

ラマン散乱分光法による SUS304L酸化皮膜の解析

松田 恭司*・日野谷 重晴*・山中 和夫*

Characterization of Oxide Layers on SUS304L Stainless Steel by Raman Spectroscopy

Yasushi MATSUDA, Shigeharu HINOTANI and Kazuo YAMANAKA

Synopsis : Raman spectroscopy was applied to the characterization of the thin oxide layers produced on SUS304L stainless steel in Ar gases of several purities at 1273K and it was revealed that measurement of the incident angle dependency of Raman spectra from oxide layers makes it possible to identify the outer and inner regions of the two oxide layers on SUS304L. The oxide layer, produced in high purity Ar gas at 1273K-120s, consisted of MnCr_2O_4 spinel type oxide. The oxide layer produced in 99.5%Ar+0.5% O_2 gas showed a double-layer structure, and the outer and the inner were identified with FeCr_2O_4 and Cr_2O_3 respectively. The frequency shift of Raman spectra from the powder standards has been shown to be induced by the compressive stress in the oxide layers on stainless steel, and the amount of compressive stresses was estimated.

Key words : Raman spectroscopy ; stainless steel ; MnCr_2O_4 ; FeCr_2O_4 ; Cr_2O_3 ; oxidation.

1. 緒言

近年、ステンレス鋼の腐食抑制効果の向上を目的とし、あらかじめその表面に酸化皮膜を生成させる研究が進められている。その処理方法として、乾式、湿式などの酸化処理が試みられ、さまざまな腐食環境下に対し、その最適処理条件について検討されている¹⁾²⁾。この時、生成させた皮膜の組成、構造および膜厚などと、腐食抑制効果との関係が重要になる³⁾⁴⁾。

従来、これらの酸化皮膜や腐食生成物の構造解析法としては、主に、X線回折や電子線回折法などが用いられてきた²⁾⁵⁾。しかし、最近、ラマン散乱分光法が適用されるようになった⁶⁾。この手法によれば、数十nm程度の酸化皮膜の同定や、特に、構造を持ち構成元素の異なる物質の判別が容易であることから、酸化皮膜の解析法の一つとして、注目されている^{7)~11)}。

しかしながら、ラマン散乱分光法では、いまだ標準スペクトルが、不十分であり、その適用範囲は限られた物質だけであることから、ステンレス鋼などの酸化皮膜や腐食生成物の解析への応用例は、従来法に比べかなり少ない。また、ラマンスペクトルでは、皮膜の結晶性や残留応力の状態などが敏感に反映されるため、高温酸化皮膜や浸漬試験などによる腐食生成物から得られるスペクトルは、粉末試

料などから得られた標準スペクトルのピーク位置や形状と必ずしも一致しない。したがって、酸化皮膜の解析には、オージェ電子分光法 (AES)、光電子分光法 (ESCA) やイオンマイクロアナライザー (IMMA) などの元素分析法の結果との照合が必要とされているのが現状である¹⁰⁾¹¹⁾。

本報告では、酸化皮膜から得られるスペクトルと標準スペクトルとのピーク形状との差異を明らかにし、その要因について調査した。これにより、SUS304Lステンレス鋼のArガス雰囲気での高温酸化処理により生成した多層構造の表面酸化物の解析を行った。また、皮膜からのラマンスペクトルのピーク位置は、標準に対し高波数側へシフトしており、この現象が皮膜中の圧縮応力に起因することを示した。

2. 実験方法

2・1 供試材

供試材として、Table 1に示す化学成分を有するSUS304Lステンレス鋼を用いた。外径19.05mmφ、肉厚1.90mmの管材から、長さ40mmの試験片を切り出したものと、応力測定用試料としては、幅15mm×長さ75mm×厚さ2mmの試験片を用意し、表面を、エメリー紙 (1000番) で研磨し、アセトンで脱脂した。

Table 1. Chemical composition of the steel. (wt%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu
0.03	0.53	1.52	0.023	0.001	10.46	18.77	0.07

酸化皮膜処理は、通常のニクロム線ヒーターを用いた管状加熱炉で行った。酸化手順としては、まず、真空度 1×10^{-4} Pa中で試料を加熱し、所定の温度に達した後、Arガスを導入した。この時、加熱炉の真空度は、 5×10^2 PaのArガス雰囲気中に制御した。温度は1273K、保持時間は120sとした。Arガスの純度は、①99.999、②99.99、③99.9%および④99.5%Ar+0.5%O₂の4種類を用いた。

2・2 ラマン散乱分光測定

ラマン散乱分光法は、入射光源としてAr⁺レーザー($\lambda = 514.5$ nm)を用い、ビーム径は100 μ m ϕ とした。入射光出力は試料の温度上昇⁹⁾を考慮し、試料表面で30mW以下に設定した。分光測定は、ゼロ分散配置のフィルター分光器を装備したラマン分光光度計(日本分光工業(株)製NR-1100型)で行った。測定配置は、90°および180°後方散乱配置であった。ラマンスペクトルの解析は、まず各種酸化物の粉末試料(Cr₂O₃, FeCr₂O₄, MnCr₂O₄など)のスペクトルを測定し、これらを標準とし、参照することにより行った。なお、用意した各種酸化物の粉末試料は、X線回折により所定の酸化物であることを確認した。

ラマンスペクトルのピーク位置の応力による変化の測定は、顕微ラマン分光測定システムで行い、波数精度及び測定時間の短縮を考慮して、マルチチャンネル検出器(MCD)を用いた。

2・3 元素分析と電子顕微鏡観察

イオンマイクロアナライザー(IMMA, ARL製)により二層構造を持つ皮膜の深さ方向分析を行った。入射イオンは、N₂イオンを用い、加速電圧は、20KVであった。

透過電子顕微鏡(TEM, 日本電子製200CX)を用いて試料断面の微視的構造の観察と制限視野電子線回折による結晶構造の解析を行った。TEM観察用の薄膜試料作製は、イオンミリングで行った。

3. 結果および考察

3・1 皮膜構造解析

各種酸化物の粉末試料のラマンスペクトルとそのピーク位置を、それぞれ、Fig.1とTable 2に示す。Cr₂O₃とFeCr₂O₄の粉末試料のスペクトルについては、ピーク形状およびピーク位置ともに、McCartyらによる報告¹¹⁾¹²⁾と同様のスペクトルが再現された。しかし、MnCr₂O₄の粉末試料のラマンスペクトルでは、507cm⁻¹, 619cm⁻¹および680cm⁻¹に3本の明確なピークが観測されており、このスペクトルの形状は、Farrowらによる報告¹³⁾とは異なっている。Farrowらの報告では、MnCr₂O₄のラマンスペクトルは、680cm⁻¹のピー

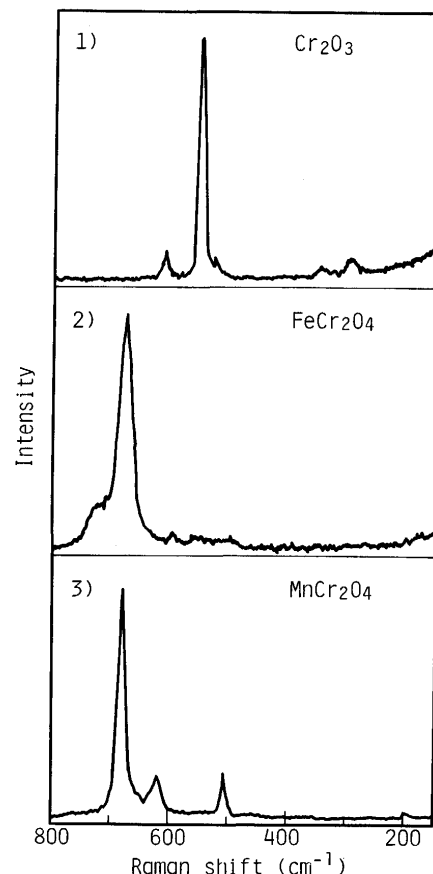


Fig. 1. Raman spectra of standard oxides.

Table 2. Raman bands of standard oxides.

	Frequency (cm ⁻¹)
Cr ₂ O ₃	302(w), 352(w), 529(w), 554(s), 616(w)
MnCr ₂ O ₄	196(w), 507(w), 621(w), 680(s)
FeCr ₂ O ₄	600(w), 681(s)

s: strong w: weak

クと500~600cm⁻¹付近の半値幅の広いピークの2本であったが、今回の測定では、新たに619cm⁻¹に明確なラマン活性バンドが見いだされた。また、500~600cm⁻¹付近でのスペクトル形状においてもFarrowらの報告とは異なり、今回得られたスペクトルでは、507cm⁻¹に最大値を持ち、半値幅の小さい明確なピークの形状をなしていた。

次に、4種類のArガス雰囲気中における熱処理により生成したSUS304L鋼の酸化皮膜のラマンスペクトルのArガス純度による変化をFig. 2に示す。Fig. 1に示した粉末試料のスペクトルと対比すると、Arガス純度99.99%以上では、MnCr₂O₄、純度99.9%では、MnCr₂O₄+Cr₂O₃の酸化皮膜が生成していることが判明した。それぞれのピークの半値幅はかなり狭く、皮膜を形成する酸化物は結晶化していることがわかる。皮膜のMnCr₂O₄を示すスペクトルに、3本の明確なピークが観測されており、Farrowらによる報告¹²⁾よりも、むしろ今回測定した粉末試料のスペクトルによく

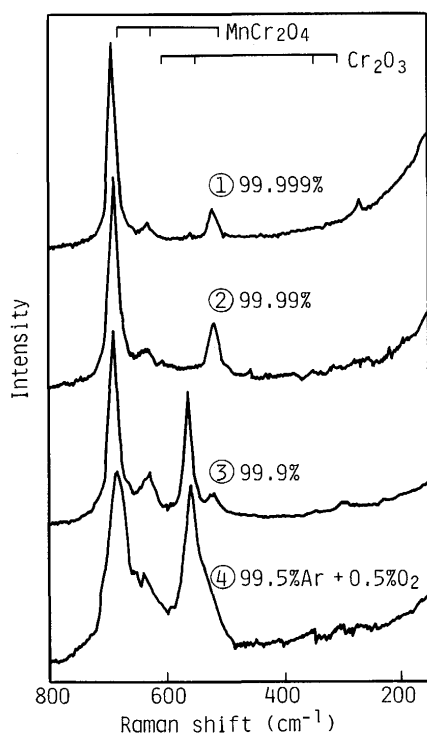


Fig. 2. Raman spectra of oxide layers formed on SUS304L steel in Ar gases of several purities at 1273K.

一致していた。また、99.5%Ar+0.5%O₂ガス雰囲気では、FeCr₂O₄+Cr₂O₃の皮膜が生成していた。FeCr₂O₄およびCr₂O₃を示すピークの半値幅は標準試料および他の高純度Ar中熱処理材の皮膜のピークに比べ大きかった。また、皮膜中のMnCr₂O₄、Cr₂O₃、およびFeCr₂O₄を示すラマンスペクトルにおいて、いずれのピーク位置も、標準のピーク位置に比べ全体的に高波数側へシフトしていた。

そこで、皮膜中の酸化物のラマンスペクトルの中で最も強い強度を持つピークに着目してそれらのピーク位置を調べた。ピーク位置をTable 3に示す。どのピークも標準に対し高波数側へシフトしていたが、そのシフト量については、純度99.9%以上のAr中で熱処理したものに比べ、99.5%Ar+0.5%O₂中で酸化処理したもののほうがシフト量は小さかった。ラマンピークの高波数側へのシフトは、酸化皮膜が圧縮応力の状態にあることを示唆した¹⁹⁾が、詳細については後述する。

3・2 二層構造の解析

ステンレス鋼に生成する、酸化皮膜には多層構造を持つ

Table 3. Main Raman bands of standard oxides and several oxide layers formed on SUS304L steel. (cm⁻¹)

No.		Cr ₂ O ₃	MnCr ₂ O ₄	FeCr ₂ O ₄
①	Standard sample	554	680	681
①	99.999%Ar	—	691	—
②	99.99%Ar	—	691	—
③	99.9%Ar	563	691	—
④	99.5%Ar+0.5%O ₂	558	—	684

ものが多い¹³⁾。その解析には、AES、ESCAやIMMAなどが用いられ、スパッタリングを行いながら深さ方向の元素分布を調べることにより上層、下層の皮膜構造が解析されている。今回、ラマン散乱分光法を用い、非破壊で、二層構造の皮膜の上層と下層の区別を試みた。ステンレス鋼の酸化皮膜を形成するFeやCrなどの酸化物のように、測定波長領域で吸収帯がある場合¹⁵⁾¹⁶⁾、入射光および散乱光は結晶内で減衰する。従って、上層の酸化層での入射光の減衰により下層へ到達する光の強度は小さくなる。さらに下層で散乱された光の強度は上層で減衰された後検出されるため、上層で散乱された光の強度にくらべ、より小さくなる。入射光に対し、180°後方散乱配置で測定した場合入射角を変化させることにより、入射光と散乱光の上層での光路長を変化させ減衰量を変化させることができる。したがって、ラマンスペクトルの入射角による変化から、上層と下層の物質の区別が可能である。

99.5%Ar+0.5%O₂ガス雰囲気中で熱処理した試料について入射角 θ (θ :測定試料表面に対する法線となす角)を変化させ、スペクトルの変化を測定した。この時、180°後方散乱配置で測定し、結果をFig. 3に示した。皮膜のスペクトル中のFeCr₂O₄とCr₂O₃とを示すピークの相対強度($I_{Cr_2O_3}/I_{FeCr_2O_4}$)は、 $\theta=0^\circ$ で0.93、 $\theta=45^\circ$ で0.77、 $\theta=75^\circ$ で0.6と入射角 θ が大きくなると小さくなった。ここで、FeCr₂O₄は685cm⁻¹、Cr₂O₃は、556cm⁻¹のピークの強度をそれぞれ $I_{FeCr_2O_4}$ 、 $I_{Cr_2O_3}$ とした。皮膜中の酸化物に配向性がない場合、入

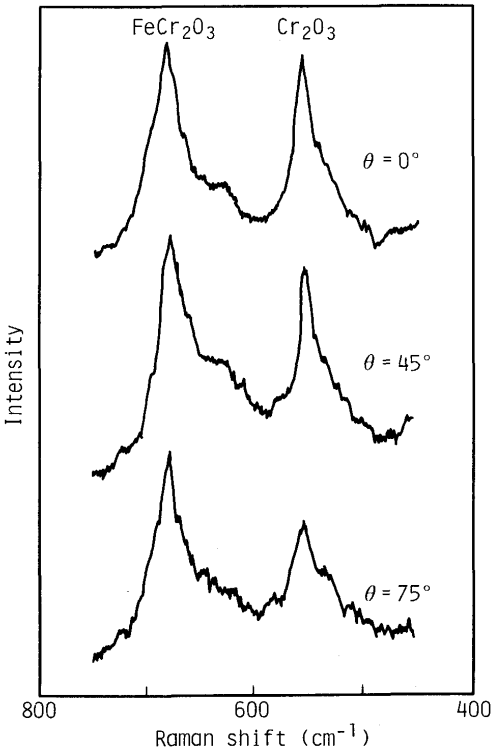


Fig. 3. Incident angle dependence of Raman spectra for oxide layers formed on SUS304L steel.[99.5%Ar+0.5%O₂, 1273K×120s]

射角を大きくすると上層での光路長が長くなり、上層での光の減衰量が大きくなるため、下層からの信号量が小さくなると考えると、上層に FeCr_2O_4 、下層に Cr_2O_3 が生成した二層構造の皮膜であると推察できる。

次に、この試料のIMMAによる深さ方向元素分析結果をFig.4に示す。表面近傍では、FeとCr、内部ではCrがリッチな層が見られた。また、酸素の強度が母材の強度と同レベルに達した時間とスパッタリング速度(約0.5nm/s)から、酸化皮膜の厚みを試算すると約500nmであった。この酸素とFeとCrの深さ方向プロフィールとを照合すると、表面は、FeとCrの酸化物層、内部はCrの酸化物層であることがわかり、ラマン分光法による結果と良い一致を示している。

このように、レーザーの入射角を変化させることにより、二層構造の酸化皮膜の上層、下層の判別が可能であることが確認できた。

次に、99.9%Arガス雰囲気中で生成させた酸化皮膜について同様の測定を行った。皮膜のラマンスペクトルの入射角による変化をFig.5に示した。ここで、 MnCr_2O_4 は、 691cm^{-1} 、 Cr_2O_3 は、 558cm^{-1} のピークの強度をそれぞれ $I_{\text{MnCr}_2\text{O}_4}$ 、 $I_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ とすると、相対強度($I_{\text{Cr}_2\text{O}_3}/I_{\text{MnCr}_2\text{O}_4}$)は、 $\theta=0^\circ$ で0.66、 $\theta=75^\circ$ で0.83と入射角 θ が大きくなると大きくなった。皮膜中の酸化物の配向性が小さい場合、光の減衰を同様に考慮すると上層が Cr_2O_3 、下層が MnCr_2O_4 の皮膜であると推察できる。

この試料の断面TEM像を観察し、その結果をFig. 6に示した。この皮膜の厚みは、約70nmであり、数十nmの結晶粒で形成されている(Fig. 6-1)。ラマン散乱分光法では、この程度の膜厚でも十分な測定感度があるといえる。皮膜の電子回折パターンは、スピネル型とコランダム型の構造の両方を示していた(Fig. 6-2)。コランダム型の構造を示す回折スポットで結像した暗視野像で、上層の一部の結晶粒が明るくなっていた(Fig. 6-3)。この結果、上層はコランダム型の酸化物 Cr_2O_3 、下層はスピネル型酸化物であることが確認でき、ラマン散乱分光法による結果と良い一致を示した。

3・3 二層構造酸化皮膜の生成メカニズム

以上のような、二層構造の酸化皮膜の生成メカニズムは

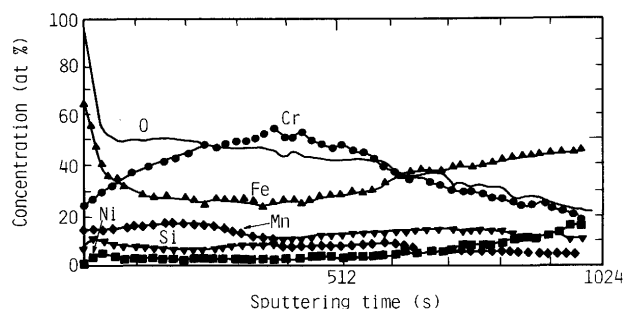


Fig. 4. IMMA analysis of oxide layers formed on SUS 304L steel.[99.5%Ar+0.5%O₂, 1273K×120s]

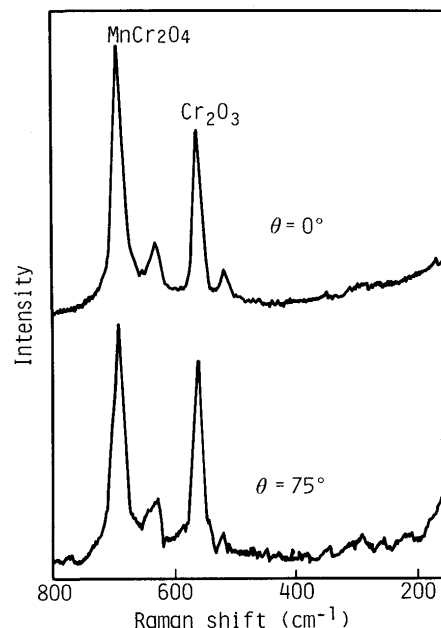


Fig. 5. Incident angle dependence of Raman spectra of oxide layers formed on SUS304L steel.[99.9%Ar, 1273K×120s]

次のように推察できる。Arガス純度99.99%以上の雰囲気での酸素の分圧は、 10^{-5} Torr以下である。このような低酸素濃度における酸化過程はWildの超高真空中における酸化過程¹⁷⁾と同等と考えられる。すなわち、低酸素濃度雰囲気中では、初期に主成分であるFeとCrのうち、酸素との親和力の大きいCrが、優先的に酸化され Cr_2O_3 を形成する。そして、鋼中に含まれる微量元素であり、酸化物中の自己拡散係数の大きいMnが表面に拡散しCrの酸化物中に入り込み MnCr_2O_4 を形成する。Arガス純度99.9%で酸素分圧は、 10^{-4} Torr程度となり、酸素濃度が増えると、Crの酸化層が厚く形成され、Mnが表面まで完全に拡散していないため、上層が Cr_2O_3 、下層が MnCr_2O_4 の二層構造を形成する。一方、0.5%以上の酸素を含むArガス雰囲気では、酸素分圧は、 10^{-2} Torr程度であり、大気酸化と同じような皮膜構造を示す。まず、主成分であるFeとCrが酸化され、酸素との親和力の大きいCrがFe酸化物を還元すると同時に酸化皮膜との界面に近い合金内部で Cr_2O_3 が析出し内部酸化層を形成する。その結果、上層が FeCr_2O_4 、下層が Cr_2O_3 の二層構造を形成すると考えられる。

3・4 残留応力の解析

Arガス純度99.99%以上の雰囲気中で、1273Kの熱処理により生成した皮膜中の MnCr_2O_4 を示すラマンスペクトルと MnCr_2O_4 の粉末試料のスペクトルとの比較をFig.7に示す。皮膜のスペクトルの3本のピーク位置は、粉末試料のピーク位置に対し、いずれも高波数側へシフトしていた。 MnCr_2O_4 のみならず、他の純度のArガス雰囲気中で生成した皮膜を構成する酸化物のラマンスペクトルのピーク位置は、 FeCr_2O_4 および Cr_2O_3 のどちらの場合も高波数側へシフトしていた

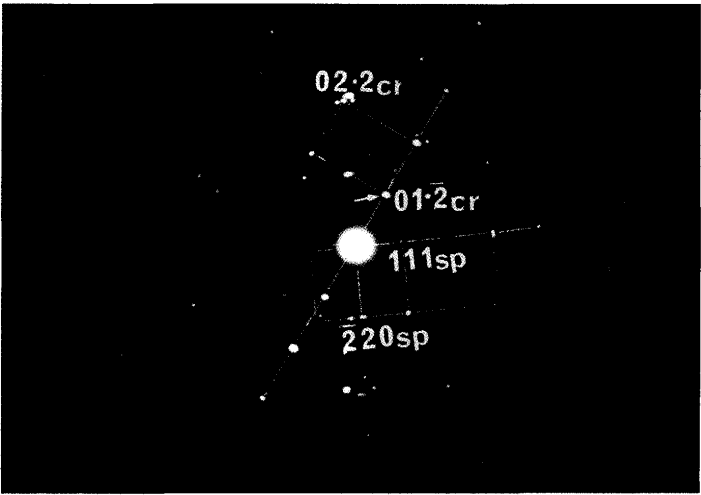
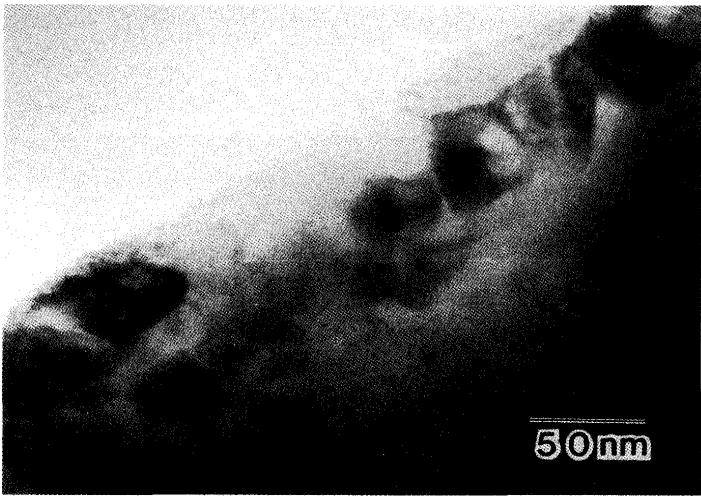


Fig. 6. TEM observation for a cross section of oxide layers formed on SUS304L steel.[99.9%Ar, 1273K×120s]

(Table 3)。したがって、これらの皮膜は、いずれも圧縮応力の状態にあると考えられる。

結晶に外部から応力が加わると、格子振動の振動数は、その応力値に比例して変化することは知られている。この振動数の変化と応力値との関係は、格子力学から導かれる¹⁸⁾¹⁹⁾。すなわち、一定温度Tにおいて、結晶に応力 δP が加わった時、その結晶のラマン活性モードの振動数 ω_1 の変化量 $\delta\omega_1$ は、式(1)で示すように、弾性コンプライアンス κ に比例する。

$$(\delta\omega_1/\delta P)_T = \kappa \cdot \gamma_1 \cdot \omega_1 \dots\dots\dots (1)$$

ここで、比例定数 γ_1 は、モードグリュナイゼン定数と呼ばれ、それぞれの振動モード固有の値を持つ。したがって、結晶に加わった応力値は、着目した振動モードのモードグリュナイゼン定数がわかれば決定することができる。

しかし、酸化物の中には $MnCr_2O_4$ 等の様に、モードグリュナイゼン定数が未知である物も多い。また、酸化皮膜中の酸化物の弾性定数は、単結晶から得られた定数とは異なるという報告²⁰⁾もあり、定量的な取扱いが困難である。そこで、式(1)を用い、ある振動モードの圧力依存性を測定することにより、 $\kappa \cdot \gamma_1$ 値を求め、応力値を決定することを試みた。

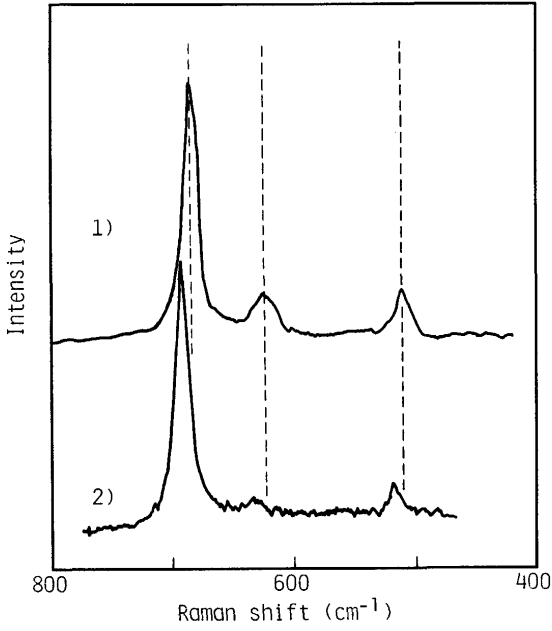


Fig. 7. Comparison of Raman spectra.
1) $MnCr_2O_4$ standard oxide.
2) $MnCr_2O_4$ layer formed on SUS304L steel.
[99.999%Ar, 1273K×120s]

4点曲げ法により酸化皮膜のついたSUS304L鋼の板状試験片に一軸の引張応力を負荷した状態で、ラマンスペクトルのピークのシフト量を調べた。基板のSUS304L鋼の厚みに比べ、皮膜の厚みはかなり小さいことから、皮膜に加わった応力値は、基板に加えた応力値と同等と近似した。この時、 MnCr_2O_4 を示すピークで散乱強度の最も強い振動モード(粉末試料 680cm^{-1} 、皮膜 691cm^{-1})のピーク位置に着目し、応力値 σ とシフト量 $\Delta\omega$ との関係を求めた。

酸化皮膜中の MnCr_2O_4 のラマンスペクトルの 691cm^{-1} のピーク位置の、応力による相対変化量をFig.8に示した。 691cm^{-1} のピーク位置は、引張応力を加えることにより低波数側へほぼ直線的にシフトした。この傾きから、 $k\gamma_1$ 値を求めると $-0.35 \times 10^{-12} (\text{cm}^2/\text{dyne})$ となった。酸化皮膜は高温で生成し、冷却の過程で基板との熱膨張率の差で残留応力が発生するので、酸化皮膜には、二軸応力が加わっていると考えられる。したがって、粉末試料とのシフトの差の 11cm^{-1} から見積ると、残留応力の値は、 $2.3 \times 10^9 \text{Pa}$ の圧縮応力となる。

一方、SUS304L鋼と酸化皮膜との熱膨張係数差による応力値を見積ると、酸化熱処理温度と室温との差 ΔT を与えた時に酸化物中に発生する応力値を σ_1 とすると次式のように示される。

$$\sigma_1 = E_0 \cdot (\alpha_M - \alpha_0) \cdot \Delta T$$

ここで、 α は本実験の温度範囲の平均熱膨張係数、 E は弾性定数である。添え字のMとOは、それぞれ金属と酸化物を意味する。

SUS304L鋼および酸化物の線膨張係数として、それぞれ $17.3 \times 10^{-6}/\text{K}$ 、および Cr_2O_3 の値である $8.7 \times 10^{-6}/\text{K}^{21)}$ を用いた。 ΔT は 975K 、酸化物の弾性定数は Cr_2O_3 の値として $1.7 \times 10^{12} (\text{dyne}/\text{cm}^2)$ を(2)式に代入した。その結果、酸化皮膜の残留応力は、 $1.4 \times 10^9 \text{Pa}$ の圧縮応力となり、この値は、ラマン分光法による結果と良い一致を示している。したが

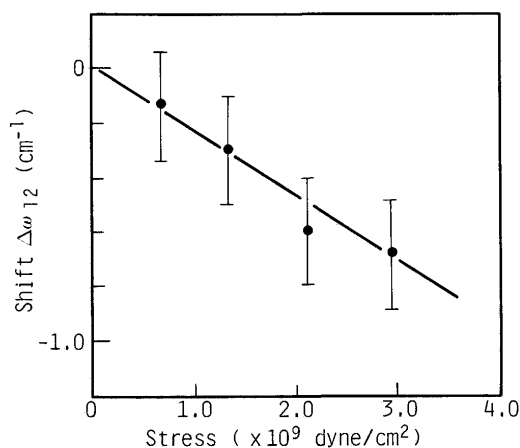


Fig. 8. Stress dependence of frequency shift of A_{1g} Raman mode in MnCr_2O_4 layer formed on SUS304L steel.[99.999%Ar, 1273K $\times$ 120s]

って、SUS304L鋼を熱処理により生成した皮膜の酸化物のラマンスペクトルのピーク位置の、標準に対する高波数側へのシフトは、基板のSUS304L鋼と皮膜の酸化物との線膨張係数差による応力に起因するといえる。

また、Table3に示したように、 Cr_2O_3 のピークに着目すると、標準に対するシフト量は99.9%Ar中で熱処理したものに比べ、99.5%Ar+0.5% O_2 中で酸化処理したもののほうがシフト量は小さかった。このことは、同じ温度で生成させたにもかかわらず、皮膜中の圧縮応力の値が、99.9%Ar中で熱処理したものに比べ、99.5%Ar+0.5% O_2 中で酸化処理したもののほうが小さいことを示している。この差の原因としては、皮膜の厚みが99.9%Ar中で熱処理したものでは70~100nm、99.5%Ar+0.5% O_2 中で酸化処理したものでは約500nmであることから、膜厚増加に伴い皮膜が多孔質化することによる圧縮応力の緩和が考えられる。

4. 結言

SUS304L鋼をArガス雰囲気中で熱処理することにより生成させた表面酸化物の解析にラマン散乱分光法を適用するにあたり、表面酸化皮膜から得られるラマンスペクトルと標準スペクトルとの差異を明らかにするとともに、酸化皮膜の構造について次の結果を得た。

1) 粉末 MnCr_2O_4 のラマンスペクトルでは、 680cm^{-1} と 507cm^{-1} の他に新たに 619cm^{-1} のラマン活性バンドが観測され、酸化皮膜中の MnCr_2O_4 のスペクトルとほぼ一致した。

2) レーザー光の試料に対する入射角を変化させることにより、二層構造の酸化皮膜の上下層の区別が非破壊で可能であった。

3) 1273Kで熱処理を施したSUS304L鋼の酸化皮膜の構造は、Arガス純度99.99%以上では MnCr_2O_4 の一層であり、純度99.9%では、上層が Cr_2O_3 、下層が MnCr_2O_4 の二層構造であった。さらに、酸素分圧が増加した99.5%Ar+0.5% O_2 ガス雰囲気では、上層に FeCr_2O_4 、下層に Cr_2O_3 が生成する二層構造を示した。

4) 酸化皮膜から得られた MnCr_2O_4 、 Cr_2O_3 、および FeCr_2O_4 を示すラマンピークの位置は、粉末試料から得られたピークに対し、いずれも高波数側へシフトしていた。これは、熱応力によって生じた圧縮の残留応力が酸化皮膜にかかっていることに起因することが確認できた。

文 献

- 1) 山中和夫：日本金属学会会報，**30** (1991)，p.140
- 2) T. Karlsson, E. Valkonen and B. Karlsson: Sol. Energy, **34** (1985)，p.417
- 3) 山中和夫，松田恭司：防食技術，**39** (1990)，p.254
- 4) 山中和夫，松田恭司：防食技術，**39** (1990)，p.614
- 5) L. Aries, M. Bakkouri, J. Roy, J.P. Traverse, R. Calsou and R. Sempere: Thin Solid Films, **197** (1991)，p.143
- 6) 大塚俊明：防食技術，**35** (1986)，p.352
- 7) R.L. Farrow, P.L. Matter and A.S. Nagelberg: Appl. Phys.

- Lett., **36** (1980), p.212
- 8) W.A. England, M.J. Bennet, D.A. Greenhagh, S.N. Jenny and C.F. Knights: Corros. Sci., **26** (1986), p.537
- 9) V.A. Maroni, C.A. Melendres, T.F. Kassner, R. Kumar and S. Siegel: J. Nucl. Mater., **172** (1990), p.13
- 10) 井上尚三, 内田 仁, 森井美佳, 小寺澤啓司: 日本金属学会誌, **54** (1990), p.1376
- 11) I.R. Beattie and T.R. Gilson: J. Chem. Soc. A, (1970), p.980
- 12) K.F. McCarty and D.R. Boehme: J. Solid State Chem., **79** (1989), p.19
- 13) R.L. Farrow and A.S. Nagelberg: Appl. Phys. Lett., **36** (1980), p.945
- 14) 本間禎一: 表面科学, **9** (1988), p.40
- 15) H.J. Grabke, D. Wiemer and H. Viefhaus: Appl. Surf. Sci., **47** (1991), p.243
- 16) I. Balberg and H.L. Pinch: J. Magn. Magn. Mater., **7** (1978), p.12
- 17) D.S. McClure: J. Chem. Phys., **38** (1963), p.2289
- 18) R.K. Wild: Corros. Sci., **17** (1977), p.87
- 19) F. Cerdeira, C.J. Buchennauer, F.H. Pollak and M. Cardona: Phys. Rev., **B5** (1972), p.580
- 20) G.J. Exarhos, W.S. Frydrych, K.F. Ferris and N.J. Hess: PB Rep [PB-89-221162], (1988), p.352
- 21) 本間禎一: 防食技術, **25** (1976), p.251
- 22) G.V. Samsonov: The Oxide Handbook., (1973), p.126 [IFI/PLENUM Press]