

エネルギー分散型蛍光 X 線分析 ～ 「迅速・簡便・非破壊」な成分元素の同定～

キーワード：蛍光 X 線分析、元素同定、迅速分析、非破壊分析、異物分析、めっき膜厚、元素マッピング

はじめに

物質に X 線を照射すると、その一部は物質と相互作用し、散乱、回折、吸収といった現象が生じます。さらに、X 線を吸収した物質からは新たに X 線が放出される場合があります。この X 線は蛍光 X 線と呼ばれ、そのエネルギーや強度を計測することで、測定対象物中に含まれる元素の種類や量を分析することが可能です。このような分析手法は蛍光 X 線分析法と呼ばれ、数多くある分析手法の中でも汎用性に富んだ手法の一つとして知られています。蛍光 X 線分析法は、「迅速・簡便・非破壊」という特徴を持ち、品質管理から開発研究に至る様々な場面で用いられています。本稿では、蛍光 X 線分析の原理について概説し、本研究所に設置されている装置と実際の側定例についてご紹介します。

蛍光 X 線の発生原理

蛍光 X 線という現象について、鉄原子を例に説明します。鉄原子は原子核と 26 個の電子から構成されています。この電子は、ある規則に従って電子殻と呼ばれる場所に収容され、原子固有の配置（電子配置）をとります（便宜上、電子殻には K 殻、L 殻、M 殻、・・・と、K から始まるアルファベット順の名前が付いています）。したがって、鉄原子の電子配置は、K 殻に 2 個、L 殻に 8 個、M 殻に 16 個といった具合になります（図 1 左上）。さらに、各々の電子殻に収容された電子は、各々固有の結合エネルギーを持っており、その大きさは K 殻の電子が最も大きく、L 殻、M 殻の順番に小さくなっていきます。

鉄原子に K 殻にある電子の結合エネルギーよりも大きいエネルギーの X 線が照射された場合を考えてみます。すると、K 殻の電子がたたき出され、その結果生じた空位を埋めるように L 殻や M 殻から電子の移動（電子遷移）が起きます（図 1 右上）。この時、L 殻や M 殻と K 殻のエネルギー差に相当するエネルギーが X 線という形で放出されます。これ

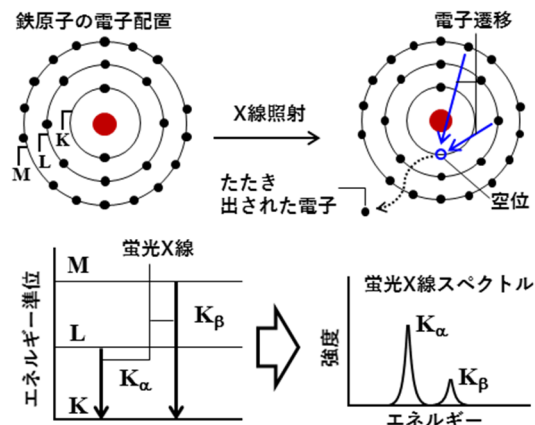


図 1. 鉄の電子配置と蛍光 X 線発生概念図

が鉄原子から蛍光 X 線が発生する仕組みです。また、L 殻からの遷移による蛍光 X 線を K 線、M 殻からの遷移によるものを K 線と呼び区別していません（図 1 左下）。分析結果は、蛍光 X 線のエネルギーを横軸に、強度（カウント数）を縦軸に示した形（蛍光 X 線スペクトル）で表されます（図 1 右下）。電子配置は原子固有であるため、蛍光 X 線のエネルギーから定性分析（成分元素の同定）が、強度から定量分析が可能です。

エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置の説明

装置の外観を図 2 に示します。蛍光 X 線分析装置は、蛍光 X 線の検出方式の違いからエネルギー分散型と波長分散型に大別されます。迅速かつ簡

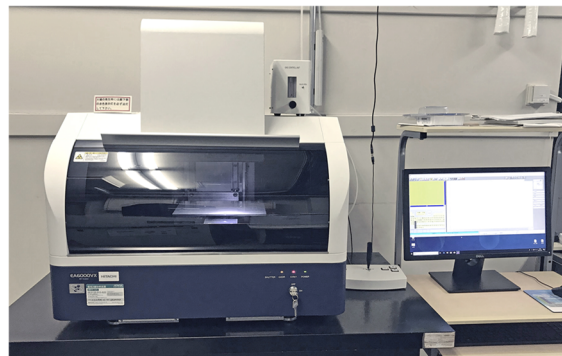


図 2. 装置の外観

便な測定や微小領域の測定にはエネルギー分散型が適しています。一方、軽元素や微量元素の検出には波長分散型が用いられ、両者は試料に応じて使い分ける必要があります。本装置はエネルギー分散型です(当研究所では波長分散型も所有しています)。仕様は表1のとおりです。ナトリウム(原子番号11)からウラン(原子番号92)までの元素の検出が可能で、固体、液体、粉体など試料の性状に関わらず測定可能です。コリメーターにより分析サイズを最小0.2mm角まで設定でき微小部の分析が可能です。また、軽元素用にヘリウム雰囲気下で測定する機能も付随しています。試料室が大きく設計されており、大サイズの試料の測定も可能です。

表1. 装置の仕様

メーカー名	日立ハイテクサイエンス
装置名	EA6000VX
測定対象元素	ナトリウム(Na)～ウラン(U)
測定可能試料	液体、固体、粉体
分析径	0.20～3.0mm
雰囲気	大気/ヘリウムパージ
試料台サイズ	W250×D200×H150mm

実際の測定例のご紹介

1. 鋼材の不良

鋼材(ニッケル含有)の不良部(変色)の測定例です(図3)。不良部と正常部について各箇所を分析すると、その違いが明瞭に蛍光X線スペクトルに反映されました。不良部からNiが検出されずFeのみ検出されたことから、変色は鉄さび(酸化鉄の析出)によるものであると推定されました。

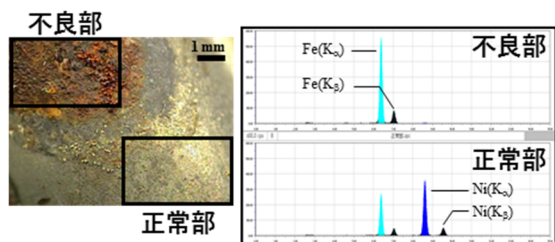


図3. 不良部と正常部の蛍光X線スペクトル

2. 銅基板上の無電解ニッケルめっき

材料表面に金属の薄膜を被膜する表面処理は“めっき”と呼ばれ、材料の耐摩耗性や耐腐食性の向上、あるいは装飾目的で工業的に多用されてい

ます。図4は銅基板に無電解ニッケルめっきした試料の蛍光X線スペクトルの結果です。めっき膜の厚みの違い(膜厚差0.8μm)に応じて、ニッケル由来の蛍光X線と基板である銅由来の蛍光X線の強度比(Ni/Cu)が異なることが分かります。このように、断面観察することなく非破壊的に薄膜試料の分析や品質管理が可能です。

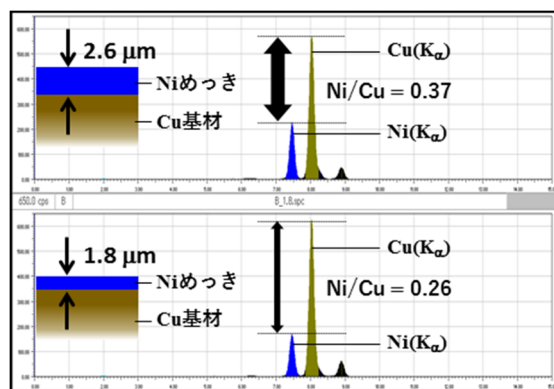


図4. めっき膜厚に応じた蛍光X線スペクトルの比較

3. プリント回路板

プリント回路板は、導電性や耐腐食性が必要な電極や配線、絶縁性や難燃性が求められる基板などから構成され、多彩な素材が集積されています。実際に測定してみると、各部位に応じた多種多様な元素を含んでいることが分かります。

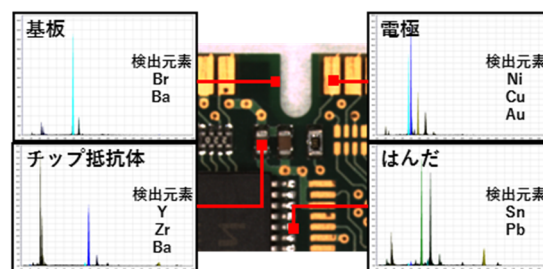


図5. プリント回路板の蛍光X線スペクトル比較

まずはご相談下さい

本稿では割愛しましたが、製品に混入した異物の分析、半定量分析やめっき膜厚の測定、元素のマッピング計測(2D分析)も可能です。通常元素同定は依頼試験で、半定量分析、めっき膜厚の測定などのご利用については受託研究で対応可能です。品質管理から開発研究まで様々なステージでご活用下さい。