

アルミニウムの陽極酸化に関する研究 (第II報) ※

鉄錯塩等を含む硫酸浴によるアルミニウムの陽極酸化

横 山 辰 雄 西 部 慶 一

山 崎 尋 久

Studies on The Anodic Oxidation of Aluminum (II)

Anodic Oxidation of Aluminum in Aqueous Solutions
Containing Sulfuric Acid and Iron Complex Salts etc.

Tatsuo YOKOYAMA Keiichi NISHIBE

Tsunehisa YAMAZAKI

Anodic oxidation of aluminum in aqueous solutions containing sulfuric acid and one of various iron complex salts etc. was examined. The various complex salts used were potassium ferrocyanide, potassium ferricyanide, potassium trioxalatoferrate and potassium trioxalatochromate.

Results obtained were as follows:

Blue colored oxide layers were obtained by using potassium ferrocyanide and potassium ferricyanide.

Golden colored oxide layers were obtained by using potassium trioxalatoferrate and potassium trioxalatochromate.

1. 緒 言

近年、アルミニウムの建材部門等への飛躍的な進出に伴い耐候性、強度、色調等に優れた酸化皮膜が要求されている。

従来、酸化皮膜の着色は、通常酸化皮膜を着けしかるのち着色する方法が採られている。

前報¹⁾において、硫酸に種々の有機酸を加え酸化皮膜を作り乍ら同時に着色する実験を報告したが、今回は硫酸に着色物質として種々の鉄錯塩等を加えて種々検討した。浴成分は 硫酸— $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 、硫酸— $K_3Fe(CN)_6$ 、硫酸— $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ 、硫酸— $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ とし、浴濃度、電流密度等を変えて生成した皮膜の色及び状態、厚さ、耐食性、耐摩耗性、耐候性等を調べた。

2. 実験方法

実験方法は前報²⁾と殆んど同じであるから異点のみを記し他は省略する。

2.1. 試 薬

$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 、 $K_3Fe(CN)_6$ は市販の試薬一級品を用いた。

$K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ 、 $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ は、Inorganic Synthesis (Vol 1, p. 36—38) を参照して生成したものを用いた。

2.2. 電解の条件

電解時間は20分、30分、60分等について行った。

3. 実験結果

3.1. 硫酸— $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$

表一 I 硫酸— $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$

電解時間 (分)	硫酸濃度 (%)	硫酸溶液1ℓ に加えた錯 塩のg数	電流密度 (Amp/dm ²)		浴電圧 (Volt)		厚さ(μ) (ダイヤ ル目盛)	耐食性 (秒)	耐摩耗性 (秒)	皮膜の状況	
			開始	最終	開始	最終					
60	2.0	33	D.C.	3.0	25	92	20以上 (4.3)			黒い灰色 均一	
"	"	"	"	5.0	27	105	20以上 (4.9)			濃いアイ色 むらあり	
"	"	"	"	7.0	51	111	20以上 (4.0)			アイ色 むら多い	
"	"	"	A.C.	3.0	10	11	11.8 (15.0)			無色 均一	
"	"	"	"	5.0	13	13	16.7 (11.3)			"	
"	"	"	"	7.0	16	17	20以上 (8.4)			"	
"	5.0	33	D.C.	3.0	23	30	20以上 (3.5)			黒い灰色 むらあり	
"	"	"	"	5.0	25	74	20以上 (2.8)			黒色(少し青い) 均一	
"	"	"	"	7.0	45	71	20以上 (3.3)			黒色(少し青い) 均一	
"	"	"	A.C.	3.0	9	10	6.0 (25.2)			無色 均一	
"	"	"	"	5.0	14	16	9.1 (18.5)			"	
"	"	"	"	7.0	17	19	14.3 (12.8)			灰色の斑点 凸凹	
"	10	33	D.C.	3.0	22	24	20以上 (4.7)	600以上	1080	青い灰色 均一	
"	"	"	"	5.0	22	100	20以上 (3.5)	600以上	1450	濃いアイ色 均一	
"	"	"	"	7.0	22	88	50	20以上 (6.4)	600以上	1800以上	濃いアイ色 むらあり
"	"	"	A.C.	3.0	9	11	5.8 (26.0)			少し青色 均一	
"	"	"	"	5.0	12	15	11.8 (15.0)			"	
"	"	"	"	7.0	14	16	12.1 (14.7)			"	
"	15	33	D.C.	3.0	18	77	20以上 (3.8)	600以上	980	濃いアイ色 むらあり	
"	"	"	"	5.0	20	90	65	20以上 (4.4)	600以上	1690	"
"	"	"	"	7.0	22	87	60	20以上 (6.4)	600以上	1770	濃いアイ色 むら多い
"	17	33	D.C.	3.0	17	61	20以上 (2.7)			青い灰色 むらあり	
"	"	"	"	5.0	20	61	20以上 (2.4)			アイ色 少しむらあり	
"	"	"	"	7.0	21	85	52	20以上 (7.1)		濃いアイ色 むらあり	
20	10	33	D.C.	3.0	20	22	20以上 (7.9)	20~30	1300	白色 やや均一	
"	"	"	"	5.0	22	32	20以上 (4.8)	70~80	1740	明るい灰色 やや均一	
"	"	"	"	7.0	23	85	20以上 (3.8)	90~120	1800	暗い灰色 むらあり	

〃	15	33	D.C. 5.0	20	47	20以上 (4.5)		青い灰色 やや均一
〃	〃	〃	〃 7.0	22	42	20以上 (4.1)		青い灰色 むらあり
30	15	33	D.C. 3.0	20	27	20以上 (4.0)		青い灰色 均一
〃	〃	〃	〃 5.0	20	90 49	20以上 (5.4)		アイ色 むらあり

電解前の浴の色は淡い緑色であるが電解時間の経過に伴い青色を増し次第に濃青色を呈するようになる。

皮膜の生成状況は、硫酸濃度に関しては10%の場合が最も良好であった。10%以下の2%、5%の場合には黒色が強く青色は出て来ない。15%、17%等の場合は青色に着色するがむらが出来る。硫酸濃度10%の場合、電流密度D.C.3.0Amp/dm²では青い灰色となり、D.C.5.0Amp/dm²では濃いアイ色を呈し、両方共均一

に着色した酸化皮膜が得られた。D.C.7.0Amp/dm²では濃いアイ色に着色するがむらが多くなり均一性に欠ける。

電解時間に就いては20分では殆んど着色せず灰色が主である。30分では大体着色しているが不完全であるようである。60分では完全に着色している。

交流を用いた場合は着色しなかった。

3.2. 硫酸—K₃Fe(CN)₆

表—II 硫酸—K₃Fe(CN)₆

電解時間 (分)	硫酸濃度 (%)	硫酸溶液1ℓ に加えた錯 塩のg数	電流密度 (Amp/dm ²)	浴電圧 (Volt) 開始 最終	厚さ(μ) (ダイヤ ル目盛)	耐食性 (秒)	耐摩耗性 (秒)	皮膜の状況
60	2.0	33	D.C. 3.0	40 80 70	20以上 (7.1)	30~60	380	少し青い灰色 均一
〃	〃	396	〃 3.0	22 25				青色の柔らかい析出物 凸凹
〃	〃	〃	〃 7.0	22 32				〃
〃	5.0	33	D.C. 3.0	23 25	20以上 (4.6)	600以上	1330	灰色 むらあり
〃	〃	〃	A.C. 3.0	9 10	10.0 (17.2)			無色 均一
〃	〃	〃	〃 5.0	12 14	19.0 (10.2)			〃
〃	〃	〃	〃 7.0	15 18	20.0 (9.9)			灰色(淡)の斑点
〃	10	33	D.C. 3.0	22 21	20以上 (4.1)	600以上	1430	青い灰色 均一
〃	〃	〃	〃 5.0	22 45	20以上 (2.7)	600以上	1800	濃いアイ色 均一
〃	〃	〃	〃 7.0	23 65	20以上 (3.6)	600以上	1800以上	濃いアイ色 少しむらあり
〃	〃	〃	A.C. 3.0	9 10	3.1 (37.7)			無色 均一
〃	〃	〃	〃 5.0	11 14	11.8 (15.0)			〃
〃	〃	〃	〃 7.0	13 16	15.0 (12.4)			少し青色 均一
〃	15	33	D.C. 3.0	20 30	20以上 (4.4)	600以上	1580	青い灰色 やや均一
〃	〃	〃	〃 5.0	22 77	20以上 (4.8)	600以上	1800以上	濃いアイ色 むらあり
〃	〃	〃	〃 7.0	24 80	20以上 (5.0)	600以上	1800以上	濃いアイ色 むら多い
〃	17	33	D.C. 3.0	16 18	20以上 (3.8)			白色 少しむらあり

"	"	"	"	5.0	20	70	20以上 (4.5)	600以上	1800以上	濃いアイ色 むらあり
"	"	"	"	7.0	22	90	20以上 (4.8)	600以上	1800以上	濃いアイ色 むら多い
20	10	33	D.C.	3.0	20	21	20以上 (6.5)	60~70	1640	白 色 やや均一
"	"	"	"	5.0	22	25	20以上 (4.2)	90~120	1630	明るい灰色 やや均一
"	"	"	"	7.0	23	38	20以上 (4.4)	240~250	1800	黄色を帯びた灰色 むらあり
30	15	33	D.C.	5.0	20	38	20以上 (3.6)			青い灰色 やや均一
"	"	"	"	7.0	22	72	20以上 (2.6)			アイ色 むらあり

電解浴の色は最初黄色であるが電解時間の経過に伴い緑色となり遂に濃青色となる。

皮膜の生成状況は $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ の場合と殆んど同じである。

硫酸濃度10%で電流密度 D.C. 3.0, 5.0Amp/dm² で均一な青色の着色酸化皮膜が得られた。

浴電圧は $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ の場合よりかなり低いにもかかわらず生成した皮膜の色及び性質は殆んど良く似ている。

此の場合も交流では着色した皮膜は得られなかった。

3.3. 硫酸— $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$

表一Ⅲ 硫酸— $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$

電 解 時 間 (分)	硫 酸 濃 度 (%)	硫酸溶液1ℓ に加えた錯 塩のg数	電流密度 (Amp/dm ²)	浴 電 圧 (Volt)		厚 さ (μ) (ダイヤ ル目盛)	耐 食 性 (秒)	耐 摩 耗 性 (秒)	皮 膜 の 状 況
				開始	最終				
60	5.0	33	D.C. 3.0	25	2.6	10.1 (17.0)			無色に黒色の斑点 凸 凹
"	"	"	" 5.0	19	20	20以上 (3.6)			金色と白地 むら多い
"	"	"	" 7.0	20	27	20以上 (2.0)			金 色 むら 多
"	10	33	D.C. 3.0	20	21	20以上 (4.8)	600以上	1800以上	淡い金色 やや均一
"	"	"	" 5.0	21	26	20以上 (3.7)			金色 少しむらあ り ひび割れ
"	"	"	" 7.0	22	32	20以上 (3)			金色 むらあり ひび割れ
"	"	"	A.C. 3.0	8	9	21.0 (9.5)			無 色 均 一
"	"	"	" 5.0	12	12	20以上 (7.1)			白 色 均 一
"	"	"	" 7.0	11	12	20以上 (8.3)			"
"	"	66	D.C. 3.0	20	1.0	5.8 (25.7)			無色に黒色の斑点 凸 凹
"	"	"	" 5.0	20	25	20以上 (5.0)			金色 むらあり ひび割れ
"	"	"	" 7.0	20	32	20以上 (.4)			"
"	15	33	D.C. 3.0	18	19	20以上 (3.9)	600以上	1800以上	淡い金色 やや均一
"	"	"	" 5.0	20	24	20以上 (2.3)			金色 少しむらあ り 少しひび割れ
"	"	"	" 7.0	20	31	20以上 (.3)			金色 むらあり ひび割れ

30	10	33	D.C. 3.0	20	21	20以上 (6.6)	465~480	1800以上	白色 少しむらあり
"	"	"	" 5.0	21	22	20以上 (6.1)	600以上	1800以上	金色 少しむらあり
"	"	"	" 7.0	22	26	20以上 (5.4)			金色 ひび割れ
"	15	33	D.C. 5.0	20	22	20以上 (3.9)			淡い金色 やや均一
"	"	"	" 7.0	21	28	20以上 (3.6)			金色 むらあり ひび割れ

浴の色は最初は第一鉄塩の水溶液の色と良く似た淡い緑色である。電解すると緑色が少し濃くなる程度で殆んど変色しない。

硫酸濃度10%, 15%, 錯塩添加量33gで、電流密度D.C. 3.0Amp/dm², 電解時間60分の条件で淡い金色の比較的均一な酸化皮膜が得られた。硫酸濃度を5%にするとむらが多く出来た。錯塩の添加量を66gにすると(33gの2倍)むらが多く均一性が著しく欠けた。

電流密度を D.C. 5.0, 7.0Amp/dm² と増大させると金色は濃くなるがひび割れが生じて来た。

電解時間30分では D.C. 3.0Amp/dm² では着色しなかった。D.C. 5.0Amp/dm² でやや均一に淡い金色を帯びて来た。D.C. 7.0Amp/dm² ではひび割れが生じた。

交流を用いた場合は全く着色しなかった。

3・4. 硫酸—K₃[Cr(C₂O₄)₃]・3H₂O

浴の色は最初から濃青紫色であり電解における色の

表—N 硫酸—K₃[Cr(C₂O₄)₃]・3H₂O

電解時間 (分)	硫酸濃度 (%)	硫酸溶液1ℓ に加えた錯 塩のg数	電流密度 (Amp/dm ²)		浴電圧 (Volt)		厚さ(μ) (ダイヤ ル目盛)	耐食性 (秒)	耐摩耗性 (秒)	皮膜の状況
					開始	最終				
60	5.0	33	D.C. 3.0		23	23	14.8 (12.5)			金色 むら多い
"	"	"	" 5.0		24	25	20.3 (9.7)			"
"	"	"	" 7.0		24	35	20以上 (5.9)			金色 むら多い ひび割れ
"	10	33	D.C. 3.0		20	21	20以上 (4.5)	600以上	1800以上	淡い金色 やや均一
"	"	"	" 5.0		22	26	20以上 (2.0)			金色 少しむらあ り 少しひび割れ
"	"	"	" 7.0		22	30	20以上 (2.0)			金色 むらあり ひび割れ
"	"	"	A.C. 3.0		7.5	7.5	16.3 (11.8)			無色 均一
"	"	"	" 5.0		7	9	20以上 (8.1)			"
"	"	"	" 7.0		8	10	21.8 (9.0)			"
"	"	66	D.C. 3.0		20	21	20以上 (9.1)	600以上	1800以上	淡い金色 やや均一
"	"	"	" 5.0		22	29	20以上 (6.1)			金色 むらあり ひび割れ
"	"	"	" 7.0		22	36	20以上 (2.3)			"
"	15	33	D.C. 3.0		18	19	20以上 (4.8)	600以上	1800以上	淡い金色 均一
"	"	"	" 5.0		19	24	20以上 (2.0)			金色 少しむらあ り 少しひび割れ
"	"	"	" 7.0		20	31	20以上 (2.4)			金色 むらあり ひび割れ
30	10	33	D.C. 5.0		21	22	20以上 (4.0)			淡い金色 少しむらあり

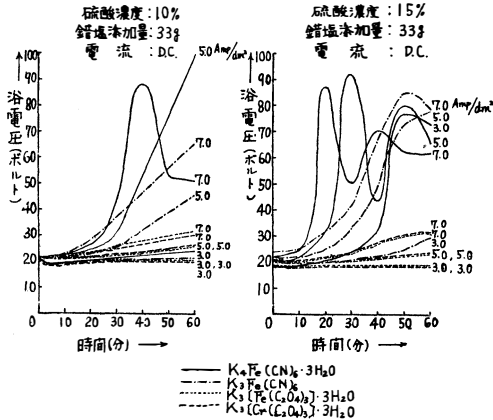
〃	〃	〃	〃	7.0	22	28	20以上 (4.2)	金色 少しむらあり ひび割れ
〃	15	33	D.C.	5.0	19	21	20以上 (4.7)	淡い金色 均一
〃	〃	〃	〃	7.0	21	28	20以上 (4.8)	金色割むらあり ひびれ

変化はわからない。

皮膜の生成状況は $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ の場合と殆んど同じである。即ち硫酸濃度10%, 15%, 錯塩添加量33g, 電流密度 D.C. 3.0Amp/dm², 電解時間60分で比較的均一な淡い金色皮膜が得られた。錯塩添加量を66gにした場合, D.C. 3.0Amp/dm² では比較的均一な淡い金色皮膜が得られた。

此の場合も交流では着色皮膜が得られなかった。

3.5. 浴電圧の時間的変化



図— I

硫酸濃度10%及び15%の場合の浴電圧の時間的変化を図— I に示した。

$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ の場合が最も高い浴電圧を示している。 $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 及び $K_3Fe(CN)_6$ の青色に着色する場合, 浴電圧の複雑な曲線を示すものはいずれもむらが多く出来る。

$K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ を用いた場合と $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ を用いた場合は何れも良く似た浴電圧を示し殆んど重なり合っている。

3.6. 耐候性試験の結果

装置: 東洋理化学工業株式会社製, 全自動万能老化試験機。

条件は温度 48°C, 湿度48%, 降雨時間は110分の間に18分とした。

露出は73時間 (天然の約3ヶ月に相当) 行った。

露出に供した試料は前述の酸化皮膜の中の均一な着

色皮膜が得られたものを行った。

結果は, 全部異状は認められなかった。(肉眼試験)。

4. 結 語

(1) $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 及び $K_3Fe(CN)_6$ を硫酸水溶液に加えてアルミニウムを陽極酸化した場合, 青色の酸化皮膜が得られた。

(2) $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ 及び $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ を硫酸水溶液に加えてアルミニウムを陽極酸化した場合金色の酸化皮膜が得られた。

(3) 以上の皮膜は耐候性試験機に73時間 (天然の約3ヶ月) 露出したが異状は認められなかった。

文 献

※電気化学協会北陸支部秋季大会 (昭和39年10月) に発表。

1).2) 横山・西部・新美: 本誌, 16,21, (1965)。

(昭和39.10.30受付)