熱酸化皮膜に覆われたアルミニウムのアノード酸化 — アノード酸化皮膜の成長挙動におよぼすアノード酸化温度の影響 —

高橋 英明*, 大楽 貢*, 瀬尾 眞浩*

Anodizing of Aluminum Coated with Thermal Oxide Films — Effect of Anodizing Temperature on the Formation of Anodic Oxide Films —

Hideaki TAKAHASHI*, Mitsugu DAIRAKU* and Masahiro SEO*

High-purity aluminum specimens were subjected to heat treatment at 823K for 3 h in air, and anodized galvanostatically at $T_a=293-353\text{K}$ with a constant current density in a neutral borate solution, and the effects of anodizing temperature (T_a) on the formation and dielectric properties of the anodic oxide films were examined.

During anodizing, the rate of increase in anode potential, dE_a/dt_a , was found to be much larger for specimens that were subjected to heat treatment than for those that were not, reaching a maximum at $T_a=313-333\text{K}$. The Al^{3+} dissolution current for the heated specimens was smaller than that for unheated specimens at all values of T_a , and increased considerably with increasing T_a .

At all values of T_a except 353K, the anodic oxide films formed after thermal oxidation were composed of three layers: an outer amorphous oxide layer (thickness δ_o), a middle crystalline oxide layer (δ_c), and an inner amorphous oxide layer (δ_i). With increasing T_a , the δ_o and δ_i decreased but δ_c increased. At 353K, the film formed after thermal oxidation showed a single layer of crystalline oxide.

The dielectric properties of thermal/anodic oxide films changed considerably with T_a and E_a , and this was understood to be due to penetration of the electrolyte solution into voids in the oxide films.

The mechanism of film formation during anodizing after thermal oxidation is discussed in terms of the crystallization and electrochemical dissolution of the amorphous oxide layers.

Key Words: Aluminum, Thermal Oxide Film, Anodic Oxide Film, Barrier Oxide Film

1. 緒 言

著者らは、これまでにアルミニウム試料を723K以上の空気雰囲気中に比較的長時間保持し、熱酸化処理を行ったのち、353Kの中性ホウ酸塩溶液中でアノード酸化を行うと、 γ -アルミナを含む酸化物皮膜が生成し、これが、高いアノード電場を支持できること、またこの酸化物皮膜の構造は、熱酸化に先立つ前処理により大きく依存することを報告している^{1), 2)}。

熱酸化/アノード酸化複合プロセスにより生成する酸化物皮膜についての研究は多くの研究者により行われており^{3)~10)}、その構造はアノード酸化温度により種々変化するようである。しかし、温度を変化させて統括的に調べた研究は見当たらないので、その詳細は明らかでない。

本研究においては、前処理として電解研磨、熱酸化条件として空気雰囲気、823K、3hを選び、アノード酸化温度が皮膜の成長挙動と構造にどのような影響を与えるかを調べた。

2. 実験方法

2. 1 試料および前処理

99.99%-Al箔を $10 \times 30\text{mm}$ に短冊状に切出し、 $\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{CrO}_4$ 溶液中で電解研磨した。電解研磨後、蒸留水洗浄、アセトン浸せきを行い、デシケーター中に保存した。

2. 2 熱酸化処理

前処理試料を $T_h=823\text{K}$ の電気炉(ヤマト科学 Muffle Furnace FP-31)中に空気開放下で $t_h=3\text{h}$ 保持して行った。

2. 3 アノード酸化

熱酸化処理後、試料を $T_a=293, 313, 333, 353\text{K}$ の $0.5\text{kmol m}^{-3}-\text{H}_3\text{BO}_3/0.05\text{kmol m}^{-3}-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液(体積; 15cm^3)に浸せきし、 $i_a=50\text{A m}^{-2}$ の定電流を与えて行った。アノード酸化のさい、アノード電位(E_a (vs. Ag/AgCl))の時間(t_a)変化を、デジタルマルチメーター(アドバンテスト, R6450)およびコンピュータ(NEC PC-9801FS)を用いて自動記録した。比較のために、前処理後、熱酸化を施さない試料についても同様のアノード酸化実験を行った。

2. 4 溶出 Al^{3+} イオン量(W_d)の測定

種々の t_a のアノード酸化ののち、溶液をサンプリング

* 北海道大学大学院 工学研究科 (〒060 北海道札幌市北区北13条西8丁目)
Graduate School of Eng., Hokkaido Univ. (Kita-ku N 13 W8, Sapporo-shi, Hokkaido 060)

グし、ICP-発光分光分析装置(セイコー電子工業, SPS 1100)を用いて測定した。

2. 5 皮膜インピーダンス測定

アノード酸化皮膜化成試料を, $T_a = 293\text{K}$ の $0.5\text{kmol m}^{-3}\text{-H}_3\text{BO}_3/0.05\text{kmol m}^{-3}\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液中に浸せし, $f = 10^{-2}\text{--}10^4\text{Hz}$ の正弦波 (10mV) を与えて行った。対極には白金黒付き白金板を用い, データは, 周波数応答解析器 (NF-回路ブロック, S-5720) とコンピューター (NEC PC-9801F) により自動的に取込んだ。また, 実験データは, ボード線図法を用いて解析した。

2. 6 皮膜の電子顕微鏡観察

超薄切片法を用いて, アノード酸化皮膜の断面構造を透過電子顕微鏡 (TEM, HITACHI H-700H) で観察するとともに, 皮膜表面を走査電子顕微鏡 (SEM, HITACHI S-800) を用いて観察した。

3. 結 果

3. 1 アノード酸化皮膜の生成挙動

図1は, (a) 熱処理を施さない試料および (b) 熱処理を行った試料を種々の T_a でアノード酸化したさいの E_a vs. t_a 曲線である。熱処理を施さない試料においては, E_a は t_a に比例して増大し, その増大速度は T_a の増大とともに減少する。熱処理を行った試料においては, いずれも E_a は極く初期に約30Vのジャンプ^{*1}を示したのち, ほぼ直線的に増大してゆくが, 300Vを越えると, E_a の増大速度は徐々に減少してゆくことがわかる。また, $E_a < 300\text{V}$ では, 曲線の傾きは, $T_a = 313\text{K} = 333\text{K} > 293\text{K} > 353\text{K}$ の順に減少しており, $T_a = 313\text{--}333\text{K}$ に極大を示す。熱酸化処理を行った試料においては, いずれもアノード酸化のさい $E_a > 300\text{V}$ で試料表面からガス発生が観察され, これが曲線の傾きの減少の原因となっていると考えられる。

図1-aと図1-bとを比較すると, 熱酸化処理を施した試料の E_a の増大速度は, いずれの温度においても熱酸化処理を行っていない試料のそれに比べて大きいことがわかる。

図2は, 熱酸化処理を施した試料(実線)および施さない試料(破線)について得られた溶出 Al^{3+} イオン量 (W_d) のアノード酸化時間 (t_a) に対する変化を示している。いずれの試料においても W_d は t_a にほぼ比例して増大する。 W_d の増大速度は, いずれの T_a においても熱酸化処理を施さない試料(破線)のほうが施した試料(実線)に比べて大きいことがわかる。

*1 熱酸化処理を行った試料が, t_a の極く初期に約30Vのジャンプを示すのは, 本実験条件下では, 約30nmの厚さの熱酸化皮膜が試料表面に生成しており, これが, 電圧を受け持ったためである¹⁾。

Fig. 1 Time variation in anode potential, E_a , during anodizing in $0.5\text{kmol m}^{-3}\text{-H}_3\text{BO}_3/0.05\text{kmol m}^{-3}\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ solution at different temperatures with a constant current of $i_a = 50\text{A m}^{-2}$, obtained for a) unheated (upper) and b) heated specimens (bottom). The heated specimen was prepared by keeping an electropolished specimen (unheated specimen) in air at 823K for 3 h.

Fig. 2 Time variation in the amount of dissolved Al^{3+} ions, W_d , during anodizing of unheated (dotted curve) and heated (solid curves) specimens. The conditions of anodizing and heat treatment are in Fig. 1.

図2の曲線の傾きから、次式を用いてアノード酸化のさいの Al^{3+} イオンの溶出電流(i_d)を計算し、 T_a の関数としてプロットしたのが図3である。

$$i_d = (dW_a/dt_a) (3F/M_{\text{Al}}) \cdots \cdots (1)$$

ここで、 F はファラデー定数、 M_{Al} はAlの原子量である。

i_d は、 $T_a=293\text{K}$ においては、熱酸化処理の有無にかかわらず 1 A m^{-2} 以下で、 $i_d/i_a=0.02-0.015$ の値を示す。 T_a の増大とともに i_d は増加し、 $T_a=353\text{K}$ においては、 i_d/i_a は熱酸化処理試料の場合、0.39、熱酸化を施さない試料の場合、0.51と計算される。すなわち、 $T_a=$

Fig. 3 Change in Al^{3+} dissolution current, i_d , with anodizing temperature, T_a , obtained for unheated (solid circle) and heated (open circle) specimens. The anodizing and heat treatment conditions are in Fig. 1.

353Kにおいては、アノード酸化に先立って熱酸化処理を行うことにより、皮膜生成電流効率が約10%増大することがわかる。

3. 2 皮膜構造の T_a による変化

図4は、熱酸化処理後、 $T_a=293\text{K}$ において、 $E_a=a)$ 100V, b) 200Vおよびc) 300Vまでアノード酸化した試料の縦断面TEM写真である。いずれの E_a においても皮膜は三層構造を有し、無定形酸化物外層(厚さ： δ_o)、結晶性酸化物中間層(δ_c)および無定形酸化物内層(δ_i)からなることがわかる*2。また中間層および外層/中間層界面付近に数多くのボイドが観察される。図4-cでは、無定形酸化物外層中に発生ガスが蓄積したと思われるおきな空隙も観察される。

図5は、図4の条件で生成したアノード酸化皮膜の δ_o 、 δ_c および δ_i と E_a との関係を示したものである。いずれの層の厚さも E_a に比例して増大することがわかる。

図6-a, -bは、図4-cの条件で生成した皮膜の表面SEM写真である。図6-aよりわかるように、皮膜表面には数多くの半球状のふくらみがあり、それらの一部にはクラックが観察されたり、またふくらみ部の一部が欠落しているものも観察される*3。これらのふくらみ部は、アノード酸化のさい発生するガスによって生成したと考えられる。このような半球状ふくらみは、 $E_a<300\text{V}$ では観察されず、また他の温度においても観察されなかった。ふくらみ部でない部分を倍率を上げて観察してみると(図6-b)、クラックとともに黒い点が数多く観察

*2 前報^{1), 2)}によれば、中間層における黒い点が結晶性酸化物であり、白く観察される部分は、ボイドと呼ばれる皮膜欠陥部である。

*3 ふくらみ部に観察されるクラックや、欠落部は、SEM観察のさい、試料が真空中におかれるために発生したものか、アノード酸化時に生成したものかは明らかでない。

Fig. 4 Transmission electron micrographs of vertical cross section of heated specimens covered with $E_a=100\text{V}$ -, 200V -, and 300V - anodic oxide films. Anodizing temperature is $T_a=313\text{K}$, and other conditions are in Fig. 1.

Fig. 5 Change in the thickness of outer layer, δ_o , crystalline layer, δ_c , and inner layer, δ_i , with anode potential, E_a , obtained for heated specimens. Anodizing temperature is $T_a = 293\text{K}$ and other conditions are in Fig. 1.

され、これらの部分からガス発生が起きることが推察される。試料を折り曲げて観察すると、ふくらみ部のふたの下部に皮膜が存在し、アノード酸化のさい発生するガスの一部は、外層／中間層界面に蓄積していると考えられる。

図7は、熱酸化処理後、 $T_a = \text{a) } 313\text{K}$, $\text{b) } 333\text{K}$ および $\text{c) } 353\text{K}$ において、 $E_a = 300\text{V}$ までアノード酸化した試料の表面 SEM 写真である。 $T_a = 313\text{K}$ (図7-a) に

a

20 μm

b

2 μm

Fig. 6 Scanning electron micrographs of the surface of 300V-anodic oxide films formed on heated specimens at $T_a = 293\text{K}$.

Anodizing and heat treatment conditions are in Fig. 1.

a

b

c

2 μm

Fig. 7 Scanning electron micrographs of the surface of 300V-anodic oxide films formed on heated specimens at $T_a = \text{a) } 313\text{K}$, $\text{b) } 333\text{K}$, and $\text{c) } 353\text{K}$. Anodizing and heat treatment conditions are in Fig. 1.

Fig. 8 Change in the thicknesses of outer layer, δ_o , crystalline layer, δ_c , and inner layer, δ_i , with anode potential, with anodizing temperature, T_a , obtained for $E_a = 300\text{V}$ anodic oxide film covered-specimens with heat treatment.

Anodizing and heat treatment conditions are in Fig. 1.

おける皮膜表面は、293Kにおけるそれ（図6-b参照）と類似しており、ガス発生 の 起 点 とな っ て い る と 思 わ れ る 黒 い 点 が 無 数 観 察 さ れ る。 $T_a = 333\text{K}$ （図7-b）では、皮膜の外層の一部が破れて中間層表面が一部露出しているが*4、 $T_a = 353\text{K}$ （図7-c）になると、無定形酸化物が所々に付着しているだけで、表面の大部分は、中間層が露出するようになる。

図8は、皮膜断面の観察から得られた $E_a = 100, 200$ および 300V における δ_o, δ_c および δ_i の T_a による変化を示している。いずれの E_a においても、 T_a の増大とともに δ_o および δ_i は減少するのに対し、 δ_c は増大し、 $T_a = 353\text{K}$ においては δ_o および δ_i はゼロとなる。

図9は、皮膜の全厚さ $\delta (= \delta_o + \delta_i + \delta_c)$ と E_a との関係のプロットしたものである。いずれの T_a においても δ は E_a に比例して増大し、その傾き（すなわち 1V 当たりの皮膜厚さ）は、 $1.0 - 0.75\text{nm/V}$ で、 T_a の増大とともに小さくなることからわかる。この値は、熱酸化処理を施さずに $T_a = 293\text{K}$ でアノード酸化して得られた皮膜（破線）についての値（ $= 1.6\text{nm/V}$ ）より、かなり

Fig. 9 Effect of anodizing temperature, T_a , on the film thickness, δ , vs. anode potential, E_a , curve, obtained for unheated (dotted line) and heated (solid lines) specimens.

小さいことがわかる。

3.3 アノード酸化皮膜の誘電的特性

図10および図11は、それぞれ熱処理を施さずに、あるいは熱処理後、 $T_a = 293\text{K}$ において $E_a = 100, 200, 300\text{V}$ までアノード酸化した試料について得られたインピーダンスボード線図である。いずれの試料においても、インピーダンス (Z) は低周波数領域では、周波数 (f) に依存しないが、 $f > 1\text{Hz}$ では、 $\log Z$ vs. $\log f$ 曲線は傾き -1 の直線として表わされる。また $f > 1\text{kHz}$ では、曲線の傾きは若干減少する。位相差 θ は、低周波領域ではほぼゼロを示し、 f の増大とともに減少し、約 -90° まで減少したのち再び増大する。図10および図11のいずれにおいても、 E_a の増大とともに、 $\log Z$ vs. $\log f$ 曲線および θ vs. $\log f$ 曲線は右側にシフトすることがわかる。この挙動は、アノード酸化皮膜が性質の均一な誘電体薄膜であり¹⁶⁾、 E_a の増大とともに、皮膜の並列電気容量が減少することを意味している。

熱酸化処理を施さない場合には、 T_a を変化させても図10と類似の挙動を示すが、熱酸化処理試料の場合には、 T_a が増大するとともに複雑な挙動を示すようになる。図12は、熱処理後 $T_a = 353\text{K}$ において $E_a = 100, 200, 300\text{V}$ までアノード酸化した試料について得られたインピーダンスボード線図である。 $E_a = 100$ および 200V 試料の場合、 $f = 10 - 10^2\text{Hz}$ で $\log Z$ vs. $\log f$ 曲線は折れ曲がり、 θ vs. $\log f$ 曲線は小さな極大値を示す。この挙動は、皮膜の誘電的性質が均一でないことを意味し、これは皮膜に含まれるボイドに電解質溶液が入り込んだ結果として説明される²⁾。

* 4 熱酸化処理ののち、 $T_a = 333\text{K}$ において生成したアノード酸化皮膜の断面 TEM 写真によれば、外層/中間層界面にボイドが高濃度で集中しており、また外層が一部欠けている場所も観察され、図7-bに観察される外層の欠けている部分は、中間層表面が露出していると考えられる。

Fig. 10 Impedance Bode-diagram obtained for specimens anodized up to $E_a=100\text{V}$ (open circle), 200V (solid circle), and 300V (open triangle) at 293K after heat treatment. Anodizing and heat treatment conditions are in Fig. 1.

Fig. 12 Impedance Bode-diagram obtained for specimens anodized up to $E_a=100\text{V}$ (open circle), 200V (solid circle), and 300V (open triangle) at 353K after heat treatment. Anodizing and heat treatment conditions are in Fig. 1.

Fig. 11 Impedance Bode-diagram obtained for specimens anodized up to $E_a=100\text{V}$ (open circle), 200V (solid circle), and 300V (open triangle) at 293K after electropolishing. Anodizing and heat treatment conditions are in Fig. 1.

Fig. 13 Change in the reciprocal of parallel capacitance, $1/C_p$, with anode potential, E_a , obtained for specimens anodized at 293K (circle), 313K (diamond), 333K (triangle), and 353K (square) after electropolishing (solid symbols) or after heat treatment (open symbols). Anodizing and heat treatment conditions are in Fig. 1.

$f=1000\text{Hz}$ における Z の値を用い、皮膜の並列電気容量の逆数($1/C_p$)を皮膜化成電位(E_a)の関数としてプロットしたのが図13である*。熱処理を施さない試料においては、 $1/C_p$ は E_a に比例して増大し、その傾きは

* 5 熱酸化試料についての点を $E_a=30\text{V}$ にプロットしてあるのは、アノード酸化のごく初期に E_a が約30Vのジャンプを示すことによる。

Fig. 14 Change in dielectric constant of oxide films, ϵ , with anode potential, E_a , obtained for specimens anodized at 293K (circle), 313K (diamond), 333K (triangle), and 353K (square) after heat treatment (solid curves). Dotted line indicates the ϵ -value for specimens anodized without heat treatment. Anodizing and heat treatment conditions are in Fig. 1.

T_a に依存しない。熱酸化処理を施した試料においては、 $1/C_p$ vs. E_a 曲線の傾きは T_a が高いほど減少し、 $T_a = 353K$ ではその傾向は顕著となることがわかる。

図9および図13から、次式を用いて皮膜の誘電率(ϵ)を計算し、これを E_a に対してプロットしたのが図14である。

$$\epsilon = C_p \delta / \epsilon_0 \dots \dots \dots (2)$$

ここで $\epsilon_0 (=8.85 \times 10^{-12} \text{F/m})$ は真空の誘電率である。

図14から明らかなように、熱酸化処理を施さない試料の場合には、 ϵ は E_a に依存せず、約10.5の値を示す。熱酸化試料の場合には、 E_a の増大とともに増大するが、 $T_a < 333K$ では、 $E_a = 100V$ で極大を示したのち減少して熱酸化処理を施さない試料についての値とほぼ等しくなるのに対し、 $E_a = 353K$ ではそのまま増大し続ける。

4. 考 察

4. 1 皮膜の構造・電気的性質と生成機構

図15は、熱酸化皮膜で覆われたAl試料を中性電解質溶液中でアノード酸化したさいの皮膜生成の様子を模式的に示したものである。アノード酸化のさい、皮膜中を Al^{3+} および O^{2-} イオンが逆向きに移動することにより、酸化物/溶液界面および酸化物/素地金属界面においてそれぞれ無定形酸化物外層(厚さ: δ_o , 図4参照)および無定形酸化物内層(δ_i)が生成する。無定形酸化物は、

Fig. 15 Schematic model of the formation of anodic oxide films on aluminum covered with thermal oxide films.

高いアノード電場のもとで皮膜中央部で結晶化し、結晶性酸化物中間層(δ_c)の成長が起こるが、そのさい、熱酸化により生成した $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ は種結晶として作用する。この無定形酸化物の結晶化の速度は、 T_a が高いほど大きい、皮膜厚さの増大とともに種結晶の効果がうすれるので、 E_a の増大とともに減少することになる。 δ_c が T_a の増大とともに増大し、 $\delta_c/(\delta_o + \delta_c + \delta_i)$ が E_a の増大とともに減少するのはこの理由による(図8, 9参照)。

皮膜中のボイドは、皮膜の結晶化の進行にともなう体積収縮により生成するので、ボイドのしめる体積割合は、 T_a が高いほど、また E_a が低いほど大きいと考えられる。インピーダンス測定のさい、電解質溶液がこのボイド中に侵入すると、測定 C_p 値は大きくなり、みかけの誘電率が増大する。電解質溶液の侵入は、無定形酸化物外層の厚さ(δ_o)が厚いほど起こりにくいの、 $T_a = 353K$ をのぞくいずれの T_a においても、 $E_a = 100V$ の酸化物皮膜の誘電率が大きく、200, 300Vのそれが通常の酸化物皮膜の値に等しい(図13, 14参照)のは、無定形酸化物外層のブロッキング作用に差があるためである。また、 $T_a = 353K$ において、誘電率が E_a とともに増大するのは、この温度においては、無定形酸化物外層が存在せず、測定をのさい、容易に電解質溶液がボイド中に侵入するためであると考えられる。

この考え方は、ボイド中に電解質溶液を侵入させたのち再化成をすると、高誘電率が、通常のアノード酸化皮膜の値まで減少することからも支持される²⁾。

5. 結 論

熱酸化/アノード酸化複合プロセスにより生成する酸化物皮膜の構造をアノード酸化温度の関数として調べた結果、次のことが明らかとなった。

(1) 定電流アノード酸化のさい、熱酸化処理を施した試

料のアノード電位 (E_a) の上昇速度は、熱酸化処理を施さない試料のそれより大きく、アノード酸化温度 (T_a) 313~333K で極大を示す。

(2) $T_a=353$ K を除いて、熱酸化/アノード酸化複合酸化物皮膜は、無定形酸化物外層 (厚さ: δ_o) / 結晶性酸化物層 (δ_c) / 無定形酸化物内層 (δ_i) のサンドイッチ三層構造を示し、 T_a の増大とともに全厚さ ($\delta_o + \delta_c + \delta_i$) は減少し、 $\delta_c / (\delta_o + \delta_c + \delta_i)$ は増大する。 $T_a=353$ K においては、酸化物皮膜は結晶性酸化物層 (δ_c) からなる一層構造を示す。

(3) 1 および 2 の実験事実は、 T_a の増大による皮膜溶解速度の増大と、無定形酸化物の結晶化速度の増大の結果として理解できる。

(4) 熱酸化/アノード酸化複合酸化物皮膜の見かけの誘電率は、 $T_a=353$ K においては E_a の増大とともに増大するが、 $T_a=333$ K では $T_a=100$ V に極大を示す。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、(株)表面技術協会「柴田記念研究助成奨励金」および軽金属奨学会より資金の援助を受けた。ここに記して深く感謝する次第である。

(Received April 18, 1994 ; Accepted May 13, 1994)

文 献

- 1) H. Takahashi, C. Ikegami, M. Seo, and R. Furuichi ; *J. Electron Microsc.*, **40**, 101 (1991)
- 2) H. Takahashi, C. Ikegami, and M. Seo ; Proc. Symp. on Oxide Films on Metals and Alloys (edited by B. R. MacDougall and R. S. Alwitt), p.414 (Electrochem. Soc., 1992)
- 3) R. S. Alwitt ; 金属表面技術, **32**, 226 (1981)
- 4) R. S. Alwitt and H. Takei ; Passivity of Metals and Semiconductors, p.741 (Elsevier Sci. Publishers, 1983)
- 5) W. J. Bernard and M. S. Florio ; *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2319 (1985)
- 6) 清水健一, 小林賢三, 西部晴仁 ; 軽金属, **35**, 553 (1985)
- 7) C. T. Chen and G. A. Hutchins ; *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1567 (1985)
- 8) K. Shimizu, K. Kobayashi, and H. Nishibe ; *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 140 (1986)
- 9) 小林賢三, 清水健一, 寺西大介 ; 軽金属, **36**, 81 (1986)
- 10) C. Crevecoeur and H. de Witt ; *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 808 (1987)
- 11) R. S. Alwitt ; *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1891 (1987)
- 12) R. S. Alwitt, O. C. Trorne, and N. Seijka ; *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2695 (1988)
- 13) 小林賢三, 清水健一 ; 軽金属, **38**, 91 (1988)
- 14) 小林賢三, 清水健一 ; 表面技術, **40**, 484 (1989)
- 15) 小林賢三, 清水健一 ; 表面技術, **40**, 1328 (1989)
- 16) 永山政一, 高橋英明, 藤本邦彦 ; 「コンプレックスプレーンアナリシス (CPA) の電気化学への応用」電気化学協会アメリカ事務所, p.1 (1982)