

## 論文

## アルミニウム電解研磨後の陽極酸化で発生する不均一模様について

佐々木智憲\*<sup>1)</sup> 薙 正勝\*<sup>2)</sup>

## Influence of Electropolishing Conditions on the Occurrence of Irregular Patterns on the Surface of Anodized Aluminum

Tomonori SASAKI and Masakatsu MUSHIRO

**Abstract** In the process of anodizing aluminum in a sulfuric acid solution after electropolishing, an irregular pattern occurs on the surface of the anodized film, caused by the removal of the thin oxide film formed through the electropolishing. In order to investigate the cause of the generation of the irregular pattern, aluminum specimens were electropolished in a phosphoric acid bath on the condition of various temperatures and voltages. It was found that the occurrence of an irregular pattern is determined by the relative thickness existing between dE, i.e., the thickness of the barrier layer depending on the condition of electropolishing, and dA, i.e., the thickness of the barrier layer depending on anodizing voltage. A description of the mechanism of the occurrence of the irregular pattern is provided.

**Keywords** Aluminum, electropolishing, anodizing, irregular pattern, surface

## 1. はじめに

アルミニウムの真空部品や反射鏡など、高い平滑性および光沢を要する分野では電解研磨が利用され、わが国では濃リン酸を電解液とする振動電解研磨法が広く利用されている。研磨により厚さ数十から数百nm程度の酸化膜を生じることが知られているが<sup>1,2)</sup>、耐久性に乏しいために多くは次の工程で、この酸化膜を除去した後、希硫酸を電解液とする陽極酸化処理を行い数 $\mu\text{m}$ の皮膜を生成している。通常は陽極酸化前に、リン酸+クロム酸あるいは水酸化ナトリウム水溶液に浸漬することで電解研磨時に生成される酸化膜の除去が行われている。電解研磨により生成される酸化膜を除去することなく陽極酸化を行うと、表面に通称「お化け」と呼ばれる不均一な模様が発生するからである。しかし、クロム化合物を用いた処理は環境上好ましくない。また、水酸化ナトリウムを用いた処理方法では、素地と酸化膜の溶解選択性がないため過剰な溶解となり、電解研磨で得られた光沢が低下してしまうなどの問題がある。

本報告では、不均一模様の発生原因を電解研磨条件の面から探り、電解研磨による酸化膜を除去することなく正常な陽極酸化皮膜を得る方法について検討した結果を報告する。

## 2. 実験方法

## 2.1 試験片の準備

A1050 (厚さ 0.8 mm) のアルミ板を幅 30 mm、長さ 120 mm に切断した後、処理面が幅 30×長さ 70 mm になるように外周をレジストインク (花見化学製 873) でマスクングした。さらに、 $1.25 \text{ mol dm}^{-3}$  水酸化ナトリウム (333 K) 中で 120 秒間浸漬し脱脂した後、 $1.31 \text{ mol dm}^{-3}$  硝酸に室温で 10 秒間浸漬しデスマットを行い試験片とした。

## 2.2 電解研磨

リン酸 (特級)  $0.85 \text{ dm}^3$  に純水を加え、 $1 \text{ dm}^3$  とした液にアルミ箔 2.0 g を溶解した電解液中で、電流密度が約  $24 \text{ A dm}^{-2}$  となるように浴温度と電圧を組み合わせた 6 通りの条件 (表 1) で研磨を行った。研磨中の試験片には、約 1 Hz の上下振動 (振幅: 約 50 mm) を加えるか、電解浴の中央に弱い渦を生じる程度のマグスターア攪拌 (300 rpm) を行った。

表1 電解研磨条件

No.	1	2	3	4	5	6
Temp. / K	320	326	333	340	346	353
Volt / V	30	26	22	18	14	10

## 2.3 陽極酸化

電解研磨後の試験片は表 2 に示す条件で陽極酸化を行った。また、比較のためにリン酸  $0.035 \text{ dm}^3$  とクロム酸 20 g に水を加え、 $1 \text{ dm}^3$  とした液中に 353 K で 120 秒浸漬して、

\*<sup>1)</sup> 加工技術グループ \*<sup>2)</sup> 相談広報室

電解研磨による酸化膜を除去した試験片についても同様の陽極酸化を行った。なお、この溶液は素地を溶解せずに酸化膜のみを選択的に溶解することができる<sup>2)</sup>。

表2 アルミニウムの陽極酸化条件

Electrolyte	Temp.	Volt	Process time
Sulphuric acid 1.53 mol dm <sup>-3</sup> + Aluminum 0.04 mol dm <sup>-3</sup>	293 K	15 V	10 min

2.4 電解研磨により生成される酸化膜の解析

2.4.1 電気的特性

図1に示す装置を用いて電解研磨により生成された酸化膜のインピーダンスおよび静電容量を調べた(電解液: 0.04 mol dm<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 測定周波数: 10 KHz)。

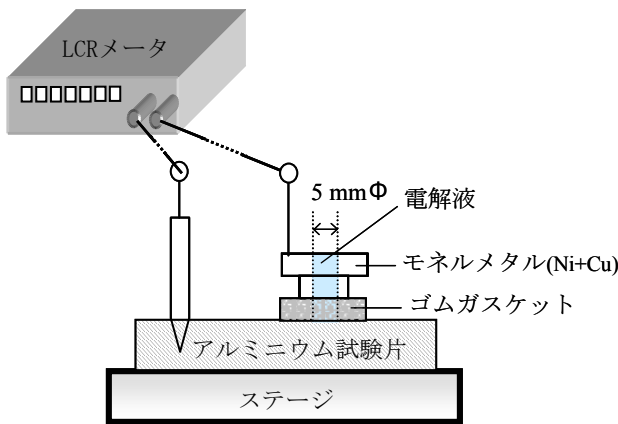


図1 電気特性計測装置の概要

2.4.2 酸溶解時のインピーダンスおよび質量の変化

陽極酸化浴と同じ濃度の硫酸溶液に 323 K で浸漬したときのインピーダンスおよび質量の時間変化を計測した。

2.4.3 電解研磨による酸化膜の表面観察

電界放出型の走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) により、酸化膜表面を最大 10 万倍で観察を行った。なお、前処理としてタンゲテンスパッタリングを 240 秒間 (膜厚 14 nm 程度) 行った。

2.5 陽極酸化で発生する不均一模様と通電初期の電流密度の変化

表1に示した各条件による電解研磨後、陽極酸化を行った表面の不均一模様の発生状況と通電初期の電流密度の変化の関係について検討した。

3. 実験結果および考察

3.1 電解研磨酸化膜の電気特性

電気特性測定結果を表3に示す。浴温度が低く、電圧が高いほどインピーダンスが大きく静電容量が小さい傾向があ

ることがわかった。このことから、浴温度が低く、電圧が高いほど生成される酸化膜のバリアー層が厚くなると判断できる。

表3 電解研磨条件による皮膜の電気特性

No.	1	2	3	4	5	6
Impedance / Ω	605	522	430	364	269	168
Capacitance / nF	26.0	30.0	36.4	43.0	57.0	88.1

3.2 酸浸漬による酸化膜の酸溶解時のインピーダンスおよび質量の変化

電解研磨条件 No.4 の試験片を用いて、酸浸漬によるインピーダンスおよび質量変化を調べた。図2に示すように、インピーダンスは、初期値の約 340 Ω から浸漬時間の経過とともに減少し、約 30 分で約 80 Ω まで低下し、以後一定の値になった。この値は、リン酸+クロム酸で酸化膜を除去した面のインピーダンスと一致することから、酸化膜が除去された状態であると判断できる。一方、質量は時間とともに減少するが、浸漬後約 20~30 分で減少率が一時的に低下している。このことは、浸漬初期には表面積の大きな多孔質状の酸化膜が溶解され、浸漬時間 20~30 分では密度の高いバリアー層の溶解が起こっていると考えられる。30 分以降の浸漬は先のインピーダンスの計測結果を考慮すると、素地の溶解による質量減少であると考えられる。

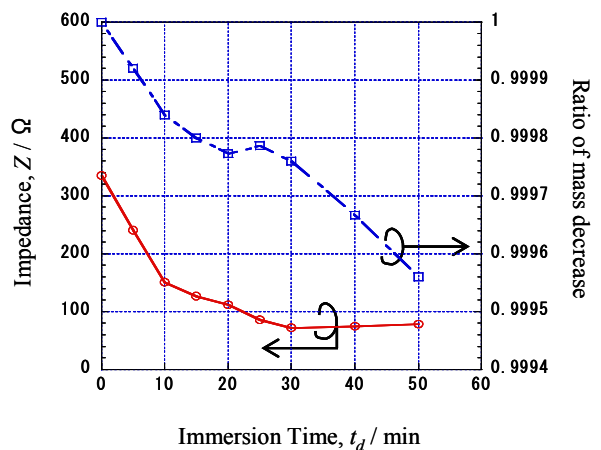


図2 硫酸浸漬時間によるインピーダンスと質量の変化

3.3 FE-SEM による表面観察

電解研磨条件 No.1, 3 および 6 における、酸化膜表面の FE-SEM 写真を図3に示す。孔数と孔径の電圧依存性は、電圧が高いほど孔数が少なく孔径が大きくなり、通常の陽極酸化の傾向と一致した。しかし、激しい溶解のために、孔径が 30~50 nm 程度と非常に大きくなっている。

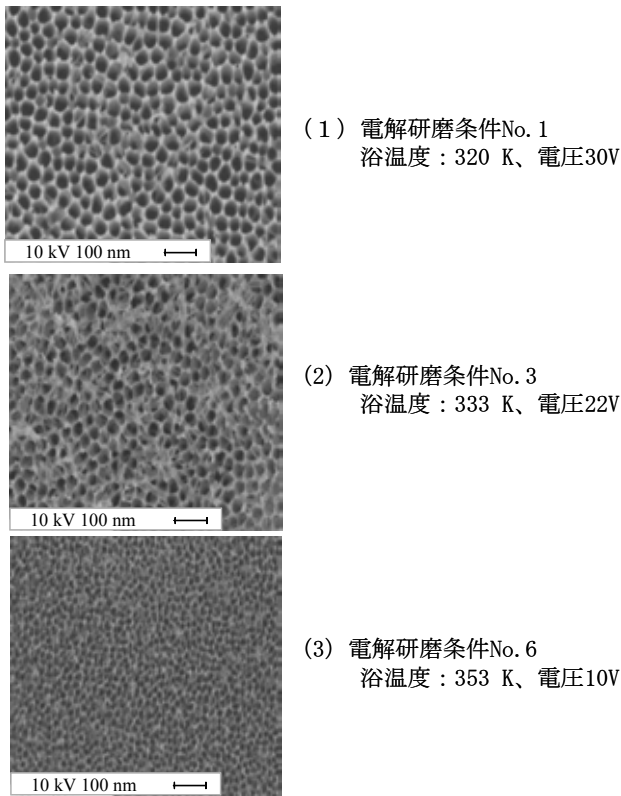


図3 種々の電解研磨条件による表面SEM像

3.4 電解研磨条件と不均一模様の発生

図4は電解研磨による酸化膜を除去せずに陽極酸化した際の外観である。



No.	1	2	3	4	5	6
Temp. / K	320	326	333	340	346	353
Voltage / V	30	26	22	18	14	10

図4 電解研磨条件を変化させたときの陽極酸化皮膜の外観写真(約1 KHzの上下振動による研磨)

電解研磨条件 No.1~3 の電解研磨時の浴温度が低く電圧が大きい試験片,つまり電解研磨時に生成された酸化膜が厚いほど不均一な模様の発生領域が大きい傾向があることがわかった。一方, No.4~6 の電解研磨条件では模様の発生が見られないことがわかった。

3.5 陽極酸化の通電初期における電流密度変化

各電解研磨試験片の陽極酸化処理における通電初期の電

流密度の変化を調べた結果を図5に示す。電解研磨条件 No.4~6 (電解研磨の浴温度が高く,電圧が比較的低い),つまりバリアー層が薄い試験片の場合には,通電後数秒で電流が上昇を始め,約20秒で約1 A dm<sup>2</sup>の定常値に達し安定した皮膜生成が行われていることが推測される。しかし,電解研磨条件 No.1~3 (浴温度が低く,電圧が比較的高い),つまりバリアー層が厚くなる条件で電解研磨した試験片の場合には,陽極酸化時の電流密度は電解条件 No.4~6 に比べて低く,かつ電流密度の増加も非常に緩やかであることがわかった。このことは,後者の場合,陽極酸化皮膜の生成開始には電解研磨の酸化膜が硫酸浴中である程度溶解されることが必要であることを示唆しており,先の不均一模様が生成する条件と一致する傾向を示した。

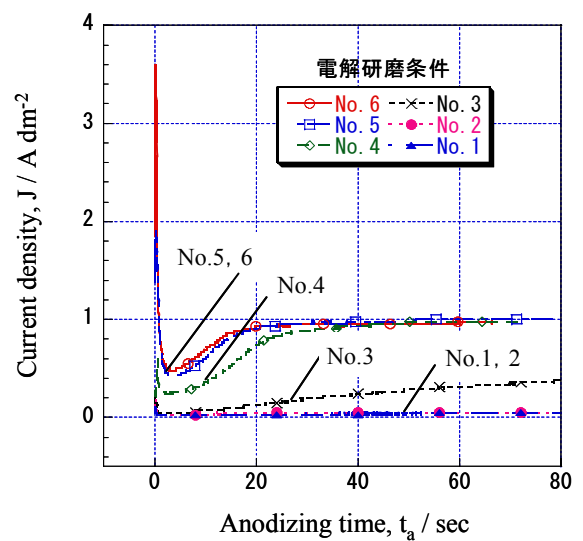


図5 種々の電解研磨条件による試験片の陽極酸化初期の電流密度変化

3.6 不均一模様の発生機構

硫酸陽極酸化の不均一模様の原因について,電解研磨による酸化膜のバリアー層の厚さ dE と硫酸陽極酸化の印加電圧に相当するバリアー層の厚さ dA (例えば15 V の場合には,その厚さは~15 nm<sup>3</sup>) との大小関係から考察したモデルによって説明できると考えられる。即ち,図6および図7に不

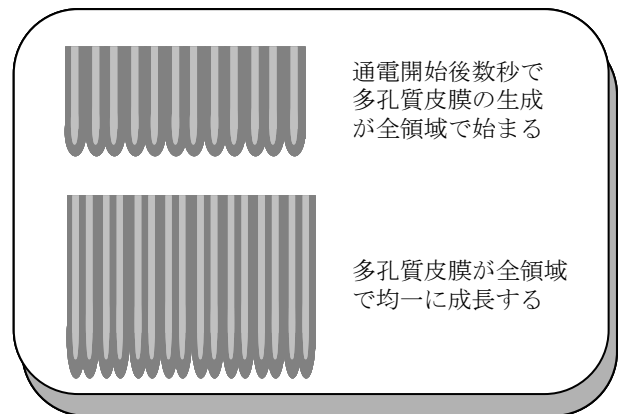


図6 dE < dA の場合の陽極酸化膜の形成プロセスモデル (均一な皮膜の形成)

均一模様の発生しないモデルおよび発生するモデルを示す。

3.6.1  $dE < dA$  の場合

図6に示したように電解研磨時に生成された酸化膜の溶解を待たずに、直ちに陽極酸化膜の生成が生じるために全体に均一な陽極酸化膜が形成され不均一模様は発生しない。

3.6.2  $dE > dA$  の場合

図7に示すように、通電当初は電解研磨によるバリアー層 ( $dE$ ) のために、陽極酸化電圧 15 V の印加では電流が流れず、電解研磨皮膜の不均一な化学溶解のみが生じる。溶解が進み、 $dE$  の厚さが  $dA$  まで減少した場所から局所的に陽極酸化による多孔質皮膜の生成が始まる。さらに、電解研磨皮膜の化学溶解の進行とともに多孔質皮膜の生成領域が拡大していく。電解研磨による酸化膜  $dE$  の溶解が  $dA$  まで達していない領域が通称「お化け」と呼ばれる模様となる。

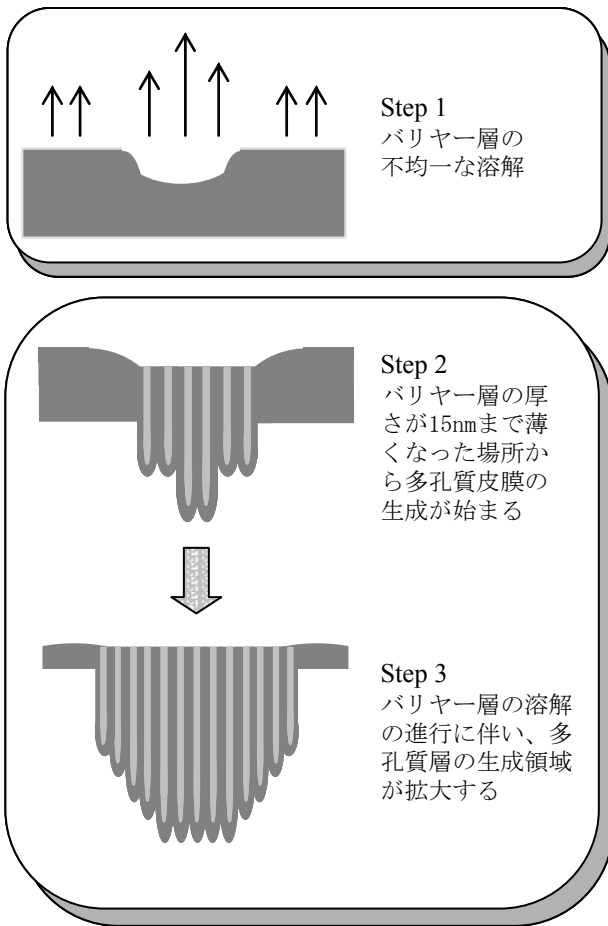


図7  $dE > dA$  の場合の陽極酸化膜の形成プロセスモデル (不均一な皮膜の形成)

このような機構を確認するために、 $dE > dA$  になるような電解研磨条件 (マグスターラ攪拌) の試験片に対し、10~30分の陽極酸化後に染色した外観を図8に示す。その結果、不均一な模様部分は明瞭に染色されていないことがわかった。染色されるには染料が入り込むためのある程度の厚さの多孔質酸化膜が必要であることを考えると、模様部分は電

解研磨によるごく薄い酸化膜しか存在せず、硫酸陽極酸化による厚い多孔質皮膜が生成されていない部分であると判断できる。このことは、先に示したモデルにも矛盾しない。また、陽極酸化処理時間が長い試験片ほど非染色部分の面積が減少していくことは、多孔質皮膜の生成領域の拡大を意味しており、上記のモデルと合致している。

こうしたバリアー層の溶解による、多孔質皮膜生成開始の機構は「回復効果」<sup>4,6)</sup> と類似の現象であると考えられる。

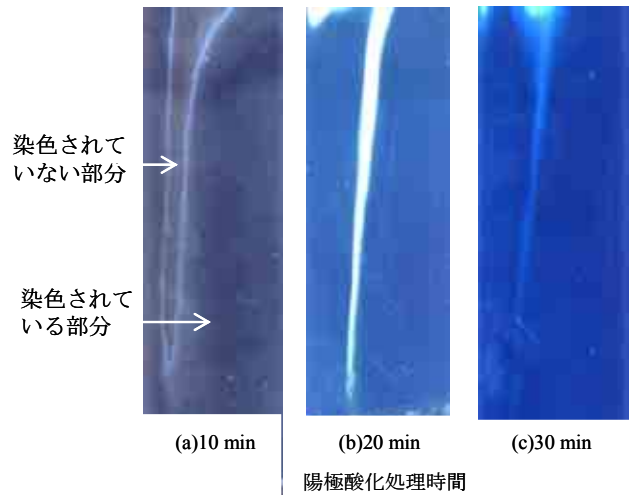


図8 種々の陽極酸化時間による染色試験片

4. 結言

電解研磨による酸化膜を除去せずに、次工程の陽極酸化を行う際に生じる不均一模様発生の原因について、表面形態・電気特性などの点から多角的に調べた。その結果、電解研磨時に形成される酸化膜のバリアー層の厚さ ( $dE$ ) と陽極酸化の電解電圧に相当するバリアー層の厚さ ( $dA$ ) との相対的な大小関係によって、不均一模様の発生の有無が決まることを実験的に明らかにした。さらに、不均一模様発生モデルを提案した。

参考文献

- 1) 高橋英明, 永山政一:金属表面技術, 36, 96(1985)
- 2) 赤堀 宏:金属表面技術, 12, 359(1961).
- 3) Hunter M.S. and Fowle, P.E.: J. Electrochem. Soc., 101, 514(1954).
- 4) Takahashi H., Nagayama M., Akahori H. and Kitahara A., : J. Electron Microscopy, 22, 149(1973).
- 5) Diggle J.W., Downie T.C. and Goulding C.W., : J. Electrochem. Soc., 116, 737(1969).
- 6) Paolini G., Massero M., Sacchi F. and Paganelli M., : J. Electrochem. Soc., 112, 32(1965).

(原稿受付 平成17年8月4日)