研究論文

アルミニウム上へのリチウム塩化成皮膜の
作製と増膜処理藤野 隆由*・余頃 正明*
水本 一*・野口 駿雄*Formation of the chemical conversion coatings on aluminum
with lithium salts and the increasing treatmentTakayoshi FUJINO*, Masaaki YOGORO*
Hajime MIZUMOTO* and Hayao NOGUCHI*

The study of anodic oxidation of aluminum was carried out for the improvement of corrosion resistance and wear resistance, and for the addition of various kinds of function. In this investigation, the chemical conversion coatings of micron order was studied using a 1%-lithium carbonate bath and a 2%-lithium hydroxide bath. The coatings were analyzed and characterized by secondary ion mass spectrometry, scanning electron microscope and x-ray diffraction instruments. The corrosion resistance and the alkali resistance of the coatings were studied comparing with anodic oxidation coatings and EW method film. The coatings were superior to anodic oxidation coating and EW method film in corrosion resistance. The structure of the chemical conversion coating was confirmed as α -lithium aluminate and γ -alumina with x-ray diffraction. The film thickness increased by secondary dipping in mixing bath of 2%-sodium silicate and 2%-sodium fluoride. The content of lithium fluoride or aluminum fluoride in the secondary treated film was confirmed by secondary ion mass spectrometry. The fluorine was it uniformly dispersed in secondary film, and lithium silicate was observed not only at the surface but the inside of the film.

Keywords: aluminum, chemical conversion coating, lithium salt, alkaline bath, increasing treatment

(Received March 28, 1997)

1. 緒 言

アルミニウムの交流電解酸化における皮膜の硬質化については、すでに報告した¹⁾。皮膜の耐食性や耐摩耗性の向上を目的としたアルミニウムの陽極酸化が広く行われているが、酸性浴で陽極酸化した皮膜は耐アルカリ性に劣るため、アルカリ性浴中で陽極酸化を行った皮膜^{2)~6)}およびアルカリ性浴無電解酸化皮膜^{7)~9)}を作製する研究報告が多く見られる。

本研究では、まず最初に炭酸リチウムや水酸化リチウムを基液とした浴中においてミクロンオーダーのペーマイト系化成皮膜を作製し、次に、けい酸塩とふっ化物の混合浴にその皮膜を浸漬することによる2段階増膜処理皮膜の生成について検討した。その生成皮膜をアルミニウムの陽極酸化皮膜や他のアルカリにより生成した化成皮膜の特性と比較検討し、さらに、皮膜の組成、組織、構造等を二次イオン質量分析 (SIMS), X線回折 (XRD) および走査型電子顕微鏡 (SEM) などを用いて解析を行い、それらの諸物性についても評価、検討した。

SIMS による薄膜表面分析の報告^{10)~14)}が多く見られるが、それは種々の局所分析法の中で、最も軽金属を高感度で分析でき、多層薄膜の分析ではその濃度急峻性に優れていることに起因している。したがって、本研究において、この SIMS の利点を応用して、化成皮膜の質量分析、スパッタリングによる深さ方向分析および走査イオン像の取得を試みた。

2. 実験方法

2.1 アルミニウム試験片および前処理

試験片は、純アルミニウム板 (99.999%, 3×2.5×0.04 cm) を用いた。また、前処理として酸化アルミニウム研磨材 (No. 8000) を用いて研磨を行った。脱脂処理は常法に従い、10%水酸化ナトリウムに30秒浸漬後、50%硝酸に浸漬して中和後水洗した。

2.2 2段階処理化成皮膜の作製法

1次処理として1%炭酸リチウムを用い、浴温度70°C、浸漬時間30分で皮膜を作製した後に、膜厚や皮膜性能を高めることを目的として、2%けい酸ナトリウ

* 近畿大学理工学部応用化学科 (東大阪市)。Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kinki University (Higashiosaka-shi, Osaka).

ムと2%ふっ化ナトリウムとの混合浴を用い、浴温度90°C、浸漬時間10分で二次処理を行った。以下、この二次処理を行った皮膜を増膜処理皮膜という。また、2%水酸化リチウム皮膜は浴温度70°C、浸漬時間30分で皮膜を作製し、これらの生成皮膜とErft Werk (以下EWと略記)法で作製した皮膜との比較検討を行った。

2.3 皮膜厚さ測定

皮膜厚さは、渦電流式皮膜厚さ測定器 (㈱サンコウ電子研究所製, EL-30型)を用い、各3点ずつ測定し、その平均値を皮膜厚さとした。

2.4 SEMによる皮膜表面の観察

皮膜表面に0.02 μm 程度の金蒸着を行った後、走査型電子顕微鏡 (SEM, ㈱日立製作所製 S-700型)により皮膜組織を観察した。

2.5 耐アルカリ性試験法 (JIS H 8681)

10%の水酸化ナトリウム水溶液を用い、JIS H 8681に準じて、アルカリ滴下試験 (スガ試験機製, アルカリ滴下試験機 AL-2 型)を行い、試験片3枚についての平均値を耐アルカリ性試験値とした。

2.6 鉛筆引っかき抵抗性試験法 (JIS H 8602)

JIS S 6006に規定されている鉛筆を用い、JIS H 8602に準じて、試験片3枚について鉛筆引っかき抵抗性試験を行った。

2.7 X線回折法

X線回折装置 (理学電機製 RINT-2500; 以下XRDと略記)を用い、CuK α 線、40 kV-80 mAの測定条件で皮膜の構造解析を行った。

2.8 二次イオン質量分析法

Table 1に示した分析条件により、皮膜組成および元素の分布状態を分析するために、オフセット (75 V)

を変化させ、二次イオン質量分析 (カメカインスツルメンツ製 IMS-6f; 以下SIMSと略記)を用い、炭酸リチウム皮膜、増膜処理皮膜およびEW法で作製した皮膜の質量分析を行った。また、炭酸リチウム皮膜および増膜処理皮膜の各サンプルについては、深さ方向分析を行い、さらに、表面のリチウム、アルミニウムおよびけい素の各元素の分布状態を見るために、炭酸リチウム皮膜および増膜処理皮膜表面の走査イオン像を取得した。

2.9 クレータの深さ測定法

表面形状測定器 (日本真空技術製 DEKTAK 3)を使用して、深さ方向分析後のエッチングされたクレータ付近を幅500 μm 四方の凹凸を測定し、表面と底面の平均段差をクレータの深さとした。

3. 実験結果および考察

3.1 増膜処理とその液性

2.2の皮膜作製法に準じて作製した化成皮膜の膜厚の測定結果をTable 2に示した。炭酸リチウム浴では1.5 μm 、水酸化リチウム浴では2 μm 、EW法では1 μm 以下の皮膜を得ることができた。さらに、この炭酸リチウムおよび水酸化リチウムで作製した皮膜をけい酸ナトリウムとふっ化ナトリウムの混合浴に浸漬することにより0.5~1.0 μm の増膜効果を得ることができた。また、その浴の液性について電気電導度とpHを測定した結果、いずれの浴もpH 10.5~11.8の範囲であった。一方、電気電導度については1999 mS/cm以上の測定が困難であるため、浴濃度を1/10に希釈して行った。その結果、解離定数の低い炭酸リチウムが他の水酸化リチウムおよびEW法の電導度よりも1/3程度低い値 (炭酸リチウム: 5.75 mS/cm, 水酸化リチウム: 18.09 mS/cm, 20°C)となった。さらに、20°C~50°Cの温度範囲で電導度変化を測定した結果、いずれも50°Cで約60倍以上の急激な電導度の上昇 (水酸化リチウム: 738 mS/cm, 50°C)が認められた。すなわち、ミクロンオーダーの化成皮膜を生成するには浴の加熱により、適度の電導度 (主として水

Table 1 Working conditions on SIMS by used electron gun
Primary beam conditions

Analysis	Mass	Depth	Image
Ion species	Cs ⁺	Cs ⁺	Cs ⁺
Accelerating voltage (kV)	10	10	10
Intensity (nA)	10	10	1
Primary beam diameter (μm)	3	3	3
Raster size (μm)	75	75	100

Secondary beam conditions

Analysis	Mass	Depth	Image
Polarity	—	—	—
Accelerating voltage (kV)	4.5	4.5	4.5
Analyzed area (μm)	60	60	60
Mass resolution power	300	300	300

Table 2 Dipping compositions of the chemical conversion coatings

Bath compositions	Bath temperature (°C)	Dipping time (min)	Film thickness (μm)
1%-Li ₂ CO ₃	70	30	1.5
1%-Li ₂ CO ₃ , 2%-Na ₂ SiO ₃ +2%-NaF	90	10	2
2%-LiOH	70	30	2
EW Method ^{*1}	95	30	<1

^{*1} Composition: Na₂CO₃ 51.3 g/l, Na₂CrO₄ 15.4 g/l, Na₂SiO₃ 1.1 g/l

Fig. 1 Scanning electron micrographs of the surface of the chemical conversion coatings.

酸基のイオン活量)が必要であると同時に、あまり高い電導度であると、地金のアルミニウムや生成皮膜の溶解が著しく、膜厚が増大しないと考えられる。

3.2 SEM 観察

SEM による炭酸リチウム皮膜の表面観察結果を Fig. 1 に示した。(a)は炭酸リチウム皮膜表面の2万倍像、(b)は3千倍、(c)は増膜処理皮膜の2万倍の像でいずれも皮膜表面は幾何学模様の結晶質であることが確認できた。また、皮膜表面には全面に5 μ m程度の孔があり、この孔の内部を観察すると、内部にも結晶質の皮膜が広がっていることが観察された。次に、増膜処理皮膜では、同様な幾何学模様の結晶質皮膜が観察されたが、皮膜表面をナノオードの微細な粉体が覆いかぶさっているのが観察できた。また、水酸化リチウム皮膜とEW法で作製した皮膜の表面観察結果を Fig. 2 に示した。(a)は水酸化リチウム皮膜表面の2万倍像、(b)はEW法で作製した皮膜の1万倍像で、水酸化リチウム皮膜は炭酸リチウムと比較すると、より微細な幾何学模様の結晶質であることが確認できるが、炭酸リチウム皮膜のように表面に大きな孔が認められなかった。また、EW法で作製した皮膜が1 μ m以上の膜厚を生成しない原因としては、皮膜の溶解性に基因し、他のアルカリ浴により生成した皮膜よりも溶解性が大きいためと考えられる。

3.3 耐アルカリ性試験

皮膜の耐アルカリ性試験および鉛筆引っかかり抵抗性試験結果を Table 3 に示した。その結果、炭酸リチウム皮膜では125秒、増膜処理皮膜では135秒、水酸化リチウム皮膜では35秒となりEW法で作製した皮膜や同膜厚の硫酸浴陽極酸化皮膜と比較すると耐アルカリ性において約4倍～60倍以上優れた結果が得られた。この耐アルカリ性の向上は主として皮膜組成に関係するが、本実験

Fig. 2 Scanning electron micrographs of the surface of the chemical conversion coatings.

Table 3 Results of alkali spot test and pencil scratch test of the films

Bath compositions	Alkaline resistance test*1 (s)	Pencil scratch test*1
1%-Li ₂ CO ₃	125	B
1%-Li ₂ CO ₃ , 2%-Na ₂ SiO ₃ +2%-NaF	135	B
2%-LiOH	35	B
EW Method*2	<10	HB
15%-H ₂ SO ₄	<5	H

*1 Film thickness: 2 μ m const. (except EW method)

*2 Composition: Na₂CO₃ 51.3 g/l, Na₂CrO₄ 15.4 g/l, Na₂SiO₃ 1.1 g/l

で最も耐アルカリ性のよい増膜処理皮膜では、皮膜密度の向上にも基因したと考えられる。

3.4 鉛筆引っかかり抵抗性試験

皮膜の硬度を比較するため鉛筆引っかかり抵抗性試験を

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the chemical conversion coatings.

行った結果、炭酸リチウム皮膜、増膜処理皮膜および水酸化リチウム皮膜ではほぼ同等の値を示し、EW法で作製した皮膜はそれらよりわずかに硬い結果となった。また、いずれの皮膜も硫酸浴陽極酸化皮膜と比較するとやや劣る結果となった。

3.5 X線回折

X線回折による炭酸リチウム皮膜の測定結果をFig. 3(a)に示した。その結果、皮膜は結晶性の高い α -アルミン酸リチウムおよび γ -アルミナの構造を有することが確認できた。また、Fig. 3(b)には増膜処理皮膜の測定結果を示した。これより、皮膜中には α -アルミン酸リチウムや γ -アルミナ以外にけい酸アルミニウム、ふっ化リチウムあるいはふっ化アルミニウムと見られるピークが認められ、増膜処理することにより皮膜中に新たにけい酸塩やふっ化物が生成することによって、膜厚が増大したと考えられる。

3.6 二次イオン質量分析

3.6.1 マススペクトル分析

SIMSによる炭酸リチウム皮膜、増膜処理皮膜およびEW法で作製した皮膜のマススペクトル分析結果をFig. 4に示した。マスはいずれも特徴のあるM/Z 100までの測定を行った。いずれも皮膜を構成する組成が頭

Fig. 4 Mass spectra of the chemical conversion coatings by SIMS.

Fig. 5 Depth profiles of the chemical conversion coatings by SIMS.

著に異なることが認められ、特に O, AlO, AlO₂に着目すると、Fig. 4(a)の炭酸リチウム単独浴にアルミニウムの酸化物がもっと多く含まれ、次に増膜処理皮膜、EW 法作製皮膜の順になった。また、増膜処理皮膜中には19のふっ素と28のけい素が皮膜中にかなり高いピークで検出され、皮膜中にけい酸塩以外にふっ化アルミニウムなど

(a) Li (m/z 7) (b) Al (m/z 27)

Fig. 6 Scanning ion images of Li and Al in the chemical conversion coatings by SIMS.

Bath composition: 1%-Li₂CO₃

の生成が考えられた。一方、Fig. 4(c)のEW法で作製した皮膜では、クロムの混入はほとんど認められなかった。

3.6.2 深さ方向分析

SIMSによる炭酸リチウム皮膜および増膜処理皮膜の深さ方向分析結果をFig. 5に示した。いずれも深さ方向で2 μmまでの測定を行い、Fig. 5(a)が炭酸リチウム皮膜、Fig. 5(b)が増膜処理皮膜で、Li₃Oに着目すると、増膜処理を行うことにより、皮膜表面から内部に向かって減少する傾向が認められた。また、皮膜全域にわたって高濃度のふっ素とけい素が均一に含有されていることも確認できた。このことより、ふっ化物やけい酸塩が化成皮膜表面に覆いかぶさるだけでなく、皮膜内部の酸化リチウムや水酸化アルミニウムの一部がふっ化物に置換されることも考えられる。

3.6.3 走査イオン像による分析

SIMSによる炭酸リチウム皮膜表面のリチウムやアルミニウムの走査イオン像をFig. 6に示した。色の濃淡により各元素の分布密度の違いを表し、皮膜表面にはリチウム、アルミニウムともに均一な分布が認められた。一方、増膜処理皮膜のリチウム、アルミニウムおよびけい素についての走査イオン像をFig. 7に示した。その結果、リチウムがまったく表面から観測されず、そのかわりにけい素の分布が認められるようになった。先のSEM像から推測したようにけい素がリチウムにかわり皮膜表面に覆いかぶさっていることが確認できた。以上のことから、増膜効果の簡単なメカニズムをFig. 8に示した。最初の炭酸リチウム浴によるペーライト系化成皮膜に対し、増膜処理を行うと、けい酸イオンおよびふっ素イオンは大量に溶出してくるアルミニウムイオンと結合し、元のペーライト系化成皮膜内部および表面にけい酸塩が析出し、徐々に皮膜密度を向上させたために、増膜効果が得られたと考えられる。

Fig. 7 Scanning ion images of Li, Al and Si in the chemical conversion coatings by SIMS.
Bath composition: 1%-Li₂CO₃, Na₂SiO₃+NaF

Fig. 8 Mechanism of increasing film thickness by second treatment of Li₂CO₃ film.
○: γ-Al₂O₃, △: α-AlAlO₂, □: AlF₃, ●: Al₂SiO₅

4. 結 言

アルミニウムを電解せずに、1%炭酸リチウム浴あるいは2%水酸化リチウム浴に浸漬処理することにより、耐食性、耐アルカリ性および均一性において良好な化成皮膜をミクロンオーダーで得ることができた。また、生成した皮膜をSIMS, SEM および XRD などの装置により解析した結果、結晶性の高い化成皮膜 (α-アルミン酸リチウムおよびγ-アルミナ) が生成していることが確認できた。さらに、増膜処理として2%けい酸ナトリウムと2%ふっ化ナトリウム混合浴に浸漬することにより、けい酸塩やふっ化物が皮膜表面および内部において認められ、顕著な増膜効果が認められた。これはSIMSによる深さ方向分析および走査イオン像の測定結果からも確認でき、皮膜組成としては主成分がγ-アルミナで、そのほかにふっ化リチウムやふっ化アルミニウム等の含有も考えられた。

参 考 文 献

- 1) 藤野隆由, 奥村克太郎, 野口駿雄, 吉村長蔵: 軽金属, 46 (1996), 389.
- 2) 廣地通明, 吉村長蔵: 金属表面技術, 33 (1982), 206.
- 3) 吉村長蔵, 野口駿雄, 山田専三: 金属表面技術, 35 (1984), 428.
- 4) 吉村長蔵, 野口駿雄, 金銅俊二: 金属表面技術, 38 (1987), 102.
- 5) Srinivasan, p bala: Corrosion prevention and control, 42, No. 2, (1995), 35.
- 6) 野口駿雄, 下村教史, 吉村長蔵: 表面技術, 48 (1997), 76.
- 7) 薙 正勝, 新後関京一: 金属表面技術, 23 (1972), 370.
- 8) H. J. Wittrock: Metal Finishing, December (1973), 50.
- 9) 内山利光, 阿部 隆: 軽金属, 32 (1982), 202.
- 10) C. A. Andersen and J. R. Hinthone: Anal. Chem., 45 (1973), 1421.
- 11) M. Moens, F. C. Adams and D. S. Simons: Anal. Chem., 59 (1987), 1518.
- 12) R. G. Witson, F. A. Stevie, C. W. Magee: "Secondary Ion Mass Spectrometry", JOHN WILEY & SONS, (1989).
- 13) 村山順一郎, 薄木智亮: 日本金属学会誌, 54 (1990), 25.
- 14) 竹下博之, 富井洋一, 鈴木亮輔, 小野勝敏: 日本金属学会誌, 59 (1995), 973.