

面状態を制御するという観点からの合金開発も考える必要があるであろう。

文 献

- 1) 大坪孝至: 日本金属学会会報, 21 (1982), p. 529
- 2) H.J. GRABKE, E.M. PETERSEN, and S.R. SRINIVASAN: Surface Sci., 67 (1977), p. 501
- 3) H.J. GRABKE, W. PAULITSCHKE, G. TAUBER, and H. VIEFHAUS: Surface Sci., 63 (1977), p. 377
- 4) A.C. YEN, W.R. GRAHAM, and G.R. BELTON: Metall. Trans. 9A (1978), p. 31
- 5) 吉原一紘, 倉橋正保, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 43 (1979), p. 409
- 6) D.B. DUKE, N.O. LIPARI, G.E. LARAMORE, and J.B. THEETEN: Solid State Comm., 13 (1973), p. 579
- 7) L.C. ISETT and J.M. BLAKELY: Surface Sci., 58 (1976), p. 397
- 8) B. SINGH, R.W. VOOK, and E.A. KNABBE: J. Vac. Sci. Technol., 17 (1980), p. 29
- 9) K. KUNIMORI, T. KAWAI, T. KONDOW, T. ONISHI, and K. TAMARU: Surface Sci., 46 (1974), p. 567
- 10) Ph. DUMOULIN and M. GUTTMANN: Mater. Sci. Eng., 42 (1980), p. 249
- 11) C.L. BRIANT and R.A. MULFORD: Metall. Trans., 13A (1982), p. 745
- 12) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 46 (1982), p. 494
- 13) J.J. BURTON, B.J. BERKOWITZ, and R.D. KANE: Metall. Trans., 10A (1979), p. 677
- 14) M. GUTTMANN: Surface Sci., 53 (1975), p. 213
- 15) I. JÄGER: Mater. Sci. Eng., 42 (1980), p. 245
- 16) J.C. SHELTON, H.R. PATIL, and J.M. BLAKELY: Surface Sci., 43 (1974), p. 493
- 17) 矢野 巖, 有賀慶司, 荒瀬健一, 西條謹二: 金属表面技術, 25 (1974), p. 131
- 18) Y. INOKUTI: Trans. ISIJ, 15 (1975), p. 314
- 19) V. LEROY, J. RICHELMI, and H. GRAAS: CRM. No. 49 (1976), p. 49
- 20) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 44 (1980), p. 549
- 21) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 45 (1981), p. 283
- 22) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 46 (1982), p. 963
- 23) K. YOSHIHARA and K. NIJ: Proceedings of 7th ICVM (1982), p. 492
- 24) M. GUTTMANN and D. McLEAN: Interfacial Segregation, ed. by W.C. JOHNSON and J.M. BLAKELY (1979), p. 261 [ASM]
- 25) 新居和嘉, 吉原一紘: 文部省科学研究費総合研究 (A), 超高真空用材料の材質と表面処理に関する研究, 研究成果報告 (1979), p. 36

2. エリプソメトリーおよび変調可視紫外反射分光法によるステンレス鋼表面皮膜の解析

東北大学工学部 杉本 克久

2.1 不働態皮膜の *in situ* 分析

ステンレス鋼を始め各種の耐食合金の耐食性は使用環境に大きく依存しているが, これは合金表面に形成される不働態皮膜の性質や状態が使用環境によつて大きく影響されることに原因がある. そのため, 不働態皮膜によつて耐食性が与えられている合金の腐食機構を解明するためには, 使用環境中での不働態皮膜の物性を知ることが必要不可欠である. 使用環境を保つたままの状態で表面皮膜を分析することは *in situ* 分析と呼ばれているが, ステンレス鋼のように不働態皮膜の厚さが1~5 nmと極めて薄くかつその使用環境が水溶液であるような場合には, *in situ* 分析のための方法は限られてくる. 現在のところ, 水溶液中で不働態皮膜の物性を *in situ* 測定できる手段としては, エリプソメトリー, 変調可視紫外反射分光法, 光電分極法, 変調ラマン分光法, 光音響分光法, 放射メスバウア分光法などが挙げられる. しかし, これらのうちステンレス鋼の不働態皮膜の測定に実際に適用されているのは, エリプソメトリーと変調可視紫外反射分光法だけである. そこで, ここでは, この2つの方法の概要と代表的な応用例について述べることにする.

2.2 エリプソメトリー

エリプソメトリー (偏光解析法) は, 水溶液中における不働態皮膜の厚さと光学定数を決定する手段として用いられている. この方法は, 表面皮膜を有する金属表面で偏光が反射される際に偏光の入射面に平行な成分と垂直な成分との間に位相と振幅に変化が生ずることを利用している. すなわち, 両成分の間の位相差を Δ , 振幅反射係数比を $\tan \Psi$ とすると, Δ と Ψ は共に下地金属, 表面皮膜, 環境のそれぞれの光学定数, 皮膜の厚さ, 光の波長と入射角の関数であるので, エリプソメトリーではこの Δ と Ψ を実験的に測定して, これらの値から皮膜の厚さと光学定数を決定している¹⁾²⁾. ステンレス鋼などの高耐食合金の不働態皮膜の解析にエリプソメトリーを適用する場合の難点は, これらの合金の皮膜はカソード還元法で除去できないことが多いので, 合金素地の光学定数を簡単に得ることができないことである. このような合金の素地の光学定数を求める方法としては, 臭素メタノール溶液で皮膜をはく離して測定する方法や非水溶液中で表面を機械研磨して測定する方法などが行われている²⁾.

Fig. 2.1 には, 一連の Fe-Cr 合金の不働態皮膜の厚

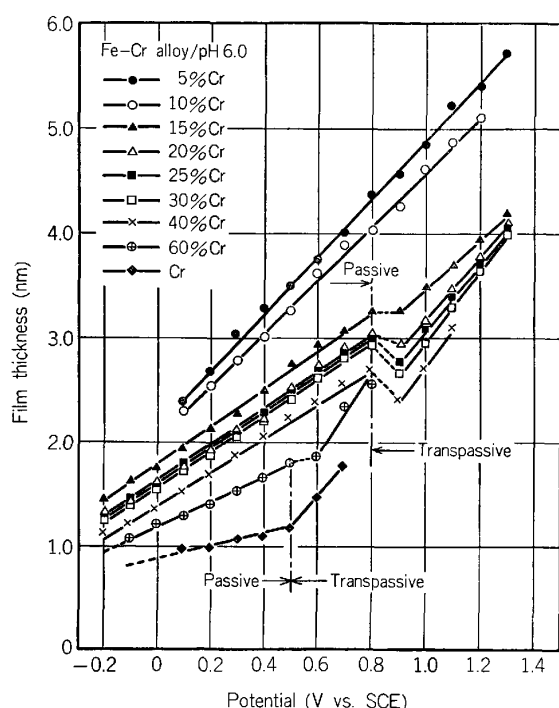


Fig. 2.1 The thickness of the passive and transpassive films as a function of potential for pure chromium and Fe-Cr alloys in $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ of pH 6.0⁹⁾.

さの電位による変化を pH 6.0 の $1 \text{ mol/l Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液中で測定した結果を示した⁹⁾。いずれの合金についても、不働態皮膜は電位の上昇とともに厚くなるが、一定電位において比較すると、合金の Cr 含有量が高くなるほど皮膜は薄くなる。過不働態域に入ると、皮膜の性質および厚さが共に変化する。すなわち、Fe-20Cr 合金の場合を例にとると、皮膜の光学定数は不働態域では $N_2 = 2.5 - 0.4i$ であるが過不働態域では $N_2 = 3.0 - 0.6i$ になり、また、単位電圧当たりの皮膜の成長率も過不働態域では大きくなる⁹⁾。

オーステナイトステンレス鋼の不働態皮膜については、電位⁴⁾、pH⁴⁾、 Cl^- イオン⁵⁾、温度⁶⁾、合金元素の種類²⁾⁷⁾ などの影響が調べられている。電位、pH、温度の上昇は、いずれも皮膜の厚さを増加させる。 Cl^- イオンの添加は、皮膜の光学定数を変化させる。合金元素については、Cr, Ni, Si の含有量の増加は膜厚を減少させるが、Mo, Mn の含有量の増加は膜厚を増加させる。

2.3 変調可視紫外反射分光法

水溶液中における金属電極表面の反射率 R は、電極電位の関数として変化する。それゆえ、今、電位 E において振幅 $\pm \Delta E$ の微小な交流を重畳し、電位を E を中心にして $\pm \Delta E$ だけ変調すると、それに応じて R も $\pm \Delta R$ だけ変化する。変調可視紫外反射分光法では、各波長の光に対する ΔR をロックイン増幅器で高感度検出し、これを同じ波長の光に対する R で規格化

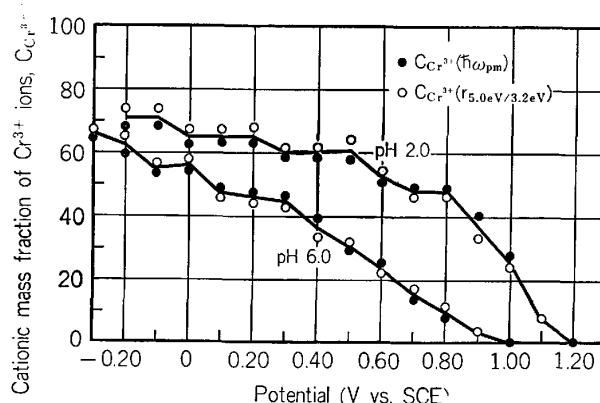


Fig. 2.2 The cationic mass fraction of Cr^{3+} ions, $C_{\text{Cr}^{3+}}$, as a function of potential for the passive films on Fe-20Cr alloy in $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ of pH 2.0 and 6.0²⁾.

$$C_{\text{Cr}^{3+}} = \text{Cr}^{3+} / (\text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+})$$

● : $C_{\text{Cr}^{3+}}$ determined from the photon energy of peak maximum, $h\nu_{\text{pm}}$, in the spectrum.

○ : $C_{\text{Cr}^{3+}}$ determined from the ratio of the spectrum intensity at 5.0 eV to that at 3.2 eV, $I_{5.0\text{eV}}/I_{3.2\text{eV}}$.

した比 $\Delta R/R$ のスペクトルを求める⁸⁾。電極表面全体を半導体性の酸化皮膜が覆っている場合、変調電圧の ΔE が十分に小さかつその周波数が高いときには、 $\Delta R/R$ は主として皮膜のエレクトロリフレクタンス効果によって決定されるので、 $\Delta R/R$ のスペクトル (エレクトロリフレクタンススペクトルと呼ばれる) に現れるピークなどの特徴的な構造から皮膜構成物質を同定することができる⁹⁾¹⁰⁾。また、スペクトルに現れる各物質に固有のピークの強度はその物質の量に依存しているため、これを利用して定量分析をすることができる²⁾¹¹⁾。

Fig. 2.2 は、pH 2.0 および 6.0 の $1 \text{ mol/l Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液中における Fe-20Cr 合金の不働態皮膜の組成の電位による変化を調べた結果を示している²⁾。図から明らかなように、皮膜中の Cr^{3+} イオンのカチオン分率 $C_{\text{Cr}^{3+}}$ は電位および溶液の pH に応じて著しく変化する。すなわち、同じ電位であれば低 pH の溶液中で生成した皮膜ほど $C_{\text{Cr}^{3+}}$ は大きく、また、同じ pH の溶液中では低い電位で生成した皮膜ほど $C_{\text{Cr}^{3+}}$ は大きい。また、pH 2.0 の場合の 0.80 V 以上の電位域での変化から明らかなように、過不働態域に入ると $C_{\text{Cr}^{3+}}$ は急激に減少する。このように、この方法によれば、電位あるいは溶液環境の変化に伴う皮膜組成の変化を連続的に検出することができる。

この方法の特徴の 1 つに情報深さが浅いことが挙げられる。すなわち、半導体性の酸化皮膜の場合、エレクトロリフレクタンススペクトルを決定するのは皮膜表面から約 0.5 nm くらいの深さまでの空間電荷層に相当する領域の組成である¹²⁾。それゆえ、カソード還元法などで皮膜を薄くしてゆきながらエレクトロリフレクタンススペクトルを求めることができる場合には、皮膜の深さ方

向の組成変化を知ることができる。このような技法はすでに Co の不動態皮膜の解析に応用されており、溶液の pH と電位に応じて 2 層ないし 3 層から成る多層構造皮膜が生成することが示されている¹³⁾。

文 献

- 1) 松田史朗, 杉本克久: 日本金属学会会報, 17 (1978), p. 798
- 2) 杉本克久: 表面, 19 (1981), p. 43
- 3) K. SUGIMOTO and S. MATSUDA: Mater. Sci. Eng., 42 (1980), p. 181
- 4) 松田史朗, 杉本克久, 沢田可信: 日本金属学会誌 39 (1975), p. 848
- 5) S. MATSUDA, K. SUGIMOTO, and Y. SAWADA: Passivity of Metals, ed. by R.P. FRANKENTHAL and J. KRUGER, (1978), p. 699 [The Electrochem. Soc. Inc.]
- 6) 松田史朗, 杉本克久: 防食技術, 29 (1980), p. 19
- 7) 松田史朗, 浜野公一, 杉本克久, 沢田可信: 日本金属学会誌, 42 (1978), p. 808
- 8) 原 信義: 杉本克久: 防食技術, 26 (1977), p. 145
- 9) N. HARA and K. SUGIMOTO: J. Electrochem. Soc., 126 (1979), p. 1328
- 10) 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会会報, 20 (1981), p. 599
- 11) 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会シンポジウム講演予稿集 (昭和 54 年 10 月), p. 102
- 12) 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会誌, 43 (1979), p. 992
- 13) 原 信義, 杉本克久: 日本金属学会誌, 44 (1980), p. 915

3. 電子エネルギー損失分光 (EELS) による表面物性の研究

京都大学理学部 恩地 勝

3.1 はじめに

金属や半導体などの単結晶清浄表面における原子・分子の吸着状態や表面反応などを、固体表面の構造や電子状態との相関において研究することを目的として、電子エネルギー損失分光を中心とした複合解析手段を用いている。化学吸着状態に関する重要な情報としては、1) 解離、非解離、2) 価電子状態、3) 吸着種の 2 次元的配列構造、4) 吸着サイトを含む局在的空間配置、5) 吸着種間の相互作用、6) 中間体の生成などがある。

我々の研究では電子エネルギー損失分光 (EELS) を中心としているので、これについて略述する。電子が真空中から固体表面に入射する場合に、エネルギーのやりとりがなく運動量の受けわたしだけが行われる弾性散乱と、エネルギーと運動量のやりとりが同時に行われる非弾性散乱との過程がおこる。この非弾性散乱は固体内部および表面に固有なエネルギー準位間の励起によつてお

こる。したがって単色電子線を入射し散乱電子の運動エネルギー分布を測定すると、種々な励起過程 (プラズマ振動の励起, バンド間遷移, 内殻電子の励起, 吸着原子・分子の電子励起および振動励起, 格子振動励起など) についての広汎な情報を得ることができる。固体内での電子の非弾性平均自由行程は 100 eV の電子で 10 Å 以下であるから、低速電子を入射させると表面に局在した特有な励起をバルクに固有な励起に比して大きい衝突断面積で測定できる。入射電子エネルギー $E_p =$ 数 10 ~ 数 100 eV で電子励起を測定するものを通常の EELS とよび分解能 $E/\Delta E \approx 200$ 程度のもが多い。また最近になつて急速に発展した EELS のなかに、 $E_p = 1 \sim 5$ eV の単色化電子線を用い、絶対分解能 $\Delta E = 4 \sim 20$ meV で表面格子振動と吸着原子・分子の振動励起とを測定できるものがあり、これを高分解能電子エネルギー損失分光 (HREELS) とよび、その高感度特性のために単結晶清浄表面や吸着面の探査的研究に適しており、他の手段では得がたい新情報を提供しているため、現在では表面振動分光 (赤外反射吸収分光, ラマン分光, 中性子非弾性散乱など) の中核となつている。我々の研究に用いた電子励起 EELS には、Varian の single-pass CMA (Cylindrical mirror analyzer) を用い、入射電子エネルギー $E_p = 40 \sim 300$ eV, 相対分解能 $E/\Delta E = 200$ で価電子とコア電子の励起を測定して清浄表面と吸着面の電子状態の変化に関する情報を得た。ここでは特にロススペクトルの 2 次微分化 (ポテンシャル変調微分法による $-d^2N(E)/dE^2$ 形) によつて高感度を得ている。また HREELS には我々が試作開発した 127° 共軸円筒静電偏向型電子分光計を用い、 $E_p = 1 \sim 5$ eV, 絶対分解能 $\Delta E = 6 \sim 10$ meV の作動条件を達成し、表面吸着種の振動スペクトルの測定に成功し吸着状態や局在構造に関する直接的情報を得ている。これは本邦初演の実験的研究である。以下に最近の成果については紙数の都合上、ほとんど項目のみをのべるにとどめる。

3.2 EELS を中心とした複合解析装置

Fig. 3.1 は試作した HREELS スペクトロメーターである。127° モノクロメーターとアナライザー (中心軌道半径 25 mm), 電子銃, 電子レンズ, 検出部とより成る。アナライザーは回転できるので EELS スペクトルの角度分布が測定できる。Fig. 3.2 は測定室で上段 (a) には LEED-AES (Low energy electron diffraction-Auger electron spectroscopy), マスフィルター MS (Mass spectroscopy), CMA (AES, および電子遷移 EELS 用), イオン銃を備え、下段 (b) には 3 重の磁気シールド内に HREELS 装置を設置した。結晶試料は VG (Vacuum Generator: 会社名) のマニピレーターで上下に 200 mm 移動できる。試料加熱冷却機構 (下限 80K) は自作。排気系はイオンポンプ, サブリ