研 究

アルミニウムおよびアルミニウム合金に対する アンモニア系化成浴の研究

齋 木 馨*・大 倉 幸 雄*

Conversion Treatment of Aluminum and Aluminum Alloys with Ammoniacal Bath

Kaoru SAIKI and Yukio OKURA

The authors studied the effects of various sorts of amines and ammonium salts upon the formation böhmite film from ammonium base bath by chemical conversion. The results obtained were as follows. (1)Triethanolamine formed a stable chelate compound which accelerated the formation of böhmite film. (2)Ammonium carbonate had good effects upon the continuance of bath composition by the following reactions: $2\text{Al} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_4\text{AlO}_2 + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$, $2\text{NH}_4\text{AlO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_4\text{OH}$, $2\text{NH}_4\text{OH} + \text{CO}_2 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, (3)The ammonium hydroxide bath containing triethanolamine and ammonium carbonate continuously formed a very stable böhmite film on Aluminum and Aluminum alloys having no bad odor.

1. 緒 言

アルミニウムおよびアルミニウム合金に対する防食法としては無機酸、有機酸による陽極酸化法あるいはクロム酸、リン酸を主成分とする化成処理による酸化性皮膜がもっとも多く使用されているが、アルカリふん囲気に対しては不適当である。この場合アルカリ浴によるいわゆるペーマイト皮膜が望ましいが、その浴組成については古くよりアンモニアを使用するものが多く研究されてきたが、いずれも実用されるに至らなかった。その理由はアンモニア化成浴によるペーマイト皮膜は比較的良好な結果を示すことが発表されているが、単にアンモニア水のみの化成浴では、アンモニアの蒸発による悪臭および浴の持久性に欠けるという問題点がある。

本研究はアンモニアを主成分とする浴に、上記欠陥を除くためにアルミニウムと化合して強力なキレート化合物を作るといわれる各種アミン類¹⁾の影響および浴の安定のためのアンモニウム塩の影響について実験した結果を報告するものである。

2. 実験方法

実験に使用したアルミニウムおよびアルミニウム合金

表 1 アルミニウムおよびアルミニウム合金の化学成分

化学成分 (%) 材 料	Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Al
1100	0.05 } 0.20	0.05 } 0.20		0.05		0.10			99.00
3003	0.05 } 0.20	0.6	0.7	1.0 } 1.5		0.10			残
2024	3.8 } 4.9	0.5	0.5	0.30 } 0.50	1.2 } 1.8	0.25	0.10		残
5052	0.10	0.5		0.10	2.2 } 2.8	0.10	0.15 } 0.35		残
7075	1.2 } 2.0	0.40	0.50	0.30	2.1 } 2.9	5.1 } 6.1	0.18 } 0.35	0.20	残

* 日本大学生産工学部工業化学科（千葉県習志野市泉町 1-2-1）
Department of Applied Chemistry, College of Industrial Technology, Nihon University.

の試料は市販の1100, 3003, 2024, 5052, 7075の板材より100×50×1.5mmの板状試験片を作成し、前処理として10% NaOH, 60℃で1 min 浸セキ脱脂後、水洗し20% HNO₃, 室温で2 min 浸セキ中和後、水洗して試験片とした。

浴組成はガラス製のビーカーに濃度28%のアンモニア水を適宜希釈したもの、各種アミン類を適量添加したもの、さらにこれにアンモニウム塩を適量添加した浴を90℃以上に加熱し試験片を30min 浸セキ処理を行ない、水洗後イオン交換水（500×10⁴Ω・cm, pH6.5）中にて沸騰点において30min 封孔処理を施した。

上記化成処理を施した試験片はkett HL 50Bの膜厚計にて膜厚を測定した後、5%NaClによる塩水噴霧試験にて耐食性を判定した。なお耐食性の判定はキャス試験規格のレイティングナンバーで示した。pHは東亜電波工業製のHM-5AのpH計を使用した。

3. 実験結果および考察

3-1 アンモニア水単独の化成浴

アンモニア水の濃度を変化させた場合の試験結果は表2に示すとおりである。試験片は1100を使用、浴は1 lの水に濃度28%のアンモニア水を表2に示すごとく適宜添加したものを1 l使用した。浴はアンモニアの濃度が濃いほど反応は激しく反応時間も長いが、すべて1回処理以後は反応性、反応時間も悪くなり膜厚もきわめて薄い。

添加量 10m l 以下においてはカッ色の皮膜が生成し、膜厚はほとんど得られず耐食性も悪い。添加量 50m l 以上において銀白色の皮膜が生成するが、これは1回処理のみであって、さらに添加量 100m l 以上においても同様な結果が得られた。

3-2 アンモニアに対するアミンの影響

アンモニア水単独の浴では、

アンモニアの蒸発により浴が短時間で劣化し、1回処理のみにて浴の持久性に欠けるため、浴の安定と持久性を増す目的でアンモニアと同じ性質を有しアルミニウムと反応して強力なキレート化合物を作るといわれるアミン類を添加し、その影響について試験した。試験片は1100を使用、浴は1 lの水に濃度28%のアンモニア水 200m lを添加し、その浴に各種アミンを10 g, 50 g添加した結果、エチルアミン、モノメチルアミン、ジエチレントリアミン、トリエタノールアミンが比較的良好な結果を得たので、以上の4種類について添加量を100 gにして試験した。

その結果は表3に示すとおりである。

モノメチルアミンとトリエタノールアミンが膜厚も一定して得られ、塩水噴霧試験においても良好な結果を示した。ただしモノメチルアミンは臭気が激しいうえに皮膜も荒い。トリエタノールアミンは臭気もなく滑らかな皮膜が得られる。以上のことよりトリエタノールアミンについて検討した。浴は1 lの水に濃度28%のアンモニア水 200m l 添加したものを使用、トリエタノールアミンの添加量を変化させた場合の結果は表4に示すとおりである。

添加量50 g以下では膜厚も薄く耐食性も悪い。添加量100 g以上において浴が安定すると膜厚、耐食性、pH値に差は認められず、さらに添加量200 g以上においては

表 2 アンモニア水単独の化成浴

アンモニア水 変 化 量 (m l)	pH 値			膜 厚 (μ)		塩 水 噴 霧 試 験 100 h (レイティングナンバー)
	調製時	1 回目	2 回目	1 回目	2 回目	
1	10.50	10.00	9.80			4
10	11.50	10.50	10.30			5
50	12.00	10.80	10.50	5	1	8
100	12.30	11.00	10.60	6	1	9
200	12.40	11.20	10.60	6	1	9
300	12.60	11.30	10.60	6	1	9
500	13.00	11.30	10.50	6	1	9
28%濃厚溶液	14.00以上	11.30	10.70	5	1	9

表 3 アンモニアに対するアミンの影響

添 加 ア ミ ン 名 (100 g)	pH 値		膜 厚 (μ)					塩 水 噴 霧 試 験 100 h (レイティングナンバー)
	調製時	4 回目	1 回目	2 回目	3 回目	4 回目	5 回目	
エ チ ル ア ミ ン	13.00	11.40	8	3	2	2	1	9
モ ノ メ チ ル ア ミ ン	13.10	11.70	10	3	3	3	3	9
ジ エ チ レ ン ト リ ア ミ ン	12.50	11.70	3	2	1	1	1	8
ト リ エ タ ノ ー ル ア ミ ン	12.20	10.40	6	3	3	3	3	9

浴の pH および膜厚が安定するまでハク離性の皮膜が生成する。よって200g以上の添加の必要は認められず、100～200gの範囲が最適と考えられる。

アンモニア水との混合割合について検討した結果は、1 l の水にアンモニア水 100～300ml, トリエタノールアミン100～200gの範囲が良い結果を示した。ただし処理回数が多くなると結晶が粗大化し、皮膜が荒れる傾向がある。

3-3 アンモニウム塩の影響

皮膜の荒れを防ぎ合わせて、浴の持久性を増す目的で各種薬品を添加したが、アンモニウム塩以外は良い結果が得られなかったことより、各種アンモニウム塩の影響について検討した。

アンモニウム塩においてもシュウ酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウムなどの酸根を有する塩はピッチングを生じ、過硫酸アンモニウムは皮膜にムラが生じることがあり浴の安定性に欠ける。炭酸アンモニウムは以上のような欠点も認められず滑らかな皮膜が得られる。以上のことより炭酸アンモニウムについて試験した。その結果は表5に示すとおりである。

試験片は1100を使用、浴は1 l の水に濃度28%のアンモニア水200ml, トリエタノールアミン 100g 添加したものを使用、添加量5g以下では膜厚も薄く耐食性も劣り、添加量5g以上において浴が安定すると膜厚、耐食

図1 処理時間と膜厚の関係

性、pH 値に差は認められないが、添加量10g以上においては浴の pH および膜厚が安定するまではハク離性の皮膜が生成する。よって10g以上の添加の必要は認められず5～10gの範囲が最適と考えられる。この浴においては皮膜のアラサはまったく認められない。

以上の結果より浴の最適条件は1 l の水にアンモニア水 100～300ml, トリエタノールアミン 100～200g, 炭酸アンモニウム 5～10gの範囲が良い結果を示すことが分った。

3-4 処理時間と膜厚の関係

図1に示すとおりである。膜厚は材質によって異なり、30min までは一定の速度で増加が認められ、30min を越えると増加速度は極端に落ち処理時間を長くしても膜厚の増加は望めない。

3-5 処理回数と膜厚および pH の関係

図2に示すとおりである。pH は浴が安定すると一定の値を示し、膜厚も一定した値が得られる。このことは浴中のアルミニウムイオンの溶存量に関係するものと思われ、浴中へのアルミニウムの溶解量とすでに溶存しているアルミニウムイオンの消費量が平衡状態に達したためと推定される。

本実験では1 l の浴で1.5m²まで膜厚、耐食性、pH 値に差は認められなかった。なおこれ以上の処理は可能と思われる。

3-6 皮膜のX線回折

図3は皮膜のX線回折図である。試験片は1100を使用、X線回折は株式会社島津製作所VD-11型を使用し、CuKα線、30

表4 アンモニアに対するトリエタノールアミンの量的関係

添加量 (g)	pH 値				膜 厚 (μ)				塩 水 噴 霧 試 験 150 h (レイテ ィングナンバ ー)
	調製時	1 回目	2 回目	3 回目	1 回目	2 回目	3 回目	4 回目	
10	12.10	10.30	10.10	10.00	5	1	1	1	8
50	12.10	9.90	10.00	9.90	7	2	2	2	9
100	12.00	9.70	9.80	9.60	8	3	3	3	9
200	12.00	9.80	9.70	9.60		3	3	3	9
300	11.90	9.90	9.80	9.60		4	3	3	9
500	11.80	9.80	9.70	9.60			4	3	9

表5 炭酸アンモニウム添加の影響

添加量 (g)	pH 値					膜 厚 (μ)				塩水噴霧試験 200 h (レイテ ィングナンバ ー)
	調製時	1 回目	2 回目	3 回目	4 回目	1 回目	2 回目	3 回目	4 回目	
1	12.10	10.30	10.10	10.10	10.10	6	2	2	2	8
5	11.80	10.50	9.80	9.80	9.80	7	3	3	3	9
10	11.50	10.10	9.90	9.80	9.80	6	3	3	3	9
20	11.20	10.40	9.80	9.80	9.80		3	3	3	9
50	11.00	10.30	9.90	9.70	9.70		3	3	3	9

図2 処理回数と膜厚および pH の関係

kVp, 15mA, の条件で測定した。X線回折の結果皮膜は $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ のペーマイトの結晶であり, 他の結晶は認められなかった。皮膜は $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ のペーマイト皮膜である。

3-7 各種試験結果

MBV 法²⁾で処理した皮膜と比較するため各種の確性試験を行ない性能を検討した。浴は 1 l の水にアンモニア水 200ml, トリエタノールアミン 100 g, 炭酸アンモニウム 5 g を添加したものを使用, MBV 法は 95°C 5 min 処理のものを使用, その結果は表 6 に示すとおりである。

表 6 の試験方法

(1) 膜厚の測定

Kett HL 50 B の膜厚計使用

(2) 耐アルカリ性, 耐摩耗性の測定

アルカリ滴下試験, 砂落シ摩耗試験は JIS H 8601 による。

(3) ヒッカキカサ測定

日本理学工業製のヒッカキカサ計を使用し, 皮膜を荷重を掛けてヒッカキ傷の有無を調べ傷を生じない最大荷重で示した。

(4) 耐熱性の測定

電気炉中に一定温度で 30min 保持した後, 金属顕微鏡でキ裂の有無を調べ, キ裂のない最高温度を示した。

(5) 耐モルタル性の測定

図3 化成皮膜の X 線回折図

セメント 2 : 砂 4 : 水 1 の割合のモルタルを使用し 10day 試験を行なった。

(6) 耐食性の測定

塩水噴霧試験機を使用, JIS Z 2371 による。

なお耐食性の判定はキャス試験規格のレイティングナンバーで示した。

MBV 法との比較において大きな差は認められなく耐アルカリ性, 耐モルタル性, 耐食性は本研究の法がすぐれている。このことはアルカリ性に対して強いことを示し, アルカリふん囲気に対してはすぐれた皮膜であることが分る。しかし銅の含有量の高いアルミニウム合金には良い結果は得られなかった。

これを要約するとアンモニア水のみではアンモニアの蒸発のために反応性が直ちに減退するが, この浴に炭酸アンモニウムを添加すると次の反応が適宜に起こり, 絶えずアンモニアを補給して浴の持久性を増す効果がある。

さらにトリエタノールアミンはアルミニウムと反応し

表 6 各種試験結果

試験項目	名 称 材 料	M B V 法					
		本 研 究 法					
		1100	1100	3003	2024	5052	7075
膜 厚 (μ)		5	3	4	2.5	4	2.5
アルカリ滴下試験(s)		120	160		140	250	140
ヒ ッ カ キ 試 験(g)		20	18		10	20	13
砂 落 シ 摩 耗 試 験(s)		15	10			15	
耐 熱 試 験 (°C)		120	110		100	110	100
耐モルタル性(day)		3 day で皮膜 侵される	異状なし		3 day で皮膜 侵される	異状なし	3 day で皮膜 侵される
塩水噴霧試験(480 h)		9	9	10	40 h ビット発生	10	40 h ビット発生

で強力なキレート化合物を作り、ペーマイト皮膜をいっ
そう安定なものとする効果があると思われる。このこと
は浴中に浮遊しているアンモニウムの一部をトリエタノ
ールアミンが捕捉してキレート化合物を作り、ペーマイ
ト皮膜の生成を促進させるとともにマスキングの作用を
するものと思われる。

4. 結 論

アルミニウムおよびアルミニウム合金に対するアルカ
リ化成浴として、アンモニアを主成分とする浴に対する
各種アミン類の影響およびアンモニウム塩の影響につい
て研究した結果を要約すると次のようになる。

(1) アンモニア水単独浴においてはアンモニアの蒸発
により浴がすぐ劣化してしまい浴の持久性に欠け連続使
用不可能である。

(2) アンモニアを主成分とする浴に各種アミンを添加
した結果、トリエタノールアミンはペーマイト皮膜の生
成を促進するとともにマスキング作用を有し、臭気、膜
の均一性、耐食性などの点より著しく良好であることが

分った。

(3) さらにアンモニア水、トリエタノールアミンの浴
に炭酸アンモニウムを添加した結果、膜の安定化ととも
に浴の持久性にきわめて効果の大きいことが分った。

(4) アンモニア水、トリエタノールアミン、炭酸アン
モニウムよりなる化成浴は、悪臭もきわめて少なく持久
性もあり銅の含有量の高いアルミニウム合金を除き、ア
ルミニウムおよびアルミニウム合金に対してすぐれたペ
ーマイト皮膜を作りうる事が判明した。

終わりに本研究を行なうにあたって試料の提供、その
他の便宜をはかっていただいた日鉄カーテンオール㈱に
対し深く感謝の意を表します。(1973—10—16 受理)
(昭和48年5月、本協会第47回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) 坂口武一, 上野 景平; 金属キレート (II), p. 280
(1969, 南江堂)
- 2) Ec Kert, Metallwaren-Industrie und Galvano-
Technik, 30, 81—83 (1932)

次 号 予 告

<巻 頭 言>

会員の皆様へのお願い……………伊 藤 伍 郎(金 材 技 研)

<総 説>

アルミニウム表面処理における錯体反応の関与……………佐 藤 敏 彦(芝 工 大)
他 2 名

<研 究>

金蒸着薄膜の表面特性(金属蒸着膜に関する研究 第5報)……………中 西 和 美(横 浜 国 大)
他 1 名

Co 気流中におけるクロム—カルシウム系の挙動について(クロム
を含む排水およびスラッジの処理に関する研究 第3報)……………柏 原 太 郎(兵 工 試)
他 4 名

接着に対するアルミニウム表面層の影響(金属の表面汚染に関す
る基礎的研究 第6報)……………阿 部 隆(昭 和 ア ル ミ)
他 4 名

鉄に対する各種副材料および還元剤の共存下におけるヘキサメチ
レントラミンの防セイ効果について(気相防セイ剤に関する
研究 第3報)……………季 範 性(東 大)
他 2 名

アルミニウムに対する各種副材料の共存下におけるヘキサメチレ
ントラミンの防セイ効果について(気相防セイ剤に関する研
究 第4報)……………季 範 性(東 大)
他 2 名

<研 究 ノ ー ト>

熱硬化性樹脂中の水の拡散係数の測定……………中 村 孔三郎(武蔵野電通研)