過酸化水素添加浴中での陽極酸化と アルミニウム-鉄複合体の電解への応用

吉村 長蔵*・広地 通明**・岩佐 剛政**

Anodizing of Aluminum and Aluminum-Iron Composite Sheets in Alkaline Solutions in the Presence of Hydrogen Peroxide

Chozo YOSHIMURA, Michiaki HIROCHI and Takamasa IWASA

Effects of hydroxide on the film thickness and properties of anodized films have been investigated from V-T curves and measurements of pH on the anode. The results obtained were as follows:

(1) The oxide films formed in alkaline solutions (sodium hydroxide, sodium phosphate, and sodium fluoride) in the presence of hydrogen peroxide were thicker than those formed in alkaline basic solutions.

(2) From the measurements of pH and V-T curves, hydrogen peroxide seemed to be dissociated as follows. $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$, $\text{HO}_2^- \longrightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2^{2-}$

(3) Anodizing of aluminum-iron composite sheet (the area ratio of Al:Fe=100:1) in sodium hydroxide bath involving hydrogen peroxide provided thick and uniform films.

(4) It was found that the oxide films formed in the alkaline hydrogen peroxide bath had better properties, with regard to alkali resistance and scratch hardness, than those formed in the bath without hydrogen peroxide.

1. 緒 言

アルミニウム及びアルミニウム合金のアルカリ性浴における電解酸化において、酸化剤として過マンガン酸カリウム、重クロム酸カリウム、ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウム(赤血塩)、過硫酸カリウム及び過酸化水素を用いて、交流電解を行なった場合の皮膜生成への影響については、既に報告¹⁾されている。

また、アルミニウムと異種の金属からなる複合体の陽極酸化方法として、福島ら²⁾は高濃度の硫酸浴中での陽極酸化を検討している。本報では、過酸化水素水を添加した種々のアルカリ性浴を複合体の陽極酸化に使用することを検討した。すなわち、アルミニウム及びアルミニウムと鉄の複合体を直流電解して、生成した皮膜の諸物性及び過酸化水素の皮膜生成への影響について検討を行った。

2. 実験方法

2-1 試験片及び対極

アルミニウム試験片として、99.85%(0.5dm²)の純

アルミニウムを用いた。また、複合体の試験片は、図1に示したように、アルミニウム試験片に種々の大きさの高純度の鉄板を密着させ、密着した面に電解液が入らないように周囲を流動パラフィンで封じて、表面積が0.5dm²一定で、面積比が約100:1, 50:1, 20:1, 4:1, 及び2:1となるようにした。対極には、同面積の18-8ステンレス鋼を使用した。

2-2 試験片の前処理及び後処理

前処理は、トリクロールエチレンにて脱脂を行ない、後処理は電解後10min間沸騰水処理をした。

2-3 電解浴組成及び電解条件

表1 aに水酸化ナトリウム浴及び過酸化水素水を添加した場合、表1 bにリン酸三ナトリウム、フッ化ナトリウム浴及び過酸化水素水を添加した場合を示した。リン酸三ナトリウム、フッ化ナトリウム浴及び過酸化水素水を添加した場合は、予備実験により皮膜の生成が最も良好であった浴組成及び電解条件を用いた。また、液量はすべて1 l, 極間距離は8 cmとした。

2-4 皮膜性能試験

皮膜厚さは渦電流式測定器(パーマスコープ)及び金属顕微鏡により、硬さはマルテンス式ひっかき硬さ試験器(荷重50 g)で測定した。耐摩耗性試験は、JISH8601の砂落し摩耗試験に従い、粒度80番のカーボラナダムを用いて行ない、耐食性はJISH8601のアルカリ滴下試験により測定した。

* 近畿大学理工学部(東大阪市小若江321)
Department of Applied Chemistry, Kinki Univ.
321, Kowakae, Higashiosaka-shi

** ㈱勝光社(大阪市鶴見区放出東1-8-16)
Shokosha Co., Ltd. 1-8-16, Hanatenhigashi,
Tsurumi-ku, Osaka-shi

Fig. 1 Specimen.

Table 1 Electrolytic conditions.

(a)

No.	Electrolytic solution	Bath temp. (°C)	Anodic current density (A/dm ²)	Cathode
1	0.1~0.3M-NaOH	10	2	18-8 Stainless
2	0.1~0.3M-NaOH 1~4%-H ₂ O ₂	10, 20	2	"

(b)

No.	Electrolytic solution	Bath temp. (°C)	Anodic current density (A/dm ²)	Cathode
1	0.3 M-Na ₃ PO ₄	30	2	18-8 Stainless
2	0.05M-NaF	10	2	"
3	0.3 M-Na ₃ PO ₄ 2 %-H ₂ O ₂	30	2	"
4	0.05M-NaF 3 %-H ₂ O ₂	10	2	"
5	10 %-H ₂ SO ₄	10	2	Pb

Fig. 2 Relation between thickness of films and anodizing time.

2-5 皮膜生成率の測定

前処理後の試験片、陽極酸化後の試験片及び陽極酸化皮膜をはく離した後の試験片の各重量を測定し、次式によりC.R.値を求めた。陽極酸化皮膜のはく離は、JISH 8601の皮膜重量試験に従った。

$$\text{皮膜生成率(C.R.値)} = \frac{W_2 - W_3}{W_1 - W_3}$$

W_1 ; 前処理後の皮膜重量

W_2 ; 陽極酸化後の試験片の重量

W_3 ; 皮膜をはく離後の試験片の重量

2-6 過酸化水素及び鉄の定量

過酸化水素の定量は、電解浴を硫酸酸性とし、過マン

Table 2 Thickness of films.

H ₂ O ₂	NaOH		
	0.1 M	0.2 M	0.3 M
0 %	2 (μ)	0	0
1 %	—	1.5	0
2 %	—	6	2.5
3 %	—	—	7.5
4 %	—	—	—

Temp.: 10°C, Time: 20min

ガン酸カリウム溶液にて酸化滴定した。また、鉄はチオシアン化塩により比色定量した。

2-7 電圧-時間曲線

電流密度を 2A/dm² に設定し、1min おきに電圧の変化を測定した。

2-8 電解浴の pH 測定

ガラス河過器 (1 G 4) を陽極室とした電解装置を用いて、過酸化水素水を添加した浴の場合は、陽極室はアルカリ溶液、陰極室は過酸化水素水を添加した同濃度のアルカリ溶液とし、またアルカリ単独浴の場合は、両極室は同濃度のアルカリ溶液として、一定時間電解した後の陽極室の pH を測定した。

3. 実験結果

3-1 電解時間と皮膜厚さ

0.1~0.3M水酸化ナトリウム浴及びこの1~4%浴に過酸化水素水を添加した浴を用いて、アルミニウムを陽極酸化した場合の皮膜厚さを表2に示した。0.1~0.3M

水酸化ナトリウム浴でアルミニウムを陽極酸化した場合、0.1M水酸化ナトリウム浴では、皮膜の生成が認められたが、0.2M及び0.3M水酸化ナトリウム浴では、皮膜の生成が認められなかった。0.1~0.3M水酸化ナトリウム浴に1~4%過酸化水素水を添加して、アルミニウムを陽極酸化した場合、0.1M水酸化ナトリウム浴では、1%以上の過酸化水素水添加で、初期電圧が100V以上となるために中止した。0.2M水酸化ナトリウム浴では、2%過酸化水素水、0.3M水酸化ナトリウム浴では、3%過酸化水素水を添加した場合が厚い皮膜を生成した。

皮膜生成が最も良好であった浴を用いて、アルミニウ

ム及びアルミニウムと鉄の複合体を陽極酸化した場合の皮膜厚さを図2に示した。複合体はアルミニウムに比べて、皮膜の生成が低下した。またアルミニウムと鉄の面積比が100:1に比べて、50:1の方が皮膜の生成が低下した。20:1、4:1及び2:1の場合は不均一な表面になった。

リン酸三ナトリウム及びフッ化ナトリウム浴については、表1bに示した浴組成及び電解条件でアルミニウムを陽極酸化した場合の皮膜厚さを図3に示した。リン酸三ナトリウム及びフッ化ナトリウム単独浴に比べて、過酸化水素水添加浴が厚い皮膜を生成した。

フッ化ナトリウム浴の場合、約40min以上電解を行なうとアルミニウム表面に付着物や点食を生じたが、過酸化水素水を添加した浴では付着物や点食は生じなかった。

3-2 電圧-時間曲線

水酸化ナトリウム浴及び過酸化水素水を添加した浴で、アルミニウムを陽極酸化した場合の電圧-時間曲線を図4a、複合体の場合を図4bに示した。水酸化ナトリウム浴に比べて、過酸化水素水を添加した浴は、電圧が大きく上昇した。また、過酸化水素水の添加量が増加するに従って、顕著に電圧が上昇した。複合体の面積比が、100:1では、アルミニウムの場合とほとんど同じ傾向を示したが、2:1では電圧が大きく低下した。

リン酸三ナトリウム浴、フッ化ナトリウム浴及び過酸化水素水を添加した場合を図5に示したが、水酸化ナトリウム浴と同じように過酸化水素水を添加した浴は、電圧が上昇した。

3-3 過酸化水素の減少量

水酸化ナトリウム浴及びリン酸三ナトリウム浴に過酸化水素水を添加した浴を用いて電解した場合、及び放置した場合の過酸化水素の減少量を図6に示した。電解を行なった方が、放置した場合に比較して過酸化水素の減少が多く、また浴温が高くなると多くなる傾向を示した。

3-4 鉄の溶出量

水酸化ナトリウムに過酸化水素水を添加した浴及び70%硫酸浴を用いて、アルミニウムと鉄の複合体を陽極酸化した場合の鉄の溶出量を表3に示した。

水酸化ナトリウムに過酸化水素水を添加した浴は、硫酸浴に比べて鉄の溶出が少なかった。また、複合体の鉄の表面積が大きくなるに従って増加するが、電解時間による増加は

Fig. 3 Relation between thickness of films and anodizing time.

Fig. 4 Relation between voltage and time.

ほとんど認められなかった。

10%硫酸浴は、電解時間及び複合体の鉄の表面積が大きくなるに従って、顕著に増加する傾向を示した。

3-5 電解液のpH

水酸化ナトリウム、リン酸三ナトリウム浴及び過酸化水素水を添加した浴を用いて陽極酸化した場合の陽極側のpHの経時変化を図7に示した。過酸化水素水を添加した浴は、pHの低下が大きく、また添加量が多くなるに従ってpHの低下が大きくなる傾向を示した。

3-6 皮膜生成率及び皮膜性能

表1に示した浴組成及び電解条件で陽極酸化を行なった場合の皮膜の生成率と性能を表4に示した。種々のアルカリ浴及び過酸化水素水を添加した浴の皮膜生成率は、炭酸ナトリウム浴>フッ化ナトリウム浴>リン酸三ナトリウム浴>水酸化ナトリウム浴の順に高い値を示し

Fig. 5 Relation between voltage and time.

Fig. 6 Relation between quantity of H_2O_2 and anodizing or stagnant time.

た。また、アルカリ単独浴に比べて、過酸化水素水を添加した浴が高い値を示した。耐アルカリ性及び硬さについてもアルカリ単独浴に比べて、過酸化水素水を添加した浴が高い値を示した。

4. 考 察

4-1 過酸化水素の皮膜生成への影響

種々のアルカリ浴及び過酸化水素水を添加した浴で陽極酸化した場合、アルカリ単独浴に比べて過酸化水素水を添加した浴が高い皮膜生成率を示したのは、過酸化水素が次式のように分解して生成する O_2^{2-} によるものと考えられる。また、過酸化水素水を添加した場合、陽極側のpHが大きく低下したのは、(1)式で生成した HO_2^- が陽極側に移動し、陽極界面で放電して、(2)式のように H^+ と O_2^{2-} になり、陽極近傍に H^+ が多くなるためと考えられる。

Table 3 Determination of iron in the bath after electrolysis.

Time (min)	Aeration→ Electrolytic solution ↓	100 : 1	50 : 1	20 : 1	4 : 1	2 : 1
		(mg/l)				
20	0.2M-NaOH 2 %-H ₂ O ₂	1.1	1.7	2.2	2.1	2.2
	0.3M-NaOH 3 %-H ₂ O ₂	1.1	1.3	1.7	2.0	2.2
	10 %-H ₂ SO ₄	22.8	22.6	35.8	43.2	48.9
40	0.2M-NaOH 2 %-H ₂ O ₂	1.3	1.9	2.5	2.7	2.9
	0.3M-NaOH 3 %-H ₂ O ₂	1.4	1.8	2.4	2.5	2.7
	10 %-H ₂ SO ₄	49.2	61.2	72.2	88.1	96.6

Temp. ; 10°C

Fig. 7 Relation between pH and anodizing time.

Table 4 Hardness results of alkaline dropping test, and coating ratio.

Electrolytic solution	Test method		Hardness	Alkaline dropping corrosion resistance	Coating ratio
	Bath temp. (°C)				
0.1 M-NaOH	10		8.8	140	0.20
0.2 M-NaOH	10		10.5	155	0.51
2 %-H ₂ O ₂	20		9.8	140	0.40
0.3 M-NaOH	10		11.0	195	0.56
3 %-H ₂ O ₂	20		10.0	155	0.47
0.3 M-Na ₃ PO ₄	30		9.0	145	0.38
0.3 M-Na ₃ PO ₄ 2 %-H ₂ O ₂	30		9.4	175	0.57
0.05M-NaF	10		9.0	60	0.60
0.05M-NaF 3 %-H ₂ O ₂	10		9.9	70	0.74
0.5 M-Na ₂ CO ₃	20		10.0	120	0.50
0.5 M-Na ₂ CO ₃ 1 %-H ₂ O ₂	20		10.7	145	0.79

Thickness of film : 5 μ

図2に示したV-T曲線より、過酸化水素水の添加量が増加すると、電圧が上昇したのは陽極側のpHが低下して、生成したバリアー層の溶解が抑制されるためと考えられる。

4-2 複合体の陽極酸化

複合体を陽極酸化した場合、表3より鉄の溶出量は、硫酸浴では電解時間によって顕著に増加したが、過酸化水素水を添加した水酸化ナトリウム浴では増加しなかったのは、アルカリ性浴中には、鉄は難溶性であるために電解開始の直後に鉄の表面に水酸化物が酸化物と思われるかっ色の沈着物が生成するためと考えられる。また、図1より、アルミニウムの場合に比べて、複合体の鉄の面積が大きくなるに従って、皮膜の生成が低下し、不均一な表面になったのは、図2に示したV-T曲線より、

初期電圧が低下し、しかも、電圧の上昇が認められない。すなわち、鉄の部分に流れる電流が多いものと考えられる。

5. 結 論

1) 種々のアルカリ性浴に比べて、過酸化水素水を添加した浴で陽極酸化を行なうと、皮膜生成率(C.R.値)及び硬さが著しく向上した。

2) アルミニウムと鉄の複合体を陽極酸化した場合、鉄の表面積が大きくなるに従って皮膜生成率が低下した。また、複合体の面積比が20:1, 4:1及び2:1の場合は、顕著に低下し、しかも不均一な表面となった。鉄の溶出量は、アルカリ浴では硫酸浴に比べて少なかった。また、硫酸浴では電解時間に伴って溶出量が増加したが、

アルカリ浴では顕著に認められなかった。

3) 種々のアルカリ浴及び過酸化水素水を添加した浴のV-T曲線及びpHの測定より、過酸化水素は、次のように分解すると考えられる。

(1976-2-14受理)

文 献

- 1) 吉村長蔵, 野口駿雄, 伊藤征司郎; アルミニウムのアルカリ性電解浴における酸化剤添加の効果, 本誌, **21**, 66 (1970)
- 2) 福田豊, 福島敏郎, 金子関男; アルミニウム鉄複合体の陽極酸化, 本協会第42回学術講演大会要旨集, p.68 (1967)