

溶液中で生ずる皮膜 (2)

エリプソメトリの新しい応用

—微視的測定と塗膜下腐食への展開—

前 田 重 義

新日本製鉄(株)第一技術研究所 〒211 川崎市中原区井田 1618

(1988年9月26日 受理)

New Applications of the Ellipsometric Method —Microscopic Ellipsometry for Local Surface Analysis and Conventional Ellipsometry for Analysis of Underfilm Corrosions—

Shigeyoshi MAEDA

R & D Laboratories-I, Nippon Steel Corporation
1618, Ida, Nakahara-ku, Kawasaki 211

(Received September 26, 1988)

From the viewpoint of electrochemistry and corrosion science, recent applications of the ellipsometric method are briefly reviewed. Lateral variation in the thickness of passivated films on alloy steels due to microstructure (grains and their orientation) is measured by a microscopic ellipsometer. Underfilm corrosion on a painted steel surface is analyzed by a conventional ellipsometer as well. The analysis indicates that the dissolution of oxide layers on the steel surface, which are formed by oxygen reduction reaction with high alkaline, is primarily responsible for the paint delamination. Both techniques can be expected as useful in-situ methods to develop a new field in corrosion science.

1. はじめに

固体の表面状態を定量的に解析しようとする試みは、古くから種々の方法で行われており、最近ではオージェ電子分光法、X線光電子分光法などの新しいスペクトロスコープの出現によって多くの成果が上げられている。しかしこれらの方法はいずれも超高真空中での測定に限られ、実際の環境（大気中や溶液中）に存在したまま（in-situ）の金属表面を評価するものではない。金属表面を in-situ に観察する手段としては今のところ光を照射して表面からの反射光を解析する光学的方法が中心である。代表的な方法にエリプソメトリ（偏光反射解析法）とレフレクトメトリ（反射強度比解析法）とがある。エリプソメトリ法は入射光に対する反射光の偏光状態の変化から、物質の光学定数もしくは表面皮膜の屈折率と厚さを測定する方法であり、薄膜の測定に感度が

高く、測定精度 $1 \text{ \AA}$ 以下とすぐれていること、絶対強度の測定を必要としないなどの特徴がある。しかも他の方法、例えば電気化学的測定と同時に行えることから、金属の酸化や腐食の研究に広く用いられている。

エリプソメトリを含めて、溶液系における in-situ 解析の全般に関しては“溶液中で生ずる皮膜(1)”で解説されているので、ここでは初めにエリプソメトリの原理と得られる情報について簡単に述べ、ついで最近の話題として、(1)表面状態の場所的ゆらぎを2次元的に捉えようとする顕微エリプソメトリ、並びに(2)従来型のエリプソメトリを透明ラッカー塗装系に用いた塗膜下腐食の解析について述べる。

2. エリプソメトリの原理とその応用

エリプソメトリに関してはすでに優れた解説¹⁻³⁾があるので、ここではその測定原理について基本的な事柄を

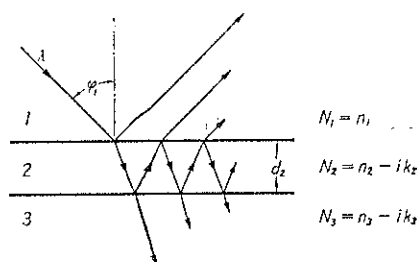


Fig. 1 Reflection and refraction of light from a surface film on an absorbing substrate.

述べ、従来型エリプソメトリの溶液中の金属表面への応用例について簡単に述べる。

いま Fig. 1 に示すように、金属表面に存在する薄膜に光が入射したときに生じる振幅反射率 (R) は、繰り返して反射を考慮した次の Drude の式で表される。

$$R^p = r_{12}^p + r_{23}^p \exp(-i\delta) / [1 + r_{12}^p \cdot r_{23}^p \exp(-i\delta)] \\ = R^p \exp(i\Delta^p) \quad (1)$$

$$R^s = r_{12}^s + r_{23}^s \exp(-i\delta) / [1 + r_{12}^s \cdot r_{23}^s \exp(-i\delta)] \\ = R^s \exp(i\Delta^s) \quad (2)$$

ここで r_{12} , r_{23} はそれぞれ大気と皮膜及び皮膜と下地のフレネル反射係数で、 p は入射光の電気ベクトルが入射面に平行な偏光成分、 s は入射面に垂直な偏光成分を表す。 δ は皮膜を1往復することによって生じる位相の遅れで、皮膜厚さを d 、真空中の光の波長を λ 、屈折率を n_2 、屈折角を ϕ_2 とすると、次式で表される。

$$\delta = 4\pi n_2 \cos \phi_2 \cdot d / \lambda \quad (3)$$

実際に測定されるのは反射光の p 成分と s 成分との相対振幅比 (R^p/R^s) ($= \tan \Psi$) と相対位相差 Δ ($= \Delta^p - \Delta^s$) で、これらの間には次のような関係が成り立つ。

$$R^p/R^s = |R^p|/|R^s| \cdot \exp\{i(\Delta^p - \Delta^s)\} \\ = \tan \Psi \cdot \exp(i\Delta) = \rho \quad (4)$$

物質の光学定数は透明体では屈折率 n で、吸収体では複素屈折率 $N = n - ik$ で表される。 $(k$ は光吸収の程度を表し、消衰率といわれる)。従って反射係数比 (R^p/R^s) は複素数であり、しかも反射によって生じる位相差は0または π 以外の値を取るから、反射光は楕円偏光となる。

さて Fig. 1 のように光学定数 $N_3 = n_3 - ik_3$ なる金属表面に厚さ d 、光学定数 $N_2 = n_2 - ik_2$ が存在する系に屈折率 n_1 の媒質から入射角 ϕ_1 で波長 λ の単色直線偏光が入射されたときの反射光の偏光状態 ρ は

$$\rho = \tan \Psi \cdot \exp(i\Delta) = f(n_1, N_2, N_3, d, \phi_1, \lambda) \quad (5)$$

で表される¹⁾。 ϕ_1 は通常一定 (60~70 度)、 λ も一定 (水銀ランプでは 546.1 nm)、 n_1 はアッペの屈折計等によって別に測定できるから、(5)式は

$$\rho = \tan \Psi \cdot \exp(i\Delta) = f(N_2, N_3, d) \quad (6)$$

と簡単になる。下地の光学定数 N_3 は皮膜の無い表面が得られれば (例えば溶液中でカソード還元する)、そのときの Ψ , Δ の実測値 ρ_0 とフレネルの式とから

$$N_3 = n_3 - ik_3 = n_1 \tan \phi_1 \{1 - 4\rho_0 \sin(2\phi_1)/(\rho_0 + 1)^2\} \quad (7)$$

によって計算される¹⁾。従って ρ は N_2 及び膜厚 d のみの関数になり、皮膜が透明体 ($k_2=0$) であれば、未知数が n_2 と d の2個となり、 Δ と Ψ の測定により皮膜の屈折率 n_2 と厚さ d とが一義的に求められる。しかし皮膜が吸収を示す場合は、未知数が n_2 , k_2 及び d の3個となるので、 Δ 及び Ψ の2個の実測値から代数的に求めることはできない。このため(1)膜厚 d (一般には未知) を変える、(2)入射角 ϕ_1 を変えるなどによってパラメータを増やすことが行われる⁴⁾。しかしいずれにせよ、 n_2 , d と Δ , Ψ との関係は非常に複雑であるので、あらかじめ必要な範囲の n_2 , k_2 および d に対して Δ , Ψ の計算曲線を作っておき、これとの比較 (内挿法) によって n_2 , k_2 を決める方法が取られる。しかし最近ではコンピュータを利用した最適値探索のプログラムも開発されている^{5,6)}。一方レフレクトメトリと組み合わせてパラメータを増やす方法も行われている^{7,8)}。エリプソメータによる Δ と Ψ の測定は消光点型と検光子型 (ポラリメータ) に分けることができる。前者はポラライザ (検光子) で直線偏光にした入射光を 1/4 波長板で楕円偏光にして試料面に入射し、反射光はアナライザ (検光子) を通して受光し、ポラライザとアナライザとの方位角を変化させ、反射光の強度が極小となったとき (消光点) のそれぞれの回転角から Δ と $\tan \Psi$ とを求めるものである。後者はポラライザを π 以外の方位角 P に固定しておき、アナライザの方位角 A と反射光強度 $I(A)$ を測定するもので、 Ψ と Δ は次式で表される⁶⁾。

$$\tan \Psi = [I(A=0^\circ)/I(A=90^\circ)]^{1/2} \cdot \tan P \quad (8)$$

$$\cos \Delta = \{I(A=0^\circ)/I(A=90^\circ) - 1/2[(\tan \Psi/\tan P)^2 + 1 + 2 \cos 2A\{(\tan \Psi/\tan P)^2 - 1\}]/(\tan \Psi/\tan P) \sin 2A\} \quad (9)$$

現在どちらのタイプも自動化されており、測定は容易になっている。

エリプソメトリは出現当初は金属の光学定数の決定に用いられたが、この方法を金属の腐食研究に利用し、溶液中における皮膜の存在を最初に実証したのは Tronstad であるといわれる^{9,10)}。その後は主として大気中や酸素雰囲気中での鉄¹¹⁾、ニッケル¹²⁾、などの金属の酸化膜の研究に応用された。その後再び金属の不動態皮膜に関連して溶液中の Fe や Ni の表面状態

が Kruger¹³⁾ や Bockris¹⁴⁾ などによって調べられた。Faraday 以来、金属の不働態は酸素の吸着 (H. H. Uhlig) によるものか、酸化膜の形成 (U. R. Evans) によるものか、議論のあるところであったが、今日ではエリプソメトリによる皮膜の実証により、酸化膜説を信じる研究者が多い。この方面での研究では特に我が国の佐藤、工藤らの業績が特筆される¹⁶⁻²⁰⁾。彼らはエリプソメトリと電気化学的手法とを巧みに組合せ、種々の pH の水溶液中で鉄の不働態皮膜の厚さと構造とを明らかにしている。一例を Fig. 2, Fig. 3 に示した¹⁵⁾。Fig. 2 は酸性溶液中で生成した不働態皮膜のエリプソメトリの偏光子 P と検光子 A の値の裸の鉄表面に対する変化 (δP ,

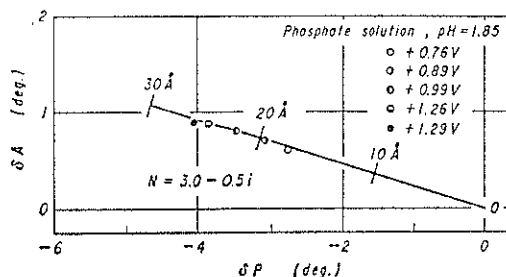


Fig. 2 Ellipsometric parameters δP and δA referred to a bare iron surface for the passivation films grown at different potentials in phosphoric acid solution¹⁵⁾.

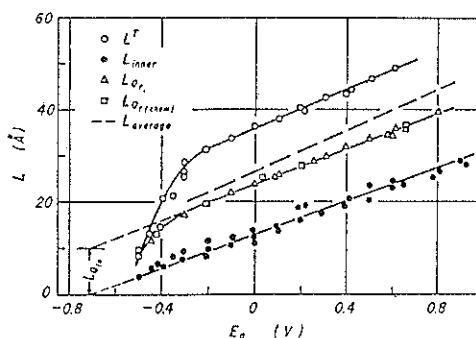
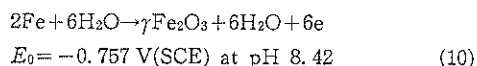


Fig. 3 Thickness of the film formed on iron by potentiostatic one-hour oxidation in borate buffer solution at pH 8.42 as a function of potential: L_{inner} and L^T indicate respectively the inner layer thickness and the total film thickness estimated by ellipsometry. $L_{average}$ is the thickness ellipsometrically estimated by using the average optical constant of the film. L_{Qr} is calculated from coulometrically estimated film charge Q_f and $L_{Qr(chem)}$ from chemically estimated film charge $Q_f(chem)$ assuming $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ¹⁵⁾.

δA) をプロットしたもので、種々の電位で生成した皮膜は、光学定数 $N=3.0-0.5i$ の理論 P - A 曲線と一致している。Fig. 3 は中性溶液中の電位と膜厚との関係を示したもので、不働態皮膜のトータルの厚さは電位とともに増大し、10 Å から 45 Å まで成長している。この場合、皮膜は 2 層構造を有し、外層の皮膜は、 $N_2=1.8-0.1i$ の光学定数の物質に、内層は $N_3=3.0-0.5i$ の光学定数の物質に相当することが明らかにされた。従来の酸化物の光学定数との比較から、内層は無水の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ で、外層は 3 価の鉄の含水酸化物からなると結論された。図から分かるように外層の皮膜厚さは酸化電位に無関係に一定であり、内層の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の厚さは電位によって変化する。内層の皮膜厚さがゼロになる電位は約 -0.76 V であり、以下の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の生成反応の平衡電位

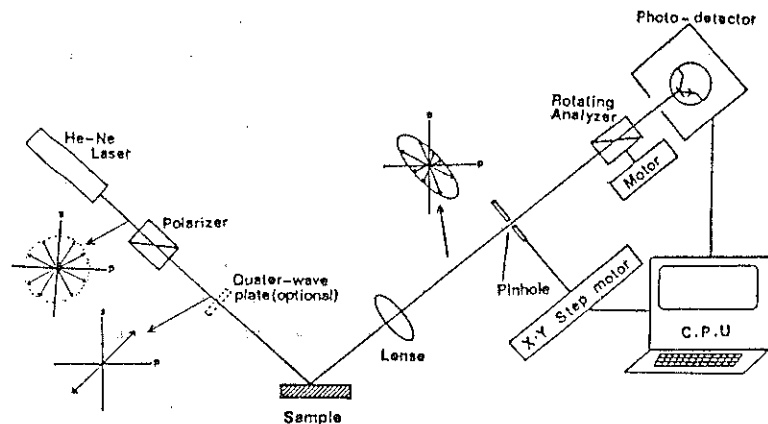
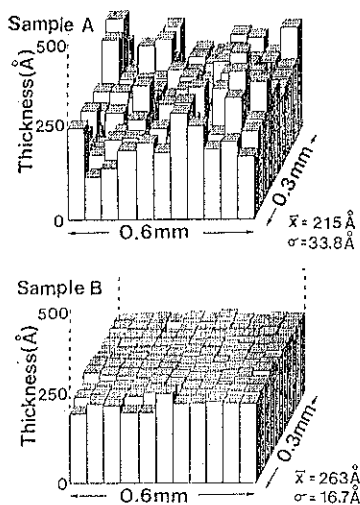


に略等しい。電位に依存しない外層の水和酸化鉄は酸性溶液では存在せず、これらのことから、鉄の不働態の原因は無水の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の生成に依るものとした。一方杉本らはステンレス鋼を含む合金鋼^{21, 22)}や Ni 基合金²³⁾の不働態皮膜について調べ、合金鋼でも不働態皮膜の厚みは酸化電位とともに増大するが、鋼中のクロム及びニッケルの含有量が高くなるとその成長が抑制されることを明らかにしている。

3. 顕微エリプソメトリによる微視的測定

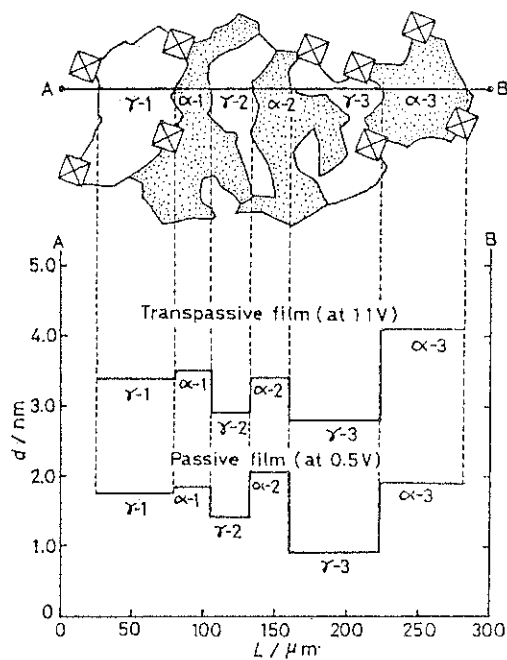
これまでのエリプソメトリは測定面積が数 10 mm^2 以上と大きく、表面の平均的な情報しか得られない欠点があった。しかし通常の腐食は勿論、孔食のような局部腐食では、その場所的な不均一性を評価することが重要になる。このような微小領域の 2 次元的な分布を測定する方法として開発されたのが、顕微エリプソメトリ (microscopic ellipsometry) といわれるものである²⁴⁻²⁸⁾。

顕微エリプソメトリには試料表面の微小領域から反射された光をレンズによって拡大した後、検光子に導くタイプ^{24, 25)}と、検光子の後にレンズを設置して、試料面からの偏光反射像を拡大するタイプ²⁶⁾とがある。いずれもその空間分解能 (分析可能最小面積) は数 μm 数 $10\text{ }\mu\text{m}$ のオーダーである。Fig. 4 に前者のタイプに属する筆者らの装置を示す²⁷⁾。すなわち光源に He-Ne ガスレーザを用い、偏光子によって直線偏光となし、試料面に入射する。反射光はレンズを透過してピンホールの位置で約 6 倍に拡大されて結像する。最小ピンホール径は $20\text{ }\mu\text{m}$ であるので、ここを通過する光は、試料面で短軸がその $1/6$ である約 $3\text{ }\mu\text{m}$ の楕円形に対応する。ピンホールを通過した光は回転検光子と光検出器により、偏

Fig. 4 Schematic illustration of microscopic ellipsometer²⁷⁾.Fig. 5 Result showing three-dimensional views of oxide film thickness of sample A and B²⁷⁾.

光状態が解析され、 Ψ と Δ とが計算される。ピンホール及び光検出器とはマイクロコンピュータによって制御され、ピンホールを X-Y 軸に駆動させることにより、 Ψ と Δ の面分布が測定される。図では省略されているが、試料は電解セル中に設置することが可能である。本装置は入射角が可変であり（多入射角法）、下地の光学定数は膜厚既知の試料を用い、その最適値を求めることにより決定され、また皮膜の複素屈折率も、それぞれの試料について個々に決めることができる²⁷⁾。

本装置を用いて 缶用材料の TFS（水和酸化クロム・金属クロム 2 層めっき鋼板）の水和酸化クロム層の皮膜の厚さ分布を測定した結果を Fig. 5 に示した。試料 A は接着性の不良だったもの、B は優れた接着性を示した

Fig. 6 Thickness d of the passive and transpassive films as a function of distance L from the point A to the point B in the microstructure shown in the upper part²⁶⁾.

ものである。これから両者の水和酸化クロム皮膜の厚みの分布に大きな差があり、接着性の良好な TFS は均一な厚さ分布を有していることが分かる²⁷⁾。

ところで顕微エリブソメトリは最初小玉により鉄の孔食に適用され²⁴⁾、杉本らによって発展させられた^{25, 26)}。小玉は塩素イオンを含む硫酸塩溶液中でピットのまわりに $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈殿皮膜が生成することを観察してい

る。杉本らは偏光反射像を拡大観察するタイプのエリプソメトリを試作し、これをオーステナイト・フェライト2相ステンレス鋼の不働態皮膜に適用している²⁶⁾。

Fig. 6 は結果の一例で、これから不働態皮膜は下地の結晶粒によってその厚さが異なり、一般にフェライト(α)粒がオーステナイト(γ)粒より酸化膜が厚くなりやすいこと、そのため α 相と γ 相の境界で酸化膜に大きなギャップを生じることが分かる。EPMAによるマイクロ分析によると、 α 粒にくらべ γ 粒のNi含有量は平均して高く、また既に述べたように通常型エリプソメトリによればNi量の高いもののほど皮膜が薄くなることから、 γ 粒で皮膜が薄いのはNi濃度の違いによるものと推定された。杉本らは更にこの方法を、オーステナイト系ステンレス鋼の孔食に適用し、不働態皮膜の厚みは結晶粒によって差があること、孔食は膜厚に差のあるところから発生するが、膜厚の大きさは必ずしも対応しないことを明らかにしている。またピットの周辺では皮膜が一時的に薄くなることを観察している²⁸⁾。

4. 塗膜下腐食への応用

4.1 塗膜下腐食の特徴

塗膜下腐食については古くから多くの研究があり、その剥離のメカニズムについても、種々の手法並びにいろいろな観点から研究されてきた²⁹⁾。いうまでもなく塗膜の防食作用は水、酸素、イオン等の腐食因子を金属面から遮断する作用にあるが、このうち水分子は比較的早く透過し、塗膜はその拡散の抵抗に成り得ないことが知られている。塗膜の電気抵抗の高いものほど防食効果が大きいことから、イオンの拡散が律速であるとする電気化学説が Mayne³⁰⁾ 以来主流を占めてきたが、最近の合成

樹脂塗料では酸素の拡散に大きな抵抗を示すものが多い、むしろ酸素の拡散が腐食を律すると思われるようになってきた³¹⁾。

塗膜下腐食の特徴は反応生成物の移動や拡散が制限されることで、これが2次的な化学変化をもたらし、塗膜剥離の原因となる。塗膜下腐食のアノード反応は鉄の溶解($\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$)であるが、カソード反応は環境によって異なり、大気中では酸素の還元($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 4\text{OH}^-$)、缶詰内のような酸素のない酸性溶液中では水素の還元($2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$)または酸化膜の還元($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H} + 2\text{e} = 2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$)が起こる。最も一般的な大気腐食では酸素還元によってアルカリが生成し、カソード部のpHが上昇する結果、塗膜ふくれを生じて剥離する。このようなカソード剥離は環境に電解質溶液が充分存在する塩水浸漬や塩水噴霧条件で生じ易い。このような場合の塗膜剥離に関して、剥離界面のESCAの解析を中心とした多くの報告がある³²⁻³⁴⁾。これによると生成アルカリによって塗膜を構成している化学結合(エステル結合や尿素結合など)が切断され、低分子化することが剥離の主原因といわれる。

4.2 エリプソメトリの塗装板への適用と剥離の新機構

Kruger と Ritter は鉄の表面に透明な塗膜を塗布し、これを塩水に浸せきした状態でエリプソメトリを適用し、塗膜剥離が塗膜のアルカリ分解ではなく、下地の酸化膜のアルカリ溶解で起こるとする新しい説を打ち出している³⁵⁻³⁸⁾。**Fig. 7** は彼らの用いた試料ホルダーで³⁵⁾、鉄試片をエポキシ樹脂に埋め込み、研磨面を試料面として、この上にコロジオン(ニトロセルロースラッカ)を一定厚みになるよう塗布し、これを腐食セル内に

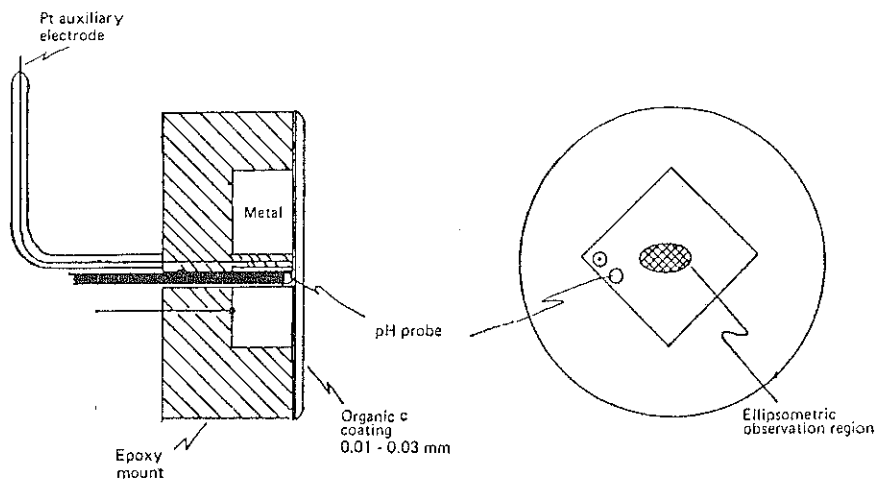


Fig. 7 Details of the mounted iron specimen³⁵⁾.

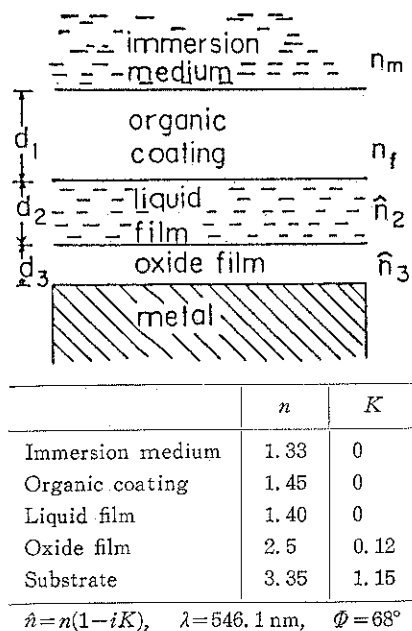


Fig. 8 Three-film system and parameters for computer modeling³⁵⁾.

取り付け、塗膜を通して光を照射することによって、その反射光を解析している。鉄試片には裏面から小孔をあけ、ここからマイクロ pH メータを挿入して腐食の進行に伴うカソード部の pH 変化が捉えられるようにしている。さらにリード線をとって電位変化を測定できるようにしている。塗装面には小さな傷をつけ、アノードとした。解析に用いた塗装系のモデル及びパラメータを Fig. 8 に示す³⁵⁾。この系では塗膜と酸化膜との間に薄い水膜の存在が仮定されている。このモデルを用いて水膜厚みと酸化膜厚みを変えた時の Δ の変化を計算すると、水膜の場合 $\partial\Delta/\partial d_2 = -0.31 \text{ deg/nm}$ 、酸化膜の場合 $\partial\Delta/\partial d_3 = -2.8 \text{ deg/nm}$ となり、水膜厚みの変化による Δ の変化は酸化膜のそれに比べ無視できることが分かる。予備テストとして金の表面に同一塗装を施したものを塩水に 30 時間まで浸せきした結果によると、 Δ の変化はわずか 1 度であり、一方 Ψ の変化はほとんど認められなかった。 Δ で 1 度の変化 (減少) は、約 30 Å の水膜の形成に相当する。コロジオンを塗装した鉄における結果を Fig. 9 に示した。浸せき時間と共に Δ の上昇と Ψ の減少とが対になって起こり (ステージ I),

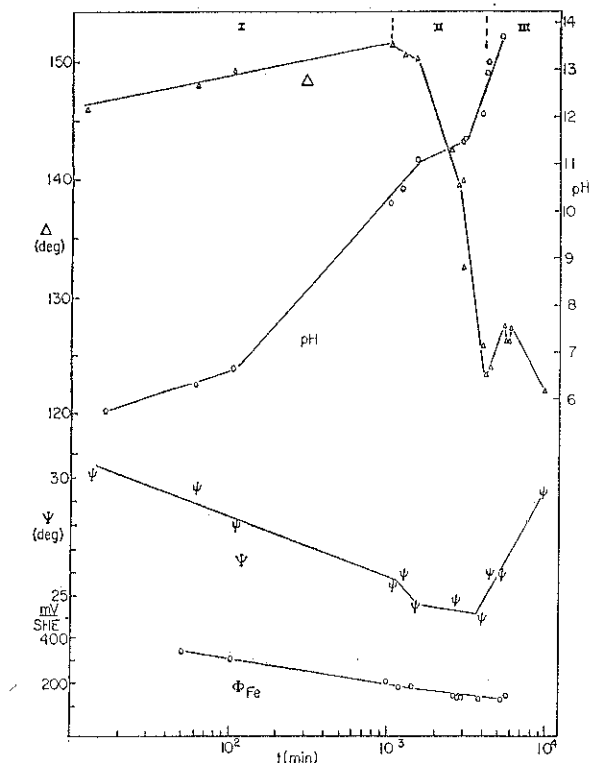


Fig. 9 Δ , relative phase retardation, Ψ relative amplitude reduction, pH and Φ_{Fe} , potential of the iron surface vs standard hydrogen electrode (S. H. E.) vs time for Fe with collodion in 0.05 M NaCl³⁵⁾.

ついで Δ の急激な減少と Ψ の低下が起こる (ステージII)。一方 pH は浸せき時間とともに急激に上昇し、最終的には 13.5 にまで達している。ステージIIでの Δ の上昇と Ψ の低下はコロジオンのみでなく、他の塗料、すなわちポリスチレン、アクリル塗料 (常温硬化及び焼付硬化) 及びポリブタジエン塗料 (焼付硬化) のいずれにも観察され³⁸⁾、塗膜下で起こる初期過程に共通の現象と考えられた。ステージIにおける変化 (Δ 上昇, Ψ 低下) は、裸の鉄酸化膜を NaOH 溶液中でカソード還元溶解したときの変化と全く同じであることから、アルカリの生成によって空気酸化膜の溶解が起こっているものと推定された³⁸⁾。極大を経た後の Δ の急落とそれと協調して起こる Ψ の低下は (ステージII)、金属の表面の粗度が増大するときに生じる典型的な変化であることから、ステージIで剝離した酸化膜が島状に残存し、同時に鉄素地のアルカリ溶解による表面粗化の過程 (及び一部酸化膜の成長) に対応すると解釈された。ステージIIIになると再び Δ と Ψ が反対方向に変化 (Δ の低下, Ψ の上昇) するのは、酸化膜厚の増大を示している。表面粗化と酸化膜の増大は試験後の塗膜を剝離

して確認された。

このような結果を基に、Ritter らは塗膜剝離のメカニズムを Fig. 10 のような模式図で表している³⁷⁾。すなわち始めカソード部はアノード部 (塗膜欠陥) からやや離れたところに形成し、カソードで酸素の還元、アノードで鉄の溶解が起こる。アノードでは Fe^{2+} の正荷電のため電気的中性条件から、環境 (食塩水) から Cl^- が拡散してきて濃縮する。残された余剰の Na^+ は OH^- の存在するカソードに拡散、蓄積する。アノードでの Cl^- の濃縮は微量化学分析で、カソードでの Na^+ の存在は Dickie らの ESCA の実験で確認されている³⁴⁾。図に見られるように、カソードでは Fe が HFeO_2^- として溶解し、表面粗さが増大すると共に、脱水和 ($2\text{HFeO}_2^- \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$) によって Fe_2O_3 として沈殿し、酸化膜が厚くなる。アノードとカソード間の塗膜下界面はアルカリとこの酸化物とによって弱められ、ついにはブレイクして短絡し、溶液は中和される。(このことはある時間経過後に pH が 13.5 から 7 にまで急落することからわかる) 一旦短絡するとこの外側に再びカソードができて腐食が継続する。

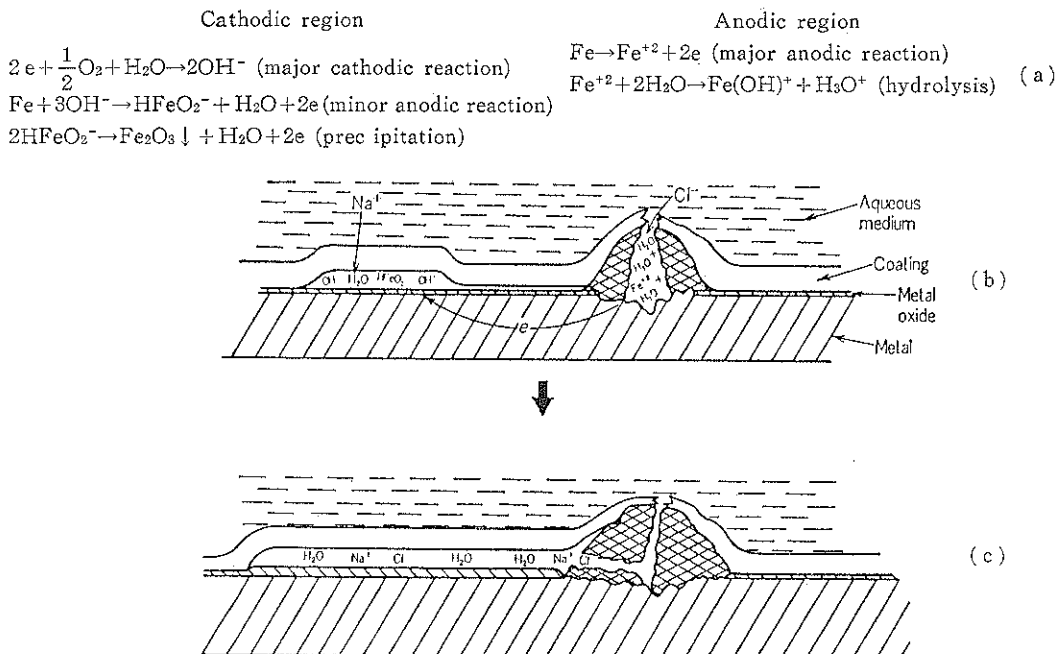


Fig. 10 (a) A summary of the equations proposed for subcoating events leading to surface roughening, oxide film thickening and the promotion of Cl^- ion accumulation. (b) Schematic showing Cl^- ion entry into the hollow cone of anodic corrosion products in the presence of a remote cathode. (c) Schematic suggesting one mode of anodic-cathodic "break-through"³⁷⁾.

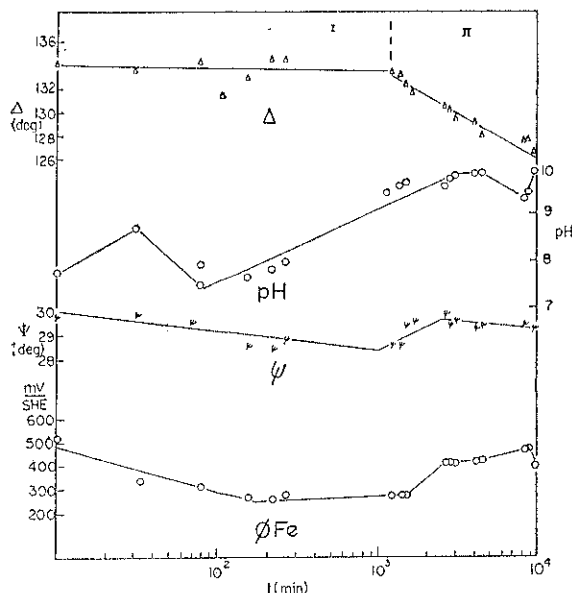


Fig. 11 Δ , ψ , pH and Φ_{Fe} vs time for Fe with collodion and K_2CrO_4 islands in 0.05 M NaCl³⁶⁾.

Ritter らはこの方法で塗膜中の防錆顔料の効果についても調べている³⁶⁾。Fig. 11 に K_2CrO_4 を添加したコロジオン膜についての結果を示す。Fig. 9 に比べて初期の Δ の上昇がなく、またステージⅡの Δ の低下が緩るやかになっていること、10000 分近く経過してもステージⅢに相当する変化が現れてないことが特徴である。また pH の上昇も高々 10 程度に抑えられていることが分かる。この結果は K_2CrO_4 の存在により、表面の粗化と酸化膜成長が抑制されていることを示している。すなわち CrO_4^{2-} の作用が、従来いわれているように鉄表面に安定な不働態皮膜を形成して鉄のアノード溶解を抑制することにあることを示している。ところで第2段階での Δ の低下は時間の対数 (t) に対して直線となっており、 $\Delta = k \log t + C$ の関係が成立する。この k の値は防錆力の効果の指標と考えることができる。種々のインヒビタを添加したときの k 値を Table 1 に示した³⁷⁾。

透明塗料を用いて塗膜下の界面を調べる本方法は、焼付硬化タイプの塗膜（熱硬化アクリルやポリブタジエンなど）では必ずしも成功していない³⁸⁾。焼付塗料では加熱硬化の際に下地酸化膜が成長すると同時に樹脂と化学反応し、界面構造が複雑に変化する結果、 Δ と ψ の変化の解釈が困難になっていることが理由に上げられている。

5. おわりに

エリプソメトリは in-situ 測定法として極めてエレガ

Table 1 Stage II rate constants for ellipsometrically measured subcoating events on collodion coated iron in 0.05 M NaCl³⁶⁾.

Summary of ellipsometric rate constants for stage II events semilogarithmic behavior assumed
 $d\Delta = k \log t + c$

Specimen	Immersion medium	k (deg)
Uncoated Fe	Saturated NaOH	76
Coated Fe	0.05 M NaCl	83
Coated Fe with deliberate holiday	0.05 M NaCl	73
Coated Fe with phosphate chromate surface pre-treatment	0.05 M NaCl	76
Coated Fe with K_2CrO_4 "islands"	0.05 M NaCl	8
Coated Fe with $ZnCrO_4$ "islands"	0.05 M NaCl	35
Coated Fe with ZTOC* dispersed in coating	0.05 M NaCl	58
Coated Fe with K_2CrO_4 dispersed in coating	0.05 M NaCl	42
Coated Fe with $SrCrO_4$ located between two layers of collodion	0.05 M NaCl	56

*Zinc tetraoxochromate $[Zn(OH)_2]_4 \cdot ZnCrO_4$

ントな手法であり、今日では既に完成された技術と考えられている。表面状態のマイクロ測定が可能な顕微エリプソメトリの出現は腐食の研究に新しい領域を開拓した。一方従来型エリプソメトリの塗膜下腐食への応用は新しい塗膜剝離メカニズムを生み、素材開発の上に新たな視点を与えるものとして注目されている。塗装系への適用は表面粗さの変化等によって解析が難しく、現時点では物質定数の決定にまで至っていないが、マクロセルを形成する塗膜下腐食への顕微エリプソメトリの適用は今後の興味あるテーマの一つと考えられる。

文 献

- 1) 工藤清勝, 岡本 剛: 材料 **17**, 656 (1968).
- 2) R. H. Muller: "Optical Technique in Electrochemistry", Advance in Electrochemical Engineering, vol 9, ed. R. H. Muller (John Wiley & Sons, New York, 1973) p. 163.

- 3) W.K. Paik: "Electrochemistry", Physical Chemistry Series one, vol. 6, ed. J.O.M. Bockris (Butterworth, London, 1973) p. 239.
- 4) S.S. So: Surf. Sci. **56**, 97 (1976).
- 5) R.J. Archer: J. Opt. Soc. Am. **52**, 970 (1962).
- 6) 大塚俊明: 日本金属学会報 **20**, 614 (1981).
- 7) H. A. Barrett and R. Parsons: Sympo. Faraday Soc., No. 4, 72 (1970).
- 8) W. K. Paik and J.O.M. Bockris: Surf. Sci. **28**, 61 (1971).
- 9) L. Tronstad: Z. Phys. Chem. A **142**, 241 (1929); Trans. Faraday Soc. **29**, 502 (1933).
- 10) L. Tronstad and C.W. Borgmann: Trans. Faraday Soc. **30**, 349 (1939).
- 11) A.B. Winterbottom: J. Iron & Steel Inst. **165**, 9 (1950).
- 12) J. Kruger: J. Electrochem. Soc. **108**, 503 (1961).
- 13) J. Kruger: J. Electrochem. Soc. **110**, 654 (1963).
- 14) J.O.M. Bockris, A.K.N. Reddy and B. Bao: J. Electrochem. Soc. **113**, 1258 (1966).
- 15) 野田哲二, 工藤清勝, 佐藤教男: 日本金属学会誌 **37**, 951, 1088 (1973).
- 16) N. Sato and K. Kudo: Electrochim. Acta **16**, 447 (1971).
- 17) N. Sato, T. Noda and K. Kudo: Electrochim. Acta **19**, 471 (1974).
- 18) N. Sato and K. Kudo: Electrochim. Acta **19**, 461 (1974).
- 19) N. Sato, K. Kudo and T. Noda: Z. Phys. Chem., N.F. **98**, 271 (1975).
- 20) 工藤清勝, 佐藤教男: 防食技術 **21**, 24 (1972).
- 21) K. Sugimoto and S. Matsuda: Mater. Sci. Eng. **42**, 181 (1980).
- 22) N. Hara and K. Sugimoto: Trans. Japan Inst. Metals **24**, 236 (1983).
- 23) 菊池利裕, 松田史朗, 杉本克久: 腐食防食 **85**, A 302 (1985).
- 24) 小玉俊明: 電気化学 **42**, 344 (1974).
- 25) 杉本克久: 鉄と鋼 **70**, 637 (1984).
- 26) K. Sugimoto and S. Matsuda: J. Electrochem. Soc. **130**, 2323 (1983).
- 27) 山本正弘, 浅井恒敏, 前田重義: 金属表面技術 **39**, 452 (1988).
- 28) 萩原吉章, 松田史朗, 杉本克久: 日本金属学会昭和58年度秋期大会講演概要 (1983) p. 456.
- 29) 前田重義: 鉄と鋼 **69**, 1388 (1983).
- 30) J.E.O. Mayne: Official Digest **24**, 127 (1952).
- 31) S. Guruviah: J. Oil & Color Chem. Asso. **53**, 669 (1970).
- 32) J.S. Hammond, J.W. Holubka and R.A. Dickie: J. Coat. Technol. **51**, No. 655, 45 (1979).
- 33) J.W. Holubka, J.S. Hammond and R.A. Dickie: J. Coat. Technol. **51**, No. 670, 52 (1980).
- 34) J.S. Hammond, J.W. Holubka, J.E. Devries and R.A. Dickie: Corros. Sci. **21**, 239 (1981).
- 35) J.J. Ritter and J. Kruger: Surf. Sci. **96**, 364 (1980).
- 36) J.J. Ritter and J. Kruger: "Corrosion Control by Organic Coating", ed. H. Leidheiser Jr. (NACE, Houston, TX, 1981) p. 28.
- 37) J.J. Ritter and M.J. Rodriguez: Corro. NACE **38**, 223 (1982).
- 38) J.J. Ritter: J. Coat. Technol. **34**, No. 695, 61 (1982).