

] 10 5r •

KAWASAKI STEEL GIHO

Vol.8 (1976) No.2

œ i a TM7Å È (œ (Ø 2 _ | •5r S i q b (Ø

Application of Auger Electron Spectroscopy to Analysis of Iron and Steel

± « • (Yoshiharu Ohashi) 0... £ ^ U(Kozo Tsunoyama)

0[" :

œ i a TM7Å È « i i ° B « ¥ AE i b5r5d i q l b Å#Ý _ X 8 Z3Ù m S 0è q%Ú •/æ*(t#Ý
8 • G \ _ | ~>* P-Cr-Mo 5d _ > E • œ5 -(ò b(•#ú è Ø \+\$ i b6d € t Å } ? _ K S
Fe-0.02>#B œ5 b •!Ø _ | • œ5 -(ò b+¬#ä/28 l b è Ø t1* m>>@>*>L @%& W Z è Ø
M • G \ t1 u S r S>* AES _ | W Z Fe 4B i"@ b g Å (Ø t/œ 8>* M2>*3VV AE i j b
© Ç ° > | g L2,3MM b>1 • b AE i j b%& P l Ø b š i t g Å (Ø _ <#Ý K : • G \ t&g
K S

論・報 文

オージュ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

+ * - 鉄鋼の分析 **

Yoshiharu Ohashi

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

50

3・2 電子エネルギー分析計

オージュ電子エネルギー分析計としては、阻止

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

示すように試料をホー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 $5 \times 5 \times 5.5$ 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。破断は真空中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

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が飛躍的に進歩するこ

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。

田中 淳司・上田 勝・鈴木 順一・久野 誠・伊藤

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、鈴木の解説¹⁹⁾がある。当研究室においてもそのような研究の一つと

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 $H_v \approx 220$ になるまで焼鈍し、 500°C で時間を

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ばかりに、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

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 $15\mu\text{A}$ 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 1 次電子の発生率 $N(E)$ を電子の入射速度

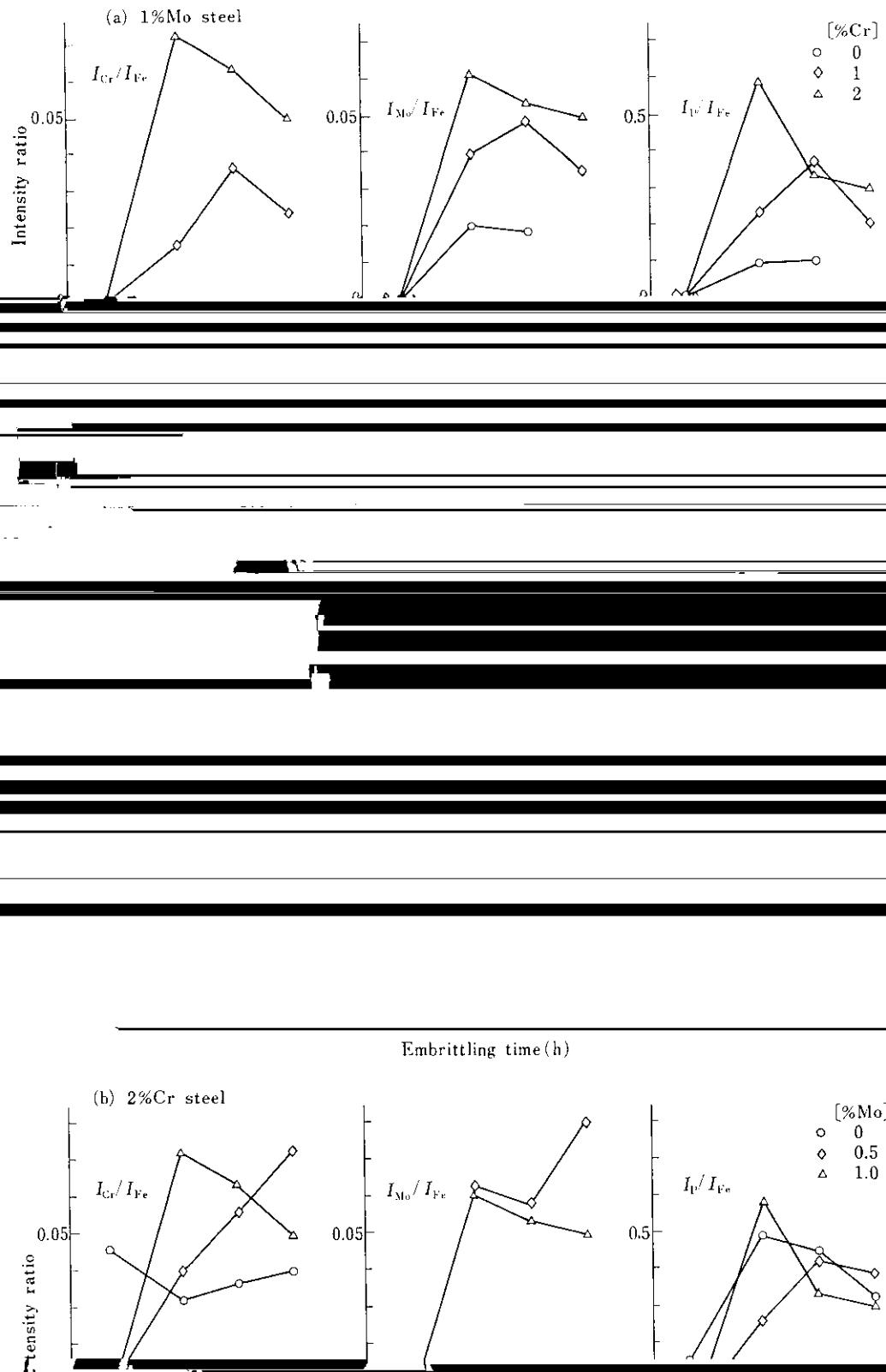
は、1次電子のビーム径が $25\mu\phi$ とかなり大きいこと、焦点深度が浅いことおよびテレビジョンと

微分した値 $dN(E)/dE$ になっている。

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

Sample	Element	Concentration (%)
1	Fe	~90
1	Cr	~10
1	Mo	~2
2	Fe	~90
2	Cr	~10
2	Mo	~2
3	Fe	~90
3	Cr	~10
3	Mo	~2
4	Fe	~90
4	Cr	~10
4	Mo	~2
5	Fe	~90
5	Cr	~10
5	Mo	~2
6	Fe	~90
6	Cr	~10
6	Mo	~2
7	Fe	~90
7	Cr	~10
7	Mo	~2
8	Fe	~90
8	Cr	~10
8	Mo	~2
9	Fe	~90
9	Cr	~10
9	Mo	~2
10	Fe	~90
10	Cr	~10
10	Mo	~2
11	Fe	~90
11	Cr	~10
11	Mo	~2
12	Fe	~90
12	Cr	~10
12	Mo	~2
13	Fe	~90
13	Cr	~10
13	Mo	~2
14	Fe	~90
14	Cr	~10
14	Mo	~2
15	Fe	~90
15	Cr	~10
15	Mo	~2
16	Fe	~90
16	Cr	~10
16	Mo	~2
17	Fe	~90
17	Cr	~10
17	Mo	~2
18	Fe	~90
18	Cr	~10
18	Mo	~2
19	Fe	~90
19	Cr	~10
19	Mo	~2
20	Fe	~90
20	Cr	~10
20	Mo	~2
21	Fe	~90
21	Cr	~10
21	Mo	~2
22	Fe	~90
22	Cr	~10
22	Mo	~2
23	Fe	~90
23	Cr	~10
23	Mo	~2
24	Fe	~90
24	Cr	~10
24	Mo	~2
25	Fe	~90
25	Cr	~10
25	Mo	~2
26	Fe	~90
26	Cr	~10
26	Mo	~2
27	Fe	~90
27	Cr	~10
27	Mo	~2
28	Fe	~90
28	Cr	~10
28	Mo	~2
29	Fe	~90
29	Cr	~10
29	Mo	~2
30	Fe	~90
30	Cr	~10
30	Mo	~2
31	Fe	~90
31	Cr	~10
31	Mo	~2
32	Fe	~90
32	Cr	~10
32	Mo	~2
33	Fe	~90
33	Cr	~10
33	Mo	~2
34	Fe	~90
34	Cr	~10
34	Mo	~2
35	Fe	~90
35	Cr	~10
35	Mo	~2
36	Fe	~90
36	Cr	~10
36	Mo	~2
37	Fe	~90
37	Cr	~10
37	Mo	~2
38	Fe	~90
38	Cr	~10
38	Mo	~2
39	Fe	~90
39	Cr	~10
39	Mo	~2
40	Fe	~90
40	Cr	~10
40	Mo	~2
41	Fe	~90
41	Cr	~10
41	Mo	~2
42	Fe	~90
42	Cr	~10
42	Mo	~2
43	Fe	~90
43	Cr	~10
43	Mo	~2
44	Fe	~90
44	Cr	~10
44	Mo	~2
45	Fe	~90
45	Cr	~10
45	Mo	~2
46	Fe	~90
46	Cr	~10
46	Mo	~2
47	Fe	~90
47	Cr	~10
47	Mo	~2
48	Fe	~90
48	Cr	~10
48	Mo	~2
49	Fe	~90
49	Cr	~10
49	Mo	~2
50	Fe	~90
50	Cr	~10
50	Mo	~2
51	Fe	~90
51	Cr	~10
51	Mo	~2
52	Fe	~90
52	Cr	~10
52	Mo	~2
53	Fe	~90
53	Cr	~10
53	Mo	~2
54	Fe	~90
54	Cr	~10
54	Mo	~2
55	Fe	~90
55	Cr	~10
55	Mo	~2
56	Fe	~90
56	Cr	~10
56	Mo	~2
57	Fe	~90
57	Cr	~10
57	Mo	~2
58	Fe	~90
58	Cr	~10
58	Mo	~2
59	Fe	~90
59	Cr	~10
59	Mo	~2
60	Fe	~90
60	Cr	~10
60	Mo	~2
61	Fe	~90
61	Cr	~10
61	Mo	~2
62	Fe	~90
62	Cr	~10
62	Mo	~2
63	Fe	~90
63	Cr	~10
63	Mo	~2
64	Fe	~90
64	Cr	~10
64	Mo	~2
65	Fe	~90
65	Cr	~10
65	Mo	~2
66	Fe	~90
66	Cr	~10
66	Mo	~2
67	Fe	~90
67	Cr	~10
67	Mo	~2
68	Fe	~90
68	Cr	~10
68	Mo	~2
69	Fe	~90
69	Cr	~10
69	Mo	~2
70	Fe	~90
70	Cr	~10
70	Mo	~2
71	Fe	~90
71	Cr	~10
71	Mo	~2
72	Fe	~90
72	Cr	~10
72	Mo	~2
73	Fe	~90
73	Cr	~10
73	Mo	~2
74	Fe	~90
74	Cr	~10
74	Mo	~2
75	Fe	~90
75	Cr	~10
75	Mo	~2
76	Fe	~90
76	Cr	~10
76	Mo	~2
77	Fe	~90
77	Cr	~10
77	Mo	~2
78	Fe	~90
78	Cr	~10
78	Mo	~2
79	Fe	~90
79	Cr	~10
79	Mo	~2
80	Fe	~90
80	Cr	~10
80	Mo	~2
81	Fe	~90
81	Cr	~10
81	Mo	~2
82	Fe	~90
82	Cr	~10
82	Mo	~2
83	Fe	~90
83	Cr	~10
83	Mo	~2
84	Fe	~90
84	Cr	~10
84	Mo	~2
85	Fe	~90
85	Cr	~10
85	Mo	~2
86	Fe	~90
86	Cr	~10
86	Mo	~2
87	Fe	~90
87	Cr	~10
87	Mo	~2
88	Fe	~90
88	Cr	~10
88	Mo	~2
89	Fe	~90
89	Cr	~10
89	Mo	~2
90	Fe	~90
90	Cr	~10
90	Mo	~2
91	Fe	~90
91	Cr	~10
91	Mo	~2
92	Fe	~90
92	Cr	~10
92	Mo	~2
93	Fe	~90
93	Cr	~10
93	Mo	~2
94	Fe	~90
94	Cr	~10
94	Mo	~2
95	Fe	~90
95	Cr	~10
95	Mo	~2
96	Fe	~90
96	Cr	~10
96	Mo	~2
97	Fe	~90
97	Cr	~10
97	Mo	~2
98	Fe	~90
98	Cr	~10
98	Mo	~2
99	Fe	~90
99	Cr	~10
99	Mo	~2
100	Fe	~90
100	Cr	~10
100	Mo	~2

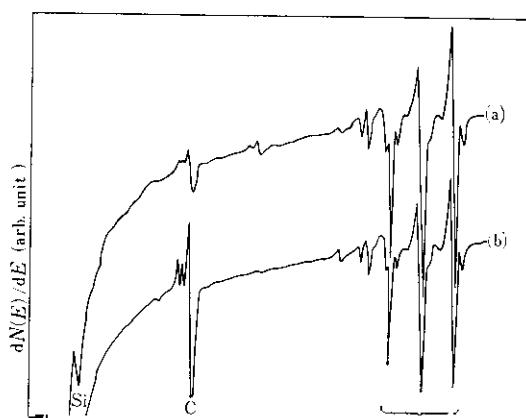
言いたいが、Fig. 7 から Cr は P の偏析を促進



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。

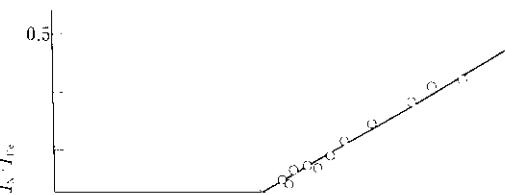
5・2 試料表面の調整方法

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



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



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 $M_{2,3}VV$ オージュ

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_1 の $M_{2,3}VV$ ピークは

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 付近に $M_{2,3}VV$ ピークがあり

ピーグと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グと同じ位置にある L1 ピークとの複数のビーグが観察された。

認められる。一方、 Fe_3O_4 の $Fe-M_{2,3}VV$ オージュ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、 $M_{2,3}VV$ ピークはより複雑

く必要があろう。

化学結合の影響は $L_{2,3}MM$ の 3 本のピークにも現れる。これらのピークに対する結合状態の影

がむこむねむでい、な」、トろでおなが、このおはけ の問題点があり、完結つか片式は確立していか

りの一つとなると考えられる。

7. ま と め

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
がオージュ電子強度に比例するとされているが、

- 17) K. Siegbahn et al.: ESCA, Atomic, Molecular and Solid State Structures by means of Electron Spectroscopy, (1967), [Almgvist and Wiksell Boktryckeri AB, Upsala]
- 18) P. W. Palmberg: Anal. Chem., 45 (1973), 549 A
- 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. Balick, C. I. McMahon, Jr., H. L. Marcus and P. W. Palmberg: Met. Trans., A, 4 (1973), 1409
- 23) R. Viswanathan and T. P. Sherlock: ibid., 3 (1972), 459