- 12) 妹尾 学; 化学結合論, p. 207, (1969, 東京化学同人)
- 13) K. Kishi, S. Ikeda; Chemistry Letters, 245, (1972)
- 14) 永宮健夫; 結晶学概論, p. 112, (1957, 岩波書店)
- 15) 田島 栄, 馬場宣良, 村瀬利弘; 電気化学, **38**, 118, (1970)
- 16) 永山政一, 高橋英明; 日本金属学会会報, **12**, 449, (1973)
- 17) 永山政一; 防蝕技術, **19**, 490, (1970)
- 18) 永山政一, 田村和利, 高橋英明; 電気化学, **39**, 111, (1971)
- 19) 江口晴一郎; 本誌, **20**, 387, (1969)
- 20) M. C. Bloom, L. Goldenberg; Corr. Sci., **5**, 623, (1965)
- 21) H. T. Yolken, J. Kruger, J. P. Calvert; Corr. Sci., **8**, 103, (1958)
- 22) T. P. Hoar, J. Yahalom; J. Electrochem. Soc., **110**, 614, (1963)
- 23) 志村美知子, 田島 栄; 電気化学, **35**, 220, (1967)
- 24) 黒田孝一, 宇治邦彦; 本誌, **18**, 481, (1967)
- 25) 田島 栄, 森健 実, 森田典秀, 山尾修平; 軽金属, **14**, 245, (1964)

ESCA によるアルミニウムの陽極酸化皮膜の研究 (No. 2)

江口晴一郎*・浜口隆信*・沢田重政*・水野利昭*・佐藤幸弘*

X-Ray Photoelectron Spectra of Anodic

Oxide Films on Aluminum (Part 2)

Seiichiro EGUCHI, Takanobu HAMAGUCHI, Shigemasa SAWADA,
Toshiaki MIZUNO and Yukihiro SATO

The amount of sulfate incorporated into the anodic oxide films formed on Al in sulfuric acid solution was estimated by ESCA. The ratio of total peak count (c/s) of S_{2p} electron to that of Al_{2p} electron in the Al oxide films was discussed with respect to the change of anode potential during the secondary electrolysis of the primarily oxidized films on Al. The results obtained were as follows. Sulfate was detected in the anodic oxide films formed in the sulfuric acid solution during the increase of anode potential in the early stage of electrolysis, and the binding energy of S_{2p} electron was found to be 169.8 eV. On the other hand, the amount of sulfate in the anodic oxide films during the decrease of anode potential in electrolysis was much smaller than that during the increase of anode potential.

1. ま え が き

前報¹⁾においてアルミニウムを硫酸、硫酸ナトリウムなどの水溶液中で陽極酸化した場合に生成される酸化皮膜のX線光電子分光分析法²⁾(以下, ESCA と略す)による測定から, アルミニウムの陽極酸化皮膜中には電解の初期より電解液中のアニオンが含有され, 硫酸溶液から生成される皮膜中の硫酸塩は水和していることを説明し, 酸化皮膜の生成および溶解に対して, アニオンおよびプロトンが重要な役割を果たすことが考えられた。

本報では第1次皮膜に陽極酸化皮膜および化成処理皮膜を使用し, 第2次電解を硫酸およびホウ酸アンモニウム溶液などで行った場合の酸化皮膜の Al_{2p} および

O_{1s} 電子準位での存在状態, さらにアニオンの侵入および第1次皮膜中のアニオンの消失状態を ESCA により測定し, アルミニウム陽極酸化皮膜の生成および溶解機構に検討を加えた。

2. 実験方法

Al の陽極酸化皮膜作成の電解条件ならびに ESCA の測定の装置および条件は前報¹⁾と同じである。なお実験試料として用いる Al の予備処理はことわりがない限り前報¹⁾と同じで, 過塩素酸-無水酢酸の混合溶液で電解研磨したのち, 十分に水洗し3%スルファミン酸溶液, 70°C に10min 浸せきした。

3. 実験結果および考察

3-1 電解の初期に電圧が上昇する過程で生成される酸化皮膜

H₂SO₄ 溶液で第2次電解する場合, 電解初期で電位の

* 大阪府立工業技術研究所 (大阪府大阪市西区江の子島上之町)

Osaka Prefectural Industrial Research Institute.

極大値付近において生成される皮膜を電子顕微鏡観察するとコントラストが付きやすい³⁾, この原因の一つに第一次皮膜へ侵入する HSO_4^- イオンによる Al の硫酸塩の生成が考えられる。したがって第 2 次電解液に H_2SO_4 溶液および $\text{NH}_4\text{HB}_4\text{O}_7$ 溶液を用いて陽極酸化した場合、電解時間の経過にともなう酸化皮膜中のイオウ化合物の増減を $\text{S}_{2\text{P}}/\text{Al}_{2\text{P}}$ 比^{注1)}から測定した。その場合、 $\text{S}_{2\text{P}}$, $\text{Al}_{2\text{P}}$ および $\text{O}_{1\text{S}}$ での結合エネルギーも測定した。

(1) 第 1 次皮膜生成の電解液が $\text{NH}_4\text{HB}_4\text{O}_7$ 溶液の場合

(a) $\text{NH}_4\text{HB}_4\text{O}_7$ 溶液 $\longrightarrow$ H_2SO_4 溶液

3% $\text{NH}_4\text{HB}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 10°C で Al を陽極電流密度 (D_A) $10\text{mA}/\text{cm}^2$ で 3.5 s 電解 (浴電圧 15.5 V) し, 第 1 次皮膜を生成したのち, 試料を 15% H_2SO_4 , 10°C に移し, ふたたび D_A $10\text{mA}/\text{cm}^2$ で電解した場合, 電解時間を 3.5 s, 9 s, 23 s に変えて生成する酸化皮膜の $\text{Al}_{2\text{P}}$, $\text{Al}_{2\text{S}}$ および $\text{O}_{1\text{S}}$ に相当する結合エネルギーは, 前報での Al を直接, H_2SO_4 溶液で陽極酸化する場合とほとんど同じであった。 $\text{BiS}/\text{Al}_{2\text{P}}$ 比は第 1 次皮膜で 0.06 ~ 0.08 範囲のものが, 第 2 次電解で 0.75 ~ 0.55 となった。 $\text{Cl}_{2\text{P}}/\text{Al}_{2\text{P}}$ 比 (電解研摩液から付着) は第 1 次電解皮膜で平均 0.06 のものが, 第 2 次電解の時間によって 0.05 ~ 0.04 に減少した。これらの結果から, Al の陽極酸化皮膜中のアニオン種は第 2 次電解ではあまり表面より消失していない, とくにホウ素化合物は消失が少ない。

$\text{S}_{2\text{P}}$ での結合エネルギーは電解の初期より 169.8 eV であった。これを図 1 に示した。 $\text{S}_{2\text{P}}/\text{Al}_{2\text{P}}$ 比は電解時間によって増加し, 3.5 s で 0.102, 9 s で 0.116, 23 s で 0.127 となった。これから電解液中のアニオンは, 電解により酸化皮膜中へ侵入することがわかる。なお $\text{S}_{2\text{P}}/\text{Al}_{2\text{P}}$ 比からそれらが皮膜中に含有される割合は, 同じ電気量 (ただし D_A $10\text{mA}/\text{cm}^2$ と $20\text{mA}/\text{cm}^2$) で Al を直接, 硫酸溶液で電解する場合より低くなった。この理由として, 第 2 次電解においては, すでに $\text{NH}_4\text{HB}_4\text{O}_7$ 水溶液で生成された活性層を通して表面へくる Al^{3+} イオン^{4),5)} の一部と HSO_4^- イオンが反応する^{6),7)} ことが考えられる。これに対して Al を最初から電解する場合は, 金属状の Al と HSO_4^- イオンが直接反応し, その反応量が多いものとする。

(b) $\text{NH}_4\text{HB}_4\text{O}_7$ 溶液 $\longrightarrow$ Na_2SO_4 溶液

3% $\text{NH}_4\text{HB}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 前項 (a) と同じ条件で第

- ①: $\text{NH}_4\text{HB}_4\text{O}_7 \rightarrow 15\% \text{H}_2\text{SO}_4$, D_A $10\text{mA}/\text{cm}^2$, 3s
 ②: $\text{NH}_4\text{HB}_4\text{O}_7 \rightarrow 15\% \text{H}_2\text{SO}_4$, D_A $10\text{mA}/\text{cm}^2$, 9s
 ③: $\text{NH}_4\text{HB}_4\text{O}_7 \rightarrow 15\% \text{H}_2\text{SO}_4$, D_A $10\text{mA}/\text{cm}^2$, 23s

Fig 1 $\text{S}_{2\text{P}}$ Electron Spectra of Anodic Oxide Film^s formed the Second Electrolysis in H_2SO_4 aq.

1 次電解皮膜を生成したのち, 試料を Na_2SO_4 $71\text{g}/\text{l}$, 10°C , D_A $10\text{mA}/\text{cm}^2$, 6 s で第 2 次皮膜を生成したものと D_A $1\text{mA}/\text{cm}^2$, 6 s および 30 s で第 2 次皮膜を生成したのちについて, $\text{Al}_{2\text{P}}$, $\text{Al}_{2\text{S}}$ および $\text{O}_{1\text{S}}$ の結合エネルギーは前項 (1) の (a) と同じであった。

$\text{S}_{2\text{P}}$ の結合エネルギーと ($\text{S}_{2\text{P}}/\text{Al}_{2\text{P}}$ 比) は D_A $10\text{mA}/\text{cm}^2$, 6 s で 170.1 eV (0.118), D_A $1\text{mA}/\text{cm}^2$ の場合での 6 s で 169.5 eV (0.058), 30 s で 169.8 eV (0.085) となり, D_A $1\text{mA}/\text{cm}^2$ の 6 s で結合エネルギーが低いのは, $\text{S}_{2\text{P}}/\text{Al}_{2\text{P}}$ 比が低いことから, 前報¹⁾ と同じようにブランクからのイオウ化合物 (結合エネルギー約 169.2 eV, $\text{S}_{2\text{P}}/\text{Al}_{2\text{P}}$ 比 0.055) の影響によることが考えられる。

(2) H_2SO_4 溶液 $\longrightarrow$ $\text{NH}_4\text{HB}_4\text{O}_7$ 溶液の場合

15% H_2SO_4 , 10°C で Al を D_A $10\text{mA}/\text{cm}^2$ で電解時間約 9 s (浴電圧 15.5 V 一定) 電解したのち, 第 2 次電解を 3% $\text{NH}_4\text{HB}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水溶液, 10°C , D_A $10\text{mA}/\text{cm}^2$, 4 s または D_A $1\text{mA}/\text{cm}^2$ で 10 s, 45 s, 60 s, 70 s で行なった試料について, $\text{Al}_{2\text{P}}$ および $\text{O}_{1\text{S}}$ の結合エネルギーおよび (半値幅) を測定した結果, $\text{Al}_{2\text{P}}$ 7.49 eV (1.8 eV), $\text{O}_{1\text{S}}$ 532.0 eV (2.5 eV) となった。

$\text{S}_{2\text{P}}$ の光電子スペクトルは硫酸水溶液のみから生成される皮膜からのものと異なり, 半値幅が広がる傾向を示した。このうちで, スペクトルの半値幅が比較的狭いものについて, 結合エネルギーおよび ($\text{S}_{2\text{P}}/\text{Al}_{2\text{P}}$ 比) は, D_A $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の 4 s で 169.5 eV (0.08), D_A $1\text{mA}/\text{cm}^2$ の 10 s で 169.8 eV (0.118), 60 s で 169.8 eV (0.071) と

注 1) 不純物元素の存在量を, 各元素の光電子スペクトルにおける光電子数の割合から, 定量的に求めた報告²⁾がある。したがって本報では, 酸化皮膜中に微量に含有されている不純物の存在量を, たとえばイオウ化合物においては $\text{S}_{2\text{P}}$ における光電子のカウント数を, $\text{Al}_{2\text{P}}$ における光電子のカウント数で割った値として表わした。このことはほかの Cl, B, N などの元素についても同様にして表わした。

Fig 2 B1s Electron Spectrum of Anodic Oxide Film formed the Second Electrolysis in $\text{NH}_4\text{HB}_4\text{O}_7$ aq.

なった。そのほかの場合は、半値幅が約 4 eV 以上となり結合エネルギーは明確にできなかった。これはおそらくブランクからのイオウ化合物の影響によるものであろう。この場合、 $\text{S}_{2\text{P}}/\text{Al}_{2\text{P}}$ 比は D_A 1 mA/cm² の 45 s で 0.061, 75 s で 0.085 であった。これらの結果、第 1 次皮膜中のアニオン ($\text{S}_{2\text{P}}/\text{Al}_{2\text{P}}$ 比, 平均 0.165) は第 2 次電解の初期に急激に減少し、電解時間が経過してもあまり減少しないことがわかった。このように、皮膜中のアニオンが電解時間の経過とともに完全に消失しないのは、ブランクからのイオウ化合物の吸着も考えられるが、このブランクの結合エネルギー・ $\text{S}_{2\text{P}}/\text{Al}_{2\text{P}}$ 比が 169.2 eV (0.055) であることから、すべての試料について完全消失が期待できること、さらにほかのアニオン ($\text{Cl}_{2\text{P}}$, $\text{B}_{1\text{S}}$) にもみられるように、第 2 次電解の時間によってあまり減少しない。このことは Al の陽極酸化皮膜生成が表面の全面で均一に行なわれないことが考えられる^{11,8)} が、この場合、 Al_2O_3 中のアニオン化合物の存在点におけるイオン電導性^{9),10)} 注 2) (格子欠陥に基づく電導性) は、 Al_2O_3 のそれより大きいと思われる。その場合、酸化反応はおもにその点で行ないやすくなり、第 2 次電解により第 1 次皮膜のアニオンは Al 側へ移行¹¹⁾ および溶解し、表面では消失するものと思われる。この消失がないのは、アニオン化合物は Al_2O_3 の格子欠陥をもたらずことはあっても、それ自体の一部はイオン電導にあらずからず、次に述べる水和酸化皮膜と同様に酸化反応の反応点となりえない¹²⁾ で、反応点と電解液との直接

注 2) イオン電導性が悪く抵抗体として存在すれば、第 2 次電解の初期に皮膜中のアニオンが減少するとは考えられない。したがってホウ素化合物の場合は皮膜中で抵抗体となっていることが考えられる。

Fig 3 N1s Electron Spectrum of Al Hydrated Oxide Film formed by Immersion in NH_4OH of pH 11 at 95~100°C

の接触を保護¹²⁾して、反応点の上にあることが推察される。

なお $\text{B}_{1\text{S}}/\text{Al}_{2\text{P}}$ 比は D_A 10mA/cm² の 4 s で 0.081, D_A 1 mA/cm² の 10 s で 0.070, 45 s で 0.081, 60 s で 0.071, 75 s で 0.083 であった。また $\text{B}_{1\text{S}}$ の結合エネルギーは 192.3~192.6 eV であり、この光電子スペクトルを図 2 に示す。このスペクトルは Al を $\text{NH}_4\text{HB}_4\text{O}_7$ 溶液で直接、陽極酸化して得られるものとほとんど一致していた。

(3) 第 1 次皮膜が水和酸化皮膜の場合

前述の実験で第 2 次皮膜中へのアニオンの含有量は Al を直接硫酸溶液で陽極酸化する場合の皮膜のものより少ない。したがって水和酸化皮膜 $\rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液の電解方式による皮膜について、 $\text{S}_{2\text{P}}/\text{Al}_{2\text{P}}$ 比および $\text{Al}_{2\text{P}}$ のエネルギー状態を検討した。

(a) 水和酸化皮膜およびそれを硫酸溶液に浸セキ

Al を NH_4OH 溶液 (pH 11, 95~100°C) 中に 10min 浸セキした試料の各電子準位での結合エネルギー (半値幅) は $\text{Al}_{2\text{P}}$ 74.6 eV (2.1 eV), $\text{Al}_{2\text{S}}$ 119.6 eV (2.5 eV), $\text{O}_{1\text{S}}$ 532.0 (2.7 eV), $\text{N}_{1\text{S}}$ は 2 つの異なった状態に分離され、402.3 eV と 400.6 eV であった。前者は NH_4^+ 型 ($\text{NH}_4\text{HB}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の $\text{N}_{1\text{S}}$ 402.6 eV), 後者は NH_3 型の化合物が考えられる。これを図 3 に示す。 $\text{N}_{1\text{S}}/\text{Al}_{2\text{P}}$ 比は 0.260 であった。なお $\text{Al}_{2\text{P}}$ の半値幅が Al 上に生成されるほかの陽極酸化皮膜より広いのは、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ¹²⁾ や $\text{AlO}(\text{OH})$ ¹²⁾ のような状態の違うものが共存しているためであろう。

このような化成皮膜を 15% H_2SO_4 , 10°C に浸セキし、浸セキ時間を 3.5 s, 23 s, 60 s に変えて検討すると、 $\text{Al}_{2\text{P}}$ では Al の酸化物と金属状の Al を示す光電子スペクトルとに分離されて検出される。この場合、金属状の Al を示すスペクトルのカウント数/Al の酸化物を

示すカウント数の比(以下、これをM比と略す)は、上の時間に対し、0.33, 0.40 および 0.31 となった。また Al の酸化物を示す結合エネルギーおよび(半値幅)は浸セキ時間の経過につれわずかに増大が見られ、上の時間に対して 74.7 eV (1.8 eV), 74.8 eV (1.8 eV) および 74.9 eV (1.9 eV) となった。M比から水和酸化皮膜はかなり速い速度で除去されるものと思われる。O1s は浸セキ時間にあまり関係なく、532.2 eV (2.6~2.7 eV) となった。N1s も、一つの光電子スペクトルを示し、400.6 eV, N1s/Al₂P 比はバラツキが大きく 0.03~0.07 となった。

前述の実験において、Al₂P で検出される金属状の Al は H₂SO₄ 1 g/l・10°C・浸セキ時間 23 s では検出されなかった。この場合、Al₂P と O1s における結合エネルギーと(半値幅)は Al₂P 74.5 eV (1.7 eV), O1s 532.0 eV (2.6 eV) となった。また N1s は 400.5 eV で一つのスペクトルを与え、N1s/Al₂P 比は 0.06 であった。なお Al₂P の結合エネルギーは、再現性に乏しく試料により 74.4~74.6 eV の範囲であった。しかし半値幅は狭い。このことより一つの酸化物の存在状態を示していると思われる。なお S₂P の結合エネルギーは 169.5 eV, S₂P/Al₂P 比 0.098 となり硫酸がわずかに吸着したことが考えられる。

(b) 水和酸化皮膜を硫酸溶液中で陽極電解した場合

前述の(a)項のようにして生成した水和酸化皮膜を 15 %H₂SO₄, 10°C, D_A 10 mA/cm² で電解時間 (3.5~55 s) を変えて生成した皮膜について、各電子準位での結合エネルギー(半値幅)は電解時間の長短に関係なく、Al₂P 75 eV (1.9 eV), O1s 532.3 eV (2.8 eV), S₂P 169.8~169.9 eV, N1s 400.3 eV となった。なお時間 3.5 s については、金属状の Al が検出され、結合エネルギーは 72.2 eV, M比 0.088 となった。

N1s/Al₂P 比は、時間に関係なく約 0.065 であった。S₂P/Al₂P 比は時間 3.5 s で 0.101, 9 s で 0.103, 23 s で 0.103, 55 s で 0.128 となった。これらの値は前項 (I) の (a) で第 1 次皮膜に陽極酸化皮膜を使用した場合より低い値であった。これについて考察すると、15 %H₂SO₄ 溶液中で水和酸化皮膜が陽極酸化皮膜と同様のイオン電導を有するなら S₂P/Al₂P 比は、Al が電解液と直接に接する部分もあることから、少なくとも第 1 次皮膜に陽極酸化皮膜を使用したものより高くなるものと思われる。このように考えると、硫酸溶液からの酸化皮膜生成位置は水和酸化皮膜の下に存在することになる。

水和酸化皮膜が、志村の報告¹²⁾にみられるように電解の電場による over shoot で転位したかどうかは、ESCA で明確にできないが、Al₂P の結合エネルギーおよび半値幅が Al を直接、陽極酸化した皮膜より、それぞれでわずかに高く、広いので、少なくとも 2 つの酸化物の状態を示していると考えられる。

④ Na₂SO₄ 溶液→H₂SO₄ 溶液の場合

第 1 次電解皮膜を Na₂SO₄ 71 g/l, 10°C, D_A 10 mA/cm², 3.5 s (15.5 V) 間電解で生成したのち、15 %

H₂SO₄, 10°C に移し、ふたたび D_A 10 mA/cm² で電解時間 (3.5~35 s) を変えて生成した皮膜の結合エネルギーおよび半値幅は、Al を直接陽極酸化した皮膜^{注3)}のものと一致した。S₂P/Al₂P 比は 0.169 (3.5 s), 0.148 (10 s), 0.154 (35 s) となった。この結果から、電解開始と同時に皮膜中にかなりの硫酸塩を含むことがわかる。ここで注目されることは非常に短い電解時間 (3.5 s) で、S₂P の結合エネルギーが Na₂SO₄ 溶液における皮膜のイオウ化合物 (170.1 eV) の値より小さく、H₂SO₄ 溶液型の皮膜と一致することであろう。これは第 2 次電解の高い電流密度によって運ばれる HSO₄⁻ イオンが第 1 次皮膜の Al および Al³⁺ イオンと反応し、次式 (2 Al³⁺ + 3 H₂SO₄ → Al₂(SO₄)₃ + 3 H⁺……①)⁹⁾ にしたがって放出される H⁺ イオンと溶液側に多量に存在する H⁺ イオン^{注4)}によって皮膜中のイオウ化合物がプロトン化¹¹⁾および水和⁹⁾されるものと推定される。

なお S₂P/Al₂P 比を Na₂SO₄ → H₂SO₄ 電解方式と NH₄HB₄O₇ → H₂SO₄ 電解方式とにおいて比べると前者の方式において多い、これは第 1 次皮膜の S₂P/Al₂P 比 (0.123) が影響したことが考えられる。したがって、第 2 次電解の H₂SO₄ 溶液のみによるアニオンの侵入する量を第 2 次電解方式の S₂P/Al₂P 比から第 1 次皮膜の S₂P/Al₂P 比^{注5)}を差し引いて求める(以下、これを S₂P/Al₂P 比の絶対値と呼ぶ)と、第 2 次電解の初期 (3.5 s) では、両者の電解方式においてほとんど等しい。しかし電解時間の経過にともない Na₂SO₄ → H₂SO₄ 方式の方は低くなる。これは両者における V-t 曲線が関係していると思われる。すなわち電解開始後数秒(約 4 s)までは一致するが、Na₂SO₄ → H₂SO₄ 方式は 9 s 後に急に電圧は下降するが、NH₄HB₄O₇ → H₂SO₄ 方式はなおゆるやかに上昇を続け、約 12 s 後にゆっくり下降する。すなわち電解開始後数秒は高い電流密度によって、急速な酸化反応が行なわれるため、V-t 曲線にほとんど差はないが、その後時間の経過につれて、Na₂SO₄ → H₂SO₄ 方式の場合は第 1 次皮膜中に潜在するイオウ化合物および皮膜全体が、第 2 次電解での①式により放出される H⁺ イオンと皮膜厚さの不均一性に基づく電場の低下にともなって電解液から皮膜中へ浸入する H⁺ イオンによってプロトン化¹¹⁾および水和⁹⁾して、溶解性の強いイオウ化合物が生成されていく、このようなところが多くの割合を占めると一部溶解も起こり電圧は上昇しなくなる。そうなると皮膜の不均一性も手伝って電場が急低下し、H⁺ イオンの皮膜中への浸入を容易にする結果、プロトン化および水和が急激に進み、電圧は加速

注 3) 前報¹⁾の表 2 の試料 S—1

注 4) 酸化皮膜の生長は不均一であることが考えられるため低電場のところが存在する。電場の低下は H⁺ イオンの皮膜への吸着および侵入をうながす^{5)-7), 13)-15)}。

注 5) NH₄HB₄O₇ 溶液の S₂P/Al₂P 比は 0.055

度的に下降する。このような皮膜では表面に Al の酸化物の露出¹¹⁾し、その割合が多くなるため電圧が下降している時間 (10 s) では S_{2P}/Al_{2P} 比の絶対値が低下するものと考えた。一方、 $NH_4HB_4O_7 \rightarrow H_2SO_4$ 電解方式の場合も上と同様にして、ホウ素化合物のプロトン化および水和が期待できるが、前述の(1)の(a)項でホウ素化合物はほとんど消失していない。したがってこの場合は第1次酸化皮膜を通る Al^{3+} イオンの一部と HSO_4^- イオンが①式の反応によって、イオウ化合物を生成するさいに放出する H^+ イオンと皮膜厚サの不均一性に基づく低電場の影響で溶液側から皮膜へ侵入する H^+ イオンとによる皮膜のプロトン化および水和での溶解にとどまり、第1次電解皮膜中に潜在するホウ素化合物の溶解による急速な電圧の低下は期待できないものと推察した。

3-2 第2次電解で電位が下降する過程で生成される酸化皮膜の場合

前報³⁾において、電位の下降現象によって生成される皮膜の電子顕微鏡観察から、第2次皮膜生成の初期より皮膜の溶解現象が起こることを考察した。このような溶解に対しては HSO_4^- イオンおよび H^+ イオンの寄与が考えられる。したがっておもに S_{2P} の結合エネルギーの違い、 S_{2P}/Al_{2P} 比などから溶解現象を検討した。

(1) $NH_4HB_4O_7$ 溶液 $\rightarrow H_2SO_4$ 溶液の場合

3% $NH_4HB_4O_7 \cdot 3H_2O$ 水溶液で、前項(1)の(a)と同じに第1次電解皮膜を生成したのち、試料を15% H_2SO_4 、10°C に移し D_A 1 mA/cm² で電解時間 (3 s ~ 5 min) を変えて生成される皮膜 (V-t 曲線、図4の①) について ESCA の測定を行なった。

Al_{2P} 、 Al_{2S} 、 O_{1S} 、 B_{1S} (B_{1S}/Al_{2P} 比) の結合エネルギーは、前項の(1)―(a)とほとんど同じであった。

S_{2P} の結合エネルギーは電解時間 3 s ~ 5 min で 169.3 ~ 169.6 eV となり、この原因はおもに S_{2P}/Al_{2P} 比が低いことにあって考えられる。すなわちその比は時間 3.5 s で 0.056、10 s で 0.07、20 s で 0.09、40 s で 0.10、52 s で 0.08、90 s で 0.089、5 min で 0.113 であった。これらの結果から陽極電位の下降中の場合は、アニオンが皮膜中へ侵入する割合は電位上昇型と比べ非常に少ないことがわかる。

(2) Na_2SO_4 溶液 $\rightarrow H_2SO_4$ 溶液の場合

Na_2SO_4 71g/l の溶液中で、前項(4)と同じにして第1次皮膜を生成したのち、試料を15% H_2SO_4 、10°C に移し、 D_A 1 mA/cm² で電解し、電解時間による酸化皮膜の状態を検討した。この場合の V-t 曲線を図4の②に示す。

S_{2P} の結合エネルギーは、時間の経過に関係なく 169.8 eV となった。 S_{2P}/Al_{2P} 比は 3.5 s で 0.130、3.5 s で 0.126、90 s で 0.137、5 min で 0.137 となり、すでに第1次皮膜中に含有されているイオウ化合物の S_{2P}/Al_{2P} 比 (Na_2SO_4 皮膜: 0.123) のことを考慮すると、第2次電解液からのアニオンの皮膜中への侵入は非常に少ないものと考えられる。このようにアニオンの侵入量が少な

Fig 4 V-t Curves observed during the Second Electrolysis of Al in 15% H_2SO_4 aq. after Anodization.

いにもかかわらず、電子顕微鏡観察の結果から皮膜が溶解³⁾している。これについて考察すると、図4から第1次電解において開回路寸前の電解電圧は15.5V、第2次電解の立ち上がり電圧は14Vである。これは皮膜に対する電場の低下を意味するが、前述のように硫酸溶液中の H^+ イオンが皮膜の格子欠陥位置に入り込むことを容易にし、酸化皮膜全体のプロトン化および水和が起こり、とくに第1次電解皮膜中に含有されるイオウ化合物の溶解が促進されると考えられる。すなわち図4で第1次電解皮膜の作成を $NH_4HB_4O_7$ 溶液で行なう場合、電圧の下降が始まる時間が Na_2SO_4 溶液型と比較しておそいのは、前者の皮膜中に含まれるホウ素化合物がプロトン化および水和されてもイオウ化合物のそれより溶解しにくいことに影響されたものと考えた。

4. む す び

第1次皮膜としておもに陽極酸化皮膜を用いて、第2次電解を第1次皮膜生成の溶液と異なるアニオンを含む電解液で行なった場合における第1次皮膜のアニオンの消失濃度ならびに第2次電解によって第1次皮膜中へ侵入する第2次電解液のアニオンの濃度をそれらの元素における電子準位での光電子数と酸化皮膜中のアルミニウムの Al_{2P} 電子準位での光電子数の割合から検討した。その結果を要約すると：

(1) 硫酸溶液での第1次電解皮膜中のアニオンは、ホウ酸アンモニウム溶液からの第2次電解の初期に著しく減少し、時間の経過にともなってあまり減少しなかった。また第1次皮膜がホウ酸アンモニウム溶液からの酸化皮膜中のアニオンは、硫酸溶液からの第2次電解において、わずかに減少することが認められた。

(2) 第1次皮膜が陽極酸化皮膜および水和酸化皮膜において、第2次電解を硫酸溶液で行なう場合の皮膜中における硫酸塩の含有濃度はアルミニウムをその溶液で直接陽極酸化する場合より少ないことが認められた。

(3) 硫酸溶液中で第2次電解する場合、電解の初期より化成電圧が下降する過程で生成される皮膜中の硫酸塩

の濃度は化成電圧が上昇する過程での生成皮膜のそれより著しく少ないことが認められた。

本研究の遂行に当たり、ご指導くださった大阪府立大学工学部教授林忠夫博士ならびに大阪大学理学部教授池田重良博士に深く感謝いたします。また本研究所、青木啓氏、吉田徹氏にはいろいろ実験に協力していただいた。御礼を申し上げる。(1974—2—13 受理)

(1972年10月、第8回応用スペクトロメトリー東京討論会にて一部発表)

文 献

- 1) 江口晴一郎、浜口隆信、沢田重政、青木 啓、佐藤幸弘；本誌，**25**，428，(1974)
- 2) K. Siegbahn et al；ESCA Atomic Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy(Almqvist and Wiksells Boktryckeri Ab., Uppsala, 1967)
- 3) 江口晴一郎；本誌，**20**，387，437，(1969)
- 4) J. E. Lewis, R. C. Plumb；J. Electrochem. Soc., **105**，496，(1958)
- 5) 永山政一、田村和利、高橋英明；電気化学，**39**，111，(1971)
- 6) 志村美知子；電気化学，**37**，182，(1969)
- 7) 志村美和子、大塚達雄、田島 栄；**37**，352，(1969)
- 8) D. A. Vermilyea；J. Electrochem. Soc., **115**，177，(1968)
- 9) J. F. Murphy；Proceeding of the International Symposium on Anodizing Aluminium, Birmingham, April (1967)
- 10) J. F. Murphy；Plating, Nov. 1241，(1967)
- 11) 永山政一、高橋英明；日本金属学会会報，**12**，449，(1973)
- 12) 志村美知子；電気化学，**40**，55，(1972)
- 13) M. C. Bloom, L. Goldenberg；Corr. Sci., **5**，623，(1965)
- 14) H. T. Yolken, J. Kruger, J. P. Calvert；Corr. Sci., **8**，103，(1958)
- 15) T. P. Hoar, J. Yahalom；J. Electrochem. Soc., **110**，614，(1963)

白金メッキアルミニウムの耐食性と前処理条件について

尾上秀夫*・中島 修**・松野武雄**

Corrosion Resistance and Pretreatment of Pt-Electroplated Al

Hideo ONOUE, Osamu NAKAJIMA and Takeo MATSUNO

The corrosion resistance of Pt-electroplated Al specimens pretreated in an anodic oxidation bath containing 30% of H_3PO_4 or 15% of H_2SO_4 (at $-6\sim 40^\circ C$) was studied under various conditions of plating and anodic oxidation. The Pt-plating bath was called Pfanhauser's solution, containing $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 34.33 g, $(NH_4)_2HPO_4$ 30.00 g, and $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 300.00 g in 1000 ml. After plating for 1 min. under $10 \pm 0.5 \text{ Amp/dm}^2$ (at $70 \pm 2^\circ C$), the Al specimen was taken out of the bath and polished with an emery paper (8/0). Then, it was again dipped in the above plating bath. The specimen, which had been plated for three times of the above 1 min. operating cycles (average thickness: 2μ), was observed as plane as a smooth platinum by examination under microscope ($\times 100$). According to the corrosion resistance tests of Pt-plated Al specimens in HCl (pH=3) at $80 \pm 1^\circ C$ for 1 hr., it was found that the anodic oxidation time was optimum at 30 min. for 99.84% Al and 60 min. for 99.9% Al, and the temperature of anodic oxidation was optimum at $-6^\circ C$.

* 職業訓練大学校（東京都小平市小川西町2260）

The Institute of Vocational Training

** 横浜国立大学環境科学センター（神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台156）

Institute of Environmental Science and Technology, Yokohama National University.