

電気化学インピーダンス法による陽極酸化皮膜の耐アルカリ性評価

Characterization for Alkaline Dissolution of Anodic Oxide Films Formed on Aluminum by EIS

本川 幸翁
Yukio Honkawa

兒島 洋一
Yoichi Kojima

興戸 正純
Masazumi Okido

概要 アルカリ性溶液中で形成したアルミニウムの陽極酸化皮膜は、アルカリ性環境に対し高い下地保護性を有することが知られている。本研究では、電気化学インピーダンス法 (EIS) を利用して、アルカリ性環境中における、陽極酸化皮膜の電荷移動抵抗 (R_{ct}) の経時変化を評価した。また、SEM、FIB-SIM および TEM を利用して、溶解過程の各段階におけるピット形態を調査した。その結果、pH=11.5 に調整した炭酸ナトリウム水溶液中において、アルカリ性環境に対し高い耐食性を有するバリア型陽極酸化皮膜が形成されることが分かった。この皮膜は、酒石酸アンモニウム水溶液および硫酸中で形成した陽極酸化皮膜よりも、耐アルカリ性に優れていた。また、 R_{ct} はバリア型陽極酸化皮膜の厚さにもとない増大した。

Abstract: Anodic oxide films formed on aluminum by anodizing in alkaline solution is generally recognized to show higher protective performance against dissolution under alkaline environment. In this study, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was applied to evaluate the time variations of charge transfer resistance, R_{ct} for the anodically oxidized aluminum during the immersion in alkaline environment. Also SEM, FIB-SIM, and TEM observations were employed to investigate pit morphology at each stage of the dissolution process. It was found that the films formed by anodizing in sodium carbonate (Na_2CO_3 , pH=11.5) solution showed higher resistance against alkaline dissolution than the films formed in ammonium tartrate ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, pH=6.7) solution or sulfuric acid (H_2SO_4 , pH=0.0), because of the high corrosion performance of the barrier layer. The R_{ct} increased as the thickness of the barrier layer increased.

1. はじめに

アルミニウム (Al) は、酸性およびアルカリ性環境に対する耐性の低い両性金属に分類される。日常の中性環境における耐食性は不動態皮膜 (自然酸化皮膜) の下地保護性によるが、陽極酸化処理を施すことにより付与される皮膜の下地保護性は自然酸化皮膜のそれをはるかに凌駕する。この陽極酸化皮膜によって、本来耐性の低いアルカリ性環境での使用も一定時間確保しようという試みもなされ、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) 水溶液などのアルカリ性の処理浴中で作製した陽極酸化皮膜は、アルカリ性環境に対し比較的長時間の耐性を示すことが報告されている^{1), 2)}。一方で、こうした耐アルカリ性の発現理由詳細についてはこれまでに報告されてい

ない。そこで本報では、アルカリ性環境における皮膜の溶解挙動と構造・作製条件との関係について検討した。各種の浴・条件で陽極酸化処理した Al 電極を、アルカリ性環境に浸漬し、一定時間毎に電気化学インピーダンス法 (EIS)^{3), 4)} により皮膜の電荷移動抵抗 (R_{ct}) を測定した。こうして得られた R_{ct} の経時変化を、皮膜の溶解過程における表面および断面の形状変化とともに考察した。

2. 実験方法

2.1 供試材および陽極酸化処理

供試材には質量組成として純度 99.99%、主な不純物が 11 ppm Fe, 15 ppm Si および 60 ppm Cu の高純度 Al を用い

た。厚さ0.3 mmの板材から切り出した50×100 mm²の試片に、陽極酸化の前処理としてエメリー紙2000番研磨、過塩素酸およびメタノールの混合溶液中18 Vの一定電圧で4 min保持し電解研磨を行った。その後、60℃の10% NaOH中浸漬30 s、室温の30% HNO₃中浸漬1 minを順次行った。

陽極酸化処理浴には、0.3 MのNa₂CO₃水溶液、0.17 Mの酒石酸アンモニウム((NH₄)₂C₄H₄O₆)水溶液、および1.6 Mの硫酸(H₂SO₄)を用い、処理浴温は全て25℃とした。実施した全ての陽極酸化処理条件およびそれらにより得られた膜厚を表1に示す。これらの膜厚は2.3節に後述するように皮膜断面のTEM観察より求めた。表1中a, bではNa₂CO₃浴中、およびcでは(NH₄)₂C₄H₄O₆浴中で2 A/dm²に定電流保持し、到達電圧を214 Vまたは15 Vとすることでバリア層厚さをそれぞれ300 nmまたは20 nmまで成長させた。dではH₂SO₄浴中で15 Vに到達後30 s定電圧保持してポーラス層を成長させ、バリア層20 nmとポーラス層280 nmとで全膜厚を300 nmとした。さらにeでは、dに沸騰脱イオン水中30 min浸漬の封孔処理を加えた。

f~sでは、Na₂CO₃濃度を0.01, 0.03, 0.1, 0.3, 0.5, 1.0 MとしpHを調整していない各浴(f~k)、およびこれらに

NaOHを添加してpHを11.5 (l~n)または12.0 (o~s)に調整した各浴を用いた。f~sの到達電圧を71 V、保持時間を240 sとし、厚さはバリア層が100 nm、ポーラス層が200 nmである。

t~aaでは0.3 M Na₂CO₃浴中で各種の電流・電圧操作を行うことで、バリア層およびポーラス層厚さの異なる皮膜とした。このときの各操作を図1に示す。いずれも2 A/dm²に定電流保持し、電圧が7, 35, 71, 143, 214 Vに到達した後、一定時間保持した。これらのバリア層とポーラス層の厚さは、tでは10 nmと200 nm、uでは50 nmと200 nm、vでは100 nmと0 nm、wでは100 nmと200 nm、xでは200 nmと200 nm、yでは300 nmと0 nm、zでは300 nmと200 nm、aaでは100 nmと610 nmであった。

2.2 電気化学インピーダンス測定

陽極酸化処理した試片を、測定面10×10 mm²を残して、ポリエステルテープとエポキシ樹脂でマスクングした。Arガスを通じて脱気した0.1 M NaOH水溶液中に浸漬し、自然電位および電気化学インピーダンスを測定した。照合電極にはAg/AgCl/飽和KClを、対極にはPt線を用い、測定周波数10 kHz~1 Hz、測定点数5 point/decadeとした。これら一

表1 電解液組成, 陽極酸化処理条件および皮膜厚さ

Table 1 Electrolytic bath composition, anodizing process conditions, and obtained film thickness.

No.	Electrolyte	Bath			Anodizing process				Film thickness (nm)		
		Concentration (M)	pH	Temp (°C)	Current density (A/dm ²)	Final potential (V)	Potentiostatic period (s)	Sealing Time (min)	Barrier layer	Porous layer	Total
a	Na ₂ CO ₃	0.3	11.5	25	2	214	0	0	300	0	300
b						15			20		20
c	(NH ₄) ₂ C ₄ H ₄ O ₆	0.17	6.7	25	2	214	0	0	300	0	300
d	H ₂ SO ₄	1.6	0.0	25	2	15	30	0	20	280	300
e								30			
f	Na ₂ CO ₃	0.01	11.0	25	2	71	240	0	100	200	300
g		0.03	11.2								
h		0.1	11.4								
i		0.3	11.5								
j		0.5	11.7								
k		1	12.0								
l	Na ₂ CO ₃ (+NaOH)	0.01	11.5	25	2	71	240	0	100	200	300
m		0.03									
n		0.1									
o		0.01	12.0								
p		0.03									
q		0.1									
r	0.3										
s	0.5										
t	Na ₂ CO ₃	0.3	11.5	25	2	7	240	0	10	200	210
u						35	240		50	200	250
v						71	0		100	0	100
w						71	240		100	200	300
x						143	240		200	200	400
y						214	0		300	0	300
z						214	240		300	200	500
aa						71	600		100	610	710

連の測定には約60 sを要し、試片を測定液に浸漬したまま繰り返し連続測定した。得られたナイキスト線図の容量性半円の大きさから R_{ct} を算出し、 R_{ct} および自然電位の約60 s毎の経時変化を得た。

2.3 皮膜の表面および断面の観察

表1中a～aaの全ての皮膜について、ミクロトームで切削した断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察し、構造と膜厚を確認した。aaの試片を0.1 M NaOH水溶液に300, 700, 900, 1100, 1200および1930 s自然浸漬し、これらの表面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。生じた腐食ピットを集束イオンビーム(FIB)で走査し、走査イオン顕微鏡像(SIM像)を観察した。

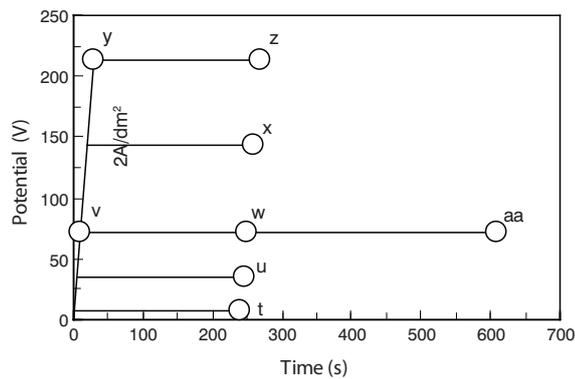


図1 0.3 M Na_2CO_3 溶液中における陽極酸化処理の電圧制御方法
Fig.1 Potential control procedures for anodizing in 0.3 M Na_2CO_3 solution.

3. 実験結果および考察

3.1 陽極酸化処理浴の種類

表1中a～eに示した H_2SO_4 、 Na_2CO_3 および $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 浴で陽極酸化処理した試片を0.1 M NaOHに浸漬したときの R_{ct} および自然電位の経時変化を図2(a)および(b)にそれぞれ示す。陽極酸化処理していない前処理まま(As pretreated)の試片についても併せて示した。 R_{ct} は、前処理ままでは浸漬初期に約 $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ を示し、その後緩やかに減少した。各陽極酸化処理試片では、初期に $12.5 \sim 38.0 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ にあり、経時的に急減、あるいは漸減とそれに次ぐ急減という変化を示した後に、前処理ままと同様の値となった。自然電位の陽極酸化浴の種類による違いは明瞭でないが、いずれも R_{ct} の急減とほぼ同時の大きな卑化とそれに続く貴化を示した。

ここに、 R_{ct} が急減して前処理ままの初期値 $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ に達するまでの浸漬時間を耐食性保持時間とし、 τ で示すこととする。a～eの皮膜に関する τ とバリア層厚さとの関係を図3に示す。 τ はバリア層の厚いほうが長い。 Na_2CO_3 浴のバリア層300および21 nmのaおよびbの τ はそれぞれ3950 sおよび350 sであった。バリア層300 nmでは、 Na_2CO_3 浴のaが3950 sで $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 浴のcの2800 sより大きく、バリア層21 nmでは、 Na_2CO_3 浴のbが350 sで H_2SO_4 浴のdの55 sより大きい。

封孔処理により陽極酸化皮膜の耐アルカリ性が向上することが知られている^{1), 5), 6)}。dとeの比較から、封孔処理は τ を長くすることが分かる。

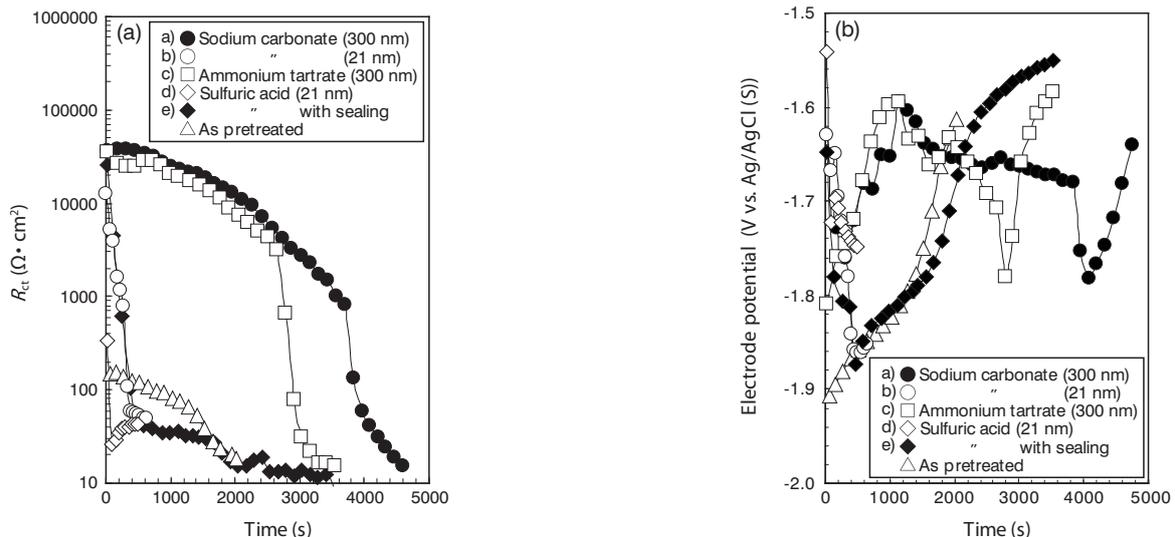


図2 a～eの方法により形成した陽極酸化皮膜を0.1 M NaOH溶液に浸漬した際の R_{ct} の経時変化(a)および自然電位の経時変化(b)
Fig.2 Time variations of the R_{ct} (a) and open circuit potential(b) during the immersion in 0.1 M NaOH solution for the anodic oxide films formed with the procedure of a～e.

3.2 Na₂CO₃濃度およびpH

前節で他の浴よりτが大きかったNa₂CO₃浴について、τのNa₂CO₃濃度およびpHへの依存性を調べた。Na₂CO₃濃度とpHとの関係を図4(a)中に□で、これらの浴を用いた表1中f~kの皮膜に関するτをNa₂CO₃濃度との関係として図4(b)中に□でそれぞれ示す。pHは濃度とともに上昇した。τは濃度とともに増大し、0.3 Mで極大値を示した後に減少した。極大を示した0.3 M Na₂CO₃浴のpHは11.5であった。

各濃度のNa₂CO₃浴にNaOHを加え、図4(a)中に●および◆で示すようにpHを11.5および12.0にそれぞれ調整した。これらの浴を用いた表1中l~nおよびo~sの皮膜について

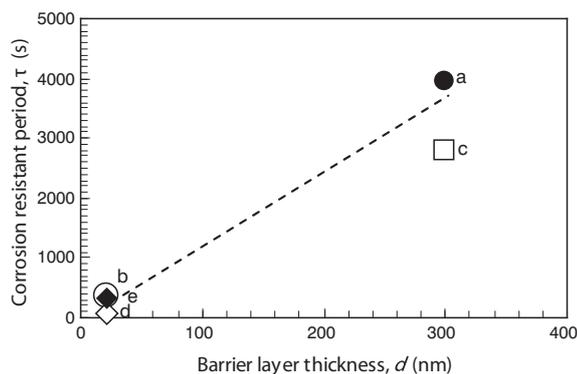


図3 a~eの方法により形成した陽極酸化皮膜のバリア層の厚さと耐食性保持時間τとの関係
Fig.3 Relationship between barrier layer thickness and corrosion resistant period, τ for the anodic oxide films formed with the procedure of a~e.

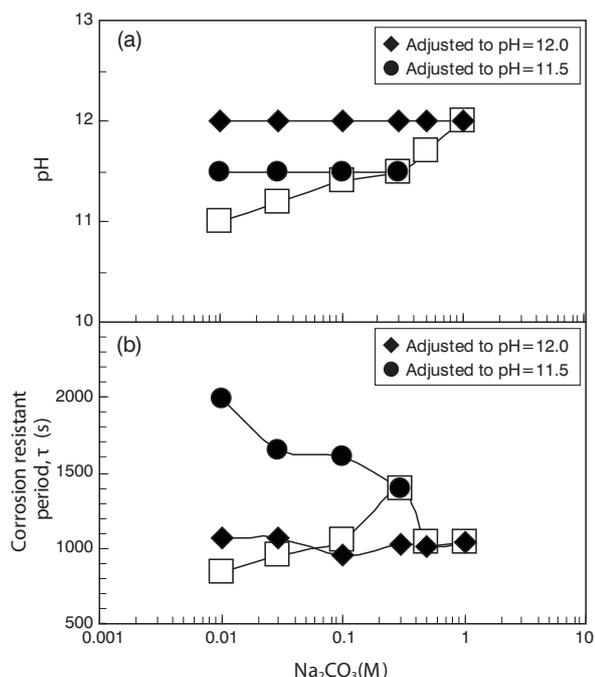


図4 Na₂CO₃濃度とpHとの関係(a), およびNa₂CO₃濃度と耐食性保持時間τとの関係(b)
Fig.4 Relationships between Na₂CO₃ concentration and pH(a), Na₂CO₃ concentration and corrosion resistant period, τ (b).

測定したτを図4(b)中に●および◆でそれぞれ示す。pH=11.5ではNa₂CO₃濃度が小さいほどτは大きくなり、pH=12.0ではNa₂CO₃濃度の影響は明瞭でない。

図4に示した結果を各濃度のNa₂CO₃浴に関するpHとτとの関係として図5に示す。0.01 M Na₂CO₃では、NaOH無添加でpH=11.0のτが846 s, pH=11.5のτが1990 s, pH=12.0では1064 sとなった。0.03 M Na₂CO₃では、NaOH無添加でpH=11.2のτが957 s, pH=11.5のτが1653 s, pH=12.0では1064 sとなった。以上のように、τはNa₂CO₃濃度およびpHの双方に依存し、実施した条件では0.01 M, pH=11.5で最大となった。

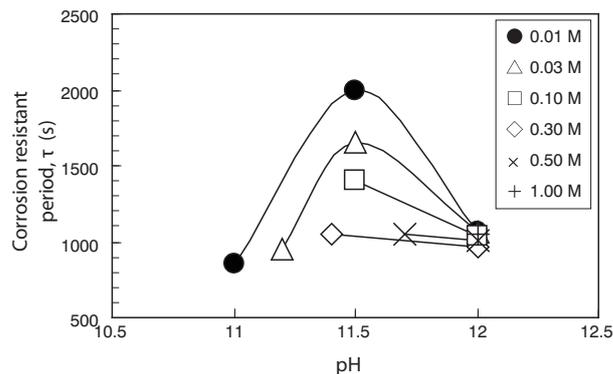


図5 pHと耐食性保持時間τとの関係
Fig.5 Relationships between pH and corrosion resistant period, τ.

3.3 皮膜構造

表1および図1中のwとyの皮膜に関する断面のTEM像を図6に示す。wはポーラス層とバリア層, yはバリア層のみで形成されており、全膜厚はいずれも300 nmである。これらwとyを含むt~zの皮膜に関するτを、バリア層厚さとの関係およびポーラス層厚さとの関係として図7(a)および(b)にそれぞれ示す。τはバリア層の厚さに比例し、ポーラス層の厚さには依存していないことが分かる。

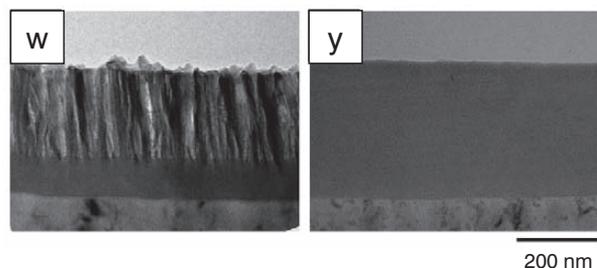


図6 表1および図1に示すwおよびyの方法により形成した陽極酸化皮膜断面のTEM像
Fig.6 TEM images for cross section of the films formed with the procedures of w and y shown in Table 1 and Fig.1.

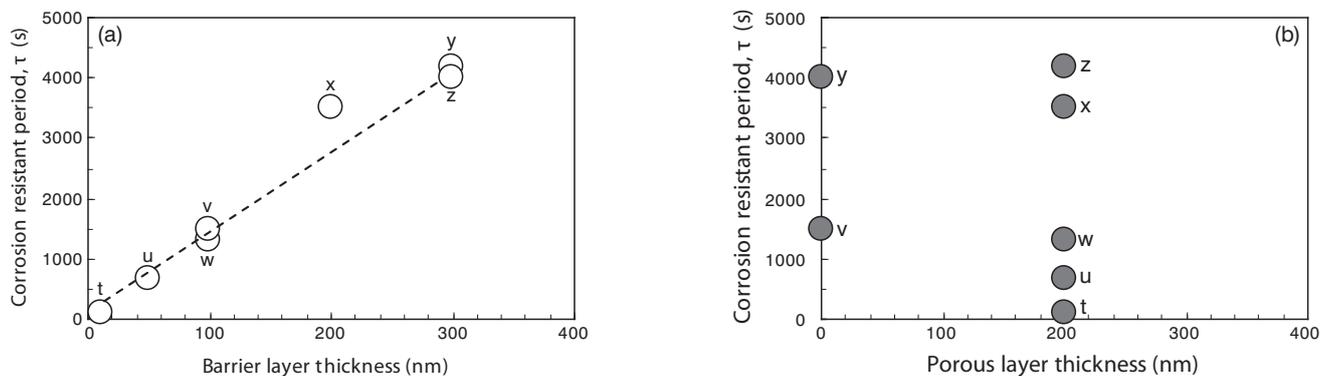


図7 表1および図1に示すt～zの方法により形成した陽極酸化皮膜のバリア層厚さと耐食性保持時間 τ との関係(a)およびポーラス層厚さと耐食性保持時間 τ との関係(b)

Fig.7 Relationships between barrier layer thickness and corrosion resistance period, τ (a) and porous layer thickness and corrosion resistant period, τ (b) for the anodic oxide films formed with the procedures of t～z shown in Table 1 and Fig.1.

3.4 皮膜の溶解機構

表1および図1中aaで作製した試片に関するEIS測定の結果例として、浸漬後300 sおよび1200 sのナイキスト線図を図8 (a)および(b)にそれぞれ示す。浸漬300 s後の容量性半円に比べ、1200 s後の半円が小さくなるのが分かる。容量性半円の大きさから求めた R_{ct} の経時変化を図9に示す。 R_{ct} は浸漬直後の42.3 k $\Omega \cdot \text{cm}^2$ から経時的に漸減し、約1100 s後から急減し、1200 s以降は前処理ままの100 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 付近に落ち着いた。

図9中に矢印で示した300 s～1930 sの6時点に相当する各時間浸漬した試片表面のSEM像を図10に示す。これらと同様のSEM像を各試片について任意の5視野ずつ撮影し、各時点でのピットの径および数の面密度の平均値を算出した。これらを経時変化として図11 (a)および(b)にそれぞれ示す。300 sで、約0.4 μm 径の小さなピット起点が確認され、その後は経時的に径と数が増大した。900 sで平均1.5 μm 径のピットが多数見られた。その後は径および数に大きな変化は見られず、 R_{ct} が急減した1100 s後も変化はごくわずかであった。

図9と同様の試片について、ピット断面をFIB加工し、45°傾斜させたSIM像を図12に示す。300 sから1100 sにかけ、発生したピットの径および深さへの成長が確認された。1100 sでピットの成長は停止し、1200 s以降から表面荒れが

観察され始めた。これはピット外の表面でも溶解が進行していることを示すと考えられる。

さらに同様の試片について、皮膜断面のTEM像を図13に示す。初期厚さ610 nmのポーラス層は300 sまでに溶解消滅していた。その後バリア層のみの均一溶解が進行し、1100 s～1200 sでほぼ全ての皮膜が溶解した。さらに、1930 sにおいて水和酸化皮膜と思われる皮膜形成が認められた。ここで、図2 (b)で示した陽極酸化皮膜溶解後の自然電位の貴化は、露出した素地の溶解と同時に水和酸化皮膜が形成されるために起こると推察される。

図10～図13の観察結果と図9に示した R_{ct} の経時変化とを対応させると、1100 s以前の R_{ct} の漸減はバリア層厚さの減少とピット面積の増大とを、1100 sでの R_{ct} の急減はバリア層消失による素地の露出面積の急増をそれぞれ示すと考えられる。

図8～図13の、陽極酸化皮膜のアルカリ性溶液中溶解機構を模式的に図14に示す。まず孔壁表面と底部とから速やかに溶解が進行するポーラス層^{7), 8)}が消滅する。その後、バリア層のみの均一溶解と局部溶解とが同時に進行し、前者により膜厚が減少し、後者により表面にピットが成長する。皮膜消滅後、下地Alの均一腐食と水和酸化皮膜の成長とが進行する。

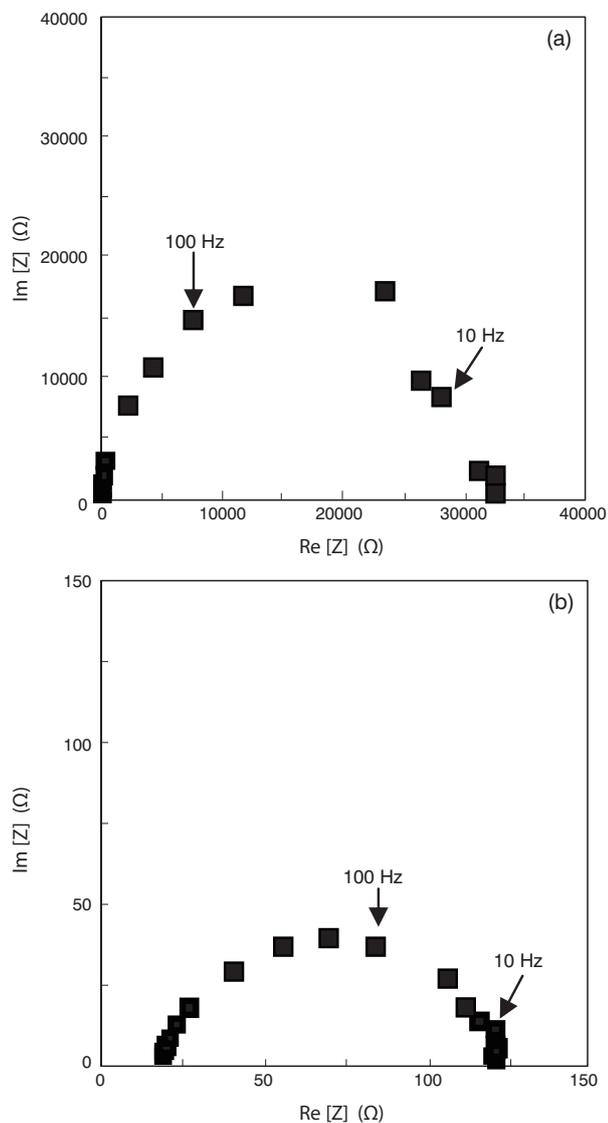


図8 表1および図1に示すaaの方法により形成した陽極酸化皮膜を0.1 M NaOH中に300 s浸漬(a), あるいは1200 s浸漬(b)した際のナイキストプロット
 Fig.8 Nyquist impedance plots after 300 s immersion(a) and 1200 s immersion(b) in 0.1 M NaOH solution for the anodic oxide film formed with the procedure aa shown in Table 1 and Fig.1.

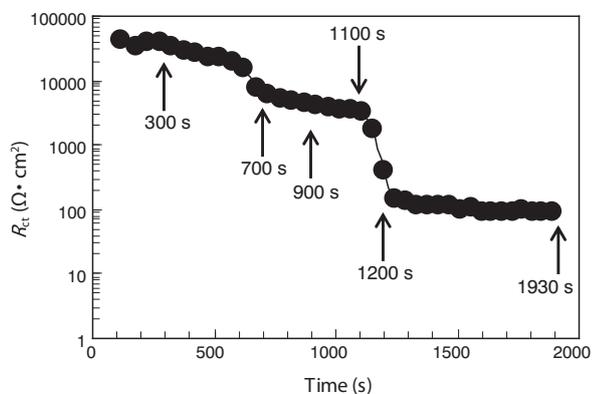


図9 表1および図1に示すaaの方法により形成した陽極酸化皮膜を0.1 M NaOH中に浸漬した際の R_{ct} の経時変化
 Fig.9 Time variations of R_{ct} during the immersion in 0.1 M NaOH solution for the anodic oxide film formed with the procedure aa shown in Table 1 and Fig.1.

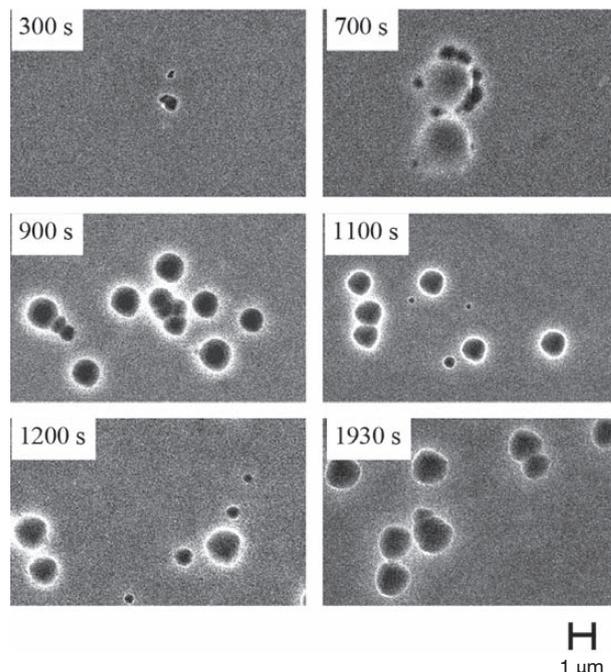


図10 表1および図1に示すaaの方法により形成した陽極酸化皮膜を0.1 M NaOH中に各時間浸漬した後の表面のSEM像
 Fig.10 SEM images for the surface of the anodic oxide films formed with the procedure aa shown in Table 1 and Fig.1 after each period of immersion in 0.1 M NaOH solution.

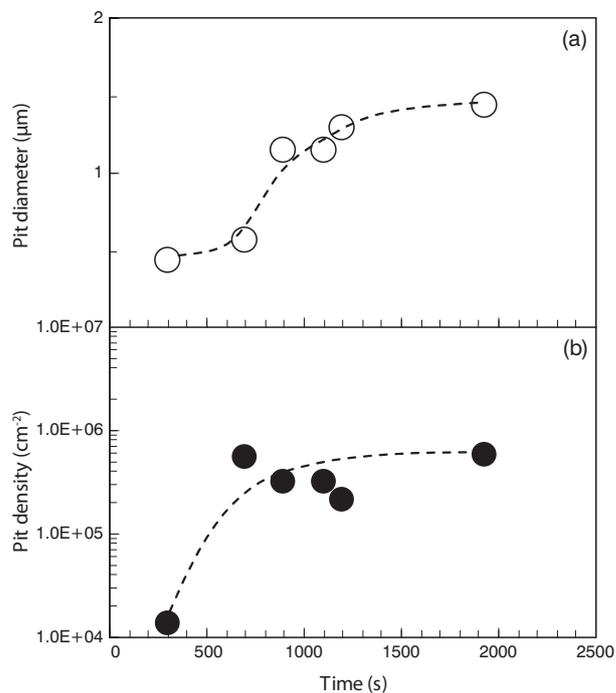


図11 表1および図1に示すaaの方法により形成した陽極酸化皮膜を0.1 M NaOH中に浸漬した際のピット径の経時変化(a)およびピット密度の経時変化(b)
 Fig.11 Time variations of pit diameter(a) and pit density(b) during the immersion in in 0.1 M NaOH solution for the film formed with the procedure aa shown in Table 1 and Fig.1.

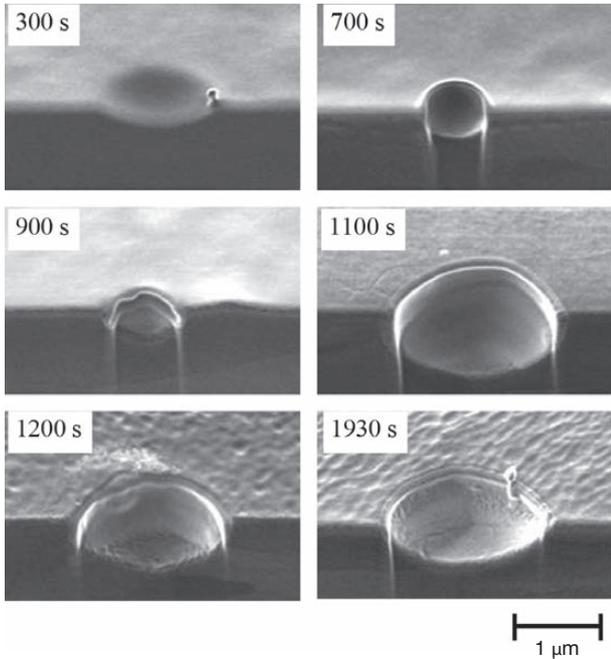


図12 表1および図1に示すaaの方法により形成した陽極酸化皮膜を0.1 M NaOH中に各時間浸漬した後のピット断面の45°傾斜FIB-SIM像
Fig.12 FIB-SIM 45° tilt images for the cross section of the pits on the anodic oxide films formed with the procedure aa shown in Table 1 and Fig.1 after each period of immersion in 0.1 M NaOH solution.

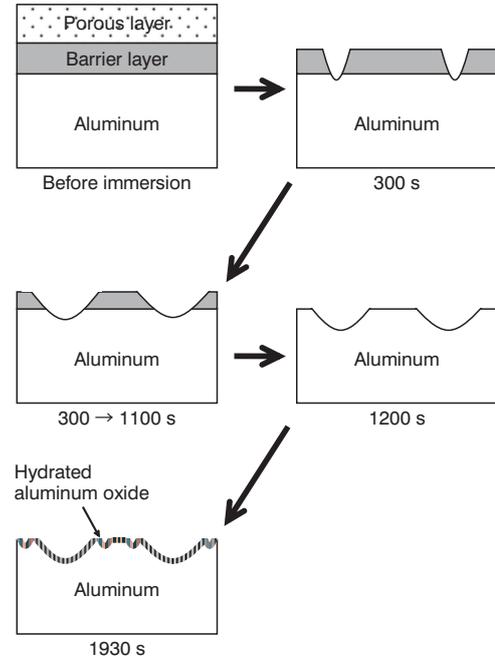


図14 0.1 M NaOH中における陽極酸化皮膜の溶解過程の各段階
Fig.14 Stages of the dissolution process for anodic oxide films in 0.1 M NaOH solution.

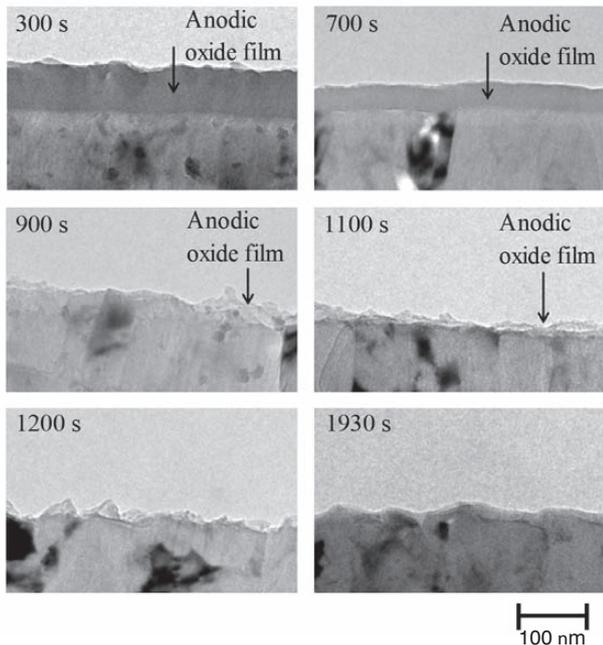


図13 表1および図1に示すaaの方法により形成した陽極酸化皮膜を0.1 M NaOH中に各時間浸漬した後のピット断面のTEM像
Fig.13 TEM images for the cross section of the anodic oxide films formed with the procedure aa shown in Table 1 and Fig.1 after each period of immersion in 0.1 M NaOH solution.

4. おわりに

電気化学インピーダンス法を利用して陽極酸化皮膜のアルカリ環境中の耐性、溶解挙動を調べ、以下の知見を得た。

- 1) H_2SO_4 , $(NH_4)_2C_4H_4O_6$, Na_2CO_3 水溶液中で陽極酸化処理した試片のうち、 Na_2CO_3 水溶液中で処理した試片は0.1 M NaOH中での電荷移動抵抗 (R_{ct})の初期値が $42.3 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ と最も大きかった。
- 2) 耐食性保持時間 τ は、陽極酸化処理浴である Na_2CO_3 水溶液の濃度とpHに依存し、濃度0.01 M, pH 11.5の場合に最大値を示した。
- 3) Na_2CO_3 浴によるポーラス層とバリア層とを有する陽極酸化皮膜は、0.1 M NaOH中に浸漬すると、まずポーラス層が溶解・消失し、その後バリア層の均一溶解と局部溶解とが同時進行する。バリア層の消失後、下地Alの均一腐食と水和酸化皮膜の成長とが進行する。
- 4) τ は陽極酸化皮膜のバリア層の厚さに依存し、ポーラス層の厚さに無関係であった。これは、緻密なバリア層がAlをアルカリ環境から一定時間隔絶し、その間Alが保護されるためと考えられる。

なお、本論文は(一社)軽金属学会発行の軽金属、61 (2011)に掲載されたものを転載しています。

参考文献

- 1) 吉村長蔵：金属表面技術, **23** (1972), 440.
- 2) 吉村長蔵, 野口駿雄, 山田専三：金属表面技術, **35** (1984), 428.
- 3) 水谷高大, 興戸正純, 本川幸翁, 兒島洋一：軽金属学会113回大会講演概要 (2007), 221.
- 4) 本川幸翁, 水谷高大, 兒島洋一, 興戸正純：軽金属学会113回大会講演概要 (2007), 223.
- 5) 石黒智明, 松岡信一：材料, **53** (2004), 95.
- 6) 石黒智明, 松岡信一：材料, **53** (2004), 1234.
- 7) 甲田満, 高橋英明, 永山政一：金属表面技術, **33** (1982), 242.
- 8) 永山政一, 高橋英明, 甲田満：金属表面技術, **30** (1979), 438.



本川 幸翁 (Yukio Honkawa)
技術研究所
古河スカイ(株)



兒島 洋一 (Yoichi Kojima)
技術研究所
古河スカイ(株)



興戸 正純 (Masazumi Okido)
名古屋大学大学院工学研究科