

持続可能な製塩産業に資するナノ構造制御型高耐食性アルミニウム材料の開発

菊地 竜也

北海道大学大学院工学研究院

概要 アルミニウム材料は、鉄鋼材料とともに幅広い分野に利用される重要な金属材料である。しかしながら、アルミニウムは「塩」に弱く、塩が存在する環境において容易に腐食する。高い耐食性をもつ革新的なアルミニウム材料を創製するために、申請者が見いだした新規な電解質である「エチドロン酸」を用いてアルミニウムをアノード酸化することにより、ナノ構造制御型の新規アルマイト(ポーラス型アノード酸化皮膜)を創製し、耐食性に富む新しいアルミニウム材料を開発することに挑んだ。

高純度アルミニウム試料をエチドロン酸水溶液に浸漬して定電流アノード酸化すると高電圧が誘起され、バリアー層が従来に比べて 10 倍以上厚いポーラス皮膜が生成した。ポーラス皮膜形成アルミニウム試料を水酸化ナトリウム水溶液に浸漬すると、長時間の浸漬に耐えた。電気化学インピーダンス測定より、バリアー層は初期に高速溶解したのち、浸漬時間が 7.5 min を超えると溶解速度は緩やかになることがわかった。これは、アノード酸化において、酸化アルミニウム中にエチドロン酸アニオンが取り込まれるためである。硫酸およびエチドロン酸ポーラス皮膜形成試料を塩化ナトリウム水溶液中に浸漬してアノード分極曲線を測定すると、エチドロン酸皮膜は硫酸皮膜に比べて耐食性が高いことがわかった。

エチドロン酸ポーラス皮膜形成試料を沸騰水中に浸漬すると、細孔の底部から水和反応が進行し、浸漬時間の増大とともに細孔が水和酸化物によって充填され、長時間の浸漬によって細孔が完全に封じられた。エチドロン酸ポーラス皮膜の封孔処理層の横断面を分析すると、厚さ 10 nm 以下の薄片状酸化物が細孔を充填しており、それらの水和酸化物には、エチドロン酸アニオン由来のリンが若干含まれていることがわかった。封孔処理後のエチドロン酸ポーラス皮膜は、依然として厚いバリアー層が残存しており、上部の封孔処理層と相まって高い耐食性が期待できる。

以上、新規な電解質化学種であるエチドロン酸を用いてアルミニウムをアノード酸化することにより、厚いバリアー層をもつポーラス型皮膜を形成できること、エチドロン酸ポーラス皮膜を形成することにより、高い耐食性が発現すること、エチドロン酸ポーラス皮膜形成試料を沸騰水中に浸漬すると、細孔の底部から水和反応が誘起され、欠陥部の無い水和酸化物層を形成できることがわかった。

1. 研究目的

アルミニウム材料は、鉄鋼材料とともに幅広い分野に利用される重要な金属材料である。しかしながら、アルミニウムは「塩」に弱く、塩が存在する環境において容易に腐食する。この腐食現象は、熱力学・電気化学(すなわち、自然の摂理)に基づくため、腐食を完全に避けることはできない。一方、アルミニウム材料になんらかの工夫を施すことにより、腐食に至る過程の時間を大幅に増大させれば、腐食を最大限に抑制することができる。腐食を抑制するた

めの工夫として、(1)素地金属に合金元素の添加を行う手法、および(2)表面に腐食を抑制するコーティング層を形成する手法が考えられる。

高い耐食性をもつ革新的なアルミニウム材料を創製するためには、アルミニウム最表面において生じる「塩との化学反応」をいかに抑制するか、そのために化学的安定性の高い表面をいかに構築するか、考慮しなければならない。従来の国内外の研究によって、アルミニウムおよびその合金の腐食メカニズムは相当明らかになっている。一方、

腐食のメカニズムが深く理解されつつあることは対照的に、腐食を防ぐ技術の創出と革新は大きく遅れていると言わざるを得ない。(1)アルミニウムに対して親和性が高く、(2)化学的に安定で、(3)人間・環境に対して安全で、(4)高いバリア性をもつ、革新的な表面を形成する研究開発を遂行しなければならない。そのためには、アルミニウム表面のナノ構造を電気化学的な理論に基づいて設計し、新規な発想に基づいた表面を構築することが極めて重要である。

アルミニウムのアノード酸化(陽極酸化)によるポーラス型アノード酸化皮膜(アルマイト)の形成は、アルミニウムの腐食を抑制するために極めて重要な工業プロセスである。図1はポーラス型アノード酸化皮膜の模式図を示している⁽¹⁻²⁾。アルミニウムを酸性および塩基性水溶液中に浸漬してアノード酸化すると、ナノスケールの細孔が垂直に配列した酸化アルミニウムの皮膜が生成し、これをポーラス型アノード酸化皮膜とよぶ。ポーラス皮膜は、底部の薄くて緻密なバリアー層と上部のポーラス層の2層構造をもち、アノード酸化時間の増大とともにポーラス層が厚くなるが、バリアー層の厚さは変化しない。図1より、アルミニウムの素地を外界から隔てて守っているのは、底部の薄いバリアー層のみであることがわかる。そのため、工業的な利用においては、上部のポーラス層の細孔を充填する「封孔処理」を行うことにより、耐食性のさらなる向上が図られている。しかしながら、いずれにしてもアルミニウム素地を最終的に保護している領域がバリアー層であることに変わりはないので、いかに厚くて緻密なバリアー層を形成するかが、アルミニウムの耐食性の観点から極めて重要である。従来、工業的に幅広く用いられている硫酸ポーラス皮膜の場合には、バリアー層の厚さは高々20-25 nm程度であり、極めて薄い。より厚くて耐食性に優れたバリアー層を形成することができれば、アルミニウムの耐食性を格段に向上できるものと期待される。

本研究においては、申請者が近年発見した新規な電解質化学種である「エチドロン酸」を用いたアルミニウムのアノード酸化により⁽³⁻⁵⁾、極めて耐食性の高い「超寿命アルミニウム材料」の創製を目的とした。これまでの予備的な研究において、アルミニウムをエチドロン酸水溶液に浸漬してアノード酸化すると、従来とはナノ構造が大きく異なるポーラス皮膜を作製できることが明らかになっている。特

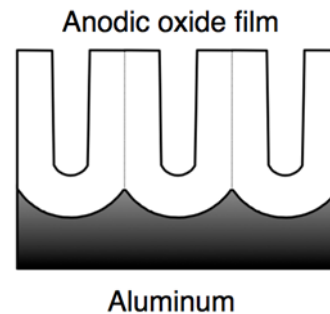


Figure 1. Schematic model of porous type anodic oxide film on aluminum

に、(1)アノード酸化電圧が従来に比べてかなり高いため、厚いバリアー層の形成が期待できること、(2)欠陥部の無い封孔処理層の形成が予想されること、(3)硬いポーラス皮膜が得られること、など、アルミニウムの耐食性を大きく向上できる可能性が見いだされている。平成30年度の助成研究においては、エチドロン酸を用いて作製したポーラス皮膜を耐食性の観点からナノレベルで突き詰めた超寿命アルミニウム材料を開発し、耐食性に富む新しいアルミニウム材料を開発することに挑んだ。

2. 研究方法

まず初めに、ポーラス型アノード酸化皮膜の耐食性評価に関する実験を行った。試料として純度 99.999 wt%、厚さ 0.5 mm のアルミニウム板を用いた。アルミニウム試料をエタノール中に浸漬して 10 min 超音波洗浄を行ったのち、酢酸/過塩素酸混合溶液中に浸漬して 28 V の定電圧電解研磨を 2 min 行った。電解研磨試料を(1)0.3 M 硫酸(H_2SO_4)、(2)0.3 M シュウ酸($(COOH)_2$)、(3)0.3 M クエン酸($C(OH)(CH_2COOH)_2COOH$) および(4)0.3 M エチドロン酸($CH_3C(OH)[PO(OH)_2]_2$)水溶液(293 K)に浸漬し、 30 Am^{-2} の定電流アノード酸化を 3 h 行い、アルミニウム上にポーラス型アノード酸化皮膜を形成した。アノード酸化試料を濃厚な塩基性水溶液である 2.5 M 水酸化ナトリウム水溶液(293 K)に浸漬し、ポーラス皮膜の化学溶解挙動を評価した。

上述の実験をふまえて、ポーラス皮膜中の細孔を封じ、さらに耐食性を向上させる実験を行った。電解研磨したアルミニウム試料を用いて(1)0.3 M 硫酸, 283 K, 25 V, 2 h および(2)0.2 M エチドロン酸, 298 K, 250 V, 2 h の定電圧アノード酸化を行い、ポーラス皮膜を形成した。アノード

酸化試料を 0.2 M クロム酸/0.51 M リン酸混合水溶液 (353 K) に浸漬し、アノード酸化により形成したポーラス皮膜のみを完全に溶解した。この試料を用いて (1) 0.3 M 硫酸, 283 K, 25 V, 30 min および (2) 0.2 M エチドロン酸, 298 K, 250 V, 30 min の定電流アノード酸化を再び行い、皮膜上部から底部まで細孔が規則配列した高規則ポーラス皮膜を作製した (2段階アノード酸化)。アノード酸化試料を沸騰水 (18.2 M Ω ·cm, 373 K) に浸漬して酸化アルミニウムを水和することにより、ポーラス層の封孔を試みた。

それぞれの過程における試料のナノ構造を、電気化学インピーダンス測定 (CompactStat.h 10800, Ivium, Netherlands) により評価した。試料を 0.5 M ホウ酸/0.05 M 四ホウ酸ナトリウム水溶液 (293 K) に浸漬したのち、交流電圧 10 mV, 周波数 10⁻¹-10⁵ Hz の条件でインピーダンス測定を行った。また、試料の表面および断面を電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, JSM-6500F, JEOL, Japan) により観察した。破断面の観察においては、アノード酸化試料を機械的に 90 度曲げ、露出した破断面を観察した。SEM 観察の前に、マグネトロンスパッタ法を用いて試料表面に導電性 Pt 層をコーティングした。さらに、走査型透過電子顕微鏡 (STEM, Titan³ G2 60-300, FEI, USA) を用いた高倍率電子顕微鏡観察を行った。STEM 観察においては、(1) ウルトラマイクロトーム (PT-X, Boeckeler Instruments, USA) およびダイヤモンドナイフ (10390SU-3.0mm-45°, NACC, USA) を用いた超薄切片作製法および (2) アルゴンイオン照射 (PIPS, Gatan, USA) を用いた薄膜作製法を用いて試料を薄膜化した。STEM 観察においては、エネルギー分散型 X 線分光分析 (EDS) を用いて元素濃度分析を行った。

3. 研究結果及び考察

図 2 は、電解研磨したアルミニウム試料を 0.3 M 硫酸、シュウ酸、クエン酸およびエチドロン酸水溶液 (293 K) に浸漬して 30 Am⁻² の定電流アノード酸化を 3 h 行った際の電圧-時間曲線を示している。硫酸およびシュウ酸によるアノード酸化は工業的に広く用いられており、本研究においても硫酸は 16 V、シュウ酸は 27 V 程度の良く知られた定常電圧を示し、試料表面に均一なポーラス皮膜の形成が観察された。クエン酸は高電圧アノード酸化を誘起する電解質として報告されており、アノード酸化電圧は初期に

350 V 程度の高い値を示すが、その後周期的な振動を伴った不安定な電圧変化が測定される。クエン酸によりアノード酸化した試料の表面を目視観察すると、「焼け」に伴う極めて不均一な酸化皮膜の形成が観察された。一方、エチドロン酸を用いてアルミニウムをアノード酸化すると、電圧-時間曲線は初期の過渡期ののち、198 V 程度の高い定常値を示した。アルミニウム表面には薄灰色の均一なポーラス皮膜の形成が確認された。

定電流アノード酸化により生成したポーラス皮膜のバリエーション層の厚さ δ_b は、以下のように計算できることが実験的に確かめられている。

$$\delta_b = kU_a \quad (1)$$

ここで、 U_a はアノード酸化電圧、 k は比例定数 (1.0 nmV⁻¹) である。すなわち、硫酸アノード酸化試料では 16 nm、シュウ酸試料では 27 nm、エチドロン酸試料では 198 nm のバリエーション層がアルミニウム上に生成していると考えられ、エチドロン酸皮膜のバリエーション層は従来の硫酸皮膜に比べて 10 倍以上厚い。バリエーション層はアルミニウムを保護する最後の砦であるので、エチドロン酸ポーラス皮膜を形成したアルミニウムは良好な耐食性もつことが予想される。

硫酸、シュウ酸およびエチドロン酸を用いてポーラス皮膜を形成したアルミニウム試料を、2.5 M 水酸化ナトリウム水溶液 (293 K) に浸漬した。硫酸およびシュウ酸皮膜においては、浸漬直後、アルミニウム試料表面からガス発生が生じた。アノード酸化したアルミニウム試料を水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬すると、酸化アルミニウムおよびアルミニウムが以下の化学反応式により溶解する。

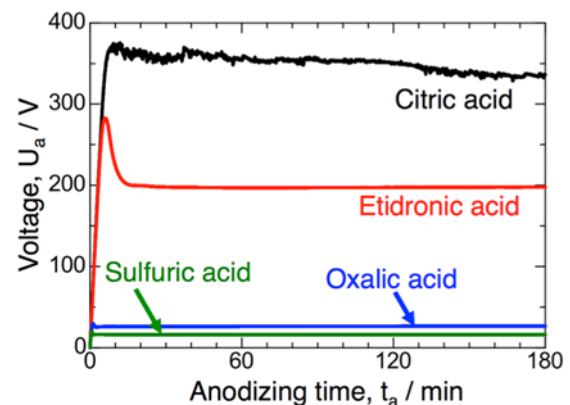
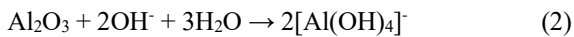


Figure 2. Change in the anodizing voltage with the anodizing time during anodizing aluminum



すなわち、硫酸およびシュウ酸により形成されたポーラス皮膜のバリアー層は非常に薄いため、水酸化ナトリウム水溶液中においてただちに化学溶解し、素地のアルミニウムが腐食する。一方、エチドロン酸皮膜形成試料を水酸化ナトリウム水溶液に浸漬すると、浸漬後 8 min 程度までガス発生は生じないことがわかった。すなわち、エチドロン酸により作製したポーラス皮膜は、硫酸および硫酸皮膜に比べて良好な耐食性を示す。

図 3 は、硫酸およびエチドロン酸皮膜形成試料を種々の時間水酸化ナトリウム水溶液に浸漬したのち、電気化学インピーダンス測定を行った際のインピーダンスボード線図である。電解研磨試料では、周波数 $10^{-1} \sim 10^3$ の範囲において、傾き-1 の直線領域が得られている。これは、アルミニウム表面の自然酸化皮膜の存在に相当する。電解研磨試料を硫酸によりアノード酸化すると ($t_i = 0$ min)、

16 V 相当のバリアー層が生成するため、傾き-1 の直線領域は高インピーダンス領域にシフトする。一方、水酸化ナトリウム水溶液中への浸漬によってバリアー皮膜が溶解すると ($t_i = 0.5$ min)、傾き-1 の直線領域は低インピーダンス領域にシフトし、バリアー層が完全に溶解すると ($t_i = 1$ min)、電解研磨試料とほぼ同様の形状となる。エチドロン酸ポーラス皮膜について同様の測定を行うと、ポーラス皮膜の形成による直線領域のシフトは硫酸に比べてかなり大きい。これは、エチドロン酸の定電流アノード酸化によって 198 V の高電圧が誘起されるためである。厚いバリアー層の生成に伴って、バリアー皮膜が完全に溶解するまでの時間も 15 min 程度と長時間になり、目視観察による実験結果と良い一致を示した。

図 4 は、図 3 で得られたインピーダンスボード線図を用いてポーラス皮膜底部のバリアー層の厚さ変化を検討したグラフである。ここで、グラフ縦軸の Reciprocal capacitance (C_b) は、バリアー層の厚さに対応する。硫酸皮膜形成試料を水酸化ナトリウム水溶液に浸漬すると、バ

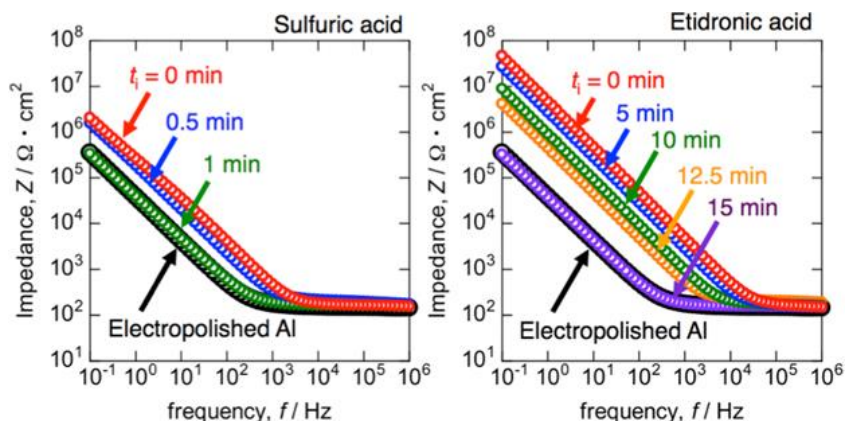


Figure 3. Impedance Bode diagrams of the anodized specimens

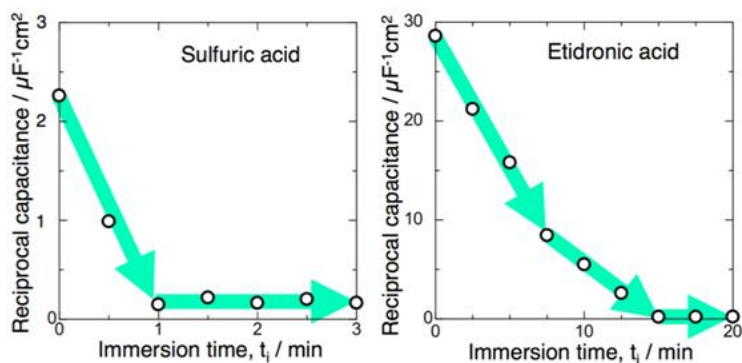


Figure 4. Change in the reciprocal capacitance with the immersion time in a 2.5 M NaOH solution

リヤー層の厚さは急激に減少し、1 min 後に $0.15 \text{ cm}^2\mu\text{F}^{-1}$ の定常値を示した。これは、バリアー層が水酸化ナトリウム水溶液中に化学溶解し、1 min 後にほぼ消失したことを示す。 $0.15 \text{ cm}^2\mu\text{F}^{-1}$ 程度のわずかな値が測定される理由は、実験後、アルミニウム表面に自然酸化皮膜が生成するためである。一方、エチドロン酸皮膜の場合にも、バリアー層は時間とともに化学溶解するが、バリアー層が厚いために完全溶解まで 15 min の時間を要した。また、バリアー層は初期に高速溶解したのち、浸漬時間が 7.5 min を超えると溶解速度は緩やかになることがわかった。このような溶解速度の低下の理由を検討するために、エチドロン酸によって作製したポーラス皮膜の縦断面を STEM-EDS により分析した。

図 5 は、エチドロン酸ポーラス皮膜の縦断面の Al および P の元素濃度マッピングイメージを示している。アルミニウムを酸性電解質水溶液中でアノード酸化すると、電解質アニオン(陰イオン)が酸化アルミニウム中に取り込まれる。硫酸ポーラス皮膜の場合には、酸化アルミニウム中のほぼ全ての領域に硫酸イオンが取り込まれていることが知られている。エチドロン酸ポーラス皮膜の場合にも、エチドロン酸アニオンに由来する P が取り込まれている様子が観察される。一方、Al と P の分布をよく比較すると、エチドロン酸皮膜のバリアー層は(1)P を含む酸化アルミニウムからなる外層と(2)P を含まない純粋な酸化アルミニウムからなる内容の2層構造をもつことがわかる。図 2 においてエチドロン酸皮膜の化学溶解速度が低下した理由は、酸化

アルミニウム中の P の分布によるものと考えられる。すなわち、エチドロン酸アニオンを含む酸化アルミニウムは容易に溶解するのに対し、純粋な酸化アルミニウムは溶解速度が遅い。硫酸およびエチドロン酸ポーラス皮膜形成試料を塩化ナトリウム水溶液中に浸漬してアノード分極曲線を測定すると、エチドロン酸皮膜は硫酸皮膜に比べて耐食性が高いことがわかった。

これまでの実験結果より、エチドロン酸を用いて作製したポーラス皮膜は、従来の硫酸皮膜に比べて良好な耐食性をもつことがわかった。アルミニウムの耐食性向上を目的としてポーラス皮膜を形成する場合には、ポーラス層の細孔を封じる封孔処理を施すことが一般的である。次に、エチドロン酸により作製したポーラス皮膜の封孔挙動を詳細に検討した。

図 6 は、硫酸およびエチドロン酸を用いて作製したポーラス皮膜形成アルミニウム試料を沸騰水中に種々の時間

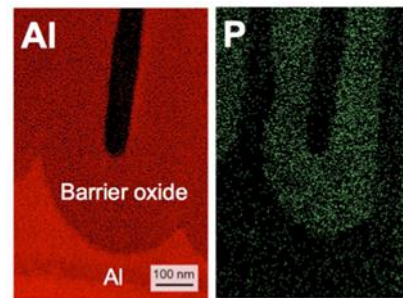


Figure 5. Al and P distribution in the porous alumina formed by etidronic acid anodizing

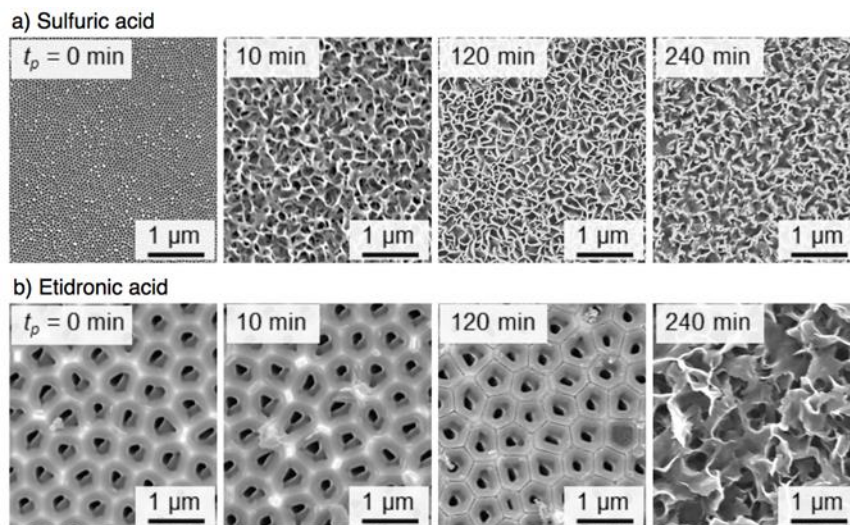
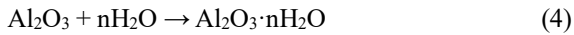


Figure 6. SEM images of the surface of the porous alumina after pore-sealing for up to 240 min

浸漬した際の表面 SEM 写真を示している。硫酸ポーラス皮膜表面には無数の細孔が配列している様子が観察されるが、この試料を沸騰水中に 10 min 浸漬すると、薄片状の水和酸化物が生成してポーラス皮膜表面が覆われ、細孔が充填される。浸漬時間の増大により、若干水和酸化物が密になっているようにも見受けられる。アノード酸化皮膜を沸騰水中に浸漬すると、以下の化学反応が生じて水和酸化物が生成する。



水和酸化物の生成に伴う体積膨張によって、ポーラス皮膜中の細孔が充填される。一方、エチドロン酸ポーラス皮膜形成試料表面を SEM 観察すると、硫酸に比べてはるかに大きい細孔およびセルが観察される。これは、エチドロン酸によるアノード酸化電圧が硫酸に比べて 10 倍高いためである。エチドロン酸ポーラス皮膜形成試料を沸騰水中に浸漬すると、硫酸の場合とは異なり、120 min までの浸漬では表面状態に変化は見られない。一方、240 min の浸漬によって突然水和酸化物が生成し、ポーラス皮膜の細孔が充填された。この突然の水和反応のメカニズムを検討するために、沸騰水浸漬試料の縦断面を SEM により観察した。

図 7 は、エチドロン酸ポーラス皮膜形成試料を沸騰水中に 240 min まで浸漬した際の、破断面を SEM により観察したものである。エチドロン酸ポーラス皮膜中の細孔は、バリアー層上部から表面まで垂直に生成している様子が観察される。この試料を 10 min 沸騰水中に浸漬すると、細孔の底部にのみ薄片状の水和酸化物が生成している

様子が観察される。浸漬時間の増大とともに細孔が水和酸化物によって充填され、240 min の浸漬によって細孔が完全に封じられている様子が観察される。従来の硫酸ポーラス皮膜においては、酸化アルミニウムの全表面から水和反応が進行するため、細孔底部に未封孔の欠陥部が生成することが報告されている。一方、エチドロン酸ポーラス皮膜においては、細孔底部から徐々に水和反応が進行するため、欠陥部の無い良好な封孔処理層が生成する。

ポーラス皮膜を水和反応によって封孔すると、ポーラス皮膜底部に存在するバリアー層も水和反応に消費される。したがって、エチドロン酸アノード酸化によって厚いバリアー層をもつポーラス皮膜を形成したとしても、耐食性が大幅に低下する懸念がある。封孔処理におけるバリアー層の厚さの変化を追跡するため、電気化学インピーダンス測定を行った。図 8 は、硫酸およびエチドロン酸ポーラス

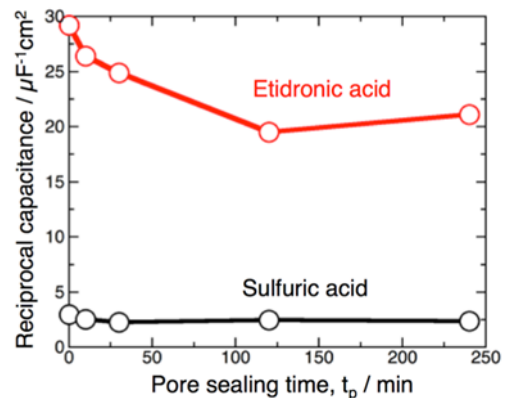


Figure 8. Change in the reciprocal capacitance with the pore-sealing time in boiling water

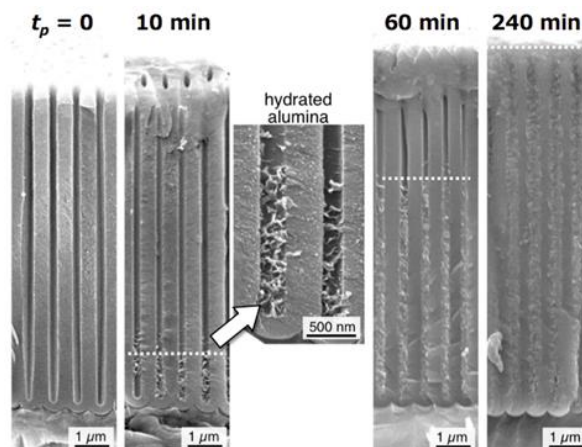


Figure 7. SEM images of the cross-section of the porous alumina after pore-sealing for up to 240 min

皮膜形成試料の封孔処理について、図3と同様の電気化学インピーダンス測定を行った際の、ポーラス皮膜底部のバリアー層の厚さ変化を示したものである。硫酸およびエチドロン酸いずれの場合においても、酸化アルミニウムの水和反応により、バリアー層の厚さが 20~30%程度減少していることがわかる。したがって、エチドロン酸ポーラス皮膜は依然として厚いバリアー層が残存しており、上部の封孔処理層と相まって高い耐食性が期待できる。

エチドロン酸ポーラス皮膜の封孔処理層の横断面を STEM-EDS により観察・分析すると、厚さ 10 nm 以下の薄片状酸化物が細孔を充填しており、それらの水和酸化物には、エチドロン酸アニオン由来のリンが若干含まれていることがわかった。

以上、新規な電解質化学種であるエチドロン酸を用いてアルミニウムをアノード酸化することにより、厚いバリアー層をもつポーラス型皮膜を形成できることがわかった。エチドロン酸ポーラス皮膜を形成することにより、高い耐食性が発現することを実証した。さらに、エチドロン酸ポーラス皮膜形成試料を沸騰水中に浸漬すると、細孔の底部から水和反応が誘起され、欠陥部の無い水和酸化物層の形成による封孔処理を達成することができた。

4. 今後の課題

平成 30 年度の研究においては、基礎的な知見を得るために高純度アルミニウム板を用いたが、工業的な応用を考慮する際には、実用アルミニウム合金を用いたアノー

ド酸化挙動と耐食性の評価が極めて重要である。令和元年度は、数種類の実用アルミニウム合金を用いてエチドロン酸アノード酸化を試みるとともに、塩化ナトリウム水溶液を用いた塩化物環境下の耐食性試験を行い、耐食性に優れた「超寿命アルミニウム合金材料の創製」に挑んでいきたい。

5. 文献

- 1) W. Lee, D. J. Park, Porous anodic aluminum oxide: anodization and templated synthesis of functional nanostructures, Chem. Rev. 114 (2014) 7487-7556.
- 2) G.D. Sulka, Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing, Nanostructured materials in electrochemistry 1 (2008) 1-116.
- 3) T. Kikuchi, O. Nishinaga, S. Natsui, R.O. Suzuki, Fabrication of self-ordered porous alumina via etidronic acid anodizing and structural color generation from submicrometer-scale dimple array, Electrochim. Acta 156 (2015) 235-243.
- 4) A. Takenaga, T. Kikuchi, S. Natsui, R.O. Suzuki, Exploration for the self-ordering of porous alumina fabricated via anodizing in etidronic acid, Electrochim. Acta 211 (2016) 515-523.
- 5) T. Kikuchi, A. Takenaga, S. Natsui, R.O. Suzuki, Advanced hard anodic alumina coatings via etidronic acid anodizing, Surf. Coat. Technol. 326 (2017) 72-78.

Fabrication of High Corrosion Resistance Aluminum via Nanostructural Engineering for Sustainable Salt-Making Industry

Tatsuya Kikuchi

Faculty of Engineering, Hokkaido University

Summary

Aluminum and its alloys are widely used for various engineering applications. Because the corrosion of aluminum is a serious problem during the usage of aluminum products, novel surface finishing process must be developed for corrosion protection. Here, we reported a novel corrosion-resistant porous alumina via anodizing aluminum in a new electrolyte, etidronic acid. The aluminum specimens were anodized at a constant current density of 30 Am^{-2} in various electrolyte solutions. Typical sulfuric and oxalic acids operated at low voltages for galvanostatic anodizing. Citric acid led to a burning phenomenon at high voltage and the subsequent formation of nonuniform porous alumina. Conversely, a uniform porous alumina with a thick barrier layer was formed on the aluminum surface at high voltage measuring approximately 200 V via etidronic acid anodizing. This porous alumina exhibited a higher corrosion resistance in concentrated alkaline solutions than the porous alumina formed in sulfuric acid and oxalic acid solutions. As the porous alumina film formed via etidronic acid anodizing was immersed in boiling water, many plate-like hydroxide scales formed at the bottom of the pores, and the thickness of the hydroxide layer increased with the immersion time. As a result, the porous alumina was completely sealed with the hydroxide. A thick barrier alumina layer was maintained at the bottom of the porous alumina after pore-sealing.