



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	アルミニウムのバリヤー型アノード酸化皮膜の水和反応に対するクロメートの抑制作用
Author(s)	金野, 英隆; 小林, 史朗; 高橋, 英明 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 102, 103-111
Issue Date	1981-01-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41653
Type	departmental bulletin paper
File Information	102_103-112.pdf



アルミニウムのバリアー型アノード酸化皮膜の 水和反応に対するクロメートの抑制作用

金野 英隆 小林 史朗
高橋 英明 永山 政一
(昭和 55 年 8 月 30 日受理)

Hydration of Barrier Type Anodic Oxide Films on Al in Water and Its Inhibition by Chromate

Hidetaka KONNO, Shiro KOBAYASHI
Hideaki TAKAHASHI and Masaichi NAGAYAMA
(Received August 30, 1980)

Abstract

Compact oxide films were formed on Al in a neutral borate solution (pH 7.4, 20°C) by applying a constant potential of 50 V (vs. SCE), and then they were immersed in twice distilled water or a 0.001 mol/dm³ chromate solution (pH 7.0). The composition changes in the oxide films before and after immersion were examined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and chemical analysis, combined with chemical sectioning of the films in a sulfuric acid solution. After a 3 day immersion in distilled water the outer part of the film contained a three fold number of OH⁻ ions as before immersion, and the film retained only 30 V instead of 50 V. The concentration profile of electrolyte anion (BO₂⁻) in the film remained unchanged, showing that the deterioration of the film is not due to dissolution and reprecipitation but is caused by hydration of the oxide. It was found that the hydration is strongly inhibited by the presence of chromate. XPS and chemical analysis showed that CrO₄²⁻ ions are adsorbed on the oxide surface to form a monolayer, thus hindering the penetration of water molecules into the oxide layer.

1. 緒 言

アルミニウムをホウ酸塩、リン酸塩などの中性溶液中でアノード酸化すると、バリアー型とよばれる緻密な酸化皮膜が生成するが、この皮膜は主として無定形の Al₂O₃ からなり少量の電解質アニオンと水を含む。^{1),2)} この皮膜化成試料を水と接触させると、皮膜の誘電的性質が失われるなどいわゆる皮膜の劣化が起こる。これは皮膜が水と反応して無定形の Al₂O₃ から水和酸化物へ変質するためと考えられる。^{3),4),5)} Hunter ら⁵⁾ は、中性酒石酸塩溶液中でアノード酸化した試料を沸騰水と接触させると、皮膜が無定形の Al₂O₃ から α-Al₂O₃ · H₂O の結晶へ変質することを見出ししている。また Alwitt⁶⁾ によれば、空气中で生成した薄い皮膜をもつ Al 試料を水と接触させる

と、50°C 以上では擬ペーマイト (pseudo-boehmite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) が生じ、50°C 以下では擬ペーマイトに加えてバイヤライト (bayerite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) が生成するという。

一方、水中に少量のクロメートイオン、 CrO_4^{2-} が共存すると皮膜劣化の進行が遅くなることが報告されている。^{7),8)} 田島ら^{7),8)} によれば、 CrO_4^{2-} イオンは皮膜の欠陥部に進入し素地の Al と反応して ($2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{Al} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{OH}^-$) 皮膜を補修し、また皮膜上に吸着して可溶性の Al イオン種の生成を妨げるという。クロメートイオンの皮膜補修作用については、 Cl^- 、 SO_4^{2-} イオンなどによる Al の腐食と関連して多数の研究^{9),10),11),12)} があり、空气中で生成した薄くしかも欠陥部の多い皮膜をもつ試料に対してクロメートイオンの皮膜補修の作用は重要な意味をもつようである。しかし、アノード酸化により生成した比較的厚くしかも欠陥部の少ない皮膜をもつ試料に対しては、クロメートイオンの吸着がより重要な役割を占めると考えられる。Wood¹³⁾ らはクロメートイオンは上述の役割に加えて皮膜を溶解して薄くする働きもあると報告しており、クロメートイオンの役割についていまだ不明な点が多い。

本報では、ホウ酸塩溶液中で Al のアノード酸化により生成したバリエー型皮膜の水和過程を X 線光電子分光分析法、XPS、により追跡するとともに、皮膜の酸溶解性、誘電的性質の変化を調べ、皮膜の水和メカニズムおよびそれに対するクロメートイオンの役割について検討を加えた。

2. 実験方法

2. 1 アノード酸化皮膜の生成

99.99% の Al 箔 (1 cm × 3 cm, 枝付き) を、70% HClO_4 220 cm³ と氷酢酸 780 cm³ の混合溶液 (13–15°C) 中、電流密度 1 A/m² で電解研磨し試料とした。この試料を 0.5 mol/dm³ H_3BO_3 –0.05 mol/dm³ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 水溶液 (pH 7.4, 20°C) に浸し、かくはん条件下で 10 A/m² の一定アノード電流を与える (Stage 1)。電位が 50 V (vs. SCE) に到達したのち、この電位に保持して (Stage 2) 合計 10 min アノード酸化を行ない皮膜を生成させた。アノード酸化終了後、溶液中に溶出した Al^{3+} イオン量をオキシシム塩抽出法¹⁾ により求めた。

2. 2 酸化皮膜の浸漬実験

皮膜試料を 20 cm³ の 2 回蒸留水または pH 7.0 の 0.001 mol/dm³ Cr (VI) 塩水溶液に室温で 1 ~ 3 日間浸漬した。Cr (IV) 塩水溶液は 0.001 mol/dm³ Na_2CrO_4 溶液と 0.0005 mol/dm³ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液を容積比で 5 : 1 に混合して調製した。浸漬実験を行なった後の溶液についても Al^{3+} イオンの化学分析を行なった。

2. 3 皮膜の電気的特性の測定

浸漬実験の前後において、試料を皮膜生成に用いたホウ酸塩溶液に浸し、0.1 A/m² の微少アノード電流を与えて皮膜の再化成を行ない、そのさいの電位の時間変化を追跡した。一般に電位は短時間で上昇して定常値 (保持電位) に達する¹⁾ が、皮膜が劣化していれば保持電位は皮膜生成時の値 (ここでは 50 V) まで到達しない。この保持電位の低下から、皮膜の劣化の程度を知ることができる。また、再化成実験とは別に、同じ溶液中で Pt 網を対極として 120 Hz における皮膜のインピーダンス (C_p および R_p) の測定を行なった。測定には YHP 4282 A デジタルインピーダンスメーターを用いた。

2. 4 皮膜の化学溶解

浸漬実験の前後において、皮膜試料を 2 mol/dm³ H_2SO_4 溶液 (60°C) に種々の時間、 t_d , 浸して皮膜を化学溶解し、溶出した Al^{3+} イオン量、 W , をオキシシム塩抽出法¹⁾ によりまた Cr 量をジフェニルカルバジド法により求めた。またそれぞれの t_d において露出した試料の表面を XPS に

よって分析し、皮膜の深さ方向の組成変化を調べた。

2. 5 XPS による皮膜の分析

装置は VG ESCA 3, X線は $\text{MgK}\alpha$ ($h\nu=1253.6\text{ eV}$) を用い、 $3\times 10^{-7}\text{ Pa}$ より良好な真空条件下で光電子スペクトルの測定を行なった。XPS においては放出される光電子の運動エネルギー、 E_k 、と電子の結合エネルギー、 E_B 、との間には近似的に $h\nu=E_B+E_k$ の関係が成立する。スペクトロメーターのエネルギー補正は、金および銅の次のピークを基準にして行なった。Au 4f_{7/2} ($E_b=84.0\text{ eV}$), Cu 3s_{1/2} (122.6 eV), Cu 2p_{3/2} (932.7 eV)。導電性の悪い試料では帯電効果があらわれたので、それらについては、表面汚染に由来する Cls の E_B を 284.8 eV¹⁴⁾ として再補正した。それぞれの試料について、Al 2s, O 1s, B 1s, S 2p, Cr 2p および C 1s のスペクトルをとり、スペクトル強度はピーク面積から求めた。測定は試料そのままの状態とイオンスパッターエッチングによって表面層約 0.5~1 nm を取除いた後の 2 回行なった。これは、化学溶解のさいに水和される表面層を取除くためであり、詳細はすでに報告した。²⁾

試料表面に存在する 2 種の元素のモル比、 n_o/n_m (ここで o は O または B, m は Al), はスペクトルの強度比、 I_o/I_m , を用いて次式によって算出した。³⁾

$$\frac{n_o}{n_m} = \frac{I_o}{I_m} \cdot \frac{B_m}{B_o} \cdot \frac{\sigma_m}{\sigma_o} \cdot \frac{\lambda_m}{\lambda_o} \exp\left\{\frac{-l}{\sin\theta}\left(\frac{1}{\lambda_m} - \frac{1}{\lambda_o}\right)\right\} \times \frac{1 - \exp\{-\delta/(\lambda_m \sin\theta)\}}{1 - \exp\{-\delta/(\lambda_o \sin\theta)\}} \quad (1)$$

ここで、 B は分析器の明かるさで E_k の関数であり Vulli and Starke の実験式¹⁵⁾ から算出できる。 λ は光電子の脱出深度 (nm) でやはり E_k の関数であり、Brundle¹⁶⁾ に従って算出した。 δ は皮膜の厚さ (nm) であり、皮膜中の Al^{3+} イオン量をもとにして、酸化皮膜中の Al^{3+} イオンの分率 $k=0.505$ および密度 $\rho=2.95$ を用いて算出した。¹⁷⁾ θ は光電子の脱出角で、本装置では 45° である。 l は試料の表面に存在する汚染層の厚さ (nm) で、この汚染は装置内の炭化水素化合物によるものであることから、次式を用いて算出した。

$$l = -\lambda_c \sin\theta \ln\{1 - (I_c/I_c^{\max})\} \quad (2)$$

ここで、 $I_c^{\max}$ は汚染層が λ_c に比して十分厚い場合の C 1s のスペクトル強度であり、拡散ポンプ油を塗布した試料を用いて実測値を得た。以上から、 n_o/n_m を得るには、スペクトルの強度比と E_k のほかに、光イオン化断面積の比、 σ_m/σ_o , がわかればよい。そこで組成が既知のいろいろの化合物を用いて、 $\sigma[\text{O } 1s]/\sigma[\text{Al } 2s]$ および $\sigma[\text{B } 1s]/\sigma[\text{Al } 2s]$ の値を求めた。その結果を Table 1 に示す。これらの値を用いると、誤差 10% 以内で皮膜組成を算出できる。

3. 実験結果および考察

3. 1 アノード酸化皮膜の生成

Fig. 1 にアノード酸化時の電流 i_a の時間 t_a による変化を示す。 i_a 一定の部分が Stage 1 であり、この Stage では電位は t_a とともにほぼ直線的に上昇し、1.8 min で 50 V (vs. SCE) に到達する。以後、電位を 50 V に保つと i_a は t_a と

Table 1. Photoelectric cross-section ratios measured for standard samples.

Sample	O/Al	$\sigma[\text{O } 1s]/\sigma[\text{Al } 2s]$
1. Al_2O_3	1.5	1.94 ₆
2. Al_2O_3	1.5	1.95 ₇
3. Al_2O_3	1.5	1.88 ₅
4. AlOOH	2.0	1.99 ₁
5. $\text{Al}(\text{OH})_3$	3.0	1.89 ₈
Average (99% probable)		1.936 $\pm 0.101^*$
Sample	B/Al	$\sigma[\text{B } 1s]/\sigma[\text{Al } 2s]$
6. Al-borate	1.0	0.459 ₄ 0.457 ₃
7. AlB_2	2.0	0.450 0.446 ₅
8. AlB_{12}	12.0	0.431 ₂
Average (99% probable)		0.449 $\pm 0.023^*$

* Calculated by using the t-distribution curve.

ともに減少し、Stage 2に見られるような減衰曲線を示す。 $t_a=10$ minまでの通過電気量 Q (C/m²) を求め、それに対応する全酸化 Al 量 W_a (mg/m²) を $W_a = (27/3) \times Q \times 10^9 / 96500$ により計算すると、 $W_a=119$ mg/m² となった。アノード酸化中に、溶液中に溶出した Al^{3+} イオン量は 1 mg/m² であったので、生成した酸化皮膜には 118 mg/m² の Al^{3+} が含まれていることになる。この酸化皮膜は緻密なバリエー型のものであり、皮膜中の Al^{3+} イオンの分率 k および皮膜の密度 ρ がそれぞれ 0.505 および 2.95 と求められている¹⁷⁾ ので、皮膜の厚さは 75.8 nm と見積ることができる。従って、この皮膜はおよそ 0.66 V/nm の割合でアノード電位を保持できることがわかる。

3. 2 水中における皮膜の劣化

上述のようにアノード酸化皮膜を生成させた試料を、2 回蒸留水または 0.001 mol/dm³ Cr (VI) 塩水溶液 (pH 7.0) に 1～3 日間浸漬して、その劣化の程度を微小電流による再化成実験によって調べた。Fig. 2 および Fig. 3 に、再化成のさいのアノード電位の時間変化 (E_a-t_r 曲線) を示す。浸漬実験前の試料の場合には、50 V の一定電位を与えて生成させた皮膜がそのまま存在するので 0.1 A/m² の微小電流を与えると数秒で 50 V に復帰する (図中の 0 day)。しかし浸漬実験を行なった試料は何れも 50 V に到達しなくなり、蒸留水に浸漬した場合には、1 日およそ 7 V の割合で低下して 3 日後には $E_a=30$ V となる (Fig. 2)。一方、0.001 mol/dm³ の Cr (VI) イオンが共存すると皮膜の劣化は著しく抑制され、3 日間の浸漬後においても $E_a \approx 45$ V までしか低下しない (Fig. 3)。なお、Bernard, Randall ら^{3),4)} は沸とう水中の Al のアノード酸化皮膜の劣化を同様の手法で追跡し、電位の低下速度が極めて速いことを除いて本実験と類似の結果を報告している。

Fig. 4 に、皮膜のインピーダンス (C_p および R_p) が浸漬日数とともにどのように変化するかを調べた結果を示す。いずれについても、浸漬日数とともに C_p が増加し R_p が減少するが、その程度はやはり蒸留水中の方が著しく大きい。これは、皮膜中に水が浸入して誘電率を増加させると同時に電気抵抗を低下させたためと考えられる。また皮膜のインピーダンスの変化は 2 日間までは比較的大きいがそれ以後は変化の程度が小さくなる。

蒸留水中の浸漬実験の後、水中の Al^{3+} イオンの分析を行なったところ、どの場合も Al^{3+} イオンはまったく検出されなかった。また次項で述べるように、クロメートイオンの有無にかかわらず、浸漬実験の前後において皮膜に含まれる Al^{3+} イオン量は変化しなかった。これらの事実から、皮膜の電気的特性が変化するのは、皮膜が溶解して薄くなるためではなく、酸化物が水和反応を起こして変質するためであると考えられる。クロメートイオンが、このような水和による皮膜の劣化を抑制する役割を果していることは明らかであり、クロメートイオンの存在により皮膜劣化の進行が遅くなるという従来の報告^{7),8)} と一致する。

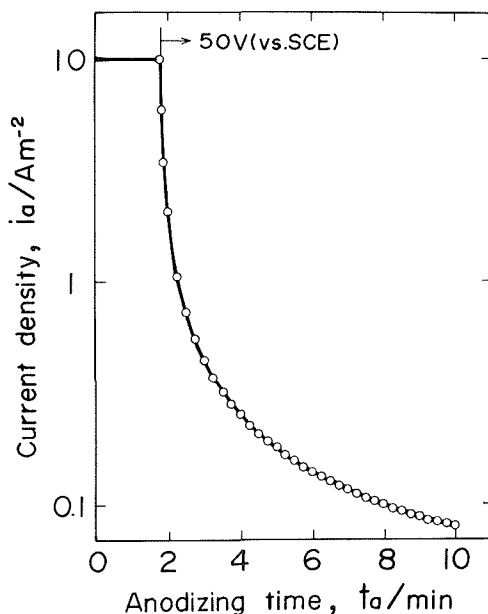


Fig. 1 Time variation in the anodizing current

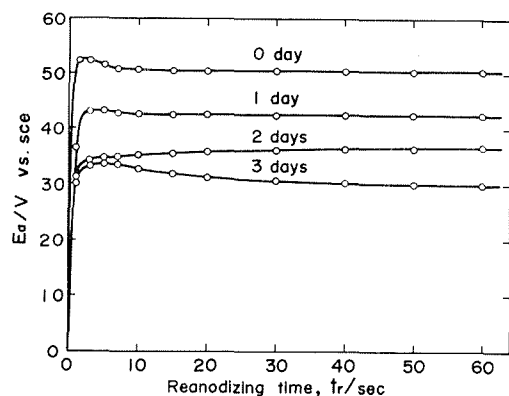


Fig. 2 Time variations in the anode potential during the reanodization of the specimens immersed into twice distilled water.

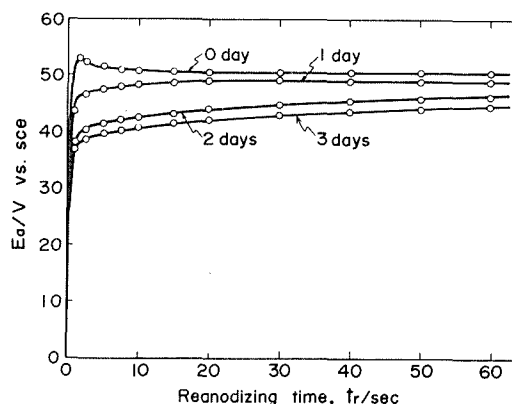


Fig. 3 Time variations in the anode potential during the reanodization of the specimens immersed into 0.001 mol/dm³ chromate solution (pH 7.0).

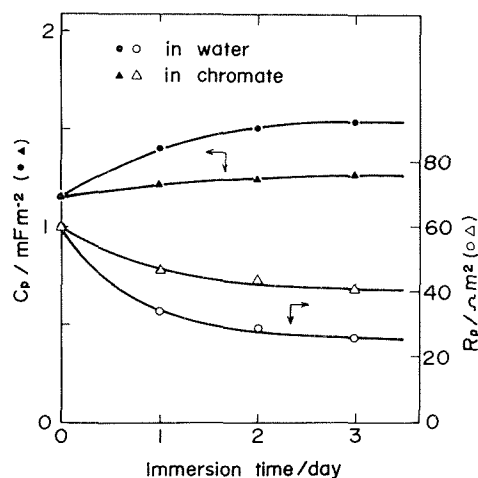


Fig. 4 Changes in C_p and R_p with immersion time.

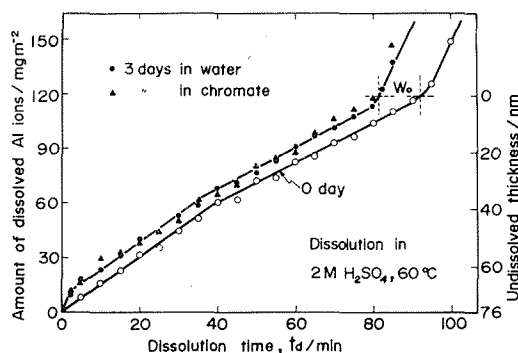


Fig. 5 Changes in the amount of dissolved Al^{3+} ions with dissolution time. W_0 corresponds to the amount of Al^{3+} ions included in the oxide before the dissolution experiment.

3. 3 皮膜の化学溶解挙動

Fig. 5は、皮膜を H_2SO_4 溶液中で溶解したさいの Al^{3+} イオン溶出量と溶解時間 (t_d) の関係を示す。すでに報告したように、皮膜中の Al^{3+} イオンはほぼ均一に分布しており、化学溶解のさい皮膜は外側から均一に溶解して薄くなってゆく。^{1), 2)} 図中の右側の縦軸には、 $k=0.505$, $\rho=2.95^{17)}$ を用いて計算した「溶解せずに残存している皮膜の厚さ」を目盛ってある。浸漬実験前の皮膜 (図中の 0 day) は、はじめ t_d とともに一定速度で薄くなってゆくが、 $t_d \approx 40$ min の時点からその速度が低下し一定速度で溶解し続ける。 $t_d=93$ min で皮膜の溶解は終了し下地の Al の溶解が始まる。 $t_d=93$ min までに溶出した Al^{3+} イオン量 W_0 は電気量から求めた皮膜中の Al^{3+} イオン量と良く一致している。浸漬実験を行なった皮膜は、クロム酸塩の有無とは無関係に同一の溶解挙動を示す。すなわち、 $t_d=2$ min 以内に最外層約 1 nm が急速に溶解し、以後浸漬前のものと同じ速度で皮膜の溶解が進行する。3. 2 の結果と一致して、 W_0 の値は浸漬実験の前後において変化しない。これらの結果から、皮膜は溶解速度の比較的速い外層とおそい内層の 2 層からなり、水中への浸

漬によって皮膜の変質が起こっても、最外層約 1 nm の部分を除いて、 H_2SO_4 溶液中の皮膜の溶解速度に影響を与えるほど著しいものではないことがわかる。

Wood らによれば、Al の酸化皮膜はクロメート溶液中で溶解して薄くなるという¹³⁾が、それは彼等の用いた皮膜の生成条件が著しく異なることと、クロメートの濃度が 1 mol/dm^3 という高濃度であったためと考えられる。本実験の条件下では、少なくとも浸漬 3 日目までは皮膜が溶解して薄くなることはない。

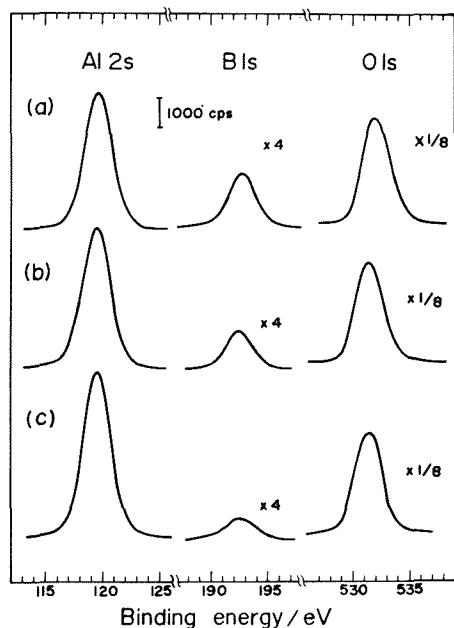


Fig. 6 XP spectra of Al 2s, B 1s, and O 1s electrons for the specimens before the immersion experiments : (a) before dissolution, (b) after 15 min dissolution, and (c) after 60 min dissolution in a sulfuric acid solution.

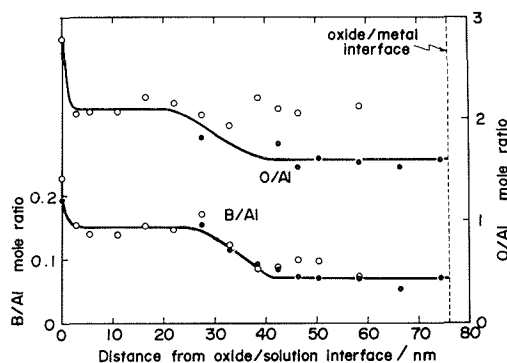


Fig. 8 Changes in the O/Al and B/Al mole ratios in the depth direction of the film after 3 days immersion in twice distilled water. Results obtained before (○) and after (●) ion sputter etching.

3. 4 皮膜の化学組成

Fig. 6 は浸漬実験前の試料についての XP スペクトルの測定結果の一例である。(a) は化学溶解の前、(b) および (c) はそれぞれ 15 min および 60 min 化学溶解後の試料について得られたものである。Al 2s および B 1s の E_b の値を標準試料のそれら (Table 2) と比較すると皮膜中では Al および B がそれぞれ Al^{3+} および

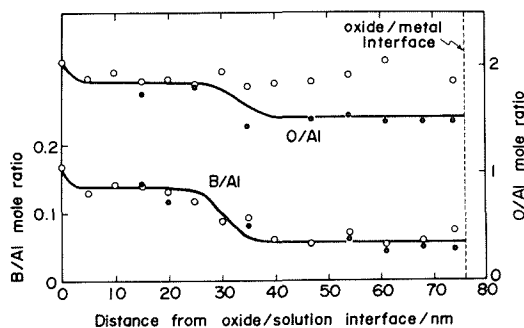


Fig. 7 Changes in the O/Al and B/Al mole ratios in the depth direction of the film before the immersion experiments. Results obtained before (○) and after (●) ion sputter etching.

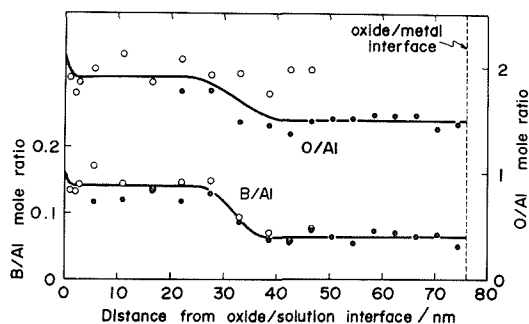


Fig. 9 Changes in the O/Al and B/Al mole ratios in the depth direction of the film after 3 days immersion in 0.001 mole/dm^3 chromate solution. Results obtained before (○) and after (●) ion sputter etching.

BO_2^- の形で存在していると考えられる。

Fig. 7 は、浸漬実験前の試料についてえられた皮膜内の O/Al および B/Al モル比の深さ方向の変化を示す。○印は皮膜を化学溶解した後、水洗してそのまま測定した結果であり、●印はその試料表面を Ar イオン・スパッター・エッチングによって 0.5~1 nm 取除いた後測定した結果である。B/Al については両方の結果が皮膜のどの部分においても良く一致するが、O/Al については、皮膜の内側の領域で一致しない。これは、本来皮膜の内側の部分は、 Al_2O_3 に極めて近い組成になっているのに、化学溶解を行っているさいに、表面のごく薄い層が水和されてしまい、結果として OH に相当する余分の酸素が検出されるためであると考えられる。²⁾ 従って、エッチングを行なった後の測定値の方がもともとの皮膜組成を正しく反映しているものと見なすことができる。皮膜中の O/Al および B/Al モル比が変化する深さおよそ 40 nm の点は、Fig. 5 における溶解速度の変化する点と良く対応する。これは化学溶解の速度が比較的速い皮膜の外層は BO_2^- イオンを多く含み、溶

解速度の遅い内層は外層の半分以下しか BO_2^- イオンを含んでいないことを示している。次に、蒸留水および Cr (VI) 塩水溶液にそれぞれ 3 日間浸漬した試料について皮膜の深さ方向の組成変化を求めた (Fig. 8 および 9)。いずれについても、皮膜内のホウ酸塩イオンの濃度分布は実験誤差の範囲内で浸漬前のそれと一致する。また内層の O/Al もほとんど変化しない。しかし、外層の O/Al は浸漬しない場合に比べ大きくなり、これは蒸留水に浸漬した場合に特に著しい。皮膜内の物質収支 (O/Al および B/Al) および電荷収支を考慮して、外層および内層の平均組成を計算すると Table 3 のようになる。この結果から明らかなように、蒸留水中に 3 日間浸漬すると、皮膜の外層が水和反応を起こして OH^- イオン量が浸漬前の約 3 倍に増加し、その組成がアルミナ 1 水和物に近いものになる。しかし、Cr (VI) イオンが共存すると水和の程度は著しく抑制され OH^- イオン量は浸漬前の 30~40% 増にとどまる。以上のように、浸漬のさい皮膜内の BO_2^- イオンの濃度

Table 2. Binding energies for various standard samples in eV.

	Al 2s	B 1s
Al	117.2*	
Al_2O_3	119.3*	
AlOOH	118.9*	
$\text{Al}(\text{OH})_3$	119.0*	
B (amorphous)		187.5
NaBO_2		192.7
$\text{Pb}(\text{BO}_2)_2$		192.6
B_2O_3		192.7
H_3BO_3		193.3
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$		193.3
	Cr 2p _{3/2}	Cr 2p _{1/2}
Cr	574.3	583.4
Cr_2O_3	576.5	586.0
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	577.6*	587.2*
CrO_3	579.6*	588.7*
K_2CrO_4	579.7	588.8
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	580.0	589.1

Uncertainties are to within ± 0.2 eV, except * (± 0.4 eV).

Table 3. Composition changes in the film before and after immersion.

	Outer part	Inner part
Before immersion	$\text{AlO}_{1.29}(\text{OH})_{0.28}(\text{BO}_2)_{0.14}$	$\text{AlO}_{1.47}(\text{BO}_2)_{0.065}$
After 3 days in distilled water	$\text{AlO}_{1.05}(\text{OH})_{0.75}(\text{BO}_2)_{0.15}$	$\text{AlO}_{1.47}(\text{BO}_2)_{0.06}$
After 3 days in chromate soln.	$\text{AlO}_{1.24}(\text{OH})_{0.38}(\text{BO}_2)_{0.14}$	$\text{AlO}_{1.47}(\text{BO}_2)_{0.07}$

分布を一定に保ちつつ外層の OH^- イオン量のみが増加するということは皮膜の劣化が酸化物の溶解-再沈澱という過程によるものではなく、水の浸入によって皮膜が外側から徐々に水和されてゆくことを意味している。クロメートイオンが水中における皮膜の外層の OH^- イオン量の増加をおさえているという実験事実は、前述 (3, 2) のクロメートの皮膜の劣化防止役割をより明確にするものである。

3. 5 クロム酸イオンの作用機構

以上のように、クロム酸イオンの役割は明らかとなったが、どのような機構によって水和反応を抑制するのかを知るために、浸漬後の皮膜中のクロムの存在状態およびその量を XPS および化学分析によって調べた。Fig. 10 は Cr 2p の XP スペクトルで (a) は Cr (VI) 塩溶液に皮膜試料を 3 日間浸漬した後、流水中で水洗してただちに測定したもの (b) はその試料を H_2SO_4 溶液中で 1 min 化学溶解して表面層約 1 nm をとりのぞいた後測定したものである。

(a) のスペクトルは 580.0 eV (Cr 2p_{3/2}) および 588.7 eV (Cr 2p_{1/2}) にピークがあり、標準試料の E_b 値 (Table 2) と比較すると存在するクロムはほとんど Cr (VI) であることがわかる。XPS の結果からは、直接 Cr (VI) イオンの形態を区別することができないが、本実験条件下 (pH 7.0, 室温, Cr (VI) イオンの全濃度 0.001 mol/dm³) では、Cr (VI) イオンはほとんど大部分が CrO_4^{2-} または HCrO_4^- の形で溶存している

ので、皮膜表面に存在する化学種もこれらの形態をとっているものと考えられる。これに対し (b) のスペクトルでは Cr 2p のピークが完全に消失してしまい、XPS の感度から見て、皮膜表面から 1 nm より深いところには事実上クロムは存在しないと見なせる。浸漬実験を行なった試料 5 枚 (合計面積 30 cm²) を 10 cm³ の 0.5 mol/dm³ H_2SO_4 溶液 (60°C) に 5 min 浸漬して表面層を溶解し、そのままジフェニルカルバジド法によって溶出 Cr (VI) 量を求めたところ、Cr (VI) = 0.43 mg/m² = 8.27×10^{-6} mol/m² となった。そこで CrO_4^{2-} イオンの占有面積を 2.5×10^{-15} cm² とすると¹⁸⁾、表面被覆率は 1.24 となる。電解研磨後の試料のラフネス・ファクターが 1.1~1.2 なので、 CrO_4^{2-} イオンは試料表面上に単分子層で存在していたことになる。以上の結果から、 CrO_4^{2-} イオンは単分子層で酸化皮膜表面に吸着して皮膜中の水分子の侵入を防ぐことにより皮膜の劣化を抑制していると推論される。これは、厚い酸化皮膜が存在する場合について予想されていたクロメートの作用機構を実証するものといえる。Wood らは¹³⁾ SIMS を用いて、厚い皮膜の場合でもクロメートイオンが皮膜内に侵入して下地の Al まで到達し、Cr (III) 塩を形成すると報告しているが、これは彼等の用いた酸化皮膜が特に欠陥の多いものであったためか、あるいは SIMS の測定感度が良すぎるために Cr が皮膜のどの位置でも検出されることになったとも考えられる。いずれにせよ、濃厚クロメート溶液の場合については問題点が多く、さらに詳細な検討が必要であろう。

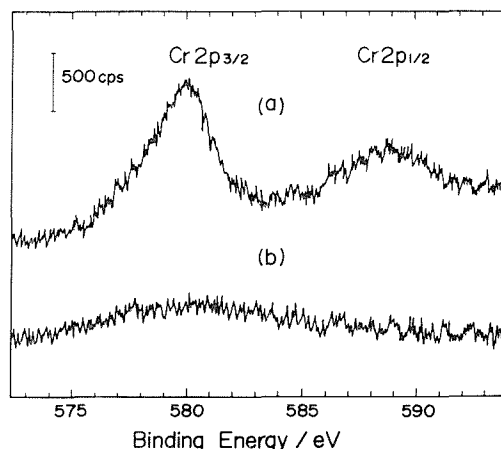


Fig. 10 XP spectra of Cr 2p electrons for the specimens after 3 days immersion in 0.001 mol/dm³ chromate solution : (a) before dissolution and (b) after dissolution for 1 min in a sulfuric acid solution.

4. 結 論

- (1) pH 7.4, 20°C のホウ酸塩溶液中, 50 V (vs. SCE) で生成した Al のバリアー型アノード酸化皮膜は, 平均組成が $\text{AlO}_{1.29}(\text{OH})_{0.28}(\text{BO}_2)_{0.14}$ の外層と $\text{AlO}_{1.47}(\text{BO}_2)_{0.06}$ の内層との 2 層より成り, H_2SO_4 溶液中の溶解速度は外層の方が内層より速い。
- (2) 酸化皮膜を蒸留水に浸漬すると, 皮膜内の BO_2^- イオンの濃度分布は変化せず, 外層の水和反応のみが起る。3 日間の浸漬によって外層の OH^- イオン量は浸漬前の約 3 倍となり, 皮膜生成のさい保持していた 50 V よりも大幅に低い 30 V しかアノード電位を保持できなくなる。
- (3) 酸化皮膜の水和は, 0.001 mol/dm^3 の Cr(VI) イオンの共存によって著しく抑制され, 3 日間の浸漬による OH^- イオンの増加は 30~40%にとどまる。
- (4) 本実験の条件下では, CrO_4^{2-} イオンが酸化皮膜の表面に吸着して単分子層を形成しこれが酸化皮膜の水和を抑制していると考えられる。

文 献

- 1) 高橋英明, 金野英隆, 田村隆文, 永山政一; 昭和 52 年度文部省特定研究経費研究成果報告書「金属材料の耐食性向上に関する研究」, p. 39, 1978 年 9 月, 北海道大学工学部
- 2) H. Konno, S. Kobayashi, H. Takahashi and M. Nagayama : *Electrochim. Acta*, **25**, 1667 (1980).
- 3) W. J. Bernard and J. J. Randall Jr. : *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 822 (1961).
- 4) W. J. Bernard : *ibid.* **109**, 1082 (1962).
- 5) M. S. Hunter, R. F. Towner and D. L. Robinson : *Proc. Amer. Electroplaters' Soc.*, **46**, 220 (1959).
- 6) R. S. Alwitt : *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1323 (1974).
- 7) K. Kawano, N. Baba and S. Tajima : *Denki Kagaku*, **40**, 29 (1972).
- 8) K. Kawano, N. Baba and S. Tajima : *ibid.* **40**, 632 (1972).
- 9) M. A. Heine and D. S. Keir and M. J. Pryor : *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 24 (1965).
- 10) M. A. Heine and M. J. Pryor : *ibid.*, **114**, 1001 (1967).
- 11) J. A. Richardson and G. C. Wood : *ibid.*, **120**, 193 (1973).
- 12) M. F. A. Rabbo, G. C. Wood and J. A. Richardson : *Corr. Sci.*, **14**, 645 (1974).
- 13) M. F. A. Rabbo, J. A. Richardson, G. C. Wood and C. K. Jackson : *ibid.*, **16**, 677 (1976).
- 14) C. J. Powell, N. E. Erickson and T. E. Maday : *J. Electrospectrosc. Relat. Phenom.*, **17**, 361 (1979).
- 15) M. Vulli and K. Starke : *J. Physics E*, **10**, 158 (1977).
- 16) C. R. Brundle : *J. Vac. Sci. Technol.*, **11**, 212 (1974).
- 17) H. Takahashi and M. Nagayama : *Electrochim. Acta*, **23**, 279 (1978).
- 18) N. Hackerman and R. A. Powers : *J. Phys. Chem.*, **57**, 139 (1953).