偏光解析法による金属表面被膜の研究*

工 藤 清 勝** 岡 本 剛***

Application of Ellipsometry to the Study of Surface Films on Metals

by

Kiyokatsu KUDO and Go OKAMOTO

(Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo)

1 緒 言

金属材料が各種の環境条件におかれた場合に、その表面状態を安定に保持できるか否かは、工業操作を円滑に進行させる点からみて、はなはだ重要な問題である。

最近、金属の腐食現象が漸次科学的に理解されるようになり、腐食反応を制御して金属表面を安定化するための基本的方針がたてられるようになってきた。しかし、一面において、工業操作ならびに環境条件はますますきびしくなる傾向にあり、その場合にもあくまでも金属表面の安定化を図るためには、金属の表面被膜の構造と機能を本質的に究明する必要がある。

金属の表面被膜は、腐食制御の目的ばかりではなく、触媒作用、電子放射、摩擦現象など、他の工業上重要な問題とも密接な関係にあり、なお金属の電気伝導度、弾性、強度などの内部的性質にも影響することが知られている。

このような表面被膜の研究は、従来、電子線回折、電子顕微鏡、熱てんびん解析法、あるいは溶液中ではおもに電気化学的方法によって調べられているが、表面状態は周囲の環境などによって変化する上に、不動態被膜のような薄い被膜に対しては、多くの仮定の下にその厚さを推定しているにすぎない。

ここに述べる偏光解析法（エリプソメトリー^{*1}）とは、反射による光の偏光状態の変化を光学的に解析し、非破壊的に物質の光学定数、あるいはその表面に存在する被膜の屈折率ならびに厚さを測定する方法であって、環境が透明であれば、気体中はもちろん、溶液中における測定が可能である上に、薄い被膜に対する感度が高く、数Åあるいは条件によって0.1Åの精度で被膜

の厚さを求めることができる。さらに、必要に応じて他の測定方法、たとえば、電気化学的測定を併用することも可能である。また、今まで用いられているような光学的方法、たとえば反射率の測定、あるいは繰返し反射干渉測定のような、入射光と反射光の強度の精密測定、あるいは特殊な試料調製などを必要としない。

しかしながら、この解析法は最近開発されたもので¹⁾はなく、その起源は古く前世紀末の Drude, Rayleigh の研究にさかのぼる。前述のような多くの利点を有するにもかかわらず、これが約半世紀にもわたってあまり利用されなかったのは、実測の値と所要の量との関係が直観的でなく、複雑で冗長な計算を要するなどの理由によると思われる。しかし、高真空技術の進歩、薄膜電子装置の発展などによって表面および薄膜の物性に対する関心が高まるとともに、電子計算機の利用によって測定値の解析が容易になったこともあって、表面研究の有力な手段としてふたたび注目を集めるに至った。

現在、偏光解析法は液体あるいは固体の転移層、吸着膜、酸化膜、蒸着膜、生体膜などの薄膜の解析、不透明物質の光学定数の決定などの研究に用いられているが、ここではおもに金属の腐食に関係した表面被膜の研究に限定し、蒸着膜などについては触れない。²⁾ 偏光解析法の全般的な展望については、Zaininger, 木下らの解説を参照されたい。

2 偏 光 解 析 法

2・1 理 論^{5)~7)}

光（以下、単色平面波を仮定する）が等方で透明な媒質1から媒質2へある入射角で入射すると、反射および屈折の法則に従って反射光と屈折光とを生ずる。^{*2}

* 原稿受理 昭和43年3月29日

** 北海道大学工学部 札幌市北12条西8丁目

*** 正 会 員 北海道大学工学部 札幌市北12条西8丁目

*1 Polarimetric method, Drude's optical method とも言われていたが、最近 Ellipsometry に統一されてきた。

*2 全反射の議論は省略する。

この反射光および屈折光は反射率および透過率に相当する強度の減衰を受けると同時に、反射および屈折に際して位相の変化をも生ずる。この振幅ならびに位相変化の程度は、媒質1の屈折率 n_1 、媒質2の屈折率 n_2 および入射角 φ_1 に依存するばかりでなく、入射光の電場ベクトルの振動面が入射面（入射点で境界に立てた法線と入射光を含む平面）に平行であるか、垂直であるかによっても異なる。

Fig. 1. Reflection and refraction of light at a boundary.

いま、Fig. 1 に示すように入射光、反射光および屈折光の電場ベクトルをそれぞれ E_i 、 E_r 、 E_t とし、このおのおのを入射面内の振動成分 (p -成分) とそれに垂直な振動成分 (s -成分) とに分け、それぞれを E_i^p 、 E_i^s ; E_r^p 、 E_r^s ; E_t^p 、 E_t^s のように表わすと、入射光に対する反射光および屈折光の振幅ならびに位相の関係は

$$\frac{E_r^p}{E_i^p} = r_{12}^p = \frac{n_2 \cos \varphi_1 - n_1 \cos \varphi_2}{n_2 \cos \varphi_1 + n_1 \cos \varphi_2} = \frac{\tan(\varphi_1 - \varphi_2)}{\tan(\varphi_1 + \varphi_2)} \quad (1)$$

$$\frac{E_r^s}{E_i^s} = r_{12}^s = \frac{n_1 \cos \varphi_1 - n_2 \cos \varphi_2}{n_1 \cos \varphi_1 + n_2 \cos \varphi_2} = -\frac{\sin(\varphi_1 - \varphi_2)}{\sin(\varphi_1 + \varphi_2)}$$

$$\frac{E_t^p}{E_i^p} = t_{12}^p = \frac{2n_1 \cos \varphi_1}{n_2 \cos \varphi_1 + n_1 \cos \varphi_2} = \frac{2 \sin \varphi_2 \cos \varphi_1}{\sin(\varphi_1 + \varphi_2) \cos(\varphi_1 - \varphi_2)} \quad (2)$$

$$\frac{E_t^s}{E_i^s} = t_{12}^s = \frac{2n_1 \cos \varphi_1}{n_1 \cos \varphi_1 + n_2 \cos \varphi_2} = \frac{2 \sin \varphi_2 \cos \varphi_1}{\sin(\varphi_1 + \varphi_2)}$$

で記述される。この r 、 t をそれぞれ 1-2 界面における Fresnel の反射係数、透過係数と言う。

媒質2が金属、あるいは多くの金属酸化物のような光の吸収体である場合は、屈折率 n_2 として複素屈折率 $n_m = n_m - ik_m$ を用いなければならない。この実数部 n_m は透明体の場合と同様、真空中での光の速度とその物質中での光の位相速度との比を表わすもので、単に屈折率とも言われ、虚数部 k_m は光の進行に伴う振幅減衰の程度を表わし、消費係数などと言われる値である。したがって、屈折の法則

$$n_1 \sin \varphi_1 = n_2 \sin \varphi_2 = n_m \sin \varphi_m = (n_m - ik_m) \sin \varphi_m \quad (3)$$

より、屈折角 φ_m は複素数となるから、Fresnel 係数

*3 $n_m = n_m(1 - i\kappa_m)$ のような表わし方もある。

はすべて複素数となる。

金属が非常に薄い限り、屈折光の測定は不可能であるから、以下反射光にだけ注目すると、(1)式は

$$\left. \begin{aligned} r_m^p &= \frac{\tan(\varphi_1 - \varphi_m)}{\tan(\varphi_1 + \varphi_m)} = r_m^p \exp(i\Delta_p) \quad (r_m^p > 0) \\ r_m^s &= -\frac{\sin(\varphi_1 - \varphi_m)}{\sin(\varphi_1 + \varphi_m)} = r_m^s \exp(i\Delta_s) \quad (r_m^s > 0) \end{aligned} \right\} (4)$$

と書くことができる。すなわち、方位角（電場ベクトルの振動面と入射面との間の角） 45° の直線偏光を金属表面に入射させると、反射によってその p -成分と s -成分とはそれぞれ r_m^p 、 r_m^s 倍の振幅減少を受けると同時に Δ_p 、 Δ_s だけの位相変化を生じ、反射光は

$$\rho = \frac{r_m^p}{r_m^s} = \frac{r_m^p}{r_m^s} e^{i(\Delta_p - \Delta_s)} = \tan \psi_m \cdot e^{i\Delta_m} \quad (5)$$

で表わされるような、 s -成分に対する p -成分の振幅比が $\tan \psi_m$ 、その相対的位相差が $\Delta_m = \Delta_p - \Delta_s$ なる円偏光となる。

Fig. 2. Multiple reflections and transmissions of light incident on a thin film.

金属の表面に被膜が存在する場合には、光の被膜内多重反射を考慮しなければならない。いま、金属（光学定数 $n_m = n_m - ik_m$ ）の上に光学定数 $n_f = n_f - ik_f$ 、厚さ d なる均一な被膜があり、これに屈折率 n_1 の透明媒質から入射角 φ_1 で単位振幅の直線偏光を入射させたとする (Fig. 2)。媒質-被膜界面および被膜-金属界面における Fresnel 係数を r_f 、 t_f および r_m 、 t_m とすると、媒質-被膜境界では1回の反射のたびに r_f または $-r_f$ なる振幅減少と位相変化を受け、屈折のたびに t_f または t_f' ($t_f t_f' = 1 - r_f^2$) の変化を生ずる。同様に、被膜-金属境界では反射によって r_m だけの变化を生ずる。さらに、光が $A \rightarrow B \rightarrow C$ と被膜内を一往復することによって

$$\delta = \frac{4\pi d}{\lambda} n_f \cos \varphi_f = \frac{4\pi d}{\lambda} (n_f^2 - n_1^2 \sin^2 \varphi_1)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

なる付加的位相遅れ (λ は真空中の光の波長) を生ずるから、全体の反射光の振幅ならびに位相の変化は

$$R^\nu = \frac{r_f^\nu + r_m^\nu \exp(-i\delta)}{1 + r_f^\nu r_m^\nu \exp(-i\delta)} = R^\nu e^{i\Delta_\nu}, \quad \nu = p \text{ or } s \quad (7)$$

となる。したがって、 p -成分と s -成分との振幅比およびその相対的位相差は

$$\rho = \frac{R^p}{R^s} = \frac{R^p}{R^s} e^{i(\Delta_p - \Delta_s)} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} \quad (8)$$

しかも一般に反射によって生ずる相対的位相差 Δ は 0 または π 以外の値をとるから, 反射光はだ円偏光となる. $d \rightarrow 0$ の場合は, (8)式は

$$\rho_0 = r_m^p / r_m^s = \tan \Psi_m \cdot \exp(i\Delta_m) \quad (9)$$

となって(5)式にもどり, $d \rightarrow \infty$ の場合は

$$\rho_\infty = r_f^p / r_f^s = \tan \Psi_f \cdot \exp(i\Delta_f) \quad (10)$$

となって媒質-被膜境界だけの反射となる.

したがって, 被膜の無い表面からの反射に対する Ψ_m , Δ_m と, 被膜のある表面からの Ψ , Δ を測定すれば, 金属の光学定数 n_m と被膜の光学定数 n_f およびその厚さ d とを知ることができる.

2.2 計 算

金属表面に直線偏光が斜め入射すると, 反射光は一般にだ円偏光となり, その形状は(8)式で与えられるように, n_1 , n_f , n_m , d , φ_1 および測定に用いた光の波長 λ によって決まる. このうち, φ_1 (通常 $60 \sim 70^\circ$ にとる) と λ は実験条件によって決まり, n_1 は他の方法によって求めることができるから, 実際には n_m , n_f , d の関数として表わすことができる.

$$\rho = \tan \Psi \cdot \exp(i\Delta) = f(n_m, n_f, d) \quad (11)$$

n_m は被膜の無い表面を作ることができれば, そのときの Ψ , Δ の実測値 ρ_0 と(1)式より

$$n_m = n_m - ik_m = n_1 \tan \varphi_1 \left[1 - \frac{4\rho_0 \sin^2 \varphi_1}{(\rho_0 + 1)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

によって求めることができる.

n_m が決まると, だ円偏光の形状はあと n_f と d だけで決まるから, n_f (または d) がわかっている場合には, d (または n_f) を求めることは容易である. また, 両者が不明の場合でも, Al_2O_3 や Ta_2O_5 のように皮膜が透明 ($k_f = 0$) であれば, 原理的に n_f と d を同時に求めることができるが, 一般の場合 ($k_f > 0$) は, n_f , k_f , d 3 個の未知数に対して測定値は Ψ , Δ の 2 個だけであるから, 代数的に(11)式を解くことはできない. このため

- (1) 皮膜の厚さ d (その値は不明) を変える
- (2) 入射角 φ_1 を変える
- (3) 入射側の媒質の屈折率 n_1 を変える

などの方法によって測定値の数を増し, n_f と d を同時に決める手法がとられている.

これらの方法を用いても, n_f , d と Ψ , Δ との間の関係は非常に複雑であり, このため多くの近似解法^{9)~13)}が提案されているが, これらを用いても Ψ , Δ の値から n_f , d を数学的に解くのは実際的でなく, 必要な範囲の n_f , d に対して Ψ , Δ の計算曲線を作っておき, 内そう法によって n_f , d を決める方法がとられている

*4 たとえば Abbe あるいは Pulfrich の屈折計を用いる.

Fig. 3. Δ and Ψ as a function of k_f for a film ($n_f = 2.55 - i k_f$) on iron ($n_m = 3.18 - 3.85 i$) under the condition of $\varphi_1 = 60^\circ$ and $n_1 = 1.335$. Figures on curves are film thicknesses in $\text{\AA} \times 100$.

た. しかし最近では, 電子計算機を利用し, なんらの近似も用いないで得られた計算値と実測値とを対比して n_f , d を解くことが一般的に行なわれている.

Fig. 3 は水溶液中で鉄表面に生ずるアノード酸化被膜に対して $n_f = 2.55 - 0.35 i$ を仮定し, 被膜成長に伴う Ψ , Δ の変化を示したものである. 点線は $k_f = 0$ と 0.035 の場合であり, 図から明らかなように 1 組の Ψ , Δ に対応する n_f , d の値は一義的には決まらないが, 厚さの異なる被膜についての多くの測定値があれば, 曲線全体が合うかどうかを検討することにより n_f を, したがって d を決めることができる.

Fig. 4 は Fig. 3 と同様な条件で d を一定とし, 入射角に対する Ψ , Δ の変化量 (裸の鉄表面での値と

Fig. 4. Variations of $\delta\Psi$ and $\delta\Delta$ with angle of incidence and thicknesses of a film. $\delta\Psi$ and $\delta\Delta$ represent the relative change on Ψ and Δ to the film-free surface ($n_1 = 1.335$, $n_f = 2.55 - 0.35 i$, $n_m = 3.18 - 3.85 i$).

の差)を示したものである。このような図を種々の n_f について作っておくと、入射角を変えたときの Ψ , Δ の変化の様子から n_f , d を決めることができる。しかし、後述のように腐食研究の目的には、入射角を変える方法は実験手法上かなり制限される。また、媒質の屈折率 n_1 を変える方法はほとんど利用できない場合が多い。このほかに光の波長を変える方法もあるが、同時に屈折率がすべて変わるので特殊な目的以外には使えない。

上述の方法は下地金属 (n_m) を変えたり、 n_1 あるいは φ_1 を変えたり、グラフをすべて書き直さなければならぬ欠点がある。最近、McCrackin¹⁵⁾ は数少ない測定値から直接 n_f と d を電子計算機に解かせる方法を研究している。その方法は(1), (7)式を(8)式に代入し、 $\exp(-i\delta)=X$ において X について整理すると

$$C_1 X^2 + C_2 X + C_3 = 0 \quad (13)$$

と書ける。 C_1 , C_2 , C_3 は n_1 , n_f , n_m , φ_1 および測定値 Ψ , Δ の関数であり、その関数形は非常に複雑であるが、 n_f を仮定して Ψ , Δ の値を与えると形式的に係数が決まる。これを X について解くと二つの根が求まり、 X は(6)式に見られるように、 n_f と d の関数 (λ 一定) であるから二つの d が求まる。得られる d の値は一般に複素数 $d = d' + id_j$ であるが、厚さは実数かつ正の値でなければならないから、正の d' を仮の厚さとし、虚数項 d_j は種々の誤差の相対的尺度と考える。次に d' について(8)式を計算し、得られた理論値 Ψ_c , Δ_c が測定値に対して実験誤差以内にあるならば、そのときの n_f , d' を真の n_f , d として採用する。さもなくば、 n_f の実数部あるいは虚数部のある範囲内で増減し、同様の計算を繰り返して最も妥当な値を採用するのである。したがって、被膜の光学定数 n_f がどの程度の値であるかを予想できる場合には、測定値からただちに最も確からしい n_f と d の値を得ることができ、今後の発展が期待される。

2・3 測定装置

反射によって生ずる相対的な振幅減衰比 $\tan \Psi$ と位相差 Δ を測定する装置を偏光分光計 (Polarization spectrometer) あるいはエリプソメータ (Ellipsometer)¹⁶⁾ と言う。原理的には偏光子と検光子を用い、反射強度を測定すれば Ψ , Δ の値を算出できるが、これを精度よく行なうために現在広く用いられているのは、Fig. 5 に示すように光路の途中に適当な位相補整素子 (補整子) をそう入し、反射によって生ずる位相差 Δ を光学的に補って反射光を直線偏光にもどし、これを検光子で消光する方法である。各光学素子は光軸の回りに回転でき、その回転角は通常 0.01° まで読み取れるようになっている。入射角は受光側アームを試料面内の鉛直軸の回りに回転 (入射面が鉛直面にある縦型では

Fig. 5. Schematic representation of an ellipsometer.

両アームを回転) して調節する。

消光方法は補整子の種類ならびにその入位置によって種々の方法があるが、可能なすべての $\tan \Psi$, Δ に対して補償しうること、 $\tan \Psi$ に対する消光位置が Δ に対する消光位置に影響しないことなどの条件によって決まる。最近多く用いられているのは、補整子に $\frac{1}{4}$ 波長板を用い、その進相軸 (Fast axis) の方位角を $\pm 45^\circ$ (方位角は入射面を基準とし、光源に向かって反時計方向に測った角を正とする) に固定し、偏光子 P と検光子 A の透過軸の方位角を調節して消光点を求める方法である。すなわち、反射光が直線偏光となるよう入射するだ円偏光の形状を偏光子を回転して変化させ、検光子を透過する光量が最小となる偏光子と検光子の回転角を読み取ると、簡単な計算、たとえば補整子が完全な $\frac{1}{4}$ 波長板で、その方位角を -45° とした場合は

$$\left. \begin{aligned} \Delta &= 2P + 90^\circ \\ \Psi &= A \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

によって Ψ と Δ を決めることができる。¹⁵⁾ 消光点の付近では回転角に対する光度の変化が小さく、肉眼は微小な光度変化に対して鈍感であるから、正しい消光点の決定には種々の半影装置を併用するが、最近¹⁹⁾ は光電子増倍管を利用して光電計測を行なう場合が多くなった。²⁰⁾ 後者は鋭敏な半影装置を用いた肉眼観測に比べて特別に感度がよくなるわけではないが、肉眼の疲労が少ないこと、速い変化を追跡できる (4・3参照) などの利点がある。

測定装置の実例については、Winterbottom,⁶⁾ 土井,²¹⁾ 工藤²³⁾ の報告を、諸種の系統誤差の消去、特に補整子として雲母 $\frac{1}{4}$ 波長板を用いた場合の二色性あるいは多重反射による誤差についてはArcher,²⁴⁾ Yolken,²⁵⁾ Holmes,²⁶⁾ Oldham²⁷⁾ らの報告を参照されたい。

3 腐食研究への偏光解析法の適用

3・1 発展の経過

金属の腐食研究手段としての偏光解析法は、現象自体に影響を与えずに表面で生成あるいは溶解する被膜の連続観察を行なうことができる点で、特にすぐれた研究方法であると言えよう。

Drude¹⁾によって偏光解析法の基礎が確立された当時は、そのおもな用途は金属の光学定数の決定であって、表面被膜についてはその存否程度の定性的測定²⁸⁾に用いられているにすぎなかった。金属の不動態の研究の発展とともに、これが酸化被膜形成によるものであることが Evans²⁹⁾らによって強力に主張され、偏光を用いて被膜の存在を定量的に確認したのは Tronstad²⁹⁾である。

かれは Drude の方法を溶液中へ拡張し、その近似を高めて電気化学的処理によって鉄、鋼などの金属表面に生成あるいは消失する被膜の性質ならびに厚さを初めて明らかにした¹⁰⁾³⁰⁾³¹⁾。この意味から、腐食研究に偏光解析法を最初に利用したのは Tronstad であると言ってよい。かれはまた、水銀上の脂肪酸単分子層の厚さを測定し、これが理論値とよく合うことを示して偏光解析法の妥当性を説き、その他多くの応用面を示唆している³³⁾が、溶液中での腐食研究に広く利用されはじめたのは比較的最近のことである。

一方、空気中あるいは酸素ふん囲気¹¹⁾中における酸化の研究は、Leberknight and Lustman¹¹⁾がその先達と思われる。かれらは Tronstad の用いた偏光法の利点に着目し、鉄、ニッケルの temper-color を示す程度の厚い酸化被膜の成長を調べた。この場合、被膜が厚いので被膜内多重反射を無視して計算した Ψ , Δ と、被膜成長は拡散律速であると仮定して測定値を酸化時間の平方根に対して目盛ったグラフとを対比して、被膜の屈折率と厚さとを求めた。この方法は被膜成長機構の解析に一つの緒を与え、現在でも利用されている。

この後、第2次大戦の戦禍のためか、測定値の解析が複雑なためか暫時研究は中断されたが、反射係数比を $\exp(-i\delta)$ の等角写像により作図計算し、近似を用いなくて(7)式を解くなど解析精度を向上させる努力がなされ、さらに電子計算機を利用できるようになって世界的に注目を集める技術となった。1963年には、NBS (Washington) において表面³⁵⁾および薄膜測定に関する偏光解析法のシンポジウムが開催され、理論および応用の多岐の分野にわたる最近の報告がなされている状態である。

3・2 実験上の難点

2・1 において述べた理論は、媒質-被膜および被膜-金属境界が平滑な平面であり、それぞれの媒質は等方でその屈折率は境界で不連続に変化することを仮定している。また、被膜を解析するためには下地金属の光学定数を知る必要があるから、ひずみのない裸の金属表面を調製する必要がある。しかし、実際にこのような理想的表面を得ることは不可能であって、たとえば平滑な表面が得られたとしても、表面には吸着膜あるいは酸化膜などの表面被膜のほかに、内部とは性

質の異なる研磨層、転移層などの表面層が存在する可能性がある。Winterbottom³⁶⁾はエメリー紙研磨した鉄について、試料をその面内で回転すると研磨傷の方向が入射面と平行になったとき $\tan \Psi$ と Δ が最大となり、試料の回転に伴って周期的に変化することを観察している。同様なことは高崎³⁷⁾によって黄銅および軟鋼のパパ研磨面においても認められており、測定条件によって金属の見掛けの光学定数が変わり、被膜の解析にも誤差となる。

Table I. Optical constants of iron for the vacuum wavelength $\lambda = 5461 \text{ \AA}$.

N_m	Source
2.29-3.29 μ *	Minor (1903) ³⁸⁾
2.19-3.19 μ	Bernoulli (1909) ³⁹⁾
2.34-3.17 μ *	Tool (1910) ⁴⁰⁾
2.7 -2.7 μ +	Leberknight and Lustman (1939) ¹¹⁾
3.06-3.67 μ	Winterbottom (1950) ³⁶⁾
2.98-3.99 μ	Winterbottom (1955) ⁶⁾
3.23-3.84 μ *	Menzel und Gebhart (1962) ⁴¹⁾
3.35-3.84 μ	Yolken and Kruger (1965) ⁴²⁾
3.18-3.85 μ	Kudo, Sato and Okamoto (1968) ²³⁾

* Interpolated

+ Calculated

Table I は、波長 $5461 \text{ \AA}$ の光に対して今までに発表されている鉄の光学定数を年代順に示したもので、一般に年とともにその値は大きくなる傾向にあり、表面調製技術の進歩によるものと思われる。このほとんどの値は真空中または気相中での測定値であるが、著者らの値はエメリー紙研磨後、真空焼なましにより加工ひずみを除去し、電解研磨を繰り返した表面をホウ酸ソーダ緩衝溶液中でカソード還元した際に得られたもので、試料によるばらつきの程度は実数部、虚数部とも $\pm 4\%$ 以内にある。

次に空気中での測定では不要であるが、酸素圧を変えるなどふん囲気を制御して測定を行なうためには、入射窓と出射窓を備えた測定セルが必要である。この窓ガラスは両面を平行平面に研磨し、複屈折を生ずるような内部ひずみのないものを用いる。このようなガラスでも表面の転移層は存在するから、適当な入射角を得よう光路に垂直に取り付け、もし入射角を変える必要があるならば、3個以上の光学窓を設ける必要がある。また、試料位置を調整する設備を設けるか、あらかじめ表面を光路の固有の位置に固定できるようなくふうも必要となる。

溶液中での測定を行なう場合は、これらに加えて溶液を導入および排出する設備、また目的によっては電気化学的測定を行なうための設備、あるいは溶液の温

度を制御する設備を付属させる必要がある。

3・3 解析上の難点

測定値の解析にあたって、金属表面被膜では次のような因子がその解析を著しく困難にする場合がある。

3・3・1 二層あるいは多層被膜の形成 この場合は単一被膜の場合より複雑であるが、内層の光学定数とその厚さを知れば解析可能である。Fig. 6 は組成

Fig. 6. Changes in $\tan \Psi$ and Δ compared with theoretical changes computed for various optical constants and for single and double films. Figures on curves are film thicknesses in $\text{\AA} \times 100$ (Winterbottom³⁶).

よび粒度が異なる鉄の酸化被膜成長を調べた Winterbottom³⁶ の測定結果である。最初 Fe_3O_4 層が成長しこれがある限界の厚さ ($150 \sim 250 \text{\AA}$) に達するとその上に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 層が成長しはじめることを示す。同様の結果は銅上に成長する $\text{Cu}_2\text{O-CuO}$ 被膜について Kruger⁴³ により調べられている。外層が成長しはじめる内層の限界厚さは下地金属の粒度、結晶方位および環境条件によって変わるが、いずれにしても測定値と単一被膜に対する理論値とのずれとして検知しうる。

3・3・2 異方性あるいは不均一被膜成長 異方性を示す下地金属における反射の式は簡単な場合について Winterbottom⁶ により取り扱われているが、被膜の異方性に関してはほとんど検討されていない。Fig. 7 は Cathcart⁴⁴ らによる銅単結晶の酸化被膜の測定値である。試料面の回転によって得られる Cu_2O 被膜の厚さが 180° の周期で変わり、銅の (100), (111) 面ではこの変化は見られない。見掛けの厚さの最大値を $T_{\max}$ 、最小値を $T_{\min}$ とし、 $(T_{\max} - T_{\min})/T_{\max}$ が異方性の程度を表わすものと仮定すると、この値は見掛けの厚さの平均値が $300 \text{\AA}$ くらいで極大となる。 Cu_2O 自体は光学的に等方性であるから、かれらはX線回折によって被膜の方位性を検討し、異方性を示す原因は金属と被膜との間の epitaxy により、被膜中にひずみが生ずるためと結論した。したがって、逆に異方性の程度から被膜内に存在するひずみを推定する可能性もあるが、被膜成長速度則などの研究には誤差の原因となり、検討を要することである。

Fig. 7. Variations of the apparent oxide film thickness on four crystallographic planes of copper as a function of the angle of rotation about the film normal (Cathcart, Epperson and Peterson⁴⁴).

不均一な被膜成長は実際の腐食過程で考えられることであるが、Winterbottom⁶ が指摘しているように、われわれが測定しうるものは下地金属の平滑さを含めてある範囲の巨視的な平均値であり、微視的な不均一性に関する評価は今後の研究課題であろう。

3・3・3 表面の荒れ これは前の不均一被膜成長にも関係することであるが、溶液中では金属の溶解によって起る。Fig. 8 はホウ酸ソーダ緩衝溶液中で鉄を活性態-不動態転移域の電位に1時間保持（白丸）し、ただちにカソード還元を行なった（黒丸）ときの Δ の変化（ Ψ の変化は小さいので省略した）を示す。アノード酸化中、 Δ は時間に対してほぼ直線的に減少するが、カソード還元によってその一部しかもどらない。表面の電子顕微鏡観察によるとかなりの荒れが認められ、これをふたたび電解研磨して還元すると酸化前の Δ の値にもどることから、酸化中の Δ の変化は被膜形成と下地の溶解との両方が寄与しているものと推定される。

Fig. 8. Changes of Δ occurring during the potentiostatic oxidation (open circles) and the galvanostatic reduction (closed circles) of iron in sodium-borate buffer (Kudo, Sato and Okamoto⁴⁵).

Fig. 9. A comparison between the experimental effect of roughening by iron dissolution on the departure of l from the smooth film-free value l_m and that calculated using the model shown (Kruger⁴⁶⁾).

Kruger は溶解による表面の荒れを Fig. 9 (b) のように、金属の島と溶液とから成る仮想被膜の生成に等価であると近似し、この被膜の屈折率は金属と溶液の構成比率により決まると仮定すると、(a)の計算曲線が得られる。金属の比率が増す(全面溶解から孔食型へ)につれて金属の溶出(計算値)に伴う l の変化は大きくなるが、30%以上になると l の変化はその比率に依存しない。実験値はこのモデルではまだ説明できないが、表面の荒れの程度あるいは金属の溶出量と l の変化との関係が定量的に確立されると、偏光解析法の新しい用途を開くものとなる。

3・3・4 溶液の屈折率の変化 金属あるいは被膜の溶解によって溶液の屈折率が時間的に変化する場合があります。一般には特に高濃度でない限り屈折率の変化量は小さく、結果に大きな影響は与えない。⁴⁷⁾ しかし、溶液の組成変化を生ずるような場合はある程度の影響を与える可能性がある。この問題は、溶液と反応しないと考えられる金または白金鏡を用い、予想されるイオン種を溶液に添加しながら測定を行なうことにより解決できよう。

3・3・5 光の影響 はじめに述べたように、腐食過程に及ぼす光の影響は考えていない。しかし、おもに銅の酸化においては光の影響があることが二、三報告されている。Fig. 10 は銅単結晶面上の被膜成長に対する光(白色光)の影響を示したもので、光の強度が強ければ強いほど、被膜成長は抑制されることがわかる。鉄の場合、われわれの実験条件下では被膜成長に及ぼす光の影響は認められなかった²³⁾、用いた光源の強度および波長に依存するとも考えられる。このような場合は、あらかじめ暗黒条件下および照射条件下での測定を行ない、光の影響を検討しておくとか、光路の途中に適当なシャッターを設けて、測定時にのみ光を当てるなどの配慮が必要である。

4 応 用 例

4・1 吸着被膜(室温における酸化被膜)

Fig. 10. Effect of light intensity on rate of film growth on copper immersed in water in equilibrium with an inert atmosphere containing 1% O_2 (Kruger⁴⁸⁾).

金属表面への無機物あるいは有機物の吸着または脱着の研究へ利用した例は多く、放射性同位元素を用いてトレーサー法と偏光解析法とを併用した研究もある。⁵¹⁾ ここでは腐食に関係ある酸素の吸着に限定し、超高真空技術を用いて室温における酸素の吸着(酸化)を調べた例を述べる。

Fig. 11. Changes of oxide film thickness with time at different oxygen pressures and at 300°K. All curves eventually the same limiting thickness of 26 Å (Kruger and Yolken⁵²⁾).

Fig. 11 は超高真空中で清浄にした鉄表面に種々の圧力の酸素を導入したとき、表面に生ずる被膜の厚さの経時変化を調べた Kruger らの結果である。酸素圧が 10^{-4} Torr 以下では初期に直線則に従って被膜が成長し、その速度定数は酸素圧に比例するが、 10^{-4} Torr 以上ではほぼ対数則に従い、その速度は酸素圧に依存しない。また、膜厚は酸素圧に関係なく最終的に 26 Å まで成長することが見いだされた。直線則がなりたつ範囲で、Cabrera-Mott の理論との比較より、 10^{-4} Torr 以下での酸素の付着係数(Sticking coefficient)が、 5×10^{-3} 程度であることを推定している。

この酸素の付着係数に関して、シリコン単結晶へき開面への酸素の吸着を調べた Archer らの研究が注目される。⁵³⁾ この場合、扱う厚さが数 Å 程度であり、単

分子層以下の吸着に対して膜の屈折率あるいは厚さという概念がはっきりしなくなる。そのためかれらは、単分子層を Hertz の振動子の二次元分布に等価⁵⁴⁾であるとして Fresnel の係数を導いた Strachan の式を拡張して、 Δ の変化が表面の被覆率⁵⁵⁾ θ に比例することを結論した ($\theta \propto \Delta^2$ であるとする説もある)。この仮定と、吸着に伴う Δ の時間的変化量から酸素の付着係数

Fig. 12. Sticking coefficient S vs. coverage for oxygen θ on silicon. For upper set of curves ionization gauge was manometer, for lower, pump current was manometer (Archer and Gobel⁵³⁾).

を求めたのが Fig. 12 である。 $\theta \approx 0.6 \sim 0.7$ までは付着係数 s は圧力に関係なくほぼ一定であり、 θ が 1 に近づくとき急激に減少する。一定域の平均値は圧力の測定に B-A イオンゲージを用いたか否かによって約 6 倍異なり、それぞれ 6×10^{-3} , 9×10^{-4} であった。この影響は $\theta > 1$ の被膜成長においても著しく、熱電対またはポンプ電流を圧力計として用いた場合は被膜は不規則に成長し、 $10^3 \sim 10^4$ 分後 $\theta < 2$ で成長が止まる。一方、イオンゲージを用いた場合は被膜は対数則に従って成長し、 $\theta > 2$ ではさらに成長速度が大きくなる傾向にある。かれらはこの原因をイオンゲージによる系の汚染によるものと論じているが、超高真空技術を用いる際に検討されねばならない問題点を示唆するものと思われる。

4・2 酸化被膜

気相中あるいは溶液中で種々の金属表面に形成する被膜の厚さ、またはその成長速度を調べた研究は多い。たとえば、Winterbottom, Cathcart, Menard, Barrett, Hayfield, Ord³⁶⁾らの研究である。これらはそれぞれに興味ある結果を報告しているが、ここでは金属の不動態に関する研究と、被膜組成に関する研究例をあげる

にとどめる。

4・2・1 金属の不動態 Faraday 以来、金属の不動態は吸着酸素によるものか酸化物によるものかを区別することは腐食研究の重要課題の一つである。Andreeva⁶²⁾は硫酸水溶液中でクロムおよび不銹鋼の分極状態における被膜の厚さを調べ、吸着過程と被膜形成過程が同時に起こって不動態化を生ずると述べている。この解析は Drude の第 1 近似式を用いたものであるが、Bockris⁶³⁾らは硫酸酸性水溶液中でのニッケルの被膜形成について、考えられるすべての n_f および d に対する理論値を計算し、これらの格子線図に測定

Fig. 13. Variation of n_f , k_f , and d during the passivation of nickel in acid solution (Bockris, Reddy and Rao⁶³⁾).

値を内そうする方法によって被膜の性質を調べた (Fig. 13)。かれらは得られた結果に複素屈折率と物質定数 (誘電率 ϵ , 電気伝導度 σ , 透磁率 μ) との関係

$$n \equiv n - ik = \mu \{ \epsilon - i(4\pi\sigma/\omega) \}^{\frac{1}{2}} \quad (15)$$

および Lorentz-Lorenz の式を適用し、ニッケルの不動態化を次のように説明している。すなわち、アノード電流の上昇とともに活性態の電位域で $60 \sim 70 \text{ \AA}$ の吸着ではない被膜が形成され、被膜の厚さは不動態域においてもほとんど変化しない。最初に生成する被膜は $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の沈殿被膜と推定され、アノード酸化によって半導体性被膜へ変化 ($\text{NiO}_{1.5} \sim \text{NiO}_{1.7}$) し、それに伴って電子電導度の急激な変化がある。この電子電導度の増加は被膜にかかる電場を弱め、被膜中のイオン移動を抑制して金属の溶解は阻止され、不動態化を生ずるというものである。しかしこれらの観測に際しては、表面の仕上方法、溶解中の表面の荒れ、あるいは入射窓の影響など、検討すべき問題が残されているように思われる。

また、Kruger⁶⁴⁾は超高真空中で清浄にした鉄表面を空気飽和した亜硝酸ソーダ水溶液(無機不動態化溶液)中に導入し、不動態被膜形成過程を調べている。Fig. 14に見られるように、浸漬の初期に急激な Δ の減少と

Fig. 14. Change in phase retardation Δ with time for an iron surface immersed in air-saturated 0.1N- NaNO_2 solution (Kruger⁶⁴⁾)

増加が認められる。鉄の酸化被膜 ($n_f > n_1$) が成長すれば Δ の値は減少 (もし $n_f < n_1$ ならば Δ は増加) するので、この増加は酸化被膜の成長とは考えられない。溶液の溶存酸素量を少なくすると Δ の増加は認められなくなり、さらに溶液から酸素を除去すると初期の急激な Δ の減少も見られなくなるとともに、鉄は不動態化しない。これらの結果と、 Δ の最大値がけっして $\bar{\Delta}$ (被膜のない表面での Δ の値) をこえないことから、 Δ の増加は吸着によるものではなく、溶液の導入とともに瞬間的に約 $20 \text{ \AA}$ の被膜が形成され、これが一部溶解するためであって、吸着膜あるいは低屈折率の外層生成によるものではないと不動態に対する酸化被膜説を支持している。

4・2・2 被膜組成 金属中不純物あるいは表面の前処理方法によって酸化の様子が著しく異なることはよく知られていることであるが、最近、微量の水分による影響が注目されている。

Kruger⁶²⁾ は、鉄の酸化に際して極微量の水分の存在により被膜成長が著しく抑制されることを認め、また、Hayfield⁶⁵⁾ らは炭酸ガス中におけるウランおよびベリリウムの酸化の場合は、水分によって被膜成長が加速されたり、被膜組成の変化を生ずることを報告している。したがって、水分が被膜の構造に重要な役割を演じ、水溶液中で形成する被膜の性質は気相中酸化被膜と異なることが予想される。

Fig. 15 はホウ酸ソーダ緩衝溶液 ($\text{pH}=8.47$) 中でカソード還元した鉄を不動態域の電位で1時間アノード酸化したときに得られた被膜の厚さ (曲線1) である。この値は表面に蓄積された電気量の測定値より、被膜を $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (格子定数 $8.32 \text{ \AA}$) または Fe_3O_4 ($8.39 \text{ \AA}$) として計算した厚さ (曲線2) より約15%大きい。この差異は被膜のカソード還元挙動、および柴田らのトリチウム水 ($^3\text{H}_2\text{O}$) をトレーサとした被膜中結合水量の測定から、被膜中にはかなりの水分を含み通常の酸化物に比べて格子定数が大きい酸化物となるためと結論された。被膜中に水分が存在するとい

Fig. 15. Film thicknesses obtained by ellipsometry (curve 1) and by coulometry (curve 2) as a function of passivating potential (Kudo, Sato and Okamoto²³⁾)

う事実は他の研究者によっても観察されているが、この水分と不動態被膜の性質との関係はさらに検討されなければならない問題である。

4・3 被膜の初期成長

エリプソメータで被膜成長を追跡する場合、一組の測定値を得るのに通常20~30秒の時間を要する。したがって、これより早い速度で変化する現象の追跡は不可能に近い。このため、Kerr 効果あるいは Faraday 効果^{68,69)} を利用して測定を自動化する試みが行なわれているが、現在の装置で0.1秒程度の短時間の被膜形成段階を追跡する方法が Bockris⁷⁰⁾ らによって提案された。これは消光点の決定に光電子増倍管を用いたことにより生じた利点の一つであるが、その原理は、まず清浄な表面における測定値をとり、次に定電流あるいは定電位装置によって表面に被膜形成を行なわせ、その間の電位あるいは電流の変化と光電子増倍管の出力電流の増加を記録する。被膜成長速度が低下 (数10秒後) してから通常の方法で新しい消光点を求めれば、光電流出力の変化から短時間の被膜形成過程を解析できる。かれらはこの方法を電極反応解析に用いられる chronopotentiometry に対応させて “Chronoellipsometry”

Fig. 16. Ellipsometric and galvanostatic transients at 0.27 mA/cm^2 in 1M-KCl recorded with a CA dual-trace plug-in unit on Tektronix RM 35 A oscilloscope. Curve 1, ellipsometer photomultiplier output; 2, potential. Initial potential held at -0.44 V with reference to S.C.E. with Wenking potentiostat (Bockris, Devanathan and Reddy⁷¹⁾).

と名づけた。

この方法の特長は、電気化学的には検知できない表面反応過程を追跡できることにある。Fig. 16 はその一例で、塩化カリ水溶液中で -0.44 V に保った水銀電極を定電流酸化すると、電位は $\frac{1}{2}$ 秒以内に甘こう（塩化第1水銀）の電位へ上昇する（曲線2）が、表面はある誘導時間 τ_i を経て甘こう被膜が成長しはじめる（曲線1）。さらに、成長の途中でアノード電流をしゃ断すると、被膜はそれに関係なくなお成長し続けるが、ある厚さで成長が止まり、これを定電位装置でふたたび -0.44 V にすると被膜は完全に消失すると言う。これらの結果から、Bockris らは被膜形成に対する溶解-沈殿機構を唱えた。

Fig. 17. Plot shows the three stages of passive film growth on iron in solutions of pH 7.4 (open circles) and 9.1 (closed circles) for potentiostatic growth at 0.8 V . This also shows that onset of the three stages is affected by pH. Plot is logarithmic in time (Kruger and Calvert⁷²⁾).

Kruger⁷²⁾ らは鉄の定電位酸化にこの手法を利用し、被膜成長過程が3段階より成ることを明らかにしている (Fig. 17). すなわち、被膜が $\sqrt{t}$ に比例して成長する第1段と定常成長を示す第3段との間に、成長速度は第3段より早く、成長過程が電場の強度に依存すると思われる第2段被膜成長がある。第3段の被膜成長は対数則によっても逆対数則によっても説明することができ、そのいずれが真実であるかを決定するまでには至っていないが、このような研究手段は腐食研究に新しい解決の糸口を与えるものと思われる。

5 結 言

偏光解析法は古くからある方法であるが、その解析の複雑さのためあまり利用されていなかった。しかし、最近の電子工学、超高真空技術の発達によってふたたびその利点が見直され、表面の研究に新しい手段を提供している。特に腐食研究においては、現象自体をかく乱することなしに精密な連続観察を行ないうる点で非常にすぐれた方法である。しかし、透明体の転移層あるいは蒸着膜の研究に比べて実験上、解析上の問題点が多く、広く利用されはじめたのは比較的最近のことである。本邦においては偏光解析法の利用度が低く、金属表面被膜の研究にはまったく用いられていない状

態にあった。そのためにまず下地が金属であることを前提とした偏光解析法の理論と測定方法を述べ、腐食研究における問題点とそのおもな研究例を示すことにした。

しかし、上に述べた応用例はごく限られた範囲のものにすぎない。表面の荒さ、金属近傍における溶液の濃度こう配などまだ明らかにすべき多くの問題が残されている。また、本文中では触れなかったが、厚い試料を用いて反射法により金属および被膜の光学定数の波長分散を精密に測定し、さらにこれを赤外域にまで広げることができれば、金属表面の電子状態および被膜の構造を解明する可能性もある。これに類した研究^{73)~76)}は最近着手されはじめたばかりである。

内容が偏光解析法による金属表面被膜の解析に関する最近の研究を紹介するよりも、主として偏光解析法の金属腐食研究への適用について解説することとなった。しかし、これによって偏光解析法に対する興味をよび起こし、広く表面被膜研究への応用に対する刺激ともなれば望外の喜びである。

参 考 文 献

- 1) Drude, P., Ann. Physik und Chemie (NF), **36**, 532, 865 (1889); **39**, 481 (1890).
- 2) Rayleigh, L., Rhil. Mag. (5), **33**, 1 (1892).
- 3) Zaiminger, K.H., and A.G. Revesz, RCA Review, **25**, 85 (1964).
- 4) 木下是雄, 横田英嗣, 応用物理, **34**, 782 (1965).
- 5) Heavens, O. S., "Optical Properties of Thin Solid Films" (1955) Butterworths, London.
- 6) Winterbottom, A. B., "Optical Studies of Metal Surfaces" (1955) I Kommissjon Hos. F. Bruns Bokhandel, Trondheim.
- 7) Born, M., and E. Wolf, "Principles of Optics", 3rd Ed., Chap. 13 (1965) Pergamon Press, New York.
- 8) Shurcliff, W.A., "Polarized Light", Chap. 1, (1962) Harvard University Press, Cambridge, Mass.
- 9) Hauschild, H., Ann. Physik (4), **63**, 816 (1920).
- 10) Tronstad, L., Trans. Faraday Soc., **29**, 502 (1933).
- 11) Leberknight, C.E., and B. Lustman, J. Opt. Soc. Amer., **29**, 59 (1939).
- 12) Vašiček, A., J. Opt. Soc. Amer., **37**, 145 (1947).
- 13) Lucy, F.A., J. Chem. Phys., **16**, 167 (1948).
- 14) Archer, R.J., J. Opt. Soc. Amer., **52**, 970 (1962).
- 15) McCrackin, F.L., E. Passaglia, R.R. Stromberg, and H.L. Steinberg, J. Res. NBS, **67A**, 363 (1963).
- 16) Rothen, A., Rev. Sci. Instr., **16**, 26 (1945).
- 17) Fan, H. Y., "Methods of Experimental Physics", **6**, Pt. B, p.258 (1959) Academic Press, New York.
- 18) Hartman, R.E., J. Opt. Soc. Amer., **41**, 244 (1951).
- 19) Jerrard, H.G., J. Opt. Soc. Amer., **38**, 35 (1948).

- 20) Rudolph, H., J. Opt. Soc. Amer., **45**, 50 (1955).
- 21) Winterbottom, A. B., J. Sci. Instr., **14**, 203 (1937).
- 22) 土井康弘, 機械試験所報告, 27号 (1958).
- 23) 工藤清勝, 佐藤教男, 岡本 剛, 北海道大学工学部研究報告, No.47, 141 (1968).
- 24) Archer, R. J., and C. V. Shank, J. Opt. Soc. Amer., **57**, 191 (1967).
- 25) Yolken, H. T., R. M. Waxler, and J. Kruger, J. Opt. Soc. Amer., **57**, 282 (1967).
- 26) Holmes, D. A., J. Opt. Soc. Amer., **57**, 466 (1967).
- 27) Oldham, W. G., J. Opt. Soc. Amer., **57**, 617 (1967).
- 28) Freundlich, H., G. Patscheke, und H. Zocher, Z. Physik. Chemie, **130**, 289 (1927).
- 29) Tronstad, L., Z. Physik. Chemie, **A142**, 241 (1929); **A158**, 369 (1932).
- 30) Tronstad, L., and C. W. Borgmann, Trans. Faraday Soc., **30**, 349 (1934).
- 31) Tronstad, L., and T. Höverstad, Trans. Faraday Soc., **30**, 362 (1934).
- 32) Feachem, C. G. P., and L. Tronstad, Proc. Roy. Soc., **23A**, 127 (1934).
- 33) Tronstad, L., Trans. Faraday Soc., **31**, 1151 (1935).
- 34) Winterbottom, A. B., Trans. Faraday Soc., **42**, 487 (1946); J. Opt. Soc. Amer., **38**, 1074 (1948).
- 35) "Ellipsometry in the Measurement of Surfaces and Thin Films", Symposium Proceedings, 1963, Washington (1964) Natl. Bur. Std. Misc. Publ., 256.
- 36) Winterbottom, A. B., J. Iron and Steel Inst., **165**, 9 (1950).
- 37) 高崎 宏, 応用物理, **29**, 552 (1960).
- 38) Minor, R. S., Ann. Physik, **10**, 581 (1903).
- 39) Bernoulli, A. L., Ann. Physik, **29**, 595 (1909).
- 40) Tool, A. Q., Phys. Rev., **31**, 1 (1910).
- 41) Menzel, E., und J. Gebhart, Z. Physik, **168**, 392 (1962).
- 42) Yolken, H. T., and J. Kruger, J. Opt. Soc. Amer., **55**, 842 (1965).
- 43) Kruger, J., J. Electrochem. Soc., **108**, 503 (1961).
- 44) Cathcart, J. V., J. E. Epperson, and G. F. Peterson, Acta Met., **10**, 699 (1962).
- 45) 工藤清勝, 佐藤教男, 岡本 剛, 第14回腐食防食討論会予稿, p.151 (1967).
- 46) Kruger, J., Corrosion, **22**, 88 (1966).
- 47) 工藤清勝, 岡本 剛, 井上勝也, 第14回腐食防食討論会予稿, p.273 (1967).
- 48) Kruger, J., Reference 35, p.131 (1964).
- 49) Claussen, B. H., J. Electrochem. Soc., **111**, 616 (1964).
- 50) Pimbley, W. T., and H. R. MacQueen, J. Phys. Chem., **68**, 1011 (1964).
- 51) Miller, J. R., and J. E. Berger, J. Phys. Chem., **70**, 3070 (1966).
- 52) Kruger, J., and H. T. Yolken, Corrosion, **20**, 29 t (1964).
- 53) Archer, R. J., and G. W. Gobeli, J. Phys. Chem. Solids, **26**, 343 (1965).
- 54) Strachan, C. S., Proc. Camb. Phil. Soc., **29**, 116 (1933).
- 55) Hall, A. C., J. Phys. Chem., **70**, 1702 (1966).
- 56) Young, F. W. Jr., J. V. Cathcart, and A. T. Gwathmey, Acta Met., **4**, 145 (1956).
- 57) Menard, R. C., J. Opt. Soc. Amer., **52**, 427 (1962).
- 58) Barrett, M. A., and A. B. Winterbottom, "Metallic Corrosion", p.657 (1962) Butterworths, London.
- 59) Barrett, M. A., Reference 35, p.213 (1964).
- 60) Hayfield, P. S. C., "Metallic Corrosion", p.657 (1962) Butterworths, London.
- 61) Ord, J. L., and D. J. DeSmet, J. Electrochem. Soc., **113**, 1258 (1966).
- 62) Andreeva, V. V., Corrosion, **20**, 35 t (1964).
- 63) Bockris, J. O'M., A. K. N. Reddy, and B. Rao, J. Electrochem. Soc., **113**, 1133 (1966).
- 64) Kruger, J., J. Electrochem. Soc., **110**, 654 (1963).
- 65) Hayfield, P. S. C., and G. W. T. White, Reference 35, p.157 (1964).
- 66) 柴田俊夫, 岡本 剛, 電気化学協会34回大会予稿, p. C-31 (1967).
- 67) Bloom, M. C., and L. Goldenberg, Corrosion Sci., **5**, 623 (1965).
- 68) Winterbottom, A. B., Reference 35, p.97 (1964).
- 69) Weingart, J. M., and A. R. Johnston, Reference 35, p.113 (1964).
- 70) Reddy, A. K. N., M. A. V. Devanathan, and J. O'M. Bockris, J. Electroanal. Chem., **6**, 61 (1963).
- 71) Bockris, J. O'M., M. A. V. Devanathan, and A. K. N. Reddy, Proc. Roy. Soc., **297A**, 327 (1964).
- 72) Kruger, J., and J. P. Calvert, J. Electrochem. Soc., **114**, 43 (1967).
- 73) Archer, R. J., Phys. Rev., **110**, 354 (1958).
- 74) Bartell, L. S., and D. Churchill, J. Phys. Chem., **65**, 2242 (1961).
- 75) Roberts, S., Reference 35, p.119 (1964).
- 76) Hilton, A. R., and C. E. Jones, J. Electrochem. Soc., **113**, 472 (1966).