陽極酸化被膜の研究

酸化被膜の生長と陽極の溶解について (第1報)

RESEARCH OF AN DIC OXIDFILM

GROWTH OF ANODIC OXID FILM AND CONSUMPTION OF AL. ANODE. (PART. I)

小 沼 治 作
JISAKU KONUMA

In this paper, we report the growth of anodic oxid film and consumption of Al anode in anodizing process, and discuss on the practical meaning of the temperature of electrolytic liquid, and the density of current.

The result of experiment is as follows.

- (1) We anodize Al sheet in sulphuric acid solution at 20~70°C liquid temperature.

The weight of anodic oxid film increases at lower temperature of sulphuric acid solution, but decreases at higher temperature than 40°C.

At lower temperature, Al anode is scarcely consumed but oxid film grows steadily.

At higher temperature, the consumption of Al anode is great and the growth of oxide film is negligible small.

- (2) We measured the oxid film weight and consumption of anode in process of oxid film growing.

The result shows that the ratio S/F quickly saturate after electrolysis starting.

- (3) In anodizing process, it is economical in power consumption to increase the current density.

陽極酸化過程に於ける酸化皮膜の生成量並に陽極の溶解量を測定し電解温度、電流密度等の有する意味を明にせんとした。

緒 言

皮膜生成量は一般には $1\text{Ahr}/\text{dm}^2$ によつて 20μ の厚さになると言われている。理論的には 23μ (皮膜の比重 2.75として) と計算される。此数値は電氣的、化学的に損失がなく完全に変化が起つたとしてのものである。実際には陽極の化学成分により、電解液により、電氣的条件により此値には達しない。

本報は 99.4%Al 軟質鋁を陽極とし、硫酸液 13.75% (及び 17.1%) を使用し D. C. 電流密度及び温度を変化した場合の (1)陽極重量変化(W) (2)皮膜生成量(F) (3)陽極溶解量(S) (4)陽極溶解量対皮膜生成量の比(S/F) 等を測定した結果を示す。

実験 (1)

電解によつて陽極の重量が増加するのは 40°C 以下である。然し重量が減少しても皮膜は存在する。

硫酸液の温度を 20°, 30°, 40°……70°C 陽極電流密度 $0.4\text{A}/50\text{cm}^2$ (及び $0.5\text{A}/50\text{cm}^2$) 10 分間電解した。電

極を水洗、乾燥後秤量し、磷酸クロム酸液で処理して皮膜量を測定した。又皮膜量 (Al_2O_3 として) と電解前後の重量差から陽極の溶解量を計算した。之等の結果を才 1 表及び才 1 図に示す。20°C の電解液を用いた場合は陽極重量は増加する。30°C でも増加するが其の量は 20°C に比して少い。40°C では減少する。50°, 60°, 70° と次々に陽極重量の減少は多くなる。此様に陽極の重量は電解温度によつて増減するが皮膜量も亦電解温度によつて変化する。低温では皮膜量が多いが温度上昇に従い減少し 70° 附近では極めて僅かに存在する。陽極溶解量は略皮膜量に反比例する。電流密度を増せば重量の増減が著しくなる。又電解時間を増した場合も重量の変化量が増大する。才 2 表及び才 2 図は其例である。又才 3 表に Al 硬鋁を用い陰極に Al 硬鋁、鉛及びグラフアイト等を用いた実験結果を示す。硬鋁も軟鋁と同様電解によつて重量変化をする。又、陰極材質の差異によつて陽極重量の変化に及ぼす影響は極めて僅かであり殆んど差異は起らないと言ひ得るほどである。之より同一電氣量で陽極皮膜を得るのに 40°C 迄は温度が高い方が多量の皮膜を得られる。50°C 以上では温度上昇する程皮膜量は減少する (10 分電解の場合)

又図より明かな様に電解時間がながくなるに従ひ此温度は次々に低温の方へ移動する (才 2 図 S 1 図が最も明瞭である。)

第 1 表 H_2SO_4 13.75%, 300cc. 兩極各 99.44% Al 板 S. (50cm²) [Fe 0.25%, Si 0.18%, Cu 0.13%]

電 解 条 件	符 号	極 名	陽極の重量変化 (W) (g)	皮 膜 量 (F) (g)	陽極溶解量 (S) (g)	S/F
20°C—21°C	51	+	+0.0045	0.0210	0.0054	0.257
0.3A—10'	52	—	—0.0005	0.0005	0.0007	—
9.5 —9.5V						
30 —30°C	53	+	+0.0040	0.0208	0.0050	0.240
0.3A—10'	54	—	—0.0005	0.0010	0.0009	—
6.5 —6.5V						
40 —39.5°C	55	+	—0.0020	0.0148	0.0090	0.608
0.3A—10'	56	—	—0.0010	0.0005	0.0012	—
4.1 —4.1V						
50 —50°C	57	+	—0.0125	0.0050	0.0148	2.960
0.3A—10'	58	—	—0.0010	0.0005	0.0012	—
2.5 —2.5V						
60 —60°C	59	+	—0.0165	0.0010	0.0169	16.900
0.3A—10'	60	—	—0.0017	0.0005	0.0019	—
1.3 —1.3V						
70 —69°C	61	+	—0.0165	0.0005	0.0167	33.400
0.3A—10'	62	—	—0.0015	0.0007	0.0018	—
0.8 —0.8V						
20 —22°C	63	+	+0.0075	0.0365	0.0097	0.266
0.5A—10'	64	—	—0.0010	0.0005	0.0012	—
10.8 —10.5V						
30 —30°C	65	+	+0.0055	0.0330	0.0100	0.303
0.5A—10'	66	—	—0.0003	0.0007	0.0006	—
8.2 —83V						
40 —41°C	67	+	—0.0030	0.0255	0.0150	0.588
0.5A—10'	68	—	—0.0010	0.0007	0.0013	—
5.2 —5.2V						
50 —51°C	69	+	—0.0185	0.0100	0.0232	2.320
0.5A—10'	70	—	—0.0015	0.0005	0.0017	—
3.3 —3.2V						
60 —61°C	71	+	—0.0255	0.0035	0.0271	7.743
0.5A—10'	72	—	—0.0025	0.0002	0.0026	—
2.2 —2.2F						
7.0 —69°C	73	+	—0.0270	0.0012	0.0275	22.917
0.5A—10'	74	—	—0.0035	0.0007	0.0038	—
1.5 —1.5V						

第 2 表 H_2SO_4 13.75%, 兩極 Al 99.36%, S, [Si 0.20% Fe 0.28% Cu 0.16%] 50cm²

21 —23°C	80	+	+0.0170			
0.5A—20'	81	—	+0.0010	0.0705	0.0160	0.228
10.7 —10.5V						
21.5 —22°C	82	+	+0.0235			
0.5A—30'	83	—	+0.0009	0.1025	0.0247	0.241
10.5 —10.4V						
21 —23°C	84	+	+0.0273			
0.5A—40'	85	—	+0.0005	0.1245	0.0311	0.249
10.7 —10.5V						
40 —41°C	86	+	—0.0230			
0.5A—20'	87	—	—0.0002	0.0308	0.0375	1.217
5.6 —5.3V						
40 —43°C	88	+	—0.0530			
0.5A—30'	89	—	—0.0005	0.0287	0.0665	2.317
5.6 —5.0V						
40 —41°C	90	+	—0.0805			
0.5A—40'	91	—	—0.0010*	0.0300	0.0946	3.153
5.3 —4.9V						
60 —60°C	92	+	—0.0527			
0.5A—20'	93	—	—0.0033*	0.0028	0.0540	19.285
2.3 —2.2V						
60 —60°C	94	+	—0.0792			
0.5A—30'	95	—	—0.0047*	0.0025	0.0804	32.160
2.1 —2.2V						
60 —60°C	96	+	—0.1088			
0.5A—40'	97	—	—0.0050*	0.0035	0.1104	31.543
2.2 —2.1V						

* 電解によつて黒くなつた。之を硝酸で洗い水洗乾燥後に秤量する。

第 1 図

第 2 図

第 3 表 H₂SO₄ 17.1gm/100ml, 300cc, 陽極 99.41% Al 板 [Si 0.26% Fe 0.24%, Cu 0.09%] H50cm²

電 解 条 件	符 号	極 名	電解後の 重量変化 (g)	皮 膜 量 (g) (F)	溶 解 量 (g) (S)	F/S
{ 21 —22°C 0.5A—10' 9.9 —9.7V	1 2	+ —	+0.0100 —0.0002	0.0370 0.0005	0.0074 0.0005	0.200 —
{ 21 —22°C 0.5A—10' 0—10V	3	+ —(Pb)	+0.0089	0.0357	0.0079	0.221
{ 21 —22°C 0.5A—10' 9.9—9.7V	4	+ —(C)	+0.0092	0.0360	0.0078	0.217
{ 31 —32°C 0.5A—10' 7.2 —7.0V	5 6	+ —	+0.0053 +0.0002	0.0325 0.0005	0.0100 0.0005	0.308 —
{ 31—32°C 0.5A—10' 7.3—7.2V	7	+ —(Pb)	+0.0050	0.0325	0.0103	0.317
{ 30—32°C 0.5A—10' 7.2—7.1V	8	+ —(C)	+0.0052	0.0335	0.0106	0.317
{ 40—40°C 0.5A—10' 4.9—50V	9 10	+ —	—0.0025 ±0.0	0.0247 0.0	0.0141 0.0	0.571 —
{ 40—40°C 0.5A—10' 5—4.8V	11	+ —(Pb)	—0.0030	0.0238	0.0142	0.596
{ 40—40°C 0.5A—10' 5—5V	12	+ —(C)	—0.0030	0.0247	0.0146	0.591
{ 50—50°C 0.5A—10' 3.5—3.4V	13 14	+ —	—0.0177 —0.0002	0.0095 0.0	0.0221 0.0002	2.326 —
{ 50—50°C 0.5A 10' 3.3—3.4V	15	+ —(Pb)	—0.0190	0.0090	0.0232	2.577
{ 50—50°C 0.5A—10' 3.3—3.3V	16	+ —(C)	—0.0180	0.0093	0.0223	2.398
{ 60—60°C 0.5A—10' 2.3—2.3V	17 18	+ —	—0.0236 —0.0005	0.0032 0.0	0.0251 0.0005	7.844 —
{ 60—60°C 0.5A 10' 2.4—2.3V	19	+ —(Pb)	—0.0245	0.0030	0.0259	8.633
{ 60—60°C 0.5A—10' 2.2—2.2V	20	+ —(C)	—0.0245	0.0030	0.0259	8.633
{ 71—70°C 0.5A—10' 1.0—1.1V	21 22	+ —	—0.0265 —0.0015	0.0010 0.0003	0.0270 0.0017	27.0 —
{ 70—70°C 0.5A—10' 1.3—1.3V	23	+ —(Pb)	—0.0272	0.0008	0.0277	34.625
{ 70—70°C 0.5A—10' 1.2—1.2V	24	+ —(C)	—0.0270	0.0005	0.0273	54.60

実 験 (2)

皮膜生成と陽極の溶解

前の実験で電解によつて陽極は如何なる場合にも溶解すること、陽極の重量が増す為(2Al+3O→Al₂O₃)には電解温度が或温度以下でなければならぬこと、たとえ高温で電解し陽極重量が著しく減少した場合でも幾らかの皮膜が残つていること等がわかつた。實際アルマイト工場では 20~25°C 附近で作業する。此温度で電流密度 0.5A/50m²で電解すると皮膜生成量は略時間に比例する。

陽極溶解量も略時間に比例するならば、溶解量対皮膜量 (S/F) の比は一定値を示す筈である。

才 4 表及び 才 4 図に示す様に電解の初期には S/F は小さいが急に一定値に近づく。然し電解温度が高くなると皮膜量及び溶解量は電解時間 (A. hr) に比例せず、S/F の値も亦時間と共に変化する。才 5 表、才 5 図

次に電流密度を大にすれば、皮膜生成量も増大するが溶解量も増大する筈である。而して夫等の比 (S/F) は如何に変化するかというに実験の結果 (才 6 表—才 4 表—才 7 表及び才 6 図) から電流密度大なるもの程 S/F の値は小であることが判る。即ち電流密度大なる程皮膜生成の為の電力量は経済的であることを知る。

第4表 H_2SO_4 17.1g/100ml, 20°C , 陽極99.44%Al, S.50cm² 0.5A/50cm² $(-)\text{5cm}(+)\text{5cm}(-)$
Pb — Al — Pb

電 解 条 件	符 号	電解後の 重量増加(g)	皮 膜 量 (g)	陽極溶解量 (g)	S/F
0.5A—5' 19.5—19.5°C 10.5V	17	0.0060	0.0205	0.0036	0.175
0.5A—10' 19.5—20°C 10.5—10.4V	18	0.0090	0.0373	0.0085	0.228
0.5A—15' 20—21°C 10—10V	19	0.0130	0.0540	0.0124	0.229
0.5A—20' 20.5—21°C 10.2—10V	20	0.0175	0.0715	0.0161	0.225
0.5A—30' 20.5—21.5°C 10.2—9.9V	21	0.0225	0.1040	0.0265	0.255
0.5A—40' 21—22°C 10.1—9.9V	22	0.0260	0.1340	0.0370	0.276
0.5A—50' 20—21.5°C 10.2—10.2V	23	0.0310	0.1680	0.0480	0.285
0.5A—60' 20—22°C 10.1—9.8V	24	0.0300	0.1915	0.0600	0.313

第5表 表題4表に同じ

0.5A—60' 25.5—26.5°C 8.5—8.4V	26	-0.0107	0.1515	0.0818	0.539
0.5A—50' 25—26.5°C 8.5V	27	+0.0045	0.1400	0.0615	0.439
0.5A—40' 25.5—26.5°C 8.5—8.4V	28	+0.0110	0.1188	0.0450	0.379
0.5A—30' 25.5—25.5°C 8.5—8.4V	29	+0.0147	0.0952	0.0301	0.316
0.5A—20' 25—26°C 8.6—8.4V	30	+0.0120	0.0670	0.0195	0.291
0.5A—15' 25.5—26°C 8.6—8.5V	31	+0.0103	0.0513	0.0138	0.269
0.5A—10' 26°C 8.5V	32	+0.0075	0.0375	0.0101	0.289
0.5A—5' 26°C 8.4V	33	+0.0037	0.0182	0.0048	0.263
0.5A—3' 26°C 8.4V	34	+0.0025	0.0110	0.0026	0.239

第6表 表題4表に同じ

0.3A—5' 21°C 7.9—7.8V	44	0.0025	0.0112	0.0027	0.241
0.3A—10' 21—21.5°C 7.8V	45	0.0045	0.0210	0.0054	0.257
0.3A—15' 21.5°C 7.8V	46	0.0056	0.0296	0.0083	0.280
0.3A—20' 21.5°C 7.8V	47	0.0075	0.0403	0.0115	0.285
0.3A—30' 21.5°C 7.8V	48	0.0100	0.0590	0.0177	0.300
0.3A—40' 21.5°C 7.8V	49	0.0120	0.0770	0.0242	0.301
0.3A—50' 21.5°C 7.8V	50	0.0140	0.0935	0.0300	0.321

第7表 表題4表に同じ

0.7A—65' 20—23°C 11.6—11V	36	0.0390	0.2840	0.0946	0.333
0.7A—50' 19.5—22°C 11.7—11V	37	0.0385	0.2350	0.0721	0.307
0.7A—40' 20.5—22°C 11.5—11V	38	0.0400	0.1915	0.0501	0.261
0.7A—30' 21—23°C 11.3—11V	39	0.0338	0.1490	0.0363	0.242
0.7A—20' 21—22.5°C 11.2—11V	40	0.0257	0.1027	0.0226	0.220
0.7A—15' 21—22°C 11.1—11V	41	0.0207	0.0785	0.0163	0.208
0.7A—10' 21.5—22°C 11.1—11V	42	0.0143	0.0543	0.0112	0.206
0.7A—5' 22°C 10.9V	43	0.0073	0.0268	0.0053	0.199

第 3 図

結 論

以上の実験の結果を要約すれば次の如くである。

(1) 20~70°C の硫酸中で Al を陽極酸化した。硫酸の温度が低い間は陽極重量は増加するが 40°C 以上では減少する。皮膜量及び溶解量を測定した。低温では溶解量が少く皮膜量は高温の場合より多い。高温では溶解量が多く皮膜量は極めて僅かとなる。

(2) 20~70°C の硫酸中で Al を陽極酸化する場合に陽極重量、皮膜厚、陽極溶解量、 S/F 等及び電解時間の影響を図表によつて示した。

(3) 低温での皮膜生成過程に於ける皮膜量と溶解量を測定した。電解開始後短時間のうちに S/F の比は略一定になることを示した。又電解温度を上昇した場合についての例を示した。

(4) アルマイト作業に於て電流密度を大にすることは電氣的に経済的であることを示した。

第 4 図

第 5 図