バリアー型電解液と皮膜成長型電解液による アルミニウムの二段電解

黒 田 孝 一*

Sulfuric Acid or Oxalic Acid Reanodizing of Aluminum Having Barrier Layer As Formed in Ammonium Borate Solution

Koichi KURODA

Al (99.85%) and Al-Cu (Cu: 3.5~4.5%) alloy anodized at various voltages in a 5% ammonium borate solution, were reanodized in 1M sulfuric acid and 1/2 M oxalic acid solutions, respectively. For the secondary anodizing, V-T curves and surface states were observed. Irregular black spots formed on the anodized surface of Al and Al-Cu alloy specimens in sulfuric acid. In oxalic acid anodizing, films were brown at initial voltage (100V or lower), violet at 150V, blue at 200V, but brown for Al-Cu alloy. The film formation on Al took place initially at the corners of each specimen and eventually over the entire surface. The peak voltage of the V-T curves for the secondary electrolysis in oxalic acid was higher than the initial voltage in the ammonium borate solution. The peak voltage is an indication of breakdown of the barrier layer. In anodizing of Al-Cu alloy in oxalic acid, the final voltage in the V-T curves was constricted, owing to the dissolution of copper, to the low voltage as in the case of anodizing the alloy in the ammonium borate solution.

1. 結 言

二段電解によるアルミニウムのアノード酸化の研究は、古くから行なわれており、この方式により生成した皮膜の性質や電解時の諸現象などの報告がある。J. M. Murphy¹⁾は、電流の回復現象の研究で、一次電解液と二次電解液の濃度を変えたり、温度を変えたりして、電流の回復時間を調べている。馬場、志村ら²⁾は、一次電解液として、ホウ酸ソーダ及びホウ酸を用い、アルミニウムをアノード酸化し、二次電解液として硫酸を用い、定電圧にて電流の回復現象を調べている。また逆の組合せの報告として、高橋、永山ら³⁾は、ポーラス皮膜を生成した後、バリアー型電解液を用い、poreを埋めるpore filling機構について報告している。

筆者は、一次電解液としてバリアー皮膜生成の電解液を用い、バリアー皮膜を生成した後、二次電解液として皮膜成長型電解液を用い、アルミニウム及びアルミニウム合金をアノード酸化したところ、電解現象に新しい知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2-1 試料

99.85%アルミニウム板 (10×10×0.3mm) と2024ア

ルミニウム合金板 (10×10×0.2mm) を、5%カセイソーダ (60°C) に、約30秒浸セキ後、硝酸5%液にて中和し試料とした。

2-2 電解液及び電解条件

液温: 10±1°C, 陰極: 白金,

極面積比: 2対1 (陰極対陽極),

極間距離: 10mm,

かくはん: マグネチックスターラーにより200rpm

以上の条件により、一次電解液のホウ酸アンモン5% (w)液100cc中に試料を入れ、所定電圧にてバリアー皮膜を生成させた。

ホウ酸アンモン中における一次電解方式を図1に示した。図の中の実線が電圧、点線が電流を示す。まず、定電流密度 (5 mA/cm²) で電解を始める。そのとき、電圧は所定電圧にセットしておく。電圧は徐々に上昇し始める。上昇速度は、大体70V/minであった。所定電圧に達すると、電解は定電圧に切り変わる。同時に電流は徐々に降下し始める。そのまま、定電圧で3分間保った。なお、試料の電解部 (10×10mm) 以外は、ゴム系マスキング剤で被覆した。

二次電解液として、硫酸1M溶液、シュウ酸1/2M溶液各100ccを使用し、定電流 (硫酸浴: 15mA/cm², シュウ酸浴: 15及び30mA/cm²) 電解を行ない、電圧の変化と皮膜の表面状態及び色などを目視にて観察した。

3. 実験結果

* 黒田表面技術事務所 (神奈川県平塚市藁平14-9)
Kuroda Surface Engineering Office
14-9, Sumiredaira, Hiratsuka-shi, Kanagawa

3-1 硫酸中での定電流電解

図2に、硫酸1M溶液中での99.85% Alと2024 Al合金の定電流電解のV-T曲線を示す。図中に示した E_1 は、ホウ酸アンモンによる一次電解の電解電圧である。縦軸には、二次電解の硫酸浴中の二次浴電圧 (E_2) を示した。横軸は電解時間である。一次電解を行わない試料 ($E_1: 0V$) に比べ、一次電解を行なったものは、二次電解でのピーク電圧及び最終電圧が高くなっており、一次電圧が高いほど二次電圧も高い。材料別では、99.85% Alの方が、2024 Al合金より高い二次ピーク電圧を示したが、2024 Al合金の最終電圧は低くなり、同じような電圧値に収束した。

試料の外観は、99.85% Alでは E_1 が50Vの場合、部分的に黒いむらのある皮膜が生成し、 E_1 が100V、200Vの場合は、全面に黒い点状の皮膜が生成し、この黒はん点の密度は、100V (E_1) 電解の試料の方が濃かった。2024 Al合金では、 E_1 が50の場合、濃黄色の皮膜に部分的にかっ色の皮膜が混ざった不均一なものであった。 E_1 が100Vの場合は、かっ色に黒色が部分的に混ざった不均一な皮膜であり、 E_1 が200Vでは、かっ色に濃かっ色が部分的に混ざった不均一なものであった(表1参照)。いずれにしても、二次電解液に硫酸を使用した場合、均一な皮膜はできなかった。

3-2 シュウ酸中での定電流電解

図3に99.85% Alを用いて、シュウ酸溶液中で定電流 ($15mA/cm^2$, $30mA/cm^2$) により二次電解を行なったときの電圧の時間的変化を示した。硫酸浴の二次電圧に比べ、シュウ酸浴の二次電圧は全体に高くなる。また、硫酸浴と同様に、一次電圧の高いものほど二次電解のピーク電圧及び最終電圧は高くなった。硫酸浴と極端に異なる点は、二次のピーク電圧が一次電圧を上まわっていることである。電流密度では、高い方 ($30mA/cm^2$) の最終二次電圧の上昇がはげしい。

Fig. 1 Diagrammatic bath voltage and current density plotted as a function of time for anodizing of Al in 5% ammonium borate.
a : constant voltage electrolysis
b : constant current density electrolysis.

Fig. 2 V-T curves at constant current density ($15mA/cm^2$) in $1M H_2SO_4$ solution.

Fig. 3 V-T curves of 99.85% Al at constant current density in $1/2M$ oxalic acid solution.

Table 1 Surface state of Al and Al-Cu alloy by 2nd step electrolysis.

Electrolyte	Material	Current density (mA/cm ²)	Surface state				
			E ₁ bath voltage in ammonium borate (V)				
			50	80	100	150	200
Sulfuric acid (1M)	99.85%	15	partial black irregular film.		black spot state film.		black spot state film.
	2024	15	irregular film. partially brown in dark yellow.		irregular film. partially black in brown.		irregular film. partially dark brown in brown.
Oxalic acid (1/2M)	99.85%	15	uniform film. brown.	irregular film. partially dark brown in brown.	the same as left.	irregular film. violet.	irregular film. blue.
		30	uniform film. dark brown.	the same as left.	irregular film. black in dark brown.	irregular film. violet.	irregular film. blue.
	2024	15	uniform film. brown.				
		30	uniform film. dark brown.

Fig. 4 V-T curves of 2024 Al alloy at constant current density in 1/2M oxalic acid solution.

図4には、2024Al合金を用いた場合のV-T曲線を示した。この場合も二次のピーク電圧は、一次電圧より高くなっている。最終二次電圧は、一定の電圧に収束している。この条件のもののみ、初期のピーク電圧に達するのに若干の時間を要している。また、高電流密度(30 mA/cm²)の場合、一次電解をしないもの(E₁=0 V)より、一次電解をしたものの方が、二次の最終電圧は下まわる。生成した皮膜は、均一な色調の皮膜であり、一次電圧による色調の差は認められなかった。電流密度は高い方が濃く発色した(表

生成した皮膜の外観は表1に示すように、低電流密度の場合(15 mA/cm²)、一次電圧が100 Vまでかっ色の皮膜であり、80 V及び100 Vのものに、部分的にわずかに濃かっ色の色むらが生じた。150 V(E₁)では、皮膜は紫色を呈し、部分的に一次皮膜が見えている。200 V(E₁)では、青色皮膜となるが、やはり部分的に一次皮膜が見えている。高電流密度(30 mA/cm²)の場合、一次電圧が100 Vまで濃かっ色と濃くなり、100 Vのもののみ部分的に黒いむらを生じた。150 V(E₁)では、全面が完全に紫色となり、一次皮膜は見えなくなったが、端部は濃い紫色となった。200 V(E₁)では、全面が青色に覆われたが、端部は濃青色となった。

1 参照)。
3-3 シュウ酸電解での皮膜外観の時間的变化
一次電圧200 Vで、定電圧電解した試料をシュウ酸1/2 M溶液で、定電流電解(30 mA/cm²)したときの表面の時間的变化を、スケッチにより図5に示す。10分電解で端部に焼けのように、青色皮膜が現われ、20分で広がっていき、30分で更に広がり、40分ではほぼ全面に青色皮膜が生成するが、部分的に一次皮膜が見えており、50分で完全に青色皮膜に覆われる。
この現象は、一次皮膜をかけた場合のすべてに見られるものであるが、E₁が50 Vの場合、皮膜が全面を覆うに要する時間は短くなる。

4. 考 察

ホウ酸アンモンによる一次電解で、アルミニウム表面には厚いバリアー皮膜が生成する。その厚さは一次電圧により決まる。次に、皮膜成長型の硫酸、シュウ酸の電解液中で定電流で電解を行なうと、電圧は急激に上昇し、その後減少するが、これら二次電解液のうち、硫酸1M溶液のみ、一次電圧より低いピーク電圧を示した。シュウ酸 $\frac{1}{2}$ M溶液では、使用材料に関係なく一次電圧より高いピーク電圧を示した。このことは、硫酸がシュウ酸に比べ、バリアー皮膜を化学的に溶解する作用が強いいため低い電圧を示すものと考えられる。

ピーク電圧を過ぎた後、急激に二次電圧は減少し、一定値になる。ただし、シュウ酸中での99.85% Al, $30\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流電解の場合(図3)を除く。この最終電圧値は、一次電圧の大きさの順になっているが、2024Al合金の場合は、最終電圧値がほとんど一定値に収束している。しかも、純Alの場合は、一次電解でできたバリアー皮膜の影響が、最後まで(60min)残って、高い電圧値を示しているが、2024Al合金の場合は、銅の化学溶解によりバリアー皮膜が薄くなり、一次皮膜をかけていないものに近づくためと考えられる。

また、図3と図4とで立ち上がりのピーク電圧に達するまでの時間に差がある。即ち、純Alは、電解後約10秒でピーク値に達するが、2024Al合金では、数分を要する。2024Al合金のバリアー皮膜は、皮膜中に銅が存在し、これが電解とともに徐々に溶解するため、電圧は急激に上昇できず、表面にある銅の溶解が終るまで、銅の溶解に比例して徐々に上昇するためと考える。その後は、二次電解のバリアー皮膜に近づくように銅は再び溶解していくものと思われる。

皮膜の表面状態は、ピーク電圧を過ぎたあたりから表面が白っぽくなり、やがて全面がかっ色を示すようになる。電流は皮膜に均一に流れる。一方、純Alの場合、このバリアー皮膜は、ち密な酸化アルミのみからできているため、銅を含んでいるAl合金のバリアー皮膜とは異なり、銅の溶解はないので、この皮膜を破るためには一

Fig. 5 Surface state(blue coating) of integrally colored Al(99.85%) at constant current density ($30\text{mA}/\text{cm}^2$) in $\frac{1}{2}\text{M}$ oxalic acid solution.

E_1 : 200V(3 min) in 5% ammonium borate solution.

Fig. 6 Typical V-T curves and schematic model of cross section of integral colored Al.

次電圧以上の二次電圧が必要となり、図5よりわかるように、電流の通ずる場所、即ち絶縁破壊箇所は端部となる。

純アルミと Al-Cu 合金の V-I 曲線と皮膜の状態を図6に示したモデル図により説明する。Iの曲線は、99.85% Alの典型的な高電流密度のV-I曲線で、IIの曲線は、Al-Cu合金のV-I曲線である。①は一次電解により生成した厚いバリアー皮膜で、二次電解を行なう前の状態を示す。②は二次電解により、一次皮膜を絶縁破壊するため、一次電圧より高い電圧がかかり、化学溶解を加え、電流がAl地金に通ずる。純Alでは、電流が端部に集中するので、高電流密度となる。一方、Al-Cu合金の方は、皮膜に均一に電流が流れる。純Alの方は、②から③に向かって皮膜が広がっていく。これは、焼けの広がりに類似している。Al-Cu合金はそのまま皮膜は成長するが、電解時間と共に銅は電解液中に溶解しながら、かっ色の皮膜が成長する④。純Alは③を過ぎたあたりで大体全面に皮膜は広がる。しかし、部分的に透明なバリアー皮膜が見える。完全に皮膜が全面を覆うと、二次皮

膜のバリアー層は厚くなり、したがって、④に向かって電圧は再び上昇する。電流密度が低い場合、④の立ち上がりには、非常に時間がかかる。また、このV-I曲線は非常にばらつきの多いものであり、二次電圧の絶対値は一定しないが、曲線の形は皆同じようになる。このように不確かな要素を持ちながら、色は一次電圧値によって決まってくる。即ち、一次電解のバリアー皮膜の厚さにより決まるようである。一方、Al-Cu合金では、この一次電解のバリアー皮膜の影響は、発色にあまり関係なく、皮膜中に分散した銅のコロイド的发色という従来の考えが成り立つ。

発色の機構については、別に報告する予定なので、ここでは触れないが、一次電圧150V以上の純Alの二次電解で、かっ色以外の紫、青色などが見られたことは、従来の研究手段のみにては、解明し得ない問題を含んでいるものである。

5. 結 論

このようなバリアー型電解液で厚いバリアー皮膜をかけた後、皮膜成長型電解液で定電流にて皮膜を成長させた場合、そのV-T曲線がどのようになるか、電流の回復現象と並んで興味のあるものである。その結果、二次電解液として硫酸を用いた場合、均一な皮膜はかから

ず、点状の皮膜となった。シュウ酸を用いた場合のみ、初期のピーク電圧は一次電圧を上まわった。溶解力の差である。純Alでシュウ酸の二次電解をした場合、一次電圧100Vまでかっ色で、150Vで紫、200Vで青色の発色をみた。Al-Cu合金では、シュウ酸の二次電解で、均一な皮膜を生成した。このような手段により行なわれた二次電解の電圧値は非常に高く、通常考えられないほどのものであった。

(昭和50年5月、本協会第51回学術講演大会にて発表)

(1976-5-12 受理)

文 献

- 1) J.F. Murphy; Chemical and Electrochemical Factors in the Mechanism of Formation and Properties of Anodic Coatings, Symposium on Anodizing Aluminium, April (1967)
- 2) N. Baba, M. Shimura, E. Shiono; The Process Involving Pore Development of Anodizing Aluminium in Sulfuric or Deuteriosulfuric Acid System, 電気化学誌, 41, 201 (1973)
- 3) 高橋英明, 永山政一; Alの多孔質アノード酸化皮膜の Porosity の測定, 本協会第50回学術講演大会要旨集, p.110 (1974)

洋 書 案 内

「Oxide and Oxide Films」

The Anodic Behavior of Metals and Semiconductors Series

Edited by John W. Diggle & Ashok K. Vijh (Marcel Dekker, New York)

《Contents》

VOLUME 1 (1972) 560 pages, \$ 38.25

Passivation and Passivity, V. BRUSIĆ

Mechanisms of Ionic Transport through Oxide Films, M. J. DIGNAM

Electronic Current Flow through Ideal Dielectric Films, C. A. MEAD

Electrical Double Layer at Metal Oxide Solution Interfaces, S. M. AHMED

VOLUME 2 (1973) 416 pages, \$ 33.25

Anodic Oxide Films: Influence of Solid-State Properties on Electrochemical Behavior, A. K. VIJH

Dielectric Loss Mechanisms in Amorphous Oxide Films, D. M. SMYTH

Porous Anodic Films on Aluminum, G. C. WOOD

Dissolution of Oxide Phases, J. W. DIGGLE

VOLUME 3 (1975) 352 pages, \$ 33.50

Space Charge Effects on Anodic Film Formation, A. T. FROMHOLD, JR.

Chemisorption Phenomena on Oxides: The Dependence of Chemisorption on the Microscopic Properties of Zinc Oxide, PETER MARK and SHIH-CHIA CHANG

VOLUME 4 (1976) 288 pages, \$ 33.00

Diffusion and Defects in Oxides, M. S. SELTZER

Radiation Effects in the Insulator Region of Mos Devices, C. W. GWYN

The Aluminum-Water System, R. S. ALWITT

— 注文 取 扱 い 店 —

千代田洋書(株) (千代田区神田神保町1-32)

TEL (291) 8 1 7 6

会員の方には割引の特典がございます。