陽極酸化 Al-Mg 合金の電解着色後の色調に及ぼす連続ねじり加工の影響

大上 悟¹ 中野博昭¹ 倉井大輔²
福島久哲¹ 中村克昭³ 増田正孝¹

¹九州大学大学院工学研究院材料工学部門

²九州大学大学院工学府物質プロセス工学専攻

³九州大学ユーザーサイエンス機構

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 9 (2008), pp. 739-744

© 2008 The Japan Institute of Metals

Effect of Continuous Rotation Evolutional Control on the Surface Color of Anodized Al-Mg Alloys

Satoshi Oue¹, Hiroaki Nakano¹, Daisuke Kurai²,
Hisaki Fukushima¹, Katsuaki Nakamura³ and Masataka Masuda¹

¹Department of Materials Science & Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395

²Department of Materials Process Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395

³User Science Institute, Kyushu University, Fukuoka 812-8581

Al-Mg alloys treated by continuous rotation evolutional control (CREO) were anodized and colored by means of AC electrolysis at 10 V in sulfate solutions of 303 K containing Cu, Sn, Ni or Co. The anodized Al-Mg alloys were colored rufous (Cu), yellow to gold (Sn), or red brown (Ni and Co) by the electrolysis. The lightness of the colored Al-Mg alloys was significantly enhanced by CREO, regardless of the metals deposited. The gloss of the Al-Mg alloys decreased—probably due to an increase in surface waviness resulting from CREO. The enhancement of the lightness of colored Al-Mg alloys treated by CREO is attributed to the decrease in the glossiness. SEM images showed that the density of the micro-pores in anodic oxide films on Al-Mg alloys decreased as a result of CREO. The decrease in the density of the micro-pores may be assumed to have enhanced the lightness of the colored Al-Mg alloys treated by CREO.

(Received April 16, 2008; Accepted June 3, 2008)

Keywords: aluminum-magnesium alloy, continuous rotation control, color, lightness, anodizing

1. 緒 言

Al 合金は、通常、耐食性、耐摩耗性等を改善するため陽極酸化(アルマイト処理)を行って使用される¹⁻³⁾。陽極酸化膜がポーラス型の場合、更に交流電解を行い多孔質層の微細孔に金属を析出させることにより着色することができる³⁻⁵⁾。今後の材料開発においては、耐食性や耐摩耗性等の機能以外にユーザーの感性にマッチした新しい色彩、風合いといった外観も重要な要素になると考えられる。

一方、近年、強ひずみ加工である CREO(continuous rotation evolutional control)⁶⁻¹⁰⁾により Al 合金の結晶粒を微細にして、強度および延性等の機械的特性を改善することが注目されている。CREO は、金型を使わずに棒状試料の一部のみを誘導加熱しながら加熱部分にねじり変形を集中させるものである。CREO では材料を長手方向に移動させることにより連続的に試料全体にわたって大きなひずみを加えることができるので実用化の上で有望である。

CREO 処理した Al 合金は、従来材とは構造が異なるた

め、陽極酸化後の着色材の色調も従来材とは異なる事が予想される。Al 合金の陽極酸化後の着色については、着色方法^{4,11-13)}、発色機構、色調変化に及ぼす皮膜構造¹⁴⁻¹⁷⁾、表面粗度の影響¹⁸⁾について報告されているが、強ひずみ加工を行った Al 合金の陽極酸化後の着色についてはこれまでにほとんど報告されていない。本研究では、CREO 処理した Al-Mg 合金を陽極酸化した後、交流電解法により、Al 酸化膜の微細孔に Cu, Sn, Ni, Co を析出させ様々な色に着色させた。その色調に及ぼす CREO 処理の影響を調べ、分光測色法、表面解析により、CREO 処理により色調が変化する要因について検討した。

2. 実験方法

AA5056(0.01% Cu, 0.06% Si, 0.14% Fe, 0.06% Mn, 4.94% Mg, 0.01% Zn, 0.06% Cr, 0.15%以下のその他不純物、残部 Al)を供試材として用い、以下 Al-Mg 合金と称する。Fig. 1 に CREO による歪み導入の模式図を示す。30 mmφ×長さ 2000 mm の円柱試料の一部のみを誘導加熱しな

した方が高くなった。これは、CREO 処理をした方が、正反射光の強度、すなわち光沢が低下することを意味している。

Fig. 3 に Sn 電解により着色した陽極酸化 Al-Mg 合金の明度と電解時間の関係を示す。SCE 方式により評価した明度は、何れの電解時間においても CREO 処理をした方が高くなった。それに対して、SCI 方式による明度は、電解時間 300 秒を除くと、CREO 処理の有り無しではほぼ同一であった。このように Sn 電解による着色材は、素材そのものの明度は、CREO 処理により変化しなかったが、目視に近い SCE による明度は CREO 処理をした方が高くなった。

Fig. 4 に Ni, Co 電解により着色した陽極酸化 Al-Mg 合金の明度に及ぼす CREO 処理の影響を示す。SCE 方式により評価した明度は、Ni, Co 電解ともに、CREO 処理をした方が高くなった。一方、SCI 方式による評価では、Ni 電解では、CREO 処理をした方が高くなったが、Co 電解では CREO 処理の影響はほとんど見られなかった。以上のように、Cu, Sn, Ni, Co の何れの電解着色においても、人の目視に近い SCE 方式により評価した明度は CREO 処理をした方が高くなった。

Fig. 5 に Cu, Sn, Ni, Co 電解により着色した陽極酸化 Al-Mg 合金の光沢に及ぼす CREO 処理の影響を示す。何れの電解着色においても、程度の差はあるものの CREO 処理を行った方が光沢は低下した。SCE 方式では、人間の目視に

近い色を評価するために正反射光を除いている。Fig. 2~4 に示すように電解着色後の SCE 方式による明度は、CREO 処理により高くなった。この要因の一つとして、CREO 処理により光沢が低下することが考えられる。

Fig. 6 に交流電解により着色した陽極酸化 Al-Mg 合金の反射率を SCE 方式により評価した結果を示す。ほとんどの波長域において、電解処理の種類に関わらず CREO 処理をした方が拡散反射光の反射率は高くなっており、CREO 処理により目視による明度が上昇した結果と対応している。

Fig. 7 に交流電解により着色した陽極酸化 Al-Mg 合金の反射率を SCI 方式により評価した結果を示す。Cu, Ni 電解では、正反射光を含む全反射光の反射率は、CREO 処理をした方が高くなっており、素材そのものの明度も高くなることを表している

3.2 着色前の Al-Mg 合金の色調に及ぼす CREO 処理の影響

電解着色した陽極酸化 Al-Mg 合金の明度、光沢が CREO

Fig. 2 Relationship between lightness of anodized Al-Mg alloy colored by Cu deposition and duration of electrolysis.

Fig. 3 Relationship between lightness of anodized Al-Mg alloy colored by Sn deposition and duration of electrolysis.

Fig. 4 Effect of CREO on lightness of anodized Al-Mg alloy colored by Ni or Co deposition.

Fig. 5 Effect of CREO on gloss of anodized Al-Mg alloy colored by Cu, Sn, Ni or Co deposition.

Fig. 6 Effect of CREO on reflectance of anodized Al-Mg alloy colored by Cu (a), Sn (b), Ni (c) or Co (d) deposition. (Reflectance evaluated by SCE)

Fig. 7 Effect of CREO on reflectance of anodized Al-Mg alloy colored by Cu (a), Sn (b), Ni (c) or Co (d) deposition. (Reflectance evaluated by SCI)

処理により変化する要因を明らかにするため、電解着色前の Al-Mg 合金の明度、光沢、表面粗度に及ぼす CREO 処理の影響を調査した。Fig. 8 に電解研磨後の Al-Mg 合金、更に陽極酸化した Al-Mg 合金の明度に及ぼす CREO 処理の影響を示す。Al-Mg 合金、陽極酸化 Al-Mg 合金ともに、SCE, SCI の測定方式に関わらず、明度は CREO 処理をした方が高くなった。電解着色した陽極酸化 Al-Mg 合金の明度が CREO 処理により高くなった要因の一つとして、Al-Mg 合金自体の明度が CREO 処理により高くなることが考えられる。

Table 3 に電解研磨後の Al-Mg 合金、陽極酸化 Al-Mg 合金の光沢に及ぼす CREO 処理の影響を示す。Al-Mg 合金、陽極酸化 Al-Mg 合金ともに、光沢は CREO 処理を行うこと

Fig. 8 Effect of CREO on lightness of electropolished Al-Mg alloy with anodization and without anodization.

Table 3 Effect of CREO on gloss of electropolished Al-Mg alloy with anodization and without anodization.

	Gloss	
	Al-Mg	Anodized Al-Mg
Without CREO	116.3	25
With CREO	113.8	20.6

Table 4 Effect of CREO on surface roughness R_a of electropolished Al-Mg alloy with anodization and without anodization.

	R_a (μm)	
	Al-Mg	Anodized Al-Mg
Without CREO	0.075	0.19
With CREO	0.053	0.15

により低下した。Al-Mg 合金自体の明度 (SCE 方式) が CREO 処理により高くなった一因として光沢が低下したことが考えられる。

Al-Mg 合金、陽極酸化 Al-Mg 合金の光沢が CREO 処理を行うことにより低下した原因を明らかにするため、表面粗度を測定した。Table 4 に電解研磨後の Al-Mg 合金、陽極酸化 Al-Mg 合金の表面粗度 (R_a) に及ぼす CREO 処理の影響を示す。Al-Mg 合金、陽極酸化 Al-Mg 合金ともに、中心線平均粗さ R_a は CREO 処理を行った方が小さくなった。通常、表面粗度が小さくなると光沢は高くなる。しかし、本研究では、CREO 処理をした方が表面粗さ R_a が小さくなるにもかかわらず光沢は低下した。そこで、次に表面の粗さプロファイルを調べた。

Fig. 9 に CREO 処理をした場合としない場合の電解研磨後の Al-Mg 合金の断面曲線を示す。CREO 処理を行うと、粗さは小さくなったが、うねり成分が大きくなった。このうねり成分が大きくなるため、表面粗度 R_a が小さくなるにもかかわらず CREO 処理により光沢は低下したと考えられる。

3.3 Al-Mg 合金の形態に及ぼす CREO 処理の影響

電解着色した陽極酸化 Al-Mg 合金の明度 (SCE 方式) が CREO 処理により高くなった一因としては、光沢が低下することが考えられた。しかし、Cu, Ni 電解による着色では、素材そのものの明度 (SCI 方式) も、CREO 処理により高くなった。(Fig. 2, 4) この原因を調べるために、電解研磨後の Al-Mg 合金および陽極酸化 Al-Mg 合金の形態を SEM により観察した。

Fig. 10 に CREO 処理をした場合としない場合の電解研磨後の Al-Mg 合金の表面 SEM 観察像を示す。CREO 処理の有りに関らず $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のサブグレインが多数見られた。サブグレインのサイズは CREO 処理を行った方が小さくなった。

Fig. 11 に CREO 処理をした場合としない場合の陽極酸化 Al-Mg 合金の表面 SEM 観察像を示す。(a), (b), (c) は

Fig. 9 Primary profiles of electropolished Al-Mg alloy with CREO and without CREO.

CREO 処理をしていない同一のサンプルの観察像であり、(d), (e), (f) は CREO 処理を行ったものである。それぞれ倍率を変化させている。陽極酸化膜はポーラス型であり、CREO 処理の有りに関らず、Al 酸化膜に直径 10 nm 程度の無数の微細孔が認められた。また、しわ状の白い線が多数観察された。AFM により観察したところ、しわ状の白い線の箇所は凸部になっており、白い線で囲まれた箇所は凹部になっていることが確認された。白い線状部[(c), (f)の矢印の箇所]では、Al 酸化膜の微細孔の密度が小さかった。CREO 処理をした方が白い線の箇所は多くなっており、そのため、Al 酸化膜全体における微細孔の密度は小さくなった。Cu, Ni 電解による着色で、素材そのものの明度 (SCI 方式) が、CREO 処理により高くなった原因の一つとして、Al 酸化膜における微細孔の密度が低下したことが考えられる。このしわ状の白い線は、Fig. 10 に示す Al-Mg 合金のサブグレインの粒界と形状が類似しているため、サブグレインの粒界に起因していると考えられるが詳細については今後更に検討する必要がある。

以上のように、陽極酸化 Al-Mg 合金の交流電解後の色調は、CREO 処理を行った方が明度が高くなった。その要因としては、(1) CREO 処理による Al-Mg 合金の光沢の低下、(2) CREO 処理による陽極酸化膜の微細孔の構造変化、の二点が考えられた。

4. 結 論

陽極酸化 Al-Mg 合金の交流電解後の色調に及ぼす強歪み加工 CREO 処理の影響を調べた。陽極酸化 Al-Mg 合金は、

Fig. 10 SEM images of electropolished Al-Mg alloy with CREO and without CREO.

Fig. 11 SEM images of anodized Al-Mg alloy with CREO and without CREO.

微細孔への交流電解により赤褐色(Cu), 黄色~金色(Sn), 赤茶色(Ni, Co)に着色された。何れの電解処理においても着色後の明度は, CREO 処理を行った方が高くなった。CREO 処理を行うと, 表面粗さにうねり成分が生じ光沢が低下した。CREO 処理による明度上昇の一因として, 光沢の低下が考えられる。また, 陽極酸化 Al-Mg 合金の酸化膜には無数の微細孔が存在するが, CREO 処理を行うと微細孔の密度が低下した。Al 酸化膜における微細孔の密度の低下も電解着色後の明度の上昇に寄与していると考えられる。

本研究は, 九州大学ユーザーサイエンス機構の研究助成により行われました。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) T. Asada: *Kinzoku Hyomen Gijutsu* **21**(1970) 490-497.
- 2) M. Nagayama, H. Takahashi and M. Koda: *Kinzoku Hyomen Gijutsu* **30**(1979) 438-456.
- 3) N. Baba: *Anodic Oxide Films Produced by Electrolysis* (in Japanese, Maki Syoten, Tokyo, 1996) pp. 14-47.
- 4) K. Wada, Y. Matsui, M. Tsutsumi and R. Uchida: *Kinzoku Hyomen Gijutsu* **31**(1980) 140-145.
- 5) K. Wada, Y. Matsui, M. Tsutsumi and R. Uchida: *Kinzoku Hyomen Gijutsu* **31**(1980) 307-312.
- 6) K. Nakamura, K. Neishi, K. Kaneko, M. Nakagaki and Z. Horita: *Mater. Trans.* **45**(2004) 3338-3342.
- 7) K. Nakamura, K. Neishi, K. Kaneko, M. Nakagaki and Z. Horita: *Materials Science Forum* **503-504**(2006) 385-390.
- 8) Y. Kawasaki, K. Neishi, Y. Miyahara, K. Nakamura, K. Kaneko, M. Nakagaki and Z. Horita: *Materials Science Forum* **503-504**(2006) 943-948.
- 9) Y. Miyahara, N. Emi, K. Neishi, K. Nakamura, K. Kaneko, M. Nakagaki and Z. Horita: *Materials Science Forum* **503-504**(2006) 949-954.
- 10) K. Neishi, A. Higashino, Y. Miyahara, K. Nakamura, K. Kaneko, M. Nakagaki and Z. Horita: *Materials Science Forum* **503-504**(2006) 955-960.
- 11) H. J. Gohausen and G. C. Schoener: *Plating and Surface Finishing*, (1984) pp. 56-63.
- 12) T. Kawaguchi, S. Ono, T. Satoh and N. Masuko: *Hyomen Gijutsu* **41**(1990) 690-694.
- 13) S. Ishida and S. Itoh: *Kinzoku Hyomen Gijutsu* **41**(1990) 1054-1058.
- 14) K. Kawai, M. Yamamuro and K. Wada: *Hyomen Gijutsu* **49**(1998) 1016-1020.
- 15) M. Yamamuro and S. Morisaki: *J. Jpn. Inst. Light Met.* **51**(2001) 234-237.
- 16) Y. Tsukamoto and K. Ebihara: *Hyomen Gijutsu* **50**(1999) 565-567.
- 17) S. Van Gils, P. Mast, E. Stijns and H. Terry: *Surface & Coating Technology* **185**(2004) 303-310.
- 18) M. Yonehara, S. Kumai, H. Idono, T. Sugibayashi and N. Igata: *J. Jpn. Inst. Light Met.* **56**(2006) 429-434.