

(295)

マトリックス効果補正法

(グロー放電分光分析法による合金メッキ層の定量分析-1)

新日本製鐵(株) 第一技術研究所 鈴木堅市 西坂孝一  
大坪孝至

1. 緒言

最近の各種複合メッキ鋼板のメッキ層の分析に対して、従来の化学的あるいは電気化学的手法では精密な定量が困難である。グロー放電分光法(GDS)はAESやSIMS等と比較して迅速であり、また、分析領域も数mmφと大きいのでより平均的情報が得られること<sup>1)</sup>、機器の操作及び保守が容易なこと等の理由で複雑なメッキ鋼板の管理分析に適している。筆者らはGDSで得られるスパッタ時間-光強度を、深さ-濃度に変換し、層別の組成及び目付量を求める方法を開発した。

2. 実験

GDSはRSV社(西独)製のANALYMAT 2504を用いた。試料は冷延鋼板に組成及び目付量の異なる二元合金メッキ(Zn-Fe, Zn-Ni等)したものを使った。GDSによるメッキ層の深さ方向分析結果から、メッキ層中央付近の平均強度をその組成における各元素の光強度とし、また、メッキ成分の光強度が半減するまでの時間をメッキ層のスパッタに要する時間として各々求めた(Fig.1)。これらの結果から二元系における濃度-相対光強度(対純金属強度比,  $I_i/I_{i(100)}$ )及び組成-スパッタ速度の関係を求めた(Fig. 2, 3)。

3. 濃度及びスパッタ速度の計算

$i$ 元素の発光強度 $I_i$ から含有率 $c_i$ を求めるための定量補正式は(1)式で表わすことができる。

$$c_i = \frac{I_i}{I_{i(100)}} \cdot \left[ 1 + \sum_j a_j(c_j) \right] \dots\dots\dots (1)$$

ここで $a_j(c_j)$ は $j$ 元素によるマトリックス効果の補正項で、二元合金での実験結果から(2)式でほぼ近似できる。

$$a_j(c_j) = a_{ij} \cdot c_j^3 + b_{ij} \cdot c_j^2 + c_{ij} \cdot c_j \dots\dots (2)$$

未知試料の分析では $c_j$ が未知なためその初期値として相対光強度を用いて近似し、各元素の含有率を繰返し計算して収斂値を求める。各測定点の組成決定後、合金のスパッタ速度 $R_0$ を、 $i$ 元素のスパッタ速度 $R_i$ から(3)式で補正して求める。

$$R_0 = R_i \left[ 1 + \sum_j \beta_j(c_j) \right] \dots\dots\dots (3)$$

補正項 $\beta_j(c_j)$ は(2)式と同様に(4)式で近似する。(2), (4)式

$$\beta_j(c_j) = x_{ij} \cdot c_j^3 + y_{ij} \cdot c_j^2 + z_{ij} \cdot c_j \dots\dots (4)$$

の補正係数 $a, b, c$ 、及び $x, y, z$ はFig. 2, 3の二元系合金メッキの実験結果から決定した。これらの計算はGDSのコンピューターで行い、メッキ層の深さ-濃度プロファイル及び層別の組成、目付量等が出力される。

文献

1) 古主泰子, 大橋善治: 鉄と鋼, 69(1983) S1052

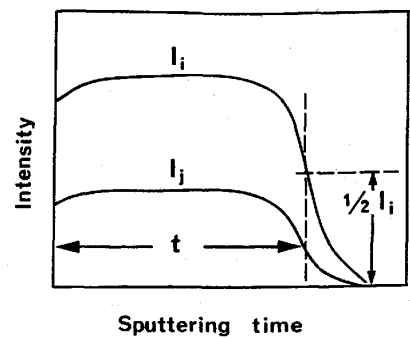


Fig. 1 Parameters for quantitative analysis.

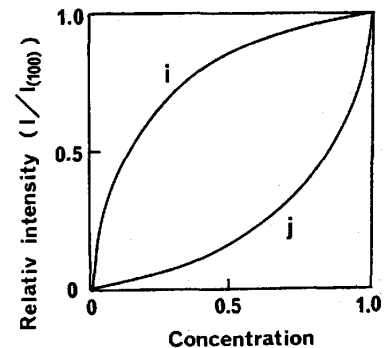


Fig. 2 Relationship between concentration and relative intensity.

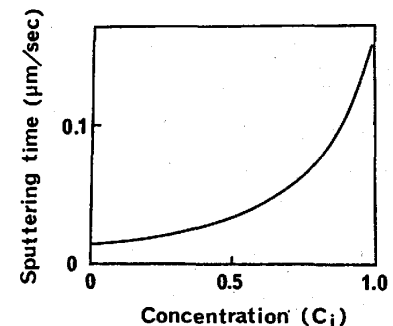


Fig. 3 Relationship between concentration and sputtering speed.