陽極酸化時金属塩添加の影響および二重 電解皮膜について†

吉村長蔵*・野口駿雄*

Effects of Addition of Metallic Salts on Single and Double Anodizing and Anodized Films

Studies on the Finishing of Aluminum in Alkaline Media (Part 5)

Chozo YOSHIMURA and Hayao NOGUCHI

Investigations were made on the effects of the addition of various metallic salts on anodizing of aluminum in sodium hydroxide and alkaline-acid double electrolytic oxidation, and the properties of the films produced were also discussed.

An anodized film (about 7μ by microscopy) was prepared in NaOH (5×10^{-2} mol) containing metallic salts of 5×10^{-3} mol by electrolysis for 30 min. under D.C. current density of 1 amp/dm².

The result showed that the film had a higher corrosion resistance to acid (10% H₂SO₄) and base (10% NaOH) as compared with the anodized film of nearly the same thickness produced in H₂SO₄, but its scratch hardness (by Martens' hardness tester under a load of 50 g) was not so high.

Then, the film produced in the above bath containing zincate had very higher corrosion resistance and hardness (15.0) as compared with the film produced in NaOH bath of the same concentration containing no metallic salts.

In double anodizing process, an anodized film, which had been prepared in the proposed alkaline bath and then electrolyzed in sulfuric acid by D.C. current density of 1 amp/dm² for 30 min., had a great thickness (about 7μ or more) as expected and a higher corrosion resistance as compared with the single anodized film.

1. 緒 言

水酸化アルカリ単独浴中または有機酸塩添加浴中で得られた皮膜は、硫酸陽極酸化膜と比較して、一般に、耐アルカリ性にはすぐれているが、カタサは劣る。

アルカリ性浴中に金属塩を添加して陽極酸化を行なうことにより、皮膜中に添加金属の酸化物などが沈着し、カタサなどの物性を改良することができると考えられる。

したがって、水酸化アルカリに可溶性の金属塩を添加して陽極酸化を行ない、得られた皮膜の物性を硫酸陽極酸化膜と比較した。

また、さきに述べたごとく、硫酸陽極酸化膜とアルカリ性浴中にて得られた皮膜（以下、アルカリ性電解皮膜と略称する）とは耐アルカリ性、カタサなどの物性が相反し、両者は一長一短を有する。

ゆえに、この両者の相乗効果を得る目的で、アルカリ性浴中で陽極酸化後、さらに硫酸浴中で陽極酸化を行なうか、または逆に、硫酸浴中で陽極酸化後、アルカリ浴中で陽極酸化を行なった結果、アルカリ性電解皮膜と硫酸アルマイトとが二重に生成することを認めた（この二重に生成した皮膜を、以下、二重電解皮膜と略称する）。

したがって、この二重電解皮膜についても同様に、硫酸アルマイト、アルカリ性電解皮膜と比較検討した。

2. 実験方法

2-1 電解浴組成

アルカリ性浴には、0.05M/l（以下Mと略す）の水酸化ナトリウム溶液を基液に用い、 5×10^{-3} Mの硫酸亜

† アルミニウムのアルカリ性浴処理法の研究(第5報)
前報(第4報)：金属表面技術, 22, 226 (1971)

* 近畿大学理工学部 (大阪府東大阪市小若江 321)
Department of Applied Chemistry, Faculty of
Science and Engineering, Kinki University

鉛，メタアルミン酸ナトリウム，硫酸カドミウム，硝酸ビスマス，タングステン酸ナトリウム，モリブデン酸ナトリウム，バナジン酸ナトリウム，硫酸ベリリウムなどの金属塩をそれぞれ添加し，液量を 1 l として電解を行なった。

ただし，ビスマスおよびカドミウムを添加した場合は，加水分解を防止するために，0.2M の酒石酸を添加したため，水酸化ナトリウムの濃度を 0.52M とし，亜鉛添加浴では 0.2M とした。

二重電解皮膜を生成させる場合の硫酸の濃度は，15% (W/vol) とした。

2-2 試験片および対極

99.50% 純アルミニウム (5×10×0.03 cm) を用い，同面積のステンレスを対極とした。また，硫酸浴中で陽極酸化する場合は，同じ面積の鉛を陰極とした。

2-3 電解条件

電流密度および電解時間は，1 A/dm²，30min を基準としたが，二重電解皮膜生成法の場合，適宜変えた。浴温度は 10°C とし，カクハンはマグネティックスターにより行なった。

2-4 封孔処理法

沸騰水に 30 min 間浸セキおよび赤血塩を主成分とする常温封孔液¹⁾ (25°C) に，10 min 間浸セキして封孔処理を行なった。

2-5 皮膜検査法

2-5-1 膜厚およびカタサ測定法

膜厚はパーマスコープにより測定し，カタサはマルテンス式ヒッカキカタサ試験器により，ヒッカキカタサを測定した。(ただし，荷重 50 g)

2-5-2 耐アルカリ性試験

JIS 8601 に準じて，10% 水酸化ナトリウムにより耐アルカリ性試験を行なった。

2-5-3 耐酸性試験

50°C に加温した 10% (vol/vol) 硫酸または濃リン酸 35ml，無水クロム酸 20 g を水に溶解して 1 l とした酸化皮膜ハク離液²⁾を 95°C に保ち，試験片を浸セキし，テスターにより通電性を確認しながら，皮膜が完全に溶解するまでの時間を測定した。

2-6 電流—電圧曲線測定法

陽極に 1 dm² のアルミニウム試験片を用い，同面積のステンレスを対極として，0～30V まで種々電圧を変化させて直流を通じ，そのおのおのの電流値を測定し，電流—電圧曲線を求めた。また，電流および電圧—時間曲線を求めた。電流—電圧曲線の場合，0～30V まで電圧を種々変えたときの電流を測定したが，この範囲内でのおのおのの電圧における電流値は，約 10V まで，約 1 min で一定値に達したが，電圧が増加するに従って，電流値の安定する時間が長くなり，測定が困難であった。すなわち，皮膜の生成により電流値が低下していると思われるので，すべて 1 min 後の電流値を測定した。また，電流—時間曲線および電圧—時間曲線については，電解開始後，30min まで，各時間における電流値および電圧を

第 1 表 カタサ・耐アルカリ性および耐酸性試験結果比較表

試験片 試験法 皮膜生成浴	未 封 孔			沸 騰 水 封 孔			常 温 封 孔		
	ヒッカキ カタサ	耐アルカリ 性 (s)	耐 酸 性 (min)	ヒッカキ カタサ	耐アルカリ 性 (s)	耐 酸 性 (min)	ヒッカキ カタサ	耐アルカリ 性 (s)	耐 酸 性 (min)
H ₂ SO ₄	15.9	15	1.5	16.2	30	6.0	16.8	45	5.0
HaOH	11.0	35	2.5	11.0	180	12.0	12.3	320	14.0
Zn 添加浴	14.6	65	4.0	15.0	320	70.0	15.4	305	70.0
Cd 〃	13.6	50	3.0	13.9	210	15.0	14.6	240	16.0
Al 〃	11.0	40	3.5	11.7	250	13.5	12.5	260	8.0
Bi 〃	13.6	35	2.5	13.6	280	15.0	14.6	285	12.5
W 〃	13.5	45	2.0	13.2	130	12.5	13.9	120	11.0
Mo 〃	11.6	65	2.5	11.3	280	10.0	12.3	210	7.0
V 〃	14.2	50	2.5	14.2	220	35.0	14.6	280	30.0
Be 〃	13.9	65	2.0	14.2	130	9.0	14.6	180	6.5
素 材	7.1	—	—	7.1	—	—	7.1	—	—

測定した。

3. 実験結果

3-1 金属塩添加による効果

金属塩を添加したアルカリ性浴中で、初期電流密度を約 1.2 A/dm^2 として 30 min 間陽極酸化を行なうことにより、いずれの場合も、 $7 \pm 1 \mu$ の皮膜を生成した。また、この皮膜は、硫酸陽極酸化皮膜に類似した無色透明の皮膜であった。したがって、種々の金属塩を添加した水酸化ナトリウムアルカリ性浴中で得られたそれぞれの試片について、沸騰水封孔および常温封孔処理を行ない、封孔処理法による差異を検討するとともに、未封孔の試片と、ヒッカキカタサ、耐アルカリ性および耐酸性試験を行ない、同じ膜厚の硫酸陽極酸化皮膜および金属塩を添加していない水酸化ナトリウム単独浴中で生成した皮膜と比較した。

3-1-1 カタサ

各試験片についてヒッカキカタサを測定した結果、亜鉛を添加した浴中で生成した皮膜がもっとも硬く、硫酸陽極酸化膜に比べてやや劣るが、水酸化ナトリウム単独浴中にて生成した皮膜よりも硬いことを認め、ついで、バナジンが効果のあることを認めた。また、封孔処理による影響については、沸騰水封孔よりも常温封孔のほうが、皮膜を硬くすることを認めた。

3-1-2 耐アルカリ性

亜鉛添加浴中で得られた皮膜がもっとも耐アルカリ性にすぐれ、とくに封孔処理により、耐アルカリ性を増大することが認められた。たとえば、亜鉛添加浴中で得られた皮膜は沸騰水にて封孔した試片と同じ膜厚の硫酸陽極酸化膜を、沸騰水封孔した試片と比較すると前者の 320 s に対して後者は 30 s で（ただし、硫酸陽極酸化膜未封孔 15s、亜鉛添加浴中で得られた皮膜、未封孔 65s）

第2表 耐酸性（硫酸*）試験結果

封孔法 試験片種類	未封孔	沸騰水封孔	常温封孔
硫酸陽極酸化皮膜	93.2%	27.0%	63.9%
アルカリ性陽極酸化皮膜（Cd添加浴）	63.6%	5.9%	20.6%
アルカリ性陽極酸化皮膜（Zn添加浴）	34.1%	2.7%	7.2%

* 硫酸：10%，50°C

試料膜厚：7 μ

浸セキ時間：未封孔15min，封孔試片60min

あった。また、他に、ビスマス、カドミウム、バナジンおよびモリブテンなどの効果がよく、沸騰水封孔では、硫酸陽極酸化膜および水酸化ナトリウム単独浴中で得られた皮膜よりも耐アルカリ性にすぐれていることを認めたが、常温封孔処理を行なった試片では、水酸化ナトリウム単独浴中で生成した皮膜がもっとも耐アルカリ性大で、ついで亜鉛添加浴中で得られた皮膜であったが、それぞれいずれの場合も硫酸陽極酸化膜よりも耐アルカリ性にすぐれた皮膜を生成した。

3-1-3 耐酸性

3-1-3-1 皮膜ハク離液による結果

リン酸—クロム酸による皮膜ハク離液に浸セキし、完全に皮膜が溶解した時間を測定し、第1表に示した。亜鉛添加浴中で得られた皮膜は、70 s 間浸セキしても完全に溶解せず、もっとも耐酸性にすぐれた皮膜を得た。

以上、ヒッカキカタサ、耐アルカリ性および耐酸性（皮膜ハク離液）の結果を第1表にまとめて示した。

3-1-3-2 硫酸による結果

50°C の 10% 硫酸に膜厚 $7 \pm 1 \mu$ の試験片を、未封孔の試験片については 15min、封孔処理した試験片については 60 min 間浸セキし、皮膜の溶解量をパーセントにて求めた。皮膜が完全に溶解した場合、素地も続いて溶解されるので、皮膜の残存をテスターにて、それぞれの試験片につき確認しながら浸セキした。

計算法は、次式により行なった。

$$\text{皮膜溶解量}(\%) = \frac{\text{皮膜溶解量}(g)}{\text{皮膜重量}(g)} \times 100$$

おのおのの試験片について、硫酸に浸セキする前後の重量を測定し、その後、皮膜ハク離液に浸セキして皮膜を完全に溶解して、乾燥後重量を測定した。上式に示した皮膜重量は、試験液の 10% 硫酸に浸セキする前の重量より、皮膜を皮膜ハク離液にて完全に溶解させた後の試験片の重量を差し引いた値であり、また、皮膜溶解量(g)は、硫酸に浸セキした前後の重量の差を用いた。この実験では、カドミウム添加浴および亜鉛添加浴中で生成した皮膜と硫酸陽極酸化膜とを比較し、第2表に示した。

3-1-4 電流—電圧曲線

水酸化ナトリウム単独浴および亜鉛添加浴中では、10～15Vまで電流値は急激に上昇したが、以後徐々に上昇した。しかし、水酸化ナトリウムに酒石酸を添加した浴およびさらにカドミウムを添加した浴では、約10Vまで前者同様に電流値は急上昇したが、以後電圧の上昇に従い低下した。すなわち、酒石酸塩の添加した浴と添加しない浴とでは、異なった曲線を示した（第1図）。

3-1-5 電流および電圧と電解時間との関係

カドミウムおよび亜鉛を添加したそれぞれの浴を用いて、電流値および電圧の経時変化を 30 min まで測定し

第1図 電流—電圧曲線

第2図 電流値および電圧と電解時間との関係

た。

結果を第2図に示したが、約20minまで電流値は低下し、以後ほとんど一定値を示した。

3-2 二重電解皮膜

二重電解皮膜の生成法として、アルカリ性浴中で陽極酸化注1)後、硫酸浴中で陽極酸化注2)する方法(以上A法と略す)と、逆に、硫酸浴中で陽極酸化注1)後、アルカリ性浴中で陽極酸化注2)する方法(B法)との2者につき検討した。

A法およびB法ともに、第一段電解時の電流密度は、 1 A/dm^2 とし30min間行ない、 $7 \pm 1 \mu$ の皮膜を生成させ二重皮膜生成用の試片とした。この場合、試片は 0.3 dm^2 ($3 \times 5 \times 0.03 \text{ cm}$)とした。

3-2-1 電流値と電解時間との関係

アルカリ性電解皮膜を試験片としたA法は、第3図(1)および(2)に示したように、初期電流密度を低く設定したが、第3図(1)の場合、約10minにて 1 A/dm^2 に達し、約15~20min後より徐々に電流値は低下した。このときの膜厚を測定した結果、図中に示したように30minで $14 \pm 1 \mu$ を得た。また、第3図(2)についても曲線は同じ傾向を示し、各種試験用の試験片を作成するさいには、電流値が 1 A/dm^2 になるよう約5min後より電圧を上昇させて調整した。その結果、(1)の場合と同様に、30minの電解で $14 \pm 1 \mu$ の皮膜を得た。初期電

流密度を低く設定したのは、電流密度を 1 A/dm^2 に設定して、最初より電解を行なうと、電圧は約70V以上となり皮膜が破壊されたためである。

上記方法では、膜厚約 7μ の増加を認めたが、素材を同じ浴中で、 1 A/dm^2 にて30min間陽極酸化を行なうと、約 7μ の皮膜を得るので、硫酸浴中で陽極酸化したさい、試験片のアルカリ性電解皮膜がほとんど溶解されていないものと思われる。

一方、B法ではA法のように、電流密度を大にすると、20min程度まではほぼ同じように膜厚は増加したが、電流値が安定しにくく、局部的に大電流が流れ、ヤケを生じ、皮膜が破壊された。また、20min以上の電解では試験片の膜厚より減少し、一度生成した皮膜が溶解されることを認めた。

したがって、本実験では第3図(3)に示したように、上記のような支障をさけるために、低い電流密度にて第二段電解を行なった。この結果では30min間の電解にて、 9μ の皮膜を得た。

第3表 二重電解皮膜(A法)の耐酸、耐アルカリ性試験結果

皮膜生成法 試験液	Zn 添加浴 → H_2SO_4	Cd 添加浴 → H_2SO_4	H_2SO_4
10% H_2SO_4 (50°C, 60min)	-2.0 μ	-3.0 μ	-7.5 μ
H_3PO_4 - CrO_3 (95°C, 1min)	-1.5 μ	-1.5 μ	-4.5 μ
10% NaOH (30°C)	表面皮膜残	5 min : -2 μ 8 " : -4 μ 11 " : 完溶	2.5 min : 1 μ 5 " : 完溶

注1) A法、B法ともに第一段電解と以下略称する。

注2) A法、B法ともに第二段電解と以下略称する。

膜厚 $14 \pm 1 \mu$ 、30min間沸騰水封孔した試験片使用

(ただし、アルカリ性電解皮膜は $7 \pm 1 \mu$ の試片を使用)

第3図 電流値と電解時間との関係

3-2-2 A法の耐酸および耐アルカリ性試験結果

試片には、亜鉛およびカドミウム添加浴中で得られた二者のアルカリ性電解皮膜を用い、硫酸浴中でさらに陽極酸化を行ない、 14μ の皮膜を生成させ、第3表に示した試験液に、それぞれの条件で浸セキし、溶解減少した皮膜厚さを、同じ膜厚の硫酸陽極酸化膜と比較して示した。この結果より、硫酸陽極酸化膜に比べて二重電解皮膜が耐酸性、耐アルカリ性にすぐれていることを認めた。(第4表)

表中、表面皮膜残と記したのは、「亜鉛添加浴→硫酸」により得られた皮膜が、水酸化ナトリウムにより、表面皮膜を残し、下層より溶解されたため皮膜が浮いた状態になって残存したことを意味する。

3-2-3 A法のアルカリ滴下試験とヒッカキカタサ

アルカリ性電解皮膜として、水酸化ナトリウム単独浴、亜鉛添加浴、カドミウム添加浴およびビスマス添加

第4表 二重電解皮膜 (A法) の耐アルカリ性とヒッカキカタサ試験結果

アルカリ性 電解皮膜 (μ)	硫酸陽極酸化 (30 min)		
	膜厚 (μ)	ヒッカキ カタサ	耐アルカリ性
NaOH 7	14	18.5	25(s)
Zn 添加浴 7	14	27.7	— *
Cd 添加浴 7	14	25.3	40 $\angle$
Bi 添加浴 7	14	19.8	25 $\angle$

試験片は未封孔

NaOH 浴 → H₂SO₄ 浴

NaOH 浴

写真1 電子顕微鏡写真 (×4000)

浴中で得られた皮膜を用い、硫酸浴中で陽極酸化を行ない 14μ の皮膜を生成させて試験を行なった(第5表)。

表中 * 印は、3-2-2 で述べたように、皮膜が浮き出し、正確な測定が不可能なため数値を省略したが、ほぼ40 s 以上であると思われる。ゆえに、第一段電解にてアルカリ浴中に亜鉛を添加することにより、カタサ、耐アルカ

第5表 二重電解皮膜 (B法) の耐酸、耐アルカリ試験結果

試験法	皮膜生成法	
	H ₂ SO ₄ → Cd添加浴	H ₂ SO ₄
10% H ₂ SO ₄ (50°C, 60min)	— 6.5 μ	— 4.0 μ
H ₃ PO ₄ —CrO ₃ (95°C, 1 min)	— 7.0 μ	— 3.0 μ
10% NaOH (30°C)	1 min : 完溶	1 min : — 1.5 μ 2 $\angle$: 完溶

膜厚 $9 \pm 1 \mu$, 30min間沸騰水封孔した試片使用

リ性ととも増大させることができた。

3-2-4 B法の耐酸および耐アルカリ性試験結果

3-2-2と同じ方法にて行なったが、硫酸陽極酸化膜に比べて溶解量も多く、第二段電解であるアルカリ性電解皮膜の膜厚が少ないことも考えられるが、B法では二重電解皮膜として、A法に比べ、耐酸性および耐アルカリ性に劣ることを認めた(写真1)。

4. 考 察

4-1 金属塩添加による効果

アルカリ性に可溶性の金属塩として8種選択して用いたが、メタアルミン酸ナトリウムの添加した浴中で生成した皮膜と水酸化ナトリウム単独浴中で生成した皮膜とを、ヒッカキカタサ、耐アルカリ性および耐酸性について比較すると、カタサについてはほとんど差異は認められないが、耐アルカリ性および耐酸性については、前者の皮膜がすぐれていた。ゆえに、水酸化ナトリウムが増大すると、さらに耐アルカリ性および耐酸性にすぐれた皮膜を生成すると考えられる。

また、亜鉛添加浴中で生成した皮膜は硫酸陽極酸化膜、アルカリ単独浴中で生成した皮膜および他の金属塩を添加した皮膜などと比較して、もっとも耐アルカリ性、耐酸性にすぐれていることを認めたが、亜鉛と化学的性質の類似したカドミウムの効果はあまり無く、さらに、ベリリウムの効果については、8種の金属塩の中もっとも劣ることを認めた。

亜鉛添加浴では、酒石酸ナトリウムを添加していないが、カドミウム添加浴へは、カドミウムの沈殿防止剤として酒石酸ナトリウムを添加したが、第1図の結果から、両者ともに約10V付近まで急速に電流値が上昇し、前者では、以後電圧の上昇とともに電流値も徐々に上昇したが、後者では、電流値が低下した。ゆえに、アルカリ浴中に酒石酸ナトリウムを添加した浴および水酸化ナトリウム単独浴について同様に電流-電圧曲線を求めたが、水酸化ナトリウム単独浴中で得た曲線は、亜鉛添加浴で得た曲線に、酒石酸ナトリウムを添加した浴中で得た曲線は、カドミウム添加浴中で得た曲線にそれぞれ類似した。すなわち、酒石酸ナトリウムの存在する浴では、約10V以上で電流値が低下することより急速に皮膜の生成することが考えられ、一方、酒石酸ナトリウムを添加しない浴中では、皮膜生成速度が緩慢であると考えられる。また、それぞれの曲線が屈曲する電圧以上で浴中に存在するイオン種〔亜鉛添加浴では ZnO_2^{2-} 、カドミウム添加浴では $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2^{2-}$ とも考えられる〕が電解を受け、それぞれの金属が酸化物または水酸化物として皮膜を形成するものと考えられる。第2図に、電流-時間曲線を示したが、亜鉛添加浴では電解初期において

急激な電流値の降下は見られないが、カドミウム添加浴では、短時間にて急速に低下した。このことより、皮膜の生成が、カドミウム添加浴中にて電解初期に急速に行なわれるものと考えられる。

4-2 二重電解皮膜

アルカリ性浴中で陽極酸化後、硫酸浴中にて陽極酸化を行なうA法では、硫酸浴中での第二段電解、10minにて1.5 μ 、20minにて3.5 μ 、30minにて7 μ の膜厚増加を認めた(第3図(1))。ゆえに、第一段電解により得られた皮膜は、ほとんど硫酸浴中で溶解されていないと考えられる。一方、B法ではA法と同様に第二段電解にて1A/dm²、30min間陽極酸化を行なうと皮膜の溶解が大きく試験片の膜厚7 μ よりも減少することを認めたので、第3図(3)に示したように低電流密度にて、電解を行なった結果、約9 μ の皮膜(2 μ の膜厚増加)を生成した。

皮膜の生成状態については、第3表の「Zn添加浴→H₂SO₄」皮膜のアルカリ試験結果より、表面皮膜が残り試験片素地から浮き出していることを認めたが、第一段電解にて生成した皮膜の下層に第二段電解の皮膜が生長生成するものと考えられる。この理由として、アルカリ性電解皮膜は、耐アルカリ性にすぐれているために、耐アルカリ性に劣る硫酸電解皮膜がさきに溶解すると思われるためである。「カドミウム添加浴→硫酸」試片では、アルカリ性電解皮膜であるカドミウム添加浴中で得られた皮膜の耐アルカリ性は、亜鉛添加浴での皮膜に比べて劣るため、表面皮膜が残ることなく溶解したのと考えられる。第3表にて硫酸皮膜と比較したが、皮膜の水酸化ナトリウムに対する溶解速度は、硫酸陽極酸化膜が5minにて完全に溶解したのに対して、上記試片では、5minにて2 μ 溶解したのみであった。したがって、A法にて生成した二重皮膜は、アルカリに対する溶解時間の面より考察すると、硫酸電解皮膜自体も耐アルカリ性にすぐれた皮膜として生成しているのではないかと考えられる。

また、B法では、「硫酸→カドミウム添加浴」にて得られた試験片のみについて硫酸陽極酸化膜と比較したが、耐酸性および耐アルカリ性の両者ともに、硫酸陽極酸化膜よりも劣ることを認めたが、第二段電解にて厚い皮膜を生成しなかったことおよびアルカリ性浴中で硫酸陽極酸化膜の皮膜構造が一部破壊されたことなどが理由と考えられる。

5. 結 論

5-1 金属塩添加による効果

1) 8種類の金属塩を選択し用いたが、各種試験結果は、亜鉛添加の効果がもっともすぐれ、ベリリウムの効

果が劣ることを認めた。

2) 硫酸陽極酸化膜と種々の金属塩を添加したアルカリ性浴中で得られた皮膜とを、ヒッカキカタサ、耐アルカリ性および耐酸性について比較した結果、アルカリ皮膜は、ヒッカキカタサは劣るが、耐酸性および耐アルカリ性についてはすぐれていることを認めた。とくに、封孔処理した試片について顕著であった。

3) 水酸化ナトリウム単独浴で生成した皮膜と比較した結果、未封孔の試片では、ヒッカキカタサおよび耐アルカリ性について同じ程度のものが2, 3あった(アルミニウムおよびモリブデン添加浴……カタサ、ビスマス添加浴……耐アルカリ性)が、他の試片については良い結果を得た。耐酸性については、亜鉛の添加がとくに効果があり、他の皮膜はほぼ同じ結果を得た。

沸騰水封孔した試片では、耐アルカリ性でタングステンおよびベリリウム添加浴での皮膜、耐酸性でモリブデン添加浴での皮膜が劣った。しかし、他の皮膜については良い結果を得、ヒッカキカタサについても、すぐれた結果を得た。

4) 加水分解防止のために酒石酸ナトリウムを添加した浴では、電解初期における皮膜生成速度が大なることを認めた。また、電流-電圧曲線の結果より、10V以上の電圧で電解することが適していると考えられる。

5-2 二重電解皮膜

1) A法では、第二段電解により第一段電解の皮膜が

ほとんど溶解されることなく、アルミニウム素地に、硫酸浴中で得られる膜厚とほぼ同じ厚さの皮膜増加を認めた。しかし、B法では、アルカリ性浴中で、第一段電解の硫酸皮膜が溶解され、厚い皮膜が溶解せず、 $\frac{1}{2}$ A/dm²の電流密度で第二段電解を行なったが、30 min で約2 μ の皮膜増加があり、電流密度の高い場合(約1 A/dm²)の10 min 間電解による膜厚に相当したが、長時間(30 min 以上)電解を行なうと膜厚は減少した。

2) 耐酸性および耐アルカリ性試験の結果、両者ともに硫酸陽極酸化膜単独の場合よりもすぐれ、カタサについてもすぐれた結果を得た。

3) 金属塩添加の効果として、二重電解皮膜についても、亜鉛添加浴中で第一段電解を行なった場合、ヒッカキカタサ、耐酸性および耐アルカリ性にすぐれた皮膜の生成することを認めた。

4) A法にて生成した二重電解皮膜は、アルカリ性皮膜の耐アルカリ性にすぐれている長所および硫酸陽極酸化皮膜のカタサ大なる長所の両者を兼ね備えていると思われる。

(1971-5-22 受理)

(昭和45年5月、本協会第41回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) 吉村, 実務表面技術, No. 12, 16 (1970)
- 2) 中山, アルミニウムの表面処理, p. 303 (1969, 日刊工業新聞社)

金属表面技術関連規格集 (増補改訂版)

本協会では昭和41年に<金属表面技術関連規格集(JIS集)>を刊行いたしました。発行と同時に大きな反響を呼びました。

今般新しく<増補改訂版>を発行いたすことになり、初版に掲載できなかったものや改訂になったものなどの増補改訂をいたしました。印刷部数に制限がありますので早目にお申込み下さい。

形 式	B 5 版	ページ数	約 900ページ	集録件数	77件
内 容	金属記号の表わし方, 材料記号一覧, 用語 4件, 研磨 18件, 電気メッキ 15件, 溶融メッキ・溶射 11件, 陽極酸化 2件, 硬化 3件, 塗料・塗装 4件, ライニング・コーティング 5件, 試験法および測定法 18件, その他参考規格 30件,				
定 価	1部	{ 会員 3,500円 一般 4,000円	申 込	代金を添えてお申込み下さい。	

申込送付先 東京都千代田区神田岩本町2 共同ビル TEL (03)-252-3286

社団法人 金属表面技術協会