研 究

硫酸溶液中におけるアルミニウム陽極酸化皮膜の 活性層の溶解について†

江 口 晴 一 郎*

Dissolution of Barrier Layer on Anodic Oxide Film of Aluminum in Sulfuric Acid Solutions

Study on Anodic Oxidation of Aluminum (Part 2)

Seiichiro EGUCHI*

The early stage of oxide film formation on aluminum in sulfuric acid solutions was studied by measuring transient anode potential in the second electrolysis.

The significance of maximum potential appeared in the early stage of polarization was explained in relation to the dissolution of barrier layer on anodic oxide film of aluminum.

The results obtained were as follows.

1) It was found that the maximum value of anode potential on potential-time curves was independent of the current density.

2) When high electric field was applied across the barrier layer during electrolysis, the rate of dissolution of that layer was expressed by the following equation.

$$\frac{-dx}{dt} = Kx \dots \dots \text{for constant concentration of sulfuric acid}$$

$$\text{or } \frac{-dx}{dt} = K \frac{1}{T} x \dots \dots \text{for constant temperature of the electrolyte during electrolysis}$$

1. ま え が き

アルミニウムを硫酸溶液中で陽極酸化する場合、一定電位で化成したのち、いったん電解を中止し、しばらくしてから、はじめの電解の電流密度より低い電流密度で再び電解すると、極大電位を経て時間と共に下降することを報告¹⁾した。したがって、本実験においては、電位の極大値が電解条件によってどのように異なるかを調べ、それにもとづいて活性層の溶解性を検討したので報告する。

2. 実験装置および条件

実験装置および電解条件は前報¹⁾と同じである。

3. 実験結果および考察

3-1 下降電位の極大値と電流密度との関係

† アルミニウムの陽極酸化の研究 (第2報)

* 大阪府立工業奨励館東大阪分館
(大阪府東大阪市高井田中)
Ind. Res. Inst., OSAKA Pref.

硫酸溶液中において、電位の極大値が、あとで電解する電流密度の違いによってどのように異なるかを検討し

第1表 a

15% H₂SO₄, 35°C, 11.5 V (S.C.E.), 約30 mA/cm²
で5 min 間化成した後、それぞれの電流密度で電解した場合の極大電位値

電 流 (mA/dm ²)	10	4.7	2	1.5	0.67	0.33
極大電位値 V (S.C.E.)	10.2	10	9.4	9.3	9.1	9

第1表 b

15% H₂SO₄, 35°C, 6.4 V (S.C.E.), 約10 mA/cm²
で5 min 間化成した後、それぞれの電流密度で電解した場合の極大電位値

電 流 (mA/cm ²)	4.67	3	2	1.7	1.33
極大電位値 V (S.C.E.)	5.8	5.8	5.7	5.6	5.6

(a) 電流密度 $0.7\text{mA}/\text{cm}^2$ (b) 電流密度 $1.7\text{mA}/\text{cm}^2$ (c) 電流密度 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ (d) 電流密度 $3.7\text{mA}/\text{cm}^2$ (e) 電流密度 $6.7\text{mA}/\text{cm}^2$

写真 1

(a) 電流密度 $0.7\text{mA}/\text{cm}^2$ (b) 電流密度 $1.7\text{mA}/\text{cm}^2$ (c) 電流密度 $3\text{mA}/\text{cm}^2$

写真 2

(d) 電流密度 $3.7\text{mA}/\text{cm}^2$ (e) 電流密度 $6.7\text{mA}/\text{cm}^2$

6V (Al-pt), その電圧を保持するのに必要な電流密度約 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ で約 2~10min 間保持 (化成時間が 2min でも 10min でも同じ結果) して電解をいったん中止する。そののち再び電解する場合の電流密度を変えて電解した場合の電解電圧の時間的変化を第 2 図に示すようなインタラプター法によって測定した。なお測定器は、岩崎通信機 SS5102 型 (垂直増幅器には岩崎通信機 SP30A 型) を用いて電圧の上昇を接写装置をつけたカメラで撮影した。また掃引速度は $2\text{ms}/\text{cm}$ と $1\text{ms}/\text{cm}$ とで行なった。それらの結果を写真 1 (a)~(e) と写真 2 (a)~(e) に示す。なお、これらの写真で縦軸は V/cm である。これらの写真より、はじめの電解の電流密度より、あとでの電流密度が低いほど、極大電圧は小さいことがわか

った。しかし、電流密度が高い場合については、はじめの電解の電流密度での極大電圧とはほぼ等しかった。また写真より皮膜の充電曲線と思われるような結果が表われ、たとえば電圧 3V および 5V までに到達する電量は、あとでの電解の電流密度にあまり関係なく前の場合には約 $2.8\text{mA}\cdot\text{ms}/\text{cm}^2$ 、後の場合は約 $5.5\text{mA}\cdot\text{ms}/\text{cm}^2$ となった。

3-4 浸せ巾時間と下降電位の極大値との関係

多孔質型酸化皮膜における活性層の溶解機構は、多孔質皮膜の性質およびその形成過程を理解するために大切なことである。したがってその溶解機構に関しては、いろいろ異なった説があるが、次の 2 つの考え方に大別できる。a) Hunter, Fowle²⁾ によると、活性層の抵抗に

第2表 浸セキ時間と極大値との関係

温度 (°C)	浸セキ時間 (min)	1 min 間 化 成 平均 V (S.C.E.)	5 min 間 化 成 平均 V (S.C.E.)
21	1	12.5 (12.5)*2	12.5 (12.5)
	5	12.5 (12.5)	12.0 (12.0)
50	1	11.8 (11.8)	11.4 (11.5)
	5	7.8 (8.0)	7.8 (8.0)
100	1	(無水クロム酸 20 g/l, リン酸 35 g/l) の液 90°C で皮膜を除去したものと同じである。	1 min 間の場合と同じである。
	5		

*2 ただし () 内は電解電圧 (Al-Pt) を示す。

もとづくジュール熱の蓄積のために孔の中では溶液の温度および濃度が内部のそれらよりも非常に高くなっているために溶解が起こる。これに対し b) Hoar, Mott³⁾ は、溶液の温度よりも、むしろ電場効果であるという考え方とがある。したがって、それを電位下降現象から検討し、活性層の溶解速度は強い電場の下で、溶液の絶対温度の逆数および濃度の対数値に比例することを前報¹⁾で報告した。

したがって、本報では化成したアルミニウム試料を溶液に浸セキするだけで活性層がどのように溶解するかを電位が垂直に上昇する極大値から検討した。

第2表は、15%硫酸水溶液、温度21°Cの条件の下で、一定陽極電位 (14.5V, vs S.C.E.), その場合の電流密度 (約22.7mA/cm²) で1 min間あるいは5 min 間化成したのち、電解を中止し、化成したアルミニウム試料を温度の異なる15%硫酸溶液に1 min間および5 min 間浸セキしたのち、再び前の15%硫酸溶液 (21°C) に移し、はじめに一定電位を保った電流密度より低い電流密度、2 mA/cm² で電解した場合、電解と同時に垂直に上昇する極大電位値を示したものである。

第3表は、15%硫酸 (21°C) の溶液で、一定陽極電位 7.6V (S.C.E.), 電流密度 (約4.7mA/cm²) で1 min あるいは5 min 間化成したのち、電解を中止し、化成したアルミニウム試料を温度および濃度の異なる硫酸溶液に1 min間および5 min 間浸セキしたのち、再び前の15%硫酸溶液 (21°C) に移し、はじめに一定電位を保った電流密度と同じ電流密度 (4.7mA/cm²) で電解した場合、電解と同時に垂直に上昇した点を示したものである。

第4表は、第3表と同じ方法で、一定電位が 14.5V (S.C.E.), 電流密度 (約 22.7 mA/cm²) の場合の結果を示したが、前二者とはほとんど同じ結果を与えることがわかる。

これらの結果より、前報¹⁾の強い電場下の電位下降曲線の方が、弱い電場下の試料を硫酸溶液に浸セキする場合

よりはるかに速い速度で電位が下降することがわかる。

3-5 電位下降曲線の意義

以上の結果より前報で得られたアルミニウム陽極酸化における陽極電位の下降曲線は、アルミニウム酸化皮膜の活性層中をイオンが移動できるだけの電場の強さを与えられ、アルミニウムイオンが溶解していく現象を示しその溶解速度は前報¹⁾より、硫酸の濃度が一定の場合は、 $k = A \exp \frac{-Q}{RT} \dots \dots \textcircled{2}$ 式で表わされ、溶液の絶対温度の逆数が一定の場合は $\log k \frac{1}{T} = 0.81 \cdot \log C + D \dots \dots \textcircled{4}$ 式で表わされた。

ここで活性層の厚さ x (Å) は、 $x \div 10 \text{Å} \times v^{1/2}$ で表わされるために、 $\textcircled{2}$ 式の k は次のように書き表わすことができる。すなわち $\frac{d \log x}{dt} \equiv k = A \exp \frac{-Q}{RT} \dots \dots (2a)$ 式となる。このことは活性層が電解時間 dt で dx だけ溶解して次の (2b) 式の関係が成立していることを示すも

第3表 浸セキ時間と極大値との関係

浸セキ液の濃度と温度	浸セキ時間	1 min間化成平均 V (S.C.E.)	5 min間化成平均 V (S.C.E.)
15% H ₂ SO ₄ 21°C	6 S	7.4	7.4
	1 min	7.4	7.4
	5 min	7.4	7.4
15% H ₂ SO ₄ 50°C	1 min	6.9	6.8
	5 min	4.4	4.3
15% H ₂ SO ₄ 10°C	1 min	7.54	7.5
	5 min	7.6	7.3
30% H ₂ SO ₄ 21°C	1 min	7.36	7.4
	5 min	7.4	7.3
30% H ₂ SO ₄ 50°C	1 min	6.8	6.7
	5 min	4.6	4.4
50% H ₂ SO ₄ 21°C	1 min	7.2	7.2
	5 min	7.3	7.23
50% H ₂ SO ₄ 50°C	1 min	6.8	6.6
	5 min	4.8	4.6

第4表 浸セキ時間と極大値との関係

浸セキ溶液の濃度と温度	浸セキ時間	1 min間化成平均 V (S.C.E.)	5 min間化成平均 V (S.C.E.)
15% H ₂ SO ₄ 21°C	1 min	14.3	14.3
	5 min	14.35	14.2
15% H ₂ SO ₄ 50°C	1 min	13.5	13.3
	5 min	11.0	10.7

のと思われる。 $-\frac{dx}{dt}=kx\cdots(2b)$ 式, ここで x : 活性層の厚さ, k : 溶解速度定数である。ここで (2b) 式を積分して $\left\{ \begin{matrix} t=t_0 \\ x=x_0 \end{matrix} \right\}, \left\{ \begin{matrix} t=t_2 \\ x=x_2 \end{matrix} \right\}$ とすると $\log \frac{x_0}{x_2}=k(t_2-t_0)+K\cdots(2c)$ 式が得られる。この式の k は (2a) 式の k と同じ意味である。したがって, 溶液の濃度が一定の場合は, 活性層の溶解は (2b) 式によって進行することになり, また溶液の絶対温度の逆数が一定の場合は, 同様に, $-\frac{dx}{dt}=k\frac{1}{T}x\cdots(2d)$ 式で活性層の溶解速度は一定となることがわかる。

4. む す び

硫酸溶液中においてアルミニウムをいったん化成したのち, 再び一定電流密度で電解した場合に生ずる陽極電位の経時変化から, アルミニウム酸化皮膜の生成について次のような結論が得られた。

- 1) アルミニウムの陽極酸化における下降電位の極大値は電流密度にあまり影響されない。
- 2) 一定電圧に到達する電気量は電流密度にあまり関係なくだいたい等しかった。

3) 電位の下降する速度は電場の弱い浸セキ法と強い電解法とを比較した場合, あとの方がはるかに速い速度で下降した。

4) 強い電場の下で, 活性層の溶解速度は, 電解液の濃度が一定の場合は, $-\frac{dx}{dt}=kx$ で表わされ, 電解液の絶対温度の逆数が一定の場合は $-\frac{dx}{dt}=k\frac{1}{T}x$ で表わされることがわかった。

本研究所に対して, ご指導賜った奨励館次長浅村均博士ならびに酸化皮膜の溶解機構についての考え方をご教示下さった京都大学吉沢四郎教授のご両名に深く感謝の意を表する。 (1968-9-12 受理)

(昭和41年11月, 第13回腐食防食討論会にて一部発表)

文 献

- 1) 江口, 本誌, 20, 207, (1969)
- 2) M.S. Hunter, P. Fowle, J. Electrochem. Soc., 101, 514 (1954)
- 3) T.P. Hoar, N.F. Mott, J. Phys. Chem. Solids, 9, 97 (1959)
- 4) M.S. Hunter, P. Fowle, J. Electrochem. Soc., 101, 481 (1954)

ジ ン ケ ー ト 浴 の 光 沢 剤†

小西三郎*・江口晴一郎*・大関紀夫**・植杉正光**

Brightener for Zincate Baths

Bright Zinc Plating from Zincate Baths (Part 2)

Saburo KONISHI, Seiichiro EGUCHI, Norio OZEKI, and Masamitsu UESUGI

It was found that reaction products from amines and epoxides were suitable to be used for brighteners in zincate baths.

A typical synthetic process was a reaction of 1 mol of ethylene diamine with 1 mol of epichlorhydrin with no addition of water at 80~120°C. As for brightener, 50% aqueous solution of the above reaction product was used.

The reaction product was a polymer, which was yellow colored and soluble in water, but insoluble in alcohols or ethers. During the reaction, epoxy group was converted into hydroxyl group, and chlorine in epichlorhydrin was converted into amine hydrochloride by dehydrochlorination.

1. ま え が き

前報¹⁾では, $\text{Na}_{\alpha n} \text{Zn}_n \text{O}_{\alpha n \frac{1}{2} + n}$ の組成のジンケート浴で, α が10前後の組成のものは作りやすく, 安定であり, 陰極電流効率もよく, しかも安価であるのでこれからのシアンを使用しない亜鉛メッキ浴の一つの基本浴組成として適当であることを報告した。しかしなが

ら, このジンケート浴からの析出物は非常に粗雑である。

したがって, これになんらかの添加剤を加え, これを改良しなければ工業的にはこの浴は使用できない。この添加剤の一つとしては, 前報でも報告したように, 少量のシアン化ナトリウムが有効である。これでは, シアンを使用しない亜鉛メッキ浴といえないばかりではなく, 現在一般に使用されているような光沢亜鉛メッキと同様な外観のメッキは得られない。したがって, どうしても他のなんらかの光沢添加剤が必要となってくる。

以下, これらについて検討した結果について報告する。

† ジンケート浴からの光沢亜鉛メッキ (第2報)

* 大阪府立工業奨励館東大阪分館(東大阪市高井田中) Industrial Research Institute OSAKA Prefecture

** 奥野製薬工業(株) (大阪市城東区放出中) OKUNO Chemical Industry Co., Ltd.