リン酸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 Phosphate 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 an Al substrate in electrolytic solutions of sodium phosphate using micro-arc-technology, and to consider a mechanism for the formation of the oxide film by type of sodium phosphate. Micro-arc on the Al substrate did not occur in electrolytic solutions of Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 or NaH_2PO_4 , which were mono-sodium phosphate, preventing micro-arc-processing. However, micro-arc-processing was possible on the Al substrate and crystalline Al_2O_3 films were formed in electrolytic solutions of $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ and $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, which were poly phosphoric acid. Micro-arc may not have occurred in the mono-phosphoric acid electrolytic solutions because the resistance value of phosphoric acid radical impurities barrier layer is small in comparison with poly phosphoric acid sodium.

[Received March 28, 2005; Accepted July 21, 2005]

Key-words : Micro-arc, Electrolytic solution, Poly-phosphoric acid, Al_2O_3 film, Barrier layer

1. 緒 言

アルミニウムの欠点である機械的特性を改善するため表面改質の研究が盛んに行われている。現在行われている液相反応や気相反応を利用した表面改質は、いずれも得られる膜が薄く、機械的特性の欠点を改善するのは不十分である^{1)~3)}。そこで著者らは装置が簡単で安価であり、比較的高エネルギーを得られるマイクロアーク酸化法（以下 MAO 法と略記する）に着目し Al 基板表面に結晶性酸化膜を作製する研究を行っている。

バルブ金属をアノード電極とし電解液中で電圧を印加すると、アノード金属表面に平滑な酸化膜が形成され、印加時間に比例し直線的に電圧が増加する。この直線領域で酸化膜を形成する過程を陽極酸化という。更に電圧の印加を続けるとある電圧（絶縁破壊電圧）でマイクロアーク（以下 MA と略記する）が発生する。この絶縁破壊電圧以上の領域で金属に酸化膜を形成する処理を MAO 処理という。

陽極酸化については酸化膜成長機構^{4)~8)}、陽極酸化膜の絶縁破壊電圧^{9)~11)}、電解液と酸化膜^{12)~15)}、応用例^{16),17)}などについての報告が多数されている。しかし MAO 法についての研究は非常に少ない。Goto ら¹⁸⁾は酸化皮膜の機械的特性を主に報告をしており、MAO 法の電解液や酸化膜生成機構についての検討は行っていない。

前報¹⁹⁾において20種類の電解水溶液を用い、Al 基板表面への MAO 処理を行い、放電発生の有無を調べた。その結果、放電が可能であった電解水溶液は大別して二系統であった。一系統はアルカリ金属水酸化物系電解水溶液（ナトリウムとカリウムに限られる）であり、もう一系統はピロリン酸系電解水溶液であった。アルカリ金属水酸化物系電解水溶液を用いた MAO 処理については前報で報告した。そこで本報ではもう一系統であるピロリン酸系（ポリリン酸系）電解水溶液系について検討したので報告する。

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 試薬及び試験方法

実験に用いた試薬は $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ は関東化学製特級試薬, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ は関東化学製一級試薬を, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ はキシダ化学製特級試薬を用いた。

実験方法は試験片の Al 基板をアセトンで脱脂後、φ16 mm に開口した絶縁フィルムでマスキングし露出部を電極とした。リン酸ナトリウム系電解水溶液のうちモノリン酸として Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , Na_3PO_4 の3種類とポリリン酸として $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ の2種類、合計5種類について行った。濃度 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ に調整した。アノードにマスキングした Al 試験片、カソードに高密度カーボンを電極間距離30 mm になるように設置した。試験片に電流密度が $2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ になるよう電流を流し、MA 発生後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。MAO の有無は暗所にて目視により放電現象を確認することで判断した。装置の概略を図1に示す。スイッチを入れ MA 発生までを MAO 開始時間、そのときの電圧を MAO 開始電圧とした。また MAO 処理時の電圧を MAO 処理電圧とした。

2.3 試験片の評価

MAO 処理後、試験片は純水にて十分に洗浄、乾燥したのち各種評価を実施した。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、金を真空蒸着後、加速電圧5 kV で行った。生成相の同定は 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 で行った。試験片の評価はいずれも試

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

Table 1. Electrolytic Aqueous Solutions Used for Micro-Arc-Processing. And the Judgment Result that Micro-Arc-Oxidation (MAO) was Either Possible or Not

Electrolytic solution	pH	Micro-arc-oxidation	Note
Na_3PO_4	12.65	×	
Na_2HPO_4	9.85	×	In 200V, voltage is constant.
NaH_2PO_4	5.03	×	After that, voltage is descendant.
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	10.81	○	MAO starting voltage = 405V
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	9.18	○	MAO starting voltage = 400V

(concentration: $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, current density: $2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$)

験片に皮膜された状態で評価した。また、皮膜の厚さは渦電流式膜厚計 (ケット科学製, LH-200J) で任意の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 MAO 処理の溶液選択性

表1は実験結果及び実験後の電解水溶液の pH 値である。○印は MAO が認められた電解水溶液であり、×印は MAO が認められなかった電解水溶液である。モノリン酸ナトリウム3種類とも MAO 処理ができなかったのに対し、ポリリン酸ナトリウムは2種類とも MAO 処理が可能であった。この原因は表から分かるように pH 値ではなくリン酸イオン種の差であることが分かる。また NaOH 電解水溶液で観察された試験片の前処理条件の差による放電可否のばらつきも認められなく、安定した MAO 処理が可能であった。

図2に例として電解水溶液 Na_3PO_4 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ の3種類について MAO 処理を行ったときの処理時間と電圧の関係を示す。ポリリン酸系電解水溶液である $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ は処理開始初期には電圧はほぼ直線的に急激に上昇した。この直線部が陽極酸化である。更に処理時間が経過すると400 V 付近で MA の発生が始まり、電圧の増加量がそれまでより著しく小さくなる。このときの電圧が MA 開始電圧であり、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ が 405 V, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ が 400 V であった。MA 開始電圧以降の過程が MAO 処理過程である。 Na_3PO_4 は処理開始後25 s で 200 V 付近まで急激に電圧が上昇するが放電はなく、それ以降しばらくの間 200 V を維持した。処理時間10 min, 試験片のマスキングが破壊されてしまい実験を中止した。 Na_2HPO_4 及び NaH_2PO_4

Fig. 2. Voltage-time curve by micro-arc-processing at $2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ in Na_3PO_4 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ and $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ electrolytic aqueous solutions.

でも同じであった。したがってモノリン酸系電解水溶液では MAO 処理はできなかった。

3.2 MAO 処理表面の観察

図3に $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 電解水溶液による MAO 各処理時間における Al 試験片の表面 SEM 写真を示す。処理時間10 min までは表面に $1 \mu\text{m}$ 程度の粒子が存在し、30 min では粒子が連結し、 $1 \mu\text{m}$ 程度の孔が発生する。処理時間40 min では円形の中心が凹んだ円形溶融部が発生し始まる。処理時間がさらに進むと円形の中心に孔を持った円形溶融部が多数存在し、120 min では重なり合うようになった。この傾向は $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ でも同様であった。

3.3 MAO 処理による生成相

図4に $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 電解水溶液による MAO 各処理時間における Al 試片の XRD を示す。得られた皮膜は処理時間30 min までは $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ であるが、処理時間40 min 以降は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の回折強度はほぼ一定となり、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成が認められる。それ以後、処理時間とともに $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の回折強度は増大していく。このとき、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の回折強度がほぼ一定であることより、処理時間40 min 以降は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のみが生成しており、更に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の転移によるものではなく、直接的に生成していると考えられる。前報¹⁹⁾で報告した NaOH 又は NaOH- Na_2SiO_3 混合電解水溶液系では、MAO 処理初期に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が生成し、その一部が放電熱により $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に熱転移している。その結果、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を主体とした $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の共存する皮膜が生成していた。これに対しポリリン酸系では、MAO 処理初期に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が生成し、その後、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を経ることなく、直接生成している。これらのことより、電解水溶液の種類は MA 発生の有無だけでなく、反応機構にも影響していることが分かる。

3.4 膜厚の経時変化

図5及び図6に $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ と $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 電解水溶液を用いたときに得られる膜厚、重量の経時変化を示す。膜厚変化では両液とも処理時間10 min と 60 min で屈曲点が存在した。これと図3の SEM 写真から、10 min の屈曲点は $1 \mu\text{m}$ 程度の孔発生初期であり、60 min は円形溶融部が重なり合い始めた時期に対応する。また重量変化も屈曲点が存在し、前報で報告した NaOH に Na_2SiO_3 を添加した混合電解水溶液と同様であった。屈曲点

Fig. 3. SEM photographs of surface of specimen by micro-arc-processing at $2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ in $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ electrolytic aqueous solution of $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ for (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 30 min, (d) 40 min, (e) 50 min, (f) 60 min and (g) 120 min.

Fig. 4. XRD patterns of specimen by micro-arc-processing at $2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ in $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ electrolytic aqueous solution of $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ for (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 30 min, (e) 40 min, (f) 50 min, (g) 60 min and (h) 120 min.

Fig. 5. Film thickness-time curve and mass gain-time curve by micro-arc-processing at $2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ in $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ electrolytic aqueous solution of $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Fig. 6. Film thickness-time curve and mass gain-time curve by micro-arc-processing at $2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ in $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ electrolytic aqueous solution of $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

付近で生成相が異なると考えられるが、生成相が薄いか非晶質層よりできているため、XRDで確認することができなかった。処理時間10 min から60 min 間では両電解水溶液間で膜生成速度に差が認められた。Na₅P₃O₁₀ は Na₄P₂O₇ の約1.5倍の速度で成長した。これに対し、重量変化は両液ともほぼ同じであった。重量変化がAlの酸化によるものであるからNa₄P₂O₇ に比べNa₅P₃O₁₀ 電解水溶液による皮膜の密度は膜の多孔質性の尺度を単位重量増加当たりの膜厚増加率（膜厚増加/重量増加）と考えると、その値が大きくなることより、より多孔質であると考えられる。

3.5 リン酸基の違いと溶液温度の影響

リン酸基の異なる Na₃PO₄, Na₄P₂O₇, Na₅P₃O₁₀ の電解水溶液について比較するとモノリン酸塩である Na₃PO₄ は MA が発生せず、ポリリン酸塩である Na₄P₂O₇ と Na₅P₃O₁₀ は MA が発生した。またポリリン酸塩である Na₄P₂O₇ と Na₅P₃O₁₀ を比較すると後者は前者より膜厚成長速度が大きく、酸化能力も大きい。更に図7に Na₄P₂O₇ 電解水溶液の温度の違いによる処理時

Fig. 7. Voltage-time curve by micro-arc-processing at $2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ in $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ electrolytic aqueous solution of $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ at 10°C , 20°C , 40°C and 60°C .

間と電圧の関係を示した。電解水溶液温度が異なっても MAO 開始電圧はほぼ等しいが、電解水溶液温度が高いほど MAO 開始までの誘導時間が長かった。

これらの結果を MA 前の陽極酸化皮膜のモデルを基本として考察すると、電解水溶液での陽極酸化では皮膜中のイオン輸率の違いにより、水溶液中のアニオンが混入しない層と混入する層の二重構造をもったバリアー層が存在することが知られている⁹⁾。したがって、各リン酸ナトリウム電解水溶液では異なったアニオンであるリン酸基が混入したバリアー層が形成されていると考えられる。このアニオン混入バリアー層が MA 発生メカニズムに影響していると考えられる。 Na_3PO_4 電解水溶液の場合、 PO_4^{3-} イオンがバリアー層中に存在する。しかしこの場合、アニオン混入バリアー層の抵抗値が低いため、放電が起こらないと考えられる。これに対し、ポリリン酸塩では $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 又は $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ イオンがそれぞれ混入することとなり、これらのアニオン混入バリアー層の抵抗値が高いため、放電に至ったと考えられる。

更に $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ より $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ が酸化力が大きいのは、MA が始まりアニオン混入バリアー層が破壊され、 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 又は $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ イオンが解離し、キャリアーとしての O^{2-} イオンがバリアー層内に生成すると考えれば、 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ より $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ の方が O^{2-} イオン生成能力が高く、酸化力が大きくなる。つまり Al_2O_3 の生成能力も高いと考えられる。

また、図 7 に示したように電解水溶液温度が高いと MAO 開始までの誘導時間が長くなるのは、リン酸基の混入したバリアー層の溶解度が温度の影響を受けやすく、電解水溶液の温度が高いほど溶解度が大きく、一定の膜厚になるまでの時間が長くなるため、MAO 開始までの誘導時間の差になると考えている。

4. 結 論

リン酸ナトリウム系電解水溶液を用い、アルミニウム基板上に MAO 法により結晶性酸化膜を生成するとともに、リン酸ナトリウムの種類による結晶性酸化膜生成機構について考察した。

(1) Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 のモノリン酸電解水溶液

では MA が発生せず、MAO 処理はできなかった。

(2) ポリリン酸である $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ と $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 電解水溶液では、MAO 処理が可能であり結晶性 Al_2O_3 膜を生成することができた。初期生成物は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ であり、その後 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のみ生成する。

(3) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の転移によるものではなく、直接反応により生成する。このとき、放電熱の影響が大きい。

(4) ポリリン酸では、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ より $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ のほうが酸化力が高い。

(5) 電解水溶液種の影響は、MAO 反応の前段階である陽極酸化膜のアニオン混入バリアー層の生成と物性に主に現れる。

(6) MAO 反応の可否は、アニオン混入バリアー層の抵抗値の大小による。

References

- 1) Takahashi, H., Sakairi, M., Chu, S., Watanabe, K., Kikuchi, T., Miwa, K., Kato, Z. and Jonishi, S., *Kei Kinzoku*, Vol. 50, pp. 544-551 (2000) [in Japanese].
- 2) Nakata, K. and Tomida, S., *Kei Kinzoku*, Vol. 45, pp. 578-584 (1995) [in Japanese].
- 3) Nakata, K., *J. Japan Foundry Engineering Society*, Vol. 76, pp. 499-505 (2004) [in Japanese].
- 4) Ono, S., *J. Surf. Sci. Soc. Japan*, Vol. 19, pp. 790-798 (1998) [in Japanese].
- 5) 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].
- 6) Mita, I. and Shigemori, M., *J. Surf. Finishing Soc. Japan*, Vol. 46, pp. 960-963 (1995) [in Japanese].
- 7) Kobayashi, K., *J. Surf. Finishing Soc. Japan*, Vol. 40, pp. 1328-1333 (1989) [in Japanese].
- 8) Baba, N., "Denkai Hou niyoru Sanka Himaku," Maki Syoten (1996) pp. 16-38.
- 9) Kato, M., Uchida, E. and Kudo, T., *J. Metal Finishing Soc.*, Vol. 35, pp. 475-479 (1984) [in Japanese].
- 10) Fukuoka, K., Hibino, A. and Sasaki, S., *Sumitomo Light Metal Technical Reports*, Vol. 37, pp. 126-132 (1996) [in Japanese].
- 11) 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].
- 12) Shimada, H., Sakairi, M. and Takahashi, H., *J. Surf. Finishing Soc. Japan*, Vol. 53, pp. 134-141 (2002) [in Japanese].
- 13) Fujino, T., Okumura, K. and Noguchi, H., *Kei Kinzoku*, Vol. 47, pp. 500-505 (1997) [in Japanese].
- 14) Ito, S., Koizuka, K., Hirochi, M., Onaka, T., Matsunaga, H. and Haneda, T., *Siki Zai*, Vol. 61, pp. 599-605 (1988) [in Japanese].
- 15) Mizuki, I., Morisaki, S. and Baba, N., *J. Surf. Finishing Soc. Japan*, Vol. 43, pp. 221-224 (1992) [in Japanese].
- 16) Nakao, M., Oku, S., Tanaka, H., Yokoo, A., Tamamura, T. and Masuda, H., *Technical Report of IEICE. OPE*, Vol. 99, pp. 31-36 (1999) [in Japanese].
- 17) Masuda, H., Yanagishita, T. and Nishio, K., *J. Surf. Sci. Soc. Japan*, Vol. 25, pp. 260-264 (2004) [in Japanese].
- 18) Goto, M., Mochizuki, S. and Nedzu, K., *Reports of Gunma Industrial Technology Center*, pp. 47-51 (2003) [in Japanese].
- 19) Takahashi, N., Funasaka, H. and Shimizu, T., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 113, pp. 429-434 (2005) [in Japanese].