13M および 1.5M 硫酸溶液中のアルミニウムの アノード酸化挙動

福田 豊*, 福島敏郎*, 永山政一**

Anodic Oxidation Behavior of Aluminum in 13M and 1.5M Sulfuric Acid Solutions

Yutaka FUKUDA*, Toshiro FUKUSHIMA*, and Masaichi NAGAYAMA**

Pure aluminum specimens were anodically oxidized in 13M and 1.5M sulfuric acid solutions at constant c. ds, and measurements were made of the amount of Al^{3+} ions accumulated in the formed oxide (W_f), the amount dissolved in the solution (W_d), and the coating ratio of the film. It was found that the sum of W_f and W_d was always equal to the total amount of oxidized aluminum (W_T) as calculated from the quantity of electricity. The amounts of W_f and W_d increased almost linearly with anodization time t_a . For any given value of W_T , the value of W_d obtained was smaller for the 13M solution than for the 1.5M solution, suggesting that the dissolution of the barrier layer at the pore-base proceeds more slowly in the 13M solution than in the 1.5M solution. This concept explains the high voltages and high current efficiencies observed for the formation of 13M films. Since the 13M films had smaller values of W_d and larger amounts of SO_4^{2-} ions compared to the 1.5M films, their weights and coating ratios were always larger. In the case of the 13M films, η and CR decrease appreciably with the lapse of anodizing time. This is due to the marked chemical dissolution of the pore walls during anodization.

1. 緒 言

硫酸溶液中でアルミニウムをアノード酸化すると、金属面に対し垂直な数多くの孔を有する酸化皮膜が生成する。孔底部にはバリアー層と呼ばれる緻密な酸化物層が存在しており、酸化物の生成はこのバリアー層の部分で起こっている。バリアー層には電解質アニオンが組み込まれ、その一部は Al^{3+} として溶解するので、これによって孔が伸長し、溶け残ったバリアー層部分が孔壁を形成することになる。バリアー層の溶解は、電場により促進されるいわば電気化学的なものであるが、このほかに孔壁面からの‘化学的溶解’も起っている。

一般に、皮膜の生成や溶解は電解質の種類、濃度、電流密度および温度に依存することが知られている。皮膜の生成と溶解はアノード酸化現象を理解する上に基本的に重要な反応であり、生成する皮膜の諸性質もそれによって著しく影響されると考えられる。

周知のとおり、Alのアノード酸化はAlの防食、表面硬化および装飾を目的として工業的に広く応用され、かつ多くの研究が発表されている。使用する電解液は主として1~3M/l(5~15%)の硫酸溶液に限定されており、

高濃度の硫酸溶液を用いた例はほとんどない。しかし、研究としてはわずかな数の報告がある。たとえば、古く Bengston¹⁾は60~70% 硫酸溶液に少量のグリセリンを添加すると、硬いアノード酸化皮膜が生成すると報告している。最近、皮膜の新しい機能的用途を開発するため、高濃度硫酸溶液を用いてアノード酸化することが試みられている。著者らの実験によれば²⁾、13M硫酸溶液(69%)によって得られたアノード酸化皮膜は、低濃度硫酸溶液によって得られる皮膜に比べて孔径が大きく、発光強度の高いEL素地³⁾や感光性に富む写真原版⁴⁾の製作に利用する可能性があり、 SO_4^{2-} 含有量が多いという組成上の特長を利用して新しい固体触媒⁵⁾の開発も考えられる。また、アノード酸化時の分極値の相対的大きさからみてFe、Cuなどの異種金属と組合わせたアルミニウム製品の直接アノード酸化も可能である^{6),7)}。

高濃度硫酸電解液を用いると、生産管理上の利点もある。すなわち、硫酸アルミニウムの溶解度は硫酸溶液中約9Mにおいて最小値を示し、電解液中の溶存 Al^{3+} 量を少なく維持できるので、 Al^{3+} の蓄積による電解液の劣化の問題がない。

本研究においては、13M硫酸溶液を用いてAlのアノード酸化を行い、電流密度および温度の関数として皮膜の生成量と溶解量を調べ、1.5M硫酸溶液中における同様な実験結果との比較検討を行った。

2. 実験方法

2-1 試料およびアノード酸化条件

* 金属材料技術研究所 (〒153 目黒区中目黒2-13-12) National Research Institute for Metals (13-12, Nakameguro2-chome, Meguro-ku, Tokyo 153)

** 北海道大学工学部 (〒060 札幌市北区13条西8丁目) Fac. of Engr., Hokkaido Univ.(North 13, West 8, Kita-ku, Sapporo-shi, 060)

Al板 A1100P-H18 (100×40×1mm)を用い、トリクロルエチレン中で超音波脱脂し、つぎに5%水酸化ナトリウム溶液(50°C)によりエッチングし、10%硝酸溶液中でスマット除去後水洗した。対極として鉛板(200×50mm)2枚を試料板の両側におき、電解液には13Mおよび1.5Mの硫酸溶液(温度 T 20°Cおよび30°C, 空気かく拌)を用いた。アノード電流密度 i_a は1および3Adm⁻², 電解時間 t_a は10, 20, 30および40minとした。

2-2 皮膜重量 W_{oxide} および Coating Ratio (CR) の測定

アノード酸化によって生成した皮膜(13M皮膜および1.5M皮膜)を、1l当たりりん酸35mlおよびクロム酸20gを含む溶液中に95~100°Cで5min浸せきして皮膜を完全に溶解し、皮膜重量は(1)式により、また、CRは(2)式により求めた。

$$W_{\text{oxide}}(\text{mg cm}^{-2}) = (W_2 - W_3)/S \dots\dots\dots(1)$$

$$CR = \frac{W_2 - W_3}{W_1 - W_3} \dots\dots\dots(2)$$

ただし、 W_1 =アノード処理前の重量(mg)

W_2 =アノード処理後の重量(mg)

W_3 =皮膜溶解後の重量(mg)

S =試料の表面積(cm²)

2-3 電流遮断後の皮膜の化学溶解^{8),9)}

アノード電流密度 i_a =1Adm⁻², 温度 T : 20°C, 電解時間 t_a : 10, 20, 30および40minの条件で処理して、13M皮膜および1.5M皮膜を生成したのち、電流遮断のまま試料をそれぞれの溶液中に放置してAl³⁺の溶出速度を測定した。これには適当な時間間隔で一定量の溶液を採取して10倍に希釈し、原子吸光度法によってAl³⁺の定量を行った。

2-4 電解により皮膜に蓄積したAl³⁺量 W_f の測定

まず、アノード処理していないAl試料を13Mおよび1.5M硫酸溶液中に放置してAl³⁺溶出速度すなわち、Al素地金属の溶解速度(皮膜の溶解速度より遅い)を測定した。皮膜溶解が終了する時間 t_R はアノード処理した試料の溶解速度が素地金属の溶解速度に等しくなる時間に相当するものとして判定した。時間 t_R におけるAl³⁺溶出量は W_f に相等しい。

2-5 皮膜に蓄積したSO₄²⁻の分析

1Adm⁻², 20°C, 20minアノード処理した試料を10%水酸化ナトリウム溶液(60~70°C)に5~6min放置して皮膜を完全に溶解したのち、溶液に塩酸(1+1)を加えて酸性とし、10%塩化ミリウムを加え1~2min沸騰して生ずるBaSO₄を重量法によって定量した。

2-6 電解時における溶出Al³⁺量 W_d の測定

与えられた電解条件で種々の時間(t_a)アノード酸化したのち、電解液の一部を採取し、10倍に稀釈し、原子吸光度法によって電解液中のAl³⁺を定量した。

2-7 皮膜生成の電流効率

皮膜中に含まれるAl³⁺量 W_f とFaraday則を用いて通過電流量から計算した全酸化Al量との比から求めた。

3. 実験結果

3-1 定電流電解時の浴電圧 E と電解時間 t_a の関係

1Adm⁻², 20°Cにおいて得られた E - t_a 曲線(図1)が示すように、13Mおよび1.5M硫酸溶液のいずれもアノード処理の開始から数秒後に臨界電圧^{注)}(56Vおよび22V)に達し、その後ただちに36Vおよび17Vに低下するが、13M溶液の場合には t_a の経過にともない E の値が徐々に上昇して38Vになる。1.5M溶液の場合には E の変化はなく、17Vの定常値を保つ。

一方、3Adm⁻², 20°Cの場合、臨界電圧通過後、1.5M溶液では E =22Vで定常値を保持するが、13M溶液では t_a =20min後に E が急に上昇して‘焼け’が発生した。

3-2 皮膜重量 W_{oxide} におよぼす電解条件の影響

諸種の電解条件下で測定した W_{oxide} の電解時間 t_a による変化を図2に示す。いずれの条件でも W_{oxide} は t_a に対して直線的に増加している。1Adm⁻², 20°Cにおいては、13M皮膜の生成速度(dW_{oxide}/dt_a)は0.098mg/cm²・minであり、1.5M皮膜の場合の0.068mg/cm²・minに比べるとかなり大きく、これに対応して t_a 40min後の W_{oxide} は3.63mg/cm²および2.51mg/cm²になっている。

1Adm⁻², 30°Cにおいては、 t_a 30minまでの dW_{oxide}/dt_a は13M皮膜の場合0.066mg/cm²・minであり、1.5M皮膜では0.050mg/cm²・minである。 t_a 30min以上になると dW_{oxide}/dt_a は13M皮膜および1.5M皮膜では0.010mg/cm²・minおよび0.030mg/cm²・minに低下し、 t_a 40minでは W_{oxide} は2.15mg/cm²および1.90mg/cm²

注) 電解開始数秒後に到達する浴電圧の極大値

Fig. 1 Time-variation in the bath voltage in the 13M and 1.5M sulfuric acid solutions at 20°C.

Fig. 2 Time-variation in the amount of oxide film formed in 13M and 1.5M sulfuric acid solutions.

になる。

3Adm^{-2} において、 20°C および 30°C の dW_{oxide}/dt_a に対して直線的に増加し、1.5M皮膜の場合 $0.207\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$ および $0.186\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$ である。13M皮膜の場合‘焼け’の発生時間は高温ほど遅くなり、 20°C および 30°C では、10minと20minであった。13M皮膜の場合、 20°C における t_a 10minおよび20minの dW_{oxide}/dt_a は $0.290\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$ および $0.276\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$ 、 30°C においては、 $0.251\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$ および $0.209\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$ であり、温度が高いほど dW_{oxide}/dt_a が減少することがわかった。

一般に dW_{oxide}/dt_a は t_a の経過とともに減少する。減少の程度は温度とともに増加し、特に13M皮膜の場合に著しいことが認められた。

3-3 Coating Ratio におよぼす電解条件の影響

種々の条件下で生成した皮膜についてCRと電解時間 t_a の関係を図3に示す。 1Adm^{-2} 、 20°C で生成した13M皮膜のCRは $t_a=10, 20, 30$ および40minにおいて、2.00, 1.97, 1.72および1.63であるが、1.5M皮膜のCRは同じ t_a において1.08, 1.10, 1.12および1.13のとなり、いずれも13M皮膜に比べて値が小さい。一般に t_a の経過に伴ってCRは次第に減少するが、その割合は13M皮膜の方がやや大きいことがわかる。

1Adm^{-2} 、 30°C における13M皮膜のCRの値は、 t_a : 10, 20, 30および40minにおいて、1.35, 1.25, 1.16および0.98であり、 t_a によるCRの減少割合は 20°C の場合より大きい。1.5M皮膜のCRは1.11, 1.01, 0.96および0.90であり、13M皮膜に比べて、いずれも小さい値

Fig. 3 Time-variation in the coating ratio of oxide film formed in 13M(O) and 1.5M (●) sulfuric acid solution.

を示し、かつ、 t_a による減少の割合も少なかった。

3Adm^{-2} 、 20°C におけるCRについては、13M皮膜の場合 $t_a=10$ および20minにおいて1.83および1.66であり、1.5M皮膜では $t_a=10, 20, 30$ および40minの場合には、1.29, 1.25, 1.22および1.21であった。

3Adm^{-2} 、 30°C では13M皮膜のCRは $t_a=10$ および20minにおいて1.60および1.32であり、1.5M皮膜の場合には、 $t_a=10, 20, 30$ および40minにおいて、1.22, 1.18, 1.08および1.02の値を示した。

以上のように、CRの値は13M皮膜の方が1.5M皮膜に比べて大きい、 t_a の経過とともにCRの減少割合は13M皮膜の方が著しいことが判明した。温度の影響は、1.5M皮膜の方が小さく、13M皮膜の場合には高温になるほどCRの低下が著しいことがわかった。

3-4 電流遮断後の化学溶解

1Adm^{-2} 、 20°C 、 $t_a=10, 20, 30$ および40minで生成した13M皮膜と1.5M皮膜について得られた結果を図4および図5に示す。いずれの場合にも皮膜の溶解量と時間 t_d との関係はほぼ直線であり、その割合、すなわち溶解速度 v_d は常に13M皮膜の方が大きかった。いずれの皮膜についても、 t_R (皮膜の溶解が終了する時間、2-4項参照)以後において素地金属の溶解速度と一致するようになる。 t_R の値は皮膜厚さに関係なく、13M皮膜では150min、1.5M皮膜では240minであった。この事実は皮膜の溶解が孔の内壁面を拡大^{8),9)}する方向に進行すること(Pore Widening過程)を示している。

皮膜の幾何学的構造を電子顕微鏡により観察した結果²⁾、13M皮膜の孔壁の厚さは533Åであることが判明した。この値を皮膜の完全溶解に要する時間で除した値、すなわち、皮膜の溶解速度は、 $1.95\text{\AA}/\text{min}$ である。

Fig. 4 Time-variation in the amount of Al chemically dissolved after anodizing in the 13M sulfuric acid solution. ($T=20^{\circ}\text{C}$, $i_a=1\text{Adm}^{-2}$, $t_a=10\text{min}(\blacktriangle)$, $20\text{min}(\triangle)$, $30\text{min}(\bullet)$ and $40\text{min}(\circ)$)

Fig. 6 Time-variation in the amount of Al in the film (W_f) and amount of Al ion dissolved (W_d). (Oxide film was formed by anodizing in the 13M (○) and 1.5M (●) sulfuric acid solution. $T=20^{\circ}\text{C}$, $i_a=1\text{Adm}^{-2}$)

3-5 溶出 Al^{3+} 量 W_d および 皮膜に蓄積した Al^{3+} 量 W_f の 電解時間 t_a による変化

図6に示すように、 1Adm^{-2} , 20°C でアノード処理する間に溶出したAl量 W_d は、 t_a に対してほぼ直線関係に変化するが、その値は13M 皮膜の方が1.5M 皮膜に比

Fig. 5 Time-variation in the amount of Al chemically dissolved after anodizing in the 1.5M sulfuric acid solution. ($T=20^{\circ}\text{C}$, $i_a=1\text{Adm}^{-2}$, $t_a=10\text{min}(\blacktriangle)$, $20\text{min}(\triangle)$, $30\text{min}(\bullet)$ and $40\text{min}(\circ)$)

Fig. 7 Time-variation in the total amount of Al oxidized (W_T^{AL}) in the 13M (○) and 1.5M (●) sulfuric acid solutions at 20°C and theoretical value (solid line) calculated by Faraday's law.

べて常に少ないことが判明した。皮膜中のAlイオン量 W_f の t_a による変化を図6に示す。いずれの t_a においても W_f 値は13M 皮膜の方が多いことがわかる。たとえば、 $t_a:40\text{min}$ の W_f は、13M では $1.60\text{mg}/\text{cm}^2$ 、1.5M では $1.32\text{mg}/\text{cm}^2$ である。 W_d と W_f の和は、Faraday 則を用いて通過電流量から計算した全酸化量 W_T の値と常に一致していた(図7)。

3-6 皮膜中において O^{2-} および SO_4^{2-} と結合する Al^{3+} 量

皮膜の組成を $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}(\text{SO}_4)_x$ と仮定すると、皮膜の SO_4 含有率は $(\text{SO}_4)_x/\text{Al}_2\text{O}_{3-x}(\text{SO}_4)_x$ で表わされる。2-6項の方法で分析すると、13M および 1.5M 皮膜の SO_4 含有量は40%および15%であった。これらの値から x を計算したところ13M 皮膜では0.64、1.5M 皮膜では0.18であった。すなわち、13M 皮膜および1.5M 皮膜の組成

Fig. 8 Time-variation in the amount of Al^{3+} ion in different forms in the 13M(O) and 1.5 M(●) sulfuric acid solutions. ($T=20^\circ\text{C}$, $i_a=1\text{Adm}^{-2}$, $t_a=20\text{min}$)

は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.36(\text{SO}_4)_{0.64}$ および $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.82(\text{SO}_4)_{0.18}$ で表わされることになる。これらの式および W_f の値から O^{2-} および SO_4^{2-} と結合している Al の量, $\text{Al}(\text{OH})_3$ および $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ を求め, Al の全酸化量 W_T に対する $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ および W_d の分率を t_a の関数としてプロットした (図 8)。

$\text{Al}(\text{OH})_3$ の分率は, 13M 皮膜と 1.5M 皮膜の場合, $t_a=10\text{min}$ では 70.2% および 58.8%, 40min 後には 60.0% および 56.9% びのとおりに, いずれも t_a とともに減少する傾向がある。 $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ 分率については, 13M 皮膜の場合, $t_a=10\text{min}$ で 19.0%, 40min 後にはやや減少して 16.2% となるが, 1.5M 皮膜では, t_a による変化は少なく, ほぼ 3.75% で一定の値を示した。 W_d の分率は, 13M 皮膜の場合, $t_a=10\text{min}$ と 40min において 10.7% および 23.8% であり, t_a の経過とともに単調に増加する。1.5M 皮膜の場合, $t_a=10\text{min}$ で 37.5%, 40min で 39.4%, 13M 皮膜に比べて t_a による増加率は少なかった。

3-7 皮膜生成の電流効率

皮膜生成の電流効率は $\eta = W_f / W_T = W / (W_d + W_f)$ で表わされる。 20°C , 1Adm^{-2} において t_a による η の変化を求めた結果を図 9 に示す。 $t_a=10\text{min}$ のとき, η の値は 13M 皮膜では 91.2%, 1.5M 皮膜では 61.3%, $t_a=40\text{min}$ のときには, 13M 皮膜では 72.5%, 1.5M 皮膜では 60.9% であり, 低下の程度は 13M 皮膜の方が著しかった。

4. 考 察

Al を硫酸溶液中でアノード処理すると酸化皮膜の生成と同時に皮膜の局部的溶解が起り, その個所が起点となって皮膜の多孔質化が始まる。そのさいの, アノード電位は細孔の底部に存在するバリアー層の厚さ ($10 \times 10^{-8}\text{cmV}$) に相当した値を示す。皮膜の生長は, バリアー層と素地金属との界面において進行し, Al^{3+} カチオン

Fig. 9 Time-variation in the current efficiency of porous film formation. (Oxide film was formed by anodizing in the 13M(O) and 1.5M(●) sulfuric acid solution)

と O^{2-} アニオンが反応して新しい酸化物を生成するとともに, この中に電解質アニオンが組み込まれて皮膜を形成する。そのさい起る反応は, つぎの 3 つの式で表わされる。

すなわち, (1)式は Al がアノード酸化によりイオン化して溶液中に移行する反応(電気化学的溶解反応), (2)式は Al の酸化物が生成する反応, (3)式は硫酸アニオンが皮膜中に $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ の形で組みこまれる反応を示す。 Al^{3+} の溶出にはこの他に, 皮膜の化学的溶解反応 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{HSO}_4^- \longrightarrow 2\text{Al}^{3+} + 6\text{HSO}_4^- + 3\text{H}_2\text{O}$ によるものもある。

Al を定電流でアノード処理した場合, Al の全酸化量 W_T は, 13M 溶液および 1.5M 溶液ともに同じ値を示し, Faraday 則によって通過電流量から計算した Al 反応量とほぼ一致した。このことは酸素ガス発生に費やされる電流量がほとんどないことを示している。

全 Al 酸化量 W_T は, 皮膜を構成する Al イオン量 W_f と溶出 Al イオン量 W_d の和に相当する。 W_f は (2) 式および (3) 式によって反応した Al イオン量であり, W_d は (1) 式および化学的溶解反応により溶出した Al イオン量に相当する。

電解条件が一定の場合, dW_{oxide}/dt_a および Coating Ratio のいずれも, 13M 皮膜の方が大きい。この理由は, 13M 溶液の方が Al^{3+} の電気化学的溶解が少なく, かつ皮膜に多量の SO_4^{2-} が含まれているためである。

実験結果の項で述べたとおり, Al の酸化(反応(1), (2) および (3))は 100% の電流効率で起こるが, これには Al^{3+} の溶出反応(1)も含まれているので, 皮膜生成の電流効率 η としてはかなり小さくなる。たとえば, 1Adm^{-2} の条件で 1.5M 皮膜を生成する場合に得られた η 値は約 62% であった。この値は, 10% 硫酸皮膜 (27°C , 0.94Adm^{-2})

Fig.10 Dissolution behavior of oxide film in the electrolyte.

について得られた約65%⁹⁾の値と近似している。

13M 溶液では1.5M 溶液の場合に比べバリアー層での電気化学的溶解は起りにくく、皮膜に蓄積する Al^{3+} 量が多いので、皮膜生成の電流効率は約92%という大きな値を示す。しかし、1.5M 皮膜の生成の場合に比べ孔壁の化学的溶解が起こりやすく、これによる溶解量 W_s は、 t_a によって孔壁の面積が増加するとともに増大し、 η を低下させる。従って、1.5M 皮膜に比べて t_a による η の低下割合が大きいことが理解できる(図9)。

浴電圧は13M 溶液の方が高く、かつ大きな電流を与えた場合には t_a の経過とともに浴電圧が増大する(図1)。その原因はつぎのように考えられる。図10(a)はアノード酸化時の孔底における反応の様子をモデル的に示すもので、まず、1) 電場の存在のもとで H_2O の脱プロトンが促進されて生じた O^{2-} は、 Al^{3+} と反応して Al_2O_3 を生成する。同時に、 HSO_4^- の脱プロトンによる SO_4^{2-} の生成も促進されるが、この SO_4^{2-} は Al^{3+} と反応し、バリアー層表面において難溶性の $Al_2(SO_4)_3$ をつくるので¹⁰⁾、 Al^{3+} の溶出を阻止する働きがある。硫酸濃度が高い場合には生成する SO_4^{2-} の濃度は当然高く、 $Al_2(SO_4)_3$ を生じて皮膜の電気化学溶解が抑制されるであろう。つぎに、2) t_a の経過とともに皮膜が厚くなると、孔底における Al^{3+} が沖合へ拡散し難くなり¹¹⁾、 $Al_2(SO_4)_3$ の生成を容易にするので、その濃度が高まる。これも酸化物の溶解を阻止するように働く。これら1)、2)の因子はいずれも皮膜の電気化学溶解速度を低下させるもので、電流はそれだけ小さくなる。定電流のもとでは E を増大させるように働くことは明らかである。

一方、実験結果を示したように電解液中の皮膜の化学溶解速度 v_s は13M 皮膜(図4)の方が1.5M 皮膜(図5)に比べて大きい。その理由は図10(b)に示すように13M 皮膜が SO_4^{2-} 含有量が多いためである。皮膜の溶解のさいには Al^{3+} イオンの水和が起るとともに、この SO_4^{2-} が O^{2-} とともにプロトンと反応して溶液中に移行する。このアニオン移行反応が SO_4^{2-} の存在により促進されるとす

れば、それにより皮膜の化学溶解は起りやすくなるであろう。この点に関する詳細については次報に述べることにする。

5. 結 言

13Mおよび1.5Mの硫酸溶液においてAlをアノード処理し、皮膜の生成量と溶解量および皮膜生成の電流効率を電解条件の関数として調べ、つぎの知見を得た。

(1) Alの全酸化量 W_T 、すなわち、溶解したAlイオン量 W_d 、と皮膜に蓄積した Al^{3+} 量 W_f の和は、いずれの電解条件においても、Faraday則により通過電量から計算した値にはほぼ一致する。

(2) 皮膜生成速度 dW_{oxide}/dt_a (W_{oxide} :皮膜生成量)およびCoating Ratioは電流密度が高く温度が低いほど大きく、電解条件を一定にした場合には13M溶液の方が大きい。この理由は、電解時に細孔底部から溶解する Al^{3+} 量が少なく、かつ、皮膜に取り込まれる SO_4^{2-} 量が多いためである。

(3) 電解液中に溶出した Al^{3+} 量 W_d は、主として皮膜の電気化学的溶解によるものであるが、ごく一部化学的溶解による Al^{3+} 量もこれに含まれている。 W_d の値は13M溶液の方が小さいけれども皮膜の化学的溶解量は13M溶液の方が大きい。

(4) 皮膜に蓄積した Al^{3+} 量 W_f は13M 皮膜の方が大きく、従って、皮膜生成の電流効率 η ($\eta = W_f/W_T = W_f/(W_d + W_f)$)が大きかった。

(5) 13M溶液の場合、1.5M溶液の場合と異なって η が電解時間 t_a の経過とともに減少するが、これは皮膜の化学的溶解が t_a とともに増加するためである。

(6) 定電流電解における電位 E の値は13M 溶液の方が大きい。この理由はa)バリアー層表面において、 HSO_4^- の脱プロトンにより生成した SO_4^{2-} が Al^{3+} と反応して難溶性の $Al_2(SO_4)_3$ をつくるためであり、b) t_a の経過とともに皮膜が厚くなるとバリアー層表面で溶出した Al^{3+} の沖合への拡散が遅いためである。

(7) 電流遮断時における皮膜の化学溶解速度は13M 皮膜の方が高く、1.5M 皮膜に比べて皮膜が完全に溶解するまでの時間 t_R は短い。これは13M 皮膜の方が SO_4^{2-} の含有量が多いためである。

(昭和57年10月、本協会第66回学術講演大会にて一部発表)

(1983-8-4 受理)

本論文中的非S I 単位のS I 単位に対する換算表

量	単位記号	S I 単位に対する換算率
濃 度	M	$1M = 1 \times 10^3 \text{ mol/l}^8$
重 量	mg/cm ²	$1\text{mg/cm}^2 = 10^{-2} \text{ kg/cm}^2$

文 献

- 1) 小久保定次郎; アルミニウム合金の表面処理, 内田老鶴圃 p. 68 (1939) および p. 128 (1980)
- 2) 福田 豊, 福島敏郎; 本協会第66回学術講演大会要旨集, p. 76 (1982)
- 3) 例えば, 水木一成, 山本祐三, 吉野隆子, 馬場宜良; 本協会第66回学術講演大会要旨集, p. 80 (1982)
- 4) 村川享男; 本協会第67回学術講演大会要旨集, p. 175 (1983)
- 5) 山田 翠; 第46回触媒討論会要旨集, A30-02 (1980)
- 6) 福田 豊, 福島敏郎; 本協会第51回学術講演大会要旨集, p. 40 (1975)
- 7) M. Stalzer; 私信 (1963)
- 8) 永山政一, 田村和利; 電気化学, **36**, 34 (1968)
- 9) M. Nagayama, K. Tmura, and H. Takahashi; *Corr. Sci.*, **10**, 617 (1970)
- 10) J.W. Mellei; *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, **5**, 136 (1960)
- 11) 星野重夫; アルミニウムの不均一陽極酸化の機構とその防止法に関する研究 (学位論文)