パルス波によるアルミニウムのアノード酸化

三 田 郁 夫*, 宮 澤 幸 一**

Anodic Oxidation of Aluminum by Pulse Wave

Ikuo MITA*, Kouichi MIYAZAWA**

The pulse wave was synthesized by chopping of the d.c. constant voltage source using a micro-computer and a power transistor. Anodic oxidation of aluminum was performed by these synthesized pulse wave. The current waveform of anodic oxidation was classified into three types according to the shape and the number of inflections: the type B by which a barrier layer was formed, the type P by which a porous film was formed and the type D by which the anode was dissolved. The current waveform, observed when anodic oxidation of aluminum was performed in a electrolyte of 0.05M borax added to 0.5M boric acid or of 9.08M phosphoric acid, was influenced by the temperature of the electrolyte and the anodizing time. It was evident that the barrier layer of the phosphoric acid film was chemically dissolved when the OFF time of the pulse wave was changed from 25 ms to 50 ms. No capacity current at the start of anodic oxidation in 1 M sulfuric acid was observed even when the current waveform for each pulse every 25 ms was stored in a wave memory. The Al^{3+} ions in 1 M sulfuric acid were found to cause a major disturbance in the leading edge of the capacity current. The similar phenomenon also appeared when stirring of the electrolyte was stopped.

1. 緒 言

Al のアノード酸化は、アノード酸化される Al 合金の組成と熱処理並びにアノード酸化条件、例えば電解液組成、液温、電圧、電流密度など、多くの因子に左右され、直接目的に合った処理条件を見出すことは困難である。黒田¹⁾は、単相全波整流電源を用いた電圧と電流のリサージュ図から電解液についての解析を試みている。しかしこのようにして得られるリサージュ図は、電源電圧のリップルを利用するため、容量電流、イオン電流の変化を解析する上で難点がある。そこで本研究では、パルス波をマイクロコンピュータで合成し、これにより得られた電流波形を解析して、用途に適した電解液の選択並びに電解液中の溶存 Al^{3+} イオンの影響について検討した。

2. 実験方法

2-1 パルス波の合成

パルス波の合成は、図 1 に示す応用電子工業株式会社

* 東京都立工業技術センター (〒115 北区西が丘3-13-10)

The Tokyo Metropolitan Industrial Technology Centre (13-10, Nishigaoka 3-chome, Kita-ku, Tokyo 115)

** (株)南進製作所 (〒342 埼玉県北葛飾郡吉川町平沼847)

Nanshin Rubber Mfg. Co., Ltd. (847, Hiranuma, Yoshikawa-machi, Kitakatsushika-gun, Saitama 342)

庄電源DC-002型: 0~110V連続可変, 5A d.c., 安定度 $\pm(0.05\%+5mV)$ 出力100Vにて $\pm 20mV$ 以下, 全負荷変動にて $\pm 20mV$ 以下, 内部抵抗約 0.004Ω , リップル 3mV RMS, 動作方式全トランジスタ式直列制御, 並びに高電圧用定電圧電源 DC-003型: 0~500V連続可変, 1Ad.c., 安定度 $\pm 0.03\% \pm 50mV$ 全負荷変動にて $\pm 0.05\% \pm 100mV$, リップル 3mV RMS, 制御方式電子管増幅器を, パワートランジスタでチョッピングする方法によった。パワートランジスタのベース電流のコントロールは, 日本電気(株)製のマイクロコンピュータ COMPOBS/80 (μPD 8080AFC, 2.048MHz) を使用した自作のプログラマブルパルス発生器(出力 TTLレベル, 5V, 20mA) をトランジスタで一段増幅して用いた。本電源のパルス立上がり時間を 25msON-25ms OFF のパルス波で確認したところ $5\mu s$ であった。またパワートランジスタのON時の抵抗, OFF時の抵抗を横河・ヒューレット・パッカード(株)製万能ブリッジ4260A型により測定したが, ON時で 0.75Ω , OFF時で $10M\Omega$ 以上であった。本電源のON時は, トランジスタの抵抗が 0.75Ω であることから, 電源DC-002型, DC-003型と同一の基本特性を有するものである。OFF時は, トランジスタの抵抗が $10M\Omega$ 以上であることから, 電源DC-002型, DC-003型と遮断されている。

2-2 皮膜のダミー回路

Al のアノード酸化中におけるダミー回路については, 多くの報告があり種々のモデルが提案されている^{2)~4)}。パルス波による電流波形の観察にあたり, 抵抗, コンデ

ンサ、ツェナダイオードを組合せた図2(a)~(d)に示すダミー回路を用いて基本的データを取り、考察することにした。

2-3 試料とアノード酸化条件

99.6% Al 板(25×40×0.5mm)並びに99.8% Al 線(リン酸によるアノード酸化用 3mmφ×25mm)を水酸化ナトリウム(1.25M, 343K, 30s 浸せき)で脱脂後水洗し、硝酸(4.76M, 室温, 180s 浸せき)で中和後、脱イオン水で洗浄した。処理条件を表1に示す。なお陰極は、試料と同一の Al 板を試料の両側 50mm の所に置いた。ただしリン酸電解液の陰極は、Al 板であるとリン酸電解液中での溶解が大きいため白金を用いた。

2-4 電流と電圧波形の観察

Al のアノード酸化中における電流と電圧波形は、シ

ンクロスコープ(岩崎通信機 株式会社 SS-5302, 0.05V/div, 24MHz, 入力インピーダンス 1MΩ 30PF 以下)で観察し、モータドライブ付きのカメラ(日本光学工業 株式会社 Nikon F)で 1s ごとに記録した。また電源投入時の電流波形は、株式会社 エヌエフ回路設計ブロック製ウェーブメモリ WM-840, 1μs, 8bit, 2Kワードに記憶し、東亜電波工業株式会社製高感度記録計 EPR-10A を用いて記録した。

3. 実験結果及び考察

3-1 ダミー回路の電流と電圧波形

図2(a)~(d)のダミー回路にパルス波を印加したさいの電流と電圧の波形を図2(e)~(h)に示す。図2(e)は抵抗成分の影響を観察したもので、電流と電圧波形は矩形波となった。図2(f)に示す容量成分の電圧波形は、パルス波の高い ON 電圧に連続して保持され電流は観察されなかった。OFF 時において電圧が 0 V に下がらないのは 2-1 項で述べたパルス電源の特性によるもので、OFF 時には電源と回路がトランジスタにより遮断されて、容量に充電された電圧が保持されるためである。図2(g)

Table 1 Anodizing conditions.

Electrolyte	Al content (M)	Temperature (K)	Voltage (V)	Time (min)	Waveform ON-OFF(ms)
1M H ₂ SO ₄	0, 0.74, 1.48	293, 333	15	40	25—25
0.5M H ₃ BO ₃ — 0.05M Na ₂ B ₄ O ₇	0	293, 333	50, 450	40	25—25
9.08M H ₃ PO ₄	0	293, 313, 333	20	10	25—25 25—50

Fig. 1 Experimental set up for anodic oxidation by pulse wave

の抵抗とコンデンサを並列にした回路の電流波形は、立上りにピーク電流を生じ、電圧波形は立下りに遅れを生じた。OFF 時において電圧がすぐ 0V にならないのは、容量と抵抗の時間定数だけ遅れたため、並びに電源の特性によるためである。また電流波形の鋭い変化は、容量のインピーダンス変化によるものである。図 2 (h) の電圧波形は、ツェナダイオードのために電圧が 0V に下がらずほぼツェナ電圧の値に保持された。以上、いろいろなダミー回路に自作のパルス波を印加し、電流、電圧の波形を観察した結果、OFF 時間の波形からも回路の情報が得られたが、電源の特性から ON 時間の電流波形の変化を、Al のアノード酸化中における波形解析の基礎データとした。

3-2 アノード酸化中の波形

Al のアノード酸化において、バリアー層生成型、ポーラス皮膜成長型、アノード溶解型の皮膜^{注1)}が得られることは知られている。そこでこれらの基本的な電解液組成と電解条件を選択し、パルス波による電流波形を観察した。その結果、図 3 に示すように、電流波形は変曲点の数から 3 つの波形に分類できた。これらの電流波形を今後それぞれ B 型波形、P 型波形、D 型波形^{注2)}と呼ぶことにする。B 型波形は、図 3 (a) の②の位置に 1 つの変曲点、P 型波形は図 3 (b) の②、④の位置に 2 つの変曲点、D 型波形は図 3 (c) の②、④、⑥の位置に 3 つの変曲点があった。B 型波形、P 型波形、D 型波形の②の位置の変曲点は、いずれもバリアー層の容量成分の充電による。P 型波形の④の位置の変曲点は、バリアー層の容量成分に充電が完了し、バリアー層の電位勾配がある値以上となり、イオン電流が流れ始める点と考えられる。すなわちイオン電流がある電位勾配以上で流れることは、バリアー層がツェナ電位を持つことを示している。P 型波形④の変曲点後におけるイオン電流の増加は、バリアー層の電気抵抗の減少と考えられる。同じことが D 型波形の⑥の位置の変曲点は、バリアー層

の化学溶解が大きく、また電流密度が高くバリアー層の成長も速いため、パルス波の ON-OFF に対応して、バリアー層の成長-溶解がくり返し起こるためである。また D 型波形の⑦の位置の電流減少は、短時間でイオン電流が流れ、その結果バリアー層の電気抵抗が上昇したためと考えられる。

3-2-1 硫酸電解液の電流波形

電圧 15V、液温 293K および 333K における電流波形は、電解開始から全て P 型波形であった。しかし 333K におけるイオン電流は、293K に比較して約 3 倍の電流が流れ電解後の表面は粉ふきになった。293K における電流波形の連続写真を解析すると、図 3 (b) に示した⑥の位置の電流は、通電時に過大に流れるが、5s まで減少した。その後電流は、約 180s まで徐々に増加し一定値になった。アノード酸化直後から 5s までの電流減少過程を電気的抵抗変化に置き換えると、図 4 に示すように溶存 Al^{3+} イオンの添加量に依存しない。アノード酸化中の皮

Fig. 2 Current and voltage waveforms obtained for various dummy circuits.

(a)–(d) Dummy circuits.

(e)–(h) Current and voltage waveforms.

注 1) アノード酸化により生成した皮膜が、使われた電解液によりほとんど溶解されるものの、溶解されずに残っている型の皮膜。

注 2) B 型波形はバリアー層生成型、P 型波形はポーラス皮膜成長型、D 型波形はアノード溶解型の電解液で得られる電流波形をいう。

Fig. 3 Current waveforms during anodic oxidation of aluminum in various electrolytes.

(a) 0.5M boric acid-0.05M borax, 50V, 293K. (b) 1M sulfuric acid, 15V, 293K.

(c) 9.08M phosphoric acid, 20V, 353K.

Fig. 4 Change in ohmic resistance of anodic film during anodic oxidation of aluminum in 1M sulfuric acid at 293K.

膜の電気抵抗は、大部分バリアー層によるもので、この抵抗の増加はバリアー層の成長である。さらに5s~180sまでのゆっくりとした電流増加は、皮膜のポーラス化にともなう構造的な影響並びに電場の減少にともなう SO_4^{2-} イオン、 H^+ イオンの組込みによるものと考えられた⁵⁾。

3-2-2 ホウ酸にホウ砂を添加した電解液の電流波形 電圧50V、液温293Kにおける電流波形は、電解開始から8sまでP型波形であり、その後B型波形となった。

また液温333Kでは、図5に示すように電解開始から2sまでD型波形、3s~10sではP型波形、その後B型波形となった。このように電流波形が時間とともにD→P→Bの型に変化する理由については、アノード酸化中1s毎に観測したイオン電流の大きさを電流密度に換算し次のように考えた。すなわちアノード酸化の電流密度は、電解開始から2sまで $>7\text{A/dm}^2 \sim 4.4\text{A/dm}^2$ 、3s~10sでは $3\text{A/dm}^2 \sim 0.7\text{A/dm}^2$ その後11s~600sでは $0.7\text{A/dm}^2 \sim <0.1\text{A/dm}^2$ であった。電解開始から2sまでは電流密度が著しく高

く、それ故皮膜/電解液界面の温度は、ジュール熱により設定した温度333Kより可成

り高くなっていると思われる。そのため皮膜の化学溶解が促進されD型波形になったものと考えられる。3s~10sまでの波形は、バリアー層の厚さが化成電圧に相当する厚さに生長している段階であり、そのため皮膜の抵抗が徐々に増加し発生するジュール熱も小さくなり、皮膜の溶解がおさえられP型波形になるものと思われる。11s以上では、電流密度が更に低くなり発生するジュール熱も著しく小さく、皮膜もほとんど溶解されにくくなるためB型波形になったと思われる。液温333Kにおい

Fig. 5 Change in current waveforms during anodic oxidation of aluminum in 0.5M boric acid-0.05M borax at 293K.

Fig. 6 Noise in ionic current caused by breakdown of anodic film in 0.5M boric acid-0.05M borax at 450V.

Fig. 7 Effect of OFF time of pulse on ionic current.

て、電圧を50V から更に450V に昇圧させ試料表面を観察すると、ブレイクダウン現象⁶⁾に基づく火花放電が認められた。この時電流波形は、B型波形の③の位置に多くのノイズ電流が重なった図6に示す波形になった。

3-2-3 リン酸電解液の電流波形

電圧20V、液温 293K における電流波形は、電解開始から2s までD型波形、その後P型波形に変化した。

また液温313Kにおいても293Kと同じく電解開始から10s までD型波形、その後P型波形に変化した。液温313Kにより得られた試料は、光沢があり Aluminium Deep Black MLW(サンド社製)を用いて染色することができた。さらに液温を上昇させた353Kでは電解開始からD型波形であり変化がなかった。液温353Kにおいて、パルス波のOFF時間を25ms から50msに変化させイオン電流の変化を観察すると、図7に示すようにOFF時間の長いものはイオン電流が著しく増加し、バリエー層の化学溶解が起こっていることを示した。

3-2-4 硫酸電解液に浸せきしたAlの表面

Alの表面には自然酸化皮膜⁷⁾が存在し、これがあな発生の原因になることが報告されている⁸⁾。しかし硫酸溶液に浸せきしたAlの表面に自然酸化皮膜が残存するか

どうか明らかでない。そこでパルス波の立上がり同期させて、ウェーブメモリにサンプリングトリガを送り、電流波形を μ sオーダーで記録し、自然酸化皮膜の存在について検討した。図8にアノード酸化後の1パルス、

すなわち25ms ON-25ms OFF 毎の電流波形を示す。1 電流波形には、図3(b)のP型波形②の位置に存在する容量成分の充電による変曲点が認められなかった。4 パルスアノード酸化後、初めて容量成分の充電に基づく変曲点の存在が認められ、アノード酸化時間とともに変曲点が明確になった。このことは、Al 上に生成した自然酸化皮膜が硫酸電解液により溶解してしまうか、酸化皮膜の厚さがトンネル効果⁹⁾の影響を受ける厚さになっていることを示している。

3-2-5 硫酸電解液中の溶存 Al^{3+} イオンの影響

硫酸電解液中の溶存 Al^{3+} イオンが増加すると、皮膜の耐食性、耐摩耗性が低下することは、周知のことである¹⁰⁾。しかしながら Al^{3+} イオンが皮膜性能に及ぼす電気化学的な検討は加えられていない。そこで筆者らは、電流波形に着目し溶存 Al^{3+} イオンを最高1.48Mまで電解液に加え、10ms オーダーの波形変化を観察した。しかし溶存 Al^{3+} イオンの影響は認められなかった。いろいろ考

えた結果、溶存 Al^{3+} イオンがバリアー層の容量電流に影響を与えているのではないかと予測されたので、ウェーブメモリを用いてさらに μs のオーダーまで電流波形を拡大し、溶存 Al^{3+} イオンについて検討した。溶存 Al^{3+} イオンが増加すると、図9に示すように、容量電流の立上がりになり不規則な波形が認められた。この現象を今後“不規則電流波形”と呼ぶことにする。 Al^{3+} イオンを溶存しない電流波形は、不規則電流波形を認めなかった。しかし溶存 Al^{3+} イオン0.74Mは、不規則電流波形を生じ、1.48Mではさらにこれが著しくなった。電流波形に不規則電流波形が発生すると、パルス立上がり時間が不規則となり、溶存 Al^{3+} イオン1.48Mでは、 $2\mu\text{s} \sim 90\mu\text{s}$ の範囲で変動した。

3-2-6 硫酸電解液のかくはんの影響

電解液のかくはんは、あな底部へのアニオンの供給を潤滑に行わせ、焼けのない皮膜が得られるという報告¹¹⁾がある。しかし前述の溶存 Al^{3+} イオンの影響を考えると、かくはんはあな内部からの Al^{3+} イオンの拡散を助けていることが予測された。そこで Al^{3+} イオンを溶存していない液を用いて、かくはんの影響を調べた。その結果、電解液のかくはんを止めると、不規則電流波形が溶存 Al^{3+} イオンを増加させた時と同じように発生した。またこの波形は、アノード酸化時間が長くなるほど著しくなる傾向があった。このことから孔中における Al^{3+} イオンの拡散が、不規則電流波形に影響を与えると予測された。

4. 結 論

パルス波を用いて Al をアノード酸化し、電流波形を解析した結果、次のことが明らかになった。

Fig. 8 Capacity current observed at the initial stage of pulse.

Fig. 9 Effect of Al^{3+} ions on capacity current in 1M sulfuric acid.

(1) 電流波形の形と変曲点の数から、電解液をバリエーション生成型、ポーラス皮膜成長型、アノード溶解型に分類できた。

(2) 0.5M ホウ酸に0.05M ホウ砂を添加した電解液50Vの電流波形は、液温 293K でP型波形からB型波形、333K でD型波形からP型波形その後B型波形となった。また9.08M リン酸20Vの条件では、液温293K と313K でD型波形からP型波形、353K でD型波形となった。

(3) 9.08M リン酸に353K おいて、OFF 時間を25ms から50ms に変化させると、OFF 時間においてバリエーションの化学溶解が起こっていることがわかった。

(4) 1M 硫酸中にAlを浸せきし、1パルス25msのアノード酸化を15Vの条件で行い、電流波形をウェーブメモリにより観察したが、容量成分に基づく電流波形は認められなかった。このことから硫酸電解液に浸せきしたAlの表面は、自然酸化皮膜が溶解しているか、トンネル効果の影響を受ける厚さになっていることがわかった。

(5) 硫酸電解液中の Al^{3+} イオンは、容量電流の立上がり波形に影響を与え、不規則電流波形を発生させた。電解液のかくはんを止めた時にも同じ波形が認められ、孔中の Al^{3+} イオンの拡散が悪いと不規則電流波形の原因となることがわかった。

(昭和55年本協会第61回学術講演大会にて発表)

(1981-7-9 受理)

文 献

- 1) 黒田孝一; 単相全波整流によるアルミニウムアノード酸化時のリサージュ図の解析, 本誌, **29**, 27 (1978)
- 2) 宮田聰; 化成中のAl陽極の誘電特性, 理研彙報,

19, 369 (1940)

- 3) T.P.Hoar and G.C.Wood; *Proc. Conf. on Anodizing Aluminium*, p. 180 (1961, The Aluminium Development Association)
- 4) J.E. Norman; Equivalent Circuit and Anodic Growth Mechanism for the Aluminium Electrode, *Corros. Sci.*, **16**, 951 (1976)
- 5) 永山政一, 高橋英明, 甲田満; アルミニウムアノード酸化皮膜の生成・溶解の挙動, 本誌, **30**, 438 (1979)
- 6) 馬場宜良; 陽極酸化による速度論, 本誌, **30**, 44 (1979)
- 7) W.H.J. Vernon; Second Experimental Report to the Atmospheric Corrosion Research Committee (British Non-ferrous Metals Research Association), *Trans. Faraday Soc.*, **23**, 152 (1927)
- 8) G.E. Thompson; *Proc. 10th World Congress on Metal Finishing*, p. 1, (1980, The Metal Finishing Society of Japan)
- 9) A. Charlesby; Electron Currents in Thin Oxide Films on Aluminium, *Proc. Phys. Soc.*, 533 (1953)
- 10) アルミニウム建築用品表面処理委員会; 建築用アルミニウム合金の陽極酸化処理の標準化に関する研究, p. 54 (1965, アルミニウム建築用品表面処理技術研究組合)
- 11) 星野重夫, 今村武夫, 松本誠臣, 小島薫; アルミニウム陽極酸化時における焼けの発生機構, 本誌, **28**, 167 (1977)

— 実務表面技術'82—4月号の紹介 —

<今月のことば>

めっき技術研究会の課題 小坂治男 (日本大学)

<解 説>

レーザー焼入れ技術 久田秀夫 (榊小松製作所)
マイコン応用には限界がある

坂巻佳寿美 (都立工業技術センター)
無公害, 高速めっきシステムの一方

塚越 洋 (ヤマハ発動機㈱)

<紀行文>

オーストラリア・ニュージーランドの表面処理技術
長坂秀雄 (茨城大学)

<技術論文>

ろう付けの前処理としての真空脱脂
弓田泰男 (東洋ラジエーター㈱)

<現場の知恵>

電解洗浄の極板にニッケル板を
村田 信 (村田めっき技術相談所)