

アルミニウムの陽極酸化に関する研究 (第Ⅳ報) ※

過マンガン酸カリウムを含む硫酸浴中の交直重畳

電流によるアルミニウムの陽極酸化

西 部 慶 一
横 山 辰 雄

Studies on the Anodic Oxidation of Aluminum (IV)

Anodic Oxidation of Aluminum in Aqueous Solution Containing Sulfuric Acid and Potassium Permanganate Using Direct Current Overlapped with Alternative Current

Keiichi NISHIBE
Tatsuo YOKOYAMA

Anodic oxidation of aluminum in aqueous solution containing sulfuric acid and potassium permanganate using d-c overlapped with a-c was examined.

Results obtained were as follows:

Using an overlapped current, the oxide layers obtained were stronger and the colour was deeper, as the alternative current was increased.

1. 緒 言

アルミニウムを陽極酸化しながら着色する電解法の一つとして、前報¹⁾の一部に過マンガン酸カリウムを含む硫酸浴中における、直流及び交流による方法を報告した。しかし交流法はきれいな黄褐色系統の着色皮膜を与えるが膜強度は直流法に比べてはるかに弱く、また直流法では強い皮膜ができるが色の鮮さは交流法に比べて悪い。そこで直流と交流を種々の割合で重畳して種々の波形の電流を作り、それによって酸化皮膜を生成しその性質を種々測定した。即ち皮膜の厚さ、耐食性、耐摩耗性、皮膜中のマンガン含有量等を求めた。

2. 実験方法

2-1 試料および装置

試料は主に1Sアルミニウムで片面10cm²だけ金属面を残し(場合により40cm²)他のところは加熱乾燥

コイルワニスで絶縁した。また、99.99%アルミニウムも一部の試験で使用した。

対極として10cm²の白金板(2.0×5.0cm)を用いた。

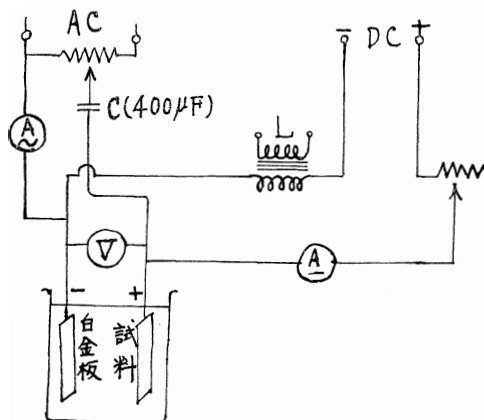


図-1 交直重畳回路

直流電流はセレン整流器より、交流電流は110 Volt市販の交流をそのまま変圧器で変圧して用いた。

交直重畳回路は図-1に示す通りである。コンデンサーおよびチョークコイルは実験に使用する範囲内の直流および交流を充分阻止出来る事を予め調べた。

電流波形は東芝251シンクロスコープによって観察した。

皮膜の厚さは渦流方式のDERMITRONを使用して測定した。

耐食性および耐摩耗性はJ.I.S. H 8601に従って測定した。

2-2 実験操作

電解浴は10%硫酸300 mlに過マンガン酸カリウム10 g溶解したものをを用いた。また場合により1 lの浴も用いた。条件の変る毎に新しく調整した。

試料の前処理は、10%苛性ソーダ水溶液(65~75°C)に30秒浸け流水で洗い、20%硝酸(室温)に30秒浸け流水で洗い直ちに電解に供した。

陰極と陽極は間隔約5 cmで平行に対立させた。電解時間は便宜的に全部一時間とした。浴はマグネチックスターラーで終始攪拌し、電解槽の外側を流水で囲み、出来るだけ20°Cに保った。

交直重畳の場合、電流がお互に影響し合うので、先づ所要の直流だけを通しておき、しかる後所要の交流および直流が流れるように電圧を調節した。

試料は電解終了後直ちに流水で洗い室温で自然乾燥させた。

皮膜の色は財団法人日本色彩研究所の“色の標準”に对照した。

3. 実験結果

3-1 電流波形の観察

図-2にシンクロスコープにより観察した電流波形を示す。

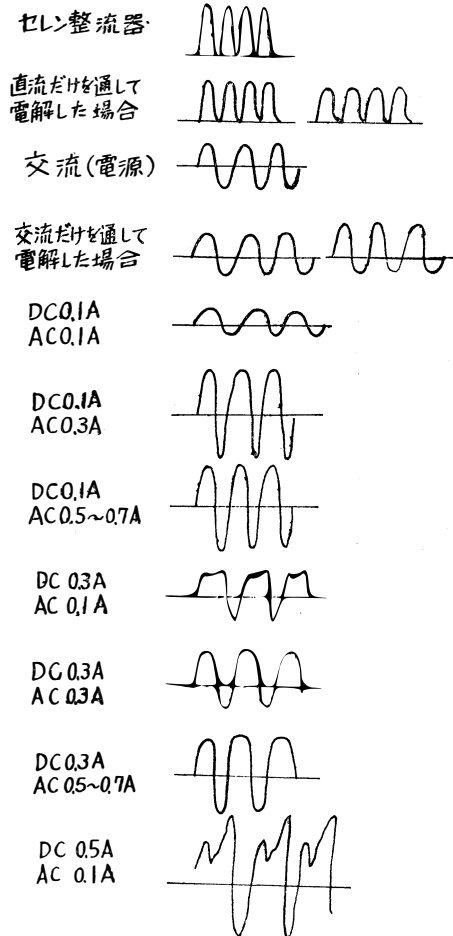
電流波形は電解の間10分毎に観測したが、電解の最初から最後にわたって大きな変化は見られなかった。

直流だけ流した場合、整流器を出る波形より少し対称性を欠いているが大きく変化していない。

交流だけ流した場合は、生成した酸化アルミニウム層の整流作用により陰性部分が少し小さくなっているのが見られる。

交直重畳波は交流部分が小さい時には+部分に比較的平らな部分のあるところもあるが大体合成正弦波で、交流と直流の重畳割合によって+部分と-部分の割合が違っている。

3-2 生成酸化皮膜の性質



(この図は、相互の大きさは無関係な概略的なものである)

図-2 電解に用いた電流波形

表-1に各電解条件によって生成した皮膜の性質を示す。

3-2-1 浴電圧

図-3に浴電圧の時間経過による変化を示す。図-3を見ればわかる如く、浴電圧は直流1.0amp/dm²の場合も3.0amp/dm²の場合も重畳する交流が5.0amp/dm²までは直流単独の場合とほとんど同じくらいか少し低い値を示す。しかし交流分を7.0amp/dm²重畳させると浴電圧は時間の経過とともに高くなり約45分で火花放電々圧(臨界電圧)に達する。

直流5.0amp/dm²では交流1.0amp/dm²重畳させるだけで直流単独の場合より高い電圧を示し約30分で火花放電々圧に達する。

3-2-2 皮膜の厚さおよび耐食性

表-1 皮膜の性質表

電流密度 (amp/dm ²)	浴電圧 (Volt)		厚さ (μ)	耐食性 (秒)	耐摩耗性 (秒)	皮膜の色	色相 彩度 明度		
	開始	最終							
DC 1.0	21	18	16.0	42 ~ 49	1800以上	利久茶色	7	2	17
〃 3.0	23	72	47.0	600以上	1800以上	黄茶色	7	4	15
〃 5.0	28	130	55.0	600以上	1800以上	暗赤茶色	5	2	11
AC 3.0	7.2	8.5	1.0	10以下	15	暗黄 オレンジ色	6	4	17
〃 5.0	7.6	9.2	1.0	10以下	20	黄ベージュ色	6	3	16
〃 7.0	8.8	10	2.0	13 ~ 20	57	黄褐色	6	4	15
DC 1.0	20	18.5	16.0	50 ~ 60	1800以上	淡黄色	7	2	19
AC 1.0									
DC 1.0	15.6	17.0	30.0	130~150	1800以上	淡黄褐色	7	3	17
AC 3.0									
DC 1.0	14.5	16.2	50.0	290~300	1800以上	黄褐色	7	3	16
AC 5.0									
DC 1.0	14.5	118	60以上	600以上	1800以上	暗褐色	5	2	11
AC 7.0									
DC 3.0	24	54	54.0	600以上	1800以上	黄褐色	7	3	14
AC 1.0									
DC 3.0	24	70	55.0	600	1800以上	灰黄褐色	7	2	16
AC 3.0									
DC 3.0	19	33	60以上	600	1800以上	灰黄褐色	7	2	16
AC 5.0									
DC 3.0	28	133	60以上	600以上	1800以上	黄褐色	7	3	14
AC 7.0									
DC 5.0	27	210	133	600以上	1800以上	褐色			
AC 1.0									

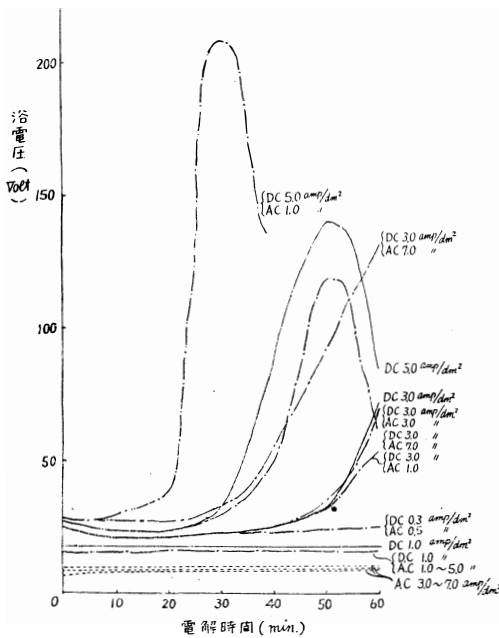


図-3 浴電圧と電解時間の関係

皮膜の厚さは交流を1.0 amp/dm² 重畳させた場合は直流単独の場合とほとんど同程度の値を示す。しか

し交流の重畳割合を増すとだんだん厚さを増す。そして直流1.0 amp/dm²つまり直流の比較的小さい電流の場合にこの傾向が著しい。またこの場合浴電圧がそんなに高い値を示していないのに皮膜厚さだけが増す結果を示している。

耐食性は交流重畳割合の増加につれて増加し、直流単独の場合よりはるかに強くなっている。

3-2-3 皮膜の色

色相は黄みオレンジ(色相5), 黄オレンジ(色相6), 赤み黄(色相7)の三種類の中に入る。

彩度は数字の多い程強い彩色を示し、明度は数字の多い程明るいことを示すのであるが、これらによって各条件の場合について比較した。

直流電流値が一定であれば、交流を多く重畳するにつれ彩度を増し明度は減小する傾向を示す。換言すれば交流重畳量を増すと色が濃くなって来る。しかし直流が3.0 amp/dm²では交流重畳量を増しても1.0 amp/dm²の場合に比べて色の変化は大きくなかった。

3-2-4 純アルミニウムによる着色試験

皮膜の着色にアルミニウム地金中の鉄, シリコン, マグネシウム等の合金成分が影響して来ることが考えられる。そこで99.99%アルミニウムを試料として、前記条件と同一条件で陽極酸化処理を行った。

その結果1 Sアルミニウムとほとんど同じ色の着色酸化皮膜が得られ、地金中の合金成分により着色したものでなく、またほとんど影響されていないことがわかった。

3-3 酸化皮膜中のマンガンの分析

マンガンの分析に供した試料は、表面積10cm²では含有マンガン量が少なく分析精度が悪いので40cm²のものを電解浴1 ℓ中で電解作製した。

皮膜中のマンガンの量はソウ鉛酸法²⁾により分析した。また白試験として試料と同一面積の1 Sアルミニウム中のマンガン量を分析し、その値を試料の測定値から差引いた。その結果を表-2に示した。

表-2 酸化皮膜中のマンガンの量

電流密度 (amp/dm ²)	マンガン量 (mg/dm ²)	酸化皮膜中にMnO ₂ として混合している 割合 (%)
DC 1.0	0.38	6.0
DC 3.0	1.67	18
AC 1.0	2.20	94
AC 3.0	3.03	95
AC 5.0	2.65	94
DC 1.0	0.48	16
AC 1.0		
DC 1.0	1.06	18
AC 3.0		
DC 1.0	4.68	37
AC 5.0		

また表-2の第3欄に酸化皮膜中のMnO₂の混在割合を示してあるが、これは酸化皮膜中のマンガンをMnO₂と仮定し、皮膜の酸化アルミニウム層だけの比重を2.5(非封孔の嵩比重は2.5とされている)として酸化皮膜層中のMnO₂の重量割合を概算した数値である。

表-2を見ればわかる如く、直流の場合は電流を増すとそれと同じ割合でマンガン含量が増加している。

交流の場合は電流を増しても余り変化しない。そして皮膜の大部分がマンガンの酸化物であろう。

交直重畳電流の場合は、直流が一定でも交流の重畳割合を増すとマンガン含量も増加している。

とにかく交流分が多くなるとマンガン酸化物の含量が多くなっている。これは酸化アルミニウムの多孔質層中に浸入している電解液中の過マンガン酸イオンが交流の負の部分で還元を受けて、より低級な酸化物になり、そのまま多孔質層中に沈着していると考えられる。皮膜の破壊観察によると着色物質は皮膜全般に含有されており、いわゆるバリアー層と思われるところ

に迄分布している。

着色物質がアルマイト層の細孔に充填されている事が皮膜の強度を増加させる一助をなしていると思われる。

酸化物層をヤスリで削り落して、粉末X線法により廻折を試みたが2θ 48.9°と57.1°に二つのピークを示したに過ぎなかった。(これらはアルミニウムによると思われる。)

3-4 電解浴中に生成する沈殿

表-3 沈殿物量

電流密度 (amp/dm ²)	1 hr. 後の MnO ₂ (g)	5 hr. 後の MnO ₂ (g)	10hr. 後の MnO ₂ (g)
D. C. 1.0	0.066	0.533	1.005
" 3.0	0.304	1.645	2.829
" 5.0	0.500	—	—
A C 3.0	0.152	0.973	1.820
" 5.0	0.213	1.074	
" 7.0	0.210	1.344	
{ DC 1.0	1.0	0.050	0.535
" 1.0	1.0	0.173	1.022
" 3.0	1.0	0.264	1.391
" 5.0	1.0	0.290	1.648
" 7.0	1.0	0.301	1.549
" 3.0	1.0	0.322	1.580
" 3.0	1.0	0.372	1.851
" 3.0	5.0	0.438	2.177
" 3.0	7.0		

電解終了後電解液を濾過し120°Cでほとんど恒量になるまで加熱乾燥し沈殿物量を測定した。その一部を取りMnO₂相当量を修酸法³⁾により測定した。その結果どの条件の場合もMnO₂として約80%の値を示した。

また硫酸々性中で過マンガン酸カリウムの自然分解により生ずる沈殿量を求めた。10%硫酸300ml中に過マンガン酸カリウム10g加え、それに他の電気分解で生成した沈殿(MnO₂80%)を加えて3時間および5時間攪拌しながら放置し、それぞれの沈殿物量を求めた。この条件では3時間に対して0.100g、5時間に対して0.170g沈殿量の増加を認めた。この増加量は放置時間に対して凡そ直線関係にあった。

表-3に示してある数値はこの自然分解による沈殿

量を差引いたものである。

交直重畳の場合は、相当する交流の場合の沈殿量と直流の場合の沈殿量の合計の約70%である。

この沈殿物を粉末X線法により廻折を試みたが、いずれの 2θ にもピークを示さなかった。結晶格子が認められる程結晶が生長していない無定形の二酸化マンガン状態であろうと推察される。

4. 結 語

以上簡単に総括すると直流に交流を重畳させることにより、浴電圧を直流単独の場合より低くすることも

出来、皮膜の厚さを増し強度を上げることも出来る。また皮膜の着色量を増すことが出来る。

※電気化学協会北陸支部秋季大会に発表

(昭和41年10月7日)

文 献

- 1) 横山, 西部, 田中: 本誌, 17, 27 (1966)
- 2) JIS JG 1321
- 3) JIS M 8233 (1953)

(昭41.10.31受付)