Surface Structure of the Anodic Oxide Film of Aluminum and the Recovery Effect

Michiko SHIMURA

Faculty of Engineering, Tokyo Metropolitan University

Abstract

The pore structure of anodic oxide film of aluminum has been studied by electron microscope when it was subjected to sudden decrease of the anodizing voltage (recovery effect). Either the direct observation on the peeled anodic oxide film or the indirect one with the two-step replica method was carried out for the samples anodized at the voltage decrease $14 \rightarrow 8$ V. To clarify the change of the structure due to the dissolution of the film, the barrier-type film was prepared and was subjected to the recovery effect in changes of electrolytes.

The obtained results are: (1) The pore structure at the early stage of the anodization in H_2SO_4 consists of primary pores which are called as cells, and the secondary ones, both forming colonies together. The two-step replica method doesn't reveal the fine pore structures because of the low dissolution and its usage is limited only to colony structure. (2) The change of pore structures, i.e., the enlargement of primary pore and the clarification of secondary pore were observed by the recovery effect when the voltage was decreased. The recovery of the flowing current is considered due to the recovery of the electric field across the barrier layer. (3) When the oxide film of barrier-type was transferred to sulfuric acid, the recovery of the current due to the change of the electrolyte was observed. In this case, the change of the structure was very clear and shed light on ambiguous point in result 2. The pores appeared at the current increasing point and became larger with the increase of the current, thus resulting in the establishment of cell structure. (4) The fact that the pore initiation by the recovery effect shown in result 3 became faster with the applied voltage can be attributed to the temperature rise with Joule's heat.

アルミニウムのアノード酸化皮膜の構造と 電流の回復効果

志 村 美 知 子*

要 旨

アルミニウムのアノード酸化において電圧の切り換えを行なうと電流に回復効果 (recovery effect) という過渡変化が生ずるが、それに伴うアノード皮膜の構造変化を電子顕微鏡観察によって明らかにした。

実験は、まず、硫酸中で、電圧を 14V→8V に切り換えたときの回復効果について、ハク離皮膜法および二段レプリカ法で調べたが、明確な皮膜構造変化を得るために、次に、バリヤー型皮膜について硫酸液中における回復効果の際の皮膜構造変化を調べた。その結果、

1. 硫酸中で生成するアノード皮膜の初期の構造は、発達孔 (primary pore) と未発達孔 (secondary pore) によって構成され、さらに群によってまとめられている。二段レプリカ法は解像力が劣るために、硫酸化成皮膜のような微細構造のものには適していない。これによると、初期皮膜では群構造が顕著で、他はあまり鮮明ではない。

2. 電圧変化による回復効果では、発達孔の拡大と未発達孔の明確化が生じて、多孔質構造の変化が観察される。したがって電流の回復はバリヤー層の溶解による電場の回復が原因であると考えられる。

3. バリヤー型皮膜を硫酸中に移したときには、電解液変化による電流の回復が観察されるが、その場合の皮膜の構造変化はきわめて鮮明であり、2. の不鮮明な個所を補足するものである。これによると、電流がゼロの領域では外観上の変化がなく、上昇し始める点で孔の発生があり、上昇中に孔の拡大とセル構造の確立が行なわれる。しかし、セル構造の完成は電流が定常状態に回復した以後に行なわれる。

4. 3. において印加電圧の影響が現われたが、それはジュール熱の液温の上昇効果によるものと思われる。

1. 緒 言

アルミニウムのアノード酸化において化成中に印加電圧 E_1 を E_2 に切り換える操作 (ただし $E_1 > E_2$) を行ないその間の電流変化を観察すると、電流は定常状態から一たんゼロに低下ししばらくの後再び発生して新しい定常電流値 (E_1 の場合よりも低い定常電流値) に到達する。この電流の過渡現象を回復効果と呼んでいる。これは Murphy¹⁾ によって提唱されたものであるが、この現象はバリヤー層の表面電荷によって引き起こされると考えられた。この考えを要約すると、問題の「バリヤー層

の表面電荷」とはアノード酸化反応の生成物であるプロトンによって作られるものを指している (式(1))。プロトンは生成と同時に皮膜外に放出されるが一部がバリヤー層中に閉じ込められて $\oplus$ の空間電荷を形成する。そのため電流が皮膜中を流れるには (この場合の電流の内容は Al^{3+} の泳動である) 数々の障壁を乗り越えたのちにさらにプロトン空間電荷によって作られた障壁を乗り越えねばならず、それだけ余計に駆動力が要求される。印加電圧を瞬間的に下げたときには駆動力が不足することになるため電流が流れなくなる。ところが時間とともにプロトン空間電荷が放電されるとこれによって作られていた障壁が緩和されるので電流が再生するようになる。つまり電流の回復はプロトン空間電荷の放電によって起こると解釈された。

昭和 46.7.26 受理

* 東京都立大学工学部工業化学科
世田谷区深沢 2-1-1

ところが回復効果には強い温度依存性²⁾があり、この間の溶出 Al^{3+} 量を測定した結果からはバリアー層の溶解によるとみられる Al^{3+} の増加があるなど³⁾、プロトン空間電荷の放電とする解釈には疑問な点が多い。

本報は回復効果に伴う皮膜構造変化を電子顕微鏡を用いて調べ、バリアー層の溶解を確認した結果と多孔質構造についての2, 3の知見について述べる。

2. 実験

2.1 試料および前処理

試料は純度 99.99% の Al ハクで、 $1 \times 2.5 \text{ cm}$ および $2 \times 3.5 \text{ cm}$ の短冊型のもので、アセトンで脱脂したのちリン酸-クロム酸-硫酸系の電解研磨液中で電解研磨し、アノード酸化に用いる直前に電解研磨皮膜をリン酸-クロム酸混液中で溶解する処理を行なった。

2.2 アノード酸化

電流の回復効果は次のような2種のアノード酸化において生起させた。

2.2.1 印加電圧を変化させたときの電流の回復効果

これは Murphy のいう回復効果を生起させる方法である。二台の定電圧装置を用意し、一方を E_1 の電源他方を E_2 の電源として使用する。この場合 E_1 は 14V, E_2 は 8V と設定した。電源、電解槽、電流記録装置の関係を図-1 に示す。電流の記録に当たっては三栄測器 K. K. 製の電磁オシログラフを用いた。

電解液は pH 0.6 の硫酸 (0.13 重量モル濃度) で、液温は 10, 25, 40°C とした。

カソードは $4 \times 12 \text{ cm}$ の Al ハクで作った円筒形のもので、この中央に試料のアノードを吊した。

アノード酸化は 14V で開始し 90 sec を経過した時点で電源を 8V に切り換え電流が完全に回復するまでアノード酸化を続けた。

2.2.2 電解液を変化させたときの電流の回復効果

これは本来の定義を拡張したもので、電解液を変化さ

図-1 アノード酸化回路

せることによって得られる回復効果である。印加電圧を変化させないので電源は一台となるが、電解液を交換するに際して中間に水洗過程が加わるところからこの間に時間の経過が起こる。この点が先きとはなはだ異なる点である。

電解液は pH 6.8 酒石酸アンモン (0.15 重量モル濃度、酒石酸添加) と pH 0.6 硫酸 (0.13 重量モル濃度) とし、液温は 25°C に定めた。

印加電圧は 25, 15, 5V の3種類をとった。カソードや電流記録装置などについては先きと同じである。

アノード酸化は先ず酒石酸アンモン液中で行ない 3 min を経過したところで電源を切り、試料の水洗を行なった。水洗は水道水、蒸留水の順で行ない、約 10 min を要した。次に硫酸中でアノード酸化を行ない、電流が完全に回復した時点で電解を終了した。なお電解液交換に際して試料は常にぬれたままの状態においた。

2.3 電子顕微鏡観察

アノード酸化皮膜を直接観察する場合には皮膜をヨード・メタノール法でハク離し、直接倍率 30,000 で観察した。

一方レプリカ法で観察する場合にはアセチルセルロース (一段目レプリカ) と、pt-pd, c 蒸着 (二段目レプリカ) とによる二段レプリカ法を用い、直接倍率 30,000 で観察した。

3. 結果および考察

3.1 印加電圧を変化させたときの回復効果

図-2 は硫酸 25°C において 14V でアノード酸化を開始し 90 sec を経たところで 8V に印加電圧を切り換えたときの電流の回復効果を示している。電流が再び定常状態に戻るのに 36 min かかった。

図-2 電圧変化による電流の回復効果 $E_1=14\text{V}$, $E_2=8\text{V}$, pH 0.6 H_2SO_4 , 25°C, 点線は電子顕微鏡観察を行なった段階を示している

写真-1 は 36 min の回復期間中の種々の時点における皮膜構造をハク離皮膜法で観察したものである。

ここで先ず硫酸化成皮膜の多孔質構造を明らかにしておく、電子線が最もよく透過した（写真で白色の）部分と透過の悪い（黒色の）部分と両者の中間の部分（灰色）とから成り立っている。前者の二つはそれぞれ孔とその壁であることが一見して分るが、後者は倍率を高度に上げたときようやく微細な孔の密集部分であることが判明する。前者を発達孔 (primary pore)、後者を未発達孔 (secondary pore) と呼ぶことにしよう。発達孔は、その底にある酸化層（バリアー層）がうすい（したがって電場が高い）ために化成中にイオン電流の通過を許し、酸化物の生成と溶解とを起すが、未発達孔はその底のバリアー層がすでに厚くなっているために発達孔と同様の機能を果たさなくなっていると考えられる。両者により硫酸化成皮膜の初期の構造を考えると図-3 のようになるであろう（後述）。

次に、回復効果の際の多孔質構造の変化をみていくと、電流がゼロに停滞するところでは変化がないが急上昇後に初めて発達孔の面積の拡大（ただし個数は変化しない。図-4 参照）と未発達孔の明確化という変化が検出される。これらは溶解によって生じた変化であることは明らかである。たとえば未発達孔の明確化はその底にあるバリアー層が溶解によってうすくなった結果電子線を透過しやすくなったものと解釈される。したがって電流の回復はバリアー層の溶解により電場が増大したことによると考えられる（後述）。

3.2 ハク離皮膜法とレプリカ法との対応について

写真-2 は写真-1 の試料の外表面のみを二段レプリカ法で観察しおしたものである。得られた像の大きさは先きと明らかに違っている。そこで二段レプリカ像の信ぴょう性を検討する必要がある。ハク離皮膜法では約

図-3 アルミニウムのアノード酸化皮膜の初期構造

50Å の未発達孔までが検出されるほど解像力がすぐれていた、それによる多孔質構造を基準にとると、次のようなものであった。すなわち多孔質構造は発達孔の密度によって特徴づけられるものである。発達孔は内径、 r と壁の厚さ、 d とがともに約 100~200Å の大きさにある。したがって $r+d=400\text{Å}$ が多孔質構造を構成する単位（セル）の大きさということになる。セルは数個ずつでまとまりをもっている。これは群 (colony) と呼ばれるべき単位のもので、アノード酸化の極く初期に多孔質構造がまだ未確立のときにしばしば観察されるもので

写真-1 回復効果に伴う多孔質構造の変化（ハク離皮膜法による、倍率 90,000）
 $E_1=14\text{V}$, $E_2=8\text{V}$, pH 0.6 H_2SO_4 , 25°C

図-4 回復効果の際の多孔質構造の変化 (ハク離皮膜法 倍率 18 万の写真 $3 \times 3 \text{ cm}$ の視野 3 個所からの平均値から求めた)

ある⁴⁾。このほかすでに述べたように未発達孔がある。以上のようにアノード皮膜の構成は複雑でしかも微細である。それに対して二段レプリカ法のもつ解像力は約 $150 \text{ \AA}$ が限界であるから未発達孔はもちろんのこと、問題の発達孔の内径や壁の厚さの判別もむずかしいことが予想される。事実、写真-2 に得られた像は (写真-1 に対比させると)、12 min がセルの大きさ、20 min は群、そして 36 min が発達孔の内径となっており、発達孔の内径はなかなか得られない。36 min において得ることができたのは、とりまなおさず、孔が溶解によって解像力の限界内に入る大きさに拡大したためである。群などによる混同や像の判別のむずかしさを考えると、二段レプリカ法によって回復効果における皮膜構造変化を求めることはかなり問題があるといわねばならない。

それでは二段レプリカ法は硫酸化成皮膜の構造変化に対して全く無効なのであろうか。写真-3 はアノード皮膜をリン酸-クロム酸混合液中で溶し去り露呈した金属面を二段レプリカ法で観察したものである。得られた像を写真-1 と対比させると、これらは相当する皮膜のセルの大きさにのみ一致している。そのため先きのような群などの混同が完全に解消される。そこで、金属面上の凹凸から皮膜の構造変化を調べていくことにしよう。まず、電流がゼロの領域においてはセル構造には時間的な変化がみられない。ところが急上昇後に急激な細分化がみられる。これは電流が上昇する際にセル構造が作りかえられて行くことを示すものであって、流れた電流は金属 Al の解離 ($[\text{Al}]_n \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3e$) を伴う Al^{3+} の泳動電流であることを示している。そのため、Murphy が考えたような、Al の解離と無関係な、バリアー層表面に蓄積された空間電荷の放電による電流ではない。電流がゼロの領域でセル構造に変化がないのは Al^{3+} の泳動が抑えられているからである。 Al^{3+} の泳動は、金属 Al からの解離過程 ($\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3e$) とバリアー層内の泳動過程を経過することによって起こるがそのうちで律速段階はバリアー層内の泳動にあると考えられる。そのためイオン電流を通過させるには、バリアー層内の高い活性化障壁を外から高電場をかけて障壁のレベルを傾け、相対的に活性化障壁を軽減してやらなければならない。印加電圧を切り換えると (8V に)、イオン電流が消滅するのは電場 $F (F = E/d, \text{ただし } d \text{ は barrier 層の厚さ})$ が減少して活性化障壁を軽減させる効果が少なくなったことによるのである。いま、印加電圧は 8V におさえられているから、このような状態で電場がもとの値に回復するにはバリアー層の厚さが減少するのを待つ以外ない。そこで電流が再生するまでの誘導期間 (これまでみてきた電流

写真-2 写真-1 の試料の皮膜の外表面状態 (二段レプリカ法 倍率 90,000)

写真-3 写真-1の試料の金属表面状態 (二段レプリカ法 倍率 90,000)

ゼロの領域)はバリアー層が溶解して電場が回復するまでの時間ということになる。これは電解液の温度に強く依存し、pHにも依存することが知られており、化学的現象であることが裏付けられている。

以上のように、金属表面上にはAlの解離跡が残る(これはセル構造に一致する)ことから、回復効果における皮膜の構造変化を求めることができる。

しかし、もともと多孔質構造であるところに回復効果による変化を求めるのであるから明確な形で求めにくいのは当然である。そこで次節のような実験を試みた。

3.3 電解液を変化させたときの回復効果

回復効果における皮膜の構造変化を明確な形で求めるために、バリアー層上に回復効果を試みた。実験は次の通りである。バリアー型皮膜の形成には酒石酸アンモン液中でのアノード酸化を行ない、これを硫酸液中に移して前節と同様の電圧の切り換えを行なった。ところが電流の回復がなかなか起こらなかったため、降下させるべき電圧 $\Delta E (\Delta E = E_1 - E_2)$ を徐々に減らした。その結果 $\Delta E = 0$ すなわち印加電圧を全く変えないときでも、電解液の交換という変化だけで、電流の回復が起こり、その回復時間は測定に都合のよい長さであることが見いだされた。そして曲線の形は3.1にみえてきた回復効果の曲線と全く同じタイプであることが見いだされた。そこで電解液交換による電流の回復現象について、皮膜の構造変化を追跡した。その結果を図-5, 6, 7に示すが、印加電圧が高い場合には電流の回復がきわめて速く、回復後の定常電流値が高いという現象が見いだされた。すなわち20Vでは3min 30secで電流が完全に回復した(15Vもほぼ同じ)のに対し5Vでは7minを要した。こうした現象が現われる理由についてはのちに考えるつもりである。いまは電流回復過程における皮膜の構造変化

を明らかにしておこう。写真はハク離皮膜法によるものである。まず、酒石酸アンモン液中で生成した段階の皮膜の状態(回復時間ゼロ minのもの)は孔のない、いわゆるバリアー型であり、印加電圧を20, 15, 5Vの3種としていたが、相互の相違は認められなかった。バリアー型皮膜の厚さは電流が十分に降下した状態では、電圧と14Å/Vの関係があるから、これらは20Vでは280Å, 15Vでは210Å, 5Vでは70Åの厚さに達していると推定される。次に硫酸中での変化をみると、電流がゼロに停滞する領域(20Vにおける1min, 5Vにおける2min)ではなおバリアー型であり、何ら変化がみられない。ところが電流が再生し始めた点(15Vにおける1min 30sec)では、皮膜全面に小粒子が無数に発生するようになっている。そして電流急上昇域の中間段階(20Vにおける2min 30sec, 15Vにおける2min 15sec)では粒子の径の拡大が起きて孔へと生長している。しかしこのとき生長の起こるのは点在する一部の粒子であって、他はほとんど未発達のままにある。すなわちここにおいて発達孔に至るものと未発達孔のままのものとの区別が生じている。次に電流が完全に回復した時点(15Vにおける3min 30sec, 5Vにおける7min)では、発達孔の方はさらに拡大して、隣接の孔と融合するなどにより、円形のものや長円形などに変形を起している。一方、未発達孔はそのままの大きさにある。そして電子線がかなり不透過となってきている。これはのちに検出されなくなるものである。電流が完全に回復した時点では発達孔は数個ずつまとまって群(colony)を形成しているが、これは多孔質層が構造上まだ未完成の段階にあることを示している。

以上の結果から、バリアー型皮膜を硫酸中に移して再びアノード分極をするときの電流の回復は、バリアー層

図-5 電解液交換による回復効果と皮膜構造の変化との関係。

印加電圧 20V, 25°C (ハク離皮膜法 倍率 90,000)

図-6 電解液交換による回復効果と皮膜構造の変化との関係

印加電圧 15V, 25°C (ハク離皮膜法 倍率 90,000)

の溶解に起因することが明らかとなった。この場合の多孔質化への推移は鮮明で、各段階の状態を明確にとらえることができた。この過程は、3.1 に述べてきた回復効果における構造変化の不鮮明な個所を明らかにしうるものと考ええる。そしてまた、アノード酸化の極く初期に起こる多孔質化過程に対しても適応しうると考える。

さて、先に観察された「印加電圧が高いと電流の回復が速く、回復後の定常電流値が高い」現象について考えてみよう。通常、イオン電流については電場 F と式 (2) の関係があるが、バリアー層の生長によって電場 E/d が十分に小さくなったときにはイオン電流が消滅して漏れ電流のみが残ることとなる⁵⁾ (いままでイオン電流のない領域を電流ゼロの領域といってきたがそれは厳密には正しくない)。漏れ電流は電子電流であってオーム則が成立つことは式 (3) から明らかである。

$$i = A \exp BF = A \exp B \cdot E/d \quad (2)$$

$$\begin{aligned} i_t &= \vec{i} - \vec{i} = A \exp B \cdot E/d - A \exp (-B \cdot E/d) \\ &= A(B/d) \left\{ \left(1 + \frac{E}{1!} + \frac{E^2}{2!} + \dots \right) - \left(1 - \frac{E}{1!} + \frac{E^2}{2!} - \dots \right) \right\} \end{aligned}$$

$$\div A(B/d) \cdot 2E = (1/R) \cdot E \quad (3)$$

したがって電子電流によるジュール熱の発生を考える必要がある。ジュール熱は電場によって加速された電子がその運動のエネルギーを酸化物の原子に与えるために、原子の熱振動が強められることによる熱であって、 $W = E \cdot I = E^2/R$ (ただし W はジュール熱、 R はバリアー層の抵抗で $R = r_0 \cdot l/S$) で表わされる。ここではバリアー層の厚さ d は印加電圧 E と $l = 14 \times 10^{-8} \cdot E$ の関係にあるから、ジュ

図-7 電解液交換による回復効果と皮膜構造の変化との関係。
印加電圧 5V, 25°C (ハク離皮膜法 倍率 90,000)

ール熱は印加電圧に比例するものとなる(式(4))。

$$W = E^2 / (r_0 \cdot 14 \times 10^{-8} E / S) \\ = (S / 14 \times 10^{-8} r_0) \cdot E \quad (4)$$

いまバリアー層の液中における比抵抗を $r_0 = 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ とすると(液中におけるインピーダンスの測定から求めた⁶⁾), 試料の面積はの場合 $S = 14 \text{ cm}^2$ であるから, $W = 1 \cdot E \text{ joule/sec}$ となって, $E = 20 \text{ V}$ のときには $W = 20 \text{ joule/sec}$, $E = 5 \text{ V}$ のときは $W = 5 \text{ joule/sec}$ となる。したがってかなりの発熱量である。一方熱の拡散は, アルミナの熱伝導度が $0.05 \sim 0.015 \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{deg}$ (ただし乾燥した鋼玉の場合について。溶液中については不明) であることから推定すると, バリアー層内に蓄積される熱は無視できると考えられる。すると先きの発熱エネルギーは直ちに電解液を温めることとなるから, 本実験のように液量が少なくしかも静止した状態では液温が上がる事が考えられる。したがって液温の上昇がバリアー層の溶解速度を促進し, 電流の回復を速める原因となっていると考えられる。以上の説明は「印加電圧が高いと電流の回復が速くなる」現象についてであるが, もう一つの

「印加電圧が高いと定常電流値が高くなる」現象については次のように考えられる。イオン電流の再生は, バリアー層が溶解して電場が回復することによって起こるから, 大きなジュール熱(印加電圧の大きいとき)が発生して液温が上昇したときには回復した電場の値が大きく, そのため式(2)で示されるイオン電流値が大きくなるのである。イオン電流は再生するのちに定常状態に達するが, それはその状態での溶解速度と均り合うようになるからである。つまりイオン電流は新たにバリアー層を供給するが, 溶解の方は生じたバリアー層を除去するように作用する。この両者が互に速度が等しいときに, イオン電流は定常的に流れるのである。印加電圧が高いときにイ

オン電流値が大きいのは, 溶解速度が大きいことを示している。

以上述べてきたように回復効果に伴い皮膜に溶解が起き, 構造変化が起こるが, 同時に皮膜は酸性点を有して活性化されることを付記しておこう。

(一部日本化学会第 24 年會にて発表)

文 献

- 1) J. F. Murphy: Proceedings of "Symposium on Anodizing Aluminium" Birmingham, April (1967)
- 2) 志村美知子, 電気化学, 39, 230 (1971)
M. Shimura, Jr. *Electrochem. Soc.*, 118, 1094 (1971)
- 3) 永山政一, 田村和利, 高橋英明, 第 15 回腐食防食討論会要旨集 p. 131, 北九州 (1969)
- 4) 志村美知子, 電気化学, 39, 821, (1971)
- 5) L. Young: "Anodic Oxide Films", p. 12 Academic Press, London and New York (1961)
- 6) 志村美知子, 電気化学, 40, 1 月号 (1972)
- 7) 志村美知子, 未発表