アルミニウムのアノード酸化皮膜の微視孔中への ニッケル及び亜鉛の電析

福田 芳雄*, 福島 敏郎*

Electrodeposition of Nickel and Zinc into the Pores of Anodic Oxide Film on Aluminum

Yoshio FUKUDA*, Toshiro FUKUSHIMA*

The method of electrodeposition of Ni or Zn into pores of anodic film on aluminum was investigated with the objective of hardening the film. Anodization of A1050 aluminum was carried out in 98g/dm³ H₂SO₄ at 30°C and 20V for 30min. Then, this was followed by DC deposition of Ni from a Watts-type bath. Spalling of the film occurred at 0.5A/dm² (0~20V) because of H₂ evolution. Nickel was deposited ununiformly in the film at 0.6V (0.02~0.14 A/dm²). The same results were obtained in the Ni deposition in films colored by AC electrolysis. The barrier layer of the film was thinned by decreasing anodizing voltage from 20 to 1~0.05V for 3 to 4min. Then, the current was stopped and the barrier layer was subjected to galvanic dissolution in the H₂SO₄ anodizing bath for 10 to 20min. These treatments led to the uniform deposition of Ni, Zn or Zn-Ni alloy into the pores of thick films (27μm). The hardness of films after the electrodeposition was higher by Hv 40 to 100 than that of as-anodized specimen. Ni-deposited or Zn-Ni alloy-deposited specimen was corroded by less than 24h salt spray, whereas Zn-deposited specimen was not corroded by 240h salt spray.

1. 緒 言

アルミニウムの表面に硬度と耐摩耗性の優れた皮膜を生成させる硬質アノード酸化法は一般に10°C以下の低温の硫酸浴中で行われている。低温にすると皮膜の溶解が緩慢になり、多孔度が小さくなるからである。しかしこの方法には大容量の冷却設備を要し、電解中に局部腐食の発生が伴いやすいなどの欠点がある。浴温を下げずに皮膜溶解を抑制する手段はいくつか知られている。すなわち、硫酸に添加剤¹⁾を加えるのもその一つであるが、通常の電解方式では30°Cで硬度はHv300程度が限界である²⁾。そこで皮膜硬度を高めるため、NiやZnを電解により析出することによって皮膜の微視孔を埋める方法を研究した。

Alのアノード皮膜の微視孔中への電析に関しては、着色を目的とした浅田法(交流)³⁾や住化法(直流)⁴⁾などが工業的に大きな規模で行われており、また着色機構の解明^{5),6)}や新たな色⁷⁾を目指した研究も盛んである。これらの方法によると、析出物(金属及び酸化物と同定されている)⁸⁾は孔底つまりバリアー層の上のみ存在しており、電解を長時間継続しても、孔が埋まるまでには至らず水素ガスの発生により皮膜破壊(スポーリング)

が起こる。めっき法を応用すれば微視孔全体に金属を析出し得ると思われるけれど、硫酸浴でのアノード酸化電圧が数V以上の場合、めっきの被覆率はきわめて悪い^{9),10)}。こうした事実からみるとバリアー層が金属電析に対して障害となっているようである。

本研究では、金属の電析挙動に及ぼすバリアー層の影響に注目しながら、硫酸浴で生成した比較的厚い(約27μm)皮膜の孔の中にNiやZnを直流電析によって均一に充てんさせるための前処理法を検討した。

2. 実験方法

A1050 H24のAl板(寸法、50×20×1mm, 100×50×1mm)を50g/dm³ NaOH水溶液中において70°Cで30秒エッチングしてから、30°Cに保った98g/dm³ H₂SO₄水溶液中において20V(約3A/dm²)で20分又は30分アノード酸化した(対極、カーボン)。その後試験片をカソードとして直流によりNi, Zn, Zn-Ni合金の3種類の電析処理を行なった。Ni電析には280g/dm³ NiSO₄・7H₂O—45g/dm³ NiCl₂・6H₂O—30g/dm³ H₃BO₃浴(50°C, 対極Ni)¹¹⁾を、Zn電析には350g/dm³ ZnSO₄・7H₂O—30g/dm³ (NH₄)₂SO₄—30g/dm³ H₃BO₃—(15g/dm³ デキストリン)浴(30°C, 対極Zn)¹²⁾を、Zn-Ni合金電析には200g/dm³ ZnSO₄・7H₂O—200g/dm³ NiSO₄・7H₂O—90g/dm³ NiCl₂・6H₂O浴(30°C, 対極Zn)¹³⁾を用いた。

皮膜内に析出した金属の分布はX線マイクロアナライ

* 金属材料技術研究所(〒153 目黒区中目黒2-3-12)
National Research Institute for Metals (3-12,
Nakameguro-2chome, Meguro-ku, Tokyo 153)

ザーにより調べた。NaOH 溶液により酸化皮膜を溶解した後、溶け残った Ni 析出物を Cu メッシュにすくい取り水洗、乾燥後電子顕微鏡観察を行なった。孔内に金属を析出させた後、皮膜表面上に出ている余分の析出物をエメリーパーにより除去してから、表面硬度をマイクロビッカース硬度計により荷重 100g で測定した。電析処理後の耐食性は塩水噴霧試験 (JIS Z2371—1976) によって評価した。

3. 実験結果

3-1 電析のための前処理

3-1-1 アノード酸化のまま

20V で 30 分アノード酸化した後、 0.5 A/dm^2 の一定電流密度で Ni を電析する場合、浴電圧 (E_a) が急に上昇し、カソードから気泡が激しく発生し、音をたててアノード皮膜が破壊するとともに E_a は急に降下した (図 1 (1))。-0.6V の定電圧で電析する場合は気泡はみられず (1.4V では気泡発生)、電解後表面に点在した析出物が観察された。その際の電析電流-時間 (i_a-t) 曲線を図 2 (1) に示す。アノード酸化後試験片をそのまま硫酸浴中に放置して皮膜を 5 分溶解してから電析を行なった場合、 i_a は図 2 (2) のように増加するが、均一な析出物は得られなかった。そこでアノード皮膜を破壊することなしに電析を均一化するための前処理法を研究した。

3-1-2 交流電解着色

アノード酸化後、 $70 \text{ g/dm}^3 \text{ NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — $30 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{BO}_3$ 浴において AC14V で 30 秒～10 分電解着色 (25°C, 対極カーボン) を行なった後、直流による Ni 電析を行なった。 0.5 A/dm^2 で電析する場合、気泡が発生し皮膜は破壊した。-0.6V の場合は、析出物が表面に点在していた。点の数は AC 電解着色を行わない場合よりも少

なかった。 i_a は図 2 (3) に示すように初めほとんど流れず、その後も少なかった。

3-1-3 バリヤー層厚さの減少

バリヤー層の厚さはアノード酸化の浴電圧 (E_a) に比例している (約 1 nm/V)。そこで E_a を図 3 に示すように 30 秒～3 分の間に 20V から 8～0.5V まで (電流回復が起こる速度で) 下げることによってバリヤー層を薄くした後 Ni 電析を行なった。 0.5 A/dm^2 で電析する場合気泡が著しく発生した。電圧 E_a が上昇している間に (例えば図 1 (2) の場合、約 30 秒、8V で) 電解を中止すると茶色に着色した皮膜が得られるが、電解を続けると間もなく皮膜は破壊し、 E_a は急に減少した (図 1 (2), (3), (4))。-0.6V で電析する場合、点状析出物がみられ (図 2 (4)), アノード酸化の最終電圧 (E_f) が低いほど点の

Fig. 2 Current-time relation during Ni electro-deposition at 0.6V after various treatments.

Fig. 1 Bath voltage-time relation during Ni electro-deposition at 0.5 A/dm^2 after various treatments.

Fig. 3 Method of the lowering of bath voltage before the end of anodization.

数は増加した。いずれの場合も皮膜表面に現われた析出物と Al 素地との間にはテスターにより導通することが判明した。

以上の結果から、電析物で孔を埋めるにはバリアー層を除去することが必要と考えられる。

3-1-4 バリアー層の除去

アノード酸化の終了前に浴電圧を3～4分の間に20Vから1～0.05Vまで下げてスイッチ切断後、試験片とカーボン対極とを導線でつないだまま硫酸浴中でバリアー層をガルバニックに溶解してからNi電析を行なった。その結果、10～20分溶解してから電析するとほぼ均一に孔を埋めることができた。0.5A/dm²の場合、電析電圧(E_a)は低く一定であり(図1(5))、4.5A/dm²でも電析可能であった。-0.6Vの場合は短時間のうちに i_a が飽和値に達しており、析出面積がほぼ一定であることがわか

Fig. 4 Effect of final anodizing voltage and dissolution time on appearances of Ni-deposited surface (c.d.: 0.5A/dm²).

Fig. 5 Ni deposit after dissolution of anodic film with NaOH solution.

る(図2(5))。皮膜の溶解が不十分な場合は、充てんされる孔の数が少ないため表面に析出物が現われるまでの時間が短かった(図1(6), 図2(6))。試験片とカーボン極とを接続しない場合、溶解速度は遅かった。 E_f 及び溶解時間とNi電析後の表面状態との関係をまとめると図4のようになる。ZnやZn-Ni合金を電析する場合もほぼ同じ条件で均一析出が行われた。ただし、Zn電析の場合バリアー層が厚くても皮膜破壊は起きずにZn析出物が点在していた。

3-2 金属の電析状態

図5に示すように、NaOH溶液により酸化皮膜を溶解した後、微視孔とほぼ同径のNiの針状結晶が観察された。Niは孔の底から表面に向かって電析され(図6), Niが孔中に析出している間、ごく初期は皮膜は灰色であるが間もなく黒色になり、Niが表面に出ると金属色を呈した。ZnやZn-Ni合金の電析挙動も同様であった(図7, 図8)。ただしデキストリンを添加しないZn浴を用いた場合、皮膜表面に樹枝状の析出物がみられた。

3-3 皮膜の表面硬さ

Niを析出した皮膜の硬さは、アノード酸化のままのものに比べてHv50～100程度増加した(表1)。前処理の溶解時間が長いほど硬さは減少した。Zn電析の場合、デキストリンを添加しない浴では皮膜は硬くならなかつ

Fig. 6 Distribution of Ni in the cross section of anodic film after electrodeposition of Ni. Final anodizing voltage: 0.1V, Dissolution time: 13min, Ni deposition: 0.5A/dm².

たが、デキストリン添加浴によると皮膜は硬質化した (Hv40程度)。Zn-Ni 合金電析^{注1)}によっても硬さは増加した。

3-4 皮膜の耐食性

Ni 又は Zn-Ni 合金を析出した皮膜の場合、24時間以内の塩水噴霧試験でピットが生じ、240時間の試験で表面はかなりの腐食生成物によって覆われていた(図9)。これに対し、Zn を電析した場合、240時間の試験でも Al 素地の腐食はみられなかった。

なお15Vで生成した皮膜(厚さ約7 μ m)に本方法でNiを析出したものと、交流法及び直流法によりNi塩浴中で着色したものとを20分沸騰水により封孔処理した後、塩水噴霧試験を行なった。その結果、本方法による皮膜は24時間以内でピットが生じたのに対し、両着色皮膜及び未着色皮膜は7ヶ月の試験でも腐食されなかった。

4. 考 察

Al をアノード酸化した後電析を行なった場合、皮膜表面に現われているNiやZnがAl素地と電気的に接続していることから、バリアー層には割れや不純物^{注2)}などによって生じた欠陥があり、そこに電流が通じてNiやZnが析出されると考えられる。20Vでアノード酸化したままではバリアー層が厚いので欠陥の数は少ないであろう。このため0.5A/dm²でNiを電析する場合、欠陥部における電流密度が非常に高く、水素発生が著しい¹⁴⁾ので皮膜の破壊(スポーリング)が起こる。0.6Vで電析する場合は、欠陥部にNiが析出され、時間とともに析出物の面積が増加するので i_a は次第に増加する。アノード酸化後皮膜を硫酸浴中で5分溶解するとバリアー層欠陥部の面積が拡大するため i_a は増加するけれど、析出は均一にはならない。

アノード酸化後NiSO₄-H₃BO₃浴中で交流電解着色を行なった場合、その後の直流0.5A/dm²Ni電析ではスポーリングが起き、一方0.6Vの定電圧Ni電析においては i_a が初めほとんど流れなかった。硫酸浴中20Vで生成した皮膜のバリアー層は約20nm(20V $\times$ 1nm/V)であるが、その後のホウ酸含有浴中でAC14Vのピーク電圧が19.6

注1) 電析物の組成は分析の結果、Zn77%、Ni23%であった。

注2) たとえば、Al素地中のSiのような不純物粒子がアノード酸化後バリアー層中に下地Alと接して介在し、その粒子の上部に酸化皮膜が形成されていないような箇所。

Fig. 7 Distribution of Zn in the cross section of anodic film after electrodeposition of Zn. Final anodizing voltage: 0.1 V, Dissolution time: 13 min, Zn deposition: 2.5A/dm², 6 min.

Fig. 8 Distribution of Zn and Ni in the cross section of anodic film after electrodeposition of Zn-Ni alloy. Final anodizing voltage: 0.1 V, Dissolution time: 13min, Zn-Ni alloy deposition: 1A/dm², 6min.

Fig. 9 Ni-, Zn- or Zn-Ni alloy-deposited anodic film after 240h salt spray.

Table 1 Hardness of film surface.

Hardness (as anodized) Hv	Thickness of oxide μm	Dissolution time($E_a^1=0.1\text{V}$) min	Electro- deposition	Hardness after deposition Hv(increment)
350	27	13	Ni, 0.5 A/dm ²	450 (+100)
310	"	14	" , "	390 (+ 80)
"	"	15	" , "	380 (+ 70)
"	"	16	" , "	360 (+ 50)
285	20	15	" , 1 A/dm ²	401 (+116)
310	27	15	Zn* ¹ , 2.5 A/dm ²	300 (− 10)
285	20	"	Zn* ² , 0.5 "	276 (− 9)
"	"	"	" , 2.5 "	331 (+ 46)
"	"	"	Zn-Ni, 1 "	325 (+ 40)

*¹ without dextrin, *² with dextrin

Vなので、バリアー層は $19.6\text{V} \times 1.4\text{nm/V} \approx 27.4\text{nm}$ のように厚くなる¹⁵⁾とともにバリアー層自体がホウ酸溶化成皮膜の組成に近づくことにより欠陥がかなり補修されたため、電析物の点の数が少ないものと考えられる。このように交流電解着色によって得られた析出物は、その後の直流電析の拠点になり得なかった。

アノード酸化の終了前に電流回復の起こる程度の速度で電圧を20Vから8〜0.5Vまで低下させた場合、バリアー層が薄くなるとともに孔の枝分かれ¹⁶⁾が起こる。バリアー層が薄くなると、欠陥の数も増加するので点析出が多くなるのであろう。しかし均一析出までには至らなかった。また直流電解で着色しても、その後金属の析出は継続できなかった。

アノード酸化電圧を1〜0.05Vまで下げて電解電流を切った後、さらに硫酸浴中に試験片を放置すれば皮膜が溶解され、溶解時間とともにAl素地が露出するようになる。この際試験片とカーボン極とを外部導線で接続したままにすると、Alがアノードとなるため、接続を切った場合よりバリアー層の溶解が促進された。こうして適当な時間溶解すると、ほぼ均一に孔に電析された。20Vで生成した孔の下側では枝分かれによって孔数が増加しているはずである。分岐した孔の底のバリアー層はすべて除去されたわけではなく、部分的に残っており、それによって皮膜とAl素地との密着が保たれていると考えられる。溶解時間を延長すると、バリアー層が消失するため皮膜は容易にはく離した。

Niを析出した皮膜はいずれもアノード酸化のままのものより硬くなった(表1)。アノード酸化後の溶解時間が長いほど硬さが減少するのは、孔径が拡大するためであろう。デキストリンを添加しないZn浴を用いた場合、析出物が樹枝状であり、Znの析出していない孔が多いため皮膜は硬質化しない。デキストリンを添加すると、電着核が増加し均一電着性が増加する¹⁷⁾。従って

Znで充てんされる孔の数が増加するので皮膜は硬くなる。またNi及びZnともに電析電流密度が高いほど皮膜が硬いのも、電着核が増加するためであろう。このように皮膜の孔中への金属電析によって皮膜はHv40〜100程度硬質化した。

しかし電析後においても皮膜の欠陥は未だ残っている。Niを充てんした場合、素地AlはNiより卑なので塩水噴霧試験

によって著しく腐食された。Zn-Ni合金を析出しても防食性は改善できなかった。これに対し、Znは食塩水中においてはAlよりも卑¹⁸⁾なのでAlの腐食を防止できた。

Ni塩浴中で電解着色した皮膜のガルバニック腐食が本方法によりNiを析出した皮膜の場合より起き難い理由として、析出物がバリアー層の上にあり、Al素地と直接接触していないことがあげられる。しかしバリアー層には欠陥があるので電解着色の際析出はバリアー層の上だけでなくバリアー層の欠陥部にも起こり、析出物とAl素地との接触があり得ると考えられる。それゆえ、析出物が純金属ならば、ガルバニック腐食が起こるはずである。しかし着色皮膜が未着色皮膜と同等の耐食性を示した事実から、電解着色の場合析出物は純粋な金属ではなく電導性が悪いと考えられる。従って電解着色皮膜の耐食性が本方法によりNiを析出した場合より良好であるのは、バリアー層が存在することと析出物が純金属でないことのためと考えられる。

5. 結 論

硫酸浴中で生成するAlのアノード皮膜を硬質化するため、皮膜の微視孔の中にNiやZnなどを直流電析する方法を研究した結果、次のとおりである。

1) バリアー層が存在する場合、金属電析により孔を完全に埋めることはできなかった。

2) アノード酸化(98g/dm³ H₂SO₄, 30°C)の終了前に電圧を1〜0.05Vまで下げるによりバリアー層を薄くして電解電流を切った後、硫酸浴中でバリアー層をガルバニックに10〜20分溶解すると、Ni, Zn, Zn-Ni合金によって皮膜(約27 μm)の孔を均一に埋めることができた。

3) これらの金属の電析によってHv40〜100程度皮膜を硬質化できた。

4) 塩水噴霧試験の結果, Ni 又は Zn-Ni 合金を電析した皮膜は24時間以内にピットが生じたが, Zn を電析したものは240時間の噴霧によっても腐食されなかった。Ni 塩浴で電解着色した, 析出物がバリアー層の上に存在している皮膜は未着色皮膜と同様の耐食性を示した。(昭和54年11月, 本協会第60回学術講演大会にて一部発表)

(1982-1-11受理)

文 献

- 1) S. Tajima and Y. Umehara; Self-Regulating, High-Temperature Anodizing, *Plating & Surface Finishing*, [1], 54 (1981)
- 2) 福田芳雄, 福島敏郎; アルミニウムのアノード酸化皮膜の生成と溶解に及ぼす硫酸浴中の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ と MgSO_4 の影響, 本協会第 63 回学術講演大会要旨集, p. 88 (1981)
- 3) 浅田太平; アルミニウムの無機着色に関する研究, 本誌, 21, 490 (1970)
- 4) 広兼 斉, 月安 正, 佐藤朋有; アルミニウムの新しい表面処理方法, 住友化学, 特集号 (1974-II), p. 32
- 5) 水木一成, 馬場宣良; アルミニウムのシュウ酸浴低電圧化成皮膜の電解着色, 本誌, 32, 35 (1981)
- 6) 佐藤敏彦, 酒井 茂; 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及ぼす電解質の影響, 本誌, 29, 361 (1978)
- 7) K. Wada, T. Hatano and K. Uchida; Coloured coatings on aluminium produced by varying the duration of a.c. electrolysis treatment, *J. Applied Electrochem.*, 9, 445, 457 (1979)
- 8) 川合 慧, 水沢 正; 無機塩にて着色したアルミニウム陽極酸化皮膜の微細構造, 本誌, 20, 272 (1969)
- 9) 岸 松平; アルミニウムの電解酸化膜への電着について, 本誌, 7, 22 (1956)
- 10) 佐治 孝, 秋山明胤, 真野 徹; 陽極酸化アルミニウムへのニッケルメッキ, 本誌, 24, 323 (1973)
- 11) 金属表面技術協会編, 金属表面技術便覧, p. 275 (1976, 日刊工業新聞社)
- 12) 文献11), p. 324
- 13) 桐原茂喜, 岩井正敏; 多層電気亜鉛めっき鋼板の耐食性, 神戸製鋼技報, 30, 64 (1980)
- 14) 尾形幹夫; 高温めっき液中でのカソード分極, 本協会第54回学術講演大会要旨集, p. 8 (1976)
- 15) M.S. Hunter and P. Fowle; Determination of Barrier Layer Thickness of Anodic Oxide Coatings, *J. Electrochem. Soc.*, 101, 481 (1954)
- 16) H. Takahashi, M. Nagayama, H. Akahori and A. Kitahara; Electron-microscopy of Porous Anodic Oxide Films on Aluminium by Ultra-thin Sectioning Technique, *J. Electron Microscopy*, 22, 149 (1973)
- 17) 田島 栄; 電気化学通論, p. 219 (1969, 共立出版)
- 18) 伊藤伍郎; アルミニウムの表面状況と腐蝕, 軽金属, [7]55 (1953)

実務表面技術'82—5月号の紹介

<今月のことば>

産学協同の広場 滝島延雄(神奈川県工業試験所)

<解説>

アルミニウム溶射皮膜とその封孔処理

馬込正勝(大阪産業大学)

めっき用バレル形状選定基準

松下哲夫(東洋技研工業㈱)

<提案>

超塑性Al-Zn共析合金への電気めっきに対する前処理に関する提案 柴田孝夫(茨城大学)

<連載>

表面処理技術者のための商品学(I)

黒田孝一(黒田表面技術事務所)

<現場の知恵>

空気かくはん法の見直し

内田 大(内田プレーティング技術事務所)

<随想>

バンパーがさびなくなった

椎尾 一(名古屋市工業研究所)

<技術論文>

アンモニア水による金属スラッジからの銅の溶出

越村英雄(都立工業技術センター)