グロー放電質量分析法（GD-MS）による鋼板の表面深さ分析

Glow discharge mass spectrometry of depth profile analysis for steel plate

NIMS 早川正夫、長島伸夫、西尾満章、川田 哲、長井 寿

1. 緒言

グロー放電質量分析法（GD-MS）の利点は、1)B, C, N, O などの軽元素から重元素まで、適切な標準物質を用いた場合に高い正確性で計測可能、2)10 mm 径程度の面情報を 0.5 μm ステップで 50 μm 程度の深さを計測可能なことである。一方課題は、a)表面から 0.5 μm は放電条件の安定性確保のためにデータの取得が困難、b)試料と同組成の標準物質を準備できない場合に各元素の測定濃度は参考値、c)ガス成分（C, N, O など）の測定では真値との乖離が経験的に分かっており、試料の組成に応じて慎重な相対感度係数や測定条件を決定しなければならないことである。これら特徴を踏まえ、GD-MS は黒皮（スケール）を有する熱延鋼板の表面深さ方向の化学成分の評価、スケール層の組成情報やスケール直下における（電炉鋼の）Cu 等の濃縮傾向の把握に利用されている。このような元素分布が表面処理性に影響を及ぼすものと考えられている。そこで本研究では、黒皮付き電炉鋼板及び高炉鋼板の化学成分の表面深さプロファイルを計測し、電炉鋼板の EPMA 測定と合わせて、GD-MS により得られる知見について考察した。

2. 実験方法

供試材の電炉鋼板と高炉鋼板の化学成分を表 1 に示す。計測対象成分は、B（質量数；11）, C12, N14, O16, Al27, Si30, P31, S32, Ca44, Ti47, V51, Cr52, Mn55, Fe56, Ni60, Cu63, Nb93, Mo95, Sn119, Pb208 の 19 種である。

グロー放電条件は 1.0 kV、2.0 mA で、質量分解能は約 4000(m/Δm5%ピーク高さ)とした。また、EPMA のマッピング（及びライン分析）条件は加速電圧 15 kV、プローブ電流 0.1μA（0.05μA)、ビーム径：スポット、測定時間 25ms（ライン分析：ピーク；30s、バックグランド；10s）とした。

3. 結果及び考察

GD-MS 測定後の断面形状を図 1 に示す。表面が高濃度で濃度勾配がある場合には、段差エッジの影響を大きく受けることが知られている（メモリー効果)。そのため、スケール層の酸素が懸念される。図 2 に(a)O、(b)Si、(c)Cr、(d)Ni、(e)Cu の深さ分布を示す。電炉鋼板では Si、Cr、Ni では深さ 3-4 μm で濃縮ピークを示しており、O（エッジ効果）を除く 10 μm 以上の深さでは一定値（表 1 と一致）となっている。一方、高炉鋼板では表面からの濃度勾配はあるものの、濃縮ピークは認められなかった。

図 3 に黒皮付き電炉鋼板の EPMA によるマッピング及びライン分析による深さ分布を示す。O と Si はスケール内で、Ni、Cr、Mo ではスケール界面で濃縮しており、深さ 2-4 μm の濃縮ピークとも対応している。

したがって、GD-MS による黒皮付き電炉鋼板の表面深さ分布は、Ni, Si, Cr, Mo 系酸化物（EPMA：ライン分析）の結果と強い相関のあることを示しており、内部酸化物を含める化学成分値の平均情報を反映していると考えられる。

表 1　供試材の化学成分（mass%）

(a)電炉鋼板

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Nb	Ti	Al	Sn	Pb	B	Ca	O	N
0.199	1.04	0.48	0.025	0.0036	0.15	0.060	1.04	0.34	0.009	0.001	0.007	0.01	0.009	<0.005	0.002	<0.01	0.00069	0.0079

(b)高炉鋼板

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Nb	Ti	Al	Sn	Pb	B	Ca	O	N
0.05	0.015	0.24	0.010	0.007	0.006	0.048	0.023	0.004	0.0001	0.0014	0.0008	0.026	0.0002	0.0020	0.0015	0.0005	0.000441	0.000164

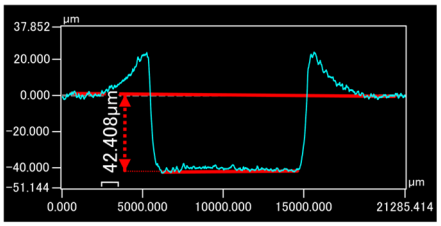
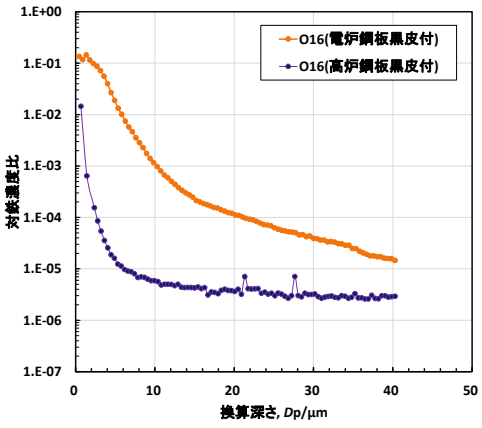
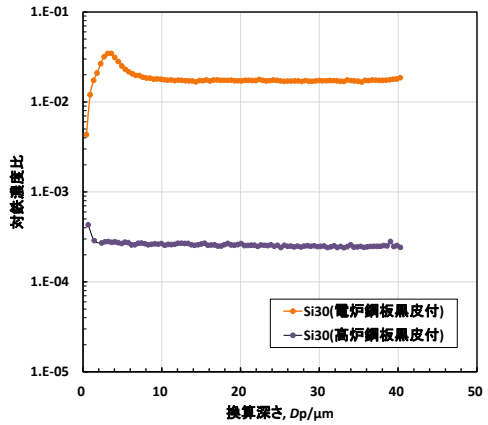


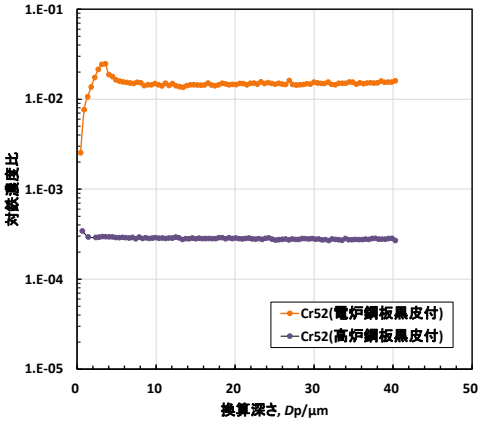
図 1 GD-MS 測定後の断面形状



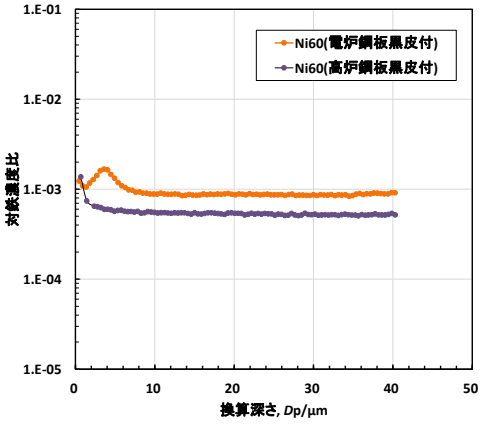
(a)O



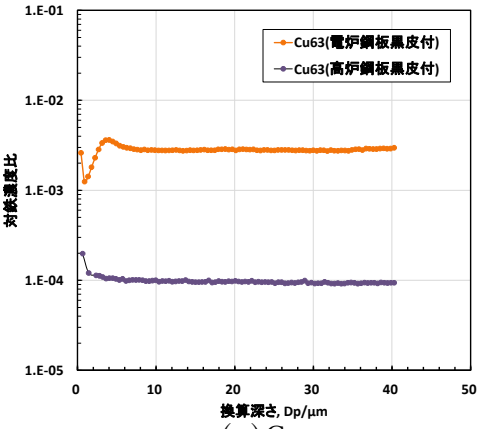
(b)Si



(c)Cr

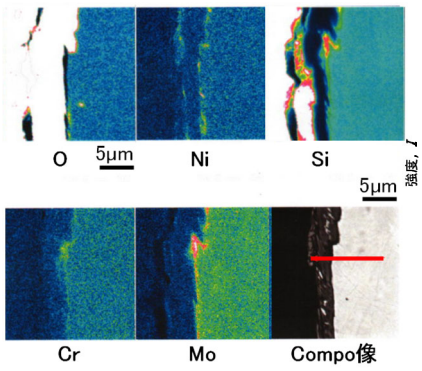


(d)Ni

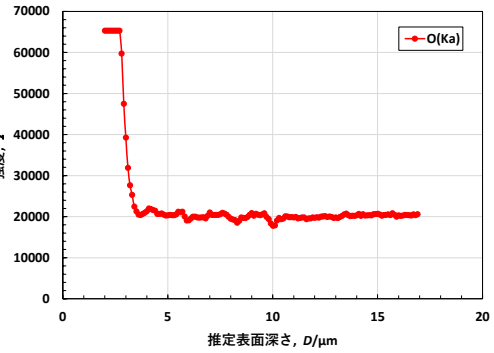


(e)Cu

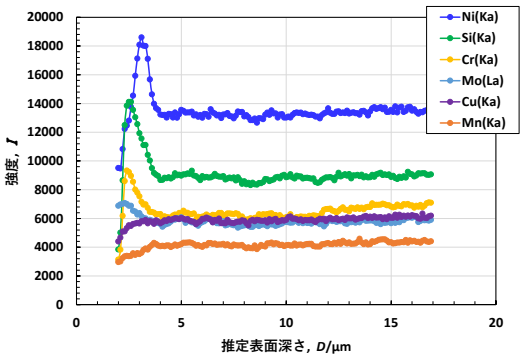
図 2 GD-MS による黒皮付き電炉鋼板と高炉鋼板の化学成分の表面深さ分布



(a)マッピング



(b)O のライン分析



(c)Ni, Si, Cr, Mo, Cu, Mn

図 3 EPMA による黒皮付き電炉鋼板のマッピング及び表面深さ方向のライン分析