

報 文

マイクロプローブオージェ電子分光法による 25 クロム-
20 ニッケル鑄鋼中の微小炭化物の分析岡島 義昭[®], 福井 寛*, 戸所 秀男, 銚谷 義雄**

(1979 年 10 月 6 日受理)

チタン 0.4% 及びニオブ 0.3% を添加した 25% クロム-20% ニッケル鑄鋼中の微小炭化物をマイクロプローブオージェ電子分光分析装置を用いて定量的に分析した。装置は最近試作したもので、電界放射型電子銃を用いて最高分解能 20 nm を得ている。米国標準局 (NBS) のステンレス鋼標準試料を用いて定量性を検討し、クロム、鉄及びニッケルのピーク強度の和とそれぞれのピーク強度との比を用いて、濃度との間により直線関係を得た。これらの結果を鑄鋼中の炭化物の分析に適用し、炭化物はチタンとニオブを含む MC 型及びクロムと鉄を含む $M_{23}C_6$ 型の 2 種で、その組成はそれぞれ $(Nb_{0.2}-Ti_{0.8})C$ 及び $(Fe_{0.27}Cr_{0.73})_{23}C_6$ であると推定した。

1 緒 言

化学プラントでは収率向上をはかるため、より高温での反応が望まれており、そのために高温で延性のよい材料の開発が必要になっている。高温材料としてよく用いられている 25 クロム-20 ニッケル鑄鋼では炭素¹⁾, チタン²⁾³⁾, ニオブ³⁾⁴⁾, モリブデン²⁾⁴⁾, タングステン⁴⁾ などを添加することにより、高温における強度の向上がはかられている。

これら添加元素の鋼中での存在状態を調べるために、微小な析出物や晶出物などの相が X 線マイクロアナライザー (EPMA), イオンマイクロアナライザー (IMA) で、又析出物を抽出分離した後で化学分析や電子線回折で調べられている。しかし、EPMA や IMA は空間分解能が悪く、析出物などを母材部分と完全に区別して分析できない場合が多い。又、抽出分離した後の分析では鋼組織と関連させて調べられない。

オージェ電子分光法 (AES) は EPMA 及び IMA に比べて空間分解能がよく、しかも析出物や晶出物の分析で非常に重要な炭素、酸素、窒素などの軽元素の分析が

可能である。しかし、市販装置の空間分解能は 0.2 μm 程度であり、微小な析出物などを含んだ表面の元素分布を測定するためには、更に空間分解能をよくする必要がある。AES ではアルゴンイオン照射などで表面を清浄にした後、 10^{-7} Pa 程度の圧力の下で分析されるが、炭化物の析出物や晶出物を分析するときには、特に分析中の炭素含有成分による汚染が問題になる。又、アルゴンイオンによるスパッタリングの際、深さ方向の元素分布の測定などで、特定の元素が表面に取り残される現象 (選択スパッタリング) も報告されている⁵⁾⁶⁾。

添加した元素の存在状態を調べるためには、析出物や晶出物の組成を求める必要がある。AES での定量方法については Palmberg⁷⁾ らにより理論的な考察がなされているが、オージェ電子の放射過程には遷移確率など多くの因子が関与しており、絶対定量するのは困難である。実際には相対感度因子を用いる方法及び検量線法⁸⁾ が用いられている。

本研究では、最近試作した高分解能のマイクロプローブオージェ電子分光分析装置⁹⁾ を用いて、チタン-ニオブ添加 25 クロム-20 ニッケル鑄鋼中の微小炭化物を分析し、チタン及びニオブの存在状態を調べた。分析に用いた装置が鑄鋼中の炭化物の分析に十分な分解能を持つことを確認し、又、標準試料を用いて定量性を調べ、炭化物の組成を求めた。定量に際しては、試料表面の汚染

* (株)日立製作所日立研究所：茨城県日立市久慈町 4026

** (株)日立製作所中央研究所：東京都分寺市東恋ヶ窪 1-280

炭素の除去及び分析中の汚染の状況を調べ、汚染炭素の取扱方を検討した。汚染の除去にはアルゴンイオンを用いた。その際、選択スパッタリングについては深さ方向の元素分布測定を扱っていないので考慮しなかった。

2 装置及び性能

2.1 装置

Fig. 1 は装置の構成を示す。電子銃は電界放射型と熱放射型で、前者は垂直に取り付けられており、これに垂直に二重円筒鏡面形静電エネルギー分析器 (CMA) が配置されている。この電界放射型電子銃は放射電流 $100 \mu\text{A}$ で 8 時間以上の安定放射が可能である。熱放射型電子銃は CMA 内に同軸で内蔵されている。試料は電界放射型電子銃と CMA との面内で $(45 \pm 15)^\circ$ に角度調整できる。試料を中心にして放射状に二次電子検出器及びイオン銃が配置されている。

試料室内はイオンポンプ (220 l/s) により $2 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 程度まで排気でき、試料は二つの予備室 (それぞれ 0.5 Pa 及び $2 \times 10^{-6} \text{ Pa}$) を介して試料室に入れられる。

二次電子像の表示は微小な分析点の確認が迅速になされるように、高速スキャン型 CRT である。像表示及びオージェ電子スペクトルの放射電流の変化による影響は、二次電子信号あるいはレンズ絞りへの流入電流を用いて信号増幅部の割算回路で補正できるようにした。

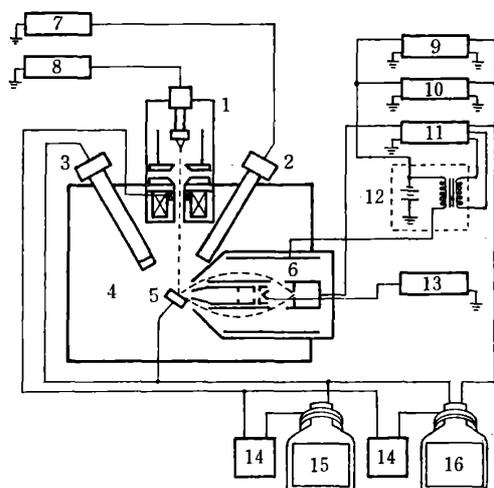


Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus

1: Field emission electron gun; 2: Ion gun; 3: Detector of secondary electron; 4: Specimen chamber; 5: Specimen; 6: Cylindrical mirror analyzer; 7: Controller of ion gun; 8: Controller of field emission electron gun; 9: X-Y recorder; 10: X-Y oscilloscope; 11: Lock-in amplifier; 12: Sweep generator; 13: Controller of thermal emission electron gun; 14: Scanning generator; 15, 16: High and slow scanning cathode ray tube

2.2 電界放射型電子銃の空間分解能

Fig. 2 は電界放射型電子銃の光学系を示す。1組のバターレンズと単一の磁界レンズから構成されている。

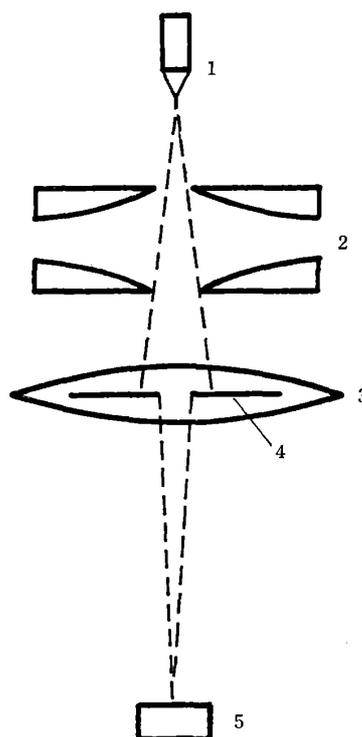


Fig. 2 Optics of the field emission electron gun

1: Single crystal tungsten tip; 2: Butler lens; 3: Magnetic lens; 4: Aperture; 5: Specimen

加速電圧は $(2 \sim 10) \text{ kV}$ で、この範囲ではバターレンズのレンズ作用は小さい。プローブ直径は磁界レンズ中心の可変絞り ($0.2 \text{ mm}\phi$, $0.3 \text{ mm}\phi$, $0.4 \text{ mm}\phi$, $0.5 \text{ mm}\phi$) で選択できる。

Fig. 3 は分解能を調べる目的で作った試料及び分解能測定方法を示す。シリコン基板の上に約 20 nm の厚さにアルミニウムを蒸着し、エッチングしてアルミニウム層の一部を除去した。試料上をシリコンのオージェ電子

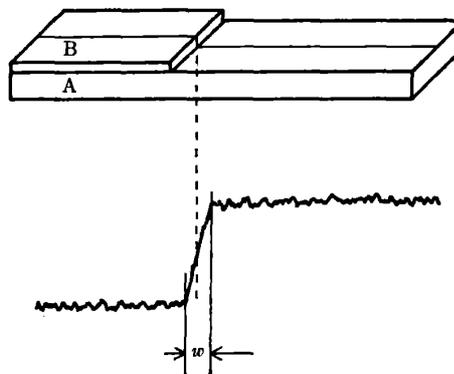


Fig. 3 Schematic diagram of the specimen for measurement of resolution

A: Silicon substrate; B: Vacuum deposited aluminum layer with about 20 nm thickness

(92 eV) で線分析し, 境界部分の信号の立ち上がり幅 (w) から分解能を求めた. Fig. 4 は加速電圧 10 kV のときのレンズ絞り直径とプローブ直径の関係を示す. レンズ絞りが 0.2 mm ϕ でプローブ直径 20 nm の最高分解能が得られた.

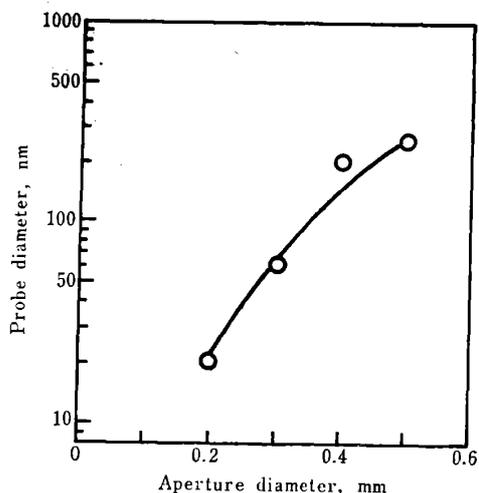


Fig. 4 Relationship between diameter of the aperture and diameter of the electron probe

3 試料及び測定条件

3.1 試料

試料にはクロム 25%, ニッケル 20%, チタン 0.4%, ニオブ 0.3% 及び炭素 0.4% を含む鋼を用いた. 大気中で 982°C に加熱し, 370 時間処理した後, 直径 8 mm, 高さ 5 mm に切り出し, 切断面をバフ研磨して分析試料とした. 試料室内で 5 kV に加速したアルゴンイオンを用いて表面をスパッタリングし, 粒界及び炭化物を観察できるようにした.

定量分析は標準試料を用いる検量線法によった. 標準試料には NBS のステンレス鋼標準試料 (No. 445~450) 及び新日本金属社製の炭化チタンと Allis-Chalmers 社製の二炭化三クロムを用いた. ステンレス鋼は長さ 5 mm に切断し, 切断面を研磨した後, 分析装置内で 5 kV に加速したアルゴンイオンで処理して表面を清浄にした. 炭化チタン及び二炭化三クロムは粉末状のものを用いたので, はんだ上に押さえ込んで保持した.

3.2 測定条件

電界放射型の電子銃を用い, 放射電流 100 μ A, 加速電圧 5 kV 及びレンズ絞り 0.4 mm ϕ とした. レンズ絞り 0.3 mm 以上では 5 kV と 10 kV でのプローブ直径に差が認められなかった. このときのプローブ電流は

40 nA, プローブ直径は 0.2 μ m である.

定量的な分析では, 標準試料及び実試料とも同一試料内で場所を変えて 10 点スペクトルを測定し, peak-to-peak 強度の平均値を用いた. クロム, ニッケル, 鉄, チタン及びニオブの強度測定には 489 eV, 848 eV, 651 eV, 418 eV 及び 167 eV のピークを用いた. 各元素とも 100 eV 以下にピークを持つが, それらを完全に分離するのは難しいので, 高エネルギーのピークを用いた. 鉄はニッケルのピーク (709 eV 及び 716 eV) との重なりを避けるために 651 eV のピークとし, クロムは鉄及びニッケルと感度の近い 489 eV のピークとした. ニオブの LMM ピークは非常に感度が低いので, 感度の高い 167 eV のピークを用いた.

4 結果と考察

4.1 汚染炭素の影響

本報告では 25 クロム-20 ニッケル 鋼中の炭化物の分析を対象にしており, 定量性の検討及び実試料の分析では, 特に分析中の汚染炭素の影響が重要である.

Fig. 5 は分析装置の試料室 (2×10^{-7} Pa) 中で試料表面の炭素汚染を調べた結果を示す. 試料にはチタン-ニオブ添加 25 クロム-20 ニッケル 鋼を用い, あらかじめ試料室中でアルゴンイオンを照射して表面を清浄にした後, 空気中に 24 時間放置した. 試料を再び試料室に入れ, 試料のバルク部分とチタンを含む炭化物部分の汚染炭素量を測定した. 炭化物部分では, 炭素のピークから清浄にしたとき (アルゴンイオン照射 4 分後) の炭素のピークを差し引いて汚染炭素量を求めた.

炭化物部分の汚染炭素量をバルク部分と比較すると, 空気中放置時の汚染量は約 1/8, 試料室中でアルゴンイ

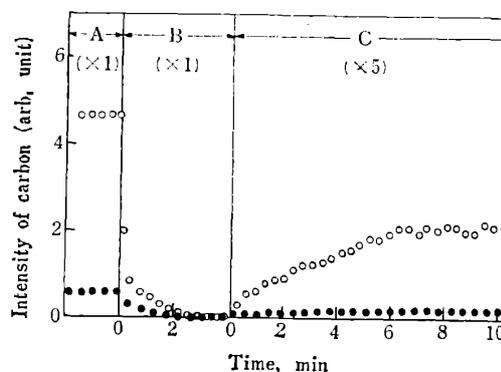


Fig. 5 Carbon contamination on bulk and carbide in air and vacuum (2×10^{-7} Pa)

A: Non bombardment by argon ions; B: Bombardment by argon ions; C: Non bombardment by argon ions;
○ Bulk; ● Carbide

オンを照射して清浄にした後、アルゴンイオンを停止して放置したときの汚染量は約 1/10 である。バルク部分は炭化物に比べて表面がより活性で、ガス成分を吸着しやすく、炭素含有成分の汚染が多くなったものと考えられる。

これらの結果を下に、以後の分析で、分析中の汚染炭素の取り扱いを決めた。炭化物の場合には汚染炭素量が非常に少ないので分析値に対する影響は小さいと考えられるので、検出された炭素はすべて炭化物による炭素とした。バルク部分の場合には、汚染炭素量が一定値を示す時間（アルゴンイオン停止後7分以上）放置した後スペクトルを測定し、Fig. 5 の汚染炭素量と比較した。

4.2 定量性の検討

Fig. 6 はピーク強度比と濃度の関係を示す。クロム、鉄及びニッケルのピーク強度を総和した値とそれぞれの元素のピーク強度との比を用いると、クロム、鉄及びニッケルの検量線は 45° の傾斜を持つ1本の直線となり、良好な直線関係が得られた。この結果はクロム、鉄及びニッケルの間に感度差がなく、しかもピーク強度比と濃度が 1:1 に対応することを示している。この際炭素も検出されたが、Fig. 5 の汚染炭素量と同等であったので除外した。

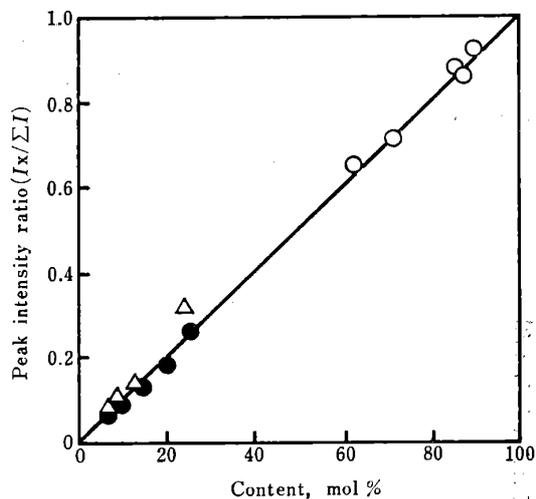


Fig. 6 Calibration curve of chromium, iron and nickel in stainless steels

● Cr; ○ Fe; △ Ni

4.3 析出物の同定

Fig. 7 は 982°C で 370 時間大気中で処理した鋳鋼の表面の二次電子像を示す。Y 及び Z の 2 種類の相が観察できる。Fig. 8 は点分析の結果を示す。Y からはチタ

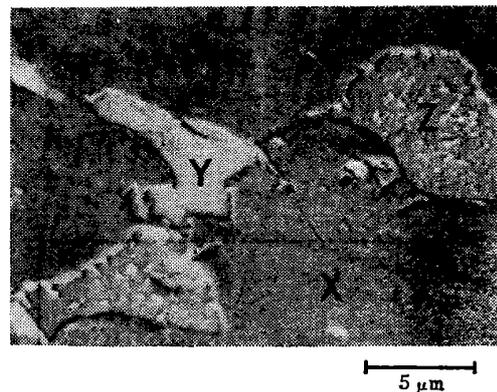


Fig. 7 Secondary electron image of phases

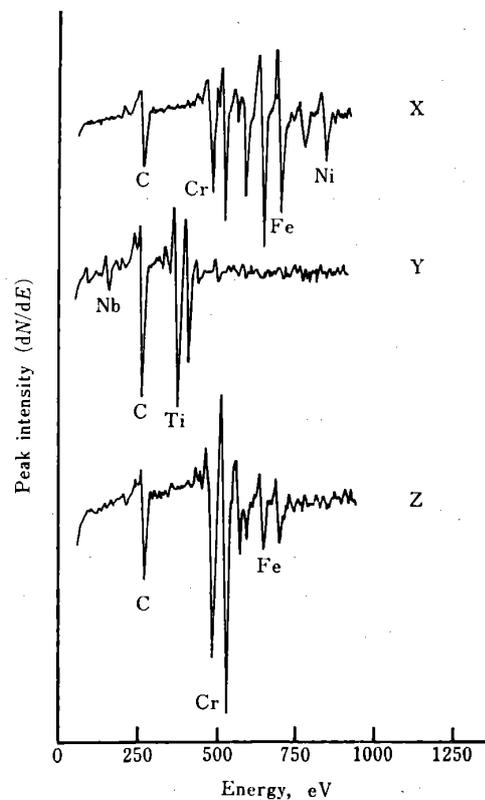


Fig. 8 Auger electron spectra obtained on (X) bulk area, (Y) phase Y and (Z) phase Z, shown in Fig. 7

ン、ニオブ及び炭素が、Zからはクロム、鉄及び炭素が検出され、いずれも母材部分Xのスペクトルと全く異なっている。

Y及びZから検出された炭素のスペクトルの形が母材部分Xから検出されたものと違っていた。母材部分の炭素のスペクトルはアルゴンイオンで表面を清浄にする前の炭素のスペクトルと同じ形で、ピーク高さは Fig. 5 の飽和炭素量に対応しているもので、分析中の汚染によるものである。一方、Y及びZから検出された炭素のスペクトルは市販の炭化チタン及び二炭化三クロムを測定し

たときの炭素のスペクトルと同じ形で, 両者は炭化物であることが分かった. この炭素中に含まれる汚染炭素は母材部分の汚染炭素の約 1/10 で少ない.

4.4 炭化物の組成分析

Fig. 9 は点分析結果を基に測定したチタン, クロム, ニオブ, 鉄及び炭素の線分析結果を示す. 炭化物 Z は母材部分よりクロムが多く鉄が少ない. 又, 炭化物 Y に含まれる炭素の量は炭化物 Z に含まれる量より多い.

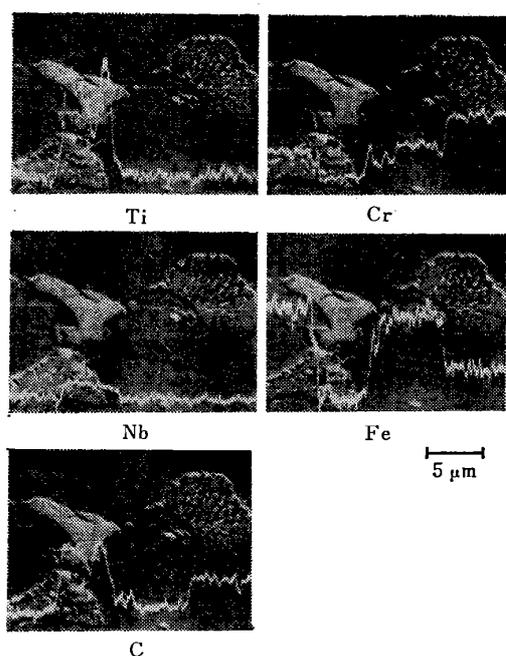


Fig. 9 Auger line scans obtained along the line in photograph

これら炭化物の組成を求めるために, 検出された元素の相対感度を調べた. Fig. 6 より, クロム, 鉄及びニッケルの間には感度差がないことが分かっている. 炭素と金属元素との間の相対感度は試料中の炭化物に近い市販の炭化チタン及び二炭化三クロムを用い, 実試料中の炭化物の分析と同一条件で求められた. 得られたスペクトルから, 炭化チタンについてはチタン (418 eV) と炭素 (273 eV) のピーク強度を, 二炭化三クロムについてはクロム (489 eV) と炭素 (273 eV) のピーク強度を加えて, それぞれのピーク強度の比率を求め化学分析値と比較した. この際, 汚染炭素は Fig. 5 の結果から非常に少ないと考えられるので考慮しなかった. 母材部分の炭素のピーク強度は Fig. 5 の飽和炭素量のばらつきの範囲内であった. そこで, 鉄 (651 eV), クロム (489 eV) 及びニッケルのピーク強度だけを総和して, それ

ぞれのピークの比率を求め化学分析値と比較した.

Table 1 は AES のピーク強度比率と化学分析値とを比較して示す. 鋳鋼の母材部分, 炭化チタン及び二炭化三クロムとも AES のピーク比率は化学分析値とよい対応を示している. この結果より, 炭素, チタン, クロム, 鉄及びニッケルはほぼ同じ感度で, ピーク強度の総和に対するそれぞれの元素のピーク比率はそのまま濃度に対応できる. 又, ニオブには 167 eV のピークを用いたが, 銀を 1 にしたときのこのピークの相対感度は約 0.2 で, チタン, クロム, 鉄及びニッケルの相対感度 0.2~0.3 の範囲内にあり⁸⁾, これらと同じ感度と仮定した.

Table 1 Analytical results of carbides

Specimen	Method	Content (mol %)					
		Cr	Fe	Ni	Ti	Nb	C
TiC	CA	—	—	—	50	—	50
	AES	—	—	—	53	—	47
Cr ₃ C ₂	CA	60	—	—	—	—	40
	AES	63	—	—	—	—	37
Bulk X	CA	26	53	19	0.5	0.2	2
	AES	30	52	18	—	—	—
Carbide Y	AES	—	—	—	41	10	49
Carbide Z	AES	55	20	—	—	—	24

これらの結果を基に, 炭化物 Y 及び Z の組成を求めた. まず, 得られたスペクトルから金属元素のピークの総和と炭素のピークとの比率を求めると, Y は 1 : 1 及び Z は 23 : 6 であった. 汚染炭素の影響は Fig. 5 より非常に少ないので考慮しなかった. これら炭化物の形態は Y が MC 型, Z が M₂₃C₆ 型となり, 電子線回折の結果⁹⁾と対応した. 又, 金属元素だけの比率から, Y はニオブ 20% 及びチタン 80%, Z は鉄 27% 及びクロム 73% となり, 組成として (Nb_{0.2}Ti_{0.8})C 及び (Fe_{0.27}Cr_{0.73})₂₃C₆ が得られた.

5 結 語

最近試作した高分解能のマイクロプローブオージェ電子分光分析装置を用いてチタン-ニオブ添加 25 クロム-20 ニッケル 鋳鋼中の微小炭化物を定量分析し, 次のことが分かった.

- (1) 分析に用いた装置の最高分解能は加速電圧 10 kV, レンズ絞り 0.2 mmφ で 20 nm である.
- (2) 炭化物表面の汚染炭素は母材部分より少なく, 分析中の汚染は母材部分の約 1/10 である.
- (3) 検出された元素のピーク強度の和と各元素のピーク強度との比は濃度とよい直線関係を示す. ピーク強度比と濃度は 1 : 1 に対応し, クロム, 鉄及びニッケルで感度が同じである.

- (4) 炭素はチタン及びクロムと同じ感度である。
 (5) チタン-ニオブ添加 25 クロム-20 ニッケル 鑄鋼中には 2 種類の炭化物が存在し、その組成は $(\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{C}$ 及び $(\text{Fe}_{0.27}\text{Cr}_{0.73})_{23}\text{C}_6$ と推定される。

文 献

- 1) 井上繁弘, 土屋 隆, 松本洋祐: 鉄鋼, **50**, 1995 (1964).
- 2) 福井 寛, 佐々木良一, 幡谷文男, 高橋慎太郎: 鉄鋼, **64**, 114 (1978).
- 3) 安達秀男, 木内宏一, 古川民雄: 鑄物, **35** (3), 45 (1963).
- 4) 福井 寛, 佐々木良一, 幡谷文男, 蜂須幹雄: 鉄鋼, **65**, 263 (1979).
- 5) 鈴木洋夫: 金属報, **14**, 173 (1975).
- 6) 小林 尚: 金属報, **17**, 26 (1978).
- 7) P. W. Palmberg: *Anal. Chem.*, **45**, 549A (1973).
- 8) 戸所秀男, 銚谷義雄, 福原 悟, 岡島義昭: 第26 回応物関係連合講演会予稿集, p. 281 (1979).
- 9) 篠田隆之, 耳野 享, 木下和久, 峯岸 功: 鉄鋼, **54**, 1472 (1968).

☆

Analysis of minute carbide in 25 chromium-20 nickel casting steel by microprobe Auger electron spectroscopy. Yoshiaki OKAJIMA, Yutaka FUKUI*, Hideo TODOKORO and Yoshio SAKITANI** (*Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., 4026, Kuji-machi, Hitachi-shi, Ibaraki; **Central Research

Laboratory, Hitachi Ltd., 1-280, Higashikoigabuchi, Kokubunji-shi, Tokyo)

A newly developed Auger electron spectrometer equipped with a field emission electron gun was used for the quantitative analyses of carbides in 25Cr-20Ni casting steel containing 0.4% titanium, 0.3% niobium and 0.4% carbon. The gun is possible to focus its electron beam on an extremely small spot of down to 20 nm in diameter. The emission current of the gun is 100 μA and is stable over a period of 8 h. Standard stainless steels (NBS) were used for the preparation of calibration curves for chromium, iron and nickel. An identical, linear relation was obtained for the three elements between contents (mol% of the respective element) and intensity ratios. The ratios are those of the peak intensities of the respective element to the sum of the peak intensities of the three elements; chromium 489 eV, iron 651 eV, and nickel 848 eV. This technique was applied to analyze carbides in the casting steel. Two different carbides were found, and their compositions were estimated to be $(\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{C}$ and $(\text{Fe}_{0.27}\text{Cr}_{0.73})_{23}\text{C}_6$, respectively.

(Received Oct. 6, 1979)

Keywords

Auger electron spectroscopy

Carbide

Casting steel

塩化バリウムを用いて鉄, バナジウムを沈殿分離する フェロバナジウム中アルミニウムの定量

岡田 実[Ⓞ], 岡村 賢治, 木上 均*

(1979年8月30日受理)

バナジウム(V)は、バリウム共存の酸性アルカリ性領域 (pH 12.5~13.0) において、モル比でバナジウム I に対してバリウム 1.4~1.6 が反応する。この反応生成物は、X線回折により $\text{Ba}_3\text{Cl}(\text{VO}_4)_3$ 又は $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$ であることが分かった。この反応を利用してバナジウムを沈殿させてアルミニウムと分離した後、アルミニウムをキレート滴定して定量する方法を創案し、フェロバナジウム中のアルミニウムの定量に適用し、満足な結果を得た。

1 緒 言

フェロバナジウム中のアルミニウム定量法には、メチ

* 栗村金属工業株式会社: 京都府宇治市宇治樋ノ尻
111

ルイソブチルケトン (MIBK) で鉄などを大部分抽出分離し水酸化ナトリウムで残留する鉄を沈殿分離¹⁾²⁾ した後、リン酸アンモニウムを加えてリン酸アルミニウムを沈殿分離する重量法、クペロンとクロロホルムを用いてバナジウム、鉄などを抽出分離^{3)~6)} した後、1-ピリジル