

【論文】

アルミニウムの陽極酸化皮膜生成に関する基礎的研究

谷口 大祐*, 小林 繁夫**, 津留 壽昭**, 神田 勝美***, 大上 悟****

Fundamental study of Anodic Oxide Films of Aluminum

Daisuke TANIGUCHI, Shigeo KOBAYASHI, Toshiaki TSURU, Kathumi KANDA and Satoshi OUE

Mechanism of the formation of pores in the anodic oxide films on Al in sulfuric acid solution was studied by electron microscopic examination of the films in the stage of the increase of anode potential with anodizing time.

The thickness of the porous layer depends on factors such as electrolyzing time, anodizing voltage, and electrolyte temperature.

The thickness of porous oxidized film can be obtained accurately by measuring the cross section of film using a electron microscopic.

Key words; Anodic Oxide Film, Aluminum, Anodizing, SEM, porous film

1. 緒言

アルミニウムは大気中で表面に 20nm 程度の酸化アルミニウム(無定型 Al_2O_3)の皮膜を形成し, この酸化皮膜は自然酸化皮膜と呼ばれている。また, アルミニウムを硫酸, シュウ酸などの酸性溶液中でアノード酸化すると素地金属に垂直な無数の細孔持つ多孔質型の酸化皮膜を生成させることが可能である¹⁾。

この方法による皮膜成長は電解浴の組成に左右され, 5~100 μ m の緻密な酸化アルミニウム皮膜を得ることが可能であり, 耐食性, 着色性などに優れ, その信頼性も高いので, 建築, 電気, 車輛, 機械などの工業分野に広く利用されている。近年, アルミニウムバリアー型皮膜の物性や形状を見直し, さらに物理的, 化学的, 光学的, 磁氣的などの性質を利用しようという試みがなされている²⁾。ところで, 硫酸溶液中において生成する陽極酸化皮膜の構造は二重構造をなしているといわれ, Keller ら³⁾のモデルが一般に支持され

ている。この皮膜は六角状のセルによりなり, それぞれのセルの中心に星状の孔のある多孔質層と素地アルミニウムに接した孔のない緻密な酸化皮膜とからなっている。このような孔の生成過程については, 高橋ら⁴⁾の多くの研究によってかなり明らかになってきた。

本研究では, アルミニウムの陽極酸化皮膜をナノメータオーダーの微細孔をもつ膜として開発する一環として, 孔の生成挙動を電気化学的手法から検討したので報告する。

2. 実験方法

2-1 電極材料

供試材は, Table 1 に示した純アルミニウム系である JIS 1050 番および中程度の Mg を含有する JIS 5052 番 (Al-Mg 合金系)を使用した。前処理としては, アルミニウム板をエタノール中で超音波洗浄を行った後, 脱脂(トップアルクリーン 161), 水洗, エッチング(トップアルソフト 108), 水洗, 脱スマット(硝酸 250g/L)により酸化皮膜を除去し陽極酸化に供した。

* 九州産業大学 大学院 工学研究化

** 九州産業大学 工学部 物質生命学科

*** 旧(株)光洋金属防蝕

**** 九州大学 大学院 工学研究院

Table 1 アルミニウム試料の組成

種類 JIS呼称	化学成分(%)								
	Si	Fe	Cu	Mn	Cr	Zn	Ti	Mg	Al
1050	0.25	0.40	0.05	0.05	—	0.05	0.03	0.05	99.5以上
5052	0.25	0.40	0.10	0.10	0.15~0.35	0.10	—	2.2~2.8	残部

2-2 電解浴組成及び電解条件

電解浴には、市販特級の硫酸を濃度 175g/L に調整し、硫酸アルミニウムを金属 Al 換算で 1.0g/L になるように添加した。対極には、メッシュ状の Pt/Ti 板(15×30cm)を使用し、浴の液量は 1L とした。電解液の温度は、20℃とし、一定電圧下でスターラー攪拌しながら電解時間を変化させて陽極酸化処理を施した。なお、陽極酸化後の処理として沸騰水による封孔処理を行った。

2-3 陽極電位測定と電子顕微鏡観察

陽極電位の測定は定電圧法を用い、参照電極として Ag/AgCl 電極(0.1996V vs. NHE 25℃)を使用した。皮膜厚さの測定は、試料片をポリエステル系冷間樹脂に埋め込み研磨し、SEM により観察した。さらに、FE-SEM による微細構造観察も同時に行った。

2-4 示差熱分析と構造解析

定電圧 20V で 60min 陽極酸化処理した皮膜を粉砕し、セイコー電子社製の TG/DTA6300 を用い、昇温速度 10℃/min、測定範囲 25~1300(℃)でその熱的変化を調査した。また、その過程における構造変化を X 線回折法により調べた。

3. 結果および考察

3-1 アルミニウムの電位-pH 図及び重量の関係

Fig.1 にアルミニウムの電位-pH 図を示した。この図によれば、酸性水溶液中の Al は -1.8V 以下の電位では理論的には金属アルミニウムとして存在し、-1.8V 以上の電位領域ではアルミニウムイオン(Al^{3+})として存在することを示している。しかし、中性水溶液(pH=4~9)中の場合には、-2.0V より貴な電位のととき Al 上に酸化皮膜が形成される。さらに、アルカリ性溶液中ではアルミン酸イオン(AlO_2^-)として溶解するだけであり、酸

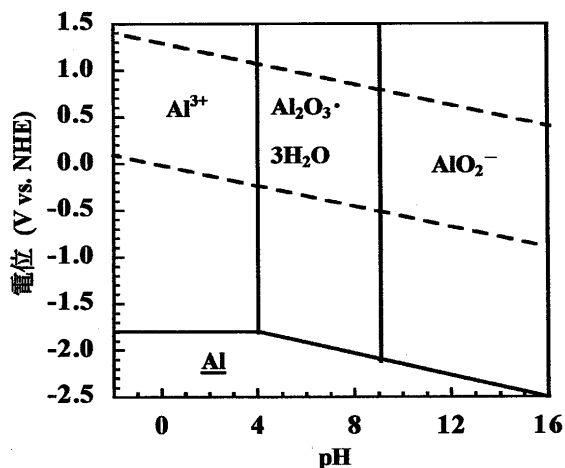


Fig.1 pH-電位図

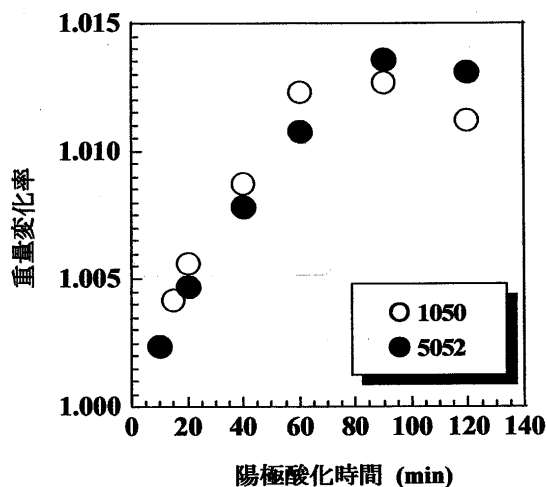


Fig.2 重量変化率と陽極酸化時間の関係

化皮膜は形成されない。

Fig.2 に陽極酸化時間と重量変化率の関係を示す。図からわかるように、陽極酸化時間 60 分までは酸化皮膜生成における重量変化率は直線的に増加した。このことは、皮膜溶解速度より酸化皮膜の生成速度が大きいため酸化皮膜の成長が起こることを意味する。また、90 分以上ではほぼ一定値を示しているのは皮膜が新しく生成された量と同じだけの皮膜が溶解しこれ以上皮膜が形成されないものと考えられる²⁾。

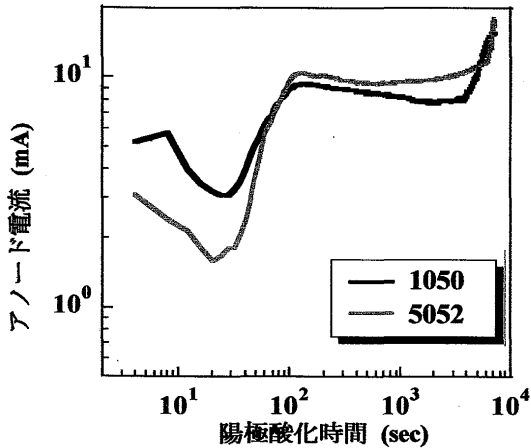


Fig.3 アノード電流と陽極酸化時間時間の関係

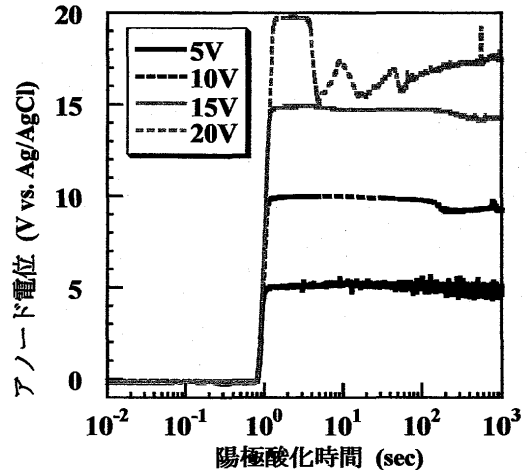


Fig.4 陽極酸化時間とアノード電位の関係

3-2 硫酸溶液中における電流・電位-時間曲線

硫酸溶液中においてアルミニウムを 10V 一定で電解した場合のアノード電流の経時変化を Fig.3 に示した。図からわかるように、電解の初期にアノード電流は急激に低下したのち上昇し、その後、ある時間一定電流を保ち、再び上昇する傾向を示した。電解時間 100 秒付近から一定電流を保つのは、皮膜の多孔質化の進行に起因するものであり、このような反応段階で細孔が形成されていくものと考えられる。

Fig.4 は、硫酸水溶液中において浴電圧一定で陽極酸化した際のアノード電位の変化を示したものである。図からわかるように、いずれも電解の初期段階において電位が急上昇し、その後一定値を示した。このときアノード電位の値はいずれも浴電圧とほぼ等しい値を示している。また、この際 10V 以下の浴電圧では酸素発生がほとんど認められないのに対して、高いアノード電位を示しているのは、Al の酸化皮膜生成(バリエー層)に起因する皮膜抵抗を含むものと考えられる。

3-3 SEM による皮膜観察

SEM 観察による陽極皮膜の断面写真を Fig.5 に示す。写真の左側は母地素材の Al, 右が生成した酸化皮膜である。皮膜の生成は時間とともに均一に厚みが増していることが確認できた。また、母地素材と比べて緻密な膜へと成長している。Fig.6 には、皮膜厚さと酸化時間の関係を示した。アルミニウム純度が高い 1050 番で

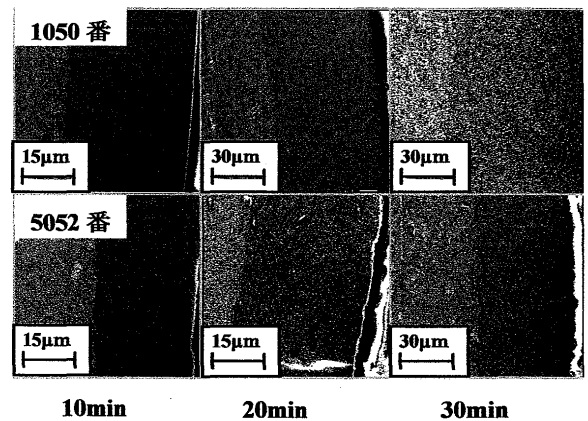


Fig.5 陽極酸化時間ごとの皮膜断面の SEM 像

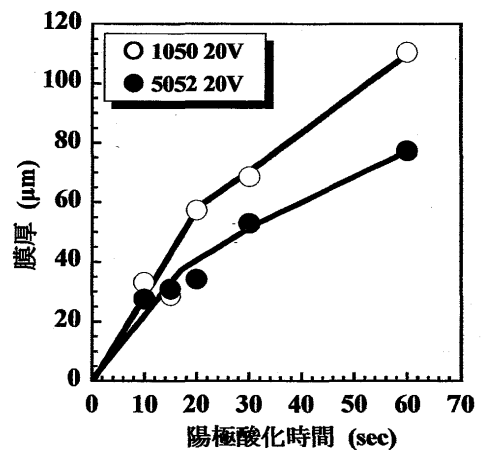


Fig.6 陽極酸化時間と膜厚の関係

は、酸化皮膜の成長は順調であり、ほぼ時間とともに直線的に生成している。それに対して、Al-Mg 合金系である 5052 番 Al は、純アルミニウム系である 1050 番 Al に比べて皮膜生成速度が小さいことがわかった。次に皮膜表面の多孔質層の確認を行った。

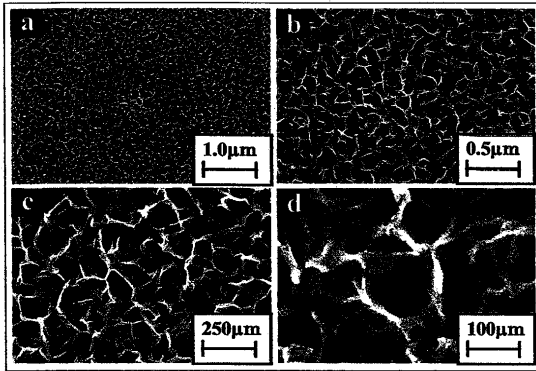


Fig.7 SEMによる六角細密構造の確認

Keller らは³⁾、陽極酸化皮膜を電子顕微鏡で観察した結果、Al 酸化皮膜の構造は六角柱の集合体であり、細孔間の距離は、2500~3000 Å程度と報告している。

Fig.7 に硫酸水溶液中で Al をアノード電解した際のアルミニウム上に生成した酸化皮膜の SEM 像を示した。ケラーモデルと同様に六角柱の集合体が観察され、また六角柱の中央に細孔が観察された。本実験ではおよそ 1200 Å の細孔間をもつ六角柱の集合体が観察された。

3-4 酸化皮膜の熱特性

Fig.8 に陽極酸化皮膜の示差熱分析(TG-DTA)の結果を示した。図の TG-DTA 曲線では、800°Cまで9%の重量減少、1000°Cで約22%の重量減少と吸熱を示した。TG 重量減少22%が $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の水含有理論量26%と比較的対応していることから2水和物が脱離したと考えられる。



また、1200°Cの重量減少は無水の酸化アルミニウムの生成に起因すると考えられる。したがって、各温度における熱分解生成物を X 線回折法により調べた。

300°C熱分解までは無定形の回折図を示したが、1000°Cの回折図には $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ が、1300°Cの回折図には $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が確認できたことから、上記 TG の高温領域における重量減少は水和物とは直接関係しないものと考えられる。また、森崎ら⁵⁾は無定形のアルミナ水和物の場合、550°C以下で脱水反応は完了し Al_2O_3 になることを述べている。したがって、900°C以降の高温領域での重量減少は水和物とは直接関係しない溶液中のアニ

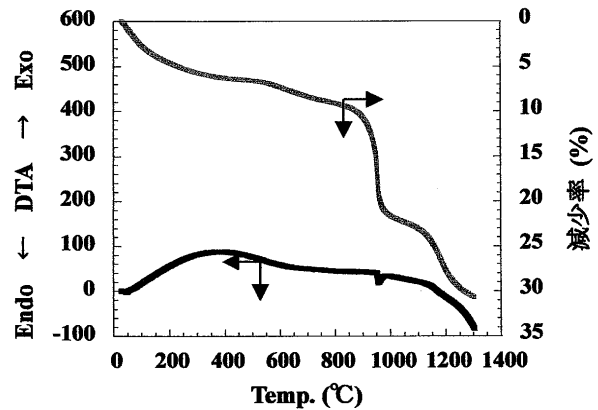


Fig.8 示差熱分析

オン成分(SO_4^{2-})によるものと考えられる。

4 結論

硫酸溶液における Al 陽極酸化皮膜の生成挙動について比較検討した結果、次の結論が得られた。

- 1) 酸化皮膜の生成は時間と共に均一に成長する。また、Al-Mg 合金系は純 Al 系に比べて皮膜生成速度が小さいことがわかった。

SEM 観察結果から 1200 Å の細孔間を持つ六角柱の集合体が観察された。

- 2) 陽極酸化皮膜の熱分析から水和物の脱離と思われる重量減少が認められたが、熱分解生成物の X 線回折図形に $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が認められたことから重量減少は水和物とは直接関係しないものと考えられる。

参考文献

- 1) 高橋英明,永山政一: 金属表面技術, vol.27,No.8, P338(1976)
- 2) 福田芳雄: 金属表面技術, vol.27, No.8, P22(1976)
- 3) F.keller, M.S.Hunter, D.L.Rodinson: J. Electrochem. Soc., 100, 411 (1953)
- 4) 甲田満, 高橋英明, 永山政一: 金属表面技術, vol.28, No.11, P584(1977)
- 5) 森崎重喜, 前野智和, 山室正明: 金属表面技術, vol.49, No.2, P87(1998)