

SIMSを用いた鉄鋼試料中カルシウムの定量

藤原 弘康*・村尾 暢俊*²・一瀬 英爾*

Determination of Calcium in Steel by Secondary Ion Mass Spectrometry

Hiroyasu FUJIWARA, Nobutoshi MURAO and Eiji ICHISE

Synopsis : The possibility of applying the Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) to the determination of bulk Ca of low concentration was studied. Ca containing iron alloys of 2.1 to 210 ppm Ca which is determined by wet analysis, a NBS standard sample (53 mass ppm Ca) for instrumental analysis and $^{40}\text{Ca}^+$ ion doped iron samples (10 and 2000 mass ppm at peak concentration) were analyzed by SIMS.

Analyzing the area of $500 \times 700 \mu\text{m}^2$ with O_2^+ primary ion and measuring over 10 spots each sample, one can obtain generally less than 30% for the relative standard deviation of the ion intensity of $^{40}\text{Ca}^+$ normalized with matrix $^{57}\text{Fe}^+$ ion. Analysis of all the three type of samples gave a good linear correlation between relative ion intensity of $^{40}\text{Ca}^+$ and bulk Ca concentration. Under the condition of this work, the relative sensitivity coefficient of Ca to Fe was given 50 and the analytical limit of Ca determination was estimated 0.5 mass ppm Ca.

Key words : element analysis ; low alloy steel ; calcium ; secondary ion mass spectrometry ; ion implantation.

1. 緒言

高純度金属材料中の不純物元素の管理や、活性金属元素が関与する化学反応の制御など、微量元素の定量は重要な課題となっている。著者等は近年、鋼中の非金属介在物のカルシウムの脱酸平衡について熱力学的検討を行っており、これまで報告されている溶鋼中のカルシウム、酸素の溶解度積が既知の熱力学的諸量と一致せず、系統的な記述ができない理由の一つとして、鋼中の微量カルシウムの定量に問題があると考えた。すなわち、通常の湿式分析においては、純水や試薬中に含まれる微量カルシウムが無視し得ない、鋼中のカルシウムの存在形態（過飽和固溶体を形成する、酸化物ないしは硫化物として懸濁しているなど）に関して十分な検討ができない、などの点である。

SIMS (2次イオン質量分析法) は特定の1次イオンビームを試料に照射して、試料から発生した2次イオンを質量分析する方法であり、検出感度が高く微量分析に適している。一方、局所分析手法であるため、特に数ppmオーダーの微量分析手法として不均一多結晶金属試料のバルク定量に対して適用された例は多くない。角山ら¹⁾は鉄鋼材料中の20の元素について定量を行い、50mass ppm ~ 5 mass pctの範囲で標準値とおおむね10%の誤差で一致すると報告している。Tamuraら²⁾³⁾は低合金鋼中の8元素を分析し、その定量に局所熱平衡プラズマモデルの適用を試みた。西ら⁴⁾⁵⁾は鋼中のS, Oなど微量ガス元素の分析にSIMSを適用し、

それぞれ0.6, 1.8mass ppm程度まで定量可能であると報告している。また、最近、小川ら⁶⁾は、カルシウム処理を施したアルミキルド鋼中のカルシウムのSIMSによる定量を試みている。小川らの報告は、鋼中非金属介在物の酸化物カルシウムと溶存カルシウムの分別定量の可能性を示唆している点、イオンドープ試料を標準試料としている点で注目される。しかし、カルシウムの存在形態、分析の定量性など十分検討されていない。

本研究では、カルシウム処理を施したカルシウム含有鉄鋼試料中のカルシウム分析を念頭に、1)SIMSによる鋼中の全カルシウムの定量法の確立、2)イオン注入標準試料のバルク定量分析への適用を目的として、数種類の異なる手順で調製したカルシウム濃度既知の鉄試料についてSIMS分析を行い、分析条件、標準試料の適合性などを検討した。

2. 実験

2.1 分析装置、分析条件

本研究で用いた装置は日立製作所製IMA-3型である。1次イオン種にはイオンイールドが高く、分析元素の存在形態による相違が小さいなどの理由から O_2^+ を用いた。加速電圧は15kVで、おおむね500nAの試料電流を流して、試料表面では直径約130 μm のビーム径になるよう1次イオン光学系を調節した。2次イオンの検出計には、特に微量のカルシウムを定量する場合を考慮して、パルスカウンター方

平成6年5月16日受付 平成6年9月2日受理 (Received on May 16, 1994; Accepted on Sep. 2, 1994)

* 京都大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshidahonmachi Sakyo-ku Kyoto 606-01)

* 2 京都大学大学院生 (現: 住友金属工業(株)) (Graduate Student, Kyoto University, now Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

式を採用した。

分析イオン種はベースメタルであるFeの同位体 $^{56}\text{Fe}^+$ 、 $^{57}\text{Fe}^+$ 、 $^{54}\text{Fe}^+$ 、測定対象元素である $^{40}\text{Ca}^+$ 、および、表面汚染に起因する $^{23}\text{Na}^+$ 、 $^{27}\text{Al}^+$ 、 $^{28}\text{Si}^+$ などである。定量分析に際してはベースメタルを含む特定イオン種などによる規格化が必要であるが、本研究では、上記のFe同位体のうち天然の存在比率が2番めに高い $^{57}\text{Fe}^+$ を採用した。なお、高分解能モードで $^{57}\text{Fe}^+$ 近傍のM/zにてイオン強度の測定を行い、他のイオン種のピークは認められないことを確認した。

試料のカルシウム濃度によって、 $^{40}\text{Ca}^+$ 、 $^{57}\text{Fe}^+$ のイオン種の強度が $10^2 \sim 10^6$ カウント程度になるようそれぞれのイオン種に対する積算時間を調節した。分析対象領域は分析値の代表性を確保するため、走査、分析領域をそれぞれ 500×700 、 $150 \times 210 \mu\text{m}^2$ に設定した。また、分析時の試料室内の真空度はおおむね 10^{-7}Pa 程度であった。

2.2 試料調製方法

SIMS分析に供した鉄試料は溶製試料、NBS標準試料、イオン注入試料の3種類であり、その調製方法は以下の通りである。

(1) 溶製試料

カルシア坩堝(外径17mm、内径14mm、高さ30mm)中に設置した純鉄16~25gを、銀+カルシウム合金とともに密閉タンタル容器内に電子ビーム溶接にて溶接後、1823Kにて加熱、溶解した。このとき、溶鉄中のカルシウム濃度は溶融金属間のカルシウム分配によって平衡論的に調節することができる。18ksの加熱処理後、溶鉄をタンタル容器ごとシリコンオイル中に急冷した。この試料を7~10mm角、原寸1~3mmに切り出し、表面の清浄処理を行った後、SIMS分析へ供した。なお、溶製した鉄試料中のカルシウムの濃度は2.1~210mass ppmの8水準である。これらの濃度はICP湿式バルク分析により決定した。

一般にSIMS分析では表面処理手法の相違による表面性状の違いが分析結果に影響を及ぼす。本研究では耐水研磨紙、 Al_2O_3 バフによる研磨を施した試料、さらに、硝酸(1+50)で45s酸洗浄を施した試料についてSIMS分析を行った。

(2) NBS標準試料

NBSより供給されている蛍光X線分析、発光分光分析用標準試料SRM1254はシリコン低合金鋼(2.9mass pct Si)であり、標準値としてのカルシウム濃度は $53 \pm 3\text{mass ppm}$ である。

(3) イオン注入試料

カルシウムイオンの注入は東レリサーチセンター・イオン注入サービスに依頼して行った。注入エネルギーは200keV($3.2 \times 10^{-14}\text{J}$)、dose量は 5×10^{18} および $1 \times 10^{17}\text{atoms} \cdot \text{m}^{-2}$ の2水準である。

注入母材として用いた鉄は、特に鋼中の非金属介在物の除去を目的として、電解鉄をカルシア坩堝中、脱酸アルゴン雰囲気下で溶解し、1.8ksのアルゴンバブリングに引き続

き、10.8ks間保持して浮上分離を促進後、炉冷することによって調製した。また、dose量が少ない場合の注入母材については、さらに、純鉄中の全酸素量の3倍程度になるようカーボンを追加し、電子ビーム溶解を行った。なお、電子ビーム溶解した試料中の酸素並びに炭素の濃度はそれぞれ14mass ppm、および0.11mass pctであった。

注入前の試料表面は溶製試料と同様、耐水研磨紙、 Al_2O_3 バフによる研磨を行い、特に、dose量が少ない場合には、 Ar^+ を加速電圧10kVにてプレスパッタすることにより注入母材の表面汚染層を除去した。

なお、イオン注入試料の分析箇所の一部についてはSIMS分析後、表面粗さ計によりスパッタされた部分の深さを測定した。

3. 結果および考察

3.1 溶製試料のSIMS分析およびEPMA観察

Fig. 1に溶製試料のdepth profileの一例を示す。横軸はスパッタ時間であり、任意スケールの深さに対応する。定量対象のイオンである $^{40}\text{Ca}^+$ のイオン強度は $^{23}\text{Na}^+$ 、 $^{27}\text{Al}^+$ と同様、表面汚染に起因して表面近傍で高い値を示し、スパッタ時間約1ksまでは時間とともに減少する傾向が認められ、1ks以降はほぼ安定した値を示している。なお、酸洗処理を施した場合、特にカルシウム濃度の高いとき表面に暴露されたカルシウムが鉄より優先的に溶出するため、表面近傍で $^{40}\text{Ca}^+$ の強度が低く、スパッタ時間とともにイオン強度が上昇する傾向が認められた。しかし、後述のように表面処理方法の相違によらず、一定時間のスパッタ後のカルシウムイオン強度はほぼ安定した値を示し、また、イオン強度が安定するまでに要するスパッタ時間に明瞭な差は認められなかった。

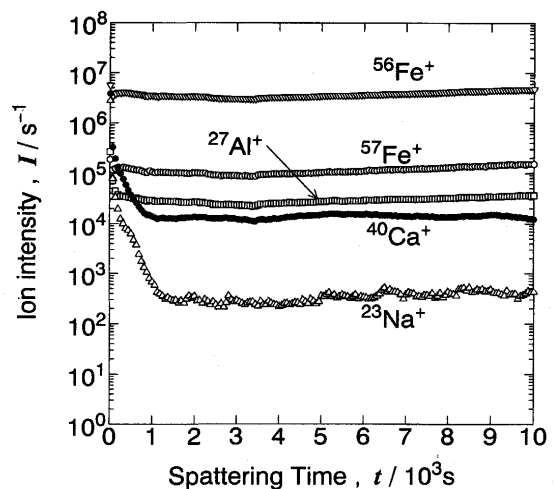


Fig. 1. Depth profiles of $^{23}\text{Na}^+$ 、 $^{27}\text{Al}^+$ 、 $^{28}\text{Si}^+$ 、 $^{40}\text{Ca}^+$ 、 $^{57}\text{Fe}^+$ 、 $^{56}\text{Fe}^+$ 、 $^{54}\text{Fe}^+$ ions in the iron sample of 20 mass ppm Ca, which was prepared by the authors.

バルクのカルシウム濃度が異なる8試料それぞれについて異なる10箇所での分析を行い、各depth profileからイオン強度が深さに対してはほぼプラトーを示すときの相対イオン強度 $I(^{40}\text{Ca}^+)/I(^{57}\text{Fe}^+)$ を決定し、その平均、および、標準偏差を試料のバルク濃度に対応する相対イオン強度の測定値、および、誤差として採用した。Fig. 2に溶製試料(13 mass ppm Ca)の10箇所における $^{40}\text{Ca}^+$ 相対イオン強度と $^{57}\text{Fe}^+$ のイオン強度、 $I(^{57}\text{Fe}^+)$ との関係を示す。図中の各測定点に付けたエラーバーは各分析点における相対イオン強度の対数の標準偏差を示す。2種類の表面処理方法での相対イオン強度比、および誤差の幅とも明確な相違は認められなかった。カルシウム濃度が異なる8水準の溶製試料、それぞれ10箇所での測定した $\log \{I(^{40}\text{Ca}^+)/I(^{57}\text{Fe}^+)\}$ の標準偏差は0.07~0.25程度であった。また、2次イオン強度が2桁程度異なる場合があるが、 $^{40}\text{Ca}^+$ の相対イオン強度が規格化イオン種の強度： $I(^{57}\text{Fe}^+)$ に依存する傾向は認めら

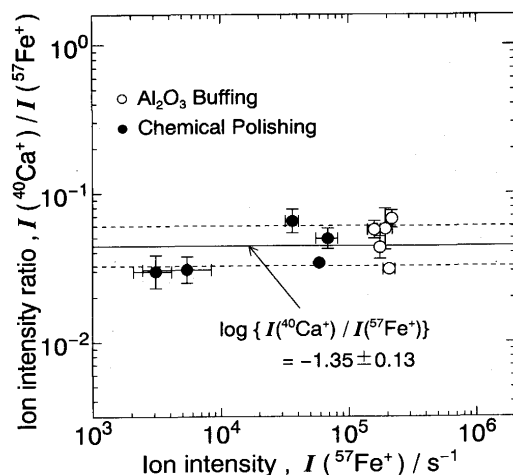


Fig. 2. Relation between relative ion intensity of $^{40}\text{Ca}^+$ and ion intensity of $^{57}\text{Fe}^+$ in the iron sample of 13 mass ppm Ca, which was prepared by the authors.

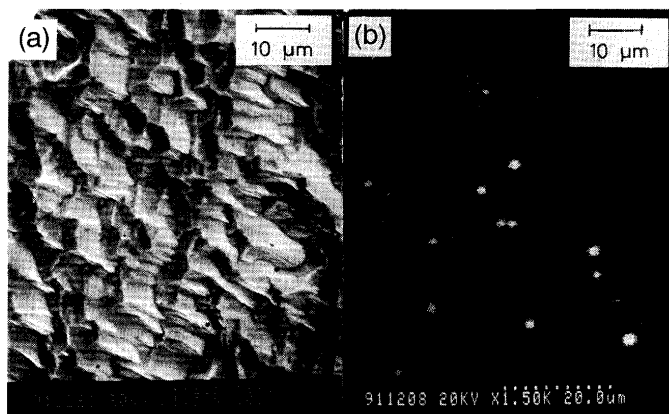


Fig. 3. EPMA analysis of melted sample (140 mass ppm Ca) after O_2^+ ion sputtering (a) secondary electron image, (b) characteristic X-ray image of Ca- $\text{K}\alpha$.

れなかった。

Fig. 3-aは、試料表面をSIMSによりスパッタした溶製試料(140mass ppm Ca)の2次電子線像であり、Fig. 3-bは同一視野でのカルシウムの特性X線による面分析結果である。試料中には直径約1~2 μm の球状の小孔がランダムに分布(Fig. 3-a)しており、これらの小孔の位置する場所にカルシウムの存在が確認(Fig. 3-b)できる。

1823Kにおいて溶鉄中にカルシウムは最大300mass ppm⁸⁾程度溶解する。溶鉄が凝固する際には、一般に溶質元素の溶解度が温度の低下とともに減少するため、溶質元素の析出あるいは過飽和固溶体の形成といった現象が起きる。

溶製試料は固体鉄中に金属カルシウムが析出した不均一試料であるが、析出したカルシウム粒が分析領域中に200個程度と多数存在するため、イオン強度の測定値は平均的に一樣な値(イオン強度比の対数の標準偏差で0.07~0.25)を示している。このことから溶製試料の不均一性は鉄中カルシウムのバルク分析を行う上では定量分析に影響を及ぼしていないと考えられる。

3・2 NBS標準試料のSIMS分析およびEPMA観察

溶製試料と同様の手順により決定したNBS標準試料の10箇所の測定点での $^{40}\text{Ca}^+$ の相対イオン強度をFig. 4に示す。溶製試料同様、表面処理によって相対イオン強度の測定値に明確な差は認められなかったが、溶製試料に比べて測定箇所による相対イオン強度のバラツキが若干大きい。

NBS標準試料は発光分光分析、蛍光X線分析用標準試料であり、その用途に限り試料の均一性が保証されている。しかし、試料中のカルシウムの存在形態、分布状況は不明であり、SIMSによる定量分析に適用する場合には、それらの把握が不可欠である。

Fig. 5-aおよび5-bは Al_2O_3 バフ研磨を施したNBS標準試料の2次電子線像および同一視野でのCa- $\text{K}\alpha$ の特性X線による面分析結果である。Fig. 5-aからNBS標準試料中には数

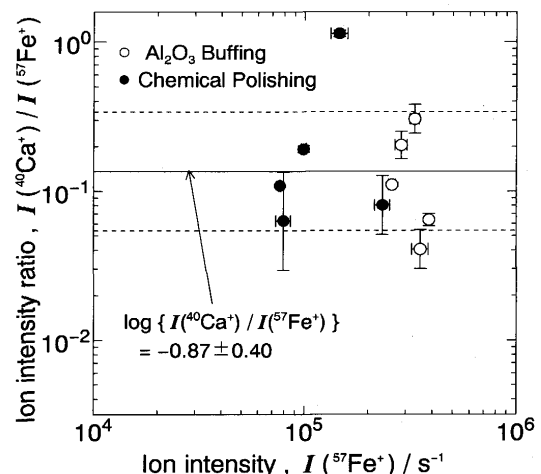


Fig. 4. Relation between relative ion intensity of $^{40}\text{Ca}^+$ and ion intensity of $^{57}\text{Fe}^+$ in NBS standard sample (SRM-1254).

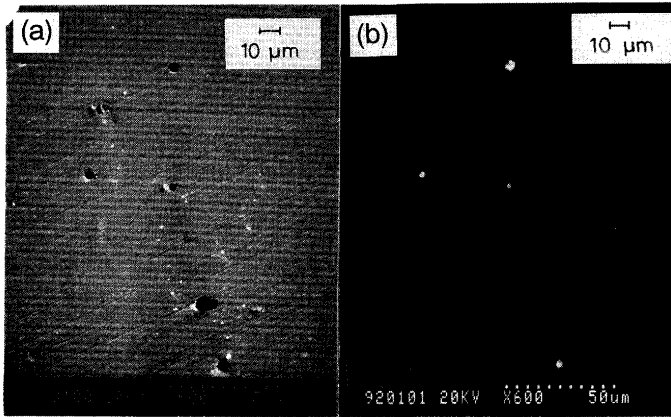


Fig. 5. EPMA analysis of NBS standard sample (53 mass ppm Ca) polished with Al_2O_3 buffing (a) secondary electron image, (b) characteristic X-ray image of Ca-K α .

μm オーダーの析出物が存在していることがわかる。Fig. 5-bの特性X線像から、これらの析出物の一部についてはカルシウムが存在していることが確認できる。カルシウムの存在が確認できる比較的大きな析出物についてEDX分析により存在する元素を調査した所、この介在物中に存在する元素としてAl, S, Ca, Mnなどが確認された。これらのことからカルシウムは主としてマンガンなどとともニサルファイドとして析出して、鋼中に存在していると考えられる。

これらの析出物の分布状態から見積もと分析領域(150×210 μm)内には2ないし3個のカルシウム含有析出物しか存在しないことになり、各測定点で存在する介在物の個数によって測定結果が大きく変動する可能性がある。これが、Fig. 4に示したように、異なる測定点での相対イオン強度の標準偏差が0.4程度と溶製試料の0.07~0.25よりも大きな値となっている原因であると考えられる。

3.3 イオン注入試料のSIMS分析

イオン注入試料の $^{40}\text{Ca}^+$ のdepth profileの一例をFig. 6に示す。図中○は相対イオン強度の測定値であり、破線および●は後述のガウス分布を表す計算値および補正值である。なお、横軸はSIMS分析後のクレータ深さの測定値と全分析時間から算出した。

深さ x におけるカルシウム濃度は、同位置における相対イオン強度： $I_r(x)$ およびその深さ方向全領域の積分値： $\sum I_r(x)$ を用いて、次式

$$[\text{mass ppm Ca}(x)] = \frac{I_r(x) (D/\text{atoms}\cdot\text{m}^{-2})}{\{\sum I_r(x)\} (r/\text{nm})} \times \frac{(M_{\text{Ca}}/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})10^{-15}}{(N_{\text{A}}/\text{mol}^{-1})(\rho_{\text{Fe}}/\text{g}\cdot\text{m}^{-3})} \dots\dots\dots (1)$$

で与えられる。ここで、 r は単位分析時間あたりにスパッタされた深さ、 D は注入量、 N_{A} はアボガドロ数、 M_{Ca} はカルシウムのモル質量、 ρ_{Fe} は鉄の密度である。一方、いわゆるLSS理論⁹⁾によれば深さ方向の濃度分布はガウス分布で表される。

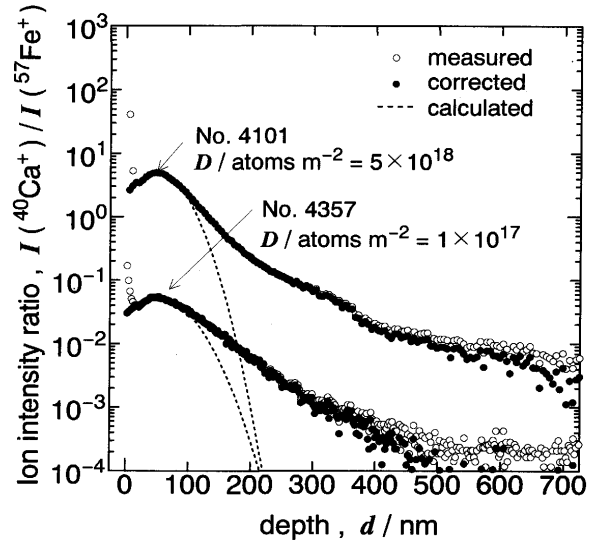


Fig. 6. Depth profiles of $^{40}\text{Ca}^+$ ion in Calcium implanted samples. ○ and ● denote the measured and the corrected values, respectively. Dash lines were calculated by assuming the LSS theory.

すなわち、 $N(x)$ を表面からの深さ x の位置における注入原子の濃度とすると

$$N(x)/\text{atoms}\cdot\text{m}^{-3} = \frac{(D/\text{atoms}\cdot\text{m}^{-2})}{(2\pi)^{1/2} \cdot (\Delta R_p/\text{nm}) 10^{-9}} \times \exp\left\{-\frac{\{(x/\text{nm}) - (R_p/\text{nm})\}^2}{2(\Delta R_p/\text{nm})^2}\right\} \dots\dots\dots (2)$$

である。ここで、 R_p は最大濃度の深さ(平均投射飛程)、 ΔR_p はその標準偏差である。Fig. 6の例では注入カルシウムのmaxピークは深さ約50nm程度の位置にある。ピーク位置近傍(20~100nm)のカルシウム高濃度領域では、深さ方向のカルシウム濃度分布は、ほぼガウス分布になるとみなすことができる。しかし、表面近傍、および、深さ200~500nmの位置では表面汚染に起因する相対イオン強度の上昇が認められ、特に表面から10nm以下の表面極近傍では、表面汚染に起因する相対イオン強度が、注入によるピーク位置での相対イオン強度を上回る場合もある。

このようにカルシウムの相対イオン強度の測定値には、表面汚染に起因する誤差が含まれるため、(1)式により相対イオン強度をカルシウム濃度に関連づける場合には積分強度に正誤差を、従って、カルシウム濃度に負の誤差を与える要因となる。さらに、500nm以上におけるバックグラウンドの強度も同様に積分強度に正誤差を与える可能性がある。そこで(1)式を用いてピーク位置でのカルシウム濃度を決定するに際して、0~100nmのdepth profileは(2)式で表されると仮定し、以下の手順で積分強度の補正を行った。

① $^{40}\text{Ca}^+$ の相対イオン強度の最も高いところをpeak位置($x=R_p$)とする。

②相対イオン強度が深さ方向で変化しなくなる領域での、その平均値をバックグラウンドとする。

③すべての位置での相対イオン強度からバックグラウンドを差し引く。

④(2)式は $x=R_p$ における相対イオン強度を用いて、

$$I_r(x) = I_r(R_p) \cdot \exp\left\{-\frac{\{(x/nm) - (R_p/nm)\}^2}{2(\Delta R_p/nm)^2}\right\} \dots (3)$$

に書き換えられるので、(3)式に特定の ΔR_p を与えることにより濃度プロファイルを試算する。

⑤表面汚染の影響が比較的少ない深さ20~100nmの範囲において、実測した相対イオン強度と④で試算した相対イオン強度との差の2乗和が最小となるよう ΔR_p を決定する。

⑥⑤で決定した ΔR_p を用いてプロファイルを計算(Fig. 6中破線)し、表面から20nmまでの相対イオン強度を計算値で置き換える。

この手順による補正プロファイルはFig. 6中で●に対応する。本研究では注入量2水準、計5分析箇所での測定についてピーク位置のカルシウム濃度を求めたが、その補正結果はTable 1のとおりである。補正を行わない場合のカルシウム濃度は補正値に対して13~32%程度、低値を与えていることになった。また、 ΔR_p の値は注入イオン種、加速電圧が同一であればほぼ同程度の値となることが期待されるが、 ΔR_p は注入量が多い場合に若干低値を示す傾向が認められる。この傾向は、試料の作製・分析条件の変動(試料ごと、注入場所ごとに結晶方位が異なるなど)、分析後のスパッタされた部分の深さ測定の誤差に起因するものと考えられる。

2水準の注入試料のうち、特に注入量の少ない試料については、注入前に Ar^+ でプレスパッタを行って表面を清浄した。Fig. 6に示した $^{40}Ca^+$ のdepth profileから、深さ0~10nmにおいて、プレスパッタを行った低濃度注入試料(No. 4357)は、高濃度注入試料(No. 4101)に比べて、カルシウムの相対イオン強度は約1.5~2桁程度低く、特に注入量が少ない場合には、プレスパッタが有効な手段であると考えられる。表面汚染の影響の排除・改善はイオン注入時の注入エネルギーを上昇させ、 R_p を大きくすることも有効である。本研究で調製した試料は注入エネルギーを依頼の装置

Table 1. Calculated ΔR_p and the max. Ca concentration of the ion implanted samples.

No.	spatter rate nm/scan	R_p nm	ΔR_p nm	$I_r(R_p)$	$\Sigma I_r(x)$	mass ppm Ca corrected	measured
dose amount, $D/atoms \cdot m^{-2} = 5 \cdot 10^{18}$							
4101	1.31	47.3	37.1	5.03	89.4	1812	1240
4102	1.04	37.3	31.9	5.94	109	2220	1670
dose amount, $D/atoms \cdot m^{-2} = 1 \cdot 10^{17}$							
4357	1.15	50.6	46.5	0.0523	2.77	13.9	12.0
4358	1.05	50.4	42.9	0.0697	4.03	13.9	11.9
4360	1.36	59.8	42.1	0.0639	3.34	11.9	9.89

として最高値である200keVとして注入したにもかかわらず、注入深さは $R_p=35\sim60nm$ 程度しか得られなかった。

加速電圧の大きな変化、1次イオン源の交換など装置上の問題から現状では困難であるが、分析に使用するSIMS装置内で、①プレスパッタによる表面清浄、②測定対象元素のイオン注入、③イオン注入標準試料の深さ方向分析、④測定対象試料の深さ方向分析、といったシーケンス作業を行うことが可能になれば、通常では得られないオーダーの微量の標準試料を調製でき、SIMSによる微量元素の定量的可能性が広がることを期待される。

3.4 定量性、定量限界および分析感度

SIMS分析により決定した2次イオン強度比と、標準試料の既知濃度又はICPによる化学分析により決定した試料中のカルシウム濃度の関係をFig. 7に示す。図中に記したエラーバーは、溶製試料については10箇所測定した相対イオン強度の標準偏差、およびICP分析のくり返し誤差であり、NBS標準試料のカルシウム濃度については標準値に記載された誤差を示している。

NBS標準試料の相対イオン強度の標準偏差は溶製試料に比べて若干大きいですが、3種類の試料はいずれも傾き1の直線関係

$$\log \frac{I(^{40}Ca^+)}{I(^{57}Fe^+)} = \log[\text{mass ppm Ca}] - 2.48 \dots (4)$$

で表しうると見なすことができ、SIMS分析により決定した相対イオン強度は試料中のカルシウム濃度に比例することが確認できた。なお、ICPでの定量下限は7 mass ppm程度と見積もられたため、(4)式の検量線は試料中カルシウム濃度が10ppm以上の測定結果を元に決定した。不均一試料のSIMSによる定量分析においては析出物の生成によりイオンイールドが変動する場合がありますが、本研究の測定条件下では相対イオン強度と濃度の間には同一の比例関係が成立

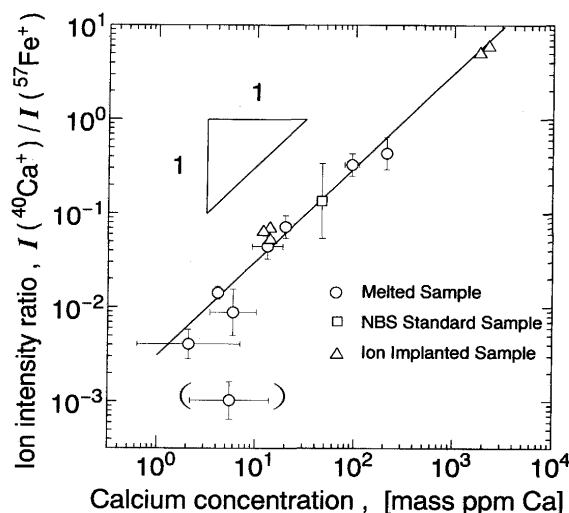


Fig. 7. Relation between relative ion intensity of $^{40}Ca^+$ and calcium content in mass ppm.

しており、カルシウムの存在形態によるイオンイールドの変化は認められなかった。したがって、イオンイールドの違いを利用するカルシウムの態別定量は実現の可能性が少くない。

本実験条件下ではICPの定量限界の制約から相対イオン強度比と濃度との間の比例関係を実験的に確認する範囲は数mass ppm程度までである。そこで、SIMSの定量下限はバックグラウンドの 10σ により評価した。本研究で得られたカルシウムの相対イオン強度の最も低い試料(dose量 1×10^{17} atoms \cdot m $^{-2}$ のイオン注入打ち込み母材)のバックグラウンドの相対イオン強度は 4.0×10^{-4} でその標準偏差は 1.6×10^{-4} であった。この 10σ を(4)式から重量濃度に換算すると定量限界は0.5mass ppmとなる。

また、(4)式で表される直線と測定値の対数とのずれは、最大で0.21、平均は0.10となった。測定値の相対誤差を次式

$$\frac{\Delta[\text{mass ppm Ca}]}{[\text{mass ppm Ca}]} = 2.303 \Delta \log[\text{mass ppm Ca}] \quad \dots (5)$$

で見積もると、おおむね23%になる。

SIMSで分析感度を吟味するとき、1次イオン電流など測定条件の変動があるため、特定元素(イオン)の感度を相対値で、特に、鉄ベースの合金系では鉄に対する相対感度で評価するのが最も妥当である。Feに対するCaの相対感度係数： K_{Ca} は、イオンの検出感度を $S^{(m+)}$ 、試料中のi成分の原子分率を $X(i)$ として、次式

$$K_{Ca} \equiv \frac{S(^{40}\text{Ca}^+)}{S(^{57}\text{Fe}^+)} = \frac{I(^{40}\text{Ca}^+)}{I(^{57}\text{Fe}^+)} \cdot \frac{0.217}{0.917} \cdot \frac{X(\text{Fe})}{X(\text{Ca})} \quad \dots (6)$$

で与えられ、ここに実測した(4)式の関係を用いると K_{Ca} は50となる。角山ら¹⁾は本研究と同様1次イオンに O_2^+ を用いて、鉄中の11元素の相対感度係数を報告しているが²⁾、それらのうち最も相対感度係数が高い、Al($K_{Al}=9.6$)に比べると、Caの相対感度係数は5倍程度の値となっている。2次イオン検出系などの測定条件に相違があるため一概にはいえないが、カルシウムは $^{40}\text{Ca}^+$ へのイオン化効率が大変高く、微量分析に有利であると考えられる。

4. 結論

イオン注入試料を含む数種類のカルシウム濃度既知の鉄試料のSIMS分析を行い、以下の知見を得た。

1) 微細な金属カルシウム粒を含む溶製試料について、10箇所深さ方向分析を行った結果、 $^{40}\text{Ca}^+$ の相対イオン強度の相対標準偏差はおおむね30%程度であった。

2) カルシウムの相対イオン強度と鉄中全カルシウム濃度との間に比例関係が成立することを実験的に確認した。このとき、バックグラウンドレベルから見積もられる定量限界は0.5mass ppm、また、鉄に対するカルシウムの相対感度係数は50であった。

3) イオン注入試料の $^{40}\text{Ca}^+$ の相対イオン強度とカルシウム濃度の関係は、溶製試料、NBS標準試料のそれぞれと一致し、イオン注入試料を10mass ppm程度の標準試料として適用できることを確認した。

SIMSのオペレーション、解析・検討に関して京都大学工学部博士課程 竹下博之氏に、イオン注入試料の分析に関してコベルコ科研(株)源内規夫氏に貴重な討論、助言、コメントを賜った。また、タンタル坩堝の電子ビーム溶接には住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 西隆之、内原誠両氏のご助力をいただいた。記して謝意を表します。

なお、本研究の遂行にあたっては文部省科学研究費の支給を受けた。

文 献

- 1) 角山浩三, 大橋善治, 鈴木敏子, 鶴岡一夫: 鉄と鋼, **60** (1974), p.1989
- 2) R.Shimizu, T.Ishitani, T.Kondo and H.Tamura: Analytical Chemistry, **47** (1975), p.1020
- 3) T.Ishitani, H.Tamura and T.Kondo: Analytical Chemistry, **47** (1975), p.1294
- 4) 西 隆之, 佐野忠徳, 竹下博之, 大石敏雄, 小野勝敏: 日本金属学会誌, **54** (1990), p.692
- 5) 西 隆之, 大石敏雄, 小野勝敏: 日本金属学会誌, **54** (1990), p.466
- 6) 小川兼広, 福崎良雄, 小山伸二: 日本学術振興会 製鋼19委員会 鋼中非金属介在物小委員会 第3回研究会 提出資料, (1991, 1, 30), No.介-12, p.11
- 7) O.Kubashewski and C.B.Alcock: Metallurgical Thermochemistry 5th ed., (1983), p.360 [Pergamon press]
- 8) M.Koehler, H.J.Engel and D.Janke: Steel Research, **56** (1985), p.419
- 9) 岩木正哉: イオン注入, 材料のプロセス技術[1] (堂山昌男, 山本良一編), (1987), p.203 [東京大学出版会]