

アルミニウム陽極酸化皮膜生成の秘密

(Dr. Paul Csokan のアルミニウム陽極酸化皮膜の核発生機構(小野幸子訳)^{*}を見て)

中山孝廉

およそのの形が正確な形で生成するという事は非常に少いチャンスであろう。しかし結晶乃至セル配置が整然として来ると一つの違った純粋なものを発生する利用法に連がるのではないか。

さて昭和43年頃小生が日本軽金属総合研究所に居た時に電子顕微鏡写真の名人が居た。電子顕微鏡の名人ということは一面写真試料造りの名人でもあった。彼が或る日 99.99 %高純アルミ板の陽極酸化皮膜の皮膜を溶去した底面の写真を二つ持って来た。それが図1と図2である。

一般に陽極酸化皮膜のセルは六角柱状と説明され図3のように提出されて居るがほんとにそんな正確な形状で常に造れるものかと疑って居た。ところが図1と図2は同じ一枚の一部分と他部分である。図1の六角形状があまりにも正確であるのに驚いた。それにそれと同じ板の他の部分は図2の様に乱れているがまあ六角柱状の崩れであろうとは判る。そしてこれが一般的のものであろうことも理解できる。然し今私の希望しているのはどうしたらこんなに正確な整然とした稠密六方模様を常に現出できるであろうかということである。

たしか昨年ブダペストの General Design Institute For Engineering Industry の Dr. Paul Csokan が金属表面技術協会で酸化皮膜の発生機構について講議されたのを聞いた。またその論文を小野幸子氏が翻訳されたのを見た。彼は Keller-Hanter-Robinson は次のように述べているという。「アノード電流が流れると電解液から放出された酸素は厚さが均一で密着性のあるいわゆる“表面均一性”のあるアルミニウム酸化皮膜を金属表面に形成する。酸化皮膜は電解液の化学的な溶解力によって幾分弱められ表面の欠陥部、たとえば素地金属の異相点などで絶縁破壊がおこる。孔は絶縁破壊のおきた点で形成され、そこに浸入した電解液を通してイオン伝導が行われる。孔の下で新たな酸化皮膜が生成され、絶縁破壊もさらにおこる。これらのプロセスが生成されたアルミニウム酸化物の電解液への部分的な再溶解と同時に、絶え間なく繰り返されて最大 100 ~ 200 Å の厚さの緻密なバリヤ層部分と、第2層として、実験条件によって変るが 1 ~ 2 μm から数 100 μm の厚さの微細孔構造を持った部分からなる酸化皮膜が生成する。この KHR モデルによると孔管は孔の皮膜えの深い浸入によって作られ、アルミニウム酸化物は孔の廻りで六角柱状の酸化皮膜セルとなって成長する。この形は結晶学的な問題ではなくて単に幾何学的な要因によって決まるのである。セルの中の孔管はバリヤ

* 金属表面技術 27. № 6. 303(1976)

一層まで貫通している。単位面積あたりの孔の数と直径とそれぞれの間隔は実験のパラメータで決定される」と。

以上のように Keller 等は片付けているが、Csokan はこれに対して彼等は表面均一反応のメカニズムは初期の酸化物構造の均一な性質であるとは認めているがまた外見上で表面の酸化過程の広がり均一であっても外見上酸化皮膜の構造が均一に見えるのと同じことでこれを Keller 等のように法則として一般化するのは誤りである……………これは比較的限られた領域で観察される現象にすぎない……………として疑問を与え初期反応に対して探求する意慾を燃やしている。

そこで彼は Elypouist 顕微鏡を使って電解槽中で陽極酸化が進行している過程を 16mm フィルムに撮影して初期の皮膜核発生過程を明らかにしようとしその経過の領域を次のように分けて述べている。

(1) 誘導期或は初期

アルミニウム表面に 1~2 分子層の厚さで吸着または化学結合している酸素の皮膜ができるがこれは表面に均一にはなく、金属表面の活性のある場所すなわちエネルギーの高い所に酸素の“かたまり”が集積した不均一層ができる。

(2) 核発生期

実験状況において飽和濃度に達すると酸素皮膜は電子交換過程に基いて酸化皮膜に変わっていく、これは特別にエネルギーの高い点、あるいはまったくランダムな点において発生し不連続的なアルミニウム酸化物の形成が始まる。これはまず第一に電流の状態と電解液の特性と濃度と温度に依存する。

そして通常の陽極酸化条件 (15~20% H_2SO_4 12~18 V) では顕微鏡的に密につまった酸化物の核が秒の単位で全金属表面に生成されるので表面は非常な速さで連続的な酸化皮膜におおわれることになる。(図 4)。

次に電解液を 5%、1%、0.1%、0.01% に淡めて行き電圧は 20~25V から 40~60V に上がると 1 次酸化物核は急激に減少しその大きさは濃度の高い溶液中で生成された核の何倍にも達する。

以上の 1 次核が 3 次元的に一定の限界まで成長すると次に一定の方向を持った酸化物の形成が 1 次核の境界領域で横方向に始まり段状の 2 次酸化物領域が生成する。(図 5)。

2 次領域は酸化物が互いに接触するまで広がって行き全面をおおう。次に皮膜形成は定常的な形成期に入り連続的に厚くなる。そして電解液のタイプと濃度、温度、電流状態に従って皮膜が部分的に化学的溶解を受け、溶解の程度によって大きさの異なる孔 (孔管) が幾分密な分布で生成される。おおむね孔は不規則に分布しているが状況によっては均一に現われる場合もあ

一 技 術 解 説 一

るだろう。孔の直径と深さおよび分布は陽極酸化条件によってかなり変化する。孔は皮膜の深くまで連続的に浸入していくので孔管は長くなり陽極酸化を続けると直線のか或は曲ったり崩壊した形となる。

図6の構造を見ると孔の配列が均等でないほか皮膜の成長が非常に不均一なことも明らかである。

以上の外いろいろと説明をしておられるがとにかくこれを見ると正確な形状の整然たるセルのオーダーは大変難かしいようだ。しかし小生は液の濃度、温度、電流密度その他の条件を調整すると整然と造るチャンスが相当にあるのではないかという期待を持っている。

なお彼の名人はアサダカラー法のNi沈析物が丁度長い髪の毛が密に縦に列んでいるようになっていることを電子顕微鏡で如実に示して呉れた。これらを結合すると整然たる何かが出て来て美しい利用法がさらに出て来るかも知れない。これは小生のほのかな誰かに何かを期待する夢であるが？（小野幸子氏の訳文をそのまま多分に借用す。御了承を。）

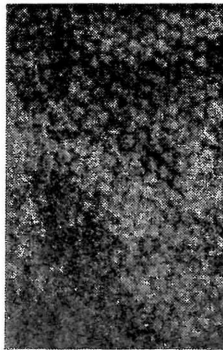


図1 陽極皮膜基層上の酸化皮膜を溶去した底面、きれいな稠密六方晶セル

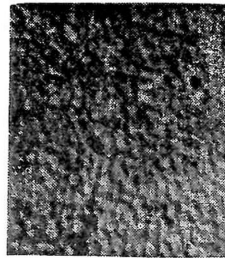


図2 図1と同じものであるが、少し場所をずらしたもので不整形の六方晶がみえる

陽極酸化皮膜構造を示す。電子顕微鏡写真。条件：99.99% Al, 15% H₂SO₄, 14°C, 2 A/dm² 30V, レプリカ×33000 (日軽総研より)

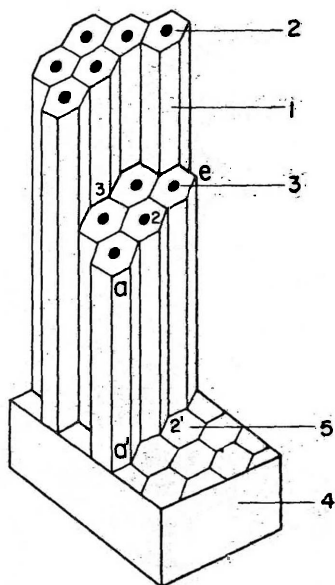


図 3 1) 酸化皮膜セル
2) 孔
3) セル壁
4) アルミニウム
5) 基層セル模様

(Thomaschov Tyukina and Zalivalovによる)

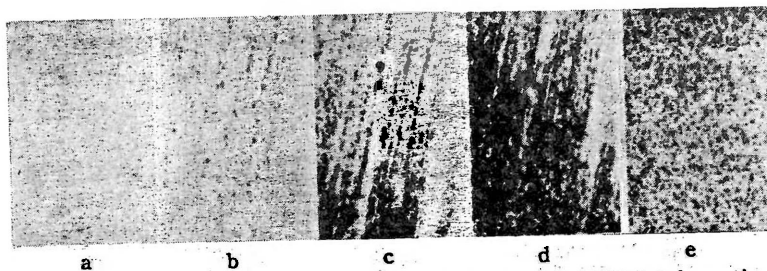


図 4 Oxide growth in 20% H_2SO_4 solution with 12~15V, total reaction time a~d=1s, e after 2min.

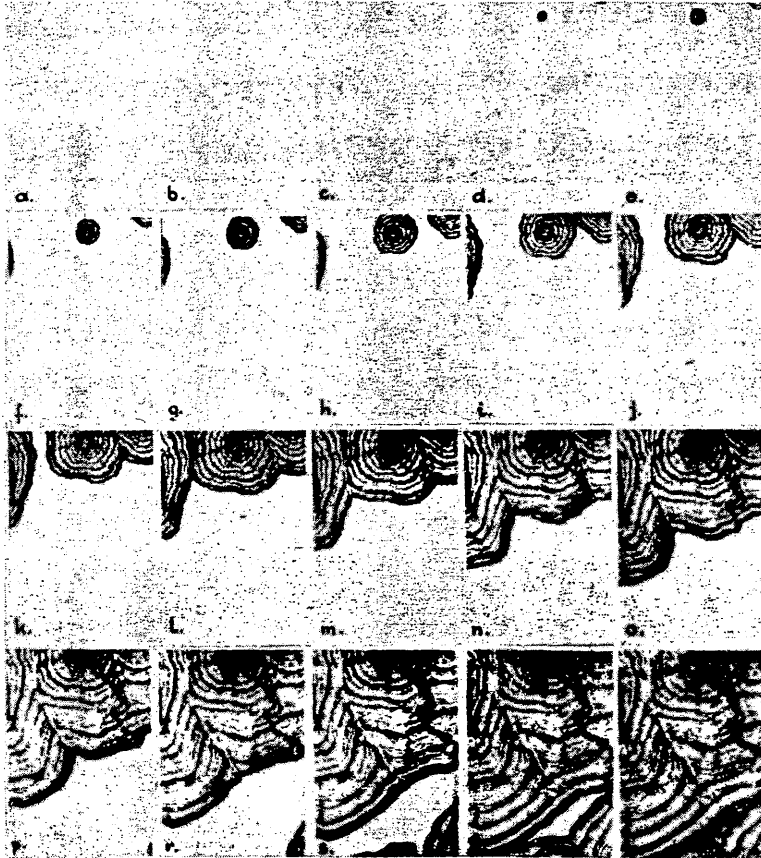


図 5 Oxide growth in 1% H_2SO_4 solution with 32~36V, total reaction time a~k after 95s.

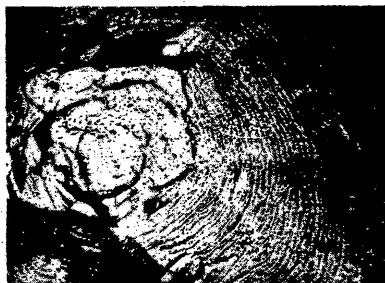


図 6 Heterogenous pore distribution in the oxide film, electron micrograph. ($\times 2000$)