研究論文

Pore-filling 法により検討したアルミニウム多孔質 アノード酸化皮膜のバリアー層の溶解挙動

小野 幸子*・増子 昇*

Dissolution behavior of the barrier layer of porous anodic films
formed on aluminum studied by pore-filling technique

Sachiko ONO* and Noboru MASUKO*

Dissolution behavior of the barrier layer of porous anodic films formed on aluminum after immersion in sulfuric acid has been studied using re-anodizing (pore-filling) technique. The higher a forming voltage is, the higher the dissolution rate of a film. The barrier layer of films formed in phosphoric acid was divided into three layers according as dissolution rate and was dissolved most rapidly in a middle layer. The defects were detected after the dissolution of an outer layer as fine pores which passed through the barrier layer. The volume of the defects increased with increasing forming voltage. In films formed in oxalic acid, however, no such defects as above but thickness unevenness were detected in the middle of the barrier layer which was divided into two layers. The dissolution rates of inner layers of films formed in two electrolytes at different voltages were low and almost same. The dissolution rate is suggested to depend on both contents of incorporated anions and defects.

Keywords: aluminum, anodic film, defect, dissolution behavior, re-anodizing

(Received February 4, 1993)

1. 緒 言

シリンダ状の孔を持つアルミニウムの多孔質アノード酸化皮膜を酸溶液中に浸漬して化学溶解するときの溶解挙動については、Nagayama ら^{1),2)}による“Pore-widening mechanism”が広く認められている。これはセル壁とバリアー層は皮膜厚さによらずどの部分でも均等に溶解され孔が拡大していくというものである。セル壁やバリアー層の溶解は、その後の検討で深さ方向で溶解速度が異なり、セル壁の中心部で最大になる³⁾。このとき、溶解はどの場所でも（二次元的に）均一に進行すると仮定された。

しかし著者ら⁴⁾はアノード酸化中に急に電圧を下げた後の電流の回復時の皮膜構造の変化を検討し、バリアー層の中心部では溶解が二次元的に不均一になることを明

らかにした。また、比較的高い電圧で生成した多孔質皮膜の断面を電子顕微鏡で観察していると、セル壁中にしばしば微小な孔（ポイド）が認められることを指摘してきたが⁵⁾、最近、球形や細長いポイド（欠陥）がセルの三重接合点を起点として生成することがわかった^{6)~8)}。セル壁はバリアー層の解け残りが押上げられたものであるから、これらの欠陥はバリアー層で生成されたはずである。多孔質皮膜のバリアー層は、通常緻密で完全なものとして扱われ、その不完全性や欠陥に関してはバリアー型皮膜の場合ほど関心を払われておらず、研究も少なかった。しかし欠陥は電解着色での不均一着色の原因にもなり得る。更に、近年活性化した多孔質アノード酸化皮膜の機能的応用においては、より精密で完全性の高い構造が求められるようになった⁹⁾。したがってバリアー層の不均一性の実態を明らかにすることは実用上からも

* 東京大学生産技術研究所（東京都）。Institute of Industrial Science, The University of Tokyo (Minato-ku, Tokyo).

重要な課題であろう。

バリアー層の不均一構造は電解液の種類と電解条件に依存し、更に素地中の不純物に影響されると考えられる。本論文は、高純度アルミニウム上に生成するアノード酸化皮膜のバリアー層の性質が、電解液と電解条件によってどのように異なるかを明らかにすることを目的とした。種々の電解条件で生成したバリアー層の性質を評価するために、その溶解挙動を電気化学的計測法である Pore-filling 法^{10)~12)}と電子顕微鏡による観察とによって検討したが、後者については続報¹³⁾に述べる。

2. 実験方法

純度99.99%のアルミニウム板(表面積10 cm²)を5 mass% NaOH 水溶液(70°C)で脱脂し、30 mass% HNO₃ 水溶液で中和後、水洗して試料とした。アノード酸化は0.3 mol·dm⁻³ しょう酸水溶液(30°C)および0.4 mol·dm⁻³ りん酸水溶液(25°C)の2種の多孔質型皮膜生成電解液を用い、所定の電圧で5分間定電圧電解した。生成した皮膜は2 mol·dm⁻³ 硫酸(50°C)に浸漬し種々の時間溶解した後、試料を取出して0.5 mol·dm⁻³ H₃BO₃+0.05 mol·dm⁻³ Na₂B₄O₇(20°C)中で1 A/m²の微小電流で再アノード酸化した。この電解液は酸化物をほとんど溶解しないから、このときの電圧の経時変化から皮膜のバリアー層の厚さと構造の変化が測定できる(Pore-filling 法)。すなわち、初めの電圧のジャンプ値 V_j がバリアー層の厚さに比例し、その後の電圧上昇勾配 m_1 が皮膜のポロシティに相関する。Pore-filling 法は一般には多孔質層のポロシティ α を求めるもので、 α と電圧上昇勾配 m_1 および孔のない場合の電圧上昇勾配 m_2 の関係は、

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

ただし

$$\beta = m_2 / m_1$$

である。実験に用いたほう酸-ほう酸ナトリウム電解液での $T_{Al^{3+}}$ (Al^{3+} の輸率) および $T_{O^{2-}}$ (O^{2-} の輸率) は、それぞれ0.6と0.4であることが高橋ら¹⁴⁾によって求められている。本実験では微小な欠陥のポロシティを求めるため1 A/m²で再アノード酸化を行ったがそのときの m_2 (平滑な裸の素地をアノード酸化した時の電圧上昇勾配)の実測値は0.04 V/sであった。微小電流を流したとき新たに生成する酸化物は初めにあった多孔質皮膜の隙間を埋めながら成長するから、このときの電圧の変化は元の皮膜の形態を反映した結果である。本論文では、再アノード酸化における電圧の経時変化からバリアー層の形態を推定し、また(1)式をバリアー層中の微細孔(欠陥)のポロシティ α' を求めるのに適用した(Fig. 2 参照)。

Fig. 1 Voltage-time curves during re-anodizing at 1 A/m² in 0.5 mol·dm⁻³ boric acid + 0.05 mol·dm⁻³ sodium tetra-borate (20°C). Anodic films were formed in 0.4 mol·dm⁻³ phosphoric acid (25°C) at 80 V for 5 min and dissolved in 2 mol·dm⁻³ sulfuric acid (50°C) for (a) 0 min, (b) 10 min, (c) 20 min, (d) 30 min, (e) 40 min, (f) 50 min, (g) 60 min, (h) 70 min, (i) 80 min, (j) 90 min, (k) 100 min, (l) 110 min, (m) 120 min, and (n) 130 min.

3. 実験結果

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 りん酸中で生成した皮膜の溶解挙動

りん酸中で80 Vで生成し、硫酸に種々の時間浸漬して溶解した皮膜の、再アノード酸化における電圧-時間曲線を Fig. 1 に示した。溶解時間の経過とともにバリアー層が薄くなるため電圧のジャンプ値は低くなり、また多孔質層の溶解によるポロシティ増加のために電圧の上昇勾配が低下した。溶解20分後(曲線 c)以降は電圧は一気にジャンプせず、ゼロからある傾き m_1' をもって立上がり、屈曲するようになった。これはバリアー層中に素地に通じる微細孔が生じたためにバリアー層が抵抗として働かず、この微細孔を埋めながら電圧がゼロから上昇し(傾き m_1')、埋め尽くして孔底に達するとポロシティが大きいため、この時点で電圧上昇勾配が小さくなり屈曲すると解釈される。この傾き m_1' は溶解時間とともに低下した。上記の現象は、バリアー層の外層付近は二次元的に均一に薄くなるが、ある程度溶解して中心部に近づくと、皮膜を貫通し素地まで達する微細孔(欠陥部)が現れることを意味する。欠陥部の溶解による拡大と新たな欠陥の出現のため電圧上昇勾配 m_1' は溶解時間とともに低下していった。

電圧のジャンプ値 V_j または屈曲点の電圧 V_b から、バ

Fig. 2 Schematic representation of the relation between bending voltage V_b , real voltage jump V_j , porosity of defects α' and transport numbers of Al^{3+} and O^{2-} .

リヤー層厚さの溶解時間による変化を知ることができる。ここでバリアー層厚さを便宜的に電圧 V_j で表す。電圧ジャンプがゼロになったときは、Fig. 2 に示すように元のバリアー層厚さに対応する V_j 値を補正計算して求める必要がある。屈曲点である電圧 V_b では、再アノード酸化により皮膜/溶液界面と皮膜/素地界面で斜線で示すように新たな酸化物が生成しており、その比が Al^{3+} と O^{2-} の輸率で示されるから、

$$V_b = V_j + (0.6/0.4) V_j \cdot \alpha'$$

したがって

$$V_j = V_b / (1 + 1.5 \alpha') \quad (2)$$

ここで α' は欠陥（バリアー層中の微細孔）のポロシティであり、(1)式から傾き m_1' を用いて求められる。

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

ただし

$$\beta' = m_2 / m_1' \quad m_2 = 0.04 \text{ (V/s)}$$

ここで Fig. 1 の曲線 c を例にとってポロシティを計算してみる。c では電圧は26秒後に $V_b = 59.5 \text{ V}$ で屈曲したから m_1' は 2.3 V/s になる。したがって(3)式からこのときの欠陥のポロシティ α' は 0.007 すなわち 0.7% と求められる。

上記のようにして 60 V , 40 V , 20 V で生成したりん酸皮膜についても、溶解時間に対するバリアー層の厚さと欠陥のポロシティの変化を再アノード酸化の電圧時間曲線から測定した。Fig. 3 にバリアー層厚さに比例する V_j の溶解時間による変化を示す。この曲線の傾きは溶解速度に比例し、横軸との交点が皮膜が溶解し尽くす時間である。皮膜は溶解速度によって三層に分かれていた。すなわち、溶解のもっとも速い中間層、遅い内層、やや速い外層である。20 V 電解皮膜からは中間層は検出できなかった。皮膜の溶解速度は生成電圧が高いほど高いが、内層の溶解速度はどの電圧でもほぼ同じであった (Fig. 4)。なお Fig. 4 の溶解速度は、りん酸80 V 電解

Fig. 3 Time-variation in the voltage jump on the re-anodizing of anodic films during chemical dissolution in $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sulfuric acid (50°). Anodic films were formed in $0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ phosphoric acid (25°C) at 80 V , 60 V , 40 V and 20 V for 5 min.

Fig. 4 Dissolution rates of the barrier layers of anodic films formed in phosphoric acid and oxalic acid solutions. ●; outer, ■; middle and ▲; inner layers.

皮膜のウルトラマイクローム断面のバリアー層厚さの実測値を求め、電圧ジャンプ値の単位電圧当たり 11.4 nm に相当するとして計算し表示した。

検出される欠陥のポロシティ α' の変化をバリアー層の溶解率に対して Fig. 5 に示す。ここでバリアー層の溶解率は溶解前の皮膜の電圧ジャンプ値を V_j , 溶解後の皮膜のジャンプ値を V_j' とすると $(V_j - V_j') / V_j$ で表される。生成電圧が高いほど欠陥のポロシティ（容積）も高かった。たとえば、 80 V 電解皮膜が 50% 溶解されるのは溶解50分後で、そのときの微細孔のポロシティは 0.1 であった。 40 V 皮膜の微細孔のポロシティが 0.1 になるのは約 70% 溶解後であり、 20 V 皮膜では約 85% であった。また生成電圧が高いほど欠陥は表面近くで検出さ

Fig. 5 Change in the porosity of defects with the dissolved fraction of the barrier layers of anodic films formed in phosphoric acid.

Fig. 6 Voltage-time curves during re-anodizing at 1 A/m² in 0.5 mol·dm⁻³ boric acid + 0.05 mol·dm⁻³ sodium tetra-borate (20°C). Anodic films were formed in 0.3 mol·dm⁻³ oxalic acid (30°C) at 40 V for 5 min and dissolved in 2 mol·dm⁻³ sulfuric acid (50°C) for (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min, (e) 20 min, (f) 25 min, (g) 30 min, (h) 35 min, (i) 40 min, (j) 45 min, (k) 50 min, (l) 55 min, (m) 60 min.

れ、80 V と 60 V では表面から 20% 前後溶解した時点で現れたが、40 V では 45%、20 V では 55% 程度の溶解後にそれぞれ現れた。

3.1.2 しゅう酸中で生成した皮膜の溶解挙動

40 V で生成したしゅう酸皮膜の溶解後の再アノード酸化時の電圧-時間曲線を Fig. 6 に示す。りん酸皮膜とは大きく異なり、溶解に伴う電圧の立上がりの遅れは見

Fig. 7 Time-variation in the voltage jump on the re-anodizing of anodic films during chemical dissolution in 2 mol·dm⁻³ sulfuric acid (50°C). Anodic films were formed in 0.3 mol·dm⁻³ oxalic acid (30°C) at 40 V and 20 V for 5 min.

られず、バリアー層中の貫通孔の存在を示す現象は見られなかった。元のバリアー層厚さの 30% が溶解した頃 (15 分後、曲線 d) から電圧ジャンプ後のオーバーシュートが小さくなり、50% 程度の溶解 (30 分後、曲線 g) で電圧上昇曲線の屈曲点が丸みを帯び始めた。これは、素地まで貫通する顕著な欠陥は検出されないが、バリアー層が二次元的に均一に溶解されず、速く溶解された部分とそうでない部分が混在し厚さが不均一になったためと考えられる。20 V 電解の場合も同様な結果であった。 V_j の溶解時間による変化 (Fig. 7) を見ると、皮膜は二層構造であり、溶解速度の速い中間層は検出されなかった。

3.1.3 皮膜の溶解性の違いによる層構造

溶解速度の異なる各層の厚さの割合を Fig. 3 と Fig. 7 でのそれぞれの層に相当する電圧軸の長さから求め、電解条件との関係を見た (Fig. 8)。りん酸皮膜では生成電圧が高いほど溶解の速い中間層 (アニオンが多く³⁾ 欠陥がある) の割合は高く、外層と内層の割合は低くなる傾向を示した。20 V 電解の場合は二層構造となった。欠陥が顕著になる位置はほぼ外層と内層の境界に対応していた。

2 種の電解液で生成する皮膜の硫酸に対する溶解性を比較すると、たとえば同じ 40 V で生成した皮膜の溶けきる時間は、りん酸が 85 分、しゅう酸が 60 分であった。20 V 電解皮膜を比較してもりん酸皮膜 (50 分) よりしゅう酸皮膜 (40 分) が溶解しやすかった。しかし、りん酸皮膜は欠陥による皮膜の素地への貫通が起るため、

Fig. 8 The thickness fraction (%) of (A) outer, (B) middle and (C) inner layers.

溶解性はしゅう酸皮膜よりやや低い耐食性が高いとは一概に言えない。

4. 考 察

アノード酸化皮膜の溶解速度は混入したアニオンの量に依存すると言われる。高橋ら³⁾は皮膜のアニオン混入量は中間層でもっとも高く内層ではゼロであることを示し、溶解速度の違いをアニオン混入量で説明した。著者らの検討結果¹⁴⁾によればアニオン混入量は生成電圧（生成電流密度）が高いほど多い。そのため高電圧で生成した皮膜ほど溶解速度も高かったと考えられる。イオンシニングしたりん酸皮膜のアニオン非混入層の厚さを検討した結果¹⁴⁾によれば80 Vで約25%，40 Vで約30%，20 Vで約40%と生成電圧の減少とともに厚くなる。しかし、溶解速度の測定結果 (Fig. 8) から求められたりん酸皮膜の内層の厚さは必ずしもこの値に一致していない。これは混入アニオン量ばかりでなく、欠陥の存在が溶解速度に大きく影響しているためと考えられる。たとえば20 Vで生成した皮膜では欠陥量が少ないため、内層の厚さ（40%）が上記のイオンシニングした皮膜の観察結果と一致している。更に、Fig. 5に示した欠陥が顕著に現れる位置は内層の位置にほぼ一致した。また、アニオン混入層中に共存する水^{13), 14)}の量も溶解に影響する可能性がある。おそらく欠陥量とアニオン、水の含有量が組合わされて溶解速度が決まると推定される。

バリアー層の溶解速度は、欠陥の少ないしゅう酸皮膜についてはアニオン混入の有無で説明できる。しゅう酸皮膜もりん酸皮膜も内層はほぼ同程度の溶解速度であり、これが純粋なアルミナの溶解速度であろう。しゅう酸皮膜は外層が90%で内層が10%であり、これは福田¹⁵⁾、Thompsonら¹⁶⁾の観察したアニオン混入層の厚さと一致している。

別報¹⁷⁾で述べるように Pore-filling 法でクロム酸皮膜

は顕著な欠陥が検出され、硫酸皮膜は検出されなかった。このように皮膜の溶解挙動を調べることによって、アノード酸化皮膜は生成に用いた電解液の種類により欠陥を多く含むものとあまり含まないものに分類されることが明らかになった。更に、交流電解着色において、より低い電圧で着色することができる皮膜¹⁸⁾ほど、バリアー層中の欠陥が顕著であることが示された。

5. 結 言

アルミニウム多孔質アノード酸化皮膜のバリアー層の硫酸中での溶解挙動を Pore-filling 法で検討した結果、以下のような知見が得られた。

- (1) りん酸中で生成した多孔質皮膜は顕著な欠陥を持っていたが、しゅう酸の場合には微小であった。
- (2) 欠陥はバリアー層の表面付近(外層)には少なく、中心部(中間層)で素地まで貫通した微細孔として検出される。生成電圧が高いほど欠陥は表面近くで検出され、その容積が大きい。
- (3) バリアー層は溶解速度によって三層(りん酸皮膜)あるいは二層(しゅう酸皮膜)に分かれていた。皮膜の外層と中間層の溶解速度は生成電圧が高いほど高かったが、内層の溶解速度は生成電圧や電解液の違いによらず、ほぼ同じ低い値だった。
- (4) 溶解速度の違いはしゅう酸皮膜ではアニオンの混入量で説明でき、混入量が多い層で高い。りん酸皮膜ではアニオン混入量のほかに欠陥が溶解速度に影響し、中間層の溶解速度はアニオン量の影響のほかに欠陥が存在するために更に高くなっていると考えられる。
- (5) 同じ電圧で生成した皮膜を比較すると、溶解速度はりん酸皮膜の方がしゅう酸皮膜よりやや低かった。

本研究の遂行に当たって御協力頂いた芝浦工業大学佐藤敏彦教授と研究室の方々に深謝の意を表す。この研究の一部は財団法人軽金属奨学会の研究補助金の援助のもとに行われた。

参 考 文 献

- 1) M. Nagayama and K. Tamura: *Electrochem. Acta*, **12** (1967), 1097.
- 2) 永山政一, 甲田 満, 高橋英明: *金属表面技術*, **30** (1979), 438.
- 3) 高橋英明, 永山政一: *日本化学会誌* (1974), 453.
- 4) 小野幸子, 佐藤敏彦: *金属表面技術*, **33** (1982), 249.
- 5) S. Ono and T. Sato: *Proceedings of INTERFINISH '80* (1980), p. 287.
- 6) 小野幸子, 市野瀬英喜, 川口朋子, 増子 昇: *表面技術*, **41** (1990), 1181.
- 7) 小野幸子, 市野瀬英喜, 川口朋子, 増子 昇: *軽金属*, **40** (1990), 780.

- 8) S. Ono, H. Ichinose and N. Masuko: J. Electrochem. Soc., 138 (1991), 3705.
- 9) 小野幸子, 馬場宜良: 軽金属, 40 (1990), 729.
- 10) A. Dekker and Middelhoek: J. Electrochem. Soc., 117 (1970), 440.
- 11) 高橋英明, 永山政一: 金属表面技術, 27 (1976), 338.
- 12) 海老原健, 高橋英明, 永山政一: 金属表面技術, 33 (1982), 156.
- 13) 小野幸子, 増子 昇: 軽金属, 43 (1993), 453.
- 14) S. Ono, H. Ichinose and N. Masuko: Corros. Sci., 33 (1992), 503.
- 15) Y. Fukuda and T. Fukushima: Bull. Chem. Soc. Japan, 53 (1980), 3125.
- 16) G. E. Thompson, R. C. Furneaux and G. C. Wood: Corros. Sci., 18 (1978), 481.
- 17) S. Ono and N. Masuko: Corros. Sci. 投稿中.
- 18) 川口朋子, 小野幸子, 佐藤敏彦, 増子 昇: 表面技術, 41 (1990), 690.