アルミニウムアノード酸化皮膜の構造制御による白色化

布村 順司^a, 児島 洋一^a

^a(株)UACJ R&D センター(〒455-8670 愛知県名古屋港区千歳3-1-12)

Whitening by Structural Control of Aluminum Anodizing Film

Junji NUNOMURA^a and Yoichi KOJIMA^a

^aUACJ Corporation (3-1-12, Chitose, Minato-ku, Nagoya-shi, Aichi 455-8670)

Keywords : Whitening, Aluminum, Anodizing

1. はじめに

アルミニウムのアノード酸化技術は、アルマイトという名称で工業的にも利用される代表的なアルミニウムの表面処理技術の一つである。アルミニウムのアノード酸化の優れた特性の一つに美しい意匠性があげられ、主に染色法、電解着色法、自然発色法などの着色手法を用いて、製品や用途に応じて色調を制御することが可能となっている¹⁾。これら手法の中では、アノード酸化時に生成する孔の中に染料を挿入する染色法が、得られる色調の種類も多く、作業が容易であるため広く使われる。しかしながら染色法では、染料の耐光堅ろう性が問題となるため、装飾または屋内使用での用途が主となる。ビルの外壁等の耐候性が求められる場合には電解着色法や自然発色法が好ましい。これら手法を用いて意匠性に富む色調が得られるのがアルミニウムアノード酸化の特色である一方で、一般的なカラーバリエーションに「白色」という身近な色調は存在しない。その理由は原理上の問題に起因しており、既に本誌でも解説されている^{2),3)}。アルミニウムのアノード酸化において白色化を達成させるためには、i)皮膜の組成自体を変化させる、ii)皮膜の細孔中に白色化合物を挿入させる、iii)皮膜の微細構造の変化を利用する、といった、特殊な手法を考える必要がある。これらの考え方に対し、それぞれ研究例はみられるものの、どれも工業的に汎用な手法にはなり得ていないのが現状である。その背景には、白色化を達成させるという技術的ハードルもさることながら、コスト面、設備面・操業面、および環境面といった工業的ハードルも超える必要があるためだと思われる。例えばアルミニウムのアノード酸化において最も汎用な電解液は硫酸浴である。硫酸は安価であり、設備面、環境面を考慮しても取り扱い容易な薬品であるため、硫酸浴を用いたアノード酸化は工業的に汎用な手法となり得る。また、アルミニウムのアノード酸化という観点においても、硫酸浴を用いる場合の電解電圧は、装飾用途で15V程度、硬質用途で30V程度と低く、リン酸等の他の電解液を用いる場合よりも安価な電源設備で処理可能というコスト面、操業面の利点も硫酸浴が工業用電解液と

して優れる点である。

上述のiii)皮膜の微細構造の変化を利用するという手法は、電解液または電解手法を工夫するのみで白色化を達成できる可能性があるため、白色化アノード酸化皮膜の工業化を想定すると、既存のライン構成に大きく手を加える必要がない点がメリットといえる。過去の白色化の研究例をみると、iii)の手法は特に多くの報告があり、クロム酸浴^{4),5)}やエマタール浴⁶⁾(シュウ酸チタン酸カリウム-クエン酸-シュウ酸-ホウ酸浴)といった電解液を用いるもの、電解中に電圧挙動を変化させる電流回復法を用いるもの^{7)~11)}などはよく知られている。このように多くの研究例があるにもかかわらず、これらが白色皮膜を得るための手法として工業的に普及していないのは、既に述べたようなコスト面、設備面・操業面、および環境面といったハードルを超えられていないことも一因であると思われる。これらのハードルを越え、アルミニウムアノード酸化の工業的に汎用な手法として存在しなかった「白色」という色調を新たなカラーラインナップに追加することができるのであれば、市場に与えるインパクトの大きいことは容易に想像できる。

当社ではこれら背景を鑑みて、汎用かつコスト面や環境面で優位な硫酸浴ベースの電解液を使用し、かつ設備面・操業面で優位な上述の「iii)皮膜の微細構造の変化を利用する」手法による白色化をコンセプトに開発を行ってきた。本報ではその成果について報告する。

2. 電解液組成および電解条件による皮膜構造の制御

硫酸はアルミニウムに多孔性のポラス型アノード酸化皮膜を形成する代表的な電解液^{9)~12)}であり、合金成分による発色等を除けば、基本的に無色透明な皮膜を形成する。本手法における白色化は、この皮膜構造を乱すことで白色化を発現させることを意図しており、硫酸ベースの電解液と添加剤とを混合することでこれを達成させることを検討している。この当社にて開発中の白色アノード酸化用の電解液(以下、白色アノード酸化浴とする)に対して、電解液および電解条件(電流密度、温度、膜厚)の最適化を行ってきた結果につい

図1 A1050 純アルミニウムを用いてアノード酸化した際の、アノード酸化後のサンプル表面の L^* 値の各電解条件における白色アノード酸化浴組成 (5, 15% 硫酸浴に対する添加剤の添加濃度 [vol%]) 依存性

てここでは述べる。また、本報における白色の基準として、分光測色計(スガ試験機製, カラーメーター CC-iS)で測定した L^* 値(明度)を用いた。

A1050 純アルミニウムを用いてアノード酸化した際のアノード酸化後のサンプル表面の L^* 値の各電解条件における白色アノード酸化浴組成 (5, 15% 硫酸浴に対する添加剤の添加濃度 [vol%]) 依存性を図1に示す。浴温 10 °C, 30 min. の低温処理では白色アノード酸化浴組成によって L^* 値は変化しなかった。室温, 30 min. の処理では白色アノード酸化浴組成によって L^* 値が変化しており, 電流密度が 5 mA cm⁻² よりも 10 mA cm⁻² のときの方が L^* 値の変化が大きかった。また, これら条件で作製したサンプルの皮膜厚さを渦電流式膜厚計(ElectroPhysik 製, MiniTest 740)で測定したところ,

浴温 10 °C, 30 min. の低温処理では白色アノード酸化浴組成によって膜厚は 10.2 ~ 11.8 μm と大きな変化はせず, L^* の向上もみられなかった。一方, 室温, 30 min. の処理では白色アノード酸化浴組成によって膜厚は 2.8 ~ 9.4 μm まで変化しており, 膜厚が厚い方が L^* も向上した。これら結果を踏まえて, 皮膜の安定性向上のための白色アノード酸化浴組成の調節と, 皮膜の厚膜化による隠蔽力の付与を目的に, 電解条件を調節した結果, 添加剤濃度 0.02 vol%, 電流密度 20 mA cm⁻², 室温, 60 min. の条件で $L^* = 87.3$ の白色を有する皮膜の作製を可能にした。

3. 皮膜構造の制御による白色化メカニズム

3. 1 電解挙動に対する表面皮膜構造の変化

15% 硫酸浴および白色アノード酸化浴(添加剤濃度 0.02 vol%), 20 mA cm⁻² 定電流電解における, 時間-電圧曲線を図2(a)に示す。硫酸浴の定電流電解時の時間に対する電圧挙動は, 電解開始後に電圧が上昇し, 極大を経て一定電圧(定常電圧)になった。この現象はポーラス型アノード酸化における電解挙動として周知である¹³⁾。一方, 白色アノード酸化浴では電解途中で定常電圧が徐々に低下した。白色アノード酸化浴, 20 mA cm⁻² 定電流電解における皮膜構造の経時変化を図2(b)-(e)に示す。白色アノード酸化浴で 20, 30, 40, 60 min. アノード酸化したしたサンプルの, それぞれの表面を FE-SEM で観察した。その結果, 電解初期の電解時間 20 分では通常のポーラス型アノード酸化皮膜と同様に孔の形成が確認された。しかしながら, 電解時間 30 分では形成した孔の孔径が拡大し, 電解時間 40 分では孔がエッチングされてファイバー化し, 電解時間 60 分では樹枝状の皮膜が形成されるという, 継時的な表面皮膜構造の変化が確認された。これらの現象から, 電解時の電圧降下はポーラス型皮膜

図2 A1050 純アルミニウムに対する 15% 硫酸浴と白色アノード酸化浴(添加剤濃度 0.02 vol%)の (a) R.T., 20 mA cm⁻² 定電流電解時の時間-電圧曲線と電解時間, (b) 20 min., (c) 30 min., (d) 40 min., (e) 60 min. に対する表面 SEM 像

図3 A1050 純アルミニウムに対する白色アノード酸化浴(添加剤濃度 0.02vol%), 20 mA cm⁻², R.T., 60 min. アノード酸化後の(a)皮膜断面, (b)表面(傾斜像), (c)皮膜-素地界面の SEM 像

が樹枝状皮膜へ変化することに伴う表面積の増加によって、実際にサンプル表面に寄与する電流密度が低下したことが原因であると考えられる。

3. 2 表面および断面の皮膜構造

2章で述べた, $L^*=87.3$ の白色アノード酸化皮膜表面および断面の皮膜構造を FE-SEM (HITACHI 製, SU8230) で観察した結果を図 3 に示す。皮膜-素地界面ではポーラス型の皮膜成長がみられる一方で、皮膜表面では凹凸構造をもつ樹枝状の皮膜が形成していた。皮膜-素地界面で形成されるポーラス型の皮膜構造は、白色アノード酸化浴のベースとなっている硫酸浴単体でのアノード酸化時にも見られる構造のため、この構造は主に硫酸浴由来の電気化学溶解によって生じたものであると考えられる。その一方で、皮膜表面にみられる凹凸構造は、従来知られているポーラス型の皮膜とは異なる特殊な皮膜構造であり、この構造の形成は白色アノード酸化浴独自の添加剤が寄与した結果であると考えられる。また、皮膜-素地界面でポーラス型の皮膜成長が維持されつつ、皮膜表面では樹枝状皮膜が形成されていることから、皮膜-素地界面と皮膜表面とでは皮膜形成の仕方が違うものと考えられる。

3. 3 皮膜表面および皮膜組成の分析

白色アノード酸化浴, 20 mA cm⁻², R.T., 30 min. アノード酸化したサンプルに対して、グロー放電発光分析法(GD-OES; Spectrumba 製, GDA750)により、皮膜表面から母材にかけて深さ方向に元素分析を行った結果を図 4 に示す。分析の結果、皮膜表面においてリン元素(P)の濃化、皮膜内部では硫黄元素(S)の検出および皮膜-母材界面においてはSの濃化が確認された。Pは本浴における添加剤由来の成分であり、Sは硫酸浴由来の成分であると考えられる。この結果と 3.2 節における皮膜構造の観察結果から、皮膜-素地界面で形成されるポーラス層は硫酸浴由来の電気化学溶解に伴うものであることがわかる。また、皮膜表面で確認されたPの

図4 A1050 純アルミニウムに対する白色アノード酸化浴(添加剤濃度 0.02vol%), 20 mA cm⁻², R.T., 30 min. アノード酸化後の白色アノード酸化皮膜の GD-OES による深さ方向分析結果

濃化は電解浴中の添加剤成分によってエッチングされた際に混入したものと考えられる。そのため、皮膜表面で形成される凹凸構造は添加剤由来の化学溶解に伴うものであると考えられる。この従来知られているポーラス型の皮膜とは異なる特殊な凹凸をもつ表面構造が光の乱反射を誘起することで白色化が発現したと考えられる。また、皮膜表面の凹凸形状が化学溶解によって形成されるとすれば、2章にて浴温 10℃ の低温条件では皮膜厚さが厚くなっても白色化が発現しなかったのは、浴温の低下に伴い、電解浴のエッチング作用が低下したためだと考えられる。

3. 4 白色化メカニズムの考察

以上の結果から、白色アノード酸化浴による白色化メカニズムについて考察する。①電解初期には白色アノード酸化浴のベースである硫酸浴由来のポーラス型皮膜の成長が生じ、その際に電解浴由来のSが皮膜中に取り込まれ、反応場で

あるバリアー層でのSの濃化が生じる。②皮膜成長が進行すると、ポーラス皮膜の成長と共に、Pを含む添加剤のエッチング作用により、表面において孔径の拡大が生じる。③さらに皮膜成長が進行すると、添加剤が孔壁もエッチングし、表面の皮膜がファイバー化した後、形成したファイバー皮膜が3次元的に絡み合うことで凹凸構造をもつ樹枝状皮膜が形成される。この際、白色アノード酸化浴中の添加剤由来のPが表面の皮膜中に混入する。これら皮膜-素地界面における電気化学溶解による皮膜成長と皮膜表面における化学溶解による表面構造変化がアノード酸化中に同時進行することにより、表面に光の乱反射を誘起する凹凸構造をもつ、特殊な皮膜構造が形成され、これらの最適化により $L^*=87.3$ の白色アノード酸化皮膜の形成が達成できた。

4. おわりに

汎用かつコスト面や環境面で優位な硫酸浴ベースの電解液を使用し、かつ設備面・操業面で優位な上述の「iii)皮膜の微細構造の変化を利用する」手法による白色化をコンセプトに開発を行い、 $L^*=87.3$ の白色アノード酸化皮膜の開発に成功した。皮膜構造の変化による白色化には、a)酸化物「表面」で光を乱反射させる、b)「酸化物中」に光を乱反射させる構造をつくる、c)「酸化物/金属界面」で光を乱反射させる、といった3か所の皮膜改質サイトが存在する²⁾。本法による白色化は、上述のa)およびb)の制御による白色化といえる。本法のアルミニウムの白色アノード酸化手法は、汎用な硫酸

浴をベースとすることで、コスト面、設備面・操業面、および環境面といった工業的ハードルを超えられる可能性のあるものと考えられる。今後、さらなる白色化に向けた手法の開発や実用合金への適用性、アノード酸化皮膜としての物性評価等の検証は必要であるが、工業的にも簡便なアルミニウムの白色アノード酸化手法としての発展が期待される。

(Received November 19, 2018)

文 献

- 1) 日本アルミニウム協会；アルミニウムハンドブック第7版, p.183 (日本アルミニウム協会, 2007)。
- 2) 伊藤征司郎；表面技術, **67**, 515 (2016)。
- 3) 海老原健；表面技術, **67**, 249 (2016)。
- 4) 小野幸子, 千秋秀一, 佐藤敏彦；金属表面技術, **26**, 456 (1975)。
- 5) 小野幸子；表面技術, **66**, 313 (2015)。
- 6) 小野幸子, 佐藤敏彦；金属表面技術, **31**, 134 (1980)。
- 7) J. P. O'Sullivan, G. C. Wood；*Proc. Roy. Soc. London., A* **317**, 511 (1970)。
- 8) G. C. Wood, J. P. O'Sullivan, B. Vaszko；*J. Electrochem. Soc.*, **115**, 618 (1968)。
- 9) 永山政一, 高橋英明；日本金属学会会報, **12**, 449 (1973)。
- 10) 小野幸子, 佐藤敏彦；金属表面技術, **33**, 249 (1982)。
- 11) 林 美克, 横山正義；金属表面技術, **27**, 344 (1976)。
- 12) 菊地竜也, 中島大希, 西長 理, 夏井俊吾, 鈴木亮輔；軽金属, **10**, 476 (2014)。
- 13) 阿相英孝, 小野幸子；表面技術, **65**, 409 (2014)。