

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 5 月 16 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2016

課題番号：26709056

研究課題名(和文)カソードルミネッセンス現象を利用した大気中における材料分析法の確立

研究課題名(英文)Establishment of analytical method utilizing cathodoluminescence phenomenon

研究代表者

今宿 晋 (Imashuku, Susumu)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：40606620

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、カソードルミネッセンス現象を利用して、磁石中の希土類元素および鉄鋼材料中の非金属介在物を分析する手法の確立を目指した。走査型電子顕微鏡(SEM)の電子銃を電子線源とし、測定試料の発光を分光器およびデジタルカメラを用いて測定した(SEM-CL法)。磁石の分析については、ネオジウム磁石中に含まれる微量(1 wt.%以下)のTbおよびDyの検出に関しては、一般的な元素分析法であるSEM-EDXやSEM-WDXよりも感度が高いことがわかった。非金属介在物の分析については、CL像を撮影することで、数十マイクロメートル以上の介在物を1分以内で検出することができた。

研究成果の概要(英文)：We tried to establish analytical methods for detecting rare-earth elements in magnets and non-metallic inclusions in steels utilizing cathodoluminescence (CL) phenomenon. Scanning electron microscope-cathodoluminescence (SEM-CL) analysis was applied for the measurements in this study. It was found that SEM-CL analysis is advantageous over conventional SEM-EDX and SEM-WDX analyses for detecting trace rare-earth elements in NdFeB magnets, particularly dysprosium and terbium. We also showed that SEM-CL analysis can detect non-metallic inclusions more than dozen micrometers in size in one minute by capturing their CL images.

研究分野：材料分析化学

キーワード：カソードルミネッセンス 希土類磁石 非金属介在物 SEM-CL

### 1. 研究開始当初の背景

カソードルミネッセンス(Cathodoluminescence: CL)現象とは、絶縁体あるいは半導体に電子線を照射すると可視光域の発光が観測される現象である。試料中の含有元素、格子欠陥や歪みによって発光が生じるため、CL法によって得られる可視光スペクトル(CLスペクトル)は複雑になる。さらに、発光強度と含有元素の濃度に相関関係がないため、CL法による含有元素の定量分析は難しいとされている。これらの要因で、CL法は元素分析にはほとんど利用されていなかった。しかしながら、報告者は、CL法は複数の希土類元素が含まれる物質の定性分析に関して、広く用いられている元素分析法である蛍光X線分析よりも有効であることを示した<sup>1)</sup>。また、焦電結晶を用いて発生する電子線を利用して、小型のCL装置を製作し、鉍石中に含まれている希土類元素の検出や希土類元素のマッピング<sup>2)</sup>にも成功した。

#### 参考文献

1. 今宿 晋, 冬野直人, 河合 潤, 材料とプロセス, **25** (2012) 779.
2. S. Imashuku, N. Fuyuno, K. Hanasaki, and J. Kawai, Rev. Sci. Instrum., **84** (2013) 126105.

### 2. 研究の目的

上記の背景をもとに、本研究では、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)の電子銃を用いたCL法(SEM-CL)によって希土類磁石および金属材料中の非金属介在物を分析する手法を確立させる。

近年、都市鉍石から希土類元素を回収することは非常に重要であり、希土類磁石のリサイクルはすでに行われている。CL法を用いれば、希土類元素が複数含まれていてもお互いに識別できるので、本研究を通じて、希土類磁石のCL測定が可能になれば、リサイクル現場における希土類磁石の分別や磁石中の希土類元素の特定を瞬時に行うことができると考えている。また、金属材料中の非金属介在物は加工性、疲労、靱性、耐食性などの特性に大きな影響を与え、多くの場合材質低下の一因となる。そのため、介在物の種類、大きさ、分布および形態を把握することが重要となる。本研究を通じて、金属材料中の介在物のマッピングがCL法で可能になれば、介在物の種類、大きさ、分布および形態を瞬時に測定できるのでCL法が従来の介在物分析に用いられている電子線マイクロアナリシス(Electron Probe Microanalysis: EPMA)にとってかわる介在物の分析方法となる可能性がある。

### 3. 研究の方法

#### (1) 磁石中の希土類元素分析手法の確立

測定には市販されているネオジム磁石とサマリウムコバルト磁石を用いた。ネオジム磁石は鉄が66.1%含まれており、希土類元素

はNd (21.4%), Pr (4.1%), Tb (0.02%), Dy (6.9%)が含まれることを誘導結合プラズマ発光分析(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy: ICP-AES) (Thermo Fisher Scientific製 Iris Duo) によって確認している。また、サマリウムコバルト磁石にはSmが25%含まれていることをICP-AESにて確認している。磁石は400℃(ネオジム磁石)あるいは900℃(サマリウムコバルト磁石)に加熱して、消磁した後、表面を研磨した。その後、表面に数滴塩酸を滴下して、真空乾燥し、表面に希土類塩化物を含む層を作製した。得られた塩化物層を図1に示す装置を用いてSEM-CL分析した。汎用型のSEM(日本電子製JSM-5610LVS)の試料室に導入した光ファイバーを通して、小型分光器(オーシャンオプティクス製QE65Pro)を用いてCLスペクトルの測定を行った。また、表面を研磨したネオジム磁石のSEM-EDXおよびSEM-WDX分析も行った。それぞれの分析はFE-SEM(日本電子製JXA-8530F)に付属しているSi(Li)検出器およびLiF(200)分光結晶を用いた。

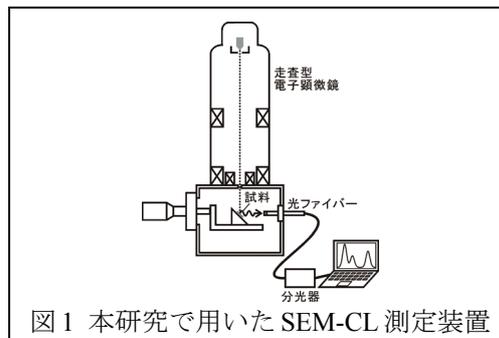


図1 本研究で用いたSEM-CL測定装置

#### (2) 金属材料中の非金属介在物の分析手法の確立

Al脱酸、Mg-Al複合脱酸およびSi-Mn複合脱酸の模擬試料を測定に用いた。Al脱酸模擬試料については鉄粉(純度:95%)とアルミニウム粉末(純度:99.9%)をそれぞれ重量比99:1の割合で混合し、Mg-Al複合脱酸の模擬試料については、鉄粉、アルミニウム粉末、酸化マグネシウム粉末(純度:98%)をそれぞれ重量比96:1:3の割合で混合し、アルミナ坩堝に入れて、それぞれアルゴン雰囲気中1560℃で10分間熱処理を行った。Si-Mn複合脱酸模擬試料については、鉄粉、シリコン粉末(純度:99.99%)、マンガン粉末(純度:98%)をそれぞれ重量比98:1:1の割合で混合し、マグネシア坩堝を用いて同様の条件で熱処理を行った。熱処理後、試料表面を研磨して、測定に用いた。図2に今回測定に用いたCL装置の写真および模式図を示す。走査型電子顕微鏡(SEM)(テクネクス工房, Mighty-8DXL)の電子銃を電子線源に用い(SEM-CL法)、CL像は、SEMの試料室にガラス製のビューポートを取り付け、焦点距離が100mmのクローズアップレンズを取り付けたデジタル一眼レフカメラ(Nikon, D7000)を用いて、露光時間1秒で撮影を行った。CLスペクトルは、SEMの試料室に光ファイバー

を導入し、光ファイバーの他端を小型分光器 (Ocean Optics, QE65Pro) に接続して 30 秒間測定を行った。CL 像および CL スペクトルを取得した際の加速電圧および照射電流はそれぞれ 17 kV, 40 nA であった。また、SEM (HITACHI, S-3400N)-EDX (EDAX, Inc.) による元素分析も行った。

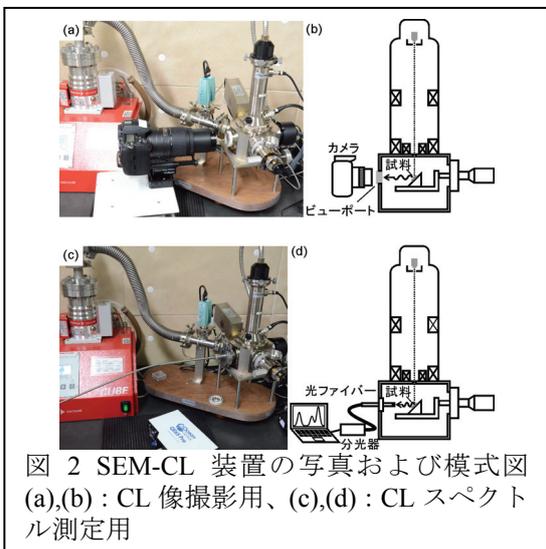


図 2 SEM-CL 装置の写真および模式図 (a),(b) : CL 像撮影用、(c),(d) : CL スペクトル測定用

#### 4. 研究成果

##### (1) 磁石中の希土類元素分析手法の確立

図 3(a) にネオジム磁石の CL スペクトルを示す。市販されている試薬  $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , および  $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  の CL スペクトルと比較することで、図 3(a) の CL スペクトルのピークはすべて磁石中に含まれるすべての希土類元素に帰属されることがわかった。Tb については、0.02 wt% であっても 545 nm のピークを検出することができた。EDX 分析 (図 3(b)) では、Nd (5.23 keV) および Pr (5.03 keV) の  $L\alpha$  線を検出できたが、Fe K 線 ( $K\alpha$ : 6.40,  $K\beta$ : 7.06 keV) と重なって Tb L 線 ( $L\alpha$ : 6.28,  $L\beta_1$ : 6.98 keV) を検出することができなかった。また、Dy  $L\alpha$  線 (6.50 keV) は Fe  $K\alpha$  線と重なって検出できなかったが、 $L\beta_1$  線 (7.25 keV) をわずかに検出することができた。しかし、Dy を 1.1 wt% 含むネオジム磁石の EDX スペクトルを測定した場合、 $L\beta_1$  線も検出できなかった。M 線については、Tb (1.24 keV) と Dy (1.29 keV) とともに検出できたが、互いに重なって 2 つのピークを区別することはできなかった。WDX 分析 (図 3(c)) では、Nd (2.37 Å), Pr (2.47 Å) および Dy (1.91 Å) の  $L\alpha$  線を検出できたが、Tb  $L\alpha$  線 (1.97 Å) については濃度が低いために検出することはできなかった。

以上の結果より、SEM-CL 法はネオジム磁

石中の微量 (1 wt% 以下) の Tb および Dy の検出に関しては、既存の分析方法である SEM-EDX 分析や SEM-WDX 分析よりも優れた分析法であると言える。

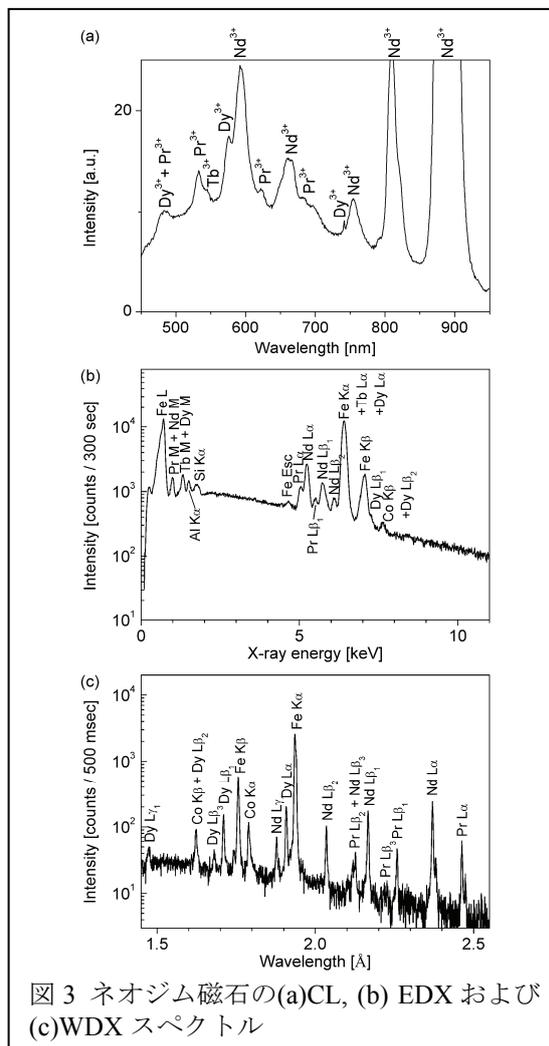


図 3 ネオジム磁石の (a) CL, (b) EDX および (c) WDX スペクトル

また、サマリウムコバルト磁石の CL スペクトルを図 4 に示す。市販されている試薬  $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の CL スペクトルと比較することで、図 4 の CL スペクトルのピークはすべて Sm に帰属されることがわかった。サマリウムコバルト磁石の CL スペクトルのピーク位置とネオジム磁石の CL スペクトル (図 3(a)) のピーク位置は異なっているので、CL スペクトルを取得することで、ネオジム磁石とサマリウムコバルト磁石を識別できる。

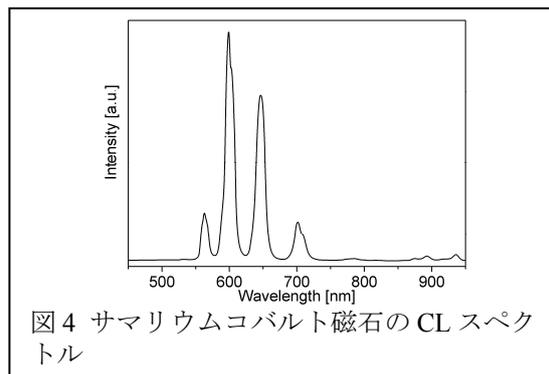


図 4 サマリウムコバルト磁石の CL スペクトル

(2) 金属材料中の非金属介在物の分析手法の確立

Al 脱酸の模擬試料の CL 像を撮影したところ、図 5(a)に示すように青色に発光する粒子(下側)と赤紫～青色に発光する粒子(上側)が検出された。これらの粒子について、EDX による点分析を行ったところ、すべて  $\text{Al}_2\text{O}_3$  であり、EDX で検出できる濃度の固溶元素や不純物元素は検出されなかった。次に、青色と赤紫～青色に発光した粒子について分光器を用いて CL スペクトルを取得したところ図 6 に示す結果が得られた。2 つのスペクトルのピーク位置はほとんど同じであるが、480 nm 付近のピークの強度が異なっていることがわかる。この 480 nm 付近のピークは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中の酸素欠陥に電子が 2 個捕獲された F 中心に起因する<sup>3)</sup>。したがって、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子中の酸素空孔の濃度の違いによって発光色が変化したと推測される。今回の測定で用いたデジタルカメラの感度は 400～650 nm の範囲であり、青色に発光した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子は、この波長範囲で最も強度が大きいピークが 480 nm であるために青色になり、赤紫～青色に発光した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子は、480 nm のピークが小さくなったことで、赤色の領域(620～650 nm)の強度が相対的に大きくなり、480 nm のピークとの重なりで、赤紫～青色になったと考えられる。以上のように、鉄鋼材料中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  介在物は CL 像の撮影によって、識別ができると考えられる。

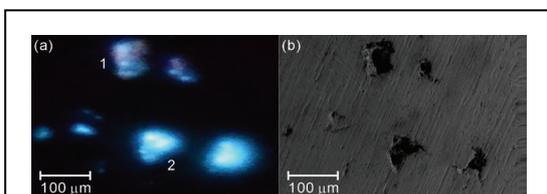


図 5 Al 脱酸の模擬試料の(a) CL 像および(b)SEM 像

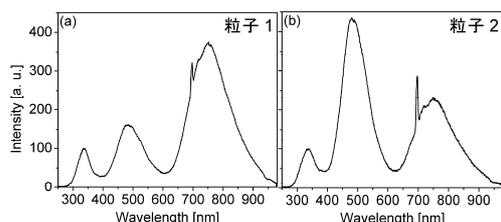


図 6 図 5(a)において赤紫色に発光した粒子 1 と青色に発光した粒子 2 の CL スペクトル

Mg-Al 複合脱酸の模擬試料の CL 像を取得したところ、緑色と青色に発光する 2 種類の粒子が存在していた。多くの粒子は 2 つの異なる色の粒子が別々に検出されたが、中には、図 7(a)に示すような内部が緑色に外側が青色に発光した凝集体と思われる粒子が存在した。この粒子を EDX による元素マッピングを行ったところ図 7(c)および(b)のようにアルミニウムとマグネシウムが均一に分布している結果が得られ、EDX による元素マッピ

ングではこの粒子は、凝集体と判別することはできなかった。そこで、CL 測定で緑色に発光していた領域と青色に発光していた領域の点分析を行ったところ、図 8 のような EDX スペクトルが得られた。検出された元素は O, Mg, Al とどちらの場合も同じであったが、それぞれの X 線強度比が異なっていた。図 8(c)に示した試薬の  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  の EDX スペクトルと比較すると、内側の緑色に発光していた領域が  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  であり、外側の青色に発光していた領域が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{MgO}$  の混合体であると考えられる。このように、CL 像を用いれば、EDX による元素マッピングでは検出が困難であった  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  の凝集体中の  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  粒子を識別することができた。今回の CL 測定では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{MgO}$  の粒子を識別することができなかった。この原因は今回用いた  $\text{MgO}$  の結晶粒径が 2  $\mu\text{m}$  と凝集体に比べてかなり小さかったことと、CL による  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{MgO}$  の発光色が類似しているためと考えている。

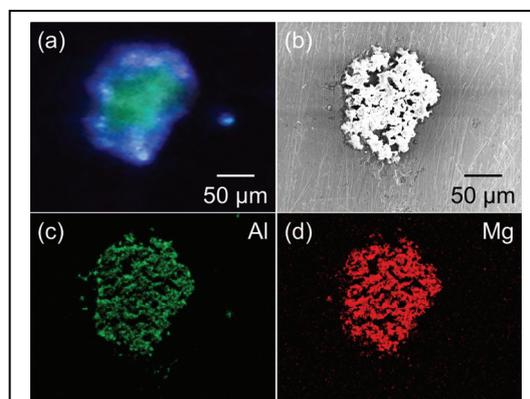


図 7 Mg-Al 複合脱酸の模擬試料の(a) CL 像、(b)SEM 像および EDX による(c)Al と(d)Mg の元素マッピング

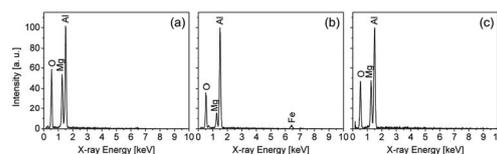


図 8 図 7 の粒子の EDX による点分析で得られたスペクトル。(a)中心(緑色)および(b)外側(青色)。(c) $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  試薬の EDX スペクトル

Si-Mn 複合脱酸の模擬試料についても、CL 像を取得したところ、図 9(a)に示すような内側が薄い赤色で外側が橙色に発光した凝集体と思われる粒子が存在した。この粒子を EDX による元素マッピングを行ったところ、図 9(c)および(d)に示す結果が得られた。内部は Si だけが存在し、外側は Mn と Si が含まれており、CL 像の色の境界と Mn の濃度の境界が一致していることがわかる。点分析による定量分析の結果、内側は  $\text{SiO}_2$ 、外側は  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  であることがわかった。このように、CL 法を用いても EDX の元素マッピングと同等の空間分解で  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  を識別できる。

EDX による元素マッピングを取得するのに30分かかるとのに対して、CL 像は1秒で取得できるので、CL 法は介在物の凝集体中のそれぞれの粒子を迅速に識別できる方法と言える。

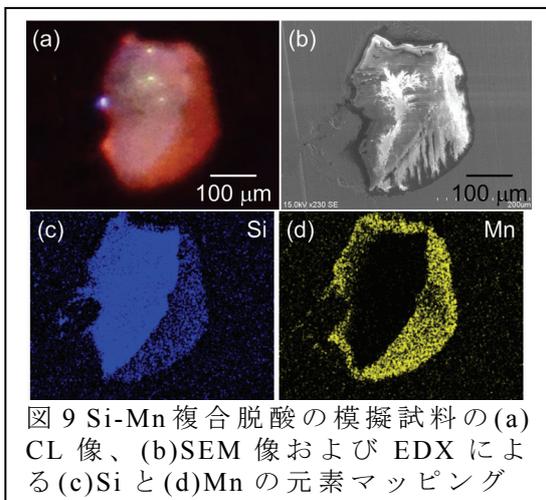


図9 Si-Mn 複合脱酸の模擬試料の (a) CL 像、(b)SEM 像および EDX による (c)Si と (d)Mn の元素マッピング

以上のように、CL 像を撮影することで、数十 μm 以上の非金属介在物を検出できることがわかった。鉄鋼材料に悪影響を与える非金属介在物の大きさが大体 10 μm 以上とされているので、CL 像を撮影する分析方法は鉄鋼材料中の非金属介在物を瞬時に検出する方法として適していると言える。

### (3) CL 測定を用いた反応速度解析

(2) の結果から、CL 像で得られた発光色から  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  を識別できることがわかった。そこで、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{MgO}$  の粉末を反応させて  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  を合成する際 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4$ )、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  相が生成した量を CL 像を用いて測定した。このような固相反応法による合成は、1000 °C 以上の高温で数時間以上保持するのが一般的であり、固体中のイオンの拡散が律速段階となるため、目的の生成物を得るのに時間がかかる。ここでは、反応が完了する時間を推定するための方法として、CL 像を用いた解析を行った。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  (平均粒径: 125 μm) と  $\text{MgO}$  (平均粒径: 2 μm) の粉末を 1300 °C で熱処理を行い、保持時間を 1, 9, 25, 100 時間とした 4 種類の試料を作製した。CL 像を撮影した際、個別の粒子を分散させて観察しやすくするために、試料粉末と銅粉末を重量比 0.6 : 99.4 で混合し、100 MPa で成形した圧粉体を CL 測定に用いた。得られた CL 像を図 10 に示す。保持時間が長くなるにしたがって、緑色の  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  相の面積が大きくなり、100 時間ではすべてが  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  相になっていることがわかる。ここで、青色の領域は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相であり、緑色の領域は  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  相であることを EDX による点分析で確認をしている。 $\text{MgO}$  の粒子は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の粒子の 100 分の 1 程度であるため、中心が  $\text{MgO}$  相で外側が  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  相である粒子は検出されなかった。図 10 の CL 像から  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  相の厚さを求め、保持時間の

平方根に対して、プロットした結果を図 11 に示す。 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  相の厚さの測定では、各保持時間に対して、3 つの粒子を選び、各粒子に対して 5 ヶ所の厚さを求め、その平均としている。図 11 に示すように、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  相の厚さは保持時間の平方根に比例した。原料粉末の結晶粒径がわかれば、図 11 の結果を用いて、反応が完了する時間を推定することができる。このように、CL 像を用いて  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  相の生成量を測定でき、反応が完了する時間を推定できた。

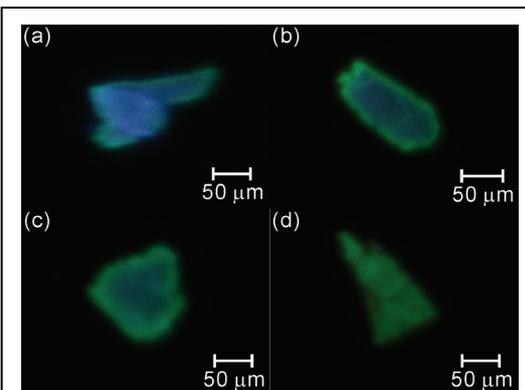


図10  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{MgO}$  の混合粉末を 1300 °C で熱処理を行った後の粒子の CL 像。保持時間は (a) 1 時間、(b) 9 時間、(c) 25 時間、(d) 100 時間

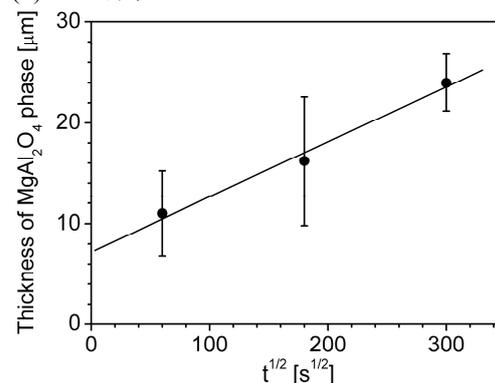


図11  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  相の厚さと 1300 °C における保持時間の関係

### 参考文献

3. P. D. Townsend, A. P. Rowlands, Information Encoded in Cathodoluminescence Emission Spectra, in: M. Pagel, V. Barbin, P. Blanc (Eds), Cathodoluminescence in Geoscience, Springer Berlin, 2000, pp. 41–57.

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

① Susumu Imashuku, Koichiro Ono and Kazuaki Wagatsuma, Rapid phase mapping in heat-treated powder mixture of alumina and magnesia utilizing cathodoluminescence, X-ray Spectrometry, 査読有, Vol. 46, 2017, 131-135. DOI 10.1063/1.4976577

- ② Susumu Imashuku and Kazuaki Wagatsuma, Portable pyroelectric electron probe microanalyzer with a spot size of 40 μm, Review of Scientific Instruments, 査読有, Vol. 88, 2017, 023117. DOI 10.1002/xrs.2739
- ③ Susumu Imashuku, Jun Takahashi, Shinsuke Kumimura and Kazuaki Wagatsuma, Application of Portable Total-Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometer to Analysis of Dysprosium in Neodymium-Iron-Boron Magnet, ISIJ International, 査読有, Vol. 56, 2016, 2224-2227. DOI 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2016-349
- ④ 小野晃一郎, 今宿 晋, 我妻和明, カソードルミネッセンス法による金属材料中の介在物の迅速同定, X線分析の進歩, 査読有, 47巻, 2016, 199-206.
- ⑤ Susumu Imashuku, Kazuaki Wagatsuma, Jun Kawai, Scanning Electron Microscope-Cathodoluminescence Analysis of Rare-Earth Elements in Magnets, Microscopy and Microanalysis, 査読有, Vol. 22, 2016, 82-86. DOI 10.1017/S1431927615015676

[学会発表] (計 20 件)

- ① 今宿 晋, 小野晃一郎, 我妻和明, 介在物のカソードルミネッセンススペクトルに対する微量元素の影響, 日本鉄鋼協会第173回春季講演大会, 2017年3月16日, 首都大学東京 (東京都八王子市).
- ② Susumu Imashuku, Koichiro Ono and Kazuaki Wagatsuma, Scanning electron microscope-cathodoluminescence (SEM-CL) analysis of inclusions in metals, European Conference on X-ray Spectrometry, 2016年7月23日, Gothenburg (Sweden).
- ③ 今宿 晋, カソードルミネッセンス現象を利用した金属材料中の介在物分析, 第一回精錬関係討論会, 2016年3月18日, 軽井沢プリンスホテル (長野県軽井沢市).
- ④ Susumu Imashuku and Jun Kawai, Elemental Analysis of Rare-earth Magnet Utilizing Cathodoluminescence, Microscopy & Microanalysis 2015, 2015年8月4日, Portland (USA).
- ⑤ Susumu Imashuku and Jun Kawai, Portable analyzers – Total X-ray fluorescence (TXRF), Electron probe microanalyzer (EPMA), X-ray reflectometer (XRR), and Cathodoluminescence (CL) spectrometer, Knowledgeexpo, 2014年11月21日, Greater Noida (India).
- ⑥ 今宿 晋, 河合 潤, カソードルミネッセンス現象を利用した希土類磁石の分析および識別, 資源・素材 2014, 2014年9月15日, 熊本大学 (熊本県熊本市).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)  
○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

今宿 晋 (IMASHUKU, Susumu)  
東北大学・金属材料研究所・准教授  
研究者番号: 40606620

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

河合 潤 (KAWAI, Jun)  
京都大学・材料工学専攻・教授  
研究者番号: 60191996

我妻 和明 (WAGATSUMA, Kazuaki)  
東北大学・金属材料研究所・教授  
研究者番号: 30158597

(4) 研究協力者

小野 晃一郎 (ONO, Koichiro)