有機酸塩添加有機アルカリ性浴 (1-アミノ-2-プロパノール-フッ化物基液) 中でのアルミニウムの陽極酸化

野口 駿雄*, 下村 教史*, 吉村 長蔵*

Anodizing of Aluminum in Organic Alkaline Baths (1-Amino-2-Propanol-Fluoride Base) Containing Organic Acid Salts

Hayao NOGUCHI*, Takashi SHIMOMURA* and Chozo YOSHIMURA*

In this paper, the anodizing of aluminum was investigated using isopropanolamine (1-amino-2-propanol) for comparison with ethanolamine and choline. Studies were conducted to determine the optimum bath compositions for anodizing aluminum in isopropanolamine alkaline baths involving ammonium fluoride and organic acid salts (HCOONH_4 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, $(\text{CH}_2)_4(\text{COONH}_4)_2$). Uniform films were formed when anodizing in baths containing organic acid salts, but non-uniform films were formed in baths without these additives. The thickest film (about $8\mu\text{m}$) was formed in a bath containing ammonium acetate and ammonium tartrate by anodizing for 30min at 20°C with a current density of $1\text{A}/\text{dm}^2$. Films formed in baths containing ammonium tartrate or tri-ammonium citrate were the hardest (Marten's scratch hardness test, load 50gf, about 19) while films formed in baths containing tri-ammonium citrate or ammonium adipate showed lower corrosion resistance. SEM observation found that films prepared in baths containing mono-carboxylic acids salts had a few pores about 25-40nm in diameter in addition to those with diameters of 15-20nm, while these prepared in baths containing other organic acid salts had pores about with diameters of 30-40nm.

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

1. 緒 言

既に、有機アルカリとして脂肪族¹⁾または脂肪芳香族アミン²⁾を用いて、フッ化物を添加した二者混合浴および更にアミノ酸や脂肪族カルボン酸塩(アンモニウム塩)などを添加した三者混合浴を、また、アミノアルコールとして、コリン(2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロキサイド、炭素数5で、2つの水酸基を有する第3級アミン)³⁾やモノ、ジおよびトリエタノールアミン⁴⁾を用いて、同様にフッ化物および有機酸塩を添加した浴を用いてアルミニウムの陽極酸化を行い、もっとも厚い、均一な皮膜の生成する浴成分濃度および生成した皮膜の硬さや耐食性について検討してきた。しかし、コリン、モノエタノールアミンおよびジエタノールアミンを用いた場合、モノカルボン酸塩を添加した浴では、均一な皮膜を生成しなかったが、トリエタノールアミンを用いた浴では均一な皮膜を生成した。従って、本報では、有機アルカリとしてこれらより炭素数の少ない、簡単な構造を有する炭素数3のアミノアルコール(1-アミノ-2-プロパノール： $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NH}_2$ ・以下イソプロパノールアミンという)を用い、フッ化物および有機酸塩(脂肪族カルボン酸塩)を添加した浴中

でアルミニウムの陽極酸化を行い、もっとも厚い、均一な皮膜の生成する浴成分濃度および生成した皮膜の硬さや耐食性について検討し、コリンやエタノールアミンを用いた場合と比較した。

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(A1050P, $3 \times 5 \times 0.04\text{cm}$)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、イソプロパノー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、クエン酸三アンモニウム、アジピン酸アンモニウム)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 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 、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。

2.3 最適浴成分濃度の求め方

イソプロパノールアミンとフッ化アンモニウムの二者混合浴およびこれに有機酸塩などを添加した三者混合浴とも前報²⁾と同様に、まず、各成分の最適浴濃度を求めた。即ち、二者混合浴では、フッ化アンモニウムの濃

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

度を暫定的に0.05mol/L, 0.1mol/L, 0.2mol/Lおよび0.3mol/Lとし, それぞれの浴にイソプロパノールアミンの濃度を同様に0.05mol/L~0.3mol/Lまで種々変えて加え, もっとも厚い, 皮膜厚さにむらのない均一な皮膜の生成するそれぞれの濃度を求めた。また, 三者混合浴についても同様に行い最適濃度を求めた。但し, 濃度を変えても同じ皮膜厚さである場合はもっとも低い濃度を, また, 同じ皮膜厚さでも電解電圧が異なる場合はもっとも低い電圧を示した濃度を最適濃度とした。

即ち, 三者混合浴では, まずフッ化アンモニウムおよび有機酸塩の濃度を暫定的に0.1mol/Lとして, イソプロパノールアミンの濃度を0.05mol/L~0.3mol/Lまで種々変化させて加え, もっともむらの少ない, 厚い皮膜の生成するイソプロパノールアミンの最適濃度を求めた。次に, イソプロパノールアミンの濃度を最適濃度とし, 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0.05mol/L~0.3mol/Lまで種々変化させて加え, もっとも厚い, 均一な皮膜の生成するフッ化アンモニウムの最適濃度を求めた。以上求めたイソプロパノールアミンおよびフッ化アンモニウムの最適濃度に, 有機酸塩の濃度を0.05mol/L~0.3mol/Lまで種々変化させて加え, もっとも厚い均一な皮膜の生成する有機酸塩の最適濃度を求めた。

2. 4 電圧-時間曲線の作成法

2. 3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 A/dm²一定とし, 日本電工(株)メモリハイコダ(8830型)により30分まで測定した。

2. 5 皮膜厚さ測定法

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

2. 6 皮膜硬さ測定法

各最適浴を用いて10 μ mの皮膜を生成させ, マルテンズ式ひっかけ硬さ試験器(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け硬さとした。

2. 7 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. 8 SEMによる皮膜表面の観察法

各皮膜の表面に金を蒸着し, 走査型電子顕微鏡(SEM, 株)日立製作所製 S-700型)により観察した。

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 イソプロパノールアミン-フッ化アンモニウム(二者混合)浴

イソプロパノールアミンの濃度を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0.05~0.3mol/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濃度を求めた。

その結果, イソプロパノールアミンおよびフッ化アンモニウムの濃度に関係なく, 二者混合浴ではいずれの場合も高電圧になり, また, フッ化アンモニウムの濃度が高くなるに従って粉ふき状または皮膜厚さにむらを生じた。すなわち, イソプロパノールアミンおよびフッ化アンモニウムの二者混合浴では, 多孔性の厚い皮膜の生成する最適濃度は得られなかった。

3. 1. 2 イソプロパノールアミン-フッ化アンモニウム-有機酸塩(三者混合)浴

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, イソプロパノールアミンの濃度を0.05mol/L~0.3mol/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イソプロパノールアミンの最適濃度を求めた。次に, この求めた最適濃度をイソプロパノー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0.05mol/L~0.3mol/Lまで種々変えて加え, 最適濃度を求めた。更に, この最適濃度をフッ化アンモニウムの濃度とし, 先に求めたイソプロパノールアミンの最適濃度との混合浴に, 有機酸塩の濃度を0.05mol/L~0.3mol/Lまで種々変化させて加え, 最適濃度を求めた。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濃度を求めた。

(1) ギ酸アンモニウム添加浴

イソプロパノールアミン, 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0.05mol/L~0.3mol/Lの範囲内で種々混合して皮膜生成への影響を調べ, 最適濃度を求めたが, イソプロパノールアミン0.1mol/L, フッ化アンモニウム0.2mol/Lおよびギ酸アンモニウム0.2mol/Lにおいてももっとも均一な, 厚い皮膜を生成した。

イソプロパノールアミンの場合, 本実験で用いた濃度範囲内では, いずれの場合も皮膜厚さにむらを生じたが, なかでもっとも表面状態の良い0.1mol/Lを最適濃度とした。フッ化アンモニウムおよびギ酸アンモニウムについては, 添加量が0.1mol/L以下で皮膜むらを生じた。

(2) 酢酸アンモニウム添加浴

イソプロパノールアミンの濃度が0.05mol/Lの場合のみかく拌むらを生じ, 0.1mol/L以上で均一な皮膜を生成したが, 高電圧になった。フッ化アンモニウムの添加量による影響では, 0.2mol/Lで均一な皮膜を生成したが, 0.1mol/L以下では高電圧になり, また,

0.3mol/Lではむらを生じた。酢酸アンモニウムの場合、0.2mol/Lまで均一な皮膜を生成し、0.3mol/L以上では高電圧になった。従って酢酸アンモニウム添加浴での最適浴成分濃度は、イソプロパノールアミン0.1mol/L、フッ化アンモニウム0.2mol/Lおよび酢酸アンモニウム0.1mol/Lであった。

以上、モノカルボン酸塩を添加した浴を用いた場合、かく拌によって生じる渦の影響を非常に受けやすいため、かく拌速度を遅くし、渦の影響を少なくして行う必要があった。

(3) シュウ酸アンモニウム添加浴

イソプロパノールアミンの濃度による影響については、0.2mol/L以上になると、皮膜厚さは減少し、むらも生じた。フッ化アンモニウムの場合、添加量が少なく(0.05mol/L)になると皮膜むらを生じ、電圧も高くなった。シュウ酸アンモニウムの影響についても、フッ化アンモニウムの場合とほぼ同じような傾向を示した。

故に、最適浴成分濃度はイソプロパノールアミン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0.2mol/Lであった。

(4) 酒石酸アンモニウム添加浴

イソプロパノールアミンの濃度に関係なく均一な、厚い皮膜(7~8 μ m)を生成したが、なかでももっとも厚い皮膜を生成した0.2mol/Lを最適浴濃度とした。フッ化アンモニウムの場合、添加量が少ない(0.05mol/L)と高電圧になり、皮膜むらを生じた。また、酒石酸アンモニウムについては0.3mol/L以上の濃度でやけを生じた。酒石酸アンモニウムの添加量が少なくなるにしたがって、皮膜厚さは約8 μ m(0.1mol/L)から約7 μ mに減少した。

以上の結果より、酒石酸アンモニウム添加浴ではイソプロパノールアミン0.2mol/L、フッ化アンモニウム0.2mol/Lおよび酒石酸アンモニウム0.1mol/Lを最適浴濃度とした。

(5) ケン酸三アンモニウム添加浴

ケン酸三アンモニウム添加浴の場合、使用した濃度範囲内で混合した浴では、いずれも均一な皮膜を生成し、最適浴成分濃度は、イソプロパノールアミン0.2mol/L、フッ化アンモニウム0.2mol/Lおよびケン酸三アンモニウム0.3mol/Lであった。

(6) アジピン酸アンモニウム添加浴

アジピン酸アンモニウム添加浴では、イソプロパノールアミン0.1mol/L、フッ化アンモニウム0.2mol/Lおよびアジピン酸アンモニウム0.1mol/Lが最適浴成分濃度であった。

酢酸アンモニウム、シュウ酸アンモニウムおよび酒石酸アンモニウム添加浴での皮膜生成に及ぼす浴成分濃度、皮膜厚さ、浴電圧および表面状態(いずれも電解30分

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

(a) Influence of isopropanolamine.

CH ₃ CH(OH)CH ₂ NH ₂ (mol/L)	0.05	0.1	0.2	0.3
Film thickness (μ m)	—	1.5	1.0	1.0
Voltage (V)	H. V	H. V	H. V	H. V
Surface state of film	×	○	○	○

NH₄F : 0.1mol/L, CH₃COONH₄ : 0.1mol/L

(b) Influence of ammonium fluoride.

NH ₄ F (mol/L)	0.05	0.1	0.2	0.3
Film thickness (μ m)	—	—	8.0	—
Voltage (V)	H. V	H. V	43	18
Surface state of film	×	×	○	×

CH₃CH(OH)CH₂NH₂ : 0.1mol/L,
CH₃COONH₄ : 0.1mol/L

(c) Influence of ammonium acetate.

CH ₃ COONH ₄ (mol/L)	0.05	0.1	0.2	0.3
Film thickness (μ m)	5.0	8.0	8.0	8.0
Voltage (V)	21	43	80	H. V
Surface state of film	○	○	○	○

CH₃CH(OH)CH₂NH₂ : 0.1mol/L, NH₄F : 0.2mol/L

× : Inequality, ○ : Uniform, H. V : High voltage

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

(a) Influence of isopropanolamine.

CH ₃ CH(OH)CH ₂ NH ₂ (mol/L)	0.05	0.1	0.2	0.3
Film thickness (μ m)	—	6.0	4.0	—
Voltage (V)	33	70	120	112
Surface state of film	×	○	×	×

NH₄F : 0.1mol/L, (NH₄)₂C₂O₄ : 0.1mol/L

(b) Influence of ammonium fluoride.

NH ₄ F (mol/L)	0.05	0.1	0.2	0.3
Film thickness (μ m)	—	6.0	4.5	1.5
Voltage (V)	H. V	70	15	8
Surface state of film	×	○	○	○

CH₃CH(OH)CH₂NH₂ : 0.1mol/L,
(NH₄)₂C₂O₄ : 0.1mol/L

(c) Influence of ammonium oxalate

(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ (mol/L)	0.05	0.1	0.2	0.3
Film thickness (μ m)	5.0	6.0	7.0	5.5
Voltage (V)	125	70	53	50
Surface state of film	×	○	○	○

CH₃CH(OH)CH₂NH₂ : 0.1mol/L, NH₄F : 0.1mol/L

× : Inequality, ○ : Uniform, H. V : High voltage

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

(a) Influence of isopropanolamine.

CH ₃ CH(OH)CH ₂ NH ₂	(mol/L)	0.05	0.1	0.2	0.3
Film thickness	(μm)	7.0	7.5	8.0	7.5
Voltage	(V)	25	45	60	63
Surface state of film		○	○	○	○

NH₄F : 0.1mol/L, (NH₄)₂C₄H₄O₆ : 0.1mol/L

(b) Influence of ammonium fluoride.

NH ₄ F	(mol/L)	0.05	0.1	0.2	0.3
Film thickness	(μm)	5.0	8.0	8.0	5.0
Voltage	(V)	H. V	60	23	10
Surface state of film		×	○	○	○

CH₃CH(OH)CH₂NH₂ : 0.2mol/L,
(NH₄)₂C₄H₄O₆ : 0.1mol/L

(c) Influence of ammonium tartrate.

(NH ₄) ₂ C ₄ H ₄ O ₆	(mol/L)	0.05	0.1	0.2	0.3
Film thickness	(μm)	6.5	8.0	6.0	—
Voltage	(V)	28	23	15	10
Surface state of film		○	○	○	×

CH₃CH(OH)CH₂NH₂ : 0.2mol/L, NH₄F : 0.2mol/L
× : Inequality, ○ : Uniform, H. V : High voltage

後)を表1～表3に示した。
既報のように、コリン [(CH₃)₃N(OH)CH₂CH₂OH],
モノエタノールアミンおよびジエタノールアミンを用い

た場合は、フッ化アンモニウムとの二者混合浴およびギ酸アンモニウムや酢酸アンモニウムなどのモノカルボン酸塩を添加した浴では均一な皮膜を生成しなかった。本実験においても、フッ化アンモニウムとの二者混合浴では均一な皮膜を生成しなかったが、モノカルボン酸を添加した浴では、磁気によるかく拌速度を、渦の生じない程度に遅くすることにより、均一な皮膜を生成し、トリエタノールアミンを用いた場合と類似した結果を得た。

3. 2 電圧－時間曲線

表4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、電解開始と同時にバリア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シュウ酸アンモニウム添加浴で約20V、酢酸アンモニウム、酒石酸アンモニウムおよびクエン酸三アンモニウム添加浴で約30V、アジピン酸アンモニウム添加浴で約17Vであった。

3. 3 皮膜厚さと電解時間との関係

図2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、酒石酸アンモニウムおよびアジピン酸アンモニウム添加浴では約8μmであった。

Table 4 Results of alkali deopping test and scratch hardness of the films, bath boltage and pH.

Baths	Film thickness (μm)	Scratch* hardness	Alkali dropping test (s)	Bath voltage (V)	pH
CH ₃ CH(OH)CH ₂ NH ₂ NH ₄ F HCOONH ₄	0.1mol/L 0.2mol/L 0.2mol/L	10	18.6	20	8.95
CH ₃ CH(OH)CH ₂ NH ₂ NH ₄ F CH ₃ COONH ₄	0.1mol/L 0.2mol/L 0.1mol/L	10	18.5	20	9.00
CH ₃ CH(OH)CH ₂ NH ₂ NH ₄ F (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	0.1mol/L 0.1mol/L 0.2mol/L	10	19.0	20	9.05
CH ₃ CH(OH)CH ₂ NH ₂ NH ₄ F (NH ₄) ₂ C ₄ H ₄ O ₆	0.2mol/L 0.2mol/L 0.1mol/L	10	19.5	20	9.40
CH ₃ CH(OH)CH ₂ NH ₂ NH ₄ F (NH ₄) ₃ C ₆ H ₅ O ₇	0.3mol/L 0.2mol/L 0.1mol/L	10	19.4	15	9.45
CH ₃ CH(OH)CH ₂ NH ₂ NH ₄ F (CH ₂) ₄ (COONH ₄) ₂	0.05mol/L 0.2mol/L 0.1mol/L	10	19.2	15	8.70

*Load : 50gf, Specimen : 7.4

Fig. 1 Relationships between bath voltage and anodizing time.

1) HCOONH_4 ,	4) $(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6$
2) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$,	5) $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$
3) $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$,	6) $(\text{CH}_2)_4(\text{COONH}_4)_2$

Fig. 2 Relationships between film thickness and anodizing time.

1) HCOONH_4 ,	4) $(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6$
2) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$,	5) $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$
3) $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$,	6) $(\text{CH}_2)_4(\text{COONH}_4)_2$

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 ひっかき硬さと耐アルカリ性

未封孔皮膜については、表4に示したように、ひっかき硬さ試験結果では、有機酸塩添加浴の場合、モノカルボン酸塩添加浴皮膜（酢酸アンモニウム添加浴皮膜で18.5）よりもジカルボン酸塩またはオキシカルボン酸塩添加浴皮膜（酒石酸アンモニウム添加浴皮膜で19.5）の方が優れた結果を得た。アルカリ滴下試験では、ほとんど同じ結果（15～20秒）であった。

3. 5 SEMによる皮膜表面の観察結果

有機酸塩の中、モノカルボン酸塩を添加した浴中で生成した皮膜は、ほとんどの孔が沈着物で塞がれたような状態で約20nm程度の孔を生成し、部分的に約35～40nmの大きな孔を生成していたが、他の有機酸塩（シュウ酸塩、酒石酸塩、クエン酸塩およびアジピン酸塩）を添加した浴中で生成した皮膜は、いずれも約35～40nmの孔を有していることが認められた。図3の(a)にギ酸

アンモニウム添加浴皮膜、(b)にシュウ酸アンモニウム添加浴皮膜、(c)にクエン酸三アンモニウム添加浴皮膜のSEM写真を示す。前報で述べたコリン浴³⁾やエタノールアミン浴⁴⁾を用いた場合の皮膜表面のSEM写真と比較して孔径（シュウ酸アンモニウムおよび酒石酸アンモニウム添加コリン浴皮膜の場合は約25～30nm、シュウ酸アンモニウムおよび酒石酸アンモニウム添加トリエタノールアミン浴皮膜の場合は約50nm）はほぼ同じまたはやや小さく（トリエタノールアミン浴皮膜に比較して）、硫酸皮膜のように一つ一つの孔が明瞭で均一ではなく、いずれの皮膜も表面に沈着物（フッ化アルミニウムと思われる）が観察された。この沈着物により孔が少し塞がれているため孔径が不揃いになっていると考えられる。

以上の結果から、ギ酸アンモニウムおよび酢酸アンモニウムなどのモノカルボン酸塩を添加した浴中で生成した皮膜は、電解液に溶解され難いため、皮膜表面に上記のような付着物を生成したと思われる。しかし、他の有

Fig. 3 Scanning electron micrographs of anodized films in isopropanolamine baths (30V const.).

(a) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NH}_2\text{-NH}_4\text{F-HCOONH}_4$ film
(b) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NH}_2\text{-NH}_4\text{F-(NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ film
(c) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NH}_2\text{-NH}_4\text{F-(NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ film

機酸塩はアルミニウムと錯イオンを生成するため皮膜表面への沈着が起り難いと思われる。

5. 結 言

イソプロパノールアミンとフッ化アンモニウムとの二者混合浴については、本実験で行った濃度範囲では均一な皮膜を生成しなかった。しかし、この二者混合浴に、有機酸塩を添加することにより、皮膜厚さにむらの生じない、均一な皮膜を生成した。

皮膜試験は未封孔の皮膜について行ったが、ひっかき硬さではモノカルボン酸塩添加浴皮膜がもっとも低値を示したが、アルカリ滴下試験の結果ではほとんど差は認められなかった。

皮膜表面をSEMで観察した結果、モノカルボン酸塩を添加して生成した皮膜は、部分的に約25~40nmの孔を生成し、他のほとんどの孔は塞がれたような状態で、約15~20nm程度の孔を生成していた。他の有機酸塩を添加した浴中で生成した皮膜は、いずれも約35~40nm

程度の大きな孔を生成し、その孔の形や孔径が揃っていないことより、また、モノカルボン酸塩を添加した浴中で生成した皮膜も同様に、皮膜表面に水酸化アルミニウムまたはフッ化アルミニウムが沈着していると推定した。

(Received August 19, 1996; Accepted October 4, 1996)

本論文中的非 SI 単位の SI 単位への換算表

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	°C	°C = K - 273

文 献

- 1) 野口駿雄, 吉村長蔵; 表面技術, **44**, 537 (1993)
- 2) 野口駿雄, 吉村長蔵; 表面技術, **47**, 67 (1996)
- 3) 野口駿雄, 吉村長蔵; 表面技術, **45**, 313 (1994)
- 4) 野口駿雄, 藤本博之, 吉村長蔵; 近畿アルミニウム表面処理研究会誌, No. 179, 1 (1996)