単相全波整流によるアルミニウムアノード酸化時の リサージュ図の解析

黒 田 孝 一*

Analysis of Lissajous' Figure on Anodizing of Aluminum Using 1-P All Wave Rectifier

Koichi KURODA*

The analysis of Lissajous' figures obtained from voltage and electric current-time curves measured by using 1-P all wave rectifier on anodizing Al has been studied in various electrolytes. Both a small and a large peak in the current wave form on anodizing Al in 1M H_2SO_4 were found on a synchroscope as the voltage increased. The former (I_c) was the charge current for forming a barrier layer and the latter (I_p) was ionic current for forming a porous film. The voltage, at which the current showed zero ampere, coincided with the voltage (E_b) referred to the barrier layer. Lissajous' figures on anodizing Al in H_2SO_4 and $C_2O_4H_2$ showed a figures for the porous film formation having a I_p peak on the left side. In anodizing Al in 5% ammonium borate, I_p decreased immediately via a maximum with increasing voltage and I_c only was observed to be stabilized after a few seconds. Lissajous' figure in this state was smaller in size and had many small peaks. On the other hand, on anodizing Al in conc. HNO_3 , only I_p was observed in the current wave and Lissajous' figures were not clear. On anodizing Al in monobasic acids, the barrier layer growth followed by the formations of porous layer was not recognized. The wave form in the case of anodic dissolution of Cu in H_2SO_4 was similar to the one of anodizing of Al in HNO_3 . Reanodizing Al in HNO_3 (10V) after anodizing in H_2SO_4 (20V) was possible, but the voltage (E_b) referred to the barrier layer decreased with elapsed time. After a long time reanodizing (10V) in HNO_3 , the porous film was removed due to the dissolution of the barrier layer.

1. 緒 言

Alのアノード皮膜は、Barrier layer と Porous layer とから構成されており、電解液により電圧が異なるのは Barrier layer の厚さに起因している。Barrier layer の厚さは、一般に Hunter and Fowle 法¹⁾により測定されるが、この方法は皮膜生成後中性電解液（例えば、酒石酸アンモニウム）中で電圧を上げて行き、急激に電流が流れ出した電圧値より、 10Å/V として算定される。しかし、これを Barrier layer の厚さと見なすことは、アノード膜生成用電解液（硫酸、シュウ酸など）と Barrier layer の厚さを測定する溶液（酒石酸アンモニウム）とが異なることから妥当なものとは言えない。そのため、J. F. Murphy²⁾は、これを電気化学的膜厚と称している。また、赤堀³⁾は電子顕微鏡で Barrier layer を直接観測しており、永山⁴⁾らは、分析的手法を用いて、Barrier layer の厚さを推定している。しかし、アノード酸化中の Al の Barrier layer は、時間的にも部分的にも電圧の変化により、その厚さにばらつきの生ずることが予想

される。このような Barrier layer の厚さのばらつきが原因となって、焼けを生じたり、二次電解着色の色むらを生じたり、カラーマッチングを困難にしたりすることもあると考えられる。したがって、電解中の Barrier layer の挙動がわかれば、研究的にもまた産業的にも非常に貢献できるものと考えられる。そのため、本研究では最も一般的な単相全波整流を用い、その電圧、電流波形及びこれらより合成されたリサージュ図からアノード酸化中の Barrier layer の挙動を中心に調べたものである。

2. 実験方法

2-1 電解及び測定方法

電解及び測定回路を図1に示した。下記条件により、陽極に Al を置き、電解中の電圧及び電流波形を二現象シンクロスコープ上に、同時に写し出す。過渡現象を調べるときは、これを写真にとるが、安定した状態は、ブラウン管上に半透明紙を当て、素早く波形をペンで描きとる。次に、XYスコープにしてリサージュ図形を描かせる。この時、リップルの電圧幅とリサージュ図の電圧を等しくする。縦軸は電流、横軸は電圧である。また、Al を硝酸中でアノード酸化する時の比較として、銅板を硫酸中でアノード溶解したときの各波形をとった。

* 黒田表面技術事務所（〒254 平塚市荏平14-9）
Kuroda Surface Engineering Office
14-9, Sumiredaira, Hiratsuka, Kanagawa

2-2 試料

99.85% Al板(10×10×0.3mm)を、5% NaOH(50°C)液に約30秒浸せき後 HNO₃中で中和し、試料とした。銅板(10×10×0.2mm)は脱脂後試料とした。いずれも必要面積以外は、ゴム系マスキング剤にて被覆した。

2-3 電解液

硫酸(1M)、シュウ酸(1/2M)、ホウ酸アンモニウム(5%)、硝酸(70~72%)各100cc。

2-4 電解条件

極間距離: 10mm, 極面積比(陽対陰): 1対2, 陰極

Fig. 1 Circuit for measuring voltage, current wave, and Lissajous' figure.

1: Synchroscope, 2: Electrolyte, 3: Specimens (Al and Cu) 4: Pt electrode

Fig. 2 Voltage, current waves, and Lissajous' figures on a synchroscope as the voltage increase on anodizing Al in 1M H₂SO₄.

(a): Voltage and current wave forms

(b): Lissajous' figures

:白金, かきまぜ: マクネチックスターラ (回転計付)
電解温度: 10±1°C

3. 実験結果

3-1 硫酸中における Al のアノード酸化

単相全波整流により Al を硫酸溶液中でアノード酸化すると、図 2 に示すような、電圧、電流及びリサージュ図が得られた。図の(a)は、電圧と電流のシンクロスコープ上に得られた波形である。図の(b)は、電圧と電流波形より合成されたリサージュ図である。電圧波形は、電圧が上昇するに従い、そのリップルは大きくなる。また、電流波形には、小さな peak と大きな peak があり、電圧上昇と共に大きな peak はその電流値を増大するが、小さな peak のそれは変化しない。リサージュ図の縦軸は、電流を、横軸は電圧を示す。

3-2 ホウ酸アンモニウム中における Al のアノード酸化

Barrier layer を生成するホウ酸アンモニウム(5%)中での電圧、電流及びリサージュ図を図 3 に示す。

図 3 の上の図は、電圧と電流波形を示し、下図は、その時のリサージュ図である。これらの波形は、時間的に極めて早く変化するので、これを示したものである。左から右へ向って時間は経過して行き安定する。初めに電圧(波高値)を 50V に上昇したとき、大電流が流れるが、直ちに電流は減少して行き、右側の波形へと移行する。その時、電圧のリップル幅は小さくなり、波形は変化する。電流は小さな peak と大きな peak があり、大きな peak はその電流値を急速に減少する。小さな peak もその電流値は時間が経つと共に若干減少し、その数を増す。以上の変化に対応して、リサージュ図は小さくなり、多くの小さな peak が現われてくる。

3-3 硝酸中における Al のアノード酸化

濃硝酸(70~72%)中で Al をアノード酸化したときの電圧、電流波形及びリサージュ図を図 4 (A) に示す。硝酸中では高い電圧がかからず、低い電圧(5V)となっている。この場合、硫酸やホウ酸アンモニウム中で Al をアノード酸化したときに現われる小さな peak は存在しない。また電圧、電流波形とも比較的ひずみのない波形となっている。リサージュ図も直線

に近い図形を示し、全体にぼやけた図形となる。試料にはアノード皮膜がほとんど生成せず、そのまま電解を続けると、Al 試料は端部から溶解を始め、最後には、試料 Al は電解液中に全部溶解してしまう。

3-4 硫酸中における銅のアノード溶解

図 4 (b)は、1 M 硝酸中で銅をアノード溶解しているときの電圧、電流波形及びリサージュ図である。この場合は、硝酸中の Al のアノード溶解より更に低い電圧で電流が流れるので、リサージュ図は、より直線的となり、立ってくる。波形のひずみもほとんど認められない。

3-5 硫酸中で Al をアノード酸化後硝酸中で再びアノード酸化したときの波形

1 M 硫酸中で、5 分間 Al をアノード酸化し、硝酸(70~72%) 中にて、再びアノード酸化を行なったが、硫酸中での一次電圧と硝酸中の二次電圧を同じにすると、硝酸中では過大電流が流れてしまい、図 4 (a)と同じリサージュ図を示す。そこで、硫酸中で 20V 電解を 5 分行ない、次いで硝酸中で 10V 電解を行ない、時間的な変化を追いかけてみた。この変化(電圧、電流波形及びリサージュ図)を図 5 に示す。硝酸中での電解初期は、ほとんど電流は流れず、電圧波形のリップルとも小さい。したがって、リサージュ図も小さな点状となりはっきりしない。時間が経つと共に電圧波形のリップルが大きくなり、電流波形も変化し、電流も流れるようになる。リサ

Fig. 4 Voltage, current waves, and Lissajous' figures.
(A): Anodizing Al in conc. HNO_3
(B): Anodic dissolution of Cu in 1M H_2SO_4
(a): Voltage and current wave forms
(b): Lissajous' figures

Fig. 3 Voltage, current waves, and Lissajous' figures-time relationship in anodizing Al in 5% ammonium borate.

(a): Voltage and current wave forms
(b): Lissajous' figures

ージュ図も徐々に大きくなり、形がはっきりして来る。35分を過ぎる頃より図 2 に近い図形をとり始め、皮膜成長型のアノード酸化が行なわれていることがわかる。また、シュウ酸で一次電解(40V, 5分)後、同様にして硝酸中で 20V 電解を行なったが、電解時間経過と共に皮膜成長型のリサージュ図に近づいて行った。

Fig. 5 Voltage, current waves, and Lissajous' figures-time relationship in reanodizing Al(10V) in conc. HNO_3 after anodizing (20V) in 1M H_2SO_4 .
(a): Voltage and current wave forms
(b): Lissajous' figures

4. 考 案

4-1 リサージュ図の解析

リサージュ図は、電圧と電流の波形より合成されるものである。シンクロスコープ上に描かれた電圧、電流の波形が、どのような関係でリサージュ図を作るか、図6、図7、図8に示した。図6は硫酸中におけるAlのアノード酸化(波高値電圧20V)、図7はホウ酸アンモニウム中でのAlのアノード酸化(波高値電圧50V)、図8は硝酸中でのAlのアノード酸化(波高値電圧5V)である。これらの各図共右上図に電流波形、左下図に電圧波形、左上図にリサージュ図を示してある。図中に示した①から⑥までの数字は、各波形の対応する位置関係を明らかにしたものである。電圧波形①からリップルが上昇すると、②の位置で、図6の電流波形には小さな peak(Ic)が生ずる。図7の電流波形では、②の位置の peak(Ic)が一番大きい。一方、図8の電流波形にはこの peakはない。更に電圧が上昇して③に行くと、図6、図7では電流が一度下る。リサージュ図は、この部分が拡大されるので、小さな変化が見やすくなる。なお電圧が上昇し④の位置に至ると、各図とも電圧は peak(Ep)を示し、図6、図8の電流も peak(Ip)を示すが、図7の Ipは小さい。Epを過ぎると、電圧は降下し、⑤の位置で図6、図7の電流は流れなくなる。この時の電圧をEbとする。図8には⑤の位置は存在しない。そのまま、電圧は下って行き、図6、図7では⑥(Ed)まで電流は流れない。⑥は①の位置と同じであり、リサージュ図は一周してもとの位置に戻る。もし、図6のEd電圧が長く続くと、電流はしばらくして流れ出す。即ち、電流の回復現象が観察されるはずである。しかし、本実験条件下では、⑥(=①)で次のリップルが現われ、再び電圧は上昇するため、電流は強制的に流されることになる。図8には①と④と⑥しか存在しない。以上に対応して、波形は矢印の方向に進んでいることがわかる。このように電解液の種類により、各波形が異なる。この理由は、図9のモデル図により説明する。図9(a)は、硫酸、(b)はホウ酸アンモニウム、(c)は硝酸中でAlをアノード酸化したときの各々のリサージュ図とその時のAlのアノード酸化状態をモデル化したものである。(a)はPorous filmの場合で、小さな peak(Ic)と大きな peak(Ip)が存在する。(b)はBarrier layerを生成させる場合であり、Icと小さな peakがたくさん現われ、Ipは極めて小さい。また(c)はAlの溶解でありIpのみとなる。これらのことより、Barrier layerを生成させるにはIc(charge 電流)が必要であり、皮膜を成長させるためには、Ip(ion 電流)が流れなければならない。(b)の場合、電解初期は、Ipは流れるが直ちにIpは減少し、図の如くほとんど流れなくなり、コンデンサーを生成させるための charge 電流の

Fig. 6 The analysis of Lissajous' figure obtained from voltage and current wave in anodizing of Al in 1M H_2SO_4 .

Ep : peak voltage Eb : voltage of the barrier layer

Ip : peak current (ionic current for the formation of porous film)

Ic : charge current for the growth of barrier layer

Fig. 7 The analysis of Lissajous' figure obtained from voltage and current wave in anodizing of Al in 5% ammonium borate.

Fig. 8 The analysis of Lissajous' figure obtained from voltage and current wave in anodizing Al in conc. HNO_3 .

Fig. 9 Schematic model on anodizing of Al in various electrolytes and voltages, current wave forms and Lissajous' figures.

- (a) Porous film : anodizing Al in H_2SO_4 and $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$
 (b) Barrier layer : anodizing Al in H_2SO_4 and $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$
 (c) Dissolution : anodizing Al in HNO_3

みとなる。Ipが流れれば、皮膜は成長するかという、(c)の場合は、Alが溶解してしまう。即ち、皮膜が成長するためにはIcとIpとが必要であり、そのどちらが欠けても皮膜は成長しない。

(a)でAl側よりBarrier layerへ Al^{3+} が、液側より OH^- が泳動し、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ となり、脱水して Al_2O_3 が順次できて行くのでBarrier layerは、矢印の方向へ押し出されPorous filmへと移行して行くものとする、皮膜生長型のリサージュ図は(a)に示した如く、(b)、(c)とは異なる。また、これらの図の中でEb電圧を示すのは(a)と(b)であり、(c)には存在しない。つまり、(a)、(b)には電流を通さない抵抗皮膜の存在が考えられる。平滑直流の場合、加えた電圧に10Åを乗じたものがBarrier layerの厚さと考えて良いが、工業的に用いられる脈流の場合は、Eb電圧に10Åを乗じた値がBarrier layerの厚さ考えるのが妥当である。このことは、(a)の条件にて、Alをアノード酸化し急激切断後途中から平滑直流にて0Vから徐々に電圧を上げて行ったところ、Eb電圧で電流が流れたことから裏付けの確証となった。また、既報⁵⁾に示したBarrier layerの等価回路中に想定したzenor diodeの降服電圧にEb電圧が相当するものと考えられる。図6のEb電圧は17Vであり、図7のEb電圧は44Vである。一方、(c)の場合、従来より硝酸や塩酸のような一塩基酸では皮膜を生成することはできない、と言われており、濃硝酸中で、わずかに皮膜生成を認めた報告⁶⁾がある程度である。皮膜を成長させるためには二塩基酸でなければならない理由として、一般に、二塩基酸は官能基を2個有しており、これがAlと結合しAlの

Fig.10 Eb voltage (voltage of barrier layer)-time curves on reanodizing Al in conc. HNO_3 after anodizing Al in H_2SO_4 and $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ electrolyte.

- : H_2SO_4 (1M, 20V, 5min.) → conc. HNO_3 (10V)
 ● : $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ (1/2M, 40V, 5min.) → conc. HNO_3 (20V)

溶解を抑えるが、一塩基酸は官能基が一つのため、Alとの結合が弱く、Alは溶解すると説明されている⁷⁾。しかし、これらの明らかな証明はない。(c)ではBarrier layerを生成さすに必要なIcがなく、Ipのみである。したがって、このようなリサージュ図を示す電解液ではAlのアノード皮膜は生成しない。比較のために硫酸中で銅をアノード酸化したときにもIpのみでIcは観察されず、銅はアノード溶解となる(図5(B))。また、Ip及びIcについての報告は、交流電解による着色に関して、佐治ら⁸⁾が行なっているが直流に関する報告は見あたらなかった。

以上のようにリサージュ図は電解液中の多くの情報を提供してくれる。電圧と電流波形の合成により、これらの位置関係を明らかにした上でリサージュ図を見ることが重要であり、位置関係を考えずに形のみにて判断することはせっかく得られた情報を見落すことになる。

4-2 Barrier layerを施したAlの硝酸中での二次電解におけるBarrier layerの変化

あらかじめ、硫酸中でアノード酸化を行ないBarrier layerを施したAlを硝酸中で二次電解をする場合、一次電圧に近い電圧を用いるとBarrier layerが溶解してしまい、硝酸電解と同じになってしまう(図4(A))。そこで、二次電圧(硝酸)は、一次電圧(硫酸)より低い電圧でアノード酸化すれば良いことがわかった。硫酸中のAlのアノード酸化の電圧、電流波形及びリサージュ図より、電解中のBarrier layerの厚さは、Eb電圧で示されることが判ったので、この場合も同様の方法により、電流が0の点、即ち⑤の位置の電圧Ebの変化を時間的

に追ってみた。これを図10に示す。硝酸中における Al の二次アノード酸化が進むにつれて Eb 電圧 (Barrier layer の厚さの関数) が徐々に低くなって行くことが判る。

しかも、皮膜成長型のリサージュ図に近い図形を得られることからこのような手段によると硝酸中でもアノード酸化が可能ながわかる。即ち、Ic と Ip が存在するから皮膜の成長が予想される。また、かきまぜを止めると短時間で Eb 電圧が低くなり、遂に Barrier layer はなくなり、皮膜ははく離する。これは、ジュール熱により Barrier layer が溶解したためで、皮膜と Al 地金を結合しているものがなくなることを意味する。

4. 結 論

単相全波整流を用いて、Al を各種電解液でアノード酸化中の電圧、電流波形及びリサージュ図の各位置関係の解析を行なった。硫酸中で Al をアノード酸化すると、電圧波形の上昇に従って、電流波形に小さな peak (Ic) と大きな peak (Ip) の存在が認められた。また、これら Ic, Ip の挙動にみられる電解液依存性から Ic は Barrier layer を生成させるための charge 電流であり、Ip は porous 皮膜を成長させるための ion 電流であるとする解釈が可能であることを示した。電圧波形が降下すると電流が、全く流れない範囲が電流波形及びリサージュ図より判明した。また、電流値がゼロになる最初の電圧 (Eb) Barrier layer は筆者の提案した zenor diode を含む等価回路が妥当性をもっとすれば電解中の Barrier layer の電圧であると解釈することができ、厚さ d と Eb 電圧を乗じた値が Barrier layer の厚さとなる。従来、リップルを持った波形では電解中の Barrier layer の電圧 (厚さ) を測定することは不可能であったが、この方法により可能となった。ホウ酸アンモニウム中では、電解初期、電流波形に Ic と Ip とが現われるが直ちに Ip は減少し、Ic のみとなる。即ちこのような波形では皮膜

は成長しない。また、硝酸のような塩基酸中では Ic は存在せず、Ip のみとなり Al は溶解するだけで皮膜の成長は認めにくい。同様に銅を硫酸中で電解すると各波形とも類似の波形となり、この2つは溶解型であり皮膜成長型ではない。そこで、あらかじめ硫酸で Al をアノード酸化後硝酸中で低電圧で二次アノード酸化を行なうと、Barrier layer が施されているため、アノード酸化が可能となる。ただし、長時間電解では、Barrier layer が溶解し、皮膜ははく離する。このように porous 皮膜を成長させるには、charge 電流と ion 電流が必須条件となる。これらのことが、リサージュ図形を見ることにより極めて簡単に判明した。

(電気化学協会第40回(1973), 第42回(1975)講演大会及び本協会第55回学術講演大会(1977)にて発表)

(1977-7-25 受理)

文 献

- 1) M. S. Hunter and Fowle; 例えば金属表面技術便覧 p.648 (昭38年)
- 2) J. F. Murphy; Chemical and Electrochemical Factors in the Mechanism of Formation and Properties of Anodic Coatings, Proceeding of Symposium on Anodizing Aluminium Birmingham Apr.(1967)
- 3) 赤堀宏; アルマイトの成長機構に関する顕微鏡的研究, 本誌, **13**, 154 (1962)
- 4) 永山政一; 多孔質 Al アノード酸化皮膜の生成機構, 金属化学, **7**, 150~169 (1970)
- 5) 黒田孝一; アルミニウムバリアー層の等価回路による研究, 電気化学, **39**, 93 (1971)
- 6) 莚正勝; 硝酸浴による Al の陽極酸化皮膜, 本協会第51回講演大会要旨集, p. 42 (1975)
- 7) 軽金属製品協会編; アルミニウム表面処理ハンドブック, p.132 (1971, 軽金属出版社)
- 8) 雀部俊樹, 秋山明胤, 佐治孝; 交流電解による陽極酸化アルミニウムの着色, 本誌, **27**, 531 (1976)