アルミニウム多孔質アノード酸化皮膜の 水和封孔に対する皮膜含有アニオンの効果

小 野 幸 子*, 増 子 昇*

The Effect of Incorporated Anions to the Sealing of Porous Anodic Films on Aluminum

Sachiko ONO* and Noboru MASUKO*

Key Words : Anodic Alumina Film, Sealing, Hydration, TEM, Incorporated Anion

1. 緒 言

アルミニウムの多孔性アノード酸化皮膜を沸騰水中に浸せきし水和により孔を塞ぐ、いわゆる封孔処理によって、皮膜の耐食性と耐候性は著しく向上する。そのためアノード酸化処理製品にはほとんど封孔処理が施される。既報¹⁾において皮膜の水和の初期過程をSEMにより検討し、水和封孔は従来考えられていたような孔径の均一な縮小ではないことを明らかにした。すなわち、熱水により孔壁が溶解するとともに孔中に水和アルミナが棒状に析出し、浸せき時間とともにその数と大きさが増加する、という不均一な封孔経過を報告した。本研究では、水和による細孔構造変化に対する皮膜含有アニオンの効果を明らかにする目的で、硫酸、シュウ酸、リン酸などの異なる電解液で生成した皮膜を、より高分解能での電子顕微鏡観察が可能な超薄切片法を用いて検討した。

2. 実験方法

高純度アルミニウム板(99.99%)を過塩素酸-エタノールにより電解研磨した後、 $0.3\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ シュウ酸(30℃)、 $1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硫酸(20℃)、 $0.4\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ リン酸(25℃)、の各水溶液中でアノード酸化した。電解条件はそれぞれ $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 、2分(最終電圧42V)、 $15\text{mA}/\text{cm}^2$ 、1分(同20V)、 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 、10分(同42V)とし、400nm~500nmの厚さを得た。これらの皮膜を沸騰蒸留水中に3分あるいは11分間浸せきし、樹脂に埋め込んでウルトラミクロトーム(デュボン Sorvall MT-6000)に装着し、素地とともに縦断面をダイヤモンドナイフで25~50nm厚さの超薄切片に切り出し、透過型電子顕微鏡(日本電子 JEM-200CX、加速電圧200kV)で観察した。

3. 結果と考察

アノード酸化した3種の皮膜を沸騰水中に11分間浸

せきした後の超薄切片 TEM像を図1に示す。(a)はシュウ酸皮膜であり、3層構造が観察された。内層の多孔質皮膜部分は厚さが浸せき前より160nm程度減少し、孔中には繊維状に見える水和アルミナが密に析出している。中間層は厚さ250nmの密な水和層であり、外層は薄片状の粗な水和物層で、厚さは430nm程度であった。孔中および中間の水和物は横断面からは繊維状に見えるが、イオンシニング法による横断面の観察の結果、外層と同様な薄片状の水和物が密に析出していることが明らかになった。外層と中間層の水和アルミナ層は、アルミニウムを沸騰水浸せきした場合に生成する水和物²⁾とほぼ同じ構造である。沸騰水浸せき時間が3分の場合、元の皮膜厚さの減少は30nm、中間層は60nm、外層は200nmであった。すなわち3分から11分の浸せき時間の経過で水和物内層は4倍に、外層は2倍に厚さが成長した。しかし浸せき時間が20分になっても水和皮膜の構造は11分の場合と大きくは異ならなかった。

(b)は硫酸皮膜の場合で、シュウ酸皮膜と同様に3層構造を持つが、外層と中間層の厚さ、および多孔質皮膜厚さの減少量は小さかった。水和物はシュウ酸皮膜の場合と同様に薄紙のような薄片が絡みあった構造を持つ。切片作製時に皮膜と埋め込み樹脂がはく離したが、両者をともにグリッドに拾い観察した。水和物層の外層の一部は樹脂側に絡み取られていた。そのため写真上部に、はく離した樹脂側の部分を示した。皮膜の厚さは50nm程度減少していた。水和物層の厚さはほぼ外層100nm、内層50nmである。封孔処理時間が3分の場合皮膜の厚さはほとんど変化せず、水和物層の厚さは50nm程度であった。すなわち、硫酸皮膜の水和による構造変化の速度はシュウ酸皮膜の1/3以下であった。

(c)はリン酸皮膜の場合であり、電解初期に生成した表面付近の微細な孔や比較的小さい孔中にはわずかに水和析出物が観察されるが、シュウ酸皮膜や硫酸皮膜に比較してその構造変化は極めて少なかった。しかし長時間の浸せき処理を行えば、リン酸皮膜も水和封孔されることが知られている。

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

Fig. 1 TEM images of ultramicrotomed sections of anodic films formed in different electrolytes and subsequently immersed in a hot water for 11 min.

- (a) $0.3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ oxalic acid (30°C), 10 mA/cm^2 , 2 min
 (b) $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sulfuric acid (20°C), 15 mA/cm^2 , 1 min
 (c) $0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ phosphoric acid (25°C), 2 mA/cm^2 , 10 min

3種の皮膜について得られた観察結果から、水和物の析出成長過程は次のように推定される。沸騰水浸せき後、まず孔壁と表面で溶解したアルミナが水和して順次析出（水和アルミナの溶解度は低い³⁾）する。孔中や表面近傍がち密な水和物で覆われるようになると、孔が埋まってイオンの拡散が妨げられ、孔壁の溶解は遅くなる。そのためその後は皮膜表面からの溶解が主となって、皮膜厚さが減少しながら水和物が成長する。やがてち密な水和層内でのイオンの拡散も低下し、水和は見かけ上停止する。

水和反応の進行状況は皮膜の種類によって大きく異なる。この原因として2つのことが考えられる。ひとつは主として生成電圧の違いによる孔径の違いに依存するもので、孔径が小さい場合は水和物で埋まるのも早く、孔壁からの溶解はすぐに停止するだろう。これは硫酸皮膜とシュウ酸皮膜の水和挙動の違いの原因になりうる。しかし孔径の大きなリン酸皮膜の場合を説明できない。より大きな原因と考えられるのは、皮膜に含まれるアニオン種のアルミニウムイオンに対する錯形成能力の違いである。永山ら⁴⁾によれば、錯形成による酸化物溶解力はリン酸水溶液>シュウ酸水溶液>硫酸水溶液の順である。しかしリン酸は濃度が低い場合酸化物表面を不溶性錯体で覆い溶解を抑制すると言う。本研究での皮膜の沸騰水浸せきの場合、皮膜に含まれ溶解したアニオン種がその後の皮膜溶解性を左右していると考えられる。

4. 結 論

硫酸、シュウ酸、リン酸中でそれぞれ生成したアノード酸化皮膜を沸騰蒸留水に浸せきしたときの水和封孔挙動を検討した結果以下の結論を得た。

- (1) 水和封孔処理した皮膜は3層構造を示す。すなわち、孔中に水和物を持つ酸化皮膜層、薄片状の水和物が密に析出した中間層、粗な薄片状の水和物から成る外層、である。
- (2) 水和封孔は、浸せきにより孔壁と皮膜表面で皮膜が溶解し、同時に水和アルミナが析出して進行する。水和物で孔が埋まると溶解は表面が主となり皮膜厚さが減少する。表面の水和物もち密化し、皮膜溶解が抑制されると水和の進行は見かけ上停止する。
- (3) 水和の進行速度は皮膜により大きく異なり、シュウ酸皮膜>硫酸皮膜>リン酸皮膜の順である。この原因は、皮膜に含まれる電解質アニオン種のアルミニウムに対する錯形成力の違いが皮膜溶解挙動に大きく寄与するためである。

(Received July 4, 1994; Accepted July 29, 1994)

文 献

- 1) 小野幸子, 和田健二, 吉野隆子, 和田一洋, 馬場宣良; 表面技術, **40**, 1039 (1989)
- 2) T. Kudo, R. S. Alwitt; *Electrochim. Acta*, **23**, 341 (1978)
- 3) 舟木好右衛門, 清水義勝; 電気化学, **28**, 358 (1960)
- 4) 永山政一; 第9回ARSコンファレンステキスト, p.41 (1992)