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

——発色皮膜の生成・性能に及ぼす電源波形の影響——

阿部 隆*・内山利光*・大塚達雄*

Effect of Electric Wave Form on Anodic Oxidation of Aluminum in Maleic Acid-Sulfuric Acid Mixture

Takashi ABE, Toshimitsu UCHIYAMA and Tatsuo OTSUKA

Oxidation of aluminum was carried out with anodizing current of various electric wave forms in 250 g/l maleic acid containing 3-4 g/l H_2SO_4 .

The coatings obtained with low ripple percent wave forms such as direct current and three-phase full-wave were uniform in thickness and color. The higher ripple percent wave forms were apt to cause the abnormally grown multiple layers and the burning. In the case of single-phase half-wave having the highest ripple percent, the abnormally grown multiple layers were easily formed at the early stage of anodizing and the uniform coating was never obtained.

The deepness of color and coating ratio were affected by H_2SO_4 concentration and current density, and the color became deeper and the coating ratio increased with the increase of ripple percentage. The hardness of the uniform coating obtained was in the range of Hv(0.05) 521 to 537 which was much higher than Hv(0.05) 449 of the hard anodic coating obtained in 0°C 15% H_2SO_4 .

1. 緒 言

一般的なアルミニウムのアノード酸化法である硫酸法、シュウ酸法における電源波形の皮膜性状におよぼす影響については、すでに詳細な検討がおこなわれている^{1),2)}。一方、自然発色法を対象とする有機酸-硫酸系混合浴において、電源波形が皮膜の色調や性能にどのような影響を与えるかについてはいまだ詳細な報告は少ない。

しかしこれらの挙動は皮膜の発色要因を考える上において興味があり、また電源波形の選択は自然発色法を工業化する上においても重要な問題である。

著者らはすでにマレイン酸-硫酸混合浴の場合、250 g/l マレイン酸-3~6 g/l 硫酸浴にて平滑直流でアノード酸化すると均一に発色した皮膜が得られることを報告している³⁾が、さらに本報ではこれらの浴により一般的に用いられる整流波形として3相全波、3相半波、単相全波および単相半波などの各種脈流でアノード酸化した際の皮膜の生成挙動、皮膜性能について検討を加えたので、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

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

試料は前報³⁾と同様に A 1100 P- H_{24} 50×100×1 mm を用い、苛性エッチングしてアノード酸化用試料とした。

2-2 アノード酸化

電解浴は 250 g/l マレイン酸-3 および 4 g/l H_2SO_4 のそれぞれ硫酸濃度の異なる混合液 14 l とし、温度は 30±0.1°C、電流密度は 2 および 3 A/dm²、電解時間は通電量がそれぞれ 1, 2, 3 A·h/dm² となるように設定した。初期低電流密度保持による2段階電解操作、およびその他の条件については前報の方法にしたがった。

電源波形は平滑波 (direct current)、3相全波 (3-phase full-wave)、3相半波 (3-phase half-wave)、単相全波 (1-phase full-wave) および単相半波 (1-phase half-wave) を採用した。以下それぞれの波形を D. C., 3 P-F, 3 P-H, 1 P-F および 1 P-H の記号で呼ぶことにする。またアノード酸化時の電圧、電流波形は岩崎通信機特製シンクロスコープ SS 4200 M で観察した。

2-3 測定方法

i) 皮膜生成率の測定

アノード酸化前、酸化後の試料重量を W_1 , W_2 とし、さらにリン酸-クロム酸系皮膜ハク離液にて皮膜を取り去った後の試料重量を W_3 とし、皮膜生成率 (coating ratio) を $C. R. = (W_2 - W_3) / (W_1 - W_3)$ の式から求めた。

ii) 皮膜色調の測定

日本カラーマシニング製 Model CM-20色差計(45°—0°反射方式)を用いて、(a, b, L)による試料の色調測定をおこなった。

iii) 皮膜断面カタサの測定

試料を1 cm幅に切り出し、ハンダに埋め込んで試料の断面をバフ研磨して、マイクロビッカースカタサ計、荷重50 gでもって皮膜の断面カタサを測定した。

iv) 皮膜の耐摩耗性の測定

JIS H 8682-1973に定められた噴射式摩耗試験に準ずる方法により、スガ試験機製噴射式摩耗試験機 JD-1型で皮膜の比耐摩耗性を測定した。

3. 実験結果および考察

3-1 電圧、電流波形および電解電圧について

各波形のリップルの理論値はD.C. 0%, 3 P-F 4.5%, 3 P-H 18%, 1 P-F 48%, 1 P-H 121%であり、1 P-Fと1 P-Hは波が重なり合わず、電圧、電流がゼロになる瞬間があり、3 P-Fと3 P-Hでは波が重なり合ってゼロにならない。しかし実際アノード酸化における波形は生成した皮膜による抵抗、容量、整流成分があるために著しく歪んでくる。図1に各脈流のアノード酸化中の電圧、電流波形を示した。電圧波形で1 P-F、1 P-Hの波が著しく尾を引いているのは皮膜が有している容量成分の影響と思われ、電圧がゼロにもどっていないことがわかる。また電流波形は電圧波形とは完全に対応せず、特に電圧の立ち上がりの部分に共通して極大点または変極点があり、リップルの大きい波形ほど顕著であった。これは電圧の急激な立ち上がりによって、バリアー層が厚くなると同時に強い電場のために引き起こされた皮膜溶解作用との相互作用によるものであろう。その後電圧の増加にしたがって電流も増してくる。電圧が低下してある電圧以下になると、皮膜中を流れる電流はほとんどがイオン電流であり、電場の強さに対して指数関数として

示されるために、3 P-H、1 P-F、1 P-Hで電流がほとんど流れなくなる現象が認められ、電流の流れている時間は理論波形に比べて短かくなっているのがわかる。

つぎにこれら各電源波形で、250 g/lマレイン酸-3 g/l H₂SO₄、30°C、2 A/dm²の条件でアノード酸化した際のV-T曲線を図2に示した。浴電圧は硫酸濃度、電流密度とともに著しく電源波形の影響を受け、もっともリップルの大きい1 P-Hを除いて他の波形の場合には、電解初期から浴電圧が上昇し、ある一定の値になると定常状態となり、それ以上の電圧上昇はほとんど認められなかった。定常状

態に達するまでの時間はリップルの大きい波形ほど短かくかつ低い電圧で定常状態となり、3 P-Fはリップルが小さいのでD.C.と同じような電圧変化を示しているが、定常状態における浴電圧はD.C.よりもいくぶん低めであった。1 P-Hの場合には後で述べるように電解初期から皮膜のフクレや焼ケが著しく起きるため、上昇した浴電圧がすぐに降下し、その後34~37 V付近で定常状態となった。

3-2 試料の外観と皮膜断面について

アノード酸化した試料をみると、均一に発色した皮膜が生成している場合やハン点状の濃い色調をもった局部的に厚い皮膜(island)のある発色皮膜が生成している場合、さらにislandが成長し皮膜が2層となって、上層の皮膜は機械的に容易にはがれやすくなったり、すでに著しい焼ケが発生している場合とがあった。図3に不均一皮膜が生成した際の試料の外観写真の1例を示した。不均一皮膜はリップルの大きい電源波形ほど起こりやすく、1 P-Fの場合電解初期では均一なカッ色の皮膜が成長するが、そのうち端部からハン点状の濃い色調の皮膜(island)が生成した。そしてさらに電解時間が長くなるにつれてisland付近からガスの発生が著しくなり、フクレや焼ケが発生し、皮膜は機械的にもろくはがれやすくなっていた。1 P-Hの場合には電解初期から局部的なガスの発生が著しく、中央部にフクレのあるislandが数多く発生し、電解時間が長くなるにつれて試料全面に焼ケが広がってきた。

このように電源波形によって、均一、不均一皮膜が生成する。表1に各条件でアノード酸化した際の試料の外観状態について記号で示した。D.C.、3 P-Fではどの条件においても欠陥は認められず、1 A·h/dm²で17.6~19.5 μm、2 A·h/dm²で34.0~37.3 μm、また3 A·h/dm²で54.0~57.0 μmの均一な発色皮膜が得られた。3 P-Hでは硫酸濃度3 g/l H₂SO₄、2 A·h/dm²と3 A

Fig. 1 Oscillographic wave forms during anodic oxidation a) 3 P-F, b) 3 P-H, c) 1 P-F, d) 1 P-H 2 m sec.

Fig. 2 V-T curves during anodic oxidation in 250 g/l maleic acid-3g/l H₂SO₄, 30°C, 2A/dm²

・h/dm²で試料端部付にフクレが生じたが、4 g/l H₂SO₄になるとどの条件でも均一な発色皮膜が得られた。1 P-Fではさらに island, フクレや焼ケが出やすくなり、均一な発色皮膜が得られたのは 3.4 g/l H₂SO₄, 2 A/dm²×30min. の条件だけであった。また 1 P-Hではどの条件においても均一な発色皮膜は得られなかった。

図4に3.4g/l H₂SO₄添加浴において、30°C, 3 A/dm²×40min で生成した皮膜の断面写真を示した。皮膜の均一性は硫酸添加量が3 g/l より4 g/lの方が良好であり、i) は試料に island が発生している皮膜の断面であるにもかかわらず、なんら欠陥が認められず a), b), f), g), h) の均一な発色皮膜の断面と膜厚に差がなく均一であった。しかし island がさらに成長して機械的にもろくなった皮膜は、c), d), e), j) のように皮膜が2層に分かれてしまい、皮膜にフクレが発生した。またこれら皮膜の上層部はリップルが大きな波形ほど薄くなっており、明らかにリップルが大きくなるほどフクレは電解初期に発生しやすいことがわかる。図4に示したこれら異常層の発生はリップルの大きな波形ほど瞬間的に大電流が流れ、バリアー層から多孔質層への移行がすみやかにおこなわれず、緻密な半多孔質皮膜へと成長し、同時に皮膜のヒズミやジュール熱によって生じた欠陥を通して、金属と皮膜との界面で酸素ガスが発生し皮膜の絶縁破壊へと進行し、その後下部に新しい皮膜が成長してくるために生じるものと思われる。そしてさらに皮膜の絶縁破壊が著しい場合には、焼ケが発生する。

3-3 皮膜色調と皮膜生成率について

表2にそれぞれ1 A・h/dm²の条件で得られた皮膜の色調(L値)と皮膜生成率について示した。3 g/l H₂SO₄添加浴の場合、D.C., 3 P-Fでカッ色、3 P-H, 1 P-Fでは暗カッ色となり、1 P-Hは不均一な茶・暗カッ色の皮膜が得られ、電流密度による差はほとんど認められな

Fig. 3 Aspects of the specimens with darker colored islands or with abnormally grown multiple layers and burning (250g/l maleic acid-4g/l H₂SO₄, 30°C)

Table 1 Effect of the wave form on uniformity of the anodic oxide film (250g/l maleic acid-3, 4g/l H₂SO₄, 30°C)

wave form	D. C.		3 P-F		3 P-H		1 P-F		1 P-H	
H ₂ SO ₄ (g/l)	3	4	3	4	3	4	3	4	3	4
2A/dm ² ×30min	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
" ×60	○	○	○	○	×	○	×	×	×	×
" ×90	○	○	○	○	×	○	×	×	×	×
3A/dm ² ×20	○	○	○	○	○	○	△	△	×	×
" ×40	○	○	○	○	×	○	×	△	×	×
" ×60	○	○	○	○	×	○	×	×	×	×

○; uniformly colored film
△; colored film with darker colored islands
×; colored film with abnormally grown multiple layer or burning

かった。4 g/l H₂SO₄になると電源波形による色調の濃淡がはっきりとし、リップルの大きい波形ほど濃色となることがわかる。これらの傾向は、前報において述べたように、硫酸濃度4 g/l付近で皮膜色調が電流密度、温度などの影響をもっとも受けやすいことと対応するものであり、リップルの大きな波形ほどピーク時の電流値が高くなることに起因すると思われる。

一方、皮膜生成率は、皮膜溶解作用が小さく緻密な皮膜が得られるほど高い値となるために、硫酸濃度が低く電流密度の高くなる条件ほど高い値を示し、生成した皮膜の均一、不均一に関係なくリップルの大きな波形を用いた方が高い値を示した。したがってもっともリップルの大きな1 P-Hで、皮膜にフクレや焼ケが発生しやすい

Fig. 4 Cross sections of the anodic oxide films obtained in 250g/l maleic acid-3, 4g/l H₂SO₄, 30°C, 3 A/dm²×40min 2 A·h/dm²

のは、チ密な皮膜ほど皮膜生成によって生じるヒズミが増加し皮膜欠陥が容易に起こりやすくなるためであろう。

3-4 皮膜性能について

予備実験としておこなった250 g/lマレイン酸-2.4~7.6 g/l H₂SO₄, 20~40°C, D.C., 3 A/dm²×30minの条件で得られた皮膜の断面マイクロビッカースカタサと比耐摩耗性(sec/μ)について図5に示した。皮膜のカタサは液温の低いほど高い値を示し、硫酸濃度が増すに

したがって低下する傾向にあった。低下の割合は20°Cの場合がもっとも小さく、Hv (0.05) 584~571でほとんど変化なく、30°Cで560~506, 40°Cで549~469となり、温度の高くなるほど皮膜カタサは低下する傾向にあった。また15% H₂SO₄, 0°C, 3 A/dm²×30minで得られた硫酸低温硬質皮膜が449であり、常温付近で得られたマレイン酸-硫酸系発色皮膜の方が硬いことがわかる。比耐摩耗性は逆に液温の高い方が良好であり、硫酸濃度が増すとわずかに減少する傾向にあった。

表3に各電源波形を用いて30°C, 3A/dm²×60minで電解した時の皮膜色調、膜厚、カタサおよび比耐摩耗性について示し、図6にD.C.での皮膜断面方向に対するダイヤモンド圧コンの大きさ分布を示した。すでに表1で示されるような均一な発色皮膜が得られた条件では、53.0~57.0μmの均一な皮膜が得られ、3 P-Hの3 g/l H₂SO₄, 1 P-Fと1 P-Hの3, 4 g/l H₂SO₄では均一な皮膜が得られなかった。そこで均一皮膜が得られなかった1 P-Fについては皮膜欠陥のない部分でカタサ、比耐摩耗性の測定をおこなった。均一な皮膜についてはカタサ、比耐摩耗性ともほとんど差が認められず、皮膜断面方向に対するカタサの差もなかった。しかし皮膜欠陥が

Table 2 Effect of the wave form on color of the anodic oxide film and coating ratio (250g/l maleic acid -3, 4g/l H₂SO₄, 30°C, 1A·h/dm²)

H ₂ SO ₄ (g/l)	3				4			
	2		3		2		3	
	color (Lvalue)	C.R.	color (Lvalue)	C.R.	color (Lvalue)	C.R.	color (Lvalue)	C.R.
D. C.	24.7	1.62	23.1	1.65	36.9	1.58	34.7	1.61
3 P - F	25.6	1.62	24.0	1.65	35.7	1.59	32.7	1.63
3 P - H	20.0	1.65	20.5	1.71	32.3	1.62	27.9	1.65
1 P - F	21.7	1.65	21.2	1.72	26.5	1.64	20.0	1.68
1 P - H	—	1.68	—	1.80	—	1.68	—	1.74

生じた1 P-Fでは、カタサ、比耐摩耗性とも低下が著しいことがわかった。

4. 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法は自然発色法としてだけでなく、常温硬質法としての利用価値があるものと思われるが、皮膜の均一性、色調などについて電源波形の影響を受けるため、以下の結果からリップルの小さい波形が適当であり、工業的には3相全波整流波形がもっとも望ましいことがわかった。

(1). 単相半波整流波形の場合、電解初期から皮膜のフクレや焼ケが著しく発生して、異常に浴電圧の降下があるが、リップルの小さな波形ほど浴電圧は上昇しその後定常状態となった。定常状態における浴電圧はリップルの小さな波形ほど高くなる傾向にあった。

(2) 生成した皮膜の色調は電源波形のリップルが大きくなるにしたがって濃くなるとともに皮膜の均一性は悪くなり、3相半波、単相全波整流波形では条件によってフクレが発生した。単相半波整流波形ではどの条件によっても均一な皮膜は得られなかった。

Table 3 Effect of the wave form on color, thickness and properties of the anodic oxide film (250 g/l maleic acid-3, 4g/l H₂SO₄, 30°C 3A/dm²×60min 3A·h/dm²)

H ₂ SO ₄ (g/l)	3				4			
—	color (Lvalue)	thickness (μm)	H _v (0.05)	abrasion resistance (sec/μm)	color (Lvalue)	thickness (μm)	H _v (0.05)	abrasion resistance (sec/μm)
D. C.	17.7	55.0	530	6.0	17.6	57.0	528	6.1
3 P - F	17.4	54.0	521	5.9	17.8	56.0	530	5.9
3 P - H	—	—	—	—	16.9	53.0	537	5.7
1 P - F	16.7	67.0	454	4.0	16.3	77.5	445	3.1
1 P - H	—	—	—	—	—	—	—	—

Fig. 5 Variation of properties of the anodic oxide film obtained in 250 g/l maleic acid-2.4~7.6g/l H₂SO₄, D.C. 3 A/dm²×30min

(3) マレイン酸-硫酸系発色皮膜は硫酸低温 硬質皮膜より硬く、カタサ、比耐摩耗性はほとんど波形の影響を受けなかった。しかし皮膜に フクレや焼ケが発生すると、カタサ、比耐摩耗性とも低下した。

(1974-12-13 受理)

文 献

1) 潮田豊治, 吉村 修, 阿部 隆; 蔭酸皮膜化成にお

Fig. 6 Indents from a Vickers diamond on the cross section of the anodic oxide film obtained in 250 g/l maleic acid -4g/l H₂SO₄, 30°C, 3 A/dm²×60min Load ; 50g

- ける電流波形について, 軽金属, 27, 64 (1957)
- 2) 田島 栄, 佐藤不二生, 馬場宜良, 福島敏郎; アルミニウムの陽極酸化におよぼす電流波形の影響, 電気化学, 27, 647 (1959)
- 3) 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, 本誌, 26, 123 (1975)