アルミニウムの高温硬質陽極酸化

福田 芳 雄*

High Temperature Hard Anodizing of Aluminum

Yoshio FUKUDA

Anodizing characteristics of Al in high temperature solutions of tartaric, malic and malonic acids were investigated. Aluminum sheets of 99.99% were anodized in 1 and 3 mol/l solutions of these acids at 40~80°C and at current densities of 4.67~18.7 A/dm². Uniform and integral-colored films without cracks were formed on Al at relatively high temperatures and low current densities. Bath voltage during anodizing in the malonic acid bath was below 100 V, whereas in the tartaric or malic acid bath it was above 150 V. In the malonic acid bath, hard films of Hv 450~550 were obtained only below 60°C, whereas in the tartaric and malic acid baths hard films of Hv 550~700 were produced even at temperatures between 60 and 80°C. Hardness values generally increased with elevating temperatures, lowering concentrations and increasing current densities, viz. with increasing bath voltage. The coating ratio increased as temperature was lower and current density higher. In the tartaric acid bath, the recovery of current was observed after a sudden drop of anodizing voltage. During the recovery, the size of the cell became smaller and the number of the cell increased. Therefore, anodic oxidation of Al in these baths was found to be essentially the same as that in sulfuric or oxalic acid bath.

1. 緒 言

一般に Al の硬質陽極酸化皮膜は 10°C 以下の低温の硫酸浴により生成されている¹⁾。その理由は低温では化成電圧が高いので皮膜が緻密になるからといわれており、また生成した多孔層の溶解が抑制されるためとされている²⁾。しかしこの方法には特別な冷却設備を必要とするほか、皮膜に割れが生じるなどの問題もあるので、特に低温としないで硬い皮膜を生成させる方法が望まれている。

それには高温でも化成電圧の高い酸を電解質として使用すれば、セルサイズが大きくなるので、孔数が少なく硬い皮膜が生成できると考えられる。事実、既報^{3),4)}のようにマロン酸、酒石酸あるいはリンゴ酸浴によると 50°C 以上で硬い皮膜が生成した。しかしこれらの皮膜のカタサと電解条件の関係は知られていないので、本研究ではこれに関して実験した。このほか、前述のとおり、カタサは皮膜の多孔性と関係があるので、多孔性と逆の関係にある皮膜生成効率も調べた。また、硫酸浴による硬質陽極酸化で電圧を周期的にある時間下げてヤケを防止し、陽極の温度上昇を抑制する方法がある⁵⁾。これは電流回復現象を利用したもので、硫酸以外の酸浴で

も適用できると考えて、酒石酸浴中での回復現象とセル構造の変化について調べた。これらの結果によると、酒石酸、リンゴ酸およびマロン酸浴中で生成した皮膜の構造および電解条件による変化は硫酸皮膜などと同様であることが判明した。

2. 実験方法

2-1 試験片と電解条件

純度 99.99% の Al 板 (10×25×0.5mm) を 50g/l の水酸化ナトリウム水溶液によりエッチング (80°C, 30 sec) してから陽極酸化した。このほか一部に A6063 合金 (Al-Mg-Si 系, 15×25×2.5mm) も用いた。

電解液 (1 l) には表 1 に示すような酒石酸、リンゴ酸およびマロン酸の水溶液を用いた。液温を 40, 60 およ

Table 1 Concentration, electric conductance and pH of electrolytes.

Acid	Conc.	Conductance(25°C)	pH(25°C)
Tartaric acid	1 mol/l	10.5×10 ⁻⁸ Ωcm ⁻¹	1.28
	3 "	9.73 "	0.72
Malic acid	1 "	6.37 "	1.37
	3 "	5.77 "	0.86
Malonic acid	1 "	13.8 "	1.27
	3 "	15.8 "	0.75

* 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

び $80 \pm 1^\circ\text{C}$ とし、それぞれ 4.67A/dm^2 で 20min, 9.34A/dm^2 で 10min および 18.7A/dm^2 (試験片 $10 \times 20\text{mm}$) で 5min 直流定電流電解した (皮膜化成の高速化の可能性も調べるため高電流密度とした)。溶液のかきまぜはプロペラ (約 250r.p.m.) により行なった。このほかの電解法および装置などは既報⁹⁾と同じである。

はじめに A6063 を 4.67A/dm^2 で 1hr 電解し、そのおよその陽極酸化特性を調べてから純 Al の実験に移った。

2-2 カタサ測定

均一皮膜が生成した場合、そのカタサをマイクロビッカースカタサ計により荷重 100g で測定した。皮膜厚さは約 30μ で圧コンの深さが厚さの約 $1/4$ 以下であるので、地金の影響はないとみなせる⁹⁾。図には 6 点 (3 点/枚 $\times$ 2 枚) の平均値を示した。

2-3 皮膜生成効率 (C. R.)

電解液の皮膜溶解作用の強さを推定するため、皮膜生成効率 (C. R. = 皮膜重量/金属損失) を求めた。

2-4 電子顕微鏡観察

皮膜表面の微細構造を走査型電子顕微鏡により観察した (Au 蒸着, 試料傾斜角 30° , 加速電圧 25kV)。

このほか、浴電圧を急激に低下させたさいの電流の回復期におけるセル構造を皮膜溶解後の金属面のレプリカにより観察した (50kV)。

3. 実験結果

3-1 電解後の表面状態

A6063 の場合はマロン酸以外の浴では均一皮膜が生成しなかった。ただしマロン酸でもロットによって均一皮膜が生成しない場合があった。それゆえ、以下ではことわりのない限り高純度 Al について述べる。

電解後の表面状態を図 1 に示す。3 mol/l のマロン酸浴以外では高温、低電流密度の場合に均一皮膜が生成し、反対の場合にヤケが生じた。ヤケは 3 mol/l 浴の方で生じやすかった。なお空気吹き込み (約 $1,000\text{ml/min}$)

Fig. 1 Surface states of anodized Al. (99.99%).

により溶液をかきまぜると、ほとんどの場合ヤケが生じた。

皮膜は電解発色を呈しており、割レはみられなかった。均一皮膜の色調は酒石酸およびリンゴ酸皮膜は焦茶色 (JIS の標準色票によると 5YR 3~3.5/2) で、マロン酸皮膜は赤みのにぶい黄 (2.5Y 5~7/5) である。色は高電流密度ほど深かった。マロン酸皮膜は低温、低濃度ほど深く発色したが、ほかの皮膜については温度と濃度による色の差はみられなかった。

ヤケは試験片の端部とくに下端から生じることが多く、時間とともにひろがっていく。マロン酸皮膜のヤケ部は概して茶色を呈しているが、3 mol/l, 80°C においては 4.67A/dm^2 で灰色を呈し、 9.34A/dm^2 以上の場合は白色化していた。ほかの皮膜のヤケ部はいずれも黒色であった。

3-2 浴電圧

浴電圧の経時変化は定常型であった。臨界電圧 E_c は図 2 に示すようにマロン酸浴では 100V 以下であるが、酒石酸およびリンゴ酸浴では 180V 以上であり、定常状態における電圧でも 150V 以上であった。 E_c は概して低温、低濃度そして高電流密度ほど高かったが、ヤケが生じる場合は、そのような条件でも低いことがあった。

A6063 を酒石酸およびリンゴ酸浴で電解する場合、浴電圧は臨界点後徐々に上昇し、前者では $250 \sim 270\text{V}$ 、後者では 300V に達することがあった。マロン酸の場合は純 Al とほぼ同じであった。

3-3 カタサ

カタサの値は図 3 と 4 のようで、マロン酸皮膜は 60°C 以下で Hv 450~550 であるのに、酒石酸およびリンゴ酸皮膜は $60 \sim 80^\circ\text{C}$ でも Hv 550~700 であった。カタサは概して低温、低濃度また高電流密度ほど、すなわち高電圧ほど増加した。しかし、電流密度の増大による Hv の増加はリンゴ酸浴ではみられず、ほかの浴においてもあまり大きくなかった。

Fig. 2 Relation between critical voltage and bath temperature (4.67A/dm^2).

3-4 C. R.

均一皮膜について求めたC. R.は図5のように、電流密度が高いほど大きく、高温ほど小さい。マロン酸とリンゴ酸の場合は3 mol/lのC. R.が60°C以上で小さくなるのに、酒石酸浴ではいずれも3 mol/lの方が大きかった。

3-5 皮膜表面の微細構造

酒石酸皮膜の走査電子顕微鏡写真を図6(a)に示す。皮膜表面には0.5~1.5 μ の大きさの網目状の模様が見られ、その中に直径600~800Åの孔(黒点)が存在している。この網目模様は試験片を電解研磨してから陽極酸化した場合(図6(b))にはみられず、水酸化ナトリウム溶液によりエッチングしたAl表面には図6(c)のようにほぼ同様の模様が観察されるので、これがそのまま陽極酸化後も残されたものとみなせる。孔の数は1~1.5 $\times 10^9$ 個/cm²程度で、高温、高濃度はどすなわち低電圧の場合ほど多かった。

3-6 電流回復現象⁷⁾とセル構造の変化

3 mol/lの酒石酸浴中において80°Cで、初め $E_1=130$ Vで電解して、いきなり $E_2=100$ Vに下げると、電流は図7のようにほとんど流れない。しかし、時間とともに電流は回復し約10minで定常値に達した。この過程におけるセル構造の変化は図8のようで、 E_1 から E_2 に

下げた時点a ($t_r=0$ min)では大きなセルが認められ、その数も少ない。 $t_r=5$ min (b)ではセルの大きさと数は変わらない。しかし、 $t_r=8$ min (c)では大きなセルが2~3個のセルに分割し始め、電流が定常状態に達した後の $t_r=15$ min (d)では明らかにセルは小さくなり、その数は増加している。

4. 考 察

ヤケは電流分布が不均一なために生ずる現象であり、福島ら^{8),9)}により詳細に研究されている。それによると電流分布は主として、(1)電極の幾何学的形状および配置、(2)電解液の不均一性、に支配される。そして溶液の電導度が高く、電流密度が低いほど電流分布は均一になる。

これに基づいて得られた結果はつぎのように理解できる。まず、電解液を均一にかきまぜた場合に試験片の端部にヤケが生じるのは、前述の(1)に基づくもので、電極の端は他よりも電流線の密度が高いためである。このような端効果は電導度の低い高濃度浴(表1の酒石酸とリンゴ酸)および低温浴において顕著となりヤケが生じやすい。しかし、マロン酸浴では3 mol/lの方が電導度が高いにもかかわらずヤケやすく、しかも高温でもヤケが生じた。このようにマロン酸は高濃度において異常な侵食作用を示す。その場合、高温ではヤケ部の温度はきわめて高くなるので酸アニオンの混入量が減少し¹⁰⁾、また

Fig. 3 Relation between hardness of anodic films and bath temperature (4.67 A/dm²).

Fig. 4 Relation between hardness of anodic films and current density (1 mol/l).

Fig. 5 Coating ratio vs. current density at various temperatures and concentrations.

皮膜溶解が著しいため表面が荒れて白色化するものと思われる。

つぎに(2)の原因によるもので、空気吹き込みのようにかきまぜが不均一であると、陽極近傍の温度が不均一になる¹⁴⁾ため高温部に電流が集中してヤケにいたる。

皮膜のカタサは硫酸皮膜などと同様に低温、低濃度ほど増加した。しかし、高電流密度の場合電圧が上昇してもカタサが増加しないことがあった。これは電圧がきわめて高く、陽極近傍の温度が著しく上昇して皮膜が溶解されたためと考えられる。

C. R. が高温ほど減少するのは皮膜が溶解されやすいためである。したがって溶解しやすい高濃度浴においてもC. R. は減少するはずである。しかし逆に増加することがあった。これは高濃度ほど皮膜が溶けにくいのではなく、電解質アニオンが多量に混入して皮膜の密度が増加したためと考えられる。すなわち、これらの皮膜においても硫酸¹²⁾やシュウ酸浴¹⁰⁾と同様に電解質の混入量は低温、高濃度浴ほど多いと考えられる。比較的式量の小さいマロン酸とリンゴ酸の場合は図5のように、比較的低温(40°C)において高濃度浴のC. R. が大きく(高温では溶けやすいのでC. R. が減少)、式量の大きな酒石酸の場合には60°C以上という高温でも高濃度浴におけるC. R. が大きいのであろう。

電流の回復現象が酒石酸浴においても観察された。そして回復期において従来の酸浴による場合^{18)~19)}と同様のセルの縮小と数の増加が確認された。当然この過程では障壁層が薄くなると同時に孔が枝分かれしているはずである。

以上のように、これらの酸浴中での陽極酸化は多孔性型であり、セル構造の電圧依存性と浴温による皮膜の溶

解性および両者の皮膜カタサに及ぼす影響は硫酸やシュウ酸浴におけるものと同じである。しかしこれらの浴では、酸のアニオンが大きいいため障壁層内を移動しにくく、また溶液の酸性度が弱いため皮膜が溶解しにくいので、高温でも電圧が高く(障壁層が厚く)なり、したがって多孔層の壁が厚い、硬い皮膜が生成できると考えられる。

5. 総 括

純度99.99%のAlを酒石酸、リンゴ酸およびマロン酸の高温水溶液中(40~80°C, 1.3 mol/l, 4.67~18.7 A/dm²)で陽極酸化した。その結果はつぎのとおりである。

Fig. 7 Variation of current during recovery following a change in anodizing voltage.

Fig. 8 Variation of cell base patterns during recovery.

Fig. 6 Scanning electron micrographs of the specimens (a) anodized after caustic etching, (b) anodized after electropolishing and (c) etched with sodium hydroxide (50g/l, 80°C, 30sec). Anodizing; tartaric acid 1 mol/l, 60°C, 4.67 A/dm², 20min.

1) 比較的高温で低電流密度の場合に割レのない電解発色を呈した均一な皮膜が生成した。浴電圧はマロン酸浴では100V以下であるが、酒石酸およびリンゴ酸浴では150V以上であった。

2) 皮膜のカタサはマロン酸皮膜は60°C以下でHv 450~550であるのに、酒石酸およびリンゴ酸皮膜は60~80°CでもHv 550~700であり、概して低温、低濃度、高電流密度すなわち高電圧の場合ほど増加した。

3) 皮膜生成効率は低温、高電流密度ほど増加した。

4) 酒石酸浴においても電流回復現象がみられ、その過程でセルは縮小しその数が増加した。

したがって、これらの酸浴中での陽極酸化は硫酸やシュウ酸などの浴中におけるものと本質的には同じである。

おわりに終始指導して下さった当研究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研究所の伊藤伍郎博士に深く感謝致します。

(昭和44年11月、本協会第40回学術講演大会にて一部発表) (1976-1-29 受理)

文 献

- 1) S. Wernick, R. Pinner; The Surface Treatment and Finishing of Al and its Alloys. 4th, Vol. 2, 563 (1972)
- 2) 陽極酸化 (金属表面技術協会編), P. 232 (1971, 朝倉書店)
- 3) 福島敏郎, 福田芳雄, 伊藤伍郎, 岡田雅之; ジカルボン酸水溶液中におけるAlの陽極酸化, 本誌, **25**, 447 (1974)
- 4) 福島敏郎, 福田芳雄, 伊藤伍郎, 三好 賢; オキシカルボン酸水溶液中におけるAlの高電流密度陽極酸化, 本誌, **25**, 537 (1974)

- 5) 特公昭48-39337
- 6) 木村泰之, 福島敏郎; アルミニウム陽極酸化皮膜の微小硬度測定値について (第1報), 都工奨化学研究報告, P. 47 (1951)
- 7) J.F. Murphy; Symposium on Anodizing Aluminium, Birmingham Apr. (1967, Aluminium Federation)
- 8) 福島敏郎, 相沢聡行; 横型電解槽内の電流分布および陽極の焼け現象, 本誌, **16**, 393 (1965)
- 9) 福島敏郎, 鈴木清隆, 松山悠久, 相沢聡行; 縦型電解槽内の電流分布および陽極の焼け現象, 本誌, **19**, 177 (1968)
- 10) 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)
- 11) 福島敏郎, 黒沢勝登志, 伊藤伍郎, 荻井修明; Al陽極酸化過程における陽極の温度上昇, 第37回軽金属学会講演大会要旨集, P. 71 (1969)
- 12) E. Raub, H. Kawase; A. von Krusenstjern, Untersuchungen zur anodischen Oxydation von Al in schwefelsauren Elektrolyten mit Hilfe der Radio-indikatormethode, Metalloberfläche, **21**, 144 (1967)
- 13) 志村美知子; Alのアノード酸化皮膜の構造と電流の回復効果, 色材協会誌, **45**, 75 (1972)
- 14) H. Takahashi, M. Nagayama, H. Akahori, A. Kitahara; Electron-microscopy of Porous Anodic Oxide Films on Al by Ultra-thin Sectioning Technique, J. Electron Microscopy (Japan), **22**, 149 (1973)
- 15) J.P. O'Sullivan, G.C. Wood; The Morphology and Mechanism of Formation of Porous Anodic Films on Al, Proc. Roy. Soc. Lond. A, **317**, 511 (1970)