研 究

ESCA 及びX線回折による過酸化水素添加アルカリ性浴中で生成したアルミニウム陽極酸化皮膜の測定

廣地 通明*・吉村 長蔵**

X-Ray Photoelectron Spectra and X-Ray diffraction of the Anodized Films on Aluminum Formed in Alkaline Bath Containing Hydrogen Peroxide

Michiaki HIROCHI* and Chozo YOSHIMURA**

Anodized films on aluminum formed in sodium hydroxide bath containing hydrogen peroxide were investigated by X-Ray photoelectron spectroscopy (ESCA) and X-Ray diffraction. Electron binding energies between Al and O in anodized films formed at various electrolytic conditions were measured by ESCA. Metallic aluminum and aluminum (III) were observed in the films which anodized for 3 seconds but aluminum (III) were only observed after anodized for additional few seconds in the same anodizing bath at 40 voltage. By this results, it was suggested that anodized films were formed about 30Å by anodizing for 7 seconds. It was observed that amount of oxygen atoms due to hydroxide in the films for 3 seconds anodizing were increased and that of oxide were also increased by 7 seconds anodizing. X-ray diffraction patterns showed that a transition to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ occurred at about 900°C by heating and its temperature was lower than that of sulfuric acid anodized films. Hydrates of the films were obtained at lower temperature than sulfuric acid anodized films by the hydrothermal treatment.

1. 緒 言

前報^{1)~3)}において、過酸化水素-水酸化ナトリウム系浴中で生成したアルミニウムの陽極酸化皮膜は、耐アルカリ性が優れており、電子顕微鏡観察を行なった結果、孔が枝分れし、ジグザグ状態になっており、硫酸及び有機酸浴中で生成した皮膜とは異なった構造であることを確認した。

硫酸皮膜及び有機酸皮膜については、ESCA^{4)~6)}、EPMA⁷⁾及びX線回折等により、物性や生成機構の検討が行なわれている。

本報では過酸化水素-水酸化ナトリウム系浴^{1)~2)}を用い、電解条件を種々変えて生成した酸化皮膜の物性等について、ESCA 及びX線回折を用いて検討した。

2. 実 験 方 法

2-1 試験片及び処理条件

測定用試験片は純度 99.85% のアルミニウムを用い、3%水酸化ナトリウム溶液(50°C)で10秒間脱脂した後、30%硝酸(30°C)で中和し、ひきつづき蒸留水で十分洗浄した。次に表1に示した条件で陽極酸化を行なった後、メチルアルコール及びアセトンで洗浄した。

2-2 ESCA による測定

装置は ESCA-650B(島津製作所製)を使用した。結合エネルギー(eV)、ピーク面積(CPS・eV)及び半値幅(eV)の測定は、付属コンピューター(データ処理システム ESCA PAC660)を用いて自動測定した。X線源は $\text{MgK}\alpha$ を用い、各元素の光電子スペクトルの結合エネルギーは装置内に存在する C_{1s} (285.0 eV)を基準にして補正した。

2-3 X線回折

ガイガーフレックス D-9C(理学電機製)を使用して測

Table 1 Anodic treatment conditions

No.	Anodizing Bath	Bath Voltage (V)	Bath temp. (°C)
1	0.2M NaOH-1.5% H_2O_2 0.1 g/l Al	40	15
2	0.2M NaOH-1.5% H_2O_2 1.9 g/l Al	40	15
3	0.2M NaOH-1.0% H_2O_2 0.1 g/l Al	40	15

* 株式会社 (〒538 大阪市鶴見区放出東1-8-16) Shokosha Co., Ltd. (8-6, Hanaten-higashi, 1-chome Tsurumi-ku Osaka 538)

**近畿大学理工学部 (〒577 東大阪市小若江3-4-1) Fac. of Sci. and Eng., Kinki Univ. (4-1, Kowakae 3-chome, Higashi-Osaka 577)

定した。測定条件は $\text{CuK}\alpha$ 線及び Ni -filter を用い、印加電圧 35kV 、電流 14mA 、走査速度 $1^\circ/\text{min}$ とした。測定用試料の作成は表 1 の No. 2 の電解浴を用いて、15 分間陽極酸化した後、水洗し、風乾した試験片をブロム・メタノール液に浸せきした。

素地のアルミニウムを完全に溶解した後、皮膜をガラスフィルターでろ過し、メタノール及びエーテルで洗浄し、室温で乾燥後、乳鉢で粉碎したものを用いた。

2-4 電流-電解時間曲線

浴電圧を 40V に設定して定電圧電解を行ない、電解初期の電流-時間曲線を測定した。

3. 結果及び考察

3-1 ESCA による皮膜表面の測定

3-1-1 試験片の広域走査における光電子スペクトル脱脂処理、及び陽極酸化処理した試験片の光電子スペクトルを図 1 に示した。

(a)は脱脂処理(b)は表 1 の No. 2 の条件で 1 分間陽極酸化(c)は(b)と同じ条件で 30 分間陽極酸化した皮膜表面の光電子スペクトルである。

脱脂処理及び陽極酸化した試験片より O_{1s} 、 Al_{2p} 、 Al_{2s} 、及び C_{1s} が検出された。

特に C については C_{1s} の光電子スペクトルの測定を行なった結果、脱脂処理のみの試験片は 285.00eV のピークのみで、一方、陽極酸化した試験片は 285.00eV と 289.50eV にピークが認められた。 285.00eV のピークは測定装置内部を油拡散ポンプで 10^{-6}torr に減圧する時の油の侵入による試験片表面の汚染の影響と考えられ、 289.50eV のピークについては陽極酸化後、メチルアルコール及びアセトンで洗浄した試験片、及び蒸留水のみで洗浄した試験片にも認められたことより、アセトンの $\text{C}=\text{O}$ ではなく CO_3^{2-} 型の化合物と考えられる。すなわち空气中に存在する CO_2 ガスが電解浴中に溶解して、炭酸ナトリウムとなり陽極酸化処理により皮膜中に吸着したものと考えられる。

3-1-2 電解時間と過酸化水素添加量の影響

脱脂処理及び表 1 に示した No. 1, No. 3 の電解浴を用いて陽極酸化した試験片の Al_{2p} 及び O_{1s} の光電子スペクトルを測定した。結合エネルギー、半値幅及びピーク面積等については表 2 に示した。

図 2 に No. 1 の場合の Al_{2p} の光電子スペクトルを示し

(a) Degreased (b) Anodized for 1min (c) Anodized for 30min
Fig. 1 Photoelectron spectra of aluminum specimens.

Table 2 Binding energies of the Al_{2p} and O_{1s} electron of anodized films formed in alkaline baths.

No.	Treatment Condition	B.E.W.H and P.A	Al_{2p}		O_{1s}	
			Al^0	Al^{3+}	Oxide	Hydrate
1	Degreasing	(a) B.E (eV)	71.7	74.5	531.9	533.0
		(b) W.H (eV)	1.1	2.1	2.3	2.2
		(c) P.A (%)	13.1	86.9	67.7	32.3
2	0.2M NaOH-1.5% H_2O_2 0.1g/l Al Anodizing time; 3s	B. E	71.6	74.4	532.2	533.9
		W. H	1.1	2.0	2.3	2.5
		P. A	5.1	94.9	46.7	53.2
3	0.2M NaOH-1.5% H_2O_2 0.1 g/l Al Anodizing time; 10s	B. E	—	74.4	532.1	533.8
		W. H	—	2.0	2.3	2.5
		P. A	—	100	71.0	29.0
4	0.2M NaOH-1.5% H_2O_2 0.1 g/l Al Anodizing time; 30min	B. E	—	74.4	531.5	532.9
		W. H	—	2.1	2.4	2.6
		P. A	—	100	61.5	38.5
5	0.2M NaOH-1.5% H_2O_2 1.9 g/l Al Anodizing time; 30min	B. E	—	74.5	531.4	532.7
		W. H	—	2.1	2.3	2.5
		P. A	—	100	56.5	43.5
6	0.2M NaOH-1.0% H_2O_2 0.1 g/l Al Anodizing time; 30min	B. E	—	74.5	531.4	532.8
		W. H	—	2.1	2.4	2.5
		P. A	—	100	48.6	51.4

(a) Binding Energy (b) Full width at half Maximum
(c) Peak Area

たが、脱脂処理した試験片より 71.65eV に金属状のアルミニウムの存在を示すピークと 74.50eV にアルミニウム

(Ⅲ価)のピークが認められた。アルミニウムは空気中で30~100Å程度の自然酸化皮膜が生成されるために⁸⁾, 脱脂後の試験片よりアルミニウム(Ⅲ価)が検出されたと考えられる。またアルミニウム素地が同時に検出されたのはESCAにより検出される光電子の脱出深さは約20~30Åといわれているので⁹⁾, 不均一に生成された自然酸化皮膜に20~30Å以下の部分が存在したためと思われる。

1; Degreased 2; Anodized for 3sec.
3; Anodized for 10sec. 4; Anodized for 30min.

Fig. 2 Al_{2p} electron spectra.

Fig. 3 (a) Deconvolution of O_{1s} Electron Spectrum

- 1; Measured spectrum
2; Spectrum for hydrate
3; Spectrum for oxide

(b) O_{1s} electron spectra.

- 1; Degreased
2; Anodized for 3sec
3; Anodized for 10 sec
4; Anodized for 30min

る。

陽極酸化した試験片については、電解時間3秒では71.55eVに金属アルミニウムのピークと、74.40eVにアルミニウム(Ⅲ価)を示すピークが認められた。また電解時間が10秒以上になると、金属状のアルミニウムを示すピークが全く認められなくなった。

O_{1s}については非常に強度の大きな1本のピークとして表われるが、半値幅が大きいことを考えて波形解析法¹⁰⁾を適用して二成分に分離した。分離した二つの成分ピークはガウス波形と仮定した。またエネルギーの測定範囲は525eV~540eVで行なった。

図3(a)に表2のNo.5のO_{1s}スペクトルについて波形解析法を適用して分離した一例を示した。

すなわち、低い結合エネルギー側のものは酸化物に基づくピークと考えられる⁴⁾。また図3(b)に、電解条件を種々変えて生成した皮膜のO_{1s}光電子スペクトルを示した。

表2に示したO_{1s}のピーク面積より、脱脂処理した試験片は酸化物のO_{1s}は約67.7%, 水酸基のO_{1s}は約32.3%であった。

しかし陽極酸化した場合は、電解時間3秒では脱脂処理した試験片に比べて水酸基のO_{1s}が増加するが10秒後では減少し、電解時間30分では再び増加する傾向が認められた。このような電解初期の現象は電流-電解時間曲線からも理解できる。図4に浴電圧40Vで陽極酸化した場合の結果を示した。電流密度は電解開始後7秒までは急激に降下し、以後は殆んど一定となった。すなわち、電解直後はアルミニウムの溶解が起こり、電流密度の降下にとともにバリアー皮膜が生成し、その後、多孔性の酸化皮膜が生成すると考えられる。

したがって電解直後の試験片表面は、溶解したアルミニウムが水酸化物となって存在するために水酸基のO_{1s}が多く、電流密度の降下時はバリアー皮膜の生成により酸化物のO_{1s}が多くなるが、電解時間が長くなると生成した酸化皮膜の表面が電解浴により溶解され水酸化物になるために水酸基のO_{1s}が増加すると思われる。

No.3の電解条件で30分間陽極酸化した場合、すなわち過酸化水素の添加量が少なくなると、水酸基のO_{1s}のピーク面積が大きくなった。前報¹¹⁾において過酸化水素の添加量が少ない

電解浴では、陽極界面の pH が高くなり、酸化皮膜の溶解が大きくなることを報告した。したがって生成した皮膜の表面が溶解されるために水酸化物が多くなり、水酸基の O_{1s} が多くなると考えられる。

3-2 X線回折

3-2-1 オートクレープ中での熱処理による構造変化

オートクレープ中で種々の温度で3時間熱処理した試料のX線回折の結果を図5(a)に示した。気圧はその温度における水の蒸気圧とした。60°Cで処理したものは、バイヤライトとペーマイトの回折ピークが認められた。

バイヤライトの回折ピークは100°Cまで認められ、150°C処理では急激に衰退し、200°C処理では完全に消失した。またペーマイトの回折ピークは処理温度の上昇にともなって生長し、200°Cで処理したものは完全にペーマイトになった。

比較のため硫酸皮膜についても同様の処理を行ない、X線回折の結果を図5(b)に示した。硫酸皮膜は150°Cで処理したもので非晶質で、200°C処理ではじめてペーマイトと思われるピークが認められた。

すなわちアルカリ皮膜は硫酸皮膜に比べて著しく低温で、ペーマイトなどのアルミナ水和物が生成することが認められた。一般に、バイヤライトなどのアルミナ3水和物をオートクレープ中で処理するとペーマイトに転移するが、その時の処理条件は200°C、5時間といわれている¹²⁾。アルカリが共存すれば転移温度が低下することもよく知られているが、本実験のアルカリ皮膜の場合は、60°C程度のあまりにも低い温度でバイヤライト及びペーマイトが生成する。またアルミナ3水和物がペーマイトへ転移する反応機構は、溶解・析出反応¹³⁾と考えられており、少なくとも

も処理温度が100°C以下で生成したペーマイトはバイヤライトが転移してきたものではないと思われる。すなわち100°C以下で生成するペーマイトは皮膜が直接ペーマイトに変化したもので、150°C以上で生成したペーマイトはバイヤライトが転移して生成したものと思われる。またアルカリ皮膜のESCAによる測定で、皮膜中に水酸基

が多量存在していることが認められた結果から、アルカリ皮膜は非晶質ではあるが、バイヤライトやペーマイトに比較的近い構造のアルミナ水和物が多量存在していると考えられる。

3-2-2 加熱処理による構造変化

種々の温度で1時間加熱した試料のX線回折の結果を図6(a)に示した。900°C付近から結晶化が起これ、この温度では γ - Al_2O_3 のピークが認められ、1100°Cでは α - Al_2O_3 に転移した。硫酸皮膜の場合を図6(b)に示したが、1000°Cではじめて γ - Al_2O_3 となり、1200°Cで α - Al_2O_3 に転移し、アルカリ皮膜に比べて結晶化や転移

Anodizing bath ; 0.2M NaOH-1.5% H_2O_2 ,
Al content ; 1.9g/l, temp ; 15°C

Fig. 4 Relation between the current density and anodizing time at 40V.

Fig. 5 Changes in the X-ray diffraction patterns with the temperature of hydrothermal treatment.

Fig. 6 Changes in the X-ray diffraction pattern with temperature.

する温度が高かった。すなわち前述のアルカリ皮膜の構造に起因しているものと思われる。

4. 結 論

過酸化水素を添加した水酸化ナトリウム浴中で陽極酸化の処理条件を種々変えて生成した酸化皮膜について、ESCA 及びX線回折を用いて観察した。

ESCA による皮膜表面の測定より、脱脂処理及び種々の条件で陽極酸化した試験片の広域走査における光電子スペクトル測定の結果より、 O_{1s} 、 Al_{2p} 、 Al_{2s} 及び C_{1s} が検出された。

Al_{2p} の光電子スペクトルの測定より、脱脂処理及び浴電圧40Vで3秒間陽極酸化した試験片は、金属状のアルミニウムとアルミニウム(III価)のピークが認められたが、10秒間陽極酸化すると金属状のアルミニウムを示すピークが全く認められなくなった。すなわち10秒間陽極酸化すると、少なくとも20~30Å以上の酸化皮膜が生成されと考えられる。

O_{1s} については、波形解析法を用いて光電子スペクトルを分解した結果、酸化物及び水酸基に基づくピークが認められ、3秒間陽極酸化した場合は脱脂処理した試験片に比べて水酸基の O_{1s} が増加するが、10秒後では減少し、30分間陽極酸化すると再び増加した。また過酸化水素の添加量が少ない電解浴中で生成した試験片は、水酸基の増加が認められた。

酸化皮膜のX線回折より、硫酸皮膜に比べて加熱処理により結晶化されやすく、またオートクレーブ中の処理

性浴によるアルミニウム合金-鉄複合体の陽極酸化、本誌、28, 146 (1977)

- 3) 廣地通明, 吉村長蔵; 過酸化水素添加アルカリ性浴中で生成されたアルミニウム陽極酸化皮膜の電子顕微鏡観察, 本誌, 28, 634 (1977)
- 4) 江口晴一郎, 浜口隆信, 沢田重政, 青木啓, 佐藤幸弘; ESCA によるアルミニウムの陽極酸化皮膜の研究 (No.1), 本誌, 25, 428 (1974)
- 5) 江口晴一郎, 浜口隆信, 沢田重政, 水野利昭, 佐藤幸弘; ESCA によるアルミニウム陽極酸化皮膜の研究 (No.2), 本誌, 25, 437 (1974)
- 6) 江口晴一郎, 浜口隆信, 沢田重政, 水野利昭, 佐藤幸弘; ESCA によるアルミニウム合金とその陽極酸化皮膜の測定, 本誌, 25, 492 (1974)
- 7) 田賀井秀夫, 高橋俊郎, 長野年宏, 池ヶ谷正志; アルミニウムの電解発色皮膜の研究, 本誌, 21, 555 (1970)
- 8) アルミニウム表面処理ハンドブック; p.47, 軽金属出版, 軽金属製品協会編
- 9) 黒田晴雄; MOL, p.31 (1973) オーム社
- 10) A.R. Stokes; Proc. Phys. Soc., 61, 382 (1948)
- 11) 廣地通明, 吉村長蔵; 過酸化水素-水酸化ナトリウム浴陽極酸化時の電流分布と皮膜の生成状態について, 本誌, 29, 307 (1978)
- 12) 実験化学講座9, 無機化合物の合成と精製, p.456, 丸善 (1958) 日本化学会編
- 13) G. Yamaguchi, K. Sakamoto; Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 696 (1959)

により、低温でパイライト及びペーライトが生成されることが認められた。

(1979—8—29 受理)

文 献

本論文の非S I 単位のS I 単位に対する換算表

量	単位記号	S I 単位による値
電流密度	A/dm ²	1 A/dm ² =100 A/m ²