アルミン酸塩溶液中でのアルミニウムの 複合酸化皮膜の成長と絶縁破壊電圧

内田 勇*・影近 博*・外島 忍*

Anodic Growth of Composite Oxide Films on Aluminum Anode in Aluminate Solutions and Breakdown Voltage of the Films

Isamu UCHIDA, Hiroshi KAGECHIKA and Shinobu TOSHIMA

Anodizing of aluminum in aluminate solutions was studied from the viewpoints of film structure and breakdown phenomena. It was shown by scanning electron microscopy and impedance measurements that the oxide galvanostatically formed in solutions more dilute than 0.1 mol NaAlO₂ consisted of two layers; an underlying barrier type oxide layer and a thick upper of aluminum hydroxide. The measurements of dependence of film impedance on frequency further showed the evidences of composite structure. The formation of the upper layer was explained in terms of the precipitation of aluminate anions caused by protons generated on the oxide/solution interface and field-assisted dehydration of the resultant hydroxide on the barrier layer, which was suggested from the impedance characteristics. It was demonstrated that aluminate solution was a very unique and useful forming solution for the barrier layer coating. The sparking voltages of the oxide film formed in aluminate were higher than those of the film in usual electrolytes such as borate, and the upper layer was considered to be a protective layer against breakdown. This remarkable effect was discussed in connection with the degree of dehydration of the upper layer. It was further observed that the thickness of barrier layer increased and that of upper layer decreased by the aging at a constant voltage for a few hours, which means as possibility that a part of the upper layer was converted into a barrier type oxide during the aging.

1. 緒 論

電解質溶液中におけるバリアー型陽極酸化皮膜の絶縁破壊の問題は電解コンデンサなどの化成技術の観点から実用上重要な問題である。高圧用の皮膜化成には、皮膜の信頼性を高めるために、容量値の低下を犠牲にしてより厚く化成することが行なわれる。しかし皮膜厚さの上限は化成液中での皮膜の絶縁破壊電圧により決定されてしまうので、浴濃度、浴組成その他の化成条件の選択により、破壊電圧を高めようとする試みが少なからずなされてきた。

皮膜の構造と性質は化成条件の影響を鋭敏に受けるから、それらの因子と絶縁破壊電圧の関係は電気化学の基礎的観点からも興味ある問題であるが、溶液中での絶縁破壊の機構は Güntherschulze 以来の長い研究の歴史にもかかわらずまだ明らかでない^{1)~3)}。最近、酸化皮膜の物性値が破壊電圧に関係づけられることが指摘されている

が^{4)~6)}、他方、結晶化あるいは内部応力によるクラック生成を重視するメカニカルな効果も検討されている^{7),8)}。しかし熱的な効果は否定された^{8),9)}。また絶縁破壊が溶質と溶媒の種類に著しく影響されることも数多く知られている。かりに酸化物表面と溶液側の化学種との間に何の相互作用もないならば、すなわち溶液は単に酸素の補給源と化成のための伝導性溶媒としてのみ作用するなら、破壊電圧は皮膜の物性値だけでもって決定されるかも知れない。しかし一般に多くの実験結果が示すように、それほど単純ではないから、酸化物と溶液の界面の物理的性質により多くの関心が払われつつある。

著者らは前に 2, 3 の酸素酸アニオンを含む溶液中で化成したタンタルアノードが異常な破壊挙動を示すことを報告した^{10),11)}。とくにアルミン酸塩中で化成した皮膜が著しく高い破壊電圧を示すことは注目に値した¹¹⁾。この特異なアニオン効果は、化成の進行している酸化物表面上で、アルミン酸イオンが凝集して水酸化物層を形成し、これがバリアー層をカバーすることにより絶縁破壊に対する一種の保護層として働くためと解釈される。このアニオン凝集効果はパルブ金属の種類に関係なく陽

* 東北大学工学部（宮城県仙台市荒巻字青葉）
Department of Applied Chemistry, Faculty of
Engineering Tohoku University.

図1 測定回路図
(P, 定電流電源; C, 白金対極; W, アルミニウムハク; V, エレクトロメーター; R, チャートレコーダー)

図2 測定セル

(A, バイレックス管; B, 白金極; C, ルギン管; D, アクリル板; E, シリコンゴムパッキング; F, 試料ハク; G, スプリング; H, フランジ; I, ストッパー; J, 銀板; K, リード棒)

極化成に共通の現象であり、得られた皮膜の性質は化成技術の観点から興味ある問題を提供すると考えられるので、タンタルよりも実用上重要なアルミニウム電極上で得た実験結果を報告する。ここではアルミン酸ナトリウム溶液中で化成したバリアー層の構造と性質、およびそれらと絶縁破壊電圧との関連を、主としてインピーダンス測定より検討した。

2. 実験方法

厚さ 100μ 、純度 99.99% のコンデンサー級のアルミハクを熱アセトン中で脱脂し、その後リン酸-硫酸-クロム酸混液中で電解研磨した。ハクは水洗、乾燥後 $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ の正方形に切断されデシケータ中に保存されるが、それらは研磨後数日以内に使いきるものとした。

化成は室温の希薄なアルミン酸ナトリウム (NaAlO_2) 中で定電流で行なった。電流密度、浴濃度、浴の pH が得られる皮膜の構造と性質に影響する主要な因子と考えられるので、これらをパラメーターとする一連の測定を行なった。その測定回路図を図1に示した¹²⁾。また SCE には、化成液中への Cl^- イオンの混入を避けるためダブルジャンクション型のものを用いた。

化成液は二回蒸留水と関東化学製 $\text{NaAlO}_2(\text{Na}_2\text{O})$ として $30 \pm 5\%$ 、 Al_2O_3 として $35 \pm 5\%$ とから調整され

図3 ブリッジ回路

(A) 低周波抵抗ブリッジ T_1, T_2 , 入力変成路 (B) 高周波用変成器ブリッジ T_4 , 比例変成器 (安藤電気製); T_3 , 入力変成器 (安藤電気製); OSC, 発信器; DET, 検波増幅器 (安藤電気製, ED-7)

た。試薬の精製はとくに行なわなかった。液は長時間空气中に放置すると炭酸ガスを吸収して白濁注1) (アルミナ水和物) するので、実験は常に作りたての液を用い、 N_2 ガスふん囲気中で行なった。

測定用セルは火花破壊のエッジ効果を避けるようにとくに考案したもので¹²⁾、その詳細は図2に示した。

絶縁破壊 (火花開始) 電位は E-t 曲線が直線関係より離脱し始めるところの電位をもって定めた。これは直接観察による火花開始電圧と一致する。化成皮膜の構造と性質に関する考察は走査型電子顕微鏡 (日本電子, JSM-U3) による表面の直接観察とインピーダンス測定よりなされた。

インピーダンス測定の手順はつぎのとおりである。所定の条件で陽極酸化を行なった後、化成液を $0.1 \text{ M KH}_2\text{PO}_4$ と交換し、この測定液中で大面積の補助対極 (Pt) に対して交流ブリッジによりインピーダンス測定をした。測定は低周波から高周波まで ($200 \text{ Hz} \sim 1 \text{ MHz}$)、2種類のブリッジを用いた。低周波用のブリッジ ($200 \text{ Hz} \sim 10 \text{ KHz}$) は通常の抵抗ブリッジ (横河製万能ブリッジ) で、高周波用のそれは自作の変成器ブリッジである¹³⁾。ブリッジ構成は図3に示した。高周波側の測定では、試料面と対極との幾何学的配置が完全に対称となるように注意を払った。セル全体はシールド箱の中に置かれ、浮遊容量その他の誤差因子はできる限り除いた。ブリッジの入力信号は 50 mVpp 以下である。測定中のインピーダンスの経時変化は、測定液として KH_2PO_4 を用いる限り無視できるほど少ない。

注1) 空気 (炭酸ガス) をアルミン酸塩中に吹き込んで加水分解させ、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (バイエルライトまたはハイドラライト) を得るのはバイヤー法の重要なプロセスである。

図4 絶縁破壊電圧の化成電流密度依存性

図5 アルミン酸ナトリウム中での絶縁破壊電圧

3. 実験結果

3-1 火花開始電圧と化成条件

図4は 10^{-2}M の NaAlO_2 、 $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ (5ホウ酸アンモン) と酒石酸ナトリウムカリウムの各浴で得た破壊 (火花開始) 電圧を化成電流密度に対してプロットしたものである。アルミン酸塩浴の場合、破壊電圧が増加していること、およびその値が電流密度に依存することがわかる。一般に破壊電圧は浴の希釈率の対数に比例するが¹⁾、図4において5ホウ酸アンモン浴を実験上可能な範囲内でいかに希釈しても、その破壊電圧は 10^{-2}M NaAlO_2 浴での値を越えることはできなかった。 NaAlO_2 浴の場合には、次図に示すように、希釈率を上げればさらに高い破壊電圧を示した。

図5には浴濃度の効果を示した。各濃度において破壊電圧は電流密度に依存している。破壊電圧を高くするには、高濃度の浴では電流密度を大きく、低濃度では逆に低くすべきである。以上のように NaAlO_2 浴は、通常のバリアー層形成のための浴 (たとえばホウ酸塩浴) と著しく異なる挙動を示す特異な化成浴であることがわかる。

3-2 皮膜インピーダンスの周波数依存性

図6に皮膜容量の周波数依存性を示す。ホウ酸アンモ

図6 皮膜容量の周波数依存性

図7 $1/C_s - \log f$ プロット
(化成条件, その他図3に同じ)

ン化成皮膜の容量は測定周波数の全範囲にわたってフラットであり、きわめて小さな分散のみを示すのに対して、アルミン酸塩化成皮膜は10KHz以上の高周波側で大きな異常分散を示すことがわかる。

Young¹⁴⁾, Winkel, de Groot¹⁵⁾ らによると、バリアー層自身はその非化学量論的性質に帰因する容量の分散を有し、理論的考察によれば、 $1/C_s - \log f$ の傾斜と $R_s - 1/f$ の傾斜の比は9.2となる。図6のデータについて $1/C_s - \log f$ のプロットが図7である。ホウ安化成皮膜が全周波数範囲で一定の傾斜をもつのに対し、アルミン酸塩化成膜は低周波側においてのみ前者の皮膜と等しい傾斜を示している。これらの傾斜と $R_s - 1/f$ の傾斜の比は、100V化成皮膜でホウ安化成膜が7.2、アルミン酸塩化成膜が5.6で理論値より小さい。タンタルを化成した場合にはほぼ理論値通りの値が得られた¹⁶⁾。これらのことより、アルミン酸塩化成膜は低周波側においてのみ他の通常浴化成皮膜と同じ交流的挙動を示し、その低周波側容量の分散の原因はバリアー層本来の性質に帰因すると結論できる。

一方、アルミン酸塩化成皮膜に固有の高周波側での大きな容量分散は、バリアー層そのものの分散でなく、バ

図8 アルミン酸塩溶化成皮膜のCole-Coleプロット
(化成条件, その他図5に同じ)

リヤー層の C , R 回路に対してもう一つ別の C , R 回路がベクトルの的に加算されていることによるものと考えねばならない。しかしそれが皮膜表面の電気二重層によるものでないことは測定容量の大きさから明らかである。これらの異常分散の挙動は 100 V 以上絶縁破壊までのいかなる化成電圧の皮膜についても見られるし、アルミ以外のバルブメタルの場合にも類似の結果が得られた¹⁰⁾。

図8に異なる化成電圧の皮膜についてCole-Coleプロットを示した。ブリッジの測定回路は直列等価回路(C_s と R_s)であるが、測定抵抗(R_s)より溶液抵抗を補正し通常の計算式より並列等価回路の C , R 値(C_p と R_p)に変換してプロットした。プロットはほぼ完全な円弧を作るが、円の中心は C_p 軸に対してわずかながら傾斜している。

3-3 皮膜表面のSEM観察

インピーダンスの測定から、アルミン酸塩中で化成し

写真1 皮膜表面のSEM

(化成条件: 10^{-2} M NaAlO_2 溶, 3 mA/cm^2 定電流)
a; 100V 化成, b; 500V 化成

図9 アルミン酸塩溶化成皮膜のエイジング効果

た皮膜は本来のバリアー層の他に、さらにもう一層だけ性質の異なる層をもつ二層構造と推論された。その層はバリアー層上に存在する。これを走査型電子顕微鏡で観察したのが写真1で、いずれも金を蒸着した後、a図は45°傾斜、b図は真上から写した。キ裂の入った短冊状の断片が上層にある凝集層(図10参照)で、キ裂の内側に見えるのが陽極酸化によるアルミ本来のバリアー層(ベース皮膜)である。凝集層はアルミの水酸化物層と考えられ、皮膜表面の乾燥によってキ裂を生じる。化成液からとり出した直後では、これらのキ裂は観察できない。

3-4 定電圧エイジングの効果

前に述べた図6の結果は定電流化成後、後処理なしで測定したものである。これに対して、定電流化成で到達した所定の電位に一定時間保持した後にインピーダンス測定したのが図9で、ここでは $\tan \delta (= \omega C_s R_s')$ (R_s' は溶液抵抗を補正したもの)の変化として示した。この定電圧エイジングの効果はきわめて顕著であって、 C , R の分散($\tan \delta$ のピークの高さ)が保持時間とともに減少するのがわかる。化成皮膜を測定液または化成液中にただ放置しただけでは、経時変化はほとんど見られないことが確かめられるから、この分散の経時変化は定電圧保持の効果である。

図9には容量値の時間変化を重ねて示した。ここで注目されるのは、保持時間ゼロの場合に比べてエイジングしたほうのものは低周波側の容量値が減少し高周波側のそれが増加している点である。このことはエイジングによりバリアー層の厚さが増加したことを意味する。これについては考察のところでふたたび触れる。

4. 考 察

4-1 アノード表面でのアニオン凝集

アルミン酸ナトリウム溶液のpHを低下させることによって、アルミナ3水和物の結晶を得る方法(アルミン

図10 皮膜化成時におけるアニオン凝集の機構

酸イオンのアニオン凝集反応)はバイヤー法の一つのプロセスとして良く知られている。この凝集反応を電極表面で起こさせることができる。

バルブ金属の陽極酸化においては、多量のプロトンが酸化皮膜表面から放出される。

プロトンの表面濃度はバルクのそれよりも高くなるから、過剰のプロトンは沖合に向かって拡散し、ある一定の濃度傾斜層が生じる。陽極酸化をアルミン酸塩中で行なう場合、液中に存在する唯一のアニオン種であるアルミン酸イオンは拡散と泳動によって電極表面に接近し、このプロトン層に突入した時点でつぎの反応を行なう。

(2)式が化成途上の皮膜表面で起これば、生じたアルミの水酸化物は界面近傍に蓄積され、さらに水酸化物特有の強い凝集性のゆえに、それらはベース皮膜上に吸着し相互に重合し合って層状に厚くなると考えられる。(2)式による電荷の消失により引き続きつぎのアニオンが電極表面に到着するから、定電流化成でプロトンが一定速度で放出される限り、ベース皮膜の生長とともに凝集層も生長し得る。このさいベース皮膜の生長反応は凝集層の内側で進行するのであるから、2つの層が過不足なく生長するためには、ベース皮膜生長のための酸素アニオン(O^{2-})の補給源が必要であり、かつ生じたプロトンは凝集層内を移動しなければならない。このときの可能な皮膜生長の機構を図10に示した。

電解の初期においては、表面近傍の $\text{Al}(\text{OH})_3$ は急激に沈殿させられるから、このときの生成物層は水を含んだゲル状の層 $(\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O})$ と考えられる。図10はこの水酸化物層が皮膜生長のための O^{2-} 源として脱水化されて水和物層となり、さらに水和物層中の結合水が電場により脱水されることを示す。その脱水過程を単純なスキームで表わせば、

注2) アルカリ中でのアルミン酸イオンは平面構造の Al(OH)_4^- である¹⁷⁾。

増加するから(図10のAC間),最終的にはこの層内のどこかで(5)式が起り破壊に至る。(3)式の脱水過程は単純化したスキームであって,実際の過程は時間的にも場所的にも不均一に進行していると見なしうる。すなわち完全に脱水化された部分と不完全な脱水領域とが同一場所に共存している可能性がある。そういう不均一な弱点部で,周囲の強い分極に誘発されて(5)式が起るのがこの場合の絶縁破壊と考えられる。このさい脱水化された凝集層をもたない皮膜に比べて,AC間の分極に相当する分だけ破壊電圧は少なくとも増加していることになる。

以上の考察は生成した凝集層が均一で完全にバリアー層(ベース皮膜)をカバーしていることを前提としている。そのような厚くて compact な層の沈殿生成の条件が浴濃度と電流密度に依存していることを図4,5の結果は示している。濃度の十分に低いアルミン酸塩中で,しかも比較的低い電流密度でゆるやかに化成したほうが均一で compact な凝集層ができやすいと考えられる。電流密度を大きくして(2)式を急速に進行させることは,層中対イオンや水分子を混入させることになる。一方,高濃度の浴中で電流密度を低くすると,(2)式を完全に進行させるに足るプロトンが放出されず,凝集層は厚くなりえない。プロトン量が少ない場合には,(2)式による沈殿反応は起こらず,多価のポリアニオンコンプレックスが生成するにすぎない^{17),18)}。したがって,浴濃度と化成電流密度に関して凝集層形成の最適条件が存在し,その条件の適否が破壊電圧の増減に対応していると解釈できる。

4-3 二層構造によるインピーダンスの周波数分散

皮膜の二層構造を電気回路的に表現すれば図11のようになる。 C_1, R_1 はベース皮膜側の等価回路で, $\omega (=2\pi f)$ の関数として $1/C_1 - \log f, R_1 - 1/f$ の関係が直線であるように定義される(図7)。これに対して C_2, R_2 の並列回路は凝集層の等価回路で, C_2, R_2 は ω に無関係と見なしうる。このとき全皮膜系のインピーダンスは,

$$Z = R_1 + \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} - j \left(\frac{1}{\omega C_1} + \frac{\omega R_2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \dots (6)$$

時定数 τ は, $\tau = C_2 R_2$

低周波側では $(1) \gg \omega^2 \tau^2$, 測定値 C_s, R_s は

$$R_s = R_1 + R_2, 1/C_s = 1/C_1 \dots (7)$$

となり, 実験結果図6,7をよく説明する。一方高周波側では $(1) \ll \omega^2 \tau^2$

$$R_s = R_1, 1/C_s = 1/C_1 + 1/C_2 \dots (8)$$

$1 = \omega^2 \tau^2$ の所で $\tan \delta$ はピークを与える。

ベース皮膜は厳密には層数無限大の多量構造であるが²²⁾, C_1, R_1 を ω の関数としておけば, 1つのCR回路で表わしてもよい^{14),15)}。凝集層も厳密には, 層内に脱水程度の異なる層が存在するから多層構造にすべきであ

る。しかしCole-Coleプロットが示すように, 半円の中心が C_p 軸より大きくずれない(時定数の分布が小さい)ことから, 近似的に図11のMaxwell-Wagner型の二層等価回路でよいことがわかる。

(7), (8)式またはCole-Coleプロットより C_1, C_2 を求める今, 図8において $C_p(f \rightarrow 0) = C_0, C_1(f \rightarrow \infty) = C_\infty$ とすると, C_2 と C_1 の比は, $C_2/C_1 = C_\infty/(C_0 - C_\infty)$ となる。200, 300, 500V化成膜についてこれを求めると, それぞれ0.87, 0.775, 0.667となり化成電圧とともに減少する傾向にある。これはつぎのように考えられる。比 C_2/C_1 はベース皮膜の誘電率を ϵ_1 , 皮膜厚さを D_1 , 凝集層側のそれらを ϵ_2, D_2 とすれば,

$$C_2/C_1 = (D_1/D_2) (\epsilon_2/\epsilon_1) \dots (9)$$

D_1 の増加は必然的に D_2 の増加に結果するから, D_1/D_2 は化成電圧に無関係に一定であると考えられる。これに対して誘電率 ϵ_2 は脱水化の程度に対応して $\epsilon \text{ Al(OH)}_3 = 75.6^{23)} \rightarrow \epsilon \text{ AlOOH} = 20.6^{24)} \rightarrow \epsilon \text{ Al}_2\text{O}_3 = 9.0^{25)}$ と減少する。(3)式の物質収支からすると, 凝集層内部で3コの Al(OH)_3 が消費されて3コの AlOOH に脱水されるとき, 溶液側では6コの Al(OH)_3 が生成する。したがって凝集層のうち少なくとも%以上は3水和物 Al(OH)_3 で占められる。また各脱水反応はそれぞれ時間的に遅れてスタートすると考えられるから, 見掛けの誘電率, ϵ_2 は電解時間とともに減少することになる。凝集層のキ裂の断面を 45° の傾斜角で撮影した顕微鏡写真から見積った二層の膜厚の比, D_2/D_1 , はおよそ5~6であった。200Vでの $C_2/C_1 = 0.87$ を用い, (9)式より ϵ_2 を逆算すると, この時点での ϵ_2 は40~50となり, これは1水和物の誘電率 ($\epsilon = 20.6$) と3水和物の誘電率 ($\epsilon = 75.6$) の中間にある。このことは皮膜の脱水化を意味する。また凝集層の大部分は水和物で, 内部のバリアー層に近い部分(二層の境界近傍)が脱水化を受けていると推論される。

4-4 定電圧エイジングの効果

前節で述べたように低周波側の容量はバリアー層の容量に対応している。したがって凝集層皮膜がエイジングの間に何らかの原因でハク離または消失 ($C_2 \rightarrow \infty$) したとすると低周波側の容量はそのまま, 高周波側の容量のみ増加してくるはずである。しかるに低周波側の容量値も同時に減少してくることは, バリアー層の厚サが増加したためと解釈しなければならない。

前と同様にしてエイジング時間による C_2/C_1 の変化を求めると, $t=0$ で0.67, $t=30\text{min}$ で0.78, $t=60\text{min}$ で0.93, $t=120\text{min}$ で1.21と増加する。(9)式からすると, これは D_1 が増加し D_2 が減少したことを意味する。おそらくベース皮膜に隣接する脱水化の不十分な凝集層がエイジングの間に完全に脱水化され, ベース皮膜との化

学量論的な相異が消失して一層化したと考えられる。今、エイジング前後の容量を C_1 , C_1' とすると、エイジング期間中におけるペース皮膜厚サの増加分, $\Delta D'$ はつぎのようになる。

$\Delta D'/\varepsilon_1\varepsilon_0 = (1/C_1') - (1/C_1)$, ($\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-8} \mu\text{F}/\text{cm}$)
120min エイジング後の $\Delta D'$ は約 $1300 \text{\AA}$ となり、これは約 100V 化成したときのバリアー層の厚サに相当する。すなわちアルミン酸塩中で化成してエイジングした皮膜は、約 100V 余分に化成したと同じ皮膜厚サをもつ。この余分の皮膜厚サは電解酸化の直接の産物ではなく、酸化物上でのアニオン凝集反応と電場による脱水の 2 つの効果の組み合わせにより得られた二次的（産物としての）バリアー層である。

以上の皮膜物性、皮膜厚サなどに対する考察は主としてインピーダンス測定よりなされたが、今後は赤外吸収スペクトルなどの別の測定法を用いてさらに検討しなければならない。アニオン凝集反応、水和物層の脱水化およびエイジング効果などは化成皮膜に共通の現象と考えられるから、化成技術の観点からも検討すべき興味ある問題と考える。

5. 結 論

アルミン酸塩がバリアー層化成の電解液として興味ある特性をもつことが示された。

- (1) 皮膜は二層から成る複合構造をとる。
- (2) 上層は水酸化物層、下層はバリアー層である。
- (3) 上層皮膜はアルミン酸イオンの凝集反応と生じた水酸化物層の脱水反応の二つの過程の協調により生じる。
- (4) 上層皮膜は絶縁破壊に対する保護層として働く。
- (5) 定電圧下でのエイジングにより、下層のバリアー層の厚サが増加することが見い出された。

(1973—1—12 受理)

文 献

- 1) A. Güntherschulze and H. Betz, "Elektrolytkondensatoren" M. Krayn, Berlin (1937)
- 2) L. Young, "Anodic Oxide Films", P. 116, Academic Press, New York (1961)
- 3) D. A. Vermilyea, "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", P. Delahay and C. W. Tobias, Editors, Vol. 3, P. 277, Interscience Publishers Inc., New York (1963)
- 4) G. C. Wood and C. Pearson, *Corr. Sci.*, **7**, 119 (1967)
- 5) R. S. Alwitt and A. K. Vijh, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 388 (1969)
- 6) A. K. Vijh, *Corr. Sci.*, **11**, 411 (1971)
- 7) N. Sato, *Electrochim. Acta*, **16**, 1683 (1971)
- 8) J. Yahalom and J. Zahavi, *Electrochim. Acta*, **15**, 1429 (1970). **16**, 603 (1971)
- 9) J. Zahavi and J. Yahalom, *Electrochim. Acta*, **16**, 89 (1971).
- 10) 内田勇, 小林実, 外島忍, *電気化学*, **40**, 371 (1972)
- 11) 内田勇, 小林実, 外島忍, *電気化学*, **40**, 437 (1972)
- 12) 外島忍, 内田勇, 鈴木憲一, *電気化学*, **38**, 676 (1970), **38**, 682 (1970)
- 13) S. Toshima and I. Uchida, *Electrochim. Acta*, **15**, 1717 (1970)
- 14) L. Young, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1250 (1955)
- 15) P. Winkel and D. G. de Groot, *Philips Res. Rep.*, **13**, 489 (1958)
- 16) I. Uchida and S. Toshima, "Oxide-Electrolytic Interfaces Symposium Volume" of the Electrochemical Society, in press
- 17) L. A. Carreira, V. A. Naroni, J. W. Swaine and L. Plumb, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2216 (1966)
- 18) I. N. Maksimova and V. F. Yushkevich, *Soviet Electrochem.*, **5**, 1253 (1969)
translated from *Elektrokhim.*, **5**, 1323 (1969)
- 19) D. G. Altenpohl, *Corrosion*, **18**, 143 (1962)
- 20) R. S. Alwitt, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 843 (1967)
- 21) 志村美知子, *電気化学*, **40**, 55 (1972)
- 22) J. W. A. Scholte and W. Ch. van Geel, *Philips Res. Rep.*, **8**, 47 (1953)
- 23) L. Havestadt and R. Fricke, *Z. anorg. allg. Chem.*, **188**, 357 (1930)
- 24) O. Glemser, *Z. Elektrochem.*, **45**, 865 (1938)
- 25) S. Ikonopisov, L. Andreeva and Vodenicharov, *Electrochim. Acta*, **15**, 421 (1970)