
オージェ電子分光分析法による鉄構材料の分析

Application of Auger Electron Spectroscopy to Analysis of Iron and Steel

大橋 善治(Yoshiharu Ohashi) 角山 浩三(Kozo Tsunoyama)

要旨：

オージェ電子スペクトロスコープの鉄鋼材料への応用について述べた。試料破断装置を用いることにより、P-Cr-Mo 鋼における合金元素の粒界偏析と脆化の関係を明らかにした。Fe-0.02%B 合金の加熱による合金元素の自由表面への偏析を調べ、B、Nが相伴って偏析することを認めた。また、AES によって Fe 酸化物の形態分析を行い、M2, 3VV ピークのシフトおよび L2,3MM の3本のピークの相対強度の変化を形態分析に利用しうることを示した。

Synopsis：

Application of Auger electron spectroscopy to the iron and steel analysis has been studied. The apparatus for fracturing specimen in vacuum is used successfully for the study of segregation of P to the grain boundaries of Fe-Cr-Mo alloys: the concentration of P can be related to the temper embrittlement of the alloys. Surface segregation of alloy elements in Fe-0.02%B is investigated by heating the specimen in vacuum up to 950°C: it is found that B and N segregate to free surface simultaneously. It is shown that the energy shifts and the changes of relative intensities of Fe Auger peaks of oxidized iron can be used for chemical state analysis of Fe.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

オージェ電子分光分析法による鉄鋼材料の分析

Application of Auger Electron Spectroscopy to Analysis of Iron and Steel

大 橋 善 治*

Yoshiharu Ohashi

角 山 浩 三**

Kozo Tsunoyama

Synopsis:

Application of Auger electron spectroscopy to the iron and steel analysis has been studied. The apparatus for fracturing specimen in vacuum is used successfully for the study of segregation of P to the grain boundaries of Fe-Cr-Mo alloys: the concentration of P can be related to the temper embrittlement of the alloys. Surface segregation of alloy elements in Fe-0.02%B is investigated by heating the specimen in vacuum up to 950°C: it is found that B and N segregate to free surface simultaneously. It is shown that the energy shifts and the changes of relative intensities of Fe Auger peaks of oxidized iron can be used for chemical state analysis of Fe.

1. はじめに

近年、金属の表面・界面研究の発展にはめざましいものがあるが、それには表面現象を詳細に測定する分析手段の進歩が大きな力となっている。分析手段としては、X線マイクロアナライザー(EPMA)、イオンマイクロプローブマスアナライザー(IMMA)、フィールドイオンマイクロスコープ(FIM)、光電子分光(XPS または ESCA)およびこれから述べるオージェ電子分光(AES)などが挙げられる。これらはすでに各方面で使用されはじめているが、鉄鋼材料についても、たとえば焼もどし脆性に代表される結晶粒界への不純物・合金元素の偏析・析出、表面層における元素の偏析、ステンレス鋼の酸化被膜の形成などの研究に応用され、新しい知見が得られはじめてい

る。当研究所においても、すでに昭和48年にIMMA(ARL社製)が設置され、多くの興味ある結果が得られているが¹⁻³⁾、これと並行してAESの導入についても検討を進めた。AESは表面数原子層を非破壊的に測定できること、しかも元素分析ばかりでなく、結合様式についての知見も期待され、IMMAとは異なった情報を得ることができると考えられるからである。

その結果、NEVA社製AESを昭和48年末に導入し、以後これを用いてオージェ電子分光法が鉄鋼材料の分析にどのように応用できるかという点を中心に実験が進められている。AES、特にオージェ電子の放出理論や各種AES装置の詳細に関しては、いくつかのすぐれた総説⁴⁻⁸⁾がある。本報告ではまずオージェ電子分光法の測定原理と装置に関して簡単に説明したあと、当研究室でおこなった主な実験結果を報告する。

* 技術研究所物理研究室

** 技術研究所物理研究室主任研究員

2. AES の測定原理

2.1 歴史的背景

AES の測定原理について述べる前に AES の発展段階を簡単に述べる。AES の扱うオージェ電子は1925年に P. Auger によって発見された⁹⁾。彼は霧箱の中で γ 線の飛跡を調べたところ、非常に低エネルギーの電子が原子核の内部変換の過程で放出されることを見出し、この電子の発生に複合光電子効果という名称を与えて、その物理的説明をおこなっている。これが今日オージェ効果と呼ばれるもので、発生した電子をオージェ電子と呼んでいる。このオージェ電子を含む 2 次電子エネルギー分布曲線 $N(E)$ は、1953 年 Lander¹⁰⁾ によってはじめて測定された。オージェピークを認めたという点では彼の仕事は画期的なものであったが、その装置は分析機器として使い得るものではなかった。1968 年になって、Harris¹¹⁾ がロックインアンプを用いて微分曲線を得ることにより S/N 比を大きく改善することに成功し、また Scheibner ら¹²⁾ と Weber ら¹³⁾ は、LEED 装置を AES の測定に利用する道を開いた。さらに 1969 年に Palmberg ら¹⁴⁾ が静電偏向型分析計 CMA (Cylindrical mirror analyzer) を開発し、分解能を著しく向上させるとともに分析の迅速化を可能とした。ここにおいて現在広く使用されている AES 装置の基本方式が確立された。現在では真空技術が発達し、 10^{-11} Torr 領域で測定できる装置が開発され、また真空中での試料の破壊装置、加熱装置等の周辺機器も開発されている。さらに電子ビームのマイクロ化によって微小領域の AES スペクトルが得られるようになるなど、AES は鋼材研究の各種分野に広く利用できる装置となってきた。

2.2 オージェ電子の特性とその応用について

固体表面を X 線や電子線で照射すると、原子の内殻、たとえば K(1s) 殻にある電子が放出され、そこに空孔が生じる (Fig. 1 (a) 参照)。放出された電子は光電子とか 2 次電子などと呼ばれる。

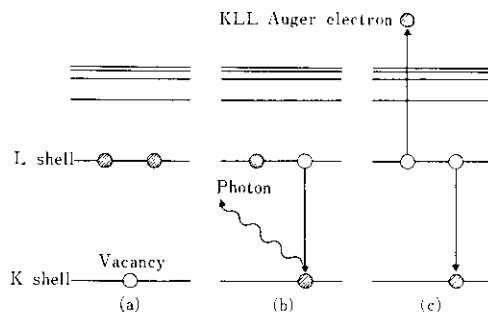


Fig. 1 Schematic diagram of $K\alpha$ X-ray emission and KLL Auger transition

空準位には、より上のエネルギー準位（たとえば L(2s, 2p) 殻)にある電子が遷移してくるが、その際の過程には次の 2 とおりのことがある。一つは遷移によって生じた両準位の差に相当する余剰のエネルギーが X 線放射によって殻外へ持ち出される過程であり (Fig. 1 (b) 参照)、これは特性 X 線放射と呼ばれる。いま一つはこの光子の放出を伴わないもので、その場合は他の電子が静電相互作用によって原子の外へ放出される (Fig. 1 (c) 参照)。この電子がオージェ電子と呼ばれるものである。K 殻の空位に対して L 殻の電子が遷移し、L 殻の電子が原子外へ放出される場合、これを KLL オージェ遷移といい、放出された電子は KLL オージェ電子と呼ぶ。この原理からわかるように、H と He はオージェ電子を放出しない。このような機構によって放出されるオージェ電子は、各元素に固有のエネルギーを持っており、そのエネルギーを測定することによって元素分析が可能となる。またオージェ電子は各原子の電子軌道エネルギーを反映するので、化学結合に関する情報も含んでいる。

以下このようなオージェ電子の特性について分析の際に知っておくべきいくつかの点について説明する。

2.2.1 オージェ電子のエネルギー

放出されたオージェ電子のエネルギーは、KLM 遷移を例にとると、K-L 遷移によって放出されるエネルギー $JE = E_K(Z) - E_L(Z)$ から、放出される電子の存在していた準位 (M) のエネルギーを引いたものとなる。測定されるオージェ電子の

エネルギーは、装置の仕事関数 ϕ_A を考慮に入れて

$$E_{KLM}(Z) \simeq JE - E_M(Z) - \phi_A \\ = E_K(Z) - E_L(Z) - E_M(Z) - \phi_A \quad (1)$$

で近似される。実際にはオージェ電子が放出されるときには原子はすでにイオン化しているので、その補正が必要となり、

$$E_{KLM}(Z) = E_K(Z) - E_L(Z) - E_M(Z + J) \\ - \phi_A \quad (2)$$

となる¹⁵⁾。またK殻以外では、一つの殻に異なったエネルギー準位が存在する（たとえばL殻は $2s$, $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$ 、または L_1 , L_2 , L_3 がある）ので、その組み合わせにより異なったエネルギーのオージェ電子が観測される。これらのエネルギー値は、X線による各元素のイオン化エネルギーの実測値¹⁶⁾や、ESCAによる各レベルの結合エネルギーの実測値¹⁷⁾などから概算することができる。このようにして求めたオージェ電子エネルギーの計算値や実測値をグラフにしたものがいくつかあるが、そのうちの一つはStranserとUebbingの実測したもので、バリアンチャートと呼ばれている¹⁹⁾。

2.2.2 オージェ電子の放出確率

内殻に空準位ができ、上の準位の電子の遷移がおこったとき、余剰のエネルギー $4E$ が特性X線とオージェ電子といずれの形で放出されやすいかということが問題となる。Fig. 2はK殻の空準位に対するL→K遷移において、X線と電子とどちらが出やすいかを計算によって求めたものである。この図は実験と良く一致することが確かめられている。この図からL→K遷移の場合、 $Z=32$ (Ge) 付近で両者の放出確率がほぼ等しく、これ以下の軽元素ではオージェ電子のほうが出やすいことがわかる。 $Z=8$ のOでは、オージェ電子の出やすさはX線のそれに比して約200倍も大きいといわれている。このことがX線分析（たとえばEPMA）において軽元素を測定しにくい理由になっている。鋼材の研究で興味のある元素のうち、B, C, N, OはKLLオージェ遷移で、Al, Si, P, SはLMMオージェ遷移で測定するが、いずれもスペクトルが単純でしかも検出感度が高

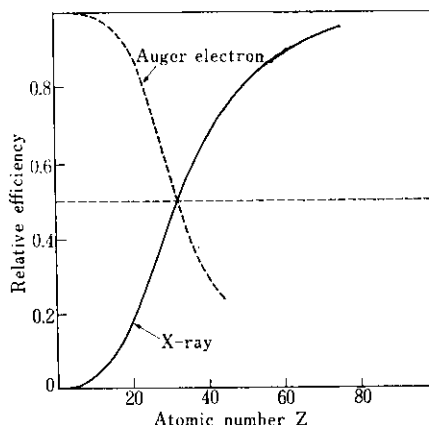


Fig. 2 Relative efficiencies of Auger electron emission and X-ray emission in L→K transitions

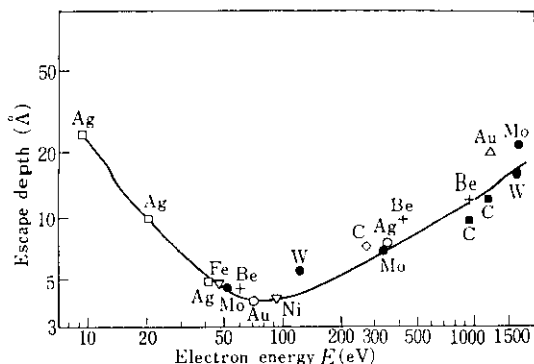
い。重元素については、遷移エネルギーの低いMNN, NOOのような遷移を選べばやはり高いオージェ収率が得られるが、N準位、O準位などは、エネルギーレベルが複雑で、オージェスペクトルの帰属が決めにくいという欠点がある。

2.2.3 オージェ電子の放出深さ

AESにおいては励起源として電子線（1次電子）を用いているが、その入射エネルギーは2～3keVであり、1次電子の試料中への進入はかなり深い。しかし実際に観測されるオージェ電子の脱出深さはFig. 3¹⁸⁾に示すように高々20Å程度、すなわち数原子層であるといわれている。このことはAESの表面分析手段としての有用性をものがたるものであるが、逆にいえば種々の吸着物による表面の汚れが測定に重大な影響を及ぼすということになる。AESを使用して測定をおこなう場合、このことを十分考慮したうえでデータの解析をおこなう必要がある。

3. 装置の構成と機能

分析装置本体は、超高真空排気装置、入射電子銃、エネルギーアナライザ、試料表面を剥離するためのイオン銃によって構成されている。付属品として、試料破壊機構、加熱、冷却装置などが取り付けられるが、以下本体構成についてそれらの機能を述べる。



- Tarny and Wehner: Phys. Elect. Conf., 1972
- Eastman: P.E.C., Albuquerque, 1972
- ▽ Ridgeway and Haneman: Surface Sci., 24(1971), 451, 26(1971), 683
- Palmberg and Rhodin: J. Appl. Phys., 39(1968), 2425
- ◇ Jacobi: Surface Sci., 26(1971), 54
- △ Bear et al.: S.S.C., 8(1970), 1497
- Steinhardt et al.: ICES Asilomar, (1971)
- + Seah: Surface Sci., 32(1972), 703

Fig. 3 Auger electron escape depths vs. energy for various materials⁽¹⁸⁾

3.1 真空排気系

前述したように、AES はごく表面の分析をおこなうものであるから、吸着による汚れをさけるために真空度を厳密に管理する必要がある。通常は系内を油などの拡散で汚すことのないようにオイルフリーな真空ポンプを使用している。当研究所に設置している AES では、粗引きには2台のソーブションポンプを、本引きには 200 l/sec のイオンポンプとチタンサブリメーションポンプが使用されており、これらによって系の真空度は焼出しにより 10^{-10} Torr 台とすることができる。しかし、たとえば 10^{-9} Torr の真空中では 1000sec で1原子層(吸着率を1と仮定した)吸着するといわれ、汚れのない表面で長時間にわたって分析するには 2×10^{-10} Torr よりよい真空に保つ必要がある。現在では、このような厳密な測定は 10^{-11} Torr 台の超高真空中でおこなうのが普通になってきている。

3.2 電子エネルギー分析計

オージェ電子エネルギー分析計としては、阻止電位型と CMA が代表的である。阻止電位型は、グリッドに阻止電位をかけて透過する電子のエネルギーの下限を変化させて分析をおこなうもので、LEED (低速電子線回折) と併用できるという利点があるが、感度が CMA に比べると約 2 桁悪い。したがって現在では、分解能が良く ($\Delta E/E \leq 0.5\%$) 高速分析のできる (0~1000V を 1 sec 以下) CMA が主に用いられている。その構成を Fig. 4 に示す。

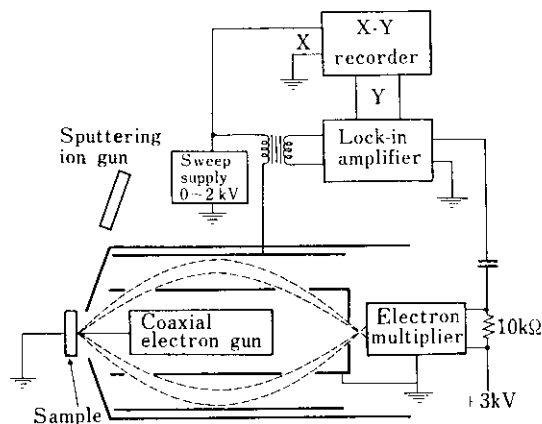


Fig. 4 Schematic diagram of AES apparatus with CMA and coaxial electron gun

3.3 電子銃

通常はエネルギーの低い (1~10 keV) 電子銃が用いられる。当研究所で使用している AES では、Fig. 4 に示すように CMA 内部に収められた、いわゆる内蔵型電子銃を使用している。この電子銃はビーム径を最小 $25\mu\phi$ まで絞ることができるが、最近では、内蔵型電子銃で最小 $2\mu\phi$ 程度、また SEM 型の電子銃を使用することにより $1\mu\phi$ 以下にまでビーム径を絞ることが可能になっている。ビーム径を絞ることは分析領域を限定できるという点で大変有効な方法であるが、加速電圧を高め、電流値を低くする必要があるため、微小領域のオージェスペクトルをとる時には感度が非常に悪くなるという欠点がある。しかしながら、比較的広い領域からのスペクトルを得る場合

でも、分析位置を明らかにし、また試料の状況を確認しながら実験をおこなうことは重要であり、したがってビーム径を小さくできるということは是非とも必要な機能であろう。

4. 結晶粒界への合金元素の偏析

超高真空中で試料を破断する装置を用いて、結晶粒界面に偏析した元素を AES により直接測定できるようになって以来、鋼材の破壊現象、特に焼もどし脆性に関する研究は飛躍的に進歩することになった。AES を用いた脆性の研究のこれまでの進展と成果については、鈴木¹⁹⁾の解説がある。当研究室においてもそのような研究の一つとして、P を含む Cr-Mo 鋼における合金元素の粒界偏析と脆化の関係について測定をおこない、興味ある結果を得たので以下報告する。

4.1 実験方法

本実験に用いた試料破断装置には、Photo. 1 に

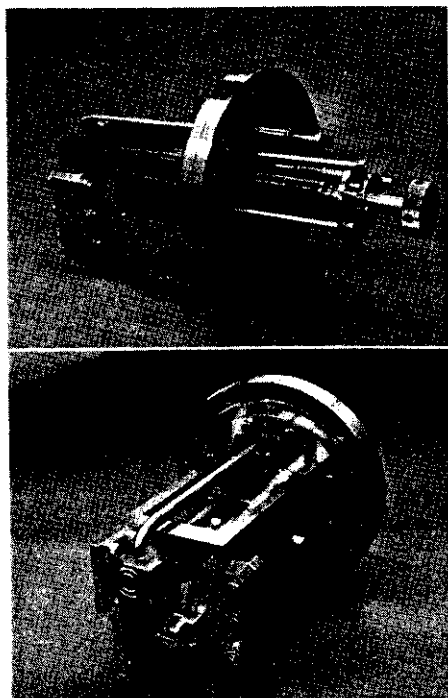


Photo. 1 Apparatus for fracturing of specimen in vacuum

示すように試料をホルダー兼冷却部で液体窒素によって冷却し、低温脆性を利用して破断するという方式が採用されている。試料は $5 \times 5 \times 5$ mm で、上から 35mm の所に 4 面 V ノッチを入れ、そこから破断するようになっている。破断は真空外からハンマーで軽くたたくことによっておこなう。試料はマニピュレーターに 4 個まで同時に取り付けられ、1 個ずつホルダーに装着する。本装置では冷却温度は -130°C でほぼ一定となるが、最初の試料が -130°C に達するまでには約 60min 必要であった。

用いた試料は、P-Cr-Mo 鋼で、その試料記号および化学組成を Table 1 に示す。試料は $1200^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ オーステナイト化処理したあと、 650°C で $H_v \cong 220$ になるまで焼鈍し、 500°C で時間を変えてさらに焼鈍した。試片は前述したように加工したあとオージェ装置内に装入し、真空度 $2 \times 10^{-9}\text{Torr}$ 以下で冷却後破断し、オージェスペクトルをとった。測定条件を Table 2 に示す。

Table 1 Symbols and chemical composition of Fe-Cr-Mo alloys (%)

Symbol	C	Si	Mn	P	Cr	Mo
A	0.16	0.27	0.60	0.032	<0.01	1.02
B	0.17	0.28	0.61	0.032	1.03	1.01
C	0.17	0.28	0.60	0.030	2.04	1.04
D	0.19	0.28	0.63	0.029	1.96	<0.01
E	0.20	0.27	0.63	0.030	2.16	0.55

Table 2 Analytical conditions of Auger electron spectrometer

Analytical condition	
System pressure	$<2 \times 10^{-9}\text{Torr}$
Beam energy	2000V
Beam current	15 μA
Scan time	5min
Scan range	0~1000V
Time constant	0.1sec
Modulation voltage	5 V _{r-p}
Electron multiplier gain	2.0kV

一般に低温で試料を破断した場合、全面が粒界破壊したものおよび全面が擬劈開破面のもののほかに、粒界破面と擬劈開破面の混合した破面があらわれる。したがってオージェスペクトルの測定に際しては、どのような破面を測定しているかを常に知っておく必要がある。本装置には試料観察機構が備えつけられているが、この試料観察機構は、1次電子のビーム径が $25\mu\phi$ とかなり大きいこと、焦点深度が浅いことおよびテレビジョンと同じ走査方式を用いているので走査速度が早すぎることなどの理由で鮮明な画像が得られず、この画像だけから粒界破面か擬劈開破面かを判断するのはかなり困難であった。そこで、測定終了後走査型電子顕微鏡写真を撮影し、両方を比較することによって測定位置の破面の状態を決定した。**Photo. 2** にその一例を示す。下に示した数値は、あとで述べる Fe に対する P の相対強度を各測定

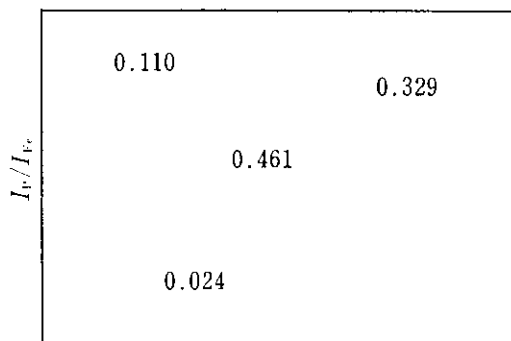
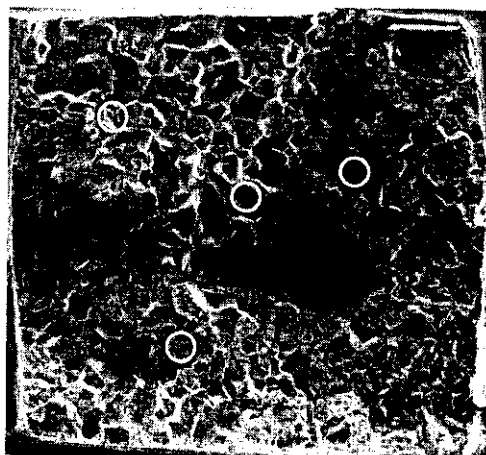


Photo. 2 Scanning electron micrograph of fracture surface and relative intensities of P according to the positions indicated in the photograph

位置と対応して示したものである。測定時は微量の粒界偏析元素を測定する必要上、ビーム強度を $15\mu A$ と強くしてあるためにビーム径は約 $150\mu\phi$ とかなり大きくなっている。このようにして得られたオージェスペクトルの例を **Fig. 5** に示す。横軸は電子の運動エネルギー E であり、縦軸は2次電子強度 $N(E)$ を電子のエネルギーで微分した値 $dN(E)/dE$ になっている。

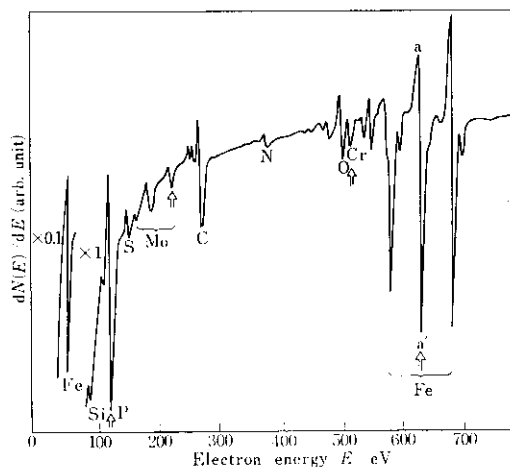


Fig. 5 Auger spectrum from fracture surface of sample C (100h)

4.2 結果と考察

粒界における P, Cr, Mo などの元素の偏析を論ずる場合、得られたオージェスペクトル中の各元素のピークを量的に表現する必要がある。実際に得られるスペクトルは微分曲線であるので、これから得られる各元素のピーク高さ (P-P 強度、たとえば **Fig. 5** での Fe に対しては a-a' の長さ) を各元素の濃度に換算するのは現在のところ不可能であるが、相対的な大小関係は P-P 強度を用いて論ずることができると考えられる。またオージェ電子強度は、試料の面と入射ビーム、スペクトロメータとの関係、たとえば入射ビームに対する測定面の傾きなどによって影響を受けるので、Fe の P-P 強度との比をとることによってその影響を取り除くが必要になる。1200°C でオーステナイト化した場合の各試料について、このようにして得られた元素の偏析状況と破面の状態を対応させて **Table 3** に示した。また計算に

Table 3 Auger analysis of fracture surface of Fe-Cr-Mo alloys

Specimen	A				B				C				D				E			
Embrittl. time	$\frac{I_{Mo}}{I_{Fe}}$	$\frac{I_P}{I_{Fe}}$	S*	$\frac{I_{Cr}}{I_{Fe}}$	$\frac{I_{Mo}}{I_{Fe}}$	$\frac{I_P}{I_{Fe}}$	S*	$\frac{I_{Cr}}{I_{Fe}}$	$\frac{I_{Mo}}{I_{Fe}}$	$\frac{I_P}{I_{Fe}}$	S*	$\frac{I_{Cr}}{I_{Fe}}$	$\frac{I_P}{I_{Fe}}$	S*	$\frac{I_{Cr}}{I_{Fe}}$	$\frac{I_{Mo}}{I_{Fe}}$	$\frac{I_P}{I_{Fe}}$	S*		
As Q.	0.001	—	×	tr	0.001	—	×	0.01	0.001	—	×	0.001	—	×	0.007	tr	—	×		
	—	—	×	—	0.001	—	×	0.013	tr	—	×	0.001	—	×	0.007	—	—	×		
	0.001	—	×	—	0.001	—	×	0.014	0.001	—	×	0.002	—	×	0.003	—	—	×		
	0.001	—	×	—	0.001	—	×	0.014	0.001	—	×	0.001	—	×	0.002	—	—	×		
100h	0.017	0.008	×	0.020	0.049	0.461	○	0.039	0.040	0.412	○	0.017	0.628	○	0.039	0.043	0.259	△		
	0.029	0.224	△	0.014	0.057	0.328	○	0.094	0.083	0.772	○	0.038	0.610	○	0.046	0.076	0.510	○		
	0.027	0.105	×	0.022	0.037	0.110	△	0.028	0.017	0.045	×	0.051	0.504	×	0.036	0.061	0.346	△		
	0.009	0.026	×	0.004	0.014	0.023	×	0.091	0.082	0.812	○	0.044	0.346	○	0.049	0.010	0.019	×		
								0.110	0.084	0.865	○	0.011	0.137	×	0.032	0.032	0.165	×		
500h	0.0154	0.103	×	0.035	0.044	0.522	○	0.048	0.048	0.352	○	0.022	0.362	○	0.044	0.056	0.369	△		
	0.0138	0.055	×	0.042	0.052	0.469	○	0.080	0.068	0.455	○	0.028	0.341	○	0.068	0.063	0.492	○		
	0.0245	0.137	×	0.033	0.054	0.337	○	0.084	0.066	0.416	○	0.052	0.587	○	0.058	0.065	0.490	○		
	0.087	×	×	0.040	0.058	0.356	○	0.065	0.059	0.285	△	0.043	0.457	○	0.054	0.048	0.367	○		
	0.117	×	×	0.029	0.033	0.186	△	0.040	0.026	0.125	△									
1 000h				0.009	0.036	0.190	○	0.052	0.055	0.436	○	0.027	0.385	○	0.073	0.080	0.466	○		
				0.037	0.029	0.263	○	0.063	0.061	0.388	○	0.038	0.255	○	0.082	0.097	0.597	○		
				0.034	0.037	0.183	○	0.043	0.043	0.270	○	0.040	0.300	○	0.060	0.060	0.265	×		
				0.013	0.038	0.152	○	0.042	0.049	0.195	△	0.049	0.390	○			0.086	×		
								0.047	0.037	0.183	○	0.039	0.254	○						

Austenizing temperature 1 200°C

* Surface condition { ○ Intergranular fracture
 × Quasi-cleavage fracture
 △ Mixed fracture

Table 4 Energies and assignments of peaks used in calculations

Element	Assignment	Energy (eV)
P	$L_{2,3}M_{2,3}$	120
Mo	$M_{2,3}N_{4,5}N_{4,5}$	220
Cr	$L_{2,3}M_{2,3}M_{4,5}$	524
Fe	$L_{2,3}M_{2,3}M_{4,5}$	655

用いた各元素のピークの帰属とエネルギー値は、Table 4 および Fig. 5 の矢印で示した。この結果から、粒界破壊部分はそうでない部分より I_P/I_{Fe} の値が高いことがわかるが、同じ試料の粒界破壊の部分でも、場所によってかなり値が異なることが注目される。このバラツキは、偏析が場所および面方位によって異なるのか、オージェ電子放出能等の測定条件が場所によって異なることが原因なのかまだ不明な点が多い。したがってこれらのデータからどの程度確実なことが言えるか疑問が

あるが、今回は一応オージェ分析値の平均値と脆化処理との関係を調べてみた。

Fig. 6 (a) および Fig. 7 (a) は 1% Mo 鋼をベースに Cr を 1%, 2% 添加したときの遷移温度 T_N および破面への合金元素の偏析挙動を示したものである。P, Cr, Mo ともある脆化時間においてピークを示し、その後減少する傾向が見られるが、Cr を増していくとピークに達する時間が短くなる。また P, Cr, Mo の挙動は一致しており、随伴するものと考えられる。このことを Fig. 8 に P と Cr, Mo 偏析量の関係で示した。

Fig. 6 (b) および Fig. 7 (b) は 2% Cr 鋼をベースに Mo を 0.5%, 1% 加えた場合である。P の挙動は脆化抑制鋼である 2% Cr-0.5% Mo 鋼でやや偏析が遅れる傾向が見られるが、だいたい同様である。Cr と Mo の挙動は鋼種によって異なっており、0.5% Mo 鋼で Cr の偏析が遅れること、Mo の偏析量が 0.5% Mo 鋼の場合に 1% Mo 鋼と同等またはそれ以上であることが注目される。

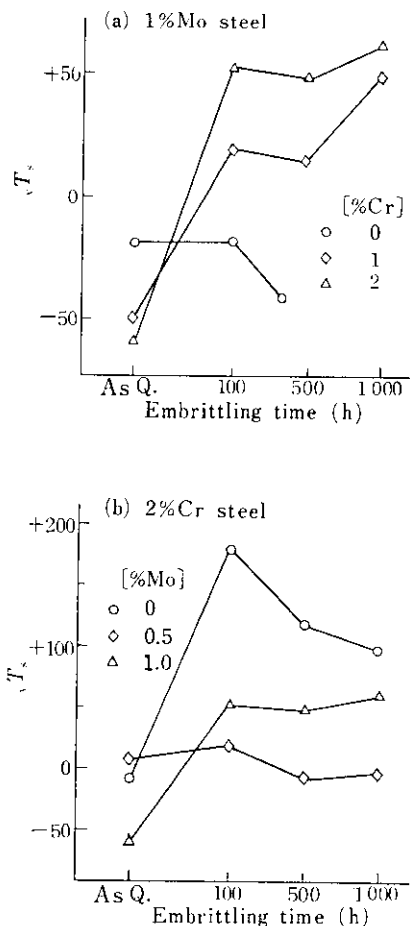


Fig. 6 Changes of T_s as a function of embrittling time at 500°C

この実験で粒界破壊の部分に強いPの偏析が検出されたことから、Pの粒界濃化と焼もどし脆性、粒界破壊とが関連することが確認されたといえる。しかし0.5% Moを添加して脆化を抑制した場合でも粒界破壊が生じ、他の脆化鋼と同程度のPの偏析が認められた。したがって、0.5% Moの添加による脆化の抑制機構は少なくともPの偏析、あるいは粒界破壊を完全におさえることにあるのではないと考えられる。この抑制機構については、破面が粒界破面と擬劈開破面の混合したものであるところから、0.5% Moの添加によって粒界が強化され、Pの偏析にもかかわらず粒界と粒内の強度が同等になったためとするのも一つの考え方であろう。

1% Mo鋼ではほとんど粒界破面が得られず粒

界への偏析状況がわからないので、確実なことは言えないが、Fig. 7からCrはPの偏析を促進するものと考えられる。したがって偏析には元素間の相互作用があると考えてよいであろう。

焼もどし脆性に関してAESによって得られた知見はこれまでも数多く報告されており²¹⁻³⁰⁾、その詳細をここで述べることはできないが、それらを簡単に整理すると次のようになる。すなわち、焼もどし脆化処理中に結晶粒界にSb, P, Sn, S, Si, Cr, Niなどの合金元素が偏析し、これらは脆化処理後再度高温で焼もどすと偏析は見られなくなる。またほとんどの偏析元素は粒界から5~10Å以内に偏析しているが、Niは粒界から50Åにおよぶ領域にわたって濃化していることなどである。今回の実験ではこれまで知られていたP, Crの偏析のほかに、Moの粒界偏析を確かめ、またCrがPの偏析を促進するなど偏析には元素間の相互作用があることを認めた。しかし、Moの脆化抑制機構についてはAESだけでは明らかにすることができなかった。

このようにAESを用いた焼もどし脆性の研究はかなり進んでおり、定性的にはある程度明確になりつつあるといえよう。しかしさらに詳しくこの現象を調べるには、実験中に測定箇所をもっとはっきりわかるようにすると同時に、さらに局所的な分析をおこなう必要があろう。なぜなら、破断面が混合破面である場合、粒界破面の含まれる割合が I_P/I_{Fe} に大きく影響することが考えられるからである。これはFig. 9から明らかである。図は、入射電子のビーム径(150μφ)の範囲内での粒界破面の面積率と I_P/I_{Fe} との関係調べたものであり、横軸は粒界破面の面積率、縦軸は完全粒界破面でのPのFeに対する相対強度(I_P^0/I_{Fe}^0)に対する混合破面におけるPの相対強度(I_P/I_{Fe})の比をとったものである。粒界破面率とPの相対強度の比との間には良い相関が認められ、測定強度は粒界濃縮量のほかに粒界破面率に強く依存していることが明らかとなった。この方法は、一つの破面の粒界偏析量の平均的な値を知る方式としては、非常に有効な方式であると思われる。

一方、一つの試料の中でもおのおのの粒界破面での偏析量は、各破面の面方位等に依存して異な

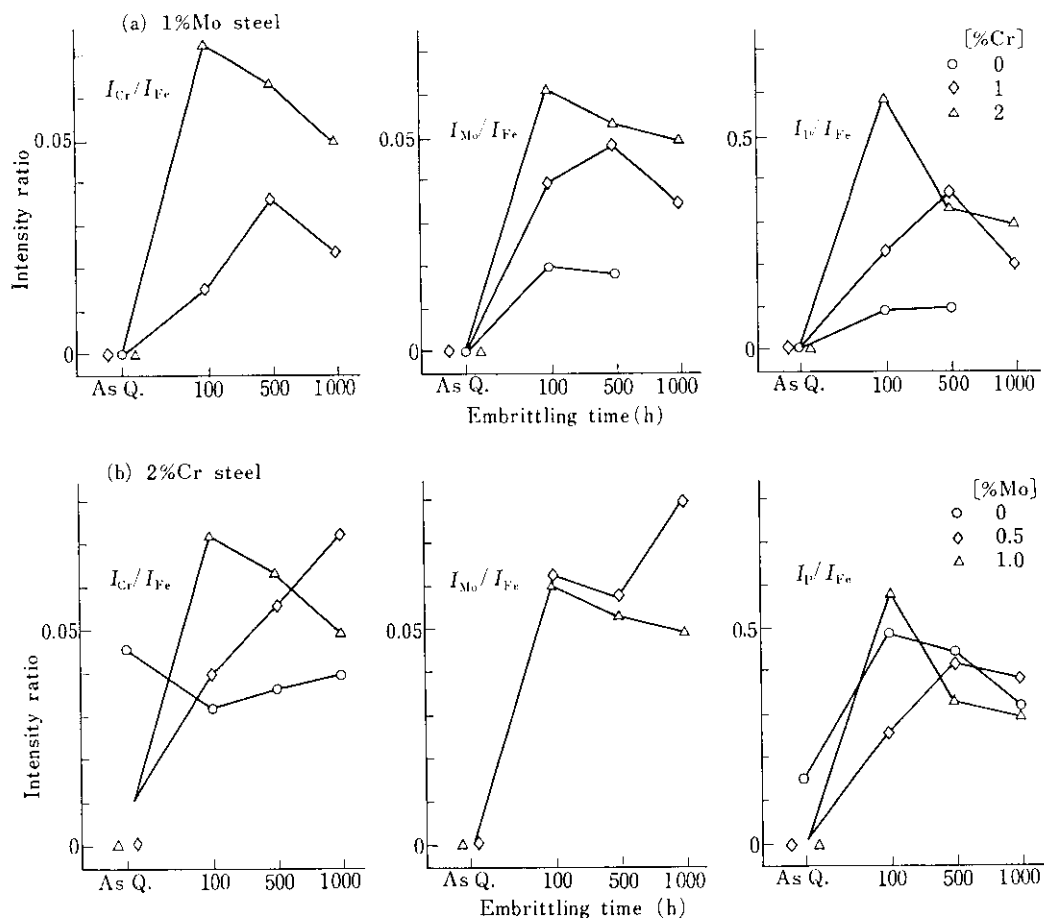


Fig. 7 Changes of P, Cr and Mo concentrations at the fracture surface as a function of embrittling time at 500°C

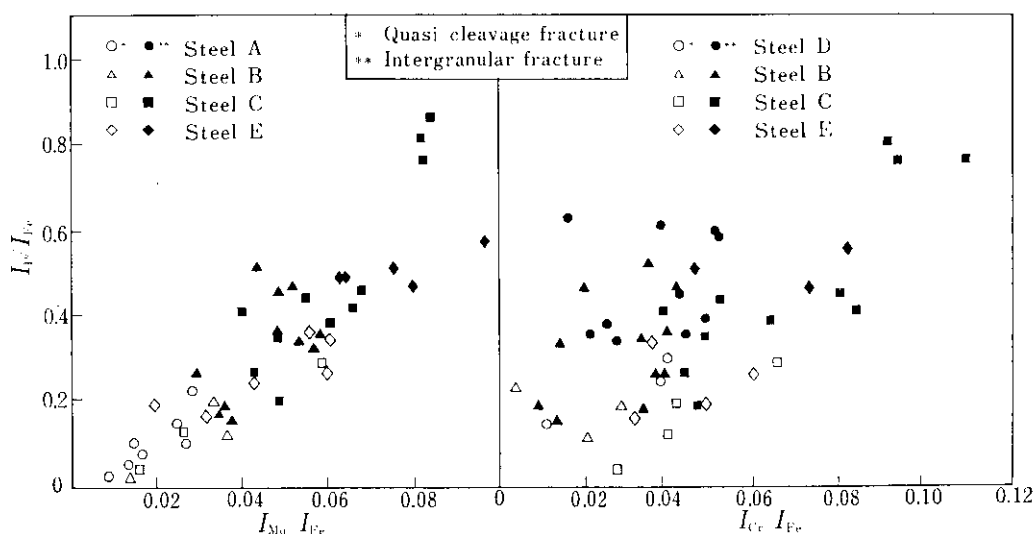


Fig. 8 Relations between P concentrations and Cr, Mo concentrations at fracture surface

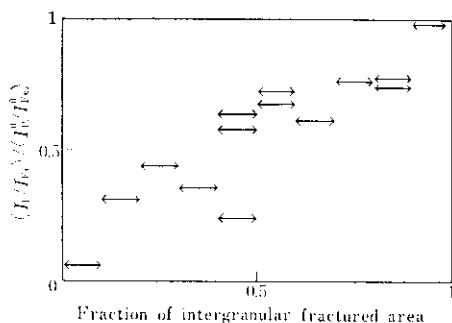


Fig. 9 Relations between fractions of intergranular fracture area and relative intensity ratio of P

ってくるものが考えられる。このような現象は、脆化の問題とも密接に関連しているものと思われる。したがって、脆化の問題をより詳しく検討するためには、各粒界について個々に偏析量を測定できるようなマイクロオージェシステムが必要となってくるであろう。この方面の研究はすでに精力的に進められており、たとえば Powell ら³¹⁾ は Cu-0.2% Bi 合金の粒界破面のマイクロオージェによる測定をおこない、破面の場所によって Bi の偏析量が異なっていることを報告している。このようないわゆるマイクロオージェ装置はすでに市販されており、鉄鋼関係の研究にも使われ始めている。近々この装置を鉄鋼の破面に応用したデータが発表され、新しい知見が付け加えられることが期待される。

5. 加熱による合金元素の自由表面への濃縮

Seah ら³²⁾ によれば、自由表面偏析は粒界偏析と同じように考えることができ、濃化レベルは Gibbs の吸着式を用いて表面または粒界エネルギーから計算することができるとされている。しか

し厳密に言えば、自由表面と結晶粒界とはその性質が非常に異なっており、そのような同等の取り扱いができるかどうか疑問である。したがって現在のところ、自由表面の偏析と粒界偏析はそれぞれ独立の研究としておこなわれており、両者を関連づけた実験はまだおこなわれていないようである。筆者らも今のところ粒界偏析と自由表面偏析は独立した仕事として実験を進めているので、本報告においても章を分けて述べることにした。

自由表面への合金元素の濃化を調べた例はいくつかあるが、鉄をベースにした研究の文献は比較的少ない³³⁻³⁶⁾。ここでは筆者らがこれまでの表面偏析の実験で得た結果を述べる。

5.1 実験方法

電解鉄を素材にして真空溶解により作成した Fe-0.02% B 合金を試料として使用し、B の偏析状況を調べた。試料の化学組成を Table 5 に示す。

高真空中での加熱方式には次の3つが考えられる。

(1) 熱容量の大きいブロック中にヒーターを内蔵させ、試料をブロックと接触させることによって加熱する方式

(2) 試料に直接電流を流して加熱する方式

(3) 試料に電子ビームを照射して加熱する方式
このうち(1)はブロックからの不純物の表面移動で試料が汚される恐れがあり、また(3)は多量の電子照射が必要なために表面に主として炭素系のコンタミネーションが生じることが考えられることから、本装置では(2)の直接電流を流して加熱する方式を採用した。測温は赤外線ピロメータでおこない、その信号を温度制御部へフィードバックし、温度を $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内の誤差でコントロールできるようにしてある。実験をおこなった結果、

Table 5 Chemical composition of Fe-0.02%B alloy

(%)

Sample	C	Si	Mn	P	S	Ni	Al _{total}	B
Fe-0.02%B	0.010	0.006	0.002	0.002	0.004	0.001	0.003	0.020

試料を厚さ 0.3mm, 幅を 5mm とした時に 950°C まで加熱することができた。この温度は現有の赤外線パイロメータの最高指示温度で、実際にはさらに高温まで加熱することができる。また AES の測定条件は粒界偏析を測定した時と同様 (Table 2 参照) である。

5.2 試料表面の調整方法

加熱によって自由表面への合金元素の偏析を調べる場合、加熱前の表面状態が偏析におよぼす影響を十分考慮に入れる必要がある。たとえば表面の幾何学的形状や、表面原子層の格子の乱れ、欠陥の数、表面の化学的状態などは表面偏析量を大きく左右するであろう。これまでの研究では試料の前処理等にあまり注意が払われていないようである。ここでは 0.3×50×30mm の板状試料をバフ研磨し、これからの 0.3×5×20mm 試片をいくつか切り出し、一連の実験の試料として用いた。このようにすれば試料ごとの表面状態の差はある程度防ぐことができるものと考えられる。試料を装置内にセットして排気したのち、約 150°C で系全体をベークし、真空度を 2×10^{-9} Torr 以下にして実験をおこなった。加熱実験前の試料の表面をできる限り清浄なものにするために、最初試料を 2h Ar⁺ でスパッタし、その後 420°C×1min 加熱-30min Ar⁺ スパッタリングというサイクルを繰り返した。Fig. 10 に4回日の420°C×1min 加熱後、および5回日の Ar⁺ スパッタ後のオージェスペクトルを示す。その後は加熱スパッタリングのサイクルを繰り返しても、スペクトルに大きな変化はあらわれなかった。加熱後のスペクトルには Si の大きなピークと、S, P の所にわずかな変曲点があらわれている。また O のピークは非常に小さくなっている。一方、スパッタ後では Si のピークは小さくなり、S, P は全く認められないが、C のピークが非常に大きくなっている。この C のピークは、鉄合金を熱処理したのちスパッタするとしばしば観測されるもので、熱処理後に表面直下にかかりの量の C が集積しているため³³⁾だとされているが、まだ確認はされていないようである。今回の試料加熱による表面濃化の研究では主たる対象元素が B, N, S, P であ

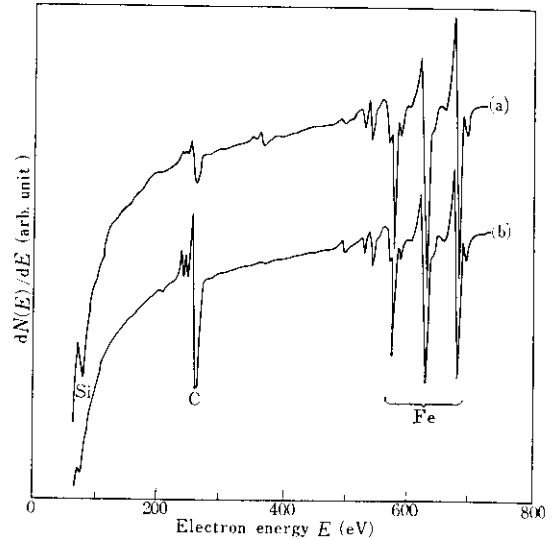


Fig. 10 Auger spectra from surface of Fe-0.02%B alloy (a) after heating at 420°C×1min and (b) after Ar⁺ sputtering

ることから、これら諸元素が全く認められなくなる 30min Ar⁺ スパッタリング後に加熱実験をおこなった。

5.3 結果と考察

最初に測定データの再現性を見るためにいくつかの試料を 900°C に加熱し、比較してみた。900°C を選んだ理由は、この温度では B, P, N などの濃化がオージェでは観測されず、S だけが観測にかかるという非常に単純な系となることが前の実験で確かめられているからである。900°C で 5 min 加熱し冷却後測定という手順を繰り返して得られた結果を Fig. 11 に示す。図には 2 つの試料から求めた結果を示しているが、データの再現性は良いことがわかる。したがって前に述べた試料作成方法をとれば、試料調整法による測定の誤

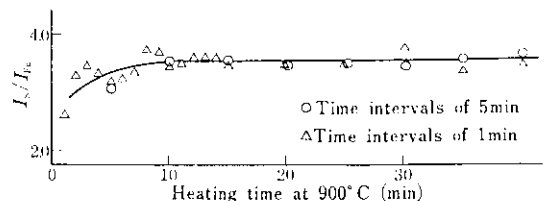


Fig. 11 Relative intensity of S on Fe-0.02%B alloy surface as a function of annealing time at 900°C

差を無視することができると考えられる。

また Fig. 11 には, 1min 加熱後冷却して測定という手順でおこなったときの実験結果もあわせて示してある。この場合も 5min 加熱の場合とほぼ同様の結果が得られた。このことは, 加熱時における昇温・降温への影響をほとんど無視して良いということを意味している。実際に昇温に要する時間は $400^{\circ}\rightarrow 900^{\circ}\text{C}$ で約 5 sec, 降温の場合も $900^{\circ}\rightarrow 400^{\circ}\text{C}$ で約 5sec であり, 900°C で保持している時間に対して無視できるものであろう。したがって得られたデータは加熱中に連続的に測定したデータと同等に取り扱って良いものと解釈される。

同じ試料を用いて 700°C で加熱して種々の元素の偏析現象を調べた。Fig. 12 にそのとき得られたオージェスペクトルの一部を示した。加熱時間による B の偏析状況を調べたところ, B と N が非常に良く似た析出挙動を示すことがわかった。このことをさらに明確にするために, 数回の測定で得られた B と N の偏析量の関係をまとめて Fig. 13 に示した。B と N の偏析挙動には明らかに相関関係が認められる。しかしこれから直ちに BN として表面に濃化, あるいは析出していると結論することはできないであろう。この現象は, 深さ方向の分析や, ESCA などによる形態分析を併用することによってさらに詳しく検討する必要があるが, B の表面偏析を考えるうえでたいへん重要な情報であると考えられる。この方面でも

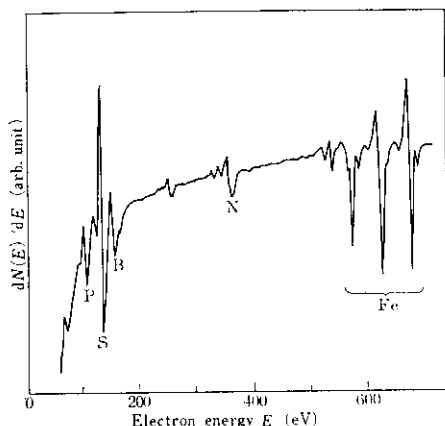


Fig. 12 Auger spectrum from Fe-0.02%B alloy surface after annealing at 700°C for 10min

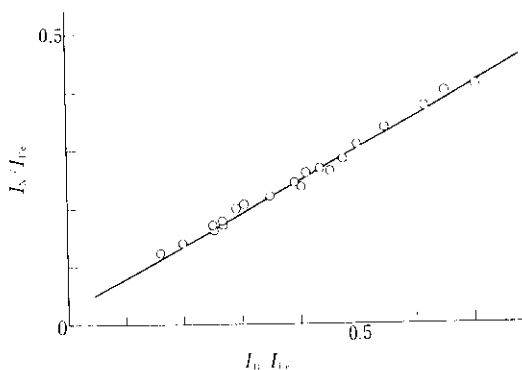


Fig. 13 Relations between B concentrations and N concentrations on annealed surface of Fe-0.02%B alloy at 700°C

AES はさらに広く利用されていくものと考えられる。

6. 化学結合状態

原子間の結合様式が変化すると電子の結合エネルギーが変化する。このエネルギー変化を測定して化合物の形態分析をおこなおうとするのが, 最近急速に発達してきた軟X線放出スペクトルや ESCA である。AES スペクトルもこの電子軌道のエネルギーを直接反映するので形態分析に使用することは可能であるが, 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となる。このため AES を状態分析に用いた例はあまりなく, 特に鉄鋼の状態分析に関しては, かなり少ないようである³⁷⁻³⁹⁾。ここでは鉄の酸化物について, 著者らが AES を用いて測定した結果を述べる。

6.1 実験方法

試料は, 当研究所で作成した Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粉末と Jonson Matthey の純鉄棒である。純鉄棒はアルミナ粉末でバフ研磨したものを, また粉末試料はアルコール中に拡散させて銅-亜鉛合金上に塗布後, 真空乾燥させたものを AES 装置に入れ測定した。

6.2 結果と考察

電子の結合エネルギーへの化学結合の影響は,

結合エネルギーが小さくなるほど著しくなる。したがって、いくつかの Fe の AES ピークのうち、46eV 付近にある Fe の $M_{2,3}VV$ オージェピークにまず注目し、測定をおこなった。その結果の一部を Fig. 14 に示す。純鉄のスパッタ後のスペクトルは清浄な Fe のスペクトルであり、46.5eV にただ1本の $M_{2,3}VV$ オージェピークが認められる。一方、 Fe_3O_4 の Fe- $M_{2,3}VV$ オージェスペクトルには酸素との結合によるピークの変化が認められ、 $M_{2,3}VV$ ピークは2本に分離し、ピークのエネルギー値もシフトしていた。これらのピークの変化をまとめて Table 6 に示した。Table 6 には Seo ら³⁹⁾の鉄酸化物のオージェによる測定結果もあわせて示してある。これと今回の結果を比較すると、 $\alpha-Fe_2O_3$ のピーク位置

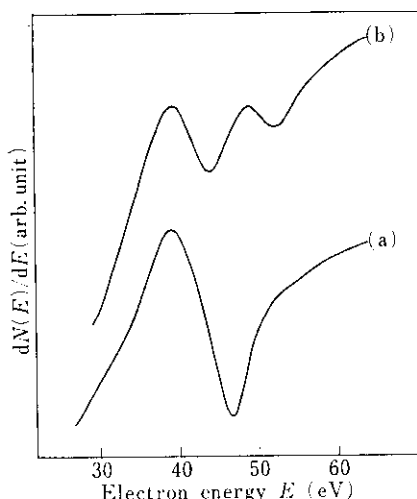


Fig. 14 Fe $M_{2,3}VV$ Auger spectra of (a) clean Fe surface and (b) Fe_3O_4

Table 6 Energies of Auger peaks resulting from $M_{2,3}VV$ transitions for iron oxides and clean iron metal (eV)

Specimen	Present work		Seo et al. ³⁹⁾	
	Fe ₁	Fe ₂	Fe ₁	Fe ₂
$\alpha-Fe_2O_3$	44.0	52.0	44.5	52.0
Fe_3O_4	44.0	51.5	46.5	51.0
Pure Fe	46.5			

はほぼ一致していると考えられる。一方 Fe_3O_4 では、高エネルギー側の Fe_2 については一致しているが、 Fe_1 の方は非常に異なっている。筆者らの結果では、 Fe_3O_4 の Fe_1 ピークは $\alpha-Fe_2O_3$ のピークとはほぼ同じ位置にあるのに対し、Seo らは清浄な Fe のスペクトルのピークと同じ位置にあるとしている。この違いについては今後検討していく必要がある。

化学結合の影響は $L_{2,3}MM$ 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の影響はピークの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。相対強度が変化する理由としては次の2つが考えられる。一つは結合様式の変化により電子軌道の対称性が変化し、それがオージェ遷移確率に影響を及ぼすこと、いま一つは金属原子に結合した原子の電気的な特性により、金属原子のバレンス準位の電子密度が変化し、AES スペクトル強度に変化を与えることである。これらの影響はバレンス準位を含む遷移に強く起こるものであるから、バレンス電子を全く含まない遷移 ($L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$: 598eV), 一つ含む遷移 ($L_{2,3}M_{2,3}V$: 654 eV), 2つ含む遷移 ($L_{2,3}VV$: 703eV) のそれぞれについて影響のしかたが異なってくるであろう。

Table 7 に $L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$ オージェピークの大きさを1としたときの各ピークの相対強度をそれぞれの試料について示した。化合物によって明らかな差が認められ、この表から、Fe 1 原子に配位するOの数が多くなるほどバレンス準位を含む遷移の相対強度が小さくなること、また $L_{2,3}M_{2,3}V$ より $L_{2,3}VV$ の方が減少する割合が大きいことがわかる。この相対強度比の変化についての理論的考察は、オージェ遷移確率の計算の困難さからま

Table 7 Relative intensities of Fe $L_{2,3}MM$ Auger spectra of pure Fe, Fe_3O_4 and Fe_2O_3

Peak	Specimen	Pure Fe	Fe_3O_4	Fe_2O_3
$L_{2,3}M_{2,3}M_{2,3}$		1	1	1
$L_{2,3}M_{2,3}V$		1.32	1.35	1.48
$L_{2,3}VV$		1.20	1.30	1.71

だおこなわれていないようであるが、この方法は鉄鋼の状態解析をおこなううえでの重要な手がかりの一つとなると考えられる。

7. ま と め

AES の鉄鋼への応用を、粒界・自由表面への合金元素の偏析および形態分析という分野について実験し、次のような結果を得た。

- (1) P-Cr-Mo 鋼の合金元素の粒界偏析と脆化の関係を調べたところ、Pの粒界偏析と焼もどし脆性粒界破壊との関連することがわかった。しかし Mo の脆化抑制機構についてはまだ明らかにはされなかった。
- (2) Fe-0.02%B 合金の加熱による合金元素の自由表面偏析を調べ、B, N が相伴って偏析することを確認した。
- (3) AES による Fe 酸化物の形態分析をおこない、 $M_{2,3}VV$ ピークのシフトおよび $L_{2,3}MM$ の3本のピークの相対強度の変化を形態分析に利用しうることを示した。

今回の報告では、AES のいま一つの重要な分野である定量的取り扱いについては全く触れなかった。AES を物性研究の手段として考える場合に定量的検討はますます必要となってきたが、現在のところ AES による定量分析には多く

の問題点があり、定まった方式は確立していない。たとえばオージェ電子を量としてオージェスペクトルから取り出すにはどうすれば良いかという問題がある。通常微分スペクトルの P-P 強度がオージェ電子強度に比例するとされているが、これはあくまでオージェピークがガウス分布しているという仮定のもとでの話で、実際のスペクトルがそうでないのは明らかである。したがって正確には $N(E)$ 曲線からオージェピークの積分強度を求める必要があるが、バック・グラウンドの引去り方法がまだ確立されていない。たとえこの問題が解決されたとしても、AES で測定するような薄い領域の標準物質をどうやって定めるかという問題があり、また絶対定量するにしてもオージェ電子の生成効率、遷移確率等理論的取り扱いには未知の分野が多すぎる。このように定量分析にはまだ多くの解決すべき点が残されているが、現在の状態でも AES は鉄鋼材料の研究に有用な装置であることはこれまで述べてきた結果から明らかであり、今後も広く鉄鋼材料の研究に利用されていくものと思われる。

最後に、本報告中の粒界偏析と脆化に関する研究は、当研究所厚板研究室との共同研究テーマとしておこなわれたものであり、その実験結果を本稿中で報告することを許諾していただいた厚板研究室関係者各位に感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) K.Tsuruoka, K. Tsunoyama, Y. Ohashi and T. Suzuki: Japan J. Appl. Phys., Suppl. 2pt, (1974), 391
- 2) K. Tsunoyama, Y. Ohashi, T. Suzuki and K. Tsuruoka: Japan J. Appl. Phys., 13 (1974), 1683
- 3) 角山浩三, 大橋善治, 鈴木敏子, 鶴岡一夫: 鉄と鋼, 60(1974), 1989
- 4) N. J. Taylor: Rev. Sci. Instrum., 40(1969), 792
- 5) C. C. Chang: Surface Sci, 25(1971), 53
- 6) G. J. Dooley III and T. W. Haas: J. Metals, 22 (1970), 17
- 7) D. F. Stein, R. E. Weber and P. W. Palmberg: ibid., 23(1971), 39
- 8) T. Gallon and J. Matthew: Rev. Phys. Technol, 3 (1972), 31
- 9) P. Auger: J. Phys. Radium, 6(1925), 205
- 10) J. J. Lander: Phys. Rev., 91(1953), 1382
- 11) L. A. Harris: J. Appl. Phys., 39(1968), 1419
- 12) E. J. Scheibner and L. N. Tharp.: Surface Sci., 8 (1967), 247
- 13) R. E. Weber and W. T. Peria: J. Appl. Phys., 38(1967), 4355
- 14) P. W. Palmberg, G. K. Bohn and J. C. Tracy: Appl. Phys. Letters, 15 (1969), 254
- 15) M. F. Chang and L. H. Jenkins: Surface Sci., 22 (1970), 479

- 16) J. A. Barden and A. F. Burr: *Rev. Mod. Phys.*, **39** (1967), 125
- 17) K. Siegbahn et al.: *ESCA, Atomic, Molecular and Solid State Structures by means of Electron Spectroscopy*, (1967), [Almgvist and Wiksells Boktryckeri AB, Upsala]
- 18) P. W. Palmberg: *Anal. Chem.*, **45** (1973), 549 A
- 19) 鈴木洋夫: *表面*, **13** (1975), 309
- 20) 大橋善治, 角山浩三: *鉄と鋼*, **61** (1975) 4, S349
- 21) P. W. Palmberg and H. L. Marcus: *Trans. ASM*, **62** (1969), 1016
- 22) J. R. Rellick, C. J. McMahon, Jr., H. L. Marcus and P. W. Palmberg: *Met. Trans.*, **2** (1971), 1492
- 23) R. Viswanathan and T. P. Sherlock: *ibid.*, **3** (1972), 459
- 24) A. Joshi and D. F. Stein: *Corrosion*, **28**(1972), 321
- 25) E. D. Hondros and M. P. Seah: *Script. Met.*, **6**(1972), 1007
- 26) H. Suzuki and M. Ono: *Trans. ISIJ*, **12**(1972), 251
- 27) B. W. Powell, H. J. Westwood, D. M. R. Taplin and H. Mykura: *Met. Trans.*, **4**(1973), 2357
- 23) P. V. Ramasubramanian and D. F. Stein: *ibid.*, **4** (1973), 1735
- 29) H. Ohatni, H. C. Feng and C. J. McMahon, Jr.: *ibid.*, **5** (1974), 516
- 30) W. T. Smith: *ibid.*, **5**(1974), 1069
- 31) B. D. Powell, D. P. Woodruff and B. W. Griffiths: *Sci. Instru.*, **8** (1975), 548
- 32) M. P. Seah and C. Lea: *Phil. Mag.*, **31**(1975), 627
- 33) H. E. Bishop and J. C. Riviere: *Acta. Met.*, **18**(1970), 813
- 34) C. A. Shell and J. C. Riviere: *Surface Sci.*, **40** (1973), 149
- 35) R. K. Wild: *Corrosion Sci.*, **14** (1974), 575
- 36) 鈴木洋夫: *日本金属学会会報*, **14** (1975), 173
- 37) M. Suleman and E. B. Pattinson: *Surface Sci.*, **35** (1973), 75
- 38) M. Seo, J. B. Lumsden and R. W. Staehle: *ibid.*, **42** (1974), 337
- 39) M. Seo, J. B. Lumsden and R. W. Staehle: *ibid.*, **50** (1975), 541