解説

アルミニウムの陽極酸化時の焼けの発生機構と
高速陽極酸化法

星野 重夫*

Mechanism of the occurrence of burning and
high speed anodizing methods of aluminum

Shigeo HOSHINO*

1. はじめに

アルミニウムの陽極酸化は電気化学反応であり、皮膜の生長速度は基本的にはファラデーの法則に従う。このため高速で酸化皮膜を生成させるには高い電流密度で処理すれば良いことになる。しかしながら、高電流密度による陽極酸化は“焼け”と呼ばれる電流の局所的な集中現象を引き起こし、素地を損傷する結果となる。したがって、高速陽極酸化とはいかに焼けを発生させずに高い電流密度で陽極酸化を行うかという技術ともいえる。

この焼け現象については古くから関心が持たれ、しゅう酸浴¹⁾や硫酸浴^{2),3)}、スルファミン酸浴⁴⁾をはじめマロン酸やマレイン酸、芳香族スルホン酸等の混酸浴系でも問題とされた^{5),6)}。近年になると硬質陽極酸化皮膜が注目され、数十 μm もの膜厚が要求されるに従い、高速陽極酸化法の開発が強く要望されるようになった。しかし、長い間焼けの発生機構が明らかにされていなかったために、高速法の開発は試行錯誤法で行われ、その結果、多くの方法が提案されるようになった。

著者らは焼けに関する一連の実験から、その発生条件⁷⁾を明らかにすると共に、焼けの発生機構⁸⁾を提案した。ここでは、焼けに対する考え方とそれに基づく各種高速酸化法の特徴、および著者らの考案した高速法^{9),10)}について述べる。

2. アルミニウムの高速陽極酸化と焼け現象

前述のように高電流密度での陽極酸化は焼け現象を引き起こす。この焼けについて福島ら^{10),11)}は硫酸浴を初めスルファミン浴¹¹⁾や各種有機酸浴について検討し、焼けは電解液のかくはんの弱い場所で発生することから試

片上の温度分布の不均一が一つの要因であることを見いだしている。また、しゅう酸法の開発者である鯨井、宮田らは焼けはしゅう酸が陽極に過剰に集積することによって起こり、交直重畳法で焼けが発生しないのは電位が逆転するごとに過剰のしゅう酸が電極から反撥されるためであるとしている¹⁾。一方、小泉ら^{12)~14)}は硫酸としゅう酸の混酸浴で実験を行い、焼けは電流密度の高いもののほど短い時間で発生することを見いだしている。そして焼けの直接的原因をバリアー層の絶縁破壊に求めている。水木ら¹⁵⁾もしゅう酸浴におけるエレクトロルミネッセンス (EL) の観察と焼け点における EL の変化から、焼けはバリアー層のブレイクダウン、すなわち絶縁破壊がその直接的原因と述べている。このような研究成果を参考にして著者ら⁷⁾はしゅう酸浴における焼けの発生条件について検討し次のような結果を得た。

2.1 焼けの発生条件

アルミニウムの陽極酸化時の焼けの発生条件を明確にするために図1のような装置を用いてしゅう酸の空気かくはん浴中におけるアルミニウム試片各部 (a, b, c) の温度変化と焼けの関係を調べた。図2はその結果の一例を示したものである。すなわち、電流密度 12.5 A/dm^2 で定電流陽極酸化すると浴電圧は時間と共に上昇し、焼け点ではわずかながら減少する。一方、試片の各点はジュール熱によって加熱されるために浴温より高くなるが、焼けははじめから最も温度上昇の大きい a 点に発生し、電流がこの点に集中したため、この部分の温度が急上昇し、他の部分は低下している。また、焼けの発生時間やその時の皮膜厚さは図3に示すように電流密度が高いもののほど短時間で薄い膜厚で発生することがわかる。また、焼けが発生した時の浴電圧も図4に示すように電

* 武蔵工業大学 (東京都)。Musashi Institute of Technology (Tokyo)。

受理日：昭和62年8月22日。

図1 焼けの発生と試片の温度を調べるための実験装置

浴 温 30°C
 浴 濃 度 20 g/l
 電流密度 12.5 A/dm²
 浴 電 圧 ---
 試験片温度 { a 点 ●
 b 点 ▲
 c 点 ■

図2 アルミニウムの陽極酸化時における試片各部の温度変化と浴電圧の時間的变化

解液濃度によってやや変化するが、電流密度ではそれほど変わらず、本実験では100~120 V の範囲であった。

以上の実験により、アルミニウム試片上の温度分布の

図3 しゅう酸浴における陽極酸化時の電流密度と焼け発生時間および皮膜厚さの関係

図4 しゅう酸浴における焼け発生時の浴電圧と電流密度の関係

不均一が焼けの原因と考えられたので、陽極酸化時における局部加熱の実験を行った。すなわち、電解時の任意の時間に試片中に埋め込んだニクロム線により局部加熱を行ったところ、電解初期にはいかなる条件においても局部加熱によって焼けは発生せず、電解後期すなわち、焼けが発生する時間に近づいてから加熱すると焼けが容易に発生した。さらに試片の温度と焼けの関係を調べるために図5のような装置を用いて試片の温度分布をできるだけ均一化して陽極酸化を行った。すなわち、試片にはアルミニウムパイプを用いその内部に水道水を十分に流して試片の温度上昇を抑えながら陽極酸化を行い、図6の結果を得た。図よりわかるように、浴電圧は電解初期に小さなピークを示した後、いずれの電流密度でも上昇を続け、浴電圧が140~160 V に達するとその後は急激に上昇し、280 V 前後でその表面から火花放電が発生、すなわち絶縁破壊 (Break down) 現象が起きた。この実験より焼けと絶縁破壊は別の現象であることが明らかとなった。

以上の実験結果より焼け発生に関する知見を整理する

図5 強制冷却法によるパイプ状アルミニウム試片の陽極酸化の実験装置

図6 内部冷却によるアルミニウムパイプ試片の定電流陽極酸化時の浴電圧の時間的变化

と次のようになる。

(a) 焼けは電解後ある時間が経過してから発生し、電流密度の高いものほど短時間、薄い膜厚で発生する。

(b) 焼けはかくはんの弱い場所、すなわちジュール熱による温度上昇度が最も高い所に発生する。

(c) 同一条件では焼けの発生する浴電圧が存在する。

(d) 局部加熱の実験で電解初期には焼けは発生しない。

(e) 試片を内部から均一に冷却した場合には焼けは発生せず、火花放電すなわち絶縁破壊が生じる。

これらの結果で、(b)、(e)は試片上の温度分布の不均一が焼けの直接的原因であることを示唆しているが、これのみでは(a)や(c)、(d)の実験結果を説明できない。ここで、焼けが電解後ある時間が経過してから発生するということは、焼け発生には陽極酸化皮膜の厚さが関与していることになる。

陽極酸化時の皮膜の効果としては断熱材としての保温効果と皮膜細孔を通しての各種イオンの物質移動が考えられる。皮膜の保温効果は前から多くの研究者によって指摘されてきたが永山ら¹⁶⁾の研究によってそれほど大きなものでないことが確かめられている。そこで、著者らはしゅう酸浴における陽極酸化時の皮膜細孔内物質移動について検討した。

2.2 しゅう酸浴におけるアルミニウム陽極酸化時の細孔内物質移動

しゅう酸浴でアルミニウムを陽極酸化すると、生成する酸化皮膜中に7~8%のしゅう酸が含まれることが知られている。このしゅう酸は細孔底のバリアー層で皮膜に組み込まれるので、このものの細孔底における物質収支を考える。

今、電流密度を i (A/cm²)、皮膜中へのしゅう酸の組み込みモル分率を β 、細孔の面積率を P とすればしゅう酸の細孔底の物質収支は次式で与えられる⁷⁾。

$$\frac{i\beta}{nFP} = D \frac{C_0 - C_b}{d} \quad (1)$$

ここで、 n は原子価、 F :ファラデー定数、 D :しゅう酸の拡散定数、 C_0 、 C_b :バルクおよび細孔底のしゅう酸濃度、 d :酸化皮膜の厚さである。

(1)式を変形して、 C_b および d で整理するとそれぞれ次のようになる。

$$C_b = C_0 - i\beta d / nFPD \quad (2)$$

$$d = nFPD (C_0 - C_b) / i\beta \quad (3)$$

(2)式から明らかにように定電流陽極酸化における皮膜細孔底におけるしゅう酸濃度は膜厚が増すと直線的に減少するので、やがては図6のように浴電圧の急上昇を引き起こすことになる。今、(3)式で細孔底のしゅう酸濃度 C_b がゼロに近づいた点($C_b \rightarrow 0$)で、焼け発生膜厚 d_b を仮定すれば(3)式は次のように書ける。

$$d_b = nFPDC_0 / i\beta \quad (4)$$

これは電流密度が高いものほど焼け発生時の膜厚が薄くなることを示し、図3の結果をよく説明している。

次に(4)式の関係をさらに詳細に検討する目的で図7のような液の強制流動方式を用いて焼け発生条件を調べた結果、図8が得られた。(4)式より d_b は C_0/i に比例するので図8の結果を横軸に C_0/i をとってプロットすると図9となり、(4)式の関係が定性的に証明される。

2.3 焼けの発生機構

前述のように定電流密度でアルミニウムを陽極酸化すると浴電圧が時間と共に上昇するのは細孔底におけるしゅう酸濃度が減少するためである。そこで浴電圧を一定とした時のしゅう酸濃度(C)と電流密度(i)の関係を調べたところ図10のような結果となり、両者の関係は次式で表わされることがわかった。

- ① アルミニウム試片 ⑦ 電源
 ② 鉛陰極 ⑧ ポンプ
 ③ 電解液の流れ方向 ⑨ 温度調節器
 ④ ガラス管 ⑩ 温度計
 ⑤ プラスチックキャップ ⑪ 導線
 ⑥ 絶縁パイプ

図7 電解液の強制流動方式によるアルミニウムの陽極酸化の実験装置

しゅう酸濃度と浴温

- $0.16 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ and 10°C
 △ $0.16 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ and 20°C
 □ $0.16 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ and 30°C
 ● $0.32 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ and 10°C
 ▲ $0.32 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ and 20°C
 ■ $0.32 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ and 30°C

図9 焼け発生時の皮膜厚さと C_0/i の関係

図8 定電流陽極酸化時の電流密度と焼け発生時間および焼け発生膜厚の関係

$$i = \alpha \sqrt{C} \quad (5)$$

ここで、 α は浴電圧で決まる定数である。次に上式を参考にして焼けの発生機構を考えてみよう。

しゅう酸浴中でアルミニウムを陽極酸化すると時間と共に膜厚は増加し、細孔底におけるしゅう酸濃度は(2)式に従って低下する。そして酸化皮膜が厚くなり、細孔

図10 定電圧におけるしゅう酸濃度と電流密度の関係

底のしゅう酸濃度が極度に低下した状態では浴電圧もかなり上昇する。ここで、試片の冷却状態によって焼けか、ブレイクダウン（絶縁破壊）現象へと進むことになる⁸⁾。

まず、試片の冷却が完全で、試片上の温度分布が均一な場合には細孔底のしゅう酸濃度は均一にどんどん減少していくので、もはや多孔質皮膜は生成せず、バリアー型皮膜の生成領域に入る。その結果、浴電圧は急上昇し、ついには火花放電、すなわちブレイクダウン（図6）が起こる。

一方、試片の冷却が不完全で、温度分布が不均一な場合には焼けが発生する。図2に示したように、通常の空気かくはん程度では電解初期から試片上に温度の不均一が現われる。この高温部ではしゅう酸の拡散定数がわず

かながら大きいので、他の部分よりわずかながら電流密度も高くなっている。そして膜厚が増加し細孔底のしゅう酸濃度が全体的に低下した状態において大きい変化が現われることになる。たとえば、細孔底のしゅう酸濃度が0.1~1 g/l程度にまで低下した状態ではわずかなしゅう酸濃度の変化が大きな電流密度の変化となる。このことは(5)式を微分した(6)式からも容易に理解できる。

$$di/dc = -\alpha/2\sqrt{C} \quad (6)$$

すなわち、上式はしゅう酸濃度の微小変化による電流の変化分はしゅう酸それ自身の濃度が低いほど大きくなることを意味している。

以上のように酸化皮膜が厚くなり、細孔底のしゅう酸濃度が極度に低下した状態では、わずかなしゅう酸濃度の変化が大きな電流分布の変化となるため、試片の高温部では他の部分よりしゅう酸の拡散量が多いのでその濃度が増し電流密度が増加する。電流の増加はこの部分の温度を高め、さらにしゅう酸の拡散量を増すので電流はさらに上昇する。このようにして局所的な電流の集中、すなわち焼けが発生することになる。低電流密度の陽極酸化で焼けが発生しないのは酸化皮膜が厚く生長しないので、細孔底のしゅう酸濃度がそれほど低くならないためである。

次に焼けの形態について考えてみよう。これには局所的に深く腐食されるものと、焼け部が茶褐色に燃え広がったようなものに分類されるが、これは焼け部における皮膜の生成効率によって説明できる。焼け部では高温、高電流密度での陽極酸化が行われていると考えられるので、皮膜の生成効率が悪ければ皮膜が厚くなり、やがて電流密度が減少する。しかし、その近傍は焼け部からの伝熱で加熱されて細孔底濃度が増加するので、この部分に電流の集中が移行し焼けは拡大する。一方、皮膜生成効率が低い場合には皮膜は厚くならないので焼けは一点に集中し、局所的に深く浸食することになる。図11はこれらの関係を模式的に示したものである。

2.4 硫酸浴による焼け現象

硫酸浴における焼け現象は基本的にはこれまで述べてきたしゅう酸浴と同じであるが、焼けの直接的原因となるイオン種が異なる。すなわち、しゅう酸浴ではしゅう酸イオンが陽極酸化の律速イオン種であったが、硫酸浴では細孔底から溶出するアルミニウムイオンが律速となっていることが実験的に確かめられている。

硫酸浴におけるアルミニウムの陽極酸化時の細孔内物質移動を Al^{3+} の細孔底における溶出量の実験式を用いて解析すると焼け発生膜厚 d_b は次式で与えられる。

$$d_b = \frac{nFPDC_b}{A\sqrt{i}} \quad (7)$$

ここで、 C_b は Al^{3+} の硫酸への飽和溶解度、 A は Al^{3+} の

図11 焼けの形態を説明するための模式図

溶出比から求まる実験値である。(7)式は実験的に求められた次の焼け発生曲線を満足させる。

$$d_b = B/\sqrt{i} \quad (8)$$

3. 各種高速陽極酸化法の原理とその特徴

アルミニウムを高い電流密度で陽極酸化すると一般にかたい皮膜が得られる。このため、高速陽極酸化法の開発は硬質陽極酸化法の開発と同じ方向にあり、その手法も同じようなものが多い。硬質陽極酸化では皮膜の硬度が第1の目的なので、高電流密度、低温、低濃度浴を用いるが、高速法では目的によっては高温、高濃度浴を使うこともある。

アルミニウムの高速陽極酸化法の開発は理論より実験が先行し、数多くの方法が試行錯誤法によって開発されている。これらの方法を電解液の種類、電源および電流の供給方法、被処理物の冷却方法に大別して分類すると表1のようになる。

電解液として¹⁸⁾は硫酸、しゅう酸、クロム酸、マロン酸、スルファミン酸およびこれらの混酸があり、近年アルカリ浴¹⁹⁾なども開発されているが、高速法の主流は硫

表1 アルミニウムの陽極酸化法の分類

1. 電解液
(1)硫酸法 (2)しゅう酸法 (3)クロム酸法 (4)スルファミン法 (5)マロン法 (6)混酸法 (7)アルカリ浴法 (8)その他
2. 電源および電流の供給法
定電流法 (2)定電圧法 (3)交流法 (4)交直重畳法 (5)PR法 (6)パルス法 (7)定電力法 (8)電流回復法 (9)多段電流法 (10)断続電解法 (11)電流増加法 (12)その他
3. 試片の冷却方法
(1)空気かくはん法 (2)電解液流動法 (3)噴流法 (4)スプレー法 (5)液中走行法 (6)アノード振動法 (7)プロペラかくはん法 (8)超音波法 (9)その他

酸、しゅう酸およびこれらの混酸浴であろう。一方、電源および電流の供給方法からみると定電流法が主流であるが、この方法は焼けが発生しやすいので表1に示したような種々の電解法が開発されたのである。これらの方法の特徴を前章の焼け発生機構から考察すると次のようになる。定電圧法と定電力法は電解時間と共に電流が減少していくので焼けが発生しにくい利点があり、交流法や交直重畳法、PR法は試片がカソードになった時に発生する水素ガスによる試片の冷却効果と細孔内物質移動の促進が考えられる。また、電流回復法²⁰⁾や断続電解法では電流休止中に試片の温度分布が均一化するので焼けが発生し難いものと考えられる。パルス電解の効果はCoating Ratioの良い高電流密度での電解が全体的な効率を高めているものと思われる。

次に試片の冷却方法であるが、これが高速陽極酸化法で最も重要なポイントとなる。前述のように焼けは試片上に酸化皮膜がある程度生成し、温度の不均一分布がある場合に発生するので、これを防止するにはなんらかの方法で温度分布を均一化しなければならない。表1にはそれらの代表的な方法を示したが、それぞれに一長一短があり、品物の形状や要求される皮膜の物性等を参考にその手法を選択するべきである。通常、広く用いられている空気かくはん浴については槽内におけるかくはん強度の分布²¹⁾が問題となるので、十分に注意しなければならない。

アルミニウム的高速陽極酸化は表1に示した電解液や電源、冷却方法の組み合わせで数多くの方法が可能となるが、処理すべきアルミニウムの材質と皮膜の仕様によって最適の方法が存在することになる。

4. 焼け発生曲線を利用した高速陽極酸化法

アルミニウムの陽極酸化時の焼け現象は酸化皮膜がある厚さに達した時に発生し、強力なかくはんで焼けを防止してもやがてバリアー層の絶縁破壊が起きる。このため、定電流法には膜厚に限度があり、高電流密度ほど薄くなるので、厚い皮膜を得るためには低い電流密度で長時間電解しなければならない。そこで著者ら^{9), 22)}は図12のような高速陽極酸化法を考案した。すなわち、電解初期には i_0 という高い電流密度で電解し、皮膜厚さが焼け発生曲線Bに近づいた後、この曲線に沿って電流を低減させるもので、この方法によれば焼けを発生させることなく最大速度で陽極酸化が可能となる。

この高速法における電流の時間的変化は硫酸浴およびしゅう酸浴における焼け発生曲線、 $d=B_s/\sqrt{i}$ (硫酸浴) $d=B_0/i$ (しゅう酸浴) を用いて理論的に導かれ、それぞれ次のように与えられている^{9), 22)}。

硫酸浴の場合

図12 焼け曲線を利用した高速陽極酸化法の原理

$$\left. \begin{aligned} 0 \leq t < t_0, \quad i &= i_0 \\ t &\geq t_0 \\ i &= i_0 [1 + 3kt_0^{3/2}(t - t_0)/SB]^{2/3} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

ただし、 $t_0 = SB/k_0^{3/2}$

しゅう酸浴の場合

$$\left. \begin{aligned} 0 \leq t < t_0, \quad i &= i_0 \\ t &\geq t_0 \\ i &= i_0 [1 + 2kt_0^2(t - t_0)/SB]^{1/2} \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

ただし、 $t_0 = SB/k_0^2$

ここで、 k : 皮膜生成定数、 i_0 : 初期電流密度、 t : 電解時間、 t_0 : 安電流電解時間、 B : 焼け定数、 S : 安全係数であり、 S の値は0~1の範囲であり数字が少ないほど焼けの危険性は少ないが、処理速度は遅くなる。

最近のコンピュータの発達では本高速法のような複雑な電流制御を容易にした。図13はその制御方式の一例を示したものであり、図14は硫酸浴で本高速法で陽極酸化を行った時の電流と皮膜厚さの時間的変化の一例である。種々の実験の結果、本法によれば焼けを発生させる

図13 焼け発生曲線を利用した高速陽極酸化法における電流制御装置

図14 硫酸浴による高速陽極酸化法の電流密度と皮膜厚さの時間的変化の例

ことなく高速で陽極酸化が可能で、得られた皮膜が硬質アルマイトに相当する硬さを有することがわかった²⁵⁾。紙面の都合上、本法の詳細な点は省略するので文献を参照されたい。

5. おわりに

以上、アルミニウム的高速陽極酸化について、その最大の問題点である焼け現象とその発生機構を中心にして各種高速酸化法の特徴などについて述べてきたが、紙面の都合で省略した部分が多く、理解しにくい点があるかと思う。それらの点については他の成書^{23), 24)}や文献等を参照して頂ければ幸いである。また、本稿ではアルミニウムの材質による問題については触れなかったが、シルミン系ダイカストのように焼けやすい材料もある²⁵⁾ことから、材質面からの検討も必要である。

参考文献

1) 瀬藤, 宮田: 理化学研究所彙報, **11** (1932), 317.

- 2) R. C. Spooner: *J. Electrochem. Soc.*, **102** (1955), 156.
- 3) A. E. Hultquist: *ibid*, **111** (1964), 1302.
- 4) 福島敏郎: 金属表面技術, **11** (1960), 136.
- 5) J. M. Kapc: *Electroplating and Metal Finish*, **19** (1961), 407.
- 6) 福島, 福田, 伊藤, 三好: 金属表面技術, **25** (1974), 537.
- 7) 今村, 星野, 松本: 金属表面技術, **28** (1977), 101.
- 8) 星野, 今村, 松本, 小島: *ibid*, **28** (1977), 167.
- 9) S. Hoshino, S. Matsumoto, T. Imamura and K. Kojima: *Proceedings of InterFinish*, '80 (Kyoto), p. 263 (1980).
- 10) 福島, 伊藤: 金属表面技術, **19** (1968), 188.
- 11) 福島, 福田, 伊藤, 清水: *ibid*, **25** (1974), 542.
- 12) 小泉, 上田: 金属表面技術, **22** (1971), 22.
- 13) 小泉, 上田: *ibid*, **25** (1974), 452.
- 14) 小泉, 上田: *ibid*, **26** (1975), 38.
- 15) 水木, 馬場, 田島: 金属表面技術, **28** (1977), 30.
- 16) 永山, 田村: 電気化学, **36** (1968), 499.
- 17) International Critical Table, Vol. 5, p. 69 (1929, McGraw Hill).
- 18) S. Wernick and R. Pinner: *The Surface Treatment and Finishing of Al and its Alloys*, p. 249 (1959, Robert Praper LTD).
- 19) 吉村, 広地, 岩佐: 金属表面技術, **27** (1976), 581.
- 20) 横山: 金属表面技術, **28** (1977), 314.
- 21) 星野: 実務表面技術, **32** (1985), 174.
- 22) 星野, 今村, 松本: 金属表面技術, **34** (1984), 283.
- 23) 金属表面技術協会編: 金属表面技術便覧, p. 707 (1970, 日刊工業新聞社).
- 24) 金属表面技術協会編: 陽極酸化 (1969, 朝倉書店).
- 25) S. Hoshino and S. Matumoto: *Proceedings of Sur/Fin '87 session H* (1987, Chicago).