講座

「表面と分光学」

第8講 金属表面と分光学

大 橋 善 治

川崎製鉄(株) 技術研究所 千葉市川崎町1(〒260)

(1982年12月16日受理)

Surfaces and Spectroscopy

VIII. Metal Surfaces and Spectroscopy

Yoshiharu OHASHI

Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.
Kawasaki-cho, Chiba-shi, Chiba 260

(Received December 16, 1982)

1. はじめに

金属材料表面は、表面分析の黎明期からその測定の対象として広く利用されてきている。対象とされる表面は気・固相界面の単原子配列のみを示す場合から、表面からの厚さ 100 nm にも及ぶ厚い層を意味する場合もあり、そのいずれもが表面分析の対象となっている。また材料の表面状態から考えると、気相との表面反応や触媒作用の基礎的研究を行うための厳密な清浄表面、理想表面を対象とする測定から、現実のマスプロダクト工程で作られる実用材の表面状態の測定までその測定対象は非常に幅の広いものである。このような、対象として多くのバリエーションを持った金属材料表面と分光学とのかわりあいについて、全てを論ずるのは筆者の力量から見てとても不可能であるので、本稿ではその対象を鉄鋼材料表面に限定することを、まずここでおことわりしておきたい。さらに、測定対象が、鉄鋼材料の実用に供される試料の表面であり、しかも、ある程度厚い表面層の測定であると限定した上で、それらの表面とそれを測定する手法としての分光学とのかわりあいを中心にして話しを進めていきたいと考えている。

鉄鋼材料は、基本的には鉄炭素系の合金であるが、材料強度を上げたり、耐食性を向上させたりする目的で種

々の元素を添加したり、また精錬中に鋼中不純物元素を完全には除去しきれない場合もあり、金属材料の中では最も複雑な成分系となっている。この鋼中に含まれる不純物元素は、鋼材製造中の各工程で受ける熱や、その時の雰囲気の影響などで、鋼板の表面や結晶粒界、欠陥部などに偏析し、鋼材の特性に大きな影響を与える。このような鉄鋼材質の評価に現在表面分析手法が有効に利用されており、これまで解明が困難であった鋼板表面や界面、粒界などの状態と鉄鋼の基礎的物性、例えば焼戻し脆性、高温脆性などの材料強度特性や、耐食性、メッキ処理性などの表面特性との関連について、定量的に表現しうる糸口が開かれつつある。

以上のような背景から、ここでは鉄鋼材料表面の分析に現在広く利用されている分光学的手法を対象として、その鉄鋼材質評価への活用を中心として述べていきたい。

2. 鉄鋼材料の表面分析に用いられる分光学的手法

鉄鋼に限らず、固体表面の評価に用いられるスペクトロスコピーの最近の発展は目ざましいものがある。表面分析装置は、固体表面に入射した粒子（エネルギー）と固体表面の原子あるいは原子団（分子構造あるいは格子

Table I. 鉄鋼材料に用いられる表面分析手法

励起源	信 号	分 析 手 法	情 報 深 さ	分析面積	特 徴 そ の 他
電 子	オージェ電子	オージェ電子分光 (AES)	~20 Å	0.1~1 μmφ	最近ではビームがほとんどマイクロ化されている
	イ オ ン	電子衝撃脱離法 (ESDI)	~数 Å	~数 mmφ	微小電流で表面照射し, 吸着イオンを脱離させ質量分析する
	特性線 X 線	X マイクロアナライザ (EPMA)	~2 μm	~1 μmφ	微小部分分析では常用されている
イオン	反射イオン	イオン散乱分光 (ISS)	~数 Å	~数 mmφ	低速イオンの表面散乱を用い表面単原子層の分析を行なう
	後方散乱イオン	ラザフォードバックスキヤッタリング (RBS)	10 Å~数 μm	"	数 MeV の He ⁺ を用いる. 非破壊で深さ方向分析が可能
	二次イオン	二次イオン質量分析 (SIMS, IMMA)	~数 Å	~数 μmφ	検出感度が高い
X 線	光 電 子	X 線光電子分光 (XPS, ESCA)	~50 Å		
		紫外光電子分光 (UPS)	~10 Å	~数 mmφ	表面の状態解析手法
X 線	二 次 X 線	蛍光 X 線分光 (FXS)	~20 μm	~数 cmφ	情報深さが深い
γ 線	転 換 電 子	転換電子メスバウワー分光 (CEMS)	~0.1 μm	~数 mmφ	測定元素が限られており, 一般的でない

配列) と何らかの相互作用を起こし, その結果固体表面から放出される粒子 (エネルギー) を検出し, 表面の元素の種類や, 原子配列に関する情報を得ようとするものである。入射粒子としては, 光, 電子, イオン, 中性化学種 (原子, 分子), 電場, 磁場などがあり, また検出する粒子もほぼ同様のものが考えられる。これらを種々組み合わせることによってそれぞれ特徴のある表面分析手法が生み出されたが, それについては本講座第 1 講¹⁾ に詳しく解説してあるのでそちらを参照していただきたい。そこで取り上げられている分析手法の数は 70 を越えているが, それらを用いている原理や装置上の制約によって得られる情報の種類や質・量が異なっており, 従って測定対象及び研究目的によっては全く利用できないものも少なくない。測定対象を鉄鋼材料の実用的表面 (理想的な表面, 例えば atomically clean surface や単結晶表面を除いて) に限定すれば, 現在利用可能 (材料研究においてある程度有効な情報を提供し得るという意味) な表面測定手法はかなり限定されよう。それらについてその特徴とともに Table I に示した。

一方, 表面分析装置を利用する立場で考えると, 手法としてはほぼ確立された装置であり, 得られる情報の起源が明確で, 鉄鋼材料研究の上で必要とされるほとんどの元素の測定が可能であること, などの特性を備えていることが重要である。このような要望を満足させるものには EPMA (electron probe micro analysis) IMMA (ion microprobe mass analysis), AES (Auger electron spectroscopy) および ESCA (electron spectroscopy

for chemical analysis) がある²⁾。この中で, EPMA は最も古く, 1960 年代から鉄鋼分析の分野で利用され, 材料研究開発に多大の貢献をしているが, その情報深さは数 μm であり, 現在の極表面分析手法の発展の中で見ると, すでに表面分析手法とは言い難くなって来ている。IMMA, AES 及び ESCA はすでにほぼ完成された装置であり, 市販品も多く出回っている所から, その全て又は一部がすでに鉄鋼各社に導入され, 鉄鋼材料の開発やトラブルの解決に広く活用されている。そこで, 以後は IMMA, ESCA 及び AES について, その鉄鋼材料への応用について述べていくことにする。

3. 表面分析を必要とする鉄鋼材料の研究分野

具体的に IMMA, AES 及び ESCA の応用例を述べる前に, 鉄鋼材料の研究に表面分析手法が必要である理由について総括的に見ておきたい。

鉄鋼材料の進歩の過程は, より強く, より錆びにくい材料を得るための研究の積み重ねであるといえる。これらの研究の中で表面分析手法のはたした役割は大きい, それをまとめてみると次のようになる。

(1) 結晶粒界における元素の挙動

例えば Cr—Mo 鋼のように, 添加元素により著しく強度の向上した材料でも, 熱履歴を受けることによって極端に脆くなる場合がある。この場合の破壊現象は, 主として結晶粒界 (grain boundary) に特定元素が濃化するために発生するものである。この現象を解明するのに表面分析手法, 例えば AES が大きな役割を果たしてお

り、粒界に偏析した元素を定量的に把握するのに用いられている。このデータは、脆化を防ぐために特定元素を添加して粒界偏析を防いだり、粒界に偏析する不純物元素をできるだけ除去するなどの手段を取るときの基礎データとして活用されている。同じように、鍛造、熱間圧延時の熱間割れや、溶接部の割れなどの現象にも表面分析手法が広く用いられている。

(2) 鋼板表面の元素組成

鉄を錆びにくくするために、鋼板表面にメッキなどの表面処理により二次加工することがさかんになっている。この場合、表面分析の対象となるのは、二次加工を受ける前後のすべての表面であり、メッキ原板や、表面処理被膜、スケール、化成処理膜、ステンレス鋼板の不働態被膜などについて、その元素分布や膜の構造などを測定し、被膜の特性との関係を解明することが表面分析に課せられた重要な課題となっている。

鉄鋼材料に関して表面分析手法が有効に適用される分野は大別して上記の2点に集約されるが、その具体例を図示すると Fig. 1 のようになる³⁾。

Fig. 1. 表面分析の対象となる鉄鋼材料の分野 (佐藤³⁾).

4. 各種表面分析手法と鉄鋼材料表面

4.1. IMMA (ion microprobe mass analysis)

IMMA は、固体試料にイオンビームを照射した時に放出される二次イオンを質量電荷比に従って分離することにより、試料表面の元素分析を行おうとする手法である。この分析手法はすでに30年近い歴史を持っているが、実用的な分析装置が開発されたのは1960年代後半であり、その後鉄鋼材料や半導体工業材料を中心として活用されている。本講座では IMMA についてはこれまで

ほとんど触れられていないので、ここで原理や特徴について簡単に述べておきたい。

固体表面に数 10 eV～数 10 keV の運動エネルギーを持った一次イオンを照射すると、固体中の原子は入射イオンの運動エネルギーを受けとり、一部は格子点からはじき出される。はじき出された原子は周囲の原子と衝突を重ね、その結果固体表面の原子が周囲の原子との結合エネルギー以上の運動エネルギーを獲得すると、その原子は固体表面から放出される。このような現象をスパッタリングという。放出された粒子の一部は正又は負のイオンとして存在しており、この二次イオンを質量分析によって元素分析を行うのが SIMS (secondary ion mass spectroscopy) である。SIMS の中で、特に比較的高エネルギーのイオンビーム (約 5 keV 以上) を絞って試料上に結ばせ、表面局所分析を行えるようにしたのが IMMA である。

1 個の一次イオンによって放出される原子の数をスパッタリング効率と呼び、また、そのときの二次イオンの数を二次イオン放出能 (または二次イオン収率) と呼ぶ。二次イオン放出能はこの分析手法の基本となる物理量で、試料の原子番号に対して周期的な依存性を示すことが知られている。Fig. 2 に Beske⁴⁾ による測定結果を示す。このような周期性の原因としては各元素のイオン化ポテンシャルが考えられており、その逆数をとると Fig. 3 のようになり、Fig. 2 とよく似た曲線が得られる。また、二次イオン放出能は一次イオンの種類によっても顕著な変化を示す。Fig. 4 はアルミニウムに Ar^+ ないし O_2^+ を照射したときの二次イオン強度の時間変化を示す⁵⁾。この図の変化は、表面の化学状態が二次イオン放出能に対して大きな影響を及ぼしていることを示

Fig. 2. 12 KeV の Ar^+ イオンで照射したときの二次イオン放出能 (Beske⁴⁾).

Fig. 3. イオン化ポテンシャルの逆数の原子番号による変化。

Fig. 4. 11 KeV の Ar^+ , O_2^+ イオンを Al に照射したときの二次イオン強度の時間変化 (Andersen⁹⁾).

している。

IMMA は固体表面の微小領域の分析をスパッタリング現象を利用して測定するために、次のような特徴を持っている。

(1) 試料の極表面層の分析が可能である。ただ、最表面汚染層の領域では二次イオン放出能の異常変化があり定量的表現が困難である。

(2) 微小領域測定法としては、EPMA と比べて感度が高く、特に H, B などの検出に対して有効である、

(3) 同位体比の測定が可能である、

などがあげられる。鋼中の元素の検出感度を EPMA と比較した結果を Fig. 5 に示す⁶⁾。IMMA は EPMA に比べて $10 \sim 10^3$ 倍の感度上昇が得られている。一方、IMMA の短所としては、

(1) 破壊分析である、

(2) 試料の形状、化合状態⁷⁾、吸着物や酸化膜の存在

Fig. 5. IMMA と EPMA の検出感度の比較 (白岩ら⁶⁾) P の斜線部は PO_2^- による。

の有無で二次イオン放出能の変化が大き、

(3) 元素による相対感度係数の変化が大き、
などが指摘されている。

しかし、これらの欠点にもかかわらず、IMMA の有効な応用が鉄鋼材料に対してなされている。鉄鋼材料を測定する場合、一次イオンとしては、 O_2^+ が二次イオンの強さ、安定性、スパッタ面の平滑度から見て最も優れており⁷⁾、また場合によっては N_2^+ イオンも用いられる⁸⁾。 Ar^+ を用いる場合には、試料室に O_2 ガスを導入して試料表面を O_2^+ で照射した場合とよく似た状態にすると比較的安定した測定値を得ることができる⁹⁾。

表面分析の場合も、得られたデータを定量化することは 1 つの重要なテーマである。IMMA の定量方法としては、現在次の 3 つの方法が知られている。

(1) 検量線法

(2) 熱力学的局所熱平衡モデルによる方法 (LTE モデル)¹⁰⁾

(3) 多価イオンや分子イオンを用いる方法¹¹⁾

一般的には検量線法が主として用いられているが、この場合、バナジウムやニオブのように炭化物を形成しやすい元素の二次イオン強度は、炭素の含有量によって変化することが認められている¹²⁾。LTE モデルは、イオン

Fig. 6. 局所熱平衡プラズマモデルによる鉄基合金の定量分析結果. Δ は Andersen ら¹⁰⁾, $\diamond$ は Shimizu ら¹⁴⁾, ∇ は Rüdenauer ら¹⁵⁾, $\triangleright$ は 鹿又ら¹⁶⁾, $\circ$ は 角山ら¹³⁾ による.

ビームの照射領域を局所熱平衡プラズマ^{*)}とみなし、その中の元素の濃度は試料中の濃度に比例すると考えるものである。定量法に関する詳しい説明は省くが、LTEモデルを鉄合金の分析に適用する試みは何人かの研究者^{10,13~16)}によって行われており、その結果をまとめると Fig. 6 のようになる。LTE モデルはその物理的背景について難点が残されており¹⁷⁾、特に局所熱平衡プラズマの存在を疑問視する研究者も多いが、実用的には利用価値が高いとする意見もある。

スパッタリングを利用した IMMA が深さ方向の分析に最も広く用いられるのは当然であり、鉄鋼材料への応用例も多い。1 例として鋼板表面に付着した B の分析結果を Fig. 7 に示す。B を含む鋼板を高温で焼鈍すると雰囲気ガス中に B が遊離し、炉内の他の鋼板（共積材など）に付着することがある。図はこの共積材の表面層における B の深さ方向の分布を示すもので、焼鈍雰囲気が酸化性の場合に付着が起こっている。一般に金属を熱処

理するとその表面近傍では合金元素の分布に著しい変化が起きる。表面が酸化した時も同様で、Fig. 8 はステンレス鋼 AISI 430 を大気中で 800°C×1 min 熱処理し

Fig. 7. 鋼板表面に付着した B の深さ方向分析 (角山ら¹³⁾).

*) 局所熱平衡のプラズマでは、光と物質粒子との間の平衡 (プランクの式) は成立しないが、イオンや電子などの物質粒子間には熱平衡と同じ状態が実現される。

Fig. 8. 大気中で熱処理 (800°×1 min) した AISI 430 鋼の酸化膜の分析 (Leroy ら¹⁸⁾).

Fig. 9. 真空中で破断した場合と、それを一時大気中に放置した場合の C^+ 強度の変化 (Sato ら²⁰⁾).

た時の酸化膜中の元素分布を示したものである¹⁸⁾。この実験からステンレス酸化膜中にクロムが富化していること、またシリコンが酸化膜と地鉄の界面に偏析するなどの膜構造が明らかにされている。その他に、表面処理層も重要な応用分野であり、例えばタイヤ用鋼線 (100 $\mu m\phi$) 表面の真ちゅう被膜の分析¹⁹⁾ や Zn メッキ表面の測定などが行われている。また、真空中で破断した場合と、それを一時大気中に露出した場合の O と C の変化を調べる²⁰⁾ (Fig. 9) など、結晶粒界破面に対する応用も試み

Fig. 10. Cd メッキした Cr—Mo 鋼における H^+ の線分析 (白岩ら⁹⁾).

られている。

IMMA のビームを絞れるという特徴を利用すれば、面分析 (二次イオン像) や線分析が可能である。その 1 例として、Fig. 10 に Cd メッキ処理をした Cr—Mo 鋼の断面における H の線分析の結果を示す⁹⁾。メッキ境界の直下に H が多量に存在しており、遅れ破壊現象を考える上での重要な情報となっている。面分析の例として、高張力鋼の大入熱^{*)} 溶接接合部の Ce^+ , B^+ , N^+ のイオン像を Fig. 11 に示す²¹⁾。これらの元素はほぼ同一場所に存在しており、Ce の介在物が BN の析出サイトとなっているものと推定されるなど、鉄鋼材料研究の上での有益なデータを提供している。

IMMA は以上示したように極めて有力な表面分析手法であり、鉄合金に限らず耐火物、スラグ、鉱石等、鉄鋼業で使用する各種固体表面に適用できる。装置の改良や利用技術の開発は今も進められており、例えば、

- (1) Cs^+ などの新イオン源の開発、

^{*)} だいにゅうねつ; 例えば 25 mm 以上の厚い鋼板の溶接作業において、片面からしか溶接できない場合 (例えば船の組み立てにおける溶接) に、大電流、低速度で溶接する手法をいう。

Fig. 11. 高張力鋼の溶接ボンド部における Ce, B, N の分布 (船越ら²¹⁾).

(2) 低速イオン源 (数 kV 以下) による極表面の分析, いわゆる Static SIMS の利用,

(3) 分子イオンや多価イオンを用いてデータの補正を行い, 分析精度を向上させるなどの経験的手法の開発,

(4) ビームの細束化 (サブミクロン化), などが精力的に進められている. これらによって今後さらに分析精度や感度の向上がはかられ, 応用分野が広がっていくものと期待される.

4.2. AES (Auger electron spectroscopy)

AES の原理や発展の歴史については, 本講座第 6 講²³⁾ に詳しく解説されているので, 本講では AES を鉄鋼材料に応用する場合に注目すべき特徴と, 若干の応用例について述べたいと思う.

AES の特徴としては次のようなものが上げられる.

(1) Li より重い元素はすべて測定可能であり, 感度的には軽元素に対して比較的高い. 特に鉄鋼分析において重要な元素である C, N, P, S などについて感度良く測定できることから, 鉄鋼材料に対して有効な装置となる.

(2) 非破壊分析である. しかし, 次で述べるようにビームを細束化することによって電子ビーム密度が高くなり, 一次電子線による試料表面の分解, 拡散, 脱離, 吸着などの現象が起こる場合がある. その例として, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 が測定中に還元されたり, あるいは P, S が拡散するという報告がある^{23, 24)}.

(3) 電子ビームを $0.1 \mu\text{m}\phi$ 以下に絞ることができ,

これによりいわゆるマイクロ AES が可能となる. さらに, 現在数万倍ならばわりに鮮明な SEM 像を得ることができる装置もあり, 測定位置を確認しながらオージェスペクトルを得たり, オージェ電子像を得たりすることも可能である. しかし 試料表面の変質の恐れがあるので, 細束ビームであまり輝度を取ることができず, S/N 比を向上させるのが困難である.

ところで, オージェ電子の固体表面からの脱出深さは Fig. 12 に示すいわゆる “Universal curve”²⁵⁾ のうちの高々 2 keV 以内の電子エネルギー範囲であると見なければならぬ. 図からわかるように, AES で用いられる電子の脱出深さは高々 3 nm 程度である. これが AES が表面分析法といわれるゆえんであるが, このことは実際の鋼板表面を測定する場合の問題点ともなり得

Fig. 12. 電子エネルギーと脱出深さ. XPS (□), UPS (○), AES (▲) による測定結果 (Bruudle²⁵⁾).

Fig. 13. SUS 316 L+N ステンレス鋼表面のオージェスペクトル. (a) 受入れまま, (b) 有機溶剤で洗浄後 (Matherwson²⁶⁾).

る。表面の分析の場合は常に表面汚染が問題となり、分析対象元素が汚染物質にカバーされて検出しにくいという現象が生ずる。Fig. 13 は、SUS 316 L+N の洗浄前、後の表面のオージェスペクトルを示すが²⁶⁾、洗浄前には炭素のピークが大きく Fe がほとんど認められない。また洗浄によって炭素のピークはかなり小さくなっているが、表面汚れに起因するピークが多く認められ、大気中での汚染の影響が大きいことがわかる。従って、場合によっては測定前に超高真空中で試料表面を軽くスパッタリングして汚染物を取り去り測定することもある。

AES は非破壊分析であるために、深さ方向の濃度分布を調べるにはスパッタリングを用いるが、この時間問題になるのは選択スパッタリング（特定の元素が優先的に飛び出したり、残ったりする現象）である。例えば Cu—Ni 合金では Cu が選択的に飛び出し Ni が表面に濃化することがあり²⁷⁾、また、Fe—Mo 合金においては Mo が、また Ag—Au 合金では Au がスパッタリング後の表面に濃化することが明らかにされている^{28,29)}。従って深さ方向の分析に際しては、データを解釈する上で十分な注意が必要である。

AES の鉄鋼材料への応用例としては、酸化被膜の解析、表面処理被膜や表面偏析などの鋼板表面における微量元素の挙動解析、粒界偏析と焼戻し脆性や熱間加工性などとの関係などがある。中でも焼戻し脆性における粒界不純物元素の偏析の測定は、商用の AES 装置ができた初期の頃から精力的に行われており、AES が鋼材材料の研究に最もうまく利用された 1 つの例である。その典型的な例に高温焼戻し脆性があり、これは低合金鋼を 400~550°C に加熱するか、あるいはこの温度域を徐冷すると現われる現象である。Fig. 14 に、Cr—Mo 鋼を脆化させたときの粒界破面のオージェスペクトルを示し

Fig. 14. 脆化した Cr—Mo 鋼粒界破面のオージェスペクトル (大橋ら³⁰⁾)。

た³⁰⁾。Cr—Mo 鋼は压力容器鋼として主として化学反応塔に用いられる鋼種である。通常フェライト系の鋼の破断は高温では延性破断、低温では脆性破壊（多くはへき開破壊）であるが、何らかの原因で結晶粒界が弱くなると粒界破壊を起こす。図は、粒界に P の大きな偏析が認められ、これが粒界の結合力を弱めているものと考えられている。また、Fig. 15 は AISI 3340 鋼の脆化した試料と脆化しない試料の破断面のオージェスペクトルを示す³¹⁾。脆化した試料の粒界には Sb の偏析が認められる。

Fig. 15. AISI 3340 鋼の破面のオージェスペクトル (a) 脆化した試料, (b) 脆化しない試料 (Marcus ら³¹⁾)。

Fig. 16. AISI 3340 鋼粒界に偏析した Sb の深さ方向分布 (Marcus ら³¹⁾)。

この Sb の depth profile を測定したのが Fig. 16 で、偏析厚みは 高々 1 nm 程度であることがわかる。このように焼戻し脆化と不純物元素の粒界偏析との関係は細かく調べられ、最近ではマイクロ AES で1つの破面内で粒界破面とへき開破面の両方を別々に測定しており、P の偏析と脆化度との間に明らかな相関があらわれることが認められている³²⁾。

粒界破面の測定手法は、高温割れの研究にも応用され、割れ破面に S が著しく偏析すること、またスパッタリングによりこの S は MnS などの析出物としての S ではなく、固溶 S が粒界に偏析したものであることなどが明らかにされた³³⁾。

鋼板表面への偏析現象も AES によって測定されているが、これは実用鋼の測定というよりはむしろ基礎研究的な意味合いが強い。例えば Fe—Ni 合金を真空中で 500°C で加熱した時の表面元素濃度の時間変化を Fig. 17 に示した³⁴⁾。この研究で、P の偏析が最大になる時間は Ni 量の多いほど早いこと、S の偏析が多くなると P

Fig. 17. Fe—Ni 合金の加熱による表面元素濃度変化 (Shimizu ら³⁴⁾。

Fig. 18. 700°C×10 min 加熱後の Fe—0.02%B 鋼表面のオージェスペクトル (大橋ら³⁰⁾。

の偏析量が減少することなどが確認されている。加熱による表面偏析の別の例として、Fe—0.02%B 合金における B の表面偏析の例がある³⁰⁾。試料は超高真空中で 700°C で加熱されたあと、B などの元素の偏析が測定された。得られたスペクトルの例を Fig. 18 に示すが、P, S, B, N の大きな偏析が確認される。この中で、B と N の偏析量の相関を取った所、Fig. 19 のようになり、B と N が表面ではある一定の比率で存在することが明らかにされている。

実用表面の測定例としては、ステンレス鋼の不動態膜の測定がある。ステンレス鋼が高い耐錆性を持つためには、表面層に薄く緻密な不動態被膜を形成させる必要がある。不動態被膜の形成には Cr や Mo の影響が大きいことが知られているが、この不動態被膜は通常膜厚が数十Åと薄い。従って、これまで直接的に膜の構造を知

Fig. 19. 700°C 加熱した Fe—0.02%B 鋼表面における B と N 強度の相関 (大橋ら³⁰⁾。

Fig. 20. 5% H₂SO₄ 中で不動態化した 25Cr—Fe 合金の深さ方向の分布 (Ogawa ら³⁵⁾。

る方法がなかったが、オージェ分光法の出現で直接調べることが可能になった。Fig. 20 に Fe—25% Cr—3% Mo 鋼について 5% H_2SO_4 中 35°C で形成した不働態被膜の AES による深さ方向の濃度分布の分析結果を示す⁸⁵⁾。Cr はごく表面近傍にのみ富化していること、および Mo が存在すると Cr の表面濃化は助長されるが Mo 自身は H_2SO_4 中では不働態被膜中に存在しないことなどが明らかにされている。

AES はその微分スペクトルのプロファイルからその元素の状態を推定することが可能であるが、オージェ電子の放出には 3 つのエネルギー準位が関与しているためスペクトルの変化はかなり複雑である。このため AES を状態分析に用いた例はあまりなく、特に鉄鋼材料に関しては数えるほどしかない^{80, 86~88)}。ここでは Fe の酸化物について AES を応用した例をいくつか示しておく。Fig. 21 は低炭素鋼を種々の条件で表面酸化させ、その酸化膜の深さ方向の分析を行ない、同時に 46 eV 付近にある Fe の $\text{M}_{2,3}$ VV ピークの形状を調べたものの 1 例である⁸⁸⁾。この形状と O/Fe 比から、鉄酸化膜の構造、すなわち $\text{Fe}_{1-x}\text{O}_x$ 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 の膜中での分布を明らかにしている。

Fig. 21. 鉄酸化膜の状態解析 (Seo ら⁸⁸⁾).

化学結合の影響は Fe の $\text{L}_{2,3}$ MM 遷移の 3 本のピークにも現われる。これらのピークには結合様式の差はピークのエネルギーシフトとしてはほとんど観測されないが、各ピークの相対強度の変化として現われてくる。化学結合の変化は、Fe のバレンス準位の電子軌道の対称性や電子密度に影響をおよぼすことから、 $\text{L}_{2,3}$ MM の 3 つの遷移のうち、バレンス準位の電子を全く含まない遷移 ($\text{L}_{2,3}\text{M}_{2,3}\text{M}_{2,3}$; 598 eV)、1 つ含む遷移 ($\text{L}_{2,3}\text{M}_{2,3}\text{V}$; 654 eV)、2 つ含む遷移 ($\text{L}_{2,3}\text{VV}$; 703 eV) のそれぞれに対して影響のしかたが異なってくる。Table II に $\text{L}_{2,3}\text{M}_{2,3}\text{M}_{2,3}$ ピークの大きさを 1 とした時の各ピークの相

Table II. Fe $\text{L}_{2,3}$ MM オージェスペクトルの相対強度 (大橋ら⁸⁰⁾)

試料	Pure Fe	Fe_3O_4	Fe_2O_3
ピーク			
$\text{L}_{2,3}\text{M}_{2,3}\text{M}_{2,3}$	1	1	1
$\text{L}_{2,3}\text{M}_{2,3}\text{V}$	1.48	1.35	1.32
$\text{L}_{2,3}\text{VV}$	1.71	1.30	1.20

対強度をそれぞれの Fe 化合物について示した⁸⁰⁾。この相対強度変化の理論的考察は、オージェ遷移確率の計算が困難なためまだ十分にはなされていないが、この方法は鉄の状態解析をする上での重要な手がかりとなる。

このように AES は鉄鋼材料の表面分析に極めて広範囲に利用されており、今後はさらにマイクロビームが可能であることを生かした測定を中心にして広く応用研究がなされていくものと期待している。

4.3. ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis)

光電子分光法は、その励起源によって X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) と ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) に分類される。現在、ESCA と呼ばれる分析法は、XPS を K. Siegbahn⁸⁹⁾ が electron spectroscopy for chemical analysis と命名して以来広く用いられるようになったもので、その呼称も完全に定着している。UPS は励起エネルギーが低い (通常 He I 共鳴線を用いる; 21.2 eV) ために、吸着物あるいは金属の価電子帯のバンド構造を調べるのに主として用いられるが、内殻電子のエネルギーを測定することはできない。そこで本稿では内殻電子準位もあわせて測定できる ESCA に絞って述べることにする。光電子分光法については、本講座の第 7 講に詳しく述べられる予定であるので、ESCA の原理、装置についてはここでは省略する。

さて、X 線を照射した時に固体表面から放出される光電子の運動エネルギーは、X 線のエネルギーから電子の束縛エネルギーを差し引いた値にほぼ等しい。この電子の束縛エネルギーは物質の化学状態が異なるとわずかに変化し、この変化が ESCA のスペクトルの化学シフトやサテライトとして出現する。この化学シフトやサテライトを詳細に調べることによって試料中の元素の存在状態を知ることができる。また、光電子の脱出深さは AES の場合と同じく、Fig. 10 に示した “Universal Curve” に従う。ESCA の場合、励起 X 線として $\text{AlK}\alpha$ (1486.6 eV) を用いると、鉄鋼材料を測定する場合のほ

Fig. 22. 冷延鋼板表面の ESCA 分析 (藤野ら⁴⁰⁾).

とんどの元素のスペクトルは、500～1400 eV の運動エネルギー範囲に出現するので、その脱出深さは3～5 nm 程度である。この値は AES に比べるといく分大きく、従って少々汚染された表面でも測定が可能である。ただ、X線を励起源として使っていることから励起源を細束化することは困難で、試料面積は数 mm ϕ 以上が必要である。

以上のような特徴から、鉄鋼材料に対する ESCA の応用は、不動態被膜、冷延鋼板の表面偏析、表面処理鋼板などの実用的な鋼板表面への応用が多い。その1つに焼鈍後の冷延鋼板表面偏析の測定がある。冷延鋼板は冷延後、還元雰囲気中で 600°C～700°C で焼きなましされる。この過程で鋼板中の不純物である Mn や Si などが表面に偏析し、冷延鋼板の表面特性、例えばメッキ性や耐錆性、化成処理性などに影響を与える。この表面の ESCA による測定結果を Fig. 22 に示した⁴⁰⁾。表面では Fe, Mn とともに酸化状態であるのに対し、約 50 nm の深さでは Fe は金属状態であるが Mn は酸化状態で存在することがわかる。このような測定を通して、表面濃化現象は焼鈍中に Mn や Si などの酸化しやすい合金成分が選択的に酸化されることによって起こることが明らかにされている。

メッキ用原板などは冷延後、圧延油をオルソ珪酸ソーダで脱脂したのち焼鈍される。このとき残留したオルソ珪酸ソーダがメッキ性に影響することがある。この残留

Si を ESCA で測定した結果を Fig. 23 に示した⁴¹⁾。Si 2p について metallic Si と SiO₂ のスペクトルとを得られた結果と比較し、残留 Si の酸化状態は SiO₂ より低い状態であることを見出している。

酸化膜の測定例としてインコネル 600 の酸化膜の測定結果を示しておく⁴²⁾。鉄基合金ではないが、耐酸化性に優れたインコネル 600 (76% Ni—16% Cr—7% Fe) を酸素濃度を変えて 280°C で加熱した時に生成する酸化被

Fig. 23. ぶりき原板表面の Si の ESCA スペクトル (吉岡ら⁴¹⁾).

Fig. 24. インコネル 600 表面酸化膜の分析結果 (McIntyre ら⁴²⁾).

Fig. 25. Ar^+ スパッタリングによるファイヤライト表面の ESCA スペクトルの変化. (a) スパッタリング前, (b) 0.5 KV—30 分 スパッタリング, (c) b を 1 KV—20 分 スパッタリング, (d) c を 1 KV—20 分 スパッタリング (Hirokawa ら⁴⁴⁾).

膜を ESCA を用いて測定し、実験的に求めた相対感度係数を用いて深さ方向の濃度分布を定量的に現わした結果を Fig. 24 に示した。図に見られるように、同じ元素でも酸化物と金属状態を別々に定量化できるというのが ESCA の大きな特徴の 1 つである。

Table III. 金属酸化物の標準生成自由エネルギー ΔG_f° と Ar^+ スパッタリングによる還元の有無 (前田ら⁴⁵⁾)

試料	ΔG_f° (kcal/mole)	還元するか?
Au_2O_3	39	Yes
Ag_2O	-2.6	Yes
Ag_2O_2	-6.4	Yes
PbO	-20	Yes
CuO	-30	Yes
Cu_2O	-35	Yes
IrO_2	-40	Yes
PbO_2	-45	Yes
NiO	-52	Yes
PbO_2	-52	Yes
CdO	-54	Yes
FeO	-58	Yes
RuO_2	-60	Yes
ZnO	-76	No
Ni(OH)_2	-108	No
WO_2	-118	Yes
MnO_2	-119	No
SnO_2	-124	No
MoO_3	-162	Yes
Fe_2O_3	-177	Yes
WO_3	-182	Yes
SiO_2	-192	No
Cr_2O_3	-250	No
Ti_2O_3	-346	No
Al_2O_3	-377	No
Ta_2O_5	-471	No

これまでの応用例に見られるように、ESCA の場合も AES と同様に深さ方向の分析のために Ar^+ スパッタリングが用いられる。従って AES の場合と同様な選択スパッタリングの問題がある他に、ESCA の場合には、 Ar^+ スパッタリングによって酸化物が還元される場合があるという問題がある⁴³⁾。その 1 例として Fig. 25 に Ar^+ スパッタリングによる fayalite の分解の様子を示した⁴⁴⁾。Table III にいくつかの酸化物について Ar^+ スパッタリングによる分解・還元の有無について調べた結果を示した⁴⁵⁾が、このような化合物がどのようなスパッタ条件で変質するのかを調べておかないと誤った結論を出すことになりかねないので、注意が必要である。

4.4. その他の表面分析手法

現在、鉄鋼材料表面の分析法として一般的に用いられているのは以上の 3 つの方法である。それ以外の方法、例えば Table I に示したメスバウアー分光法、UPS、

ISS などは装置的にはまだ確立されておらず、情報の質も限られているなどあまり一般的な手法とは言えない。ここでは、今後、鉄鋼の生産現場で簡便な表面分析手法として広く利用される可能性があるグロー放電分光法 (glow discharge spectroscopy; GDS) について触れておきたい。

GDS はスパッタリングによって放出された中性原子を希ガスイオンのプラズマ中で励起発光させるもので、本来はスパーク源にかわる定量分析用安定光源として開発されたものである。グロー放電とは、 10^{-10} Torr に減圧した気体中に一対の電極を置き、高電圧を印加し

た時に気体が励起発光する現象を一般に言うが、放電電流を増加させると陰極表面のスパッタリングが起きるよ

Fig. 26. 予備処理放電型 GDS の概略図 (Ohashi ら⁴⁷⁾).

Fig. 27. 溶融 Zn メッキ鋼板の GDS による深さ方向の分布 (Waitlevertch ら⁴⁸⁾). (a) 輝いた面, (b) 濁った面.

うになる(これを特に異常グロー放電という)。そこで、分析試料を陰極に置けば、その表面原子がたたき出され、プラズマ中の電子と衝突して励起発光する。これがGDSの原理であり、スパッタリングと励起発光が別の場所で行われるというのがこの手法の最大の特徴である。

現在広く用いられているグロー放電管は Grimm⁴⁶⁾の開発したもので、グリムランプと呼ばれている。その概略図を Fig. 26 に示した⁴⁷⁾。図には陽極管内上部に補助電極が組み込まれると同時に、試料陽極間の放電を低電流、高電流の2段に切り変えることができるように工夫されている。この機構は通常のグリムランプには含まれないが、これらを追加することにより、放電初期に見られる放電電圧の変動、吸着ガスの解離によるプラズマの変化などに起因するスペクトル強度の放電初期異常変動を抑制することができる⁴⁷⁾。

このような改良(上記の方式を、予備処理放電型GDSと呼んでいる)の結果、GDSによる金属極表面層の分析が可能になったが、GDSの表面分析手法としての特徴を上げると以下になる。

(1) 広い面積(装置によって異なるが、ほぼ9mm²)の平均的なデータが得られる。

(2) スパッタ速度を100nm/min~数 μ m/minの間で自由に変えることができる。

(3) 試料交換を含めて短時間で測定が可能である。IMMA, AES, ESCA などでは試料を超高真空中に置く必要があり、また1つの試料の測定に時間がかかる。従って、多くの試料を手早く測定することが要求される製造ラインからの分析要求に容易に応じられるのは、現在の所 GDS だけである。

このような特徴を持った GDS の鉄鋼材料への応用例として、Zn メッキ鋼板表面の深さ方向の分析をした結果を示す。Fig. 27 は溶融 Zn メッキ鋼板表面の結晶模様のうち、輝いた面と濁った面の各元素の深さ方向の分析を行った結果である⁴⁸⁾。両者ともほぼ同じような元素の挙動を示すが、濁った面は、最表面域で Pb と Al が異常に高い濃度を示すことが明らかにされている。この他の測定例としては、Fe—Ni—Cr 合金やステンレス鋼の酸化被膜中の元素の濃度変化を10 μ m~50 μ mの深さにわたって測定した Belle ら⁴⁹⁾の仕事があり、また Berneron ら⁵⁰⁾の表面脱炭層、窒化層の分析などがある。

以上の例は、通常の GDS でも測定できる厚い被膜の測定であるが、予備処理放電型 GDS を用いた鋼板極表面の測定結果を以下に示したい。冷延鋼板の表面偏析については前に述べたように IMMA, ESCA によっても調べられているが、同様の試料を GDS でも測定してい

Fig. 28. 冷延鋼板極表面層の GDS による深さ方向濃度分布 (Ohashi ら⁴⁷⁾).

る⁴⁷⁾。深さ約50nmまでの分析結果を Fig. 28 に示した。この図から偏析層は鋼板表面に約5nmの厚みで Si が偏析し、その下に Mn の偏析層があるという二層構造になっていることが明らかにされた。GDSではこの測定を1分以内という短時間で行うことができ、しかも得られる結果からは、その表面分解能も含めて IMMA とほぼ同程度の質の情報を得ることが可能である。

このように、迅速・簡便な表面分析法として開発された GDS は、これまでの IMMA, AES, ESCA という表面分析法が主として研究所に設置され、厳密に管理されているのとは異なり、製品のチェック分析にも利用できる表面分析法として今後広く生産現場で利用されていくものと考えられる。

5. お わ り に

鉄鋼材料表面の評価に利用されてきたスペクトロメトリとして、EPMA 以後に広く応用され、鉄鋼材料研究に有益な情報を提供している手法について概観してきた。これらの手法はいまだ開発途上にあるもので、定量性の検討、深さ方向の分析精度の向上などを含めた手法の開発と、実際試料への応用が現在でも並列して行われている。従ってこれまでの応用例から見てわかるように、得られる情報は質・量ともに金属表面をキャラクタライズするにはまだ不十分であり、個々の手法の確立が望まれると同時に、より汎用性のある表面測定手法の開発が期待される。

一方、本稿で紹介した分光学的手法以外にも、最近になって注目され始めている表面分析手法がある。例えば Conversion electron Mössbauer spectroscopy

(CEMS)⁵¹⁻⁵⁴, Surface enhanced Raman scattering (SERS)⁵⁵, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)⁵⁶ などがあり, これらは今後の鉄鋼材料表面の研究において重要な役割を果たすであろうことは明らかである. ただ, これらの諸方法は例えば Field ion microscopy や Ion scattering spectroscopy などと同様に, 対象となる表面の問題や得られる情報がかなり限定されるという特殊性を持っており, 従ってこれらを鉄鋼材料表面分析手法としていかに採り入れていくかは, 今後の重要な課題として残されている.

分光学にとって“表面”という対象は分光学の歴史から見るとまだ新しい分野であり, 金属表面への新しい分光学的手法の応用も含めて今後さらに発展していくことが期待されるが, 実用的表面に十分応用できるようになるまでにはかなりの日時が必要と思われる. 従って, 当分の間は現存の分光学的手法を目的に応じて使いわけていくことが肝要である.

文 献

- 1) 二瓶好正：分光研究, **31**, 41 (1982).
- 2) 佐藤公隆：分光研究, **29**, 3 (1980).
- 3) 佐藤公隆：金属材料, **17**, No. 9, 13 (1977).
- 4) E. E. Beske: Z. Naturforsch **22 a**, 459 (1967).
- 5) C. A. Andersen: Intern. J. Mass Spectr. and Ion Phys. **2**, 61 (1969).
- 6) 白岩俊男, 藤野允克, 村山順一郎：住友金属 **26**, 55 (1974).
- 7) K. Tsunoyama, Y. Ohashi and T. Suzuki: Anal. Chem. **48**, 832 (1976).
- 8) 白岩俊男, 藤野允克, 村山順一郎, 薄木智亮：学振 141 委 No **139**, 17 (1977).
- 9) 草尾健司, 吉岡芳明, 小西文弥：National Tech. Rep. **23**, 53 (1973).
- 10) C. A. Andersen and J. R. Hinthorne: Anal. Chem. **45**, 1421 (1973).
- 11) T. Ishitani, H. Tamura and T. Kondo: Anal. Chem. **47**, 1294 (1975).
- 12) 角山浩三, 大橋善治, 鈴木敏子, 鶴岡一夫：鉄と鋼 **60**, 1989 (1975).
- 13) 角山浩三, 大橋善治, 鈴木敏子：川崎製鉄技報 **7**, 1 (1975).
- 14) R. Shimizu, T. Ishitani and Y. Ueshima: Japan. J. Appl. Phys. **13**, 249 (1974).
- 15) F. G. Rüdenauer and W. Steiger: Japan. J. Appl. Phys. **13**, Suppl. 2, Pt 1, 383 (1974).
- 16) 鹿又一郎, 田村一二三, 近藤敏郎, 土井 紘, 中嶋康雄：日立評論, **57**, 267 (1975).
- 17) 角山浩三, 大橋善治, 鈴木敏子：質量分析 **25**, 297 (1978).
- 18) V. Leroy, J. P. Servais and L. Habraken: CRM Rep. **44**, 30 (1975).
- 19) 遠山健次郎：分析機器 **11**, 8 (1973).
- 20) K. Sato, K. Suzuki, R. Matsumoto and S. Nagashima: Trans. Japan. Inst. Metals **18**, 61 (1977).
- 21) 船越督己, 田中康浩, 上田修三, 石川正明, 腰塚典明, 小林邦彦：鉄と鋼 **63**, 105 (1977).
- 22) 後藤敬典, 志木隆一：分光研究 **31**, 383 (1982).
- 23) S. Thomas: Surface Sci. **55**, 754 (1976).
- 24) 鈴木洋夫, 山本広一：日本金属学会 シンポジウム講演概要, **77** (1976).
- 25) C. R. Bruudle: J. Vac. Sci. Technol. **11**, 212 (1974).
- 26) A. G. Matherwson: Vacuum **24**, 505 (1974).
- 27) H. Shimizu, M. Ono and K. Nakayama: Surface Sci. **36**, 817 (1973).
- 28) P. S. Ho, J. E. Lewis and J. K. Howard: J. Vac. Sci. Technol. **14**, 322 (1977).
- 29) 鈴木洋夫：日本金属学会会報 **14**, 173 (1975).
- 30) 大橋善治, 角山浩三：川崎製鉄技報 **8**, 1 (1976).
- 31) M. L. Marcus and P. W. Palmberg: Trans. A.I.M.E. **245**, 1664 (1969).
- 32) 寺坂正二, 土谷康夫, 新倉正和, 山田 真, 田中淳一：学振 141 委 No **95**, 38 (1976).
- 33) 渡辺利光, 山本広一：鉄と鋼 **62**, S373 (1976).
- 34) H. Shimizu, M. Ono, K. Nakayama and M. Yamada: Japan. J. Appl. Phys. Suppl. **2** 351 (1974).
- 35) H. Ogawa, H. Omata, I. Itoh and H. Okada: Corrosion **34**, 52 (1978).
- 36) M. Suleman and E. B. Pattinson: Surface Sci. **35**, 75 (1973).
- 37) M. Seo, J. B. Lumsden and R. W. Staehle: Surface Sci. **42**, 337 (1974).
- 38) M. Seo, J. B. Lumsden and R. W. Staehle: Surface Sci. **50**, 541 (1975).
- 39) K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, X. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. Karlsson, I. Lindgren and B. Lindberg: ESCA, Almqvist & Wiksells, Uppsala (1967).
- 40) 藤野允克, 薄木智亮：金属臨時増刊号, 127 (1981).
- 41) 吉岡 治, 西條謹二, 乾 恒夫：鉄と鋼 **64**, A163 (1978).
- 42) N. S. McIntyre, D. G. Zetaruk and D. Owen: Appl. Surface Sci. **2**, 55 (1978).
- 43) Lo I. Yin, S. Ghose and I. Adler: Appl. Spectrosc. **26**, 535 (1972).
- 44) K. Hirokawa, Y. Yokokawa and M. Oku: Surf. Interface Anal. **3**, 81 (1981).
- 45) 前田重義：金属表面技術 **31**, 352 (1980).
- 46) W. Grimm: Spectrochim. Acta. **23 B**, 443 (1968).
- 47) Y. Ohashi, Y. Yamamoto, K. Tsunoyama and H. Kishidaka: Surf. Interface Anal. **1**, 53 (1979).
- 48) M. E. Waitlevitch and J. K. Hurwitz: Appl.

- Spectrosc. **30**, 510 (1976).
- 49) C. J. Belle and J. D. Johnson: Appl. Spectrosc. **27**, 118 (1973).
- 50) R. Berneron and J. C. Charbonnier: Surf. Interface Anal. **3**, 134 (1981).
- 51) M. Carbucicchio, L. Bardani and G. Palombarini: J. Mater. Sci. **15**, 711 (1980).
- 52) M. J. Graham, P. E. Beaubien and G. I. Sproule: J. Mater. Sci. **15**, 626 (1980).
- 53) F. J. Berry: J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1736 (1979).
- 54) C. K. Syn, B. Fultz and J. W. Morris Jr.: Met. Trans. A **9**, 1635 (1978).
- 55) 山田晴河: 分光研究 **30**, 269 (1981).
- 56) T. Hirschfeld: Appl. Spectrosc. **31**, 289 (1977).