

アルマイト二次電解着色法に関する研究

—アルマイト皮膜へのNi電析と電流効率及び皮膜物性について—

機械金属室 比嘉敏勝
花田正寅*
長山純朗

1. 緒言

通常の窓枠用アルミニウム型材は耐食性、装飾性を向上させる目的で希硫酸液中で、型材を陽極とし、実用的には約 $10\mu\text{m}$ の陽極酸化処理皮膜（アルマイト）を生成させる。この皮膜の微視的表面は蜂の巣状の無数の微細孔から成っている。通常使用されているカラーアルミサッシはこの微細孔の中にニッケルを電析させて、ブロンズからブラックまで着色されている。この電析法は大きく分けて、交流法と直流法の二つの方法があるが、その中の直流法を研究の対象とした。この方法は着色時間が短く、生産速度が速いことから、広く普及している方法ではあるが、濃い色の着色が出来にくい、色むら、カラー液の疲労等の難点を有する。そこで、この点を克服する目的で、ニッケルの皮膜への電析過程に於ける電流、電位、電気量、水素発生量及び皮膜のL値、Ni電析量、Ni電析皮膜のインピーダンス及び皮膜断面のEPMA観察等の試験を行った。

2. 実験装置及び方法

2.1 陽極酸化処理

試料アルミニウム板(JIS.H4040に規定されたA1050—ブライト—H材、 $50\text{mm}\times 50\text{mm}\times 0.5\text{mm}$)を試験片とした。分析結果については表1に挙げる。試験片は硬質アルミニウム線材にセット後、水洗→10% (w/V) NaOH 水溶液に60sec浸せき→10% HNO_3 水溶液に60sec浸せき→水洗の順に前処理を施した後に、18% (w/V) H_2SO_4 浴で、電流密度 $1\text{A}/\text{dm}^2$: 30min 数 μm のアルマイト皮膜を作成した。

表1 試験片(A1050材)の分析結果

元 素	Cu	Fe	Zn	Ti	Al
組成(%)	0.088	0.37	0.01	0.03	99.50

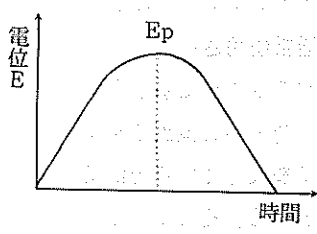
蛍光X線分析による

*) 琉球大学 工学部 エネルギー機械工学科 4年次

2. 2 ニッケル電析処理

陽極酸化処理した試験片を水洗し速やかに、表2の条件下で図1の装置により、Ni電析処理を行った。電源は高砂電気製の電源（BW-40-10）のプログラマブル電源を日本電気（株）製パソコン（PC-9801）の組み合わせによって、電圧をコントロールした。

表2 アマイト皮膜へのNiの電析条件

電析液組成	加電圧パターン	pH	浴温度	電析時間
(5%NiSO ₄ +4%H ₃ BO ₃) 水溶液	Epを0~30Vに変化させる 	0.74~6.53 変化させる	20℃	122 sec

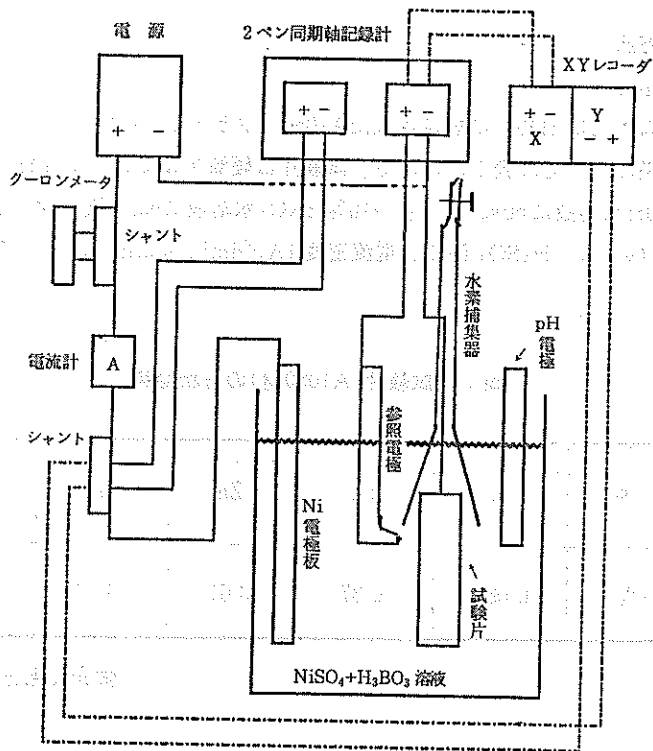


図1 Ni電析処理装置概略

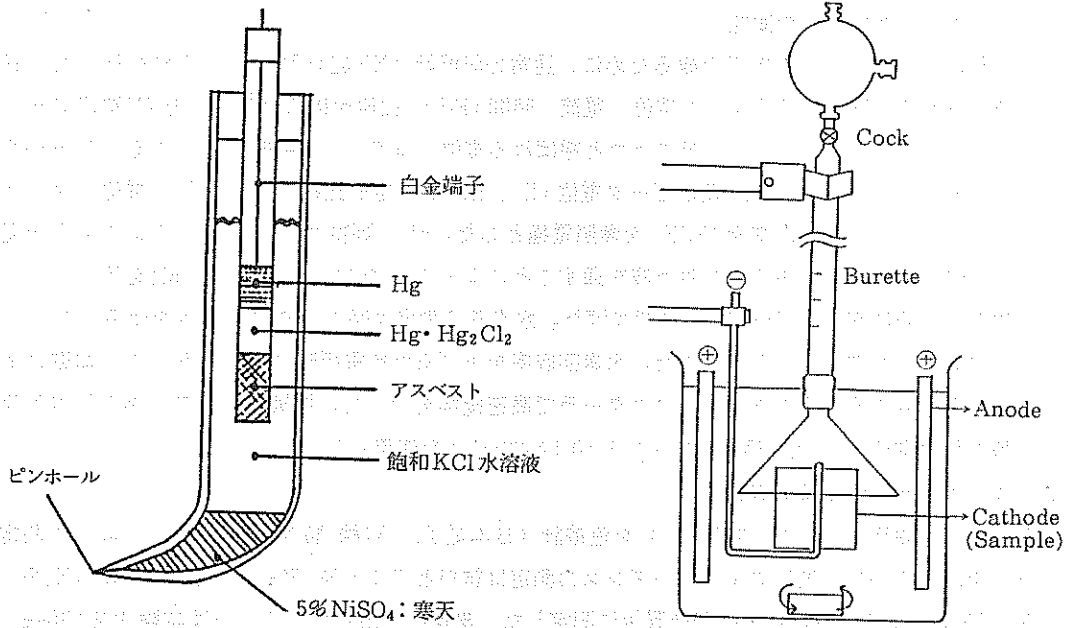


図1(a) SCE電極

図1(b) 水素捕集器

加電圧パターンは $\sin(0^\circ \sim 180^\circ)$ の正弦曲線とし、正弦曲線の最高電位 (E_p) と加電圧時間を任意に設定できるようにプログラムした。この実験では、最高電位 (E_p) を可変し、0Volt \sim (E_p) Volt \sim 0Volt の時間を122 Sec に固定した。ここで加電圧に正弦曲線を使用したのは三角形加電圧パターンに比べ図2で示すように、Niの析出に深い係わりを持つと推測されるピーク電流 (i_1, i_2) の i_1 から i_2 までの保持時間の拡張及び最高電位 (E_p) を低く抑えることができ、スポーリングによる皮膜破壊を防止できるからである。

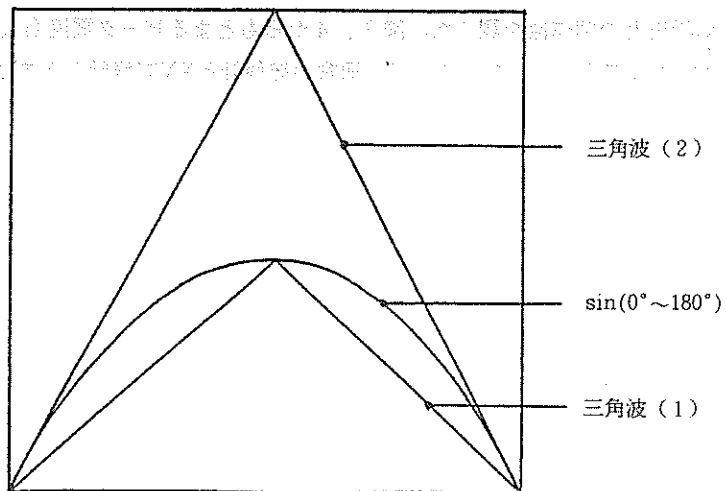


図2 $\sin(0^\circ \sim 180^\circ)$ と三角波

2. 3 ニッケル電析時の測定

Ni電析時、記録計による差異を観るために、通常の記録計とXY記録計の値の比較を行った。通常の記録計からは図3に示すような電位—電流—時間(E-i-t)曲線が得られる。一方XY記録計からは図4に示すような、サクロボルモグラフと呼ばれる電位—電流(E-i)曲線が得られる。両方から求められるピーク電流(i_1 、 i_2)及びピーク電位(E_1 、 E_2)を測定し比較した。なお、電位は図1(a)に示すような飽和カロメル電極(SCE)を参照電極とした。pHの調整は Na^+ 、 K^+ イオンの混入を避けるため陰イオン交換樹脂の中を着色液を通すことによってpHを約6まで上げ、pHを下げるのに希硫酸を着色液に滴下してpHを約1まで下げた。水素量の測定は図1(b)の様な装置を使用して、0.02 ml~30 mlまでを測定することができた。水素回収率を上げるため電析時は攪拌を止めて、器壁に着いた気泡を回収するためマグネチックスターラで高速攪拌を行った。電気量の測定は(株)三社電気製作所製の積算電流計(SHA-3型)、シャント(0.1A-60mV)を使用した。

2. 4 ニッケル電析後の測定

電析後の試験片について、明度(L)を色差計(日本電子工業(株)製ND-504D型)によって測定した。次に皮膜の交流抵抗のインピーダンスの測定は試料とアルミ箔(30mm×30mm)を(3% K_2SO_4 + 3% CMC)糊で張り付け1時間静置後に測定した。皮膜に析出したNiの分析は試験片を(30mm×30mm)に切断し、10% NaOH溶液5 mlで3時間程浸し皮膜破壊した後に、1N HCl溶液約50 mlを加え試験片を取り除きろ過した。ピーカの残査に濃塩酸を加え残留Niを溶かし、ろ過後HCl濃度1Nにして、最初のろ液に加え100 mlに秤量した。同様な方法で標準液を調製し、原子吸光光度計(日立製作所製Z-8100F)によって分析を行った。

3. 結果と考察

3. 1 Ni析出時のデータの解析

通常の記録計及びXY記録計によるピーク電流(i_1 、 i_2)及びピーク電位(E_1 、 E_2)については図3、4のチャートから求めることができた。ここで電位曲線によって生じられるNiの析出電流曲線に二本のピークが現れるこれをピーク電流(i_1 、 i_2)とし、これらに対応する電位をピーク電位(E_1 、 E_2)とし、Ni析出との関連性を調べた。図3、4からもとまるピーク電流(i_1 、 i_2)及びピーク電位(E_1 、 E_2)については表3に示した。そこで、通常の記録計とXY記録計からの結果と一致することを確認した。

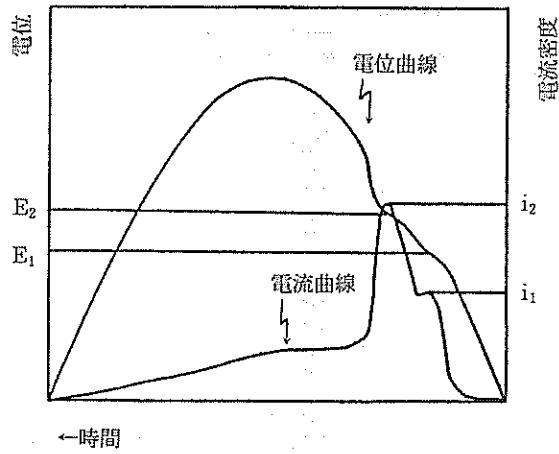


図3 通常の記録計による電位—電流—時間(E-i-t)曲線

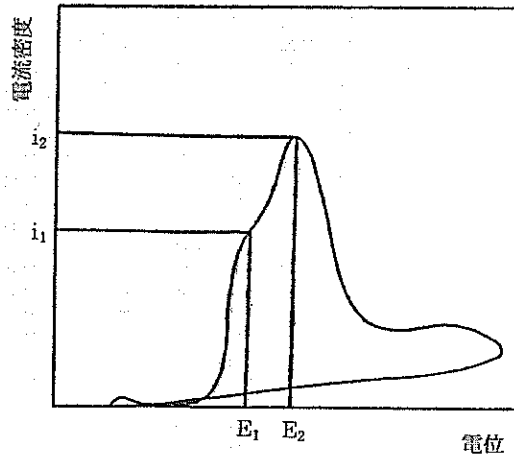


図4 XY記録計によるサイクロボルタモグラフ(E-i)曲線

表3 試験条件、電気的測定及び試験の結果

試験片 No	Ni電析条件		Ni電析に伴う水素発生量及び電気的測定										Ni電析処理後の試験片の測定				
	液 pH	最高 電位 Ep V	電気量 mC/dm ²	H ₂ 発 生量 ml/dm ²	通常記録計				XY記録計				明度 L値	Ni 電析量 μg/dm ²	インピーダンスΩ		
					ピーク電流 A/dm ²		ピーク電位 V		ピーク電流 A/dm ²		ピーク電位 V				200 Hz	500 Hz	1000 Hz
					i ₁	i ₂	E ₁	E ₂	i ₁	i ₂	E ₁	E ₂					
1	3.81 ±0.03	4.00	1025.60	0.03	0.05	0.05	1.50	1.50	0.04	0.05		1.64	57.73	150.5	3100	2100	2200
2		8.10	9857.63	0.24	0.23	0.23	8.10	8.10	0.15	0.23	6.58	8.18	36.76	1248.1	3400	2300	2800
3		12.80	18291.96	0.50	0.39	0.67	8.50	10.40	0.40	0.61	9.09	10.82	26.79	2610.6	2600	1600	1500
4		16.50	19365.00	0.83	0.52	0.85	7.40	9.20	0.51	0.85	9.08	10.96	28.51	2447.8	2900	1800	1800
5		22.20	22808.93	1.20	0.61	0.91	8.30	10.70	0.61	0.85	9.12	10.92	31.51	2151.8	3200	2200	2300
6		27.00	24982.17	1.28	0.59	1.03	8.00	10.60	0.65	1.03	9.00	11.75	32.34	2041.2	3200	2000	2100
7		8.70	13006.87	0.27	0.21	0.43	7.80	8.50	0.29	0.00	8.82	8.84	31.54	1944.6	2700	1800	2000
8		9.00	15845.51	0.29	0.29	0.34	7.80	9.00	0.33	0.34	8.70	9.17	30.49	2233.9	2400	1600	1800
9		9.30	18388.51	0.32	0.35	0.41	8.00	9.10	0.37	0.41	8.70	9.36	27.87	2553.4	2500	1500	1500
10		9.70	18286.26	0.51	0.32	0.41	7.90	9.30	0.35	0.41	8.78	9.60	26.22	2740.4	2500	1600	1700
11		10.60	18419.09	0.54	0.32	0.49	7.90	10.60	0.37	0.44	8.98	9.98	26.60	2690.0	2600	1600	1700
12		11.20	19404.35	0.60	0.36	0.50	8.50	10.10	0.37	0.51	9.05	10.36	25.21	3018.1	2300	1400	1500
13		11.50	18984.33	0.79	0.38	0.52	8.20	9.90	0.39	0.52	9.19	10.45	26.92	2681.1	2200	1400	1400
14		12.30	19548.69	0.75	0.40	0.57	8.40	10.40	0.41	0.57	9.14	11.02	26.34	2522.6	2400	1500	1600
15		12.90	18998.10	0.71	0.35	0.63	8.40	10.50	0.43	0.63	9.15	10.84	27.44	2517.1	2700	1700	1800
16		13.40	18569.38	0.71	0.42	0.60	8.70	10.50	0.43	0.60	9.15	11.03	27.65	2505.5	2600	1700	1800
17		13.90	18039.24	0.68	0.39	0.65	8.30	10.40	0.41	0.66	9.23	10.91	27.57	2642.9	2600	1600	1600
18		14.40	19785.93	0.86	0.41	0.68	8.10	10.70	0.47	0.68	9.50	11.29	28.12	2410.3	2200	1400	1400
19		14.80	18802.53	0.83	0.41	0.68	8.00	10.30	0.45	0.69	9.03	10.21	28.05	2422.0	2500	1600	1700
20		15.90	19517.22	0.98	0.44	0.70	8.40	10.70	0.49	0.71	9.38	11.36	29.27	2286.9	2800	1800	1900
21		16.70	19083.03	0.94	0.42	0.74	8.30	10.90	0.47	0.75	9.44	11.62	28.37	2347.3	2600	1700	1700
22		17.80	20501.82	1.02	0.51	0.79	8.40	10.60	0.54	0.85	9.29	11.19	29.89	2297.9	2900	1800	1900
23		19.50	21861.54	1.20	0.54	0.84	8.30	10.50	0.56	0.89	9.07	11.31	30.29	2035.3	3100	2000	2100
24		21.60	21692.16	1.24	0.55	0.89	8.80	11.30	0.56	1.03	9.55	12.09	29.76	2139.4	3100	200	2200
25		23.40	23980.22	1.26	0.63	1.02	8.50	10.70	0.61	1.03	9.08	11.52	28.30	2361.2	2900	1900	2200
26		25.20	24248.12	1.43	0.71	1.02	8.60	10.70	0.69	1.02	9.10	11.57	30.18	2162.0	3000	2100	2300
27		27.30	24125.54	1.46	0.66	1.01	8.90	11.50	0.62	0.81	9.30	12.34	30.11	2280.7	2900	1900	2100
28	5.76	17.82 ±0.86	24339.77	0.86	0.54	0.88	9.84	12.44	0.56	0.89	10.92	13.37	26.86	2648.1	2200	1600	2000
29	5.60		18623.16	0.77	0.46	0.85	9.84	12.42	0.49	0.89	10.96	13.28	25.23	2801.0	2600	2000	2500
30	5.40		19493.60	0.86	0.47	0.89	8.94	12.18	0.49	0.87	10.97	13.26	25.13	2819.7	2800	2100	2800
31	5.20		21150.48	1.14	0.50	0.90	9.90	12.24	0.70	0.92	10.48	12.81	26.83	2752.0	2600	2000	2500
32	4.98		20525.50	1.01	0.51	0.95	9.70	11.82	0.00	0.00			26.05	2737.9	2600	2000	2700
33	5.01		20242.94	1.04	0.46	0.88	9.44	12.22	0.48	0.89	10.95	13.45	26.28	2786.7	2500	1900	2700
34	4.80		21135.40	1.08	0.49	0.89	9.26	11.90	0.52	0.89	10.56	12.87	26.07	2742.8	2600	1900	2500
35	4.57		20267.72	1.02	0.48	0.88	9.72	11.99	0.49	0.89	10.61	12.86	26.13	2761.9	2600	2000	2900
36	4.29		19508.16	0.92	0.48	0.87	9.72	12.28	0.48	0.89	10.85	13.10	26.73	2686.1	2800	2100	3300
37	4.12		19857.90	0.98	0.49	0.84	9.12	11.34	0.52	0.85	10.52	12.65	27.31	2485.5	5200	4300	5000
38	4.04		20329.30	1.14	0.45	0.82	9.18	11.76	0.48	0.82	10.28	12.63	25.41	2670.4	3600	3000	3500
39	3.80		20176.10	1.02	0.46	0.86	9.32	11.72	0.47	0.87	10.27	12.49	26.19	2794.8	4400	3600	4600
40	3.59		22100.60	1.20	0.48	0.90	9.96	11.50	0.51	0.91	10.04	12.22	25.88	2682.7	4200	3400	3800
41	3.40		21400.30	1.13	0.67	0.85	10.48	11.48	0.00	0.00			27.45	2650.3	4700	3800	4200
42	3.21		20401.80	1.04	0.48	0.86	8.74	11.20	0.52	0.87	9.84	11.99	27.25	2502.7	3100	2400	2500
43	2.98		21188.90	0.78	0.47	0.86	8.72	11.16	0.51	0.87	9.80	11.92	27.45	2588.6	3900	3100	4000
44	2.80		20994.80	0.80	0.48	0.88	8.78	11.04	0.50	0.89	9.84	11.74	27.36	2541.3	4800	3700	4400
45	2.60		20525.10	0.71	0.42	0.80	7.92	10.58	0.45	0.82	8.87	11.28	29.05	2298.1	4800	3700	4300
46	2.42		21143.00	0.95	0.43	0.79	7.80	10.16	0.44	0.81	8.63	10.86	30.67	2024.0	3500	2700	3100
47	2.22		22225.80	1.09	0.48	0.74	7.90	10.18	0.50	0.76	8.86	11.03	30.57	2151.5	4000	3200	4000
48	2.02		24296.80	1.44	0.49	0.70	8.02	-10.72	0.51	0.72	9.08	11.60	30.96	2147.9	3300	2600	3300
49	1.80		28194.50	1.85	0.55	0.72	7.82	-10.66	0.57	0.73	8.59	11.17	31.41	2028.9	7700	5800	6200
50	1.60		37043.40	2.87	0.61	0.84	8.02	10.88	0.63	0.84	8.91	11.59	30.39	1974.8	3300	2600	3500
51	1.40		49651.00	4.28	0.73	1.03	7.90	10.80	0.74	1.05	8.75	11.47	29.79	2051.8	3100	2400	3300
52	1.20		73806.20	7.58	0.92	1.27	8.20	11.10	0.92	1.28	8.20	11.85	29.94	2099.2	3400	2700	3400
54	1.00		118829.30	13.74	1.44	1.87	8.22	10.84	1.44	1.89	9.05	15.37	30.31	2034.9	3300	2600	3500
55	0.74		191940.30	25.98	2.20	3.15	8.54	11.92	0.00	0.00			25.27	2568.5	2200	1700	2600
56	6.31		14077.90	0.42	0.37	0.64	8.66	10.90	0.41	0.67	9.60	11.67	31.90	2324.3	1800	1100	1700
57	6.20		16341.10	0.65	0.57	0.70	10.22	11.34	0.49	0.70	10.36	12.26	28.14	2538.7	2000	1200	1800
58	6.07		17141.50	0.71	0.60	0.75	10.36	11.24	0.51	0.76	10.37	12.11	26.77	2437.0	1800	1200	1700
59	5.90		17645.80	0.60	0.48	0.78	9.56	11.52	0.48	0.79	10.21	12.74	26.83	2601.3	2000	1300	2000

Ni析出効率及び水素の発生率については次の式により求めた。

$$\text{Ni析出効率 (\%)} = \frac{2 \times \text{Ni析出量 (mmol/dm}^2) \times 96484.56 \text{ (C/mol)}}{\text{積算電流計による電気量 (mC/dm}^2)} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{水素発生率 (\%)} = \frac{2 \times \text{水素発生量 (ml/dm}^2) \times 96484.56 \text{ (C/mol)} \times 0.909}{\text{積算電流計による電気量 (mC/dm}^2) \times 22.4136 \text{ (l/mol)}} \times 100 \quad (2)$$

0.909 : 温度及び水蒸気圧を考慮に入れた補正定数

$$\text{全電流効率 (\%)} = \text{Ni析出効率 (\%)} + \text{水素発生率 (\%)} \cong 100 (\%) \quad (3)$$

式(1)、(2)及び(3)によって電流効率を算出し、正弦曲線による最高電位 (E_p) 及び電解液のpHの変化による電流の効率を検討した。電析後の試験片の明度 (L) とNi電析量の関係には図5の様な関係があることがわかった。

従って試験片の色を濃く着色するためには、Niの析出量を増やせばいいことになった。

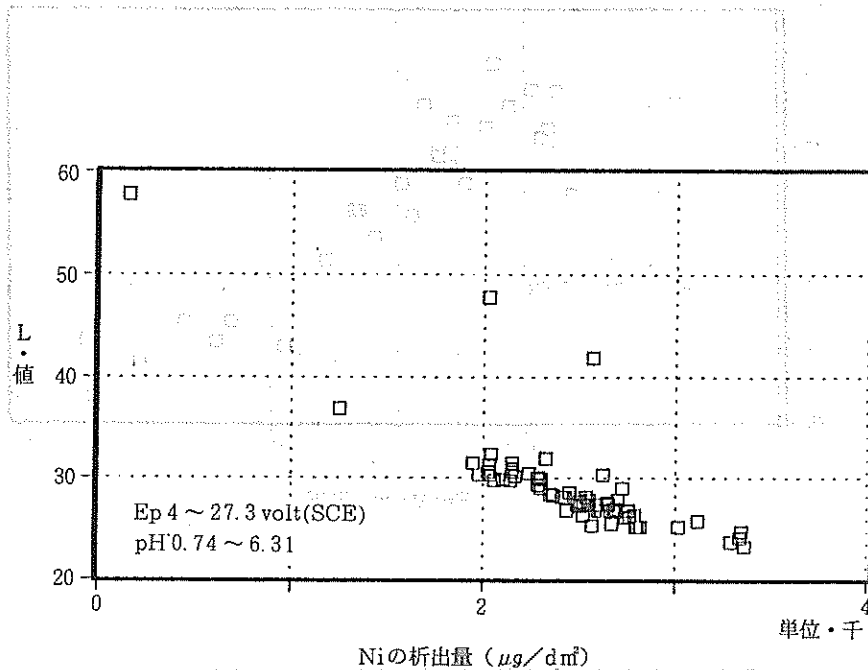
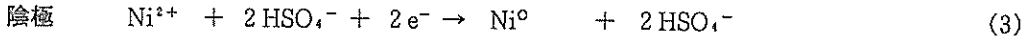
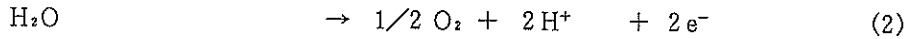
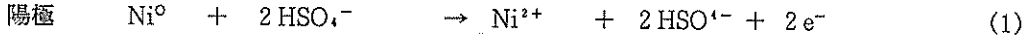


図5 Ni析出量と試験片明度(L)との関係

3. 2 正弦曲線の最高電位(Ep)の変化とNiの析出効率及び水素発生量

陽極及び陰極においては主として次の様な電極の反応が考えられる。



ここで、図6は陰極の試料部で起こる反応式(3)の電極反応効率と最高電位(Ep)の変化を挙げたもので、Niの析出効率は図6で示すように最高電位(Ep)が10Volt付近で50%と最も高く、Epを上げると析出効率は下がる傾向を示した。

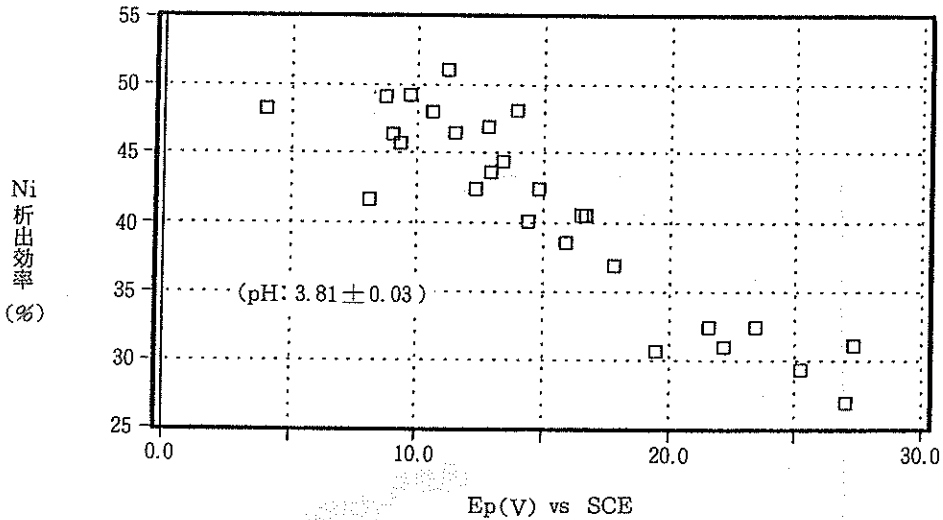


図6 正弦曲線の最高電位(Ep)の変化とNiの析出効率

図7は式(4)の水素発生量と最高電位(E_p)との関係を示したもので、最高電位(E_p)を上げると水素発生量は上昇傾向を示した。

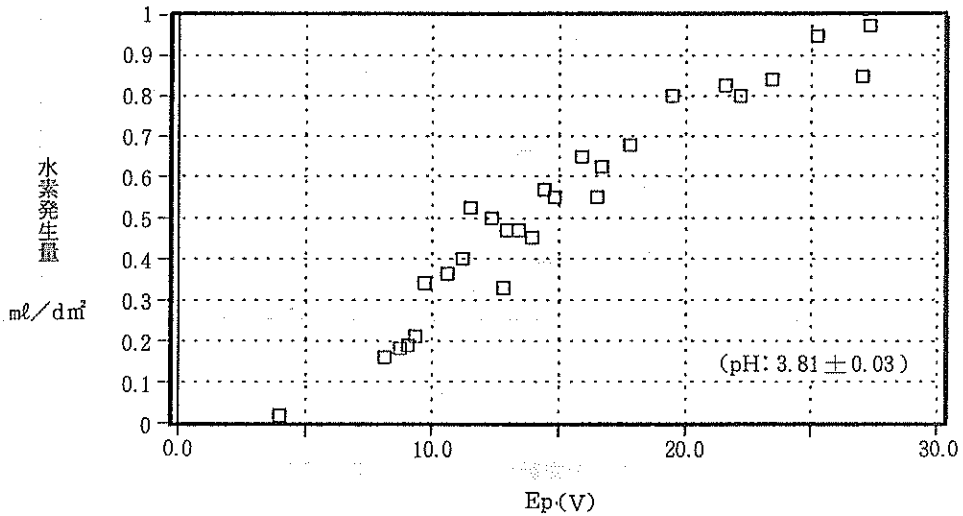


図7 水素発生量と正弦曲線の最高電位(E_p)の関係

3. 3 液pHの変動によるNi析出量及び水素発生量

図8は液pHの変動によるNi析出量の関係を示したもので、pH4.5~5.0付近で析出量最大を示した。図9は液pHの変動によるNi析出効率、水素発生率及び全($Ni+H_2$)電流効率を示したもので、pH3以下ではNi析出効率は下がる傾向にあり、水素発生率が高くまた処理後の試験片もスポーリングが発生していることが分かった。pH3~5ではNi析出効率はほぼ一定を示し、水素発生率もほぼ一定で、処理後の試験片も良好であった。pH5以上ではNi析出効率はかすかな上昇を示し、水素発生率は下降傾向を示すが試験片にスポーリングが発生した。

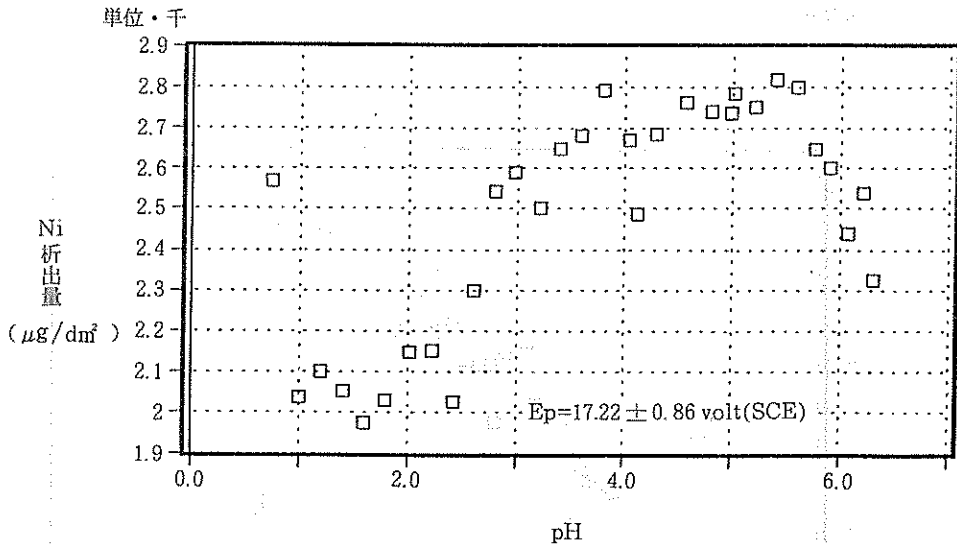


図8 液pHの変動によるNi析出量の関係

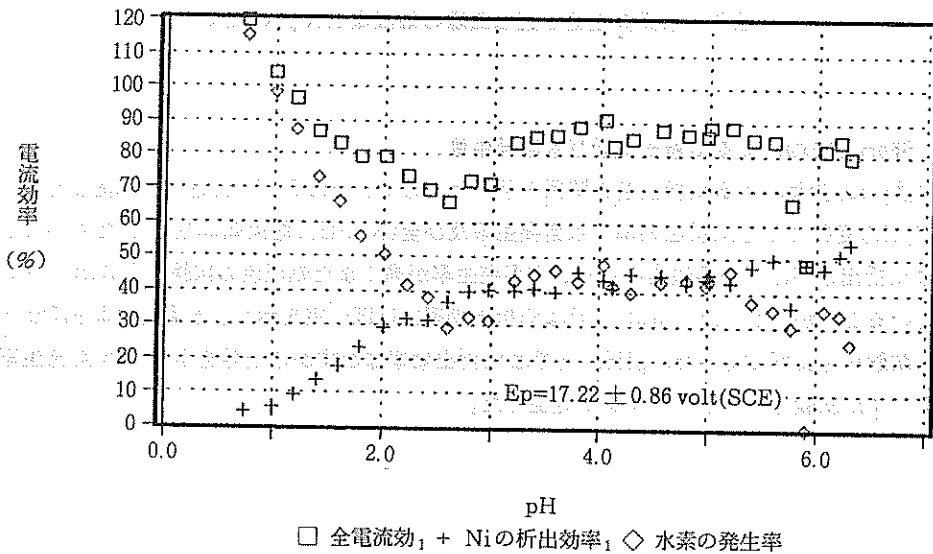


図9 液pHの変動によるNi析出効率、水素発生率及び全電流効率(Ni+H₂)

3. 4 Ni電析処理皮膜のインピーダンス

Ni電析処理中に電析反応の進行がスロウダウンする原因を究明するために皮膜のインピーダンス正弦曲線の最高電位 (Ep)及びNi電析量との関係を図10、11に示した。図10からEpが高くなると皮膜のインピーダンスが高くなる。この両方には相関関係にあり統計解析の結果危険率5%有意で

あることが分かった。一方図11はNi析出量と皮膜のインピーダンスの関係を示したもので、Ni析出量と皮膜のインピーダンスの間にはNi析出量が増加すると皮膜のインピーダンスは低下する傾向を示した。従ってNi析出に支障があると考えられる皮膜のインピーダンスについてはNi析出量の増加により、インピーダンスは低下し電解液との通電性は良くなることが分かった。

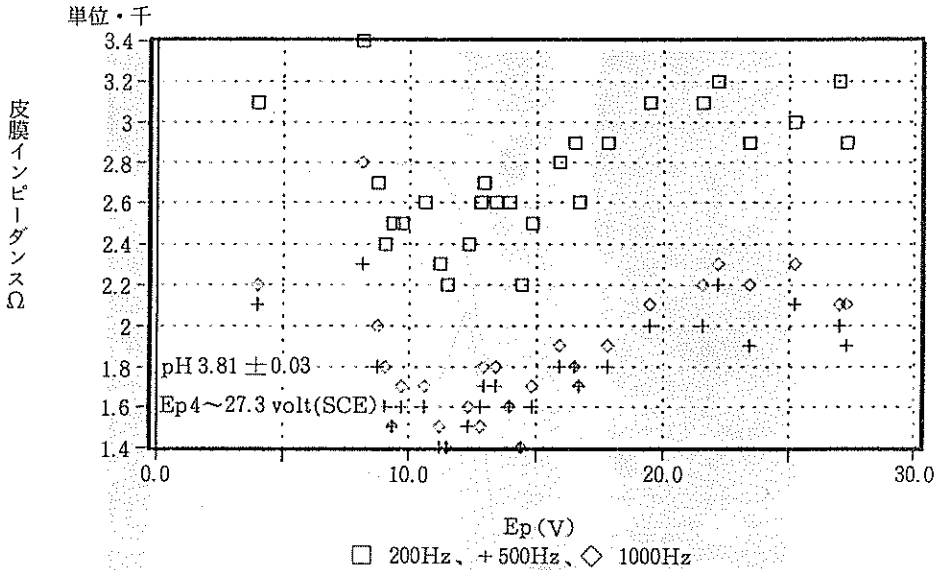


図10 Ni電析処理皮膜のインピーダンスと最高電位 (Ep) との関係

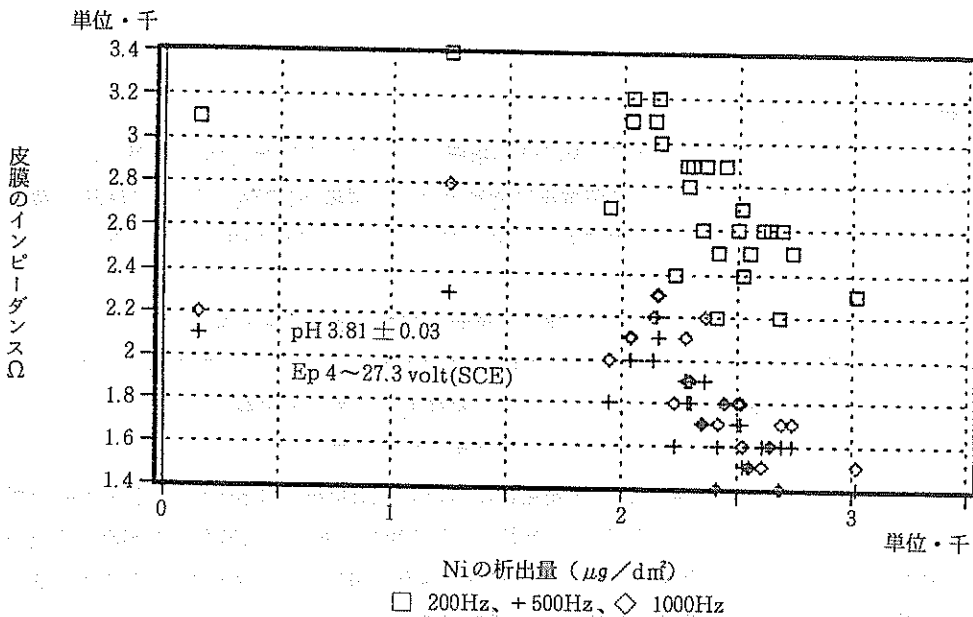


図11 Ni電析処理皮膜のインピーダンスとNi電析量との関係

3. 5 Ni電析処理皮膜のEPMA

図12は皮膜断面の二次電子像とAl、NiのEPMA線図を示した。これはNi電析処理中に電析反応の進行がスローダウンする原因を追求するために、Niが皮膜の底部から析出するのか、皮膜先端部から析出開始するのかを観察した。その結果Niの析出は図12から見る限り、Niは皮膜底部に析出していることが分かった。

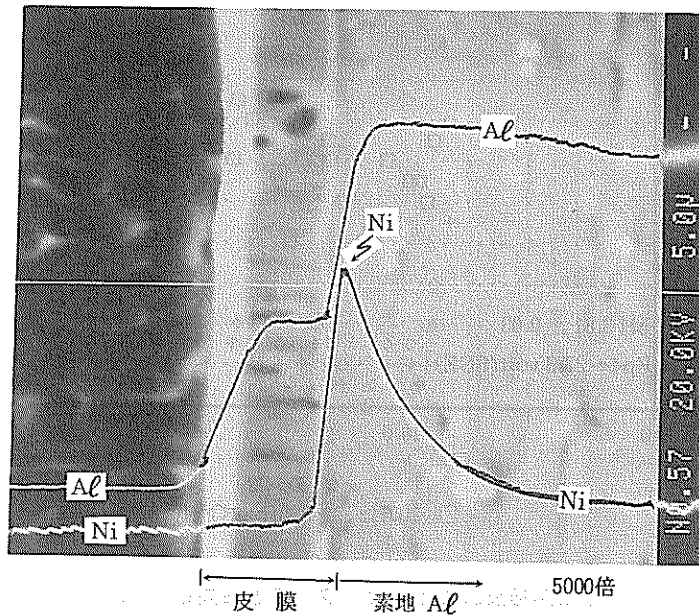


図12 皮膜断面のNiのEPMA線図

4. 結 言

以前我々の研究では⁽²⁾、明度L値だけを評価の指標にしたが、今回はL値とNi量 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$) を評価の指標にした。また測定では、参照電極に飽和カロメル電極(SCE)を入れ、記録計、積算電流計、水素量の測定からの電流効率、皮膜のインピーダンス、皮膜断面のEPMAの測定から次のような知見を得ることができた。

- (1) 明度L値とNi電析量 ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)との間に直線的な関係があることが分かった。
- (2) 正弦曲線の最高電位 (E_p) の変化とNiの析出効率の関係において、最高電位 (E_p) = 10Vot (SCE)の時、Ni析出量、及び析出効率(約50%)が最大になることが分かった。
- (3) 水素の発生量は最高電位 (E_p) を上げると増加する傾向を示した。
- (4) 液pHの変動によるNi析出量及び水素発生量について、Ni析出量はpH 4.5 ~ 5.0付近で析出量最大を示した。pH 3以下ではNi析出析出効率は下がる傾向にあり、水素発生率が高くまた処理後の試験片もスポーリングが発生していることが分かった。pH 3~5ではNi析出効率はほぼ一定を示し水素発生率も低く、処理後の試験片もほぼ良好であった。pH 5以上ではNi析出効率はかすかな上昇を示し、水素発生率も下降傾向を示したが、試験片の表面に粉ふき、スポーリングの欠陥が

発生した。

- (5) Ni電析処理中に電析反応の進行が停止またはスローダウンする原因を究明するために、皮膜のインピーダンスを測定し、正弦曲線の最高電位 (E_p) 及びNi電析量との関係を表した。そこで、最高電位 E_p が上昇すると試験片のインピーダンスも上昇傾向を示した。一方、Ni析出量が、増加すると皮膜のインピーダンスは低下し、電解液との通電性は良くなることが分かった。
- (6) スローダウンの原因を追求するために、Niが皮膜の底部から析出するのか、皮膜先端部から析出開始するのかを窺う目的で、皮膜断面のEPMA観察を行った。その結果Niは皮膜底部から析出していることが分かった。

以上6項目の結論を踏まえ加電圧の正弦曲線を基準にNi電析の高効率化とスポーリングの発生を抑止するNi電析方法を開発する。

最後に本研究を遂行するに当り、終始熱心にご指導ご助言をして下さった琉球大学エネルギー機械工学科教授福島敏郎先生に深く感謝の意を表します。

参考文献

- (1) 比嘉敏勝 昭和57年度沖縄県工業試験場業務報告 p31~36
- (2) 比嘉敏勝 石原金盛 昭和58年度沖縄県工業試験場業務報告 p33~50

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターにご連絡ください。