鉄合金におけるAESのPeak-to-Peak値による 定量分析の評価

小 俣 裕 保* 小 川 洋 之**

Hiroyasu Omata and Hiroyuki Ogawa : Quantitative Auger Analysis for Fe Base Alloys Using Peak-to-Peak Value. A quantitative analysis for the iron-base alloys was made by Auger Electron Spectroscopy (AES). The specimens fractured in UHV (ultra high vacuum) were used. A linear relationship between relative peak height I_X^R for the element X (X=Cr, Ni and Mo) and the atomic percentage C_X of the element X in Fe-X alloys was found. Relative sensitivity factor S_X^{Fe} of the element X to iron was measured experimentally as the proportional constant for the relation between relative peak height I_X^R and the atomic percentage C_X . The composition of alloying elements in Fe-Cr-Mo, Fe-Cr-Ni and Fe-Cr-Ni-Mo alloys was analysed using relative sensitivity factor S_X^{Fe} . Result of AES analyses showed a good coincidence with the chemical analyses.

(Received August 26, 1978)

I. 緒 言

オージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy, 以下 AES と略称) は、最近の装置のめざましい進歩に伴い、最も高い感度をもつ表面元素分析法のひとつとして金属、半導体、触媒など多くの分野で使用されてきている。

その特徴は、固体試料表面およそ 1 nm に存在する元素、特に軽元素に対して感度が高く、かつ非破壊で検出できる点にある。原理上、オージェ電子放出のおこらない H, He の 2 元素は検出できない。軽元素検出に特に有利という点では XMA (X線マイクロアナライザー) と相補的であるが、分析対象深さを比較すると、AES の ~1 nm に対し XMA は ~1 μm (=1000 nm) であるので両者には分析対象深さに 3 桁の違いがある。これが AES を合金の粒界偏析元素の検出や表面皮膜の解析に利用するための利点になっている。

しかし、(1) オージェ電子のエネルギーに依存してエスケープデプスが異なること、(2) ケミカルエフェクトによ

りオージェピークの形の変化、位置のずれがおりやすいことなどのために定量性が低いとされている。このため AES を定量分析に用いるために、種々の測定値分析法の検討が行われてきた^{(1)~(4)}。しかし、これらの解析は、原理的な近似法を考察したもので、測定データからの変換が簡単でなく、また、鉄合金に応用した例もみられない。

本研究は AES における peak-to-peak 値の相対的な値を用いて鉄基合金の定量性を検討したものである。

II. 実験方法

1. 試 料

実験に供した試料は種々の濃度をもつ Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Mo の 2 元合金で、500 g 溶解炉で溶製したインゴットをふたつ割にし、1200°C-30 min 保定した後、板厚 6 mm に圧延し、焼鈍したものから切り出したものである。

Table 1~3 に試料の化学成分、Fig. 1 に試料の形状を示した。

Table 1 Chemical compositions of Fe-Cr alloys (wt%).

Sample	Cr	C	Si	Mn	P	S	N	O
1Cr	1.18	<0.01	<0.02	<0.02	0.002	0.005	0.0017	0.049
2Cr	2.18	<0.01	<0.02	<0.02	0.003	0.005	0.0011	0.018
3Cr	3.16	<0.01	<0.02	<0.02	0.004	0.005	0.0010	0.029
7Cr	6.95	<0.01	<0.02	<0.02	0.005	0.005	0.0020	0.026
10Cr	10.07	<0.01	<0.02	<0.02	0.005	0.006	0.0031	0.033
15Cr	14.99	<0.01	<0.02	<0.02	0.005	0.007	0.0048	0.029
20Cr	19.93	<0.01	<0.02	<0.02	0.003	0.007	0.0041	0.035
30Cr	30.39	<0.01	<0.02	<0.02	0.005	0.010	0.0057	0.046

* 新日本製鉄株式会社基礎研究所 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corporation, Kawasaki)

** 新日本製鉄株式会社基礎研究所、現在：同社生産技術研究所 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corporation, Kawasaki. Present address : Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corporation, Kitakyushu)

Table 2 Chemical compositions of Fe-Ni alloys(wt %).

Sample	Ni	C	Si	Mn	P	S	N	O
1Ni	1.06	<0.01	<0.02	<0.02	0.004	0.005	0.0014	0.0081
2Ni	2.04	<0.01	<0.02	<0.02	0.004	0.004	0.0012	0.0100
3Ni	3.03	<0.01	<0.02	<0.02	0.004	0.005	0.0013	0.0210
5Ni	5.01	<0.01	<0.02	<0.02	0.005	0.005	0.0012	0.0097
10Ni	10.59	<0.01	<0.02	<0.02	0.004	0.004	0.0018	0.0120
15Ni	14.76	<0.01	<0.02	<0.02	0.004	0.004	0.0013	0.0120
20Ni	21.04	<0.01	<0.02	<0.02	0.005	0.004	0.0008	0.0100
30Ni	29.68	<0.01	<0.02	<0.02	0.004	0.003	0.0007	0.0049

Table 3 Chemical compositions of Fe-Mo alloys(wt %).

Sample	Mo	C	Si	Mn	P	S	N	O
1Mo	1.15	<0.01	<0.02	<0.02	0.005	0.006	0.0023	0.0012
2Mo	2.18	<0.01	0.02	<0.02	0.006	0.007	0.0016	0.0011
3Mo	3.16	<0.01	0.04	<0.02	0.007	0.008	0.0022	0.0017
5Mo	5.22	<0.01	0.05	<0.02	0.009	0.009	0.0026	0.0013
10Mo	10.12	<0.01	0.05	<0.02	0.017	0.012	0.0039	0.0015
20Mo	18.78	<0.01	0.18	<0.02	0.022	0.022	0.0030	0.0011
20Mo	19.53	<0.01	0.19	<0.02	0.021	0.023	0.0037	0.0027

Fig.1 Specimen profile.

2. オージェ電子の測定方法

(1) 試料破断方法

Fig.1 に示した形状の試片を AES 装置にとりつけた試料破断装置の試料支持台にセットし、試料を液体窒素により間接的に冷却した後、 $<3 \times 10^{-8}$ Pa の超高真空中でノッチ部より破断する。

(2) AES 測定条件

試料は破断後、直ちに測定される。真空度が $<3 \times 10^{-8}$ Pa であるため Fig. 2, 4, 6 のオージェスペクトルにみられるように、O, C などによる汚染が殆んどない。

測定に用いた AES 装置は PHI 社製の 545 型 CMA で、測定条件はつぎの通りである。

1 次ビーム加速電圧	2, 3, 5, 8, 10 kV
1 次ビーム電流	1.0×10^{-7} A
変調エネルギー	6 eV _{p-p}
変調エネルギー周波数	11.2 kHz

(3) 相対的 P-P 値

測定されるオージェ電子(個数 N)は、放射電子エネルギーに対する 1 次微分 dN/dE のスペクトルとして表示される。

dN/dE スペクトルの元素 X の peak-to-peak 値(以下 P-P 値と略す)を I_X とし、Fe の合金中の原子濃度を C_{Fe}

として、式(1)で示す相対的な P-P 値 I_X^R を用いて検量線を求めた。

$$I_X^R = I_X \times C_{Fe} / I_{Fe} \quad (1)$$

ここに、 I_{Fe} は dN/dE スペクトルにおける Fe の P-P 値である。

また式(1)の I_{Fe} , I_X はそれぞれ次のエネルギーに対応するピークを用いた。

Fe のメインピークは 598, 651, 703 eV, Cr のメインピークは 489, 529, 571 eV にそれぞれあらわれるが、Fe, Cr とともに $L_{2,3}M_{2,3}M_{4,5}$ 遷移に相当するピーク、すなわち Fe は 651 eV, Cr は 529 eV のピークの P-P 値を代表値として使用した。その理由は Cr は 529 eV のピークが最も強度が大きいからである。一方、Fe は最も大きなピークは 703 eV で、このピークを使用している例が多い、しかし、703 eV のピークは Fe が酸化して酸化物になった場合強度が減少し、651 eV のピークとはほぼ同じ強度になるという強度変化が起こりやすいため 703 eV のピークを使用するのは好ましくなく、そのような影響をうけにくい 651 eV のピークを用いた。Ni は最も強度の大きい 848 eV ($L_{2,3}M_{4,5}$), Mo は 186 eV ($M_{2,3}N_{4,5}$) および 221 eV ($M_{4,5}N_{4,5}$) の 2 つのピークを用いた。

式(1)における I_X と I_{Fe} は同一測定時の観測ピークを用い、チャート紙上の絶対長さ(mm)で求めた。

III. 実験結果

1. Fe-Cr 合金

Fig.2 に 20Cr-Fe 合金の破断面のスペクトルを示す。Fe-Cr 合金はすべての試料が劈開破断した。前述したごとく C, O のピークは非常に小さく汚染は殆んどみられない。

Fig.3 に 1~30Cr-Fe 合金から測定された相対的 P-P

Fig.2 Auger electron spectrum for the fractured surface of 20Cr-Fe alloy.

Fig.3 Relation between relative peak height I_{Cr}^R and atomic percentage of chromium in Fe-Cr alloys.

値 I_{Cr}^R と Cr 原子濃度 (化学分析値) の関係を示した。両者の間には非常によい直線関係が成立することがわかった。

2. Fe-Ni 合金

Fig.4 に 10Ni-Fe 合金破面から得たスペクトルを示す。相対的 P-P 値 I_{Ni}^R を Ni 濃度に対してプロットした結果を Fig.5 に示す。Fe-Cr 合金と同様に両者のあいだにはよい直線関係が成立する。

3. Fe-Mo 合金

Fig.6 に 20Mo-Fe 合金破面から得たスペクトルを示す。Mo の相対的 P-P 値 I_{Mo}^R を Mo 濃度に対してプロットした結果を Fig.7 に示した。Mo の場合、186 eV と 221 eV について両者の関係を求めたが、2つの P-P 値に対してほぼ同一の直線関係がなりたつ。

4. SUS 304, 316 の破面観察

Fig.8 は、1050°C-30 min + 650°C-48 h の鋭敏化熱処理

をおこなった SUS 304 の破面の測定結果である。破壊は測定装置内で行ない、破面の粒界破壊部をスパッタしながら測定し、式(1)から求めた Cr の相対的 P-P 値を表面からの深さに対して表示した。スパッタは Ar^+ でおこない加速電圧 2 kV、イオン電流 $\sim 1 A/m^2$ である。また、SUS 304, 316 焼鈍材の破面でエネルギースペクトルを測定した。SUS 316 の結果を Fig.9 に示した。

IV. 考 察

1. 相 対 感 度

dN/dE スペクトル上の P-P 値を用いて定量分析を行なう方法は多くの研究者⁽⁵⁾によって行なわれている。これらの研究者は、元素 X の特定の元素に対する相対感度係数 S_X , dN/dE 上の P-P 値 I_X と原子濃度 C_X との間に成立する半経験式

$$C_X = (I_X/S_X) / \sum_i (I_i/S_i) \quad (2)$$

を用いて、各元素の濃度を求めている。

ここで、(1) 元素 X のあるオーグメント遷移に対応するオーグメント電子がエネルギー E_X を中心として ΔE_X の幅に分布し、元素 X の原子濃度によって ΔE_X は変化せず、(2) 元素の存在量 (グラム原子数) とオーグメント電子量とは比例関係にあるとすると、

$$N_X = \alpha_X \times M_X \approx 1/2 \times \Delta E_X \times H_X \quad (3)$$

$$I_X \approx 2 \{H_X / (\Delta E_X / 2)\} = 4H_X / \Delta E_X \quad (4)$$

ここに、 N_X は一定の測定条件下での元素 X のオーグメント電子量、 α_X は元素 X のオーグメント電子を生成する確率、 M_X は元素 X のグラム原子数、 H_X は $N(E)$ スペクトル上の元素 X のピーク高さ、 I_X は dN/dE スペクトル上の元素 X の P-P 値である。

式(3)、(4)から

Fig.4 Auger electron spectrum for the fractured surface of 10Ni-Fe alloy.

Fig.5 Relation between relative peak height I_{Ni}^R and atomic percentage of nickel in Fe-Ni alloys.

$$I_X = 8\alpha_X \times M_X / (\Delta E_X)^2, \quad I_Y = 8\alpha_Y \times M_Y / (\Delta E_Y)^2 \quad (5)$$

式(5)から dN/dE スペクトルにおける 元素Xの元素Y に対する相対感度 S_X^Y は

$$I_X/I_Y = \{\alpha_X / (\Delta E_X)^2\} / \{\alpha_Y / (\Delta E_Y)^2\} \times (M_X/M_Y) \\ = S_X^Y \times (M_X/M_Y) \quad (6)$$

と定義することができる。

式(6)の算出に従えば、相対感度は2元素間で成立する 関係であるから、多元合金の場合でも2元合金の場合の相 対感度を用いることができる。

次に元素Xの原子濃度を C_X とすると、

$$C_X = M_X / \sum_i M_i \quad (7)$$

ここに、 M_i はXを含む試料中に含まれるすべての合金元 素を示す。相対感度 S_X^{Fe} を元素XのFeに対するものとす ると式(3)、(4)、(6)を用いて式(7)は鉄基合金の場合、

Fig.6 Auger electron spectrum for the fractured surface of 20Mo-Fe alloy.

Fig. 7 Relation between relative peak height and atomic percentage of molybdenum in Fe-Mo alloys.

Fig. 8 In-depth profile for chromium on the surface of SUS 304 fractured at the grain boundary. Heat treatments: 1050°C-30 min + 650°C-48 h WQ.

$$C_X = \{(\Delta E_X)^2 \times I_X / \alpha_X\} / \sum_i \{(\Delta E_i)^2 \times I_i / \alpha_i\}$$

$$= (I_X / S_X^{Fe}) / \sum_i (I_i / S_i^{Fe}) \quad (8)$$

と表わされて、式(2)が得られる。

ところで、Fig. 3, 5, 7 に示した相対的 P-P 値と原子濃度の間には直線関係が成立する。この勾配を、X は Cr, Ni, Mo を表わすとして A_X^{Fe} とすると、

$$A_X^{Fe} = dI_X^R / dC_X = I_X^R / C_X = (I_X / C_X) / (I_{Fe} / C_{Fe}) \quad (9)$$

とかきかえることができる。

つぎに、式(6)で Y=Fe として、元素 X の Fe に対する相対感度を考えると式(6)、(7)から

$$S_X^{Fe} = (I_X / I_{Fe}) / (M_X / M_{Fe}) = (I_X / I_{Fe}) / (C_X / C_{Fe})$$

$$= (I_X / C_X) / (I_{Fe} / C_{Fe}) \quad (10)$$

となるので、式(9)の A_X^{Fe} は式(6)で定義される相対感度 S_X^{Fe} に等しいことがわかる。すなわち、Fig. 3, 5, 7 の勾配がそれぞれ Cr, Ni, Mo の Fe に対する相対感度であることがわかった。相対感度 S_X^{Fe} は式(6)の定義から、測定条件にしたがって変化すると考えられる。Table 4 に Fig. 3, 5, 7 と同様に勾配から求めた加速電圧をかえた場合の S_X^{Fe} の値を示した。

Table 4 Relative sensitivity factors of chromium, nickel and molybdenum to iron under various conditions of primary electron beam energy.

E_p	Cr _{529 eV}	Ni _{848 eV}	Mo _{186/221 eV}	Fe _{651 eV}
2 kV	2.0	1.1	1.5	1.0
3 kV	1.8	1.1	1.2	1.0
5 kV	1.7	1.3	1.0	1.0
8 kV	1.7	1.3	0.9	1.0
10 kV	1.6	1.3	0.8	1.0

2. 相対感度を用いた成分分析

Table 4 の S_X^{Fe} の値と破断面で測定したスペクトル(たとえば Fig. 9) から、式(8)を用いて合金元素量を求め、化学分析値と比較した結果を Table 5 に示した。各合金と

Fig. 9 Auger electron spectrum for the fractured surface of SUS 316.

Table 5 Comparison of AES analyses with chemical analyses for the fractured surfaces of 25Cr-3Mo-Fe, 18Cr-2Mo-Fe, SUS 304 and SUS 316.

Primary electron beam energy :

2 kV 25Cr-3Mo-Fe, 18Cr-2Mo-Fe

5 kV SUS 304, SUS 316

(wt %)

Specimen	25Cr-3Mo-Fe			18Cr-2Mo-Fe			SUS 304			SUS 316			
Element	Cr	Mo	Fe	Cr	Mo	Fe	Cr	Ni	Fe	Cr	Ni	Mo	Fe
CHEM. ANAL.	24.92	3.31	71.76	18.41	2.18	79.41	19.08	9.25	72.67	16.67	12.90	2.44	67.99
AES	25.4	3.51	71.2	18.7	2.4	78.9	19.1	8.7	72.2	16.8	12.8	2.5	67.9

も AES による分析結果と化学分析の結果がよく一致している。しかしこの破断面をスパッタした後は、選択スパッタリングのために表面での成分構成が変化するため、化学分析値と異なった値になることが多い。Fig.8 の場合、Table 4 の $E_p=5\text{ kV}$ のときの相対感度を用いてスパッタ開始前および後の Cr 量を求めた。スパッタ前の値 11.8%† は粒界破断面における Cr の存在量であるが、スパッタ後の値 20.3% は Table 5 の SUS 304 破断面の Cr 量より多く、選択スパッタリングによって表面に Cr が濃縮した可能性がある。

また、2 元合金における相対感度を用いてスパッタ後の合金表面の成分分析をおこない、選択スパッタリングされる合金元素およびその程度を知ることができる。

Fig.8 のように鋭敏化したステンレス鋼の粒界または粒界近傍における Cr 欠乏層は XMA を用いて表面を線分析することによっても測定することができるが⁽⁶⁾、XMA のビーム径は試料内でのビームの拡がりやを考慮すると最も絞ったときでも 0.5 μm 程度であるため、Cr 欠乏層が薄い場合は検出できない。

V. 結 言

鉄合金における AES の P-P 値による定量性を、ステンレス鋼の合金元素量を求めることにより検討した。

(1) 鉄基 2 元合金 Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Mo において、元

† この値は以下に述べる理由から実際の値より大きいものになっている。AES で最表面を分析しても $\sim 1\text{ nm}$ の分析対象深さがあるため、その間の平均濃度を測定していることになり、試料が均質でなく、この例のように最表面から内部に向かって溶質濃度が增大するときは最表面の分析値は実際より高くなり、またその逆のときは逆に低い値になる。この試料では粒界破断面表面で Cr 濃度が減少していることに意味があり、max 11.8% という値は十分意味をもっている。

素 X (X は Cr, Ni, Mo) の Fe に対する相対的 P-P 値 I_X^R は、その合金中における元素 X の量 (at%) と直線関係がある。

$$I_X^R = I_X \times C_{Fe} / I_{Fe}$$

I_X : 元素 X の P-P 値, C_{Fe} : Fe-X 合金中の Fe 量 (at%), I_{Fe} : Fe の P-P 値

(2) 元素 X の Fe に対する相対感度 S_X^{Fe} は、

$$S_X^{Fe} = (I_X / C_X) / (I_{Fe} / C_{Fe})$$

で定義されるが、 S_X^{Fe} は (1) でのべた I_X^R と C_X の間に成立する実験式

$$I_X^R = A \times C_X$$

の定数 A に等しく、実験的にきめられる。

(3) 測定された相対感度 S_X^{Fe} を用いて、3 元合金 (Fe-Cr-Ni, Fe-Cr-Mo) および 4 元合金 (Fe-Cr-Ni-Mo) 中の合金元素量を求めた。AES による実験値は化学分析値とよい一致を示した。

文 献

- (1) E.N.Scickafus : Rev. Sci. Instr., **42**(1971), 933.
- (2) J.T.Grant, T.W.Haas and J.E.Houston : Phys. Letters, **45A**(1973), 309.
- (3) J.E.Houston : Appl. Phys. Letters, **24**(1974), 42.
- (4) P. Staib and J. Kirschner : Appl. Phys., **3**(1974), 421.
- (5) たとえば P.W.Palmberg, G.E.Riach, R.E.Weber and N.C.MacDonald : *Handbook of Auger Electron spectroscopy*, Physical Electronics Industries, Minnesota, (1972), 5.
C.C.Chang : *Characterization of Solid Surface*, ed. by P.F.Kane and G.B.Larrabee, Plenum Press, (1974), 509.
- (6) J.C.Killeen, A.F.Smith and R.K.Wild : Corros. Sci., **16**(1976), 551.