過酸化水素—水酸化ナトリウム浴陽極酸化時の 電流分布と皮膜の生成状態について

廣地 通明*・吉村 長蔵**

Current Distribution and Formation of Oxide Films on Aluminum Anodized in Alkaline Baths Containing Hydrogen Peroxide

Michiaki HIROCHI* and Chozo YOSHIMURA**

This report deals with current distribution and formation of anodic coatings on aluminum in a horizontal type anodizing cell in 0.2M NaOH-H₂O₂ bath by D. C. electrolysis at constant voltage. The experimental results showed that the current distribution was more uniform as the bath voltage and H₂O₂ concentration were higher and bath temperature was lower. The thickness of the oxide films decreased with increasing dissolved aluminum ion in the bath. Powdery oxide films were formed when agitation of the electrolyte was insufficient.

1. 結 言

アルミニウムの陽極酸化槽内における電流分布の均一化は、皮膜厚さを一定に保つために重要であるが、陽極酸化槽内の電流分布に関する報告は少なく、硫酸浴の場合について二、三の報告がある^{1),2)}。

従来、幾何学的槽内配置に関する検討は、静電場における電位傾斜を求める Laplace の式 $\nabla^2\phi=0$ を解くことにより理論的解明が行なわれており^{3),4)}、アルミニウムの陽極酸化の場合にも適用されている。

また、アルミニウムの陽極酸化の場合には、クロムめっきなどの場合に比べて過電圧が大きいために、covering power が優れているが、throwing power は必ずしも良くないと言われている。

前報^{5)~8)}において、過酸化水素を添加したアルカリ性浴中でアルミニウム及びアルミニウム合金を陽極酸化すると、酸性浴中で陽極酸化した場合とは異なる性質の酸化皮膜が生成することを報告した。しかし、アルカリ性浴中で陽極酸化を行なうと、酸性浴の場合に比べてアルミニウムの溶解量が多く、また、溶出したアルミニウムはアニオンを形成するために、通電性が悪くなり、皮膜の生成率が低下し、電流分布が不均一になりやすいと考えられる。

したがって、本報では横形実験槽を用いて、リン酸塩を添加した過酸化水素含有の水酸化ナトリウム浴中で陽

極酸化した場合の皮膜の生成状態と電流分布に及ぼす電解浴組成や電解条件などについて検討した。

2. 実験方法

2-1 試験片及び前処理

アルミニウム試験片には、1080 (120×40×0.1 cm) を用い、試験片の両端を切断面の一边が3 cm の角棒で固定して通電した。前処理は、3%水酸化ナトリウム浴(60°C)にて30秒間浸せきした後、水洗し、30%硝酸浴(常温)にて中和処理した。

2-2 電解浴組成及び電解条件

0.2M水酸化ナトリウムに1.5~3.0% 過酸化水素及び0.2%リン酸塩を添加した浴を用いた。電解条件は液量約500l (電解槽の大きさ180W×30L×100Hcm)として、対極には、ステンレススチール板(180W×90Lcm)を電解槽の両側面に設置した。かくはんは、空気かくはん(0~1,000l/min)及び液循環(120l/min)を併用し、浴温10~20°C、浴電圧30~60Vで15~30分間、直流により定電圧電解を行なった。

2-3 皮膜厚さ測定

試験片を図1のように五等分し、各部分の中央部を渦電流式皮膜厚さ測定器で測定した。

2-4 アルミニウムの溶解量測定

0.2M水酸化ナトリウムに0.2%リン酸塩及び種々濃度の過酸化水素を添加した1lの浴中で1dm²のアルミニウム試験片を用いて、浴温10~20°C、浴電圧40Vで120分間電解を行ない、溶出したアルミニウムをオキシソ抽出法により定量した。

2-5 電導度及びpH測定

電解浴の電導度は、東亜電波工業製CM-2A型、pHは、東亜電波工業製HM-5B型にて測定した。

* 株式会社 (〒538 大阪市鶴見区放出東1-8-16)
Shokosha Co. Ltd.

1-8-16, Hanaten-higashi, Tsurumi-ku, Osaka
538

** 近畿大学理工学部 (〒577 東大阪市小若江3-4-1)
Fac. of Sci. and Eng., Kinki Univ.
3-4-1, Kowakae, Higashiosaka 577

3. 実験結果及び考察

3-1 過酸化水素の添加量と皮膜生成状態

種々濃度の過酸化水素を添加した浴で陽極酸化した場合の電流-時間曲線を図2に示したが、1.5%添加浴では初期電流密度が高く、添加量が多くなるに従って、初期電流密度が低くなった。

過酸化水素の添加量を種々変化させた電解浴中で生成した皮膜の厚さを表1に示した。過酸化水素の添加量が1.5%では、試験片の端部は中央部に比べて厚くなり、中央部は指で押すと粉ふき状態となった。添加量が2%では、中央部と端部の皮膜厚さの差が小さくなり、厚い皮膜が得られた。添加量が3%では、皮膜厚さの差は小さく均一になるが、厚い皮膜が得られなくなった。

すなわち、過酸化水素の添加量が少なくなると電流密度が高くなり、試験片の中央部と端部の皮膜厚さの差が大きくなり、添加量が多くなると電流密度が低下するために厚い皮膜が生成され難くなった。

0.2%リン酸塩を添加した0.2M水酸化ナトリウム溶液に過酸化水素を添加した場合のpH及び電導度の変化を図3に示した。pHは、過酸化水素の添加量が1~3%までは急激に低下し、3~5%では徐々に低下した。5%以上では、pH 10.8付近でほとんど一定となり、緩衝作用が認められた。電導度は、過酸化水素添加量が1.5

Fig. 1 Measured region of the film thickness on a specimen.

Fig. 2 Relation between current density and anodizing time in 0.2M NaOH-1.5% H₂O₂ bath at 15°C.

%までは急激に低下するが、1.5%以上では、ほとんど低下が認められず一定となった。

図2及び図3の結果より、過酸化水素の添加量による電流密度の変化は、電解浴の電導度の影響は少ないと考えられる。また、2-4に示した方法により処理した後のアルミニウムの溶解量の測定結果を図4に示したが、過酸化水素の添加量が少なくなるに従って、アルミニウムの溶解量が著しく増加した。

すなわち、過酸化水素の添加量が少なくなるとpH値が高くなるため、皮膜の生成に比べて溶解が大きくなったと考えられる。したがって、陽極界面上の電気抵抗が小さくなって、端効果が顕著になり、試験片の中央部と端部の皮膜厚さの差が大きくなると考えられる。

3-2 皮膜生成に及ぼす浴温の影響

0.2M水酸化ナトリウム溶液に2%過酸化水素及び0.2%リン酸塩を添加した電解浴を用いて浴温5~20°Cまで

Table 1 Distribution of the film thickness.

H ₂ O ₂ (%)	Time (min)	Measured resion				
		A	B	C	D	E
1.5	15	3.5 (μm)	2	1	2.5	3.5
	30	5	powdery	powdery	powdery	5
2.0	15	3.5	3	2.5	3	3.5
	30	6	5	4.5	5	6
2.5	15	3	3	2	2.5	3
	30	5	5	4	5	5
3.0	15	2	1.5	1.5	1.5	2
	30	3	2.5	2	2	3

Voltage ; 40V, Temp. ; 15°C

Fig. 3 Relation between pH and conductivity of 0.2M NaOH-0.5% H₂O₂ bath at 15°C.

変化させて、40Vにて15～30分間陽極酸化した場合の皮膜の厚さを表2に示した。

浴温が高くなるに従って、中央部と端部の皮膜厚さの差が大きくなり、皮膜表面は指で押すと粉ふき状態になる傾向を示した。また、浴温が低くなるに従って電流密度が低くなり厚い皮膜が生成されなかった。

図4より、アルカリ性浴中では、浴温の上昇によりアルミニウムの溶解は顕著に増加することが認められた。したがって、浴温が高くなると、皮膜生成に比べて溶解が大きくなるために皮膜が不均一に生成されやすくなると考えられる。

3-3 浴電圧と皮膜の分布

0.2M水酸化ナトリウム溶液に2%過酸化水素及び0.2%リン酸塩を添加した電解浴を用いて、浴電圧を30～60Vまで変化させて、15～30分間陽極酸化した場合の皮膜の分布状態を表3に示した。また、電流-時間曲線を図5に示した。

表3より、皮膜の分布状態は、浴電圧40V以上では試験片の中央部と端部の皮膜厚さの差が小さくなり、均一に生成されやすくなるが、浴電圧が低くなると端部が中央部に比べて著しく厚くなり、中央部は指で押すと粉ふきになった。

また、図5より浴電圧が高くなるに従って、初期電流密度は高くなり、電解時間の経過による電流密度の低下が大きくなる傾向を示した。すなわち、浴電圧が高くなるに従って、電流密度の低下が大きくなり、皮膜の分布が均一になる傾向が認められた。

一般に、浴電圧が高くなると電流分布は均一であるといわれているが、過酸化水素-水酸化ナトリウム系浴中の陽極酸化においても顕著にその傾向が認められた。

Fig. 4 Dissolution of aluminum on anodizing in 0.2M NaOH-1.5% H₂O₂ bath. 40V, 120 min.

Table 2 Influence of the bath temperature on the film thickness.

Temp (°C)	Measured resion Time (min)	A	B	C	D	E
5	15	2.5 (μm)	2.5	2	2.5	2.5
	30	3.5	3.5	3	3.5	3.5
10	15	3	3	2	3	3
	30	5	4	3.5	4	4.5
15	15	4	3	2.5	3	4
	30	7	5	3.5	4.5	6.5
20	15	4.5	3.5	powdery	3.5	4.5
	30	8	6	powdery	5.5	8

Voltage ; 40V

Table 3 Relation between the film thickness and anodizing voltage.

Voltage (V)	Measured resion Time (min)	A	B	C	D	E
30	15	2 (μm)	1	powdery	1	1.5
	30	3	powdery	powdery	powdery	3
40	15	3	3	2	3	3
	30	5	4	3.5	4	4.5
50	15	3.5	3	2.5	3	3.5
	30	5	4	4	4.5	5
60	15	3	3	2.5	3	3
	30	4.5	4	4	4.5	4.5

Temp. ; 10°C

Fig. 5 Relation between current density and anodizing time at 10°C.

3-4 溶存アルミニウムの影響とかくはんの効果

溶存アルミニウム量の異なった電解浴を用いて40Vにて陽極酸化した場合の皮膜厚さを表4に示した。溶存アルミニウム量が多くなるに従って、皮膜生成が低下したが、試験片の中央部と端部の皮膜厚さの差は溶存アルミニウム量が少ない場合とほとんど同じであった。

また、電解浴のかくはんを液循環及び空気かくはんを併用し、空気量を種々変えて陽極酸化した場合の皮膜厚さを表5に示した。液循環かくはん法では、空気かくはん法と併用した場合に比べて電流密度が低くなった。例えば、空気かくはん(1,000l/min)と併用した場合に比べて、0.5A/dm²程度低くなり、皮膜の生成が低下し、30分間陽極酸化した試験片の表面は指で押すと粉ふき状態となった。

液循環と空気かくはんを併用した場合は、空気量を増加するに従い電流密度が高くなった。例えば、空気量300l/minに比べて1,000l/minでは、0.3A/dm²程度高くなり、皮膜の生成が良く、表面も粉ふき状態にはならなかった。

アルカリ性浴中では、溶解したアルミニウムはアルミ

ン酸イオンの形でアニオンとなり、アノード側に引きつけられて、拡散による溶解が著しく抑制されるために皮膜の生成が低下すると考えられる。しかし、電解浴のかくはんを強くすると、陽極界面におけるアニオンの濃度勾配が小さくなり、また、界面の冷却効果が良くなるために均一で厚い皮膜が生成されると考えられる。

4. 結 論

横形電解槽を用いて、過酸化水素-水酸化ナトリウム系浴中で純アルミニウム板を直流で定電圧電解した場合の皮膜生成状態及び電流分布について検討し、次の結果を得た。

(1) 過酸化水素の添加量が少なくなるに従って、電流分布が不均一になった。また、皮膜の生成に比べて溶解が大きくなり、皮膜表面が粉ふき状態となった。

(2) 浴電圧が高くなるに従って、初期電流密度が高く、電解時間の経過に従って電流密度の低下が大きくなり、電流分布が均一になった。

(3) 溶存アルミニウム量が多くなるに従って、皮膜の生成が低下したが、かくはんを強くすると皮膜の生成が良好になった。

(4) 浴温度が高くなるに従って、アルミニウム溶解量が多くなり、電流分布が不均一になりやすくなった。また低くなるに従って、電流分布が均一になるが、電流密度が低下するため厚い皮膜が生成されにくくなった。

(1978-1-6 受理)

文 献

- 1) 福島敏郎；アルミニウム陽極酸化における電流分布に関する研究，本誌，**19**，177 (1968)
- 2) 福島敏郎，相沢聡行；横形電解槽内の電流分布について，本誌，**16**，393 (1965)
- 3) 日根文男；電流分布に及ぼす電解槽後壁の影響，工業化学雑誌，**59**，875 (1956)
- 4) 石坂誠一；電解槽中の電流分布，電気化学，**24**，496 (1954)
- 5) 吉村長蔵，廣地通明，岩佐剛政；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，本誌，**27**，581 (1976)
- 6) 廣地通明，岩佐剛政，吉村長蔵；過酸化水素添加アルカリ性浴によるアルミニウム合金-鉄複合体の陽極酸化，本誌，**28**，146 (1977)
- 7) 廣地通明，岩佐剛政，吉村長蔵；アルミニウムの過酸化水素添加アルカリ性電解浴におけるリン酸塩添加の効果，本誌，**28**，341 (1977)
- 8) 廣地通明，岩佐剛政，吉村長蔵；アルカリ性-過酸化水素添加浴でのアルミニウムの陽極酸化皮膜の電解着色について，本誌，**28**，459 (1977)

Table 4 Distribution of the film thickness.

Al ³⁺ (g/l)	Measured resion Time (min)	A	B	C	D	E
0.11	15	3.5(μm)	3.0	2.5	3	3.5
	30	6.5	6	5	6	6.5
0.42	15	3	3	2	3	3.5
	30	6	5	4.5	5	6
1.26	15	2.5	2	1.5	2	2.5
	30	4.5	3.5	2.5	3.5	4.5

Voltage ; 40V, Temp. ; 15°C

Table 5 Influence of agitation on film thickness.

Flow rate (l/min)	Measured resion Time (min)	A	B	C	D	E
0	15	2(μm)	powdery	powdery	powdery	2
	30	powdery	powdery	powdery	powdery	powdery
300	15	2.5	2	1	2	2.5
	30	4	3	2	3	4
500	15	3	2	1.5	2	2.5
	30	5	4	4	4.5	5
1,000	15	3.5	3	2.5	3	3.5
	30	6	5	4.5	5	6

Voltage ; 40V, Temp. ; 15°C