マレイン酸-硫酸系発色皮膜の発色機構の検討

— アノード酸化皮膜の発色機構に関する研究 —

阿部 隆*・内山利光*・大塚達雄*

A Study on Coloring Mechanism of Anodic Oxide Films in a Mixture of Maleic Acid—Sulfuric Acid

Takashi ABE, Toshimitsu UCHIYAMA and Tatsuo OTSUKA

In order to establish the mechanism of coloring process, the anodic oxide film obtained in a mixture of maleic acid and sulfuric acid was investigated by utilizing visible and infrared spectra, E.S.R. spectrum and E.P.M.A. The film obtained in a bath containing 250g/l maleic acid and 0.8g/l H_2SO_4 included a variety of organic compounds derived from maleic acid, and also presented a dark amber tone from the initial period of anodizing. If the content of H_2SO_4 increased to 1.8~4.4g, the color turned darker as the anodizing proceeded, because the organic compounds incorporated into the film increased as the bath voltage rose. In a bath of 6.0g/l H_2SO_4 and maleic acid, on the other hand, the anodic oxide film was almost colorless like the oxide film obtained by sulfuric acid anodizing. From these facts the following mechanism has been proposed. (1) Coloring of the anodic oxide film is caused by the organic compounds produced by polymerization or complicated reactions of maleic acid incorporated into the film. This is the same process as the conventional oxalic acid film is colored. (2) Increase of negative bisulfate ion in the bath prevents the negative $\text{HOOC}-\text{C}=\text{C}-\text{COO}^-$ ion from

migrating into the film, because bisulfate ion migrates into the film more easily than $\text{HOOC}-\text{C}=\text{C}-\text{COO}^-$ ion and, therefore, the color tone of the film tends to be lighter.

1. 緒 言

有機酸・有機酸-硫酸また低温硫酸浴などにてアルミニウムをアノード酸化すると、発色した酸化皮膜が得られることが知られている。これらのうち特定のものは、自然発色法として工業的に利用されてきている。前報^{1),2)}にて著者らはマレイン酸に硫酸を添加した浴で均一に発色した皮膜の得られることを示し、有機酸に硫酸を添加することが均一な多孔質皮膜の成長に対して寄与しているが、皮膜の発色性の点からみると硫酸添加量はむしろ発色性を減少させる傾向にあることがわかった。また電解液中に含まれている有機アニオンが皮膜中に入ることによって、発色と何らかの密接なつながりを持つのではなからうかという考え方から、各種発色皮膜の加熱脱色過程の検討を行ない、発色皮膜にはおもに硫酸イオンを含む硫酸支配型とシュウ酸皮膜のようなカルボン酸支配型とに分けられることも示した³⁾。

そこでマレイン酸-硫酸系発色皮膜も皮膜の分類から

すると硫酸支配型とみなせるが、マレイン酸自身も皮膜中に存在する機会があるはずであり、皮膜中のマレインイオン、硫酸イオンの存在割合によって当然発色性が異なってくるものと考えられる。したがって発色性は電解条件、特に硫酸濃度と密接な関係にあり、本報では硫酸濃度の異なるマレイン酸-硫酸混合浴における皮膜色調、皮膜中へのアニオンの混入挙動などについて調べるとともに皮膜の発色機構について検討を行なったので、その結果について報告する。

2. 実験方法

2-1 試料作成方法

アノード酸化した試料の色と電解条件との関係を調べる目的で、A1100P- H_2O 50×100×1mmのアルミニウム板を使用し、前処理として5%NaOH 48~50°Cにて3minのカセイエッチングを行なった。その後(1+1) HNO_3 室温にて1minのデスマットを行なった。

電解条件は250g/l マレイン酸-0.4~6.8g/l H_2SO_4 , 30°C, 2A/dm²×30minとし、電流は平滑波による定電流電解としたが、電解初期3minは試料表面からのピットの発生を防止するため、初期低電流密度電解を含む二

* 昭和アルミニウム(株)技術研究部(大阪府堺市海山町6丁224) Showa Aluminium K.K.
6-224, Kaizan-cho, Sakai-shi, Osaka

段電解とした。電解量は14 l で対極には試料と同一形状のカーボン板2枚を極間距離12cm となるように配置し、圧縮空気でカクハンを行なった。アノード酸化後試料は流水中で水洗したのち風乾し、色調測定用試料とした。

また皮膜解析用試料には99.99% アルミニウムハク(0.002%Fe, 0.002%Si, 0.004%Cu) ナマシ材50×100×0.065 mm/mを使用した。前処理は非エッチング型脱脂剤水溶液で脱脂したのち、5%NaOH 60°Cにて1 minのカセイエッチングを行なった。デスマットの後純水にて水洗してから前述と同様の条件でアノード酸化を行なった。皮膜をフィルム状のままを取り出す場合には試料の片面を耐酸性ゴムでシールしてからアノード酸化し、電解時間を10~45minとしたが皮膜を粉末状に取り出す場合には、シールせず電解時間を30min一定とした。アノード酸化後試料は純水中にて水洗してから、ブロム・メタノール法により未酸化のアルミニウムを溶解・除去した。そしてメタノールで洗浄したのち風乾し、真空デシケーター内に保存した。

2-2 発色皮膜の色調測定

i) アノード酸化したA1100の試料を日本カラーマシ社製色差計CM-20型(45°-0°反射方式)を用いて、(a, b, L)の測定を行なった。

ii) フィルム状に取り出した皮膜を日立製作所製カラーアナライザーModel 307により透過法で、380~780 nmの領域における可視スペクトルの測定を行なった。

2-3 EPMA による皮膜断面のAl, Sの分布測定

アノード酸化したA1100試料を約1 cm幅に切り出して、埋込ミ樹脂で固定し試料の断面を湿式バフ研磨後ダイヤモンドペーストで研磨し、アセトンで洗浄してから表面をカーボン蒸着した。日本電子製JXA-50Aにより15kV, 0.01μAの条件でもって皮膜断面のAl, Sの分布状態を測定した。

2-4 皮膜の赤外分光スペクトルの測定

フィルム状に取り出した皮膜を日本分光製DS-403 G型赤外分光光度計により、4000~200cm⁻¹の領域における赤外分光スペクトルの測定を行なった。

2-5 皮膜の電子スピン共鳴スペクトルの測定

粉末状に取り出した皮膜を100mgはかりとり、日本電子製JES-PEにより、3766±50ガウスの範囲で電子スピン共鳴スペクトルの測定を行なった。標準物質として既知のg値をもつTCNQ(g値2.0026)により皮膜のg値を決定し、共鳴吸収強度は各皮膜について同一条件で測定して求めた。

3. 実験結果

3-1 電解条件と皮膜色調との関係

マレイン酸単独浴では不連続なシマ模様のある皮膜し

Fig 1 V-T curves for anodic oxidation of aluminum in 250 g/l maleic acid-0.8~6.0 g/l H₂SO₄, 30°C, 2A/dm²

か生成しないが、マレイン酸に硫酸を添加することによって均一な発色した皮膜が生成する。図1に電解時のV-T曲線を示した。硫酸濃度の低い場合(0.8g/l H₂SO₄)には電解初期から浴電圧は高いが、硫酸濃度が増すにしたがって低くなり、4.4~6.0g/l H₂SO₄になると電解時間が長くなっても浴電圧の上昇はわずかになった。図2に皮膜の明度および最終浴電圧と硫酸濃度との関係を示した。明度(L値)の上昇は2~5g/l H₂SO₄において著しく、0.8g/l H₂SO₄で暗カッ色、3.0g/l H₂SO₄で黄カッ色、6.0g/l H₂SO₄で淡黄色の皮膜が得られた。最終浴電圧も硫酸濃度が増すにしたがって減少する傾向にあり、浴電圧の高い方が濃い色調の皮膜が得られることを示しているが、2g/l H₂SO₄以下でL値にほとんど差がないのは、これ以下の硫酸濃度では皮膜がきわめて不透明になっていることや、アルミニウム中に含まれている不純物が皮膜中に混入して光を吸収してしまっているためと思われる。

図3に99.99%アルミニウムハクで得られたフィルム状皮膜の波長500nmにおける透過率を示した。皮膜の可視スペクトルは短波長側の透過率が低く、長波長側が高く右上がりのスペクトルであった。図3は500nmにおける例を示したが、各波長においてもほとんど同じ傾向を示した。0.8g/l H₂SO₄では電解時間にかかわらずほぼ一定して透過率は低く、暗カッ色を呈し、また6.0g/l H₂SO₄ではほぼ一定して透過率は高く、ほとんど無色透明であった。しかし1.8~4.4g/l H₂SO₄における透過率は電解時間に関係して低下する傾向にあり、膜厚が増すほど濃い色調の皮膜になってくることを示している。したがって0.8g/l H₂SO₄の皮膜は電解初期から発色団がほとんど飽和した状態になっているのであろう。またこれらの皮膜は試料として99.99%アルミニウムを使用しているので、不純物の影響はきわめてわずかと考

Fig 2 Variations of brightness of the specimens and final bath voltages anodized in 250g/l maleic acid - 0.8~6.8 g/l H_2SO_4 , 30°C, 2A/dm²×30min

Fig 3 Variation of the transmittance of the anodic oxide films obtained in 250g/l maleic acid - 0.8~6.0g/l H_2SO_4 , 30°C, 2A/dm²×10~45min

えられるので、Al1100の場合 2g/l H_2SO_4 以下でL値にほとんど差がないのは、やはりアルミニウム地金中の不純物が発色に影響を及ぼしているためであろう。

3-2 電解条件と皮膜中のアニオンの存在量との関係

250g/l マレイン酸-0~4.4g/l H_2SO_4 浴にて生成した皮膜中に含まれている硫酸根の量は前報²⁾にて報告したように硫酸添加量が増すにしたがって増加し、4.4g/l H_2SO_4 浴で得られた皮膜には13.0% SO_4 が含まれ、通常の15% H_2SO_4 , 20°Cにて得られた皮膜中の15.2%より若干少ない値であるが、0.8g/l H_2SO_4 浴でも7.2%含まれており、硫酸を若干でも添加した浴で生成した皮膜中には硫酸イオンが容易に混入しやすく、このことは皮膜生成・多孔質化に硫酸イオンが重要な役割を果たしていることにはかならない。図4にEPMAによる皮膜中のアルミニウムとイオウの分布状態を示した。アルミニウムの皮膜中における強度は硫酸添加量が異なってもほとんど変化がなかったため、1.2g/l H_2SO_4 の場合のみ示した。1.2g/l H_2SO_4 で生成した皮膜中のイオウは地金側が少なく、電解液側程増しており、電解初期には硫酸イオンが混入しやすく、電解時間が長くなると混入しにくくなると思われるが、3.0, 6.0g/l H_2SO_4 で生成した皮膜中のイオウの強度にほとんど差がなく、均一に含ま

Fig 4 Distribution of Al and S incorporated into the anodic oxide films measured with EPMA

れているのがわかる。

電解液中のマレイン酸イオンから皮膜中に混入した有機物については、赤外分光スペクトルによって調べ、その結果を図5, 6, 7に示した。図5はそれぞれ0.8~6.0g/l H_2SO_4 浴で15min電解して得られた皮膜の赤外分光スペクトルで、マレイン酸イオンから混入した有機物は約1580cm⁻¹と1475cm⁻¹付近に一对の吸収として認められるものであるが、これは比較として示したシュウ酸皮膜に認められる吸収とほとんど一致した。この一对の吸収は硫酸添加量が増すにしたがって小さくなる傾向にあり、3.0g/l H_2SO_4 までは明らかに一对の吸収として認められるが、4.4g/l H_2SO_4 になると1580cm⁻¹付近の吸収が若干さらに高波数側にずれ1475cm⁻¹の吸収はほとんど認められなくなってきた。またその他硫酸イオンが混入して認められる約1325cm⁻¹と1170cm⁻¹の吸収があり、この吸収は比較として示した硫酸皮膜の吸収とほとんど一致した。1170cm⁻¹の吸収はシュウ酸皮膜でもわずかに認められAlOHによるものと思われるが、同時に硫酸イオンの混入による>SO₂の吸収と重なり合っていると考えられる。特に1325cm⁻¹の吸収は硫酸添加量の増加にともない強くなり、1170cm⁻¹の吸収と重なり合って区別できなくなってしまう。

図6, 7は硫酸添加量の異なる浴で10~45minアノード酸化して得られた皮膜の赤外分光スペクトルであるが、有機物の一对の吸収は硫酸濃度の低い0.8g/l H_2SO_4 浴、10minでははっきりと認められるが、硫酸添加量が増すと(図7)ほとんど認められない。逆に硫酸イオンの混入による吸収は硫酸濃度が低くても認められ、硫酸添加量が増すと大きくなり、硫酸イオンはマレイン酸イオンより皮膜中に混入しやすいことがわかる。しかし有機

物は硫酸添加量が増すと電解初期にはほとんど認められなくても、電解時間が長くなるにしたがって混入してくるが、図1のV-T曲線と対比して浴電圧が高いほど有機物の混入は容易になると思われる。しかし吸収のパターンは電解時間が長くなっても同じように高波数側にずれていた。

図8に皮膜の電子スピン共鳴スペクトルの相対強度を示した。シュウ酸皮膜の共鳴スペクトルはほぼ対称型で、 g 値が2.0035であったが、マレイン酸-硫酸系皮膜の共鳴スペクトルは非対称型を示し、 g 値は2.0040でシュウ酸皮膜より若干高い値を示したが硫酸添加量が増しても g 値の変化はほとんどなく強度だけが減少した。この共鳴スペクトルは赤外分光スペクトルの結果などから考えて、有機ラジカルに起因するものと思われ、非対称型を示したのはラジカルが異方性を有しているのか、または他のラジカルたとえばイオウラジカルと重なり合ったことが考えられる。相対強度は1.8~4.4 g/l H_2SO_4 の範囲で急激に弱まり、有機ラジカルの密度が減少していることを示している。

4. 考 察

従来から自然発色皮膜の発色機構についていろいろな考え方が提案されてきた。そのうち特に (1)皮膜の構造自身が発色に関係する、(2)皮膜中の有機物が発色団となっている、(3)皮膜中のイオウが発色に関係する、(4)皮膜中の格子欠陥が発色に関係する、などの考え方があるが^{4),5)}、いずれも現在の段階では確証されるにいたって

Fig 6 I. R. spectra of the anodic oxide films obtained in 250 g/l maleic acid-0.8 g/l H_2SO_4 , 30°C, 2A/dm²

Fig 7 I. R. spectra of the anodic oxide films obtained in 250 g/l maleic acid-4.4 g/l H_2SO_4 , 30°C, 2A/dm²

Fig 5 I. R. spectra of the anodic oxide films obtained in 250g/l maleic acid-0.8~6.0g/l H_2SO_4 , 30°C, 2A/dm²×15min

おらない。マレイン酸-硫酸混合浴において、マレイン酸の解離定数・pHから第1解離状態の $C_4H_3O_4^-$ イオンは解離していないマレイン酸濃度に対して $1/16 \sim 1/18$ 程度であり、実際上の解離は高濃度のためさらに低くなっているであろう。また硫酸の添加によってpHが下がり、マレイン酸の解離はより低くなってくるが、硫酸は強電解質であり、第1解離は50%以上行なわれているものと思われる。これらのイオンは電場の影響により皮膜表面に吸着し、さらに皮膜内に泳動してアルミニウムイオンと反応し、そのさい放出したプロトンはプロトンスペースチャージとして皮膜の表面近傍にとどまるであろう。また各イオンは第2解離を行なってやはり皮膜内にとどまり⁶⁾、特にマレイン酸イオンは皮膜内でさらに酸化を受け複雑な化合物になることが予想される。皮膜中に混入した有機物はI. R. スペクトルから、同じ2個のカルボン酸であるシュウ酸浴にて得られた皮膜中の有機物による吸収とほとんど一致し、空气中で加熱すると約750~850°Cで有機物は分解し、皮膜の黄色も脱色してしまう。これらのことから皮膜中の有機物が発色原因となっているものと思われるので、マレイン酸-硫酸混合浴での発色性も皮膜中の有機物の濃度に依存してくる。アニオンの皮膜内への泳動の割合は各イオンの濃度、皮膜表面への吸着能力、大きさ、皮膜中への易動度および皮膜内外にかかる電場の強さ等に関係してくるであろう。

皮膜中に混入した SO_4^{2-} は硫酸添加量に対して放物線的に増し、3.0~4.4 g/l H_2SO_4 添加浴で12~13% SO_4^{2-} が含まれ、この値は15% H_2SO_4 , 20°Cの皮膜中に15% SO_4^{2-} が含まれる事実から、ほぼ飽和に近い量であること、またそれに伴って混入する有機物の量が減少してく

Fig 8 Variation of the relative intensity of ESR spectra of the anodic oxide films obtained in 250g/l maleic acid-0.8~4.4g/l H₂SO₄, 30°C, 2A/dm²×30min

ることから、HSO₄⁻は皮膜内に容易に泳動しやすく、同じマイナスのチャージを持つ C₄H₃O₄⁻ の泳動を阻止することになる。したがって皮膜の発色性は硫酸濃度の影響を著しく受けることになるのであろう。またアノード酸化中各イオンの皮膜内への泳動割合は一定でなく、比較的硫酸添加量の少ない条件で初期には HSO₄⁻ が優先的に泳動し、皮膜成長が進むにつれて C₄H₃O₄⁻ の泳動が増して、皮膜色調が濃くなることが確認された。

5. 結 論

マレイン酸-硫酸混合浴におけるアルミニウムのアノード酸化皮膜の発色性について検討した結果、つぎの結論を得た。

(1) 酸化皮膜の色調は混合浴における硫酸添加量の増加に伴い、皮膜中の硫酸根の量が増し、マレイン酸からの有機物の量が減少し、淡くなる傾向にあった。

(2) 混合浴の硫酸添加量が1.8~4.4g/l H₂SO₄におい

て、酸化皮膜の色調は電解時間が長くなるにしたがって濃くなってくる。これは浴電圧が上昇してくると皮膜中の有機物の量が増してくるためと思われる。

(3) 酸化皮膜の発色はシュウ酸皮膜の場合と同様に皮膜中に混入した有機物によるものと考えられる。

終わりに本研究を行なうにあたり実験の便宜をおはかりいただきましたスガ試験機株式会社 榊松木 博氏、日本電子株式会社 森島 宏氏並びに河野雅弘氏に深く感謝の意を表します。

(1974—7—24 受理)

(昭和49年5月、本協会第49回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) 阿部 隆, 相沢浩司, 内山利光, 大塚達雄; 有機酸-硫酸混合浴におけるアルミニウムのアノード酸化に関する研究, 本誌, **25**, 602, (1974)
- 2) 阿部 隆, 相沢浩司, 内山利光, 大塚達雄; マレイン酸-硫酸混合浴におけるアルミニウムのアノード酸化に関する研究-二段電解による皮膜生成への効果, 本誌, **26**, 123, (1975)
- 3) 阿部 隆, 内山利光, 大塚達雄; 陽極酸化皮膜の発色機構に関する研究, 本誌, **24**, 338, (1973)
- 4) 田島 栄, 森 健美, 森田典秀, 山尾修平; アルミニウム陽極皮膜の光学的研究(II), 軽金属, **14**, 25, (1964)
- 5) 吉野隆子, 石井威史, 馬場宜良; 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)
- 6) 田島 栄, 馬場宜良, 村根利弘; アルミニウム陽極酸化の初期現象に及ぼす有機酸の影響, 電気化学, **38**, 118, (1970)