

1. 緒言

日本鉄鋼協会共同研究会分析部会表面分析小委員会は、表面分析機器による鉄鋼材料の分析結果に対する信頼限界の現状を明らかにし、試料調整から分析データの処理までを含めた分析法の標準化を図る目的で発足した。X線光電子分光法の定量に関しては、元素の感度係数やスペクトル強度の求め方などが、各分析所独自の判断で決定され、分析結果の信頼性の程度について十分に知られていないのが現状であった。

そこで本共同実験では、分析所の現状技術での定量値の相対的な差異の認識をおこなうために、Fe-Cr二元合金を用いて、マトリックスと酸化膜の深さ方向分析をおこなった。共同実験の参加分析所は、次の通りであった。

東北大学金属材料研究所, 新日本製鉄(株)第1研究所, 日本鋼管(株)技術研究所, 川崎製鉄(株)技術研究所, 住友金属工業(株)中央技術研究所, 神戸製鋼(株)中央研究所, 大同特殊鋼(株)中央研究所, 日新製鋼(株)市川研究所。

2. 実験方法

2.1 供試材

共同実験の供試材として、Fe-10%Cr, Fe-20%Cr二元合金を用いた。これら試料は、いずれも、日本鉄鋼協会表面物性部会用実験試料として溶製されたものである。化学成分値をTable. 1に示す。本報告では、それぞれFe-10%Cr, Fe-20%Crとして示す。

試料は、5 mm^w × 15 mm^l × 1 mm^tの大きさに切り出し、マトリックス分析用に、バフ研磨した。また、酸化膜の深さ方向分析用には、乾式でペーパー#1200で研磨後、200°Cで2時間の大気中加熱をおこなった。

2.2 測定および定量分析方法

マトリックスの分析は、供試材をXPS装置内で充分Ar⁺イオンスパッターをおこなった後、測定した。酸化膜の深さ方向分析は、約100~200 Å深さまで、Ar⁺イオンスパッターをおこないながら、表面、5 Å, 25 Å, 50 Å, 100 Å深さごとを目標に測定された。スパッター深さは、各分析所で定められた。

マトリックスの定量は、Cr 2p, Fe 2pスペクトル強度から求め、酸化膜の定量は、C 1s, O 1s, Cr 2p, Fe 2pスペクトル強度から求めた。各分析所で用いられたXPS装置および測定条件、スペクトル強度の求め方、定量に使用する元素の感度係数をTable. 2に示す。

スペクトル強度の求め方は、ピーク高さで求めた分析所(B, D, F)とピーク面積で求めた分析所(B, C, E, F, G, H)の二つに分かれた。ピーク面積も、分析所B, E, F, HはCr 2p,

Table.1 Chemical Composition of Samples (wt.%)

Sample No.	C	Si	Mn	P	S	Cr
1221(Fe-10Cr)	0.002	0.017	0.001	0.002	0.002	10.01
1241(Fe-20Cr)	0.003	0.018	0.001	0.002	0.001	20.22

Fe 2pのうち2p_{3/2}から求めたが、分析所Gは、Fe 2p全体の面積強度を、また分析所Cは、Cr, Feとも2pスペクトル全体の面積強度を求めた。バックグラウンドの引き方も、直線で求めた分析所(B, C, D, E, G)と計算式で求めた分析所(F, H)にわかれた。

定量化は、式(1)を用いて計算した。¹⁾

$$C_A = \frac{(I_A/S_A)}{\sum_i (I_i/S_i)} \dots\dots\dots (1)$$

C_AはA元素の含有率、I_iはi元素のスペクトル強度、S_iはそれに対応した元素の感度係数である。Table. 2の感度係数は、Fe2p_{3/2}あるいは、Fe2pのそれを100として換算した値である。

3. 結 果

3.1 マトリックスの分析結果

各分析所で測定されたマトリックスのCr, Feの強度比と、供試材の濃度比の関係をFig. 1に示す。各分析所とも検量線は良好な直線性を示したが、その勾配値はスペクトル強度の取り方によって異なった。すなわち、スペクトル強度をピーク高さで求めた場合は、ピーク面積で求めた場合に比べて、検量線の勾配値は高い傾向を示した。X線源(MgK_α, AlK_α)の差は、ほとんど観察できなかった。

CrとFeのスペクトル強度から定量化されたCrの値の所間の相対誤差は、±11~12%であった。

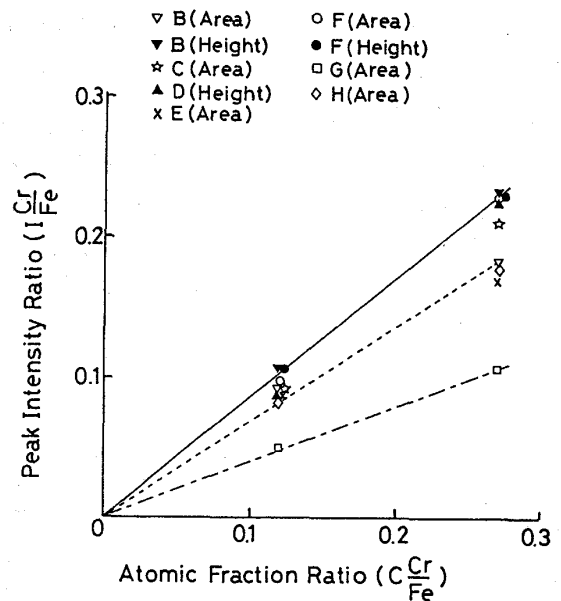


Fig. 1 Calibration Curves for Cr

Table.2 Experimental Condition and Sensitivity factors for Quantitative Analysis by XPS at Each Laboratory

Laboratory	B		C		D		E		F		G		H	
Instrument	VG ESCA3MK II		Kratos ES-300		VG ESCALAB5		VG ESCA3MK II		PHI 550E		PHI 550E		PHI 555E	
Experimental Condition	AlK _α 13kV-20mA		AlK _α 15kV-20~30mA		AlK _α 10kV-10mA		AlK _α 10kV-10mA		MgK _α 10kV-40mA		AlK _α 8kV-40mA		MgK _α 10kV-30mA	
Method of Measuring Peak Intensity	Area Height →B,E.		Area →B,E		Height →B,E		Area →B,E		Area Height P, Q a, b B(x) = (a-b)/(P+Q) + b		Fe2p Area Cr 2p 3/2		Area	
Sensitivity factors	Area	Height	Area	Height	Area	Height	Area	Area	Height	Area	Area	Area	Area	Area
*Measured 2p Intensity	Cr 1s	17.8	23.7	8.47	11.4	11.5	8.2	13.2	5.4	12.5				
	O 1s	2.87	8.20	21.1	34.7	30.0	25.3	40.6	16.6	33.5				
	Cr 2p _{3/2}	77.5	96.7	76.7*	86.9	76.8	68.8	77.4	44.7	75				
Fe 2p _{3/2}	100	100	100*	100	100	100	100	100	100*	100				

3.2 酸化膜の分析結果

Fe-10Cr, Fe-20Crの酸化膜の深さ方向分析結果の一例をFig. 2に示す。深さ方向分析の結果は、分析所によって非常に異っていた。その原因のひとつは、Arスパッター速度の設定が、分析所によって大きな差をもっているためである。Fig. 2に示した分析所Hのスパッター速度は、比較的小さく見積もられ、分析所Gのそれは大きく見積もられた例である。スパッター速度の真値は、XPS装置に付加されているArイオンガンでは、求めることが困難であり、深さ方向の濃度プロフィールに各分析所間で差をもつのは当然である。

このようなスパッター速度の差異をなくすために、各分析所のスペクトル形状を、分析所Eのスペクトル形状と比較し、分析所Eで示された表面からの深さの値をかりに真とおき、各分析所の分析深さを適当に振り分ける操作をおこなった。Fe-20Crでの結果を、Fig. 3に示す。表面に近い深さで定量値のバラツキがあったが、Fig. 4に示すように、鉄が酸化状態(Fe²⁺とFe³⁺の混在)と金属状態の混合状態で測定された深さであった。定量値のバラツキは次の傾向をもった。

- (1) 酸素濃度の高い、表面に近い深さにおけるCrとFeの定量では、スペクトル強度をピーク面積で算出した値より、ピーク高さで算出した値の方が、Cr/Feが高かった。
- (2) 酸素濃度の低い、マトリックスに近い深さにおけるCrとFeの定量では、ピーク面積で算出した値より、ピーク高さで算出した値の方が、Cr/Feが低かった。

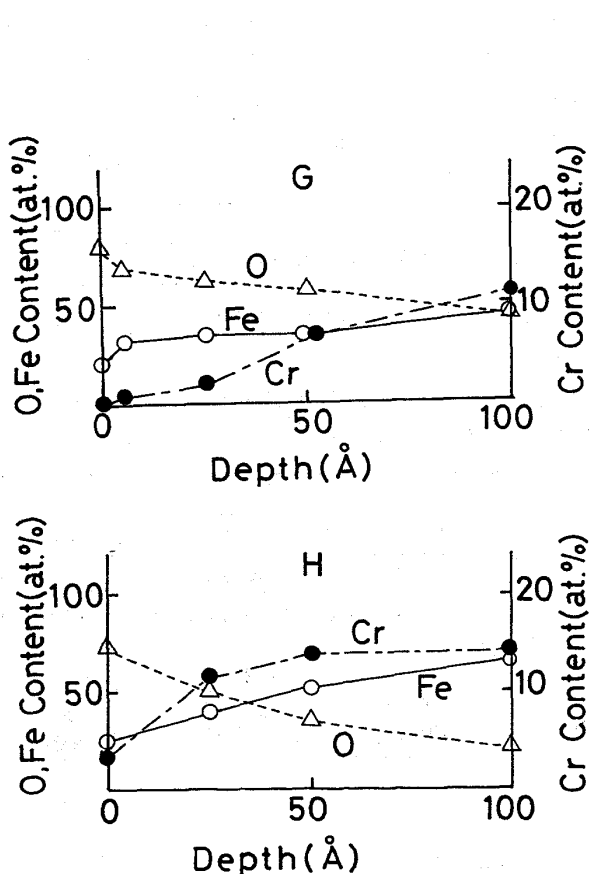


Fig. 2 Depth Profiles of the Oxide layer on Fe-20Cr at Lab. H and G

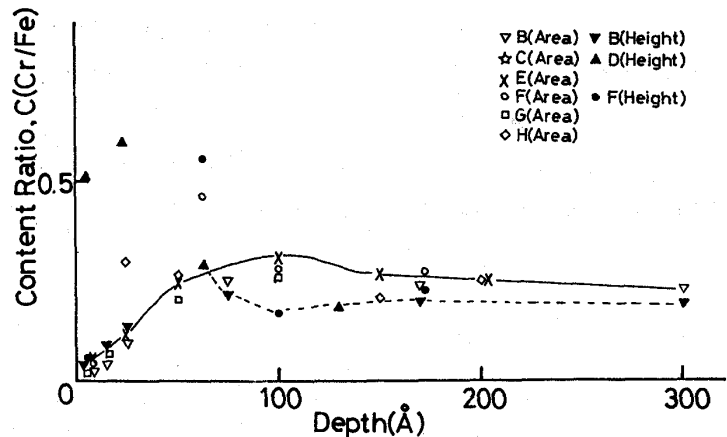


Fig. 3 Depth Profiles of Cr/Fe on Fe-20Cr

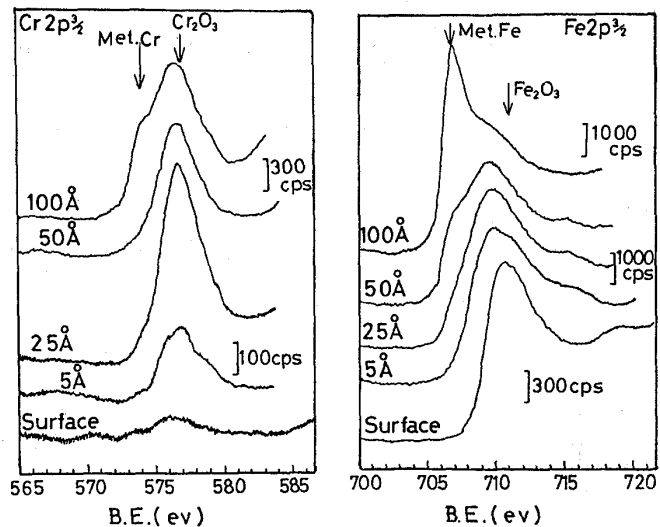


Fig. 4 XPS Spectra of Cr2p and Fe2p on Fe-20Cr

4. 考 察

スペクトル強度をピーク高さで求めた場合とピーク面積で求めた場合では、マトリックスの検量線の勾配値も異なったが、それらを考慮した感度係数を用いても、酸化膜の定量値は異なる傾向を示した。この原因について考察するために、CrとFeの結合状態別にピーク高さとピーク面積の関係を求めた。Fig. 5に、分析所Eのスペクトルを用いて求めた結果を示す。金属状態では、CrとFeのピーク高さが同じであっても、ピーク面積は、Feの方が大きい。これは、マトリックスの検量線の勾配値が、ピーク面積強度で求めた場合よりピーク高さ強度で求めた場合に高かった原因である。また、酸化状態では、金属状態の場合より、Cr、Feともに、同じピーク面積でもピーク高さは小さく測定される。またその傾向は、Feの方がCrより大きい。この結果は、酸化物状態の場合は、CrとFeの定量化をピーク高さを用いて求めると、ピーク面積を用いた時よりCr量が多く算出され、金属状態の場合はその逆であることを示す。

5. 結 論

Fe-10Cr, Fe-20Cr 二元合金を用いてマトリックスおよび酸化膜の深さ方向分析をXPSで共同実験をおこなった。その結果、次のことが確認できた。

(1)マトリックスで求められる検量線の勾配値は、スペクトル強度をピーク高さで求めた時の方がピーク面積で求めた時より大きかった。マトリックスの定量値では、所間の相対誤差は $\pm 11 \sim 12\%$ であった。

(2)酸化膜の深さ方向分析では、深さの設定値に大きな差が存した。定量値の差は、スペクトル強度の求め方から生じ、酸化状態では、ピーク高さで求めた場合、ピーク面積で求めた場合よりCr/Feが高く、金属状態ではその逆であった。

(3)定量化の問題点として、ピーク強度の求め方(バックグラウンドの取り方)と感度係数の関係を明らかにする必要がある。

＜参考文献＞

- 1) K. Hirokawa : Trans. ISIJ, 24 (1984) 663
- 2) J.H. Scofield : J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom., 8 (1976) 129
- 3) S. Evans et al. : J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom., 14 (1978) 341

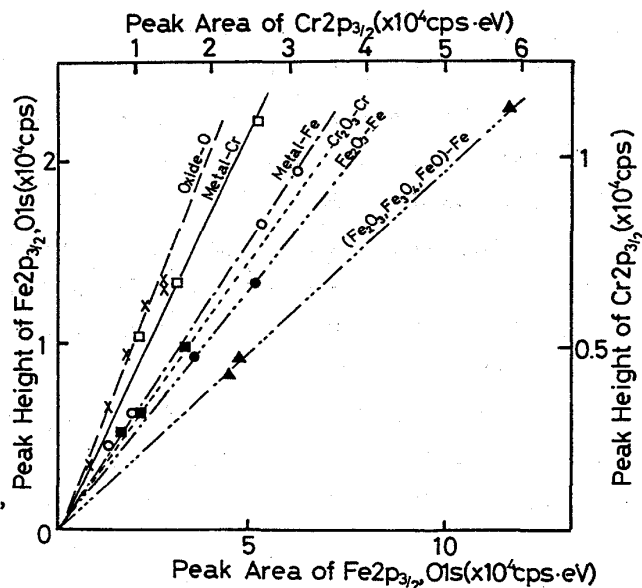


Fig. 5 Relationships between Peak Height and Peak Area of $\text{Fe}2p_{3/2}$ and $\text{Cr}2p_{3/2}$ at Lab. E