二段電解による不透明発色陽極酸化皮膜の生成

島 尻 芳 文*

Formation of Integral Color Anodized Aluminum Opaque Oxide Film by Double Anodizing

Yoshihumi SHIMAJIRI*

Opaque oxide films from greyish white to milky white in color were obtained when Al-Mg-Si alloy sheets having been anodized at constant voltages (80 and 90V) in 2.5W/V% oxalic acid-7.5W/V% phosphoric acid mixed solution, were reanodized at constant voltages (10, 12.5 and 15V) in 15W/V% sulfuric acid solution. When the mixed acid oxide films were reanodized in sulfuric acid solution, the current of secondary anodizing recovered gradually as the reanodizing time elapsed. The cell structures of mixed acid oxide films changed as the current recovered, thus the colored opaque oxide films were obtained.

1. 緒 言

アルミニウムの陽極酸化処理における電流回復現象は多くの研究者によって研究され、電流回復時の現象に、プロトン空間電荷説¹⁾、セル構造変化説^{2,3)}が報告されている。

この陽極酸化処理における電流回復現象を応用した発色陽極酸化皮膜の生成が報告されており、阿部らは純アルミニウムに銅を添加した試料をシュウ酸水溶液中で電流回復を行ない不透明皮膜⁴⁾、林らは Al-Mg-Si 合金を硫酸水溶液中で電流回復を行ない灰色から黒色の発色皮膜を得ている⁵⁾。黒田は純アルミニウムに一次電解でバリヤー皮膜を生成させたのち、二次電解液にシュウ酸水溶液を用いて陽極酸化処理を行う二段電解法により、かった色、紫色、青色の発色皮膜を得ている⁶⁾。

著者は発色陽極酸化皮膜の生成に電流回復現象を積極的に応用し、Al-Mg-Si 合金をシュウ酸-リン酸混合水溶液中で陽極酸化処理を行ない陽極酸化皮膜を生成させたのち、二次電解液に硫酸水溶液を用い陽極酸化処理を行なうと、電解時間の経過とともに電流が回復し、灰白色から乳白色の不透明皮膜が生成した。この不透明皮膜の発色性と電流回復との関係を調査し、発色の機構について検討した。

2. 実験方法

2-1 試料の作成

本実験に用いた試料は A6063 S-T5 材 (1.5×50×100

mm) を試験片とした。前処理として 10wt.% 水酸化ナトリウム水溶液中に 60°C で 1 時間浸せきエッチング処理し、20V % 硝酸水溶液中でスマット除去後水洗し実験に供した。

2-2 陽極酸化処理

表 1 に示す条件で一次電解及び二次電解を行ない陽極酸化皮膜を作成した。使用した単相不完全整流回路を図 1 に示し、図 2 には単相不完全整流の電圧波形及び電流波形を示す。なお、測定は東京芝浦電気株式会社 1556 シンクロスコープで行なった。

2-3 発色性の検討

積分球自動測色色差計 (スガ試験機株式会社) により生成した陽極酸化皮膜の L, a, b 値を測定した。なお、皮膜の発色性は L 値で代表させた。

2-4 光学顕微鏡及び電子顕微鏡観察

陽極酸化皮膜作成後の試料をリン酸 35ml/l-無水クロム酸 20g/l 混液で沸騰状態、30 分間浸せきして皮膜をはく離し、はく離後のアルミニウム表面を光学顕微鏡 (オリンパス光学株式会社 PGM-II 型) 及び走査型電子顕微鏡 (株式会社日立製作所製 HXM-2X 型) で観察した。

3. 実験結果

3-1 電流回復と皮膜の発色性

図 3 に一次電解をシュウ酸-リン酸混合水溶液中 (浴温 25°C) で実効電圧 $E_1=80$ 及び 90V で 25 分間定電圧アノード酸化を行なったのち、二次電解液に硫酸水溶液 (浴温 20°C) を使用し、電源に不完全整流を用い、実効電圧 $E_2=10, 12.5, 15V$ で定電圧アノード酸化を行なったときの電流回復曲線を示す。アノード電流は二次電解の浴電圧が高くなるに従い短時間で回復電流が大きくなる。一次電解の実効電圧が 80V のときは 90V に比較し

* 昭和アルミニウム (株) 小山工場 (〒323 栃木県小山市犬塚 480)
Showa Aluminum K.K., Oyama Plant
480, Inuzuka, Oyama-shi, Tochigi 323

Table 1 Conditions of anodizing

	Primary anodizing			Secondary anodizing				
Electrolytic solution	2.5w/v% oxalic acid 7.5w/v% phosphoric acid			15w/v% sulphuric acid				
Electric source	Imperfectly rectified current			Imperfectly rectified current			Sinusoidal current	Three phase full-wave rectification
Bath voltage (V)	Effective voltage	Anodic peak voltage	Cathodic peak voltage	Effective voltage	Anodic peak voltage	Cathodic peak voltage	Effective voltage	Average voltage
	80	120	104	10	16	11	15	15
	90	135	117	12.5	20	13.8		
				15	24	16.5		
Temperature (°C)	25			20				
Cathode	Carbon plate 50×100mm							

て大きな電流密度となる時間がはやく、一次電解実効電圧80Vのとき二次電解実効電圧15Vで電解時間50分で定常時の電流密度になり、実効電圧90Vのとき60分で定常時の電流密度に回復している。一方、カソード電流は一次電解の実効電圧の影響は少なく、二次電解時間の経過とともに徐々に回復し、二次電解の実効電圧が高くなるに従い回復電流密度は若干大きな値となった。

図4には、シュウ酸-リン酸皮膜を化成したのち、硫酸水溶液中で電源に三相全波整

流（平均電圧15V）及び交流（実効電圧15V）を用い定電圧アノード酸化を行なったときの回復電流曲線を示した。なお、交流電流はトランスジェネレーターで直流に変換して、アノード電流及びカソード電流を別々に電流値として測定した。三相全波整流の場合は時間の経過とともに電流は徐々に回復するがその値は極めて小さい。一方、交流の場合は時間の経過とともに電流が回復し、カソード電流がアノード電流に比較して大きく、不完全整流の場合とは異なった。

図5には、二次電解の電源に不完全整流を用いたときの電解時間とL値の関係を示した。二次電解実効電圧10及び12.5Vのときは、電解時間が長くなるに従いL値は上昇し、生成した皮膜は電解時間30分で不透明灰白色皮

膜、電解時間45～60分で不透明乳白色皮膜となった。実効電圧15Vのときは、電解時間の経過とともにL値は減少し、生成した皮膜は電解時間15～30分で不透明灰白色皮膜、電解時間が45分以上になると半透明の皮膜となった。ここでL値はその値が大きいほど白色が強い皮膜であることを示す。二次電解の電流に三相全波整流を用いたときは、皮膜の色調に変化が認められない。交流を用いたときは、電解時間15～30分で不透明黄灰色皮膜であったが、不透明度は不完全整流に比較して劣った。さらに電解時間が長くなると半透明の皮膜となった。

図6には、一次電解を実効電圧80及び90Vで10～60分間定電圧アノード酸化を行なったのち、二次電解を電源に

Fig. 1 Circuit of imperfectly rectified current.

1. Slide regulator
2. Transformer
3. Silicon rectifier
4. Variable resistor

Fig. 2 Waveforms of voltage and current used in imperfectly rectified current.

Fig. 3 Relationships between current density of recovery and time of secondary anodizing measured in 15% H_2SO_4 solution.

(○) E2 10V, (●) E2 12.5V, (+) E2 15V

不完全整流を用い、実効電圧15Vで25分間定電圧アノード酸化を行なったときの一次電解時間とL値の関係を示した。一次電解時間が長くなるに従いL値は上昇し、実効電圧90Vのときは80Vに比してL値が高く、実効電圧90V、電解時間60分のとき最も高いL値を示した。皮膜色調は不透明灰白色から不透明乳白色となり、一次電解時間が長くなるに従い白色が強くなった。

3-2 光学顕微鏡及び電子顕微鏡観察

図7に一次電解で化成した陽極酸化皮膜(以下シュウ酸-リン酸皮膜と呼ぶ)及び電源に不完全整流を用いて二次電解を行なった陽極酸化皮膜をはく離したアルミニウム表面の光学顕微鏡写真を示す。皮膜はく離後の表面はシュウ酸-リン酸皮膜、二次電解時間10, 20, 30分の試料が灰白色化していたのに対し、二次電解時間が45分以上になると光沢のある銀白色であった。シュウ酸-リン酸皮膜(a)、二次電解時間10分(b)及び20分(c)皮膜は粒界模

Fig. 5 L-value of anodic oxide films plotted against time of secondary anodizing.

(○) E2 10V, (●) E2 12.5V, (+) E2 15V

Fig. 4 Relationships between current density of recovery and time of secondary anodizing measured in 15% H_2SO_4 solution at 15V.

Conditions of primary anodizing

Solution 2.5% oxalic acid-

7.5% phosphoric acid

Bath voltage 90V

Time 25min

様が観察され、二次電解時間が長くなるに従い明瞭となってくる。二次電解時間が30分(d)になると白くぼやけた箇所があらわれ、粒界模様は認められない。さらに電解時間が長くなると(e)小さな黒点が散在し、前記試料とは異なる表面状態であった。

図8には、皮膜はく離後のアルミニウム表面の電子顕微鏡写真を示した。シュウ酸-リン酸皮膜(a)、二次電解時間10分(b)及び20分(c)皮膜は小さなビットが全面に観察され、二次電解時間が長くなるに従い径が大きくなっているのが観察された。二次電解時間が30分(d)になるとビ

Fig. 6 L-value of anodic oxide films plotted against time of primary anodizing.

Conditions of secondary anodizing.

Solution 15W/V% sulfuric acid

Bath voltage 15V

Time 25min

Fig. 7 Surface structure of aluminum substrate after dissolving anodic oxide films.

Time of secondary anodizing.

(a) 0min, (b) 10min, (c) 20min,
(d) 30min, (e) 45min

Conditions of primary anodizing.

Solution 2.5% $(\text{COOH})_2$ -7.5% H_3PO_4

Bath Voltage 90V, Time 25min

Conditions of secondary anodizing.

Solution 15% H_2SO_4 , Bath Voltage 15V

(a) (b) (c)

(d) (e)

Fig. 8 Electron micrographs of substrate after dissolving anodic oxide films.

Time of secondary anodizing.

(a) 0min, (b) 10min, (c) 20min,
(d) 30min, (e) 45min

Fig. 9 Electron micrographs of aluminum substrate after dissolving anodic oxide films.

Time of secondary anodizing.

(a) 0min, (b) 10min, (c) 20min,
(d) 30min, (e) 45min

ットは大きくなり形状も複雑化してくる。さらに電解時間が長くなると(e)表面は平滑化してくる。

図9には、図8をさらに拡大した電子顕微鏡写真を示した。シュウ酸-リン酸皮膜(a)は一次電解の浴電圧に対応した大きさの多孔質皮膜のセル構造が観察された。二次電解を行なうと電解時間10分(b)でセルが集団化し、電解時間20分(c)ではさらにセルの集団化が大きくなっている。電解時間が30分(d)になるとくぼみが観察され、セルの集団化も(c)に比較して大きくなっている。電解時間が45分以上(e)になると若干表面の凹凸が観察されるが、他の試料とは著しく異なる表面状態であった。

4. 考 察

一次電解液としてシュウ酸-リン酸混合水溶液を用いて実験を行なった。初めに一次電解液としてシュウ酸及びリン酸単独水溶液を用いてアノード酸化を行ない、硫酸水溶液中で再アノード酸化を行なうと、シュウ酸皮膜は黄かっ色、リン酸皮膜は皮膜厚さが極めて薄い灰白色のアノード酸化皮膜で、シュウ酸-リン酸混合水溶液を用いたときに生成する灰白色から乳白色の厚い多孔質層の不透明皮膜は得られなかった。シュウ酸水溶液にリン酸を添加してアノード酸化を行なうと、黄灰色の半透明皮膜となり、シュウ酸-リン酸混合水溶液中でアノード酸化を行なったのち、硫酸水溶液中で再アノード酸化を行なうと灰白色から乳白色の不透明発色皮膜が生成した。

表2には、シュウ酸-リン酸皮膜を化成したのち、硫酸水溶液中で再アノード酸化を行なったときの電源波形と皮膜色調との関係を総括して示した。此不透明発色皮

膜の生成法は、硫酸水溶液中で行なう二次電解における電流回復現象を応用したものであり、皮膜の不透明度は、一次電解における浴電圧及び二次電解における浴電圧と電解時間が大きな影響を及ぼしており、回復電流が極めて小さい三相全波整流の場合は色調に変化が認められない。

不完全整流及び交流の場合、回復時間は三相全波整流に比べて速く、交流電解においても直流系と同じく回復現

象が存在し、回復時間は直流系に比べて速いことが報告されており、電流回復は初期の化学的な溶解から急激な電気化学的溶解により電流が流れるが、不完全整流及び交流を電源として用いて電流回復を行なうと、カソード電流により発生する水素ガスが初期の化学的溶解を助長するため、直流系に比して回復時間が速くなるものと推察される。

シュウ酸-リン酸混合水溶液中で行なう一次電解の浴電圧が高い皮膜、すなわちバリアー層の厚い皮膜ほど二次電解後の皮膜の白色が強くなる。バリアー層の厚い皮膜は、硫酸水溶液中で行なう二次電解における回復電流密度は小さく、二次電解の浴電圧が高くなるに従い回復電流密度は大きくなっている。

G.C. Wood⁹⁾及び高橋ら¹⁰⁾は、電流回復現象について、リン酸及びシュウ酸水溶液中で電流回復時の皮膜の構造の変化を観察し、枝分かれ構造を確認している。一次電解で化成したシュウ酸-リン酸皮膜を硫酸水溶液中で二次電解を行なうと、電解時間の経過とともに電流が回復する。電流回復の初期に流れる微小電流はほとんどが皮膜の溶解に寄与し、十分に回復した大きな電流密度になると電気化学的溶解が顕著になってくる。回復期の微小電流の期間でバリアー層の溶解がおこり、その厚さを薄くし、局所的な作用により図9(d)(e)(b)のようにシュウ酸-リン酸皮膜のセル構造が乱れて複雑化し、皮膜は不透明となる。回復電流が大きくなる回復期の後半では、局所的な溶解が顕著となってバリアー層に凹凸が生じ、電流の立ち上りにつれて、二次電解の浴電圧に対応したセルの新しい皮膜層が生成する。回復電流が大きくなると皮膜の生成、溶解が繰り返されて、乱れていたセル構造が整然とした硫酸皮膜のセル構造に変化し、シュウ酸-リン酸皮膜と硫酸皮膜の二重皮膜となる。それに伴っていったん不透明に発色した皮膜は透明化してくる。

小野ら¹¹⁾は、枝分かれは電解電圧が高いほど発生しやすく、厚いバリアー層の存在が枝分かれコロニー構造を

Table 2 Relationship between colors of oxide films and electric source wave form when reanodized in 15% H₂SO₄ solution.

Time (min)	Electric source Voltage (V)	Imperfectly rectified current		Sinusoidal current	Three phase full-wave rectification
		V _{eff} =10, 12.5	V _{eff} =15	V _{eff} =15	Wave=15
15 — 30		greyish white	greyish white	Yellowish grey	no change
45 — 60		milky white	translucent oxide films	translucent oxide films	no change

Conditions of primary anodizing

Solution 2.5% (COOH)₂-7.5% H₃PO₄

Bath voltage 90V

Time 25min

促進させると報告している。陽極酸化皮膜をはく離したアルミニウム表面の観察において、二次電解時間が45分以上の試料は、此観察の倍率でセル構造を観察することができなかったが、これは、十分に回復した電流によりアルミニウム-酸化物界面が変化したことによるものと言える。すなわち、シュウ酸-リン酸皮膜のバリアー層が硫酸皮膜のバリアー層に変化し、その過程で不透明皮膜が生成する。

灰白色から乳白色の不透明発色皮膜の生成は、二次電解における部分的な皮膜の成長によるアルミニウム-酸化物界面の構造変化が原因と考えられる。

5. 結 論

シュウ酸-リン酸混合水溶液中で陽極酸化処理を行なったのち、硫酸水溶液中での電流回復現象と不透明皮膜の発色性について検討した結果をまとめると、次の通りである。

- 1) シュウ酸-リン酸混合水溶液中における一次電解条件と硫酸水溶液中における二次電解条件との選定によって、灰白色から乳白色の不透明発色皮膜が得られた。
- 2) 皮膜の不透明度は、一次電解における浴電圧及び二次電解における浴電圧と電解時間により影響される。
- 3) シュウ酸-リン酸皮膜のバリアー層が硫酸皮膜のバリアー層に変化する過程で不透明皮膜となる。
- 4) 不透明皮膜の発色機構は、硫酸水溶液中で行なう二次電解における回復電流によるアルミニウム-酸化物界面の構造変化が主たる要因である。

(1978-1-9 受理)

文 献

- 1) J.F. Murphy, C.E. Michelson; A Theory for the Formation of Anodic Oxide Coatings on Aluminum Proceedings of Conference on Anodizing Aluminum, p. 83 (1961)

- 2) 志村美知子; アルミニウムアノード皮膜の Recovery Effect による構造変化, 電気化学, **39**, 821 (1971)
- 3) 永山政一, 高橋英明; アルミニウムの多孔質アノード酸化皮膜の生成と溶解, 日本金属学会会報, **12**, No 7, 449 (1973)
- 4) 阿部 隆, 内山利光, 長谷川実, 大塚達雄; 電流回復現象を利用した不透明しゅう酸皮膜の生成について, 軽金属学会第52回春期大会講演概要, p. 56 (1977)
- 5) 林 美克, 横山正義; 電流回復法による硫酸陽極酸化皮膜の発色, 本誌, **27**, 344 (1976)
- 6) 黒田孝一; バリヤー型電解液と皮膜成長型電解液によるアルミニウムの二段電解, 本誌, **27**, 526 (1976)
- 7) 佐藤敏彦, 小野幸子, 清水幹雄; 交流アルマイトの電流波形について, 本協会第52回学術講演大会要旨集, p. 90 (1975)
- 8) G.C. Wood, J.P. O'Sullivan, B. Vaszko; The Direct Observation of Barrier Layers in Porous Anodic Oxide Films, J. Electrochem. Soc., **115**, 618 (1968)
- 9) 小野幸子, 千秋秀一, 佐藤敏彦; クロム酸水溶液中で生成されたアルミニウムアノード酸化皮膜の構造について, 本誌, **26**, 456 (1975)

次 号 予 告

<巻 頭 言>

水 と 油

増 子 昇 (東 大)

<総 説>

糸状腐食について

前 田 重 義 (新 日 鉄)

<技 術 論 文>

完全クローズドシステムによるアルミニウム陽極酸化廃硫酸の回収, 再利用

三 上 八州家 (日 鉄 工 業)
他 1 名

<研 究>

EDTA 浴による高速度無電解銅めっきの反応機構

斎 藤 圀 (関東学院大)
他 1 名

硫酸ニッケル水溶液中でのアルミニウム陽極酸化皮膜のカソード分極特性に対する酸化皮膜厚さの影響

佐 藤 敏 彦 (芝 工 大)
他 1 名

低温におけるアルミニウムのアルカリ性浴陽極酸化

吉 村 長 蔵 (近 畿 大)
他 1 名

電気めっき工場排水からの銅の電解回収を目的とした銅沈殿の生成方法

縄 舟 秀 美 (甲 南 大)
他 2 名

イミノ二酢酸における銅の無電解めっき速度

大 野 渥 (東 工 大)

<資 料>

表面分析のための XPS における化学シフトデータ

金 野 英 隆 (北 海 道 大)