

V. 鉄鋼における表面分析の現状と問題点

座長 東北大学金属材料研究所

広川 吉之助

副座長 新日本製鉄(株)第一技術研究所

大坪 孝至

鉄鋼ならびに関連材料の高品質化、高付加価値化などにもなつて材料の表面分析法の研究とその応用が活発となり、昭和 57 年当時、鉄共研・分析部会長・川村和郎博士の示唆により分析部会中に表面分析小委員会が設立されるにいたつた。本討論会はその小委員会中の四つのワーキンググループの活動報告とともに各事業所、研究所、大学などの鉄鋼の表面分析における現状と問題点を討議し、広く実用化されつつある表面分析、とくにその定量化に貢献することを期するものである。

参加された討論は以下のとおりである。表面分析小委員会報告として

(討27) 表面分析小委員会の研究活動について

鉄共研分析部会表面分析小委員会

委員長 大坪孝至 (新日本製鉄(株)第一技術研究所)

(討28) X線光電子分光法 (XPS) による状態分析

(鉄鋼共同研究会分析部会表面分析小委員会報告)

XPS 状態分析 WG リーダー 福田安生

(日本鋼管(株)中央研究所)

(討29) オージェ電子分光法による定量分析

(鉄鋼共同研究会分析部会表面分析小委員会報告)

AES 定量分析 WG リーダー 源内規夫

((株)神戸製鋼所)

(討30) X線光電子分光法による定量分析

(鉄鋼共同研究会分析部会表面分析小委員会報告)

XPS 定量 WG リーダー 藤野允克、薄木智亮

(住友金属工業(株)中央技術研究所)

(討31) 金属のスパッタリングイールド

(鉄鋼共同研究会分析部会表面分析小委員会報告)

イオンスパッタリング WG リーダー 大橋善治

(川崎製鉄(株)鉄鋼研究所)

以上の5つの討論が鉄共研からのもので(討27)は表面分析小委員会の設立主旨、活動状況とその成果に関する基調報告である。(討28)はXPSにより状態分析を行うためにエネルギー基準をAu4f7/2に設定し、それに基づいてFe, Ni, Alならびにその酸化物の電子各レベルの束縛エネルギーの決定を共同実験で行つた報告である。8研究所の参加で各種装置での測定結果であるが、Au4f7/2の時間変化、Auの各レベルのエネルギーとして4p1/2, 4s以外は文献値とよく一致した結果が得られたこと、Fe, Fe酸化物, Ni, Ni酸化物, Al, Al酸化物の共通試料による測定結果の取りまとめ、試料処理の影響そしてASTM-E42委員会による同様な

共同実験結果との比較が報告された。コメントとしては標準とすべき試料の厳密な調製が必要であること、エネルギー値の較正にAu4f7/2の一点補正のみでよいのか否か、Cu2p3/2を入れた2点補正が必要でないかなどが述べられた。(討29)は共通のFe-Ni合金, Fe-Cr合金, Fe-B-P合金(非晶質)によりAES(オーージェ電子)強度と組成の関係を9研究所間で検討した結果の報告である。各装置について組成とAES強度の間には直線関係が成立するが、各装置間すなわち研究所間の差はかなり大きいことが認められた。このことは相対感度係数にエネルギー依存性のある装置関数が大きく関与していることを意味している。コメントとして、AESデータに不確定さをもたらす要因として装置と試料によるものがあること、そして定量はEPMAを参考にして標準試料を用いるのが良からうなどの提案があつた。(討30)はX線光電子分光法における定量性をFe-10CrならびにFe-20Cu合金、およびその酸化皮膜の深さ方向の分析に関する共同実験結果である。各研究所間の合金分析の相対誤差は±11~12%であり、ピーク強度を採用した場合と、面積強度を採用した場合の結果の比較、定量化の問題点としてバックグラウンドの取り方と相対感度係数の関係を明らかにする必要があることなどが示された。これに対するコメントとして測定は面積強度法が妥当であること、酸素のピーク強度の取扱いに対する意見が述べられた。(討31)は金属のスパッタリングイールドに関する共同実験で試料はCu上にめつきしたFe, Fe上にめつきしたNi, Sn, ZnそしてTa上に蒸着したFe, Ni, Sn, Znである。3, 4, 5 keVのAr⁺によるスパッタリングでのスパッタリングイールドを求めた。測定に十分な注意を払えば±30%の誤差で所間データの比較ができること、スパッタリングの標準化にはイオン電流密度の測定精度を保證できる手段が必要であることなどが述べられた。それに対する質問としてスパッタリングにおける残留ガスの問題、そしてイオン電流密度の測定手段、加速電圧や角度依存性のスパッタリングイールドに対する依存性などが行われた。

以上に引き続き行われた(討32)から(討36)は各研究機関からの報告である。

(討32) 鉄~酸素系における鉄の酸化数によるXPS,

AES, EELSのスペクトル変化

(東北大学金属材料研究所 奥 正興ほか)

XPSスペクトロメーター中でFe酸化物(Fe_{1-x}O)+Fe表面酸化物を加熱した場合のXPSスペクトル変化、Fe₂O₃を1 keV Ar⁺でスパッタリングした場合のAES, EELSのスペクトルプロファイルが(酸化)還元反応で変化する様子を説明した。これに対し出現するピークならびに分光器中の残留ガスの効果などが討議され状態分析の基礎データを得るため測定条件の明確な設定が問題であることが示された。

(討33) 鉄合金中の P, S の粒界偏析

(東北大学金属材料研究所 安彦兼次ほか)

(討34) α 鉄におけるりんの粒界偏析量の変動とその要因(新日本製鉄(株)特別基礎第一研究センター
巽 宏平ほか)

(討 33, 34) は, P の粒界偏析の測定に関して, 試料調整, 試料破断方法, オージェ電子分光法とその条件などを説明し, 焼もどし熱処理をした同一材料の粒界偏析量の最大値は加熱温度と時間で決まる平衡偏析量により決定され, またフェセット面内の偏析量のばらつきは少ないのに対し, フェセット面間の偏析量のばらつきが大きいことを述べた. さらにコメントを交じえて, 粒界の面方位, あるいは, 粒界面間の相対方位差と偏析量との関係, およびその関係に対する不純物の影響について活発な討論が展開され, 本討論会に大きな盛り上がりを見せた. それは表面分析法が確立し, 広く応用され粒界の偏析挙動が明らかにされると, 材料強度を始め, 焼もどし脆性や水素脆性など今までの材料上の問題点の議論や解明がより活発になり, 材料の基礎研究や開発に大きな貢献をすることが強く期待されていることの現れでもある.

(討35) 元素の定量分析

(日本鋼管(株)中央研究所 橋本 哲ほか)

鉄試料中に, H, C, B, O, Al, Si, Cr, Mn, Zn, Zr など各種元素をイオン注入し, IMA の標準試料として使用できるか否かを, 注入した元素の分布プロファイルなどを基本にして論じた報告で, 深さ方向などの定量分析のために多大の知見を与える研究であった. そして半導体におけるイオン注入との比較においてドーズ量とプロファイルの関係, 検量線などについて質問, コメントがあつた.

(討36) グロー放電分光分析における基礎的特性

(新日本製鉄(株)分析研究センター 山崎修一ほか)

グリム・グローランプを異常グローモードで鋼板の表面分析に応用する場合の設定, 電流・電圧とスパッター速度, さらに深さ方向分析における電流・電圧変動, 放電条件と光強度そして定量化といった実用上興味のある基礎的な問題の報告であった. しかし最後の講演でもあり前の討論が長びいていたため時間に制約され, 討論が必ずしも十分に行われなかつたのは残念であった.

以上のように本討論会は鉄鋼における表面分析の現状と問題点を一応, 広く取りあげ, 多くの活発な討論ができたといえる.

最後に講演者ならびに活発な討論や質問をいただいたコメントの方々から感謝して, 討論会の紹介を終わる.