

Title	ANALYTICAL STUDIES ON THE ANODIC OXIDE FILMS BY MEANS OF SECONDARY ION MASS SPECTROMETRY
Author(s)	有福, 文博
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/11094/938
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

【 5 】

氏名・(本籍)	有 福 文 博
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 4 5 9 4 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 3 月 24 日
学位授与の要件	工学研究科 応用化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	陽極酸化皮膜の二次イオン質量分析法による解析
論文審査委員	(主査) 教授 田村 英雄
	教授 塩川 二郎 教授 岡原 光男 教授 吉川 彰一
	教授 三川 禮 教授 田中 敏夫 教授 庄野 利之
	教授 永井 利一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、コンデンサー材料として重要なタンタル陽極酸化皮膜と鉛蓄電池の陽極グリッドとして重要な鉛・アンチモン合金の陽極酸化皮膜について、二次イオン質量分析法を適用し、それぞれの酸化皮膜中への不純物元素の取込みと、その皮膜生成機構に關与する役割について検討した結果をまとめたもので、内容は緒言と本文四章および結論とから構成されている。

緒言では、本研究の目的とその内容についての概要を述べている。

第 1 章では、タンタルの陽極酸化皮膜中に、化成電解浴から取り込まれた不純物元素の酸化皮膜深さ方向の分析を行ない、四種の元素、P、S、F、Cl のみが、それぞれ異なる傾向で皮膜内に取込まれること、ならびにこれら酸化皮膜中へ取込まれた不純物元素は、皮膜の絶縁破壊時にそのイオンの特性に応じた特異な挙動を示すことを明らかにしている。

第 2 章では、タンタル陽極酸化皮膜中にマス・マーカーとして取り込まれたリンの易動性について検討し、取込まれたリンの膜内における移動速度が化成電流密度に依存することを示している。

第 3 章では、鉛・アンチモン合金の 5 M-H₂SO₄ 中での多重電位掃引法によって化成された酸化皮膜について、その酸化膜中に保持されているアンチモンの深さ方向に対する濃度分布を半定量的に測定し、こうした多重電位掃引で化成した酸化皮膜中では、皮膜中に捕捉された溶解アンチモンは、最終化成電位とは関係なく、いずれの場合でも合金基板から酸化膜表面に向って単調にその濃度が減少する傾向をもつことを明らかにしている。

第 4 章では、鉛・アンチモン合金の定電位陽極酸化の挙動について検討し、この場合の酸化皮膜の生長は 1.50 V 以下と 1.55 V 以上の場合とで、異なる挙動をとることを見い出している。すなわち

酸化皮膜内でのアンチモンの分布測定から、前者では PbO_2 結晶核の生成段階で合金から溶出するアンチモンが、核生成反応に関与して鉛とアンチモンの複合酸化物を析出するが、後者の場合にはこうした両者の相互作用はなく、アンチモンは単純に液中へ溶出する。これにより従来経験的に理解されていた鉛電池における充電時のアンチモンの作用機構を明確にしている。

結論においては、以上の結果を総括的にまとめている。

論文の審査結果の要旨

本論文は陽極挙動の対照的に異なる二種類の金属、タンタルと鉛・アンチモン合金を用いて、各種条件において化成したそれらの陽極酸化皮膜の内部微視的組成の測定に二次イオン質量分析法を適用し、化成時に化成浴からくる不純物の酸化皮膜中への取込みの詳細と、これら不純物元素が酸化皮膜生成機構に果たす役割について明らかにした結果をまとめたもので、以下に述べる新しい知見、ならびに結論を得ている。

- 1) タンタルの陽極酸化皮膜中へ、その化成浴から取り込まれる不純物元素は、本論文が確認した範囲ではリン酸浴からのP、硫酸浴からのS、ならびにF、Clの四種のみであり、それらの不純物元素はそれぞれ異なる分布状態で膜内に捕捉されること、およびタンタル酸化皮膜の絶縁破壊時には、各不純物元素がそれぞれ特異な挙動を示し、これらがタンタル酸化皮膜の特性に関連を持っていることを示唆している。また従来マス・マーカーとして考えられていたPが、化成電流密度に依存して酸化皮膜内を移動することも明確に認めている。
- 2) 鉛・アンチモン合金の陽極酸化皮膜は、タンタルとは異って結晶性で多孔質の酸化膜となり、このような対象に二次イオン質量分析法を適用して、半定量的ながら皮膜内の微視的組成の測定に成功したのは、本論文が最初である。またこの分析により鉛・アンチモン合金の陽極酸化皮膜の生成機構が、化成電位の 1.50 V 以下と 1.55 V 以上によって異なることを明らかにし、鉛・硫酸電池に鉛・アンチモン合金のグリッドを使用する場合の、アンチモンの作用機構を理論的に明確にしている。

以上の成果は、金属の陽極酸化皮膜に関して新しい基礎的知見を得たものであり、学術ならびに工学的応用の両面において電気化学の発展に貢献するところが大きい。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。