熱処理に伴う高純度アルミニウム中鉛の表面偏析

椿野 晴繁*・野上 敦司**・寺澤 倫孝*・三田村 徹*
山ノ井智明***・木野村 淳****・堀野 裕治****

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 52, No. 9 (2002), pp. 410-416

Surface segregation of lead in high-purity
aluminum during heat treatmentHarushige TSUBAKINO*, Atsushi NOGAMI**, Mititaka TERASAWA*, Toru MITAMURA*
Tomoaki YAMANOI***, Atsushi KINOMURA**** and Yuji HORINO****

The surface segregation of lead in the high-purity aluminum foils containing a small amount of lead annealed at various conditions was studied by Rutherford back scattering spectroscopy (RBS) and transmission electron microscopy (TEM). The foils containing 0.13 and 13 at-ppm Pb were annealed for 1.8~72 ks at 473~923 K. The annealing at higher temperature and for longer time enhanced segregation of the lead at foil surface region, but TEM-EDS revealed that most of the lead segregated not to the aluminum surface but to the oxide film formed by heat treatment. The oxide film was amorphous phase in all the heat-treated foils. The oxide compositions ranged from 20 to 50 at% Pb, from 10 to 50 at% O and remained Al depending on the position. The surface segregation process was discussed.

(Received January 18, 2002)

Keywords: lead, surface segregation, oxide film, RBS, TEM

1. 緒 言

電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔はエッチングを施し静電容量を増大して使用されている。そのため、箔のエッチング過程や垂直エッチピット形成条件と微量添加元素の関係などについて、近年盛んに調べられている¹⁾。垂直エッチピット形成には、箔に微量添加されている種々の元素の内、鉛、すず、ビスマス、鉄などが影響していることが明らかになってきた^{2),3)}。その中でも鉛の添加は、コンデンサの静電容量増大への寄与が大きいことから、エッチピットの形成能には鉛の箔表面への偏析が影響していることが最近明らかにされつつある^{4)~8)}。不純物元素の表面偏析現象は、エッチピット形成能のみならず工業的な観点において種々の影響を及ぼす¹⁾ので、表面偏析現象を解明する必要があるが、表面偏析は粒界偏析に比べてまだデータの少ない分野である。

Lin⁴⁾らは、2次イオン質量分析法 (SIMS) を用いて、焼なまし市販アルミニウム箔 (<2 mass-ppm Pb) の表面から30~50 nm に鉛の表面偏析を認めた。名取ら⁵⁾も SIMS で Al-0.7および1.5 ppm Pb 箔の表面への鉛の濃縮を確認した。Aloni ら⁶⁾はオージェ分析によって Al-100 at-ppm Pb 箔を823 K で焼なますと55%もの鉛が表面濃縮することを報告し

た。また SIMS とラザフォード後方散乱法 (RBS) を用いて、Ashitaka ら⁷⁾は銅を最大100 ppm および鉛を1.5 ppm 含むアルミニウム箔における鉛の表面濃縮を検討し、銅濃縮は顕著でないが鉛濃縮は著しく、しかも酸化皮膜直下の約1~2 nm に鉛が濃縮していると推測した。藤井ら⁸⁾も酸化皮膜直下に鉛が濃縮すると考えているし、さらに、透過電子顕微鏡 (TEM) 観察により表面偏析した鉛は結晶性酸化物 (PbAl₁₂O₁₉) となっているとする川井ら⁹⁾の研究報告もある。我々も^{10),11)}、Al-100 mass-ppm Pb 箔について熱処理に伴う鉛の表面偏析現象を RBS と TEM 観察で調べ、表面偏析の鉛以外に微細な多角形鉛粒子の存在を明らかにした。しかし、鉛の偏析位置を含め表面偏析状態などの情報は依然不明である。

本研究では、Al-0.13 at-ppm (1 mass-ppm) Pb および13 at-ppm (100 mass-ppm) Pb のアルミニウム箔に種々の熱処理を施し、それに伴う鉛の表面偏析を RBS, TEM 観察および TEM-EDS (エネルギー分散型分光) 分析で偏析鉛の存在状態を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

高純度アルミニウム (99.999%) と粒状鉛 (99.99%) から、厚さ40 mm の Pb 組成が0.13 at-ppm と13 at-ppm (以後、

* 姫路工業大学大学院工学研究科物質系工学専攻 (〒671-2201 兵庫県姫路市書写2167)。Division of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Himeji Institute of Technology (2167 Shosha, Himeji-shi, Hyogo 671-2201).

E-mail: tubakino@mse.eng.himeji-tech.ac.jp

** 姫路工業大学大学院生 (姫路市)。Graduate Student, Himeji Institute of Technology (Himeji-shi, Hyogo).

*** 昭和電工㈱アルミニウム技術研究センター (小山市)。Showa Denko K.K. (Oyama-shi, Tochigi).

**** 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター (池田市)。National Institute of Advanced Industrial Science and Technology KANSAI (Ikeda-shi, Osaka).

Table 1 Chemical compositions of high-purity Al-Pb foils (at-ppm)

Foil	Pb	Si	Fe	Cu	Mn	Cr	Zn	Ni
0.13 ppmPb	0.13	<1	<0.1	<0.4	ND	ND	ND	<0.5
13 ppmPb	13	4	2	<1	<1	<1	<1	<1

ND: not detected

単に ppm と表示する) の 2 種類の鋳塊を作成した。これを 35 mm に面削した後、アルゴン気流中で 883 K, 72 ks の均一化焼なましを施した。それを熱間圧延で 8 mm 板に加工後酸洗し、さらに数回の冷間圧延で 0.1 mm 厚の箔に仕上げた。箔の化学組成を **Table 1** に示す。箔を約 $10 \times 20 \text{ mm}^2$ に切断し、出発条件を整えるためいったん両表面を各々約 $1 \mu\text{m}$ ほど電解研磨した。その後、次に示す等温熱処理をアルゴン気流中で施した。すなわち、Al-13 ppm Pb 箔については 473~923 K で 1.8~72 ks, Al-0.13 ppm Pb 箔は 813 K で 3.6~72 ks である。比較として未熱処理材、すなわち電解研磨のみを施した箔も用いた。なお、電解研磨は、60%過塩素酸:エタノール=1:8 の液を用い、液温 273 K で電圧 8 V で行った。

それぞれの箔について、ラザフォード後方散乱法 (RBS) 測定および透過電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。RBS 測定は、前報¹⁰⁾と同様、約 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ に切断した箔に 1.8 MeV の He イオンを $20 \mu\text{C}$ 照射し、散乱イオンの検出角度は 165° で行った。RBS の散乱スペクトルの解析方法も前報¹⁰⁾と同様である。

TEM 観察用試片は、箔を樹脂埋めした後マイクロームで箔表面にほぼ垂直にカットして作製した。TEM 観察および EDS 分析は、JEM-2010 電子顕微鏡を用いて行った。その加速電圧は 200 kV であった。

3. 結果および考察

3.1 RBS 測定

温度を 813 K 一定とし、種々の時間焼なました箔の RBS 測定結果を **Fig. 1** に示す。未焼なまし箔の測定結果も一緒に示した。焼なまし箔には、微弱的な鉛と酸素の散乱ピークおよび明瞭なアルミニウムの立ち上がりが認められる。なお、

Fig. 1 RBS spectra of Al-13 at-ppm Pb foil annealed at 813 K for various durations.

鉛の表面 edge は $463 \pm 1 \text{ ch}$, またアルミニウムのそれは $270 \pm 1 \text{ ch}$ であった。本実験では、99.999%鉛を99.999%アルミニウム板に真空蒸着した標準試料を用いて、それらを評価した。

Fig. 1 の鉛の散乱ピーク部分を拡大すると **Fig. 2** のようになる。未焼なまし箔には鉛の散乱強度はほとんど認められないが、焼なまし箔のそれはチャンネルの減少とともに急激に立ち上がり、ピークを経てさらに低チャンネルで減衰する。これより、箔表面に鉛が濃縮、すなわち表面偏析していることを確認できた。散乱強度のピーク高さは鉛の濃度に比例する¹²⁾ので、焼なまし時間の増加とともに鉛の偏析量が増加することがわかる。さらに、長時間のものほど、ピークが低チャンネル側へ移行する傾向があり、散乱強度が減衰する低チャンネル側をみるに、より低チャンネルまで散乱スペクトルが存在することがわかる。このことからより長時間焼なますと、試料のより深い位置まで偏析鉛は存在していることが明らかとなった。RBS 測定の結果からバックグラウンド

Fig. 2 Enlargement of lead spectra of Fig. 1. **Fig. 3** Depth profile of lead concentration, estimated from RBS spectra of Fig. 2.

の散乱強度を差し引いて、深さ方向の鉛の濃度分布を前報¹⁰⁾と同様に評価した。その結果を Fig. 3 に示す。短時間の焼なまし箔においては深さ方向に鉛濃度の単一減少を示すが、長時間の場合は、深さ25 nm 前後の極浅い位置で鉛濃度の最大値を示しさらに深くなると急激に鉛濃度は減少する。本 RBS 測定のエネルギー分解能 (3.3 keV) からこれ以上の解析点を得ることは困難であるので、この最大濃度を示す深さの定量的信頼性は乏しいと考えられる。この点については、今後さらに精度の高い RBS で検討する必要があるだろう。偏析鉛の最大量は1.8 ks 焼なましで約1300 ppm であるが、72 ks の場合は3200 ppm となり、焼なまし時間が増すとそれは上昇した。この結果、焼なまし時間72 ks での鉛の偏析度 (C_s/C_b ; C_s は表面近傍の最大濃度, C_b はバルク初期濃度) は、約250倍となった。また、200 nm 以上の深さには、鉛はほとんど存在しないことも判明した。

さらに高温の923 K で焼なましした箔の RBS 測定結果を

Fig. 4 Lead RBS spectra of Al-13 at-ppm Pb foil annealed at 923 K for various durations.

Fig. 5 Depth profile of lead concentration, estimated from RBS spectra of Fig. 4.

Fig. 4 に示す。これより、高温焼なまし材においても813 K の場合と同様の表面偏析現象を示すこと、および散乱ピークが一層高くなることが示された。すなわち、高温で長時間の焼なましを施せば、鉛はより多く表面偏析し、しかも表面よりさらに深い位置まで偏析鉛が存在することが判明した。その深さ方向の鉛濃度プロファイルの解析結果を Fig. 5 に示す。最も長時間の72 ks の場合は最大鉛量7300 ppm となり、偏析度は560倍に達した。また、72 ks 焼なましの場合は深さ約250 nm 付近まで偏析鉛は存在するようである。Fig. 3 と Fig. 5 を比較すると、表面への鉛の偏析速度は時間よりもむしろ温度に大きく依存するようである。表面偏析は、バルク内の鉛が表面へ拡散することによって供給される挙動とみなされる¹²⁾。その拡散速度はアルミニウム母相中鉛の拡散係数 (D) に依存し、さらに D は温度とともに指数関数的に増加するので、上の結果は合理的であろう。

偏析量の温度依存性を詳しく知るために、保持時間を72 ks 一定とし、473 K から923 K までの種々の温度で焼なましを行い、その各焼なまし箔について RBS 測定した。その結果を Fig. 6 に示す。なお図中813 K と923 K のデータは Fig. 2 と Fig. 4 に示したものである。473 K 焼なまし箔には鉛の散乱スペクトルはほとんど認められず、573 K 焼なましでわずかのスペクトルが認められるが、スペクトルが明瞭に確認できるのは673 K 以上ということになる。これより、焼なまし温度の上昇に伴い、表面での鉛偏析量は増加することが示された。この結果は、Aloni ら⁶⁾の823 K 焼なましで表面偏析は完了するという見解とは幾分異なるが、偏析の温度依存性は彼らのデータに類似していた。しかし、焼なまし温度が上昇すると、ピーク位置は低チャンネル側へ移行し、より深い位置にまで偏析鉛が存在していることを本実験結果は示している。

鉛含有量の少ない Al-0.13 ppm Pb 試料の RBS 測定結果を Fig. 7 および Fig. 8 に示す。焼なまし温度は813 K である。高濃度の Al-13 ppm Pb 箔の場合と同様な散乱鉛ピークが認められた。また、深さ200 nm 以上ではほとんど偏析鉛は存在しないことも高濃度箔と同様である。72 ks の焼なましの場合、鉛の最大偏析量は約210 ppm となり、高濃度箔の場合よりはるかに小さい。しかし、Fig. 7 および Fig. 8 の結果が

Fig. 6 Lead RBS spectra of Al-13 at-ppm Pb foil annealed at various temperatures for 72 ks.

Fig. 7 Lead RBS spectra of Al-0.13 at-ppm Pb foil annealed at 813 K for various durations.

Fig. 8 Depth profile of lead concentration, estimated from RBS spectra of Fig. 7.

ら、低濃度箔の表面偏析挙動は、高濃度箔の場合に極めて類似していることが示された。

3.2 TEM 観察および TEM-EDS 分析

RBS 測定結果から、高温・長時間の焼なましに伴って箔表面近傍に鉛がより多く偏析することが明らかになった。そこで、偏析濃度の高かった Al-13 ppm Pb 箔を用いて、鉛の偏析の様子をさらに詳細に調べるため TEM 観察を行った。Fig. 9 は、813 K で 14.4 ks 焼なました Al-13 ppm Pb 箔の TEM 観察結果の一例である。Fig. 9(a), (b) に示されるように、暗く観察されるアルミニウム母相の表面上に、やや明るく観察される酸化皮膜が生成していることがわかる。この酸化皮膜は同一厚さでなく場所によって 30~300 nm 厚さと大きく異なったが、比較的厚い皮膜が形成していた。これは、本実験では炉内のアルゴンガス置換が不十分な状態で箔表面をアルゴンガス気流中に露出して熱処理したためであろう。Fig. 9(c) および (d) に示される母相および酸化皮膜の制限視

Fig. 9 TEM observations of Al-13 at-ppm Pb foil annealed at 813 K for 14.4 ks, showing oxide film formed just above the surface of Al matrix. (a), (b) bright field image, (c) SADP of the matrix, $[110]_{\text{matrix}}$, (d) SADP of oxide film showing halo-pattern.

Fig. 10 TEM observations of Al-13 at-ppm Pb foil annealed at 923 K for 72 ks. (a) bright field image, (b) SADP of Al matrix, (c) SADP of oxide film.

Fig. 11 Typical TEM-EDS spectra of Al-13 at-ppm Pb foil annealed at 813 K for 14.4 ks. (a) matrix, (b) oxide film.

野回折図形 (SADP) によると、母相は110回折図形を示すのに対し、酸化皮膜のそれはハローパターンを示した。さらにハローパターンの暗視野像より酸化皮膜の全域がアモルファス構造一相から構成されていることも判明している。このような結果は、さらに高温・長時間の923 K で72 ks 焼なました箔の TEM 観察結果 (Fig. 10) にも示された。Fig. 10 では酸化皮膜が約400 nm と著しく厚い箇所を示しているが、その厚さは場所によって異なることを他の視野の TEM 観察で判明している。注目すべきことは、Fig. 10(c)に示すように、このような高温の焼なましで形成した酸化皮膜もアモルファス相から構成されているという点である。このような高温でアモルファス相が生成するという結果は過去に報告例がなく、本研究で始めて示された新しい知見であり興味深い。

Fig. 9 の母相と酸化皮膜における EDS 分析の一例を Fig. 11 に示す。その際の分析の電子ビーム径は約 5 nm であった。図中銅に相当するピークは、TEM 試片を銅製メッシュではさんで分析を行ったためである。Fig. 11 より、母相アルミニウム中には鉛はほとんど存在していないが、酸化皮膜中に明瞭に鉛が存在することが示された。Fig. 9(b) の小さい丸印に沿っての EDS 分析結果を Fig. 12 に示す。位置によって分析結果が異なるが、表面から深さ方向に濃度勾配を示す傾向があり、酸化皮膜からアルミニウム母相に移る深さ 200~300 nm 前後以上では鉛は検出されていない。この深さは Fig. 3 の RBS の結果によく一致している。さらに箔表面に垂直な左右の測定列は約400 nm しか離れていないにもかかわらず、その濃度分布の形状は Fig. 12(a) と (b) に示すように異なった。しかし、いずれも鉛は酸化皮膜中のみ存在し、アルミニウム母相や酸化皮膜/母相界面にはほとんど存在しないことが本実験の分析結果で明らかになった。このような鉛濃度測定の見解は過去になく、新しい実験結果であろう。箔表面に平行な方向の EDS 分析結果 (Fig. 12(c)) によると、各元素の濃度は測定位置によって異なるが、鉛の濃

Fig. 12 Concentration profiles of Al, Pb and O elements obtained from TEM-EDS along the lines of opened circles shown in Fig. 9. (a) depth profile along the left line, (b) depth profile along the right line, (c) profile along the parallel line to the foil surface.

Fig. 13 Concentration profiles of Al, Pb and O elements obtained from TEM-EDS along the line shown in Fig. 10.

度は大体30～50 at%，酸素*は20 at%前後，アルミニウムは40 at%前後となり，化学量論的な固定組成は示さず，また酸化皮膜中の鉛量は一定値でないようである。Fig. 13はFig. 10に示す丸印位置での分析結果である。この場合も，鉛は酸化皮膜中にのみ存在し，アルミニウム表面すなわち酸化皮膜/母相界面には鉛の濃縮はないことが再度明瞭に示された。

Fig. 12およびFig. 13の本実験結果は，Ashitaka⁷⁾や藤井⁸⁾による酸化皮膜/アルミニウム母相界面に鉛が濃縮するという推測とはまったく異なることが示された。なお，TEM像に，酸化皮膜と母相が一部重なっている様子がうかがえる。これは，皮膜厚さが局所的に異なるためか，または箔表面に対し垂直でなくやや斜めにカットしたことが原因と考えられる。そのためFig. 12およびFig. 13において，酸化皮膜とアルミニウム母相との境界を幅で示した。Fig. 12およびFig. 13の結果を比較すると，高温の場合（Fig. 13）は，酸化皮膜の表面近傍の鉛量が少なく酸化皮膜内部へ行くに従い鉛量が増加するという点に違いがある。本研究の酸化皮膜中のTEM-EDSの測定結果から，鉛の表面偏析度は $1.5 \times 10^4 \sim 4 \times 10^4$ 倍にも達することが判明した。このように高濃度の鉛の表面偏析については，Al-100 ppm Pb 箔を873 Kの焼なましで表面偏析が55%にも達するとするAloni⁶⁾のオージェ分析による報告がある。

一般に純アルミニウムの酸化皮膜は，727 Kで約36 ks以上の焼なましでアモルファス相から結晶体（多分 γ -アルミナ）へと変化するとされている¹³⁾。しかしFig. 9(d)およびFig. 10(c)のSADPに示されたように，酸化皮膜はアモルファス相から構成されていた。現在のところ，このような高温でアモルファス相を生成する原因は，酸化皮膜中に多量の鉛を含有したためアモルファス相の結晶化温度が上昇したためと考えざるをえない。

さて，Fig. 9およびFig. 10において，酸化皮膜は，30～50 at%もの鉛を含有しているにもかかわらず，鉛をほとんど含有していないアルミニウム母相より明るく観察された。これに関して，ミクロトームでカットした母相中に転位が多数導入され集積していることを，本実験で確認している。そのため，酸化皮膜が相対的に明るく観察されたと考えられる。

鉛の表面偏析に関するRBS測定とTEM-EDS分析の結果を比べると，深さ方向の鉛濃度分布の大まかな形状，たとえば鉛濃度が減少する深さについてはあまり大きくは変わらないが，偏析鉛濃度の絶対値にかなりの違いが認められた。Fig. 3の813 Kで14.4 ks焼なまし材のRBSでは約0.2 at%であるがTEM-EDS分析（Fig. 12）ではそれが30～50 at%となった。さらに，Fig. 5の923 Kで72 ks焼なましのRBSは，0.7～0.8 at%に対し，Fig. 13のTEM-EDSでは20～50 at%となった。これは，TEM-EDS分析が $\phi 5$ nmの領域の分析であるのに対し，RBS測定値は $\phi 2$ mmの面積における平均組成である。酸化皮膜の厚さが均一でなく大きく異なるため，RBS測定の際は，鉛含有量の多い酸化皮膜と鉛がほとんど母相の両方を一緒に測定している可能性が極めて高い。そのために両方法での測定値に上記のような違いが現れたと考えられる。

Fig. 14 Proposal of surface segregation processes of Pb in Al-Pb foil during annealing treatment. (a) initial stage, (b) later stages (diffusion through aluminum to oxide film and evaporation of lead).

3.3 表面偏析過程

前報¹⁰⁾において，焼なましを施した箔表面近傍のアルミニウム母相中にファセット界面を有する微小なPb粒子の生成をTEM観察で見出し報告した。さらに，箔内部の中央部のサブグレイン粒界に沿ってファセット面を持たない鉛粒子を見出し，焼なまし前にすでに鉛粒子が存在していたことも報告した¹⁴⁾。

一般に，表面偏析は粒界偏析に類似の現象として取り扱われてきた¹²⁾。そこでは，不純物元素の粒界への拡散偏析によって粒界エネルギーの減少を引き起こすことが偏析の主駆動力とするものである。しかし，LeaとSeah¹⁵⁾は，表面偏析速度は，バルク内の溶質元素の拡散速度以外に表面からの蒸発速度も考慮し，その両者の差が表面偏析の速度とした。さらにこの彼らの考えは，鉄中すずの表面偏析実験データによく一致するとしている。我々も，加熱試料台を用いたその場TEM観察により，昇温に伴って箔中の鉛粒子が蒸発で消滅することを報告した¹⁴⁾。また，Fig. 12およびFig. 13の鉛濃度のプロファイルの比較から，高温・長時間ではアルゴン気流中においても酸化皮膜表面から鉛が蒸発する傾向が見られた。

本実験結果ならびに前報での結果^{10),14)}，さらにLea¹⁵⁾の考えに基づいて，熱処理に伴うアルミニウム中鉛の表面偏析過程は次のように考えることができる（Fig. 14）。まず，熱処理前または熱処理直後の箔では，アルミニウム中に固溶している鉛と箔内部の鉛粒子が存在しており，さらに箔表面は極薄い酸化皮膜で覆われているであろう。次いで，熱処理中に，(1) アルミニウム中の固溶鉛は熱拡散による表面への拡散，(2) アルミニウム表面では熱処理による酸化皮膜の成長，(3) 表面に拡散してきた鉛の酸化皮膜中への移行，(4) 酸化皮膜中鉛のその表面からの蒸発，(5) これらと平行して拡散中にアルミニウム中の欠陥部に鉛が析出してファセット面を持つ微細な鉛粒子の形成，という過程である。その内，(1)～(3)の過程はほとんど同時に進行するのではないかと考えられる。鉛の低濃度箔の場合は，Fig. 14中の初期段階に鉛粒子が存在しないであろうとする点以外は，上記と同じ表面偏析過程が進行すると考えられる。なお，酸化皮膜中へ鉛が取り込まれ-移行する原因は，今のところ Al_2O_3 -PbO系の状態図¹⁶⁾に示されるように化合物形成に関係あると考えられる。

4. 結 言

(1) Al-13 ppm Pb合金箔をアルゴン気流中，673～923 K，1.8～72 ksの焼なましを施すと，鉛は箔表面近傍へ著しく偏

* 酸素濃度の定量値は高純度アルミナ粉末で確認した。

析した。高温で長時間焼なましすれば、箔表面への鉛の偏析量は増大し、さらに箔表面からより深い位置まで偏析鉛は存在した。Al-0.13 ppm Pb 合金箔の焼なましにおいても、高濃度箔と同様な偏析現象を示した。

(2) Al-13 ppm Pb 合金箔の断面 TEM 観察の結果、焼なまし中にアルミニウム母相表面に酸化皮膜が形成されていた。その酸化皮膜は本実験の最高温度 (923 K) でもアモルファス相からなっていることが明らかになった。

(3) 偏析鉛のほとんどは酸化皮膜中に存在し、酸化皮膜/母相界面には鉛の偏析はほとんど認められなかった。酸化皮膜中の鉛濃度は場所によって異なったが、鉛の表面偏析は母相初期濃度の $1.5 \times 10^4 \sim 4 \times 10^4$ 倍にも達することが判明した。

(4) 鉛の表面偏析量は、アルミニウム中の拡散による表面偏析と酸化皮膜表面からの蒸発の差であろう。

参 考 文 献

- 1) 福岡 潔：軽金属, **51** (2001), 370.
- 2) K. Arai, T. Suzuki and T. Atsumi: J. Electrochem. Technol., 132 (1985), 1667.
- 3) 後藤博己, 坂田和幸, 当摩 建：軽金属, **42** (1992), 549.
- 4) W. Lin, G. C. Tu, C. F. Lin and Y. M. Peng: Corros. Sci., **38** (1996), 889.
- 5) 名取敏雄, 細田昌孝, 石井由美子：電解蓄電器評論, **47** (1997), 48.
- 6) S. Aloni and M. Polak, Surf. Sci., 349 (1996), L123.
- 7) Z. Ashitaka, G. E. Thompson, P. Skeldon, G. C. Wood, H. Habazaki and K. Shimizu: J. Electrochem. Soc., 146 (1999), 1380, 147 (2000), 132.
- 8) 藤井一男, 清水 遵：電解蓄電器研究会資料, (1999. 12. 9), 1.
- 9) 川井正彦, 清水健一：表面技術第17回 ARS 予稿, (2000), 7.
- 10) 椿野晴繁, 寺澤倫孝, 三田村徹, 野上敦司, 杉本公德, 木野村淳：軽金属, **51** (2001), 98.
- 11) H. Tsubakino, A. Nogami and T. Yamanoi: Appl. Surf. Sci., 185 (2002), 298.
- 12) P. Wynblatt and R. C. Ku: Interfacial Segregation, Eds. by W. C. Johnson and J. M. Blakely, ASM, Ohio, (1979), 115.
- 13) M. J. Dignam, W. R. Fawcett and H. Böhm: J. Electrochem. Soc., 113 (1966), 656.
- 14) 椿野晴繁, 野上敦司, 山ノ井智明：軽金属学会第101回秋期大会講演概要, (2001), 295.
- 15) C. Lea and M. P. Seah: Phil. Mag., **35** (1977), 213.
- 16) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. C. McMurdie: Phase Diagrams for Ceramists, Ed. by M. K. Reser, Am. Ceram. Soc., Ohio, (1969), 115.