浴皮膜の順序となった。

また、硫酸薄膜とフッ化アンモニウム-アンモニア系浴薄膜に対するハロゲンイオンの通過性について検討を行った結果はつぎのとおりである。

4) 薄膜の種類にかかわらずハロゲンイオンの通過量は塩素>フッ素>臭素イオンの順序となった。また、フッ化アンモニウム-アンモニア系浴薄膜では硫酸薄膜に比べ通過量が大きい。

5) フッ素イオンは酸性では吸着量の減少がみられる。

金属フッ化物の皮膜に対する影響について検討を行ないつぎのような結論を得た。

1') 硫酸皮膜に対し金属フッ化物の一部(フッ化リチウム, フッ化マンガン, フッ化亜鉛, フッ化コバルト, フッ化ニッケル, フッ化クロム)に封孔性がみられ, とくにフッ化クロム, フッ化ニッケルにその効果が大きい。

った。フッ化アンモニウム-アンモニア系浴皮膜では封孔性は認められなかった。

2') 金属フッ化物法において, その封孔性(反応性)は皮膜に対するハロゲンイオンの吸着と同様に濃度が大きい, 液温の上昇, pHが酸性となると大きい。また, フッ素イオンの共存が封孔効果を増加させる。

3') 金属フッ化物による適当処理条件は約濃度: 0.02M, 液温: 50°C, 浸セキ時間: 10min でこの条件下で沸騰水処理よりも良好な皮膜特性が得られた。

(1973-9-14 受理)

文 献

- 1) 吉村長蔵, 本誌, **23**, 440 (1972)
- 2) 馬場宣良, 本誌, **24**, 34 (1973)
- 3) 石橋雅義, 分析化学, **20**, 749 (1971)
- 4) 吉村長蔵, 本誌, **22**, 568 (1971)

電着塗料共存下におけるアルミニウムの陽極酸化について†

吉村長蔵*・野口駿雄*・小沢和裕*

Anodizing of Aluminum in the Presence of Electrodeposition Paint

Studies on Finishing of Aluminum in Alkaline Media (Part 9)

Chozo YOSHIMURA, Hayao NOGUCHI and Kazuhiro OZAWA

The present investigation relates to the electrophoretic deposition of a water soluble paint on aluminum film, which is simultaneously anodized in an alkaline (triethanolamine or ammonium hydroxide) solution. The following two kinds of solutions were used for electrolytic baths. (1) About 0.3% solution of an electrodeposition paint containing ammonium hydroxide (2 mol), ammonium tartrate (0.1 mol), ammonium fluoride (0.3 mol), and ammonium carbonate (0.1 mol). (2) About 2% solution of the same paint as in (1) containing triethanolamine (1 mol), ammonium fluoride (0.1 mol), and tetramethyl ammonium hydroxide (0.2 mol). As the results of anodizing in above solution (1), a film obtained by two-step electrolysis (i. e., anodizing for 15 min. under D. C. of 4 Amp/dm² and then, anodizing again for 35 min. under D. C. of 2 Amp/dm²) was about 35 μ in thickness, which was thicker than a film (about 27 μ in thickness) formed in the solution containing no electrodeposition paint. On the other hand, in above solution (2), a film (11 μ in thickness) was formed by electrolysis for 60 min. under D. C. of 2 Amp/dm². The results of thermal analysis, infrared spectroscopic analysis, and microscopic examination showed that the paint which had been dissolved in the bath was contained in the film obtained, which is called "a simultaneous electrodeposition film". It was observed

† アルミニウムのアルカリ性浴処理法の研究(第9報), 前報(第8報): **25**, 126 (1974)

* 近畿大学理工学部応用化学科(大阪府東大阪市小若江321)

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kinki University.

that the amount of paint contained in the film anodized in above solution (2) (measured value 36%) was greater than that anodized in above solution (1) (measured value 12%). Therefore, the film formed in above solution (2) had very higher alkali resistace (to 10% NaOH) and higher scratch hardness (by Martens' hardness tester with a load of 50 g) than the film anodized in the same alkaline bath containing no paint.

1. 緒 言

アルミニウムを保護し、耐酸、耐アルカリ性および耐摩耗性を向上させる一方法として塗装が行なわれており、なかんずく最近、電着塗装（電気泳動塗装）または静電塗装などが盛んに行なわれている。電着塗装は陽極酸化皮膜上への二次電着が行なわれているが、この方法では陽極酸化後さらに塗料浴中で電着を行なうために時間のロスや設備の面よりの問題がある。また、電着浴への酸の持ち込みの防止、液管理などが複雑である。ゆえに本報では、市販電着塗料が良く溶解すると思われるアミンアルカリ性浴¹⁾およびアンモニアアルカリ性浴²⁾を用い、この浴に市販電着塗料を共存させて陽極酸化を行ない、酸化皮膜を生成させると同時に塗料の同次電着を試みた。

2. 実験方法

2-1 電解浴組成

次表に示した各浴 1 l に対して、アンモニアアルカリ性浴の場合は、市販電着塗料を 3 g、アミンアルカリ性浴の場合は 20 g を溶解させて用いた。また、電着塗料を共存させた場合と比較するために、電着塗料を溶解していない浴をも用いた。

塗料を共存させて電解を行なった場合について、以下同時電着塗装といい、生成した皮膜を同時電着皮膜と称し、これに対して塗料を共存していない浴中で生成した皮膜を、アンモニアアルカリ性皮膜およびアミンアルカリ性皮膜と略称する。

アンモニアアルカリ性浴

浴 組 成	濃 度
アンモニア水	2.3M
酒石酸アンモニウム	0.1M
フッ化アンモニウム	0.27M
炭酸アンモニウム	0.1M

アミンアルカリ性浴

浴 組 成	濃 度
トリエタノールアミン	1 M
テトラメチルアンモニウム	0.16M
ハイドロキサイド*	
フッ化アンモニウム	0.08M

* 以下第四アンモニウム塩と略す

2-2 電解条件

2-2-1 アンモニアアルカリ性浴の場合

浴温度を $20 \pm 1^\circ\text{C}$ に保ち、つぎの両者の方法で電解を行なった。

(1) 電流密度を 2 A/dm^2 として 30min 陽極酸化を行なった後、さらに電流密度を 3.8 A/dm^2 に変えて引き続き 15min 電解を行なった。以下、この方法を二段電解法 (I) という。(2) 電流密度を 3.8 A/dm^2 として 15 min 陽極酸化を行なった後、さらに電流密度を 2 A/dm^2 に下げて陽極酸化を行なった。以下、この方法を二段電解法 (II) という。

2-2-2 アミンアルカリ性浴の場合

浴温度を $25 \pm 1^\circ\text{C}$ に保ち、カクハンしながら塗料が共存している場合は、初期電流密度を 2 A/dm^2 ($100 \sim 110 \text{ V}$) とし、また、塗料が共存していない場合は、初期電流密度を 2 A/dm^2 ($60 \sim 65 \text{ V}$) として陽極酸化を行なった。なおカクハンはマグネティックスターを使用した。

2-3 アルミニウム試験片および対極

99.85%純アルミニウム ($3 \times 5 \times 0.04 \text{ cm}$) を使用し、常法により脱脂を行なった。対極にはステンレス鋼 (アルミニウムと同面積) を用いた。

2-4 後処理

同時電着塗装を行なった皮膜は、温度 $160 \sim 170^\circ\text{C}$ で 1 h 焼付けを行なった。

2-5 皮膜試験法

2-5-1 膜厚およびカタサ測定法

膜厚測定はパーマスコープならびに顕微鏡により行なった。カタサはマルテンス式ヒッカキカタサ試験器 (荷重 50 g) により行なった。

2-5-2 耐アルカリ性試験法

(1) 浸セキ法、10%水酸化ナトリウム溶液を 20°C に保ち、3 min 浸セキした後リ酸-クロム酸液に浸セキし、各試験片の皮膜の重量を求め、上記水酸化ナトリウム溶液に対する溶解量を測定した。(2) 滴下法、JIS 8601にしたがい行なった。

2-5-3 電子顕微鏡試料作成法

二段レプリカ法で試料を作成し、スーパー スコープ (日本電子株式会社 JEM-30C 型) により観察した。

2-6 皮膜中の塗料の確認法および皮膜のハク離法

示差熱分析器 (理学電機製, No. 8001), 熱テンビン

図1 アンモニアおよびアミンアルカリ性浴での電流—電圧曲線

(長計量器製 VDSPSH-26) および赤外分光光度計 (柳本製作所製 ISG-25型) を使用し, 生成した皮膜をガラス片でハク離し, これを試料として塗料の存在の有無を検討した。

3. 実験結果および考察

3-1 電流—電圧曲線

アンモニアアルカリ性浴の場合:

塗料の共存していない場合および塗料の共存している場合 (図1④および⑤) とともに, 電圧が増加するにしたがって電流値も上昇したが, 電圧約10~25Vまで電流値の上昇は少なかった。

アミンアルカリ性浴の場合:

トリエタノールアミン (20%) およびフッ化アンモニウム (0.08M) (以下, アミン基液と略す), これに第四アンモニウム塩を添加した場合およびさらに塗料を共存させて測定した結果 (図1③, ④および⑤), 塗料を添加しない場合は, アンモニアアルカリ性浴の曲線に類似し, 塗料が共存した場合は, 35~40Vまで電流値は徐々に増加したが, それ以上の電圧では逆に低下した。

3-2 電流値の経時変化

アンモニアアルカリ性浴の場合:

合:

二段電解法 (I) を図2 (i) に, 二段電解法 (II) を図2 (ii) に示した。

アミンアルカリ性浴の場合:

アミン基液の場合は, 2 A/dm^2 (60 V) で, 第四アンモニウム塩を添加した場合および電着塗料を共存させた場合は, 2 A/dm^2 (64 V) で陽極酸化を行ない, それぞれの結果を図2 (iii) に示した。

3-3 膜厚と電解時間との関係

3-3-1 アンモニアアルカリ性浴

二段電解法 (I) の結果を図3 (i) に示した。30 minまでは 2 A/dm^2 で電解を行なった場合の膜厚増加を示し, それ以後は 3.8 A/dm^2 に上昇させて陽極酸化した場合の膜厚増加を示す。

塗料が共存していない場合は, 2 A/dm^2 , 30 min で 14.5μ , さらに 3.8 A/dm^2 , 15 min の電解で 12.5μ の膜厚増加を示し, 全膜厚 27μ を得た。塗料を共存させた場合は, 同様に最初の電解で 15μ を, つぎに 16μ の膜厚増加を示し, 前者に比べて約 4μ 厚い皮膜 (31μ) を得た。

二重電解法 (II) の結果を図3 (ii) に示した。塗料

図2 電流値の経時変化

図3 電解時間と膜厚との関係

図4 示差熱分析結果

図5 アンモニアアルカリ性浴中で生成した皮膜の熱分解曲線

が共存していない場合および共存している場合ともに、二重電解法(I)の場合の全膜厚とほとんど同じであった。上記二法ともに、塗料が共存している場合のほうが厚い皮膜を生成した。3-2で述べた電流値の経時変化の測定結果から、塗料が共存している場合は、塗料の共存していない場合に比較して、電流値の低下程度が大きいことより、塗料共存浴中で生成した皮膜中に塗料が含まれていると推定される。

3-3-2 アミノアルカリ性浴

結果を図3(iii)に示した。アミン基の場合は2 A/dm² (60V)、第四アンモニウム塩を添加した浴の場合および塗料を共存させた場合は、2 A/dm² (64V)で60min陽極酸化を行なった結果である。それぞれ26μ、28μおよび11μの膜厚を得た。

3-4 熱分析結果

3-4-1 アンモニアアルカリ性浴の場合

塗料共存下、アンモニアアルカリ性浴中で、二段電解法(II)で陽極酸化を行なった皮膜を48h真空乾燥させた後、ガラス片を用いて皮膜をハク離し、示差熱分析を

行なった。結果を図4(i)④の曲線に示した。電着塗料のみを真空乾燥した後の結果を⑤に示した。電着塗料は水分の影響のために100°Cで吸熱反応を起こし、118°Cで塗料による吸熱反応が観察された。同時電着皮膜についても同じ温度で吸熱反応が観察され、皮膜中に塗料が含まれていることが推定された。また、熱テンピンによる分解曲線(図5)も、上記示差熱分析の結果と一致した。

すなわち、塗料が共存していない場合の酸化皮膜の結果を⑥に、同時電着皮膜の結果を④に示したが、同時電着皮膜の場合は120°C付近で重量減少が認められた。

3-4-2 アミノアルカリ性浴の場合

第四アンモニウム塩および塗料を共存させた浴を用いて得られた皮膜をハク離し、3-4-1の場合と同様に乾燥して示差熱分析を行なった。その結果を図4(ii)に示した。同時電着皮膜および電着塗料は、120°C付近に吸熱反応が認められた。

3-5 赤外吸収曲線

電着塗料のみの赤外吸収曲線を⁹⁾図6④に示した。2995~2850cm⁻¹にCH₃、CH₂のC-H伸縮振動、1730cm⁻¹にエステルのC=O伸縮振動、1300~1000cm⁻¹付近にカルボン酸またはカルボン酸エステルと思われる吸収が認められた。

アミノアルカリ性皮膜およびアミノアルカリ性浴中で得られた同時電着皮膜の赤外吸収曲線をそれぞれ図6⑤および⑥に示したが、明らかに同時電着皮膜中に塗料が含有されていることが認められた。

3-6 アミノアルカリ性浴での塗料の濃度による影響

塗料の濃度を0.4%と2%との両者につき検討した。

3-6-1 同時電着皮膜中の酸化皮膜と塗膜との生成率について

0.4%および2%の塗料を含有するアミノアルカリ性

表1 電解時間と皮膜中の塗料と酸化皮膜との割合

電解時間 (min)	塗料添加量 (%)	塗料 (%)	酸化皮膜 (%)
60	2	69.4	30.5
	0.4	28.4	71.6
30	2	59.1	40.9
	0.4	20.7	79.3
15	2	41.8	58.2
	0.4	14.2	85.8
10	2	16.3	83.8
5	2	14.8	85.2

アミノアルカリ性浴

図6 赤外吸収曲線

浴中で得られた同時電着皮膜を、N-N' ジメチルホルムアミド (DMF) とメタノールの混液 (1 : 1) に1 h 浸セキして電着された塗料を溶解した後、リン酸-クロム酸混液中で酸化皮膜を溶解させて皮膜の重量を求め、同時電着皮膜中の塗料と酸化皮膜の割合を求めた。電解時間と塗料および酸化皮膜の割合について、0.4%塗料含有浴使用の場合および2%塗料含有浴使用の場合を表1に示した。1 hの電解により生成した同時電着皮膜中の塗料の含有率は、0.4%の場合、約28%、2%の場合は、約69%であった。

3-6-2 電解時間と塗料の膜厚と酸化皮膜の膜厚との関係

塗料を添加したアミノアルカリ性浴中で、種々時間を変えて陽極酸化を行ない、それぞれの試験片をDMF-メタノール混液に浸セキし、塗料を溶解後の皮膜の厚さを求め、電解時間との関係を求めた。

0.4%の塗料が共存している浴を用いて得られた同時電着皮膜の全膜厚⑧と塗料を溶解した酸化皮膜の膜厚⑨と電解時間との関係を図7 (i) に示した。同様に2%の塗料を添加した場合の結果を図7 (ii) に示した。

図7 アミノアルカリ性浴での同時電着皮膜および酸化皮膜厚さと電解時間との関係

3-7 塗料溶解後の皮膜の赤外吸収曲線

2%の塗料を共存させたアミノアルカリ性浴中で1 h 陽極酸化を行ない、生成した皮膜をDMF-メタノール混合液中に浸セキし、塗料を溶解させた後、残りの皮膜をガラス片でハク離し、赤外吸収曲線を求めた。その結果を図6 (d) に示す。先に述べた酸化皮膜の赤外吸収曲線および電着塗料の吸収曲線 (図6 (b) および図6 (a)) と比較した結果、C-Hの伸縮振動、C=Oの伸縮振動が少しく認められ、酸化皮膜中にも少量の塗料が含有されていると考えられる。

3-8 顕微鏡による観察結果

3-8-1 同時電着皮膜の断面観察結果

アミノアルカリ性浴中に2%の塗料を共存させた場合の皮膜の断面を、金属顕微鏡を用いて400倍で観察した。その結果、写真1に示したように断面は2層に分かれ、表面が塗料の層で、アルミ素地側が酸化皮膜層であると考えられる。1 hの電解により生成した皮膜の塗料の層と酸化皮膜の層の厚さの割合は、約7 : 3で、3-6-1の結果と一致した。

3-8-2 電子顕微鏡による表面観察結果

アミノアルカリ性皮膜の表面、同時電着皮膜 (アミノアルカリ性) および同時電着皮膜の塗料をDMF-メタノール

写真1 同時電着皮膜の断面 (アミノアルカリ性)

ール混合溶液に溶解した後の表面を観察し、それぞれの電子顕微鏡($\times 2000$)を、写真2⑧、写真2⑨および写真2⑩に示した。これらの顕微鏡写真より、塗料が共存していない浴中で得られた皮膜に比較して、塗料が共存している浴中で得られた皮膜の表面はなめらかであった。また、同時電着皮膜より塗料を溶解させた後の表面は、非常に凹凸が激しく、これらのことより酸化皮膜生成と同時にごく少量の塗料が含有され、膜厚が増加するにしたがって電解電圧が上昇し、塗料の泳動が大になり、やがて酸化皮膜の生成が少なくなり塗料が大量表面に電着されると考えられる。したがって、図2(iii)④のような曲線が得られたものと考えられる。

3-9 ヒッカキカタサおよび耐アルカリ性試験結果

3-9-1 アンモニアアルカリ性浴の場合

二段電解法(I)(2 A/dm^2 , 30min後 3.8 A/dm^2 , 15min)および(II)(3.8 A/dm^2 , 15min後 2 A/dm^2 , 30min)の両者につき、塗料の共存していない場合および塗料の共存している場合に生成した皮膜について比較した。その結果、表2に示したように、いずれも同時電着皮膜がすぐれた結果を得た。また、二段電解法(I)に

比較して、二段電解法(II)がややすぐれた結果を得た。

3-9-2 アミンアルカリ性浴

塗料の共存していない浴中で得られた皮膜(11μ および 4μ)と、同時電着皮膜(11μ)および同時電着皮膜の塗料を溶解した後の酸化皮膜(4μ)の四者について比較した。なお、同時電着皮膜および塗料を溶解した後の酸化皮膜は、 $160\sim 170^\circ\text{C}$ で1h乾燥した。結果を表2に示した。同時電着皮膜は耐アルカリ性にとくにすぐれ、1h以上でも腐食は認められなかった。また、同じ厚サのアミンアルカリ性皮膜(4μ)と塗料を溶解した場合の皮膜(4μ)とでは、後者が耐アルカリ性およびカタサともにすぐれていることを認めた。

4. 結 論

(1) アンモニアアルカリ性浴の場合

電着塗料を共存させて陽極酸化を行ない、得られた同時電着皮膜はヒッカキカタサ、耐アルカリ性試験ともにアンモニアアルカリ性皮膜より良好な結果を得た。

また、二段電解法(I)より(II)のほうが、カタ

(a)アミンアルカリ皮膜

(b)同時電着皮膜(アミンアルカリ浴)

(c)塗料溶解後の表面(アミンアルカリ浴)

写真2 電子顕微鏡写真

表2 カタサおよび耐アルカリ性試験結果

試験法	皮 膜 の 種 類	アンモニアアルカリ皮膜 ¹⁾				アミンアルカリ皮膜			
		二段電解法(I)		二段電解法(II)		同時電着皮膜 ²⁾		単 独 皮 膜 ³⁾	
		単 独 皮 膜	同時電着皮膜	単 独 皮 膜	同時電着皮膜	全 皮 膜 (11μ)	酸化皮膜 (4μ)	11μ	4μ
ヒッカキカタサ		16.5	21.2	17.0	22.4	23.1	12.1	12.6	11.9
耐アルカリ性 ⁴⁾		96.2%	66.0%	96.2%	60.1%	60min以上	35 s	50 s	30 s

1) 膜厚 $31\pm 1\mu$ を使用

2) 同時電着皮膜は $160\sim 170^\circ\text{C}$ で1h焼付け

3) 未封孔

4) アンモニアアルカリ皮膜は、10%NaOH、 20°C 、3min浸せきした場合の溶解量
アミンアルカリ皮膜は、J I Sの方法

サ、耐アルカリ性ともによくれた結果を得、このことは3.8A/dm²で15min 電解を行なった場合のほうが、2 A/dm²で30min 電解を行なった場合に比べて、皮膜中に塗料が多く共存していたためと考えられる。

(2) アミンアルカリ性浴の場合

第四アンモニウム塩を添加して、塗料共存下で同時電着を行なった場合、皮膜は二層より成り、表面に塗膜がアルミニウム素地側に酸化皮膜を形成していると考えられる。塗料が2%の場合は電解時間の経過により、塗膜層は徐々に増加するが、酸化皮膜層は20min以後はほぼ一定であった。しかし、共存塗料を減少させることにより、酸化皮膜層の膜厚を増加させることが可能であっ

た。また、赤外吸収曲線の結果より、この酸化皮膜層中に少量の塗料が含有されていることが認められた。さらに、同時電着皮膜は耐アルカリ性、ヒッカキカタサにとくにすぐれた結果を得た。

(1973—9—21 受理)

(昭和46年11月、本協会第44回学術講演大会にて一部発表)

文 献

- 1) 吉村長蔵, 野口駿雄; 本誌, **23**, 648 (1972)
- 2) 吉村長蔵, 野口駿雄; 本誌, **22**, 568 (1971)
- 3) 木下脩; 色材協会誌, **44**, 273 (1971)

電解エッチングによるクロムメッキの クラックの変化†

小 西 三 郎*・只 腰 光 章**

Change in Cracks of Chromium Deposits by Electroetching

Chromium Plating from Low Concentration CrO₃ Baths (Part 14)

Saburo KONISHI and Mitsuaki TADAGOSHI

A continuous microscopic observation method for a certain definite point on the surface of electroetched chromium deposits was studied and the following results were obtained.

The width and number of cracks increased by etching, but cracks once produced never disappeared. When these cracks were observed with a scanning microscope, some cracks, which had come across a crack enlarged by etching, were more etched and developed in tunnel form.

Non-clear network patterns as well as clear cracks were observed with an optical microscope on the surface of bright chromium plating. These non-clear network patterns corresponded with the cracks produced by electroetching. Therefore, the non-clear patterns observed on the surface indicated all the cracks existing inside the chromium deposits.

† 低濃度クロム酸溶液からのクロムメッキに関する研究 (第14報), 前報 (第13報): 金属表面技術, **25**, 97 (1974)

* 大阪府立工業技術研究所 (大阪府東大阪市高井田中1—38)

Osaka Prefectural Industrial Research Institute.

** 奥野製業工業株式会社 (大阪府大阪市城東区放出中1—48)
Okuno Chemical Industry Co., Ltd.

1. ま え が き

クロムメッキを電解エッチングすれば、クラックが発達することは以前からよく知られている。電解エッチングにより発達したクラックはクロムメッキの性質の一端を明らかにするばかりではなく、工業的にはポーラスクロムメッキとして潤滑油をよく保持し、クロムメッキの耐摩耗性がよくなるので、航空機や船舶などの各種の内燃機関に広く応用されている^{1)~4)}。