Fig.3 Relationship between the ratio, α , of m_1 to m_2 and mean, mode, mean/mode, and mode/range of $m_2 t$ as given by equation (5).

Table 5 Treatment of the failures as two successive processes possessing the time-independent transition probabilities m_1 and m_2 .

Test No.	4	5	7	9
$\alpha = m_1/m_2$	1.2	1.2	2.0	2.5
$m_1/\min$	0.12	0.11	0.03	0.11
$m_2/\min$	0.10	0.09	0.015	0.045
Level of significance	>0.50	>0.75	>0.75	>0.20

V. 結 言

数種類の硫酸溶液環境で、18-8 ステンレス鋼線を定荷重で引張って、それが破断するまでの時間をくり返して測定した。その結果、破壊時間のばらつきは、その平均値にくらべて、無視できない程度に大きかった。また、破壊時間のエントロピーも小さくはなく、測定値の不確かさが大きい。

破壊時間の確率密度分布と破壊状態への推移確率の時間的变化の特徴は、実験条件すなわち、溶液の種類などによって変化した。また、破壊時間の確率密度分布での最頻値の位置がある程度左に片寄っているときは、時間依存性をもたない推移確率を有する2つの状態推移を経て破壊するものと考えることができる。

最後に、実験と電子計算機によるワイブル分布のパラメータの算出に協力していただいた学生寺田 茂君(現在：石川県川北中学校教諭)と柳沢修一君(現在：長野県上田第二中学校教諭)に心から感謝します。

文 献

- (1) 横堀武夫：応用物理, **24**(1955), 351.
- (2) 堀 素夫：数学セミナー, **5**(1966), 18.
- (3) 堀 素夫：応用物理, **36**(1967), 147.
- (4) 兵藤申一：力学物性, 実験物理学講座第10巻, 和田八三久責任編集, 共立出版, (1968), 353.
- (5) 寺尾宣三：物理学会誌, **9**(1954), 247.
- (6) 浅輪光男：鉄と鋼, **57**(1971), 1340.
- (7) E.G.Haney and P.Fugassi : Corrosion, **29**(1973), 112.
- (8) 堀 素夫：数理科学, **11**(1973), 22.
- (9) 平田森三：機械の研究, **1**(1949), 231.
- (10) D.R.Cox and H.D.Miller : *The Theory of Stochastic Process*, Methuen & Co LTD, London, (1965), 146.
- (11) W.Weibull : J.Applied Mechanics, **18**(1951), 293.
- (12) 斎藤嘉博：信頼性の基礎数学, 信頼性工学講座第2巻, 高木 昇監修, 東京電機大学, (1972), 54.
- (13) L.J.Bain and C.E.Antle : Technometrics, **9**(1967), 621.
- (14) 久保田 広：応用物理, **17**(1952), 286.
- (15) M.Hori : J.Phys.Soc.Japan, **14**(1954), 1444.
- (16) E.Strecker, D.A.Ryder and T.J.Davies : J. Iron Steel Inst., **207**(1969), 1639.
- (17) T.Yokobori : J.Phys.Soc.Japan, **8**(1953), 265.

酸化鉄中における Fe^{2+} および Fe^{3+} の ESCA による定量法

浅見勝彦* 橋本功二* 下平三郎**

Katsuhiko Asami, Koji Hashimoto and Saburo Shimodaira : Quantitative ESCA Determination Methods of Fe^{2+} and Fe^{3+} in Iron Oxides. Fe^{2+} and Fe^{3+} contents of the specimen produced by heating of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ at 380°C in ultra-high vacuum were determined with ESCA by two different methods. In the first method, the following equation has been derived from theoretical photoelectron intensity :

$$(\lambda_{\text{Fe}}/\lambda_{\text{O}}) \ln(r_{\text{Fe}}/c_{\text{Fe}}^H) = \ln r_{\text{O}}/(1 - c_{\text{Fe}}^H).$$

* 東北大学金属材料研究所(The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

** 東北大学金属材料研究所, 現在：昭和電工株式会社(The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai. Present address : Showa Denko K.K., Tokyo)

In the equation, c_{Fe} is the weight fraction of Fe, λ_A is the escape depth of electron in a given level of element A and $r_A = I_A^H \rho^L c_A^L / I_A^L \rho^H$ where A corresponds to Fe and O, ρ is the density of specimen and I_A is the measured photoelectron intensity. Superscripts L and H denote the values at 50 and 380°C, respectively. c_{Fe}^H was determined by assuming c_{Fe}^L , ρ^L , ρ^H and λ_{∞} (kinetic energy of electron)^{0,5}. In the second method, intensities of Fe^{3+} and Fe^{2+} , $I_{\text{Fe(III)}}$ and $I_{\text{Fe(II)}}$, were determined by the following empirical equations:

$$I_{\text{Fe(III)}} = 3.21 (X_3 - 0.428 X_2)$$

$$I_{\text{Fe(II)}} = 2.11 (X_2 - 0.260 X_3)$$

where X_3 and X_2 are observed intensities of Fe $2p_{3/2}$ spectrum measured at peak positions of Fe^{3+} and Fe^{2+} states.

The molar ratios of Fe^{2+} and Fe^{3+} to O were estimated to be 0.211 and 0.526 by the first method and 0.190 and 0.540 by the second method. The good agreement in the results obtained by different methods suggests high reliability of the methods. The second method is suitable for general use without any special condition, but the first one is applicable only under certain strict conditions. The equations given by the second method are for bulk crystalline oxides and the different factors in the equations are also proposed for thin amorphous films such as passive films.

(Received May 7, 1975)

I. 緒 言

ESCA は物質を構成する原子の電子状態に関する情報を与えてくれる、いわゆる状態分析の一手段として近年多くの関心を集めている。Al K_{α} あるいは Mg K_{α} 線を励起源にした場合、ESCA による情報は表面から高々 100 Å 程度以下の範囲から得られるものであり、このことにより ESCA がオージェ電子分光法、イオンマイクロアナリシス、低速電子回折、反射電子回折などともに固体表面近傍の研究における強力な手段となっていることはよく知られている。

最近、鉄および鉄基合金等の不動態皮膜を含む表面酸化皮膜の研究においても、ESCA による測定例がいくつか報告されており^{(1)~(4)}、いずれも興味深い結果を与えている。これらの報告で議論の中心となっている元素は Fe, Cr, Ni および O が主である。Fe, Cr および Ni は金属状態と通常の条件下で安定な酸化状態とにおける内殻電子の結合エネルギー差がスペクトルの線幅に比較して一般に大きく、両状態間のスペクトルの区別は容易である。しかし、酸化状態における価数の推定に関しては、理論的予測は現在のところ相当な困難があり不可能に近いこと、および表面から 100 Å 程度以上の厚さ範囲からの情報が測定不可能であることによる標準試料作成の困難さ(表面近傍ではその雰囲気において最も安定な酸化数に変わっている)などの理由により、十分な議論は行なわれていない。鉄についてみると、 Fe^{2+} 状態のスペクトルは著者ら⁽⁵⁾の報告した以外はスペクトルの形の変化からその存在を示唆した報告⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁶⁾があるのみである。Allen ら⁽⁷⁾は Fe_2O_3 と金属 Fe を高温で反応させてつくった FeO にアルゴンスパッタ法をほどこし表面の汚染物質を除去して FeO のスペクトルを測定したと報告しているが、その同一試料からの O1s スペクトルは顕著な 2 つのピークをもつことから、FeO からのスペクトルとするには疑問がある。

ESCA の測定において定量的結果を得ようとする試みもいくつか報告されている^{(8)~(10)}。しかし、定量的結果を精度よく得ることは一般的には難しい。これは表面汚染物質による光電子吸収量の評価、試料中における非弾性散乱係数および X 線によるイオン化断面積(photo ionization cross section)が充分正確には測定されていないこと、光電子強度に対する試料表面の凹凸の影響⁽¹¹⁾、および表面層の熱力学的安定相への変質などの問題があるためである。非弾性散乱係数(すなわち非弾性散乱自由行程の逆数)の絶対値測定は多く蒸着薄膜を用いて行っているが^{(12)~(14)}、膜厚の評価、膜自身の構造の均一性および表面汚染の問題などがあり、精度よい実験はかなり困難である。しかし相対値の測定はかなり多く行なわれており、電子の運動エネルギーが約 50 eV から 2000 eV の範囲では平均非弾性散乱自由行程すなわち脱出深度は誤差範囲内で物質に依存せず、ほぼ運動エネルギーの平方根に比例することが知られている^{(14)~(16)}。X 線によるイオン化断面積は、分析の際には多くは相対強度を扱えばよいことから、必要な相対値を実験的に求めることは可能である⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。また表面汚染および表面あらさについては同一試料中の成分について議論する場合には適当な仮定などにより無視できる場合がある。

この研究では酸化鉄表面近傍における Fe^{2+} と Fe^{3+} の存在割合を異なるとする 2 つの独立な方法を用いて決定し、これらの結果を比較することにより、これらの方法の妥当性を検討し、鉄酸化物中における Fe^{2+} と Fe^{3+} の存在割合の決定法を提案することが目的である。

II. 実験方法

鉄は大気中あるいは酸素中における高温酸化により表面に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を生成する。しかし、これを超高真空中で 200 °C 以上に加熱すると真空系内の残留ガスの一成分である炭化水素により表面は還元され Fe^{2+} を含むようにな

る⁽⁵⁾. 本実験では酸素中 700°C で 10 min 間酸化した 99.99% の鉄板上に生じた α -Fe₂O₃ を試料とし, これを超高真空中で 380°C に加熱した時の試料表面近傍における Fe²⁺ と Fe³⁺ の割合を光電子スペクトルの積分強度より定量的に決定した. 測定には AEI 社製 ES 200 型電子分光装置を使用し, 光電子は Al K $\alpha_{1,2}$ 線で励起した. 油拡散ポンプおよびコールドトラップにより測定中の真空度は 50°C において 2×10^{-10} Torr, 380°C において 2×10^{-9} Torr に保たれた. スペクトルの積分強度はバックグラウンドを除いたスペクトルの面積を測定して求めた. 結合エネルギーは Au 4f_{7/2} 電子の結合エネルギー, 83.8 eV⁽²⁰⁾, および Cu L₃M_{4,5}M_{4,5} オージェ電子の運動エネルギー, 919.0 eV⁽²¹⁾, を基準とした.

III. 定 量 方 法

1. 定量方法 (I)

(1) 基礎とする理論的光電子強度式

一般に, ある試料の表面からの深さ x にある厚さ dx なる部分から発生する A 元素の q 電子状態からの光電子強度 dI_{Aq} は,

(i) A 元素からの光電子発生強度は単位体積中の A 原子数に比例する,

(ii) 光電子の励起に用いる X 線の質量吸収係数は光電子のそれに比較して無視できる程度に小さい⁽¹⁹⁾.

と仮定すれば次式のように表わすことができる.

$$dI_{Aq} = I_p^X \cdot \cos \phi \cdot S \cdot \sigma_{Aq}^p \cdot n_A \cdot dx \quad (1)$$

ただし,

I_p^X : 入射方向に垂直な単位面積当りに単位時間に入射する p X 線 (この実験では Al K $\alpha_{1,2}$ 線) 光子数,

ϕ : X 線の入射方向と試料面法線とのなす角 (Fig. 1 参照),

S : 有効試料面積,

σ_{Aq}^p : p X 線光子に対する Aq 電子準位のイオン化断面積,

n_A : 単位体積当りの A 原子数.

Fig. 1 Geometry for a sample surface, incidence of X-ray and taking off of electron.

いま, Fig. 1 のように深さ y において分光器のスリット方向に $dI_{Aq}(y)$ 個の光電子が, さらに δy だけ進むことにより非弾性散乱を受けエネルギーを失う個数 $\delta(dI_{Aq}(y))$ は,

(iii) 光電子の脱出深度は光電子の運動エネルギーのみに依存し, 物質に依存しない,^{(15)(16)†}

(iv) 表面汚染物質層の厚さは一様である,

と仮定すれば, Fig. 1 により

$$-\delta(dI_{Aq}(y)) = (dI_{Aq}(y)/\lambda_{Aq}) (-\delta y / \cos \theta) \quad (2)$$

ただし, λ_{Aq} は Aq 光電子の脱出深度である. また, y は試料表面で 0, 厚さ方向を正にとった. したがって深さ x から非弾性散乱を受けることなく分光器スリットに到達できる個数は式 (2) を y について x から $-l_c$ まで積分することにより得られ,

$$dI_{Aq} = dI_{Aq}(x) \cdot \exp\left(-\frac{l_c + x}{\lambda_{Aq} \cos \theta}\right) \quad (3)$$

試料からみた分光器スリットの立体角および試料からの光電子角度分布等にかかわる幾何学的因子を G とすれば,

$$dI_{Aq}(x) = G \cdot dI'_{Aq}$$

であるから式 (1) および式 (3) を用いて,

$$dI_{Aq} = G \cdot I_p^X \cdot \cos \phi \cdot S \cdot \sigma_{Aq}^p \cdot n_A \cdot \exp\left(-\frac{l_c + x}{\lambda_{Aq} \cos \theta}\right) dx \quad (4)$$

また n_A は試料中の A 元素の重量比を c_A , 試料の密度を ρ , A 元素の原子量を M_A , アヴォガドロ数を N_0 とすれば

$$n_A = c_A \cdot \rho \cdot N_0 / M_A \quad (5)$$

と表わすことができる. したがって,

(v) c_A および ρ は試料全体にわたって一定である,

と仮定して式 (4) を 0 から試料の厚さ t まで積分すれば測定される Aq 光電子強度 I_{Aq} が求まり, 次式で表わされる.

$$I_{Aq} = g \cdot \sigma_{Aq}^p \cdot \frac{c_A \rho}{M_A} \cdot \lambda_{Aq} \cdot (1 - e^{-t/\lambda_{Aq} \cos \theta}) \cdot e^{-l_c/\lambda_{Aq} \cos \theta} \quad (6)$$

ただし, $G \cdot I_p^X \cdot \cos \phi \cdot S \cdot N_0 \cdot \cos \theta = g$ とおいた.

$t \gg \lambda_{Aq} \cos \theta$ である場合には式 (6) 右辺の $e^{-t/\lambda_{Aq} \cos \theta} \ll 1$ となり, 無視できるから式 (6) は次のように表わされる.

$$I_{Aq} = g \cdot \sigma_{Aq}^p \cdot \frac{c_A \rho}{M_A} \cdot \lambda_{Aq} \cdot e^{-l_c/\lambda_{Aq} \cos \theta} \quad (7)$$

(2) 表面汚染の影響の消去

本実験においては, 生成した α -Fe₂O₃ は充分厚く $t \gg \lambda_{Aq} \cos \theta$ の条件を充しており, 式 (7) を使用することができる. 試料の 50°C における Fe 2p_{3/2} および O 1s スペクトルの積分強度をそれぞれ I_{Fe}^L および I_O^L , 380°C における積分強度を I_{Fe}^H および I_O^H とする (以下, L は 50°C での, H は 380°C での値を示す指標とする). 式 (7) を用いれば I_{Fe}^H/I_{Fe}^L および I_O^H/I_O^L は次のように表わされる.

$$\frac{I_{Fe}^H}{I_{Fe}^L} = \frac{\rho^H}{\rho^L} \cdot \frac{c_{Fe}^H}{c_{Fe}^L} \cdot \exp\left(-\frac{l_c^H - l_c^L}{\lambda_{Fe} \cos \theta}\right) \quad (8)$$

† この故に, X 線においては質量吸収係数がよいパラメーターであるのに対し, 低速電子に対しては質量吸収係数より吸収係数そのもの, あるいは平均非弾性散乱自由行程 (脱出深度) がよいパラメーターとなると考えられる.

$$\frac{I_{\text{O}}^{\text{H}}}{I_{\text{O}}^{\text{L}}} = \frac{\rho^{\text{H}}}{\rho^{\text{L}}} \cdot \frac{c_{\text{O}}^{\text{H}}}{c_{\text{O}}^{\text{L}}} \cdot \exp\left(-\frac{l_{\text{c}}^{\text{H}} - l_{\text{c}}^{\text{L}}}{\lambda_{\text{O}} \cos \theta}\right) \quad (9)$$

ただし, λ_{Fe} および λ_{O} はそれぞれ $\text{Al K}\alpha_{1,2}$ 線により励起された $\text{Fe } 2p_{3/2}$ および $\text{O } 1s$ 光電子に対する脱出深度である. 式(8)および式(9)において,

$$\frac{I_{\text{Fe}}^{\text{H}}}{I_{\text{Fe}}^{\text{L}}} \cdot \frac{\rho^{\text{L}}}{\rho^{\text{H}}} \cdot c_{\text{Fe}}^{\text{L}} = r_{\text{Fe}} \quad (10)$$

$$\frac{I_{\text{O}}^{\text{H}}}{I_{\text{O}}^{\text{L}}} \cdot \frac{\rho^{\text{L}}}{\rho^{\text{H}}} \cdot c_{\text{O}}^{\text{L}} = r_{\text{O}} \quad (11)$$

とおき, 対数をとって $(l_{\text{c}}^{\text{L}} - l_{\text{c}}^{\text{H}})$ を消去し, $c_{\text{O}}^{\text{H}} = 1 - c_{\text{Fe}}^{\text{H}}$ なる関係を用いれば c_{Fe}^{H} に関する方程式(12)が得られる.

$$\frac{\lambda_{\text{Fe}}}{\lambda_{\text{O}}} \cdot \ln\left(\frac{r_{\text{Fe}}}{c_{\text{Fe}}^{\text{H}}}\right) = \ln\left(\frac{r_{\text{O}}}{1 - c_{\text{Fe}}^{\text{H}}}\right) \quad (12)$$

r_{Fe} および r_{O} が既知であれば式(12)を解いて c_{Fe}^{H} が求まる. 酸素と鉄のモル比は,

$$\frac{[\text{O}]}{[\text{Fe}]} = \frac{(1 - c_{\text{Fe}}^{\text{H}}) \cdot M_{\text{Fe}}}{c_{\text{Fe}}^{\text{H}} \cdot M_{\text{O}}} \quad (13)$$

また, 酸素をすべて -2 価として, O , Fe^{3+} および Fe^{2+} のモル比は次のように表わされる.

$$[\text{O}] : [\text{Fe}^{3+}] : [\text{Fe}^{2+}] =$$

$$1 : \left(2 - \frac{2c_{\text{Fe}}^{\text{H}} \cdot M_{\text{O}}}{(1 - c_{\text{Fe}}^{\text{H}}) \cdot M_{\text{Fe}}}\right) : \left(\frac{3c_{\text{Fe}}^{\text{H}} \cdot M_{\text{O}}}{(1 - c_{\text{Fe}}^{\text{H}}) \cdot M_{\text{Fe}}} - 2\right) \quad (14)$$

2. 定量法 (II)

Fe^{3+} および Fe^{2+} を均一に含む物質からの光電子スペクトルは個々のイオンからのスペクトルがそれぞれのイオンの存在割合で加算されたものと考えられる. したがって, 既知の Fe^{3+} 状態および Fe^{2+} 状態の $\text{Fe } 2p_{3/2}$ スペクトル ($\text{Fe(III)} 2p_{3/2}$ および $\text{Fe(II)} 2p_{3/2}$ とあらわすことにする)の形を用いて, 試料から測定された $\text{Fe } 2p_{3/2}$ スペクトルを $\text{Fe(III)} 2p_{3/2}$ および $\text{Fe(II)} 2p_{3/2}$ スペクトルに分離して各々のスペクトル強度を求めることができる. 基準とする $\text{Fe(III)} 2p_{3/2}$ スペクトルとしては 99.99% の鉄を高温酸化してえた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の 50°C における $\text{Fe } 2p_{3/2}$ スペクトル (Fig. 3(a))を用いた. また $\text{Fe(II)} 2p_{3/2}$ スペクトルとしてはシュウ酸鉄の低真空中熱分解によりえられた Fe^{2+} を含む酸化鉄混合物の $\text{Fe } 2p_{3/2}$ スペクトルから前報⁽⁵⁾に述べた操作により分離抽出した $\text{Fe(II)} 2p_{3/2}$ スペクトルを用いた.

Fig. 2 において実測された試料からの $\text{Fe } 2p_{3/2}$ スペクトル(a)は $\text{Fe(III)} 2p_{3/2}$ スペクトル(b)および $\text{Fe(II)} 2p_{3/2}$ スペクトル(c)を合成したスペクトルであると考えれば, (b)および(c)のピーク位置における(a)の強度は, おおのこの位置における(b)および(c)の強度の和として表わされる. すなわち,

$$\begin{cases} X_3 = Y_3 + Y'_2 \\ X_2 = Y_3 + Y_2 \end{cases} \quad (15)$$

ここで X_3 および X_2 はそれぞれ(a)の(b)および(c)のピ

Fig. 2 Schematic spectra of $\text{Fe } 2p_{3/2}$ electrons -observed spectrum (a), Fe^{3+} spectrum (b) and Fe^{2+} spectrum (c).

ーク位置におけるみかけのスペクトル強度である. みかけのスペクトル強度はすべてスペクトルの低結合エネルギー側その高さから測った強度である (Fig. 2 参照). Fig. 2 における (b) および (c) のみかけのピーク強度を 1 とした時の (c) のピーク位置における (b) のみかけの強度, および (b) のピーク位置における (c) の強度をそれぞれ k_{32} および k_{23} とすれば $Y_3 = k_{32}Y_2$ および $Y'_2 = k_{23}Y_2$ となるから式(15)は

$$\begin{cases} X_3 = Y_3 + k_{23}Y_2 \\ X_2 = k_{32}Y_3 + Y_2 \end{cases} \quad (16)$$

と表わされ, Y_3 および Y_2 について解くことができる. 結果は

$$\begin{cases} Y_3 = (X_3 - k_{23}X_2) / |D| \\ Y_2 = (X_2 - k_{32}X_3) / |D| \end{cases} \quad (17)$$

ただし, $|D| = 1 - k_{23} \cdot k_{32}$ である.

別報⁽⁵⁾に述べたように, Fe^{2+} と Fe^{3+} が混在している Fe_xO_y 型酸化鉄の $\text{Fe(III)} 2p_{3/2}$ および $\text{Fe(II)} 2p_{3/2}$ スペクトルのピーク位置はそれぞれ 710.5 eV および 708.5 eV であり, これらのピーク位置における k_{32} および k_{23} の値はそれぞれ $k_{32} = 0.260$ および $k_{23} = 0.428$ であった. また積分強度 I とみかけのピーク強度 Y の比は Fe(III) および $\text{Fe(II)} 2p_{3/2}$ スペクトルにおいてそれぞれ 2.85 eV および 1.87 eV であった. k_{32} および k_{23} の値を式(17)に代入して得られるみかけのピーク強度と I/Y 値から, 積分強度は式(18)のように表わされる.

$$\begin{cases} I_{\text{Fe(III)}} = 3.21 (X_3 - 0.428 X_2) \\ I_{\text{Fe(II)}} = 2.11 (X_2 - 0.260 X_3) \end{cases} \quad (18)$$

また酸素と鉄および O , Fe^{3+} , Fe^{2+} の比は次のように表わされる.

$$\frac{[\text{O}]}{[\text{Fe}]} = 1 + \frac{I_{\text{Fe(III)}}}{2(I_{\text{Fe(III)}} + I_{\text{Fe(II)}})} \quad (19)$$

$$[\text{O}] : [\text{Fe}^{3+}] : [\text{Fe}^{2+}]$$

$$= 1 : \frac{I_{\text{Fe(III)}}}{3 I_{\text{Fe(III)}} + 2 I_{\text{Fe(II)}}} : \frac{I_{\text{Fe(II)}}}{3 I_{\text{Fe(III)}} + 2 I_{\text{Fe(II)}}} \quad (20)$$

IV. 結果および考察

Fig.3 および Fig.4 に測定された $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の $\text{Fe } 2p_{3/2}$ および $\text{O } 1s$ スペクトルを示す。各図において (a) および (b) はそれぞれ 50°C および 380°C において測定したスペクトルである。 $\text{Fe } 2p_{3/2}$ のピーク位置は 380°C に加熱することにより低結合エネルギー側にシフトし、 $\text{O } 1s$ ピークは逆に高エネルギー側にシフトした。これらのシフトは真空系中の炭化水素により $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面が Fe^{2+} を含むようになった事に起因している⁽⁵⁾。

Fig.3 The observed $\text{Fe } 2p_{3/2}$ spectra of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ formed by high temperature oxidation of iron. The measurements were carried out at 50°C (a) and 380°C (b).

Fig.4 The observed $\text{O } 1s$ spectra of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ formed by high temperature oxidation of iron. The measurements were carried out at 50°C (a) and 380°C (b).

1. 定量方法(I)による計算

Fig.3 および Fig.4 のスペクトルから求めた積分強度測定値を Table 1 に示す。 50°C における $\text{O } 1s$ スペクトル (Fig.4(b)) は主ピークから約 1.5 eV 高結合エネルギー側に小さな肩を示すが、この影響は充分小さいとして無視し、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の表面組成は化学式そのものであると仮定する。原子量 $M_{\text{Fe}}=55.85$ および $M_{\text{O}}=16.00$ と化学式から 50°C における鉄および酸素の重量比は $c_{\text{Fe}}^{\text{L}}=0.699$ および $c_{\text{O}}^{\text{L}}=0.301$ となる。密度は ESCA が有効な程度の表面近傍においてはバルク物質と異っている可能性がある。しか

Table 1 The integrated photoelectron intensities of $\text{Fe } 2p_{3/2}$ and $\text{O } 1s$ spectra from $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ specimen at 50 and 380°C .

	Integrated intensity (10^3 cps·eV)	Temperature ($^\circ\text{C}$)	Electron level
I_{Fe}^{H}	4.17	50	$\text{Fe } 2p_{3/2}$
I_{Fe}^{H}	4.85	380	$\text{Fe } 2p_{3/2}$
I_{O}^{L}	6.15	50	$\text{O } 1s$
I_{O}^{H}	6.39	380	$\text{O } 1s$

し、計算に用いるのは密度そのものではなく、比であることから ρ^{L} および ρ^{H} にはバルクで測定されている値を用いた。すなわち ρ^{L} および ρ^{H} はそれぞれ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ および Fe_3O_4 の密度⁽²²⁾、 5.25 g/cm^3 および 5.20 g/cm^3 に等しいと仮定した。以上の値を代入して式(12)は、

$$(\lambda_{\text{Fe}}/\lambda_{\text{O}}) \ln(0.823/c_{\text{Fe}}^{\text{H}}) = 0.316/(1-c_{\text{Fe}}^{\text{H}}) \quad (21)$$

$\text{Al K}\alpha_{1,2}$ 線で励起した時の $\text{Fe } 2p_{3/2}$ および $\text{O } 1s$ 光電子の運動エネルギーはそれぞれ 772 eV および 952 eV であるから、

$$\lambda_{\text{Fe}}/\lambda_{\text{O}} = (772/952)^{0.5} = 0.901 \quad (22)$$

式(22)を式(21)に代入して、 c_{Fe}^{H} について解けば $c_{\text{Fe}}^{\text{H}} = 0.719$ を得る。また最近 Klasson ら⁽²³⁾ は Si を用いて脱出深度 λ の運動エネルギー E_k 依存性を測定し、 $\lambda \propto E_k^{0.7}$ を得ている。この関係を用いれば $\lambda_{\text{Fe}}/\lambda_{\text{O}} = 0.864$ となるが、この値を用いても結果にはほとんど影響せず $c_{\text{Fe}}^{\text{H}} = 0.718$ を得た。

式(13)および式(14)に $c_{\text{Fe}}^{\text{H}} = 0.719$ 、 $M_{\text{Fe}} = 55.85$ および $M_{\text{O}} = 16.00$ を代入して

$$\begin{aligned} [\text{O}]/[\text{Fe}] &= 1.36, \\ [\text{O}] : [\text{Fe}^{3+}] : [\text{Fe}^{2+}] &= 1 : 0.526 : 0.211 \end{aligned}$$

が得られた。

2. 定量方法(II)による計算

380°C において測定された $\text{Fe } 2p_{3/2}$ スペクトル (Fig.3 (b)) において、 Fe(III) および Fe(II) $2p_{3/2}$ スペクトルのピーク位置、 710.5 eV および 708.5 eV における見かけの強度は、それぞれ $X_3 = 1510\text{ cps}$ および $X_2 = 980\text{ cps}$ である。これらの値を式(18)に代入して、

$$\left. \begin{aligned} I_{\text{Fe(III)}} &= 3.50 \times 10^3 \text{ cps} \cdot \text{eV}, \\ I_{\text{Fe(II)}} &= 1.24 \times 10^3 \text{ cps} \cdot \text{eV}. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

式(23)を式(19)、(20)に代入して、

$$\begin{aligned} [\text{O}]/[\text{Fe}] &= 1.37, \\ [\text{O}] : [\text{Fe}^{3+}] : [\text{Fe}^{2+}] &= 1 : 0.540 : 0.190 \end{aligned}$$

が得られた。

3. 結果の比較

[I] および [II] の方法によって得られた結果を Table 2 に示す。Table 2 から明らかなように、2つの異った方法で得られた比の値はよい一致を示している。また方法 [II]

Table 2 The integrated intensities of Fe $2p_{3/2}$ spectra and the molar ratios of species in the surface of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ specimen heated at 380°C in ultra-high vacuum.

	$I_{\text{Fe(III)}} + I_{\text{Fe(II)}}$	$\frac{[\text{Fe}]_{\text{total}}}{[\text{O}]}$	$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{O}]}$	$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{O}]}$	$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$
Method [I]	$4.85 \times 10^3 \text{ cps} \cdot \text{eV}$	0.737	0.211	0.526	0.401
Method [II]	$4.74 \times 10^3 \text{ cps} \cdot \text{eV}$	0.730	0.190	0.540	0.352

* Measured intensity

で計算によって求めた $I_{\text{Fe(III)}}$ と $I_{\text{Fe(II)}}$ の和も実測値 $4.85 \times 10^3 \text{ cps} \cdot \text{eV}$ にきわめて近い。このことは、これらの方法で得られた結果が信頼性の高いものであり、いずれの方法でも $[\text{Fe}^{2+}]$ と $[\text{Fe}^{3+}]$ の定量が可能であることを示している。

この研究で用いた試料は、(i) Fe_xO_y 型酸化物であったこと、(ii) 幾何学的因子を変えることなく異なる組成に対する測定が可能であったこと、および (iii) c_{Fe}^H が既知であった、という特殊な有利な条件が存在したために、方法 [I] を適用することが可能であった。しかし、酸化物が $\text{FeO}_x(\text{OH})_y$ 型であるような一般の場合においては、これらの条件はみたされない。これにくらべ、方法 [II] では、試料に特別な条件は不要で実測された Fe $2p_{3/2}$ スペクトルに式 (18) を適用するのみで $I_{\text{Fe(III)}}$ および $I_{\text{Fe(II)}}$ を得ることができる。式 (18) はバックグラウンドを含めたスペクトルの形で計算している。したがってこの形が他の元素からの光電子スペクトルとの重なりなどにより大きく変化する場合には当然、補正が必要となる。しかし、異った鉄酸化物間ではこの形が大きく変わるとは考えられず、式 (18) を用いた $[\text{Fe}^{3+}]$ と $[\text{Fe}^{2+}]$ の定量法は十分に意味のある結果を与えるものと期待できる。

試料の出発物が高温酸化により生成した充分厚い $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ であること、および測定温度が 380°C であることから、式 (18) を導くにあたり用いた Fe (II) $2p_{3/2}$ スペクトルは前に述べたごとくバルク試料から得られた $\Delta = 2.2 \text{ eV}$ の形を用いた。しかし、不動態皮膜中の Fe を Fe^{3+} と Fe^{2+} に分離する場合のように、非常に薄い非晶質皮膜に適用するには $\Delta = 2.9 \text{ eV}$ の形⁽⁵⁾を用いた方がより適切であろう。 $\Delta = 2.9 \text{ eV}$ の場合には式 (18) の係数は次のように変わる。すなわち、

$$\left. \begin{aligned} I_{\text{Fe(III)}} &= 3.21(X_3 - 0.435 X_2), \\ I_{\text{Fe(II)}} &= 2.63(X_2 - 0.260 X_3). \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

皮膜が薄く、下地金属からの信号が酸化物からの信号に重なってあらわれる場合には、適当な方法によって金属状態のスペクトル部分を除去した酸化状態のみのスペクトルに対して式 (24) を適用しなければならない。下地金属からのスペクトルを除去する方法は種々考えられるが、最も単純で簡便な方法は定量方法 [II] で用いたのと類似の方法により金属状態からのスペクトル強度を推定し、引き取りを行う方法であると考えられる。

V. 総括

(1) A 元素の q 電子準位からの理論光電子強度 I_{Aq} は、A 元素の原子量 M_A 、試料中の A 元素重量比 c_A 、試料の密度 ρ 、 Aq 電子の pX 線によるイオン化断面積 σ_{Aq}^p 、脱出深度 λ_{Aq} 、表面汚染層の厚さ l_e などを用いて次のように表わされる。

$$I_{Aq} = g \cdot \sigma_{Aq}^p \cdot \frac{c_A \rho}{M_A} \cdot \lambda_{Aq} e^{-l_e / \lambda_{Aq} \cos \theta}$$

(2) 実測された酸化状態の Fe $2p_{3/2}$ スペクトルの Fe (III) および Fe (II) $2p_{3/2}$ スペクトルのピーク位置 (結合エネルギー 710.5 eV および 708.5 eV) におけるみかけの強度 X_3 および X_2 を用いて、この実測されたスペクトルを Fe (III) および Fe (II) $2p_{3/2}$ スペクトルに分解した時の各々の強度、 $I_{\text{Fe(III)}}$ および $I_{\text{Fe(II)}}$ は、試料がバルクの結晶質酸化物である場合には次のように表わされる。

$$\left. \begin{aligned} I_{\text{Fe(III)}} &= 3.21(X_3 - 0.428 X_2), \\ I_{\text{Fe(II)}} &= 2.11(X_2 - 0.260 X_3). \end{aligned} \right\}$$

(3) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の Fe $2p_{3/2}$ および $01s$ スペクトルを 50°C および 380°C で測定し、 50°C における積分強度に対する 380°C での積分強度の比と、いくつかの仮定—— 50°C における表面組成 $[\text{Fe}]/[\text{O}] = 2/3$ 、 $\rho(50^\circ\text{C}) = \rho(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ 、 $\rho(380^\circ\text{C}) = \rho(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ 、および $\lambda \propto E_k^{0.5}$ ——を用いて、光電子強度の理論式より 380°C における Fe の重量比 c_{Fe}^H を求めた。この c_{Fe}^H より、O に対する Fe、 Fe^{2+} および Fe^{3+} のモル比は $[\text{Fe}]/[\text{O}] = 0.737$ 、 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{O}] = 0.211$ および $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{O}] = 0.526$ となった。一方、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の 380°C における Fe $2p_{3/2}$ スペクトルの Fe (III) および Fe (II) $2p_{3/2}$ ピーク位置における強度より求めた $I_{\text{Fe(III)}}$ および $I_{\text{Fe(II)}}$ を用いて求めたモル比は $[\text{Fe}]/[\text{O}] = 0.730$ 、 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{O}] = 0.190$ および $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{O}] = 0.540$ となった。

これら 2 つの異なる方法により独立に求めた結果がたがいによく一致することから、これらの定量方法の信頼度は高いといえる。

(4) 理論光電子強度式を用いて定量ができるのは、いくつかの条件をみたす限られた場合のみであるのに対し、Fe (III) および Fe (II) ピーク位置におけるみかけの強度からの定量には、それらの条件は必要なく、より一般的方法である。

(5) 試料が非晶質の非常に薄い薄膜状である場合には、みかけの強度を用いた分離式は次のようになる。

$$I_{\text{Fe(III)}} = 3.21(X_3 - 0.435 X_2),$$

$$I_{\text{Fe(II)}} = 2.63(X_2 - 0.260 X_3).$$

文 献

- (1) C.Leygraf, S.Ekelund and G.Schön : Scan.J. Metallurgy, **2**(1973), 313.
- (2) 杉本克久, 岸 興作, 池田重良, 沢田可信 : 金属学会誌, **38**(1974), 54.
- (3) 岡本 剛, 橋 孝二, 柴田俊夫, 星野 清 : *ibid.*, **38**(1974), 117.
- (4) J.P.Coad and J.G.Cunningham : J.Electron Spectrosc., **3**(1974), 435.
- (5) K.Asami, K.Hashimoto and Shimodaira : Corr. Sci., **16**(1976), 35.
- (6) I.Olefjord : Proc. 6th Scand. Corrs. Congr., (1971), 11-2.
- (7) G.C.Allen, M.T.Curtis, A.J.Hooper and P.M. Tucker : J.C.S. Dalton, (1974), 1525.
- (8) W.E.Swartz and D.M.Hercules : Anal. Chem., **43**(1971), 1774.
- (9) K.S.Kim, A.F.Gossmann and N.Winograd : *ibid.*, **45**(1974), 197.
- (10) R.Bouwman and P.Biloen : Surface Sci., **41**(1974), 348.
- (11) H.Ebel, M.F.Ebel and E.Hillbrand : J.Electron Spectrosc., **2**(1973), 277.
- (12) P.W.Palmberg and T.N.Rhodin : J.Appl. Phys., **39**(1968), 2425.
- (13) R.G.Steinhardt, J.Hudis and M.L.Perlman : Phys. Rev. B, **5**(1972), 1016.
- (14) M.Klasson, J.Hedman, A.Berndtsson, R.Nilsson, C.Nordling and P.Melnik : Physica Scripta, **5**(1972), 93.
- (15) I.Lindau and W.E.Spicer : J.Electron Spectrosc., **3**(1974), 409.
- (16) 広川吉之助 : 金属学会誌, **38**(1974), 1077.
- (17) C.D.Wagner : Anal. Chem., **44**(1972), 1050.
- (18) C.K.Jørgensen and H.Berthou : Trans. Faraday Discuss., **54**(1972), 269.
- (19) C.K.Jørgensen : Chimia (Switz), **25**(1971), 213.
- (20) J.Hedman, K.Klasson, R.Nilsson, C.Nordling, M.F.Sorokina, O.I.Kljushnikov, S.A.Nemnonov, V.A.Trapeznikov and V.G.Zyryanov : Physica Scripta, **4**(1971), 195.
- (21) G.Schön : J.Electron Spectrosc., **1**(1972/73), 377.
- (22) W.B.Pearson : A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press, London, (1958), 1014.
- (23) M.Klasson, A.Berndtsson, J.Hedman, R.Nilsson, R.Nyholm and C.Nordling : J. Electron Spectrosc., **3**(1974), 427.

還元性雰囲気下における CaO-SiO₂ 2 元系スラグの窒素吸収

木 村 弘* 下 尾 聰 夫*
中 村 秀 樹** 河 合 正 雄*

Hiroshi Kimura, Toshio Shimoo, Hideki Nakamura and Masao Kawai : Absorption of Nitrogen in CaO-SiO₂ Binary Slag under Reducing Atmosphere. This study was made on the absorption of nitrogen in CaO-SiO₂ binary slag with or without carbon saturated iron. The rate of silicon transfer from slag to metal was also measured.

The apparent activation energy of nitrogen absorption was about 150 kcal/mol. The rate of nitrogen absorption increased as the activity of lime, the slag-graphite interfacial area, and the initial content of silicon in metal increased. The nitrogen absorption which depended on the slag-metal interface was accelerated with decrease in its area. These results suggest that the reaction of nitrogen absorption proceeds electrochemically and its rate is controlled by a chemical reaction.

The present results on the reaction of silica reduction agreed with the previous reports studied under an atmosphere of carbon monoxide or argon.

As the cathodic current for silica reduction was much larger than that for nitrogen absorption, it was supposed that the mixed potential of system was approximately determined by the large polarization of silica reduction. Therefore, the rate of nitrogen absorption was considered to be greatly affected by the reaction of silica reduction.

(Received May 23, 1975)

I. 緒 言

前報^{(1)~(3)}まで主として CaO-Al₂O₃ 2 元系スラグの窒素吸収について検討を行ってきた。この系のスラグは電気化学的反応により N³⁻, CN⁻ の形態の窒素ならびに C₂²⁻ の

形態の炭素を活発に吸収し、それらの挙動は複雑である。ところで珪酸塩スラグは一般に CaO 活量が小さいので CN⁻ および C₂²⁻ の吸収はほとんど起らず、主に N³⁻ が吸収されると推定される⁽⁴⁾。このように珪酸塩スラグの窒素吸収反応は比較的単純であると推測されるが、炭素飽和溶

* 大阪府立大学工学部 (College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai)

** 大阪府立大学大学院 (Graduate School, University of Osaka Prefecture, Sakai)