硫酸水溶液中でのアルミニウムの 交流電解における浴電圧の影響

佐藤 敏彦*・常盤 武史*

Effects of Bath Voltage on Current Wave Forms during AC Anodizing of Aluminum in a Sulfuric Acid Solution

Toshihiko SATO* and Takeshi TOKIWA*

1. 緒 言

硫酸水溶液中でアルミニウムを交流電解する時、浴電圧の違いにより電流波形が変化したので、以下に報告する。なお、非対称交流電圧及び交直重畳電圧による電解についても実験した。

2. 実験試料及び方法

アルミニウム試料は純度 99.5% Al のアルミニウム板 ($1 \times 5 \times 0.03 \text{ cm}$) を 5 wt. % 水酸化ナトリウム水溶液 (70°C , 20 秒間) 中で前処理して用いた。対極は白金板 ($5 \times 20 \times 0.2 \text{ cm}$) を用いた。電解浴は 15 wt. % 硫酸水溶液を用いた。交流電解、交直重畳電解及び非対称交流電解は扶桑製作所製交流電解装置を用いて行なった。交流電圧の周波数は 50 Hz とした。電解電流は電解開始 3 分後のリサージュ図形で測定した。なお、電解開始 20～30 秒後に電解電流は定常状態になる。リサージュ図形測定は黒田¹⁾と同様の方法により行なった。交流電解中の浴電圧と電解電流をそれぞれシンクロスコープ上の横軸及び縦軸に入力した。

3. 実験結果

硫酸水溶液中でアルミニウムを交流電解すると、リサージュ図形はだ円図形とアノード・ピーク電流及びカソード・ピーク電流の合成図形になる¹⁾。だ円図形は電解系の容量電流である²⁾。図 1 は交流電解の浴電圧の違いによる容量電流 (シンクロスコープ上に現われる傾斜だ円の最大値)、アノード・ピーク電流及びカソード・ピーク電流の変化を示す。容量電流 (i_{NF}) は浴電圧の増加に対して直線的に増加している。容量電流は交流電解により形成された酸化皮膜のバリアー層厚さに関係づけられるので、交流電解皮膜のバリアー層厚さは電解電圧に正比例していることがわかる。アノード・ピーク電流

(i_a) とカソードピーク電流 (i_c) の比は浴電圧により変化している。浴電圧が低い時はアノード・ピーク電流がカソード・ピーク電流より小さいが、浴電圧が 6 V 以上になるとアノード・ピーク電流よりカソード・ピーク電流が小さくなる。10 V 以上では再びカソード・ピーク電流がアノード・ピーク電流より大きくなる。浴電圧の増加によりアノード・ピーク電流とカソード・ピーク電流が同じ割合で増加はしない。この理由は交番電場下でのアノード電圧——アノード電流の分極曲線 (η_a — i_a 曲線) とカソード電圧——カソード電流の分極曲線 (η_c — i_c 曲線) が同じでないからである。

非対称交流電圧でアルミニウムを硫酸水溶液中にて電解して、アノード電流に対するカソード電圧の影響を検討した。図 2 はアノード電圧 (最大値) を 10 V 一定にして、カソード電圧を 0 V から -14 V まで変化させた非対称交流電圧でアルミニウムを電解した時のアノード・ピーク電流とカソード・ピーク電流を示す。図 2 において、カソード電圧 0 V でのアノード電流は単相半波整流電圧によるアルミニウム陽極酸化の電流を表わす。図 2 でカソード電圧 -10 V の時は、10 V の対称交流電圧に相当する。非対称交流電圧において、カソード電圧がアノード電圧 (10 V 一定) より小さい時、アノード電流もカソード電流も小さくなる。アノード電圧が小さいのでカソード電流が小さくなるのは当然であるが、アノード電

Fig. 1 Capacitive current, anodic peak current and cathodic peak current during electrolysis of aluminum by symetric alternating voltage in a sulfuric acid solution.

* 芝浦工業大学 (〒108 港区芝浦 3—9—14)
Shibaura Institute of Technology
3-9-14, Shibaura, Minato-ku, Tokyo 108

Fig. 2 Anodic peak current and cathodic peak current during electrolysis of aluminum by unsymmetric alternating voltage in a sulfuric acid solution.

流が減少するのはカソード電圧の減少によりアノード反応速度が抑制されることを意味している。アノード電圧よりもカソード電圧が大きい非対称交流電圧の時はアノード電流もカソード電流も大きくなる。カソード電圧が増加したのでカソード電流が大きいのは当然であるが、アノード電流の増加は大きいカソード電圧がアノード反応速度をさらに促進していることを意味する。図2の実験結果より、交流電圧によるアルミニウム陽極酸化の場合、カソード電圧は陽極酸化反応を促進していることがわかる。そして陽極酸化反応促進の度合はカソード電圧が大きいほど、大きいこともわかる。なお、アルミニウムの交流電解着色において、カソード電圧を一定にして、アノード電圧を減少させると、カソード電流は減少した³⁾。交流電解においてはアノード電圧とカソード電圧がアノード電流とカソード電流にそれぞれ相互作用を及ぼしていることがわかる。

図3は交直重畳電圧でアルミニウムを硫酸浴中にて電解した時のアノード・ピーク電流とカソード・ピーク電流を示す。交流電圧は10V一定として、重畳する直流アノード電圧は0Vから10Vまで変化させた。直流アノード電圧を重畳するとカソード電流は減少した。アノード電流は重畳したアノード電圧が8Vまでは電流が増加したが、重畳電圧が8V以上になるとアノード電流は減少した。一定の交流電圧に直流アノード電圧を重畳するとカソード電圧は減少するので、カソード電流が減少するのは当然である。しかし、カソード電流の減少度合が大きかった。例えば4Vのアノード電圧を重畳した場合、カソード・ピーク電圧は-6Vであるが、カソード・ピーク電流はほとんどゼロであった。直流アノード電圧を

Fig. 3 Anodic peak current and cathodic peak current during electrolysis of aluminum by direct-alternating superimposed voltage in a sulfuric acid solution.

重畳するとアノード・ピーク電圧は大きくなるので、アノード電流が大きくなるのは当然である。例えば重畳する直流アノード電圧が2Vの時、交直重畳電圧のアノード・ピーク電圧は12Vになるので、アノード電流は10Vの対称交流電圧の時のアノード電流よりも大きくなる。しかし、アノード・ピーク電圧12Vの交直重畳電圧によるアノード電流よりも12Vの対称交流電圧によるアノード電流のほうが大きかった。この原因は前者の場合はカソード・ピーク電圧が-8Vであり、後者の場合はカソード・ピーク電圧が-12Vでカソード電圧が大きいからである。

図3において、重畳する直流アノード電圧が10Vの時はアノード電流が減少してきた。より大きいアノード・ピーク電圧にもかかわらずアノード電流が減少したのはカソード電圧の影響である。重畳する直流アノード電圧が10Vの時はカソード電圧が0Vである。非対称交流電圧でカソード電圧が小さい時にアノード電流が減少したのと同じ理由である。交直重畳電圧による電解の場合もアノード電流の大きさはアノード電流の大きさだけで決定されるのではなくて、カソード電圧の影響を受けている。

(1978—2—9 受理)

文 献

- 1) 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)
- 2) 省部俊樹，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)
- 3) 佐藤敏彦，日野根泰；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，本誌，28，181 (1977)