酒石酸浴中におけるアルミニウムの 陽極現象に及ぼす添加剤の影響

福 田 芳 雄*

Effects of Additives on the Anodic Phenomena of Aluminum in Tartaric Acid Baths

Yoshio FUKUDA

With an object of decreasing the bath voltage during hard anodizing of Al (99.99%) in a tartaric acid bath (1 mol/l), effects of several additives (0.01 to 0.5 mol/l) on the bath voltage, local corrosion of anodes and hardness of films were examined at 40°C and 1.87 A/dm². Grayish brown and hard (Hv585) films were formed with tartaric acid at 190V. By adding 0.5mol/l sulfuric acid, non-colored and uniform film was obtained at 19V but it was not so hard (Hv250). With sodium sulfate and sulfamic acid, the bath voltage decreased but local corrosion took place under every condition. The film formed by adding 0.5 mol/l phosphoric acid at 115V was uniform but soft (Hv65). When oxalic acid was added (0.01 to 0.5 mol/l), uniform films were formed at 60 to 130V; the hard films more than Hv 400 were obtained by adding 0.1 mol/l oxalic acid at 70 to 90V. Through these experiments, oxalic acid was found to be the most suitable as additive.

1. 緒 言

Al の硬質陽極酸化は低温の硫酸浴中で行なわれるのが普通であるが、酒石酸又はリンゴ酸浴によると 60°C 以上でも Hv 500 以上の硬い皮膜が生成する¹⁾。しかし、これらの浴には電圧が実用上高過ぎる (150V 以上) という問題がある。この点を改善するには、スルファミン酸+硫酸²⁾、スルホサリチル酸+硫酸 (カルカラー浴) 及びマレイン酸+硫酸³⁾ 浴のように低電圧で多孔性皮膜を生成する酸を添加することが有効と考えられる。添加する酸は、通常使用される濃度 (0.5~1.5 mol/l) における化成電圧が 20~70V のものが実用上適当と考えられ、この条件を備える代表的なものとしては硫酸のほか、スルファミン酸、リン酸及びシュウ酸がある。これらを添加する場合、硬さをあまり減少させないで電圧を下げる必要があるので、(1)酸の添加濃度を低くするか、(2)酸性度が強過ぎる場合は塩の形で加えると有効であろう。もちろん点食や焼けを生じてはならないが、このような局部腐食部は周囲よりも電流密度が高く、したがって皮膜中への電解質アニオンの混入量も多いと考えられる⁴⁾。

そこで本研究では、基液にリンゴ酸よりも浴電圧の低

い酒石酸浴を用いて、浴電圧、陽極の局部腐食及び皮膜の硬さに及ぼす上記 4 種の酸と硫酸ナトリウムの添加の影響のほか皮膜中へのアニオンの混入への影響も調べながら、浴電圧低下のための添加剤を探索した。

2. 実験方法

2-1 試験片と電解条件

純度 99.99% の Al の板 (25×10×0.5mm) をトリクロルエチレン中に浸せきし、400 kHz の超音波をあてながら洗浄した。このほか、皮膜へのアニオンの混入量を分析する場合は同純度のはく (100×20×0.1 mm) を用いた。

電解液には酒石酸 1mol/l に硫酸、硫酸ナトリウム、スルファミン酸、リン酸及びシュウ酸をそれぞれ 0.01, 0.05, 0.1 及び 0.5 mol/l 加えたもの (1 及び 3 l) を用いた。スルファミン酸塩はスルファミン酸でも局部腐食が生じたため、リン酸塩はリン酸でも浴電圧が高いため、そしてシュウ酸塩は溶解度が小さいため実験しなかった。液温は 40±1°C とし、1.87A/dm² の定電流密度で 3 及び 30min 間マグスターラによりかきまぜながら電解した。そのほかの条件は既報¹⁾と同じである。なお、一部定電圧法により電解した。

2-2 点食部の元素分布

3min 電解した試験片に Mg を蒸着し、点食部の反射電子による凹凸像⁵⁾と Al, C, S, P の K α 線像を求め

* 科学技術庁金属材料技術研究所 (目黒区中目黒2-3-12)

National Research Institute for Metals
2-3-12, Nakameguro, Meguro-ku, Tokyo

Fig. 1 Optical micrographs of Al sheets anodized in 1 mol/l tartaric acid + additives baths (40°C, 1.87 A/dm², 3 min).
additive — mol/l

a. H ₂ SO ₄ — 0.01	f. HSO ₃ NH ₂ — 0.01
b. " — 0.05	g. " — 0.05
c. " — 0.1	h. " — 0.1
d. " — 0.5	i. " — 0.5
e. H ₃ PO ₄ — 0.01	j. H ₂ C ₂ O ₄ — 0.1

た。使用したX線マイクロアナライザーは島津製作所製 EMX-SM 型で測定条件は次のとおりである。加速電圧 15kV, 試料電流 0.01~0.025 μ A, 分光結晶 ADP (Alk α , Sk α , Pk α), PbSD(Ck α)。

2-3 皮膜の炭素、SO₄ 及び PO₄ 含量の分析

硫酸及びリン酸添加浴により生成した皮膜の炭素量、SO₄ 量及び PO₄ 量を分析した。この場合は Al はくを 30min 電解し、皮膜は塩化第 2 水銀法ではく離し、約 200 mg をそれぞれの分析に供した。炭素量は別報⁶⁾ のガス分析法により、SO₄ 量は重量法 (BaSO₄) により、そして PO₄ 量はモリブデン青法 (JIS 鉄鋼中の P の分析法⁷⁾ に準ずる) により求めた。

3. 実験結果

3-1 電解後の表面状態

3-1-1 酒石酸単独浴

Al 板を電解すると灰茶色の均一皮膜が生成するが、はくの場合は焼けが生じた。はくは熱容量が小さいため、局部的に加熱されやすいと考えられる。

3-1-2 硫酸添加浴 (板とはく)

板の場合は、0.01~0.1mol/l 浴では図 1a~c のような点食で、添加濃度が低いほど点食部^{注1)}は小さくて数が多く、電解時間とともに大きくなった。0.01mol/l 添加浴中で生ずる点食部は黒色で、30min 電解するとそれらが連結するため、不均一であるが全面黒色になった。しかし 0.5mol/l 加えると無色透明の均一皮膜 (図 1d) が生成した。なお、はくの場合は 0.05 及び 0.1mol/l の添加でも点食でなく端部に焼けが生じた。

3-1-3 硫酸ナトリウム添加浴 (板のみ)

0.01mol/l では硫酸添加の場合とほぼ同じ点食であるが、0.05mol/l 以上の添加でいずれも焼けが生じた。

3-1-4 リン酸添加浴 (板とはく)

板の場合、0.01 mol/l では全面に小さな点食 (図 1 e), 0.05 及び 0.1mol/l では端部に焼けが生じた。点食及び焼け部は焦茶色で、それら以外の面は灰白色を呈していた。0.5mol/l 加えると青味を帯びた灰白色の均一皮膜が生成した。なお、はくの場合は 0.01mol/l 添

注1) 点食部には皮膜が残っており、こぶ状に突起している。

Fig. 2 Variation of bath voltage with the addition of various additives to tartaric acid bath. Closed symbols indicate local corrosion.

加浴でも焼けが生じた。

3-1-5 スルファミン酸添加浴 (板のみ, 図 1 f~i)

0.01 mol/l では樹根状に腐食され, その部分は黄色を呈していた。0.05 mol/l では灰白色の点食, 0.1 mol/l では灰色, 0.5 mol/l では灰白色の焼けが生じた。

3-1-6 シュウ酸添加浴 (板のみ)

いずれの濃度でも図 1 j のような均一皮膜が生成した。低濃度の場合, 皮膜は灰茶色であるが, 濃度が増すにつれて色は薄くなるとともに黄味が強くなり, 0.5 mol/l ではほぼ無色透明になった。

3-2 浴電圧

浴電圧の経時変化は, シュウ酸 0.01~0.1 mol/l 添加浴で上昇型であるほかは定常型であった。臨界電圧 E_c 及び定常状態における電圧 E_s は, 図 2 のようにリン酸の場合のほかは添加濃度が増すとともに減少した。図には単独の硫酸, リン酸及びシュウ酸浴における電圧も示した。

3-3 点食部への電流集中

酒石酸にリン酸を 0.01 mol/l 加えた浴により 250 V の定電圧で電解すると, 電流 (i) は図 3 のように急激に減少するが, 5 min ほど経過すると i は増加して, 2~3 の点食が肉眼で識別されるようになる。そのまま電解を続けると i は増大し, 局部腐食部が拡がる。ところが, 図の A 点で電解を中止し, 試験片を水洗, 乾燥して点食部をセメダインによりカバーしてから再び電解すると, i は B 点の値になってから増加し, 主としてカバーした周囲に点食が生じた。なお A 点で点食以外の部分 (前とはほぼ同じ面積) をカバーした場合には i は C 点の値になってから増加した (表面積減少のため)。

したがって点食部の電流密度は高い。

3-4 点食部の成分分析

硫酸 0.05 mol/l 添加浴中で生じた点食は図 4 a の反射電子像に示すとおり, 突起していて割れがみられる。これは硫酸単独浴で生ずるもの⁸⁾と同じである。この部分の元素分布は図 4 b, c 及び d のとおり, Al は点食部でそれ以外の部分に比べて少ない。S は Al と反対である。このように著しい差が生じたのは点食部以外では皮膜がきわめて薄いので, 地金 Al からの $AlK\alpha$ が多くて $SK\alpha$ がきわめて少ないからである。C は少量だが均一に分布していた。

リン酸添加浴の場合の図は省略したが, 点食の形は硫酸の場合と同様であった。Al の分布も点食部に少なく,

それ以外の面に多い。P と C の偏在は認められなかった。スルファミン酸添加浴で生ずる点食部の図も省略したが, Al と S の分布は硫酸添加浴の場合と同じであった。C はわずかであるが点食部に多く認められた。

3-5 皮膜の $C_4H_4O_6$, SO_4 及び PO_4 含量

既報⁹⁾のようにシュウ酸皮膜の赤外分光分析によると, シュウ酸イオンによる特性吸収の強度と炭素量から算出した C_2O_4 含量は直線関係にある。酒石酸皮膜の場合も同様の関係があるものと考えられるので, 炭素量より $C_4H_4O_6$ 含量を求めた。

図 5 に示すように, 酒石酸単独浴中で生成した皮膜には $C_4H_4O_6$ が約 5% 含まれているが, 硫酸を 0.01 mol/l 添加した場合, $C_4H_4O_6$ 含量は 0.4% のようにきわめて少なくなり, それ以上の添加でも $C_4H_4O_6$ 含量はほぼ同じ

Fig. 3 Preferential current-pass through pittings. i-t curve-1: for non-covered specimen, 2: after covering pittings, 3: after covering the parts other than pittings.

Fig. 4 Characteristic X-ray images of pittings (1 mol/l tartaric acid-0.05 mol/l sulfuric acid bath, 40°C, 1.87 A/dm², 3 min). a: backscattered electron, b: $AlK\alpha$, c: $SK\alpha$, d: $CK\alpha$

Fig. 5 Variation of $C_4H_4O_6$ and SO_4 contents of the films due to the addition of sulfuric acid to 1 mol/l tartaric acid bath (40°C, 1.87 A/dm², 30 min).

であった。一方、酒石酸浴による皮膜の SO_4 含量は 0.6% のようにきわめて少ないが、硫酸 0.01 mol/l の添加で 16% に増加し、0.05~0.1 mol/l の添加で飽和値に達し、それ以上の添加では SO_4 含量は 11.6% に減少した。硫酸 0.01~0.1 mol/l の添加では焼けが生じ皮膜が局部的に厚く生成している。採取した皮膜のほとんどはこの部分のものであり、電流密度の高いところであるので SO_4 含量が多いと考えられる。

リン酸を加えた場合は図 6 のようで、添加濃度 0.05

Fig. 6 Variation of $C_4H_4O_6$ and PO_4 content of the film with the addition of phosphoric acid to 1mol/l tartaric acid bath (40°C, 1.87 A/dm², 30min).

mol/l までは $C_4H_4O_6$ 含量は増加するが、それ以上の添加で急激に減少した。一方、 PO_4 含量はリン酸が 0.1 mol/l までは急激に増加し、それ以上ではほとんど飽和値に達した。

3-6 皮膜の硬さと微細構造

図 7 のように、酒石酸皮膜の硬さは Hv 585 で、シュウ酸の添加濃度が増すと硬さは減少するが、シュウ酸単独浴による皮膜よりも硬かった。図 2 とあわせてみれば、浴電圧が 70~90 V で Hv 400 以上の皮膜が生成することがわかった。しかし硫酸添加浴では Hv 250 程度であり、一方リン酸添加浴による皮膜は浴電圧が高いにもかかわらず Hv 65 のようにきわめて軟らかかった。これらの皮膜はそれぞれの添加剤の単独浴による皮膜の硬さとほぼ同じであった。

均一皮膜の微細構造を調べたところ図 8 のようにリン酸添加浴による皮膜は硫酸及びシュウ酸添加浴によるものに比べてきわめて多孔質であった。

4. 考 察

酒石酸イオンは他の電解質アニオンに比べてイオン半径が大きい^{注2)}ので、障壁層中の移動速度は遅いと考えられる。また酒石酸浴の pH は比較的高いので皮膜は溶解しにくい。これらのため皮膜生成のために他の酸浴に

比べて高電圧 ($E_s=190V$) と高温度を必要とするのであろう。

ところが硫酸を加えると、移動しやすい硫酸イオンが皮膜内に入り、酒石酸イオンはほとんど入らない。そのさい添加濃度が低いと皮膜はなお溶解し

注2) イオン半径の値は不明だが、 SO_4^{2-} の S-O 1.49Å, $NH_2SO_3^-$ の S-O 1.45Å, S-N 1.60Å, PO_4^{3-} の P-O 1.54Å, $C_2O_4^{2-}$ の C-C 1.55Å であるので、酒石酸イオンはその構造 $\begin{matrix} H & OH \\ | & | \\ -OOC-C-C-COO- \end{matrix}$ からみて、他のイオンの半径よりも大きいとみなせる。

Fig. 7 Relation between microhardness value of films and concentration of additives (load: 50g).

Fig. 8 Microstructures of uniform films (one step replica). Tartaric acid 1mol/l - additive 0.5mol/l, 40°C, 1.87 A/dm², 30min. a: sulfuric acid, b: oxalic acid, c: phosphoric acid.

にくい。このため障壁層が比較的厚くなるので、硫酸イオンが弱点や試験片の端部に局部的に入り、点食や焼けが生ずる。もちろん図4の結果だけからは硫酸イオンが点食や焼け部に高濃度に含まれているとはいえないが、このことは図5より確かめられた。

硫酸 0.01mol/l 添加浴中で長時間電解すると、不均一であるが黒色皮膜が生成した。着色の原因は不明であるが、皮膜に含まれている酒石酸イオンが無色透明皮膜の場合とはほぼ同じできわめて少ないことからみて、有機物の取り込みによるものではないであろう。このことはスルホサリチル酸+硫酸浴による着色皮膜と類似している。¹¹⁾

硫酸濃度が増加して pH が低くなると、皮膜が溶けやすくなるので障壁層が薄くなる。このため硫酸イオンは均一に取り込まれて皮膜は均一に生長する。0.5mol/l の添加により 19V で生成した皮膜の組成は硫酸皮膜と同じとみなされる。このような現象はシュウ酸+硫酸塩¹²⁾ 浴の場合にも認められている。

硫酸ナトリウムの場合に 0.5mol/l 加えても均一皮膜が生成しないのは、中性塩効果により溶液の pH が上昇^{注3)}して皮膜が溶けにくくなるためと考えられる。したがって硫酸及び硫酸ナトリウム添加浴では 40°C 以上で Hv 400 以上の硬い皮膜の生成は期待できない。

スルファミン酸の場合も 0.5mol/l 添加してもなお皮膜は溶けにくいので障壁層が比較的に厚いため、弱点にアニオンが入り込むと考えられる。

リン酸の場合は他の添加剤と異なっており、0.01~0.05mol/l の添加では局部腐食が生じるにもかかわらず、浴電圧は図2のように酒石酸単独浴におけるそれよりも高かった。そして図6のように皮膜の PO₄ 含量及び C₄H₄O₆ 含量がともに増加した。これらの理由は明らかでない。リン酸濃度が増すと、主としてリン酸イオンが皮膜内に入り、0.5mol/l の添加で均一皮膜が生成した。この皮膜は化成電圧が 115V のように高い(障壁層が厚い)ので図8のように孔壁が厚く、孔数は少ないが、孔がきわめて大きく多孔質のために軟らかい。

シュウ酸の場合には酒石酸イオンとの区別ができないためアニオン含量は求められなかったが、浴電圧が下がる(0.01~0.5mol/l の添加で 60~130V)ことからみてシュウ酸イオンが優先的に皮膜内に入ると考えられる。しかし低濃度添加浴では多孔層が厚くなると、障壁層へのシュウ酸イオンの供給が困難になるので電圧が上昇すると考えられる。電圧は硫酸浴の場合よりも高いが、70~90V で Hv 400 以上の皮膜が生成した。

硫酸やリン酸添加浴では、生成した均一皮膜の組成や硬さが添加剤に支配されており、酒石酸の効果はほとんどみられなかった。これに対し、シュウ酸を加えた酒石酸には図7のようにシュウ酸単独浴よりも皮膜を硬くするという効果がみられた。

5. 総 括

酒石酸浴中での Al 陽極現象に及ぼす添加剤の影響を検討し、電圧低下のための添加剤を探索した結果は次のとおりである。

(1) 硫酸を加えると浴電圧が著しく低下するが、添加濃度が低いと局部腐食が生じた。0.5mol/l の添加により 19V で無色透明の均一皮膜が生成したが、その SO₄ 含量が 11.6% で、C₄H₄O₆ 含量が 0.4% にすぎず、硬さが Hv250 であったので、本質的には硫酸皮膜とみなされる。Na₂ SO₄ の場合は 0.5mol/l でも焼けが生じた。

(2) リン酸 0.01~0.05mol/l の添加では、局部腐食が生じるにもかかわらず浴電圧が上昇した。そして PO₄ 及び C₄H₄O₆ 含量がともに増加した。添加濃度が増すと、PO₄ 含量は増加するが、C₄H₄O₆ 含量は減少した。0.5mol/l の添加で均一皮膜が生成したが、Hv 65 のようにきわめて軟らかかった。

(3) スルファミン酸の場合は均一皮膜が生成しなかった。

(4) シュウ酸を加えると浴電圧が下り、0.1mol/l の添加により 70~90V で Hv 400 以上の硬い皮膜が生成した。したがってシュウ酸が最適な添加剤である。

おわりに、終始指導して下さった当所の福島敏郎博士と、本稿のまとめにあたり有益な助言を与えて下さった当所の伊藤伍郎博士に深く感謝致します。

(1976-5-13 受理)

文 献

- 1) 福田芳雄; Al の高温硬質陽極酸化, 本誌, 27, 398 (1976)
- 2) S. Tajima, Y. Kimura, T. Fukushima; Anodizing Al with Sulfamic Acid, Metal Finishing, Oct, p. 67, (1952)
- 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 Al のアノード酸化に関する研究, 本誌 26, 123 (1975)
- 4) R. C. Spooner; Chemical Composition of Sulfuric Acid Anodic Films on Al Alloys, Plating, April, 451 (1966)
- 5) 内山 郁, 渡辺 融, 紀本静雄; X線マイクロアナライザ, p. 27, (1972, 日刊工業新聞社)
- 6) 福田芳雄; Al 陽極酸化皮膜の生成と溶解に及ぼす電解液の pH とシュウ酸濃度の効果, 日化誌, No. 8, 1299 (1975)
- 7) JIS G-1214 (1969)
- 8) 福島敏郎, 伊藤伍郎; 低温硬質陽極酸化過程における Al 陽極の局部腐食, 金材技研報告, 11, 501 (1968)
- 9) 福田芳雄; Al の陽極酸化過程における電解液中のシュウ酸イオンの役割, 日化誌, No. 10, 1868, (1974)
- 10) 桐山良一, 桐山秀子; 構造無機化学 II, p. 28, 42, 274 (1969, 共立出版)
- 11) 三田郁夫, 西村隆男; Al 陽極酸化皮膜の着色に関する研究, 本協会第49回学術講演大会講演要旨集, p. 6, (1976)
- 12) Y. Fukuda, T. Fukushima; Effect of Anions of Acidic Electrolytes on the Anodic Phenomena of Al, Proceedings of the 5th I.C.M.C. Tokyo p. 179~182 (1974)

注3) 酒石酸 1mol/l = pH 1.28, Na₂ SO₄ 0.5mol/l 添加浴 = pH 1.38