アルミニウム陽極酸化皮膜の封孔処理液に含まれる 微量陰イオンの影響*

—— アルミニウム陽極酸化皮膜の封孔処理に関する研究 (第2報) ——

川 瀬 寛**

Effects of small amounts of anions contained in sealing solution for anodic
oxide films*

—Studies on sealing of anodic oxide films of aluminum (2nd report)—

UDC 669.71 : 621.357.8

KAWASE Hiroshi**

Influences of small amounts of various anions added to distilled water on sealing effects were studied by impedance test, dyeing test, and Kape test, and also examined by electron microscope and electron diffraction.

The anions used in these studies were PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , F^- , NO_3^- and Cl^- as acids, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, and Cl^- as Na salts, and OH^- as NaOH, KOH, and NH_4OH .

Aluminum specimens, which had been anodized in sulfuric acid, was sealed for 20 min. in boiling distilled water containing a small amount of each anion.

The results obtained were as follows:

(1) PO_4^{3-} and SiO_3^{2-} gave the most harmful effects on sealing of anodic oxide films and inhibited the böhmite reaction by strong specific adsorption by the proton space charge of anodic oxide films.

(2) OH^- strongly promoted the böhmite reaction which was proved by the examination with electron microscope and by electron diffraction.

(Received Dec. 5, 1970)

1. 緒 言

陽極酸化後の皮膜は吸着性が強く、特に封孔処理の際、処理液に含まれる不純物の影響が大きい。たとえば水道水のような不純物を多く含む液で煮沸処理した場合にはほとんど封孔効果がないことを前報¹⁾で述べた。

水道水に含まれる不純物は、陽イオンとして Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Al^{+++} , Cu^{++} , Fe^{++} など、陰イオンとしては SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} などが考えられ、含有量はごく少なく、数 10 ppm 程度である。

Murphy は皮膜にプロトンスペースチャージの存在を仮定し、陰イオンとの結合が封孔効果に種々の影響をおよぼすと説明している²⁾。また Altenphol はペーマイト反応において SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} などの陰イオンが悪い影響をおよぼす、したがって、封孔処理においてもペーマイト反応が起るので、それらの陰イオンの影響は大きいであろうと説明している³⁾。

しかしこれらの陰イオンが、実際に封孔効果にどのよ

うな影響をおよぼすかについての詳細な報告は少ない。

そこで著者は沸騰蒸留水に各種陰イオンを単独に微量添加し、封孔処理を行ない、その封孔効果から各種陰イオンの吸着性を検討した。

2. 実験方法

高純度アルミニウム (99.99%Al), 工業用純アルミニウム 1100 (Cu: 0.14, Fe: 0.40, Si: 0.20) および光輝合金 5357 (Cu: 0.10, Fe: 0.12, Si: 0.09, Mn: 0.20, Mg: 1.00) の圧延材 (H14材) を $1.0 \times 50 \times 100$ mm の大きさに切断し、トリクレンに浸漬脱脂後、5wt%NaOH 溶液で 60°C, 1 分間の前処理を行なった。30wt% HNO_3 溶液で中和、水洗後、前報と同じ装置にて陽極酸化を行なった、電解条件として、浴温は $22 \pm 1^\circ\text{C}$, 電流密度は 1.3 A/dm^2 , 時間は特にことわらない限り 30 分とした。

電解後の試料は水道水で約 30 分間水洗後、沸騰蒸留水にて 20 分間処理をした。蒸留水には各種の陰イオンを、酸、アルカリおよび塩として単独に 5~100 ppm の範囲

* 軽金属学会第38回春期大会 (45—5) にて発表した。

** 古河アルミニウム工業株式会社 (日光市) Furukawa Aluminium Co., Ltd. (Nikko)

で添加した。以下に示す濃度 (ppm) はすべて陰イオンの量としてあらわす。

酸としては H_3FO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HF を、塩としては $\text{Na}_4\text{F}_2\text{O}_7$, Na_3FO_4 , Na_2SiO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaCl を、アルカリとしては NaOH , KOH , NH_4OH を用いた。

封孔処理後の試料はつぎに示す方法にて封孔効果を検討した。

2.1 皮膜のインピーダンス

封孔処理後の試料について、前報と同じく1時間以内にインピーダンスを測定した⁴⁾。

2.2 染色テスト

封孔処理後の試料は室温にて15分間30wt% HNO_3 溶液に浸漬後十分に水洗してから、デュラン製の染料 Aluminium Green GLW, 10 g/l 溶液に50°Cで15分間浸漬した。その染色状態は日本電色 K.K製の色差計にて、L値 (明度) と a 値 (緑度) を測定することにより判定した。L値は染色しない状態で約60を示し、染色するにしたがつて値が低下する。a 値も染色しない状態で約-1.0を示し、染色するにしたがつて値が低下する^{5), 6)}。

2.3 kape テスト

封孔処理後の試料を50°Cで30分間乾燥し、重量測定後 Na_2SO_3 (10 g/l) + 氷酢酸 (50ml) + $5\text{NH}_2\text{SO}_4$ (15ml) 溶液中に92°Cで30分間浸漬する。さらに浸漬後の試料は50°Cで30分間乾燥後重量を測定する。この浸漬による皮膜の溶解量を算出することによって封孔効果の判定を行なった^{6), 7)}。

Photo. 1 Grade of chalking.

Fig. 1 Effect of anion concentration on impedance.

2.4 水含量

電解水洗後の試料を110°Cで15分間乾燥し、重量測定後封孔処理を行なう。封孔処理後の試料を110°Cで15分間乾燥後重量を測定し、重量増加を水含量とした。

2.5 粉吹き状態

封孔処理後の試料の表面を布でこすり粉が吹く状態を観察した。Photo. 1 に示すように粉吹き状態を5段階に分けて判定した。一般に蒸留水あるいは純水で封孔処理した場合には中程度の粉吹き状態 (Photo. 1 の Light C を参照) を示す。

2.6 表面の電子顕微鏡による観察

封孔処理後の試料の表面について、二段レプリカ法で電子顕微鏡観察 (Acc. Volt. 125 kV) を行なった。

2.7 表面の電子線回折

封孔処理後の試料の表面について、電子線回折を行ないパーマイト [$\text{AlO}(\text{OH})$] の同定を行なった。

なお 2.1, 2.2, 2.3, 2.4 のテストには工業用純アルミニウム (1100) を、2.5 には光輝合金 (5357), 2.6, 2.7 には高純度アルミニウム (99.99% Al) を使用した。

3. 実験結果

3.1 皮膜のインピーダンス

Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3 にそれぞれの陰イオンの濃度と

Fig. 2 Effect of anion concentration on impedance.

Fig. 3 Effect of anion concentration on impedance.

インピーダンスとの関係を示す。

酸の場合 (**Fig. 1**) には PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- , F^- の影響が大きく、濃度が 10 ppm でインピーダンスの値は半分以下になり、さらに 50 ppm 以上になると、封孔処理前の値とほとんど同じになる。 NO_3^- の影響は少なく濃度が 20 ppm まではインピーダンスは幾分低下する

Fig. 4 Effect of anion concentration on dyeing test (L and a values).

Fig. 5 Effect of anion concentration on dyeing test (L and a values).

が、それ以上になるとほぼ一定となり他に比べて高い値を示している。

塩の場合 (**Fig. 2**) には PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , SO_4^{2-} の影響が大きく、特に PO_4^{3-} は濃度が 20 ppm でインピーダンスは約半分に低下する。 SiO_3^{2-} は PO_4^{3-} に比べてインピーダンスの低下はゆるやかであるが、100 ppm になると約半分に低下する。 SO_4^{2-} は 20 ppm までインピーダンスは幾分低下するが、それ以上ではインピーダンスの低下はごくゆるやかになる。 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cl^- の場合はインピーダンスの低下は少なく、ほとんど影響がないといえる。

アルカリの場合 (**Fig. 3**) には NaOH , KOH の影響が大きく、 NH_4OH の影響が少ないことがわかる。

前報ではアルカリ (NaOH) の場合、インピーダンスが非常に高くなることを示したが、これは前報と本報では濃度範囲が異なるためと考えられる。

本報では濃度が 5 ppm (pH 10.7) 以上の範囲を検討しているが、前報では pH 10 までの範囲しか検討していない。すなわち 5 ppm までの微量濃度のときにインピーダンスが一時高くなるのである。アルカリの場合には OH^- が過剰なために水和反応が促進されるが、一方では濃度 (pH) が高くなると、溶解反応も激しくなり、インピーダンスの低下が起るのであろう。

3.2 染色テスト

Fig. 4, **Fig. 5**, **Fig. 6** にそれぞれの陰イオン濃度と L 値および a 値との関係を示す。

酸の場合 (**Fig. 4**) はインピーダンスの変化と同じく PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- , F^- の影響が大きく、特に PO_4^{3-} ,

Fig. 6 Effect of anion concentration on dyeing test (L and a values).

F^- は低濃度で L 値, a 値がともに大きく低下している。 SO_4^{--} , Cl^- は濃度に応じて, L 値は比較のおだやかに低下するが, a 値は急速に低下している。 NO_3^- は L 値, a 値がともに比較のおだやかに低下するが, 濃度が 100 ppm のときの値は他に比べてかなり低い。 NO_3^- だけでなく他の場合にも濃度が 100 ppm になると pH は 2.0 以下になり, 封孔処理の際, かなり皮膜が侵食される。そしてこのような状態では単に孔に染料が吸着されるだけでなく, 表面に染料が付着しやすくなるのである。

塩の場合 (Fig. 5) はインピーダンスの変化と同じく PO_4^{--} , SiO_3^{--} の影響が最も大きく, 濃度が 20 ppm のときには, すでに L 値, a 値がともに低く染料が完全に吸着された状態になる。

SO_4^{--} の影響は比較的少なく, 染料の吸着はごく少量である。 $P_2O_7^{--}$, $Cr_2O_7^{--}$, Cl^- の影響はほとんど認められず, 特に $P_2O_7^{--}$ は濃度が増すことにより, L 値, a 値は幾分高くなる傾向にある。蒸留水 (陰イオン無添加) で封孔処理した試料でも完全に孔がふさがらず, わずかに染色されるが, $P_2O_7^{--}$ の場合には全く染色されないことを示している。

アルカリの場合 (Fig. 6) には濃度による L 値, a 値の低下は全く起らず, 幾分高くなる傾向にある。これは

Fig. 7 Effect of anion concentration on Kape test.

Fig. 8 Effect of anion concentration on Kape test.

$P_2O_7^{--}$ の場合と同じく染料の吸着は起らないことを示している。 $NaOH$, KOH についてはインピーダンステストの結果と一致しないことがわかる。すなわち濃度が高くなるとインピーダンスが低下するにもかかわらず, 染色テストにおいては L 値, a 値ともに高く, 染料が吸着されない状態を示している。このことについてはつぎのように考えられる。アルカリの場合には前にものべたように OH^- 過剰なため, 皮膜と OH^- との結合が起りやすく, 非常に水和が促進され, その結果安定になる。そして濃度が高くなると水和がより以上に促進されるが, 反面では皮膜 (水和物も含む) の溶解も激しくなる。この溶解については後に示す電顕写真からも明らかである。溶解が激しいと表面だけでなく微視孔内部にもそれがおよぶことになり, その結果孔が完全にふさがらないため, インピーダンスの低下が起る。しかし溶解と同時に水和も激しく起っているため皮膜は比較的安定になっており, 他のイオンおよび染料などを吸着する力は全くなくなっているものと思われる。

3.3 Kape テスト

Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9 にそれぞれの陰イオン濃度と Kape テストによる重量減との関係を示す。

酸の場合 (Fig. 7) は PO_4^{--} , SO_4^{--} , F^- の影響が最も大きく, 濃度が 20 ppm までは重量減が急速に増加し, 無封孔処理のときの値に近くなるとほぼ一定になる。 NO_3^- , Cl^- の重量減はほぼ直線的に変化するが, その勾配はゆるく比較的影響は少ないようである。特に NO_3^- の場合は 100 ppm の濃度で重量減が無封孔のときのその約半分である。

塩の場合 (Fig. 8) は PO_4^{--} , SiO_3^{--} は濃度の増加にしたがって重量減は大きくなるが酸の場合にくらべ比較的小さい。

アルカリの場合 (Fig. 9) は $NaOH$ と KOH の濃度が 50 ppm 以上になったときに, 重量減が幾分認められるだけで, NH_4OH に関してはインピーダンスの変化および染色テストの結果と同様, 濃度による変化は認め

Fig. 9 Effect of anion concentration on Kape test.

られない。

Kape テストによると皮膜が OH^- と結合し、水和された状態になると Kape 液による侵食は受けず重量減も少ない^{7,8)}。このことから考えると酸の場合、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 F^- は水和を妨害するが、 NO_3^- 、 Cl^- は比較的影響が少なく、水和を幾分起させることがわかる。さらに塩の場合には PO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-} が悪影響をおよぼし、水和を妨害することがわかる。またアルカリの場合には Kape テストによる重量減がほとんどないことから十分に水和が起っているものと思われる。

3.4 水和量

水和量は皮膜厚さによって異なるので予備実験として皮膜厚を3段階に変え、沸騰蒸留水で封孔処理したときの封孔時間と水和量との関係を調べた。その結果を Fig 10 に示すが30分電解(皮膜厚さ 12μ) では水和量が小さく、誤差が大きいと思われるので本実験では60分電解(23μ)を採用した。

Fig. 11, Fig. 12, Fig. 13にそれぞれの陰イオン濃度と水和量との関係を示す。

酸の場合(Fig. 11)は濃度が高くなるにしたがつて、水和量は低下する傾向にある。特に F^- は濃度が約 60ppm 以上になると、皮膜の溶解量が大きくなり、封孔処理後の重量は減少してしまう。

塩の場合 (Fig. 12) は PO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-} 、 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ の濃

度が高くなるにしたがつて、水和量が低下する傾向にある。 SO_4^{2-} はごくわずかに低下するが、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 Cl^- については全く変化は認められない。 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ はインピーダンステスト、染色テストおよび Kape テストにおいては、濃度変化による変化は全くなかったが、水和量に幾分変化が認められた。

アルカリの場合 (Fig. 13) は、 NaOH 、 KOH の濃度が増加すると水和量が低下する傾向にある。特に NaOH は濃度が約 30 ppm 以上になると水和よりも溶解が激しくなり、封孔処理後の重量に減少してしまう。

NH_4OH は濃度に応じて水和量が増加するが、その理由は NH_4OH の場合には NaOH 、 KOH と異なり濃度が高くなっても pH はあまり高くなり、皮膜の溶解作用はほとんどなく、その上 OH^- が過剰なために水和が非常に促進されるからであろう。

本実験の水和量は正確には封孔処理による重量変化というべきものである。すなわち酸の場合を例にとると、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} は濃度が 100 ppm であれば、前の結果より水和は全く起らないことがわかっている。それにもかかわらず Fig. 11 に示すごとく水和量はかなり高い値を示している。これは水和によつて起る増加量でなく、 PO_4^{3-} あるいは SO_4^{2-} が吸着するために起る増加量であると考えられる。

3.5 粉ふき状態

Table 1 にそれぞれの陰イオン濃度と粉ふき状態との関係を示す。表中に示した N, S, L, M, H は Photo. 1 に示した粉ふきの程度、すなわち No chalking, Slight chalking, Light chalking, Medium chalking および Heavy

Fig. 10 Effect of sealing time and coating thickness on hydration. (sealing: boiling distilled water.)

Fig. 11 Effect of anion concentration on hydration.

Fig. 12 Effect of anion concentration on hydration.

Fig. 13 Effect of anion concentration on hydration.

chalking のそれぞれの頭文字を示したものである。

酸の場合には **Photo. 2** に示すように PO_4^{3-} の添加によって粉ふきが完全になくなる。 SO_4^{2-} は 20ppm 以下で粉ふきがなく、50ppm 以上になると粉ふきが生ずる。

NO_3^- , Cl^- は粉ふきにほとんど影響をおよぼさず、無添加のときと同様わずかに粉ふきを生ずる。 F^- は添加量が多くなると、皮膜への侵食が起り、溶解した皮膜の残査が粉ふきと同じような状態を示している。

塩の場合には **Photo. 3, Photo. 4** に示すように PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ の添加によって粉ふきがなくなるが、他の陰イオンはほとんど変化はなく、無添加と同じ状態を示している。

アルカリの場合には添加量が多くなると粉ふきが非常に激しくなり、特に NaOH は **Photo. 5** に示すように粉ふきが最も激しく起っている。粉ふきは OH^- との結合によって生じた水和物（ペーマイト）がもろい状態になった場合に起るもので、ごく表面層だけに限られており、これらの層を一度取り去つてやると、あとは粉ふきは起らず安定になる。

粉ふきを水和が起っているかないかの判定基準とした場合にも、各陰イオンの影響については前にのべてきた結果と大体一致している。すなわち PO_4^{3-} を例にとると、酸および塩の場合に、これが添加されると粉ふきが生じないが、これは水和がほとんど起っていないことを示しており、インピーダンスが低く、染料が吸着されやすいことと一致している。

3.6 表面の電子顕微鏡による観察

Photo. 6 にそれぞれの陰イオンを一定量添加し、封孔処理したときの表面の電顕写真を示す。

Table 1 Effect of anion concentration on chalking*

Addition	ppm	5	10	20	50	70	100
H_3PO_4	N	N	N	N	N	N	N
H_2SO_4	S	N	N	M	M	M	M
HNO_3	L	L	L	L	L	L	L
HF	N	S	L	L	M	H	H
HCl	L	L	L	L	S	S	S
NaOH	M	M	M	H	H	H	H
KOH	L	L	L	L	M	M	M
NH_4OH	L	L	L	M	M	M	M
Na_3PO_4	N	N	N	S	S	S	S
Na_2SO_4	L	L	L	L	L	L	L
Na_2SiO_3	L	L	L	L	L	L	L
NaCl	L	L	L	L	L	L	L
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	L	L	L	L	L	L	L
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	N	N	N	N	S	S	S

* No addition : L

無封孔のときは孔が無数に存在しているのが認められるが、蒸留水で封孔処理すると表面にペーマイトが生成し、たがいに重なりあつて孔がふさがっている状態がわ

Photo. 2 Effect of anion concentration (H_3PO_4) on chalking.

Photo. 3 Effect of anion concentration (Na_3PO_4) on chalking.

Photo. 4 Effect of anion concentration ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) on chalking.

Photo. 5 Effect of anion concentration (NaOH) on chalking.

Photo. 6 Electronmicrograph of replicated surface of anodic oxide films after sealing.

かる。酸については陰イオン濃度が 25ppm のときの表面状態を示した。 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} を添加したときはベーマイトは生成せず、表面は無封孔とほとんど同じ状態を示している。 NO_3^- 、 Cl^- の場合はベーマイトは比較的良く生成しているようである。 F^- はベーマイトの生成は幾分認められるが、さらに表面が溶解されたような形跡が見られる。

塩およびアルカリについては陰イオン濃度が 50 ppm のときの表面状態を示した。塩の場合には SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ を、アルカリの場合には NH_4OH を添加したときの表面が蒸留水で封孔処理したときの表面とほとんど変わらない。 PO_4^{3-} 、 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ の場合にはベーマイト反応は幾分起っており、表面が変化しているが、孔が完全にふさがるほどは起っていないようである。

NaOH 、 KOH の場合にはベーマイト反応は十分に起るが、さらにそれにともなつて溶解反応も起るので表面が丸味をおびくずれた状態を示している。

3.7 電子線回折によるベーマイトの同定

Photo. 7 にそれぞれの陰イオンを一定量添加し、封孔処理したときの表面の電子線回折の結果を示す。

無封孔のときは回折線は全く認められないが、蒸留水で封孔処理した場合はベーマイトの回折線のはきつりと認められる。酸の場合には NO_3^- 、 Cl^- を添加したときベーマイトの回折線が認められるが、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 F^- を添加したときは全く認められず、ベーマイト反応は起っていない。塩の場合には PO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-} を添加したときベーマイトの回折線は認められず、ベーマイト反応は起っていないが、他の陰イオンのときはいずれもベーマイト反応は起っている。ただ $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ は回折線がかなりばやけており、完全なベーマイトは生成していないものと思われる。

アルカリの場合にはすべてベーマイトの回折線は認められており、特に NH_4OH のときは強くあらわれているのが注目される。

4. 考 察

封孔効果に最も影響をおよぼす陰イオンは本実験より PO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} であることが明らかになった。

PO_4^{3-} を酸として用いた場合には **Photo. 6**、**Photo. 7** に見られるようにベーマイト反応は全く起らず、表面は無封孔のときと全く同じ状態を示している。もちろん孔がふさがらないためインピーダンス値 (**Fig. 1**) は低く、 L 値および a 値 (**Fig. 4**) も低く染料の吸着が良い。

この PO_4^{3-} は孔の内部に存在するプロトンスペースチャージと強力に結びつき (結果としてはリン酸アルミニウムのような塩の形で存在すると推定される。) OH^- との結びつきすなわち水和反応 (ベーマイト反応) を妨

害するものと思われる。 PO_4^{3-} がプロトンスペースチャージと結合するのは **Fig. 11** の水と量から推定できると思う。前にのべたように水と量は実際には封孔処理によつて起こる重量増加であり、 PO_4^{3-} の場合には水和は起こらないので PO_4^{3-} の結合による重量増加と考えられる。

PO_4^{3-} を Na 塩として用いた場合には **Photo. 6** に示すように表面の変化は幾分は起っているが、電子線回折によるベーマイトの同定ではほとんど認められない。 Na_3PO_4 として水に溶解させた場合には弱アルカリ性となり OH^- が、比較的過剰に存在するので、水和は幾分起ると思われる。しかしこの場合にも PO_4^{3-} とプロトンスペースチャージとの結合が強く水和を妨害している。これらはインピーダンステスト、染色テストおよび Kape テストからも明らかである。

SO_4^{2-} を酸として用いた場合には PO_4^{3-} と全く同じ挙動を示すが、Na 塩として用いた場合には PO_4^{3-} と異なり、ベーマイト反応が良好に起ることが **Photo. 6**、**Photo. 7** よりわかる。

Na_2SO_4 として水に溶解させた場合は弱アルカリ性となり OH^- が比較的過剰に存在する。そして SO_4^{2-} とプロトンスペースチャージとの結合は PO_4^{3-} に比べて弱く、 OH^- との結合が優先的に起るため、ベーマイト反応が起るものと思われる。しかし **Fig. 2** に示したように SO_4^{2-} を添加することによつてインピーダンス値が幾分低下するのは、 SO_4^{2-} の影響で水和が十分に起らず、孔が完全にふさがっていないからであろう。

SiO_3^{2-} は PO_4^{3-} と同じくプロトンスペースチャージとの結合力が強く、 OH^- の結合を妨害するため、水和が起りにくいことが、**Photo. 6**、**Photo. 7** の表面状態あるいは **Fig. 2**、**Fig. 5** の封孔効果から明らかである。

NO_3^- 、 Cl^- はプロトンスペースチャージとの結合力が弱く、 OH^- が存在すれば、これと結合して水和が容易に起る。しかしながら酸のように pH が低い場合は OH^- が少ないため、十分に水和が起らず、インピーダンステストや染色テストなどによる封孔効果には悪い影響を与える。

$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ を Na 塩として用いた場合、電頭による表面観察 (**Photo. 6**) からは、完全にベーマイトは生成していないようであるが、電子線回折 (**Photo. 7**) からはベーマイトの回折線のはきつり認められる。封孔効果は **Fig. 2**、**Fig. 5**、**Fig. 8** から明らかのごとく、蒸留水で封孔処理したものとはほとんどかわらず、良い結果を示している。また **Photo. 4** に示したごとく、ベーマイトが生成しているにもかかわらず、粉ふきも少なくすぐれた封孔効果を示している。

アルカリの場合には OH^- が過剰なため、水和反応は

Photo. 7 Electron diffraction (bohnite) of anodic oxide films after sealing.

非常に促進され、**Photo. 7** よりペーマイトが完全に生成しているのが明らかである。しかし NaOH, KOH の場合は添加量が多くなると粉ふきが激しくなる (**Photo. 5**) とともに皮膜の溶解ははじまる。そして NH_4OH の場合のペーマイト生成は完全であり、濃度が 100ppm までは皮膜の溶解は起らず封孔効果もすぐれている。

Murphy はメタリン酸 (PO_3^{2-}), オルソリン酸 (PO_4^{3-}) ピロリン酸 ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) などのリン酸およびリン酸塩を少量 (1.5~600ppm) 添加することによつて粉ふきを完全に防止し、かつ他の封孔効果も蒸留水で処理したときと全く同じであると報告している⁹⁾。本実験ではリン酸化化合物は確かに粉ふきを防止するが、封孔効果にはあまり良い影響をおよぼさない。

本実験では封孔処理液の pH は無視をして行なつたため純然たる陰イオンの影響を検討することはできなかったが、今後は pH を中性に保つた場合の各種陰イオンの影響について検討するつもりである。

5. 結 言

封孔効果におよぼす微量陰イオンの影響を検討した結果つぎのことがわかつた。

- 1) 酸として PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , F^- , NO_3^- , Cl^- を沸騰蒸留水に添加した場合には PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , F^- の影響が最も大きく、封孔効果は全くなかつた。 NO_3^- , Cl^- を添加した場合には、電頭および電子線回折よりペーマイト反応は起つており、封孔効果も幾分あることがわかつた。
- 2) 塩 (Na 塩) として $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cl^- を沸騰蒸留水に添加した場合には PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} の影響が最も大きく、封孔効果は少なかつた。そして添加量が多くなるとペーマイト反応もほとんど起らなかつた。その他のイオンについては濃度が 100ppm までにかぎつてほとんど封孔効果には悪い影

響をおよぼさなかつた。

- 3) アルカリとして NaOH, KOH, NH_4OH を沸騰蒸留水に添加した場合には、ペーマイト反応は促進される。しかし NaOH, KOH は添加量が多くなると皮膜およびペーマイト層が溶解をはじめる。なお NH_4OH は最もペーマイト反応を促進させ、封孔効果を良くすることが明らかになつた。
- 4) 陽極酸化皮膜の封孔効果に最も影響をおよぼす陰イオンは PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} であり、これらは皮膜との結合力が強くペーマイト反応 (水和反応) を妨害することが明らかになつた。

参 考 文 献

- 1) 川瀬：軽金属に投稿中
- 2) J. F. Murpy: Symposium on ANODIZING ALUMINIUM (1967) 3.
- 3) D. G. Altenphol: Corrosion **18** (1962) 43.
- 4) E. T. Englehart: Materials Protection **3** (1964) 25.
- 5) H. Neunzig: Aluminium **38** (1962) 150.
- 6) H. Neunzig: Aluminium **39** (1963) 298.
- 7) J. M. Kape: Product Finishing **17** (1964) 77.
- 8) J. M. Kape: Metal Industry **18** (1959) 115.
- 9) J. F. Murpy: Metal Finishing (1965) 50.
- 10) B. A. Scott: Electroplating and Metal Finishing (1965) 47.
- 11) G. C. Wood: Transactions of the Institute of Metal Finishing, **41** (1964) 99.
- 12) J. Stone: Plating (1966) 377.
- 13) K. Dies: Metalloberfläche **11** (1965) 347.
- 14) H. Birtel: Aluminium **43** (1967) 93.