クロム酸水溶液中で生成されたアルミニウムアノード酸化皮膜の構造について

小野 幸子*・千秋 秀一*・佐藤 敏彦*

Micro-Structure of Anodic Oxide Film on Aluminum formed in Chromic Acid Solution

Sachiko ONO, Shuichi CHIAKI and Toshihiko SATO

The structure of anodic oxide films on aluminum formed in chromic acid solution at constant voltage, and under various electrical or electrolytic conditions, has been studied by electron microscopy. Electron micrographs of film section replica showed that pore branching and subsequent colony structure was formed during anodizing. With film growth, pore colony took hemispherical shape, which resembles to that of barrier layer bottom in typical porous type oxide film, at metal-oxide interface. These film structures were not in accord with vertical structure model proposed by Keller et al. A form of branching pore structure depended on anodizing voltage, the higher the applied voltage, the sooner the initiation of pore branching and colonial structure. The formation of branching colonial structure was strongly favored by following conditions. (1) Sudden voltage drop during anodizing (that is called Recovery Effect). (2) Anodizing after formation of preliminary thick barrier layer, for instance, primary anodization was done in ammonium tartarate solution. The second anodizing voltage in chromic acid solution was lower than that of preliminary one. The facts suggest that the cause of pore branching is due to the film growth through thick barrier layer.

1. 緒 言

アルミニウムのアノード酸化皮膜の構造については多くの研究者によって報告されてきている。多孔質構造については Kellerらの提案した六角柱構造¹⁾が多少の修正を伴って承認されており、皮膜構造(孔およびセルのディメンション)と電圧、電流、浴温、浴濃度などの電解条件との関連が主として硫酸、リン酸、シュウ酸の水溶液を用いて研究されている^{2)~4)}。これらの研究によれば孔は皮膜中に規則的に存在し、地金方向に垂直に延びているのであるが、時には孔がねじれたり、接合したり、枝分かれしたりすることが観察されている²⁾。これらの現象は非常に興味あるものとされているが⁵⁾、詳細については明らかではなく、また、筒状の多孔質モデルでは説明できないものとして Csokan⁶⁾や Ginsberg, Wefersら⁷⁾の報告した繊維状および層状の構造があげられている⁸⁾。

クロム酸水溶液中で生成されるアノード酸化皮膜の構造については、Renshawが酒石酸アンモニウム水溶液中で電解した後、クロム酸水溶液中で電解して得られた皮膜の直接透過電子顕微鏡写真から半球体状の孔群(ポアコロニー)が生成することを確認している⁹⁾。Rens-

hawはコロニーが生成するのは1次電解による酸化皮膜の存在によるものと考え、酸化皮膜の欠陥部分との関連を中心に論じている。また福田らは皮膜の断面写真から孔がジグザグ状で複雑な形態をしていると報告している¹⁰⁾。Aliらはクロム酸水溶液およびホウ酸ナトリウム水溶液中で生成された皮膜の底面のセル構造から、一般的なセルの他に2次的なセル構造が存在することを述べ¹¹⁾、またクロム酸浴皮膜の断面の電子顕微鏡写真から孔の枝分かれ群構造(branching colony structure)を観察したが、その原因および詳細については考察されていない¹²⁾。

このようにクロム酸浴皮膜の構造は Kellerらのモデル(vertical pore structure)に対して branching colony pore structureともいうべきものであるが、孔の枝分かれはアノード酸化中に電圧を降下させた時にも観察されており^{2), 13), 14)}、アノード酸化皮膜生成反応を考えるうえにおいて興味ある問題と思われた。そこで著者らは定電圧でアノード酸化して得られたクロム酸浴皮膜の枝分かれ構造を電子顕微鏡を用いて明らかにし、皮膜生成機構について検討を行なった。

2. 実験方法

2-1 試料および電解条件

アノード酸化に供する試料は99.5%のアルミニウム板(20×10×0.5mm)を70°Cの5%水酸化ナトリウム水溶液で脱脂後、30%硝酸に浸セキし、水洗して用いた。

* 芝浦工業大学(港区芝浦3-9-14)

Shibaura Institute of Technology 3-9-14, Shibaura, Minato-ku, Tokyo

電解浴は(1)3 wt%クロム酸 (CrO_3) 水溶液, 浴温 $40 \pm 0.5^\circ\text{C}$, および (2) 3 wt% 酒石酸アンモニウム水溶液を用いた。対極は99.5%のアルミニウムとし, 500mlのビーカー中でカクハンをしながら電解を行なった。

アノード酸化は20V, 40V, 60V, 80Vの各浴電圧で定電圧電解を行なった。この時, 電流は $250\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上にならないようにあらかじめ設定しておき, 電流-時間曲線をブリックスを通してペンレコーダに記録した。

2-2 電子顕微鏡観察

皮膜断面の電子顕微鏡観察のためのレプリカ作成はカーボン抽出レプリカ法を用いた。皮膜-地金界面のセル構造観察は, 皮膜をリン酸-クロム酸混液中で煮沸し溶解ハク離後のアルミニウム地金面のカーボン2段レプリカにより行なった。いずれもゲルマニウムでシャドウイングを行なった。

3. 実験結果

3-1 定電圧電解

3%クロム酸水溶液中で120 min定電圧でアノード酸化して生成した皮膜の断面の電子顕微鏡写真(注)を図1に示した。図1(a)は20Vの場合であるが, セル構造は皮膜表面に近い部分では地金方向にほぼ垂直に延びているが, 電解後期になると(すなわち地金に近い部分)セルはななめに広がるように放射状になっているのが観察された。40V電解皮膜でも同様に表面付近ではほぼ垂直であり, その後, 扇形に広がったセル構造がみられる。80V電解皮膜では表面付近から孔が枝分かれを起こしているのが観察され, 皮膜の成長につれて孔の枝分かれは1つの中心を持ったポアコロニーとして発達していくのがわかった。このポアコロニーは皮膜-地金界面においてあたかもコロニーが1つのセルであるかのように半球体状に突出している。80V電解皮膜におい

てより明らかに観察される枝分かれコロニー構造は本質的には20Vおよび40V電解の皮膜にも共通なものと考えられるが, 枝分かれの起こりやすさは電圧が高いほど著しく, したがって枝分かれを開始する時期は電圧が高いほど早くなり, またコロニーによる皮膜-地金界面の凹凸も激しくなることが観察された。各電圧で生成された皮膜の外観はいずれも不透明灰白色であった。

図2は80Vで電解した皮膜の断面のバリヤ層付近であり, 白くみえる孔が枝分かれをして皮膜成長を続けるのが観察される。電子顕微鏡写真からバリヤ層の厚さを測定すると, 80V電解の皮膜で約 $1200\text{\AA}$ であり, これは $15\text{\AA}/\text{V}$ となって通常いわれている多孔質皮膜のバリヤ層厚^{13,23,15)}より大きかった。

図3は80Vで120 min電解して得られた皮膜を溶解ハク離した後の地金面のセル跡の電子顕微鏡写真である。セルの大きさは一様ではなく, またセルの幾つかは, セル中に微少なくぼみを持っているのが観察された。これらのセルは皮膜断面から観察されたようにコロニーを形成しており, 地金面に半球体状に突出した結果による大きなへこみもみられる。20V, 40V, 60V, 80Vのそれぞれの電圧で電解した試料の皮膜ハク離面の観察から, セルおよびコロニーの大きさは電圧が高いほど大きいことが明らかになったが, 個々の大きさにはバラツキがあり,

Fig. 1 Electron micrographs of cross section of oxide film formed in 3% chromic acid at various voltage for 120 min, 40°C

Fig. 2 Electron micrograph of cross section of oxide film showing barrier layer and pore structure

Fig. 3 Electron micrograph of metal-oxide interface (metal side) of anodized specimen in 3% chromic acid for 120 min at 80°V , 40°C

注) 皮膜の断面写真はいずれも上側を表面側, 下側をアルミニウム地金側としてある。

Fig. 4 Current density-time curves at various bath voltage in 3% chromic acid at 40°C
(a) 20V (b) 40V (c) 80V

Fig. 5 Electron micrograph of film section. Initial formation at 60V in 3% ammonium tartrate solution at 20°C, reanodized at 40V in 3% chromic acid at 40°C

数式的な関係はつかめなかった。また80V電解で、アノード酸化時間を变化させた時のセル構造の変化をみたが、セルは徐々に大きくなっているのが認められ、枝分かれが進行すると一定電圧の下でもセル径が大きくなると思われた。

図4は定電圧電解における電流-時間曲線である。電流はいずれの電圧でも著しい振動を伴っており、80V電解においては50min後位まで徐々に電流が立ち上がり、その後定常となった。定電圧における電流、あるいは定

Fig. 6 Current density-time curve obtained on decreasing the voltage from 80V to 40V. Primary anodizing time: 60min

電流における電圧の振動現象は、一般に皮膜の絶縁破壊と修復が起こる場合に観察されており、クロム酸水溶液中での電流の振動現象も同様な原因によるものと考えられる。電流-時間曲線に電流の立ち上がりがみられるのは、皮膜の成長につれポアコロニーが発達し、地金面へ半球体状に突出した形をとり皮膜-地金界面面積が増加するためと考えられる。

3-2 酒石酸アンモニウム浴-クロム酸浴 2段電解

クロム酸浴中でアノード酸化して生成した枝分かれ皮膜では厚いバリヤ層が生成することが明らかになったので、逆に厚いバリヤ層が存在する場合に皮膜構造はどのような影響をうけるかについて検討した。1段目として3%酒石酸アンモニウム浴中で40V, 60V, 80Vの各電圧で30min電解し、次に試料を3%クロム酸浴に移し40Vで再び電解した。1段目が40Vだった場合の皮膜構造は、クロム酸浴のみで40Vで電解した皮膜構造(図1(b))と同様であったのに対し、1段目が60Vでは図5に示したように著しい孔の枝分かれを伴ったポアコロニーの発達が観察された。コロニーは皮膜中で幾分ランダムに分布していた。1段目が80Vの場合も同様に激しい枝分かれを伴ったコロニー構造がみられた。これらの実験から厚いバリヤ層の存在が皮膜の枝分かれコロニー構造を促進させることが明らかになった。

3-3 アノード酸化時の浴電圧の降下に伴う皮膜構造の変化

3-2に記した2段のアノード酸化を行なった時の電流-時間曲線は、Murphyらの行なった電解中電圧を急に降下させた時に現われるいわゆる回復現象におけ

Fig. 7 Metal-Oxide interface (metal-side) of anodized specimens at different times after a sudden voltage drop from 80V to 40V in 3% chromic acid at 40°C (primary anodizing time at 80V: 60min)

る場合¹⁶⁾とよく似たものであった。そこで、クロム酸水溶液中でアノード酸化中電圧を降下させた時の皮膜構造の変化を観察した。図6は80Vで60min電解した後、電圧を40Vに降下させた時の電流—時間曲線である。電流は一度急激に減少するが10min後には徐々に上昇しはじめ、60min後にはほぼ回復した。電流回復に伴う皮膜構造の変化を皮膜—地金界面のセル構造からみたのが図7である。図7(a)は電圧降下10min後であるが、粒状の小さなコロニーが80Vのセルの下に発生しているのがみられる。20min後にはコロニーはかなり成長し、その数も増加している。40min後にはコロニーはかなりの面積を占めるようになった。

図8は80Vで120minアノード酸化した後、40Vに降下させ、90min電解を続けた時の皮膜断面の電子顕微鏡写真であり、表面および断面それにAl地金までが連続している。長時間の電解のために孔は拡大されており、表面では白ぬきにみえる。80V皮膜の下から、セルディメンションの小さい40V皮膜が幾つかのコロニーの形で放射状に枝分かれをしながら成長しているのが観察された。

4. 考 察

クロム酸水溶液中でアノード酸化して生成した皮膜の断面の電子顕微鏡写真からバリヤ層の厚さが厚いことがわかり、またセル中の微小なくぼみの存在や電流—時間曲線に振動がみられることからクロム酸皮膜の枝分かれコロニー構造の生成機構について次のように考える。

バリヤ層が厚く成長して電流の流れが妨害されるようになると、バリヤ層の弱い部分に電流が集中して絶縁破壊が起こる。この時の局所的な電流集中がバリヤ層の何か所かで起こるため、複数個の新しい孔が発生する。これがセル中の微小なくぼみとして観察されると考える。皮膜の成長が絶縁破壊とその修復によって起こるという考えは、硫酸浴皮膜についてZahaviらによって論じられている¹⁷⁾。枝分かれした孔はそれぞれが電解電圧に対応したセルの大きさに成長するため、孔は皮膜表面に対し垂直でなく屈曲しはじめるが、このような現象があちこちで起こり、屈曲したセルのバリヤ層同士が接近すると酸化すべきアルミニウムがなくなるために、それらの孔は成長を停止して枯れる。枝分かれするにもかかわらず成長を停止する孔もあるため、孔は生成電圧に応じたセルディメンションを保ちながら成長し、その総数はほぼ一定に保たれる。電子顕微鏡観察からは枝分かれの進行によって、セル径はむしろ大きくなることが認められた。

図9に皮膜構造のモデルを示したが、枝分かれは皮膜の成長につれ、1つの中心を持ったコロニーの形をとっている。厚いバリヤ層を通して電流が局所的に集中して発生したポアコロニーは放射状に枝分かれをしながら延

び、コロニーの端まで延びた孔は隣のコロニーの孔と接近することにより枯れ、コロニーの中心部から延びた孔はさらに枝分かれをしながら放射状に広がっていく。この過程が繰り返され、図9に示すような枝分かれコロニー構造が生成すると考えた。コロニーの挙動は、電圧が高いほどその大きさが大きいことや地金に対し半球体状に突出するなど、多孔質皮膜の孔の挙動によく似ている。

次に図5～図8に示した実験結果から孔の枝分かれの原因について考察する。アノード酸化中に急に電圧を降下させて電解を続けた時の皮膜構造の変化として、孔が枝分かれを起こすことをO'Sullivanらが観察している^{2), 18)}。彼らはリン酸浴中で実験を行なっているが、同様な現象はシュウ酸浴中においても観察され、永山らによって報告されている¹⁴⁾。電流の回復現象時におけるあらたな孔の発生過程については、電流の停滞期に化学的および電気化学的な溶解によりバリヤ層が十分薄くなると再び電流が流れ孔が発生すると説明されている^{2), 14), 18), 19)}が、この場合、

1段目の電圧に対応するバリヤ層は溶解されて薄くなっていくが、降下した2段目の電圧に対応する厚さまで薄くなる前に弱点部に局所的に電流が集中して流れるために孔が枝分かれするのではないだろうか。リン酸浴やシュウ酸浴自体は定電圧電解においてはバリヤ層を厚くする作用が少ないため回復現象における枝分かれは連続的とはならず、図8にみられるクロム酸浴

(a)

(b)

Fig. 8 Electron micrographs of cross section of oxide film 90 min after a sudden voltage drop from 80V to 40V (a) near outer surface (b) near metal (primary anodizing time at 80V: 120min)

Fig. 9 Schematic model of branching colonial structure

の場合とは違って、さらに電解を続けると孔は垂直に発達するのであろう。このような回復現象における孔の枝分かれや、図5および図8において枝分かれが促進されているのがみられることから、厚いバリア層を通しての電流集中が枝分かれ構造の原因になると考えられる。クロム酸水溶液中では浴自体が厚いバリア層を生成する作用がある(すなわち、バリア層を順調に溶解していく力が弱い)ために、さらに連続的に枝分かれして特異な構造を示すのであろう。

従来多くの研究がなされてきたKellerモデル型の多孔質皮膜に対してクロム酸浴皮膜の枝分かれ構造は非常に特異なものではあるが、その生成機構からわかるようにクロム酸浴皮膜のみにあらわれるのではなく、バリア層において局所的な電流集中が起こるような条件の下では出現すると考えられる。たとえばホウ酸ナトリウム浴皮膜²⁰⁾、エマタール浴皮膜²¹⁾で枝分かれ構造が確認されている。またCsokanは低温の硫酸水溶液中で生成した硬質皮膜の構造について、繊維状および層状の構造を持ち孔自体もねじれたり曲がったりしていると報告しており⁶⁾、これは筒状の多孔質モデルの矛盾としてMurphyらのコロイドモデル¹⁶⁾に近いものとしてとらえられているが^{22), 57), 62), 63)}、著者らはこれはクロム酸浴皮膜で観察されたものと同様な枝分かれコロニー構造であると考えられる。硬質皮膜の構造については、小泉らも“異常層”が出現すると報告している²²⁾。

アノード酸化皮膜における孔の枝分かれ構造は、このように多くの場合に見いだされるものであるが、従来論じられてきた多孔質構造との共通点および相違点について、より詳細な研究により明らかにする必要があると思われる。

5. 結 論

クロム酸水溶液中で定電圧でアノード酸化して得られた皮膜の構造について検討した結果、次の結論を得た。

(1) 皮膜の多孔質構造は孔の枝分かれによるコロニー構造をとり、コロニーは皮膜—地金界面で半球体状に突出する。

(2) コロニーが発達すると皮膜—地金界面で著しい凹凸が生じ、皮膜の白色化に寄与する。

(3) 枝分かれは電解電圧が高いほど発生しやすく、コロニーの大きさも大きくなる。

(4) 厚いバリア層の存在が枝分かれコロニー構造を促進させる。(1975-5-28 受理)

(昭和49年11月、本協会第50回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) F. Keller, M.S. Hunter, D.L. Robinson; Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum, *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 411 (1953)
- 2) J.P. O'Sullivan, G.C. Wood; The Morphology and

Mechanism of Formation of Porous Anodic Films on Aluminium, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, A 317, 511 (1970)

- 3) H. Akahori; Electron Microscopic Study of Growing Mechanism of Aluminium Anodic Oxide Film, *J. Electronmicrosc. Japan*, **10**, 175 (1961)
- 4) G.C. Wood, J.P. O'Sullivan; The Anodizing of Aluminum in Sulphate Solutions, *Electrochim. Acta*, **15**, 1865 (1970)
- 5) G.C. Wood; Oxides and Oxide Films Vol. 2, p. 167 (1973, Marcel Dekker. Inc. New York)
- 6) P. Csokan; Some Observations on the Growth Mechanism of Hard Anodic Oxide Coatings on Aluminium, *Trans. Inst. Metal Finish.*, **41**, 51 (1964)
- 7) H. Ginsberg, K. Wefers; Zur Struktur der anodischen Deckschichten auf Aluminiumoberflächen, *Metall*, **17**, 202 (1963)
- 8) J.W. Diggle, T.C. Downie, C.W. Golding; Anodic Oxide Films on Aluminum, *Chem. Rev.*, **69**, 1 (1969)
- 9) T.A. Renshaw; A Study of Pore Structures on Anodized Aluminum, *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 185 (1961)
- 10) 福島敏郎, 福田芳雄, 伊藤伍郎, 中藪和豊; 酸性水溶液中におけるアルミニウム陽極酸化皮膜の溶解について, 本誌, **20**, 506 (1967)
- 11) P. Neuteld, H.O. Ali; The Development of Pore and Cellular Structures in Anodic Al_2O_3 Films, *Trans. Inst. Metal Finish.*, **48**, 175 (1970)
- 12) H.O. Ali, P. Neufeld; Branching Colony Pore Structure in Anodic Alumina Films, *Nature Phys. Sci.*, **240**, [97], 14 (1972)
- 13) G.C. Wood, J.P. O'Sullivan, B. Vaszko; The Direct Observation of Barrier Layers in Porous Anodic Oxide Film, *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 618 (1968)
- 14) 永山政一, 高橋英明; アルミニウムの多孔質アノード酸化皮膜の生成と溶解, 日本金属学会会報, **12**, 449 (1973)
- 15) M.S. Hunter, P. Fowle; Determination of Barrier Layer Thickness of Anodic Oxide Coatings, *J. Electrochem. Soc.*, **101**, 481 (1954)
- 16) J.F. Murphy, C.E. Michelson; A Theory for the Formation of Anodic Oxide Coatings on Aluminum, *Proceedings of Conference on Anodizing Aluminum*, Nottingham, 1961 p. 83 (1962, Aluminum Development Association, London)
- 17) J. Zahavi, M. Metzger; Electron Microscope Study of Breakdown and Repair of Anodic Films on Aluminum, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1479 (1972)
- 18) J.W. Diggle, J.C. Downie, G.W. Goulding; Processes Involved in Reattainment of Steady-State Conditions for the Anodizing of Aluminum Following Formation Voltage Changes, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 737 (1969)
- 19) 志村美知子; アルミニウムのアノード酸化皮膜の構造と電流の回復効果, 色材, **45**, 76 (1972)
- 20) 前田公康, 佐藤敏彦, ホウ酸イオンを含むアルカリ性浴で形成された酸化皮膜の構造, 芝浦工業大学研究報告, **19**, 133 (1975)
- 21) 小野幸子, 佐藤敏彦; 不透明白色アノード酸化皮膜の生成について, 芝浦工業大学研究報告, **19**, 128 (1975)
- 22) 小泉宗栄, 上田重朋; アルミニウム硬質陽極酸化皮膜の異常層に及ぼす材質の影響, 本誌, **26**, 38 (1975)