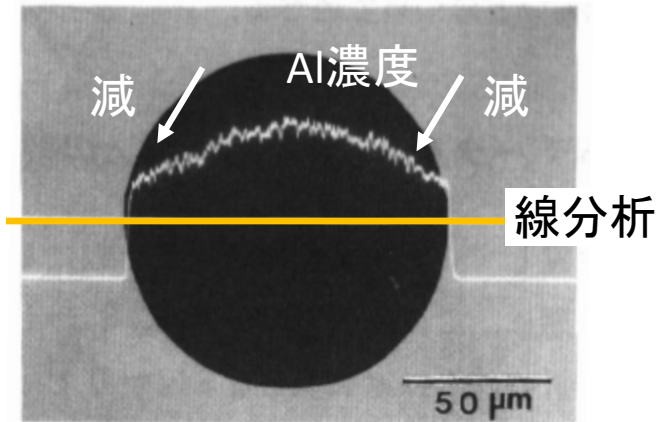
主相は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$
性能向上には
微量添加元素や
不純物元素の
分布が重要

FE-EMPAによる
元素マッピング

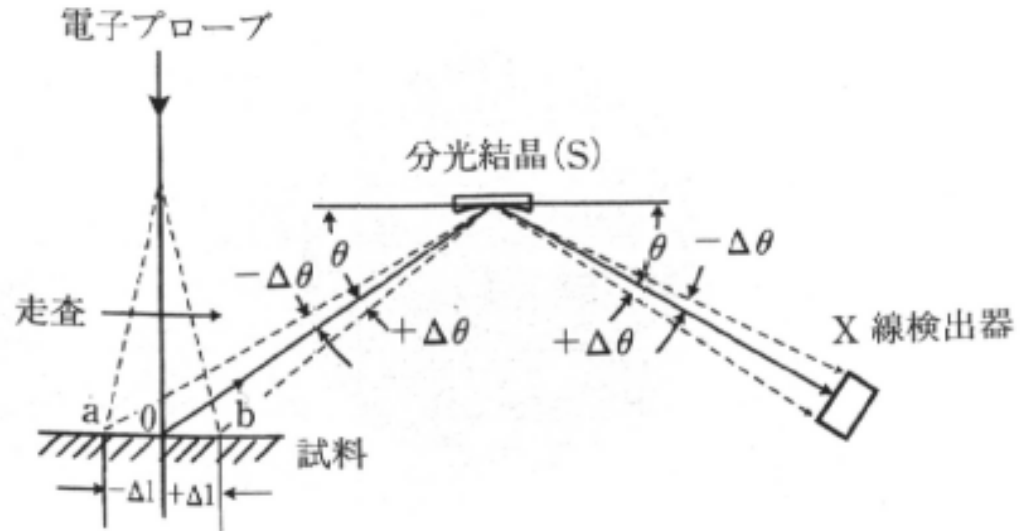


わずかな濃度差を
検知可能

●信頼できるデータを得るためには



大きなAl非金属系酸化物の
Al K α 線による線分析



・分光器の焦点ずれ×・・・**試料高さをあわせ**
広範囲のビームスキャン: 不向き

- ・試料の**チャージアップ(帯電)**に注意
- ・磁性体の場合、その影響

} 電子線が曲がり、目的の領域
にあたらない

- ・適切な測定X線を選択(複数の元素の**X線ピークが重なる**場合)
- ・試料の**不均一性**に注意
- ・適切な標準試料を準備

●定量分析

①検量線法

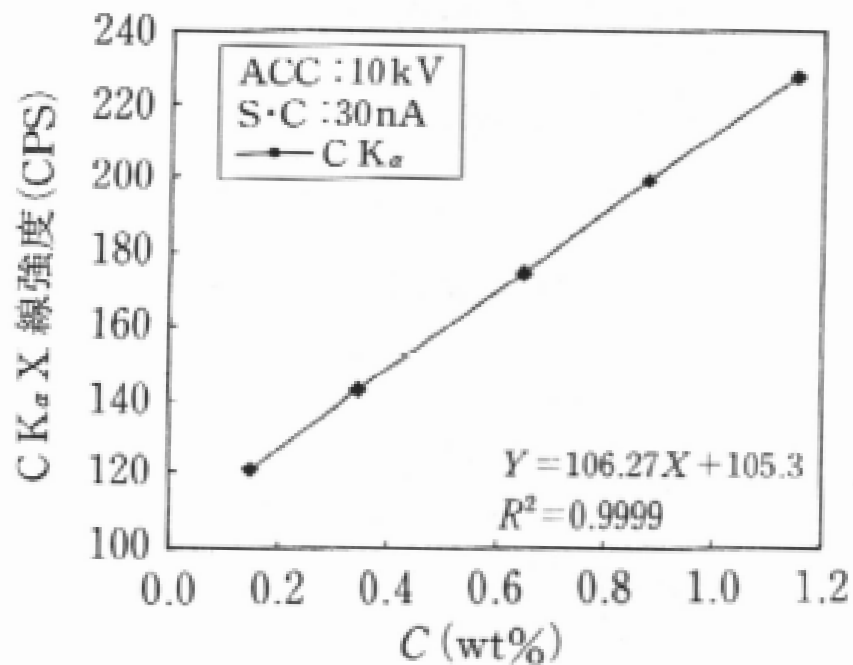
分析試料の組成に限りなく近い標準試料を準備

②ZAF法・・・以下を考慮

原子番号効果 (Z): 試料を構成する元素の種類濃度によって侵入深さや反射度が異なる

吸収効果 (A): 発生したX線の一部は試料によって吸収される

蛍光励起効果 (F): 試料から放出される特性X線には、電子による励起の他、他元素の特性X線や連続X線によって励起されるものもある

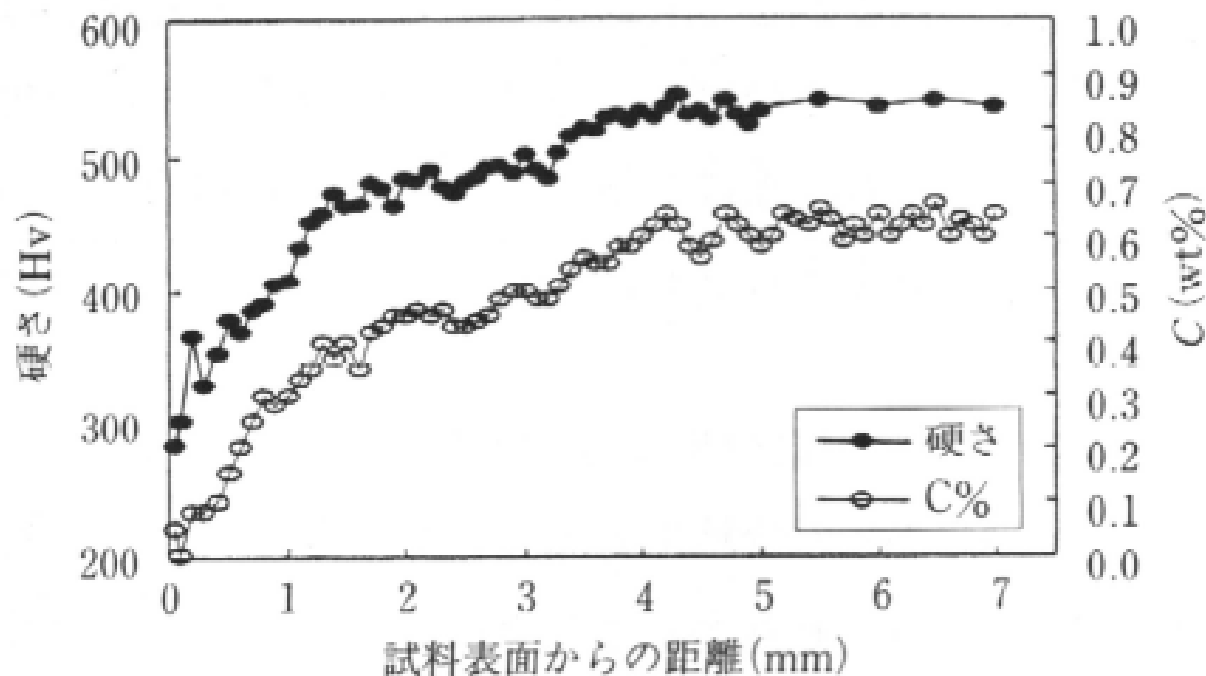


検量線の例

調べたい試料の母相成分を一定にし、炭素濃度を変えたときのX線強度を測定

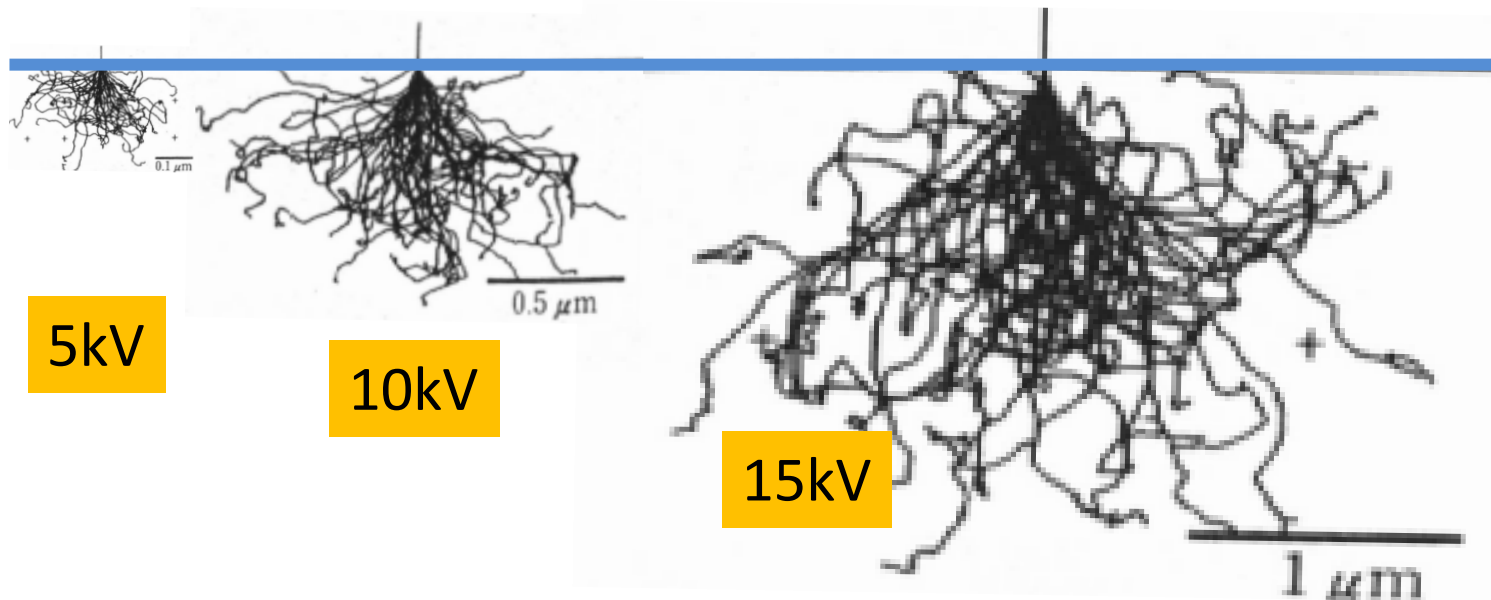
脱炭材のC量と硬さ

試料表面から脱炭による炭素の濃度低下が見られ、硬さの減少と対応している



●注意：入射電子の拡散領域の加速電圧・物質依存性（計算）

Al



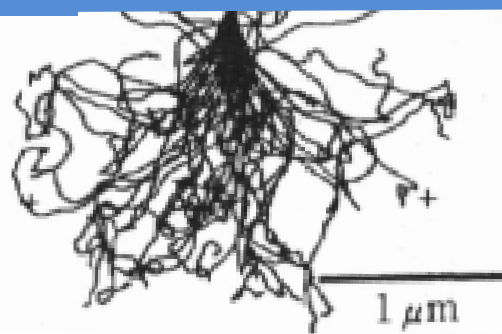
5kV

10kV

15kV

15kV
固定

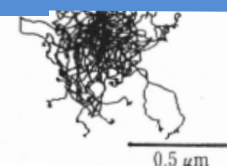
Al



Ti



Cu



● 蛍光X線分析

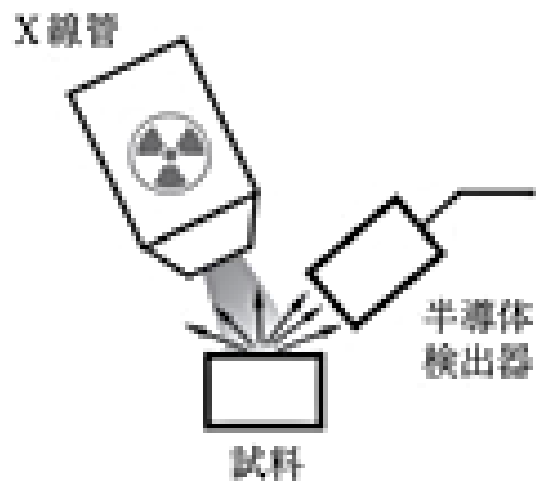
エネルギー分散型蛍光X線分析装置
島津製作所製 EDX-800

XRF: X-ray Fluorescence Spectrometer

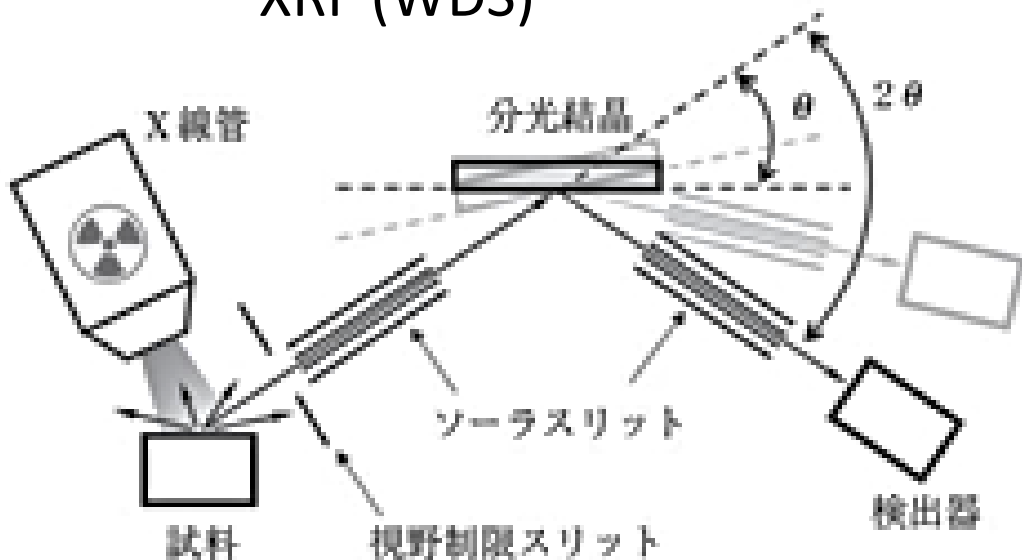
物質に一定以上のエネルギーを持つ**X線**を
照射した際、原子の内殻電子が励起して生
じた空孔に、外殻電子が遷移する際に放
出される**特性X線**を検出



XRF (EDS)



XRF (WDS)

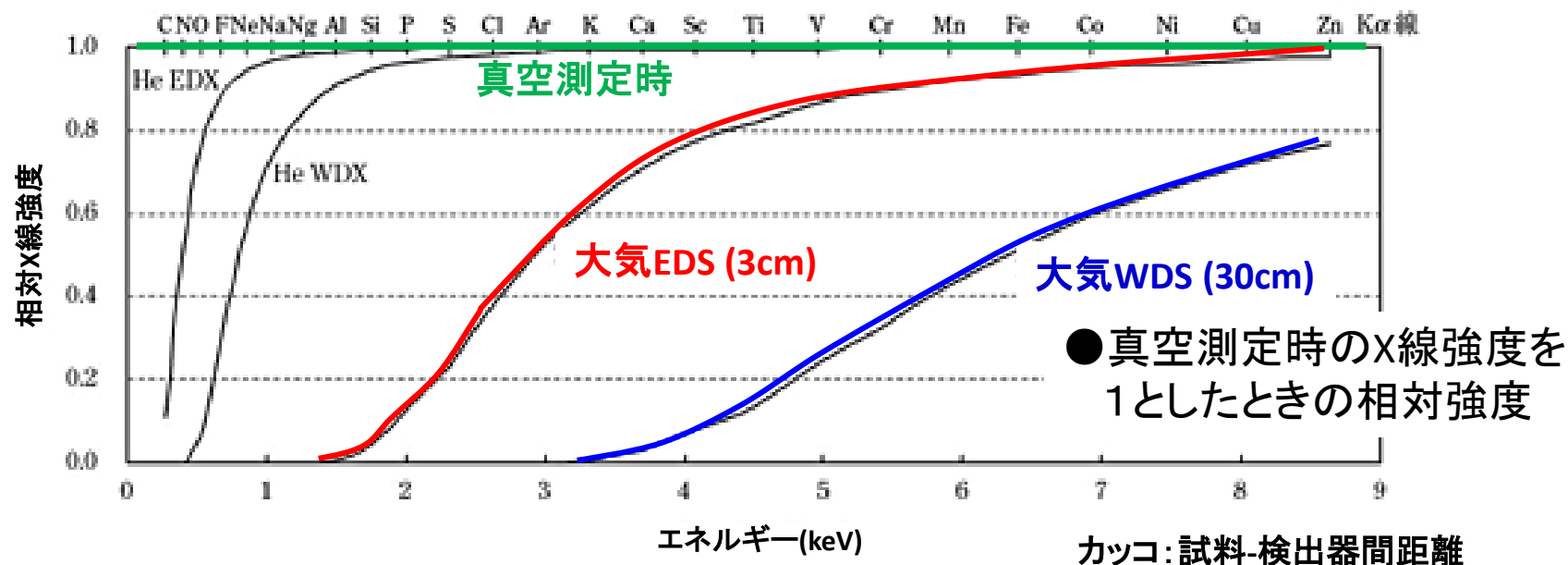


非破壊、絶縁体・液体をそのまま測定可

●各元素の励起に対する1次X線の寄与

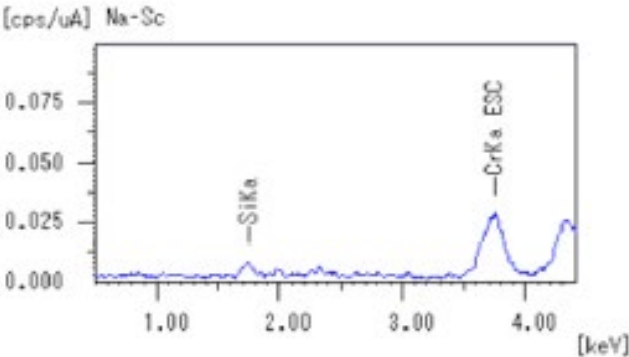
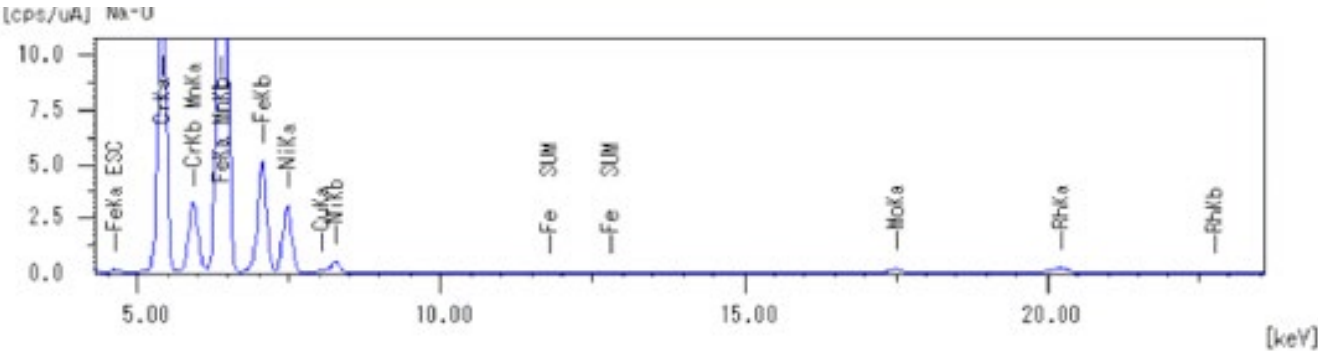
原子番号			測定元素												
			9~16	17	18~21	22	23	24~42	43	44	45~55	56	57	58	59~92
スペクトル			F~S	Cl	Ar~Sc	Ti	V	Cr~Mo	Tc	Ru	Rh~Cs	Ba	La	Ce	Pr~U
			K 線									L 線			
ターゲット	Rh	特性 X 線	Kα												
			Kβ												
			Lα												
			Lβ												
	連続 X 線														
	Cr	特性 X 線	Kα												
			Kβ												
		連続 X 線													

※塗りつぶした部分が測定元素の励起に寄与するX線



蛍光X線分析の例(ステンレス棒)

●定性分析



●定量分析

分析対象	分析結果		標準偏差	処理計算	分析線	強度
Fe	68.675	%	0.172	定量-FP	FeKa	285.638
Cr	18.450	%	0.073	定量-FP	CrKa	115.456
Ni	10.117	%	0.082	定量-FP	NiKa	27.209
Mn	1.831	%	0.022	定量-FP	MnKa	12.843
Cu	0.388	%	0.012	定量-FP	CuKa	1.906
Si	0.379	%	0.023	定量-FP	SiKa	0.064
Mo	0.160	%	0.004	定量-FP	MoKa	2.303

据え置きタイプ



ハンドヘルド



リサイクル金属の分析
生産現場での品質検査
フィールドでの土壌分析
貴金属の成分分析

(300万円)