

二次イオン質量分析法による鋼中チタン析出物の定量に関する基礎的検討

笹川 薫*・豊田 忠*・中沢 純郎*・源内 規夫*²Investigation on Determination of Titanium Precipitates in Steel
by Secondary Ion Mass Spectroscopy

Kaoru SASAKAWA, Tadashi TOYODA, Sumio NAKAZAWA and Gennai NORIO

Synopsis:

Analytical conditions were examined for the determination of titanium precipitates in steel as titanium carbide and titanium nitride by secondary ion mass spectroscopy. Characteristic polyatomic ions related to the compounds were sought by comparison of the intensity of polyatomic ions for various samples. The intensity of polyatomic ions were calculated by fitting the SIMS spectra to the relative isotopic abundance of each ion using non linear least square method. The polyatomic ions TiC^+ and Ti_2C^+ were selected for the characteristic ions of titanium carbide and TiN^+ and Ti_2N^+ for titanium nitride because of higher intensity and good reproducibility. The compressed disks of mixed powder of iron, titanium carbide and titanium nitride, with a few μm diameter, enable the determination of titanium carbide and nitride to less than 1 wt%.

Key words: secondary ion mass spectroscopy; quantitative analysis of compound; titanium precipitates; nonlinear least square method; polyatomic ions; characteristic ions; titanium carbide; titanium nitride.

1. 緒 言

2 次イオン質量分析法 (以下 SIMS と略記) は、高真空中で固体試料に keV オーダーのイオンを照射した際に試料からスパッターされて出てくる粒子のうち、イオン化した粒子 (2 次イオン) を質量分析する方法で、全元素を高感度で検出でき、局所、表面およびバルクにおける元素分析に広く利用されている。

SIMS における 2 次イオンとしては、1 価の単原子イオンだけでなく種々のクラスターイオンや多価イオンが生じる。この単原子イオンやクラスターイオンの収率は、入射イオンの種類や目的元素の化学環境によって複雑に変化する。

1 次イオンとしてアルゴンのような稀ガスイオンを用いれば、イオン照射による試料の化学変化は少ないので、目的元素の化学環境に関する情報を得ることが可能である^{1)~3)}。SIMS による無機化合物分析としては、クロム酸化皮膜の状態分析¹⁾²⁾ や炭素の状態分析³⁾⁴⁾ などいくつかの例はあるが、析出物などの化合物の定量を直接の

目的とした研究例はほとんどない。

本報は、アルゴンイオン照射により生じるクラスターイオンを用いて、鋼中チタン析出物中の炭化チタンと窒化チタンを定量するための基礎的条件を検討したものである。

2. 実験と解析

2.1 試料

チタン化合物の標準試料として、(株)レアメタリック社製の炭化チタンと窒化チタンの粉末を用いた。炭化チタンの粒径は 2~6 μm 、窒化チタンの粒径は 1~2 μm である。これらを所定の割合で混合したものを試験試料とした。これらの粉末試料をインジウム板上に押しつけ、測定試料とした。

また、これらの粉末と鉄粉 ((株)レアメタリック社製、5 μm 以下) を混合した試料も調製した。粉末鉄は、比較的簡単にペレットにすることが可能であるため、チタン化合物との混合粉末を約 8 t/cm² で圧縮して板状にし、測定試料とした。

平成 3 年 4 月本会講演大会にて発表 平成 3 年 3 月 11 日受付 (Received Mar. 11, 1991)

* (株)コベルコ科研 (KOBELCO Research Institute, INC., 1-2-8 Wakinohama-cho Chuo-ku Kobe 651)

*2 (株)コベルコ科研 工博 (KOBELCO Research Institute, INC.)

2.2 測定

2 次イオン質量分析装置として日立 IMA-3 型イオンマイクロアナライザーを使用した。1 次イオンには 12 keV のアルゴンイオンを用い、正の 2 次イオンを検出した。質量数 1 から 250 の範囲で質量スペクトルを測定した。試料室の真空度は 1×10^{-6} Pa 程度である。ビーム径は約 300 μm とし、ビーム電流は約 0.1 μA とした。これはおよそ 140 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度に相当する。

試料表面の酸化層や汚染の影響を少なくするために、鉄またはチタンの強度がほぼ一定になるまであらかじめスパッターしたのち、質量スペクトルを測定した。

2.3 クラスターイオンの換算強度計算法

2 次イオン質量スペクトルを低分解能でとると、目的元素と同じ質量数（質量電荷比， m/z ）のところにいくつかの異なるイオン種が重なって観測される場合がある。このような場合には通常、重なりのない同位体成分を用いるのであるが、あるイオン種のすべての同位体は他のイオン成分に重なってしまう場合がある。このような場合に便利な道具として、著者らは、非線型な最小 2 乗法を用いて、質量スペクトルを各イオンの同位体分布にフィットさせる計算機プログラムを開発した。この計算方法を以下に簡単に説明する。

2 次イオン強度 I_0 は通常次式であらわされる。

$$I_0 = k \cdot I_P \cdot Y \cdot S \cdot T \cdot C \cdot R$$

ここに、 k は比例定数、 I_P は 1 次イオン電流、 Y はスパッター収率、 S は 2 次イオン化率、 T は質量分析計の透過率と 2 次イオン検出効率との積、 C は分析対象物の原子濃度、 R は分析対象イオンの同位体存在比である。ここで $k \cdot I_P \cdot Y \cdot S \cdot T = X$ とおくと、2 次イオン強度 I_0 は $X \cdot C \cdot R$ であらわされる。なおこの X は、測定された 2 次イオン強度を濃度と同位体存在比で補正して得られる 100% 換算 2 次イオン強度ということになるが、ここでは単に換算強度と呼ぶ。考えているイオンの 2 次イオン強度は、同位体があればいくつかの質量数にまたがるが、各質量数において X と C は共通で、 R だけが異なる。そこで各質量数 i について次の形の式をくみこみ、既知濃度 C を与えて、残差 2 乗和 F が最小になるように、換算強度 X を計算させる。

$$f(i) = X(a) \cdot C(a) \cdot R(a, i)$$

$$+ X(b) \cdot C(b) \cdot R(b, i)$$

$$+ X(c) \cdot C(c) \cdot R(c, i)$$

$$+ \dots\dots\dots$$

$$- D(i)$$

$$F = f(1)^2 + f(2)^2 + \dots\dots\dots + f(i)^2 + \dots\dots\dots + f(n)^2$$

ここに $f(i)$ は残差項、 $D(i)$ は質量数 i における 2 次イオン強度の測定値、 a, b および c は異なるイオン種、 $R(a, i)$ はイオン種 a の質量数 i における同位体存在比である。ここで換算強度 X を与えたときには濃度 C を計算させることができる。

クラスターイオンの同位体存在比は、構成原子の同位体存在比から計算して上の形の式を組み立てる。同じ構成元素種をもつクラスターイオンについて、共通の濃度 C をあたえておけば、一連のクラスターイオンの換算強度分布が計算される。

3. 結果及び考察

最初に、抽出分離されたチタン析出物中の炭化物と窒化物を定量することを想定して、炭化チタンと窒化チタンの粉末を試料として定量方法を検討した結果を述べる。次に、鋼中チタン析出物を抽出分離することなしに直接定量することを想定して、炭化チタンと窒化チタンの粉末を鉄の粉末に混合したのち板状に加圧成形したものを試料として定量方法を検討した結果を述べる。

3.1 チタン炭化物、窒化物粉末試料

ここでは、抽出分離されたチタン析出物中の炭化物と窒化物を定量することを想定して、炭化チタンと窒化チタンの粉末を試料として定量方法を検討した結果を述べる。

3.1.1 クラスターイオンの収率分布

炭化チタン粉末から生じるクラスターイオンの換算強度比の分布を Fig. 1 に、窒化チタン粉末から生じるクラスターイオンの換算強度比の分布を Fig. 2 に示す。いずれの場合も、換算強度はチタン単原子イオン Ti^+

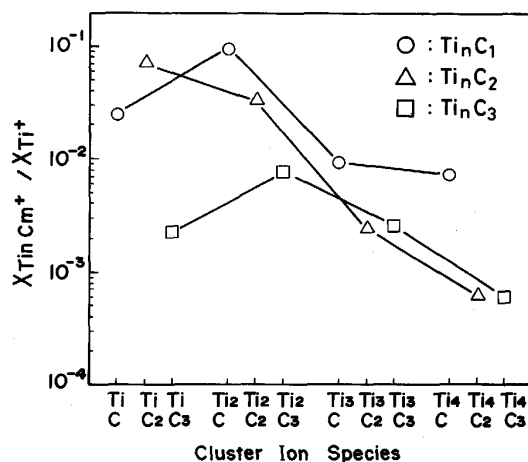


Fig. 1. Reduced intensity ratio of $\text{Ti}_n \text{C}_m^+$ secondary ions given by titanium carbide powder. The reduced intensity was determined from measurements with primary Ar^+ ions.

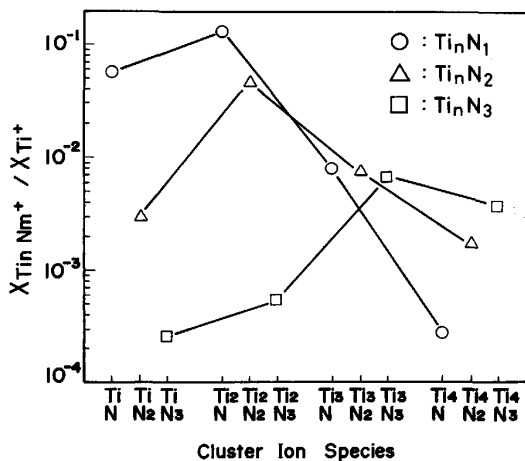


Fig. 2. Reduced intensity ratio of Ti_nN_m^+ secondary ions given by titanium nitride powder. The reduced intensity was determined from measurements with primary Ar^+ ions.

の換算強度で規格化した。

炭化チタンでは、チタン原子数1の場合以外は、炭素原子数1のイオンの換算強度比が最も大きくなっている。さらに同じ炭素原子数をもつイオンどうしを比較すると、炭素数が1と3のイオンはチタン原子数が2でその換算強度比が最大になっているのに対し、炭素数が2のイオンはチタン原子数が1でその換算強度比が最大になっている。クラスターイオンの生成効率がこのように構成原子数によって変化する現象に対しては理論的検討がなされており、遷移金属の炭化物の場合にここで示したような偶奇性のあることが知られている⁵⁾。

窒化チタンのクラスターイオンの換算強度比分布は、炭化チタンのそれとは大きく異なっているのがわかる。チタン原子数1と2の場合は、窒素数が増えるにしたがって収率が大きく低下しているが、チタン原子数3では窒素数による換算強度比変化が小さくなり、チタン数4では逆に窒素数の増加とともに換算強度比も増大している。さらに、窒素原子数が同じイオンどうしを比較した場合、炭化チタンでみられた偶奇性はみられなくなっている。その偶奇性は窒素原子数が1の場合に成り立っているだけである。

以上のようなクラスターイオンの換算強度比分布から、定量性の検討は、その強度が大きいということで、 TiC^+ と TiN^+ 、 Ti_2C^+ と Ti_2N^+ 、 Ti_2C_2^+ と Ti_2N_2^+ などの組合せを用いて行うこととした。

3.1.2 定量性の検討

炭化チタンと窒化チタンの混合比を変えた試料を調製し、クラスターイオンの換算強度比の混合比(モル分率)に対する依存性を調べた。

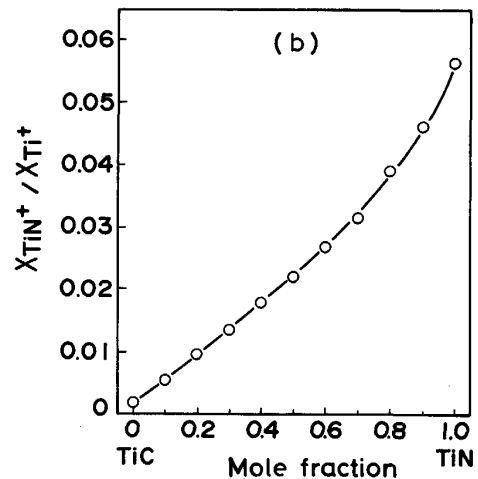
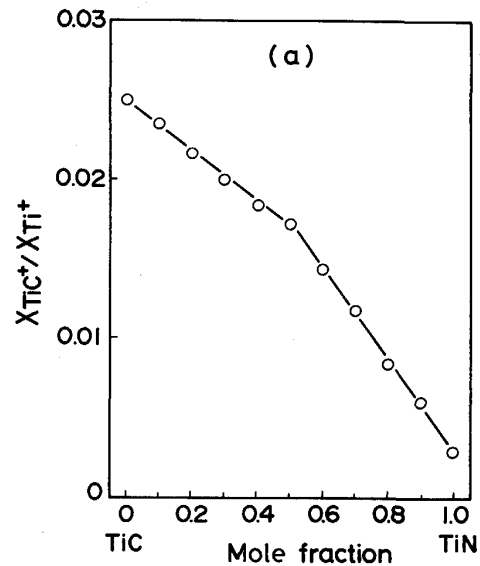


Fig. 3. Reduced intensity ratio of TiC^+ (a) and TiN^+ (b) secondary ions given by the mixed powder of titanium nitride and carbide as a function of mole fraction of nitride. The reduced intensity was determined from measurements with primary Ar^+ ions.

最も簡単なクラスターイオンである TiC^+ と TiN^+ の換算強度比をモル分率に対してプロットしたものを Fig. 3 に示す。いずれも Ti^+ の換算強度で規格化してある。 TiC^+ の換算強度比はモル分率とともに増大しているが、モル分率 0.5 の付近で変化率の減少が認められる。 TiN^+ の換算強度比もモル分率とともに増大しているが、その変化率はモル分率とともに増大している。このように TiC^+ と TiN^+ とでモル分率に対する挙動が異なるのは、規格化に用いた Ti^+ の換算強度が組成によって変化していることにあると推定される。

TiC^+ と TiN^+ の換算強度の比をとることにより、規格化に用いるイオンの換算強度の変動による影響を無

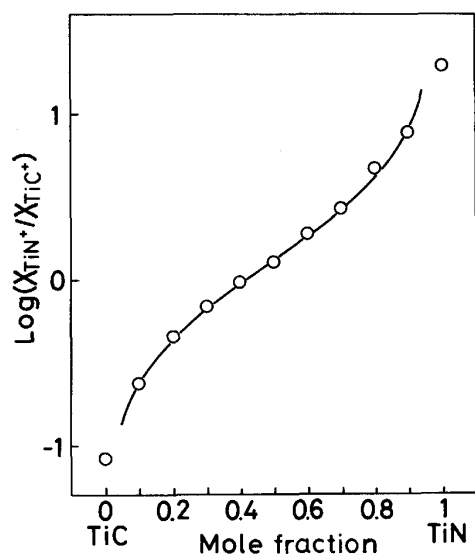


Fig. 4. Reduced intensity ratio of TiN^+ and TiC^+ secondary ions given by the same samples as in Fig. 3 as a function of mole fraction of nitride. The reduced intensity was determined from measurements with primary Ar^+ ions.

くすることができる。 TiC^+ と TiN^+ の換算強度の比をとり、その対数を組成に対してプロットしたものを Fig. 4 に示す。図中の実線は、カーブフィッティングしたものである。その結果、 TiN^+ の換算強度が TiC^+ の換算強度の 1.2 倍で、 TiN^+ の換算強度は窒化チタン濃度の 0.73 乗に、 TiC^+ の換算強度は炭化チタン濃度の 0.85 乗に比例すると計算された。

また、これ以外のクラスターイオンの組、 Ti_2C^+ と Ti_2N^+ 、 Ti_2C_2^+ と Ti_2N_2^+ などを用いても TiC^+ と TiN^+ と類似した組成依存性が得られた。

Fig. 3 または Fig. 4 に示した結果を用いることにより、抽出されたチタン析出物中の炭化物と窒化物の比を推定することが可能であると考えられる。

3.2 鉄中チタン炭化物、窒化物試料

ここでは、鋼中チタン析出物を抽出分離することなしに直接定量することを想定して、炭化チタンと窒化チタンの粉末を鉄の粉末に混合したのち板状に加圧成形したものを試料として定量方法を検討した結果を述べる。

3.2.1 クラスターイオンの換算強度比分布

鉄中に炭化チタンまたは窒化チタンを 10 wt% 含む板状試料について、クラスターイオンの換算強度比の分布を調べた。その結果、マトリックスの鉄に起因するイオンと質量数が重なるイオンや構成原子数の多いイオンの換算強度比は、そのばらつきが大きくなったり、値が極端に小さくなったりするようである。粉末試料では換算強度比も大きく再現性も良かった Ti_2N_2^+ の換算強度比

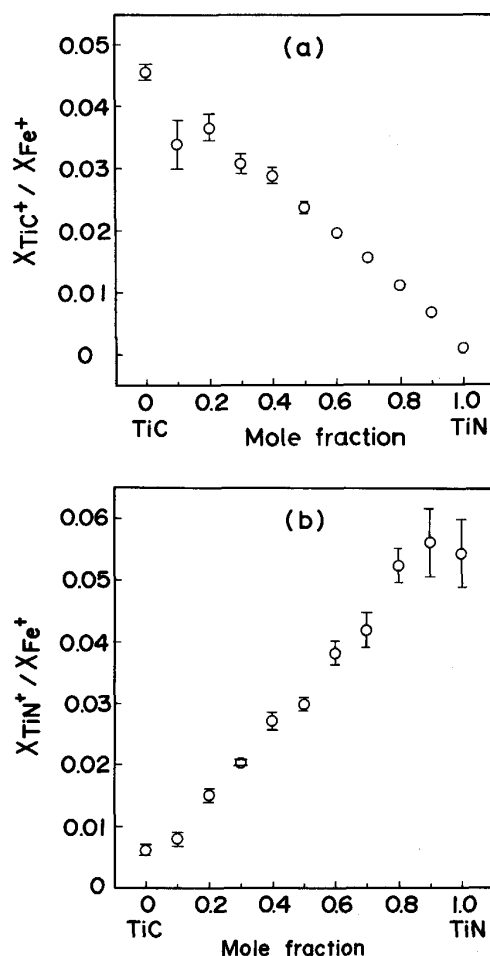


Fig. 5. Reduced intensity ratio of TiC^+ (a) and TiN^+ (b) secondary ions given by the compressed disks of mixed powder of iron, titanium carbide and titanium nitride, with a few μm diameter, as a function of mole fraction of nitride. The reduced intensity was determined from measurements with primary Ar^+ ions.

が、この板状試料では極端に小さくなった。このイオンの場合は、 Fe_2C^+ との重なりが大きいために換算強度比が低く計算されたようである。

したがって、以下においては TiC^+ と TiN^+ 、 Ti_2C^+ と Ti_2N^+ などのイオンの換算強度比を用いて鉄中の炭化チタンと窒化チタンの定量性を検討する。

3.2.2 定量性の検討

鉄中に全量で 10 wt% のチタン炭化物と窒化物の混合物を含む板状試料を調製し、クラスターイオンの換算強度比の混合比に対する依存性を調べた。最も簡単なクラスターイオンである TiC^+ と TiN^+ の換算強度比をモル分率に対してプロットしたものを Fig. 5 に示す。いずれも Fe^+ で規格化してある。いずれのイオンの換算強度比も、おおまかにみれば組成に比例しているが、と

ころどころ不規則な変化が認められる。この原因としては、規格化に用いた Fe^+ の換算強度が、組成によって変化していることが考えられる。

そこで、 Ti^+ の換算強度比の組成依存性を調べた。 Ti^+ の換算強度をマトリックスから生じる Fe^+ の換算強度で規格化したものをモル分率に対してプロットしたものを Fig. 6 に示す。図から Ti^+ の換算強度比がモル

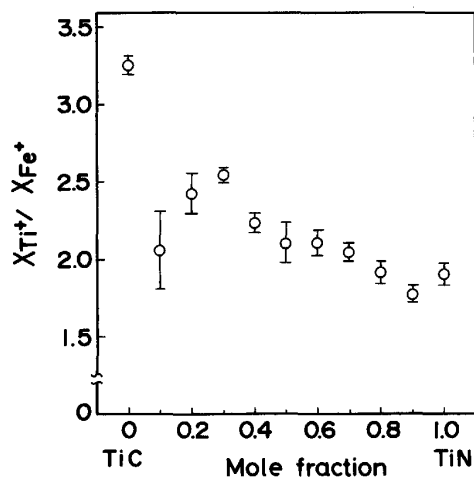


Fig. 6. Reduced intensity ratio of Ti^+ secondary ions given by the same samples as in Fig. 5 as a function of mole fraction of nitride. The reduced intensity was determined from measurements with primary Ar^+ ions.

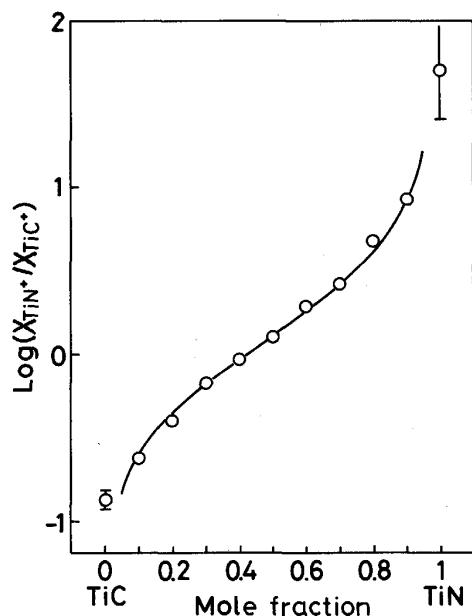


Fig. 7. Reduced intensity ratio of TiN^+ and TiC^+ secondary ions given by the same samples as in Fig. 5 as a function of mole fraction of nitride. The reduced intensity was determined from measurements with primary Ar^+ ions.

分率に対して複雑な変化をしていることがわかる。

先に 3・1 で述べた粉末試料の場合と同様に、規格化に用いるイオンの換算強度が変動することによる影響を無くするために、それぞれのイオンの換算強度の比をとる。 TiC^+ と TiN^+ の換算強度の比の対数を組成に対してプロットしたものを Fig. 7 に示す。図中の実線は、カーブフィッティングしたものである。その結果、 TiN^+ の換算強度が TiC^+ の換算強度の 1.1 倍で、 TiN^+ の換算強度は窒化チタン濃度の 0.70 乗に、 TiC^+ の換算強度は炭化チタン濃度の 0.92 乗に比例すると計算された。これは、Fig. 4 に示した粉末試料のものと良く似ていることがわかる。また、 Ti_2C^+ と Ti_2N^+ を用いても良く似た曲線が得られた。

以上のような方法を用いることにより、チタン析出物を抽出分離しなくても、鉄試料そのまま炭化物と窒化物の比を推定することが可能であると考えられる。ただし、この方法を実試料に適用するためには、表面形状や、析出物のサイズや形や含有量などが、クラスターイオンの換算強度に及ぼす影響を明らかにしなければならない。

3・3 定量下限の検討

鉄中に炭化チタンまたは窒化チタンを単独でそれぞれ 10, 1, 0.1 wt% 含む板状試料を調製し、原子およびクラスターイオンの換算強度比の濃度依存性を調べた。その結果を Fig. 8 に示す。原子イオン Ti^+ はクラスターイオンよりも 1 桁以上感度が高いので、この濃度領域では比較的精度良く元素として定量することが可能であると考えられる。 TiC^+ や TiN^+ は Ti_2C^+ や Ti_2N^+ と比較して感度は少し低いけれども、ばらつきは小さいようである。特に、 Ti_2N^+ は 1 wt% でも数十% 程度のばらつきがみられる。

4. 結 言

2 次イオン質量分析法により、鋼中チタン析出物の定量法に関する基礎的検討をおこなった結果、以下のような結論を得た。

1) 炭化チタンと窒化チタンの粉末試料の測定結果から、 TiC^+ と TiN^+ の換算強度の比を用いることにより抽出分離チタン析出物中の含有比を推定できると考えられる。

2) チタン化合物と鉄の混合粉末の加圧成形試料の測定結果から、析出物を抽出分離しなくても、鉄試料そのまま炭化物と窒化物の比を推定することが可能であり、別々に定量することも可能であると考えられる。ただし、この方法を実試料に適用するためには、表面形状や、

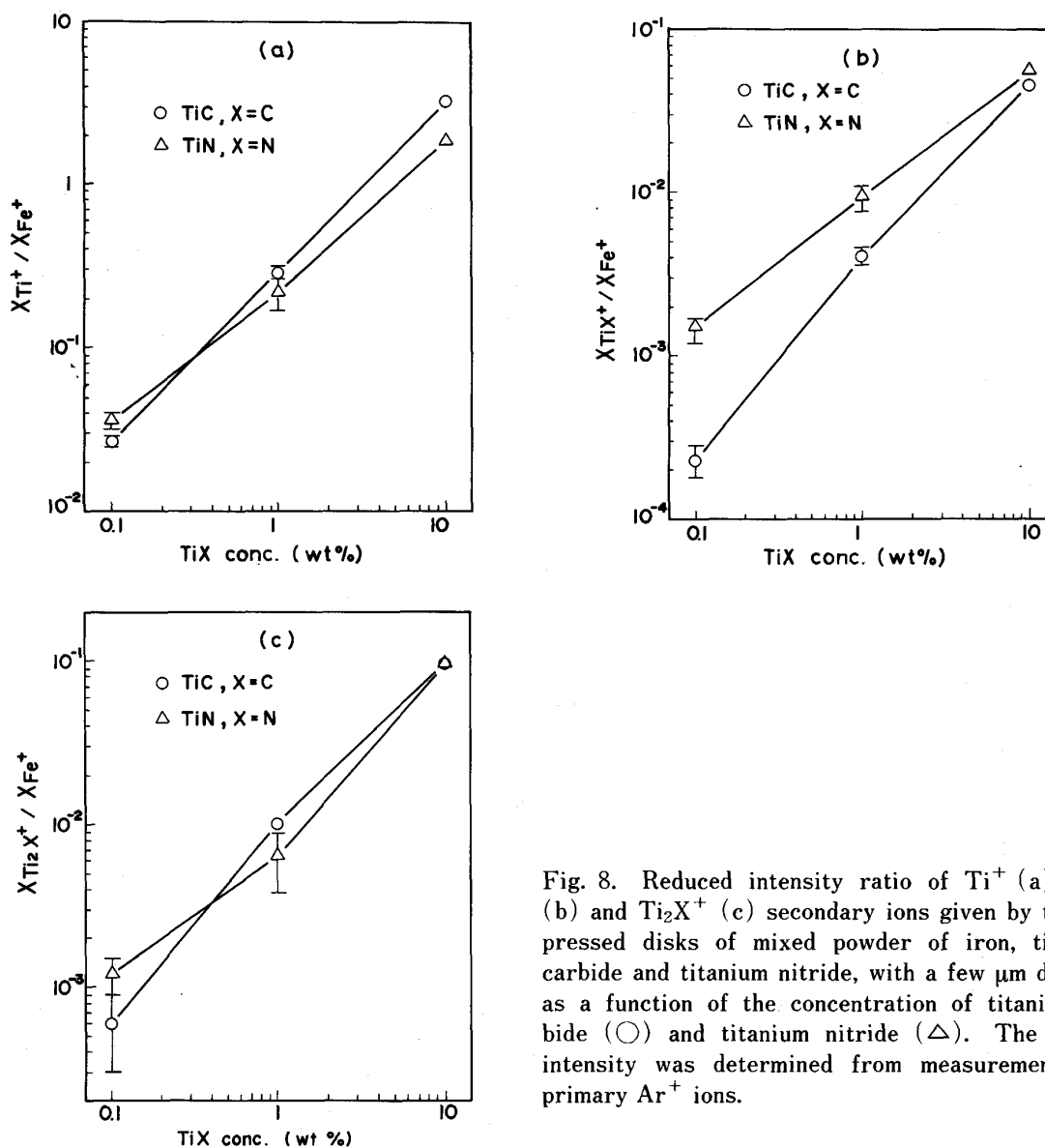


Fig. 8. Reduced intensity ratio of Ti^+ (a), TiX^+ (b) and Ti_2X^+ (c) secondary ions given by the compressed disks of mixed powder of iron, titanium carbide and titanium nitride, with a few μm diameter, as a function of the concentration of titanium carbide ($\circ$) and titanium nitride ($\triangle$). The reduced intensity was determined from measurements with primary Ar^+ ions.

析出物のサイズや形や含有量などが、クラスターイオンの換算強度に及ぼす影響を明らかにしなければならない。

本法の鋼中チタン析出物実試料への適用については、2~3の鉄鋼協会の析出物標準試料に適用したところ定性的に一致する結果は得られたものの、誤差、ばらつきとも大きかった。今後は、実用化に向けて詳細に検討していく予定である。さらに、クロム、ニオブ、バナジウム等の析出物についても、本法による定量可能性を検討

していく予定である。

文 献

- 1) A. BENNINGHOVEN: Surf. Sci., **35** (1973), p. 427
- 2) H. W. WERNER: Vacuum, **24** (1974), p. 493
- 3) G. SŁODZIAN: Surf. Sci., **48** (1975), p. 161
- 4) P. WILHARITZ, M. GRASSERBAUER, H. ALTENA and B. LUX: Surf. Interface Anal., **8** (1986), p. 159
- 5) M. LELEYTER and P. JOYES: Surf. Sci., **156** (1985), p. 800