解説

アルミニウムの化学皮膜に関する最近の研究から

内山 利光*・阿部 隆*

Recent studies on chemical oxide coatings of aluminum

Toshiteru UCHIYAMA* and Takashi ABE*

1. はじめに

アルミニウム表面を化学的に酸化処理する技術は、1915年 O. Bauer と O. Vogel に よつて K_2CO_3 , $NaHCO_3$, $K_2Cr_2O_7$ の混合塩基性浴に浸漬する方法が発表され、BV 法として工業化されたことに始まる。この BV 法はその後1930年には G. Eckert に よつて応用、改良され、著名な MBV 法が開発されるに至った。塩基性のクロム酸浴による化学皮膜において最も代表的な MBV 法は欧州を中心に工業的に利用されたが、また同時に EW 法、LW 法へと発展していった。このような塩基性のクロム酸浴による化学皮膜の発展とは別に、クロム酸皮膜、りん酸クロム酸皮膜などの酸性のクロム酸浴による化学皮膜が1945年米国 American Chemical Paint Company に よつて開発され、アロジン法として広く普及していった。ボンデライト法、アロクロム法など多くの方法が工業化され、現在でも我が国で最もよく親しまれている化学皮膜法として、比較的軽度の腐食環境に対する防食や、塗装の下地処理などに利用されている。

1957年には D. Altenpohl に よつてアルミニウムと高温水の反応で得られるペーマイト皮膜について、その皮膜生成の現象や耐食性・密着性などの特性が明らかにされ¹⁾、その後我が国でもアルミニウム製熱交換器の防食²⁾や塗装下地処理の目的で工業的に利用されてきた。

以上のような長い歴史をもつアルミニウムの化学皮膜もその利用度の点では、アルミニウムの表面処理の中心的技術である陽極酸化に対してはまだ比べものにならないくらい少ない。しかし近年、処理技術の無公害化、高性能化、さらには新しい表面機能達成等の要求が高まるにつれ、それらに応えるべき技術開発のための研究努力が進められており、単に陽極酸化の代替技術としてではなく、積極的な必然性に支えられた新しい化学皮膜の開

発が期待される。また一方では新しい表面分析手法のめざましい発展によつて、化学皮膜の構造や生成機構の究明等の基礎的研究の努力も急速に進んだといえる。

そこで本稿では近年化学皮膜に関する研究の対象の中心であつたクロメート系化学皮膜と水和酸化皮膜について、最近の研究成果をとりまとめた。

2. クロメート系化学皮膜

2.1 クロメート系化学皮膜の構造と生成機構

クロメート系化学皮膜 (Chromate Conversion Coating) には、クロム酸皮膜とリン酸クロム酸皮膜とがあり、いずれも薄い非晶質のゲル状の皮膜であり、その密着性や耐食性の特長から塗装下地や簡易防食用として広く用いられている。クロム酸皮膜はクロム酸塩・重クロム酸塩とフッ化物を主成分とする酸性浴で処理され、5~80 mg/ft² の薄い皮膜で、淡黄~黄褐色を呈する。また工業的にはフェリシアン化カリウム、セレンウム、タングステン化合物等の皮膜化成促進剤を含む促進型クロム酸皮膜が50~150 mg/ft² と厚くて安定であるためによく利用される。これに対しりん酸・クロム酸皮膜はりん酸、無水クロム酸およびフッ化物を主成分とする酸性浴によつて得られ、5~10 mg/ft² で無色、さらに厚膜になると緑色を呈する。これらの皮膜の構造や生成機構については過去多くの研究者達が化学分析、熱重量分析、赤外反射スペクトル、電子線回折などの手法を使つて究明にあたつてきた。

末高³⁾ はりん酸クロム酸皮膜について赤外反射スペクトルによつて皮膜組成中最も重要なものはクロムのりん酸塩であること、量的には少ないがアルミニウムのりん酸塩を含むこと、さらに相当量の水を含むことを示した。

N. Newhard⁴⁾ は化学分析、熱重量分析 (TGA)、および赤外反射スペクトルを用いて、同じくりん酸クロム酸

* 昭和アルミニウム㈱ (堺市)。Showa Aluminum KK (Sakai).

皮膜の分子式を $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CrPO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ と推定した。

またクロム酸皮膜(非促進型)を $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{HCrO}_4 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 促進型クロム酸皮膜を $\text{CrFe}(\text{CN})_6 \cdot 6\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ と推定した。

しかし最近になってX線光電子分光装置(ESCA), オージェ電子分光装置(AES), あるいは二次イオン質量分析装置(SIMS)等の表面分析に威力を発揮する分析装置が開発され, しかもイオンエッチングによつて深さ方向の成分分布の情報も得られるようになり, クロメート系皮膜のような表面薄膜の characterization は急速に進んだ。J. A. Treverton⁶⁾はクロム酸皮膜(促進型)とリン酸クロム酸皮膜の表面をイオンエッチングを行いながら, XPS(X線励起光電子分光)で分析し, 図1に示すような皮膜深さ方向の成分構造を提案した。即ちクロム酸皮膜はフェリシアン化クロムあるいはその分解物からなる表面層をもち, 3価の水和クロム酸化物を主体とする皮膜であること, またリン酸クロム酸皮膜の主成分はリン酸クロムであり, 金属・酸化膜界面に向う程, 濃度の高くなるクロム酸化物を含むこと, さらにはいずれの皮膜の場合も金属・酸化膜界面にAlのフッ化物や酸化物の存在することを明らかにした。またこれらの分析結果から次のような反応過程を推定している。即ちいずれの皮膜の場合も, まず表面の自然酸化皮膜が溶液中のHFによつて除去される。

次にアルミ金属表面でAlの酸化とCrの還元が起り, 不溶性の3価の水和酸化クロムを生じる。

リン酸・クロム酸皮膜の場合には, 生成した水和クロム酸化物が H_2PO_4^- と反応して CrPO_4 をつくる。

H. A. Katzman⁶⁾は代表的なクロム酸皮膜のひとつであるSTC皮膜(CrO_3 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaF を浴組成とする非促進型クロム酸皮膜)について処理条件を系統的に変化させて処理し, イオンエッチングを併用したAESによりクロム酸皮膜の Characterization を試み, さらに皮膜生長のメカニズムを推定している。図2はその分析

(a) クロム酸皮膜, (b) リン酸・クロム酸皮膜

図1 XPSによるクロム酸皮膜, リン酸クロム酸皮膜の構造

(a) NaFを含まないSTC溶液で4分処理した皮膜

(b) STC溶液で5秒処理した皮膜

(c) STC溶液で15秒処理した皮膜

図2 STC皮膜(クロム酸皮膜)のAES(イオンビームスパッタリング装置つき)による皮膜厚さ方向のプロフィール

結果の一例である。図中の、(b)(c)は各々5秒、15秒処理した皮膜の深さ方向のプロファイルであるが、まずFが皮膜のほぼ全厚にわたって存在すること、Crも金属・酸化膜界面に至るまで全域に存在すること、Crは120Å付近にピークを持ち(図2c)これより金属・酸化膜界面に至るまではO/Crの比がほぼ一定で、すべて3価クロムの氧化物であり、それより溶液側ではO/Crが高くなっており、6価のクロム化合物が予想されることなどがわかった。また(a)にみるように処理液からフッ化物を抜き去ると4分の長時間処理を行っても、皮膜はごく薄くしか成長せず、Crも皮膜表面に留って界面への侵入がない。以上のような事実からクロム酸皮膜生成機構においてフッ化物の役割が非常に重大であることがわかる。即ち第一の役割は、表面にあらかじめ生成している自然酸化皮膜を溶解除去することであり、第2の役割はF⁻イオンが皮膜中に侵入することによってAl³⁺のmobilityを増し反応速度を高めることである。H. A. Katzmanらによる皮膜の生成機構は次のようである。

F⁻による自然酸化皮膜の除去。

STC溶液とAlとの反応、水和氧化物の生成。

皮膜のウィークスポット等を通じてAl素地との反応を続け不溶性CrOOHを生成。

図3 重クロム酸-硫酸浴で化成した皮膜のSTEMによる微細構造

CrOOHもいくぶん溶解する。

(6), (7)の反応がバランスするともはや皮膜は成長しない。

以上のようにH. A. KatzmanらやJ. A. Trevertonらのおこなった新しい表面分析手法による皮膜のCharacterizationはクロメート系皮膜の構造や生成機構についての未解明だった部分に新しい知見を与えた。

J. D. Vernablesらは $\text{N}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, H_2SO_4 溶液で得た化学皮膜をSTEMを使って、従来SEMでは困難であつた極めて微視的観察をおこない、図3のような皮膜形態モデルを提案した。このモデルに見られるひげ状の微細な突起が接着強度を向上させる点で有利であることが推察される。

2.2 クロメート系化学皮膜における技術革新

クロメート系化学皮膜は常温に近い低温で処理できること、処理時間が非常に短いことなど工業生産上有利な点が多い一方、低公害化・無公害化が常に課題であつた。この課題の解決のためにいくつかの技術革新が進んだ。第一には促進型クロム酸皮膜のノンシアン化である。従来使用されてきた皮膜化成促進剤としてのフェリシアン化合物を削除した浴組成が達成された。第二にはノンリンス型のクロメート処理である。この方法は主にコイル材に適用され、図4のようなロールコート方式によつてアクリル酸ポリマーを含む処理剤が塗付されるもので、処理剤中の酸によつて自然酸化皮膜が除去され、クロム酸塩によつてアルミニウムクロメート、クロミウムクロメートの皮膜が形成される反応が塗付後起る。従来の方法にくらべ、クロメート処理浴、水洗浴等が不要になり、Crを含んだ排液の処理が要らなくなる⁹⁾。次には処理前のノンクロム化である。これはZrやTiの塩を含んだ処理剤が開発され(表1に浴組成の例を示す)、アルミキャンストック等に利用されている⁹⁾。

図4 コイルによるクロメート処理とノンリンスタイプクロメート処理の概略工程図

3. 水和酸化皮膜

3.1 ベーマイト皮膜の構造・生成機構

アルミニウムが高温の水と反応して生成するベーマイト皮膜の構造、特性、処理条件などについて D. Altenpohl¹⁾ は詳細な研究をおこない、多くの応用用途の可能性についても言及した。その後ベーマイト皮膜の工業化に関する研究が進められ、処理浴に用いられる水の純度や不純物の影響^{10), 11)}, アミン等の添加剤の効果^{12), 13)}, 後処理としての加圧蒸気処理の効果^{13), 14)} などが明らかになり、また一方では耐食性や密着性等性能的效果がよく知られるようになって、水を熱媒体とするアルミ製熱交換器やエアコン・エバポレーターのフィンの防食、あるいは塗装製品の下地処理等に多く利用されてきた。現在工業的におこなわれている処理条件は、脱イオン水にトリエタノールアミン等を添加した浴を用いて90~100℃、30分程度浸漬するもので、十分な耐食性を要する用途で

は3~5 kg/cm² の加圧蒸気処理がおこなわれる¹⁵⁾。

一方アルミニウムと水との反応によつて生成する水和酸化皮膜の生成機構や構造に関する基礎的研究は D. A. Vermilyea¹⁶⁾, J. J. Randall¹⁷⁾, R. S. Alwitt^{18)~22)}, B. R. Baker²³⁾ らによつて進められてきた。水和酸化皮膜の生成、成長過程を皮膜重量の変化でみると、全く変化のない反応初期のごく短い期間（誘導期間）を経て図5(a)に示すような放物線則的な皮膜の成長がみられる²⁴⁾。即ち誘導期間の後皮膜の生成は急速に進む（初期急速成長段階）が、その後成長は徐々に緩慢となる（緩成長段階）。

誘導期間（Induction period²²⁾, Inhibition period¹⁷⁾）の長さは図6²¹⁾に示すように処理温度によつて異なり、高温ほど短く、100℃の場合で数秒から数十秒である。また処理直前の自然酸化膜の量や質の影響を受け、例えば脱脂後のアルミ箔表面で20~22秒、電解研磨後の表面で5~11秒、H₂SO₄-K₂Cr₂O₇ で処理した箔表面で15~18秒の測定結果がある¹⁷⁾。誘導期間では既に処理前に生成していた自然酸化皮膜への水の浸入や酸化皮膜自体の水和が進み、最後には皮膜が溶け去ると考えられている。

次に初期急速成長段階（Initial Rapid Growth Stage）では、自然酸化皮膜が除かれると同時に擬ベーマイトの小片がアルミ表面のあちこちに生成し、表面を埋めつくしていく。緩成長段階（Slow Growth Stage）では表面を覆いつくした擬ベーマイト層のエージングが進み、密度が高くなり、同時にポロシティが減少して凝集力の強い皮膜を形成していく。初期急速成長段階と緩成長段階における皮膜成長の様子は図7のようであり²¹⁾、処理温度の影響を受ける。B. R. Bakerらは100℃の処理では反応初期3分間以内で得られた皮膜は凝集力が弱く、ポー

表1 ノンクロム化成皮膜の処理浴組成の例

浴組成 (g/l)	りん酸クロム酸皮膜	ノンクロム化成皮膜	
		A	B
クロム(+6)	1.0	—	—
リン酸塩	2.7	0.04	—
ジルコニウム	—	—	0.03
チタン	—	0.05	—
フッ化物	0.4	0.4	0.4
硝酸塩	—	—	0.3
タンニン酸	—	0.2	—
pH	1.7	4.9	3.0

(a) 水和皮膜の成長速度

(b) ポリエチレンとのはく離強度

図5 アルミニウムの水和皮膜の成長速度と接着性

図6 電解研磨したアルミ表面の蒸留水中での水和処理における誘導期間の温度依存性

図7 水和処理時間 t に伴う重量増加の関係 (t_0 : 誘導期間)²¹⁾

ラスで、酸に溶けやすく、また機械的に容易にはがれるとしている。緩成長段階での反応機構は皮膜への水の浸入、浸透から、皮膜中の水の拡散・移動へと変化し、反応の律速段階は Al^{3+} の溶液側への皮膜中の移動ではなく酸化膜—金属界面への水 (H^+ , OH^-) の拡散であると考えられている²²⁾。緩成長段階で生成する皮膜の構造について、B. R. Baker らは二重層を推定している。即ち SEM 観察によつて、皮膜断面に独特の模様をもつ表層と、特徴のない基層を示しており、この基層は100℃の場合、約3分後からあらわれるとしている（この基層の存

在については著者ら²⁸⁾も SEM や TEM (挿入) により観察している)。また硝酸に対する溶解性からも表層と基層の存在を実証しており、いずれの層とも、水和量は27%で赤外反射スペクトルにも差がないが表層の密度は 1.2 g/cm^3 と基層の 2.4 g/cm^3 にくらべてはるかに低く、ポーラスであるとしている。

なお、50℃のような比較的低い温度で処理された皮膜は結晶化度の低い擬ペーマイトからなっており、処理を続けると表面にパイライイトの結晶が析出、沈積する。また皮膜の密度も低く、水和量も多い (50℃で37%)。

著者らは図5に示すように水和処理したアルミニウム表面のポリエチレンとの接着性という見方から、皮膜の生成・成長過程について考察した²⁴⁾。即ち水和時間の短い時点では離強度が低下する現象を見出し、このことから反応初期に形成される皮膜の凝集は非常に弱く、その後反応時間と共に凝集力が増し、高い離強度が得られるようになることを明らかにした。

誘導期間、初期急速成長段階のような反応初期における皮膜の生成機構や構造、特性は特に興味深い点が多いが、未解明の部分も多い。著者らは接着性の点を中心に水和処理初期の反応機構について検討を進め、自然酸化皮膜の溶解、除去、新しい水和酸化膜の形成、成長について興味深い知見を得た²⁸⁾。

3.2 新しい水和酸化皮膜

(1) 厚い化学皮膜の生成

庭らは Li^+ , NO_3^- を含む水酸化アルカリ溶液中で硝酸化合物を含む厚い酸化皮膜が短時間で生成することを見出した²⁹⁾。この皮膜は例えば NaOH-LiNO_3 浴で75℃の処理をおこない、反応初期には $2.3 \mu\text{m/min}$ の割合で直線的に成長することが報告されている。

著者らはリチウム塩、ケイ酸塩、カセアルカリを含む水溶液で高温処理することによつて図8に示すような厚い水和皮膜が得られることを明らかにした³⁰⁾。この皮膜の特徴は処理時間の経過と共に図のように直線的に厚さを増し、60分の処理で $100 \mu\text{m}$ 近くにも達すること、皮膜は非常にポーラスで親水性が優れること、耐摩耗性はやや劣るがアルカリ性の腐食環境に対して特に優れた耐食性を示すことなどがあげられる。皮膜の表面は微視的には MBV 皮膜に類似しており、微細なわれが全面に発生している(図9)。Li 2.2%, Si 1.7% を含む水和酸化皮膜で、XRD によつて水和酸化皮膜への大部分がパイライイトであることが確認された。

H. J. Wittrock は硬水をアルミ製器物中で煮沸すると白色の析出層の得られることから、Ca を含むアルカリ水溶液中に高温で浸漬することによつて、正反射率の非常に低い灰色の比較的大きな皮膜 Lime Coating を得ている³¹⁾。処理液は塩化カルシウム 20~200 g/l, NaOH

(a) リチウム塩-ケイ酸塩皮膜の生成速度 (2.0 M/l NaOH, 0.8 M/l LiCl, 0.25 M/l Na_4SiO_4)

(b) 処理温度が皮膜生成に与える影響

図8 リチウム塩-ケイ酸塩皮膜の生成

(a) リチウム塩-ケイ酸塩系水和皮膜

(b) MBV 皮膜

図9 リチウム塩-ケイ酸塩系水和酸化皮膜の表面形態 (SEM)

0.5~1.5 g/l であり, 図10のような花弁状の微視構造の皮膜が得られ, 皮膜の組成は XRD により, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ であるとしている。

(2) 海水成分による水和酸化皮膜

海水を熱媒体として使用するアルミ製熱交換器ではアルミニウム表面に水和酸化皮膜や微生物の堆積層が生成し, 長期間を経るとこの皮膜や堆積層が厚く成長して, 伝熱効果を阻害する要因になることが知られている³²⁾。著者らは10カ月のランニングテストを経た海水淡水化テ

ストプラントのアルミ製伝熱管内面が緻密な 5~6 μm の水和酸化膜と, その上に粒状の水和酸化鉄によつて覆われ, その面に孔食の発生がみられないことに着目し, 高温の海水によるアルミニウムの水和酸化皮膜の生成について検討した³³⁾。その結果, 水道水や海水に対して, また Cu^{2+} イオンを含む水溶液に対してパーマイト皮膜よりも耐食性のよい水和酸化皮膜が自然海水および ASTM 人工海水の煮沸処理によつて得られた。さらに著者らはこの水和皮膜の形成に対して重要な役割を果していると考えられる海水の中の成分を抽出し, 海水水和皮

膜の処理液を確立した。処理液は Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} からなり、皮膜表面の微細形態は図11のごく薄い壁で仕切られた細いセルの集った海綿状のポーラスな構造であり、天然海水や人工海水で得た形態とほぼ同じものが得られた。13 mg/dm² (天然海水煮沸で得た皮膜) と皮膜も薄く、またペーマイトにくらべて皮膜自体のインピーダンスもはるかに低いにもかかわらず、耐食性がすぐれ、 Cu^{2+} イオンによる孔食の防止効果が高い点は非常に興味深い³⁴⁾。自然現象から学んだ化学皮膜の一例で

ある。

(3) ペーマイト皮膜の応用

ルームエアコン、カーエアコン等のエバポレーターは冷房運転時には凝結した水がフィン表面に水滴をつくり、フィンとフィンの上に水のブリッジを形成して、空気圧損を生じ熱効率を低下させる。この水滴を防止するためにフィンの表面の水に対する濡れを向上させることは非常に有効であるが、同時に長期間の実用の間にフィン表面の変化や汚染による濡れの低下をいかに防止するかがさらに重要である。著者らは種々の表面処理をおこなったアルミニウム試片を居住環境の中に曝して濡れの変化を検討した³⁵⁾。その結果クロレート系皮膜は濡れの劣化が著しく激しいこと、アルカリエッチング後の表面も同様であること、ペーマイト-Si 処理した表面の濡れの劣化は極めて少ないことが明らかとなった(図12)。またこれらの表面処理による濡れ劣化の傾向はオレイン酸蒸気雰囲気中でも同様に再現でき、居住環境における濡れの劣化が酸化や水などの表面の化学変化によるものでなく、油分の汚染に支配されることがわかった。表面処理の種類によつて同条件の油分の汚染を経たときの濡れの劣化に大きな差の見られる現象は非常に興味深い。

アルミニウム電解コンデンサの誘電体皮膜にはバリエー型の陽極酸化皮膜が用いられており、この皮膜は無定形の酸化アルミである。R. S. Alwitt らは高温水との反応でアルミニウム表面に擬ペーマイトの皮膜を生成したのち、高温の電解浴中で陽極酸化 (例えば95°C, 100 g/l ホウ酸+0.9 ml/l 30% NH_4OH , 220~300V) し、結晶性のコンポジット酸化皮膜を得る研究を進めている^{36)~38)}。結晶性のアルミナ皮膜の特徴は無定形皮膜よりも高い耐電圧 (高電場強度) を有する点である。第一段階で生成した水和酸化膜が存在する場合には第二段階の陽極酸化過程でまず無定形陽極酸化皮膜が生成し、次いでこの皮

図10 Lime-Coating ($CaCl_2$ - $NaOH$ 浴) の表面の SEM による観察

天然海水 (大阪湾内)

ASTM 人工海水

Mg^{2+} - HCO_3^- - SO_4^{2-} 浴

図11 海水水和処理による水和酸化皮膜の表面形態 (SEM)

(a) 居室環境でのぬれ挙動

(b) オレイン酸蒸気中でのぬれ挙動

図12 アルミニウムの表面処理とぬれの劣化の挙動

膜が γ - Al_2O_3 へ相転移する。また同時に水和酸化皮膜は電気化学的に生成する Al^{3+} イオンによつて次のような反応を起し、 γ -アルミナへ変化するという考え方が提案されている³⁸⁾。

水和酸化皮膜の機能的特性が生かされた応用例のひとつといえよう。

4. おわりに

冒頭にも述べたように、アルミニウムの中心的表面処理技術である陽極酸化にくらべると、化学皮膜の利用度ははるかに少ない。また研究対象としての化学皮膜についても、陽極酸化に対して同じことがいえる。パイプなど複雑な形状の製品で陽極酸化の困難な場合、電気エネルギーが不要で処理が簡便で安価な特長が生かせる場合だけを化学皮膜の用途と考えてしまう傾向が強いが、陽極酸化にない機能的特長が開拓され、新しい表面機能が達成されるために化学皮膜がなお一層積極的に活用されるようになって欲しいものである。そのために機能表面処理としての化学皮膜、あるいは化学皮膜の構造、形態、特性などがもつと多くの研究者達の研究対象になってよいのではないだろうか。この分野での今後の研究成果に期待したい。

参 考 文 献

- 1) D. Altenpohl: *ALUMINIUM*, **33** (1957) 78.
- 2) 浅野祐一郎, 阿部 隆, 内山利光, 金井富義: 金属表面技術, **26** (1975) 368.
- 3) 末高 治: 日本金属学会誌, **32** (1968) 1234.
- 4) Nelson J. Newhard, Jr: *Metal Finishing*, July **49** & Aug. **66** (1972).
- 5) J. A. Treverton and N. C. Davies: *Metals Tech.*, **4** (1977) 480.
- 6) H. A. Katzman and G. M. Malouf: *Applications of Surface Science*, **2** (1979) 416.
- 7) J. D. Vernables, D. K. McNamara, J. M. Chen, T. S. Sun: *Application of Surface Science*, **3** (1979) 88.
- 8) Chr. Ries: *ALUMINIUM*, **57** (1981) 151.
- 9) J. I. Maurer: *Proceeding of INTERFINISH*, **80** p. 308.
- 10) 山田啓之, 岡本常義: 軽金属, **21** (1971) 405.
- 11) 阿部 隆, 相沢浩司, 内山利光, 磯山永三: 軽金属, **24** (1974) 254.
- 12) 阿部 隆, 津田俊二, 富永哲生: 金属表面技術, **24**, (1973) 700.
- 13) 山田啓之, 岡本常義: 軽金属, **21** (1971) 398.
- 14) 阿部 隆, 相沢浩司, 内山利光: 軽金属学会第36回講演大会概要集, p. 189.
- 15) 内山利光: 実務表面技術, **7** (1976) 312.
- 16) W. Vedder and D. A. Vermilyea: *Trans. Faraday Soc.*, **65** (1969) 561.
- 17) W. J. Bernard and J. J. Randall, Jr.: *J. Electrochem. Soc.*, **107** (1960) 483.
- 18) R. S. Alwitt: *J. Electrochem. Soc.*, **114** (1967) 843.
- 19) R. S. Alwitt: *J. Electrochem. Soc.*, **118** (1971) 1730.
- 20) R. S. Alwitt and L. C. Archibald: *Corrosion Science*, **13** (1973) 687.
- 21) R. S. Alwitt: *J. Electrochem. Soc.*, **121** (1974) 1322.
- 22) R. S. Alwitt: "Oxides and Oxide Films," **Vol. 4**, J. W. Diggle and A. K. Vijh, Editors, p. 169, Marcel Dekker, Inc., New York (1976).
- 23) B. R. Baker and J. D. Balser: *ALUMINIUM*, **52** (1976) 197.
- 24) 阿部 隆, 相沢浩司, 内山利光, 磯山永三: 軽金属, **24** (1974) 489.
- 25) R. K. Hart: *Trans. Faraday Soc.*, **53**, (1957) 53.
- 26) W. J. Bernard and J. J. Randall, Jr.: *J. Electrochem. Soc.*, **108** (1961) 822.
- 27) R. S. Alwitt: *J. Electrochem. Soc.* に提出中.
- 28) 内山利光他: 発表予定.

- 29) 薙 正勝, 新後関京一: 金属表面技術, **23** (1972) 370.
- 30) 阿部 隆, 内山利光, 浦谷和哉: 金属表面技術協会第47回学術講演大会要旨集.
- 31) H. J. Wittrock: *Metal Finishing*, December (1973) 50.
- 32) B. Little, J. Morse, G. Loeb and F. Spiehler: *Technical Symposia of 1980NACE*, Paper Number 43.
- 33) 阿部 隆, 内山利光, 長谷川実, 松本裕志: 軽金属学会第50回大会講演概要集, (1976).
- 34) 内山利光, 他: 投稿予定.
- 35) 内山利光, 礪山永三, 鍛冶雅幸: 軽金属学会第57回大会講演概要集, (1979).
- 36) C. K. Dyer and R. S. Alwitt: *Electrochem. Acta*, **23** (1978) 347.
- 37) T. Kudo and R. S. Alwitt: *Electrochem. Acta*, **23** (1978) 341.
- 38) R. S. Alwitt (工藤忠人訳): 金属表面技術, **32** (1981) 226.