

討18

冷延鋼板のIMA, AES及びESCAによる表面分析技術

新日本製鐵(株)基礎研究所

○井上 泰, 前田重義

小林 尚

1. 緒 言

冷延鋼板の表面及び表面層は内部と異った組織をもつことが知られており、最近の表面分析技術の進歩によりその挙動が詳しく調べられるようになった。これらの具体的内容としては表面汚れから溶質原子の偏析、第2相の析出、酸化等いろいろあり、鋼板内部の粒界偏析とか単純な自由表面への偏析に比べ複雑である。ここでは同一試料をIMA, AES, ESCAにより測定した結果を中心に、このような冷延鋼板の表面分析としての信頼性、各機器の特徴を比較して述べる。

2. 実 験

2.1 試料

厚さ0.8mmの冷延されたりムド鋼を用い、実験室で脱脂・焼鈍を行った。いろいろな条件で焼鈍した中から比較的表面のきれいな試料(A)と表面に元素の濃縮の顕著にみられる試料(B)を選んで分析の比較試料とした。同一の板のすぐ隣りあう場所からIMA, AES, ESCA測定用のサンプルを切出した(試料サイズはIMA測定用が7mm×7mm, AES測定用が8mm×15mm, ESCA測定用が7mm×7mmである)。アセトンで洗滌した後表面分析の測定に供した。

2.2 IMA測定条件

測定に用いた装置は日立製のIMA 2型で、測定条件は次の通りである。

1次イオン加速電圧	12 kV	1次ビーム電流	2.2×10^{-7} A	
1次イオン種	O_2^+	1次イオンビーム径	1 mm ϕ	
真空度	6×10^{-7} Torr,	スパッタリング速度	10 Å/min,	固定ビームで測定

2.3 AES測定条件

測定に用いた装置はPhysical Electronics Industries社のSAM(Scanning Auger Microprobe)で、測定条件は次の通りである。

1次ビーム加速電圧	5 kV	1次ビーム電流	3.0×10^{-6} A
変調エネルギー	6 eVp-p	真空度	6×10^{-10} Torr

深さ方向のプロファイルはAr⁺スパッターにより表面層を剝離しては測定することにより求めた。

2.4 ESCA測定条件

測定に用いた装置はVG社のESCA Mark IIで、測定条件は次の通りである。

X線電圧	12 kV	電流	20 mA
対陰極	{ Al (1486 eV) Mg (1254 eV) }	ビーム径	約 5 mm ϕ
		真空度	4×10^{-9} Torr

深さ方向のプロファイルはAESの場合と同じ方式で求めた。

3. 測定結果と検討

測定結果を図1～図12に示す。

以下これらの結果を表面分析機器について一般的特徴とあわせて検討する。

(1) 検出感度

まず最も重要なのは検出感度及び検出下限である。各機器のおよその検出下限は次の通りである。

AES ~ 0.1 % , ESCA ~ 0.5 % , IMA ~ 0.01 % ~ 1 ppm

IMAは元素によって感度が大きく変わる。EPMAと比較したIMAの感度図によれば¹⁾、冷延鋼板の表面層に濃縮されると報告されているSi, Mn, Al, Crなどに対しては極めて感度が良く好都合である。

AESの感度はC, P, S, B, O, Nなどの軽元素に対しては良く、Ni, Mn, Cr等の元素に対しては比較的悪い。但し冷延鋼板ではAESの感度でPが検出されたことはないので以下Pについてはふれない。ESCAとAESを感度だけ比べると一般にはAESの方が良いがMn, CrについてはESCAの方がかなり良い²⁾。

実測結果についてみると、図3・図7にみられるように比較的表面性状の良い板ではSi, Al, Mn, Cr等はAES, ESCAでは殆んど検出不可能である(Mnについては図6にみられるようにESCAでは検出できる)がIMAでは表面偏析が明瞭に測定される(図1)。但しこれだけの検出感度が必要かどうかは表面諸特性との関係で定まるものである。IMAの高感度の第2の利点はマトリックスの濃度と表面濃度の比がわかる点である。即ち、AES, ESCAでは表面層の濃度はわかっていても(図4, 図8~12)深さ方向の分布をとるとマトリックスの濃度は検出限度以下になり直接この比がわからない。次に述べる相対感度比を用いれば一応濃度が求まるが、低い濃度のところでの正確なプロファイルは求められない。

CについてはIMAの感度が低いこと及びCは特にその状態が重要であることからAES又はESCAを用いる方が良い。

(2) 定量性

まず元素が検出できるかどうか重要で、次にはその定量性が問題になる。一般にはIMAが最も定量性が良いとされている。AESでも主成分により感度は変わるが各成分毎に濃度とピーク高さの間には比例関係がよく成立ち、それぞれ用いる鋼成分に近い成分についての相対感度因子を用いれば比較的定量性は良く実用的にあまり問題はない³⁾。

IMAでもFeと鉄の酸化物からではFeの2次イオンの生成効率が異なる⁴⁾。従って表面酸化皮膜中の各元素の定量は I_{M^+}/I_t では不十分である。正確には酸化物中のイオン生成効率を別に測定しておく必要がある。但し酸化物中での相対精度は良い⁵⁾。従って、表面諸特性との関係を論ずる場合は相対精度が良いので十分である。

冷延鋼板の表面についてはESCAで定量性を議論するほどの元素量ではない。

(3) 化学的な情報

元素の濃度だけでなく化学結合状態が重要なときはESCAが最も適している。実用的には対象とする元素のESCAによる感度と結合状態の差による化学シフトの大きさによって情報がえられるかどうかきまる。実際どの程度のことかわかるかは図6~図11から推定がつく。図6, 図9はMnについての結果であるが、明らかに表面層ではMnは酸化物になっている。図7, 図10はSiについての結果であるが図10程度のSiがあればそれが酸化物になっていることがわかる。Alも酸化物のシフトは十分あるが量が少ないので解析できない。一方Feも化学シフトが大きく、図11に示すように表面皮膜中では酸化状態で中に入ると金属Feに変わっていくことがわかる。図9と図11を比較するとFeが金属状態になっている深さのところでも金属Mnは殆んどみられず酸化状態にあることがわかり、Mnが選択酸化されることを裏付けている。

一方AESでも一部のものについては化学結合についての情報がえられSiとSiO₂, AlとAl₂O₃の区別は可能である。図4のSiはすべてSiO₂としてのSiであり表面層に濃縮したSiはSiO₂になっていることがわかる。

IMAでは今のところ化学結合についての情報はえられない。但し一旦ESCAなどで確かめておけば酸化皮膜中のSi, Al, Mn等は酸化状態で存在していることは明らかであるから実用的にはIMAで定量的にわかれば十分と思われる。もっともFe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, O²⁻, OH⁻などの差が冷延鋼板の特性に微妙に影響すれば別であるが。

Cについては事情が異なる。Cは他の元素と異って表面汚れによるものがあり、またグラフアイト析出が

起る。内部では同時にセメントタイトの析出が生じている。従って化学的情報がわからないと十分ではない。幸いAESではCの感度が良くまた状態分析にも適している。グラフアイトとセメントタイトでピークの形が明瞭に異なる。図12に示すように最表面ではグラフアイト、内部ではセメントタイトになっている。一般に測定の際真空度が悪いとCO, H₂Oの表面吸着がありそれらが表面層で電子ビームにより解離されるためC, Oについては信頼性が乏しくなる。本装置では純鉄のへき開面（一般に非常に表面活性である）でもほとんどC, Oは検出されず測定中の汚染の心配は全くない。Cの相対感度因子は非晶質中に沢山固溶させた試料について求められている³⁾。

(4) 深さ方向の情報

いずれの方法もAr⁺スパッタリングにより表面層を剝離しては測定（IMAは本質的にスパッタしながらの測定）することにより表面から深さ方向への各元素の濃度のプロファイルがえられる。このようにしてえられた結果の信頼性についてはまず第1に各方法でどれ位の厚みの平均的情報を与えているかが問題になる。IMAでは十分ゆっくりスパッタすれば1原子層ずつの分析ができる。AES, ESCAについては10~40Åといわれている。原理的にはescape depthがわかっているにもかかわらず濃度分布と濃度を同時に求めることはできないが、冷延鋼板の場合は表面付近の濃度変化が比較的ゆるやかであるのでまず問題ない。次に深さの信頼性であるが、各方法では次のようにして深さ（単位時間に剝離される深さ）を求めている。

IMA: 304について長時間一定条件でスパッタしその深さを干渉顕微鏡で求める。

AES: 304について同様にスパッタしその深さを触針型粗度計で求めた。

ESCAについては行っていないがAESと類似と考えられる。このようにして求めた深さの信頼性の目安の1つとしてエリブソメーターにより測定した酸化膜厚と図2, 図4のC, その他の元素のプロファイルを対応させると非常によく一致しかなり信頼できるものと考えられる。正確にはFeと酸化物, Feとその合金ではスパッタ速度が異なるのでそれぞれについて求めておかなければならない。

スパッタにおける最大の問題は結合状態の変化が生ずる可能性である。原理的には最表面（スパッタしない状態）しか信用できない。スパッタすると中の方で金属状態になっているのかそれとも還元されて金属状態になったのか今のところ確かめられない。もう1つの問題は選択スパッタの可能性である。Mo以外はあまり顕著ではないが⁶⁾一応注意しておく必要はある。

(5) その他

表面は2次元的にも決して均一なものではない。AESは1次ビームが電子なのでビームを絞り面内の分布についての情報がえられるが、本装置ではビーム径は3μ以上で十分なのでふれない。

4. まとめ

	検出下限	定量性	化学的情報	深さ方向	空間分解能	C, O	測定時間
IMA	◎	○	×	○	△	×	○
AES	○	○	△	○	○	◎	△
ESCA	△	△	◎	○	×	○	×

〔引用文献〕

- 1) 白岩, 藤野, 村山: 住友金属, 26 (1974) 470
- 2) L. J. Brillson and Gerald P. Caesar: J. A. P. 47 (1976) P. 4195
- 3) 小林: 日本金属学会報, 17 (1978) NO. 1, P. 26
- 4) 小林, 鈴木, 柳沢, 湯川: 日本学術振興会第141委員会第13回研究会資料 NO. 137 (1977. 9. 2)
- 5) 角山, 鈴木: 日本金属学会講演概要 (1978. 4) (304)
- 6) 小俣, 小林, 湯川: 日本金属学会講演概要 (1977. 10) (286)

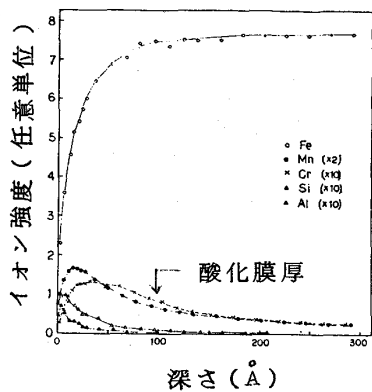


図1 IMA測定結果(A)

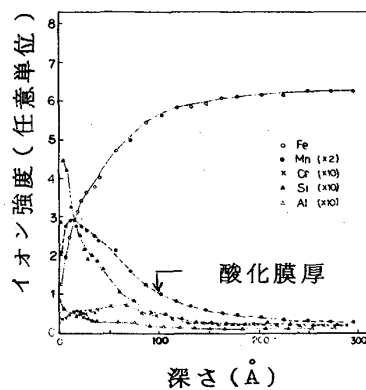


図2 IMA測定結果(B)

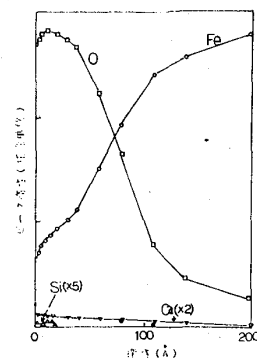


図3 AES測定結果(A)

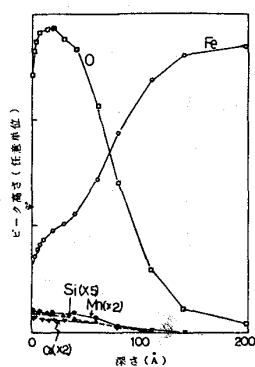


図4 AES測定結果(B)

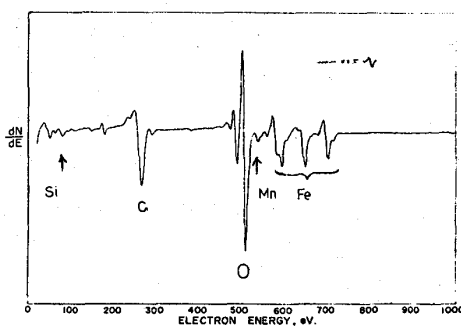


図5 AESスペクトル(B)

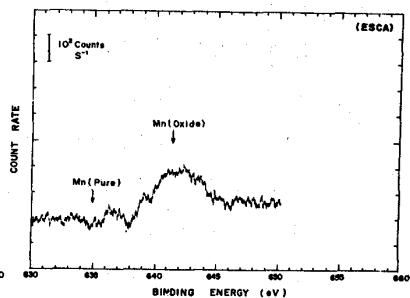


図6 ESCA (Mn, A)

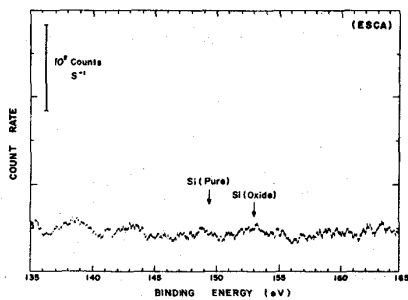


図7 ESCA (Si, A)

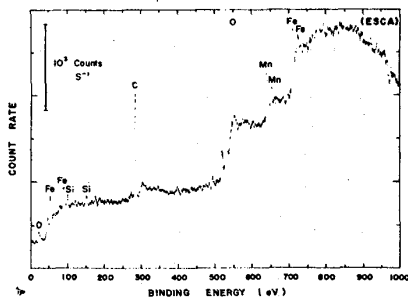


図8 ESCA (ワイド, B)

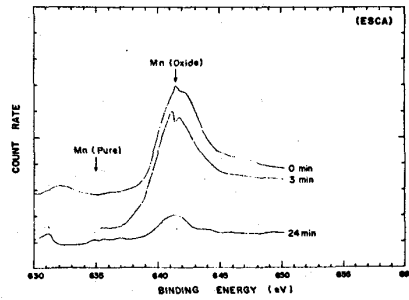


図9 ESCA (Mn, B)

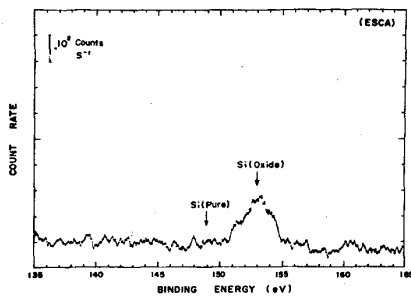


図10 ESCA (Si, B)

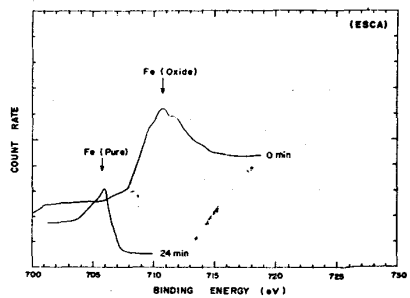


図11 ESCA (Fe, B)

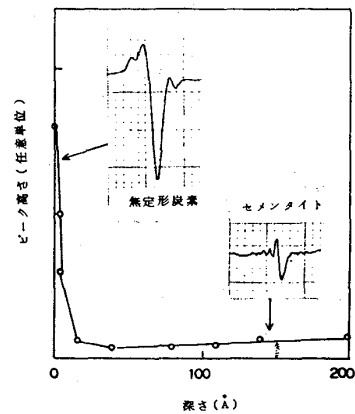


図12 AES (C, B)