

セミナー “最近の金属表面化学” 近畿化学工業会主催

## 最近のアルミニウムの化学と変った陽極酸化法

近畿大学理工学部 吉 村 長 蔵

### 1. はじめに

金属化学の名は相当古いが、大学において講座を持っているのは少なく、講義として金属工学科に開講されているのが殆んどである。日本でも少数の大学に専門研究講座が存在するに過ぎない。更にアルミニウムの化学を研究している研究室は数える程である。しかし、工業材料の中で、ケイ酸塩、プラスチックとならんで大きい支柱をなしているのは金属であることは申すまでもない。近代になり鉄以外の金属の台頭が著しく、特に軽金属が大きな部門を占めている。しかし、すべての物質には長短両性質があり、金属にも短所をカバーするために種々の方法が実施されて来た。金属自体の性質改変の研究のためには組織学より合金が当然考えられるが手っ取り早いのは化学的表面処理である。鉄が錆びないように油を塗ることは子供でも知っている表面処理法である。メッキの語源となった「滅金」とは、昔、奈良や鎌倉の大仏を金アマルガム塗布後、加熱して金メッキを施したことより発生した言葉であることは広く知られている。軽合金、特に本講のアルミニウムについても、化学的表面処理による性質の改良に伴なり用途開発は30年前とは比較にならない程の進歩で、将来も益々この傾向が大になると思われる。市場におけるアルミニウムの単金属より貴金属への地位変動は、エネルギー問題より見て致し方がないとしても、用途開発は劣えないと考えられる。貴金格に値上りしても、結局は生産量の面より金銀のような貴なる用途の拡張は無いだろう、海洋開発、太陽エネルギー利用の面より見てもアルミニウムの優秀性は他の金属よりはるかに勝っているので使用しないわけにはいかない。本講は近畿化学工業会主催のために、アルミニウムの化学的表面処理、特に陽極処理による皮膜生成の概略と近年行なわれ始めた新しい二、三の陽極酸化法について解説する。

### 2. 金属の表面

固体の表面は常に汚ない(単一でない)もので、特別な処置をしない限り環境の支配因子と化学結合している。物理的にいっても結合格子の一部が切れているので、ひづんだり、種々欠陥が考えられる。金属が物理的に表面を切られると、一時的に遊離の化学結合手が空間に手を振って遊んでいる状態になる。このような高エネルギー状態は周囲の何かと結合して低エネルギー状態に安定化しようとする。高真空下 ( $10^{-5}$  torr) でも、存在する微量の空気酸素と瞬間的に結合して酸化皮膜をつくる。しかし、水分子(湿気)があると  $\text{-OH}$  や  $\text{H}_2\text{O}$  が結合して、それらの介在する混合酸化皮膜ができる。故に金属などの固体表面には化学的にそのものの存在した環境を示す結合基が存在していると云える。故に不純物のない清浄面を得ることは極めて困難で、極超真空中 ( $10^{-10}$  torr) でしか可能性がない。

### 3. 腐食と防食

何故、腐食がおこるのかという事は非常に難かしい問題で簡単に云い切れる事ではないが、金属の

腐食が文明の進歩に比例して増大している事について一般に余り意識されていない。現在は国際金属腐食会議が3年毎に開かれているが、腐食による国家経済の損失は莫大なもので、日本においても年間兆単位の損失が考えられている。しかし、反面、非常に珍しい有名な事象もある。例えば、4世紀に立てたインドのデリー市にある鉄塔は少しも錆びていないし、ヨーロッパでも西ドイツのコッテンホルストの村の境界線の鉄柱も600年以上経ても全然錆びていないなどの事実より、鉄は何んらかの化学的方法で永久に錆びないようにできると云い得る。

アルミニウムについても同様のことが言え、表面処理方法が鉄より進歩しているために余計に永久防食の可能性が大である。

#### 4. アルミニウムの化学と最近の表面処理関係の研究

アルミニウムは地球上では金属元素中一番存在量の多いもので(鉄の約1.5倍)あるが、金属製練用の価値ある鉱物が偏在しているので鉄のように多量存在している感が無い。アルミニウムは大昔から明バンとして知られ、古代ギリシャ、ローマ時代にアルメンと称して止血剤に用いられた。

1827年に金属がつけられたが、現在の工法は1886年提出されたものである。フッ化アルミニウムの熔融塩電解法であるので電気の固まりと云われる所以である。金属としては軽いことは周知であるが耐食性の良いことは余り知られていない。30年前の鍋、釜、食器を聯想する人が多いのは業界の責任である。従つらにサツン許りに力を入れずに、周辺に多種多様に存在する生活必需品の品質向上を行なうべきである。現在のアルミニウムは純度が良く、合金としても耐食性が非常に大である。飛行機、ビル外壁などの目にふれるもので、高耐食性のために繁用されているものは非常に多い。しかるに、一般的にアルミニウムの耐食性を低く評価する原因は、安価なものに対する化学処理法の手抜きのためである。用途に適した処理法を行なうべきで、灰皿や柄杓まで化学処理をするのは噴飯ものである。アルミニウムの長所を列挙すると、①軽い(比重2.7、鉄の約1/3) ②加工性が抜群(銅と同じく押しがができる) ③地球上に多量に存在する(最多金属元素) ④熱、電気伝導性が良好(金銀銅につぐ) ⑤反射率が金属中で一番(可視光線) ⑥陽極酸化により希望通りの厚さの絶縁性耐食皮膜ができる(ヤスリで傷がつかない) ⑦陽極酸化皮膜はいかなる色にも着色できる。以上の内、⑥⑦がアルミニウムの化学として最重要なものである。今後の研究は短所の補強より、長所を強調する方向が強くなるべきである。最近一年間に業界新聞などで取り上げられたアルミニウム表面処理関係のトピックスを数例上げる。

材料関係=②放熱性の良いアルミベース銅張板 ③アルミ合金上のメッキ ④エッチングによる高級壁材、⑤世界最小アルミコンデンサー ⑥コンクリート円柱用型枠 ⑦床暖房用シート。

表面処理関係=⑧たまむし色の電解発色 ⑨耐熱・候性黒色染料 ⑩ルビー様皮膜生成 ⑪廃液よりアルミをゼオライトや明バンとしての回収装置 ⑫二次電解着色浴より逆浸透法による有機酸回収装置。

#### 5. 一時的なアルミニウムの陽極酸化

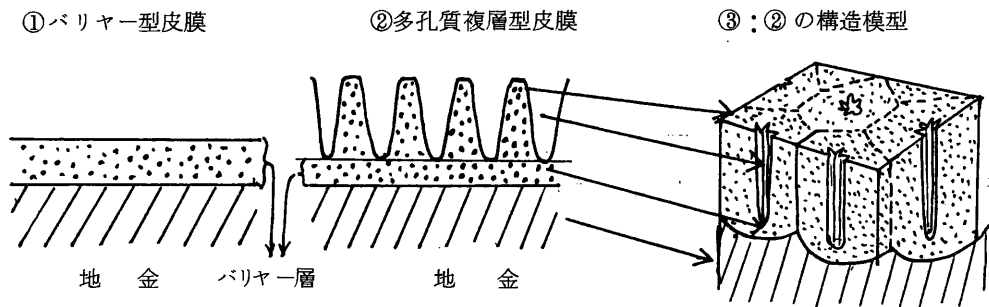
スライドにより電解法ならびに生成皮膜について簡単に説明する。

6. 何故アルミニウムを陽極酸化すると硬い皮膜ができるのか。

金属 (Al, Mg, Nb, Ti, V, W, Zr) を或る種の溶液中で電解すると条件により金属表面に酸化皮膜が生成する。この電解皮膜は自然酸化皮膜と異なり、厚く且つ多孔性である。アルミニウムやその合金 (いかなる合金でもというわけではない) を陽極として、通電性の良い電解質溶液中で直流電解すると、陽極のアルミニウムの表面に酸化皮膜が生成する。鉄や銅などの殆んど金属は酸化皮膜が生成しないで溶解するのみである。この皮膜生成反応を陽極酸化という。電解条件は電解浴により多少異なるが、メッキと違って加電圧が少し高く (10 ~ 30 V, D. C) 電流密度 1 ~ 2 A/dm<sup>2</sup>、電解浴は 10 ~ 15% 硫酸と云う単純浴が一番多用されている。液温は 0 ~ 25°C で低温の場合には硬質皮膜となる。--- 硫酸浴法をスライドで説明。

アルミニウムを陽極酸化すると、陰極から理論値に近い H<sub>2</sub> が発生するが陽極より O<sub>2</sub> が発生しない。(2 OH<sup>-</sup> → H<sub>2</sub>O + O<sup>2-</sup>、OH<sup>-</sup> → H<sup>+</sup> + O<sup>2-</sup>、O<sup>2-</sup> → O<sub>2</sub>/2 + 2e) 発生する O<sup>2-</sup> はアルミニウムの酸化に消費される。

何故、多孔質皮膜ができるかという、電解直後に瞬間的に生成する酸化皮膜 (孔のないバリアー型) は、表面が微視的に平滑とは言えない。即ち、凹凸があるわけで、その凹凸部の電流密度が異なるために、凹部の電流密度が大きく、電解浴の溶解作用と相まって、更に深く凹になっていく。即ち、孔があいていくわけで、この生成した深い凹部 (孔になる) を通して地金 (アルミニウム板) を更に電解していくことになる。メッキと根本的に異なる点はここにある。メッキ膜は上にだんだん厚くなっていくのに反し、陽極皮膜は内部へ生長していくものである。故に共折メッキのような事は陽極処理では望めないのが普通である。バリアー型皮膜とは、電解液が中性塩水溶液のようなアルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を溶解しないような液の場合にできる孔のない、ち密な酸化皮膜で、皮膜生成により電流値が下り遂に 0 となる。故に皮膜を厚くすることはできない。膜厚は加電圧に比例し、(14 A/V) 500 V ~ 800 V で破壊電圧に達する。一般に電解によらない化学的処理皮膜はすべてこの型の膜になる。以上より陽極酸化を進めるためには、酸化皮膜がある程度溶解する溶液を電解液とせねばならない。これは絶対必要条件で、溶解性のある浴においてのみ多孔質皮膜ができる。この場合は前述のように、バリアー皮膜を前提として多孔質層 (膜) ができるために、多孔質層の下に、ち密なバリアー層のある二重皮膜が生成する。このバリアー層の“電解残りかす”ともいうべきものが多孔質層で、これが種々のアルマイト特性を出す原因となる。以上の生成皮膜と皮膜構造を図示すると次図のようになる。



この多孔質層の厚さは条件により異なるが、クロン則からの理論量よりは少し小である。

### 7. 最近の二・三の変った陽極酸化法

目的により陽極酸化方法を変えることは、皮膜特性や酸化効率の面より非常に有用なことで、建材に対する方法を高級小物などに適用することは良いとは云えない。

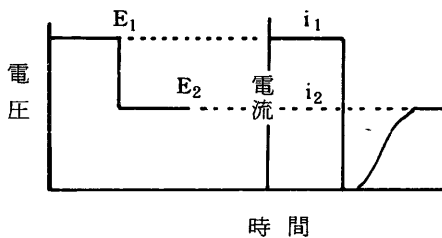
高級家具やステレオパネルのような染色を必要とするものには染着性の良い皮膜が必要である。また、省エネなどの点より最近使用され始めた方法をのべる。

#### ①流浴（シャワー）電解法

富永良一氏の考案になるもので、電解液を目的物に流下させながら電解する方法である。電解液を巡回させるために、大きな電解槽が不要である。流下には少しは圧力をかけた方が良く、板などの電解に効果が良い。大量処理には不向きであるが銘板関係に推奨できる方法である。

#### ②電流回復現象を利用する方法（横山式高速法）

横山一男氏の創案によるもので、少々の高加電圧、高温においても「焼け」や「粉ふき」の生じない利点がある。パルス波電解と似ているが、周期が比較的長い。電流の回復現象とは次図に示したような現象である。（説明）



本法は、高い電圧と低い電圧を適当な周期で交換しながら加える方法である。低電圧を加えた場合の熱拡散作用が大で、焼けが防止できるので従来、一般的に使用されている方法よりも高酸度、高電流密度で電解が可能となり、液温も相当高くても構

はないので省エネ時代に適当といえる。

#### ③アルカリ浴電解法

筆者の研究室で系統的研究を行なったもので、S社が工業化に成功している。特に、他金属（例えば鉄）とアルミニウム複合体の同時電解、溶解性の大きいことから起因する多孔質層の孔の大きいことによる染色性の良いことなどが利用されている。過酸化水素を含むアルカリ浴は非常に優秀な結果を得ている。

### 8. 結 語

過去10年を顧みると、石油問題に起因する業界の不況が反映してか、ここ数年間はアルミニウムの化学処理に関する研究ムードが低下し、目新しい事象は少ない。他のすべての部門についても共通の事ではあるが、特にアルミニウムについては用途がますます開発されるので、表面化学を対象とする化学工業が範囲を広げていくと予想される。