

アルカリ性—過酸化水素系浴中の アルミニウム陽極酸化皮膜について

(株)勝光社 石田光男, 広地通明, 岩佐剛政, 平井正敏

1. 結 言

アルミニウムおよびアルミニウム合金のアルカリ性浴における電解酸化において、酸化剤として、過マンガン酸カリウム、重クロム酸カリウム、ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウム(赤血塩)、過硫酸カリウムおよび過酸化水素を用いて交流電解を行なった場合の皮膜生成への影響については、既に報告¹⁾されている。

また、アルカリ性浴中では、鉄や銅は、溶解し難いため、アルミニウムと、これらの金属からなる複合体の陽極酸化が可能と考えられる。

本報では、種々濃度の過酸化水素を添加したアルカリ性浴を用いて、アルミニウムおよびアルミニウムと鉄の複合体を直流電解した場合の皮膜生成状態、皮膜の諸物性および過酸化水素の減少量等について検討した。

2. 実 験 方 法

2-1 実験設備

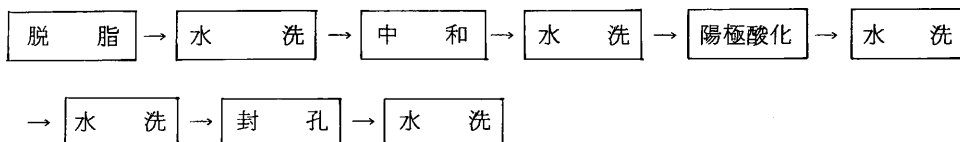
脱脂槽、水洗槽、中和槽、陽極酸化槽および封孔槽は、容量500ℓ、染色槽は100ℓのものをを用いた。また、陽極酸化処理には、出力100V、300Aの整流器を使用した。

2-2 処理工程および方法

アルミニウム試験片として、材質99.85%純アルミニウム、大きさは、5×10×0.1cm(1dm²)を用い表面積50dm²の治具に50枚ラッキングし、処理面積を100dm²として処理を行なった。

複合体の場合は、アルミニウム試験片に鉄を密着させて、Al:Feの面積比を100:1および50:1に調整した。

処理工程としては、下に示した順序にて行なった。



処理方法として、前処理は、市販の脱脂剤を用いて、2～3分間脱脂処理を行ない、水洗後、5% HNO₃ 浴（常温）で1分間中和処理を行ない水洗した。

陽極酸化処理は、液量 1 ℓ で行なった予備実験の結果より厚い皮膜を生成した浴組成および電解条件（表-1）に示した条件にて行なった。また、電解浴の攪拌は、空気攪拌方式を用いた。

後処理は、沸騰水により3分間行なった。

2-3 過酸化水素の定量

建浴時の過酸化水素量を100%として30分および60分電解後の減少量を測定した。また、過酸化水素の定量は、電解浴を硫酸酸性とし、過マンガン酸カリウム溶液にて酸化滴定した。

2-4 皮膜性能試験

① 皮膜厚さ測定

金属顕微鏡および渦電流式測定器（パーマスコープ）にて測定した。

② 耐アルカリ性

JISH86°I に順じて行なった。

2-5 表面の観察

金属顕微鏡および肉眼により行なった。

表-1 電解浴組成および電解条件

No.	浴 組 成		電 解 条 件		
			電流密度 (A/dm ²)	浴 温 (°C)	時 間 (分)
1	0.15M 0.5%	NaOH H ₂ O ₂	2	20	30～60
2	0.15M 1.0%	NaOH H ₂ O ₂	2	20	30～60
3	0.2M 1.0%	NaOH H ₂ O ₂	2	20	30～60
4	0.2M 2.0%	NaOH H ₂ O ₂	2	20	30～60
5	0.2M 2.0% 0.1～3%	NaOH H ₂ O ₂ グリセリン	2	20	30～60
6	0.2M 2.0% 0.1～3%	NaOH H ₂ O ₂ ジメチルアミン	2	20	30～60
7	0.2M 2.0% 0.1～0.5	NaOH H ₂ O ₂ ピロリン酸ナトリウム	2	20	30～60

3. 実験結果および考察

3-1 表面状態

NaOH-H₂O₂ 浴の場合を表-2, NaOH-H₂O₂ 浴に腐食抑制剤を添加した場合を、表-3に示した。

表-2 浴組成と表面状態

浴 組 成	表 面 状 態
0.15 M NaOH 0.5% H ₂ O ₂	点食発生 皮膜生成せず
0.15 M NaOH 1.0% H ₂ O ₂	点食発生 粉ふき状態
0.2 M NaOH 1.0% H ₂ O ₂	〃
0.2 M NaOH 2.0% H ₂ O ₂	〃

表-3 抑制剤の添加量と表面状態

抑制剤 \ 添加量 (%)	0.1	0.2	0.5	1	2	3
グリセリン	×	×	△	○	○	○
ジメチルアミン	×	×	×	△	○	○
ピロリン酸ナトリウム	○	○	○	—	—	—

但し × は点食の発生状態が抑制剤を添加しない場合の状態と同じ程度。

△ は点食の発生状態が抑制剤を添加しない場合の状態より減少している場合。

○ は点食が完全に無くなっている場合。

NaOH-H₂O₂ 浴を用いて陽極酸化処理を行なうと、表面に点食が発生し粉ふき状態になった。また、電解浴の攪拌、試験片のラッキング状態および材質等についても検討したが、ほとんど点食の防止に効果が認められなかった。

点食の発生する原因は、溶解したAlがPHの低下した陽極界面でAl(OH)のコロイド状の物質ができ、電流が局部的に流れる為と考えられる。

NaOH-H₂O₂ 浴に腐食抑制剤を添加した場合は、ピロリン酸ナトリウムでは0.1%以上、グリセリンおよびジメチルアミンでは1%以上添加すると点食の発生を抑制することができた。

3-2 皮膜厚さ

表-4 抑制剤の添加量と皮膜厚さ

抑制剤 \ 添加量 (%)	0.1	0.2	0.5	1	2	3
グリセリン	—	—	6.0(μ)	9.5(μ)	10.5(μ)	10(μ)
ジメチルアミン	—	—	5.0	8.5	9.0	9.0
ピロリン酸ナトリウム	11	12	10.0	—	—	—

表-4に30分間電解した場合の点食抑制剤の添加量と皮膜厚さを示した。ピロリン酸ナトリウムを添加した浴が最も厚い皮膜を生成することが認められた。

また、表-5には、アルミニウムと鉄の複合体を0.2M NaOH-2% H₂O₂浴に0.1%ピロリン酸ナトリウムを添加した電解浴を用いて、30分間処理した場合を示した。面積比100:1ではアルミニウム単独の場合と殆んど同じ厚さの皮膜を生成したが50:1では粉ふき状態となった。

表-5 複合体の面積比と皮膜厚さ

面積比	100:1	50:1
皮膜厚さ及び表面状態	10μ	—
表面状態	良好	粉ふき

3-3 耐アルカリ性

耐アルカリ性の測定結果を表-6に示した。

皮膜厚さ3 μ の場合では、耐アルカリ性が140秒となり、硫酸皮膜の約8~10倍程度であった。

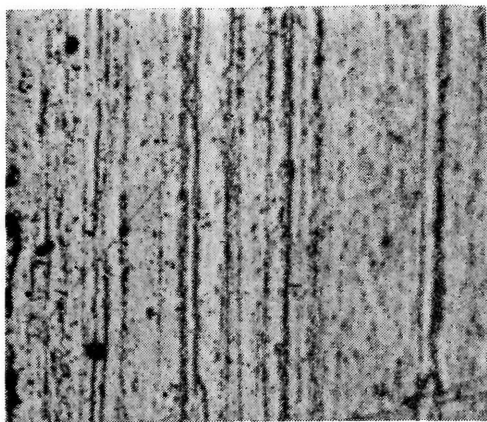
表-6 耐アルカリ性

皮膜厚さ(μ)	耐アルカリ性(秒)
3	140
6	170以上
9	170以上

3-4 金属顕微鏡による表面の観察



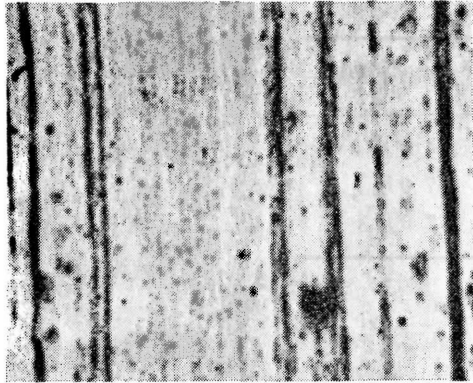
素地



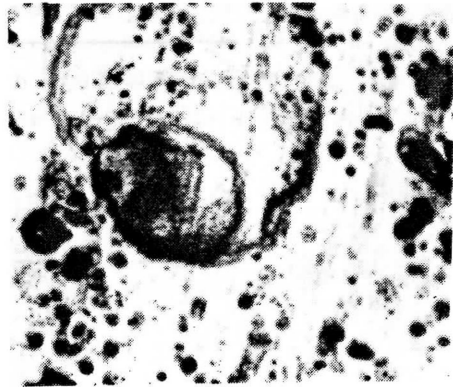
脱脂処理

写真 1

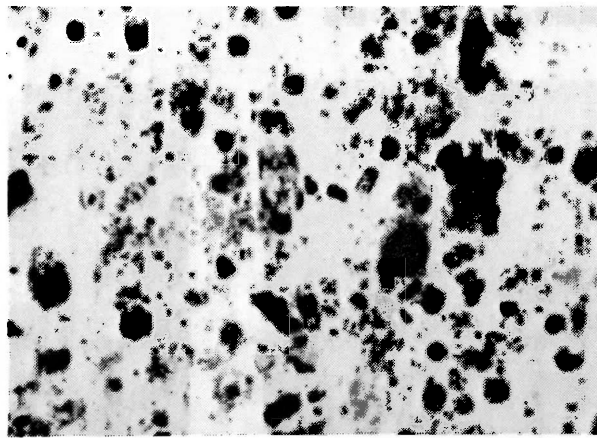
写真-1は、99.85%純アルミニウムの未処理および脱脂処理を行なった場合の表面状態を示したものであるが、脱脂処理を行なった表面は、未処理に比べて、ロール目が強く現われていることが認められた。（倍率×240）



硫酸皮膜（6 μ ）



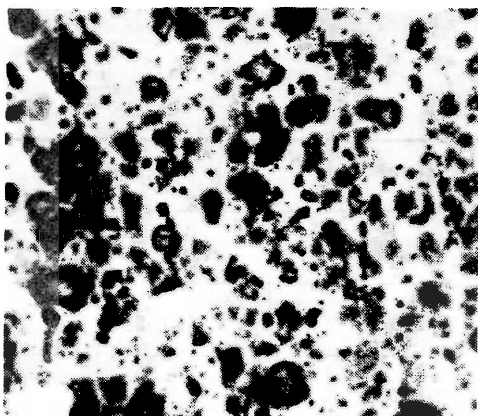
0.2 M NaOH-2% H₂O₂ 浴皮膜



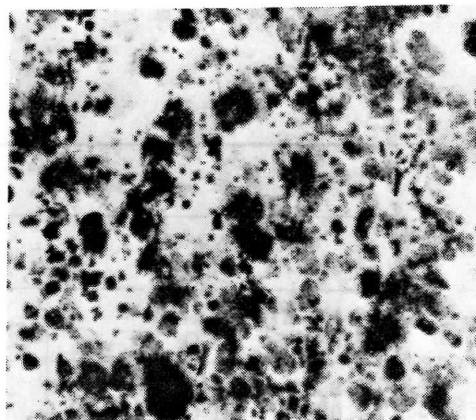
0.2 M NaOH-2% H₂O₂-0.1% ピロリン酸ナトリウム浴の皮膜（6 μ ）

写真 2

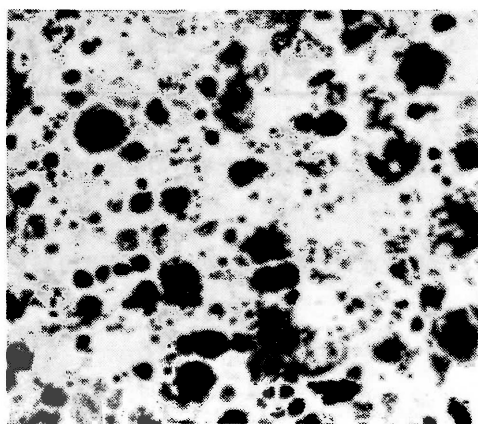
写真-2は、脱脂処理した99.85%純アルミニウムを用いて、硫酸皮膜およびアルカリ皮膜の表面状態を示したものである。硫酸皮膜は表面のアレが少なくロール目が残っているが、アルカリ皮膜は、ロール目が消滅している。又、アルカリ基液(0.2M NaOH-2% H₂O₂ 浴)では、ピットが現われているが、ポリリン酸塩を添加すると、ピットが抑制されることを認められた。



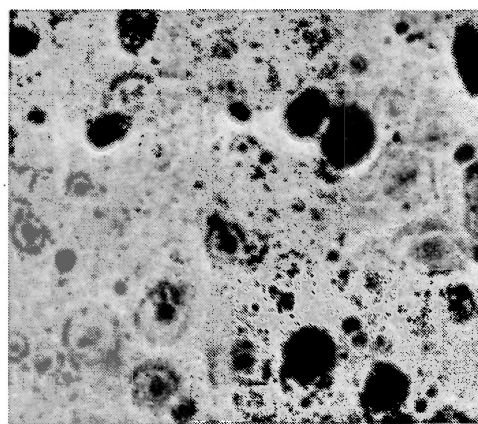
99.00%



99.50%



99.70%



99.85%

写真 3

写真-3は種々純度のアルミニウム試験片を用いて処理した場合の表面状態を示したものである。処理方法として、前処理は脱脂および85%リン酸浴、110℃で30秒間化学研摩を行なった。又、陽極酸化処理は、0.2 M NaOH-2% H₂O₂ 浴に0.1%ピロリン酸ナトリウムを添加した浴で2 A/dm² で15分間処理した。

表面のアレは 99.00% > 99.50% > 99.70% > 99.85% の順に多くなった。

すなわち高純度アルミニウムほどアレが少ないことを認めた。

3-5 過酸化水素の減少量

表-7 過酸化水素の減少量

浴 組 成		30分電解後	60分電解後
0.15 M 0.5%	NaOH H ₂ O ₂	86.3%	77.0%
0.15 M 1.0%	NaOH H ₂ O ₂	85.8	78.4
0.2 M 1.0%	NaOH H ₂ O ₂	84.7	76.3
0.2 M 2.0%	NaOH H ₂ O ₂	85.6	78.2
0.2 M 2.0% 0.1%	NaOH H ₂ O ₂ ピロリン酸ナトリウム	98.1	96.4

表-7にNaOH-H₂O₂ 浴およびピロリン酸ナトリウムを添加した場合の過酸化水素の減少量を示した。

ピロリン酸ナトリウムを添加した場合は、過酸化水素の減少量が少なく顕著に分解を抑制されることが認められた。

4. 結 論

- ① $\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}_2$ 浴中で陽極酸化を行なうと、表面にピットが発生したが、ピロリン酸ナトリウム、グリセリンおよびジメチルアミンを添加すると点食を抑制することができた。
- ② 過酸化水素の減少量は $\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}_2$ 浴では多いが、ピロリン酸ナトリウム²⁾を添加した浴では減少量が低下した。
- ③ 皮膜生長率は、ピロリン酸ナトリウム添加の場合が最も良好であった。
- ④ アルカリ皮膜は硫酸皮膜に比べて、表面のアレが多く認められた。
- ⑤ 複合体を陽極酸化した場合、 $\text{Al}:\text{Fe}$ の面積比が $100:1$ では、アルミニウム単独と同様に厚く、しかも均一な皮膜を生成したが、 $50:1$ では、表面が粉ふき状態となった。

参 考 文 献

- 1) 吉村長蔵, 野口駿雄, 伊藤征司郎; アルミニウムのアルカリ性電解浴における酸化剤添加の効果
金属表面技術 21, 6-6 (1970)
- 2) 吉村長蔵, 広池通明, 岩佐剛政; アルミニウムの過酸化水素-アルカリ性浴陽極酸化に於ける二、三の添加剤の効果
第51回金属表面技術講演大会要旨集 P32