有機アルカリ性浴（ベンジルアミン—フッ化物基液）中での アルミニウムの陽極酸化における有機酸塩添加の効果

野 口 駿 雄*, 吉 村 長 蔵*

Effect of Organic Acid Salts on the Anodizing of Aluminum in Organic Alkaline Baths (Benzylamine—Fluoride Base)

Hayao NOGUCHI* and Chozo YOSHIMURA*

In this paper, the anodizing of aluminum was investigated using water-soluble aromatic amine (benzylamine) to compare with aliphatic amine. Investigations were conducted to determine optimum bath compositions for the anodizing of aluminum in organic alkaline baths (benzylamine-fluoride base) involving ammonium fluoride and organic acid salts (HCOONH_4 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$). In the case of anodizing in baths containing organic acid salts, uniform films were formed, but non-uniform films were formed in baths without these additives. The thickest film (about $8\mu\text{m}$) was formed in a 0.05mol/L benzylamine bath containing 0.1mol/L ammonium fluoride and 0.3mol/L ammonium acetate or in a 0.2mol/L benzylamine bath containing 0.1mol/L ammonium fluoride and 0.2mol/L ammonium tartrate by anodizing for 30min at 20°C with a current density of 1A/dm^2 . The film formed in the 0.2mol/L benzylamine bath containing 0.1mol/L ammonium fluoride and 0.1mol/L ammonium tartrate was the hardest (Marten's scratch hardness test, load 50gf, about 13) and the film formed in 0.1mol/L benzylamine bath containing 0.1mol/L ammonium fluoride and 0.1mol/L ammonium citrate showed the highest corrosion resistance. SEM observation found that pores of films prepared in bath containing ammonium acetate were about $30\sim 50\text{nm}$ in diameter, while these prepared in baths containing other organic acid salts were about 50nm .

Key Words: Anodizing of Aluminum, Benzylamine Alkaline Bath, Organic Alkaline Bath

1. 結 言

フッ化物および有機酸塩を添加した有機アルカリ性浴を用いるアルミニウムの陽極酸化について検討しているが、使用したアミンは、すべて脂肪族アミン類¹⁾であるため、本報では比較のために、芳香族アミンを用いて検討した。即ち、芳香族アミンとしては、水と任意の割合で混合し、その水溶液が強い塩基性を示すベンジルアミン ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$) を使用した。

脂肪族アミン類にモノカルボン酸塩を添加した浴中では、磁気かく拌によるかく拌むらややけを生じ易く、均一な皮膜を生成しない浴や、また、 1A/dm^2 、30分の電解条件で陽極酸化を行った場合、添加剤（有機酸塩）の種類にもよるが、 50V 前後またはそれ以上の高電圧になる浴もあった。これらのことより、モノカルボン酸塩添加浴中で均一な皮膜を生成するかどうか、また、他の有機酸塩を添加した浴中で、上記電圧よりも低い電圧で均一な厚い皮膜を生成するかどうかについて検討した。

即ち、 0.1mol/L 程度の低濃度のベンジルアミン溶液を用い、ベンジルアミン単独浴、フッ化アンモニウムを添加した二者混合浴および有機酸塩（アンモニウム塩）

を添加した三者混合浴を用いて陽極酸化を行った。

また、有機酸塩としては、モノカルボン酸塩（ギ酸アンモニウムおよび酢酸アンモニウム）、ジカルボン酸塩（シュウ酸アンモニウム）、ジオキシジカルボン酸塩（酒石酸アンモニウム）およびモノオキシトリカルボン酸塩（クエン酸三アンモニウム）を用い、その影響を皮膜生成、皮膜硬さなどについて検討した。

2. 実験方法

2. 1 アルミニウム試験片および前処理

純アルミニウム（A 1080P, $3\times 5\times 0.04\text{cm}$ ）を用い、常法により水酸化ナトリウム水溶液および硝酸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、ベンジルアミン単独浴、ベンジルアミンとフッ化アンモニウムとの二者混合浴およびこれに有機酸塩（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三アンモニウム）を添加した三者混合浴を用い、いずれも濃度を $0.05\sim 0.3\text{mol/L}$ まで適宜変化させ混合して用いた。

電解条件は、浴温度 20°C 、電流密度 1A/dm^2 、電解時間30分を基準とし、実験内容に応じて適宜変化させた。

*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. 3 電圧—時間曲線の作製法

2. 2で述べた各浴の中で、もっとも厚い、均一な皮膜の生成した浴組成を用いて電圧—時間曲線を求めた。電流密度を $1\text{A}/\text{dm}^2$ 一定とし、電解開始より10分までは1分間隔で、10分以上では2～5分間隔で電圧を測定した。

2. 4 皮膜厚さ測定法

渦電流式皮膜厚さ測定器（㈱サンコウ電子研究所製、EDY-1）により2～3点を測定し、その平均測定値を皮膜厚さとした。

2. 5 皮膜硬さ測定法

各最適浴を用いて $10\mu\text{m}$ の皮膜を生成させ、マルテンス式ひっかき硬さ試験器（荷重50gf）により5点を測定し、近似値3～4点の平均値をひっかき硬さとした。

2. 6 耐アルカリ性試験法

10%の水酸化ナトリウム水溶液を用い、JIS H 8681に従ってアルカリ滴下試験を行い、試験片3枚についての平均値を耐アルカリ性とした。

2. 7 SEMによる皮膜表面の観察法

各浴中で生成した皮膜の表面に金を蒸着し、走査型電子顕微鏡（SEM、㈱日立製作所製S-700型）により観察し、比較した。

3. 実験結果および考察

3. 1 各成分濃度による生成皮膜への影響

3. 1. 1 ベンジルアミン単独浴

ベンジルアミンの濃度を暫定的に 0.05mol/L 、 0.1mol/L 、 0.2mol/L および 0.3mol/L とし、ベンジルアミン単独浴で皮膜が生成するかどうかについて検討した。しかし、ベンジルアミン単独浴では、ベンジルアミンの濃度が低いほど短時間で高電圧になり、厚い皮膜が得られなかった。

3. 1. 2 ベンジルアミン—フッ化アンモニウム（二者混合）浴

ベンジルアミンの濃度を3. 1. 1の場合と同様に、 0.05mol/L 、 0.1mol/L 、 0.2mol/L および 0.3mol/L とし、それぞれの浴にフッ化アンモニウムの濃度を $0.05\sim 0.3\text{mol/L}$ まで種々変えて加え、低い電圧で、均一な厚い皮膜の生成する最適浴濃度を求めた。

その結果、ベンジルアミンおよびフッ化アンモニウムの濃度に関係なく、二者混合浴では高電圧になり、厚い皮膜を生成しなかった。

3. 1. 3 ベンジルアミン—フッ化アンモニウム—有機酸塩（三者混合）浴

以上3. 1. 1および3. 1. 2の結果では、ベンジルアミンおよびフッ化アンモニウムともに、多孔性の厚い皮膜の生成する最適浴濃度が得られなかったため、三者混合浴では、フッ化アンモニウムおよび有機酸塩のそれぞれ

の濃度を暫定的に 0.1mol/L として、ベンジルアミンの濃度を $0.05\text{mol/L}\sim 0.3\text{mol/L}$ まで種々変化させて加え、皮膜の厚さが均一で、もっとも厚い皮膜の生成するベンジルアミンの最適浴濃度を求めた。次に、この求めた最適浴濃度をベンジルアミンの濃度とし、有機酸塩の濃度を 0.1mol/L として、フッ化アンモニウムの濃度を $0.05\text{mol/L}\sim 0.3\text{mol/L}$ まで種々変えて加え、最適浴濃度を求めた。更に、この最適浴濃度をフッ化アンモニウムの濃度とし、先に求めたベンジルアミンの最適浴濃度との混合浴に、有機酸塩の濃度を $0.05\text{mol/L}\sim 0.3\text{mol/L}$ まで種々変化させて加え、最適浴濃度を求めた。このようにして、各有機酸塩を添加した三者混合浴での各成分の最適浴濃度を求めた。

(1) ギ酸アンモニウム添加浴

ベンジルアミン、フッ化アンモニウムおよびギ酸アンモニウムの添加量を $0.05\text{mol/L}\sim 0.3\text{mol/L}$ の範囲内で種々混合して皮膜生成への影響を調べ最適浴濃度を求めたが、ベンジルアミン 0.05mol/L 、フッ化アンモニウム 0.2mol/L およびギ酸アンモニウム $0.1\sim 0.3\text{mol/L}$ においてもっとも均一な、厚い皮膜（約 $7\mu\text{m}$ ）を生成した。但し、電解30分後の電圧はいずれも約20V程度であったため、ギ酸アンモニウムのもっとも低い濃度 0.1mol/L を最適浴濃度とした。

ベンジルアミンの濃度が 0.1mol/L 以上になると部分的に黄褐色の斑点を生じ、腐食された。また、フッ化アンモニウムの添加量による影響では、 0.1mol/L 以下で同様に腐食を生じた。ギ酸アンモニウムについては、添加量を 0.05mol/L にした場合ややかく拌むらを生じたが、 0.1mol/L 以上で均一な皮膜を生成した。

(2) 酢酸アンモニウム添加浴

ベンジルアミンの濃度に関係なく電解開始と同時に電圧が急上昇し、定電流電解ができなかった（本実験で用いた直流定電流電圧電源では、定電流電解の場合160V以上になると自動的に電流値が低下する）。ベンジルアミンの濃度が 0.1mol/L 以下ではかく拌むらを生じたが、約 $1\sim 3\mu\text{m}$ の皮膜を生成した。また、 0.2mol/L 以上では均一な皮膜を生成したが約 $1\mu\text{m}$ であった。従って、かく拌むらを生じたが、やや厚い皮膜を生成した 0.05mol/L を暫定的に最適濃度としてフッ化アンモニウムおよび酢酸アンモニウムの最適濃度を求めた。フッ化アンモニウムの添加量が、 0.1mol/L 以上では均一な皮膜を生成したが、 0.1mol/L では高電圧になり厚い皮膜を生成しなかった。酢酸アンモニウムの場合には、添加量を 0.3mol/L にした場合均一な皮膜を生成したが、 0.2mol/L 以下ではかく拌むらを生じた。

以上のことより、ベンジルアミン 0.05mol/L 、フッ化アンモニウム 0.2mol/L および酢酸アンモニウム 0.3mol/L を最適浴成分濃度とした。

なお、ギ酸アンモニウムおよび酢酸アンモニウム添加浴ともにベンジルアミンを0.05mol/L未満の濃度（0.03mol/L）にして皮膜生成への影響について検討したが、0.05mol/L未満の濃度では高電圧になったり、また、かく拌速度を遅くしてもすじ状のかく拌むらを生じ、全く皮膜の生成しない部分も生じたためベンジルアミンの最適浴濃度を0.05mol/Lにした。

(3) シュウ酸アンモニウム添加浴

ベンジルアミンの濃度に関係なく均一な皮膜を生成したが、添加量を多くするに従って高電圧になった。フッ化アンモニウムの場合、添加量が0.05mol/Lのとき皮膜厚さにむらを生じ、0.1mol/L以上では均一な皮膜を生じたが、0.1mol/Lにおいてもっとも厚い、皮膜が得られた。また、シュウ酸アンモニウムについてはベンジルアミンの場合と同様、濃度に関係なく均一な皮膜を生成したが、0.1mol/Lのときもっとも厚い皮膜が得られた。

故に、最適浴成分濃度はベンジルアミン0.1mol/L、フッ化アンモニウム0.1mol/Lおよびシュウ酸アンモニウム0.1mol/Lであった。

(4) 酒石酸アンモニウム添加浴

ベンジルアミンの濃度に関係なく均一な、厚い皮膜（5～8μm）を生成したが、中でももっとも厚い皮膜を生成し、もっとも低い電圧（約30V）を示した0.05mol/Lを最適濃度とした。フッ化アンモニウムの場合も、添加量に関係なく均一な皮膜を生成したが添加量が多くなるにしたがって、皮膜厚さは約8μm（0.1mol/L）から約3μm（0.3mol/L）に減少した。酒石酸アンモニウムの場合も、添加量に関係なく約8μmの皮膜を生成した。なお、この場合、もっとも低い電圧を示した0.2mol/Lを最適濃度とした。

以上の結果より、酒石酸アンモニウム添加浴ではベンジルアミン0.05mol/L、フッ化アンモニウム0.1mol/Lおよび酒石酸アンモニウム0.2mol/Lを最適浴濃度とした。

(5) ケエン酸三アンモニウム添加浴

ベンジルアミンの添加量に関係なく、いずれもほぼ同じ皮膜厚さとなり、もっとも低い電圧を示した0.05mol/Lを最適濃度とした。フッ化アンモニウムについては、0.2mol/L以上になると皮膜厚さは減少し粉ふき状になった。ケエン酸三アンモニウムの場合には、0.05mol/L以外の添加浴中で約5μmの皮膜を生成したため、低い電圧を示した0.2mol/Lを最適濃度とした。

以上の結果より、ケエン酸三アンモニウム添加浴では、ベンジルアミン0.05mol/L、フッ化アンモニウム0.2mol/L、ケエン酸三アンモニウム0.2mol/Lが最適浴濃度であった。

以上、各有機酸塩を添加した浴中の各成分濃度の生

Table 1 Influence of bath compositions on forming of film in the baths containing ammonium formate.

(a) Influence of benzylamine

$C_6H_5 \cdot CH_2NH_2$ (mol/L)	0.05	0.1	0.2	0.3
Film thickness (μm)	(3)	(7)	(2)	—
Surface state of film	×	×	×	×

NH_4F : 0.1mol/L, $HCOONH_4$: 0.1mol/L.

(b) Influence of ammonium fluoride

NH_4F (mol/L)	0.05	0.1	0.2	0.3
Film thickness (μm)		(7)	7	4
Surface state of film	×	×	○	○

$C_6H_5 \cdot CH_2NH_2$: 0.05mol/L, $HCOONH_4$: 0.1mol/L.

(c) Influence of ammonium formate

$HCOONH_4$ (mol/L)	0.05	0.1	0.2	0.3
Film thickness (μm)	(6)	7	7	7
Surface state of film	×	○	○	○

$C_6H_5 \cdot CH_2NH_2$: 0.05mol/L, NH_4F : 0.2mol/L.

×: Inequality, ××: Corrosion, ○: Uniform

Table 2 Influence of bath compositions on forming of film in the baths containing ammonium acetate.

(a) Influence of benzylamine

$C_6H_5 \cdot CH_2NH_2$ (mol/L)	0.05	0.1	0.2	0.3
Film thickness (μm)	(2)	(1)	1	1
Surface state of film	×	×	○	○

NH_4F : 0.1mol/L, CH_3COONH_4 : 0.1mol/L.

(b) Influence of ammonium fluoride

NH_4F (mol/L)	0.05	0.1	0.2	0.3
Film thickness (μm)	1	1	6	4
Surface state of film	○	○	○	○

$C_6H_5 \cdot CH_2NH_2$: 0.05mol/L, CH_3COONH_4 : 0.1mol/L.

(c) Influence of ammonium acetate

CH_3COONH_4 (mol/L)	0.05	0.1	0.2	0.3
Film thickness (μm)	(6)	(7)	(6)	8
Surface state of film	×	×	×	○

$C_6H_5 \cdot CH_2NH_2$: 0.05mol/L, NH_4F : 0.1mol/L.

×: Inequality, ○: Uniform

成皮膜に及ぼす影響（皮膜厚さおよび皮膜表面の状態など）について表1～表5に示し、最適浴成分濃度、陽極酸化30分後の浴電圧および皮膜厚さを表6に示した。

また、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ケエン酸三アンモニウムを添加した最適浴のpHは、それぞれ8.8, 8.6, 9.2, 9.3および8.9であった。

モノカルボン酸塩を添加した脂肪族アミン浴（例えばプロピルアミン浴）^{2), 3)}ではかく拌むらややけを生じた。その一因として電解槽内での電流分布の不均一性が考え

Table 3 Influence of bath compositions on forming of film in the baths containing ammonium oxalate.

(a) Influence of benzylamine

$C_6H_5 \cdot CH_2NH_2$ (mol/L)	0.05	0.1	0.2	0.3
Film thickness (μm)	4	7	5	3
Surface state of film	○	○	○	○

$NH_4F : 0.1mol/L, (NH_4)_2C_2O_4 : 0.1mol/L,$

(b) Influence of ammonium fluoride

NH_4F (mol/L)	0.05	0.1	0.2	0.3
Film thickness (μm)	(3)	7	5	3
Surface state of film	×	○	○	○

$C_6H_5 \cdot CH_2NH_2 : 0.1mol/L, (NH_4)_2C_2O_4 : 0.1mol/L,$

(c) Influence of ammonium oxalate

$(NH_4)_2C_2O_4$ (mol/L)	0.05	0.1	0.2	0.3
Film thickness (μm)	7	7	7	2
Surface state of film	○	○	○	○

$C_6H_5 \cdot CH_2NH_2 : 0.1mol/L, NH_4F : 0.1mol/L,$
× : Inequality, ○ : Uniform

Table 4 Influence of bath compositions on forming of film in the baths containing ammonium tartrate.

(a) Influence of benzylamine

$C_6H_5 \cdot CH_2NH_2$ (mol/L)	0.05	0.1	0.2	0.3
Film thickness (μm)	7	7	7.5	5
Surface state of film	○	○	○	○

$NH_4F : 0.1mol/L, (NH_4)_2C_4H_4O_6 : 0.1mol/L,$

(b) Influence of ammonium fluoride

NH_4F (mol/L)	0.05	0.1	0.2	0.3
Film thickness (μm)	5	8	5	3
Surface state of film	○	○	○	○

$C_6H_5 \cdot CH_2NH_2 : 0.2mol/L, (NH_4)_2C_4H_4O_6 : 0.1mol/L,$

(c) Influence of ammonium tartrate

$(NH_4)_2C_4H_4O_6$ (mol/L)	0.05	0.1	0.2	0.3
Film thickness (μm)	8	8	8	8
Surface state of film	○	○	○	○

$C_6H_5 \cdot CH_2NH_2 : 0.2mol/L, NH_4F : 0.1mol/L,$
○ : Uniform

られる⁵⁾が、かく拌速度(磁気かく拌を行った)を変化させて行っても均一な皮膜を生成しなかった。しかし、ベンジルアミン浴では渦を生じない程度にかく拌速度を遅くすることにより均一な皮膜を生成した。

3. 2 電圧－時間曲線

表6に示した各有機酸塩を添加した最適浴を用いて求めた。それぞれの電圧－時間曲線については、図1に示したが、いずれも電解開始と同時に電圧は急激に上昇し、約1～2分後に低下した後再び徐々に上昇した。これは、他の有機アルカリ性浴の場合と同様に、電解開始と同時

Table 5 Influence of bath compositions on forming of film in the baths containing ammonium citrate.

(a) Influence of benzylamine

$C_6H_5 \cdot CH_2NH_2$ (mol/L)	0.05	0.1	0.2	0.3
Film thickness (μm)	6	7	7	7
Surface state of film	○	○	○	○

$NH_4F : 0.1mol/L, (NH_4)_3C_6H_5O_7 : 0.1mol/L,$

(b) Influence of ammonium fluoride

NH_4F (mol/L)	0.05	0.1	0.2	0.3
Film thickness (μm)	6	7	3	1
Surface state of film	○	○	○	○

$C_6H_5 \cdot CH_2NH_2 : 0.1mol/L, (NH_4)_3C_6H_5O_7 : 0.1mol/L,$

(c) Influence of ammonium citrate

$(NH_4)_3C_6H_5O_7$ (mol/L)	0.05	0.1	0.2	0.3
Film thickness (μm)	4	7	5	4
Surface state	○	○	○	○

$C_6H_5 \cdot CH_2NH_2 : 0.1mol/L, NH_4F : 0.1mol/L,$
○ : Uniform

Table 6 Bath voltage and film thickness in the suitable bath compositions.

Bath	Film thickness (μm)	Bath voltage (V)
$C_6H_5 \cdot CH_2NH_2$ 0.05mol/L NH_4F 0.2 mol/L $HCOONH_4$ 0.1 mol/L	7	19
$C_6H_5 \cdot CH_2NH_2$ 0.05mol/L NH_4F 0.1 mol/L CH_3COONH_4 0.3 mol/L	8	30
$C_6H_5 \cdot CH_2NH_2$ 0.1 mol/L NH_4F 0.1 mol/L $(NH_4)_2C_2O_4$ 0.1 mol/L	7	30
$C_6H_5 \cdot CH_2NH_2$ 0.2 mol/L NH_4F 0.1 mol/L $(NH_4)_2C_4H_4O_6$ 0.2 mol/L	8	19
$C_6H_5 \cdot CH_2NH_2$ 0.1 mol/L NH_4F 0.1 mol/L $(NH_4)_3C_6H_5O_7$ 0.1 mol/L	7	27

にバリエー型皮膜が生成されるが、すぐに破壊されて多孔質型皮膜に変化したためと考えられる。また、30分間の陽極酸化で、各有機酸塩を加えた浴での電圧は、ギ酸アンモニウムおよび酒石酸アンモニウム添加浴で約20V、酢酸アンモニウム、シュウ酸アンモニウム添加浴で約30V、クエン酸三アンモニウム添加浴で約27Vであった(図1および表6)。

脂肪族アミンを用いた場合、シュウ酸アンモニウム添加浴では、アミンの種類に関係なくほとんどの浴で約50V以上(例えば、エチレンジアミン浴で約75V⁴⁾、iso-プロピルアミン浴で約85V²⁾)の電圧を示した。ま

Fig. 1 Relationships between bath voltage and anodizing time in the baths containing organic acid salts.
1) HCOONH_4 , 2) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$,
3) $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 4) $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$,
5) $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$

た、クエン酸三アンモニウムを添加した場合も約50V以上（例えば、クエン酸三アンモニウム添加 iso-プロピルアミン浴で約80V）²⁾の電圧を示した。

しかし、ベンジルアミン浴を用いた場合は以上に、陽極酸化30分後の電圧はいずれも約30V以下であった。これは、バリアー層は電圧が高くなると厚くなることより、ベンジルアミンを用いた場合、他のアミン類を用いた場合に比較して、バリアー層が多く溶解されたためと考えられる。

3. 3 皮膜厚さと電解時間との関係

図2および表6に示したように、30分間の陽極酸化により生成した皮膜の厚さは、ギ酸アンモニウム、シュウ酸アンモニウムおよびクエン酸三アンモニウム添加浴の場合約7μm、酢酸アンモニウムおよび酒石酸アンモニウム添加浴では約8μmであった。また、いずれも45分まで陽極酸化を行ったが、時間の経過とともに皮膜厚さも直線的に増加した。

3. 4 皮膜試験結果

表7に示したように引っかかり硬さ試験結果では、酒石酸アンモニウム添加浴皮膜がもっとも高い値（12.8、荷重50gf、以下同じ）を示し、シュウ酸アンモニウム添加浴皮膜、クエン酸三アンモニウム添加浴皮膜（11.7）、次いで、ギ酸アンモニウム添加浴皮膜および酢酸アンモニウム添加浴皮膜（約10.7）の順であった。

アルカリ滴下試験（無封孔皮膜）では、シュウ酸アンモニウム添加浴皮膜がもっとも低値（35秒）を示し、クエン酸三アンモニウム添加浴皮膜がもっとも耐アルカリ性に優れ（45秒）た結果を得た。また、他の皮膜についてはほぼ同じ値（40秒）であった。

耐アルカリ性で、シュウ酸アンモニウム添加浴皮膜が

Table 7 Results of alkali dropping test and scratch hardness of the films.

Bath	Film thickness (μm)	Scratch* hardness	Alkali dropping test (s)
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$ 0.05mol/L NH_4F 0.2 mol/L HCOONH_4 0.1 mol/L	10	10.8	40
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$ 0.05mol/L NH_4F 0.1 mol/L $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 0.3 mol/L	10	10.7	40
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$ 0.1 mol/L NH_4F 0.1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.1 mol/L	10	11.7	35
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$ 0.2 mol/L NH_4F 0.1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 0.2 mol/L	10	12.8	40
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$ 0.1 mol/L NH_4F 0.1 mol/L $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0.1 mol/L	10	11.7	45

* Load : 50gf, Specimen : 7.4

Fig. 2 Relationships between film thickness and anodizing time in the baths containing organic acid salts.
1) HCOONH_4 , 2) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$,
3) $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 4) $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$,
5) $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$

もっとも低値を示したのは、表面付近の孔が大きく、孔壁が非常に薄くなっている（図3）ためと思われる。

3. 5 SEMによる観察結果

それぞれの有機酸塩を添加した浴中で1 A/dm²一定として30分間陽極酸化を行った場合、30分後の浴電圧は、添加した有機酸塩の種類により異なり、セルの大きさおよび皮膜の表面状態に影響すると考えられることより、30V一定として陽極酸化を行った試料の表面を観察して比較した。その結果、酢酸アンモニウムを添加した浴中で生成した皮膜には、小さい約30nmの孔の中に約50~60nmの大きな孔の点在しているのが観察され、ま

Fig. 3 Scanning electron micrographs of the surface of anodized films.

- (a) $C_6H_5CH_2NH_2-NH_4F-HCOONH_4$ Film
- (b) $C_6H_5CH_2NH_2-NH_4F-CH_3COONH_4$ Film
- (c) $C_6H_5CH_2NH_2-NH_4F-(NH_4)_2C_2O_4$ Film
- (d) $C_6H_5CH_2NH_2-NH_4F-(NH_4)_2C_4H_4O_6$ Film
- (e) $C_6H_5CH_2NH_2-NH_4F-(NH_4)_3C_6H_5O_7$ Film

た、クエン酸三アンモニウム添加浴中で生成した皮膜では、約50nmの孔が観察された。しかし、多くの孔は沈着物（水酸化アルミニウムまたはフッ化アルミニウムと思われる）により、半ば塞がれたような状態になっているのが観察され、耐アルカリ性に優れた結果を得たのはこのためと考えられる。他の有機酸塩を添加した浴で生成した皮膜には、約50nmの孔が均一に生成しているのが観察された（図3）。表面状態については、ギ酸アンモニウム添加浴皮膜およびシュウ酸アンモニウム添加浴皮膜の両者とも表面の孔壁が溶解して、孔が互いに繋がっているのが観察された。しかし、表7に示した耐アルカリ性で、シュウ酸アンモニウム添加浴皮膜が低値を示したのは、ギ酸アンモニウム添加浴皮膜よりも表面の孔がやや大きく、孔壁が多く溶解して薄くなっているためと、考えられる。

4. 結 論

有機アルカリとして、脂肪族アミンと比較するために芳香族アミンであるベンジルアミンを用いて検討した。

その結果、ベンジルアミン単独浴およびフッ化アンモニウムを添加したベンジルアミン浴では、いずれの場合も高電圧になるかまたはフッ化アンモニウムが多くなると粉ふき状となり均一な良い皮膜を生成しなかった。し

かし、有機酸塩を添加すると、均一で厚い皮膜を生成した。すなわち、各有機酸塩を添加したそれぞれの最適浴成分濃度で、 $1 A/dm^2$ 、30分間の陽極酸化により、 $7\sim 8\mu m$ の皮膜を生成し、有機酸塩の種類により大きな差は認められなかった。また、上述のように有機アミンとして芳香族アミンを用いたが、皮膜厚さについては脂肪族アミンの場合と大差のないことが認められた。しかし、一部の脂肪族アミン浴では、モノカルボン酸塩を添加した場合やけを生じたりかく拌むらを生じたが、ベンジルアミンを用いた場合はかく拌速度を遅くすることにより均一な皮膜を生成した。更に、陽極酸化30分後の電解電圧が、いずれの浴についても約30V以下であったことより、脂肪族アミン類を用いた場合よりもベンジルアミンを用いた場合の方がバリアー層を良く溶解したためと考えられる。

各皮膜のひっかき硬さ試験結果では、酒石酸アンモニウム添加浴皮膜がもっとも高い値（荷重50gfで12.8）を示し、次いでシュウ酸アンモニウムおよびクエン酸三アンモニウム添加浴皮膜が11.7であった。また、耐アルカリ性については、クエン酸三アンモニウム添加浴皮膜が高い値を示した（45秒）。これは、SEMによる皮膜表面の観察結果から、大きい孔が観察されたが、沈着物により半ば塞がれている孔も多くあるため、アルカリに

よる溶解が抑制されたためと推定した。また、皮膜表面のSEM写真では、添加した有機酸塩の種類により異なるが、酢酸アンモニウム添加浴皮膜の場合、約30～60 nmの孔が観察され、クエン酸三アンモニウム添加浴皮膜では、上記のように一部の孔が沈着物で塞がれているが、ほぼ50nmの孔が均一に存在し、他の皮膜については、表面の孔壁が部分的に溶解され、いくつかの孔が連なった状態になっているのが確認された。

(Received June 26, 1995 ; Accepted September 20, 1995)

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
長 さ	μm	1 μm = 1 × 10 ⁻⁶ m
温 度	℃	℃ = K - 273

文 献

1) 野口駿雄, 吉村長蔵; 表面技術, 45, 313 (1994)
2) 吉村長蔵, 野口駿雄, 峰松和洋; 表面技術協会第86回講演大会要旨集, p.103 (1992)
3) 吉村長蔵, 野口駿雄, 北村武志; 表面技術協会第87回講演大会要旨集, p.109 (1993)
4) 吉村長蔵, 野口駿雄, 長野憲一郎; 表面技術協会第89回講演大会要旨集, p.127 (1994)
5) 金属表面技術協会編; 金属表面技術講座 8, 陽極酸化, p.28 (朝倉書店, 1969)