アルミニウムアノード酸化皮膜の孔径とセル径

小野 幸子*, 馬場 宣良**, 増子 昇*

Cell and Pore Diameters of Anodic Oxide Films on Aluminum

Sachiko ONO*, Nobuyoshi BABA** and Noboru MASUKO*

Key Words : Aluminum, Anodic Oxide Film, Pore Diameter, Anion Content, TEM

1. 緒 言

アルミニウム多孔質アノード酸化皮膜のセルディメンションについてはKellerモデル¹⁾以来多くの研究者によって検討が行われ、孔径、セル径、バリアー層厚さとも一義的に電圧に依存し、電圧上昇に比例して増加すると言われている^{2), 3)}。しかし電解液による違いや、10V以下の低電圧領域での詳細な検討は少ない。特に皮膜の特性に大きく影響する孔径に関してはその大きさが電子顕微鏡の解像力の限界に近かったことから、十分な議論は行われていなかった。しかし孔径、セル径等のセル形態の電解条件による変化を定量的に説明できればアノード酸化皮膜の生成機構の解明に大きな進展が期待できる。最近、汎用電子顕微鏡の分解能や操作性が著しく向上したことから、低電圧領域を含めたセル形態及びアニオン含有量が電解液や電解電圧などの電解条件にどのように依存しているか検討を行った。

2. 実験方法

試料として99.99%のAl板(20×50×0.5mm)を過塩素酸-エタノールで電解研磨し、リン酸-クロム酸混液で生成皮膜を溶解した後アノード酸化に供した。電解液は1 mol・dm⁻³硫酸水溶液(20℃)、0.3 mol・dm⁻³シュウ酸水溶液(30℃)、0.3 mol・dm⁻³クロム酸水溶液(40℃)および0.4 mol・dm⁻³リン酸水溶液(25℃)の多孔質皮膜を生成する代表的な4種とし、2V~40Vの範囲で定電圧電解(max. 500A・m⁻²)した。電解時間は電流-時間曲線が定常値を充分保持し、かつTEM観察に必要な最小限の厚さを得るまでとした。生成した酸化皮膜は飽和塩化水銀(II)溶液ではなく離してマイクログリッドに拾い、透過電子顕微鏡(日本電子製JEM-2000FX)により加速電圧200kVで観察した。皮膜に含

Fig. 1 Changes in the pore diameters of anodic films formed in sulfuric acid (▼), oxalic acid (●), chromic acid (○) and phosphoric acid (■) solutions with forming voltages.

まれるAl, S, P量はエネルギー分散型X線分光分析(EDS)により測定した。

3. 実験結果と考察

2Vから40Vの範囲で硫酸、シュウ酸、クロム酸、リン酸の各水溶液中で生成した皮膜(以後硫酸皮膜等と略称)の孔径と生成電圧の関係を図1に示す。同一生成電圧でも電解液により孔径は著しく異なるが、何れの生成電圧でも硫酸皮膜が最も小さく、シュウ酸皮膜<クロム酸皮膜<リン酸皮膜の順に大きくなった。どの電解液の場合も孔径は5Vで最小となり、2Vではむしろ増加した。2V電解のクロム酸皮膜のセルの形態は不明瞭であった。

セル径(図2)は硫酸皮膜<シュウ酸皮膜<リン酸皮膜<クロム酸皮膜の順に大きいが同一生成電圧における電解液による差は孔径ほど顕著でない。硫酸皮膜、シュウ酸皮膜は2Vまで電圧の減少と共に低下した。4種の皮膜のセル構造の比較を模式的に図3に示す。

セル径は電圧の低下と共にほぼ直線的に減少するのに対し、孔径が5Vで最小値をとる理由は明らかでないが現時点では次のように考えた。電解時にアノードでイオ

* 東京大学生産技術研究所 (〒106 東京都港区六本木7-22-1) Inst. of Ind. Sci., The Univ. of Tokyo (22-1, Roppongi 7-chome, Minato-ku, Tokyo 106)

** 東京都立大学工学部 (〒158 東京都世田谷区深沢2-1-1) Fac. of Tech., Tokyo Metropolitan Univ. (1-1, Fukazawa 2-chome, Setagaya-ku, Tokyo 158)

Fig. 2 Changes in the cell diameters of anodic films formed in sulfuric acid (▼), oxalic acid (●), chromic acid (○) and phosphoric acid (■) solutions with forming voltages. Dotted line shows the pore diameters of oxalic acid films.

ン化したアルミニウムは酸化皮膜の生成に与る部分と電解液中に放出される部分（生成した皮膜の溶解も含めて）とがあるが、生成電流密度が低いほど後者の割合が増加し、皮膜生成効率が低下すると言われる⁴⁾。2 Vという低い電圧（低い電流密度）の場合、皮膜の生成効率の低さが影響して孔径の電圧に依存した低下が妨げられるのではないだろうか。孔壁の化学溶解の効果も生成効率が低く電解時間が長くなると孔径の計測結果に影響する可能性がある。

図2に点線で挿入したシュウ酸皮膜の孔径とセル径の変化の比較から明らかなように、セル径が電圧に顕著に依存するのにに対して孔径の変化は穏やかである。このことは孔径の決定要因が電圧以外にも存在することを伺わせる。また、電圧が低いとセル径に対する孔径の割合が増大する結果となる。すなわち電圧（電流密度）が低いほど孔径における曲率半径は大きい。

同一電圧（例えば20V）で生成した皮膜の孔径とセル径の比を図1、2から読み取ると、硫酸（0.26）＜シュウ酸（0.31）＜クロム酸（0.33）＜リン酸（0.51）の順に大きい。この電解液による違いは溶液のpHや電解質アニオンの差異を含むが、現象的には皮膜生成電流密度の大小に呼応している。20V電解における定常電流値は各々 $180\text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $36\text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $27\text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $15\text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ であった。

孔径とセル径の検討から明らかになった電解条件によるセルの形（孔径の曲率半径、図3参照）の差異は、バリアー層の深さ方向の電場強度の分布の違いをもたらすが、これは電場により混入すると言われるアニオンの量と分布に影響を及ぼすだろう。硫酸皮膜における生成電

Fig. 3 Schematic illustrations of the cell structure of anodic films formed at 20V or 5V in sulfuric acid (S), oxalic acid (Ox), chromic acid (Cr) and phosphoric acid (P) solutions.

圧による混入アニオン量は、生成電圧（生成電流密度）の低下と共に減少した。リン酸皮膜についても同様な電解条件依存性が確認できた。この変化が電圧と電流のどちらに強く依存するかは今後の検討を要するが、バリアー型皮膜においては電流密度依存であると言われる⁵⁾。

多孔性皮膜の生成において生成電圧と電流密度は不可分であるため両者の寄与を分けて考察することは容易でない。しかし同一電圧で生成した皮膜の孔径の電解液による大きな差異や孔底の曲率半径の変化が皮膜生成時の電流密度の違いによって説明できることから、孔径に対して電流密度も大きな決定要因として働くと考えられる。

4. 結 論

多孔性アノード酸化皮膜を生成する代表的4種の電解液を用い、孔径およびセル径の電解条件との関連を検討した結果次のことが明らかになった。

1) 孔径はどの電解液で生成した皮膜も5Vで最小となった。またいずれの電圧でも硫酸皮膜が最も小さく、次いでシュウ酸、クロム酸、リン酸の順であった。

2) セル径は硫酸およびシュウ酸皮膜は2Vまで電圧の低下と共に減少した。同一電圧で生成した皮膜のセル径は硫酸、シュウ酸、リン酸、クロム酸の順に大きかった。

おわりに電子顕微鏡観察およびEDS分析に御助力頂いた東京都立大学見崎吉成氏に感謝します。またこの研究の一部は軽金属奨学会の助成により行われた。

(1990-10-8 受理)

文 献

- 1) F Keller, M S Hunter, D. L Robinson; *J Electrochem Soc.*, **100**, 411 (1953)
- 2) J P O'Sullivan, G C Wood, *Proc. Roy Soc London*, **A317**, p.511 (1970)
- 3) 永山政一, 高橋英明, 金属表面技術, **38**, 494 (1987)
- 4) Y Xu, G E Thompson, G C Wood; *Trans Inst Metal Finish.*, **63**, 98 (1985)
- 5) H. Takahashi, K Fujimoto, H Konno, M. Nagayama *J Electrochem Soc.*, **131**, 1856 (1984)