アルコール類を含むアルカリ性浴中で生成する アルミニウムの陽極酸化皮膜について†

吉 村 長 蔵*・岩 佐 剛 政*

Anodized Film on Aluminum Formed in Alkaline Media Containing Alcohols

Studies on Finishing of Aluminum in Alkaline Media (Part 11)

Chozo YOSHIMURA and Takamasa IWASA

This paper describes the effects of alcohols on anodizing of aluminum in alkaline solutions for the purpose of improving transparency of the anodized film. To a solution mainly composed of 0.1 mol sodium hydroxide or 0.2 mol sodium phosphate were added 0.1 mol polyhydric alcohols (ethylene glycol, glycerine, and sorbitol), and anodizing was performed in the solution. Investigations were made of the effects of additional alcohols on thickness and properties (scratch hardness, corrosion resistance, acid resistance, and alkali resistance) of the oxide film formed by anodizing. The results obtained were as follows: It was found that the addition of alcohols improved these properties in the increasing order of the number of their alcoholic hydroxide groups. Sorbitol had the most remarkable effects on these properties among them. It was suggested that the addition of alcohols prevented the dissolution of formed oxide film and increased the film thickness by co-deposition of electrolytic oxidation products of alcohols.

1. 緒 言

アルカリ電解浴におけるアルコール類添加の効果については、メチルアルコールの共存は透明度が増すという報告¹⁾があるが、その他のアルコール類添加の効果や種々のアルカリ皮膜についての報告はない。ゆえに本報では、水酸化ナトリウム、リン酸ナトリウムを代表とするアルカリ基液に、アルコール類（とくにエチレングリコール、グリセリン、ソルビトールなどの多価アルコール）を添加した場合につき、皮膜生成におよぼす影響ならびに生成皮膜の諸物性につき検討した。

2. 試験片および電解浴

2-1 試験片および対極

99.85%純アルミニウム（3×5×0.04cm）を用い、直流電解を行なった。対極として、同面積のステンレス（18—8）を用いた。

2-2 試験片の前処理および後処理

常法にしたがって、水酸化ナトリウム、硝酸にて前処理を行ない、後処理は電解後30min間沸騰水封孔を行なった。

表 1 電 解 条 件

浴 組 成	浴 温	電流密度	電圧	対 極
(NaOH) エチレングリコール	10±1°C	2A/dm ²	40V	ステン レス
(NaOH) グ リ セ リ ン	〃	〃	40~45	〃
(NaOH) ソ ル ビ ト ール	〃	〃	45~50	〃
(Na ₃ PO ₄) エチレングリコール	25±1°C	〃	50	〃
(Na ₃ PO ₄) グ リ セ リ ン	〃	〃	55	〃
(Na ₃ PO ₄) ソ ル ビ ト ール	〃	〃	60	〃

† アルミニウムのアルカリ性浴処理法の研究（第11報），前報（第10報）：金属表面技術，**25**，187（1974）

* 近畿大学理工学部（大阪府東大阪市小若江321）
Department of Applied Chemistry, Faculty of
Science and Engineering, Kinki University.

図1 添加アルコールと膜厚との関係 (NaOH 浴)

図2 添加アルコールと膜厚との関係 (Na₃PO₄ 浴)

図3 電流-電圧曲線 (NaOH 浴)

図4 電流-電圧曲線 (Na₃PO₄ 浴)

2-3 電解浴組成

アルカリ基液として (水酸化ナトリウム; 0.1M, リン酸3ナトリウム; 0.2M) を用い, 添加アルコール類はエチレングリコール, グリセリン, ソルビトールを使用し, 各 0.1 M を添加した浴を電解浴とした。

2-4 電解条件

電流密度および電解時間は 2 A/dm², 30min を基準とし直流電解を行なった。表 1 に電解条件を示す。

3. 実験方法

3-1 電流-電圧曲線および電流-時間曲線測定法

電流-電圧曲線の場合, 各電解浴についても電圧を, 1 ~ 2 V 間隔で 60 V 付近まで上昇させ, 設定した各電圧で電流値がほぼ安定する 1 min 後に電流値を測定し, 電流-電圧曲線を求めた。

電流-時間曲線は設定した各電圧で, 1 min ごとに電流密度の変化を測定した。

3-2 皮膜試験法

膜厚はウズ電流式測定器 (パーマスコープ) により, 皮膜カタサはマルテンス式ヒッカキカタサ (荷重 50 g) 試験器により測定し, 耐アルカリならびに耐摩耗試験

は, JIS H 8601 にて, 耐酸性試験は 10% 硫酸 (50 ± 1°C) 浴に 5 min 浸セキし皮膜の溶解量より測定を行なった。

3-3 アルミニウム溶出量試験法

浴温 (50 ± 1°C) のアルカリ単独浴とアルコール類添加浴に, 1 min, 5 min, 15 min 浸セキして溶出量を求めた。

4. 実験結果

4-1 アルコール類添加による膜厚の変化

4-1-1 水酸化ナトリウム浴の場合

アルコール類 (エチレングリコール, グリセリン, ソルビトール) を添加することにより, 水酸化ナトリウム単独浴より膜厚が厚くなる (図 1)。

4-1-2 リン酸3ナトリウム浴の場合

4-1-1 と同様の結果を得た (図 2)。アルコール類添加の効果は, ソルビトール > グリセリン > エチレングリコールの順に膜厚が厚くなる。またアルコール類の添加量を変え電解を行なった結果, 添加量に比例し膜厚は厚くなる傾向を認めた。

4-2 電流-電圧曲線

4-2-1 水酸化ナトリウム浴の場合

図5 電流-時間曲線 (NaOH 浴)

図6 電流-時間曲線 (Na₃PO₄ 浴)

アルコール類添加浴について測定したが、10Vまで電圧の上昇にしたがって電流値も急上昇し、10V以後は電流値は徐々に安定化の傾向を示す。結果を図3に示す。

4-2-2 リン酸3ナトリウム浴の場合

アルコール類添加浴と単独浴の両者について測定した結果、水酸化ナトリウム浴と類似した結果を得た。結果を図4に示す。

4-3 電流-時間曲線

4-3-1 水酸化ナトリウム浴の場合

電圧を40Vに設定して電流-時間曲線を求めたのを図5に示す。

4-3-2 リン酸3ナトリウム浴の場合

結果を図6に示す。アルコール類添加浴では水酸化ナトリウム浴の場合と同様の結果を得たが、アルコール中では価数が増すにつれ、電流値は時間とともに低下する現象が大であることを認めた。

4-4 電解時間と膜厚との関係

4-4-1 水酸化ナトリウム浴の場合

傾向は図1に示すようにアルコール類を添加することにより、単独浴より厚い皮膜が生成する。ソルビトール添加浴では単独浴の2倍の膜厚を得た。

4-4-2 リン酸3ナトリウム浴の場合

水酸化ナトリウム浴の場合と同様で、傾向を図2に示した。図1、2よりアルコール類中では、ソルビトール>グリセリン>エチレングリコール>アルカリ基液の順に膜厚が厚くなる。

4-5 カタサ試験結果

水酸化ナトリウム浴およびリン酸3ナトリウム浴ともに、直流電解で得られた皮膜のヒッカキカタサは、沸騰水処理により少しく上昇する。またアルカリ単独浴とアルコール類添加浴の両者については、後者がカタサにすぐれていることを認めた。またアルコール類中では、価数の多い順にソルビトール>グリセリン>エチレングリコールの添加がカタサを大にすることを認めた。

また添加量については、添加濃度が高くなるにつれてカタサが増すことが認められた(表2)。

4-6 耐アルカリ性試験結果

アルコール類添加浴で得られた皮膜の耐アルカリ性は、単独浴より得られた皮膜よりも良好であった(表3)。またリン酸3ナトリウム浴の場合も、水酸化ナトリウム浴と同様の結果を得た。また、アルコール類中も

1) NaOH+ソルビトール混合浴中よりの生成皮膜の断面顕微鏡写真

2) Na₃PO₄+ソルビトール混合浴中よりの生成皮膜の断面顕微鏡写真

写真1 皮膜断面写真

ソルビトールを添加した浴での皮膜が一番良好な結果を示した。

4-7 耐酸性試験結果

単独浴よりもアルコール類添加浴での陽極酸化皮膜のほうですぐれた結果を得たが、リン酸3ナトリウム浴の場合にグリセリン添加浴が単独浴よりも耐酸性が劣っていたが理由は不明である。

アルコール類添加皮膜中では、ソルビトールを添加した浴がほかのアルコール類添加浴に比べ良好な結果を示した。以上の結果は表3に示す。

4-8 アルミニウム溶出量試験結果

水酸化ナトリウム単独浴とアルコール類添加時のアルミニウム溶出量は、アルコール類添加浴のほうが溶出量が少ないことを認めた。

リン酸3ナトリウム浴の場合も同様で、アルコール類中では、ソルビトールを添加した場合の溶出量がほかのアルコールよりも少ない。

表2 アルコール（6価ソルビトール）添加量によるヒッカキカタサ

NaOH 浴		
後処理 添加量	未 処 理	沸 騰 水 処 理
0.01M	9.2	9.4
0.1 M	9.3	9.7
0.5 M	9.4	9.8

Na ₃ PO ₄ 浴		
後処理 添加量	未 処 理	沸 騰 水 処 理
0.01M	9.0	9.2
0.1 M	9.1	9.3
0.5 M	9.4	9.6

膜厚；5±0.5μ

表3 添加アルコール類と物性（カタサ，耐アルカリ，耐酸性）

後処理 試 験 法 浴組成	未 処 理			沸 騰 水 処 理		
	ヒッカキカタサ	耐 アル カ リ	耐 酸 性	ヒッカキカタサ	耐 アル カ リ	耐 酸 性
(NaOH) 0.1M	8.9	20 s	26.1%	9.0	40 s	6.4%
(NaOH) エチレングリコー ル C ₂ H ₆ O ₂ 0.1M	9.0	50	23.0	9.1	95	3.9
(NaOH) グリセリン C ₃ H ₈ O ₃ 0.1M	9.2	30	19.1	9.4	75	3.6
(NaOH) ソルビトール C ₆ H ₁₄ O ₆ 0.1M	9.3	70	18.8	9.7	170	2.4
(Na ₃ PO ₄) 0.2M	8.7	40	16.0	9.0	80	6.1
(Na ₃ PO ₄) エチレングリコー ル C ₂ H ₆ O ₂ 0.1M	8.8	50	15.5	9.1	95	2.7
(Na ₃ PO ₄) グリセリン C ₃ H ₈ O ₃ 0.1M	8.9	55	17.1	9.2	125	7.9
(Na ₃ PO ₄) ソルビトール C ₆ H ₁₄ O ₆ 0.1M	9.1	65	16.0	9.3	145	4.2

膜 厚；5±0.5μ 素材のカタサ；7.5
耐酸性；10% H₂SO₄ 浴に 5 min 浸セキ

4—9 顕微鏡観察結果

おのおのアルカリ単独浴とアルコール類添加浴により生成した陽極酸化皮膜を、二段レプリカ法および走査型電子顕微鏡により、それぞれの皮膜表面および断面につき顕微鏡により観察を行なった。

走査型電子顕微鏡写真より皮膜の構造が緻密であると考えられることより皮膜のカタサが増す。

顕微鏡写真 1) 水酸化ナトリウム浴にソルビトール添加, 2) リン酸3ナトリウム浴にソルビトール添加(写真1)。

5. 結 論

電流-電圧曲線および電流-時間曲線はアルカリ単独浴もアルコール類を添加した浴の場合と同じ傾向を示した

ので、皮膜の生長過程は同様であると考えられる。

アルコール類中では、ソルビトールの添加がもっとも皮膜生成に効果があった。

アルコール類を添加することによりアルカリ単独浴よりも厚い皮膜を得るのは、アルコールにより陽極酸化皮膜の溶解がある程度抑制され膜厚が増加するものと考えられる。

皮膜のカタサ、耐アルカリ性、耐酸性もアルコール類を添加することにより向上するが、とくにアルコールの価数の多いもの、本実験についてはソルビトールの添加がもっとも効果があった。(1973—10—18 受理)

文 献

- 1) Mohammed, I. etc., Pakistan, J. Sci. Ind. Res., 9, 155 (1966)

アルミニウムの表面状態と累積膜の配列との関係[†]

出口和夫*・内藤邦子*・磯山永三**・村川享男***

Relationship Between Surface Treatments of Aluminum and Orientation of Built-up Films

Fundamental Studies on Surface Contaminations of Metals (Part 3)

Kazuo DEGUCHI, Kuniko NAITO, Eizo ISOYAMA and Takao MURAKAWA

It was observed that the structure of built-up films of stearic acid or stearyl alcohol formed on aluminum by employing Langmuir-Blodgett's technique is markedly influenced by surface conditions. The relationship between the number of built-up layers (N) and the number of times for lifting the specimens up through the monolayer film spread on the water (n) was examined by tracer technique, and it was found that the films were classified into the following two types according to the surface conditions: $N=2n-1$ and $N=n$. Built-up films of $(2n-1)$ type that can be deposited, for example, on the substrates anodized in ammonium borate or electropolished in HClO_4 and glacial acetic acid had hydrophobic surfaces. On the contrary, the surfaces of n type films formed on the substrates such as boehmite or thick anodized films were hydrophilic. Determining whether the surfaces are hydrophobic or hydrophilic was made by measuring the contact angle or coefficient of friction. However, other built-up film surfaces deposited, for example, on an anodized substrate of less than 2μ in thickness, showed some intermediate properties, and this was interpreted in terms of irregular orientation of the polar organic compounds in the films.

[†] 金属の表面汚染に関する基礎的研究(第3報), 前報(第2報): 金属表面技術, 24, 604 (1973)

* 上村工業株式会社中央研究所(大阪府枚方市出口) Uemura Kogyo Co. Central Research Laboratory.

** 昭和アルミニウム技術研究部(大阪府堺市海山町) Tech. Res. Laboratory of Showa Aluminum Co.

*** 昭和電工株式会社軽金属事業部(東京都港区芝大門1丁目) Showa Denko Co., Dept. of Light Metals.

なお本研究は著者らが大阪市立大学工学部に在籍中に行なわれたものである。