強制流動下におけるアルミニウムの陽極酸化時の焼け現象

今村 武夫*・星野 重夫*・松本 誠臣*

Burning Phenomena of Al Surfaces during Anodic Oxidation under Forced Laminar Flow of Electrolyte

Takeo IMAMURA, Shigeo HOSHINO and Shigeomi MATSUMOTO

A study of the burning phenomena of Al surfaces during anodic oxidation has been made in the forced laminar flow of oxalic acid under galvanostatic conditions. The experiment showed that the bath voltage at the start of the burning was not affected by applied current densities, bath temperature and flow rate of the electrolyte, and that decreased with increasing specimen's surface temperature. The thickness of the oxide film at the start of the burning decreased with increasing current densities. These results suggest that the mass transfer of ion through the porous oxide film affects the burning phenomena and that the depletion and non-uniformity of ion concentrations near the barrier layer lead to the burning. A theoretical equation for the relation between the thickness of the oxide film at the start of the burning and the current density was derived: The equation indicates that the thickness is inversely proportional to the current density. The calculated values of the thickness are in good agreement with the experimental results.

1. 緒 言

本研究はアルミニウムの陽極酸化時に発生する焼け現象を究明するための一環として行なったものである。前報¹⁾では空気かくはん時における焼けについて検討し、焼けは試験片上で局部的に温度が上昇する場所に発生することを明らかにした。

これまで陽極酸化時に電解液のかくはんが十分に行なわれないと焼けが発生しやすいことや、硬質アルマイトのような厚い皮膜を作成するには電解液のかきまぜが必要条件とされている²⁾。したがって、電解液のかきまぜを強力に行ない、局部的な温度上昇を抑制すれば、焼けの発生はかなり抑えられるものと思われる。

本実験は、このような観点から電解液を強制循環させながら陽極酸化を行なったときの試験片の温度や焼けの発生条件などを明らかにすることを目的として行なったものであるが、データを解析した結果、焼け発生に関する新しい知見が得られたので報告する。

2. 実験方法

2-1 試験片

試験片はアルミニウム棒A1100BDを用い、形状は軸径4mm、全長55mmで、陽極処理部が径10mm、長さ10mmの段付軸である。軸心に径2mm、長さ48mmの熱電対挿入穴を設けた。軸部は外径10mmの塩化ビニルの外套をはめ、陽極処理部との段差をなくした。

2-2 電解浴組成及び電解条件

試薬一級シュウ酸を用い、浴組成、電解条件、電源は前報¹⁾と同じである。

2-3 実験装置

実験装置の概要を図1に示した。電解槽に径30mmのガラス管を用い、両端を塩化ビニルのキャップで封じ、その軸心に試験片を設置した。電解液はポンプを用いて電解液貯槽、熱交換器、電解槽の順に循環させた。流速は2.5~18.3cm/sの範囲で、流れは層流である。

1 : Specimen	2 : Thermo-couple	3 : Electrolyte
4 : Glass tube	5 : Potentiometer	6 : Isolator
7 : Ampere meter	8 : Volt meter	9 : Rectifier
10 : Cathode	11 : Heat regulator	12 : Thermo meter
13 : Pump		

Fig. 1 Illustration of experimental apparatus.

* 武蔵工業大学 (〒158 世田谷区玉堤1-28-1)
Musashi Institute of Technology
1-28-1, Tamazutsumi, Setagaya-ku, Tokyo

2-4 試験片温度の測定法

試験片の熱電対挿入穴に銅-コンスタンタン熱電対の一端を入れ、他の一端を電解液側に設け、試験片と電解液との温度差を測定した。試験片温度は前報¹⁾と同じ方法で求めた。

2-5 焼け発生点

焼け発生点は前報¹⁾と同様に定電流電解を行なった場合、浴電圧の急激に低下する点とした。

3. 実験結果

3-1 電解条件と焼けの発生

電解液の流速を一定にして、アルミニウムを陽極酸化したときの焼けの発生するまでの浴電圧及び試験片温度について、時間的変化を測定した一例を図2に示した。浴電圧は電流密度の低いものを除くと、電解時間とともにほぼ直線的に増加した。そして、ある時間が経過すると浴電圧は低下し、ここで焼けが発生した。この浴電圧の増加率は電流密度の大きいものほど大であった。

試験片の温度は電解開始後すぐにある値まで上がり、その後次第に上昇するが、焼けが発生すると逆に低下する傾向を示した。図3は電流密度を一定にして、電解液の流速を変化させたときの浴電圧及び試験片温度について、時間的変化を調べたものである。図からわかるように、焼け発生時間は電解液の流速によって大きな差はないが、焼け発生浴電圧は流速の早いものほど高くなり、

Fig. 2 Variations of bath voltage and temperature in specimen with anodizing time under galvanostatic condition.

試験片温度は逆に低くなった。

3-2 焼けの発生時間及び膜厚

電解液を強制流動させたときの焼けの発生時間及びそのときの膜厚と電流密度との関係を図4に示した。なお参考までに前報¹⁾の空気かくはんの結果も併せて示した。図からわかるように、電流密度の低いものほど、焼け発生時間は長く、膜厚は厚くなった。また、濃度を变化させたものでは、浴濃度の高いものほど膜厚や電解時間が大となった。これらの関係を前報¹⁾の結果と比較すると、傾向的には良く一致するが、強制流動によるものの方がより厚い膜厚で焼けが発生している。

3-3 焼けの発生場所

本実験で、焼けの発生した場所は試験片の両端、すなわち、塩化ビニル外套と接するコーナー部で、前報¹⁾と同じように中央部の発生は少なかった。発生のひん度は電解液の流れの下流側が多く、全試験片数量の約7割がこの部分に発生した。なお、焼け部は他の部分と比べて、かなり厚い酸化皮膜を生成していた。

4. 考察

4-1 電極の温度と焼けの関係

電解液の流れが層流の場合の電極の温度上昇度(Δt)は理論的な解析が行なわれており、定常状態の場合には次式で与えられる²⁾。

Fig. 3 Effects of flow rate of electrolyte on bath voltage and temperature in specimen during anodic oxidation of Al.

$$\Delta t = ki\eta l^{1/2}/u^{1/2} \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 i , η , l , u はそれぞれ電流密度、過電圧、試験片の流れ方向の長さ、及び流速であり、 k は電解液の物性によって決まる定数で、本実験の場合には、 $k \approx 13$ となる³⁾。(1)式に本実験の条件を入れて計算した値と、図2、図3の実測値とを比較した結果、両者はかなり良く一致したことから、本実験系では、(1)式が良く成立することがわかった。したがって、図2で試験片の温度が電解時間とともに増加するのは過電圧が上昇するためであり、図3で流速の早いものほど試験片の温度が低くなることなどを定量的に良く説明できる。

図2、図3の測定温度は試験片の中央部で測定したものであるが、定常状態で電極面以外に放熱部がない場合には、試験片の内外部の温度は一致する³⁾ため、測定値をバリアー層の温度とみなすことができる。しかし、本実験のように試験片の温度が変化する場合には、中央部と表面の温度との間に時間のずれを生じる。この時間のずれを星野の理論式⁴⁾で計算した結果は5～20秒の範囲であり、電極温度がゆっくり変化する領域においては、この影響はほぼ無視できることがわかった。

以上は試験片の全域における温度変化を検討したものであるが、次に局所的な温度変化について考える。本実験では焼け発生部の温度を測定しなかったが、前報¹⁾で

指摘したように、電流が局部的に集中すれば、その部分の温度は上昇する。したがって、本実験においても焼け発生部の温度は大きく上昇しているものと考えられる。しかし、図2、図3において試験片温度は焼け発生直前より焼け発生後の方が低下した。これは次のように説明できる。すなわち、焼け発生のように電流が試験片の局部に集中する場合は、その加熱面積(S_1)が極めて狭くなるために、放熱面積(S_0)との比(S_1/S_0)が小さくなる。そのため試験片の平均温度(Δt)は(S_1/S_0)に比例する⁴⁾ので、焼け発生後において計測した試験片の中央部の温度が焼け発生直前よりも低下したものと考えられる。

以上のことから、電解開始後より焼け発生直前までの試験片の温度は、ほぼ、バリアー層の温度とみなし得ることと、電解液の流れは(1)式からわかるように、この温度を制御する作用をしていることから、焼け発生時のバリアー層の温度と浴電圧の間には何らかの関連性があるものと考えられる。図5はこのような考えをもとにして、両者の関係をプロットしたものであり、両者の間にはかなり明確な相関性が認められる。すなわち、焼けはバリアー層の温度が高いほど、低い浴電圧で発生し、電流密度、電解液、流速、浴温などの電解条件には影響されないことになる。しかし、これらの関係は浴濃度の影響を受け、浴濃度の低い方が同じバリアー層温度でも高い浴電圧を示した。

4-2 強制流動の効果

前報¹⁾の空気かくはんと強制流動下における焼け発生条件とで、異なる点は焼け発生時の試験片温度、焼け発生時間及び膜厚であり、いずれも強制流動による方が大きい値を示した。強制流動による効果としては、試験片

Fig. 4 Effects of the anodizing current densities on the thickness of oxide film at the start of the burning and on the period of anodizing.

Fig. 5 Relation between the temperature at the barrier layer and the bath voltage at the start of the burning.

の冷却と物質移動が考えられるが、これまでの結果では、焼けの発生は酸化皮膜がある厚さに達した後に生じており、また、酸化皮膜の pore はごく小さいために強制流動による作用がバリアー層に達するとは考えにくい。更に、生成した酸化皮膜の厚さから考えて、流れによる酸化皮膜の溶解作用はあまり認められないことから、強制流動による効果は単なる冷却作用と解される。すなわち、焼けの発生は図5からわかるように、試験片の温度と浴電圧で決まり、試験片温度が低いものほど、高い浴電圧で発生する。このことから、電解液の流速が早く、冷却作用が大になるほど焼けの発生する浴電圧に達するまでの時間が長くなるために、膜厚も厚くなるものと考えられる。

4-3 焼け発生の原因

陽極酸化における焼け現象は、局所的な電流集中によるものであり、焼けの発生した場所は厚い酸化皮膜を生成していたことから、この場所では非常に高速の陽極酸化が行なわれたと考える。

焼けの発生する条件は実験結果から次のようになる。

① 焼けは試験片上の温度分布が不均一となった場合に、その高温部に発生し、このときの試験片温度と浴電圧には相関性があり、温度の高いものほど低い浴電圧になる。② 焼けの発生する電解時間や膜厚は電流密度と浴濃度の影響を受け、電流密度の高いほど、また浴濃度の低いほど短時間及び薄い膜厚で焼けが発生する。

これらの条件より、焼けの発生する原因としては、次の2つのことが考えられる。すなわち、条件①より、焼けの発生が試験片温度と浴電圧のみにより決まることから、バリアー層の電気伝導性の変化が、また条件②の電流密度と膜厚の関係から、多孔質層におけるイオン種の物質移動が考えられる。

(1) バリアー層のイオン伝導

まず、バリアー層のイオン伝導について考察する。バリアー層の電気伝導はイオン伝導と考えられている⁹⁾。バリアー層のような固体内のイオン電流(I)の大きさは皮膜にかかる電位勾配(E)の大きさにより次のように書ける⁶⁾。

$$I = \frac{n}{N} \cdot \frac{e^2 v E}{6 a k T} \cdot e^{-\epsilon_j / k T}, \text{ ただし } a e E \ll k T$$

$$I = \frac{n}{N} \cdot \frac{e v}{3 a^2} e^{-\epsilon_j / k T} \cdot \text{Sinh} \left(\frac{a e E}{k T} \right) \text{ ただし } a e E > k T$$

ここで n/N はイオン欠陥の相対濃度、 e は単位電荷、 v は振動数、 a はイオン間の最短距離、 ϵ_j はジャンプの活性化エネルギー、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。バリアー層にかかる電場の強さが、もし、 $a e E > k T$ の条件を満足させれば、上式から、

$I \propto \text{Sinh}(a e E / k T)$ となり、電流(I)はある電圧で急に増加することが定性的に説明できる。すなわち、温度

が一定でバリアー層の厚さが変化しないならば、バリアー層にかかる電圧がある値以上になると電流は急上昇することになる。しかしながら、図5の結果は試験片温度が高いものほど低い浴電圧で焼けが発生することを示している。もし、イオン伝導で電流の急上昇を説明するならば、 $a e E > k T$ の関係より、温度(T)が高いときにはバリアー層にかかる電位勾配(E)も大きくなるはずである。バリアー層の厚さが温度によってあまり変化しないものとすれば、実験結果は全く逆の傾向となり、焼け現象はバリアー層のイオン伝導では説明できない。

(2) 細孔内の物質移動

アルミニウムの陽極酸化時に皮膜の細孔内を移動するものとして、次の3種のイオン種が考えられる。すなわち、次の総括反応で生成する水素イオン

及び孔底で溶出する Al^{3+} と、シュウ酸イオンである。細孔内ではこれらのイオン種が拡散や泳動によって移動し、 H^+ と Al^{3+} は溶液側に向かい、シュウ酸イオンは孔底側に流れてバリアー層に吸着し、酸化皮膜に組み込まれて消耗する。この結果、酸化皮膜が厚くなるに従って、細孔内にはこれらのイオン種の濃度勾配を生ずる。

ここで、シュウ酸イオンの動きに着目して皮膜の細孔内の物質収支を考える。細孔はごく小さい口径なので流動の影響はないものとし、泳動を無視すれば、近似的に Fick の式を利用できる。すなわち、見掛けの電流密度を i (A/cm^2) とし、細孔の面積率を P とすれば、細孔内の電流密度は i/P となるから、Fick の式は次のようになる。

$$\frac{i}{n F P} = D \frac{C_0 - C}{d} \dots \dots \dots (2)$$

ここで i は全電流 i のうち、シュウ酸イオンの皮膜への組み込みに消費される電流の割合、 n は原子価、 F はファラデー定数、 D は拡散定数、 C_0 、 C はそれぞれシュウ酸イオンの沖合及び孔底の濃度、 d は酸化皮膜の厚さである。いま、孔底におけるシュウ酸イオン濃度がある値 C_0 まで減少したときに焼けが発生するものとし、 $C_0 - C = \Delta C$ とおけば、焼けが発生する皮膜の厚さ(d_B)は(2)式より次のように書ける。

$$d_B = \frac{n F \Delta C D P}{i} \dots \dots \dots (3)$$

上式で n 、 F 、 ΔC 、 D 、 P 、 t を一定と仮定すれば、(3)式は $d_B \propto 1/i$ となり、焼け発生時の酸化皮膜の厚さは電流密度のみの関数となる。図6は図4の結果を d_B と $1/i$ でプロットしたもので、両者はかなり直線関係を満足することがわかる。いま、孔底の濃度がごく薄くなったときに焼けが発生するものと仮定すれば、 $\Delta C \doteq C_0$ と置けるので、各濃度における焼け発生膜厚と電流密度の関係が求められる。(2)式に $C_0 = 0.16 \times 10^{-3} \text{ mol}/\text{cm}^3 \dots (20\text{g}/l)$,

及び $0.32 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^3 \dots (40 \text{ g/l})$ と, $n=2$, $F=96500$, $D=10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$, 及び福田¹⁾ による測定値 $P=0.05$, $t=0.07$ を入れて計算した結果を図6に実線で示した。図から明らかなように, 計算結果は実測値にかなり近い値を示し, 傾向的にもよく一致することから, 焼け現象は細孔内の物質移動と深い関連性があることがわかる。次に焼けの発生する時間を求める。いま, 皮膜の厚さ (d) が流した電気量に比例して直線的に増加するものとすれば d は次式で与えられる。

$$d = Ki\tau \dots\dots\dots (4)$$

ここで, K は比例定数で硬質酸化皮膜では $0.55 \sim 0.65 \times 10^{-4}$, 通常の酸化皮膜で $0.43 \sim 0.52 \times 10^{-4}$ とされている⁸⁾。また, τ は電解時間 (s) である。(3), (4) 式より τ が求まる。

$$\tau = \frac{nF \Delta C DP}{Kt i^2} \dots\dots\dots (5)$$

したがって, 焼け発生時間 (τ) は皮膜の厚さと同様に物性値を一定にすれば, $1/i^2$ に比例することになる。図7は図4の結果を横軸にとって τ 値をプロットしたもので両者はほぼ直線関係にあることがわかる。なお, 図中の実線は $K=0.5 \times 10^{-4}$ とし, 他の物性値は前記値を用いて(5)式を計算した結果であり, 図6と同様に実測値とか

なり良く一致することがわかった。

以上の結果から陽極酸化時の焼けの発生は, 皮膜の細孔内におけるイオン種の物質移動が影響していることが明らかになった。このように考えると, 図4で浴温や浴濃度の高いものほど焼け発生時間や焼け発生時の膜厚が大きくなるのは, (3), (5) 式の濃度差 (ΔC) や拡散定数が大きくなるためであることがわかる。また, 局部的に温度が上昇したところに焼けが発生するのは, この部分の拡散定数が他の部分よりも大きくなり, 電流が流れやすくなるためであり, 電流が集中するとこの部分の温度が上昇して拡散速度が大となるので, この傾向は更に助長され焼けが進行するものと考ええる。なお, 図4に示した前報¹⁾ の空気かくはんにおける焼けの発生が, 強制流動に比べて薄い膜厚で起こるのは, 冷却作用が小さいために局所的な温度上昇が生じやすいためであろう。

5. 結 論

強制流動下におけるアルミニウムの陽極酸化時の焼け発生条件を, 種々な電解条件によって求め, これを解析した結果次のようなことがわかった。

(1) 電解液を強制流動させたときの焼けの発生は, 電解液濃度が一定であれば, バリヤー層の温度と浴電圧に

Fig. 6 Relation between $1/i^2$ and the thickness of oxide film at the start of the burning.

Fig. 7 Relation between $1/i^2$ and the anodizing time required the burning.

よって決まり、温度の高いものほど焼け発生浴電圧は低くなる。

(2) 焼け発生時間及び焼け発生時の膜厚は主として電流密度で決まり、電流の大きいものほど短い時間ならびに薄い膜厚で焼けが発生する。

(3) 焼け発生時間及び焼け発生時の膜厚を皮膜の細孔内の物質移動から解析した結果、計算値と実測値とが定量的にかなり良く一致することから、焼けの発生は細孔内のイオン種の移動と密接な関連性のあることが明らかとなった。

終りに、本研究に対し御助言を頂いた東京都立大学 馬場宣良助教授に感謝する。(1976-6-11 受理)

文 献

- 1) 今村武夫, 星野重夫, 松本誠臣; アルミニウムの陽極酸化時の焼けに及ぼす電解条件の影響, 本誌, **28**, 22 (1977)
- 2) 金属表面技術協会編; 金属表面技術便覧, p. 715

(1970, 日刊工業新聞社)

- 3) 星野重夫, 呂戊辰; 層流域における電極表面の温度上昇, 本誌, **25**, 504 (1974)
- 4) 星野重夫; ジュール熱による電極の温度変化, 本誌, **27**, 145 (1976)
- 5) C. Cherki and J. Siejka; Study by Nuclear Microanalysis and O^{18} Tracer Techniques of the Oxygen Transport Processes and the Growth Laws for Porous Anodic Oxide Layer on Aluminum, J. Electrochem. Soc, **120**, 784 (1973)
- 6) Adrianus J. Dekker (橋本隆吉, 神山雅英訳); 固体物理, p. 192 (1968, コロナ社)
- 7) 福田芳雄; アルミニウム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, 日本化学会誌, [10] 1868 (1974)
- 8) 金属表面技術協会編; 陽極酸化, p. 231 (1969, 朝倉書店)

次 号 予 告

<巻 頭 言>

本誌の理想と現実

佐 治 孝 (東 工 大)

<技 術 解 説>—新しい塗料と塗装シリーズ(2)—

放射線硬化塗料 (上)

岸 直 行 (三菱レーヨン)

<研 究>

スズのイオンプレATINGにおける処理条件について

綱 沢 栄 二 (大 府 工 技)
他 2 名

アルミニウムのアルカリ性-過酸化水素系浴陽極酸化

広 地 通 明 (勝 光 社)
他 2 名

クロムめっきにおけるアニオンの触媒作用

小 西 三 郎 (大 府 工 技)
他 2 名

銅基板上への銀のイオンプレATINGについて

吉 原 秀 雄 (武 蔵 電 研)

電気透析におけるニッケルめっき希釈液の濃度分極現象

久 保 光 康 (上 村 工 業)
他 2 名

アルミニウムの陽極酸化時における焼けの発生機構

星 野 重 夫 (武 工 大)
他 3 名

有機モリブデン化合物含浸陽極酸化皮膜の耐摩耗性

大久保 敬 吾 (長野精工試)

各種鉛塩類のPVCに対する光安定効果について

沖 慶 雄 (東 洋 製 缶)
他 2 名

<研究ノート>

アルミニウムの交流電解着色におけるアノード電圧の影響

佐 藤 敏 彦 (芝 工 大)
他 1 名

<資 料>—耐候用標準塗膜試験片作成に関する研究 その1—

標準塗膜比較試験片の屋外暴露試験結果

有機皮膜部会