

金属陽極酸化処理における陰極電解前処理の効果

○菊川 祥吉

宇部高専 技術室

1. はじめに

金属への陽極酸化処理は水の電気分解（電解）を利用した代表的な表面処理技術で、金属表面に酸化皮膜が成膜することで様々な機能が向上する。チタン（Ti）の陽極酸化処理では、表面に成膜する膜厚により発色が変化し建築用部材や装飾品などに使用される。また成膜条件の調整により生成される二酸化チタン（TiO₂）は光触媒性作用を有し、脱臭や抗菌・殺菌等に幅広く利用される¹⁾。ただし陽極酸化処理の課題として、元々金属表面には自然酸化膜が存在し本処理時の成膜阻害要因となる事から、この自然酸化膜を除去する為の前処理工程が重要である。従来前処理方法では硝酸、フッ酸、水酸化ナトリウムなどで構成される化学溶液を使用し、それに伴い中和・洗浄も必要となる為、多工程となり多くの時間と経費を要する。本研究では、前述した課題を解決する為に、陽極側の酸化反応と対極に起きる陰極側の還元反応を利用した陰極電解処理を前処理手法とした研究を行っている。陽極酸化処理と同様の電解処理である為、同種の電解装置や電解液での処理が可能となり、従来前処理よりも工程が簡略化しコスト削減可能となる。また Ti は水素化物を生成し易いことから、陰極電解中の還元反応の際に試料表面から内部にかけて水素が導入する事も利用する。Ti 表層付近の金属格子間に水素が侵入することで格子膨張や格子歪が生じ、その後陽極酸化処理時に格子間に保持された水素が放出されて反応性の高い状態となって従来手法より低エネルギーで酸化反応が進行すると考えており、従来前処理手法による陽極酸化試料より深い位置への酸化（膜厚増加）と膜質向上（安定した Ti と O の結合、二酸化チタンの生成）が期待できる。今回、本研究手法で前処理して作製した試料と従来前処理手法で作製した試料との比較評価等から本研究手法の実用性と有効性を調査したので報告する。

2. 実験方法

2. 1 実験条件

試料は市販の Ti 箔（□15mm×0.1mm JIS1 種）を脱脂、超音波洗浄して使用した。電解液は希硫酸（1M H₂SO₄）を使用し、通電には直流安定化電源（TEXIO 製 PSW720M250）を用いた。陰極電解条件は電流密度 100mA/cm²、通電時間 10min とした。陽極酸化条件は電流密度 20mA/cm²、通電時間 30min とした。いずれの電解の場合も、対極に白金（Pt）線（φ0.3mm）を用いた。陽極酸化後、電気炉（山田電機製 Y-2025-N）にて 500°C、1h 加熱処理した後に自然冷却した。

2. 2 評価方法

各条件で作製した Ti 酸化皮膜について、走査型電子顕微鏡（SEM : Scanning Electron Microscope、エリオニクス ER-9000）による微構造観察、X 線構造回折（XRD : X-Ray Diffraction、リガク Ultima IV）による結晶構造解析、接触角計による表面濡れ性評価を行った。なお、比較評価における前処理として陰極電解を施さない場合と、硝酸（HNO₃）水溶液中に浸漬させた後に陽極酸化した一般的な試料を比較対象とした。

3. 実験結果

3. 1 陽極酸化処理中の電極間電位の時間変化

一定の電流密度で陽極酸化処理した時の電極間電位の経時変化を Fig.1 に示す。定電流通電であるので、電極間電位の増加は基材 Ti 上に形成される酸化皮膜の電気抵抗の増加に対応するものであり、その電位増加程度は陽極酸化における酸化皮膜の成長過程を反映する。また電位増加に対応した処理時間も陽極酸化皮膜の形成に影響するものと考え、陰極電解前処理の場合は経過時間約 500 秒までの電極間電位の増加に最も時間を要しており、その間に他 2 条件とは異なる初期酸化皮膜を形成していると推察する。また、経過時間 600 秒以降では陰極電解前処理 (c) の電位の増加程度が大きくなり、

電解終了時（1800 秒）には（c）が最も高い電位を示していることから、陰極電解前処理した試料では他2条件よりも膜成長が進み、層厚で緻密な酸化層が形成されたことを示唆している。

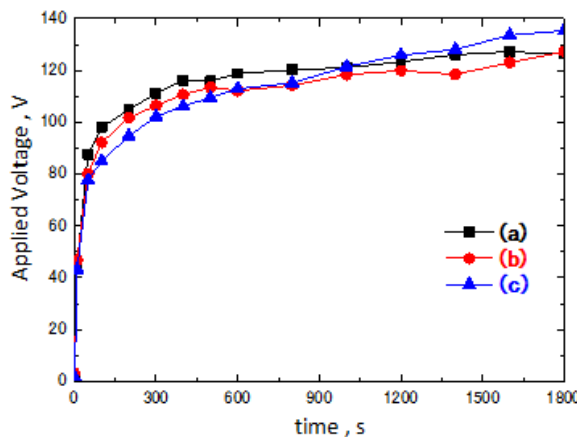


図 1. 陽極酸化処理中の電極間電位の経時変化
(a)前処理無し、(b)硝酸浸漬、(c)陰極電解処理

3. 2 SEM による表面微細構造観察

図 2 に異なる前処理により陽極酸化処理した Ti 表面の SEM 観察像を示す。いずれも酸化物の形成と金属溶解の反応によって生成された皮膜に孔が多数存在している。前処理を施さず陽極酸化処理した場合 (a) と前処理として硝酸に浸漬した場合 (b) は同様な孔の大きさ、構造を示しているのに対し、陰極電解した場合 (c) の方が (a)、(b) より孔が大きく立体的で複雑な微構造を示しており、Ti 表面のより深い位置からの酸化皮膜の成長と表面積の拡大が窺える。

4. まとめ

今回、Ti の陽極酸化皮膜形成における陰極電解前処理の効果について検討した。陽極酸化処理中における電極電位の経時変化では、膜成長に対応する電解終了時の電位が最も高くなり、電位の増加傾向も他とは異なる特徴的であった。また SEM 観察結果から前処理施さない場合や硝酸浸漬処理の場合と比較して陰極電解前処理した試料は複雑な多層の多孔質構造が生成していた。本発表では、XRD 解析や表面濡れ性評価等の結果から、本研究前処理による Ti 陽極酸化膜の光触媒性における検討・考察についても報告する。

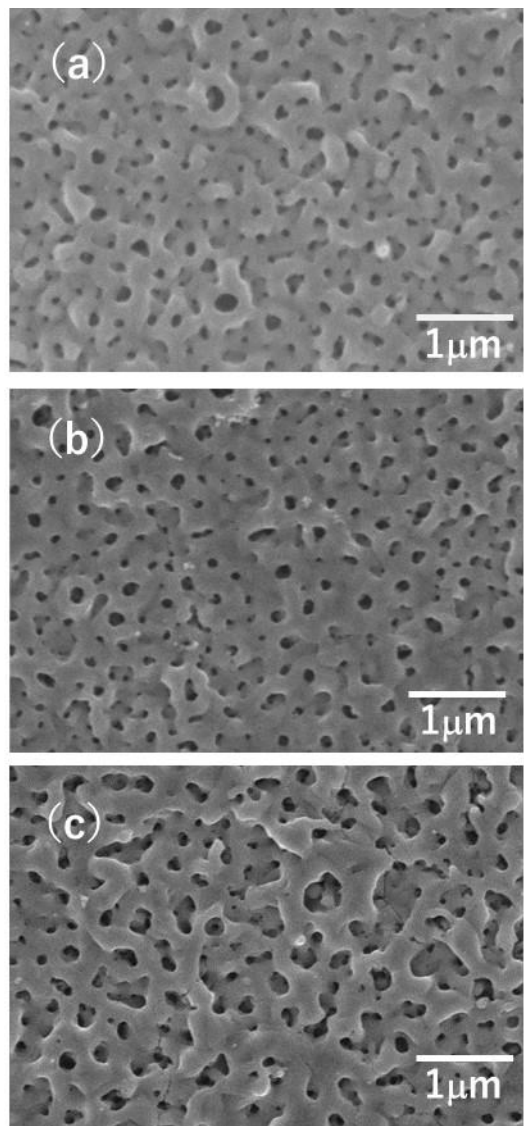


図 2. 陽極酸化処理後の表面微細構造観察 (SEM)
(a)前処理無し、(b)硝酸浸漬、(c)陰極電解処理

5. 参考文献

1) 水越克彰,正橋直哉,まてりあ,49,55-61,2010

6. 謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP22H04237、JP20H0095 の助成を受けたものです。