



鋼材の表面物性とその評価技術

—(II) 分析技術—

久松 敬 弘*

Characterization and Control of Steel Surfaces

— (II) Analyses —

Yoshihiro HISAMATSU

本報告は「鋼材の表面物性に関する基礎研究部会」の中間報告のうち、第2部として表面分析関係をまとめたものである。

鋼材の表面物性を研究するためには、当然、基礎として表面分析法の確立が必要であるが、一方、表面分析の結果を正しく解釈するためには、その分析法自身の問題点と同時に、鋼材表面をどのように理解しているか、すなわち金属表面に対する考え方がどのように確立しているかということが問題になる。そして金属表面に対する理解を確立するためにはその前提としてまた表面分析法の確立が必要であり、これらはお互いに自家撞着の関係にある。ここにバルクの組成分析と異なつた、表面分析の大きな特徴と困難さがあり、また同時に表面分析の面白さもあるのであろう。このような表面分析のむずかしさと面白さがおわかりいただければ幸いである。

(幹事 新居和嘉)

6. 鉄を中心とした物質の表面分析用標準試料群の調製とその応用性

東北大学金属材料研究所 広川 吉之助

6.1 はじめに

表面分析を始め、機器による“正確な定量分析”には標準試料群が不可欠である。分光化学的手法による分析の場合には基準スペクトルパターンなどの重ね合わせにより、元素の存在状態を、スペクトル強度によりその量を半定量的に推定できる場合が多い。現在表面分析に用いられているX線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS) とオージェ電子分光法 (Auger

Electron Spectroscopy : AES) ではその情報を得る深さが数 nm 以下と浅いため、その表面の化学状態と化学組成を、ともに測定試料に近くきちんと規制した標準試料群を作成することは困難か、不可能に近い。そのため標準試料群を使用しない表面分析法の確立を第一の目的とし、さらに正確度の向上を目指して、ある特定の試料群については定量のための相対感度係数(定量補正係数)を得るため、標準試料群の調製が可能な試料の種類を選定と、その測定表面の作り方、そして測定方法の評価を検討することを第二の目的とした。

6.2 XPS による定量分析

標準試料群の有無にかかわらず XPS での定量分析は(1)式を基準としている。もちろん標準試料群を使用しない分析の場合にはこの式が出発点となる。

ある平板試料の表面下 x の微小部 dx よりの電子線強度 de_x は

$$de_x = k I_x \cdot \sigma_{il} \cdot f(\beta_{il}) \cdot \delta_{il} \cdot R \cdot n_i \cdot \exp\left(\frac{-x}{\lambda_{il} \cdot \cos \alpha}\right) dx \dots \dots \dots (1)$$

ただしX線の透過深さは電子の脱出深さより数オーダー大きいとする。 I_x はX線束、 σ_{il} は i 元素の l 殻からの電子の光イオン化断面積、 $f(\beta_{il})$ は i 元素 l 殻からの電子の非対称因子 β_{il} の関数、 δ_{il} は検出系を含む分光器関数、 R は表面粗さ係数、 n_i は単位体積中 i 元素の原子数、 λ_{il} は i 元素 l 殻からの電子の脱出深さ、 α は電子の取り出し角である。この式を 0 から ∞ に積分したり、適当な仮定 (例えば表面薄層下のバルク組成は均一であるなど) を入れて計算を実施したりする。

昭和 58 年 5 月 13 日受付 (Received May 13, 1983)

* 本会特定基礎研究会鋼材の表面物性に関する基礎研究部会部会長 日新製鋼(株)常勤顧問 東京大学名誉教授 工博 (Nisshin Steel Co., Ltd., 3-4-1 Marunouchi Chiyoda-ku 100)

鋼材の表面物性とその評価技術 —(I)物性・応用技術— は、「鉄と鋼」第 69 年第 11 号 (1983 年 9 月号) に掲載。主要目次は以下のとおり。

1. 鉄鋼材料の表面偏析および表面析出の制御に関する研究
2. エリプソメトリーおよび変調可視紫外反射分光法によるステンレス鋼表面皮膜の解析
3. 電子エネルギー損失分光 (EELS) による表面物性の研究
4. 鋼材表面層の組織と結合状態の解析
5. 鉄鋼へのイオン注入 (I) —注入イオン分布へのスパッタリングの影響—

標準試料群を使用しない分析法に対しては各パラメータの値が必要である。まず光イオン化断面積 σ は SCOFIELD の値¹⁾を用いる。ただし、SCOFIELD の値は自由原子モデルに基づく Hatree-Fock 法による計算で求められているため化合状態で大きく変化する最外殻電子²⁾に対しては用いることができない。そのため本法で使用するスペクトル線も内殻レベルの線である。非対称因子 β は REILMAN らの値³⁾を、電子の平均自由行程 λ は PENN⁴⁾ または Seah-Dench⁵⁾ の式か、 $\lambda \propto E_k^{0.76}$ の実験式が有効である。しかしそれらの相対値を用いる場合には、いずれの方式で求めても大きな差は認められない⁷⁾。検出系を含めての装置関数 δ は各装置について必ず実験をして求めておく必要がある^{8)~10)}。とくに相対感度係数を求めて定量を行う場合にはその係数の中に含まれる感度係数 δ の値が各装置により異なるので、他の装置で求めた相対感度係数を、そのまま比較したり、使用してはならない¹¹⁾。X線励起-オージェ電子スペクトルを定量に使用する場合にオージェ強度係数を各元素の状態に対して求めて使用すると便利である¹⁴⁾。これらのパラメータを含んだ補正係数、すなわち相対感度係数は XPS のように内殻レベルの電子を使用する場合には真空中で安定な化学量論的化合物群¹²⁾について求めて使用することができる。

この方式の応用性については各種二元合金⁹⁾¹³⁾、鉄酸化物¹⁴⁾、鉄中の窒素や硫黄などについても確かめられた¹⁵⁾。また前に述べた各種パラメータのうち装置関数 S を除いたものを原子番号の関数として求め、これらの関数を用いる定量計算のプログラムも開発された¹⁶⁾。

6.3 AES による定量分析

AES の鉄鋼分野に対する応用は XPS よりむしろ古い。定量は標準試料群を使用し、検量線を作製して行われる場合が多い。しかしこの場合には任意の試料について広い濃度範囲の定量が実施しがたい。また補正係数法ではその補正係数を求める標準試料の種類と求め方にまだ問題が残されている。XPS のように実験的、物理的に得られたパラメータを使用する方法を確立するにはオージェ遷移確率などが満足に求められていない元素が多い。一方 AES で測定され応用されるスペクトル線では最外殻電子の関与するスペクトル線 (例えば Fe $L_{3,4,5}$, $M_{4,5}$, Cr $L_{3,4,5}$, $M_{4,5}$ など) を使用する場合が多い。そのため合金などを高真空中で破断した面や、研磨した面のように化合物層を形成していない表面については相対感度係数を用いる方法でも比較的よい精度、正確度で定量が可能であるが、空気中に放置された金属表面のように酸化物など化合物を形成している表面層に対しては、化学形態によるプロファイルの変化、それともなう相対感度係数の変化などは無視できない。そこで測定試料と同じ成分を含み、かつ同一の AES プロファイルを示

す標準物質または標準試料を調製して測定試料と同一条件で測定し、相対感度係数に相当する補正項部を消去する方法により AES の定量化を試みている¹³⁾。この場合には(1)式の de_x に相当する電子線強度 de_A は(2)式のように与えられ、無限厚さの試料を想定したり、試料の表面粗さの項を消去するため同一試料内の2元素からの強度比を採用したりして補正項の処理が行われている。

$$de_A = k I_A \cdot Q_{iA} \cdot A_{iA} \cdot B_{iA} \cdot S_{iA} \cdot R \cdot n_i \cdot \exp\left(\frac{-x}{\lambda_{iA} \cdot \cos\alpha}\right) \cdot \exp\left(\frac{-x}{\lambda_A \cos\theta}\right) dx \dots\dots\dots (2)$$

ただし、 Q_{iA} は電子イオン化断面積、 A_{iA} はオージェ遷移確率、 B_{iA} は背面散乱電子ならびにイオン化にともなうエネルギー損失などに関する係数、 I_A は照射電子線束、 λ_{iA} 、 λ_A はオージェ電子ならびに照射電子の透過長さを示す。この方法を Fe-P 合金の粒界破断面のりんに適用し、AES と XPS の結果からりんがりん化合物形の結合状態であることから Fe_3P としてその平均厚さの測定などが試みられている。XPS と AES の両方法による結果は納得のゆく程度の差で満足すべきものが得られている¹³⁾¹⁷⁾。

6.4 標準試料群の調製とその評価

定量分析法の正確度をさらに向上させるためには、標準試料群を用意して、その標準スペクトラムや相対感度係数などを求めておくことが望ましい。XPS の場合には高真空中で安定な化学量論的化合物をそのまま使用できる場合がある。しかし合金の場合は標準試料群の表面として①試料のバルク平均組成と同じ組成の表面を得ること、②測定表面層の化学状態と同じ化学状態の表面を得ることが必要である。また③現在のところ①②の条件は表面面積 50 nm 直径、深さ 5 nm 以下程度の均一度であればよいが、将来はこれらの均一度も規制する必要がある。現在これらの条件を満たす測定表面を得ることのできる標準試料群として鉄鋼を中心とした試料を考えると確実性のある表面作製方法として、(i)高真空中で粒内破断を行うこと、(ii)高真空中で低温研磨または高速切断を行うこと、(iii)ある特定の試料群の場合には特定条件下でのガス吸着や電解などによる表面処理などが考えられる。(ii)の方法は装置的な問題がかかりあつているが、(i)の方法は試料の本質に関係する部分が多い。そこで筆者らは、鉄基合金はどのような成分でどの程度の組成範囲(組織なども考慮して)の合金に対し、(i)の方法が可能であり、大まかであつてもある規則があるか、また得られた表面から理想的な検量線が得られるか、などを検討し、どのような試料調製や定量法が鉄鋼の表面物性の諸検討に有効に應用できるかを検討している。そしてそれとともに鉄鋼の表面、界面に存在する物質の標準スペクトルパターンを、AES, XPS とともに集めようとしている。

文 献

- 1) J. H. SCOFIELD: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 8 (1976), p. 129
- 2) M. OKU: J. Solid State Chem., 23(1978), p. 177
- 3) R. F. REILMAN, A. MSEZANE, and S. T. MANSON: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 8 (1976), p. 389
- 4) D. P. PENN: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 9 (1976), p. 29
- 5) M. P. SEAH and D. A. DENCH: Surf. Interface Anal., 1 (1979), p. 1
- 6) K. HIROKAWA and M. OKU: Z. anal. Chem., 285 (1977), p. 192
- 7) K. HIROKAWA and Y. DANZAKI: Surf. Interface Anal., 2 (1980), p. 240
K. HIROKAWA, F. HONDA, and M. OKU: Z. anal. Chem., 286 (1977), p. 41
- 8) K. HIROKAWA, T. SATO, and M. OKU: Z. anal. Chem., 297 (1979), p. 393
- 9) M. VULLI and K. SARBE: J. Phys. E., 16 (1977), p. 158
- 10) A. E. HUGHES and C. C. PHYLLIPS: Surf. Interface Anal., 4 (1982), p. 220
- 11) 広川吉之助, 奥 正興: 分析化学, 32(1983), T53
C. D. WAGNER, L. E. DAVIS, M. V. ZELLER, J. A. TAYLOR, R. H. RAYMOND, and H. GALE: Surf. Interface Anal., 3 (1981), p. 211
- 12) K. HIROKAWA and Y. DANZAKI: Surf. Interface Anal., 4 (1982), p. 63
- 13) K. HIROKAWA, S. SUZUKI, K. ABIKO, H. KIMURA, and M. OKU: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 24 (1981), p. 243
- 14) M. OKU and K. HIROKAWA: J. Appl. Phys., 50 (1979), p. 6303
K. HIROKAWA and M. OKU: Talanta, 26 (1979), p. 855
- 15) F. HONDA and K. HIROKAWA: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 13 (1977), p. 313
広川吉之助, 奥 正興, 本多文洋: 分析化学, 26 (1977), T7
F. HONDA and K. HIROKAWA: Talanta, 25 (1978), p. 383
- 16) M. F. EBEL, H. EBEL, and K. HIROKAWA: Spectrochim Acta, 37B (1982), p. 461
- 17) M. OKU, S. SUZUKI, K. ABIKO, H. KIMURA, and K. HIROKAWA: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 23 (1981), p. 147

7. 鉄鋼表面分析のためのX線光電子分光法

東北大学金属材料研究所

橋本功二 浅見勝彦

X線光電子分光法は、X線照射の結果、光電効果によつて放射される電子の運動エネルギーを測定するものである。その第1の特徴は放射された電子の固体内における平均自由行程が数 nm であるため、厚さ数 nm の表面層から放射された光電子のみが分光され、薄い表面層

に関する知見を与えてくれることである。第2の特徴は、対象となる元素がイオン化すると、測定される光電子の運動エネルギーのピーク位置が比較的大きく移動することである。このことは、不動態皮膜が生じているステンレス鋼では、皮膜中の Cr^{3+} イオンと下地鋼中の金属クロム (Cr^{m}) とを非破壊で区別して分析することを可能にし、また、 Mo^{4+} , Mo^{5+} , Mo^{6+} のように、異なる価数のイオンがあれば、これらの区別をも可能にしてくれる。第3の特徴は、水素を除くすべての元素について、比較的高い検出感度で、スペクトルが得られることである。

以下、筆者らが AEI-ES 200 X線光電子分光装置を用いて実際に行っている分析方法を記す。光電子の励起源には、主として $\text{MgK}\alpha_{1,2}$ 線 1253.62 eV を用いている。最初に広いエネルギー範囲にわたり、スペクトルを測定し、試料表面から検出される元素についての目安をうる。次いで各元素について狭いエネルギー範囲にわたる詳細なスペクトルを測定する。例えば塩酸で処理した 316 ステンレス鋼であれば、Fe 2p_{3/2}, Cr 2p_{3/2}, Ni 2p_{3/2}, Mo 3d, Cl 2p, O1s, Cls スペクトルは、少なくとも測定しなければならない。それぞれの光電子の結合エネルギーから定性分析が行える。

結合エネルギーの較正には、試料表面汚染層に由来する Cls スペクトルのピーク位置がしばしば用いられるが、炭素の種類によつて Cls スペクトルのピーク位置が変動することおよび見掛けの仕事関数が運動エネルギーによつて異なることから、筆者らは Au4f_{7/2} (84.07 eV), Au4f_{5/2} (87.74 eV), Cu2p_{3/2} (932.53 eV), CuL_{III} M_{VMV} オージェ電子 (運動エネルギー 918.65 eV) の各スペクトルを別に測定し較正直線を作っている¹⁾²⁾。この場合、見掛けの仕事関数は、装置の状態によつて微妙に変化するもので、一連の測定を行う際には新しい較正直線を作製して用いている。

金属元素のスペクトルからは、表面皮膜中のイオンのスペクトルと下地金属中の金属状態に対応するスペクトルを分離し、それぞれの積分強度を求める。また O1s スペクトルについては²⁾、低結合エネルギー側にピークを与える O^{2-} に対応する OM スペクトルと皮膜中の OH^- や H_2O の O に由来して高結合エネルギー側にピークを生ずる OH スペクトルに分離して積分強度を求める。スペクトルの分離は次のように行う。厚さ数 nm の表面皮膜を構成しているイオンのスペクトルのピーク位置や形は、同じイオンからなるバルクの標準物質とは異なるため、標準スペクトルは表面皮膜から求めることが望ましい。そこで、純粋の金属状態のスペクトルを測定する他、表面皮膜中の特定のイオンについて、これまで測定した多数のスペクトルを標準物質のスペクトルとあわせて総合的に検討し、例えば Cr^{3+} の Cr 2p_{3/2} 標準スペクトルを得、さらにスペクトルの裾の形を表す関数形