

理工学研究科:左

GD
K
458

0006506158 R

静岡大学附属図書館

博士学位論文（工学）

高圧炭酸水を用いるアルミニウムの
アノード酸化に関する研究

Study on anodization of aluminum using high-pressure
carbonic acid aqueous solution



平成17年12月

大学院理工学研究科

環境科学専攻

左近 清人

論文目次

第1章	序論	1
1-1	背景と目的	1
1-2	アルミニウムのアノード酸化と酸化皮膜	1
1-3	二酸化炭素を利用した表面処理技術	5
1-3-1	二酸化炭素を用いた洗浄法	5
1-3-2	急速膨張(RESS)法等	6
1-3-3	超臨界めっき法	7
1-4	炭酸水の特長	8
1-5	本研究の概要	9
	参考文献	23
第2章	高圧炭酸水溶液中でのアノード酸化	25
2-1	緒言	25
2-2	実験装置および方法	25
2-3	結果と考察	30
2-3-1	アノード酸化皮膜の細孔構造	30
2-3-2	アノード酸化皮膜の厚さ	32
2-3-3	アノード酸化皮膜の細孔径とセルサイズ	35
2-3-4	アノード酸化皮膜の特長	37
2-3-5	廃水分析	39
2-4	結言	39
	参考文献	63

第3章	高圧炭酸水+酸混合水溶液中でのアノード酸化	64
3-1	緒言	64
3-2	高圧炭酸水+希硫酸混合水溶液中でのアノード酸化	64
3-2-1	実験装置および方法	65
3-2-2	結果と考察	68
3-3	高圧炭酸水+マレイン酸混合水溶液中でのアノード酸化	69
3-3-1	実験装置および方法	70
3-3-2	結果と考察	72
3-3-2-1	アノード酸化皮膜の厚さ	72
3-3-2-2	アノード酸化皮膜の細孔構造	74
3-3-2-3	アノード酸化皮膜の特長	75
3-4	結言	76
	参考文献	94
第4章	高圧炭酸水を用いるアノード酸化皮膜の 生成メカニズムの解析	95
4-1	緒言	95
4-2	高圧炭酸水中でのアノード酸化皮膜の生成メカニズムの解析	95
4-3	高圧炭酸+マレイン酸混合水溶液中でのアノード酸化皮膜の 生成メカニズムの解析	98
4-3-1	高圧二酸化炭素の圧力の効果	98
4-3-2	マレイン酸の初濃度の効果	101
4-4	結言	101
	参考文献	118

第5章 総括	119
付録	121
研究業績目録	129
謝辞	131

第1章 序 論

1-1 背景と目的

めっきやアルマイト（アルミニウムのアノード酸化）処理に代表される金属表面処理技術は、IT産業をはじめ、あらゆる機械装置の製作に欠かせない基盤技術として重要さを増している。しかしながら、欧州連合（EU）が2006年7月から始める電気製品に対する有害化学物質の規制であるRoHS指令など、地球規模の環境保全が叫ばれる現在において、有害な試薬を用いる、有害な廃液や排ガスが発生するといった表面処理産業の持つ公害性がグリーン調達に対応できないなど、技術発展を阻害する様々な要因が指摘されるようになってきた。このような背景から、環境負荷が少なく、製品の多様化や高度化に対応できる表面処理技術の開発が産業界の生き残りや今後の一層の飛躍をかけた喫緊の課題となっている。

本研究の目的は、有害な電解液を使用せず、環境や人に対して安全無害で、排水処理コストを低減できるアルミニウムのアノード酸化技術を開発することである。そのために、電解液として解離可能な水素イオンを2個含むジプロトン酸であり、水と二酸化炭素によって作られる環境適合性に優れた炭酸水および炭酸水+有機酸混合物の適合性、炭酸水を含む電解質を用いたアノード酸化のモデル化とメカニズムの解析を行った。

1-2 アルミニウムのアノード酸化と酸化皮膜

アノード酸化皮膜とは、アルミニウムを陽極（アノード）にして、ある種の電解質水溶液中で電気分解すると、アルミニウム表面上に形成されるマイクロメートルオーダーの薄い酸化皮膜のことである。めっきや塗装のように、アルミニウム表面に異なる物質を被覆したものではない。アノード酸化の歴史は

1900年代初頭に始まり、1923年イギリスでは G. D. Bengough と J. M. Stuart によるクロム酸法、C. H. R. Cower と S. O. O'Brien による硫酸法、そして日本では1923年（大正12年）頃に理化学研究所でシュウ酸法（商標名は『アルマイト』）と、ほとんど同時期に実用化技術が発明された¹⁾⁻³⁾。

酸化皮膜は電解浴の種類の違いにより、「バリアー型酸化皮膜」と「多孔質型酸化皮膜（アノード酸化皮膜）」に大別される⁴⁾⁻⁶⁾。バリアー型皮膜はホウ酸アンモニウム水溶液などの中性水溶液中でアルミニウムをアノード酸化すると生成する。この皮膜はアルミニウム酸化物を溶解する力が弱い中性付近の電解質水溶液中で生成されるので、緻密な薄い酸化膜である。

一方、アノード酸化皮膜とは、アルミニウム母材に垂直な無数の細孔を有する多孔質層と、細孔の底部にアルミニウム母材に接して存在する半円球状のバリアー層からなる酸化皮膜のことである⁷⁾⁻⁹⁾。この細孔構造は、Fig. 1-1に示すように、一般的にケラー・ハンター構造といわれる六角セル構造を有している¹⁰⁾。その酸化皮膜は、硫酸、クロム酸、リン酸などの無機が多価プロトン酸やシュウ酸などの有機的多価プロトン酸の水溶液中でアノード酸化することで生成される。しかし硝酸やギ酸などの1価のプロトン酸の水溶液中ではできない。したがって、「アノード酸化皮膜は2価のジプロトン酸以上の水溶液中でできる」といわれている。ここで多価プロトン酸とは解離できる水素イオンが2個以上の酸、その中でジプロトン酸とは解離可能な水素イオンが2個の酸である。

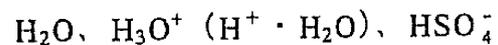


これに対して、1価のモノプロトン酸である硝酸は解離できる水素イオンの数は1個である。



Fig. 1-2 に示すように、ジプロトン酸の硫酸の場合、電解浴として用いる 15vol% 硫酸水溶液中ではほぼ全ての硫酸分子は水溶液中で HSO_4^- イオンに解離している。 HSO_4^- が酸化アルミニウムのバリアー層中に入ると Fig. 1-3- b) に示すように、 H^+ と SO_4^{2-} に解離する。バリアー層中のプロトンは層中にプロトン・スペース・チャージ（プロトン空間電荷層）を形成する。アノード酸化皮膜の成長のためには、このプロトン・スペース・チャージの存在が必要であるといわれている。トリプロトン酸のリン酸の場合、Fig. 1-3- c) に示すように、水溶液中の H_2PO_4^- がバリアー層中に入ると H^+ と HPO_4^{2-} になり、さらに HPO_4^{2-} は H^+ と PO_4^{3-} に解離する。この場合もプロトン・スペース・チャージがバリアー層中に形成される。同様にクロム酸やシュウ酸の場合もこのような反応機構によりバリアー層中にプロトン・スペース・チャージが形成され、アノード酸化皮膜が生成し、成長していく。一方、モノプロトン酸の硝酸の場合にはプロトン・スペース・チャージがバリアー層中に形成されないので、酸化皮膜は形成されないと考えられている。

次に、工業的に最も多く行われている硫酸電解液中におけるアルミニウムのアノード酸化の電極反応を簡単に説明する。アノード酸化を行う pH=1 以下の条件下では、Fig. 1-2 に示すように硫酸水溶液中に存在する分子とイオン種は、



である。一方、 H_2SO_4 分子は、強電解質のためにすべてイオンに解離するので存在しない。また強酸水溶液中では SO_4^{2-} や OH^- も存在しない。

しかし既存のアノード酸化処理法は、電解液として強酸の硫酸（10～20vol%）、シュウ酸（2～5vol%）、クロム酸（約3vol%）といった毒物および劇物取締法に指定された試薬を用いている。その結果、公害対策のための廃液処理コストの上昇と、両性金属であるアルミニウム系材料が電解液に溶解することによる材料表面の精密加工精度の維持が問題になっている。さらにアノード酸化処理作業者は有害なガス発生下で作業をしなければならないという健康問題も抱えている。

1-3 二酸化炭素を利用した表面処理技術

二酸化炭素の温度-圧力線図を Fig.1-4 に示す¹³⁾。この図に示すように、通常、二酸化炭素は温度と圧力条件により固体のドライアイス、液化二酸化炭素、気体の二酸化炭素のいずれかの状態で存在している。気体と液体の境界は蒸気圧曲線で表され、曲線の終点が気液臨界点である。二酸化炭素の臨界温度(T_c)の31℃および臨界圧力(P_c)の7.4MPaを越えた灰色で示される領域が第4の相といわれる超臨界二酸化炭素の領域であり、液体に匹敵する高密度の非凝縮性流体である。この超臨界二酸化炭素を用いた表面処理技術がこれまで多く研究されている。以下にその幾つかを紹介する。

1-3-1 二酸化炭素を用いた洗浄法

二酸化炭素を用いた洗浄法には、(1)超臨界二酸化炭素を用いるもの、(2)ドライアイスの微粒子を用いるものの2種類がある。

(1)の超臨界二酸化炭素を用いる洗浄法として、半導体製造での洗浄への応用が挙げられる。この場合、超臨界二酸化炭素の溶解力を高めるために、エントレーナー（超臨界二酸化炭素の溶解力向上のために添加された有機溶媒）や界面活性剤（洗浄対象物への親和性と超臨界二酸化炭素への親和性を兼ね備えた

界面活性剤) を超臨界二酸化炭素中に添加する。超臨界二酸化炭素の半導体洗浄プロセスへの応用は特にアメリカにおいて盛んであり、IBM は公式に超臨界二酸化炭素による洗浄技術の開発をアナウンスしている。その他、アメリカの巨大なデバイスメーカーでは、脱有機溶媒、純水使用量ゼロという目的で、主にドライエッチングやアッシング後のポリマー除去、またはアッシングレスのレジスト・ポリマー除去のために超臨界二酸化炭素洗浄技術を用いている。

(2)のドライアイスの粒子を用いる方法は、被洗浄物の汚染物付着表面にドライアイスの微粒子を高速でぶつけ、ドライアイスが汚染物に衝突する際の機械的エネルギーとドライアイス自身の昇華作用による急激な膨張によって、被洗浄物表面の汚染物を除去する方法である。投射剤が昇華性のドライアイスのために、被洗浄物表面に溶剤の残留がなく、また様々な材質の被洗浄物に対するケミカルアタックは皆無に近い。このため多種類の材質よりなる複合部品の被洗浄物を解体することなく、ユニットのままに洗浄することが可能であり、現在様々な分野で利用され始めている。

1-3-2 急速膨張(RESS)法等

急速膨張法 (RESS : Rapid Expansion of Supercritical Fluid Solutions) を Fig. 1-5 に示す¹⁴⁾⁻¹⁶⁾。超臨界流体の溶解力は、温度や圧力のような熱力学的なパラメータを変化させることによって大きく変えられる。そこで高密度の超臨界流体に溶質を溶解させ、ノズルを通して大気圧付近まで急速膨張・低密度化することによって、溶質の溶解度は一万分の一まで急減する。これにより溶質の過飽和度が非常に大きくなり、膨張直後の温度が溶質の融点より低い場合では溶質固体の析出が起こる。しかも過飽和状態は 10^{-5} 秒以下の短時間で起こり、膨張による温度・圧力などの物理的揺らぎは音速で伝播する。この方法により高分子薄膜の調製や、ナノレベルで制御された金属錯体粒子の基板への薄膜化が可

能となる。現在、この技術を応用した様々な表面処理法が提案されている。

SFT-CD法 (Supercritical Fluid Transported Chemical Deposition) は、1990年に Siever らが提案した超臨界流体を利用した薄膜調製法である^{17),18)}。この手法は、基本的には RESS 法と同様である。Fig. 1-6 に示すように、 β -ジケトン、ホスフィン、アミンなどを錯化剤として、Al、Cr、In、Cu、Ni、Agなどの金属錯体 (Table 1-2) を作成し、超臨界二酸化炭素に溶解させる。その後、析出チャンバーに導入した後、急速に減圧し、反応前駆体を基板上に反応析出させて薄膜を生成させる。

豊田中研の若山らは NC-SCF あるいは NC 法 (Nano-scale Casting with Supercritical Fluid) を用いて、活性炭の微細構造を転写した表面積が著しく大きい多孔質白金触媒の作成に成功している (Figs. 1-7、1-8 参照)^{19),20)}。この方法の特徴は、超臨界二酸化炭素中に原料前駆体を溶解させ、その後鑄型となる活性炭へ担持した後、活性炭を焼却等により除去することで、活性炭のマクロな形状 (繊維、粉末、顆粒) のみならずミクロ構造をも形成転写した高表面積多孔体を作成できることである。

これらの方法は、いずれも超臨界二酸化炭素の大きな溶解力と減圧による大幅な溶解力の低下を利用した技術である。

1-3-3 超臨界めっき (SNP) 法

吉田らは超臨界流体技術とめっき技術を融合させた省エネルギー型の超臨界めっき (SNP) 法を開発した²¹⁾。技術の概略を Fig. 1-9 に示す。この技術は超臨界二酸化炭素を金属表面の洗浄および乾燥に使用するとともに、界面活性剤による電解液中への二酸化炭素の分散・乳濁効果を利用して、電解質溶液 (めっき液) の使用量を 1/2 以下に減らすことができる、クローズドシステム化した新規の省エネルギーかつ環境調和型のめっき技術である。この方法を用いると

めっき皮膜のつきまわり性が向上し、さらにめっき反応で不可避な水の電気分解に由来する水素の気泡を超臨界二酸化炭素中に溶解することで、均一電着性の高いクラックレス金属皮膜を作成することができる。

この方法では、界面活性剤を利用してめっき液中に超臨界二酸化炭素を分散した反応場を使用している。

1-4 炭酸水の特性

前述したように、高圧二酸化炭素を利用した様々な表面処理技術に関する研究が報告されている。それらの反応場は二酸化炭素の高圧気相中か、界面活性剤を用いた分散相、あるいはミセル相である。一方、今回、アルミニウムのアノード酸化の電解液として用いる水と高圧二酸化炭素によってできる高圧炭酸水は、これまでの高圧二酸化炭素が関与する反応場とは異なった液相を反応場として利用している。

水に二酸化炭素を溶解して調製する炭酸水はビールなどの炭酸飲料で身近な存在であり、その特性を以下に示す。炭酸水は水素イオンを 2 個含むジプロトン酸である。これは、既存のアルミニウムのアノード酸化処理において最も用いられている電解液である硫酸と同じタイプの酸である。また炭酸水は水に二酸化炭素を溶解させることで簡単に作成できる。二酸化炭素の分圧が大気圧付近ならば飽和炭酸水は pH=4 程度の弱酸である。一方、二酸化炭素の圧力を増加すると pH は低下する。50℃において、水に圧入する二酸化炭素の分圧と生成する高圧炭酸水の pH の間には次の関係がある²²⁾。

$$\text{pH} = 4.0 - (\log P_{\text{CO}_2})/2 \quad \dots \dots \dots (1.8)$$

ここで P_{CO_2} は二酸化炭素の分圧 [atm] である。この式を用いると二酸化炭素の

分圧と炭酸水の pH の関係は Fig. 1- 10 のように表される。また今回の研究に用いた、水中への高圧二酸化炭素の溶解度データ²³⁾を Fig. 1- 11 に示す。この溶解度データより計算した二酸化炭素の分圧と炭酸水の pH の関係も合わせて Fig. 1- 10 に示す。ただし、溶解度データから pH を計算する時の計算法を付録 1 に示す。溶解度データから決定した pH 値は、Eq. (1. 8) から計算した値よりも、高圧側で少し大きくなっている。溶解度データから pH を計算する時、炭酸の解離定数として 50℃、大気圧での値を用いているために高圧では解離定数が変化して計算誤差が生じている恐れがある。一方、Eq. (1. 8) の高圧側での適用性に限界がある可能性もある。その結果、両方法に不十分な点があるために、どちらの曲線が制度が高いのか不明確である。現時点では、二酸化炭素の分圧が 10～40MPa の範囲では、pH は約 3 であると考えている。

二酸化炭素の分圧が 0. 1MPa (1 気圧) の時、炭酸水の pH は約 4. 0 である。分圧が高くなると二酸化炭素の水への溶解度が上昇し、その結果、炭酸水の pH は急激に下がる。そして今回我々が主にアノード酸化処理を行った 10～30MPa では pH は約 3 である。従って圧力が 10MPa 以上で pH が 3 付近の酸性領域でアルミニウムのアノード酸化を行い、その後、炭酸水を大気圧に開放すると、水中に溶解している二酸化炭素は外部に放出されて、弱酸性の通常の炭酸水に戻り、処理を必要とする廃水の発生量は大幅に減少する。このような炭酸水の環境適合性・物性制御性により、我々はアルミニウムのアノード酸化処理の電解液に使用することを提案した。

1- 5 本研究の概要

本論文は全 5 章から構成されている。

第 1 章は序論であり、本研究の背景と目的および既往の研究について述べた。

第2章では、超臨界二酸化炭素を水中に強制的に溶解させて作成する高圧炭酸水をアルミニウムのアノード酸化の電解液として用いたアノード酸化技術の適用性と最適処理条件を説明する。さらにアルミニウム表面に形成されたアノード酸化皮膜の細孔構造の観察および解析結果について説明する。

第3章では、高圧炭酸水と硫酸の混合電解液中でのアノード酸化皮膜の生成・単一電解質水溶液との比較について説明する。その後、高圧炭酸水と有機酸（マレイン酸）の混合電解液中でのアノード酸化について特徴と実験結果について説明し、作成したアノード酸化皮膜の厚さやその構造について述べる。

第4章では、高圧炭酸水および高圧炭酸＋有機酸混合水溶液を電解液に用いたアノード酸化のモデル化とメカニズムの解析を行い、アノード酸化皮膜の膜厚に影響を与える因子について明らかにする。

第5章は本研究の総括であり、本研究の成果を要約する。

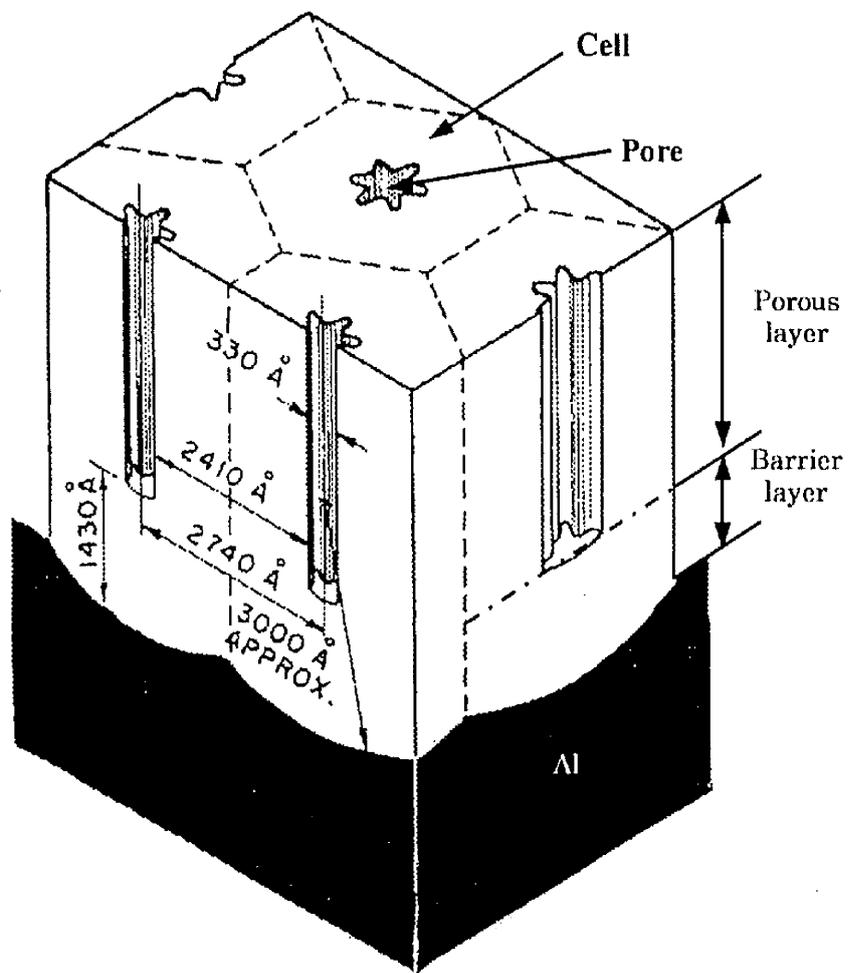


Fig.1-1 Keller-Hunter Model of anodized aluminum oxide film.

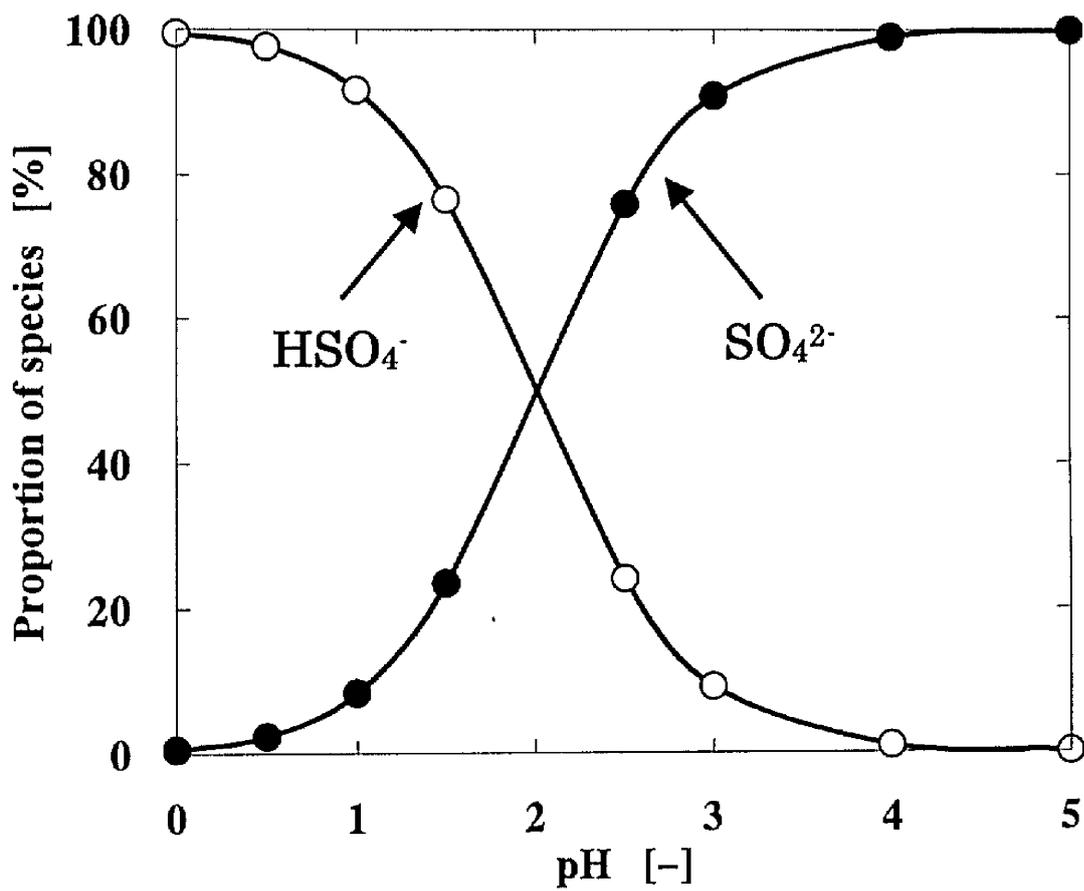
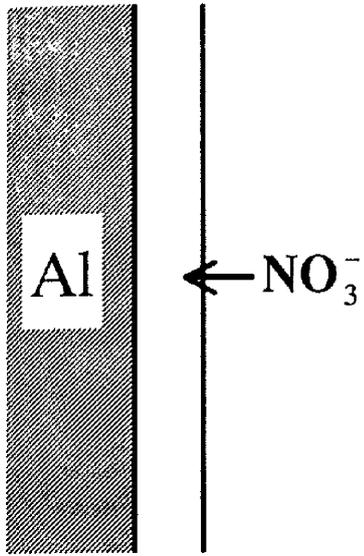
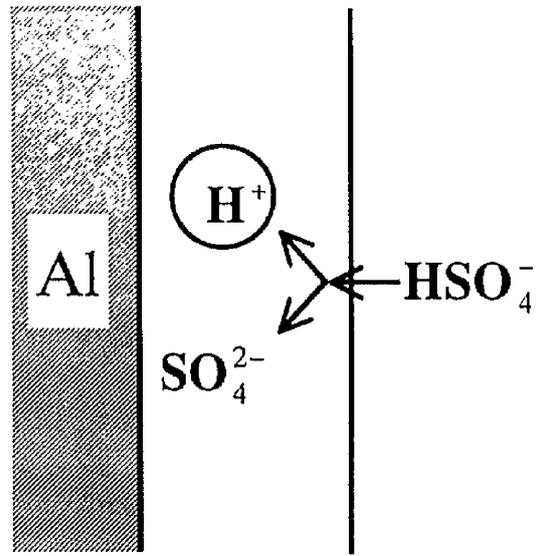


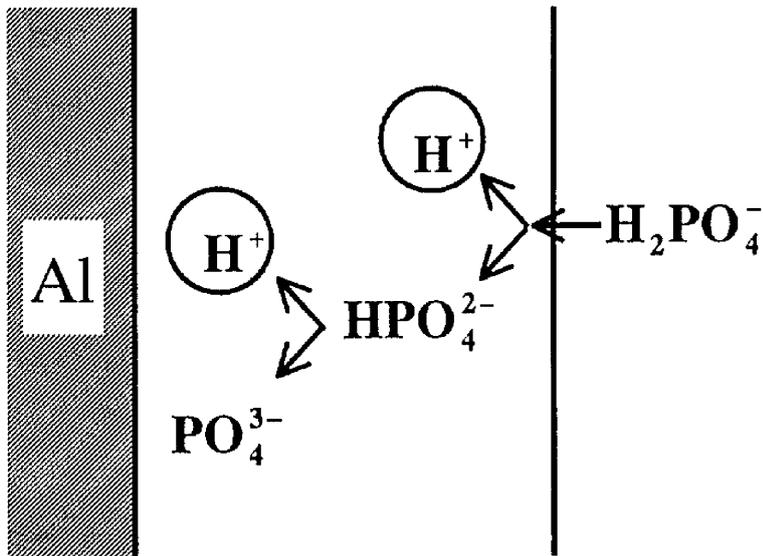
Fig.1-2 Dissociation chart of sulfuric acid ion in water at 25 °C.



a) HNO_3 bath



b) H_2SO_4 bath



c) H_3PO_4 bath

Fig.1-3 Model of proton space charge.

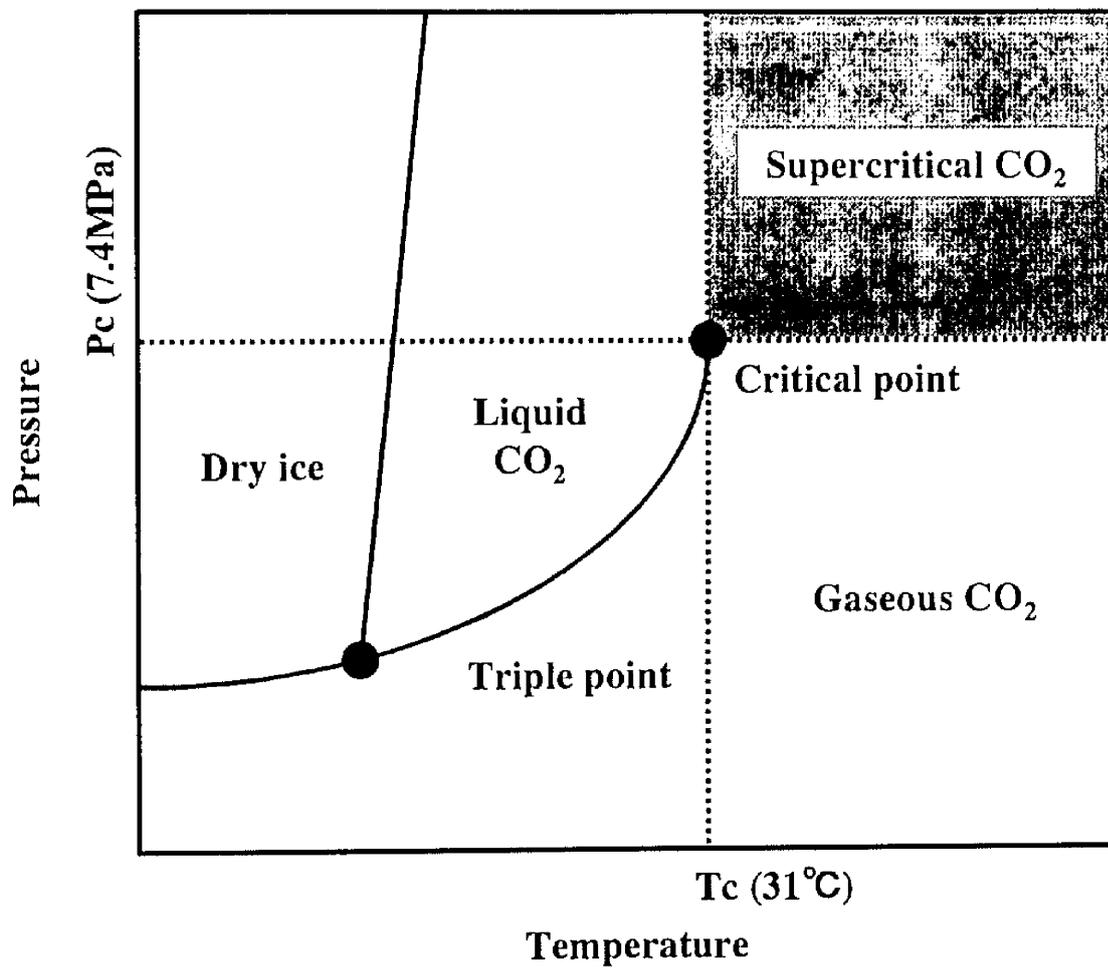


Fig.1-4 Temperature–pressure diagram of pure CO₂.

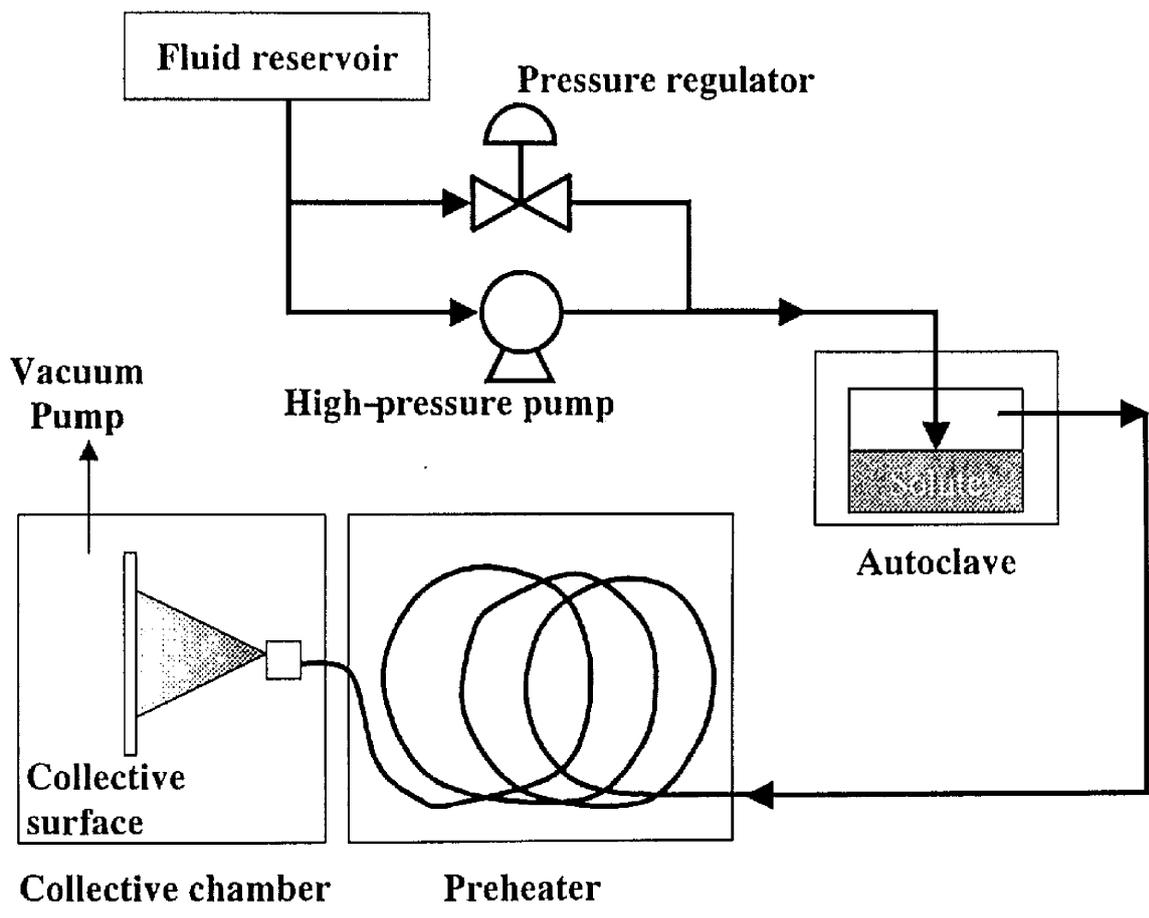


Fig.1-5 Flow diagram of RESS method.

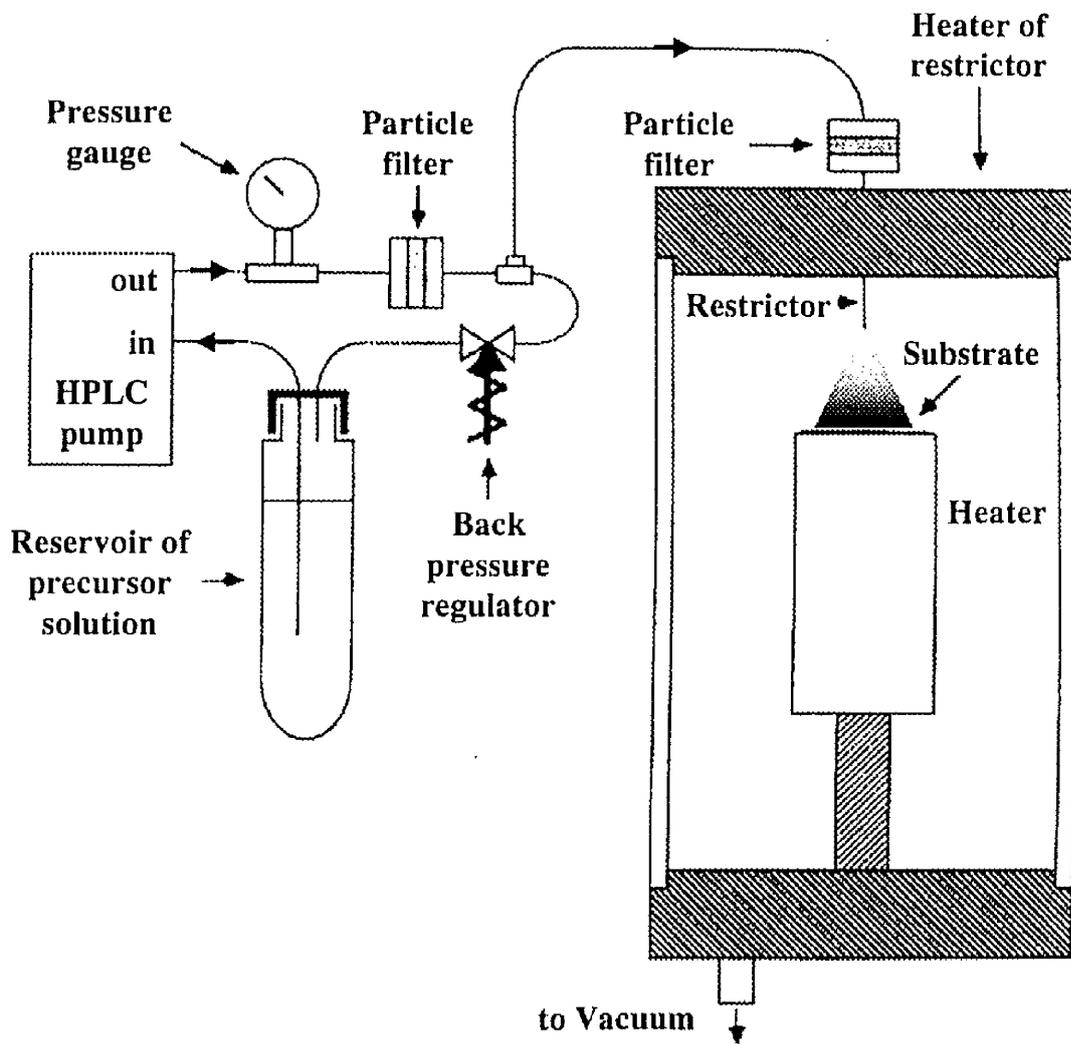
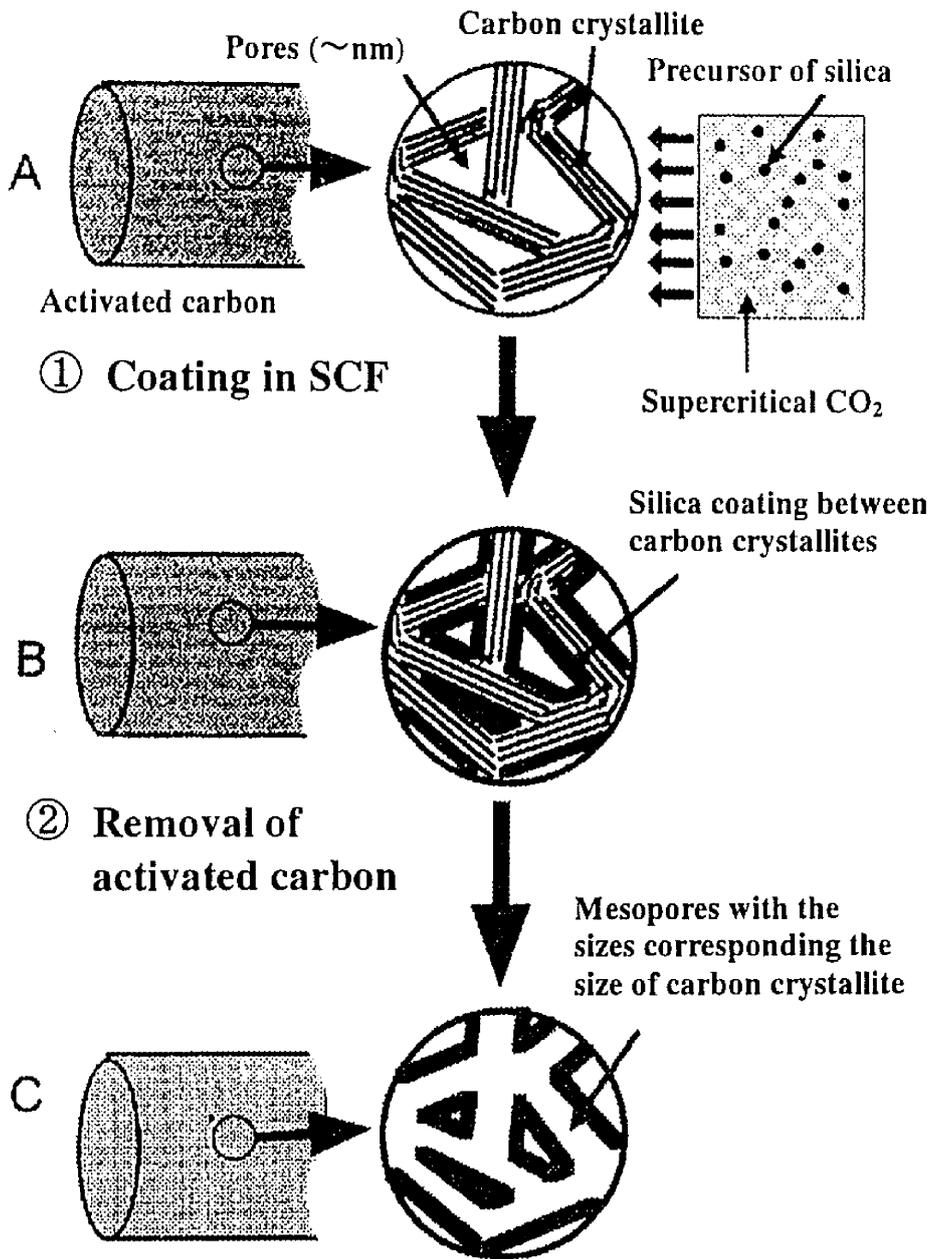


Fig.1-6 SFT-CD method (Thin film making using supercritical fluid).

Table 1–2 Solubilities of metal complexes in SC–CO₂, which are used for SFT–CD method.

Kind of metal	Reagent	Solubility [mg/dm ³]	Condition of dissolution
Li	β –diketonate	0.02	29.4 MPa, 333 K
Ga	β –diketonate	3.01	29.4 MPa, 333 K
Zn	β –diketonate	1.01	29.4 MPa, 333 K
In	β –diketonate	2.63	29.4 MPa, 333 K
Mn	β –diketonate	1.26	29.4 MPa, 333 K
Co	β –diketonate	0.62	29.4 MPa, 333 K



Silica replicating the shape of the activated carbon template

Fig.1-7 Concept of NC-SCF method.

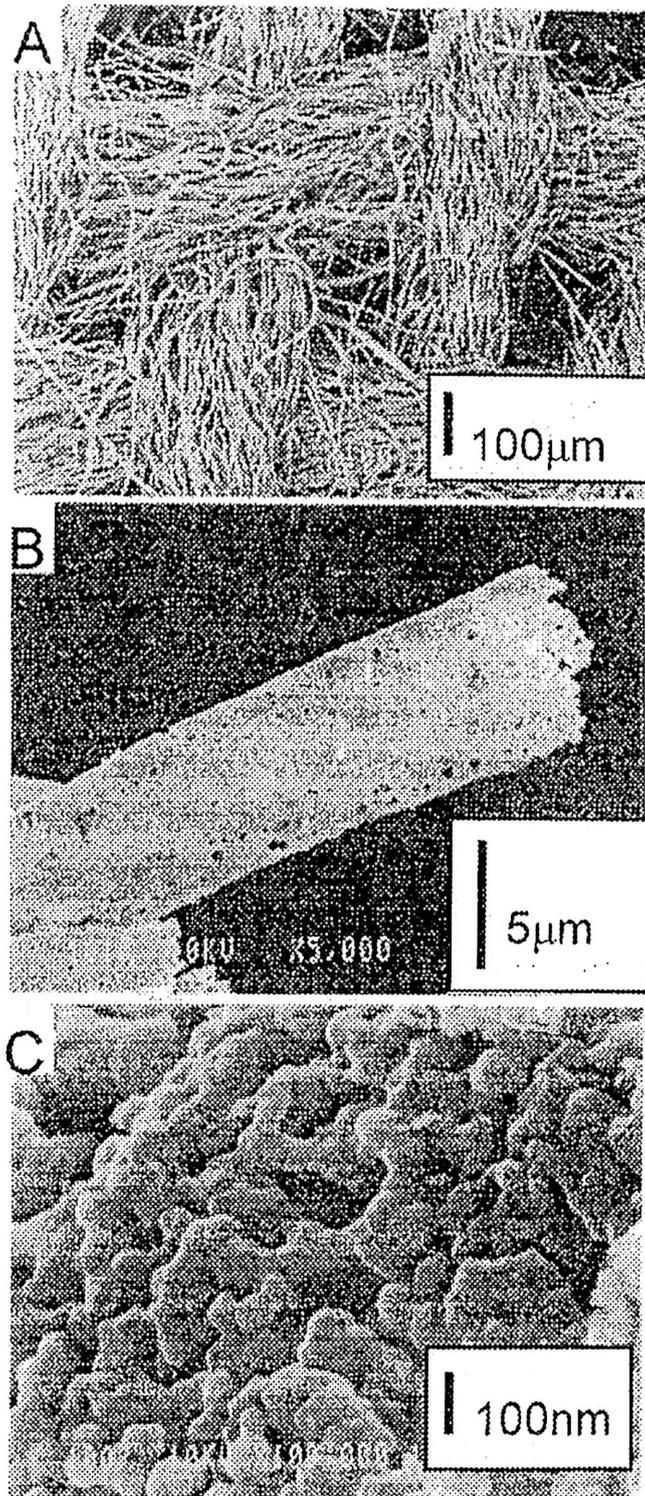


Fig.1-8 Observation by SEM on surface of platinum porous material made by NC-SCF method.

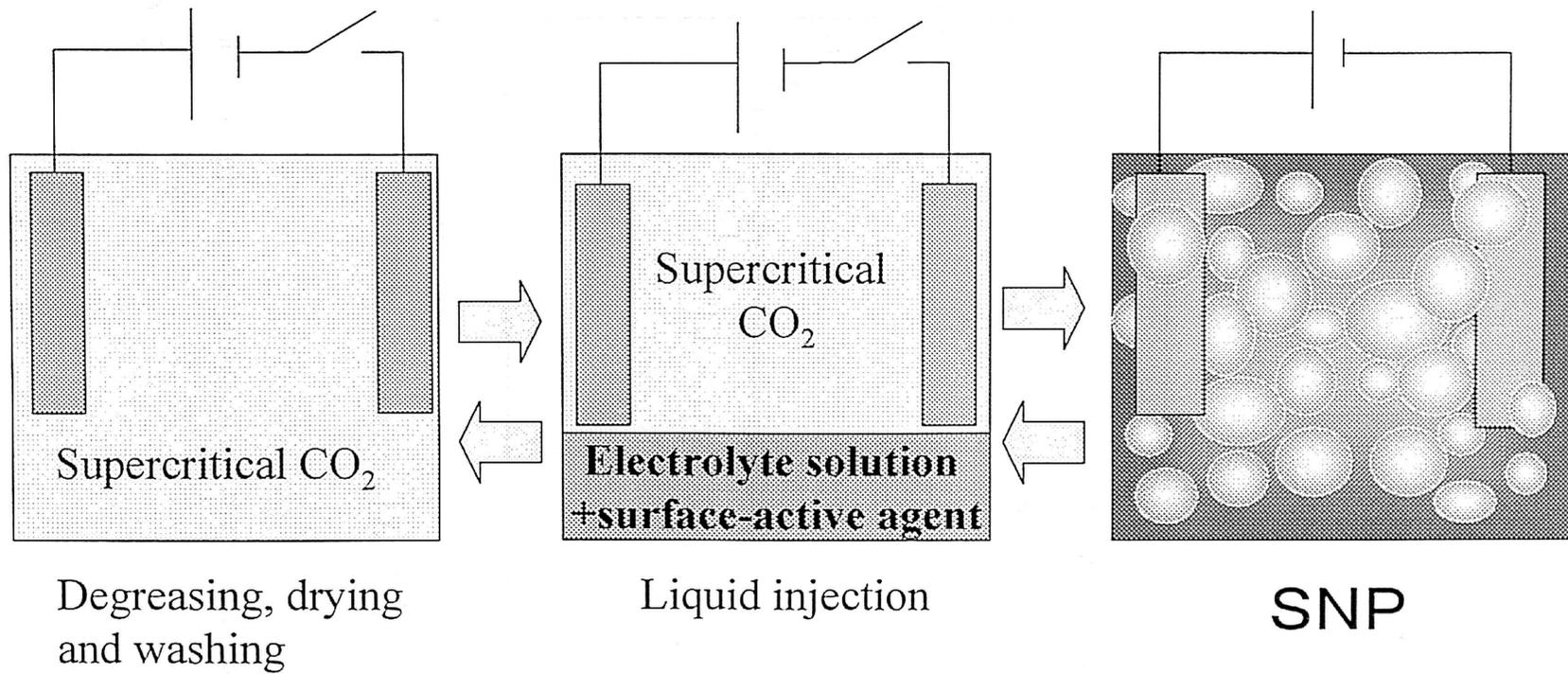


Fig.1-9 Outline of Supercritical Nano Plating method.

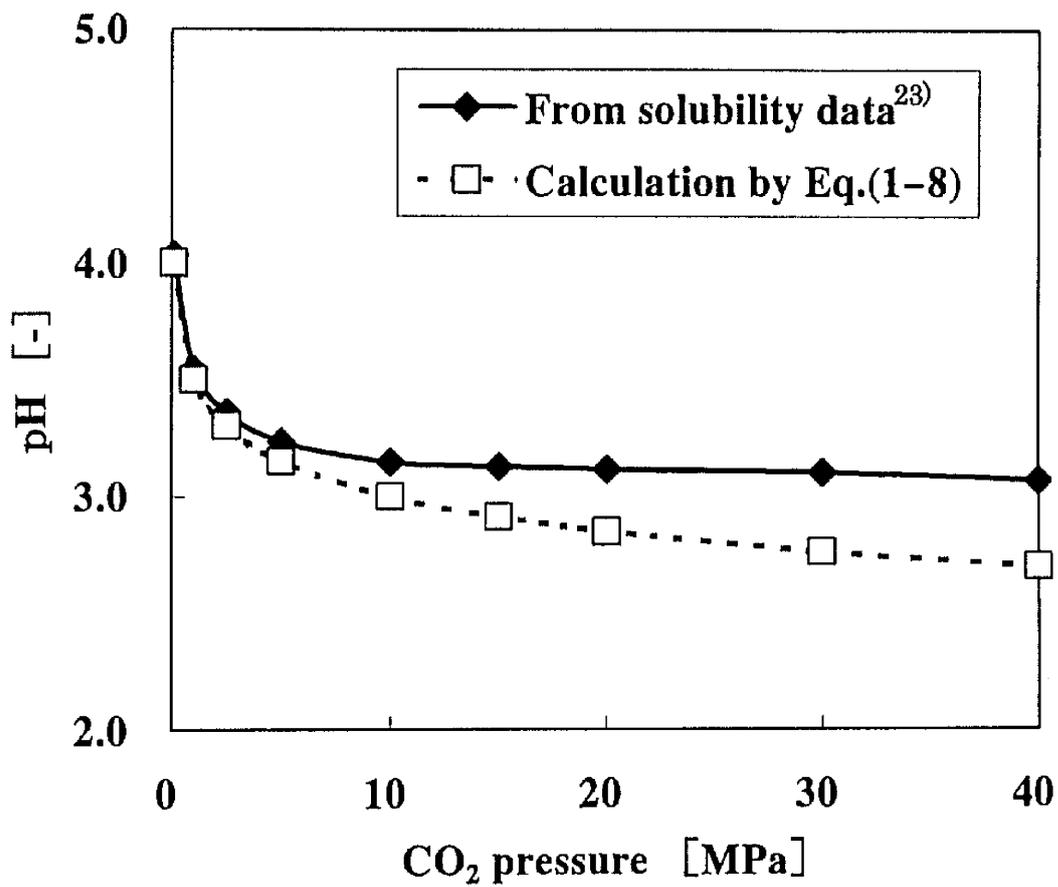


Fig.1- 10 Change of pH of carbonic acid aqueous solution with CO₂ pressure at 50 °C.

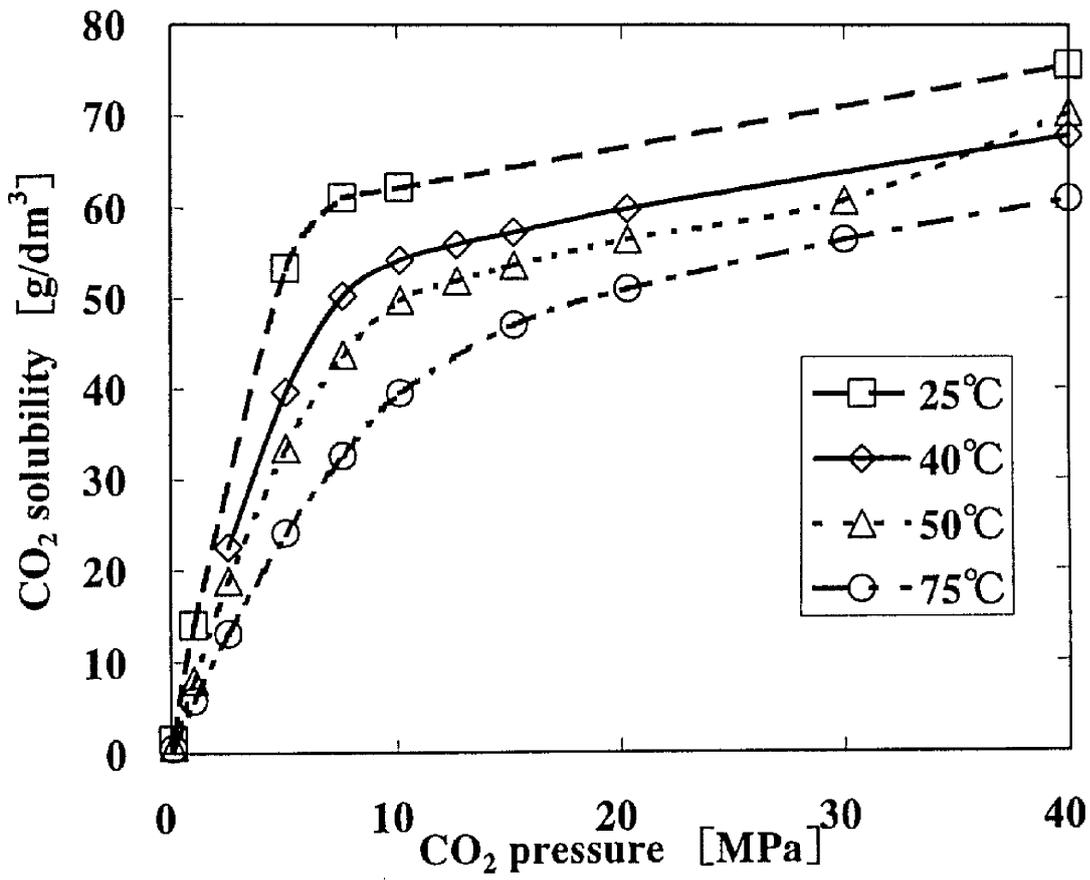


Fig.1-11 Solubility to water of CO₂ (temperature and pressure dependence).

参考文献

- 1) 馬場宣良：電解法による酸化皮膜，槇書店（1996）
- 2) 小久保定次郎：アルミニウムの表面処理，内田老鶴圃（1953）
- 3) 高橋英明：表面技術，46，390（1995）
- 4) 佐藤敏彦，神長京子：新アルマイト理論，カロス出版（1997）
- 5) 高橋英明：第5版 電気化学便覧（電気化学会編），丸善，pp.449-455
(2001)
- 6) 軽金属協会：アルミニウム表面技術便覧，軽金属出版（1980）
- 7) 海老原健，高橋英明，永山政一：金属表面技術，34，548（1983）
- 8) 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）
- 9) 小野幸子，増子昇：表面技術，43，170（1992）
- 10) F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson: *J. Electrochem. Soc.*, 100,
411（1953）
- 11) 亀山秀雄，村田究，寺井聡，豊嶋勇作：表面技術，46（1995）
- 12) 益田秀樹，馬場宣良：表面技術，41，813（1990）
- 13) 佐古猛編著：超臨界流体，アグネ承風社（2001）
- 14) D. W. Matson, J. L. Falton, R. C. Peterson, R. D. Smith: *Ind. Eng.
Chem. Res.*, 26, 228(1987)
- 15) D. W. Matson, R. C. Peterson, R. D. Smith: *Adv. Cer. Mat.*, 1(3),
242(1986)
- 16) R. D. Smith: US Patent, 4615736(1986)
- 17) R. E. Sievers, B.N. Hansen: US Patent, 4970093(1990)

- 1 8) B. N. Hansen, B. M. Hybertson, R. M. Barkley, R. E. Sievers: *Chem. Mater.*, 4, 749 (1992)
- 1 9) H. Wakayama, Y. Fukushima: *Chem Commun.*, 391-392(1999)
- 2 0) 若山博昭, 福嶋喜章: 触媒, 42(4), 259-263(2000)
- 2 1) 吉田英夫, 曾根正人, 市原祥次, 宮田清蔵: MATERIAL STAGE, 1, 70 (2001)
- 2 2) S. V. Kamat, E. J. Beckman, A. J. Russell: *Critical Reviews in Biotechnology*, 15, 1, pp.41-71 (1995)
- 2 3) A. Seidell, W. F. Linke: "Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds, 4th ed., vol. II", D. van Nostrand (1958)

第2章 高圧炭酸水溶液中でのアノード酸化

2-1 緒言

現在、アルミニウムのアノード酸化（アルマイト）処理に用いられる電解液には様々なものがある。Table 2-1 に酸性の電解液とその電解電圧条件をまとめた^{1),2)}。アノード酸化皮膜は、電解液、下地のアルミニウムの純度、電解電圧、電解液温度、電解電流波形、電流密度など、多くの因子によって影響を受けるため、その機構は複雑で現在でも不明な点が多い。現在、最も一般的な硫酸を用いたアノード酸化皮膜も、10℃以下、3A/dm²といった低温度・高電流密度にてアノード酸化すると着色し、厚く成長すると非常に硬い皮膜になる。これは硬質アノード酸化皮膜と呼ばれ、20℃、1.3A/dm²で電解処理されている一般のアノード酸化皮膜とは区別して扱われている。これまでに最大で400μmの厚い酸化皮膜が得られている。

本章では、高圧二酸化炭素と水から調製した高圧炭酸水を電解液に用いて、アルミニウムのアノード酸化を行い、アルミニウム表面に形成されたアノード酸化皮膜の膜厚や細孔構造の観察および解析を行い、最適処理条件を検討した。さらに高圧炭酸水溶液中で形成されたアノード酸化皮膜の特長を明らかにした。

2-2 実験装置および方法

Fig. 2-1 に、今回用いた高圧炭酸水を用いるアルミニウムのアノード酸化処理用実験装置の概略を示す。本実験に使用した高圧電解槽、高圧送液ポンプ、恒温水槽、圧力計、整流器、自動背圧弁等の装置の仕様を以下に示す。ただし装置名の前の数字やアルファベットは Fig. 2-1 中の各装置の番号またはアルファベットに対応している。

(2) 高圧送液ポンプ

- ・日本分光製 SCF - Get
- ・送液方式：SSQD 方式
- ・流量範囲：0.2 ～ 10.0 cm³/ min
- ・最高使用圧力：30 MPa

(3) 恒温水槽

- ・TAITEC 製 CL - 150F
- ・使用温度範囲：-10 ～ +70 °C
- ・温度精度：±0.03 ～ 0.2 °C

・冷却器（高圧液送ポンプのヘッド部冷却用）

- ・東京理化学器械製 CCA - 1110 型
- ・温度調節範囲：-20 ～ +20 °C
- ・温度調節精度：±2 °C
- ・循環液：エチレングリコール
- ・冷凍機封入冷媒：フロンガス R407C

(4) 高圧電解セル

- ・日本分光製
- ・槽内寸法：33 mm φ × 40 mm H
- ・内容積：50 cm³
- ・最高使用圧力：30 MPa
- ・最高使用温度：200 °C

(10) 自動背圧弁

- ・日本分光製 SCF - Bpg 型
- ・使用圧力範囲：0 ～ 50 MPa
- ・圧力精度：設定値の±2%または±0.2MPaのいずれか大きい方
- ・使用温度範囲：35 ～ 80 ℃
- ・流量範囲：最大 10 dm³/min

(11) 整流器

- ・高砂製作所製 EX - 1500H2
- ・出力電圧：0 ～ 240 V
- ・出力電流：0 ～ 25 A
- ・最大出力電力：1500 W

(P) デジタル圧力計

- ・司測研製 PE - 33 - A
- ・圧力測定範囲：0 ～ 35 MPa
- ・精度：±0.3 %FS
- ・使用温度範囲：-18 ℃ ～ +74 ℃
- ・計測可能流体：気体、液体

(T) デジタル温度計

- ・熱電対：シマデン製 K型熱電対
- ・使用温度範囲：-40 ℃ ～ +1200 ℃
- ・測定精度：±2.5 ℃ (-40 ℃ ～ +333 ℃)

$$\pm 0.0075 \cdot |t| \quad (+333 \text{ ℃} \sim +1200 \text{ ℃})$$

- ・表示部：シマデン製 SR92
- ・表示精度：±(0.3 %FS + 1 digit)

陽極（サンプル側）には 20mm(縦)×10mm(横)×3mm(厚み)の純アルミニウム (JISA1100) を用いた。陰極には 20mm×10mm の白金板を用いた。陽極と陰極は白金線にて整流器（11）に接続されている。

次に、本研究で行った実験および実験条件を以下に示す。

1. 電解電圧とアノード酸化皮膜の厚さおよび細孔構造の関係

- 電解電圧 : 50 ~ 250 V
- 電解温度 : 60 °C
- CO₂ 圧力 : 15 MPa
- 電解時間 : 60 および 150 分

2. 電解温度とアノード酸化皮膜の厚さおよび細孔構造の関係

- 電解電圧 : 200 V
- 電解温度 : 10 ~ 70 °C
- CO₂ 圧力 : 15 MPa
- 電解時間 : 150 分

3. CO₂ 圧力とアノード酸化皮膜の厚さおよび細孔構造の関係

- 電解電圧 : 200 V
- 電解温度 : 60 °C
- CO₂ 圧力 : 0.1 ~ 30 MPa
- 電解時間 : 150 分

4. 電解時間とアノード酸化皮膜の厚さおよび細孔構造の関係

電解電圧 : 100 および 200 V

電解温度 : 60 °C

CO₂ 圧力 : 15 MPa

電解時間 : 10 ~ 600 分

実験手順を以下に述べる。まず陽極のアルミニウム板の前処理として、70～80℃の 20g/dm³ 水酸化ナトリウム水溶液に 10 秒間浸漬し、アルミニウム表面の油脂等の汚れや自然酸化膜を取り除いた。水洗後、それを室温の 30vol%硝酸水溶液に 30 秒間浸漬し、水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した時に発生した残渣を取り除いた。十分な水洗後、予め 40cm³ の純水と攪拌子 (8) を入れた高圧電解槽 (4) の陽極部にアルミニウム板の上部に開けた直径 3mm の穴を利用してチタン製のネジにて高圧電解セルに取り付けた。同様に陰極部には白金板を取り付け、再度純水で洗浄してから密閉した。

次に炭酸ガスポンベ (1) から高圧送液ポンプ (2) を用いて設定圧力まで二酸化炭素を高圧電解槽内へ圧入し、マグネチックスターラー (8、9) で攪拌して高圧炭酸水の電解液を調製した。この時、高圧電解槽内の圧力は自動背圧弁 (10) にて制御した。ここで急激に二酸化炭素を圧入すると、電解液が電解槽外に流出する恐れがあるので注意しなくてはならない。電解槽内の圧力が設定値まで上がり、背圧弁から定期的に二酸化炭素が排出され始めてから約 30 分間程度、二酸化炭素を流したままの状態を維持し、二酸化炭素が水中に飽和するのを待った。圧力が安定し、電解槽温度が設定値付近で安定しているのを確認してから電解を行い、アノード酸化皮膜を作成した。ただし圧力条件が 0.1MPa の場合には加圧工程を省き、高圧電解槽を恒温水槽内に設置した後、すぐに攪

弁を開始し、電解槽温度が設定値付近に達したら、電解を行い、アノード酸化皮膜を作成した。

実験終了後、高圧送液ポンプによる二酸化炭素の圧入を止め、背圧弁で徐々に高圧電解槽内の圧力を下げた。圧力が大気圧まで下がったら、恒温水槽から高圧電解槽を取り出し、速やかに陽極のアルミニウム板を高圧電解槽から取り外し、純水で洗浄後、乾燥した。

乾燥後、作成したアノード酸化皮膜の表面および断面を SEM (JEOL 製) にて観察するために、アルミニウム陽極板の下部 (下から約 5mm の部分) を約 90° に折り曲げた。その後、金蒸着を行い、SEM にて観察した。アノード酸化皮膜の膜厚、細孔径およびセルサイズは SEM 写真から測定した。

次に生成したアノード酸化皮膜の表面粗さを超深度表面形状測定顕微鏡 (キーエンス製 VK-8550) を用いて測定した。また表面抵抗率を高抵抗率計 (三菱化学製 MCP-HT450) を用いて測定した。両物性とも、一般的に使用されている硫酸電解液によるアノード酸化皮膜と比較した。

さらにこの実験で使用した炭酸水の廃電解液中の金属イオン濃度を原子吸光度計 (日立製 Z-8200) を用いて測定し、その結果を水質汚濁防止法の排出基準値と比較した。

2-3 結果と考察

2-3-1 アノード酸化皮膜の細孔構造

Fig. 2-2-(a) に、高圧炭酸水中でのアルミニウムのアノード酸化により得られたアノード酸化皮膜の表面の SEM 写真を示す。この場合の電解条件は 200V、60℃、15MPa、150 分である。通常行われている硫酸浴中での電解条件 10V、20℃、0.1MPa、30 分に比べて、全ての操作因子がかなり大きいまたは高い条件である。皮膜表面には様々な形の細孔が数多く観察された。硫酸浴を用いる既存の方法では、

細孔の直径は数 10nm であり、Fig. 2-3 の (a) および (b) に示す 30000 倍の SEM 写真でも確認が困難である^{3),4)}。しかし今回の高圧炭酸水中で作成したアノード酸化皮膜には、主として約 200nm と既存の方法の 5 倍以上の直径を持つ細孔が存在した。この理由として、既存のアノード酸化法に比べて高電圧のために、セルサイズが大きくなると共に細孔の直径も大きくなり、更に高温のために皮膜の溶解速度が速くなり、反応時間が長いために皮膜を溶解する時間も長くなったこと等が影響したと考えられる。ここでセルとは Fig. 1-1 に示すように、アノード酸化皮膜を形成する細孔を 1 個含み主に六角形のものである。更にセルサイズとはセルの直径であり、酸化物の壁の厚さの 2 倍と細孔の直径をたしたものと等しく、隣接する細孔の中心間の距離である。今回の実験では、細孔の形状は従来の細孔に比べて歪んだ形をしているので、セルサイズのばらつきが大きい。このために 10 個の測定値の平均としてセルサイズを決定した。また今回、細孔の形状が不規則な理由は、電解液として用いた高圧炭酸水の皮膜溶解力が弱いため、皮膜が溶解しやすい不規則な方向に細孔が成長したためである。

Fig. 2-2-(b) はアノード酸化皮膜の断面の SEM 写真を示す。約 1 μ m の多孔質層と約 0.22 μ m のバリアー層が観察された。アノード酸化皮膜のバリアー層のコーティング比(生成率) ν は次式で定義される。

$$\nu = h_a / V \quad \dots \dots \dots (2.1)$$

ここで h_a はバリアー層の厚さ、 V は電解電圧である。今回の実験では電解電圧は 200V よりバリアー層の生成率は 220nm/200V=1.1nm/V となった。またアノード酸化皮膜の平均セルサイズ 400nm と電解電圧 200V との比は 2.0nm/V だった。Table 2-2 に今回の高圧炭酸水を用いる方法と既存の硫酸を用いる方法でのアノード酸化皮膜の生成率の比較を示す⁵⁾⁻⁷⁾。表からわかるように、今回のアノード

酸化処理で生成した皮膜の各特性値は既存の方法で作成した時の値と近かった。以上のことから、今回得られたアノード酸化皮膜は従来と同じケラー・ハンター型の細孔構造を持つアノード酸化皮膜であることが判明した。またセル壁に多くの細孔（横穴）が観測された。この理由として以下のことが考えられる。アルミニウムを陽極にして電気分解する時、高圧電解セル内の電解液は強く攪拌されているので気相中の二酸化炭素が液中にまきこまれ、電解液中に二酸化炭素の小気泡が分散している状態になる。その結果、アルミニウム表面では、電気を流さない二酸化炭素と導電性の炭酸水が断続的に接触する。そのためにアルミニウム表面の陽極電解は二酸化炭素が電極に付着している時には妨害されるが、一方、炭酸水が接触している時には進行するという不規則な電解が孔壁で起こり、溶解しやすい部分から横穴が生成していると考えられる。

2-3-2 アノード酸化皮膜の厚さ

Fig. 2-4 に、高圧炭酸水中で生成したアノード酸化皮膜の厚さと電解電圧の関係を示す。この場合の電解条件は 60℃、15MPa、電解時間は 60 分と 150 分である。250V、150 分の場合以外、電解電圧が増加するとアノード酸化皮膜の厚さは直線的に増えた。一方、250V で 150 分という高電圧、長時間の電解を行った場合には逆に酸化皮膜の厚さが減少した。これは、電解電圧が高過ぎると、酸化皮膜の生成よりも溶解の方が進むためであろう。膜厚の増加を更に詳しく考察するためにアノード酸化皮膜を底部のバリアー層と上部の多孔質層に分けた。最初にバリアー層の厚さと電解電圧の関係について考察した。両者の関係を Fig. 2-5 に示す。アノード酸化皮膜のバリアー層の厚さは電解電圧のみに比例すると言われている。図から、予想通り両者の間には良好な直線関係があることがわかった。

次に処理時間が 150 分の場合、多孔質層の厚さと電解電圧の関係について考

察した。両者の関係を Fig. 2-5 に示す。電解電圧が 200V までは電解電圧の増加と共に多孔質層の厚さは増加し、200V の時最も厚く約 $0.96\ \mu\text{m}$ だった。電解電圧が高い方が多孔質層の成長率が高いことが判明した。これは電圧が増加すると多くの電流が流れ、電極反応が進行したためである。一方、250V では逆にアノード酸化皮膜の溶解が急激に起こり多孔質層の厚みは減少した。

以上のことから高圧炭酸水を電解液として用いた場合でも電解電圧に対して直線的にアノード酸化皮膜の厚さが増加すること、高圧炭酸水中でのアノード酸化皮膜作成の最適な電解電圧条件は 200V であることが明らかになった。

Fig. 2-6 に、高圧炭酸水中でのアノード酸化皮膜の厚さと電解温度の関係を示す。電解条件は 200V、15MPa、150 分である。温度の増加と共にアノード酸化皮膜の厚さは増加したが、70℃になると皮膜中の細孔の周りのセル壁の厚みが薄くなってセル壁が倒れ、細孔の形状が崩れてアノード酸化皮膜の厚さは減少した。従って、電解温度の上昇は陽極酸化の反応を促進しアノード酸化皮膜の生成を進めると共に、アノード酸化皮膜の溶解速度も加速することがわかった。以上のことから、高圧炭酸水中でのアノード酸化皮膜生成に最適な電解温度は 60℃であった。

Fig. 2-7 に、高圧炭酸水中でのアノード酸化皮膜の厚さと二酸化炭素の圧力の関係を示す。この場合の電解条件は 200V、60℃、150 分である。15MPa までは圧力の増加と共にアノード酸化皮膜の厚さが増加した。しかし 15MPa 以上ではアノード酸化皮膜の厚さはほぼ一定だった。この理由として、Fig. 1-10 で示すように^{8),9)}、炭酸水の pH の圧力依存性が関与している可能性が高い。大気圧～15MPa の範囲では、圧力と共に水中への二酸化炭素の溶解量は増加し、その結果として炭酸水の pH は圧力の増加と共に大きく減少する。その結果、圧力が上昇するとアノード酸化皮膜の溶解が一層促進されて多孔質層の生成速度が増大する。また二酸化炭素の溶解量が増えるために、水中の水素イオンや炭酸水素イ

オン濃度が増加し、電流がより流れやすくなる。以上の理由により、圧力が増加するとアノード酸化皮膜の生成が促進された。これらのことから判断して、アノード酸化皮膜生成に最適な電解圧力は 15MPa であった。

Fig. 2-8 に、高圧炭酸水中でのアノード酸化皮膜の厚さと電解時間の関係を示す。電解条件は 60℃、15MPa、電解電圧 100V と 200V である。電解時間が増加すると、両電圧共にアノード酸化皮膜の厚さは増加した。また 150 分まではアノード酸化皮膜の厚さは時間に対してほぼ直線的に増加した。しかしながらそれ以降の時間では増加の割合は鈍化した。前述したように、バリアー層の厚さは電解電圧のみに比例し、電解時間に依存しない。その結果を基にして、次に多孔質層の厚さと電解時間の関係を考察した。電解電圧が 200V の場合、多孔質層の厚さの生成率は 150 分までは約 6.3nm/分だった。一方、それ以降は約 1.5nm/分に減った。100V の場合も同様な結果が得られた。従って電解時間が 150 分までは多孔質層の成長速度が速かったが、それ以降は成長速度が減少し、溶解速度との差が小さくなったことがわかった。更に 150 分以上では電解時間の経過と共に、高温状態と同様に細孔の周りのセル壁の厚みが薄くなり、セル壁が倒れ、細孔の形状が崩れた。これは酸化皮膜の成長と同時に起こる溶解により細孔の直径が広がり、セル壁が薄くなったことが原因である。以上のことから、最適な処理時間は 150 分であった。

電解液として硫酸を用いる既存のアノード酸化処理法（10～20V、15～20℃、0.1MPa、30 分）と今回の高圧炭酸水を用いる方法（200V、60℃、15MPa、150 分）を比較した。今回のアノード酸化処理法は排水量の低減等の環境負荷低減技術であるが、高電圧、高温、高圧、長時間という従来の方法よりも厳しい電解条件が必要であり、その場合のアノード酸化皮膜の厚みは、現状では最大で 1μm 程度にすぎない。この理由として、硫酸法では電解液の pH は 1 だが今回の方法では 3 程度であり、高圧炭酸水がアルミニウムを溶解する能力が弱いことがあ

げられる。さらに高圧炭酸水中のイオン濃度が低いために電気が流れにくいことも原因である。

2-3-3 アノード酸化皮膜の細孔径およびセルサイズ

Fig. 2-9 に、高圧炭酸水中で生成したアノード酸化皮膜の細孔径の電解電圧依存性を示す。この場合の電解条件は 60℃、15MPa、電解時間は 60 分と 150 分である。電解電圧が増加するとアノード酸化皮膜の細孔径は直線的に増加した。その上、電解時間が長いと、細孔径はより大きくなった。この理由として今回の方法では、硫酸浴中での電解に比べて電解温度が 60℃と高温であることや、電解時間が長いので多孔質層の上部（電解液との境界部）の溶解量が多いことがあげられる。その結果、酸化皮膜の細孔径は既存の硫酸浴のものより大きい。さらに高い電解電圧のためにアルミニウム陽極に発生したジュール熱によって、アノード酸化皮膜の表面と電解液の温度が増加する。その結果、アノード酸化皮膜の表面はより溶解し、細孔はより大きくなる。最大の細孔径は 250V、150 分で約 230nm であった。これらのことから電解電圧と電解時間は細孔径に大きな影響を与えることが明らかになった。

Fig. 2-10 に、高圧炭酸水中でのアノード酸化皮膜の細孔径の電解温度依存性を示す。この場合の電解条件は 200V、15MPa、150 分である。温度の上昇と共にアノード酸化皮膜の細孔径は直線的に増加した。従って、温度の上昇は陽極酸化の反応を促進しアノード酸化皮膜の生成を大幅に進めた。

Fig. 2-11 に、高圧炭酸水中でのアノード酸化皮膜の細孔径の圧力依存性を示す。この場合の電解条件は 200V、60℃、150 分である。6MPa 以上の CO₂ 圧力下では細孔径はおおよそ 200nm で一定だった。しかしながら大気圧でアノード酸化処理を行った場合には細孔は存在しなかった。このことから、大気圧の炭酸水中ではアルミニウムの表面にはバリアー型酸化皮膜(pH が中性の電解液で形

成されたものと同じ)が形成された。これらの結果から判断すると、多孔質構造を持つアノード酸化皮膜は大気圧から 6MPa の間のある圧力下で形成し始めるのであろう。この時の CO₂ 圧力は、弱酸性の炭酸水を中程度に強い酸の水溶液にすることができ、この高圧炭酸水はアノード酸化皮膜を溶解することが可能となる。

Fig. 2-12 に、高圧炭酸水中でのアノード酸化皮膜の細孔径の電解時間依存性を示す。この場合の電解条件は 60℃、15MPa、電圧は 100V と 200V である。電解時間の増加と共に、アノード酸化皮膜の細孔径はほぼ直線的に増加した。これは電解時間が長くなるに伴いアノード酸化皮膜表面の溶解量が増加したからである。アノード酸化電圧が 100V から 200V に増加した場合も、細孔は大きくなった。

Fig. 2-13 に、高圧炭酸水中で生成したアノード酸化皮膜のセルサイズの電解電圧依存性を示す。この場合の電解条件は 60℃、15MPa、反応時間は 60 分と 150 分である。電解電圧が増加するとアノード酸化皮膜のセルサイズは直線的に増えた。このことから、セルサイズは電解電圧に比例した大きさを形成すること、一方、電解時間による変化は少ないことがわかった。

Fig. 2-14 に、高圧炭酸水中でのアノード酸化皮膜のセルサイズの電解温度依存性を示す。この場合の電解条件は 200V、15MPa、150 分である。セルサイズは電解温度の違いに対してほとんど変化せず、約 400nm であった。従ってセルサイズは電解温度に依存しない。

Fig. 2-15 に、高圧炭酸水中でのアノード酸化皮膜のセルサイズの圧力依存性を示す。電解条件は 200V、60℃、150 分である。6MPa 以上の反応圧力では、セルサイズは約 400nm というほぼ一定の値を示した。一方、大気圧では細孔が確認できなかったのでセルも存在していないはずである。

Fig. 2-16 に、高圧炭酸水中でのアノード酸化皮膜のセルサイズの電解時間依

存性を示す。この場合の電解条件は 60℃、15MPa、電圧は 100V と 200V である。両電圧共に、時間が経過してもセルサイズはほとんど変化しなかった。従ってセルサイズの時間依存性は見られなかった。

以上の結果から、高圧炭酸水中でアノード酸化を行うと、多孔質構造のアノード酸化皮膜すなわちアルマイトが形成されること、一方、大気圧条件下では電解液中の炭酸の溶解度が小さいために酸化皮膜を溶解する力が弱く、その結果、細孔が形成されずバリヤー型アノード酸化皮膜が生成することが明らかになった。すなわち炭酸水は、二酸化炭素を加圧して無理やり水中に圧入することで pH が低くなり、アノード酸化皮膜の溶解力が得られた。そして形成された細孔径は、電解電圧、電解温度、電解時間の増加と共に大きくなった。一方、セルサイズは電解電圧のみに依存性を示し、電解温度、電解時間、二酸化炭素の圧力にほとんど影響されなかった。これらの結果から判断して、セルは電解を開始するや否や形成され、そのサイズはほとんど変化せずに細孔径のみが電解液に溶解して大きくなっていくことがわかった。

2-3-4 アノード酸化皮膜の特長

Fig. 2-17 に、超深度形状測定顕微鏡により観察した各アルミニウム陽極板の表面の 3 次元画像を示す。(a) は電解前の純アルミニウム母材の表面、(b) は既存の硫酸浴中で 10V、20℃、0.1MPa、30 分の電解条件で得られたアノード酸化皮膜の表面、(c) は高圧炭酸水溶液中で 200V、60℃、15MPa、150 分の電解条件で得られたアノード酸化皮膜の表面である。平滑な (a) のアルミニウム母材に対して、(b) の既存の硫酸浴中で得られたアノード酸化皮膜の表面には、大きな凹凸が見られる。それに対して、(c) の高圧炭酸水溶液中で得られたアノード酸化皮膜の表面には、小さな凹凸が見られる。各アルミニウム板の表面粗さを測定した結果を Table 2-3 に示す。Ra は算術平均粗さ、Ry は最大高さ、Rz は十点平

均粗さである。硫酸浴中で得られたアノード酸化皮膜は、測定したすべての項目においてアルミニウム母材の表面粗さの10倍以上だった。一方、高圧炭酸水溶液中で得られたアノード酸化皮膜は純アルミニウム母材の表面粗さに対して2~3倍だった。また硫酸浴中で得られたアノード酸化皮膜の表面粗さの値の1/3以下だった。従って高圧炭酸水をアノード酸化処理の電解液に用いると、既存の強酸を用いるアノード酸化処理と比べて、アルミニウム母材および生成したアノード酸化皮膜の溶解が起きないのでアルミニウム製品の精密加工精度の維持が可能になると期待できる。付録2に表面の粗さを表す物性値の定義を示す。

次に、各アルミニウム陽極板の表面抵抗率をTable 2-4に示す。(a)は陽極酸化前の純アルミニウム母材の表面、(b)は既存の硫酸浴中で電解条件が10V、20℃、0.1MPa、30分で得られたアノード酸化皮膜の表面、(c)は高圧炭酸水溶液中で電解条件が200V、60℃、15MPa、150分で得られたアノード酸化皮膜の表面の抵抗率である。高圧炭酸水溶液中で得られたアノード酸化皮膜の表面抵抗率は、硫酸浴中で得られたアノード酸化皮膜のものに対して、約400倍の高抵抗率であった。この理由として、アノード酸化皮膜の底部に生成するバリアー層の厚さが硫酸浴の場合よりもかなり厚いことが主に影響していると考えられる。前述したようにバリアー層とは、アルミニウム母材と多孔質層に挟まれた緻密な皮膜層であり、電解電圧に比例した厚さが形成される。従って硫酸浴中で得られたアノード酸化皮膜の20倍の電解電圧で形成した高圧炭酸水溶液中で得られたアノード酸化皮膜では、その表面抵抗率は高い値となった。さらに多孔質層について考えると、硫酸浴中で得られたアノード酸化皮膜中の多孔質層に比べて、高圧炭酸水溶液中で得られたものは複雑な細孔構造をしているので、そのアノード酸化皮膜の表面抵抗率は硫酸浴中で得られた酸化皮膜よりも大きくなっていると考えられる。ちなみに電解前のアルミニウム母材の表面抵抗率は 1.0×10^4 以下であり、今回用いた高抵抗率計では測定不可能であった。このことから、

高圧炭酸水溶液中で得られる酸化皮膜は、通常の硫酸浴中で得られる酸化皮膜より絶縁性が非常に高い酸化皮膜であることがわかった。付録 3 に表面抵抗率の定義を示す。

2-3-5 廃水分析

高圧炭酸水溶液中でアルミニウムを陽極酸化した時の廃水の分析結果を Table 2-5 に示す。pH と 4 種類の物質（全クロム、6 価クロム、銅、アルミニウム）の濃度を測定した。この中でアルミニウムは規制対象物質ではない。アルミニウムは電解によって陽極から溶解するので濃度は最も高い。一方、アルミニウム以外の物質（全て規制対象物質）は高圧電解槽から溶け出したものと考えられる。しかし環境基準や排水基準の濃度と比較した場合、すべての物質の濃度は基準値以下だったので、今回の方法で排出された廃水はとりたてて廃水処理せずに外界に排出可能である。以上のことから今回提案する高圧炭酸水溶液を電解液とするアノード酸化処理法は環境負荷の少ない方法であることが実証された。しかし今後、排水基準値がますます厳しくなっていくことが予測される。従って高圧電解槽から規制対象物質が溶解しないために、今後、高圧電解槽の材質および構造を検討する必要がある。

2-4 結 言

環境への負荷が少ない高圧炭酸水を電解液として用いるアルミニウムのアノード酸化法を検討した。この方法を用いると廃水中の有害物質濃度が大幅に減少するので環境や生態系への悪影響が減り、廃水処理のコストが大きく軽減される。さらに既存の強酸を用いるアノード酸化処理と比べて、アルミニウム母材の浸食が起きないので精密加工精度の維持が可能になる。今回得られた結果を以下にまとめる。

- (1) 高圧炭酸水を電解液として用いるアノード酸化処理により得られたアノード酸化皮膜は、既存の強酸を用いるアノード酸化皮膜と同じケラー・ハンター型の細孔構造を持っている。そしてバリアー層の生成率は1.1nm/V、平均セルサイズと電解電圧との比は2.0nm/Vと、既存法の値とほぼ同じだった。一方、高圧炭酸水中でのアノード酸化皮膜の成長速度は既存法より遅く、膜厚は1μm程度と薄かった。
- (2) 高圧炭酸水を電解液として用いるアノード酸化処理方法を用いた場合、酸化皮膜の厚さは電解電圧、温度、電解時間と共に増加した。そして酸化皮膜を形成するための最適条件は200V、60℃、15MPa、150分だった。
- (3) 形成された細孔の直径は、電解電圧、電解温度、電解時間の増加と共に増加した。一方、セルサイズは電解電圧のみに依存した。
- (4) 高圧炭酸水を電解液としてアノード酸化処理を行った場合、一般的に使用されている硫酸浴中で得られたアノード酸化皮膜に対して、酸化皮膜の表面が平滑であり、絶縁性が高かった。
- (5) 高圧炭酸水を電解液として用いるアノード酸化処理方法では、使用済みの電解液を廃水処理せずに外界に排出可能であり、廃液処理コストを大幅に低減できることがわかった。

Table 2- 1 Acid dissociation constant and anodizing voltage of acidic electrolytes used for anodization of aluminum.

Acid	Dissociation constant				Anodizing voltage [V]
	K _{a1}	K _{a2}	K _{a3}	K _{a4}	
Sulfuric acid	Very large	1.0×10^{-2}			12-20
Oxalic acid	5.6×10^{-2}	5.2×10^{-5}			40-60
Chromium acid	1.8×10^{-1}	3.2×10^{-7}			30-40
Phosphoric acid	5.9×10^{-3}	6.2×10^{-8}	4.8×10^{-13}		30-40
Pyrophoric acid	1.4×10^{-1}	1.1×10^{-2}	2.9×10^{-7}	3.6×10^{-9}	70-100
Boric acid	5.9×10^{-10}				0-600
Malonic acid	1.16×10^{-3}	2.1×10^{-6}			80-110
Succinic acid	6.2×10^{-5}	2.3×10^{-6}			>120
Maleic acid	1.8×10^{-2}	1.5×10^{-6}			150-225
Citric acid	8.4×10^{-4}	1.8×10^{-5}	4.0×10^{-6}		>120
Tartaric acid	9.1×10^{-4}	4.3×10^{-5}			>120
Phthalic acid	1.1×10^{-3}	3.9×10^{-6}			>100
Glycolic acid	1.5×10^{-4}				Pitting
Malic acid	4.0×10^{-4}	9.0×10^{-6}			Pitting at 400
Carbonic acid*	4.5×10^{-7}	4.7×10^{-11}			

*It has not been used before our study.

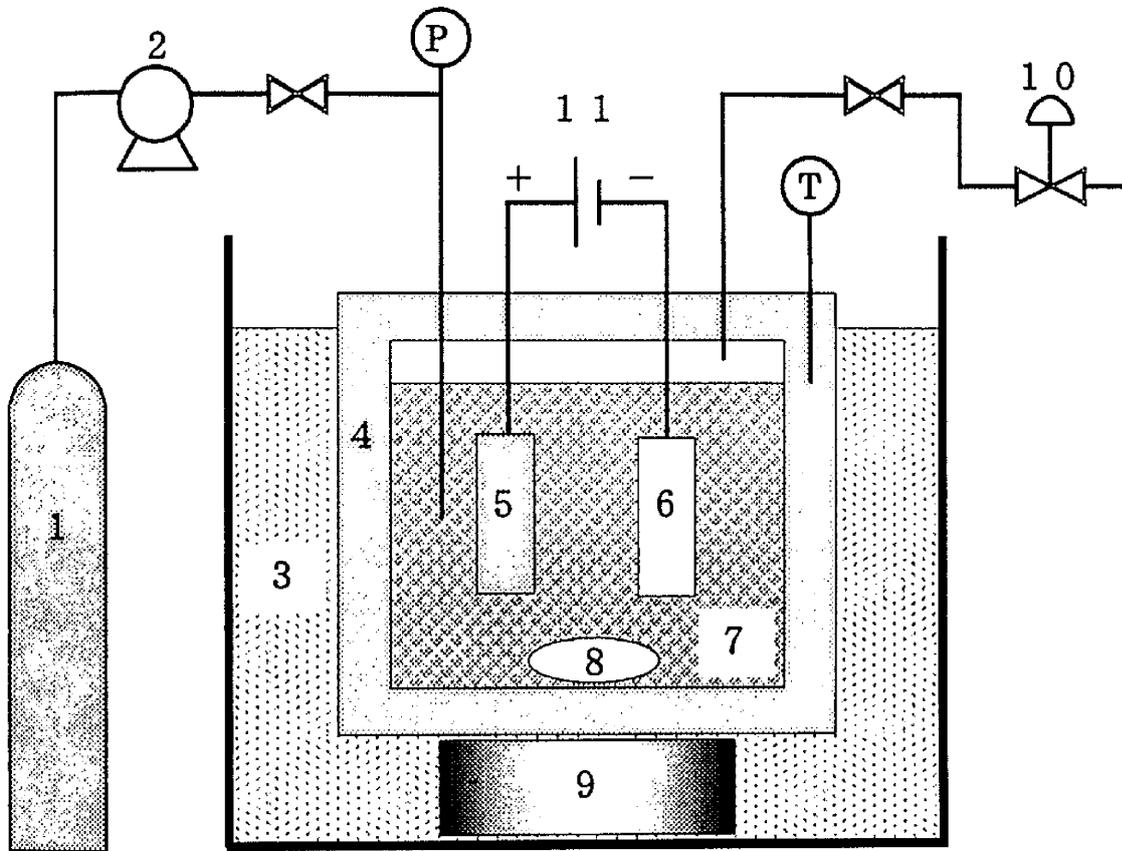


Fig.2-1 Experimental apparatus used for anodizing of aluminum.

- 1: CO₂ cylinder, 2: High-pressure pump,
- 3: Temperature-controlled water bath, 4: High-pressure electrolytic bath,
- 5: Aluminum anode, 6: Platinum cathode, 7: Electrolyte solution,
- 8: Stirrer bar, 9: Magnetic stirrer, 10: Back-pressure regulator, 11: Rectifier,
- P: Pressure gauge, T: Thermometer.

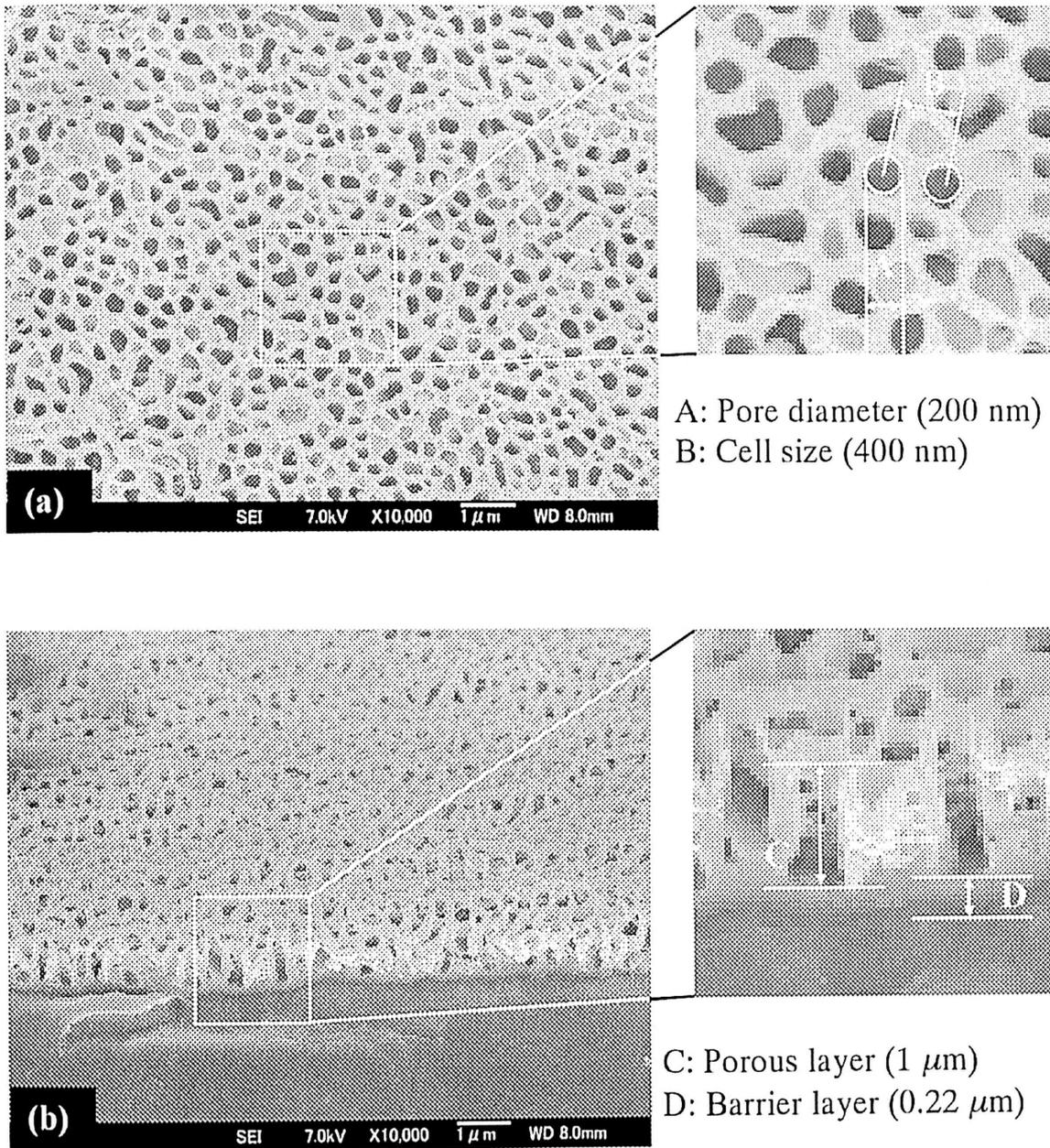


Fig.2- 2 SEM pictures of anodic oxide film of aluminum formed in carbonic acid bath at 200 V, 60 $^{\circ}\text{C}$, 15 MPa and 150 min: (a) Surface of oxide film ($\times 10000$), (b) Cross section of oxide film ($\times 10000$).

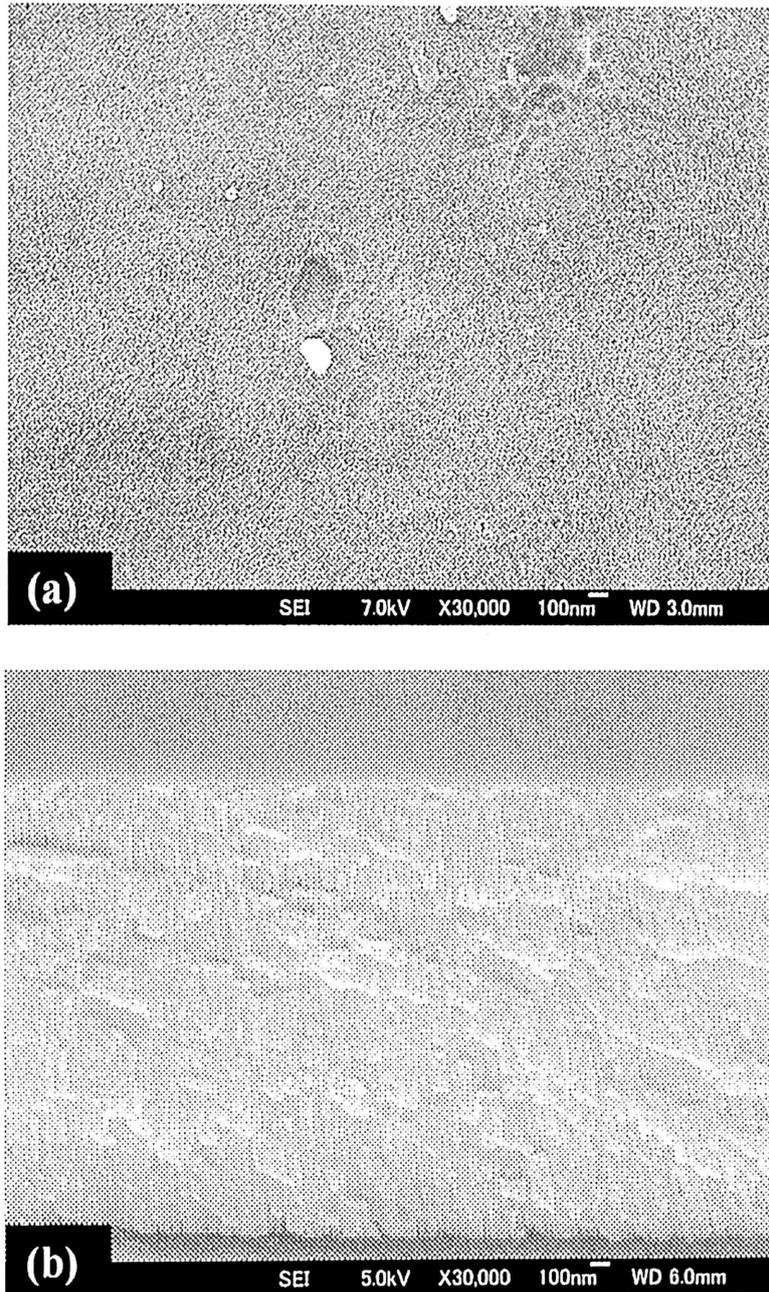


Fig.2- 3 SEM pictures of anodic oxide film of aluminum formed in 15 vol% sulfuric acid bath at 10 V, 20 °C, 0.1 MPa and 30 min: (a) Surface of oxide film ($\times 30000$), (b) Cross section of oxide film ($\times 30000$).

Table 2-2 The growth rate of anodic oxide film.

	Carbonic acid	Conventional method
$\frac{\text{Thickness of barrier layer}}{\text{Anodizing voltage}}$	1.1 nm/V	1.0 ~ 1.5 nm/V
$\frac{\text{Cell diameter}}{\text{Anodizing voltage}}$	2.0 nm/V	2.0 ~ 3.0 nm/V

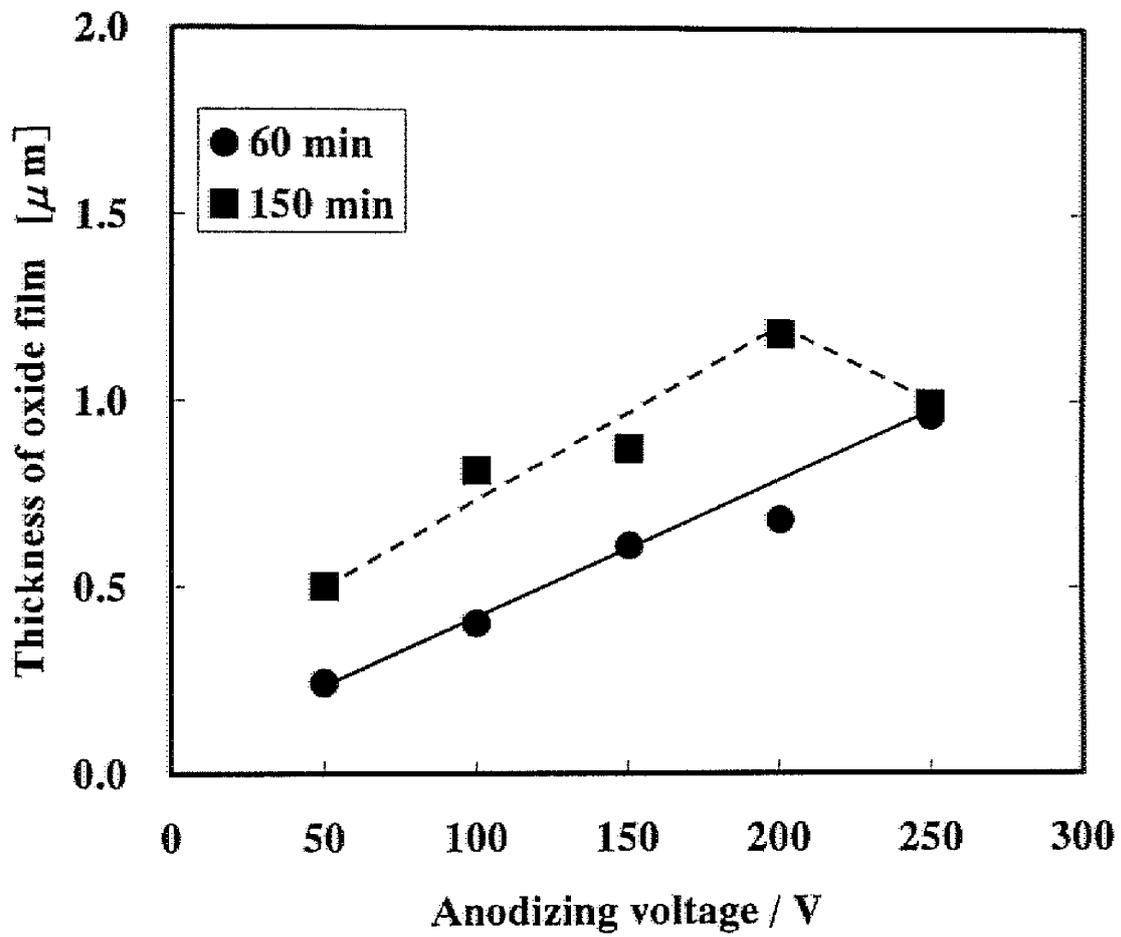


Fig.2-4 Relationship between thickness of anodic oxide film and anodizing voltage at 60 °C and 15 MPa under different electrolyzing times.

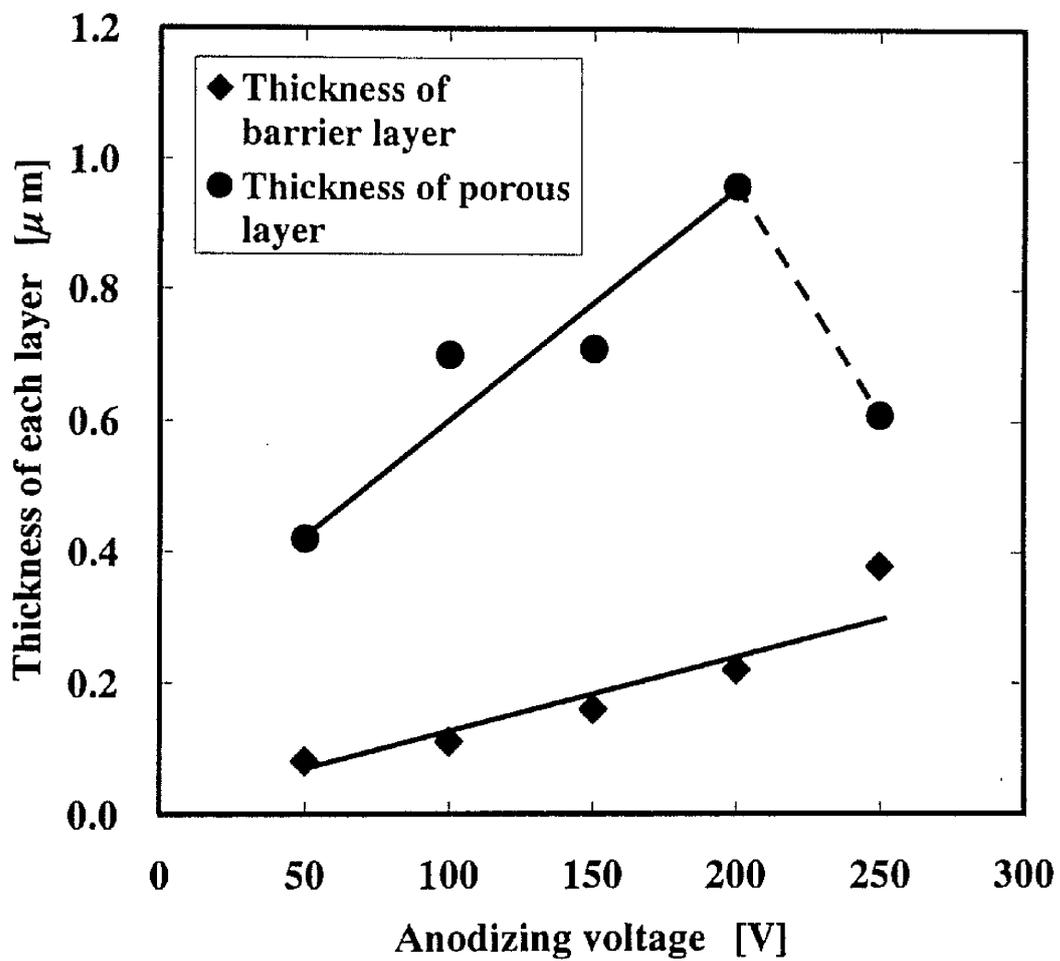


Fig.2-5 Relationship between thickness of each layer of anodic oxide film and anodizing voltage at 60 °C, 15 MPa and 150 min.

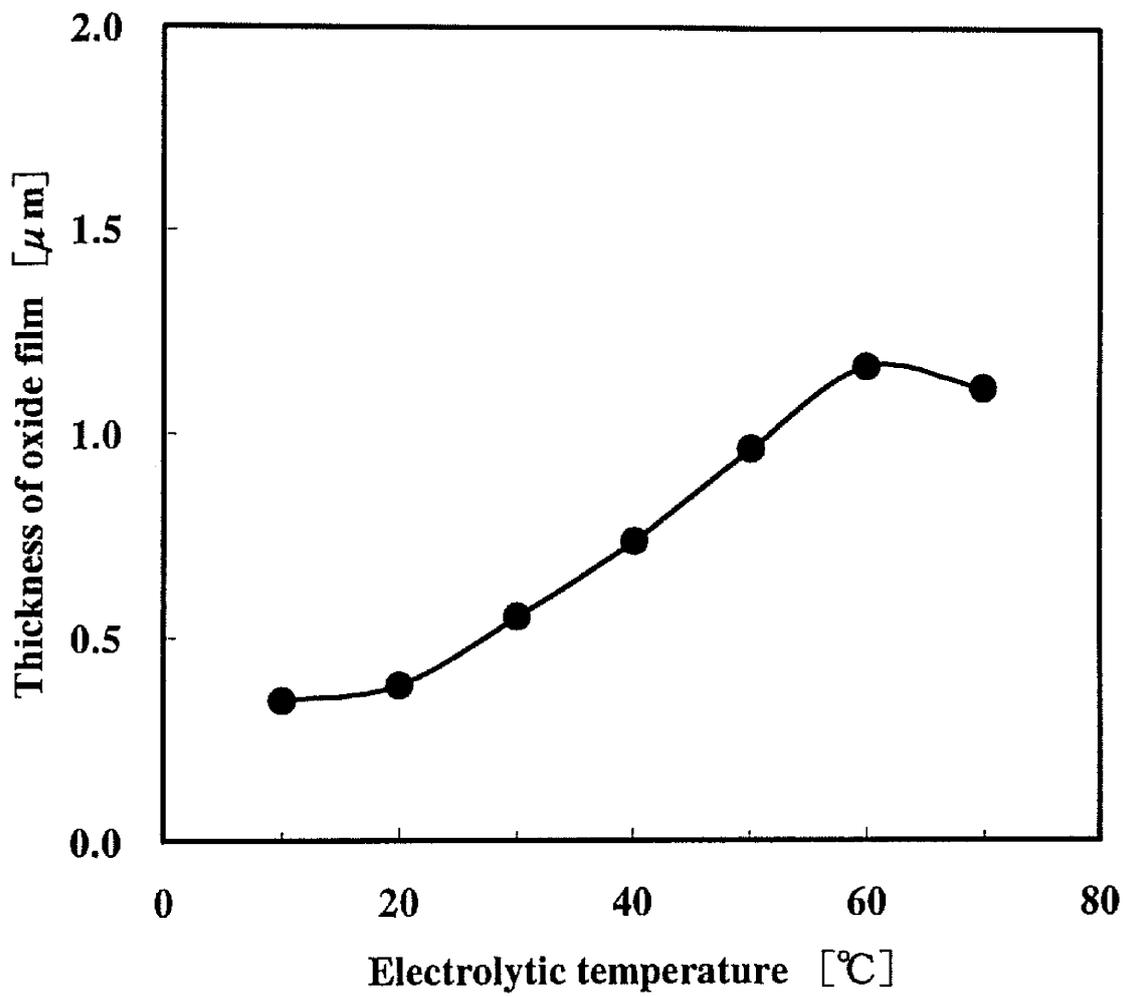


Fig.2- 6 Relationship between thickness of anodic oxide film and electrolytic temperature at 200 V, 15 MPa and 150 min.

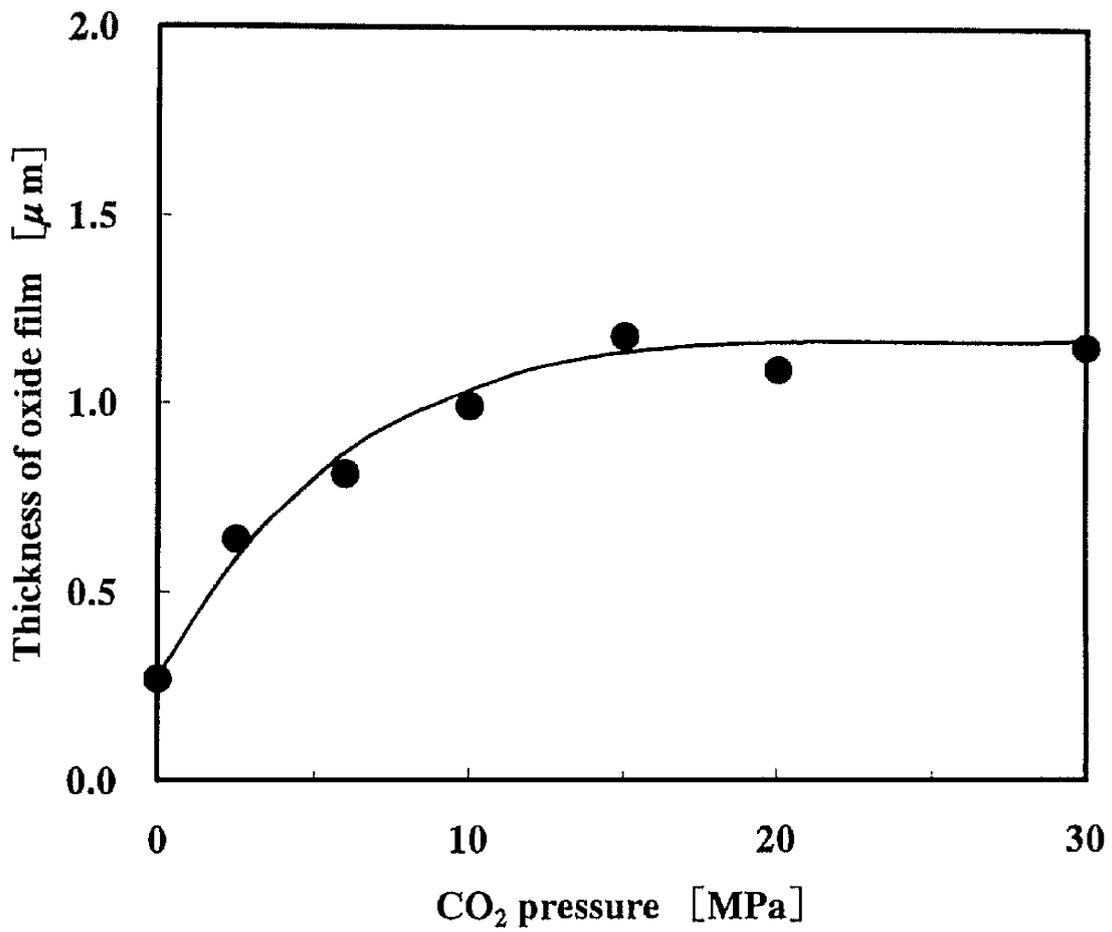


Fig.2- 7 Relationship between thickness of anodic oxide film and CO₂ pressure at 200 V, 60 °C and 150 min.

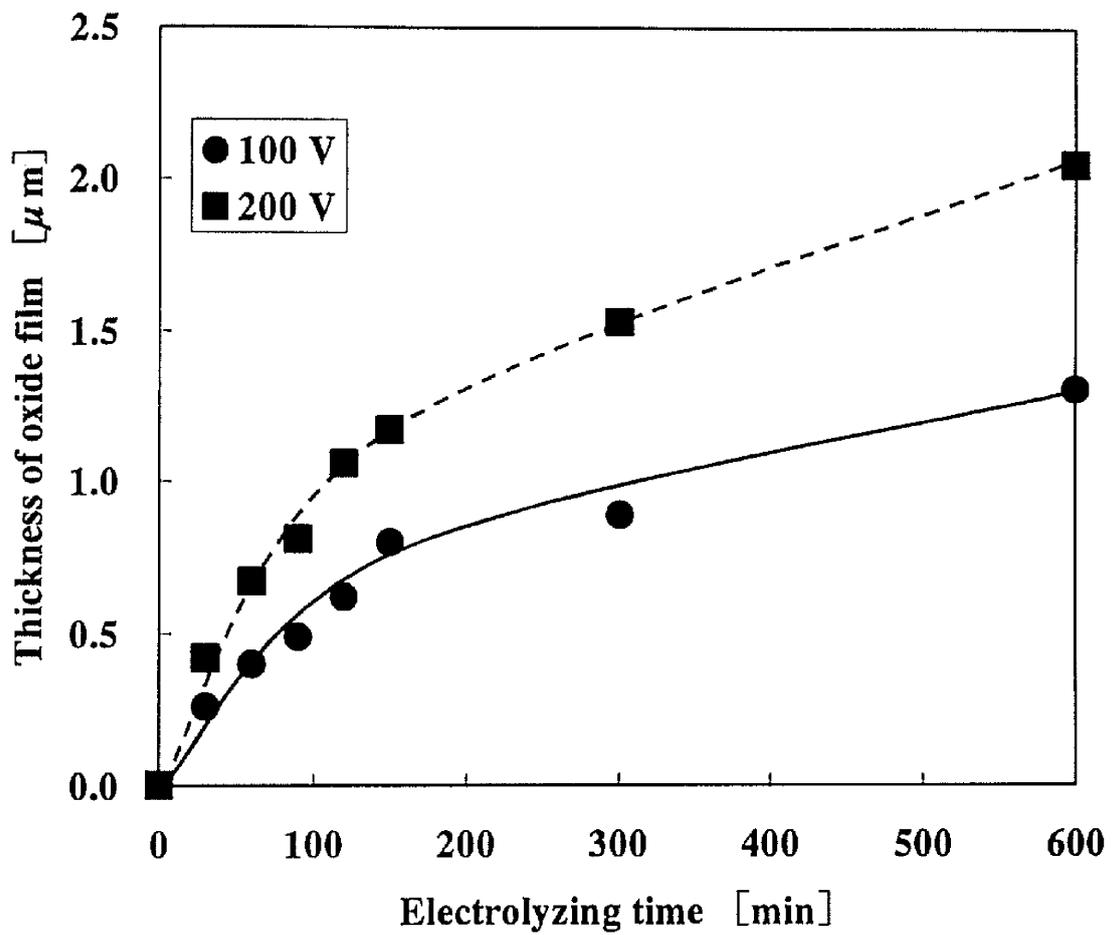


Fig.2- 8 Relationship between thickness of anodic oxide film and electrolyzing time at 60 °C and 15 MPa under different anodizing voltages.

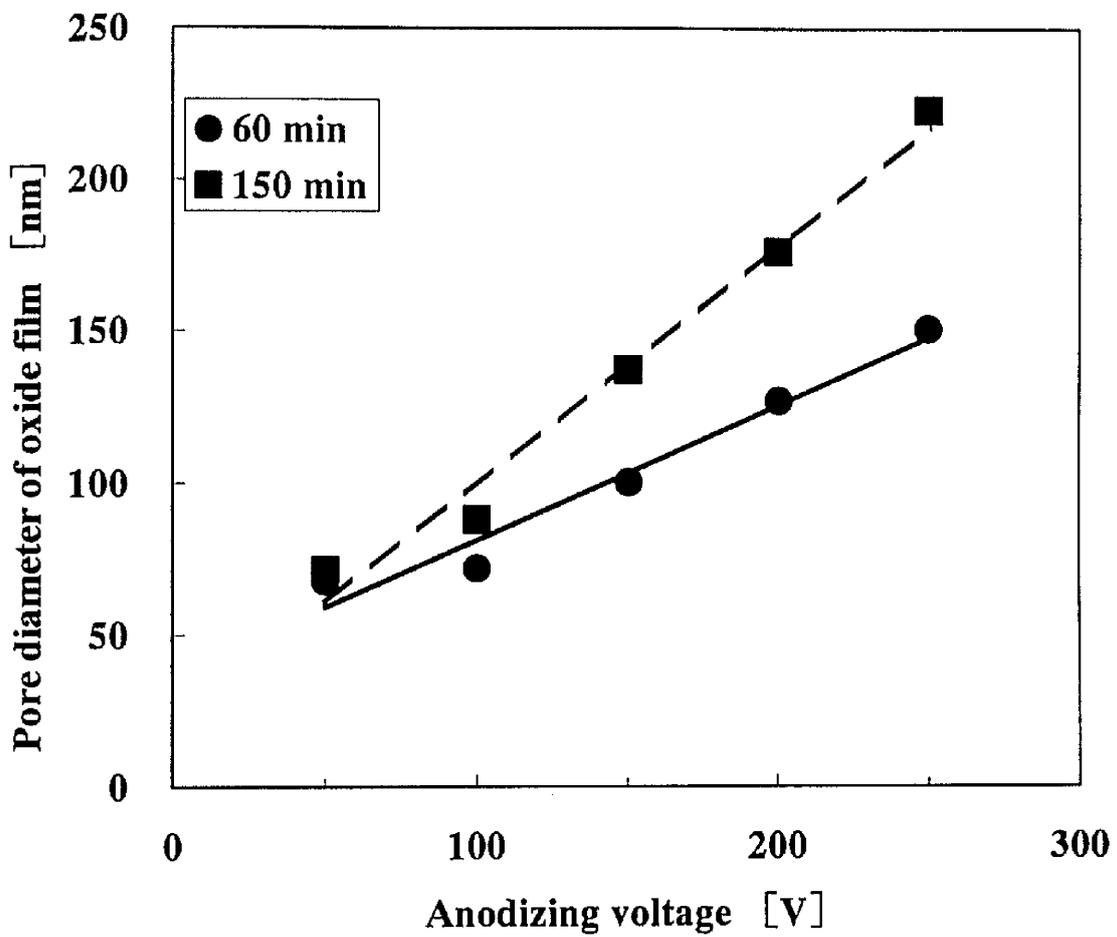


Fig.2-9 Dependence of pore diameter of anodic oxide film on anodizing voltage at 60 °C and 15 MPa under different electrolyzing times.

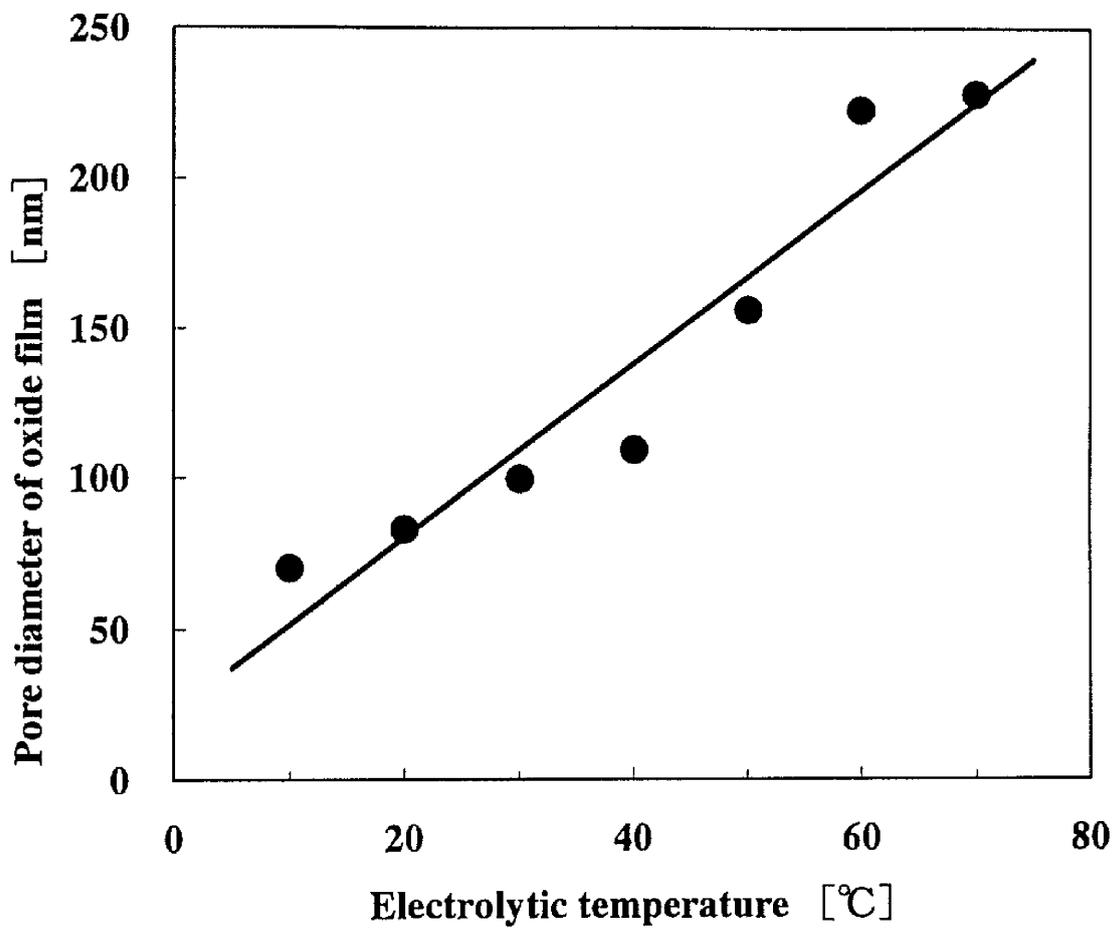


Fig.2-10 Dependence of pore diameter of anodic oxide film on electrolytic temperature at 200 V, 15 MPa and 150 min.

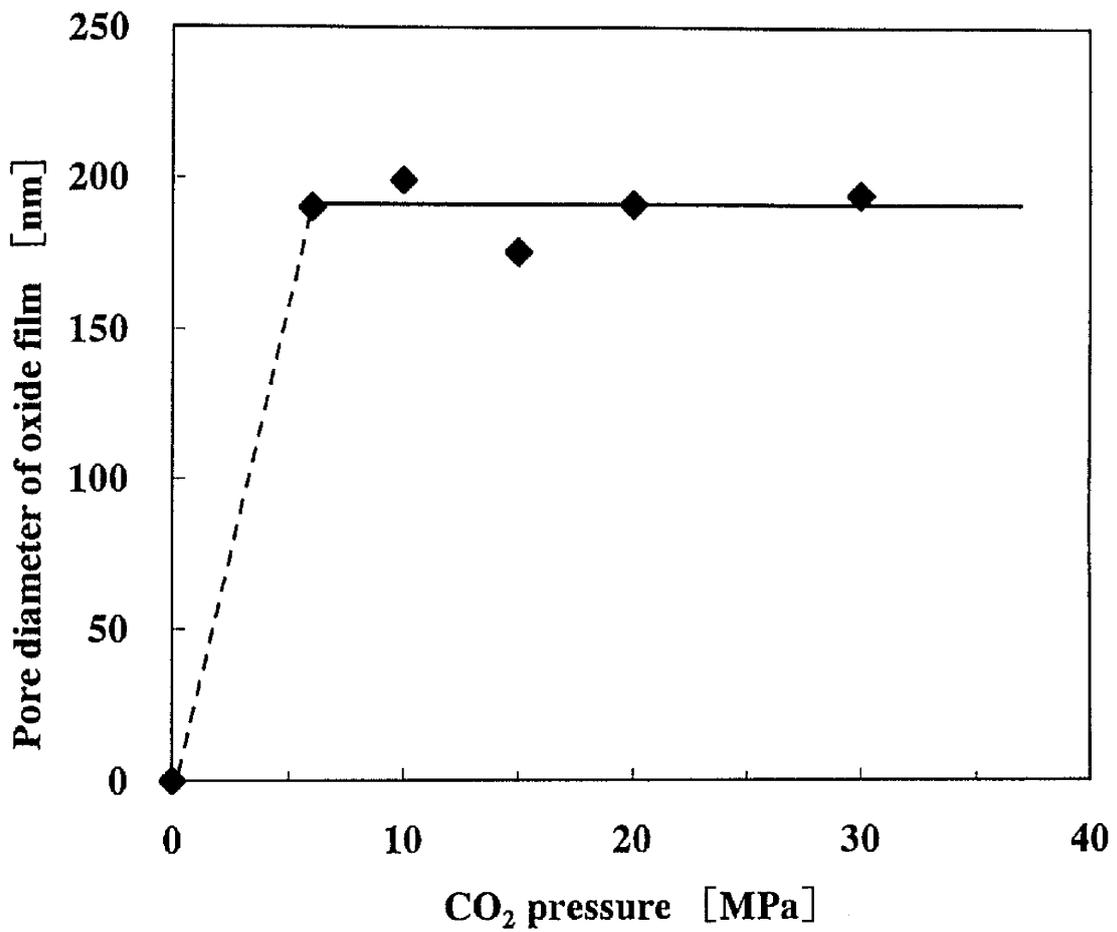


Fig.2- 11 Dependence of pore diameter of anodic oxide film on CO₂ pressure at 200 V, 60 °C and 150 min.

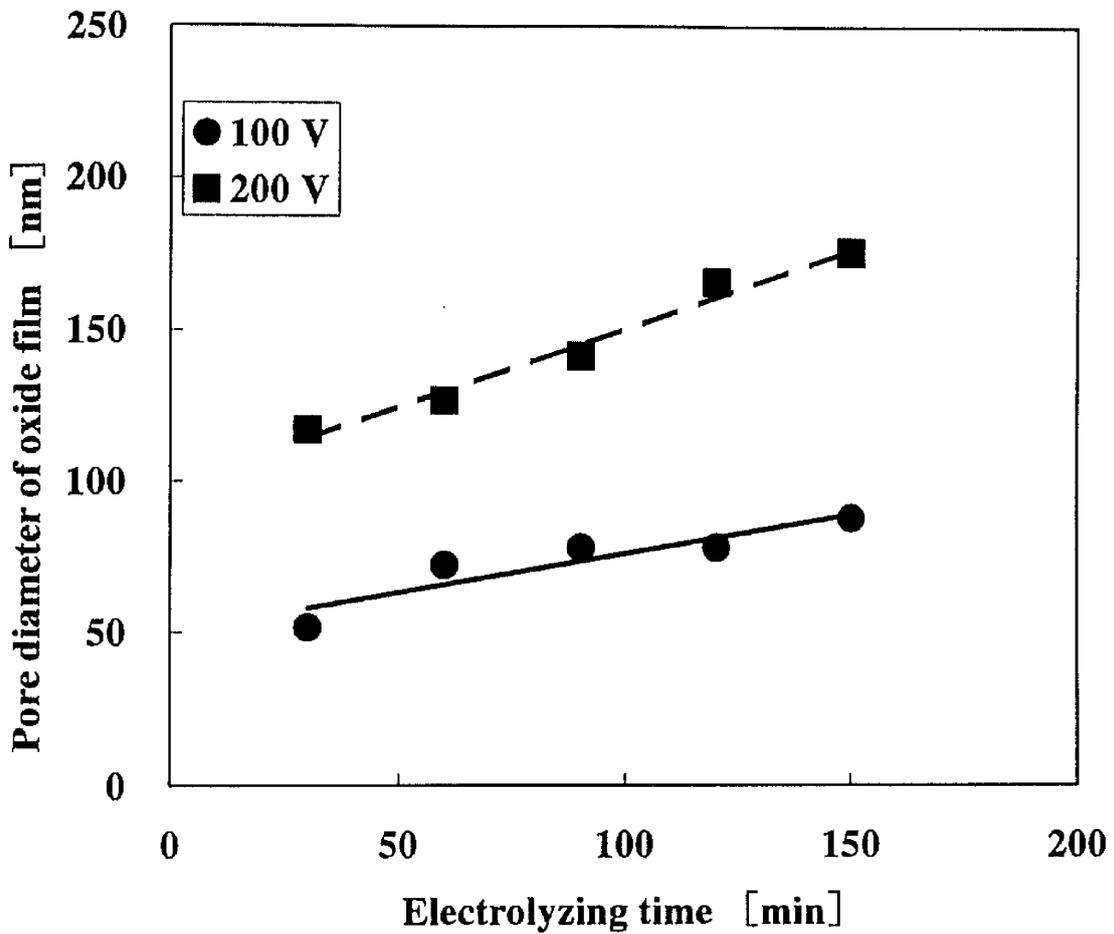


Fig.2- 12 Dependence of pore diameter of anodic oxide film on electrolyzing time at 60 °C and 15 MPa under different anodizing voltages.

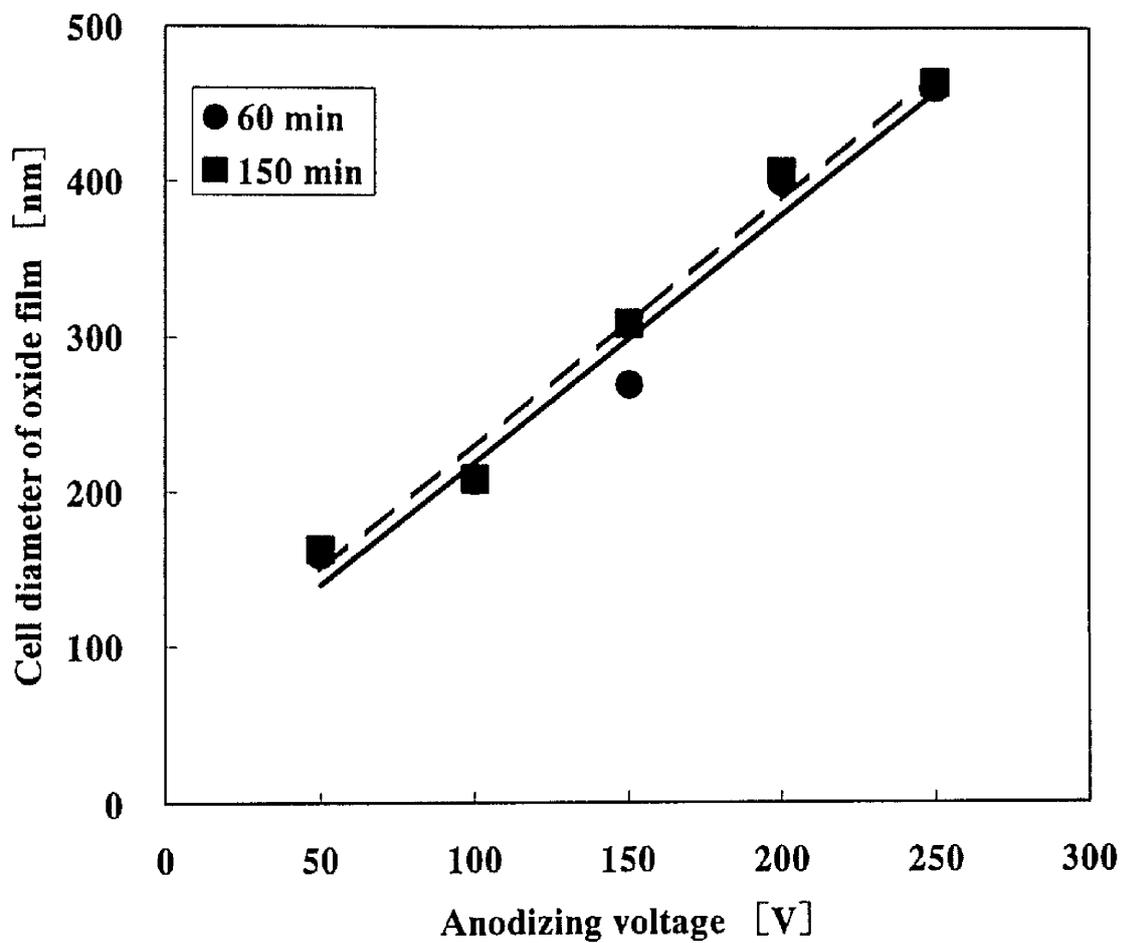


Fig.2-13 Dependence of cell diameter of anodic oxide film on anodizing voltage at 60 °C and 15 MPa under different electrolyzing times.

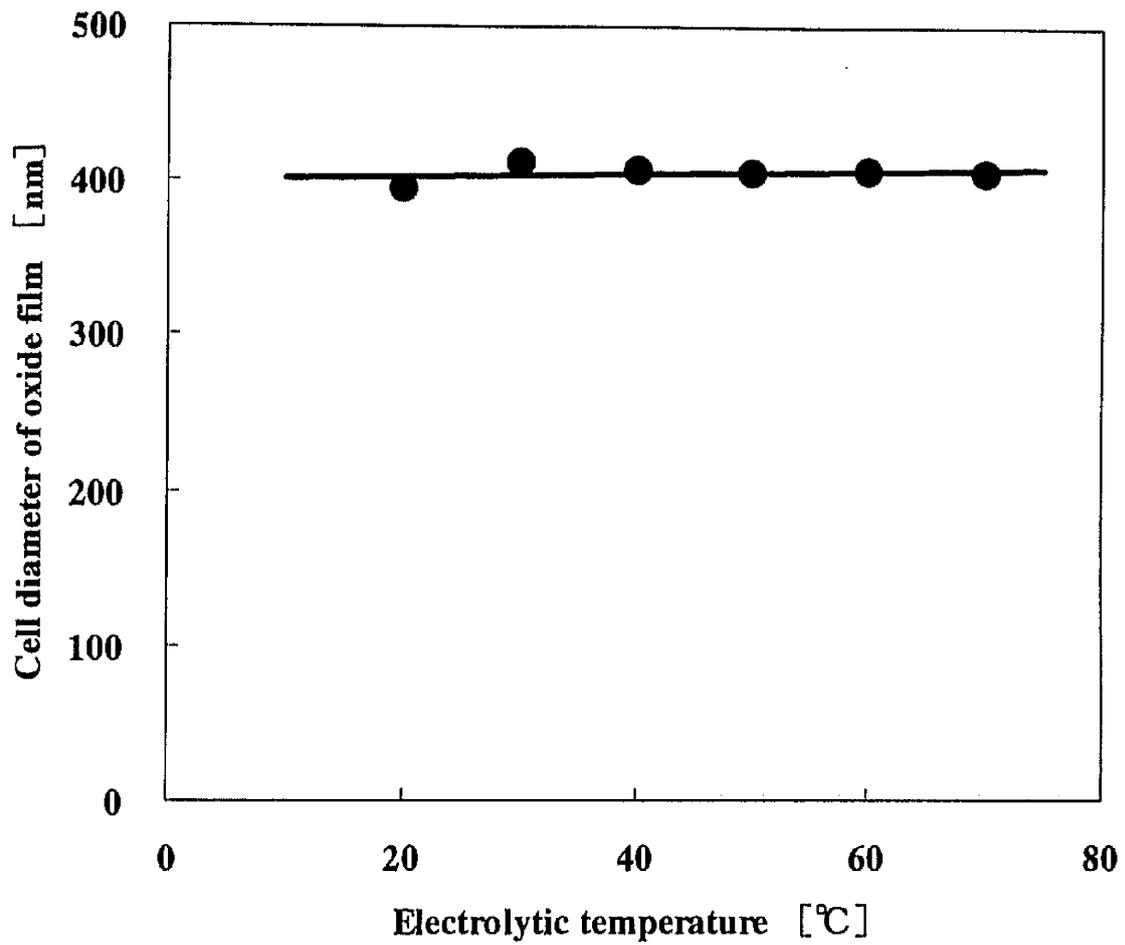


Fig.2-14 Dependence of cell diameter of anodic oxide film on electrolytic temperature at 200 V, 15 MPa and 150 min.

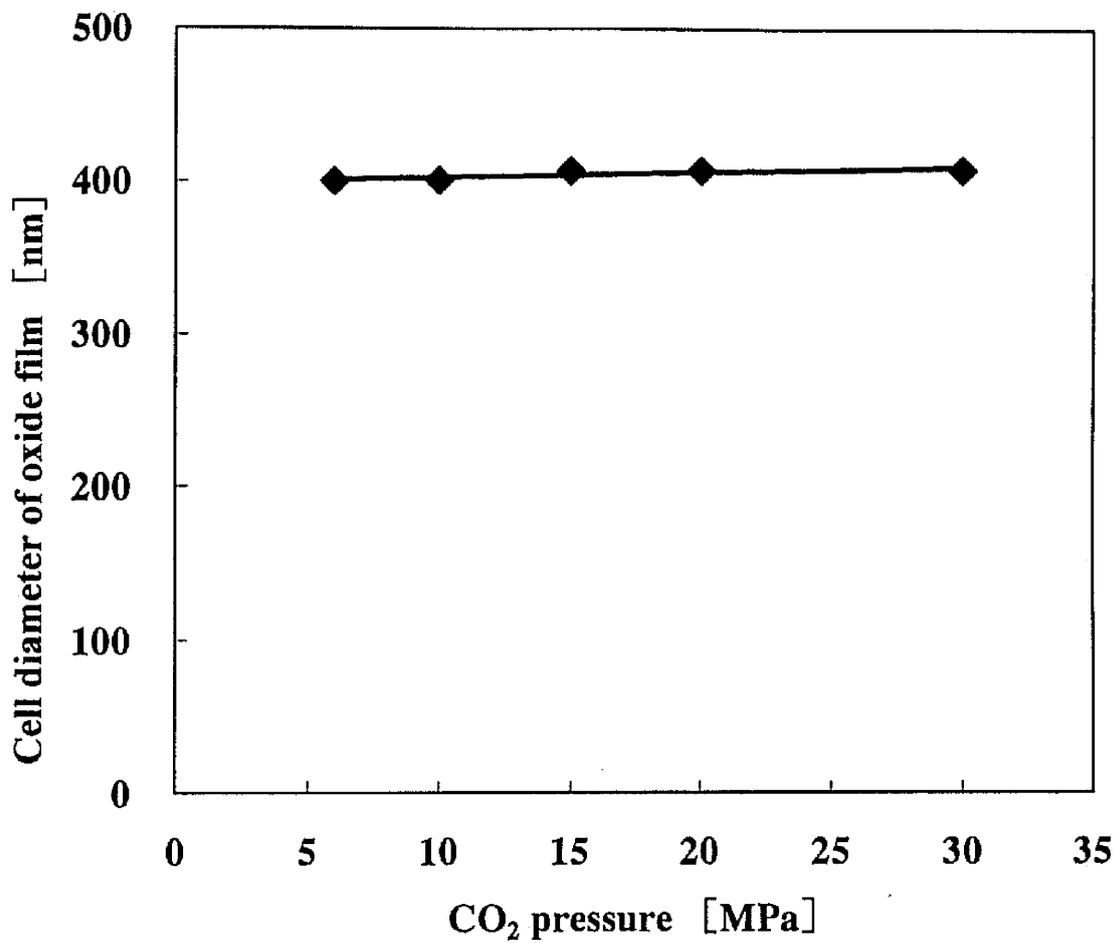


Fig.2- 15 Dependence of cell diameter of anodic oxide film on CO₂ pressure at 200 V, 60 °C and 150 min.

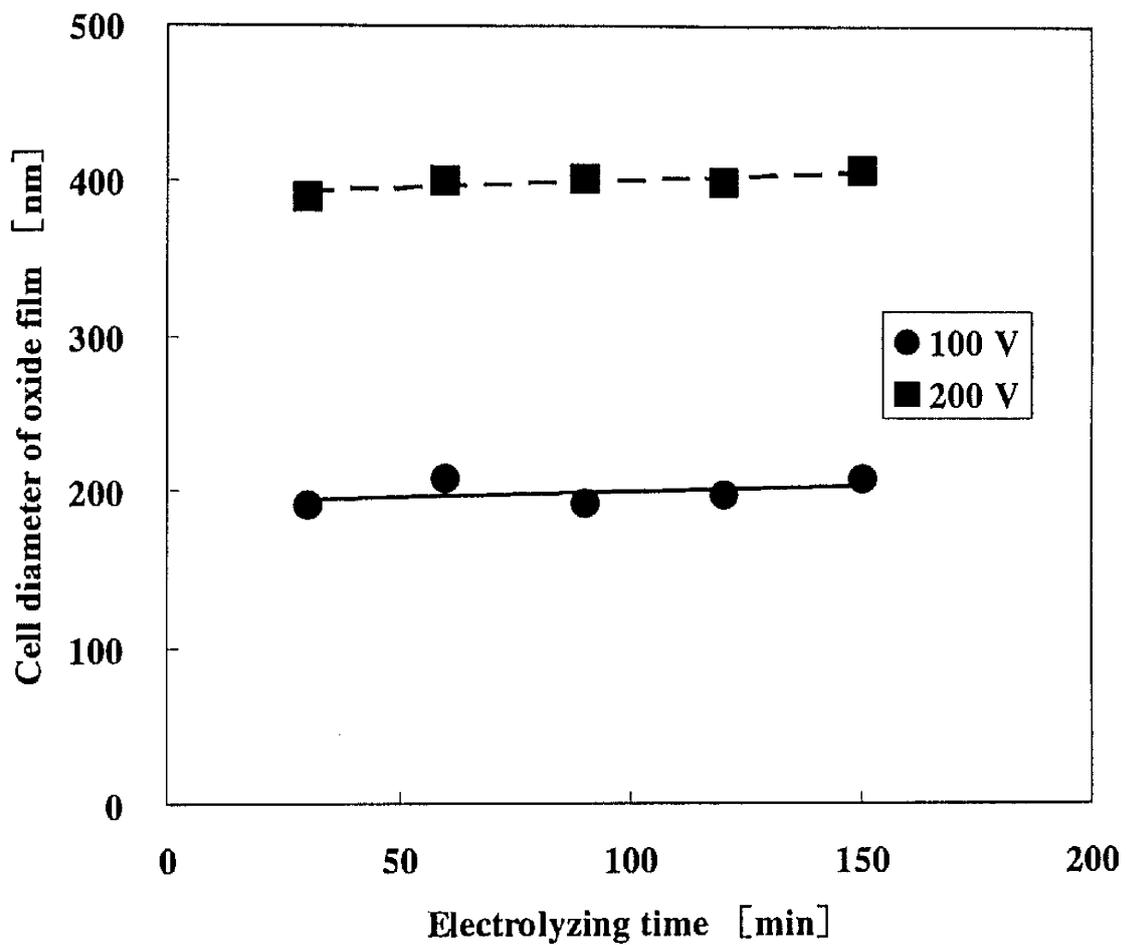


Fig.2- 16 Dependence of cell diameter of anodic oxide film on electrolyzing time at 60 °C and 15 MPa under different anodizing voltages.

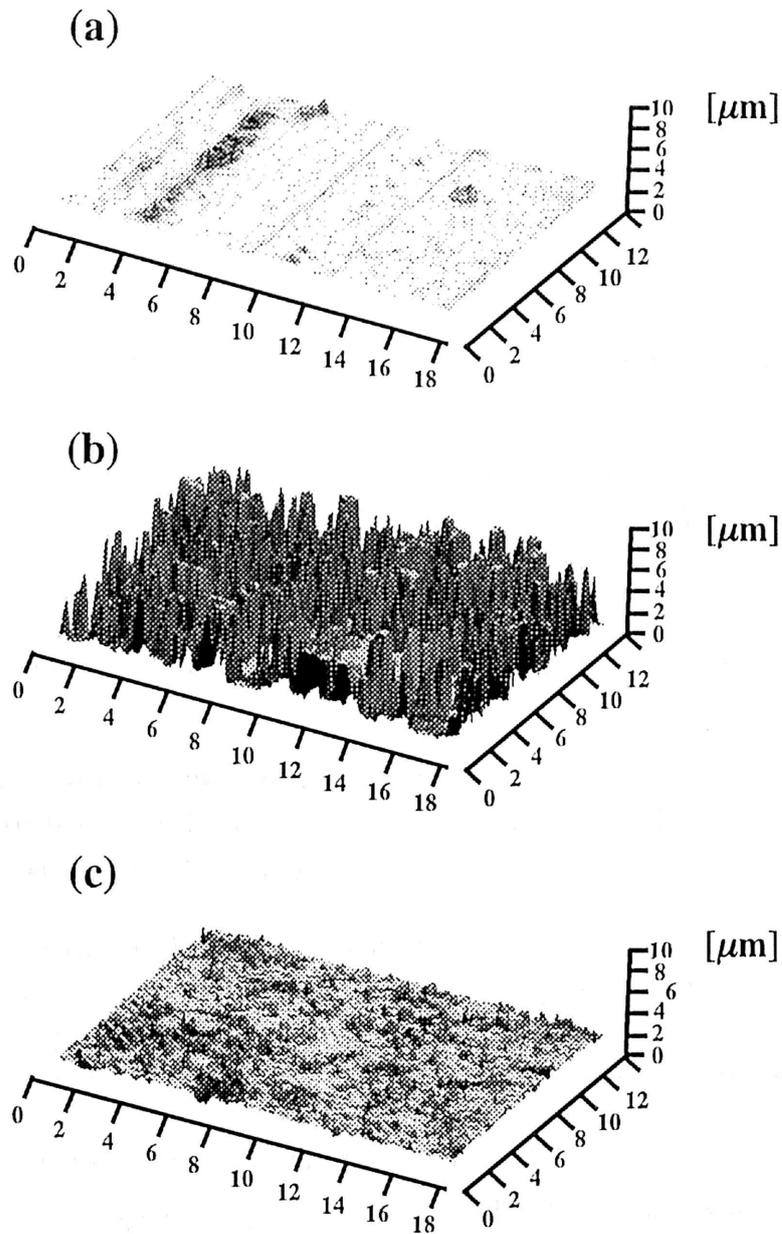


Fig.2- 17 3D image of surface of aluminum with super- depth shape measurement microscope: (a) JIS A1100 before anodization, (b) Anodic oxide film of aluminum formed in 20 vol% sulfuric acid bath at 10 V, 20 °C, 0.1 MPa and 30 min, (c) Anodic oxide film of aluminum formed in high-pressure carbonic acid bath at 200 V, 60 °C, 15 MPa and 150 min.

Table 2-3 Roughness of surface of each aluminum anode.

Sample	Ra [μm]	Ry [μm]	Rz [μm]
(a) JIS A1100 aluminum before anodization	0.093	1.370	0.890
(b) Anodic oxide film of aluminum formed in 20 vol% sulfuric acid bath (10 V, 20 °C, 0.1 MPa, 30 min.)	1.525	13.260	9.998
(c) Anodic oxide film of aluminum formed in high-pressure carbonic acid bath (200 V, 60 °C, 15 MPa, 150 min.)	0.184	3.810	2.526

Ra : Roughness of arithmetic mean, Ry : Maximum height

Rz : Roughness of average of ten points, As for details, please refer to an appendix 2.

Table 2-4 Surface resistivity of each aluminum anode.

Aluminum anode	Surface resistivity [Ω /sq.]
(a) JIS A1100 aluminum before anodization	$< 1.0 \times 10^4$
(b) Anodic oxide film of aluminum formed in 20 vol% sulfuric acid bath (10 V, 20 °C, 0.1 MPa, 30 min.)	9.95×10^8
(c) Anodic oxide film of aluminum formed in high-pressure carbonic acid bath (200 V, 60 °C, 15 MPa, 150 min.)	4.01×10^{11}

Table 2-5 Analytical results of waste electrolyte solution after anodization.

	Measured concentration	Effluent standard value
pH	6.0	5.8-8.6
Total chromium	0.8 mg/dm ³	2.0 mg/dm ³
Chromium (VI)	0.2 mg/dm ³	0.5 mg/dm ³
Copper	< 0.2 mg/dm ³	3.0 mg/dm ³
Aluminum	< 5.0 mg/dm ³	-

参考文献

- 1) 馬場宣良：電解法による酸化皮膜，槇書店（1996）
- 2) 高橋英明：第5版 電気化学便覧（電気化学会編），丸善，pp.449-455
(2001)
- 3) 佐藤敏彦，神長京子：新アルマイト理論，カロス出版（1997）
- 4) F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson: *J. Electrochem. Soc.*, 100,
411 (1953)
- 5) 海老原健，高橋英明，永山政一：金属表面技術，34，548（1983）
- 6) 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）
- 7) 小野幸子，増子昇：表面技術，43，170（1992）
- 8) S. V. Kamat, E. J. Beckman, A. J. Russell: *Critical Reviews in
Biotechnology*, 15, 1, pp.41-71 (1995)
- 9) A. Seidell, W. F. Linke: "Solubilities of Inorganic and Metal
Organic Compounds, 4th ed., vol. II", D. van Nostrand (1958)

第3章 高圧炭酸水＋酸混合水溶液中での アノード酸化

3-1 緒言

前章では、高圧二酸化炭素を強制的に水中に溶解して調製した高圧炭酸水を電解液に用いてアルミニウムのアノード酸化を行うと、アルミニウム表面に形成されたアノード酸化皮膜の細孔構造は既存の硫酸等の電解液中で形成されたものと同じであること、そしてアノード酸化皮膜作成における最適処理条件は、200V、60℃、15MPa、150分であることを述べた。さらに高圧炭酸水溶液中で形成されたアノード酸化皮膜は既存の電解液中で生成した酸化皮膜よりも表面が平滑で優れた絶縁性を持つことを述べた。しかし高圧炭酸水中で作成された酸化皮膜の厚さは最大で約1 μ m程度と、多孔質のアノード酸化皮膜としては非常に薄い。今回のアノード酸化皮膜作成法を実用化するためには、5 μ m以上の膜厚を作成する技術が必要である。

本章では、高圧炭酸水に少量の無機酸や有機酸を添加した水溶液をアルミニウムのアノード酸化の電解液に用いて、アノード酸化皮膜の膜厚増加効果を検討した。またその混合電解液を用いて形成したアノード酸化皮膜の細孔構造の観察と解析を行い、最適処理条件を検討した。さらに高圧炭酸水＋酸の混合溶液中で形成されたアノード酸化皮膜の特長を明らかにした。

3-2 高圧炭酸水＋希硫酸混合水溶液中でのアノード酸化

アルミニウムのアノード酸化において工業的に最も使用されている電解質は10～20vol%硫酸である¹⁾⁻³⁾。この電解液で得られるアノード酸化皮膜は微細な細孔を持った無色透明の皮膜である⁴⁾。

本研究では高圧炭酸水を用いる電解質水溶液中でのアノード酸化皮膜の膜厚

の増加を図るため、高圧炭酸水溶液に少量の硫酸を添加した高圧炭酸水+希硫酸混合水溶液中でアノード酸化を行い、酸化皮膜を生成した。そして酸化皮膜の膜厚の増加が得られるか検討した。

3-2-1 実験装置および方法

Fig. 3-1 に、今回用いたアルミニウムのアノード酸化処理用実験装置の概略を示す。大部分の仕様は第 2 章で説明したもの (Fig. 2-1) と同じなので、ここでは省略する。Fig. 2-1 との違いは、2 章の実験では高圧電解槽の内壁で腐食が起きていたために、今回の実験では電解槽の内壁面に PTFE の薄いシートを挿入し内壁と絶縁した。この結果、高圧電解槽の内容積が減少したので、電解槽に仕込む電解質水溶液を 40cm^3 から 35cm^3 に減らし、二酸化炭素を流通する実験中に電解液が電解槽から流出しない量に調整した。

陽極として縦 20mm ×横 10mm ×厚み 3mm の純アルミニウム板 (JIS A1100) を用いた。陰極には 20mm × 10mm の白金板を用いた。陽極と陰極は白金線にて整流器 (11) に接続されている。

本研究で行った実験および実験条件を以下に示す。ただし、実験 1 のみは硫酸単独の電解液を使用した。それ以外は高圧炭酸水+希硫酸混合水溶液を電解質として使用した。

1. 硫酸濃度とアノード酸化皮膜の厚さの関係 (硫酸のみ)

電解電圧	:	10 V
電解温度	:	20 °C
電解時間	:	30 分
硫酸濃度	:	0.01 ~ 10 vol%

2. 電解電圧とアノード酸化皮膜の厚さの関係

電解電圧 : 20 および 40 V
電解温度 : 40 °C
CO₂ 圧力 : 0.1 および 15 MPa
電解時間 : 150 分
硫酸濃度 : 0.1 vol%

3. 電解温度とアノード酸化皮膜の厚さの関係

電解電圧 : 20 V
電解温度 : 20 および 40 °C
CO₂ 圧力 : 0.1 および 15 MPa
電解時間 : 150 分
硫酸濃度 : 0.1 vol%

4. 電解電圧とアノード酸化皮膜の厚さの関係

電解電圧 : 20 ~ 100 V
電解温度 : 40 °C
CO₂ 圧力 : 0.1 および 15 MPa
電解時間 : 150 分
硫酸濃度 : 0.01 vol%

5. 電解温度とアノード酸化皮膜の厚さの関係

電解電圧 : 40 V
電解温度 : 40 および 60 °C
CO₂ 圧力 : 0.1 および 15 MPa

電解時間 : 150 分

硫酸濃度 : 0.01 vol%

実験手順を以下に述べる。まず陽極のアルミニウム板の前処理として、70～80℃の 20g/dm³水酸化ナトリウム水溶液に 10 秒間浸漬し、アルミニウム表面の油脂等の汚れや自然酸化膜を取り除いた。水洗後、それを室温の 30vol%硝酸水溶液に 30 秒間浸漬し、水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した時に発生した残渣を取り除いた。十分な水洗後、予め 35cm³の低濃度硫酸水溶液と攪拌子（8）を入れた高圧電解槽（4）の陽極部に、陽極板上部に開けた直径 3mm の穴を利用してチタン製のネジにて取り付けた。同様に陰極部には白金板を取り付け、再度純水で洗浄してから密閉した。

次に炭酸ガスポンベ（1）から高圧送液ポンプ（2）を用いて設定圧力まで二酸化炭素を高圧電解槽内へ圧入し、マグネチックスターラー（8、9）で攪拌して高圧炭酸水＋低濃度硫酸の混合電解液を調製した。この時、高圧電解槽内の圧力は自動背圧弁（10）にて制御した。ここで急激に二酸化炭素を圧入すると電解液が電解槽外に流出する恐れがあるので注意する必要がある。電解槽内の圧力が設定値まで上がり、背圧弁が作動し始めた時から約 30 分間二酸化炭素を流したままにし、二酸化炭素が水中に飽和するのを待った。圧力が安定し、電解槽温度が設定値付近で安定しているのを確認してから電解を行い、アノード酸化皮膜を作成した。ただし圧力条件が 0.1MPa の場合は加圧工程を省き、高圧電解槽を恒温水槽内に設置した後、すぐに攪拌を開始し、電解槽温度が設定値付近に達したら、電解を行い、アノード酸化皮膜を作成した。

実験終了後、高圧送液ポンプによる二酸化炭素の圧入を止め、背圧弁で徐々に高圧電解槽内の圧力を大気圧まで下げた。その後、恒温水槽から高圧電解槽を取り出し、速やかにアルミニウム陽極板を高圧電解槽から取り外して純水で

洗浄後、乾燥した。

乾燥終了後、作成したアノード酸化皮膜の表面および断面を SEM にて観察するために、アルミニウム陽極板の下部（下から約 5mm の部分）をペンチ等を用いて約 90 度に折り曲げた。その後、金蒸着を行い、SEM 観察を行った。そして SEM 写真よりアノード酸化皮膜の膜厚を測定した。

3-2-2 結果と考察

Fig. 3-2 に、硫酸濃度とアノード酸化皮膜の厚さの関係を示す。硫酸濃度の低下と共に、生成したアノード酸化皮膜の厚さも減少した。特に硫酸濃度が 10vol% から 1vol%にかけての範囲で、アノード酸化皮膜の膜厚は急激に減少した。

Fig. 3-3 に、硫酸濃度と硫酸の解離により生成する水素イオンおよび硫酸水素イオン濃度の関係を示す⁵⁾。膜厚の減少カーブと水素イオン濃度、硫酸水素イオン濃度の減少カーブは相似していることから、水中の水素イオン濃度、硫酸水素イオン濃度あるいは両方のイオン濃度の減少が、アノード酸化皮膜の厚さの低下の原因になっていることは明確である。

2章で述べた、高圧炭酸水のみでの電解液中で、200V 60℃、150分の条件において生成するアノード酸化皮膜の生成速度は約 8nm/分であった。一方、1vol%硫酸電解液中で生成したアノード酸化皮膜の生成速度は約 20nm/分と大幅に増大した。しかし 0.1vol%硫酸電解液中では約 6.7nm/分と、高圧炭酸水中での成長速度よりも少し遅かった。

アノード酸化皮膜の生成速度の増大と共に、廃水による環境負荷の抑制、廃水処理コストの低減も考慮に入れて、高圧炭酸水と 0.1vol%以下の低濃度硫酸の混合水溶液を電解液に用いてアルミニウムのアノード酸化を検討した。以下にアルミニウム表面に生成したアノード酸化皮膜の膜厚の結果を示す。

Fig. 3-4-(a)に 0.1vol%硫酸のみでの電解液中で生成したアルミニウムのアノー

ド酸化皮膜の表面、(b)にその時の酸化皮膜の断面の SEM 写真を示す。電解条件は 20V、20℃、150 分、0.1MPa である。また(c)に高圧炭酸水+0.1vol%硫酸混合水溶液中で生成したアルミニウムのアノード酸化皮膜表面、(d)にその断面の SEM 写真を示す。この時の電解条件は 20V、20℃、150 分、15MPa である。写真(a)と(c)のアノード酸化皮膜の表面形状を見ると、両方にほとんど差がなかった。一方、写真(b)と(d)の酸化皮膜の断面を比較すると、僅かではあるが 0.1vol%硫酸のみの電解液中で生成した皮膜の方が厚かった。この原因として考えられることは、写真(d)では電解槽内に存在する二酸化炭素の気泡がアノード表面に付着して電解分解を阻害している可能性があるということである。高圧二酸化炭素を溶解している電解液の方が膜厚が薄いという結果の再現性および原因を確かめるために、以下の実験を行った。

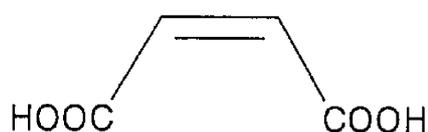
Fig. 3-5 に、電解電圧を変化させた時の 0.1vol%硫酸浴と 0.1vol%硫酸+15MPa 高圧炭酸浴中で生成したアノード酸化皮膜の厚さの差を示す。この時の電解条件は 40℃、150 分である。20V、40V の時ともに高圧炭酸水を含む混合電解水溶液の方が酸化皮膜の膜厚は薄かった。Fig. 3-6 に、電解温度を変化させた時の 2 種類の電解浴中でのアノード酸化皮膜の厚さの差を示す。この時の電解条件は 20V、150 分である。この場合も高圧炭酸水を含む混合電解水溶液の方が酸化皮膜の膜厚は薄かった。

以上の結果から、高圧炭酸水+硫酸混合電解液では、アノード酸化皮膜の成長に主に影響を与えるのは硫酸濃度であると考えられる。従って、高圧炭酸水+硫酸混合電解液を用いた場合、高圧炭酸水、特に気泡状の二酸化炭素はその絶縁性により電極反応を阻害し、アノード酸化皮膜成長のマイナス要因として働いている可能性があることが示唆された。

3-3 高圧炭酸水+マレイン酸混合水溶液中でのアノード酸化

前述した高圧炭酸水+硫酸混合水溶液では、アノード酸化皮膜の生成に及ぼす高圧炭酸水のプラスの効果が得られなかった。逆にアノード酸化皮膜の成長を阻害する方向に働いている可能性が示唆された。次に炭酸よりも強酸で硫酸よりも弱酸であり、ジプロトン酸の有機酸であるマレイン酸の添加を検討した。Table 2-1にも記載したように、マレイン酸は多孔質型アノード酸化皮膜を生成する酸の1つである。

ここでマレイン酸について簡単に説明する。マレイン酸は鎖状不飽和ジカルボン酸の一つであり、 $C_2H_2(COOH)_2$ (シス型) の二価カルボン酸である。構造式を以下に示す。



マレイン酸

本研究では、高圧炭酸水を主成分とする電解質水溶液中でのアノード酸化において、酸化皮膜の厚さの増加を実現するために、高圧炭酸水溶液にマレイン酸を混入した高圧炭酸水+マレイン酸混合水溶液を調製し、電解質溶液として用いた。今回調製した混合水溶液によるアノード酸化皮膜の膜厚の増加効果の結果を説明する。

3-3-1 実験装置および方法

今回用いたアノード酸化処理用実験装置は Fig. 3-1 で示したものと同一である。また実験手順も同じなのでここでは省略する。

本研究で行った実験および実験条件を以下に示す。

1. 電解電圧とアノード酸化皮膜の厚さの関係

電解電圧 : 20 ~ 120 V
電解温度 : 40 ℃
CO₂ 圧力 : 0.1 または 15 MPa
電解時間 : 150 分
マレイン酸濃度 : 50 g/dm³

2. 電解温度とアノード酸化皮膜の厚さの関係

電解電圧 : 60 V
電解温度 : 10 ~ 60 ℃
CO₂ 圧力 : 0.1 または 15 MPa
電解時間 : 150 分
マレイン酸濃度 : 50 g/dm³

3. 電解時間とアノード酸化皮膜の厚さの関係

電解電圧 : 60 V
電解温度 : 40 ℃
CO₂ 圧力 : 0.1 または 15 MPa
電解時間 : 30 ~ 300 分
マレイン酸濃度 : 50 g/dm³

4. CO₂ の圧力とアノード酸化皮膜の厚さの関係

電解電圧 : 60 V
電解温度 : 40 ℃
CO₂ 圧力 : 0.1 ~ 15 MPa

電解時間 : 150 分
マレイン酸濃度 : 50 g/dm³

5. マレイン酸濃度とアノード酸化皮膜の厚さの関係

電解電圧 : 60 V
電解温度 : 40 °C
CO₂ 圧力 : 0.1 または 15 MPa
電解時間 : 150 分
マレイン酸濃度 : 30 ~ 200 g/dm³

3-3-2 結果と考察

3-3-2-1 アノード酸化皮膜の厚さ

Fig. 3-7-(a)に 50g/dm³ マレイン酸のみの電解液中で生成したアルミニウムのアノード酸化皮膜の表面、(b)にその断面の SEM 写真を示す。この時の電解条件は 60V、40°C、150 分、0.1MPa である。さらに(c)に 15MPa 高圧炭酸水 + 50g/dm³ マレイン酸混合溶液中で生成したアルミニウムのアノード酸化皮膜の表面、(d)にその断面の SEM 写真を示す。この時の電解条件は 60V、40°C、150 分、15MPa である。表面写真(a)、(c)の両方ともに、酸化皮膜表面に無数の細孔が確認できた。このことからマレイン酸を電解液として用いると多孔質型のアノード酸化皮膜が生成することが確認できた。さらに断面写真(b)、(d)よりアノード酸化皮膜の厚さを比較すると、明らかに高圧炭酸水とマレイン酸の混合水溶液の方が数倍厚く、さらに本研究の目標値である 5 μm に近い膜厚のものが生成していることがわかった。そこで高圧炭酸 + マレイン酸混合水溶液を電解液に用いたアノード酸化皮膜の最適処理条件を検討した。

Fig. 3-8 に、マレイン酸のみ (0.1MPa)、高圧炭酸水のみ (15MPa)、高圧炭酸

+マレイン酸混合水溶液（15MPa）における電解電圧とアノード酸化皮膜の厚さの関係を示す。電解条件は40℃、150分、マレイン酸濃度50g/dm³である。マレイン酸のみおよび高圧炭酸水のみを溶解した電解質水溶液では、電圧の増加と共に緩やかに酸化皮膜の膜厚が増大した。一方、高圧炭酸+マレイン酸混合電解質水溶液では、電解電圧が50V以上で急激な皮膜の成長が見られ、80Vの時に最大値の約7μmのアノード酸化皮膜が得られた。しかし80V以上の電圧で電解すると、アルミニウム陽極に発生したジュール熱によって、アノード酸化皮膜の表面と電解液の温度が上昇した。その結果、アノード酸化皮膜の表面は焼け爛れたようになり、酸化皮膜の膜厚は急激に減少した。以上の結果から、アノード酸化皮膜作成の最適な電解電圧は80Vだった。

Fig.3-9 に、電解温度とアノード酸化皮膜の厚さの関係を示す。電解条件は60V、150分、マレイン酸濃度50g/dm³である。マレイン酸単一および炭酸水単一の電解液では60℃でも1.5μm程度の膜厚しか得られなかったが、高圧炭酸水とマレイン酸の混合電解液では温度の増加と共に急激に膜厚が増加した。特に40~50℃ではマレイン酸や高圧炭酸水単一電解液中で生成したアノード酸化皮膜の約4倍の皮膜が得られた。しかし60℃の混合電解液中で生成した酸化皮膜の表面は電解液により溶解し、皮膜表面の細孔がつぶれ始めていた。従って最適な電解温度は50℃である。

Fig.3-10 に、電解時間とアノード酸化皮膜の厚さの関係を示す。電解条件は60V、40℃、マレイン酸濃度50g/dm³である。高圧炭酸+マレイン酸混合水溶液中で生成した酸化皮膜は150分までは時間に対してほぼ直線的に増加したが、それ以降では頭打ちになった。150分での酸化皮膜の厚さは約3.5μmだった。一方、マレイン酸や高圧炭酸水単一溶液中で生成した皮膜の厚さは150分でも約0.7~1.2μmにすぎなかった。すなわち電解時間150分において、高圧炭酸+マレイン酸混合水溶液中では、マレイン酸や高圧炭酸水単一溶液中で生成し

た酸化皮膜の3~5倍の厚さのものが得られた。以上のことから最適な電解時間は150分だった。

Fig. 3-11 に、高圧炭酸+マレイン酸混合水溶液においてCO₂の圧力とアノード酸化皮膜の厚さの関係を示す。電解条件は60V、40℃、150分、マレイン酸濃度50g/dm³である。CO₂の圧力増加に対してアノード酸化皮膜の膜厚はほぼ直線的に増加した。

Fig. 3-12 に、マレイン酸濃度とアノード酸化皮膜の厚さの関係を示す。電解条件は60V、40℃、150分である。マレイン酸単一溶液および高圧炭酸+マレイン酸混合水溶液共にマレイン酸濃度が50g/dm³付近まではマレイン酸濃度が増加するとアノード酸化皮膜の膜厚も急激に増加した。しかしながらそれ以上のマレイン酸濃度では、マレイン酸単一溶液、高圧炭酸+マレイン酸混合水溶液共に頭打ちになった。以上のことから最適なマレイン酸の濃度条件は50g/dm³であった。

以上の結果をまとめると、高圧炭酸+マレイン酸混合水溶液をアノード酸化の電解液に使用すると、各成分単一の電解液中で得られる膜厚、あるいはそれらの膜厚の和よりもはるかに厚い酸化皮膜を得ることができた。例えば電解条件が80V、40℃、15MPa、150分、マレイン酸濃度50g/dm³では、約7μmのアノード酸化皮膜が得られた。この時高圧炭酸水単独では約0.6μm、マレイン酸単独では約1.2μmの酸化皮膜が得られるにすぎない。今回の混合電解質系における相乗効果については4章で考察する。

3-3-2-2 アノード酸化皮膜の細孔構造

高圧炭酸+マレイン酸混合水溶液中で生成したアノード酸化皮膜の細孔構造について述べる。Fig. 3-13-(a)にマレイン酸単一溶液中で生成した酸化皮膜の断面の3万倍のSEM写真を示す。この時の電解条件は80V、40℃、150分、マレ

イン酸濃度 $100\text{g}/\text{dm}^3$ である。また (b) に高圧炭酸 + マレイン酸混合水溶液中で生成したアノード酸化皮膜の断面の 3 万倍の SEM 写真を示す。この時の電解条件は 80V 、 40°C 、150 分、マレイン酸濃度 $100\text{g}/\text{dm}^3$ である。(a) のマレイン酸単一溶液中で生成した酸化皮膜の細孔はアルミニウム母材に対してほぼ垂直に形成しているのに対し、(b) の高圧炭酸 + マレイン酸混合水溶液中で生成した酸化皮膜の細孔は様々な方向に成長し、非常に複雑な細孔構造をしていることがわかった。この理由として、高圧炭酸水を用いた実験では安定した炭酸水濃度下で実験を行うために、強く攪拌している。そのために二酸化炭素の小気泡がアルミニウム陽極表面に付着することで一旦電解が中断し、そして二酸化炭素の気泡が陽極表面から離れることで再度電解が始まるというように、陽極表面では電気分解の瞬間的な中断が頻繁に行われつつ、アノード酸化を行っていることが原因であると考えられる。

3-3-2-3 アノード酸化皮膜の特長

Fig. 3-14 に、超深度形状測定顕微鏡にて観察した電解前のアルミニウムおよび電解後のアノード酸化皮膜の表面の 3 次元画像を示す。(a) は既存の硫酸浴中で 10V 、 20°C 、 0.1MPa 、30 分の電解条件で得られたアノード酸化皮膜の表面、(b) は高圧炭酸水溶液中で 200V 、 60°C 、 15MPa 、150 分の電解条件で得られたアノード酸化皮膜の表面、(c) は高圧炭酸 + マレイン酸混合電解液中で電解条件 60V 、 40°C 、 15MPa 、300 分で得られたアノード酸化皮膜の表面である。(a) の既存の硫酸浴中で得られたアノード酸化皮膜の表面に対して、(b)、(c) のアノード酸化皮膜の表面は、非常に平滑である。各陽極板の表面粗さの測定結果を Table 3-1 に示す。 R_a は算術平均粗さ、 R_y は最大高さ、 R_z は十点平均粗さである (各々の定義は付録中の皮膜の特性を参照)。高圧炭酸 + マレイン酸混合電解液中で得られた酸化皮膜の表面粗さは、硫酸浴の 10 倍の電解時間にもかかわらず

ず、全ての測定項目について硫酸浴中で得られた酸化皮膜より非常に低い値となった。このことからアノード酸化処理の電解液として高圧炭酸+マレイン酸混合水溶液を用いると、既存の硫酸を用いる方法と比べてアルミニウム母材および生成したアノード酸化皮膜の溶解が起こりにくいのでアルミニウム製品の精密加工精度の維持が可能になることが期待される。

次に各アルミニウム陽極の表面抵抗率を Table 3-2 に示す。(a)は既存の硫酸浴中で電解条件が 10V、20℃、0.1MPa、30 分で得られたアノード酸化皮膜の表面、(b)は高圧炭酸水溶液中で電解条件が 200V、60℃、15MPa、150 分で得られたアノード酸化皮膜の表面、(c)は高圧炭酸+マレイン酸混合電解浴中で電解条件 60V、40℃、15MPa、300 分で得られたアノード酸化皮膜の表面である。高圧炭酸+マレイン酸混合電解液中で得られた酸化皮膜の表面抵抗率は、硫酸浴中で得られた酸化皮膜の 4 倍以上の高い表面抵抗率を示した。この理由として、酸化皮膜の底部に生成するバリアー層の厚さが大きく影響していると考えられる。前述したようにバリアー層とは、アルミニウム母材と多孔質層に挟まれた緻密な皮膜層であり、電解電圧に比例した厚さが形成される。従って硫酸の 6 倍の電圧で電解した高圧炭酸+マレイン酸混合水溶液中で得られたバリアー層は、硫酸浴中で生成されたバリアー層の数倍の厚みを持っているので高抵抗率となった。このことから、既存の硫酸浴中で得られるアノード酸化皮膜より絶縁性の高い酸化皮膜であることがわかった。(表面抵抗率の定義は付録 3 を参照)。

3-4 結言

高圧炭酸+酸混合水溶液を用いて、アノード酸化皮膜の膜厚の増加効果を検討したところ、以下の結果が得られた。

- (1) 高圧炭酸+硫酸混合電解液では、アノード酸化皮膜の膜厚に最も大きな影響を与えるのは硫酸濃度だった。またこの場合、高圧炭酸水はアノード

酸化皮膜成長の阻害要因となった。

- (2) 高圧炭酸+マレイン酸混合電解液を使用すると、各成分単独の電解液中で得られる膜厚、あるいは両者の膜厚の和よりもかなり厚い酸化皮膜を持つものが得られた。この時の最適電解条件は 80V、40℃、15MPa、150 分、マレイン酸濃度 50g/dm³であり、約 7μm の酸化皮膜が得られた。
- (3) 高圧炭酸+マレイン酸混合電解液を使用すると、複雑な細孔構造を持ち、硫酸浴中で得られたアノード酸化皮膜よりも平滑で、絶縁性に優れた酸化皮膜が得られた。

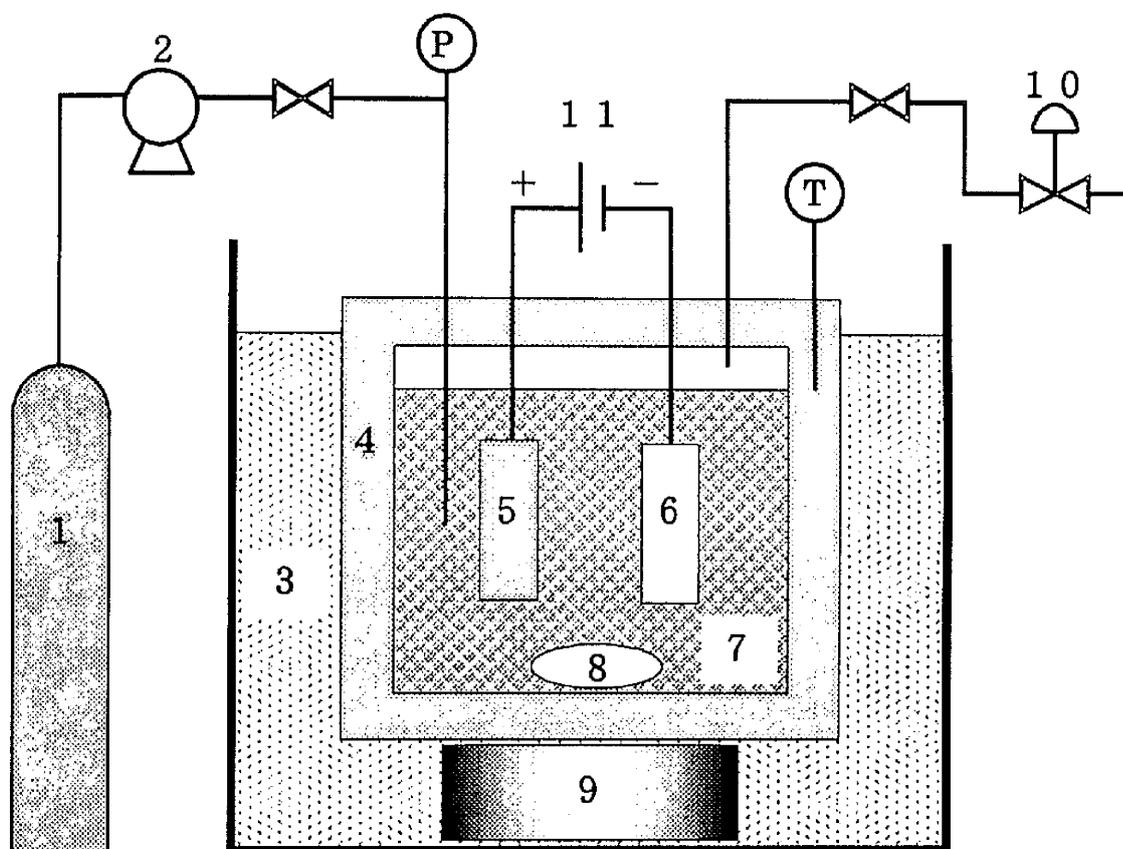


Fig.3-1 Experimental apparatus used for anodizing of aluminum in high-pressure carbonic acid + another acid mixture.

1: CO₂ cylinder, 2: High-pressure pump, 3: Temperature-controlled water bath, 4: High-pressure electrolytic bath, 5: Aluminum anode, 6: Platinum cathode, 7: Electrolyte solution, 8:Stirrer bar, 9: Magnetic stirrer, 10: Back-pressure regulator, 11: Rectifier, P: Pressure gauge, T: Thermometer.

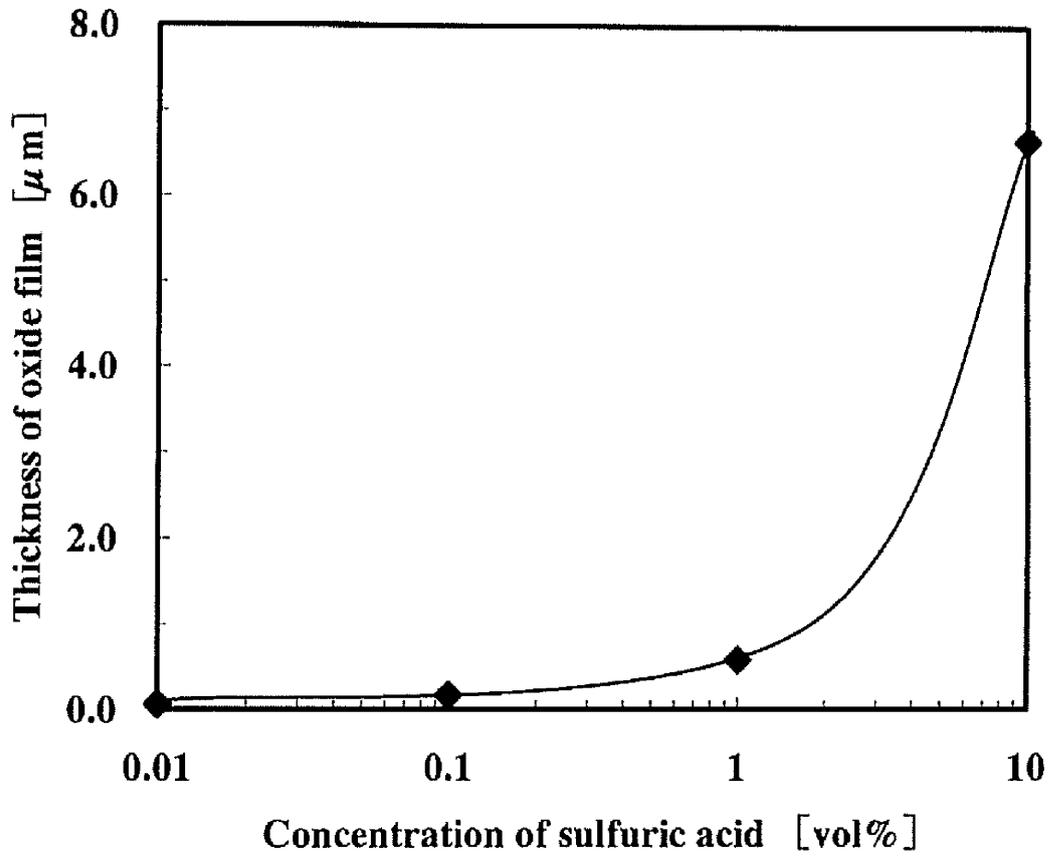


Fig.3- 2 Relationship between thickness of anodic oxide film and concentration of sulfuric acid at 10 V, 20 °C, 0.1 MPa and 30 min.

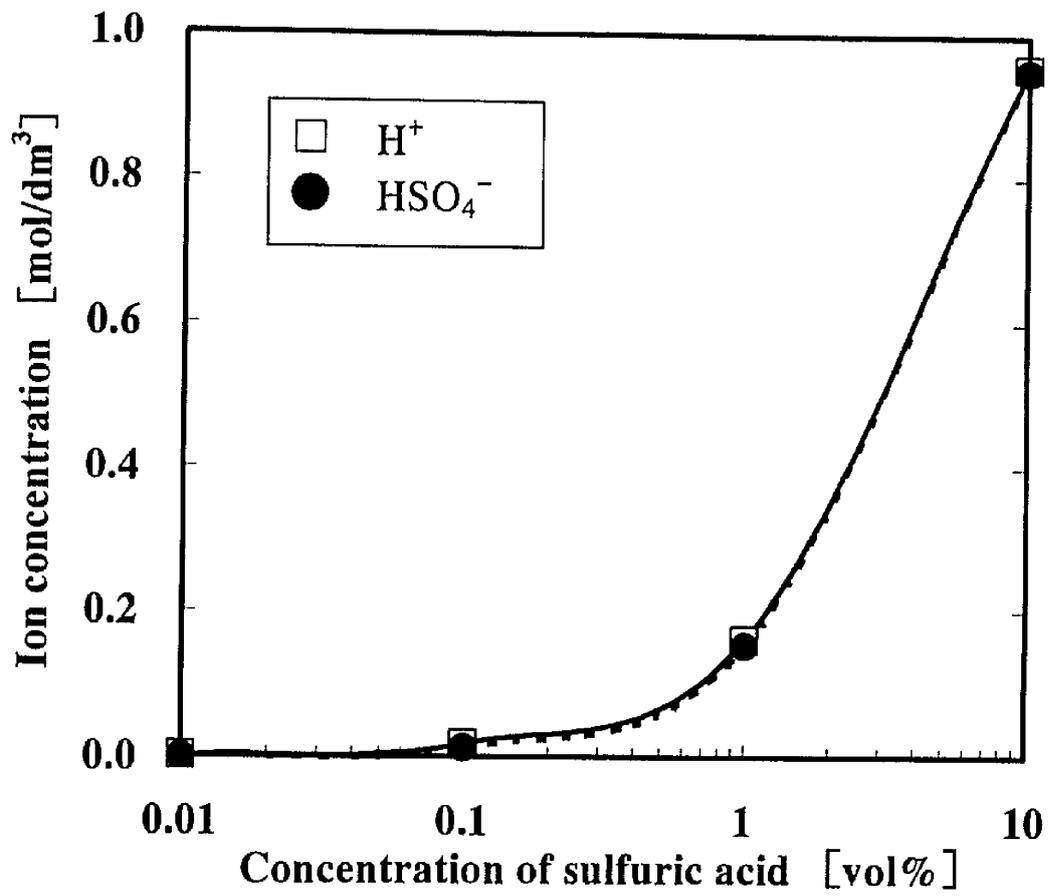


Fig.3-3 Relation between ion concentrations and concentration of sulfuric acid.

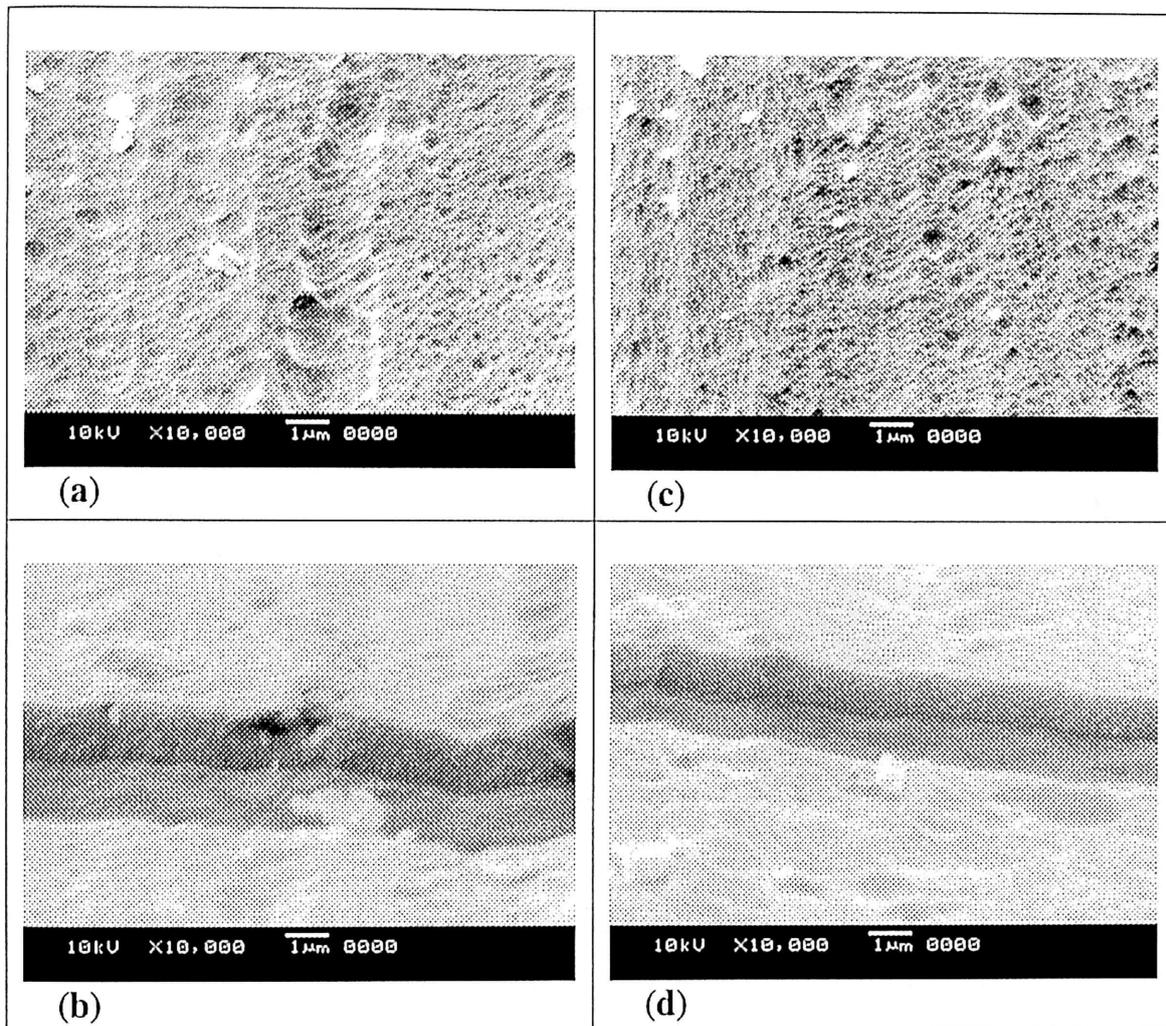


Fig.3-4 SEM pictures of anodic oxide film of aluminum formed at 20 V, 20 °C and 150 min in 0.1 vol% sulfuric acid bath: (a) Surface and (b) cross section of oxide film in 0.1 vol% sulfuric acid bath, (c) Surface and (d) cross section of oxide film in 0.1 vol% sulfuric acid + 15 MPa carbonic acid bath.

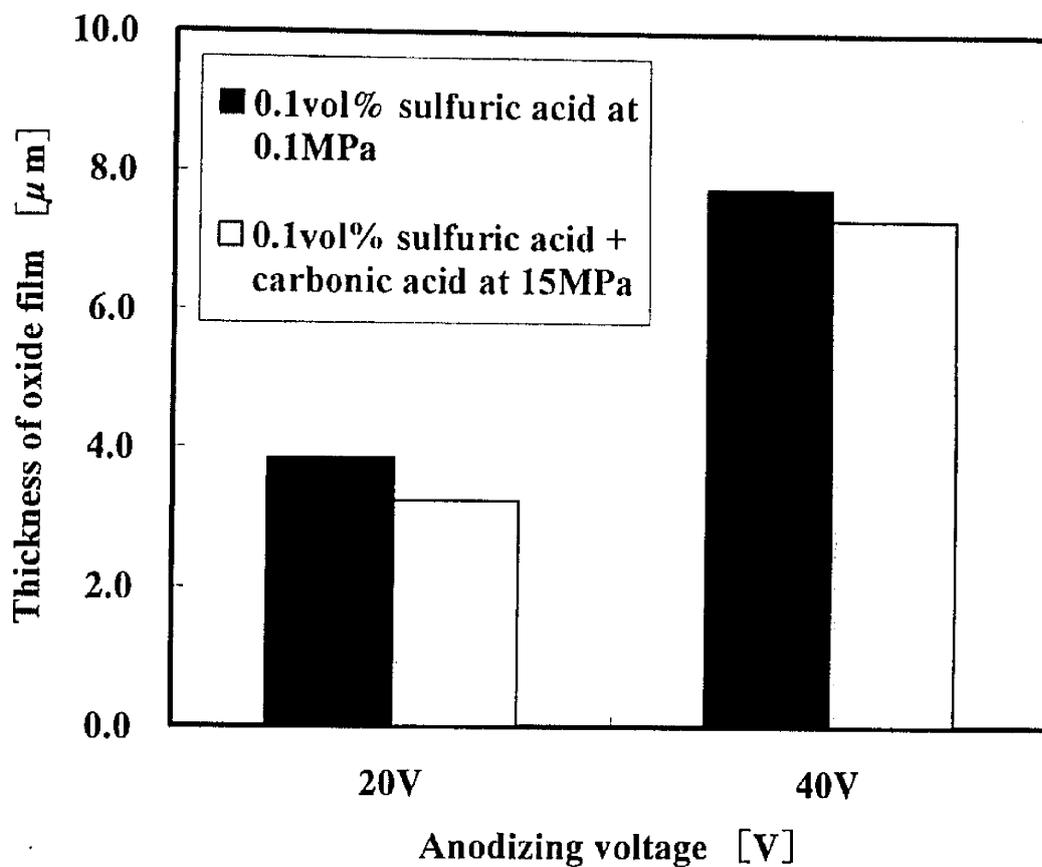


Fig.3-5 Comparison of thickness of anodic oxide film formed in 0.1 vol% sulfuric acid bath at 0.1 MPa with that formed in 0.1 vol% sulfuric acid + carbonic acid bath at 15 MPa, where anodizing voltages are 20, 40 V, electrolytic temperature is 40 °C and electrolyzing time is 150 min.

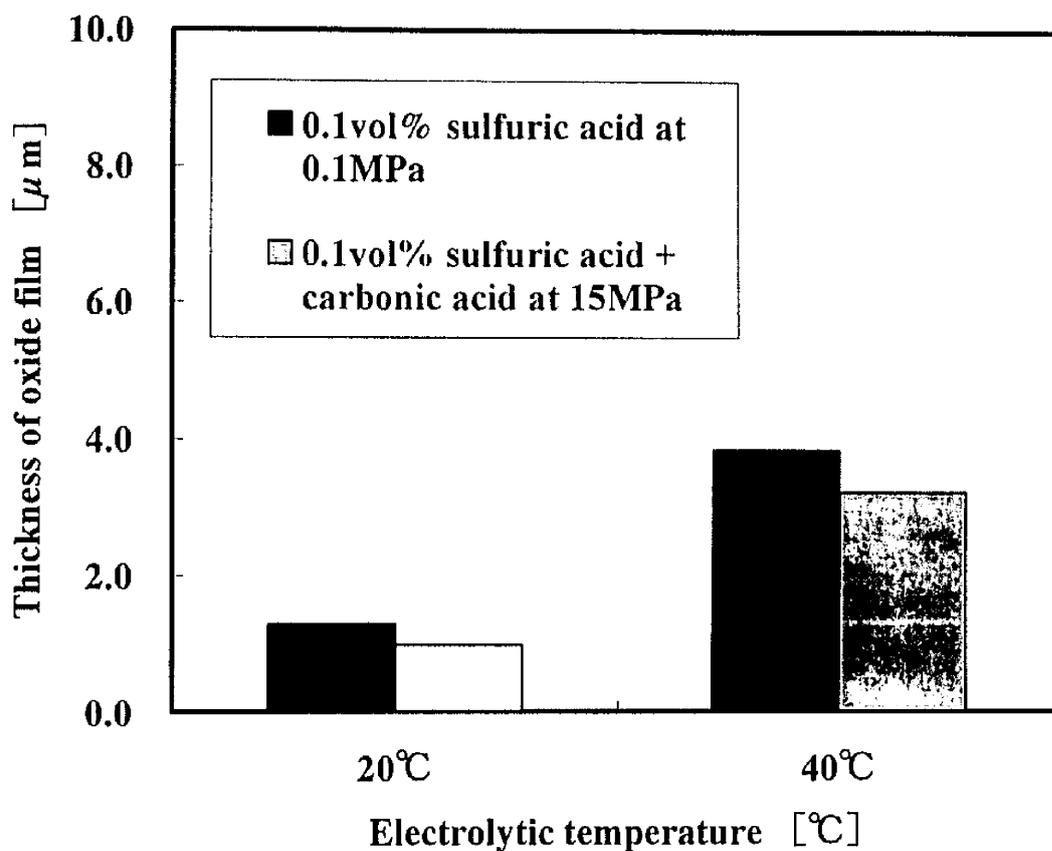


Fig.3-6 Comparison of thickness of anodic oxide film formed in 0.1 vol% sulfuric acid bath at 0.1 MPa with that formed in 0.1 vol% sulfuric acid + carbonic acid bath at 15 MPa, where anodizing voltage is 20 V, electrolytic temperatures are 20, 40 °C and electrolyzing time is 150 min.

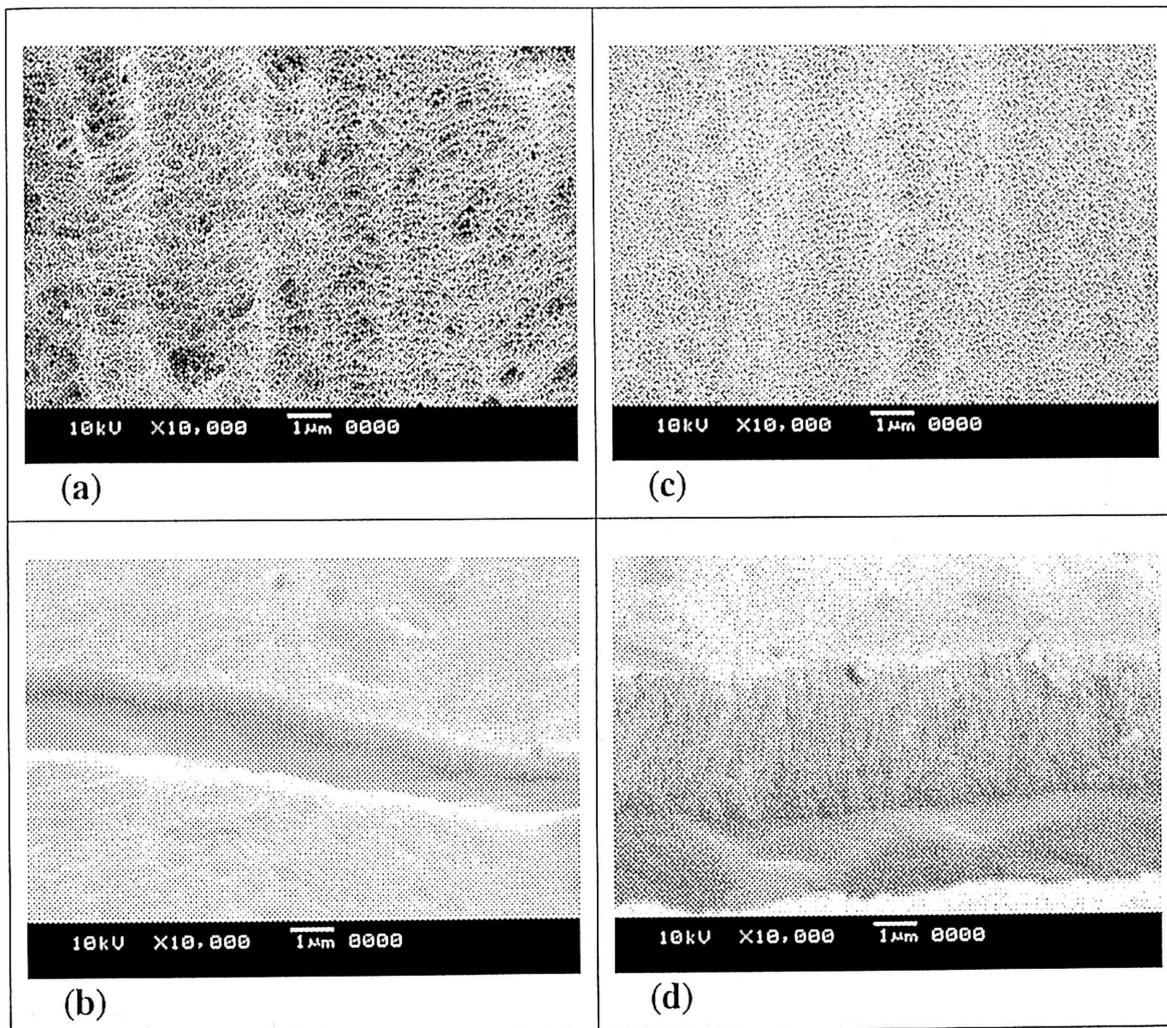


Fig.3-7 SEM pictures of anodic oxide film of aluminum formed at 60 V, 40 °C and 150 min: (a) Surface and (b) cross section of oxide film in 50 g/dm³ maleic acid bath, (c) Surface and (d) cross section of oxide film in 50 g/dm³ maleic acid + 15 MPa carbonic acid bath.

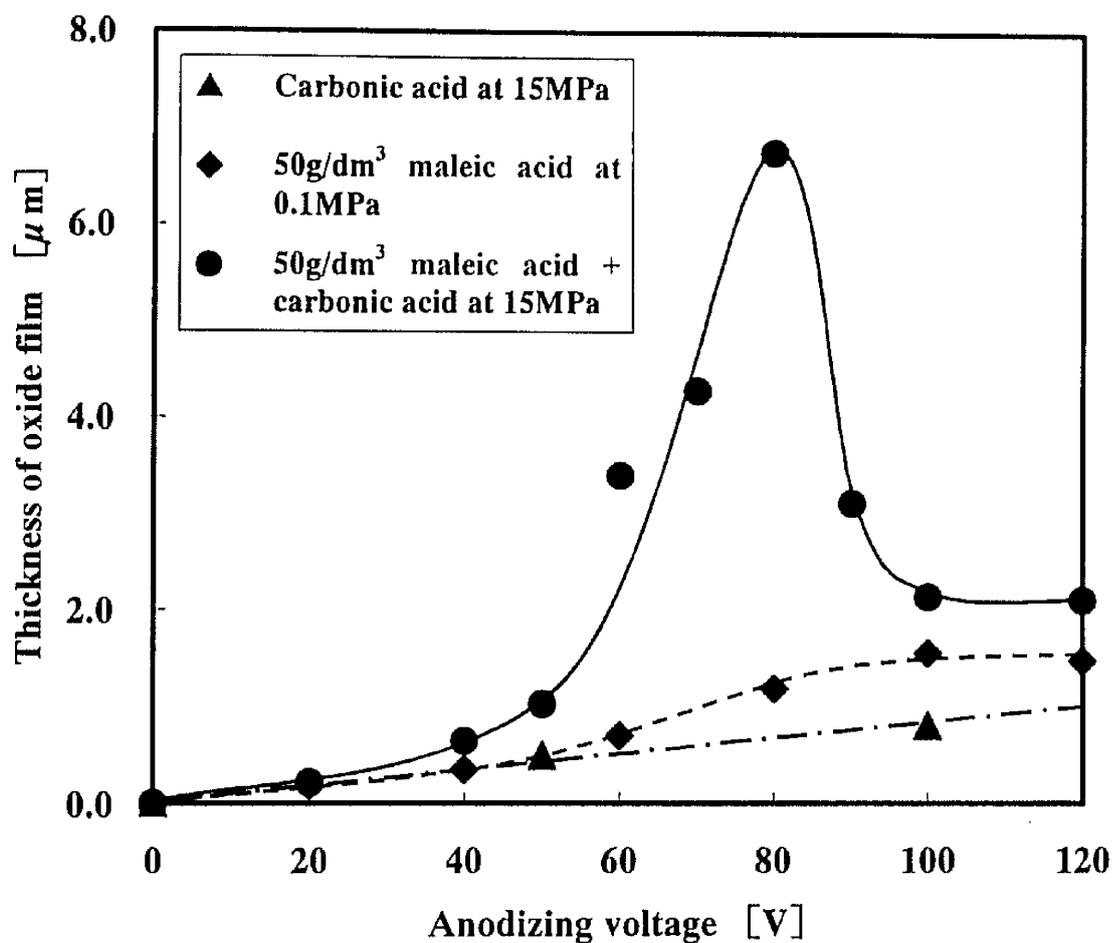


Fig.3- 8 Comparison of thickness of anodic oxide film formed among in carbonic acid bath at 15 MPa, in 50 g/dm³ maleic acid bath at 0.1 MPa and in 50 g/dm³ maleic acid + carbonic acid bath at 15 MPa at various anodizing voltages, where electrolytic temperature is 40 °C and electrolyzing time is 150 min.

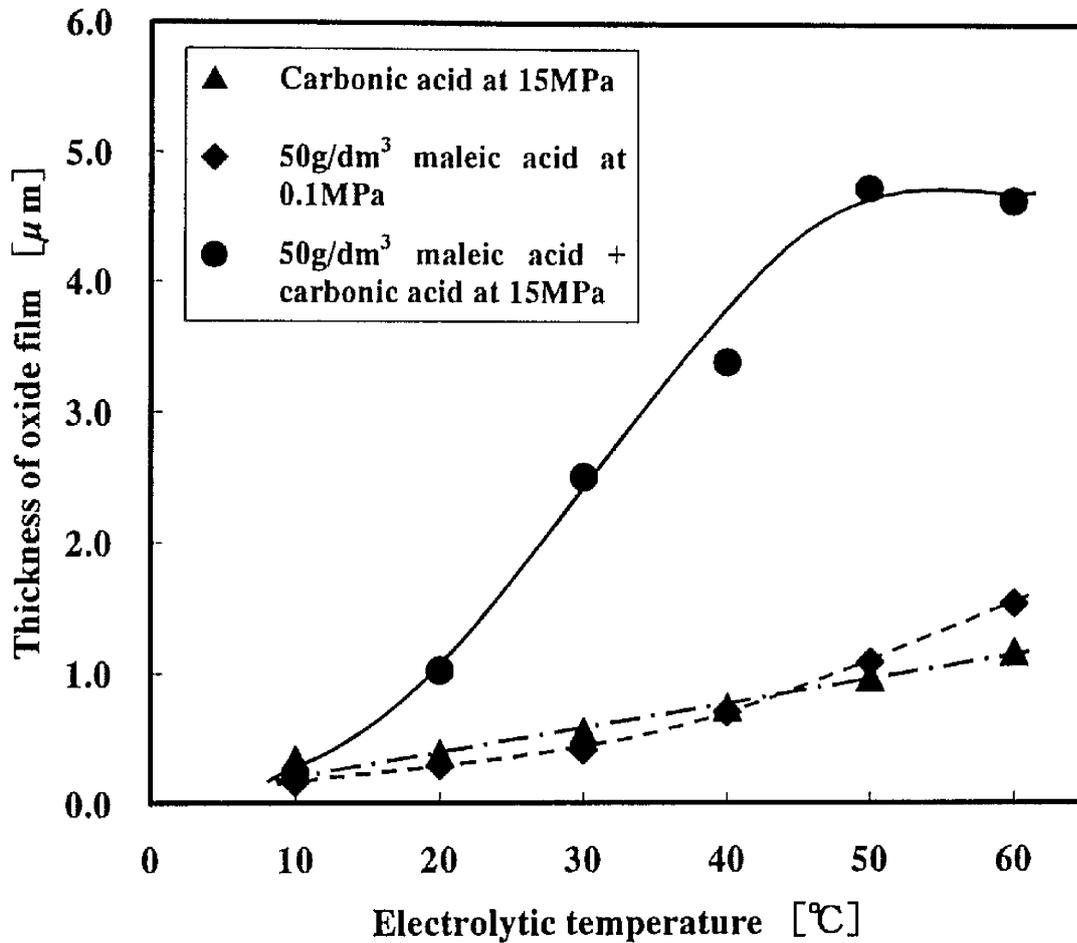


Fig.3-9 Comparison of thickness of anodic oxide film formed among in carbonic acid bath at 15 MPa, in 50 g/dm³ maleic acid bath at 0.1 MPa and in 50 g/dm³ maleic acid + carbonic acid bath at 15 MPa at various electrolytic temperatures, where anodizing voltage is 60 V and electrolyzing time is 150 min.

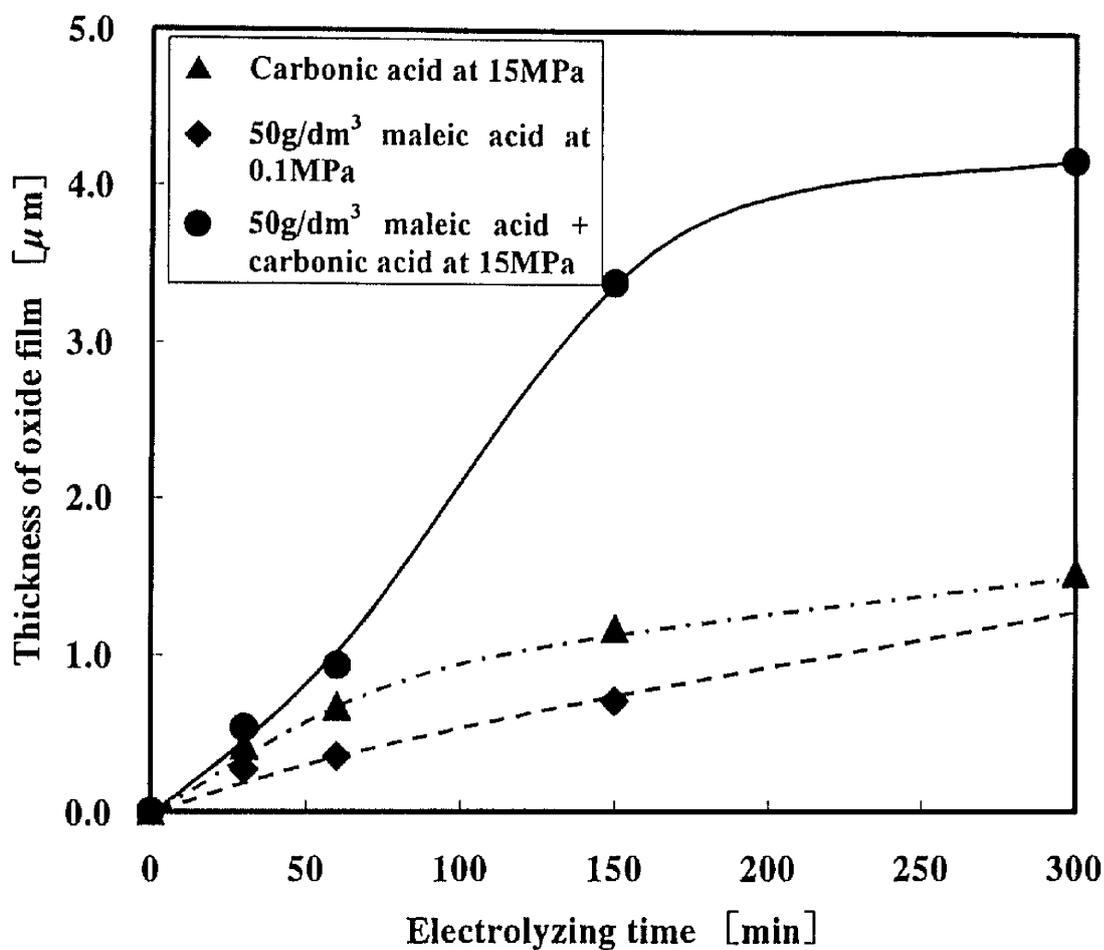


Fig.3-10 Comparison of thickness of anodic oxide film formed among in carbonic acid bath at 15 MPa, in 50 g/dm³ maleic acid bath at 0.1 MPa and in 50 g/dm³ maleic acid + carbonic acid bath at 15 MPa at various electrolyzing times, where anodizing voltage is 60 V and electrolytic temperature is 40 °C.

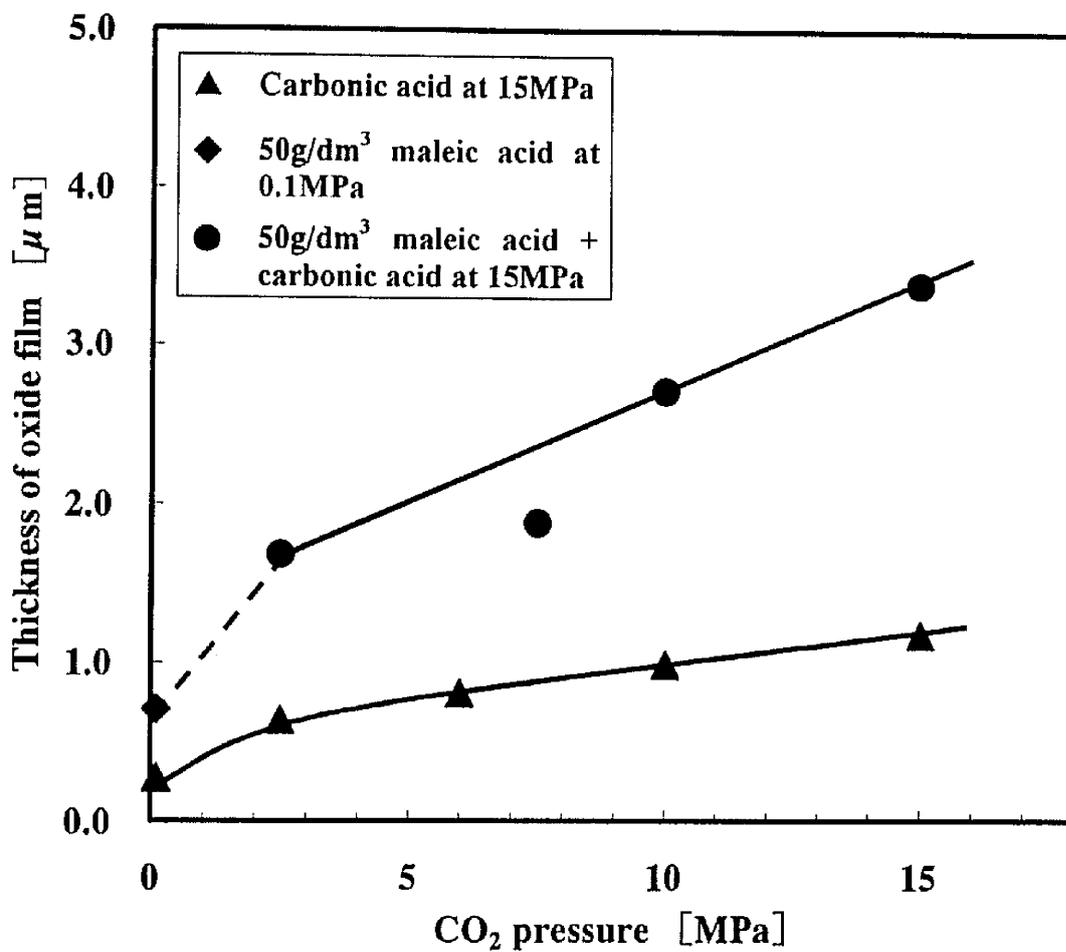


Fig.3- 11 Relationship between thickness of anodic oxide film and CO₂ pressure at 60 V, 40 °C, 150 min and 50 g/dm³ maleic acid aqueous solution.

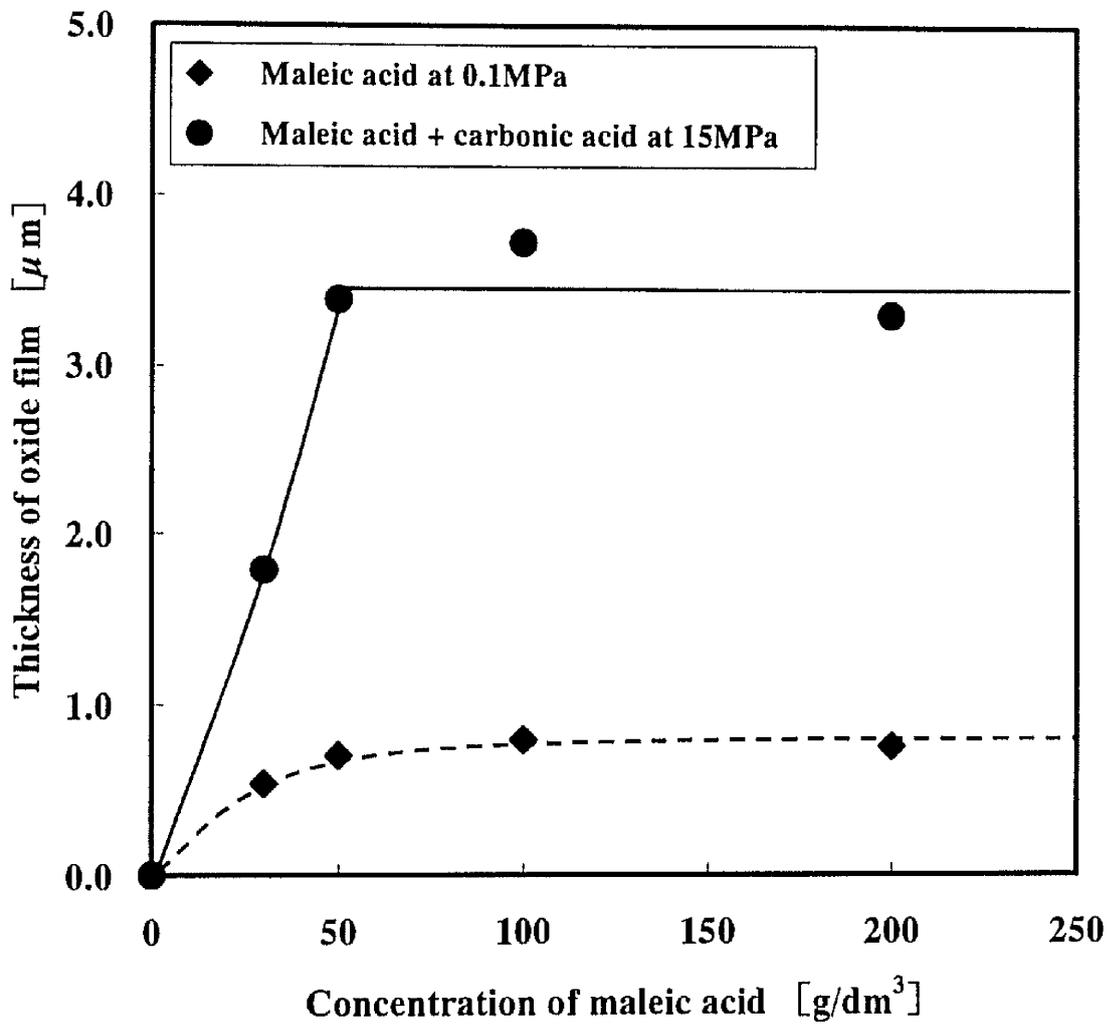
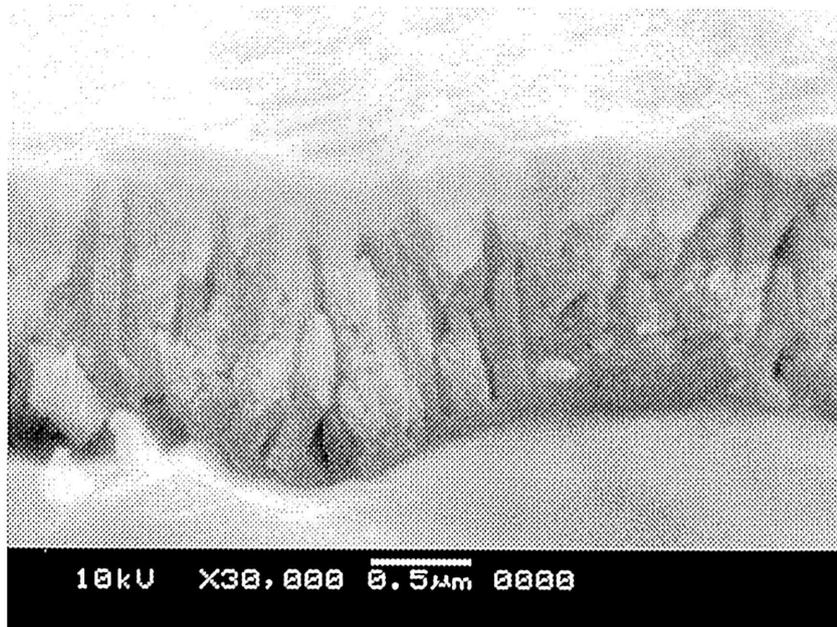
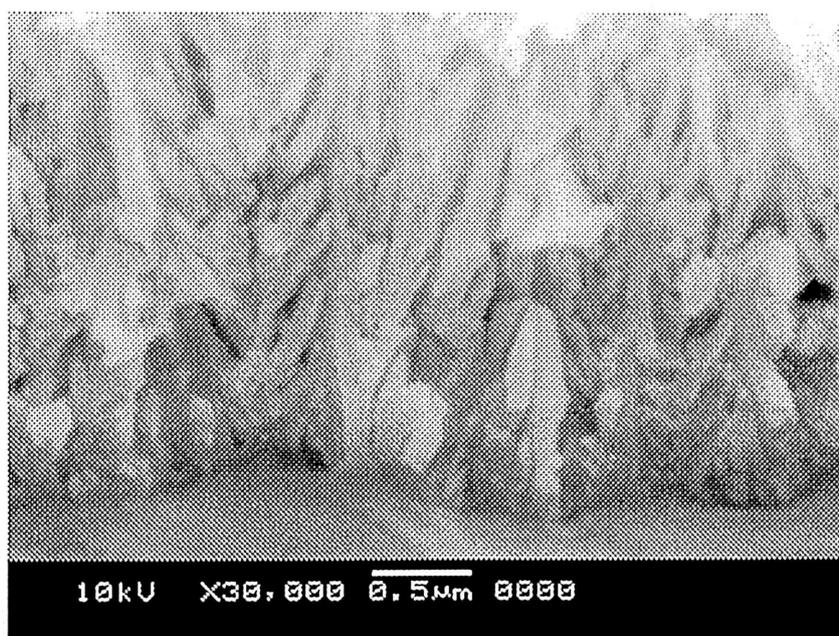


Fig.3-12 Comparison of thickness of anodic oxide film formed in maleic acid bath at 0.1 MPa with that formed in maleic acid + carbonic acid bath at 15 MPa at various maleic acid concentrations, where anodizing voltage is 60 V, electrolytic temperature is 40 °C and electrolyzing time is 150 min.



(a)



(b)

Fig.3-13 SEM pictures of 30,000 magnifications of anodic oxide film of aluminum formed at 80 V, 40 °C and 150 min: (a) Cross section of oxide film in 100 g/dm³ maleic acid bath, (b) Cross section of oxide film in 100 g/dm³ maleic acid + 15 MPa carbonic acid bath.

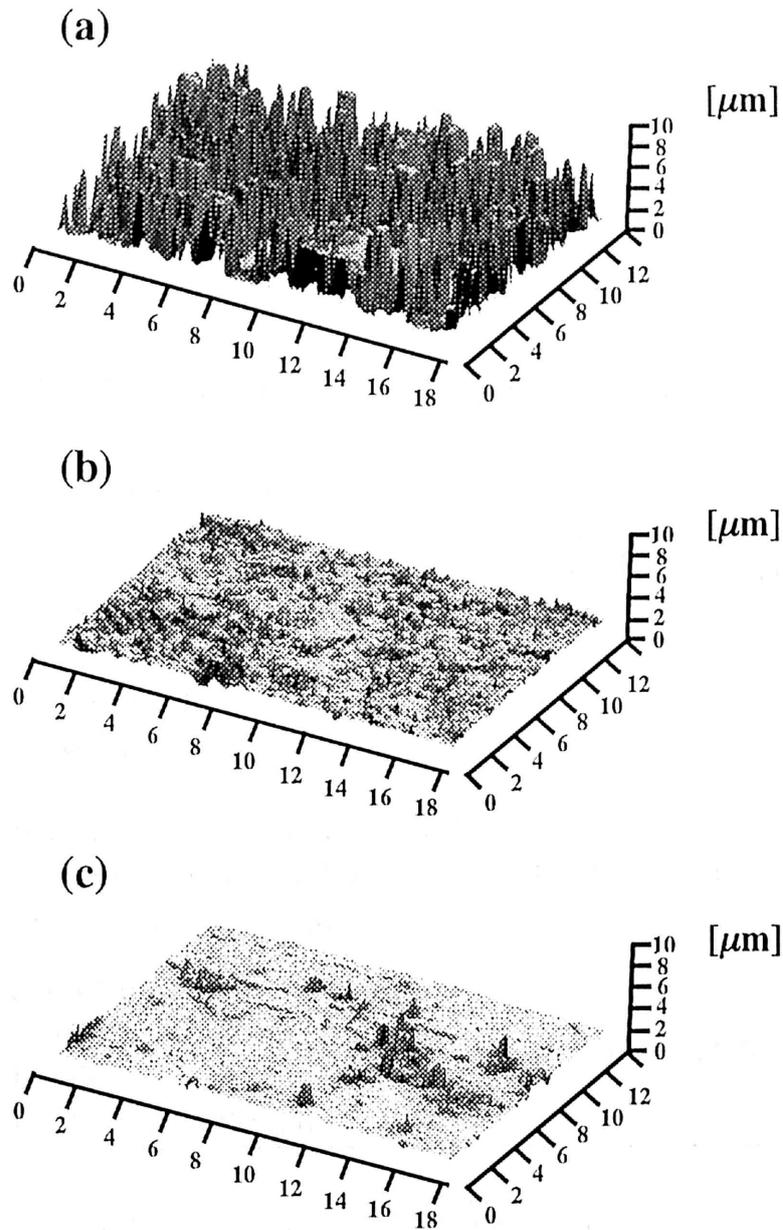


Fig.3-14 3D image on surfaces of aluminum and anodic oxide film using super-depth shape measurement microscope: (a) Anodic oxide film of aluminum formed in 20 vol% sulfuric acid bath at 10 V, 20 °C, 0.1 MPa and 30 min, (b) Anodic oxide film of aluminum formed in high-pressure carbonic acid bath at 200 V, 60 °C, 15 MPa and 150 min, (c) Anodic oxide film formed in high-pressure carbonic acid + maleic acid bath at 60 V, 40 °C, 15 MPa and 300 min.

Table 3-1 Roughness on surface of aluminum and anodic oxide film.

	Ra [μ m]	Ry [μ m]	Rz [μ m]
(a) Anodic oxide film of aluminum formed in 20 vol% sulfuric acid bath (10 V, 20 °C, 0.1 MPa, 30 min)	1.525	13.260	9.998
(b) Anodic oxide film of aluminum formed in high-pressure carbonic acid bath (200 V, 60 °C, 15 MPa, 150 min.)	0.184	3.810	2.526
(c) Anodic oxide film of aluminum formed in high-pressure carbonic acid + 50g/dm ³ maleic acid bath (60 V, 40 °C, 15 MPa, 300 min)	0.134	3.220	2.780

Ra : Roughness of arithmetic mean, Ry : Maximum height

Rz : Roughness of average of ten points, As for details, please refer to an appendix 2.

Table 3-2 Surface resistivity of aluminum and anodic oxide film.

	Surface resistivity [Ω /sq.]
(a) Anodic oxide film of aluminum formed in 20 vol% sulfuric acid bath (10 V, 20 °C, 0.1 MPa, 30 min)	9.95×10^8
(b) Anodic oxide film of aluminum formed in high-pressure carbonic acid bath (200 V, 60 °C, 15 MPa, 150 min.)	4.01×10^{11}
(c) Anodic oxide film of aluminum formed in high-pressure carbonic acid + 50g/dm ³ maleic acid bath (60 V, 40 °C, 15 MPa, 300 min)	4.21×10^9

参考文献

- 1) 高橋英明：第5版 電気化学便覧（電気化学会編），丸善，pp.449-455
(2001)
- 2) 佐藤敏彦，神長京子：新アルマイト理論，カロス出版（1997）
- 3) 海老原健，高橋英明，永山政一：金属表面技術，34，548（1983）
- 4) 馬場宜良：電解法による酸化皮膜，槇書店（1996）
- 5) 小倉興太郎：溶液内イオン平衡と分析化学，丸善（2005）

第4章 高圧炭酸水を用いるアノード酸化皮膜の生成メカニズムの解析

4-1 緒言

これまでに環境適合性に優れた高圧炭酸水および高圧炭酸+有機酸混合水溶液をアルミニウムのアノード酸化の電解液に用いると、アルミニウム表面に多孔質型のアノード酸化皮膜が生成可能であることを明らかにした。さらにそれらの酸化皮膜が従来の硫酸電解質を用いた酸化皮膜よりも、表面形状が平滑で優れた絶縁性を持つことを示した。しかしアノード酸化皮膜の構造や物性は電解液の種類、下地のアルミニウムの純度、電解電圧、電解液温度など、多くの因子の影響を受けるため、その生成あるいは溶解機構は複雑で現在でも不明な点が多い。

本章では、高圧炭酸水さらに高圧炭酸+マレイン酸混合水溶液を電解液に用いたアノード酸化において、電解液中に存在するイオンと分子の種類と濃度を計算し、その中でアノード酸化皮膜の膜厚に影響を与える化学種を特定し、酸化皮膜の生成メカニズムを解析した。

4-2 高圧炭酸水中でのアノード酸化皮膜の生成メカニズムの解析

Fig. 4-1 に、アノード酸化皮膜の生成モデルを示す。アルミニウムをアノード酸化すると酸化物の均一溶解を伴ってアルミニウム母材の上に電解電圧に比例した厚みのバリアー層が生成する。その後、皮膜の成長と共に酸化物の局所的な溶解が起こり、無数の細孔が発生する。その後、酸化皮膜と電解液の界面、特に細孔の底部で酸化皮膜の溶解が激しく起こる。また、皮膜の生成は主にアルミニウム母材と酸化皮膜の界面で起こる。このことから発生した細孔が穿孔により成長し、多孔質層とバリアー層からなるアノード酸化皮膜が生成する¹⁾⁻³⁾。

このようなアルミニウムのアノード酸化皮膜はジプロトン酸以上の多価のプロトン酸水溶液中で生成すること、さらに電解開始と同時にアルミニウムの表面に形成するバリアー層中に、プロトン・スペース・チャージ（プロトン空間電荷層）が存在することがアノード酸化皮膜の成長に必要といわれている⁴⁾。

Fig. 4-2 に、硫酸浴におけるバリアー層中でのプロトン・スペース・チャージのモデルを示す。アノード酸化を行うとバリアー層が生成し、その厚さは増大する。すると、電解液中の硫酸水素イオンは皮膜中に浸透し、解離することで皮膜内にプロトンができる。その結果、酸化皮膜内の表層部にプロトン・スペース・チャージが形成される。このプロトンにより皮膜の電気抵抗が局所的に低下するので、この部分の電流密度が増加する^{5), 6)}。そのため、電気化学反応より局所的に激しい溶解が起こり、細孔が発生する。その後、溶解に伴いさらにプロトンも取り込まれるので、その部分での溶解がさらに激しく起こり、細孔が成長する。従って、多孔質のアノード酸化皮膜の生成および成長には皮膜中に取り込まれた1価の陰イオンから解離したプロトンが必要になる。

そこで本章ではプロトン・スペース・チャージの生成に直接関わっている電解液中に存在する1価の陰イオン (HCO_3^- 、 $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$) の濃度から、アノード酸化皮膜の生成メカニズムを解析した。

高圧炭酸水中に存在する全てのイオンと分子種は H_2CO_3 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 H^+ 、 OH^- である。炭酸は2価のプロトン酸なので、2段階の解離をする。第1段の解離平衡について、質量作用の法則と Table 2-1 に示した第1段解離定数 K_{a1} から、

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4.5 \times 10^{-7} \quad \dots \dots \dots (4.1)$$

第2段の解離平衡について、第2段解離定数を K_{a2} とすると、

$$K_{a2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4.7 \times 10^{-11} \quad \dots \dots \dots (4.2)$$

さらに水の解離を考慮すると、

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \quad \dots \dots \dots (4.3)$$

次に電気的中性の条件より、

$$[H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad \dots \dots \dots (4.4)$$

また炭酸についての物質収支の条件は、炭酸の初濃度を C_a とすると、

$$C_a = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad \dots \dots \dots (4.5)$$

ここで炭酸の初濃度として Fig. 1-11 に示す 50℃での溶解度データを用いた⁷⁾。化学種の濃度は全て [mol/dm³] 単位である。また Eqs. (4.1)～(4.5) の 5 個の連立方程式を解いて、H₂CO₃、HCO₃⁻、CO₃²⁻、H⁺、OH⁻ という 5 種類の分子とイオンの濃度 [mol/dm³] を決定した。この時、酸の解離定数は温度、圧力、イオン強度により変化するが、本研究で行った 10～70℃ではほとんど差がないので、25℃での解離定数の値を用いた (Fig. 4-3 参照)。一方、解離定数の圧力依存性についてはほとんどデータが報告されていないので、第一近似として、0.1～40MPa の間の変化は小さいと仮定して、0.1MPa での解離定数を用いた。

Fig. 4-4 に、50℃における高圧炭酸水中の分子と各イオンの濃度の CO₂ 圧力依

存性の計算結果を示す。炭酸の大部分は分子状の H_2CO_3 の形で存在し、 CO_2 圧力と共に水中に溶解する炭酸の量が増加するので、それに伴い H_2CO_3 濃度も増加した。一方、炭酸の解離した形の HCO_3^- や CO_3^{2-} イオンの濃度は H_2CO_3 分子の濃度と比べて極端に低かった。また高圧炭酸水は酸性水溶液であるため、 OH^- 濃度は無視できるほど小さい。

Fig. 4-5 に、アルミニウムのアノード酸化皮膜の生成機構に深く関与している可能性が高い HCO_3^- イオン濃度の CO_2 圧力依存性の計算結果を示す。ただし温度は 50°C である。高圧炭酸水中に、 H_2CO_3 分子に比べて僅かではあるが HCO_3^- イオンが存在し、その濃度は CO_2 圧力と共に増加した。また CO_3^{2-} イオン濃度は HCO_3^- イオン濃度よりも更に低く、ほぼ零だった。従って高圧炭酸水中には、炭酸は H_2CO_3 分子と HCO_3^- イオンの形で主に存在すること、その中でアノード酸化の際に電気を輸送し、プロトン・スペース・チャージを生成することができるイオンは HCO_3^- のみであるといえる。

Fig. 4-6 に HCO_3^- イオン濃度とアノード酸化皮膜の膜厚の関係を示す。電解条件は 200V 、 50°C 、 $0.1\sim 30\text{MPa}$ 、 150 分である。 HCO_3^- イオン濃度に対して酸化皮膜の膜厚はほぼ直線的に増大した。このことから、高圧炭酸水を電解液として用いるアノード酸化において、プロトン・スペース・チャージを生成するために必要な HCO_3^- イオン濃度がアノード酸化皮膜の生成および成長に直接関係していることが明らかになった。

4-2 高圧炭酸+マレイン酸混合水溶液中でのアノード酸化皮膜の

生成メカニズムの解析

4-2-1 高圧二酸化炭素の圧力の効果

3章において、高圧炭酸+マレイン酸混合水溶液を電解液にしてアノード酸化を行うと、各成分単独の電解液中で得られる膜厚、あるいはそれらの膜厚の合

計よりはるかに厚い酸化皮膜が得られることを示した。ここでは混合電解質水溶液中でのアノード酸化皮膜生成のメカニズムの解析を行った。

高圧炭酸+マレイン酸混合水溶液中に存在する可能性のある分子およびイオン種は、 H_2CO_3 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 H_2R 、 HR^- 、 R^{2-} 、 H^+ 、 OH^- である。ここで H_2R は分子状のマレイン酸を表す。炭酸水の解離平衡として前述の Eqs. (4.1) と (4.2) を用いる。マレイン酸も 2 価のプロトン酸なので 2 段階の解離をする。第 1 段の解離平衡について、第 1 段解離定数を K_{b1} とすると Table 2-1 より、

$$K_{b1} = \frac{[H^+][HR^-]}{[H_2R]} = 1.8 \times 10^{-2} \quad \dots \dots \dots (4.6)$$

第 2 段の解離平衡について、第 2 段解離定数を K_{b2} とすると、

$$K_{b2} = \frac{[H^+][R^{2-}]}{[HR^-]} = 1.5 \times 10^{-6} \quad \dots \dots \dots (4.7)$$

また水の解離は前述の Eq. (4.3) で表される。

次に電気的中性の条件より、

$$[H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [HR^-] + 2[R^{2-}] + [OH^-] \quad \dots \dots \dots (4.8)$$

物質収支条件は、マレイン酸の初濃度を C_0 とすると、

$$C_0 = [H_2R] + [HR^-] + [R^{2-}] \quad \dots \dots \dots (4.9)$$

Eqs. (4.1)、(4.2)、(4.3)、(4.5)と、ここに示すマレイン酸に関する Eqs. (4.6) ~ (4.9) の合計 8 個の連立方程式を解いて、高圧炭酸 + マレイン酸混合水溶液中の H_2CO_3 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 H_2R 、 HR^- 、 R^{2-} 、 H^+ 、 OH^- という 8 種類の分子やイオンの濃度を計算した。

Fig. 4-7 に、40℃の時の各種の分子やイオンの濃度の CO_2 圧力依存性を示す。マレイン酸の初濃度は $50\text{g}/\text{dm}^3$ ($0.43\text{mol}/\text{dm}^3$) である。高圧炭酸 + マレイン酸混合水溶液の場合には H_2CO_3 分子が最も多く存在し、 CO_2 圧力の増加と共にその濃度も増加した。一方、マレイン酸由来の H_2R 、 HR^- 、 R^{2-} イオンの濃度は CO_2 圧力にほとんど影響されず、一定の値だった。

アルミニウムのアノード酸化皮膜の生成に深く関与している可能性が高い HCO_3^- イオンについて、高圧炭酸 + マレイン酸混合水溶液における濃度の CO_2 圧力依存性を Fig. 4-8 に示す。高圧炭酸 + マレイン酸混合水溶液中には H_2CO_3 、 H_2R 、 HR^- に比べて僅かではあるが HCO_3^- イオンが存在し、 CO_2 圧力と共に増加した。一方、 CO_3^{2-} イオン濃度は広い圧力範囲にわたってほぼ零だった。従って高圧炭酸 + マレイン酸混合水溶液中では、アノード酸化の際にプロトン・スペース・チャージを生成可能なジプロトン酸の中で 1 つ目のプロトンが解離したイオンは HCO_3^- と HR^- である。そこで Fig. 4-9 に HCO_3^- と HR^- イオン濃度の和の CO_2 圧力依存性を示す。 HR^- イオンの濃度は CO_2 圧力に対して一定なので HCO_3^- イオン濃度の圧力依存性の影響がそのまま現れた。

Fig. 4-10 に HCO_3^- と HR^- イオンの濃度の和とアノード酸化皮膜の膜厚の関係を示す。電解条件は 60V、40℃、0.1~15MPa、150 分である。 HCO_3^- と HR^- イオンの濃度の和が増加すると酸化皮膜の膜厚もほぼ直線的に増大した。このことから高圧炭酸 + マレイン酸混合水溶液を電解液として用いるアノード酸化では、酸化皮膜の形成および厚さの増加には、 HCO_3^- イオンと HR^- イオンの濃度の和が大きな影響を与えていることが判明した。

4-2-2 マレイン酸の初濃度の効果

Figs. 4-11、4-12、4-13 に、40°C、15MPa の時の全ての分子および各イオンの濃度のマレイン酸の初濃度依存性を示す。Fig. 4-11 より、高圧炭酸+マレイン酸混合水溶液中には H_2CO_3 および H_2R 分子が最も多く存在していた。Fig. 4-12 より、 HR^- イオン濃度の曲線と水素イオンを示す曲線はほぼ重なっていた。すなわち大部分の水素イオンはマレイン酸の第 1 段解離 $\text{H}_2\text{R} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HR}^-$ から生成した。一方、Fig. 4-13 より、 HCO_3^- イオン濃度はマレイン酸の初濃度の増加に対して逆に減少した。その理由として、炭酸に対してマレイン酸の方が解離しやすいために、マレイン酸の初濃度の増加により炭酸の解離は抑制されて H_2CO_3 分子で存在する割合が増加したためである。そこで Fig. 4-14 にマレイン酸初濃度と $\text{HCO}_3^- + \text{HR}^-$ イオン濃度の和の関係を示す。マレイン酸の初濃度が高いほど一価の HCO_3^- と HR^- イオンの濃度の和が増大した。その結果、高圧炭酸+マレイン酸混合水溶液中には、プロトン・スペース・チャージを生成可能な電解質濃度が増大した。

Fig. 4-15 に HCO_3^- と HR^- イオン濃度の和とアノード酸化皮膜の膜厚の関係を示す。電解条件は 60V、40°C、15MPa、150 分である。少しばらつきがあるが、 HCO_3^- と HR^- イオン濃度の和が増加すると、酸化皮膜の膜厚はほぼ直線的に増大した。このことから、高圧炭酸+他の酸混合水溶液中でのアノード酸化皮膜の生成および膜厚についても、プロトン・スペース・チャージの存在が必要なことが明らかになった。

4-4 結 言

高圧炭酸水および高圧炭酸+マレイン酸混合水溶液を用いるアノード酸化の酸化皮膜生成メカニズムについて、以下のことが明らかになった。

- (1) 高圧炭酸水のみをアノード酸化の電解液に用いると、電解液中に存在す

る1価の炭酸水素イオン濃度が酸化皮膜の生成および膜厚の増加に密接に関係している。

- (2) 高圧炭酸+マレイン酸混合水溶液を電解液に用いると、電解液中に存在する1価の炭酸水素イオンとマレイン酸の1つのプロトンが解離した1価の陰イオン濃度の和が、アノード酸化皮膜の生成および膜厚の増加に強い影響を与えていることが判明した。

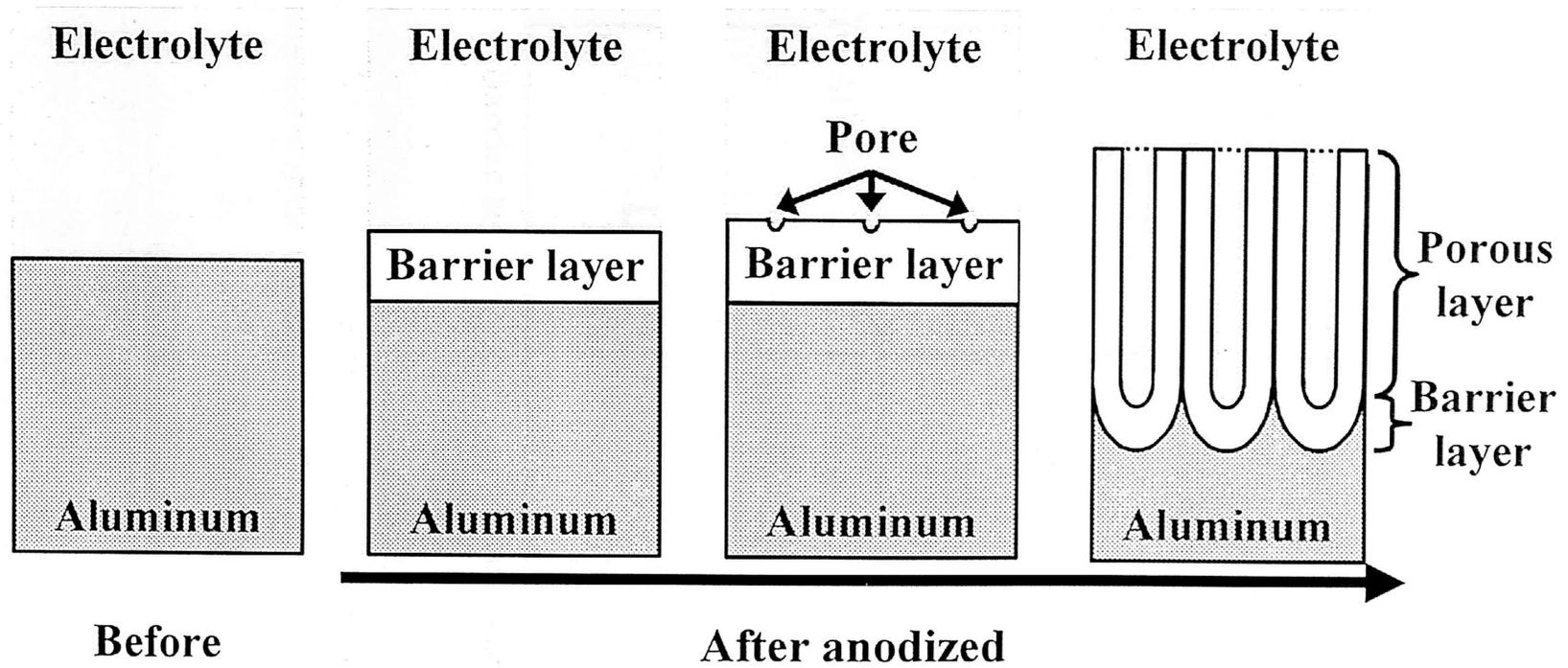


Fig.4-1 Formation model of anodized aluminum oxide film.

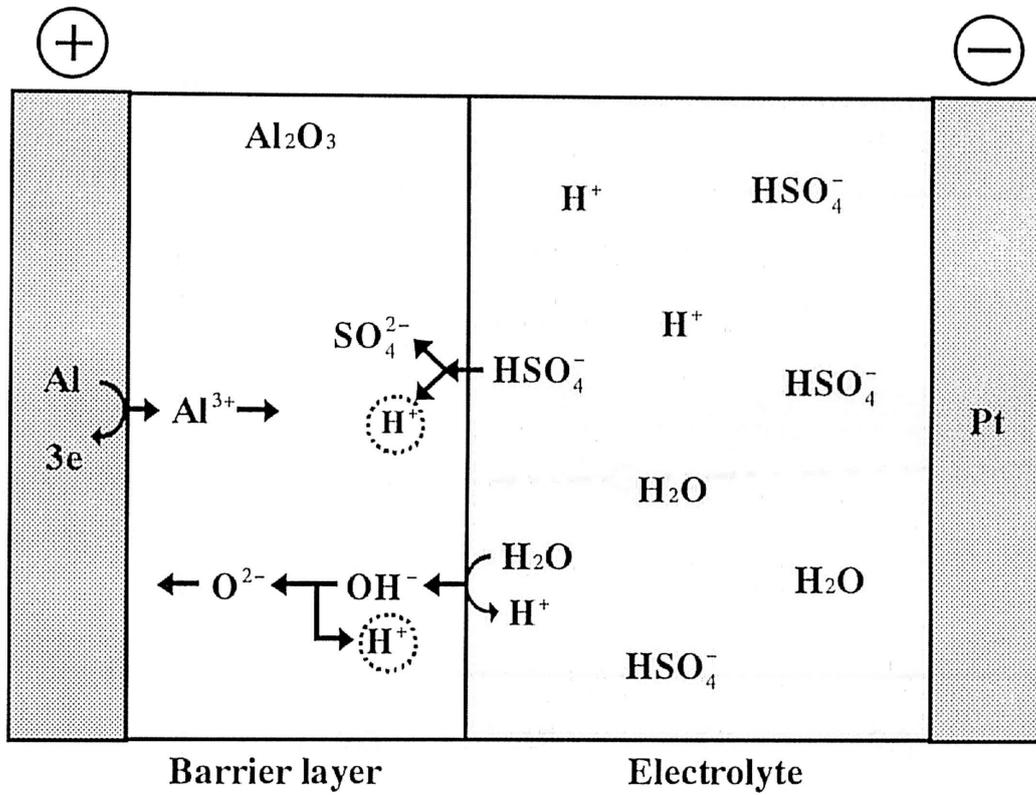


Fig.4-2 Model of proton space charge (in sulfuric acid bath).

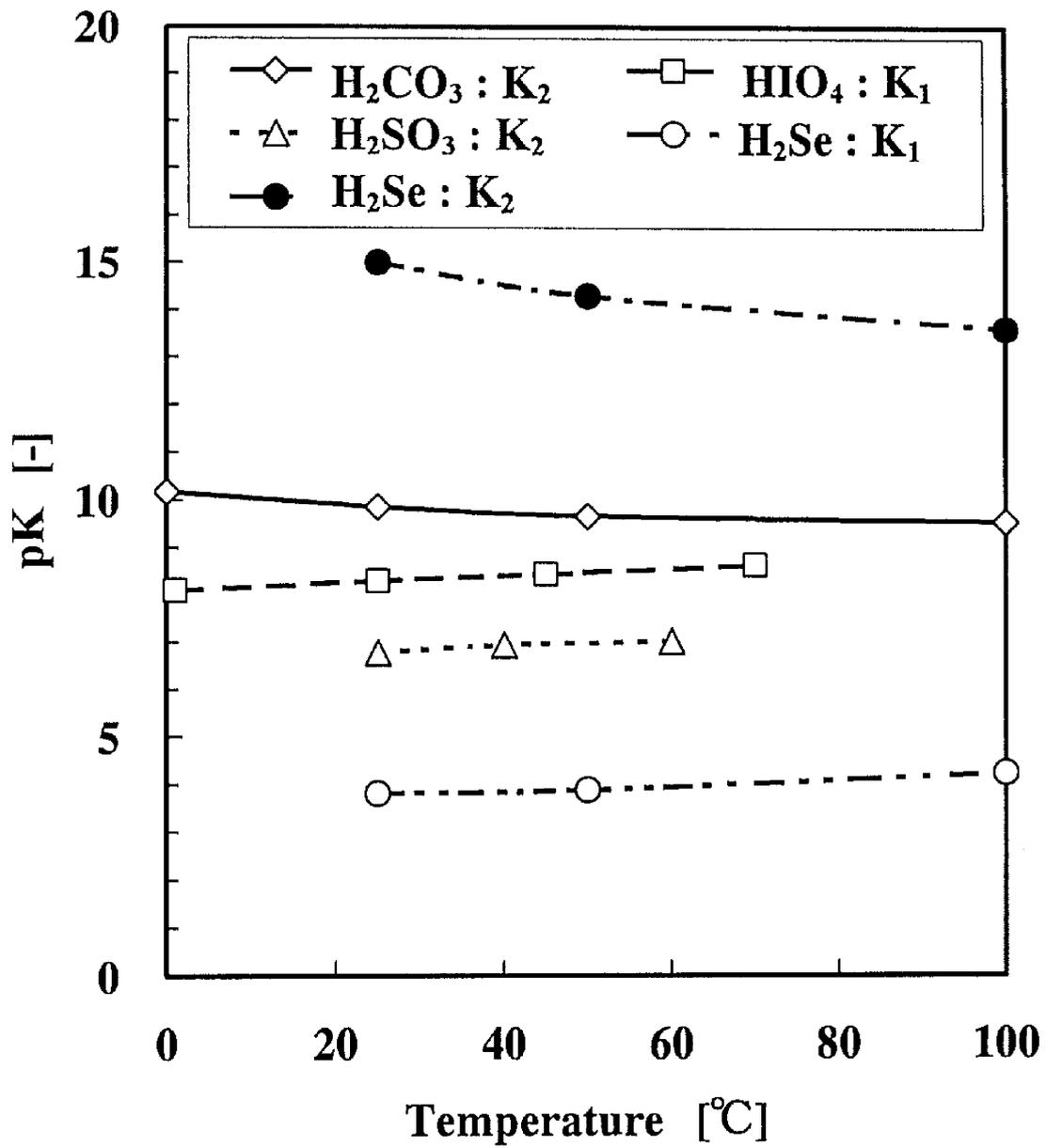


Fig.4-3 Relationship between temperature and pK.

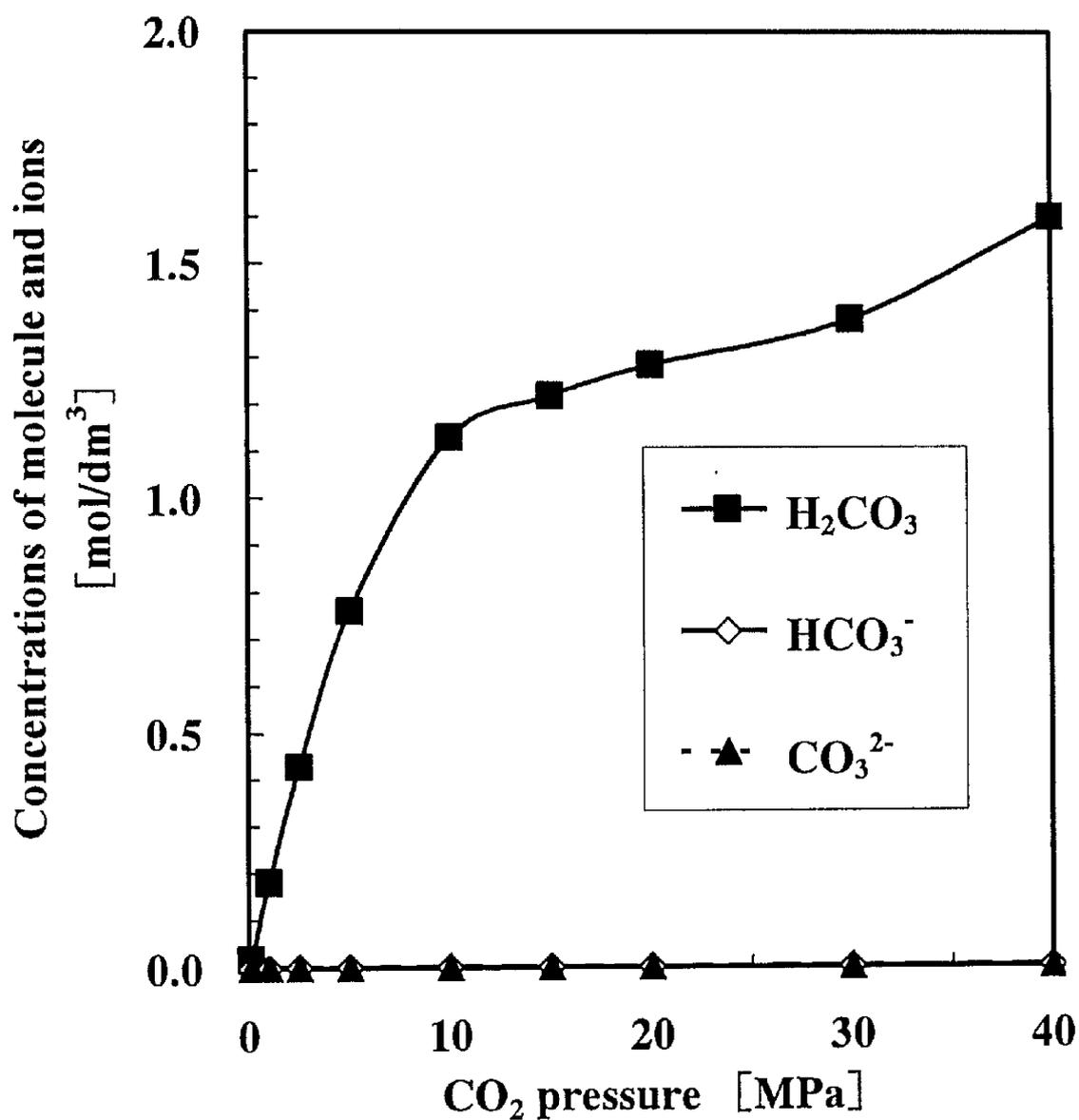


Fig.4- 4 Relationship between CO₂ pressure and concentrations of molecular and ionic species in high- pressure carbonic acid aqueous solution at 50 °C.

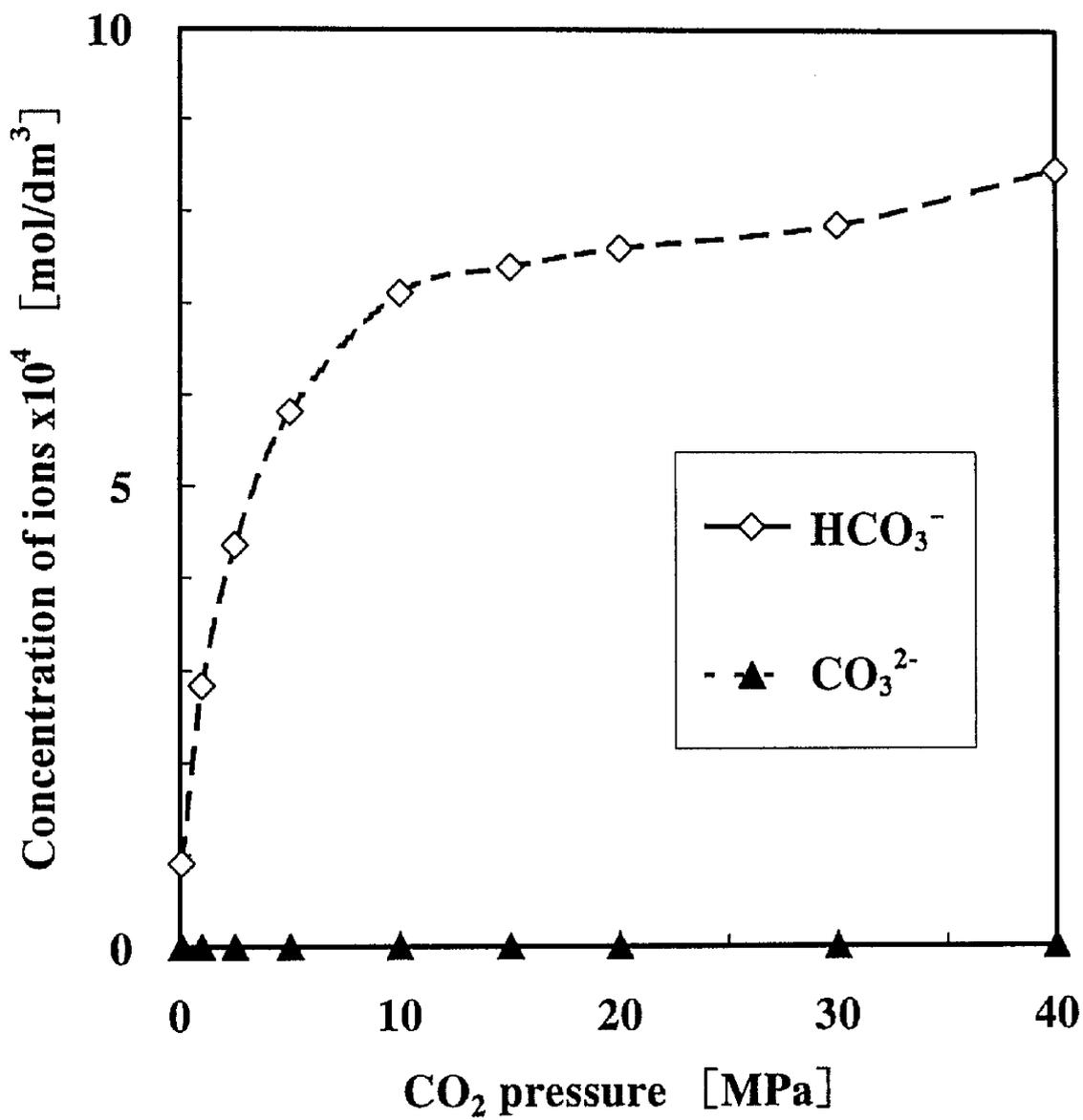


Fig.4-5 Relationship between CO₂ pressure and concentrations of HCO₃⁻ and CO₃²⁻ species in high- pressure carbonic acid aqueous solution at 50 °C.

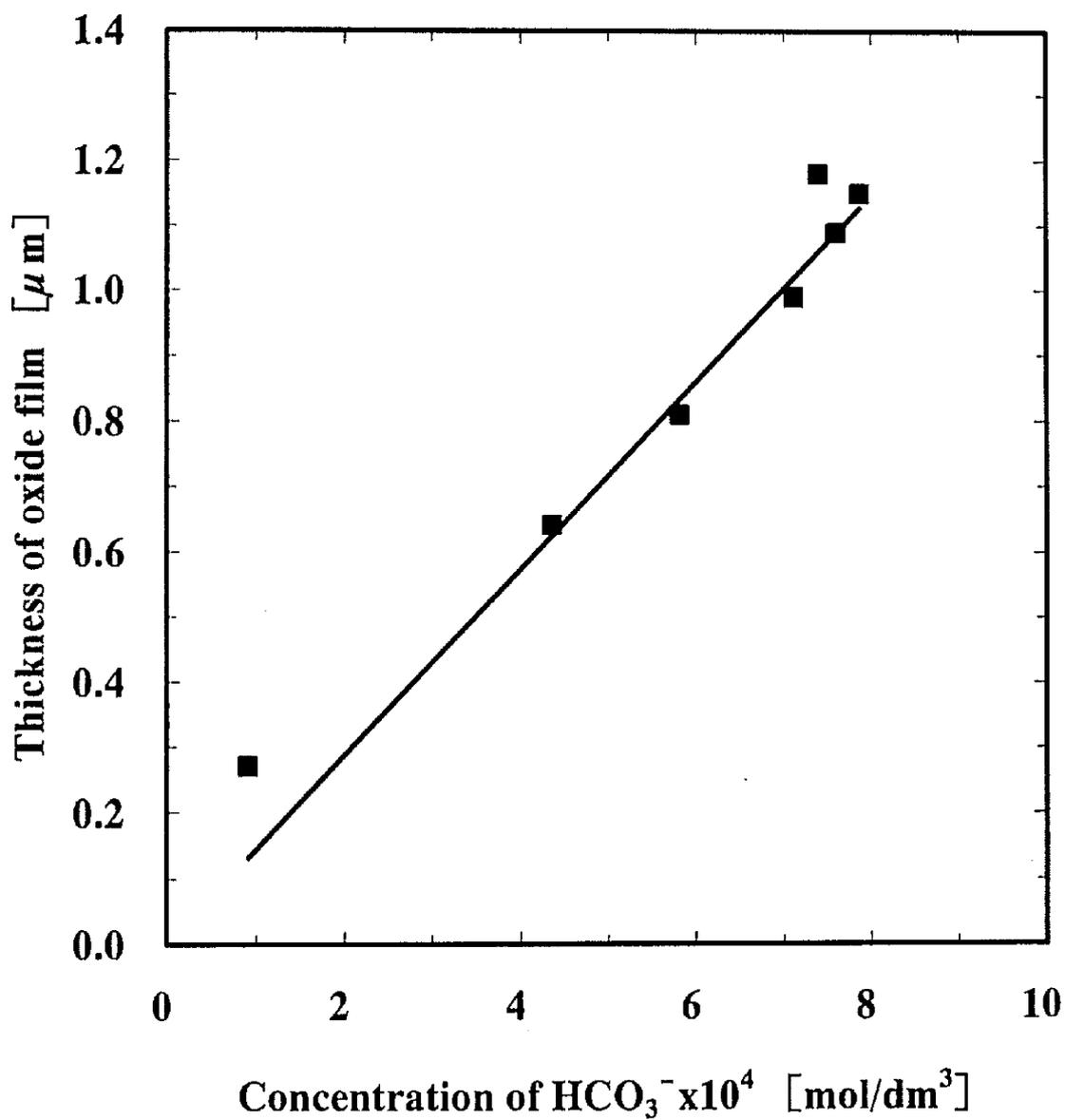


Fig.4- 6 Relationship between thickness of anodic oxide film and concentration of HCO_3^- species high- pressure carbonic acid aqueous solution at 200 V, 50 °C and 150 min.

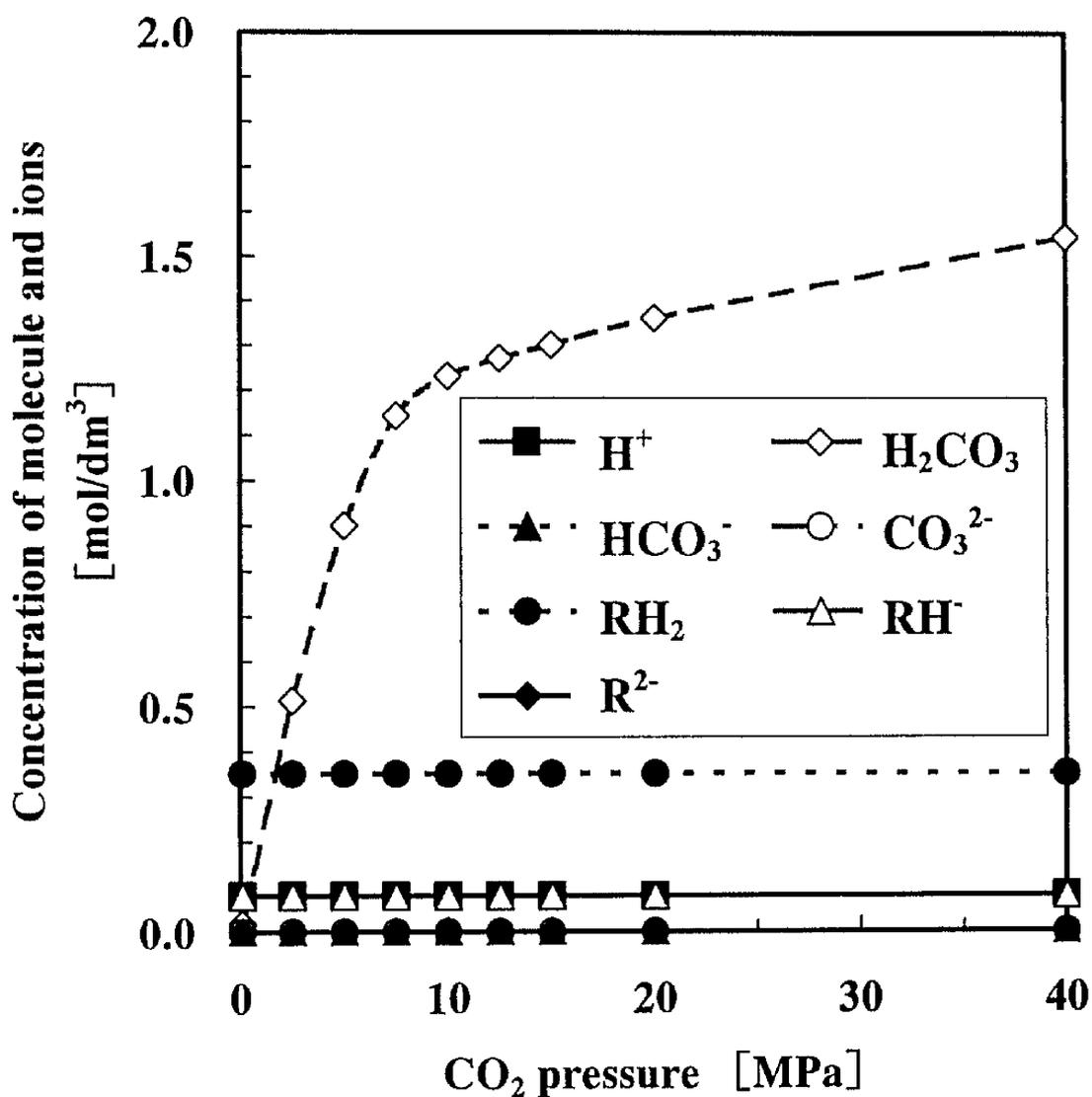


Fig.4- 7 Relationship between CO₂ pressure and concentrations of molecular and ionic species in high-pressure carbonic acid + 50 g/dm³ (0.43 mol/dm³) maleic acid aqueous solution at 40 °C, where RH₂ denotes maleic acid molecule.

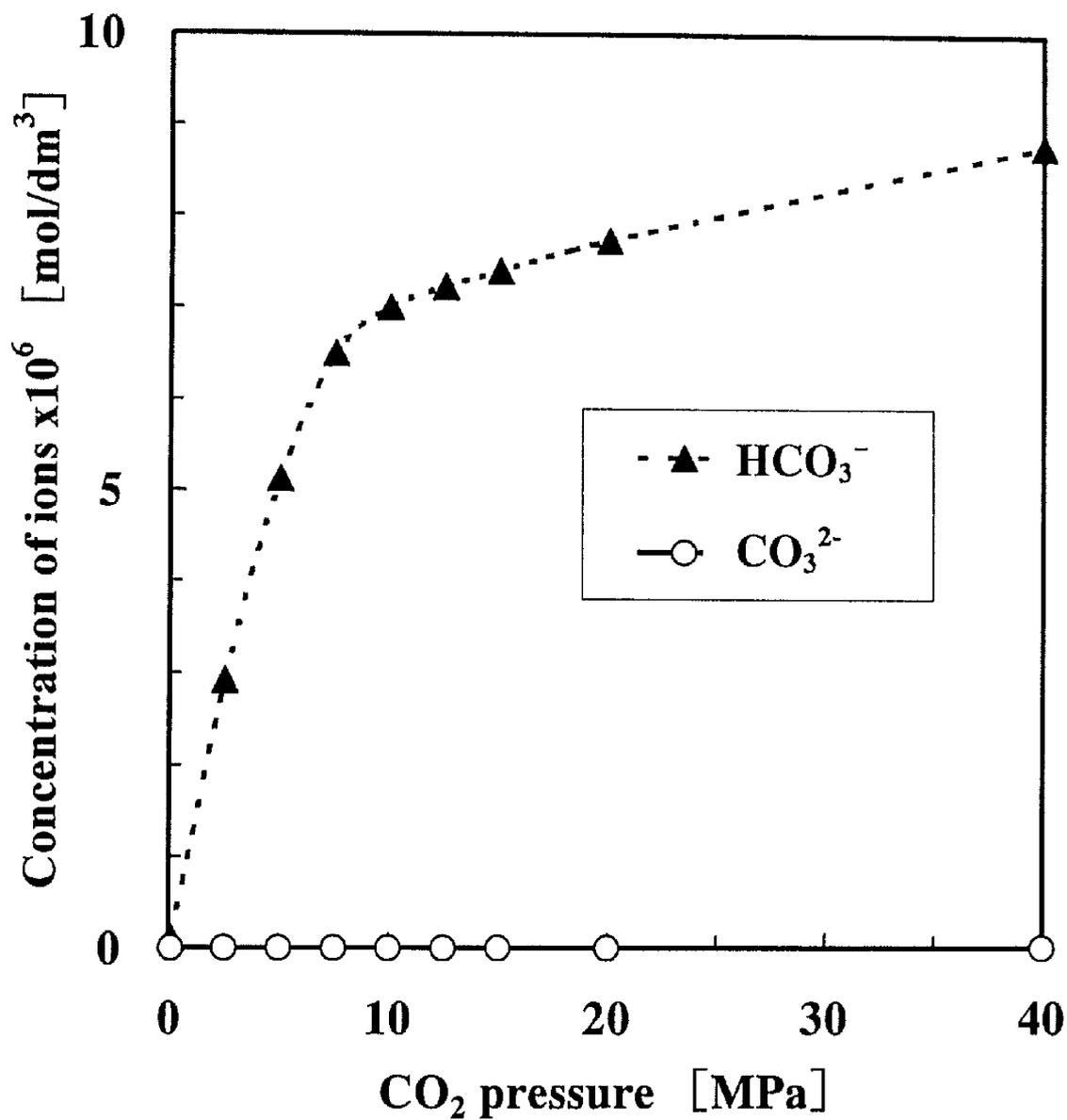


Fig.4-8 Relationship between CO_2 pressure and concentrations of HCO_3^- and CO_3^{2-} in high- pressure carbonic acid + 50 g/dm^3 (0.43 mol/dm^3) maleic acid aqueous solution at $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

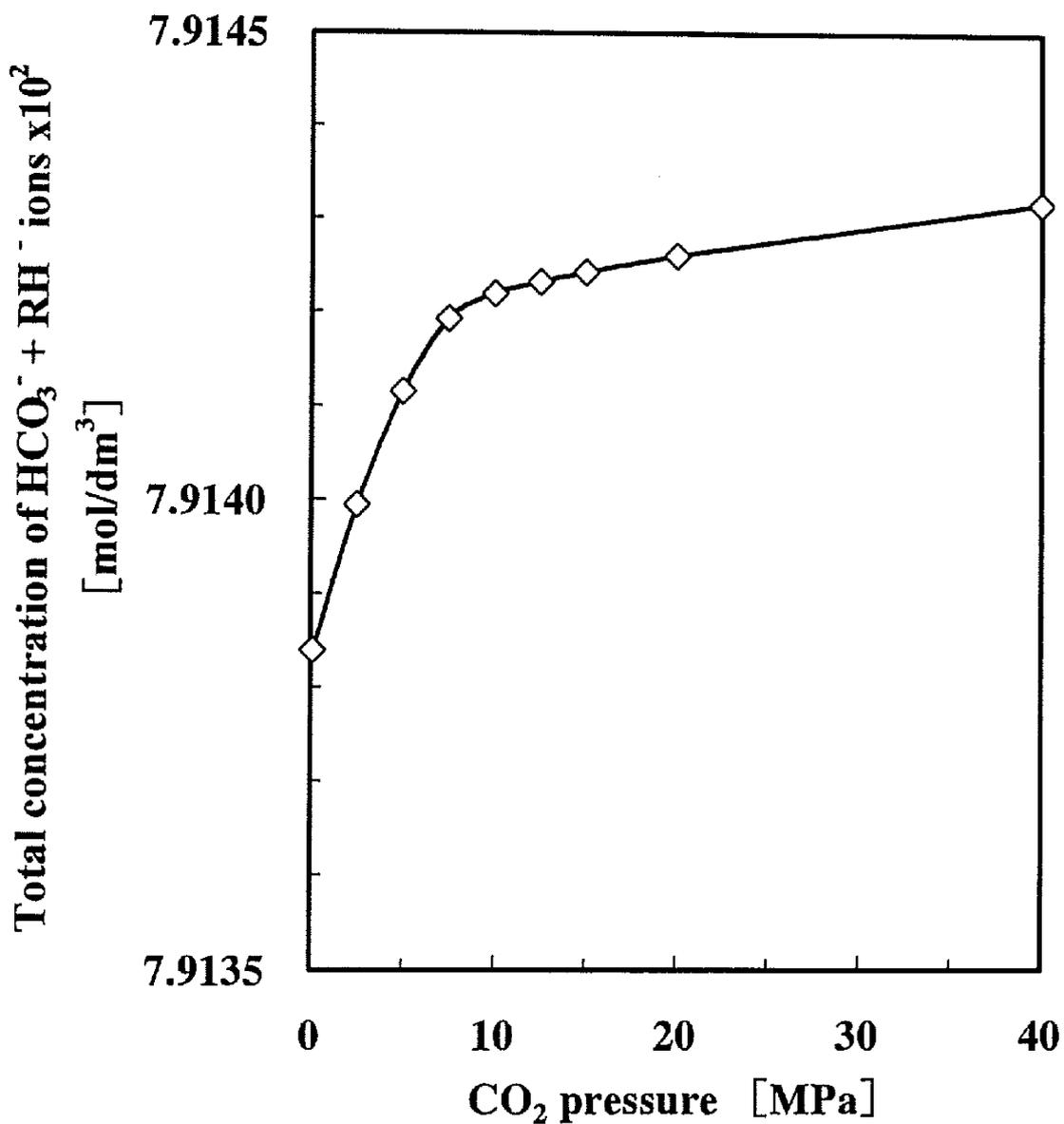


Fig.4- 9 Relationship between CO_2 pressure and total concentration of $\text{HCO}_3^- + \text{RH}^-$ ions in high- pressure carbonic acid + 50 g/dm^3 (0.43 mol/dm^3) maleic acid aqueous solution at $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

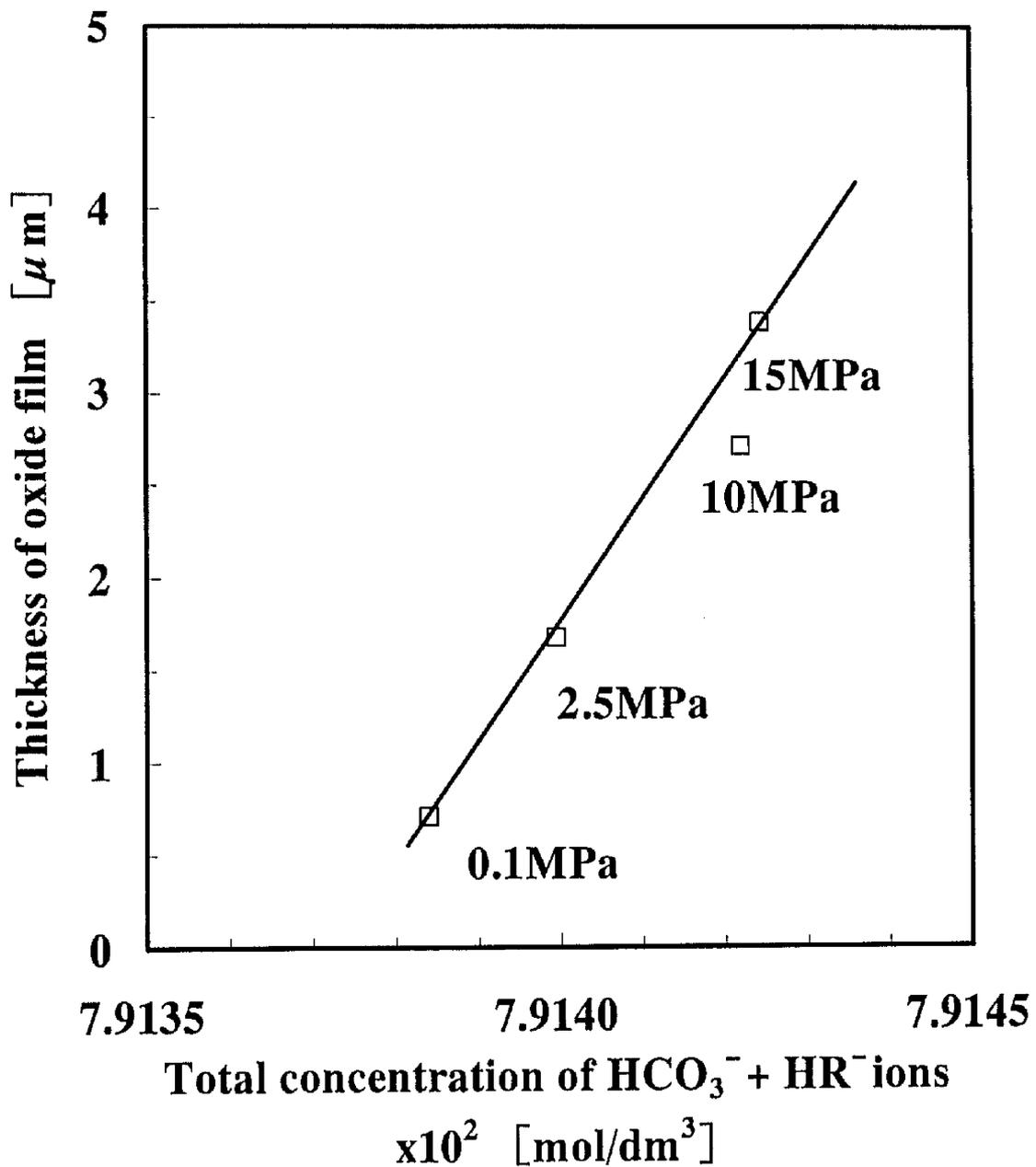


Fig.4- 10 Relationship between thickness of anodic oxide film and total concentration of $\text{HCO}_3^- + \text{RH}^-$ ions in high-pressure carbonic acid + 50 g/dm^3 ($0.43 \text{ mol}/\text{dm}^3$) maleic acid aqueous solution at 60 V, 40 $^\circ\text{C}$ and 150 min.

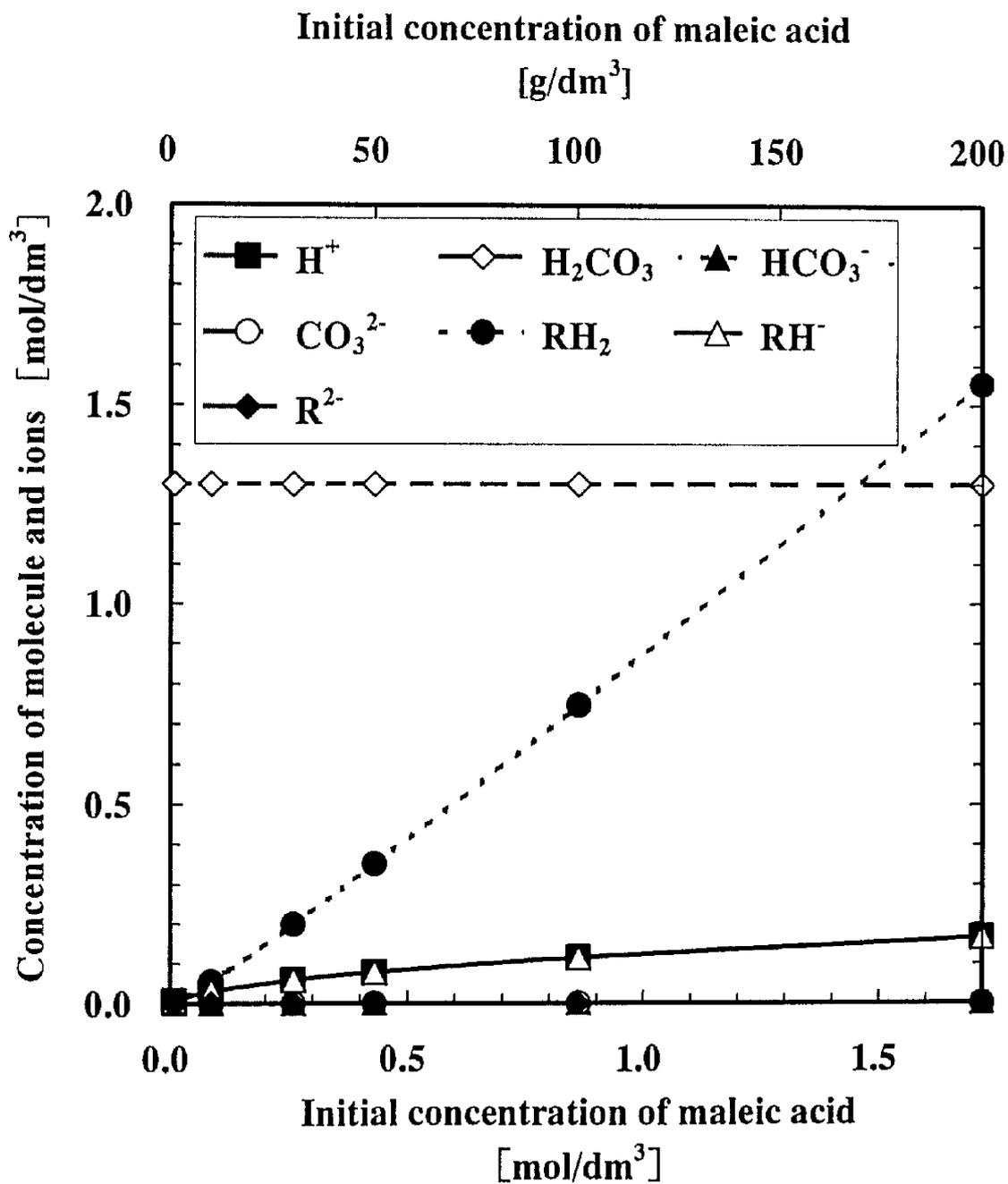


Fig.4- 11 Relationship between initial concentration of maleic acid and concentration of molecular and ionic species in high- pressure carbonic acid + maleic acid aqueous solution at 40 °C and 15 MPa, where RH₂ denotes maleic acid molecule.

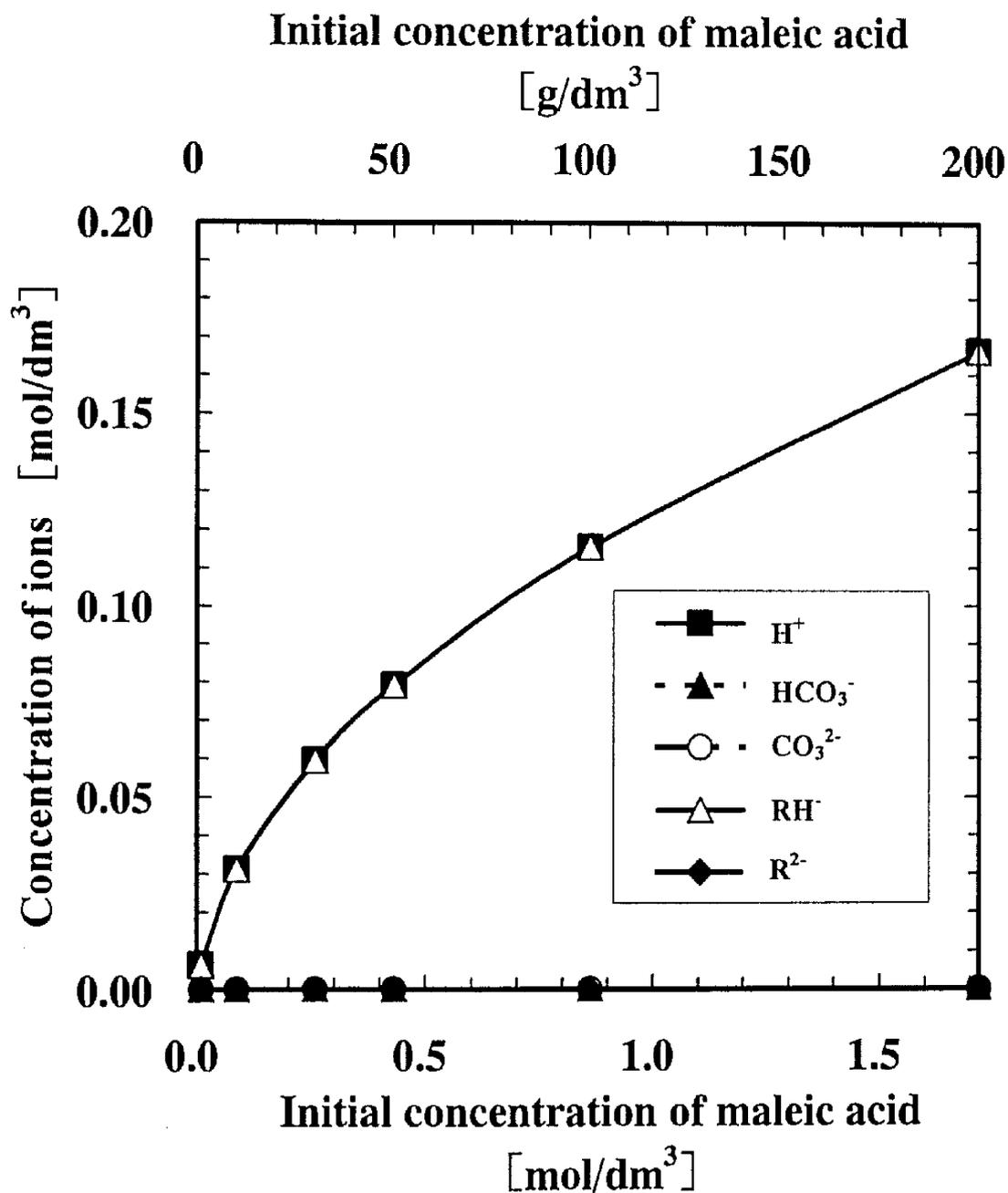


Fig.4- 12 Relationship between initial concentration of maleic acid and concentration of ionic species in high-pressure carbonic acid + maleic acid aqueous solution at 40 °C and 15 MPa.

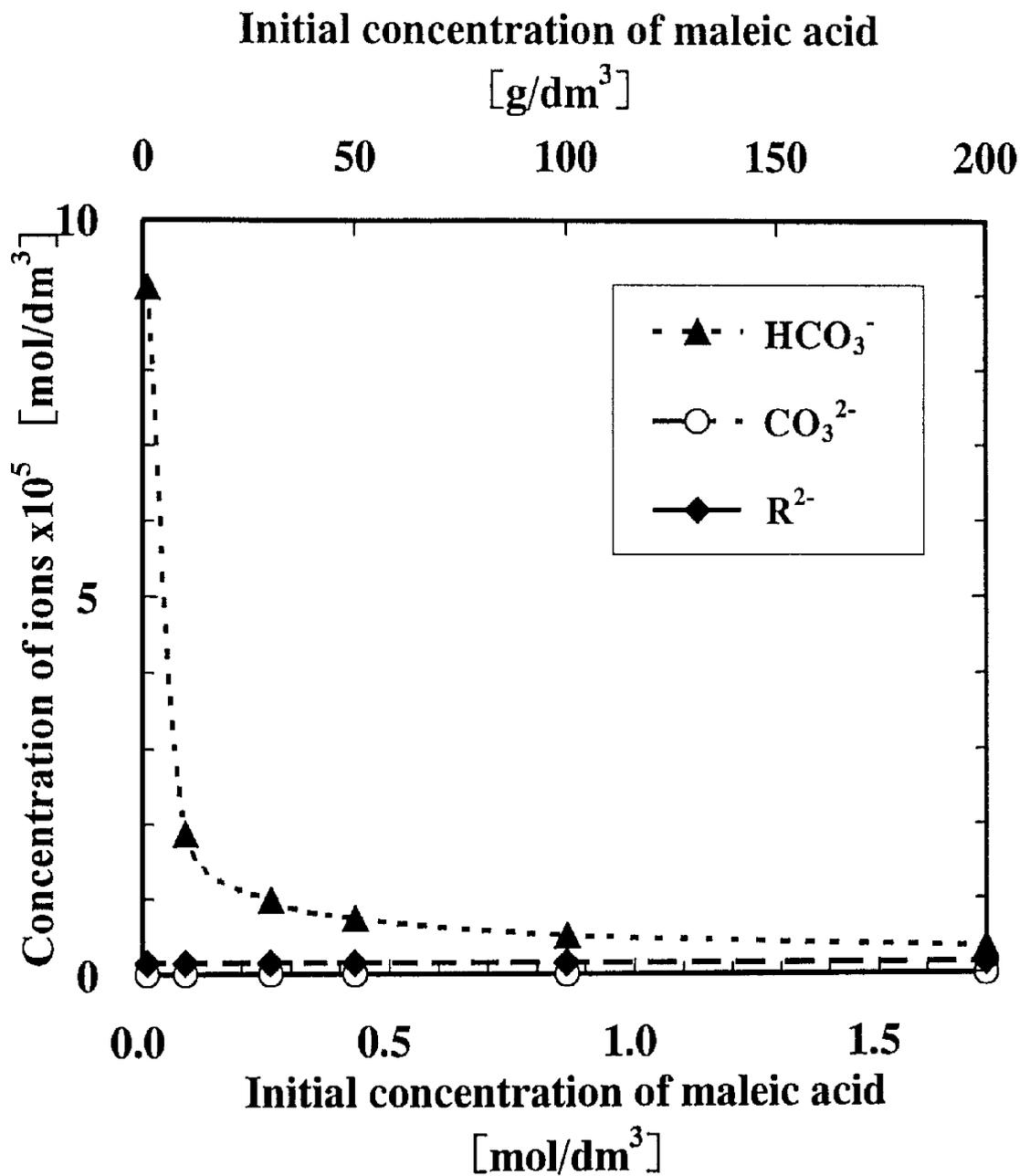


Fig.4- 13 Relationship between initial concentration of maleic acid and concentrations of HCO_3^- , CO_3^{2-} , R^{2-} ions in high-pressure carbonic acid + maleic acid aqueous solution at 40 °C and 15 MPa.

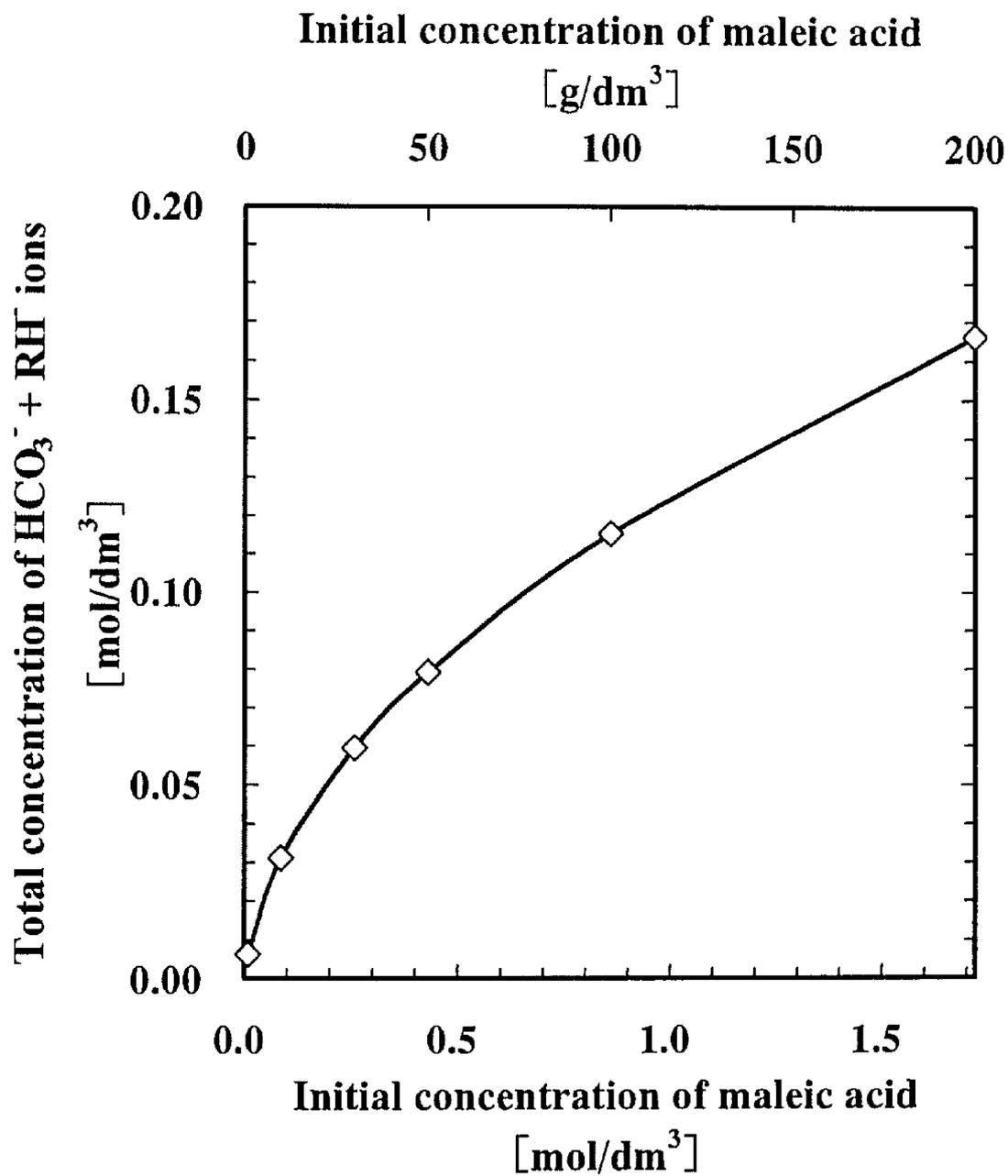


Fig.4- 14 Relationship between initial concentration of maleic acid and total concentration of $\text{HCO}_3^- + \text{RH}^-$ ions in high-pressure carbonic acid + maleic acid aqueous solution at 40 °C and 15 MPa.

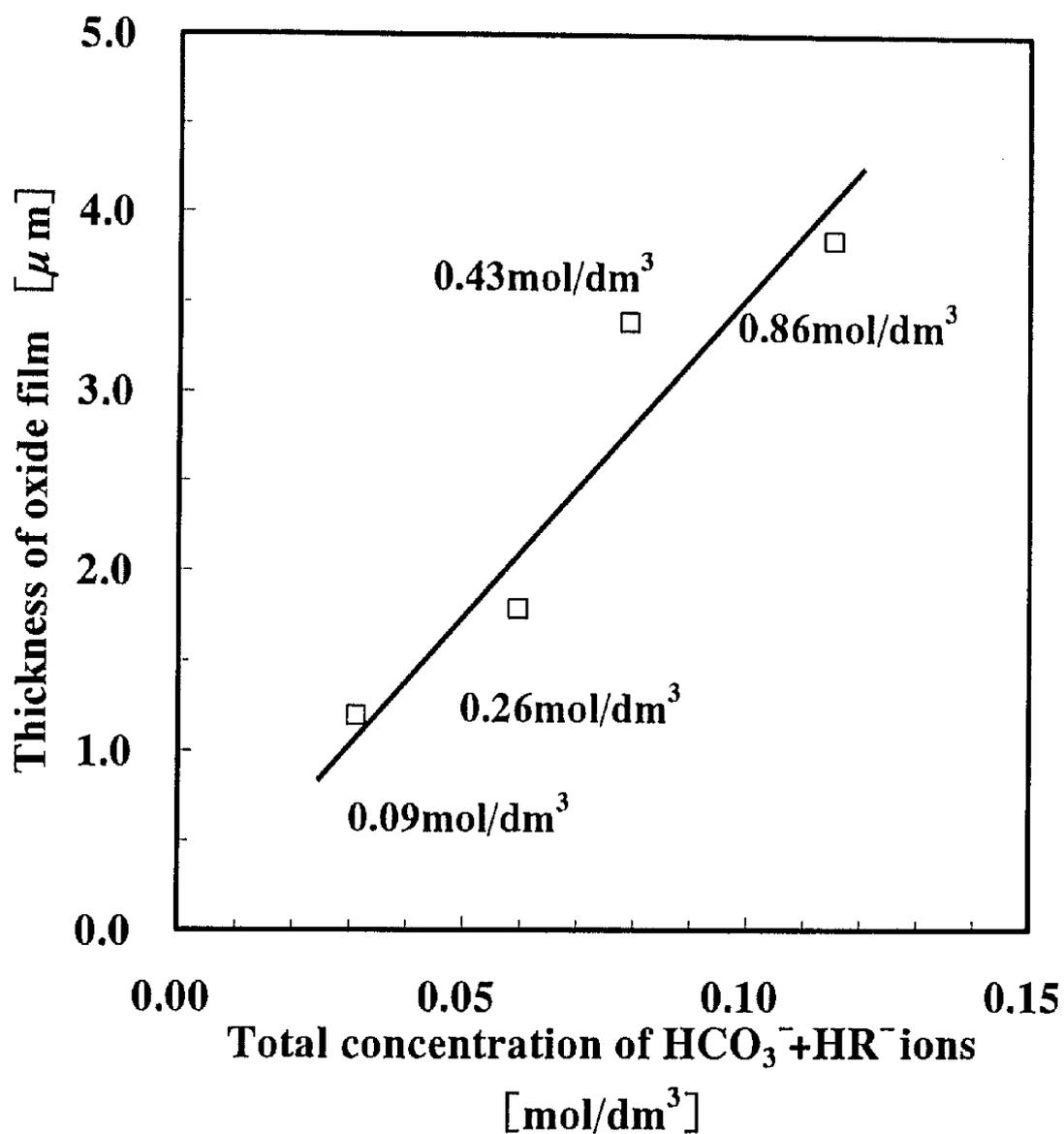


Fig.4- 15 Relationship between thickness of anodic oxide film and total concentration of $\text{HCO}_3^- + \text{RH}^-$ ions in high-pressure carbonic acid + maleic acid aqueous solution at 60 V, 40 °C, 15 MPa and 150 min.

参考文献

- 1) 馬場宜良：電解法による酸化皮膜，槇書店（1996）
- 2) 高橋英明：第5版 電気化学便覧（電気化学会編），丸善，pp.449-455
(2001)
- 3) 高橋英明：表面技術便覧（表面技術協会編），日刊工業新聞社，
pp.495-502（1998）
- 4) 佐藤敏彦，神長京子：新アルマイト理論，カロス出版（1997）
- 5) 佐藤教男：分子レベルからみた界面の電気化学（日本化学会編），学会出
版センター，pp.213-243（1975）
- 6) T. P. Hoar, J. Yahalom: *J. Electrochem. Soc.*, 110, 614 (1963)
- 7) A. Seidell, W. F. Linke: "Solubilities of Inorganic and Metal Organic
Compounds, 4th ed., vol. II", D. van Nostrand (1958)

第5章 総括

本研究では、地球規模で環境保全が求められている現在において、金属表面処理業界の喫緊の課題である有害な試薬を用いず、有害な廃液や廃ガスを排出しないアルミニウムのアノード酸化技術について検討を行った。以下に本研究で得られた結果を要約する。

第1章は緒論であり、本研究の背景を述べるとともに、アルミニウムのアノード酸化技術の概要、および高圧二酸化炭素を強制的に水に溶解させて調製した高圧炭酸水の特徴についてまとめた。また高圧二酸化炭素を利用した既往の表面処理技術の研究について調査し、本研究の目的と位置付けを明らかにした。

第2章では、高圧炭酸水をアルミニウムのアノード酸化の電解液に用いて、アルミニウム表面に多孔質型のアノード酸化皮膜を生成可能であることを明らかにした。また生成した酸化皮膜は、硫酸等の従来の電解液中で生成した酸化皮膜と同じケラー・ハンター型の細孔構造を持っていることがわかった。さらにアノード酸化皮膜を生成するための最適条件を決定するとともに、高圧炭酸水中で生成した酸化皮膜は、従来の硫酸を用いたアノード酸化皮膜よりも表面形状が平滑で、優れた絶縁性を持つことが明らかになった。また電解工程から排出される廃液は処理せずにそのまま外界に排出可能であることを示した。以上のことから、高圧炭酸水をアノード酸化の電解液として用いると高品質のアルミニウム表面処理ができると共に、処理工程の環境負荷を低減し安全性を高めることが可能なことがわかった。

第3章では、高圧炭酸+マレイン酸混合水溶液を電解液として用いて、アノード酸化皮膜の膜厚を大幅に高めることを検討した。その結果、混合電解質中の各成分の単一水溶液中で得られる厚さの5倍以上のアノード酸化皮膜を生成できた。これは強酸であるマレイン酸の酸化皮膜に対する溶解力と、高圧炭酸

水とマレイン酸からの十分な量の一価の陰イオンの供給の相乗効果である。さらに高圧炭酸+マレイン酸混合水溶液中で生成した酸化皮膜は、縦と横方向に細孔が走る複雑な細孔構造を持っていた。

第4章では、高圧炭酸水のみをアノード酸化の電解液に用いると、電解液中の炭酸水素イオン濃度が酸化皮膜の生成および膜厚の増加に密接に寄与していることを明らかにした。さらに高圧炭酸+マレイン酸混合水溶液を電解液として用いた場合には、電解液中の炭酸水素イオン濃度とマレイン酸のプロトンが一つ解離した1価の陰イオン濃度の合計がアノード酸化皮膜の形成の促進およびその厚みの増加に直接関与していることがわかった。

以上の結果をまとめると、高圧炭酸水はアルミニウムのアノード酸化の電解液として使用可能で、最大 $2\mu\text{m}$ の厚みの酸化皮膜を生成できること、そして高圧炭酸+マレイン酸混合電解液を使用すると、 $5\mu\text{m}$ 以上の膜厚と複雑な細孔構造を持つアノード酸化皮膜を生成できることがわかった。この酸化皮膜は細孔中に多量の染料や触媒等を吸着し、保持することができると予想されるので、今後、様々な分野への応用が急速に進んでいくと期待される。

付 録 1 高圧炭酸水中に存在する分子、イオン濃度の計算プログラム

高圧炭酸水、高圧炭酸+マレイン酸混合水溶液中に存在する分子やイオン濃度を計算する Fortran プログラムのリストを以下に示す。入力変数としてそれぞれ初期値を入れて計算し、その収束値が出力変数として各分子やイオンの濃度を表す。

1.1 高圧炭酸水の場合

```
COMMON AK1, AK2, CA
DIMENSION X(4), VW(28)
EXTERNAL FUN
AK1=4.46684E-7
AK2=4.67735E-11
15 WRITE(*,*) 'CA?'
READ(*,*) CA
WRITE(*,*) 'X(1)~X(4)?'
READ(*,*) (X(I), I=1, 4)
N=4
EPSZ=1.0E-5
EPST=0.0
FC=100.0
M=50
CALL NOLBR(X, N, FUN, EPSZ, EPST, FC, M, FNOR, VW, ICON)
WRITE(6, 100) ICON, M, FNOR, (I, X(I), I=1, N)
100 FORMAT(5X, 'ICON=', I5/5X, 'M=', I5/5X, 'FNOR=' E15.7/(5X,
*'X(', I2, ')=' , E15.7))
OPEN(11, FILE='dataQ.txt', STATUS='OLD')
WRITE(11, 200) (I, X(I), I=1, N)
200 FORMAT('X(', I2, ')=' , E15.7)
CLOSE(11)
write(*,*) '続ける→1を入力、終わる→そのままenter'
nn=0
read(*,*) nn
if(nn.eq.1) then
goto 15
end if
STOP
END

FUNCTION FUN(X, K)
COMMON AK1, AK2, CA
DIMENSION X(4)
```

```

GOTO (10, 20, 30, 40), K
10 FUN=X(1)*X(3)/X(2)-AK1
RETURN
20 FUN=X(1)*X(4)/X(3)-AK2
RETURN
30 FUN=X(2)+X(3)+X(4)-CA
RETURN
40 FUN=X(3)+2.0*X(4)-X(1)
RETURN
END

```

(1) 入力変数

CA : 二酸化炭素の初濃度 [mol/dm³]

X(1) : 水素イオンの初濃度 [mol/dm³]

X(2) : 炭酸の分子の初濃度 [mol/dm³]

X(3) : 炭酸水素イオンの初濃度 [mol/dm³]

X(4) : 炭酸イオンの初濃度 [mol/dm³]

(2) 出力変数

X(1) : 水素イオンの濃度の計算値 [mol/dm³]

X(2) : 炭酸の分子の濃度の計算値 [mol/dm³]

X(3) : 炭酸水素イオンの濃度の計算値 [mol/dm³]

X(4) : 炭酸イオンの濃度の計算値 [mol/dm³]

1.2 高圧炭酸+マレイン酸混合水溶液の場合

```

COMMON AK1,AK2,CA,BK1,BK2,CB
DIMENSION X(8),VW(88)
EXTERNAL FUN
AK1=4.50E-7
AK2=4.70E-11
BK1=1.78E-2
BK2=1.48E-6
15 WRITE(*,*)'CA?'
  READ(*,*)CA
  WRITE(*,*)'CB?'
  READ(*,*)CB
  WRITE(*,*)'X(1)?=H+'
  READ(*,*)X(1)
  WRITE(*,*)'X(2)?=H2CO3'
  READ(*,*)X(2)
  WRITE(*,*)'X(3)?=HCO3-'
  READ(*,*)X(3)
  WRITE(*,*)'X(4)?=CO32-'
  READ(*,*)X(4)
  WRITE(*,*)'X(5)?=RH2'
  READ(*,*)X(5)
  WRITE(*,*)'X(6)?=RH-'
  READ(*,*)X(6)
  WRITE(*,*)'X(7)?=R2-'
  READ(*,*)X(7)
  WRITE(*,*)'X(8)?=OH-'
  READ(*,*)X(8)
  N=8
  EPSZ=1.0E-5
  EPST=0.0
  FC=100.0
  M=200
  CALL NOLBR(X,N,FUN,EPSZ,EPST,FC,M,FNOR,VW,ICON)
  WRITE(6,100)ICON,M,FNOR,(I,X(I),I=1,N)
100 FORMAT(5X,'ICON=',15/5X,'M=',15/5X,'FNOR='E15.7/(5X,
  *'X(',12,')='E15.7))
  OPEN(11,FILE='dateQ.txt',STATUS='OLD')
  WRITE(11,200)ICON,M,FNOR,(I,X(I),I=1,N)
200 FORMAT(5X,'ICON=',15/5X,'M=',15/5X,'FNOR='E15.7/(5X,
  *'X(',12,')='E15.7))
  CLOSE(11)
  write(*,*)'続ける→1を入力、終わる→そのままenter'
  nn=0
  read(*,*) nn
  if(nn.eq.1) then
    goto 15
  end if

```

```

STOP
END

FUNCTION FUN(X, K)
COMMON AK1, AK2, CA, BK1, BK2, CB
DIMENSION X(8)
GOTO (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80), K
10 FUN=X(1)*X(3)/X(2)-AK1
RETURN
20 FUN=X(1)*X(4)/X(3)-AK2
RETURN
30 FUN=X(2)+X(3)+X(4)-CA
RETURN
40 FUN=X(1)*X(6)/X(5)-BK1
RETURN
50 FUN=X(1)*X(7)/X(6)-BK2
RETURN
60 FUN=X(5)+X(6)+X(7)-CB
RETURN
70 FUN=X(1)*X(8)-1.0E-14
RETURN
80 FUN=X(3)+2.0*X(4)+X(6)+2.0*X(7)+X(8)-X(1)
RETURN
END

```

(1) 入力変数

CA : 二酸化炭素の初濃度 [mol/dm³]

CB : マレイン酸の初濃度 [mol/dm³]

X(1) : 水素イオンの初濃度 [mol/dm³]

X(2) : 炭酸の分子の初濃度 [mol/dm³]

X(3) : 炭酸水素イオンの初濃度 [mol/dm³]

X(4) : 炭酸イオンの初濃度 [mol/dm³]

X(5) : マレイン酸の分子の初濃度 [mol/dm³]

X(6) : マレイン酸の1つのプロトンが解離した1価の陰イオンの初濃度 [mol/dm³]

X(7) : マレイン酸の2つのプロトンが解離した2価の陰イオンの初濃度 [mol/dm³]

X(8) : 水酸化物イオンの初濃度 [mol/dm³]

(2) 出力変数

X(1) : 水素イオンの濃度の計算値 [mol/dm³]

X(2) : 炭酸の分子の濃度の計算値 [mol/dm³]

X(3) : 炭酸水素イオンの濃度の計算値 [mol/dm³]

X(4) : 炭酸イオンの濃度の計算値 [mol/dm³]

X(5) : マレイン酸の分子の濃度の計算値 [mol/dm³]

X(6) : マレイン酸の1つのプロトンが解離した1価の陰イオンの濃度の計算値
[mol/dm³]

X(7) : マレイン酸の2つのプロトンが解離した2価の陰イオンの濃度の計算値
[mol/dm³]

X(8) : 水酸化物イオンの濃度の計算値 [mol/dm³]

付 録 2 表面粗さの測定方法

Fig. 2-1A-a に示すように、算術平均粗さ R_a は、粗さ曲線からその平均線の方向に基準長さ L だけ抜き取り、この抜き取り部分の平均線の方向に X 軸を、 X 軸と直交する方向に Y 軸を取り、粗さ曲線を $y=f(x)$ で表したときに、次式によって求められる値をマイクロメートル (μm) で表したものである。

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |f(x)| dx \quad \dots \dots \dots (2.1A)$$

Fig. 2-1A-b に示すように、最大高さ R_y は、粗さ曲線からその平均線の方向に基準長さ L だけ抜き取り、この抜き取り部分の山頂線と谷底線との間隔を粗さ曲線と直交する方向に測定し、この値をマイクロメートル (μm) で表したものである。

Fig. 2-1A-c に示すように、十点平均粗さ R_z は、粗さ曲線からその平均線の方向に基準長さ L だけ抜き取り、この抜き取り部分の平均線と直交する方向に測定した、最も高い山頂から 5 番目の山頂までの標高 Y_p の絶対値の平均値と、最も低い谷底から 5 番目までの谷底の標高 Y_v の絶対値の平均値との和を求め、この値をマイクロメートル (μm) で表したものである。

$$R_z = (|Y_{p1} + Y_{p2} + Y_{p3} + Y_{p4} + Y_{p5}| + |Y_{v1} + Y_{v2} + Y_{v3} + Y_{v4} + Y_{v5}|) / 5 \quad \dots \dots (2.2A)$$

ここで、 $Y_{p1} + Y_{p2} + Y_{p3} + Y_{p4} + Y_{p5}$ は基準長さ L に対する抜き取り部分の最も高い山頂から 5 番目の山頂までの標高、 $Y_{v1} + Y_{v2} + Y_{v3} + Y_{v4} + Y_{v5}$ は基準長さ L に対する抜き取り部分の最も低い谷底から 5 番目までの谷底の標高である。

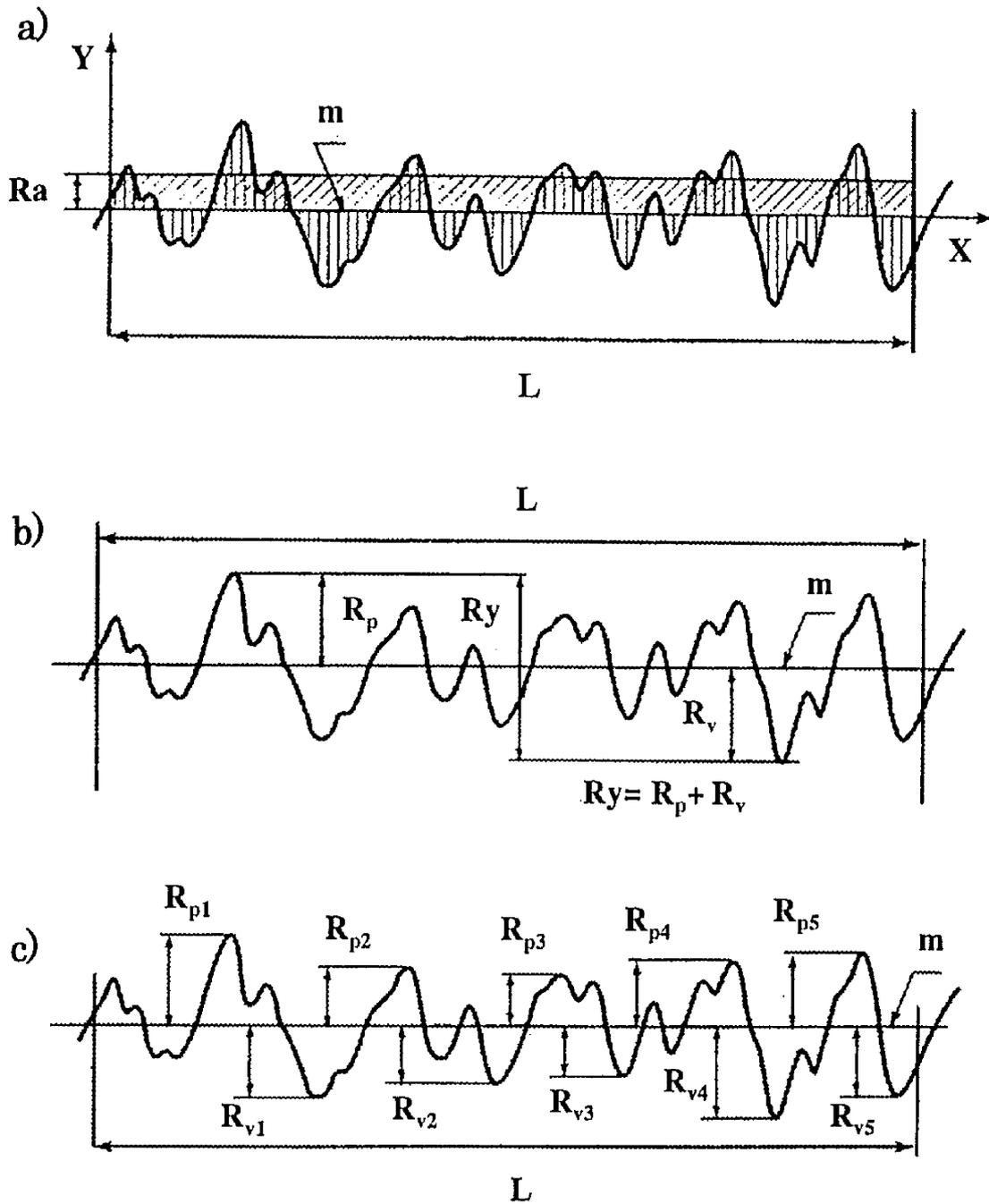


Fig.2-1A Definition of roughness on surface: (a) Ra, (b) Ry, (c) Rz.

付 録 3 表面抵抗率の測定方法

表面抵抗率 ρ_s は材料の表面及びその近傍の導電性の尺度として用いられる。試料の表面に電極を押し当て、表面を流れてくる電流を検出する。このとき表面抵抗率は次式により求められる。

$$\rho_s (\Omega/\text{sq.}) = R \times \text{RCF} (S) \quad \dots \dots \dots (3.1A)$$

ここで R は抵抗値 (Ω)、 $\text{RCF} (S)$ は表面抵抗率補正係数 ($\text{RCF} (S) = 9.065$) である。

研究業績目録

A 論文

- 1) K. Sakon, S. Suzuki, Y. Takada, K. Abe, H. Yoshida, and T. Sako:
“Anodization of Aluminum in High-pressure Carbonic Acid Aqueous Solution”
Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol.39, pp.90-94 (2006).
- 2) K. Sakon, S. Suzuki, Y. Takada, K. Abe, H. Yoshida, and T. Sako:
“Formation of Anodic Oxide Films on Aluminum in High-pressure Carbonic Acid
Aqueous Solution”
Journal of The Surface Finishing Society of Japan, Vol.56, pp.700-701 (2005).

B その他の論文

- 1) 左近清人, 吉田英夫, 佐古猛:
“高圧二酸化炭素と水を用いた環境に優しいアルマイト処理法の開発”
アルトピア, Vol.35, pp.9-14 (2005).
- 2) K. Sakon, Y. Haraki, N. Enokida, H. Yoshida, Y. Yamagishi and T. Sako:
” Environmentally friendly anodized aluminum formation using high-pressure
carbon dioxide and water”
Proceedings of the 10th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering
(2004).

C 口頭発表など

- 1) 左近清人, 鈴木章悟, 吉田英夫, 益田秀樹, 佐古猛, 表面技術協会第111回講演
大会, 千葉 (2005)
- 2) K. Sakon, Y. Haraki, N. Enokida, H. Yoshida, Y. Yamagishi and T. Sako, 10th

Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering, Kitakyushu (2004)

- 3) 左近清人, 吉田英夫, 山岸洋一, 佐古猛, 化学工学会第 36 回秋季大会, 仙台 (2003)

謝 辞

本研究を進めるにあたり、終始懇切丁寧にご指導、ご鞭撻頂きました静岡大学工学部物質工学科 佐古猛教授に心から深く感謝致します。

本論文をまとめるにあたり、数々の有益なご助言、ご指導を賜りました静岡大学工学部物質工学科 須藤雅夫教授、内田重男教授、鈴木久男教授に深くお礼申し上げます。

本研究を行うにあたり、有益なご指導、ご助言を賜りました首都大学東京都市環境学部都市環境学科 益田秀樹教授に深くお礼申し上げます。

さらに本研究を進めるにあたり、多岐にわたりご協力頂きました静岡大学大学院理工学研究科博士前期課程 2 年 青木公生氏、原木雄氏、博士前期課程 1 年 村上和之氏、山下敬弘氏、本研究室卒業生の 岡島いづみ博士、堀川愛晃博士、鈴木章悟氏、および卒業研究生の皆様にご深く感謝致します。

また本研究を行うにあたり、研究の推進を暖かく見守って下さいましたアイテック株式会社 黒田一郎社長及びアイテック株式会社の社員の皆様および株式会社ワイピーシステム 吉田英夫社長及び株式会社ワイピーシステムの社員の皆様にご深くお礼申し上げます。

最後に、多くの励ましにより暖かく支えてくれた両親及び妻に感謝致します。