フッ化物添加アミンアルカリ性浴中でのアルミニウムの陽極酸化

野 口 駿 雄*, 吉 村 長 蔵*

Anodizing of Aluminum in Amine Alkaline Baths Containing Fluoride

Hayao NOGUCHI* and Chozo YOSHIMURA*

The effects of the addition of organic acid salts and polyhydric alcohols were investigated in alkaline baths of aliphatic amines (monoethylamine, diethylamine and triethylamine), containing ammonium carbonate and ammonium fluoride.

Under constant-current anodizing in the baths without additives, bath voltage increased rapidly, and burning was observed on the corners of the specimens, while in baths with organic acid salts (ammonium oxalate, ammonium tartrate and ammonium citrate) added, bath voltage decreased and uniform films were formed.

The thickest (about $17\ \mu\text{m}$) and most uniform film was obtained in an amine (0.1mol/L) bath containing ammonium carbonate (0.4mol/L), ammonium fluoride (0.2mol/L), ammonium citrate (0.1mol/L) and propylene glycol (0.1mol/L).

It was found by SEM observation that the pore diameter in anodized films formed in monoethylamine-carbonate-fluoride baths are about $600\ \text{\AA}$, larger than those in films formed in diethylamine-carbonate-fluoride baths or triethylamine-carbonate-fluoride baths.

Key Words : Amine Alkaline Bath, Anodizing of Aluminum, Fluoride Bath

1. 緒 言

既に報告したように、アルミニウムの陽極酸化法の中でも、アンモニア-フッ化物系浴¹⁾を用いた場合、他のアルカリ性浴皮膜に比較して硫酸浴皮膜にもっとも類似したセル構造および皮膜硬さを有し、さらに、耐アルカリ性や耐酸性にすぐれた皮膜を生成した。従って、アンモニア水の代わりに、アンモニアの水素をアルキル基で置換した化合物で、アンモニアに似た塩基性物質であるアミンを用いても同じように陽極酸化皮膜の生成が期待できる。既に、アンモニア水の代わりにエチレンジアミンを用いた浴中でアルミニウムの陽極酸化を行い、アンモニア水を用いた場合とほとんど同じ皮膜構造および皮膜性質を有している皮膜の生成したことを報告した²⁾が、さらに本報では、他の脂肪族アミンを用いたアルカリ性浴中でのアルミニウムの陽極酸化について検討した。

2. 実験方法

2. 1 アルミニウム試験片

純アルミニウム (A1080P, $3 \times 5 \times 0.04\text{cm}$) を用い、常法により水酸化ナトリウム溶液および硝酸とにより前処理を行った。

2. 2 電解浴組成および電解条件

電解浴には、フッ化アンモニウム ($0.1 \sim 0.3\text{mol/L}$)、炭酸アンモニウム ($0.1 \sim 0.5\text{mol/L}$) および脂肪族アミ

ン (モノエチルアミン, ジエチルアミンおよびトリエチルアミンの $0.05 \sim 0.3\text{mol/L}$ 溶液で、以下それぞれを MEA, DEA および TEA と略す) の三者混合浴 (以下 MEA-炭酸塩-フッ化物浴, DEA-炭酸塩-フッ化物浴および TEA-炭酸塩-フッ化物浴と略す) を使用し、さらに、有機酸塩および多価アルコール類を添加した浴についても行い、それぞれの皮膜生成への効果をしらべた。

電解条件は、浴温度 20°C 、電解時間 30 分、電流密度 $2\ \text{A/dm}^2$ 一定を基準とし、実験内容に応じて適宜変化した。

2. 3 電流-電圧曲線および電圧-時間曲線の測定法

2. 2 で述べた各アミン浴の中でもっとも厚い、均一な皮膜を生成した浴組成でそれぞれの曲線を求めた。

電流-電圧曲線の場合は、 $0 \sim 10\text{V}$ までは $1\ \text{V}$ 間隔で、それ以上では $5\ \text{V}$ 間隔で電圧を上昇させ、それぞれの電圧に設定後、ほぼ一定になる $30 \sim 60$ 秒後の電流値を測定した。

電圧-時間曲線の場合は、電流密度を $2\ \text{A/dm}^2$ 一定として、電解開始より 10 分未満までは 1 分間隔で、10 分以上では 5 分間隔で電圧を測定した。

2. 4 皮膜厚さ測定法

顕微鏡および渦電流式厚さ測定器により測定した。

2. 5 皮膜硬さ測定法

マルテンス式ひっかき硬さ試験器を用い、荷重 50g とし測定した。

2. 6 アルカリ滴下試験法

JIS 8681 に従い、アルカリ滴下試験を行った。

* 近畿大学理工学部 (〒577 大阪府東大阪市小若江3-4-1)
Fac. of Sci. and Eng., Kinki Univ. (4-1, Kowakae 3-chome,
Higashiosaka-shi, Osaka 577)

2. 7 CR値（コーティング率）の測定法

CR値は、次式により求めた。

$$CR = W_2 - W_3 / W_1 - W_3$$

W_1 ：陽極酸化前の試験片の重量， W_2 ：陽極酸化後の試験片の重量， W_3 ：皮膜を溶解した試験片の重量。

2. 8 走査型電子顕微鏡による皮膜表面の観察法

各浴中で得られた皮膜の表面に金蒸着を行い、走査型電子顕微鏡（SEM， $\text{\textcircled{R}}$ 日立製作所製S-700型）により観察して比較した。

3. 実験結果および考察

3. 1 浴成分濃度による皮膜生成への影響

まず、電解浴の成分であるアミン（MEA、DEAおよびTEA）、フッ化アンモニウムおよび炭酸アンモニウムの添加量による皮膜生成への影響について検討した。

3. 1. 1 フッ化アンモニウムの濃度による影響

アミンおよび炭酸アンモニウムの濃度を0.1mol/Lとして、フッ化アンモニウムの濃度を2. 2で述べた範囲内で変化させて加え、それぞれの浴中で生成した皮膜の表面状態や電解電圧への影響について検討した。その結果、フッ化アンモニウムの添加量が、0.1mol/L以下の浴では数分間で100V以上の高電圧に達し、電流密度を2 A/dm²一定に保つことが困難であったため、厚い皮膜を生成させることができなかった。また、0.3mol/L以上の濃度になると表面が粗れ、粉ふき状になった。

3. 1. 2 炭酸アンモニウムの濃度による影響

フッ化アンモニウムの濃度を、上記3.1.1の結果より0.2mol/Lとし、アミンの濃度を0.1mol/Lとして炭酸アンモニウムの濃度を2. 2で述べた範囲内で変化させて加えた各浴について陽極酸化を行った。その結果、炭酸アンモニウムの濃度が0.3mol/L以下の浴では皮膜に焼けを生じ、また、0.5mol/L以上では表面が粗れた状態になった。

3. 1. 3 アミンの濃度による影響

以上の実験結果より、フッ化アンモニウムの濃度を0.2mol/L、炭酸アンモニウムの濃度を0.4mol/Lとして、アミンの濃度を2. 2で述べた範囲内で変化させて加えた各浴について陽極酸化を行い、得られた皮膜の表面状態を観察した。アミンの濃度が0.05mol/L以下の浴では高電圧になり、2 A/dm²での定電流電解が困難で厚い皮膜を生成し難く、また、0.3mol/L以上の濃度では表面が粗れ、粉ふき状態となった。

以上の実験結果から、以後の実験では、アミン類の濃度を0.1mol/L、炭酸アンモニウムの濃度を0.4mol/Lおよびフッ化アンモニウムの濃度を0.2mol/Lとして行った。また、この浴組成は、本実験で用いたMEA、DEAおよびTEAのいずれのアミンについても同じであった。

3. 2 アルコール添加による影響

硫酸浴にグリセリンを添加すると、電解により発生するジュール熱を抑制し、増膜効果があると報告されている³⁾。また、アルカリ性浴についても、グリセリンやソルビトールを添加すると増膜効果のあることが認められている^{4), 5)}。従って、本報では3. 1で述べた最適浴（アミン0.1mol/L、炭酸アンモニウム0.4mol/Lおよびフッ化アンモニウム0.2mol/L）に、グリセリン、ソルビトール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールおよびポリエチレングリコールなどを0.1mol/L添加した浴を用いて、皮膜厚さへの影響について検討した。その結果、グリセリンおよびソルビトールを添加した浴ではほとんど皮膜厚さへの影響はなく、エチレングリコール類およびプロピレングリコールを添加した浴では、30分の電解で約1 μ mの増膜効果があった。

アルコール類を添加していない浴では、約60分の電解により焼けを発生したが、アルコール類を添加した浴では、無添加浴に比較して約5～10V程度電解電圧が高くなり、焼けの発生する時間も早くなった（例えば、MEA浴の場合、アルコール無添加浴では約60分、添加浴では約45分で焼けを生じた。3. 6で詳述）。

以上、アルコール類の添加による影響については、エチレングリコール類およびポリエチレングリコールにほぼ同じ程度の増膜効果のあることが認められたので、以下の実験ではプロピレングリコール（PGと略す）を添加して用いた。

3. 3 有機酸塩添加による影響

アミン-炭酸塩-フッ化物の三者混合浴では3. 2で述べたように電解時間が長くなり、電解電圧が80V程度以上になると焼けが発生し易くなる。従って、電解電圧を低下させる効果があると思われる有機酸塩（アンモニウム塩）を添加して検討した。有機酸塩には、ギ酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、シュウ酸アンモニウム、酒石酸アンモニウムおよびクエン酸アンモニウムを使用した。本実験で行った条件では、ギ酸アンモニウムおよび酢酸アンモニウムの効果は認められなかった。他の有機酸塩については、アミンおよび有機酸塩の種類により異なるが、無添加浴に比較して、2 A/dm²、30分の電解条件で約40～50V低い電圧での陽極酸化が可能であり、均一な皮膜（約15 μ m）を生成した。表1に、有機酸塩を添加したアミン-炭酸塩-フッ化物浴（アミン0.1～0.2mol/L、炭酸アンモニウム0.4mol/L、フッ化アンモニウム0.2mol/L、有機酸塩0.1～0.2mol/Lの混合浴）を用いた場合の最適浴組成における浴電圧と生成した皮膜の厚さを示した。

一般に、有機酸（ジカルボン酸など）を硫酸浴に添加すると生成した皮膜の溶解が抑制されると同時に、皮膜

Table 1 Bath voltage and film thickness in the suitable bath compositions of the amine baths added organic acid salts.						
Amines (mol/L)		(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ (mol/L)	(NH ₄) ₂ C ₄ H ₄ O ₆ (mol/L)	(NH ₄) ₃ C ₆ H ₅ O ₇ (mol/L)	Bath voltage (V)	Film thickness (μm)
MEA	0.1	0.1	-----	-----	60	15
	0.1	-----	-----	0.1	50	15
	0.2	-----	0.2	-----	50	14
DEA	0.1	-----	-----	0.1	50	14
TEA	0.1	-----	-----	0.1	41	15
	0.2	-----	0.2	-----	62	15

NH₄F : 0.2mol/L, (NH₄)₂CO₃ : 0.4mol/L, 2 A/dm², 30min.

Fig. 1 I-V curves in the amine baths.
(a) Amine-(NH₄)₂CO₃-NH₄F baths
(b) Amine-(NH₄)₂CO₃-NH₄F+PG baths
1) MEA-(NH₄)₂CO₃-NH₄F bath
2) DEA-(NH₄)₂CO₃-NH₄F bath
3) TEA-(NH₄)₂CO₃-NH₄F bath

の均質性が向上するとされている⁶⁾。一方、アルカリ性浴への有機酸塩（酒石酸塩やクエン酸塩など）など錯イオン形成剤を添加すると、金属の溶解を促進する（溶解した金属イオンが有機酸塩と錯イオンを形成し、加水分解を防止するため）ことも知られている。本実験では、アミン、炭酸アンモニウムおよびフッ化アンモニウムの三者混合浴（約pH8.5）を用いたが、この浴成分では、バリアー層の溶解作用が小さいため、バリアー層が電解時間と共に厚くなり、電解電圧が高くなったと思われる。また、皮膜の溶解によって生じたアルミニウムイオンは、加水分解を受けて水酸化アルミニウムとなり、孔中より取り除かれ難いが、酒石酸アンモニウムやクエン酸アンモニウムを添加することにより、アルミニウムイオンがこれら有機酸塩と錯イオンを形成して孔中より取り除かれるため、バリアー層の溶解を助け、電解電圧が低くなったと考えられる。一方、焼けの防止効果についても、電流の集中する部分へは有機酸イオンが多量に集まり、高濃度の錯イオン層が形成され、電流が集中するのを緩和するためと考えられる。

3. 4 電流－電圧曲線の測定結果

前記3. 1で求めた最適濃度の各アミンアルカリ性浴を用い、電流－電圧曲線を求めた。その結果、図1(a)に示したように、いずれのアミン浴を用いた場合も約5Vまで急激に電流値が上昇し、以後徐々に上昇した後、約60～80V付近より再び急激に上昇した。この曲線より、約5V付近から約70V付近（この電圧はアミンの種類により少し異なる）まで電流値の上昇が非常に緩慢になることが認められた。これは、多孔性皮膜の生成速度が大き

くなったことに加え、バリアー層も生長して電気抵抗が増加したためと推定した。

図1(b)は、0.1mol/Lのプロピレングリコール（PG）を、上記三者混合浴に加えた浴について求めた曲線である。いずれも無添加浴とほぼ同じ傾向を示した。

3. 5 電圧－時間曲線の測定結果

アミン－炭酸塩－フッ化物浴の場合、電解初期においては、急激に電圧が上昇し、すぐに低下した後徐々に電圧は上昇した。本実験では、2 A/dm²（試験片の全面積を30cm²としたため電流値は0.6Aになる）一定として陽極酸化を行ったが、定電流電源（電子磁気工業^株製安定化直流電源DP-10C型）を使用したので、最高電圧約115Vに達すると電流値は自動的に低下した。従って、図2. 2）および3）に示したように、DEA－炭酸塩－フッ化物浴では約45分で、TEA－炭酸塩－フッ化物浴では約30分で最高電圧に達し、それ以上電解時間を長くしても電流値が低下して定電流電解（2 A/dm²一定）ができなくなり、次項3. 6で述べる皮膜厚さと電解時間との関係では、直線関係が得られなくなった。

MEA－炭酸塩－フッ化物浴に、クエン酸アンモニウム0.1mol/Lを添加した場合、3. 3で述べたように、無添加浴に比較して電圧が低くなり、約50V（約5分）～30V（約45分）低下した（図2. 4））。さらに、この浴にPG0.1mol/Lを添加すると、約10V電圧は高くなった（図2. 5））が、45分電解しても焼けを生じなかった。

3. 6 皮膜厚さと電解時間との関係

浴温度20℃、電流密度2 A/dm²として、電解時間を15分から60分まで15分間隔で変化させて陽極酸化を行い、

Fig. 2 V-T curves in the amine baths.

- 1) MEA-(NH_4) $_2\text{CO}_3$ - NH_4F bath
- 2) DEA-(NH_4) $_2\text{CO}_3$ - NH_4F bath
- 3) TEA-(NH_4) $_2\text{CO}_3$ - NH_4F bath
- 4) MEA-(NH_4) $_2\text{CO}_3$ - NH_4F +(NH_4) $_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ bath
- 5) MEA-(NH_4) $_2\text{CO}_3$ - NH_4F +(NH_4) $_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ +PG bath

各アミン浴中で得られた皮膜の厚さと電解時間との関係を求めた。

アミン-炭酸塩-フッ化物の三者混合浴では、非常に焼けが発生し易く、磁気かく拌では約60Vになると発生割合が多くなり、また、皮膜厚さにむらを生じた。従って本報では、でき得る限り小さい穴を無数にあけたビニール管を電解槽の底に丸く設置し、コンプレッサーにより空気を送り、微粒気泡によりかく拌を行った。この方法で行っても、電解時間が長くなり、電圧が約80V以上になると焼けを発生する場合もあった。

図3に、PG添加浴と無添加浴の場合の電解時間と皮膜厚さとの関係を示したが、いずれも30分までは、ほぼ直線的に皮膜厚さは増加した。しかし、約45~60分で焼けを発生したり、また、最高電圧に達して電流値が低下したため直線関係が得られず曲線になった。特に、PGを添加した浴およびTEA浴についてこの傾向が顕著であった。図中の(*)印は、皮膜に焼けの発生した時間を示した。先に述べたように、磁気かく拌による皮膜厚さのむらは、電解液の渦によって生じると考えられるが、電解時間が長くなるに従って皮膜の薄い部分と厚い部分

との差が大きくなり、薄い部分に電流が集中して焼けを生じたと思われる。気泡によるかく拌では、皮膜厚さにこのような差を生じないが、電圧が高くなると皮膜欠陥または試験片の角に電流が集中して焼けを生じた。また、微細気泡によるかく拌を行うと60分の電解で、約1 μm 厚くなった。

PG (0.1mol/L) を添加した浴では、無添加浴に比較して電解電圧が高くなり、45分以上では、いずれの浴についても2 A/dm²一定での電解が困難になり、直線関係が得られなくなった(図3. 2), 4), 6))。

電解時間30分を例にとると、MEA-炭酸塩-フッ化物浴では約15 μm 、DEA-炭酸塩-フッ化物浴では約12 μm 、TEA-炭酸塩-フッ化物浴では約16 μm の皮膜を生成した。また、PGを添加すると約1 μm 厚い皮膜を生成し、それぞれ約16 μm 、約13 μm および約17 μm の皮膜厚さになった。

MEA-炭酸塩-フッ化物浴にクエン酸アンモニウム (0.1mol/L) を添加した浴およびさらにPG (0.1mol/L) を添加した浴中の皮膜厚さと電解時間との関係

Fig. 4 Relationships between film thickness and anodizing time in monoethylamine baths containing ammonium citrate.

- 1) MEA-(NH_4) $_2\text{CO}_3$ - NH_4F +(NH_4) $_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ bath
- 2) MEA-(NH_4) $_2\text{CO}_3$ - NH_4F +(NH_4) $_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ +PG bath

Fig. 3 Relationships between film thickness and anodizing time in the amine baths.

- 1) MEA-(NH_4) $_2\text{CO}_3$ - NH_4F bath
- 2) MEA-(NH_4) $_2\text{CO}_3$ - NH_4F +PG bath
- 3) DEA-(NH_4) $_2\text{CO}_3$ - NH_4F bath
- 4) DEA-(NH_4) $_2\text{CO}_3$ - NH_4F +PG bath
- 5) TEA-(NH_4) $_2\text{CO}_3$ - NH_4F +bath
- 6) TEA-(NH_4) $_2\text{CO}_3$ - NH_4F +PG bath

を図4に示した。クエン酸アンモニウムを添加すると電解電圧が低下し、さらにPGを添加しても45分程度では高電圧にならず、 2 A/dm^2 での定電流密度電解が可能で、図4に示したように直線関係を得た。他のDEAおよびTEAを用いた場合も同じ傾向を示した。

3. 7 皮膜試験結果

各アミン-炭酸塩-フッ化物浴とこれらに有機酸塩（酒石酸アンモニウムおよびクエン酸アンモニウム）を添加した浴、さらにこれらにPGを添加した浴中で生成した約 $11\text{ }\mu\text{m}$ の未封孔皮膜について測定した。

3. 7. 1 皮膜硬さ測定結果

荷重50gとしてひっかき硬さを測定したが、上記いずれの浴についても、第1級アミン（モノエチルアミン）浴で得られた皮膜がもっとも硬く、第2級アミン（ジエチルアミン）、第3級アミン（トリエチルアミン）の順になった。また、アルコール（プロピレングリコール）を添加した浴中で得られた皮膜の場合、無添加浴中で得られた皮膜より硬さが劣った。一方、有機酸塩を添加した浴中で生成した皮膜は、無添加浴中で生成した皮膜よりも硬く、さらにPGを添加すると硬さも増加した。これは、有機酸塩の添加による皮膜の均一化および増膜効果とアルコールの添加によるジュール熱の拡散および密化の相乗効果の結果と思われる。ジュール熱の拡散に関しては、電解液（MEA-炭酸塩-フッ化物浴およびさらにPGを添加した浴、電解前の浴温度 20°C ）1Lを用い、試験片表面および試験片より約3cm離れた対極（試験片と同じ面積にして、試験片の両側に設置）近くに温度計を設置し、冷却しないで、 2 A/dm^2 一定として60分間陽極酸化を行い、各温度計によりそれぞれの温度を測定し、PG無添加浴と添加浴とで差を生じるかどうかをしらべた。すなわち、30分間電解した結果、PG無添加浴の場合、試験片表面では約 48°C であったが、試験片より離れた場所では約 43°C であった。また、PG添加浴の場合、試験片表面では約 47°C であったが、試験片より離れた場所では約 46°C となり、明らかにPGを添加すると試験片表面付近の温度が、無添加浴の場合より低くなり、浴全体の温度が高くなることが認められた。なお、この実験では、温度差を正確に、誤差を少なくする意味から、表面温度計およびセンサ（株式会社蒲電製作所製、 $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ 用、センサは外側をビニールで被覆し、試験片の表面に接触して設置した）を用い、試験片は 1 dm^2 （ $5\times 10\text{ cm}$ ）の大きさにした。

3. 7. 2 アルカリ滴下試験結果

アルカリ滴下試験の結果では、アミン-炭酸塩-フッ化物およびさらにPGを添加した各浴中で生成した皮膜共にほとんど同じ耐アルカリ性を示した。また、有機酸塩を添加した浴中で生成した皮膜は、無添加浴の場合よりも高い耐アルカリ性を示した（ただし、TEA-炭酸

Table 2 Results of alkali dropping test and scratch hardness of the films formed in the amine baths.

Baths	Additives	Alkali dropping test (s)	Scratch ^{*2)} hardness
MEA -(NH ₄) ₂ CO ₃ -NH ₄ F	————	40	12.6
	PG ^{*1)}	45	11.9
	(NH ₄) ₂ C ₆ H ₅ O ₇	65	13.4
	(NH ₄) ₂ C ₆ H ₅ O ₇ + PG	65	14.8
DEA -(NH ₄) ₂ CO ₃ -NH ₄ F	————	45	14.6
	PG	45	13.9
	(NH ₄) ₂ C ₆ H ₅ O ₇	55	13.0
	(NH ₄) ₂ C ₆ H ₅ O ₇ + PG	40	13.9
TEA -(NH ₄) ₂ CO ₃ -NH ₄ F	————	45	15.0
	PG	50	12.6
	(NH ₄) ₂ C ₆ H ₅ O ₇	45	12.9
	(NH ₄) ₂ C ₆ H ₅ O ₇ + PG	45	12.0
H ₂ SO ₄	————	40	15.9
NH ₄ OH-NH ₄ F system	————	40	12.8

* 1) Propylene glycol.
* 2) Load : 50g, Film thickness : $11\pm 1\text{ }\mu\text{m}$.

Table 3 CR value of the films formed in the amine baths

No	Baths	Film thickness (μm)	CR value
1	TEA-(NH ₄) ₂ CO ₃ -NH ₄ F ^{*1)}	17	1.12
2	TEA-(NH ₄) ₂ CO ₃ -NH ₄ F + PG ^{*2)}	17	1.11
3	TEA-(NH ₄) ₂ CO ₃ -NH ₄ F + (NH ₄) ₂ C ₆ H ₅ O ₇ ^{*3)}	17	1.15
4	TEA-(NH ₄) ₂ CO ₃ -NH ₄ F + (NH ₄) ₂ C ₆ H ₅ O ₇ + PG	17	1.19
5	NH ₄ OH-NH ₄ F ^{*)} system	16	0.92
6	H ₂ SO ₄ ^{*)}	18	1.45

20°C , 2 A/dm^2 .
* 1) TEA 0.1 mol/L, (NH₄)₂CO₃ 0.4mol/L, NH₄F 0.2mol/L.
* 2) PG : propylene glycol.
* 3) TEA 0.2mol/L, (NH₄)₂CO₃ 0.4mol/L, NH₄F 0.2mol/L, (NH₄)₂C₆H₅O₇ 0.2mol/L.

塩-フッ化物浴を除く)。さらにPGを添加した浴中で生成した皮膜の耐アルカリ性は、無添加浴中で得られた皮膜の耐アルカリ性とほとんど同じであった。

皮膜硬さ測定結果およびアルカリ滴下試験結果を表2に示す。

3. 8 CR値の測定結果

TEA-炭酸塩-フッ化物浴およびPG添加浴中で生成した皮膜、さらにクエン酸アンモニウムとPGを添加した浴中で生成した皮膜のCR値を求め、既報の硫酸浴皮膜およびアンモニア-フッ化物系浴皮膜のCR値⁷⁾と比較した。その結果を表3に示した。いずれの皮膜もアンモニア-フッ化物系浴皮膜よりもCR値は大きく、硫酸浴皮膜よりも小さかった。また、TEA-炭酸塩-フッ

Fig. 5 Scanning electron micrographs of the surface of anodized films formed in the amine baths.

化物浴およびPG添加浴中で生成したそれぞれの皮膜を比較した場合、ほとんどその差は認められなかった。クエン酸アンモニウムとPGを添加した浴中で生成した皮膜のCR値は、無添加浴よりも高値を示した。

3. 9 SEMによる観察結果

各アミン-炭酸塩-フッ化物浴およびこれらにPGを添加した各浴中で生成した皮膜の表面をSEMにより観察し、比較した。図5に示したように、孔の大きさは、TEA-炭酸塩-フッ化物浴皮膜、DEA-炭酸塩-フッ化物浴皮膜、MEA-炭酸塩-フッ化物浴皮膜（約600～700Å）の順に大きくなり、PGを添加した浴中で生成した皮膜の孔は、無添加浴中で生成した皮膜の孔に比較して小さくなった。

4. 結 論

アルコールを添加していない場合、炭酸アンモニウム（0.4mol/L）およびフッ化アンモニウム（0.2mol/L）を添加したアミン浴（0.1mol/L）中で、もっとも厚い、均一な皮膜（約13μm）を生成した。また、アルコールを添加した場合、エチレングリコール類およびプロピレングリコールを添加した浴中で、30分の電解により約1μmの増膜効果があった。しかし、無添加浴に比較して約5～10V程度電解電圧が高くなり、焼けも発生し易くなった。

各アミン、炭酸アンモニウムおよびフッ化アンモニウムの三者混合浴では、約80V以上になると焼けが発生し易いため、電解電圧を低くする効果があると思われる数種の有機酸塩（アンモニウム塩）を添加したが、酒石酸アンモニウムおよびクエン酸アンモニウムの添加による効果ももっとも良く、約40～50V（2A/dm²、30分）電解電圧を低くすることが可能で、均一な皮膜を生成し

た。また、30分間の陽極酸化により、無添加浴の場合よりも約2μm厚い約15μmの皮膜を生成し、プロピレングリコールを添加すると、さらに約1μm厚い皮膜を生成した。

皮膜の硬さは、有機酸塩の添加により増加し、さらにプロピレングリコールを添加すると硬さも増加した。これは、有機酸塩の添加による皮膜の均一化とアルコールの添加による皮膜の密化との相乗効果によると推定した。

電子顕微鏡による観察結果では、第1級アミンから第3級アミンになるに従って孔は小さくなった。また、プロピレングリコールを添加すると、無添加浴よりも電圧が上昇したのは、溶液の電気抵抗が増加する以外にバリエー層の溶解が抑制され厚くなったためと推定した。

(1989-10-12 受理)

本論文中的非SI単位のSI単位による換算表

量	単位記号	SI単位による値
電流密度	A/dm ²	1 A · dm ² = 100 A · m ⁻²
濃 度	mol/L	1 mol/L = 1 mol · m ⁻³
長 さ	μm	1 μm = 1 × 10 ⁻⁶ m
温 度	℃	℃ = K - 273

文 献

- 1) 吉村長蔵, 野口駿雄; 金属表面技術, 28, 638 (1977)
- 2) 吉村長蔵, 野口駿雄; 金属表面技術, 23, 648 (1972)
- 3) 田島 栄; 新版表面処理ハンドブック, p.455 (産業図書, 1969)
- 4) 吉村長蔵, 岩佐剛政; 金属表面技術, 25, 214 (1974)
- 5) 吉村長蔵, 野口駿雄; 金属表面技術, 30, 27 (1979)
- 6) 軽金属製品協会編; アルミニウム表面処理ハンドブック, p.151 (軽金属出版, 1971)
- 7) 吉村長蔵, 川本和志; 金属表面技術, 27, 442 (1976)