



防蝕工程學會

防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>

防蝕工程



10.6376/JCCE.201712_31(4).0002

利用不同陽極處理製備之奈米氧化鋁薄膜及其微觀結構與機械性質之研究

Study on the Microstructure and Mechanical Properties of Nano-Aluminum Oxide Films Prepared via Different Anodizing Processes

張紹甫、曾寶儀、梁瑞庭、鍾佳勳、陳士勛*

Shao-Fu Chang, Bao-Yi Zeng, Rui-Ting Liang, Chia-Hsun Chung, Shih-Hsun Chen*

中文摘要

本研究利用高純度鋁片進行兩次陽極氧化處理，製得規則分布且均一奈米孔洞之陽極氧化鋁(AAO)薄膜，當調整電解液類型(如：硫酸與磷酸)之條件，可獲得平均孔徑(20nm~270nm)以及孔隙率(18%~41%)，進而使用奈米壓痕機分析，施加之荷重分別為 1000 μ N、5500 μ N、10000 μ N，並且探討其機械性質與摩擦學行為。從硫酸系統實驗數據得知，AAO 孔徑越大，得到之硬度值相對較小，表示其孔徑越大，整體結構相對鬆散；而施加荷重越大，硬度值也會越大，表示多孔性結構受到正向力時，孔壁會崩塌且層層堆疊使材料密度局部增大；而在使用磷酸作為電解液時的實驗數據中也可得出隨著孔徑越大，薄膜之硬度值越低的相同趨勢。而在奈米刮痕方面，施加荷重為 10000 μ N，AAO 孔徑越大，摩擦係數越大，表示探針阻力隨孔徑增大而增加，這些特性可以代表多孔性結構之獨特機械性質。

關鍵詞：陽極處理，多孔性結構，奈米壓痕機，機械性質。

Abstract

In this study, we use the high-purity aluminum foil to do anodization to obtain anodic aluminum oxide (AAO) films with high porosity, and regular pore size distribution. In order to study mechanical properties and tribological behavior of AAO, it was manufactured in different electrolytes such as sulfuric acid and phosphoric acid, providing adjustable pore size (20nm ~ 270nm) and porosity (18% ~ 41%). The hardness and friction coefficient of AAO templates were investigated by using nanoindentation with normal forces 1000 μ N, 5500 μ N, and 10000 μ N. According to the experimental data of the sulfuric acid system, the larger the AAO pore size, the smaller the hardness value because the larger pore size causes the structure loosely. The results show that hardness increases

收到日期：2018 年 11 月 29 日

修訂日期：2019 年 03 月 05 日

接受日期：2019 年 05 月 10 日

國立台灣科技大學機械工程學系

Department of Mechanical Engineering, National Taiwan University of Science and Technology

*聯絡作者：shchen@mail.ntust.edu.tw

with the applied loads. Because porous structure of the film pressed down by the normal force, which leads the straight pore wall to collapse and makes the structure density increase partly. Furthermore, it has the same tendency when we use the phosphoric acid as our electrolyte. In terms of scratch test, the larger the pore size, the higher the coefficient of friction. The result indicated that the probe would be obstructed more easily in large pores. The mechanical properties of AAO found in our study show the unique features for porous structures.

Keywords: Anodic aluminum Oxide, Porous Structure, Nanoindentation, Mechanical Property.

1. 前言

現今研究人員對於奈米科技越來越感興趣，不僅自然界中存在擁有奈米結構的天然礦物，也能經由人們研發製造取得，而在自然界中發現各種奈米級結構的天然礦物，例如：沸石、矽藻土、海泡石、蒙脫石...等，其奈米孔洞結構具有吸附、過濾性能；另外，在日常生活中亦能取得經研究員研發之奈米產品，例如：奈米布料、奈米燈管、奈米濾網...等人造的奈米物件，其奈米結構比天然礦物之奈米結構相對穩固，可塑性也較高。表面處理方法包括選擇性蝕^[1]、微弧氧化^[2]、粉末冶金^[3]、陽極氧化處理^[4]...等等，而最常使用的方法是陽極氧化處理，因為其具有高度可控性、良好的機械性能以及絕佳的市場潛力。由於鋁材經由陽極氧化處理後，可以獲得蜂窩狀表面且自組裝的奈米孔徑結構之陽極氧化鋁(anodic aluminum oxide)，簡稱 AAO，形成之陽極氧化鋁薄膜具有保護鋁金屬表面以改善其機械性質之作用，由於它具有可量產、低成本、均勻的奈米孔洞以及筆直的孔道等特點，不僅可應用於過濾器、奈米材料製備之模版^[5]以及固體潤滑劑之儲存^[6]。從過去的文獻得知，影響製備多孔 AAO 膜的一些重要參數為陽極氧化電壓、電流密度、pH 值、電解液之類型與濃度以及陽極氧化的溫度與持續時間^[7-9]。透過改變電解液之種類進行陽極氧化處理，得到其孔徑約 10 nm~300 nm，孔洞密度 $10^9/\text{cm}^2\sim 10^{12}/\text{cm}^2$ ，如圖 1 所示^[10]。由於 AAO 膜擁有均勻孔洞、高孔密度及可控制的孔徑與厚度等特點，它可以做為過濾器及透析模的應用，例

如在加速水過濾的過程，水將會對過濾器中的薄膜產生正向力，並且會在孔道中產生摩擦力，影響其流動的速率，故 AAO 膜之機械性質就為本實驗之研究方向。

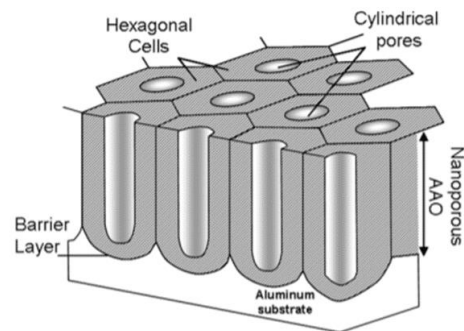


圖 1 陽極氧化鋁的奈米結構示意圖^[10]。
Figure 1 Schematic diagram of the AAO membrane. ^[10]

AAO 在加工、組裝、熱膨脹與收縮以及鍛煉這些行為會對其施予壓力是不可避免地，為了得到材料之可靠性與可用範圍，必須先了解此材料之機械性能。在薄膜或奈米結構下，若使用傳統力學測試，會產生劇烈變形之顯微壓痕；因此本實驗選用奈米壓痕機測試，產生之壓痕為局部變形，需確認壓痕深度是否低於薄膜厚度的 10%，避免受基材效應的影響^[11]。然而為了測試微米級之薄膜，奈米壓痕測試相對傳統力學測試而言，產生之硬度、彈性模數、應變速率敏感性、摩擦和磨損性能以及斷裂強度等奈米材料之機械性能更值得探討。為了了解不同 AAO 膜結構尺寸對其機械性質之影響，本研究選用不同的酸性電解液製作 AAO，藉由場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)觀察其表面形貌，並且利用奈米壓痕機中的

金字塔型(Berkowich)探針與圓錐形(Cone)探針進行分析，將能獲得奈米多孔結構之硬度、楊氏模數及摩擦係數，進而探討 AAO 結構改變對於機械性質之影響。

2. 實驗方法

2.1 陽極氧化鋁(AAO)薄膜之實驗流程

將高純度(99.999%)鋁片經由陽極處理後可得到奈米多孔結構之氧化鋁膜，其步驟包含：

- (1) 機械拋光：使用號數依序由小到大之砂紙均勻研磨鋁片表面，將凹凸不平之表面與明顯之刮痕消除，研磨後使用乙醇清洗試片表面。
- (2) 電解拋光：使用拋光液包括過氯酸(HClO₄)、乙二醇丁醚(CH₃(CH₂)₃OCH₂CH₂OH)及乙醇(C₂H₆O)並加入電壓 40V 進行電解拋光，使表面呈鏡面，即完成試片前處理。
- (3) 第一次陽極處理：將電解拋光後之鋁片進行陽極處理，電解液分為 10vol.%硫酸及 5vol.%磷酸，外加電壓分別為 20V 及 125V，持續 1 小時之陽極處理。
- (4) 移除氧化層：將移除液加熱至 70°C，其成分為鉻酸(H₂CrO₄)及磷酸(H₃PO₄)水溶液，持續 1 小時，將第一次陽極氧化層去除。
- (5) 第二次陽極處理：陽極條件如同第一次陽極處理，為了需要增高厚度，將陽極處理時間增高至 3 小時。
- (6) 擴孔：依照不同酸性電解液製備之陽極氧化鋁

膜所需之孔徑大小，利用 6vol%之磷酸擴孔液進行不同時間之擴孔處理，並且使孔洞更均一。

- (7) 封孔：將硫酸電解液製備之陽極氧化鋁膜浸入沸水中 持續 1 小時與 2 小時 進行封孔處理。

2.2 奈米壓痕機之實驗設定

- (1) 奈米壓痕測試

本實驗將擴孔與封孔後所獲得之陽極氧化鋁膜 經由 1000μN、5500μN 及 10000μN 之正向力，而負載功能(load function)設定為施加荷重 5 秒、持壓 5 秒及釋放荷重 5 秒之過程來測量，可以獲得荷重-位移(P-D)之曲線，其硬度為施加最大荷重與實際接觸深度之面積的比值，如式 2-1 所示。

$$H = \frac{P_{max}}{A(h_c)} \quad (\text{式 2-1})$$

H：壓痕硬度

P_{max}：最大負載壓力

A(h_c)：壓痕受壓之面積

- (2) 奈米刮痕測試

將硫酸電解液製備之陽極氧化鋁膜進行擴孔及封孔後，再使用負載功能(load function)為固定荷重 10000μN 之正向力及從-5μm~5μm 之距離進行單一軸向之刮痕測試，當固定荷重以單一軸向移動，會形成一條 10μm 之刮痕。

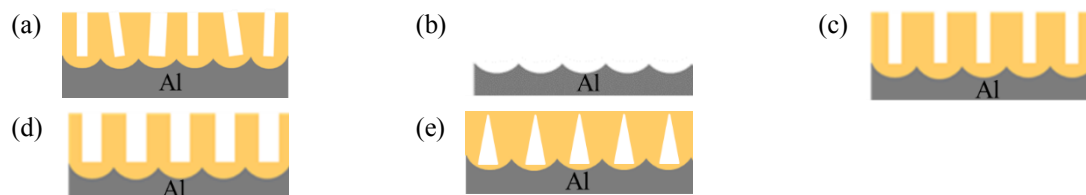


圖 2 鋁片經過陽極處理過程後之示意圖，包括 (a)第一次陽極處理，(b)去除一次氧化鋁薄膜，(c)二次陽極處理，(d)擴孔處理，(e)封孔處理。

Figure 2 Schematic diagrams of aluminum anodization process: (a) 1st anodization, (b) ordering pattern after removing 1st anodization film, (c) 2nd anodization, (d) pore-widening treatment, (e) sealing treatment.

3. 結果與討論

3.1 硫酸系統之微觀結構

本實驗利用 10vol.%硫酸電解液進行之擴孔處理時間為 0、10 及 20 分鐘，封孔時間為 1、2 小時，分別為代號 S1、S2、S3、S4、S5。從場發射掃描式電子顯微鏡(SEM)可以觀察其微觀結構，可以從圖 3 中可以明顯看到隨著孔洞隨著擴孔時間增加而增大，而經過封孔過後之表面產生一層鱗片狀薄膜。

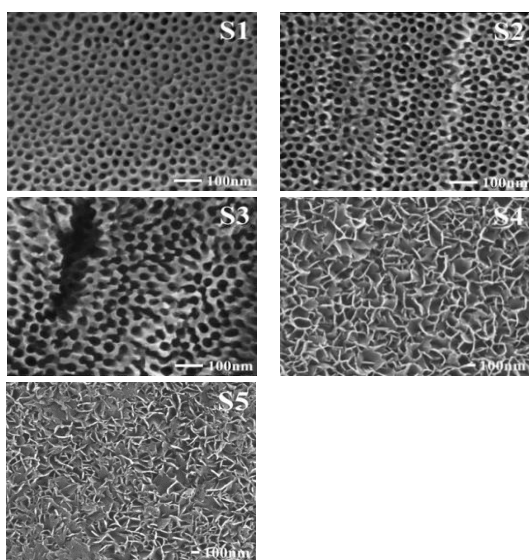


圖 3 硫酸系統之陽極氧化鋁膜進行擴孔與封孔後之 SEM 圖。S1、S2、S3、S4、S5 分別為擴孔 0、10、20 分鐘及封孔 1、2 小時。

Figure 3 SEM images of AAO templates formed by sulfuric acid solution during pore-widening and sealing treatments. S1, S2, S3, S4, S5 are the images after pore-widening time of 0, 10, 20 minutes and sealing of 1, 2 h, respectively.

3.2 硫酸系統奈米壓痕測試之硬度分析

利用探針形狀為金字塔型(Berkovich)的奈米壓痕機施以 1000 μ N、5500 μ N、10000 μ N 之正向力測試出 S1、S2、S3、S4 及 S5 條件的陽極氧化鋁膜硬度，如圖 5 之結果顯示隨著施加的正向力越大，其硬度也會隨著增高，如圖 4 所示當施加之正向力越大，會造成奈米管壁崩塌並且覆蓋於奈

米孔洞中，使其局部結構越來越緻密。

在圖 5 中除了 S2 的 10000 μ N 之下降趨勢，可以推測在 S2 區域之結構較鬆散，導致孔壁無法承受 10000 μ N 的力量；從 S1~S3 可以發現孔徑越大造成硬度越低，S4 與 S5 之硬度卻隨著孔徑越小而下降，是由於其表面上的鱗片狀層，導致其硬度比 S1 低，為了忽略鱗片狀的影響，進而使用維克氏硬度機測試，所得之結果如圖 6 所示，隨著擴孔時間越長硬度越小，而隨著封孔時間越長而硬度越高，因此其結果與奈米壓痕之 S1~S3 硬度值趨勢較相近。

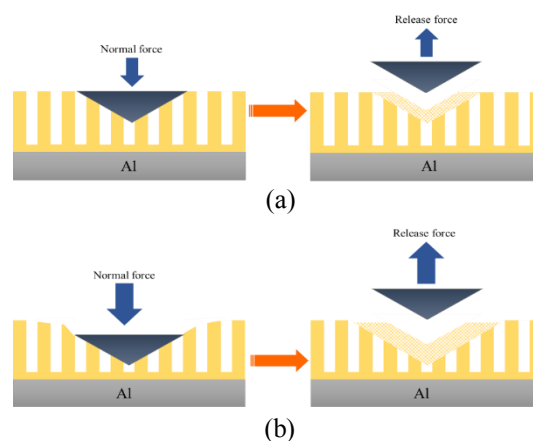


圖 4 (a) 施加小荷重於陽極氧化鋁膜表面之示意圖；(b) 施加大荷重於陽極氧化鋁膜表面之示意圖。

Figure 4 Schematic diagrams of (a) AAO surface after applying light loading, (b) AAO surface after applying heavy loading.

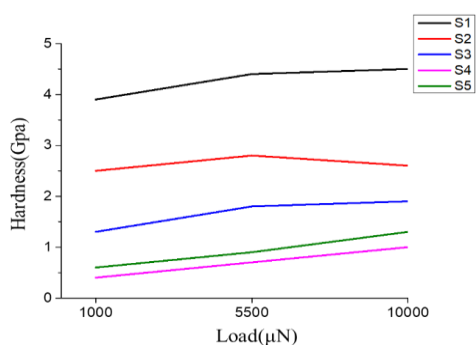


圖 5 硫酸電解液經由擴孔與封孔之奈米壓痕硬度比較圖。

Figure 5 Schematic diagrams of (a) AAO surface after applying light loading, (b) AAO surface after applying heavy loading.

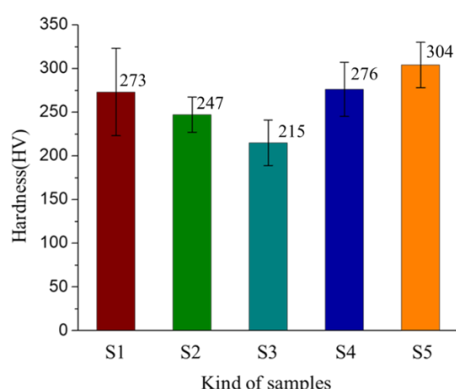


圖 6 硫酸電解液經由擴孔與封孔之維克氏硬度比較圖。

Figure 6 Vickers hardness of AAOs formed in sulfuric acid solution after pore-widening and sealing treatments.

3.3 硫酸系統奈米壓痕測試之硬度分析

本實驗以奈米壓痕機之 cone 探針在硫酸電解液製備之陽極氧化鋁膜做刮痕測試，而使用固定 10000 μ N 荷重的方式做表面的刮痕測試，如圖 7 之示意圖所示，當孔徑越大，會使得探針下針距離越深，導致探針前進受阻力越大，摩擦係數會隨著孔徑越大而增加，如圖 8 所示，S3 之摩擦係數最大，S1 則為最小，而 S4 與 S5 是由於封孔後之陽極氧化鋁膜表面被鱗片狀層覆蓋，經刮痕測試會被刮起並且堆積，導致摩擦係數比 S1 還高。

3.4 磷酸系統之奈米壓痕分析

將磷酸電解液製備之陽極氧化鋁膜進行奈米壓痕硬度測試，以 P1 P2 與 P3 分別代表未擴孔、擴孔 1 小時與擴孔 2 小時的三種參數條件，結果為 P1 硬度最高，P3 最低，硬度會隨荷重增加而上升(如表 1)，其原因與硫酸電解液之奈米壓痕硬

度分析趨勢一樣，當施加之荷重越大會使崩塌之奈米孔管壁壓得更緻密，由圖結果得知二種酸性電解液都是由於擴孔處理導致結構較鬆散，呈現擴孔時間越長硬度越低之趨勢。

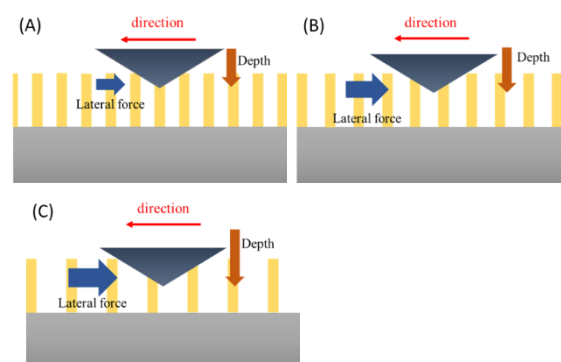


圖 7 經刮痕測試之示意圖(A)小孔徑(B)中孔徑(C)大孔徑。

Figure 7 Schematic diagrams of AAOs using scratch test: (a) small pore size, (b) medium pore size, (c) large pore size.

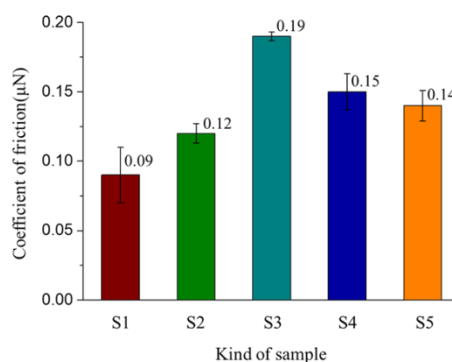


圖 8 硫酸電解液經由擴孔與封孔之摩擦係數比較圖。

Figure 8 Friction coefficient of AAOs formed in sulfuric acid solution after pore-widening and sealing treatments.

表 1 磷酸系統之微奈米硬度結果表。

Table1 Nanoindentation hardness of AAOs formed in phosphoric acid solution.

	P1	P2	P3
a (1000 μ N)	1.4Gpa	1.1Gpa	0.7Gpa
b (5500 μ N)	2.2Gpa	1.6Gpa	0.79Gpa
c (10000 μ N)	2.4Gpa	1.7Gpa	0.9Gpa

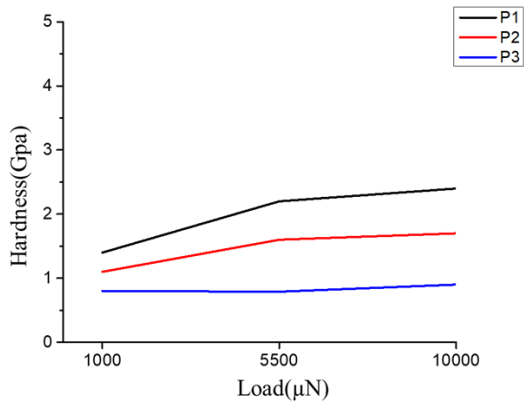


圖 9 磷酸電解液經由擴孔處理之奈米壓痕硬度比較圖。

Figure 9 Nanoindentation hardness of AAOs formed in phosphoric acid solution after pore-widening treatment.

由於在同一範圍分別經由兩種酸性電解液製備陽極氧化鋁膜，所得到之孔洞體積相對於整體體積，會以磷酸電解液製備之陽極氧化鋁膜的孔隙率較高，是由於磷酸電解液製備之孔徑比硫酸電解液製備的明顯較大，將兩種酸性電解液製備之陽極氧化鋁膜使用奈米壓痕機分析，以硫酸系統的硬度值較高，因此由研究數據指出，陽極氧化鋁膜的硬度會隨著孔隙率上升而下降。

4. 結論

利用二種酸性電解液(硫酸、磷酸)製備之陽極氧化鋁膜經奈米壓痕測試，硬度會隨擴孔時間增長而下降，是因為當擴孔時間越長，孔徑會越大，導致結構越鬆散。奈米壓痕測試施加之荷重分別為 1000μN、5500μN 及 10000μN，結果顯示硬度會隨著荷重增加而上升，可推測當施加之荷重越大時，陽極氧化鋁膜之奈米管壁會局部崩塌而覆蓋了奈米孔洞，造成壓痕區域結構密度上升，導致硬度越高。在硫酸電解液之陽極氧化鋁膜經封孔後，會產生一層鱗片狀薄膜覆蓋在奈米孔洞上，導致經奈米壓痕測試之硬度值不準確，因此本實驗為了忽略鱗片狀層之影響，使用維克氏硬

度機進行測試。而當以固定荷重進行奈米刮痕測試時，陽極氧化鋁膜之孔徑越大，探針下針之距離會越深，導致探針移動時受到更多阻礙，所得其摩擦係數也會因此升高。最後，以硫酸系統與磷酸系統之陽極氧化鋁膜的硬度值比較，發現硬度會隨著孔隙率上升而下降，是由於孔隙率越大整體結構相對較鬆散，因此硫酸系統之硬度會比磷酸系統高。在陽極氧化鋁膜之機械性質的研究過程，隨著陽極氧化鋁膜之孔隙率增加，造成硬度下降與摩擦係數升高，本實驗結果將可以代表多孔性結構獨特的機械性質。

致謝

本研究由科技部計畫 MOST 107-2221-E-011-009-MY3 補助支持，特此致謝。

參考文獻

- [1] "Porous CrN Thin Films by Selectively Etching CrCuN for Symmetric Supercapacitors", B. Weia, G. Meia, H. Liangb, Z. Qic, D. Zhanga, H. Shena, and Z. Wang, *J. Power Sources*, 385 (2018) p. 39.
- [2] "Stable Preparation and Characterization of Yellow Micro Arc Oxidation Coating on Magnesium Alloy", W. Yang, D. Xu, X. Yao, J. Wang, and J. Chen, *J. Alloys Compd.*, 745 (2018) p. 609.
- [3] "Microstructural and Mechanical Characteristics of Porous Iron Prepared by Powder Metallurgy", J. Čapek and D. Vojtěch, *Mater. Sci. Eng. C*, 43 (2014) p. 494.
- [4] "Anodizing of Aluminum", C.A. Grubbs, *Met. Finish.*, 105 (2007) p. 397.
- [5] "Graphite Coating of Iron Nanowires for Nanorobotic Applications: Synthesis,

- Characterization and Magnetic Wireless Manipulation”, M.A. Zeeshan, S. Pané, S.K. Youn, E. Pellicer, S. Schuerle, J. Sort, S. Fusco, H. Gyu Park, and B. J. Nelson, *Adv. Funct. Mater.*, 23 (2013) p. 823.
- [6] “Tribological Behaviors of Lubricants Modified Nanoporous Anodic Alumina Film”, Y. Wang, L. Xia, J. Ding, N. Yuan, and Y. Zhu, *Trib. Lett.*, 49 (2013) p. 431.
- [7] “Effect of Processing Parameters on Pore Structure and Thickness of Anodic Aluminum Oxide (AAO) Tubular Membranes”, A. Belwalkar, E. Grasing, W. Van Geertruyden, Z. Huang, and W. Misiolek, *J. Membr. Sci.*, 319 (2008) p. 192.
- [8] “Effects of Anodizing Voltages and Corresponding Current Densities on Self-ordering Process of Nanopores in Porous Anodic Aluminas Anodized in Oxalic and Sulfuric Acids”, Y. Choi, J. Hyeon, S. Bu, T. Bae, *J. Korean Phys. Soc.*, 55 (2009) p. 835.
- [9] “Fabrication of AAO Films with Controllable Nanopore Size by Changing Electrolytes and Electrolytic Parameters”, S. Liu, S. Tang, H. Zhou, C. Fu, Z. Huang, H. Liu, and Y. Kuang, *J. Solid State Electrochem.*, 17 (2013) p. 1931.
- [10] “Deformation of Anodic Aluminum Oxide Nano-honeycombs during Nanoindentation”, K.Y. Ng, Y. Lin, and A.H.W. Ngan, *Acta Mater.*, 57 (2009) p. 2710.
- [11] “Nanomechanical Characterization of Porous Anodic Aluminum Oxide Films by Nanoindentation”, Z. Hu, M. Shrestha, and Q.H. Fan, *Thin Solid Films*, 598 (2016) p. 131.