



# HOKKAIDO UNIVERSITY

|                     |                                                                                   |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Title               | Alの多孔質アノード酸化皮膜の性状と生成機構に関する研究                                                      |
| Author(s)           | 高橋, 英明                                                                            |
| Degree Grantor      | 北海道大学                                                                             |
| Degree Name         | 博士(工学)                                                                            |
| Dissertation Number | 甲第984号                                                                            |
| Issue Date          | 1974-03-25                                                                        |
| Doc URL             | <a href="https://hdl.handle.net/2115/32620">https://hdl.handle.net/2115/32620</a> |
| Type                | doctoral thesis                                                                   |
| File Information    | 0984.pdf                                                                          |



Alの多孔質アノード酸化皮膜の

性状と生成機構に関する研究

高橋 英明

# 目 次

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| 第一章 序論                      | 1  |
| 1.1 Alのアノード酸化皮膜研究の意義        | 1  |
| 1.2 Alのアノード酸化皮膜に関する従来の研究    | 3  |
| 1.2-1 バリヤー型皮膜と多孔質皮膜         | 3  |
| 1.2-2 Al酸化皮膜の結晶構造および組成      | 5  |
| 1.2-3 バリヤー型アノード酸化皮膜         | 7  |
| 1.2-4 多孔質アノード酸化皮膜           | 12 |
| 1.2-5 多孔質皮膜の熱水処理            | 18 |
| 1.3 本研究の目的および概要             | 20 |
| 第二章 主な研究方法とその意義             | 22 |
| 2.1 Alイオン溶出量の測定と解析法         | 22 |
| 2.1-1 オキシシ塩抽出法によるAlイオンの定量   | 22 |
| 2.1-2 溶出Alイオン量の測定とその解析法     | 26 |
| 2.2 皮膜の電子顕微鏡観察              | 31 |
| 2.2-1 従来の方法                 | 31 |
| 2.2-2 超薄切片法の開発              | 35 |
| 2.3 ESCAによる皮膜構成元素の分析        | 38 |
| 2.4 バリヤー層の厚さの測定             | 42 |
| 第三章 アノード酸化の初期における多孔質皮膜の成長挙動 | 45 |

|       |                           |     |
|-------|---------------------------|-----|
| 3.1   | 緒言                        | 45  |
| 3.2   | 実験方法                      | 48  |
| 3.2-1 | 試料                        | 48  |
| 3.2-2 | アノード酸化および装置               | 49  |
| 3.2-3 | 溶液の調製                     | 49  |
| 3.2-4 | 溶出Alイオン量の測定               | 49  |
| 3.2-5 | 電極インピーダンスの測定              | 51  |
| 3.3   | 実験結果                      | 52  |
| 3.3-1 | 電流の時間変化                   | 52  |
| 3.3-2 | 皮膜構造の時間変化(電子顕微鏡による観察)     | 56  |
| 3.3-3 | 皮膜の溶解挙動                   | 71  |
| 3.3-4 | バリヤー層の厚さの時間変化(ハンター法による測定) | 78  |
| 3.3-5 | 電極インピーダンスの時間変化            | 82  |
| 3.4   | 考察                        | 86  |
| 3.4-1 | バリヤー層の厚さ                  | 86  |
| 3.4-2 | 皮膜の溶解と孔の発生機構              | 88  |
| 第四章   | 多孔質皮膜中のアニオン分布             | 100 |
| 4.1   | 緒言                        | 100 |
| 4.2   | 実験方法                      | 102 |
| 4.3   | 実験結果                      | 111 |



|       |                            |     |
|-------|----------------------------|-----|
| 4.3-1 | 自然溶解に伴う皮膜構造の変化(電子顕微鏡による観察) | 111 |
| 4.3-2 | 溶出Alイオン量の時間変化              | 112 |
| 4.3-3 | 溶出リン酸イオン量の時間変化             | 118 |
| 4.3-4 | 溶出プロトン量の時間変化               | 124 |
| 4.3-5 | ESCAによる皮膜構成元素の分析           | 125 |
| 4.3-6 | IPMAによる皮膜構成元素の分析           | 128 |
| 4.4   | 考察                         | 131 |
| 4.4-1 | 孔壁層とバリアー層の化学組成             | 131 |
| 4.4-2 | バリアー層におけるアニオン分布とその成立の機構    | 133 |
| 第五章   | 電流回復現象に伴う多孔質皮膜の構造変化        | 141 |
| 5.1   | 緒言                         | 141 |
| 5.2   | 実験方法                       | 144 |
| 5.3   | 実験結果                       | 145 |
| 5.3-1 | 電流の時間変化                    | 145 |
| 5.3-2 | 溶出Alイオン量の時間変化              | 151 |
| 5.3-3 | 電極インピーダンスの時間変化             | 155 |
| 5.3-4 | 皮膜構造の時間変化(電子顕微鏡による観察)      | 156 |
| 5.4   | 考察                         | 166 |
| 5.4-1 | 多孔質皮膜の電子顕微鏡観察における試料作製      | 166 |

|                     |     |
|---------------------|-----|
| 5.4-2 電流回復現象の機構     | 170 |
| 第六章 多孔質皮膜の熱水処理反応    | 175 |
| 6.1 緒言              | 175 |
| 6.2 実験方法            | 178 |
| 6.3 実験結果            | 183 |
| 6.3-1 溶出Alイオン量の時間変化 | 183 |
| 6.3-2 溶出硫酸イオン量の時間変化 | 184 |
| 6.3-3 皮膜重量の時間変化     | 184 |
| 6.3-4 熱水処理した皮膜の溶解挙動 | 194 |
| 6.4 考察              | 198 |
| 6.4-1 熱水処理のさいの化学反応  | 198 |
| 6.4-2 水和反応の機構       | 201 |
| 6.4-3 熱水処理の最適条件     | 205 |
| 総括                  | 206 |
| 参考文献                | 212 |
| 謝辞                  | 220 |

## オ - 章

### 序 論

#### 1.1. Alのアノード酸化皮膜研究の意義

1807年、英国のH. Davyによって発見されたアルミニウムは、軽量で耐食性、電導性、展性に優れ、またジュラルミンに代表される各種のアルミニウム合金の開発により、今日航空機、船舶、建築物、電気製品、包装容器などその用途は多岐にわたっている。しかし、その用途が多様化するに伴ない製品がさまざまな環境下におかれるようになり、その強度、耐摩耗性および耐食性のより優れたものが必要とされるようになった。したがって、アルミニウムの表面処理に関する研究が一段と重要となってきた。

アルミニウムは元素酸素との結合力の強い金属で、アルミニウムを空気中に放置すると表面に10Å程度のうすいAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の酸化皮膜を形成し、内部への腐食の進行を妨げるが、アノード酸化処理はより厚く、より強固な皮膜を電気化学的手法で人工的に酸化皮膜を形成しようとするものである。アノード酸化処理法は、最初英国と我国において発明され、我国では鯨井、植木<sup>1),2)</sup>が1923年、日本特許61920号において、酸、塩基塩の溶液を電解液としてAlをアノードとして電気分解することにより、アルミニウム表面に酸化皮膜が生成することを報告している。その後、瀬藤、宮田<sup>3),4)</sup>らによって

しゅう酸溶液中で交直両流を重ねて電解する方法，またこのアノード酸化皮膜を熱水または熱水蒸気中で処理を行なういわゆる封孔処理(Sealing)法が開発され，我国では‘アルマイト’として広く親しまれてきた。また米国では硫酸溶液中で化成したものをアルミライト(Almilite)，ドイツでは，Eloxal の名で広く普及している。

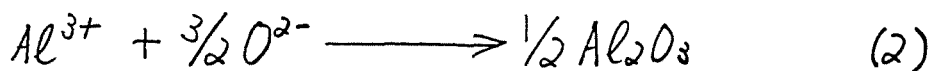
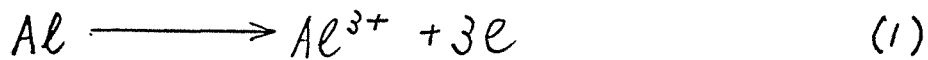
このようなアルマイト皮膜は，数多くの微視孔を有し，その厚さは数ミクロンから数百ミクロンに達するが，これに封孔処理を行なうと皮膜化成の製品の耐摩耗性，耐食性が著しく増大する。また微視孔の内壁面は染料に対して良い吸着性を示めすので，染色が容易であり，種々の電解液とAl材料の組合せにより皮膜自身が発色するため装飾の目的にも利用される。最近，電子工業の発展はめざましいが，その中で不可欠な電解コンデンサー，絶縁基板などは，中性の溶液中で化成したバリアー型酸化皮膜(後述，1.1-2参照)の絶縁性，誘電性を利用したものである。上述のように，Alのアノード酸化皮膜は多くの方面で重要な役割りを果しているが，皮膜の有する特性をより有効に活用するためには，アノード酸化皮膜の構造，性質および生成機構をより深く理解することが重要と考えられる。

本研究においては，純アルミニウムを研究対象とし，その表面上に生成する多孔質の酸化皮膜(後述，1.1-2参照)の構造および性質を調べ，アノード酸化皮膜の生成機構について論じている。

## 1.2. Alのアノード酸化皮膜に関する従来の研究

### 1.2-1 バリヤー型皮膜と多孔質皮膜

Alを適当な電解溶液中でアノード酸化すると、ファラデーの法則にしたがって次式の反応が起き、表面に密着性の酸化皮膜を生成する<sup>5)</sup>。



この酸化皮膜は用いた電解溶液によって次の二種に大別される(図1)。

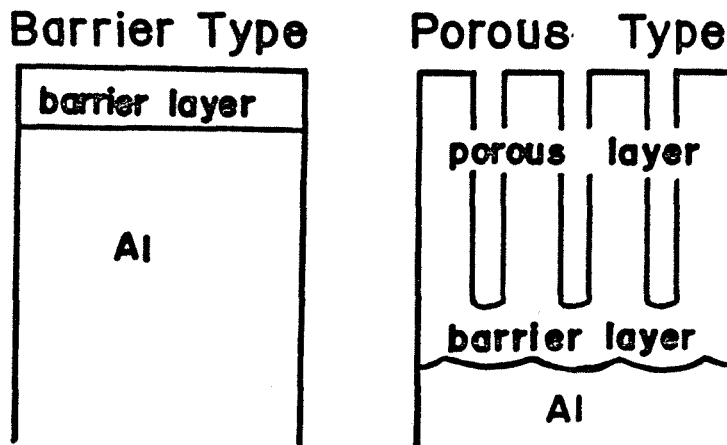


Fig. 1 Model of anodic oxide film on Al.

(a) Barrier type film

(b) Porous type film

1. バリヤー(Barrier)型酸化皮膜

2. 多孔質(Porous)型酸化皮膜

1.のバリヤー型皮膜はホウ酸塩、酒石酸塩などの各種の中性溶液中で生成し、後者は硫酸、シュウ酸、クロム酸、リン

酸などの酸の溶液中で生成するが、この相違は根本的には「電解液の皮膜に対する溶解力の差」によつて生じる。例えば溶解力の小さい中性のホウ酸塩溶液中で定電位を与えて $Al$ をアノード酸化すると、与えた電位に応じて皮膜が成長し、すなわち皮膜の厚さは化成電位の関数となる。しかしこの種の皮膜は化成電位が $500 \sim 700 \text{ V}$ を越えると絶縁破壊を起こすために、その限界厚さは $7000 \sim 10000 \text{ \AA}$ である。

一オ、硫酸、しょう酸、リン酸のような適度の溶解力をもつ酸の溶液中では、図1に示めすような多孔質型の酸化皮膜が生成する。この多孔質皮膜は下地金属に垂直な無数の細孔を有し、金属との界面に存在するうすく緻密なバリアー層(Barrier Layer)とその上部の厚い多孔質層(Porous Layer)とからなっている。定電位アノード酸化のさいには、孔の底部(すなわちバリアー層の表面)において生成と同時に激しい皮膜の溶解が起こり、バリアー層は厚さを一定に保ちながら金属側へ移動していく。すなわち穿孔により多孔質層が厚く成長していくので、皮膜の厚さは化成電位には依存せず、アノード酸化時間とともに増大して数百ミクロンにまで達し、バリアー型皮膜よりもかなり厚いのが普通である。またバリアー型皮膜は主として電解コンデンサーなど電子材料として利用されるに対し、多孔質皮膜は耐食性、耐摩耗性を目的とした表面保護皮膜として用いられ、皮膜化成ののち熱水処理を行なうのが普通である。このようにバリアー型皮膜と多孔質皮膜とは、その成長挙動および幾何学的構造において大き

な相違があるため、従来の研究者はこれらを別個のものとして取り扱ってきたが、最近になってこれらの皮膜は本質的には大きな差異はなく、その成長理論も統一的に理解されるようになってきている。

次に1. Al酸化皮膜の結晶構造および組成、2. バリヤー型酸化皮膜、3. 多孔質皮膜および4. 熱水処理に関する従来の研究について述べるとともにそれらにおける問題点および不明な点について指摘する。

### 1.2-2. Al酸化皮膜の結晶構造および組成

Alのアノード酸化皮膜の主成分は $Al_2O_3$ であり、そのほかに少量の電解質アニオンおよび水を含んでいるのが普通である。Verwey<sup>6),7),8)</sup>はバリヤー型皮膜に関しては $\gamma'-Al_2O_3$ の結晶構造をもつと考えた(図2)。この $\gamma'-Al_2O_3$ は $\alpha-Al_2O_3$ と無定形(Amorphous) $Al_2O_3$ の中間の構造をもち、大きな酸素イオンは面心立方に配してAlイオンは格子間隙(Interstitial)に無秩序に並ぶという。HarringtonとNelson<sup>9)</sup>は種々の電解

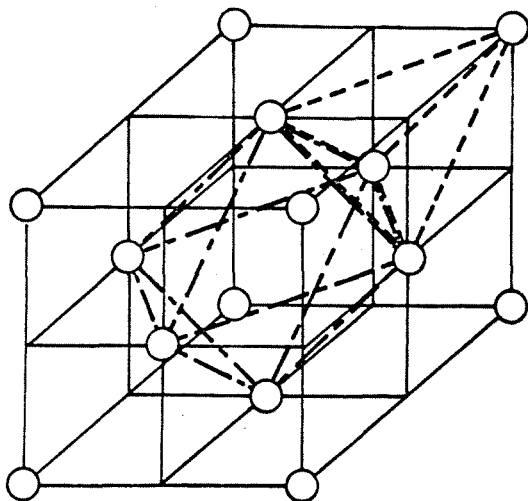


Fig. 2 Crystal structure of  $\gamma'-Al_2O_3$  proposed by Verwey<sup>6)</sup>.

溶液中で生成した皮膜について電子線回折を行ない、どの皮膜も不規則な無定形構造をもつが高温で化成した皮膜は結晶性が高いと報告している。また Taylor, Tucker と Edwards<sup>10)</sup> は結晶部は局在しており、化成電位が高いほどまた電解溶液の濃度がうすいほど増加すると報告した。Stirland と Bicknell<sup>11)</sup> によればホウ酸ホウ砂溶液中で化成した皮膜について電子顕微鏡観察と電子線回折を組み合わせて調べた結果、化成電圧が 100V 以下ではすべて無定形であるが、100V 以上では $\gamma$ - $\gamma'$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  の結晶部分が局在するという。Altenpohl<sup>12)</sup> はバリアー型皮膜は二層構造をもち外層は無定形であるが、内層は $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  であると考えた。また Franklin<sup>13)</sup> はバリアー型皮膜は水和部分、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  部分、無定形部分が局在していると報告している。

皮膜中への電解質アニオンおよび  $\text{H}_2\text{O}$  の混入 (Incorporation) についても数多くの報告があるが、その量は一般に多孔質皮膜に多く、バリアー型に少ないようである。Bernard と Randall<sup>14)</sup>, Franklin<sup>13)</sup> によれば、ホウ酸-ホウ砂溶液中で化成したのものには約 1% のホウ素が含まれるという。硫酸溶液中で生成した多孔質皮膜には 10~17% の  $\text{SO}_3$ <sup>16)~21)</sup> が含まれ、Mason<sup>19)</sup> によればこの値は電流密度が大きいほど、温度が高いほど増加するという。しょう酸皮膜では 3%<sup>16), 22)</sup> ほどのしょう酸イオンが、またクロム酸皮膜では約 0.2%<sup>17)</sup> の  $\text{CrO}_4$  が含まれている。中性のリン酸溶液中で生成した皮膜には約 6%<sup>5), 23)</sup> の  $\text{PO}_4$  が含まれていることが報告されているが、



酸性のリン酸溶液中で生成した多孔質皮膜についての報告は見当らない。

皮膜中への水の混入については幾つかの報告<sup>16)~18), 24) 25)</sup>があり, 多孔質皮膜にはかなりの量が含まれる。LichtとTreadwell<sup>16)</sup>によれば, 硫酸, シュウ酸皮膜には5~6%の $H_2O$ が含まれており, 皮膜に強く結合するものとゆるく結合するものがあるという。

上述のようにAlのアノード酸化皮膜は一般に無定形の $Al_2O_3$ を主成分とし, 他に少量の電解質アニオンおよび水を含んだものと結論できるが, 結晶性部分がどのように配置するかについては不明である。

### 1.2-3. バリヤー型アノード酸化皮膜

一般にバルブ金属 (Valve Metal) と呼ばれるAl, Ta, Nb, Zr, WおよびSiの金属はバリヤー型酸化皮膜を生成するが, これらの皮膜は高電場下においてイオン伝導性および電子伝導性をもつ。それ故, 皮膜中を流れる電流 $I$ はイオン電流 $I_i$ と電子電流 $I_e$ の和として表わされる。

$$I = I_i + I_e \quad (3)$$

皮膜が薄いときには皮膜に高電場がかかり  $I_e$ が無視できるので次式が成立する。

$$I \approx I_i \quad (4)$$

しかし、皮膜が厚くなり電場が小さくなるとイオン電流  $I_i$  はほとんど流れなくなり、次式が成立する。

$$I \approx I_e \quad (5)$$

すなわち、一定電流で皮膜を化成すると皮膜内にかかる電場を一定に保つように電位は直線的に増加するが、そのうち定電位にすれば皮膜にかかる電場が急激に減少して電流はきわめて微小な  $I_e$  となる(図3)。皮膜の成長を担うイオン電流

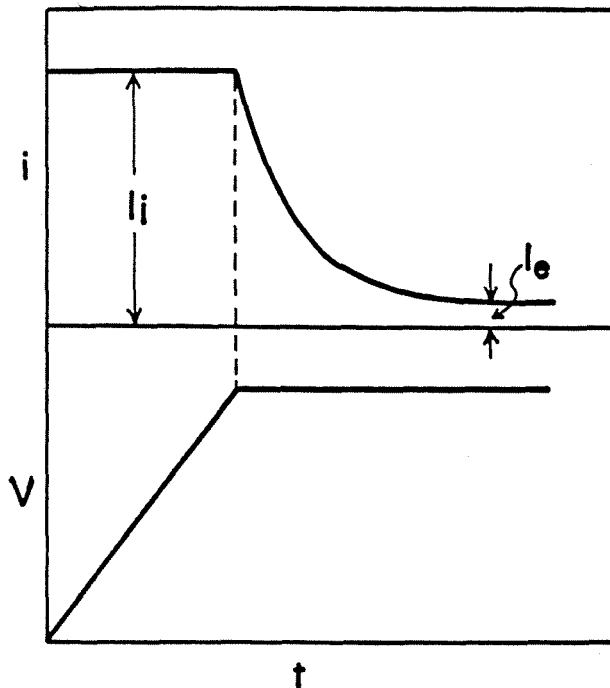


Fig. 3 Characteristic change of current and voltage with time during the formation of barrier type oxide.

$I_i$  が流れるためには皮膜内に或る一定以上の電場がかかっていることが必要であり、この値は金属の種類によって異なるがほぼ  $10^7$  V/cm のオーダーである。一般にはこの最低電場の

の値を表わすために電場の逆数，すなわち1V当りの皮膜の厚さを用いるが，この値は皮膜内をイオンが移動するさいの活性化エネルギーと密接な関係があり，この値が大きいほどイオンは低電場で動きうることになる。表1に種々のバルブ金属の1V当りの皮膜厚の値を示した。

Table 1. Thickness of Film on Several Metals

| Metal | Thickness of Film per 1V (Å)                                                          |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Al    | 13.0 <sup>26)</sup> , 13.5 <sup>26)</sup> , 12.5 <sup>27)</sup>                       |
| Ta    | 16.0 <sup>28)</sup>                                                                   |
| Nb    | 22.0 <sup>28)</sup>                                                                   |
| Zr    | 20.0 <sup>29)</sup> , 21.0 <sup>29)</sup> , 24.0 <sup>30)</sup> , 27.0 <sup>31)</sup> |
| W     | 18.0 <sup>32)</sup>                                                                   |
| Si    | 3.8 <sup>33)</sup>                                                                    |

高電場下におけるイオン移動のメカニズムは Guntherschultz と Betz<sup>34)~38)</sup> 以来多くの研究がある。Guntherschultz らはイオン電流  $I_i$  と電場  $E$  との間に次式が成り立つことを見出した。

$$I_i = A \exp(B \cdot E) \quad (6)$$

ここで  $A$  および  $B$  は温度依存性のある定数である。このイオン電流を決定するポテンシャルバリアー (Potential Barrier) となりうるのは次の三つである。

(a) 金属-酸化物界面におけるイオン移動

(b) 酸化物中におけるイオン移動

### (c) 酸化物-溶液界面におけるイオン移動

彼らの導いた(b)式は, (a), (b)のいずれかにもとづくものであるが, MottとCabrera<sup>39), 40)</sup>は(a)の段階が律速段階であると考え, 次式を導いた。

$$I_i = n v g \exp[-(W - q a E) / k T] \quad (7)$$

ここで $n$ は移動イオンの密度,  $v$ は振動数,  $q$ は移動イオンの荷電,  $W$ は(a)の段階におけるポテンシャルバリアー,  $a$ はポテンシャルバリアー間の距離の $1/2$ ,  $E$ は皮膜内電場,  $k$ はボルツマン定数,  $T$ は絶対温度である。これに対してVanney<sup>41)</sup>は皮膜が厚い場合には(b)の段階が律速段階になることを示したが, これら二つの理論を結びつけたのがDewald<sup>42), 43)</sup>であった。彼は(a), (b)の両者が律速段階になりうるとし, 皮膜が厚くなると律速段階は(a)から(b)へ移ることを示めた。これらの理論は多くの研究者<sup>44)~49)</sup>によって実験的にその正当性が確かめられたが, これらの理論では説明できない実験事実も数多く見出された<sup>50), 51)</sup>。Vermilyea<sup>51)</sup>らは定常状態では上述の皮膜成長理論はうまくその挙動を説明できるが, 過渡現象を説明できないと指摘した。そして一種類のイオンが格子間位置(Interstitial Position)を移動するのではなく, 空格子点(Vacancy)と格子間位置のイオンの両者が移動するし, またこの種の皮膜はガラス状の三次元網目構造をもつために個々のポテンシャルバリアーの高さが異なることを報告

している。

さて、次に皮膚膜におけるイオン移動について述べよう。アニオンとカチオンの相対的な移動速度の差により、皮膚膜の生成する場所は異なり、次の三つの場合に分かれる。

(a) 酸化皮膚膜-溶液界面 (カチオン移動)

(b) 酸化皮膚膜内部 (両イオン移動)

(c) 金属-酸化皮膚膜界面 (アニオン移動)

前述の皮膚膜成長理論ではメタルイオンが優先的に移動するカチオン移動説を基礎として展開されたが、(a)のカチオン移動説は Vermilyea<sup>52)</sup>, Lewis と Plumb<sup>53)</sup>, Amsel と Samuel<sup>54)</sup>, Bernard<sup>55)</sup>, Dekker と van Geel<sup>57)</sup> らにより、支持された。またアニオン移動説は Rummel<sup>56)</sup>, Anderson<sup>57)</sup> らにより支持されたが、最近の研究によれば、(b)のアニオン、カチオンの両者が移動することが報告されている<sup>28), 58) ~ 62)</sup>。Davis<sup>58), 59)</sup> らは  $Xe^{125}$  を用い、ホウ砂のエチレングリコール溶液中で化成した皮膚膜ではカチオンの移動度は  $0.58 \pm 0.04$ 、またクエン酸アンモニウムの水溶液中で生成した皮膚膜では  $0.37 \sim 0.72$  で電流密度が増大するほど増加すると報告している。

以上述べたようにバリアー型酸化皮膚膜の成長機構は Günther-schultze と Betze 以来多くの研究者により論じられたが、未だ決して完全ではなく皮膚膜中に含まれる電解質アニオンおよび水などの役割は全く考慮されていない。また上に述べた理想的なバリアー型皮膚膜は実際には存在しない。電解溶液の皮膚膜に対する溶解力は、溶液の温度、濃度および水素イオン濃

度に依存するが、バリヤー型皮膜が生成するといわれる溶液中においても長時間電解を行なうと多孔質皮膜が生成する<sup>65)</sup>。すなわち、皮膜の溶解が徐々に進行するため、残余電流 (Leakage Current) と呼ばれる微小電流中にはイオン電流も含まれている。すなわち、バリヤー型皮膜と多孔質皮膜とは皮膜化成のさいの溶解速度が異なるのみで、その生長機構に関しては、本質的差異はないと考えられる。本研究は多孔質皮膜の構造、性質を調べ、その成長機構を論じようとするものであるが、これを明らかにするためには上述のバリヤー型皮膜の成長理論を十分に考慮しなければならない。

#### 1.2-4. 多孔質アノード酸化皮膜

多孔質皮膜は先にふれたように、その幾何学的構造においてバリヤー型皮膜に比べて複雑であるが、その生成機構もまた複雑である。多孔質皮膜の生成機構を理解するためには、皮膜内のイオン移動のメカニズムのほかに皮膜の溶解およびバリヤー層の孔壁層への変質などの挙動に対する知見が必要である。事実、アノード化成中には相当量の  $Al^{3+}$  イオンが溶出するが、*Spooner*<sup>66)</sup>, *Mason*<sup>67)68)</sup>らは重量測定によって硫酸皮膜の「化成効率 (Coating Ratio)」が温度、電流密度、電解溶液濃度、アノード酸化時間によってどのように影響されるかを詳細に調べている。化成効率とは酸化された  $Al$  重量に対する皮膜重量の割合で、次式で表わされる。

$$C.R. = \frac{\text{皮膜重量}}{\text{酸化Al重量}} = \frac{W_2 - W_3}{W_1 - W_3} \quad (8)$$

ここで  $W_1$  はアノード酸化する前の試料板の重量,  $W_2$  はアノード酸化後の試料板の重量,  $W_3$  は皮膜を溶解除去した後の試料板の重量である。皮膜組成が  $Al_2O_3$  で, 皮膜が全く溶解しない場合には  $C.R. = Al_2O_3/2Al = 1.89$  となるが, 多孔質皮膜が生成する一般的条件下では  $0.8 \sim 1.2$  であり, 電流密度が大きいほど, 温度, 電解溶液濃度が低いほど  $C.R.$  値は増加する。温度が高い場合にはアノード酸化時間とともに  $C.R.$  値は減少してゆくが, この理由については永山ら<sup>69)70)</sup>によって調べられ, 多孔質層の内壁面における溶解が原因であることが明らかにされた(後述, 2.1-2 参照)。

多孔質皮膜の幾何学的構造に関しては, 1937年瀬藤, 宮田<sup>3),4)</sup>によって始めて報告された。彼らによれば多孔質皮膜は活性層と可視層の二つの層からなり皮膜は活性層において生成するが, 一定の厚さに成長するとその後は漸次可視層になり, 下側で生成するだけ上側で死滅してその厚さは一定に保たれる。そして細孔には電解液がつままっているが, 孔底部分は火花放電のために  $O_2$  のガス層が存在するという。彼らの皮膜構造に関する考え方は Rummel<sup>56)</sup>, Baumann<sup>71)</sup>, Fischer と Kurz<sup>72)</sup> によって発展されてい, たが, 1953年, Keller, Hunter と Robinson<sup>73)</sup> は皮膜の直接透過法および皮膜-金属界面のレプリカ法による電子顕微鏡観察により, 詳細な皮膜構造のモデルを発表した(図4)。彼らによれば, 多孔質皮膜は

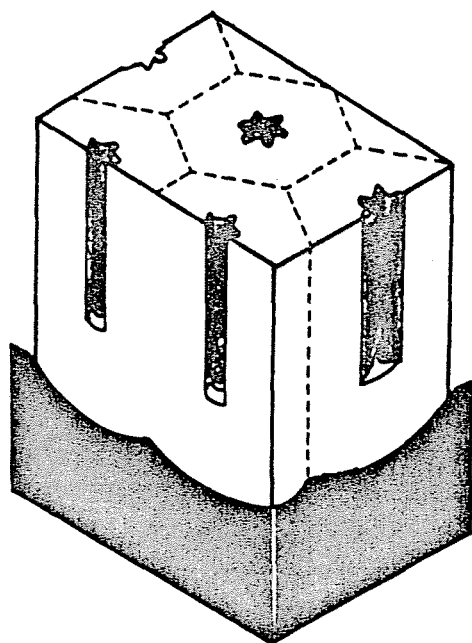


Fig. 4 Model of porous anodic oxide film on Al proposed by Keller et al.<sup>73)</sup>

六角柱状のセルの集合体でありその中心には下地金属に垂直な星状形の細孔が存在し、その孔の底部には半球状のバリアー層が存在するという。バリアー層の厚さは一つのセルに属する孔壁の厚さにほぼ等しく、化成電位1V当り $10 \sim 12 \text{ \AA}$ の値をもつと報告した<sup>74)</sup>。また、孔径は化成電位に依存せず電解溶液の種類によって決まるという。したがって化成電位が高くなればバリアー層および孔壁の厚さは増大し、セルの数が減少することになる。WoodとO'Sullivan<sup>75)</sup>、江口<sup>76)</sup>の最近の研究によれば、細孔は星状形ではなくほぼ円形であり、また孔径は化成電位が大きいほど大きいことが報告されている。

Kellerらによって提出されたモデルは、その後多くの研究者<sup>20), 77), 78)</sup>によって検討が加えられた。Booker, WoodとWalsh<sup>77)</sup>、赤堀<sup>78)</sup>らは皮膜の縦断面をレプリカ法により電顕観察することに成功し、孔は下地金属までは達しておらず孔底にバリアー層の存在を確認した。また赤堀はバリアー層の下部に



30~50 Å の電子線を透過しにくい層が存在しており、その厚さ化成電位に依存しないことを報告した。Paolini<sup>79)</sup>, Cosgrove<sup>80)</sup> は BET 吸着法により孔の体積を計算し、細孔の内表面の粗さについて検討を加えた。

以上のように Keller らが提出したモデルは多少の修正が加えられたが、本質的には正しいと信じられてきた。Murphy と Michelson<sup>81)</sup> はコロイド化学の観点からこのような幾何学的構造の定まった「固い」皮膜モデルでは電流回復現象 (Current Recovery Effect, 後述, 才五章参照) を説明できないとし、コロイドゲルモデル (Colloid Gel Model) を提案した。彼らによれば多孔質皮膜は性質の異なる三つの層からなり、皮膜の内層は無水の  $Al_2O_3$  からなり中間部では無水のものとは水和したものとが混在している。最外層は水和したアルミナ層からなり、孔は深くなく電顕観察, BET 吸着によって認められる孔の存在は乾燥, 減圧測定中に生じたものであると報告した。また Keller らのバリヤー層に相当する内部の緻密な無水の  $Al_2O_3$  層の厚さは約 200 Å で化成電位には依存せず、中間の遷移領域で  $Al_2O_3$  層は過剰のアニオン ( $OH^-$ , 電解質アニオン) によって孔壁層へ変質するとした。

電流回復現象は、電位を  $E_1$  から  $E_2$  へ下げたさいに起きる電流の時間変化の挙動であるが、電流は  $E_1$  に対応した定常値から急激に減少してある潜伏期を経たのち  $E_2$  に対応した定常電流値へ回復する。Murphy らは、セルサイズが電位に依存し、また「固い」皮膜では電位降下のさいに構造変化はありえな

いので、この現象は説明できないとしたが、この説明に疑問をもつ研究者<sup>75), 82) ~ 85)</sup>も多数いた。Wood<sup>82)</sup>らは電子顕微鏡観察により、Diggle<sup>83)</sup>らは電極インピーダンスの測定により、Kellerらのモデルによっても電流回復現象を説明できることを示めしたが、その機構の本質は未だ明らかでない。

さて、多孔質皮膜の根源は、皮膜生成のさいの孔底部における皮膜溶解であることは先に述べたが、この皮膜溶解の原因は何であろうか。瀬藤、宮田<sup>3), 4)</sup>以来、溶解はジュール熱(Joule's Heat)の蓄積による孔底部の温度上昇によって進行すると考えられてきた<sup>56), 71), 74), 78), 86)</sup>。瀬藤らは孔底にはガス層が存在するとし、赤堀<sup>78)</sup>は高温のためAlが溶解状態にあると考えた。HunterとHowle<sup>74)</sup>によると孔の底部では、溶液は濃縮され沸騰状態にあるという。しかしこのような孔底部における温度上昇と溶液の濃縮が溶解の主な原因とするならば、溶液の濃度および温度を変化したさい、それによって皮膜の成長挙動が大きく変化するという実験事実を説明できない。永山と田村<sup>89)</sup>は5ミクロン程度の厚さの硫酸皮膜の孔底部における温度上昇の程度を試算した結果、温度上昇はほとんどないとしている。HoarとMott<sup>87)</sup>、WoodとO'Sullivan<sup>75)</sup>は、バリアー層にかかっている高い電場が皮膜の溶解を促す原因であると考えている。すなわち、バリアー層の表面に存在する $O^{2-}$ イオンは溶液中の $H^+$ イオンと結合して $OH^-$ イオンを作るが、 $OH^-$ イオンは容易に格子間位置に入りこみ金属方向へ移動する。このとき表面の $O^{2-}$ イオンと対をなしていた。

$Al^{3+}$  イオンは溶液中に移行し、皮膜の溶解が起きるというのである。

多孔質皮膜の孔発生機構についての古典的な研究は、Keller<sup>79)</sup>ら、HoarとYahalom<sup>88)</sup>によってなされた。Hoarらは硫酸溶液中での皮膜成長挙動を電子顕微鏡観察により調べ、電解初期には緻密なバリヤー型皮膜が生成し、そののち孔が発生し始め多孔質皮膜が成長することを明らかにした。すなわち、電解初期には1.2-3 で述べた成長理論にしたがって皮膜は成長し、そののち $H^+$ イオンが皮膜内に侵入することによって皮膜が水和され孔が発生し始めるとした。最近、Wood, O'Sullivan,<sup>75)</sup> 福島<sup>90)</sup>らによって再検討され、孔の発生は「電場に加速された局所的な溶解」によると推察された。

以上述べたように Kellerらによって基礎が置かれた多孔質皮膜の幾何学的構造は基本的には正しいと考えられるが、Murphyらの提出したコロイドゲルモデルも完全には無視しえない。また、多孔質皮膜の孔発生および成長に関して重要な「皮膜の溶解」の原因については、ジュール熱による温度上昇によるとする考え方と、電場に加速された溶解によるとする考え方が対立しているが、未だ明確な根拠は示めされていない。皮膜内にはかなりの程度の電解質アニオンが含まれているにもかかわらず、従来の研究においてはこれが皮膜中にどのようにして入りこむのか、また皮膜溶解に対してどのような役割を果たすのかについて何ら注意が払われていない。また電流の回復現象の本質に対する明解な解説も未だなされていない。

ない。

### 1.2-5. 多孔質皮膜の熱水処理

皮膜化成材料の耐食性，耐摩耗性および塗料の堅牢性を増加させる目的で多孔質皮膜化成の後工程として，試料を熱水（または熱水蒸気）中に浸漬して封孔処理（Sealing）を行なうのが普通である。この処理法は先に述べたように瀬藤，宮田により開発されたものであるが，この処理によって多孔質皮膜の細孔の入口が塞がれ，すなわち封孔され，耐食性，耐摩耗性が増大すると信じられてきた<sup>91), 92)</sup>。すなわち皮膜を構成している無水の $Al_2O_3$ が水和され， $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ，ベーマイト（Bohmite）に変化するさいに体積膨脹が起こり孔を塞ぐというのである。この結晶構造の変化は処理温度によって影響され，WernickとPinner<sup>92)</sup>は $80^\circ C$ 以上でベーマイトの生成が起こりそれ以下では大部分の水は，単に物理吸着していると報告している。またAltenpohlとPost<sup>93)</sup>はX線回折，電子線回折により $75^\circ C$ 以上ではベーマイトを生成するが，それ以下ではバイヤーライト， $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ （Bayerite）や無定形の水酸化物をつくと報告している。

この水和反応に関して，古くは下地金属のAlイオンが皮膜中を移動して $OH^-$ と反応する<sup>94)~97)</sup>，いわゆる電気化学的反応であると考えられていたが，Hindleら<sup>98)</sup>，Spooner<sup>94)</sup>は重量測定および電子線回折により皮膜自身が水和反応を起こす，すなわち化学反応であることを明らかにした。

さて上述のような孔が塞がれる (Plugging) ために皮膜内部は変化をうけないという考え方は、インピーダンス測定<sup>99)</sup>,<sup>100)</sup>, 赤外線吸収スペクトル<sup>101)~108)</sup>, 電子顕微鏡観察<sup>109)</sup>の結果により多少修正されなければならなくなった。すなわち、水和は細孔の内壁面全体で起こり、バリアー層も水和をうけるというのである。WoodとO'Sullivan<sup>109)</sup>は電顕観察により、長時間封孔処理を行なっても孔の入口は塞さがれず、孔の内壁面にそって孔底まで均一に水和が起きていることを明らかにした。

このような水和反応の機構に対して Murphy<sup>110)</sup>は全く異なった機構を提出した。すなわち、アノード酸化皮膜が活性で、耐食性が比較的悪く、汚れやすいのは皮膜に活性点があるためであり、その活性中心は皮膜表面に含まれる電解アニオンである。封孔処理にさいしては、この電解質アニオンが封孔液のOH<sup>-</sup>イオンと交換し、活性点がなくなるので耐食性などが増加するという。したがって彼の機構では、熱水処理のさい孔壁面においてアニオン交換反応が起きるのみで、皮膜構造には変化がないことになる。

以上述べたように、封孔処理のさいどのような反応が生起するのか、またその反応がどの部分(皮膜表面、孔の内壁面あるいは孔底部)で優先的に起こるかの論議が種々なされているが、明らかでない。

### 1.3. 本研究の目的および概要

前節においてAlのアノード酸化皮膜に関する従来の研究について述べるとともにそれらにおける不明な点、対立点および問題点を指摘したが、多孔質皮膜の生成機構を考える上で皮膜の幾何学的構造と皮膜の溶解挙動とを同時に考慮することが重要であると考えられる。本研究は、多孔質皮膜の性状（幾何学的構造、化学組成、化学反応性）および成長機構を明らかにすることを目的としているが、本研究では上述の二点に着目し、溶液中へのAlイオン溶出量を測定するとともに、皮膜構造を電子顕微鏡によって観察することを基本的手段としている。

多くの研究者は、皮膜の溶解が多孔質皮膜の成長に対して重要な因子であると考えているにもかかわらず、分析の繁雑さから意識的に溶出Alイオン量の測定を避けているふしがあり、皮膜の溶出量は間接的な皮膜重量の測定によって求めている。しかし本研究で用いた手法は直接的であり、また半連続的に測定しうるので重量測定法よりすぐれている。電子顕微鏡による皮膜構造の観察によって数多くの知見が得られたが、本研究では従来直接透過法、レプリカ法に加えて超薄切片法を開発し、微細な構造変化の観察をも可能となった。

本論文は六章からなり、第一章ではAlのアノード酸化皮膜に関する従来の研究および本研究の目的を述べ、第二章では本研究で用いた基本的実験手段とその意義について述べている。第三章においては、種々の電解液における電解初期の皮

膜成長の挙動を観察し、多孔質皮膜の孔発生機構について論じている。オ四章においては、多孔質皮膜の自然溶解挙動を基礎としてリン酸皮膜におけるアニオン分布を明らかにし、その成立の機構について考察を加えている。オ五章においては、電流の回復現象を取り扱っており、とくに皮膜構造の変化を詳細に電顕観察しその機構を論じている。オ六章においては、多孔質皮膜の熱水処理のさいの化学反応について調べ、封孔機構について検討を加えている。

## オ ニ 章

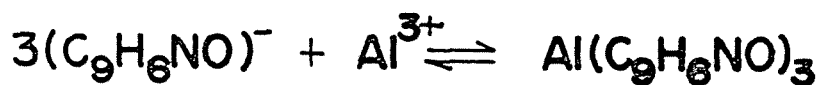
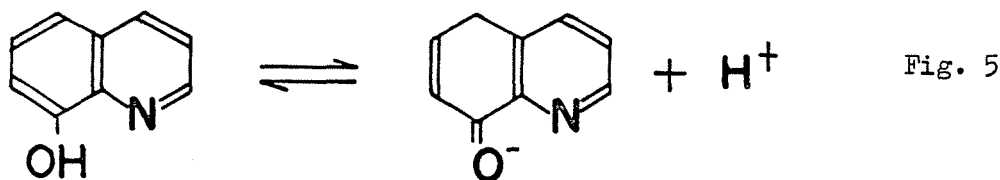
### 主な研究方法とその意義

#### 2.1. Alイオン溶出量の測定と解析法

##### 2.1-1, オキシシン塩抽出法によるAlイオンの定量

###### a), 理論

水溶液中のAlイオンの定量法<sup>11)</sup>には8-キノリノール塩(オキシシン塩)法, アルミノン法, ヘマトキシリン法などの種法があるが, 本研究ではオキシシン塩抽出法を用いて皮膜溶解量を測定した。8-ヒドロキシキノリン(8-hydroxyquinoline)は図5のような構造をもち, Alイオンと3:1の錯体をつくる。



8-オキシシン塩抽出法の理論<sup>112)</sup>によれば,  $\text{pH} = 4.75 \sim 10.00$ の間でAl-オキシシン錯体の抽出が可能であるが,  $5.3 < \text{pH} < 9.3$ ではオキシシンの溶解度が減少し黄色の針状結晶が析出するので<sup>113)</sup>, 通常は酢酸-酢酸アンモニウム緩衝液を用いて $\text{pH} = 5.2$ で抽出が行なわれる<sup>114)</sup>。しかし, レウ酸, リン酸, 酒石酸イオンなどが共存する場合には, これらのイオンがAlイオンと錯



体をつくるために通常の方法ではAl-オキシン錯体の抽出が妨げられる。後藤, 四ッ柳<sup>115)116)</sup>らは, しゅう酸イオン, リン酸イオンが共存してもアルカリ側( $pH=9.3\sim 9.5$ )で抽出を行なえば, 共存アニオンの妨害を除くことができることを見出した。本研究では, 硫酸, しゅう酸, リン酸の各種酸溶液および酒石酸塩, ホウ酸塩の各種中性溶液中でアノード酸化皮膜の化成を行ない, それらの溶液中に溶出したAlイオンの定量を試みているが, 上述の方法により酒石酸塩溶液を除く他の溶液中に溶出したAlイオンを定量することが可能である。また彼らの報告によれば, この方法は溶液中のAlの単核錯体のみを定量することになるので, 熱水処理のさいに溶出するAlイオンの定量のさいには定量に先立って重合したAlの多核錯体をHClで解重合を行なった。

#### b). 試薬

i) 8-キノリノール溶液: 8-キノリノール2.0gを氷酢酸50mlに溶解したのち, 蒸留水を加えて200mlとした。

ii) 酢酸ナトリウム溶液: 2.0 mol/l

iii) 酢酸-酢酸アンモニウム緩衝溶液: 濃アンモニア水238 mlに蒸留水約500 mlを加えて希釈し, 次いで氷酢酸111 mlを加えたのち蒸留水で1 lとした。

iv) アンモニア水: 1:4 溶液, 1:9 溶液

v) 無水硫酸ソーダ

vi) クロロホルム

vii) アルミニウム標準溶液: 硫酸アルミニウムカリウム(12

氷塩) 1.758g を秤取し, 蒸留水で 1ℓ (100ppm-Al) とし, 順次希釈して 10, 7.5, 5, 2.5ppm の標準溶液を調製した。

アンモニア水は精密分析用試薬 (SSG) を用い, クロロホルムは一級試薬を二回蒸留して使用した。また他の試薬はすべて市販の特級品を使用した。

### c) 定量操作

(1) 試料溶液 2~20ml を分液ロートに採取し, それに蒸留水 10ml, 8キノリノール 2ml を加え, 次いでアンモニア水を加えて溶液の pH を 7 とし, そののち酢酸アンモニウム緩衝液 3ml を加えて pH を 9.4 とする。これにクロロホルム 10ml を加えて約 30 秒間激しく振り混ぜて生成した 8-キノリノール塩を抽出した。

クロロホルム層を試験管に移し, それに無水硫酸ナトリウムを添加して水分を除いたのち波長 390nm および 410nm で吸光度を測定する (オ三章, オ四章, オ五章参照)。

(2) 試料溶液 3ml に蒸留水を 5ml, 1% 塩酸を 5ml 加え, 10 分間煮沸し Al イオンの解重合を行なう。冷却ののち分液ロートに移し, 蒸留水 10ml, 8キノリノール溶液 2ml, 酢酸ナトリウム溶液 3ml を順次加え, 溶液の pH を 5.1 とする。これにクロロホルム 10ml を加えて約 30 sec 激しく振り混ぜて抽出を行ない, クロロホルム層の水分を無水硫酸ソーダの添加により除いたのち 390, 410 nm で吸光度を測定する (オ六章参照)。

なお前もって Al の標準溶液を用いて, 上記の操作に準じて検量線を作成しておく。図 6 に一例として 2% シュウ酸溶液に含まれる Al イオンの定量操作と検量線を示めす。吸光度

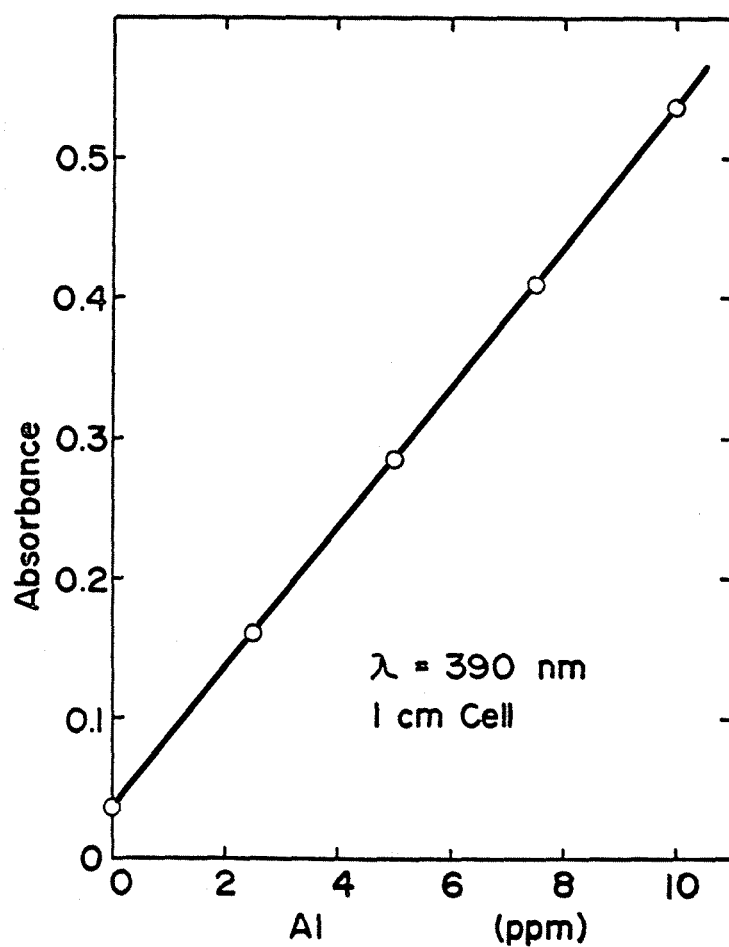


Fig. 6 Calibration curve for Al ion by 8-quinolinolate extraction method.

#### Procedure

|                                                  |      |
|--------------------------------------------------|------|
| Sample                                           | 2 ml |
| ← 1%-oxine solution                              | 2    |
| ← distilled water                                | 10   |
| ← 1:9 ammonia water                              | 3    |
| ← buffer solution                                | 3    |
| ↓                                                |      |
| Extraction with 10 ml of chloroform              |      |
| Spectrophotometry ( $\lambda = 390 \text{ nm}$ ) |      |

計は日立 BPU-2A 型を使用し, 石英の 1cm セルによって測定した。

## 2.1-2. 溶出Alイオン量の測定とその解析法

多孔質皮膜が生成するさいにはバリアー層において激しい溶解が起こり, この溶解が多孔質皮膜生成の原因であることは前章で述べたが, この多孔質皮膜の酸の溶液中における自然溶解挙動もはなはだ興味深い。永山, 田村<sup>(69), (70)</sup> 著者<sup>(71)~(79)</sup> は皮膜化成および皮膜の自然溶解のさいの溶解挙動を詳細に検討しており, 本研究はこれらの研究結果を基礎として行なったものである。次にその皮膜溶解の機構について述べよう。

### a) アノード分極時の溶解挙動

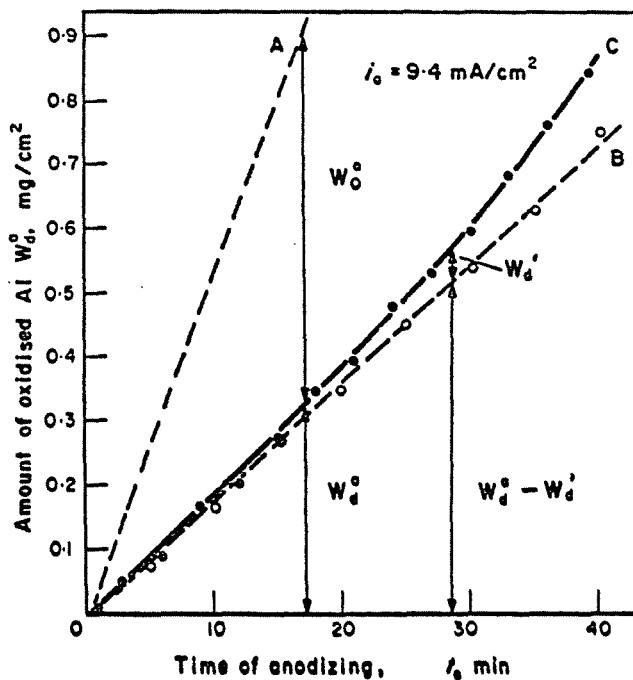


Fig. 7 Change of the amount of dissolved Al ion with anodizing time.<sup>70)</sup>

10%- $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 27°C.

図7は硫酸溶液中でAlを定電位アノード酸化したさいの電

解時間  $t_a$  に対する溶出 Al イオン量  $W_d^a$  の変化 (曲線 C) を示している。溶出速度は  $t_a$  とともに増大し曲線は上向きとなる。鎖線 A は通過電気量より求めた全酸化 Al 量  $W_T^a$  の  $t_a$  に対する変化を示めたもので、 $W_T^a$  は  $t_a$  に対して直線的に増加する。 $W_T^a$  から  $W_d^a$  を差し引いてえられる  $W_0^a$  は皮膜中に含まれる Al イオン量に相当するが、Al イオンの皮膜中への蓄積率を  $\psi$  とすれば、 $\psi$  は次式で表わされる。

$$\psi = (W_T^a - W_d^a) / W_T^a = W_0^a / W_T^a \quad (9)$$

$\psi$  は Mason によって定義された Coating Ratio, C.R. (8式参照) に対応するものであるが、 $\psi$  はアノード酸化時間とともに減少してゆく。これはアノード分極時において「孔底からの激しい皮膜の溶解」のほかに「孔の内壁面からのゆっくりとした皮膜の溶解」があるためである。前者は皮膜成長時のみに起こり、電場によるいわば「電気化学的溶解」であるのに対し、後者は純粋な「化学的溶解」であり皮膜の自然溶解のさいにも起こる。すなわち、アノード酸化時における Al 溶出量は両者による溶出量の和として表わされる。

$$W_d^a = W_d^{E.C} + W_d^C \quad (10)$$

鎖線 C は、 $W_d^{E.C}$  と  $t_a$  との関係を示めているが、 $W_d^{E.C}$  は  $t_a$  とともに直線的に増加することが判る。この  $W_d^{E.C}$  は  $W_d^a$  から  $W_d^C$  を差し引いて得られるが、 $W_d^C$  は電流遮断後の溶解量の時間変化を測定することにより求められる。

### h) 電流遮断後の溶解挙動

図8は $t_a$ を変えて種々の厚さ(または $W_0^a$ )の皮膜を化成したのち、同じ溶液中で皮膜を自然溶解したさいの溶出Alイオン量 $W_d$ の時間変化を示めている。

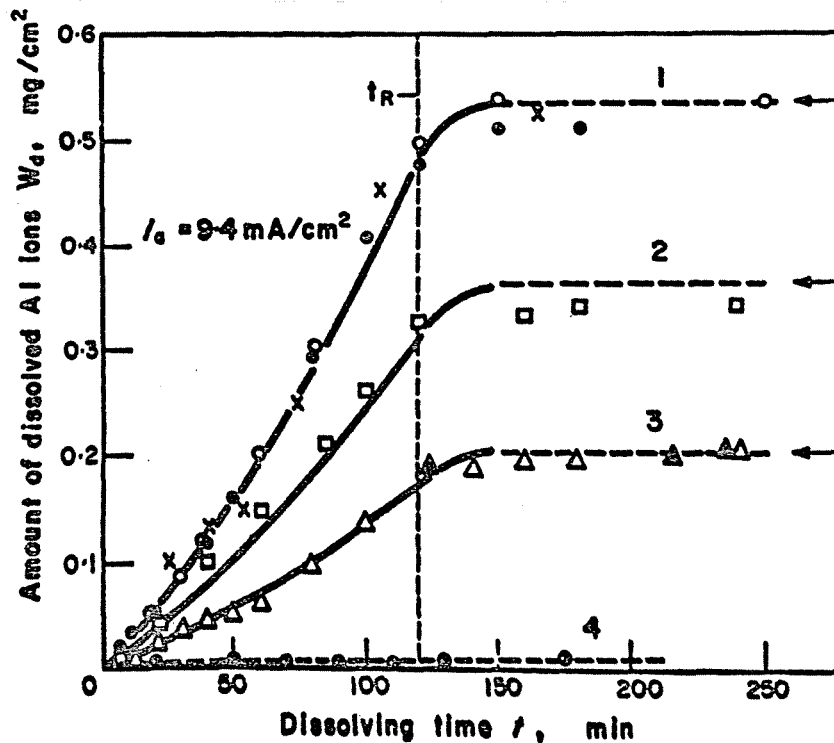


Fig. 8 Change of the amount of Al ion dissolved with the dissolving time.

10%-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 27°C

- 1.  $t_a = 16 \text{ min.}$
- 2. 11
- 3. 6

見かけの溶出速度は時間 $t$ とともに次第に増加するが、時間 $t_R$ に到達すると減少し始め、まもなくゼロとなる。全溶出Alイオン量は、いずれの場合にも $W_0^a$  (アノード酸化時に皮膜中に蓄積したAlイオン量、図7参照)と一致するので、この溶出Alイオンはすべてアノード酸化時に生じた皮膜の溶解によるものであり、下地金属の局部腐食はないことがわかる。すなわち、下地金属の表面は難溶性の緻密な酸化薄膜(バリアー層の一部と考えられる)によって被われおり、そのために溶解が停止すると考えられる。皮膜の厚さが異なっても溶解のほぼ完了する時間 $t_R$ が変わらないのは、自然溶解時におい

て、化学溶解が孔の内壁面において進行し孔が一定速度 $v$  ( $\text{cm/min}$ )で溶解、拡大していくためである。そして、 $t_d = t_R$ の時点において孔同志が互いに接するようになると、すなわち細孔の半径 $r$ がセルの内接円の半径 $R$ まで広がると溶解はほぼ完了する。上述の溶解の挙動は $t_d \leq t_R$ の範囲では、次式により表わされる。

$$W_d = \pi \cdot k \cdot \rho \cdot N \cdot h (v^2 t_d^2 + 2v t_d r_0) \quad (11)$$

ここで $k$ は皮膜中の $\text{Al}$ イオンの重量分率、 $\rho$ は皮膜の密度、 $N$ は孔の数、 $h$ は皮膜の厚さ、 $r_0$ はアノード酸化直後の孔の平均半径である。すなわち(11)式に $k$ ,  $\rho$ ,  $N$ ,  $h$ ,  $r_0$ に各々値を代入すれば $v$ が求められる。

さて、化学溶解を行なう以前に皮膜中に含まれていた $\text{Al}$ イオン量、 $W_0^a$  ( $t_d = t_R$ における溶出 $\text{Al}$ イオン量にほぼ等しい)は、

$$W_0^a = \pi \cdot k \cdot \rho \cdot N \cdot h (\delta^2 + 2r\delta) \quad (12)$$

ここで $\delta$ は孔壁の厚さである。(11)式を(12)式で割ると

$$\eta = W_d / W_0^a = (v^2 t_d^2 + 2v t_d r_0) / (\delta^2 + 2r\delta) \quad (13)$$

すなわち溶出率 $\eta$ は皮膜の厚さ $h$ に無関係となり、 $W_d - t_d$ 曲線のかわりに $\eta - t_d$ 曲線をとれば一本の曲線で表わされることになる。この多孔質皮膜の自然溶解挙動はオ四章において再び取り扱う。

またアノード化成時においても等速度で孔壁面での化学溶解があるとするれば  $W_d^c$  は次式で表わされる。

$$W_d^c = 2\pi \cdot r \cdot N \cdot v \int_0^{t_a} r \cdot h \, dt_a \quad (14)$$

( $r \cdot h$  は  $t_a$  の関数)

以上のように  $W_d^a$  は  $W_d^c$  と  $W_d^{E,c}$  とに区別することができるが、孔壁内表面における溶出速度  $v$  (A/min) は極めて遅く皮膜が余り厚くない(アノード酸化の初期)場合には  $W_d^{E,c} \gg W_d^c$  となり、すなわち  $W_d^a = W_d^{E,c}$  の関係が成立する。オ三章において多孔質皮膜の電解初期における溶出Alイオン量を測定しているが、そのさいの溶出量はすべて  $W_d^{E,c}$  として見なすことができる。



## 2.2. 皮膜の電子顕微鏡観察

Busch<sup>(120)</sup>によつて基礎を置かれ、Knoll, Ruska, Borries<sup>(121)</sup>らによつて開発された電子顕微鏡は1939年始めて実用化されて以来、現在では分解能が数Åの高性能をもつものがつくられるまでに発展してきたが、電子顕微鏡の発展とともに試料作製技術も著しい発達をとげた。

Alのアノード酸化皮膜を最初に観察したのはFischerとKurz<sup>(72)</sup>で、彼らは酸化皮膜を下地金属から剝離して直接透過法によつて観察した。次いでKellerら<sup>(73)</sup>が直接透過法および皮膜を溶かし去ったのちの下地金属表面にカーボンを真空蒸着し、その薄膜を観察した結果から多孔質皮膜の詳細なモデルを提出したことは前章で述べたとおりである。また赤堀<sup>(78)</sup>、Wood<sup>(79)</sup>らは皮膜の破断面をカーボンレプリカ法によつて観察することに成功したが、以来多くの研究者によつて皮膜の電子顕微鏡観察がなされ、皮膜構造に関する多くの知見が得られた。

本研究では、これら従来の直接透過法、カーボンレプリカ法を活用したほかに超薄切片法(Ultra Thin Sectioning Technique)を開発し、皮膜構造の変化を系統的に調べた。次にそれらの方法における手順を示めよう。

### 2.2-1. 従来の方法

#### a). 皮膜の直接透過法

皮膜化成試料の表面に鋭利な刃で約1mm四方のゴバン目状に傷を付け、それを予め固体HgCl<sub>2</sub>を浴過によつて除去した

飽和  $\text{HgCl}_2$  溶液中に浸漬する。下地金属  $\text{Al}$  は  $\text{HgCl}_2$  溶液と反応してアマルガムをつくるので、皮膜は下地金属から剝離して溶液面に浮かんでくる。これをアセトン溶液、アセトン-蒸留水混合溶液(1:1)、蒸留水中へ順次移す。これは皮膜を洗浄するためと、皮膜のまるまりを取り除く\* ためである。蒸留水面上に浮かんだ皮膜を  $\text{Cu}$  の電子顕微鏡用メッシュ\*\* (150メッシュ) にすくい上げ、電顕用試料とした。観察は日本電子 JEM6AS 型および日立 HU-12A 型電子顕微鏡を用い、加速電圧 100 kV で行なった。

この方法は、孔の数、径を調べるために有効であるが、皮膜が厚くなると電子線を透過しなくなるので、薄い皮膜のみに適用可能である。オ三章、オ四章参照。

## 6) レプリカ法

### 1) 二段レプリカ法<sup>(22)</sup>による下地金属表面の観察

皮膜化成試料を  $35\text{ml-H}_3\text{PO}_4 + 20\text{g CrO}_3/\ell$  溶液 ( $90^\circ\text{C}$ ) 中に 20 分間浸漬し、皮膜のみを完全に溶解する。蒸留水で洗浄し乾燥したのち両面接着テープでガラス板上に固定する。アセナ  
——。——。——。——。

\* 下地金属から剝離した皮膜は、下地金属の束縛を離れるのでまるまってしまうことが多く、アセトンと水との表面張力の差を利用してこれをなおす。

\*\* 新しいメッシュは水にぬれにくく試料をすくうのが困難なのでメッシュを予めアセトン中に浸漬しておく。

ルセルロースフィルム(厚さ  $0.08\text{ mm}$ , Biodyn R. F. A. 応研商事)を試料面よりひとまわり大きく切り、酢酸メチル中に浸漬して表面を溶解したのち試料の端から空気泡を入れないように貼りつける。数分間で溶剤は揮発するので、ピンセットでフィルムを剥がす。この操作を4~5回繰り返したのちフィルムを新しいガラス板上にセロファンテープで貼りつけカーボン蒸着を行なった。蒸着は30°の角度(シャドーイング, Shadowing)で行なった。真空蒸着処理ののち蒸着膜を針の先で軽く2mm四方のゴバン目状の傷を付け、それに低融点パラフィン(m.p.  $45^{\circ}\text{C}$ )の粉末をうりかける。ハンダゴテで静かにパラフィンを融かしてパラフィンの補強膜をつくり、これをガラス板から適当な大きさに切り取って酢酸メチル中に浸漬する。3~5分間放置してアセチルセルロース膜を膨潤したのち予め  $50^{\circ}\text{C}$  に調整してある空気浴中に容器ごとに入れ加温する。溶剤の温度上昇とともにセルロースフィルムの溶解が急速に進行し、 $40^{\circ}\text{C}$  を越えると補強膜のパラフィンが溶け始めるので蒸着カーボン膜が溶剤中に浮遊する。これを同じ温度に加温してある新鮮な溶剤中に移し、洗浄する。そののちアセトン、アセトン-蒸留水(1:1)、蒸留水中に順次移しかえカーボン膜を平らにのばし、シートメッシュにすくい上げた。

この方法は、セルの数、大きさなどを調べるために有効であるが、下地金属面を観察している点とセルロースフィルムとカーボン膜とで二度転写する点で間接的であり、解像度も比較的よくない。オ五章参照。

### ii) カーボンレプリカ法による皮膜裏面の観察

皮膜化成試料1cm四方に切りとり飽和 $HgCl_2$  溶液中に浸漬して下地金属をアマルガム化する。剝離、浮遊した皮膜をアセトン、アセトン蒸留水(1:1)、蒸留水中へ順次移しかえ、最後にガラス板上に皮膜の裏面が露出するようにのせる。これにカーボンを真空蒸着し、2mm四方のゴバン目状の傷をつけて0.5%-HF水溶液中に浸漬する。酸化皮膜は約10分でHF溶液中に溶解するので、カーボン膜が溶液中を浮遊する。それを1%-HF溶液に移して皮膜を完全に溶かし去ったのち、上述の方法でカーボン膜を平らにのばしてシートメッシュにすくい上げた。

この方法はi)の方法と全く同じ目的をもって行なわれたが、i)の方法より直接的で解像度もよい。才五章参照。

### iii) カーボンレプリカ法による皮膜破断面の観察

皮膜化成試料\*をかみそりの刃のような鋭利なナイフエッジを利用して、直線状に折り曲げる。このさい折り曲げた試料は引離さないほうがよい。これを数枚、観察しようとする面を揃てAl板にはさみ、セロファンテープでとめる。これに真空蒸着装置を用いてカーボンを蒸着する。蒸着は、酸化皮

—。—。—。—。

\*試料のための母体金属は薄いオがよく、また皮膜化成は試料両面に施す方がよい。本研究では0.1mmのAlはくを用い、両面を皮膜化成した。

皮膜に平行の方向から  $30^\circ$  の shadowing の条件で行なった。蒸着後、試料を  $0.5\% \text{ HF}$  溶液中に浸漬する。以後の操作は (1) の方法と同様に行なった。

この方法によって多孔質皮膜の垂直孔、バリアー層などの特徴的な構造が観察され、自然溶解による孔の拡大の様相の観察にはまことに有効である。才四章、才五章参照。

### 2.2-3 超薄切片法の開発

超薄切片法 (Ultra Thin Sectioning Technique) は電子線を透過しないような厚い試料を薄い切片に切って試料の内部構造を観察しようとする方法であるが、この方法は主として生物試料を観察する方法として発達してきた。電子顕微鏡の試料作成法のオーとしては、試料をそのまゝ支持膜につけて観察する方法であった。しかしこの方法は試料の大きさおよび平面的形状、表面および内部構造は観察できない。オニの方法としてはレプリカ法の考案である。レプリカ法は物の表面のようにそのまゝでは電顕観察に不適当なものを、薄い被膜でその表面の形状を転写し、それを観察する方法であるが、この方法は Brandley<sup>(123)</sup> による蒸着カーボン膜の考案によって各方面の分野で広く利用されるようになった。オ三の試料作製法としては、1950年頃に考案された超薄切片法<sup>(124)</sup> である。この方法は超ミクロトーム、ガラスナイフ、包埋剤の新しい発明により飛躍的に発展し、試料の内部構造の観察に大いに利用されるようになった。しかし、この方法は比較的軟かい

生物試料に限られ、理工学の分野、とくに金属、金属酸化物などの観察はダイヤモンドナイフの出現によって始めて可能となった。

本研究では、ダイヤモンドナイフを用いることにより、 $Al$ の多孔質皮膜の超薄切片を観察することができた。次にその手順について述べよう。

### 1) 包埋樹脂の調製

包埋に用いた樹脂はエポキシ樹脂で、まず Epon 812 を 3ml, Epon 815 を 7ml, DDSA (Dodecenyl Succinic Anhydride, 硬化剤) を 16ml, ポリエチレン製の注射器を用いて正確に採取し、充分に攪拌、混合する。樹脂のモノマーは粘度が高いため、これを  $60^{\circ}C$  の恒温槽に約 5 分間放置し、加温して粘度を下げ再び攪拌混合する。この操作を 2~3 回繰り返して完全に混合して室温まで温度を下げたのち、DMP-30 (2,4,6-tri-dimethyl aminomethyl phenol, 重合加速剤) を 0.4ml 加え、更に攪拌混合する。

### 2) 浸透、重合

皮膜化成試料を  $1 \times 20\text{mm}$  の短冊状にハサミで切り、上述の混合溶液：アセトン = 1:1 の溶液に浸漬する。これを真空用デシケーター中に入れ、約 30 分間水流ポンプを用いて静かに真空に引く。そののち、混合溶液：アセトン = 3:1 の溶液に移し、同じ操作を繰り返す。次に試料をアルミニウム板にはさみ、ゼラチンカプセル(リリー社, No. 00) 中に試料板を固定したのちエポキシ樹脂モノマーの混合溶液をカプセル中に注

ぐ。これを真空用デシケータ中で再び真空に引いたのち、  
60°Cの恒温槽中に入れ重合を行なう。重合は2時間行なった。

### iii) 薄切

まず樹脂に包埋されたブロックをトリミング台に固定し、  
実体双眼顕微鏡で観察しながら安全カミソリを用いて薄切す  
べき部分を露出させる。トリミングを完了したブロックを超  
ミクロトーム(Porter 1型)に固定し、ガラスナイフで荒削  
りを行なったのちダイヤモンドナイフを用いて500~800Åの  
薄い切片を作製した。そのさいのナイフとブロックの試料面  
とのなす角(Clearing Angle)は4°とした。薄切した連続切片  
をメッシュにすくい上げ電子顕微鏡用試料とした。電子顕微  
鏡は日立HV-12Aを用い加速電圧125KVで行なった。

この超薄切片法により、電解初期における孔の発生、電流  
回復のさいの皮膜構造の変化が見事に観察され、重要な知見  
が得られた。才三章、才五章参照。

## 2.3. ESCAによる皮膜構成元素の分析

### 2.3-1. 原理

ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) は、物質に電子、光、イオンなどを照射し、出てくる電子のエネルギー分布などを測定してそれを通して物質の性質の解明および存在する元素の同定などを行なう電子分光法 (Electron Spectroscopy) の一種であるが、この電子分光法は照射線の種類によりそれぞれ異なり、た名前で呼ばれている。光の照射による光電子分光法 (Photoelectron Spectroscopy)、X線照射によるESCA、電子衝突によるオージェ電子を検出するオージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy)、イオン照射によるイオン中性化分光法 (Ion Neutralization Spectroscopy)、ペニングイオン化分光法 (Penning Ionization Spectroscopy) などがそれである。

これらの方法は原理的には新しいものではなく、今世紀の初頭にはこれらの測定法の可能性がいわれてきたが、微少電流の測定技術、超高真空技術が余り発達していなかつたためにこれらの装置が実際に分析機器として登場したのは1960年代に入ってからであった。ESCAは、Siegbahnら<sup>15)</sup>の精力的な研究により登場してきたが、図9にその原理と装置の原理図を示めす。

すなわち、試料面に特性X線 (通常は Al K $\alpha$  線, Mg K $\alpha$  線を用いる。) を照射すると、試料表面附近 (表面から30~50Åの



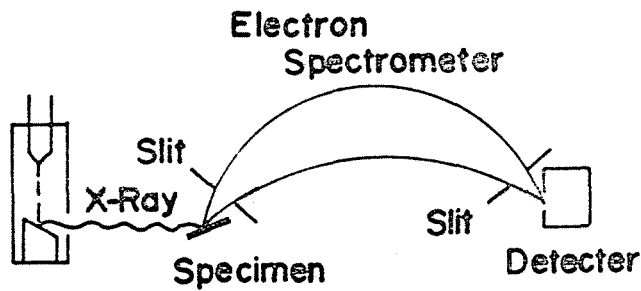
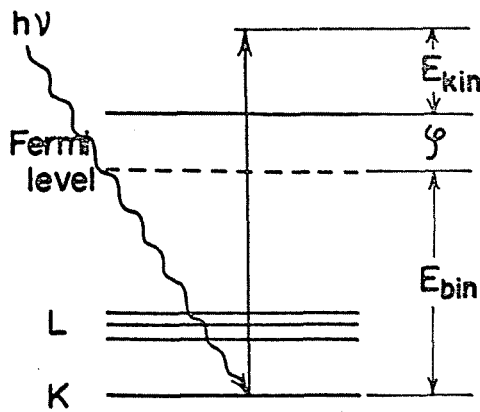


Fig. 9

Simplified block diagram  
of ESCA.



Electron energy diagram for  
ESCA.

$$E_{kin} = h\nu - (E_{bin} + \phi)$$

深さ)に存在する元素の内殻原子が励起されて種々の運動エネルギーを持った自由電子を放出する。これをエレクトロンスペクトロメーターで検出すれば、各元素に固有な一連のピークを持ったスペクトルが得られる。照射X線の振動数を $\nu$ 、測定された電子の運動エネルギーを $E_{kin}$ とすると、 $\nu$ と $E_{kin}$ は次式で関係づけられる。

$$E_{kin} = h\nu - (E_{bin} + \phi) \quad (15)$$

ここで、 $h$ はプランク定数、 $E_{bin}$ は電子の結合エネルギー、 $\phi$ は仕事関数を表わす。すなわち、単色X線を照射すれば、

$$E_{kin} = \text{Const.} - E_b \quad (16)$$

で表わされ、測定された  $E_{kin}$  のピーク的位置は物質を構成する原子中の電子の結合エネルギー  $E_b$  に対応し、それらの元素は特有の  $E_b$  を持っているために存在する元素の同定が可能となる。

ESCA のもう一つの特徴は、元素の化学結合の違いからスペクトルにケミカルシフト (Chemical Shift) が見られることで、これから元素の存在状態についても情報が得られ、これについては省略する。

### 2.3-2. ESCA による皮膜表面および裏面に存在する元素の分析

皮膜表面の測定のさいには、皮膜化成試料を  $1.5 \times 0.5 \text{ cm}$  に切断し、下地金属を剥離せずに銅線で試料台に固定して行なった。皮膜裏面(下地金属との界面)の測定のさいには、皮膜化成試料を上記の大きさに切断したのち、それよりもひとまわり大きなガラス板の上へ両面接着テープを用いて粘りつける。これを飽和  $\text{HgCl}_2$  溶液中に浸漬すると下地金属はアマルガム化によって溶解除去されるので、皮膜のみが裏面を露出した状態でガラス板上にのこる。これを蒸留水で十分に洗浄し、空气中で乾燥したのちガラス板を銅線で試料台に固定して実験を行なった。用いた装置は国際電気K.KのAEI.ES-100型で、真空度  $1 \times 10^{-6} \text{ mmHg}$  の条件下で  $\text{Al K}_\alpha$  線 ( $h\nu = 1486$

eV)を照射して測定を行なった。この測定により、皮膚表面および裏面に存在する元素が明らかとなり、皮膚の組成分布に関して重要な知見をうることができた。オ四章参照

## 2.4 バリヤー層の厚さの測定

バリヤー型酸化皮膜の厚さを測定する方法としては、光学的方法<sup>45), 46), 126), 127)</sup>、皮膜の電気容量測定から求める方法<sup>128)</sup>、通電電気量から求める方法<sup>129)</sup>などがあり、これらの方法によりAlのバリヤー型酸化皮膜は化成電圧1V 当り約14Åの値をもつと報告されている。

一方、多孔質皮膜のバリヤー層の厚さを測定するのは一般に困難であるが、Hunter, Fowle<sup>74)</sup>による電氣的測定による方法、電子顕微鏡観察による方法などがある。本研究では上記の方法を試し、さらに電気量と溶出Alイオン量とからバリヤー層の厚さを求める方法を提出した。次にそれらの方法について述べよう。

### 2.4-1. ハンター法<sup>74)</sup>による測定

HunterとFowleは電氣的測定により多孔質皮膜のバリヤー層の厚さを求める方法を提出し、以来その方法の簡便さにより‘ハンター法’として広く使用されている。すなわち、酒石酸塩溶液(3%-酒石酸+アンモニア,  $pH=5.5$ ,  $24^{\circ}C$ )中でアノード酸化すると、皮膜化成が終了した時点で極めて小さな残余電流(Leakage Current)  $i_{leak} \approx 15 \mu A/cm^2$  が流れ、そのさい皮膜の厚さは  $14 \text{Å/V}$  である。次いで、 $E_a$ で化成した多孔質の皮膜試料を上記の酒石酸溶液中に移し、 $15 \mu A/cm^2$  の電流を与えて電圧  $E$  を読みとれば、バリヤー層の厚さ  $\delta_b$  は次式

で表わされるとした。

$$\bar{\sigma}_b = E \times 14 \quad (A^\circ) \quad (17)$$

上式によって求めた  $\bar{\sigma}_b$  を多孔質皮膜の化成電圧  $E_a$  で割、  
た値  $\bar{\sigma}_b/E_a$  ( $A^\circ/V$ ) は約  $10 A^\circ/V$  の値をもつと報告している。

図10は、本研究で用いた測定回路を示めている。

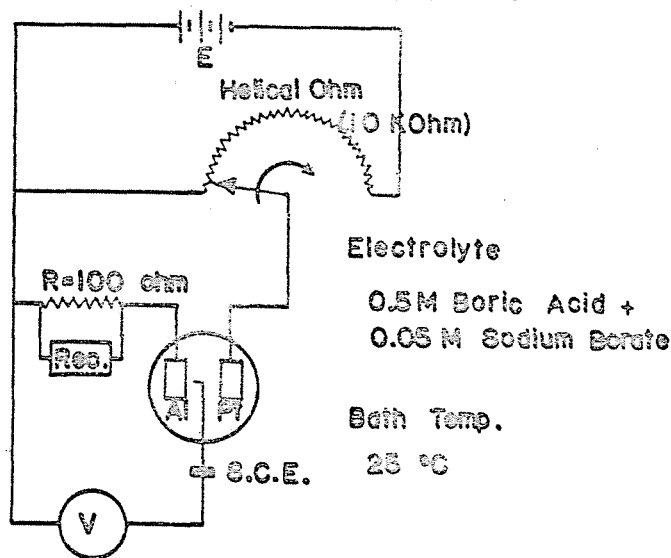


Fig. 10 Block diagram for the measurement of barrier layer thickness by Hunter<sup>74)</sup> method.

本研究では、 $0.5M-H_3BO_3+0.05MNa_2B_4O_7$  溶液 ( $pH=7.4$ ) を用い  $25^\circ C$  で測定を行なった。すなわち測定セル中に皮膜化成試料を浸漬したのち同期モーター (Synchronous Motor) をヘリカルオーム ( $10K\Omega$ ) に接続し、一定速度で試料板にかかる電圧を零から掃引 (Sweep) し増加して測定した。対極には白金板を用い、 $i_{leak.}=2.5\mu A/cm^2$  のときの電位を読みとって (16) 式よりバリアー層の厚さ  $\bar{\sigma}_b$  を求めた。また掃引速度を  $0.2\sim 1.8 V/min$  まで変化し、 $\bar{\sigma}_b$  に対する影響も調べた。

#### 2.4-2. 通電電気量および溶出イオン量から求める方法

多孔質皮膜の生成するさい、電解初期には孔の存在しないバリアー型皮膜が生成し、そののち孔が発生して多孔質層の成長が起こる。そこで孔が発生始める直前までに皮膜中に蓄積したAlイオン量からバリアー層の厚さを求めることができる。孔が発生する以前においても皮膜の溶出が起きる(オニ章参照。)ので、蓄積Alイオン量は、通電電気量から求められた全酸Alイオン量 $W_T^a$ と溶出Alイオン量 $W_d^a$ との差として求められ、皮膜の密度 $\rho$ 、皮膜中のAlイオンの重量分率 $k$ に相当な値を仮定することにより、バリアー層の厚さ $\delta_b$ は次式によって求められる。

$$\begin{aligned}\delta_b &= \left( \frac{Q \cdot M}{F \cdot Z} - W_d^a \right) / k \cdot \rho \\ &= (W_T^a - W_d^a) / k \cdot \rho\end{aligned}\quad (18)$$

ここで $Q$ は通過電気量、 $M$ はAlの原子量、 $F$ はファラデー定数、 $Z$ はAlイオンの原子価である。

この方法によって求められたバリアー層の厚さ $\delta_b$ は六角セル構造が完成したさいの厚さとはほぼ等しいと考えられるので、結局求めた値は定常期における厚さとして見なすことができる。

## オ 三 章

### アノード酸化の初期における多孔質皮膜の成長挙動

#### 3.1 緒言.

Alの多孔質皮膜は、表面処理の分野で重要な役割りを果たした。またその成長挙動が他の金属の皮膜成長挙動に比べて特異なことから、オ一章に述べたように多くの研究者によって取り扱われてきたが、いまだ明らかにされていない多くの点がある。

①一般に多孔質皮膜は、硫酸、しゅう酸、リン酸、クロム酸などの多塩基酸の溶液においてのみ生成するとされているが、バリアー型皮膜を生成する溶液中においても長時間電解すると多孔質皮膜への変質が観察されている<sup>63,64,65</sup>。また多孔質皮膜が生成するさいにも電解初期には、バリアー型皮膜がまず生成し<sup>88</sup>、そののち孔の発生が起きることが知られている。しかし、この電解初期に生成するバリアー型皮膜と、中性溶液中で生成するバリアー型皮膜は同一のものかどうかについては明らかでない。またこれらのバリアー型皮膜が生成するさいに電解質アニオンおよびプロトンがどのような役割りを果たすかが明らかでない。

②電解初期において、バリアー型皮膜に微視孔が発生し、これらの一部が大きな孔へと成長していく。そして最終的には、下地金属に垂直な孔をもった規則正しい多孔質皮膜へと成長

していくことが観察されているが、まずこの微視孔がどこに発生するかについて種々の論議がある。すなわち、下地金属の格子欠陥、グレインバウンダリー(Grain Boundary)などの場所に優先的に発生する<sup>87)</sup>という意見と、下地金属の不均一性に由来するものではなく、初期に生成するバリヤー型皮膜の体積膨脹による皮膜自身の不均一性に由来する<sup>90)</sup>という意見が対立している。またこれらの微視孔がどのようにして再配列して、規則正しい多孔質皮膜へと成長するのか、その詳細は明らかでない。③と述のように、バリヤー型皮膜から微視孔の発生、成長を経て六角セル構造へと変化するのには、皮膜の局所的な溶解によるためであるが、この溶解の原因については、いまだ明らかでない。すなわち、皮膜の水和<sup>89)</sup> または他の原因によって電流の集中が起りジュール熱の発生によるとする意見と、電場に加速された溶解<sup>87)</sup>とする意見とが対立している。またこれらの議論において、電解質アニオンの溶解に対する役割は何ら説明されていない。

本章では、これらの点を明らかにするために、種々の溶液(シュウ酸-シュウ酸アンモニウム溶液(pH 1.7~6.4)、リン酸溶液、酒石酸アンモニウム溶液、ホウ酸-ホウ砂溶液)中で、Alに一定のアノード電位を与えて、電解初期における電流の時間的変化(3.3-1)を電磁オシログラフを用いて追跡し、またそのさいの皮膜構造の変化を電子顕微鏡によって観察する(3.3-2)と同時に、溶出Alイオン量の変化(3.3-3)を調べた。また第二章で述べたバリヤー層の厚さを測定する種々の方法を行



ない。(3.3-4)皮膜のインピーダンス変化(3.3-5)などを考慮して、これらの方法を検討した(3.4-1)。

最後に、上記の実験事実をもとにして、電解初期における皮膜成長の挙動に検討を加え、多孔質皮膜の生長機構を電解質アニオンの役割を考慮しながら説明している。(3.4-2)

## 3.2 実験方法

### 3.2-1 試料.

試料は、住友化学工業 K.K から入手した高純度の Al 板 (厚さ 0.8 mm) を用いた。試料成分分析値を表 II に示めす。

Table 2. Compositions of the specimen

| Element | Wt-%   |
|---------|--------|
| Al      | 99.994 |
| Si      | 0.004  |
| Fe      | 0.001  |
| Cu      | 0.001  |

試料板を  $2 \times 3$  cm (枝付き) に切り、メチルアルコール中で脱脂を行なった。のち、電解研磨を行なった。電解研磨溶液は市販の特級の過塩素酸 (60%) 220 ml に酢酸 780 ml を加えて調製した。

電解研磨は、電流密度  $120 \text{ mA/cm}^2$ 、温度  $13 \sim 15^\circ\text{C}$  の条件下で対極に面積の充分大きい円筒状の Al 板を用いて行なった。電解研磨後、蒸留水で充分に洗浄し、空气中で自然乾燥する。そののちロジンワックス (Rosin-Wax, 密ロウ: 松脂 = 1:1) を塗布し、片面のみを露出するようにし、面積を  $2 \text{ cm}^2$  とした。

電子顕微鏡観察には、厚さ 0.1 mm の Al はくを用い、両面を露出させた。

### 3.2-2 アノード酸化および装置.

図11に用いた電解セルおよび測定装置の配列を示す。①は電解槽で容積70 ml のものである。対極には  $3 \times 2$  cmの白金板を用いた。溶液の攪拌は、マグネチックスターラを用い一定速度で行なった。②は0.16 Mのしょう酸アンモニウム溶液の寒天塩橋で、0.16 M-しょう酸アンモニウム溶液③に連絡している。④は飽和KCl溶液の寒天塩橋で、飽和KCl溶液⑤に連絡している。塩橋を二つにしたのは、アノード酸化のさいに塩素イオンの混入を防ぐためである。⑥は飽和甘汞電極である。⑦は定電圧電源で菊水電気K.K製の729型を用いた。⑧は真空管式電位差計で東亜電波K.K製のPM-8J型を用いた。⑨は三栄測器K.K製のI.R.101型のペン書きオシログラフ(応答速度  $1/100$  秒)で急激な電流変化を記録するために20 ohmの抵抗に接続させてある。電解槽は水銀レギュレーターで制御された恒温槽に入れられ、所定の温度にセットした。アノード酸化はリン酸溶液(25℃)以外はすべて40℃で行なった。

### 3.2-3 溶液の調製

アノード酸化に用いた溶液とそれらのPHを表3に示めす。溶液はすべて市販の特級試薬を蒸留水に溶解または希釈して調製した。

### 3.2-4 溶出Alイオン量の測定

電解槽に溶液70 ml を採り、溶液を攪拌しながら10分間放

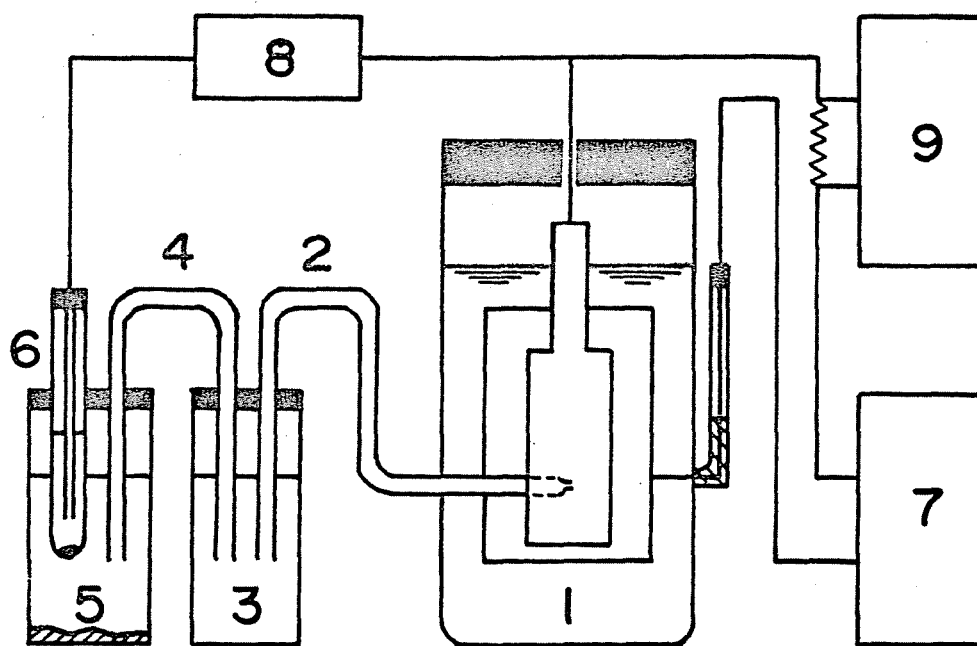


Fig. 11 Electrolytic cell and electric wiring diagram for anodizing.

- |                                                       |                            |
|-------------------------------------------------------|----------------------------|
| 1. Electrolytic cell                                  | 7. Constant voltage source |
| 2. Luggin capillary                                   | 8. Potentio meter          |
| 3. $0.16\text{M}-(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ | 9. Oscillograph            |
| 4. KCl salt bridge                                    |                            |
| 5. Satulated KCl solution                             |                            |
| 6. S.C.E.                                             |                            |

Table 3. Solutions for anodizing

| No | Electrolyte                                                                                      | pH  |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1  | $0.16\text{M}-\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$                                                    | 1.7 |
| 2  | $0.08\text{M}-\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 0.08\text{M}-(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ | 2.6 |
| 3  | $0.16\text{M}-(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$                                               | 6.4 |
| 4  | $0.41\text{M}-\text{H}_3\text{PO}_4$                                                             | 1.1 |
| 5  | $0.25\text{M}-(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$                                     | 6.9 |
| 6  | $0.50\text{M}-\text{H}_3\text{BO}_4 + 0.05\text{M}-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$              | 7.4 |

置したのち、試料板を溶液中に浸漬し、1分後に溶液を20ml、ピペットで採取する。採取の1分後にアノード酸化を開始し、終了後ただちに試料を引き上げる。残った溶液を20mlずつ(2回)ピペットで採取する。これをオキシ塩抽出法により定量した。定量操作は第二章に詳しく述べてある。

### 3.2-5 皮膜インピーダンスの測定

図12に、用いた測定回路の略図を示す。対極は充分面積の大きな白金網を用いて、試料に5mV周波数1kHzの交流を与えて測定した。ブリッジの平衡はブラウン管オシログラフで検出した。測定溶液は0.5M-ホウ酸+0.05Mホウ砂溶液(30°C)を用いた。

皮膜の電子顕微鏡観察およびハンター法によるバリヤー層の厚さの測定の方法は第二章に詳しく述べてある。

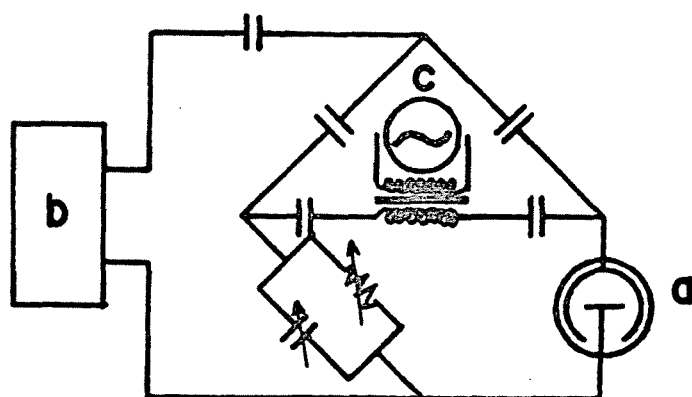


Fig. 12 Circuit for the measurement of electrode impedance.

a. Cell b. Oscillograph c. CR-oscillator

### 3.3 実験結果

#### 3.3-1 電流の時間変化

図13はリン酸溶液を除く各種の溶液40℃中で  $E_a=30\text{V}$  (vs. SCE) の定電位を与えたさいの電流  $i_a$  の時間  $t_a$  による変化を示したものである。曲線1, 2および3はそれぞれ、しゅう酸溶液 ( $\text{pH}=1.7$ )、しゅう酸+しゅう酸アンモニウム溶液 ( $\text{pH}=2.6$ )、しゅう酸アンモニウム溶液 ( $\text{pH}=6.4$ ) 中で観察されたもので、その形はたがいに類似している。すなわち、電解開始後の大きな電流は時間とともに急激に減少していくが、ある時間にいたれば電流は逆に上昇しはじめ、やがて定常値に達する。そのさい溶液の  $\text{pH}$  が低いほど電流の最小値に達する時間および定常値にいたる時間は短かく、定常電流値も大きい。このような電流の時間的変化の挙動は、多孔質皮膜が生成する場合に特徴的なものである。多くの研究者は電流の下降時に生成する皮膜はバリヤー型のものであり、上昇時にはこのバリヤー型皮膜に孔が発生して多孔質層を形成し始めると考えている。<sup>88)</sup> 曲線4は、酒石酒アンモニウム溶液 ( $\text{pH}=6.9$ ) 中でのもので、減少した電流は、長時間の電解ののち、わずかながら上昇してくる。この溶液では通常バリヤー型皮膜が生成するが、本実験では比較的湿度が高いために、この時点ではおそらく多孔質皮膜の生成が起きていると推察される。

曲線5はホウ酸-ホウ砂溶液でのものであり、この溶液中では理想的なバリヤー型皮膜が生成するとされており、長時

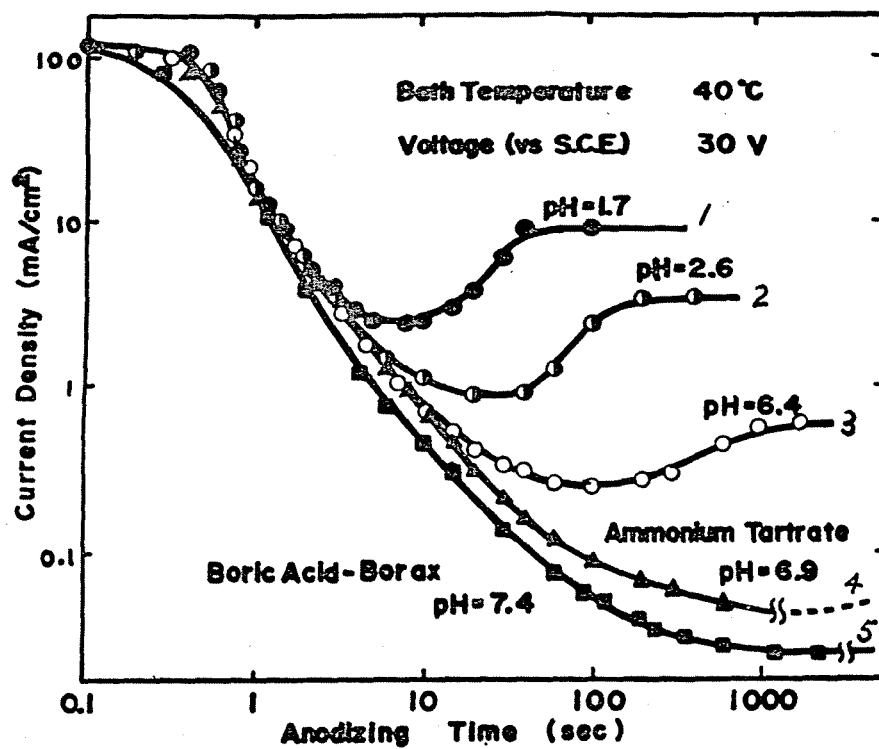


Fig. 13 Change of current with time of anodizing.

1. 0.16M- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  solution
2. 0.08M- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  + 0.08M- $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  solution
3. 0.16M- $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  solution
4. 0.25M- $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  solution
5. 0.50M- $\text{H}_3\text{BO}_4$  + 0.05M- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  solution

間電解しても、電流の立ち上がりは全く認められない。この微少な定常電流は、残余電流(*Leakage Current*)と呼ばれており、電子電流と信じられている。

さて、図からわかるように、いずれの溶液でも電解開始後きわめて短時間にわたり電流の停滞( $100\text{mA/cm}^2$ )が認められるが、このような停滞が現われるかどうかは用いた分極回路の外部抵抗(記録計用抵抗+直流電源の内部抵抗+溶液抵抗+電解研磨のさいのうすい皮膜の抵抗)によるものである。すなわち、アノード酸化のごく初期では皮膜がきわめてうすいために皮膜の抵抗が小さく、皮膜形成速度(電流)は主として外部回路の抵抗に支配されるので溶液の種類に関係なくほぼ一定の値に停滞する。もちろん、この期間には電位は時間とともに上昇しており、目的の定電位に到達していない。皮膜がある程度まで成長してその抵抗が充分大きくなれば、皮膜抵抗が電流を支配するようになる。そしてこのような条件になれば、目的の一定電位のもとで電流の降下が始まるのである。以上のような事情を考慮して、本実験ではできるだけ外部抵抗を小さくした。

図14はしょう酸溶液( $40^\circ\text{C}$ )中で、種々の電位を与えたさいの電流-時間変化曲線を示したものである。化成電位が低いほど、初期の大きな停滞電流の減少しはじめる時間が短いことがわかる。すなわち電解のごく初期には化成電位の低いほど早く与えた電位に対応した皮膜厚に達するためである。しかし、電流の最小値に達する時間および定常値にいたる時間は、



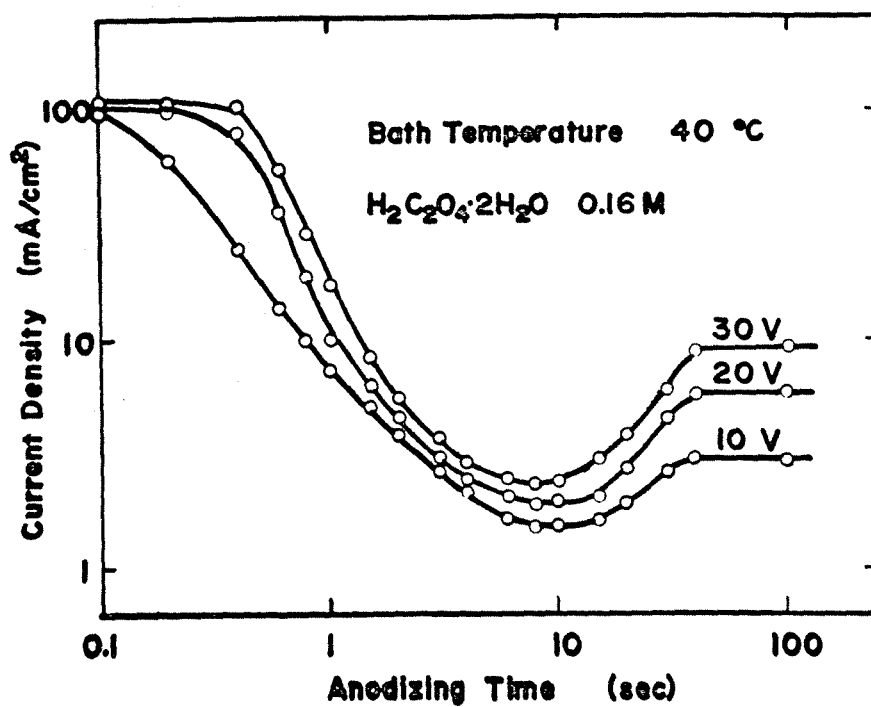


Fig. 14 Change of current with time of anodizing at various anode potential.

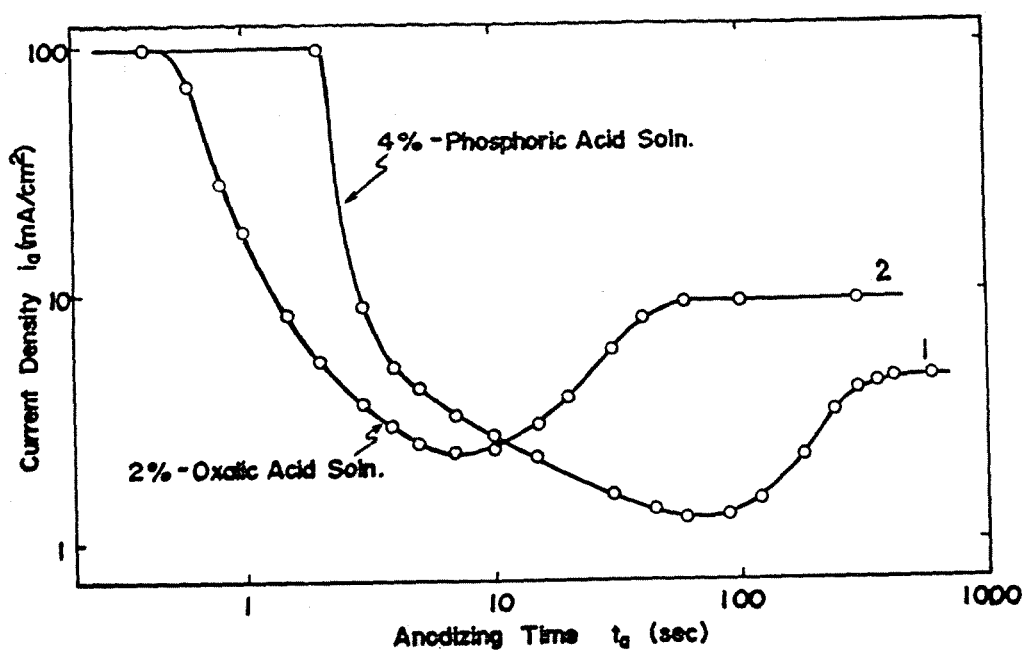


Fig. 15 Change of current with time of anodizing for phosphoric and oxalic acid solution.

1. 100 V(vs. SCE), 25°C

2. 30 V(vs. SCE), 40°C

化成電位にはほとんど依存しない。

図15はリン酸溶液(25℃)中で $E_a=100\text{V}(\text{vs. SCE})$ を与えたさいの電流時間曲線で、比較のためにしゅう酸溶液(40℃, 30V)の場合も描いてある。リン酸溶液の場合には、高い化成電位を与えているにもかかわらず、定常電流値は小さく、また定常電流値に達する時間も、しゅう酸溶液の場合に比べて長い。また、初期の電流停滞の時間が長いのは上述の理由によるためである。

以上述べたように、一般に多孔質皮膜が生成するさいにはAlに一定のアノード電位を与えると、電流は初期の大きな値から急激に減少していった、ある時間から逆に増加し始め定常値に達するという挙動をとることがわかったが電流の最小になる時間、定常電流値などは、与えた化成電位の大きさ、用いた電解溶液の性質(電解質アニオンの種類、pH等)により大きく影響される。またバリヤー型皮膜が生成するさいには、長時間電解したのちにも電流の立ち上がりは認められない。

### 3.3-2 皮膜構造の時間変化(電子顕微鏡による観察)

写真1-(1)~(8)は、しゅう酸溶液について、電解開始後の種々の時点図16における皮膜の状態を直接透過法および超薄切片法によって観察したものである。電流が急激に減少する $t_a=1.5\text{sec}$ (写真1-(1))では、皮膜の厚さはもはや約 $300\text{\AA}$ まで成長しており、皮膜はほぼ平坦であるが、透過写真から、

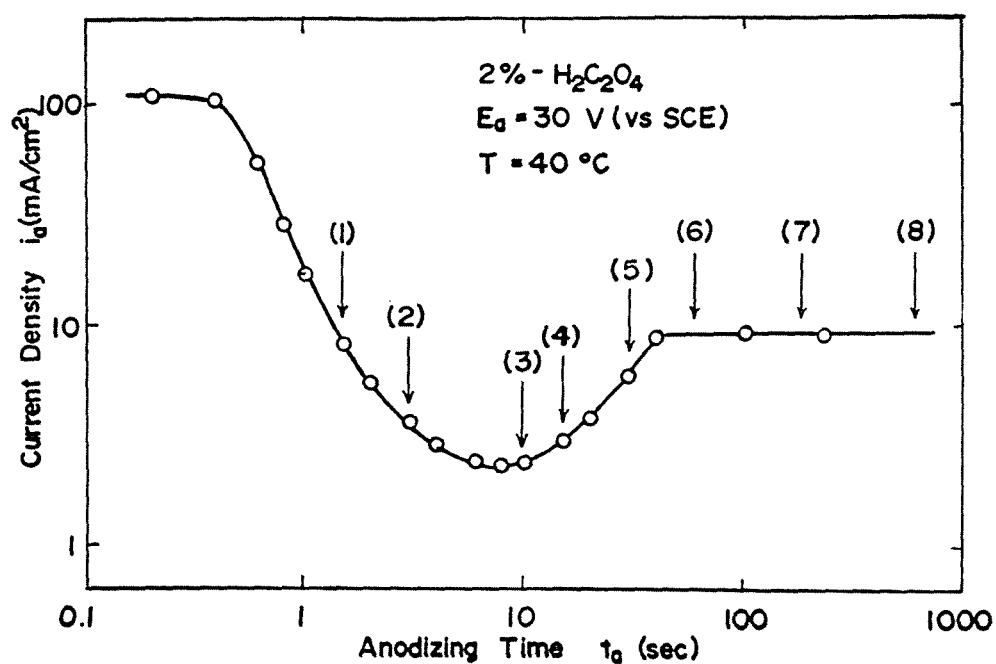


Fig. 16 Current - time curve

Electron microscopic observation was made at points indicated.

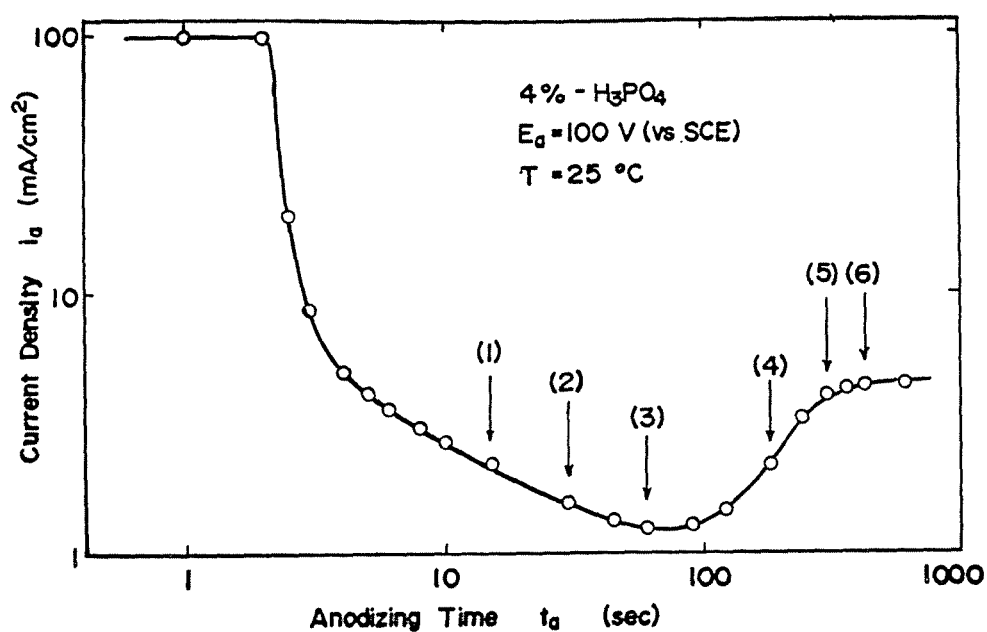


Fig. 17 Current - time curve

Electron microscopic observation was made at points indicated.

わかるように電子線を透過しにくい不均一な点が存在する。これは下地金属の不均一さに由来するものであろう。 $t_a=3\text{sec}$  (写真1-(2))では厚さはほとんど増加していないが、皮膜は一面に‘ナシ地’状となり、決して均質ではない。しかしこの不均質の構造はその大きさにおいて $1.5\text{sec}$ の場合に比べて格段に小さく写真1-(1)に見られる電子線を透過しにくい不均一な点に由来するものではなく皮膜の成長に伴う溶解その他によって生じたと考えられる。この‘ナシ地’状構造は時間とともに発達していき、電流がほぼ最小値に達した $t_a=10\text{sec}$  (写真1-(3))では、皮膜表面は‘ひげ状’となり、一部に孔の発生が見られる。そしてこの孔の底には、半円球状のいわゆるバリヤー層が見られる。 $t_a=15\text{sec}$  (写真1-(4))では、表面の‘ひげ状’の構造は消失し、孔がいたるところに成長し始めている。また孔の周りが電子線を透過しにくいのは、超薄切片写真からわかるように、その部分が他の部分より厚いためである。 $t_a=30\text{sec}$  (写真1-(5))になると、孔は皮膜のほぼ全面に発達し、皮膜と下地金属の界面は、半円球状のバリヤー層が連続して存在するようになる。また皮膜表面には、大きな孔に成長しえなかった小孔が多く残存していることが判る。電流が定常値に達した $t_a=60\text{sec}$  (写真1-(6))では、完全な多孔質皮膜構造となり、皮膜の厚さも約 $2500\text{Å}$ までに成長している。またバリヤー層の厚さは約 $300\text{Å}$ である。こののち電解を続けても、バリヤー層の厚さは一定に保たれながら、厚さだけが增加するので、初期の小孔は表面に依然として存

在するにもかかわらず、透過写真で観察できなくなる(写真1-(7),(8))。

さて、写真2-(1)~(6)はリン酸溶液中での皮膜の成長挙動を、直接透過法、超薄切片法によって観察したものである(図2)。リン酸溶液の場合においてもしょう酸溶液の場合とその変化はほぼ同様な経過を示めすが、化成電位  $E_a = 100\text{V (vs. SCE)}$  と高いために、生じる皮膜のセルサイズも大きい。まず電流が急激に減少する  $t_a = 15\text{sec}$  (写真2-(1))では、皮膜はほぼ均一であるが、 $30\text{sec}$  では、皮膜は大きな凹凸を生じてくる。この凹凸はしょう酸溶液の場合にも観察されるが、この凹凸の大きさにははっきりとした違いがあり、この凹凸は決して下地金属の不均一さから由来するものでなく、皮膜そのものの不均一さであると考えられる。 $t_a = 1\text{min}$  (写真2-(3))では、この以前に見られた凹凸は消失し、無数の小孔が現われ始める。これは皮膜の溶解によるものと考えられる。それらの一部が大きな孔へと成長していき(写真2-(4))、多孔質構造へと変化していく(写真2-(5),(6))。写真3-a~e および写真4-a~e はそれぞれしょう酸-しょう酸アンモニウム溶液( $\text{pH}=2.6$ ) およびしょう酸アンモニウム溶液( $\text{pH}=6.4$ )中での皮膜成長の過程を透過法で観察したものである。バリヤー型皮膜から微視孔の発生、孔の成長、多孔質構造の完成へという経過は、その速度に違いはあるが、すべて、類似の挙動をとることがわかる。すなわち、この多孔質皮膜の初期成長の過程は、電流時間曲線(図13, 図15 参照)と密接な関係があり、図18のよ

うに電流時間曲線を  $a, b, c$  および  $d$  の四つの領域に分けると、これらの領域における皮膜構造は次のようになる。

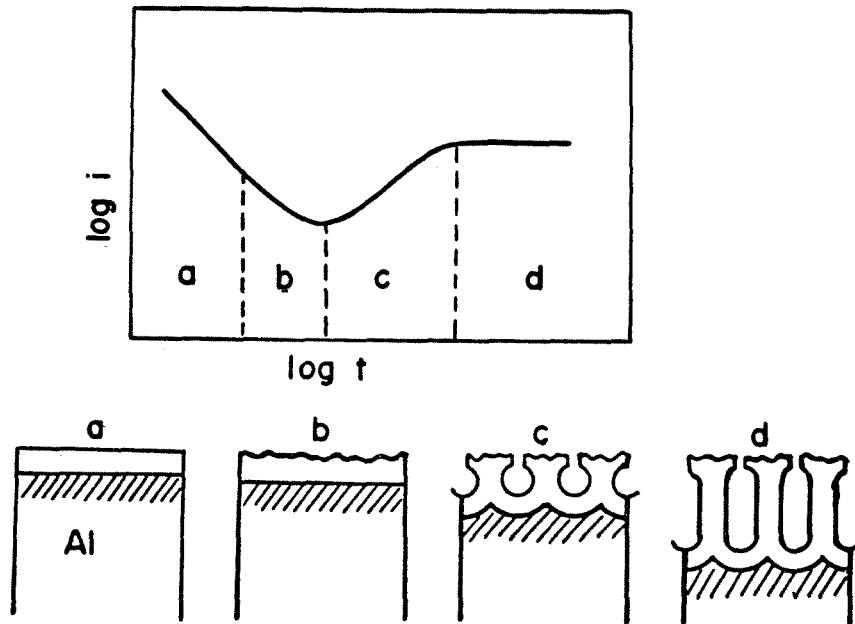
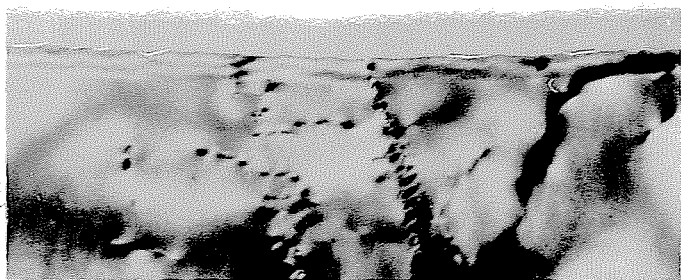


Fig. 18 Characteristic change in the structure of oxide film as the anodic oxidation proceeds.

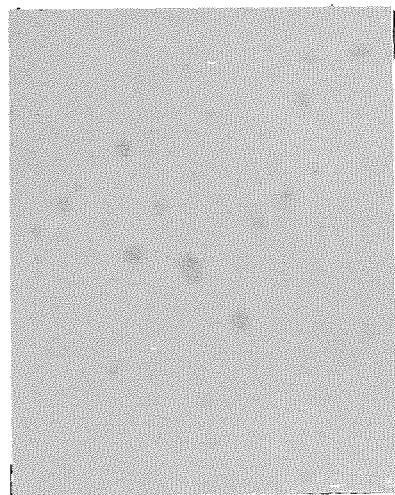
$a$  領域では皮膜の表面はほぼ平坦であるが  $b$  領域になると、表面に凹凸が現われる。 $c$  領域では、 $20 \text{ \AA}$  程度の小さな孔が発生しはじめ、その中の一部が大きな孔へと成長していく。 $d$  領域ではこの大きな孔の数と径は時間的に変化せず、皮膜成長が定常速度で進行するようになる。孔の数は、しゅう酸-しゅう酸塩系の溶液では約  $1.5 \times 10^9$  個/ $\text{cm}^2$  で溶液の  $\text{pH}$  によりほとんど変化しないが、孔の半径は  $150 \sim 210 \text{ \AA}$  で溶液が酸性になるほど小さい。またリン酸溶液中で生成したものについては、孔数  $2 \times 10^9$ 、孔の半径  $500 \text{ \AA}$  で、孔の数は少なく、孔も

Photo. 1 Electronmicrographs showing the initiation and growth of pores.

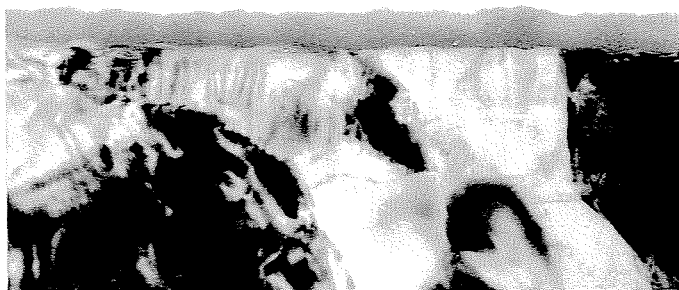
0.16M-Oxalic acid solution,  $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $E_a = 30.0\text{ V (vs. SCE)}$



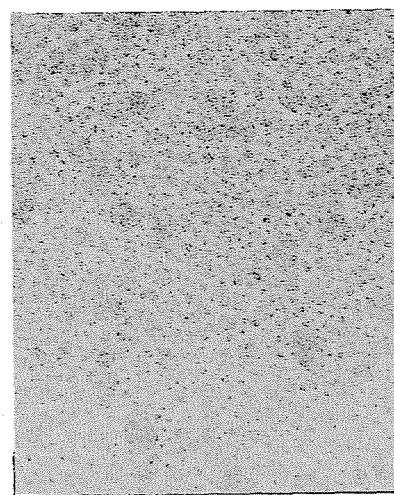
(i)  $t_a = 1.5\text{ sec.}$  Mag.  $\times 150,000$



0.1  $\mu$



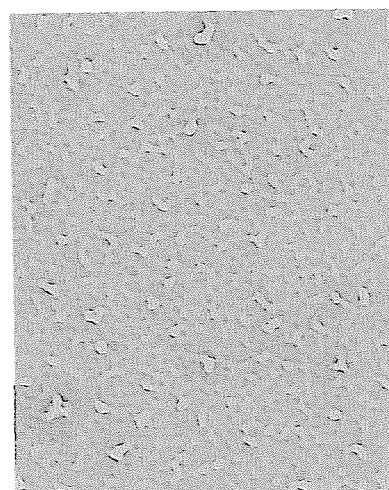
(ii)  $t_a = 3\text{ sec.}$  Mag.  $\times 150,000$



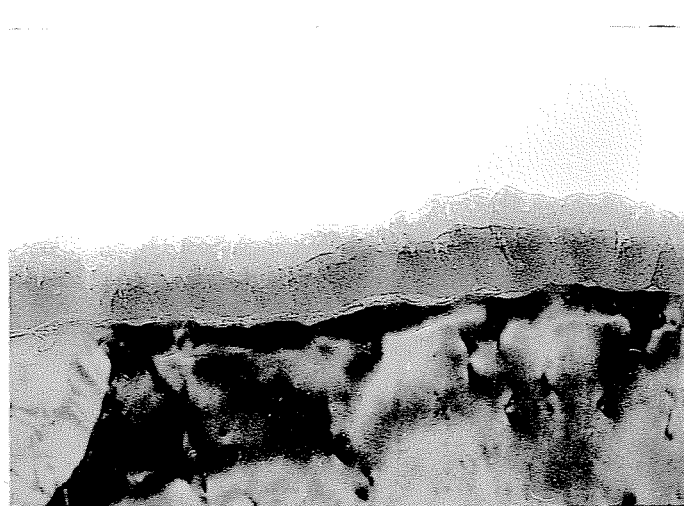
0.1  $\mu$



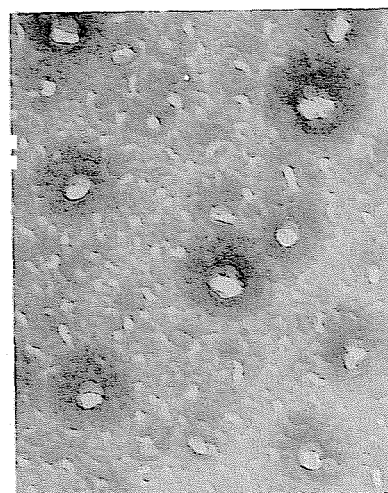
(iii)  $t_a = 10$  sec. Mag. x 150,000



0.1 $\mu$

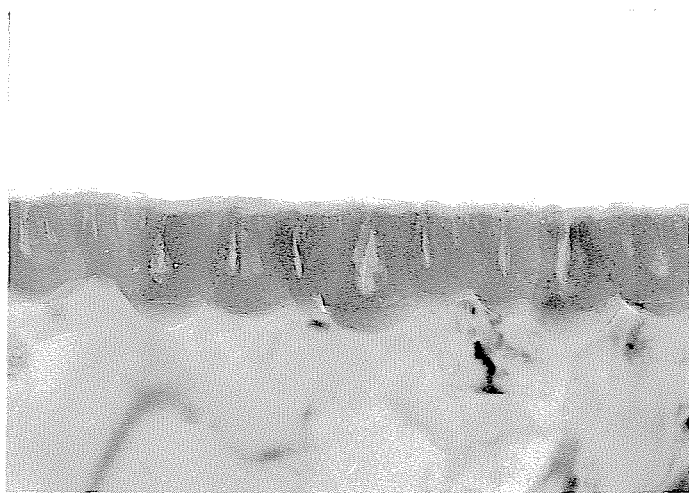


(iv)  $t_a = 15$  sec. Mag. x 150,000

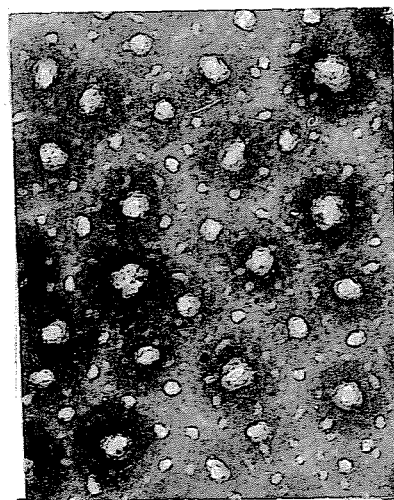


0.1 $\mu$

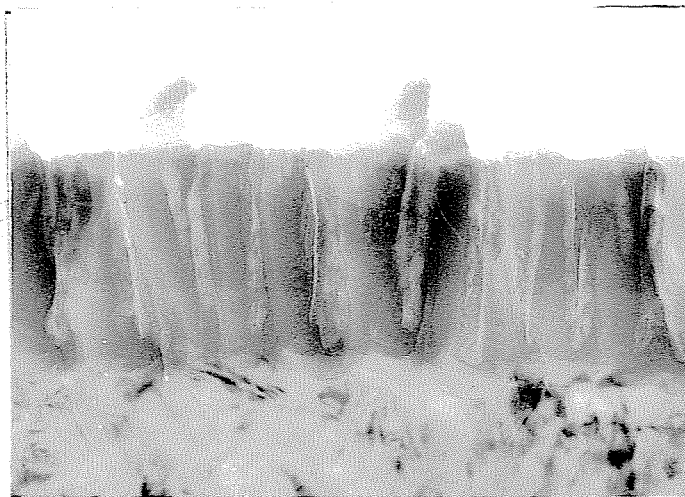




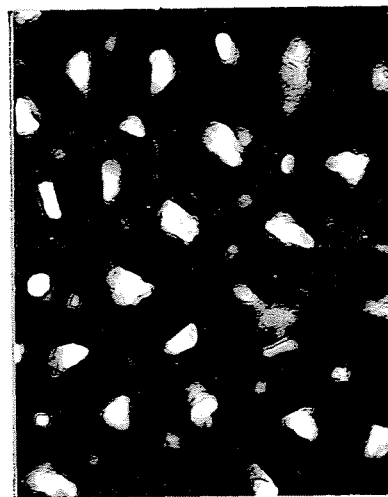
(v)  $t_a = 30$  sec. Mag. x 150,000



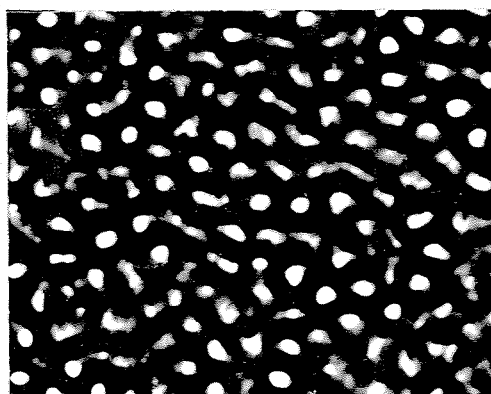
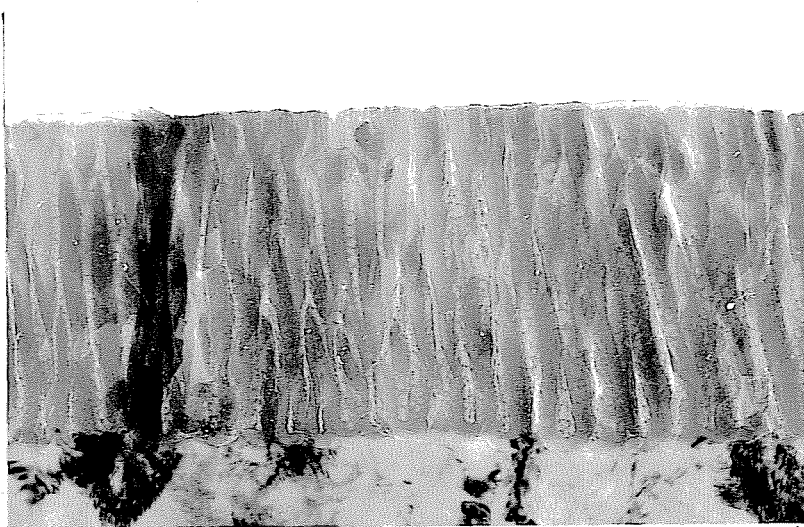
0.1 $\mu$



(vi)  $t_a = 60$  sec. Mag. x 150,000



0.1 $\mu$

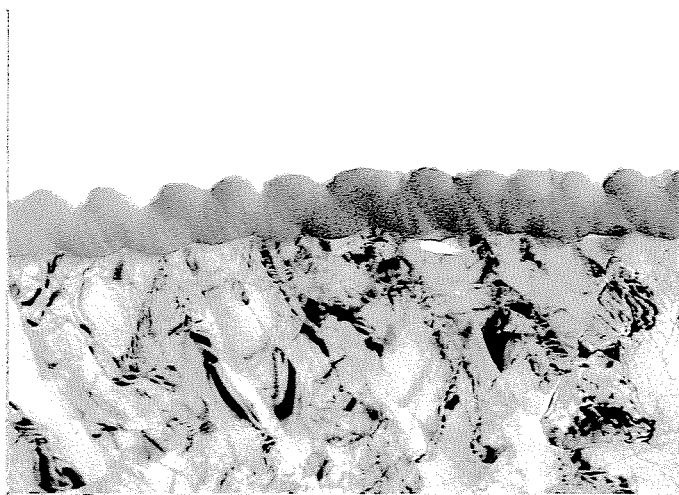


(vii)  $t_a = 3$  min. Mag. x 60,000

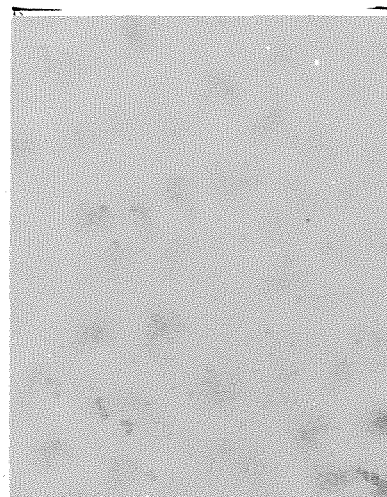
0.25 $\mu$

Photo. 2 Electronmicrographs showing the initiation and growth of pores.

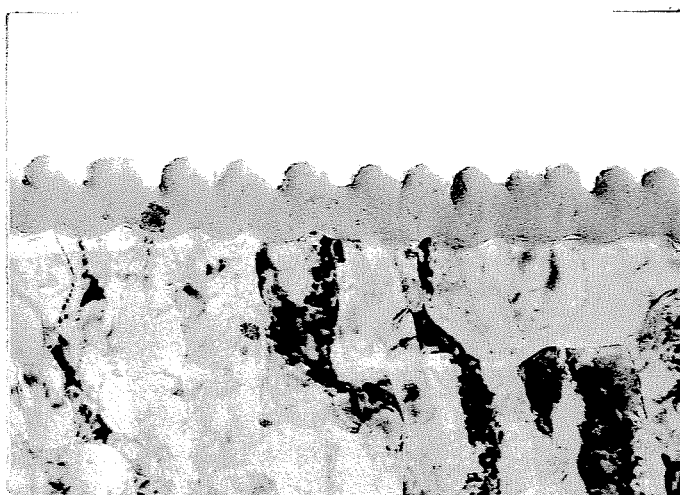
4%-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, T = 25 °C, E<sub>a</sub> = 100 V(vs. SCE)



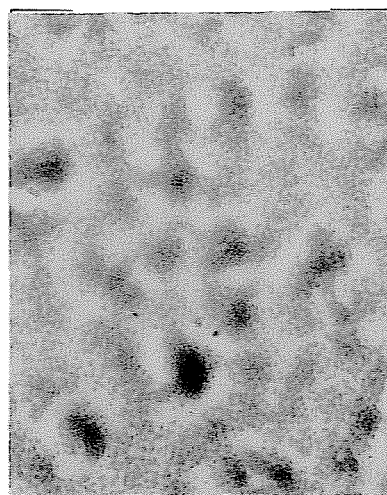
(i) t<sub>a</sub> = 15 sec. Mag. x 60,000



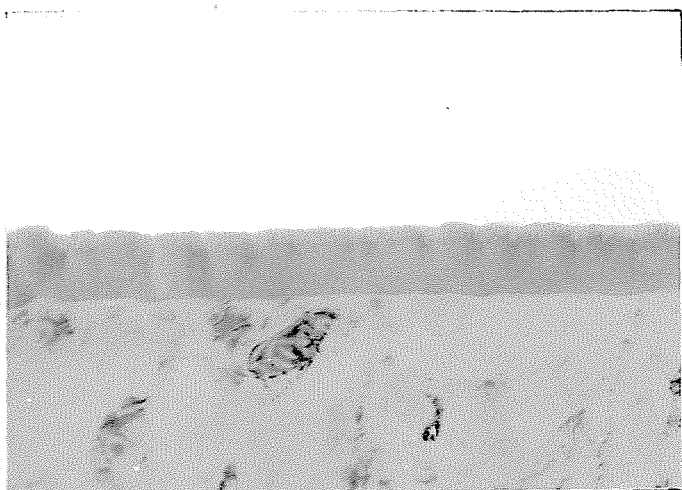
0.25 μ



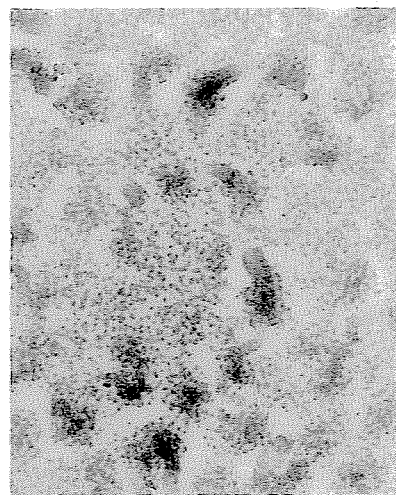
(ii) t<sub>a</sub> = 30 sec. Mag. x 60,000



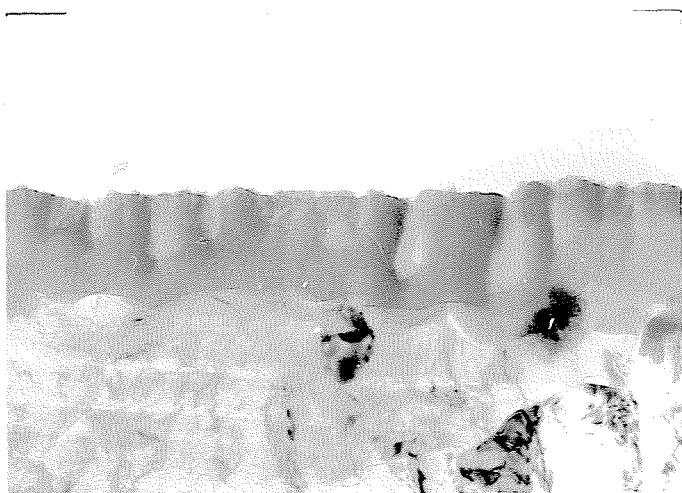
0.25 μ



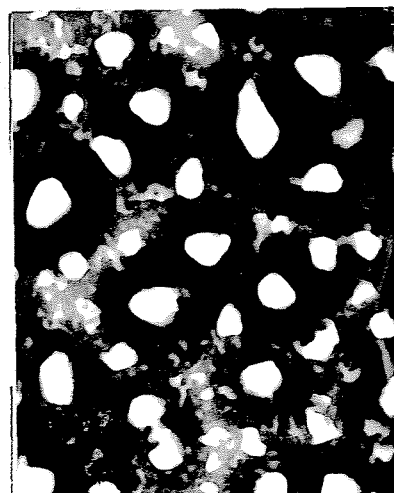
(iii)  $t_a = 1$  min. Mag. x 60,000



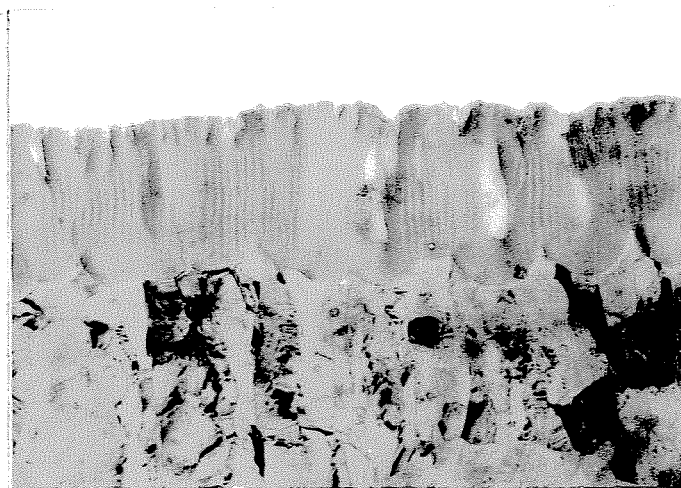
0.25  $\mu$



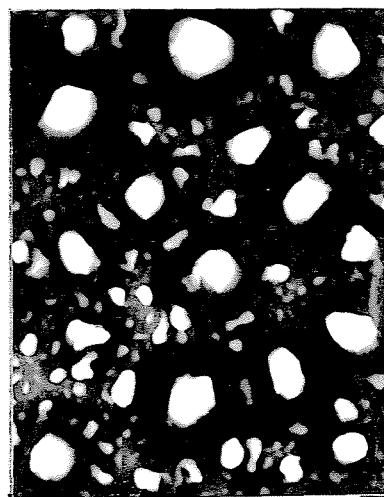
(iv)  $t_a = 3$  min. Mag. x 60,000



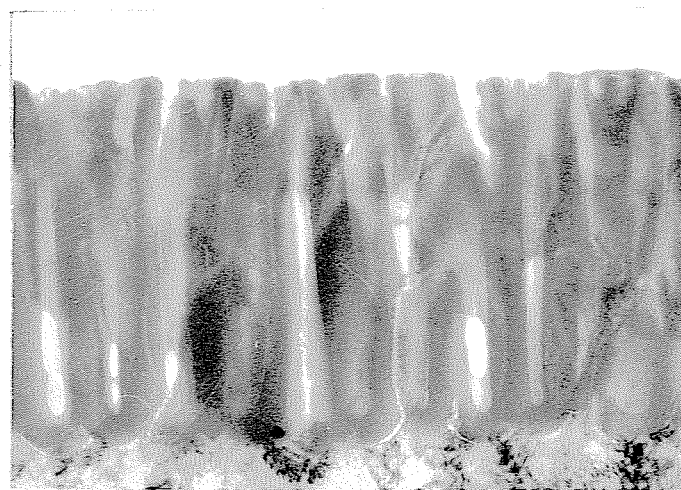
0.25  $\mu$



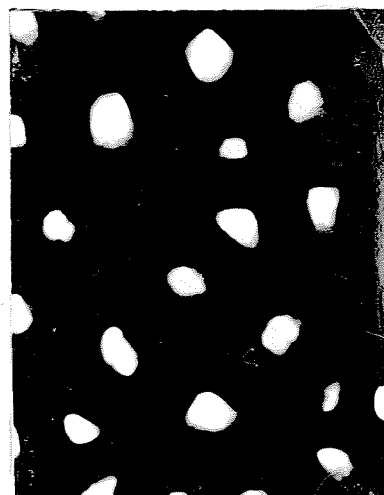
(v)  $t_a = 4$  min. Mag. x 60,000



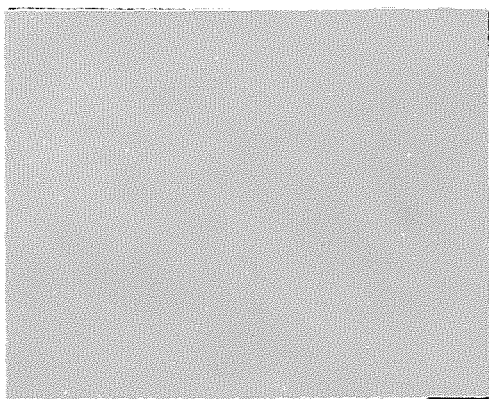
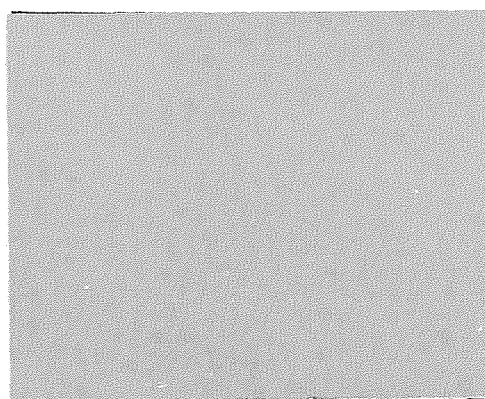
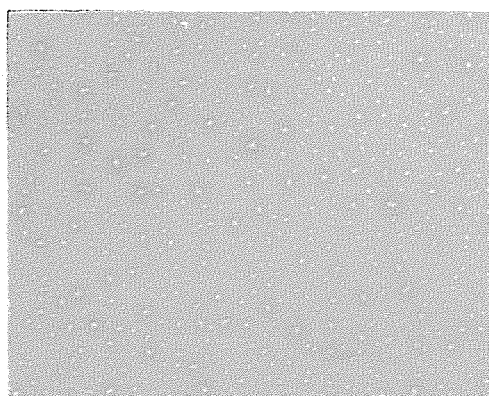
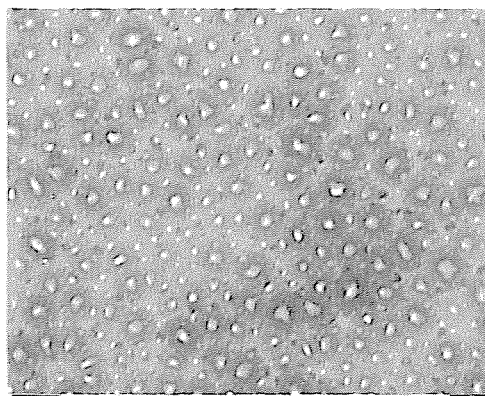
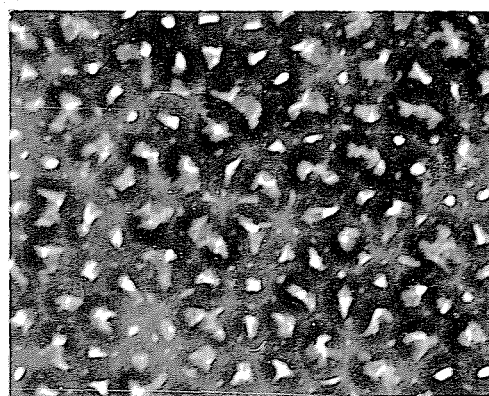
$0.25\mu$



(vi)  $t_a = 7$  min. Mag. x 60,000



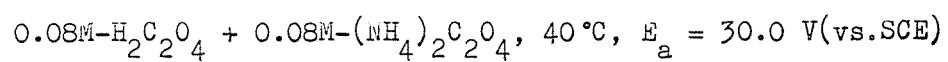
$0.25\mu$

(a)  $t_a = 10$  sec.(b)  $t_a = 30$  sec.(c)  $t_a = 60$  sec.(d)  $t_a = 120$  sec.(e)  $t_a = 180$  sec.

Mag. x 60,000

0.25  $\mu$ 

Photo. 3 Electronmicrographs showing the initiation and growth of pores.





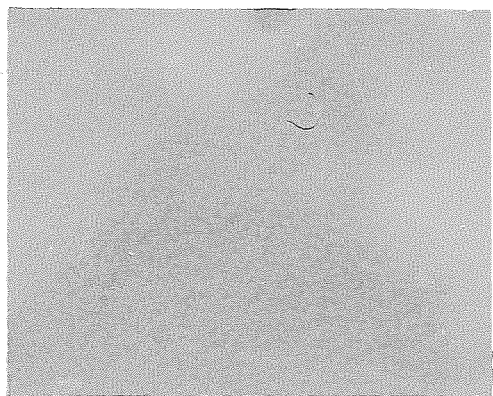
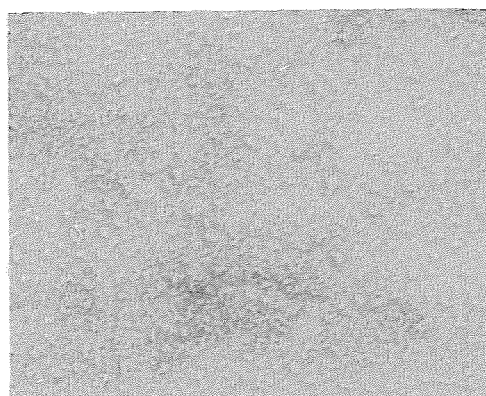
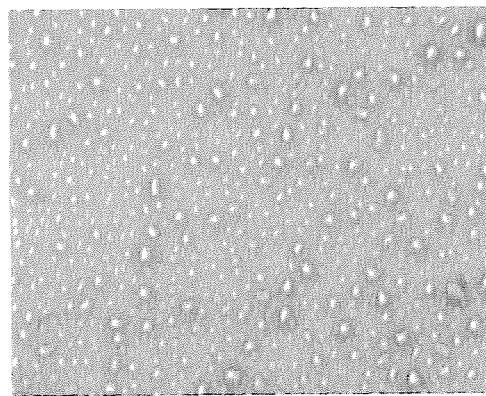
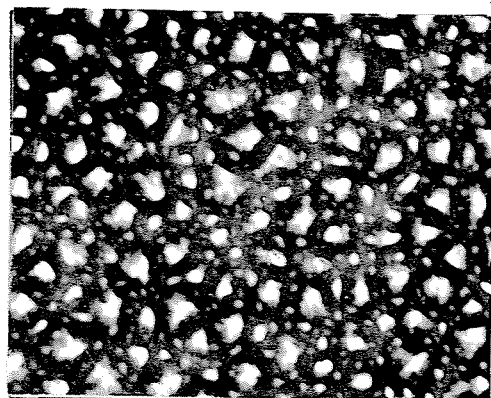
(a)  $t_a = 1 \text{ min.}$ (b)  $t_a = 2 \text{ min.}$ (c)  $t_a = 5 \text{ min.}$ (d)  $t_a = 10 \text{ min.}$ (e)  $t_a = 30 \text{ min.}$ Mag.  $\times 60,000$ 0.25  $\mu$ 

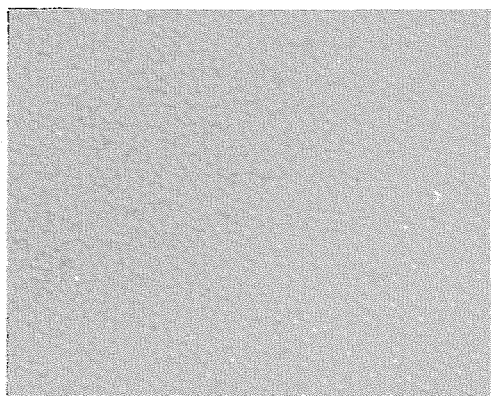
Photo. 4 Electronmicrographs showing the initiation and growth of pores

0.16M- $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $40^\circ\text{C}$ ,  $E_a = 30.0 \text{ V (vs. SCE)}$



0.25  $\mu$

Photo. 5 Electronmicrograph of film formed in 0.25M-Ammonium tartrate solution.  $T = 40^\circ\text{C}$ ,  $E_a = 30.0 \text{ V (vs. SCE)}$ ,  $t_a = 1 \text{ hr.}$  Mag.  $\times 60,000$



0.25  $\mu$

photo. 6 Electronmicrograph of film formed in 0.50M-Boric acid + 0.05M-Borax solution.  $T = 40^\circ\text{C}$ ,  $E_a = 30.0 \text{ V (vs. SCE)}$ ,  $t_a = 1 \text{ hr.}$  Mag.  $\times 60,000$



格段に大きい。

写真 5, 6 はそれぞれ酒石酸アンモニウム溶液 ( $pH=6.7$ ) およびホウ酸-ホウ砂溶液 ( $pH=7.4$ ) 中で 1 時間化成して得られた皮膜を透過法によって観察したものである。さきに予想したように酒石酸アンモニウム溶液では、長時間の皮膜化成により多孔質皮膜が得られるが、これに対してホウ酸-ホウ砂溶液では、 $b$  領域 (図 18) の状態に対応するほぼ理想的なバリヤー型皮膜となり、大きな孔の発生は認められない。

### 3.3-3. 皮膜の溶解挙動

図 19, 20 および 21 は、しゅう酸溶液 ( $pH=1.7$ )、しゅう酸-しゅう酸アンモニウム溶液 ( $pH=2.6$ ) およびしゅう酸アンモニウム溶液 ( $pH=6.4$ ) について測定した全酸化  $Al$  イオン量  $W_T^A$  (図 13 を図積分し、ファラデー則を適用して得られる) および、溶出  $Al$  イオン量  $W_d^A$  の時間  $t$  による変化を示した。これらのしゅう酸-しゅう酸塩溶液では、溶液の  $pH$  が異なるにもかかわらず、アノード化成開始直後における溶解量はほぼ同一で、たとえば電解開始後 1 秒では生成した皮膜の約 4 割が溶出する。すなわち  $a$  領域のごく初期における皮膜の溶出速度は非常に大きく、しかも溶液の  $pH$  には依存しないことがわかる。その後  $a$  および  $b$  領域では溶出速度は時間とともに減少していくが、 $c$  領域にはいるとふたたび増加しはじめる (図 13, 18 参照)。 $b$  および  $c$  領域における皮膜の溶出速度は明らかに溶液の  $pH$  に依存し、溶液が中性になるほど溶出速度は小さく

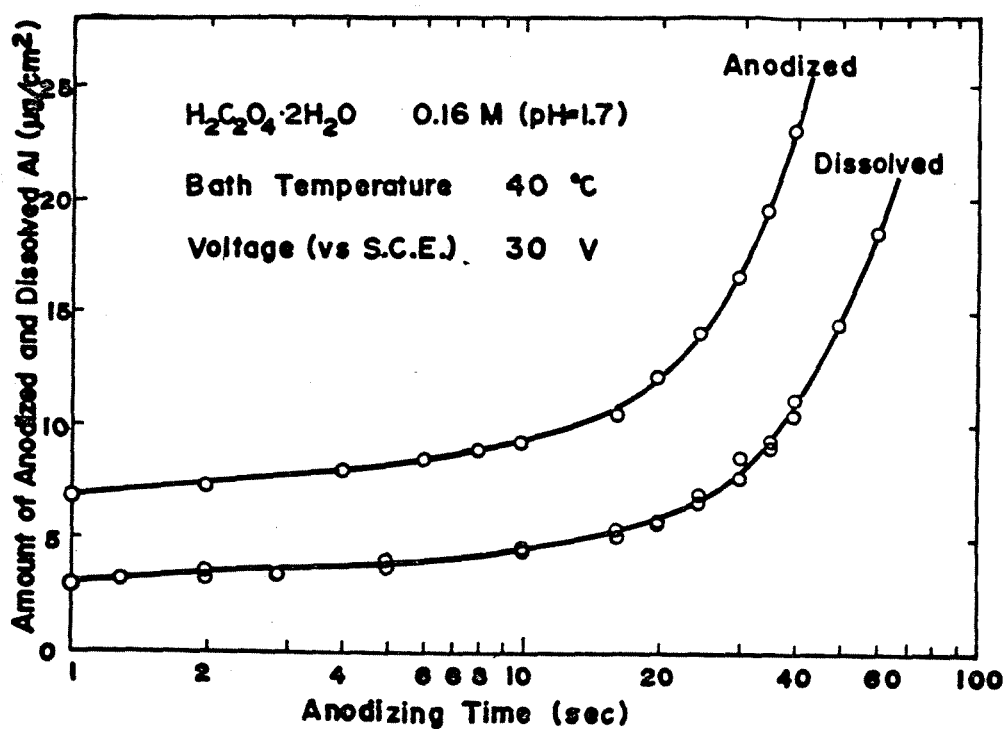


Fig. 19 Change of the amount of dissolved Al ion with anodising time.

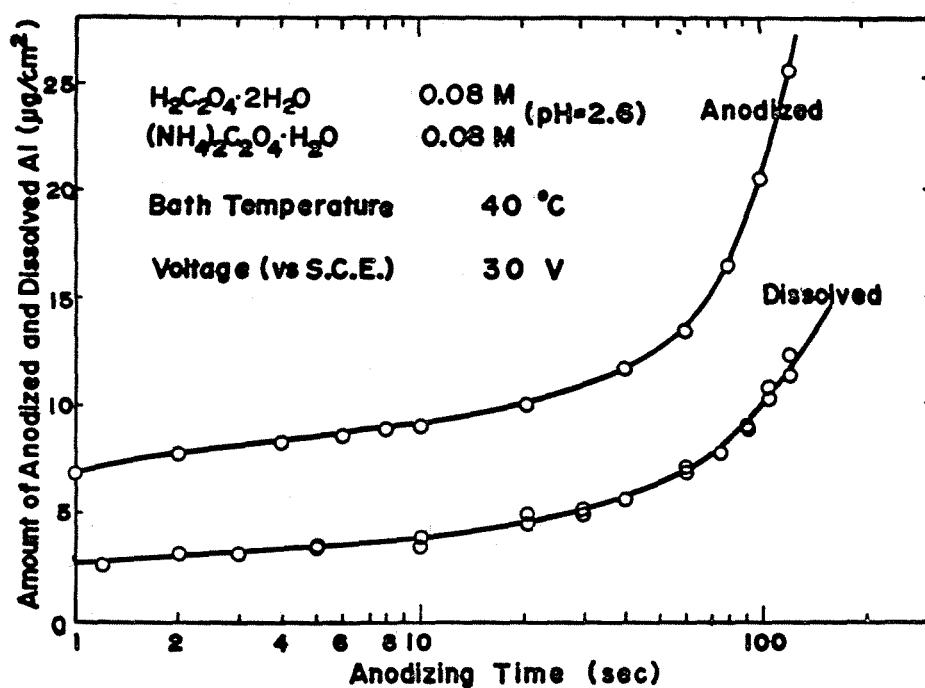


Fig. 20 Change of the amount of dissolved Al ion with anodizing time.

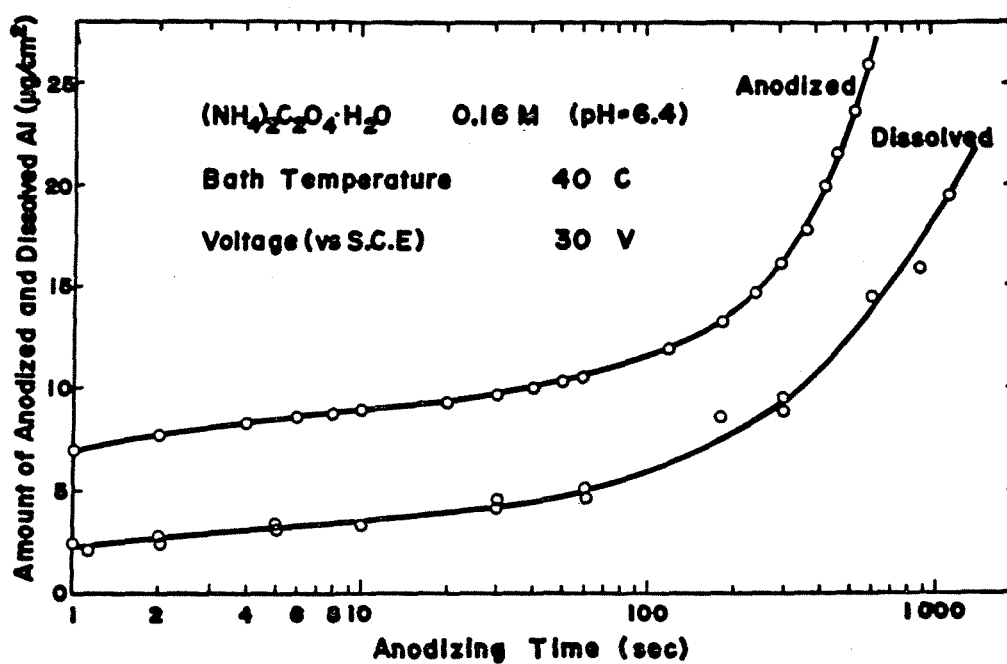


Fig. 21 Change of the amount of dissolved Al ion with anodizing time

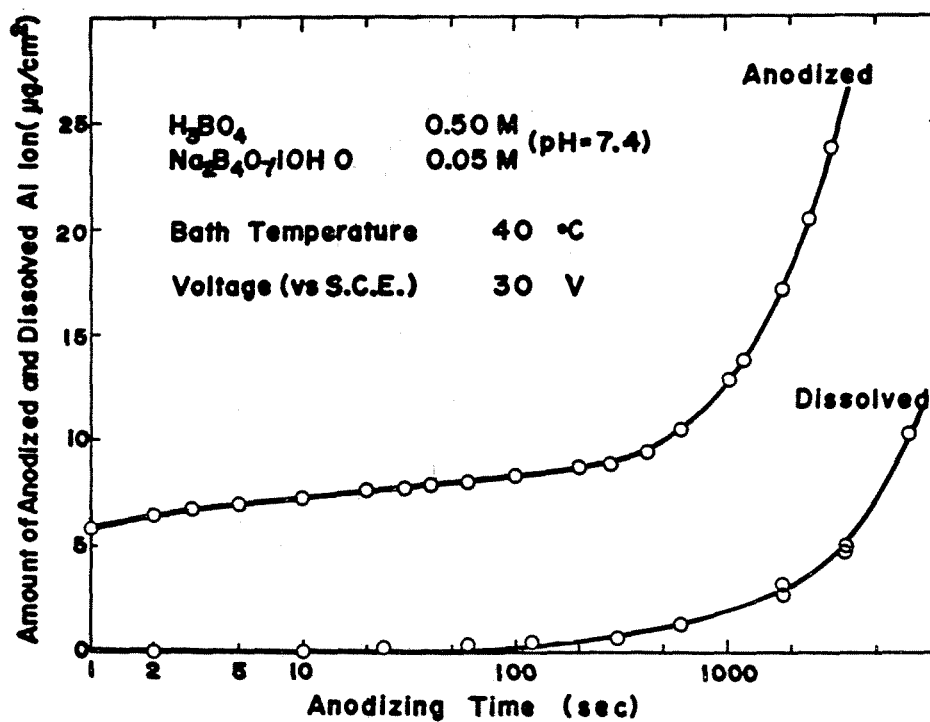


Fig. 22 Change of the amount of dissolved Al ion with anodizing time.

なる。図22はホウ酸-ホウ砂溶液 ( $pH=7.4$ ) についての全酸化Alイオン量  $W_T^a$  および溶出Alイオン量  $W_d^a$  の時間  $t$  による変化を示した。この溶液では、前述のしゅう酸-しゅう酸塩溶液の場合と異なり、電解開始直後における皮膜の溶解はまったく認められず、ある時間経過したのち微量ながら皮膜溶出が始まる。すなわち典型的なバリヤー型皮膜を生成するホウ酸-ホウ砂溶液中でも皮膜の溶解が起っており、残余電流と呼ばれる微小電流には皮膜の補修のためのイオン電流がかなりの程度含まれることがわかる。以上の  $W_d^a-t$  曲線から多孔質皮膜の生成挙動に関して重要な知見が得られる。すなわち、 $a$  領域の初期における皮膜の溶出は、用いた電解質アニオン種によって大きく影響され、溶液の  $pH$  には依存しない。しかし、 $b, c$  および  $d$  領域における溶出は溶液の  $pH$  にも依存するようになる。

図19.20.21における  $W_T^a-t$  曲線と  $W_d^a-t$  曲線とから  $W_o^a-t$  曲線が得られる (図23)。  $W_o^a (= W_T^a - W_d^a)$  は、皮膜中に蓄積したAlイオン量である。 $a, b$  領域では、 $W_o^a$  は時間によりあまり変化しないが  $c$  領域にはいると急激に増加しはじめる。これは  $c$  領域で孔の発生にともなう多孔質層の成長が起こるためである。 $b$  領域までに蓄積したAlイオン量  $W_o^a$  は孔の発生する直前のバリヤー層の厚さ  $\delta_b$  に対応すると考えられる。すなわち、

$$\delta_b = W_o^a / k \cdot \rho \quad (19)$$

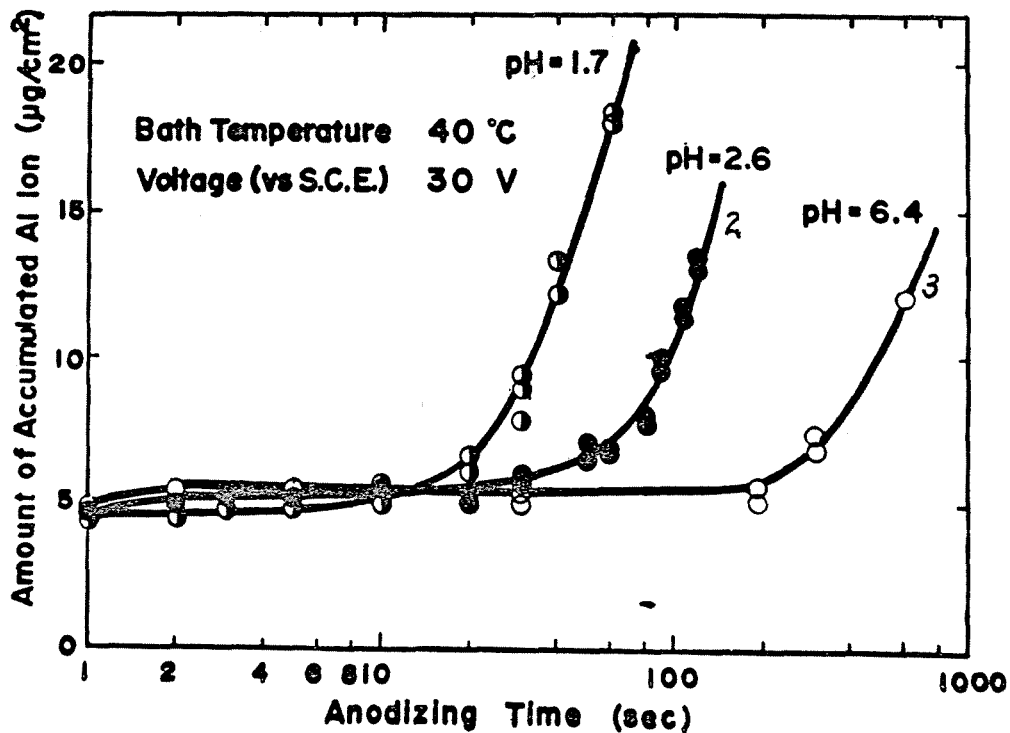


Fig. 23 Change of the amount of  $\text{Al}^{3+}$  ion accumulated in the film with anodizing time.

1.  $0.16\text{M}-\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 2.  $0.08\text{M}-\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 0.08\text{M}-(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$
3.  $0.16\text{M}-(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$

ここで、 $W_a$ は皮膜中のAlイオン量、 $k$ は皮膜中のAlイオン重量分率、 $\rho$ は皮膜の密度である。 $\rho$ および $k$ の値をどのようにとるかが問題であるが、簡単のためバリエー層の $\rho$ および $k$ の値は多孔質層のそれとほぼ等しいと考える。すなわち $0.16\text{M}$ -シュウ酸溶液中、 $E_a=30\text{V}$ 、 $T=40^\circ\text{C}$ で生じた厚い皮膜につき著者らの測定した値は $\rho=2.88$  および  $k=0.57$  (類似の条件で、Middlehoekら<sup>6)</sup>は $d=2.96$  という値を得ている) である。溶液のpHが変ってもこれらの値が変化しないと仮定し、(9)式によつて $\delta_b$ を求めた(表4)。 $E_a=30\text{V}$ は一定であるが $\delta_b$ は溶液のpHが高いほど大きくなっていることがわ

かる。さて、皮膜を化成した試料をしゅう酸溶液に自然浸漬したときの電位  $E'$  は約 0 V (vs. SCE) であり、他のより中性の溶液中においても自然電位は余り大きくは低下しないので、上述の実験のさいバリアー層にかかっている電位差  $E_a - E'$  は  $E_a$  に等しいと考えてもよい。表4には、各溶液について  $\delta_b/E_a$  の値も示してある。

Table 4. Thickness of barrier layers produced in various solutions

$$E_a = 30.0 \text{ V (vs. SCE)}, T = 40^\circ \text{C}$$

| Electrolyte                                | Amount of accumulated Al ions | Thickness of barrier layer | Thickness of b. l. per 1 V |
|--------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 0.16M-Oxalic acid                          | 4.4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ | 300 Å                      | 10.0 Å/V                   |
| 0.08M-Ammonium oxalate + 0.08M-Oxalic acid | 5.2                           | 354                        | 11.8                       |
| 0.16M-Ammonium oxalate                     | 5.7                           | 388                        | 12.9                       |
| 0.50M-Boric acid + 0.05M-Borax             | 7.8                           | 420                        | 14.0                       |

その値は、10.0 ~ 12.9 Å/V で、溶液が中性になるにつれて、やや大きくなる。ホウ酸-ホウ砂溶液に対しては、皮膜を  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (無水) と仮定し  $d = 3.5$ 、 $k = 0.53$  とし  $\delta_b/E_a = 14 \text{ Å/V}$  を得た。これらの値は、これまで多くの研究者によって求められたものとおおよそ一致している。

図24は、0.16 M-しゅう酸溶液 ( $\text{pH} = 1.7$ ) を用い、種々のアノード電位  $E_a$  を与えて皮膜化成を行なうたさいの  $W_a - E_a$  曲線で、蓄積 Al イオン量は化成電位が高いほど多いことがわかる。

さきに述べたのと同様な手順を行ない、バリアー層の厚さ

$\delta_b$ を求めた(表5)。 $\delta_b/E_a$ の値は $E_a$ の増大とともに小さくなり、 $\delta_b/E_a$ の値は一定であるという従来の定説とは異なっている。

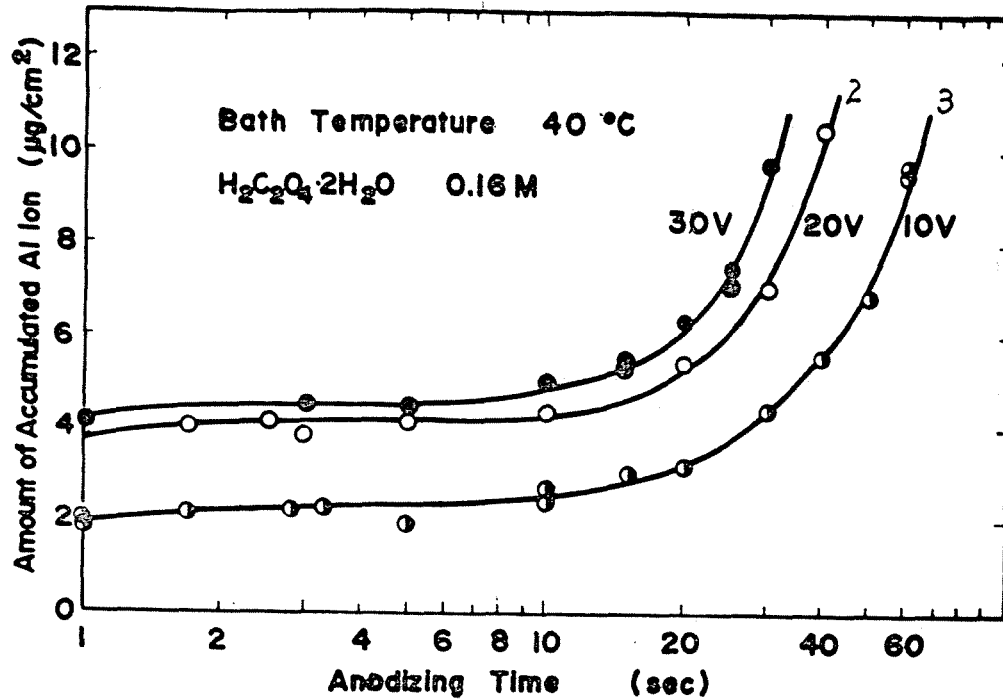


Fig. 24 Change of the amount of Al ions accumulated in the film with anodizing time.

Table 5. Effect of the anode potential on the thickness of barrier layer 0.16M-Oxalic acid,  $T = 40^\circ\text{C}$

| Voltage | Amount of accumulated Al ions | Thickness of barrier layer | Thickness of b. l. per 1 V |
|---------|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 10      | $2.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ | 170 Å                      | $17.0 \text{ Å}/\text{V}$  |
| 20      | 4.0                           | 272                        | 13.6                       |
| 30      | 4.4                           | 300                        | 10.0                       |

### 3.3-4. バリヤー層の厚さの時間変化 (ハンター法による測定)。

図25にハンター法による測定例を示した。

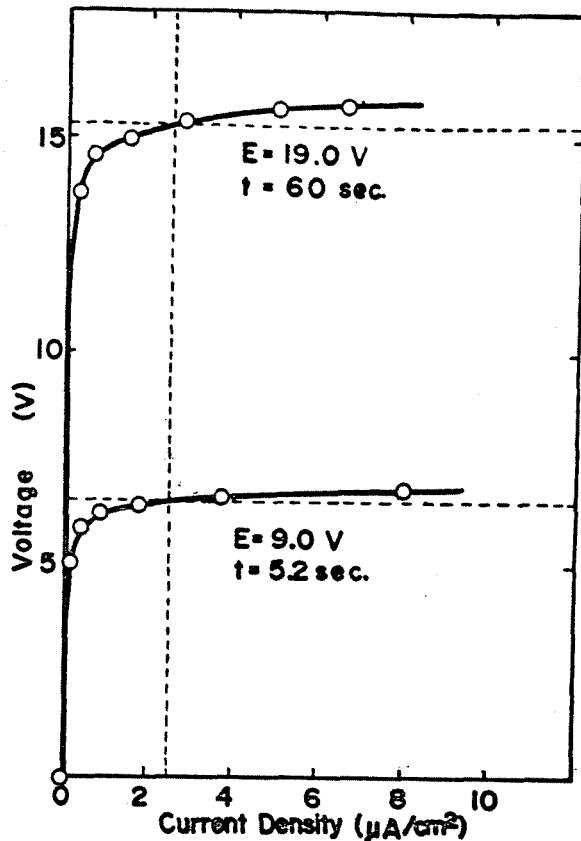


Fig. 25 Determination of thickness of barrier layer by Hunter method.

(cf. Fig. 10)

皮膜化成試料を、測定セルに浸漬し、アノード電位をゼロから掃引して増加させると、最初はほとんど電流は流れないが、ある電位より急激に流れはじめる。そこであらかじめ測定されている測定溶液(ホウ酸-ホウ砂溶液)中における残余電流  $2.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (この値は、電位 30 V までにはほぼ一定である) が流れたときの電位  $E_{i=2.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2}$  を読みとってバリヤー層の厚さ  $\delta_b$  を次式により求めた

$$\delta_b = E_{i=2.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2} \times 14 \quad (\text{\AA}) \quad (20)$$



例えば、0.16 M-しゅう酸溶液 ( $pH=1.7$ ) 中で、 $E_a=19V$ 、 $t_a=60sec$ 、 $T=40^{\circ}C$  の条件下で化成した皮膜のバリアー層の厚さ  $\delta_b$  は、

$$\delta_b = 15.3 \times 14 = 214 \quad \text{\AA} \quad (21)$$

$$\delta_b/E_a = 214/19 = 11.3 \quad \text{\AA}/V \quad (22)$$

この図25の電流-電位曲線は、掃引速度 (Sweep Rate) が、 $0.2 V/min \sim 1.8 V/min$  の範囲では、掃引速度に依在しなかった。

図26に0.16 M-しゅう酸溶液中、種々のアノード電位を与えて化成した皮膜のバリアー層の厚さのアノード酸化時間に対する変化を示した。このハンター法の測定結果によれば皮膜は1秒以内でほぼ完成し、除々にその厚さを増すが、c領域に入ると減少し始め、d領域になるとその値は一定となる。またこの挙動は、化成電位が高いほど顕著である。前項で述べた溶出Alイオン量から求めたバリアー層の厚さはb領域の終点であるから、ハンター法によって求められた値の極大値に対応する。表6にそれらの値を示した。

Table 6. Thickness of barrier layer determined by 'Hunter' method

| Potential | $E_{max.}$ | $\delta_{max.}$ | $\delta_{max.}/E_a$ | $E_{const.}$ | $\delta_{const.}$ | $\delta_{const.}/E_a$ |
|-----------|------------|-----------------|---------------------|--------------|-------------------|-----------------------|
| 30        | 26.0V      | 364\AA          | 12.1\AA/V           | 23.8V        | 333\AA            | 11.1\AA/V             |
| 29        | 24.5       | 343             | 11.8                | 22.9         | 321               | 11.1                  |
| 19        | 15.7       | 220             | 11.6                | 15.3         | 214               | 11.3                  |
| 9         | 6.8        | 95              | 10.6                | 6.4          | 90                | 10.0                  |

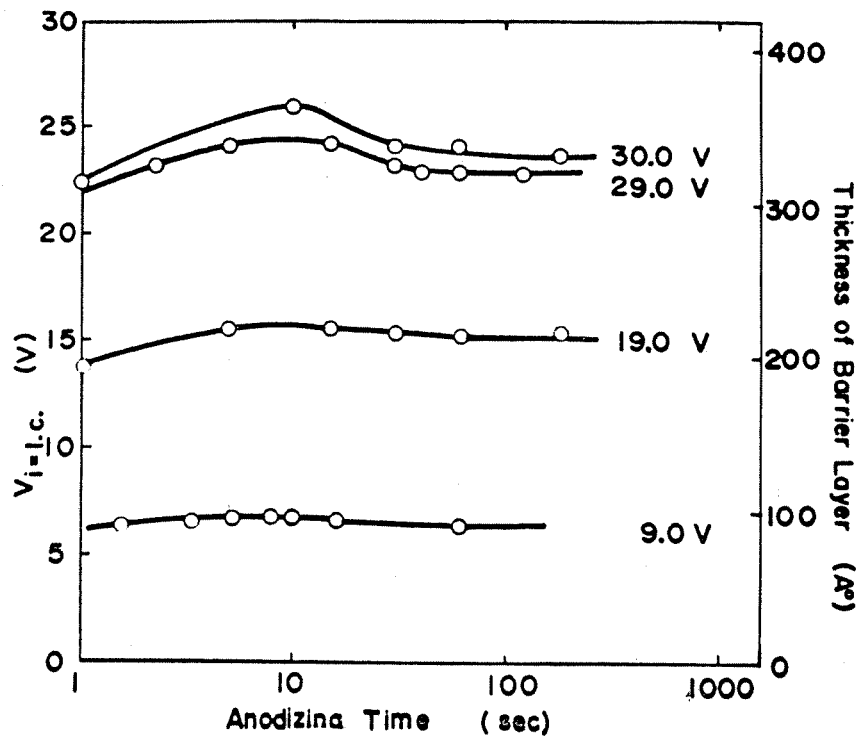


Fig. 26 Change of barrier layer thickness determined by Hunter method with anodizing time.

Anodizing; 0.16M- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 40°C.

また、ハンター法ではバリアー層の厚さは最大値をへたのち、減少して一定になるので、その一定になったときの値もあわせて示してある。表6からわかるように  $\delta_{\max}/E_a$  の値は、化成電位が高いほど大きく、また  $\delta_{\text{const}}/E_a$  は9Vの場合をのぞいてほぼ等しい値を示めす。

図27は、しゅう酸溶液 ( $\text{pH}=1.7$ )、およびしゅう酸アンモニウム溶液 ( $\text{pH}=6.4$ ) 中で、化成電位30.0Vを与えたさいのバリアー層の厚さの時間的变化を示している。溶液が中性になっても、この変化は、電流-時間曲線(図13)に対応しており、a、b領域では除々にその厚さは増加するが、c領域には

いると逆に減少して、 $d$ 領域では一定となる。

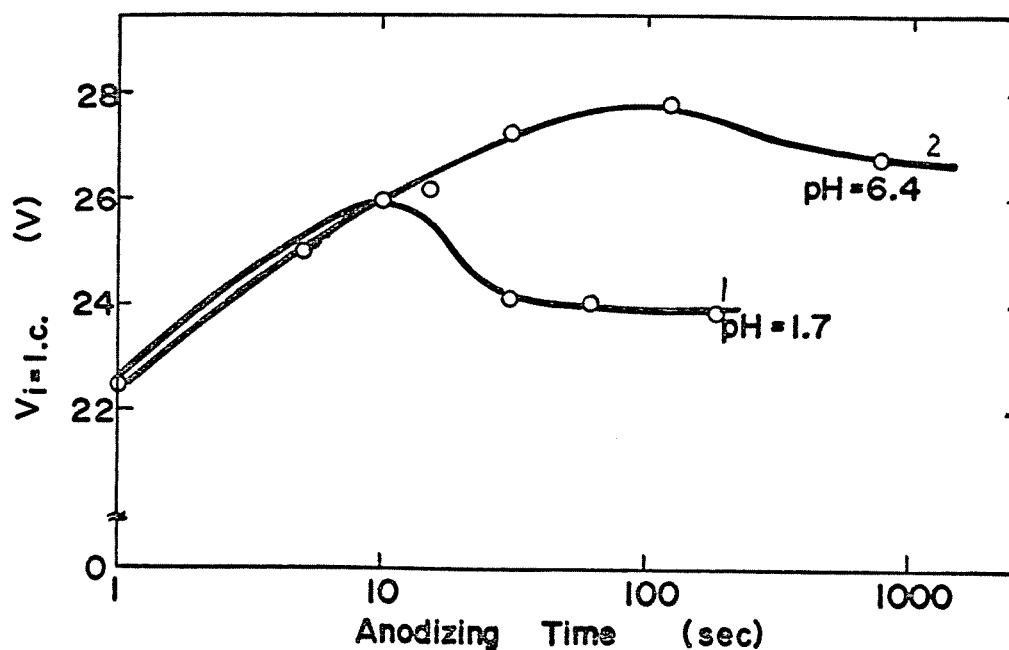


Fig. 27 Change of barrier layer thickness determined by Hunter method with anodizing time.  $E_a = 30.0$  V(vs. SCE)

1.  $0.16\text{M-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  solution
2.  $0.16\text{M-(NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  solution

表7に図27より得られた  $\delta_{\max}$ 、 $\delta_{\text{const}}$  の値を示した。

Table 7. Thickness of barrier layer determined by Hunter method

$$E_a = 30.0 \text{ V}$$

| Electrolyte            | $E_{\max.}$ | max. | $\max/E_a$ | $E_{\text{const.}}$ | const. | $\text{const}/E_a$ |
|------------------------|-------------|------|------------|---------------------|--------|--------------------|
| 0.16M-Oxalic acid      | 26.0V       | 364A | 12.1A/V    | 23.8V               | 333A   | 11.1A/V            |
| 0.16M-Ammonium oxalate | 27.8        | 389  | 13.0       | 26.8                | 375    | 12.5               |

表7からわかるように  $\delta/E_a$  の値は、溶液が中性になると、増加することがわかる。

### 3.3-5. 皮膜インピーダンスの時間変化

図28にバリヤー型皮膜と、多孔質皮膜の一般等価回路を示した。

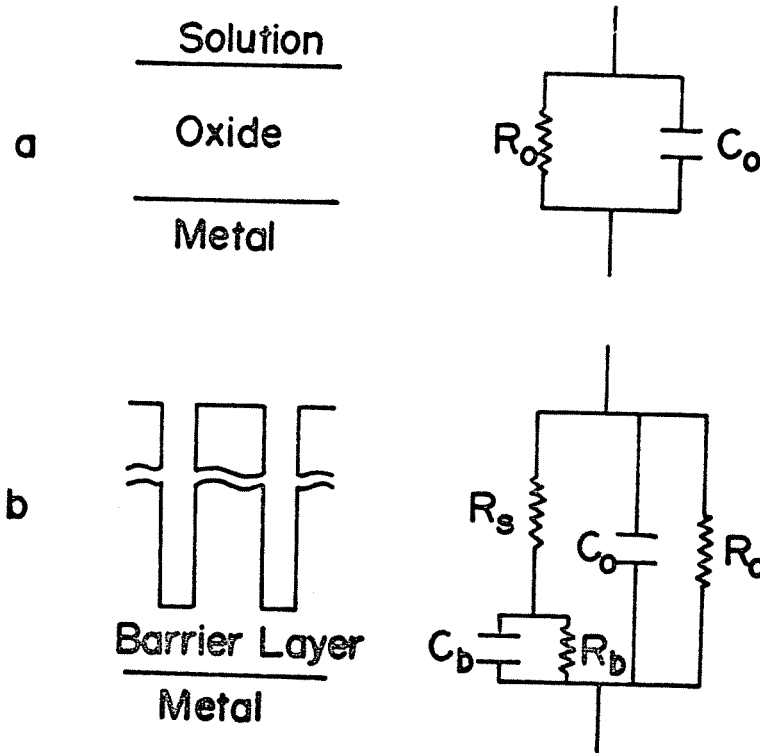


Fig. 28 Equivalent circuit for anodic oxide film.

測定には並列回路を用いているために、電解初期  $a, b$  領域には皮膜はバリヤー型皮膜と考えるとよいので、実測の  $R, C$  値は、そのまま、皮膜の抵抗成分  $R_o$ 、容量成分  $C_o$  と考えてよい。また、厚い多孔質皮膜については、 $C_b \gg C_o$ 、 $R_s \ll R_b$ 、 $R_o \gg R_b$  と考えられるので、実測の  $R, C$  値は、バリヤー層の抵抗成分  $R_b$ 、容量成分  $C_b$  と考えてよい。しかし、 $C$  領域では、 $C_o$ 、 $R_o$  を無視できず、またこれらの面積が時間的に変化するのので、その解析は複雑である。

図29は、しゅう酸溶液中で化成電位  $10V$  および  $30V$  を与えて皮膜化成したさいの皮膜の容量成分の時間的变化を示して

いる。a. b領域では、電気容量Cは除々に減少していくが、c領域になると、急激に減少し、その後d領域では再び増加してほぼ一定値となる。

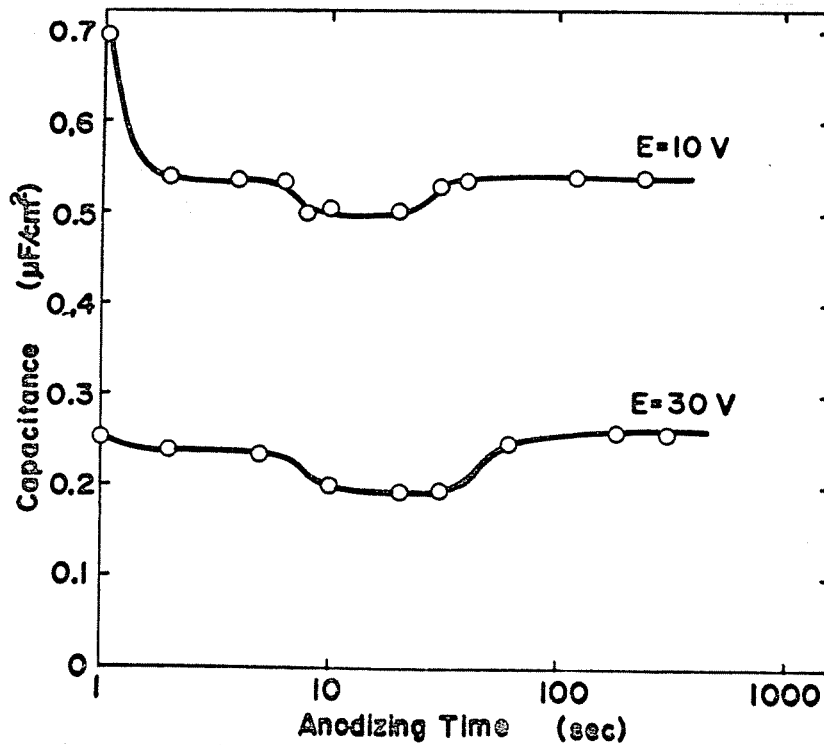


Fig. 29 Change of the capacitance of film with anodizing time.

0.16M- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  solution, 40°C

図30は、しゅう酸 ( $\text{pH}=1.7$ )、しゅう酸—しゅう酸アンモニウム ( $\text{pH}=2.6$ )、およびしゅう酸アンモニウム ( $\text{pH}=6.4$ ) の各溶液中で化成電位 30 V を与えてアノード酸化したさいの皮膜の容量成分の時間的变化を示している。溶液が中性になってもこの変化は電流時間曲線 (図13) に対応しており、a. b領域では除々に減少していき、c領域になると、急激に減少するが、d領域では、再び増加して一定となる。

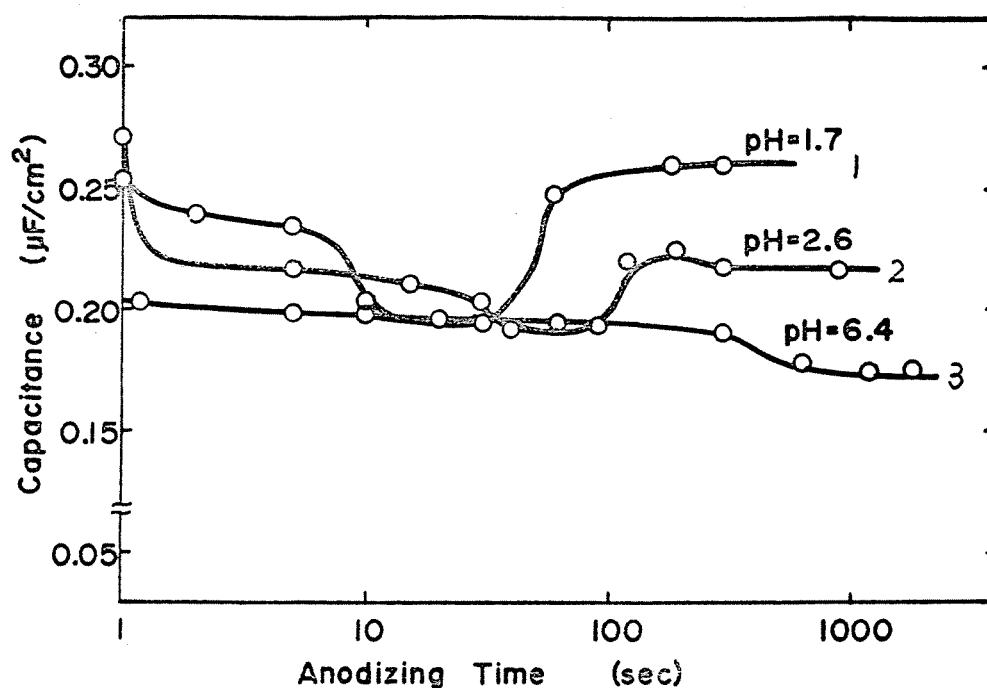


Fig. 30 Change of the capacitance of film with anodizing time.

$$E_a = 30.0 \text{ V (vs. SCE)}$$

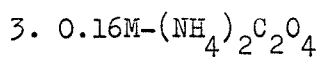
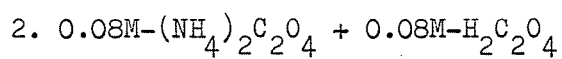
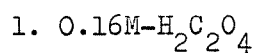


Table 8. Thickness of barrier layer determined by 'Capacitance'

| Electrolyte                                | $E_a$ | Capacitance            | $\delta$ | $\delta/E_a$ |
|--------------------------------------------|-------|------------------------|----------|--------------|
| 0.16M-Oxalic acid                          | 30 V  | 0.23 F/cm <sup>2</sup> | 385Å     | 12.8Å/V      |
|                                            | 10    | 0.54                   | 164      | 16.4         |
| 0.08M-Ammonium oxalate + 0.08M-Oxalic acid | 30    | 0.21                   | 421      | 14.0         |
| 0.16M-Ammonium oxalate                     | 30    | 0.19                   | 466      | 15.5         |

b領域の終点においては皮膜はバリヤー型皮膜と考えてよいので、皮膜の誘電率( $\epsilon=10$ )を仮定して、皮膜の厚さを次式によって求めた。

$$\delta = \frac{S \cdot \epsilon}{4\pi C} \quad (23)$$

ここで $S$ は表面積、 $\delta$ は皮膜の厚さである。表8より、 $\delta/\epsilon$ の値は、化成電位が低いほど、溶液の $pH$ の値が小さいほど大きいことが判る。

### 3.4 考察

#### 3.4-1. バリヤー層の厚さ

多孔質皮膜のバリヤー層は多孔質の底部に金属と接して存在するため、その厚さの推定はかなり困難である。Kellerら<sup>73</sup>はバリヤー層の厚さが孔壁厚さの $\frac{1}{2}$ にほぼ等しいと考え、直接透過法による電子顕微鏡観察から2%シュウ酸溶液(24℃)で得られた皮膜では、バリヤー層の厚さと電解電圧との間に $9.7 \text{ \AA/v}$ の関係があるとした。またHunterら<sup>74</sup>は、分極測定値から厚さを求める方法(オ2章参照)を提出し、測定の結果、2%シュウ酸溶液(24℃)では $11.8 \text{ \AA/v}$ の値を得た。本研究において、彼等の方法を追試した結果、2%シュウ酸溶液(40℃)では、化成電位20~30Vを与えて得られた皮膜に対しては、約 $11.2 \text{ \AA/v}$ 、10Vでは $10.0 \text{ \AA/v}$ の結果を得た。しかしこのハンター法は、(電氣的)分極値を測定するという点で間接的であり、また、孔の発生に伴なう表面積の変化、および皮膜の性質の変化など全く考慮していない。これに対して $i_a$ - $v$ 曲線の $b$ 領域における皮膜中に蓄積した $Al$ イオン量 $W_a^a$ を測定する本研究の方法は、バリヤー層の厚さ $\delta_b$ に対応する量を直接に求めるものであり、正確で感度もよい。

本研究においては、 $W_a^a$ の測定値から $\delta_b$ を推定するため、 $\rho$ および $k$ の値を厚い多孔質皮膜のそれと同じであると仮定したが、これは、福田および福島の研究結果によれば妥当であろう。彼らはシュウ酸溶液中において定電流法による皮膜化



成を行ない、種々の時点で皮膜中のシュウ酸含量を調べている。その結果によれば $\alpha$ 領域に相当する時間域では時間とともに増加するがやがてほぼ一定値に達する。その時点は $\beta$ 領域に相当する。このように $\beta$ 領域におけるバリヤー層の組成は、少なくともシュウ酸イオン含量に関しては $\gamma$ および $\alpha$ 領域における多孔質皮膜層の組成とほとんど同一である。

ハンター法による測定によれば、バリヤー層は $\alpha$ 、 $\beta$ 領域では徐々に増加し、 $\gamma$ 領域に入ると減少していき $\alpha$ 領域ではほぼ一定となる（図26, 27参照）。そしてその傾向は化成電位が高いほど顕著であった。*Hunter*らは、 $\gamma$ 領域にはいればバリヤー層が若干うすくなり、そのために電流が増加すると考えている。しかし、 $\gamma$ 領域では穿孔によってバリヤー層の面積が増加することを考えれば、彼らのいうほどにはうすくならず、本研究において $W_0^a$ から求めた値と大差ないと考えられる。また、ハンター法によれば化成電位1V当りのバリヤー層の厚さは化成電位に依存せず一定であるが、本研究での $W_0^a$ から求めた値および皮膜の電気容量より求めた値は化成電位が高いほどその値は小さい。しかし、定常状態では皮膜の生成速度と溶解速度がバランスしなければならないので、溶解速度が大きければ当然皮膜の成長速度を大きくするようにバリヤー層内の電場は高くならなければならない。すなわち、化成電位が高いほど $\delta/E_0$ の値は減少しなければならない。本研究で求めた値は妥当と考えられる。

### 3.4-2. 皮膜の溶解と孔の発生機構

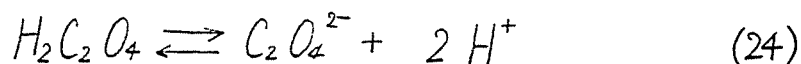
本章では、酸の溶液（主にしゅう酸-しゅう酸塩溶液）中でAlをアノード酸化したさいに、電解初期に生成したバリアー型皮膜に孔が発生し、成長して規則的な六角セル構造をもつ多孔質皮膜が完成する過程、すなわちアノード酸化初期における皮膜の成長挙動を電子顕微鏡観察、皮膜の溶解量の測定、皮膜インピーダンスの測定などにより調べてきた。

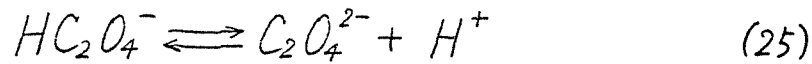
次に多孔質皮膜の成長の機構について検討を加える。

#### a). 電解開始直後（ $\alpha$ 領域）における成長機構

電解開始の瞬間、すなわち $\alpha$ 領域のごく初期では、いずれの溶液の場合にも皮膜はほぼ平坦ないわゆるバリアー型皮膜が生成する。しかしバリアー型皮膜が生成するホウ酸-ホウ砂溶液では皮膜の溶解が全く起きないが、しゅう酸-しゅう酸塩溶液では溶解速度は非常に速く、しかも溶液のpHには依存しない。

上述の実験事実は次のように説明される。すなわち、しゅう酸-しゅう酸塩溶液では電解開始直後では、皮膜はきわめてうすいために、皮膜および皮膜-溶液界面には大きなアノード電場がかかる。したがって、プロトンは皮膜-溶液界面から排除され皮膜表面はその意味でいわばアルカリ性雰囲気となるので、皮膜-溶液界面では、 $H_2C_2O_4$ ,  $HC_2O_4^-$  が  $C_2O_4^{2-}$  へと解離し、皮膜表面の  $Al^{3+}$  に多数個配位する。





その結果、皮膜は溶液本体の pH に依存することなくアニオン錯体  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_n]^{3-2n}$  ( $n > 2$ ) として容易に溶解する。溶解がきわめてはやいために皮膜中には  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  イオンは残存しにくく、皮膜の組成は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に近いものとなるが、皮膜表面には高電場のためおよび格子点の  $\text{Al}^{3+}$  イオンの溶出のためにカチオン格子欠陥が存在するであろう (図 31)。

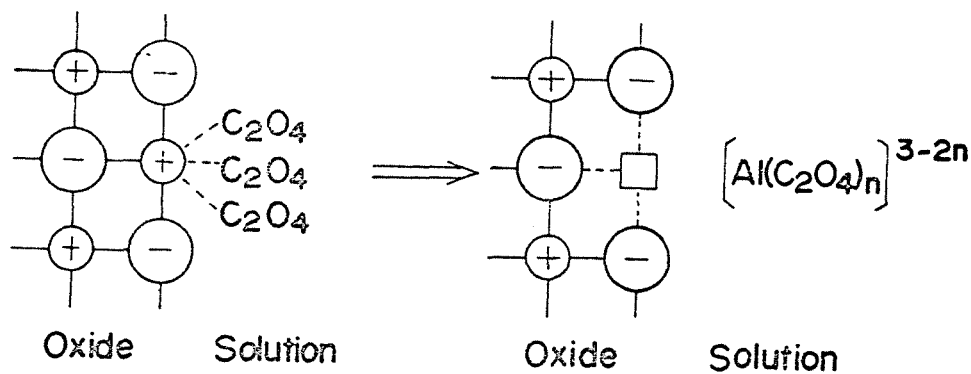


Fig. 31 Schematic explanation for the dissolution of oxide film immediately after the start of anodizing.

しゅう酸-しゅう酸塩溶液の場合に対して、ホウ酸-ホウ砂溶液では電場開始直後の溶解が全く起きないのは、この種の溶液中で生成した皮膜中に含まれるアニオン量が少ないことを考えれば、ホウ酸イオンの皮膜に対する吸着力(配位力)が弱いためと考えることができる。

一般に多孔質皮膜が生成するのは、硫酸、シュウ酸、クロム酸、リン酸などの多塩基酸の溶液とされているが、この理由は電解質アニオンの皮膜への吸着力によると考えられる。すなわち、高電場の下では、 $SO_4^{2-}$ 、 $C_2O_4^{2-}$ 、 $PO_4^{3-}$ のような2価・3価のアニオンは、 $HSO_4^-$ 、 $HC_2O_4^-$ 、 $H_2PO_4^-$ のような1価のアニオンより、数段吸着しやすく、その結果皮膜はアニオン錯体として容易にとけ出し多孔質皮膜へと変化していくのである。吸着の程度すなわち皮膜の溶解速度は、アニオンと $Al^{3+}$ イオンとの配位力と、高電場下のアニオン量によって決定される。

表9は皮膜化成に使用される種々の酸の解離定数<sup>130)</sup>を示している。

Table 9. Dissociation constant of several acid

|             | $pK_1$ | $pK_2$ | $pK_3$ |
|-------------|--------|--------|--------|
| $H_2SO_4$   | -3     | 1.8    |        |
| $H_2C_2O_4$ | 1.1    | 4.0    |        |
| $H_2CrO_4$  | 0.7    | 6.2    |        |
| $H_3PO_4$   | 2.0    | 6.9    | 11.7   |
| $H_3BO_4$   | 9.1    |        |        |
| $C_4H_4O_6$ | 2.9    | 4.1    |        |

表9から判るように、皮膜-溶液界面に、同一のアノード電場がかかったさい、吸収するアニオン種(プロトンすべて解離したアニオン)の量は、 $SO_4^{2-} \gg C_2O_4^{2-}$ 、 $(COHCOO)_2^{2-} > CrO_4^{2-} > PO_4^{3-}$ 、 $BO_4^{3-}$ となる。またこれらのアニオン種と $Al^{3+}$ イオンとのアニオン錯体の生成定数は明らかでないが、シュウ酸イオン、リン酸イオン、酒石酸イオン、クロム酸イオン

は、 $Al^{3+}$ イオンと溶液中で安定な錯体を生成する<sup>116)</sup>ことから、これらのイオン種は高電場のもとでかなり強く皮膜表面に吸着し、 $Al^{3+}$ イオンの溶出を促してカチオンの格子欠陥を生じせしめると考えられる。硫酸イオンは、吸着力は小さくても、きわめてその量が多いために、やはり同じように皮膜の溶解を促すが、ホウ酸溶液では、 $BO_4^{3-}$ の量が少なく、吸着力が弱いために、皮膜の溶解が起きないのである。

Hoar<sup>88)</sup>は、電解開始直後においては皮膜の溶出は全くなく皮膜の成長挙動は、バリヤー型皮膜が生成する場合にも多孔質皮膜が生成するさいにも、完全に等しいと考えているが、多孔質皮膜が生成するさいには、皮膜の激しい溶解が起こり、ホウ酸-ホウ砂溶液のような場合には、皮膜の溶解は起こらないことが本研究において明らかにされており、彼等の考え方は誤まっていることになる。またこの時期には、大きな電流が流れているが(本研究では  $100\text{mA}/\text{cm}^2$ )、上述の実験事実から判断すれば、この時期における皮膜の溶解は、ジュール熱の蓄積によるものでなく、電場に加速された溶解であることがわかる。

さて、 $\alpha$ 領域においては電流が急激に減少して皮膜の溶解速度も急激に減少するが、これは時間の進行とともに皮膜が厚くなり皮膜-溶液界面の電場が減少するためである。その結果、 $C_2O_4^{2-}$ イオンの吸着力が減少して $Al^{3+}$ イオンのアニオン錯体としての溶出は起こりにくくなり、 $C_2O_4^{2-}$ イオンは、むしろ  $[Al_2O_{3-x}(C_2O_4)_x]^\circ$  ( $3-x \gg x$ ) のように皮膜中に配位子とし

て侵入し、その構成にあずかると考えられる。

福田<sup>131</sup>の最近の研究によれば、しゅう酸溶液中で皮膜を化成したさい、電解開始直後の皮膜中には、しゅう酸イオンは含まれていないが、その後徐々にしゅう酸イオンの含量は増加するという。この実験事実、上述の成長機構を支持するものである。

以上のようにこの時期には、アニオンが皮膜中へ侵入すること、皮膜が厚くなるために、下地金属の束縛をはなれ皮膜の結晶格子に乱れを生じるために、皮膜表面はゆるやかな凹凸を示めすようになる。

さてb領域では皮膜-溶液界面の電場がある程度充分に小さくなるため溶液中のプロトンが皮膜中のカチオン格子欠陥に入りこむようになる。これはプロトンと格子欠陥との反応の化学親和力が、電場にうち勝つためである。このようにして皮膜表面の組成は、たとえば  $[Al_{2-x}H_xO_{3-y}(C_2O_4)_y]^{(2x \ll 3-y)}$  となり皮膜はふたたび溶解しやすいものになり溶解速度および電流の低下が弱まるのである。このプロトンの皮膜表面への侵入は、当然皮膜表面のカチオン格子欠陥の数と、溶液中のプロトンの数に依存するので、溶液のpHが低いほど、侵入の程度は大きく、溶解速度も大きいことになる。このようにして、皮膜は、初期の均一溶解から局部的な溶解へと変化し、そのため皮膜表面は“ひげ状”となる。

このような皮膜表面におけるカチオン格子欠陥の存在は、鉄の皮膜については、Nagayama Cohen<sup>132</sup>により確かめら

れまた格子欠陥へのプロトンの侵入は Bloom<sup>133</sup>、Kruger<sup>134</sup>らによって論議されている。Alのアルド酸化皮膜のカチオン格子欠陥の存在は Pryer<sup>135</sup>による指摘があり、プロトンの侵入については Hoar、Yakalom<sup>88</sup>および Murphy、Michelson<sup>87</sup>が考慮している。また Woodら<sup>85</sup>は、最近、リン酸溶液中での多孔質皮膜の成長機構に詳細な検討を加えているが、彼等によれば、皮膜の溶解は電解初期から存在し、それは電場に加速されたものであると推定しているが、電解質アニオンの役割については全く考慮していない。

b). 孔の発生および成長期(c領域)における機構.

c領域では、プロトンの侵入の程度はさらに大となり皮膜表面の組成は  $[Al_{2-x}H_{6x}O_{3-y}(C_2O_4)_y]^0$  ( $6x < 3-y$ ) となって皮膜の溶解性がさらに増すので、これが電流の上昇の原因であるという考えもあろう。しかし、溶解速度および電流の上昇はむしろ孔の発生によるバリヤー層の幾何学的面積が増大するためであると考えられる。つまり、cおよびd領域におけるバリヤー層の表面組成はb領域のそれと大差ないと考えている。さて、上述のようなプロトンの侵入による皮膜の局所的な溶解によって、皮膜には無数の微視孔が発生し、それらの一部が大きな孔へと成長していき最終的には規則的な六角セル構造が完成するが、つぎにどのようにして、これらのセル構造が完成するかを検討しよう。

まず、ある一個の微視孔が徐々にその半径を増し、孔の断面がナシ形 (pear drop) に成長していく過程 (写真1-4、

写真 2-4) について考えよう。

図 32 はその過程を模式的に示したもので、矢印は電流の方向を表わしている。

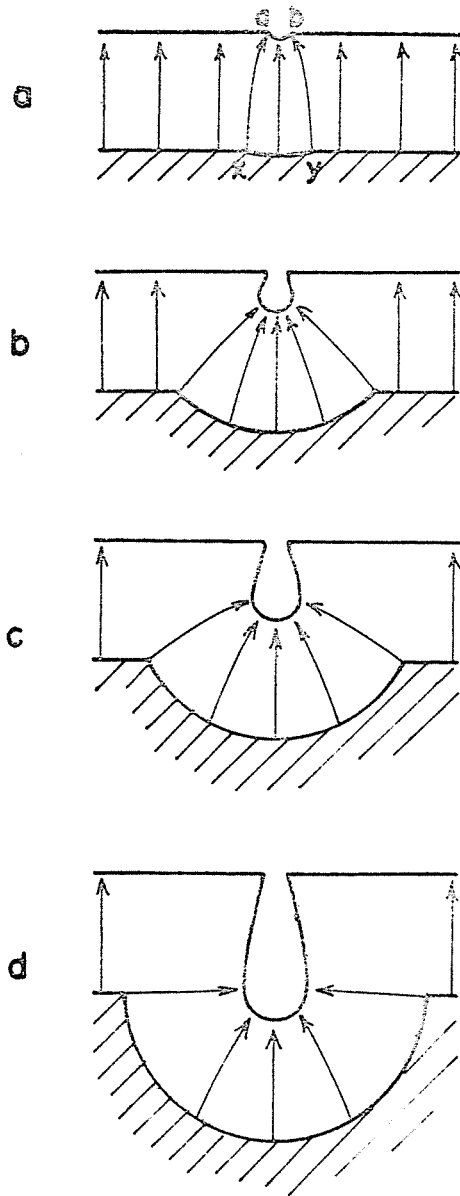


Fig. 32 Schematic explanation  
for the growth of a single  
pore.

バリヤー酸化物の一点で局所的な溶解が起きると、それに応じて皮膜生成が起こり、皮膜—金属界面は、金属に対して凸となる(図 32-a)。簡単化のために、孔底の曲面と、皮膜—金属界面のそれとはつねに同心円をなし、孔底のバリヤー



層には一定の電場がかかっていると考え。すなわちバリアー層の厚さは一定に保たれ、常に動的平衡(*dynamic equilibrium*)にあると考えるのである。しかし微視孔の底(*ab*面)には、皮膜-金属界面(*XY*面)から電流が集中するので、*ab*面では、このバリアー層にかかっている平均電場より高く、溶解により孔の拡大が起きるが、その拡大は均一ではない。すなわち *ab*面でもっとも強い電場がかかっている場所は孔の真底部であり、側面は比較的電場は弱いと考えられる。そのため、孔の真底部では側面より皮膜の溶解が激しく起こるので、孔の拡大は金属に向ってより速く進行し、曲率中心は金属側へ移動する(図32-b)。このように孔はその径を増加しつつ成長していく(図32-c)が、底面の曲率の中心 *O* が孔が生じる以前の皮膜-金属界面の位置まで移動すると孔の径の増加は停止する(図32-d)。すなわち、曲率中心 *O* が最初に存在した皮膜-金属界面に達したさいの孔径は、多孔質皮膜構造が完成したさいの孔径とほぼ等しく(他の孔との相互作用により実際には少し小さい)、その大きさは、バリアー層の厚さ、または化成電位および孔径の拡大速度に対する穿孔速度の比が小さい程大きいことになる。*Keller* ら<sup>93)</sup>は、孔の径は、化成電位に依存しないとしたが、最近の *Wood, O'Sullivan*<sup>95)</sup> 江口<sup>96)</sup>の電子顕微鏡観察により、孔径は、化成電位が高いほど大きいことが報告されている。また本研究においても、しょう酸-しょう酸塩溶液で生成した皮膜において、溶液が中性なほど、孔の大きいことが観察された。

さて、次に微視孔の一部のみが大きな孔へと成長していく過程について考えてみよう。図33はその過程を模式的に示したものである。まず、微視孔は、無秩序に発生するが、皮膜—金属界面もそれに対応して金属側へ凸となる。すなわち、それぞれの微視孔に対応したバリアー層が生じるが、このバリアー層の占める面積は、小孔が密に存在する場所では小さく、周りに他の孔が存在しない場所では大きい(図33-a)。最初に発生する微視孔がほぼ類似の大きさを持っているとすれば、バリアー層の占める面積が大きいものほど、その孔底での電場はより大きく、孔の穿孔および拡大速度は速いと考えられる。その結果、それらの孔のバリアー層は増大するため周りの微視孔(図33-b)の成長は徐々に遅くなり、ついには停止する。このようにして、微視孔の一部のみが大きな孔へと成長していき、孔の径も増加していくが、孔の径の増大は、上述の理由によって停止するので、最終的には、規則的な垂直孔を持った多孔質の皮膜構造が完成することになる。このように微視孔から孔の成長が始まるので、細孔の入口は当然‘くびれ’ていることになる。このくびれは本研究(写真1-5, 写真2-5)においても観察された。また図33-cのような孔の再配列については、最近J. Zahari and M. Metzger<sup>132</sup>らによっても指摘されている。

### C). 定常期( $d$ 領域)における皮膜成長機構

$d$ 領域では、孔の径を変化せずに、穿孔によって孔壁層が定常的な速度で成長していくが、バリアー層は、常に動的平

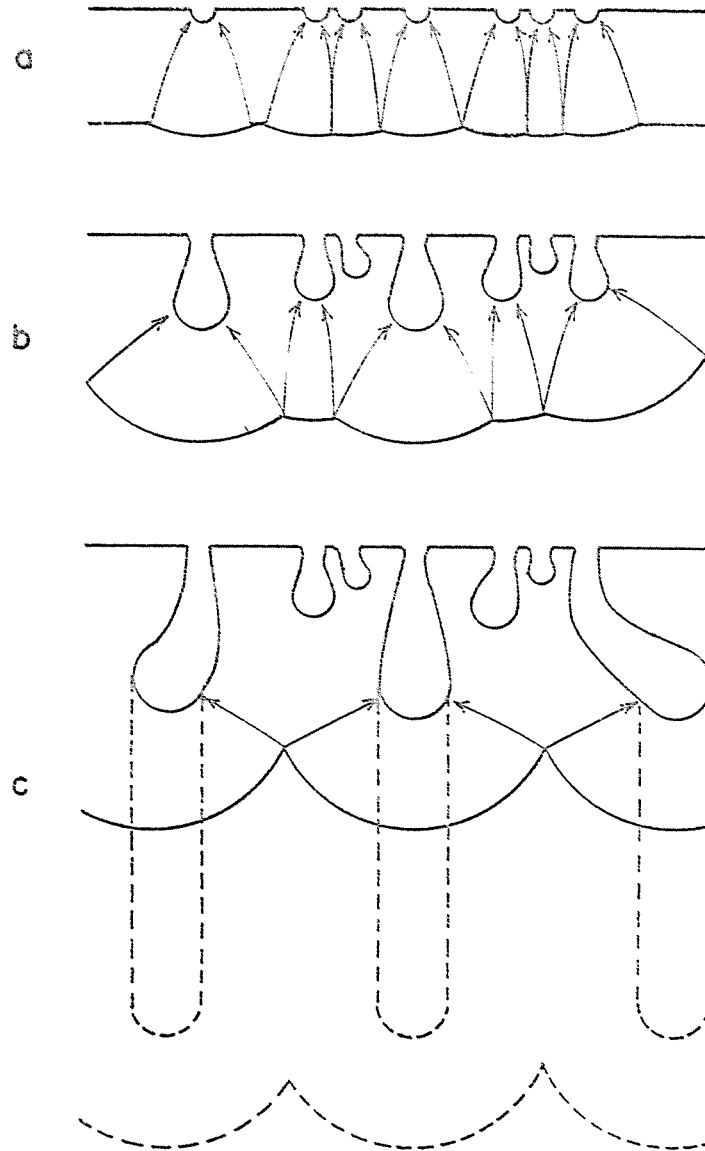


Fig. 33 Schematic explanation for the process of the arrangement of pores.

平衡状態にある。すなわち、孔底において皮膜の生成と同時に溶解が起こりその厚さは一定に保たれながら金属側へ移動していく。そしてバリアー層中を、溶液側から  $\text{OH}^-$ 、 $\text{O}^{2-}$  電解質アニオン、また金属側から  $\text{Al}^{3+}$  イオンが移動しているが、孔壁層はバリアー層が電場を離れて溶けのこったものである。バリアー層の化学組成がそのまま凍結されていると考えることが出来る（図34）。

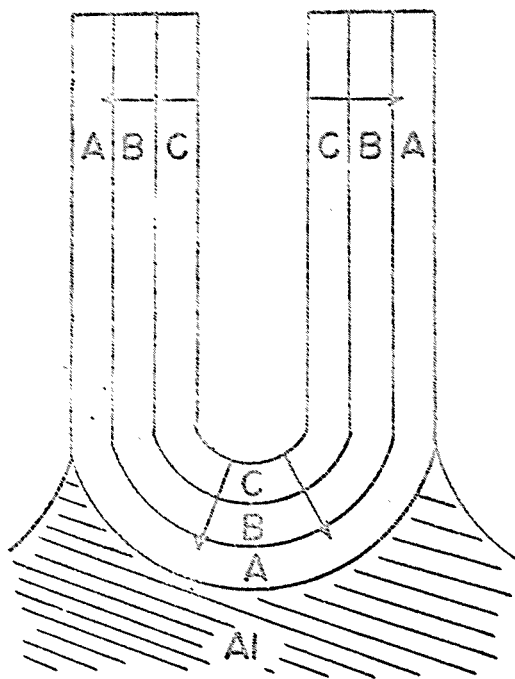


Fig. 34 Schematic explanation for the structure of porous anodic oxide film.

- A.  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- B.  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x(\text{C}_2\text{O}_4)_x$
- C.  $\text{Al}_{2-x}\text{H}_3x\text{O}_3 \cdot y(\text{C}_2\text{O}_4)_y$

上述の考察から定常期（ $\alpha$ 領域）において、バリアー層の化学組成は、三つの部分から成り立っていることが推察される。すなわち、下地金属に近い部分ではプロトンも、電解質アニオンも含まず、その組成は  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、中間部では、電解質  $\gamma$

ニオンは含むがプロトンは極めて少なく、その組成は、

$Al_2O_{3-x}L_x$ 、また、溶液側では、電解質アニオン、およびプロトンを含み、表面には、多数のカチオン格子欠陥が存在すると考えられる(図34)。

## 第 四 章

### 多孔質酸化皮膜中のアニオン分布

#### 4.1. 緒言

前章において、微視孔の発生に始まって多孔質の皮膜構造が完成するまでのアノード酸化初期の皮膜成長の機構について論じたが、その結果によれば、多孔質皮膜には、溶液からの電解質アニオンおよびプロトンがかなりの程度含まれており、その分布を決して均一でない事が予想される。事実、電解質アニオンおよびプロトンの皮膜中への混入については数多く報告されているが、しかしこれらがどのようにして皮膜中へ入っているのかは明らかにされていない。多くの研究者は皮膜内を移動するのは $Al^{3+}$ イオンおよび $O^{2-}$ イオンまたは $OH^{-}$ イオンであり、イオン半径の大きな電解質アニオンは移動できず、アニオンが混入するのはバリアー層表面に吸着したものが皮膜中にとりこまれると考えている。またプロトンは、同様に $H_2O$ としてとりこまれ、本質的には皮膜の成長機構に関与しないとしている。しかしこれらのアニオンおよびプロトンは単なる皮膜の水洗または乾燥では除去しえないので、化学結合により直接皮膜の構成にあずかっていると考えられる。また前章の推論によれば溶液中の電解質アニオンおよびプロトンはきわめて重要な役割を果たしていると結論されたが、これらのアニオンおよびプロトンが皮膜中にどのように分布して

いるかは明らかでない。XMAによる判定によれば、かなり厚い多孔質皮膜では、厚さ方向に関してアニオンの分布はほぼ均一であることが報告されているが、<sup>137</sup>バリヤー層、および孔壁の厚さ方向に関する微視的な分布については明らかでない。第三章で述べたように、バリヤー層、および孔壁の厚さ方向（孔壁面に垂直な方向）に関して、化学組成からみて、三層構造をとっていることが予想される。本章においては、上記の点を明らかにするために、リン酸溶液中で生成した多孔質皮膜を対象として、皮膜中に含まれるリン酸イオンの微視的な分布を調べ、その結果にとづきアニオンおよびプロトンの皮膜中への混入の機構について論じよう。皮膜中のアニオン、プロトンの微視的な分布を調べるための基本的手段として、本研究では多孔質皮膜の化学（自然）溶解を利用した。多孔質皮膜の化学溶解の特性については、第二章において詳しく述べたが、その要点を簡単に述べると次のようである。Alにある一定のアノード分極値 $\Delta E$ をあたえて皮膜を化成したのち、Al試料を適当な酸の溶液中に浸漬して放置すると、皮膜は化学溶解により除々に溶解する。そのさい溶解は主として孔の内壁面において進行するので、皮膜の厚さはほとんど薄くならないが、孔が拡大して、孔同志が互いに接するようになるると溶解は完了する。この皮膜の自然溶解のさいに溶液中に溶出するAlイオン量とアニオン量およびプロトン量の時間的变化を調べれば、孔壁の厚さ方向におけるアニオンおよびプロトンの分布を推定することが可能である。

## 4.2 実験方法

### 4.2 - 1 試料

試料板および前処理の方法は 3.2 - 1 と同様である。

### 4.2 - 2 アノード酸化および装置

アノード酸化装置は 3.2 - 2 と同じものを用いた。電解槽は 200 ml の容量のものを用いた。また記録計は日立 QPD および 4 型を用いた。アノード酸化はすべて 4% - リン酸溶液中 ( $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ) で化成電位 100 V, 70 V および 50 V (vs. SCE) を与えて種々の時間 ( $t_a = 10 \sim 80 \text{ min}$ ) 行なった。

### 4.2 - 3 皮膜の自然溶解

皮膜化成試料を蒸留水で十分に洗滌し、直ちに 4N- $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液 ( $50 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ) 中に浸漬して一定攪拌条件下で皮膜を自然溶解した。

### 4.2 - 4 溶出リン酸イオン量の測定

皮膜の自然溶解のときに溶出するリン酸イオン量はモリブデン青法を用いて定量した。すなわち、5 ml の試料溶液 (リン酸イオンを含む 4N- $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液) をとり、これに 9.6 g/l -  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  + 0.2 g/l -  $\text{K}_2\text{SbO} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  の溶液 5 ml, 2% - アスコルビン酸溶液 2 ml を順次加えて蒸留水で全



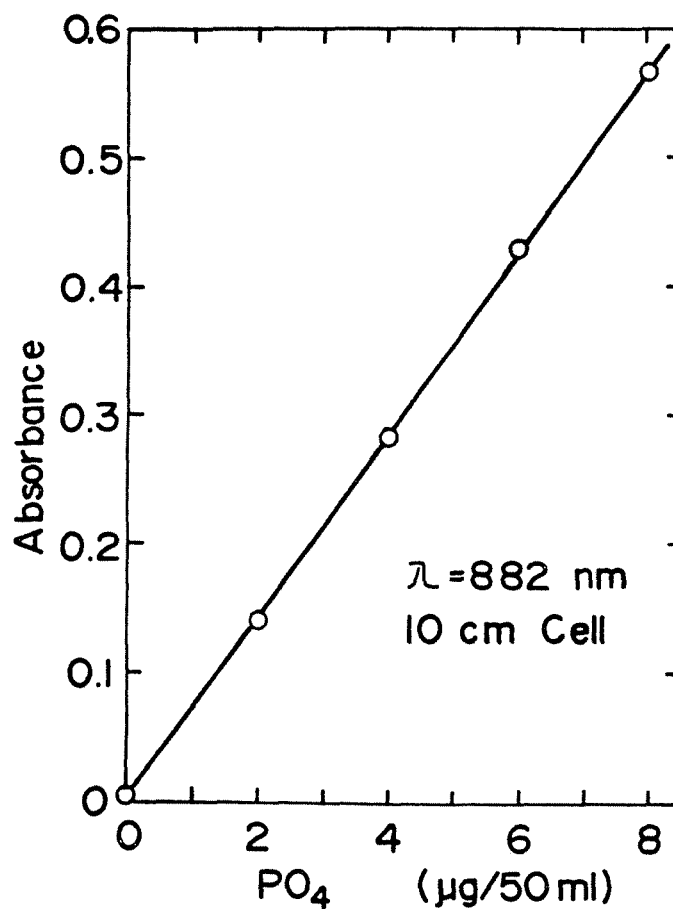


Fig. 35 Calibration curve for  $\text{PO}_4$  ion by molybdenum blue method.

#### Procedure

|                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Sample                                                                         | 5ml |
| ← 9.6 g/l- $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 5   |
| + 0.2 g/l- $\text{KSbOCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$                          |     |
| ← 2%-Ascorbic acid solution                                                    | 2   |
| ↓                                                                              |     |
| Dilution to 50 ml                                                              |     |
| ↓                                                                              |     |
| Spectrophotometry ( $\lambda = 882 \text{ nm}$ )                               |     |

量を50 mlに希釈する。発色したのち10分間放置し、10 cmセルを用いて、波長882 nmで吸光度を測定した。実験に先立って上記に準じた操作により、検量線を作製しておく(図35)。用いた試薬はすべて市販の特級試薬で、吸光度計は日立BPU-2A型である。

#### 4.2-5 トリチウム ( $^3\text{H}$ ) によるトレーサー実験

皮膜中のプロトンの分布を測定するためにトリチウムを用いてトレーサー実験を行なった。

##### a) 溶液の作製

日本放射性同位元素協会から購入した比放射能1%の $^3\text{H}_2\text{O}$ , 0.22 mlを4%- $\text{H}_3\text{PO}_4$ 溶液50 mlに加え、これをアノード酸化溶液とした。アノード酸化溶液のキューリー数は次式によって求められる。

放射性原子壊変理論によれば、放射性原子が $N$ 個あるとすれば、壊変速度は

$$dN/dt = -\lambda N \quad (24)$$

(24)式を積分し、 $t=0$ のとき $N=N_0$ の初期条件をいれて計算すると、

$$N = N_0 \cdot \exp(-\lambda t) \quad (25)$$

$\lambda$ は壊変定数であり、次式で表わされる。

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T} \quad (26)$$

ここで  $T$  は壊変するものの半減期である。 $^3H$  の半減期は  $T \approx 12.5$  年であり、(26) 式より  $\lambda = 1.758 \times 10^{-9} (\text{sec}^{-1})$  と求められる。一方、 $^3H$  を製作した日から実験を行なった期間までにはほぼ 6.0 年経過しているので、実験期間における壊変個数  $N$  は (25) 式より

$$\begin{aligned} N &= 2.105 \times 10^{19} \exp(-1.758 \times 10^{-9} \times 6 \times 365 \times 24 \times 3600) \\ &= 1.509 \times 10^{19} \text{ (個)} \quad (27) \end{aligned}$$

故にアノード酸化溶液のキュリー数は

$$\begin{aligned} (S_0)_{\text{theoretical}} &= (1.509 \times 10^{19} / 2.105 \times 10^{19}) \times 1/50 \\ &= 14.3 \text{ mC/ml} \quad (28) \\ &= 3.17 \times 10^{10} \text{ cpm/ml} \end{aligned}$$

#### 6) 計数効率の測定

アノード酸化溶液の一部をとり、順次希釈して、種々の濃度の標準溶液を作製した。これらの標準溶液 1 ml とシンチレーター溶液 10 ml を測定ビンに採り、激しく攪拌したのち、液体シンチレーション計測器 (Liquid Scintillation Counter,

日本無線株式会社)で測定した。シンチレーター溶液は  $PP$   
 $O$  (2,5-Diphenyloxazole,  $C_{15}H_{11}NO$ ) 4g,  $POPOP$  ((2,2'-  
 $p$ -Phenylenebis [4-methyl-5-phenyloxazole]),  $C_{26}H_{20}N_2O_2$ ) 50  
 mg, ナフタリン 120g をジオキサン (dioxane,  $C_6H_8O_2$ ) 1ℓ  
 に溶解したものをを用いた。<sup>138)</sup> 図36に希釈度とカウント数との関  
 係を示す。図36を用いて補外法によりアノード酸化溶液の  
 カウント数を求めると

$$(S_a)_{\text{experimental}} = 7.94 \times 10^9 \text{ cpm/ml} \quad (29)$$

(28)式, (29)式より計数効率  $\alpha$  は

$$\begin{aligned} \alpha &= (S_a)_{\text{exp}} / (S_a)_{\text{theo}} = 7.94 \times 10^9 / 3.17 \times 10^{10} \\ &= 0.25 \quad (30) \end{aligned}$$

### C) 酸濃度のカウント数に対する影響

検水中に, 多量の酸および塩が存在すると安定な計測が不  
 可能となる。<sup>138)</sup> 本研究では濃厚な硫酸溶液中 ( $4N-H_2SO_4$ )  
 の $\text{H}_2\text{O}_2$ を検出しなければならぬのでカウント数に対する硫酸  
 濃度の影響を調べてみた(図37)。酸濃度が増加するほど  
 カウント数が減少し, 硫酸濃度が数 $N$ になると検水がシンチ  
 レーター溶液に完全にはとけずゲンダク状態となり安定な計  
 測ができなかった。それ故, 皮膜中から酸の溶液中に溶出し  
 た $\text{H}_2\text{O}_2$ を測定するさいには, 試料溶液を蒸留して検水から酸を

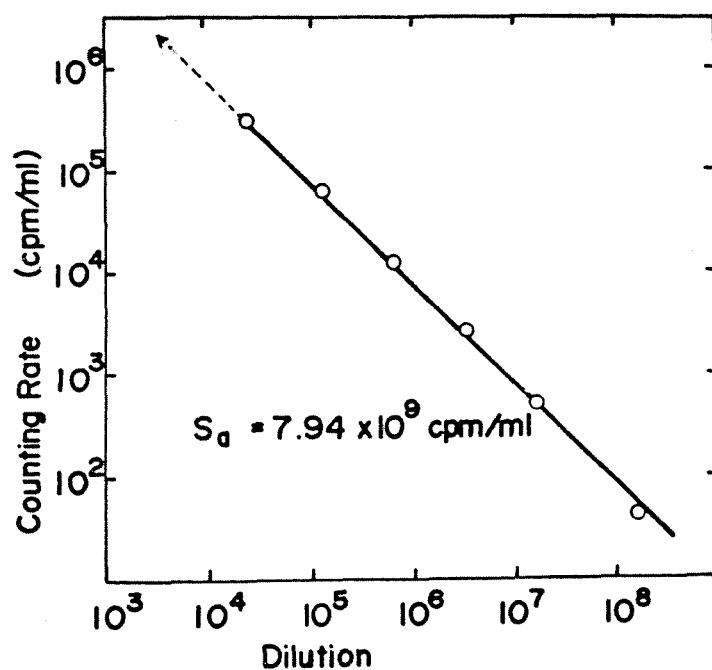


Fig. 36 Relationship between the counting rate of  $^3\text{H}$  and dilution.

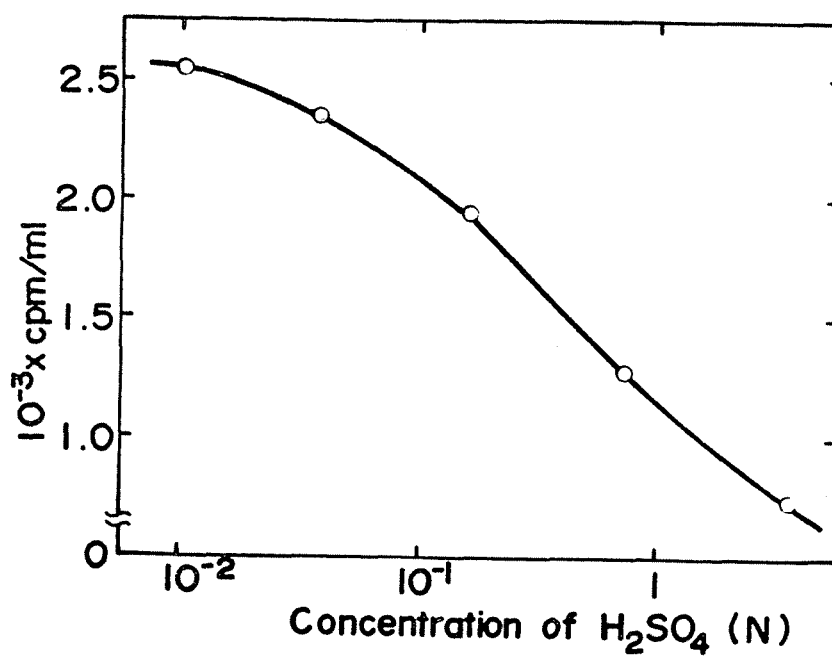


Fig. 37 Effect of concentration of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  on counting rate.

除いて行なった。また蒸留のさいの同位体効果を調べた結果、測定には影響はなかった。

#### d) 皮膜中のプロトンの測定

4% -  $H_2PO_4$  溶液 (25°C) 中で 100 V (vs. SCE) の化成電位を与えて Al をアノード酸化したのち、蒸留水で皮膜化成試料を十分に洗滌する。これを 50 ml の 4N -  $H_2SO_4$  (50°C) 溶液中に浸漬し、皮膜を自然溶解する。種々の溶解時間において溶液を 5 ml 採取し、それを蒸留したのち、留出液 1 ml を液体シンチレーションカウンターで  $^3H$  の量を測定した。皮膜中から溶出した  $H_2O$  量  $x_g$  は次式で与えられる。

$$x = \frac{S_{film}}{S_{an}} \times V \quad (31)$$

ここで、 $S_{an}$  はアノード酸化溶液のカウント数 (cpm/ml),  $S_{film}$  は皮膜をとがした溶液から得られた蒸留水のカウント数 (cpm/ml),  $V$  は試片をとがした溶液の体積 ( $cm^3$ ) である。このようにして求められた溶出トリチウム量と溶出  $Al^{3+}$  イオン量の時間変化を調べることにより、プロトンの孔壁の厚さ方向における分布が求められる。

#### 4.2-6 IPMSによる皮膜構成元素の分析

IPMS (Ion Probe Mass Spectrometry) は Herzog と Viehbock<sup>139)</sup> (1949) によつて始めてその概念が報告されたが、実際に分析機器として使用されるようになったのは 1966 年以

後である。図38にその原理図を示めす。すなわち、試料に数keVに加速されたイオンを照射 (*bombardment*) し、その衝激によつて試料表面から飛び出したイオン (*Sputtered Ion*) および二次イオン (*Secondary Ion*) を、マススペクトルメーターによつて検出するのである。このようにイオンの衝撃によつて試料表面が後退し新しい皮膜表面が現われるので、試料の表面から内部へ向かつての元素の分布、状態についての知見が得られ、薄膜の研究などには有効である。しかし、衝撃によるイオン化効率には衝撃イオンの種類、加速エネルギー、試料およびその表面の性質、などに大きく影響されるので定量化はかなり困難である。

本研究では、リン酸溶液中で化成した皮膜について、表面および裏面 (下地金属との界面) からのスパッタリングを行なった。皮膜表面から行なう場合には、皮膜化成試料を  $0.5 \times 0.5$  cmに切り、それを銀ペーストにより試料台に固定した。また裏面から行なう場合には、皮膜化成試料を飽和  $HgCl_2$  溶液中に浸漬し、下地金属をアマルガム化によつて皮膜剥離した。剥離した皮膜を蒸留水で充分に洗滌したのち裏面が露出するように試料台にのせ、銀ペーストにて固定した。測定は日立IMA-2型を用いて  $5 \times 10^{-2}$  mmHgの条件下で  $Ar^+$  イオンを10KVの加速電圧で照射して行なった。皮膜の電子顕微鏡観察、溶出Alイオンの測定の方法およびESCAによる元素分析の方法については、第二章に詳しく述べてあるのでここでは省略する。

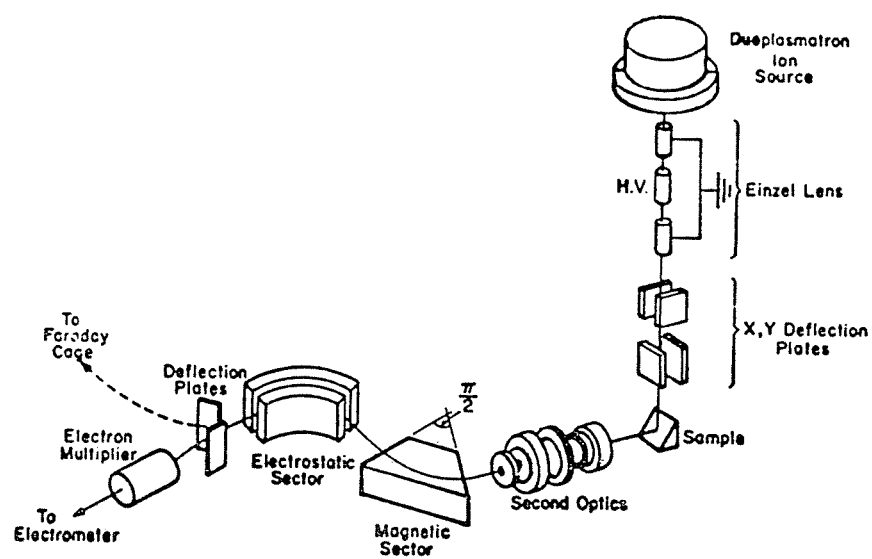


Fig. 38 Schematic diagram of IPMA.



### 4.3. 実験結果

#### 4.3-1 自然溶解に伴う皮膜構造の変化

(電子顕微鏡による観察)

第二章において多孔質皮膜の一般的な溶解特性を詳しく述べたが、リン酸溶液中で生成した皮膜について、この溶解特性が成立するかを電子顕微鏡によって観察した。写真7は4%-リン酸溶液(25℃)中、化成電位100Vを与えて生成した皮膜の縦破断面をレプリカ法によって電子顕微鏡観察したものである。電子顕微鏡観察によって得られた皮膜のセルディメンションを図39に示した。バリアー層の厚さ $\delta_b$ は約1000 Å、孔の直径 $d$ は約900 Å、孔壁の厚さ $\delta_w$ は約900 Åと求められた。表10に種々の化成電位を与えて得られた皮膜の $\delta_b$ 、 $d$ 、 $\delta_w$ の値を示した。孔壁の厚さ $\delta_w$ はバリアー

Table 10. Cell size of the film formed in 4%- $H_3PO_4$  (25°C)

| Anode potential<br>$E_a$ | Thickness of barrier layer<br>$\delta_b$ | Diameter of pore<br>$d$ | Thickness of wall<br>$\delta_w$ |
|--------------------------|------------------------------------------|-------------------------|---------------------------------|
| 100                      | 1000 Å                                   | 900 Å                   | 900 Å                           |
| 70                       | 700                                      | 800                     | 600                             |
| 50                       | 500                                      | 700                     | 400                             |

層の厚さ $\delta_b$ より少々薄いことがわかる。写真8-a~fは4%- $H_3PO_4$ 溶液(25℃)中、100Vの化成電位を与えて生成した皮膜を、4N- $H_2SO_4$ 溶液(50℃)中に浸漬し自然(化学)溶解したさいの孔の拡大の模様を透過法によ

電子顕微鏡観察したものである。孔は時間とともに拡大していき、150分では皮膜の大部分は溶解し去り、孔同志が接していることがわかる。これを皮膜の縦破断面のカーボンレプリカ法によつて電子顕微鏡観察したのが、写真9-a~cである。皮膜面附近において、孔底附近においてと溶解速度は等しく孔は均一に拡大していくことがわかる。また皮膜の溶解が進行して、皮膜の厚さはほとんど変化しない。写真9-cにおいて皮膜が少々薄くなっているのは、破断面をつくるさいの張力によつて表面附近が変形したためである。また写真10-a~cはそれぞれ写真9-a~cのバリアー層附近を拡大したものであるが、バリアー層と孔壁層とはほぼ同じ速度で溶解しうすくなっていくことがわかる。

以上述べたように、リン酸皮膜の溶解挙動は他の多孔質皮膜の溶解挙動と同様の経過をたどり、孔の拡大によつて皮膜溶解が進行することが明らかである。

#### 4.3-2 溶出Alイオン量の時間的变化

図40は、4%-リン酸(25℃)中、100V(vs SCE)の化成電位を与えて生成した皮膜を4N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液(50℃)中で自然溶解させたさいの $\eta_{Al}$ (= $w_d/w_{Al}$ )- $t_d$ 曲線である。 $\eta_{Al}$ - $t_d$ 曲線は第二章で詳しく述べたように、皮膜の厚さ $\delta$ (または化成時間 $t_a$ )によつて変化しない。これは、皮膜の厚さ方向におけるAlイオンの濃度分布が均一であることを意味している。図40において $\eta_{Al}$ は $t_d$ とともに増加し、 $t_d \approx 150$

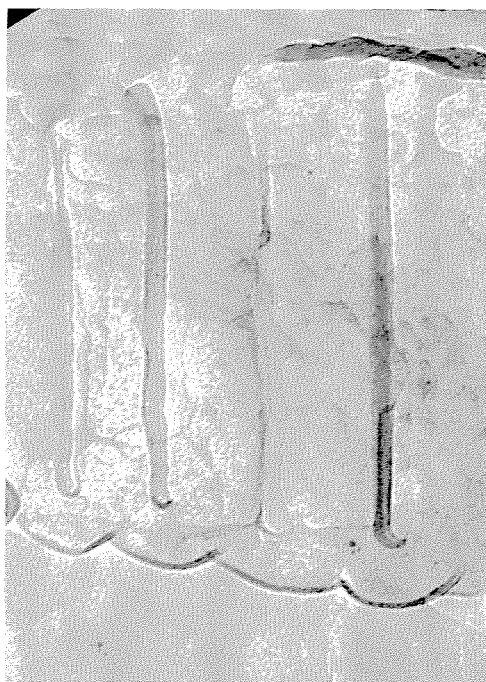


Photo. 6 Electronmicrograph of the cross-section of the film formed in 4%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (25 °C) at 100 V(vs. SCE) obtained by carbon replica method.

Mag. x 100,000

0.2  $\mu$

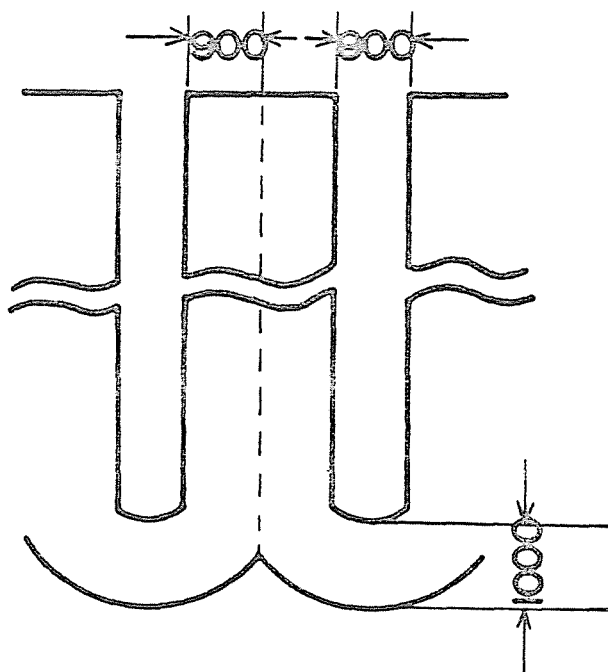


Fig. 39. Cell size of porous anodic oxide film.

4%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 100 V(vs. SCE), 25 °C

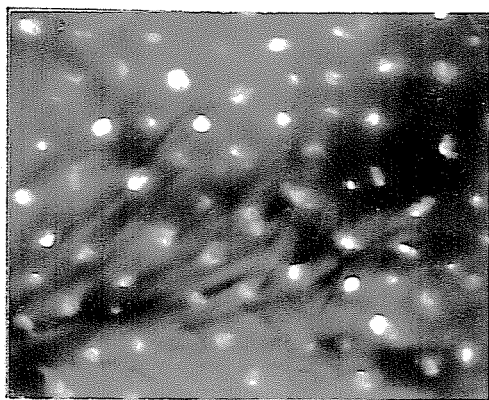
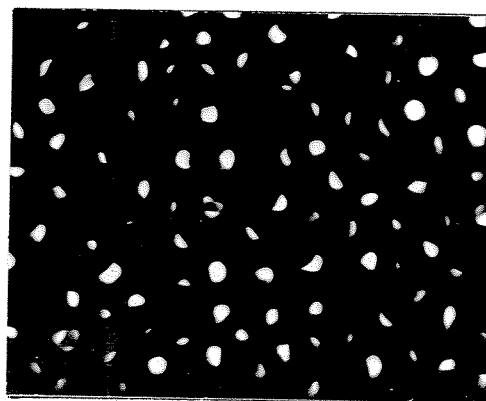
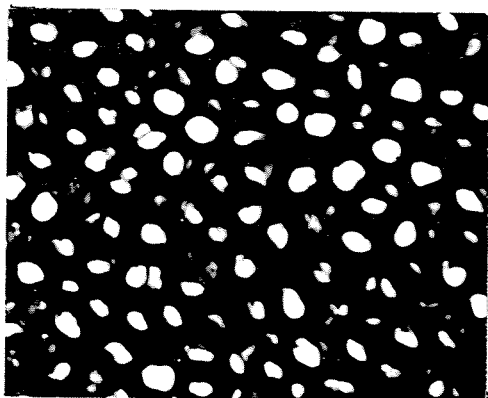
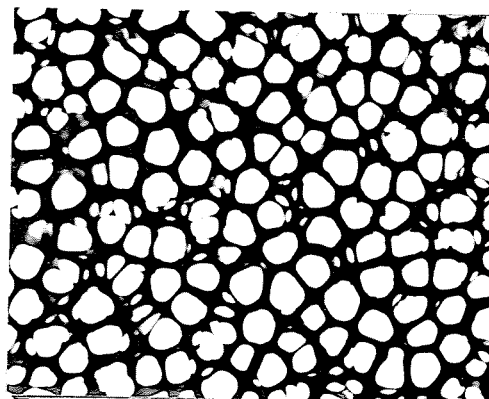
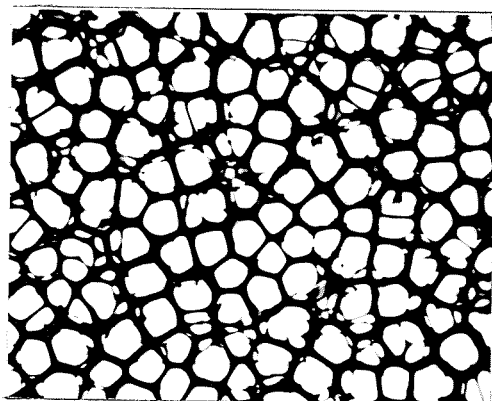
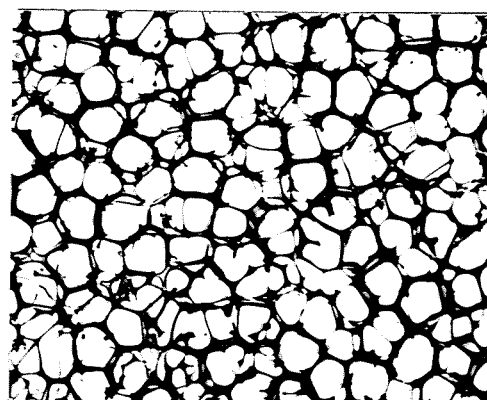
(a)  $t_d = 0$ (b)  $t_d = 30 \text{ min.}$ (c)  $t_d = 60 \text{ min.}$ (d)  $t_d = 90 \text{ min.}$ (e)  $t_d = 120 \text{ min.}$ (f)  $t_d = 150 \text{ min.}$ 

Photo. 8 Transmission electronmicrographs of a thin film formed in 4%- $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $25^\circ\text{C}$  showing the gradual increase of pore-diameter with time of dissolution of oxide in 2M- $\text{H}_2\text{SO}_4$  at  $50^\circ\text{C}$ . 1.0

Mag.  $\times 20,000$

1.0  $\mu$

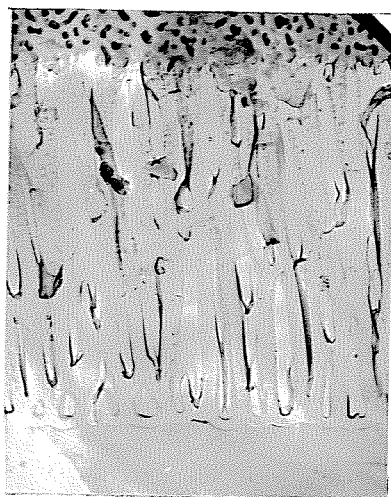
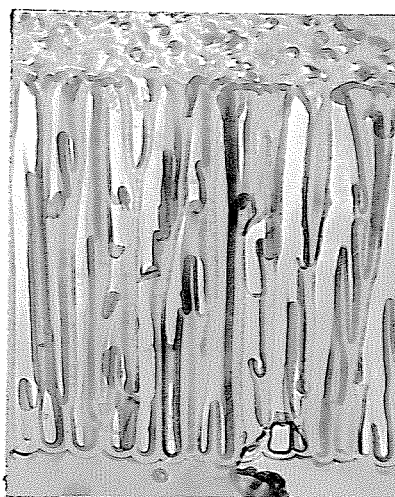
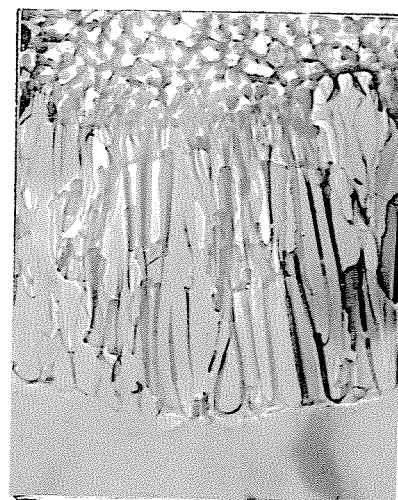
(a)  $t_d = 0$ (b)  $t_d = 60 \text{ min.}$ (c)  $t_d = 90 \text{ min.}$ 

Photo.9 (a), (b) and (c) A series of electronmicrographs showing pore-widening of films during dissolution on open circuit in  $2M-H_2SO_4$ ,  $50^\circ C$ .

Mag.  $\times 20,000$

$1.0 \mu$

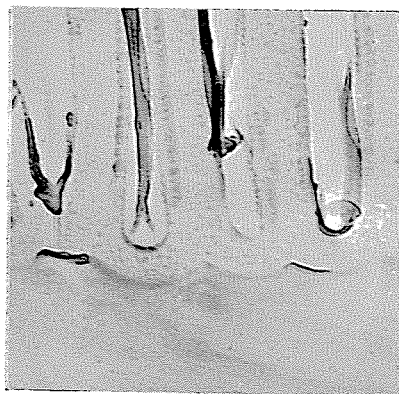
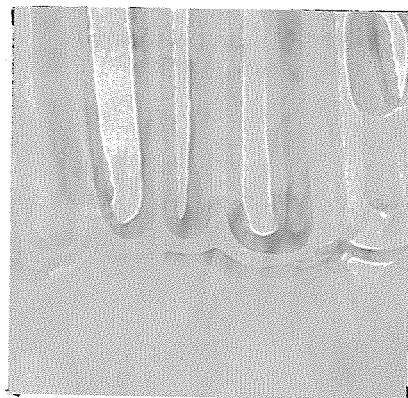
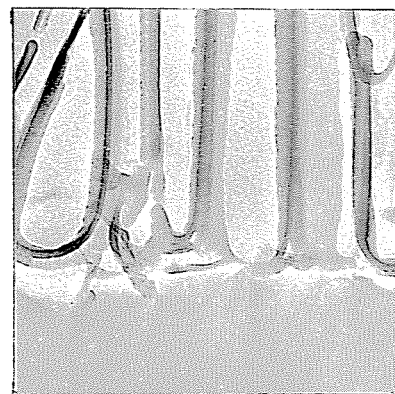
(a)  $t_d = 0$ (b)  $t_d = 60 \text{ min.}$ (c)  $t_d = 90 \text{ min.}$ 

Photo.10 Electronmicrographs showing the thinning of barrier layer of oxide formed in  $4\% H_3PO_4$  at  $25^\circ C$  during dissolution on open circuit in  $2M-H_2SO_4$  at  $50^\circ C$ .

Mag.  $\times 60,000$

$0.25 \mu$

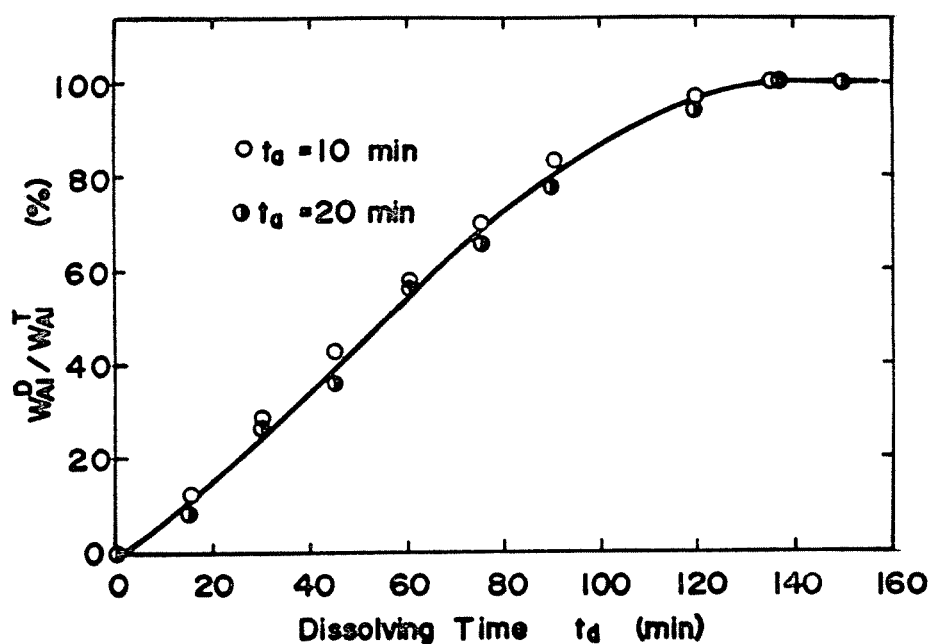


Fig. 40 Change of the amount of dissolved Al ion with the time of dissolution of oxide.

Anodizing; 4%- $H_3PO_4$ , 25°C, 100 V(vs. SCE)

Dissolving; 2M- $H_2SO_4$ , 50°C

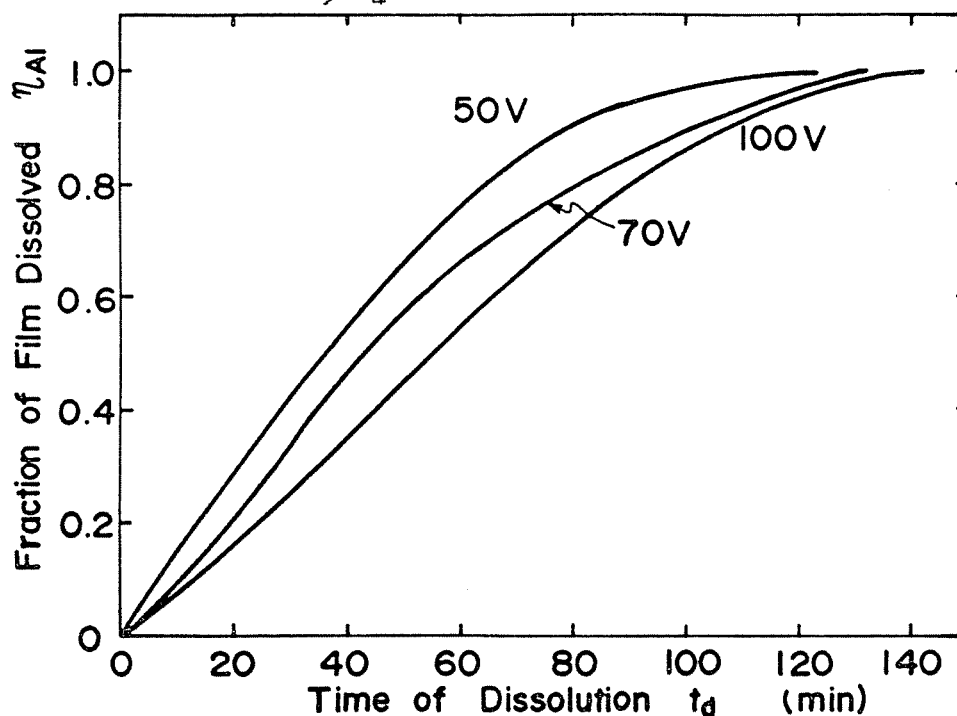


Fig. 41 Change of the amount of dissolved Al ion with the time of dissolution of oxide formed at various anode potential.

4%- $H_3PO_4$ , 25°C. Dissolving, 2M- $H_2SO_4$ , 50°C

分で100%となる。すなわちこの時点で皮膜の溶解がほぼ完了することになるが、これは電子顕微鏡観察の結果と一致している。図々1は々%-リン酸溶液(25℃)中種々の電位を与えて生成した皮膜を自然溶解したときの $\eta_w$ - $\alpha$ 曲線で、図からわかるように化成電位が高いほど溶解の完了する時間は長く、化成電位100Vでは約140分、70Vでは約130分、50Vでは約120分である。

さて第二章で述べたように孔が一定速度 $v$ で拡大する場合には、 $\eta_w$ - $\alpha$ 曲線は上向きの曲線となり $\alpha$ で一定値となるが、これらのリン酸皮膜の化学溶解速度 $v$ (Å/min)は、溶解が孔壁の内部にすすむほど遅くなり、皮膜の組成が孔壁の表面から内部に向かって次第に溶解しにくくなるに変化していると推定される。この化学溶解速度 $v$ の溶出した孔壁の厚さ $\alpha$ に対する変化は次のようにして求められる。まずAlイオンが孔壁の厚さ方向に対して均一に分布していると仮定すると、溶出した孔壁の厚さ $\alpha$ ( $0 \leq \alpha \leq \delta$ )と $\eta_w$ との関係は、

$$\begin{aligned}\eta_w = (W_d/W_0) &= \{ (r_0 + \alpha)^2 - r_0^2 \} / \{ (\alpha + \delta)^2 - r_0^2 \} \\ &= (\alpha^2 + 2r_0\alpha) / (\delta^2 + 2r_0\delta) \\ &\quad (32)\end{aligned}$$

(32)式に電子顕微鏡観察の結果から得られた、 $r_0$ 、 $\delta$ の値(表9)を代入すれば、 $\eta_w$ - $\alpha$ 曲線が得られる。(図々1)

$$\begin{aligned}\eta_{Al(100V)} &= (x^2 + 2 \cdot 450 \cdot x) / (900^2 + 2 \cdot 450 \cdot 900) \\ &= 6.17 (x^2 + 900x) \times 10^{-7} \\ &\quad (0 \leq x \leq 900) \quad (33)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\eta_{Al(20V)} &= (x^2 + 2 \cdot 400 \cdot x) / (600^2 + 2 \cdot 400 \cdot 600) \\ &= 1.19 (x^2 + 800x) \times 10^{-6} \\ &\quad (0 \leq x \leq 600) \quad (34)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\eta_{Al(50V)} &= (x^2 + 2 \cdot 350 \cdot x) / (400^2 + 2 \cdot 350 \cdot 400) \\ &= 2.27 (x^2 + 700x) \times 10^{-6} \\ &\quad (0 \leq x \leq 400) \quad (35)\end{aligned}$$

図40の $\eta_{Al}-td$ 曲線と図41の $\eta_{Al}-x$ 曲線とから $td-x$ 曲線(図43)が得られ, この曲線の微係数 $dx/dt (=v)$ を $x$ に対してプロットすれば, 溶出した孔壁の厚さ $x$ に対する $v$ の変化が求められる(図44)。図からわかるように $v$ は孔壁内部に向かって減少するが, その減少速度 $(=-dv/dx)$ に関しては一定でなく, 孔壁表面では急激に減少し, 中間部では減少速度は減少し最深部では再び速く減少する。すなわち(皮膜の)化学組成に関して孔壁層は三つの異なる性質をとった相からなっていることが推察される。

### 4.3-3 溶出 $PO_4$ イオン量の時間的变化

図45は, 4%  $H_2PO_4$  溶液( $\geq 5^\circ C$ )中100V(vs SCE)の化成電位を与えて生成した皮膜を4N- $H_2SO_4$  溶液( $\geq 5^\circ C$ )中で化学溶解したさいのリン酸イオン溶出分率,  $\eta_{PO_4}(=W_d/W_r)$



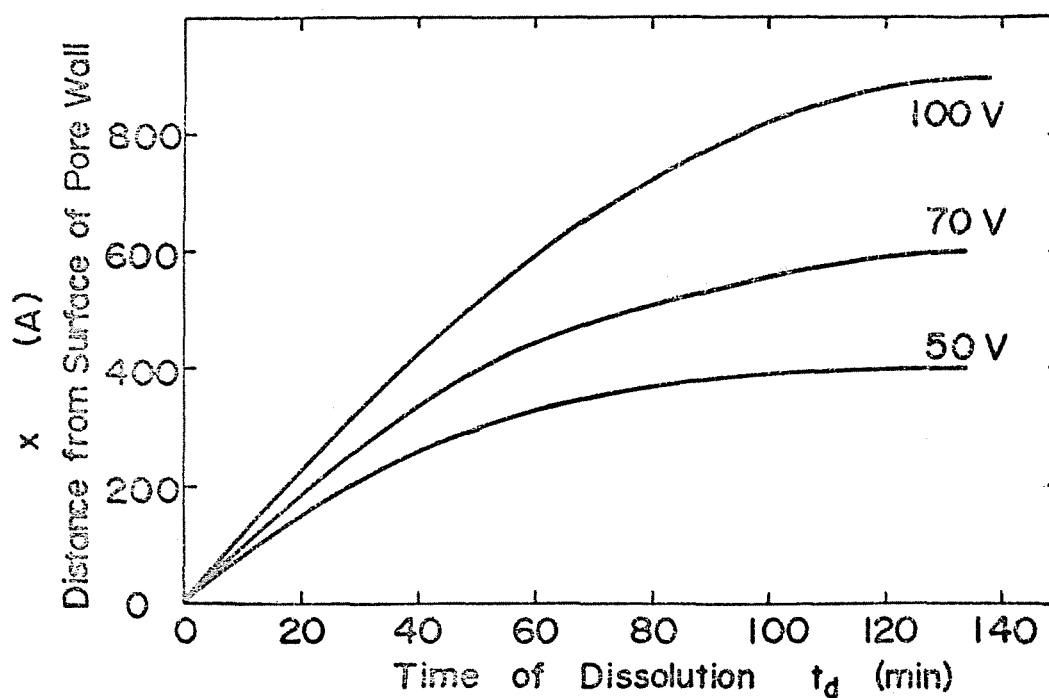


Fig. 42 Change of pore radius with the time of dissolution of oxide.

Anodizing; 4%- $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 25°C, Dissolving; 2M- $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 50°C

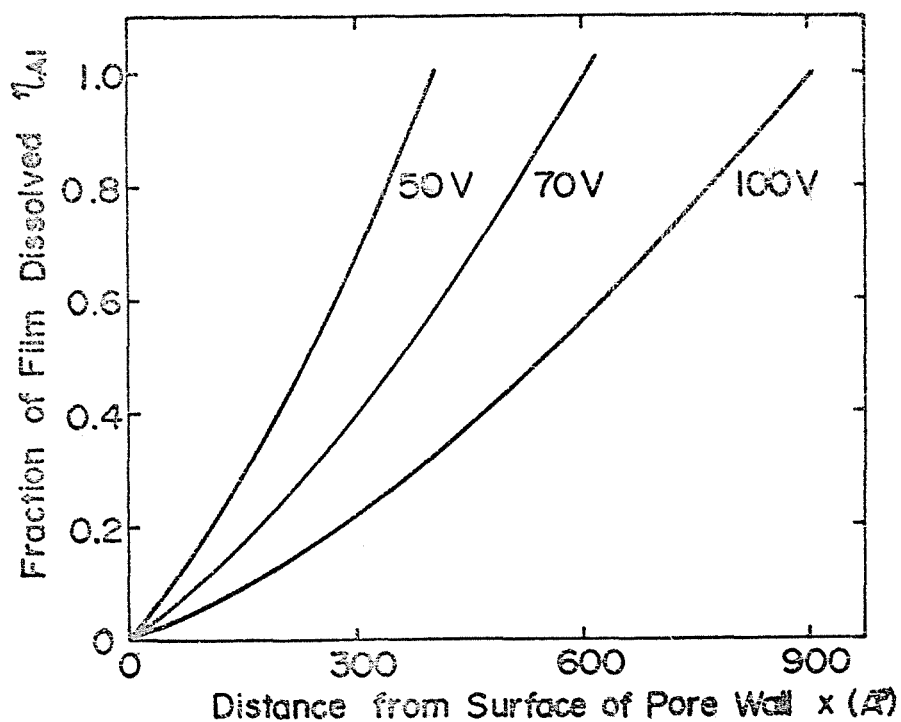


Fig. 43 Relationship between the fraction of dissolved film and thickness of pore wall dissolved.

Anodizing; 4%- $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 25°C,

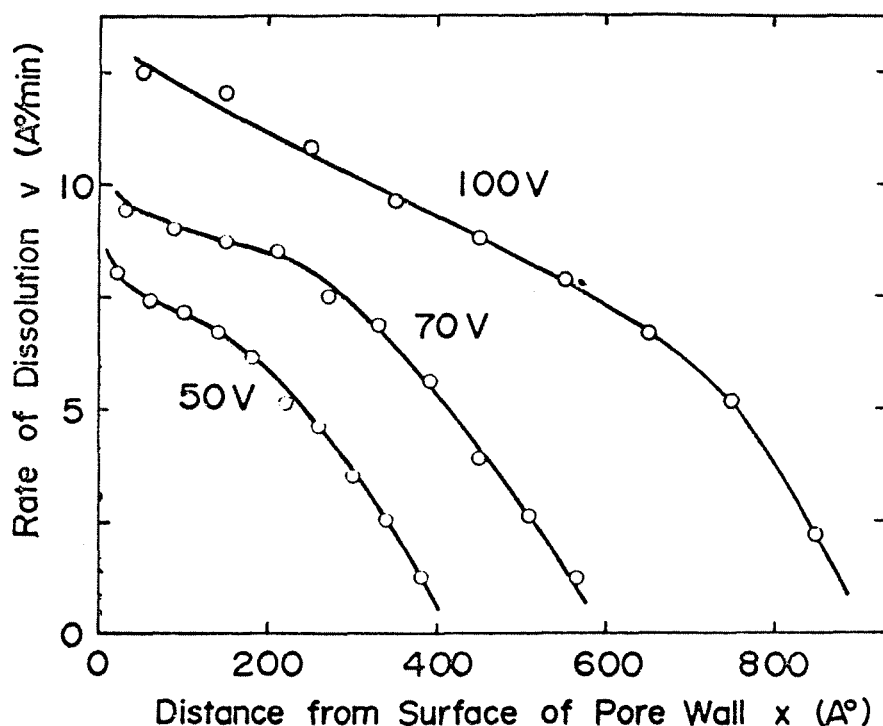


Fig. 44 Relationship between the distance from surface of pore wall and rate of dissolution.

Anodizing; 4%-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 25°C. Dissolving; 2M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 50°C.

の時間的变化を示している。 $\tau_m$ は時間とともに増加し約80分で、100%となるが、この曲線は皮膜の厚さ（またアノード酸化時間）に依存しない。すなわち皮膜の厚さ方向に関しては、リン酸イオンの分布は均一である事がわかる。図々0と比較すればわかるように、アルミニウムイオン（すなわち皮膜）の溶出が完了する時間は140分であるのに対し、リン酸イオンの溶出は約80分で完了する。すなわち、孔壁の厚さ方向に関してはリン酸イオンの分布は均一ではなく、孔壁表面付近にはリン酸イオンは存在するが、孔壁の深奥部には存在しないことが明らかである。

図46は種々の化成電位で化成した皮膜の自然溶解のさい

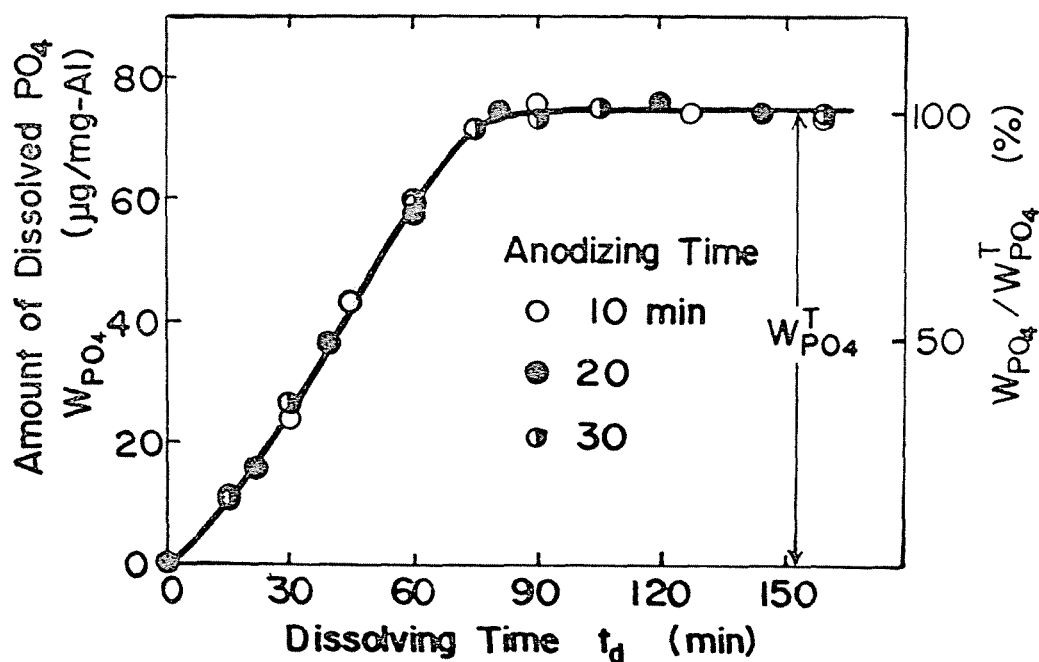


Fig. 45 Change of the amount of dissolved  $\text{PO}_4$  ion with the time of dissolution of oxide formed at 100 V(vs. SCE) Dissolving;  $2\text{M-H}_2\text{SO}_4$ ,  $50^\circ\text{C}$

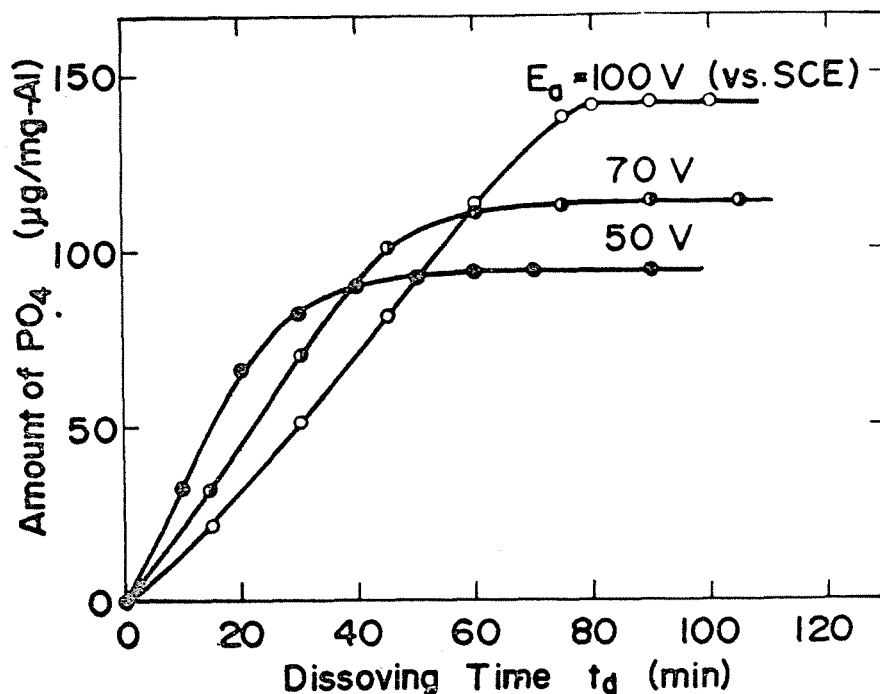


Fig.. 46 Change of the amount of dissolved  $\text{PO}_4$  ion with the time of dissolution of oxide formed at various anode potential. Anodizing;  $4\%\text{-H}_3\text{PO}_4$ ,  $25^\circ\text{C}$  Dissolving;  $2\text{M-H}_2\text{SO}_4$ ,  $50^\circ\text{C}$

のリン酸イオンの溶出量の時間的变化を示している。縦軸は、自然溶解するまえに皮膜中に含まれる全Alイオン量 ( $W_T^{Al}$ ) を100とし、それに対する溶出したリン酸イオン量の割合を示している。リン酸イオンの溶出量は時間とともに増加するが、溶出の完了する時間は化成電位が低いほど早く、50 Vでは約50分、70 Vでは約60分、100 Vでは約80分である。また皮膜中のリン酸イオンの平均含量は化成電位が高いほど多いことがわかる。皮膜の化学組成を  $Al_2O_3-x(PO_4)_x$  とすれば、 $x$  は表 11 のように求められる。皮膜中にはリン酸イオ

Table 11. Concentration of phosphate in the film formed in

4%- $H_3PO_4$  (25°C)

| $E_a$ | $PO_4$ Wt-% | $x^*$ | $Al_2O_{3-x}(PO_4)_{2/3 \cdot x}$ |
|-------|-------------|-------|-----------------------------------|
| 100 V | 7.2         | 0.121 |                                   |
| 70    | 5.8         | 0.097 |                                   |
| 50    | 4.8         | 0.080 |                                   |

ンの他にプロトンと  $H_2O$  として幾分含まれているので、厳密にはプロトンの量を考慮しなければならないが、その量は少なく(後述)、また  $H$  の原子量が小さいので、表 10 で求めた値はほとんど変化しない。表 10 からわかるように、リン酸イオンは 7~5 wt% 皮膜中に含まれ、化成電位が高いほど多いことが判る。

さて、図々1および図46 から孔壁の厚さ方向に関するリン酸イオンの分布が次のように求められる。まず、 $\bar{C}_{av}$ - $t_d$  曲

線(図46)と $\alpha$ - $td$ 曲線(図々3)とから $\eta_{PO_4}$ - $\alpha$ 曲線を求め、この $\eta_{PO_4}$ - $\alpha$ 曲線と $\eta_{AO}$ - $\alpha$ 曲線(図々2)とから $\eta_{PO_4}-\eta_{AO}$ 曲線が得られる。この曲線の微係数 $d\eta_{PO_4}/d\eta_{AO} (= d(W_d^{PO_4}/W_d^{AO})/d(W_d^{AO}/W_d^{AO}) = dW_d^{PO_4}/dW_d^{AO})$ を $\alpha$ に対してプロットすれば、リン酸イオンの孔壁の厚さ方向に関する分布が得られる。(図47) 図からわかるように、リン酸イオンは孔壁表面附近では約20% (Alイオン重量当り)の濃度をもち、内部に入るにともなうて徐々に増加し、極大値を経て急激に減少して零となる。表12にリン酸イオン濃度が極大値となる孔壁表面からの距離を示した。すなわち、リン酸イオンは化成電位が高いほど、孔壁層の内部まで入りこむことがわかる。

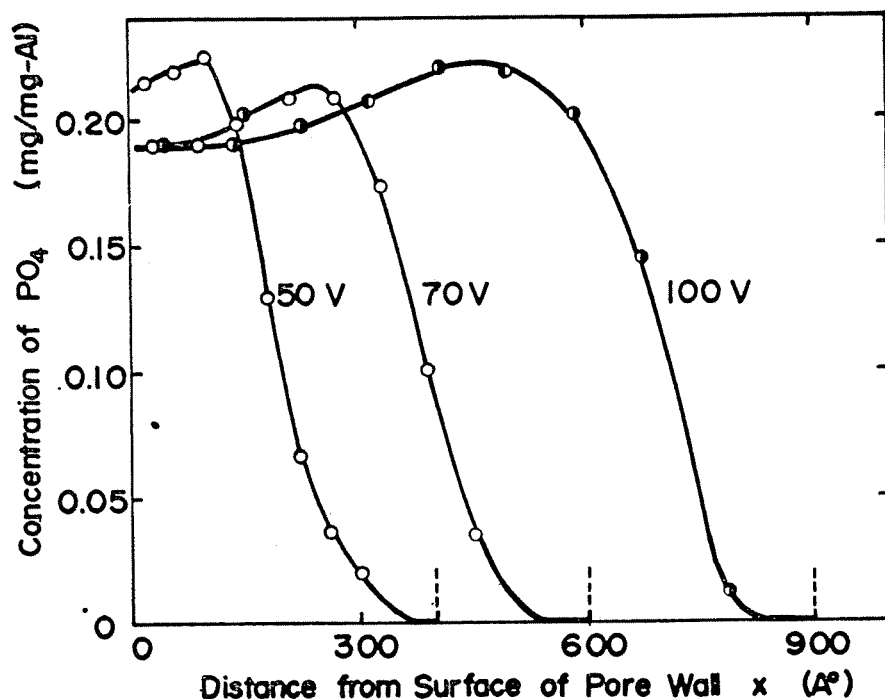


Fig. 47 Distribution of  $PO_4$  ion across the pore wall of xide formed at various anode potentials.

4%- $H_3PO_4$ , 25°C

Table 12

| $E_a$ | $x(\text{PO}_4)_{\text{max.}}$ | $\delta_w$ | $x_{\text{max}}/\delta_w$ |
|-------|--------------------------------|------------|---------------------------|
| 100 V | 450 A°                         | 900 A°     | 0.5                       |
| 70    | 240                            | 600        | 0.4                       |
| 50    | 100                            | 400        | 0.25                      |

### 4.3-4 トリチウムによるトレーサー実験

図48は4%- $\text{H}_3\text{PO}_4$ 溶液(25°C)中100Vの化成電位を与えて、30分間アノード酸化した皮膜化成した試料を4N- $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液(50°C)中に浸漬し、皮膜を自然溶解したさいの溶解時間に対する溶出 $\text{H}_2\text{O}$ 量の変化を示している。溶

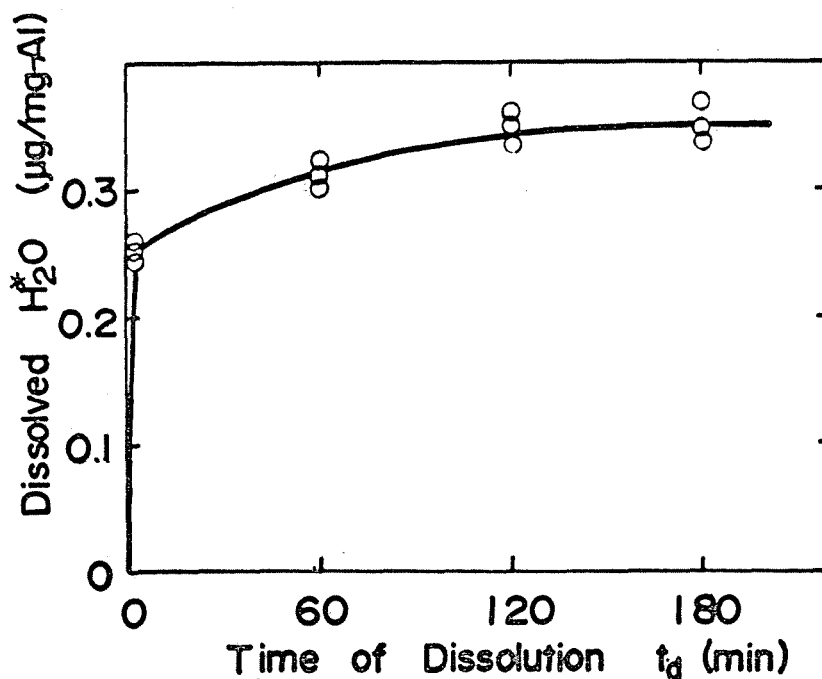


Fig. 48 Change of the amount of dissolved  $^3\text{H}_2\text{O}$  with the time of dissolution of oxide formed in 4%- $^3\text{H}_3\text{PO}_4$  solution.

Anodizing; 25°C, 100 V(vs. SCE)

Dissolving; 2M- $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 50°C

出 $H_2O$ 量は浸漬後1分で約 $0.25 \mu g/mg-Al$ であり、その後徐々に増加し最終的には約 $0.35 \mu g/mg-Al$ の溶出 $H_2O$ 量となる。すなわち、プロトンは $H_2O$ として皮膜中に約 $0.02\%$ しか含まれていないこととなるが、この量は従来報告されている値<sup>16,23)</sup>より、格段小さい。またプロトンは皮膜表面附近にその大部分が存在し、内部に入るにしたがって急激に減少することがわかる。

#### 4.3-5 ESCAによる皮膜の元素分析

$4\% - H_3PO_4$  溶液 ( $25^\circ C$ ) 中で  $100V$  の化成電位を与えて生成した皮膜の表面および裏面 (金属との界面) に存在する元素を ESCA により調べた結果を図 49, および図 50 に示す。図 49 はエネルギー測定範囲を  $800 \sim 1450 eV$  とした場合のスペクトルであり、(a) は皮膜表面、(b) は裏面について得られたものである。(a), (b) の両方のスペクトルについて、四つの顕著なピークが見られるが、これらのピークは表 13 に示めすようにそれぞれ、 $O(K)$ ,  $C(K)$ ,  $Al(L)$ , および  $Al(L)$  に対応している。 $1200 eV$  における  $C(K)$  によるピークは、測定装置を真空にするために用いられている油拡散ポンプの油に由来するものと考えられる。さて  $1200 \sim 1400 eV$  の範囲に幾つかの小さなピークが見られるので、測定エネルギーをこの領域に限定し、感度を高くして測定を行なった。その結果図 50 のスペクトルが得られたが、(a) は皮膜表面について得られたものであり、また (b) は裏面について得

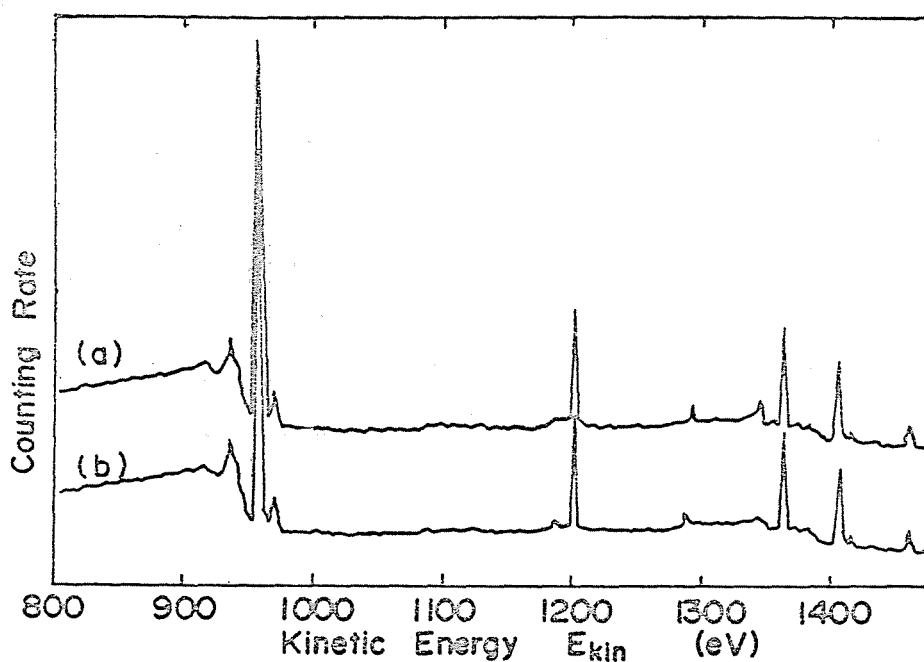


Fig. 49 ESCA spectra of the porous anodic oxide film on Al for the energy range from 800 to 1400 eV. 4%- $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 25°C, 100 V(vs. SCE), 15 min. (a) outer surface (b) metal/oxide

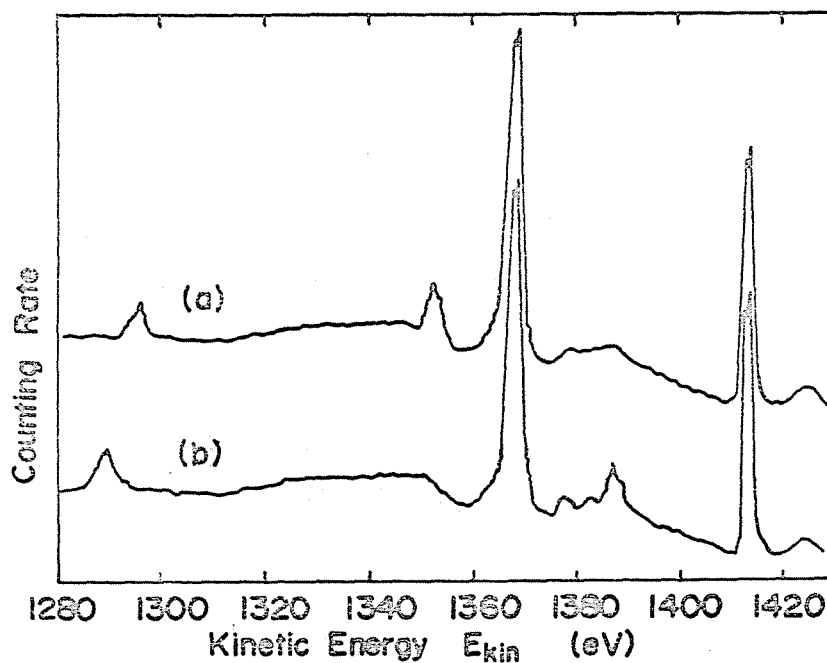


Fig. 50 ESCA spectra of the porous anodic oxide film on Al for the energy range from 1280 to 1420 eV. 4%- $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 25°C, 100 V (vs. SCE), 15 min. (a) outer surface (b) metal/oxide interface.



られたのである。スペクトル(a)では、AlおよびPのピークが認められ、スペクトル(b)ではAl, Hg, Oの各ピークが認められる(表14)。スペクトル(b)におけるHg, Oによるピークは、皮膜を下地金属から剥離するさいに用いた $HgCl_2$ 溶液中の $HgCl_2$ が微量皮膜の裏面に吸着したためと考えられる。

以上の図49, 50の結果より、皮膜の表面にはAl, OおよびPの各元素が存在するが、皮膜裏面(下地金属との界面)にはAlとOのみでPは存在しないことが明らかである。しかし、これらのピークの高さの比から存在比を求めることは、不可能である。

Table 13.

| Position of peak |             | Element             |
|------------------|-------------|---------------------|
| observed         | Theoretical |                     |
| 955 eV           | 954 eV      | O(K)                |
| 1200             | 1202        | C(K)                |
| 1365             | 1368        | Al(L <sub>1</sub> ) |
| 1410             | 1412        | Al(L <sub>2</sub> ) |

Table 14.

| Position of peak |             | Element             | Spectrum |
|------------------|-------------|---------------------|----------|
| observed         | Theoretical |                     |          |
| 1288 eV          | 1284 eV     | Cl(L <sub>2</sub> ) | (b)      |
| 1296             | 1297        | P(L <sub>1</sub> )  | (a)      |
| 1353             | 1350        | P(L <sub>2</sub> )  | (a)      |
| 1368             | 1368        | Al(L <sub>1</sub> ) | (a), (b) |
| 1387             | 1387        | Hg(N <sub>7</sub> ) | (b)      |
| 1413             | 1412        | Al(L <sub>2</sub> ) | (a), (b) |

### 3-4.6 IPMAによる皮膜の元素分析

図51は4%- $H_2PO_4$ 溶液(25℃)中、 $E_a = 100$  V,  $t_a = 20$  minで生成した皮膜の表面から得られたスペクトル図である。図からわかるように、このIPMAスペクトルはエスカのスペクトルに比べて、多くの情報が得られ、例えばAl元素に関しては、 $Al^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $AlH^{+}$ ,  $AlO^{+}$ ,  $Al_2^{+}$  などいくつかのピークが現われる。また皮膜に由来すると思われるピークは、 $O^{+}$ ,  $P^{+}$ であるが、これらのピークの高さの比からその相対的な量は求められない。この理由は各元素によつてイオン化効率が異なるためである。しかし、皮膜内における原子の結合状態が均一であると仮定すれば、皮膜の厚さ方向に関するO, P, Hの分布はそれぞれ $O^{+}/Al^{+}$ (図52),  $P^{+}/Al^{+}$ (図53),  $AlH^{+}/Al^{+}$ (図54)の変化を測定することによつて得られる。図52, 53, 54における(a)および(b)の各曲線はそれぞれ皮膜表面からスパッタリングを行つたのに対応している。曲線(a)および(b)は、理論的には一本の曲線となるべきであるが、図からわかるように、かなりのバラツキが見られる。これは測定場所によつて、衝撃エネルギーが一定であつて、皮膜の結合状態が変われば、イオン化効率が変わるためと考えられる。以上のようにIPMAによる測定結果を定量化することはなかなか困難であることがわかる。しかし、図53にみられるように、EBCAの結果と同じく金属との界面では $P^{+}$ のピークが観測されない。すなわち、皮膜の金属界面にはリン酸イオンは存在しないことは明らかである。

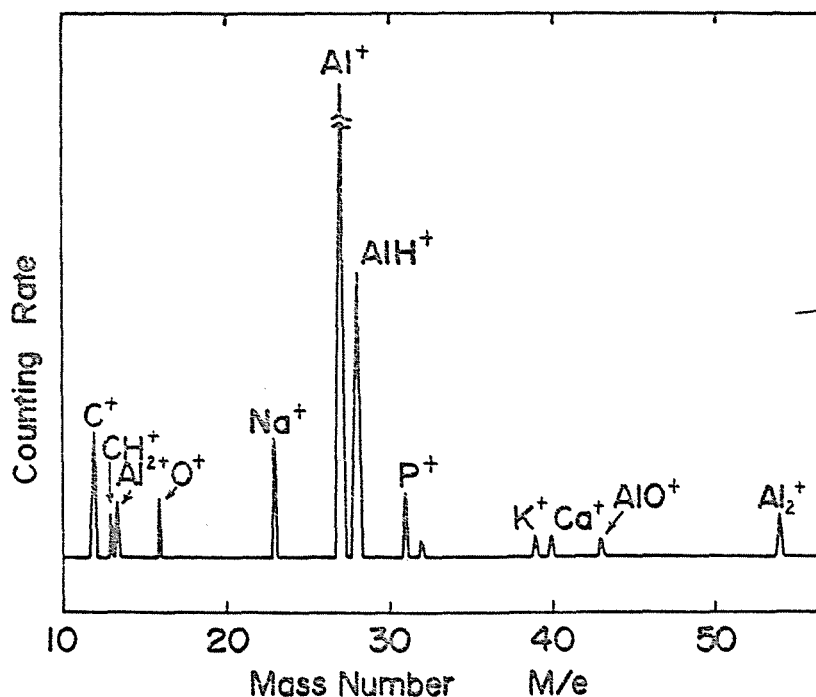


Fig. 51 IPMA spectrum of the outer surface of the porous anodic oxide film on Al.

4%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 25°C, 100 V(vs. SCE), 15 min.

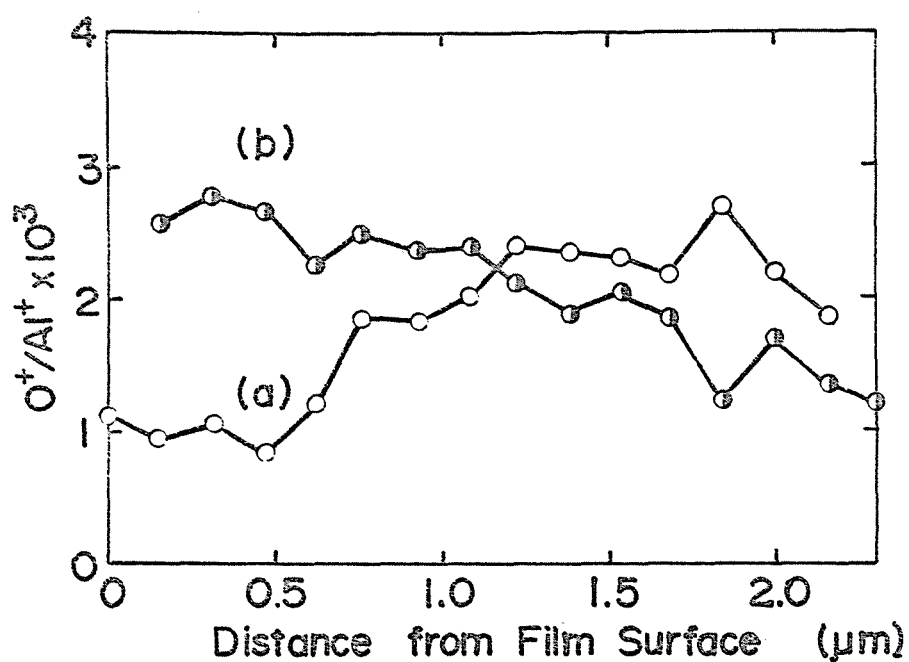


Fig. 52 Change of ratio of counting rate,  $\text{O}^+/\text{Al}^+$  with the distance from the outer surface of film.

(a) sputtered from outer surface

(b) sputtered from metal-oxide interface

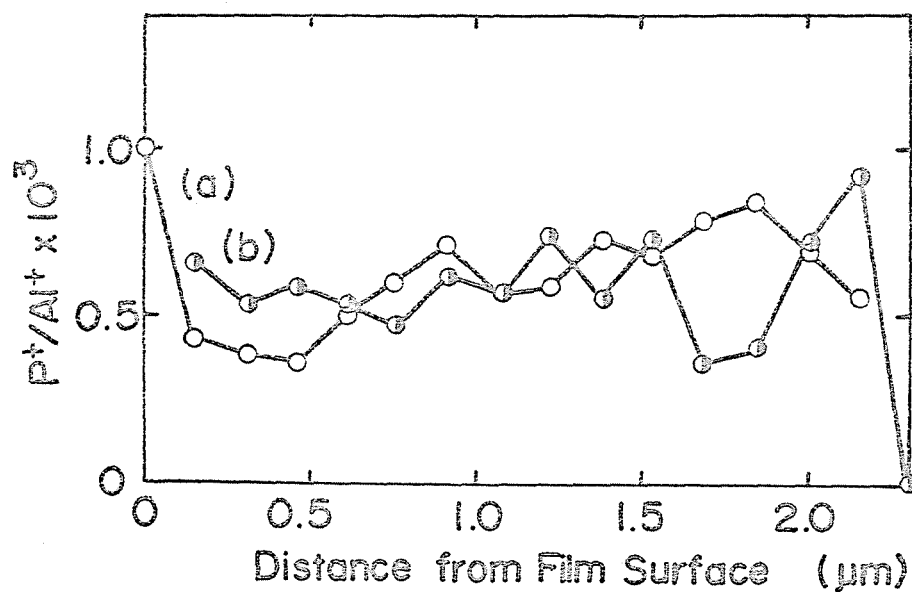


Fig. 53 Change of ratio of counting rate,  $P^+/Al^+$  with the distance from outer surface of film.  
 (a) sputtered from outer surface  
 (b) sputtered from metal-oxide interface

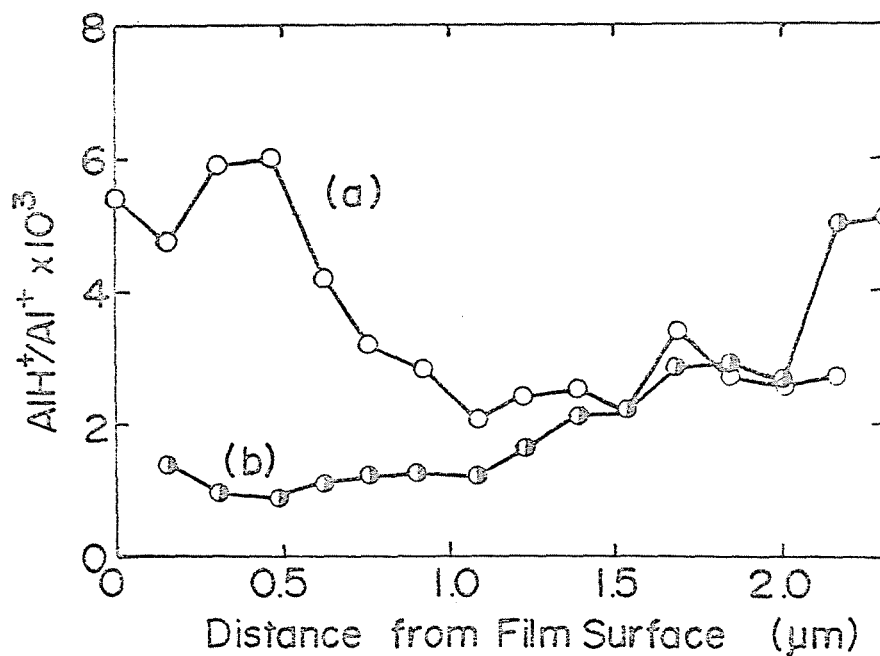


Fig. 54 Change of ratio of counting rate,  $AlH^+/Al^+$  with the distance from outer surface of film.  
 (a) sputtered from outer surface  
 (b) sputtered from metal-oxide interface

## 4.4 考察

### 4.4-1 孔壁層とバリアー層の化学組成

従来の研究によれば、Alの多孔質皮膜中には、アノード酸化の溶液からの電解質アニオンおよびプロトンがかなりの程度含まれていることが数多く報告されているにこだわらず、これらが皮膜中においてどのような分布をとるかについては、全く明らかにされていない。本研究では上述の実験結果より孔壁の厚さ方向に関するリン酸イオンおよびプロトンの分布を明らかにすることができたが、なぜこのような分布が生じたかを理解するために、まず孔壁層がその生成過程においてバリアー層とどのような関係があるかを考えてみよう。第三章で述べたように酸の水溶液中でAlをアノード分極すると、酸化物の生成と同時に皮膜の局所的溶解が起こり、これによって多孔質皮膜が生長していく。そのさい、与えたアノード分極値 $\Delta E$ に応じてバリアー層に大きな電場がかかり、この層において酸化物の生成が起こるが、それと同時に電場に加速されて酸化物が激しく溶解(速度 $v_d \text{ Å/min}$ )するので結局バリアー層の厚さ $\Delta E$ に対応した一定値に保ちつつ皮膜が成長(孔が伸長)するのである。 $v_d$ は $\Delta E$ の関数として増大する性質のるのであるからいわば電気化学的溶解速度であるが、これを比べて電場のかかっていない孔壁層の溶解速度、すなわち前述の化学溶解速度 $v_c$ は極めて小さいので、短かい皮膜化成時間の範囲では、孔壁面の溶解はほとんど無視しうる。

さて以上のように考えると、第三章四節で述べたように孔壁層はバリアー層が電場を離れてとけ残ったものに相当するので、孔壁層ではバリアー層におけるイオンの分布がそのままの状態で凍結されていると考えられる。すなわち実験的に求められたリン酸イオンおよびプロトンの孔壁の厚さ方向における分布は、そのままバリアー層の厚さ方向の分布を表わすのとみなす事ができる。ただし写真7からわかるようにバリアー層の厚さは、孔壁の厚さに比べて幾分厚いが、皮膚の初期の成長過程（第三章参照）を考えれば、孔壁層における分布はバリアー層においてこそその化成性が成り立っていると考えることができる。すなわち100Vの化成電位で生成した皮膚に関しては、孔壁の厚さは900 Å、バリアー層の厚さは1000 Åであったが、バリアー層における分布を求めるためには、上述の実験によって得られた孔壁層における分布を10/9倍すればよい。

上述の考えを定性的に支持する実験事実を次にあげてみよう。

#### (a) ESCAおよびIPMAによる検討

3.4-5, 3.4-6に述べたように、ESCAおよびIPMAの測定結果によれば、バリアー層の不地金属に接する界面にはリン酸イオンは検出されない。これは孔壁層の深奥部においてリン酸イオンの濃度がゼロであるという事実と一致している。

#### (b) 皮膚の溶解挙動

写真 9a-c からわかるように、皮膚の自然溶解のさい、孔壁層とバリアー層の両層が薄くなる。ていく速さひは互いに似ている。また写真 8a-h からわかるようにひは外側では比較的大きく、内側に向かうにつれて徐々に小さくなる。また皮膚の自然溶解のさい、皮膚の溶解がほぼ完了したのち長時間溶液中に試料を放置しておいてと、下地金属の溶解はほとんど起きない。これはバリアー層の深奥部（下地金属との界面）が非常にとけにくい性質をとつことを意味する。一方赤堀<sup>20</sup>は、しゅう酸溶液中で生成した皮膚を長時間溶解したのち、電子顕微鏡観察を行なった結果、孔壁の深奥部が溶けたのこった針状の酸化物を観察している。

上述の実験結果は、孔壁層とバリアー層の両層において皮膚組成が極めて似ており、しかと層の表面から内側に向かって溶解しにくい組成に変化していることを意味している。

#### 4.4-2 バリアー層におけるアニオン分布とその成立の機構

以上の推論によれば、上述の実験で求められた孔壁層におけるアニオンおよびプロトンの分布は、バリアー層においてと成り立っていると考えられるが、そのような分布がバリアー層においてどのようにして生じたのかを考察するまえに、バリアー層の複層構造に関する従来の研究について述べる。多孔質皮膚のバリアー層は厚い孔壁層の下部に存在し、また孔壁層と分離することとできないので、このバリアー層のみ

の性質を直接調べることは非常に困難であり、それについての報告ははなはだ少ないがバリアー型皮膚については幾つかの報告がある。*Randall, Benhard*と*Wilkinson*<sup>62)</sup>は中性のリン酸塩溶液( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )中で生成したTaのアニード酸化皮膚に関して $^{32}\text{P}$ を用いて、皮膚内のリンの分布を測定した。すなわち、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 溶液中で生成した皮膚をHF溶液中で溶解していき、溶出した $\text{P}^*$ をガイガーカウンターで測定した結果、皮膚は二層構造となっておりリン酸イオンは皮膚表面から内部に向かって均一に分布するが、ある深さから急激に減少して深部ではリン酸イオンはほとんど存在せず、その化学組成は $\text{Ta}_2\text{O}_5$ であると報告している。彼らの結果は本研究で求めたリン酸イオンの分布と非常に類似している。また*Block*と*Wood*<sup>140)</sup>は種々の中性付近の酒石酸塩溶液中で生成したAlの皮膚をクロメートの溶液中で溶解していき、皮膚の容量成分の変化を測定した結果、皮膚は少なくとも四つ以上の層からなっていると報告している。*Dasey*<sup>141)</sup>は超薄切片法によりホウ酸溶液中で生成したAlの皮膚の電顕観察を行ない、二層構造を支持している。*Pawel, Pemsler, Evans*,<sup>142)143)</sup>らのEPMAを用いた最近の研究によれば、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 溶液中で生成したTaの皮膚では、リン酸イオンは、皮膚表面で多く、内部に入ると急激に減少するが一定値に到達する。しかし深奥部になると再び急激に減少して、その濃度は零となる。またリン酸イオンは化成電位が高いほど皮膚内部まで入り込むと報告している。このEPMAによる結果は、4.3-6に述べたように、皮膚の状態およ



びスパッタリング速度などによつてイオン化効率が変化するので定量的な取り扱いができないが、定性的にはほぼ正しいと考えられる。また、高村ら<sup>144)</sup>の研究によればリン酸溶液中で生成したTaの皮膜は三層構造からなり最外層と中間層にはリン酸イオンは存在するが、最内層には、リン酸イオンは存在しないという。多孔質皮膜についてはMurphyら<sup>81)</sup>によれば、皮膜表面は水和の程度が激しくアニオンが存在するが、中間部では水和の程度は少なくなり最内層では完全な $Al_2O_3$ の構造をとるという。またDowseyは皮膜の赤外スペクトルを調べ、バリアー層は二層構造をとっていると推論している。すなわち、バリアー層の内層(primary barrier layer)は高度に発達した架橋構造(cross linkage)をとり、外層(secondary barrier layer)ではその架橋度が小さいという。しかし彼によれば、内層においては $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ほどの水が含まれるというが、本研究によつて調べられた水の量はきわめて少なく、表面附近にそのほとんどが存在する。一般的には、多孔質皮膜には、1〜数%の水が含まれると報告されているが、これらのほとんどは、熱天秤による重量測定から求められており、これらの結果は、この値に対して常に過大な評価を与える。しかし、本研究で求められた値は0.02%と極めて小さく、多分判の同位体効果により、小さな値を示めたとのと考えられる。Spencer<sup>145)</sup>は $H_2SO_4$ 溶液中で化成した皮膜をNaOH溶液で溶解していき、重量減少の測定と比較して、皮膜外表面側では硫酸イオンが多く、皮膜の内部側では少ないと結論しているが、

多孔質皮膜の溶解挙動（孔の拡大）を考慮すれば、我々の実験結果とよく対応している。以上に述べたように、バリアー型皮膜における複層構造、リン酸イオンの分布状態および、*Spooner*の結果から推察すると、多孔質皮膜のバリアー層においてと類似の組成を示めすと考えられ、本研究で求めたリン酸イオンの分布は妥当であると思われる。次にこのようなリン酸イオンの分布がどのようにして生じたのかを考察しよう。図55は皮膜が成長しているさいのバリアー層における各種イオンの移動の様子を示めたものである。

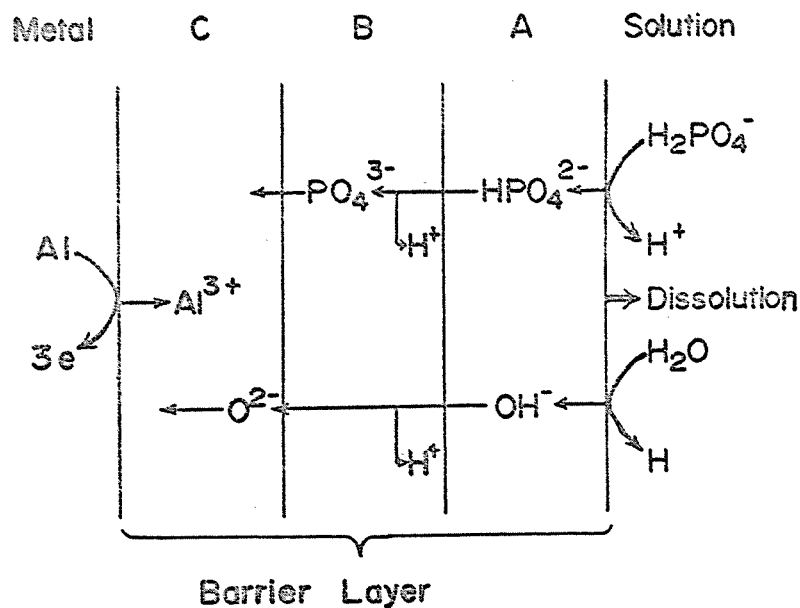
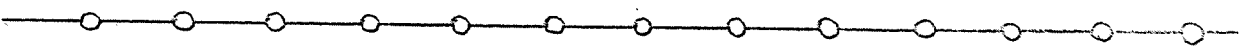


Fig. 55 Schematic figure for the mechanism of growth of the film.

皮膜の化成時においては barrier 層についてアノード電場がかかるので、barrier 層を通して金属側からカチオン  $Al^{3+}$  が、溶液

側から金属側に向かって  $O^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $PO_4^{3-}$  および  $HPO_4^{2-}$  の各種アニオンが移動し皮膜生成が行なわれる。すなわち皮膜の成長は barrier 層の部位においておこるが、それと同時に皮膜の溶解と生起するので barrier 層は厚さを一定に保ちながら金属側にその位置を移動することになる。barrier 層中をリン酸イオンのようにサイズの大きなイオンが移動しうるのは、皮膜が例えばガラスに類似の網目構造をもち、正規の  $Al_2O_3$  (アルミナ) の結晶構造に比べてかなり空隙の多い構造を有つためであろう。このような考えはすでに、Fehlner<sup>(46)</sup> および Vermilyea<sup>(45)</sup> によって指摘されているし、事実皮膜は全く無定形であって、電子線または X 線回折像を与えない。barrier 層を移動する各種のアニオンのうち移動速度の、とと大きいのは  $O^{2-}$  であり、これに比べて  $Al^{3+}$  の移動速度は格段に小さいと考えられる。barrier 酸化物の生成にあたっては、まず  $O^{2-}$  イオンが、place exchange により皮膜の格子点を移動し、素地金属との界面またはその近傍において  $Al^{3+}$  イオンと反応して新たな酸化物を生成する(相 C)。この酸化物の生成に引きつづいて溶液側から  $PO_4^{3-}$  イオンが入り込み、 $PO_4^{3-}$  イオンを含む酸化物相(相 b)が形成される。すなわち、 $PO_4^{3-}$  イオンは  $O^{2-}$  イオンの空格子点\* に入りにくむかまたは  $O^{2-}$  との置換により、 $Al^{3+}$  イオンに(配位)結合すると考えるのである。相 b にはさらに



\* ここでは  $Al^{3+}$  イオンに配位しうる場所を意味する。空格子点とはその場所に配位するイオンが存在しない状態をいう。

外側から  $HPO_4^{2-}$ ,  $OH^-$ , イオンがスリくむので相  $a$  が形成される。リン酸イオンおよび酸素イオンが  $H^+$  イオンを付加した形をとるのは、溶液中の  $H^+$  イオン濃度がきわめて高く、皮膚の比較的外層に限り  $H^+$  イオンが電場に逆らってスリ込みうるためである。わけわけは、 $Al^{3+}$  イオンの移動速度が小さいため、与えられた電場に応じて barrier 層の外部には  $Al^{3+}$  イオンの欠陥が多数生成し、その一部が  $H^+$  イオンによって満たされると考えている。

このようにして多孔質皮膚が定常速度で成長するさいには、まず相  $C$  において酸化物の生成が進行すると同時に、 $PO_4^{3-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ , および  $OH^-$  イオンの移行によって相  $C$  は相  $b$  に、相  $b$  は相  $a$  へと変化していく。相  $a$  は急速に溶解するためバリアー層の厚さはつねに一定に保たれる。相  $a$  の表面において急速な溶解が起こるのは、前述の考えによれば  $Al^{3+}$  の空孔密度、したがってプロトン濃度が極めて大きいためである。（電気化学溶解）

さて、図 47 にみられるように相  $b$  のリン酸イオンの濃度が相  $a$  に比べて大きいのは、次のように説明される。すなわち、リン酸イオンは前述のように皮膚に侵入し  $Al$  イオンに配位結合することにより皮膚の成分となるが、そのさい  $PO_4^{3-}$  イオンは  $Al$  イオンに対する配位能力が  $HPO_4^{2-}$  イオンより大きく、したがって相  $b$  は相  $a$  よりも皮膚の内部にあるにもかかわらず、そのリン酸イオン濃度が増大するのである。本研究で求められた孔壁層および barrier 層内のリン酸イオンの分布は  $Al$  イ

オンの濃度分布が均一であるという仮定の下で得られたものであるが、上述のようにリン酸イオンおよび $H^+$ イオンが皮膚中で不均一な分布をとるために、厳密には $AlO$ イオン濃度は均一とはいえない。しかし、皮膚内の $AlO$ イオン濃度が比較的高い( $Al_2O_3$ として約50%)ことを考えれば、濃度の移動があったとしてもその割合は極めて小さく、リン酸イオンの分布測定の実験結果には大きな変更はありえないと考えられる。

さて上述のように、リン酸イオンと皮膚内を移動すると考えたが、多くの研究者はリン酸イオンは物理的に皮膚中にくみこまれ、リン酸イオンは皮膚内を移動しないと考えている。例えばRandall<sup>(2)</sup>らはバリアー型皮膚が生成するさい、皮膚中を酸素イオンが優先的に移動し皮膚-下地金属界面で皮膚生成が起こる場合には、リン酸イオンは皮膚中には含まれないが、メタルイオンが皮膚中を移動し皮膚-溶液界面で皮膚生成が起こる場合には、皮膚の全層にわたってリン酸イオンは含まれることになるとした。彼らの実験結果(リン酸イオンは皮膚表面から中間部まではほぼ均一に分布し、その内部では零となる)を説明するために、皮膚生成のさいには、メタルイオンおよび酸素イオンの両者が移動するとし、その輸率はリン酸イオンが皮膚のどの部分にまでスリ込むかを調べるべくとよめて求められると考えている。しかし、双乳質皮膚が成長するさいには、バリアー層は生成と同時に溶解し、その位置を下地金属側に移動しながらつねに動的平衡を保っているため、リン酸イオンは単に表面で物理的にとりこまれる

とするなら、それと同時に表面が溶解し去るので皮膜中にはリン酸イオンは含まれないことになる。これは上述の実験結果と相反する。すなわち、バリアー型皮膜が生成するさいにリン酸イオンは皮膜中を移動すると考えられる。化成電位が高いほど、リン酸イオンの平均濃度が高く、しかも皮膜の内部まで入り込むのは、第三章で述べたように化成電位が高いほどバリアー層に生じるアノード電場が高く、リン酸イオンの移動度が増すためと考えることができる。

以上の論議から、バリアー層は次の3つの連続相よりなると考えられる。

相a：アニオンおよびプロトンを含む

相b：アニオンを含むがプロトンの量は極めて少ない。

相c：アニオンおよびプロトンの両者の量は極めて少ない。

これらの各相の化学溶解特性は上記の組成からみてそれぞれ異なっているであろう。すなわち相aではプロトンを多く含むので比較的とけやすいが、内部の相bに入っていくにつれて次第にとけにくくなる。また相cではプロトンはとによりリン酸イオンと少ないので、極めてとけにくいと予想される。この予想は、上述の実験結果をうまく説明できる。

## オ 五 章

### 電流回復現象に伴う多孔質皮膜の構造変化

#### 5.1. 緒言

オ三章，オ四章においては， $Al$ に一定のアノード電位を与えたさいに成長する多孔質皮膜について述べてきた。すなわち定常的な速度で皮膜が成長するさいには，バリアー層において皮膜の生成と溶解とが同時に起こり，バリアー層の厚さを一定に保ちながら多孔質層が穿孔により厚くなる。そのさい皮膜のセルサイズは与えた化成電位により決定されるが，このようなアノード酸化の途次において急激に電位を変化するとどのような現象が起こるだろうか。この現象に関連して多孔質皮膜の成長挙動に特有な電流の回復現象 (*Current Recovery Effect*) と呼ばれる現象がある。これはアノード電位を  $E_1$  から  $E_2$  に急激に下げたさいに起こる現象であり，アノード電流は急激に減少してほとんどゼロとなるが，ある時間の経過ののち回復して  $E_2$  に対応した定常電流値らになるというものである。この現象は1961年，Murphyと Michelson<sup>81), 147)</sup> によって始めて報告されたが，彼らのこの現象に対する説明が Keller らが提出した従来の幾何学的皮膜モデルを否定したために多くの研究者の注目をあびた。彼らが提出した皮膜構造モデルは次のようであり，これをコロイドゲルモデル (*Colloid Gel Model*) と名付けた。

すなわち、彼らの皮膜モデルではバリアー層に対応する部分は少量の電解質アニオンを含む無水酸化物層であり、多孔質層は水和酸化物でとりかこまれた無水化酸化物の微粒子の集合したものである。そして、多孔質層ではアニオン、 $\text{H}_2\text{O}$ 分子、 $\text{OH}^-$ イオン含量は酸化物-電解液界面に比べて多いという。皮膜成長のさいには、アノード電場によつて電解質アニオン、 $\text{OH}^-$ イオンが多孔質層中を移動していき、バリアー層との界面で反応して無水酸化物を多孔質のものへと変化させる。バリアー層中においては金属-酸化物界面より離れるにつれてプロトン濃度が増大しており、それによつてアノード反応に有効な正味の電場の強さは減少している（空間電荷効果）。この条件では皮膜内にそれに依じたプロトン空間電荷層があるが、 $E_a$ に減少したときこの逆起電力が残存しているために電場はきわめて小さくなり電流は流れなくなる。そして、プロトンが時間とともに逸散、減少するにつれて電流が回復するとした。

彼らの説明は Keller らの余りにも物理的な‘固い’皮膜モデルの欠点を補なっており、しかもこのモデルは従来の皮膜成長理論を全く無視していたため多くの研究者によつて追試がなされた。Diggle ら<sup>83)</sup>は、電流の回復期間における皮膜の電気容量の測定にもとづき、バリアー層は初期には化学的に溶解するが、皮膜がうすくなつて皮膜内の電場が大きくなると電気化学的溶解を伴う新たな皮膜の生成が始まると推論した。しかし、彼らは皮膜の幾何学的構造がどのように変化するか、



については考慮しなかった。Wood<sup>82)</sup>らは皮膜構造の変化を断面のレプリカ法により観察し、孔の枝分れ(Pore Branching)ののち新しいセルサイズの小さな皮膜層が生成することを見出した。また回復期における溶解は電気化学的なものと推論している。

以上のように、この回復現象は次の点で未だ明白でない。  
すなわち、

1. 回復期間は、プロトン空間電荷の逸散、減少に要する時間か、それともバリアー層の溶解に要する時間か。
2. 回復期間において皮膜の溶解があるならば、その溶解は化学的溶解か、または電気化学的溶解か。
3. 新しいセルサイズの皮膜層がどのようにして成長するのか。

本研究では、これらの点を明らかにするために皮膜の溶解挙動、電極インピーダンスの変化を調べるとともに、皮膜構造の変化を電子顕微鏡により観察した。

## 5.2. 実験方法

### 5.2-1. 試料

試料板および前処理の方法は3.2-1と同様である。

### 5.2-2. 溶液の調製

アノード酸化に用いた溶液とそれらのpHを表15に示す。溶液はすべて市販の特級試薬を蒸留水に溶解して調製した。

Table 15. Electrolytes for anodizing

| No | Electrolyte                                                                                      | pH  |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. | $0.16\text{M}-\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$                                                    | 1.7 |
| 2. | $0.08\text{M}-\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 0.08\text{M}-(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ | 2.6 |
| 3. | $0.16\text{M}-(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$                                               | 6.4 |

### 5.2-3. アノード酸化

電源には3Vの乾電池を直列に連結して用い、容積200mlの電解槽中でアノード酸化した。アノード酸化は27℃および40℃で行なった。電流の変化は日立QPD54型の記録計を用いて測定した。

溶出Alイオンのオキシ塩抽出法による定量操作、および皮膜の電子顕微鏡観察の方法は第二章において詳しく述べてある。また電極のインピーダンス測定は3.2-5に述べた装置を用い、電解を行ないながら測定した。

### 5.3. 実験結果

#### 5.3-1. 電流の時間変化

図56は0.16M-シュウ酸溶液(40°C)中で、 $E_1=38.0V$ の化成電位で5分間アノード酸化を行ない、そのうち $E_2=20.0V$ に電位を下げたさいの電流の時間変化を示めしている。

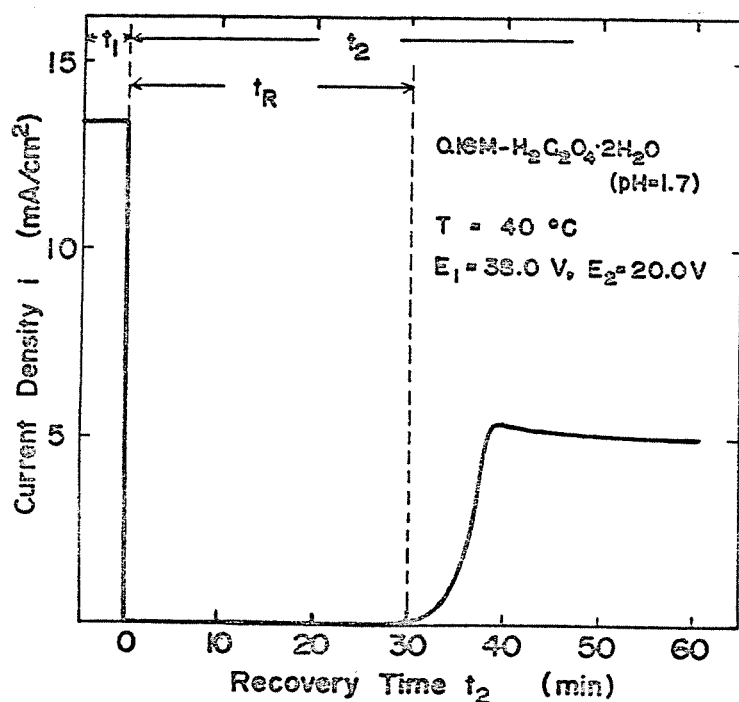


Fig. 56 Time-variation of current during recovery period.

電流は $E_1$ に対応した定常電流 $i_1=13.3\text{ mA/cm}^2$ から急激に減少してほとんどゼロとなるが、 $t_{\text{recovery}}=30\text{ min}$ 経過したのち急激に増加、回復し、約40分で定常電流 $i_2=5.0\text{ mA/cm}^2$ になる。この電流の時間変化曲線は、 $E_1$ を与えた時間 $t_1$ には依存しない。すなわち、この回復現象はバリヤー層の変化に帰因するものであり、多孔質層の性質には直接関与しないことが明らかである。また $t_{\text{recovery}}$ 以前においても微少電流が流れており、時間とともに徐々に増加しているのが観察された(後述)。

図57は、種々の溶液中で $E_1=38V$ から $E_2=20V$ に減少したさいの電流の時間変化を示めしている。

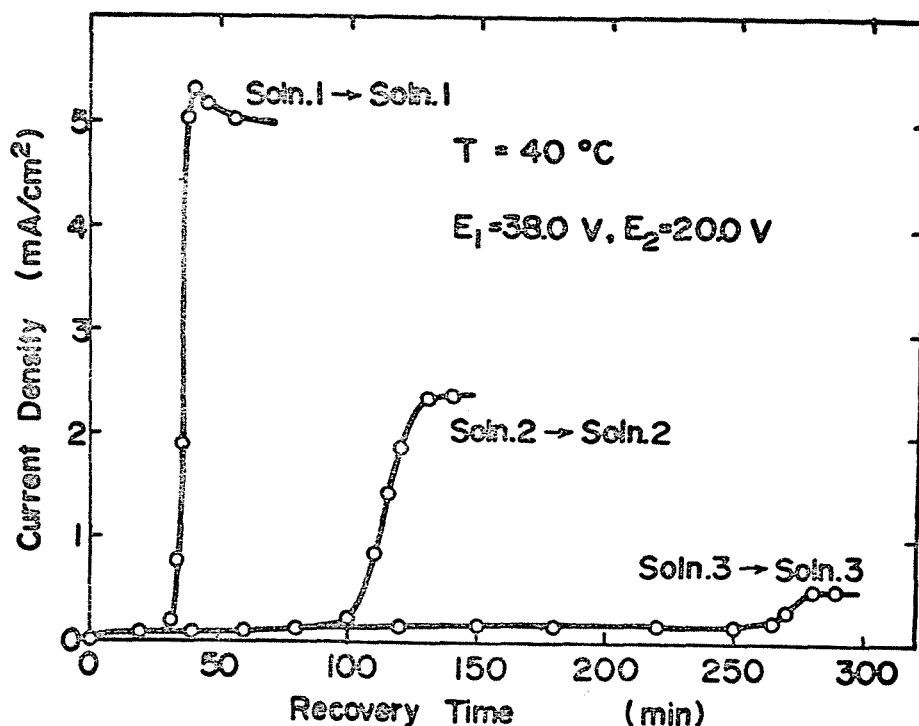


Fig.57 Time-variation of current during recovery period in various solutions. Soln.1;0.16M- $H_2C_2O_4$ , Soln.2;0.08M- $H_2C_2O_4$  + 0.08M- $(NH_4)_2C_2O_4$ , Soln.3;0.16M- $(NH_4)_2C_2O_4$

溶液1 (0.16M-シュウ酸溶液), 溶液2 (0.08M-シュウ酸 + 0.08M シュウアンモニウム溶液), 溶液3 (0.16Mシュウ酸アンモニウム溶液) と溶液のpHが高くなるほど  $t_{\text{recovery}}$  は長く, また定常電流  $i_2$  は小さいことがわかる。表16 にこれらの溶液における  $t_{\text{recovery}}$  と  $i_2$  の値を示した。

Table 16. Recovery time ( $t_{\text{recovery}}$ ) and value of steady current ( $i_2$ ) in various solutions.  $E_1 = 38.0 V$ ,  $E_2 = 20.0 V$

|                       | $t_{\text{Recovery}}$ | $i_2$                |
|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| Solution 1 (pH = 1.7) | 30 min                | 5 mA/cm <sup>2</sup> |
| Solution 2 (pH = 2.6) | 100                   | 2.5                  |
| Solution 3 (pH = 6.4) | 260                   | 0.5                  |

このように溶液の  $PH$  によつて  $t_R$  が著しく異なるのは、バリアー層の溶解速度の違いによるものと考えられる。このバリアー層の溶解速度は溶液の皮膜に対する溶解力および皮膜自身の溶解性の両者に依存するが、第三章における議論によれば溶液が中性になるほど生成した皮膜は溶解にくい性質をもつとともにバリアー層も厚いので、 $t_R$  に著しい違いが生じると思われる。これを確かめるために溶液の置換による  $t_R$  の変化を調べた。

図58は、溶液1(0.16M-シュウ酸溶液)を一次電解( $E_1$  に対応)液として用い、溶液をとりかえて二次電解( $E_2$  に対応)液として溶液2(0.08M-シュウ酸+0.08M-シュウ酸アンモ

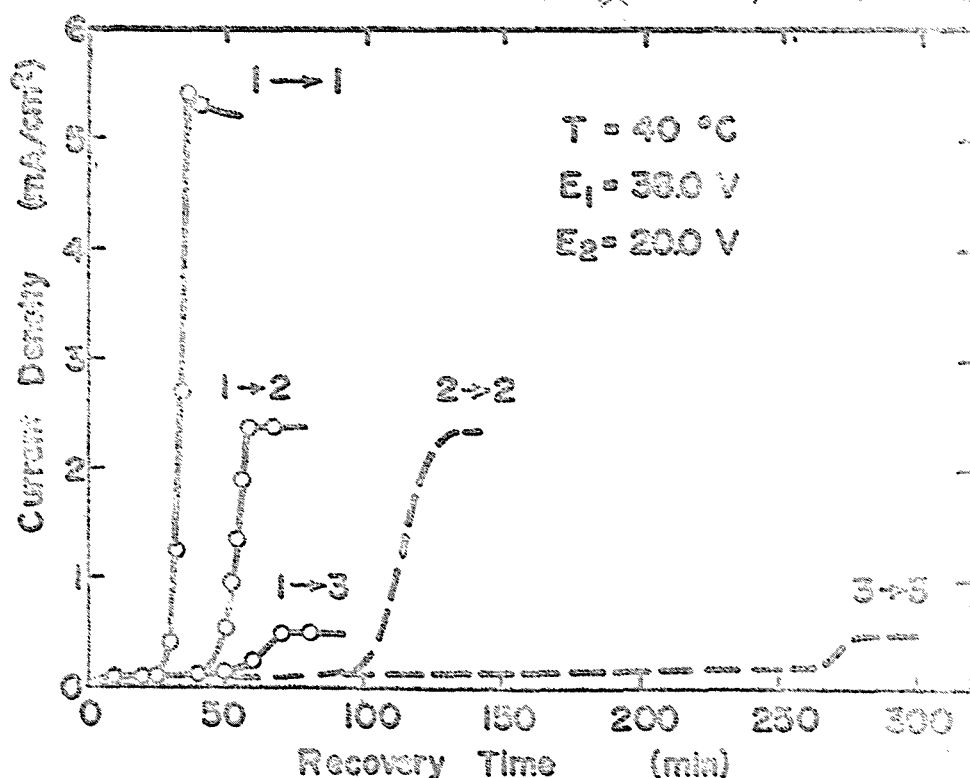


Fig. 58 Effect of change of solution on current-time curve during recovery period. 1; 0.16M- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 2; 0.08M- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  + 0.08M- $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 3; 0.16M- $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$

ニウム溶液), 溶液3 (alibishou酸アンモニウム溶液) を使用したさいの電流変化曲線を示している。また図59が一次電解液として溶液1, 2 および3を用い, 亦二次電解液に溶液1を使用したさいの電流の回復曲線を示している。

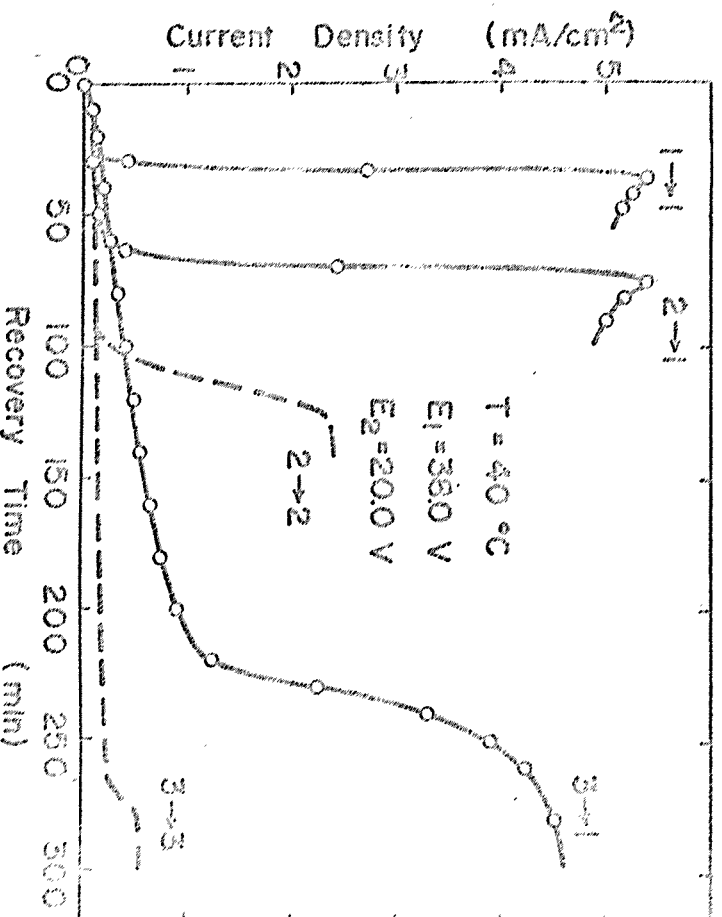


Fig. 59 effect of change of solution on current-time curve during

recovery period. 1 ;  $0.16M-H_2O_2$ , 2 ;  $0.08M-H_2O_2$  +  
 $0.08M-(NH_4)_2O_2$ , 3 ;  $0.16M-(NH_4)_2O_2$

表17にそれぞれの場合の *recovery* および *η* を示す。表16と表17とを比較すればわかるように, 一次電解液として *PH* の低い溶液1を用いると二次電解液の *PH* が高くても *recovery* は大巾に短縮する。また逆に二次電解液として溶液1を用いた場合には *recovery* は短縮されるが, 先の場合よりその効果は小さい。すなわち, *recovery* を決定する最も大きな原因は一次電解液によって生成した皮膜のバリヤー層の性質であることが



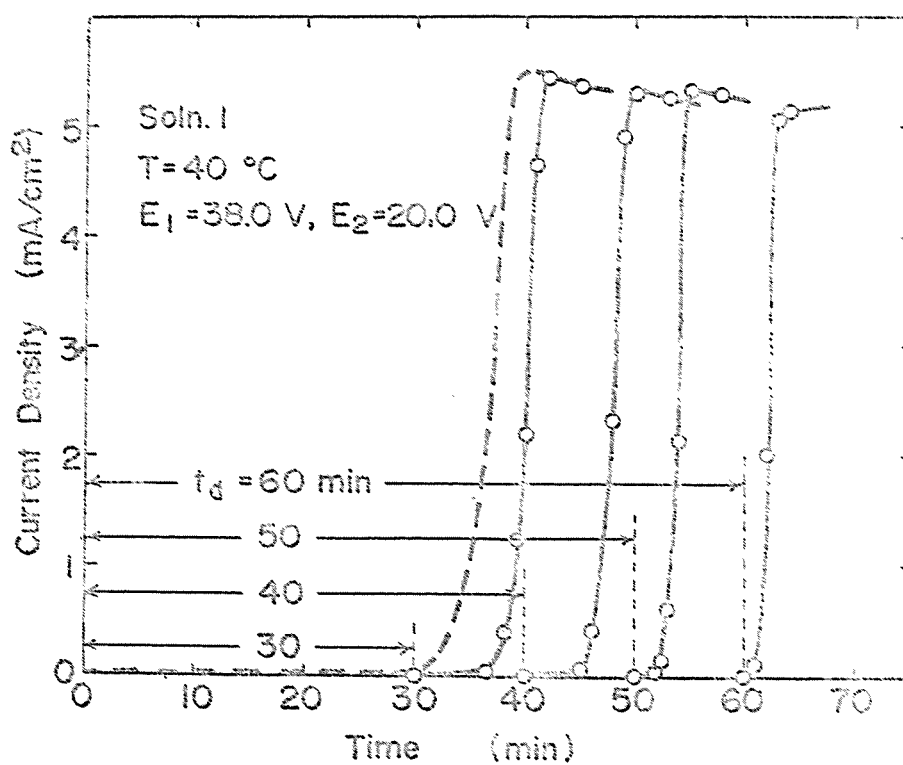
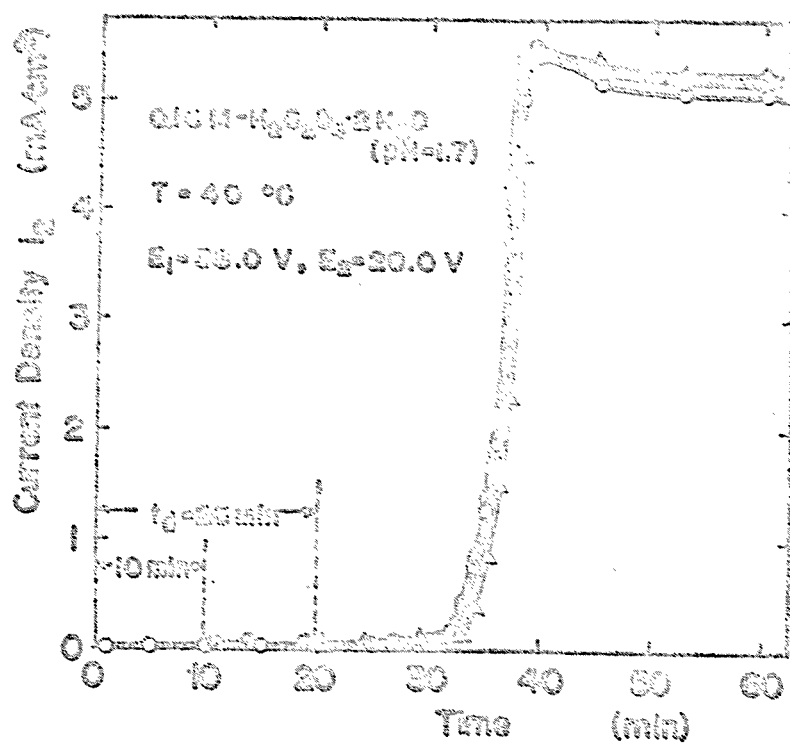


Fig. 60. 61 Effect of dissolving time on current-time curve during recovery period.



Table 18. Effect of 'chemical dissolution' on Recovery time,  $t_{\text{Recovery}}$ 

$$E_1 = 38.0 \text{ V}, E_2 = 20.0 \text{ V}, 0.16\text{M-Oxalic acid}, 40^\circ\text{C}$$

| $t_d$  | $t_{\text{Rec.}}$ | $t_d + t_{\text{Rec.}}$ |
|--------|-------------------|-------------------------|
| 0 min. | 32 min.           | 32 min.                 |
| 10     | 22                | 32                      |
| 20     | 13                | 33                      |
| 30     | 7                 | 37                      |
| 40     | 5                 | 45                      |
| 50     | 2                 | 52                      |
| 60     | 1                 | 61                      |

ればならず,  $t_d > 20 \text{ min}$ における実験事実を説明できない。また単なるバリアー層の化学溶解としても説明できない。すなわち, 回復期間の初期 ( $t < 20 \text{ min}$ ) ではバリアー層の溶解は化学的溶解が主であり, 徐々に電気化学的溶解が優勢になっていくと推定される。

### 5.3-2. 回復期間における溶出Alイオン量の変化

さて, 上述のように回復期間の初期では化学溶解が, 徐々に電気化学的溶解が優勢になるという推定を確かめるために回復期間における皮膜の溶解挙動を調べてみた。

図62は溶液1 (0.16Mシュウ酸溶液) での回復期間における溶出Alイオン量の時間変化を示している(曲線1)。皮膜の溶解量は微小電流期間においては徐々に増加するにすぎないが, 電流の回復に伴って急激に増加するようになる。これ

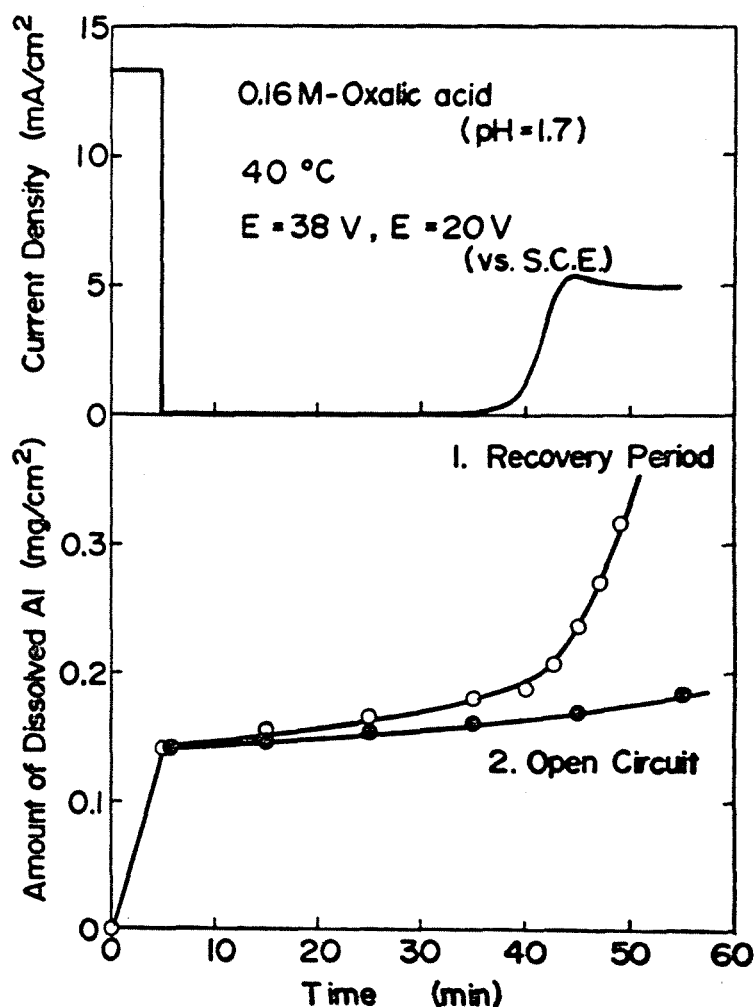


Fig. 62 Change of amount of dissolved Al ion with time.

- 1. Recovery period
- 2. Open circuit

は新しい皮膜層が成長し始めるためである。曲線2は、オ1次電解は曲線1の場合と同じであるが、そののち電流を遮断して皮膜を自然溶解したさいの溶出Alイオン量の時間変化を示めしている。すなわち、曲線2はオ四章で述べたように孔壁およびバリヤー層における化学的溶解量に相当するので、種々の時間において曲線1の値から曲線2の値を差し引くと、回復期間における電気化学的溶解量の時間変化曲線がえられる(図63)。一点鎖線は微小電流の変化を示めしているが、回復期間の極く初期において急激に増加したのち増加速度は減少し、約30分経過ののち再び増加する。また通電々気量よ

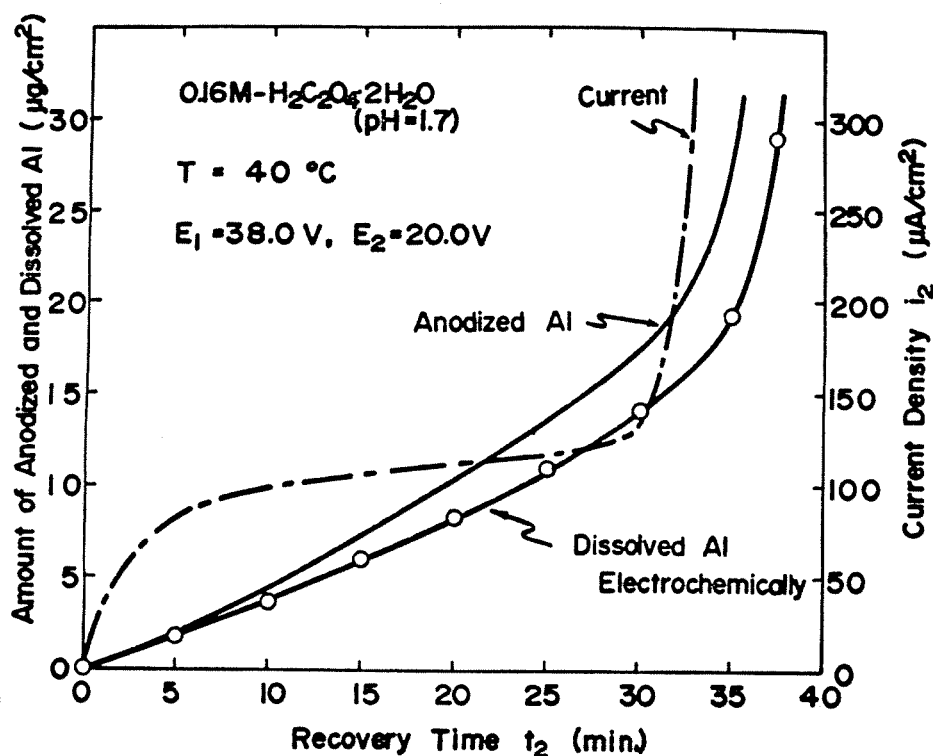


Fig. 63 Change of amount of dissolved Al ion electrochemically with recovery time.

り求めた全酸化Alイオン量の時間変化をも合わせて示めてある。皮膜の溶出率は、回復期間の初期では非常に大きい、時間とともに徐々に減少してゆくことがわかる。すなわち、微小電流期間においては化学溶解によってバリエー層がうすくなると同時に、電気化学的溶解によってバリエー層の不均一な局部溶解が起こり、皮膜の更新が起きていること、および時間とともに後者の局部溶解が優勢になることが明らかである。

図64, 65は溶液2 (0.08M-レウ酸+0.08M-レウ酸アンモニウム), 溶液3 (0.16M-レウ酸アンモニウム) 中での回復期間のさいの電気化学的に溶解したAlイオン量の時間変化

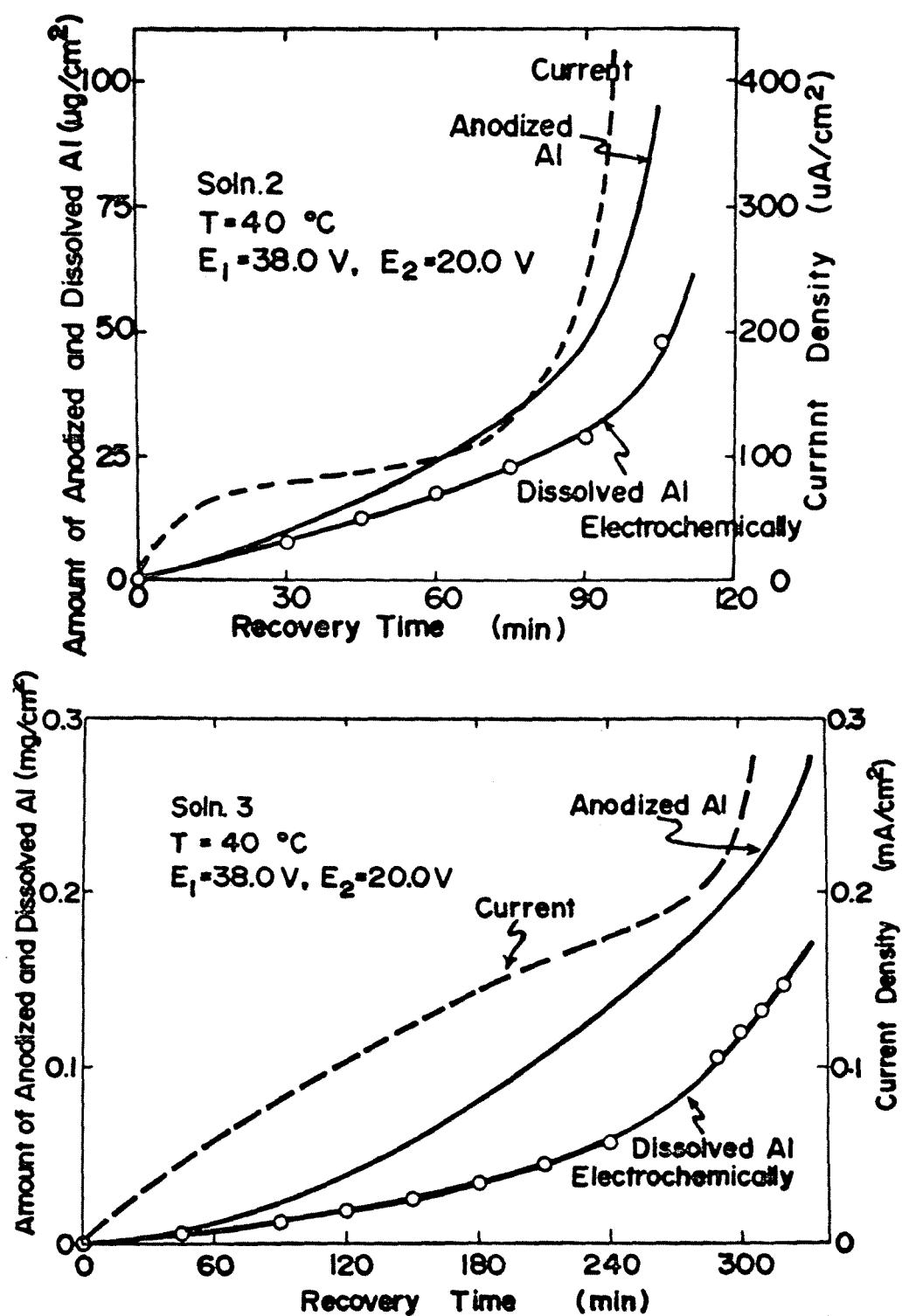


Fig. 64. 65 Change of the amount of dissolved Al ion electrochemically with recovery time.

Soln. 2  $0.08\text{M}-\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 0.08\text{M}-(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$

Soln. 3  $0.16\text{M}-(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$

を示めしている(図63に対応)。溶液が中性になるほど、回復期間における微小電流値は大きく、また皮膜の更新速度も速いことがわかる。

以上述べたように溶液の $pH$ が異なってもその挙動は本質的差異はなく、電気の微小期間においても、皮膜の生成と溶解が起こり、バリアー層の更新が起きていることが明らかである。

### 5.3-3. 電極インピーダンスの回復期間における変化

図66は溶液1(0.16Mしゅう酸溶液, 27°C)において,  $E_1=45V$ ,

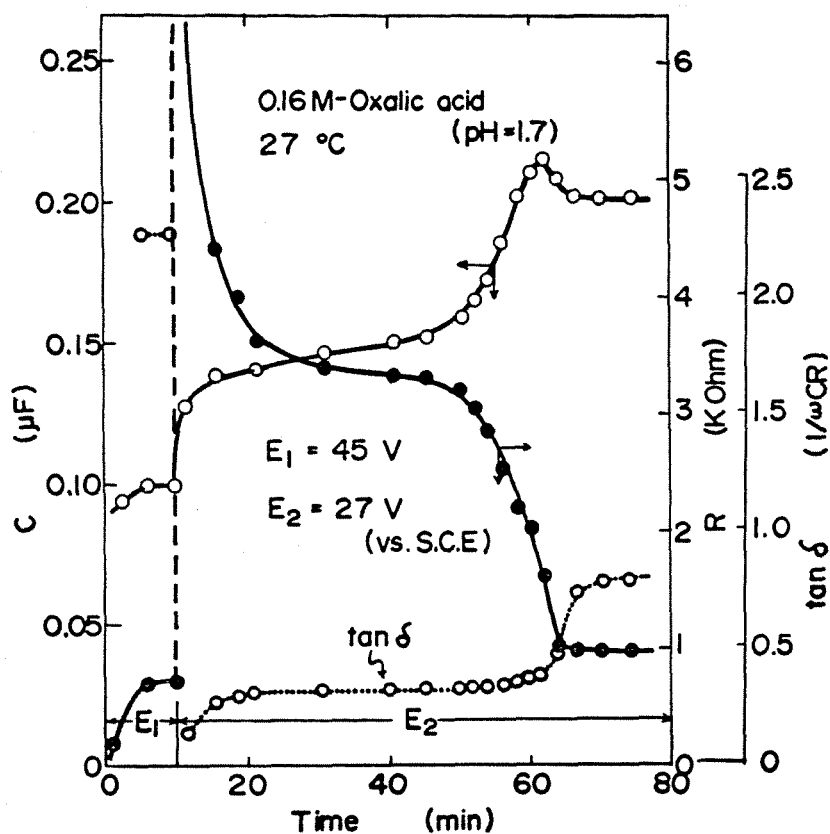


Fig. 66 Change of  $C, R$  and  $\tan \delta$  with recovery time.

から  $E_2 = 27V$  に低下したさいの電流回復の期間における皮膚の抵抗成分  $R$ 、容量成分  $C$  の変化を示めている。抵抗成分  $R$  は電位降下とともに瞬時的に増加し、そのうち急激に減少するが徐々に減少速度は遅くなる。そして電流の回復とともに再び減少し、定常電流値になると  $R$  も一定値となる。また容量成分  $C$  は初期に急激に上昇したのち徐々にその増加速度は遅くなるが、電流の立ち上がりとともに再び上昇速度は速くなり、極大値を経て一定となる。一方、誘電損失  $\tan \delta$  ( $= 1/\omega CR$ ) は電位低下とともに急激に減少してその後わずかながら上昇したのち一定となるが、電流の上昇とともに増加して一定となる。

すなわち、電位を低下した瞬間、回復期間のごく初期では  $R$  および  $\tan \delta$  の急激な変化から皮膚の何らかの変質が起きていることは明らかで、Murphy らのいうプロトン空間電荷の効果についても無視できないが、その後  $\tan \delta$  がほぼ一定値を保つことからバリヤー層が溶解により徐々にうすくな、てゆくと考えられる。また回復期間の後半における  $\tan \delta$  の増加は新しい皮膚層の成長によるバリヤー層の面積変化によるものとして説明される。

#### 5.3-4. 回復期間における皮膚構造の変化

(電子顕微鏡による観察)

##### a) 皮膚-金属界面の観察

写真 11-a~f は溶液 1 (0.16M-レウ酸溶液,  $40^\circ C$ ) 中で、

$E_1=38.0V$  から  $E_2=20.0V$  に低下したさいの電流回復期間における皮膜構造の変化を皮膜裏面のカーボンレプリカ法によって電顕観察したものである。電位を低下した直後の六角セル(写真11-a)は、微小電流が流れる期間ではその形を全く変化しない(写真11-b, c)。またこのセルの内部には小さな凹凸が数多く存在するようにみえる。電流が急激に立ち上がり始める30min(写真11-d)では、半球状の酸化物の発生がいたる場所で起こり、電流の増加とともに大きく成長してゆく。またこの半球状の酸化物の内部には小さな六角セルが密集しているのが見られる。電流が極大となる40min(写真11-e)ではこの半球状酸化物は互いに隣接するようになり、皮膜金属界面は大きな凹凸となるが、電流が定常値に達した60min(写真11-f)では凹凸は消失し、 $E_2$ に対応した小さな六角セルが規則的に配列するようになる。

写真12-a~d は、回復期間における皮膜構造の変化を下地金属表面の二段レプリカ法によって観察したものである。皮膜裏面のカーボンレプリカ法による写真(写真11)と同様な変化が観察されるが、カーボンレプリカ法による写真に微細な変化をより忠実に再現していることがわかる。

#### b). 皮膜断面の観察

回復期間における皮膜構造の変化を二段レプリカ法、カーボンレプリカ法、超薄切片法によって断面観察した(写真13, 14, 15-a~d)。写真13は電流が極大値を示めす $t=40min$ にお

ける皮膜断面を二段レプリカ法によつて観察したものである。 $E_1$ に対応する皮膜の下部に小さな孔が放射状に生成した新しい皮膜層が成長していることがわかる。また皮膜-金属界面には大きな凹凸が生じており写真10-eによく対応している。

写真14は皮膜断面をカーボンレプリカ法によつて観察したものであるが、 $t_a = 60 \text{ min}$  ではもはや皮膜-金属界面における凹凸は消失し、 $E_1$ に対応した小さな垂直孔をもつ新しい皮膜層が厚く成長していることがわかる。またカーボンレプリカ法は二段レプリカ法に比べて、その解像度は比較的よいが、これらの方法では微小電流の期間における皮膜構造の微細な変化を観察するには解像度は充分でない。そこで本研究では超薄切片法による観察を試みた。写真15a~dは超薄切片法によつて得られたものである。写真15-aは電流が上昇し始める $t_a = 30 \text{ min}$  における皮膜-金属界面近傍の断面写真であるが、 $E_1$ に対応する皮膜層の下部に半球状の酸化物が生成しており(写真11-dに対応)、その酸化物中には放射状に微細孔が存在することがわかる。またこの酸化物は $E_1$ で化成した皮膜層の孔底の一部から発生し、その周囲に存在するバリヤー層では皮膜成長が停止することが明らかである。このようにして、半球状の酸化物は電流の上昇とともにしだいに大きくなり、それが隣接するようになると電流の上昇は停止する(写真15-b)。写真15-cは写真15-bを拡大したものであるが、 $E_1$ に対応する皮膜層のバリヤー層は貫通しており、そこから細孔が放射状に発生しているのが見られる。またこれら



の細孔と金属との間には新しいバリアー層が存在しており、その厚さは $E_1$ に対応する皮膜のバリアー層の約 $\frac{1}{2}$ である。写真15-dは $t = 60 \text{ min}$ における断面写真であるが、 $E_1$ に対応した皮膜層の下部に $E_2$ に対応するセルサイズの小さな皮膜層が厚く成長していることがわかる。

以上述べたように、皮膜-金属界面および皮膜断面の電子顕微鏡観察の結果より、回復期間における皮膜構造の変化は次のように示めされる(図67)。すなわち $E_1$ の定電位を与えてアノード酸化すると、それに対応したセル構造をもった多孔質皮膜が生成する(図67-a)が、電位を $E_2$ に低下するとバリアー層にかかるアノード電場が低下し、電流はほとんど流れなくなる。時間とともにバリアー層が溶解するため一部のバリアー層に貫通が生じ、その下部に半球状酸化物が生成する(図67-b)。そしてその中には放射状に細孔が存在し、金属との界面にはうすいバリアー層が存在する。電流の上昇とともに半球状酸化物は大きく成長していくが、酸化物同志が隣接するようになると電流の上昇は停止し、細孔は下地金属に垂直に成長するようになって $E_2$ に対応したセル構造の皮膜層が完成する(図67-c)。

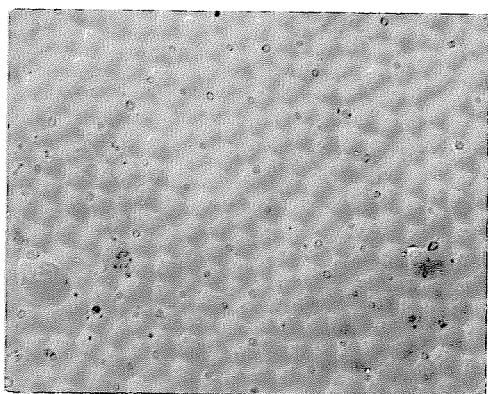
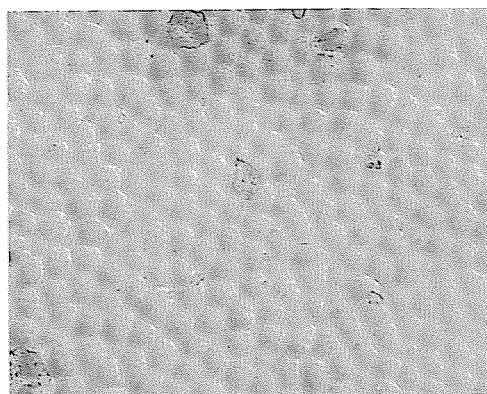
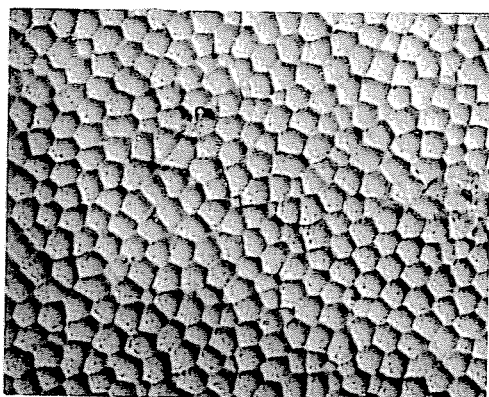
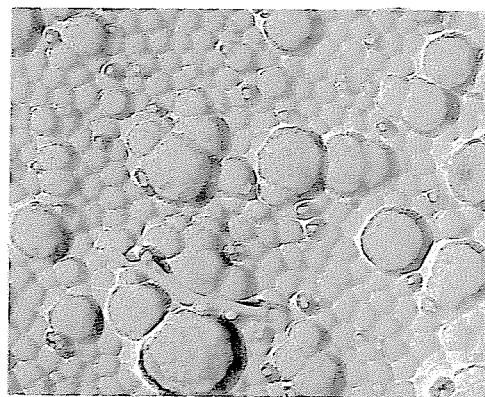
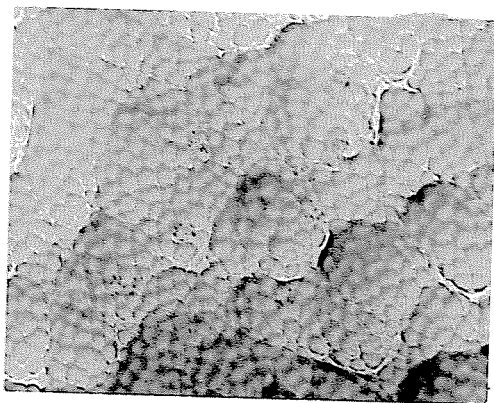
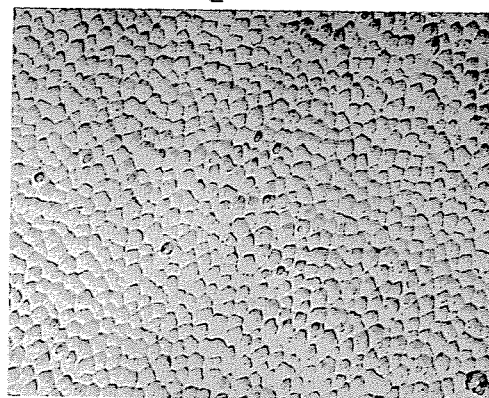
(a)  $t_2 = 0$ (b)  $t_2 = 10 \text{ min.}$ (c)  $t_2 = 20 \text{ min.}$ (d)  $t_2 = 33 \text{ min.}$ (e)  $t_2 = 40 \text{ min.}$ (f)  $t_2 = 60 \text{ min.}$ 

Photo. 11

Electronmicrographs showing the change of hexagonal cells observed from the bottom of barrier layer during recovery period.

Mag.  $\times 40,000$

0.5  $\mu$

0.16M-Oxalic acid solution, 40°C,  $E_1 = 38.0 \text{ V (vs. SCE)}$ ,  $E_2 = 20.0 \text{ V}$ .

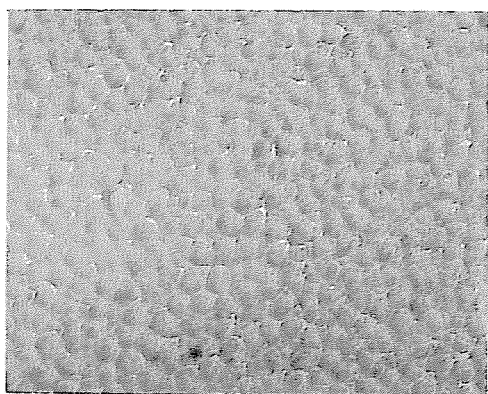
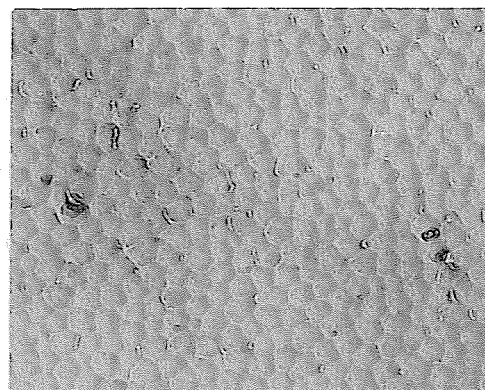
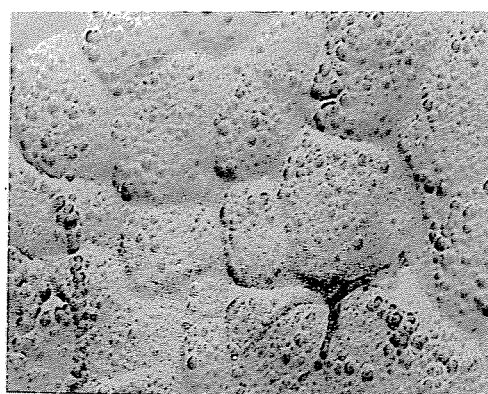
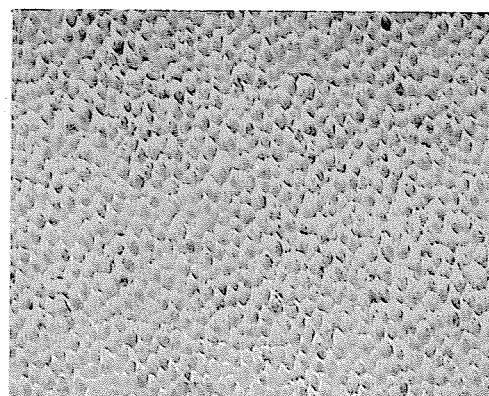
(a)  $t_2 = 0$ (b)  $t_2 = 15 \text{ min.}$ (c)  $t_2 = 40 \text{ min.}$ (d)  $t_2 = 60 \text{ min.}$ 

Fig. 12 Electronmicrographs obtained by carbon replica of metal substrate showing the change of hexagonal cell during recovery period.

Mag. 40,000

0.5  $\mu$

0.16M-oxalic acid solution, 40°C,  $E_1 = 38.0 \text{ V (vs. SCE)}$ ,  $E_2 = 20 \text{ V}$ .

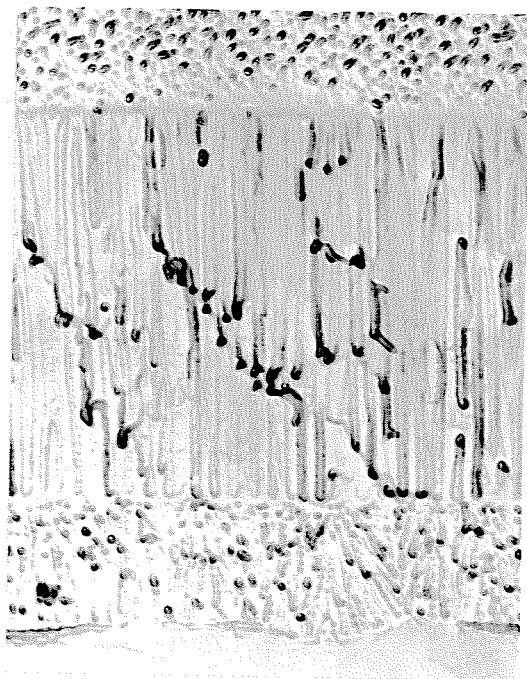


Photo. 13

0.5  $\mu$ 

Mag. x 30,000



Photo. 14

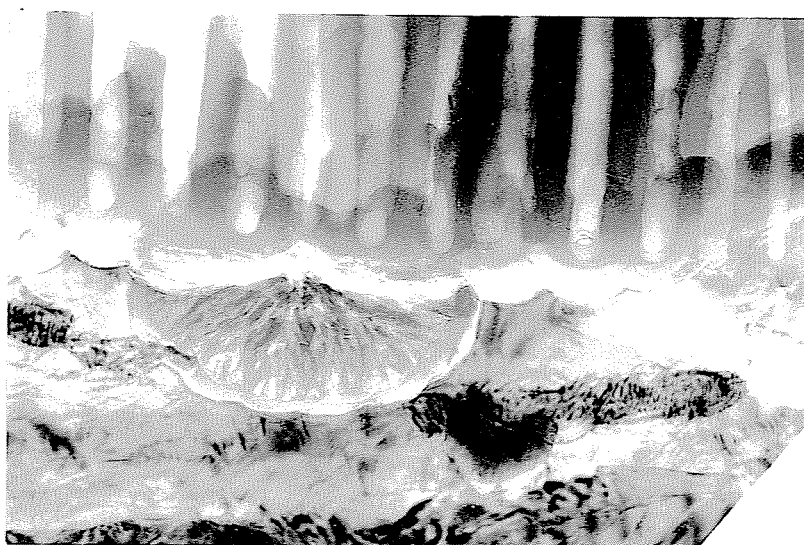
1.0  $\mu$ 

Mag. x 25,000

Photo. 13 Electronmicrograph of the cross-section of the film for  $t_2 = 40$  min. obtained by the acetyl cellulose-carbon replica.

Photo. 14 Electronmicrograph of the cross-section of the film for  $t_2 = 60$  min. obtained by the carbon replica.

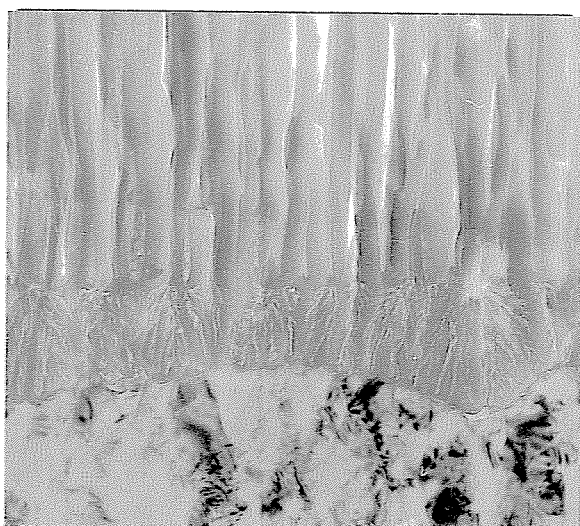
0.16M-oxalic acid solution, 40°C,  $E_1 = 38.0$  V(vs. SCE),  $E_2 = 20.0$  V.



Mag. x 100,000

0.2  $\mu$

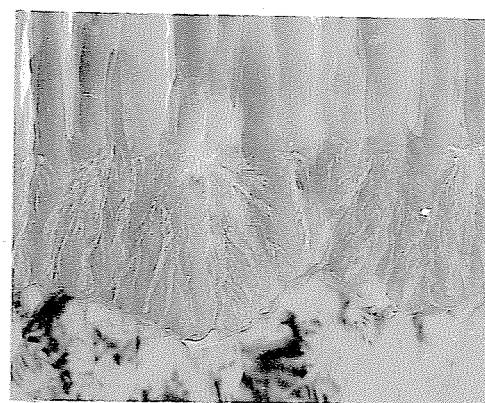
(a)  $t_2 = 30$  min.



(b)  $t_2 = 40$  min.

Mag. x 50,000

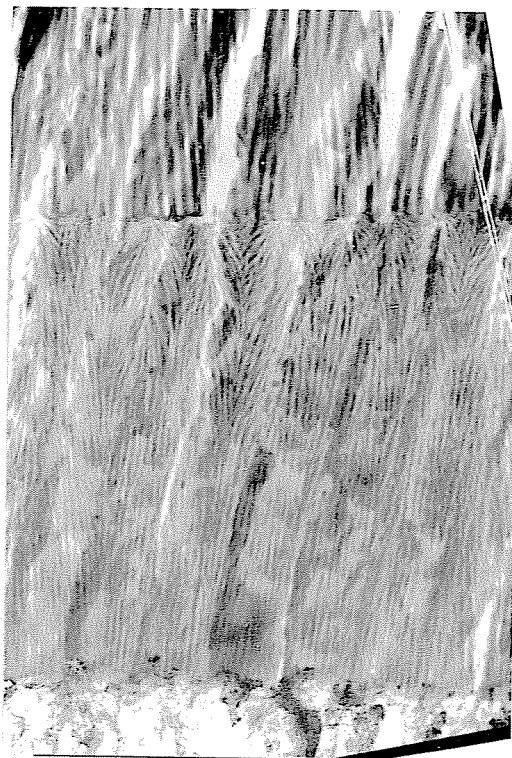
0.5  $\mu$



(c)  $t_2 = 40$  min.

Mag. x 70,000

0.25  $\mu$



Mag.  $\times 20,000$

$1.0\mu$

(d)  $t_2 = 60$  min.

Photo. 15 Electronmicrographs of the cross-section of the film obtained by the ultra-thin sectioning method.

0.16M-oxalic acid solution,  $40^\circ\text{C}$ ,  $E_1 = 38.0$  V(vs. SCE),

$E_2 = 20.0$  V.

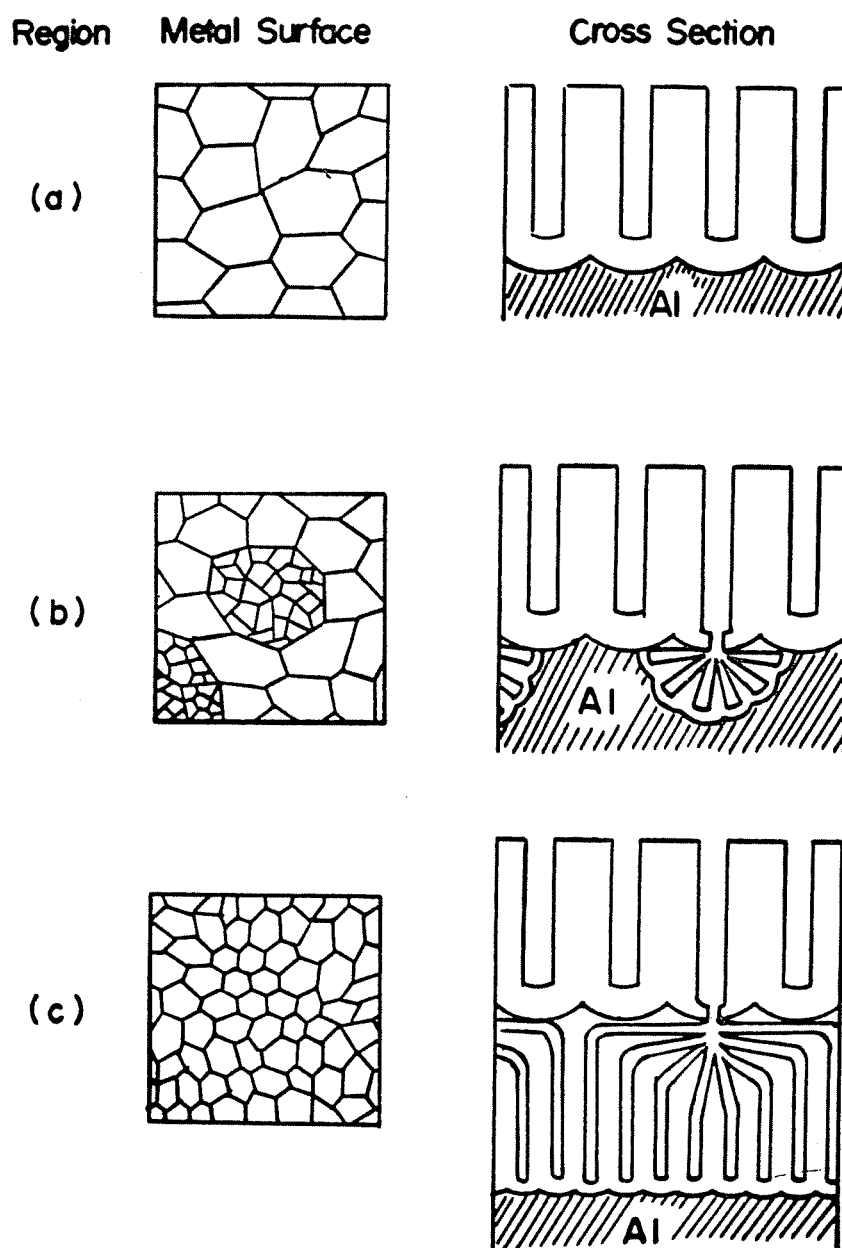


Fig. 67 Mode of change of film structure during the recovery period.



## 5.4. 考察.

### 5.4-1. 多孔質皮膜の電子顕微鏡観察における試料作製

本研究では種々の方法により多孔質皮膜の電子顕微鏡観察を行なったが、回復現象機構を考察するに先立ってこれらの方法について検討を加えてみよう。

#### α). 剝離皮膜の直接透過法 (写真 1, 2, 3, 4, 5, 8)

この方法は下地金属から剝離した皮膜に電子線を直接照射し、その透過度の違いから皮膜構造に対する知見を得ようとするものであるが、この種の酸化物は比較的電子線を透過しにくいので、この方法は皮膜が薄いときのみその効力を発する。すなわち電解初期における孔の発生過程の観察にはすこぶる適しており、皮膜断面の観察の併用により皮膜構造に対する多くの知見をうることができた。また多孔質皮膜の孔の数、孔の径および孔壁の厚さの決定にも使用された。しかしこの方法は回復現象のようなバリエー層における変化を調べることは全く不可能である。

#### β). 皮膜-金属界面の観察 (写真 11, 12)

皮膜-金属界面を観察するためには、皮膜裏面をカーボンレプリカ法によって観察する方法と、金属表面を二段レプリカ法によって観察する方法があるが、これらの方法は与えた電位に対応する六角セルの大きさ、および数の決定に有効である。セルの数と孔の数とは一致すべき性質のものであるの



で、数の決定のさいにはセルの数を調べるのが正確である。また回復現象におけるバリアー層の変化を観察するためにもきわめて有効な方法である。皮膜裏面のカーボンレプリカ法は、金属表面の二段レプリカ法に比べて皮膜自身にカーボンを蒸着する点ではより直接的であり、また解像度も高い。金属表面の二段レプリカ法の解像度が悪いのは、皮膜をリン酸-クロム酸混液で溶解するさい皮膜が完全に溶解し去らないことも原因となっていると考えられる。しかし、皮膜裏面のカーボンレプリカ法は、蒸着膜を洗浄するさいの取り扱いが比較的困難でかなりの習熟が必要である。そのためセルの大きさおよび数などの決定には解像度が比較的低くても操作の簡単な金属表面の二段レプリカ法でも充分であるが、回復現象におけるバリアー層の微細な変化を観察するには解像度の高いカーボンレプリカ法が適すると思われる。

#### C) レプリカ法による皮膜断面の観察 (写真 7, 8, 10, 13, 14)

この方法には二段レプリカ法およびカーボンレプリカ法の二種類があるが、第二章で述べたようにこれらの方法は多孔質皮膜の基本的な構造を決定するための重要な手段として多くの研究者により、て使用されてきた。しかし、この方法によって細孔の径、バリアー層の厚さ、孔壁の厚さなどを決定するためには非常に注意しなければならない。すなわち、この方法は皮膜の破断面を露出するために機械的に皮膜を折り曲げるので、孔の中心にそって断面が露出するとは限らないか

らである。また垂直孔が規則的に並んでいる皮膜では比較的その破断面は直線的であるが、回復現象のさいの半球状の酸化物が存在する場合には不規則な破断面となる。そのため半円球状酸化物が小さく、酸化物同志が接しないような皮膜では、これらの半円球状酸化物の部分を避けて破断面が生成するので、初期の小さな半円球状酸化物の存在はこれらの方法では観察されなかった。

カーボンレプリカ法は、二段レプリカ法に比べて解像度が高く、より微細な構造を観察するのに適するが、HF 溶液中で金属および皮膜を溶解するさい水素が発生するためにカーボン蒸着膜が破損しやすく、その意味では HF 溶液の濃度は低い方がよい。またカーボン膜の破損を防ぐためにクロムをかさねて蒸着する方法もあるが、解像度が減少するので本研究ではカーボンのみを蒸着して観察した。

#### d) 超薄切片法による皮膜断面の観察(写真1.2.15)

超薄切片法は第二章で述べたように主として生物試料の観察法として発達してきたが、最近ダイヤモンドナイフの普及により鉍物試料にも適用できるようになった。この方法は極めて薄い切片をウルトラミクロトームで作成し、試料を直接透過法によって観察するもので、レプリカ法に比べて著しく解像度が高く、微細な構造変化の観察には最も適した方法である。上述のように回復期間における小さな半円球状酸化物の存在はこの方法によって始めて観察された。また電解初期に

おける孔の発生過程に対しても重要な知見が得られた。

しかし、この手法に関しては確立した手法はなく、ALの多孔質皮膜を超薄切片法によって観察したという報告は見当らない\*。この超薄切片法を多孔質皮膜の観察を適用するためには種々の問題点があり、従来の方法に改良を加えた。

i) 包埋樹脂剤の検討：包埋樹脂剤は薄切しようとする試料の硬さとはほぼ同じ硬さを持たなければならない。本研究ではエポキシ樹脂を用いたが、Epon 812 と Epon 815 との混合比を変化することによってこの樹脂の硬さを調節することができ、種々検討の結果、Epon 812:Epon 815 = 7:3 にすることによって丁度よい硬さのものをうることができた。包埋樹脂剤にはエポキシ樹脂のほかメタクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリエステル樹脂が市販されており、今後これらの樹脂の検討が必要である。

ii) 侵透、重合：包埋樹脂剤はオニに試料との密接がよくなければならない。生物試料の場合には、一般に包埋樹脂剤が試料内へ侵透するので密着性はよいが、鉱物試料の場合には密着性が悪く、薄切のさい樹脂膜から試料がはずれおちることもある。そこで本研究では多孔質皮膜の細孔の中へ樹脂を侵透して密着性を向上させようと考え、エポキシモノマーをアセトンで粘度を低下させて減圧下で樹脂の細孔内への侵透——。——。——。——

\* バリヤー型皮膜については、Dorsey<sup>(41)</sup>が皮膜の厚さを測定するためにこの方法を使用している。

を試みたが、細孔の表面付着のみで内部までの浸透は成功しなかった。

iii) 薄切：うすくて均一な超薄切片を得るためにはダイヤモンドナイフの切れ味がオーであるが、そのほか切削速度、切削方向などに注意しなければならない。切削速度が速すぎると切片がカールして試料片が樹脂膜から剥離しやすくなるし、また遅すぎると均一な膜が得られない。そこで種々検討の結果、本研究ではAlの酸化皮膜の切片を作成するさいには、 $10 \sim 15 \text{ mm/sec}$  の速度が適當あることがわかった。酸化皮膜は下地金属より固いため微視的には切削速度は均一とならないので切削方向の選択も重要である。写真15-aは、下地金属側から皮膜方向に向かって切ったものであるが、皮膜が固いために金属-皮膜界面の剥離がわずかなから起きている。写真1, 2, 15-b~dは金属-皮膜界面に垂直に切ったものであるが、皮膜がうすい場合(写真1, 2)には非常に良好な切片が得られるのに対し、皮膜が厚い場合(写真15-b~d)には多くのクラックを生じる。また熱水処理を施した皮膜は非常に固いので、良好な超薄切片は得られなかった。

以上述べたように、超薄切片法はレプリカ法に比べて著しく解像度の高い観察を可能としたが、技術的には未だ多くの問題点を有し、今後の一層の改良が望まれる。

#### 5.4-2. 電流の回復現象の機構.

上述の電流の回復期間における溶出Al量、電極インピーダ

ンス，皮膜の幾何学的構造の変化の結果から，電流の回復現象は次のように説明される（図 68）。

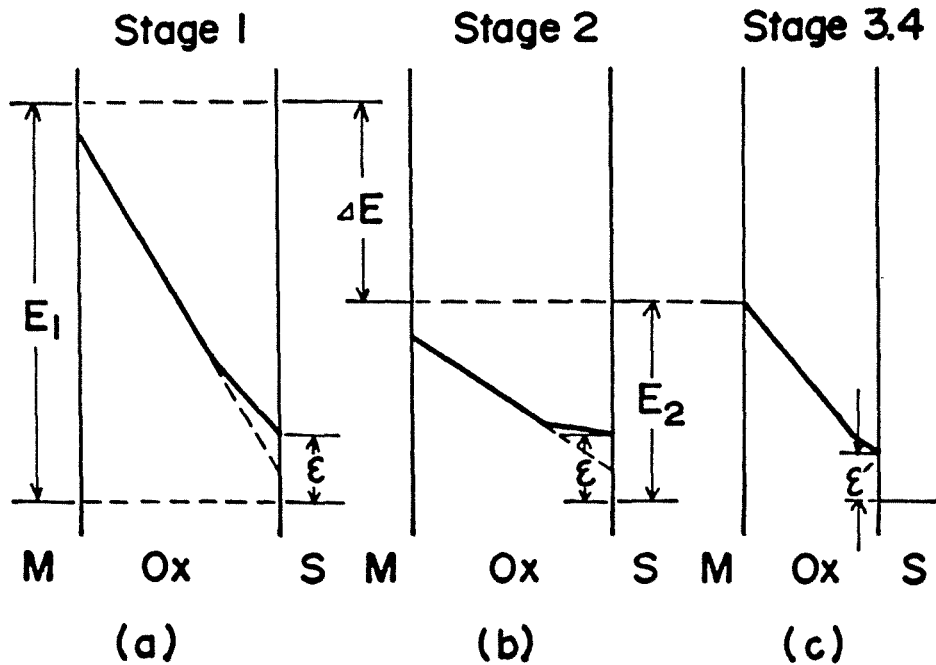


Fig. 68 Distribution of potential across the barrier layer.

領域1，電位  $E_1$  を与えてアノード酸化しているさいには，オ  
 四章で述べたようにバリエー層には  $E_1$  に対応したアノード電  
 場がかかっており，そのアノード電場にしろってバリエー  
 層内を各種イオンが移動している。またバリエー層の表面層  
 には電場に並って  $Al^{3+}$  イオンの格子欠陥に侵入しているので，表  
 面層の電場はバリエー層にかかる平均電場より幾分弱められ，  
 バリエー層にかかる電位勾配は図 68-a に示すものとなる  
 と考えられる。この領域では，バリエー層は生成と同時に溶  
 解するので厚さを一定に保ちながら下地金属側に移動してい  
 るが，バリエー層内ではつねに動的平衡が成立しており，電

位勾配も変化しない。

領域2, 電位を  $E_1$  から  $E_2$  に急激に減少すると, バリヤー層にかかるアノード電場は減少してイオン電流が流れなくなり, 皮膜成長も停止する(図68-b)。電極インピーダンスの初期の変化を考えれば, 電位を低下した瞬間では表面層におけるプロトン空間電荷による逆起電力のために表面層のアノード電場も著しく減少するが, プロトンの溶液への逸散, 減少はすばやく行なわれると考えられる。Murphy らはこのプロトンの逸散が回復現象の主な原因であると考えたが, プロトンによる効果は電位低下の瞬間にのみ起こり, その効果は小さく, 電流が流れなくなるのはバリヤー層内部にかかるアノード電場が減少するためと考えられる。

時間とともにバリヤー層は溶解してうすくなるが, その溶解の様式には二種類あり, 一つはバリヤー層を均一に溶解する化学溶解と, 一つはバリヤー層の局部溶解を受け持つ電気化学的溶解である。これら二種類の溶解のうち, 微小電流期間の初期には化学溶解が優勢であり, バリヤー層は時間とともに均一にうすくなってゆくが, その結果バリヤー層内のアノード電場は徐々に増加して電気化学的溶解が優勢となり, わずかながら皮膜の更新が始まる。

領域3, バリヤー層の溶解が進行してイオン電流を流しうるほどのアノード電場に回復する(図68-c)と, 急激な電流の増加とともにバリヤー層の貫通が起こり, 半球球状の酸化物の生成が始まる。半球球状酸化物の内部には数多くの微視孔

が放射状に存在するが、この微視孔の底部には $E_0$ に対応した厚さをもつバリアー層が存在し、皮膜成長はこの新しいバリアー層において起きるようになる。

WoodとO'Sullivan<sup>82)</sup>はリン酸溶液中で $E_1=115V$ ,  $E_0=85V$ の条件下で回復現象の実験を行ない、そのさいの皮膜構造の変化をカーボンレプリカ法によって観察しているが、本研究で見出された半球状酸化物の発生は観察されず、単なる孔の枝分れ(Pore Branching)が起こるにすぎない。この相違は次のように説明される。すなわち彼らの実験では $\Delta E=30V$ で比較的小さいが、 $E_1/E_0 \approx 0.75$ であるのに対し、本実験では $E_1/E_0 \approx 0.5$ であり、電位を低下した瞬間にバリアー層にかかるアノード電場の減少割合は後者のオが大きい。そのためにバリアー層における弱点が局部溶解により、より強く攻撃されることになるので、本研究の実験条件下では、半球状酸化物が孔底の一部から発生し、他の部分では皮膜成長が停止することになると考えられる。

電流の上昇とともに半球状酸化物は大きく成長してゆき、これらが隣接するようになると電流の上昇は停止して細孔の再配列が起こり、孔は下地金属に垂直に成長するようになる。細孔の再配列の機構については、アノード酸化初期の孔の発生および成長の機構(オ三章参照)と全く同様に説明されよう。

領域4, 上昇電流および皮膜の電気容量は極大値を経て定常値となるが、これは皮膜-下地金属の凹凸が時間とともに減

少し、有効面積が減少するためである。このようにして $\epsilon_1$ に対応したセル構造の皮膜層が定常的な速度で成長することになる。領域4においてもバリアー層の厚さは領域3における厚さと等しく、バリアー層にかかっているアノード電場は一定であり、層内には動的平衡が成立していると考えられる。

以上述べたように、電流の回復現象は $\epsilon_1$ に対応した皮膜構造から $\epsilon_1$ に対応した皮膜構造への変化するさいの過渡現象であり、回復期間はバリアー層にかかるアノード電場の回復するに要する時間であると説明できる。

また超薄切片法の開発により、回復初期における半円球状酸化物の生成が始めて観察することができた。



## オ 六 章

### 多孔質皮膜の熱水処理反応

#### 6.1 緒言

前章までにAlの多孔質酸化皮膜の幾何学的構造，化学組成および成長機構について述べてきたが，多孔質皮膜の化成材料は建築物，車両，航空機などにその用途は広い。これらの皮膜化成の製品の耐食性，耐摩耗性を増加させるために，皮膜化成処理の後工程として熱水処理または熱水蒸気処理を行なうのが普通である。この処理は，皮膜化成試料を熱水中または熱水蒸気中に数分～数十分間放置するものであるが，この処理により，耐食性が増すのは水和により皮膜において体積膨脹が起こり，細孔が塞がれるためと考えられていた。そのため熱水処理は別名「封孔処理」(Sealing)と呼ばれているが，最近封孔処理における反応機構に関する研究が数多くなされ，種々の論議を呼んでいる。

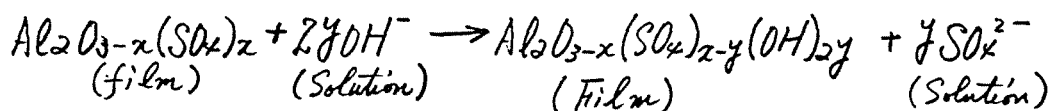
すなわち上述のような水和により皮膜表面が無水の $Al_2O_3$ から $Al_2O_3 \cdot H_2O$ (ベーマイト)へ変化し，そのさい体積膨脹のため孔の入口が塞がれるという考えに対して，赤外線分光分析<sup>(101~108)</sup>，電子顕微鏡観察<sup>(48)</sup>などの結果から水和反応は表面のみではなく孔底附近でも表面と同様に起こることが報告された。またMurphyらは，熱水処理のさいに起こる反応は水和反応ではなく，皮膜の細孔内表面に存在する電解質アニオン

が封孔液の $\text{OH}^-$ イオンと交換する，いわゆるアニオン交換反応が起こり，皮膜の耐食性が増加すると考えている。

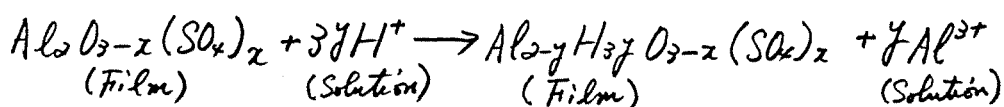
以上述べたように熱水処理のさいに生起する反応は水和反応であるという考え方と，アニオン交換反応であるという考え方が対立している。また水和反応が起きるとするならば，皮膜のどの部分で優先的に生起するのかが明白でない。しかし，この点については多孔質皮膜の化成条件（電解溶液の温度，電流密度，電解時間）によって大きく変化するはずである。

本研究では硫酸溶液中で生成した皮膜に対して，熱水処理のさいに起りうる反応は次の三つであると考え，先ずこれらの反応が実際に起こるかどうかを調べた。

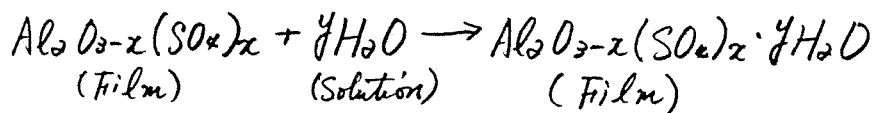
### 1. アニオン交換反応



### 2. カチオン交換反応



### 3. 水和反応



アニオン交換反応の程度は熱水処理のさいに溶出する $\text{SO}_4^{2-}$ イオンを測定する（トリウムモリン法）ことにより，またカチオン交換反応の程度は溶出 $\text{Al}^{3+}$ イオンを測定する（オキシシ

塩抽出法) ことにより調べることができる。水和反応の程度は熱水処理のさいの皮膜重量の増加から推定した。

次に、皮膜化成の条件および熱水処理の条件を種々変化して封孔反応に対する影響を調べ、熱水処理のさいの反応機構を考察するとともに、封孔処理の最適条件について検討した。

## 6.2. 実験方法

### 6.2-1. 試料

試料板(面積  $S = 6 \text{ cm}^2$ ) および前処理の方法は3.2-1 と同様である。

### 6.2-2. 溶液の調整

アノード酸化に用いた溶液は15wt%- $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液で市販の特級試薬を用いて調製した。

### 6.2-3. アノード酸化

アノード酸化に用いた電解セルおよび測定装置は3.2-2 と同様のものである。アノード酸化は15wt%- $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中で、種々の温度( $5 \sim 35^\circ\text{C}$ )、電流密度( $3.3 \sim 16.7 \text{ mA/cm}^2$ )、アノード酸化時間( $10 \sim 50$ 分)の範囲で行なった。

### 6.2-4. 熱水処理

皮膜化成試料を種々の温度( $25 \sim 98.5^\circ\text{C}$ )に保った蒸留水( $\text{pH} = 5.3, 20^\circ\text{C}$ )中に種々の時間( $\sim 6 \text{ hr}$ )浸漬し、熱水処理を行なった。

### 6.2-5. 溶出 $\text{SO}_4$ イオン量の定量

熱水処理のさいに溶出する微量の  $\text{SO}_4$  イオンの定量には、最近那須ら<sup>149) 150) 151)</sup>によって開発されたトリウム-モリン

錯体を利用する方法を用いた。

a)原理：トリウムはモリン(5,7,2',4'-フラボノール)と弱酸性溶液中で  $410\text{ m}\mu$  に吸収極大をもつ黄色の錯体を生成する。

この溶液に硫酸イオンを加えると、トリウムが硫酸イオンと錯体形成を行なうので、トリウム-モリン錯体の  $410\text{ m}\mu$  における吸光度を減少させる。この吸光度の減少の大きさと硫酸イオン濃度との間の比例関係を利用することにより、微量硫酸イオンの定量が可能となる。

b)試薬：トリウム標準溶液：硝酸トリウムを  $\text{Th}^{4+}$   $1.000\text{ mg/ml}$  となるように蒸留水に溶かしてストック溶液とし、これを10倍に希釈して使用した。モリン溶液：モリンを95%エタノールに溶かし、0.010%溶液として使用した。塩酸溶液：1:49HCl溶液を使用した。硫酸イオン標準溶液：硫酸カリウムを用いて  $\text{SO}_4$  イオン  $1.000\text{ mg/ml}$  になるように調製し、これを適宜希釈して用いた。

用いた試薬はすべて市販の特級試薬である。

c)定量操作：試料溶液(熱水処理溶液)  $3\text{ ml}$  を  $25\text{ ml}$  のメスフラスコにとり、塩酸溶液  $1\text{ ml}$ 、トリウム溶液  $3\text{ ml}$  ( $\text{Th}^{4+}$   $300\mu\text{g}$ ) を加えてよくかき混ぜる。2~3分放置後、モリン溶液  $5.0\text{ ml}$ 、エタノール  $10\text{ ml}$  を加え、蒸留水で正確に  $25\text{ ml}$  とする。10分間放置後、 $0.5\text{ cm}$  セルを用いて  $410\text{ m}\mu$  での吸光度を測定する。なお前もって  $\text{SO}_4$  の標準溶液を用いて、上記の操作に準じて検量線を作成しておく(図69)。測定に用いた吸光度計は日立BPU-2A型である。

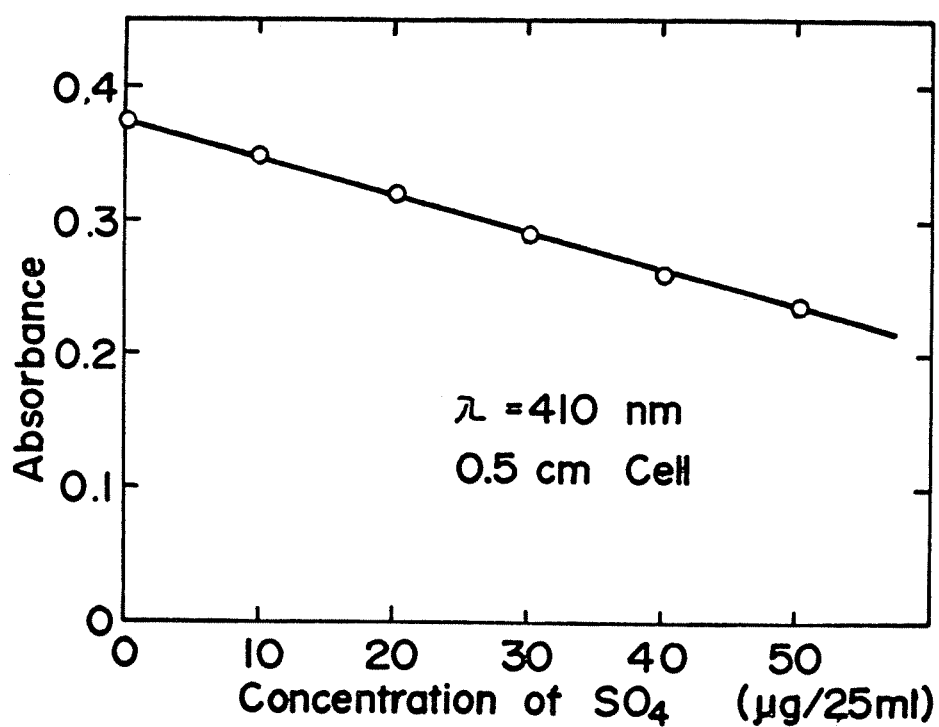


Fig. 69 Calibration curve for  $\text{SO}_4$  ion by thorium-morin method.

#### Procedure

##### Determination of Dissolved $\text{SO}_4^{2-}$

```

Sealing Solution          ca. 3 ml
    |
    | ← HCl (1:49)         1 ml
    | ← Th(NO3)·4 H2O    3 ml
    |   (Th4+ 100 ppm)
    |
Standing for 3 min
    |
    | ← Morin (0.01%)      5 ml
    | ← C2H5OH           10 ml
    |
Dilution to 25 ml (pH = 2.3)
    |
Spectrophotometry (410 mμ)
  
```

### 6.2-5. 皮膜の重量測定

熱水処理のさいの皮膜の重量増加の割合 $\eta$ は次式によつて表わされる。

$$\eta = \frac{(W_s - W_a)}{(W_a - W_d)} \times 100 \quad (\%)$$

ここで $W_s$ は熱水処理後の $Al$ 試料の重量、 $W_a$ はアノード酸化後の重量、 $W_d$ は皮膜を完全に溶解したのちの $Al$ 板の重量である。すなわち、 $\eta$ は熱水処理のさいに水和反応によつて皮膜に結合した水の皮膜単位重量当りの重さを表わし、たとえば皮膜、 $Al_2O_3$ が水和によつて $Al_2O_3 \cdot H_2O$ に変化すると $\eta = (18/102) \times 100 = 17\%$ となる。 $W_a$ 、 $W_s$ および $W_d$ は次のように測定した。

$W_a$ : 皮膜化成試料を蒸留水を十分に洗滌し、アセトン中に約3分間浸漬して脱水したのち、シリカゲルゲーター中に約10分間放置して乾燥する。デシケーター中に3分間放置すると試料の重量は恒量値となり、24時間後の重量とほとんど変りない。乾燥後、Mettler M5型のミクロ天秤で秤量した。

$W_s$ : 熱水処理後試料をアセトン中に浸漬し、3分間放置したのちデシケーター中に12時間放置して乾燥した。熱水処理した試料板をデシケーター中に放置すると、その重量は初期に比較的速く減少するが、徐々にその速度は遅くなり約6時間でほぼ恒量値となる。

$W_d$ : 皮膜化成試料をリン酸-クロム酸混液(3%- $H_3PO_4$ +2%- $CrO_3$ , 90°C)中に15分間浸漬して皮膜のみを完全に溶解したのち、アセトン中に3分間浸漬して脱水を行なう。そののち

デシケーター中に10分間放置し、重量測定を行なった。

溶出Alイオン量の定量操作については、第二章で詳しく述べたのでここでは省略する。



## 6.3. 実験結果

### 6.3-1. 熱水処理のさいの溶出 $\text{SO}_4$ イオン量の時間変化

図 70 は, 15%- $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液 ( $25^\circ\text{C}$ ) 中,  $10\text{ mA/cm}^2$ , 30 min, 皮膜化成した試料を熱水処理 ( $98.5^\circ\text{C}$ ) したさいの溶出  $\text{SO}_4$  イオン量の時間変化を示めている。

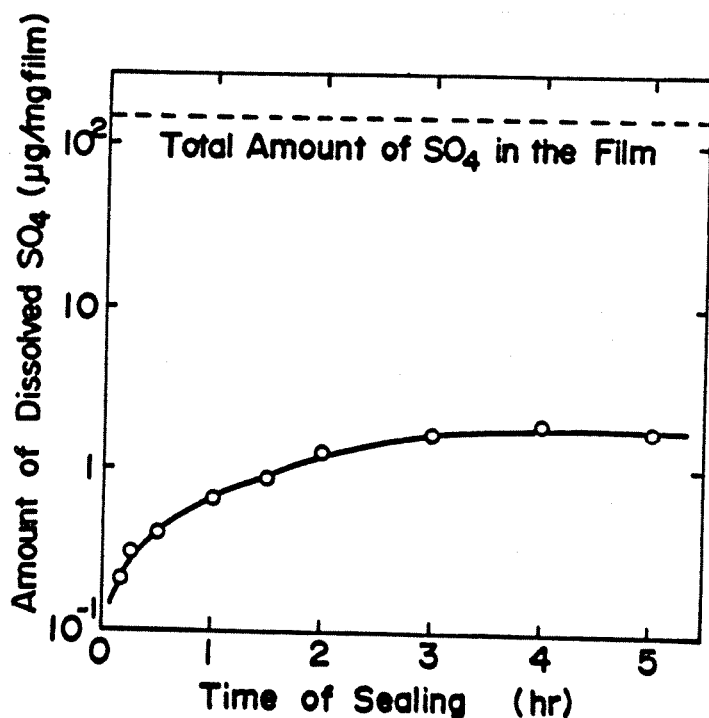


Fig. 70 Change of the amount of dissolved  $\text{SO}_4$  ion with the time of sealing

Anodizing ; 15%- $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $25^\circ\text{C}$   
 $10\text{ mA/cm}^2$ , 30 min.

Sealing ;  $98.5^\circ\text{C}$

溶出  $\text{SO}_4$  イオン量は時間とともに徐々に増加するが, 約3時間ではほぼ一定値となり, その量は約  $1.6\text{ }\mu\text{g/mg-film}$  である。

さて皮膜中に含まれる全  $\text{SO}_4$  イオン量に関しては, Mason<sup>(19)</sup> が詳細に調べており, その結果によれば本実験条件下で生成した皮膜中には約 14.6% の  $\text{SO}_4$  イオンが含まれる。すなわち熱水処理のさいに溶出した  $\text{SO}_4$  イオン量は, 皮膜中に含まれる全  $\text{SO}_4$  イオン量の約 1% である。

### 6.3-2. 熱水処理のさいの溶出Alイオン量の時間変化

図71は、15%- $H_2SO_4$  溶液(25°C)中、 $10mA/cm^2$ , 30 min 皮膜化成した試料を熱水処理(98.5°C)したさいの溶出Alイオン量の時間変化を示めている。

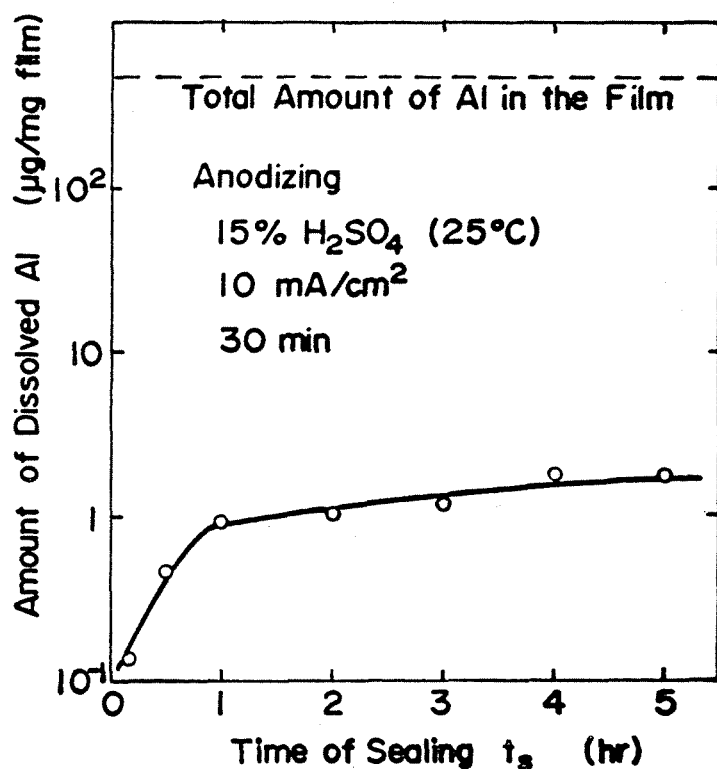


Fig. 71 Change of the amount of dissolved Al ion with the time of sealing.

Sealing ; 98.5°C

溶出Alイオン量は初期には急激に、その後時間とともに徐々に増加するが、約4時間でほぼ一定となりその値は約1.75 $\mu g/mg$ -film)であることがわかる。さて、皮膜組成を88%- $Al_2O_3$ , 12%- $SO_3$  とすると皮膜中に含まれる全Alイオン量は約47%である。すなわち、熱水処理のさいに溶出Alイオン量は、皮膜中に含まれる全Alイオン量に対してほぼ0.37%であり、Alイオンの溶出はほとんど起きていないことが明らかである。

### 6.3-3. 熱水処理のさいの皮膜重量の変化

図72は、15%- $H_2SO_4$  溶液(25°C)中、 $10mA/cm^2$ , 30min, アノード酸化した試料を熱水処理したさい(98.5°C)の重量増加の割合 $\eta$ の時間変化を示めている。

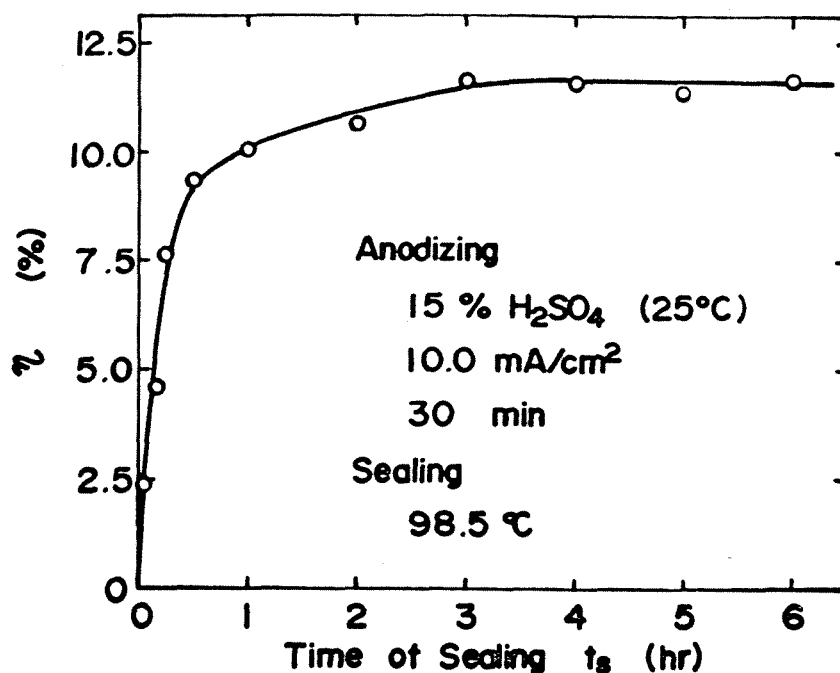


Fig. 72 Change of  $\eta$  with the time of sealing.

$\eta$ は熱水処理時間の初期において急激に増加し、 $t_s=30min$ では $\eta=9.3\%$ となるが、その後は徐々に増加速度は遅くなってゆき $t_s=3hr$ ではほぼ一定値( $\eta=11.7\%$ )に到達する。図70,71から明らかなように、熱水処理のさいの $SO_4$ ,  $Al$ イオンの溶出は非常に少なく、 $\eta$ の値にほとんど影響を与えない。すなわち熱水処理のさいの重量増加は全て皮膜の水和反応によるものと考えられる。簡単化のために皮膜組成を $Al_2O_3$ とし、水合反応によつて $Al_2O_3 \cdot xH_2O$  となったと仮定すると、 $x=$

0.65 ( $\eta=11.7\%$ ) となり, 3hr 熱水処理を行なっても皮膜全体がベーマイト ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) に変化するほどの  $\text{H}_2\text{O}$  量には達していないことがわかる。

以上のように, 熱水処理のさいには水和反応が主として起ることが明らかであるが, 次に  $\eta$  に対する熱水処理温度および皮膜化成条件 (電流密度, 温度, 化成時間) の影響について述べる。

#### a). 熱水処理温度の影響

図73は, 15%- $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液 (25°C) 中,  $10\text{ mA/cm}^2$ , 30 min, 皮膜化成した試料を種々の温度で熱水処理したさいの  $\eta$  の時間変化を示めている。

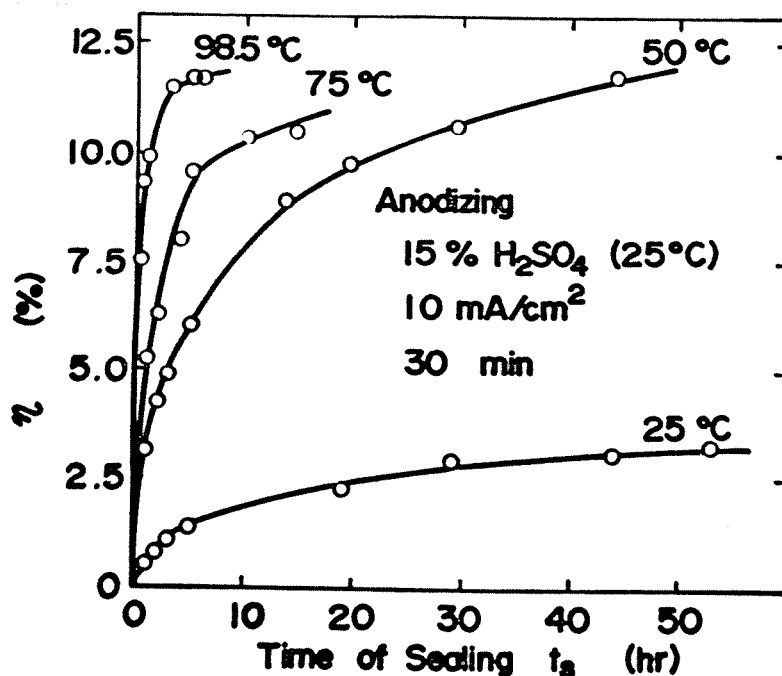


Fig. 73 Effect of sealing temperature on rate of hydration of film.

温度が低くなるほど水和速度が遅くなることがわかる。皮膜試料を $25^{\circ}\text{C}$ の蒸留水中に100時間保持しても $\eta=3.3\%$ に増加するのみで、水和速度は極めて遅いことが明らかである。

#### 6). アノード酸化条件の影響

先に述べたように、 $98.5^{\circ}\text{C}$ で熱水処理のさいには $t_s=30\text{min}$ までは急激に増加するが、その後は徐々に増加するにすぎない。また予備実験によれば、水和速度は皮膜化成条件にほとんど依存しない。そこで熱水処理条件を $98.5^{\circ}\text{C}$ ,  $t_s=30\text{min}$ に固定し、そのさいの $\eta$ の変化に対する皮膜化成のさいの温度、電流密度、アノード酸化時間の影響を調べた。

図74, 75, 76, および 77 はそれぞれ $5^{\circ}\text{C}$ ,  $15^{\circ}\text{C}$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ および $35^{\circ}\text{C}$ の条件下で電流密度を種々変化して( $3.3\sim 16.7\text{mA/cm}^2$ )化成した皮膜の熱水処理( $98.5^{\circ}\text{C}$ ,  $30\text{min}$ )における $\eta$ のアノード酸化時間に対する変化を示めている。

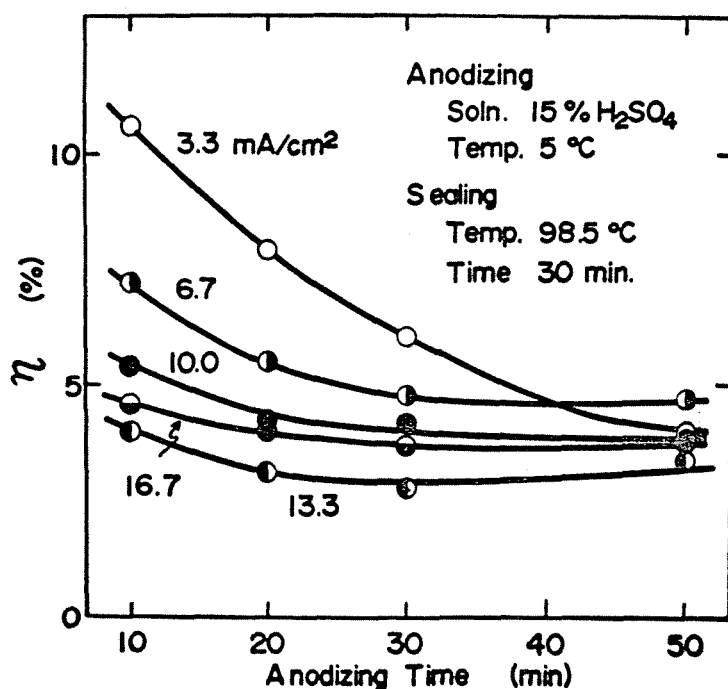


Fig. 74

Relationship between  $\eta$  and anodizing time.

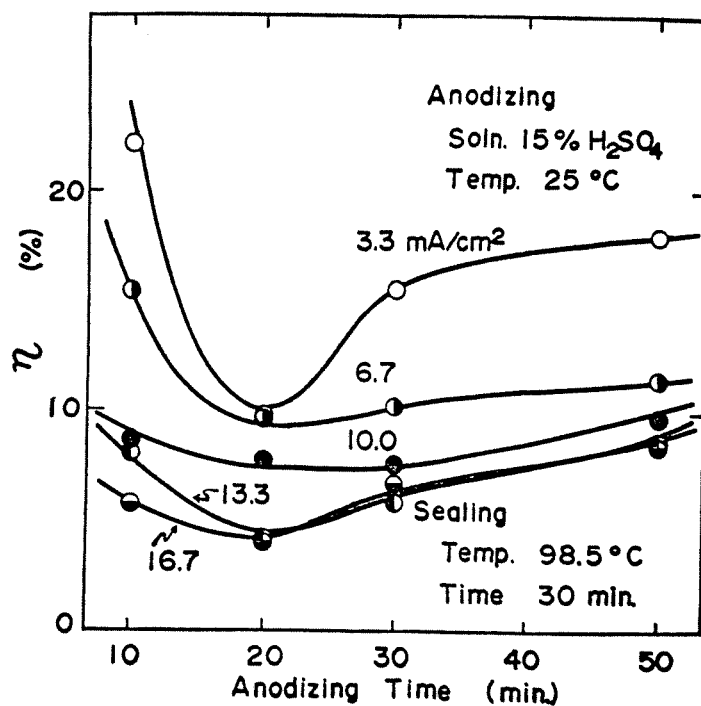


Fig. 75 Relationship between  $\eta$  and anodizing time.

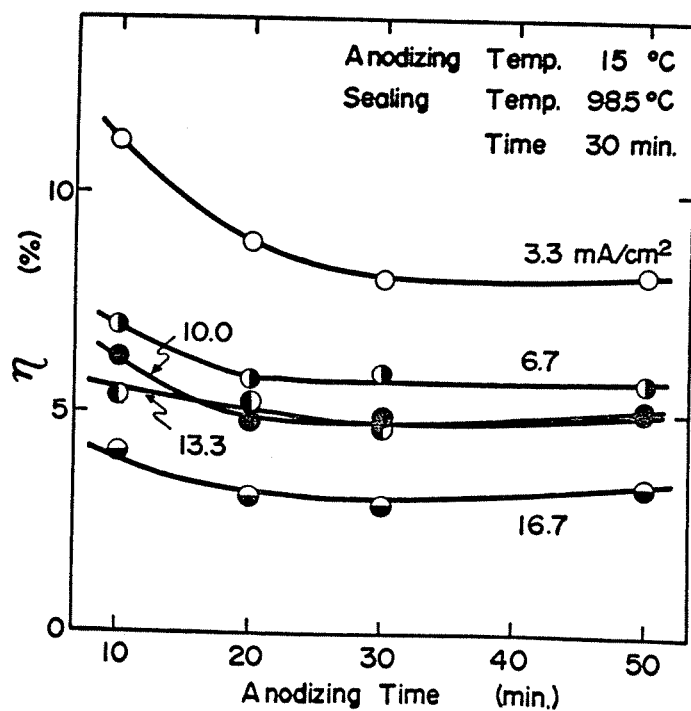


Fig. 76 Relationship between  $\eta$  and anodizing time.

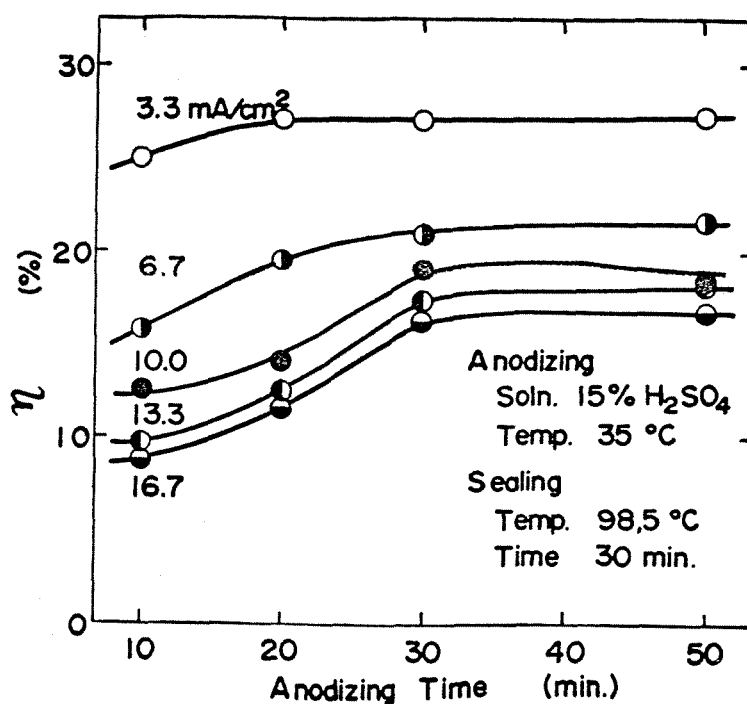


Fig. 77 Relationship between  $\eta$  and anodizing time.

$\eta$ の値は化成温度が高いほど、また電流密度が小さいほど大きいことがわかる。また低温で化成した皮膜(5°C, 図74, 15°C, 図76)では、電解初期すなわら皮膜がうすい場合には $\eta$ が大きな値を示めすが、電解時間とともに減少してゆくが、この傾向は電流密度の小さいほど著しい。また室温附近で化成した皮膜(25°C, 図75)では $\eta$ は電解時間とともに減少したのち、並に或る時間より増加し始めるようになる。しかし、35°C(図77)の場合には $\eta$ は電解時間とともに増大し、そののちほぼ一定となる。

図78は、温度をパラメーターとして電流密度  $i = 10 \text{ mA/cm}^2$  の場合のアノード酸化時間に対する $\eta$ の変化をプロットしたものであるが、温度が高いほど $\eta$ の値は大きいことが明らかで

ある。

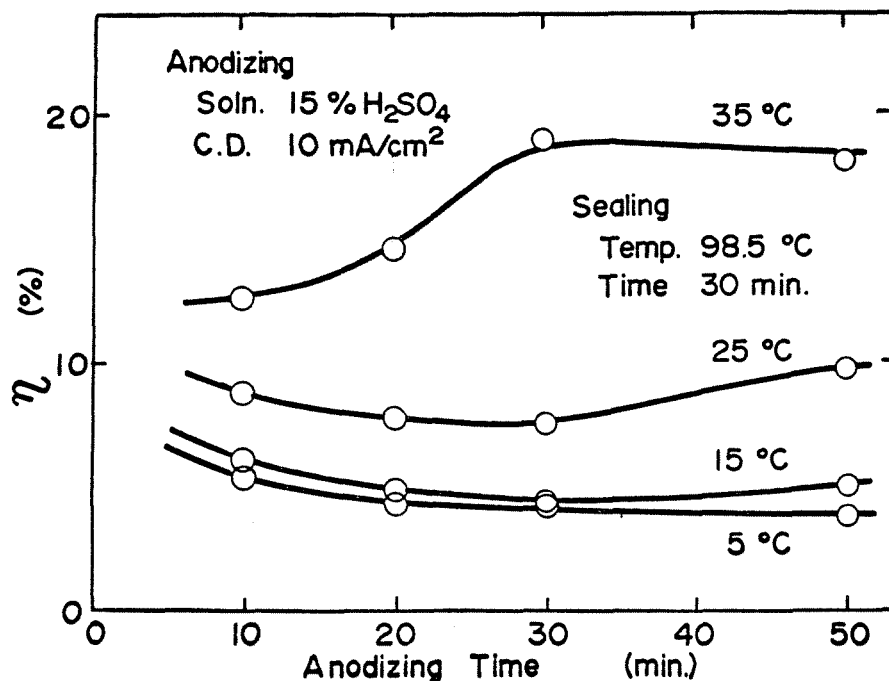


Fig. 78 Relationship between  $\eta$  and anodizing time.

以上のように熱水処理のさいの水和量 $\eta$ がアノード酸化のさいの温度、電流密度、時間によって変化するの、生成した多孔質皮膜の幾何学的構造および性質が化成条件によって著しく異なるためであり、また水和の程度は皮膜の厚さ方向に関して種々変化することが明らかである。

### c). 皮膜の自然溶解の影響

多孔質皮膜を化成したのち自然溶解を行なうと、前述のように(オニ章, オ四章参照)孔の拡大が起こり、細孔の内壁表面の性質も変化するの、この皮膜の熱水処理のさいの水和反応にも当然変化が起こると予想される。図79は、15%-



$H_2SO_4$  溶液(25°C)中,  $10\text{ mA/cm}^2$ , 30 min, アノード酸化した皮膜化成試料を種々の時間自然溶解したのち, 98.5°Cの熱水中に放置して処理を行な, たさいの熱水処理時間に対する $\eta$ の変化を示めている。

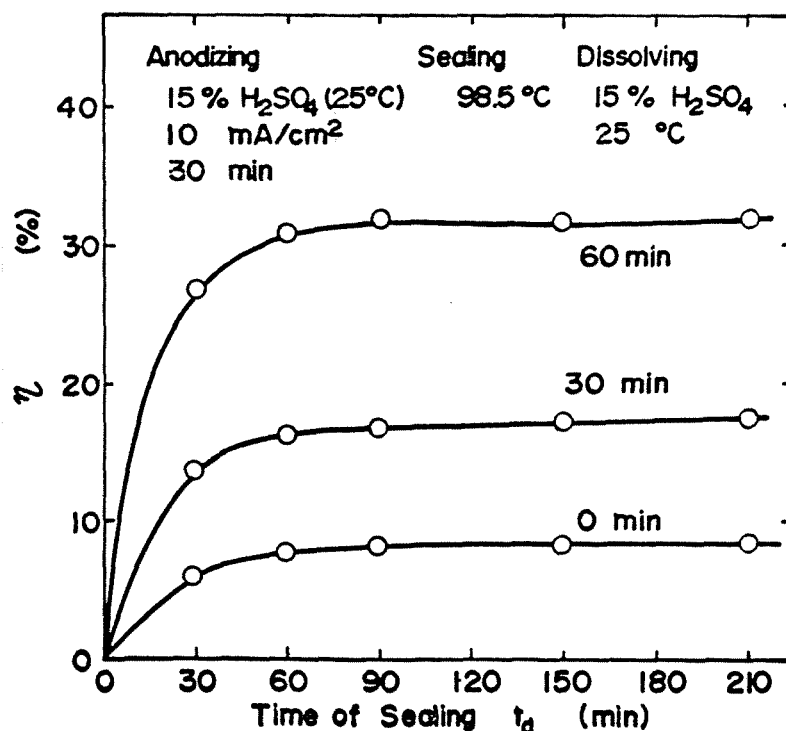


Fig. 79 Effect of time of dissolution on the rate of hydration of film

$\eta$ の値は熱水処理時間とともに初期には速く, 30分を過ぎれば徐々に増加して90分でほぼ一定となる。また $\eta$ の値は溶解時間が長いほど大きい, 水和速度は相等しいことがわかる。

図80は, 種々の温度で化成した皮膜( $15\%-H_2SO_4$ ,  $10\text{ mA/cm}^2$ , 30 min)を  $15\%-H_2SO_4$ (25°C)中で自然溶解したのち, 熱水処理(98.5°C, 30 min)を行な, たさいの自然溶解時間に対す

る $\eta$ の変化を示めている。

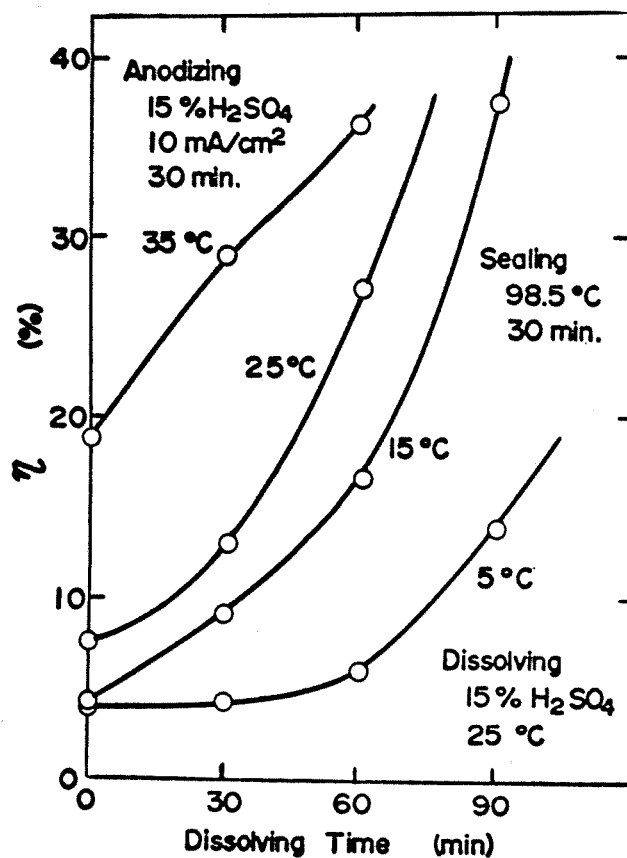


Fig. 80 Relationship between  $\eta$  and dissolving time of film formed at various temperature.

$\eta$ は溶解時間とともに急激に増加し、例えば35℃で化成した皮膜では60分の溶解で $\eta=37\%$ にも達する。このような自然溶解による $\eta$ の急激な増加は、溶解による孔の拡大のために水和される有効面積が増大するため、および皮膜重量の減少のためと考えられる。

図81は、縦軸として $\eta$ のかわりに自然溶解するまえの皮膜重量当りの重量増加をとって図80を再プロットしたものである。すなわち縦軸の値は試料単位面積当りの重量増加に対応したものであるが、この見かけ水和量は $\eta$ が溶解時間とともに増加するのに対してはなほ複雑な挙動をとる。すなわち、低温(5℃, 15℃)で化成した皮膜では、見かけの水和量は溶

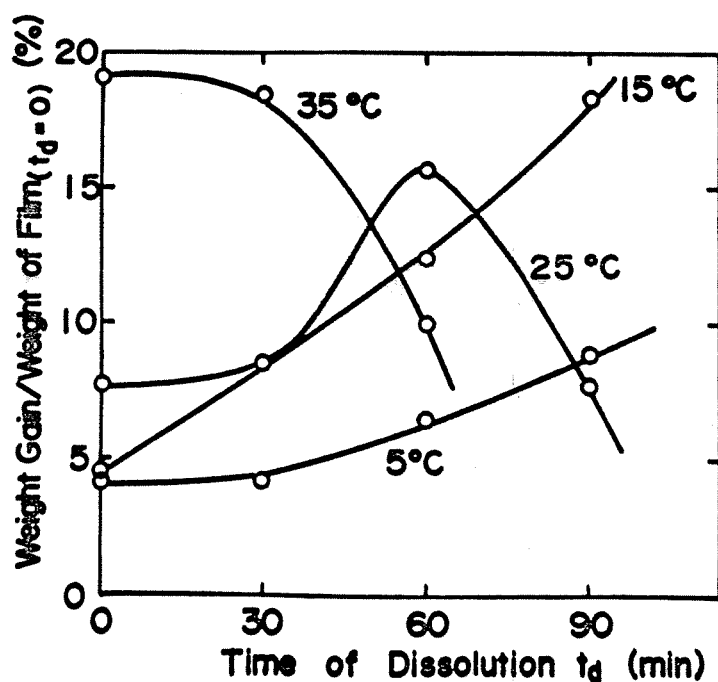


Fig. 81 Relationship between ratio of weight gain to the weight of film at  $t_d = 0$  and dissolving time of film formed at various temperature.

Anodizing ; 15%- $H_2SO_4$ , 25°C  
 Dissolving ; 15%- $H_2SO_4$ , 25°C  
 Sealing ; 98.5°C, 30 min.

解時間とともに増加するが、常温(25°C)化成皮膜では溶解時間が60分を越えると逆に減少する。また高温(35°C)で化成した皮膜では溶解時間とともに見かけ水和量は減少してゆく。このように $\eta$ と見かけ水和量の挙動が一致しないのは、皮膜の溶解速度が化成温度によって異なるためである。

図82は、種々の温度で化成した試料(15%- $H_2SO_4$ , 10 mA/cm<sup>2</sup>, 30 min)を25°Cの15%- $H_2SO_4$ 溶液中に浸漬して自然溶解したさいの重量減少率の時間変化を示めたものであるが、60分の溶解では、高温化成皮膜(35°C)は75%溶解し去るに対し、低温化成皮膜(5°C, 15°C)は10%の溶解にすぎない。

すなわち、図80において高温で化成した皮膜ほど溶解時間に対する $\eta$ の増加速度が著しいのは、皮膜重量の減少速度が高温化成皮膜ほど速いためと考えられる。また見かけの水和量が溶解時間とともに増加するのは、孔の拡大により水和さ

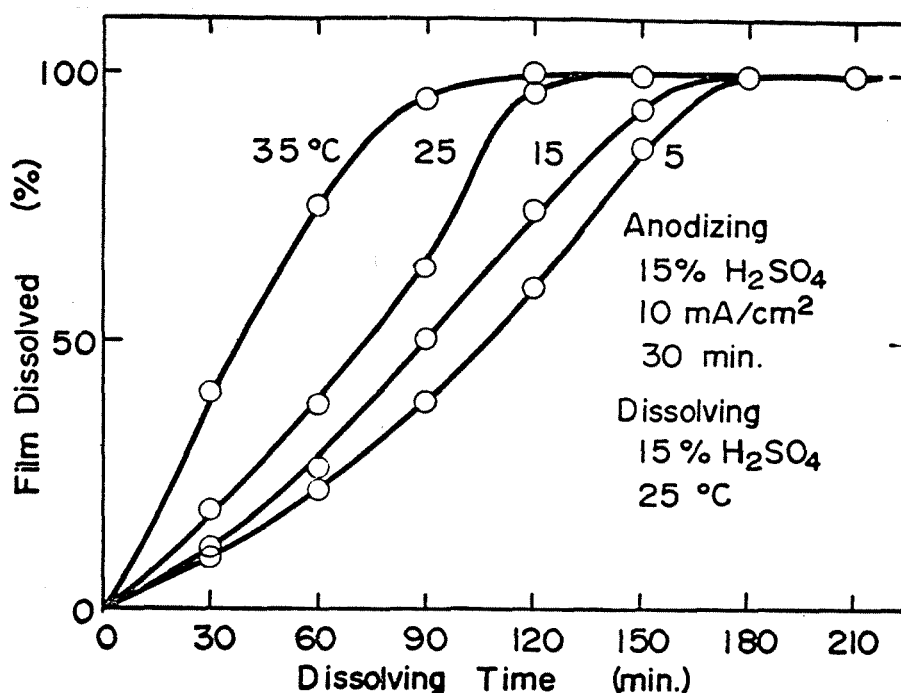


Fig. 82 Effect of Anodizing temperature on rate of dissolution of film.

れる有効面積が増加するためであり，逆に減少するのは溶解により露出する孔の内壁面の性質が水和されにくいためと考えられる。

上述の結果から水和の程度は，孔壁の厚さ方向に関しても均一ではなく，孔壁表面では激しく内部に向かうにしたがって減少していることが明らかである。

#### 6.3-4. 熱水処理した皮膜の溶解挙動

図83は，15%-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液(25°C)中，電流密度 $i=10\text{mA/cm}^2$ ， $t_a=30\text{min}$ ，で化成した皮膜試料を98.5°Cの熱水中で種々の時間熱水処理を行ない，そのうち15%-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(25°C)中で自然溶解したさいの皮膜重量の減少率の時間変化を示めている。

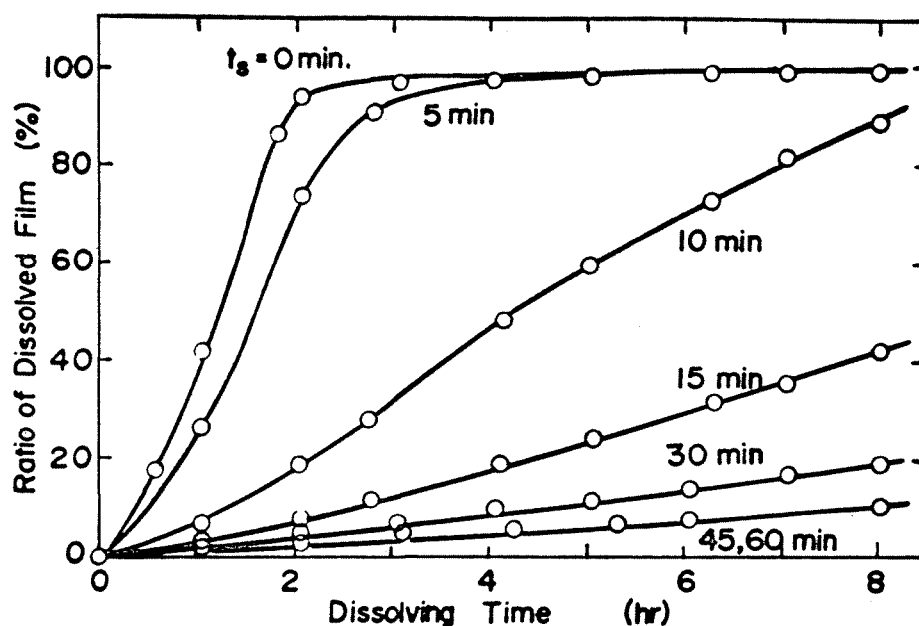


Fig. 83 Effect of sealing time on the rate of dissolution of film formed at 25 C.

Anodizing ; 15%-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10 mA/cm<sup>2</sup>, 30 min. Sealing ; 98.5 C

Dissolving ; 15%-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 25 C

熱水処理時間が長いほど皮膜の溶解性は減少するが、その減少割合は  $t_s < 30 \text{ min}$  の範囲で急激に起こるのに対して  $t_s > 45 \text{ min}$  では皮膜の耐溶解性はほとんど増加しない。

図84は、35°Cで化成した皮膜の溶解性に対する熱水処理時間の影響を示めたものであるが、熱水処理を施さない皮膜はほぼ1時間で溶解し去るに対して20分間熱水処理を行なうと溶解がほぼ完了するには約8時間要する。図85は、熱水処理時間に対する溶解の完了するに必要な時間の変化を示めている。皮膜の耐溶解性は  $t_s = 10 \sim 20 \text{ min}$  で著しく向上することが明らかである。

以上の実験結果から多孔質皮膜の酸に対する耐溶解性は、短かい熱水処理時間によ、て飛躍的に増大するが、30分以上

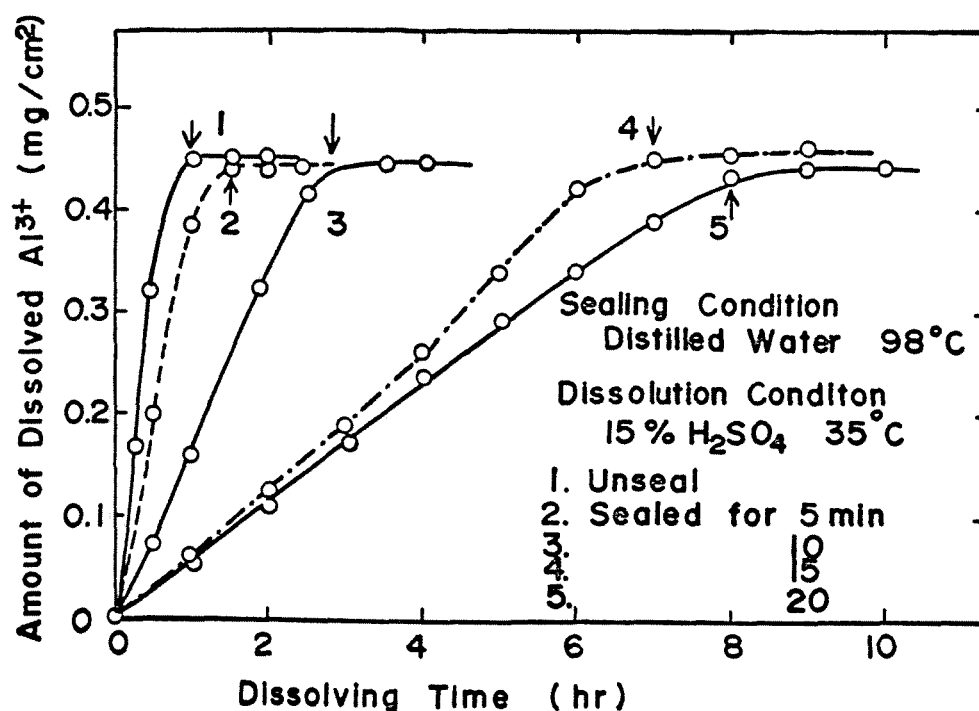


Fig. 84 Effect of sealing time on the rate of dissolution of film formed at 35°C.

Anodizing ; 15%-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10 mA/cm<sup>2</sup>, 30 min.

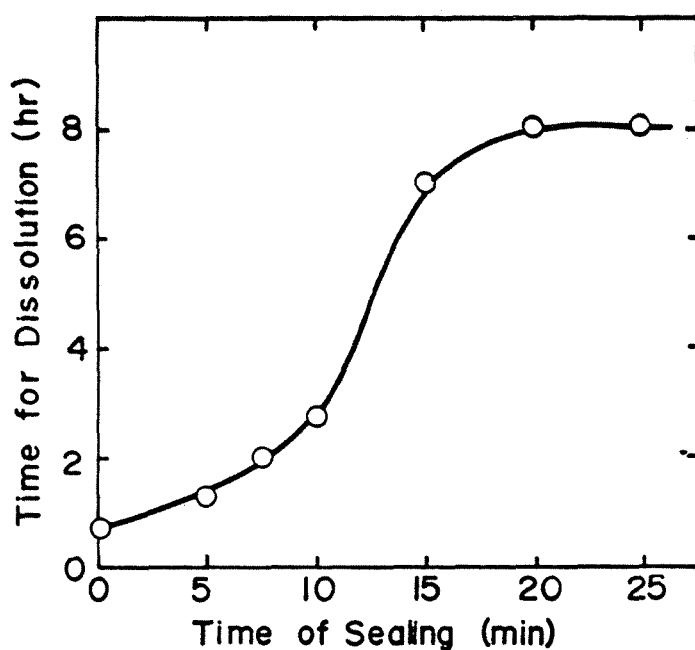


Fig. 85 Relationship between the time required for dissolution of film and the time of sealing.  
Anodizing ; 15%-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 35°C  
Sealing ; 98.5°C  
Dissolving ; 15%-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 35°C

行なっても余り効果はないことがわかったが、次に皮膜の耐溶解性に対する熱水処理の温度の影響について述べよう。

図86は、15%- $H_2SO_4$  溶液(25°C), 10 mA/cm<sup>2</sup>, 30 min, で化成した皮膜試料を種々の温度の蒸留水中へ浸漬, 放置したのち, 15%- $H_2SO_4$  溶液(25°C)中で自然溶解したさいの皮膜重量の減少率の時間変化を示している。75°C以下では皮膜の水和速度は著しく遅く, その効果も緩慢であるが, 98.5°Cで1時間行なった皮膜の耐溶解性は著しく増加することがわかる。実線は, 乾燥器中で2時間, 100°Cに保持した皮膜の溶解曲線であるが, この皮膜の耐溶解性は熱水処理を施さない皮膜の耐溶解性に比べて余り向上していない。すなわち, 熱水処理による皮膜の耐溶解性の向上は, 加熱による皮膜の熟成(Aging)によるものではなく, 皮膜と $H_2O$ との水和反応による皮膜の結晶構造の変化の結果として説明できる。

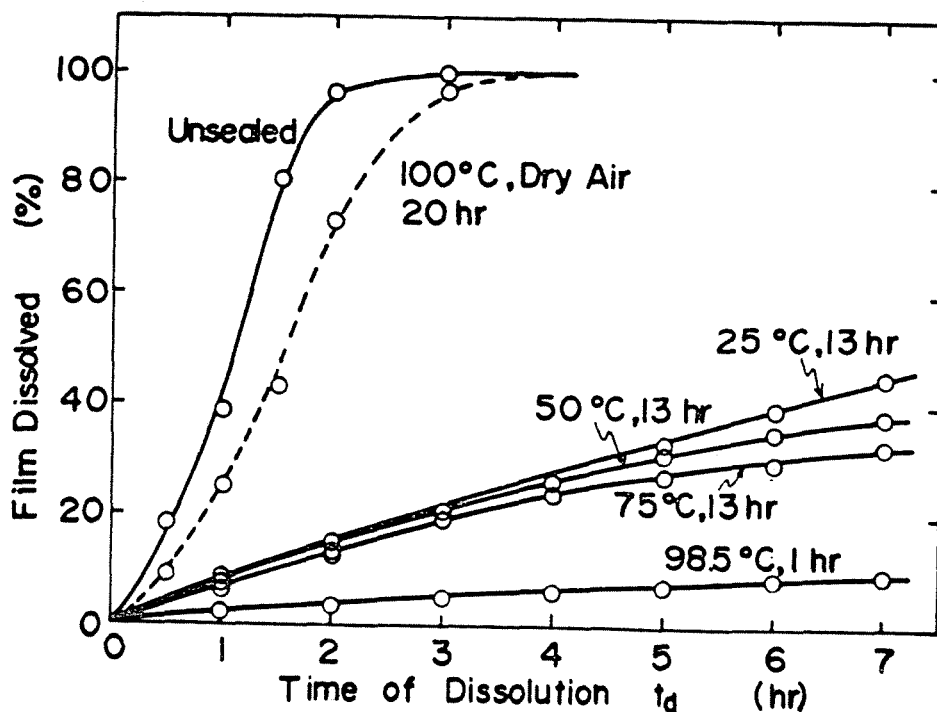


Fig. 86 Effect of sealing temperature on rate of dissolution of film.

Anodizing ; 15%- $H_2SO_4$ , 10 mA/cm<sup>2</sup>, 30 min.

Dissolving ; 15%- $H_2SO_4$ , 25°C

## 6.4. 考察

### 6.4-1. 熱水処理のさいの化学反応

熱水処理のさいに生起すると予想される化学反応は、次の三つであつた。すなわち、

1. アニオン交換反応
2. カチオン交換反応
3. 水和反応

アニオン交換反応の程度は、熱水処理のさいに溶出する $\text{SO}_4$ イオン量から調べられるが、 $t_0=3\text{hr}$ までに溶出した $\text{SO}_4$ イオン量は皮膜中に含まれる全 $\text{SO}_4$ 量の約1%であつた。江口<sup>76)</sup>の実験結果によれば、15%- $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液(25°C)中、 $10\text{mA/cm}^2$ で化成した皮膜の孔壁の厚さは約 $120\text{\AA}$ であり、また $\text{Al}_2\text{O}_3$ の単位格子の長さを $2\text{\AA}$ とすれば\*、溶出 $\text{SO}_4$ イオン量は細孔の内壁表面において $\text{Al}$ と結合している量にほぼ等しい。すなわち、Murphy<sup>110)</sup>が主張するように皮膜の内壁表面でのアニオン交換反応も少なからず起きていると考えられる。しかし、アニオン交換反応によって孔壁表面のみが変質することにより、皮膜の耐食性、耐摩耗性が増大するという考え方については幾つかの疑問点がある。例えば、熱水処理を施した皮膜を酸

—。——。——。——。

\*多孔質皮膜は前述のように無定形の構造を有し、格子定数に一定でないが、Vermilyeaによれば $\text{Al}$ のバリヤ型皮膜の格子間活性化距離は約 $2\sim3\text{\AA}$ である。



の溶液中で自然溶解したさいに、孔壁表面のみが変化しているならば初期の溶解速度は極めて遅く、表面層が溶出すると急激に増加して熱水処理を施さないもののそれと等しくなるはずであるが、実験結果(図77)はこれを支持しない。

すなわち、細孔の内壁表面におけるアニオン交換反応は、熱水処理のさいの主反応ではなく、皮膜の耐食性、耐摩耗性の向上はこの反応の結果によって生じたものではないと考えられる。

熱水処理のさいのカチオン交換反応の程度は溶出Alイオン量の測定によって調べたが、溶出Alイオン量はきわめて少なく、カチオン交換反応はほとんど起きていないことが明らかである。

すなわち、熱水処理のさいに主に生起する反応は、皮膜が水をとりとむ水和反応であり、皮膜の耐食性、耐摩耗性の向上はこの反応の結果として生じると考えることができる。皮膜の水和反応は、無水の無定形アルミナが $H_2O$ と結合してベーマイト( $Al_2O_3 \cdot H_2O$ )、バイヤーライト( $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ )などの結晶性の水和酸化物へ変化する反応と予想されるが、普通の条件下で熱水処理を施した皮膜に関してはX線、電子線回折による同定は不可能である。しかし、加圧水蒸気処理を行なったり、熱水処理を長時間行なうと、ベーマイトの回折像が現われる<sup>15)</sup>。すなわち、通常の熱水処理条件下では完全なベーマイト結晶までは変化せず、微結晶性のものへと変化すると考えられる。

さて熱水処理のさいの水和反応の程度を調べるために種々の測定手段が用いられており、重量測定法、電極インピーダンス測定法、赤外線分光分析法、ケイ光X線法<sup>152)~154)</sup>がそれであるが、後者の三法はいわば間接的方法であり、水合反応の絶対量を測定することはできない。本研究で用いた重量測定法は反応の量を直接測定でき、幾人かの研究者によって用いられている。熱水処理のさいの重量増加  $W_T$  は、水合反応によって皮膜と強固に結合した  $H_2O$  量  $W_{bin.}$  と、孔壁表面に吸着した  $H_2O$  量  $W_{ads.}$  の和として表わされる。

$$W_T = W_{bin.} + W_{ads.}$$

しかし、*Spoooner*が指摘しているようにこの  $W_{bin.}$  と  $W_{ads.}$  とを区別することはにはなはだ困難である。予備実験において熱水処理を施した皮膜を加熱していき、熱天秤を用いてそのさいの重量減少を測定した結果、 $200^{\circ}C$  までは重量は温度上昇とともにほぼ単調に減少した。また *O'Sullivan, Hockey, Wood*<sup>155)</sup>によれば、熱水処理した皮膜を減圧下においてそのさいの皮膜の赤外線吸収スペクトルの変化を測定した結果、OH基の吸収は時間とともに減少してゆき24時間後でも安定なスペクトルは得られないという。また *Treadwell* と *Obrist*<sup>156)</sup>は熱水処理皮膜を加熱したさいに  $550 \sim 1000^{\circ}C$  の間にも0.5%の  $H_2O$  が皮膜中から離脱することを報告している。すなわち、非常に強く結合しているものから吸着程度の弱い結合状態にある  $H_2O$  があり、これらを分離して測定することは不可能のようであ

る。したがって熱水処理により増加した重量を測定するさいには、皮膜試料を加熱したり、減圧下にあることは望ましくないと考えられるので、本研究では細孔内の水をアセトンで置換しデシケーター中で乾燥を行なった。

さて、水和の程度は $\eta$ を用いて調べているが、 $\eta$ の値は皮膜の幾何学的構造により大きく変化するので、化成条件の異なる皮膜に関して $\eta$ の値から水和の進行程度を直接比較することはできない。一般に皮膜の内表面積は、電流密度が小さいほど、温度が高いほど大きい。すなわち、一定温度で電流密度を変化すると電流密度が小さいほど $\eta$ の値は大きく(図 74~77)、一定電流密度では温度が高いほど $\eta$ の値は大きい(図 78)。

#### 6.4-2. 水和反応の機構

上述のように熱水処理のさい水和反応が進行することが明らかであるが、次に水和反応が皮膜のどの部分で主として生起するかを考えてみよう。水和の起きる場所については種々の論議については種々の論議がなされているが、大別すると次の二つである。

a). 皮膜の外表面、すなわち孔の入口のみが水和され、体積膨脹により孔が塞がれて孔の底部付近では反応が起きていない。

b). 皮膜は孔の底部まで均一に水和され、水和の程度は孔壁の厚さ方向に関しては差があるが、皮膜の厚さ方向に関し

とは同一である。

もし、a)のように皮膜表面のみが氷和さし、孔が塞がれるならば、皮膜が厚くなるにしたが、氷和されない部分が増大するのでアノード酸化時間(または皮膜の厚さ)とともに $\eta$ の値は減少することになる。一方b)のように細孔の底部まで均一に氷和されるならば、 $\eta$ の値はアノード酸化時間に依存せず一定となる。

しかし、本研究で得られた実験結果は次のようであり、a)およびb)の機構単独では説明できない。すなわち、図74~78に見られるように、低温(5, 15℃)で化成した皮膜に関してはアノード酸化時間とともに $\eta$ は減少してゆくが、温度が高くなると(25℃)  $\eta$ は減少したのち逆に増加するようになる。また35℃のようにさらに高温になると、 $\eta$ はアノード酸化時間とともに増加してゆきほぼ一定値に到達する。これらの実験結果を説明するためには、皮膜の幾何学的構造およびアノード酸化時の皮膜の化学溶解を考慮しなければならない。先ず低温で化成した皮膜に関して $\eta$ がアノード酸化時間とともに減少する理由について述べよう。第三章で述べたように細孔の発生過程を考えれば、細孔の入口部分は「くびれ」であり、孔径は他の部分に比べて孔径は小さい。熱水処理のさい氷和反応は最初皮膜の内壁面全体において進行するが、氷和反応に伴ない体積が増加するので孔径はしだいに小さくなり、とくに「くびれ」の部分の孔径は非常に小さくなる。そのため熱水処理時間とともに細孔の深部への水の供給が困難とな

り、深部での水和反応は起こりにくくなる。熱水処理を30分間行なえばほぼこの状態に達するので、この場合には水和の程度は孔壁の厚さ方向に関しても、皮膜の厚さ方向に関しても表面から内部に向かって減少している。そのために皮膜が厚くなるほど皮膜内部の水和の程度が減少し、 $\eta$ はアノード酸化時間とともに減少することになる。

アノード酸化のさいの温度が比較的高い場合(25℃)には、アノード酸化時において皮膜成長と同時に皮膜の化学溶解が進行し、孔の内壁面が溶解して細孔の径が増大する(オニ章参照)とともにとくに細孔の入口部分の‘くびれ’も減少する。したがって、このような皮膜を熱水処理すると水和反応は皮膜の内部まで起きるようになるので、 $\eta$ はアノード酸化時とともに逆に増加するようになる。

35℃の場合には皮膜の化学溶解速度が速く、アノード酸化時間の短かい期間に孔のくびれが消失するので、 $\eta$ はアノード酸化時間に対して増加していくと考えられる。

以上述べたように熱水処理のさいの水和反応は、皮膜表面の細孔のくびれとその化学溶解速度によって変化し、低温生成皮膜ではa)の機構が主として生起し、アノード酸化の温度が高くなるにしたがってa)からb)の機構へと変化する時間が早いことになる。

さてb)の機構において水和反応はどのようにして起きるかを考えてみよう。Spooner<sup>145)</sup>は15%-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液(21℃)中、16 mA/cm<sup>2</sup>, 30 min 化成した皮膜の熱水処理のさいの重量増加が

ら皮膜の体積膨脹による孔径の減少を計算しているが、細孔の直径は $120\text{\AA}$  から $106\text{\AA}$  に減少するにすぎず、細孔が水和酸化物によって満たされることはないと報告している。また Wood らの電顕観察によれば、しゅう酸皮膜では熱水処理を施したのらでも細孔は残存しているという。すなわち、水和は孔壁の表面から内部へ水が侵入することによって起きるが、水和反応によって皮膜構造が無定形から結晶性のものへと変化するのど孔壁層の内部ほど水の供給が困難になる。また才四章で述べたように孔壁の厚さ方向における皮膜の化学構造は均一でなく、内部ほどその結晶性が増大しているのど孔壁層の内部ほど水和されにくい構造になっていると考えられる。

水和反応の停止は上記のように説明されるが、これを支持する実験事実は次のようである。すなわち、皮膜化成試料を酸の溶液中に浸漬して種々の時間自然溶解を行な、たのち、これらの試料を熱水処理すると、それは自然溶解の時間とともに増加する(図 80) が、見かけの水和量は種々変化する(図 81)。低温で化成した皮膜(5, 15°C)では、見かけ水和量は溶解時間とともに増大するが、高温化成皮膜では自然溶解の或る時間より急激に減少し始める。見かけの水和量が溶解時間とともに増加するのは、細孔の拡大により水和されるべき皮膜の内表面積が増大するためであるが、溶解時間が長くなり皮膜の内表面積がより大きくなるにもかかわらず見かけの水和量が減少するのは、溶解によって露出した表面が水和されにくい構造となっているに他ならないと考えられる。それが

溶解時間とともに増加するのは、見かけ水和量の減少をうわまわって皮膜量の減少があるためである。

以上述べたように、孔壁の厚さ方向に関して表面から内部に向かって水和の程度に差があり、多孔質皮膜は孔壁の内部に向かって水和されにくい構造となっていると考えられる。

#### 6.4-3. 熱水処理の最適条件

熱水処理により皮膜化成材料の耐食性、耐磨耗性は著しく向上するが、これらは熱水処理時間および温度によって大きく影響される。すなわち、図 83, 84 からわかるように、熱水処理時間が長いほど酸に対する耐溶解性は増加するが、その増加する割合は30分を越えると非常に遅くなる。また熱水処理の温度に関しては、75℃以下では水和速度は非常に遅く(図 73)、その耐溶解性に対する効果も小さい。

すなわち、熱水処理は沸騰水中で約30分間行なうのが最適であると考えられる。

また上述の水和反応機構によれば、当然の機構で水和された皮膜はより耐溶解性が増加するので、低温化成皮膜に関しては熱水処理に先立って自然溶解操作を行なうのがよいと考えられる。

本研究では熱水処理溶液として蒸留水を用いたが、溶液のpH、共存イオンなども熱水処理効果に著しい影響をおよぼすとの報告もあり、今後の研究課題としたい。

## 総 括

Alの多孔質アノード酸化皮膜，すなわち‘アルマイト皮膜’の化成は，Alを硫酸，しょう酸などの酸の溶液中でアノード酸化し，これを熱水処理する一連の工程からなり，現在広く行なわれている。この処理はAl材料に耐食性，耐摩耗性を付与するためきわめて有効であるが，皮膜の性質および構造が溶液の種類， $PH$ ，電解の温度，時間などの皮膜の化成条件によりどのように変化するかについては未だ不明の点も多く，基本的な検討が大きな課題となっている。

本論文は多孔質Alアノード酸化皮膜の化成時における電気化学的挙動および皮膜の構造，性質を調べ，その結果にもとづいて皮膜の生成機構を調べたものであり，六章よりなっている。

第一章においては，Alのアノード酸化皮膜に関する従来の研究の概略を述べるとともに，多孔質皮膜が基本的には厚いポーラス層（外層）とうすく緻密なバリアー層（内層）からなることを解説し，多孔質皮膜の生成機構を考えるにあたっては，皮膜の幾何学的構造と溶解による孔生成の挙動の二者を同時に考慮すべきことを述べている。

第二章においては，本研究で用いた各種の実験手段，a)Alイオン溶出量の測定法，b)皮膜の電子顕微鏡観察法，c)バリアー層の厚さの測定法，d)ESCAによる皮膜構成元素の分析法，について説明し，とくに主要なa)とb)についてはその意義に



についても詳述した。すなわちAlイオン溶出量の測定は、通電時期および電流遮断後をとわず半連続的に行ないうるので、皮膜構造の時間的变化を推定するのに有効であることを強調し、また本研究において新たに開発した超薄切片法は、皮膜の断面を電子顕微鏡によって観察するための試料作製法としては従来法に比べ解像力が極めて大きく、すぐれた方法であることを述べている。

オ三章は、アノード酸化の初期における多孔質皮膜の成長挙動を述べている。すなわち、 $pH$  1.7~6.4 のしょう酸-しょう酸塩溶液、リン酸溶液( $pH=1.1$ )、酒石酸塩溶液( $pH=6.7$ )、ホウ酸-ホウ砂溶液( $pH=7.4$ )の各種溶液中でAlの定電位アノード酸化を行ない、アノード電流、溶出Alイオン量、電極インピーダンスおよび皮膜構造の経時変化を追跡した。酸の溶液中では、電流時間曲線は皮膜構造にも関連して四つの領域に分かれる。アノード酸化の初期( $a$ 領域)では、バリエー層の成長に伴ない時間とともに電流は急激に減少するが、ある時間の経過ののち電流の減少は止まり( $b$ 領域)、逆に増加し始める( $c$ 領域)。これは皮膜表面に微視孔が発生するためであり、微視孔は電流の上昇につれて再配列を繰り返しながらその一部が大きな孔へと成長し、これが完成すると電流は定常値に到達する( $d$ 領域)。中性の酒石酸塩溶液では長時間の電解ののち $c$ および $d$ 領域がかすかに認められたが、ホウ酸-ホウ砂溶液では $a$ と $b$ の二つの領域しか観察されなかった。次に酸性溶液中において各領域におけるAlイオ

この溶出量を測定した結果、 $\alpha$ 領域では電解開始直後にかなりの $Al^{3+}$ イオンが溶出し、その量は溶液のアニオンの種類によって影響されるが、溶液の $pH$ にはほとんど依存しないこと、また $c$ および $d$ 領域における $Al^{3+}$ イオンの溶出速度はアノード電位が高いほど、また溶液の $pH$ が低いほど大きいことを明らかにしている。

これらの挙動を詳細に検討した結果、 $\alpha$ 領域における皮膜の溶解は電解質アニオンの皮膜への吸着によるアニオン錯体の生成によるものであり、 $c$ および $d$ 領域における溶解は、溶液のプロトンがバリアー層表面のカチオン格子欠陥に侵入することによるものとして説明している。領域 $b$ における皮膜の厚さは、多孔質皮膜形成時のバリアー層の定常的厚さに対応することに注目し、これがバリアー層の厚さ決定のもっとも直接的な方法であることを述べている。

第四章においては、リン酸溶液中で化成した多孔質皮膜について電解質アニオンすなわちリン酸イオンの分布について測定した結果について述べている。すなわち、皮膜化成試料を硫酸溶液中に移して自然溶解すると、皮膜は孔径を拡大する方向に起こるので $Al^{3+}$ イオンおよびリン酸イオンの溶出量の時間変化を測定すれば、リン酸イオンの孔壁の厚さ方向の分布を求めることができる。実験結果より、リン酸イオンの皮膜内平均濃度は4.8~7.2%であり皮膜の化成電圧(50~100V)が高くなるにつれて増大すること、またリン酸イオンの皮膜の厚さ方向に与える分布は均一であるが、孔壁の厚さ方向に

関しては特異的な分布を示すことがわかった。すなわち、リン酸イオン濃度は孔壁の表面より内部に向かって徐々に増加し、最大値に達したのち急激に減少して孔壁の最深部ではゼロになっている。バリアー層におけるアニオンの分布は上記の孔壁層の分布と合わせて類似のものと推定されるが、これは ESCA, および IPMA による皮膜の分析と、化学溶解後の皮膜断面の電子顕微鏡観察により確かめている。次に皮膜内のプロトンの分布を測定するため、トリチウムを含むリン酸溶液中で皮膜を化成し、上記と同じように硫酸溶液中で皮膜の化学溶解を行なった結果、プロトンは孔壁の表面から内部に向かって急激に減少していることがわかった。

上述のような皮膜内の電解質アニオンおよびプロトンの分布がどのように成立するかの機構については、皮膜がガラス状の網目構造をもつこと、また皮膜内でリン酸イオンの解離が起こることを仮定し、皮膜内の各種イオンの移動速度を適宜考慮することにより説明している。

才五章においては、多孔質皮膜の生成のさい見られる特異な‘電流回復現象’の機構を解明した結果について述べている。この現象は皮膜化成電位を  $E_1$  から  $E_2$  に急激に下げたさいに起こるものであり、アノード電流は  $E_1$  に対応する定常値から急激に減少してほとんどゼロとなるが、ある時間後に回復し始め  $E_2$  に対応した定常電流値にいたる。この電流の回復期間における皮膜の溶解量、皮膜構造、電極インピーダンスの時間変化を調べた結果、次のことが判明した。すなわち、

電位の低下によりバリアー層にかかるアノード電場が急激に減少するため電流は一旦ゼロとなるが、時間とともにバリアー層の溶解が進行するので、アノード電場が次第に回復してゆく。電場の増大とともに皮膜の溶解は著しく加速され、遂にはバリアー層の貫通が起こり、電位 $E_2$ に応じた新しい半球状の多孔質酸化物が生成する。このような結果は、本研究で開発した超薄切片法による皮膜断面の電顕観察により確認することができたことを述べている。

このように電流の回復現象は、皮膜構造が $E_1$ に対応したもののから $E_2$ に対応したものに变化するさいの過渡的現象であり、微小電流の流れる期間は電位 $E_1$ で生成したバリアー層の溶解に要する時間として理解できることが結論された。

オ六章においては、アノード酸化処理の‘後工程’として重要な多孔質皮膜の熱水処理の機構を調べた結果を述べている。すなわち、硫酸溶液中で皮膜を化成したAl試料を98.5℃の熱水中に浸漬し、Alイオン溶出量、 $SO_4$ イオン溶出量および皮膜の重量増加を測定した結果、生起する化学反応は主として皮膜の水和反応であることを確かめ、これに対する皮膜化成温度、アノード電流密度およびアノード酸化時間の影響を詳細に検討している。化成温度が低い場合には、皮膜の化学溶解が遅く細孔の入口部分の径が小さいため、皮膜の水和によって封孔が起こり水和反応は孔の底部までは充分に起こりえないが、皮膜化成温度が高い場合には水和反応は孔壁の全面にわたって容易に進行することがわかった。また水和反

応は孔壁表面では起こりやすいが、限られた反応時間では深部まで進行しにくい事実を明らかにしている。さらに熱水処理をほどこした皮膜の酸に対する溶解性を調べ、熱水処理の最適条件について検討している。すなわち、皮膜の溶解速度は熱水処理時間とともに次第に減少するが、30分程度で一定となるので処理時間としては沸騰水中で約30分とるのが適当であると述べている。

### References

- 1) 鯨井恒太郎, 植木栄; 日本特許 61920 (1923)
- 2) 鯨井恒太郎, 植木栄; 日本特許 62862 (1924)
- 3) 瀧藤象二, 宮田聰; 理研彙報 5, 489 (1926)
- 4) 瀧藤象二, 宮田聰; 理研彙報 12, 15 (1933)
- 5) R. C. Plumb ; J. Electrochem. Soc., 105, 498 (1958)
- 6) E. J. W. Verwey ; J. Chem. Phys., 3, 592 (1935)
- 7) E. J. W. Verwey ; Z. Krist., 91, 65 (1935)
- 8) E. J. W. Verwey ; Z. Krist., 91, 317 (1935)
- 9) R. A. Harrington & H. R. Nelson ; Trans. Amer. Inst. Met. Eng., 137, 128 (1940)
- 10) C. S. Tayler, C. M. Tucker & J. D. Edwards ; Trans. Electrochem. Soc., 88, 325 (1945)
- 11) D. J. Stirland & R. W. Bicknell ; J. Electrochem. Soc., 106, 481 (1959)
- 12) D. Altenpohl ; Conv. Record of I.R.E., 2, 35 (1954)
- 13) R. W. Franklin ; Conference on Anodizing of Aluminium, Nottingham (1961)
- 14) J. J. Trillat & R. Tertin ; Rev. Aluminium, 26, 315 (1949)
- 15) W. J. Bernard & J. J. Randall ; J. Electrochem. Soc., 108, 822 (1961)
- 16) F. Liechti & W. D. Treadwell ; Helv. Chem. Acta, 30, 1204 (1947)
- 17) N. D. Pullen ; J. Electrodepositors' Tech. Soc., 15, 69 (1939)
- 18) H. W. Phillips ; Symposium on Properties of Metallic Surfaces, Institute of Metals, Monograph 13 (1952)
- 19) R. B. Mason ; J. Electrochem. Soc., 102, 671 (1955)
- 20) H. Ginsberg & K. Wefers ; Metall, 17 202 (1963)
- 21) R. C. Spooner ; Proc. Am. Electroplaters' Soc., 44, 132 (1957)

- 22) N. D. Pullen ; Metal Ind., 54, 327 (1939)
- 23) W. Mcneill and L.L. Gruss ; J. Electrochem. Soc., 110, 853 (1963)
- 24) E. Lichtenberger ; Metalloberflaeche, 15, 38 (1961)
- 25) J. D. Edwards & F. Keller ; Trans. Electrochem. Soc., 79, 135 (1941)
- 26) G. Hass ; J. Opt. Soc. Amer., 39, 532 (1949)
- 27) A. J. Dekker & W. C. van Geel ; Philips Res. Rep., 2, 313 (1947)
- 28) J. Klerer ; J. Electrochem. Soc., 112, 896 (1965)
- 29) A. Charlesby ; Acta Met., 1, 340 (1953)
- 30) G. C. Willis, G. B. Adams & P. van Rysselberghe ; Electrochim. Acta, 9, 93 (1964)
- 31) R. D. Misch ; Acta Met., 5, 179 (1957)
- 32) H. J. Boose ; Metall (Berlin), 18, 466 (1964)
- 33) P. F. Schmidt & W. Michel ; J. Electrochem. Soc., 104, 230 (1957)
- 34) A. Guntherschultze & H. Betze ; Z. Phys., 68, 145 (1931)
- 35) A. Guntherschultze & H. Betze ; Z. Phys., 71, 106 (1931)
- 36) A. Guntherschultze & H. Betze ; Z. Phys., 73, 508 (1932)
- 37) A. Guntherschultze & H. Betze ; Z. Phys., 91, 70 (1934)
- 38) A. Guntherschultze & H. Betze ; Z. Phys., 92, 367 (1934)
- 39) N. F. Mott ; Trans. Faraday Soc., 43, 429 (1947)
- 40) N. Cabrera and N. F. Mott ; Rept. Progr. Phys. 12 163 (1948-49)
- 41) E. J. W. Verwey ; Physica, 2, 1059 (1935)
- 42) J. F. Dewald ; Acta Met., 2, 340 (1954)
- 43) J. F. Dewald ; J. Electrochem. Soc., 102, 1 (1955)
- 44) H. A. Johansen, G. B. Adams & P. van Rysselberghe ; J. Electrochem. Soc., 104, 339 (1957)
- 45) D. A. Vermilyea ; J. Electrochem. Soc., 102, 655 (1955)
- 46) D. A. Vermilyea ; Acta Met., 3, 106 (1955)

- 47) D. A. Vermilyea ; J. Electrochem. Soc., 104, 140 (1957)
- 48) L. Young ; Trans. Faraday Soc., 52, 502 (1956)
- 49) L. Young ; Trans. Faraday Soc., 52, 510 (1956)
- 50) D. A. Vermilyea ; J. Electrochem. Soc., 104, 427 (1957)
- 51) C. P. Bean, J. C. Fisher & D. A. Vermilyea ; Phys. Rev., 101, 551 (1956)
- 52) D. A. Vermilyea ; Acta Met., 2, 482 (1954)
- 53) J. E. Lewis and R. C. Plumb ; J. Electrochem. Soc., 105, 496 (1958)
- 54) G. Amsel & Samuel, J. Phys. Chem. Solids, 23 1707 (1965)
- 55) W. J. Bernard; J. Electrochem. Soc., 109, 1082 (1962)
- 56) Th. Rummel ; Z. Phys., 99, 518 (1936)
- 57) S. Anderson ; J. Appl. Phys., 15, 477 (1944)
- 58) J. A. Davis, J. P. S. Pringle, A. L. Graham & F. Brown ; J. Electrochem. Soc., 109, 999 (1962)
- 59) J. A. Davis, J. Domiji, J. P. S. Pringle & F. Brown ; J. Electrochem. Soc., 112, 675 (1965)
- 60) A. Dekker & A. Middlehoek ; J. Electrochem. Soc., 117, 440 (1970)
- 61) D. M. Cheseldine ; J. Electrochem. Soc., 111, (1964) 128
- 62) J. J. Randall, W. J. Bernard & R. R. Wilkinson ; Electrochim. Acta, 10, 183 (1965)
- 63) J. S. L. Leach & P. Neufeld ; Corr. Sci., 9, 413 (1969)
- 64) P. Neufeld & H. O. Ali ; J. Electrochem. Soc., 120, 479 (1973)
- 65) 永山政一, 高木喬英明; 日化誌 1972, 852
- 66) R. C. Spooner ; J. Electrochem. Soc., 102, 154 (1955)
- 67) R. B. Mason & P. E. Fowle ; J. Electrochem. Soc., 101, 53 (1954)
- 68) R. B. Mason & C. J. Slunder ; Ind. Eng. Chem., 39, 1602 (1947)
- 69) 永山政一, 田村和利; 電気化学 36, 34 (1968)



- 70) M. Nagayama & K. Tamura ; *Electrochim. Acta*, 12, 1097 (1967)
- 71) W. Baumann ; *Z. Phys.*, 111, 708 (1939)
- 72) H. Fischer & F. Kurz ; *Korros. und Metallschutz*, 18, 42 (1942)
- 73) F. Keller, M. S. Hunter & D. L. Robinson ; *J. Electrochem. Soc.*, 100, 411 (1953)
- 74) M. S. Hunter & P. Fowle ; *J. Electrochem. Soc.*, 101, 481 (1954)
- 75) J. P. O'Sullivan & G. C. Wood ; *Proc. Roy. Soc. Lond.*, A317, 511 (1970)
- 76) 江口晴一郎;金属表面技術, 20 387(1969)
- 77) C. J. L. Booker, J. L. Wood & A. Walsh ; *Br. J. Appl. Phys.*, 8, 347 (1957)
- 78) H. Akahori ; *J. Electron microscopy*, 10, 175 (1961)
- 79) G. Paolini, M. Masoero, F. Sacchi & M. Paganelli ; *J. Electrochem. Soc.*, 112, 32 (1965)
- 80) L. A. Cosgrove ; *J. Phys. Chem.*, 60, 385 (1956)
- 81) J. F. Murphy & C. E. Michelson ; *Conference on Anodizing of Aluminium, Nottingham* (1961)
- 82) G. C. Wood, J. P. O'Sullivan & B. Vaszko ; *J. Electrochem. Soc.*, 115, 618 (1968)
- 83) J. W. Diggle, T. C. Downie & C. W. Goulding ; *J. Electrochem. Soc.*, 116, 737 (1969)
- 84) N. Baba & S. Imaizumi ; *Denki Kagaku* 39, 87 (1971)
- 85) M. Shimura ; *J. Electrochem. Soc.*, 118, 1094 (1971)
- 86) S. Wernick ; *J. Electrodepositors' Tech. Soc.*, 9, 153 (1934)
- 87) T. P. Hoar & N. F. Mott ; *J. Phys. Chem. Solids*, 9, 97 (1959)
- 88) T. P. Hoar & J. Yahalom ; *J. Electrochem. Soc.*, 110, 614 (1963)
- 89) 永山政一, 田村和利;電気化学, 36 499(1968)

- 90) 伊藤吾郎, 福島敏郎, 福田芳雄 ; 才16回腐食防食討論会講演  
要旨集 R163 (1969)
- 91) G. C. Wood & V. J. J. Maron ; Trans. Inst. Metal Finishing, 45, 17  
(1967)
- 92) S. Wernick & R. Pinner ; ' The Surface Treatment of Aluminium and its  
Alloys ' Robert Draper (1956)
- 93) D. Altenpohl & W. Post ; J. Electrochem. Soc., 108, 628 (1961)
- 94) R. C. Spooner; Nature, 178, 1113 (1956)
- 95) D. F. McLennan ; Corrosion, 17, 283 (1959)
- 96) R. K. Hart ; Trans. Faraday Soc., 50, 269 (1954)
- 97) W. J. Bernard & J. J. Randall. Jr. ; J. Electrochem. Soc., 107, 483  
(1960)
- 98) R. M. Hinde, E. A. Kellett & P. H. Harris; Nature, 183, 39 (1959)
- 99) R. L. Burwell & T. P. May ; J. Electrochem. Soc., 94, 195 (1948)
- 100) T. P. Hoar & G. C. Wood ; Electrochim. Acta, 7, 333 (1962)
- 101) G. A. Dorsey. Jr. ; J. Electrochem. Soc., 113, 169 (1966)
- 102) G. A. Dorsey. Jr. ; J. Electrochem. Soc., 113, 172 (1966)
- 103) G. A. Dorsey. Jr. ; J. Electrochem. Soc., 113, 284 (1966)
- 104) G. A. Dorsey. Jr. ; J. Electrochem. Soc., 115, 1053 (1968)
- 105) G. A. Dorsey. Jr. ; J. Electrochem. Soc., 115, 1057 (1968)
- 106) G. A. Dorsey. Jr. ; J. Electrochem. Soc., 117, 1177 (1970)
- 107) G. A. Dorsey. Jr. ; J. Electrochem. Soc., 117, 1181 (1970)
- 108) G. A. Dorsey. Jr. ; J. Electrochem. Soc., 117, 1276 (1970)
- 109) J. P. O'Sullivan & G. C. Wood ; Trans. Inst. Met. Finishing, 47,  
142 (1969)
- 110) J. F. Murphy ; Plating, 54, 1241 (1967)
- 111) E. B. Sandell ; ' Colorimetric Determination of traces of Metals'  
3rd Ed. 226 (1959) Interscience Publishers, Newyork

- 112) T. Kambara & H. Hashitani ; Anal. Chem., 31, 567 (1959)
- 113) 四ッ柳隆夫;博士論文(北大工学部) 1967
- 114) 永山政一, 後藤克己, 四ッ柳隆夫; 北海道大学工学部研究報告  
才35号, 1964年
- 115) 永山政一, 後藤克己, 四ッ柳隆夫; 旭硝子工業技術奨励会研究  
報告. Vol. 12, 393 (1966)
- 116) 後藤克己, 四ッ柳隆夫; 日化誌- 89 49 (1968)
- 117) M. Nagayama, K. Tamura & H. Takahashi ; Corr. Sci., 10, 617 (1970)
- 118) M. Nagayama, K. Tamura & H. Takahashi ; Corr. Sci., 12, 133 (1972)
- 119) 永山政一, 田村和利, 高橋英明; 電気化学, 39 111 (1971)
  
- 120) H. Busch ; Ann. Phys., 81, 974 (1926)
- 121) B. Borries & E. Ruska; Naturwiss., 27, 577 (1939)
- 122) 電子顕微鏡試料作製技術集; 日本電子顕微鏡学会関東支  
部編 (誠文堂新光社)
- 123) D. E. Brandley ; Brit. J. Appl. Phys., 5, 65 (1954)
- 124) 串田弘; '超薄切片法' 文光堂 (1971)
- 125) K. Siegbarn etc. ; ' ESCA Atomic Molecular and Solid State Structure  
Studies by means of Electron Spectroscopy' (1967) Uppsala
- 126) G. C. Willis. Jr., G. B. Adams & P. van Rysselberghe ; Electrochim.  
Acta, 9, 93 (1964)
- 127) M. S. Hunter & P. F. Towner ; J. Electrochem. Soc., 108, 139 (1961)
- 128) G. C. Wood, M. Cole & T. P. Hoar ; Electrochim. Acta, 3, 179 (1960)
- 129) W. J. Bernard & J. W. Cook ; J. Electrochem. Soc., 106, 643 (1959)
- 130) A. Ringborn ; ' Complexation in Analytical Chemistry'  
田中信行, 杉晴子訳, 文弘社 (1965)
- 131) 福田芳太郎; 才18回腐食防食討論会講演要旨集 P.215 (1971)

- 132) M. Nagayama & M. Cohen ; J. Electrochem. Soc., 109, 781 (1962)
- 133) M. C. Bloom & L. Galdenberg ; Corr. Sci., 5, 623 (1965)
- 134) H. T. Yolken, J. Kruger & J. P. Calvert ; Corr. Sci., 8, 103 (1968)
- 135) M. J. Pryor ; J. Electrochem. Soc., 106, 557 (1959)
- 136) J. Zahavi & M. Metzger ; J. Electrochem. Soc., 119, 1479 (1972)
- 137) G. C. Wood, V. J. Marron & B. W. Lambert ; Nature 199, 239 (1963)
- 138) 柴田俊夫:博士論文(北工学部) 1967
- 139) R. F. K. Herzog & F. P. Viebock ; Phys. Rev., 76, 855 (1949)
- 140) A. J. Brock & G. C. Wood ; Electrochim. Acta, 12, 395 (1967)
- 141) G. A. Dorsey. Jr. ; J. Electrochem. Soc., 116, 466 (1969)
- 142) C. A. Evans. Jr. & J. P. Pemsler ; Anal. Chem. 42, 1060 (1970)
- 143) R. E. Pawel, J. P. Pemsler & C. A. Evans ; J. Electrochem. Soc., 119, 24 (1972)
- 144) 木原森下泰固, 高村勉; 才40回電気化学協会講演会要旨集 P.115 (1973)
- 145) R. C. Spooner ; Proc. Amer. Electroplaters' Soc., 44, 132 (1957)
- 146) F. P. Fehlnner & N. F. Mott ; Oxidation on Metals, 2, 59 (1970)
- 147) C. E. Michelson ; J. Electrochem. Soc., 115, 213 (1968)
- 148) G. C. Wood & J. P. O'Sullivan ; J. Electrochem. Soc., 116, 1351 (1969)
- 149) 那須淑子:分析化学, 18, 1183 (1969)
- 150) J. C. Cuyon & E. J. Lavah ; Anal. Chem., 38, 155 (1966)
- 151) 那須淑子:分析化学, 19, 673 (1970)
- 152) R. C. Spooner & W. J. Forsyth ; Aluminium, 46, 165 (1970)
- 153) R. C. Spooner & W. J. Forsyth ; Aluminium, 46, 242 (1970)
- 154) R. C. Spooner & W. J. Forsyth ; Aluminium, 46, 371 (1970)
- 155) J. P. O'Sullivan, J. A. Hocky & G. C. Wood ; Trans. Faraday Soc., 65, 535 (1969)

- 156) W. D. Treadwell & A. obrist ; Helv. Chim. Acta, 26, 1816 (1943)
- 157) H. Akahori & T. Fukushima ; J. Electron Microscopy, 13, 162 (1964)

## 謝 辞

本研究は、北海道大学工学部工業分析化学オー教室において永山政一教授の御指導のもとで行なわれたものであり、終始暖かい励ましと御教示を賜った永山教授に衷心より感謝致します。

本研究の基礎は田村和利助手（現ライオン歯磨KK勤務）の研究成果に基づくものであり、研究の遂行にあたり有益な御助言をいただき深く感謝致します。また本研究における化学分析にさいしては後藤克己助教授（現富山大学教授）に多くの御教示をいただき、実験装置の製作にさいしては大竹好美技官に数々の御苦勞をいただいた。ここに深く感謝致します。

電子顕微鏡観察にさいして数多くの御教示、御助言をいただいた日立製作所、赤堀宏氏、北原昭勝氏並びに北大工学部金属化学研究施設、富田吾郎助手に深く感謝する次第であります。

本研究のオ六章の実験にさいしては、山田傑、藤岡圭三両君にお手伝いをいただいた。ここに謝意を表すものである。

本研究の遂行にあたり、種々繁雑な用件を快よく引き受けて下さった堀節子、足立清子両嬢に感謝するとともに、これまで楽しく研究を共に続けてきた工業分析化学オー教室の先輩、後輩の諸氏にも合せて感謝するものである。

最後に、本論文の作製にあたって四年生の甲田、佐藤、柴

田の諸君に数々の助力をいただいた。ここに記して謝意を表すものである。