解　説

表面科学 Vol. 19, No. 12, pp. 790-798, 1998

アノード酸化により生成する多孔質皮膜の構造と成長機構

—アルミニウムおよびマグネシウムについて—

小　野　幸　子

芝浦工業大学先端工学研究機構　〒330-8570　埼玉県大宮市深作 307

(1998 年 8 月 28 日受理)

Structure and Growth Mechanism of Porous Anodic Oxide Films

—Anodizing of Aluminum and Magnesium—

Sachiko ONO

Research Organization for Advanced Engineering, Shibaura Institute of Technology
307 Fukasaku, Ohmiya, Saitama 330-8570

(Received August 28, 1998)

Recent research development and fundamental aspects on the structure and growth mechanism of porous anodic films formed on aluminum and magnesium are reviewed. Thick anodic film growth proceeds with the balance of oxide formation at the metal/film interface and the field-assisted dissolution of oxide at pore bases. Hexagonal cylindrical cell structure of the film, in which cell size is nearly proportional to the formation voltage, is attained as a result of inversely proportional uniform pore distribution to the applied voltage. More exactly, cell dimension is a function of voltage and electric field strength. Electrolyte anions are incorporated into the film under the effect of electric field. Defects in porous films are formed by the drilling effect of micro-breakdown between pore bases and triple points of cells on aluminum ridges. Long-range ordering of cell arrangement of porous anodic alumina for electric devise materials is significantly improved by appropriate electrolysis voltages and chemical texturing of aluminum surface. For the anodic film growth on magnesium, the cylindrical pore structure which is similar to the Keller's model of anodic alumina is confirmed. It proceeds mainly by the formation of MgF_2 and $Mg_{x+y/2}O_x(OH)_y$ at the metal/film interface and the dissolution of the film at pore bases.

1. はじめに

アルミニウムを酸，アルカリあるいは中性溶液中でアノード電解することによって表面に厚いアルミナ層が成長し，アルミニウムの優れた耐食性保護皮膜になることが知られ実用に供されたのは，1920 年代である。日本ではシュウ酸を用いた方法[1]が，英国においてはクロム酸法[2]が 1923 年にそれぞれ独立に特許出願されている。このアノード酸化法は優れた防食性と装飾性を同時に付与できるため，サッシやカーテンウォールに代表されるようにアルミニウムの主たる表面処理法として急速に普及した。またアルミニウム酸化膜の電気絶縁性は，電解コンデンサーの誘電体として利用されてきた[3]。近年アルミニウムの素材としてのメリットによる需要の増加に加えて，その皮膜構造の微細さと優れた規則性と制御性が注目され，酸化皮膜をより付加価値の高い機能性材料として利用しようという試みが様々な分野でなされるようになった[4,5]。その機能的特性は，素地との密着性がきわめて優れた非晶質のアルミナ膜中に，規則的に配列したナノスケールの微細な直管状の孔を大きさと長さを制御して作成し，その孔に金属析出や封孔処理を行い，かつ皮膜自体の発色も容易に行える点にある。これらの

E-mail:sachiono@sic.shibaura-it.ac.jp

特性を十分に生かすためには皮膜の基礎的な生成機構をより理解することが重要であろう。本稿では，今日までに明らかになっているアルミニウムの多孔質アノード酸化皮膜の生成機構について解説すると共に，アルミニウム以外で唯一，類似のプロセスで厚い多孔質皮膜が成長し工業的に利用されてきた金属であるマグネシウムのアノード酸化皮膜の生成機構を紹介する。

2. アルミニウムのアノード酸化皮膜

2.1 多孔質皮膜の成長過程

電解液が中性付近で皮膜を溶解しない時は孔の無い酸化物層（バリヤー型皮膜）が生成するが，酸性およびアルカリ性溶液中では多孔質皮膜が成長する。電解液が皮膜溶解性を持つ場合，初めに成長したバリヤー層は局部的に溶解されて微小孔が発生する。その典型的な過程を一定電流でアノード電解したときの電圧/時間曲線の変化から見る。**Fig. 1** (a) に示すように，電圧ははじめほぼ直線的に上昇し，極大を経てその後一定になる。この変化は皮膜生成初期にバリヤー層厚さが直線的に成長することによる抵抗の増加（領域 a）と，次の段階で皮膜が成長を続けるにもかかわらず局部的な溶解が発生して多孔質化する結果，電圧を支えるバリヤー層が一定の厚さに保たれることを意味している。透過型電子顕微鏡（TEM）を使った O'Sullivan ら[6]の研究により，極大に至る前（領域 b）に皮膜表面に微小で浅い孔が多数生成し，その後生成電圧にほぼ比例し半球状に素地に突きだした六角形セルと孔ができはじめ（領域 c），完成して一定電圧に至る（領域 d）ことが明らかになった。これらの皮膜形態変化は Fig. 1 (b) に示す一定電圧による電解においても領域 a から d において基本的に同じ過程を経る。

多孔質皮膜もまたバリヤー型皮膜と同様に，アノード電場によって電解液側から O^{2-} がバリヤー層の底の酸化物/Al 素地界面に移動し，素地表面からは Al^{3+} が電解液側へ移動する。それによって電流が運ばれ皮膜が成長する。その時の電場強度は $10^9\ Vm^{-1}$ のオーダーである。バリヤー層の底の酸化物/素地界面で O^{2-} は Al^{3+} と反応して非晶質の Al_2O_3 が生成する。しかし酸化物/電解液界面すなわち孔底では，電場により加速された溶解 (Field-assisted dissolution)[6, 7] が激しく起きているために，電解液側に移動した Al^{3+} は酸化物の形成には与らず，電解液中に移行する。O^{2-} および Al^{3+} が電流を担う割合，すなわちそれぞれのイオンの輸率のうち，アルミニウムイオンの輸率 $T_{Al^{3+}}$ は 0.2 から 0.4 の範囲といわれる[8]。

こうして酸化物/素地界面での皮膜成長と，酸化物/電解液界面（孔底）での溶解が同時に進行することによってバリヤー層は多孔質層に変化し常に更新され，連続的に厚く皮膜が成長する。多孔質層は，バリヤー層が溶解を受け，解け残った結果として生ずるから，電解の初期に生成したバリヤー層部分が皮膜最外表面に存在する。多孔質皮膜を観察すると皮膜表面に微小な多数の孔が存在するのは，皮膜成長の初期過程を残存しているためである。バリヤー型と多孔質型の違いは電解液が溶解性を持つか否かによって決まる。バリヤー型皮膜を生成する電解液中でも液温度を上げたり，長時間の電解，高電流密度では皮膜が多孔質化することが知られている[9, 10]。

しかし何故電解液/皮膜界面での溶解が局部的になり，微細孔が生成電圧にほぼ比例したサイズに成長し規則的な六角形セルを持つ定常状態に至るかを理論的に説明することは容易でない。熱の対流と流体理論の適用，種々の数学的考察が提唱されているが，広く認知されるには至っていない。孔発生について Hoar ら[11]は，皮膜厚さが増加してアノード電場強度（電圧/皮膜厚さ）が低下すると，プロトンが皮膜表面に局所的に入り込み溶解を誘発すると説明している。

このように溶解性の電解液中で生成したアノード酸化皮膜は，最終的に **Fig. 2** に示すような基本的には Keller

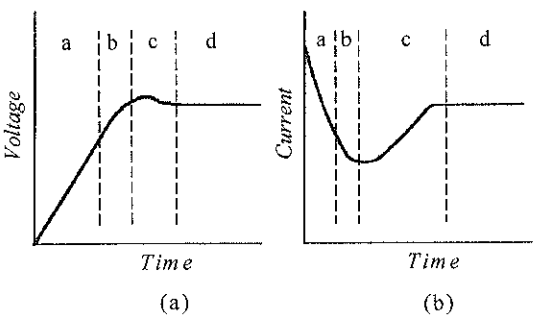

Fig. 1 (a) Voltage-time curve at constant current density anodizing and (b) current-time curve at constant voltage anodizing of aluminum which are divided by different pore development stages.

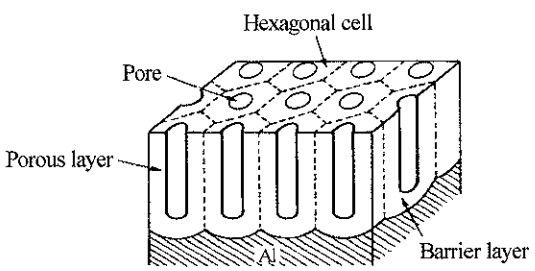

Fig. 2 Keller-Hunter-Robinson model of porous anodic alumina film.

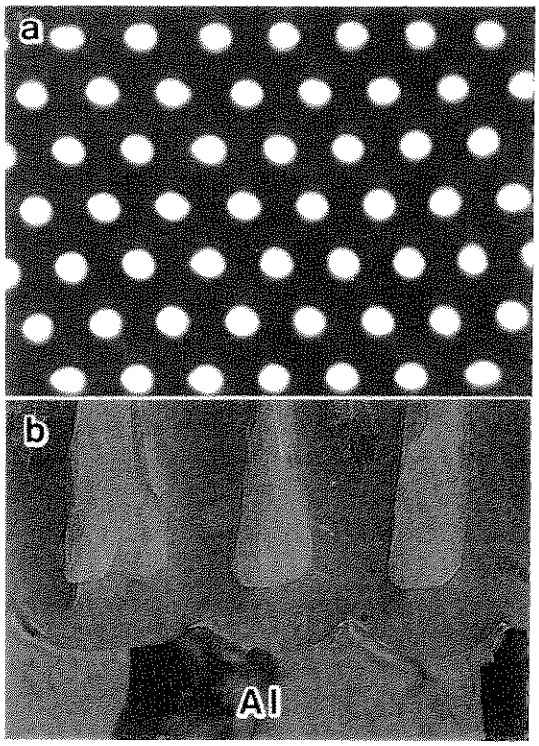

Fig. 3 TEM images showing (a) ordered pore arrangement of anodic films formed in sulfuric acid and (b) ultramicrotomed cross section formed in phosphoric acid.

モデル[12]として知られる中央に孔を持つ六角柱シリンダーの集合体構造を形成するが，これはまた力学的に安定な蜂の巣構造である。酸化膜の生成は皮膜/素地界面のみで起こり，孔底での皮膜の溶解とのバランスにより厚い皮膜の成長が進行する。このバリヤー層の厚さは生成電圧と約1 nm/Vの比例関係にあることが明らかになっている。またセル径（ほぼ2.5 nm/V）はもとより孔径もかなり電圧に依存する[13]。孔径は数nmから数百nmの範囲，厚さは数百μmまで制御可能である。皮膜厚さに限界があるのは，初めに生成した酸化膜である最外層が電解液との長時間の接触により化学溶解を受け，孔が拡大してついにはセル壁が溶解し尽くされるため見かけ上厚さの増加が無くなるためであるから，益田ら[14]が報告したように電解液による皮膜溶解を抑制することでミリ単位の厚さの皮膜を生成することも可能である。**Fig. 3**に硫酸皮膜の透過TEM像[15]とりん酸皮膜のウルトラミクロトーム断面TEM像を示す。規則的な孔の分布と半球状のバリヤー層の断面が明瞭に観察される。

2.2 多孔質皮膜のセルディメンション

工業的に多く用いられ，典型的な電解液とされるのは

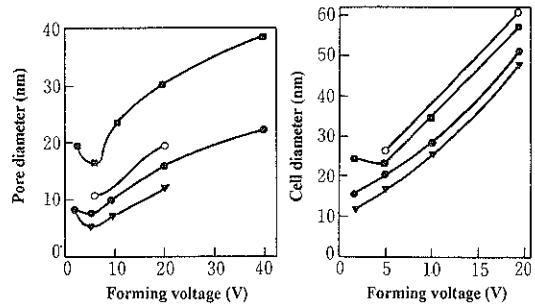

Fig. 4 Change in pore and cell diameters with forming voltage.[13] (■) 0.4 mol dm^{-3} Phosphoric acid (25℃), (○) 0.3 mol dm^{-3} Chromic acid (40℃), (●) 0.3 mol dm^{-3} Oxalic acid (30℃), (▼) 1 mol dm^{-3} Sulfuric acid (20℃).

硫酸，シュウ酸，クロム酸，リン酸の4種の酸性電解液である（以後電解液名でシュウ酸皮膜などと略称）。生成する皮膜の構造と組成，特性はそれぞれ異なっており，使用目的に応じて選定される。皮膜の生成と溶解が最も効率良くバランスする最適な皮膜生成電解条件も電解液により異なり，硫酸20 V，シュウ酸40 V，クロム酸40 Vから60 V，リン酸60 Vから80 V程度である。これより高い電圧範囲では電流の局部的な集中や皮膜の溶解が激しくなる。

Fig. 4に4種の電解液で生成した皮膜の孔径およびセル径と生成電圧の関係を示す[13]。生成電圧の上昇でセルディメンションは増大し，電圧が大きな支配因子であることは明らかである。しかし同じ生成電圧でも電解液の種類により孔径はかなり異なり，例えばリン酸皮膜と硫酸皮膜を比べると2倍以上の違いがある。生成電圧が2 Vまで低下しても皮膜は多孔質構造を持つことがわかるが，孔径は5 V付近で最小となり2 Vではむしろ増大している。

Fig. 5にシュウ酸で電解中に生成電圧を段階的に変えて分離膜として作成した皮膜の断面SEM像[16]を示す。セルのサイズが電圧の変化に応じて変わるため，設計に応じた様々な構造を持つ皮膜を，電解条件を変えるだけで自在に生成することができる。

Fig. 4から明らかなように，例えば4種の電解液中でいずれも20 Vで生成した皮膜のセル径はその違いが少ないのに対し，孔径は電解液の種類に大きく依存する。このことは電圧でセルディメンションが一義的に決められるという従来の説[6, 12, 17]では説明できない。上記のことは，Fig. 2に見られるようなセルの幾何学形態において，セル径に対する孔径の比が用いた電解液により異なることを意味する。なお，20 Vで電解したとき，それぞれの電解液での皮膜生成電流値はリン酸，クロム酸，

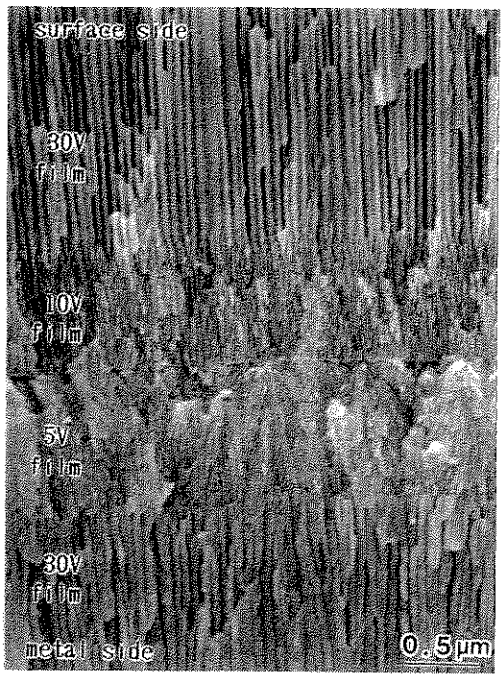

Fig. 5 Anodic membrane formed in oxalic acid by stepwise voltage changes: 30 V→10 V→5 V→10 V →30 V.

シュウ酸，硫酸の順に高いが，この電流値が高いほど孔径/セル径の比が小さい。一定電圧で生成しても電解液によって孔径が大きく異なる理由を，筆者らは電圧のみならずバリヤー層にかかる電場強度を考慮することで説明できると考えている[13, 18, 19]。

セルディメンションは皮膜特性を大きく左右するが，そのセルディメンションを強く支配するのは第一に電圧である。しかし正確に言えば，バリヤー層厚さ d は電圧 V に比例し，電場強度 E に反比例する。何故ならば，電場強度とは単位厚さ当りの電圧（$E=V/d$）であり，したがってバリヤー層厚さ d は，$d=V/E$ より，電圧に比例し，電場強度に反比例することになる[18, 19]。

Güntherschultze と Betz[20]は，イオン電流 i と電場 E との間に次の式が成り立つことを見い出した。

$$i=A\exp(bE) \qquad (1)$$

すなわち

$$\log i=A'E \qquad (2)$$

ここで，A，A'，b は温度依存性のある定数である。高電場下でのイオン電導を単純化したこの式は，Al ばかりでなく Ta，Nb，Zr，W，Si，Ti，Fe 等多くの金属に当てはめられる[21, 22, 23]。この関係は多孔質皮膜生成の場合にも成り立つことが確認されている[18, 24]。

(2) 式に示されるように電場強度は電流密度の対数に比例するから，セルディメンションは電圧と電流密度の関数である。A'' を定数として

$$d=V/E \quad \text{すなわち} \quad d=A''V/\log i \qquad (3)$$

しかし電流密度の対数の変化は大きくないので電圧が主な制御因子と見なせる場合が多い。そのため一般にバリヤー層厚さ d は単位電圧に比例すると考えられているのである。これからさらにセル径，孔径について考えるためにはバリヤー層の幾何学形態の電場強度による変化を考慮する必要がある。

セル径（ほぼ 2.5 nm/V）はバリヤー層厚さと同様な電圧依存性を持つが，孔径は電場すなわち電流密度依存性がより強い。孔径は電圧に比例し電場 E すなわち $\log i$ の二乗に反比例するからである[18, 19]。高い電流密度は生成電圧を上げて孔径を大きくする一方，高電場になることで孔径を小さくする方向にも働く。孔径は電圧の減少と共に 5 V までは小さくなるが，2 V ではおそらく電場の減少の効果が大きくなるために逆に増加すると考えられる。

2.3 皮膜中への電解質アニオンの取り込み

セルディメンションに次いで皮膜の性質を支配するのは，非晶質のアルミナ皮膜に混入された電解質アニオンである。多孔質皮膜で電解液中のアニオンが皮膜に封入されるのは，高い電場の影響で，孔底に吸着したアニオンが皮膜中をアノード側に泳動するためである。したがって皮膜のアニオン濃度と混入深さは，電場強度，電解液中のアニオンの濃度，種類，電荷，イオン半径，さらにアニオン中の金属元素と酸素との結合力に依存する[25, 26]。多孔質皮膜ではバリヤー層における電場強度がバリヤー型皮膜と比較すると 40％程度高い（バリヤー層厚さの nmV^{-1} 比をそれぞれ 1 および 1.4 とする）ために，皮膜中へのアニオンの移動はより容易であると考えられる。

アニオンの混入量に関しては，硫酸皮膜やリン酸皮膜で調べると電流密度の対数すなわち電場強度に比例して増加する[19, 27]。したがってその混入量と深さは電場強度とアニオン種，アニオンの電荷で異なり，ほとんどゼロのクロム酸皮膜[28]から数 wt％のシュウ酸とリン酸，十数 wt％の硫酸皮膜[29]まで多様である。セル壁へのアニオン混入深さも電解液によって異なり[30]，多孔性皮膜を生成する代表的電解液ではリン酸（厚さの 75％）[27]，シュウ酸（90％）[31]，硫酸（最深部まで）[29]の順に深くなる。**Fig. 6** に 4 種の皮膜のアニオン混入部分と純粋なアルミナ部分をモデル的に示す。更に，セル壁の厚さ方向のアニオン濃度分布は中央付近にピークを持つ[29, 31, 32]。皮膜の溶解速度はアニオン混入量に依存しており，アニオン混入の無い内層の溶解速度は混入層（外層）よりかなり低い[31, 32, 33]。

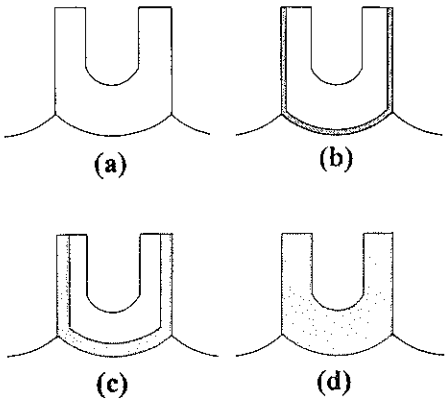

Fig. 6 Schematic representation of anion incorporation into anodic oxide cells formed in (a) sulfuric acid, (b) oxalic acid, (c) phosphoric acid and (d) chromic acid. Hatched areas show pure alumina layer.

Mason[34]は，硫酸皮膜中に混入するアニオン量は電解液温度が低いほど，電流密度が高いほど，電解液濃度が高いほど多いことを示した。一般にバリヤー型皮膜より多孔質皮膜のアニオン混入量が多いと言われるのは，生成電流密度が高いためと予想される。水の含有量については，シュウ酸皮膜と硫酸皮膜において5～6 wt%[35]と報告されている。

以上述べたように，アノード酸化で生成する多孔質皮膜は，生成電圧と電流，電場強度を変化させることによってセル径や孔径の幾何学的構造が大きく異なり，さらに皮膜へ混入するアニオンの種類と混入深さ，混入量が変化する。そのため電解条件の変化が皮膜の化学組成の違いをもたらす。生成する様々な皮膜の物理的，化学的な特性の違いは，幾何学的構造と化学組成の両方を反映した結果であるといえよう。

2.4 多孔質皮膜の不規則構造とバリヤー層の欠陥

素地に垂直に延びた六角形セルが集合したケラーモデルは欠陥の無い理想的構造を示しているが，実際にはセル形状の不均一，孔の枝分かれや停止，ボイドなど多孔質構造の乱れがしばしば観察される[36, 37]。不規則性の現れる原因としては，素地表面の凹凸による電流分布の不均一，素地の中の不純物や合金成分，結晶粒界，電解液や電解条件により生ずるバリヤー層の欠陥等，様々な要因があり，Fig. 2やFig. 3に示すような均一な構造はむしろ条件を厳密に設定することにより得られるものである。

素地中に不純物元素が存在するとセル構造は乱れる場合が多い。例えば合金成分としてSiが扁析しているとSi粒子はそのまま皮膜中に移動し，その周囲では孔が枝分かれしながら粒子をとり込む。Al_3Fe層の場合はそのままセル径の異なるアノード酸化皮膜の生成が進行する。

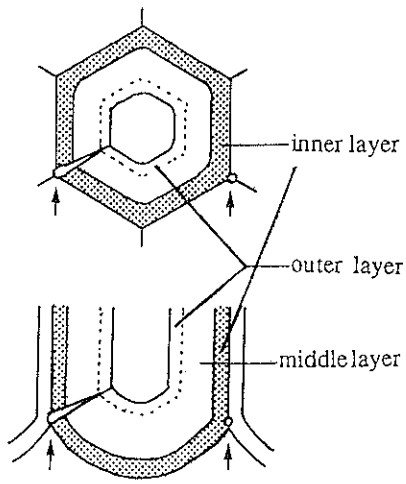

Fig. 7 Schematic representation of cell structure and defects formation on the triple points of anodic oxide cells. Spherical voids and cracks are formed as a result of micro-breakdown between pore bases and aluminum ridges.[37]

リン酸皮膜など比較的高電圧で生成される皮膜にはしばしば孔の枝分かれやセル壁中の微小なボイドが認められる[37]。これらの不規則構造はバリヤー層中で生成したものであり，バリヤー層が不均一であることを示す。代表的な4種の電解液で高純度アルミニウム上に生成した多孔質皮膜を硫酸に浸漬溶解したときの，バリヤー層の厚さと形態の変化を電気化学的手法で測定すると，リン酸皮膜やクロム酸皮膜にはバリヤー層中に素地に達する欠陥（ボイド）が存在することがわかる[33]。欠陥の程度（大きさと量）は生成電圧が高いほど大きくなる。このような欠陥は硫酸皮膜やシュウ酸皮膜には顕著でなく，これらの皮膜に不規則構造が少ないことと対応する。

欠陥生成は生成電圧と電解液の種類に大きく依存している。生成電圧の上昇は絶縁破壊の起こり易さと関連しているだろう。電解液の違いはアニオン混入量や深さなど生成する皮膜の質の違いをもたらす。一般に電解質アニオンが深く侵入している皮膜は欠陥が少なく，純粋なアルミナ層部分に欠陥が生ずることが示されている[33, 36, 37]。

皮膜はバリヤー層のみで成長するから，セル壁中に観察される球状や横穴状のボイドは，バリヤー層で生成したものである。皮膜の横（水平）断面観察より，欠陥（ボイド）はセルの3重点を起点として生成することがわかった[36～39]。これらの欠陥は，アルミニウム素地の突起と孔底間の微小で局部的な電流集中（絶縁破壊とガス発生）

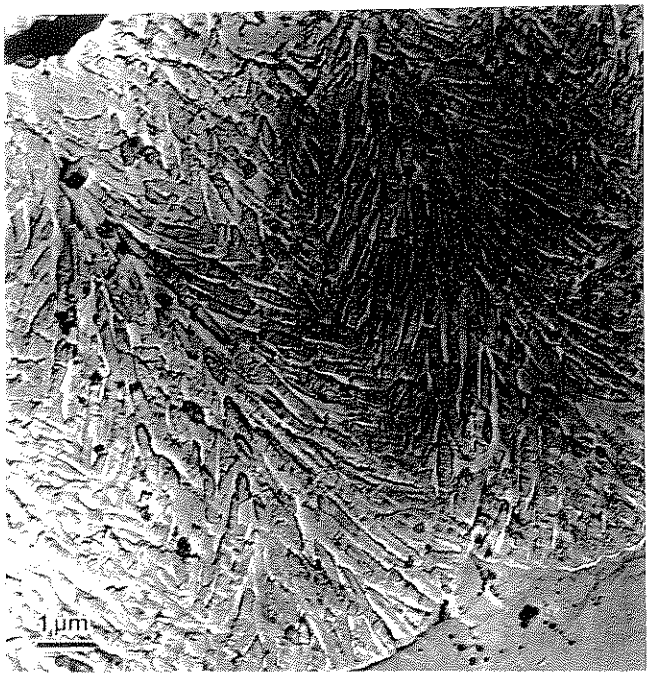

Fig. 8 Branching colony cell structure of the anodic film formed in chromic acid.[42]

によって生成される[37, 40, 41]。**Fig. 7** に皮膜のセル3重点を起点とする欠陥とそのモデル図[37]を示す。

一般に多孔質皮膜の生成において皮膜を流れる電流はイオン電流で電子電流の寄与はないとされているが，欠陥が絶縁破壊により生成する場合は電子電流が流れる。クロム酸皮膜は定常的なイオン電流による皮膜の成長と，微小な絶縁破壊（電子電流）による欠陥生成が共存して特異な枝分かれ構造を作る（**Fig. 8**）[42]。そのため皮膜の生成効率は低い。

クロム酸皮膜に観察されるような枝分かれコロニー構造は，皮膜に耐クラック性（可撓性）を持たせる効果があり，垂直な孔とは異なる特性を持つ。交流電解皮膜の場合は，正分極時に皮膜が生成し，負分極時に皮膜/素地界面で水素ガスが発生し皮膜を微少に破壊するため特異なゆがんだセル構造をとる。また，交流電解ではバリヤー層の厚さは交流の実効電圧ではなくピーク電圧に比例する[43]。

種々の多孔質皮膜を比較したとき，バリヤー層の質の違いは，例えば金属塩溶液中で交流電解し孔中に金属を電析して着色する電解着色挙動の違いとして現れる[44]。皮膜生成電圧が低いほど，また電解液がクロム酸，リン酸，硫酸，シュウ酸の順に，着色開始の電圧/生成電圧の比が高くなる。これはバリヤー層に含まれる欠陥に関連しており，バリヤー層の完全性の高い皮膜ほど電導性経路となる欠陥が少なくなるため着色し難くなると考えられる。

2.5 異なるタイプの多孔質皮膜

多孔質皮膜の中には酸あるいはアルカリ性溶液中で電場によって加速された定常的な溶解により非晶質皮膜が生成するタイプの外に，皮膜溶解力が弱い溶液中で絶縁破壊（火花放電）を伴いながら成長するタイプのものがある。重硫酸塩などの溶融塩[45]，水ガラス[46]，炭酸ナトリウム中等で生成する皮膜[47]で比較的高い浴温，高い電圧で電解される。生成する皮膜は結晶と空隙を含み，セル構造は溶岩と噴火口のような形態を示す。このようなタイプの多孔質皮膜の生成はアルミニウム以外にチタンやステンレス，マグネシウムでも観察されている。クロム酸皮膜はこのタイプと通常のタイプの皮膜との中間型と考えられる。

2.6 孔配列の規則化

多孔質アノード酸化膜はセル配列が規則的である点に特徴があるが，結晶構造的な完全な規則性を広範囲で達成するのは実際には困難であった。規則性を乱す要素としての合金元素や表面欠陥を避け，高純度アルミニウムを電解研磨して使用しても，皮膜の成長過程から明らかなように電解初期には孔の配列は不完全で，定常状態に

達しさらに孔配列が規則化するまで，ある程度の長時間の電解が必要と考えられていた。益田らは，種々のデバイスの出発構造としてアノード酸化膜に着目し，細孔配列規則化のための系統的な検討を行っている[48,49]。アノード酸化時の種々のパラメーター中で，規則化には電圧が最も大きな効果を持ち，電解液の種類により異なる最適な電圧範囲が存在することを報告している。硫酸では27 V，シュウ酸では40 Vが最適な電圧で，電解時間と共に理想的な配列を持つ数ミクロンの大きさのドメインが次第に成長することを確認している。また，通常の自己規則化では困難な一定以上のサイズの理想配列達成のため，あらかじめアルミニウム表面にテクスチャリング処理を施すことで孔発生の開始点位置を制御する試みを行い，ミリメータースケールの長距離秩序化を成功させている[50,51]。

孔発生位置の制御がテクスチャリングにより可能なことは，孔発生初期のメカニズム解明に有用な情報を提供している。セル配列の規則化が電解液によって異なる理由がどのようなメカニズムに支配されているかなど，実用上の意義と共に基礎的なアノード酸化機構の解明に新たな進展が期待できよう。

3. マグネシウムのアノード酸化

マグネシウムのアノード酸化機構に関する基礎的研究は少なく[51]，アルミニウムの場合より粗なポーラス皮膜で，用いた電解液成分を取り込んだフッ化物やナトリウム塩を含む結晶性皮膜が生成することが汎用のダイカスト合金について報告されてきた[52~55]。筆者らは，純マグネシウムをアノード酸化した時，皮膜中には素地にほぼ垂直に延びる直径約5 nmの孔を中心に持つセル（直径15 nm）が存在し，バリヤー層の厚さは約10 nm（0.15 nmV^{-1}）であることをTEMによる断面観察の結果（**Fig. 9**）明らかにした[56]。多孔質セル構造はアルミニウムの場合のKellerモデルに基本的に類似しているが，セルディメンションの対電圧比はアルミニウムに比べて著しく小さい。皮膜は比較的緻密であるが，直径20～50 nm程度の結晶粒子が分散している（**Fig. 10**）。これらの結晶粒子はバリヤー層付近では少なく，皮膜外層で顕著に成長していた。Fig. 10 (b) は最外層に成長した角形結晶で，MgF_2の格子像である。

アノード酸化膜表面のXPSによる定量的な検討から，皮膜は多量のMgF_2と中程度のNa^+，少量のPO_4^{3-}とアンモニウム塩とO^{2-}，微量のCr_2O_3から成ることがわかった。

皮膜がMgOと仮定すると，電流効率は400％に相当する。このことは，皮膜が溶液中からの多くの混入物（化学析出物）を含むことを示唆している。XPS測定から推定した皮膜組成により電流効率を求めても200％に達している。

上記の結果から明らかなように，マグネシウムのアノード酸化皮膜中のMgOはわずかで，皮膜の主成分はMgF_2である。したがって皮膜成長機構は次のように推定される。アノード酸化皮膜の成長は，バリヤー層を移動するF^-によるMgF_2の生成と，O^{2-}およびOH^-によるマグネシウムオキシ水酸化物の生成による。皮膜/素地界面での皮膜生成と同時に孔底では皮膜が溶解する。皮膜中ではMgF_2の結晶化と$NaMgF_3$の生成，結晶粒の成長が進行する。バリヤー層には10^{10} V m^{-1}の高い電場がかかり，孔底でバリヤー層が溶解して皮膜が成長すると共に，バリヤー層を介して直接溶液中（皮膜側）にもMg^{2+}が溶出する。これは多孔質な皮膜に浸透している溶液成分と反応して沈積し皮膜構成に寄与する。

マグネシウムダイカストAZ 91 D材の場合[57]は，アノード酸化時に絶縁破壊を共存する。生成したアノード酸

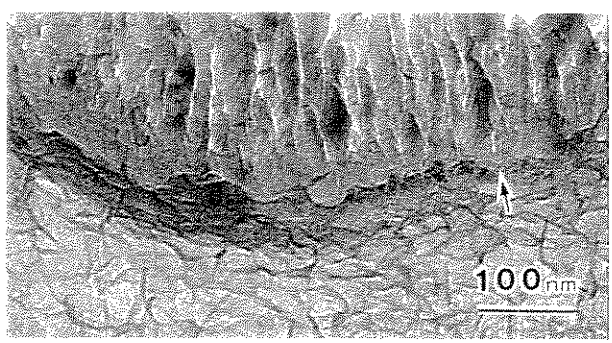

Fig. 9 TEM image of a cross section of the anodic film formed on pure magnesium at 200 Am^{-2} up to 70 V for 2 min in Dow 17. Arrow sign shows the barrier layer connected to the metal substrate.[56]

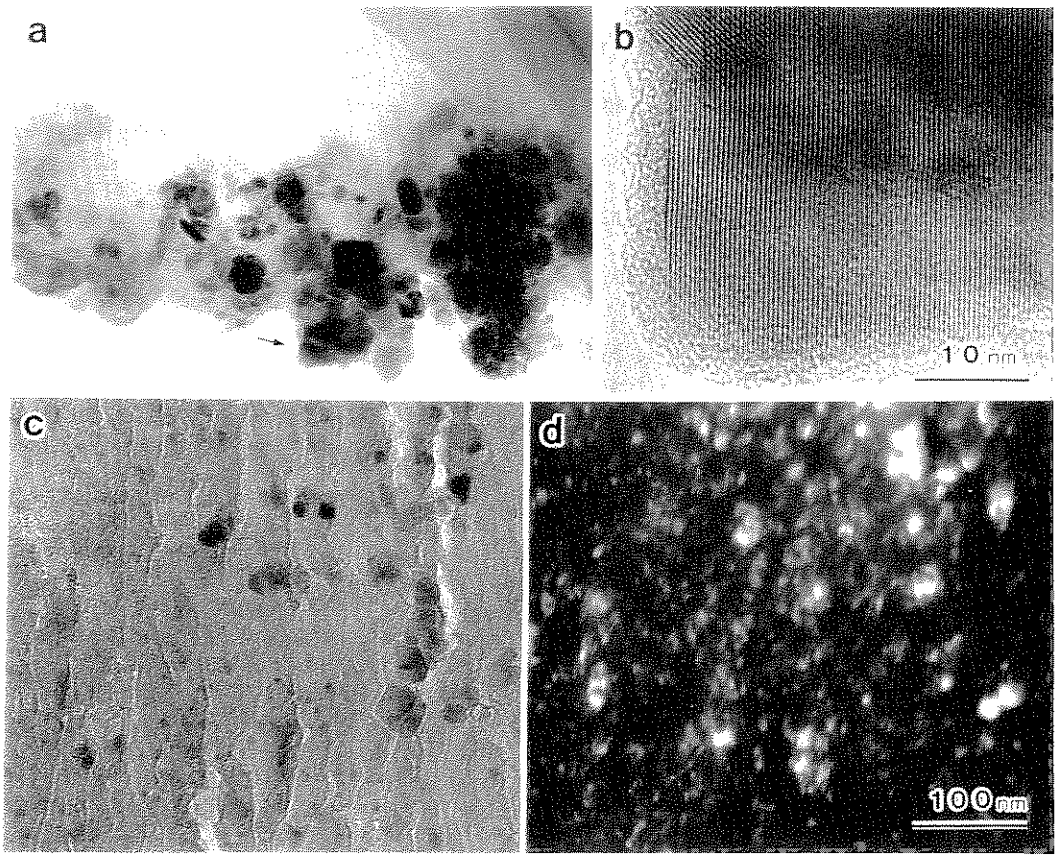

Fig. 10 TEM images of ultramicrotomed cross sections of the anodic film on magnesium. (a) The outermost part of the film showing crystalline particles. This part embedded in a resin was separated from the bulk of the film during the sectioning. (b) High resolution image of the crystal indicated by the arrow sign in (a). (c) Bright field and (d) dark field images of the middle part of the film showing dispersed crystals.[56]

化皮膜は著しい凹凸や空洞を持ち，きわめて不均一に成長している。この原因は，素地粒界のキャビティの存在に加えて，Mg 固溶体粒子部分と粒界の MgAl 化合物でアノード酸化挙動が異なるため，皮膜生成に絶縁破壊によるガス発生を伴う結果であると考えられる。しかし基本的な皮膜成長機構は純マグネシウムと同様である。

4. おわりに

種々の金属と比較するとアルミニウムのアノード酸化皮膜生成機構に関する研究は格段に進んでいるといえよう。しかしながらなお，不明瞭な部分が多く残されている。水和封孔処理による構造変化，高分解能 TEM による解析など，紙面の都合で割愛した部分については他の解説論文[58~60]を参照頂きたい。マグネシウムに関しては，実用金属で最も軽いことにより環境負荷軽減の観点からの重要性が高まっており，研究の進展が望まれている。金属，なかでもアルミニウムのアノード酸化皮膜は基礎的にも応用においても奥が深く，その多様性，制御性，自己規則性は，自然の妙，造化の神の賜ともいえる。その魅力を幾分かでも伝えることができれば幸いである。

文 献

1) 鯨井恒太郎，植木 栄：日本特許 61920 (1923).
2) G.D. Bengough and J.M. Stuart：英国特許 223994 (1923).
3) 神崎信義：表面技術 **48**, 976 (1997).
4) 小野幸子，馬場宣良：軽金属 **40**, 729 (1990).
5) 小野幸子，増子 昇：材料と環境 **41**, 488 (1992).
6) J.P. O'Sullivan and G.C. Wood: Proc. Roy. Soc. London, A **317**, 511 (1970).
7) J.W. Diggle, T.C. Downie and C.W. Golding: J. Electrochem. Soc. **116**, 737 (1969).
8) 甲田 満，高橋英明，永山政一：金属表面技術 **28**, 584 (1977).
9) 小野幸子：表面技術協会 10 回 ARS コンファレンス

テキスト (1993) p.55.
10) 小野幸子，逢坂哲彌，増子 昇：電気化学 **64**, 819 (1996).
11) T.P. Hoar and J.Yahalom: J. Electrochem. Soc. **110**, 614 (1963).
12) F. Keller, M.S. Hunter and D.L. Robinson: J. Electrochem. Soc. **100**, 411 (1953).
13) 小野幸子，馬場宣良，増子 昇：表面技術 **42**, 133 (1991).
14) 益田秀樹，馬場宣良：表面科学 **12**, 210 (1991).
15) M. Saito, Y. Shiga, M. Miyagi, K. Wada and S. Ono: Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 3134 (1995).
16) 小野幸子，和田健二，吉野隆子，馬場宣良，和田一洋：表面技術 **40**, 1381 (1989).
17) 海老原健，高橋英明，永山政一：金属表面技術 **33**, 156 (1982).
18) S. Ono and N. Masuko: 45th Ann. Meeting of Intern. Soc. Electrochemistry, Abstracts Vol. 2, VII-83 (Portugal, 1994).
19) 小野幸子，増子 昇：表面技術協会第89回講演大会要旨集 (1994) p.105.
20) A. Güntherschultze and H. Betz: Z. Phys. **92**, 367 (1934).
21) A. Charlesby: Proc. Phys. Soc. B **66**, 317 (1953).
22) N.F. Mott: Trans. Faraday Soc. **43**, 429 (1947).
23) J.W. Diggle, T.C. Downie and C.W. Goulding: Chemical Reviews **69**, 365 (1969).
24) C.J. Dell'oca and P.J. Fleming: J. Electrochem. Soc. **123**, 1487 (1976).
25) G.C. Wood, P. Skeldon, G.E. Thompson and K. Skeldon: J. Electrochem. Soc. **143**, 74 (1996).
26) P. Skeldon, K. Shimizu, G.E. Thompson and G.C. Wood: Thin Solid Films **123**, 127 (1985).
27) S. Ono and N. Masuko: Corros. Sci. **33**, 503 (1992).
28) 星野重夫，松本誠臣，平井昭司：表面技術 **40**, 1439 (1989).
29) Y. Fukuda and T. Fukusima: Bull. Chem. Soc. Jpn **53**, 3125 (1980).
30) G.E. Thompson, R.C. Furneaux and G.C. Wood: Corros. Sci. **18**, 481 (1978).
31) 福田芳雄：日本化学会誌 1868 (1974).
32) 高橋英明，永山政一：日本化学会誌 453 (1974).
33) 小野幸子，増子 昇：軽金属 **43**, 447 (1993).
34) R.B. Mason: J. Electrochem. Soc. **102**, 671 (1955).
35) F. Liechti and W.D. Treadwell: Helv. Acta **30**, 1204 (1947).
36) S. Ono, H. Ichinose and N. Masuko: J. Electrochem. Soc. **138**, 3705 (1991).
37) 小野幸子，増子 昇：軽金属 **43**, 453 (1993).
38) 小野幸子，川口朋子，増子 昇：表面技術 **41**,171 (1990).
39) 小野幸子，市野瀬英喜，川口朋子，増子 昇：軽金属 **40**, 780 (1990).
40) 小野幸子，市野瀬英喜，川口朋子，増子 昇：表面技術 **41**, 1181 (1990).
41) S. Ono, H. Ichinose and N. Masuko: J. Electrochem. Soc. **139**, L 80 (1992).
42) 小野幸子，千秋秀一，佐藤敏彦：金属表面技術 **26**, 456 (1975).
43) 小野幸子，佐藤敏彦：金属表面技術 **32**, 184 (1981).
44) 川口朋子，小野幸子，佐藤敏彦，増子 昇：表面技術 **41**, 690 (1990).
45) S. Tajima, M. Soda, T. Mori and N. Baba: Electrochim. Acta **1**, 205 (1959).
46) 生天目幸子，鶴房繁和，佐藤敏彦：芝浦工業大学研究報告 **18**, 238 (1974).
47) 三田郁夫，山田 翠：金属表面技術 **33**, 421 (1982).
48) M. Masuda and K. Fukuda: Science **268**, 1466 (1995).
49) H. Masuda, F. Hasegawa and S. Ono: J. Electrochem. Soc. **144**, L 127 (1997).
50) H. Masuda, H. Yamada, M. Saitoh, H. Asoh, M. Nakao and T. Tamamura: Appl. Phys. Lett. **71**, 2770 (1997).
51) E.F. Emely: "Principle of Magnesium Technology" (Pergamon Press, New York, 1966).
52) 荷見昭夫，糸井康彦，佐藤栄一：軽金属 **30**, 432 (1980).
53) 千 正男，高谷松文，松永正久：軽金属 **39**, 300 (1989).
54) 佐藤文博，浅川義彦，中山武典，佐藤廣士：軽金属 **43**, 65 (1992).
55) 高谷松文：表面技術 **46**, 410 (1995).
56) S. Ono, K. Asami, T. Osaka and N. Masuko: J. Electrochem. Soc. **143**, L 62 (1996).
57) 小野幸子，斉藤 誠，堀口 誠，寺島慶一，松坂菊生，志田あづさ，逢坂哲彌，増子 昇：表面技術 **47**, 268 (1996).
58) 小野幸子，増子 昇：表面 **29**, 57 (1991).
59) 小野幸子，増子 昇：表面技術 **43**, 170 (1992).
60) 小野幸子，増子 昇：化学工業 **45**, 303 (1994).