

アルミニウムアノード酸化皮膜の  
微細構造

小野 幸子

## アルミニウムアノード酸化皮膜の

## 微細構造

1993年

小野幸子

## 目次

### 第1章 序論

第1節 本論文の背景と研究目的	1
1. 緒言	1
2. 皮膜の生成機構と構造に関する従来の研究	2
2.1 アノード酸化皮膜の成長機構	
2.2 アノード酸化皮膜の2つのタイプ	
2.3 多孔質皮膜の幾何学的構造	
2.4 多孔質皮膜の不規則構造	
2.5 バリヤー層の不均一性	
2.6 皮膜中への電解質アニオンと水の混入	
2.7 皮膜の構造解析	
2.8 高分解能電子顕微鏡観察と電子線照射の影響	
2.9 アノード酸化皮膜の高機能化	
3. 本論文の目的	11
第2節 本論文の構成と概要	17

### 第2章 多孔質皮膜の基礎的な微細構造

第1節 皮膜のセルディメンションに対する電解液の種類と電解条件の効果	25
1. 緒言	25
2. 実験方法	25
3. 実験結果	26
3.1 定電圧電解時の定常的な電流値	
3.2 バリヤー層の厚さ	
3.3 定電圧電解皮膜のTEM像	
3.4 孔径とセル径の生成電圧による変化	
3.5 皮膜中へのアニオン混入量	
4. 考察	33
5. 結論	40
第2節 高分解能走査型電子顕微鏡によるセル構造の観察	42
1. 緒言	42
2. 実験方法	42
3. 結果と考察	43
第3節 電解質アニオンのセル壁への混入	46
1. 緒言	46
2. 実験方法	46
3. 実験結果	47



4. 考察	50
5. 結論	51
第4節 交流電解皮膜の構造と生成挙動	53
1. 緒言	53
2. 実験方法	53
3. 実験結果	55
3.1 アノード電流 ( $i_a$ ) とカソード電流 ( $i_c$ ) の比率	
3.2 皮膜の外観	
3.3 皮膜構造	
3.4 Hunter法によるバリエー層厚さ	
4. 考察	59
4.1 皮膜構造に及ぼすカソード電流の影響	
4.2 交流電解のセルディメンション	
5. 結論	62
第5節 沸騰水処理による皮膜の細孔構造変化	65
1. 緒言	65
2. 実験方法	65
3. 結果及び考察	66
4. 結言	69

### 第3章 多孔質皮膜の不規則構造とバリエー層の不均一性

第1節 クロム酸中で生成する皮膜の枝分かれ構造	71
1. 緒言	71
2. 実験方法	72
3. 実験結果	72
3.1 定電圧電解	
3.2 酒石酸アンモニウム浴/クロム酸浴2段電解	
3.3 アノード酸化時の浴電圧の降下に伴う皮膜構造の変化	
4. 考察	82
5. 結論	86
第2節 エマタル浴で生成する皮膜の不規則構造と不透明白色化	88
1. 緒言	88
2. 実験方法	89
3. 実験結果	89
3.1 電流と電圧の経時変化	
3.2 皮膜の白色度	
3.3 皮膜構造の電子顕微鏡観察	
3.4 電解中のEL強度と皮膜の多孔質化	
3.5 バリエー層中の欠陥の検出	



4. 考察	102
4. 1 皮膜生成挙動の電解時間の経過による変化	
4. 2 孔の枝分かれと横穴状の微小孔の生成	
5. 結論	104
第3節 電圧降下に伴う孔の再発生過程とバリヤー層の不均一性	106
1. 緒言	106
2. 実験方法	107
2. 1 試料およびアノード酸化	
2. 2 Pore-filling法	
2. 3 電子顕微鏡による観察	
3. 結果と考察	110
3. 1 電圧降下後の電流の変化	
3. 2 電子顕微鏡による構造観察	
3. 3 Pore-filling法を利用した皮膜構造変化の測定	
4. 結論	121
第4節 バリヤー層の不均一な溶解挙動	124
1. 緒言	124
2. 実験方法	124
3. 実験結果と考察	124
3. 1 再アノード酸化における電圧-時間曲線と皮膜の溶解速度	
3. 1. 1 リン酸中で生成した皮膜	
3. 1. 2 クロム酸皮膜	
3. 1. 3 シュウ酸皮膜	
3. 1. 4 硫酸皮膜	
3. 1. 5 4種の皮膜の層構造とその溶解性	
3. 2 電子顕微鏡による皮膜構造観察	
4. 結論	148
第5節 皮膜の電解着色挙動とバリヤー層の性質	150
1. 緒言	150
2. 実験方法	150
2. 1 試料および電解液	
2. 2 アノード酸化および電解着色	
2. 3 皮膜の着色度の測定および電析物の観察	
3. 結果及び考察	151
4. 結論	157
第4章 アルミニウム素地表面の不均一性に起因する皮膜欠陥と結晶性アルミナの生成	
第1節 多孔質皮膜の欠陥	159

1. 緒言	159
2. 実験方法	160
3. 実験結果	160
3. 1 エマタール浴中で生成した皮膜の形態	
3. 2 電子線照射による結晶化	
3. 3 リン酸中で生成した皮膜の形態	
3. 4 素地金属表面の突起に依存したバリアー型皮膜のボイド生成	
4. 考察	167
4. 1 欠陥のタイプの分類	
4. 2 細長いボイドの生成機構	
4. 3 丸いボイドの生成機構	
4. 4 種々の皮膜の欠陥形態の違い	
5. 結論	171
第2節 素地の表面形状に起因して生成するボイドと結晶性アルミナ	174
1. 緒言	177
2. 実験方法	174
3. 結果と考察	175
4. 結論	179

## 第5章 高分解能電子顕微鏡観察と 電子線照射による皮膜の結晶化

第1節 クロム酸中で生成する皮膜の格子像観察	181
1. 緒言	181
2. 実験方法	181
3. 実験結果	182
4. 考察	187
5. 結論	192
第2節 種々のアノード酸化皮膜の電子線照射による構造変化	194
1. 緒言	194
2. 実験方法	194
3. 実験結果と考察	195
3. 1 クロム酸水溶液中で生成した皮膜	
3. 2 硫酸皮膜の電子線照射による変化	
3. 3 リン酸皮膜の電子線照射による変化	
3. 4 結晶化速度と結晶サイズの比較	
3. 5 照射により結晶化した3種の皮膜の電子線回折結果	
3. 6 電子線照射及び試料作製の履歴が皮膜観察におよぼす影響	
4. 結論	205
第3節 クロム酸中で生成する皮膜の構造と電子線照射による結晶化	207
1. 緒言	207

2. 実験方法	207
3. 実験結果	208
4. 考察	212
5. 結論	218
第4節 エマタール法で生成する皮膜の高分解能観察と結晶化過程	220
1. 緒言	220
2. 実験方法	220
3. 実験結果	220
3.1 シニング皮膜の形態	
3.2 照射による皮膜の結晶化過程	
3.3 皮膜の破断面の観察	
4. 考察	226
4.1 エマタール皮膜の形態的特徴	
4.2 ボイドの生成	
4.3 電子線照射による結晶生成と成長	
4.4 結晶化した皮膜の同定	
5. 結論	231
第5節 皮膜のウルトラマイクローム法による断面の高分解能観察	234
1. 緒言	234
2. 実験方法	234
3. 実験結果と考察	236
3.1 電子線照射前の皮膜切片の高分解能像	
3.2 電子線照射後の皮膜切片のTEM像	
3.3 照射後の皮膜の高分解能像	
3.4 結晶化した皮膜の同定	
4. 結論	242

## 第6章 超微細孔を持つ分離膜の開発

1. 緒言	244
2. 実験方法	244
2.1 試料及び電解液	
2.2 アノード酸化	
2.2.1 バリヤー層側緻密型皮膜	
2.2.2 中央緻密型皮膜	
2.2.3 両面緻密型皮膜	
2.3 皮膜の剝離	
2.4 封孔処理	
2.5 電子顕微鏡観察	
3. 実験結果	246
3.1 種々の電解液中で生成された皮膜の孔径	
3.2 電流回復時及びバリヤー型・ポーラス型2段電解皮膜	



生成時の孔径	
3.3 分離膜として作製した皮膜の断面構造と生成挙動	
3.3.1 バリヤー層側緻密型皮膜	
3.3.2 中央緻密型皮膜	
3.3.3 両面緻密型皮膜 (電流回復法/電流回復法)	
3.3.4 両面緻密型皮膜 (バリヤー型・ポーラス型 2段電解/電流回復法)	
3.3.5 両面緻密型皮膜 (バリヤー型・ポーラス型 2段電解/段階的電圧降下法)	
3.4 低い電圧で生成した皮膜の溶解	
3.5 水和封孔による細孔構造の変化	
4. 考察	256
5. 結論	259

## 第7章 結論

1. セルディメンションとバリヤー層にかかる電場強度	262
2. 皮膜の不規則構造とバリヤー層の不均一性	264
3. アニオン混入層と非混入層の役割	266

謝辞	268
----	-----

論文リスト	269
-------	-----

## 第 1 章 序論

### 第 1 節 本論文の背景と研究目的

#### 1. 緒言

アルミニウムをうすい酸、アルカリあるいは中性溶液中でアノード電解することによって表面に厚い酸化アルミナ層を生成するアノード酸化法は、1920年代に日本の理化学研究所<sup>1~3)</sup>と英国<sup>4)</sup>においてそれぞれ独自に開発され発展した方法であるが、サッシやカーテンウォールに代表されるようにその優れた防食性と装飾性によってアルミニウムの主たる表面処理法として普及してきた。また酸化皮膜の電気絶縁性は、電解コンデンサーの誘電体として利用されている。しかし近年アルミニウムの素材としてのメリットによる需要の増加に加えて、その皮膜構造の微細さと優れた規則性と制御性が注目され、酸化皮膜をより付加価値の高い機能性材料として利用しようという試みが様々な分野でなされるようになった<sup>5)</sup>。

アノード酸化皮膜構造の研究にはKellerモデル<sup>6)</sup>以来の半世紀に渡る歴史があり、その微細で規則的な構造は多くの研究者の興味の対象となって検討されてきた<sup>7)</sup>。得られた結果はその時々分析機器や電子顕微鏡の性能に限定されたものであり、皮膜の性能を最大限に引き出すためにはより詳細で正確な情報が求められる。例えば上述のような微細構造を利用した機能性材料としての開発には孔径などセルディメンションの均一性と精密な制御が要求される。また時代の求める新たな着色法や発色法の開発も必要とされ、そのためには詳細な形態の構造を解明し、皮膜の本質的な特性と生成挙動を知ることが一層重要になった。

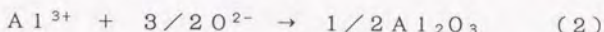
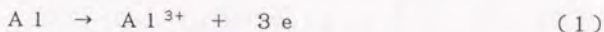
しかし皮膜の生成挙動と微細構造は、用いる電解液の種類と電解条件、更に素地アルミニウムの表面状態、不純物の組成と構造にも大きく影響を受けるために複雑であり、統一的に解釈することは難しかった。そのため、その制御は経験に

頼らざるを得ない場合が多かった。本研究は、純アルミニウムを対象とし、様々な条件で生成するアノード酸化皮膜の微細構造を形態学的に明らかにすることを通じて、複雑に絡み合う構造決定要因を整理分析し、その生成機構を説明する事を主目的とした。同時に皮膜欠陥や不規則な構造の生成原因の解明を試みた。以下に本研究の背景と従来の研究結果および研究の意義と目的について述べる。

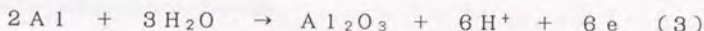
## 2. 皮膜の生成機構と構造に関する 従来の研究

### 2.1 アノード酸化皮膜の成長機構

アルミニウムは酸素との結合力が強く、空気中では表面は自然酸化膜と呼ばれる数nm程度の薄い非晶質アルミナで覆われる。これに対し金属を酸または塩基の溶液中に浸漬し、アノード電解することによって表面に人為的に厚い酸化皮膜を成長させるのがアノード酸化法である(図1.1.1)。この時起こる反応は次のように表される。



または



この様なアノード酸化皮膜の成長はバルブメタルと呼ばれる種々の金属でも可能であり、生成する皮膜厚さの単位電圧当りの値(anodizing ratio<sup>8)</sup>)を表1.1.1に示す。

皮膜が成長するためには、アルミニウムイオンが酸化皮膜中を泳動して皮膜/電解液界面に至り酸素と反応して酸化物を生成するか、あるいは酸素イオンが皮膜中を泳動して皮膜/金属素地界面でアルミニウムと反応する必要がある。

Xe<sup>125</sup>をマーカーとして使ったその後の研究<sup>25)</sup>により、皮膜成長は両方の界面で起こることが示された。酸素イオンもアルミニウムイオンも強い電場の力によっ



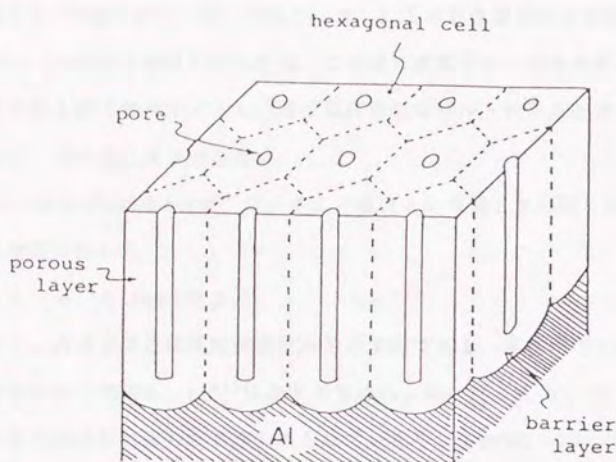


Fig.1.1.1 Cylindrical cell model for a porous anodic film on aluminum.

Table 1.1.1 Anodizing ratios ( thickness / volt ratio, nm/V ) for barrier-type film formation on several metals.

Metal	Anodizing ratio			
Aluminum	13.0, <sup>9)</sup>	13.5, <sup>9)</sup>	12.9, <sup>10,11)</sup>	15.0 <sup>12)</sup>
Tantalum	16.0 <sup>13)</sup>	16.2 <sup>14)</sup>		
Niobium	22.0 <sup>13)</sup>	22.5 <sup>15)</sup>		
Zirconium	20.0, <sup>16)</sup>	21.0, <sup>16)</sup>	24.0 <sup>17)</sup> , 27.0 <sup>18)</sup>	
Tungsten	18.0 <sup>19)</sup>			
Silicon	3.8 <sup>24)</sup>			

て皮膜中を泳動し、それによって電流が運ばれ皮膜が成長する。その時の電場強度は  $10^7 \text{ V cm}^{-1}$  のオーダーであり、表1.1.1の単位電圧当りの皮膜厚さ (anodizing ratio) の逆数に相当する。この様に皮膜厚さ  $d$  は生成電圧  $V$  と電場  $E$  の関数であるが ( $E = V/d$ )、生成電圧が数百ボルトになると皮膜は絶縁破壊を起こし、それ以上成長できない。

GunthershultzeとBetz<sup>26)</sup>は、イオン電流  $i$  と電場  $E$  との間に次の式が成り立つことを見出した。

$$i = A \exp(BE) \quad (4)$$

ここで、 $A$  および  $B$  は温度依存性のある定数である。高電場下でのイオン電導を単純化したこの式は、 $\text{Al}$ <sup>27)</sup>ばかりでなく  $\text{Ta}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Fe}$  等多くの金属に当てはめられることが確かめられている<sup>8)</sup>。その後、イオン電流と電場の関係は多くの研究者によって検討されてきたが、現在では、皮膜をイオン結晶とみなし、格子欠陥によりイオンが移動すると考えるMottら<sup>28,29)</sup>による以下の式が種々のアノード酸化皮膜に適用されている。

$$i = 2an\nu \exp[-(W - qae)/kT] \quad (5)$$

ここで、 $n$  は単位体積当りの可動イオン数、 $a$  は活性化距離、 $\nu$  はイオンの振動数、 $W$  は活性化エネルギー、 $q$  は可動イオンの電荷、 $E$  は電場強度、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度である。

上記の理論は主として孔の無いバリエー型皮膜を用いて研究されたものである。しかし多孔性皮膜においても、皮膜/電解液界面で皮膜の電場によって加速された溶解(電気化学的溶解)が激しく進行するため結果として皮膜成長は素地界面のみで進行する点が異なるだけであり、同じ理論を適用できる<sup>30,31)</sup>。

## 2.2 アノード酸化皮膜の2つのタイプ

アノード酸化電解液が皮膜溶解性を持たない場合、一定電流密度で電解すると、皮膜は生成電圧の上昇にはほぼ比例して厚くなり、数百ボルトで絶縁破壊電圧に至ってそれ以上成長できないが、その前に一定電圧に保持すると電流は指数関数的

に減少して皮膜は成長しなくなる。これに対し電解液が皮膜溶解性を持つ場合は、上昇した電圧は、バリアー層が局所的な溶解による微小孔の発生と成長を経て厚さが一定になるためほぼ一定に保たれる。溶解が進行することによってバリアー層は多孔質層に移行するため連続的な皮膜成長が可能である。バリアー型皮膜を生成する電解液中でも液温度を上げたり、長時間の電解では皮膜が多孔質化することが知られている<sup>12,49)</sup>。2つのタイプの違いはこの様に電解液が溶解性を持つか否かによって決まる。典型的な多孔質皮膜の成長は硫酸、シュウ酸、リン酸、クロム酸等の電解液で見られ、用いた電解液によってそれぞれ特徴ある皮膜が得られる。多孔質層はバリアー層の解け残りが押し上げられて出来たものであるから、電解の初期に生成したバリアー層部分が皮膜外表面に存在する。多孔質皮膜のバリアー層は定常的な電流が流れ続けるために高電場下にあり、厚さは約  $1\text{nm/V}$  とバリアー型皮膜の  $1.3\sim 1.5\text{nm/V}$  に比べて薄い。なお、このような定常的な皮膜生成と溶解のバランスにより厚い多孔質層が成長するのは種々のバルブメタルの中でアルミニウムのみの特徴である。

### 2.3 多孔質皮膜の幾何学的構造

溶解性のある電解液中で生成するアルミニウムの多孔質アノード酸化皮膜の構造は、Kellerモデル<sup>6)</sup>として知られる中央に孔を持つ六角柱シリンドラーの集合体として知られ、アルミニウム素地とは孔底のバリアー層を介して接している(図1.1.1) このバリアー層の厚さは生成電圧と約  $1\text{nm/V}$  の関係にあり、またセル径(ほぼ  $2.5\text{nm/V}$ ) はもとより孔径もかなり電圧に依存する<sup>32,33,34)</sup>。孔径は数nmから数百nmの範囲、厚さは電解液中での皮膜溶解を抑制すれば数百 $\mu\text{m}$ まで制御可能と言われてきたが、最近厚さ  $2\text{mm}$  の皮膜生成の報告があった<sup>35)</sup>。

孔径がどこまで電圧に追従し微細化するかは皮膜の機能化を考える上で大きな問題となるが、低い電圧での皮膜構造の直接観察による検討は行われていなかった。多孔質皮膜のセルディメンションに関しては多くの研究が行われ、すべて電圧のみに依存し、電圧に比例して増加すると考えられてきたが、種々の電解液中



で同一電圧で生成する皮膜のセルディメンションの違い（特に孔径の大きな差異）が説明できず、また同一電解液のバリエー層厚さも必ずしも生成電圧に比例しているとは言えなかった。

#### 2. 4 多孔質皮膜の不規則構造

上記のような素地に垂直に延びたセルがシリンダー状に集合したKellerモデルは多くの実験によって支持された。しかし孔の枝分かれや停止、繊維状に束になった集合体セル、などのKellerモデルに合致しない不規則構造も報告された<sup>50～57)</sup>が、その生成機構に対する充分な説明は与えられていない。

また、多孔質皮膜の中には酸あるいはアルカリ性溶液中で電場によって加速された定常的な溶解により非晶質皮膜が生成するタイプの外に、皮膜溶解力が弱い溶液中で絶縁破壊（火花放電）を伴いながら成長するタイプのものがある。重硫酸塩などの溶融塩<sup>58)</sup>、水ガラス<sup>59)</sup>、炭酸ナトリウム中で生成する皮膜<sup>60)</sup>で比較的高い浴温、高い電圧で電解される。生成する皮膜は結晶を含み、セル構造は溶岩と噴火口の様な形態を示す。このようなタイプの多孔質皮膜の生成はアルミニウム以外にチタンやステンレスでも観察されている。

#### 2. 5 バリエー層の不均一性

皮膜生成機構の解析を理論的に取り扱う際には、しばしばその構造を均一なものとして仮定するが、実際には多くの欠陥や不均一性を含んでいる。特に多孔質皮膜においては厚いポーラス層の利用に重点がおかれるためバリエー層は一般に均一なものとして考えられてきた。しかしリン酸皮膜など比較的高電圧で生成される皮膜を観察していると、孔の枝分かれやセル壁中の微小なボイドが認められる。これらはバリエー層中で生成したものであり、バリエー層の不均一性を示すものである。このような欠陥は不均一な電解着色（孔中にニッケル、スズ、コバルト等の金属を電析させて着色処理を行う）の原因になるであろう。しかしながら、素地中の不純物や合金成分の影響に基づく皮膜欠陥についての研究<sup>61)</sup>はあるが、高純度アルミニウム上の皮膜の、電解液と電解条件に依存する欠陥や孔の枝分かれ

などの不規則構造生成に関する系統的な検討は、ほとんど行われていなかった。

一方、バリアー型皮膜の欠陥に関しては、皮膜の絶縁破壊との関連から多くの研究が行われている。Vermilyea<sup>62)</sup>は皮膜欠陥の研究を行い、その実態を、皮膜の不完全な薄い部分で素地表面の汚れや凹凸、素地中の合金成分に起因して生成するとした。電解研磨した平滑な素地表面に生成するバリアー皮膜は非晶質アルミナであるが、アノード酸化前にあらかじめ素地を熱酸化あるいは熱水処理した場合は、多くのボイドを含む結晶性皮膜が得られる。素地表面の水和物あるいは水酸化物が結晶生成の核となると言われる<sup>63,64)</sup>が、結晶成長のメカニズムの詳細は明らかでない。また前処理を行わない圧延痕や油を表面に残したままの素地の場合や<sup>65)</sup>、電解液の温度が高い場合<sup>66)</sup>にも結晶を含む皮膜が成長する。結晶の形態は何れの場合も良く似ていて、皮膜中心部に円盤状に生成し、生成電圧の上昇と共に成長する。結晶の下部と上部に多くのボイド（空隙）がある。Crevecoeur<sup>63)</sup>ら、Bernardら<sup>67)</sup>は、結晶性皮膜のボイド中に酸素ガスが封入されていることを見いだしている。結晶性皮膜は高い電場を保持できるため皮膜は薄くなり、非晶質のみで構成される皮膜は厚い。

## 2. 6 皮膜中への電解質アニオンと水の混入

電解液中のアニオンと水は皮膜に封入されるが、その量と深さはアニオン種と電解条件で異なっている。皮膜を溶解しない中性溶液中で生成されるバリアー型皮膜の成長は、皮膜／素地界面と皮膜／溶液界面との両方で起こるが、アニオンの挙動に関しては1) 皮膜／溶液界面での皮膜成長の際に取り込まれるが電場によって不動なもの（ほう酸塩）、2) 皮膜に取り込まれた後素地側に移動するもの（リン酸塩等）、3) 反対に表面側に移動すると考えられるもの（タングステン酸塩、クロム酸等）、の3種に分類されている<sup>36)</sup>。Takahashiら<sup>37)</sup>による中性リン酸電解液中で生成する皮膜中でのイオン移動の検討結果では、混入アニオン量と深さは生成電流密度が一定なら生成電圧によらず一定で、10A/m<sup>2</sup>の電解でP/A 1モル比0.03を得ている。純粋なアルミナである皮膜内層とアニオンの混入



した外層の厚さの比はほぼ3.3であり、また外層には $\text{OH}^-$ がA 1に対し0.28モル比混在する( $\text{H}_2\text{O}$ として0.13)。Lanfordら<sup>94)</sup>も皮膜中のプロトンが外表面に多いことを指摘した。ほう酸塩溶液中では<sup>38)</sup>B/A 1モル比0.14(彼らは $\text{BO}_2^-$ と推定)、 $\text{OH}^-$ /A 1モル比0.28<sup>39)</sup>の値が報告されている。

多孔質皮膜のアニオン混入量はほとんどゼロのクロム酸皮膜<sup>40)</sup>から十数wt%の硫酸皮膜<sup>41)</sup>まで多様であり、この量は電解条件によって大きく変る。セル壁へのアニオン混入深さも電解液によって異なり<sup>42)</sup>、多孔性皮膜を生成する代表的電解液ではリン酸(厚さの75%)<sup>43)</sup>、シュウ酸(90%)<sup>44)</sup>、硫酸(最深部まで)<sup>41)</sup>の順に深くなる。更に、セル壁の厚さ方向のアニオン濃度分布は中央付近にピークを持つ<sup>41,44,45)</sup>。皮膜の溶解速度はアニオン混入量に依存しており、アニオン混入の無い内層の溶解速度は混入層(外層)よりかなり低い<sup>44~46)</sup>。

Mason<sup>47)</sup>は、硫酸皮膜中に混入するアニオン量は電解液温度が低いほど、電流密度が高いほど、電解液濃度が高いほど多い事を示した。一般にバリヤー型皮膜より多孔質皮膜のアニオン混入量が多いと言われるのは、生成電流密度が高いためと予想される。水の含有量については、シュウ酸皮膜と硫酸皮膜において5~6 wt%であるとLiechtiら<sup>48)</sup>は報告した。彼らによれば、硫酸皮膜中の水は1~2%が強く結合し3~5%がゆるく結合している。

多孔質皮膜の成長は皮膜/素地界面のみで進行するから、皮膜/溶液界面でのアニオンの組み込みの寄与は無く、アニオンは電場によって素地方向に移動すると考えられる。しかしアニオンの混入深さおよび混入量と電場との関係は明らかにされていない。混入アニオンは皮膜の性能に大きく影響するから、実用上からもバリヤー層中での電場強度を検討する基礎的意味からも上記の問題は重要であろう。

## 2. 7 皮膜の構造解析

アノード酸化によって生成する皮膜をその組成と内部構造の点から見ると、電解液中のアニオンが幾分か混入した非晶質のアルミナであり、加熱や電子線照射



によって $\gamma$ -アルミナ<sup>68)</sup>に転移する。結晶性のアルミナが生成するのは高電圧での電解で火花放電を伴う場合や<sup>60)</sup>、バリアー型皮膜の生成においてあらかじめアルミニウムを加熱あるいは熱水処理した場合である。皮膜のアルミナとしての配位数の研究や<sup>69,70)</sup>、EXAFS<sup>71)</sup>、EXELFS<sup>72)</sup>による構造解析でAl-O最近接原子間距離が結晶化した $\gamma$ -アルミナと同様な値であることから、皮膜は $\gamma$ -アルミナに近似の構造を持つと考えられる。蛍光X線、MAS-NMRの解析によって、皮膜中のアルミニウムが酸素に対して6配位と4配位ばかりでなく5配位でも存在し、その混合比が皮膜を生成した電解液によって異なることが示されているが<sup>69,70,73)</sup>、種々のアノード皮膜における配位数の混合比のこのような違いが何によってもたらされているかについては明らかでない。しかし多くの皮膜はアルミニウム素地と皮膜の界面で生成されたままの純粋なアルミナ部分と電解液からアニオンや水が混入したアルミナ部分とから成るように局所的な差異を持っており、皮膜の構造解析はこの点を考慮し両者を分けて考える必要があろう。

## 2. 8 高分解能電子顕微鏡観察と電子線照射の影響

アノード酸化皮膜の高分解能電子顕微鏡による観察は、酒石酸で生成した薄膜<sup>74)</sup>についてと、りん酸塩溶液で生成したバリアー型皮膜のウルトラミクロトーム断面の報告例<sup>75,76)</sup>があるがその解析は充分とはいいがたく、また多孔質皮膜についての検討は全く行われていなかった。ここで言う高分解能観察とは格子像レベルでの構造観察である。皮膜が微結晶の集合体あるいはエンブリオ（結晶の前段階的な構造）から成るのではないかという推測<sup>42,75)</sup>はしばしば言われてきたがその根拠は明確でない。

結晶性物質の高分解能観察では照射による結晶の破壊や格子欠陥の生成が電子損傷として問題になるが<sup>77</sup>、坂田、藤田ら<sup>95,96)</sup>はその再結晶化過程を検討し非晶質構造の研究に有効と述べている。非晶質のアルミニウムアノード酸化皮膜が強い電子線照射時に結晶化することは高橋ら<sup>68)</sup>、Aladjemら<sup>78)</sup>により報告され、またその結晶化はアニオン非混入層で優先的に進行することをThompsonら<sup>42)</sup>、Sh

imizuら<sup>79)</sup>が示した、アルミナは加熱により600℃から900℃で非晶質から結晶へ転移するが、電子顕微鏡観察においてはかなりの温度上昇があり<sup>80)</sup>、また電子線照射の効果(電子線のエネルギー転移)によってより低い温度で結晶化が進行すると考えられている。最近の電子顕微鏡は照射ダメージを最小限にするような設計がなされており、電子線の影響は試料が厚い場合や10万倍以下程度の倍率で観察する場合は無視できる。しかしアノード酸化皮膜の様に準安定な構造を持ち、かつ水や電解質アニオンを含み、時として結晶性アルミナ部分が存在するという試料を、ナノメートルオーダーに薄くし、高倍率で観察する高分解能観察の場合は電子線照射の影響に対する注意深い配慮が必要になる。逆にこの点を利用すれば照射による微妙な構造変化から元の皮膜の局所的な構造の違いを検出できる。

## 2. 9 アノード酸化皮膜の高機能化

アルミニウムアノード酸化皮膜から従来用いられていた防食性や装飾性以外の性能を引き出すいわゆる高機能化には、微細な多孔質構造を無機薄膜として利用する他、孔中に機能性物質を析出あるいは含浸する方法がある。前者には孔径の均一な分離膜としてタンパク質分離等への使用<sup>81,82)</sup>、電子顕微鏡用スーパーマイクログリッドへの適用<sup>83)</sup>、修飾電極および光励起電子による化学エネルギー貯蔵のための隔膜としての研究<sup>84)</sup>、微小電極やセンサーへの応用のための多孔質構造の金、銀、白金、パラジウム、ニッケル、チタニア、ポリエステル等の導電性、非導電性材料への置換<sup>85)</sup>、などがその例である。後者には鉄、コバルト、ニッケルなどの磁性金属を析出し磁気記録媒体とする磁気ディスク<sup>86,87)</sup>やロータリーエンコーダーとしての開発<sup>88)</sup>、皮膜が偏光子として機能することに着目した光機能素子としての開発<sup>89)</sup>、潤滑物質を充填することによる表面の静電気防止や摩擦面の焼き付きの防止、感光剤の充填等が挙げられる。また、アルミナ薄膜としての皮膜自体の性質を利用したものとして、湿度センサーへの応用、皮膜の電解発光(エレクトロルミネッセンス)現象を利用した表示パネルへの応用<sup>90)</sup>、皮膜の濡れ性を利用したPS平版印刷板、アルミニウムの放熱性と皮膜の絶縁性による



高放熱性プリント配線基板，高電流高リップルのインバーター方式に耐える電解コンデンサーの非晶質誘電体，などが注目されている<sup>91)</sup>。

分離膜としての開発の試みについては，多孔質アノード酸化皮膜は直管状の孔の規則的配列（孔径および孔分布の均一性），有機溶媒や熱に強い無機膜であること，薄膜であること等，従来の有機高分子膜にない優れた分離膜としての機能が期待できることから，いくつかの研究がおこなわれており<sup>81,82,92)</sup>，すでに工業化されアノボアの商品名で販売されているものもある。これらは蛋白質などおおよそ数十nm以上の物質の分離に利用される。しかし昨今分離膜は特に数nm以下の超微細孔を持つ多孔性無機膜の開発への期待が高い<sup>93)</sup>。アノード酸化皮膜を同位体の分離膜として使用するための基礎研究も行われているが，ウランのレーザー同位体分離を効率良く行なうには原理的に孔径をウランの6フッ化物の分子サイズに近づけることが必要であり，そのために従来言われてきた孔径より更に微細な数nm以下の超微細孔を持つ多孔質陽極酸化皮膜の開発が望まれる。

### 3. 本論文の目的

アルミニウムのアノード酸化皮膜は，優れた防食性，絶縁性と並んで，極めて微細で規則的な構造を電気化学的な制御により金属表面に創出できる点に大きな特徴があり，それが皮膜の高機能化への動きに通じている。しかしその微細構造や組成と電解液の種類，生成電圧，電流密度，電解波形等の電解条件や，素地の前処理や皮膜の後処理等との関係は，多くの研究が行われているにも関わらず系統的に明らかにされていない。本論文における研究では，従来より格段に解像力の優れた電子顕微鏡を用い，最新の観察試料調整技術（ウルトラミクロトーム法，イオンシニング法等）を応用した皮膜の直接観察と，定量性に優れた電気化学的測定手段を併用することによって上記の課題の解明にあたった。特に電解液や電解条件による構造と組成の違いを統一的に解釈できる理論を探る事を常に目的として実験を進めた。また，多孔質皮膜の不規則構造を明らかにし，その生成要因



をバリエー層の不均一性の観点から捉え、広くバリエー型皮膜全体の欠陥生成の問題としての説明をめざした。さらに、研究により得られた知見を基に超微細孔を持つ分離膜の開発を試みた。

#### 文献

- 1) 鯨井恒太郎, 植木栄; 日本特許 61920(1923)および 62862(1924)
- 2) 瀬藤象二, 宮田聰; 理研彙報, 5, 489(1926)および 12, 15(1933)
- 3) S. Setoh, A. Miyata; Inst. Phys. Chem. Res., 17, 189(1932)
- 4) G. D. Bengough, J. M. Stuart; 英国特許 223994(1923)
- 5) 小野幸子, 馬場宣良; 軽金属, 40, 729(1990)
- 6) F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson; J. Electrochem. Soc., 100, 411(1953)
- 7) 小野幸子; アルミニウム表面処理便覧, p. 1055 (軽金属出版, 1980)
- 8) J. W. Diggle, T. C. Downie, C. W. Goulding; Chemical Reviews, 69, 365(1969)
- 9) G. Hass; J. Opt. Soc. Amer., 39, 532(1949)
- 10) A. J. Dekker, W. C. van Geel; Philips Res. Rep., 2, 313(1947)
- 11) C. J. Dell'Oca; Thin Solid Films, 26, 371(1975)
- 12) H. Takahashi, M. Nagayama; Electrochim. Acta, 23, 279(1978)
- 13) J. Klerer; J. Electrochem. Soc., 112, 896(1965)
- 14) L. Young; Proc. Roy. Soc., 258A, 496(1960)
- 15) L. Young, F. G. R. Zobel; J. Electrochem. Soc., 113, 277(1966)
- 16) A. Charlesby; Acta Met., 1, 340(1953)
- 17) G. C. Willis, G. B. Adams, P. van Rysselberghe; Electrochim. Acta, 9, 93(1964)
- 18) R. D. Misch; Acta Met., 5, 179(1957)

- 19) H.J. Booss, Metall(Berlin), 18,466(1964)
- 20) A. Aladjem; J. Mater. Sci., 8,688(1973)
- 21) R.D. Wales; J. Electrochem. Soc., 110,914(1963)
- 22) L. Masing, L. Young; Can. J. Chem., 40,903(1962)
- 23) J.C. Clayton, D.J. DeSmet; J. Electrochem. Soc., 123,174(1976)
- 24) P.F. Schmit, W. Michel; J. Electrochem. Soc., 104,230(1957)
- 25) J.A. Davies, B. Domeij, J.P. Pringle, F. Brown; J. Electrochem. Soc.,  
112,675(1965)
- 26) A. Gunthrsghultze, H. Betz; Z. Phys., 92,367(1934)
- 27) A. Charlesby; Proc. Phys. Soc., B66,317(1953)
- 28) N.F. Mott; Trans. Faraday Soc., 43,429(1947)
- 29) N. Cabrera, N.F. Mott; Rept. Progr. Phys., 12,163(1948)
- 30) C.J. Dell'oca, P.J. Fleming; J. Electrochem. Soc.,  
123,1487(1976)
- 31) 海老原健, 高橋英明, 永山政一; 金属表面技術, 35,205(1984)
- 32) M.S. Hunter, P.E. Fowle; J. Electrochem. Soc., 101,481,514(1953)
- 33) J.P. O'Sullivan, G.C. Wood; Proc. Roy. Soc. London, A317,511(1970)
- 34) 永山政一, 高橋英明; 金属表面技術, 30,494(1987)
- 35) 益田秀樹, 馬場宣良; 第9回ARS安曇野コンファレンステキスト, p.70  
(表面技術協会ARS研究会, 1992)
- 36) G.E. Thompson, Y. Xu, P. Skeldon, K. Shimizu, S.H. Han and G.C. Wood;  
Phil. Mag. B, 55,651, (1987)
- 37) H. Takahashi, K. Fujimoto, H. Konno, M. Nagayama; J. Electrochem. Soc.,  
131,1856(1984)
- 38) W.J. Bernard, J.J. Randall; J. Electrochem. Soc., 108,822(1961)
- 39) H. Konno, S. Kobayashi, K. Fujimoto, H. Takahashi, M. Nagayama;

Proceedings of INTERFINISH'80, p.281(1980)

- 4 0) 星野重夫, 松本誠臣, 平井昭司; 表面技術, 40,1439(1989)
- 4 1) Y.Fukuda, T.Fukusima; Bull.Chem.Soc.Japan, 53,3125(1980)
- 4 2) G.E.Thompson, R.C.Furneaux, G.C.Wood; Corros.Sci., 18,481(1978)
- 4 3) S.Ono and N.Masuko; Corros.Sci., 33,503(1992)
- 4 4) 福田芳雄; 日本化学会誌, 1868(1974)
- 4 5) 高橋英明, 永山政一; 日本化学会誌, 453(1974)
- 4 6) 小野幸子, 馬場宣良, 佐藤敏彦; 第76回金属表面技術要旨集(1987)

p.130~134

- 4 7) R.B.Mason; J.Electrochem.Soc., 102,671(1955)
- 4 8) F.Liechti, W.D.Treadwell; Helv.Acta, 30,1204(1947)
- 4 9) R.W.Franklin; Nature, 180,1470(1957)
- 5 0) G.C.Wood; Oxides and Oxide Films Vol.2, p.167 (1973,  
Marcel Dekker Inc., New York)
- 5 1) P.Csokan; Trans.Inst.Metal Finish., 41,51(1964)
- 5 2) H.Ginsberg, K.Wefers; Metall, 17,202(1963)
- 5 3) J.W.Diggie, T.C.Downie, C.W.Golding; Chem.Rev., 69,1(1969)
- 5 4) T.A.Renshaw; J.Electrochem.Soc., 108,185(1961)
- 5 5) 福島敏郎, 福田芳雄, 伊藤伍郎, 中藪和豊; 金属表面技術, 20,506(1967)
- 5 6) P.Neufeld, H.O.Ali; Trans.Inst.Metal Finish., 48,175(1970)
- 5 7) H.O.Ali, P.Neufeld; Nature, 240[97]14(1972)
- 5 8) S.Tajima, M.Soda, T.Mori, N.Baba; Electrochim.Acta, 1,205(1959)
- 5 9) 生天目幸子, 鶴房繁和, 佐藤敏彦; 芝浦工業大学研究報告,  
Vol.18,p238(1974)
- 6 0) 三田郁夫, 山田翠; 金属表面技術, 33,421(1982)
- 6 1) 中川弘昭, 船水康宏, 正木航二, 藤野精一; 軽金属, 26,191(1976)



- 6 2) D.A. Vermilyea; J. Electrochem. Soc., 110, 250 (1963)
- 6 3) C. Crevecoeur and H.J. de Wit; J. Electrochem. Soc., 134, 808 (1987)
- 6 4) C.K. Dyer and R.S. Alwitt; Electrochim. Acta, 23, 347 (1978)
- 6 5) G.E. Thompson, K. Shimizu, G.C. Wood; Nature, 286, 471 (1980)
- 6 6) G.A. Hutchins, C.T. Chen; J. Electrochem. Soc., 133, 1332 (1986)
- 6 7) W.J. Bernard, P.G. Russell; J. Electrochem. Soc., 127, 1256 (1980)
- 6 8) 高橋俊郎, 長野年宏, 和田健二, 鈴木康史, 田賀井秀夫, 木村脩七;  
金属表面技術, 23, 700 (1972)
- 6 9) 高橋俊郎, 長野年宏, 池が谷正志, 田賀井秀夫; 金属表面技術,  
21, 612 (1970)
- 7 0) Y. Oka, T. Takahashi, K. Okada, S. Iwai; J. Non-Cryst. Solids,  
30, 349 (1979)
- 7 1) S.M. EL-Mashri, R.G. Jones, A.J. Forty; Phil. Mag. A, 48, 665 (1983)
- 7 2) A.J. Bourdillon, S.M. EL-Mashri, A.J. Forty; Phil. Mag. A, 49, 341 (1984)
- 7 3) I. Farnan, R. Dupree, A.J. Forty, Y.S. Jeong, G.E. Thompson, G.C. Wood;  
Phil. Mag. Lett., 59, 189 (1989)
- 7 4) S.M. EL-Mashri, A.J. Forty, L.A. Freeman and D.J. Smith;  
Inst. Phys. Conf. Ser. No. 61, 395 (1981)
- 7 5) G.E. Thompson, G.C. Wood, J.O. Williams; CHEMTRONICS, 1, 125 (1986)
- 7 6) R.S. Timsit, W.G. Waddington, C.J. Humphreys, H.J. L. Hutchison;  
J. Appl. Chem., 46, 830 (1985)
- 7 7) 木下智見; 日本原子力学会誌, 28, 1009 (1986)
- 7 8) A. Aladjem, D.G. Brandon, J. Yahalom, J. Zahavi; Electrochim. Acta,  
15, 663 (1970)
- 7 9) K. Shimizu, G.E. Thompson, G.C. Wood; Thin Solid Films, 77, 313 (1981)
- 8 0) L.W. Hobbs; Introduction to Analytical Electron Microscopy,

(Ed. by J. J. Heren et al) p. 447. (Plenum Press, 1979)

8 1) K. Itaya, S. Sugawara, K. Arai, S. Saito; J. Chem. Eng. Japan,  
17, 514 (1984)

8 2) R. C. Furneaux, W. R. Rigby, A. P. Davidson; Nature, 337, 147 (1989)

8 3) Y. Fujiyosi, N. Ueda; J. Electron microsc. Japan, 27, 75 (1978)

8 4) 魚崎浩平; 第8回ARS函館コンファレンステキスト, p. 45

(表面技術協会ARS研究会, 1991)

8 5) 益田秀樹, 馬場宣良; 表面科学, 12, 210 (1991)

8 6) 荒井賢一, 李雨, 石山和志; 表面技術, 42, 291 (1992)

8 7) 高橋俊郎, 長山五月, 池谷正志; 表面技術 40, 1340 (1989)

8 8) 早坂公郎, 徳永一郎, 神垣友夫, 柳田賢, 舎川真吾; 表面技術,  
40, 1400 (1989)

8 9) 谷口敏光, 宮城光信; 表面技術 40, 1336 (1989)

9 0) 水木一成, 森崎重, 馬場宣良; 表面技術, 40, 1405 (1989)

9 1) 神崎信義, 島谷涼一, 高橋寛, 徳樹弘幸; 表面技術, 41, 808 (1990)

9 2) 黒田孝一; 表面技術, 40, 685 (1989)

9 3) 浅枝正司; 化学工業, 51, 580 (1987)

9 4) W. A. Lanford, R. S. Alwitt, C. K. Dyer; J. Electrochem. Soc.,  
127, 405 (1980)

9 5) 坂田孝夫, 角田直人, 藤田広志; 日本金属学会誌, 54, 495 (1990)

9 6) 坂田孝夫, 森博太郎, 藤田広志, 鈴木彰; 日本金属学会誌, 54, 955 (1990)

## 第2節 本論文の構成と概要

### 第1章 序論

第1章は序論で、第1節で本論文の背景と従来の研究結果を概観し、本論文の研究意義と目的を述べた。第2節には本論文の構成と概要を示した。

### 第2章 多孔質皮膜の基礎的な微細構造

第2章は多孔質皮膜の基礎的な微細構造の検討結果を示した。

第1節では、皮膜の多孔質セル構造に及ぼす電解液と電解条件の効果を定量的に検討し、皮膜の機能的利用の際に大きな意味を持つセルディメンションの決定要因を調べた。従来の研究で使用された電子顕微鏡の解像力は、特に低電圧領域での孔径に対して充分でなかったが、ここでは高分解能電子顕微鏡を用いた直接観察を行った。孔径とセル径は共に生成電圧の上昇で増加したが、孔径は生成電圧5Vで最小となり、2Vでは再び増加した。同一電圧で生成しても孔のサイズと形態は電解液の種類で大きく異なった。孔径は硫酸、シュウ酸、クロム酸、リン酸の順で大きくなった。また皮膜のセル径/孔径比は電流密度の対数、すなわち電場強度に比例することを明らかにした。従来、セル径も孔径も共に電圧に比例することが常識とされてきた。しかしバリアー層厚さとセル径は電圧Vと電場Eの逆数の積 $V/E$ に比例し、一方孔径は電圧と電場の逆数の2乗の積 $V/E^2$ に比例すると推定された。従って孔径は電場の指数関数である電流 ( $i = A \exp(BE)$ ) に大きく依存し、高電流密度ほどセル径に対する孔径の比が小さくなる事が明らかになった。電解液による皮膜のセルディメンションの差異も、生成電流密度の違い、すなわちバリアー層に於ける電場強度の違いによって統一的に解釈することができた。

第2節では、解像力が格段に向上した最新型の6ホウ化ランタンをフィラメントとした高分解能走査型電子顕微鏡による3種の皮膜(シュウ酸、リン酸、クロ



ム酸中で生成された多孔質皮膜)の破断面のセル構造観察結果を述べた。従来行われていたレプリカ法より格段に優れた解像力での立体的観察によって、電解液の種類によるセル構造の違いを明らかにできた。クロム酸皮膜のセル壁が羽毛状の凹凸を持つ特異な構造であることも初めて明らかにした。

第3節では、セル壁への電解質アニオンの混入深さと混入量を、イオンシニング法を用いた皮膜(リン酸中で生成した皮膜)の水平断面の電子顕微鏡観察とエネルギー分散型X線分光(EDX)によるリンとアルミニウムの定量分析により求めた。アニオン混入層厚さのセル壁厚さに対する割合も、アニオン混入濃度も、生成電圧の上昇と共に増加した。これは、生成電圧の上昇に伴う電流密度(電場強度)の増加がアニオン混入深さと混入量の増加をもたらす結果である。

第4節では、直流電解でなく、実用上しばしば使われる交流電解皮膜の構造と生成挙動を検討した。正弦波交流電解皮膜のバリエーション層の厚さは、実効電圧ではなく、ピーク電圧により決定されることを明らかにした。また皮膜を流れるアノード電流とカソード電流を分離して測定し、カソード電流による水素ガス発生による皮膜の微小な破壊とアノード電流による修復の繰り返しを伴って皮膜が成長することを示した。更に、欠陥を含む交流電解皮膜の構造モデルを提出した。

第5節ではいわゆる封孔処理(沸騰水処理)によるアルミニウム多孔質アノード酸化皮膜の細孔構造変化を走査型電子顕微鏡で観察し、従来言われていた様に孔が均一に狭まって行くのではなく、孔中に水和アルミナが粒状あるいは棒状に析出して埋められる不均一な封孔過程を明らかにした。

### 第3章 多孔質皮膜の不規則構造とバリエーション層の不均一性

第3章では、第2章では追及しなかったKellerモデルとは異なる不規則な多孔質構造の詳細とその原因となるバリエーション層の不均一性について検討した。

第1節は電解質アニオンの混入がほとんど無く、特異な構造を持つクロム酸水溶液中で生成された多孔質皮膜の構造について検討したものである。皮膜は孔の

枝分かれによるコロニー構造をとり、コロニーは素地界面で半球状に突出するため、皮膜／素地界面の凹凸による光の乱反射のために不透明白色を呈する。孔の枝分かれの原因は、電解液の皮膜溶解性が弱いために厚いバリアー層が生成し、皮膜の弱点に電流が集中して絶縁破壊を起こし、孔がいくつかに枝分かれしながら皮膜が成長するためであり、同様な電流集中が起こる条件（高抵抗のバリアー層を介しての電解や素地不純物による電流集中）では枝分かれが起こりうる事を述べた。こうして垂直シリンダー構造のKellerモデルとは異なる枝分かれコロニー構造モデルを提出した。

第2節ではクロム酸皮膜と同様に不透明白色の外観を呈するエマタール皮膜の構造と生成挙動、皮膜の白色化を検討した結果を述べた。エマタール皮膜も生成電圧が高くなると孔の枝分かれや成長の停止、コロニー構造等の不規則構造が顕著になり、そのために皮膜／素地界面が粗面化して不透明白色になった。皮膜生成時に観察されるエレクトロルミネッセンス（EL）強度を測定することにより多孔質皮膜の成長時のイオン電流に共存する電子電流を確認し、バリアー層中で絶縁破壊とその修復が起きていることを明らかにした。皮膜断面のレプリカ像の観察から、セル壁中の微小な横穴状の孔やバリアー層中の微細孔を見だし、これらが皮膜欠陥および絶縁破壊と関連する事を示唆した。また、孔の枝分かれの生成モデルを提出した。

第3節では、工業的にも重要な手法として用いられるいわゆる電流回復現象（生成電圧を急に降下すると電流がゼロとなり、その後徐々に回復する）に伴う構造変化を電子顕微鏡と‘Pore filling’法を用いて検討し、電圧の降下度合によってその後生成する皮膜の構造が大きく異なることを示した。すなわち、電圧降下度が小さいと規則的な多孔質構造が得られ、降下度が大きいと枝分かれコロニー状に皮膜が生成する。これは、バリアー層が溶解する過程で、皮膜表面付近は均一に溶解されるのに対し、皮膜中心部は不均一性をもつため局所的な電流集中が起きるためである。この様にして枝分かれ構造が厚いバリアー層を介しての局



部的電流集中で作られることが証明された。

第4節では、4種の代表的多孔質皮膜（硫酸、シュウ酸、リン酸、クロム酸中で生成された皮膜）のバリエー層の厚さと、その酸溶液中での厚さ方向の化学溶解速度を電気化学的手法で測定した。バリエー層の厚さは同一電圧で生成した皮膜を比較すると、硫酸、シュウ酸、リン酸、クロム酸の順に大きく、これはセル径と同様である。バリエー層はその溶解速度から、溶解の比較的速い最外層、もっとも速い中間層、溶解の遅い内層のほぼ3層から成っていた。内層（アニオン非混入層）の溶解速度はどの電解液で生成された皮膜でも同じで、純粋な非晶質アルミナから成ると考えられた。4種の皮膜の平均溶解速度は硫酸、リン酸、シュウ酸、クロム酸の順であった。これらの溶解速度は、現在明らかになっている皮膜中の電解質アニオンの混入量に依存しているとして説明できる。しかしアニオン混入のほとんど無いクロム酸皮膜にも中間層が検出され、後述する欠陥が皮膜の溶解を促進するためと考えられる。バリエー層の不均一性を定量的に捉えるため、硫酸に浸漬溶解したときの形態の変化を'Pore filling'法で測定すると、リン酸皮膜やクロム酸皮膜ではバリエー層の中心部に素地に達する欠陥（ボイド）が存在することが明らかになった。欠陥の程度（大きさと量）は生成電圧が高いほど大きくなる。この様な2次元的な不均一溶解は硫酸皮膜やシュウ酸皮膜では顕著でなかった。皮膜の溶解過程をウルトラマイクローム法や素地から剝離した皮膜の電子顕微鏡観察で検討したが、バリエー層中のボイドの形態は確認できなかった。

第5節では種々の皮膜の電解着色挙動とバリエー層の性質の関係を検討した。硫酸、シュウ酸、リン酸、クロム酸の4種類の電解液から生成した皮膜をニッケル塩電解液中で電解着色し、その着色挙動を検討した結果、着色のための最小の交流電圧は同じ生成電圧でも皮膜により異なり、クロム酸<リン酸<硫酸<シュウ酸皮膜の順で高いことが明らかになった。また着色最小電圧と皮膜生成電圧との比はシュウ酸皮膜の場合を除いて、皮膜生成電圧が高いほど低い値を示した。



これらの電解着色挙動の違いは各皮膜のバリアー層の性質の違いに起因し、皮膜中に含まれる欠陥量に依存していた。

#### 第4章 アルミニウム素地表面の不均一性に起因する皮膜欠陥と

##### 結晶性アルミナの生成

第4章では皮膜中の欠陥の構造と生成原因の解明を行った。

第1節では多孔質皮膜のイオンシニング法による水平断面の観察を行い、丸いボイドや横穴状のボイドがセルの3重接合点を起点として生成することを明らかにした。つまりこれらの欠陥は、アルミニウム素地の突起と孔底間の局所的な電流集中（絶縁破壊とガス発生）によって生成される。素地表面形態ばかりでなく表面あるいは素地中の不純物も同様な局所的反応を誘起して欠陥の原因となることを示唆した。また、セル3重点の球形のボイド中に暗いコントラストを持つ酸化粒子があることを検出し、この酸化物は結晶であると推定した。エマタール皮膜とリン酸皮膜の欠陥の断面構造モデルを提出した。ここでアニオン非混入層（純粋なアルミナ層）が薄い皮膜ほど絶縁破壊や電流集中が起こり難く、欠陥などの皮膜の不均一性が少ないことを指摘した。

第2節では、突起を持つアルミニウム素地をアノード酸化してバリアー型皮膜を生成し、突起の上に前節で述べた多孔質皮膜の3重点に検出されたのと同様な酸化粒子を含むボイドが出来ることを示した。更に粒状酸化物を内包するボイドの高分解能TEMによる解析を行った。ボイド中の酸化物には $\gamma$ -アルミナの(400)面の格子像（面間隔0.197nm）が認められ、結晶であることが確認できた。なお、皮膜中のオリジナルな結晶性アルミナの格子像をとらえることに成功したのはこの研究が初めてである。結晶性酸化物は素地突起上での電流集中による熱により生成し、ボイドは発生する酸素ガスの封じ込めによりできると推定した。従来結晶生成には前処理による熱酸化皮膜か水和酸化物が結晶化の核として必要と考えられていたが、上記のように素地の凹凸（表面の不均一性）に起因しても

皮膜が結晶化することが明らかになった。

## 第5章 高分解能電子顕微鏡観察と電子線照射による皮膜の結晶化

第1節ではクロム酸水溶液中で生成し剝離した多孔質アノード酸化膜をアルゴンイオンビームで薄化し、高分解能電子顕微鏡観察を始めて適用した結果を示した。皮膜の異なる部分数カ所から得られた回折パターンから、測定部位によって結晶性の程度が異なることが認められた。多くの回折スポットを与える部分のTEM像では、明瞭な格子像が孔壁付近を除いて全面に観察された。格子像から測定された格子間隔と格子面のなす角度および電子線回折から結晶は $\gamma$ -アルミナと同定した。格子像を注意深く観察することにより、多くの部分で格子の乱れが入り組み、非晶質部分も混在することがわかった。電子線照射によって皮膜が結晶化することを考慮したとしても、この事は元々の皮膜に構造の規則的な部分と不規則な部分が混在している事を示すと考えられた。

第2節ではクロム酸皮膜、リン酸皮膜、硫酸皮膜の電子線照射による結晶化について高分解能電子顕微鏡と電子回折で検討した。クロム酸皮膜は結晶化が極めて速く進行するのに対し、硫酸皮膜はアニオン及び水の混入量が非常に多くかつ深部まで混入しているため照射により形態が著しく変化する上に他の皮膜に比べて結晶化は遅かった。リン酸皮膜の照射による変化の検討では、結晶化はアニオン非混入層（厚さの25%）で優先的に起こり、照射を続けるとアニオン混入層にも広がった。孔壁付近に多く含まれる水の照射による脱水の為の変化も観察された。アニオン及び水などの混入量が皮膜の結晶化過程に大きく影響するのは、これらの混入物が皮膜のアルミナとしての構造規則性を低下させ結晶化を妨害するためであり、結晶化速度とセル壁の組成の相関が認められた。

第3節では純粋なアルミナから成るクロム酸皮膜の照射による結晶化過程を暗視野像を含めて詳しく検討した。結晶化はセルの3重接合点付近で優先的に開始し急速に成長した。皮膜はアニオンの混入が無く均質なため結晶は大きく成長す



る。セル3重点(素地の突起)と孔底の間で絶縁破壊による皮膜破壊と修復を伴って成長するためクロム酸皮膜の孔壁は羽毛状になると推定し、それに基づいた断面構造モデルを提出した。また3重点付近は高い電場と加熱効果によってアルミナの構造が他の部分と異なる可能性を示唆した。

第4節はエマタール皮膜の場合で、セル3重点にあるボイドの周囲から結晶化が始まり、セル3重点付近は、アニオン混入の無い純粋なアルミナの非晶質層(厚さの16%)の中でも結晶化し易い特異な部分であることが示された。孔壁付近は結晶化しにくかった。エマタール皮膜の結晶化の速度はクロム酸より遅いがリン酸、硫酸より速い。照射により生成した結晶は、 $\gamma$ 以外に $\eta$ 、 $\theta$ 、および $\alpha$ -アルミナが混在した。

第5節ではシニング過程による試料損傷の可能性を避けるために、リン酸皮膜のウルトラミクロトーム断面を用いて微結晶の有無を検討し、更に電子線照射による変化を観察した。生成したアノード酸化皮膜の照射前の構造は非晶質であった。リン酸皮膜のウルトラミクロトーム断面の結晶化後の高分解能像により、セル壁は、A:最外層の孔壁付近のアモルファス部分、B:中間層のアモルファス部分の混在する不完全な結晶部分、C:内層の完全性の高い結晶部分、の3層構造となったが、AとBがアニオン混入層に対応し、Cが非混入層に対応する。これら3層の結晶性の違いは、皮膜の各部分に含まれるアニオンと水の量に基づく構造の差異を示すと推定した。

## 第6章 超微細孔を持つ分離膜の開発

第6章は直管状の孔の規則的配列を持つ多孔質アノード酸化皮膜を超微細孔を持つ無機分離膜として使用するための応用研究で、孔径が数nm以下の超微細孔を持つ皮膜を作成する方法を開発した。この原理は、第2章2節及び第3章4節での研究結果に基づいて発見された電流回復現象に伴う微細孔の発生を用いるもので、定常的に成長する皮膜での1/2から1/3の孔径が得られた。地金から剝離し



た皮膜を安定化のために加熱や水熱処理などの後処理を行う時、皮膜上下で孔径の違いがあると湾曲や変形が起こるので、電解条件により厳密に構造制御できる皮膜特性を生かしてサンドイッチ型（中央緻密型）や種々の上下対称な孔密度を持つ分離膜を設計、作製した。

## 第7章 結論

第7章では本論文で得られた結果を総括し、主要な問題点を論じた。

## 第2章 多孔質皮膜の基礎的な微細構造

### 第1節 皮膜のセルディメンションへの 電解液の種類と電解条件の影響

#### 1. 緒言

アルミニウム多孔質アノード酸化皮膜のセルディメンションについてはKellerモデル<sup>1)</sup>以来多くの研究者によって検討が行われ、孔径、セル径、バリアー層厚さとも一義的に電圧に依存し、電圧上昇に比例して増加すると言われている<sup>2,3)</sup>。しかし電解液の種類や濃度、浴温度、電流密度によってもセルディメンションが異なることがしばしば指摘されており、それらを統一的に説明することができなかった。また、10V以下の低電圧領域でのセルディメンション（特に皮膜の特性に大きく影響する孔径）に関しての詳細な検討は行われていなかった。近年、皮膜の規則的な多孔質構造を利用した機能的応用が活発に行われている<sup>4)</sup>が、孔径、セル径、バリアー層厚さ等のセルディメンションの電解条件による変化を電解液による違いを含めて説明できれば、機能的利用に役立つのみならず、アノード酸化皮膜の生成機構の解明に大きな進展が期待できよう。最近分解能や操作性が著しく向上した透過型電子顕微鏡が普及しており、これを用いて低電圧領域を含めたセル形態及びアニオン含有量が電解液の種類や生成電圧などの電解条件にどの様に依存しているかを再検討した。

#### 2. 実験方法

試料として 99.99% の A1 板 (20×50×0.5mm) を過塩素酸-エタノールで電解研磨し、リン酸-クロム酸混液で表面皮膜を溶解してアノード酸化に供した。電解液は  $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  硫酸水溶液 (20℃),  $0.3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  シュウ酸水溶液 (30℃),  $0.3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  クロム酸水溶液 (40℃) および  $0.4\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  リン酸水溶液 (25℃) の代

表的多孔質皮膜を生成する4種とし、種々の電圧で定電圧電解を行った。この時の電流変化はレコーダーに記録した。TEM観察用の皮膜生成の電解時間は、電流-時間曲線が定常値を充分保持し、かつTEM観察に必要な最小限の厚さを得るまでとした。下に電解時間の一覧を示す(単位:分)。

生成電圧	2V	5V	10V	20V	40V
硫酸	10	5	2	0.67	
シュウ酸	20	7	4	1	1.5
リン酸	30	10	10	5	4
クロム酸	30	10		5	

バリヤー層の厚さは、皮膜を $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{H}_3\text{BO}_3 + 0.05\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (25℃)中に浸漬し、 $1\text{A}/\text{m}^2$ の微小アノード電流を与えたときの電圧のジャンプ値により測定した。また皮膜を飽和塩化水銀(II)溶液で剝離してマイクログリッドに拾い、透過電子顕微鏡(日本電子製JEM-2000FX)により加速電圧200kVで観察した。皮膜に含まれるAlとSの量はエネルギー分散型X線分光分析(EDX)により定量分析した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 定電圧電解時の定常的な電流値

アノード酸化皮膜を定電圧電解で生成するときの定常電流値は、用いた電解液と生成電圧によって大きく異なった。電解開始30分後の電流値は、生成電圧により図2.1.1に示すように変化した。いずれの電解液でも生成電圧がある値を越えると過大な電流が流れ、表面からのガス発生が顕著になって電流は振動し、浴温も上昇して均一な皮膜成長が行われなくなるが、その臨界値は硫酸25V、シュウ酸55V、リン酸150V、クロム酸140Vであった。硫酸、シュウ酸、リン酸では電流が電圧増加に対し時期は異なるがいずれも指数関数的に上昇するようになるのに対し、クロム酸の場合は電圧上昇に対する電流の変化は小さかった。



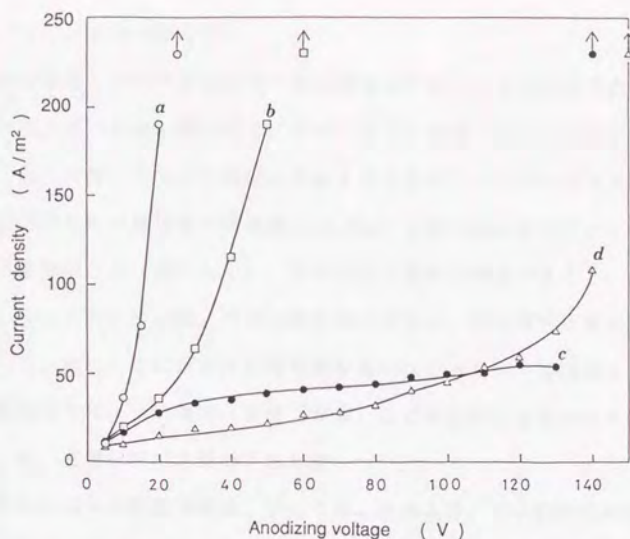


Fig.2.1.1 Change in steady state current density with forming voltage at constant voltage anodizing in (a) 1 mol dm<sup>-3</sup> sulfuric acid (20°C), (b) 0.3 mol dm<sup>-3</sup> oxalic acid (30°C), (c) 0.4 mol dm<sup>-3</sup> phosphoric acid (25°C) and (d) 0.3 mol dm<sup>-3</sup> chromic acid (40°C).

Table 2.1.1 The variation of barrier layer thickness ( upper, unit:nm ) and its nm / V ratio ( under ) with forming voltage and the sort of electrolyte used.

Forming voltage	80V	60V	40V	20V	15V	10V	5V
Sulfuric Acid				17.6 (8.8)	14.0 (9.3)	9.4 (9.4)	5.2 (10.3)
Oxalic acid			39.4 (9.9)	20.3 (10.2)			
Phosphoric acid	83.3 (10.4)	63.3 (10.6)	41.3 (10.3)	20.5 (10.3)			
Chromic acid		64.5 (10.8)	42.2 (10.6)	21.0 (10.5)			

### 3. 2 バリヤー層の厚さ

皮膜を溶解しない中性溶液中で微小電流を与えたときの電圧の立ち上がり（ジャンプ値）がバリヤー層の厚さに比例することは種々の手法で確かめられている<sup>3)</sup>。ここでは、ジャンプ電圧とウルトラミクロトーム法によるリン酸80V皮膜の断面のバリヤー層厚さの実測値（83.3nm）と組み合わせることによりバリヤー層厚さを算出した（表2.1.1）。例えば20V電解の場合で見ると、硫酸が最も小さく、シュウ酸、リン酸、クロム酸の順に大きい。この傾向は他の電圧でも同じであって、図2.1.1に示された電流値が高いほどバリヤー層は薄かった。また、同一電解液では、生成電圧（電流）が高いほど単位電圧当りの厚さは減少した。

### 3. 3 定電圧電解皮膜のTEM像

2Vから40Vの範囲で硫酸、シュウ酸、クロム酸、リン酸の各水溶液中で定電圧電解して生成した皮膜（以後硫酸皮膜等と略称）のTEM像の一部を図2.1.2から図2.1.4に示す。生成電圧の減少と共に一定面積中の孔の数は増加（すなわちセル径が減少）するが孔径の減少はさほど顕著でないこと、用いた電解液によって孔径が大きく異なることが読み取れる。また、硫酸、シュウ酸、リン酸の場合2V電解でも多孔質構造が生成されたが、クロム酸では多孔質構造は不明瞭で、スポンジ状に近い。クロム酸皮膜の場合、10V以上の電解では孔の形は不規則な星型であるが、5Vではほぼ円形であった。

### 3. 4 孔径とセル径の生成電圧による変化

TEM像から測定した孔径とセル径の平均値と生成電圧との関係を図2.1.5と図2.1.6に示す。孔径は同一生成電圧でも電解液により著しく異なり、また何れの生成電圧でも硫酸皮膜が最も小さく、シュウ酸皮膜<クロム酸皮膜<リン酸皮膜の順に大きかった。小さい硫酸皮膜と大きいリン酸皮膜では2倍以上の違いがある。どの電解液の場合も孔径は5Vで最小となり、2Vでは（セルの形態の不明瞭なクロム酸皮膜を除いて）むしろ増加した。セル径については、硫酸皮膜<シュウ酸皮膜<リン酸皮膜<クロム酸皮膜の順に大きい。同一生成電圧におけ

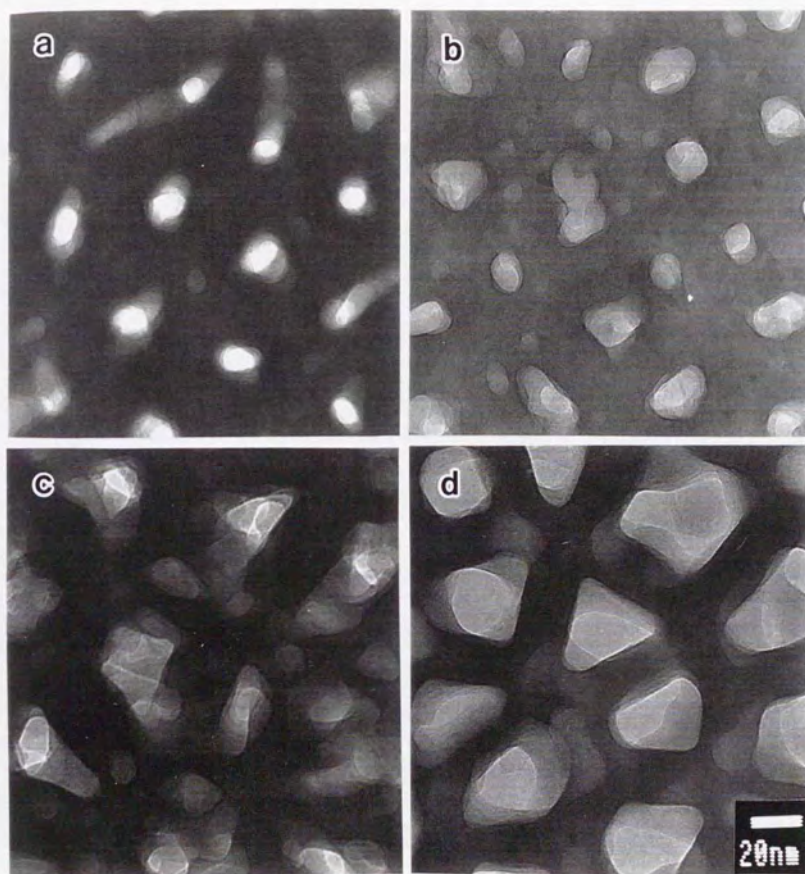


Fig.2.1.2 TEM images of stripped anodic films formed at 20 V in (a) sulfuric acid, (b) oxalic acid, (c) chromic acid and (d) phosphoric acid.



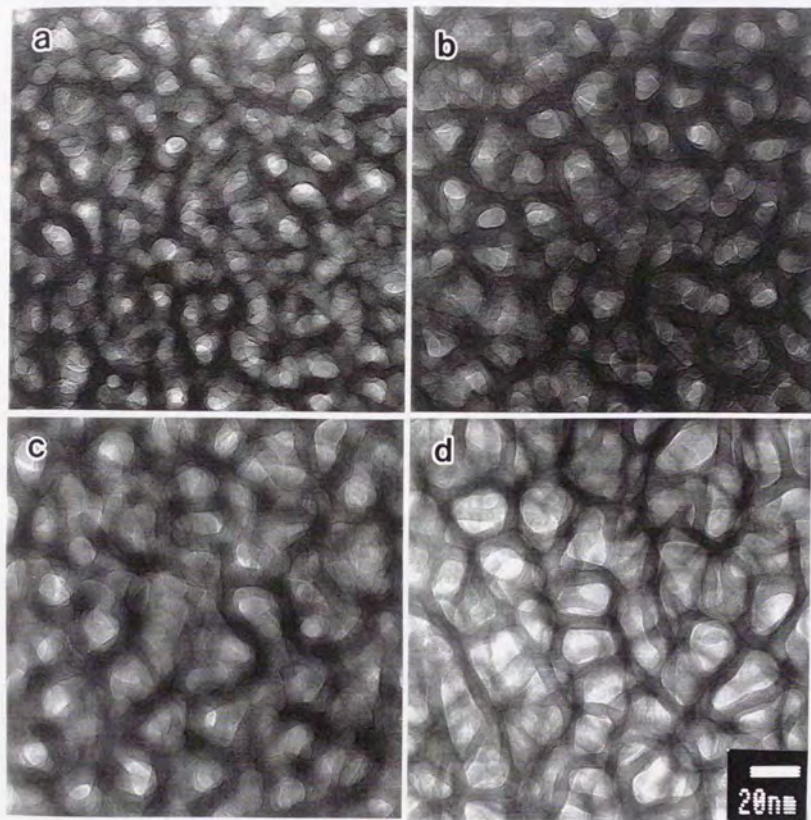


Fig.2.1.3 TEM images of stripped anodic films formed at 5 V in (a) sulfuric acid, (b) oxalic acid, (c) chromic acid and (d) phosphoric acid.

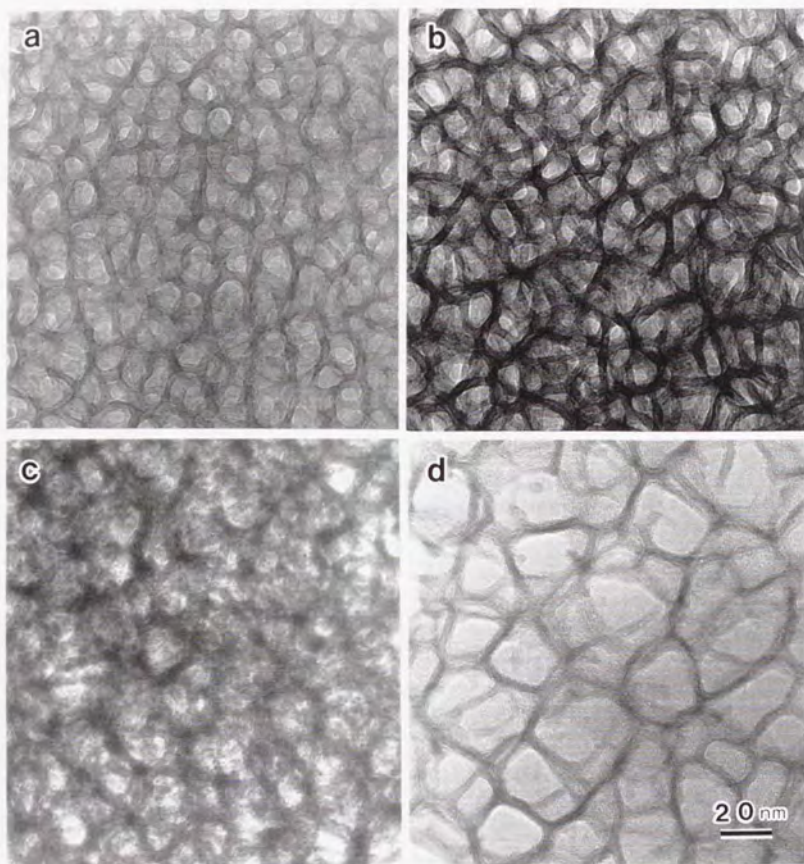


Fig.2.1.4 TEM images of stripped anodic films formed at 2 V in (a) sulfuric acid, (b) oxalic acid, (c) chromic acid and (d) phosphoric acid.



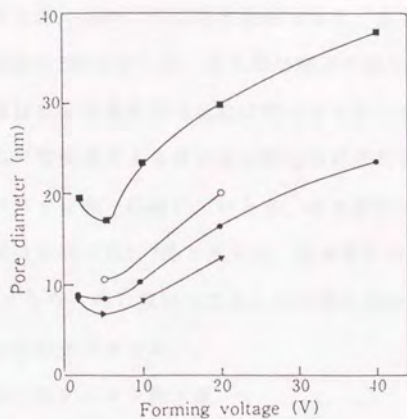


Fig.2.1.5 Change in the pore diameters of anodic films formed in sulfuric acid (▼), oxalic acid (●), chromic acid (○) and phosphoric acid (■) with forming voltages.

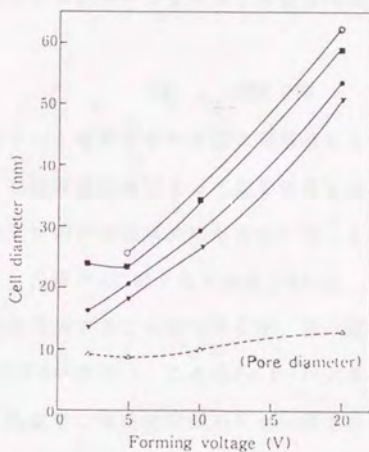


Fig.2.1.6 Change in the cell diameters of anodic films formed in sulfuric acid (▼), oxalic acid (●), chromic acid (○) and phosphoric acid (■) with forming voltages. Dotted line shows the pore diameters of oxalic acid film.

る電解液によるセル径の差異は孔径ほど顕著でなく、小さい硫酸皮膜に対し大きいクロム酸皮膜が約1.2倍であった。セル径は電圧の減少と共に低下するが、リン酸の2V電解皮膜は5V電解の場合とほぼ同じだった。20Vおよび5Vで生成した皮膜のセル構造の電解液による違いの比較を模式的に図2.1.7に示す。この図ではバリアー層の厚さを同一に描いているが、その厚さの違いはセル径と同様にクロム酸皮膜は硫酸皮膜の約1.2倍であった。生成電圧が低いほどセル径Cdと孔径Pdの比が小さくなり、同じ電圧で生成した皮膜の場合は、生成電流密度が低い皮膜ほどCd/Pd値が小さかった。

### 3.5 皮膜中へのアニオン混入量

次に生成電圧の変化が皮膜に混入する電解質アニオンに及ぼす効果について検討した。図2.1.8に硫酸皮膜およびリン酸皮膜に含まれるAlとSおよびPの原子比から求めた $SO_4$ と $PO_4$ 濃度（例えば $SO_4/(Al_2O_3 + SO_4)$ ）の生成電圧による変化を示す。生成電圧の上昇と共にSまたはP含量は増加した。

## 4. 考察

同一電圧でのバリアー層厚さやセル径の電解液による違いはさほど大きくない（20%程度）が、孔径は電解液によって顕著に異なる（図2.1.5, 6）。この事は孔径の大きな決定要因が電圧以外にも存在することを伺わせる。図2.1.7の模式図2.1.2.1.から、孔径Pdに対するセル径Cdの比、Cd/Pdが生成電圧（電流密度）が高くなると増加することがわかるが、同一電圧の場合は生成電流密度が高い皮膜ほどCd/Pdが大きい。このCd/Pdが大きいことは孔底とセル底の面積の差が大きく、孔底での電流密度がバリアー層での平均の電流密度より著しく大きく、従って高電場になる事を意味する（図2.1.7下のa, b参照）。4種の皮膜のCd/Pdの生成電圧による変化を表2.1.2に示す。同一電圧（例えば20V）で生成した皮膜のCd/Pd値は、硫酸（3.9）>シュウ酸（3.2）>クロム酸（3.1）>リン酸（2.0）の順である。この順序は生成電圧が変わっても（2Vを

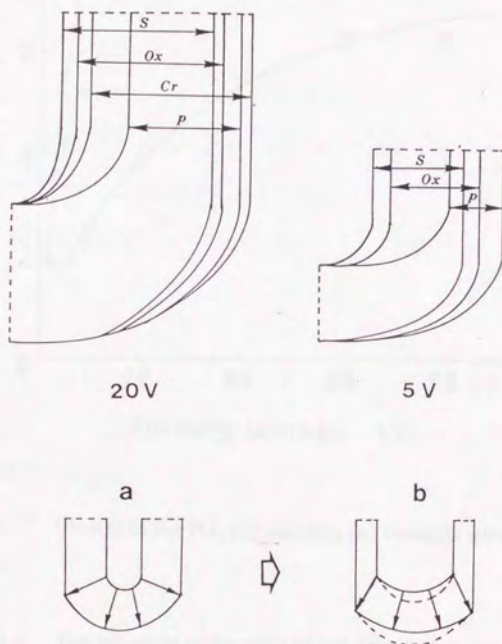


Fig.2.1.7 Schematic illustration of the cell structure of anodic films formed at 20 V and 5 V in sulfuric acid ( S ), oxalic acid ( Ox ), chromic acid ( Cr ) and phosphoric acid ( P ).



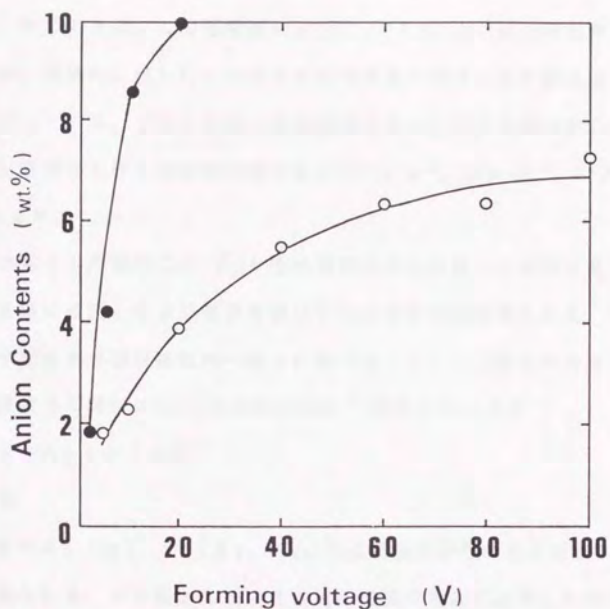


Fig.2.1.8 Change in the PO<sub>4</sub> (○) and SO<sub>4</sub> (●) contents with forming voltage.

Table 2.1.2 The variation of the ratio of cell diameter to pore diameter ( $C_d / P_d$ ) of various anodic films with forming voltage and the sort of electrolyte used.

Forming voltage	40V	20V	10V	5V	2V
Sulfuric acid		3.85	3.23	2.70	1.64
Oxalic acid	3.70	3.23	2.86	2.44	1.79
Phosphoric acid	2.78	1.96	1.45	1.37	1.22
Chromic acid		3.07		2.38	

除いて) 同じである。この電解液によるCd/Pdの違いは皮膜の質の違いも含むだろうが、結果的に図2.1.1に示された電解液に依存した皮膜生成電流密度の大小に呼応している。すなわち高い電流密度で生成された皮膜ほどCd/Pdが大きい。20V電解における定常電流値は各々 $180\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ ,  $36\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ ,  $27\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ ,  $15\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ であった。

ここで各々の皮膜のCd/Pdと生成電流密度の対数との関係を見ると(図2.1.9), 3種の皮膜とも2V電解を除いてほぼ直線関係が得られた。特に硫酸皮膜とシュウ酸皮膜の値はほぼ同一線上に乗った。アノード酸化における電流密度*i*と電場強度*E*の関係はGuntherschultzeら<sup>7)</sup>が示したように

$$i = A_1 \exp(BE)$$

すなわち

$$E = A_2 \log i \quad (A_1, A_2, B \text{ は温度依存性のある定数})$$

として知られる。セル径と孔径の比は電流密度の対数に比例しており、従ってCd/Pdは電場強度に比例することになる。

馬場ら<sup>8)</sup>は種々の皮膜のCd/Pd値を調べ、これが高い場合に皮膜が着色(自然発色)することを見いだしている。その理由として、この比が小さいと孔底ではより高電流密度になり、その結果の $1 \times 10^9 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ の高電場がアニオンを着色物質へ変化させるとした。著者らの実験結果から、このセル径と孔径の比は電場強度に比例することが示された。すなわち、同一電圧で生成した皮膜でも高電流密度で電場が高い場合は孔径が小さく、電流密度が低ければ大きい。

ここでバリアー層厚さ*h*と生成電圧*V*の関係について考えると、電場 $E = V/h$ である。つまり $h = V/E$ で、バリアー層の厚さ*h*は電圧と電場の逆数の積である。すなわち単位電圧当りのバリアー層厚さが電場の逆数を示すため、この値は定数ではなく電場強度が変われば変化するもので、電流密度に影響されることが分かる。実際、測定したバリアー層の厚さは電流密度(電場)が高い皮膜ほど薄かった(硫酸皮膜<シュウ酸皮膜<クロム酸皮膜<リン酸皮膜)。なお、最近

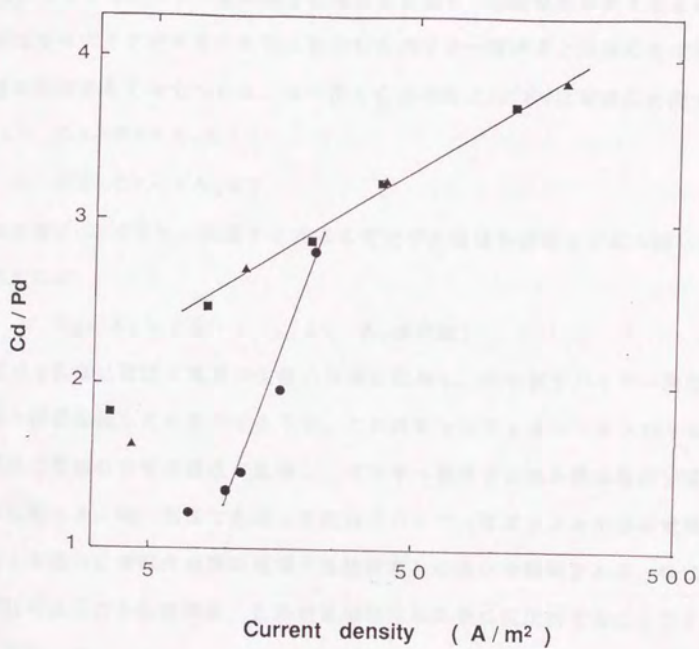


Fig.2.1.9 The relationship between the ratio  $C_d/P_d$  and current density on constant voltage anodizing of films formed in sulfuric acid (▲), oxalic acid (■), and phosphoric acid (●).



の著者らが行った実験結果から、バリアー型皮膜のバリアー層厚さと電流密度の関係でも同様な事実が確認された。セル径については、皮膜の多孔質化の生成機構から考えてバリアー層の厚さと相関しており、生成電圧が高くなるほど単位電圧当りの大きさが小さくなることからバリアー層厚さと同様に電圧と電場の逆数に比例すると考えられる。セル径と孔径の比  $Cd/Pd$  は電場に比例するから

$$Cd/Pd = A_3 E$$

$$\therefore Pd = Cd / (A_3 E)$$

セル径  $Cd$  はバリアー層厚さと同様に電圧  $V$  と電場の逆数  $1/E$  の積に比例すると考えれば、

$$Pd = A_4 V / E^2 \quad (A_3, A_4 \text{ は定数})$$

従って孔径は電圧と電場の逆数の2乗に比例し、セル径やバリアー層厚さより電場の影響を強く受けるのであろう。この様にセルディメンションのうち、孔径が電圧と電場の2乗の逆数に比例し、バリアー層厚さとセル径は電圧と電場の逆数に比例する。同一電圧で生成した皮膜のバリアー層厚さとセル径の電解液の種類による違いは皮膜生成時の電場（電流密度）の違いで説明される。特に孔径の電解液による大きな差異は、孔径が電場強度の2乗に反比例することであらうと説明できる。

しかしここで、クロム酸中での電解での電流値には（おそらく多少はリン酸でも）第3章で明らかにするように皮膜形成に寄与するイオン電流の外に電子電流の寄与が幾分か含まれることを付記する。また、イオン電流にも皮膜形成せずに直接電解液中に放出されるアルミニウムイオンの分が含まれる。つまり皮膜生成効率は100%ではなく、電流密度が低いほどこの値が低いという報告がある<sup>5,10)</sup>。低電圧（2V）で  $Cd/Pd$  が直線からはずれる理由のひとつもここにあると推定される。皮膜構造と電解条件の関係を完全に説明するためにはこれらの寄与分の正確な説明が必要である。

孔径とセル径の検討から明らかになった電解条件によるセルの形（孔底の曲率

半径, 図2.1.7参照)の差異は, 孔底とバリアー層底の面積比を変え, 後述のようにバリアー層の深さ方向の電場強度の分布の違いをもたらすが, これは電場により混入と言われるアニオンの量と分布に影響を及ぼすと考えられる。硫酸およびリン酸皮膜における混入アニオン量は, 生成電圧(生成電流密度)の低下と共に減少した(図2.1.8)。中性リン酸塩水溶液中で生成したバリアー型皮膜を検討した高橋ら<sup>9)</sup>の結果によれば, P含有量は生成電圧には依存せず電流密度に依存する。多孔質皮膜の場合は生成電圧と生成電流密度は不可分で, 電圧の上昇は電流密度の増加すなわち電場の上昇を意味する。つまり生成電圧の上昇によるアニオン混入量の増加は, 電流密度の増大に伴うバリアー層の電場強度の上昇に加えて, 孔底の曲率半径の減少による孔底近傍の電場強度の増加の結果として説明される。

セル径は電圧の低下と共にほぼ直線的に減少するのに対し, 孔径が2Vではなく5Vで最小値をとる理由については次のように考えた。電解時にアノードでイオン化したアルミニウムは酸化皮膜の生成に与る部分と電解液中に放出される部分(生成した皮膜の溶解も含めて)とがあるが, Xuら<sup>5)</sup>によれば生成電流密度が低い程後者の割合が増加し, 皮膜生成効率が低下する。2Vという低い電圧(低い電流密度)の場合, この皮膜の生成効率の低さが影響して孔径の電圧に依存した低下が妨げられるのではないだろうか。孔壁の化学溶解も生成効率が低く電解時間が長くなると孔径の計測結果に影響する可能性がある。また, 高橋ら<sup>6)</sup>によれば生成電圧が低くなると多孔質皮膜のバリアー層厚さは電圧に比例せずnm/V比は増加する。すなわち生成電圧が低いほどバリアー層における電場強度は低下し, バリアー型皮膜の値に近づく。多孔質皮膜のバリアー層は碗状であるため孔底とバリアー層底の面積差が大きく, 両場所での電流密度は大きく異なって, 孔底での電場強度は平均電場強度よりかなり高い。しかし生成電圧(電流密度)が低くなるとCd/Pdが減少し, しかもバリアー層のnm/V比が大きくなるから曲率半径は増加して上記の面積差が低下するため電場強度の差も小さくなり, 孔底での電



場強度はより低下する。その結果生成電圧の低下による孔径の減少の効果を上記のような電場の低下によるセル形態の変化（セル径／孔径比の減少つまりセル壁厚さの減少）の効果が上回るようになるだろう。そのために電圧の低下にもかかわらず孔径は縮小しないと考えられる。

## 5. 結 論

多孔質アノード酸化皮膜を生成する代表的な4種の電解液を用い、孔径、セル径、バリアー層厚さおよびアニオン混入量の電解条件との関連を検討した結果次の事が明らかになり、セルディメンションには電圧ばかりでなく電流密度が大きく影響することが示された。

1) 孔径はどの電解液で生成した皮膜も5Vで最小となり、2Vではむしろ増加した。またいずれの生成電圧でも硫酸皮膜が最も小さく、次いでシュウ酸、クロム酸、リン酸の順であった。

2) セル径は硫酸およびシュウ酸皮膜は2Vまで電圧の低下と共に減少した。同一電圧で生成した皮膜のセル径は硫酸がもっとも小さく、シュウ酸、リン酸、クロム酸の順に大きくなった。

3) 硫酸およびリン酸皮膜中に混入したアニオン含有量は生成電圧の上昇と共に増加したが、これは電流密度の上昇による電場強度の増加に起因する。

4) セル径  $C_d$  と孔径  $P_d$  の比 ( $C_d/P_d$ ) は電流密度  $i$  の対数と直線関係にあり、電場強度  $E$  に比例した。これから、バリアー層の厚さとセル径は、電圧と電場強度の逆数の積  $V/E$  に比例するが、孔径は電圧と電場の逆数の2乗の積  $V/E^2$  に比例すると考えられる。この様にセルディメンションの決定要因は生成電圧と電場強度であるが、（電場強度は電流密度に相関するから）孔径は特に電流密度の影響が大きく現れることが明らかになった。



# 文献

- 1) F.Keller, M.S.Hunter, D.L.Robinson: J.Electrochem.Soc., 100, 411(1953)
- 2) J.P.O'Sullivan, G.C.Wood: Proc.Roy.Soc.London, A317, 511(1970)
- 3) 永山政一, 高橋英明; 金属表面技術, 38, 494(1987)
- 4) 小野幸子, 馬場宣良: 軽金属, 40, 780(1990)
- 5) Y.Xu, G.E.Thompson, G.C.Wood; Trans.Inst.Metal Finish., 63, 98(1985)
- 6) 海老原健, 高橋英明, 永山政一; 金属表面技術, 34, 548(1983)
- 7) A.Guntherschultze, H.Betz; Z.Phys., 68, 145(1931)
- 8) 馬場宣良, 松沢繁光, 水木一成; 金属表面技術, 30, 637(1979)
- 9) H.Takahashi, K.Fujimoto, H.Konno, M.Nagayama; J.Electrochem.Soc.,  
131, 1856(1984)
- 10) C.J.Dell'oca, P.J.Fleming; J.Electrochem.Soc.,  
123, 1487(1976)

## 第2節 高分解能走査型電子顕微鏡

### によるセル形態の観察

#### 1. 緒言

アルミニウム上の多孔質アノード酸化皮膜のセル構造観察は、電子顕微鏡技術の発展に伴い、直接的で明快な結果を得る研究手法として近年多用される様になった。皮膜を剝離し透過電子顕微鏡で観察する方法は、高分解能が得られ観察試料作成も容易だが、非晶質である試料の厚みの違いでしか皮膜を見られず、かつ厚い皮膜には適さない。皮膜断面構造の観察に用いられるレプリカ法は分解能の限界から比較的高い電圧で化成された皮膜に適用される。ウルトラミクロトームによる皮膜断面の超薄切片観察はより直接的でかつ高分解能であるが、レプリカ法と同様に観察試料作成に熟練と時間を要するのが欠点である。これらの手法に対して走査型電子顕微鏡による観察は、試料に導電性と2次電子発生のための金属蒸着をほどこせばすぐに検鏡できるため極めて簡便であるが、分解能が充分でなかったため低い電圧で化成された皮膜の観察や定量的測定には適さなかった。しかし最近、様々なタイプの高分解能走査型電子顕微鏡が開発されている。そこでアノード酸化皮膜の微細な構造をどの程度明確にできるか検討する目的で、代表的な3種の多孔質皮膜の観察を試みた。

#### 2. 実験方法

アルミニウム板は純度99.99%のものをを用い、シュウ酸、クロム酸、リン酸の3種の水溶液中でアノード酸化した。前処理は、過塩素酸/エタノール混液中で電解研磨後、リン酸/クロム酸混液中で煮沸し、シュウ酸電解試料については前処理の効果を見るため水酸化ナトリウムによる脱脂を行った。生成した皮膜は素地と共にV字型に折って破断面を露出し、約5nmまで白金をスパッタコーティングした後、超高分解能走査型電子顕微鏡（明石製作所製ISI-DS130, LaB<sub>6</sub>フィラメント装着）

で観察した。

### 3. 結果と考察

図2.2.1aは $0.3\text{mol/dm}^{-3}$ シュウ酸(30℃)中、40Vで2分間化成した皮膜の走査型電子顕微鏡写真である。表面に波状に凹凸が観察されるのは素地前処理のアルカリエッチングによるもので、皮膜表面にもその影響が残った。皮膜断面から孔とセルの直径が読み取れるが、他の手法と同様に、セルのどの部分で破断したかによって個々の値は異なって見える。

図2.2.1bは $0.3\text{mol/dm}^{-3}$ クロム酸(40℃)中、60Vで5分間化成した皮膜である。この写真で特徴的なのは孔の内壁にヒゲ状の突起が多数観察されることであり、このような構造はこの研究で初めて明らかにされた。クロム酸皮膜は、レプリカ法による断面観察から孔が枝分かれ構造を示すことが示されており<sup>1)</sup>(図2.2.1bで枝分かれが顕著でないのは電解時間が短く、皮膜が薄いためである)、微小な絶縁破壊と修復を伴う特異な皮膜生成挙動と孔壁の突起とが関連するものと思われる。表面付近に40nm程度の深さの微小孔が見られるが、これは電解初期の過渡期に生成したものである。図2.2.1aのシュウ酸皮膜にも同様な微小孔が観察される。

図2.2.1cは $0.4\text{mol/dm}^{-3}$ リン酸(25℃)中、80Vで5分間化成した皮膜である。リン酸皮膜の孔は大きく、また化成電圧が高いためセルサイズは大きくて、表面、断面とも鮮明に観察される。この図からは一時話題になったリン酸皮膜表面の細長い突起<sup>2)</sup>は見られない。しかし3つのセルの接合部は峰状に盛り上がり、皮膜を溶解した場合にはこの盛り上がりが一層顕著になるのが確認された。つまり、セルの芯は溶解され難く<sup>3)</sup>、解け残るため突起状に観察されたと考えられる。

以上の走査型電子顕微鏡写真は、いずれも今まで行われていたレプリカ法と同等以上の解像力を示した。さらに孔内壁や表面の形態が立体的に明瞭に観察され、皮膜をより“生”の状態ととらえられるため、他の手法では検出しにくい微細構造やセルディメンションの定量的解析に有効に活用できよう。



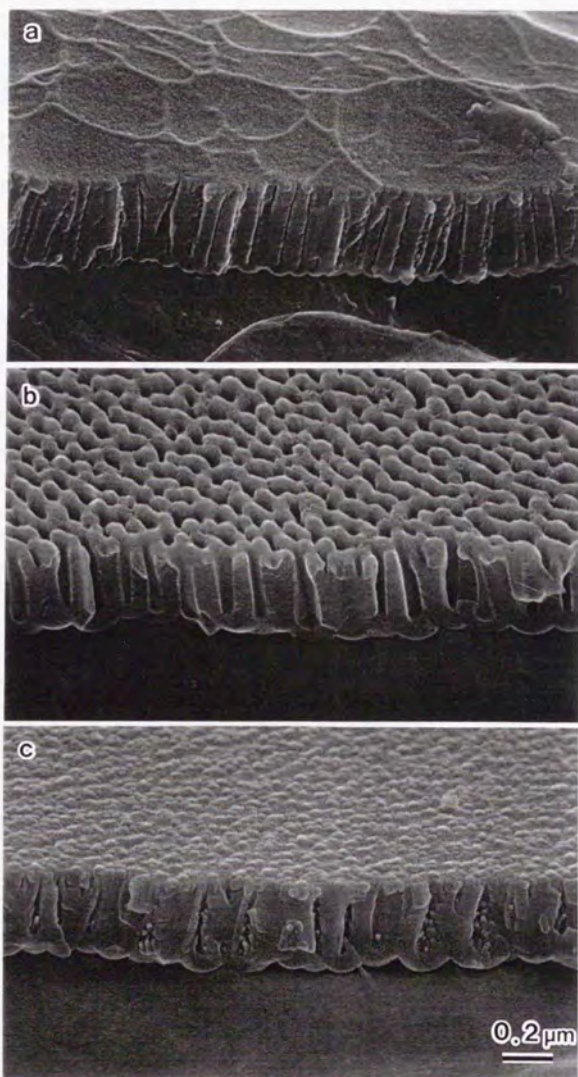


Fig.2.2.1 Scanning Electron micrographs of anodic films formed in (a)  $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$  oxalic acid ( $30^\circ\text{C}$ ) at  $40 \text{ V}$  for  $2 \text{ min}$ , (b)  $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$  chromic acid ( $40^\circ\text{C}$ ) at  $60 \text{ V}$  for  $5 \text{ min}$ , and (c)  $0.4 \text{ mol dm}^{-3}$  phosphoric acid ( $25^\circ\text{C}$ ) at  $80 \text{ V}$  for  $5 \text{ min}$ .

文献

- 1) 小野幸子, 千秋秀一, 佐藤敏彦; 金属表面技術, 26(1975)456
- 2) J. D. Vanables, D. K. McNamara, J. M. Chen, T. S. Sun; National SAMPE Technical Conference Series, 10, 362 (1978)
- 3) 高橋英明, 永山政一; 日本化学会誌, 453(1974)

### 第3節 電解質アニオンの セル壁への混入

#### 1. 緒言

アルミニウムの多孔質アノード酸化皮膜のセル壁中へのアニオンの混入量と混入深さは、用いた電解液に大きく依存することが知られている。例えば硫酸中で生成した皮膜には10wt.%の $\text{SO}_4$ が最深部まで混入している<sup>1)</sup>。これに対しクロム酸中ではアニオンのほとんど含まれない皮膜が生成する<sup>2)</sup>。シュウ酸およびリン酸中で生成された皮膜はアニオン混入層と非混入層から成る<sup>3-7)</sup>。種々の皮膜の混入深さの違いは各々の皮膜のバリアー層の電場強度とアニオン種の電荷に依存している。多孔質皮膜の生成メカニズムの解明に於てアニオン混入の問題は非常に重要と思われる。バリアー型皮膜についてTakahashiら<sup>8)</sup>はアニオン混入量が電流密度に依存することを報告している。アニオン混入に関して2つのタイプの皮膜の重要な違いは、まず、多孔性皮膜は皮膜/素地界面のみで成長するため、アニオンは電場が駆動力となって皮膜中を移動すること（バリアー型では皮膜/溶液界面での皮膜生成の際にアニオンが組み込まれる）、次にバリアー層が半球状であるため電場強度が孔底付近と素地付近で異なること（面積の違いによる電流密度の違いの結果）の2点である。この論文では、多孔性皮膜のセル壁中に混入するアニオンの混入量と混入深さ（これはバリアー層に於けるものと同様と見なせる）を透過型電子顕微鏡による直接観察とエネルギー分散型X線分光（EDX）分析により求め、電解条件との関係を明らかにした。

#### 2. 実験方法

高純度アルミニウム(99.99%)をエタノール/60%過塩素酸の4:1混合液中で電解研磨した後、表面酸化膜を5%リン酸/2%クロム酸混合液中で10分間煮沸して溶解した。アノード酸化は $0.4\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ リン酸水溶液(25℃)中で定電圧電解に



より行った。電解時間は、定常的な皮膜形態が確立するのに充分で、かつ過度な皮膜溶解が進行しない最小限の長さとした。そのときの電流密度と電解時間は表2.3.1に示した。皮膜は飽和塩化第二水銀に浸漬して素地から剝離した。皮膜中のAlとPの濃度はエネルギー分散型X線分光(EDX)により薄膜近似法(Cliff-Lorimer method)を用いて定量分析した。TEM観察のためには皮膜を表面側とバリアー層側の両面からJIT-100 イオンビームシンナー中でアルゴンイオンシニングした。加速電圧は3.5kV、イオン電流は0.5mA、傾斜角度は20度以下とした。観察に用いた高分解能電子顕微鏡は日本電子製JEM-200CX(加速電圧200kV)の改良型である。

### 3. 実験結果

定電圧電解で生成され、剝離後イオンシニングした皮膜のTEM観察結果の一部を図2.3.1に示す。セルの境界に暗いコントラストを示すアニオン非混入層(内層)は、80V、60V、40Vで生成した皮膜に明瞭に観察された。この様なセル境界のバンドはThompsonらによって初めて報告された<sup>5,6</sup>。セル壁の2層構造の模式図を図2.3.2に示す。暗いコントラストは隣合う2層の組成と構造の違いに基づく電子線散乱能の違いによると考えられる。図2.3.1-aに見られる、セル3重点から水平方向にセル壁を横切り孔壁で開口する細長い微小孔の詳細については別に述べる<sup>9</sup>。20Vで生成した皮膜のセルバンドはあまり明瞭には観察されなかった。しかし、数分間の電子線照射により、図2.3.1-bのように二つの層は明瞭に識別できるようになった。これはアニオンの混入した外層のみに含まれる水<sup>8)</sup>が電子線照射により蒸散し、明るいスポット状の構造変化を外層に残すためである。10Vと5Vで生成した皮膜では照射後も2層構造は検出できなかった。外層と内層の厚さの生成電圧による変化を図2.3.3に示す。セル壁に対する外層の厚さの割合は生成電圧の上昇と共に増加した。それは20Vで0.62、100Vで0.78であった(表2.3.1)。皮膜の電解液中での化学溶解に基づく誤差は20V皮膜で5%

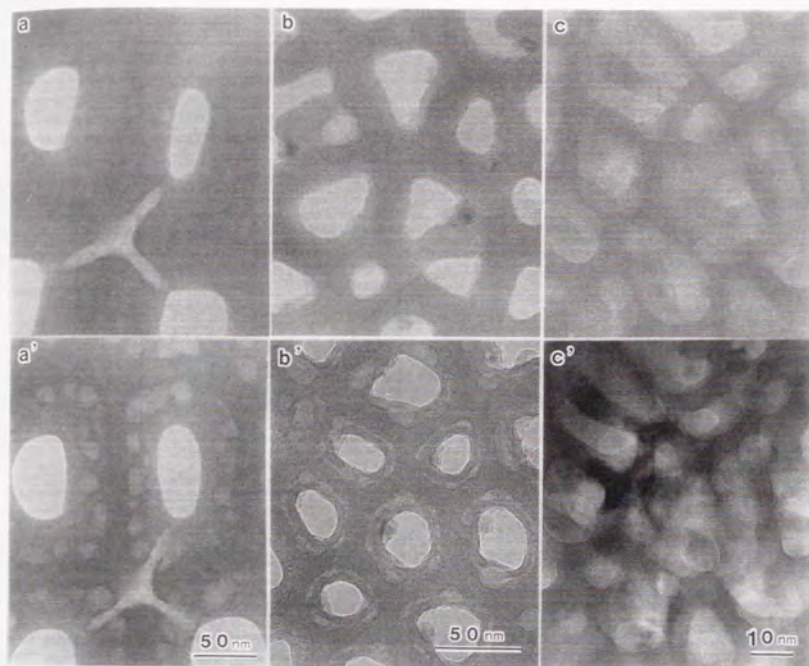


Fig.2.3.1 TEM images of stripped and ion-thinned films formed in  $0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  phosphoric acid solution ( $25^\circ\text{C}$ ) at (a) 80V, (b) 20V and (c) 5V. (a') (b') and (c') were images after electron irradiation. Arrows indicate the boundary of inner and outer layer.

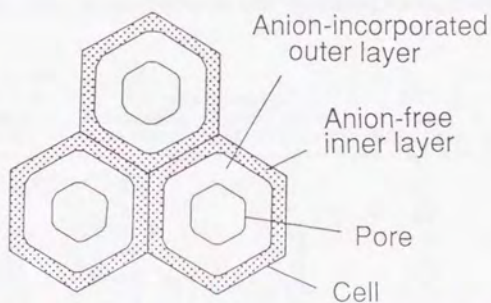


Fig.2.3.2 The schematic representation of the duplex structure of cell walls of porous anodic films.

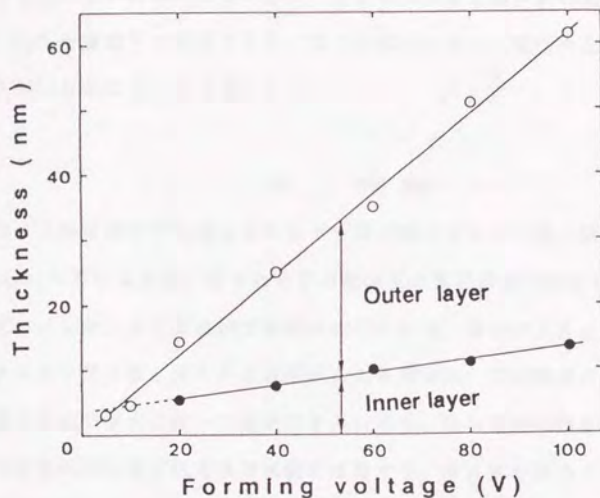


Fig.2.3.3 The change of thickness of the anion incorporated outer layer and the anion-free inner layer with forming voltage.

Table 2.3.1 The change of thickness fraction of the anion-contaminated outer layer to cell wall and anion concentration with increasing forming voltage.

Forming voltage ( V )	Current density (A/m <sup>2</sup> )	TEM observation		EDX analysis	
		Anodizing time(min)	Fraction of outer layer	Anodizing time(min)	Wt.% of PO <sub>4</sub>
2	8	30	-	30	5.6
5	9	30	-	10	1.8
10	11	10	-	10	2.2
20	15	10	0.62	5	3.7
40	21	10	0.69	5	5.4
60	27	10	0.71	5	6.3
80	32	5	0.77	5	6.9
100	45	5	0.78	5	7.4



以下であることが計算で求められた。EDXによる定量分析結果に基づいて $\text{P04}/\text{P04}+\text{Al}_2\text{O}_3$ を重量％で計算すると、2Vの場合を除いて電圧の上昇と共に増加することが明らかになった(表2.3.1)。

#### 4. 考察

中性リン酸溶液中で生成したバリアー型皮膜のアニオン混入挙動を検討したTakahashiら<sup>9)</sup>によれば、含まれるPの量は生成電流密度に依存し生成電圧には関係しない。しかし多孔質皮膜では両者は不可分で、電圧の上昇は電流の上昇を招く。アニオン混入量と深さの生成電圧による増加は、電流密度の増加に伴うバリアー層の電場の増大に依って説明できるだろう。強い電場の効果に依ってリン酸イオンは皮膜中に取り込まれ素地側に移動する。多孔質皮膜のバリアー層にかかる電場はその厚さ/電圧(nm/V)比が小さいことから明かなように、バリアー皮膜よりも強いに違いない。更に、孔底付近での電場は素地付近の電場よりその面積がかなり小さいため遙かに強いであろう。この両者の面積比は生成電圧が高いほど大きくなる<sup>11)</sup>。これらの結果、アニオンは電圧の上昇と共にバリアー層中により深く進入し移動するのであろう。

2V電解皮膜のP含量が5Vより増加するのは前処理のリン酸-クロム酸煮沸処理による生成皮膜(厚さ4nm, P含量0.33atom.%, 高橋ら<sup>12)</sup>)がその後生成する薄いアノード酸化皮膜中に残存し大きく影響したためかもしれない。しかし別章で述べたように孔径が2Vでむしろ増加する結果<sup>13)</sup>を併せて考慮すると次のように考えられる。高橋らによれば生成電圧が低くなると多孔質皮膜のバリアー層厚さは電圧に比例せずnm/V比は増加すると言う。すなわち生成電圧が低いほどバリアー層における電場強度は低下し、バリアー型皮膜の値に近づく。リン酸皮膜の場合も同様であるならば、セル底の曲率半径は増加し、生成電圧の低下による孔径の減少の効果を電場の低下によるセル形態の変化(曲率半径の増加)の効果が上回るようになるだろう。そのために電圧の低下にもかかわらず孔径は縮

小しない。また電場の低下によりバリアー型皮膜で観察されるバリアー層表面付近でのリン酸イオンの吸着と高濃度の混入が起これと考えれば得られた結果をうまく説明できる。

5 Vと10 Vで生成した皮膜は電子線照射後も構造変化が見られず、1層構造なのかあるいは水が含まれないかであろう。Takahashiらも皮膜の化学溶解挙動の検討から20 V以下で生成した皮膜はアニオン非混入層が無いとし、これを0.33モル比 (P/Al) のPを含む前処理による皮膜<sup>11)</sup>の影響であろうと述べている。いずれにしても低い電圧で生成する皮膜は他の皮膜とはアニオン混入挙動が異なると考えられる。

## 5. 結 論

リン酸浴中で生成された多孔質アノード酸化皮膜のアニオン混入層の厚さのセル壁厚さに対する割合とP混入量は生成電圧の上昇と共に増加した。この結果は、生成電圧の上昇に伴って電流密度が増加し、バリアー層における電場強度が増大したためと説明できる。しかし10 V以下で生成した皮膜には2層構造は見いだせなかった。

## 文 献

- 1) Y. Fukuda, T. Fukusima; Bull. Chem. Soc. Japan, 53, 3125 (1980)
- 2) G. E. Thompson, G. C. Wood, R. Hutchings; Trans. Inst. Metal Finish., 58, 21 (1980)
- 3) 高橋英明, 永山政一; 日本化学会誌, no. 10, 453 (1974)
- 4) 福田芳雄; 日本化学会誌, 1974, 1868 (1974)
- 5) G. E. Thompson, R. C. Furneaux, G. C. Wood; Corr. Sci., 18, 481 (1978)
- 6) G. E. Thompson, R. C. Furneaux, G. C. Wood, R. Hutchings; J. Electrochem. Soc., 125, 1480 (1978)
- 7) G. E. Thompson, Y. Xu, P. Skeldon, K. Shimizu, S. H. Han, G. C. Wood;

Phil. Mag. B, 55, 651 (1984)

8) H. Takahashi, K. Fujimoto, H. Konno, M. Nagayama; J. Electrochem. Soc.,

131, 1856 (1984)

9) S. Ono, H. Ichinose and N. Masuko: Corros. Sci., 33, 841 (1992)

10) S. Ono, H. Ichinose, T. Kawaguchi and N. Masuko: Corros. Sci.,

31, 249 (1990)

11) 小野幸子, 馬場宣良, 増子昇; 表面技術, 42, 133 (1991)

12) 高橋英明, 永山政一; 表面技術, 36, 96 (1985)



## 第4節 交流電解皮膜の構造と生成挙動

### 1. 緒言

アルミニウムの交流電解は、瀬藤ら<sup>1)</sup>がシュウ酸浴中でのピット発生を抑制するために、交直重畳法を用いたことに始まる。交流電解による多孔質皮膜は、可とう性、染色性に優れている反面、柔らかく耐摩耗性に劣るという欠点を持つ。しかし薄膜であれば耐食性や耐摩耗性も直流皮膜に劣らないという Sacchiら<sup>2)</sup>の報告もある。最近、交流皮膜の自然発色性<sup>3~5)</sup>や電解着色特性<sup>6)</sup>に着目した研究、あるいは対極もアルミニウムとし、両極同時化成の利点を考慮した実験<sup>7)</sup>もなされ、交流皮膜の見直しの気運が高まっている。またアノード酸化皮膜の交流電解着色時に、バリアー層が再生され厚くなることが指摘されており<sup>8)</sup>、電解着色においても皮膜が交流電解によって受ける影響を考慮する必要がある。

一方、アルミニウムの交流皮膜に関する基礎的研究は Kape<sup>9)</sup>がその総説で指摘しているように極めて少ない。Cooke<sup>10)</sup>と Sacchi<sup>2)</sup>らにより電解条件と生成する皮膜の外観や厚さ、耐食性、封孔処理効果などの関係が硫酸水溶液で調べられている他、田島ら<sup>11)</sup>が電流波形の効果を検討している。皮膜構造に関しては、Paroliniら<sup>12)</sup>はガス吸着法を用いて孔の容積と表面積を算出し、Kellerら<sup>13)</sup>による理想化されたシリンダー構造モデルでは説明できないことを示した。

一般に皮膜特性を支配する第一の要因は、その幾何学的構造である。従って交流皮膜の特性を論ずるためにはまず交流皮膜の構造を明らかにし、直流皮膜との相違を検討するべきであろう。皮膜構造は生成電圧に強く依存することを考慮し、交流皮膜の構造を電圧の影響を中心に検討を加えて、直流皮膜との相違を明らかにする事が本研究の目的である。

### 2. 実験方法

試料として99.99%のアルミニウム板(面積10cm<sup>2</sup>)を5wt% NaOH水溶液(70℃)で脱脂し、30wt% HNO<sub>3</sub>水溶液に浸漬後、水洗して用いた。ただし、Hunter法による測定を行う試料は純度99.99%のAl板をBrytal浴(15wt% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 5wt% NaPO<sub>4</sub>)

中で電解研磨後、研磨による皮膜徐去のため5wt%リン酸-2wt%クロム酸混浴中で煮沸し使用した。アノード酸化電解液は3wt%シュウ酸(30℃)とし50Hz正弦波交流で定電圧電解した。なお皮膜特性の比較のため直流電解も行った。対極はいずれも白金(表面積120cm<sup>2</sup>)とした。

電圧は正弦波交流のピーク電圧( $V_p$ )とメーター表示に常用される実効電圧( $V_{eff}$ , ただし  $V_p = 1.41V_{eff}$ )の両方で示したが、特に断わらない場合は実効値である。交流電解で試料極に流れる電流はダイオードを用いた整流によりアノード電流( $i_a$ )とカソード電流( $i_c$ )の平均値を分離して測定した。またオシロスコープにより電流波形と電圧波形も観察した。

生成した皮膜の電子顕微鏡観察は、断面と表面、リン酸-クロム酸混液で皮膜を溶解除去した後のAl素地面の3種について、カーボンレプリカ法で行った。

セル直径は、電子顕微鏡写真の一定面積 $S$ 中のセルの数 $n$ を数え、このセルを円と仮定した時の直径 $d$ を下式のように求めた。

$$S/n = \pi (d/2)^2$$

セル1個の面積 $S/n$ は、セルを六角形と考えた時の内接円より大きく外接円より小さい。したがってここで求めた直径 $d$ は両者の中間の値となる。実際のセルの形は不規則で大きさもバラツキがあるが、平均値の表現にはこの方式が妥当と考えた。

バリアー層厚さの測定は、3wt%酒石酸アンモニウム水溶液(25℃)中でHunterら<sup>15)</sup>の方法により行った。あらかじめ化成したバリアー型皮膜(3wt%酒石酸アンモニウム中、20V~80Vでアノード酸化)に対してアノディックに電圧走引(2V/min)を行い、走引電圧が各々の試料の化成電圧に達したときに示す漏洩電流値を測定した。各試料での漏洩電流地は平均0.45A/m<sup>2</sup>であった。次にバリアー層厚さを測定しようとする多孔性皮膜に対して電圧走引を行い、得られる電流-時間曲線から漏洩電流が0.45A/m<sup>2</sup>となる電圧を読み取った。この電圧に1.4nmを乗じたもの(バリアー型皮膜の厚さは1.3~1.5nm/V程度の報告が多いが、ここでは最も一般的な値を用いた)をその試料のバリアー層厚さとした。



### 3. 実験結果

#### 3.1 アノード電流 ( $i_a$ ) とカソード電流 ( $i_c$ ) の比率

図2.4.1は21.2V (30Vp) で電解した時の  $i_a$ ,  $i_c-t$  曲線である。 $i_a$  はバリエーション層の生成により減衰した後皮膜の多孔質化により上昇し定常値に達するという直流電解による多孔質皮膜生成と同様の変化を示した。 $i_a$  は振動しているが、単調減少後はほぼ一定値を保った。 $i_c$  の定常値は  $i_a$  の5倍程度であったが、42.4V (60Vp) では8.5倍になった (表2.4.1)。

図2.4.2は21.2V (30Vp) で交流電解中の電圧波形と電流波形である。電流はひずみ波形であり、バリエーション層のコンデンサーとしての性質に基づく容量電流、位相のずれの他に、アノードピーク電流とカソードピーク電流が観察された。アノードピーク電流の存在は多孔質皮膜が成長を続けていることを意味している。

#### 3.2 皮膜の外観

20V~60Vで得られる皮膜は、黄金色を帯びた透明な自然発色皮膜である。80Vでは不透明な白色の皮膜が生成したが、表面は粉フキ状で皮膜溶解後のアルミニウム素地面の粗面化がないことから、白色皮膜の生成はセル壁の溶解のためと思われる。

#### 3.3 皮膜構造

20V (図2.4.3) および40V (図2.4.4) で生成した交流電解皮膜の断面と皮膜を溶解除去後のアルミニウム素地面の電子顕微鏡写真を示す。20V電解皮膜ではセルと孔の存在は認められるがセル壁に凹凸の多いゆがんだ構造で、シリンダー状の直線的孔が並ぶ直流皮膜とはかなり異なっていた。40Vになるとセル構造はさらに乱れ、孔とセルが識別しにくい不明瞭なスポンジ状の構造となった。

皮膜を溶解除去後のアルミニウム素地面を見ると、セルの境界は直流皮膜に比べて著しく不明瞭であり、セル中には多数の微小な凹凸が観察された。断面観察からはセルの識別ができなかった40V皮膜も、素地面からはセル構造を持つことが確認できた。

20V~80Vでの電解により得られた交流及び直流皮膜のアルミニウム素地面の電子顕微鏡写真から、セル直径を測定した結果を図2.4.5に示す。交流皮膜のセ



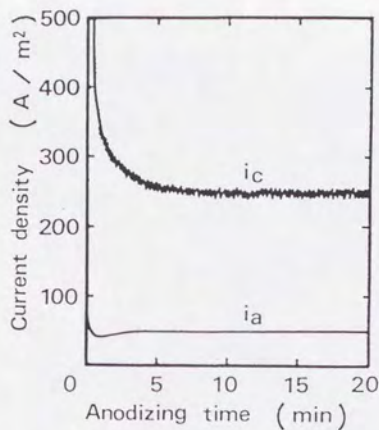


Fig.2.4.1 Current-time curves during ac anodizing at 21.2 V (30 Vp) in 3% oxalic acid solution at 30°C.

Table 2.4.1 The effect of voltage on current density during ac anodizing.

unit : A/m<sup>2</sup>

V	i	i <sub>a</sub>	i <sub>c</sub>
21.2V(30Vp)		50	260
42.4V(60Vp)		100	850

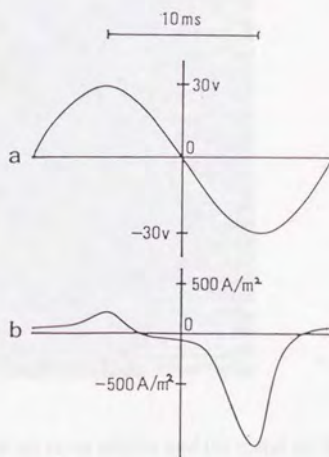


Fig.2.4.2 (a) Voltage and (b) current wave form during ac anodizing at 21.2 V (30 Vp) in 3 % oxalic acid solution at 30°C.

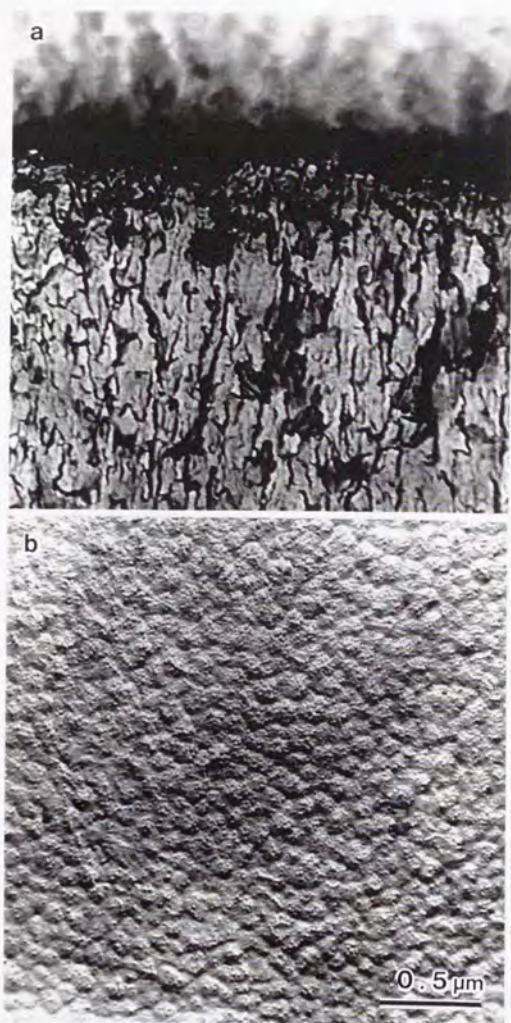


Fig.2.4.3 Electron micrographs of (a) cross section and (b) metal surfaces after removal of ac films formed at 20 V (28.3 Vp).

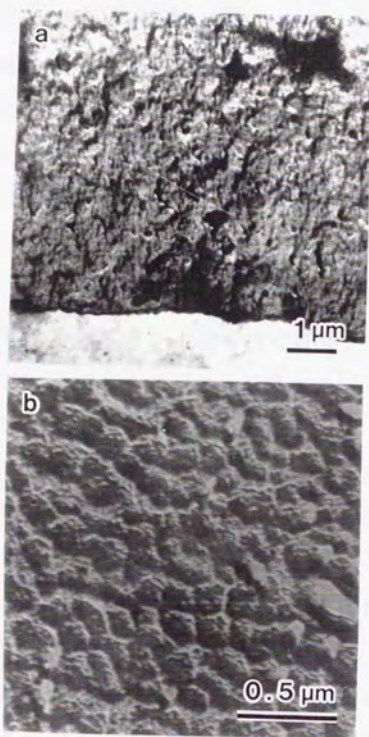


Fig.2.4.4 Electron micrographs of (a) cross section and (b) metal surfaces after removal of ac films formed at 40 V (56.6 Vp).



セル直径は生成電圧を実効電圧で考えた場合とピーク電圧での場合の2通りにプロットした。この図から交流皮膜も直流皮膜と同様にセル直径は電圧と共に直線的に増加する事が示された。また交流皮膜のセル直径は生成電圧を実効値で考えた場合は著しく直流皮膜より大きい。40Vの場合を例にとると、1V当りのセル直径は直流で2.3nm、交流実効値で3.7nm、交流ピーク値で3.0nmであり、生成電圧をピーク電圧で考えた方がより直流皮膜の値に近い。

### 3. 4 Hunter法によるバリヤー層厚さ

直流皮膜と交流皮膜を3wt%酒石酸アンモニウム中でアノードリックに電圧走引した時の漏洩電流の変化を図2.4.6に示す。点線は予備実験によりあらかじめ定めた値( $0.45\text{A/m}^2$ )である。この値に達するまでの各皮膜の漏洩電流を比べると、直流皮膜ではある電圧から鋭く立ち上がるのに対して、交流皮膜ではより低い電圧から電流が流れ始め、その立ち上がりはゆるやかである。この傾向は交流皮膜の化成電圧が高いほど著しい。

漏洩電流が点線で示した値に達した時の走引電圧から求めたバリヤー層厚さと化成電圧との関係を図2.4.7に示した。電子顕微鏡観察から求めたセル直径の場合と同様に、バリヤー層厚さも交流皮膜の化成電圧をピーク値で考えた方が直流皮膜に近い。バリヤー層厚さはおよそ40V以下では電圧に比例して増加するが、40V以上では直線から下側にずれた。40Vでの1V当りのバリヤー層厚さは直流で1.14nm、交流実効値で1.61nm、交流ピーク値で1.23nmである。40V皮膜から求めた1V当りのセル直径とバリヤー層の厚さを表2.4.2にまとめて示した。

## 4. 考察

### 4. 1 皮膜構造に及ぼすカソード電流の影響

図2.4.1および表2.4.1に示したように、交流電解時に皮膜中を流れるカソード電流はアノード電流よりかなり高い。これは皮膜の整流作用を示すものであるが、カソード分極時の水素ガス発生は主としてバリヤー層/素地界面で起きていると推定される。水素イオンは小さく皮膜透過性が高いから、バリヤー層に容易に入り込むであろう。バリヤー層/素地界面で発生した水素ガスは皮膜を機械的

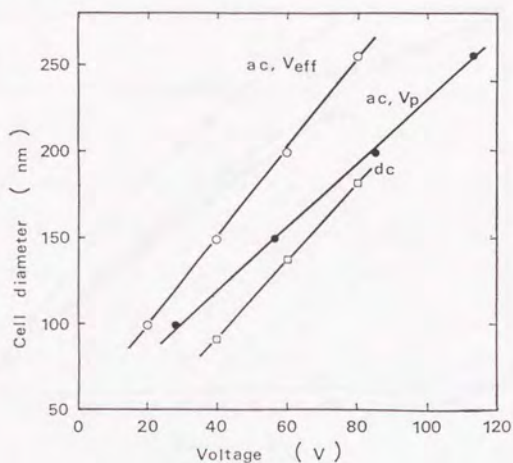


Fig.2.4.5 Relationships between cell diameter and forming voltage on ac and dc films; for ac effective voltage, for ac peak voltage, for dc voltage.

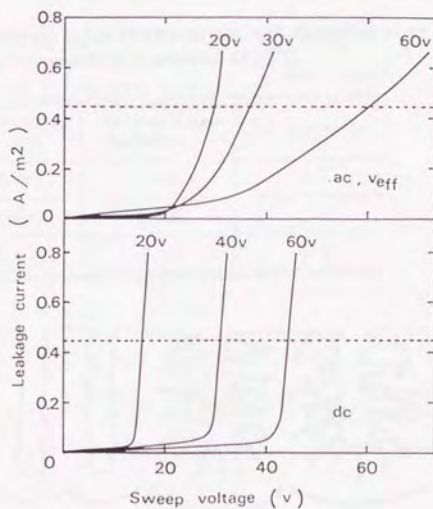


Fig.2.4.6 Voltage - current curves for ac and dc films measured by voltage sweep at 2 V/min in 3 % tartaric acid solution. Dotted lines indicate 0.45 A/m<sup>2</sup> of the leakage current.

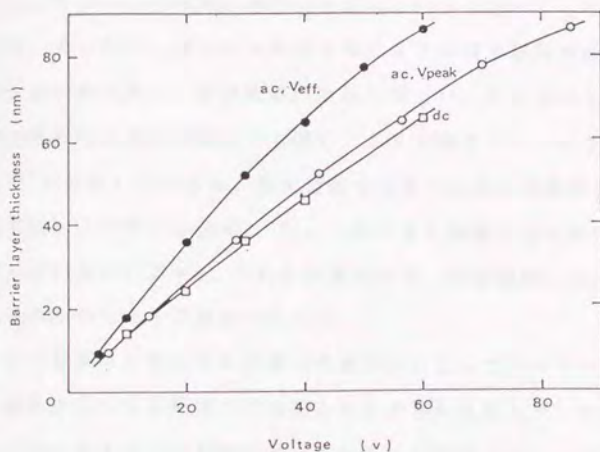


Fig.2.4.7 Relationships between barrier layer thickness measured by Hunter method and voltage on ac and dc films ; for ac effective voltage, for ac peak voltage and for dc voltage.

Table 2.4.2 The barrier layer thickness and cell diameter of ac and dc films formed at 40 V in 3 % oxalic acid solution at 30°C.  
unit : nm/V

Anodizing type	Barrier layer thickness	Cell diameter
ac(V <sub>eff</sub> )	1.61	3.7
ac(V <sub>p</sub> )	1.23	3.0
dc	1.14	2.3

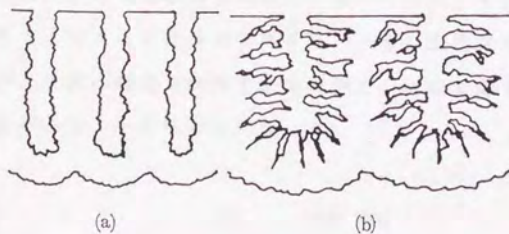


Fig. 2.4.8 Schematic models of the section of ac films formed at (a) lower voltage and (b) higher voltage.



に破壊し、アノード分極時に修復はされるが完全ではなく、欠陥が残されると考えられる。そのため、図2.4.6に見られるように漏洩電流が高くなる。この効果は電圧が高いほど強く、皮膜構造の乱れも著しいことに対応している。有機酸中での交流電解時に直流電解よりも強いエレクトロルミネッセンス (EL) を Van Geelら<sup>17)</sup>が観察しているが、直流電解では均一なELが観察されない無機酸中でも交流電解により均一に発光し<sup>18)</sup>、しかもEL強度と皮膜中の欠陥密度が相関することが言われている<sup>19)</sup>。これらの事実から、交流電解によって化成された皮膜が欠陥を多く含むことは確かであろう。

カソード分極時に発生する多量の水素ガスによってバリアー層は破壊されるが、この破壊は皮膜を吹き飛ばして耐圧を失わせるには至らず、多数の欠陥が作り出される。そしてアノード分極時にはこれらの欠陥部を通して優先的に電流が流れ皮膜補修が行われが、電流の集中による不均一な構造も同時に作られよう。この様に皮膜構造の乱れはカソード分極とアノード分極の相互作用によって作り出され、電圧が高いほどこの効果は強められる。バリアー層中の欠陥生成と電流集中の繰り返しのために孔はシリンダー状を保てず、歪んだセル構造、特に高い電圧ではスポンジ状の皮膜が生成すると思われる。図2.4.8に交流皮膜断面のモデル図を示した。

#### 4. 2 交流皮膜のセルディメンション

交流皮膜は著しく歪んではいるがセルやバリアー層など直流皮膜と同様な多孔質構造を持っていた。セル径とバリアー層厚さの両者とも実効電圧よりもピーク電圧で考えた方が、直流皮膜の値に近い。従ってセルディメンションはピーク電圧で決定されると考えるのが妥当であろう。一般に交流電解においては実効値が常用されるが、皮膜の構造や特性を直流皮膜との比較で論ずる場合はピーク電圧で考える必要があることが明らかになった。

## 5 . 結 論

1) Al-Pt系での交流電解においてAl極のカソード電流はアノード電流よりかなり高く、その比率は電圧の上昇により増大した。

2) 交流皮膜の漏洩電流は直流皮膜より高い。これはカソード分極時の孔底およびバリヤー層中での水素ガス発生によりバリヤー層が微小に破壊され、多くの欠陥が生ずるためと推定された。さらにアノード分極時に欠陥部への電流集中と皮膜補修が起こる。その結果直流皮膜と異なるゆがんだセル構造となり、電圧が高くとスポンジ状になった。

3) セル直径は電圧と共に直線的に増加した。バリヤー層厚さはおよそ40V以上で直線からずれた低い値となった。各々の値は交流ピーク電圧で決定されることが明らかになった。

#### 文献

- 1) 瀬藤象二, 宮田聰; 理研彙報, 2, (1930)
- 2) F.Sacchi, G.Paolini; Trans.Inst.Metal Finish., 40, 229(1963)
- 3) 三田郁夫; 第51回金属表面技術講演大会要旨集, p.20(1975)
- 4) 佐藤敏彦, 針塚聡一; 金属表面技術; 28, 117(1977)
- 5) 深沢秀樹, 吉野隆子, 馬場宜良, 水木一成; 金属表面技術, 28, 369(1977)
- 6) 佐藤敏彦, 井上勇, 清水幹雄; 表面, 14, 51(1976)
- 7) 原功, 中川信義, 池ヶ谷正志, 高橋俊郎; 第55回金属表面技術講演大会要旨集, p.60(1977)
- 8) A.S.Doughty, G.E.Thompson, J.A.Richardson, G.C.Wood;  
Trans.Inst.Metal Finish., 53, 33(1975)
- 9) J.M.Kape; Trans.Inst.Metal Finish., 55, 25(1977)
- 10) W.E.Cooke; Plating, 62, 239(1975)
- 11) 田島栄, 佐藤不二生, 馬場宜良, 福島敏郎; 電気化学, 27, 647(1959)
- 12) G.Paolini, M.Masoero, F.Sacchi,; J.Electrochem., Soc., 112, 32(1965)
- 13) F.Keller, M.S.Hunter, D.L.Robinson; J.Electrochem., Soc.,  
100, 411(1953)
- 14) J.P.O'Sullivan, G.C.Wood; Proc.Roy.Soc.London, A317, 511(1970)
- 15) M.S.Hunter, P.Fowle; J.Electrochem., Soc., 101, 481(1954)

- 16) 小野幸子, 佐藤敏彦; 金属表面技術; 31,134(1980)
- 17) W.Ch.van Geel, C.A.Pistorious, B.C.Bouma; Philips Research Reports  
12,465(1957)
- 18) S.Tajima; Electrochimica Acta, 22,995(1977)
- 19) K.Shimizu, S.Tajima,; Electrochim.Acta, 25,259(1980)



## 第5節 沸騰水処理による

### 皮膜の細孔構造変化

#### 1. 緒言

アルミニウムの多孔性アノード酸化皮膜を沸騰水中に浸漬すると皮膜の耐食性及び耐候性が著しく向上するため、この方法は封孔処理と呼ばれ、重要な皮膜の後処理法のひとつとして広く行われている。この封孔の過程については、いくつかの説を経た後、電子顕微鏡と電気化学的測定法を用いた研究によってかなり明らかになった。その概要を記すと、Horeら<sup>1)</sup>の提唱した水和によって微細孔の壁が膨張し孔径が縮小すると共に孔表面が閉じる封孔過程は、Spoonersら<sup>2)</sup>やWefers<sup>3)</sup>によっても基本的には支持され、また後二者はそれぞれ封孔を酸化物の溶解と析出によって説明した。孔壁全体とバリアー層が水和によって変質し、孔径が縮小していく過程は甲田ら<sup>4)</sup>によるPore-filling法による定量的測定によっても支持された。しかしこれらの研究はいずれも孔径が水和により均等に縮小するという仮定に立つものである。

著者らはアルミニウムアノード酸化皮膜をナノメートルオーダーの微細孔を持つ分離膜として開発する研究を行ったが<sup>5)</sup>、前述のような封孔メカニズムを踏まえれば微細孔を熱水処理することにより均一に狭め適当な孔径に制御することが可能と考えた。しかし熱水処理による皮膜の細孔構造の形態的变化の過程、特に初期過程は十分な解像力での直接観察は行われていない。そこで分離膜として生成した皮膜の封孔過程がどの様に進行するかを高分解能電子顕微鏡で観察した。

#### 2. 実験方法

アルミニウム板(純度99.99%)を過塩素酸-エタノールによる電解研磨後、リン酸-クロム酸混液で煮沸してアノード酸化に供した。電解液は $0.3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ シュウ酸(30℃)で、分離膜として作成し(30Vで3時間電解→徐々に10Vにして20分

電解→一度に5Vに降下後90分電解→徐々に1Vまで降下), 地金から逆電解剝離(試料極をカソードにして電圧を徐々に上げ, 皮膜/素地界面でのガス発生により剝離する)した皮膜を, 沸騰水中に1分及び2分浸漬した後, 冷風乾燥した。皮膜の破断面に必要最小限の白金のイオンコーティング(おおよそ1.5nm)を施し走査型電子顕微鏡(明石超高分解能走査電子顕微鏡 DS-130C)で観察した。また比較対照のために, 40Vで1.5分電解し生成した皮膜を, 無処理及び2分間沸騰水処理後塩化第二水銀で剝離し, 透過型電子顕微鏡(日本電子高分解能透過型電子顕微鏡JEM-2000FX)で200kVで観察した。

### 3. 結果及び考察

図2.5.1に逆電解剝離した皮膜を1分ないし2分沸騰水に浸漬した後の断面SEM像を示す。(a)は1分間浸漬, (b)は2分間浸漬, した後の表面に近い層, 即ち30Vで生成された部分である。(a)では孔中に7~10nm程度の粒状あるいは棒状の析出物が多数生成しているのが観察された。この析出物は孔壁に密着した形ではなく, 孔中にランダムに生成していた。(b)の浸漬2分後では析出物の数と大きさが増加して孔の閉塞が進んでいた。この析出物は水和アルミナ(擬ペーマイト)の微細な結晶と考えられる<sup>6)</sup>。(c)は浸漬2分後の皮膜のパリヤー層近辺, すなわち10Vおよび5Vで生成された部分である。SEM像から明らかなように低い電圧で生成された部分は孔径が小さいためにすでに孔が塞がれており, セルの形と方向性は失われていた。図2.5.2は, 40Vで1.5分電解し生成した皮膜を, (a)無処理及び(b)2分間沸騰水処理したもので, 浸漬処理により孔径が幾分拡大し, 孔中にもややした物が生じているのが分かる。しかし粒子状の物は確認できなかった。これは皮膜を透過法によって観察すると, 皮膜の厚さに比べて非常に小さい粒子を検出できない, という透過型電子顕微鏡法の限界の為であり, SEMによる観察の利点が強調される。

これらのSEM像及びTEM像観察から, 沸騰水による封孔の過程は次のよう



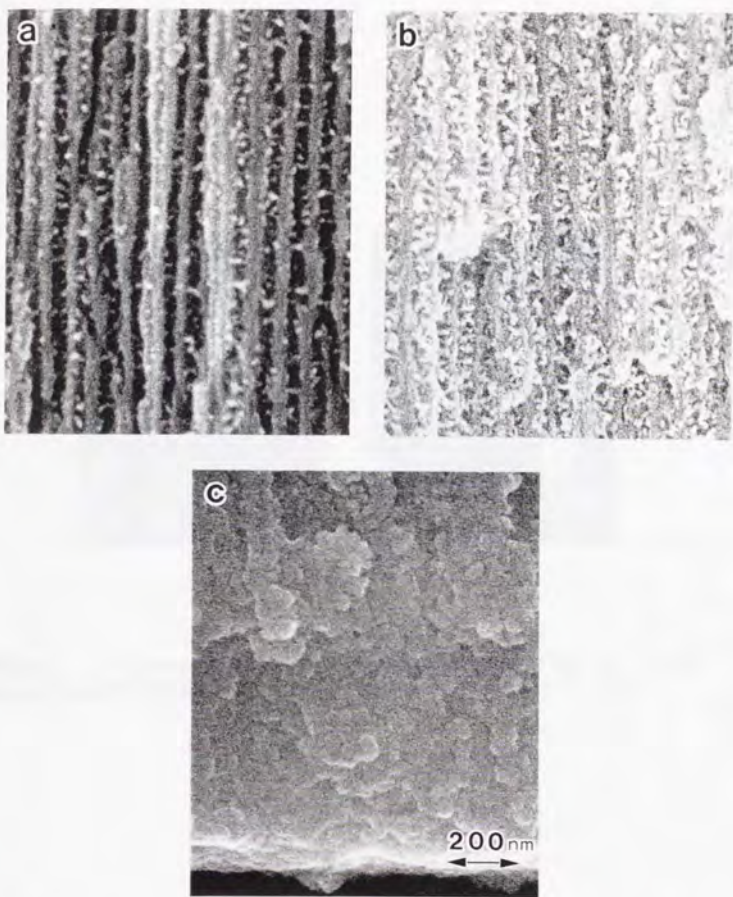


Fig.2.5.1 SEM images of fracture sections of anodic oxide films formed in a  $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$  oxalic acid ( $30^\circ\text{C}$ ) as separation membranes (  $30 \text{ V } 3 \text{ h}$ ,  $10 \text{ V } 20 \text{ min}$ ,  $5 \text{ V } 1.5 \text{ h}$ , decreased to  $1 \text{ V}$  ) and subsequently immersed in boiling water for (a)  $1 \text{ min}$  and (b), (c)  $2 \text{ min}$ . (a) and (b) show sections near outer surface formed at  $30 \text{ V}$  and (c) shows a section near barrier layer which was formed at  $5 \text{ V}$ .



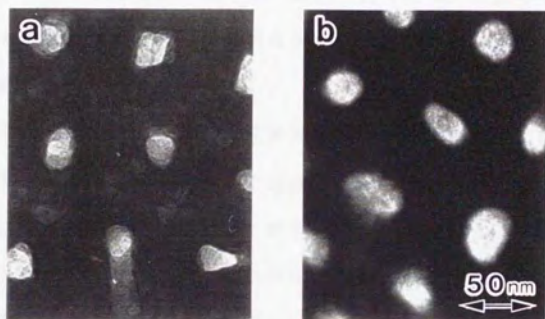


Fig.2.5.2 TEM images of stripped anodic films formed at 40 V for 1.5 min and subsequently immersed in boiling water for (a) 0 min and (b) 2 min.

に推定された。すなわち、熱水中で僅かに溶解した酸化アルミニウムはすぐに水和され、水和アルミナとして微粒子状に孔中に析出する\*。この時水和によってアルミナは体積膨張する。浸漬時間が長くなると溶解と析出反応は更に進行し、析出物の数と大きさが増加して孔を埋めると共に、元のセル壁は変質し薄くなって、ついには孔壁とセル壁の区別がつかなくなる。この様に封孔は皮膜自身の変質による為、元の皮膜自体は溶解によって失われて行く上に、析出する水和物はSEM像観察で示された生成の過程から明らかなように間隙を含むため、長時間の処理は皮膜の劣化を招くと考えられる。

図2.5.1で観察した皮膜は電解時間が長いために皮膜表面近辺は長い間電解液にさらされて化学溶解を受け、30Vで生成されたときに20nm程度であった孔径がSEM観察した部分において30nm程に拡大しており、孔の完全な閉塞には2分の処理時間は不十分であるが、孔径が小さく溶解もさほどでない10V及び5Vで生成された部分は析出物による孔の充填がかなり進行していた。Woodら<sup>8)</sup>は長時間封孔した時に孔底付近に微粒子状の物が生成するとしている。今回の高分解能SEMによる直接観察の結果から、封孔処理開始後すぐに水和酸化物が孔中に微粒子として析出しそれが成長する不均一な過程が初めて明らかになった。

#### 4. 結 言

多孔性アノード酸化皮膜の沸騰水処理による細孔構造変化を高分解能SEMおよびTEMにより直接観察した結果、孔は従来考えられていたように均一に狭められるのではなく、沸騰水浸漬直後からセル壁の溶解と微粒子状の水和アルミナの析出が起こり、この反応の進行によって遂には孔が充填されるという過程を取ることが明らかになった。

\* 舟木らによれば<sup>7)</sup>、アルミナは熱水に僅かに溶解するが水和アルミナは難溶

性である。アノード酸化によって生成するアルミナは電解質アニオンをかなり含む非晶質のアルミナであるから熱水への溶解は更に大きいと推定される。

#### 文献

- 1) T.P.Hore, G.C.Wood; Proc.Conf.Anodizing Aluminium, Nottingham, 1961, p.186(1962)
- 2) R.C.Spooner, W.J.Forsyth; Plating, 55,463(1968)
- 3) K.Wefers; Aluminium, 49,553,622(1973)
- 4) 甲田満, 高橋英明, 永山政一; 金属表面技術, 33,242(1982)
- 5) 小野幸子, 和田健二, 吉野隆子, 馬場宣良; 第78回金属表面技術講演要旨集 p.212(1988)
- 6) 赤堀宏, 福島敏郎; 金属表面技術, 16,47(1965)
- 7) 舟木好右衛門, 清水義勝; 電気化学, 28,358(1960)
- 8) J.P.O'Sullivan, G.C.Wood; J.Electrochem.Soc., 116,219(1969)



### 第3章 多孔質皮膜の不規則構造と バリアー層の不均一性

#### 第1節 クロム酸中で生成する 皮膜の枝分かれ構造

##### 1. 緒言

アルミニウムアノード酸化皮膜の多孔質構造については、Kellerら<sup>1)</sup>の提案した六角柱構造が多少の修正を伴って承認されており、皮膜構造（孔とセルのディメンション）と電圧、電流、浴温、浴濃度等の電解条件との関連が主として硫酸、リン酸、シュウ酸の水溶液を用いて研究されている<sup>1~4)</sup>。これらの研究によれば孔は皮膜中に規則的に存在し、素地地金方向に垂直に伸びているのであるが、時には孔がねじれたり、接合したり、枝分かれすることが観察される<sup>2)</sup>。これらの現象は注目されながらも<sup>5)</sup>その生成要因は検討されていない。また、筒状の多孔質モデルでは説明できないもの<sup>8)</sup>としてCsokan<sup>6)</sup>やGinsberg, Wefersら<sup>7)</sup>が繊維状あるいは層状の構造を報告している。

クロム酸水溶液中で生成されるアノード酸化皮膜の構造については、Renshawが酒石酸アンモニウム中で電解してバリアー皮膜を生成した後、クロム酸水溶液中で電解して得られた皮膜の透過電子顕微鏡写真から、半球体の孔群（ポアコロニー）が生成することを確認している<sup>9)</sup>。Renshawは、コロニーが生成するのは一次電解による皮膜に欠陥があるためと考えている。福島ら<sup>10)</sup>は皮膜断面の写真から孔がジグザグ状で複雑な形態をしていると報告した。Aliら<sup>11,12)</sup>はクロム酸水溶液およびホウ酸ナトリウム水溶液中で生成した皮膜の断面と底面のセル構造から、一般的なセルの他に2次的なセル構造（コロニー）が存在することを述べたが、その生成原因は明らかでなかった。

このように多孔質皮膜にはKellerらの垂直孔モデル (Vertical pore structure)

とは異なる，孔の枝分かれによるコロニー構造 (Branching colony structure) と呼ぶべき皮膜の形態がある．枝分かれコロニー構造は，アノード酸化中に急に電圧を降下した時の電流回復現象時にも観察され<sup>2,13,14)</sup>，皮膜の工業的利用の観点からもその生成挙動の全容を明らかにする必要があるだろう．ここでは，クロム酸水溶液中で生成する皮膜の構造を電子顕微鏡を用いて明らかにし，孔の枝分かれと皮膜の生成機構について検討した．

## 2. 実験方法

アノード酸化に供する試料として，99.5%のアルミニウム板 (面積 $10\text{cm}^2$ ) を5 wt% NaOH水溶液 (70℃) で脱脂し，30wt%  $\text{HNO}_3$ 水溶液に浸漬後，水洗して用いた．

電解液は3wt% クロム酸 ( $\text{CrO}_3$ ) 水溶液 (浴温40℃)，および3wt% 酒石酸アンモニウム水溶液 (浴温23℃) を用いた．アノード酸化は20V，40V，80Vの各電圧で定電圧電解 (Max.  $250\text{mA}/\text{cm}^2$ ) し，その時の電流-時間曲線をペンレコーダーに記録した．

皮膜断面の電子顕微鏡観察のためにはカーボンレプリカ法を用いた．皮膜/素地界面のセル構造観察は，皮膜をリン酸-クロム酸混液中で煮沸し溶解した後のアルミニウム素地面のカーボンレプリカにより行った．いずれもゲルマニウムによるシャドウイングを施した．

## 3. 実験結果

### 3.1 定電圧電解

3 wt% クロム酸水溶液中で120分定電圧でアノード酸化して生成した皮膜の断面の電子顕微鏡写真を図3.1.1, 2, 3に示す．図3.1.1 (a)は20Vの場合であるが，皮膜表面に近い1/3の部分ではセルは素地方向にほぼ垂直に発達しているが，電解が進むと (素地に近い2/3の部分) セルは放射状に広がって発達している．40V電解皮膜でも同様に電解後期に扇型に広がるセル構造が観察される．80V電解の場



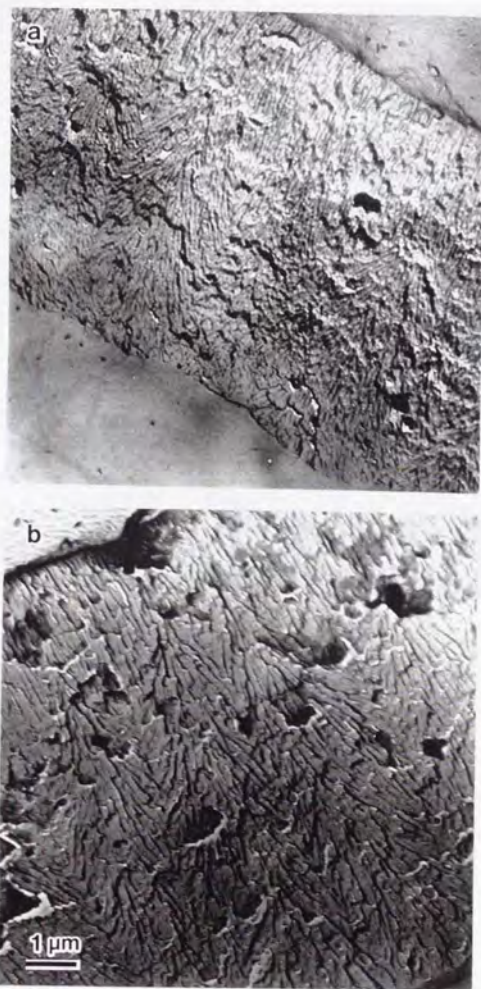


Fig.3.1.1 Electron micrographs of the cross sections of anodic films formed in 3 % chromic acid (40°C) at (a) 20 V and (b) 40 V for 120 min.



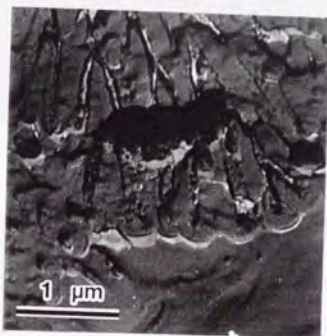


Fig.3.1.2 Electron micrographs of the cross sections of anodic films formed in 3 % chromic acid (40°C) at 80 V for 120 min, showing branching pores and barrier layer.

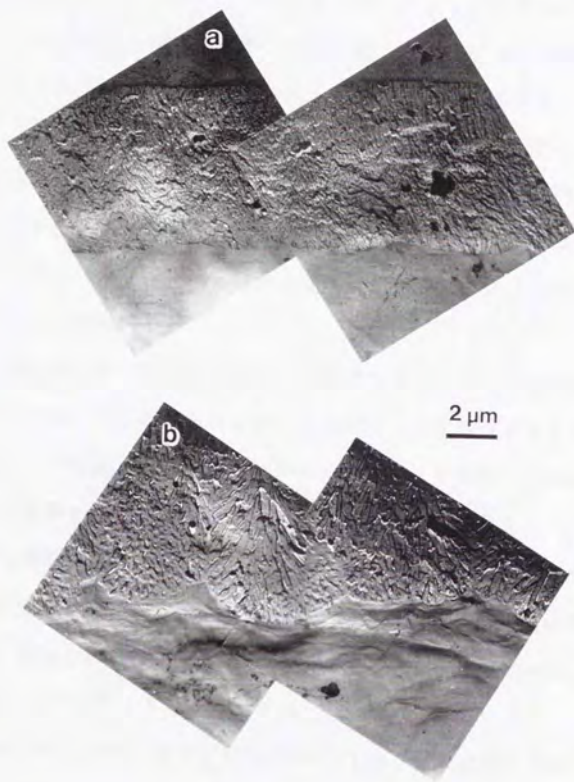


Fig.3.1.3 Electron micrographs of the cross sections of films formed in 3 % chromic acid (40°C) at (a) 20 V and (b) 80 V for 120 min, showing the semi-spherical shape of metal / oxide interfaces.

合(図3.1.3)は、電解初期に生成された表面付近から孔の枝分かれが始まり、皮膜の成長に連れて孔が一つの中心を持つコロニーとして発達していく様子が観察された。このコロニーは皮膜/素地界面において、あたかも一つのセルのように半球状に突き出す。孔の枝分かれは生成電圧が高いほど顕著で、コロニーの生成時期も早く、またコロニーによる皮膜/素地界面の凹凸も大きくなった。生成された皮膜の外観はいずれも不透明灰白色であった。図3.1.3は20V電解皮膜と80V電解皮膜の皮膜/素地界面付近を見たものである。半球体状コロニーの生成による素地の凹凸(粗面化)のため光の乱反射がおこり、皮膜外観が不透明灰白色を示すと考えられる。

図3.1.4は電解時間が30分の皮膜の断面であるが、クロム酸皮膜は電流が流れ難く、かつ皮膜生成効率が低いと言われるが、そのため皮膜はうすく、孔の枝分かれやコロニー構造は明瞭に現れなかった。クロム酸皮膜の特殊な構造は長時間電解で厚い皮膜を得、観察したために検出することができた。

図3.1.2下の80V電解皮膜のバリアー層付近の断面では、白く見える孔が枝分かれしながら放射状に皮膜が成長する様子がわかる。バリアー層の厚さは約120nmであり、これは生成電圧1Vあたり1.5nmであって、一般的な多孔質皮膜の厚さ( $1 \text{ nm/V}^{1.2 \sim 1.5}$ )よりかなり大きい。

図3.1.5は20V、40V、80Vで120分電解して得られた皮膜を溶解した後の素地表面のレプリカTEM像である。セルの大きさは一定ではなく、またセルの中に微小なくぼみかなり観察された。半球状であるセルコロニーによる大きな凹凸も見られた。20Vから80Vの電圧で生成した皮膜のセルとセルコロニーの直径の平均値は電圧にほぼ比例して大きくなる傾向にあった。また80V電解では、電解時間と共にセル径が大きくなるのが認められた。

定電圧電解における電流時間曲線を図3.1.6に示すが、電流は20Vから80Vまでいずれも著しい振動を伴った。これは従来の典型的アノード酸化においては見られない現象である。アノード酸化に於ける電流の振動現象は、一般に皮膜の絶



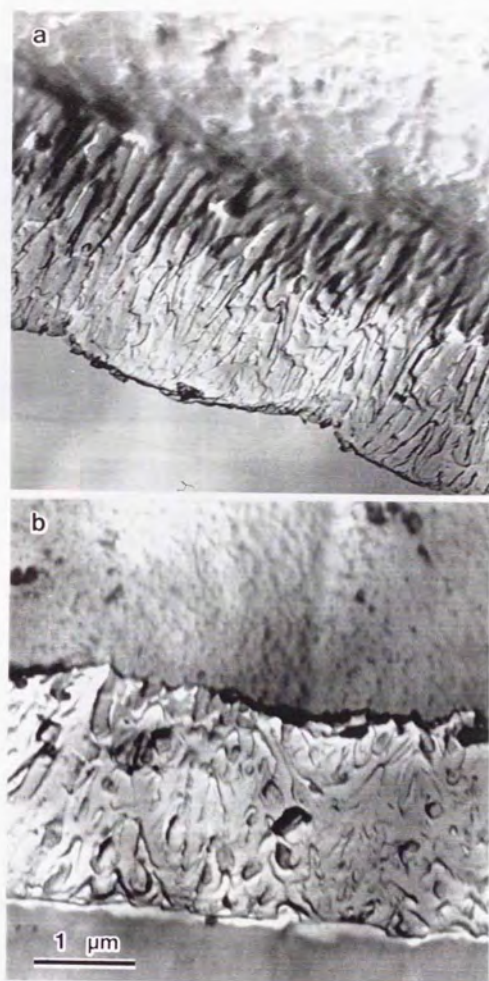


Fig.3.1.4 Electron micrographs of the cross section of films formed in 3 % chromic acid (40°C) at (a) 40 V and (b) 80 V for 30 min.

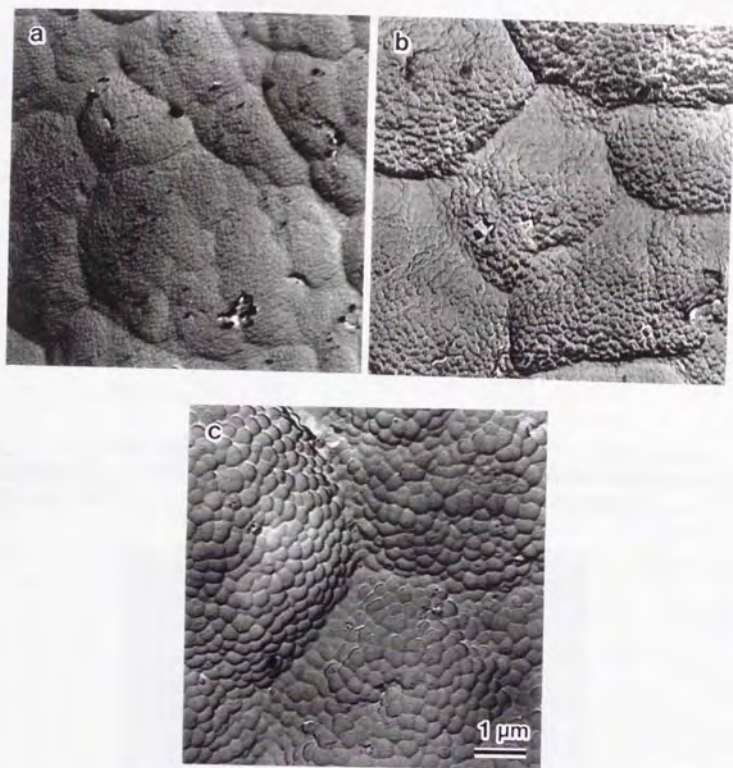


Fig.3.1.5 Electron micrographs of metal surfaces after the removal of films formed in 3 % chromic acid at (a) 20 V, (b) 40 V and (c) 80 V for 120 min.

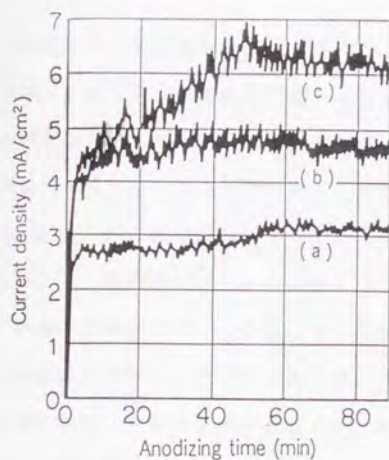


Fig.3.1.6 Current density - time curves obtained at anodizing in 3 % chromic acid at (a) 20 V, (b) 40 V and (c) 80 V.

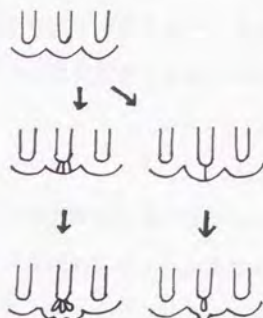


Fig.3.1.7 Schematic representation of breakdown and pore branching.

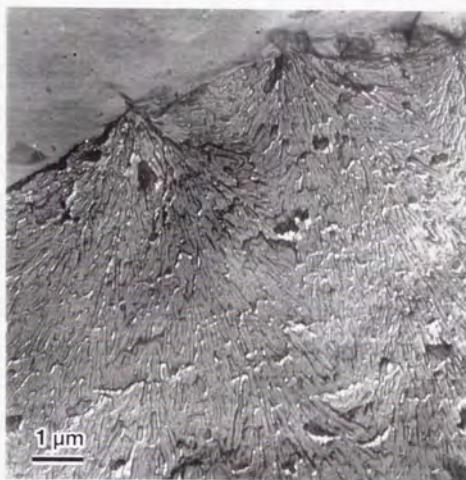


Fig.3.1.8 Electron micrograph of the cross section of a duplex anodizing film. Initially, the barrier film was formed in 3 % ammonium tartrate solution (20°C) at 60 V and reanodized in 3 % chromic acid (40°C) at 40 V.



縁破壊に伴って観察されており、クロム酸皮膜の生成の際も絶縁破壊とその修復を伴って多孔質皮膜の成長が進行すると考えられる。孔の枝分かれの様子のモデル図を図3.1.7に示す。電解時間と共に電流が徐々に立ち上がるのは、皮膜の成長に従ってセルコロニーが発達し、素地方向への半球状の凹凸が大きくなり、皮膜／素地界面の面積が増加する結果であろう。

### 3.2 酒石酸アンモニウム浴／クロム酸浴2段電解

クロム酸浴中でアノード酸化して生成した枝分かれ皮膜では厚いバリアー層ができることが分かったので、逆に厚いバリアー層が存在する場合に皮膜構造はどの様に影響されるかを次に検討した。初めに酒石酸アンモニウム浴で30分電解してバリアー型皮膜を得、次に試料をクロム酸浴に移して40Vで電解した。1段目が40Vであった場合はクロム酸浴のみで40Vで電解した場合の皮膜構造と同じだったのに対し、1段目が60Vの場合は電解初期（皮膜表面付近）から著しい孔の枝分かれによるセルコロニーができ、放射状に皮膜が成長するのが観察された（図3.1.8）。一段目が80Vの場合も60Vとはほぼ同様な結果だった。これから、厚いバリアー層の存在が皮膜の枝分かれコロニー構造を促進することが明らかになった。

### 3.3 アノード酸化時の浴電圧の降下に伴う皮膜構造の変化

2段のアノード酸化を行ったときの電流－時間曲線は、Murphyらの観察した電解中電圧を急に降下した時に現れるいわゆる電流回復現象と良く似ていた。そこで、クロム酸水溶液中でアノード酸化中急に電圧を降下したときの皮膜構造の変化を調べた。図3.1.9は80Vで60分電解した後、40Vに降下した時の電流時間曲線である。電流は一度低下するが10分後には徐々に上昇し始め、60分後にはほぼ回復した。この時の構造変化を皮膜／素地界面のセル構造からみると（図3.1.10）、電流の回復し始める10分後に粒状の小さなセルコロニーが80Vのセルの下に発生しているのがわかる。20分後にはコロニーは成長し数も増加した。40分後にはコロニーはかなりの面積を占めるようになった（図3.1.11）。

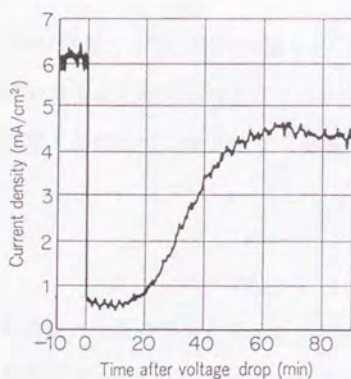


Fig.3.1.9 Current density - time curve obtained on decreasing the voltage from 80 V to 40 V. Primary anodizing time : 60 min.

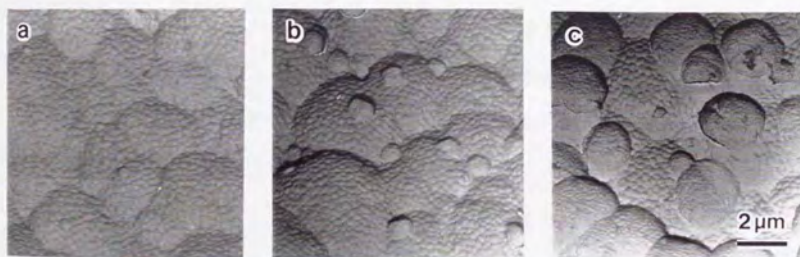


Fig.3.1.10 Electron micrographs of metal surfaces after the removal of anodic films formed at different times after sudden voltage drop from 80 V to 40 V. (a) 10 min, (b) 20 min and (c) 40 min after the change.

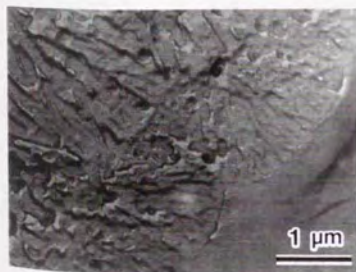


Fig.3.1.11 Electron micrograph of the cross section of the film formed for 40 min after voltage drop as shown in fig.3.1.10(c).



図3.1.12は80Vで120分電解した後、40Vに降下し、90分電解を続けたときの皮膜断面である。長時間の電解のため孔が溶解拡大され80V皮膜のコロニー構造が明瞭に観察される。皮膜下部の所々からセル径の小さな40V皮膜が枝分かれして放射状に成長していた。

#### 4. 考察

クロム酸水溶液中で生成した皮膜の断面の電子顕微鏡写真から、バリアー層が厚いことがわかり、またバリアー層の底（素地面）の微小なくぼみの存在や電流時間曲線の振動から、皮膜の枝分かれコロニー構造の生成機構について次のように考えた。バリアー層が厚く成長して電流が流れ難くなると、バリアー層の弱い部分に電流が集中して絶縁破壊が生ずる。この時の溶解（皮膜破壊）により複数の小さな孔が新たに生ずるために素地面に微小なくぼみが観察される。この孔群は更に枝分かれしながら電圧に対応した大きさに成長するため、放射状（半球状）に皮膜が成長することになる。この様な孔群が皮膜のあちこちで生じ、成長して隣の孔群と接触すると消費するアルミニウムが無くなるためはじめの孔は成長を停止して枯れる。孔が枝分かれを続けるにも関わらず、枯れる孔もあるためほぼ一定のセルディメンションを保って成長し、その総数は変わらない。

図3.1.13に枝分かれコロニー構造のモデルを示す。枝分かれした孔は皮膜の成長に伴い、円柱状のコロニーの形を取るようになる。厚いバリアー層を通して電流が局部的に集中して発生した孔群（ボアコロニー）は放射状に枝分かれをしながら延び、コロニーの端まで延びた孔は隣のコロニーの孔と接近することにより成長を停止し、コロニーの中心部から延びた孔は更に枝分かれしながら放射状に広がる。このコロニーの挙動は、電圧が高いほどそのサイズが大きいことや素地に半球状に突き出すなど、孔そのものの挙動と類似している。コロニー構造をとりはじめる時期が生成電圧が高いほど早い（電解初期に起こる）理由は明らかでないが、生成電圧が高いほど枝分かれや絶縁破壊が起き易いことと関連してい





Fig.3.1.12 Electron micrographs of the cross section of an oxide film formed in 3 % chromic acid at 80 V for 120 min and subsequently at 40 V for 90 min.

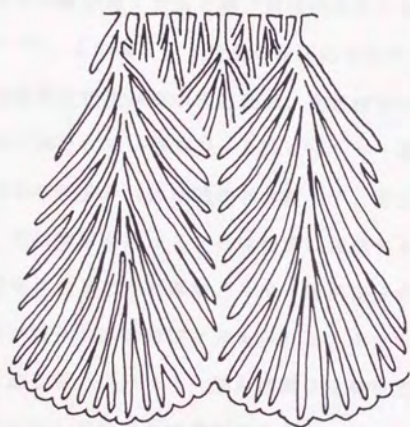


Fig.3.1.13 Schematic model of branching colonial structure.

と考えられる。

次に図3.1.8から図3.1.12に示した結果から孔の枝分かれの原因を考察する。アノード酸化中に急に電圧を下げて電解を続けたときの構造変化として、枝分かれた孔をO'Sullivanら<sup>2,13)</sup>が観察している。同様な現象は永山ら<sup>14)</sup>も報告している。電流の回復過程での新たな孔の発生については、電流停滞期に電気化学的溶解によりバリアー層が薄くなると再び電流が流れて孔が生成すると説明されているが<sup>2,14,18,19)</sup>、この場合、1段目の電圧に対応する厚さまで溶解される前に皮膜弱点部に局部的に電流が集中するため、孔が枝分かれするのではないだろうか。彼らの実験に用いたリン酸やシュウ酸はバリアー層の溶解作用が充分であるために電流回復時の枝分かれは連続的とはならず、図3.1.12のクロム酸浴の場合とは異なり、更に電解を続けると孔は垂直に発達するのであろう。図3.1.8や図3.1.12に観察されるように厚いバリアー層が枝分かれを促進することから、電流の局部的集中が枝分かれの原因と考えられる。クロム酸水溶液は浴自体が厚いバリアー層を生成し易い（バリアー層を順調に溶解していく力が弱い）ために、更に連続的に枝分かれて特異な構造ができる。

今まで多くの研究がなされてきたKellerモデル型の多孔質皮膜に対してクロム酸浴皮膜は非常に特異なものであるが、その生成機構から理解されるようにクロム酸浴に特有なものではなく、バリアー層に於て局部的な電流集中が起こる様な条件のもとで出現すると考えられる。例えば、ホウ酸ナトリウム浴皮膜<sup>20)</sup>、エマール浴皮膜<sup>21)</sup>で枝分かれ構造が確認されている。またCsokan<sup>6)</sup>は低温の硫酸水溶液中で生成した硬質皮膜の構造について、繊維状および層状の構造を持ち、孔がねじれたり曲がったりしていると報告しており、これは筒状の多孔質モデルの矛盾としてMurphyら<sup>16)</sup>のコロイドモデルに近いものとされているが<sup>5,6,8)</sup>、著者はこれはクロム酸浴皮膜に観察されたものと同様な枝分かれコロニー構造であると考え、硬質皮膜の構造については、最近小泉らも“異常層”が出現すると報告した。



## 5. 結論

クロム酸水溶液中で定電圧でアノード酸化して得られた皮膜の構造について検討し、次の結論を得た。

1) 皮膜の多孔質構造は孔の枝分かれによるコロニー構造をとり、コロニーは皮膜/素地界面で半球状に突出する。

2) コロニーが発達すると皮膜/素地界面は粗面化し、皮膜の不透明白色化に寄与する。

3) 枝分かれコロニー構造は生成電圧が高いほど生じ易く、また大きくなる。

4) 厚い(高抵抗の)バリアー層の存在が枝分かれを促進する。すなわち、厚いバリアー層によって弱められた電場が急激に回復する過程で、電流の局部的集中に伴って枝分かれが起こる。

## 文献

- 1) F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson: J. Electrochem. Soc., 100, 411 (1953)
- 2) J. P. O'Sullivan, G. C. Wood: Proc. Roy. Soc. London, A317, 511 (1970)
- 3) H. Akahori: J. Electronmicrosc. Japan, 10, 175 (1961)
- 4) G. C. Wood, J. P. O'Sullivan: Electrochim. Acta, 15, 1865 (1970)
- 5) G. C. Wood: Oxides and Oxide Films Vol. 2, p. 167 (1973, Marcel Dekker Inc., New York)
- 6) P. Csokan: Trans. Inst. Metal Finish., 41, 51 (1964)
- 7) H. Ginsberg, K. Wefers: Metall, 17, 202 (1963)
- 8) J. W. Diggle, T. C. Downie, C. W. Golding: Chem. Rev., 69, 1 (1969)
- 9) T. A. Renshaw: J. Electrochem. Soc., 108, 185 (1961)
- 10) 福島敏郎, 福田芳雄, 伊藤伍郎, 中薮和豊: 金属表面技術, 20, 506 (1967)
- 11) P. Neufeld, H. O. Ali: Trans. Inst. Metal Finish., 48, 175 (1970)

- 12) H.O.Ali, P.Neufeld; Nature, 240[97]14(1972)
- 13) G.C.Wood, J.P.O'Sullivan; J.Electrochem.Soc., 115,618(1963)
- 14) 永山政一, 高橋英明; 日本金属学会会報, 12,449(1973)
- 15) M.S.Hunter, P.Fowle; J.Electrochem.Soc., 101,481(1954)
- 16) J.F.Murphy, C.E.Michelson; Proc.Conf.Anodizing Aluminum, Nottingham  
1961 p.83(1962, Aluminum Development Association, London)
- 17) J.Zahavi, M.Metzger; J.Electrochem.Soc., 119,1479(1972)
- 18) J.W.Diggle, T.C.Downie, C.W.Golding; J.Electrochem.Soc.,  
116,737(1969)
- 19) 志村美知子; 色材, 45,76(1972)
- 20) 前田公康, 佐藤敏彦; 芝浦工業大学研究報告, 19,133(1975)
- 21) 小野幸子, 佐藤敏彦; 芝浦工業大学研究報告, 19,128(1975)
- 22) 小泉宗栄, 上田重朋; 金属表面技術, 26,38(1975)

## 第2節 エマタール浴で生成する皮膜の 不規則構造と不透明白色化

### 1. 緒言

アルミニウム上に不透明灰白色陶器様の皮膜を生成する方法として1933年に開発されたエマタール法は<sup>1)</sup>、その皮膜外観の美麗さによる装飾性や硬さ、アノード酸化処理前後の寸法変化が少ないという精密加工に有利な特性<sup>2)</sup>などから、経済的な硫酸法の普及とはまた別な意味で関心が払われ、シュウ酸法、クロム酸法と並んで多くの表面処理のテキストに取り上げられている<sup>3~7)</sup>。しかしエマタール皮膜に関する研究はほとんど見あらず、わずかに開発者 Max. Schenkによる検討と、皮膜中にTiが分布しているという確認がなされているに過ぎない。皮膜が不透明白色で陶器様あるいはエナメル様の外観を呈する理由は電解液中に含まれるTi, Zrなどの水酸化物が皮膜中に不溶性白色顔料として沈着するためであると一般に言われてきた<sup>3~8)</sup>。

著者らは数年来、不透明白色皮膜の生成について検討してきたが<sup>9)</sup>、これらの皮膜は通常より薄い酸あるいはアルカリ性の電解液中で高い浴温、高い浴電圧で形成されるという共通の条件が見い出された。これはエマタール皮膜にも共通している。またクロム酸浴皮膜の場合は、孔の枝分かれによるセルコロニーが生じて皮膜/素地界面が粗面化し、光の乱反射を招くという構造的要因が白色化の第一の原因であることが明らかになったが<sup>10)</sup>、エマタール皮膜についてもその構造がKellerモデル<sup>11)</sup>とは異なる可能性が強いと思われた。

このようにエマタール皮膜の生成挙動を探ることは第一に不透明白色皮膜の白色化の要因を明らかにするという意味で、第二にまだ充分な検討が行われていない枝分かれなどの不規則構造の原因を考える上で意味あるものと思われた。ここではTiを含むエマタール浴を用い、定電圧および定電流条件での皮膜生成挙動、構造、皮膜の白色化、さらに皮膜生成時の電子電流の役割を調べる目的で電解発



光(エレクトロルミネッセンス, EL)挙動<sup>\*)</sup>を検討した。

## 2. 実験方法

試料として99.5%のアルミニウム板(面積 $10\text{cm}^2$ )を5wt%NaOH水溶液(70℃)で脱脂し, 30wt% $\text{HNO}_3$ 水溶液に浸漬後, 水洗して用いた。ルミネッセンス強度の測定のためと, ウルトラミクロトーム切片作成のためには, 99.99%の純度のアルミニウムを電解研磨し, リン酸-クロム酸混液で煮沸した試料を用いた。電解液はシュウ酸チタン酸カリウム40g, ホウ酸8g, シュウ酸1.2g, クエン酸1gを蒸留水に溶解して $1000\text{cm}^3$ (浴温50℃)とした。

種々の条件で生成した皮膜の白色度を評価するため, 測色色差計(日本電色工業製 ND-K6B型)によりL値を測定した。

皮膜の溶解に伴うバリアー層の構造変化はPore-filling法<sup>12)</sup>で測定した。

皮膜表面および断面の電子顕微鏡観察試料は次のように作成した。皮膜を素地と共にV字型に曲げ, 生じたクラックにカーボン蒸着し, その後0.5%弗化水素酸中に浸漬して浮上したレプリカを銅メッシュにすくって検鏡した。皮膜/素地界面についてはリン酸-クロム酸混液で皮膜を溶解除去した後のAl素地面のカーボンレプリカを作成した。セル直径は, 2章5節に述べたように, 一定面積中のセル数より一個のセル面積を算出し, このセルを円と仮定した場合の直径(これは多角形セルの内接円と外接円の間値になる)とした。また, 皮膜を飽和塩化第二水銀で素地から剝離して, あるいは素地ごと断面をウルトラミクロトームで超薄切片に切り出し, 直接観察を行った。

電解中の発光強度の経時変化は, 暗室中でフォトマルチメーターにより測定した。この時の発光の様子は高感度ボラロイドで撮影した。

## 3. 実験結果

### 3.1 電流と電圧の経時変化

図3.2.1は20Vから180Vで定電圧電解した時の電流-時間曲線である(電流は対数表示)。80V以下では電流は減少して最少になった後わずかに上昇してほぼ一定となったが、これはリン酸浴や硫酸浴で観察されるよく知られたバリエー層の生成と孔発生に伴う典型的多孔質皮膜生成時の曲線であった。これに対し120V以上の電解の場合は、一度減少した電流は急上昇し、その後再び振動しながら徐々に降下するという特異な挙動を示した。100V電解では120Vと80Vの中間型であった。

定電流電解時の電圧-時間曲線(図3.2.2)を見ると、電解初期は典型的多孔質皮膜生成時の曲線であり、2および3A/dm<sup>2</sup>では電解が進むと電圧が急上昇し始め、400Vで試料のエッジ部での火花放電に至り、電圧上昇は停止した。1A/dm<sup>2</sup>以下の場合も電解を長く続けると電圧が上昇し始めるが、生成電圧が高いほど早く立ち上がった。

### 3.2 皮膜の白色度

120V定電圧電解と2A/dm<sup>2</sup>定電流電解での電気量とL値として測定した皮膜の白色度の変化(図3.2.4)から、120V電解では皮膜がかなり薄くても白色化するのに対し、2A電解では生成電圧の生成電圧が上昇しないと白色化せず、白色化は皮膜の厚さによらず、生成電圧に依存することが分かった。ここで生成電圧とセル径はほぼ直線関係にあった(図3.2.3)。また、浴温を変えて2A/dm<sup>2</sup>で200Vまで電解した皮膜のL値から(図3.2.5)、電解液温度が皮膜の白色化に大きく影響することが示された。この時の電圧変化を見ると(図3.2.6)、生成初期は浴温が高いほど電圧が低い、電圧上昇の速度が大きい。おそらく生成電圧の高さ以外の白色化の要因に電解液温度が寄与している(例えばセル径、孔径など)と推定される。

### 3.3 皮膜構造の電子顕微鏡観察

120V定電圧で生成した皮膜断面のレプリカTEM像(図3.2.7)では、皮膜表面付近では孔は比較的直線的に成長し、その後孔の枝分かれや停止、湾曲などの

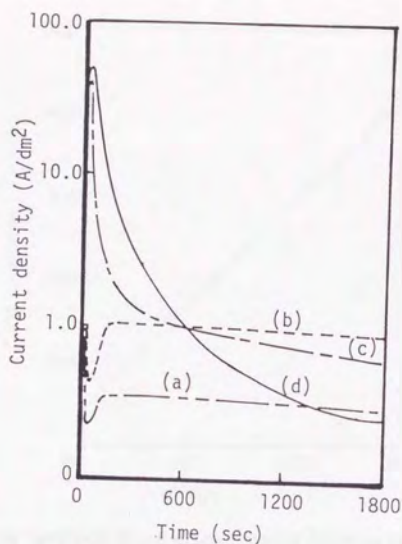


Fig.3.2.1 Current - time curves for constant voltage anodizing in Ematal bath (50°C) at (a) 20 V, (b) 60 V, (c) 120 V and (d) 180 V.

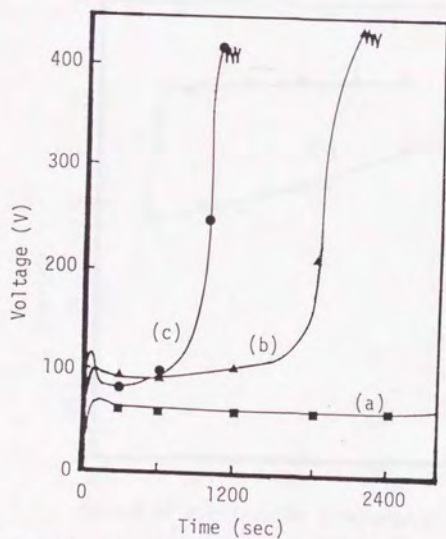


Fig.3.2.2 Voltage - time curves for constant current density anodizing at (a) 0.5 A/dm<sup>2</sup>, (b) 2 A/dm<sup>2</sup> and (c) 3 A/dm<sup>2</sup>.



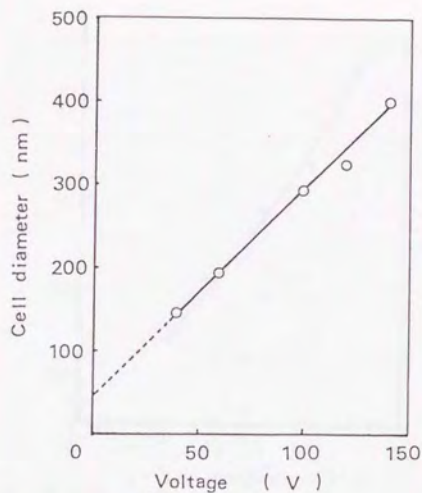


Fig.3.2.3 The variation of cell diameter with forming voltage for constant voltage anodizing.

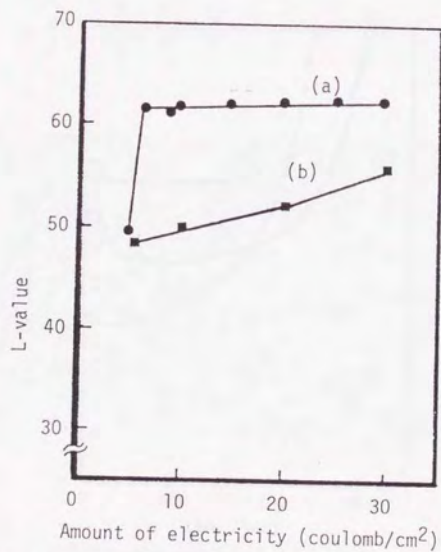


Fig.3.2.4 The variation of L-value of Ematal films formed at (a) 120 V (b) 2 A/dm² with consumed charge.

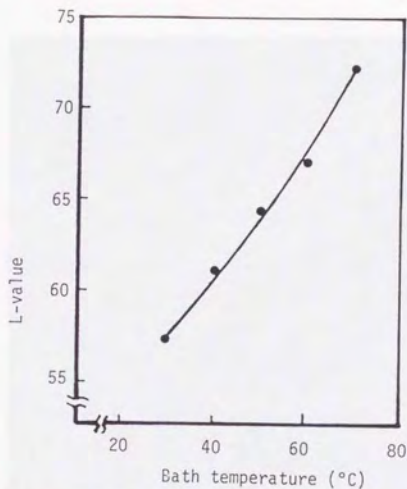


Fig.3.2.5 The variation of L-value of Ematal films formed at  $2 \text{ A/dm}^2$  with bath temperature. Final anodizing voltage was 200 V.

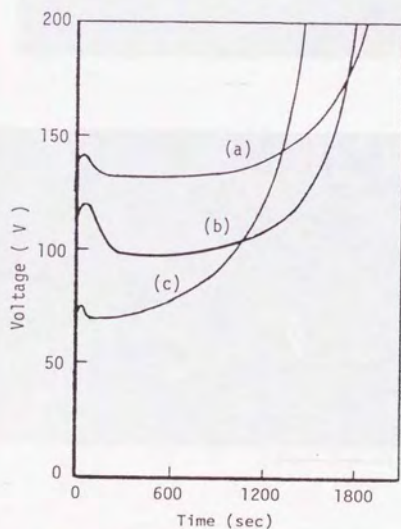


Fig.3.2.6 Voltage - time curves for constant current density anodizing at  $3 \text{ A/dm}^2$  at (a)  $30^\circ\text{C}$ , (b)  $50^\circ\text{C}$  and (c)  $70^\circ\text{C}$ .



1 μm



1 μm

Fig.3.2.7 Electron micrographs of the section of anodic films formed in Ematal bath at 120 V for 10 min. An arrow indicates voids in the barrier layer.



不規則構造が顕著になった。またセル壁に丸い穴が多数並んでいる特異な構造が見いだされた。図3.2.7(b)はバリアー層付近であるが、バリアー層中に丸い穴(ポイド)が生じているのがわかる。これらはセル壁中の穴と同じ原因で生成されたものであろう。定電流電解( $3\text{A}/\text{dm}^2$ )の場合も孔の枝分かれや停止が観察されるがセル壁中の特異な穴の数は減少した(図3.2.8)。

120V定電圧電解時の皮膜/素地界面の構造変化(図3.2.9)を見ると、電流が極小となる3秒後にまばらにセルができ始め(孔の発生を意味する)、極大となる7秒後は小さめながら明瞭なセル構造が確立した。180秒後には皮膜/素地界面の凹凸が現れ、600秒、1200秒後は凹凸はより顕著になった(界面の粗面化)。3A/ $\text{dm}^2$ 定電流電解の場合(図3.2.10, 11)は、電圧が極大になる前の11秒後にセル構造ができ初め、極大となる22秒後に明瞭となった。電圧上昇期になるとセル径の増大と共に皮膜/素地界面の凹凸が現れ、時間の経過と共により顕著になった。この凹凸は断面観察と合わせてみると、アルミニウム素地の凸部であることが分かる。この凸部の中心ではセルの形が失われて平坦になっていた。皮膜の破断面から電圧上昇にともなってバリアー層厚さが増加することが示され、また、その時のセルの成長は全体に均一ではなく、いくつかのセルが優先的に成長するためほぼ球形になることが分かった。セル底には絶縁破壊による微小な窪みが観察された(図3.2.11d)。

### 3. 4 電解中のEL強度と皮膜の多孔質化

120V定電圧電解時のEL発光強度の変化を電流値(最大 $1250\text{A}/\text{m}^2$ に設定)の変化と共に図3.2.12に示す。電解初期は試料表面は均一に発光しているが(a, b点)、電流が急上昇するc点付近で試料のエッジ部から強い発光が始まり、しだいに広がって光の波(帯)が中心部に移動して行った(図3.2.12の上部写真参照)。この時、電流値とEL強度は最大になった。波が過ぎた部分は幾分暗くなり、全面が暗くなって来ると再び別のエッジ部から強い光の波が生じ中心に移動して行く。この過程が数回繰り返され、しだいに発光強度と波の動きが小さく



1  $\mu\text{m}$

Fig.3.2.8 Electron micrograph of the section of an anodic film formed in Ematal bath at  $3 \text{ A/dm}^2$  for 26 min.



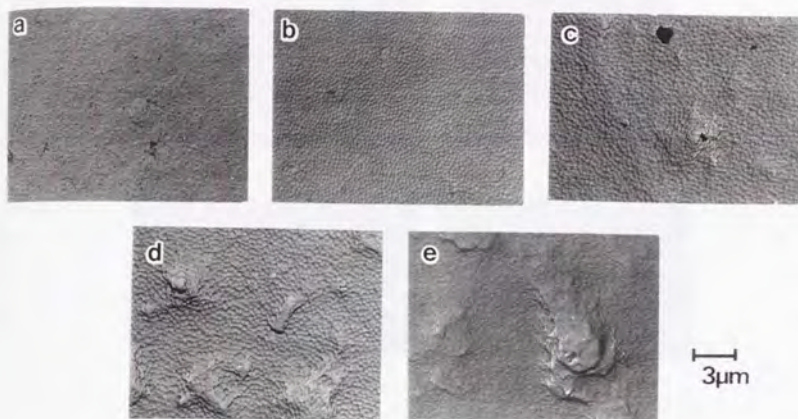


Fig.3.2.9 Metal - oxide interfaces (metal side) of the anodized specimens at 120 V for (a) 3 s, (b) 7 s, (c) 180 s, (d) 600 s and (e) 1200 s.

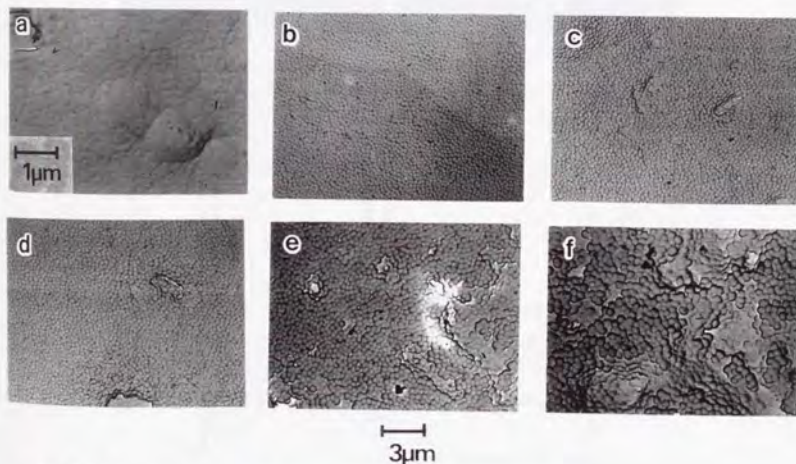


Fig.3.2.10 Metal - oxide interfaces (metal side) of the anodized specimens at 3 A/dm² for (a) 11 s, (b) 22 s, (c) 150 s, (d) 540 s, (e) 1260 s and (f) 1560 s.



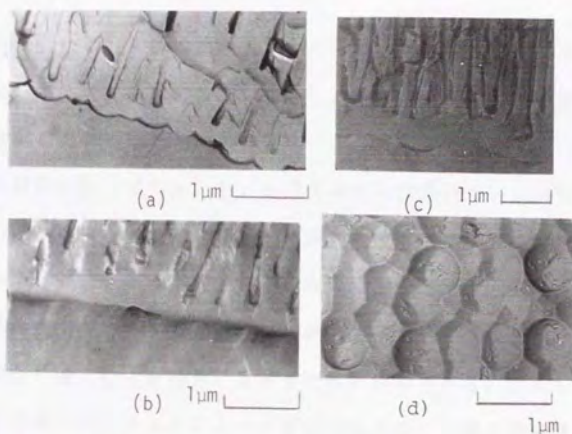


Fig.3.2.11 Electron micrograph of the section of anodic films formed in Ematal bath at  $3 \text{ A/dm}^2$  up to (a) 200 V, (b) 300 V and (c) 400 V. (d) shows metal - oxide interface of the anodized specimen of (a) 200 V.

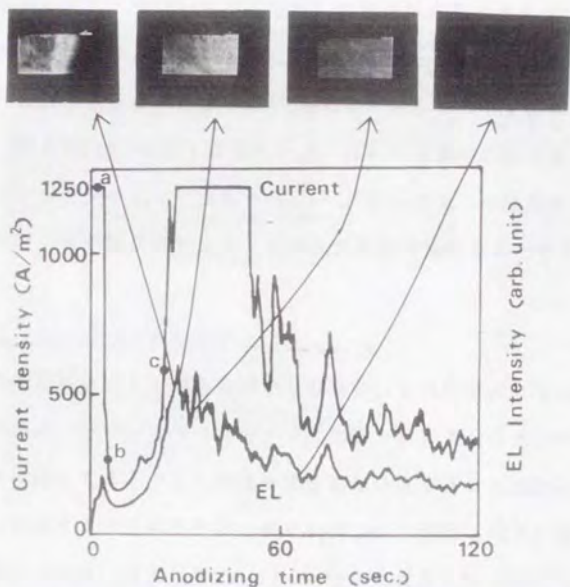


Fig.3.2.12 Current and electroluminescence (EL) - time curves during anodizing at 120 V. Photographs show the change of EL flame on a specimen.

なった。なお、強いELと共に試料表面から著しいガス発生が観察される。EL強度の変化と電流の変化は対応していた。これらの結果から電流の振動はEL強度すなわち皮膜を流れる電子電流の変化に対応して起こることが明らかになった。

図3.2.13は図3.2.12のa, b, c点で剝離した皮膜のTEM像で、aは電解研磨による凹凸のみをもつバリアー型皮膜の生成を示し、bは電流の減少期に孔が生成し始めること、cは電流上昇期の孔の増加を示す。図3.2.14右に暗室で観察した試料表面の初めの発光の波の移動の様子を示す。中心部bが強い発光部分で、cが少し暗くなった部分、aがまだ暗い部分である。図3.2.14aはこの暗いaの部分のウルトラミクロトーム断面であるが、皮膜/素地界面は平らで、バリアー型皮膜のみが生成されていた。明るく光るbの部分が図3.2.14bで、皮膜は多孔質化していた。図3.2.14cは42秒後のさらに成長した皮膜断面である。この様に強いEL(すなわち電子電流)の通過が皮膜の多孔質化を進めること、皮膜成長は表面で不均一に進行することが明らかになった。

エマタール皮膜に紫外線照射すると455nmにピークをもつフォトルミネッセンススペクトル(波長365nmで励起)が得られた。これは皮膜中に発光中心としてカルボン酸アニオンが封入されている事を示す<sup>13)</sup>。従ってELの発光中心はバリアー層の高電場下での電子なだれ現象によりカルボン酸が励起されたものと考えられる。

### 3.5 バリアー層中の欠陥の検出

皮膜のセル壁に丸いボイドが多数検出されたが、これらはバリアー層中で生成されたはずである。しかしこの様なボイド(欠陥)は数多くのバリアー層の断面TEM写真を検討してようやく1箇所発見されたのみである(図3.2.7)。そこでこの欠陥を検出するためにバリアー層を $4\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  硫酸(50℃)中で溶解し、その時の厚さとporosityの変化をPore-filling法で測定した(図3.2.15)。溶解によりバリアー層は薄くなるため電圧のジャンプ値は低くなり、孔径の拡大で電圧上昇勾配が小さくなるが、溶解140分後に電圧はゼロから徐々に立ち上がり、

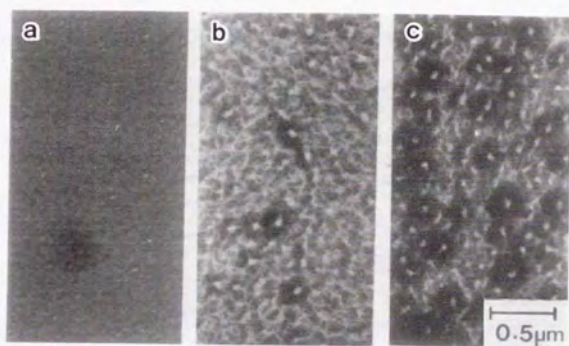


Fig.3.2.13 TEM images of stripped thin films formed at a, b, and c points indicated in fig.3.2.12.

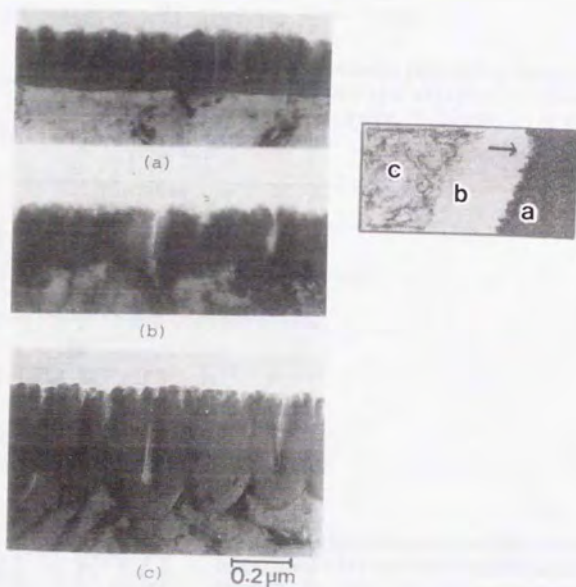


Fig.3.2.14 Schematic illustration shows the movement and the direction of EL flame. TEM images of ultramicrotomed sections of films formed at (a) for region a and (b) for region b in the illustration. (c) shows thicker film formed for 42 s.



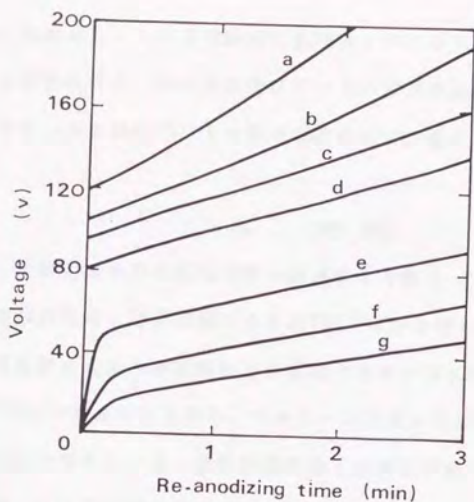


Fig.3.2.15 Voltage - time curves during re-anodizing (pore-filling) in neutral borate solution. Porous films were formed in Ematal bath at 120 V for 3 min and dissolved in  $4 \text{ mol dm}^{-3}$  sulfuric acid ( $50^\circ\text{C}$ ) for (a) 0 min, (b) 20 min, (c) 40 min, (d) 60 min, (e) 140 min, (f) 160 min, (g) 180 min.

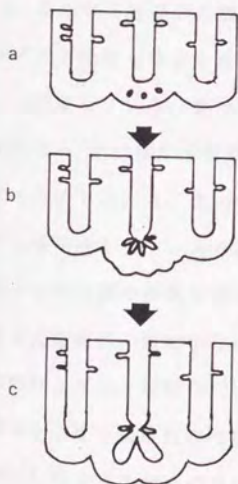


Fig.3.2.16 Schematic representation of pore branching ; (a) thicker barrier layer is formed, (b) micro-breakdown occurs at defects followed by new film growth under the points, (c) most of initial fine pores terminate and become caved pores and several branched pores grow further.

屈曲した(曲線e)。これは皮膜中に素地アルミニウムまで貫通したボイドが存在することを意味する。その後溶解に伴ってボイドのporosityも増加する。このようにエマタール皮膜のバリアー層の中心部には欠陥があることが示された。

## 4. 考察

### 4. 1 皮膜生成挙動の電解時間の経過による変化

定電圧電解の電流-時間曲線から電圧100V付近を境として皮膜生成挙動が定常的な多孔質皮膜生成型から特異な型に変化する事が示された。通常エマタール皮膜は120V程度で生成されるから、エマタール皮膜の特性もこの特異な生成挙動に関連していると考えられる。皮膜断面の電子顕微鏡写真で、表面付近でセルが直線的に発達している部分は電流の極大付近に相当し、高電流密度で生成されている。その後電流が減少するのは、長くなった孔の底で消費されたアニオンの補給が拡散支配となって遅れ、電解液の溶解性が弱まるためであろう<sup>14)</sup>。それと共に電解液の孔の枝分かれや停止の不規則な構造ができ始め、素地界面には凹凸ができる。素地の突起の中心部はセルの形が失われていたが、これは、皮膜が溶解され難く孔が成長を停止した部分で、その隣接部では孔が枝分かれし扇型に広がりながら成長している。電流の減少と共にセル構造が乱れ始めるのは、クロム酸皮膜の場合<sup>10)</sup>と同様に皮膜溶解が弱まるため、局所的な電流集中を伴って皮膜が成長するためであろう。この時、エレクトロルミネッセンスとして観測した電子電流が欠陥生成とジュール熱発生によって皮膜成長を助ける役割をしている。この電流-時間曲線の特異な変化は、自然発色皮膜の生成時にも観察される<sup>15)</sup>。

定電流電解時、電解後期に電圧が上昇するが、これは有機酸の電解液ではしばしば観察される。星野ら<sup>14)</sup>は、シュウ酸浴での焼けの発生時の電圧上昇について、皮膜が厚くなるに連れて孔底へのシュウ酸イオンの供給が拡散支配となって遅れ、溶解性が低下するためにバリアー層は厚くなり電圧が上昇すると説明したが、エマタール浴の場合も同じ理由と考えられる。



皮膜の不透明白色化は生成電圧が120V以上であることが必要であったが、高電圧でおこる孔の枝分かれによって皮膜／素地界面が粗面化し、光の乱反射を招くためである。この白色化はクロム酸皮膜と同様な理由であるが、クロム酸の場合は、より低い電圧で枝分かれが開始する。浴温も白色化に大きく影響するが、浴温が高いほど定電流電解での電圧の上昇の時期は早くなり、高い浴温が上記の枝分かれの効果を促進すると考えられる。また、セル径や孔径が大きくなる事も皮膜の白色化に寄与するであろう。

#### 4. 2 孔の枝分かれと横穴状の微小孔の生成

皮膜／素地界面の粗面化は皮膜中のセルが素地に垂直に発達せず、湾曲することを意味する。つまり、孔が枝分かれしたり、成長を停止するなど、皮膜生成が不均一に進行する結果である。このような挙動は特殊なものではなく、クロム酸電解液など多くの不透明白色皮膜の他、硬質皮膜や自然発色皮膜<sup>15)</sup>、合金材に発生する黒斑点<sup>16)</sup>、パフ研磨後の皮膜<sup>17)</sup>にも現れる。アノード酸化中に電圧を降下した後の電流回復時の枝分かれは良く知られているが、リン酸中では定常状態でも部分的な孔の枝分かれが観察される。著者らはこれらの枝分かれの機構について次のように考えた。電解液の皮膜溶解力が何等かの原因で弱まり、バリエー層が厚くなると、弱点部（欠陥）で絶縁破壊（電流集中）が起こり（図3.2.16 a）、ここから皮膜生成が優先的に進行する。この時新たな皮膜生成は微小孔の発生を伴う（図3.2.16 b）。一方、優先的な皮膜成長を開始した部分に隣接するセルは厚いバリエー層のために成長を停止しているから、成長するセルが電圧に規制されるある一定の大きさのセル構造を保ちつつ、かつ隣接したセルの下にも皮膜成長を続けるためには孔は放射状に枝分かれをせざるを得ない。この時初めに生じた微小孔の一部はセル壁の横穴として残る（図3.2.16 c）。

枝分かれを伴って皮膜が成長する場合、電流（あるいは電圧）は振動している<sup>10,15)</sup>。この振動はバリエー型皮膜の場合<sup>18)</sup>と同様に皮膜の絶縁破壊と修復による。絶縁破壊の機構もまだ充分明かでないが、皮膜の欠陥が引金となる<sup>19)</sup>と言



われるから、絶縁破壊—欠陥—枝分かれと横穴状の孔、がそれぞれ密接な相互関係を持つと考えられる。

## 5. 結 論

1) エマタール浴中で生成された皮膜は生成電圧が120V以上で不透明白色となった。また、浴温が高いほど白色度が増加した。

2) 上記の白色化の条件は孔の枝分かれによる皮膜／素地界面の粗面化をおこす条件と一致した。すなわち、アノード酸化皮膜の不透明白色化の要因である低濃度、高温の電解液、高電圧電解は、枝分かれを起こすための条件である。

3) エマタール皮膜は枝分かれや横穴状の孔等の不規則構造を持つが、その発生原因は、電解液の皮膜溶解力が弱まり、厚くなったバリアー層の一部に電流が集中して局部的に皮膜成長が進行するためと推定される。また、エマタール皮膜はバリアー層の中心部に欠陥を持つことが示された。

4) 電解中のエレクトロルミネッセンスの観察から、エマタール皮膜の多孔質層の成長には電子電流が関与すると考えられる。

---

\* ) アルミニウムをアノード酸化する際の皮膜の電解発光については、Al／硫酸水溶液／Pt系での交流電解において1898年にF. Braunら<sup>20)</sup>によって初めて報告され、最古の電解発光現象として知られる。現在では、1) 高純度アルミニウムを無機酸中で電解した時にみられる皮膜欠陥によるもの、2) 高純度アルミニウム／脂肪族カルボン酸系で、発光中心として皮膜に含有されたカルボン酸の電子ナダレによる励起による場合、3) アルミニウムに含まれる不純物、あるいは皮膜に付活したMn, Tb, 等による場合で、付活剤特有の発光が見られる、の3種に分けて考えられている。

文献

- 1) Max Schenk; Tech. Z., 285-91 (1933), Brit. Pat. 455, 412 (1936), 491, 618 (1937)
- 2) 岡村康弘; 金属表面技術, 22, 186 (1971)
- 3) 小久保定次郎; アルミニウムの表面処理, p. 168 (1953, 内田老鶴園新社)
- 4) 田島栄; 表面処理ハンドブック, p. 441 (1969, 産業図書株式会社)
- 5) 中山考康; アルミニウムの表面処理, p. 137 (1969, 日刊工業新聞社)
- 6) 軽金属製品協会編; アルミニウム表面処理ハンドブック (1971, 軽金属出版)
- 7) S. Wernick, R. Pinner: Surface Treatment and Finishing of Aluminum and its alloys, p. 444 (1972, Robert Draper LTD)
- 8) 高橋俊郎, 長野年宏, 和田健二, 池が谷正志, 田賀井秀夫; 金属表面技術, 23, 18 (1972)
- 9) 佐藤敏彦, 小野幸子; アルミニウムの表面処理 (1975, 21世紀社)
- 10) 小野幸子, 千秋秀一, 佐藤敏彦; 金属表面技術, 26, 456 (1975)
- 11) F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson: J. Electrochem. Soc., 100, 411 (1953)
- 12) 高橋英明, 永山政一; 金属表面技術, 27, 338 (1976)
- 13) S. Tajima: Electrochimica Acta, 22, 995 (1977)
- 14) 星野重夫, 今村武夫, 松本誠臣, 小島薫; 金属表面技術, 28, 167 (1977)
- 15) 小野幸子, 佐藤敏彦; 金属表面技術, 27, 537 (1976)
- 16) 中川弘昭, 船水康弘, 正木航二, 藤野精一; 軽金属, 26, 191 (1976)
- 17) H. Akahori: J. Electronmicroscopy 10, 175 (1961)
- 18) S. Ikonopisov, A. Girginov, M. Machikova: Electrochimica Acta, 22, 1283 (1977)
- 19) S. Ikonopisov,; Electrochimica Acta, 22, 1077 (1977)
- 20) F. Braun: Ann. d. Physik u. Chem (neue Folge), 65, 361 (1898)

### 第3節 電圧降下に伴う

#### 孔の再発生過程とバリアー層の不均一性

##### 1. 緒言

アルミニウムを定電圧でアノード酸化している際に急に電圧を下げると、電流は瞬時にゼロ近くなってしばらく停滞し、その後徐々に回復して一定になる。この“電流回復現象”はMurphy<sup>1,2)</sup>らによって初めて報告されたが、彼らはこの現象をバリアー層のプロトンスペースチャージの働きによって説明した。すなわち、電圧が降下した時に、これが低い電場の下でさらに皮膜が成長するための抵抗として働き、後にプロトン脱離によりスペースチャージが減少する時に電流が流れて皮膜が再成長すると考えた。この様に回復時間とは、バリアー層表面のスペースチャージが新たに低い電圧に見合うものに再編成するのに要する時間であるとした。しかしその後、この現象に伴う皮膜構造（バリアー層）の変化が明らかになり、回復現象の説明にプロトンスペースチャージの概念は必要とされなくなった。

O'Sullivan<sup>3,4)</sup>は、電流回復現象時のバリアー層の変化を電子顕微鏡により観察した結果、電流の停滞期にバリアー層が溶解されて薄くなり、電場が回復して来ると再び電流が流れて2段目の電圧に対応した皮膜の再化成が始まることを明らかにした。すなわち、電圧を下げたときに電流が流れないのは、イオン電流が流れ続けるのに十分な電場強度が失われるためである。またこの時のバリアー層の溶解速度は単なる化学的溶解よりはるかに大きく、電場の存在により加速されたもの（電気化学的溶解）であることを示した。同じ頃、Diggle<sup>5)</sup>は、硫酸中での電流回復現象に伴うバリアー層の厚さの変化を電気容量測定により検討し、電流停滞期のゆっくりした溶解は化学的溶解で、イオン電流の通過に十分な強さに電場が回復した後の急激な厚さの変化は電気化学的な溶解によると考えた。この点に関し永山<sup>6)</sup>は、電流停滞期のアルミニウム溶出量は電場をかけずに化学



溶解した時の2倍程度あり、この時期も電場に加速された電気化学的溶解が行われていることを示した。

これらの研究により電流回復現象は溶解によるバリアー層の厚さの変化（電場の変化）で説明されたのであるが、電場が回復して新たに皮膜が成長するときの孔の発生と発達に関する問題は解決されていない。これは皮膜成長初期の孔発生の過程と類似の問題を含むであろう。O'Sullivanら<sup>3,4)</sup>とDiggleら<sup>5)</sup>は皮膜の再成長はどの場所（孔底）でも均一に起こると考えているのに対し、永山ら<sup>6,7)</sup>はバリアー層の溶解はいくつかの孔底で優先的に起こるとした。両者の違いの理由は明らかにされていなかった。著者ら<sup>8)</sup>は、クロム酸浴中での電流回復現象を検討し、1段目の電圧の高低（つまりバリアー層の厚さ）によって2段目の皮膜の孔発生と成長過程は大きく変わり、生成する皮膜の多孔質構造が顕しく異なることを示した。つまり、電場の強さとバリアー層の溶解の不均一さが孔の発生過程を支配しているのである。

昨今、電流回復現象を利用して自然発色皮膜や硬質皮膜などの特色ある皮膜を得ることが有効な手段として用いられているが、この現象に伴う問題の解明は、電場下での皮膜の溶解と孔発生というアノード酸化皮膜の生成機構の重要な基礎的検討課題であると共に、工業的にも意味ある事と思われる。この研究では、電解中に電圧を降下した時の降下度合（すなわち電場強度）を変えた時、バリアー層の溶解と新たな孔の発生がどの様に影響されるか、を電子顕微鏡による直接観察と電気化学的測定によって明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料およびアノード酸化

純度99.99%のアルミニウム板（表面積10cm<sup>2</sup>）を5wt% NaOH水溶液（70℃）で脱脂し、30wt% HNO<sub>3</sub>水溶液で中和後、水洗して試料とした。電子顕微鏡観察に供する試料はAl板をBrytal浴（15wt% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 5wt% NaPO<sub>4</sub>）中で電解研磨後、研磨に

よる皮膜除去のため5wt%リン酸-2wt%クロム酸混浴中で煮沸し使用した。アノード酸化電解液が3wt%シュウ酸(30℃)の場合、40Vまたは30Vで定電圧電解した後、瞬時に20Vに変えた。また、4wt%リン酸(25℃)では80Vまたは60Vから40Vに降下した。すなわち、電圧の降下割合を1/2と1/3の2通りに設定した。なお、リン酸での実験結果はシュウ酸とほぼ同じであったのでこの論文では電子顕微鏡観察結果のみを示した。

## 2.2 Pore-filling法<sup>10,11)</sup>

電解中に急に電圧を降下すると、電流はしばらく停滞した後徐々に回復するが、この過程の種々の時期に(図3.3.1, a~f)に試料を取り出して $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{H}_3\text{BO}_3 + 0.05\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (25℃) 中で $5\text{A}/\text{m}^2$  の微小電流で再アノード酸化し、電圧-時間曲線を得た。

皮膜を溶解しない中性溶液中で多孔質皮膜を再アノード酸化すると、皮膜/素地界面及び皮膜/溶液界面で新たな酸化物が生成される(図3.3.2)。すなわち、元のバリアー層はしだいに厚くなり、孔は埋められる。この時の電圧-時間曲線と皮膜構造との関連についてDekkerら<sup>10)</sup>は詳しく検討し、初めの電圧の立ち上がりはバリアー層の厚さに比例し、電圧上昇勾配は $m_1$  は皮膜のporosity  $\alpha$  と次のような関係にあることを報告した。

$$\alpha = (\beta \cdot T_{\text{Al}^{3+}}) / (1 - \beta \cdot T_{\text{O}^{2-}}) \dots\dots\dots (1)$$

ただし

$$\beta = m_2 / m_1$$

ここで、 $m_2$ は多孔性皮膜の孔が新たな酸化物で埋めつくされた後の電圧上昇勾配である。また $T_{\text{Al}^{3+}}$ 、 $T_{\text{O}^{2-}}$ はアルミニウムと酸素の見かけの輸率(皮膜/溶液、皮膜/素地界面での新たな酸化物の生成割合を示す)であり、この実験で用いたホウ酸-ホウ砂浴においてはそれぞれ0.4と0.6であることが高橋ら<sup>11)</sup>により求められている。この手法を用いて電流回復過程におけるバリアー層の厚さとporosityの変化を測定した。

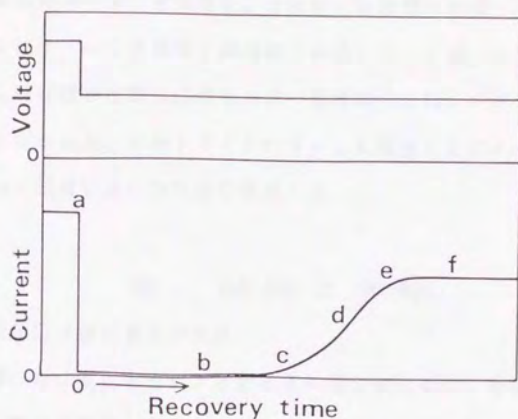
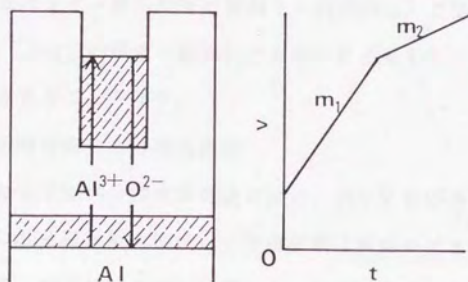


Fig.3.3.1 Schematic representation of the current recovery period after a sudden voltage drop.



$$\alpha = \frac{b \cdot T_{Al^{3+}}}{1 - b \cdot T_{O^{2-}}} \quad \left( \beta = \frac{m_2}{m_1} \right)$$

Fig.3.3.2 Schematic representation of "Pore-filling".



## 2. 3 電子顕微鏡による観察

皮膜の破断面にカーボン蒸着し、3%弗化水素酸に浸漬して遊離したレプリカをメッシュにすくって透過電子顕微鏡で観察した。皮膜/素地界面の観察には、リン酸クロム酸混液で皮膜を溶解した後の素地面の2段レプリカを用いた。また、試料を樹脂に埋め込み、ウルトラミクロトームに装着したダイヤモンドナイフにより20~50nmの超薄切片に切り出し観察した。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 電圧降下後の電流の変化

アノード酸化中に電圧を急に下げたときの電流変化の様子を図3.3.1にモデル的に示した。電流が回復し始めるのに要する時間は30V→20V(降下度1/3)で5分、40V→20V(降下度1/2)で85分であった。また定常値に回復するまでの時間はそれぞれ9分と105分であった。2段目の20Vでイオン電流が流れるために十分な電場強度が回復されるために溶解されなければならない1段目のバリアー層の厚さは、40Vでは30Vの場合の2倍であるが、溶解時間は17倍である。これは、40Vで生成したバリアー層が20Vの電場下(約1V/2nm)で溶解する場合と、30V→20V(約1V/1.5nm)の場合の電場強度の違いによるもので、電場によって溶解が大きく加速されることを示す。

### 3. 2 電子顕微鏡による構造観察

40Vあるいは30Vで10分間皮膜化成の後に、20Vに電圧降下して電流が完全回復してから更に20分間電解を続けたときの皮膜の断面レプリカTEM像を図3.3.3に示す。40V→20Vでは(図3.3.3a)、40Vで生成した皮膜の孔の内の幾つかから放射状に20Vの皮膜の孔が発達し、枝分かれコロニー構造が観察された。放射状に延びたセルは隣のコロニーのセルと接して成長を停止するが、中心部の孔は更に枝分かれしながら皮膜が成長する。この構造はクロム酸皮膜の枝分かれ構造と極めて類似している。30V→20Vの場合は(図3.3.3b)どの孔からも2

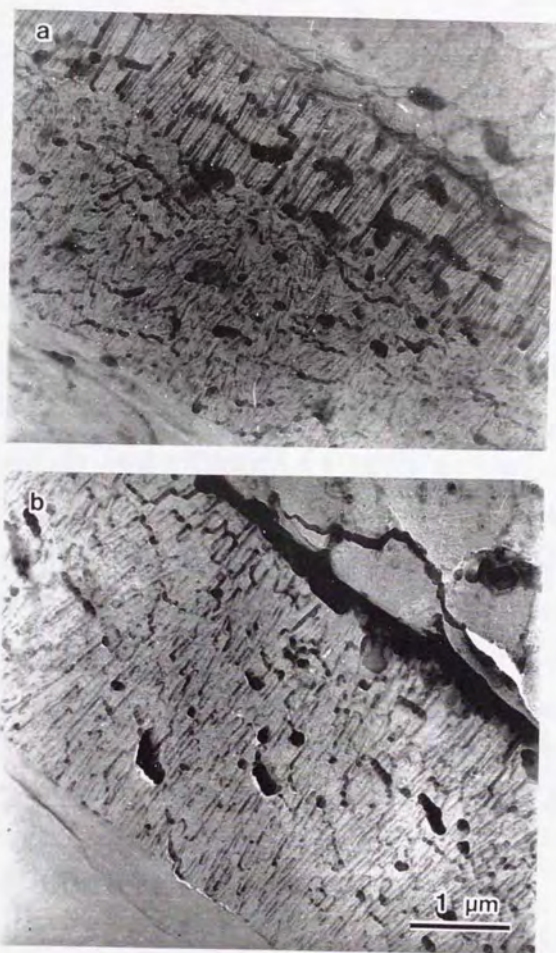


Fig.3.3.3 Electron micrographs of the section of anodic films formed in  $0.33 \text{ mol dm}^{-3}$  oxalic acid ( $30^\circ\text{C}$ ) during current recovery by sudden voltage drop from (a) 40 V to 20 V and (b) 30 V to 20 V.



段目の皮膜の孔の成長が起こり、皮膜表面にほぼ垂直に発達していた。

図3.3.4は電流回復期の皮膜のウルトラミクロトーム断面であり、40V電解皮膜の下に、局部的に20V電解皮膜が孔の連続的な枝分かれによって半球体状に成長し、皮膜／素地界面の面積が増大する様子が観察された。このような界面の凹凸によって皮膜は不透明灰白色の外観を呈する様になった。30V→20Vではセル構造の変化は均一であった(図3.3.4)。

リン酸皮膜の場合でもほぼ同様な電圧降下度による違いが観察された(図3.3.5)。ただし、リン酸皮膜では60V→40Vでも幾分かコロニーが見られた。両者の違いを皮膜／素地界面からみると、80V→40Vでは電流回復初期(図3.3.6a)に80V皮膜のセルの所々から40Vで生成した皮膜のセルのコロニーが現れ、時間の経過と共に成長した。電流がほぼ回復すると(図3.3.6c)セルは80Vの部分が40Vに対応した大きさにほぼ覆われると共に、コロニーによる大きな凹凸が生じた。60V→40Vでは(図3.3.7)セル径の変化はほぼ全面で起こった。

以上の観察結果から電圧の降下度1/2と1/3ではその後に成長する皮膜の構造が大きく変わることがわかった。電流回復に伴う構造変化についてO'Sullivanら<sup>4)</sup>はリン酸浴中でどの孔底からも新たな孔が成長すると報告し、一方高橋ら<sup>6,7)</sup>がシュウ酸中で局部的に発達する枝分かれコロニー構造を報告したが、両者の違いは彼らが実験に用いた電圧降下度が前者は約3/4(115V→85V)、後者が約1/2(38V→20V)であったためであることが明らかになった。

### 3.3 Pore-filling法を利用した皮膜構造変化の測定

電流回復過程でのバリアー層の溶解と新たな孔の発生と発達をさらに詳細に知るために、Pore-filling法による測定を行った。図3.3.1の電流-時間曲線に示したa～fの時点で、試料を取り出し再アノード酸化した際の電圧-時間変化を図3.3.8と9に示す。

40V→20Vの場合、電圧降下前の試料では(曲線a)電圧は38Vまでジャンプした後下に凸のカーブを描いた後直線的に上昇した。再アノード酸化時の電圧が





Fig.3.3.4 Electron micrographs of the ultramicrotomed sections of the anodic films during current recovery by sudden voltage drop from 40 V to 20 V.

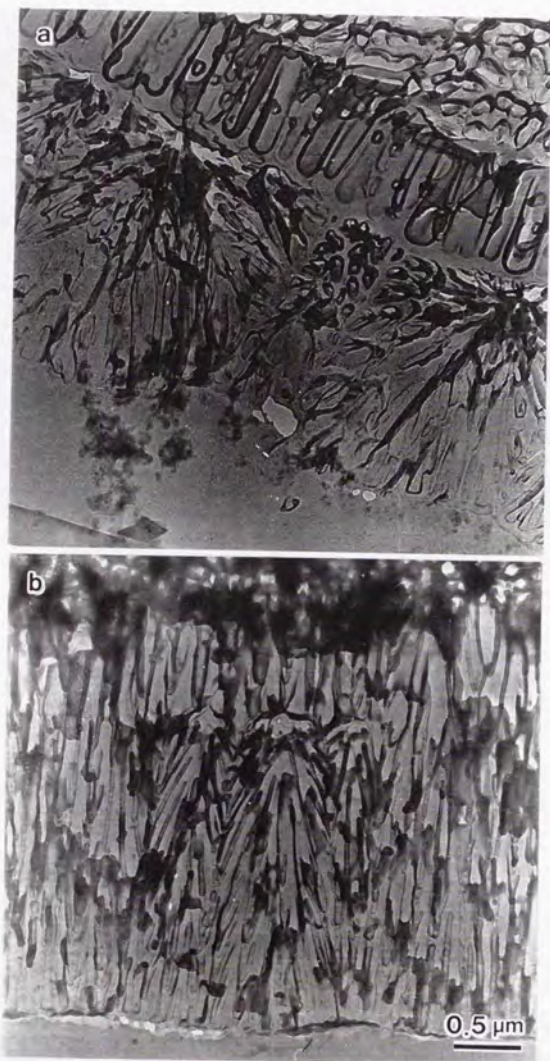


Fig.3.3.5 Electron micrographs of the sections of anodic films formed in  $0.4 \text{ mol dm}^{-3}$  phosphoric acid ( $25^\circ\text{C}$ ) during current recovery by sudden voltage drop from (a) 80 V to 40 V and (b) 60 V to 40 V.



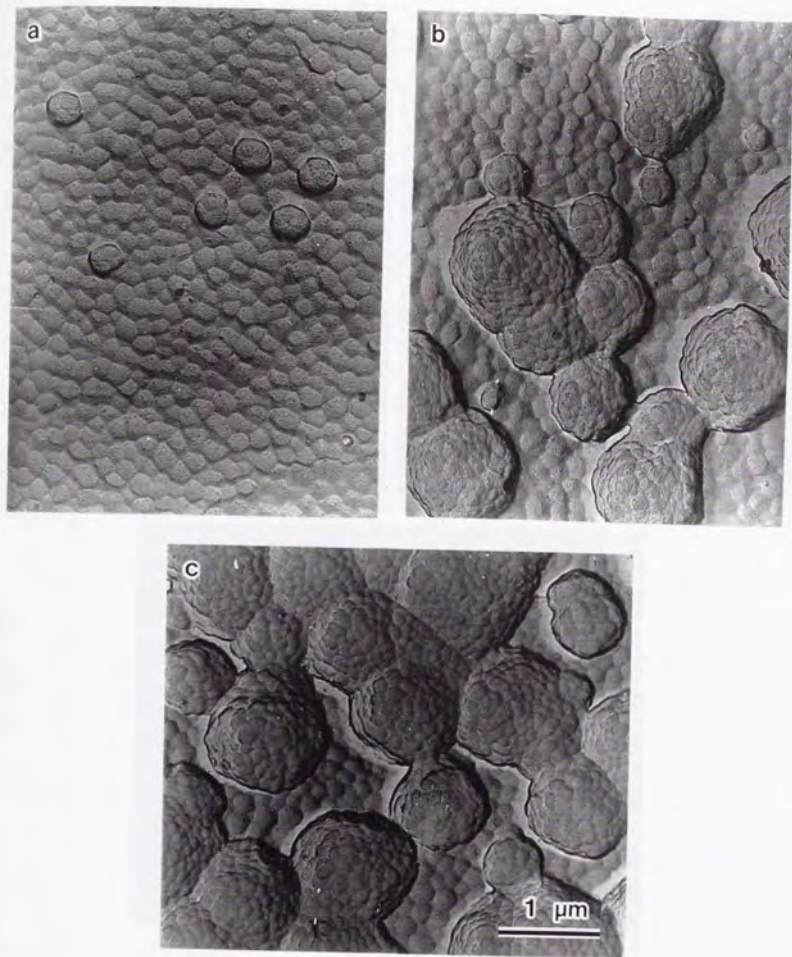


Fig.3.3.6 Electron micrographs of metal surfaces after the removal of films. The films were formed in  $0.4 \text{ mol dm}^{-3}$  phosphoric acid ( $25^\circ\text{C}$ ) after a sudden voltage drop from 80 V to 40 V at (a) the initial period, (b) the middle period and (c) the final period of current recovery.



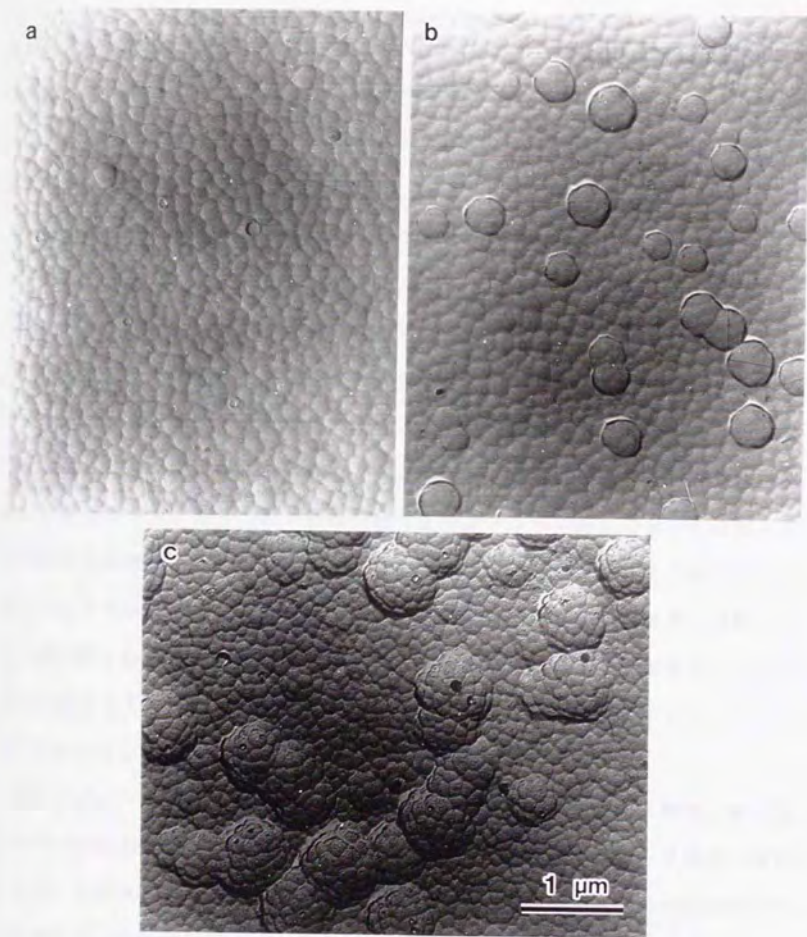


Fig.3.3.7 Electron micrographs of metal surfaces after the removal of films. The films were formed in  $0.4 \text{ mol dm}^{-3}$  phosphoric acid ( $25^\circ\text{C}$ ) after a sudden voltage drop from 60 V to 40 V at (a) the initial period, (b) the middle period and (c) the final period of current recovery.

初期に下に凸のカーブを描く理由は、半球体状のバリエー層の底が酸化物で埋まり平面化する間に電圧上昇が遅れるためであろう。直線部分の傾きは $1.40\text{ V/s}$ で、(1)式からporosityは0.1と求められる。電流の停滞期(b)にはバリエー層は溶解されるため立ち上がり電圧は減少し、孔壁も化学溶解されるのでporosityは増大して電圧上昇勾配は小さくなった。電流がわずかに流れ出すと(c)電圧ジャンプは $21\text{ V}$ となり、その後急な傾きで $28\text{ V}$ に上昇し、さらに緩やかに上昇した。これからバリエー層の一部が急激に溶解して電流が回復し始めることが示された。 $21\text{ V}$ から $28\text{ V}$ までの電圧上昇勾配から局部的に溶解されたバリエー層のporosityは(1)式から計算すると10%であった。電流回復が進むとジャンプ電圧は $19\text{ V}$ になった(d)。回復がさらに進むと(e)ジャンプ値は変わらないが電圧上昇勾配が極端に小さくなった。これは半球体状のコロニーの形成のために皮膜/素地界面面積が増大することを裏づけるものである。曲線b, c, dの傾きがほぼ同じであるのは $40\text{ V}$ の皮膜の孔壁の化学溶解がさほど進まない短時間の間にバリエー層と新たな皮膜の構造が大きく変化することを意味しよう。電流が完全に回復した時点(f)では勾配は再び大きくなり、定常的な $20\text{ V}$ 皮膜が成長していることを示した。

電圧のジャンプ値の変化からバリエー層の厚さの変化を見ると、電流の停滞期には均一に溶解されて薄くなるが、溶解が進んで電場が強くなると2段目の電圧に対応する厚さ近くまで急激に溶解されて電流が流れ始める。後の溶解はすべての孔底の均一な溶解ではなく、部分的溶解(微小孔の発生)である。そのためこの皮膜を再アノード酸化すると、まず微小孔が埋められた後に $40\text{ V}$ 皮膜の孔の充填に移る(曲線cの屈曲)のであろう。更に電流回復するとPore-fillingは $20\text{ V}$ で成長した皮膜部分に移り、屈曲は消える。

一方、 $30\text{ V} \rightarrow 20\text{ V}$ の場合は(図3.3.9)、電圧降下前のジャンプ電圧 $28\text{ V}$ に対して回復初期(c)には $18\text{ V}$ に急減少し、 $26\text{ V}$ まで直線的に上昇して屈曲した。降下度 $1/2$ の場合と同様に2段目の皮膜生成は微小孔の生成で始まる。さらに回復



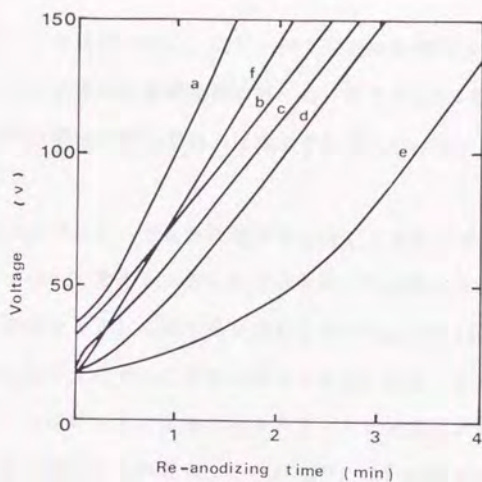


Fig.3.3.8 Voltage - time curves during re-anodizing in  $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_3\text{BO}_3 + 0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ( $25^\circ\text{C}$ ) at  $5 \text{ A / m}^2$ . Anodic films were formed after a sudden voltage drop from  $40 \text{ V}$  to  $20 \text{ V}$ ; (a) just after the drop (b) rest period (c) initial recovery period (d) middle period (e) final period and (f) complete recovery period as indicated in fig.3.3.1.

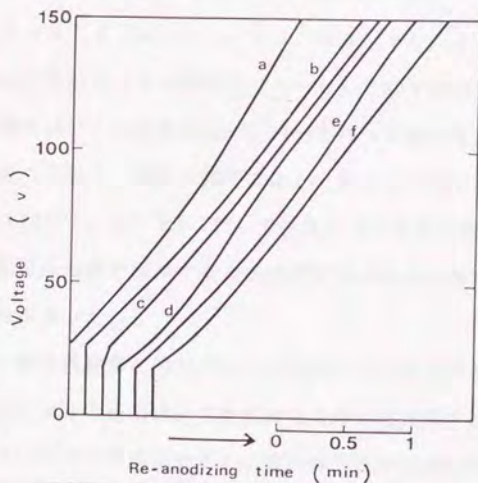


Fig.3.3.9 Voltage - time curves during re-anodizing in  $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_3\text{BO}_3 + 0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ( $25^\circ\text{C}$ ) at  $5 \text{ A / m}^2$ . Anodic films were formed after a sudden voltage drop from  $30 \text{ V}$  to  $20 \text{ V}$ ; (a) just after the drop (b) rest period (c) initial recovery period (d) middle period (e) final period and (f) complete recovery period as indicated in fig.3.3.1.



すると (d) この屈曲は消え, 50V~80V 付近に変極点が現れた。回復が進むと (e, f) この変極点は高電圧側に移った。降下度 1/3 では半球対セルコロニーによる界面面積の増加が無いため, 回復途中の著しい porosity の増加は見られなかった。

次に, 微小孔が発生して急激に電場が回復し, 電流が流れ始める時点のバリアー層の厚さについて考える。図 3.3.10 に微小孔が発生した皮膜のモデル図を示すが, この皮膜を長さ  $h$  の微小孔を埋めるまで Pore-filling すると, 斜線の部分に新たな酸化物が生成するこの時の厚さ  $a$  は図 3.3.8, 9 の曲線  $c$  の屈曲点の電圧に対応し,  $b$  がジャンプ電圧に対応する。ここで皮膜/素地, 皮膜/溶液界面での新たな酸化物の生成割合すなわち  $Al^{3+}$ ,  $O^{2-}$  の輸率を考慮すると, 微小孔の porosity  $\alpha'$  (曲線  $c$  の屈曲の傾きから求められる) と  $a$ ,  $b$ ,  $h$  の関係は次式のようになる。

$$0.4 / 0.6 = h \cdot \alpha' / (a - b - h)$$

$$\text{よって} \quad h = 0.4 (a - b) / (0.6 \alpha' + 0.4) \dots\dots\dots (2)$$

微小孔発生時点のバリアー層厚さ ( $b + h$ ) と 20V での定常的バリアー層厚さ (ジャンプ電圧 18V) の比は Pore-filling を行った際の電圧変化を使うことにより相対的に求められる。40V→20V では  $a = 28$ ,  $b = 19$  であり, 30V→20V では  $a = 26$ ,  $b = 18$  から,  $\alpha'$  を 0.1 として計算すると前者は約 1.5, 後者は 1.4 となった。従って電流の回復が開始するのは定常的なバリアー層厚さの 1.4~1.5 倍まで溶解した時点であった。

皮膜の電子顕微鏡観察と Pore-filling 法による測定結果をあわせて考えると, 電流回復現象における皮膜構造の変化はその時の電圧降下度によって図 3.3.11 に示した 2 つのモデルで説明できる。電圧降下度が 1/2 程度の場合, 皮膜を再アノード酸化すると新たな酸化物は図 3.3.11 a の実線 1→2 の様に孔を埋めて行くから図 3.3.8 の曲線  $e$  の電圧上昇勾配が著しく小さくなる事と対応する。一方, 1/3 程度以上の場合は, 皮膜を再アノード酸化すると図 3.3.11 b の実線 1→2 の

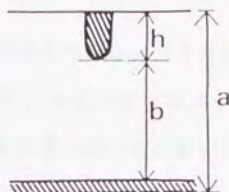


Fig.3.3.10 Change in the thickness of barrier layer during "pore-filling".  
 $h$  : Depth of defect (fine pore),  $b + h$  : Thickness of original barrier layer,  $a$  : Thickness of barrier layer after "pore-filling".

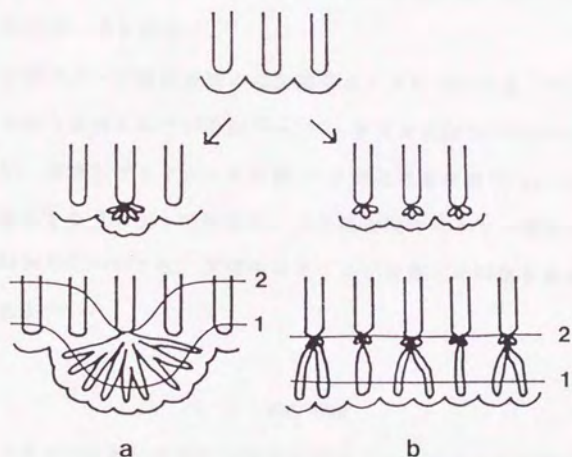


Fig.3.3.11 Schematic representation of the structural changes during current recovery period. (a) The ratio of the voltage drop  $\geq 1/2$  (b) The ratio of the voltage drop  $\geq 1/3$ .

方向で孔は埋められるが、2の部分(1段目の皮膜の孔底)はporosityが著しく小さいから、図3.3.9dで観察されたように電圧上昇勾配は立ち上がって変極点が現れる。

電圧の降下度により構造が変わる原因は、バリアー層の不均一な溶解挙動にあると考えられる。電圧降下度が1/2の場合は元のバリアー層は最終に厚さの50%まで溶解されるが、電場の急激な回復(微小孔の発生)は厚さが40%溶解した時点で起こる。一方、降下度が1/3では元の厚さの7%の溶解で微小孔が発生し、電場が回復する。降下度1/2の時、どの孔からも2段目の電圧に対応した数の孔が発生するならば、セルの大きさは電圧に比例するから1個の孔から4個の孔が発生するはずであるが、実際は所々の孔底からのみ生ずる。従ってバリアー層が、表面付近では均一に溶解が進行して薄くなるのに、中心に近づくとも不均一な溶解が起こると考えられる。すなわち、バリアー層の中心部は表面層に比べて局部的に溶解されるような不均一性を持つ。

アルミニウムのアノード酸化皮膜中の欠陥やボイドについては、バリアー型皮膜についてはかなり検討されているが<sup>12~14)</sup>、多孔質皮膜のバリアー層についての報告は少ない。著者らはエマタール皮膜<sup>15)</sup>や交流電解皮膜<sup>16)</sup>のバリアー層に欠陥が存在するのを見出しているが、多孔質皮膜のバリアー層中心部の不均一性と欠陥の関わりについては、皮膜中のアニオン分布との関連も含めて更に検討する必要がある。

#### 4. 結 論

アルミニウムアノード酸化皮膜の電流回復現象(生成電圧を急に降下した後の電流回復挙動)に伴う新たな孔の発生過程は、その電圧降下度によって決定されることが明らかになった。すなわち、電圧降下度が小さければ(1/3程度以下)どの孔底からも新たな電圧に対応したディメンションの孔が生成するが、降下度が大きくなると(1/2程度以上)、いくつかの孔底からのみ放射状に孔が発生して枝



分かれによる半球体コロニーとして成長する。この違いの原因はバリエー層の外層は均一に薄くなるのに対し、中心付近は優先的に溶解される様な不均一性を持ったためである。また、微小孔が発生して急激に電場が回復し、電流が流れ出すのは、元のバリエー層が2段目の電圧に対応した厚さの1.5倍程度に溶解された時であった。従ってこの時の電場強度が孔発生に必要な最小限な値である。

#### 文献

- 1) J.F.Murphy, C.E.Michelson; Proc.Conf.Anodizing Aluminum, Nottingham 1961 p.83(1962, Aluminum Development Association, London)
- 2) J.F.Murphy; Proc.Symp.Anodizing Aluminum, Birmingham, The aluminium Federation p.3 (1967)
- 3) J.P.O'Sullivan, G.C.Wood: Proc.Roy.Soc.London, A317,511(1970)
- 4) G.C.Wood, J.P.O'Sullivan, B.Vaszko; J.Electrochem.Soc., 115,618(1968)
- 5) J.W.Diggle, T.C.Downie, C.W.Golding; J.Electrochem.Soc., 116,737(1969)
- 6) 永山政一, 高橋英明; 日本金属学会会報, 12,449(1973)
- 7) H.Takahashi, M.Nagayama, H.Akahori, A.Kitahara; J.Electron Microscop.Japan, 22,149(1973)
- 8) 小野幸子, 千秋秀一, 佐藤敏彦; 金属表面技術, 26,456(1975)
- 9) 志村美知子; 色材, 45,76(1972)
- 10) A.Dekker, A.Middelhoff; J.Electrochem.Soc., 117,440(1970)
- 11) 永山政一, 高橋英明; 金属表面技術, 27,338(1976)
- 12) C.Crevecœur, H.J.de Wit; Extended Abstract 132, 27th Meeting of I.S.E., Zurich, 1976
- 13) R.S.Alwitt, C.K.Dyer; Electrochim.Acta, 23,355(1978)

14) K. Shimizu, S. Tajima, G. E. Thompson, G. C. Wood; *Electrochim. Acta*,  
25, 1481 (1980)

15) S. Ono, T. Sato; *Proceedings of INTERFINISH'80*, p. 287 (1980)

16) 小野幸子, 佐藤敏彦; *金属表面技術*, 32, 184 (1981)