研究 ノ ー ト

金属酸素酸塩添加アルカリ性浴中における アルミニウムの陰極電解

吉 村 長 蔵*・野 口 駿 雄*

Cathodic Electrocoatings on Aluminum in Alkaline Media Containing Metal Oxyacid Salts

Chozo YOSHIMURA and Hayao NOGUCHI

1. 実験目的

アルミニウムの陰極処理による皮膜生成法について⁴は、モリブデン酸アンモニウムや、それに硫化水素を添加した浴、あるいはミョウバンおよびホウ砂などを添加したアルカリ性浴や数種の金属塩を添加した酸性浴などを用いた報告がある¹⁾。本報では、上記モリブデン酸塩以外に、陽極で酸素担体となり、陰極でその低原子価の酸化物を沈着させると思われる金属酸素酸塩（クロム、バナジウム、タングステンなど）を添加した種々のアルカリ性浴（とくにアンモニアフッ化アンモニウム系浴²⁾および一般アルカリ性浴）中で直流電解を行ない、両極で生成した皮膜の性質について検討した。一般に、陰極では着色した皮膜（以下、陰極着色皮膜と略す）が生成するが、とくにモリブデン酸塩添加浴中で得られた陰極着色皮膜は、メッキ下地として良好な結果を得たので、他の酸素塩についても同様にメッキ下地としての効果を検討した。

2. 実験方法

2-1 電解浴組成

アンモニアフッ化アンモニウム系浴に、モリブデン酸アンモニウムおよびバナジン酸アンモニウムをそれぞれ添加した浴（Ⅰ浴）、アンモニアアルカリ性浴（0.5～2 M）に上記二者以外にクロム酸アンモニウムをそれぞれ添加した浴（Ⅱ浴）および炭酸ナトリウムアルカリ性浴（0.05 M）にタングステン酸アンモニウムを加えた浴（Ⅲ浴）を用いた。金属酸素酸塩の濃度は、いずれも0.05 Mとしたが、タングステン酸アンモニウムは、溶解度の面より0.003 Mとした。

2-2 電解条件

初期電流密度1 A/dm²、電解時間30 min、浴温度20°C（クロム酸塩の場合は35°C）として直流電解を行なった。また、浴のカクハンは機械カクハンにより行なった。

2-3 アルミニウム試験片

99.85% 純アルミニウム（JIS 1080）、Al-Cu 系合金（JIS 2017）および Al-Si 系合金（JIS 4043）を用い、対極（陽極）にはほぼ同じ面積（3×5×0.04 cm）、同じ材質のアルミニウムを用いた。

2-4 電流-電圧曲線および電流-時間曲線の測定法

電流-電圧曲線は、0～70 V まで種々電圧を変化させて直流を通じ、電流値が安定した約60 s 後にそれぞれの電流値を測定し求めた。また、電流-時間曲線は、電流-電圧曲線の結果に基づき、皮膜の生成速度がもっとも大きいと思われる電圧（5～15 V）を選び、電流値がほぼ一定値となる30 min 後まで測定した。

2-5 皮膜試験法

膜厚は顕微鏡により測定し、耐摩耗性試験および耐食性試験は、JIS H 8601 の砂落し摩耗試験およびアルカリ滴下試験を行なった。

2-6 陰極着色皮膜上へのメッキ法および密着性試験法

メッキ浴には、ワット浴（硫酸ニッケル225 g/l、塩化ニッケル48 g/l、ホウ酸37.5 g/l、55°C、4 A/dm²、3 min）を使用した。密着性試験は、ゴバン目試験（1 cm² 内に1 mm² のゴバン目を作りセロテープをはりつけ、はがしたとき、ゴバン目のハク離数により判定）により行なった。

3. 実験結果

3-1 陰極着色皮膜の色調

陰極着色皮膜の色調は、酸素酸塩の種類により異なるが、試験片の種類による影響はほとんどない。すなわち、クロム酸塩、モリブデン酸塩、バナジン酸塩およびタングステン酸塩を添加した各浴中で生成した皮膜の色は、それぞれ灰緑色、黒色、黄緑色および黄色系であった。表1（No. 3 および 4）にⅡ浴を用いた場合の材質と色調との関係を示す。

3-2 陽極酸化皮膜

陽極で厚い皮膜を生成させると同時に陰極で着色皮膜を生成させることを目的としたためⅠ浴（従来のアンモニアフッ化アンモニウム系浴²⁾は、表1に示した浴組成に炭酸アンモニウムを添加した浴を用いたが、本報では炭酸アンモニウムを添加せずに用いた）を用いた。Ⅰ浴の酒石酸アンモニウムおよびフッ化アンモニウムの添

* 近畿大学理工部（東大阪市小若江3-4-1）
Faculty of Science and Engineering, Kinki Univ.
3-4-1, Kowakae, Higashiosaka-shi, Osaka

Table 1 Abrasion and alkaline resistance of the films.

	No	Bath composition	Al specimen (JIS)	Color	Alkaline resistance (S)		Abrasion resistance (S)	
					No treatment	sealing *	No treatment	sealing *
Anode	1	④ + 0.05M (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	1080	Silver	30	140	85	65
			2017	Dark gray	10	30	30	25
			4043	Gray	20	25	"	40
	2	④ + 0.05M NH ₄ VO ₃	1080	Silver	25	120	70	65
			2017	Dark gray	10	25	40	20
			4043	Gray	15	35	35	40
Cathode	3	1.5M NH ₄ OH 0.05M (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	1080	Black	—	—	10	—
			2017	Brown-black	—	—	"	—
			4043	Blackish green	—	—	5	—
	4	0.8M NH ₄ OH 0.05M NH ₄ VO ₃	1080	Yellowish green	—	—	"	—
			2017	"	—	—	10	—
			4043	"	—	—	5	—

④ : NH₄OH-NH₄F bath (2.3M NH₄OH, 0.3M NH₄F, 0.1M (NH₄)₂C₂H₃O₆)²

*Treated in boiling water for 30min., **1080 : 5 μ, 2017 and 4043 : 4 μ, ***3 μ

Fig. 1 I-E and I-T curves.

加量を多くすると陽極酸化皮膜の厚さは増加したが、陰極着色皮膜の膜厚は減少し着色しなくなった。また、両者の濃度を減少させると陽極酸化皮膜の厚さは減少したが、陰極では濃く着色した皮膜が得られ、II浴の着色状態に近づき厚い皮膜が生成した。表1 (No. 1および2) に陽極酸化皮膜の色を示した。

3-3 電流-電圧曲線および電流-時間曲線

電流-電圧曲線では、IおよびII浴ともほぼ同様の傾向を示したが、I浴に比較してII浴は、モリブデン酸塩添加浴で約2Vバナジウム酸塩添加浴で約9Vより電流値が低下した。これはI浴の場合、厚い陽極酸化皮膜を生成するが、陰極着色皮膜は薄く、またII浴では、非常に薄い陽極酸化皮膜を生成し、陰極では非電導性の厚い着色皮膜を生成することから、各浴中で生成した陽極および陰極の皮膜抵抗の和が、II浴の方が大きいと思われる。その後、電流値は10および15V付近より急激に上昇し、約20および40Vより低下した。このことは、電流値が上昇する上記電圧付近で、陽極より多量のガス

の発生(酸素酸塩の分解によると思われる)が認められ、さらに電圧を上昇させるとガスの発生がゆるやかになることより、陽極での酸化皮膜の生成が促進されたためと思われる。一方、電流時間曲線は、上記結果より図1に示したそれぞれの電圧(一定)に設定して測定したが、II浴の場合、特にモリブデン酸塩添加浴では電流値の低下が著しく、約10min後には一定値(0.05A/dm²)となった。これは、バナジウム酸塩の場合も同様であるが、電

解開始と同時に非電導性の陰極着色皮膜が急速に生成し、短時間で一定膜厚になったためと思われる。

3-4 皮膜試験結果

陰極電解皮膜は、いずれも耐アルカリ性にすぐれ、アルカリ滴下試験により測定することは不可能であった。また、耐摩耗性試験については、軟質な皮膜であるため5~10sでハク離された。モリブデン酸塩およびバナジウム酸塩を添加したI浴中で生成した陽極酸化皮膜およびII浴中で生成した陰極着色皮膜の試験結果を、表1 (No. 1~4)に示す。膜厚は、陰極着色皮膜の場合、いずれも30minの電解2~3μ、陽極酸化皮膜の場合、モリブデン酸塩およびバナジウム酸塩添加浴ともに純

アルミニウム(1080)で6μ、アルミ

3-5 メッキ下地としての効果

アルミニウム試験片に1080および2017を用い、IIおよびIII浴中で得られた陰極着色皮膜について検討した。ゴバン目試験の結果では、2017を用いたが、モリブデン酸塩を添加したII浴中で得られた皮膜がもっとも密着性良好で、次に、1080を用いた場合およびバナジウム酸塩を添加した浴中で得られた皮膜(1080および2017)がほぼ同等であった。(1975-9-12 受理)

文 献

- 1) 小久保 定次郎; アルミニウムの表面処理, P. 201 (1965)
- 2) 吉村長蔵, 野口駿雄; 水酸化アンモニウム浴中フッ化物添加の影響および二重電解皮膜について, 本誌, 22, 568 (1971)