

原 著 論 文 (4)

炭素イオンを多量注入した鉄表層の電気化学的特性[†]

藤花 隆宣・関口 敦*・湯浅 真*・関根 功*

明石 和夫*・高橋 勝緒**・岩木 正哉**

(株)新技術研究所 〒245 神奈川県横浜市戸塚区名瀬町 84

* 東京理科大学理工学部 〒278 千葉県野田市山崎 2641

** 理化学研究所 〒351-01 埼玉県和光市広沢 2-1

(1991年3月4日 受理)

Electrochemical Properties of Iron Surface Layers Implanted with High Carbon Dose

Takanobu FUJIIHANA, Atsushi SEKIGUCHI*, Makoto YUASA*, Isao SEKINE*.

Kazuo AKASHI*, Katsuo TAKAHASHI** and Masaya IWAKI**

Advanced Technology Inc.,
84, Nase, Totsuka, Yokohama-shi, Kanagawa 245

* Faculty of Science and Technology, Science Univ. of Tokyo
2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278

** RIKEN,
2-1, Hirosawa, Wako-shi, Saitama 351-01

(Received March 4, 1991) (Accepted April 12, 1991)

Effects of high dose carbon implantation on the anodic dissolution behaviour of iron surface layers have been studied by multi-sweep cyclic voltammetry (CVM) in an acetate buffer solution of pH 5.0. Implantation of $^{12}\text{C}^+$ was performed with doses of 2×10^{17} – 1×10^{18} ions/cm² at an energy of 100 keV, and at a nearly room temperature. XPS, XRD and laser Raman spectroscopy were used to analyze the composition and structure, before and after CVM measurements. High dose carbon implantation was extremely effective in suppression of the anodic dissolution of iron. The carbon depth profile showed a gaussian-like shape even at the highest dose, as predicted by the LSS theory, in which the carbon was combined with not only iron but also carbon itself. After CVM measurements, a glassy carbon film, including the graphite and disordered-graphite structures, was found on the surface. From the results, it is concluded that iron carbides and the carbon film formed by high dose carbon implantation and electrochemical treatment are effective in corrosion protection of iron surface layers.

1. はじめに

金属の防食に関する研究は古くから行われ、塗装、めっき、ほうろう引き（ガラスライニング）などとして生活にとけ込んでいる¹⁾。また、社会的ニーズの多様化に伴い化学的蒸着法（CVD）、物理的蒸着法（PVD）など、低ガス圧中で行う表面被覆法が開発され、利用されてき

た。さらに現在では、分子線エピタキシー（MBE）などの分子、原子レベルで膜厚や膜の組成および構造を制御する技術まで必要とされるようになってきている²⁾。

近年、半導体への不純物添加法として利用されてきたイオン注入法が表面処理技術の一手法として注目され、金属表層に高耐食性合金や機械的強度の高い化合物を形成することが試みられている^{3,4)}。イオン注入法は、非熱平衡下での粒子添加法で、任意の基板に任意の原子を純度よく添加できることが最大の特徴である。また、イオ

† 第10回表面科学講演大会（1990年12月3～5日）にて発表。

ンビームが照射された瞬間には、熱スパイクと呼ばれる超高温状態が局所的に生じ、この超高温状態からの急冷効果による構造改変も特徴の一つに挙げられる。したがってイオン注入法は、従来の薄膜被覆法、熱拡散法などと著しく異なった特徴をもち、高性能多機能表層の創成法としても期待されている。

イオン注入法によって金属表層の耐食性を向上させる研究は、イオン注入の特徴を活かした研究として比較的早くから行われている。Ashworth や岡部らは、 Cr^+ や Ni^+ 注入を行った鉄基板の電気化学的特性を調べ、ステンレスの組成に近い表面合金層の形成により、その耐食性が改善できることを見出した^{5,6)}。また、Wolf や Takahashi らによって、鉄基板へ Au^+ , Pt^+ , Cu^+ , Ta^+ , Ti^+ などさまざまな金属イオンの注入が行われ、熱平衡状態では得られない準安定合金層の形成による耐食性改善効果が報告されている^{7,8)}。非金属イオンの注入では、鉄への N^+ あるいは O^+ 注入により窒化鉄、酸化鉄を形成する試みがなされ、その腐食抑制効果が検討されている^{9,10)}。

製鋼技術において、セメントタイト (Fe_3C) などの炭化鉄の形成は、鋼材の機械的強度、耐食性などを制御するうえで重要な役割を果たしている¹¹⁾。イオン注入による鉄の炭化物は、鉄表面へ炭素以外のイオンを照射した場合にも認められている。たとえば、 Ti^+ 注入中に試料表面に吸着した残留ガスから炭素がノックオン・ドープングされ、表層に炭化鉄や、非晶質炭化物層が形成される^{12,13)}。これらは、電気化学的性質や機械的性質の改質に強い影響をおよぼすことが知られている^{14,15)}。しかしながら、このように鉄表層の特性改善にとって重要な非金属元素である炭素自身のイオン注入効果についての系統的検討は、炭素ビームの高電流が得られなかったこともありほとんど行われていない。

われわれは、純鉄表層へ室温で炭素イオンの多量注入を行い、その電気化学的特性を酢酸・酢酸ナトリウム緩衝溶液 (pH 5) 中での鉄のアノード溶解挙動により調べてきた。本報では、注入層および電解後の表層組成や構造を、X線光電子分光法 (XPS), X線回折法 (XRD), レーザーラマン分光法 (LR) により分析した結果、およびその結果と炭素イオン注入による鉄表層の腐食抑制機構との関連性について述べる。

2. 実 験

2.1 基 板

注入基板には、市販の多結晶純鉄 (純度 99.9%, 厚さ 1 mm) を用いた。機械的荒研摩および 0.5 μm のアルミナ懸濁液を用いたバフ研摩により試料表面を鏡面に仕上

げた。研摩後、アセトンおよびトリクロロエチレン中にて超音波洗浄を施した。

2.2 イオン注入

炭素イオン注入は、 $^{12}\text{C}^+$ イオンを用い、注入量 $2 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{18}$ ions/cm², 注入エネルギー 100 keV で行った。イオンビーム電流密度は約 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ とし、試料ホルダーに冷却水を循環させることにより注入中の基板温度を室温付近に保った。また、注入中の試料室の真空度は、 2.5×10^{-4} Pa 以下であった。

2.3 X線光電子分光分析 (XPS)

Ar スパッタリング (加速電圧 2 kV) を併用した XPS により、炭素注入した試料表層の深さ方向組成分布を測定した。励起X線源は、 $\text{Al-K}\alpha$ 線 (15 kV, 20 mA) である。構成元素の原子濃度は、各スパッタ時間における Fe_{2p} , C_{1s} , O_{1s} に関するスペクトル面積を感度係数により補正し、総量が 100% となるように規格化した。炭素の結合形態は、 C_{1s} スペクトルをピーク分離することにより調べた。分離の際、 C_{1s} の結合エネルギーを炭化鉄成分 (C-Fe) に対し 283.0 $\pm$ 0.1 eV, 炭素成分 (C-C) に対し 284.1 $\pm$ 0.1 eV, 酸化物成分 (C-O) に対し 286.0 $\pm$ 0.2 eV とし、ガウス波形を仮定した。なお、炭化水素成分 (C-H) は炭素成分 (C-C) との分離が困難であるためこれに含めた。測定時の真空度は 10^{-6} Pa 以下とした。

2.4 X線回折 (XRD)

表層の結晶構造解析は、薄膜回折用ゴニオメータを用いた XRD により行った。X線には、 $\text{Cu-K}\alpha$ 線 (40 kV, 40 mA) を用いた。X線入射角度を 5 度に固定し、検出器を 30~70 度の範囲で回転させ回折パターンを得た。構造の同定は、得られた回折パターン (ピーク位置) と Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) カードとの照合により行った。

2.5 レーザーラマン分光分析 (LR)

炭素構造の同定にはレーザーラマン分光法を用いた。励起光源として 514.5 nm の Ar イオンレーザーを用い、レーザー出力は 100 mW とした。分光器には、JOBIN YVON 社製のダブルモノクロメーター U-1000 を用いた。測定は後方散乱法を用い、室温、大気中にて行った。

2.6 電気化学的測定

電気化学的性質の評価は、3 電極式電解セルを用い、各試料を作用電極 (電極面積約 0.3 cm²) として、マルチスイープサイクリックボルタメトリー (CVM) により行った。Fig. 1 に測定系の概略を示す。対極は白金線であり、参照電極には飽和カロメル電極を用いた。電解液には pH 5 の酢酸・酢酸ナトリウム緩衝溶液 (0.5 mol/l

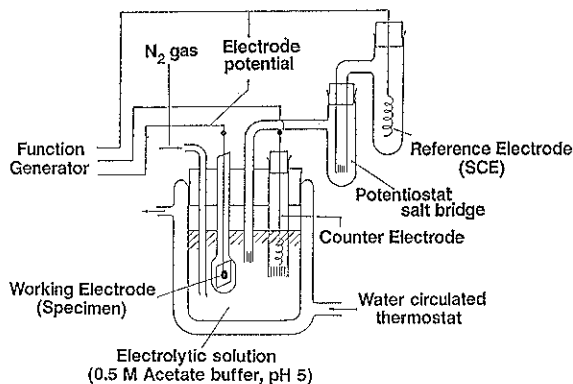


Fig. 1 Schematic diagram of the cell construction and instrumentation for multi-sweep cyclic voltammetry.

dm³) を用いた。電解液の容量は 70 cm³、液温は 25 ± 1°C とした。測定前に電解液中に窒素ガスを導入し、30 分以上脱酸素した。作用電極の電位はポテンシオスタットにより制御し、電位掃引範囲は -0.7 ~ +1.0 V、電位掃引速度は 50 mV/s に設定した。得られた電流-電位曲線 (サイクリックボルタンモグラム) は、X-Y レコーダーにて記録し、各電位掃引ごとの電解に要した電気量も記録した。

3. 結 果

3.1 注入層の組成・結合状態

Fig. 2 に XPS 測定による炭素注入試料の深さ方向組成分布を示す。図 (A), (B), (C) は、それぞれ注入量 3×10^{17} , 5×10^{17} , 1×10^{18} ions/cm² である。図 (a), (b), (c) は、それぞれの注入量における炭素 (C_{1s} スペクトル) を結合形態で分離した成分の深さ分布である。○は鉄と結合した炭素成分 (C-Fe)、●は炭素同士が結合したもの (C-C)、△は酸素と結合した成分 (C-O) を表わす。また注入量 1×10^{18} ions/cm² 試料の 10 時間後のスパッタリング痕の深さが約 750 nm であり、このスパッタ率が表面から一定であると仮定して得た深さを図 (C) に示した。

図 (A), (B), (C) における最終スパッタ時間でさえ、数〜十数原子%の炭素と酸素が観測される。これらは、窒素注入したクロム基板でも見られた¹⁶⁾ことから、XPS 測定中に試料表面に吸着した残留ガス成分によるバックグラウンドであると考えられる。

どの注入量においても注入した炭素の分布は、ほぼガウス状分布である。最多注入量の 1×10^{18} ions/cm² 試料中の炭素分布から、最大濃度深さが約 150 nm であり、LSS 理論により求められる注入炭素の平均投影飛程 (最大濃度位置) 125 nm とほぼ等しいことがわかる。注入

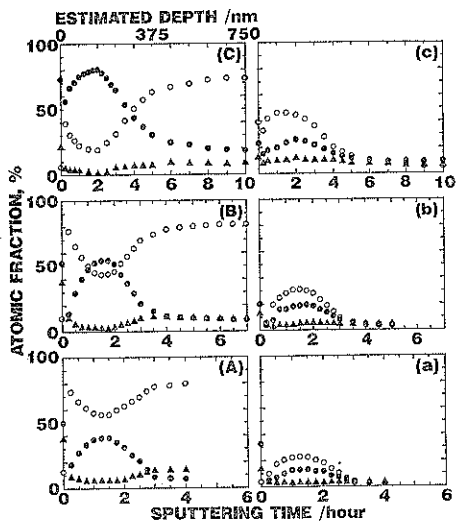


Fig. 2 Atomic fractions of Fe (○), C (●) and O (△) in iron surface layers implanted with various C⁺ doses measured by XPS, as a function of sputtering time. (a), (b) and (c) show the depth profiles of carbon having C-Fe (○), C-C (●) and C-O (△) bonds obtained from resolution of C_{1s} spectra. (A) and (a): 3×10^{17} , (B) and (b): 5×10^{17} , (C) and (c): 1×10^{18} ions/cm².

量の増加にしたがって炭素量は増加し、最多注入量試料中の平均投影飛程近傍の炭素濃度は、基板の鉄濃度を大きく越えている。

各結合形態に分離した炭素成分の分布 (a), (b), (c) において、低濃度ではほぼ一定に推移する C-O 結合成分が観測される。これは、前述したように分析中に吸着した成分で、注入によって形成されたものではないと考えられる。注入した炭素は、基板の鉄と結合 (C-Fe) するだけでなく炭素同士も結合 (C-C) している。これらの結

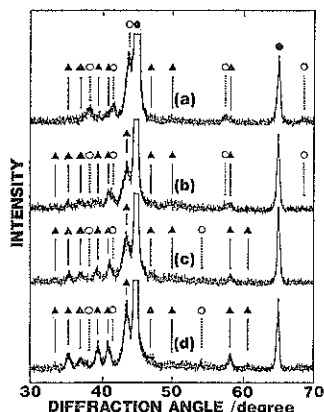


Fig. 3 XRD patterns of iron surface layers implanted with various C^+ -doses. (a): 2×10^{17} , (b): 3×10^{17} , (c): 5×10^{17} , (d): 1×10^{18} ions/cm². ●: α -Fe, ○: Fe_2C , ▲: $Fe_{2.5}C$.

合成分の分布は、炭素原子分布と同様ガウス状分布である。また、比較的注入量の少ない 3×10^{17} ions/cm² 試料ですら炭素同士の結合が見られ、炭素原子全量に対する炭素成分 (C-C) の割合は、すべての注入量で約 35% となっている。

3.2 注入層の構造

Fig. 3 に各試料の XRD パターンを示す。(a), (b), (c), (d) は、それぞれ注入量 2×10^{17} , 3×10^{17} , 5×10^{17} , 1×10^{18} ions/cm² である。すべての注入量において、鉄基板の α -Fe からの回折ピーク (●) に加え、多くの回折ピークが見られる。注入量が 2×10^{17} ions/cm² の試料で見られる明瞭な回折ピーク (○) は、単斜晶あるいは斜方晶構造の Fe_2C からの回折位置に一致する。また、単斜晶 $Fe_{2.5}C$ 構造からの弱い回折 (▲) も観測される。この $Fe_{2.5}C$ 構造からのピーク強度は、注入量の増加に伴って強くなり、逆に Fe_2C 構造からのピーク強度は減少する。

XRD 解析の結果、鉄への炭素イオン注入により、 Fe_2C と $Fe_{2.5}C$ 構造の混在した炭化鉄層が形成されることがわかる。この Fe_2C および $Fe_{2.5}C$ 構造の炭化鉄は、熱合成法において 230°C 以下の温度で生成される準安定構造である¹⁷⁾。なお、XPS 測定で見られた C-C 結合成分に相当する炭素構造に関与する X 線回折ピークは観測できなかった。

3.3 電気化学的特性

3.3.1 サイクリックボルタンモグラムの

Fig. 4 に未注入 (a) および各注入試料を作用電極としたサイクリックボルタンモグラムを示す。図 (b), (c), (d) は、それぞれ注入量 2×10^{17} , 5×10^{17} , 1×10^{18} ions/cm² の試料である。また、図中の N_c は電位掃引回

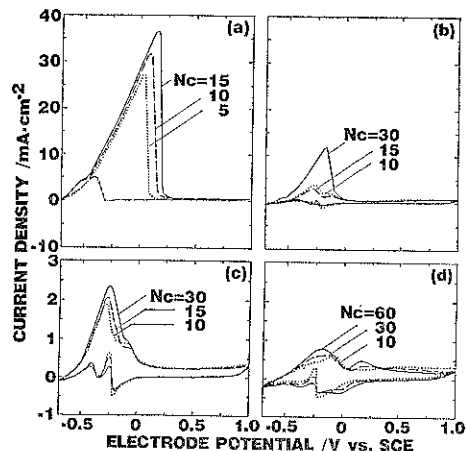


Fig. 4 Typical multi-sweep cyclic voltammograms for pure iron and C^+ implanted irons with various doses. (a): pure iron, (b): 2×10^{17} , (c): 5×10^{17} , (d): 1×10^{18} ions/cm².

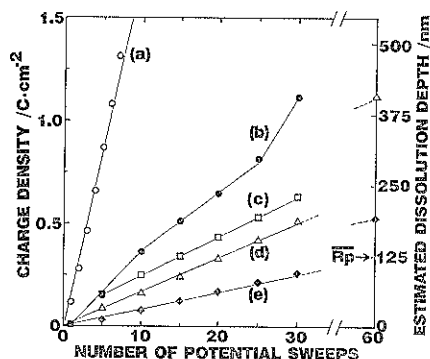


Fig. 5 Relationship between the charge density and number of potential sweep cycles for pure iron and C^+ implanted irons with various doses. The depth dissolved with CVM, estimated from the charge density, is also shown. (a): pure iron, (b): 2×10^{17} , (c): 5×10^{17} , (d): 8×10^{17} , (e): 1×10^{18} ions/cm².

数を示す。

得られたボルタンモグラムにおいて、電極電位 $-0.2 \sim +0.2$ V 付近に見られる電流ピークは、鉄のアノード溶解 ($Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$) に伴うもので、これ以上の電位での電流値の低下は、鉄の不動態化 (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 皮膜の形成) によるものである⁸⁻¹⁰⁾。未注入鉄のピークアノード電流は、電位掃引回数 10 回目で 30 mA/cm² を越えるが、炭素イオン注入によってこの電流は低下する。この鉄のピークアノード溶出電流の低下傾向は、炭素注入量の増加に伴って顕著になっている。

3.3.2 鉄の溶解量

Fig. 4 のボルタンモグラムにおいて各電位掃引回数ま

でに流れた電気を Fig. 5 に示す。図には、溶解にかかわる反応が $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$ であり、注入によって鉄の密度は変化しないものと仮定し、測定した電気量とファラデーの法則から求めた溶出深さも示した。

図より注入量の増加に伴い溶解電気量が低下することがわかる。注入量の比較的少ない 2×10^{17} ions/cm² 試料では、電位掃引回数 10 回までは、掃引回数に対する溶解電気量の傾きが大きく、10 から 25 回までは小さくなり、その後再度上昇する。これは、掃引回数中期において掃引 1 回あたりの溶出量がこの前後と比べて少なく、鉄の溶解が抑制されていることを示す。 5×10^{17} ions/cm² 試料では、掃引回数 5 回まで傾きが大きく、その後小さくなる。注入量 8×10^{17} ions/cm² 以上では、掃引回数初期から 60 回まで一定の傾きである。これは、掃引 1 回あたりの溶出が少なく、しかも溶出深さが注入炭素の平均投影飛程を越えても一定に推移することを示している。

これらの結果は、前述したピークアノード電流の低下に対応しており、注入量の増加に伴い鉄表層の耐食性が向上したことを示している。なお、CVM 測定後の電子顕微鏡観察により、多量注入試料に見られる継続的な微量溶出は、極少量のピンポイント腐食によるものと見なされた。

3.4 CVM 測定後の表層組成と構造

3.4.1 CVM 測定後の組成および結合状態

注入量 1×10^{18} ions/cm² 試料の CVM 測定後の深さ方向組成分布を Fig. 6 に示す。図(A), (B)は、それぞれ CVM 30 回および 60 回後の表層構成元素の深さ方向濃度分布である。図(a), (b)は、各深さでの C_{1s} スペクトルを結合形態で分離した成分の分布で、○は C-Fe, ⊗は C-C, △は C-O を表わす。

Fig. 2(C) および Fig. 6(A), (B)を比較すると、CVM 測定回数の増加に伴う炭素の濃化（表面鉄濃度の低下）現象が観測される。すなわち、イオン注入によりガウス状に分布していた炭素は、CVM 30 回測定後には表面から単調に減少する分布となり、さらに鉄の溶出が進んだ CVM 60 回後には皮膜状となる。

Fig. 6(a), (b)に示す炭素濃化層（炭素膜）の炭素の結合成分の中で、その濃度が表面で高く内部へ向かって徐々に低下する C-O 成分は、溶液中、大気中あるいは分析中に吸着し混入したものであると考えられる。この C-O 結合成分を除いた CVM 30 回後の炭素濃化層は、C-C 結合と C-Fe 結合成分の炭素が混在している。一方、CVM 60 回後の表層炭素膜は、ほとんどが C-C 結合成分の炭素で構成されている。

3.4.2 CVM 測定後の表層構造

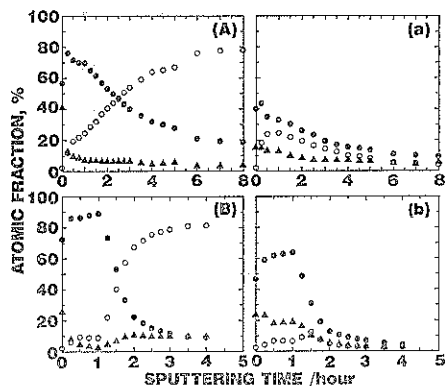


Fig. 6 Atomic fractions of Fe (○), C (⊗) and O (△) in iron surface layers implanted with 1×10^{18} ions/cm², as a function of sputtering time, measured after CVM measurements. (a) and (b) show the depth profiles of carbon having C-Fe (○), C-C (⊗) and C-O (△) bonds obtained from resolution of C_{1s} spectra. (A) and (a): after 30 th, (B) and (b): after 60 th potential sweep cycles.

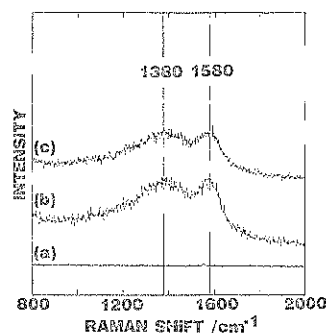


Fig. 7 Laser Raman spectra of iron surface layers implanted with 8×10^{17} ions/cm², measured before and after CVM measurements. (a): before, (b): after 30th, (c): after 60 th potential sweep cycles.

8×10^{17} ions/cm² 注入した試料の CVM 測定後におけるラマンスペクトルを Fig. 7 に示す。(b), (c)はそれぞれ CVM 測定 30 回および 60 回後のスペクトルである。比較のため CVM 測定前のスペクトルを(a)に示す。

CVM 測定前のラマンスペクトルにはピークが認められないが、CVM 測定後のものには 1380 cm^{-1} と 1580 cm^{-1} にピークが存在する。前者は局所的対象性の低下した不規則性黒鉛構造からの散乱で、後者は黒鉛構造からの散乱である^{18,19)}。両者の混在したこのようなラマンスペクトルは、高配向性熱分解黒鉛あるいはガラス状炭素へのイオンビーム照射による非晶質化過程で観測されている²⁰⁾。

* 渡辺 博: 私信

この結果は、炭素イオンを多量注入した後、鉄の電解溶出により形成された炭素膜が、黒鉛構造と不規則性黒鉛構造を含むことを示している。

4. 考 察

4.1 炭素分布と鉄の溶解量

XPS 測定の結果、注入した炭素の深さ方向濃度分布はガウス状分布であった。この結果は、窒素注入の場合と大きく異なっている。窒素注入の場合、100 keV で 1×10^{18} ions/cm² 注入した鉄基板中の最大濃度は原子比で約 30% を越えず、分布形状は台形型となる²¹⁻²³⁾。この台形型分布は注入原子の再移動により形成される。すなわち、窒素イオンの多量注入の場合、注入した窒素の中で窒化鉄形成に関与しない窒素は、照射損傷、応力などにより再移動し窒化物を形成しながら台形型分布を形成する。また、さらに過剰な窒素により形成された気相の窒素は、バブルを形成する場合もあるが、そのほとんどは、試料表面から抜け出す。一方、炭素注入の場合、炭化鉄形成に関与しない炭素は、固相の炭素として存在し、大きく移動しないと考えられる。なお、固相炭素については XPS 測定において C-C 結合成分として認められたが、XRD および LR 測定ではその構造は観測されなかった。

ガウス状分布をする注入炭素の最大濃度位置は理論値に近い約 125 nm と推定された。これは、注入量 2×10^{17} ions/cm² の掃引 1 回あたりの溶解電気量が少なくなる掃引回数までの溶出深さとはほぼ一致する (Fig. 5(b))。すなわち鉄の溶解は、炭素の最大濃度位置近傍で抑制されている。Fig. 2 より最大炭素濃度は原子比で約 25% 程度であると推定できる。注入量 5×10^{17} ions/cm² では Fig. 5(c) に見られるように 5 回目の掃引以降で鉄のアノード溶出抑止効果が高い。この深さは、炭素の最大濃度深さの 1/2 程度であり、Fig. 2(B) から得られる炭素濃度は原子比で約 30% である。

注入量 8×10^{17} ions/cm² 以上の多量注入では、表面側における炭素濃度は原子比で 30% 以上になり、掃引回数初期より最終測定回数まで溶解電気量の傾きはほぼ一定に推移する。すなわち、この注入量では、平均投影飛程 (最大濃度位置) までの溶出深さ、およびこれを越えて溶出が進んだと考えられる深さ (掃引回数) においても、掃引 1 回あたりの溶解電気量は変化していない。

以上のように、炭素イオン注入した鉄の溶解抑制効果は、比較的低い注入量では注入分布に従い、注入量が多くなると注入分布に依存しないことがわかる。この現象の境界は、炭素濃度が原子比で 25~30% 程度であると考えられる。

4.2 多量注入試料の腐食抑制効果の継続

固体炭素電極は、本電解条件では溶出しないことがわかって²⁴⁾。また、 1×10^{18} ions/cm² 試料の CVM においては、鉄の溶出とそれに伴って基板から溶液中に離脱する炭素の割合 C/Fe は、約 2/5 であった²⁵⁾。この鉄の約 2/5 の炭素の離脱は、C-Fe 結合成分の炭素であると思われる。この CVM による鉄の溶出は炭素の濃化を引き起こし、Fig. 6(B) に示すように CVM 60 回後の試料表層は炭素膜に覆われる。また、Fig. 6(b) に示すように吸着 C-O 成分を除く炭素成分は、ほとんど C-C 成分である。さらに、Fig. 7 に示すラマンスペクトルよりこの炭素皮膜の構造はガラス状炭素に近いことがわかる。これらにより、注入層中の固相炭素成分 (C-C) は、電解中にほとんど溶出しないと考えられる。

Fig. 2 に示したすべての注入量 (3×10^{17} , 5×10^{17} , 1×10^{18} ions/cm²) で、全炭素原子中の炭素成分 (C-C) の比率は約 35% であった。この結果から、 8×10^{17} ions/cm² 試料においてもこの比率であると考えられる。これにより、 5×10^{17} , 8×10^{17} , 1×10^{18} ions/cm² 試料中の C-C 結合成分の炭素数は、それぞれ 1.75×10^{17} , 2.8×10^{17} , 3.5×10^{17} atoms/cm² である。電解中、C-C 成分が表層に残り、Fig. 6(b) に示したような炭素皮膜が形成され、しかも、この膜の密度がガラス状炭素の密度 (7.5×10^{22} atoms/cm³) に近いと仮定すると、形成される 5×10^{17} , 8×10^{17} , 1×10^{18} ions/cm² 試料表層の炭素皮膜の膜厚は、それぞれ約 23, 37 および 47 nm となる。

ともかく、多量注入試料における平均投影飛程を越える領域までの腐食抑制効果の継続は、電解中の固相炭素成分 (C-C) の濃化により形成された極薄炭素皮膜によって引き起こされたものと考えられる。

5. ま と め

純鉄表層に、室温で 100 keV の炭素イオンを 2×10^{17} から 1×10^{18} ions/cm² まで注入した。形成した試料の組成や構造を X 線光電子分光法、X 線回折法およびレーザラマン分光法により調べた。また、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液 (pH 5) 中での電気化学的特性の測定によりその耐食性を評価した。以下に結果をまとめる。

- (1) 1×10^{18} ions/cm² までの多量注入を行っても、注入した炭素の深さ方向濃度分布はガウス状分布を示す。
- (2) 注入した炭素は、基板の鉄と結合するだけでなく、炭素同士も結合する。
- (3) 室温で炭素イオンを注入することにより、鉄表層に結晶性炭化鉄が形成される。
- (4) 炭素イオンの多量注入によって、鉄のアノード

溶解は著しく抑制される。

- (5) 炭素を多量注入した後の電解により、黒鉛構造と不規則性黒鉛構造をもつ炭素皮膜が形成され、この炭素皮膜により鉄表層のアノード溶解抑制効果は継続する。

以上の結果から、室温での炭素イオンの多量注入が、鉄表層の耐食性改善に有効であることがわかった。

謝 辞

最後になりましたが、ラマン分光分析に際し、ご指導、ご助言を賜りました理化学研究所表面解析室阿部義道氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) たとえば岡本 剛, 井上勝也: 腐食と防食, 日本化学会編 (大日本図書, 1980).
- 2) たとえば薄膜ハンドブック: 日本学術振興会薄膜第131委員会編 (オーム社, 1983).
- 3) M. Iwaki: Mater. Sci. Eng. **90**, 263 (1987).
- 4) 岩木正哉: 静電気学会誌 **12**, 196 (1988).
- 5) V. Ashworth, D. Baxter, W.A. Grant and R.P.M. Procter: Corros. Sci. **16**, 775 (1976).
- 6) 岡部芳雄, 岩木正哉, 高橋勝緒: 真空 **23**, 438 (1980).
- 7) G.K. Wolf: Nucl. Instrum. and Methods **182/183**, 875 (1981).
- 8) K. Takahashi, Y. Okabe and M. Iwaki: Nucl. Instrum. and Methods **182/183**, 1009 (1981).
- 9) 岡部芳雄: IONICS **90**, 3 (1983).
- 10) 高橋勝緒: 金属表面技術 **39**, 579 (1988).
- 11) たとえば鉄鋼材料便覧: 第2版第4刷, 日本金属学会, 日本鉄鋼協会編 (丸善, 1981).
- 12) M. Iwaki, K. Yabe, M. Suzuki and O. Nishimura: Nucl. Instrum. and Methods **B19/20**, 150 (1987).
- 13) Y. Fukui, Y. Hirose and M. Iwaki: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **100**, 191 (1988).
- 14) H. Ferber and G.K. Wolf: Mater. Sci. Eng. **69**, 261 (1985).
- 15) D.M. Follstaed, J.A. Knapp and L.E. Pope: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **128**, 389 (1989).
- 16) O. Nishimura, K. Yabe and M. Iwaki: J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena **49**, 335 (1989).
- 17) Metals Handbook: 8th edition 8 (American Society for Metals, 1973) p. 277.
- 18) F. Tuinstra and J.L. Koenig: J. Chem. Phys. **53**, 1126 (1970).
- 19) B.S. Elman, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, E.W. Maby and H. Mazurek: Phys. Rev. **B24**, 1024 (1981).
- 20) M. Iwaki, K. Takahashi and A. Sekiguchi: J. Mater. Res. **5**, 2562 (1990).
- 21) T. Fujihana, Y. Okabe and M. Iwaki: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **128**, 415 (1989).
- 22) T. Fujihana, Y. Okabe and M. Iwaki: Mater. Sci. Eng. **A115**, 291 (1989).
- 23) T. Fujihana, Y. Okabe, K. Takahashi and M. Iwaki: Nucl. Instrum. and Methods **B45**, 669 (1990).
- 24) 高橋勝緒, 吉田和夫, 岩木正哉: 日本化学会誌 **6**, 1055 (1985).
- 25) T. Fujihana, A. Sekiguchi, K. Takahashi and M. Iwaki: to be published in Nucl. Instrum. and Methods, **B** (1991).