アルミニウムのアノード酸化の現況と将来

阿 相 英 孝^a

^a 工学院大学 先進工学部 (〒192-0015 東京都八王子市中野町 2665-1)

Research Trends and Future of Anodization of Aluminum

Hidetaka ASOH^a

^a School of Advanced Engineering, Kogakuin University (2665-1, Nakano-machi, Hachioji-shi, Tokyo 192-0015)

Keywords : Anodizing, Anodization, Aluminum, Anodic Porous Alumina

1. はじめに

アルミニウムをアノード酸化(陽極酸化と同義)することで、金属のアルミニウムの価値を高め、装飾や防食に加え様々な機能を付与する表面処理は、1900年代の初頭に始まったと言われている¹⁾。日本では、理化学研究所(鯨井, 植木)によってシュウ酸電解液を用いたアノード酸化²⁾、同時に英国においてはクロム酸を用いたアノード酸化³⁾によりアルミニウム上に多孔質の酸化皮膜を形成するプロセスが開発された。その後、理化学研究所(瀬藤, 宮田ら)において、今では当たり前のように耐食性付与として行われている封孔処理も開発された。これらのアルミニウムのアノード酸化に関する技術が見出されてから約100年が経過した現在、諸先輩方が思い描いたように、アノード酸化に関する研究や関連技術、関連産業は大きく発展を遂げているであろうか。

「金属表面技術」誌11巻12号(1960年)に「陽極酸化の現況と将来」と題した総説が掲載されている⁴⁾。執筆されたのは理化学研究所でアルマイトの工業化に多大な貢献をされた宮田氏である。宮田氏は後に、筆者が現在所属している大学の電気工学科の教授として学生の教育にも携われたという。東京都立大学 田島先生、馬場先生、益田先生、北海道大学 永山先生、高橋先生、近畿大学 吉村先生、伊藤先生をはじめ、学術論文の観点では各大学の諸先生方の名を目にする機会が多いが、この度は僭越ながら同じ大学に所属するものとして宮田先生に敬意を表して、1960年の総説をオマージュした題名で、本稿を執筆させていただいた。宮田先生の総説は60年前の情報ではあるが、当時の研究動向、アルマイトの構造に関する見解、さらには電解研磨、硬質アルマイト、電気火花でできる皮膜(現在のプラズマ電解酸化)など、多くの一般公表物を調査された上で私見を述べられている。例えば、硬質アルマイトに関しては、高電流密度、低温、攪拌の3条件が必須であると明記されており、低温では皮膜生成効率(Coating ratio)を高め、低ポロシティ、つまり硬い皮膜が得られると説明されている。情報収集が容易ではなかったと推測される時代に、国内外の情勢や未解決の技術課題などを見

事に整理されている。

筆者が学生の頃は、大学の図書館で新着雑誌を閲覧したり、製本されたバックナンバーのページをめくっては参考文献を探していたが、今は「表面技術」誌も前身の「金属表面技術」誌も、国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)が運営する電子ジャーナルプラットフォーム J-STAGE で、無料公開されており、インターネットに接続できれば、いつでも閲覧することができる。本稿を執筆するにあたり、過去の文献を調査してみると、「表面技術」誌に限っても表1に示すように多くの総説、解説記事が掲載されている。その内容は多岐にわたり、研究開発の歴史、ポーラスアルミナ皮膜の成長機構、ナノテクノロジーへの応用、さらにはその時々最新の動向などが報告されている。いずれも単なる知識としての記憶にとどめず、日常の研究に取り入れては、定着させるように心がけている。

アノード酸化に関する特集の総説・解説は、本協会の部会の一つである「金属のアノード酸化皮膜の機能化部会(ARS)」の幹事の方々が執筆されることが多く、2018年12月号では「金属・半導体のアノード酸化研究の最前線」と題した特集号が生まれ、18件の依頼原稿(総説、解説、トピックス)、研究論文等を合わせ掲載ページ数は100ページを超える平成最後の特集号となった。掲載しきれなかった原稿は、2019年1月号の小特集「アノード酸化ポーラスアルミナ皮膜が拓く表面技術」として掲載されている。表2にアルミニウムの表面処理に関する主な論文の題目と著者情報を参考に示す。また、本協会にはARSのほかに、ライトメタル表面技術部会(LM)があり、アルマイト業界の発展に大いに貢献している。表3には、2012年から2015年にかけて、シリーズ／表面技術の歩み、として連載された「アルマイトの歩み」の題目をまとめた。著者にはARSだけでなくLM部会さらには一般社団法人軽金属製品協会の関係者も名を連ね、貴重な情報を提供している。膨大な情報の中で埋もれてしまうにはもったいない資料であるため、筆者の備忘録を兼ねて提示した次第である。本稿では、情報・技術の伝承を意識し、アルミニウムのアノード酸化の現況を概説した上で、筆者らが近年取り

組んでいる研究内容について紹介したい。アノード酸化の将来を支えるであろう、同年代の研究者あるいは次世代の研究者・技術者に対しても、情報・問題を共有し、当該分野の研

究を盛り上げるべく、様々なことを考えるきっかけを提供できれば幸いである。

表1 アルミニウムのアノード酸化に関する主な本誌掲載解説論文

＜特集題目＞ 特集内の代表的な論文題目	著者	巻	号	ページ	年
＜アルミニウムの表面処理特集号1＞ アルミニウム素材と表面処理の近年の動向	中山孝廉	16	8	343	1965
＜アルミニウムの表面処理特集号2＞ アルミニウム陽極酸化皮膜の微細構造	赤堀 宏	16	9	398	1965
＜アルミニウム陽極酸化皮膜の発色＞ アルミニウムのアノード酸化機構と自然発色	志村美知子, 福島敏郎	27	10	480	1976
＜21世紀へ向かうアルミニウムアノード酸化皮膜特集号＞ アルミニウム陽極酸化機構の最近の研究について	馬場宣良	33	5	184	1982
＜21世紀へ向かうアルミニウムアノード酸化皮膜特集号＞ アルミニウムのアノード皮膜の機能的利用	川合 慧	33	5	193	1982
＜アルミニウムアノード酸化皮膜の構造と機能化＞ アルミニウム陽極酸化皮膜研究の最新の進歩	馬場宣良	40	12	1321	1989
＜最近の金属建材と表面技術＞ アルミニウム建材の装飾的表面処理	山口 裕	43	11	1020	1992
＜アノード酸化－製法、機能および応用＞ 最近のアノード酸化皮膜の研究動向と応用	高橋英明	46	5	390	1995
＜皮膜構造制御－新しい機能の発現をめざして＞ アルミニウム陽極酸化皮膜を利用した干渉色発色と皮膜構造制御	塚本由美子, 海老原健	47	12	1034	1996
＜アルミニウムの表面処理の現状と課題＞ 陽極酸化アルミナ細孔配列の長距離秩序化	益田秀樹	48	10	986	1997
＜アノード酸化と電子材料＞ バルブ金属表面に生成するアノード酸化皮膜の構造と性質	清水健一, 幅崎浩樹, P. Skeldon, G. E. Thompson, G. C. Wood	50	1	2	1999
＜バルブ金属アノード酸化皮膜の超微細構造と機能化＞ バルブ金属アノード酸化皮膜の微細構造とマイクロ・ナノテクノロジーへの応用	高橋英明, 坂入正敏, 渡辺恵司, 菊地竜也, 山田雅史	54	7	436	2003
＜アノード酸化の科学と技術に関する国際シンポジウム＞ アノード酸化とマイクロ・ナノテクノロジー	高橋英明, 坂入正敏, 菊地竜也, ジャー・ヒメンドラ	60	3	143	2009
＜創立60周年記念号「踏み出そう！新たな一歩」＞ アルミニウムアノード酸化研究のこれまでの足跡と将来への期待	高橋英明	61	2	116	2010
＜自己組織化と表面処理＞ 自己組織化材料を利用したナノ・マイクロファブリケーション ～ナチュラリソグラフィー～	阿相英孝, 小野幸子	62	2	92	2011
＜ひろがるアノード酸化ポーラスアルミナの応用＞ アノード酸化ポーラスアルミナ研究の過去・現在・未来 －新しいテクノロジー開発に向けて－	高橋英明	62	7	324	2011
＜ひろがるアノード酸化ポーラスアルミナの応用＞ ポーラスアルミナ三次元マイクロ構造体	塚本貴広, 加藤貴之, 荻野俊郎	62	7	330	2011
＜ひろがるアノード酸化ポーラスアルミナの応用＞ ポーラス陽極酸化アルミナ皮膜のAl素地からの離と自立膜の作製	水木一成	62	7	335	2011
＜ひろがるアノード酸化ポーラスアルミナの応用＞ 多孔性陽極酸化アルミナ膜を用いたナノポーラス光導波路センサー	山口 央, 寺前紀夫	62	7	341	2011
＜ひろがるアノード酸化ポーラスアルミナの応用＞ アルミニウム合金におけるアノード酸化皮膜の構造に対する高周波スイッチング電解の効果	藤田昌弘, 田中洋臣, 村松 仁, 山本友晴, 阿相英孝, 小野幸子	62	7	346	2011
＜電気化学的方法によるマイクロ・ナノ構造体の構築と応用展開＞ アルミナナノホールアレイの構造制御と機能デバイスへの応用展開	益田秀樹, 柳下 崇, 近藤敏彰, 西尾和之	63	2	82	2012
＜ナノポーラス材料の新展開＞ アノード酸化ポーラスアルミナ皮膜を用いたシリコンのナノ構造制御	小野幸子, 阿相英孝	65	1	18	2014
＜アルマイト皮膜の機能化技術＞ アルマイトの機能化を支える基盤技術	阿相英孝, 小野幸子	65	9	406	2014
＜アルマイト皮膜の機能化技術＞ 陽極酸化ポーラスアルミナの機能化に関する新展開	益田秀樹, 柳下 崇, 近藤敏彰	65	9	414	2014
＜アルマイト皮膜の機能化技術＞ アルマイト皮膜の触媒体としての機能化とその可能性	亀山秀雄	65	9	420	2014
＜最近の武井記念講演から＞ アルミニウムアノード酸化研究の歴史－日本人研究者の貢献を中心に－	高橋英明	66	9	410	2015
＜アノード酸化の新展開＞ 金属のアノード酸化技術の最近の研究動向	幅崎浩樹	67	10	508	2016
＜アノード酸化の新展開＞ Al白色アノード酸化皮膜の作製	伊藤征司郎	67	10	515	2016
＜アノード酸化の新展開＞ アノード酸化によるアルミナナノファイバーの作製と表面機能化	菊地竜也, 中島大希, 夏井俊悟, 鈴木亮輔	67	10	527	2016
＜アノード酸化の新展開＞ 高規則性アノード酸化ポーラスアルミナにおける最近の機能化研究	柳下 崇, 近藤敏彰, 益田秀樹	67	10	538	2016
＜生体材料の表面処理＞ 金属材料の生体適合性に対するアノード酸化の効果	阿相英孝, 小野幸子	69	8	335	2018

表2 アルミニウムの表面処理に関する主な論文

表面技術 2018 年 12 月号 特集：金属・半導体のアノード酸化研究の最前線	
●総説「バリアー型アルミニウムアノード酸化皮膜の構造と生成機構」	田中淳視, 高橋英明
●総説「アルミニウムのポーラス型アノード酸化皮膜」	菊地竜也, 岩井 愛, 中島大希, 夏井俊悟, 鈴木亮輔
●解説「高周波電力変換器に適した新しいアルミニウム電解コンデンサ」	吉田 敦, 長原和宏, 田中淳視
●解説「高規則性ポーラスアルミナの形成と機能的応用」	柳下 崇, 近藤敏彰, 益田秀樹
●解説「染料を用いた着色アルミニウム」	中岸 豊
●トピックス「陽極酸化皮膜の多孔質構造を鋳型として作製した超低反射フィルム「モスアイフィルム」の用途拡大」	箕浦 潔
●トピックス「核磁気共鳴分光法によるアノード酸化ポーラスアルミナの局所構造解析」	橋本英樹, 小野幸子, 阿相英孝
表面技術 2019 年 1 月号 小特集：アノード酸化ポーラスアルミナ皮膜が拓く表面技術	
●総説「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
●解説「ポーラスアルミナのマイクロリアクターへの応用」	桜井 誠
●解説「高規則性ナノスルーホールメンブレンの高効率形成」	柳下 崇, 近藤敏彰, 益田秀樹
●解説「フロー型セルを用いる微小部陽極酸化とその応用」	坂入正敏, 班映斎, 松本敏幸
●解説「交流アノード酸化を用いたアルミナ積層皮膜の形成」	瀬川浩代
●トピックス「ポーラスアルミナメンブレン中のイオン移動現象」	福塚友和, 宮原雄人, 宮崎晃平, 安部武志
●トピックス「アルミニウムアノード酸化皮膜の構造制御による白色化」	布村順司, 兒島洋一

表3 アルマイトの歩み

シリーズ	題名	著者	巻	号	ページ	年
1	日本におけるアルマイト技術	前嶋正受	63	8	507	2012
2	硬質アルマイト技術	平山良夫	63	9	576	2012
3	封孔処理(前編)	板花 正	63	10	633	2012
4	封孔処理(後編)	酒井 茂	63	11	692	2012
5	自然発色(電解発色, 合金発色)	日野田悠二	64	1	45	2013
6	アルマイト染色	中岸 豊	64	2	115	2013
7	電解着色技術(前編)	田中義朗	64	3	173	2013
8	電解着色技術(後編)	田中義朗	64	4	235	2013
9	日用品におけるアルマイト	駒形和之	64	5	296	2013
10	アルミ建材の複合皮膜	鈴木清隆	64	6	358	2013
11	電解コンデンサー〈前編〉	高橋英明, 長谷部朝一	64	7	400	2013
12	電解コンデンサー〈後編〉	高橋英明, 長谷部朝一	64	8	447	2013
13	塗装下地へのアルマイト	鈴木清隆	64	9	504	2013
14	アルマイト微細構造制御技術の歩み	益田秀樹	64	10	551	2013
15	アルマイト試験法の歩み〈前編〉	小山田誠	64	11	595	2013
16	アルマイト試験法の歩み〈後編〉	小山田誠	65	1	30	2014
17	複合皮膜試験法の歩み	小山田誠	65	2	94	2014
18	新しい機能性アルマイト	水木一成	65	8	375	2014
19	ライトメタル表面技術部会の歩み	鈴木清隆	65	9	440	2014
20	アルマイトの将来	菊地 哲	66	6	269	2015
21	アルマイト微細構造研究の歩み(1)	小野幸子	66	7	313	2015
22	アルマイト微細構造研究の歩み(2)	小野幸子	66	8	364	2015

2. アルミニウムのアノード酸化の現況

アルミニウムの表面の機能化は、これまでも様々なアルミニウム製品を実用化する上で重要な課題と位置付けられ、基礎・応用の両面で研究・開発が進んできた(図1)。前述したように、理化学研究所におけるアルマイトの開発に端を発し、装飾性、防食性付与を目的とした表面処理技術としての発展、1953年 Keller, Hunter, Robinson による六角形セル構造モデルの提案⁵⁾、皮膜形態や成長メカニズムに関する初期の研究^{6)~13)}、テンプレート応用¹⁴⁾、孔配列の自己規則化^{15)~19)}、インプリントプロセスによる孔配列の任意制御^{20)~22)}、その他

図1 アルミニウムのアノード酸化に関する研究の流れ

にも孔径の変調, Hard anodization/Mild anodization と呼ばれるような派生研究へも広がりを見せてきた。近年では, 柳下らの二層陽極酸化を利用したメンブレンの高効率形成²³⁾や菊地らの新規電解液の探索²⁴⁾に至るまで, 固定観念にとらわれないチャレンジングな研究も報告されている。

膨大な情報が蓄積され, 周辺技術の発展が目覚ましい今日においても, 表面機能化に対する要求, 期待は未だ大きい。これは解決すべき技術課題が今なお山積しているだけでなく, 時代と共に新しい技術, アイデアが生まれ, 当該分野が今後もさらに発展する余地があることを意味しているのであろう。では実際に, アノード酸化に関する研究はどのように推移してきたのであろうか。ここでは, エルゼビアが提供している引用文献データベース Scopus (スコパス) を利用して, 研究の動向(トレンド)を調査した結果(2021年1月現在)を示す。図2aは, 検索語として「anodizing」あるいは「anodization」を入力し, 論文タイトル, 抄録, キーワードを検索対象とした際の文献数(article 以外に conference paper 等も含む)の推移を示したものである。1990年以降から文献数が増加しているが, これはナノテクノロジー・ナノ材料へ期待が寄せられた当時の情勢を如実に表している。また, Masuda らによるポーラスアルミナの自己規則化に関する一連の報告^{15)~17)}もまた, アノード酸化が世界的に注目を集めるようになった大きな要因である。

それぞれの検索語で文献数の上位5名を示すと, 「anodizing」に関しては, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki, K. Shimizu, G.C. Wood となり, 「anodization」に関しては, P. Schmuki, J. Choi, D. Losic, G.D. Sulka, A. Santos となる。図2bには, 主要国(上位6か国)のアノード

酸化関連の文献総数を示す。総数に占める「anodizing」関連の文献が比較的多いのは, アルマイト発祥の地である日本と英国であり, その中でも Hokkaido University と The University of Manchester が当該分野の研究を牽引している。それ以外の国では「anodization」が主流になっており, ここでは内容の詳細にはふれないが, 「anodization」をキーワードとした文献の中では, チタンあるいはチタン合金のアノード酸化で形成される酸化皮膜, その中でもチタニアナノチューブに関する文献の比率が高い。Chinese Academy of Sciences ならびに Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg の文献数も多く, 精力的に研究を進めていることがわかる。「anodizing」も「anodization」もアノード酸化を意味する単語であり, 英語の用語としては「anodizing」が唯一正しい²⁵⁾と考えられてきたが, 後発国を中心にアノード酸化の表現として「anodization」が多用され, 今では「anodization」が広く認められて一般化している。

アノード酸化に関する研究は, 過去の解説等にも増加傾向と書かれてきたが, 本家のアルマイトはどうだろうか。アルミニウムのアノード酸化には, コンデンサの誘電体としても使われるバリエー型皮膜も含まれることに加え, 「anodizing/anodization」の検索語だけでは, アルミニウム以外の材料も検索対象になるため, 検索語を「anodic porous alumina」として, アルマイト関連の文献数も調査してみた(図2a)。2010年頃までは文献数の増加が見られたが, その後減少に転じている。アルミニウム以外の材料(チタン, マグネシウムなど)のアノード酸化研究が世界中で活発化する一方, アノード酸化ポーラスアルミナに関する研究に陰りが見え始めているのかもしれない。環境, エネルギー, 生命・医療分野に至るまで幅広い分野に展開し, 学際領域, 融合領域においても研究を拡大してきたと考えられているポーラスアルミナであるが, 例えば光触媒や電極材料として開発が進む酸化チタン(チタニア)に比べ, 材料としての安定性や魅力が乏しいなどの理由で, 研究者人口が減り, 新たな研究者の参入も増えていないのかもしれない。この先100年を見据えて, 今一度原点に戻り, 基礎研究を軽視することなく我が国の表面処理技術を継承・発展させる必要があると考えている。筆者は学側の研究者であるが, 世代を超え, 分野の垣根を越え, 今後も様々な課題に取り組むことの重要性を本稿の執筆を通じて強く再認識している次第である。

3. 温故知新

既存の実験技術, 文献情報を精査し, それらを参考に実験技術・実験条件の最適化を図り, 種々の問題点を克服することで最終的に新しい知見や技術を取得することができる。いわば, 温故知新。基礎研究を幅広く展開する中で, 過去の研究成果に, 個々の研究者の自由な発想と好奇心が加わった時に初めて, 真の意味での独創的な研究成果が生み出されるかもしれない。そのような研究こそが, 当該分野の発展に対して, 大きな波及効果をもたらすことを期待し, ここでは古くから知られる Coating ratio と Pore-filling に着目し, それらをアルマイトの評価法として利用した筆者らの最近の研究を紹介する。

図2 (a) アノード酸化に関する文献数の推移,
(b) 主要国別文献数

3. 1 Coating ratio

Coating ratio は、電解に伴い消費したアルミニウムが、どの程度アルミナに変換され残存したかを示す数値であり、**図 3**に示すように電解前後の試料の重さを量るだけで求められるため、皮膜の生成効率を簡易的に評価するには便利である^{6), 26)}。Coating ratio は、皮膜全体の平均的な反応を反映した値であるが、電解時の皮膜内へのアニオン混入など考慮していない要素もあるため、あくまでも生成効率を評価する一つの目安にすぎない。アルミニウムと酸素の原子量から、Coating ratio は 1.890 と求まるが、実際の数値は、それよりも低くなることが知られている。

3. 2 Pore-filling (再アノード酸化法) によるポーラス構造の評価

Pore-filling は、アノード酸化によりポーラスアルミナを形成したアルミニウム試料に対し、中性(ホウ酸-ホウ砂)電解液中で微小電流を流し、電圧の上昇速度を測定する手法である。再アノード酸化時における電圧-時間曲線の傾きは、同一のセル径を持つ皮膜では孔径が小さいほど急になることから、電圧上昇速度を測定することで皮膜のポロシティを求めることができる^{27)~29)}。また、再アノード酸化時の初期の電圧ジャンプ値(アルミニウム上の電気抵抗)を測定することで、バリエー層厚さの変化を相対的に評価することも可能である^{30), 31)}。この手法を用いれば、**図 4**に模式的に示したように、皮膜に対する化学溶解の度合いを相対的に比較評価できる。試料一つ一つを加工し、電子顕微鏡等で観察すればポーラス構造を直接評価することは可能であるが、作業効率という点では Pore-filling は便利である。分析装置が高性能化した現在、Coating ratio も Pore-filling も論文等で見る機会は少なくなったが、筆者の研究室では未だ中心的な役割を果たす評価法として活用している。

3. 3 硫酸電解液中へのアルコール添加(硬質アルマイト)

宮田氏の総説⁴⁾や富田氏の解説³²⁾にも書かれているように、電解液の温度を下げ、皮膜の化学溶解を抑制することで、皮膜の生成効率(Coating ratio)が上昇し、硬い皮膜が得られると考えられている。生成した皮膜は絶えず電解液に曝されることから電解時間が長いほど、電解液の温度が高いほど表層の化学溶解が進行する。孔径がセル径と同じになるまで孔壁の溶解が進むと、見かけの皮膜成長が停止し限界膜厚を迎える。硬質化には、皮膜の化学溶解を抑制することが重要にな

るため、電解液にアルコール類を添加する試みが古くから検討されてきた。1965 年黒田ら²⁶⁾は、硫酸にグリセリンを添加することで Coating ratio が上昇することを報告し、1994 年吉村ら³³⁾は、硫酸にメタノールあるいはエチレングリコールを添加することで Coating ratio が上昇すると報告している。電解液に添加したアルコールが、電解液の過剰な温度上昇を抑制する、あるいは電解液の粘度が増加し、皮膜内へのアニオン混入量が低下することで、皮膜の化学溶解が抑制され、皮膜硬度に加え生成効率が向上すると説明している。

近年では、電解液の凍結防止剤としてアルコールを添加し、低温、高電流密度下で電解を行う Hard anodization に関する研究例も増えている。一般に、高電流密度下での電解では浴温の制御が重要であり、不均一な反応により電流が局部的に集中すると、皮膜の異常成長、いわゆる焼けが生じる。アルコールの添加効果としては、電解液の凝固点を低下させるだけでなく、電解中に発生したジュール熱をアルコールの気化反応で奪うことにより、高電流密度下における安定な電解が可能になるという報告もある³⁴⁾。硫酸に 10% エタノールを添加した電解液では、低温 2℃、電圧 25 V において、皮膜の生成速度が、 $1.6 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ から $8 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ に 5 倍速くなったという報告もある³⁵⁾。このようなアルコール添加に関する研究は、近年国内では見なくなったが、国外では孔配列の規則化を目的とした高電流密度下での電解において、焼けを防止するためにアルコールを添加する事例が複数報告されている。水よりも沸点の低いエタノール(沸点約 78℃)を電解液に添加すると、皮膜生成時に生じた熱をアルコールの気化熱に転換でき、焼けを防止し安定に電解を継続できるという説明や、エチレングリコールを添加した系では、孔内のイオン拡散に対する電解液の粘度の影響が無視できないなど、研究グループごとに見解は様々である。

そのような背景のもと筆者らは、アルコール添加の本質を解明すべく一価アルコール(メタノール、エタノール)、多価アルコール(エチレングリコール、グリセリン)に着目し、硫酸やシュウ酸電解液にアルコールを添加し、安定電解が可能な電圧範囲や、生成効率(Coating ratio)とアルコール添加量の関係などを研究してきた。本研究はいわば、1900 年代後

Coating ratio (C.R.)

$$= \frac{W_2 - W_3}{W_1 - W_3} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{2\text{Al}} \quad \begin{array}{l} W_1: \text{前処理後の試料の重さ} \\ W_2: \text{アノード酸化後の重さ} \\ W_3: \text{皮膜溶解後の重さ} \end{array}$$

$$= 1.890$$

図 3 Coating ratio

図 4 Pore-filling (再アノード酸化法) によるポーラス構造の評価

図5 1.5 mol·dm⁻³ 硫酸に様々な濃度の(a)メタノール, (b)エタノール, (c)エチレングリコール, (d)グリセリンを添加し, 100 A·m⁻², 20℃で定電流電解した時の電圧-時間曲線, (e)電解1時間後の電圧値とアルコール添加量の関係

半に国内で研究されていた課題に再度取り組んでいることになるが, 新たな視点でアルコールの添加効果を実質的に見直す価値は十分にあると考えている。アルコールに限らず添加剤(微粒子, 界面活性剤なども含む)や混合する電解液の効果を体系的に理解できれば, 新たな研究分野も開拓できるものと考えている。ここでは, 一例として硫酸電解液に対して種々のアルコールを添加した際のアノード酸化に関して, 定電流電解時の電圧-時間曲線, 生成効率(Coating ratio)に及ぼすアルコール添加の影響など, 基礎的な研究成果^{36), 37)}を紹介する。

一例として, 異なる添加量で種々のアルコールを添加した 1.5 mol·dm⁻³ 硫酸電解液中でアルミニウム(純度 99.99%)を定電流電解(100 A·m⁻²)した際の電圧-時間曲線を図5 a-dに示す。図5 eには, それぞれの系における, 電解1時間後の電圧値をアルコールの添加量に対してプロットしたグラフを示す。電解液の温度は, 皮膜の化学溶解度合を調査するために, 一般的な硬質アルマイトのように低温(<5℃)に設定するのではなく, あえて化学溶解が進行しやすい20℃に設定した。1.5 mol·dm⁻³ 硫酸単浴では, 定常電圧が約16Vであったが, いずれのアルコールにおいても, 添加量が増えるほど定常電圧が上昇しており, グリセリンを50%添加した系では定常電圧が約24Vまで上昇した。一価アルコールで比較した場合, メタノールよりもエタノールの方が, 炭素数が多く, 沸点, 粘度共に高いにも関わらず, 電圧の引き上げ効果はエタノールの方が低い。多価アルコールでは, エチレングリコールよりもグリセリンの方が, 炭素数, 水酸基の数一つ多く, 沸点, 粘度が大きく異なるにも関わらず, 電圧の引き上げ効果には, それほど大きな違いは見られない。定常電圧の上昇は, 単独浴であれば電解液の濃度や温度を低くした場合, つまり電解液の抵抗を高くした場合にも見られることから, アルコールを添加することによって硫酸の解離が

図6 Coating ratio とアルコール添加量の関係

抑制され, 電解に寄与する実効濃度が低下したと推測されるが, この電解時の挙動だけ見ても添加するアルコールの沸点や粘性の違いだけでは, アルコールの添加効果を体系的に説明できないことが明らかである。

図6にCoating ratioとアルコール添加量の関係を示す。硫酸単浴のCoating ratioは1.35程度であったが, アルコールを添加した電解液ではいずれもCoating ratioが単浴に比べ高くなり, 50%エチレングリコールを含む電解液では, Coating ratioが約1.52となった。Coating ratioは, 前述したように, あくまでも皮膜生成効率の指標にすぎないが, 電解後もアルミナの残存量が多くないと, 高い数値にはならないことから, アルコールを添加したことによって電解液へのアルミナの溶解が効果的に抑制されたと考えることができる。皮膜底部をPore-fillingして見積もったポロシティの測定結果も, アルコール添加量が増えるほど, 低ポロシティ化の傾向を示した³⁷⁾。また, アルコールを添加した電解液中では, 限界膜厚も増加

することを確認しており、従来の硬質アルマイトのように電解液を低温にするというアプローチではないが、化学溶解を抑制するという観点では同じ現象を確認し、結果として低ボロシティ皮膜の作製を実現している。現状では既報の現象を確認・把握したという段階であり、他のアルコール種の添加効果の解明に加え、硬質化以外の機能発現を目指して、さらなる研究が必要であると考えている。

3. 4 直接通電を必要としないアルマイト処理(バイポーラ電気化学)

筆者が「バイポーラ電気化学」という単語や研究分野を知ったのは、ごく最近のことである。外部電源に接続された駆動電極間に導電性を持つ被加工物(バイポーラ電極と呼ぶ)をワイヤレスで配置し、駆動電極間に電場を印可することで、バイポーラ電極上で酸化と還元反応が同時に進行する。この現象に関しては、今後期待される表面処理法の一つとして1995年の本誌総説³⁸⁾にも紹介されており、直接電気的な接触をとることができない場合の表面処理に応用できると書かれている。また、めっきの分野では、めっき不良の原因の一つとして古くから知られていたということも、文献調査を通じて後に知ることになった。

バイポーラ電気化学の分野では、傾斜構造、傾斜組成を持つ機能性材料の開発や、それらを利用したスクリーニング、各種センサーなどの研究開発が注目を集めている^{39)~42)}。筆者らは、バイポーラ電気化学をアルミニウムの表面処理に適用し、反応に直接関与しない駆動電極間に配置したワイヤレス(無接続)のアルミニウムに対して酸化膜の形成を試み、直接通電が困難なアルミニウム球(直径3 mm)であっても交流電場下で均一に皮膜形成が行えることを実証した^{43), 44)}。また、駆動電極に白金を用い、リン酸電解液中などで比較的高い電流下でバイポーラ電解を行うと、バイポーラ電極として作用するアルミニウム上に酸化膜が形成されると同時に、駆動電極から溶出した白金が、バイポーラ電極上で還元析出し、一つの電解液中での反応でありながら、白金/アルミナ複合体を形成できることを見出した⁴⁵⁾。通常の電解着色の場合、酸化膜形成と金属の還元析出工程を分けて段階的に処理するが、バイポーラ電気化学の場合、バイポーラ電極上で酸化還元反応が同時に起こるため、一つの電解液、一つの電解槽で、酸化反応(皮膜生成)と還元反応(金属析出)を融合した複合物の生成反応が実現する。従来の常識では、発想し得なかった

処理法であり、新たな酸化還元反応場を提供し、機能性表面や機能性材料を創製する技術として、幅広い分野で発展することを期待している。しかしながら、鍵となるバイポーラ電極上での現象に関しては不明点が多く、外部電場が及ぼす影響などを現在調査中である。ここでは、駆動電極間に交流を印可した際の基礎的な結果⁴⁶⁾を紹介する。駆動電極間に交流を印可する意図は、バイポーラ電極(被加工物)上への非対称な皮膜形成ではなく、表面処理として均一な皮膜形成を目的とするためである。

アルミニウムの交流直接電解に関しては、交流電解で作製した皮膜は、可撓性や染色性に優れる一方で耐磨耗性に劣る^{47), 48)}ということが報告されているが、皮膜構造や生成効率に着目した研究は多くない。1994年和田らは、硫酸電解液中で電圧40 V、周波数50 Hz、正弦波を用いて交流電解を行うことで、アルミニウム上に積層構造を有する不透明白色皮膜が生成することを報告している⁴⁹⁾。しかしながら、その後、交流アノード酸化に関する研究は大きく発展せず、1990年代後半は直流アノード酸化における孔配列の規則化や、ナノポーラス構造をテンプレートとした材料科学に関する研究が盛んになった。

直流を用いる一般的なアノード酸化では、片方の電極でのみ酸化反応が連続的に起こるのに対し、交流では極性が反転する際に、酸化皮膜/素地界面において還元反応により水素ガスが発生し、皮膜の剥離を引き起こす。和田らによって報告された積層皮膜は、皮膜の成長と剥離を繰り返すことによって形成されたものであり、筆者らも、皮膜構造に対する交流印可電圧および周波数の効果を系統的に調査し、比較的高い電圧下(20 V以上)で同現象が生じること確認した⁵⁰⁾。

駆動電極間に交流を印可したバイポーラ電解においても、極性が周期的に入れ替わる交流の特徴を反映した結果⁴⁶⁾が得られている。実験条件の詳細は省略するが、図7に示すように1 cm×5 cmの長方形のアルミニウム試料を駆動電極間の中央に水平に配置し、0.01 mol·dm⁻³シュウ酸電解液中、交流60 Vを1時間印可した。試料上の皮膜付きを簡易評価するために図8の写真は、青色の染料で染色した結果を示している。また、試料の中央(x=0 cm)を基準に、x=0, 0.25, 0.75, 1.25, 1.75, 2.25 cmの位置に形成された皮膜の断面構造を、

図7 バイポーラ電気化学を利用したアルミニウムの表面処理：(a)一般的なアノード酸化，(b)交流バイポーラアノード酸化

図8 (上)バイポーラ電極上の各位置において生成した酸化膜の断面SEM像，(下)交流バイポーラアノード酸化を施した後、染色したアルミニウム試料の外観写真

図9 (a)再アノード酸化時の電圧-時間曲線, (b)ジャンプ電圧とバイポーラ電極上の位置との関係

走査型電子顕微鏡で観察した(図8)。中央 $x=0$ cm の位置では、直管状のポーラス皮膜が生成していたが、皮膜は薄く膜厚は 240 nm であった。中央から離れるにつれて皮膜は一度厚くなり、0.75 cm の位置で膜厚 $1.3 \mu\text{m}$ となり極大値を取った。0.75 cm から 1.75 cm にかけて膜厚は減少し、1.75 cm の位置で 530 nm 程度であった。試料の端部に相当する $x=2.25$ cm の位置では、中央部と同等の厚さ(200 nm)であったが、皮膜構造は直管状のポーラス構造ではなく、複数の皮膜が重なった積層構造であった。比較的高い電圧が印加されたと予想される端部では、前述したように皮膜の成長と剥離が繰り返され、積層構造を形成したと考えられる。

全体の皮膜厚さからでは、皮膜生成に寄与した実効電圧が見積もれないため、本系においては、Pore-filling (再アノード酸化法)により、生成したポーラス皮膜の構造、特にバリエー層の厚さの変化を間接的に評価した。図9aは、それぞれの位置において測定面積を限定し、再アノード酸化した際の電圧-時間曲線の電解初期の拡大図を示している。いずれの位置においても電解開始直後に電圧のジャンプが観察され、試料中心から 2 cm 離れた位置では約 23 V、1 cm 離れた位置では約 10 V、試料の中央部では約 4 V のジャンプ電圧が測定された。ジャンプ電圧をバイポーラ電極(アルミニウム試料)の中心からの距離でプロットすると、試料中央から端部にかけてほぼ直線的な勾配を示し、左右の勾配には対称性が確認された(図9b)。バリエー層の生成に関与する実効電圧とジャンプ電圧の間には相関があることから、バイポーラ電極上に生じた電圧は図9bに示すような左右対称の分布を示すと考えられる。バイポーラ電極の端部において高い実効電圧を示すという結果は、端部で積層構造を形成したという結果とも良い対応を示している。全体の皮膜厚さが、端部に

かけて減少するのは、極性が反転した際に端部において還元反応が最大になるため、端部近傍ほど酸化反応を阻害する影響が大きくなることが原因と考えている。現時点では、アルミニウム試料上への均一な皮膜形成を達成していないが、駆動電極間の距離や試料の形状、サイズ、配置位置など、皮膜厚さやセル径の均一性に対して影響を及ぼす因子が少しずつ明らかになってきた。技術課題は多いが、アルミニウムの表面処理法の一つとして本手法の可能性を見極めたいと考えている。

4. 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会(ARS)

国内におけるアノード酸化の学術的な研究は、ARS のメンバーを中心に先端研究から工業技術の開発に至るまで、常に世界に先駆けて進められてきたと自負している。ARS は国内における例会、コンファレンス以外にも 2007、2010、2016 年に日韓合同コンファレンス、2008、2014 年には北海道で国際シンポジウム International Symposium on Anodizing Science and Technology (AST2008, AST2014)を開催し、国外の研究機関とも積極的に交流を図ってきた。2019 年 6 月には 3 回目となる国際会議(AST2019)を淡路島で開催し、世界 18 カ国から 100 件以上の発表が行われた。これは、我が国のアノード酸化が、世界に認められていることの一つの証である。今後も我が国の表面処理技術が世界を牽引し続けることを期待したい。

5. おわりに

国際化に伴い、国内で出版する学協会誌も英文化する動きがある中、本誌は、和文で研究論文を読むことができる貴重な存在である。高いインパクトファクターを持つ学術雑誌が、高い評価を得て、あたかもそこに掲載されない研究は価値が低いというような風潮の中、本誌に掲載される研究論文、解説記事等は、レベルが高く、研究背景や最新の研究成果を効率よく収集できる重要な情報源と言える。研究を始めたばかりの学生にとっても、日々応用開発研究に従事されている企業研究者にとっても重宝する会誌であり、教科書やインターネットでは学ぶことができない多くの学術情報が掲載されている。諸先輩方が残した貴重なデータ、実験技術を正しく理解・把握し、伝承するだけでなく、今後も基礎・応用の両面からアノード酸化の可能性に様々なアプローチを試みたいと考えている。

アルマイトの開発から構造制御プロセス、応用研究に至るまで、我が国は常に世界に先駆けて研究を進展させてきた。アルミニウムのアノード酸化も含め当該分野の発展を期待するのはもちろんのこと、本小特集が多くの研究者・技術者に対して新たな研究動機や研究意欲を与え、新技術の開発、新しい産業の開拓の一助になることを強く願っている。

(Received February 1, 2021)

文 献

- 1) 馬場宣良; 電解法による酸化皮膜(横書店, 1996)。
- 2) 鯨井恒太郎, 植木 栄; 日本特許, 61920 (1923)。
- 3) G. D. Bengough, J. M. Stuart; British Patent, 223994 (1923)。

- 4) 宮田 聡 ; 金属表面技術, **11**, 663 (1960).
- 5) F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson ; *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 411 (1953).
- 6) J. W. Diggle, T. C. Downie, C. W. Goulding ; *Chem. Rev.*, **69**, 365 (1969).
- 7) J. P. O'Sullivan, G. C. Wood ; *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, **317**, 511 (1970).
- 8) 永山政一, 高橋英明 ; 日化誌, 850 (1972).
- 9) G. Bailey, G. C. Wood ; *Trans. Inst. Met. Finish.*, **52**, 187 (1974).
- 10) 高橋英明, 永山政一 ; 日化誌, 453 (1974).
- 11) G. E. Thompson, R. C. Furneaux, G. C. Wood ; *Corros. Sci.*, **18**, 481 (1978).
- 12) 馬場宣良 ; 金属表面技術, **30**, 44 (1979).
- 13) 永山政一, 高橋英明, 甲田 満 ; 金属表面技術, **30**, 438 (1979).
- 14) C. R. Martin ; *Science*, **266**, 1961 (1994).
- 15) H. Masuda, K. Fukuda ; *Science*, **268**, 1466 (1995).
- 16) H. Masuda, F. Hasegawa, S. Ono ; *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L127 (1997).
- 17) H. Masuda, K. Yada, A. Osaka ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L1340 (1998).
- 18) S. Ono, M. Saito, M. Ishiguro, H. Asoh ; *J. Electrochem. Soc.*, **151**, B473 (2004).
- 19) S. Ono, M. Saito, H. Asoh ; *Electrochim. Acta*, **51**, 827 (2005).
- 20) H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao, T. Tamamura ; *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2770 (1997).
- 21) H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura, H. Masuda ; *J. Electrochem. Soc.*, **148**, B152 (2001).
- 22) H. Masuda, H. Asoh, M. Watanabe, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura ; *Adv. Mater.*, **13**, 189 (2001).
- 23) T. Yanagishita, H. Masuda ; *Electrochim. Acta*, **184**, 80 (2015).
- 24) 菊地竜也, 中島大希, 池田大樹, 近藤竜之介, 河原 魁, 國本海斗, 岩井 愛, 鈴木雄介, 秋谷俊太, 竹永章正, 西長 理, 夏井俊悟, 鈴木亮輔 ; 軽金属, **68**, 211 (2018).
- 25) 高橋英明 ; 表面技術, **61**, 116 (2010).
- 26) 黒田孝一, 小沢正臣 ; 金属表面技術, **15**, 3 (1965).
- 27) A. Dekker, A. Middelhoek ; *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 440 (1970).
- 28) H. Takahashi, M. Nagayama ; *Corros. Sci.*, **18**, 911 (1978).
- 29) S. Ono, N. Masuko ; *Surf. Coat. Technol.*, **169-170**, 139 (2003).
- 30) M. S. Hunter, P. Fowle ; *J. Electrochem. Soc.*, **101**, 514 (1954).
- 31) 小野幸子, 増子 昇 ; 軽金属, **43**, 447 (1993).
- 32) 富田節夫 ; 表面技術, **41**, 1081 (1990).
- 33) 吉村長蔵, 牧之瀬浩二 ; 表面技術, **45**, 67 (1994).
- 34) Y. Li, M. Zheng, L. Ma, W. Shen ; *Nanotechnol.*, **17**, 5101 (2006).
- 35) X. Qin, J. Zhang, X. Meng, L. Wang, C. Deng, G. Ding, H. Zeng, X. Xu ; *Surf. Coat. Technol.*, **254**, 398 (2014).
- 36) H. Asoh, M. Matsumoto, H. Hashimoto ; *Surf. Coat. Technol.*, **378**, 124947 (2019).
- 37) M. Matsumoto, H. Hashimoto, H. Asoh ; *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 041504 (2020).
- 38) 馬場宣良 ; 表面技術, **46**, 1074 (1995).
- 39) S. E. Fosdick, K. N. Knust, K. Scida, R. M. Crooks ; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 10438 (2013).
- 40) G. Loget, D. Zigah, L. Bouffier, N. Sojic, A. Kuhn ; *Acc. Chem. Res.*, **46**, 2513 (2013).
- 41) L. Koefoed, S. U. Pedersen, K. Daasbjerg ; *Curr. Opin. Electrochem.*, **2**, 13 (2017).
- 42) N. Shida, Y. Zhou, S. Inagi ; *Acc. Chem. Res.*, **52**, 2598 (2019).
- 43) H. Asoh, M. Ishino, H. Hashimoto ; *RSC Adv.*, **6**, 90318 (2016).
- 44) H. Asoh, M. Ishino, H. Hashimoto ; *J. Electrochem. Soc.*, **165**, C295 (2018).
- 45) H. Asoh, S. Miura, H. Hashimoto ; *ACS Appl. Nano Mater.*, **2**, 1791 (2019).
- 46) H. Asoh, R. Takeuchi, H. Hashimoto ; *Electrochem. Commun.*, **120**, 106849 (2020).
- 47) F. Sacchi, G. Paolini ; *Trans. Inst. Met. Finish.*, **40**, 229 (1963).
- 48) W. E. Cooke ; *Plating*, **62**, 239 (1975).
- 49) 和田健二, 外村 毅, 堤 正幸 ; 表面技術, **45**, 112 (1994).
- 50) M. Ishino, H. Hashimoto, H. Asoh ; *J. Electrochem. Soc.*, **164**, C939 (2017).