水酸化ナトリウム系溶液を用いたマイクロアーク酸化による Al 基板表面への酸化アルミニウム薄膜の生成

高橋宣光・船坂秀典・清水紀夫

千葉工業大学工学部生命環境科学科, 275-0016 千葉県習志野市津田沼 2-17-1

Formation of Aluminium Oxide Film on Al Substrate by Micro-Arc-Technology in Electrolytic Solution of Sodium Hydroxide Systems

Norimitsu TAKAHASHI, Hidenori FUNASAKA and Tadao SHIMIZU

Life and Environmental Science, Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology, 2-17-1, Tsudanuma, Narashino-shi, Chiba 275-0016

The objective of this study was to form a polycrystalline oxide film on Al substrate using micro-arc-technology. According to the kind of electrolytic solution used micro-arc-processing was either possible or not. A crystallized Al_2O_3 film on the Al substrate was formed by micro-arc-processing in a NaOH electrolytic solution. But the discharge dispersion happened due to the condition of pretreatment on the Al substrate. This discharge dispersion did not occur in the mixed electrolytic solution of NaOH and Na_2SiO_3 , and a crystallized Al_2O_3 film was formed on the Al substrate when it stabilized. In addition, the film had a bilayer structure with the under-layer near the Al substrates made of the high-density principal component $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. The upper layer was made of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in the porous phase.

[Received February 1, 2005; Accepted April 21, 2005]

Key-words : Micro-arc, Surface processing, Electrolytic solution, Al_2O_3 film, Bilayer structure

1. 緒 言

アルミニウムは金属中、地球上最多の存在量を持ち軽く加工性に優れた代表的軽金属である。延展性に富み、はく(20 μm)にするとすべてのガスを透過しないなど優れた特徴も持つ。一方、硬さや耐摩耗性など機械的特性は他の実用的な金属に劣っている。これらの問題点を解決する手段として現在、各種のアルミニウム表面改質が行われている。代表的な方法として液相反応(陽極酸化やクロメートなど)や気相反応(PVDやCVDなど)を利用したものがある。しかしこれらの方法で得られる膜は薄く、アルミニウムが持つ機械的特性の欠点を解決するには不十分である。最近では高エネルギーを得ることのできるレーザーによりアルミニウム表面に厚膜を作製し表面改質を行う取り組みがなされている。しかしレーザーを使用するには装置が大きく、取り扱いが難しいなどの問題点がある。

そこで本研究では比較的高いエネルギーが簡単に得られ、装置や材料形状に制約されることの少ないマイクロアーク酸化法(以下MAO法と略記する)を用い、アルミニウムの持つ機械的欠点を解決するとともに、セラミックスとの複合化や膜機能の活用に適したアルミニウム材料を得ることができると考え、アルミニウム表面に結晶性の高い酸化膜を被覆することを目的とした。

バルブ金属をアノード電極とし電解溶液中で定電流を印加すると、ある電圧(絶縁破壊電圧)以上でアノード酸化皮膜に絶縁破壊が連続的に起こり、金属表面にマイクロアークが発生する。この絶縁破壊電圧以下(マイクロアークが発生していない状態)でアノード酸化皮膜を作製するのが陽極酸化である。高電圧を印加し、絶縁破壊後も定電流を流しマイクロアークを発生させ、金属表面にセラミックス膜を生成させるのがMAO法である。陽極酸化で得られる皮膜は薄膜で平滑であり、アルミニウム電解コンデンサ作製などに用いられている。陽極酸化については電解溶液と酸化膜構造の関係や酸化膜成長機構などについて多くの報告がある^{1)~23)}。また最近では酸化皮膜のポー

ラスな構造を応用し、フォトリソデバイスなどへの応用も検討されている^{24)~26)}。

これに対しMAO法の報告は少なく、多くは絶縁破壊の機構や絶縁破壊電圧に関するものである^{27)~33)}。MAO法で得られる酸化皮膜についてはYahalomとZahavi²⁹⁾がアノードにAl, Ta, Tiを用い、得られた酸化皮膜を電子顕微鏡観察や同定を行った報告がある。しかし、電解溶液と酸化皮膜の関係については十分な検討はされていない。Murakami³⁴⁾はアルミニウム合金をアノードとし、MAO法により水溶液中で強制的に酸素を供給しながらアルミニウム合金表面に皮膜を作製している。そしてこの皮膜がレーザアルミやレーザSiCと較べ十分な耐摩耗性を有していると報告している。しかし、皮膜の組成や電解溶液を始めとする皮膜作製条件については検討されていない。Gotoら³⁵⁾もMAO法でアルミニウム合金表面にセラミックスを被覆し、機械的特性を評価している。しかし使用した電解溶液の種類や得られた皮膜の状態や組成について示されていない。

このようにアルミニウムのMAO法に関する研究は不十分であり、特に基礎的な研究が報告されていない。そこで本報では電解溶液として水酸化ナトリウム溶液を基本とする系をもとに、MAO条件の酸化皮膜への影響を調べたので報告する。

2. 実 験

2.1 アルミニウム試験片

使用したアルミニウム試験片は純度99.57%、厚さ0.3 mmの工業用(JIS規格A 1050)のものから20×50 mmに切り出し、試験片とした。

2.2 試 薬

Na_2SiO_3 は富士化学製の粉末状のものをを用いた。それ以外の試薬はキシダ化学製の市販試薬を用いた。

2.3 試験方法

試験片のAl板をアセトン脱脂後、図1の拡大部に示すように $\phi 16$ mmに開口した絶縁フィルムでマスキングし露出部を電

Fig. 1. Schematic illustration of micro-arc-processing experiment device and the specimen on the anode side.

極とした。マイクロアーク処理（以下 MAO 処理と略記する）はビーカーに濃度調整した電解液を入れ、アノードにマスキングした Al 試験片を、カソードに高密度カーボンを極間距離 30 mm になるよう設置した。試験片に一定電流密度になるよう電流を流し、マイクロアーク（以下 MA と略記する）発生後も一定時間電流を流し続け、マスキング開口部の Al 試験片に皮膜を作製した。装置の概略を併せて図 1 に示す。

MA の発生は陽極酸化終了時に絶縁破壊の放電現象として観察できるので暗所にて目視により確認した。スイッチを入れてから MA 発生までの時間をマイクロアーク開始時間（以下 MAO 開始時間と略記する）とし、そのときの電圧をマイクロアーク開始電圧（以下 MAO 開始電圧と略記する）とした。またマイクロアーク処理時の電圧をマイクロアーク電圧（以下 MAO 処理電圧と略記する）とした。電圧の経時変化はレコーダーで記録した。

2.4 試験片の評価

得られた試験片は純水にて十分に洗浄後、乾燥し各種の評価を行った。表面観察は走査型電子顕微鏡（SEM；日本電子製、JSM-6300）を用い、試験片を切り出し金を真空蒸着した後、加速電圧 5 kV で行った。生成物の確認は X 線回折装置（XRD；理学電機製、RINT-1500）を用い Cu K α 線、管球加速電圧 40 kV、電流 200 mA で行い、皮膜の成分分析は X 線マイクロアナライザー（EPMA；日本電子製、JXA-8800）を用い、加速電圧 15 kV、電流 1.0×10^{-8} A で行った。試験片の評価はいずれも試験片に皮膜された状態で評価した。また、皮膜の膜厚は渦電流式膜厚計（ケット科学製、LH-200J）により任意の 10 箇所を測定し、その平均値を採用した。

3. 結果及び考察

3.1 電解溶液の違いによるマイクロアークの発生

予備実験として MAO 処理の可能な電解溶液の検索を行った。アルミニウムの陽極酸化で用いられる電解溶液を中心に 20 種類を選び、MAO 処理が可能か検討した。検討した電解溶液は H_2SO_4 、 Na_2SO_4 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 H_3PO_4 、 K_3PO_4 、 Na_3PO_4 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 NaOH 、 KOH 、 LiOH 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Li_2CO_3 、 LiF 、 Na_2SiO_3 、 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の 20 種類である。電解溶液濃度は $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 一定とした。ただし Na_2SiO_3 は溶解量の問題で $0.0125 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ で行った。MAO 処理条件は電流密度 $2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 一定、処理時間も 30 min 一定とした。

結果を表 1 に示す。表中○印は MAO 処理可能であった電解溶液、×印は MAO 処理が不可能であった電解溶液である。この結果より MAO 処理可能な電解溶液はアルカリ金属としては

Table 1. Solutions Used for Micro-Arc-Processing. There are Two Kinds of Electrolytic Solutions, One Uses the Micro-Arc-Treatment, while the Other does not

H_2SO_4	Na_2SO_4	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	H_3PO_4
×	×	×	×	×	×
K_3PO_4	Na_3PO_4	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	NaOH	KOH
×	×	○	○	○	○
LiOH	Na_2CO_3	K_2CO_3	Li_2CO_3	LiF	Na_2SiO_3
×	○	○	×	×	○
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$				
×	×

Fig. 2. Voltage-time curve by micro-arc-processing at $2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ in NaOH and $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ (mol: 1 mol) electrolytic solution of $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

ナトリウムとカリウムであり、これらのピロリン酸、水酸化物、炭酸塩、ケイ酸塩である。またこれらはいずれもアルカリ性溶液であった。しかし、アルカリ性溶液との条件だけで MAO 処理が可能でないことも分かった。更に MAO 処理可能であった電解溶液中、ピロリン酸系溶液、ケイ酸ナトリウム以外は試験片のアセトン脱脂処理後 30 min 以上乾燥しないと放電を起こさない場合があった。その原因については現段階では解明できていない。これらの結果及び実験しやすさなどから判断し、以下の実験においては NaOH と $\text{NaOH} - \text{Na}_2\text{SiO}_3$ 混合電解溶液について検討を進めることとした。

3.2 NaOH 電解溶液によるマイクロアーク酸化

電解溶液濃度が MAO 処理に及ぼす影響について調べた。電解溶液濃度を 0.0125 、 0.025 、 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の三種類とした。電流密度は予備実験と同様に $2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 一定、処理時間を 60 min 一定として実験を行った。電解溶液濃度 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ では MA が発生せず MAO 処理は不可能であった。図 2 に電解溶液濃度 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ での電圧経時変化を示す。図から分かるように電圧約 420 V 付近までは直線的に電圧が 90 s 以内に上昇した後、一定電圧になった。電圧が直線的に増加する範囲が MA 発生の起こらない陽極酸化領域であり、一定電圧の領域が MA の発生を伴う MAO 処理領域である。これらの現象は電解溶液濃度 $0.0125 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ でも同様であるが MAO 処理領域電圧が約 20 V 高かった。したがって、電解溶液濃度が低いほど MAO 処理領域電圧が高くなると考えられる。

図 3 にこの電解溶液濃度 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ での試験片の重量、皮膜厚さの経時変化を示す。どちらも同じ挙動を示した。このことより酸化により皮膜が成長していることが分かる。重量、膜厚共 MAO 処理時間 20 min 付近までは増加し、その後減少した。この MAO 処理時間に対応する表面の SEM 写真を図 4 に示す。処理時間 5 min (a) では絶縁破壊が起こったと思われる個

Fig. 3. Film thickness-time curve and mass gain-time curve by micro-arc-processing at $2\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ in NaOH electrolytic solution of $0.025\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Fig. 4. SEM photographs of surface of specimen by micro-arc-processing at $2\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ in NaOH electrolytic solution of $0.025\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ for (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 30 min and (d) 60 min.

所に孔が認められた。処理時間10 min(b)では表面層の上部が欠落し、その下にある粒子が確認できた。この状態は図3における重量、膜厚減少の初期段階に相当する。処理時間30 min(c)では中心に孔を持ち、孔周辺部が溶融した $5\mu\text{m}$ 程度の粒子が重なり連なり合ったような状態であった。処理時間60 min(d)ではさらに溶融が進み $10\mu\text{m}$ 程度の粒子に成長している。これよりMAO処理時間を長くすることにより放電孔を中心としたマイクロアークによる高熱で粒子の溶融と成長が起こることが分かった。

更に図3と図4(b)より重量と膜厚の減少は表面層の初期膜が消滅するためと推定できること、図3の処理時間20 min迄に比べ20 min以降の重量と膜厚曲線が乖離していることより減少領域で生成相の状態変化が推定される。そこで各処理時間での皮膜のXRDを行った。その結果、いずれも $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を主成分とする $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ との混合相であり、生成物の差は確認できなかった。しかし、初期膜がXRDで確認できなかったのは膜厚が薄いためか、非晶質であると考えられることから、水酸化アルミニウムの可能性が高いと考えた。

Fig. 5. Film thickness-time curve by micro-arc-processing at $2\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ in NaOH+ Na_2SiO_3 (1 mol: 1 mol) electrolytic solution of $0.025\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

以上の実験結果より、MAO処理によりアルミニウム基板上に結晶性酸化膜を作製することは可能であることが確認できた。

3.3 NaOHと Na_2SiO_3 の混合電解溶液による時間変化

NaOH電解溶液では初期過程において試験片により放電にいたらないものが存在した。一方、 Na_2SiO_3 電解溶液は試験片による放電の有無はないがMAO開始電圧がNaOH電解溶液に比べ約100 V高く、また溶解量に制限があるなどの問題点がある。そこで溶解量に制限の生じないNaOHと Na_2SiO_3 の組み合わせによる混合溶液を考えた。混合電解溶液として濃度 $0.025\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、NaOHと Na_2SiO_3 混合比を1 mol対1 molとし、電流密度 $2\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 一定でMAO処理を行った。

その結果、試験片による放電の有無はなくなった。電圧経時変化を図2に示した。NaOH電解溶液と同じ挙動を示した。ただMAが発生し始める図2中の拡大部の範囲では混合電解溶液は陽極酸化領域からMAO処理領域へ電圧の変動が少なく短時間で移行しているのに対し、NaOH電解溶液では電圧の変動を伴いながら移行している。この移行過程の差が試験片による放電の有無の原因と考える。よって、試験片による放電ばらつきをなくすのに Na_2SiO_3 添加は有効であるといえる。

図5に膜厚の経時変化を示す。初期段階では急激な増加がありその後5 min付近まで一定値となり、再度増加を示した。このことより Na_2SiO_3 はMAO処理において酸化膜を安定化させる作用があると考えられる。またこの再度膜厚増加に転じるMAO処理時間5 minから20 minでの膜厚成長速度を比較するとNaOH電解溶液に比べ、約1.5倍の速度であった。更に酸化膜形成過程は90 s付近までの陽極酸化過程、90 s～5 min付近までの過程、5 min以降の過程より成り立っており、各生成過程において生成物に差異がある可能性がある。

そこで、XRDにより経時変化における皮膜の同定を行った。結果を図6に示す。ただし処理時間75 sでは膜厚が薄いことよりAl基板のピークしか観測されなかった。MAO処理時間5～60 minの間では $2\theta=90^\circ$ までに、 19.4° 、 34.8° 、 37.6° 、 38.5° 、 39.8° 、 43.5° 、 44.8° 、 46.2° 、 46.6° 、 61.2° 、 65.2° 、 67.2° 、 78.2° 、 82.5° 付近にピークが観測できた。この内、 $2\theta=38.5^\circ$ 、 44.8° 、 65.2° 、 78.2° 、 82.5° 付近のピークは基板であるAlに帰属するものである。 $2\theta=19.4^\circ$ 、 37.6° 、 39.8° 、 46.2° 、 61.2° 、 67.2° 付近のピークは $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ のものである。 $2\theta=34.8^\circ$ 、 43.5° 、 46.6° 、 66.6° 付近のピークは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に帰属するものである。図から分かるように、処理時間の経過とともに $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ のピーク強度は増加した。このことより処理時間5～30 minでは $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を主成分とする $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ との混合相であることが分かった。また処理時間60 minでは γ -

Al_2O_3 のピークのみが観測された．このことより処理時間60 min では $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単独相であることが分かった．更に Al 基板のピークである $2\theta = 38.5^\circ$ 付近, 44.8° 付近の強度は処理時間経過とともに弱くなり処理時間60 min で消える．これと逆に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ のピークである $2\theta = 46.2^\circ$ 付近, 67.2° 付近のピーク強度が処理時間の経過とともに強くなった．このことは MAO 処理時間の経過とともに酸化膜が厚くなり, 酸化膜に占める $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の割合が増加することを示している．更に MAO 処理時間60 min の酸化皮膜の表面と断面を EPMA で観察したところ, Si の存在は確認できなかった．皮膜には Al と O が共存し, 基板界面付近では Al, O の濃度が高く, その上部は Al, O 濃度が低いことが確認できた．この EPMA 観察結果と XRD 結果より皮膜は二層構造を持ち, Al 基板面上に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 混合相からなる緻密膜が, その緻密膜上に多孔質 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜が存在していると考えられる．

Fig. 6. XRD patterns of specimen by micro-arc-processing at $2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ in $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ (1 mol: 1 mol) electrolytic solution of $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ for (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 30 min and (e) 60 min.

Fig. 7. SEM photographs of surface of specimen by micro-arc-processing at $2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ in $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ (1 mol: 1 mol) electrolytic solution of $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ for (a) 75 sec, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 30 min and (e) 60 min.

図 7 に各 MAO 処理時間における試験片の表面 SEM 写真を示す．処理時間75 s(a)では放電は起こらず, 陽極酸化のポーラス型皮膜と思われる $1 \mu\text{m}$ 以下の孔が多数存在した．表面は総じて平滑である．5 min (b)では凹凸ができはじめ, その周囲に $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子が存在する．10 min (c)ではさらに表面の凹凸が大きくなり, (b)で確認された凹凸が細長く連結して成長している．更に凹凸の中に $3 \mu\text{m}$ 程度の放電孔と考えられる凹みが存在した．30 min (d)ではさらに成長が進み溶岩状を呈するようになる．60 min (e)では放電孔と考えられる孔が明確に観察できた．孔の周辺は放電熱によると思われる熱により熔融した跡が認められる．その結果, 表面状態はやや平滑になっていた．この表面状態と図 4 (d)を比較すると Na_2SiO_3 を添加することにより酸化膜表面が平滑で整っていることが分かる．このことから Na_2SiO_3 添加は MAO 酸化膜を安定化するのに有効であると考えられる．

3.4 NaOH と Na_2SiO_3 の混合電解溶液による濃度変化

NaOH と Na_2SiO_3 のモル比を 1 対 1 に固定し, 電解溶液の濃度を $0.0125, 0.025, 0.05, 0.075 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ とし電流密度 $2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 一定で MAO 処理を行った． NaOH 電解溶液では濃度 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ では放電が起こらなかったが, Na_2SiO_3 添加電解溶液では濃度 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以上でも放電が認められた．ただ濃度 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ では MAO 処理時間30 min で, 濃度 $0.075 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ では20 min で試験片マスキングの端部が破壊しはじめたため, それ以後の処理は中止した．MAO 開始電圧, MAO 電圧は電解溶液濃度が高くなるに従い低くなる傾向を示した．MAO 開始電圧は電解溶液濃度 $0.0125, 0.025, 0.05, 0.075 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ でそれぞれ464, 432, 400, 376 V であり, MAO 処理20 min での MAO 電圧は502, 464, 448, 432 V であった．これらの傾向は絶縁破壊電圧が電解溶液の比抵抗や濃度に影響されることを示している．図 8 に膜厚の経時変化を示す．濃度が高いほど膜厚成長速度は速いが膜厚が再度増加に転じる MAO 処理時間5 min から20 min の濃度 $0.0125 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ と $0.075 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

dm^{-3} の膜成長速度を比較すると約1.1倍と大きな差は認められなかった。生成相はいずれも $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を主成分とする $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ との混合相であった。

3.5 NaOH と Na_2SiO_3 の混合電解溶液による電流密度変化

NaOH と Na_2SiO_3 のモル比 1 対 1、電解溶液濃度を $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ に固定し電流密度を $2, 4, 6 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ と変化させたときの電圧経時変化と膜厚経時変化を調べた。電流密度 $4 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ で MAO 処理時間 45 min 、 $6 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ では 30 min において試験片マスキングの端部が破壊しはじめたため、以降の処理を中止した。電流密度が大きくなるに従い MAO 開始電圧、MAO 電圧は高くなる傾向を示した。電流密度 $2, 4, 6 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ での MAO 開始電圧はそれぞれ $430, 442, 451 \text{ V}$ であり、処理時間 30 min 後の MAO 処理電圧は $472, 504, 528 \text{ V}$ であった。図 9 に膜厚の経時変化を示す。膜厚の経時変化は Na_2SiO_3 添加量が増えるに従い膜成長速度が速くなった。膜厚が再度増加に転じる MAO 処理時間 5 min から 20 min での膜厚成長速度を比較すると電流密度 $2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ に対し $4 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ で約2.7倍、 $6 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ で約3.4倍の速度で膜厚が成長していた。これは電流密度が高いことにより反応が促進するためと思われる。図10は MAO 処理時間 30 min 後の SEM 写真である。電流密度が大きくなるに従い粒子の熔融が進んでいる。これらの結果より電流密度は膜生成速度に影響を及ぼすことが分かる。

3.6 NaOH 電解溶液における Na_2SiO_3 添加量の影響

NaOH 電解溶液に対する Na_2SiO_3 添加量の影響を調べるため、表 2 に示した三種類の混合電解溶液を使用し、MAO 処理

を行った。MAO 処理は電流密度 $2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 一定とした。いずれも試験片による放電ばらつきはなかった。MAO 処理電圧は Na_2SiO_3 添加量が少ない電解溶液 B, C ではほぼ同じであったが添加量の多い電解溶液 A では約 20 V 高い値を示した。図11に膜厚経時変化を示す。膜厚の経時変化は Na_2SiO_3 添加量が増えるに従い膜成長速度が速くなった。膜厚が再度増加に転じる MAO 処理時間 5 min から 20 min の膜厚成長速度を比較すると Na_2SiO_3 添加量の少ない電解溶液 C は NaOH 電解溶液とはほぼ同じ膜厚成長速度を示した。 Na_2SiO_3 添加量が多くなるに従い電解溶液 B で NaOH 電解溶液の約1.5倍、電解溶液 A で約2倍の膜厚成長速度であった。処理時間 60 min での生成相は電解溶液 A, B は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単独相、電解溶液 C は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を主成分とする $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ との混合相であった。MAO 処理時間 60 min での Al 基板上の表面状態を SEM で観察した。 Na_2SiO_3 添加量の少ない電解溶液 C は NaOH 電解溶液と同じく放電孔と思われる孔を持ち、熔融により約 $10 \mu\text{m}$ 程度に粒子が成長し表面に凹凸を生じていた。電解溶液 B は図 7 で述べた。 Na_2SiO_3 の添加量

Fig. 9. Film thickness-time curve by micro-arc-processing at $2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ (◆), $4 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ (■) and $6 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ (▲) in NaOH + Na_2SiO_3 (1 mol: 1 mol) electrolytic solution of $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Fig. 8. Film thickness-time curve by micro-arc-processing at $2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ in NaOH + Na_2SiO_3 (1 mol: 1 mol) electrolytic solution of $0.0125 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (*), $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (▲), $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (■) and $0.075 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (◆).

Table 2. Mixed Ratio NaOH and Na_2SiO_3 in the Mixed Electrolytic Solution for Micro-Arc-Processing

Electrolytic solution kind	NaOH solution concentration	Na_2SiO_3 solution concentration	Mol ratio
Electrolytic solution A	$0.0125 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	1 : 2
Electrolytic solution B	$0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	1 : 1
Electrolytic solution C	$0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$0.0125 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	2 : 1

Fig. 10. SEM photographs of surface of specimen by micro-arc-processing at (a) $2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, (b) $4 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, (c) $6 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ in NaOH + Na_2SiO_3 (1 mol: 1 mol) electrolytic solution of $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ for 30 min .

Fig. 11. Film thickness-time curve by micro-arc-processing at $2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ in electrolytic solution of Table 2.

が最も多い電解溶液 A ではさらに粒子の溶融が進み、放電孔と考えられる孔が結合し始めていた。

これらの結果からも NaOH 電解溶液に Na_2SiO_3 を添加することは Al 基板上に Al_2O_3 膜を安定的に生成させるのに有効であることが確認できた。

4. 結 論

アルミニウム基板上に MAO 法により結晶性酸化膜を作製することを目的とし、NaOH 電解溶液への Na_2SiO_3 添加を中心に検討した。その結果以下のことが明らかとなった。

(1) MAO 法で Al 基板上に結晶性 Al_2O_3 膜を生成することが可能である。

(2) 電解溶液の種類により MAO 処理が可能な溶液と不可能な溶液が存在する。一般にアルカリ性溶液が MAO 処理可能であるが、アルカリ性だけで一義的に決まらない。

(3) NaOH 電解溶液に Na_2SiO_3 を添加すると安定的に Al 基板上に Al_2O_3 膜を生成することができる。

(4) NaOH と Na_2SiO_3 の混合電解溶液で得られる Al 基板上の酸化膜の厚さは電解溶液濃度、電流密度、 Na_2SiO_3 添加量に影響される。特に電流密度、 Na_2SiO_3 添加量の影響は大きい。

(5) NaOH と NaOH、 Na_2SiO_3 の混合電解溶液で得られる Al 基板上の酸化膜は二層構造を持ち、Al 基板側は緻密な $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を主体とする $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ との混合相、その皮膜の上に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単独の多孔質相が生成する。

謝 辞 本研究を実施するに当たり、ご助言を頂いたハルビン工業大学教授・姜 兆華氏に感謝致します。

References

- Hirochi, M. and Yoshimura, C., *J. Metal Finishing Soc.*, Vol. 33, pp. 206-211 (1982) [in Japanese].
- Okubo, K., Suyama, S. and Sakura, Y., *J. Surf. Finishing Soc. Japan*, Vol. 40, pp. 1366-1371 (1989) [in Japanese].
- Shimizu, K. and Kobayashi, K., *J. Surf. Finishing Soc. Japan*, Vol. 46, pp. 402-409 (1995) [in Japanese].
- Asoh, H., Ono, S., Hirose, T., Takatori, I. and Masuda, H., *Kogakuin Daigaku Kenkyu Hokoku*, Vol. 96, pp. 29-34 (2004) [in Japanese].
- Nagayama, M., *DENKI KAGAKU*, Vol. 53, pp. 862-868 (1985) [in Japanese].
- Habazaki, H., Shimizu, K., Skeldon, P., Thompson, G. E. and Wood, G. C., *J. Surf. Finishing Soc. Japan*, Vol. 49, pp. 854-859 (1998) [in Japanese].
- Habazaki, H., Shimizu, K., Skeldon, P., Thompson, G. E. and Wood, G. C., *J. Surf. Sci. Soc. Japan*, Vol. 19, pp. 772-780 (1998) [in Japanese].
- Ue, M., *J. Surf. Sci. Soc. Japan*, Vol. 19, pp. 781-789 (1998) [in Japanese].
- Ono, S., *J. Surf. Sci. Soc. Japan*, Vol. 19, pp. 790-798 (1998) [in Japanese].
- Morisaki, S., Ogawa, Y., Maeno, T., Yonezawa, C., Ito, Y. and Sawahata, H., *J. Surf. Finishing Soc. Japan*, Vol. 47, pp. 456-460 (1996) [in Japanese].
- Morisaki, S., Maeno, T. and Yamamuro, M., *J. Surf. Finishing Soc. Japan*, Vol. 49, pp. 205-208 (1998) [in Japanese].
- Shimada, H., Sakairi, M. and Takahashi, H., *J. Surf. Finishing Soc. Japan*, Vol. 53, pp. 40-47 (2002) [in Japanese].
- Ebihara, K., Takahashi, H. and Nagayama, M., *J. Metal Finishing Soc.*, Vol. 33, No. 4, pp. 156-164 (1982) [in Japanese].
- Takahashi, H., Dairaku, M. and Seo, M., *J. Surf. Finishing Soc. Japan*, Vol. 45, pp. 810-817 (1994) [in Japanese].
- Noguchi, H. and Yoshimura, C., *J. Surf. Finishing Soc. Japan*, Vol. 47, pp. 67-73 (1996) [in Japanese].
- Kobayashi, K., *J. Surf. Finishing Soc. Japan*, Vol. 40, pp. 1328-1333 (1989) [in Japanese].
- Kobayashi, K. and Shimizu, K., *Kei Kinzoku*, Vol. 38, pp. 91-95 (1988) [in Japanese].
- Baba, N., "Denkai Hou niyoru Sanka Himaku," Maki Shoten (1996) pp. 13-36 [in Japanese].
- Mita, I., Kodama, H. and Yamazaki, T., *J. Surf. Finishing Soc. Japan*, Vol. 43, pp. 794-797 (1992) [in Japanese].
- Mita, I. and Hukuda, K., *J. Surf. Finishing Soc. Japan*, Vol. 41, pp. 766-771 (1990) [in Japanese].
- Shimizu, K., Habazaki, H., Skeldon, P., Thompson, G. E. and Wood, G. C., *J. Surf. Finishing Soc. Japan*, Vol. 50, pp. 2-9 (1999) [in Japanese].
- Mizuki, I., Yamamoto, Y., Yoshino, T. and Baba, N., *J. Metal Finishing Soc.*, Vol. 38, pp. 561-563 (1987) [in Japanese].
- Ono, S., Osaka, T. and Masuko, N., *DENKI KAGAKU*, Vol. 64, pp. 819-824 (1996) [in Japanese].
- Tanigawa, G., Mizuki, I. and Morisaki, S., *J. Surf. Finishing Soc. Japan*, Vol. 55, No. 1, pp. 71-75 (2004) [in Japanese].
- Masuda, H., Yanagishita, T. and Nishio, K., *J. Surf. Sci. Soc. Japan*, Vol. 25, pp. 260-264 (2004) [in Japanese].
- Nakao, M., Oku, S., Tanaka, H., Yokoo, A., Tamamura, T. and Masuda, H., *Technical Report of the IEICE OPE*, Vol. 99, pp. 31-36 (1999) [in Japanese].
- Kato, M., Uchida, E. and Kudo, T., *J. Metal Finishing Soc.*, Vol. 35, pp. 475-479 (1984) [in Japanese].
- Fukuoka, K., Hibino, A. and Sasaki, S., *Sumitomo Light Metal Technical Reports*, Vol. 37, pp. 126-132 (1996) [in Japanese].
- Yahalon, J. and Zahavi, J., *Electrochimica Acta*, Vol. 15, pp. 1429-1435 (1970).
- Maejima, M., Saruwatari, K., Hirata, M., Itoh, H., Teramoto, K. and Kaneko, Y., *Fujikura Giho*, Vol. 96, pp. 49-53 (1999) [in Japanese].
- Sato, N., *Electrochimica Acta*, Vol. 16, pp. 1683-1692 (1971).
- Sato, M., *The Transactions of the Institute of Electrical Engineers of Japan, A, A Publication of Fundamentals and Materials Society*, Vol. 115, pp. 457-458 (1995) [in Japanese].
- Shimada, H., Sakairi, M. and Takahashi, H., *J. Surf. Finishing Soc. Japan*, Vol. 53, pp. 142-148 (2002) [in Japanese].
- Murakami, R., "Maikuroa-ku Sanka Hou niyoru Aruminium Gokin no Masatsu Mamou Tokusei no Koujou ni Kansuru Kenkyu," Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (2000-2001) [in Japanese].
- Goto, M., Mochizuki, S. and Nezu, K., *Gunma Kenritsu Sangyo Gijyutsu Senta Kenkyu Hokoku* (2003) pp. 47-51 [in Japanese].