イオンエッチされた Ni (5)-Zn 合金表面の分析 ——EPMA, SAM, SEM, X 線回折による研究——

福 田 安 生

日本鋼管(株)技術研究所 〒210 川崎市川崎区南渡田 1 の 1

(1983 年 10 月 6 日 受理)

EPMA, SAM, SEM and X-Ray Diffraction Studies of Ion-Etched Ni (5)-Zn Surface.

Yasuo FUKUDA

Technical Research Center, Nippon Kokan K.K.

Kawasaki-ku, Kawasaki 210

(Received October 6, 1983)

Ni (5)-Zn alloy has been etched by energetic Ar^+ ions. White matrix (A), black (B) and gray particle (C) were observed by SEM. These correspond to the η , γ and δ phases, respectively although they could not be found on the surface before etching. Corns were formed on the η phase by etching it and increased in size and sharpness with increasing etching time. Ni content analyzed by Auger electron spectroscopy is 1, 50 and 44 at. % for (A), (B) and (C), respectively. The results for (B) and (C) were not in agreement with those by EPMA. The disagreement is discussed in terms of differential sputtering and the relative sensitivity factor for Auger peaks.

1. 緒 言

金属材料特性は、金属、合金相、介在物、析出物などの粒形あるいは分布などに強く依存することが多い。従ってこれらの粒を母材と区別し、分析することが必要であり、一般に良く用いられている方法は、金属試料を鏡面研磨し、腐食液に浸すことにより粒界をはっきりさせる、ことである。

Ni-Zn 合金は耐食性にすぐれ¹⁾、低 Ni 側で純 Zn に比して約数倍もの耐食性を示すといわれている。Ni と Zn の融点は大きく異なることから溶融 Ni-Zn 合金においては完全に均一な相を作製するのはむずかしく、多相を含む合金になる可能性がある。

ここでは合金中の相を同定、定量するために腐食液を用いず、イオンによるエッチングを行なった後、SEM 観察し各粒について EPMA で定量分析し、X線回折、オージェ分析の結果と比較検討した。

2. 実 験

実験に供した Ni (5 w%)-Zn 合金は両金属を溶融 (700

°C) して作製した。化学分析の結果、Ni は 4.86% であった。イオンエッチングは超高真空チェンバー内で Ar^+ イオンを用い、加速電圧 5 kV、イオン密度 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で行なった。イオンエッチングには Phi 社製差動式イオンガンを用いた。エッチング時間は 10, 20, 50, 80, 110 分間で、各時間エッチング後チェンバーから試料を取り出し、SEM で表面を観察した。トータル 110 分エッチング後のサンプルを X線回折、EPMA 分析、オージェ分析に供した。

X線回折装置は理学電機製で線源には $\text{FeK}\alpha$ を用いた。各粒の分析は島津製 EPMA (EMX-SM 7) を用いた。分析条件は加速電圧 15 kV、ビーム径 $\sim 2 \mu\text{m}$ で、ZAF 補正²⁾を用い定量した。オージェ分析は日本電子 JAMP-10 S で行なった。分析条件は加速電圧 10 kV、試料電流 $0.15 \mu\text{A}$ で、分析前にチェンバー内で表面のよごれを除くために 30 秒間スパッターを行なった。

3. 結果と考察

3.1 SEM 観察結果

Fig. 1(a), (b), (c), (d), (e) に研磨表面、及

Fig. 1 SEM image ($\times 10,000$) of Ni(5)-Zn alloy surface.

(a): polished surface. (b), (c), (d) and (e); ion-etched surface for 10, 20, 50 and 80 min., respectively.

び 10, 20, 50, 80 分イオンエッチングした表面の SEM 写真を示す。1 (a) より研磨表面は平坦で結晶粒は識別できない。10 分エッチングですでに結晶粒が識別でき、コーン（ピラミッド状の突起）の生成がみられる。コーンの先端はこの時点では丸く、その高さも低い。エッチング時間を長くすると、先端はシャープになりその高さも高くなる。コーンは白色部のみで生成している。このコーンの発生プロセスには種々の原因が考えられている³⁾。白色部のみにコーンが生成し（例えば Fig. 1(e)）、エッチング初期に先端がかなり平坦でだんだんシャープ

になってくることを考えると、表面不純物（ここでは多分酸化物—ほとんどは ZnO と考えられる）とマトリックス (Zn) のスパッターイールドの相違によると考えられる（元素分析については 3.2.2 参照）。後述のように白色部以外の点では Ni を多く含む合金相であり比較的酸化物は生成されにくい。従ってこれらの合金相ではコーンは生成されにくいと考えられる。

3.2 X線回折, EPMA, オージェによる分析

3.2.1 X線回折の結果

Fig. 2 に X 線回折スペクトルを、Table 1 にえられた

Fig. 2 X-ray diffraction spectrum of Ni (5)-Zn alloy.

Fig. 3 SEM image (×700) of ion-etched Ni (5)-Zn alloy surface for 110 min.

d 値と可能な帰属を示した。Table 1 よりそれぞれのピークは Zn と γ 相 ($\text{Ni}_{15}\text{Zn}_{21}$) にそれぞれ明らかに帰属できるが、 δ 相 ($\text{Ni}_{13}\text{Zn}_{22}$) に対応するピークは Zn 及び γ 相の d 値と重なる。従ってこの X 線回折図からは δ 相が存在するかどうか不明である。又 Zn 金属と η 相 (Zn 中に少量の Ni が固溶している) は区別できなかった。

Table 1 The d value (Å) measured by X-ray diffraction and possible phases.

measured d (Å)	possible phases
2.57	
2.47	Zn
2.39	γ
2.31	Zn
2.14	
2.10	Zn, γ , δ
2.09	Zn, γ
1.91	γ
1.82	γ
1.75	γ
1.69	Zn
1.49	γ , δ
1.34	Zn, γ
1.33	Zn, δ
1.32	γ
1.29	γ
1.26	γ , δ
1.24	Zn, δ
1.21	γ , δ

Table 2 Ni content (at. %) measured by EPMA at (A), (B) and (C) points.

measured NO	white matrix (A) %	black particle (B) %	gray particle (C) %
1	0.7	16.2	11.6
2	0.7	15.9	13.9
3	0.9	15.8	11.7
4	1.5	16.3	11.7
5	0.6	15.9	11.4
6	0.8	16.1	11.5
7	0.9	15.7	11.4
8	0.6	16.0	11.8
9	1.5	15.8	11.6
10	0.6	16.2	12.2
11	0.7	15.7	11.8
12	1.0	15.9	13.4
13	0.6	15.6	12.0
14	0.9	16.0	13.2
15	0.7	16.3	12.4
16	0.7	15.7	13.0
17	0.7	16.2	11.6
mean	0.8	16.0	12.1

3.2.2 EPMA による分析結果

Fig. 3 に 110 分イオンエッチングした表面の SEM 写真 (×700) を示す。写真より白色部 (A), 黒色粒 (B),

(a)

(c)

(b)

Fig. 4 Auger spectra of (a): white matrix (A), (b): black particle (B) and (c): gray particle (C).

灰色粒(C)が識別できる。又粒界に対応すると考えられる線(D)もみえる。これらの色の相違は2次電子放出能に依存している。SEM像をみながらEPMAで(A), (B), (C)に対応する点各17点を分析した結果をTable 2に示す。表にはZAF補正した値を示した。特性X線、入射電子線の試料内での広がりを考慮して、各(A), (B), (C)に対応する粒はなるべく大きなものを選んで分析した。表より(A)点ではNi量が少ないためかなりのばらつきがあるが、(B), (C)点ではばらつきは少なくNi濃度はそれぞれ0.8, 16, 12%であった。この濃度に対応する合金相は η , γ , δ 相である⁴⁾。

EPMAのサンプリング深さは $\sim 1\mu\text{m}$ であり、かなり深いので仮りにある粒が薄い場合は下地の影響を受ける可能性がある。しかし上述したように各点の分析値のばらつきが小さいことから((A)点は除く)、そのような影響は受けていないと考えられる。

3.2.3 オージェ分析の結果

白色部分(A)、黒色粒(B)、灰色粒(C)についてオージェ分析を行なった。その各スペクトルをFig. 4(a), (b), (c)に示す。4(a)ではNi, Zn以外にO, 4(b),

(c)ではCとOが微量に存在する。4(b), (c)ではCとOが共存するのでコンタミネーションによるもの、4(a)ではOのみだからZnの酸化物によるものであろう。相対感度因子、Ni=48, Zn=50を考慮すると⁵⁾、それぞれのNi濃度は1, 50, 44 at.%であった。白色部(A)はEPMAの結果と一致しているが、黒色粒(B)、灰色粒(C)についてはその定量値は大きく異なっている。この不一致の原因について、①表面濃度とバルク濃度は異なる、②相対感度の値が正しくない、などが考えられる。ZnのスプッターイールドとNiのそれを比較すると前者の方が大きいので⁶⁾、スプッター後表面ではNiが相対的に濃化する。従って①の可能性はありうる。相対感度はそれがどの化合物から求められたかにより異なる可能性がある。すなわち化合物状態の相違により相対感度が変化する可能性がある。従ってこの場合のように金属間化合物についてこの相対感度を使えるかどうかは不明だが、①の可能性に比して②による誤差は少ないであろう。いずれにせよ表面分析機器を用いての定量には充分注意が必要である。

4. ま と め

普通鏡面研磨表面で結晶粒がみえるようにするためには化学エッチング(酸などによる)法が用いられている。しかし湿式では都合の悪いサンプルなどの場合、本報告におけるようにイオンエッチングの応用も可能であろう。

以下に本報告をまとめる。

- ① 鏡面研磨表面では結晶粒は見えないが、イオンエッチングにより表層の粒及び粒界がSEMではっきりと区別できる。
- ② この合金には η , δ , γ 相が存在する。
- ③ X線ではっきり区別できなかった δ 相と γ 相の区別ができた。
- ④ オージェ分析での定量と EPMA での定量値は δ , γ 相では一致しなかった。

文 献

- 1) British Patent 548184
- 2) 内山, 渡辺, 紀本, 「X線マイクロアナライザー」日刊工業新聞社, 東京, 1972.
- 3) R. S. Nelson, D. J. Mazey, Rad. Eff., **18** (1973) 127.
- 4) M. Hansen "Constitution of Binary Alloy", McGraw-Hill, N. Y. 1958.
- 5) 日本電子, オージェ感度表 (Ag MNN ピークを100とした)。
- 6) M. T. Robinson, A. L. Southern, J. Appl. Phys., **39** (1968) 3463; R. Behrish "Sputtering by Particle Bombardment I", Springer-Verlag, N. Y., 1981.