アルミニウムアノード酸化研究の歴史と将来展望

海老原 健^a

^a 日本軽金属(株) グループ技術センター(〒 421-3203 静岡県静岡市清水区蒲原 1-34-1)

History and Future Prospect of Research on Aluminum Anodizing

Ken EBIHARA^a

^a Nikkei Research & Development Center, Nippon Light Metal Company, Ltd. (1-34-1 Kambara, Shimizu-ku, Shizuoka-shi, Shizuoka 421-3203)

Keywords : Aluminum, Anodizing, History

1. はじめに

本協会の金属のアノード酸化皮膜の機能化部会(ARS)で講演した陽極酸化の研究の歴史¹⁾と、多孔質型皮膜の構造²⁾に関する内容を標記のテーマにまとめられないかとの依頼を本誌編集委員長から受け、改めて内容を見直してみました。歴史に関しては本誌に数度にわたり高橋英明北大名誉教授の総説解説^{3)~5)}が既に掲載されており、いまさらという感もありましたので、あまり触れていないごく初期の研究開発の歴史を中心に紹介し、本誌先月号の陽極酸化特集号の総説につながるよう、Keller, Hunter, Robinson⁶⁾(以降 KHR)モデルに至るまでとし、最後にこれに基づいた筆者の皮膜構造の研究を紹介させていただこうと考えました。後からの掲載になりますが、本稿が先月号の前置きとなればと願います。また、将来展望としては、現在筆者が陽極酸化について考えていることを紹介させていただきます。

近年書かれた陽極酸化のごく初期の歴史の解説は見当たらず、1950年代の当時理化学研究所の瀬藤、宮田による解説⁷⁾、著作⁸⁾、1970年の都立大学の故 田島 栄 先生による書籍⁹⁾などを参考にしながら文献調査を行い、その内容を現在の知見に基づいて解釈をしながら紹介して行きます。

2. 陽極酸化の歴史

2.1 黎明期

アルミニウムは非常に活性で、その表面は常に自然酸化皮膜でおおわれていることは1844年にFaradayによって報告されている。これは自然にできた酸化皮膜の発見であるが、人工物である陽極酸化法、この発明者は誰であろうか？調べてみると陽極酸化と思しき記述のある最初の文献は、ブリッジ回路を広めたことで知られるWheatstoneの1856年の報告¹⁰⁾とされている。彼は、Hall-Héroult法の実用化の30年以上前、パリ万国博覧会で粘土から得た銀として出展され、ナポレオン三世によって金よりも珍重された時代に、この新しい金属であるアルミニウムを入手し、ヴォルタ順列(酸化

還元電位)中のアルミニウムの位置を決めようと考えた。各種金属と組み合わせて一次電池をつくり、電流挙動の観察を行っている。その報告には、Devilleによってこの前年に設立された精錬工場で製造された材料を入手したとわざわざ記述、さらに仲介者への感謝の念を冒頭に記載しているほどアルミニウムが珍しい時代であった。この貴重かつ新しい金属であるアルミニウムの性質を、各種電解液を用いて調べたところ、電解質によってそのヴォルタ順列中の位置が異なるため、結局結論を出せずに終わった。硫酸中ではCuやPtと同等以上に貴であると観察しているが、それ以上の詳しい記述はない。単にようやく入手できた新しい材料であるアルミニウムの性質を調べようとしただけでも受け取れる。この結果は、貴な金属を対極に一次電池を作るとアルミニウム電極側がアノードとなり、表面にアノード酸化物が生成するためと理解できる。すなわち、意識はしていなくても最初の陽極酸化皮膜生成の報告と言ってよいであろう。しかしながら、年代に関してはヴォルタ順列を決めるWheatstoneの実験は確かに1854年から報告され始めているが、アルミニウムに関する記述は1856年が最初の様である。一方、1855年のハノーバー商工会議所年鑑¹¹⁾にHeerenが酸性電解液中でアルミニウムを分極すると、生成する酸化物層は見えないが耐食性は向上すると紹介している。この文献はドイツ語の飾り文字で印刷されており、筆者の能力では文字の判別すら十分にはできず、理解できたとは言いがたいが、こちらが先に行われたようにも読める。なお、同時期に同じような報告があるのは、おそらく実験に使えるだけの量のアルミニウムをようやく入手できるようになったためと想像する。

これらの実験は、現在の私たちの陽極酸化の実験に当たっての注意点を喚起している。それは、陽極酸化の際に対極材料の影響を受ける可能性のあるという点である。対極に金電極や白金電極、あるいはグラファイト板を使った場合に、通電前に対極との電位差により陽極酸化皮膜が生成してしまう。陽極酸化皮膜の最表面部分はこの時に生成する皮膜に相当するので多孔質化反応の初期過程や、電解初期の電圧挙動から

皮膜厚さを推定する実験などの際には、その影響を受ける可能性がある。実際には電源回路の内部抵抗にもよるが注意は必要で、回避するには電源回路をオープン状態で接続して電解を開始する、あるいは、電位差のない同質のアルミニウム材料を対極に使うなどの対策の必要がある。必ず影響を与えるわけでは無いが、常に意識しておいた方が良いであろう。

1857年にWheatstoneの仕事を引き継いだBuff^{12),13)}は、アルミニウムを希硫酸中で白金とつなぐと、アルミニウムが陽極となり大きな電流が流れ、直後に非常に小さな電流になり、表面は濃い灰色になると報告し、これを表面に生成したSi酸化物層のためと結論している。これは当時のアルミニウム材料にはSiを大量に含んでいたため、および外観の色の観察の結果などからアルミニウムの酸化物ではなく、ケイ素の酸化膜と判断している。この頃からアルミニウム材料の陽極酸化には合金の影響が色濃く反映されているのは興味深い。同じ年にWöhler, Buff¹³⁾は塩化物溶液中では同様の実験をしても電流は減衰しないことを報告している。外観観察などの結果は見当たらないが、電解エッチングの最初の例と言ってもよいであろう。ちなみにBuffはこの年に氷晶石を電解質としたプロセスからアルミニウムを還元する技術が可能と報告している。実験室的な規模ではあるがHall-Héroult法と同様であったことは注目に値する。しかし、この当時には使用可能な大電力がまだ存在せず大規模化は当然でできなかった。

1866年Beetz¹⁴⁾は3つの実験を行った。(1)アルミニウムワイヤを陽極として分極させ、電流を流して表面層を生成する前後のアルミニウム陽極の重量変化の測定、(2)希硫酸電解質に溶解したアルミニウムの量の測定、(3)アノードで発生したガス収集、分析し、酸素含有量を決定した。これらの結果から、Buffの実験で生成した表面層がアルミニウムの酸化物であることを証明した。これらのまだ合金の概念のない時代の一連の実験も、現代のわれわれに陽極酸化における材料の重要性を指摘しているとも受け取れる。

2.2 実用化の始まり

Ducretet¹⁵⁾は初期の電流の減少が Al_2O_3 の生成に起因すると考え、さらに極性を反転させると大電流が流れることを発見し電気回路への応用を示唆している。陽極酸化皮膜の実用的な利用方法の最初の提案である。その回路とはLiquid Rheotome、断流器と訳される装置であった。この時代はFaradayの電磁誘導の法則に基づく交流発電機が発明されていたが、ヴォルタの電池発明以来、電気を使用する装置は直流用しかないので、発電された交流電流を直流に変換する必要がある。このため、交流発電機に付随して機械的に極性を一部反転させ直流とする装置で、この装置用に陽極酸化皮膜の整流作用を利用したものであろう。残念ながら実用化されたと言う証拠は見つからなかった。また、Ducretetはこのような皮膜を形成する金属を、パルプ金属と名付けたとされている。Norden¹⁶⁾もこの現象を利用して、Alアノード/酸化皮膜/電解質の組み合わせがコンデンサーとなると提案した。最初の電解コンデンサーである。さらに、Hutin, Leblanc¹⁷⁾もこの現象を利用して、うまく組むと整流器として使用できるというアイデアを出した。

1893年Pollakは、Ducretetの研究を引用して最初の電解コ

ンデンサーの特許(ドイツ特許 92564)を取得している。中性及びアルカリ性のアルミニウム塩を含む数種類の電解質を用いており、緻密なバリアー型酸化物層をつくる最初の報告かもしれない。エッチングについても言及している。一連の研究から副次的にNorden¹⁶⁾は希硫酸中で陽極陰極電解を交互に行うことによってアルミニウム下地から陽極酸化皮膜を分離することに成功した。金属/酸化物界面において水素発生をさせスポーリングのような現象を起こして、剥離したものと推察できる。剥離と言ってもおそらくは大きな膜としてではなく断片状のものであろう。最初の皮膜剥離方法である。記載はないが、剥離された膜を観察できたということなので相当な厚さのある多孔質型皮膜と推定する。この頃にはHall-Héroult法による純度の良いアルミニウムが使われだしており、これのおかげであろう。また希硫酸中で生成した皮膜中には13.3%の SO_3 を含むことも発見した。この含有量は後の研究者によっても確認されている。

溶液から取り出し乾燥状態での研究も始まった。1907年Chubb¹⁸⁾、1914年Chubb, Skinner¹⁹⁾が最初である。彼らは、リン酸ナトリウム、ケイ酸塩溶液中の陽極酸化によってAl線の上に電気絶縁膜を得ることを試みている。アルミニウム電線である。1923年、Bengough, Stuart²⁰⁾はクロム酸電解液を用いてジュラルミンの陽極酸化を、航空機部品の耐食性を向上させるとして特許化している。この特許が多孔質型陽極酸化皮膜の実用化の第1号として取り上げられることが多い。記載されたプロセスがほぼ同じ形で現在でも使用されており、その際生成する皮膜が多孔質型であることを確認できるためであろう。多孔質型皮膜と推察できる陽極酸化皮膜の特許はそれ以前にも数件あったが、いずれも今では忘れられた技術である。いずれの特許の中にも多孔質型であること、あるいはそれに類することは記載されていない。Bengough, Stuartは、耐食性の良さを特徴として掲げているが、これは電圧が高く、バリアー層の厚いことと6価クロムを含むためであろう。それでもまだ耐食性能は不足していたようで、請求項5にはグリースを塗布あるいは、塗装をすることを挙げている。多孔質型皮膜の最初の文献がクロム酸皮膜であることは筆者にとって不思議なことであった。当時はまだ多孔質か否かの認識はなく、耐食性の良い皮膜を求めていただけで、これ以前にも多くの硫酸浴などで生成した皮膜に関する特許は出されていた。このクロム酸浴による特許技術は、硫酸溶液中で作るよりも耐食性に優れていて、実用的であったため最初の例として認知されたと考えれば納得できる。

1926年日本でも理化学研究所で鯨井、植木によって同じ目的の研究が行われた²¹⁾。彼らは陽極酸化の研究を目的として行っていたわけではなく、モーターの効率向上のため回転子の軽量化を図り、銅線をアルミ線に置き換えようとしていた。その際にモーター発熱時の高温に耐え、巻き付ける際の摩擦摩擦にも耐える絶縁方法を開発していた²²⁾。その一手法として、陽極酸化法を試み、膨大な実験後、植木 栄氏によってシュウ酸浴中で得られる皮膜が優れていることを見出した²²⁾。そして、このアルミニウム電線を巻いた回転子を用いたモーターは優れた性能を示したということである。残念ながら、実用化には至らなかったが、この皮膜の硬さと

密着性の良さを利用して、鍋やかんなど日用品に転用して利用されることになった。その後、理化学研究所において、陽極酸化に関連して精力的に研究は行われ、研究所彙報に22論文が残されている。1929年に飛躍的に耐食性能を向上させた高圧蒸気封孔法²³⁾、1930年には溶接部の成膜不良を改善、濃色発色を可能とした交直重畳法を発表した²⁴⁾。アルマイトという用語が理化学研究所の登録商標であることは知られているが、その定義については、商標登録ゆえに技術的な明確な定義はなく、命名者の宮田 聡氏によると、“アルミニウム又はアルミニウム合金に電解処理を施して、その表面のごく一部を堅硬平滑な酸化皮膜に化成したもの”としている。この場合、堅硬と言うのは硬く丈夫なことの意であるから、厚さのある皮膜、多孔質型皮膜の事と理解できる。蒸気封孔については言及していない。JISの用語規定²⁵⁾では、“陽極酸化皮膜、又は皮膜の施された製品の通称。参考 登録商標(ALMITE)から由来した言葉。”としているがこれだと電解コンデンサー用のバリアー型皮膜も含むことになり適用範囲を広げすぎていると感じている。なお、溶接部の成膜不良を交直重畳法によって改善される理由は記載されていなく、その後の研究も見当たらない。材料依存性の少ない陽極酸化法開発のヒントになる知見ではないだろうか？理化学研究所グループの研究の特筆すべき点は、実用的な部分とは別に多孔質型皮膜の構造に関する検討を初めて行ったことにもある²⁶⁾。もちろん当時は、多孔質皮膜との認識もなく、バリアー型皮膜との違いを電流挙動の違いとして区別していた²⁷⁾。定電圧電解をした際に相当時間持続して電流を流し続けるものと、すぐにほとんど電流の流れなくなるものとである。後に前者をA型、後者をB型と呼び分けている。これ以降、A型すなわち多孔質型皮膜は構造研究に、B型の皮膜、すなわちバリアー型皮膜の研究の方向はイオン移動機構に進んでいく。バリアー型皮膜の研究はイオン移動の機構に関する研究、および電解コンデンサー用皮膜の改良に集中している。これらに関しては、すでに優れた解説^{28)~30)}、先月号の総説もあるので割愛させていただく。

2.3 イオン移動を考慮した多孔質型皮膜の構造モデル

電流挙動と皮膜の観察・測定・分析結果から構造を推定しようとする動きが始まった。解決すべき課題は、皮膜の構造と電流が流れ続ける際の反応とその電圧をどこで担っているのかであった。のちに宮田自身が述べているように材料純度が低いため、不純物起因の現象も同時に起きていたはずなので、解析は非常に難しかったのであろうと想像する。

陽極酸化皮膜の構造解析の最初の重要な報告は、1932年、Burgers, Claassen, Zrnike³¹⁾によるものである。4% シュウ酸中において100 Vまで高電流密度(80 mA/cm²)で生成された酸化物層は非晶質であり、加熱すると γ -Al₂O₃になることを見出した。陽極酸化物が非晶質であることの最初の報告である。この年、理化学研究所の瀬藤、宮田も多孔質皮膜の構造モデルを提案している²⁶⁾。最初の多孔質型皮膜に関する構造モデルを図1に引用した。電解電圧-電流挙動の形状からの推察である。初期の酸化物は電流を通さないものであるで割れ砕けながら生成し、隙間に電解液が浸み込むと考えられている。図中の生成皮膜部分である。その後、徐々に電解液

図1 瀬藤、宮田による最初多孔質皮膜構造モデル

の浸み込まない Al₂O₃ の層ができて、電圧を負担しながらだんだんと成長していく。そしてこの層は金属から酸化物へ変化する際の体積変化に基づく歪の影響、および高電場のため絶縁破壊してあちこちに裂け目ができる。そしてこの裂け目の中には酸素が充満しガス放電をして電流を流し、一方 Al も酸化していく。陰イオンの放電は電極面で行われるのではなく、電圧負担部の外部で行われ酸素を供給して行く。このため電圧負担部分は成長しきれただけ成長して止まる。成長しきるのは破碎して皮膜になる量と、内部から酸化していく量とが平衡に達した時としている。この時の穴の形状も計算して示している。一応、挙動を説明できたかのように思えるが、酸化物生成機構とガス放電の部分などに無理がある。微量の酸素ガスの発生も穴の中に納まりきれない部分が漏れ出したとしている。これについては後に宮田自身が述べているようにガス発生自体が材料の純度の問題であろう²¹⁾。このような複雑な機構を考えたのは、電圧を負担する層に関してイオン移動の概念が無かったため、ガス層の放電に担わせたためである。

これに対し、Güntherschulze と Betz³²⁾は酸化物中をイオンが移動するモデルを提案した。バリアー型皮膜の高電場下における酸化物中イオン移動に関するモデルであるが、関連も深いので紹介する。高電場下においてイオン格子中をイオンが欠陥を經由して移動できるとすれば、電圧を負担しながら電流の流れる層の存在を容易に説明できるようになる。電場強度 E と電流密度 I との間に次式の関係を見出した。

$$I = A \exp(BE) \dots\dots\dots (1)$$

ここで A および B は、温度依存性のある定数である。その後多くの研究者によってこの関係に理論的な意味づけが試みられてきた。しかし、多くは酸化皮膜中の結晶格子の欠陥中を、高電場によってアルミニウムイオンが移動し、酸化物溶液界面で酸化物の形成が起こるとの考えに基づいていた。その後酸素イオンも移動して金属酸化物界面との両界面で酸化物が形成され则认为られるようになったが、後のことである。多くの改良モデルが提案されたが、現在はずべてのアニオン、カチオンがそれぞれ電場の方向にすれ違うように順々にずれ動くように、あたかも液体のように移動すると考えて

いる。この場合でも、もともとのモデルとは異なり、各定数の意味も異なるが式の形は適用できると考えて良い。

1936年 Rummel³³⁾は、3層構造モデルを提案した。このモデルではイオン移動の考えを取り入れ最初電圧の上昇に伴って薄い緻密な酸化物層が成長し、やがて電解質が酸化物層を溶解して水酸化物になり、水酸化物の半導体特性が緻密層の成長を妨げるようになる。電解質は細孔を通過し酸化物の連続的な成長を可能にするため、放電を必要とするガス蓄積はないとした。細孔は電場の方向に成長するとした。同年、Baumann³⁴⁾は、電解質がどのようにアルミニウムに作用して、薄い酸化物を形成するかを説明している。成長する酸化物は、通過する電流の量に比例し、酸化物-電解質界面ではガス層が発生する。アノードが酸化物によって完全に覆われると、絶縁破壊が起こり、半球状に破壊点に酸化物が形成される。酸化破壊プロセスによる半球状酸化物の連続的な成長が、細孔の位置および大きさを決めるとし、金属内部へと成長していくと提案している。細孔のサイズおよび分布は、陽極酸化電圧に依存するとし、セルパターンの説明を試みている。この論文には、AAOの柱状構造を示す光学顕微鏡写真を含んでいる。Edwards, Keller³⁵⁾は、1941年、酸化物構造の柱状性を光学顕微鏡で確認。酸化物の成長によるアノードの寸法の変化に関して金属アルミニウム消費の比、いわゆるコーティングレシオに言及しており、現在認められている数値とは若干異なるが、70%の金属消費および30%の酸化物の厚さ増加としている。Fisher, Kurz³⁶⁾は、1942年、硫酸およびシュウ酸を電解液とした薄い陽極酸化皮膜を直接電子顕微鏡で観察し、孔の大きさ、分布を詳細に報告している。Anderson³⁷⁾も1944年に多孔質型皮膜の成長理論を提案している。緻密なバリアー層に関してはイオン伝導を、その上の層に関しては酸化物から酸素が抜けてその空隙に電解液が侵入してくるとしている。Wernick³⁸⁾も多孔質層はアノード溶解した酸化物が水酸化物ゲルとして生成し、コロイド粒子の安定した分布としている。類似の考えはすでに1904年にMott^{39)~41)}により提案されている。Mottはこの皮膜の生成の際に陽極の溶解とコロイドの沈殿があり電解質の酸ラジカルと反応して緻密な絶縁膜を形成すると説明していた。違いは、酸化物の溶解か、金属の溶解かにある。金属が溶解した際には解膠をすることによって粒子の安定化が起こりスポンジ状のゲルがアノード表面を覆うとしている。

イオン移動により生成する緻密なバリアー層が存在することは多くの研究者が認めるようになっていた1949年、Hass⁴²⁾は干渉縞を用いて酒石酸アンモニウム水溶液中で陽極酸化した皮膜の厚さを測定し、1.3~1.4 nm/Vの値を報告している。皮膜構造の定量化がようやく始まった。干渉色を用いて同じ値を、1952年 Holland, Sutherland⁴³⁾も同じ値を報告している。この時から、実際には、電流密度の関数でもあるのだが、1V当たりの皮膜厚さがあたかも定数のように扱われるようになった。

ここまでの多孔質型陽極酸化皮膜の古典的な生成・構造モデルは概ね3つに分類できる。

- a. コロイドゲルモデル：緻密な酸化物層の上にそこから溶解した水酸化アルミニウムのコロイドが固化して高耐

圧の固体層を形成するという説である。コロイド状のゲルが多孔質の柱状構造に成長するとも考えている。前述の W. R. Mott, Wernick, 後の Murphy と Michelson⁴⁴⁾の有名な説もこれにあたる。

- b. 2層構造モデル：電極上にまず緻密な酸化物層が生成し、酸化物中に侵入する電解質アニオンによって溶解が起こり、孔が形成される。母材に到達した細孔が、電解質の移動経路となり、細孔を取り囲む酸化物の壁から層はできている。Güntherschulze, 瀬藤と宮田, Edwards と Keller の説がこれにあたる。
- c. 誘電破壊モデル：緻密な酸化物ができた後これが誘電破壊をおこし、破壊した点から新たな酸化物が成長する。この反応で生成する酸化物は γ - Al_2O_3 である。Rummel, Baumann の説、現在のプラズマ電解酸化(PEO)に相当するモデルと言えよう。

2. 4 Keller, Hunter, Robinson の多孔質型皮膜構造モデル

この状況で発表されたのが1953年のKHR論文⁶⁾である。この論文は大変良く知られているが、実際に読んだ人はさほど多くなく、特に若い人は解説論文で見ただけと言う例が多いようである。容易に入手できるので、原著論文の一読をお勧めする。電子顕微鏡の発達によってこの構造モデルが生まれたかのように説明されることも多いが、実際には実験量、観察量はそれほど多くなく、どちらかと言えば、それまでの知見をもとに成長機構を考えた結果生まれた構造モデルの提案と言って差し支えない。図2 aに構造モデルを転載する。最大の特徴はセル構造の導入であろう。酸化物の生成と溶解が同時におこり、セル構造ができると考えており、孔を中心としたセルに分割することにより理論的解析を容易にしている。酸化物層をセルの集合体と考えたのは大きな進歩であった。セルは本来円形であるが、他のセルとの境界いわゆる三重点には、セルが成長しきれず残った部分ができそこに金属柱が存在する(図2 b)。この部分もいずれは酸化され、これに対応し細孔形状は六角の星形になる。しかし、星形孔は顕微鏡では観察できていない。また、剥離した薄い酸化物と界面形状のレプリカをTEM観察し、セルの数と孔の数の一致

図2 Keller, Hunter, and Robinson による
a: 多孔質型皮膜の物理的構造モデル, b: 皮膜生成の考え方のモデル
Reprinted with permission from *J. Electrochem. Soc.*, 100, (9), 411 (1953). Copyright 1953, The Electrochemical Society.

図3 Keller, Hunter, Robinson による電圧とセルサイズの関係⁶⁾

Reprinted with permission from *J. Electrochem. Soc.*, 100, (9), 411 (1953). Copyright 1953, The Electrochemical Society.

を確認している。図3に示すように、セルサイズは電圧とともに直線的に増大する。ただし原点を通らない。これは電圧0 Vの時の切片の値を細孔の大きさと考え、さらにこれを一定の大きさとし、これに電圧に比例する孔壁の厚さを加えたものをセルサイズと考えたためであった。セルの大きさが内接円であり三重点部分はセルから見たら外部への拡大と考えたこと、TEM写真から読み取ったセルサイズがたまたま直線関係に見えたことからその値に拘泥してモデル化してしまったことの2点が、その後の改良によって現在大方の認知を得ている孔の形状は星型ではなく円形に近く、孔径も電圧に依存していると言う現在の考え方との大きな相違の原因になっていると思う。これを差し引いてもセル構造の導入など非常に優れた考え方と言えよう。この構造にもとづいて、多くの研究者がさらに改良を試みている。これについては先月号の総説はじめ優れた総説^{45)~47)}があるのでこれを紹介するにとどめる。

2. 5 筆者の多孔質皮膜構造に関する研究の紹介

最後に多孔質皮膜構造に関する筆者の過去の研究^{48)~50)}を紹介させていただく。ARSチュートリアル例会で多孔質皮膜の構造としてお話しした際に、便覧で見たことはあるが具体的な内容は知らないという方が多く、簡単にまとめ直してほしいとのご要望をいただいた。が、すべてをまとめると長くなりすぎることもあり、現在の知見をもとに解説を追加しながら一部を紹介したい。原論文との補足としてみていただきたい。

一連の研究のそもそものきっかけは、多孔質皮膜の生成機構を調べ皮膜の性質を定量的に議論できるようにしたいとの故永山政一先生からの課題として着手したものであった。当時、多孔質型皮膜の構造に関しては断片的な情報はあったが、系統的な研究はなく、多孔質皮膜の性質、特に機械的性質を定量的に扱える状況にはなかった。そこで、多孔質皮膜構造をできる限り正確に測定する方法を考え、皮膜の密度、硬さなどを系統的、かつ定量的に取り扱えるようにすることを目的としていた。

まず、測定方法について、当時主流であったが精度に課題のあったTEM観察による大きさの測定になるべく頼らない

方法を検討した。黎明期の研究に見られた電流-電圧挙動解析と、TEM観察結果、ならびにその後の多くの研究成果を結び付けた解析方法である。TEM観察で皮膜の構造を測定するには、孔の数(セルの数)を数えるのみとした。孔数を数えるだけであれば低倍率で観察可能なため誤差も少なく、観察も容易でもある。しかも容易に多くの試料の測定もでき、統計的にも意味のある平均存在個数を計測することができる。KHRモデルに従い六角形セルを仮定し、ある面積範囲の中の孔数がわかると、セルの平均面積を計算できる。直接大きさを読み取るのと比べると、多くのセルの平均値となるため、精度は向上する。焼き付けたTEM写真をサインペンで塗りつぶしながら孔数を数えたが、これは数百から数千個のセルの大きさを測ったことにも相当する。

陽極酸化は定電流法とした。バリエー型皮膜の場合、一定の電流密度で酸化は進行し単純な系で扱える。これに対して、多孔質型皮膜の場合は、陽極酸化の進行とともに金属酸化物界面のバリエー層形状に起因する粗面化の影響、およびバリエー層形状の起因する電流密度分布の影響もあり、一定電流密度で生成した酸化物とは言えない。バリエー層の形状を考えると、酸化物/溶液界面と、金属/酸化物界面の電流密度は約10倍の差がある。定電流法における電流密度は試料面積当たりの見かけ電流密度であり、この値を使つての議論にはあまり意味はない。電流密度のこのような意味については常に意識しておく必要がある。この見かけの定電流法において、初期に電圧上昇および電圧ピークの後一定の電圧を示すようになる。この電圧を定常電圧と呼ぶ。この定常電圧と電流密度との関係を図4に示した。

定電流法で作製した皮膜を計数した孔数を図5 A, 図4の関係を用いて定常電圧で整理すると図5 Bのようになった。電解液濃度、温度を変えた場合にもこの曲線は変化しなかった。計算によって求めたセルサイズを同様に後述の孔径とともに図6 aに示した。孔数の依存性から当然の結果ではある

図4 見かけ電流密度と定常電圧の関係:(a)温度、(b)硫酸濃度の影響

図5 TEM写真から読み取った単位面積当たりの孔数と見かけ電流密度(A)および定常電圧(B)の関係：(a)温度，(b)硫酸濃度の影響

図6 セルサイズ、孔径と定常電圧の関係
温度(a)，濃度(b)の影響

が、同様に電解液濃度、あるいは電解温度の影響を受けていないことも分かった。KHRのモデルでは、セルの内接円の直径、つまり対辺間の距離をセルサイズとして扱っていた。現在でも近接する孔の間隔、ピッチと言う呼び方をして構造の大きさの基準とする場合が多いようである。KHRもセルは円柱状と考えていたが、筆者も同様に円柱状と考えている。例えば単独のセルを作れるとすると円柱状になるはずである。そしてその直径は、外接円に相当するはずと考えている。外接円の大きさがむしろ基準であり、隣接するセルによって成長を抑制されていると考えている。成長機構などを考える時には、六角形セルの対角線長さの方が重要な因子で、こちらを本来のセルサイズと呼ぶべきではないかと思う。定常電圧で

規定できるのはこちらの値であり、対辺間距離のセルサイズは、セル配列によって、統計的に若干のばらつきが出るものと思う。次に孔の大きさの測定である。この少し前に報告されていたポア-フィリング法を利用することを考えた。ポア-フィリング法は、DekkerとMiddelhoeck⁵¹⁾によって見出された現象を応用して、皮膜の多孔度を測る⁵²⁾方法である。再陽極酸化時の電圧上昇挙動から多孔度を測定、計算によって孔径を求めた(図6)のに加え、再陽極酸化の開始直後の電圧にも注目し、バリエー層の厚さの測定にも併せて挑戦した。この種の測定法としてハンター法^{53), 54)}が知られていた。しかし、ハンター法では、多孔質型皮膜のバリエー層の形状では電流密度を規定できないため原理的に適用できない。そこで、化学溶解による孔壁の溶解速度を孔径の増加速度として測定し、バリエー層の溶解速度も孔壁と同じと仮定して、開始直後の電圧の低下速度を測定し、厚さに換算する方法を考案した。測定の結果、図7Aに示すようにバリエー層の厚さも定常電圧に支配されていることが明らかになったが、これはバリエー層が電圧を担っているのが当然と言えば当然の結果である。電圧当たりのバリエー層の厚さは、図7Bに示したように電圧の上昇とともに低下していた。(1)式に従うと電流密度の関数となると考えていたので、これは意外な結果であった。バリエー型皮膜では一定となるので、多孔質型皮膜特有のことなので生成機構ではこれも説明できることが必要であろう。結果として多孔質型皮膜構造のすべての幾何学的パラメーターは定常電圧値で決まっていることが分かった。実験結果は硫酸の場合を示したが、シュウ酸皮膜の場合にも同様の結果が得られた。図8aにシュウ酸皮膜の測定結果を硫酸皮膜の場合に重ねて示した。また図8bに当時文献調査で見出した断片的な測定結果をさらに加えて示した。現在ではこれに加えさらに広い範囲で種々の電解液における測定結果を重ねた結果も報告されている^{58), 59)}。

セルの大小は、中心角の変化として説明するのが適当であ

図7 孔底のバリアー層の厚さ(A)と単位電圧当たりのバリアー層の厚さ(B)と定常電圧の関係：
(a)温度，(b)硫酸濃度の影響

図8 硫酸皮膜およびシュウ酸皮膜のセルサイズと定常電圧の関係(a)，種々の文献に記載されていたセルサイズと電圧との関係(b)

る。図9にシュウ酸皮膜の定常電圧と平均中心角の関係を示した。小さなセル，つまり中心角の小さいのは，元々の孔の数が多かったためであり，これは初期過程で決まる要素である。中心角は隣接するセルとの位置関係だけで決まっているように思える。ちなみに，セル境界を挟んで隣接する孔壁の両側のセルの孔壁の厚さは等しくなるはずである。また，規則化の際の再配列は隣接するセルの境界の移動と捉えることができる。境界の移動は境界部分の金属がイオン化した際にどちら側のセルに組み込まれるかによって決まり，原子レベルで見れば確率的な動きとなる。この挙動に影響を与えるのは，酸化物／金属界面の凹凸，合金元素など素材の状態であろう。孔の数は初期の発生数によって決まるが，この機構について

図9 シュウ酸皮膜のセル構造の中心角と定常電圧との関係

はまだ解明されていないが、材料依存性が大きく結晶方位の影響もあり、電解液にあるいは電解条件にだけ起因するモデルでは説明が難しいように感じている。初期過程の解析が定常状態の皮膜成長機構、あるいは規則化に関する検討に有効だと考えている。

このようにして測定した幾何学的パラメーターを利用して、当時、多孔質皮膜の体積を計算し酸化物の密度を求め、あるいは孔も考慮した表面積を計算によって求めて染色を行った際の染料量を測定し面積当たりの染料吸着量を評価した。のちには、電解着色による干渉色皮膜の開発、理論解析などの基礎データとして有効に活用した⁶⁰⁾。最近ではモスアイフィルム転写用金型を光学シミュレーションにより得られた形状を電解条件の制御で忠実に再現するなど、微妙な構造制御をする際の基本データにもなった。これらの測定値は、その後多くの研究者によっても追認、多数引用され、機能化研究などの基本データとして利用されており、多孔質型皮膜の応用開発に多少なりとも貢献出来たことは、望外の喜びでもある。

3. アルミニウムアノード酸化研究の将来展望

最後に、アルミニウムアノード酸化研究の将来展望に関して、筆者の考えていることを挙げてみる。現象論的には多くの知見が積み上げられ、いろいろな方面で機能化開発、実用化されてきている。規則化や剥離方法、大型セル構造の皮膜など様々な研究成果が発表されている。これらの将来展望は、実際に開発をされている方々から何うほうが望ましいので、代わりに陽極酸化の基本的な研究への筆者の個人的かつ主観的に考えている期待・要望を挙げてみる。

・**多孔質型陽極酸化皮膜の成長機構のモデル化**：イオン一個一個の動きを、電場の影響、イオン同士の相互作用、電解質アニオンの影響などをパラメーターとしてのシミュレーションモデルを作ること、定常状態のモデルであれば、PCでも可能なのではないかと考えている。イオンの移動を可視化した動画の作成もできるかもしれない。成長機構の定量的理解につながると期待している。

・**定常時の構造変化機構**：定常成長の際にセル構造の再配列の起こるきっかけはなにかを明らかにできないだろうか？本当の定常状態であれば構造変化は起こらないはずなので、非定常的な現象の原因が何かを明らかにすることが規則化の原因解明にも繋がると思う。再配列に要する時間と、移動するイオンの個数で考えると構造変化に寄与する動きは非常に低い確率で起こっているように感じる。

・**孔発生機構**：孔発生は支配しているパラメーターも分からず、制御もできていない。バリエーション型と多孔質型との分かれ目なども不明で、定性的説明にとどまっている。今後定量的な検討が必要であろう。孔の発生を容易に制御できれば規則化も容易にできると予想する。前処理の影響、陽極酸化前の表面の状態、自然酸化皮膜の質、表面形状、材料組成、調質状態も影響を与えていると思う。

・**アモルファス酸化物の構造**：最近配位数の研究がみられるようになってきた⁶¹⁾。電解条件によって酸化物密度は大きく異なるので物性に違いもあるはずである。電流密度、アニオン量などに依存する皮膜の局所構造の定量的な理解が望ま

れる。

・**電気化学的溶解**：現象論的には説明され認められているが、電場の役割を含むさらに具体的かつ理論的な溶解機構を解明し、電気化学的溶解が制御可能となれば、効率な皮膜生成、高速化などを狙えるかもしれない。溶液／酸化物界面では何が起きているのだろうか？コロイドモデルも一考に値するように思う。

・**リン酸電解液の特殊性**：干渉色皮膜などで利用されているように⁶⁰⁾リン酸皮膜は、硫酸皮膜、シュウ酸皮膜と比べ、多孔度が約2倍程度と大きい⁶²⁾。なぜなのか？この挙動の解明は酸化物／電解液界面における現象の解明に役立つかもしれない。ここにもコロイドモデルの考えかたが必要かもしれない。さらに時間のかかる化学溶解に頼らず大きな多孔度を持つ皮膜の生成方法につながれば、干渉色着色やモスアイ構造用金型などへの応用に繋がるかもしれない。

・**電解電圧の上限**：バリエーション型皮膜の課題であるが、電解コンデンサー用誘電体用途には重要である。絶縁破壊電圧の支配因子は何か？前述のイオン移動の式では説明できていない。よく知られている溶液の伝導度と絶縁破壊電圧の相関のみで、酸化皮膜内部で起きる破壊を説明するのは無理がある。材料の純度などの要素も大きい。陽極酸化前の表面状態なども絶縁破壊電圧に影響を与えていると思われる。電子雪崩説など過去に多くの知見もあるので再整理し、イオン移動の観点を含め見直せば何か見えてくるのではないだろうか。

・**酸化物中で電解質イオンの役割**：陽極酸化可能な電解液は、従来、多塩基酸といわれていたが、1価のフッ化物水溶液中での陽極酸化の事例がみられるようになった。電解質イオンの役割は従来の説明でよいのか検証が必要であろう。

・**整流特性、カソード電解時の電流経路**：黎明期の陽極酸化では整流作用が注目されていたが、実用化には至らなかったようである。なぜカソード電流は流れるのかはまだ解明されていない。孔内金属析出など機能的応用のために重要であるし、本当に整流作用があるのであれば、半導体としての可能性もあるのかもしれない。

・**材料の影響**：多くの陽極酸化研究に用いられているアルミニウム材料は高純度99.99%材である。しかしこれは、ほとんどの場合、電解コンデンサー用材料であり、エッチング開始性を高めるため、Cuなどを添加している。そして、特異的な結晶方位を持っている。過去の多くの研究成果は、特殊な材料における特殊な結果かもしれない。結晶方位の影響は電解研磨に関しての報告はあるが、筆者の経験では多孔質型皮膜でも形状が微妙に異なっていることを観察している。では、逆に基礎研究用の実験に望ましい材料は、どのような材料であろうか。

・**前処理の影響**：表面状態によって陽極酸化挙動が変化する可能性はある。陽極酸化に何の影響も与えない普遍的な手法があれば、嬉しいのだが、これは難しいであろう。議論をする時にどのような影響を与えているのかを把握できているだけでも前進と言えよう。

・**電解研磨**：最も好ましい前処理法と思われるが、電解研磨法自体に定量的研究例が少ない。特にアルミニウムの場合、前処理として電解研磨を用いると電解研磨皮膜は陽極酸化時

に残っているので影響を与えている可能性がある。安全かつ高輝度のアルミニウム表面が実現できる方法ができれば、工業的にも重要である。

・封孔処理：経験的に概ね理解されているが、系統的な整理はされていないように思う。単発的な開発事例ではなく、系統のかつ基礎的な研究が望まれる。

・着色：最近では白色に注目が集まっている。皮膜の構造的な制約条件から手法はほぼ明らかになっているので、原理的な部分、および光学解析、シミュレーションなどが重要になってくるであろう。併せて質感の重要性も増してくるであろう。染色に関しては吸着機構の皮膜への依存性の解明および染料に関する情報開示が期待される。電解着色に関しては、前述のカソード電流の経路が最大の課題である。発色原因の完全理解も、まだ残された課題と言えよう。かなりの精度で光学シミュレーションを用いて近似できているが、まだ完全ではない。原理的に新色の可能性の判断もできたらありがたい。

4. おわりに

最後は文字数制限もあり言葉足らずの多くの事柄の羅列となり、とりとめのない内容となってしまったが、嘗ての研究者たちのように想像力をめぐらして、且つその後の多くの積み上げられてきた知見を有効に生かし、現在の優れた分析解析装置を駆使して、長年の課題を明らかにしていけば、その先が見えてくると信じています。

(Received November 12, 2018)

文 献

- 海老原健；表面技術協会 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第82回例会－チュートリアル：アノード酸化の基礎－テキスト (2014).
- 海老原健；表面技術協会 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第97回例会－多孔質型陽極酸化皮膜生成機構解明の新しい展開－テキスト (2017).
- 高橋英明；表面技術, **61**, 116 (2010).
- 高橋英明；表面技術, **62**, 324 (2011).
- 高橋英明；表面技術, **66**, 410 (2015).
- F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson ; *J. Electrochem. Soc.*, **100**, (9), 411 (1953).
- 瀬藤象二, 宮田 聡；電気化学, **1**, (1), 15 (1933).
- 宮田 聡；陽極酸化, (日刊工業新聞社, 1954).
- S. Tajima ; *Advances in corrosion science and technology*, 229 (Springer, Boston, MA, 1970).
- C. Wheatstone ; *Proc. R Soc. London* **7**, 369 (1856).
- Heeren, Mittel. des Gewerbevereins für Hannover, Jahrg. 1855
- H. Buff ; CII, Bandes drittes Heft, 265 (1857).
- F. Wöhler, H. Buff ; *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **103**, (2), 218 (1857).
- W. Beetz ; *Annalen der Physik*, **203**, (1), 45 (1866).
- M. E. Ducretet ; *J Phys Théor*, **4**, 84 (1875).
- K. Norden ; *Zeitschrift für Elektrochemie*, **6**, (11), 188 (1899).
- M. Hutin, M. Leblanc ; *La Lumière Électrique*, **40**, 259 (1891).
- G. W. Chubb ; U.S. Patent No. 870,158 (1907).
- C. E. Skinner, L. W. Chubb ; *Trans. Electrochem. Soc.*, **26**, 137 (1914).
- G. D. Bengough, J. M. Stuart ; UK Pat (1923).
- 宮田 聡；軽金属, **15**, 14 (1955).
- 鯨井恒太郎, 植木 栄；理化学研究所彙報, **5**, (8), 591 (1926).
- 瀬藤象二, 宮田 聡；理化学研究所彙報, **8**, (11), 900 (1929).
- 瀬藤象二, 宮田 聡；理化学研究所彙報, **9**, (2), 126 (1930).
- JIS H 0201 (1998).
- 瀬藤象二, 宮田 聡；理化学研究所彙報, **11**, (2), 317 (1932).
- 瀬藤象二；生産研究, **2**, (4), 188 (1950).
- J. W. Diggle, T. C. Downie, C. W. Goulding ; *Chem. Rev.*, **69**, (3), 365 (1969).
- 小林賢三；表面技術, **40**, 1328 (1989).
- 清水健一, 小林賢三；表面技術, **46**, 402 (1995).
- W. G. Burgers, A. Claassen, U. J. Zernike ; *Zeitschrift für Physik*, **74**, (9-10), 593 (1932).
- A. Güntherschulze, H. Betz ; *Z. Phys.*, **92**, 367 (1934).
- T. Rummel ; *Zeitschrift für Physik*, **99**, (7-8), 518 (1936).
- W. Baumaun ; *Zeitschrift für Physik*, **111**, (11-12), 708 (1939).
- J. D. Edwards, F. Keller ; *Trans. Electrochem. Soc.*, **79**, (1), 135 (1941).
- H. Fischer, F. Kurtz ; *Korrosion und Metallschutz*, **42**, (9), 18 (1942).
- S. Anderson ; *J. Appl. Phys.*, **15**, (6), 477 (1944).
- S. Wernick, R. Pinner, P. G. Sheasby ; *The surface treatment and finishing of aluminum and its alloys* (6th ed., Vol. 1), (Middlesex, England: ASM International, Finishing Publications, 2001).
- W. R. Mott ; *Electrochem. Industry*, **II**, (7), 268 (1904).
- W. R. Mott ; *Electrochem. Industry*, **II**, (9), 352 (1904).
- W. R. Mott ; *Electrochem. Industry*, **II**, (11), 444 (1904).
- G. Hass ; *JOSA*, **39**, (7), 532 (1949).
- L. Holland, N. Sutherland ; *Vacuum*, **2**, (2), 155 (1952).
- J. F. Murphy, C. E. Michelson ; *Conference on Anodising of Aluminium*, Nottingham (1961).
- W. Lee, S.-J. Park ; *Chem. Rev.*, **114**, (15), 7487 (2014).
- P. G. Sheasby, R. Pinner ; *The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and its Alloys*, 379 (ASM Int. Finish. Pub. Ltd, 2001).
- 幅崎浩樹, 表面技術, **67**, 508 (2016).
- 海老原健, 高橋英明, 永山政一；金属表面技術, **33**, 156 (1982).
- 海老原健, 高橋英明, 永山政一；金属表面技術, **34**, 548 (1983).
- 海老原健, 高橋英明, 永山政一；金属表面技術, **35**, 205 (1984).
- A. Dekker, A. Middelhoek ; *J. Electrochem. Soc.*, **117**, (4), 440 (1970).
- 高橋英明, 永山政一；金属表面技術, **27**, 1111 (1976).
- 福田芳雄；アルミニウム表面技術便覧, 987 (軽金属出版, 1980).
- M. S. Hunter, P. Fowle ; *J. Electrochem. Soc.*, **103**, (9), 482 (1956).
- 江口晴一郎；金属表面技術, **20**, 493 (1969).
- 阿部 隆, 内山利光, 大塚達雄；金属表面技術, **27**, 90 (1976).
- J. P. O'sullivan, G. C. Wood ; *Proc. R. Soc. London. A*, **317**, (1531), 511 (1970).
- 菊地竜也, 中島大希, 西長 理, 夏井俊悟, 鈴木亮輔；軽金属, **64**, (10), 476 (2014).
- 阿相英孝, 小野幸子；表面技術, **65**, 406 (2014).
- 塚本由美子, 海老原健；表面技術, **50**, 565 (1999).
- 橋本英樹, 小野幸子, 阿相英孝；表面技術協会 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第35回ARSコンファレンス浜名湖予稿集, 9 (2018).
- (社)表面技術協会編；表面技術便覧, 503 (日刊工業新聞社, 1998).