

薄膜試料を用いたFE-EPMA 高分解能マッピング技術のご紹介

EPMA（電子線マイクロアナライザー）はTEM（透過型電子顕微鏡）、XRD（X線回折）などととも鉄鋼や非鉄金属などの材料開発に必要な不可欠な解析装置です。近年、FE電子銃が搭載されたFE-EPMA機の普及により、元素マッピングにおける空間分解能は著しく向上し、FE-EPMAは様々な材料の分析・解析の高度なニーズに応えています。

ただし、高倍率（例えば5,000倍以上）で元素マッピングを行う時は、場合によっては試料調整に工夫が必要です。図1にFE銃からの電子線の広がりをモンテカルロシミュレーションで計算した結果を示します。電子線は固体試料の深さ方向および横方向へ広がることが分かります（図1左）。そのままEPMA測定すると、試料内で散乱した電子線によってX線の発生領域が広がり、マッピングのもとになる特性X線像（元素マ

ッピング像）がぼやけた結果となります。一方、電子線の照射直下に着目すると、その広がりが小さい領域が存在することがわかります（図1右）。試料を100nm程度の薄膜にすることで、この領域を利用した分析が可能となり、本来広がる電子線を透過させ、より高分解能なX線像を取得することができます。ここではその分析評価事例をご紹介します。

解析事例

(1) 鋭敏化材のCr欠乏層

各種ステンレスや高合金では熱処理により結晶粒界上に炭化物が析出することによって、その近傍のCrが欠乏する、いわゆる鋭敏化現象を生じることが知られています。炭化物としては、 $M_{23}C_6$ （M：Cr、Fe等）などが知られ、これらの析出によって粒界付近のCr量が減少するため（Cr欠乏層の生成）、粒界の耐

食性が劣化することがあります。

Cr欠乏層は加熱条件や母相のCr量などによっては、非常に微細な領域であることが多く、通常のEPMAでの分解能では評価が困難でした。薄膜試料を用いて高倍率での特性X線像を取得すると、より明確に炭化物、Cr欠乏層が観察出来るようになりました（図2参照）。マッピング結果から樹脂包埋試料と薄膜試料でのX線分解能の差が明瞭に分かります。薄膜試料では $M_{23}C_6$ の周辺および結晶粒界近傍でのCr減少が明瞭に確認できます。

(2) 9Cr耐熱鋼の微細析出物

9Cr耐熱鋼中に析出した微細析出物をFE-EPMA分析した事例をFE-TEM/EDSと比較してご紹介します。（図3参照）

数百nmサイズのCr系、Nb系、V系

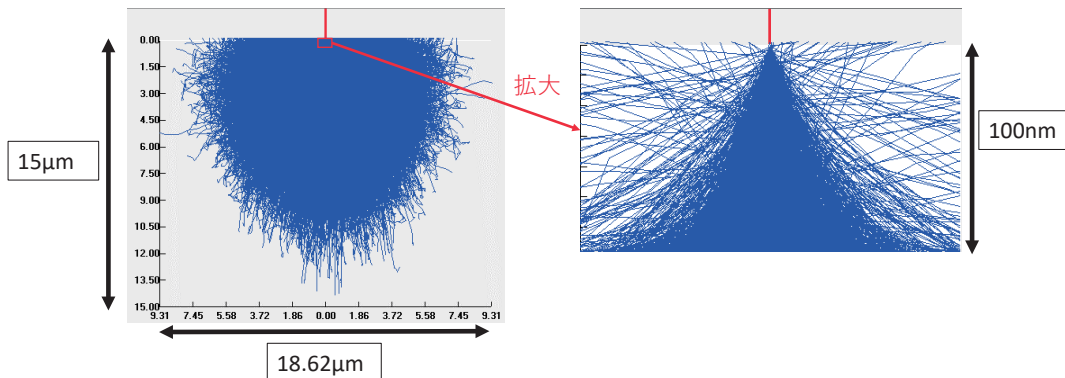


図1 1次電子線侵入深さ（モンテカルロシミュレーション）
加速電圧30kV 材質：Si

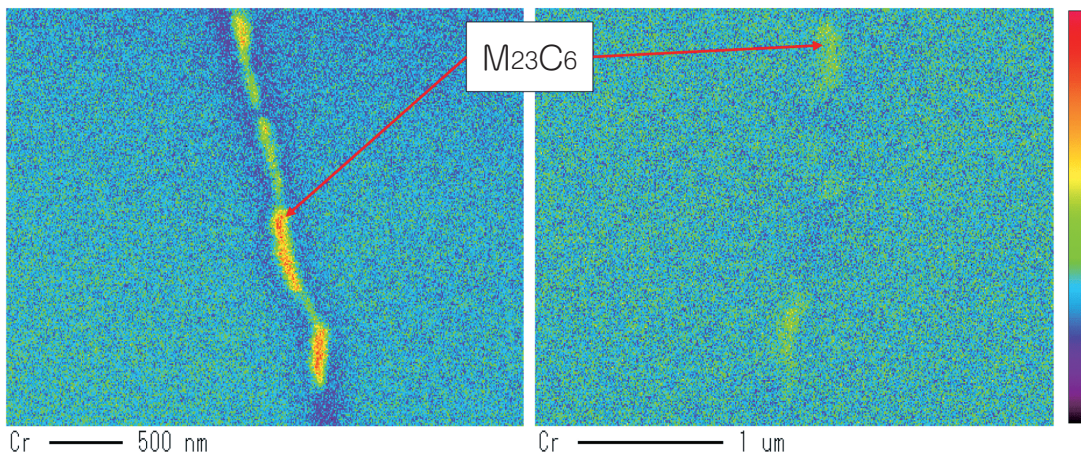


図2 鋭敏化材のCr元素分布（左：薄膜試料 右：樹脂包埋試料）

の析出物が分布している様子が、FE-EPMA、FE-TEM/EDSのいずれの分析装置においても、高い分解能で観察できていることが分かります。

しかしながら、特定の元素（この事例ではV、C）に対しては、FE-EPMAの方が高い分析能力を有します。FE-EPMAでは、加速電圧の高いFE-TEM/EDSにおいては取得の難しいC、N、O等の軽元素の分布評価が可能です。また、EDSではピークが重畳し判断しにくい元素（S/Mo、Ti/V、Cr/Mnなど）の分析も可能です。さらにFE-EPMAはRGB解析や相解析など、多様な元素マッピング解析手法も利用可能で、状況に応じてより分かりやすい解析像を提示することができます。RGB解析例として、**図3**に示した9Cr耐熱鋼の析出物のマッピング結果をV（赤）、Cr（緑）、Nb（青）で表示し、分布を評価

した結果を示します（**図4**）。CrとVは旧 γ 粒界と粒内に存在しますが、それぞれ単独で分布しています。一方、NbはVと分布が一致しており、複合炭化物（NbVC：紫色）になっていることが分かります。

また、相解析例として、Al-Siめっきホットスタンプ材の断面分析結果をご紹介します（**図5**参照）。Al-Siめっきを加熱することで鋼との合金化が進行し、複数の合金相が生成します。各元素の存在域を色分けした元素マッピング結果をもとに、元素の重なりを解析することで合金相の成分とその分布を把握することが出来ます。

軽元素の分布評価も可能なFE-EPMAでは、C、Nの分布を解析することで鋼材中に生成する（複合）炭窒化物と炭化物、窒化物との区別も可能です。

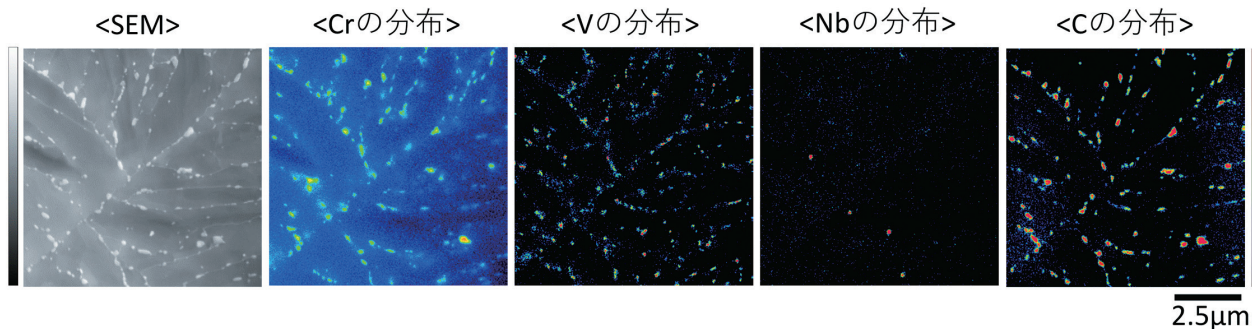
おわりに

FE銃の搭載により空間分解能が向上したFE-EPMAについて、測定試料を薄膜化することで、FE-EPMAのポテンシャルを確実に引き出せるようになりました。今回ご紹介したような試料調整による高分解能測定に加え、熱ダメージを低減させた試料調整、数百ppmの高感度分析、導電処理コーティングの元素選択など、FE-EPMA分析に係る様々な技術を取り揃えております。最適な分析方法をご提案させていただきますので、お気軽にお問合せ下さい。

お問い合わせ先

尼崎事業所
解析技術部 物理解析室
縄 泰輝
TEL : 06-6489-5777
FAX : 06-6489-5792
nawafune.yasuteru.7xc@nstec.nipponsteel.com

<FE-EPMA マッピング結果>



<TEM マッピング結果>

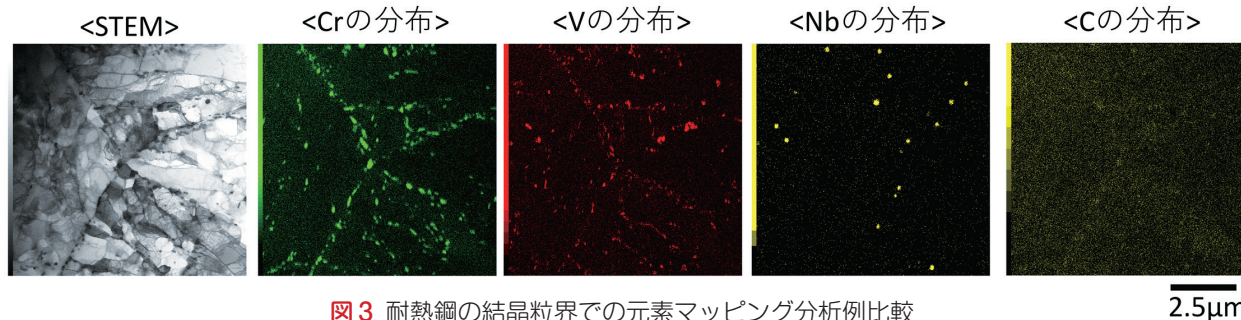


図3 耐熱鋼の結晶粒界での元素マッピング分析例比較
(析出物の分布状況と主要構成元素が可視化された)

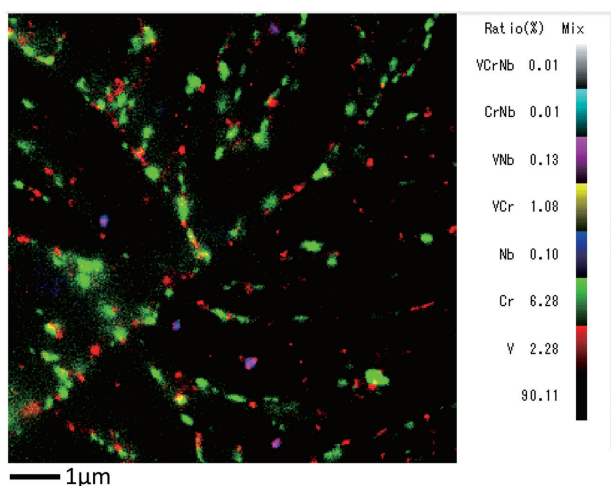


図4 RGB解析結果
(V【赤】 Cr【緑】 Nb【青】)

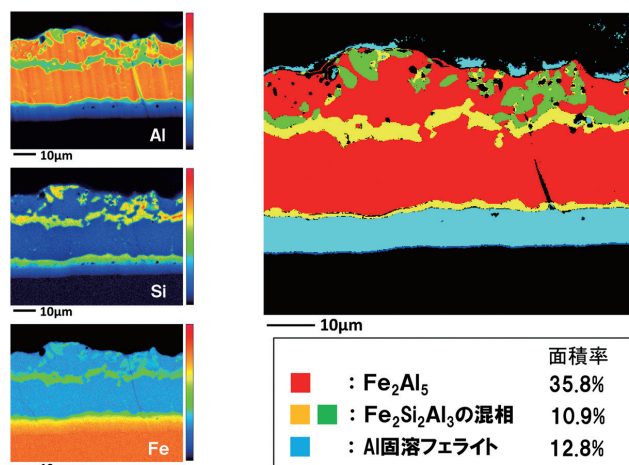


図5 相解析例 (Al-Siめっきの合金化状態)