

亜鉛陽極酸化の被膜構造についての考察

～白色被膜と黒色被膜の相違点～

岩手県立一関第一高等学校理数科3年化学2班

高橋壘唯 菊池望亜 片岡怜菜 菅野なるみ

概要

亜鉛陽極酸化において白色被膜と黒色被膜が生成されることに着目し、加える電圧と濃度を調節し、サンプルを作り、白色被膜と黒色被膜の表面状態について電子顕微鏡による解析を行った。元素分析の結果、酸化亜鉛被膜の酸素原子と亜鉛原子の比は被膜が厚くなるほど1:1に近い値をとり被膜が白色に見えることが分かった。

ABSTRACT

Focusing on the formation of white and black coatings in zinc anodization, the voltage and concentration applied were adjusted, samples were made, and the surface conditions of the white and black coatings were analyzed by electron microscopy. Elemental analysis revealed that the ratio of oxygen atoms to zinc atoms in the zinc oxide film was close to 1:1 as the film became thicker, and the film appeared white.

1 はじめに

陽極酸化とは、金属表面に人工的に酸化被膜を生成させることでその金属の耐熱性、耐腐食性などの性能を高める処理のことである。特にアルミニウムを陽極酸化した製品であるアルマイトは日常的に使われている。また、亜鉛を陽極酸化することで白色と黒色の2種類の酸化被膜を得られることは既に知られており、その生成過程上の違いは明らかにされたが、構造上の違いは明らかにされていない。

本研究では、2種類の被膜の構造上の違いに着目し、走査型電子顕微鏡(SEM)を

用いて白色被膜と黒色被膜の表面の様子を比較した。

2 実験方法

陰極に亜鉛板(20 mm×60 mm)、陽極にステンレス板(20 mm×60 mm)をつなぎ、0.1MNaOHaq中で5.0Vの電圧を加え、表面の汚れ等を落とすため5分間電解処理を行った。その後陽極に亜鉛板、陰極にステンレス板をつなぎ、30分間陽極酸化処理を行った。

このときの電圧値は 5.0V, 7.5V, 10.5V, 11.25V, 12.0V, 15.0V に設定した。

また、NaOHaq の濃度も被膜の状態に影響すると考え、溶液の濃度は 0.1M を基準とし、それより薄い 0.05M、濃い 1.0M でも陽極酸化を行った。

試料生成後、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (SEM-EDX) を用いて 1 0 0 倍、1 0 0 0 倍、5 0 0 0 倍の倍率で表面を観察及び元素分析を行った。

3 結果

I. 加える電圧による被膜の変化

Fig1 は、亜鉛を NaOHaq0.1M 中で 5 ～ 15.0V の間で電圧を変化させたときの亜鉛板の表面の様子である。5.0～10.5V では黒色被膜が生成され 10.5～15V では白色被膜が生成された。また、10.5V で行った場合、陰極のステンレス板に近い面と遠い面で被膜の状態が異なっていた。



Fig1.電圧による被膜の変化

(加えた電圧は左から 5.0V, 8.25V, 10.5V, 11.25V, 12.5V, 15.0V)

II. 溶液の濃度による被膜の変化

Fig2 を見ると高濃度では黒色、低濃度では白色の被膜が顕著にみられた。

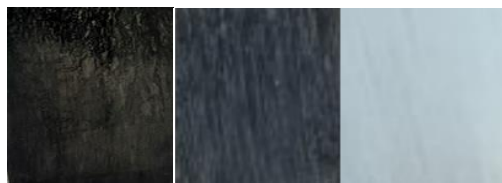
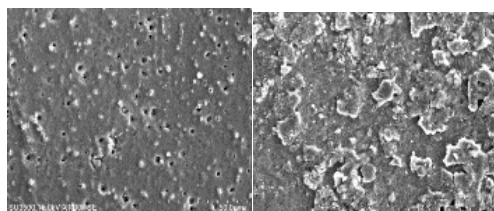


Fig2.濃度による被膜の変化

(左電圧 7.5V, NaOHaq 濃度 0.1M, 中電圧 7.5V, NaOHaq 濃度 1.0M, 右電圧 15V, NaOHaq 濃度 0.05M)

III. SEM による表面の観察

Fig 3 は SEM による解析結果である。図中で白く見える部分は被膜が厚くなっている部分である。黒色被膜では厚い部分と薄い部分がまばらに存在する粗い表面になっており、白色被膜ではより細かい孔が形成され平らになっていることがわかる。

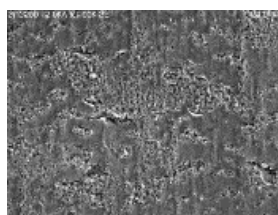


A 電圧 7.5V,濃度 1.0M

B 電圧 7.5V,濃度 0.1M

(黒色被膜)

(黒色被膜)



C 電圧 12.5V,濃度 0.1M

(白色被膜)

Fig3.SEM による解析結果

IV. SEM-EDX による元素分析

Fig4 は元素分析の結果を示している。

被膜が厚い部分は薄い部分に比べ亜鉛に対する酸素の比が 1:1 に近い値になっていることが分かる。

薄い部分 厚い部分

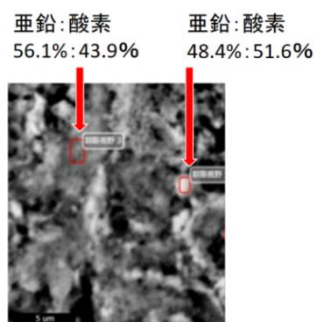
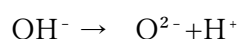
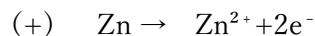
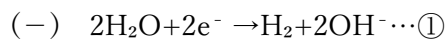


Fig4.元素分析の結果

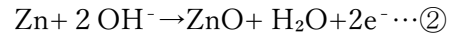
(数値は原子数比)

4 考察

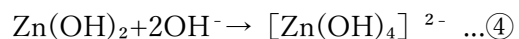
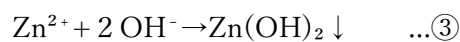
亜鉛の陽極酸化については以下のような反応が起こっていると考えられる。



まとめると



①、②式と Fig1 の結果を踏まえて考えると、加える電圧を高くすることで両極での反応が活発になり被膜が厚くなり、白色被膜が生成されることが考えられる。また、10.5Vで行ったときに陰極に近い面と遠い面で被膜の色が異なったことについても、電気分解が活発な陰極に近い面では白色被膜が生成され、遠い面では黒色被膜が生成されることが分かる。5.0～15.0Vの範囲で加える電圧が被膜の状態に影響を及ぼすことが確かめられた。しかし、電圧による影響が存在する範囲が限られているということが Fig 2 で示されている。NaOHaq 濃度 1.0M の場合と 0.1M の場合を比べると同じ電圧でも 1.0M の方が被膜の成長が遅くなっている。



濃度が高い場合③、④式のように亜鉛が酸化物として付随するのではなく、水酸化物として沈殿または錯イオンとなって溶液中に存在すると考えた。①、②式の反応よりも③、④式の反応が優先されることにより、酸化被膜の生成が遅れると考えられる。一方で、濃度が低い場合は③、④式の反応が起こりにくくよりスムーズに被膜が生成されるのではないかと。

次に、SEM 解析について、被膜の成長段階を Fig3 の A (7.5V,1.0M) →

B (7.5V,0.1M) →C (12.5V,0.1M) として考えると初期段階では孔が生成されていき、時間経過とともに被膜が成長し、孔の生成と被膜の生成が同時に進行し、やがてほぼ平らで細孔の空いた状態になる。終了段階の被膜の状態については生成条件によって異なる。孔が生成される反応については③、④式の反応が主となって起こっているため、黒色被膜では白色被膜よりも孔が大きく、かつ多く生成され、そこに光が入り込むことによって黒色に見えると考えられる。また、白色被膜の場合、多くの細孔が存在するため光を一部吸収し、通常の亜鉛のような光沢は示さない。この被膜の成長段階の異なる2点について元素分析を行ったところ、fig4の結果で示した通り、成長段階によって酸素の割合が異なることが分かった。通常の酸化亜鉛 (ZnO) は亜鉛：酸素 1:1 で構成されているが、被膜が薄い部分での比率は 1.0:0.8 程度となっており、このことが黒色の被膜の生成につながっていると考えられる。

5 今後の展望

今回は、被膜サンプルを作成し、SEM-EDX で元素分析を行うことで被膜の色と反応の起こりやすさについて議論した。光学的特性について電子論に基づく考察を深めたり、被膜の結晶構造に着目することが

できればより考察が深まっていくと考えられる。

謝辞

本研究に関わり、ご指導・ご協力いただきました

公益財団法人岩手県南技術センター
手島暢彦様

岩手県立一関第一高等学校 及川啓太先生
ありがとうございました。

参考文献

- ・阿相英孝 (2021) ,アルミニウムのアノード酸化の現状と未来, 工学院大学先進工学部
- ・亜鉛の陽極酸化における電解条件と被膜の生成過程 山口靖英
- ・陽極酸化により作製した酸化亜鉛被膜の殺菌特性 山口靖英