空气中で成長したアルミニウム高温酸化皮膜の ポリエチレンとの接着性について*

—— アルミニウム表面と接着強さに関する研究 (第1報) ——

阿部 隆**・内山 利光**・礪山 永三**・村川 享男***

Adhesion of polyethylene to high temperature aluminum oxide
films formed in the air*

—— Studies on aluminum surface and its adhesive strength (1st report) ——

UDC 669.71:621.792.4

ABE Takashi**, UCHIYAMA Toshimitsu**, ISOYAMA Eizo**
and MURAKAWA Takao***

Effects of the surface films of aluminum on adhesion of polyethylene were investigated by the relationship between peeling strength and thickness of the oxide films or by observation of the surfaces under a scanning electron microscope.

The following conclusions were drawn from the experiments:

(1) The increase in thickness of the films greatly depended upon the heating temperature, and the adhesive strength decreased with the increase of the thickness. In other words, adhesive failure between aluminum surface and polyethylene or cohesion failure in the polyethylene film occurred on electro-polished aluminum specimens; while, cohesion failure in the oxide film was observed on aluminum oxidized in the air at high temperatures.

(2) Adhesive strengths of anodic oxide films and some converted films such as boehmite film and chromate film were greater than those formed in the air.

Therefore, cohesion failure in the polyethylene film was observed in these aluminum specimens.

(Received Sep. 18, 1971)

1. 緒 言

近年、アルミニウムと高分子物質との複合材料が注目を浴び、その研究開発が活発に行なわれているが、これらの研究を進めるにあたり、両物質界面での接着性に関する挙動が重要な問題として提起されている。特にアルミニウムにおいては表面酸化層の性状が接着性に大きな影響をおよぼすと考えられる。

しかし、金属-高分子系の接着に関してはJ. J. Bikerman¹⁻³⁾、H. Schonhorn⁴⁻⁵⁾、中尾⁶⁻⁷⁾らの研究にみられるように高分子側からの研究が中心であり、金属表面側からの研究はほとんどなされていない。そこで本報では高純度アルミニウムを用い、種々の温度で加熱処理を行

ない、それらの試料をポリエチレンと接着させたときに酸化皮膜の厚さやその性状が接着強度にどのような影響をおよぼすかについて検討をくわえた。またこれらと対比するために、種々の化成処理皮膜の接着性についても検討した。

2. 実験方法

2.1 アルミニウム試料の調整

2.1.1 標準試料の作製と加熱処理

99.99%高純度アルミニウムの完全なましはく(厚さ90 μ)をアセトン脱脂したのち、エチルアルコール-過塩素酸系研摩浴で電解研摩を行なった。その後、りん酸-クロム酸はくり液で表面の酸化皮膜を除去し、脱イオ

* 軽金属学会第40回春期大会(45-5)にて発表した。

** 昭和アルミニウム株式会社(堺市) Showa Aluminum K.K. (Sakai)

*** 昭和電工(株)軽金属加工研究所(東京都) Technical Research Laboratory of Aluminum, Showa Denko K.K. (Tokyo)

ン水で洗浄後、エチルアルコールで水分置換しアセトン溶液中に保存した。そして使用前にアセトンドライアイストラップを取り付けた真空デシケータ内で溶媒除去を行なった。

なお **Table 1**, **Table 2** に電解研磨浴組成およびはかり液組成を示す。

つぎにこの標準試料を $\pm 3^\circ\text{C}$ で制御された卓上電気炉中で加熱処理を行なった。加熱温度は $300\sim 550^\circ\text{C}$ まで 50°C 間隔で設定し、加熱時間に関しては $0\sim 24$ hrs. まで検討した。

2.1.2 陽極酸化処理および化成処理

加熱酸化処理の対比試料として硫酸陽極酸化、ほう酸系陽極酸化およびペーマイト、バイアライト、MBV、クロメート処理を行なったが、その条件を **Table 3** に示す。

2.2 ポリエチレン試料の調整

粒状の高压低密度ポリエチレン (M.I 5.0, 密度 0.918) を厚さ 0.2 mm のテフロン板の間にはさみ、熱プレスを用い、つぎの条件でシート状に作成した。プレス温度： $190\pm 5^\circ\text{C}$ 、プレス圧力： 7 kg/cm^2 、予熱時間：3 min, 加圧時間：5 min.

Table 1 Solution compositions and operating conditions for electropolishing of aluminum

compositions (vol %)	Ethyl alcohol (95%) 90%	Perchloric acid (60%) 10%
Voltage (vol t)	30	
Temperature ($^\circ\text{C}$)	$5\sim 10$	
Time (min.)	$2\sim 3$	

Table 2 Compositions of stripping solution for oxide films

compositions	Orthophosphoric acid 35 ml/l Chromium trioxide 20 g/l
Temperature ($^\circ\text{C}$)	$90\sim 100$
Time (min.)	15

Table 3 Solution compositions and operating conditions for anodizing and chemical conversion coatings

Type of process	compositions	Temperature ($^\circ\text{C}$)	current density (mA/cm ²)	Time
Sulfuric acid anodized, unsealed	Sulfuric acid 15 wt. %	20	2	210 sec.
Boric acid anodized, unsealed	Boric acid 10 wt. % Sodium borate 0.06 wt. %	85 ± 5	1.5	300 sec.
Boehmite	Triethanol amine 12 cc/l (Deionized -water)	boiling	—	4 hrs.
Bayerite		70 ± 3	—	4 hrs.
M. B. V	Sodium carbonate anhyd. 46.2 g/l Chromiumtrioxide 13.8 g/l	95	—	10 min.
Chromate	Sodium dichromate 200 g/l Sulphuric acid 5 g/l	40	—	10 min.

なお、ポリエチレンの厚さはスペーサーによって調整した。

2.3 アルミニウムはくとポリエチレンの接着

Fig. 1 に示すような構成でテフロン板上に調整済みのアルミニウムはく試片をのせて、既に調整したポリエチレンシートを熱プレスで溶融圧着した。またポリエチレン層の厚さは 1 mm のスペーサーを用いて $750\sim 800\text{ }\mu$ の範囲にあるように調整した。

接着条件をつぎに示す。

接着温度： $190\pm 5^\circ\text{C}$ 、接着圧力： 5 kg/cm^2

予熱時間：3 min., 加圧時間：10 min.

接着後の冷却方法：室温 ($20\pm 2^\circ\text{C}$) で自然冷却した。

2.4 酸化皮膜の厚さ測定

2.4.1 エリプソメトリー法⁸⁾による測定

Fig. 2 に示したエリプソメーター (島津製) を用い

Fig. 1 Bonding of aluminum foil and polyethylene sheet.

Fig. 2 Component parts of ellipsometer.

て、試料面への入射角：70.0°，入射光の波長：546 mμに設定して A 値， ϕ 値を測定し，この値を関数 (1) 式に代入して酸化皮膜の厚さ d を求めた。

$$\tan \phi e^{i d} = f(n_0, N_f, N_s, d, \phi, \lambda) \quad (1)$$

(1) 式に用いた記号の意味をつぎに示す。

A : 相対位相差, $\tan \phi$: 相対振幅比

n_0 : 空気の光学定数 1.0

N_s : Al 素地の光学定数 1.0-6.7i

N_f : Al 酸化皮膜の光学定数 1.67-0.6i

2.4.2 Hunter-Fowle⁹⁾法による測定

酒石酸アンモニウムの3%水溶液 (温度 25±2°C) で対極にカーボンを用いて加熱処理によつて生じた高温酸化皮膜の $E-i$ 曲線を求め，この曲線より 14 Å/V とし酸化皮膜の厚さを求めた。なお本測定の電圧上昇速度は 1 V/3 sec. であった。

2.4.3 陽極酸化皮膜，化成皮膜の厚さ測定

りん酸-クロム酸はくり液で皮膜を除去し，その前後の重量差から酸化皮膜の厚さを算出した。なお皮膜密度はペーマイト：3.4¹⁰⁾，パイアライト：2.4¹⁰⁾，硫酸陽極酸化皮膜：2.78¹¹⁾，ほう酸系陽極酸化皮膜：3.2¹²⁾，クロメート皮膜：2.0¹³⁾とした。

2.5 アルミニウム-ポリエチレンラミネート試料のはくり強度測定

Fig. 3 に示すようにポリエチレンをストレインゲージに固定し，アルミニウムはくを下方へ一定速度 (はく離速度 50 mm/min.) で引つばる 180° はく離で行ない，その際の強度をストレインゲージで電気的信号に変換し，記録計に自動記録した。

測定装置としては Autograph 1S-500 (島津製) を用い，ポリエチレンラミネートした7~10日経過後にはく離強度を測定した。

2.6 ポリエチレンラミネート前後のアルミニウム表面の検討

Fig. 3 Measurement of peeling strength.

2.6.1 接触角測定

Erma 製の G-2 型ゴニオメーターを使用して水との接触角を測定した。また測定値はアルミニウム表面に蒸留水 0.02 ml を滴下し，3 分後の平衡接触角で求めた。

2.6.2 静電容量の測定

Fig. 4 に示すブリッジ回路を用いて，ホウ酸アンモニウム水溶液 (50 g/l) 中で対極に銀電極を使用して容量測定を行なつた。測定条件は以下に示す通りである。

測定交流電圧：500 mV，測定周波数：120 Hz

測定温度：30±2°C，試料の大きさ：20×50 mm

測定値：2 回測定の平均値

2.6.3 偏光反射型赤外分光法による検討

PR・3 型偏光反射付属装置をもつた JASCO-DS403G 型赤外分光光度計を使用した。

測定条件としては入射角75°，偏光45°に設定し偏光1回反射で検討した。

2.6.4 走査型電子顕微鏡による観察

試料を 1 cm² 程度に切断し，支持台に導電性の接着剤で固定，その後試料表面に金蒸着を施した。その試料表面について走査型電子顕微鏡 JSM-2 (日本電子製) を用いてアルミニウム表面に残存するポリエチレンなどを観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 空气中で成長した酸化皮膜の厚さと接着強度との関係

空气中で 300°C から 550°C まで加熱温度を変化させ，加熱時間に対する酸化皮膜の成長過程をエリブソメトリ

Fig. 4 Bridge circuit for measurement of electrostatic capacity.

Ra and Rb: Variable resistors

Rc: Fixed resistor

Cs: Standard capacitor

Rx: Unknown resistance

Cx: Unknown capacity

Equation: $C_x = C_s \cdot R_b / R_a$

一法および Hunter-Fowle 法によつて追跡した。その結果を **Fig. 5** に示す。また加熱時間と接着強度の関係および酸化皮膜の厚さと接着強度の関係をそれぞれ **Fig. 6**, **Fig. 7** に示す。なお酸化皮膜の厚さに関しては3回測定の実測値であり、接着強度に関しては5回測定の実測値を示した。

加熱空気中での酸化皮膜の成長については **Fig. 5** に示すように Hunter-Fowle 法とエリプソメトリー法の2つの方法で求めたがその結果を比較すると、絶対値において多少の差異があるが、厚さの変化していく傾向はよく一致している。また加熱空気中で生成する表面酸化皮膜は初期の成長速度が大で時間が長くなるに従つて一定値に近づく放物線的成長を示している。さらに加熱温度による依存性が大で温度が高くなるに従つてその成長速度が大となっている。とくに $500 \sim 550^\circ\text{C}$ の範囲でその傾向が著しい。

また加熱空気中で成長した酸化皮膜の厚さと接着強度については **Fig. 6** に示すように電解研磨面（酸化時間 0 hr. の場合）がもつとも強固な接着強度を示し、加熱温度が高く、加熱時間が長くなるに従つて接着強度が減少している。このことはすでに **Fig. 5** に示した加熱温度および加熱時間と酸化皮膜の関係を考慮すると、接着強度は酸化皮膜の成長に従つて減少していくものと考えられる。そこで、**Fig. 7** に酸化皮膜の厚さと接着強度との関係を示した。**Fig. 7** に示すように酸化初期にお

いては、接着強度は酸化皮膜の成長に伴つて直線的な低下を示しているが、酸化皮膜の厚さが $90 \sim 100 \text{ \AA}$ 程度にまで成長すると、それ以降は余り変化しなくなる。これは後の項の電子顕微鏡観察などから明らかであるが、酸化初期の接着強度が直線的に変化する部分は接着強度がポリエチレンの破壊強度に依存するところが大きな部分であり、接着強度が低下していくのはポリエチレン側での凝集破壊部分が徐々に減少して酸化皮膜側での凝集破壊部分が増加していくからであろう。そして、さらに酸化が進行するとポリエチレン側での凝集破壊がほとんど起こらない状態になり、酸化皮膜側での凝集破壊が主になつてくる。そのため接着強度は酸化皮膜の破壊強度に依存するようになり、一定値に達するようになるのではないかと考えられる。

3.2 ポリエチレンラミネート前後のアルミニウム表面について

アルミニウムとポリエチレンの接着強度を議論する場合、どの部分で破壊が起こるのか、つまり酸化皮膜の凝集破壊か、ポリエチレンの凝集破壊か、あるいはアルミニウム-ポリエチレンの界面破壊かということ重要である。そこでポリエチレンラミネート前とラミネートした後、ポリエチレンをはく離した両方のアルミニウム表面について接触角測定、静電容量測定、偏光反射型赤外分光法による解析、肉眼観察および走査型電子顕微鏡観察

Fig. 5 Thickness of oxide film vs. time of heating.

Fig. 6 Relationship between heating time and peeling strength.

Fig. 7 Relationship between thickness of oxide film and peeling strength.

などによって追究し、どの部分でどのような機構によって破壊が起こるのかを検討した。

3.2.1 水との接触角について

Fig. 8 に示すようにポリエチレン接着前のアルミニウム表面の接触角は $50 \sim 70^\circ$ 程度の値を示すのに対して、ポリエチレン-アルミニウムラミネートはくのはく離後のアルミニウム表面の接触角は 90° 以上の高い値を示している。これははく離後のアルミニウム面に凝集破壊したポリエチレンが微量残存しているからであり、肉眼観察ではあたかも界面破壊かのように見える場合でも、実際には真の界面破壊ではなく、ポリエチレンの凝集破壊などが混在した状態なのである。

またはく離後のアルミニウム表面の接触角と接着強度との関係を見ると、**Fig. 9** に示すように接触角が大であるほど、接着強度が大となっており、ポリエチレンの凝

Fig. 8 Contact angle of aluminum surface before lamination and after peeling off from laminate foil.

Fig. 9 Relationship between peeling strength and contact angle of aluminum surfaces where polyethylene films have been peeled off.

集破壊部分が多いほど接着強度が大きくなることを示している。

3.2.2 静電容量からの検討

3.2.1項に記したアルミニウム表面の水との接触角の結果から、はく離後のアルミニウム表面にはポリエチレンが残存していると考えられたが、この点をさらに明確にするためポリエチレンラミネート前とポリエチレンはく離後のアルミニウム試料の静電容量を測定した。その結果を**Fig. 10**に示す。静電容量は表面の誘電体層が厚くなるほど減少するので、もし、はく離後のアルミニウム表面にポリエチレンが残存していると、当然、静電容量の減少が認められるはずである。また逆に酸化皮膜側での破壊が起こると静電容量は増加するはずである。この考え方から**Fig. 10**に示した結果を検討してみると、高温酸化皮膜のポリエチレンラミネート前とラミネート後はく離後のアルミニウム試料の静電容量に関しては以下のことが考えられる。つまり電解研磨および加熱温度の低い酸化初期では明らかにラミネート前に比べてはく離後の静電容量が減少している。ところが、加熱温度が上昇し、酸化が進行すると、その差が徐々になくなり、 500°C 以上の加熱ではむしろ、はく離後の方が高い静電容量を示す傾向にある。これは多分、酸化が進行するに従ってポリエチレン側の凝集破壊部分が減少して、界面もしくは酸化皮膜側での破壊が増加するためと考えられる。つまり酸化進行に伴う破壊場所の移行に原因しているのであろう。

3.2.3 偏光反射型赤外分光法によるアルミニウム表面の残存ポリエチレンの確認

接触角および静電容量においてポリエチレンラミネート前とラミネート後はく離後のアルミニウム表面について差が認められたが、さらにこの差異の原因がアルミニ

Fig. 10 Capacity of aluminum foil before bonding and after peeling of polyethylene films.

* 実際、清浄面であれば酸化皮膜は水に対して“ぬれ”を生じるはずであるが、溶融圧着時にプレスオイルなどにより汚染されたためこのような高い値を示すのであろう。

ウム表面の残存ポリエチレンであることを明らかにするため、ポリエチレンはく離後のアルミニウム表面を反射型の赤外分光法で検討した。

その結果が **Fig. 11 A**, **Fig. 11 B** である。これらの図において $2,900\text{ cm}^{-1}$ 付近に明らかなポリエチレンの特性吸収ピークがあらわれている。また電解研磨面のようにはく離強度が大でポリエチレンの凝集破壊部分の多い場合には **Fig. 11 A** に示されるように、C-H の吸収ピークが大きい。しかし、酸化が進行して酸化皮膜が厚くなると、はく離強度は低下するのでアルミニウム表面に残存するポリエチレンが減少し、**Fig. 11 B** に示すような小さな C-H の吸収ピークしか認められなくなる。

3.2.4 肉眼および走査型電子顕微鏡による表面観察

高温酸化皮膜に関しては電解研磨面より加熱と共に酸化が進行し、酸化皮膜が厚くなるにしたがつてポリエチレンの残存量が少なくなり、さらに酸化が進行すると、もはや肉眼ではアルミニウム表面の残存ポリエチレンは観察できなくなってくる。これは **Fig. 10** の結果からも理解できる。次に加熱酸化によりアルミニウム表面がど

のように変化するのか、またアルミニウム-ポリエチレンはく離時の破壊場所についても、肉眼では界面破壊かのように見えるが、真の界面破壊なのかどうかなどの点について、さらに明確にするため、走査型電子顕微鏡による観察を行なった。

その結果が **Photo. 1** であり、加熱に伴うアルミニウム表面の酸化皮膜の成長状態およびその表面でのポリエチレンの残存状態を示したものである。

まず標準試料とした電解研磨面 (**Photo. 1 (1a)**) はほとんどしわの見られないきれいな面であり、この面でのポリエチレンの接着強度は非常に大である。そのためポリエチレン側での凝集破壊が起こり、**Photo. 1 (1b)** に示すようにアルミニウム表面は全面ポリエチレンでおおわれた状態になっている。しかし加熱により酸化が進行すると、**Photo. 1 (2a)~Photo. 1 (4a)** で示されるように表面に少しずつ電解研磨面とは異質のしわのある酸化皮膜が成長してくる。それに従って接着強度も低下し、**Photo. 1(2b)~Photo. 1(4b)** でわかるように表面に残存するポリエチレンも順次少なくなっていく。

Fig. 11A Polarized reflection infrared spectrum of aluminum surface after peeling. Polyethylene remains on electropolished surface of aluminum.

Angle of incidence: 75° Angle of polarization: 45°

Fig. 11B Polarized reflection infrared spectrum of aluminum surface after peeling. Polyethylene remains on oxide film of aluminum formed in the air at $550^\circ\text{C} \times 15\text{ hrs.}$

Angle of incidence: 75° Angle of polarization: 45°

(1 a)

(1 b)

Electropolished

(2 a)

(2 b)

Oxidized at $300^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ hr.}$ in the air

(3 a)

(3 b)

Oxidized at $300^{\circ}\text{C} \times 6 \text{ hrs.}$ in the air

(a) Aluminum surface before bonding (b) Aluminum surface after peeling off polyethylene film

Photo. 1 SEM observation of aluminum surface formed in the air at high temperatures.

(4 a)

(4 b)

Oxidized at 300°C × 24 hrs. in the air

(5 a)

(5 b)

Oxidized at 500°C × 10 hrs. in the air

(6 a)

(6 b)

Oxidized at 500°C × 24 hrs. in the air

(1 a)

1 μ

(1 b)

1 μ

Boiled for 4 hrs. with distilled water (Boehmite)

(2 a)

1 μ

(2 b)

1 μ

Treated by chromate process

(3 a)

10 μ

(3 b)

1 μ

Treated by M. B. V. process

(a) Aluminum surface before bonding (b) Aluminum surface after peeling off polyethylene film

Photo. 2 SEM observation of aluminum surface treated chemically

Table 4 Peeling strength of anodic oxide films and chemical conversion coatings

Surface	Thickness of oxide film measured by weight (Å)	Peeling strength of aluminum foil-polyethylene		
		Maximum g/cm	Minimum g/cm	Average g/cm
Electropolished	24.2~40.6	1,545	1,380	1,490
Boehmite	1.1×10^5	2,025	1,775	1,930
Bayerite	0.5×10^5	1,100	975	1,065
Chromate	0.8×10^5	1,475	1,315	1,410
Sulfuric acid anodized	0.3×10^5	1,190	970	1,060
Boric acid anodized	0.5×10^5	965	490	735
M. B. V.	1.0×10^5	615	530	550

そして、さらに酸化が進行するとアルミニウム表面は **Photo. 1 (5a)~Photo. 1 (6a)** のようにりん片状の皮膜でおおわれ、皮膜破壊の起こりやすい状態となってくる。そのため接着強度は、著しく低下してアルミニウム表面には、**Photo. 1 (5b)~Photo. 1 (6b)** に示すようにごく微量のポリエチレンしか残存しなくなる。つまり、肉眼で観察すると界面破壊のように見えても、走査型電子顕微鏡観察では微量ながらポリエチレンは明らかに存在しており、破壊機構としてはポリエチレンの凝集破壊と酸化皮膜の凝集破壊が混在した形になっているようである。

3.3 陽極酸化皮膜、化成皮膜の接着性について

3.1 項において空気中で成長した高温酸化皮膜の接着性について検討したが、この高温酸化皮膜は接着性に非常に影響をおよぼすことがわかった。

そこでこの項ではアルミニウム表面に数種の酸化処理(陽極酸化皮膜処理、化成皮膜処理)を施して酸化皮膜の種類の違いによる接着性を検討した。その結果を **Table 4** に示した。 **Table 4** よりわかるように陽極酸化皮膜、化成皮膜は空気中で成長した高温酸化皮膜より全般的に接着強度が大きく、特に塗装下地として非常に良好であるといわれているクロメート皮膜、ペーマイト皮膜については、本実験においても非常に良好な結果がえられた。また MBV 皮膜のように表面がりん片状になっている場合は余り強固な接着力がえられなかった。このことは **Photo. 2 (1b)~Photo. 2 (3b)** に示したはく離後のアルミニウム表面観察結果にもよく現れている。つまりクロメート皮膜、ペーマイト皮膜のようにアルミニウム下地とポリエチレン間の接着力がポリエチレン自身の強度より大なる場合はポリエチレン側での凝集破壊が起こるため、はく離後のアルミニウム表面は全面ポリエチレンでおおわれた状態になっている。ところが、これらに比して接着力の低い MBV 処理皮膜ではアルミニウム表面にポリエチレンがほとんど残存していない。

4. ま と め

アルミニウム表面に存在する酸化皮膜とポリエチレンとの接着性について検討した。その結果をまとめるとつぎの通りである。

- (1) アルミニウム表面の酸化皮膜の成長は加熱温度による依存性が大であり、また接着強度は酸化進行に伴って低下する。
- (2) 接着強度を議論する場合、破壊がどの場所で起こったのかということが重要であるが、高温酸化皮膜については皮膜のうすいときにポリエチレンの凝集破壊が起こり、接着強度はポリエチレン自身の破壊強度に大きく依存している。ところが酸化が進んだ表面では酸化皮膜そのものの内部で破壊が起こりやすい状態となり、酸化皮膜の凝集破壊が起こる。その結果、接着強度は酸化皮膜の破壊強度にも依存するようになり、当然ながらその値は酸化進行と共に低下して一定値に達する。
- (3) 陽極酸化皮膜、化成皮膜はポリエチレンに対しては空気中で成長した高温酸化皮膜より全般的に接着強度が大きく、特にクロメート皮膜、ペーマイト皮膜については非常に強固な接着力を示した。またこの際の破壊はポリエチレン側での凝集破壊であった。

最後に本研究を行なうにあたり、一部の装置について大阪府立工業奨励館の中尾一宗博士、その他接着センターの方々および上村工業㈱中央研究所の黒崎所長にお世話になりましたことを付記して感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) J. J. Bikerman: J. Appl. Chem., **11** Part 3 (1961), 81
- 2) J. J. Bikerman: Adhesive Age, **2** No. 2 (1959), 23
- 3) J. J. Bikerman, D. W. Marshall: J. Appl.

- Polymer Sci., **7** (1963), 1031
- 4) H. Schonhorn: Polymer Letters, **2** (1964), 465~467
- 5) H. Schonhorn, F. W. Ryan: J. Polymer Sci., A-2, **6** (1968), 231
- 6) 中尾, 小林: 日本接着協会誌 **6** (1970), 291
- 7) 中尾, 沢田: 日本接着協会誌 **6** (1970), 305
- 8) R. H. Muller: Surface Science, **16** (1969), 14
- 9) M. S. Hunter, P. Fowle: J. Elec. Chem. Soc., **103** No. 9 (1956), 482
- 10) D. G. Altenpohl: Corrosion, **18** (1962), 144
- 11) G. Paolini, M. Masoero, F. Sacchi and M. Paganelli: J. Elec. Chem. Soc., **112** No. 1 (1965), 32
- 12) W. J. Bernard, J. W. Cook: J. Elec. Chem. Soc., **106** No. 8 (1959), 643
- 13) 金属表面技術協会編: 金属表面技術便覧, (1963) 784