[昭和62年度金属表面技術協会賞(論文賞)受賞論文]

13M 硫酸溶液中で生成した アノード酸化皮膜の細孔中への Ni 電析について

福田 豊*, 福島 敏郎*, 永山 政一**

Electrodeposition of Nickel in the Pores of Anodic Oxide Films Formed on Aluminum in a 13M Sulfuric Acid Solution

Yutaka FUKUDA*, Toshiro FUKUSHIMA* and Masaichi NAGAYAMA**

Aluminum was anodized for different durations in a 13 M H_2SO_4 solution (20 °C) at constant voltages of 30, 35, 40 and 45 V.

It was possible to deposit nickel uniformly into the pores of the oxide films formed without any pre-treatment. Electrodeposition did not take place with films formed in dilute H_2SO_4 solutions. The behavior and mechanism of the electrodeposition in relation to film structure were examined and the results are summarized as follows :

Film structure : Reanodizing behavior of the specimens in a neutral borate solution suggests that the 13M H_2SO_4 films have numerous micro-voids in the barrier layer. The formation of the micro-voids, which probably penetrate through the oxide to the substrate metal, is caused by incorporation of SO_4^{2-} ions in the oxide and their partial removal when the film is washed with water.

Deposition behavior : Electrodeposition was carried out in two steps in a solution of $70 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ - $30 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_3BO_3 (20 °C) by applying a small cathodic current of $0.05 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ for 15 min, followed by a current of $1.45 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ for 45 min.

The first step with the small current is essential to form nickel nuclei in the micro-voids, and a uniform deposit was obtained only by the two step procedure. The maximum thickness of the uniform deposit increased with the voltage at which films formed. The distribution of nickel in the pores and the surface of films was observed by XMA.

Key Words : Anodizing of Al, Electrodeposition, Function of Al, Corrosion Resistance

1. は じ め に

13M硫酸溶液中において生成したアルミニウムのアノード酸化皮膜(13M皮膜)は、従来知られている1.5M皮膜に比べて生成速度、多孔質構造(以下構造)および性質が異なっており^{1),2)}, バリヤー層を介して素地金属に達する空隙が存在していることを確認した。この空隙を利用し何らの前処理なしにNiめっきが可能であることを見出した。めっきによって細孔を充てんできれば皮膜の硬質化に役立つばかりでなく皮膜に種々の機能を付与することができると予想される。すなわち、バリヤー層の空隙を利用して磁性金属を皮膜の細孔へ電析させ磁気ディスクの基板³⁾にすること、細孔の表面は多量の硫酸根を含むため活性であることを利用してガス・湿度

センサおよび薄層クロマトグラフへ応用すること、同様の原理から固体触媒に使用すること⁴⁾, 皮膜の多孔性と表面の親水性を利用して新しい印刷基板への応用などがある。

本稿では13M皮膜の構造について簡単に触れ、ひきつづき13M皮膜の構造の特長を利用したNi電析法について解説する。

2. 13M 皮膜の構造および性質

2.1 インピーダンスの測定法で皮膜構造がわかる

種々の条件で化成した13M皮膜および1.5M皮膜のインピーダンスの抵抗成分と周波数との関係(図1)はいずれの曲線も低周波数側で抵抗値が大きく、周波数が高くなるほど小さくなる。13M皮膜は1.5M皮膜に比べ、いずれの周波数においても抵抗成分は小さい。13M皮膜と前処理だけのAl素地とではほぼ同じ値を示した。このようにインピーダンスの抵抗成分の測定結果によると、種々の条件で化成した13M皮膜はほぼ同じ値を示し、かつ水酸化ナトリウムでエッチングしたままの試料と同様

* 金属材料技術研究所 (〒153 東京都目黒区中目黒2-3-12)
National Research Institute for Metals (3-12, Nakameguro 2-chome, Meguro-ku, Tokyo 153)

** 日本ケミコン㈱ (〒105 東京都港区虎ノ門1-22-14)
Nippon Chemi-con Co. (22-14, Toranomon 1-chome, Minato-ku, Tokyo 105)

Fig. 1 Changes in log R with log F.

Porous oxide films were formed in (a) 13 M sulfuric acid solution by applying 30 V for 38 min (Δ), 40 V for 18 min ($\square$) and 1 A·dm⁻² for 20 min ($\circ$) and (b) in 1.5 M sulfuric acid solution by applying 1 A·dm⁻² for 20 min (∇).

Data obtained with a specimen without anodizing are also indicated ($\bullet$).

に電気抵抗値が小さいことが判明した。これは13M皮膜のバリアー層には細孔の底から素地金属に達する微細な空隙が存在するためと考えられる。この空隙にインピーダンス測定に用いる硫酸カリウム溶液が浸透し、Al素地に到達するので電気抵抗は小さい値を示すわけである。それでは空隙の成因は何によるのであろう。それは皮膜中に多量の SO_4^{2-} が含まれ²⁾、体積が膨張することにより亀裂が生じるためと推察される。皮膜化成時にはこの亀裂による空隙は金属側から Al^{3+} と溶液からの SO_4^{2-} が結合して生じた物質によって埋められており、この物質が高い電気抵抗を有するため化成電圧が著しく高い値を示すことになる¹⁾。

2.2 微小直流電流による再化成で皮膜の構造を調べる

図2は13M皮膜および1.5M皮膜を0.5 M H_3BO_3 + 0.05 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液 (pH=7.4, 20 °C) 中に浸して、0.1 A·dm⁻² の一定のアノード電流密度で再化成を行い、そのさいの電圧の時間変化を測定したものである。1.5 M皮膜の場合には極く初期に約15Vの電圧の立ち上がりが見られるが、13M皮膜の場合には初期の立ち上がりがない。この挙動の違いは1.5M皮膜はバリアー層がち密なのでその厚さに対応した電圧のジャンプが初期に現れる。しかし、13M皮膜ではバリアー層に多数の空隙が存在するので、これを新しい酸化物で充てんするのに電気量が必要になる。30秒後に示す電圧 (33V) はバリアー層 (厚さ 333 Å) の補修が完了したことを意味し、その

Fig. 2 Time-variations in the anodizing voltage during re-anodizing in a 0.5 M/L H_3BO_3 + 0.05 M/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ solution (25 °C) at 0.1 A·dm⁻².

- (1) Specimen was covered with porous oxide by anodizing in 1.5 M sulfuric acid solution at 1 A·dm⁻² for 40 s.
- (2) Specimen was covered with porous oxide by anodizing in 13 M sulfuric acid solution at 1 A·dm⁻² for 1 min.

後は新しい酸化物で細孔が充てんされてゆくわけである。

一方、種々の電圧で皮膜化成した試料を定電流密度で再化成し、この時の $v-t$ 曲線を測定した結果が図3である。いずれの場合にも初期に電圧の立ち上がり (約1.5 V) があり、その後電圧は電解時間 t とともに増加するが、その勾配 dv/dt は皮膜の化成電圧が低いほど大きいことがわかる。化成電圧が30, 35, 38, 40, 43および45 Vの場合、 $v-t$ 曲線にそれぞれ7.5, 10.5, 15.0, 17.7, 26.3, 30.3および39.8秒に屈曲点が認められる。この屈曲点は、それぞれの時点での新しい酸化物による空隙の充てんが終了したことを示す。屈曲点に到達するまでの $v-t$ 曲線の傾きはバリアー層の空隙の密度に反比例している。13M皮膜については皮膜の化成電圧が高いほど曲線の傾きがゆるく空隙密度が高いことがわかる。これは化成電圧が高いほど SO_4^{2-} 含有量が大きく、バリアー層に空隙ができやすいこととして容易に理解できる。 $v-t$ 曲線の屈曲点までの通過電気量から空隙の体積を計算することができる。 Al^{3+} の輸率を0.4⁵⁾ とし、空隙を充てんする Al_2O_3 の密度を3.5と仮定すると、化成電圧30Vおよび40V皮膜については、屈曲点の電気量が0.75 Coulomb·dm⁻² および2.63 Coulomb·dm⁻²、空隙の体積は $1.42 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2}$ および $4.82 \times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2}$ である。また、バリアー層を占める空隙の割合はバリアー層厚さを333 Åとすると、30V皮膜で約5%、40V皮膜で約15%となる。

表1はアノード酸化皮膜の組成と構造についてまとめたものである²⁾。いずれの項目においても13M皮膜は従

Fig. 3 Time -variations in the voltage during the re -anodizing in 0.5M H₃BO₃ - 0.05M Na₂B₄O₇ (20 °C) solution at *i*_a = 0.1 A·dm⁻². Oxide films were formed in a 13M H₂SO₄ solution (T = 20°) by applying 30 V(1), 33 V(2), 35 V(3), 38 V (4), 40 V (5), 43 V (6) and 45 V(7) for 5 min.

来の1.5M皮膜と異なっていることがわかる。

2.3 皮膜の化学溶解

皮膜の溶解には細孔底部の電場下で起こる電気化学溶解と電場を脱離した孔壁層で起こる化学溶解とがある⁶⁾。ここでは13M皮膜の化学溶解を中心に1.5M皮膜と比較しながら説明する。

13M皮膜の1.5M硫酸溶液中における化学溶解は皮膜厚さに無関係で溶解時間(*t_R*) 60 min で終了する²⁾。これに対して13M皮膜を13M硫酸溶液中で溶解したときの溶出速度は、1.80 Å/min (表 2, 実験 No. ①) である¹⁾。

1.5M皮膜については13M溶液中の溶出速度 0.23 Å/min, 1.5M溶液中のそれは0.69 Å/min で、これらを整理すると表 2 のようになる。

13M皮膜を13M溶液 (実験①) および1.5M溶液 (実験②) 中に放置したときの自然溶解速度は表 2 からわか

Table 1 Composition and structure of anodic films.

	13M*	1.5M*
Content of SO ₄ ²⁻ (%)	40	15
Barrier layer thickness per volt (A·V ⁻¹)	9.0	11
Pore diameter (Å)	200	120
Pore number per cm ⁻²	2.0×10 ¹⁰	7.2×10 ¹⁰
Electric resistance (Ω·cm ⁻²)	6.5×10	6.5×10 ²
Void in barrier layer (%)	5	No void

* Constant current density : 1A·dm⁻²

るように1.80 Å/min および4.50 Å/min であり、一方、1.5M皮膜を13M溶液 (実験③) と1.5M溶液 (実験④) に放置すると0.23 Å/min および0.69 Å/min となり、いずれの皮膜についても、溶出速度は1.5M溶液の方が大きい。これは硫酸溶液中における Al₂(SO₄)₃ の溶解度⁷⁾が1.5Mでは26.2%, 13Mでは2.3%のように著しい差があることと対応している。13M硫酸中では皮膜の溶解のさい、酸化物と溶液の界面において Al³⁺ が飽和濃度に達し易く、そのため皮膜が溶解し難いと考えられる。また、いずれの溶液に溶かす場合についても SO₄²⁻ を多量に含む13M皮膜の方が溶出速度が高いことがわかる。これは前述の Al₂(SO₄)₃ の溶解度に対する SO₄²⁻ の影響から考えると矛盾するようであるが、つぎのように速度論的考えで理解することができる。すなわち、皮膜中において、SO₄²⁻ は O²⁻ とともに Al³⁺ に配位して多核の混合錯体を形成している。溶液中のプロトンは Al-O-Al の結合を切断し、多核錯体の解重合、すなわち、皮

Table 2 Rate of chemical dissolution of films.

Number of experiment	Concentration of anodizing solution (M)	Concentration of solution for dissolution (M)	Time needed for complete dissolution (min)	Rate of film-dissolution (Å/min)
①	13	13	150	1.80
②	13	1.5	60	4.50
③	1.5	13	>720	* 0.23
④	1.5	1.5	240	* 0.69

* F. Keller, M. S. Hunter and D. L. Robinson

膜の溶解をひき起こす。そのさい、 SO_4^{2-} の配位量が多いほど、解重合の速度、すなわち皮膜の溶解速度が大きいことが期待される。従って、プロトン濃度が等しい硫酸溶液中において、 Al_2O_3 が多くて SO_4^{2-} が少ない 1.5 M 皮膜の方が 13M 皮膜に比べて溶解速度が低いわけである。

3. アノード酸化皮膜へ均一な電析をするには どうしたらよいか

従来、通常濃度の硫酸溶液（たとえば 1.5M 溶液）で生成した皮膜に対して直流により Ni めっきを行う場合、皮膜が薄い^{8),9)}、あるいは前処理によってバリエー層を溶解除去するかまたは十分に薄くする必要があった¹⁰⁾。D.J. Schardein¹¹⁾ は高純度アルミニウム (99.99%) および 7029-T6 合金を 4.7M リン酸溶液中でアノード酸化して生成した皮膜を Watt 浴中でめっきしたところ、試料表面がこぶ状の Ni によって覆われ、7029-T6 合金の場合、その数も多く一部の細孔中に Ni が存在していると報告している。

13M 皮膜の場合には表 3 に示すようにカソード電流密度を 1 段、2 段と組合せた方法で行うことが大きな特長である。カソード電流密度 $i_c = 0.05 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ の 1 段電解のみでは電解時間 12 min 後に試料表面が均一に黒色となるが、60 min まで電解を継続しても細孔を Ni で充てんできない。これは電気量不足のためと考えられる。1 段電解を $0.05 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ で 5~10 min 行ってから引き続き $1.45 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ で 2 段電解したところ、10 min 後に試料表面から水素ガスが発生してスポーリングが起こった。そのため、1 段電解を長くとして 12-15 min とし、2 段電解を 45 min 以上行ったところ試料表面がうすい灰色になった。このとき試料表面と Al 素地の間をテスターで調べると導通したので、細孔が Ni によって充てんされていることが確認できた。

1 段電解を $0.05 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 、15 min とし、2 段電解の

Table 3 Results of the two-step electrodeposition.

- ⊙ Uniform deposition (with a light grey color).
- Non-uniform deposition (colored with light grey and black).
- Uniform deposition (with a black color).
- × Spalling.

Oxide films were formed in a 13 M H_2SO_4 solution at $1 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ for 20 min ($T = 20^\circ \text{C}$).

Time of electrodeposition of nickel (min)		State of surface
first stage $0.05 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$	second stage $1.45 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$	
60		□
5	10	×
10	10	×
12	48	⊙
13	47	⊙
15	5	○
15	10	○
15	15	○
15	25	○
15	35	○
15	45	⊙

電流を $2.89 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ および $3.86 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ にすると 25 min で試料表面を均一に電着することもできる。

4. Ni 電析はアノード酸化皮膜の厚さがどのくらいまで可能か

表 4 は電流密度 $1 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ で化成した皮膜の厚さを種々変えて Ni 電析に対する効果を調べた結果である。皮膜厚さ $4.3\text{--}13.0 \mu\text{m}$ の試料は 1 段電解 60 min だけでは表面が均一な黒のままであり、Ni の析出量としては不十分である。1 段電解に 2 段電解を組合せると試料表面はうすい灰色を呈するようになり、Ni が細孔を充てんした後、試料表面を均一に被覆したことが明らかである。しかし、皮膜が $18.5 \mu\text{m}$ のように厚い場合には、Ni の均一な析出は不可能である。この場合 1 段電解だけでも

Table 4 Effect of film thickness on electrodeposition.

- ⊙ Uniform electrodeposition (with a light grey color).
- Uniform electrodeposition (with a black color).
- ×

Anodic oxidation			Time of electrodeposition of nickel		State of surface
anodizing time (min)	bath voltage (V)	thickness of oxid film (μm)	first stage $0.05 (\text{A} \cdot \text{dm}^{-2})$	second stage $1.45 (\text{A} \cdot \text{dm}^{-2})$	
10	39	4.3	60 15	— 45	○ ⊙
20	38	9.5	60 15	— 45	○ ⊙
30	42	13.0	60 15	— 45	○ ⊙
40	43	18.5	5	—	×

Fig. 4 Effect of film thickness and anodizing voltage on the appearance of electrodeposition surface.

Duration of electrodeposition : first step ($0.05 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, 15 min), second step ($1.45 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, 45 min).

- Uniform deposition (with a light grey color).
- Non-uniform deposition (colored with light grey and black).
- × Spalling.

5 min 以上でスポーリングが発生してしまう。

図4は種々の化成電圧で皮膜厚さの異なる試料を調製したのち、Ni 電析（1段 $0.05 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ で15 min, 2段 $1.45 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ で45 min）により均一にNiを充てんできるような皮膜限界厚さを調べたもので、化成電圧30, 35, 40および45 Vの場合、それぞれ9, 9.7, 12.5および15.5 μm である。このように化成電圧が高いほど皮膜が厚くても均一に電析させることができる。

これに対しスポーリングの発生する皮膜厚さの限界は、化成電圧30, 35, 40および45 Vでは、それぞれ10, 11.5, 14.5および20.5 μm である。そしてスポーリングが発生する条件と均一な電析により灰色の表面が得られる条件との間に、灰色の表面に黒の斑点を生じる領域がある。

5. Ni 電析時の $v-t$ 曲線と電析状態について

図5に、電流密度 $1 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, 20 min で化成した皮膜のNi 電析のさいの $v-t$ 曲線を示した。いずれも1段電解の初期には電圧は2.9 Vに達し、3 min 後には2 Vまで減少している。そして(a)の1段電解時間60 minの場合には2 Vで定常状態となった。(b)および(c)のように1段電解を10 min および15 min 行い、引き続き2段電解に移ると(b)では電圧が増大してスポーリングが発生するが、(c)では4.9 Vで定常状態になり均一電着

Fig. 5 Time-variations in the voltage during the two-step electrodeposition.

Oxide films were formed by anodizing at $i_a = 1 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ for 20 min in a 13 M H_2SO_4 solution at 20 $^{\circ}\text{C}$.

- (a) : first step ($0.05 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, 60 min)
- (b) : first step ($0.05 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, 12 min)
second step ($1.45 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, spalling)
- (c) : first step ($0.05 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, 15 min)
second step ($1.45 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, 45 min)

が進行していることを示している。

6. スポーリング現象はどうして起こるか

電析時の電流密度を大きくすると、Ni の析出および H_2 発生が増加する。このときに消費された Ni^{2+} は細孔およびバリアー層の空隙を通して拡散により補給されるが、それにはある程度の遅れが避けられない。これに対し H_2 発生に使われる H_2O の分子の量はほとんど変わらない。その結果、電流密度の高いときは H_2 発生の方が電流が大きくかつ、その逃げ道（細孔、バリアー層の空隙または析出 Ni 層の空隙）が狭い場合には、バリアー層の空隙を通して皮膜をはく離するように作用すると推察される。スポーリングを起こす電流密度の値はNi 電析の段階および時期によって当然左右される。また、もとの皮膜が厚くなるほど H_2 発生電流分担割合が増大し（ Ni^{2+} が補給しにくい）、しかも発生した H_2 ガスが逸散しにくいのでスポーリングは起こりやすいことが容易に理解できる。

スポーリングはあくまでも局所的な現象である。その

個所では水酸化ニッケルの生成¹²⁾が認められるが、これは H_2 ガスの発生により生じた OH^- が Ni^{2+} と反応して生成したものである。また、当然のことながらバリアー層の空隙が多いほどスポンジリングは起こりにくい。13M硫酸溶液中で生成したアノード酸化皮膜は、通常濃度の薄い硫酸溶液で生成した皮膜に比べて空隙が多くNiめっきしやすいことがよく理解できると思う。

7. Ni電析状態の観察

図6の特性X線像によると、1段電解 $t_{e,1}=15$ minにおいて写真aに示すとおり地金とバリアー層界面にNiが点状に存在している。 $t_{e,1}=15$ min および2段電解時間 $t_{e,2}=15$ min 電析した試料(写真b)ではバリアー層の空隙と細孔がNiによって充てんされ、一部分は皮膜の外表面にまでおよんでいる。 $t_{e,2}=45$ min (写真c)では皮膜の表面がNiによって全面的に覆われている。一方、光学顕微鏡による皮膜表面の観察(図7)によると、 $t_{e,1}=15$ min, $t_{e,2}=15$ min の条件では(写真a)、電析していない個所が認められている。しかし、 $t_{e,2}=45$ min の条件では(写真b)のようにこぶ状ではあるが全面がNiによって覆われている。なお図7の(写真a)および(b)は、図6の(写真b)および(c)に対応している。

Fig. 6 Distributions of nickel in the cross sections of anodic films for different condition and duration of electrodeposition. Oxide films were formed by anodizing at $i_a = 1 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ for 20 min in a 13 M H_2SO_4 solution at 20 °C.

- (a) : $t_{e,1} = 15$ min.
 (b) : $t_{e,1} = 15$ min, $t_{e,2} = 15$ min.
 (c) : $t_{e,1} = 15$ min, $t_{e,2} = 45$ min.

8. Ni電析はどのようにして進行するか

Niの電析は2段に分けて行い、標準的には1段目 $0.05 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, 15 min, 2段目は $1.45 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, ~45 minとしたが、それではどのような過程で電析が進行するのであろうか。

(1)電析の1段目。電流効率はほとんど100%に近く、これによってバリアー層の空隙部のNiによる充てんが完了すると考えられる。 $0.05 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, 15 min で析出するNiの体積は、Niの密度を 8.9 とすると $1.53 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2}$ と計算できる。この値は前に述べたバリアー層の空隙体積よりもかなり大きいので、1段目の電解においてNiはバリアー層の空隙のみならず、細孔のかなりの部分を埋めるものと理解できる。すなわち、電流密度 $1 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, 電解時間5 min (温度20°C) で化成した皮膜(厚さ $8 \mu\text{m}$)の孔径は $200 \text{ \AA}$, 孔の体積は $1.84 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2}$ であるから孔の約80%は埋められているであろう。ただし、Niは孔を底の方から順次充てんしてゆ

Fig. 7 Micrographs of film surfaces after electrodeposition.

- (a) : $t_{e,1} = 15$ min, $t_{e,2} = 15$ min.
 (b) : $t_{e,1} = 15$ min, $t_{e,2} = 45$ min.

Oxide films were formed in a 13 M H_2SO_4 solution at $1 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ for 20 min.

Fig. 8 A model explaining the progress of electrodeposition.

くのではなく、はじめ Ni の析出は樹枝状に起こり、ついでこれが太っていくものと(図8)考えられる。図5の $v-t$ 曲線において、 V 値は初期に大きく2-3 min で定常値に低下するようになる。この時点でバリアー層の空隙の充てんは終了するものと考えられる。これは前の空隙体積から考えても妥当と思われる。Ni 電析の真の電流密度は空隙充てんには高く、それが完了するとともに多少とも低下し、これに対応して電析の過電圧が低下するので、これが電圧変化として表われたものであろう。

(2)電解の2段階目。電流効率は25 min までは100%近く、それ以上になると次第に低下する。図8に示すように皮膜の外表面に均一な Ni 層をつくるように電析が進行する。真の電流密度は十分小さいので、樹枝状のめっきになる恐れはない。Ni 層の厚さは電流効率100%として計算すると45 min で30 μm 程度となる。

9. お わ り に

13M硫酸溶液中で生成したアルミニウムアノード酸化皮膜の構造、性質と細孔への Ni の電析について解説した。

13M皮膜の場合、バリアー層に存在する空隙を利用して各種金属を細孔中に充てんすることができる。たとえば、磁性金属の充てんによる磁気ディスク基板への応用

など、それぞれの目的に応じた金属を充てんすることが可能である。

今後、このような充てん法を利用したアノード酸化皮膜の機能性材料の開発を期待したいものである。

(1988-4-27 受理)

文 献

- 1) 福田 豊, 福島敏郎, 永山政一; 金属表面技術, **35**, 189 (1984)
- 2) 福田 豊, 福島敏郎, 永山政一; 金属表面技術, **35**, 513 (1984)
- 3) 福田 豊, 福島敏郎; 金属表面技術協会第73回講演大会講演要旨集, p.192 (1986)
- 4) 山田 翠, 春 一, 板橋国夫, 福田 豊; 金属表面技術協会第77回講演大会講演要旨集, p.192 (1988)
- 5) 高橋英明, 永山政一; 金属表面技術, **27**, 338 (1976)
- 6) 永山政一, 高橋英明, 甲田 満; 金属表面技術, **30**, 445 (1979)
- 7) J.W. Meller; A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, vol. 5, p.336 (1960)
- 8) 例えば, 佐治 孝, 秋山明胤, 安原清忠; 金属表面技術, **24**, 323 (1973)
- 9) 例えば, 岸 松平; 金属表面技術, **7**, 276 (1956)
- 10) 福田芳雄, 福島敏郎; 金属表面技術, **33**, 232 (1982)
- 11) D.J. Schardein; *Plating and Surface Finishing*, (2), 64 (1984)
- 12) S. Tajima, M. Ogata; *Electrochimica Acta*, **13**, 1845 (1968)