

鉄鋼表面分析

解説

広 川 吉 之 助*

Surface Analysis for Iron and Steel

Kichinosuke HIROKAWA

1. はじめに

Modern Method of Surface Analysis のタイトルで雑誌 Surface Science が 25 (1971), p. 1~223 にわたる特集号を出した時には、電子線回折, AES (Auger Electron Spectroscopy), EPMA (Electron Probe Micro-analysis), SEM (Scanning Electron Microscopy), SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), ISS (Ion Scattering Spectroscopy) そして表面電子状態の測定などが掲載されていた。そのなかで取り扱われている表面の範囲は、いわゆる一原子層周辺の表面でなく EPMA で測定される実際的な表面範囲であり、測定法は現在も実用化されている方法が多い。

ちょうど 20 年経過して、鉄鋼分野ではどんな表面分析法が採用されるであろうか。鉄鋼製錬で多用されている化学反応の多くに固体表面が関与しており、EPMA で測定する表面範囲、すなわちミクロン程度までの深さとなると、次に述べるような各種表面測定法が採用されている。

採用されている部所として、研究、開発、現場などの区別を考えなければ、方法として表面観察、表面組成分析、表面原子配列と構造決定と簡単に分けることができ、

1) 表面観察

光学顕微鏡, SEM, TEM (Transmission Electron Microscopy)

2) 組成分析

EPMA, AES, XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), SIMS, GDOS (Glow Discharge Optical Spectroscopy), ISS, TRFX (Total Reflection Fluorescence X-ray Analysis)

3) 原子配列, 構造

LEED (Low Energy Electron Diffraction), STM (Scanning Tunnelling Microscopy), 赤外分光, APFIM (Atom Probe Field Ion Microscopy), ラマン分光

などとなろう。欠落しているものもあると思われるが、鉄鋼関連では実に多種多様な方法で表面の評価が試みられていることになる。

前回の 1974 年の分析特集号¹⁾では表面関連の報告が非常に少なかったことを見ると、この約 20 年間における表面分析の応用は急速に広がったことになる。

鉄鋼分析部会でも表面分析小委員会を結成し、1982 年から 1985 年にかけて第 1 期は、1) スパッタリングの精度、2) AES の定量分析精度、3) XPS による定量分析精度、4) XPS による化学シフトのテーマについて共同実験をおこなってきた^{2,3)}。1986 年から 1990 年にかけて第 2 期として、1) スパッタリングの精度、2) AES による化学シフト、3) XPS による定量分析、4) AES による定量分析、5) XPS による化学シフトなどの共同実験が行われてきた。第 2 期の成果はまもなく本誌に掲載されるはずである。この表面分析小委員会で取り上げられてきた分析法は AES, XPS とその深さ方向の分析に必要なスパッタリングの問題と、さらにわずかではあるが SIMS (Si 表面について) と GDOS である。

鉄鋼関連では先に述べた範囲の表面分析を考えると実に広い問題を取りあつかうことになるが、ここでは存在元素、化学種の直接同定が可能である比較的狭義の鉄鋼表面分析を解説する。

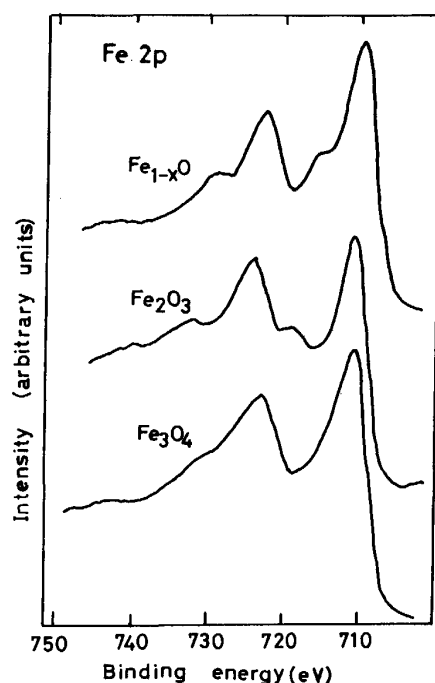
2. 表面下約 10 nm 以下からの情報

ごく基礎的な鉄単結晶表面への吸着に関する研究などを除いても、鉄鋼表面下約 10 nm 以下からの情報をある程度定量的に得ようとする試みはかなり古く LEED-AES に始まり、XPS そして SIMS と現在定量的な表面分析に応用されている手法がこの 10 nm 以下の深さの分析に採用されてきた。とくに XPS と AES の測定深さは Fig. 1 に示すように固体表面から脱出してくる電子の運動エネルギーからほぼ約 10 nm 以下であることが分かる。

平成 3 年 3 月 22 日受付 (Received Mar. 22, 1991) (依頼解説)

* 東北大学金属材料研究所教授 王博 (Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai 980)

Key words: surface analysis; iron and steel; AES; XPS; SIMS.

Fig. 3. Fe 2p spectra of oxides¹¹⁾.Table 1. Binding energies and satellite-main peak energy differences for the 2p region of iron in spinels and related compounds¹⁰⁾.

Compound	Oxidation state	Co-ordination type	Fe 2p _{1/2}		Fe 2p _{3/2}	
			E_b^* (eV)	$E. D.^{*2}$ (eV)	E_b^* (eV)	$E. D.^{*2}$ (eV)
Fe ₂ SiO ₄	Fe ²⁺	O ^{*3}	723.0	5.9	709.7	5.4
FeTiO ₃	Fe ²⁺	O	722.9	5.7	709.5	5.2
FeCr ₂ O ₄	Fe ²⁺	T ^{*4}	724.3	7.7	710.8	
α -Fe ₂ O ₃	Fe ³⁺	O	724.1	8.1	710.5	8.6
ZnFe ₂ O ₄	Fe ³⁺	O	723.7	7.9	710.2	8.6
Fe ₃ O ₄	Fe ²⁺	O	722.6	7.4	710.2	
	Fe ³⁺	T+O				
Fe _{1-x} O	Fe ²⁺	O	723.0	5.8	709.4	5.4
	Fe ³⁺	T				
CoFe ₂ O ₄	Fe ³⁺	T+O	724.4	8.1	711.0	5.1

* Binding energy

*2 Satellite-main peak energy difference

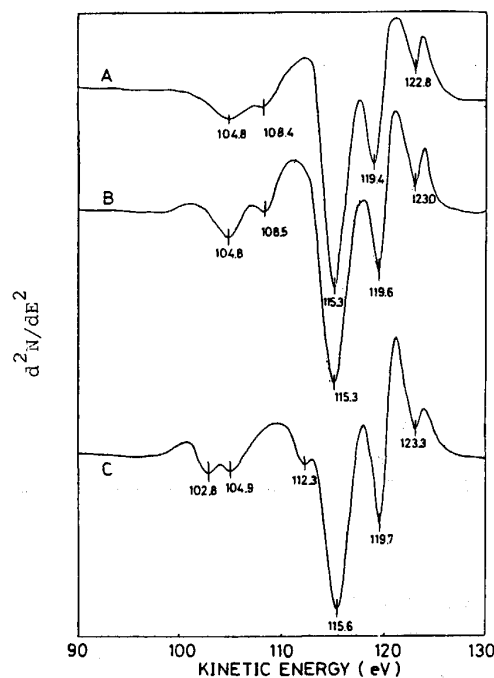
*3 Octahedral Co-ordination

*4 Tetrahedral Co-ordination

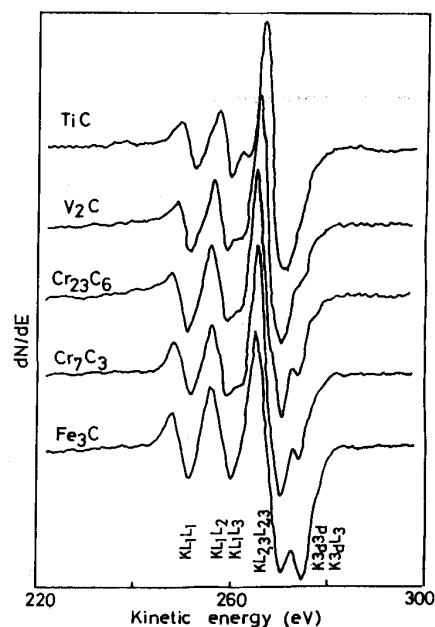
2.2 AES の応用^{14)~24)}

LEED と共通の装置を応用した AES の歴史は XPS に比較して古い。基礎的な Fe 表面への酸素吸着の研究のほか、CMA (Cylindrical Mirror Analyser) 分光系の採用により分析感度が上昇したこともあり表面偏析、表面析出、表面酸化、そして XPS と同じく不銹鋼表面の分析と、それらに続く表面制御の研究に応用されてきた。

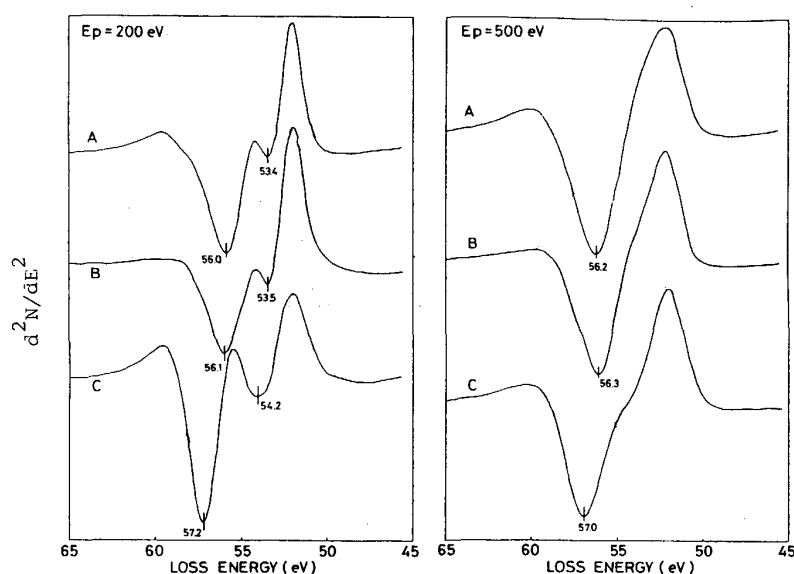
とくに AES の最大の特長の一つは励起源である電子線の収束により微小部分分析が可能となり、SAM (Scanning Auger Microscopy) として鉄鋼材料については P, S を始めとする局所偏析、Fig. 4 にその例を示すが粒界破断面、粒内破断面、析出物、そして脆性の研



The capital letters, A, B and C in Fig. 4 and 6 correspond to the surfaces of trans- and intergranular planes of 2.7 at %P and Fe₃P respectively. E_p for P LVV was 5 keV, E_m was 0.5 eV²²⁾.

Fig. 4. P L_{2,3}VV second derivative spectra for fracture surfaces of Fe-P system.Fig. 5. AES spectra of C in carbides²¹⁾.

究にと広く応用されてきた。しかも初期の頃は定性的な元素分析が優先していた AES も、そのプロファイルが dN/dE カーブでも Fig. 5 に示すように、とくに軽元素では、そのプロファイルが化合物により明らかに変化している。そのためこの小さなプロファイル変化をより明確にすること、すなわち状態分析への応用と共に定量性



The capital letters A, B and C mean the same in Fig. 4²²⁾.

Fig. 6. EELS second derivative spectra of Fe 3p for fracture surfaces of Fe-P system.

Table 2. Electron beam damage in AES*²³⁾.

Material	Energy (keV)	D_c (C/cm ²)	T =Time at 1 mA/cm ²
Si ₃ N ₄	2	Stable	—
Al ₂ O ₃	5	10	3 h
Cu, Fe Phthalocyanines	1	1	15 min
SiO ₂	2	0.6	10 min
Li ₂ WO ₄	1	0.05	8 min
NaF, LiF	0.1	0.06	60 s
LiNO ₃ , LiSO ₄	1	0.05	50 s
KCl	1.5	0.03	30 s
TeO ₂	2	0.02	20 s
H ₂ O(F)	1.5	0.01	10 s
Native oxides	5	2×10^{-3}	2 s
C ₆ H ₁₂ (F)	0.1	3×10^{-4}	0.3 s
Na ₃ AlF ₆	3	10^{-4}	0.1 s
CH ₃ OH(F)	1.5	2.5×10^{-4}	0.3 s

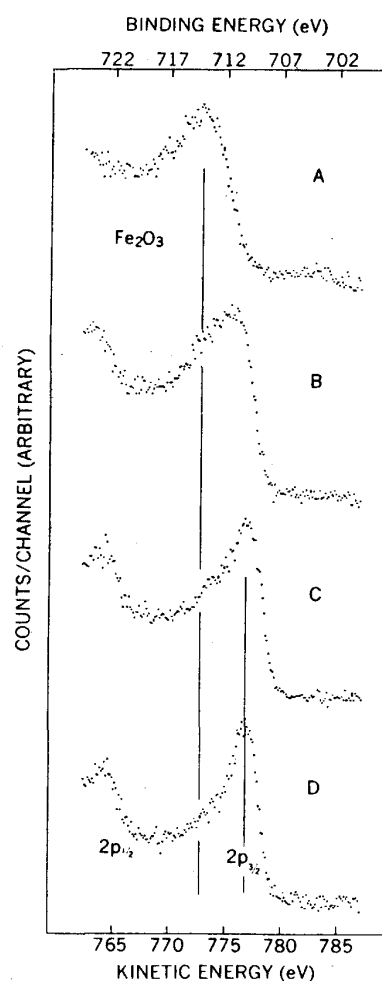
* Where : D_c ; Critical dose for detectable damage
 T ; Time of electron bombardment at 1 mA/cm² without detectable damage
 F; Frozen

を向上するため $N(E)$ カーブの測定が行われるようになった。AES の場合も N_{KLL} と Ti_{LMM} 、ならびに O_{KLL} と Cr_{LMM} の重複などに注意する必要がある。

一方, AES 装置で測定が可能な EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) も Fig. 6 のように, より薄い表面測定に有効であることも注目して良いと思われる。

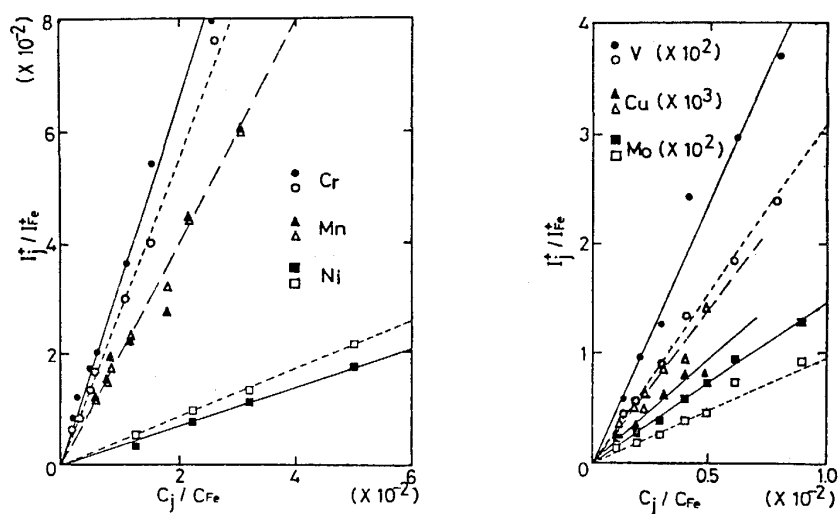
しかし電子線による損傷にも注意を払う必要があり, その例が ASTM-E 42 より Table 2 に示すように報告されている。

2・3 で述べる SIMS は Ar^+ , O_2^+ または C_s^+ イオンによるスパッタリングで表面層を剝離しながら分析をするが, XPS, AES 共に現在のところ深さ方向分析は Ar^+ イオンのスパッタリングを併用している。この場合にはスパッター表面の非晶質化や Fig. 7 に示すように還元などの現象に注意する必要がある。



A : Prior to ion sputtering B : After 12 min of sputtering
 C : After 72 min of sputtering D : After 120 min of sputtering²⁴⁾

Fig. 7. XPS of Fe 2p level in Fe₂O₃. Ion sputtering was performed at 3×10^{-5} torr, 1.5 kV, and 0.2 mA/cm².



Solid marks indicate the measurement in good vacuum and the open marks at $p(\text{O}_2) = \text{circa } 5 \times 10^{-5} \text{ torr}^{27)}$.

Fig. 8. Calibration curves for some elements in low alloy steel samples.

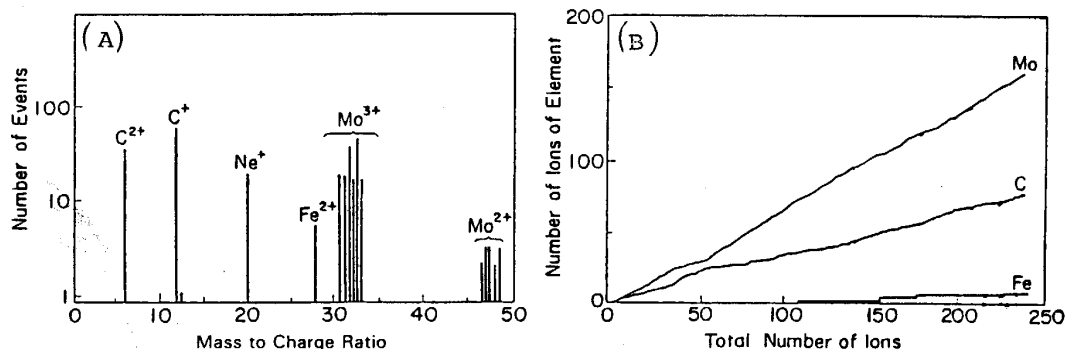


Fig. 9. (A) AP spectrum of Mo_2C and (B) ladder diagram showing the composition of the $\text{Mo}_2\text{C}^{31)}$.

2.3 SIMS の応用^{24)~28)}

鉄鋼関係における SIMS の応用は、他の分野における SIMS の応用に比較して古い。

SIMS の中でいわゆる Dynamic SIMS に属する IMA (Ion Microprobe Mass Analysis) は表面深さ方向の分析、そして鉄鋼標準試料による Fig. 8 のような検量線の作成と応用 (この場合は必ずしも表面分析とは言えぬ) などと XPS や AES と同じく広く応用されている。しかし、今まで提案されてきた定量性 (例えば Local Thermodynamic Equilibrium (LTE 法) には今一つ理論的な説明に不十分さがあるためか (発光分光分析は理論的不十分さがあっても十分使用されている)、鉄鋼分野での表面分析においてはまだ十分に実用化されるには至っていないようである。

しかし同位元素ごとに Imaging が可能であり、水素を始めとする全元素の微量分析が深さ方向に可能であるという魅力を持っている。ただスパッタリングとそれに伴うイオン化現象の理論的解釈がまだ不十分なためもあり、スパッターされた表面物質をレーザー照射により確実にイオン化するという試料採取と励起を分けて実施することにより定量性、感度などの向上が試みられている。

2.4 SEM, STM, FIN その他³⁰⁾³¹⁾

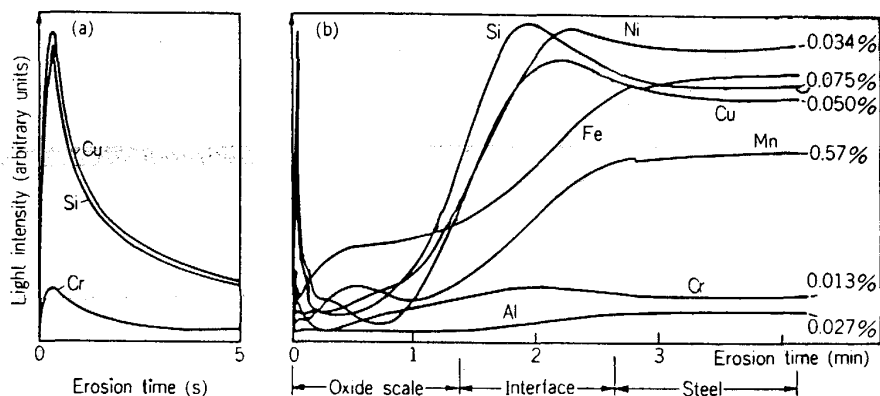
表面状態、析出相表面、並びに表面原子配列などの観察には SEM, STM, FIM, TEM などが鉄鋼分野で用いられている。これらはいわゆる表面観察すなわち Morphology の範疇にはいつている。SEM は AES と併用し析出物を始めとする各種表面形状、STM は一応原子配列、そして FIM, TEM とともに試料調整が必要であるが薄膜観察と原子配列そして FIM とくに AP-FIM として Fig. 9 に示す例のように析出物など局所表面の原子比の決定などに応用されている。

3. サブミクロン、ミクロン 範囲からの情報^{32)~39)}

表面下サブミクロンまたはミクロン深さの分析となると GDOS, EPMA そして赤外分光、ラマン分光などが応用されている。

EPMA についてはすでに各所で局所分析の常套手段として活用されているので、ここではあらためて述べない。

GDOS については現在のところ我が国では鉄鋼関係で表面処理鋼板の分析などに実用化されている。GDOS



(a) Analysis of extreme surface with extended axis coordinates

(b) Analysis of the full oxide scale³²⁾

Fig. 10. Light intensity profiles in a hot rolled steel.

ではもっぱら Grimm 型中空陽極放電が使用されている。この放電は冷陰極スパッタリングを基本としているが、その条件によってはサブミクロンまたはそれ以下の空間分解能でほとんどの元素について Fig. 10 に示すように深さ方向分析が可能である。もちろん GD-MS (Glow Discharge Mass Spectroscopy) のようにさしあたり表面分析を目的としなくとも表面微量分析に応用できる分析法と考えられる分析法もある。またレーザーアブレーション ICP-MS、同じくレーザーアブレーション ICP-OES など金属、非金属にかかわらずミクロン程度の深さ分析に応用が可能である。ただレーザーアブレーションの場合にはマトリックスが鉄であっても、その中でのレーザー挙動（とくに収束されている場合）と物質蒸発を考慮する必要がある。

FT-IR やレーザーラマン分光も酸化物やセラミックス表面の分析や有機薄膜の分析に有効に応用ができる状態になっている。

これらの方法は超高真空を必要とせず *in-situ* 分析が実行できる表面分析法であり、しかも電子構造と密接な関係があるスペクトルを与えることもよく知られている。

4. そ の 他⁴⁰⁾⁴¹⁾

表面ガス脱離などが、酸化物層ならびにそこにおける吸着層の分析に応用されている。このように表面深さを規定できない表面計測も鉄鋼関係に応用されている。また元素または化学種の直接同定ができないエリブソメトリや特定元素の試験紙による Imaging など多種多様な表面計測法が鉄鋼分野で応用されている。

5. お わ り に

鉄鋼分野における表面分析の手法はその範囲を限らなければ膨大なものとなる。とくにパソコンの導入によりその適用は飛躍的に広がったと見られる。ここでは表面構成元素の種類と量が直接決定できる方法で現在多く実用化されている物に重点を置き、Morphologic な方法にはあまり触れなかった。しかし表面分析の分野で原子レ

ベルの Imaging が活発なことから、その有効性を考えれば両方の特性を把握した応用が非常に有効となる。そして単に共通な真空室を使用して測定できるからというみで比較的似た物質情報しか得られない装置を組み込んで使用するようなことは避け、表面情報の取得範囲、空間分解能、試料環境など表面測定に必要な注意を払いつつ数種の測定を実行することになろう。

文 献

- 1) 鉄と鋼, **60** (1974), p. 1720
- 2) 大坪孝至, 広川吉之助, 福田安生, 大橋善治, 薄木智亮, 源内規夫, 石田英明, 吉田鎮雄, 関本靖裕, 鈴木堅市: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 259
- 3) 同上, p. 437
- 4) N. S. MCINTYRE and D. C. ZETARUK: Anal. Chem., **49** (1977), p. 1521
- 5) N. S. MCINTYRE, D. C. OWEN and D. C. ZETARUK: Appl. Surf. Sci., **2** (1977), p. 55
- 6) K. ASAMI and K. HASHIMOTO: Corrosion Sci., **17** (1977), p. 55
- 7) K. HIROKAWA and Y. DANZAKI: Surf. Interface Anal., **4** (1982), p. 63
- 8) 広川吉之助, 奥 正興, 本多文洋: 分析化学, **26** (1977), T7
- 9) F. HONDA and K. HIROKAWA: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **8** (1976), p. 199
- 10) 同上, p. 475
- 11) M. OKU and K. HIROKAWA: J. Appl. Phys., **50** (1979), p. 6303
- 12) 金子泰成, 杉之原幸夫: 日本金属学会誌, **41** (1977), p. 375
- 13) 薄木智亮, 迫田章人, 若野 茂, 西 厚実: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 84
- 14) Y. SAKISAKA, T. MIYANO and M. ONCHI: Phys. Rev., **B30** (1984), p. 6849
- 15) M. SEO, R. SAITO and N. SATO: J. Electrochem. Soc., **127** (1980), p. 1909
- 16) J. E. CASTLE: Surf. Sci., **68** (1977), p. 583
- 17) 速水哲博, 山口重裕, 小林 尚, 松宮 徹: 鉄と鋼, **60** (1974), S 649
- 18) S. SUZUKI, K. ABIKO and H. KIMURA: Scripta Metal., **15** (1981), p. 1139
- 19) M. P. SEAH: Surf. Sci., **53** (1975), p. 168
- 20) 吉原一敏, 倉橋正保, 新居和嘉: 日本金属学会誌, **43** (1979), p. 409
- 21) K. HIROKAWA, S. SUZUKI, M. OKU and H. KIMURA: J.

- Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **35** (1985), p. 315
- 22) M. OKU, S. SUZUKI, K. ABIKO, H. KIMURA and K. HIROKAWA: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **34** (1984), p. 55
- 23) ASTM E 9833-84: Surf. Interface Anal., **10** (1987), p. 173
- 24) C. I. YIN, S. GHOSE and I. ADLER: Appl. Spectrosc., **26** (1972), p. 355
- 25) C. A. ANDERSEN: Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., **2** (1969), p. 61
- 26) C. A. ANDERSEN and J. R. HINTHORNE: Anal. Chem., **45** (1973), p. 1421
- 27) R. SHIMIZU, T. ISHITANI, T. KONDO and H. TAMURA: Anal. Chem., **47** (1975), p. 1020
- 28) K. TSUNOYAMA, Y. OHASHI and T. SUZUKI: Anal. Chem., **48** (1976), p. 832
- 29) K. SATO, K. SUZUKI, R. MATSUMOTO and S. NAGASHIMA: Trans. Jpn. Inst. Met., **18** (1977), p. 61
- 30) F. KUROSAWA: Surf. Interface Anal., **12** (1988), p. 203
- 31) 植森龍治, 谷野 満: 日本金属学会誌, **55** (1991), p. 141
- 32) R. BERNERON and J. C. CHARBONNIER: Surf. Interface Anal., **3** (1981), p. 134
- 33) 大橋善治, 古主泰子, 角山浩三: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1344
- 34) K. WAGATSUMA and K. HIROKAWA: Anal. Chem., **56** (1984), p. 412
- 35) 松本義朗, 藤野允克, 土屋伸一: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1751
- 36) K. WAGATSUMA and K. HIROKAWA: Anal. Chem., **61** (1989), p. 2137
- 37) 末高 治: 日本金属学会誌, **32** (1968), p. 301
- 38) 山中和夫, 松田恭司: 防食技術, **39** (1990), p. 254
- 39) 松田恭司, 高山 透, 日野谷重晴, 山中和夫: 材料とプロセス, **4** (1991), p. 379
- 40) 船橋佳子, 松村泰治: 材料とプロセス, **4** (1991), p. 383
- 41) 目 義雄, 打越哲朗: 日本金属学会誌, **55** (1991), p. 219