

アルミニウムの陽極酸化に関する研究 (第Ⅲ報) ※

過マンガン酸カリウム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
田中 章夫

Studies on the Anodic Oxidation of Aluminum (III)

Anodic Oxidation of Aluminum in Aqueous Solutions Containing Sulfuric Acid and Potassium Permanganate etc.

Tatsuo YOKOYAMA Keiichi NISHIBE
Akio TANAKA

Anodic oxidation of aluminum in aqueous solutions containing sulfuric acid and one of various salts was examined. The various salts used were potassium permanganate, potassium dichromate, manganese sulfate and lead acetate.

Results obtained were as follows :

Brownish or yellowish oxide layers were obtained by adding potassium permanganate.

Additions of potassium dichromate and manganese sulfate were not effective.

Yellowish oxide layers were obtained by adding lead acetate and using alternative current at relatively high current density.

1. 緒 言

酸化皮膜を付けたアルミニウムを過マンガン酸カリウム水溶液に浸けると黄色ないし褐色に着色することは相当以前より知られ実用されていた。

著者等は、過マンガン酸カリウムや重クロム酸カリウム、硫酸マンガン、酢酸鉛が硫酸と共存する浴でアルミニウムを陽極処理すると、いかなる皮膜ができるかを調べる目的でこの実験を行なった。

浴濃度、電流密度などを変化させて生成した皮膜の色および状態、厚さ、耐食性、耐摩耗性などを調べた。

2. 実験方法

実験方法は前報¹⁾とほとんど同じであるから異なる点のみを記し他は省略する。

2・1 試 薬

用いた過マンガン酸カリウム、重クロム酸カリウム、硫酸マンガン、酢酸鉛はすべて試薬 1 級品を用いた。

2・2 電解操作

過マンガン酸カリウムを加えた場合は素焼隔膜円筒を用いた場合と用いない場合について行った。素焼隔膜円筒を用いた場合は陽極室が狭いので攪拌しなかった。電解時間は便宜的に全部 1 時間とした。

2・3 膜厚測定

測定装置はアメリカの Unit Process Assemblies 社の DERMITRON を使用した。これは非破壊式で渦流測定より皮膜の厚さが直読できる型式のものである。

3. 実験結果

3・1 硫酸—過マンガン酸カリウム

交流ではどの条件においても大体均一な黄金色の皮膜ができた。電流密度を大きくすると少し色が濃くなる。しかし交流の皮膜は、いづれも薄く耐食性も耐摩耗性も悪い。

直流では硫酸濃度 10% 以上で、電流密度 3Amp/dm² 以下では比較的均一に黄金色に着色した。しかも、耐食性も耐摩耗性も良好である。電流密度 5Amp/dm² で

表—I 硫酸—過マンガン酸カリウム

硫酸濃度 (%)	硫酸溶液1ℓ に加えた KMnO ₄ の g数	電流密度 (Amp/dm ²)	浴電圧(Volt)		厚さ (μ)	耐食性 (sec)	耐摩耗性 (sec)	皮膜の状況
			開始	最終				
5.0	33	D.C. 1.0	21	~ 21	16.0	42~49	1800以上	無色・均一・平滑
〃	〃	D.C. 3.0	23	~ 100	47.0	600以上	1800以上	褐色・少しむらあり 少し凸凹
〃	〃	D.C. 5.0	28	~ 130	55.0	600以上	1800以上	褐色・むらあり 少し凸凹
〃	〃	A.C. 3.0	7.2~	8.5	1.0	10以下	15	黄金色・均一・平滑
〃	〃	A.C. 5.0	7.6~	9.2	1.0	10以下	20	黄金色・均一・平滑
〃	〃	A.C. 7.0	8.8~	10	2.0	13~20	57	黄金色・均一・平滑
10	33	D.C. 1.0	16	~ 16	12.5	126~148	1800以上	うすい黄金色・均一 平滑
〃	〃	D.C. 3.0	20	~ 21	52.5	600以上	1800以上	濃い黄金色・均一 平滑
〃	〃	D.C. 5.0	23	~ 100	60以上	600以上	1800以上	濃い褐色・むらあり ひび割れ
〃	〃	A.C. 3.0	7.1~	9.0	2.2	10以下	70	濃い黄金色・均一 平滑
〃	〃	A.C. 5.0	8.5~	10	4.0	11~15	90	濃い黄金色・均一 平滑
〃	〃	A.C. 7.0	10	~ 12	4.0	26~31	155	濃い黄金色・均一 平滑
15	33	D.C. 1.0	13	~ 14	16.0	90~100	1800以上	うすい黄金色・均一 平滑
〃	〃	D.C. 3.0	18	~ 30	53.5	600以上	1800以上	黄金色・少しむらあり 平滑
〃	〃	D.C. 5.0	18	~ 100	60以上	600以上	1800以上	紫褐色・むらあり ひび割れ
〃	〃	A.C. 3.0	6.7~	10	1.0	10以下	50	黄金色・少しむらあり 平滑
〃	〃	A.C. 5.0	7.8~	12	2.0	11~16	180	少し濃い黄金色・均一 平滑
〃	〃	A.C. 7.0	8.5~	13	3.0	16~20	190	少し濃い黄金色・少し むらあり・平滑
磁製素焼隔膜を用いた場合								
10	33	D.C. 3.0	22	~ 19	60.5	600以上	1800以上	黄色・少しむら・平滑

は濃紫褐色になり不均一になる。

白金極の方は、直流では黒色の析出物がかなり厚く付く。MnO₄⁻の還元によるマンガンの酸化物と思われる。また、交流では赤色がかった黄色ないし赤褐色の析出物が多くはないが析出してくる。

交流の場合も直流の場合も浴中にマンガンの酸化物が沈積する。その量は直流の方がはるかに多い。とに角、直流においては浴中に沈積物がたまり、また白金極に厚く析出物が付くのでそれを避けるために、磁製素焼隔膜円筒(直径(内径)43mm, 高さ150mm,

厚さ4mm)の内側を陽極室として陰極液と陽極液を分離し、その陽極室にだけ過マンガン酸カリウムを加えて陽極処理を行なって見た。その結果ほとんど隔膜のための電圧降下はなく、また白金極への析出物も浴中の沈澱もほとんど無く、黄色の酸化皮膜がえられた。この皮膜の耐食性、耐摩耗性は隔膜を用いない場合と同じ程度であり良好であった。

3・2 硫酸—重クロム酸カリウム

交流ではどの条件においても無色透明な皮膜で、薄く耐食性も耐摩耗性も悪い。

表—II 硫酸—重クロム酸カリウム

硫酸濃度 (%)	硫酸溶液1ℓ に加えた K ₂ Cr ₂ O ₇ の g数	電流密度 (Amp/dm ²)	浴電圧(Volt)		厚さ (μ)	耐食性 (sec)	耐摩耗性 (sec)	皮膜の状況
			開始	最終				
5.0	33	D.C. 1.0	22	~ 20	13.5	50~60	1560	無色・ふちが少し黄色 平滑

〃	〃	D. C. 3.0	26 ~ 26	53.5	600以上	1800以上	灰色・むらあり 平滑
〃	〃	D. C. 5.0	26 ~ 60	60以上	600以上	1800以上	少し黄色がかった灰色 少しむら・平滑
〃	〃	A. C. 3.0	6.7~ 7.0	1.0	10以下	53	無色透明・均一・平滑
〃	〃	A. C. 5.0	8.3~ 8.7	1.0	10以下	57	無色透明・均一・平滑
〃	〃	A. C. 7.0	8.5~ 10	1.5	10以下	58	無色透明・均一・平滑
10	33	D. C. 1.0	17 ~ 17	14.5	50~60	1800以上	無色・均一・平滑
〃	〃	D. C. 3.0	21 ~ 22	46.0	600以上	1800以上	灰色・少しむら・平滑
〃	〃	D. C. 5.0	22 ~ 26	60以上	600以上	1800以上	灰色・むらあり・平滑
〃	〃	A. C. 3.0	6.0~ 7.0	3.0	10以下	120	無色透明・均一・平滑
〃	〃	A. C. 5.0	6.7~ 8.1	3.5	10以下	100	無色透明・均一・平滑
〃	〃	A. C. 7.0	7.7~ 9.0	4.0	10以下	130	無色透明・均一・平滑
15	33	D. C. 3.0	19 ~ 20	41.0	600以上	1800以上	明るい灰色・均一 平滑
〃	〃	D. C. 5.0	20 ~ 22	60以上	600以上	1800以上	灰色・少しむら・平滑
〃	〃	D. C. 7.0	21 ~ 60	60以上	600以上	1800以上	灰色・むらあり・平滑
〃	〃	A. C. 3.0	7.0~ 8.0	5.5	10以下	260	無色透明・均一・平滑
〃	〃	A. C. 5.0	8.0~ 9.0	7.5	10~14	327	無色透明・均一・平滑
〃	〃	A. C. 7.0	8.7~ 10	7.5	16~21	370	無色透明・均一・平滑

直流では灰色がかった色の皮膜しか得られなかったが硫酸濃度 5% の場合に黄色の析出物が認められた。

浴は直流では褐色ないし黒色になる。交流では橙黄色のままではほとんど色の変化がなかった。

白金極は直流の場合も交流の場合も変化はなかった。

3・3 硫酸—硫酸マンガン

交流ではいずれの場合も無色透明な皮膜であった。

表一Ⅲ 硫酸—結晶硫酸マンガン ($MnSO_4 \cdot 5H_2O$)

硫酸濃度 (%)	硫酸溶液1ℓに加えた硫酸マンガンのg数	電流密度 (Amp/dm ²)	浴電圧(Volt) 開始 最終	厚さ (μ)	耐食性 (sec)	耐摩耗性 (sec)	皮膜の状況
5.0	33	D. C. 3.0	22 ~ 23	58.0	600以上	1800以上	灰色・むら多い・凸凹
〃	〃	D. C. 5.0	23 ~ 27	60以上	600以上	1800以上	黒灰色・むらあり 凸凹
〃	〃	D. C. 7.0	24 ~ 30	60以上	600以上	1800以上	黒灰色・少しむらあり 少し・凸凹
〃	〃	A. C. 3.0	5.8~ 8.6	2.5	10以下	80	無色透明・均一・平滑
〃	〃	A. C. 5.0	8.0~ 13	4.0	10~16	265	無色透明・均一・平滑
〃	〃	A. C. 7.0	8.5~ 17	7.5	15~22	740	無色透明・均一・平滑
10	33	D. C. 3.0	20 ~ 21	55.0	600以上	1800以上	灰色・均一・平滑
〃	〃	D. C. 5.0	21 ~ 25	60以上	600以上	1800以上	灰色・少しむらあり ひび割れ
〃	〃	D. C. 7.0	22 ~ 55	60以上	600以上	1800以上	黒灰色・少しむらあり やや平滑
〃	〃	A. C. 3.0	5.5~ 8.5	4.5	10以下	450	無色透明・均一・平滑
〃	〃	A. C. 5.0	7.0~ 10	6.5	12~18	1480	無色透明・均一・平滑
〃	〃	A. C. 7.0	7.8~ 14	12.0	20~28	1800以上	無色透明・均一・平滑

15	33	D. C. 3.0	19 ~ 20	58.5	600以上	1800以上	明るい灰色・均一 平滑
〃	〃	D. C. 5.0	20 ~ 28	60以上	600以上	1800以上	灰色・均一・平滑
〃	〃	D. C. 7.0	20 ~ 60	60以上	600以上	1800以上	黒灰色・少しむらあり 平滑
〃	〃	A. C. 3.0	6.6~ 10	8.0	10~14	570	無色透明・均一・平滑
〃	〃	A. C. 5.0	6.6~ 11	9.0	15~20	860	無色透明・均一・平滑
〃	〃	A. C. 7.0	7.3~ 13	17.0	31~41	1800以上	無色透明・均一・平滑

耐食性は良くないが耐摩耗性が比較的良い。

直流では、重クロム酸カリウムの場合と同じく灰色系統の皮膜しかできなかった。硫酸濃度10%で電流密度 3Amp/dm², 硫酸濃度15%で 3Amp/dm² および 5Amp/dm² の条件で均一な灰色の皮膜がえられた。

浴は直流では変化なく、交流の場合は黒褐色を呈し黒褐色の沈澱ができた。

白金極は直流では異状なく、交流で黒色析出物が付く。

とに角、交流の場合二酸化マンガンと思われる黒色物質が生成するが、皮膜に結びついて着色することはなかった。

3・4 硫酸—酢酸鉛

交流では、電流密度の小さいところでは無色透明な

表—IV 硫酸—酢酸鉛 (Pb(Ac)₂·3H₂O)

硫酸濃度 (%)	硫酸溶液1ℓ に加えた酢 酸鉛のg数	電流密度 (Amp/dm ²)	浴電圧(Valt)		厚 さ (μ)	耐食性 (sec)	耐摩耗性 (sec)	皮 膜 の 状 況
			開始	最終				
5.0	33	D. C. 3.0	23 ~ 24		60以上	600以上	1800以上	灰色・むら多い・凸凹
〃	〃	D. C. 5.0	24 ~ 28		60以上	600以上	1800以上	黒灰色・むらあり 凹
〃	〃	D. C. 7.0	26 ~ 45		60以上	600以上	1800以上	黒灰色・少しむらあり やや平滑
〃	〃	A. C. 3.0	11 ~ 12		3.5	8~12	220	無色透明・均一・平滑
〃	〃	A. C. 5.0	15 ~ 28		9.5	20~29	1050	無色やや透明・均一 平滑
〃	〃	A. C. 7.0	20 ~ 36		13.0	30~40	1610	うすい黄色・均一 平滑
10	33	D. C. 3.0	19 ~ 20		52.5	600以上	1800以上	明るい灰色・均一 平滑
〃	〃	D. C. 5.0	20 ~ 28		60以上	600以上	1800以上	灰色・均一・平滑
〃	〃	D. C. 7.0	20 ~ 35		60以上	600以上	1800以上	黒灰色・ややむらあり 平滑
〃	〃	A. C. 3.0	8.3~ 9.5		10.5	10~20	870	無色透明・均一・平滑
〃	〃	A. C. 5.0	11 ~ 13		16.0	28~40	1780	白色・均一・平滑
〃	〃	A. C. 7.0	12 ~ 16		17.5	40~49	1800以上	少し黄色い乳白色・均 一平滑
15	33	D. C. 3.0	18 ~ 20		53.0	600以上	1800以上	明るい灰色・均一 平滑
〃	〃	D. C. 5.0	20 ~ 26		60以上	600以上	1800以上	灰色・均一 少しひび割れ
〃	〃	D. C. 7.0	20 ~ 60		60以上	600以上	1800以上	黒灰色・均 ひび割れ
〃	〃	A. C. 3.0	8.5~ 9.5		10.5	21~30	640	無色透明・均一・平滑
〃	〃	A. C. 5.0	11 ~ 13		16.0	51~74	1400	乳白色・均一・平滑
〃	〃	A. C. 7.0	13 ~ 18		18.0	60~75	1800以上	少し黄色い乳白色 均一・平滑
5.0	66	A. C. 7.0	34 ~ 35		12.5	16~21	1800以上	うすい黄色・均一 平滑
〃	132	A. C. 7.0	45 ~ 80		48			白色の下に黄色・凸凹
〃	〃	A. C. 5.0	39 ~ 54		8.5			うすい黄色・均一 平滑

いし乳白色の皮膜であるが、電流密度 $7\text{Amp}/\text{dm}^2$ では皮膜が黄色になる。特に硫酸濃度 5% の場合に黄色が強くなった。酢酸鉛の添加量を 2 倍にしてもそんなに色の濃さは変わらない。4 倍にすると不均一で弱い白色膜を作る。耐食性は余り良くないが耐摩耗性は良い。

直流では灰色系統の色の皮膜しかえられなかった。

浴は直流の場合も交流の場合も白色沈澱を生じ酢酸の匂いがする。

白金極は、直流の場合硫酸濃度 5%、10% の場合には灰色の析出物が付く。これは鉛と思われる。15% の場合は異状なかった。交流の場合には硫酸濃度 5% の場合、橙色ないし黄金色の析出物があった。これは鉛の酸化物と思われる。15% の場合は異状なかった。

3・5 浴電圧と電解時間

以上の結果の代表的なものだけの浴電圧と電解時間の関係を示すと図-1 のようになる。

図でわかるように、過マンガン酸カリウムの場合、隔膜を用いても用いない場合と良く似た電圧経過をたどっている。

酢酸鉛を加えた場合、交流では他の添加物を加えた場合に比べて異状に高い浴電圧を示す。これは若干の硫酸鉛の生成により、浴中の硫酸濃度を少し低下させ同時に酢酸の生成がおこる。これらによって厚く、抵抗のある皮膜が作られたものと思われる。

4. 結 語

(1) 硫酸に過マンガン酸カリウムを加えた浴では、黄色ないし褐色の酸化皮膜がえられた。

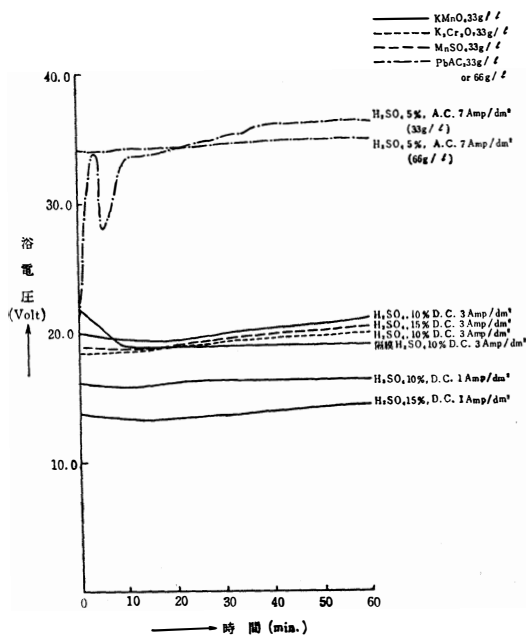


図-1 浴電圧と電解時間

(2) 重クロム酸カリウムおよび硫酸マンガンを加えた浴では、灰色系統の酸化皮膜がえられた。

(3) 酢酸鉛を加えた浴では、交流で電流密度の比較的高いところで黄色の酸化皮膜がえられた。

文 献

※ 電気化学協会北陸支部秋季大会 (昭和40年10月) 発表

1) 横山, 西部, 新美: 本誌, 16, 58, (1965).

(昭和40.10.30受付)