オキシカルボン酸水溶液中におけるアルミニウムの 高電流密度による陽極酸化

福島敏郎*・福田芳雄*・伊藤伍郎*・三好 賢**

Anodic Oxidation of Aluminum at High Current Density in the Aqueous Solution of Hydroxycarboxylic Acids

Toshiro FUKUSHIMA, Yoshio FUKUDA, Goro ITO and Masaru MIYOSHI

99.99% aluminum sheets were anodized at current densities of 1.87—37.4 A/dm² in hydroxycarboxylic acid solutions, pK_a values of which were less than 4. The bath concentrations were between 0.01 M/l and saturated solution and the bath temperatures between 20°C and boiling point. Porous and uniform coatings were obtained in tartaric and malic acid baths at relatively high temperatures and with concentrated solutions. In this case, *E-t* curves were of stationary type and the bath voltage depended on the temperature and the concentration. The coatings were thick, integrally colored and also hard enough to be highly resistant to abrasion, as will be reported in another paper. On the other hand, at low temperatures and concentrations, the anode was locally attacked. By the infrared absorption spectrum of the porous coatings, it was elucidated that =CO radical is contained in the coatings. It was recognized therefore that the reaction products of these acids are incorporated in the porous coatings. In the bath of lactic, salicylic or γ -resorcylic acid, the uniform coating was not obtained. Although the values of pK_a of these acids are relatively low, the bath concentrations are not high enough to form the porous coating, because of the low solubility of the acids.

1. 緒 言

筆者らはモノカルボン酸およびジカルボン酸のうち低級酸の水溶液中では、適当な条件において均一な陽極酸化皮膜が生成されるが、高級酸の水溶液中ではアルミニウム陽極が局部的に腐食されることを見出した^{1), 2)}。均一皮膜の生成に役立つ低級酸はいずれも pK_a 4 以下の強酸である。しかしたとえ pK_a が 4 以下の酸でも、酸の溶解度が小さい場合には、強酸性水溶液として十分な濃度が得られないため、均一皮膜は得られないと予想された。たとえばフマル酸 (pK_a 3.02) はギ酸 (pK_a 3.75) に比べると強酸とみなされるにもかかわらず、水に対する溶解度が小さいためフマル酸浴中では均一皮膜が生成されない。このように、均一な多孔性皮膜を生成するためには、皮膜を適度に溶解するような酸性度を有する酸が適当であると推論した。

以前、田島、伊藤、福島³⁾が脂肪族オキシカルボン酸を用いて 25°C で電解した結果によると、適当な電解条件において多孔性皮膜を生成することが判明した。その他、この酸種がやはり陽極酸化用として適当であるとい

う記述⁵⁾もみられるが、電解条件などの詳細は明らかにされていない。

本研究においては、pK_a 4 以下のオキシカルボン酸 6 種を用いて、広汎な電解条件により実験的検討を行なった結果、3 種の酸がとくに 5~15 A/dm² の高電流密度による陽極酸化皮膜の生成に適していることが判明した。また皮膜の均一生成を阻害する原因である局部腐食現象についても研究した結果を合わせて報告する。

2. 実験方法

試験片、電解装置、電解条件および諸種の計測法は既報¹⁾と同一である。電解質は表 1 に示すとおりで、pK_a 4 以下の脂肪族オキシカルボン酸 (C₃~C₆) および芳香族オキシカルボン酸 2 種を用いた。

3. 実験結果

3-1 陽極現象

酸の種類による電解後の表面状態は、図 1 の濃度・浴温図に示すとおりである。

3-1a. 酒石酸、リンゴ酸浴

酒石酸およびリンゴ酸浴では、0.01 M/l の低温浴中で黒カッ色の点食が発生し、高温、高濃度において均一皮膜が生成した。これら 2 種の酸により生成した均一皮膜間にはいちじるしい色差は認められず、通過電流量が少

* 金属材料技術研究所 (東京都目黒区中目黒)
National Research Inst. for Metals

** 東京理科大学 (東京都新宿区神楽坂)
Tokyo College of Science

Fig 1 The state of the anodized surface (3 min)

ない場合は黄カッ色が多くなるにしたがって黒カッ色をおび、いずれも粉吹きがなくて光沢のある美しい仕上がり得られた。その他、このような均一皮膜の性質はカタサや電気絶縁性などが優れており、実用的特長を有しているが、この点に関しては別報で報告する。

点食または均一皮膜を生成する以外の条件では焼ケを発生した。この条件においては、浴温および浴濃度が高いほど焼ケの面積が増加して均一皮膜に近づき、焼ケと均一皮膜の区別をつけにくい中間状態を呈するようになった。この場合には電流密度が高いほど、つまり通過電流量が多くて皮膜が厚いほど皮膜の色が深くなり、表面の色ムラを識別できなくなった。このような事情によ

り、濃度・浴温図における均一皮膜の生成領域は、電流密度が高いほど多少拡大した。

3-1b. クエン酸浴

0.01M/lの低温浴中で点食を生じ、他の条件ではいずれも焼ケを発生した。ただし、3M/l浴中で37.4A/dm²の場合に皮膜は外観上均一にあったが、皮膜厚さは必ずしも均一でなかった。この理由は、前述の酒石酸およびリンゴ酸の場合と同様、皮膜が厚くて色が深く色ムラを識別できないためと考えられる。

3-1c. 乳酸, サリチル酸, γ-レゾルシル酸浴

0.01M/l ないし飽和水溶液、温度20°Cないし沸点にいたるすべての条件において、1.87A/dm²で3min電

Fig 2 Relationship between the critical voltage and the bath temperature

Table 1 Hydroxy carboxylic acid electrolytes

Acid	Molar W.	pK _a (25°C)	Solubility	Grade	m. P. Expt.	Concentration M/l*
Lactic	90.08	3.85	∞	75%		0.01, 0.1, 1.0, 3.0, 9
Malic	134.09	3.46	144(26°C)		129.5°C	" " " " , 5.5 (satd)
Tartaric	150.09	3.03	139(20°C)	Sp.		" " " " , 5.0 (")
Citric	210.15	3.13	73.3 (cold water)	"		" " " "
Salicylic	138.13	3.00	0.22(20°C)	"		" , 0.016 (satd)
γ-Resorcylic	172.13	1.30	—	—		" , satd

* Satd. indicates a saturated soln. at 20°C

Fig 3 Surface structures of aluminum anode anodized for 3min (magnification of No. 4, $\times 7500$)

I: One step replica, II: Two step replica, transm.; Transmission electron micrograph

解するといずれも局部腐食を発生した。点食は孤立した点状または直線状に連結しており、浴温および濃度が低いほど激しく発生した。

3-2 $E-t$ 曲線

電解初期の浴電圧の急な立ち上がりの大きさ(前報²⁾ 図2参照)は、電解液の電導度の高低にしたがって逆に、減増した。すなわち電解液の電導度は濃度が高くなるにしたがって増加し、浴電圧の初期の立ち上がりの大きさは減少した。臨界点以前の E/t の温度依存性はいずれの酸の場合にも明らかに認められ、高温ほど E/t の値は減少した。酒石酸またはリンゴ酸浴において均一皮膜を生成する場合は臨界点が明らかに存在し、図2(a)(b)に示すように、臨界電圧 E_c の濃度、温度およびpHに対する依存性が明らかに認められた。すなわち高温、高濃度ほど E_c は減少し、沸点においてわずかに上昇する場

合があった。沸点では陽極上から多量のガスが発生した。なおpHは図示していないが、高濃度ほど単調に減少した。

電源スイッチを切ると、一般に浴電圧はただちにゼロに低下せず、時間によって減衰し数秒後にゼロになった。しかし点食を発生する場合にはただちにゼロに降下した。

3-3 障壁層の電気的厚さ

電解後の表面状態のうち代表的形態を各酸種別に選り、この条件で電解した皮膜の障壁層の厚さをHunter法により測定した結果から d/E_f の値を求め、これらの関係を総括的に表わすと、表2のとおりである。これらの結果からつぎの事実が明らかである。すなわち均一多孔性皮膜を生成するかまたは焼ケを発生する場合、 d/E_f の値は $14\text{\AA}/V$ に近く、点食を発生する場合はいずれ

もいちじるしく小さい値を示した。クエン酸浴で高電流密度で電解すると、前記のとおり試験片の全面が黒化し、この場合の流出電流は300Vにいたるまで $10\mu\text{A}/3.25\text{cm}^2$ 以下のようにわずかであった。

3-4 表面の微細構造

酒石酸、リンゴ酸およびクエン酸浴において外観上均一な皮膜を生成する場合、皮膜は図31~4に示すように、多孔性構造を有している。微視孔は直線状に並んで存在し、電解初期の皮膜を透過法で観察すると、図34のように、微視孔の周辺に直径 $0.2\sim0.6\mu$ の黒い円形の像が認められた。これらの浴において焼ケを発生する場合にも、やはり図35, 6に示すように微視孔が観察された。

乳酸浴においては、表面の場所によって皮膜の構造はかなり異なり、ある部分は図37のように少数の微視孔がマバラに存在し、これと合わせて障壁層の破壊部分が観察された。別の部分は図38のように微視孔の数が少なく障壁層の破壊部分が多い。そして図39に示す部分には微視孔が認められず、視野の全体が粗雑に破壊されるとともに、アルミニウム素地も激しく侵食されている。

サリチル酸または γ -レゾルシル酸浴においては多孔性皮膜の存在は認められず、図310, 11に示すように障壁層の破壊が起こっている。

3-5 赤外線分光分析

均一多孔性皮膜の赤外線吸収スペクトルには図4に示すとおり、波数約 3400cm^{-1} および約 1600cm^{-1} に吸収があった。 3400cm^{-1} の吸収はO—H基の伸縮振動によるものであり、 1600cm^{-1} の吸収はC=O基の伸縮振動によるものとみなされる。

4. 考 察

オキシカルボン酸の酸性度の順は pK_a を基準にすると γ -レゾルシル酸、サリシル酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸および乳酸の順に大きい。そして前2者を除いた実験結果³⁾によると、電解液の化学的皮膜溶解作用も

Fig 4 Infrared spectra of anodic oxide coatings

この順に大きいので、これらの順に均一皮膜を生成しやすいと考えられる。しかるに γ -レゾルシル酸およびサリシル酸は水に対する浴濃度が 0.1M/l 以下のように小さいゆえ、均一皮膜を生成するのに十分な濃度が得られないため電解液としては適当でない。他の4種の酸を比較すると、酸性度はほぼ同等とみなされるが、酒石酸およびリンゴ酸のようなジカルボン酸が最適であり、トリカルボン酸であるクエン酸は pK_a が酒石酸とリンゴ酸の中間で、かなり小さいにもかかわらず均一皮膜生成の条件が狭い。そしてモノカルボン酸である乳酸は pH が低い高濃度浴においても局部腐食を発生する。

以上述べた事実から、単に酸性度だけでなく酸の分子構造によって陽極現象が異なり、ジカルボン酸を使用することが均一皮膜生成の目的には得策であることが判明した。この理由は皮膜に対する酸の吸着性の相異によるとも予想されるが、本研究では確認されていない。

つぎにジカルボン酸およびトリカルボン酸の場合、高温、高濃度ほど皮膜溶解作用が適度であるため均一皮膜を生成しやすく、低温、低濃度ほど皮膜溶解作用が弱い障壁層の弱点に電流が集中し、局部腐食を発生する傾向が大きい。Kape⁶⁾によると、クエン酸または酒石酸は良好な皮膜を生成し、リンゴ酸は点食を生じるといわれている。しかし著者らの広汎な実験結果によると、陽極酸化性の良否は一概に酸種によって決定できず、一つの酸に関しても電解条件によって非常に異なることが明らかである。

オキシカルボン酸浴における電解初期の微視孔の発生過程は独特の様相を示している。すなわち微視孔はアルミニウム表面に全面一様には発生せず、数個ないし数100個が集団的に発生し、他の部分には障壁型皮膜が生成されている。そして個々の微視孔の基底には厚い障壁層が存在しているので、電子顕微鏡によると特長のある黒輪状の像が明りょうに観察される。黒輪および白点の部分の形状は図5に示すとおりで、障壁層の厚さ d_b に

Table 2 Relationship between surface state and d/E_f

Surface state	d/E_f	Electrolytic condition (No.)
Uniform porous coating	10.4~13.4	3, 5, 7
Burning	11.6~15.5	2, 4, 6, 8
Black	>15.4	9
Pitting	0.06~4.2	1, 10~13

Fig 5 The shape of the black ring observed in the early stage of electrolysis

比べて壁の厚さ d_w が厚いためである。陽極酸化が進行すると正六角形のセル構造になるため、輪と輪との間が埋められて黒輪の像はなくなり、微視孔の白点のみが観察されるようになる。

陽極酸化による皮膜の着色の原因については種々の見解⁷⁾があり、吉野、石井、馬場⁸⁾によると着色皮膜は、ESR 吸収を示し、不対電子の存在が確認されたことからみて着色の原因は3つ考えられる。すなわち(1)有機ラジカル、(2)皮膜の構造欠陥に基づくトラップされた電子またはホール、(3)炭化した有機物に原因をしばることができたとしている。本研究によると、均一皮膜および焼ケの部分にみられる電解発色は皮膜が厚いほど深く起こっており、電解質の還元生成物の重縮合による着色物質の生成によると考えている。このことは着色皮膜を10%水酸化ナトリウム水溶液に溶解した場合に、溶液がカッ色に着色される(志村、田島の報告⁹⁾どおり)ことからみてまちがいない。ただしこの実験結果から、前記の吉野らの推察した(2)の原因を否定することはできない。

Hunter 法による障壁層の厚さの計測値と最終浴電圧の値との比 d/E_f は障壁層の浴電圧による生成率を表わすものであり、均一多孔性皮膜または焼ケを発生する場合には理論値の $14\text{\AA}/V$ に近いので、通常の多孔性皮膜構造を有すると認められる。そして点食を発生する場合には小さい値になり、障壁層が破壊されていることを示している。全面が黒化した場合、流出電流の値が非常に小さい理由は、タール状物質によって障壁層の微細な欠陥が補修されるためと考えられる。一方赤外線分光分析によって $C=O$ および $O-H$ が検出された事実は、皮膜中に電解質の反応生成物が介在していることを示している。

5. 総 括

純度 99.99% のアルミニウム板を pK_a 4 以下のオキシカルボン酸水溶液 (20°C ~ 沸点, $0.01M/l$ ~ 飽和浴) 中

で直流 $1.87 \sim 37.4 A/dm^2$ により陽極処理した結果はつぎのとおりである。

(1) 酒石酸、リンゴ酸の水溶液中で高温、高濃度の条件においては、高電流密度により電解発色のある多孔性皮膜が均一に生成された。低温、低濃度の条件では局部腐食が発生した。

(2) 乳酸、サリシル酸または γ -レゾルシル酸の水溶液中ではいずれの条件においても局部腐食が発生した。

(3) 均一皮膜を生成するかまたは焼ケを発生する場合、皮膜は多孔性構造を有しており、障壁層の生成率は理論値の $14\text{\AA}/V$ に近い。これに反して、点食が発生する場合は理論値に比べて小さく、点食部において障壁層の破壊が起こっていることが判明した。

(1974—3—14 受理)

(昭和43年10月、本協会共催第15回腐食防食討論会において一部発表)

文 献

- 1) 福島敏郎, 福田芳雄, 伊藤伍郎, 佐藤芳久; モノカルボン酸によるアルミニウムの陽極酸化および局部腐食, 本誌, **21**, 319, (1970)
- 2) 福島敏郎, 福田芳雄, 伊藤伍郎, 岡田雅之; ジカルボン酸水溶液中におけるアルミニウムの陽極酸化, 本誌, **25**, 447, (1974)
- 3) 福島敏郎, 福田芳雄, 伊藤伍郎, 中藪和豊; 酸性水溶液中におけるアルミニウム陽極酸化皮膜の溶解について, 本誌, **20**, 506, (1969)
- 4) 田島 栄, 伊藤祐保, 福島敏郎; 有機酸浴における高純度アルミニウムの陽極現象(第3報) オキシカルボン酸及びマレイン酸による直流電解, 電気化学, **23**, 395, (1955)
- 5) 小久保 定次郎; アルミニウム合金の表面処理法, p. 159, (昭16, 内田老鶴圃)
- 6) J.M. Kape; Unusual Anodizing, their Practical Significance, Electroplating and Metal Finishing, **14**, 407, (1961)
- 7) 黒田孝一; アルミニウムの着色, 本誌, **25**, 223, (1974)
- 8) 吉野隆子, 石井威史, 馬場宣良; アルミニウムの自然発色現象におよぼす電解波形の影響と発色機構, 本誌, **25**, 82, (1974)
- 9) 志村美知子, 田島 栄; アルミニウムアノード酸化皮膜への有機酸の関与 (I), 電気化学, **41**, 911, (1973)