多孔質アルミニウムアノード酸化皮膜と熱水との反応 V. 水和挙動に対する熱水中の添加剤の効果

甲田 満*, 高橋 英明**, 永山 政一**

Reaction of Porous Anodic Oxide Films on Aluminum with Hot Water V. Effects of Additives in Hot Water on the Hydration Behavior

Mitsuru KODA*, Hideaki TAKAHASHI** and Masaichi NAGAYAMA**

Porous anodic oxide films formed on Al in an oxalic acid solution were hydrated in water at 99.5 °C with and without additions of chromate, phosphate or nickel acetate. The hydrated films were then dissolved in a chromic acid-phosphoric acid solution. The changes in film structure during the hydration and dissolution experiments were followed by gravimetry and by impedance measurements in a neutral borate solution.

(1) As in pure hot water, pores of the film were filled up (or sealed) with hydrous oxide in a short time in waters containing chromate and nickel acetate, although slight dissolution of the film was observed. The water with phosphate did not hydrate the film but dissolved it to some extent.

(2) In the chromic acid-phosphoric acid solution, films hydrated in chromate-containing hot water dissolved faster and films hydrated in hot water containing nickel acetate dissolved slower than those hydrated in pure hot water. For all films, the dissolution rate was controlled by the dissolution of hydrous oxide which fills up the pores. The dissolution rate in general decreased with increasing electric resistance of the hydrous oxide.

The significance of the three existing methods of verifying the degree of "sealing", the coloring method, the impedance measuring method and the acid dissolution method, is discussed.

1. 緒 言

多孔質 Al アノード酸化皮膜に熱水処理を施すと、その耐食性が著しく増加する。著者らは前報までの研究^{1)~4)}において、シュウ酸化成皮膜を沸トウ純水中に浸セキし、その重量、電気的性質および酸溶解挙動の時間的変化を追跡し、皮膜の耐食性の向上が、基本的には、“熱水との接触により生成した水和酸化物が皮膜の細孔を埋めつくす(封孔)ため”であると結論した。

工業的に用いる処理液は単なる純水ではなく、これにクロム酸塩、ニッケル塩などの添加剤を加える場合が多い^{5)~7)}。

クロム酸塩は、処理のさいに孔中に封入され、素地金

属の腐食抑制剤として働くと考えられている。また、ニッケル塩は、処理のさいに加水分解を起こして水和ニッケル酸化物の沈殿となり、細孔の孔埋めを促進するとともに、あらかじめ染色処理した皮膜については、染料と難溶性の塩を形成し、その流出を防止すると言われている。一般に、熱水にリン酸塩が混入すると処理効果が著しく減少すると言われているが^{8),9)}, Murphy^{10),11)}らはリン酸塩の添加により皮膜の耐食性がむしろ向上すると主張している。

本研究においては、シュウ酸溶液中でアノード酸化によりアルミニウムの多孔質酸化皮膜を化成し、これをクロム酸塩、ニッケル塩またはリン酸塩を含む水溶液中に浸セキ処理し、引き続き処理皮膜を酸溶液中で化学溶解処理した。そしてこれらの両過程における皮膜の重量および電気的性質の時間による変化を追跡し、その挙動を純熱水のみで処理した皮膜についてのそれと比較した。その結果に基づいて、各種添加イオンの効果および封孔度試験の意義を論じた。

* 北海道大学工学部 (〒060 札幌市北区北13条西8丁目)
Fac. of Engr., Hokkaido Univ.

(現) 日新製鋼㈱阪神研究所 (〒592 堺市石津西町五番地)
Hanshin R&D Laboratories, Nisshin Steel Co., LTD.
(5, Ishizu Nishi-machi, Sakai-shi, Osaka 592)

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

2. 実験方法

2-1 アノード酸化

試料には電解研磨した 99.994% 高純度 Al 箔 (1×3 cm, 枝付き) を用い, 電解液 2% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液 (30℃, 200ml) 中, 空気開放カク拌条件下で, $i_a = 10 \text{ mA/cm}^2$ (端子電圧は $V_a = 41 \text{ volt}$) の一定電流を与えて, $t_a = 10 \text{ min}$ アノード酸化した。生成する皮膜の厚さは $H = 2.7 \mu\text{m}$, 多孔度は $\alpha = 0.1$, 重量は $W_{ox} = 2.14 \text{ mg/cm}^2$ であった^{1), 2)}。

2-2 熱水処理

処理溶液 (50ml, カク拌) として以下のものを用いた。
(i) 0.05M CrO_4^{2-} 溶液 (K塩, pH=6.9), (ii) 0.5M CrO_4^{2-} 溶液 (K塩, pH=6.8), (iii) 5g/l Sealing salt AS 溶液 (酢酸ニッケル+界面活性剤, Sandz 社製, 以下 AS 溶液と略す), (iv) 10^{-3}M PO_4^{3-} 溶液 (Na塩, pH=7.0) および (v) 蒸留水。処理液 50ml に 1 個の試料を浸して実験を行い, 処理液は実験の都度新しいものにとりかえた。処理温度は 99.5℃, 時間は $t_h = 0 \sim 60 \text{ min}$ とした ($t_h = 0 \text{ min}$ は無処理に相当)。

2-3 化学溶解

熱水処理後, 試料をリン酸-クロム酸混合溶液 (リン酸 35ml + 無水クロム酸 20g を蒸留水に溶かし 1l としたもの, 50℃) 中に浸せきし, 時間 t_d を種々変化して酸溶解した。

2-4 重量測定

試料の重量を (i) アノード酸化後 (W_a), (ii) 熱水処理後 (W_h) および (iii) 溶解の種々の時点 t_d において (W_d) 測定し, (i) 熱水処理による試料の重量増加 $\Delta W_h = W_h - W_a$ および, (ii) 化学溶解による試料の重量減少 $\Delta W_d = W_h - W_d$ を算出した¹⁾。

2-5 インピーダンス測定

熱水処理したのち, 試料を 0.5M H_3BO_3 -0.05M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液 (20℃, pH=7.4) に移し, Solartron 1172 Frequency Response Analyser を用いて皮膜のインピーダンスを測定した。測定周波数範囲は 0.1~10,000Hz, 対極には白金黒付き白金網を用いた。なお, インピーダンスの周波数応答解析の手法の詳細は第 II 報²⁾に詳しく述べてある。

3. 実験結果

3-1 熱水処理による皮膜のインピーダンス変化

0.05M CrO_4^{2-} 溶液中で種々の時間 (t_h) 熱水処理した皮膜について, インピーダンスの絶対値 $|Z|$ と周波数 f の関係および位相角 θ と f の関係 (ボード線図²⁾) を求め 図 1 に示す。この結果は, 添加剤を含まない熱水中で処理した場合のものと同様である (第 II 報²⁾)。

すなわち, $t_h = 0 \text{ min}$ (無処理) の場合には, $\log |Z|$

Fig. 1 Time-variations in the $\log |Z|$ — $\log f$ and θ — $\log f$ curves during the treatment with a hot 0.05M CrO_4^{2-} solution.

Fig. 2 Time-variations in the $\log |Z|$ — $\log f$ and θ — $\log f$ curves during the treatment with a hot 0.5M CrO_4^{2-} solution.

Fig. 3 Time-variations in the $\log|Z|-\log f$ and $\theta-\log f$ curves during the treatment with a hot 5g/l "Sealing" Salt AS solution.

$\sim \log f$ 曲線は測定周波数域の大部分で傾き -1 の直線であるが、 t_h の増大とともに $\log|Z|$ は、低周波域ではわずかに減少し、高周波域では著しく増加する。すなわち、 $t_h > 10\text{min}$ の場合には、 $\log|Z| \sim \log f$ 曲線の傾きは $f < 10\text{Hz}$ ではほぼ -1 、 $10 < f < 10^3\text{Hz}$ では 0 に近づき、 $f > 10^3\text{Hz}$ では再び -1 に近くなる。この結果は、(i)熱水処理前の皮膜の等価回路がバリアー層の容量 C_b のみで表わされ、(ii)熱水処理後の皮膜のそれは、孔を埋めている水和酸化物の容量 C_h および抵抗 R_h の並列結合と C_b との直列結合で表わされることを示す。すなわち、 0.05M CrO_4^{2-} 溶液の場合も純水処理の場合と同様に酸化物の水和反応による封孔が起きている。なお、 $\log|Z| \sim \log f$ 曲線の低周波域および高周波域における傾き -1 の直線の位置より C_b および C_h の値が、中間の周波数域の $\log|Z|$ の値より R_h の値を求めることができる。 θ の値は、 $\log|Z| \sim \log f$ 曲線の傾きが -1 のとき 90° になり、傾きが 0 に近づくと 0° に近づいている²⁾。これも上記の等価回路から考えて理解できる。

0.5M CrO_4^{2-} 溶液および AS 溶液で処理した皮膜について得られたボード線図を図2および図3に示す。この結果も 0.05M CrO_4^{2-} 溶液(図1)の場合と同様純熱水で処理したものに類似であり、皮膜の細孔が水和酸化物で埋められてしまうことに変わりはない。これに対し $10^{-3}\text{M PO}_4^{3-}$ 溶液を用いた場合の挙動は全く異なっている(図4)。ボード線図は、 $t_h = 60\text{min}$ でも $t_h = 0\text{min}$ の場合のそれとまったく変わらない。これは PO_4^{3-} イオンが酸化物表面を覆い、水和反応の進行を停止させるためである¹³⁾。

図5および図6に各種処理溶液に対する $C_h^{-1} \sim t_h$ 曲線および $R_h \sim t_h$ 曲線を示す。ここで C_h^{-1} は水和酸化物層の厚さに対応する量である。いずれの溶液についても C_h^{-1} は $t_h = 10 \sim 20\text{min}$ ではほぼ定常となり、この時点で細孔が水和酸化物で完全に埋められると考えられる(ただし、 PO_4^{3-} 溶液では C_h^{-1} と R_h はともにゼロである)。定常となる C_h^{-1} 値は溶液によって異なるが、これは (i)細孔中に生成した水和酸化物の誘電率 ϵ が異なるため、または (ii)熱水処理時に皮膜が多少とも溶解し、その程度によって皮膜の厚さが異なるためであろう。

R_h は $t_h > 10 \sim 20\text{min}$ でも t_h とともに増大するが、これは t_h とともに水和酸化物の比抵抗が増加するためであろう³⁾。 0.5M CrO_4^{2-} 溶液の場合、 t_h の初期に R_h の増加速度が小さい領域が存在するが、その原因は不明である¹⁴⁾。

3-2 熱水処理による皮膜の重量変化

純水および各種溶液中で処理したさいの皮膜の重量変化曲線($\Delta W_h \sim t_h$ の関係)を図7に示す。 0.05M CrO_4^{2-} 溶液および AS 溶液の場合、純水の場合と同じように、 ΔW_h は t_h とともに増加するが、 $t_h = 10 \sim 20\text{min}$ 以後あ

Fig. 4 $\log|Z|-\log f$ and $\theta-\log f$ curves obtained before and after the treatment with a hot $10^{-3}\text{M PO}_4^{3-}$ solution.

Fig. 5 Changes in $1/C_h$ with time during the treatments in hot water with and without addition of salts and "sealant".

Fig. 6 Changes in R_h with time during the treatments in hot water with and without addition of salts and "sealant".

まり変化しなくなる。これはインピーダンス測定の結果と一致しており、細孔が水和酸化物で埋められてしまうと、それ以後は水和速度が極めて遅くなり重量増加がほぼ停止するのであろう。 ΔW_h の値が純水の場合のそれよりも小さいのは、熱水処理のさい皮膜の溶出が多少起こるためと考えられる。0.5M CrO_4^{2-} 溶液では ΔW_h は t_h とともに多少減少しているが、これは皮膜の溶解が著しく、溶解による減量が水和による重量増をむしろ上回ってしまうためであらう。皮膜の溶解性は、純水 $<$ AS 溶液 $<$ 0.05M CrO_4^{2-} $<$ 0.5M CrO_4^{2-} の順に大きいといえる。 $10^{-3}M PO_4^{3-}$ 溶液の場合には、水和反応が全く生起しないばかりでなく、皮膜は徐々に溶解する。これは Al^{3+} イオンが PO_4^{3-} イオンと可溶性錯体を形成する

Fig. 7 Changes in the film weight during the treatment in hot water with and without addition of salts and "sealant".

ことによるものであり、 PO_4^{3-} 濃度を増せば皮膜の溶解量がさらに増加することが予想される^{15),16)}。

3-3 熱水処理皮膜の酸溶解による重量変化

図8に 0.05M CrO_4^{2-} 溶液中で種々の時間 t_h 処理した皮膜をリン酸-クロム酸溶液中で酸溶解したさいの $\Delta W_d \sim t_d$ の関係を示す。 $\Delta W_d/t_d$ の傾き、すなわち溶解による皮膜の重量減少速度は t_h とともに小さくなり、皮膜の完全溶解に必要な時間は t_h とともに長くなる。熱水処理皮膜の酸溶解速度は細孔を埋めている水和酸化物の溶解速度に支配されるので^{1),3)}、この結果は、細孔中の水和酸化物が t_h とともに酸に溶けにくくなることを示す。なおこのような溶解速度と t_h の関係は 0.5M CrO_4^{2-} 溶液および AS 溶液で処理した皮膜についても観察された。

Fig. 8 Changes in the film weight during the acid dissolution experiment. Films were treated with hot 0.05M CrO_4^{2-} solutions.

図9は各種溶液($10^{-3}\text{M PO}_4^{3-}$ 溶液は除く)中で $t_h = 30\text{min}$ 処理した皮膜について得られた $\Delta W_d \sim t_d$ 曲線である。いずれの溶液についても皮膜の溶解速度は無処理の場合($t_h = 0$)のそれより小さくなる。皮膜(すなわち細孔中の水和酸化物)の溶解速度は、処理液がAS溶液<純水< 0.05M CrO_4^{2-} < 0.5M CrO_4^{2-} 溶液の順に大きくなる。このような酸溶解性の相違は、処理により生成する水和酸化物の性質(アニオン含量等による)の相違によるものである。たとえば CrO_4^{2-} 溶液で処理した場合には、 CrO_4^{2-} 濃度が高いほど皮膜が多量の CrO_4^{2-} イオンを取り込むので¹⁷⁾、それにつれて溶解速度も大きくなる。一般に、処理により皮膜中に封入された CrO_4^{2-} イオンは腐食抑制剤として作用するので¹⁷⁾、 CrO_4^{2-} 濃度が高いほど皮膜の耐食性が向上すると言われているが、この考えは中性の腐食環境はともかく、酸性環境については適用することができない。

図10は $10^{-3}\text{M PO}_4^{3-}$ 溶液中で種々の時間 t_h 処理した皮膜を酸溶解したさいの $\Delta W_d \sim t_d$ 曲線を示す。この場合、 $t_h = 60\text{min}$ 処理しても皮膜の酸溶解挙動は無処理($t_h = 0$)のものほとんど変わらない。これは、水和反応がほとんど起こらず細孔は閉ソクしないので当然であろう。なお PO_4^{3-} 溶液で処理した皮膜の場合、その耐食性は基本的には孔底に存在する薄いバリアー層によると考えられるので、Murphy ら¹⁰⁾の主張する著しい耐食性の向上は考えにくい。

4. 考 察

多孔質アノード酸化皮膜の熱水処理効率を評価する方法は封孔度試験と呼ばれるが、これには染色試験、インピーダンス(アドミタンス)試験および酸溶解試験等

がある¹⁸⁾。これらの試験の物理的意味は従来不明であったが、著者らの一連の研究(前報¹¹⁻¹⁴⁾および本報)によりある程度明らかになった。

染色試験は、もともと皮膜を構成する酸化物の表面の化学的活性および表面積を定性的に判定するものであり、熱水処理による皮膜の耐食性の向上の判定には不十分である。耐食性は細孔を埋めた水和酸化物の熟成により、処理時間とともに長時間にわたって増大する性質のものであり、これに対して染色性は比較的短時間の処理で失われてしまうので対応関係は乏しいと考えられる⁹⁾。

インピーダンス試験は皮膜の封孔度を 1kHz における皮膜のインピーダンス値より推定する方法である¹⁹⁾⁻²¹⁾。本研究の結果から、 1kHz 付近の周波数領域では R_h および C_h の両方が測定インピーダンス値に寄与することが明らかになった。したがって、 1kHz における皮膜のインピーダンス値は、水和酸化物層の厚さおよび比抵抗が大きいくほど、すなわち、もとの皮膜厚が大きいくほど、また処理時間が長いほど大きくなる。このような条件では処理皮膜の耐食性が増加するのは明らかであり、 1kHz におけるインピーダンス値を耐食性の判断基準として用いることは十分妥当である。しかし、水和酸化物の生成量、誘電率、比抵抗および化学的性質は皮膜の生成条件や処理条件により異なるので、そのような前歴の異なる皮膜の耐食性をインピーダンス値のみで比較することはできない。なお、測定周波数を 1kHz より大きくすると、 t_h を大きくしてもインピーダンス値があまり変化しなくなり(C_h のみが寄与するため)、 1kHz より小さくするとインピーダンス値は逆に t_h とともに減少する(C_h のみが寄与するため)。したがって、測定周波数を 1kHz とするのが実用上最も適当である。

Fig. 9 Changes in the film weight during the acid dissolution experiment. Films were treated for $t_h = 30\text{min}$ in hot water with and without addition of salts and "sealant".

Fig. 10 Changes in the film weight during the acid dissolution of the films treated in hot $10^{-3}\text{M PO}_4^{3-}$ solutions.

皮膜の電氣的性質を利用する封孔度試験法には、上述の方法以外にロス・ファクター（d 値）を用いるものがある^{22)~24)}。いま皮膜のインピーダンスを $\hat{Z}=a-bj$ （または $|Z|=\sqrt{a^2+b^2}$ ）で表わすとロス・ファクターは $d=a/b$ である。一般に d 値は理論上は膜厚および測定周波数に無関係であると考えられているが、これは位相角 θ （ $=\tan^{-1} b/a$ ）が広い周波数範囲にわたって一定の場合（バリアー型皮膜や熱水処理していない皮膜の場合）にのみ成立する。熱水処理皮膜の場合、1kHz 付近では R_h と C_h がともにインピーダンスに寄与するため、 θ すなわち d 値は測定周波数とともに大きく変化するばかりでなく、皮膜の生成条件および処理条件によっても変動する。つまり、d 値を用いて封孔度を判定するのは困難であろう。

酸溶解試験は、リン酸-クロム酸²⁵⁾または酸性亜硫酸塩²⁶⁾等の酸の水溶液中に処理皮膜を一定時間浸セキしたさいの重量減少量を用いて皮膜の封孔度を判定する方法である。本研究の結果から、熱水処理により皮膜が酸に溶解しにくくなるのは次の2つの理由によることが明らかになった。すなわち(i)細孔が水和酸化物で完全に埋められ溶解反応の起こる面積が減少するため、および(ii)水和酸化物が熟成作用により酸に溶解しにくいものに変化する。したがって、一定浸セキ時間における酸溶解量の多い皮膜については、(i)細孔が完全に埋まっていない、または(ii)細孔が埋まっても水和酸化物の熟成が不十分である、の何れによっても説明できるという任意性はあるが、皮膜の耐食性向上の指標として酸溶解量を用いることは差しつかえないと思われる。しかし、この考えは CrO_4^{2-} 溶液中で処理した皮膜についてはあてはまらない。この場合、皮膜は処理時間とともに次第に酸に溶解しにくくなるが、純水中で同一時間処理した皮膜に比べはるかに酸に溶けやすい。しかし、実際の皮膜の耐食性は CrO_4^{2-} 溶液で処理したものの方がすぐれていると言われており、処理方法の異なる皮膜の耐食性を酸溶解性により比較するのが困難であることがわかる。

以上述べたように、現行の封孔度試験はいずれも完璧なものではなく、またそれらの結果と実用環境における耐食性との相関関係も十分に調べられていない。したがって、これらの点を明らかにすることが今後の重要な研究課題であろう。

なお、本研究の遂行に当たり、東洋通商株式会社より Solartron 1172 を拝借し、使用させていただいた。また研究費の一部は（財）軽金属奨学会の教育研究資金に

よった。記してあつく感謝する次第である。

（昭和58年3月、本協会第67回学術講演大会にて発表）
（1984-5-31 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
電流密度	mA/cm^2	$1mA/cm^2 = 10A/m^2$
濃度	M	$1M = 1 \times 10^3 mol/m^3$
重量	Mg/cm^2	$1Mg/cm^2 = 1 \times 10^{-5} kg/m^2$

文 献

- 1) 甲田満, 高橋英明, 永山政一; 金表誌, **33**, 242 (1982)
- 2) 甲田満, 高橋英明, 永山政一; *ibid*, **33**, 614 (1982)
- 3) 甲田満, 高橋英明, 永山政一; *ibid*, **34**, 44 (1983)
- 4) 甲田満, 高橋英明, 永山政一; *ibid*, **34**, 460 (1983)
- 5) C. Th. Speiser; *Electroplating and Metal Finishing*, **9**, 109 (1956)
- 6) G.C. Wood, V.J.J. Marron; *Trans. Inst. Metal Finishing*, **45**, 17, 107 (1967)
- 7) S. John, B.A. Sheno; *Metal Finishing*, **74**, [7], 31 (1976)
- 8) M.S. Hunter, P.F. Towner, D.L. Robinson; *Proc. Amer. Electroplaters, Soc.*, **46**, 220 (1969)
- 9) 川瀬寛; 軽金属, **21**, 120 (1971)
- 10) C.J. Amore, J.F. Murphy; *Metal Finishing*, **63**, [12], 50 (1965)
- 11) J.F. Murphy; *Plating*, **54**, 1241 (1967)
- 12) 甲田満, 高橋英明, 永山政一; 金表誌, **28**, 584 (1977)
- 13) H. Konno, S. Kobayashi, H. Takahashi, M. Nagayama; *Corr. Sci.*, **22**, 913 (1982)
- 14) T.P. Hore, G.C. Wood; *Electrochim. Acta*, **7**, 333 (1962)
- 15) 向井峰夫, 高橋英明, 永山政一; 金表第67回講演大会予稿集 p.90
- 16) H. Takahashi, M. Mukai, M. Nagayama; *Proceeding of the 9th Intl. Congr. on Metallic Corrosion* (1984), Toronto, Vol.2, p.155
- 17) N.D. Tomashov, A. Tyukina; *Light Metals*, **9**, 22 (1946)
- 18) 長坂秀雄編; 金属表面工業用 I.S.O. 規格, 積書店 (1981)
- 19) E.T. Englehart, D.J. George; *Materials Protection*, **3**, [11], 24 (1964)
- 20) W. Leute, H. Birtel; *Aluminium*, **41**, 53 (1965)
- 21) H. Birtel, W. Leute; *ibid*, **43**, 93 (1967)
- 22) 松下静夫; アルミニウム研究会誌, **115**, 12 (1977)
- 23) E. Survila, D.P. Andrew; *Trans. Inst. Metal Finishing*, **54**, 163 (1976)
- 24) 金成真平; 実技誌, **31**, 108 (1984)
- 25) J.H. Manhart, W.C. Cochran; *Plating*, **58**, 219 (1971)
- 26) P.G. Sheasby, R.D. Guminski, T.K. Castle; *Trans. Inst. Metal Finishing*, **44**, 50 (1966)