電解着色アルミニウムの皮膜構造と 選択吸収特性について

佐藤 忍*・加賀 清**・佐藤 栄一**

Film structure and spectral selectivity of color-anodized aluminum

UDC : 669. 716. 9 : 667. 76 : 539. 23

Shinobu SATO*, Kiyoshi KAGA** and Eiichi SATO**

Aluminum sheets were anodically oxidized in phosphoric acid under the conditions of (1) D. C. 20 V electrolysis, (2) A. C. 20 V electrolysis, (3) current recovery from D. C. 30 V to 20 V, and (4) stepwise elevation of A. C. voltage 5–10–15–20 V and were colored in nickel sulfate bath. The spectral selectivity and the film structure were measured by spectroscopy and scanning electron microscopy respectively. The color-anodized surfaces formed under the above conditions have more complicated structures in order of (1) < (2) < (3) < (4). The spectral selective absorptivity is in good agreement with the structural complication in order of (1) < (2) $\approx$ (3) < (4). The more complicated structure of the color-anodized film ensures the spectral selectivity more intensified.

(Received February 23, 1981)

1. 緒 言

1 kW/m² と評価されている、希薄な太陽エネルギーを効率良く吸収する表面として、波長0.3~2.0 μm の太陽エネルギー領域での吸収率 (α) が大きく、波長 2.0 μm 以上の赤外領域での放射率 (ϵ) の小さな選択吸収膜が要求される。

アルミニウムを用いる選択吸収膜としては、塗装¹⁾、化成処理²⁾、電気メッキ³⁾、蒸着⁴⁾や陽極酸化⁵⁾,⁶⁾ 等による方法がすでに報告されている。選択吸収膜の光学的特性についての報告は、Stephens ら⁷⁾や Andersson ら⁸⁾ によつてなされているが、電解着色アルミニウムの選択吸収膜の構造に関する研究は少なく、いまだにその詳細な報告はなされていない。

本報では、電解着色アルミニウムの構造と選択吸収特性の関係を知るために、Wood ら⁹⁾,¹⁰⁾や Takahashi ら¹⁰⁾ が報告しているような皮膜構造の異なる 4 種類の電解着色アルミニウムを陽極酸化 (以下、一次電解) 時の電解条件を変化させて作製し、膜厚や皮膜構造を走査型電子顕微鏡で観察した。また、これらの皮膜の選択吸収特性値 (α , ϵ) を分光法により求め、皮膜構造と選択吸収特性の関係を評価した。さらに、選択吸収膜としての耐熱性および一次電解時間を一定にして作製した皮膜の選

択吸収性能の差などについても検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1. 前処理

使用した試料は、純度99.99%のアルミニウムであり、試料寸法は、35×60×0.1 mm とした。

電解に先立つて次の前処理を行なった。まず、アセトンで脱脂した後、10wt%の水酸化ナトリウム中でアルカリエッチング (60℃) をし、30wt%硝酸中で中和処理 (室温) を施し、さらにリン酸一硝酸系の Alcoa R 5 溶液中で化学研摩処理 (100℃) を行ない、最後に、30wt%硝酸中でスマット除去 (室温) を行なった。なお、各工程間においては純水による水洗を行なった。

2.2. 一次電解および二次電解

一次電解は、液温20℃の6 wt%リン酸浴¹¹⁾中で行なった。一次電解の条件は、(1)直流電圧20 Vを印加したもの (以下、直流皮膜)、(2)交流電圧20 V (以下、交流電圧はすべて実効値) を印加したもの (以下、交流皮膜)、(3)直流電圧30 Vを10分間印加した後、20 Vへ低下させ、電流回復を起こさせたもの (以下、電流回復皮膜)、(4)交流電圧を5 V→10 V→15 Vと各5分間印加した後、20 Vに電圧を徐々に上昇させたもの (以下、交流電圧上昇皮膜と略称) とし、4種類の陽極酸化皮膜を作製した。な

* 宇都宮大学大学院(宇都宮市)。Graduate School of Utsunomiya Univ (Utsunomiya)。

** 宇都宮大学工学部(宇都宮市)。Fac. of Eng., Utsunomiya Univ (Utsunomiya)。

Table 1 Conditions for electrolysis. a) Condition for anodizing.

Sample	Electrolyte temp.	Voltage (V)	Current density (A/dm ²)	Time (min)
1	6 Wt%	D. C. 20	0.08	10-180
2	H ₃ PO ₄	A. C. 20	0.48	10-180
3	20°C	D. C. 30→20	0.12→0.08	10-180
4		A. C. 5→10→15→20	0.45	15-180

Table 1 b) Condition for electrolytic coloring.

Sample	Electrolyte temp.	A. C. voltage (V)	Current density (A/dm ²)	Time (s)
1	30 g/l	15	0.48	30, 90, 120
2	NiSO ₄ ·6H ₂ O	15	0.49	30, 90, 120
3	30 g/l	15	0.49	30, 90, 120
4	H ₃ BO ₃ 25°C	15	0.49	30, 90, 120

Fig. 1 Relationship between film-thickness and anodizing time.

お、交流電圧を印加して作製した皮膜では、アルミニウム板同士を電解槽中で対向させた。この一次電解の結果は、Table 1 (a)に示した。

二次電解は、各々4種類の皮膜をニッケル塩浴中で、交流電圧15Vを印加し、各時間行ない、生成した電解着色アルミニウムを選択吸収膜の試料とした。この二次電解の結果はTable 1 (b)に示した。

2.3 走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察

SEM による膜厚測定は、試料の破断面にカーボン蒸着を施し、日立製作所製 HXM-2 X 型走査型電子顕微鏡を用い、加速電圧25 kV で1万倍および2万倍で行なった。

SEM による皮膜構造の観察は、試料の破断面に金蒸着を施し、明石製作所製ISI-40型走査型電子顕微鏡を用い、3万倍および5万倍で行なった。

2.4 選択吸収特性の測定と評価

試料の分光反射率は、波長0.35~2.15 μm の可視光および近赤外領域では、日立323型分光光度計一積分球反射装置を用いて測定し、波長3~15 μm の赤外領域では、日立215型赤外分光光度計を用いて測定した。

試料の選択吸収特性の評価は、地表上での太陽エネルギー分布 (AM 2)¹³⁾ に対する吸収率 (α)^{13), 14)} と、373 °K の黒体放射エネルギー分布に対する放射率 (ε)^{15), 16)} を次式により算出し、α、ε および α/ε の値によって行なった。

$$\alpha = \frac{\int_{0.35}^{2.15} \alpha_{\lambda} q_{s\lambda} d\lambda}{\int_{0.35}^{2.15} q_{s\lambda} d\lambda}$$
$$\varepsilon = \frac{\int_3^{15} \varepsilon_{\lambda} q_{T\lambda} d\lambda}{\int_3^{15} q_{T\lambda} d\lambda}$$

α_{λ} : 波長 λ における吸収率

$q_{s\lambda}$: 波長 λ における太陽入射エネルギー

ε_{λ} : 波長 λ における放射率

$q_{T\lambda}$: 波長 λ における T°K の黒体放射エネルギー

2.5 耐熱試験

耐熱試験は、促進試験として、試料を300°Cの電気炉 (開放系) 中に、24時間放置した後、2.4に示した方法によりα、ε および α/ε の値を算出し、耐熱試験の前後における選択吸収性能の変化を評価した。

3. 実験結果および考察

3.1 走査型電子顕微鏡 (SEM) による膜厚測定

Fig. 1 には、SEMによる測定で得られた、4種類の皮膜の膜厚と一次電解時間の関係を示した。**Fig. 1** の結果から、各々の皮膜は、一次電解時間が長くなるにつれて、膜厚が増加し、最終的には約1.4 μm まで厚くなることがわかった。

3.2 膜厚の変化による選択吸収特性の変化

Fig. 2 には、膜厚の変化と α , ϵ の関係を示した。ここに示した試料の二次電解時間は、膜厚 $0.3 \mu\text{m}$ 以下のものについては、皮膜の脱色を防止するため30秒間とし、その他の試料では、すべて90秒間とした。

α の値は、4種類の皮膜とも膜厚の増加に従って大きくなり、約 $0.5 \mu\text{m}$ を越えると 0.90 以上の値を示すようになり、以後最大値を示し、その後、徐々に低下した。

Fig. 2 Relationship between film-thickness vs. absorptivity: α and emissivity: ϵ .

ϵ の値は、膜厚 $0.6 \mu\text{m}$ までは 0.10 前後の値を示したが、以後膜厚が増加するにつれて急激に増大するようになった。

以上のことから、各皮膜の選択吸収膜としての最適な膜厚範囲は、 $0.5 \sim 0.7 \mu\text{m}$ であることがわかった。この最適膜厚範囲における α の値は、(1)直流皮膜、(3)電流回復皮膜 $\approx$ (2)交流皮膜、(4)交流電圧上昇皮膜の順に大きくなり、この順に選択吸収性能が良好になることがわかった。

3.3 走査型電子顕微鏡 (SEM) による皮膜構造の観察

Photo 1 には、膜厚 $0.6 \mu\text{m}$ の各種電解着色皮膜の皮膜破断面の SEM 像を示した。(1)直流皮膜では、セルがきれいにしかも垂直に伸びているのが観察された。(2)交流皮膜は、(1)直流皮膜と比較すると、外観からの差異は認めにくいですが、セル密度が直流皮膜に比べ高いことが知られており、また細孔の内壁には凹凸ができていと報告されている。(3)電流回復皮膜では、回復前後におけるセル構造に差があり、皮膜が二層構造になっていることが観察された。(4)交流電圧上昇皮膜では、セルの枝分れや接合が観察され、皮膜の多層構造すなわち乱雑なセル構造から成っていることが観察された。

また、皮膜表面の粗さについては、(1)直流皮膜と(2)交流皮膜では、表面に網目状模様を有し、かなり平滑であり、(3)電流回復皮膜では、網目模様と $0.1 \mu\text{m}$ 程度のクラスターが存在し、(4)交流電圧上昇皮膜では、 $0.05 \mu\text{m}$

Photo 1 Scanning electron micrographs of cross-section of $0.6 \mu\text{m}$ color-anodized films formed on aluminum.

Fig. 3 Spectral reflectivity curves of 0.6 μm color-anodized films.

Table 2 α , ϵ values of 0.6 μm color-anodized films.

Sample	α	ϵ	α/ϵ
1	0.911	0.117	7.79
2	0.920	0.115	8.00
3	0.921	0.113	8.15
4	0.931	0.104	8.95

程度の微細な凹凸の存在が観察された。

以上の SEM による観察から、電解着色アルミニウムの皮膜構造は、一次電解条件により、(1)直流皮膜、(2)交流皮膜、(3)電流回復皮膜、(4)交流電圧上昇皮膜の順に複雑になっていることが観察された。また、表面の粗さについては、(3)電流回復皮膜と(4)交流電圧上昇皮膜に微細な凹凸があることが観察された。

3.4 皮膜構造の変化による選択吸収特性の変化

Fig. 3 には、2.4の方法により測定された4種類の皮膜の分光反射率曲線を示した。測定に用いた試料は、Fig. 2 で示した最適膜厚範囲の0.6 μm の膜厚を有し、二次電解は、Table 1 b)の結果から、ほぼ同一の電流密度で各々90秒間とした。これらの4種類の皮膜の分光反射率曲線は、太陽エネルギー領域で高い吸収率を示し、反射率の急激に立ち上る Cut-off 波長を経て、赤外領域で高い反射率を示すことから、選択吸収特性を有することが認められた。この4種類の皮膜の分光反射率曲線では、波長0.7 μm 以下の太陽エネルギー分布の最も大きな可視光領域での吸収率が、(1)直流皮膜、(2)交流皮膜、(3)電流回復皮膜、(4)交流電圧上昇皮膜の順に大きくなっていると測定された。

Table 2 には、Fig. 3 の分光反射率曲線から算出した α および ϵ の値を示した。 α の値は、(1)直流皮膜、(2)交流皮膜 $\approx$ (3)電流回復皮膜、(4)交流電圧上昇皮膜の順に大きくなり、 ϵ の値は、この順に小さくなった。以上の α

Table 3 α , ϵ values of 0.6 μm color-anodized films after heating.

Sample	α	ϵ	α/ϵ
1	0.909	0.114	7.97
2	0.916	0.112	8.18
3	0.918	0.109	8.42
4	0.930	0.100	9.30

Table 4 α , ϵ values of films anodized for 40 min and colored for 120 s.

Sample	α	ϵ	α/ϵ
1	0.925	0.119	7.77
2	0.940	0.120	7.83
3	0.950	0.092	10.33
4	0.955	0.097	9.85

および ϵ の値から α/ϵ の値を求めると、(1)直流皮膜、(2)交流皮膜、(3)電流回復皮膜、(4)交流電圧上昇皮膜の順に大きくなっており、この順に選択吸収性能が良好であることが示唆された。

ここで α の値について、皮膜構造が複雑なものほど大きな値を示す理由として次のように考えた。(1)直流皮膜に比べ細孔数の多い(2)交流皮膜、また SEM による観察から二層構造が認められた(3)電流回復皮膜およびセルの枝分れや接合の認められた(4)交流電圧上昇皮膜等の各皮膜では、皮膜構造が複雑になるほど皮膜中の細孔に析出したニッケル粒子の形状が Granqvist ら¹⁷⁾が報告しているように偏心の小さな形状となり α の値を高めているものと考えられる。加えて、SEM による観察から(1)直流皮膜と(2)交流皮膜が平滑な表面を有するのに対し、(3)電流回復皮膜と(4)交流電圧上昇皮膜では、表面に微細な凹凸が認められ、この凹凸が太陽光の短波長部分に対してブラックホールとして働き、 α の値を高めているものと考えられる。

ϵ の値については、皮膜表面に凹凸が存在すると、皮膜表面で反射散乱した光が正反射装置付き赤外分光光度計では測定されず、反射率が低下し、放射率(ϵ)が増大すると考えられ、Table 2 の結果とは矛盾する。この理由としては、皮膜表面の微細な凹凸は、長波長の赤外線に対して鏡面として働き、 ϵ の増大は起こらないと考えられる。また、熱的な ϵ 測定¹⁷⁾では、4種類の皮膜とも同じ値を示した。

3.5 耐熱試験

Table 3 には、Table 2 に用いた各皮膜の耐熱試験後の α 、 ϵ および α/ϵ の値を示した。Table 2 の耐熱試験前の値と比較すると、 α の値は、わずかに小さくなって

おり、 ϵ の値も小さくなっている。しかし、これらの変化は非常に小さく、これら4種類の電解着色アルミニウムの選択吸収膜が良好な耐熱性を持っていることが裏付けられた。

3.6 一次電解時間を一定にして生成した各皮膜の選択吸収特性

Table 4 には、Table 1 a) に示した条件で各40分間一次電解した後、Table 1 b) に示した条件で各々120秒間二次電解を行なった各皮膜の α 、 ϵ および α/ϵ の値を示し、一定の一次電解時間を用いて作製した各皮膜の選択吸収特性を比較した。この結果でも、3.4の項と同様に、皮膜構造が複雑な皮膜ほど良好な選択吸収特性を示すことがわかった。

4. 結 論

以上の結果を要約すると次のようになる。

- 1) SEM による皮膜の断面構造の観察より、(1)直流皮膜、(2)交流皮膜、(3)電流回復皮膜、(4)交流電圧上昇皮膜の順に皮膜構造が複雑になっていることがわかった。また、特に(3)電流回復皮膜の場合には、電流回復前後の二層構造、(4)交流電圧上昇皮膜の場合には、セルの枝分れや接合が観察された。
- 2) 測定した(1)直流皮膜、(2)交流皮膜、(3)電流回復皮膜(4)交流電圧上昇皮膜の4種類の電解着色アルミニウムの膜厚による選択吸収特性の変化から、選択吸収膜としての最適膜厚範囲は $0.5 \sim 0.7 \mu\text{m}$ であることがわかった。
- 3) (1)直流皮膜、(2)交流皮膜、(3)電流回復皮膜、(4)交流電圧上昇皮膜の4種類の皮膜を同一の膜厚で、かつ同一の電流密度で同一の二次電解時間で作製した皮膜の場合には、SEM による観察結果と一致して、皮膜構造が複雑なものほど良好な選択吸収特性を示すことがわかった。
- 4) 4種類の電解着色アルミニウムの耐熱試験の結果から、選択吸収性能の大きな低下は認められず、良好な耐熱性を有することがわかった。
- 5) 同一の一次、二次電解時間で作製した場合の4種類

の電解着色アルミニウム皮膜の選択吸収性能から、皮膜構造を複雑にするほど選択吸収特性をより良好にすることができることがわかった。

終りに、この研究は財団法人軽金属学会および文部省の科学研究費の御援助のもとに行なわれたものであり、ここに深甚の謝意を表わします。また、走査型電子顕微鏡観察に協力していただいた古谷郁子氏に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) D. A. Williams, T. A. Lappin and J. A. Duffie: *Trans. ASME., J. Engng. Power*, **85** (1963), 213.
- 2) W. C. Cochran and J. H. Powers: *ALUMINIUM*, **54** (1978), 147.
- 3) T. Tsuda and Y. Asano: *World Congr. Met. Fin.*, **9** (1976), 1.
- 4) H. G. Craighead and R. A. Buhrman: *Appl. Phys. Lett.*, **31** (1977), 423.
- 5) C. G. Granqvist, A. Andersson and O. Hunderi: *Appl. Phys. Lett.*, **35** (1979), 268.
- 6) Stephens R. B. and Cody G. D.: *Sol. Energy Mater. (NLD)*, **1** [5/6] (1979), 397.
- 7) A. Andersson, O. Hunderi and C. G. Granqvist: *J. Appl. Phys.*, **1** (1980), 754.
- 8) G. C. Wood, J. P. O'Sullivan and B. Vaszko: *J. Electrochem. Soc.*, **115** (1968), 618.
- 9) G. E. Thompson, R. C. Furneaux, J. C. Goode and G. C. Wood: *Trans. IMF.*, **56** (1978), 159.
- 10) H. Takahashi, M. Nagayama, H. Akahori and A. Kitahara: *J. Electromicroscopy*, **22** (1973), 149.
- 11) 日本特許：昭53-64630~64635.
- 12) P. Moon: *J. Franklin Inst.*, **230** (1940), 583.
- 13) M. Van Der Leij and C. J. Hoogendoorn: *Solar Energy*, **19** (1977), 575.
- 14) H. Olson: *Appl. Opt.*, **2** (1963), 109.
- 15) K. G. Ramanathan and S. H. Yen: *J. Opt. Soc. Am.*, **67** (1977), 32.
- 16) Edward A. Estalote and K. G. Ramanathan: *J. Opt. Soc. Am.*, **67** (1977), 39.
- 17) C. G. Granqvist and O. Hunderi: *Appl. Phys. Lett.*, **32** (1978), 798.
- 18) 岡本郎, 井上進：日本太陽エネルギー学会 第6回研究発表会講演論文集, P. 21.