クロム酸浴における アルミニウムの電流反転法による陽極酸化

大久保敬吾*, 須山 聰*, 佐倉 康男**

Anodic Oxidation of Aluminum in Chromic Acid by Pulse Current with a Negative Component

Keigo OKUBO*, Satoshi SUYAMA* and Yasuo SAKURA**

Anodic coatings were formed on aluminum in 10wt% chromic acid solution by pulse current with a negative component to examine the effects of anodizing voltage, temperature and negative current density.

It was found that thick coatings cannot be obtained when negative current is high, can when negative current controlled. The coating grows at the highest when the negative component is held to 11%. The cells of coatings formed by pulse current with a negative component were of more uniform size, pores were branching, and larger in size than with DC coatings. Many pores were observed in the barrier layer of anodic coatings formed by pulse current.

Key Words : Aluminum, Anodic Oxidation, Chromic Acid, Pulse Current

1. 緒 言

硫酸、シュウ酸、クロム酸などの浴でアルミニウムを陽極酸化すると多孔質型の陽極酸化皮膜が成長する。陽極酸化皮膜の化成方法として一般に用いられているのは直流法であるが、著者らは直流法よりも高温、高速で良質な皮膜を得る方法として電流反転法を開発した^{1)~3)}。この方法は高速で極性を周期的に変換させ、正電圧と負電圧を交互に印加することにより、間欠的に負電流を流し、かつ反転比率を変化させて陽極酸化皮膜を化成するところに特徴がある。硫酸浴及びシュウ酸浴において、この電流反転法により皮膜を化成すると、直流皮膜よりもポア径が大きく、バリアー層の薄い、均一で形状の整ったセル構造を有する皮膜となり、高温において低い化成電圧で、すぐれた性質の皮膜が得られた。

本研究においては、耐食性がよくクラックが生じにくく、絶縁性の低下が少ないことなどから、電子部品への利用が注目されているクロム酸浴による陽極酸化皮膜化成について、電流反転法の効果を明らかにするため、電流反転条件と皮膜性質の関係及び皮膜構造について検討したので報告する。

2. 実験方法

2. 1 電流反転電源

電流反転電源は前報³⁾と同じものを用い、負電流の抑

制はCathodic電圧をトランスにより制御する方式を用いた。反転比率はDutyで表示し、1 サイクル中の正電流の流れる時間の割合と定義した。

2. 2 試料及び皮膜化成条件

試験片として30×50×1 mmのJIS A1080Pを用い、表面を石油ベンジンで拭い、アルカリ脱脂(炭酸ナトリウム100g/L, 水酸化ナトリウム5g/L)後、硝酸浸せきを行ってから皮膜を化成した。皮膜化成には10wt%のクロム酸浴を用い、周波数13.3Hz, 定電圧で、対極にはSUS304ステンレス板を用い、空気かくはんを行いながら皮膜を化成した。

2. 3 皮膜厚さ測定

皮膜厚さはUNIT Process Assemblies社製, Model D-2 Dermatron 膜厚計により非破壊で測定した。

2. 4 電子顕微鏡観察

50℃, 60V, 30minの条件で陽極酸化皮膜を化成した後、素地のアルミニウムを塩化第二水銀溶液で溶解除去した。皮膜を溶液から取り出した後、裏面側(皮膜/金属界面側)にAu-Pdをイオンスパッタにより約100Åコーティングし、(株)日立製作所製 H-570 型走査型電子顕微鏡で観察した。得られた電子顕微鏡写真の一定面積内のセル数より、1個当たりの面積を計算し、平均セル径として求めた。なおセル径の計算にあたり、境界線上のセルは1/2個とした。また皮膜断面の観察にあたっては、皮膜化成試料をマイクロームで40nmの厚さに切断し、(株)日立製作所製 H-700 型透過型電子顕微鏡を用いた。

3. 実験結果及び考察

3. 1 浴温度及び化成電圧

浴温度及び化成電圧の影響を検討するために、浴温度

*長野県精密工業試験場 (〒394 長野県岡谷市9959)
Precision Ind. Res. Inst. of Nagano Pref. (9959, Okaya-shi, Nagano 394)

**ヤマハ(株) (〒430 静岡県浜松市中沢町10-1)
Yamaha Co., Ltd. (10-1, Nakazawa-cho, Hamamatsu-shi, shizuoka 430)

Fig. 1 Relation between anodizing time and current density.

を30～50℃に変化させ、40 V及び60 Vの定電圧で皮膜を化成した。図1は直流法の場合の電流時間変化曲線を示したものであるが、いずれの浴温度及び電圧においても電流は、初期の1～2分間は増加し、極大を経て、5分を経過するとほぼ定常となる。電流は高温、高電圧ほど増大するが、30℃で約0.3 A/dm²で60 Vの高電圧でもあまり大きな値を示さない。50℃における電流密度は、40 V化成で0.8 A/dm²、60 Vの高電圧でも0.88 A/dm²であり、硫酸浴及びシュウ酸浴に比較して著しく小さい。

浴温度及び化成電圧を変化させて60 min 皮膜化成したときの皮膜厚さを表1に示す。表中のRCは電流反転法を表わす。皮膜は低温、低電圧の条件で薄く、高温、高電圧になるにしたがい厚くなる。30℃の低温では電圧を60 Vに上昇させても、透明な2 μm以下の薄い皮膜しか得られない。40℃以上で化成した皮膜は不透明となり、化成電圧が高く皮膜が厚くなるにしたがい暗い色調となる。

Duty 95%, Anodic電圧 : Cathodic電圧を1 : 1とした電流反転では、図2に示すような電流時間変化曲線となる。図中PCは正電流密度、NCは負電流密度を表

Table 1 Effect of temperature and voltage on film thickness (μm). (RC : 13.3 Hz, Duty 95%)

Method	Temperature (°C)	Voltage (V)		
		40	50	60
DC	30	1.2	1.5	1.2
	40	2.4	3.6	5.9
	50	5.0	5.9	6.2
RC	30	1.2	1.1	1.5
	40	0.6	0.9	0.8
	50	0.6	0.9	0.6

Fig. 2 Relation between anodizing time and positive current density, negative current density.

わしたものであり、電流反転法では正電流密度よりも負電流密度の方が大きいことがわかる。化成電圧を上昇させると正電流及び負電流は著しく増加する。すなわち、50℃、60 Vの定電圧化成では約2.5 A/dm²の正電流及び3 A/dm²以上の負電流が流れ、直流に比較して著しく正電流が流れやすいことが認められる。

皮膜厚さは表1から明らかなように、正電流が直流法に比較して著しく大きいにもかかわらず、1 μm前後しか成長せず、高温、高電圧の条件では30℃の低温における化成よりもむしろ薄い。直流法で化成した皮膜が灰白色エナメル調で、平滑であるのに対して、電流反転法で得られる皮膜は灰黒色、リン片状、ピット状で光沢がなく粗面となっている。これらのことから、電流反転法では負電圧印加時に流れる大きな負電流が、皮膜とアルミニウム素地との界面において、多量の水素ガスが発生し、皮膜が機械的に破壊されると考えられる。

3. 2 負電圧制御による負電流の抑制

前述のように、電流反転法では直流法よりも著しく大きな正電流が流れるにもかかわらず、皮膜が成長しないのは反転時に大きな負電流が流れ、皮膜の成長を阻害しているためと考えられるため、負電流を抑制し皮膜化成を試みた。図3は負電圧を正電圧の48%及び11%にした電流反転により皮膜化成したさいの正電流密度及び負電流密度の時間変化を示している。負電圧を正電圧の48%以下にすると負電流は著しく減少し、0.1 A/dm²以下となる。正電流も著しく減少し、負電圧を制御しないときには2.5 A/dm²と大きな正電流が流れたが、負電圧を48%以下に制御することにより1 A/dm²以下

Fig. 3 Relation between anodizing time and positive current density, negative current density formed by various negative voltage control.

Table 2 Effect of negative control on film thickness. (RC : 13.3Hz, duty 95%)

Negative voltage control (%)	88	66	48	29	11	0
Thickness(μm)	0.6	0.9	3.3	5.5	6.3	6.2

となる。このように負電圧を制御し、負電流を小さくすることにより厚い正常な皮膜が得られるようになる。

表2に負電圧制御により負電流を抑制しながら化成したときの皮膜厚さを示す。負電圧制御0%はパルスで反転電流が0の状態である。皮膜は負電圧が低く、負電流が小さくなるにしたがい厚くなり、負電圧制御が11%で、負電流がわずかに流れる条件で最も厚くなる。反転電流が流れないパルスはそれよりも薄く、直流皮膜と同じ厚さとなる。

皮膜の色調は、負電圧88%で黄紫色の干渉色となり、不均一である。負電圧66%では灰黒色となり、他の条件及び直流法では得られない色調の均一な皮膜が得られる。負電圧11~29%の負電流の小さな条件では、不透明な灰白色の均一な皮膜となる。

3. 3 Duty

図4は負電圧制御を行い、かつDutyを変化させたときの電流時間変化曲線を示す。負電圧制御29%及び48%においてはDutyを変化させても負電流密度はほとんど変化しないが、正電流密度はDuty86%で最も大きく、90%, 81%の順に小さくなる。すなわち負電圧を48%以下に制御すると、Dutyを大きくしても負電流はほとんど変化しないが、正電流の流れ方の変わる事が認められた。

皮膜厚さを表3に示すが、最も正電流の小さなDuty81%で皮膜が薄く、正電流の最も大きなDuty86%で最も厚い皮膜が得られる。負電圧制御66%では負電流が大きくなるため、負電圧制御29~48%に比較してすべてのDutyにおいて皮膜が薄い。また負電圧制御66%では

Fig. 4 Relation between anodizing time and positive current density, negative current density formed by various duty.

Table 3 Effect of negative voltage control and duty on film thickness. (μm)

Negative voltage control (%)	Duty (%)			
	95	90	86	81
66	3.3	3.2	3.2	2.3
48	5.5	5.5	6.9	6.5
29	5.9	6.6	7.4	4.1

Dutyに関係なく皮膜は灰黒色となり、他の電流反転条件及び直流法では得られない色調となる。厚い皮膜の得られる条件は、Duty86%, 負電圧制御48%以下で、負電圧制御29%で最も厚い皮膜が得られる。

図5は直流法及びDuty95%, 負電圧制御11%の条件の電流反転法により120min化成したときの化成時間と電流密度の関係である。正電流は直流よりも電流反転の方が流れやすく、負電圧制御によりわずかに流れる負電流が効果的に働いている。両法とも時間の経過にともなわずかに正電流が増加し、負電流もほぼ一定で安定している。表4に皮膜厚さを示すが、負電圧48%以下の電流反転法では10μm以上の厚い皮膜が得られ、化成時間を長くすることにより皮膜を成長させることができる。それに対して、直流法では6.9μmであり、60min化成の6.2μmよりわずかに増加するだけで、長時間化成しても皮膜成長の少ないことが明らかとなった。直流法の化成で60min以降皮膜成長が少なくなるのは、60℃の場合であるが、西部らも報告しているように55min以降

Fig. 5 Relation between anodizing time and positive current density, negative current density.

Table 4 Effect of negative control on film thickness.
(RC: 13.3 Hz, Duty 95%)

Negative voltage control (%)	66	48	29	11	0 (DC)
Thickness (μm)	7.1	10.7	10.1	10.2	6.9

重量増加がなく、皮膜の成長が認められない⁴⁾ことなどから、直流法では皮膜が厚くなると溶解が多くなり、成長が少なくなるものと考えられる。一方、電流反転法ではわずかに流れる負電流により水素ガスが発生し、バリエー層が適度に破壊され、バリエー層の抵抗が減少するため、皮膜の溶解が抑制され厚くなるものと考えられる。皮膜の色調は負電圧66%で黒色、48%で黄土色、29%では灰白色となり、皮膜厚さが増すと自然発色の色調は濃くなるとともに、不透明感が増す。

3. 4 皮膜の微細構造

アルミニウム素地から陽極酸化皮膜をはく離し、裏面、すなわち、皮膜の成長するバリエー層の表面を観察することにより得られたセル構造を図6に示す。図中のRCは電流反転法による皮膜化成を示す。電流反転皮膜と直流皮膜を比較すると、電流反転皮膜のセルは明瞭で、サイズが均一である。それに対して、直流皮膜はセルが不明瞭で、サイズが著しく不均一であり、小さなセルと大きなセルが混在し、かつ、セルの表面は凹凸が多く、粗面となっている。写真より平均のセル径を求めた結果、化成電圧60V, Duty86%, 負電圧制御29%の電流反転皮膜は1400Åであり、390Åの硫酸浴による皮膜³⁾, 1190Åのシュウ酸浴による皮膜⁵⁾に比較して著しく大きいことが明らかとなった。直流皮膜はセルが不明瞭なため、数値として算出することができなかった。

図7は電流反転皮膜及び直流皮膜のバリエー層付近の断面構造を示している。皮膜の微細孔は小野ら⁶⁾が確認しているように、枝分かれており、多孔質層とアルミ

Fig. 6 Barrier layer surface microstructure of anodic coatings. (RC: 13.3 Hz, Duty 86%, Negative voltage control 29%)

Fig. 7 Cross section microstructure of coatings. (RC: 13.3 Hz, Duty 86%, Negative voltage control 29%)

ニウム素地間にバリエー層が存在する。直流皮膜の枝分かれた微細孔は小さいが、電流反転皮膜の微細孔は大きい。バリエー層は硫酸皮膜³⁾及びシュウ酸皮膜⁴⁾よりも厚く、直流皮膜が800Åで、電流反転皮膜の方がわずかに薄く、化成電圧60V, Duty86%, 負電圧制御29%の条件で化成した皮膜は750Åである。また図7の(c), (d)の写真から明らかなように、バリエー層に貫通したポアが確認されるが、直流皮膜に比較して、電流反転皮膜の方が著しく多い。

小野ら⁷⁾はシュウ酸及び硫酸皮膜では溶解によって生ずるバリアー層の不均一性はごくわずかであるのに対して、リン酸及びクロム酸皮膜ではバリアー層に欠陥が存在し、バリアー層の中心部に溶解を極めて受けやすい部分が存在すると述べている。これらのことと、電流反転皮膜においてバリアー層に貫通したポアの多いことから、電流反転法において、負電圧印加時に多量の水素ガスがアルミニウム素地とバリアー層の間から発生し、バリアー層の弱い部分が破壊されるものと考えられる。負電圧を制御せず著しく負電流の大きい場合は、大量の水素ガスにより機械的な破壊作用が優先し、皮膜の成長がなくなり、負電圧を制御し、負電流を抑制すると、バリアー層が適度に破壊され、バリアー層の抵抗が減少し、直流法よりも厚い皮膜が化成できるものと思われる。これらの結果から、電流反転法により化成した陽極酸化皮膜は、セルサイズが均一で、バリアー層が薄く、かつ貫通したポアが多く、ポアは枝分かれし径の大きな構造であることが明らかとなった。

4. 結 論

クロム酸浴を用い、電流反転法によりアルミニウムに陽極酸化皮膜を化成した結果を要約すると、次のようになる。

1) 直流法では高温、高電圧において、 $6\mu\text{m}$ 前後の厚さの皮膜が得られたが、正電圧：負電圧が1：1の反転では負電流及び正電流が著しく大きくなり、 $1\mu\text{m}$ 以上の皮膜は得られなかった。

2) 負電圧を制御し、負電流を抑制することにより、

平滑で厚い皮膜が化成できた。皮膜厚さは負電圧が低く、負電流が小さくなるにしたがい大きくなり、負電圧制御11%で負電流がわずかに流れる条件で最も厚く、直流法及びパルス法よりも厚い皮膜が得られた。

3) 皮膜の色調は負電圧88%で黄紫色の干渉色、負電圧66%では直流法では得られない灰黒色の色調となり、負電圧11~29%の負電流の小さな条件では不透明な灰白色の色調となった。

4) 皮膜のセル径は硫酸及びシュウ酸皮膜よりも大きく、直流皮膜に比較してバリアー層が薄く、かつバリアー層を貫通したポアが多く、ポアは枝分かれした径の大きな構造であることが明らかとなった。

おわりに、電子顕微鏡観察にご協力いただいたヤマハ(株)金沢智親氏、佐藤良二氏に謝意を表します。

(昭和62年9月、金属表面技術協会第76回講演大会にて発表)

(1988-9-26 受理)

文 献

- 1) 大久保敬吾；金属表面技術，33，219 (1982)
- 2) 大久保敬吾；日本特許，1058492
- 3) 大久保敬吾，鳥羽正司，佐倉康男；金属表面技術，39，512 (1988)
- 4) 西部慶一，横山辰雄；電気化学，38，776 (1970)
- 5) 大久保敬吾，佐倉康男；金属表面技術，39，751 (1988)
- 6) 小野幸子，千秋秀一，佐藤敏彦；金属表面技術，26，456 (1975)
- 7) 小野幸子，馬場宣良，佐藤敏彦；金属表面技術協会第76回講演大会講演要旨集，p.132 (1987)