

住友軽金属技報 第36巻 第3号, 第4号 (1995) 121-126

論 文

定電位エッチング下でのアルミニウム箔の
エッチング挙動と界面インピーダンス応答

日比野 淳 福岡 潔

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 36, No. 3, No. 4 (1995), pp. 121-126

Etching Behavior of Aluminium and
Interfacial Impedance Characteristics
under Potentiostatic Condition

Atsushi Hibino and Kiyoshi Fukuoka

住友軽金属工業株式会社技術研究所

論 文

定電位エッチング下でのアルミニウム箔の エッチング挙動と界面インピーダンス応答*

日比野 淳** 福岡 潔***

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 36, No. 3, No. 4 (1995), pp. 121-126

Etching Behavior of Aluminium and Interfacial Impedance Characteristics under Potentiostatic Condition

Atsushi Hibino and Kiyoshi Fukuoka

High purity aluminium foil with high density of etch pits for electrolytic capacitor is produced by anodic dissolution in the hot hydrochloric acid solution.

The pit morphology and AC impedance characteristics were investigated under potentiostatic condition for aluminium foil with (100) crystal orientation in 1mol/dm³ hydrochloric acid solution at 363K. The impedance parameter of charge transfer resistance : R_{ct} , reaction uniformity parameter : θ and time constant: τ_0 were estimated in the etching.

The increase of anodic potential leads to the increase of pit density, the increase of tunnel length and the decrease of pit size in this experiment. The τ_0 value has a tendency to increase with time, and then it becomes constant value, 0.4ms, which is independent on the etching potential. In the steady state condition when regular pits with small size and long tunnel length can be obtained, the τ_0 value should be small. In the case that τ_0 shows large constant value, pits proceeds to the direction around the walls of pit without any favorite direction. This means that the change of τ_0 value were corresponded to the change of pit morphology formed at several potentials.

1. 緒 言

中高圧電解コンデンサに使用される高純度アルミニウム箔は、塩素イオンを含む溶液中での電気化学的アノード溶解により表面積の拡大を行った後に使用される。この時形成されるピットは(100)面に垂直に深さ方向に成長する性質を有するが、こうしたピットの発生および成長に関する研究は、SEMまたはTEMによるモルフォロジーの観察によって調査されるばかりでなく、アノード分極曲線の測定やエッチング中の電位の測定等の電気化学的な手法によっても実施されている^{1)~3)}。我々も既報⁴⁾で定電位エッチング時のピットの発生および成長挙

動について調査を行った。

一方、水溶液中において金属表面で起きる反応を知る上で重要な手法の1つである界面インピーダンス法⁵⁾⁶⁾は、電解エッチングにより形成されるピットの挙動を解析するための有益な手段と考えられ、前報⁷⁾では塩酸系の溶液中にアルミニウム箔を浸漬した状態でのアルミニウム電極の孔食発生挙動の解析に用いた。

そこで本研究では、定電位下でエッチング中の界面インピーダンス応答を測定することにより、エッチング時のピットの発生および成長挙動についての検討を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材およびエッチング

供試材には、住軽アルミ箔(株)工学博士

* 表面技術, 45 (1994), 726に主要部を掲載

** 住軽アルミ箔(株) 工学博士

*** 技術研究所 金属材料第一研究部

Fe;9, Cu;43, Mn;<1, Mg;<1, Zn;<1, Cr;<1, Ga;<1ppm), 厚さ104μmの中高圧電解コンデンサ用軟質高純度アルミニウム箔を使用した。

電解液には1.0mol/dm³の塩酸を使用し、試験に先立ち高純度N₂ガスにより脱気処理を行った。また、エッチング時の液温は363±1Kに保持し、飽和カロメル電極(SCE)を基準として電位規制下でエッチングを行った。エッチング時の電位は、あらかじめ測定したアノード分極曲線の結果をもとに、試料電極の孔食電位(-890mV)を含む-920mVから-840mVの範囲内で設定した。こうして選定した電位でエッチングを行うと同時に、次節に示す条件に基づいて界面インピーダンス応答を測定した。

また、ピットの発生状態はエッチング後の試料表面および酸化物レプリカの断面SEM観察により調査した。

2.2 界面インピーダンス測定

Fig.1に界面インピーダンス測定のための概略図を示す。試料／水溶液界面のインピーダンス応答は、周波数応答装置(FRA)およびポテンショスタットをパソコン用コンピュータで制御し、所定の電位に保持した試料電極表面に振幅±5mVの微小信号を重畠した時の電位および電流の微小変化を再びFRAに入力して求めた。この時の周波数範囲は10kHz～1Hz、サンプル数は10点/decadeとした。

得られたデータはプロッタ上にインピーダンス軌跡

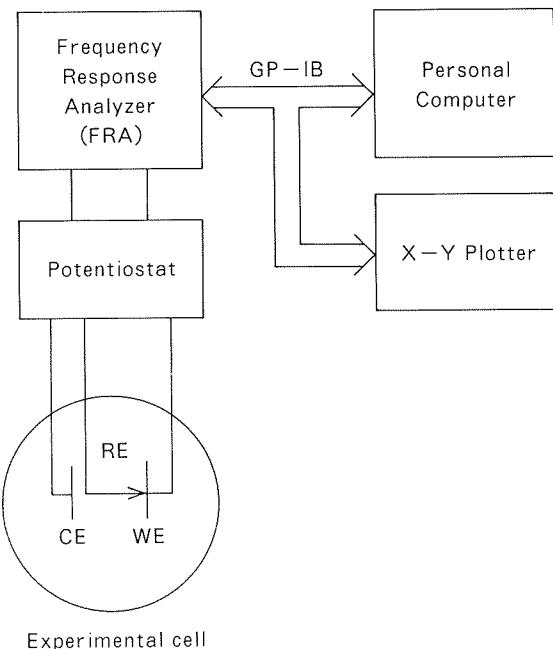


Fig. 1 Experimental apparatus diagram of impedance measurement.

(複素表示, $Z = Z' - jZ''$, $j = \sqrt{-1}$)として描き、これを円弧とみなして各パラメータについて解析することで、反応抵抗 R_{ct} 、分布角 θ ならびに平均の反応時定数 τ_0 等の値からアルミニウム表面の反応性について検討した⁵⁾。

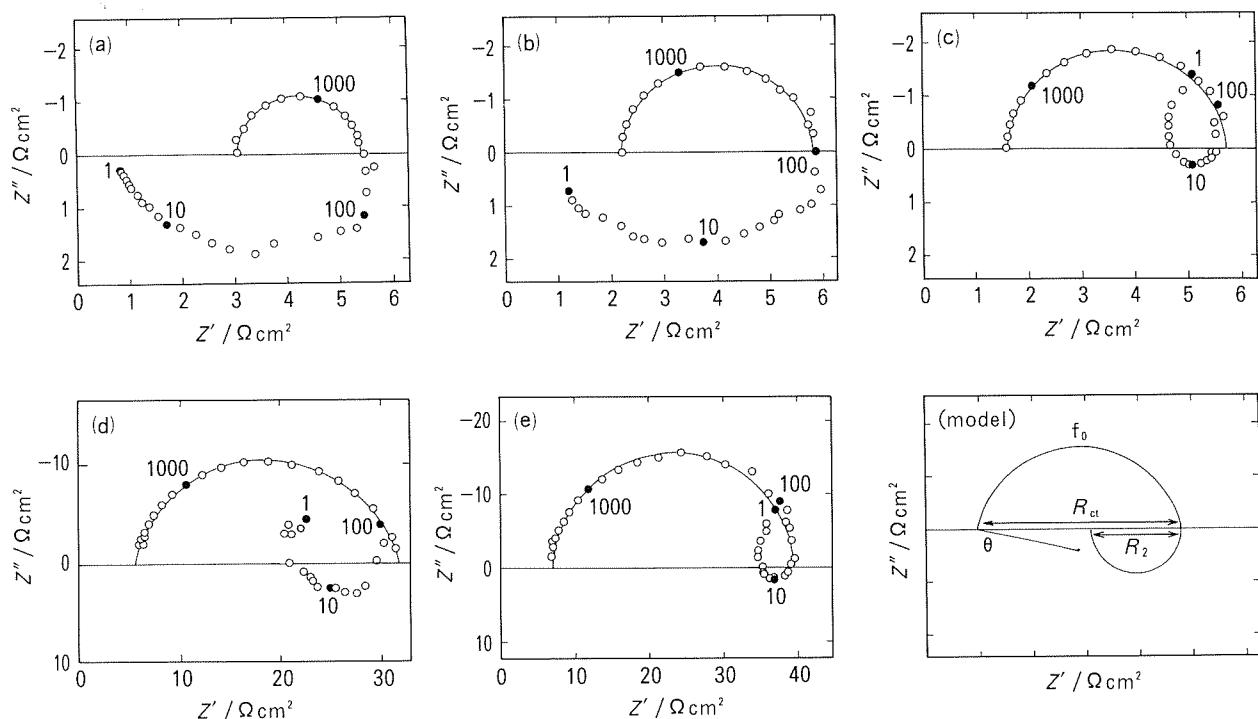


Fig. 2 The impedance plots of aluminum under various condition on complex planes.

The numbers denote frequency in Hz. Potential, E/mV, Charge, Q/C cm⁻² and time, t/s are;

(a) E=-860 Q=2.76 t=80 (d) E=-920 Q=2.74 t=720

(b) E=-860 Q=5.21 t=160 (e) E=-920 Q=7.15 t=200

(c) E=-860 Q=22.9 t=960

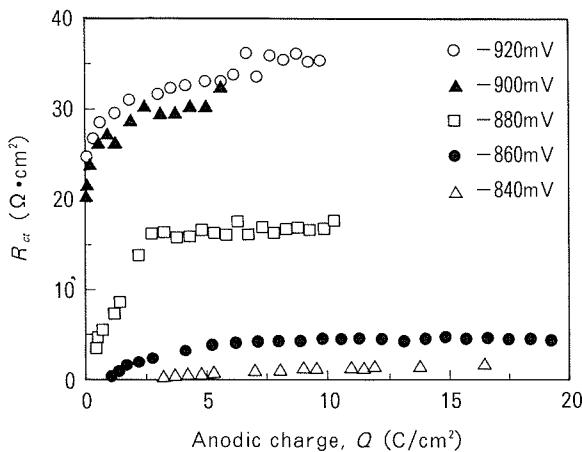


Fig. 3 Time dependence of R_{ct} values under potentiostatic etching in 1 mol/dm³ HCl at 363K.

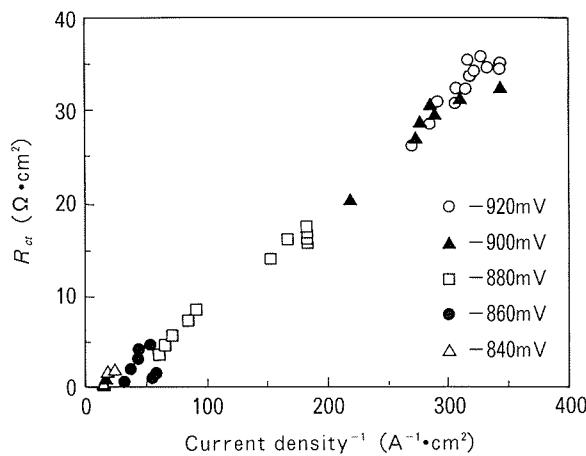


Fig. 4 Relationship between R_{ct} values and current density under potentiostatic etching in 1 mol/dm³ HCl at 363K.

3. 実験結果および考察

Fig. 2 には、電位−860mV および−920mV の定電位でエッティングした時に測定されたインピーダンス軌跡の経時変化を示す。得られたインピーダンス軌跡にはいずれの場合にも2つのループが存在し、高周波数領域で容量性のループが、また低周波数領域では実数軸よりも下に誘導性の半円が観察された。容量性のループは上に凸の半円により近似されるが、大半の場合にその中心は実数軸よりも下に存在する。電位−860mV の場合には、エッティングの進行とともに容量性の半円の径は次第に大きくなっていた。また、その頂点周波数は低周波数側へ移行した。これに対し、−920mV でエッティングした場合には通電量が増加しても得られるインピーダンス軌跡には顕著な変化は認められなかった。

本試験では、これらインピーダンス軌跡より、求める軌跡のうちでアルミニウムの溶解に対応すると考えられる容量性の半円に着目して主に解析を行った。すなわち、

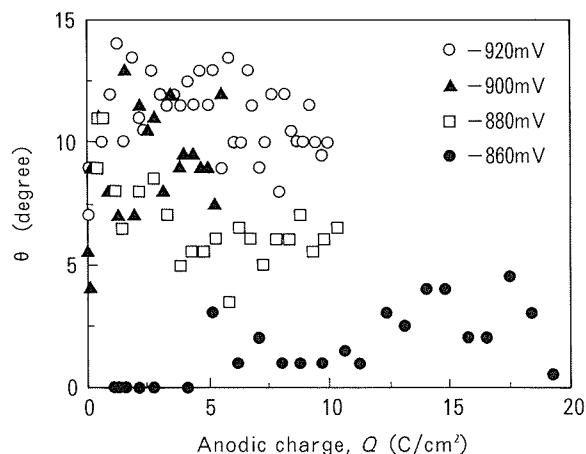


Fig. 5 Time dependence of θ values under potentiostatic etching in 1 mol/dm³ HCl at 363K.

反応抵抗 R_{ct} 、分布角 θ ならびに反応の時定数 τ_0 等の値について検討した。

Fig. 3 には、それぞれの電位でエッティングを行った時に得られた反応抵抗 R_{ct} の経時変化を示す。 R_{ct} は実数軸上の容量性半円の直径より求められるが、本試験条件下ではエッティング初期には通電量の増加とともに次第に大きくなっている、その後、各電位ごとに応じた一定値を示すようになった。さらに、この時の値には設定電圧が低いほど大きな傾向が認められた。

また、エッティング時に測定された応答電流 (I) は、エッティング開始直後に最大値を示した後、次第に低下し安定した⁴⁾。

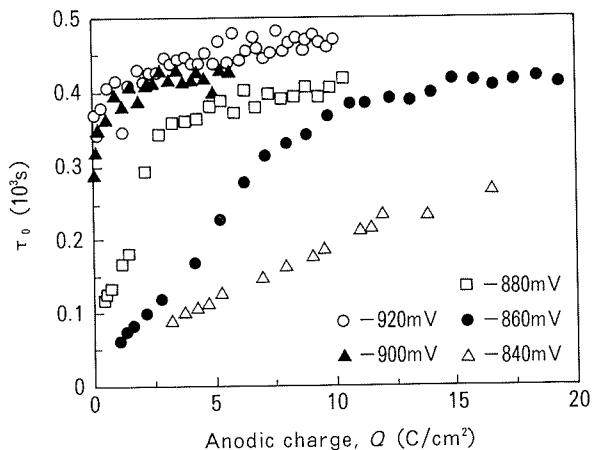
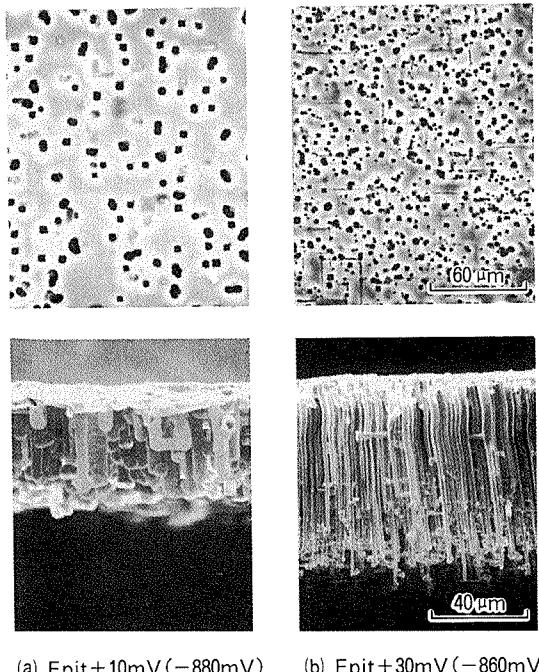
こうして測定された応答電流と先に示した R_{ct} の逆数との間には Fig. 4 に示す関係が認められた。両者の間には次式に示す比例関係がほぼ成立し、電流の増加にともない R_{ct} は減少した。

$$I = K/R_{ct} \quad K = 1.04 \times 10^{-3} \text{ (V)}$$

このことから、反応抵抗 R_{ct} はエッティング時のアルミニウムの溶解という電荷移動反応の抵抗成分に相当すると考えることができる。

Fig. 5 には、エッティング時間に対する分布角 θ の変化を示す。 θ は、電極表面での反応の均一さを示すパラメータであり、先の Fig. 2 右下に示すようにコール・コールプロットの容量性半円の中心と実数軸とのなす角より求められる⁶⁾。この値が大きくなるほど表面では時定数の異なる反応が多数生じ、表面は不均一な状態にあると考えられる。今回得られた θ の経時変化はばらついた値をとるが、相対的に低電位では θ は大きな値を示すことがわかる。また、エッティングの極初期では設定電位に関係なく θ は小さな値を示し、こうした小さな θ の値を各電位でエッティングした時のピット形態⁴⁾と対応づけて考えると、規則的に深さ方向に成長するピットが形成されている場合には θ は小さくなると推定される。

Fig. 6 には、平均の反応時定数 τ_0 のエッティング時間

Fig. 6 Time dependence of τ_0 values.Fig. 7 SEM photographs of surface and cross section at $20\text{C}/\text{cm}^2$.

に対する経時変化を示す。 τ_0 は電極表面での反応の起こり易さを示すパラメータであり、 τ_0 が小さいほど反応が起こり易い活性な状態であると考えられる⁶⁾。この τ_0 は、二重層容量 C_{dl} と反応抵抗 R_{et} との積より求められ ($\tau_0 = C_{dl} \cdot R_{et}$)、インピーダンス軌跡からは容量性半円の頂点周波数より次式により算出される。

$$\tau_0 = (2\pi f)^{-1}$$

得られた τ_0 は、先に示した R_{et} と同様に通電量の増加とともに次第に大きくなっていく。電位が貴な-860mVの場合、エッチング初期には約0.1ms以下の小さな値を示し、その後約0.4msまで増加した後ほぼ一定値を示す。電位が卑な場合、特に、-920mVの場合にはエッ

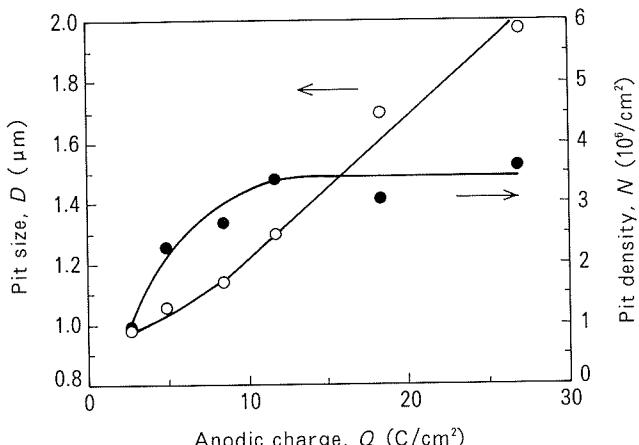


Fig. 8 The change of pit density and size at -860mV.

チング初期からほぼ0.4msと大きな値を示し、時間が経過してもほとんど変化しない。ここで、エッチング初期のピット発生および成長過程に対応すると考えられる低通電量領域での τ_0 とエッチング時の電位との関係をみると、電位が卑な場合には τ_0 は大きな値をとるが、-880mV～-860mVを境に急激に小さくなり、-860mV以上ではアルミニウムの溶解反応が非常に活性な状態にあることがわかる。

また、 τ_0 はいずれの電位でエッチングを行っても時間の経過とともに増加した後に設定電位に関係なくほぼ0.4msの一定値を示し、これまでに示した R_{et} 、 θ 、 I 等がエッチング時の電位に対応した値で安定して推移したことは異なり、特別な意味を持つことが予想される。Fig. 7に示す-880mVの電位でエッチングした時のピット形態を見ると、トンネル状ピットの長さは非常に短く、その径は非常に大きい。こうした卑な電位でエッチングした時に対応する τ_0 の値は0.3msよりも大きな値である。これに対し、-860mVの場合には、ピットは深さ方向に伸長し、その径も小さく、発生数が多い。この時のエッチング初期の τ_0 は0.3msよりも大幅に小さく、こうした小さな τ_0 の値は、ピットの発生および深さ方向への成長に関係があるものと考えられる。

そこで、電位-860mVを例にとり、ピット形態の変化と τ_0 の挙動との関係を調査した。電位-860mVでエッチングした時のピット発生数および平均ピットサイズの経時変化をイメージアライザにより調査した結果をFig. 8に示す。ピット発生数は時間とともにその数を増し、通電量 $8\text{C}/\text{cm}^2$ で約 3.0×10^6 個/ cm^2 に到達した。その後は通電量が増加しても発生数に顕著な違いはなく発生したピット数は約 3.5×10^6 個/ cm^2 で飽和した。ピット径は、エッチング初期にはほとんど変化しなかったが、 $8\text{C}/\text{cm}^2$ を境にそれ以降では次第に大きさを増していく。すなわち、電位-860mVでは電気量 $8\text{C}/\text{cm}^2$ まではピットの発生および厚さ方向への成長が主に行われるが、それ以降では新たにピットは発生せず、既存のピットの

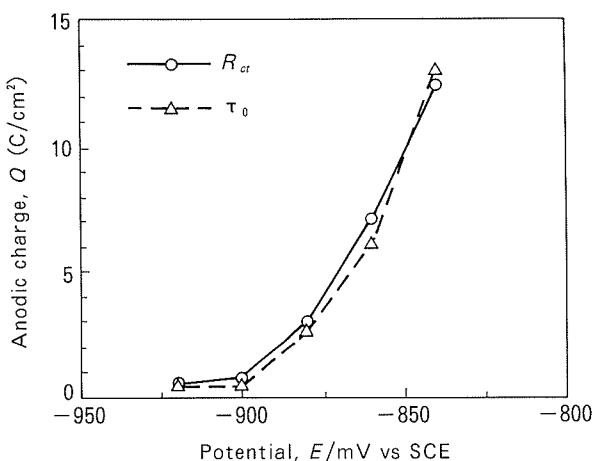


Fig. 9 The value of anodic charge when R_{ct} and τ_0 were exchanged.

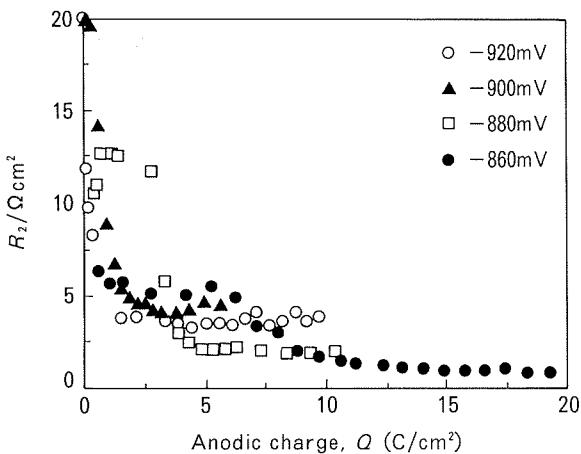


Fig. 10 Time dependence of R_2 values under potentiostatic etching in 1 mol/dm³ HCl at 363K.

側壁のみが溶解されるようになる。ここで、-860mVで τ_0 が安定するときの通電量は約8C/cm²であり(Fig. 6)，深さ方向へのトンネルの成長が既存ピットの側壁の溶解に変わる時の通電量にはほぼ一致する。また、-920mVではピットが深さ方向にトンネル状にはほとんど成長せず、わずかに形成されたピットの側壁の溶解のみが主に生じている。

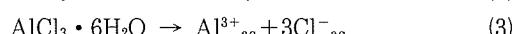
これらのことから、エッティング時に測定される平均の反応時定数 τ_0 は、[100]方向に成長するトンネルピットが形成されている時には小さな値をとり、ピット壁の方向性を持たない溶解が生じるようになるとエッティング電位に関係なく約0.4msという一定の値をとると考えられる。つまり、 τ_0 はインピーダンスパラメータの中でエッティング時のピット形態の変化を最もよく反映したパラメータであり、この τ_0 の変化を指針としてエッティングを行うことにより、ピット形態の制御が可能になると考えられる。

次に、 τ_0 が安定する時、言い替えれば τ_0 が0.4msに

達するまでの通電量とエッティング電位との関係をFig. 9に示す。この通電量は、トンネル状ピット形成の限界電気量と考えられ、電位が貴になるほどこの値は大きくなり、トンネル状ピットが形成される可能性が高くなると考えられる。本試験条件下では、反応抵抗 R_{ct} に関しても同様な対応が認められたが、反応抵抗 R_{ct} は単位面積あたりの抵抗という面積を含んだ量であり、ピットの生成による面積変化の影響を受けるため、実際の評価に際しては、時間のみの量である反応の時定数 τ_0 が有効と考えられる。

次に、インピーダンス軌跡の誘導性の半円について、エッティング時のピット形態との関係を調査した。先のFig. 3に示した-860mVおよび-920mVでのインピーダンス軌跡において、-860mVの場合にはエッティング初期に誘導性の半円は容量性の半円よりも大きなループを示したが、エッティングの進行とともに小さな半円へと変化した。一方、-920mVの場合では得られた誘導性の半円は常に容量性の半円よりも小さな軌跡を示し、通電量が増加してもインピーダンス軌跡にはあまり変化は認められなかった。このように、誘導性の半円も設定電位により異なった挙動を示す。

一般に、インピーダンス軌跡において誘導成分が現れる場合の多くは、電極表面での反応の中間生成物が表面を覆う過程を用いて説明される。塩化アルミニウム水溶液中におけるアルミニウムの孔食に関して、アルミニウム界面では(1)式で示される反応が生じ、また、塩化物内層と外層界面では(2)式の反応が生じ、さらに外層と溶液界面では(3)式の反応が生じているとBeckら⁸⁾が報告している。



今回試験を実施した塩酸溶液中でも、トンネル状ピットの成長が進行しているトンネル内ではこうした塩化物イオンを介しての溶解反応が進行していると想定すると、誘導成分の出現は電極表面でのこれらの2相の塩化物層の存在に起因することができる。

Fig. 10には、各電位でエッティングした時の誘導性半円の直径(R_2)と反応抵抗 R_{ct} との比(R_2/R_{ct})の経時変化を示す。 R_2/R_{ct} はいずれの電位でもエッティング初期には比較的大きな値を示したが、その後急激に低下して再び安定して推移した。安定した時の値はエッティング電位に関係なくほぼ0.2msの一定値を示した。また、この R_2/R_{ct} が安定したときの電気量は、先のFig. 6で示した τ_0 が一定となるときの値に一致する。つまり、この R_2/R_{ct} も、エッティングによるピット形態の変化をよく反映したパラメータであり、高電位でのエッティングで得られるトンネル長さが長く、かつピット径が小さいといったピット形態が得られる場合には誘導性の半円は大きなループを示すと考えることができる。 R_2 と R_{ct} の比

が小さくなる要因としては、トンネル状ピットの成長に伴うトンネル内部でのアルミニウムイオンの増加により、先の(1)~(3)式に示す2相の塩化物層の存在による反応が起きやすい状態になったことに起因すると考えられる。

4. 結 言

定電位下でDCエッティングを行った時の界面インピーダンス特性について調査し、以下の諸点が明らかとなつた。

(1) インピーダンスパラメータである平均の反応時定数 τ_0 は、エッティング初期には小さな値をとる。その後、各電位に応じた固有の電気量以上になると約0.4msという一定値を示す。

(2) こうした τ_0 値の変化は、アルミニウム箔の溶解形態と対応づけられ、深さ方向に成長をするトンネル状ピットが形成されている場合には0.4msよりも小さな値をとる。既存のピット壁のみが溶解されるようになると0.4msの一定値となる。

(3) このように、平均の反応時定数 τ_0 はエッティング時のピット形態の変化を最もよく反映したパラメータと

考えられ、 τ_0 の経時変化を測定することでエッティングにより形成されるトンネル状ピットの形態の制御が可能である。

(4) インピーダンス軌跡の誘導成分である R_2 と R_{ct} の比もまたエッティングによるピット形態の変化をよく反映したパラメータであり、 R_2/R_{ct} が低下して安定するとピット形態が変化する。

参考文献

- 1) C.G.Dunn, R.B.Bolon, A.S.Alwan and A.W.Stirling : J.Electrochem.Soc., 118 (1971), 381.
- 2) R.S.Alwitt, H.Uchi, T.R.Beck and R.Alkire : J.Electrochem.Soc., 131 (1984), 13.
- 3) K.Hebert and R.Alkire:ibid., 135 (1988), 2447.
- 4) 日比野淳, 興戸正純, 沖 猛雄:表面技術, 45 (1994), 207.
- 5) 興戸正純, 沖 猛雄:軽金属, 36 (1986), 416.
- 6) 興戸正純, 沖 猛雄:日本金属学会会報, 32 (1993), 199.
- 7) 日比野淳, 興戸正純, 沖 猛雄:表面技術, 45 (1994), 726.
- 8) T.R.Beck : Electrochimica Acta., 30 (1985), 725.

住友軽金属技報 第36巻 第3号, 第4号 (1995) 127-132

論 文

電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔の
交流エッティング性におよぼすチタンの影響

福岡 潔 佐々木 茂明
倉橋 正晴

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 36, No. 3, No. 4 (1995), pp. 127-132

The Effects of Small Addition of Titanium
on the AC Etching Phenomena
of High Purity Aluminium Foil

Kiyoshi Fukuoka, Shigeaki Sasaki and Masaharu Kurahashi

住友軽金属工業株式会社技術研究所

論文

電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔の 交流エッティング性におよぼすチタンの影響*

福岡 潔** 佐々木 茂 明***
倉橋 正晴**

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 36, No. 3, No. 4 (1995), pp. 127-132

The Effects of Small Addition of Titanium on the AC Etching Phenomena of High Purity Aluminium Foil

Kiyoshi Fukuoka, Shigeaki Sasaki and Masaharu Kurahashi

In this study, the effects of a very small quantity of titanium in the high purity aluminium foil on the AC etching behavior were investigated.

Capacitance of the high purity aluminium foil containing 13ppm titanium was 15% lower than that of the titanium free foil after 450s AC etching in the hydrochloric acid. The sponge structure that is peculiar to AC etching, was not observed clearly and many pits collapsed down in the AC etched layer at the 13ppm titanium containing foil.

The etch film, formed during cathodic half-cycle of AC etching, became thicker in proportion to the titanium content. It can be inferred that thick etch film has a small number of weak points in it, so the etch film in the AC etched foil containing 13ppm titanium had fewer weak points compared with the titanium free foil.

Propagation of pits during AC etching is supposed that a single cubic pit is formed at the anodic half-cycle and the pit wall is covered by etch film during the cathodic half-cycle following pit formation. A second pit initiates at a weak point in the etch film and forms cubic pit during the next anodic half-cycle. At this point, the etch film which has a few weak points affects pit propagation mechanism and cause irregular sponge structure.

1. 緒言

アルミニウム電解コンデンサの電極には、電気化学的なエッティングにより表面積を拡大した箔を用いる。エッティング後の表面積は、微細なピットが箔全体に均一に分布し、エッティング層に欠落の無い場合に大きくなることから、エッチャピットの開始点の密度と、ピットの伝播を制御することは大きな静電容量を得る上で重要である。

ピットの発生と伝播には、エッティング方法は元より、

箔の特性も重要な意味を持つことから、交流エッティング性におよぼす微量成分の影響について研究が進んでいる。

筆者ら¹⁾は、交流エッティング後の静電容量におよぼすアルミニウム箔の主要成分の影響について実験し、析出鉄が自己溶解性を著しく大きくすること、銅は交流エッティング後の静電容量を大きくする効果が顕著であることを報告した。この他、マグネシウム²⁾、インジウム³⁾とチタン⁴⁾添加の影響に関する報告がある。

松井⁴⁾は、1080アルミニウム箔中の1~93ppmのチタンの影響について実験し、エッティング初期の影響は小さいが、エッティングの進行と共に静電容量に大きく影響が現れ、チタン添加量の多い程エッティング時間に対する容量の増加が少ないこと。および、これはチタンがエッチ

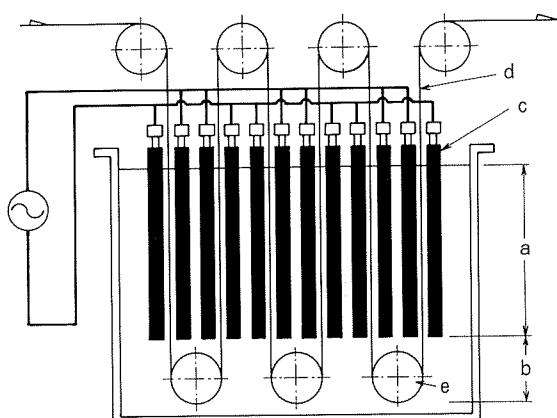
* 軽金属学会第85秋期大会(1993年11月10日 於千葉工業大学)にて一部発表

** 技術研究所 金属材料第一研究部

*** 同 上 (現・㈱日本アルミ)

Table 1 Chemical composition of experimental alloys. (ppm)

Alloy	Si	Fe	Cu	Ti	% Al
1.5 Ti	7	5	33	1.5	99.995
7 Ti	8	7	35	6.9	99.993
13 Ti	10	6	36	13.1	99.992



- a) Electrochemical etching zone
- b) Chemical etching zone
- c) Electrode
- d) Aluminium foil
- e) Roller

Fig. 1 A.C. etching cell (Indirect contact current supply)⁵⁾

ング面を全面溶解状況にして微細なピットの形成を抑えるせいであると報告しているが、エッチング中の現象については触れられていない。

本報は、高純度アルミニウムに微量のチタンを添加した時の交流エッチング性におよぼす影響を、カソード半サイクル時に形成されるエッチフィルムに着目して調査した結果である。

2. 實驗方法

2.1 供試材

三層電解法による99.99%アルミニウムに35ppmの銅と1ppmから13ppmの間で3水準のチタンを添加し、半連続鋳造で $\phi 100 \times 100\text{mm}^3$ の鋳塊を作成した。作成した鋳塊の化学成分を、Table 1に示す。この鋳塊を、873K×36ksの均質化処理後、熱間で10mmに、次いで冷間で0.1mmの箔に圧延した。アセトンで表面の付着油を除去した後、一部の試料はそのままで、残りの試料はアルゴン雰囲気中で673K×10.8ksの焼純を行い試験に供した。

2.2 評価方法

生産ラインにおける交流エッティングには、間接通電方式が採用されていることが多い。Fig. 1は、この場合の電解槽の模式図⁵⁾で、電極とアルミニウム箔の相対位置関係を示す。Fig. 1のaの範囲では、アルミニウム箔は通電状態にあり、電解エッティング反応が起きている。一

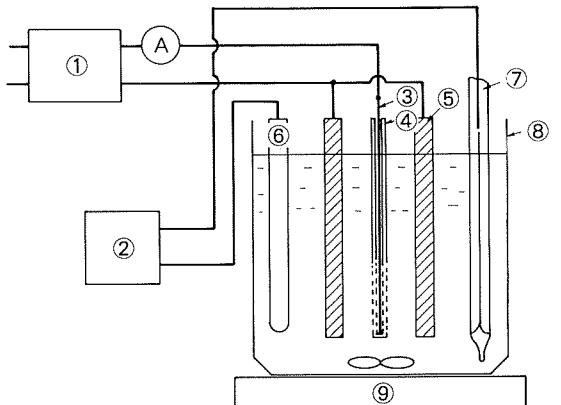


Fig. 2 Apparatus schema for A.C. etching.

方、 b の範囲では、非通電状態にあって、アルミニウム箔は電解液と化学反応を生じているものと考えられる。本報では、通電状態における反応を交流エッチングで、一方、非通電状態における反応を塩酸中に浸漬した時の化学溶解量で評価することとした。

(1) 塩酸浸漬試験

非通電状態を想定して、アルミニウム箔を塩酸に浸漬した時の質量減少量を測定した。質量減少量は、353Kの20vol%塩酸中に、アセトンで脱脂した箔と脱脂後焼鈍した $50 \times 50\text{mm}^2$ の箔を600s浸漬し、その前後の質量差から算出した。

(2) 交流エッティング試験

交流エッティングにはFig. 2に示す装置を用い、Table 2に示す条件にてエッティング試験を行った。すなわち、交流電源にはNF回路設計ブロック製のファンクションシンセサイザ1731と電力増幅器TA-250を用い、出力端子の一端を中央の試料に、他端を試料から10mm離して両側に配した黒鉛電極に接続する直接通電方式を採用した。なお、試料はアクリル樹脂製のホルダに挿入し、エッティング面積を $20 \times 50\text{mm}^2$ に規制した。試料には前項と同様に脱脂した箔と脱脂後焼鈍した箔を用い、交流エッティングは水酸化ナトリウム水溶液中で前処理を施した後に塩酸-磷酸-硝酸由で行った。

静電容量は、エッチング後の箔をアジピン酸アンモニウム水溶液中で化成し、303Kの同液中で横河ヒューレットパッカード社製の4262型LCRメータを用い120Hzの直列等価回路で測定した。

交流エッティング中に形成したエッチフィルム⁶⁾量は、エッティング後の箔を燐酸-クロム酸水溶液に浸漬した時の前後の質量差から算出した。

Table 2 Experimental procedure for AC etching.

Surface treatment	5%NaOH ↓ 30%HNO ₃	60°C × 30s RT × 60s
AC etching	12.5%HCl-0.6%H ₃ PO ₄ -0.5%HNO ₃ 32°C 25Hz Sine wave 20A/dm ² × 450s	
Etch film removal	Conc. H ₃ PO ₄ 35ml/l-CrO ₃ 20g/l 85°C × 180s	
Forming	NH ₄ OOC(CH ₂) ₄ COONH ₄ 150g/l 60°C 1 A/dm ² , 20Vf	

3. 実験結果

3.1 塩酸浸漬試験

Fig. 3 に、13ppmまでのチタン添加量による塩酸に対する溶解性の変化を示す。本実験範囲のチタンの添加量では、塩酸溶解性への影響は認められなかったが、673 K の焼鈍前後で塩酸溶解性は変化し、焼鈍後では約15%増加した。この時の増加の割合は、チタン添加量に関係なくほぼ一定であったことから、チタン以外の元素の影響と考えられる。

3.2 交流エッティング試験

Fig. 4 に、450s の交流エッティング後20V に化成した箔の静電容量を示す。静電容量は、チタンの添加量と共に低下し、13ppm 添加箔では1.5ppm 標準箔の約85%にまで減少した。交流エッティングにおける質量減少量を Fig. 5 に示す。硬質箔、軟質箔によらず、チタン添加量に比例して質量減少量は増加したが、この時の増加傾向は軟質箔の方がわずかに小さかった。Fig. 4 と Fig. 5 から、単位質量減少量あたりの静電容量をエッティング効率とし

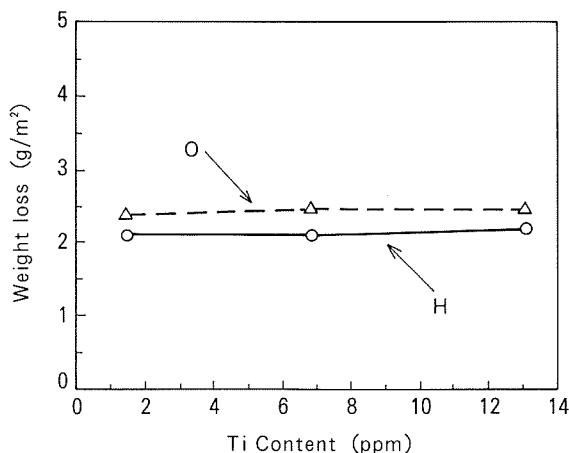


Fig. 3 Effects of titanium contents in 99.99% aluminium before or after annealing at 673K on weight loss during 600s immersion in 20vol% hydrochloric acid at 353K.

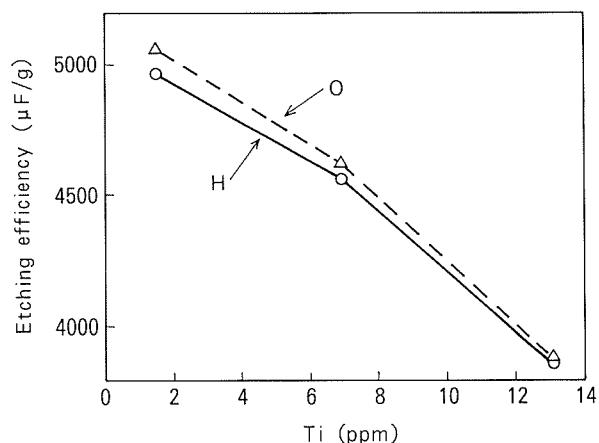


Fig. 4 Effect of titanium on the capacitance of A.C. etched aluminium foil in hydrochloric acid.

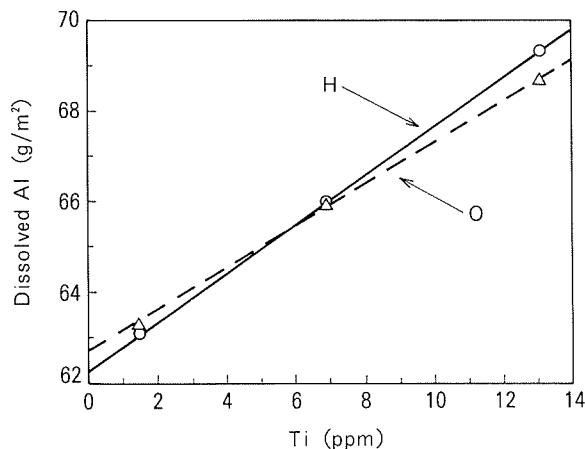


Fig. 5 Effect of titanium on the weight loss during A.C. etching.

て算出すると、Fig. 6 のようにチタンの添加量と共にいちじるしく低下し、13ppm 添加箔では1.5ppm 添加箔の77%まで減少した。また、通電電気量からファラデーの法則を用いて算出した溶解減量は59.4mg/m²であること

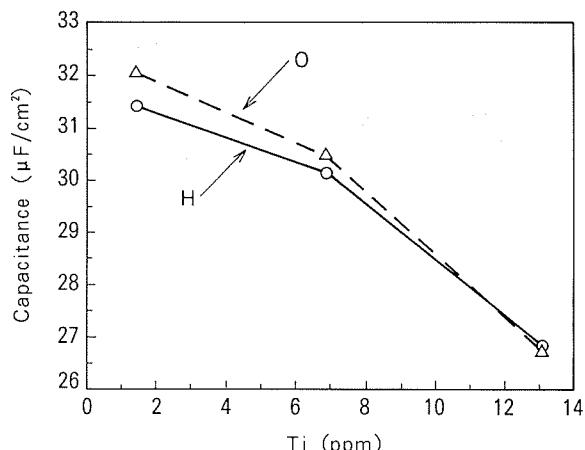


Fig. 6 Effect of titanium on the etching efficiency.

から、過剰溶解量は Table 3 のようになり、チタンの添加量に対し直線的に増加した。

Table 3 Dissolved aluminium and Faraday efficiency.

Alloy	Dissolved aluminium	Faraday effciency
1.5 Ti-H	63.1 g/m ²	106.3 %
7 Ti-H	66.0	111.2
13 Ti-H	69.3	116.8
1.5 Ti-O	63.3	106.7
7 Ti-O	65.9	111.1
13 Ti-O	68.7	115.7

エッチング後の箔の表面と断面写真を、Fig. 7 に示す。チタン添加量の増加と共にエッチピットの箔厚方向への進行状態が不均一になり、ピットの合体が多く見られるようになった。また、チタン添加量が多い場合には表面的にもエッチピットの分布にムラが多くなり、ピットの発生場所が減少していると考えられる。Fig. 8 には、エッチピットの樹脂レプリカを走査電子顕微鏡で撮影した写真を示す。この写真は、箔の内側からエッチピットの進行している最先端の状態を示しており、エッチング層は、大きさが約0.1 μm のピットの集合体であることがわかる。また、この写真ではチタン添加量の影響は明確ではなく、個々のピットの形成には関係していないと言える。

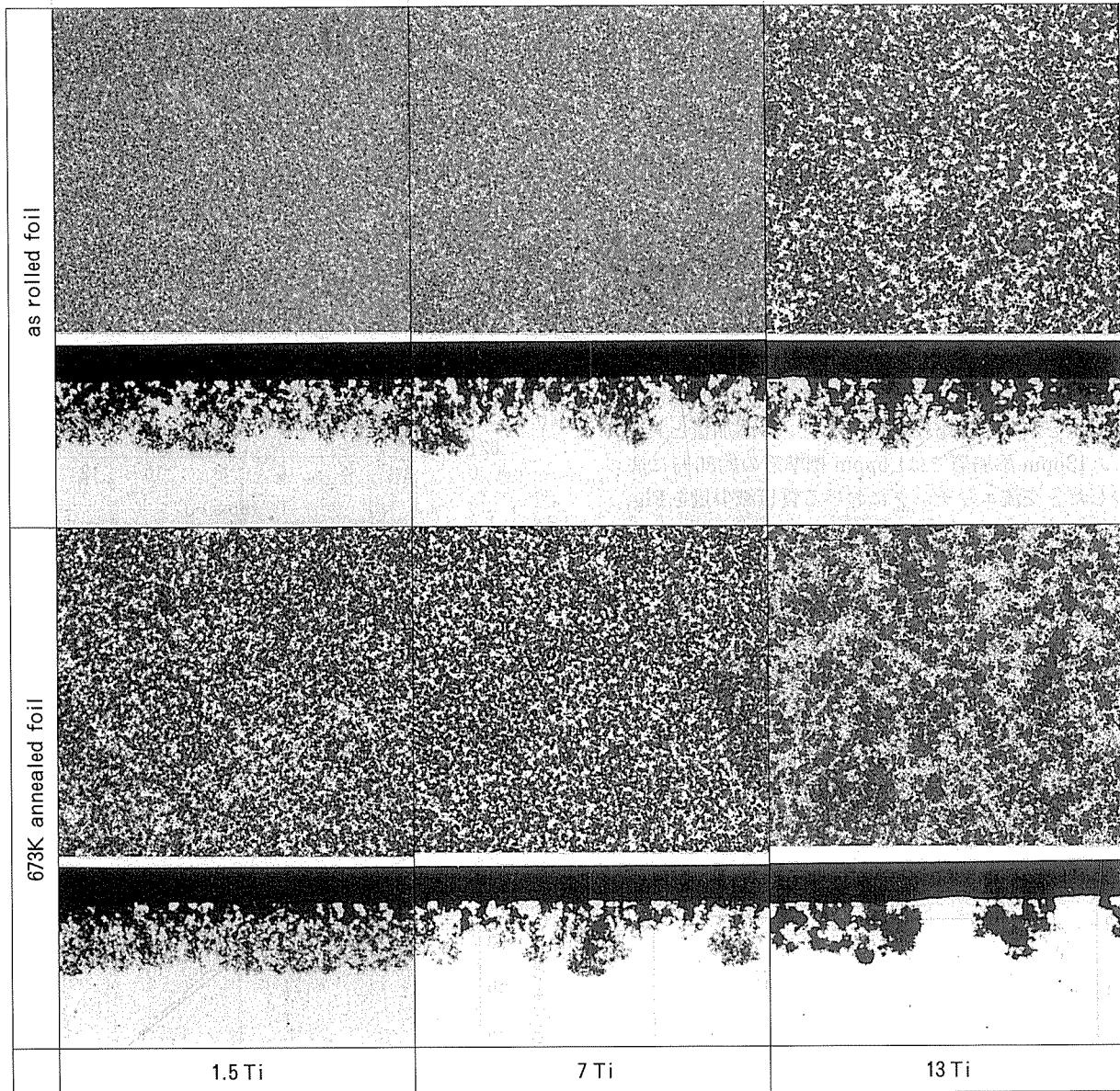


Fig. 7 Surface and cross section of 450s AC etched foil in the hydrochloric acid at 305K.
(upper side : Surface $50 \mu\text{m}$ /lower side : cross section $25 \mu\text{m}$)

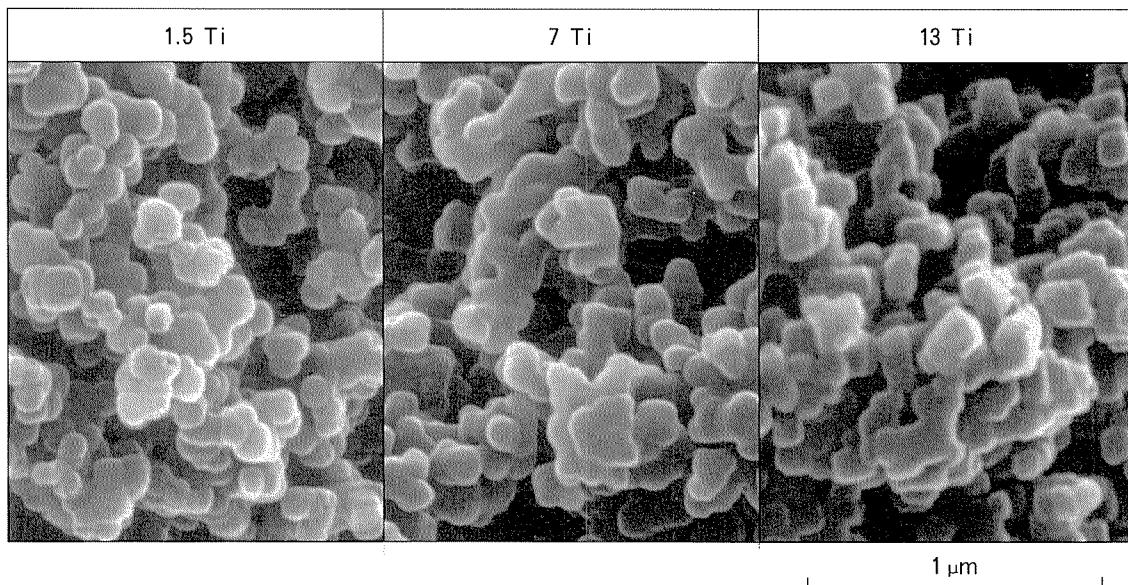


Fig. 8 Scanning electron micrographs of resin replicas of etched pits formed in 450s AC etched foil.

3.3 アノード分極挙動

焼鈍前後の箔をアルカリで表層を除去したのち、298Kの2.67%塩化アルミニウム水溶液中において、電位掃引速度50mV/minで飽和甘汞電極を参照電極にしてアノード分極挙動を調査した。結果を、Fig. 9に示す。チタン添加による箔の孔食電位の変化は認められなかったことから、化学的な反応性は変化していないと言える。

3.4 電気抵抗

巾2mm、長さ200mmに成形した箔の電気抵抗を、液体窒素中において4端子法で測定した。結果を、Table 4に示す。箔の調質による差は認められたが、チタン添加量による差は認められなかった。チタン、特にアルミニウムに固溶したチタンは、電気抵抗を高くする代表的な元素⁷⁾として知られているが、本実験の添加量では室温で0.003 μΩ・cm程度（液体窒素中では1桁小さい⁸⁾）の増加と見積もられ、実験誤差範囲内の変化と考えられる。

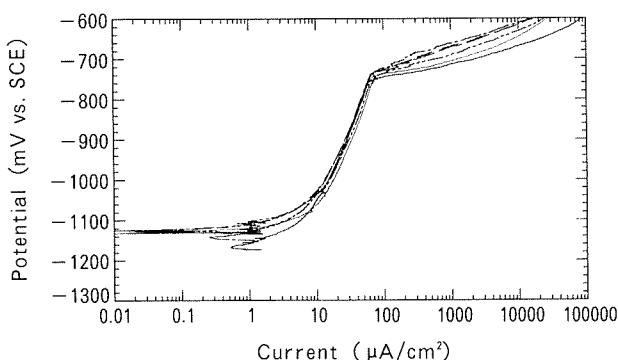
Fig. 9 Anodic polarization characteristics in deaerated 2.67% AlCl₃ solution at 303K.

Table 4 Electrical resistivity of the alloys in liquid nitrogen. (μΩ·cm)

Alloy	as rolled	673K annealed
1.5 Ti	0.260	0.247
7 Ti	0.260	0.247
13 Ti	0.262	0.245

4. 考察

高純度アルミニウム箔を交流エッチングした時のピットの伝播性は、微量のチタンを添加することにより大きく変化した。すなわち、チタンを添加した箔では、ピットは箔の内部にまで進行しなくなり、海綿状組織に崩れが観察された。

交流エッチング時のエッチピットの伝播について、Dyer ら⁶⁾は次のように説明している。アノード半サイクル時に単位房のピットが形成され、続くカソード半サイクルではピットの壁に沿ってエッチフィルムが形成される。次のアノード半サイクル時にはエッチフィルムの欠陥からピットが発生し次の単位房が形成される。この現象が繰り返されて、エッチピットは箔の深い部分にブドウの房状に進行していく。

Fig. 7のように、チタン添加箔でピットがブドウの房状に進行し難くなったのは、エッチフィルムの厚みが変化し、欠陥の密度が変わったことによると推定される。エッチフィルムの厚みの変化は質量差として現れることから、エッチング箔を磷酸-クロム酸混合液に浸漬し、質量減少量からエッチフィルムの量を算出した。Fig. 10に測定結果を示す。チタンの添加量と共にエッチフィルム量も増加したが、その増加傾向は一様ではなく、チタン添加量の多い範囲では少ない範囲に比べ増加が緩やかであった。エッチフィルムの生成場所はエッチピット

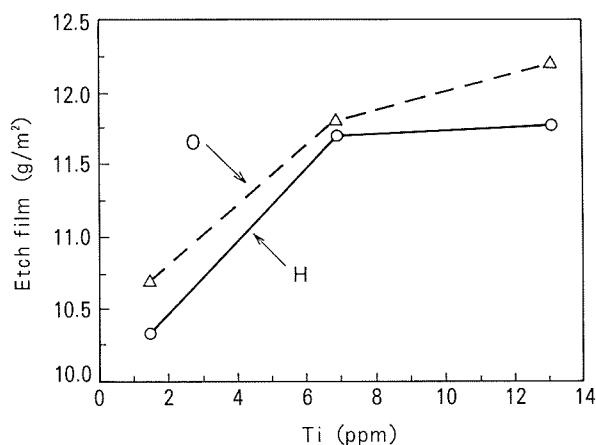


Fig. 10 Effect of titanium on the etch film formation during 450S A.C. etching in hydrochloric acid.

の表面であることから、単位表面積あたりのエッチフィルム量で評価した方が妥当と考えられる。ここでは、表面積に代えて表面積に比例して変化する静電容量を用いることとし、Fig. 4 と Fig. 10 から静電容量あたりのエッチフィルム量を算出した。得られた結果とチタン添加量の関係を Fig. 11 に示す。静電容量あたりのエッチフィルム量とチタン添加量とは直線関係にあることから、表面積あたりのエッチフィルム量もチタン添加量に対し直線的に増加したと言うことができる。すなわち、エッチフィルムに質的な変化が無いとすれば、チタン添加量に比例してエッチフィルムが厚くなっていることを示している。これは、エッチフィルムの欠陥密度の減少につながり、前述の交流エッティング時のピットの発生場所が制限された結果、ピットの伝播がブドウの房状に行われなくなったと推定される。

チタンの添加でエッチフィルム量が増加した原因として、単位ピット内部での局部PHの上昇⁹⁾が考えられるが、実験的に確認できなかった。

5. まとめ

高純度アルミニウムに微量のチタンを添加した箔を作成し、塩酸に対する溶解性試験と交流エッティング試験を実施し、以下の結果を得た。

(1) 高純度アルミニウムに13ppmのチタンを添加す

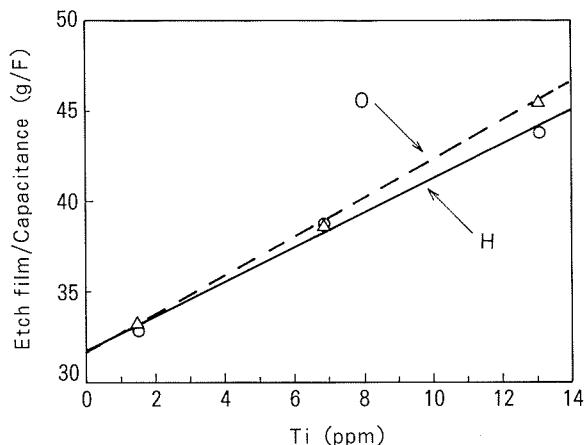


Fig. 11 Effect of titanium on the etch film formation ratio during 450S A.C. etching in hydrochloric acid.

ることにより、交流エッティング後の静電容量は15%低下した。

(2) これは、交流エッティング時に無効溶解減量が増加した為で、チタンの添加が塩酸に対する化学反応性に影響をおよぼさなかったことを考慮すると、エッチピットがブドウの房状に箔内部に進行しなくなり、表面近傍では生成した海綿状組織の崩壊に電解電流が消費されたことに起因している。

(3) エッチフィルムがチタン添加量に対し直線的に厚くなったことから、エッチフィルムの欠陥密度が減少しエッチピットがブドウの房状に箔の内部まで伝播しにくくなったことが原因と推定する。

参考文献

- 1) 福岡 潔, 倉橋正晴: 本誌, 28 (1987), 7.
- 2) 山本兼滋, 荒木啓一: 軽金属学会第82回春期大会概要集, (1992), 269.
- 3) 福岡 潔, 倉橋正晴: 本誌, 34 (1993), 205.
- 4) 松井邦昭: 軽金属学会第72回春期大会概要集, (1987), 181.
- 5) T. Kudo and M. Watase: The 159th Meeting of Electrochem. Soc., (1981), Mineapolis.
- 6) C. K. Dyer and R. S. Alwitt: J. Electrochem. Soc., 128 (1981), 300.
- 7) 横田 稔, 佐藤謙一: 軽金属, 32 (1982), 432.
- 8) 三木正博: 住友化学, 特集号-I (1975), 41.
- 9) C. E. Thompson and G. C. Wood: Corrosion Science, 18 (1978), 721.

住友軽金属技報 第36巻 第3号, 第4号 (1995) 133-138

論 文

直流エッティング時のピット形成におよぼす
高純度アルミニウム箔の引張り伸びの影響

福岡 潔 大沢伸夫

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 36, No. 3, No. 4 (1995), pp. 133-138

Effects of the Strain on the Pit Formation
Phenomena during DC Etching for the
High Purity Aluminium Foil

Kiyoshi Fukuoka and Nobuo Ohsawa

住友軽金属工業株式会社技術研究所

論 文

直流エッチング時のピット形成におよぼす 高純度アルミニウム箔の引張り伸びの影響*

福岡 潔** 大沢伸夫*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 36, No. 3, No. 4 (1995), pp. 133-138

Effects of the Strain on the Pit Formation Phenomena during DC Etching for the High Purity Aluminium Foil

Kiyoshi Fukuoka and Nobuo Ohsawa

Capacitance of the high purity etched aluminium foil for electrolytic capacitors varies with number, size, or distribution of the pits formed during DC etching in hydrochloric acid. These peculiarities of pits changes depend on the surface conditions of the aluminium foil, such as defects of the surface oxide layer and the activated points of the aluminium foil.

Tensile strength of the high purity aluminium foil after annealing at high temperature is very low and it is easily elongated under the very low tension. Capacitance of the DC etched foil sometimes changes for the foil with uncoiling and recoiling operation after annealing. At that time, the distribution of pits is different compared with as annealed foil.

The influence of the strain on the pits distribution at the initial stage of the DC etching and on the capacitance after DC etching in the hydrochloric acid were carried out.

- (1) The pits distribution was uniform when the strain was in the range of 0% to 0.3%. And the concentrating pits was observed in various places when the strain was over 1%.
- (2) The capacitance increased to 6% when the strain increased up to 0.3%, but it decrease when the strain was over 1%.
- (3) It was inferred from the experimental results, the concentrating pits disappeared for 2% strained foil either when it was re-annealed in the argon gas atmosphere at high temperature or it was made sulfamic acid treatment, that the concentrating pits caused by the defects of the surface oxide layer formed under the tension.

1. 緒 言

アルミニウム電解コンデンサの静電容量には、ピットの密度と分布状態が大きく影響する。エッチング初期に発生したピットの分布と箔厚方向への伸長性が、これらに大きく影響することから、ピットの形成に関する研究が続けられ、成分^{1,2)}、組織^{3~5)}、皮膜^{6~11)}の影響の他、

ピットの成長挙動^{12)~16)}について報告されている。我々も、直流エッチング時のピット生成に関しトンネルピットの形成過程¹⁷⁾と成長速度¹⁸⁾、表面の形状¹⁹⁾と結晶方位の影響²⁰⁾について報告した。

高純度アルミニウム箔の直流エッチング後の静電容量は、最終焼鈍の温度が高い程大きいこと²¹⁾²²⁾はよく知られてる。融点近くの高い温度で焼鈍された高純度アルミニウム箔の耐力は14MPa程度と、非常に小さく変形し易い。時として、検査等で焼鈍後のコイルを巻き直した場合に、巻き直し以前の箔に比べ静電容量が変化するこ

* 表面技術協会第88講演大会(1993年10月22日於名古屋大学・工)にて一部発表

** 技術研究所 金属材料第一研究部

とがある。この場合、ピットの形成状態が変化し、巻き直し時の引張り応力で箔が伸びたことによる影響と推定されたが、箔の伸びと直流エッチング後の静電容量に関する報告は無い。

本報は、この現象を確認する目的で、引張り応力による箔の伸びと、ピットの形成状態、および静電容量との関係を調査した結果である。

2. 実験方法

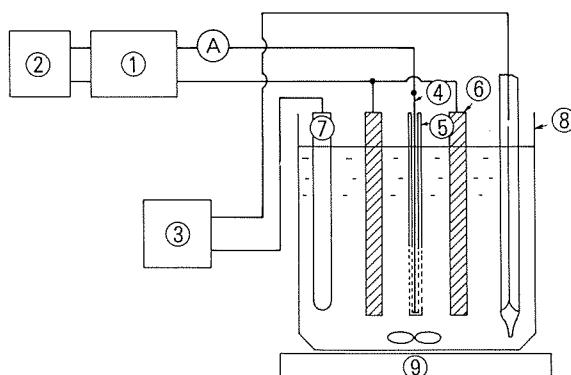
2.1 供試材

9 ppmSi-10ppmFe-45ppmCu の純度99.99%，厚み104 μm の高純度アルミニウム箔を、不活性ガス雰囲気中で833K×10hの焼鈍後に、島津オートグラフ引張り試験機を用いて0.1～2%の伸びを与えた試験に供した。

2.2 試験方法

Fig. 1 に示すエッチング装置を用い、353Kの1.5N 塩酸を電解液として、電流密度200mA/cm²で5sec間の直流エッチングを行った。次いで、アジピン酸アンモニウム水溶液中で40Vに化成した後、ヨウ素-メタノール中に金属アルミニウムを溶解除去し、酸化膜によるピットのレプリカを作成した。得られたレプリカを、日立S800型走査型電子顕微鏡で観察することにより、初期ピットの形成状態を調査した。

別の試料を、363Kの1.9N 塩酸-2.9N 硫酸を電解液として、電流密度200mA/cm²で80sec間の直流エッチング後、ホウ酸中で350Vに化成し、120Hzの直列等価回路で静電容量を測定した。



- | | |
|---|------------------------|
| ① : Power supplier
(NF, TA-250) | ④ : Specimen |
| ② : Function generator
(HOKUTO DENKO,
HB-105) | ⑤ : Specimen holder |
| ③ : Temperature control
system | ⑥ : Graphite electrode |
| | ⑦ : Quarze heater |
| | ⑧ : Glass bath |
| | ⑨ : Magnetic agitator |

Fig. 1 Apparatus schema for D.C. etching.

3. 実験結果

3.1 引張り試験結果

焼鈍後の箔を短冊型の試験片に成形し、速度3mm/minで引張り試験を行った。

Fig. 2 に、この時の応力-歪み線図を示す。この結果から得られた供試箔の機械的性質は、耐力14MPa、引張り強さ27MPa、破断伸び7%であった。

3.2 組織

引張り前後の箔のX線回折法による集合組織の代表例を、Fig. 3 に示す。

引張り前の箔（以後、0%伸びの箔）と2%の伸びを与えた箔（以後、2%伸びの箔）の集合組織を比較すると、2%伸びの箔にわずかではあるが非(100)面の増加が認められることから、組織的に若干変化したと考えることができる。

3.3 表面

0%伸びと2%伸びの箔の表面皮膜の状態を、PH=7の酒石酸-アンモニウム水溶液中のアノード分極挙動

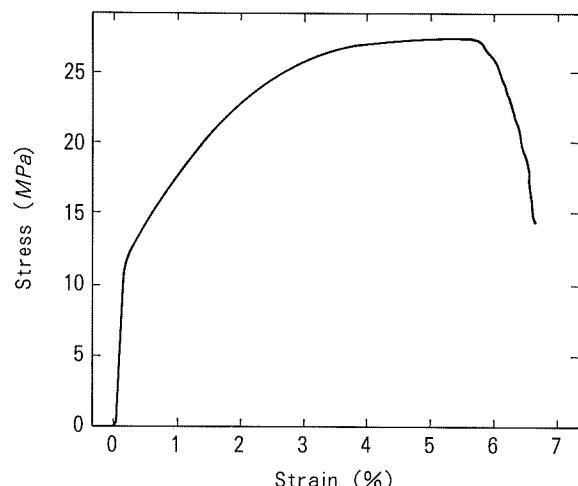


Fig. 2 Typical example of the stress-strain curve obtained in tensile test on the annealed high purity aluminium foil.

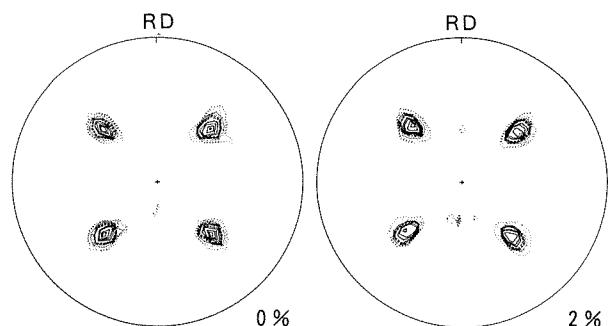


Fig. 3 (111) Pole figures obtained in X-ray diffraction of the as-annealed and the 2% strained foil after annealing.

(Hunter-Fowle 法) で比較した。得られたアノード分極曲線を、Fig. 4 に示す。

電流の立ち上がり電位と立ち上がり後の電流の増加勾

配に差があり、2 %伸びの箔の方が低い電位で立ち上がり勾配が緩やかである。これは、2 %伸びの箔の表面皮膜に欠陥が増加した結果で、引張りにより表面的にも変化が生じたと考えられる。

3.4 初期ピットの発生形態

5 sec 間エッティング後のピットの発生状態を、レプリカの走査電子顕微鏡で観察した。傾斜角45°で撮影した写真を Fig. 5 に示す。

伸び 1 %以上の箔にはピットの集中部が見られるのに対し、伸び0.3%以下の箔にはピットの集中部はほとんど認められない。伸び0.5%の箔にもピットの集中部は見られるが、その数は少ない。また、伸び 2 %の箔で顕著であるが、ピットの集中部は箔の引張り方向に連続する傾向にある。

Fig. 5 で、箔の伸びが0.3%まではピットの数と長さが大きくなり、それ以上の伸びでは小さくなる傾向が見られることから、伸びはピットの集中性ばかりでなく、発生と伸長性にも影響をおよぼしたと考えられる。

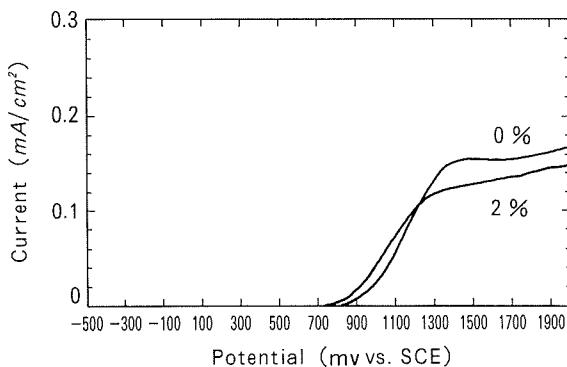


Fig. 4 Anode polarization curves of the 0% and 2% strained foils in the tartaric acid and ammonium solution at PH=7.

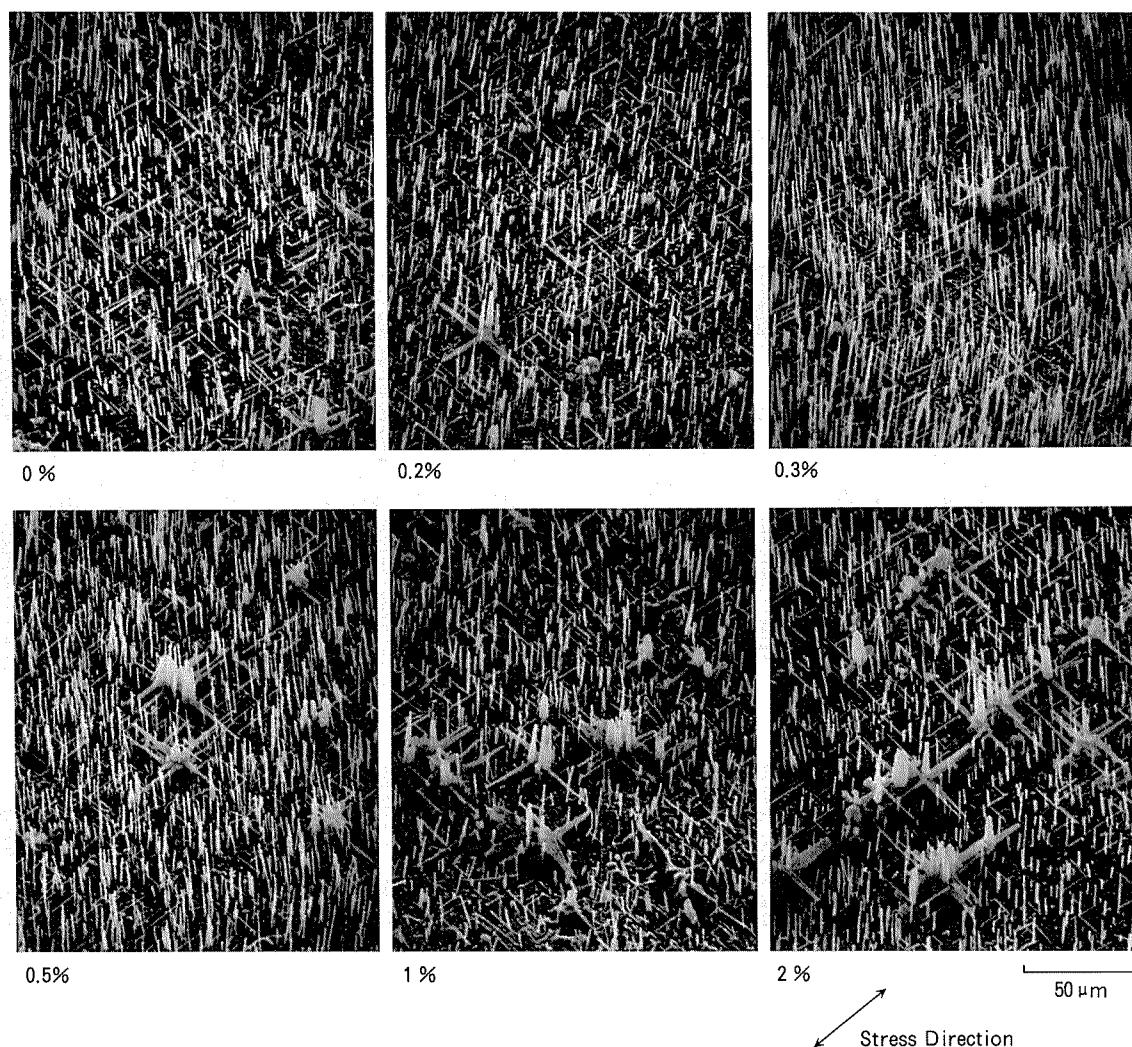


Fig. 5 Scanning electron micrographs of replicas of pits formed 5sec DC etching in 1.5N HCl solution for various strained foils. (45° tilt angle)

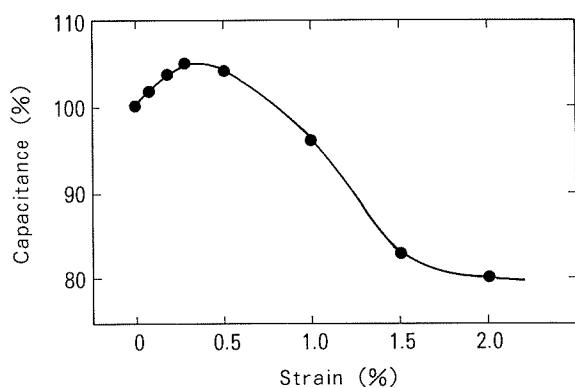


Fig. 6 Effects of strain on $350V_f$ capacitance after DC etching for various strained foils.

3.5 静電容量

伸びによる直流エッチング後の静電容量の変化を、0%伸びの箔の静電容量を100%としてFig. 6に、静電容量を測定した箔の表面と断面の写真を、Fig. 7に示す。

静電容量は、伸びが小さい間では増加し、伸びが0.5%を越えると減少する傾向にある。特に、初期ピットに多くの集中部が観察された1%以上の伸びでは、静電容量の減少がいちじるしい。しかし、この場合でも80secエッチング後の箔では、表面と断面から見たピットの状態に顕著な差は認められない。

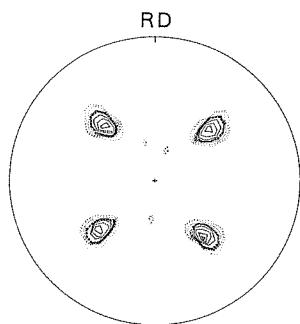


Fig. 8 (111) Pole figure obtained in X-ray diffraction of the 2% strained and re-annealed foil.

4. 考察

4.1 再焼鈍試験

Fig. 3 と Fig. 4 に示したように、焼鈍後の箔の引張りによって組織と表面の両方が変化したことから、引張り時に導入された転位、または、表面皮膜の欠陥がピットの発生状態に影響したと推定できる。これらの影響の程度を確認する目的で、2%伸びの箔と比較用の0%伸びの箔を833Kの不活性ガス雰囲気中で再焼鈍し、組織と表面、および直流エッチング時の初期ピットの発生状態を比較した。

再焼鈍後の2%伸びの箔の集合組織を、Fig. 8に示す。

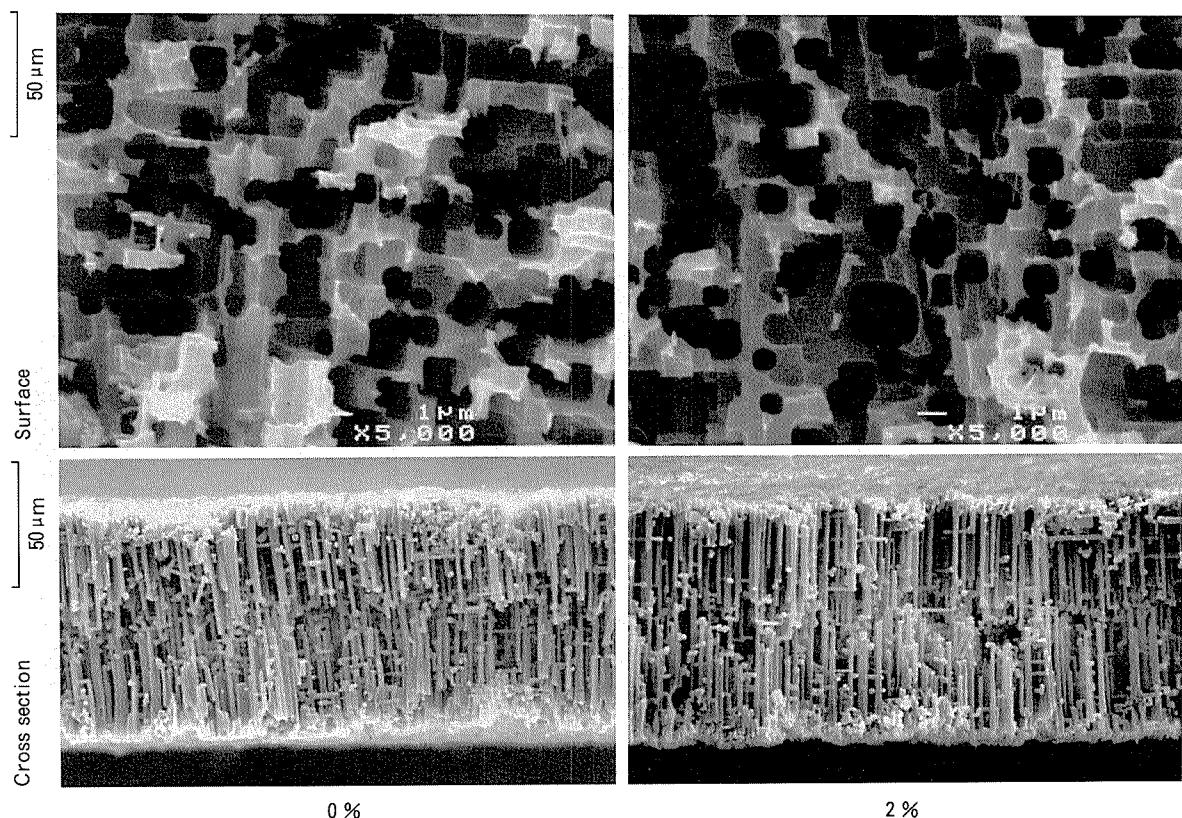


Fig. 7 Scanning electron micrographs of 80sec DC etched foils in $HCl - H_2SO_4$ solution for 0% and 2% strained foils.

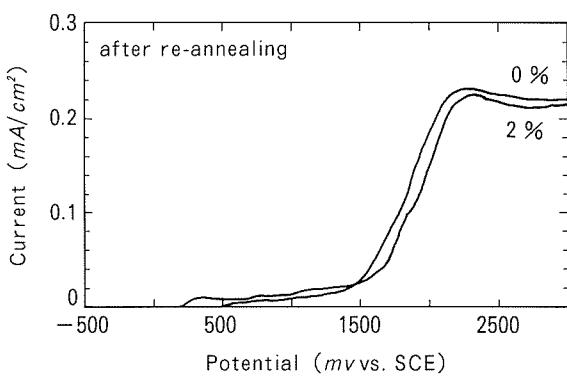


Fig. 9 Anode polarization curves of the 0% and 2% strained foils after re-annealing in tartaric acid and ammonium solution at PH=7.

この図では、Fig. 3 に見られた非(100)面からの回折線強度が低下し、金属組織的に伸びの影響が低下したことを見ている。

伸び 0% と 2% の箔を再焼鈍し、Fig. 4 同様に PH=7 の酒石酸-アンモニウム水溶液中のアノード分極挙動(Hunter-Fowle 法)で表面の状態を比較した。得られたアノード分極曲線を Fig. 9 に示す。Fig. 4 で差の見られた電流の立ち上がり電位と立ち上がり後の電流勾配は、Fig. 9 では、両者の間の差はほとんど無くなり、再焼鈍時に類似の表面皮膜に変化したことを示している。また、電流の立ち上がり電位は、伸び 0% と 2% 箔共に貴に移行していることから、再焼鈍時に表面皮膜の欠陥が補修され且つ厚くなっていると考えられる。

再焼鈍後の 0% 伸びと 2% 伸びの箔を 5 sec 間直流エッティングし、発生した初期ピットの分布状態を走査型電子顕微鏡で観察した。結果は、Fig. 10 のように 2% 伸びの箔のピットの集中部は消滅し、0% 伸びの箔と同様に均一なピットの分布状態になっている。

上記のように、再焼鈍により 0% 伸びと 2% 伸びの箔

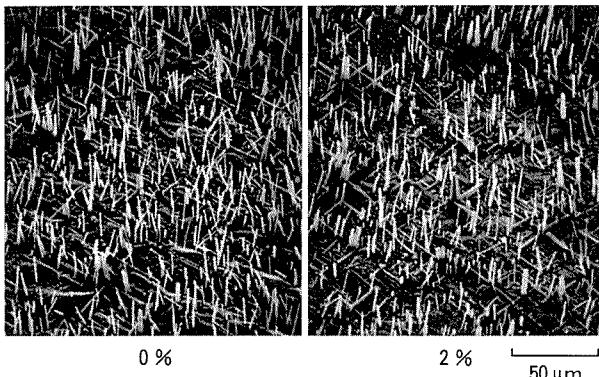


Fig. 10 Scanning electron micrographs of replicas of pits formed 5sec DC etching for the 0% and 2% strained foils after re-annealing.
(45° tilt angle)

の間でピットの発生状況の差が無くなっていることから、再焼鈍前の 2% 伸びの箔の初期ピットに集中部が多く発生した原因が再焼鈍時に消滅したと推定できる。しかし、この実験では再焼鈍により組織と表面皮膜の両方が変化している為、2% 伸びの箔の初期ピットが集中した原因と確定するに至らなかった。

4.2 洗浄試験

表面皮膜の状態のみを変えた場合の初期ピットの分布状態の変化を調査する目的で、純水煮沸した箔とスルファミン酸洗浄箔のエッティング試験を行った。

(1) 純水煮沸試験

沸騰純水中に 3 min 間浸漬した箔を、乾燥することなく電解槽に移し 5 sec 間の直流エッティングをした。Fig. 11 にピットのレプリカの走査電子顕微鏡写真を示す。

0% 伸びと 2% 伸びの箔共に、引張り時とは異なった形のピットの集中が見られ、表面皮膜が厚く変化した結果と推定される。この結果からは、引張り時の表面皮膜の影響に言及できない。

(2) スルファミン酸洗浄

303K の 0.5mol/l のスルファミン酸水溶液に 3 min 間浸漬し室温の純水で洗浄した箔を、乾燥することなく電解槽に移し 5 sec 間の直流エッティングをした。得られたピットのレプリカの走査電子顕微鏡写真を、Fig. 12 に示す。

2% 伸びの箔に見られたピットの集中部はほとんど見られなくなり、ほぼ均一な分布に変化した。また、0% 伸びの箔では、洗浄後についてもピットの分布は均一であるが、洗浄前に比べピットの発生数は減少していることから、表面皮膜が変化した影響と考えられる。

以上の結果から、スルファミン酸洗浄によって表面の皮膜が変化し、引張り時に導入された表面皮膜の欠陥が修復され、ピット発生におよぼす影響が軽減されたと考えることができる。

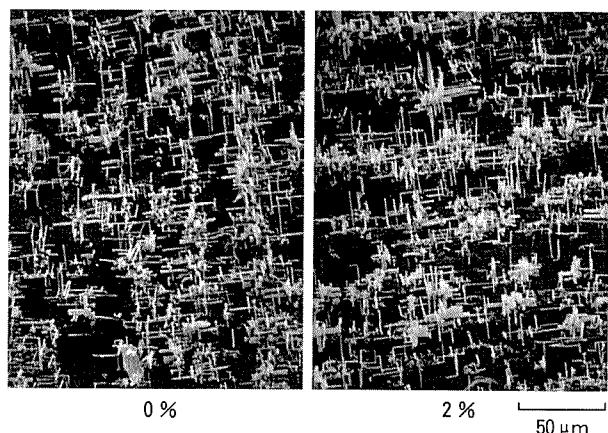


Fig. 11 Scanning electron micrographs of replicas of the pits formed 5sec DC etching for the 0% and 2% strained foils after surface treatment in boiling pure water.

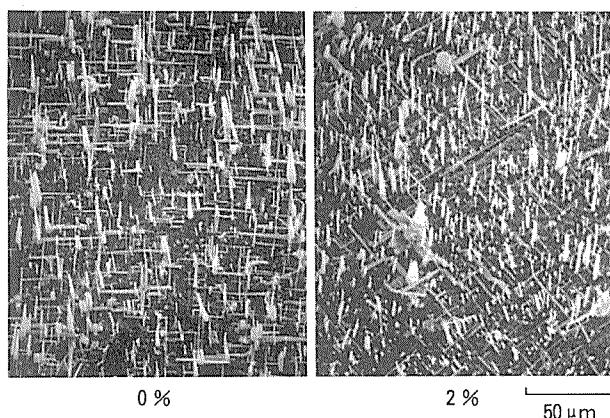


Fig. 12 Scanning electron micrographs of replicas of the pits formed 5sec DC etching for the 0% and 2% strained foils after sulfamic acid treatment. (45° tilt angle)

5. ま と め

高温焼鈍後の高純度アルミニウム箔に0.1%～2%の伸びを与えた後、塩酸中に於ける直流エッティング時の初期ピットの形成状態と静電容量を測定し、以下の結果を得た。

- (1) 1%以上の伸びの場合、初期ピットに引張り方向に整列した集中部が見られた。これに対し、0.3%以下の伸びでは、初期ピットの集中部はほとんど無く均一に分散していた。
- (2) 静電容量は、伸びが0.3%までは増加し、それ以上では低下した。特に、ピットに集中部が多く見られた伸び1%以上では、低下傾向がいちじるしかった。
- (3) 引張り後の箔の再焼鈍又は洗浄で、初期エッティング時のピットの集中がほとんど無くなることから、1%以上の伸びの箔でピットが集中した原因は、引

張り時に表面皮膜に導入された欠陥の影響が大きいと考えられる。

参 考 文 献

- 1) K. Arai, T. Suzuki, and T. Atsumi : J. Electrochem. Soc., 132 (1985), 1667.
- 2) W. M. Carroll and C. B. Breslin : Corrosion Science, 33 (1992), 1161.
- 3) 中村雄三、西坂 基：日本金属学会誌, 18 (1954), 614.
- 4) 中村雄三、西坂 基：日本金属学会誌, 19 (1955), 539.
- 5) 牧野英司、他：金属表面技術, 39 (1988), 446.
- 6) A. W. Smith : J. Electrochem. Soc., 120 (1973), 1551.
- 7) 世利修美、田頭孝介：金属表面技術, 39 (1988), 803.
- 8) M. Baumgärtner and H. Kaesche : Corrosion Science, 29 (1989), 363.
- 9) 世利修美：金属表面技術, 40 (1989), 1293.
- 10) C. F. Lin and K. R. Hebert : J. Electrochem. Soc., 137 (1990), 3723.
- 11) B. J. Wiersma, Y. Tak, and K. R. Hebert : J. Electrochem. Soc., 138 (1991), 371.
- 12) R. S. Alwitt, H. Uchi, T. R. Beck, and E. Alkire : J. Electrochem. Soc., 131 (1984), 13.
- 13) K. R. Hebert and R. Alkire : J. Electrochem. Soc., 135 (1988), 2447.
- 14) T. R. Beck, H. Uchi, and K. R. Hebert : J. Applied Electrochemistry, 19 (1989), 69.
- 15) 牧野英司、矢島宇生、菅沼栄一：精密工学会誌, 55 (1989), 1633.
- 16) 牧野英司、他：金属表面技術, 43 (1992), 235.
- 17) 大沢伸夫、福岡 潔、田部善一：本誌, 33 (1992), 40.
- 18) 大沢伸夫、福岡 潔、田部善一：本誌, 32 (1991), 30.
- 19) 大沢伸夫、福岡 潔、田部善一：軽金属学会第81回秋期大会（1991）講演概要集, 75.
- 20) 福岡 潔、大沢伸夫：本誌, 35 (1994), 90.
- 21) 木村 亭、岩尾 修、川井正彦：電解蓄電器評論, 25 (1971), No.3, 28
- 22) 川合正敏、日比野淳、興戸正純、沖 猛雄：軽金属学会第86回春期大会（1994）講演概要集, 177.

住友軽金属技報 第36巻 第3号, 第4号 (1995) 139-146

論 文

自動車ボディ用アルミニウム合金板の
化成処理性と耐糸錆性におよぼす研削の影響

蘇 建 堂 小 山 高 弘

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 36, No. 3, No. 4 (1995), pp. 139-146

Influence of Grinding Process on Phosphatability
and Filiform Corrosion Resistance of
Aluminium Autobody Panel

Chian-Tang Su and Takahiro Koyama

住友軽金属工業株式会社技術研究所

自動車ボディ用アルミニウム合金板の化成処理性と耐糸錆性におよぼす研削の影響*

蘇 建 堂** 小 山 高 弘***

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 36, No. 3, No. 4 (1995), pp. 139-146

Influence of Grinding Process on Phosphatability and Filiform Corrosion Resistance of Aluminium Autobody Panel

Chian-Tang Su and Takahiro Koyama

In car manufacturing, zinc phosphate system is applied, instead of chromate one, to the conversion coating before painting aluminium panels, because of its compatibility both with steel and aluminium. The phosphatability of Cu-containing aluminium alloy is deteriorated by grinding, if grinding is applied to repair stretcher strain marks which occur on the aluminium panel surface in a press formation process. In this paper, the effect of grinding on phosphatability and filiform corrosion was investigated by an electrochemical method. The results show that the deterioration of phosphatability by grinding is due to the electrochemical deactivation of the aluminium surface. The filiform corrosion, however, is mainly determined by surface morphology after grinding rather than the quantity of phosphate film.

1. 緒 言

自動車用ボディシート材は、プレス成形加工時に発生したストレッチャ・ストレインマーク(SSマーク)などの傷を補修するために、部分的な研削がしばしば施される。冷延鋼板および表面処理鋼板の場合、加工成形後の研削作業を施しても、リン酸塩の化成処理性には変化がほとんどなく、研削前と同等のリン酸塩皮膜が得られる。一方、アルミニウム合金板、特にCu含有量の多い5000系材料は、非研削部(以下健全部と記す)に比べ、研削部のリン酸塩化成処理性がいちじるしく劣化しており、塗装後の外観ムラおよび塗装塗膜の耐食性が大きく低下する。

リン酸塩化成処理とは、金属をリン酸の金属塩水溶液(pH 3)で処理して金属表面に結晶性のリン酸塩皮膜を形成する方法で、塗膜密着性および塗装塗膜の耐食性の

向上を目的として行うものである。リン酸塩皮膜の析出反応は一種の電気化学的反応で、その形成メカニズムに関して昔から盛んに研究されてきた^{1)~5)}。その生成過程はアルミニウム合金板の場合、鋼板と違って、主にカソード反応に依存すると考えられる⁶⁾⁷⁾。したがって、カソード因子として、アルミニウム合金板の化成処理性に対するCu合金元素の影響が大きいとみられ、Cu添加量の多い材料ほど、カソード反応が促進され化成処理性が向上する。一方、研削によって、材料表面のカソード因子の分布状態が変化し、Cu添加量の多い材料ほど、化成処理性の劣化も大きい。

本実験では電気化学的解析法を用い、研削によるアルミニウム合金板の化成処理性の劣化原因を検討し、研削方法および洗浄方法、材質などの影響を調査した。また、研削による耐糸錆性の劣化原因および耐糸錆性と化成処理性との相関関係についても調査を行った。

2. 電気化学的解析の原理

2.1 リン酸塩化成処理の電気化学的挙動

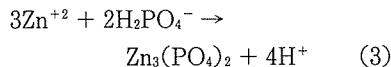
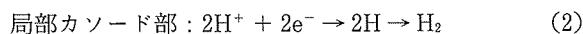
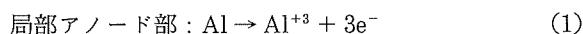
鋼板のリン酸亜鉛化成反応は、主にアノード部の鉄の

* 軽金属学会第87回秋期大会(1994年11月、於東京都立大学)、第88回春期大会(1995年5月、於室蘭工業大学)にて一部発表

** 技術研究所 化学研究部 工学博士

*** 技術研究所 化学研究部

溶解反応によるものと考えられる¹⁾⁵⁾。すなわち、アノード部で溶出したFeイオンが溶液中のリン酸亜鉛成分(Zn^{+2} , $H_2PO_4^-$)と反応して、早い段階でアノード部およびその近傍に $Zn_3Fe(PO_4)_2$ のPhosphophyllite皮膜が析出する⁸⁾。これに対し、アルミニウム合金板の化成反応機構は以下のように示される。



すなわち、材料表面の局部電池において、アノード部のアルミニウムの溶解反応およびカソード部の水素イオンの還元反応によってカソード部界面のpH値が上昇し、ある臨界値(pH 5)になると式(3)の反応が激しくなり、Hopeite($Zn_3(PO_4)_2$)結晶のリン酸塩皮膜がカソード部およびその近傍に析出すると考えられる。したがって、材料表面のカソード因子、特にCu添加量の多い材料ほどカソード反応が促進され、界面のpH値が臨界値に達する時間(以下臨界時間と記す)が短くなり、化成処理性が向上する。そのため、化成処理過程において、水素ガスの発生および化成電位の経時変化を解析することが重要である。

化成処理時の電位の経時変化と化成反応の対応関係は、

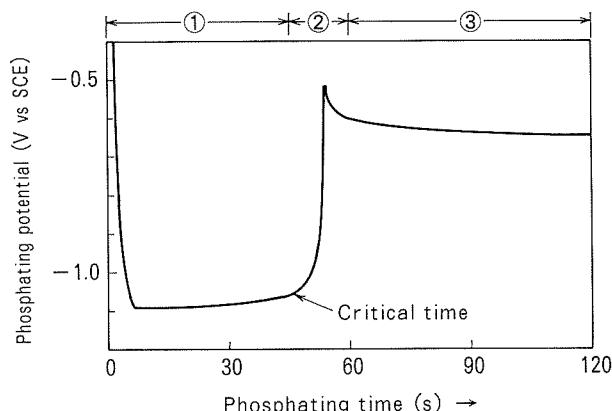


Fig. 1 Change in potential of aluminium alloy with the lapse of phosphating time.

筆者らの研究によればFig. 1のように考えられる⁹⁾。すなわち、

①水素イオンの還元反応段階 – 式(1)と(2)

この段階においては、アルミニウム合金板の材質によらず、約-1.1Vの卑な電位を示した。また、水素と思われる泡の発生は金属界面のpH値の上昇とともに観察されたが、電位の変化はほとんどみられなかった。

②リン酸塩皮膜核の生成段階 – 式(3)

界面のpH値が臨界値に達するとリン酸塩皮膜の核が生成し始め、金属界面から水素泡がより激しく発生すると同時に、電位が急に貴になった。

③リン酸塩皮膜の成長段階

皮膜の成長にしたがって、金属表面は化成皮膜に覆われ、電位が次第に安定となった。この段階の電位は、皮膜の電位を表したものであるため、いずれの材料(鋼板、アルミニウム合金板)においても約-0.6Vであった。また、水素泡の発生はほとんどみられなかった。

以上のことから、同じ化成処理時間の場合は、臨界時間が短いほどリン酸塩皮膜の成長時間が相対的に長くなり、皮膜の生成量が多くなると考えられる。

2.2 研削による化成処理の電気化学的変化

自動車生産現場の研削工程は、前述のように、プレス成形加工時に発生した傷のみに対し補修を行うものである。すなわち、研削といつても全面的研削ではなく部分的研削がほとんどである。したがって、通常の健全材と研削材をそれぞれ単板で化成処理を施す場合(全面研削)だけでなく、健全材と研削材とをカップリングして化成処理を施す場合(部分研削)の電気化学的変化も検討する必要がある。

アルミニウム合金板の健全材と研削材のそれぞれの単板の化成電位の経時変化を、Fig. 2(a), (b)に示した。健全材に比べ、研削材の臨界時間が長くなり、リン酸塩皮膜の生成量も減少した(Fig. 3)。これは、カソード部の水素イオンの還元反応速度(式(2))が研削によって遅くなるためと考えられる。従来、化成処理性の研削劣化は材料表面形状の変化¹⁰⁾によるものと考えられているが、鋼板においては、同じ研削作業を施しても化成処理性の劣化はほとんどみられない。したがって、化成処理性の研削劣化に対しては、表面形状の変化というよりも、表面電気化学的変化の影響が大きいと考えられる。すなわち、アノード支配の鋼板と違って、カソード支配であるアルミニウム合金板の化成処理性は、研削によるカソード因子、特に表面のCuの分布状態の変化に大きく依存すると推察される。

一方、部分研削の場合、健全材と研削材は臨界時間の差により、化成処理期間中で両者間に大きな電位差が生じ、腐食電池が形成される。すなわち、Fig. 2(c)に示したように、健全材は臨界時間に達すると電位が研削材に比べ貴であるため、それぞれの内部化成電流(i_a , i_c)と別に、両者間に研削材(アノード側)から健全材(カソード側)に腐食(カップリング)電流 I_{ac} が流される。結果として、健全材のカソード反応が促進され、リン酸塩皮膜の生成量が増加したのに対し、研削材の内部化成電流 i_c は局部アノードの分極で減少し、リン酸塩皮膜量が大きく減少した(Fig. 3)。

以上のことから、化成処理性の研削劣化は、主に研削部表面の電気化学的変化によるものと考えられる。

3. 実験方法

3.1 供試材

本実験では、板厚1mmの5000系材料(Al-0.1% Fe-

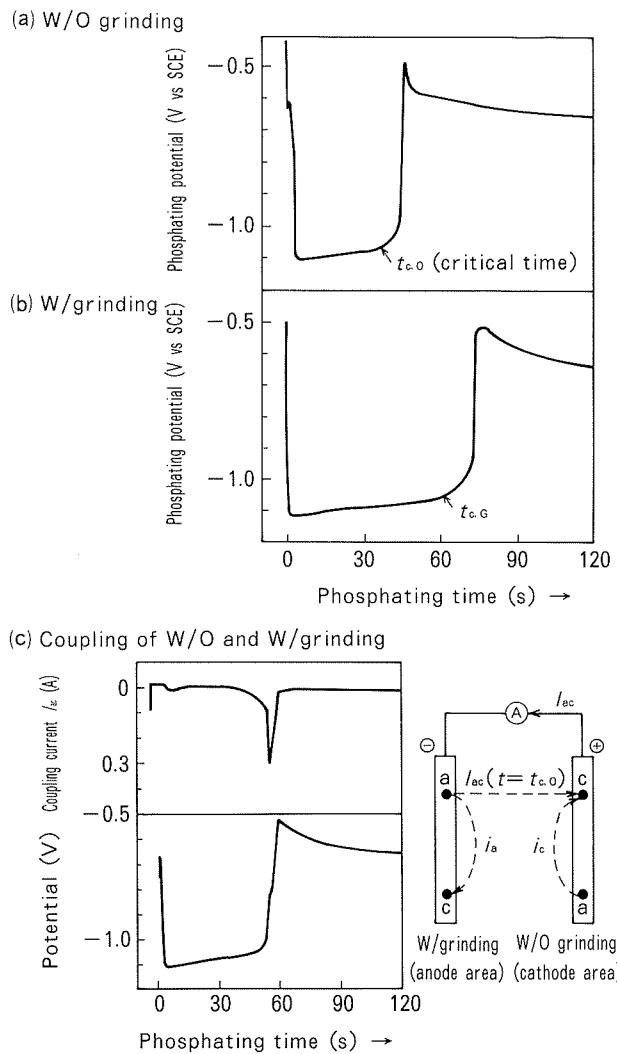


Fig. 2 Electrochemical behavior of zinc phosphating on aluminium alloys (a) without grinding, (b) with grinding, and (c) coupling of with / without grinding, respectively.

0.3%Cu-0.15%Mn-4.5%Mg；いずれも mass%，以下同じ）を使用した。また、化成処理性におよぼすCuの影響を調べるために、この5000系材料をベースとした数種類のCu添加材を作製し実験に供した。これらの素材は、70mm×150mmに切断して試験片とした。

3.2 前処理

供試材は実験に供試する直前に、下記のように硫酸系洗浄剤を用いて加熱酸化皮膜を除去した。

＜酸洗条件＞ 日本ペイント(株)製サーフクリーナーNH100, 70°C×1min 浸漬処理。また、化成処理性におよぼす酸洗時間の影響を調べるために、酸洗時間を数種類に変えて洗浄を行った。

3.3 研削方法

化成処理性におよぼす表面形状の影響を調べるために、異なる表面性状を形成させる以下の4種類の研削方法を採用した。研削はいずれも圧延方向に沿って行った。

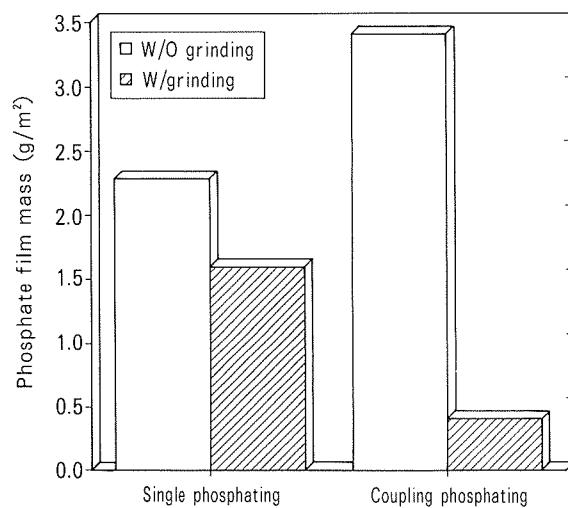


Fig. 3 Weight of zinc phosphate film on aluminium alloys with and without grinding by single and coupling phosphating, respectively.

研磨紙研削（標準方法）：素材を#180の研磨紙で研削した。

スケレーパー研削：研磨紙の代わりに、スケレーパーを用いて研削を行った。

バフ研磨研削：研磨紙で研削した試料をバフ研磨剤によって鏡面化した。

Cu₂O粉末研削：Cu₂O粉末入りの#180研磨紙を用いて研削を行った。

3.4 リン酸塩化成処理

上記の処理を行った素材に、サーフダイン SD6000（日本ペイント製リン酸塩処理剤）を用いて、リン酸塩化成処理を行った。処理条件の詳細を以下に示す。

脱脂：3%のサーフクリーナー SD270T0をリン酸でpH=10～11に調整、45°C×2min 浸漬。

表面調整：1g/lのサーフファイン5, RT×30s 浸漬。

化成処理：サーフダイン SD6000の標準建浴に43°C×2min 浸漬。

単板処理の場合、健全材と研削材を別々にリン酸塩化成処理を行った。

カップリングの場合、同じ大きさの健全材と研削材を一枚ずつリード線で導通し、同時にリン酸塩化成処理を行った。

3.5 塗装

電着塗装：日本ペイント(株)製電着塗料パワートップU-80を用いて塗装を行った。

中塗りと上塗り：日本ペイント(株)製塗料を用いて総膜厚約90 μmの塗装を行った。

3.6 腐食試験

塗装した供試材にクロスカットを施した後、サイクル腐食試験（5%NaCl, 35°C, 24時間噴霧→水洗→RH85%, 40°C, 120時間保持→大気中で24時間放置冷却：1サイクル=1週間）に供した。

3.7 評価方法

(1) 化成処理性：リン酸塩処理後に、各供試材上に生成したリン酸塩皮膜量を測定した。また、単板処理の場合は化成電位の経時変化、カップリング処理の場合はカップリング電流の経時変化を測定した。

(2) 耐糸錆性：サイクル腐食試験後、各クロスカットから生じた腐食錆の最大長さを測定し、各部の平均値を計算した。

4. 実験結果および考察

4.1 化成処理性におよぼす研削の影響

Fig. 4 には、健全材と研削材のリン酸塩皮膜生成量の経時変化をそれぞれ示した。後者の場合は化成処理時間を 5 min まで延長して調査した。両者のリン酸塩皮膜生成の臨界時間は、それぞれ 0.5 min と 1.0 min であった。

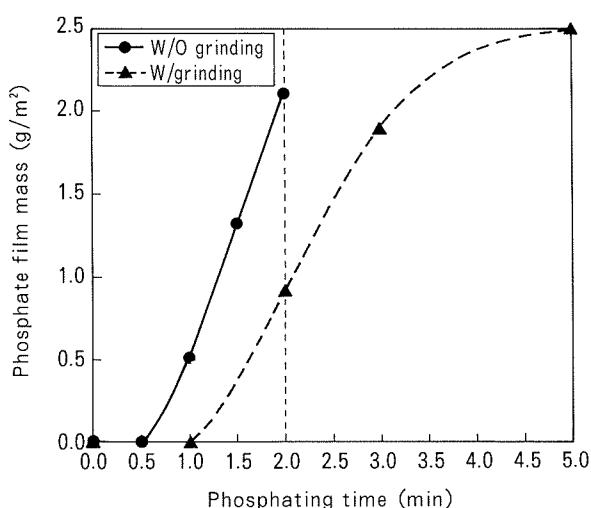


Fig. 4 Change in weight of zinc phosphate film on aluminium alloys with and without grinding with the lapse of phosphating time.

研削材は臨界時間が長く、そのためリン酸塩皮膜の生成量も少なかった。したがって、研削材の化成処理時間を長くするか、あるいは臨界時間を短くすることによって、健全材と同等のリン酸塩皮膜量が得られる。また、臨界時間は、前述のように表面の電気化学的挙動に依存するため、洗浄方法、合金元素および研削方法によって研削材の化成処理性を改善することも可能であると考えられる。

4.1.1 洗浄方法と化成処理性の関係

前処理の酸洗浄時間とリン酸塩皮膜生成量の関係を Fig. 5 に示した。健全材のリン酸塩皮膜生成量は酸洗時間にしたがって、増加の傾向を示した。これは、Fig. 6 に示したように、酸洗によって素材中の Cu 合金元素あるいはその酸化物が表面に濃化（再析出）したためと考えられる¹¹⁾¹²⁾。一方、研削材の場合は、酸洗によって表面に濃化した Cu が研削によって削除されてしまい、酸

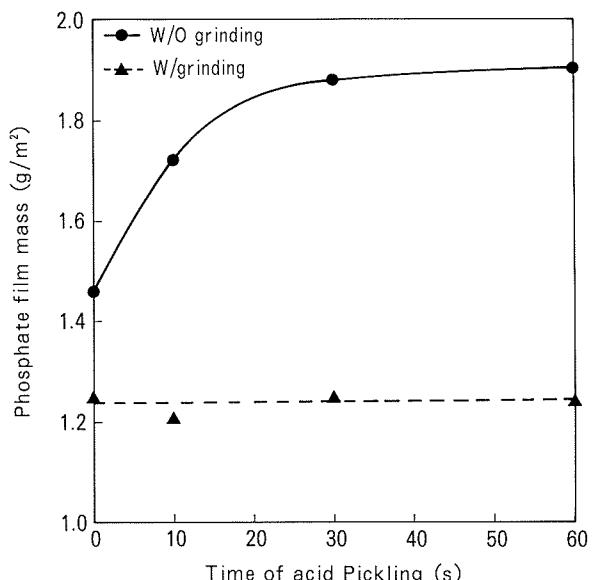


Fig. 5 Influence of acid pickling on single phosphating of aluminium alloys with and without grinding.

洗の効果はない。

一方、研削材に再酸洗を施した場合は、臨界時間は再酸洗時間にしたがって短くなり、リン酸塩皮膜の生成量は増加した (Fig. 7)。また、健全材とのカップリングの場合は、Fig. 8 に示したように、再酸洗時間の増加と共にカップリング電流が減少し、健全材と研削材間のリン酸塩皮膜生成量の差も小さくなかった。これは、再酸洗によって、研削材の表面に Cu が再濃化したためと考えられる。

4.1.2 合金元素と化成処理性の関係

前述のように、アルミニウム合金板の化成反応はカソード反応によるものである。特に、Cu はカソード反応を促進する効果があり、リン酸塩皮膜の生成量は、Fig. 9 に明らかなように Cu の添加量にしたがって増加の傾向を示した。一方、研削材の化成処理性は、Cu 添加量の多い材料ほど健全材との差が大きくなったが、Cu 無添加材 (0 % Cu) の場合、両者の差はほとんどみられなかつた。Fig. 10 に示すように、健全材と研削材とをカップリングして化成処理した場合でも、Cu 無添加材ではカップリング電流はなかった。したがって、高 Cu 材を酸洗浄した場合ほど、研削による化成処理性の劣化は顕著となる。

4.1.3 研削方法と化成処理性の関係

Fig. 11 にはリン酸塩化成処理性と研削方法との関係を、Fig. 12 には研削方法と表面形状の関係を示した。表面の最大粗さ R_m は研削方法によって変化し、バフ研磨研削材、健全材、研磨紙研削材、スクレーパー研削材の順で大きくなつた。しかし、リン酸塩皮膜の生成量はいずれの研削材においてもほぼ同じであり、健全材よりも少なかつた。

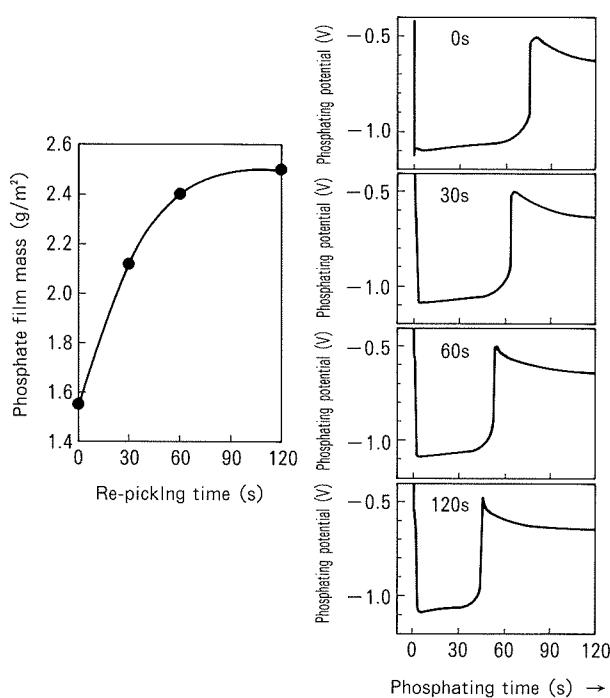
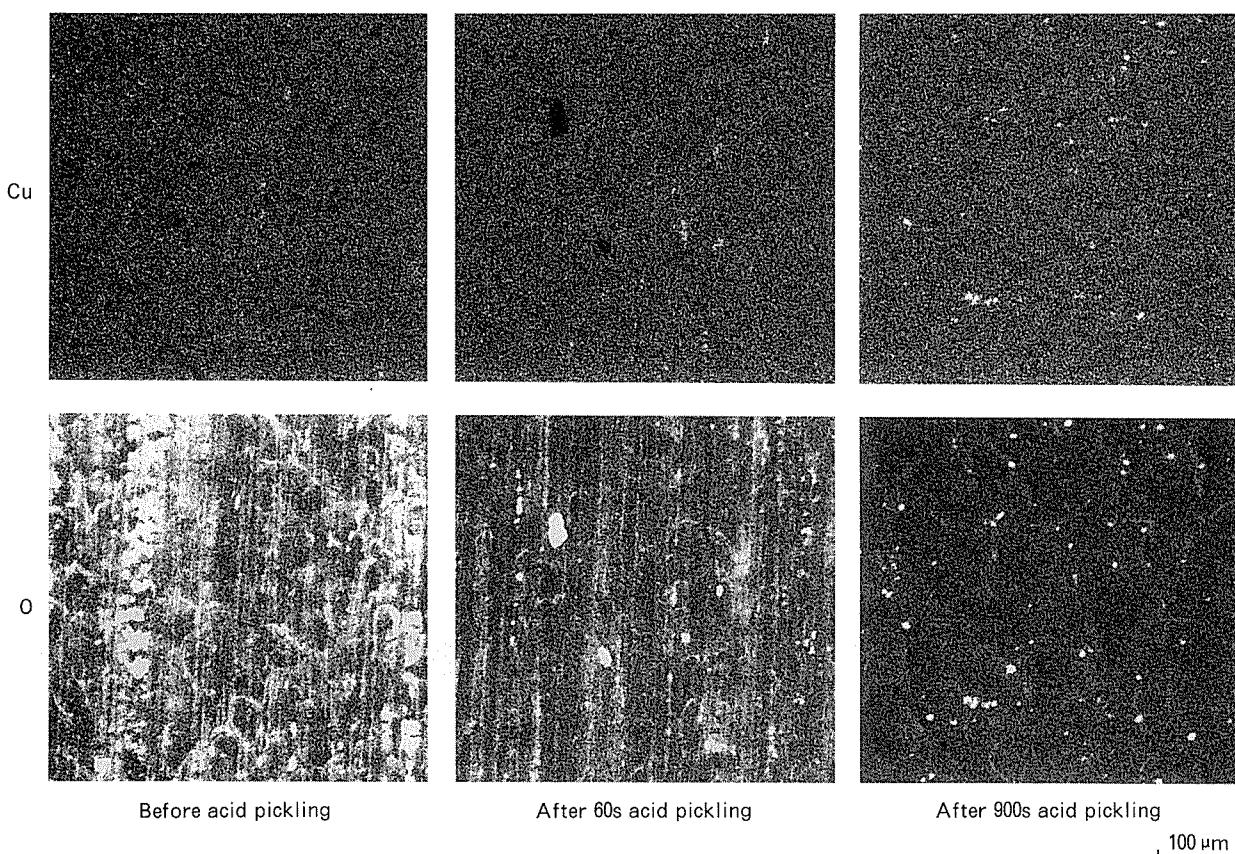


Fig. 7 Effect of re-pickling on single phosphating of aluminium alloy with grinding.

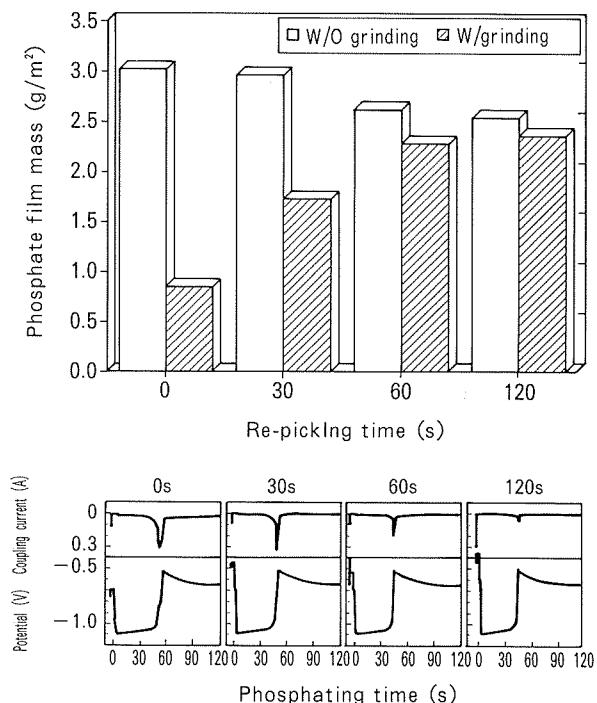


Fig. 8 Effect of re-pickling on coupling phosphating of aluminium alloy with grinding.

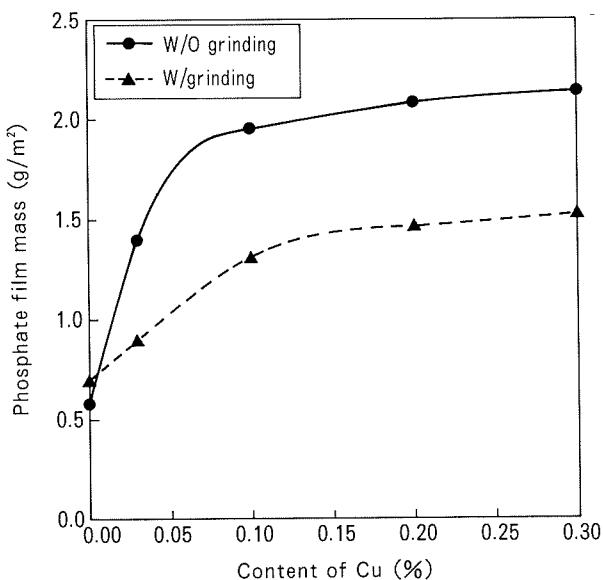


Fig. 9 Influence of Cu content on single phosphating of aluminium alloys with and without grinding.

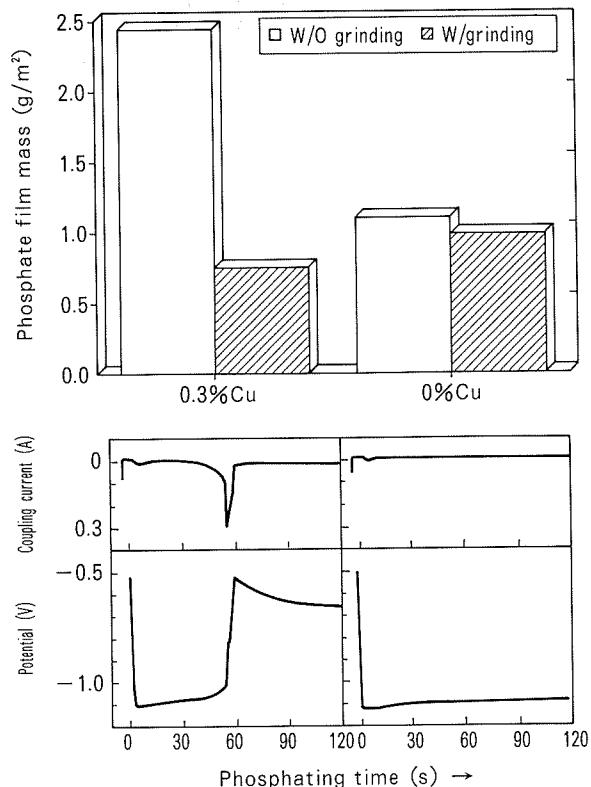


Fig. 10 Influence of Cu content on coupling phosphating of aluminium alloys with and without grinding.

一方、 Cu_2O 粉末を混入した研磨紙を用いた場合、研削材の化成処理性が改善され、健全材と同等以上のリン酸塩皮膜量が得られた。これは、 Cu_2O 粉末が材料表面に残留し、Fig. 13に示したように臨界時間が短くなったためと考えられる。以上のことから、化成処理性の研削

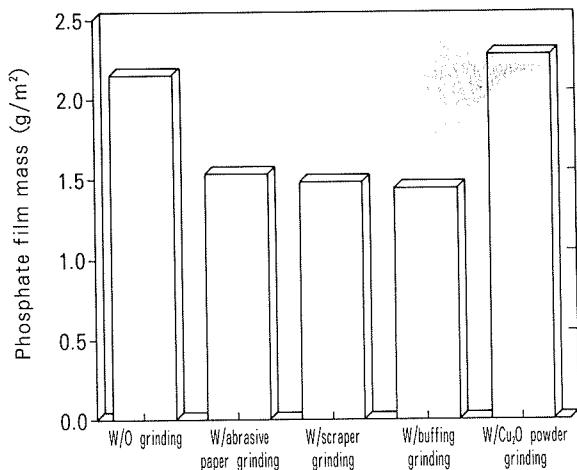


Fig. 11 Influence of grinding process on single phosphating.

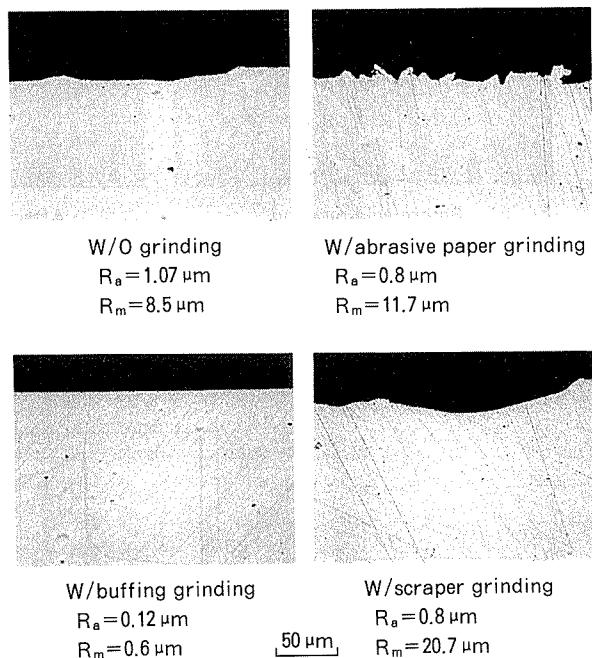


Fig. 12 Relationship between surface morphology and grinding process.
(R_a : average roughness of center line,
 R_m : maximum roughness) ($\times 400$)

劣化は材料表面の形状変化よりも電気化学的変化が支配的と判断できる。

4.2 耐糸錆性におよぼす研削の影響

塗装金属板の糸錆腐食のメカニズムは、特に冷延鋼板と防錆鋼板について古くから研究がなされてきたが¹³⁾¹⁴⁾、1970年代からはアルミニウムを対象とした研究が開始された¹⁵⁾。金属の種類が違っても糸錆の発生機構は同じで、塗膜下の通気差電池が駆動力とされている。しかし、糸錆の成長の仕方は、金属の種類によって異なった特徴がある¹⁶⁾。Fig. 14に示すように、塗装冷延鋼板の糸錆は、クロスカットとほぼ直角の方向に沿って成長した。一方、

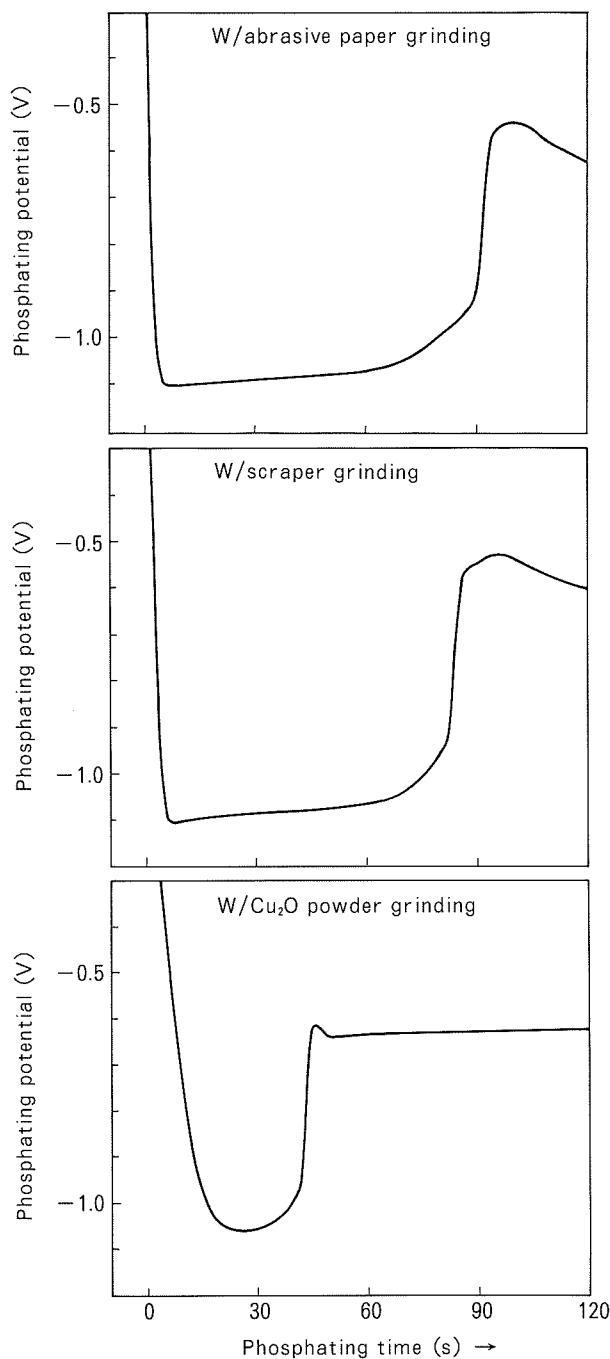


Fig. 13 Relationship between grinding process and electrochemical behavior of zinc phosphating.

塗装アルミニウム合金板の健全材では、糸錆は、圧延方向（圧延筋）に沿って成長する傾向があるのに対し、研削材の場合の糸錆は、いずれも研削方向（研削筋）に沿って成長した。

したがって、アルミニウム合金板の糸錆の成長は、鋼板と違って表面形状（圧延筋や研削筋）に大きく依存することがわかった。

4.2.1 化成処理性と耐糸錆性の関係

リン酸塩皮膜の生成量と糸錆長さの関係を Fig. 15 に

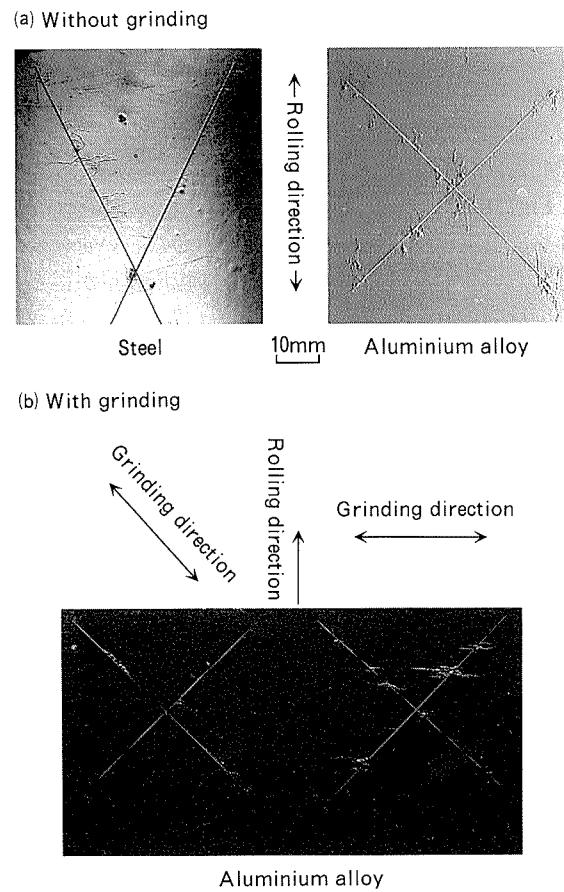


Fig. 14 Relationship between filiform corrosion and surface morphologies of aluminium alloys with and without grinding.

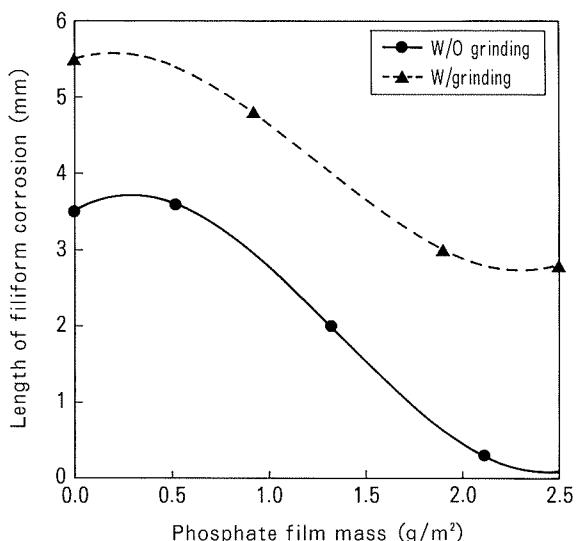


Fig. 15 Change in filiform corrosion with respect to the weight of zinc phosphate film on aluminium alloys with and without grinding.

示した。健全材、研削材とともに、リン酸塩皮膜量の増加に従って、糸錆の長さは短くなり、耐糸錆性が向上した。しかし、研削材の耐糸錆性は、同じ皮膜量であっても健全材よりも劣った。これは両者間の表面形状の差、すなわち研削筋の存在によるものと考えられる。

4.2.2 表面形状と耐糸錆性の関係

Fig. 16には、表面形状の異なるいくつかの研削材のリン酸塩皮膜生成量と糸錆長さを示した。いずれの研削材においても、ほぼ同程度のリン酸塩皮膜量が得られ、研削材間では、化成処理性には差は認められなかった。一方、糸錆については研磨紙研削材の場合が最も長く、スクレーパー研削材およびバフ研磨研削材の耐糸錆性は健全材と同程度に改善された。

以上のことから、アルミニウム合金の耐糸錆性は、表面形状に支配されると考えられる。特に研磨紙のような研削を施した場合、ミクロ的な傷形状が材料表面に存在すれば、その上にリン酸塩皮膜を生成させても糸錆の成長を抑制する効果は小さい。

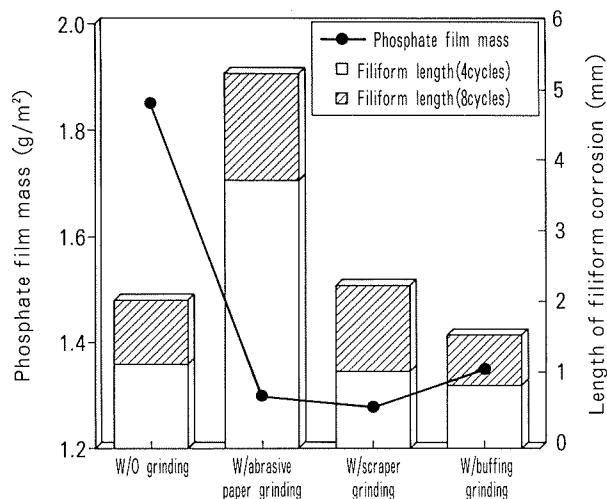


Fig. 16 Effect of grinding process (surface morphology) on phosphatability and filiform corrosion of aluminium alloy.

5. 結 言

アルミニウム合金板は、研削による表面粗さの増加により、化成処理性が劣化した。その結果として、塗装後の耐糸錆性が劣化することが報じられている¹⁰⁾。したがって、多くの自動車会社では、耐糸錆性を向上させるために、まず化成処理性の改善が不可欠であると考えられていた。

しかし、このような考え方に対して、本報では研削による化成処理性の劣化と耐糸錆性の劣化の各々について比較調査し、次のことが明らかになった。

(1) 高Cuのアルミニウム合金材を酸洗浄した場合、化成処理性の研削劣化がより顕著となる。これは研削により、表面の濃化Cuが削除されるためと考えられる。これに対し、再酸洗やCu₂O粉末研削法により、化成処理性の研削劣化を改善することができる。

(2) 健全材の場合、糸錆は圧延方向に沿って発生するが、リン酸塩皮膜の生成により、マクロ的な圧延筋の影響が軽減され、皮膜量の増加によって耐糸錆性は向上する。

(3) 研削材の場合、圧延筋よりもミクロ的な研削筋が糸錆にとって発生しやすい経路であり、糸錆は研削方向に沿って発生して耐糸錆性が劣化する。

(4) 研削材に対し、スクレーパーやバフ研磨を行い、ミクロ的な研削筋を取り除くことによっては化成処理性の改善は見られないが、健全材と同等以上の耐糸錆性が得られる。

(5) 研削による化成処理性と耐糸錆性の劣化は、それぞれ異なる原因による。すなわち、化成処理性は表面電気化学的変化、一方耐糸錆性は表面形状の変化に依存する。

参考文献

- 1) W.Machu : Chem.Fabrik, 13 (1940), 461.
- 2) W.Machu : Korr.Metalshutz., 17 (1941), 157.
- 3) L.Schuster : ibid., 19 (1943), 265.
- 4) W.Jaenicke and B.Lorenz : Werkstoff. Korr., 19 (1959), 681.
- 5) 佐藤教男, 上野忠之, 岡本 剛 : 防食技術, 15 (1966), 24.
- 6) 蘇 建堂, 小山高弘 : 軽金属学会第85回秋季大会講演概要, (1993), 37.
- 7) 蘇 建堂, 小山高弘 : 軽金属学会第86回春季大会講演概要, (1994), 173.
- 8) G.Lorin : *Phosphating of Metals* (1970), Finishing Pub. Ltd.
- 9) 蘇 建堂, 小山高弘 : 軽金属学会第87回秋季大会講演概要, (1994), 37.
- 10) 藤本日出男 : 軽金属学会第81回秋季大会概要集, (1991), 195.
- 11) 広前義孝 : 軽金属, 43 (1993), 372.
- 12) 前田重義 : 特開平6-287769 (1994).
- 13) W.H.Slabaugh and M.Grotheer : Ind. Eng. Chem., 46 (1954), 1014.
- 14) J.A.Boylan : J.Paint Tech., 44 (1972), 48.
- 15) 岩田元章, 糸井康彦, 佐藤栄一 : 軽金属, 34 (1984), 273.
- 16) 前田重義 : 防食技術, 30 (1981), 421.

住友軽金属技報 第36巻 第3号, 第4号 (1995) 147-154

論 文

自動車ボディパネル用電気めっき処理アルミニウム
合金板の化成処理性および耐食性

小山高弘 池田洋
相武隆男 保母芳彦

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 36, No. 3, No. 4 (1995), pp. 147-154

Phosphatability and Corrosion Resistance
of Electroplated Aluminium Alloy Sheets
for Autobody

Takahiro Koyama, Hiroshi Ikeda, Takao Aimu and Yoshihiko Hobo

住友軽金属工業株式会社技術研究所

論 文

自動車ボディパネル用電気めっき処理アルミニウム 合金板の化成処理性および耐食性*

小山高弘** 池田洋***
相武隆男**** 保母芳彦*****

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 36, No. 3, No. 4 (1995), pp. 147-154

Phosphatability and Corrosion Resistance of Electroplated Aluminium Alloy Sheets for Autobody

Takahiro Koyama, Hiroshi Ikeda, Takao Aimu and Yoshihiko Hobo

Electroplating has been expected to improve many properties of aluminium alloy sheets for autobody. Phosphatability and corrosion resistance were investigated for non-plated, zinc plated and zinc alloys (Zn-Ni or Zn-Fe) plated aluminium alloy sheets. The phosphatability of the zinc plated and zinc alloy plated aluminium alloy sheets was improved to the similar level to that of zinc plated and zinc alloy plated steel sheets. Furthermore, the dissolution of Al³⁺ ions into phosphate solutions was avoided when zinc or zinc alloy coating weight on aluminium was more than 5 g/m². In the sheets tested, the zinc plated aluminium alloy sheets showed the best corrosion resistance after painting, while the non-plated sheets showed the second best, and the zinc alloy plated sheets the worst. These results can be explained by the fact that the potential of the zinc alloy coatings became noble than that of aluminium alloy substrates, when zinc was released from the zinc alloy into the environment. The corrosion of the aluminium alloy substrates was accelerated by galvanic corrosion between the substrates and zinc alloy coatings.

1. 緒 言

近年、軽量化を目的として、自動車ボディの一部にアルミニウム合金板が採用されるようになってきた¹⁾²⁾。しかし、アルミニウム合金板は現状の自動車メーカーの生産設備に必ずしも満足に適応していない。即ち、以下のような多くの課題を抱えている。

- (1) 鋼板に比べてプレス加工性に劣り、形状が制限される³⁾。
- (2) 鋼板に比べて表面が柔らかく、耐傷つき性に劣る

ため、ハンドリングに注意が必要である。

(3) 熱伝導率および電気伝導率が高く、表面が酸化皮膜で覆われており、鋼板に比べてスポット溶接が行いにくい。またスポット溶接の電極材料である銅合金にアルミニウムが拡散しやすく、連続溶接打点数が劣る⁴⁾。

(4) 塗装下地処理として従来から鋼板に使用されてきたリン酸塩処理において、浴中に溶出したAlイオンがリン酸塩結晶の析出を阻害する⁵⁾。また、冷延鋼板や亜鉛系めっき鋼板に比べて、リン酸塩皮膜が生成され難く、塗装耐食性劣化の原因となる場合がある⁶⁾。

現状では、まだ、アルミニウム合金板の使用量が少ないため、従来の鋼板用の生産設備の小規模な改造やリン酸塩処理薬剤の成分改良⁷⁾などの手法を用い、これらの問題を最小限に抑制するように工夫してアルミニウム合金板の適用を実現しているが、今後、アルミニウム合金板が、より広範囲に、大量に使用されるようになると、

* 軽金属学会第84回春期大会（1993年5月、於・立山）にて主要部を発表

** 技術研究所 化学研究部

*** 技術研究所 金属材料第二研究部

**** 名古屋製造所 コーティング工場

***** 住友金属工業(株) 和歌山製鐵所

Table 1 Chemical composition of tested alloy. (mass%)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
0.06	0.10	0.33	0.16	4.48	0.04	0.01	0.05	bal.

Table 2 Zinc and zinc alloy coatings for electroplating.

Components Specimen	Sublayer		Surface layer	
	Composi- tion (mass%)	Coating weight (g/m ²)	Composi- tion (mass%)	Coating weight (g/m ²)
SZ1, 2, 5, 10, 20	—	—	Zn-12%Ni	1, 2, 5, 10, 20
FZ5, 10, 20	Zn-15%Fe	5, 10, 20	Fe-15%Zn	3
Z2, 10	—	—	Zn-15%Fe	2, 10
F2, 10	—	—	Fe-15%Zn	2, 10
E2, 10	—	—	Pure Zn	2, 10

上述のような課題を根本的に解決する手段が必要となる。その一つの手段として、アルミニウム合金板表面へのめっき処理による表面改質が考えられる。つまり、めっきにより、①表面硬化作用あるいは潤滑作用による耐傷つき性あるいは成形性の向上、②表面酸化皮膜の薄膜化あるいは電極へのアルミニウム拡散防止によるスポット溶接性の向上、③リン酸塩処理における液中へのAlイオン溶出の抑制、等が期待される。

そこで、ここでは、めっきによる表面改質の基礎的検討の一環として、自動車用鋼板に多用されている亜鉛系電気めっきをアルミニウム合金板に適用し、リン酸塩処理および塗装後の耐食性に関する調査、検討を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材には、板厚1mmの自動車ボディ用5000系アルミニウム合金板(O材)を使用した。化学成分をTable 1に示す。

比較材としては、従来から広く自動車ボディパネルに採用されている冷延鋼板、Zn-12%Ni合金めっき鋼板⁸⁾(以下ではSZ鋼板と記す)および下層Zn-15%Fe/上層Fe-15%Znの2層めっき鋼板⁹⁾(以下FZ鋼板と記す)を使用した。

2.2 供試材への亜鉛系めっき処理

供試材へのめっき種は、鋼板で実績のあるZn-12%Ni合金めっき(以下SZめっきと記す)、あるいは下層Zn-15%Fe/上層Fe-15%Znの2層めっき(以下FZめっきと記す)を基本として、めっき成分および付着量を変動させて処理を行った。

めっき処理方法は、前処理として、従来からアルミニウム合金へのめっきの前処理として一般的な亜鉛置換処

理を行った後¹⁰⁾¹¹⁾、本めっきとして、硫酸塩系のめっき液を用いた電気めっきを実施した。また、比較として、前処理の亜鉛置換処理を行わない場合についても試験を行った。めっきの種類および付着量に対する試験片の記号をTable 2に示す。

めっき処理工程および電気めっきの処理条件は、Table 3およびTable 4に示す。電気めっき処理条件は、鋼板への一般的な電気めっき処理条件を参考にして決定し、めっき付着量は、電解時間を調整して変動させた。

2.3 めっき皮膜の調査

(1) めっき付着量、組成および合金構造の調査

めっき処理材を、室温の10vol% HNO₃水溶液に浸漬して、溶解した金属成分を原子吸光光度法で定量分析し、めっき付着量および組成を調査した。また、めっき皮膜をX線回折に供し、めっき皮膜の構造を調査した。

(2) 形態観察

めっき皮膜の形態は、走査型電子顕微鏡により観察した。

Table 3 Electroplating procedure.

Procedure	Conditions
1. Acid pickling	10 vol% HNO ₃ , R.T., 30s
2. Zincating	Commercially available zincate solution, 20°C, 30s
3. Electroplating	The conditions are described in Table 4.

Table 4 Electroplating conditions.

Coating composition Conditions	Zn-12%Ni	Zn-15%Fe	Fe-15%Zn	Pure Zn	
	Zn (mol/l)	0.5	0.5	0.05	1.5
Bath composition	Fe (mol/l)	—	1.0	1.0	—
	Ni (mol/l)	1.0	—	—	—
	Na (mol/l)	0.5	0.5	0.5	0.5
	pH	1.7	1.7	1.7	1.7
Temperature (°C)	50	50	50	50	
Flow rate (m/s)	0.2	0.2	0.2	0.2	
Current density (A/dm ²)	20	20	20	20	

2.4 リン酸塩処理

めっき処理後の供試材へのリン酸塩処理は、通常の自動車表面処理工程¹²⁾¹³⁾と同様に、アルカリ脱脂および表面調整を行った後、市販のリン酸亜鉛系処理液に43°C、2min間浸漬して行った。リン酸塩処理に関する評価として、以下の調査を行った。

(1) 生成したリン酸塩皮膜の調査

リン酸塩処理後の試験片をX線回折に供し、生成した

リン酸塩皮膜の結晶構造を調査した¹⁴⁾。また、表面のPの付着量を蛍光X線分析法で定量し、リン酸塩皮膜量を計算により求めた。さらに、リン酸塩皮膜の形態を走査型電子顕微鏡で観察した。

(2) リン酸塩処理液へのAl溶出量の調査

リン酸塩処理前後のリン酸塩処理液中のAl濃度を原子吸光光度法で定量分析し、素材から処理液へ溶出したAlイオンの量を測定した。

2.5 塗装塗膜の密着性および塗装耐食性の調査

塗装塗膜の密着性および塗装耐食性を調査するために、リン酸塩処理後の供試材に、自動車ボディ用3コート3ペーク塗装（カチオン電着+中塗り+上塗り、総膜厚90μm）を施し、次の試験に供した。

(1) 塗膜密着性

塗装後の素材に、カッターナイフでアルミニウム合金素地に達する2mmの基盤目100マスのカットを施し、その上にセロハンテープを貼り付けて引き剥がし、剥離せずに残存した塗膜マス目数を数え、その多少により塗膜の初期密着性を評価した。また、塗装後の素材を40°Cの温水に240h浸漬し、これを取り出した直後に基盤目カットおよびテープ剥離を行い、塗膜の耐水密着性を評価した。

(2) 塗装耐食性

塗装後の素材に、カッターナイフでアルミニウム合金素地に達する傷をつけ、塩水噴霧に1日間および湿潤環境に6日間の暴露を繰り返すサイクル腐食試験（1サイクル1週間×8サイクル）を行い、試験後に傷から発生した最大腐食幅を測定して塗装耐食性を評価した。

2.6 電気化学的測定

アルミニウム合金と、各種めっき皮膜の電位関係を調査するために、めっき処理を施していない裸アルミニウム合金板と、各種めっき処理を施したアルミニウム合金板を35°Cの5%NaCl水溶液中に浸漬して腐食電位を測定した。また、腐食試験時に、アルミニウム合金母材とめっき皮膜の間に流れるガルバニック電流を推定するために、めっき処理を施していない裸アルミニウム合金板と、各種めっき処理を施したアルミニウム合金板をカップリングして、35°Cの5%NaCl水溶液中に浸漬し、両材の間に流れるカップリング電流を測定した。さらに、腐食試験中の経時変化を調査するために、裸アルミニウム合金板とめっき処理を施したアルミニウム合金板を2.5(2)項と同様の腐食試験に供試した後、同様にカップリング電流を測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 めっき皮膜について

(1) 付着量および組成

試験に用いた全種類のめっき処理材の付着量および組成を測定し、いずれの試験片も、ねらい値の±10%以内

の付着量が得られ、組成も鋼板へのめっき処理の場合と同等のものが得られていることを確認した。

(2) 構造

X線回折による調査では、Zn-Ni合金ではγ相、Zn-Fe合金ではσ₁相、Γ₁相、α相、純Znではη相などが確認された。以上のことから、析出しためっき皮膜は、組成、構造ともに鋼板上のものと同等であると考えられる¹⁵⁾¹⁶⁾。

(3) 析出形態

代表的なめっき処理を施したアルミニウム合金板の表面形態を、Fig.1(A),(B)に示す。Fig.1(A)に見られるように、前処理として亜鉛置換処理を行った場合には、多少粒状のめっきの析出がみられるものの、いずれのめっき種でも、高い被覆率でめっき皮膜が析出しており、アルミニウム合金母材の全面を被覆していた。一方、Fig.1(B)に見られるように、亜鉛置換処理を行わなかったものは、粗大な粒状のめっき皮膜が不均一に析出し、アルミニウム合金母材の素地が露出していた。なお、亜鉛置換処理を行わない試験片はめっき層自体の密着性が劣り、剥離しやすい傾向があった。従来から、アルミニウム合金は酸化皮膜ができやすいため、直接電気めっきを行うことが困難とされていた¹⁰⁾。本実験でも、直接電気めっきを行ったものは不均一で、被覆率が悪く、密着性も劣ることが確認され、良好なめっき皮膜を得るために亜鉛置換処理が有効なことが再確認された。

3.2 リン酸塩処理について

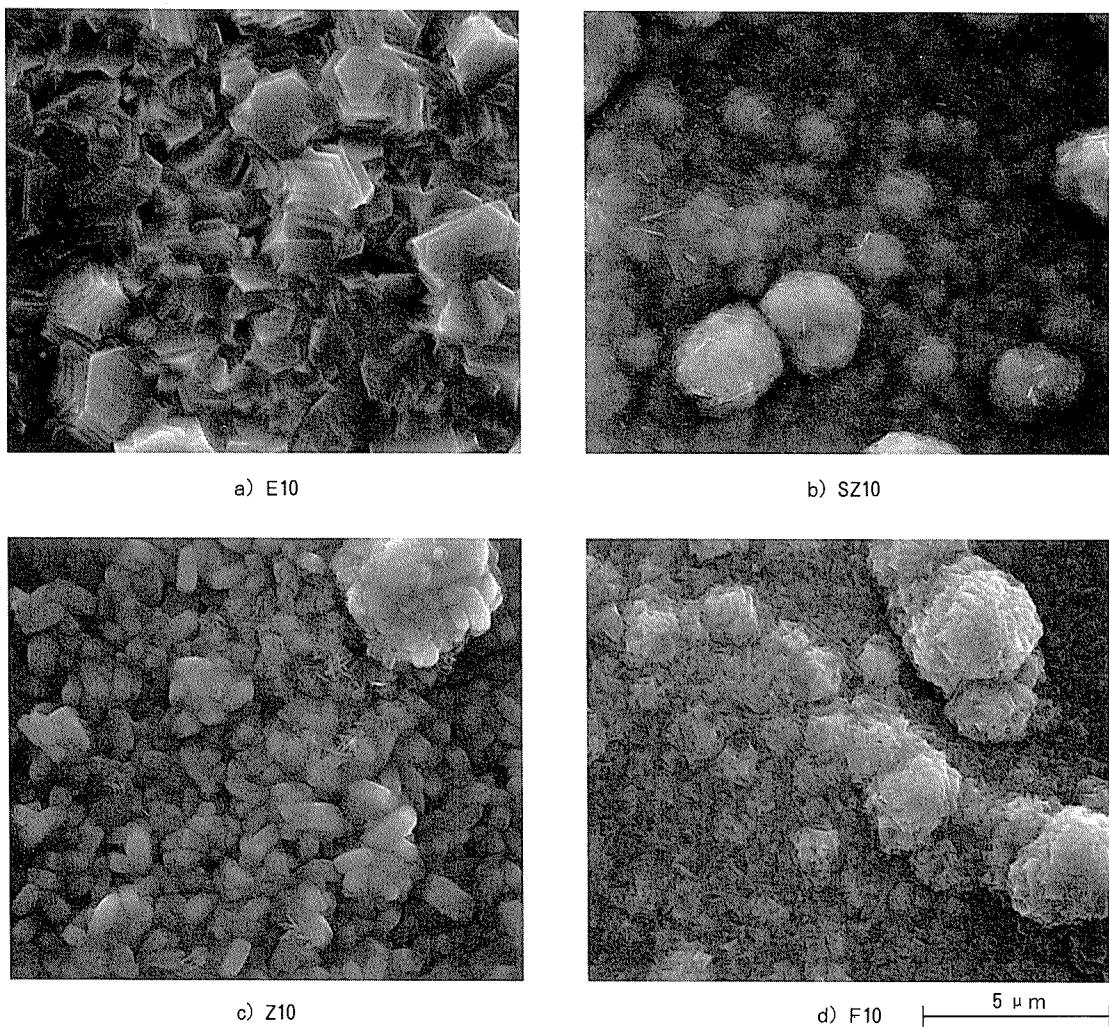
(1) 生成したリン酸塩皮膜

代表的なめっき処理を施したアルミニウム合金板、および比較材上に生成したリン酸塩皮膜の、走査型電子顕微鏡による形態観察結果、X線回折による結晶構造調査結果、および皮膜生成量調査結果をFig.2に示す。

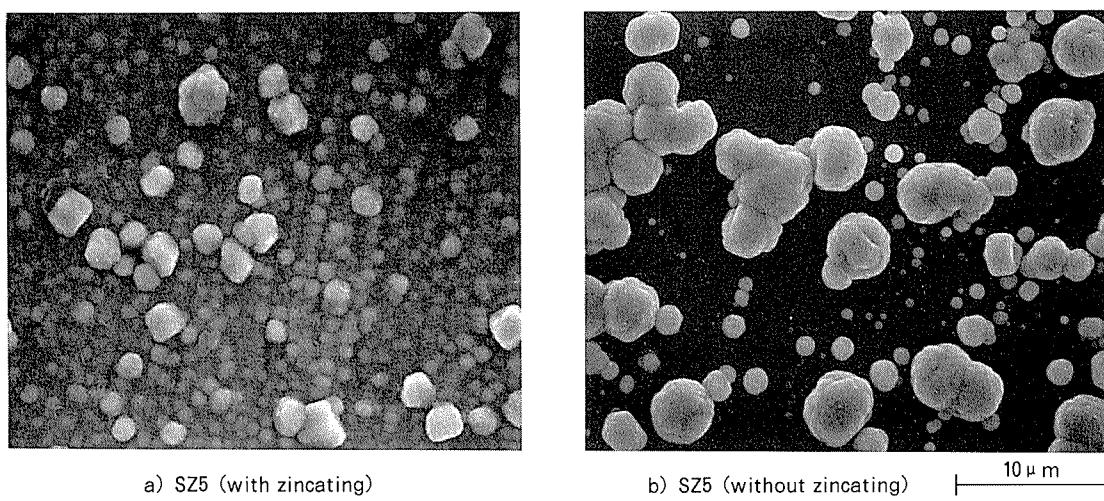
めっき処理を施していない裸アルミニウム合金板上のリン酸塩皮膜は不均一で、アルミニウム合金素地が露出しており、冷延鋼板やSZ鋼板の場合と比較していちじるしくリン酸塩皮膜の生成量が少なかった。一方、めっき処理を施したアルミニウム合金板では、めっき種およびめっきの付着量によらずに緻密で被覆率の良いリン酸塩皮膜が生成し、皮膜の生成量も冷延鋼板やSZ鋼板の場合と同等であった。

リン酸塩皮膜の結晶構造は、SZめっき、純ZnめっきおよびZn-15%Feめっき処理を施したアルミニウム合金板、めっき処理を施していない裸アルミニウム合金板、およびSZ鋼板では、主にHopeite ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$)であり、Fe-15%Znめっき処理を施したアルミニウム合金板、冷延鋼板およびFZ鋼板では、主にPhosphophyllite ($Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$)であった。

以上から、アルミニウム合金板に亜鉛系めっきを施せば、それらのめっきを施しためっき鋼板上と同等のリン酸塩皮膜が生成することが確認された。



(A) Various kinds of coating. (Pretreated with zincating.)



(B) Zn-12%Ni coating pretreated with and without zincating.

Fig. 1 Surface morphologies of zinc and zinc coatings on aluminium alloy.

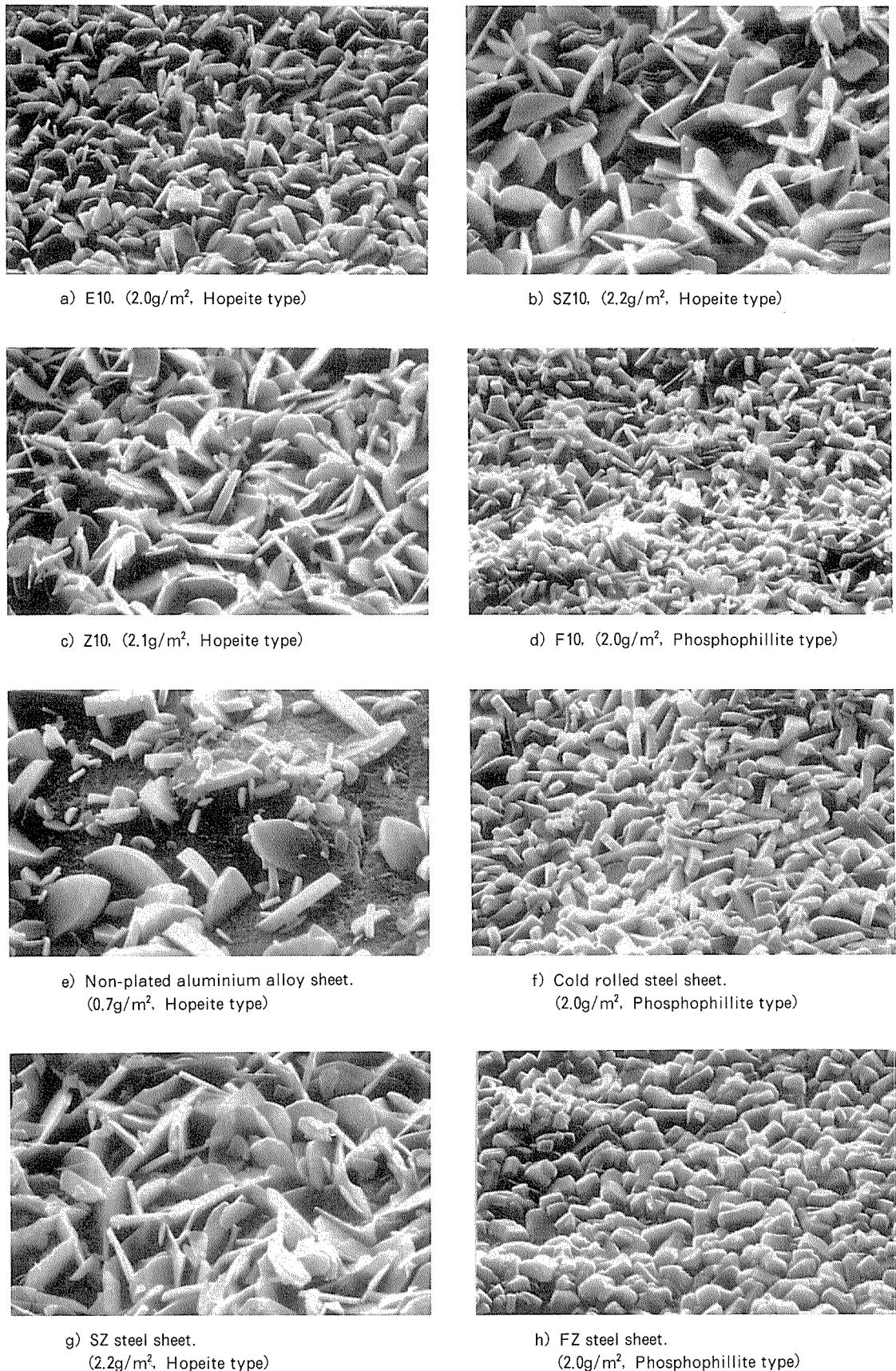


Fig. 2 Morphologies, coating weight (g/m²), and structure (Hopeite or Phosphophyllite) of phosphate coatings on tested sheets.

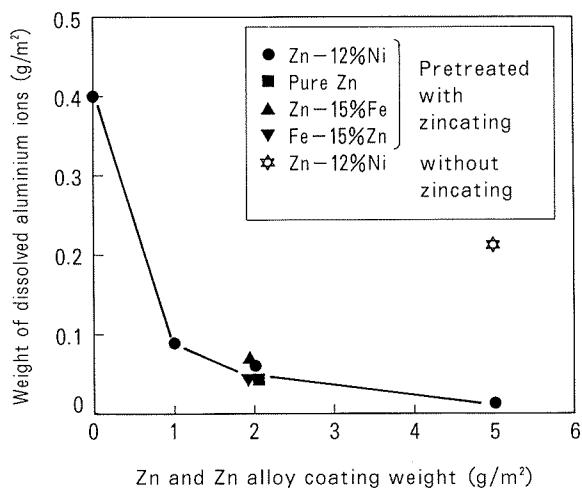


Fig. 3 Relationship between Zn, Zn alloy coating weight and dissolved aluminium ions in phosphate solutions.

(2) リン酸塩処理浴への Al イオン溶出量

めっきの付着量とリン酸塩処理浴中への Al イオン溶出量との関係を調査した。結果を Fig. 3 に示す。Al 溶出量はめっき種に依存せず、めっき付着量とめっき前処理方法のみに依存した。1 g/m² のめっき処理により、Al 溶出量は、めっき処理を施していない場合の約 1/4 に減少し、5 g/m² のめっき処理でほぼ完全に抑制された。前処理として亜鉛置換処理を行わない場合には、Al 溶出量は 5 g/m² のめっき処理であってもめっき処理なしの場合の 1/2 程度であり、抑制効果はいちじるしく減退した。Fig. 1 (B) にみられるように、亜鉛置換処理を行わない場合には、5 g/m² のめっき付着量でもアルミニウム合金素地が露出しており、そのため Al イオンが溶出したと考えられる。

3.3 塗膜密着性および塗装耐食性について

(1) 塗膜密着性

塗装塗膜の初期密着性および耐水密着性評価結果を Table 5 に示す。FZ めっき処理を施したアルミニウム合金板、FZ 鋼板および冷延鋼板は初期および耐水密着試験のいずれも全く塗膜剥離がみられず初期密着性、耐水密着性ともに優れていた。それらと比較して、SZ めっき処理を施したアルミニウム合金板、SZ 鋼板およびめっき処理を施していない裸アルミニウム合金板では耐水密着試験で塗膜剥離が生じる場合があり、塗膜耐水密着性がやや劣った。前述したように、FZ めっき処理材および冷延鋼板は、素地からの鉄の溶出があるため、Phosphophyllite 主体のリン酸塩皮膜が生成したが、SZ めっき処理材あるいは裸アルミニウム合金板には、Hopeite 主体のリン酸塩皮膜が生成した。Hopeite は、Phosphophyllite より耐アルカリ性が不良で、そのために耐水密着性が劣る場合があることが報告されており¹⁶⁾、生成したリン酸塩皮膜の違いが耐水密着性の差の原因となったと考えられる。

Table 5 Paint adhesion test results.
(Numbers of remaining paint lattice after the tests:X/100)

Specimen	Before water dipping	After water dipping
	SZ5	100
SZ10	100	60
SZ20	100	80
FZ5	100	100
FZ10	100	100
FZ20	100	100
F10	100	100
Non-plated Al alloy sheet	100	50
Cold rolled steel sheet	100	100
SZ steel sheet*	100	80
FZ steel sheet**	100	100

* Zn-12%Ni plated steel sheet.

** Two layer Zn-Fe plated steel sheet

(Sublayer : Zn-15%Fe, Surface layer : Fe-15%Zn).

(2) 塗装耐食性

塗装耐食性の調査結果を Fig. 4 に示す。アルミニウム合金板に、SZ めっき、FZ めっき処理を施すと、めっき処理なしの場合と比較して腐食幅が大きくなり、耐食性が劣化した。付着量は少ない方が腐食幅が大きい傾向が見られた。SZ めっき処理材より FZ めっき処理材の方がやや腐食幅が大きく、耐食性が劣った。一方、純亜鉛めっき処理を施すと、めっき処理なしの場合より腐食幅が小さくなり、耐食性が向上した。Fe-15%Zn の単層めっき処理では、腐食幅がいちじるしく大きくなり、耐食性が大幅に劣化した。

次に、めっき組成と耐食性との関係を調査するために、SZ めっき（付着量はいずれも 20 g/m²）の Ni 含有量を変化させてアルミニウム合金板に処理を施し、耐食性を比較調査した。結果を Fig. 5 に示す。Ni = 0 %（純 Zn めっき）では、めっきなしの場合より腐食幅が小さく耐食性が良好であったが、Ni 含有量が増加するに従って腐食幅が大きくなり、Ni 含有量が 5 ~ 10% 以上ではめっきなしの場合より耐食性が劣った。

3.4 塗装耐食性の電気化学的考察

裸アルミニウム合金板と、Zn-Ni および Zn-Fe めっき処理を行ったアルミニウム合金板の食塩水中での腐食電位を Fig. 6 に示す。Zn-Ni および Zn-Fe めっき処理材は、Ni および Fe 含有量が増加するほど電位が貴に変化した。裸アルミニウム合金板に対して、Zn-Ni めっき処理材では Ni 含有量が 40% 以下で、また Zn-Fe めっき処理材では Fe 含有量が 80% 以下で卑な電位関係にあった。

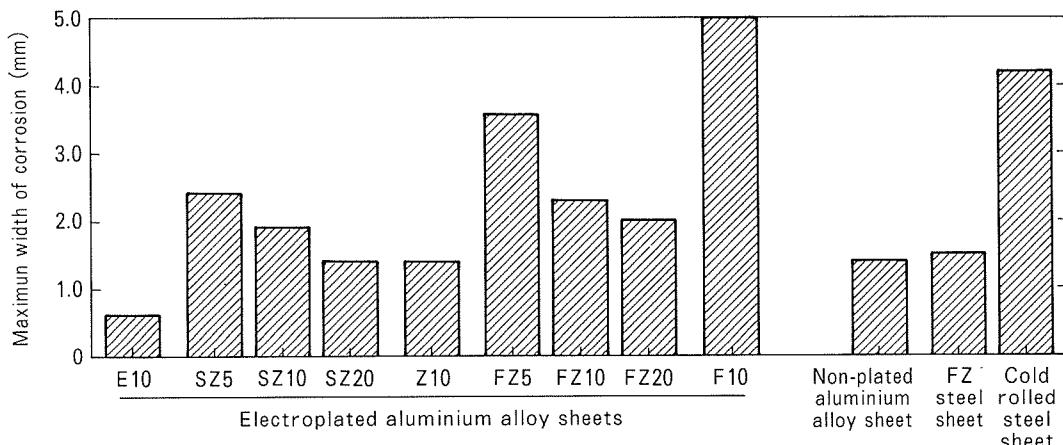


Fig. 4 Accelerated corrosion test results.

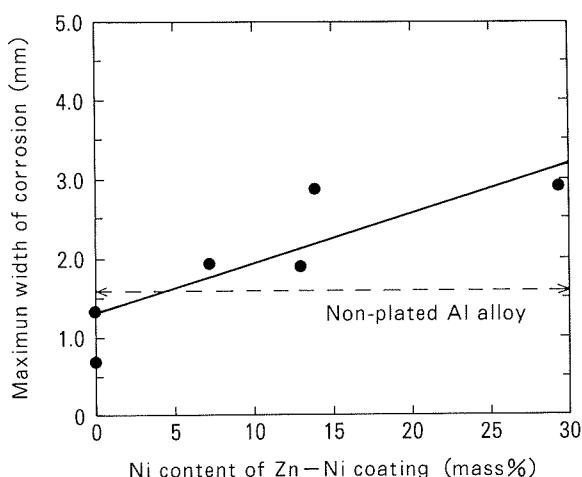


Fig. 5 Influence of Ni content of Zn-Ni coating on corrosion resistance.

Table 6 に、Zn-12%Ni めっき (SZめっき), Zn-15%Fe めっきおよび Fe-15%Zn めっき処理を施したアルミニウム合金板と裸アルミニウム合金板との間に流れるカップリング電流を測定した結果を示す。Zn-12%Ni または Zn-15%Fe めっき処理材の場合、腐食試験前にはめっき処理材がアノード側になるカップリング電流が流れたが、腐食試験後にはめっき処理材がカソード側になるカップリング電流が流れた。Fe-15%Zn めっきの場合、腐食試験前後ともにめっき処理材がカソード側になるカップリング電流が流れた。Zn-12%Ni あるいは Zn-15%Fe めっき皮膜は、腐食試験前にはアルミニウム合金より電位が卑であるが、腐食試験中に、めっき中の Zn が選択溶解されて Ni あるいは Fe が濃化し、しだいに電位が貴に変化するために、腐食試験前後でカップリング電流の向きが逆転したと考えられる。

これらの結果から、前述の腐食試験の結果を以下のように考察することができる。

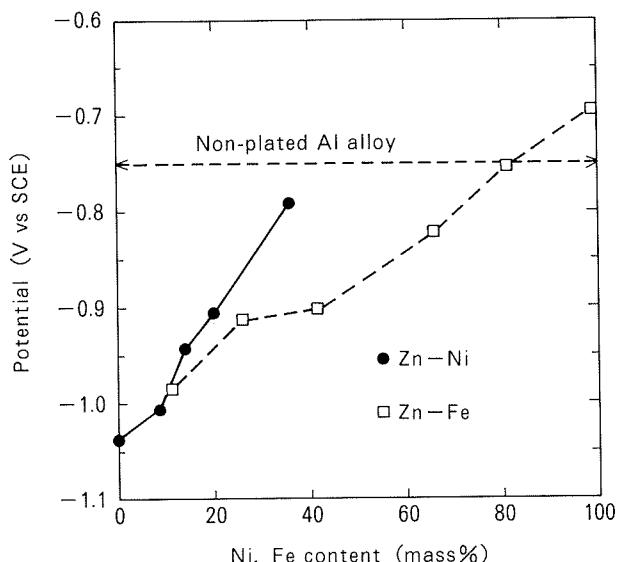


Fig. 6 Relationship between potential and Ni, Fe content of Zn-Ni, Zn-Fe coatings.

Table 6 Couple current between electroplated Al alloys and non-plated Al alloy. (mA/m²)

Specimen	Before accelerated corrosion test	After accelerated corrosion test
E10	+92.8	+58.8
SZ10	+66.8	-15.1
Z10	+94.1	-16.8
F10	-47.5	-11.3

+ : Electroplated Al alloy is anodic.

- : Electroplated Al alloy is cathodic.

(1) Fe-15%Zn めっき処理材の耐食性がいちじるしく劣った原因は、腐食試験初期からアルミニウム合金母材がガルバニック腐食を起こしたためと考えられる。

(2) SZめっき, FZめっき処理材の耐食性があまり良好でなかった原因是、初期にはめっき皮膜の電位がアルミニウム合金母材の電位より卑で犠牲陽極効果を発揮するが、腐食が進行するとZnの選択溶解が進んでめっき皮膜の電位がアルミニウム合金母材の電位より貴に変化し、アルミニウム合金母材のガルバニック腐食が起こるようになるためと考えられる。なお、SZめっき処理材よりFZめっき処理材の方がやや耐食性が劣る傾向があったのは、上層のFe-15%Znめっき層の影響で、FZめっき処理材の方がガルバニック腐食を起こしやすかったためと考えられる。

(3) SZめっき処理材、FZめっき処理材とともに、めっき付着量が増加すると耐食性が改善された原因是、めっき層の総量が増加したためにZnの選択溶解による電位上昇速度が遅くなり、その結果、ガルバニック腐食が起こるまでの時間が長くなったためと考えられる。

(4) 純Znめっき処理材の耐食性が良好であった原因是、Zn-NiあるいはZn-Feめっき処理材のようにNiやFeの濃化によるめっき層の電位上昇が起ららず、めっき層が消滅するまで常に犠牲陽極効果が発揮されたためと考えられる。

(5) Zn-Niめっき処理材でNi濃度が増加するほど耐食性が劣化した原因是、Ni濃度が高いほどめっき層の電位がアルミニウム合金母材以上になるまでの経過時間が短くなるためと考えられる。なお、Zn-Feめっき処理材でも同様な理由によりFe濃度が増加するほど耐食性が劣化すると考えられる。

4. まとめ

自動車ボディ用アルミニウム合金板に、前処理として亜鉛置換処理を行った後、自動車ボディ用鋼板では一般的な亜鉛系電気めっき処理を施し、リン酸塩処理および塗装耐食性に関する調査を行った結果、以下の知見を得た。

(1) めっき処理を施したアルミニウム合金板上には、従来から自動車ボディに使用されているめっき鋼板上と同様のリン酸塩皮膜が生成した。

(2) リン酸塩処理液中へのAl溶出量は、 1 g/m^2 のめっき処理を施すことにより裸アルミニウム合金板と比較して $1/4$ に、また 5 g/m^2 のめっき処理ではほぼ完全に抑制された。ただし、前処理の亜鉛置換処理を省略した場合には電気めっき層の被覆率が悪く、アルミニウム合金素地が露出しているため、Alイオン溶出の抑制

効果が小さかった。

(3) 塗装耐食性は、めっき種によって差があり、純Znめっき処理材の塗装耐食性は、めっきなしの場合よりも向上した。一方、Zn合金(Zn-Ni, Zn-Fe)めっき処理材の塗装耐食性は、めっきなしの場合よりも劣化した。

(4) Zn合金めっき処理材の塗装耐食性が劣化する理由は、めっき層中のZnが選択溶解されNiやFeが濃縮するために、めっき層の電位がアルミニウム合金母材以上に上昇し、アルミニウム合金母材がガルバニック腐食を起こすためと考えられる。

現在、鋼板に使用されている各種の亜鉛系めっきは、耐食性および化成処理性以外に、プレス成形性およびスポット溶接性をも考慮して開発されたものである。アルミニウム合金板においても、各種めっきが成形性およびスポット溶接性におよぼす影響についても考慮する必要があり、それらの評価を行っている。

参考文献

- 1) 細見彌重：本誌，32(1991)，1.
- 2) 桜井久之：自動車用表面処理研究会誌，1(1991)，1.
- 3) 竹島義男、疋田達也、宇都秀之：本誌，32(1991)，39.
- 4) 難波圭三、佐野啓路、水越秀雄、長谷川義文：本誌，32(1991)，56.
- 5) 前田靖治、鈴木勝、今村勉、出口武典、片山喜一郎：日新製鋼技報，51(1984)，39.
- 6) 鶴野紹弘、豊瀬喜久郎、藤本日出男：神戸製鋼技報，42(1992)，41.
- 7) O.Furumura, H.Ishii, S.Tanaka：日本パーカライジング技報，5(1992)，8.
- 8) 濵谷敦義、栗本樹夫、保母芳彦：住友金属，33(1981)，545.
- 9) 羽田隆司、金丸辰也、中山元宏、新井勝利、藤原俊朗、末光敬正、佐藤道夫、小川裕：製鉄研究，No.315(1984)，16.
- 10) 呂戊辰：防食メッキと化学メッキ、日刊工業新聞社，(1961)，229.
- 11) D.C.Zipperian, S.Raghavan and M.Pritzker：Conf. Proc. Electroless Dep. Metals and Alloys, Honolulu, Oct. 1987, 113.
- 12) 田村幸男：実務表面技術，26(1979)，598.
- 13) 松島安信：日本パーカライジング技報，1(1988)，5.
- 14) 小嶋隆司、岡部正良、置田宏：防食技術，30(1981)，580.
- 15) 近藤和夫：鉄と鋼，77(1991)，886.
- 16) 若野茂、西原實：金属表面技術，37(1986)，545.

住友軽金属技報 第36巻 第3号,第4号 (1995) 184-190

論 文

高温酸化処理による反応焼結 TiAl-Mn
金属間化合物の耐摩耗性の向上

熊 谷 正 樹 渋 江 和 久
古 山 努

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 36, No. 3, No. 4 (1995), pp. 184-190

Improvement of Wear Resistance of Reactive-
sintered TiAl-Mn Intermetallic Compound
by a Simple Oxidation Treatment

Masaki Kumagai, Kazuhisa Shibue and Tsutomu Furuyama

住友軽金属工業株式会社技術研究所

論 文

高温酸化処理による反応焼結 TiAl-Mn 金属間化合物の耐摩耗性の向上*

熊谷正樹** 渋江和久***
古山努***

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 36, No. 3, No. 4 (1995), pp. 184-190

Improvement of Wear Resistance of Reactive-sintered TiAl-Mn Intermetallic Compound by a Simple Oxidation Treatment

Masaki Kumagai, Kazuhisa Shibue and Tsutomu Furuyama

Titanium aluminides manufactured by reactive sintering have excellent oxidation resistance because a small amount of chlorine which is introduced into the intermetallics from alkaline reduced titanium powder is effective to form protective alumina scale. Wear resistance of reactive-sintered TiAl-Mn which was coated with oxide film was evaluated by a pin-on-disk type wearing test. Oxide film was formed by using oxidation reaction in air at 1173K. Oxidized TiAl-Mn alloys show much less wear loss than untreated ones. After the wearing test, oxide film remained partially on Ti-47.3Al-1.7Mn. On the contrary, oxide film of Ti-43.2Al-1.6Mn was worn over. The wear resistance in the latter was due to hard Ti-rich layer which was formed under oxide film produced during oxidation treatment. Thickness of Ti-rich layer increased with titanium content of TiAl-Mn or oxidizing temperature. It was considered that Ti-rich layer was hardened by oxygen solutioning. Excellent wear resistance of the oxidized TiAl-Mn was caused by not only oxide film but also Ti-rich layer. This superior wear resistant surface can easily be obtained by oxidation in air of reactive-sintered TiAl-Mn containing chlorine. This surface treated TiAl-Mn should be applied to exhaust valves of gasoline engines.

1. 緒 言

チタンーアルミ系金属間化合物は軽量で比強度が高く、高温特性に優れていることから、高温で使用される部材への適用が期待されている。中でも高温での強度と延性にバランスの取れた TiAl は内燃機関用排気バルブ等の摺動部品として利用が検討されている。TiAl の欠点として指摘されていた常温延性も、最近の盛んな研究により改善されてきており¹⁾、実用上の問題点であった耐酸化性や形状付与性も改良されつつある²⁾³⁾。TiAl の耐酸

化性は 1100K 以上の温度で急激に低下し、他の耐熱材料に比べるとその耐酸化性はいちじるしく劣っていた。しかし、著者らは反応焼結法により TiAl 中に微量の塩素を導入することによって、従来の耐熱材料と同等の耐酸化性を有する TiAl が得られることをみいだし、さらに微量の塩素を含む TiAl は 1123K~1398K で表面に厚さ数ミクロンの緻密な Al_2O_3 皮膜を形成し、この皮膜が保護膜として働き、酸化を抑制することを明らかにした⁴⁾⁵⁾。また、この酸化皮膜は Fig. 1 に示すように急激な繰り返し加熱冷却によっても微量の剥離しか生じず、加熱時に再び保護的な酸化皮膜が形成される自己修復性がある⁶⁾ことから急激な昇降温を伴う部品に適するとみられる。形状付与性については、反応焼結法によれば、チ

* 軽金属, Vol. 44, No. 11 (1994) に一部掲載

** 技術研究所 応用研究部

*** 技術研究所 金属材料第二研究部

タンとアルミニウムの混合体の状態で目的に近い形状まで加工後、反応焼結して TiAl とすることから、従来のアルミニウム合金と同様に塑性加工でき、形状付与が比較的容易である³⁾。

TiAl をエンジンバルブに適用する場合、バルブの軸端部等において、耐摩耗性が不足することが懸念されている⁷⁾。TiAl の耐摩耗性の向上には、表面にチタン濃度の高い層を形成させるチタン拡散浸透処理⁸⁾や TiN, TiC 等の硬質粒子を分散させる方法⁹⁾等が考えられているが、コストが高いことが予想される。そこで、本研究では簡便で安価に TiAl の耐摩耗性を改善することを目的とし、大気中での酸化により表面に酸化皮膜を形成させ、その耐摩耗性を明らかにする。

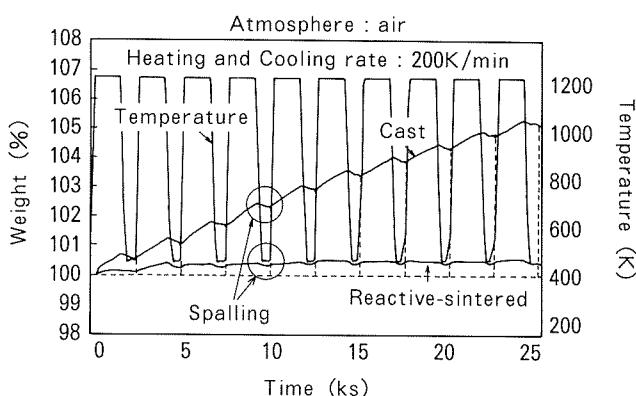


Fig. 1 Results of cyclic oxidation test of reactive-sintered and cast Ti-47.3Al-1.7Mn.

2. 実験方法

2.1 供試材

ハンター法つまりナトリウムにより $TiCl_4$ を還元して作製されたスポンジチタン粉末（日本曹達製、塩素量 0.10mass%）と、ヘリウムガスアトマイズ法で作製された Al-3.6mol% Mn 合金粉末（いずれも粒径 149 μm 以下）を、アルミニウム量が 36~52mol% となるように配合し、自転公転型混合機を用いて 1.8ks 混合した。これらの混合粉末を、外径 92mm、内径 88mm、長さ 250 mm のアルミニウム合金（6063）製缶に充填し、排気管付蓋を溶接し、排気管と真空ポンプを接続して $10^{-3}Pa$ 以下の真空中 723K × 10.8ks の脱気脱水処理を行った。その後、排気管を圧着後溶接し、缶内が真空のまま熱間押出を行った。押出条件は温度 673K、押出比 50 とした。得られた押出材からコンテナに用いたアルミニウム合金の外皮を切削除去し、直径 10mm、長さ 100mm の試料を作製し、洗浄したものを HIP 装置中で反応合成した。HIP 条件は温度 1573K、圧力 150MPa、保持時間 7.2ks とした。

供試材の化学分析結果を Table 1 に示す。供試材に含まれる塩素量は 0.06mass% であり、この塩素量は既報⁵⁾

の結果より、緻密な酸化皮膜を生成させるのに十分なものである。組織は、供試材 R36 がラメラー粒 ($\alpha_2 + \gamma$)、供試材 R43 および R47 がラメラー粒と γ 等軸粒の混合組織、供試材 R52 が γ 等軸粒からなっていた。ビッカース硬さ（荷重 4.9N）は、供試材 R43 が 295、供試材 R47 が 265 であった。同様に水素化脱水素法によるチタン粉末（東邦チタニウム製、塩素量 0.04mass%）を用いて供試材 R45 を作製した。この比較材として、同じアルミニウムおよびマンガン量の溶製材をプラズマアーク溶解により作製した（供試材 I45）。供試材 R45 の塩素量は 0.02mass%，溶製材には塩素は含まれていなかった。

また、部品形状での酸化皮膜の形成状態をみるために、供試材 R47 の組成で反応焼結法¹⁰⁾により自動車エンジン用排気バルブを作製し、1173K × 18ks の条件で大気中で酸化処理した。

2.2 酸化処理

供試材から直径 4mm × 高さ 5mm の酸化用試験片を削り出し、表面をエメリーペーパー #800 まで研磨した。試料をアセトン洗浄後、直径 10mm × 高さ 10mm の白金るつぼに入れ赤外線加熱式熱天秤にて 1123~1373K に加熱し、86.4ks 恒温保持した。昇温速度は、保持温度の 100K 下まで 3.33K/s とし、50K 下まで 1.67K/s、その後は 0.33K/s とした。Fig. 2 に代表的な酸化皮膜の断面 SEM 像（供試材 R43 を 1173K × 86.4ks の条件で大気酸化したもの）を示す。酸化皮膜は数ミクロンの厚さで表面を覆っており、その下に厚さ数ミクロンのアルミニウム量の低い層（以下、チタン濃化層と称す）¹¹⁾がみられる。酸化処理後の供試材断面において、酸化皮膜およびチタン濃化層の厚さを測定した。また、チタン濃化層の硬さをマイクロビッカース硬さ試験機にて荷重 0.1N で測定した。

2.3 摩耗試験

供試材 R43 および R47 から直径 5mm、長さ 8mm の摩耗試験片を削り出し、2.2 項と同様に 1173K および 1223K で 18ks の酸化処理を行った。比較材として、酸化処理していない R43、および従来の耐熱材料として浸炭処理をした耐熱鋼 SUH35 (Fe-21Cr-9Mn-4Ni、ビッカース硬さ約 800) を使用した。摩耗試験装置の概略を Fig. 3 に示す。摩耗試験は、3 点支持式ピンオンディ

Table 1 Chemical composition of specimens.

specimen No.	Cl (mass%)	O (mass%)	Al (mol%)	Mn (mol%)	Ti
R36	0.06	0.1	36.0	1.4	bal.
R43	0.06	0.1	43.2	1.6	bal.
R47	0.06	0.1	47.3	1.7	bal.
R52	0.06	0.1	51.9	2.0	bal.
R45	0.02	0.1	45.0	1.6	bal.
I45	0.00	0.08	45.1	1.6	bal.

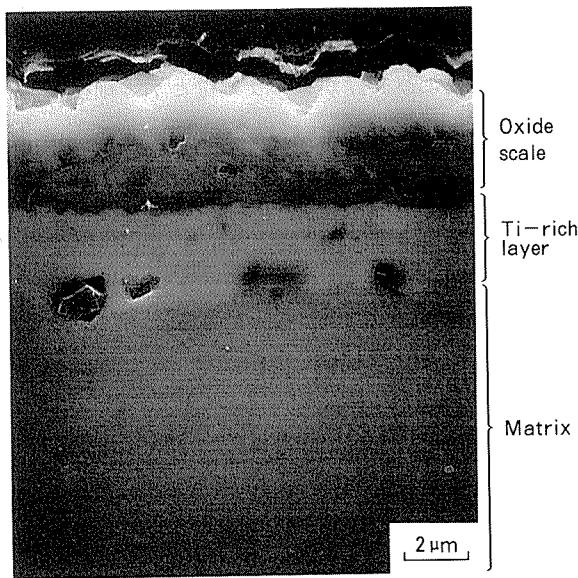


Fig. 2 Oxide scale produced on reactive-sintered TiAl-Mn at 1223K.

スク式試験機により行った。図中に標準試験条件を示す。相手材には、バルブ周辺によく使用される合金 SCM415 (Fe-1Cr-0.7Mn-0.2Mo-0.1C, ピッカース硬さ約730) 製の直径60mm, 厚さ5mmのディスクを用いた。潤滑油には市販のスピンドル油 (ISO VG7) を用いた。供試材の摩耗量は試験前後の3本のピンの長さをマイクロメータで測定し、その平均値とした。酸化材は酸化処理によりピンの径および長さが5~8 μm増加したため、酸化後のピンの長さを試験前の長さとした。相手材の摩耗量は、触針式粗さ計にて測定し、非接触面との差の平均値とした。摩耗試験の面圧の影響をみるために、供試材R47を用いて面圧を0.085~2.0 MPaの範囲で変えて摩耗試験を行った。さらに高い圧力での摩耗を調べるために、面圧を20MPaに上げての摩耗試験も行った。

2.4 引張試験

酸化処理による常温引張特性の変化をみるために、1223K×18ksの条件で大気中で酸化処理し、引張試験を行った。試験は、平行部径5mm、標点距離20mmの試験片を用い、クロスヘッド速度 1.67×10^{-5} m/sで298Kで行った。

3. 実験結果および考察

3.1 酸化処理

Fig. 4に供試材のアルミニウム量と酸化皮膜の形成状況の関係を示す。酸化皮膜およびチタン濃化層の厚さは、アルミニウム量の増加とともに減少した。アルミニウム量36mol%では酸化皮膜が10 μmと厚く、アルミニウム量43mol%では4 μm程度であった。チタン濃化層の硬さは、測定可能なアルミニウム量47mol%以下でア

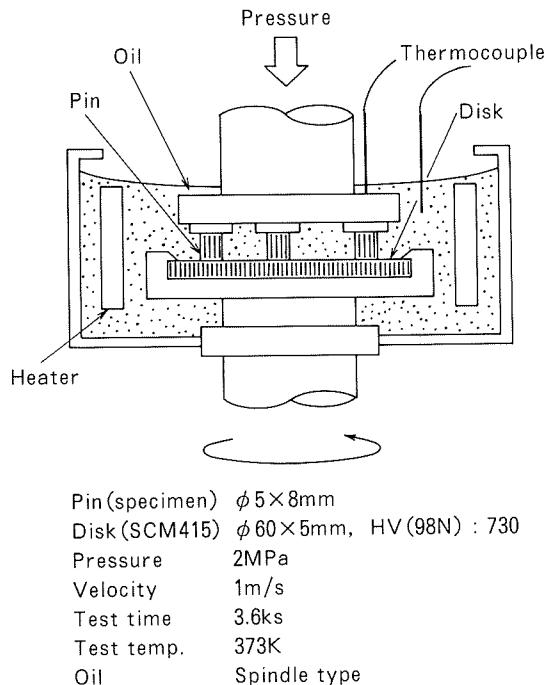


Fig. 3 Schematic drawing of wearing test apparatus.

ルミニウム量の減少とともに低下した。酸化温度と、酸化皮膜の厚さおよび硬さの関係をFig. 5に示す。酸化皮膜の厚さは、1173K以上ではほぼ同じで数μmであった。酸化皮膜下のチタン濃化層の厚さは、1173Kでは酸化皮膜と同等で、その後処理温度の上昇とともに增加了。チタン濃化層の硬さは、測定可能な1173K以上で処理温度とともに減少した。Fig. 4およびFig. 5の結果によると、チタン濃化層の厚さが薄いほど硬さが高い傾向を示したが、この点については不明である。

これらの結果から、摩耗試験材には、酸化温度としては酸化による寸法変化が少なく、かつチタン濃化層が高硬度を示した1173Kおよび1223Kを選択し、アルミニウム量としては酸化皮膜の成長による供試材寸法の增加が少なく、かつチタン濃化層が高硬度であるアルミニウム量43mol%および47mol%の供試材を選択した。また、酸化皮膜の成長が7.2ks保持以降にあまりみられないこと⁵⁾から、安定な酸化皮膜が得られる条件として、酸化処理時間を18ksとした。これらの酸化条件では、母材組織の変化はみられなかった。以降、供試材R43、R47を1173K×18ksで酸化したものをそれぞれ供試材O43、O47と供試材R43を1223K×18ksで酸化したものを供試材OH43とした。また、供試材R45およびI45は1223K×18ksで酸化処理し、それぞれ供試材RO45およびIO45とした。

3.2 摩耗試験

Fig. 6に無処理の供試材R47の摩耗量と面圧の関係を示す。面圧が増加するに従って、摩耗量が増加した。以降、本実験条件範囲で無処理材が最も激しく摩耗する

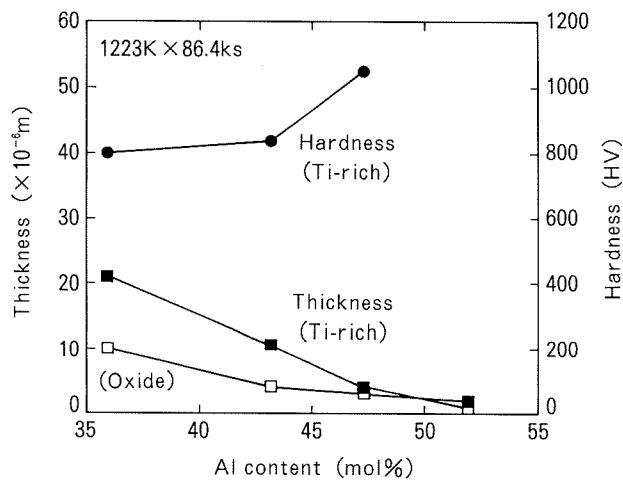


Fig. 4 Changes in thickness and hardness of oxide scale with alminium content in matrix.

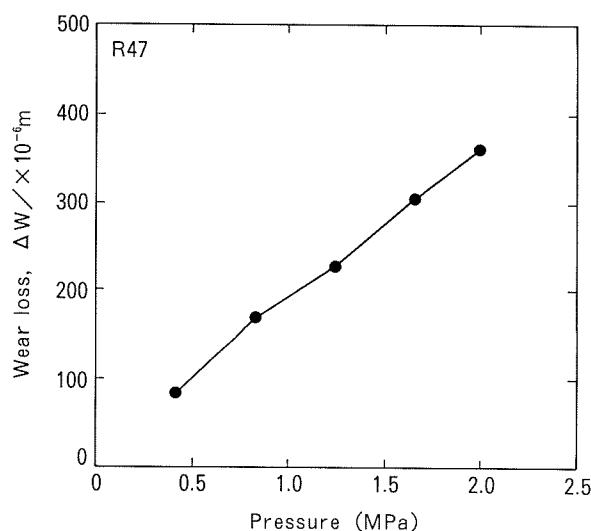


Fig. 6 Relation between wear loss and test pressure.

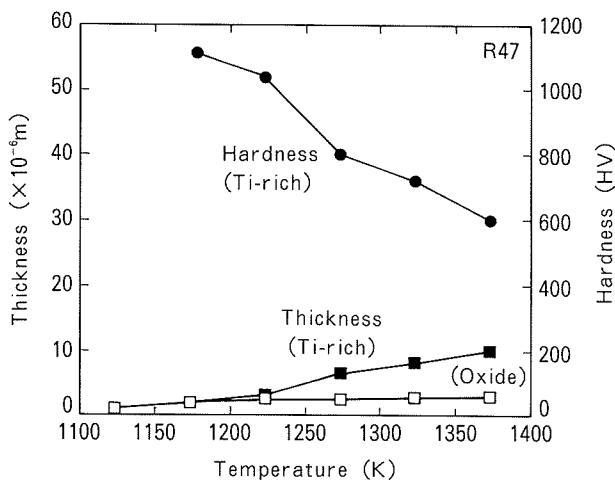


Fig. 5 Changes in thickness and hardness of oxide scale with oxidation temperature.

面圧 2 MPa において酸化材と比較した。

Fig. 7 に各供試材の摩耗試験結果を示す。酸化材の摩耗量は無処理のものよりいちじるしく少なく、耐熱鋼よりも少なかった。また、相手材の摩耗量も同様の傾向を示した。酸化材（供試材 O43, O47）は、いずれも摩耗量は小さかったが、アルミニウム量の多い方が供試材の摩耗量がやや少なかった。アルミニウム量 43 mol %において、1173 K と 1223 K の酸化温度の差はみられなかった（供試材 O43 と OH43）。

Fig. 8 に摩耗試験前後の供試材の表面外観を示す。摩耗試験前の供試材 O47 には酸化皮膜がみられた。この酸化皮膜は摩耗試験後、一部が脱落して平坦になっていた。一方、供試材 O43 の酸化皮膜はハンドリング時にかなり剥離脱落した。摩耗試験後、供試材 O43 の酸化皮膜はほぼ完全に脱落しており、試験片の端部には削られて滑らかになった部分がみられた。また、供試材 O43

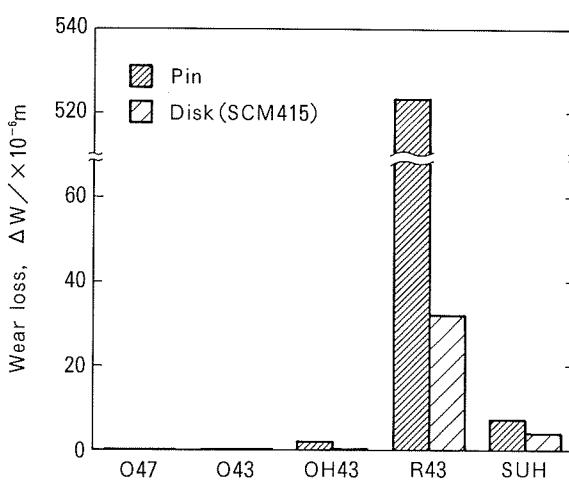


Fig. 7 Wear loss of the specimens in the wearing test.

および O47 のいずれの相手材も供試材との接触の痕跡がみられるだけで、ほとんど摩耗していなかった。無処理の供試材 R43 では摩耗により元の面は削られて消失しており、相手材の接触部も深く削られていた。SUH35 は比較的試験前後の変化が少なかったが、摩耗量は酸化材より多かった。

供試材 O43 の摩耗試験前後の供試材表面 SEM 像および EPMA 分析結果を Fig. 9 に示す。摩耗試験により酸化皮膜が脱落し、その面には多角形の凹凸がみられ、摩耗した部分では凸部が削られて平坦になっていた。多角形の凹凸の部分のチタンおよび酸素濃度はマトリクスより高かった。摩耗して平坦になった部分も同様の成分であったが、相手材と潤滑油の成分である鉄とシリコンが検出された。

Fig. 10 に供試材 O47 の摩耗試験後の供試材表面 SEM 像を示す。この供試材では摩耗試験後も酸化皮膜が摩耗

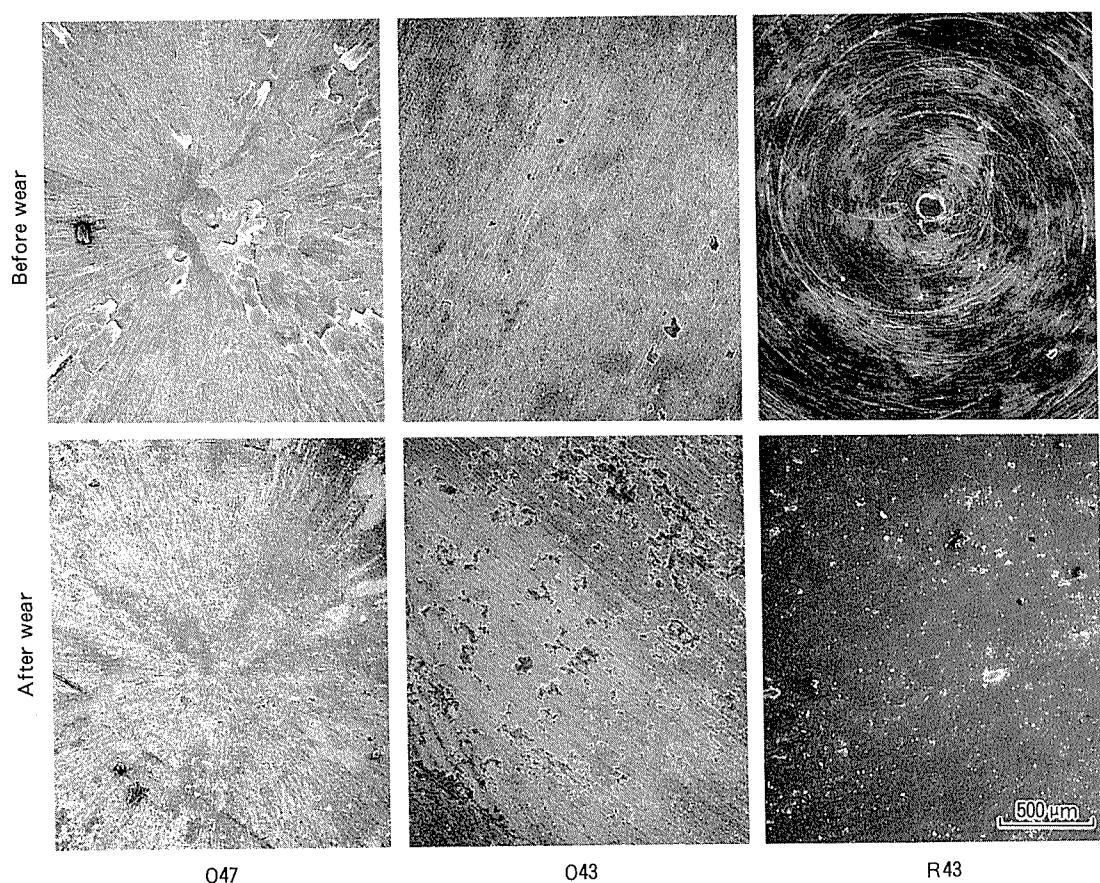


Fig. 8 Appearance of surface before/after the wearing test.

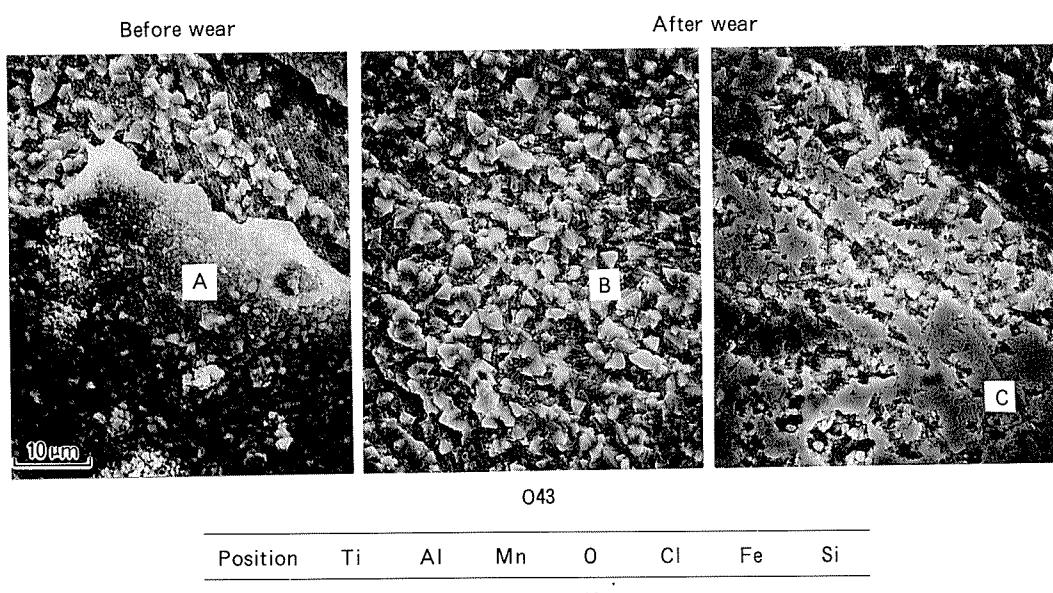


Fig. 9 SEM images and EPMA results on surface of oxidized Ti-43.2Al-1.6Mn before/after the wearing test.

面に残存していた。残存した酸化皮膜は EPMA 点分析の結果、 Al_2O_3 主体の皮膜であり、皮膜が剥離した面は供試材 O43 の場合と同様に母材に比べてチタンおよび酸素量が高かった。

酸化処理することにより反応焼結 TiAl の耐摩耗性はいちじるしく改善された。その原因として、酸化皮膜自身の影響と、酸化皮膜下に形成された硬いチタン濃化層の影響が考えられる。アルミニウム量が 47.3 mol % の供試材では、酸化皮膜の約半分が脱落しており、残った酸化皮膜とその下のチタン濃化層の両方が耐摩耗性に寄与したものと考えられる。また、酸化皮膜の脱落した部分がくぼみになって潤滑油がたまり、含油軸受材のように摩耗面への潤滑油の供給が促進され、耐摩耗性に寄与していることも考えられる。一方、アルミニウム量が 43.2 mol % と少ない供試材では、酸化皮膜がほとんど脱落しているにもかかわらず、摩耗は大幅に軽減されており、この場合はチタン濃化層が耐摩耗性に寄与したものとみられる。これらのことから、耐摩耗性の向上には酸化により母材表層部に形成された高硬度のチタン濃化層の寄与が大きいものと考えられる。このチタン濃化層の硬化は、この層に比較的多くの酸素が含まれていたことから、 α -チタン合金で知られているように¹²⁾、酸素の固溶によると考えられる。

供試材 R43 および R47 を引張試験片に成形し、大気中で 1223K × 18ks 酸化処理した後、常温引張試験を実施した。酸化した供試材を OH43 および OH47 とする。Fig. 11 にその結果を無処理のものと比較して示す。いずれの組成においても、酸化材の引張特性は無処理材のそれとほぼ同等であり、酸化による常温引張特性への影

響はみられなかった。

供試材 RO45 は供試材 O43 と同様の酸化皮膜の状態であったが、ごく一部に TiO_2 とみられる皮膜が存在したためワイヤーブラシにて簡単に除去した。供試材 IO45 は 25 μm の厚い TiO_2 と Al_2O_3 の混合酸化皮膜⁶⁾が形成されていた。これらの面圧 20 MPa での摩耗試験結果を Fig. 12 に示す。酸化処理した反応焼結材は面圧を 20 MPa に上げても優れた耐摩耗性を有することが示された。溶製材は反応焼結材より摩耗量が多かったが、混合酸化皮膜もある程度の耐摩耗性を有することが判った。溶製材の場合、相手材の摩耗量も多かった。

Fig. 13 に反応焼結法による Ti-47.3Al-1.7Mn をバルブ形状に成形後、酸化処理を施したものの外観を示す。酸化皮膜は剥離もなくほぼ一様に形成されており、バルブのような形状への酸化処理が可能であることが示された。

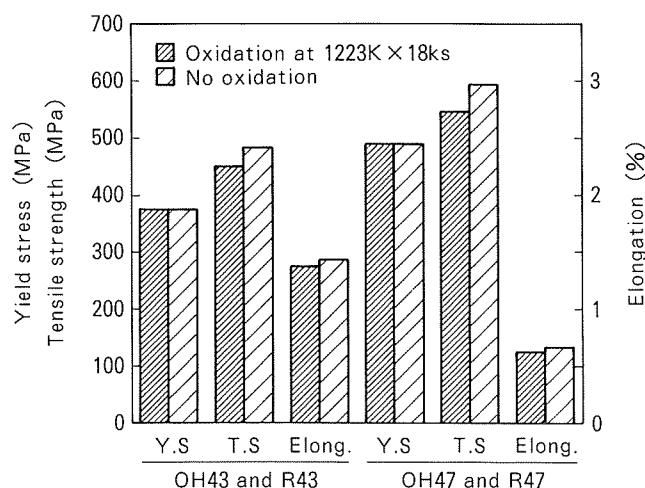


Fig. 11 Tensile properties of as-sintered and oxidized TiAl-Mn at room temperature.

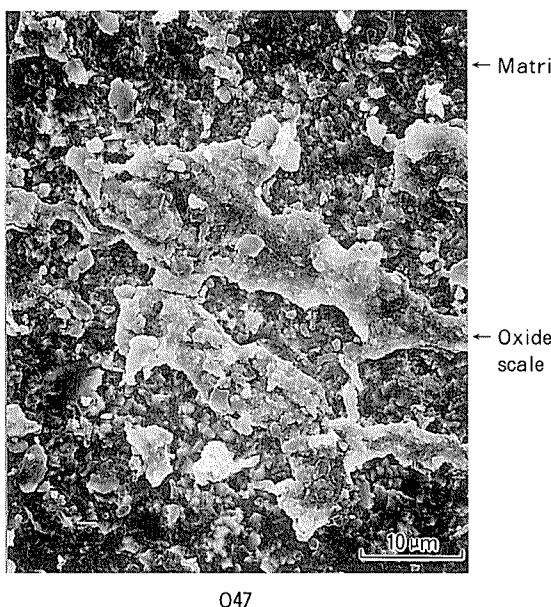


Fig. 10 SEM image on the surface of oxidized Ti-47.3Al-1.7Mn after the wearing test.

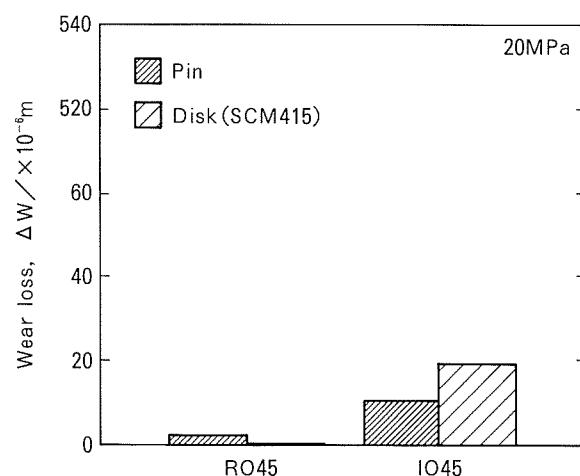


Fig. 12 Wear loss of reactive-sintered and cast Ti-45Al-1.6Mn at high pressure of the wearing test.

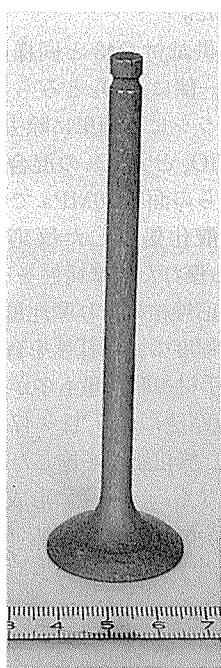


Fig. 13 Appearance of a TiAl-Mn gasoline engine valve after oxidation treatment at 1173K for 18ks.

4. 結 言

(1) アルミニウム量43.2~47.3mol %の塩素を含む反応焼結TiAl-Mn金属間化合物を、大気中で1173~1223K×18ksの酸化処理したものは、無処理のものよりもじるしく耐摩耗性に優れ、浸炭処理した耐熱鋼よりも優れた耐摩耗性を有していた。

(2) Ti-43.2mol % - 1.6mol %において酸化皮膜が脱落していたにもかかわらず優れた耐摩耗性を示した。この原因として、酸化により酸化皮膜下の母材表層部での硬いチタン濃化層の形成および酸化皮膜の存在が考えられる。

参考文献

- 1) 細見政功, 前田尚志, 岡田 稔, 乾 晴行, 山口正治 : 日本金属学会春季大会講演概要 (1992), 317.
- 2) 谷口滋次, 柴田俊夫, 左近茂俊 : 材料と環境, 41 (1992), 453.
- 3) K. Shibue, M. S. Kim and M. Kumagai : Proc. of Int. Sympo. on Intermetallic Compound (JIMIS-6), Japan Inst. Metals, (1991), 833.
- 4) 渋江和久, 熊谷正樹, 金 瞳淳 : 日本金属学会誌, 56 (1992), 87.
- 5) 熊谷正樹, 渋江和久, 金 瞳淳 : 日本金属学会誌, 57 (1993), 721.
- 6) 熊谷正樹, 渋江和久 : 本誌, 33 (1992), 144.
- 7) W. E. Dowling, Jr., J. E. Allison, L. R. Swank and A. M. Sherman : SAE International Congress and Exposition (1993), 29.
- 8) 公開特許公報, 平3-219065号 (1991).
- 9) 公開特許公報, 平5-202439号 (1993).
- 10) 渋江和久, 金 瞳淳, 熊谷正樹, 古山 努 : 金属間化合物共同研究会 第6回金属間化合物のプロセッシング予稿集, (1993), 9.
- 11) 熊谷正樹, 渋江和久, 金 瞳淳 : 日本金属学会誌, 59 (1995), 423.
- 12) 草道英武, 村上陽太郎, 木村啓造, 和泉 修 : 金属チタンとその応用, 日刊工業新聞社, (1983), 46.

住友軽金属技報 第36巻 第3号, 第4号 (1995) 191-196

論 文

反応焼結法により作製した Ti-43.4at%Al-1.6at%Mn
金属間化合物の被削性

古山 努 佐々木 直栄
渋江 和久

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 36, No. 3, No. 4 (1995), pp. 191-196

Machinability of Reactively Sintered
Ti-43.4at%Al-1.6at%Mn
Intermetallic Compounds

Tsutomu Furuyama, Naoe Sasaki and Kazuhisa Shibue

住友軽金属工業株式会社技術研究所

論 文

反応焼結法により作製した Ti-43.4at%Al-1.6at%Mn 金属間化合物の被削性*

古山 努** 佐々木 直栄***
渋江 和久**

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 36, No. 3, No. 4 (1995), pp. 191-196

Machinability of Reactively Sintered Ti-43.4at%Al-1.6at%Mn Intermetallic Compounds

Tsutomu Furuyama, Naoe Sasaki and Kazuhisa Shibue

In this report, Ti-43.4at%Al-1.6at%Mn intermetallics by reactive-sintering process using two kinds of elemental titanium powders were prepared, one was made by Hunter process, and the other was made by hydride-dehydride process. And the influence of cutting speed on cutting force, surface roughness, tool wear and chip shape of these intermetallics using K10 and P10 tools were investigated. K10 was suitable for machining of TiAl compared with P10 at the point of cutting force and tool wear. Cutting force was almost the same value as that of Ti-6Al-4V alloy at the proper cutting speed. Surface roughness had no relation to cutting speed and the surface roughness of TiAl showed almost the same value as that of Ti-6Al-4V alloy. The chip shape of TiAl was discontinuous at the cutting speed from 3.6m/min to 42.2m/min.

1. 緒 言

TiAl 金属間化合物は低密度であり耐熱性に優れることから次世代の構造用材料として注目されており、その機械的性質、ミクロ組織生成過程および製造方法については多くの研究が行われている¹⁾²⁾。現在、著者らは反応焼結法による TiAl 金属間化合物の実用化研究を進めている³⁾。本法は要素粉末を混合、固化成形した後反応焼結し金属間化合物を得るものであり、これにより難加工材である TiAl 金属間化合物の形状付与を容易に行うことができる。反応焼結法により TiAl 金属間化合物を作製する場合においても、最終製品形状への成形には少なからず切削等の機械加工が必要となり、TiAl 金属間化合物の被削性を把握することはその実用化において重要である。しかし、本合金の被削性についての研究は極めて少なく、わずかに Zhang らが報告している程度である⁴⁾。Zhang らは、Ti-48at%Al-2at%Nb-2at%

Mn 金属間化合物の被削性を評価し、その切削に適した工具は、工具材を構成している粒子径が細かく、TiC を含まないものであり、被削材の仕上面粗さには正のすくい角を持つ工具を使用することが有効であることを明らかにした。また、工具摩耗の点から Ti-48at%Al-2at%Nb-2at%Mn 金属間化合物の被削性は Ti-6Al-4V と比較して劣ることを示した。一般に、材料の被削性とは(1) 切削抵抗 (2) 切りくず処理性 (3) 工具寿命 (4) 仕上面粗さなどの要因により評価されるものである。この点において Zhang らの報告は、切削に適した工具の選定を行っているものの TiAl の被削性を十分に評価しているものとは言えなかった。そこで、本報告では反応焼結法により作製した TiAl 金属間化合物の前述の被削性について、Ti-6Al-4V と比較検討する。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材の製造工程を Fig. 1 に示す。純チタン粉末とヘリウムガスマイズ法による Al-3.6at%Mn 合金

* 軽金属, 45 (1995), 138.に主要部を掲載

** 技術研究所 金属材料第二研究部

*** 技術研究所 應用研究部

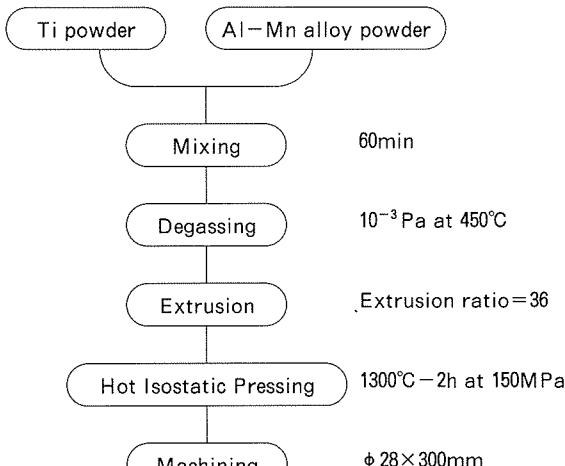


Fig. 1 Sample preparation

Table 1 Chemical composition of specimens (at%).

Material	Ti	Al	Mn	V	O(mass%)
Na-TiAl	55.3	43.1	1.69	—	0.07
HDH-TiAl	55.5	42.8	1.63	—	0.09
Ti-6Al-4V*	89.2	6.4	—	4.2	0.18

※ : mass%

Table 2 Mechanical properties of specimens.

Material	U.T.S.(MPa)	Y.S.(MPa)	Elongation(%)	H _v (98N)
Na-TiAl	631	558	0.64	268
HDH-TiAl	695	583	0.80	261
Ti-6Al-4V	1039	943	15	329

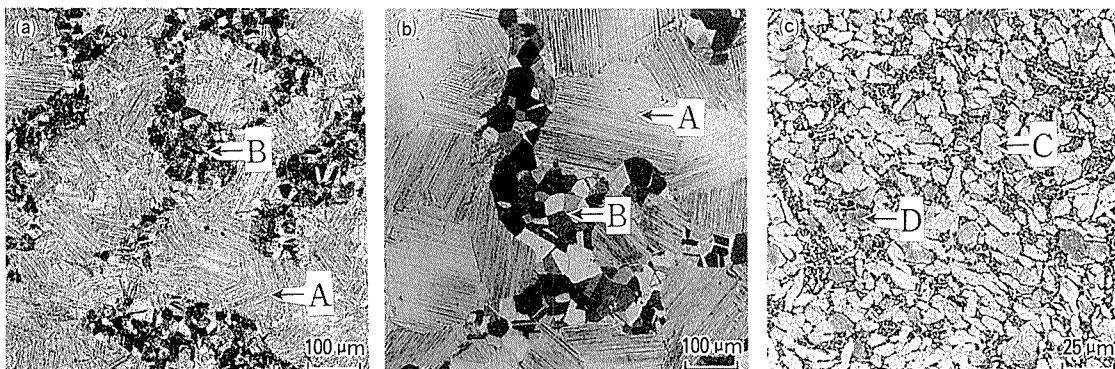


Fig. 2 Microstructures of specimens.

(a) Na-TiAl (b) HDH-TiAl (c) Ti-6Al-4V

粉末を Ti-43.4at%Al-1.6at%Mn となるように混合し、 $\phi 200 \times \ell 500$ mm のアルミニウム合金缶に充填した。なお、原料チタン粉末には安価に製造可能であるナトリウム還元法によるもの、および一般的な製造法である水素化脱水素法によるものを用いた。その後、Fig. 1 に示す工程にて TiAl 金属間化合物を得た。なお、マンガンは延性の改善⁵⁾、および反応焼結時のボアの抑制のため⁶⁾に添加した。以下ではナトリウム還元法による純チタン粉末を原料として作製した TiAl を Na-TiAl とし、水素化脱水素法による純チタン粉末を原料として作製した TiAl を HDH-TiAl とする。得られた TiAl を直径 28 mm、長さ 300mm に機械加工し、これを切削試験片とした。今回、比較材として代表的な $\alpha + \beta$ 型チタン合金である Ti-6Al-4V もあわせて切削試験に供した。これは、 $\alpha + \beta$ 領域にて鍛造比 30 の加工を行い、その後大気中にて 700°C × 2h の熱処理を施したものである。

供試材のミクロ組織を Fig. 2 に示す。原料チタン粉末の種類にかかわらず、本材料は α_2 と γ の層状組織で

あるラメラ粒と（写真中 A 部）、等軸 γ 粒（写真中 B 部）からなる Duplex 組織を示していた。ただし HDH-TiAl と比較して Na-TiAl の結晶粒は微細であった。ナトリウム還元法による純チタン粉末の形状は不定形であり、水素化脱水素法による純チタン粉末の形状は多角形である。この形状の違いにより焼結性が異なること、および原料粉末に含まれる塩素量が異なることが原因で、得られるミクロ組織が異なるものと考えられる⁷⁾。Ti-6Al-4V のミクロ組織は写真中で白くみえる初晶 α 粒（写真中 C 部）と写真中で黒くみえる β 粒（写真中 D 部）からなる 2 相組織であった。また供試材の化学成分、常温の機械的性質を Table 1、Table 2 に示す。

2.2 切削試験条件

切削試験は外丸削りの乾式 3 次元切削とし OKUMA 製の高速旋盤を使用して行った。試験条件を Table 3 に示す。工具には、硬さが高く比較的安価であり最も実用的な超硬工具である K10 および P10 のスローアウェイチップを用いた。これらは WC-Co 系の超硬工具であり、

Table 3 Testing conditions.

Specimen size	$\phi 28 \times 300\text{mm}$
Tool material	Carbide (K10 and P10)
Depth of cut	0.5mm
Tool geometry	0-5-11-11-30-0-0.4
Feed	0.1mm/rev
Cutting speed	3.6~42.2m/min
Cutting time	30s
Cutting fluid	none

K10はチタン等の非鉄金属の切削に適しており、P10は硬質相成分としてWCの他にTiC等を含み、鋼の高速切削に適している工具である。Zhangらは、工具摩耗、限界切削速度の点からTiCを含む工具はTiAlの切削には適していないとしたが、工具に含まれるTiCが切削抵抗に与える影響は明らかにされていないので、今回K10の他にP10も使用しこれを調査した。

切削抵抗については工具動力計（共和電業製）を用いて主分力、背分力、送り分力の測定を行った。なお、切削時間内で切削抵抗が変化した場合はその最大値を切削抵抗の値とした。

被削材の仕上面粗さは表面粗さ計（Rank Taylor Hobson社製）を用い、カットオフ値を0.8mm、測定長さを4.0mmとして測定した。ただし切削速度3.6m/min、6.8m/minの場合は、切削長さが短く表面粗さの測定長さを4.0mmとすることことができなかった。このため、測定長さをそれぞれ0.8mm、2.4mmとして表面粗さを測定した。切削後の工具表面をSEMにて、また切りくずを光学顕微鏡により観察した。

3. 結 果

3.1 切削抵抗

Na-TiAlをK10およびP10工具を用いて切削した場合の切削速度と切削抵抗（主分力、背分力、送り分力）の関係をFig. 3に示す。K10を用いた場合、背分力および主分力は切削速度12.3m/min、送り分力は8.9m/minでそれぞれ最小値を示した。一方、P10を用いた場合、送り分力、背分力、主分力ともに切削速度8.9m/minで最小となった。P10を用いた場合はK10の場合よりも三分力ともに高かった。

TiAlをK10工具を用いて切削した場合の、切削速度が切削抵抗（三分力の合力）に与える影響をTi-6Al-4Vと比較してFig. 4に示す。Na-TiAlを切削した場合、切削速度が8.9~17m/minにおいてはTi-6Al-4Vと同等の切削抵抗を示していた。HDH-TiAlを7~22.9m/minにて切削した場合の切削抵抗はほぼ一定であり、

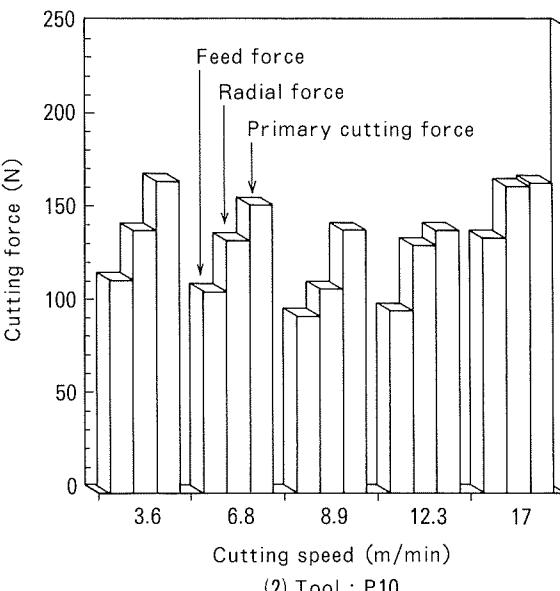
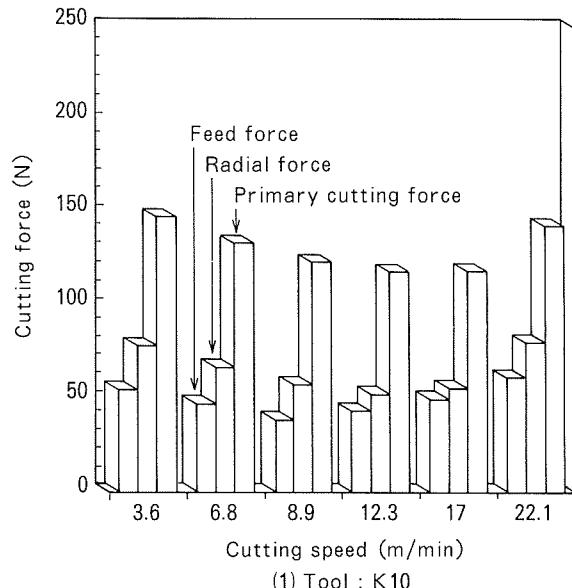


Fig. 3 Influence of cutting speed on cutting force (Na-TiAl).

Ti-6Al-4Vのそれと比較してやや高かった。なお、Na-TiAlを8.9~17m/minで切削した場合、試験時間内での切削抵抗の変動はみられなかったが、22.1m/minで切削した場合、切削抵抗は切削時間とともに上昇した。切削速度をさらに高くした場合、30s以内に工具の破壊が発生したため、本実験条件においては22.1m/minが切削の上限速度であるとみなした。同様の傾向がHDH-TiAlの切削においてもみられ、HDH-TiAlの切削の上限速度は42.2m/minであると判断した。一方、Ti-6Al-4Vを101.8m/minで切削した場合の切削抵抗は時間によらず一定であったため、さらに高い切削速度にて切削することも可能であると考えられた。

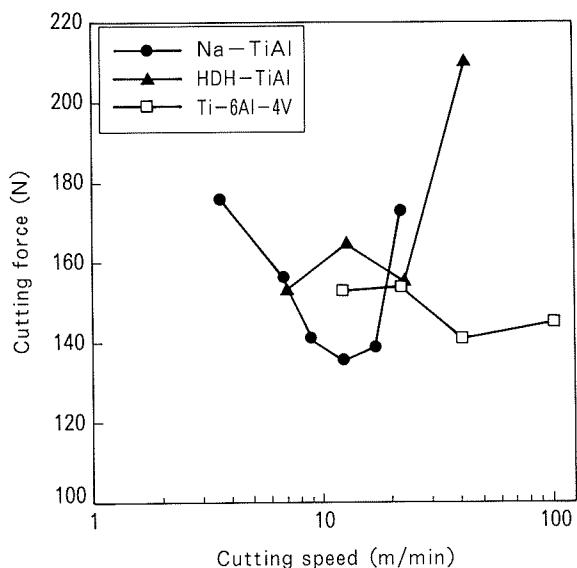


Fig. 4 Comparison of cutting force between TiAl and Ti-6Al-4V (Tool : K10).

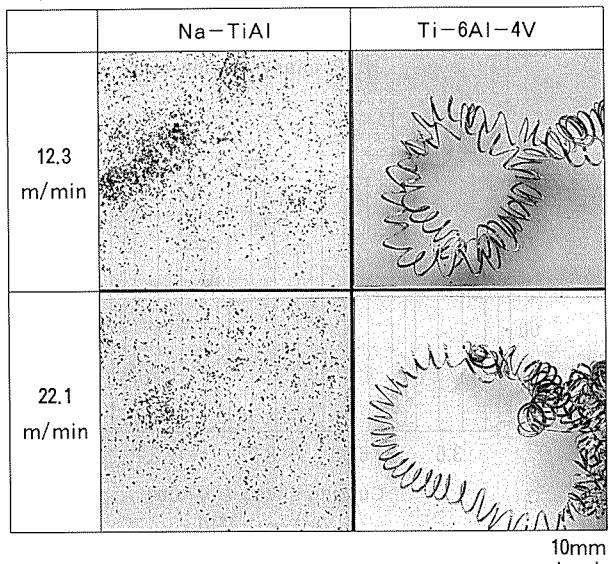


Fig. 5 Comparison of chip shape of Na-TiAl and Ti-6Al-4V.

3.2 切りくずの形態

Na-TiAl および Ti-6Al-4V の切りくずの外観を Fig. 5 に示す。前者の切りくずは粉状であり、後者のそれはらせん形を示していた。Na-TiAl の切りくず形状は切削速度に依存せず、本実験条件内ではすべて粉状であった。一方、Ti-6Al-4V の場合は 12.3~40.7 m/minにおいて Fig. 5 に示した様ならせん形状を示したが、101.8 m/min ではいわゆるリボン状（直線状）の切りくず形状となった。また Ti-6Al-4V の場合、その形状にかかわらず切りくずは連続したものであった。なお、ここには示していないが HDH-TiAl の切りくず形状は Na-TiAl のそれと同様の粉状を示していた。

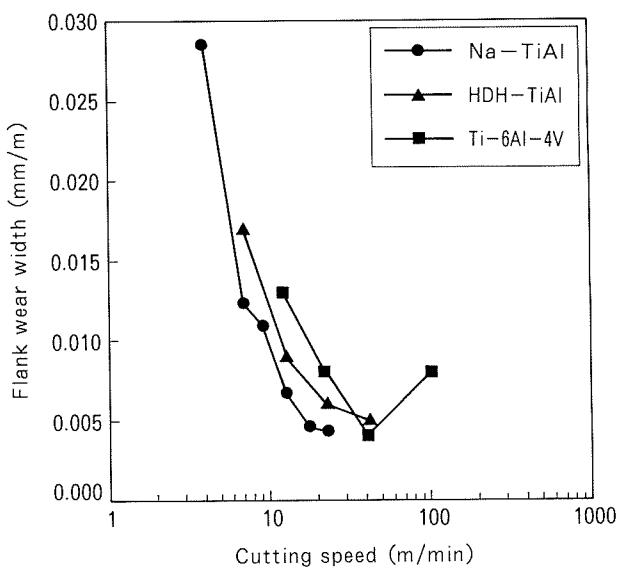


Fig. 6 Influence of cutting speed on tool wear.
(Tool : K10)

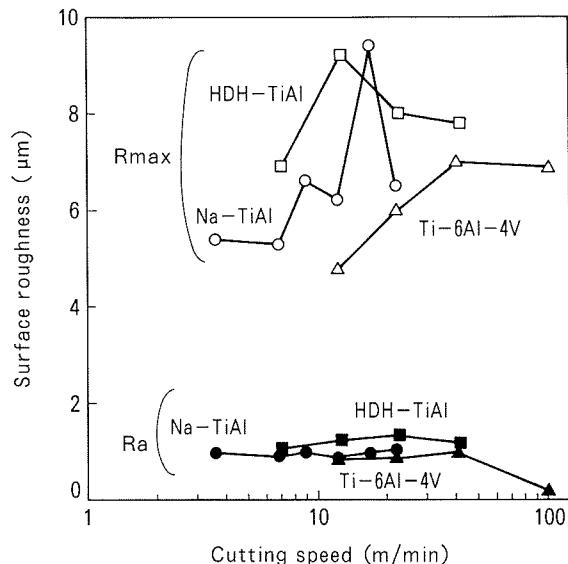


Fig. 7 Influence of cutting speed on surface roughness.
(Tool : K10)

3.3 工具摩耗

K10を用いた場合の切削速度と単位長さ当たりの工具の逃げ面摩耗幅の関係を Fig. 6 に示す。Na-TiAl の場合、切削速度とともに単位長さ当たりの逃げ面摩耗幅は小さくなつた。HDH-TiAl の場合もほぼ同様の傾向があつたがその値は Na-TiAl の場合と比較してやや大きかった。

3.4 仕上面粗さ測定結果

切削仕上面の粗さ測定結果を Fig. 7 に示す。Ra（算術平均粗さ）については Na-TiAl と HDH-TiAl での違いは認められず、Ti-6Al-4V のそれとほぼ同等であった。また、切削速度による Ra の変化はほとんどみられなかつた。一方、Rmax（最大高さ）は切削速度とともにやや大きくなつた。

4. 考察

4.1 切削抵抗および仕上面粗さ

Fig. 4 に示したように K10 を用いた場合、Na-TiAl および HDH-TiAl の切削抵抗は、適切な切削速度を選択すれば Ti-6Al-4V のそれとほぼ同等の値が得られた。また Fig. 7 からわかる通り、仕上面粗さについても最適な切削速度において Ti-6Al-4V の値と同等の値が得られた。これらの結果より切削抵抗、および仕上面粗さに関して、TiAl は Ti-6Al-4V とほぼ同等の被削性を持っているものと判断できる。

4.2 切りくず処理性

一般に細かく分断された切りくずはその処理性が良好であるとみなされる。Ti-6Al-4V の切りくずに見られるような連続形の切りくずは、切りくずが回転部分に絡まつたり仕上面を傷つけたりすることがあるため、その処理性は良好ではない。これに対し TiAl の切りくずは Fig. 5 に示したように粉状であり、連続形の切りくずよりもその処理性は良好であるといえる。K10 にて切削した場合の Na-TiAl および HDH-TiAl の切りくずのミクロ組織を Fig. 8 に示す。Na-TiAl および HDH-TiAl とともにその形態はせん断形 (Fig. 8 中の Type 1)

およびき裂形 (Fig. 8 中の Type 2) であることがわかる。Type 1 の切りくずはラメラ粒のみからなる切りくずに見られ、ラメラの層に沿ったせん断破壊 (写真中 A)，またはラメラの層を横切ったせん断破壊 (写真中 B) が観察された。Type 2 の切りくずは等軸 γ 粒を含む切りくずに見られ、 γ 粒界に沿って破壊したことによりき裂形の切りくずとなった (写真中 C)。Table 2 に示したように本材料の延性が小さいために Type 1, Type 2 の様な破壊を生じ、この結果粉状の切りくずが生成したものと考えられる。

4.3 切削工具

Zhang らの報告では限界切削速度、および工具摩耗の観点から TiC を含む工具は TiAl の切削には適さないとされていた。今回の実験においても Fig. 3 に示したように TiC を含む工具である P10 を用いた場合は、その切削抵抗が K10 を使用した場合より高かった。また切削の上限速度が 17 m/min であり K10 を使用した場合よりも低かった。これらの結果より切削抵抗の観点からも P10 は TiAl の切削には不適であるものと判断できる。

切削抵抗について主分力に対する背分力の比を計算した結果を Fig. 9 に示す。この比は工具と材料の摩擦力の指標となり、小さいほど工具寿命に有利であるとされ

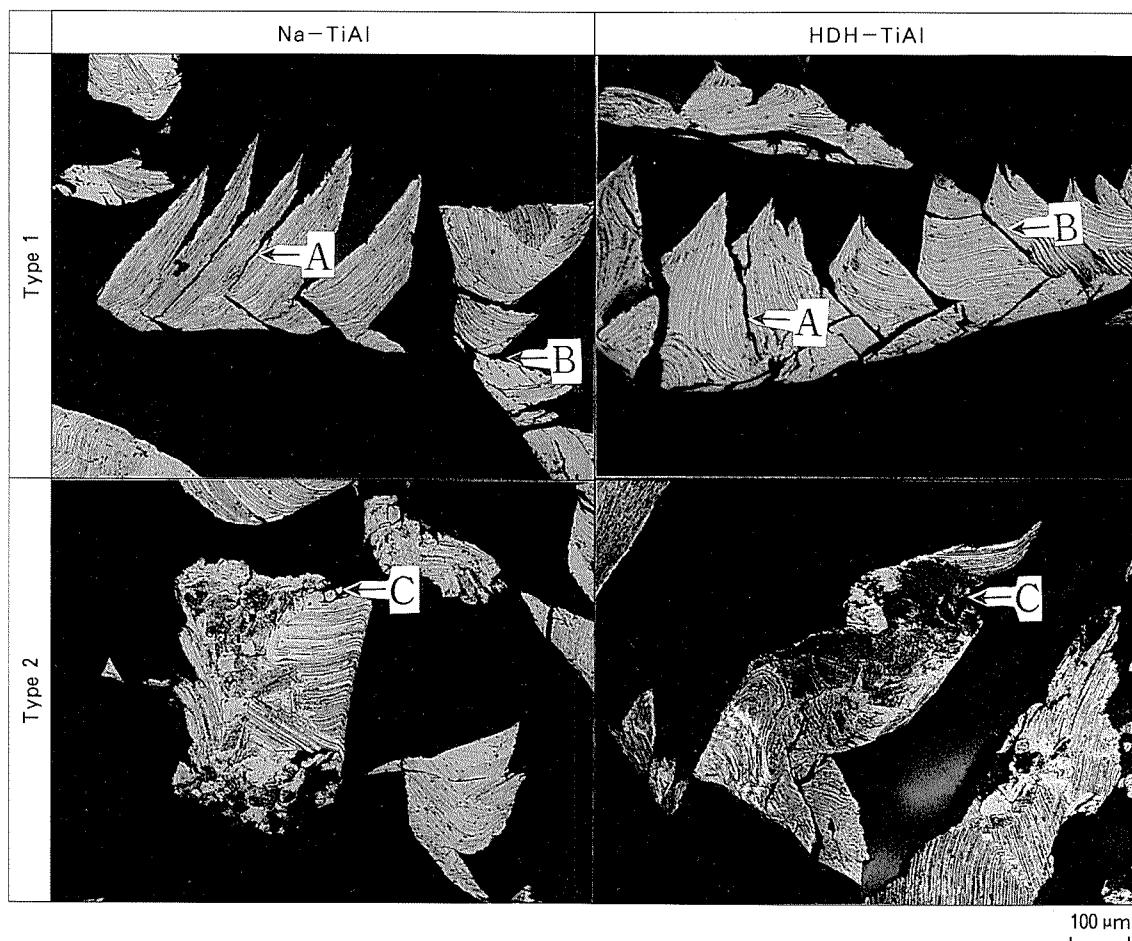


Fig. 8 Microstructures of chips.

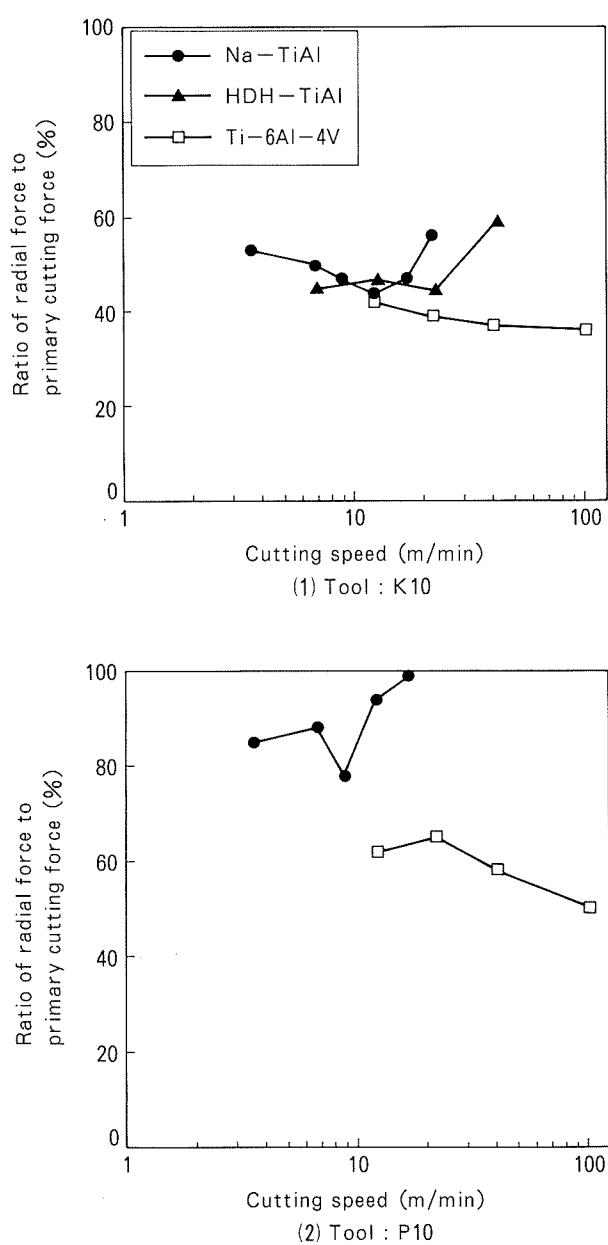


Fig. 9 Influence of cutting speed on the ratio of radial force and primary cutting force.

ている⁸⁾。K10を用いてNa-TiAlを切削した場合、切削速度12.3m/minで主分力に対する背分力の比が44%と最小値を示し、この速度にて切削することが工具寿命には有利であると考えられる。また、HDH-TiAlの場合、切削速度7~22.9m/minまでは主分力に対する背分力の比が低く、切削速度による変化がほとんどみられなかった。ただし、切削上限の速度である42.2m/minではこの比が大きくなっていることがわかる。一方、Ti-6Al-4Vの場合、主分力に対する背分力の比はTiAlの場合と比較して小さく、今回の条件下では36~42%であり、切削速度の影響は小さかった。つまり、この点においてTi-6Al-4Vの方がTiAlより切削性が良好であると判断できる。なお、Na-TiAlをP10にて切削した場

合はK10を使用した場合と比較して主分力に対する背分力の比が大きく、今回の切削速度においては75%以上であった。これは、Zhangらが報告したようにTiCが被削材と反応することにより工具と被削材の摩擦が大きくなつたことを意味しているものとみられる。

5. まとめ

反応焼結法により作製したTi-43.4at%Al-1.6at%Mn金属間化合物を、切込み1.0mm、送り0.1mm/rev、切削速度3.6~42.2m/minとして乾式にて被削性を評価し、以下の結果を得た。

- (1) TiAlをK10にて切削する場合、切削抵抗は切削速度により変化した。また、TiAlの切削抵抗はTi-6Al-4Vのそれとほぼ同等であった。ただし、この切削抵抗が得られる切削速度はTi-6Al-4Vと比較して低く、またこれが得られる切削速度の範囲は狭かった。
- (2) TiAlをK10にて切削する場合、被削材の仕上面粗さは切削速度に依存せず、その値はTi-6Al-4Vで得られた値とほぼ同等であった。
- (3) TiAlの切りくずの形態は巨視的には粉状であり、この形態は切削速度に依存しなかった。これはTi-6Al-4Vで得られた連続形の切りくずと比較してその処理性は良好であるものと判断できた。また切りくずのミクロ形態はき裂形、またはせん断形であった。
- (4) P10を用いてTiAlを切削した場合、K10を用いた場合と比較して切削抵抗が高く、切削上限速度が低かった。TiAlの切削にはP10よりもK10の方が適していると判断できた。
- (5) Ti-43.4at%Al-1.6at%Mnの被削性はTi-6Al-4Vのそれとほぼ同等であると判断できた。

参考文献

- 1) Y. W. Kim : Acta Metall. Mater., 40 (1992), 1221.
- 2) Y. W. Kim : JOM, 46-7 (1994), 30.
- 3) 渋江和久, 金 睦淳, 熊谷正樹, 古山 努 : 本誌, 35 (1994), 210.
- 4) H. Zhang, M. L. H. Wise and D. K. Aspinwall : Proc. Int. Matador Conf. 30 (1993), 111.
- 5) T. Tsujimoto and K. Hashimoto : High-temperature Ordered Intermetallics Alloys III, MRS, 33 (1989), 391.
- 6) 渋江和久 : 本誌, 33 (1992), 98.
- 7) 金 睦淳, 渋江和久, 古山 努, 熊谷正樹 : 粉体および粉末冶金, 41 (1994), 588.
- 8) (社)チタニウム協会 : チタンの加工技術, 日刊工業新聞社, (1992), 25.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No.R-433)

住友軽金属技報 第36巻 第3号, 第4号 (1995) 155-162

技術資料

アルミニウムの多色電解着色法について

高砂志朗 渡辺吉章

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 36, No. 3, No. 4 (1995), pp. 155-162

Electrolytic Multi-Coloring of Aluminium

Shirou Takasuna and Yoshiaki Watanabe

住友軽金属工業株式会社技術研究所

技術資料

アルミニウムの多色電解着色法について

高砂志朗* 渡辺吉章*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 36, No. 3, No. 4 (1995), pp. 155-162

Electrolytic Multi-Coloring of Aluminium

Shirou Takasuna and Yoshiaki Watanabe

Electrolytic coloring has been known for years. In this technique, porous anodic oxide film formation is the first step. During the second step, small particles of inorganic materials, usually metals, are deposited electrolytically in the pores of the film. Although electrolytic coloring provides color finishes, the colors obtained are limited only to bronzes and a black. In 1970, electrolytic coloring took yet another turn with the development of a new technique, "electrolytic multi-coloring", which depends on optical interference effects and provides a wider range of colors. In this technique, intermediate electrolysis is carried out between anodizing in acid, usually sulfuric acid, and electrolytic coloring, by using a phosphoric acid or sulfuric acid bath. In this review, recent studies and progress of the electrolytic multi-coloring are introduced.

1. 緒 言

アルミニウムは軽量かつ加工性に優れた材料として、種々の構造物に使用されている。その際、耐食性、耐候性の向上、あるいは装飾上の目的のために、一般的には陽極酸化処理が施されている。さらに、意匠性を高めるため、自然発色（合金発色、電解発色）、染色あるいは二次電解着色等で着色されることがある。これらの方法の中で、比較的安価で、耐食性、耐候性に優れた着色ができる二次電解着色法が使用される場合が多い。しかしながら、この方法では、特殊な場合を除き、得られる色調がブロンズ系統のみに限られる。

このような状況から、近年、三次電解着色法と称されるブロンズ色以外の色調が得られる電解着色法（多色電解着色法）が開発され、一部では実用化されている。本稿ではこの多色電解着色法の現状を、公表された文献を基に紹介する。

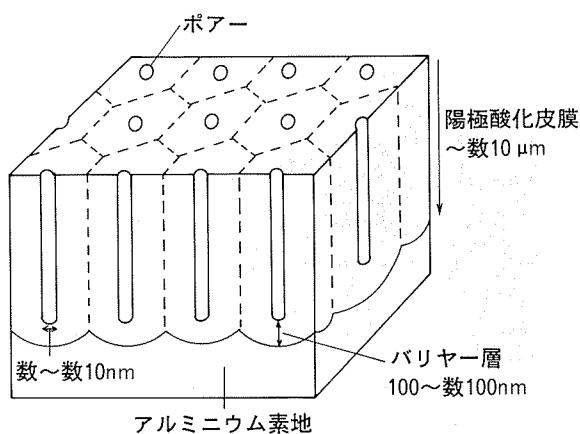
2. 電解着色の機構

2.1 従来の電解着色法（二次電解着色法）

図1はKellerにより提唱された強酸性水溶液中で形成された陽極酸化皮膜底部の模式図¹⁾である。陽極酸化皮膜にはポアーと称される直径数～数10nmの孔が無数

に形成されている。電解着色法とは、このようなポアー中に、ニッケル、スズ、コバルト、銅等の金属粒子を析出させることにより着色する方法である²⁾。この方法は、陽極酸化のための電解を一次電解とすると、その次の電解で着色を行うことから、「二次電解着色法」と称されている。

この電解着色法において、絶縁体と考えられるバリアー層を隔てて金属が析出する機構については、現在のところ定説はない。誘電分極のマイナス電荷の部分に金属が析出する³⁾⁴⁾、あるいは陽極酸化皮膜をコンデンサーに

図1 陽極酸化皮膜底部の模式図¹⁾

* 技術研究所 化学研究部

見立てた場合のチャージされた電気の放電等の機構が提案されている²⁾が、いずれも実験的裏付けに乏しく仮説の域を出でていない。

表1に、通常の硫酸陽極酸化皮膜を各種の金属塩水溶液中で電解着色した場合に得られる色調を示す⁵⁾。ブロンズ系統の色調を呈する金属塩が多いことが分かる。これは、コロイドによる光の散乱が原因と考えられている。コロイド粒子はその大きさに応じて、特定の波長の光を強く散乱することがMieらにより示されている⁶⁾。電解着色を施した皮膜の場合、ポアーポア底部に析出した金属がコロイドの役割を果たしている。図2は硫酸スズ水溶液中で二次電解着色を行った陽極酸化皮膜の断面のTEM像である⁷⁾。ポアー間で電解析出物の大きさにばらつきがあることが確認できる。このようなばらつきを持った電解析出物層に可視光が入射した場合、その散乱作用により、短波長の光が弱められ、ブロンズ色になるものと考えられている⁸⁾。ただし、電解析出物の粒度と散乱の関係についての報告は少なく、詳細については不明な点

表1 各種金属塩による電解着色後の色調⁵⁾

使用金属塩	電解着色後の色調
ニッケル	ブロンズ
コバルト	"
銅	えび茶
スズ	ブロンズ
鉛	"
カルシウム	"
亜鉛	"
銀	黄緑色
金	赤紫色
セレン	赤
クロム	緑



図2 二次電解着色皮膜断面のTEM像⁷⁾

が多い。表1の中でブロンズ色以外の色調が得られる金属塩については、その金属の特性上電解析出物の粒子径が均一になる⁹⁾、あるいは銅のように元来有色金属である等の理由が考えられている。しかしながら、このようにして得られる特殊な色調の電解着色品はコスト、浴管理等の問題により銅を除いて実用化されている例は少ない。

2.2 多色電解着色法

上述のように通常の二次電解着色法ではブロンズ色系統の色調しか得られない。ところが、1970年代以降、薄膜の光の干渉作用を利用することで多色化が可能であることが確認され、一部はすでに実用化されている。

2.2.1 リン酸を用いた多色電解着色法

1969年、すでに浅田ら¹⁰⁾は偶然にリン酸中で陽極酸化処理を施したアルミニウムを、硫酸ニッケルおよび硫酸スズを含む水溶液中で電解着色したところ、ブロンズ色とは全く異なる青あるいは青灰色が得られることを発見していた。リン酸陽極酸化皮膜はポアーポア径が硫酸陽極酸化皮膜のそれより大きく、整流作用が強いことが知られている¹¹⁾。そのため、電解析出物は均一な大きさで成長し、あたかもバリヤー層を隔てて、金属皮膜が蒸着されたような様相を呈する¹²⁾。図3は電解着色を施した皮膜の底部に入射してきた光の経路を示している¹³⁾。このとき、電解析出物上面で反射された光とアルミニウム素地と陽極酸化皮膜の界面で反射された光には、光路差 ΔL が生じ、 ΔL は式(1)で表される。そして、光(波動)の性質より、式(2)を満足する波長の光が干渉作用により強められる¹³⁾。

$$\Delta L = 2H\cos\theta \quad (1)$$

(ΔL : 光路差, H : アルミニウム素地と陽極酸化皮膜の界面から電解析出物上面までの距離, θ : 入射角)

$$\lambda = \Delta L/n \quad (2)$$

(λ : 波長, n : 整数)

このような干渉作用は、陽極酸化皮膜の表面、電解析出物の上面、あるいはアルミニウム素地と陽極酸化皮膜の界面等により反射された光が関係しており、陽極酸化条件および電解着色条件により色調が決定される。

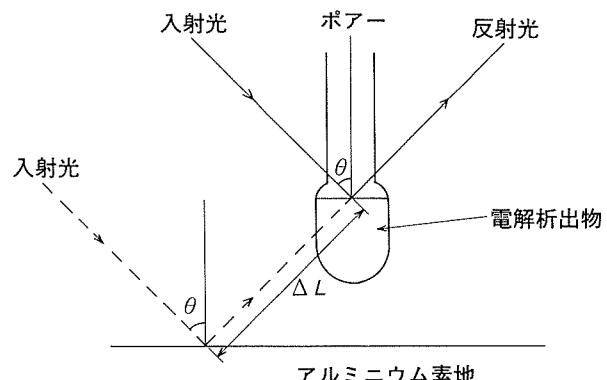


図3 電解着色を施した皮膜底部の光の経路¹³⁾

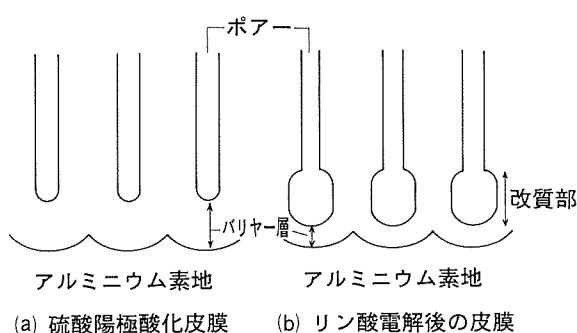
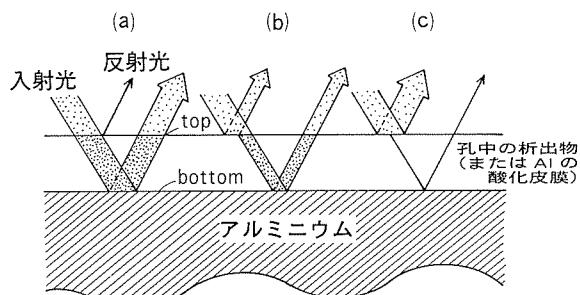
しかしながら、リン酸は硫酸に比べて高価である、皮膜の生成効率が悪い、あるいは耐食性に劣る等の理由により、通常、単独で建材用の陽極酸化皮膜の形成に使用されることはない。

そこで、硫酸中で所望の皮膜厚さまで陽極酸化した後に中間処理としてリン酸中で陽極酸化を行い、ポアーデ底部のみをリン酸皮膜に改質する方法が開発された^{14) 15)}。この方法は、硫酸陽極酸化、リン酸陽極酸化および電解着色の3工程から成り立つため、三次電解着色法と称されている。

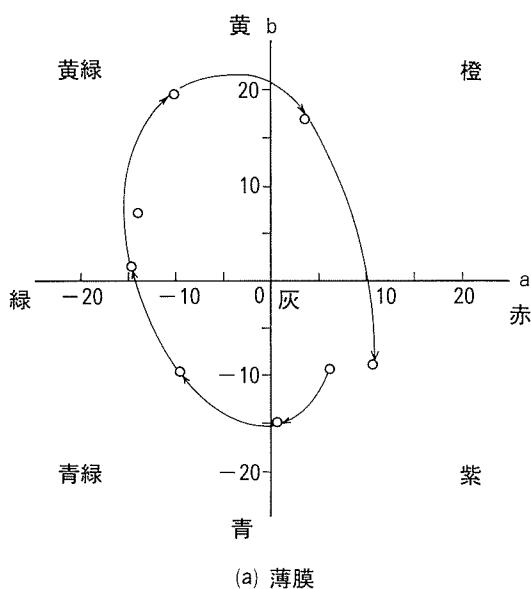
図4(a)は通常の硫酸陽極酸化皮膜の断面の模式図である。これをさらにリン酸中で電解すると図4(b)のようにポアーデ底部はリン酸陽極酸化皮膜のそれに改質される¹⁴⁾。このようにして得られた皮膜は、通常の硫酸陽極酸化皮膜に比べてバリヤー層が薄く、その厚さが均一くなっている。前述のように電解析出の機構についての定説はないが、バリヤー層が薄いほど電子がバリヤー層中を容易かつムラなく移動することができ、電解析出物も均一な大きさに成長すると考えられる^{15) 16)}。また、リン

酸陽極酸化皮膜は、ポアーデが大きく、電解析出物による被覆率（アルミニウム素地と陽極酸化皮膜の界面の面積に対する電解析出物上面の面積の割合）が高くなるため、電解析出物の上面からの反射光量が大きく、アルミニウム素地と陽極酸化皮膜の界面等からの反射光との干渉作用が強くなる。

リン酸陽極酸化皮膜への電解着色、あるいは三次電解着色で多色化を可能にする光の干渉作用は、陽極酸化皮膜全体の厚さや電解着色条件に影響される。これは前述のように、干渉作用には、電解析出物の上面、陽極酸化皮膜の表面、バリヤー層表面およびアルミニウム素地と陽極酸化皮膜の界面の反射光が関与しているためである。従って、その色調には、図5に示すような各反射面における光の反射率の割合が重要となる¹⁷⁾。図5(a), (c)のように反射光量に極端な差がある場合は、干渉作用が弱くなるからである。

図4 陽極酸化皮膜断面の模式図¹⁴⁾

(a) bottom の反射に比べて top の反射が弱い。→ 弱い干渉
 (b) top, bottom の反射が同じ程度。→ 強い干渉
 (c) top の反射に比べて bottom の反射が弱い。→ 弱い干渉

図5 干渉に影響する反射光の割合の比較¹⁷⁾図6 電解析出物の大きさが50nm以下の場合の色の移り変わりを示す色度図¹⁷⁾

陽極酸化皮膜の厚さが約1μm以下、すなわち厚さがほぼ可視光の波長領域にある薄膜の場合は、主として皮膜の表面と電解析出物上面の反射光に基づく干渉作用により多色化が実現する¹⁷⁾。この干渉色は孔中の電解析出物の高さ(大きさ)によって影響を受ける。図6は電解析出物の高さが50nm以下の時の色の移り変わりを示すHunterの色度図である。a, bはHunterの色差式により定義される色の指標であり、図中の矢印の方向が電解着色時間の経過を示している。皮膜は電解着色時間により、紫から始まって紫に戻る色調の変化を示す。このとき、電解析出物の大きさが50nmを越えなければ、電解析出物そのものの色調は淡褐色を示す程度で、干渉色への影響は小さい(図6(b))。一方、電解析出物の高さが50~300nmのときは、図7(b)に示すように電解着色時間により電解析出物の色調も大きく変化し、皮膜の色調に影響する。

表2¹⁷⁾に陽極酸化皮膜の厚さ(陽極酸化時間の関数で表される)と電解析出物の高さ(電解着色時間の関数で表される)による色調の変化を示す。皮膜の色調は、様々な変化を示しており、図6に示したような単に反射光の干渉によるものでないことがわかる。

一方、皮膜厚さが1μmを越える場合は、主として電解析出物の上面の反射光とアルミニウム素地と陽極酸化皮膜の界面の反射光との干渉作用により種々の色調が得られる。この干渉作用は皮膜内部で生じるため、光量が少なく、上述の薄膜のような鮮やかな色調は得られないが、落ちついた色調であり、建材用途には好まれている。

図8~図10は、15mass%硫酸中にて形成された厚さ10μmの陽極酸化皮膜を、3%リン酸中で5, 15, 30分間再陽極酸化し、これを電解着色して得られる色調を、着色時間をパラメーターとしてHunterの色度図で表現

したものである(着色時間は0~2分)¹⁷⁾。比較として、通常の二次電解着色の色度図を図11¹⁷⁾に示した。通常の二次電解着色の色度は、電解着色時間によらずほぼ一定であった。これに対し、リン酸中において5分間の再陽極酸化を行った場合、a値、b値が電解着色時間の経過に伴い変化した。ただし、いずれも黄みを帯びた色調であり、多色化は不十分であった。そして、リン酸中での再陽極酸化時間が長くなるに従い、色度の変化は大きくなり、リン酸中で再陽極酸化を30分間行った場合、図10に示すように、電解着色時間の経過に伴って、色調がブロンズ色、青、黄、赤、緑と変化した。

しかしながら、上述の方法では、電解着色時間の秒単

表2 リン酸皮膜生成時の電解時間(皮膜厚さ)と電解着色処理時の経過時間(析出物の高さ)による皮膜の色の変化¹⁷⁾

陽極酸化処理		電解時間(分)				
		2	5	10*	20*	30*
$(\text{NiSO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3)$	20	淡紫	黄褐	緑	赤褐	黄褐
	40	青	褐橙	黄緑	青緑	黄青緑
	60	淡青	茶紫	淡黄緑	緑黄	灰黄青
	80	青灰	濃黄褐	黄	黄	黄
	100	〃	赤褐	淡紫橙	藍	暗黄褐
	120	〃	紫灰	紫	暗紺黄	暗青緑
	140	〃	銀紫	暗赤紫	暗黄	暗赤褐
	160	〃	銀灰	暗銀紫	暗紺黄	黒赤

* 皮膜生成時の電解時間が約10分~約40分程度までは、鮮やかで様々な干渉色を呈する。色の違いは析出物の色やその補色の影響を受けているものと思われる。

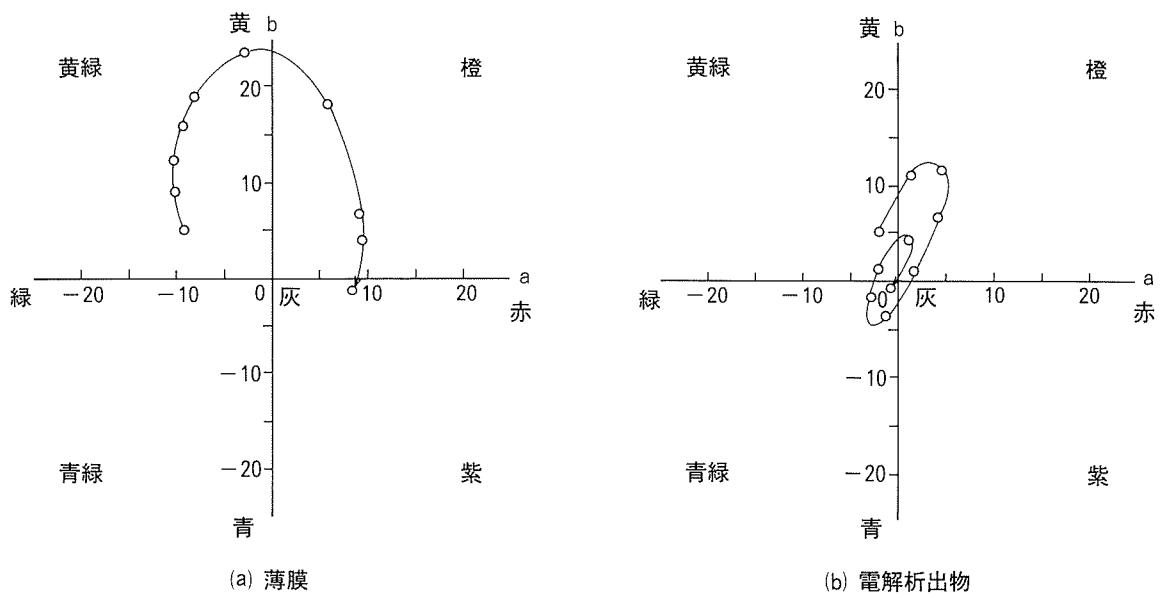
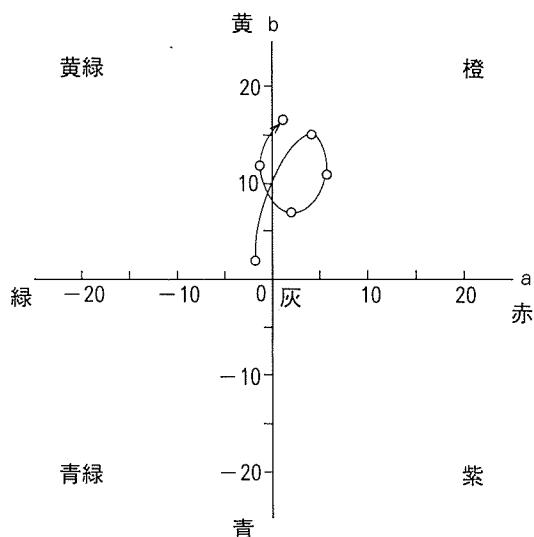
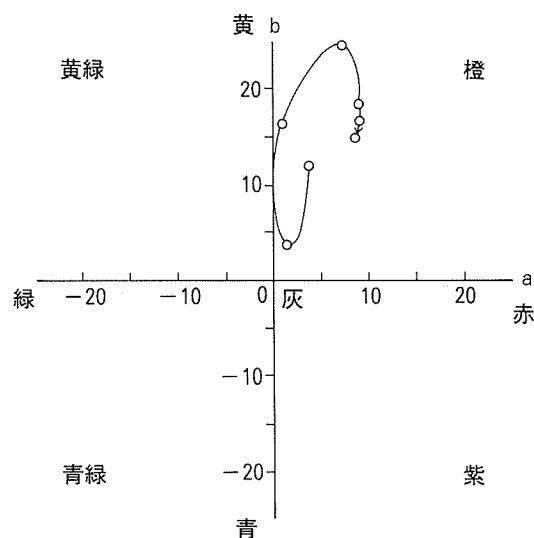
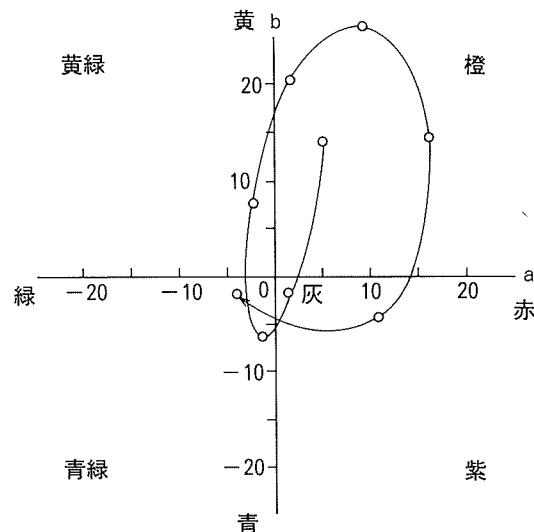
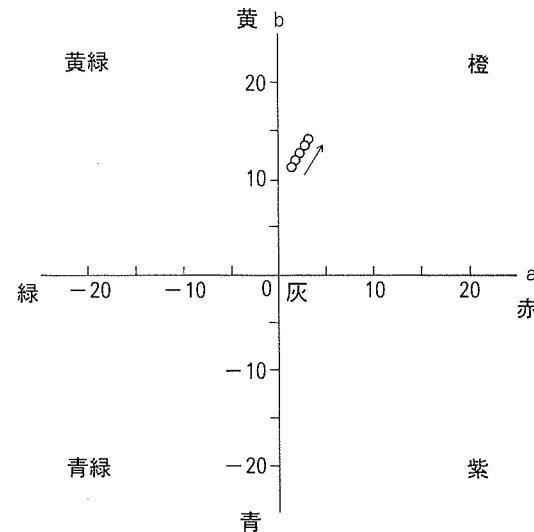


図7 電解析出物の大きさが50~300nmの場合の色の移り変わりを示す色度図¹⁷⁾

図8 3%リン酸中で5分間電解した皮膜の色の移り変わりを示す色度図⁷⁾図9 3%リン酸中で15分間電解した皮膜の色の移り変わりを示す色度図⁷⁾図10 3%リン酸中で30分間電解した皮膜の色の移り変わりを示す色度図⁷⁾図11 二次電解着色の色の移り変わりを示す色度図⁷⁾

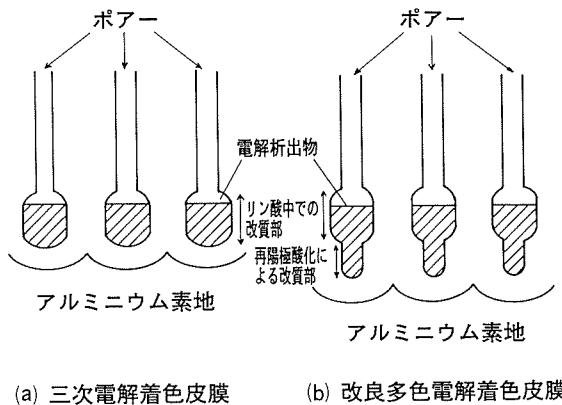
位の変化が色調に影響するため、色調の制御が難しい。そこで、リン酸中での中間電解を直流でなく交流で行う方法が提案された¹⁸⁾。中間電解を10V前後の交流で行えば、色調は、電解着色時間の影響をほとんど受けないので、この方法は一部すでに実用化されている。

近年、多色電解着色法に対し、さらなる改良がなされている。以下にその一部を紹介する。

リン酸中の電解と電解着色の間に、さらに2回の電解を行うと、より鮮やかな色調が得られ、かつ着色の均一性が向上する¹⁹⁾。この方法は、常法による陽極酸化皮膜の形成、リン酸中の電解、無機酸、有機酸あるいはその混合溶液中の電解、電解着色液中のバリヤー層の均一化および電解着色の5工程から成り立つ。前述の三次電解着色法では、図4に示したようにリン酸電解に

よる改質部にのみ電解析出が起こるため、入射光は比較的容易にアルミニウム素地と陽極酸化皮膜の界面に到達する。従って、アルミニウム素地と陽極酸化皮膜の界面からの反射光に比べて電解析出物の上面からの反射光が弱く、強い干渉が得られなかった。しかしながら、この新しい方法によると、図12に示すように3回目の電解(再陽極酸化)によって形成されたポアーア中にも電解析出するため、アルミニウム素地と陽極酸化皮膜の界面に到達する光の量が少なくなる¹⁹⁾。従って、電解析出物上面での反射との光量の差が小さくなり、鮮やかな干渉光が得られる¹⁹⁾。さらに、電解着色液中でバリヤー層の均一化を行うために、着色の均一性も良好とされている。

色調安定化のために貴金属を利用した方法も提案されている。電解着色後に皮膜を貴金属塩を含んだ水溶液中

図12 改良多色電解着色を施した皮膜断面の模式図¹⁹⁾

に浸せきし、ニッケルあるいはスズといった電解析出物を貴金属に置換する。その後、再陽極酸化によりアルミニウム素地と陽極酸化皮膜の界面から電解析出物上面までの距離を均一にし、色調を安定させる^{20) 21)}。電解析出物を貴金属に置換しているため、再陽極酸化時に電解析出物の溶解が生じないとされている。この方法によると再陽極酸化時の通電量により色調が決定されるため、比較的色調の変化が緩やかとなり、色調の安定性に優れ、かつ色合わせが容易になるといわれている。

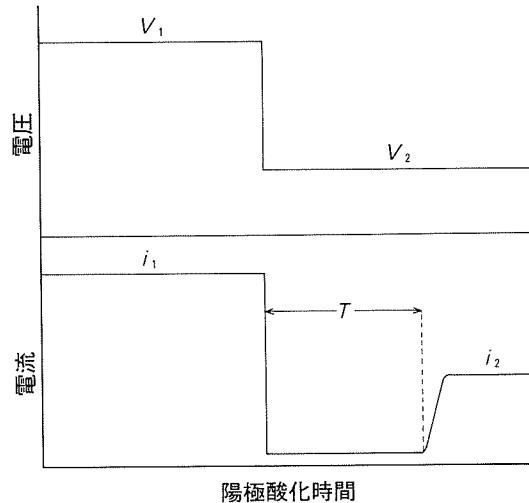
また、工程の簡略化という観点から、陽極酸化皮膜の改質を電解着色液中で行う方法が提案されている²²⁾。常法により形成された陽極酸化皮膜を、リン酸を添加した無機金属塩を含む水溶液中で交流電解を行うと、電解着色条件に応じて種々の色調が得られる。電解着色液にリン酸を添加したこと、電解着色時に皮膜の改質と金属粒子の析出が同時に行われるものと考えられる。

このように、リン酸中での電解を利用した多色電解着色法は種々の改良を受け、実用段階に到達したものも多い。しかしながら、リン酸陽極酸化皮膜は水和封孔がしにくいという特性があり^{23) 24)}、封孔品としての採用は困難なようである。これは、アルミニウム上に形成された酸化アルミニウム中にリン酸イオンが取り込まれ、皮膜を構成するアルミニウムと酸素に配位子の過不足がなくなり、水分子が取り込まれなくなるためと考えられている²⁵⁾。

2.2.2 低電圧陽極酸化による多色化

リン酸を用いた多色化は、前述した以外に廃液処理の問題、あるいは着色液中へのリン酸の持ち込みの問題等があるところから、硫酸中での電解だけで多色化を可能にする方法が検討されている。

佐藤ら²⁶⁾は、15mass%硫酸中で、直流電圧4~12Vにて5分間の陽極酸化処理を施したアルミニウムを、硫酸ニッケル-ホウ酸混合水溶液中で交流電解着色したところ、原色系の色調が得られたと報告している。低電圧電解により形成された陽極酸化皮膜は、多孔質層が薄く、かつバリヤー層も薄いため、金属イオンは均一な粒度で

図13 電流回復現象⁵⁾

電解析出する。従って、電解析出した金属粒子によって散乱される光の波長分布も狭くなり、原色を呈すると考えられている。

この方法は、硫酸中の電解のみで多色化が可能な皮膜構造が得られるが、陽極酸化皮膜を厚くすると色調がブロンズ色となる。高耐食性が求められる建材では、陽極酸化皮膜を厚くする必要があるため、この方法の採用は困難である。

2.2.3 硫酸中あるいは電解着色液中での中間電解付与による多色化

電解着色の色調を多色化するには、バリヤー層を薄くし、電解析出物をポア底部に均一に堆積させることが最も重要である。そこで、電流回復現象²⁷⁾を利用してバリヤー層を薄くし、多色化する方法が提案された。図13に示すように、アルミニウムを定電圧 V_1 で陽極酸化している際に電圧を V_2 ($V_1 > V_2$) に急激に低下させると、電流はしばらくの間ほとんど流れなくなる。その後、電流は、徐々に回復し、一定値 i_2 となる。このような現象が電流回復である。ほとんど電流が流れない期間 T は、バリヤー層の溶解が進行しており、電圧 V_2 に対応したバリヤー層の厚さまで溶解が進行すると、それに応じた電流 i_2 が流れようになる。

島尻は、電流回復現象を利用した多色電解着色法について詳細に検討している²⁸⁾。15Vの定電圧電解により形成された陽極酸化皮膜を引き続き0~9Vにて0~30分間の定電圧電解を行い、その後に強酸性の硫酸スズ(II)水溶液中で交流電解着色すると、紫、青、緑、グレー、ピンク等の色調が得られるとのことである。

近年、Benitezによって交流による電流回復を利用した多色電解着色法が特許出願された²⁹⁾。基本的には、通常の陽極酸化皮膜を形成した後、定電圧にて再度直流電解を行い、次に、二回目の直流電解電圧より低い電圧にて交流電解を行う。このようにして得られた皮膜に電解着色を施すと、原色あるいはグレーといった色調が得ら

れる。色調の微調整については、電解着色後の皮膜を再度陽極酸化し、ポアーア内に析出した金属を均一に溶解させることで可能としている。

また、電流回復による皮膜の改質は、電解着色液中でも可能である。常法により形成された陽極酸化皮膜を無機金属塩を含有する水溶液中で直流ないし低電圧の交流で電解することでバリヤー層を均一にし、次いで同一溶液中で交流電解すると、原色系の着色皮膜が形成される³⁰⁾。電解着色液中の改質を交流で行う場合、低電圧を用いる理由は、電圧が高くなるとバリヤー層は均一化されずに金属粒子がポアーア中に析出し、ブロンズ系統の色調となるためである。

また、Rodrigues は、陽極酸化を行った溶液より小さな溶解力を有する溶液中で、交流歪み波形により皮膜の改質を行い、さらに電解着色にも交流歪み波形を用いることで多色化を実現した³¹⁾。この方法は、結晶電解着色と称しており、通常の干渉作用のみを利用した方法とは着色機構が異なっている。複雑な交流電流を溶解力の小さな溶液中で加えると、単位通電量当りのアルミナの生成量は、溶解力の大きな溶液中での電解に比べて多くなり、バリヤー層の底部にアルミナの結晶が密に堆積する。通常、アルミニウム素地と多孔性の陽極酸化皮膜の界面は、くぼんだ球面の形状をしており、アルミナ結晶の生成により、あたかも球面状の鏡が形成された様相を呈する。そのため、金属粒子が電解析出すると結晶の内側でも外側でも非常に多数の反射、屈折、偏光、吸収および干渉の作用が生じて、非常に鮮やかな原色系の色調が得られるのである。

しかしながら、交流電流回復を利用した多色電解着色についての研究は、現在のところほとんど公表されておらず、着色機構等についても不明な点が多い。

また、交流電流回復により多色化が可能となるのは、電解着色浴に強酸性の水溶液を使用した場合のみであり、硫酸ニッケルのような弱酸性水溶液中の電解着色では、色調は淡ブロンズ色にしかならないといわれている。これは、強酸性水溶液中では酸化アルミニウムの溶解量が多く、ポアーア底部が水和されずに電解着色が行われるのに対し、弱酸性水溶液中では電解着色中にもポアーア内の水和が進行し、電解析出物の成長が妨げられることによる考え方られている。日本の電解着色の主流であり、管理が比較的容易で、かつ安価である硫酸ニッケルでの多色化が可能になれば、工業的なメリットは大きい。

2.2.4 火花放電による多色化^{32) 33)}

これまで述べてきた多色電解着色は、いずれもポアーア底部およびバリヤー層を改質することで干渉色を生じさせていた。次に、これらとは全く異なる機構の着色法を紹介する。

無機金属塩を含有する水溶液中で電解着色した陽極酸化皮膜を20~70°Cの炭酸ナトリウム水溶液あるいは170°Cの硫酸水素ナトリウムと硫酸水素アンモニウム混合塩

表3 火花放電による多色化^{32) 33)}

金属塩種	火花放電電解液	
	炭酸ナトリウム水溶液	溶融硫酸水素塩
クロム	—	赤紫色
コバルト	暗青色	コバルトブルー
鉄	こげ茶	灰黄色
ニッケル	灰色	淡灰色
銅	パールグレー	パールグレー
スズ	白	白
金	ピンク	ピンク

(モル比1:1.15、以下溶融塩とする) 中で120~150Vで陽極酸化すると、炭酸ナトリウム水溶液中の場合、赤色の火花放電が発生し、溶融塩中での電解では青白色の火花放電が発生する。この電解により、皮膜は電解着色に用いた金属塩の種類により異なる色調を示すようになる。その結果を表3に示す。

着色前の硫酸陽極酸化皮膜を前述の2種の溶液中で火花放電させながら陽極酸化すると、炭酸ナトリウム水溶液中では γ -アルミニナ皮膜に、溶融塩中では α -アルミニナ皮膜に変化する。従って、電解着色を施した皮膜を火花電解した場合、使用した金属塩によっては、アルミニナと金属酸化物の固相反応が生じ、結晶化した皮膜中に金属イオンが取り込まれ、鮮やかな色調が得られると考えられている。

3. 多色電解着色におけるアルミニウム材料と前処理の影響¹⁷⁾

3.1 アルミニウム材料の影響

JIS A 1100以上の純度のアルミニウムに生成した陽極酸化皮膜は、改質および電解着色により良好に多色化する。また、色調は高純度なものほど鮮やかである。

2000系合金に形成された皮膜も多色化するが、純アルミニウムに比べると彩度がやや劣る傾向にある。

6000系あるいは4000系のように素材中にケイ素を含有する合金の陽極酸化皮膜については、鮮やかな多色化を示す。ただし、通常の二次電解着色と同様に、ケイ素を多く含む材料ほどスポーリングが発生しやすくなり、電解着色条件等に注意する必要がある。

5000系合金、特にJIS A 5052のように材料中にマグネシウムを多量に含む合金に形成された皮膜は、色の鮮やかさが劣るだけでなく、多色化も不十分である。これは、材料中の金属間化合物の影響等により、陽極酸化皮膜の微細構造が乱されるためと考えられる。

3.2 前処理の影響

干渉作用を利用した多色電解着色法は、原理的にみて

微細な皮膜構造の変化が色調に影響する。従って、水酸化ナトリウム水溶液中でのエッチングで粗した表面よりも、単に付着した汚れを溶剤等で除去しただけの表面の方が多色化には適している。ただし、電解研磨あるいは化学研磨により仕上げた鏡面は、観察する方向によっては、かえって暗色に感じられる場合がある。

いずれにせよ、前処理方法については、用途に応じて検討する必要がある。

4. 結 言

三次電解といえば、ビーカーレベルの技術であり、コノマ数秒という短時間の電解着色時間の差が予想し得ないような色調を生じさせ、実用的な技術とはいえないと評価されてきた。しかしながら、リン酸電解も含めた交流中間電解が応用されるにおよんで、比較的安定した、着色の均一性のよい色調が得られるようになった。量産体制を確立するためには、なおいくつかの課題は残るもの、すでに最も高いハードルは越えたものと考えられる。多色電解着色品がアルミ建材の多くの分野で採用されるのも、そんなに遠い日のことではないだろう。

参考文献

- 1) F.Keller, M.S.Hunter, and D.L.Robinson : J.Electrochem.Soc., 100 (1953), 411.
- 2) 浅田太平：金属表面技術，21（1970），490。
- 3) 馬場宣良：金属表面技術，24（1973），34。
- 4) 馬場宣良，中村盛雄，吉野隆子：金属表面技術，26（1975），224。
- 5) 佐藤敏彦：アルマイド理論，軽金属出版（1980），102。
- 6) 蓮 精：金属表面技術，27（1976），544。
- 7) 高砂志朗，渡辺吉章：未公表。
- 8) 馬場宣良，佐藤敏彦：金属表面技術，27（1976），495。
- 9) W.Sauter, G.Ibe, and J.Meier : Aluminium, 50 (1974), 143.
- 10) P.G.Sheasby, G.Cheetham, M.Badia, J.Patrie, and T.Asada : U.S.Pat., No. 4022671 (1975).
- 11) A.Akiyama, K.Yasuhara, T.Tanaka, and T.Saji : Plating, 58 (1971), 594.
- 12) 水木一成，馬場宣良：金属表面技術協会第58回講演予講集（1978），84。
- 13) P.G.Sheasby, J.Patrie, M.Badia, and G.Cheetham : Trans. Inst. Met. Finish., 58 (1980), 41.
- 14) S.Wernick, R.Pinner, and P.G.Sheasby : *The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and Its Alloys*. 4th Ed., Robert Draper Ltd., Teddington (1982), 642.
- 15) 和田健二，松井良夫，田中雅美：金属表面技術，31（1980），307。
- 16) T.Sato and S.Sasaki : Trans. Inst. Met. Finish., 57 (1979), 43.
- 17) 鵜飼義一，岸 松平，豊永 実：表面技術総覧，広信社（1983），816。
- 18) 浅田太平：アルトピア，8-7（1978），9。
- 19) 若月章弘：特開平6-272082（1994）。
- 20) 若月章弘：特開平6-49688（1994）。
- 21) Alcan International Limited : 特開平6-272084, (1994).
- 22) 清水幹雄，井上 勇，小野幸子，佐藤敏彦：金属表面技術協会第52回学術講演大会要旨集（1975），102。
- 23) M.G.Fontana and R.W.Staehle : *Advances in Corrosion Science and Technology*, Plenum Press, New York (1970) 270.
- 24) 鈴木敏夫：本誌，13（1972），225。
- 25) 加藤正義，福島信人，横井清弘，工藤忠人：金属表面技術，34（1983），384。
- 26) 佐藤敏彦：金属表面技術，28（1977），40。
- 27) 永山政一，高橋英明：日本金属学会会報，12（1973），449。
- 28) 島尻芳文：金属表面技術，28（1977），416。
- 29) E.Benitez : 特開平5-125589 (1994).
- 30) 佐藤敏彦：特公昭54-39250 (1979).
- 31) D.Rodrigues : 特開平6-235090 (1994).
- 32) I.Mita and M.Yamada : Chem. Lett., No.1 (1981), 123.
- 33) 三田郁男，小玉英俊，山崎 猛：表面技術，43（1992），794。

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-434)

住友軽金属技報 第36巻 第3号, 第4号 (1995) 163-170

技術資料

チタン陽極酸化皮膜の着色

大 中 隆

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 36, No. 3, No. 4 (1995), pp. 163-170

Coloring of Anodic Oxide Coatings on Titanium

Takashi Onaka

住友軽金属工業株式会社技術研究所

チタン陽極酸化皮膜の着色

大 中 隆*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 36, No. 3, No. 4 (1995), pp. 163-170

Coloring of Anodic Oxide Coatings on Titanium

Takashi Onaka

Coloring anodic oxide films of titanium, based on interference principle, are commonly used as a coloring method of titanium for architectural applications. Although these films are very colorful and vivid, they do not provide enough durability because their thickness is rather thin due to the limitations of the interference principle. The main coloring technique developed through our investigations was to obtain the electrolytic coloring films whose thickness was of the order of μm and of the high durability.

The electrolytic coloring of titanium was investigated at the voltage exceeding spark discharge voltage by using the baths containing phosphoric acid, sulfuric acid, and an additive such as cobalt (II) sulfate, nickel (II) sulfate, chromium (III) sulfate, ferric (III) sulfate, copper (II) sulfate and aluminium sulfate. As a result, the coloring films corresponding to the oxide (hydrate) of the additive of metallic salts were obtained. As for the coloring mechanism of the films, it was considered that metallic ion was fixed into the film as the state of metal oxide (hydrate) by heat-melt adhesion after heat-hydrolysis of metallic ion, due to the local exothermic reaction by spark discharge.

1. はじめに

チタンは、宇宙・航空機器用材料、原子力や化学工業におけるプラント用材料などとして用いられてきたが、ここ数年来、用途開発が進み、現在では、これらの用途はもとより、屋根や、ビルの外装パネルなどの建築材料、あるいは医療材料や船舶材料、さらにはレジャー用品、スポーツ用品、装飾品に至るまで広く利用されている。このように利用分野が広がってくると、チタン本来の性能や機能をよりいっそう高めるための技術が要求されるようになり、その手段である陽極酸化が注目されるようになった。

チタンの陽極酸化皮膜といえば、皮膜厚さの薄い、いわゆる干渉皮膜^{1)~13)}がよく知られており、カラーチタン¹⁾²⁾の名称で、装飾品や建築材料として用いられているが、著者らは厚さ数 μm の厚膜陽極酸化皮膜¹⁴⁾¹⁵⁾を数年前に開発し、建築材料などとしてすでに利用している。光の干渉作用により発色するカラーチタンは、独特の色調を呈し、カラーバリエーションも豊富で均一性や再現

性に優れており、現在、最も広く利用されている着色方法であるが、干渉皮膜であるが故に避けられない欠点もある。厚膜形の陽極酸化皮膜は干渉皮膜の欠点を補う性能を有し、色は灰色系に限定されるが、マット調の非常に落ちていた色感を呈しており、建築材料に適した皮膜である。この厚膜陽極酸化技術をさらに発展させたものがチタンの厚膜電解着色法である。すなわち、厚膜陽極酸化皮膜形成用の電解浴にさらに各種金属塩を添加した浴を用いて、火花放電^{16)~18)}が発生する電圧以上の高電圧でチタンを電解し、火花放電の発熱を利用して、皮膜形成とともに金属酸化物（水和物）を皮膜中に固定化する陽極酸化法^{19)~21)}である。

以下にチタンの光干渉性薄膜型陽極酸化皮膜、厚膜型の陽極酸化皮膜と電解着色皮膜について述べる。

2. チタンの光干渉性薄膜形陽極酸化皮膜 (カラーチタン)

2.1 陽極酸化処理方法

前処理は、溶剤脱脂したのちそのまま陽極酸化するか、あるいは酸洗を行ってから陽極酸化する。酸洗は、一次

* 株式会社日本アルミ 技術研究所 工学博士

酸洗を5%フッ化水素酸で行ったのち、二次酸洗を1%のフッ化水素酸と10%過酸化水素を含む3%硝酸で行う。処理温度はいずれも30°Cで、処理時間は、一次酸洗を2分間、二次酸洗を20秒間行う。

陽極酸化は、0.3mol/lリン酸、0.4mol/l硫酸、0.3mol/l過酸化水素の混合電解液を用いて通常25°Cで行う。電解方法は、完全平滑直流電源を用いて、所定の電圧まで1A/dm²の定電流制御で昇圧した後、自動的に定電圧制御に切り替え、1分間通電する。対極は同一の材質のチタン板を使用する。

2.2 皮膜の色調

非酸洗処理材と酸洗処理材を種々の電圧で陽極酸化したときの色彩をL, a, b表色系のa, b値¹⁴⁾で表し、図1に示す。

酸洗処理してから陽極酸化して得た発色皮膜のa, b値（絶対値）は、非酸洗処理材を陽極酸化して得た発色皮膜のそれよりかなり大きくなっている。また、酸洗処理を行わない場合は、電解電圧が100Vに達するまでにa, b軸上を1回転しかしていないのに対し、酸洗処理したもののは2回転している。つまり、酸洗処理を行わない場合は、黄色系→青色系→緑色系と変化するのに対し、酸洗処理したものは、黄色系→青色系→緑色系→黄色系→赤色系→青色系→緑色系と変化している。

このように、酸洗処理することによって、得られる発色皮膜のカラーバリエーションが増え、しかも、鮮やかな発色皮膜となる。

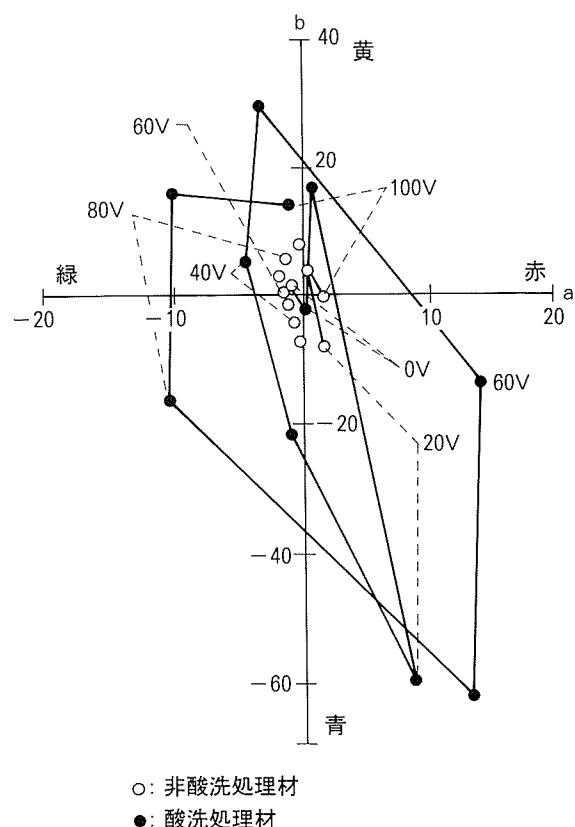
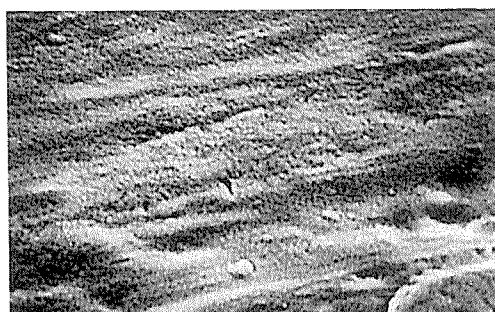
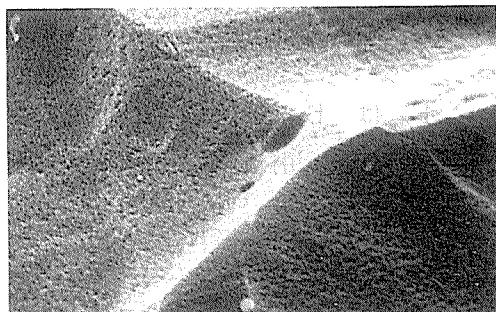


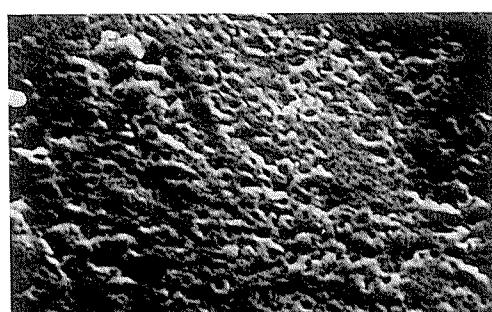
図1 電解電圧と皮膜の色彩¹⁴⁾



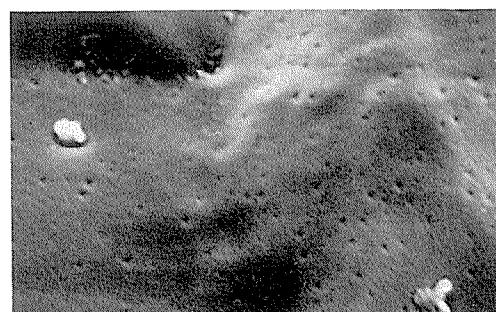
a) 非酸洗処理材、陽極酸化前



b) 酸洗処理材、陽極酸化前



c) 非酸洗処理材、陽極酸化 (90V)



d) 酸洗処理材、陽極酸化 (90V)

5 μm

図2 陽極酸化前後の皮膜の表面 SEM¹⁴⁾

酸洗処理材と非酸洗処理材、およびこれらを90Vの電解電圧で陽極酸化して得た発色皮膜の表面SEM写真を図2に示す。

非酸洗処理材に比べて酸洗処理材の表面は滑らかになっているのがわかる。また、これらの試験片を陽極酸化して得た発色皮膜も、非酸洗処理材の場合、皮膜が不均一に成長しているのに対し、酸洗処理材ではほぼ均一に成長している。このことが、酸洗処理をしてから陽極酸化した方が、カラーバリエーションが豊富で、鮮やかな発色皮膜が得られる理由である。

3. チタンの厚膜型陽極酸化皮膜

3.1 陽極酸化

チタンを陽極酸化するとき、電解電圧を上昇させていくと、ある電圧から陽極のチタン表面から火花放電が起こり始める。この火花発生電圧以上で皮膜を形成させると皮膜性状は大きく変化し、多孔質皮膜となり、皮膜厚さも厚くなり干渉作用を受けない μm オーダーの灰色系の皮膜となる。火花発生電圧は電解浴の種類によって異なり、リン酸浴では高く、硫酸浴では低く、リン酸と硫酸の混合浴ではその間の電圧となる。得られる皮膜厚さも図3に示すように電解浴の種類によって異なり、リン酸浴では皮膜の生成率が悪く、 $1\mu\text{m}$ 以上の厚さの皮膜を得るには300V以上の電圧で陽極酸化しなければならないが、硫酸単独浴やリン酸と硫酸の混合浴では150V～200Vでよいのがわかる。これらのことから、リン酸と硫酸の混合液ではリン酸と硫酸のそれぞれの効果が現れているといえる。

このリン酸と硫酸の混合液に、さらに過酸化水素水を添加した電解浴を用いると、より一層スムーズに電解でき、300V以上の電圧を容易に付加できるようになり、皮膜厚さも十数 μm のものが得られるようになる¹⁶⁾。したがって、安定した電解が行えて、均一なグレー系の皮膜を生成させる電解液は、光干渉性薄膜型陽極酸化の電解浴と同じリン酸-硫酸-過酸化水素からなる3成分浴でよい。チタンの陽極酸化では、同一の電解浴を用いる限りにおいては、昇圧時の電流密度や電圧、あるいは昇

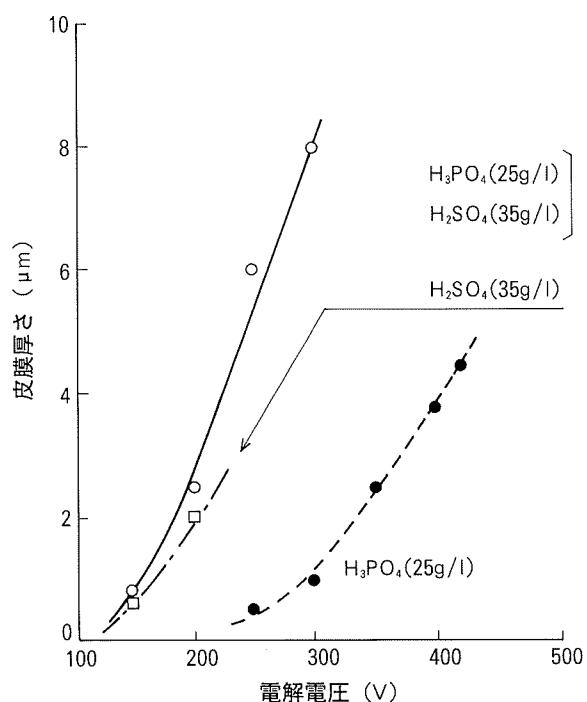


図3 電解電圧と皮膜厚さ⁴⁾

圧速度や電解時間などにはほとんど関係なく、得られる皮膜の厚さは、電解時の最高電圧によって決定される。しかし、電源容量や電解液の冷却能力などを考慮した最適な電解条件は、1～3A/dm²の定電流密度で昇圧し、最高電圧を200～250Vとするのがよい。

3.2 皮膜の性状

皮膜表面のSEM写真を図4に示す。電解浴の組成によって孔の生成形態が異なっており、リン酸浴で300Vあるいは硫酸浴で200Vで陽極酸化した皮膜には小さな孔が散在しているが、リン酸と硫酸の混合浴で300Vで陽極酸化した皮膜は、孔径が大きく、周辺が盛り上がった独特の形態をしている。

皮膜をX線回折した結果、リン酸単独浴（濃度5g/l～35g/l）では200V前後の電解電圧以上でアナタース型酸化チタンのピークが現れ始め、400Vでは明確に認められた。硫酸単独浴では濃度が低いとき（15g/l）はアナタースが主体であるが、35g/l～70g/lでは約200V以

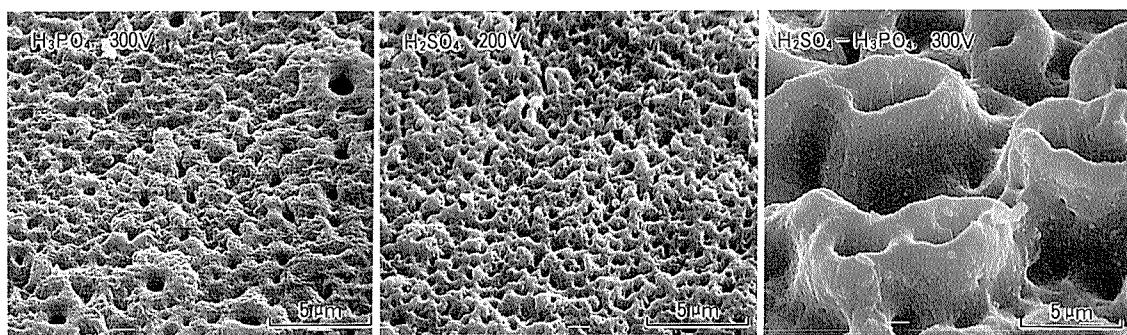
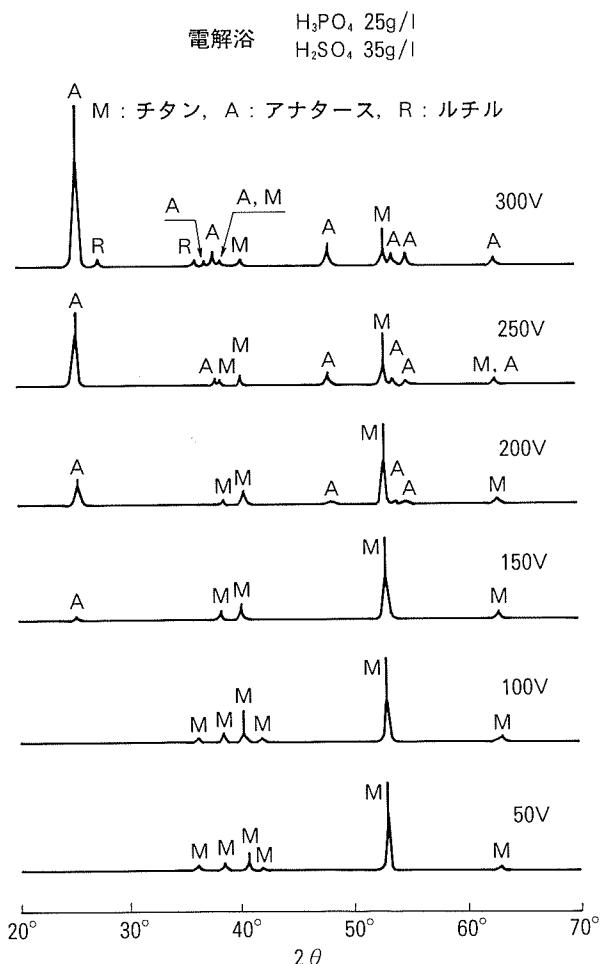


図4 皮膜の表面SEM¹⁵⁾

図5 皮膜のX線回折¹⁵⁾

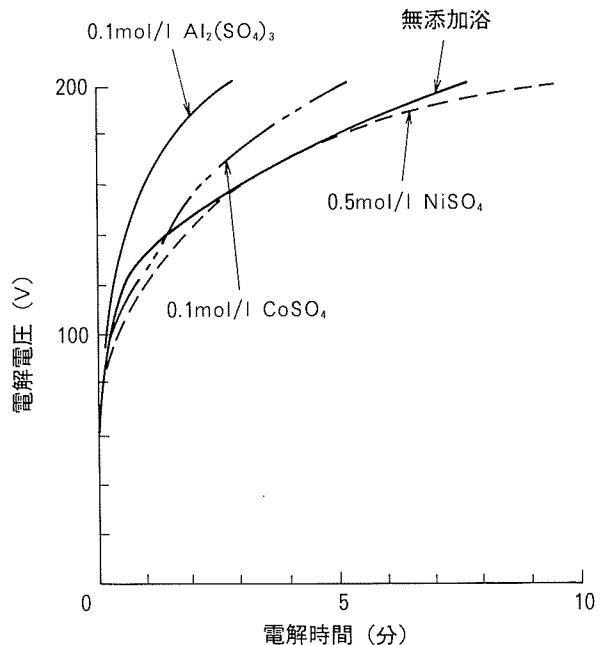
上の電解電圧で大部分がルチルとなる。リン酸-硫酸混合浴で生成した皮膜のX線回折結果を図5に示す。混合浴では、各単独浴の結果を反映したものになるが、一般に、アナタースが主体となる。

4. チタンの厚膜電解着色皮膜

4.1 着色の原理

先にも述べたように、厚膜陽極酸化皮膜は灰色系の皮膜で、落ち着いた感じのすばらしい色であるが、この皮膜形成と同時に別の色を着色させる方法^{19)~21)}について検討した。

リン酸と硫酸の混合浴中でチタンの陽極酸化を火花発生電圧以上の電解電圧で行うと μm オーダーの皮膜厚さを有する灰色系の多孔質陽極酸化皮膜が生成する。このとき、この電解浴中に金属塩を添加しておくと皮膜生成とともに、皮膜の表面や孔中に金属酸化物（水和物）が析出して固定化され、皮膜は金属酸化物（水和物）に対応した色彩を呈し、干渉色でない、丈夫な美しい着色皮膜が得られる。この方法の着色原理は火花発生電圧以上の電解電圧で陽極酸化して皮膜を形成させると同時に、

図6 電解電圧-時間曲線¹⁹⁾

火花発生時の局部的発熱を利用して、金属塩を熱加水分解させ、さらに、皮膜と加水分解生成物との熱融着をも生起させて、皮膜を着色させるものである。

4.2 電解電圧-時間曲線（昇圧曲線）

金属塩無添加浴および金属塩添加電解浴中、 $3\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で200Vまで電圧を上昇させながら陽極酸化したときの昇圧曲線の数例を図6に示す。

0.5mol/l 硫酸ニッケル(II) 添加浴の場合のみ、無添加浴よりも昇圧速度がやや小さいが、他の金属塩添加浴ではいずれも大きくなっている。また、硫酸クロム(III)や硫酸鉄(III)を添加した浴では、昇圧曲線が160V付近で屈曲し、スムーズな昇圧とはならなかった。火花発生状況を目視観察した結果、火花放電が発生し始める電圧は、無添加浴では100V付近であるのに対して、硫酸アルミニウム添加浴以外の添加浴では85V~90Vであった。硫酸アルミニウム添加浴では添加濃度が増加するにつれて100V~110Vの範囲で高くなかった。

このように、電解着色においては添加金属塩の種類や濃度によって電解挙動が異なるため、それぞれの電解浴について適正な電解条件を設定する必要がある。

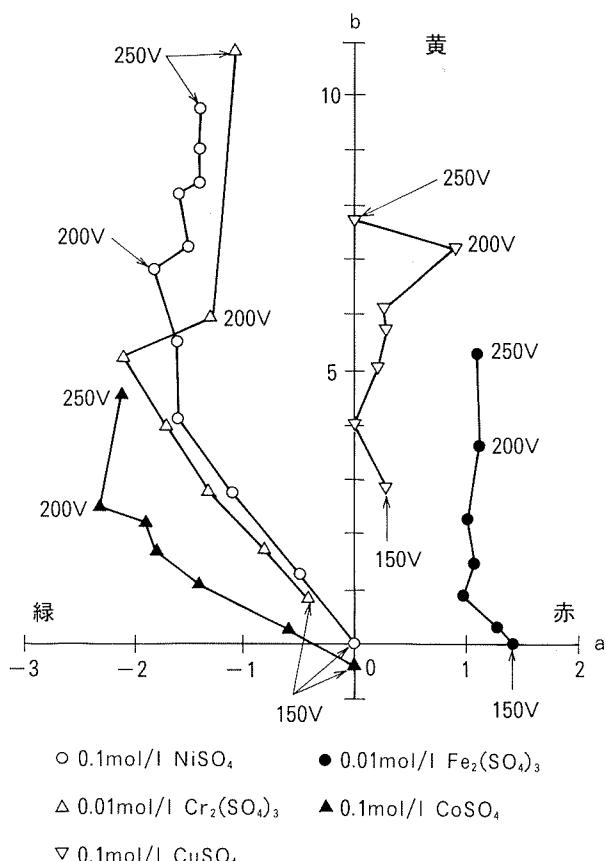
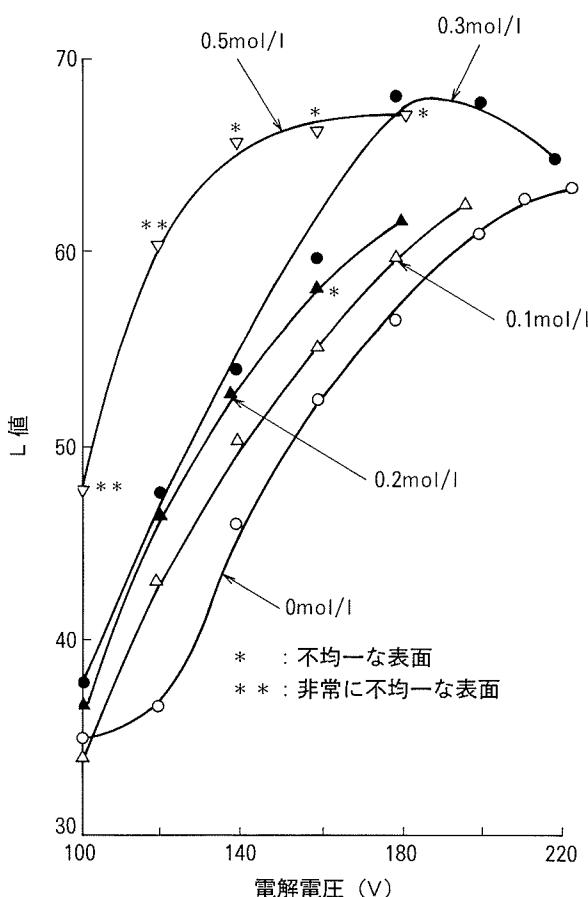
4.3 皮膜の色調

種々の電解浴中で電解着色した着色皮膜¹⁹⁾の色調の数例を表1に示す。もとの皮膜が灰色であるため、灰色を基色とした色になりやすいが、皮膜は対応する金属酸化物の色彩を帯びているのがわかる。

皮膜の色調は同一浴組成では電解電圧によって異なる。代表的な電解着色浴で生成した着色皮膜の電解電圧とa, b値の変化を図7に示す。これらの皮膜の色調は、電解電圧の上昇とともに、より一層鮮明になった。

表1 電解着色条件と皮膜の色彩⁴⁾

試料 No.	電解条件		膜厚 (μm)	Lab表色系			色 (目視)
	液組成	電解電圧 (V)		L	a	b	
1	0.3mol/l-H ₃ PO ₄ +1.5mol/l-H ₂ SO ₄	200	3.9	40.7	0.0	-1.3	灰色
2	0.3mol/l-H ₃ PO ₄ +1.5mol/l-H ₂ SO ₄ +0.2mol/l-CoSO ₄ ·7H ₂ O	200	2.8	43.2	-2.4	3.1	暗緑色
3	0.3mol/l-H ₃ PO ₄ +1.5mol/l-H ₂ SO ₄ +0.2mol/l-Co(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	200	7.6	42.6	-0.9	-2.5	灰青色
4	0.3mol/l-H ₃ PO ₄ +1.0mol/l-H ₂ SO ₄ +0.3mol/l-H ₂ O ₂ +0.01mol/l-Cr ₂ (SO ₄) ₃ ·3H ₂ O	200	3.1	39.9	-1.6	4.9	灰緑色
5	0.3mol/l-H ₃ PO ₄ +1.5mol/l-H ₂ SO ₄ +0.2mol/l-Al ₂ (SO ₄) ₃ ·16.2H ₂ O	230	6.2	69.5	-0.7	-1.2	白色
6	0.3mol/l-H ₃ PO ₄ +1.5mol/l-H ₂ SO ₄ +0.1mol/l-NiSO ₄ ·6H ₂ O	190	4.2	45.4	-1.6	5.5	灰緑色
7	0.3mol/l-H ₃ PO ₄ +1.5mol/l-H ₂ SO ₄ +0.3mol/l-NiSO ₄ ·6H ₂ O	240	13.2	48.7	-0.1	13.9	黄土色
8	0.3mol/l-H ₃ PO ₄ +1.5mol/l-H ₂ SO ₄ +0.1mol/l-CuSO ₄ ·5H ₂ O	190	2.7	38.8	0.3	6.1	茶色
9	0.3mol/l-H ₃ PO ₄ +1.5mol/l-H ₂ SO ₄ +0.03mol/l-Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·20H ₂ O	200	5.6	34.4	1.8	4.7	茶色

図7 電解電圧による皮膜色調の変化¹⁹⁾図8 硫酸亜鉛濃度による白色度(L値)と電解電圧の関係²¹⁾
 (0.3mol/l リン酸, 1.5mol/l 硫酸,)
 (0.1mol/l 硫酸アルミニウムは一定)

また、硫酸アルミニウムあるいは硫酸亜鉛をそれぞれ単独に添加した浴およびその両方を添加した浴を用いると皮膜の色は白くなる²⁰⁾²¹⁾。硫酸アルミニウムと硫酸亜鉛の両方を添加した浴を用いてそれぞれの電解電圧で得られた皮膜の白色度を明度(L値)で表し、図8に示す。電解電圧の上昇にともなってL値も増加し、白くなっている。

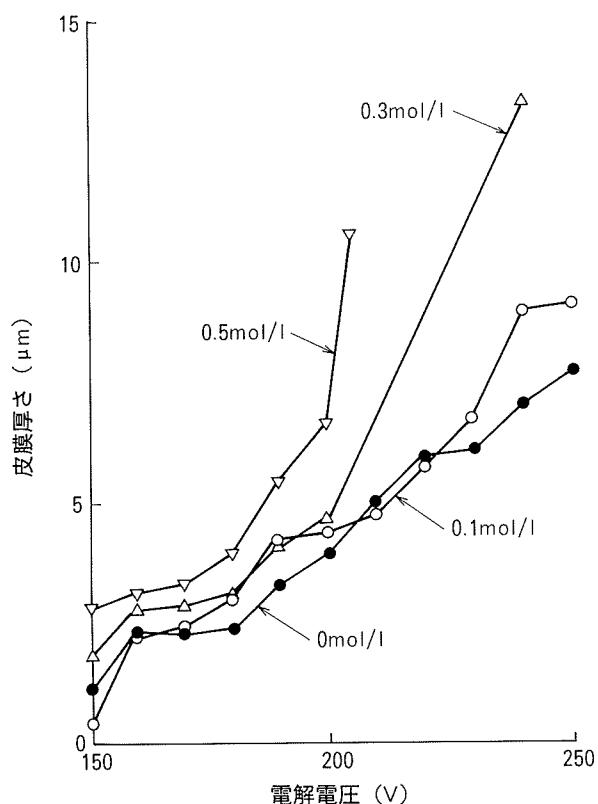
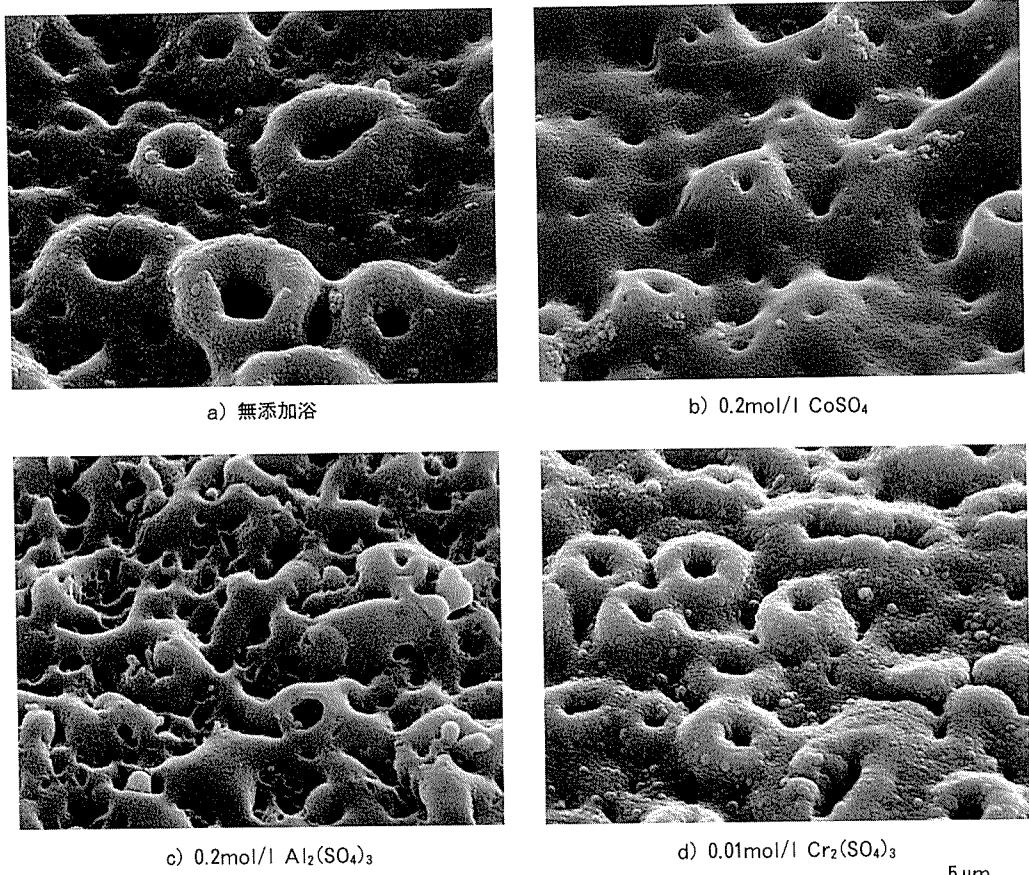
4.4 皮膜厚さ

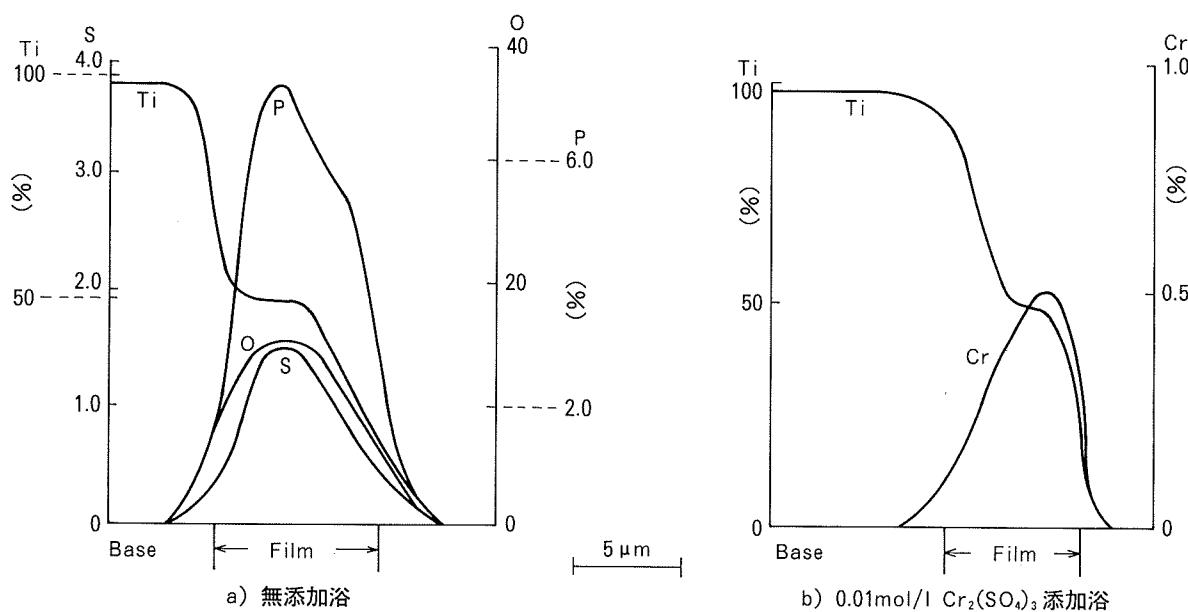
金属塩無添加浴中で陽極酸化して得た皮膜の厚さは、電解電圧が高くなるほど厚くなる¹⁵⁾¹⁶⁾。金属塩添加浴においても同様の傾向が認められるが、硫酸ニッケル(II)、硫酸鉄(III)および硫酸アルミニウム添加浴ではその一例を図9に示すように、金属塩の添加濃度が増加し、高電圧になるとその傾向が顕著に現れた。

しかし、皮膜厚さが10μm以上の場合には、いずれも色むらがあり、また、皮膜もろいため、実用的な皮膜厚さは4~8μm程度である。

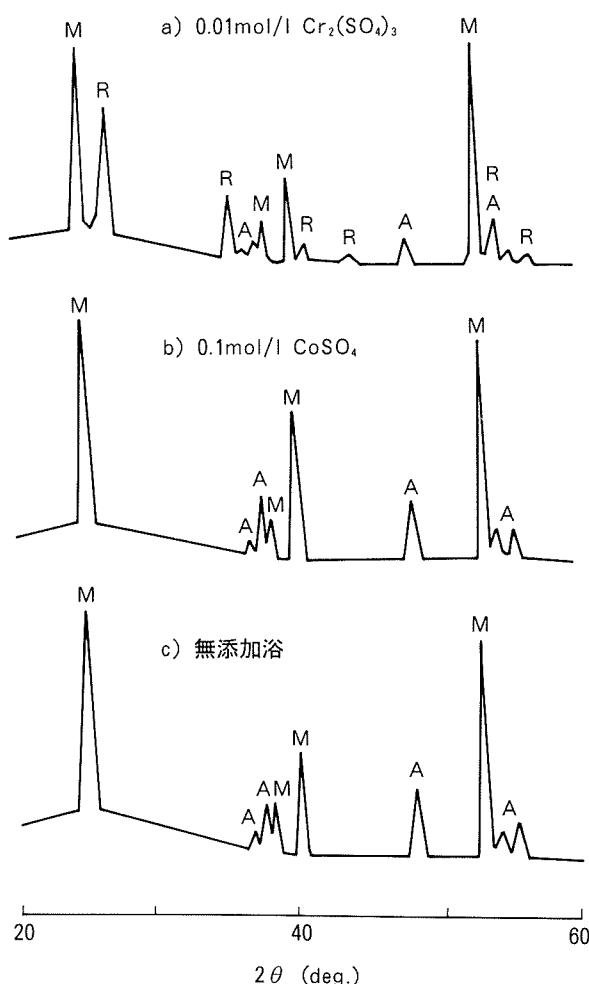
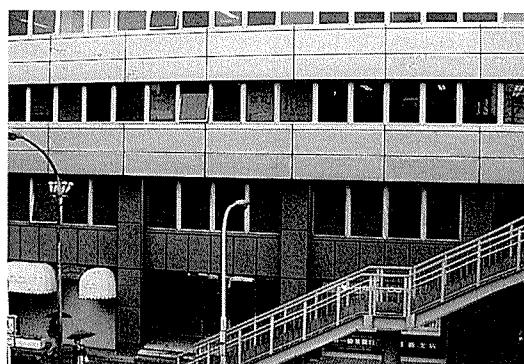
4.5 表面状態

金属塩無添加浴、硫酸コバルト(II)添加浴、硫酸アルミニウム添加浴、および硫酸クロム(III)添加浴中、200Vで陽極酸化して得た皮膜のSEM写真を図10に示す。皮膜上に各々の金属酸化物と思われる物質が析出し

図9 硫酸ニッケル濃度による皮膜厚さと電圧の関係¹⁹⁾図10 表面 SEM¹⁹⁾

図11 皮膜断面のEPMA分析¹⁹⁾

M:チタン, A:アナタース, R:ルチル

図12 皮膜のX線回折¹⁹⁾図13 グレー厚膜陽極酸化皮膜仕上げ外装チタンパネル
(日本生命那覇ビル)

5. 使 用 例

光干涉性薄膜型陽極酸化皮膜は、屋根材、外装パネル、内装材、モニュメントあるいは装飾品にいたるまで広く利用されている。グレー色の厚膜型陽極酸化皮膜は屋根材やビルの外装パネルなどに使用された例がある(図13)。しかし、厚膜型電解着色皮膜は、パイロットプラントレベルにとどまっており実用化が期待されるところである。

6. ま と め

チタンは、軽くて、強くて、耐食性に優れるというすばらしい特性を持つ金属材料であるが、汎用金属としてさらに発展するためには、価格的な面が問題であろう。しかし、資源的には豊富であり、近い将来安価な製造方法も開発されるであろう。ここでは、チタンの着色方法を中心に述べたが、アナタースやルチル形の酸化チタンと非晶質の金属酸化物から成る多孔質皮膜としての応用

展開について読者からなんらかのご意見、ご助言をいただければ幸いである。

参考文献

- 1) 私市 優：表面技術，40 (1989), 66.
- 2) 山口英俊、佐藤廣士：表面技術，40 (1989), 64.
- 3) 廣地通明、大中 隆：アルトピア，19-1 (1989), 49.
- 4) 伊藤征司郎：色材，62 (1989), 599.
- 5) 小林賢三、清水健一：表面技術，40 (1989), 854.
- 6) 光松文雄、丹羽義典、柴田英明：金属，59-5 (1989), 27.
- 7) 前田重義：表面技術，40 (1989), 62.
- 8) 田村光政、本川高男、仲村 譲：高知県工業試験場報告，No.19 (1988), 7.
- 9) 廣地通明、大中 隆：実務表面技術，35 (1988), 305.
- 10) A. Aladjem : J. Mater. Sci., 8 (1973), 688.
- 11) H. Geduld : Metal Finishing, 65-4 (1967), 62.
- 12) B. Seeley : Metal Finishing, 84-8 (1986), 11.
- 13) J.-L. Delplancke, M. Degrez, A. Fontana and R. Winand : Surface Technol., 16 (1982), 153.
- 14) 大中 隆、伊藤征司郎、下山浩司、塩川二朗：材料技術，9 (1991), 191.
- 15) 伊藤征司郎、肥塚浩一、廣地通明、大中 隆、松永英之、羽田忠義：色材，61 (1988), 599.
- 16) 羽田忠義、伊藤征司郎、松永英之、廣地通明：材料技術，9 (1991), 334.
- 17) J.C. Marchenoir, J.P. Loup and J. Masson : Thin Solid Films, 66 (1980), 357.
- 18) J.-L. Delplancke and R. Winand : Titan, 1 (1987), 584.
- 19) T. Onaka and S. Ito : Proceedings of the International Conference on Recent Advances in Science and Engineering of Light Metals, ed. by K. Hirano, H. Oikawa and K. Ikeda, The Japan Institute of Light Metals, Tokyo (1990), 395.
- 20) 大中 隆、伊藤征司郎、塩川二朗：色材，64 (1991), 305.
- 21) 大中 隆、伊藤征司郎、塩川二朗：色材，65 (1992), 16.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-435)

住友軽金属技報 第36巻 第3号, 第4号 (1995) 171-175

技術資料

各種塗装板の UV インキ印刷性と密着性について

花木和宏 磯村紀寿

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 36, No. 3, No. 4 (1995), pp. 171-175

Printing and Adhesion Property of Coated
Aluminium Sheets for Ultraviolet Curing Ink

Kazuhiro Hanaki and Norihisa Isomura

住友軽金属工業株式会社技術研究所

技術資料

各種塗装板のUVインキ印刷性と密着性について

花木和宏* 磯村紀寿**

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 36, No. 3, No. 4 (1995), pp. 171-175

Printing and Adhesion Property of Coated Aluminium Sheets for Ultraviolet Curing Ink

Kazuhiro Hanaki and Norihisa Isomura

Printing and adhesion property of coated aluminium sheets for ultraviolet curing ink were examined. Friction coefficients between coated aluminium sheets and steel balls were also studied.

Coated sheets with inner lubricants that have low friction coefficients showed poor ink printing and adhesion property. The addition of polyolefin, colloidal silica and lithium silicate to an epoxy-acrylic water-borne coating changed the adhesion property and the friction coefficient of original coating.

1. はじめに

アルミニウム合金のコイルコート材では、家電部品などのように成形加工してから文字印刷を施されることがある。このような部品の文字印刷には、紫外線によって硬化するインキ（以後UVインキと称する）が使用される場合が多い。このようにプレス成形される部品では、プレス油を省略しても成形できるプレコート潤滑処理アルミニウム合金板が開発されてきている¹⁾。このような処理板について成形加工性、接着性、上塗り塗装性などの評価がなされている²⁾。しかし、このような塗装板について滑り性とUVインキの印刷性、密着性についての報告はほとんどない。

本報では、塗装板の表面の滑り性とUVインキ印刷性および密着性との関係を調査するために行った基礎的な実験結果について紹介する。

2. UVインキについて

UVインキのわが国における実用化は、昭和50年(1975)頃から本格的になった²⁾。UVインキは平版印刷の生産性向上、品質向上、印刷対象の拡大などの目的で導入された。UVインキの構成成分を表1に示した³⁾。185~450nmの紫外線照射によりインキ中の光重合開始剤が変化しラジカルが発生する。このラジカルの作用に

より光重合性化合物が重合を開始し硬化していく。最近では新しい光重合開始剤が開発され0.1秒程度でも硬化が可能になってきている⁴⁾。インキに色をつける顔料は、一般に紫外線を吸収し硬化不良の原因となるためモノマーとならんで少ないほどよいとされている。

UVインキはUV硬化型塗料⁵⁾と同様に次の長所を有している。

①短時間硬化型である。

乾燥設備がコンパクトである。

②熱に弱い素材や熱容量の大きな素材に有利である。

プラスチックや紙にも適用できる。

③作業環境や大気汚染の防止に役立つ。

無溶剤(100%固形分)である。

燃焼ガスによる汚染がない。

④省エネルギー化が図れる。

必要時のUVランプを点灯すればよい。

反面、被塗物の形状に制限がある、着色に制限がある、モノマーは皮膚刺激性があり取扱いに注意が必要であるなどの短所もある。

被塗物が限定されれば、UVインキの成分を変更することにより印刷性や密着性を改善することも可能である。

3. 塗料組成の影響

3. 1 試験方法

3. 1. 1 供試アルミニウム合金板

供試材は、板厚0.300mmの5182系アルミニウム合金

* 技術研究所 金属材料第一研究部

** 技術研究所 応用研究部

表1 UVインキの構成と各成分の役割

構成成分	組成量	構成上の役割	物質例
顔料	0~20%	色に関する全ての役割を負う	ジアゾイエロー, カーミン6B カーボン, レーキレッドC フタロシアニンブルー
光重合性プレポリマー	30~90%	(1) インキのビヒクルとしての役割 (2) 光重合開始剤の作用を受けて硬化し顔料を固着させる	ポリオール, ポリエステル, ウレタン, エポキシの各アクリル酸エステル
光重合性オリゴマー			
光重合性モノマー			
光重合開始剤	5~10%	光を受けてラジカルを発生し、光重合化合物に作用	ベンゾフェノン, ベンジル, ジメチルアミノベンゾフェノン
熱重合禁止剤	0.1~0.5%	保存安定性、熱による暗反応防止	ヒドロキノン, p-ベンゾキノン, t-ブチルヒドロキノン
添加剤ワックス	2~6%	硬化皮膜に滑りを与え強靭にする	ポリエチレンワックス
改質用樹脂	10~40%	(1) ビヒクルとしての役目補強 (2) 密着性改良	ケトン樹脂、石油樹脂、アルキド樹脂

表2 供試塗料の性状

塗料	種類	樹脂系	潤滑剤	固形分(mass%) ^{a)}	粘度(s) ^{b)}
A-1	水性	エポキシーアクリル	含有	30.0	90
A-2	水性	エポキシーアクリル	A-1の2倍含有	30.0	60
A-3	水性	エポキシーアクリル	A-1の10倍含有	29.3	78
B	溶剤系	エポキシユリア	含有	26.0	23
C	水性	アクリルースチレン	含有	20.0	—
D	水性	エポキシ	含有	29.8	34
E	溶剤系	熱硬化アクリル	含有	45.9	67
F	溶剤系	ポリエステル	—	48.0	150
G	溶剤系	エポキシ	—	40.0	100
H	水性	ポリウレタン	—	14.5	22
J	水性	フッ素変性樹脂	—	23.0	48

a) 塗料明細書記載値

b) フォードカップ#4実測値

板にリン酸クロメート処理(20mgCr/m²)したものを用いた。

3.1.2 供試塗料

塗料は、国内塗料メーカー製の水性および溶剤系塗料を用いた。供試塗料の性状を表2に示した。

A-1, A-2, A-3は、缶タブおよびエンド外面用に開発された水性塗料である。A-2およびA-3は、A-1に添加されている潤滑剤(インナーワックス)を増量したものである。Bは、エンド外面用塗料で滑り性に優れるタイプである。Cは、フィン用プライマーとして用いられているものである。D~Gは、塗膜硬度の高いタイプである。Hは、床用塗料の改良品である。Jは、潤滑鋼板用水性塗料である。

3.1.3 塗装条件および塗膜重量

それぞれの塗料について、表3に示した塗装条件で塗装および焼付けをした。塗膜重量は、脱膜重量法にて測定した。

3.1.4 UVインキ印刷性

UVインキ印刷は、100×100mmに切断した塗装板を用い、塗装板上にメッシュスクリーンを通して行った。印刷スクリーンの文字パターンを図1に示した。文字の大きさは、5, 8, 12ポイントで、書体はゴシック体と明朝体とし数字、アルファベット、漢字を配置した。また、下部にベタ印刷部を配置した。UVインキ印刷直後(UV硬化前)の印刷文字の鮮明さで印刷性を評価した。

〔評価基準〕 欠陥なし：○

欠陥あり：×

表3 塗装条件及び塗膜重量

塗料	バーNo. (#)	焼付け温度 (炉温, °C)	焼付け時間 (s)	塗膜重量 (mg/dm ²)
A-1	4	250	30	17.8
A-2	4			16.6
A-3	4			16.0
B	12			41.4
C	5			12.1
D	4			18.8
E	4			32.0
F	4			37.8
G	4			35.1
H	7		120	15.9
J	4		30	8.0

3.1.5 UVインキ密着性

本試験に用いたUV硬化装置の概略図を図2に示した。UVインキの硬化は、コンベア速度を3水準変動させてUV照射時間の影響を調べた。UVインキ印刷試験の硬化条件を表4に示した。UV硬化した文字の密着性は、12ポイントのゴシック体の文字（住友軽金属住友）を爪で10往復擦り、文字が剥離した回数で評価した。

- [評価基準] 10往復後異常なし : ○
 9~7往復で剥離発生 : ○△
 6~4往復で剥離発生 : △
 3~2往復で剥離発生 : △×
 1往復で剥離発生 : ×

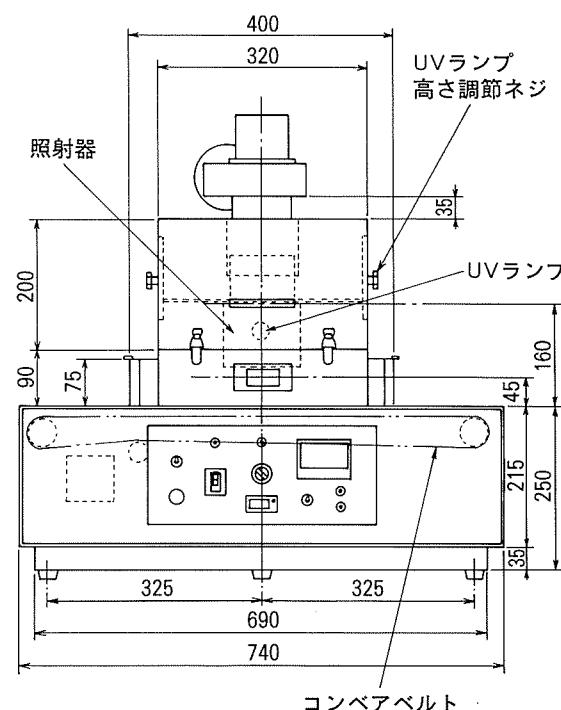


図2 UV硬化装置概略図

3.1.6 滑り性試験

滑り性試験は、表5に示す方法で鋼球と塗装面の動摩擦係数を測定した。

3.2 試験結果

UVインキ印刷試験結果と滑り性測定結果を表6に示した。

A-3およびBの塗装板は、UVインキ印刷を行うと文字部とベタ部にインキのハジキが発生した。ハジキが

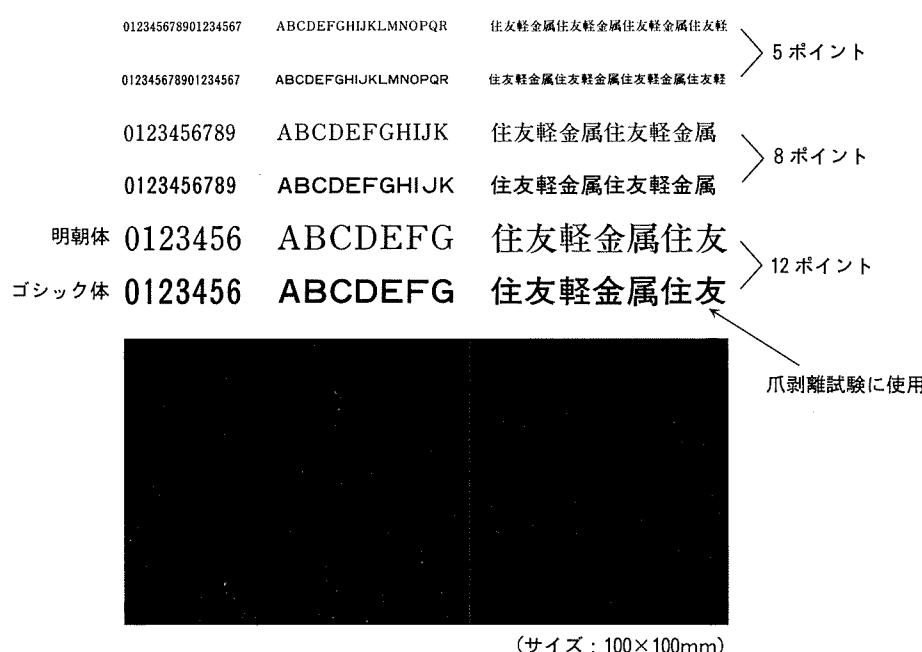


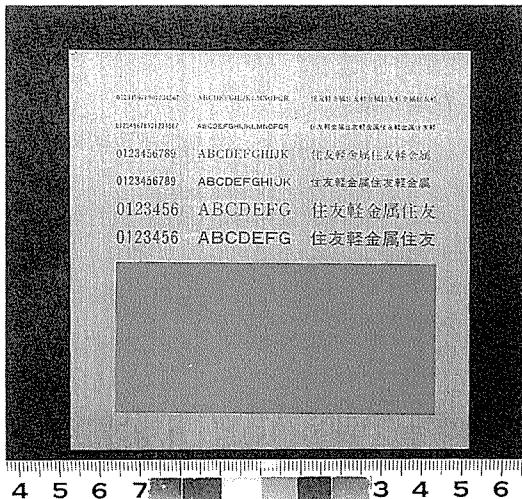
図1 印刷スクリーン文字パターン

表4 UVインキ印刷試験条件

UVインキ	セイコーライト製 RIG-U1366(紅色)
スクリーン	メッシュ工業製 280メッシュ/inch
UV硬化装置	アイグラフィックス製 ECS-151U
UV硬化条件	UVランプ メタルハイドランプ M015-L312 UV照射強度 120W/cm UV照射距離 100mm コンペア速度 3, 5, 7m/min

表5 滑り性試験条件

項目	条件
試験機	3点ボール式スリップテスター
試験条件	鋼球直径 12mm 垂直荷重 9.8N 滑り速度 16.7mm/s 試験距離 300mm 測定温度 室温 測定方向 板圧延方向に平行 測定回数 2回



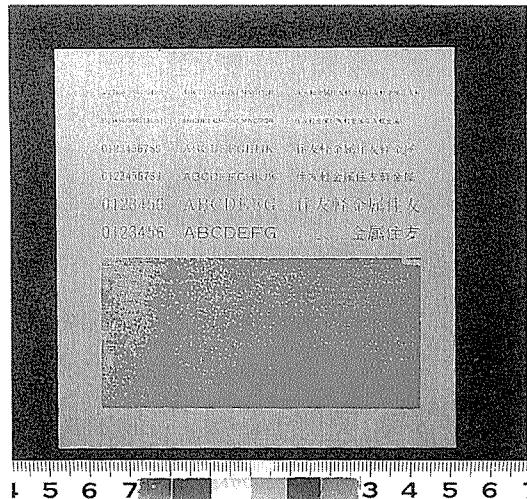
(a) 塗料 : A-1, コンペア速度 3m/min

表6 UVインキ印刷試験結果と滑り性測定結果

塗 料	UVインキ印刷性	UVインキ密着性 ^{a)}			滑り性 μ (-)	
		コンペア速度(m/min)				
		3	5	7		
A-1	○	○	○△	○△	0.083	
A-2	○	△×	×	×	0.058	
A-3	×	×	×	×	0.052	
B	×	×	×	×	0.044	
C	○	△	×	×	0.075	
D	○	△	×	×	0.048	
E	○	×	×	×	0.096	
F	○	△×	×	×	0.121	
G	○	△	△×	×	0.157	
H	○	○	○	○△	0.160	
J	○	△	△	×	0.146	

a) 爪剥離テスト

○: 10往復異常なし ○△: 9~7往復で剥離発生
 △: 6~4往復で剥離発生 △×: 3~2往復で剥離発生
 ×: 1往復で剥離発生



(b) 塗料 : A-3, コンペア速度 3m/min

図3 UVインキ印刷試験片外観写真

発生したA-3の試験片の外観写真を、問題のなかったA-1の試験片と比較して図3に示した。A-3では、インクの濡れ性が悪く、文字が細くなるとともに、ベタ印刷部に班点状のインキ抜けが発生した。A-3とBの塗膜表面には、塗料中に添加されている潤滑剤が多く存在しているため、UVインキとの濡れ性が悪くなりハジキが発生したと考えられる。

UVインキ密着性は、ウレタン系のHとエポキシアクリル系のA-1が優れていた。これは、UVインキがウレタンアクリレート系の成分であり、塗膜と同系統の

樹脂であることと関係があると考えられる。

その他の塗料では、最もUV硬化時間の長いコンペア速度3m/minの条件でも剥離が発生し、UVインキ密着性が劣っていた。特に、塗料中に潤滑剤を含むA-2、A-3、B、C、DおよびEは、滑り性に優れているがUVインキ密着性は劣っていた。塗膜中に含まれている潤滑剤の成分と量が密着性に影響をおよぼしているものと考えられた。塗料F、GおよびJでは、UVインキと塗膜樹脂との化学的な相互作用（引力）が弱いことが原因と考えられる。

4. 塗料添加剤の影響

4.1 試験方法

塗料A-1をベースとして添加剤を添加して、その影響を調査した。添加剤は、表7に示した性状の3種類のものを用いた。添加剤T1は、水性塗料の潤滑性向上剤として用いられるものである。添加剤T2は、接着性、耐摩耗性および耐熱性などを向上させるのに用いられるものである。添加剤T3は、耐水性、耐熱性、接着性などの向上剤として用いられるものである。

表7 添加剤の性状

添加剤	内 容	性 状		
T1	低分子量ポリオレフィン 水性ディスパージョン	固形分	40mass%	
		pH	10	
		粘度	880cP	
		平均粒径	1 μm	
T2	コロイダルシリカ	SiO ₂	30~31mass%	
		Na ₂ O	0.3~0.6%	
		pH	9.5~10.5	
		粒子径	10~20nm	
		比重	1.20~1.22 (15°C)	
T3	ケイ酸リチウム	SiO ₂	20%	
		LiO ₂	2.9%	
		pH	10~11	
		比重	1.20 (15°C)	

水性塗料A-1への添加剤の添加試験条件を表8に示した。その他の試験条件は、3. 項と同じ条件で実施した。

表8 水性塗料A-1への添加剤添加試験条件

No.	添 加 剂	添加量 ^{a)} (mass%)
T1-1	T1	1
T1-10		10
T1-20		20
T1-30		30
T2-10	T2	10
T2-20		20
T2-30		30
T3-10	T3	10
T3-20		20
T4-30		30

a) 混合した全塗料固形分中の重量比

4.2 試験結果

添加剤の添加試験結果を表9に示した。

いずれの塗料もUVインキ印刷性に問題はなかった。添加剤T1を添加した塗装板は、滑り性には優れてい

表9 UVインキ印刷試験結果と滑り性測定結果

No.	UVインキ印刷性	UVインキ密着性 ^{a)}			滑り性 μ (-)	
		コンペア速度(m/min)				
		3	5	7		
A-1	○	○	○△	○△	0.083	
T1-1	○	×	×	×	0.066	
T1-10	○	×	×	×	0.066	
T1-20	○	×	×	×	0.070	
T1-30	○	×	×	×	0.070	
T2-10	○	○	△	×	0.143	
T2-20	○	○	○	△×	0.168	
T2-30	○	○	○△	○△	0.309	
T3-10	○	○	○△	△	0.209	
T3-20	○	○	○	○△	0.327	
T3-30	○	○	○	○△	0.325	

a) 爪剥離テスト

○ : 10往復異常なし ○△ : 9~7往復で剥離発生
△ : 6~4往復で剥離発生 △× : 3~2往復で剥離発生
× : 1往復で剥離発生

るが添加量によらずUVインキ密着性が極めて悪かった。添加剤T2およびT3は、添加量の増加とともに滑り性は低下していくが、UVインキ密着性は向上していく傾向を示した。特にそれぞれの添加剤を20mass%以上添加したものでは、無添加品と同等以上のUVインキ密着性を示した。

5. 結 び

本試験では、概して滑り性に優れた塗膜はUVインキの印刷性や密着性が劣る傾向にあった。しかし、UVインキの樹脂成分と塗膜の樹脂成分の間に化学的な相互作用があるような結果が得られており、今後この点に関しては塗膜表面の組成を調査していく予定である。

塗料中に添加剤を入れることにより滑り性やUVインキの密着性が大きく変化した。これは、塗料の樹脂組成を変えずに塗膜表面の性質を変えうることを意味していると考えられた。

参考文献

- 1) 伊藤秀男, 竹島義雄: 本誌, 35 (1994), 166.
- 2) 色材協会: 色材工学ハンドブック, 朝倉書店 (1987), 1131.
- 3) 色材協会: 色材工学ハンドブック, 朝倉書店 (1987), 1135.
- 4) C. Decker and K. Moussa : J. Coat. Technol., 65 (1993), 49.
- 5) 住吉岩夫: 塗装技術, (1989-10増刊), 211.

住友軽金属技報 第36巻 第3号, 第4号 (1995) 176-183

技術資料

溶射によるアルミニウム合金の表面改質
— 硬質皮膜形成 —

加 藤 周一郎

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 36, No. 3, No. 4 (1995), pp. 176-183

Surface Modification of Aluminium Alloys
by Thermal Spraying
— Formation of Hard Coating —

Shuichiro Kato

住友軽金属工業株式会社技術研究所

溶射によるアルミニウム合金の表面改質 —硬質皮膜形成—

加藤周一郎*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 36, No. 3, No. 4 (1995), pp. 176-183

Surface Modification of Aluminium Alloys by Thermal Spraying —Formation of Hard Coating—

Shuichiro Kato

It is expected that the demand of aluminium alloys for automobile parts and other machinery parts will increase along with the recent trend toward lighter products. However, if aluminium alloys are used for those parts, the surface must be modified with thick and hard layers so as to improve resistance to wear. For satisfying this requirement, the surface modification by means of thermal spraying is one of the most effective methods. This paper reviews recent developments and practical applications on the formation of hard coatings on aluminium alloy substrates by means of thermal spraying. The topics are as follows:

- 1) Advanced improvement methods for the adhesion between thermal sprayed coating and aluminium alloy substrate.
- 2) New applications of thermal sprayed coatings to automobile parts made of aluminium alloys.
- 3) Advanced new processing for thick and hard coatings on aluminium alloy substrates.

1. はじめに

近年、エレクトロニクス、自動車、各種プラント、航空・宇宙などの先端産業における技術の進歩はめざましく、それに伴って、部材や部品に対する要求性能はますます高度化している。アルミニウム合金がこれらの分野に適用される場合にも、その優れた諸特性を単に利用するだけでなく、より高い機能（例えば耐摩耗性、耐熱性、絶縁性など）を併せもつことが求められるようになってきている¹⁾。

そこでアルミニウム合金の表面を改質させる技術が重要な課題として取り上げられ、種々のプロセスの検討が各方面で活発に行われている^{1)~4)}。とりわけ溶射による表面被覆技術は、自動車、家電製品等、多くの分野で検討され、商品化に結びついた事例が増えている。

アルミニウム合金の溶射による表面改質の主な特徴を、

代表的方法である陽極酸化との対比により挙げると次の通りである。

- (1) 100 μm 以上の厚膜の形成に適している。陽極酸化の場合、最も厚い硬質アルマイドで100 μm 程度である。
- (2) 必要な部位のみに必要な機能を付与できる。陽極酸化の場合、局部的な処理には適さない。
- (3) 付与できる機能の種類が多い。溶射については、金属、セラミックス、サーメットと材料選択の範囲が広いという利点がある。一方、陽極酸化についても電解液の種類や電解条件によって皮膜の特性を変化させることができ、かつ多孔質皮膜という特異な酸化膜の構造を利用して種々の機能皮膜が創製されている⁴⁾。しかし機能の種類の点では溶射による表面改質の方が遥かに上回る。

溶射による表面改質は、以上のような優れた特徴を生かして広い分野で用いられており、酸素センサーや融雪瓦⁵⁾のようなユニークな製品が生み出されている。

その一方で、溶射が最も多く利用されているのは耐摩

* 株式会社日本アルミ 滋賀製造所

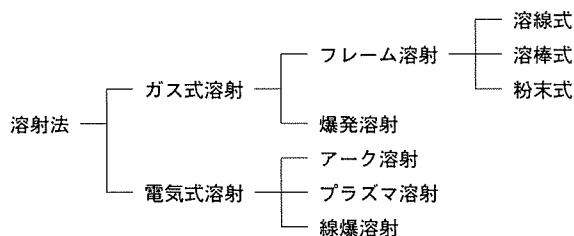


図1 溶射法の分類

耗性の付与を目的とした硬質皮膜形成である。特にアルミニウム合金は、鉄鋼材料と比べて耐摩耗性が大きく劣るという欠点を有している。近年、アルミニウム合金は自動車部品をはじめ各種の機械部品に軽量化の目的で適用されようとしているが、実用化するには耐摩耗性の改善は避けて通ることはできない事項である。

本稿は、溶射によるアルミニウム合金の表面改質について、硬質皮膜形成に於て解説するものである。

2. 各種溶射法

実用されている溶射法は、JIS H 8200（溶射用語）において、図1のように分類されている。分類は、溶射に用いる熱源によってなされているが、現状ではこの中に幾つかの溶射法を加える必要がある。

ガス式溶射では、最近、高速フレーム溶射（HVOF^①溶射）が開発され、高性能皮膜の形成方法として実用化が進みつつある。

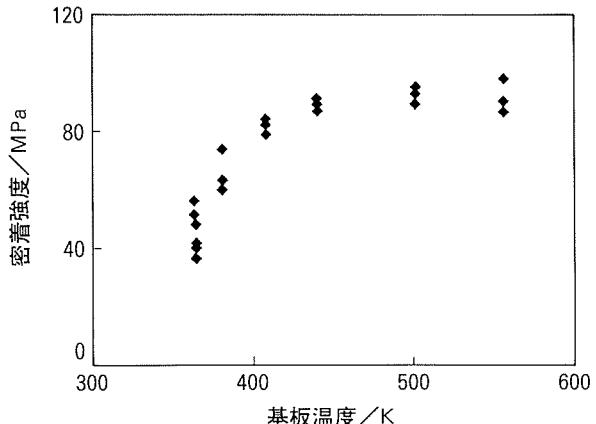
プラズマ溶射およびアーク溶射では、従来の大気中だけでなく、減圧雰囲気でも溶射できるように装置が開発され、一部実用化されている。それらは、それぞれ減圧プラズマ溶射（LPPS^②）、減圧アーク溶射（LPAS^③）と呼ばれており、やはり緻密で高性能な皮膜を形成することができるのが特徴である。

新しい熱源を用いる溶射法として、最近レーザ溶射法が開発されている。

これらの各種溶射法に関する説明は、溶射ハンドブック^⑥、溶射用語辞典^⑦、および文献^{⑧～⑪}に詳しく記述されているので、本稿では割愛する。

3. 皮膜の密着性向上対策

溶射による表面改質は、1項で述べたような利点を有するが、一方では皮膜の密着強さの信頼性に不安があり、そのことが需要の拡大を阻んでいるという指摘がしばしばなされている。溶射によって形成される皮膜の基材への密着は、基材のプラスト面に対する投錨効果（アンカー

図2 溶射皮膜の密着強度に及ぼすアルミニウム合金基板温度の影響^⑫

効果）に大部分依存しているので、各種の肉盛り方法の如く冶金的な結合がなされている皮膜や陽極酸化皮膜と比較して信頼性では劣ると考えられる。また基材と皮膜の界面に欠陥が存在したり、皮膜に大きな残留応力が生じた場合には皮膜が剥離するということも起こり得る。

したがって、溶射による表面改質を実用化するための最大の課題は、皮膜の密着性を向上させるための方策を確立することであると言える。熱膨張係数の大きいアルミニウム合金製の基材については、この点に特に注力する必要がある。

3.1 基材の予熱による密着性向上

基材を予熱することによる皮膜の密着性向上の効果は、基材が鋼である場合については以前からわかっており、その機構も解明されているが^⑬、最近の研究でアルミニウム合金製の基材についても同様の効果があることが報告されている^{⑭⑮}。

図2に、溶射皮膜の密着強度におよぼすアルミニウム合金基板温度の影響を示す^⑫。T6処理したアルミニウム合金基板にHVOF溶射法でAl-Si合金とFe-Cr-C合金の混合粉末を溶射した事例である。基板温度が高くなると皮膜の密着強度は顕著に向上し、400K以上の基板温度では80MPaを上回る高い値が得られている。密着試験後の破面観察や破面のEPMA分析が行われた結果、基板の予熱効果については次のように推察されている。溶射過程で溶融・加速された溶射粒子は、基板に衝突した際に基板温度が高い方がプラスト面に沿って広がり偏平化されやすくなる。そのように偏平化した粒子は基板と広く密に接触し、良好な密着が得られる。この結果は、投錨効果を最大限に発揮させるためには、基板温度が高い方がよいということを示唆していると推察される。

また基材の予熱効果によって拡散や反応等何らかの冶金的結合が生じることも考えられる。河村らは^⑯純アルミニウムの基材に一般的な下地用溶射材^⑰である80%Ni-20%Cr合金材、95%Ni-5%Al複合材、80%Ni-

*¹ High Velocity Oxy-Fuel

*² Low Pressure Plasma Spraying

*³ Low Pressure Arc Spraying

20%Al複合材、および95%NiCr(20%Cr)–5%Al複合材の4種類の溶射材料をプラズマ溶射によって皮膜形成させた事例を報告している。573Kの予熱を行った場合には、プラスト処理無しの基板でも24~42MPaというプラスト有り基板とあまり遜色の無い密着強度が得られていること、その皮膜の断面観察および界面近傍のEPMAによる線分析結果から何らかの冶金的結合が生じていると推定している。

3.2 減圧雰囲気溶射による密着性向上

減圧雰囲気で溶射を行うと気孔の少ない緻密な皮膜が得られると共に、溶射材料と基材の組合せによっては、皮膜の密着性を向上させることも可能である。

筆者らは、アルミニウム合金製の基板に減圧雰囲気でチタンをプラズマ溶射した場合に、皮膜界面にチタンとアルミニウム、それに酸素が介在した化合物層が形成されていることをEPMAおよびXPSによる分析試験で確認している¹⁵⁾。ただし、この化合物層はすべての界面に形成されるのではなく、部分的に形成されている。

3.3 複合溶射材の自己発熱反応による密着性向上

Ni–Al複合溶射材は、溶射過程における自己発熱反応を利用することによって基板と良好な密着性を示すことが知られている¹⁶⁾。そのため前述のように下地溶射材としてよく用いられている。複合材料の製法には数種類あるが、最も一般的であるのがアルミニウム粒子の外側をニッケルで包んだものである。95%Ni–5%Al、80%Ni–20%Al、および67%Ni–33%Alの組成のNi–Al複合材料が市販されている。このような複合材料は、溶射過程で自己発熱反応を起こすことによってよく溶融するため、溶射粒子が基板と衝突する際に、基板温度が高い場合と同様にプラスト面に沿って広く密に接触しやすくなると考えられる。

3.4 高比重溶射材の超高速溶射による密着性向上

一般に、密着性の良い皮膜を形成するためには、3.1項で述べたように溶射過程で溶融・加速された溶射粒子が基板に衝突した時にできるだけ偏平状になることが望ましいと考えられる。しかし反対に、基板に衝突した時に溶射粒子が偏平にならなくても、基板に食い込むほどの強い衝突エネルギーを加えることによって密着性の良好な皮膜が得られるという事例がある。

図3は、プラスト処理無しのアルミニウム合金基材にWC–12%Co合金粉末を溶射材としてHVOF溶射の一例であるJ-Gunプロセスによって形成された溶射皮膜の断面組織である¹⁷⁾。比重が高い溶射材を溶融せずに軟化した程度の状態で非常に大きな加速エネルギーを与えると、このようにプラスト処理を行った場合よりも被着面積がかなり増加した状態で良好な密着性が得られるこ

*4 異なる溶射材料を用いて2層以上の皮膜を形成させる場合、基材に施す第1層の皮膜形成用材料のこと。下地溶射を施す目的には、トップコートの密着性向上、基材の保護、基材とトップコート間に生じる熱応力の緩和などがある¹⁸⁾。

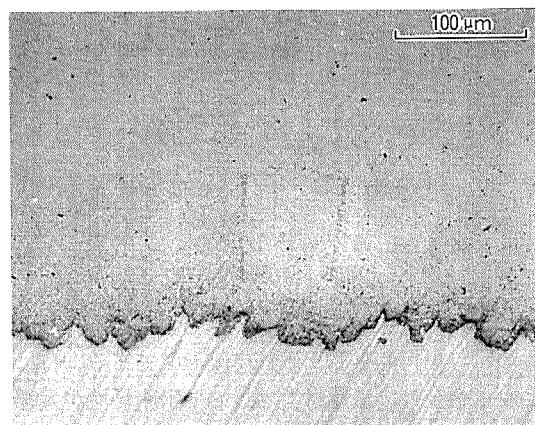


図3 HVOF溶射法によるWC–Co溶射皮膜
(アルミニウム合金基材、プラスト処理無し)¹⁷⁾

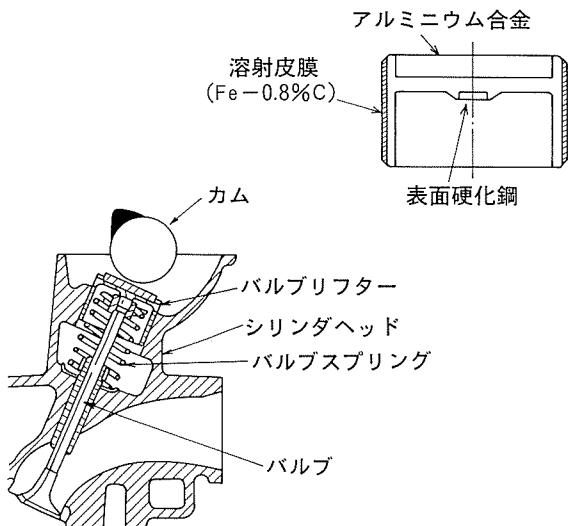
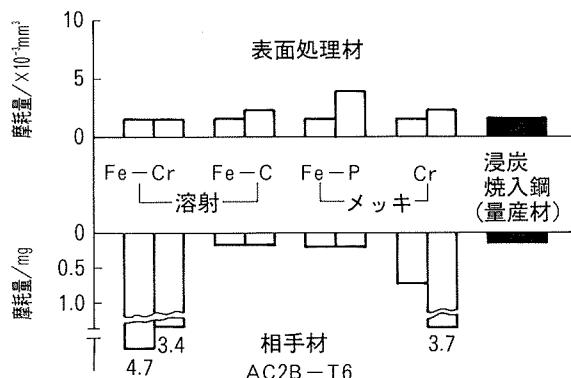
とがわかる。

またこの事例のように溶射粒子が基材に食い込む程の超高速溶射を行わなくとも、一般に溶射粒子の飛行速度を増大させた方が皮膜が緻密になり、密着性は向上する。その上に組成的な変質が少ないと利点がある。したがって溶射装置はますます高出力化される傾向があり、プラズマ溶射でも200KWを越える高出力システムが出現している¹⁸⁾。

ただし、高速溶射については次のような不明な点も残されている。溶射皮膜には引張方向の残留応力が発生するのが一般的である。しかし溶射粒子をこのように高速で溶射すると、溶射粒子はごく表層部分だけしか溶融せず、あまり偏平化しない状態で基板に積層させることができため、皮膜には圧縮方向の残留応力が発生し、その応力レベルは通常の溶射皮膜より大きくなる¹⁷⁾。皮膜に圧縮方向の残留応力が生じることは、溶射皮膜が端部で剥離し難くなるという点では有利であるが、応力レベルが大きいことは皮膜の層間剥離を引き起こすなど従来とは異なる新たな不具合を生み出すことにもなりかねない。したがって、実用化に当たっては、種々の角度からの検討が必要である。

4. 自動車部品への適用事例

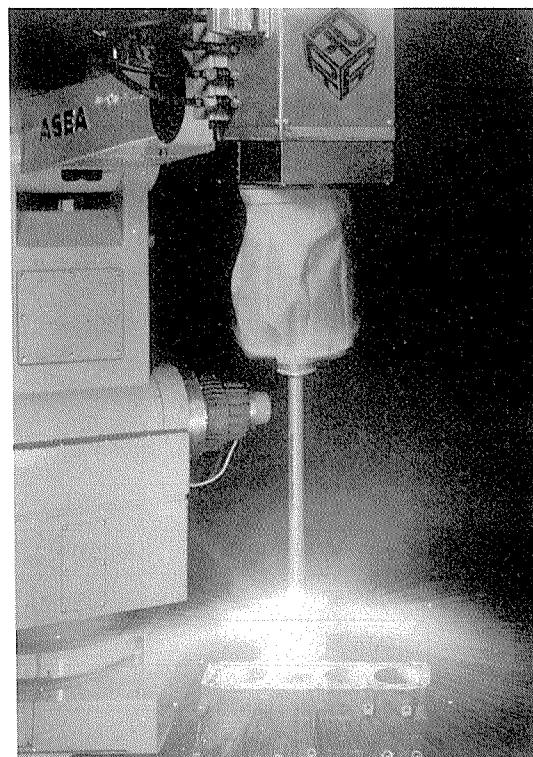
近年、国内および海外の自動車メーカーでは低燃費・高性能を目指して部品の軽量化に取り組んでいる。そのような中でアルミニウム合金の適用は、年を追うごとに拡大している。すなわち従来は鋼製であったエンジンの動弁系部品、ブーリーのような駆動系部品、またブレーキやクラッチ等の摺動部品のアルミニウム合金化が進められている¹⁹⁾²⁰⁾。これらの部品については、少なくとも鋼と同等の耐摩耗性を確保する必要があり、その対応のために溶射による表面改質が行われている。以下に、実用化された事例および研究事例を紹介する。

図4 アルミニウム合金製バルブリフター²¹⁾図5 摩耗試験結果(外周部想定)
(相手材 AC2B-T6 : Al-Si-Cu 系合金)²³⁾

4.1 バルブリフター

トヨタ自動車(㈱)では、図4²¹⁾に示すバルブリフターを鋼からアルミニウム合金に変更し、その外周面を溶射で表面改質することによって製品化した事例を報告している。溶射皮膜の特性については、耐摩耗性を確保するために皮膜の硬さを400Hv以上、また耐剥離性を確保するために皮膜の密着強度を45MPa以上とする開発目標を設定している²²⁾。溶射方法、溶射材料等について種々の検討がなされた結果、溶射材料に0.8%Cの高炭素鋼を、また溶射法として粒子飛行速度を高めた高特性のアーク溶射を用いることによって、この目標値を上回る高品質の皮膜を低成本で形成することに成功している。

図5は、アルミニウム合金製のシリンダーヘッドと摺動する外周部(低面圧・高速摺動)の摩耗を想定した摩耗試験の結果の一部である²³⁾。摩耗試験はLFW1摩擦摩耗試験機を用いて行われている。Fe-Cを溶射した表面処理材は、それ自身、AC2B-T6製の相手材とともに摩耗量は少なく比較材よりも良好な結果が得られている。現在、国産の量産車に実装されている部品のうち、溶射

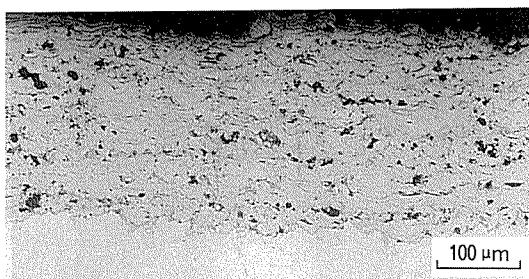
図6 エンジンシリンダボアへの溶射状況²⁴⁾

を用いたアルミニウム合金製としてはこのバルブリフターが代表的なものである。

4.2 エンジンシリンダ

従来、鋳鉄製であったエンジンシリンダのアルミニウム合金化に伴い、そのピストンすべり面の耐摩耗溶射が必要とされた。そこでシリンダボアに耐摩耗溶射を施すためのプロセス開発が国内外で行われた。

エンジンシリンダのように内径が小さくて奥行きの長いものについては、通常の溶射ガンでは適正な溶射角度に設定出来ないために良好な皮膜を得ることは困難である。そのため内径溶射に適した溶射ガンが開発されている。フレーム溶射用のものは既に開発され、ボイラーチューブの内壁溶射等への適用実績があるが、プラズマ溶射用のものは構造的に難しいこともあり最近まで商品化されていなかった。しかし本年(1995年)5月に神戸で開催された国際溶射会議(ITSC'95)で海外の溶射装置メーカーから、内径専用のプラズマ溶射ガンを用いてエンジンシリンダボアに耐摩耗溶射を施した適用事例が報告された²⁴⁾。図6に、回転式のプラズマ溶射ガンを用いてアルミニウム合金製の4サイクルエンジンシリンダのボアに鉄系材料を溶射している状況を示す。このプラズマ溶射ガンは、シリンダの壁面に対して90°の溶射角度を保つように設計され、2000rpmで溶射ガンの軸を回転させながら溶射できるようになっている。エンジンシリンダにはAl-Si系のアルミニウム合金鉄物が用いられ、また溶射材料には鉄系材料が用いられているが、詳しい組成は報告されていない。なお溶射材料については、耐

図7 エンジンシリンダボア溶射皮膜²⁴⁾表1 線爆溶射皮膜の性質²⁵⁾

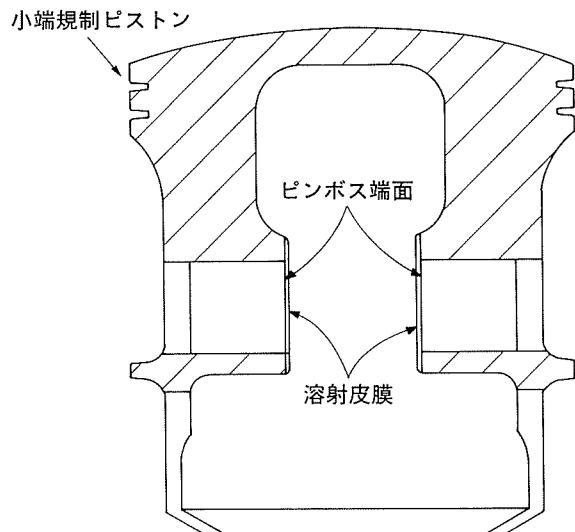
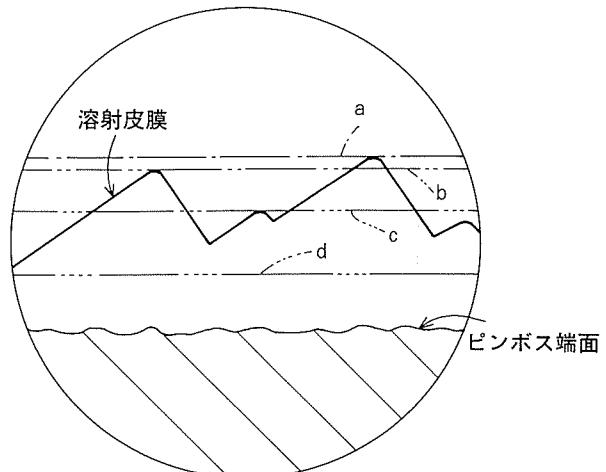
表面粗さ Rmax/μ	溶射後	15~25
硬さ/Hv	モリブデン層	200~250
	鋼層	700~800
皮膜密度/%	モリブデン層	96
	鋼層	97

摩耗・耐スカッフ・耐熱衝撃特性が優れていること、および30MPa以上の密着強度を有することを前提条件として選定されている。溶射条件については、プラズマガスにアルゴンと水素の混合ガスを用いることによって、図7に示すように酸化物や気孔の少ない良好な皮膜が得られている。溶射方式のエンジンシリンダは、従来法である鋳鉄製ライナー方式やニッケルメッキ法（Nikasil法）と比較して性能だけでなくコスト面でも優位を占め、表面改質コストを30%低減出来ると述べている。

一方、国内では、オフロード用オートバイのアルミニウム合金製エンジンシリンダに対して既に20年前に溶射方式が採用されている²⁵⁾。溶射は、線爆溶射法という内径溶射に適した特殊な方法が用いられている。これは日本で開発された独自の方式である。シリンダボアにモリブデン（Mo）と高炭素鋼の交互溶射を行って溶射皮膜を形成させることにより、良好なすべり面が得られている。また溶射皮膜の気孔は、適当な油溜まりを形成させる上で有効であり、潤滑面として優れた性質を持っている。表1に、溶射皮膜の性質を示す。この溶射皮膜方式は、鋳鉄ライナー方式と比較して、放熱性がよく焼付きにくい、軽量である、耐摩耗性に優れている等の利点がある。なお、この線爆溶射方式は、国内において自動車のレースエンジン用としての使用実績がある。

4.3 バギー車用の小端規制ピストン

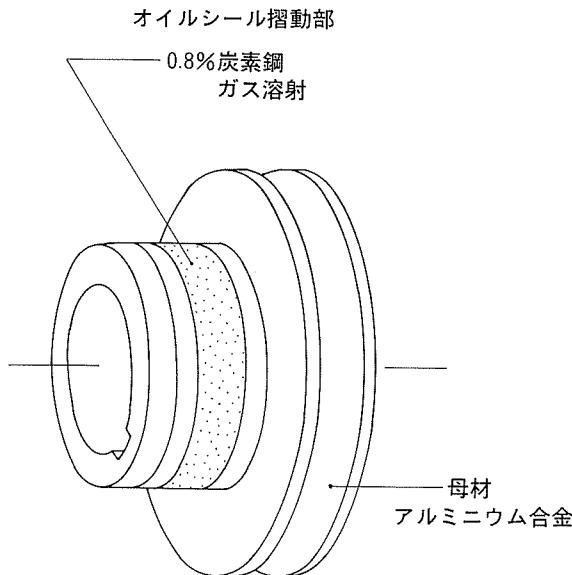
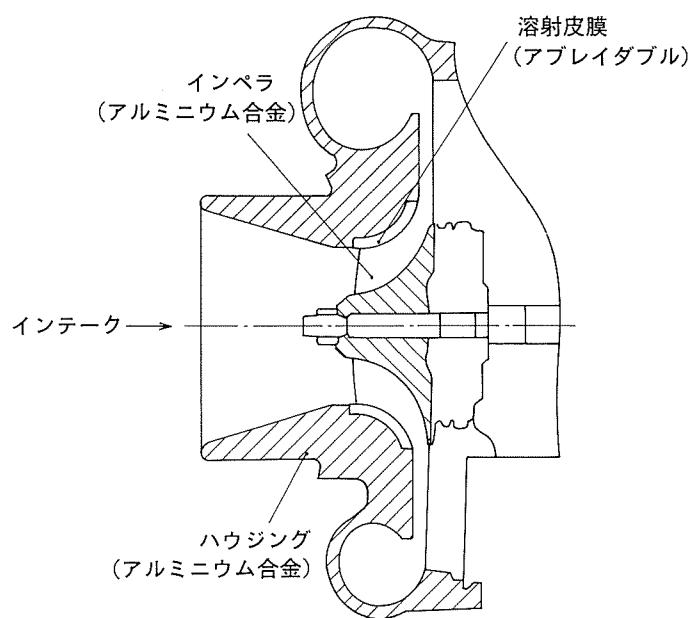
本件は、スズキ自動車から報告されている事例である²⁶⁾。図8に、バギー車用エンジンのピストンを示す。ピンボス端面には溶射皮膜が付与されている。図9は、その拡大模式図である。溶射皮膜は、膜厚が25 μm、重さ0.06gのモリブデンを主体とするもので大きな凹凸を有している。皮膜の凹はオイル溜まりとして機能し、凸

図8 バギーエンジンのピストン²⁶⁾図9 溶射皮膜拡大模式図²⁶⁾

はコンロッド小端部との摩擦の程度によって図9中のa～dに変化し、bからcと進むにつれて接触面積を徐々に増加させるため、耐摩耗性を自動的に調節する。皮膜の硬さはコンロッドのそれと同程度であり、皮膜の摩耗はd位置付近ではほとんど見られなくなることである。なお、この皮膜はプラズマ溶射によって形成されている。200バッチのパイロット生産の結果、バッチ間の皮膜性状に大差は見られなかったと報告されている。

4.4 レースエンジン部品

レースエンジン部品には、昭和40年代よりアルミニウム合金が多く用いられている²⁷⁾。性能優先で軽量化が必須事項のためであるが、一方では過酷な運転条件下で使用されるためアルミニウム合金の表面に耐摩耗性の機能を付与することも同時に必要とされた。したがってアルミニウム合金製部品への耐摩耗溶射は以前から実用化されてきた^{26) 27)}。マツダ㈱では以下のような適用事例が報告されている²⁷⁾。

図10 アルミニウム合金製ドライブブーリー²⁷⁾図11 ターボコンプレッサハウジング²¹⁾

アルミニウム合金製のフライホイールには、クラッチプレートとの摺動部にアルミナ皮膜をプラズマ溶射で形成させている。ドライブブーリーには、図10に示すようにオイルシール摺動部にフレーム溶射で0.8%炭素鋼の溶射皮膜が被覆されている。アルミニウム合金鋳物製のオイルポンプケースには、ローター当たり面にフレーム溶射でモリブデンが被覆されている。

レース用として使用実績がある部品については、今後、コストさえ合えば量産車に適用される可能性があると考えられる。

4.5 その他

海外では、ボルボのLCP2000 (Light Component Project, year 2000) の試作車における実施例が報告されている²⁸⁾。ブレーキマスター・シリング、キャリパ、ディスク、およびドラムがアルミニウム合金化され、この内ディスクとドラムの摺動面には鉄系材料のプラズマ溶射が行われている。

耐摩耗溶射皮膜の実施例ではないが、トヨタ自動車㈱では、ターボチャージャのコンプレッサハウジングのアルミニウム合金化と共に、図11に示す部位にプラズマ溶射でアブレーダブル溶射皮膜⁵⁾を形成させる技術を開発し、実用化している²¹⁾²⁹⁾。溶射材料にはAl-Si合金とポリエチレン樹脂を混合した粉末が用いられている。

5. 最近の皮膜形成技術

摩耗形態には、摺動摩耗、凝着摩耗、エロージョン、フレッティング等がある。それらの摩耗形態は大変複雑

⁵⁾ 削られやすい特性を有する溶射皮膜の総称⁷⁾。その目的は、回転部品と静止部品の隙間を減少させ、空気の洩れを防ぎ、効率を向上させることである³⁰⁾。

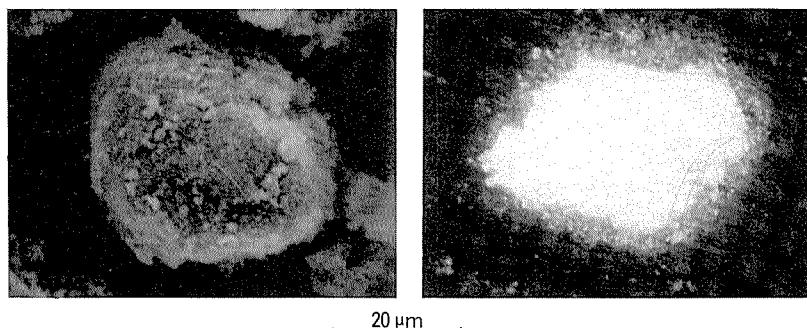
であり、明らかでない部分が多い。したがって、アルミニウム合金基材に溶射によって耐摩耗皮膜を形成させる場合には、相手材や摩耗形態を考慮した上で溶射材料、溶射方法、皮膜厚さ、皮膜の密着強度、および皮膜硬さ等の基準を設定する必要がある。以下に、アルミニウム合金を対象とした種々の硬質皮膜に関する最近の研究事例を紹介する。

5.1 酸化物系および炭化物系硬質皮膜

酸化物系セラミックスおよび炭化物系サーメットの溶射材料は、現在市販されている中では、最も硬質な部類に属する。これらの溶射材料は、耐摩耗用途でも特に過酷な使用条件の部位に適用されることから、溶射する基材は通常、鋼製であり、アルミニウム合金に溶射されることとはほとんどなかった。しかし最近では、アルミニウム合金基材を対象とした研究も発表されている。フランス材料規格であるNF A35-551のXC38⁶⁾が相手材である場合に、アルミニウム合金の表面に酸化クロム(Cr_2O_3)およびタングステンカーバイド・コバルト(WC-Co)の溶射皮膜を被覆することを検討した事例である³¹⁾。

溶射サンプルの作製はいずれもプラズマ溶射を用いて行われているが、WC-Coについては、大気中での溶射では良好な皮膜が得られないことを考慮して、減圧雰囲気でもサンプル作製が行われている。またプラズマガスには大気中溶射ではアルゴン-水素(Ar-17%H₂)が、減圧雰囲気溶射ではアルゴン-ヘリウム(Ar-32%He)が用いられている。得られた皮膜の硬さは、 Cr_2O_3 皮膜が1500Hv、WC-Co(大気中溶射)皮膜が750Hv、WC-Co(減圧雰囲気溶射)皮膜が1050Hvである。

⁶⁾ JIS G 4051のS38Cに該当。0.38%Cを含む機械構造用炭素鋼。

図12 Ti-B複合粉末の外観(左)と断面組織(右)³²⁾

これらの試料について各種の摩擦摩耗試験による評価が行われ、相手材がXC38の場合には、アルミニウム合金側にCr₂O₃皮膜あるいはWC-Co(減圧雰囲気溶射)皮膜のような硬質で緻密な皮膜(気孔率:約2%)を被覆させる必要があり、また溶射皮膜の厚さは300μm以上、基材と溶射皮膜の密着強度は20MPa以上必要であるとの結果が得られている。

5.2 反応性溶射による硬質皮膜

筆者らは³²⁾³³⁾、二ホウ化チタン(TiB₂)の皮膜形成方法を開発し、鋼基材以外にアルミニウム合金基材への被覆も試みている。TiB₂は、種々の優れた特性を有する硬質材料であるが、難焼結性であり、溶射による皮膜形成も難しい材料であるため、工業的に利用し難いという欠点がある。そこで溶射材料の準備段階でチタンとホウ素の原料調製を行い、プラズマジェット中の自己発熱反応によってTiB₂皮膜を瞬時に合成することを検討した。プラズマジェット中で確実に固相反応を起こせるために、チタンとホウ素の混合時に機械的応力を印加するメカノフェュージョン処理を用いてTi-B複合粉末を作製した。図12に、Ti-B複合粉末の外観と断面組織の一例を示す。チタンが核でその周りを微細なホウ素粉末が覆い、ホウ素がチタンに食い込んだ形態で互いに強固に結合している。プラズマ溶射は減圧雰囲気と大気中で行ったが、大気中で溶射する方がTiB₂の合成比率は高く、2000Hvを越える皮膜硬さが得られている。またアルミニウム合金基材に溶射した場合には、皮膜界面に未反応のチタンとアルミニウムの化合物が形成され50MPaを越える高い密着強度が得られている。

一方、恒川ら³⁴⁾は、窒素をプラズマガスとする反応性減圧プラズマ溶射により、アルミニウム合金(AC8A)にチタンを溶射している。その結果、溶射皮膜としてα-TiとTiNから成る複合皮膜が創製されている。この研究は、摺動部材としてアルミニウム合金同士を摩擦させると凝着による異常摩耗を生じやすいために、その対策として片方に適当な表面被覆を施すことを目的としている。この複合皮膜は、純チタン皮膜と比較して、皮膜の耐摩耗性、相手攻撃性がいちじるしく改善され、また焼

き付き面圧も約5倍に上昇している。

6. おわりに

溶射によるアルミニウム合金の表面改質については、硬質皮膜以外にも、遠赤外放射皮膜³⁵⁾、磁性皮膜、絶縁皮膜等が研究あるいは商品化されている。従来は溶射というと補修や防錆用の技術と捉えられていたが、今後は主要な素材の表面改質技術として重要な役割を担うようになると思われる。

参考文献

- 1) 松田福久: 軽金属, 40 (1990), 746.
- 2) 朝日直達, 萩野谷三男, 佐藤忠, 橋本勲: 表面技術, 38 (1987), 329.
- 3) 清水茂樹, 永井健介, 松田福久, 中田一博: 軽金属, 40 (1990), 761.
- 4) 千葉和郎, 当摩建: 軽金属, 45 (1995), 355.
- 5) 堀江譲: 高温学会誌, 16 (1990), 267.
- 6) 日本溶射協会編: 溶射ハンドブック, 新技術開発センター (1986).
- 7) 日本溶射協会編: 溶射用語辞典, 産報出版(1993).
- 8) 蓮井淳: 溶接学会誌, 58 (1989), 106.
- 9) 大森明: 高温学会誌, 16-10 (1990), 244.
- 10) 仲川政宏, 佐々木光正: 溶接技術, 43-5 (1995), 75.
- 11) 岡根功: まてりあ, 33 (1994), 268.
- 12) 蓮井淳, 小宮達三: 日本溶射協会誌, 15 (1978), 507.
- 13) K. Nakanishi, H. Tachikawa, H. Harada and K. Mori: Proceedings of ITSC'95, Kobe, (1995), 761.
- 14) 河村伸彦, 清興至, 町田芳雄: 日本溶射協会第44回講演論文集 (1986), 39.
- 15) 加藤周一郎, 金氣昭一: 軽金属学会第85回春期大会概要集 (1993), 201.
- 16) 長坂秀雄: 軽金属, 32 (1982), 371.
- 17) 倉持恵美子, R. W. Whitfield, 森下徹, 田辺修治: 日本溶射協会第54回学術講演論文集 (1991), 1.
- 18) 島津忠弘, 森下徹, 加藤周一郎: 日本溶射協会第50回学術講演論文集 (1989), 118.
- 19) 吉田実, 高須賀俊蔵, 杉本幸弘, 貴島孝雄: 自動車技術, 41 (1987), 772.
- 20) 近田敏弘: 軽金属, 40 (1990), 944.

- 21) T. Miyamoto and S. Sugimoto: Proceedings of ITSC'95, Kobe (1995), 3.
- 22) 下田健二, 中小原 武, 友田隆司, 江崎修一, 増田道彦, 中島常光: 日本溶射協会第50回学術講演論文集 (1989), 20.
- 23) 林 壮一, 友田隆司, 中小原 武, 下田健二, 本杉勝彦: 日本金属学会会報, 29 (1990), 250.
- 24) G. Barbezat, S. Keller, and K. H. Wegner: Proceedings of ITSC'95, Kobe (1995), 9.
- 25) 伊藤 晋: 溶射, 29 (1992), 140.
- 26) 河合 真, 宮井研二: プラズマ応用技術シンポジウム資料, 鈑金箔科学技術協会 (1990), 144.
- 27) 高須賀俊蔵, 清水 勉: 日本溶射協会誌, 22 (1985), 873.
- 28) N. Pennington: Modern Metals, 41-8 (1985), 64.
- 29) 下田健二, 加藤慎治, 小山原嗣, 山田茂樹: 日本溶射協会 第52回学術講演論文集 (1990), 83.
- 30) 伊藤政司, 佐野雅昭: トヨタ技術, 40 (1990), 39.
- 31) A. Tronche and P. Fauchais: Mat. Sci. and Eng. A, 102 (1988), 1.
- 32) S. Kato, A. Kanaki, K. Urayama, and F. Ikasaki: Proceedings of the 4th NTSC, ASM International, Pittsburgh, (1991), 411.
- 33) 加藤周一郎, 金氣昭一, 浦山 清, 伊ヶ崎文和: 溶射, 29-1 (1992), 1.
- 34) 恒川好樹, 奥宮正洋, 新美 格, 磯村廉一, 平井秀敏: 豊田織機技報, No.22 (1990), 11.
- 35) 木村嘉孝: 日本電熱協会誌, 20-3 (1985), 21.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No.R-437)

住友軽金属技報 第36巻 第3号,第4号 (1995) 197-202

技術資料

改良型 APF 管の使用実績

渥 美 哲 郎 永 田 公 二

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 36, No. 3, No. 4 (1995), pp. 197-202

Experience of Modified APF Condenser Tubes

Tetsuro Atsumi and Koji Nagata

住友軽金属工業株式会社技術研究所

技術資料

改良型 APF 管の使用実績*

渥 美 哲 郎** 永 田 公 二***

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 36, No. 3, No. 4 (1995), pp. 197-202

Experience of Modified APF Condenser Tubes

Tetsuro Atsumi and Koji Nagata

To protect copper alloy condenser tubes from corrosion in sea water, an artificial protective film (APF) by coating with organic resin onto a tube inside has been developed. Since 1976, approximately 370,000 APF tubes have been delivered, and their performance was considered to be nearly satisfactory. At the initial stage of development, however, film of APF tubes suffered from blistering/peeling off at the both tube ends due to the excess cathodic protection. This phenomenon, so called cathodic delamination, was successfully improved by the increasing permeability of APF film. Modified APF tube shows not only increased resistance against cathodic delamination without any deterioration of corrosion resistance but also enhanced heat transfer rate compared with conventional one. By 1994, 120,000 modified APF tubes have been delivered and four units of all modified APF tubes condenser have realized. Performance records of modified APF tubes are satisfactory.

1. はじめに

海水を冷却水とする復水器等の各種多管式熱交換器の伝熱管には、近年、高信頼性の要求から薄肉チタン溶接管が採用される傾向にある。しかしながら、現状では依然としてアルミニウム黄銅管 (JIS H3300 C6870~C6872: 以下アルミ黄銅管と称す) が標準材料として使用されており、その使用実績は各種防食対策の適用と非破壊検査技術の向上から、ほぼ満足される状況にある¹⁾。アルミ黄銅管の耐食性向上のため、冷却海水中に鉄イオンを注入し、水酸化第二鉄皮膜を形成させる手法が経験的に知られ、適用されている²⁾。しかし、その皮膜形成が鉄イオン注入条件、環境条件に左右され、形成した皮膜の耐局部潰食性にも限界があること³⁾から、更に信頼性の高い防食皮膜の開発が望まれた。

筆者らは、水酸化第二鉄皮膜の有する防食機能、すなわち高い陰分極抵抗値を有し、下地金属との電位差の小さな皮膜を、ある種の有機樹脂（内面塗装）により代替させることを可能とし、これを内面防食皮膜（APF: Artificial Protective Film）付管として実用化した⁴⁾。

APF 管は実用化以来、全 APF 管復水器の実現等、現在までに37万本以上、延べ長さ3,800km 以上が使用され、各種海水水質下において耐食性、伝熱性の観点から、ほぼ満足すべき使用実績を収めている⁵⁾⁶⁾。APF 管の使用実績において問題とされた、電気防食下での APF 皮膜の膨れ、剥離（カソード劣化）現象⁷⁾は、改良型 APF 管の開発によりほぼ解決され、現状では良好な使用状況にある⁸⁾。本稿では、この改良型 APF 管の特長と使用実績について報告する。

2. 改良型 APF 管の特長

表 1 に改良型 APF 管の性能を従来型 APF 管のそれと比較して示した。

改良型 APF 管の優れた特長の一つは、カソード劣化現象に対する抵抗が大きく向上した点である。電気防食下において生じる APF 皮膜のカソード劣化現象 (Cathodic delamination) は、図 1 に示すように APF 皮膜下に浸透、滞留した海水が、防食電流によって生じる界面での酸素還元反応によりアルカリ側にシフトし、アルカリ化した滯留海水により皮膜／金属間の結合が破壊され、皮膜密着性が低下することによって生じるものと推測された⁹⁾。皮膜密着性の低下により、浸透圧、あるいは塩

* 伸銅技術研究会誌第34巻に投稿

** 技術研究所 金属材料第二研究部

*** 取締役技術研究所長 工学博士

表1 APFアルミ黄銅管の標準仕様と特性値

項目	改良型	従来型	裸管
標準膜厚(μm)	20	20	—
皮膜熱伝導率(W/(m·K))	1.51	0.80	—
伝熱抵抗値(×10 ⁻⁵ m ² K/W)	1.32	2.49	—
管清浄度(%)	95.4	91.6	100
分極抵抗値(×10 ⁴ Ωcm ²)	15	20	0.1~0.3
自然電極電位(mV vs SCE)	-240	-250	-280
電気防食推奨電位(mV vs SCE)	-650	-450	—

類の析出による体積膨張によって皮膜剥離、さらには剥離に至る。このため、各種イオン、特に水酸化物イオン(OH⁻)に対するAPF皮膜の透過性を向上させることができ、カソード劣化の抵抗を向上させる上で有効と考え、皮膜の透過性の指標とした透湿度を改良型APF皮膜では、塗料顔料成分の増加により従来型APF皮膜の値の約3倍とした⁸⁾。その結果、改良型APF皮膜のカソード劣化に対する抵抗が大きく向上することを確認した。改良型APF管は電気防食電位が従来型APF管に比較して200mV卑な値であっても、皮膜密着性は充分維持される。またAPF管はロール抜管加工により管板に装着する関係上、両管端約100mm範囲は無処理として現地に搬入し抜管装着する。これまでAPF皮膜のカソード劣化対策として、両管端は無処理のままの状態で使用されていた。カソード劣化に対する抵抗を向上させた改良型APF皮膜の開発により、管装着後の管端部APF処理(現地塗装)が可能となり、現在では本手法の適用を標準とし電気防食による管端部の防食効果を高めている。

改良型APF管の特長の第二は、従来型APF管に比較して伝熱性能が向上した点である。上述した皮膜の透

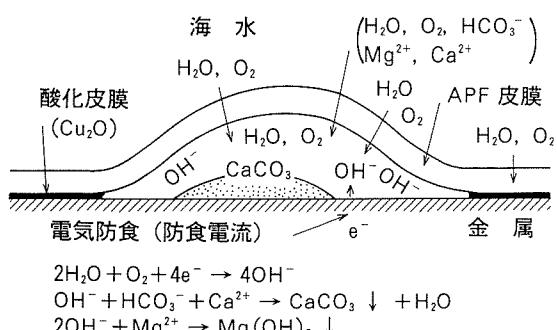


図1 APF皮膜のカソード劣化現象概念図

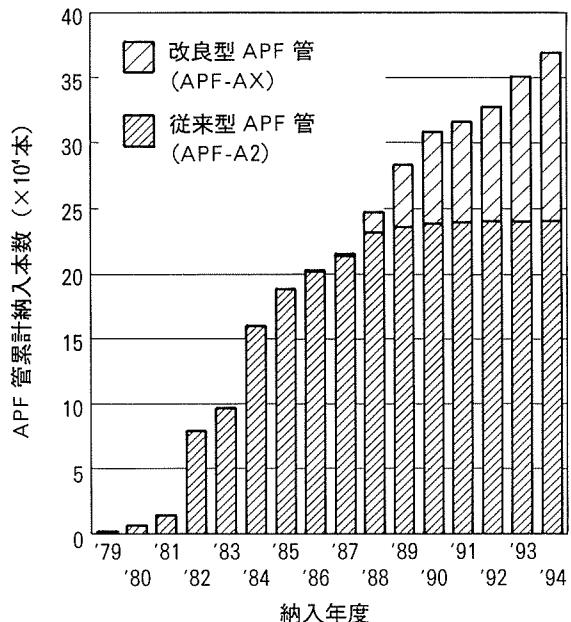


図2 APF管の納入状況

湿度の上昇から、改良型APF皮膜の熱伝導率は従来型皮膜の値の約2倍となり、標準膜厚20μmにおいて管清浄度(無処理アルミ黄銅管に対する熱貫流率比)は91.6%から95.4%まで向上した。改良型APF管の伝熱性能は、アルミ黄銅管の使用初期に鉄イオン注入によって水酸化第二鉄皮膜(初期皮膜)を形成した場合とほぼ同等と見なしうる。

改良型APF管の特長の第三は、従来型APF管と同等の耐食性、耐久性が維持される点にある。皮膜透過性の上昇により、耐食性の低下が懸念されたが、その指標となる分極抵抗値はわずかな範囲の低下に收まり、充分高値が維持される。また皮膜耐久性も、管内洗浄用スポンジボールの連続通過試験から、従来型APF管と同等であり、また水酸化第二鉄皮膜よりも極めて優れることが確認されている⁹⁾。

3. 改良型APF管の使用実績

APF管の納入状況を図2に示す。前述したように、APF管は今までに37万本以上が使用されているが、1985年の開発以来、その良好な使用実績から、改良型APF管(APF-AX)がAPF管の標準として採用されている。改良型APF管は、既に12万本以上、延べ長さにして1,400km以上が使用され、全APF-AX管復水器も実現した。以下に代表的な改良型APF管の使用実績を示す。

3.1 K電力S発電所

大阪湾南岸に立地するS発電所5号機(出力250MW)復水器において1987年に改良型、従来型APF管を部分装着し、両者の性能を比較評価した。管寸法はφ25.4×

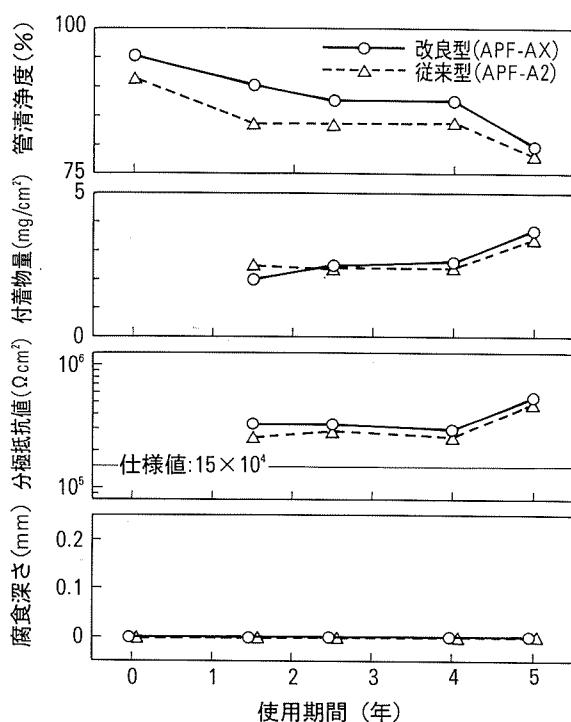


図3 S発電所5号機復水器における両APF管の抜管調査結果
— 管寸法 : $\phi 25.4 \times t1.245 \times \ell 15,330$ (mm) —

$t1.245 \times \ell 15,330$ (mm) である。復水器運用条件は、アルミ黄銅管基準の塩素処理あり（復水器入口残留0.08~0.10ppm）、鉄イオン注入あり（0.01~0.03ppm連続）、スポンジボール洗浄あり（1回/週）で、電気防食設定電位は-600mV vs SCE である。なお、本発電所における

使用冷却海水は、夏場において硫化物により一時的に汚染する傾向にあり、使用された無処理アルミ黄銅管には汚染海水腐食が経験されていた。

図3に実機復水器において使用された両APF管の抜管調査結果を示す。また図4には、5カ年使用後の両APF管の内面状況を示した。両APF管とも使用期間の経過に伴い管内面の付着物量が増加し、その結果として管清浄度は徐々に低下する。しかしながら、初期性能が高い改良型APF管は、従来型APF管よりも高い管清浄度が維持されている。両APF管とも5カ年の使用において分極抵抗値の低下、すなわち防食機能の低下は認められず、腐食の発生も皆無である。但し図4に示したように、従来型APF管には両管端部のAPF皮膜にカソード劣化現象が生じているのに対し、改良型APF管には、その兆候がわずかに認められる程度である。改良型APF管は伝熱性、耐食性の観点から、良好な性能が示されている。なお、従来型APF管の管端部APF皮膜に生じたカソード劣化現象は、経年的にはさほど進展していない。

3.2 T電力S発電所

東北地区の太平洋岸に位置する出力175MWの3基のユニットからなる本発電所では'89~'90年の間に、3基とも約14,000本の復水器管全数が順次改良型APF管に交換され、全APF-AX管復水器として運転されている。管寸法は $\phi 25.4 \times t1.245 \times \ell 9,144$ (mm) である。復水器運用条件は、環境規制により塩素無処理、鉄イオン注入なしであり、防汚措置は1号機復水器では運転を停止した管内洗浄が定期的に実施され、2・3号機において

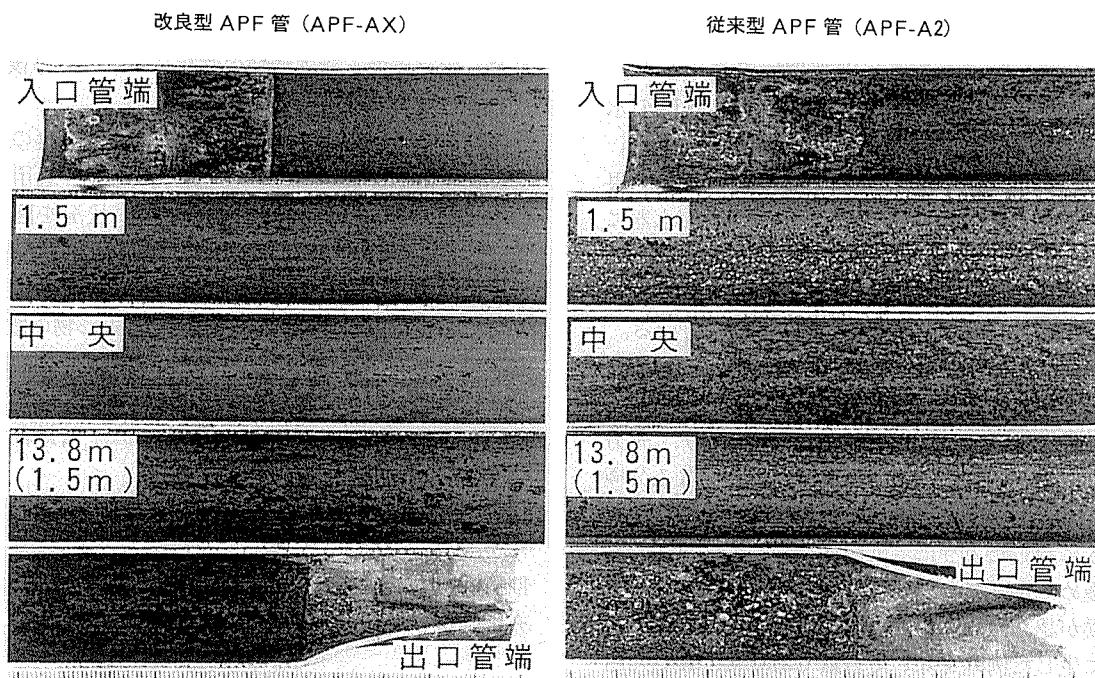


図4 S発電所5号機復水器における5カ年使用後の両APF管の内面状況
— 両管端50mm範囲無塗装、電気防食電位-600mV vs SCE —

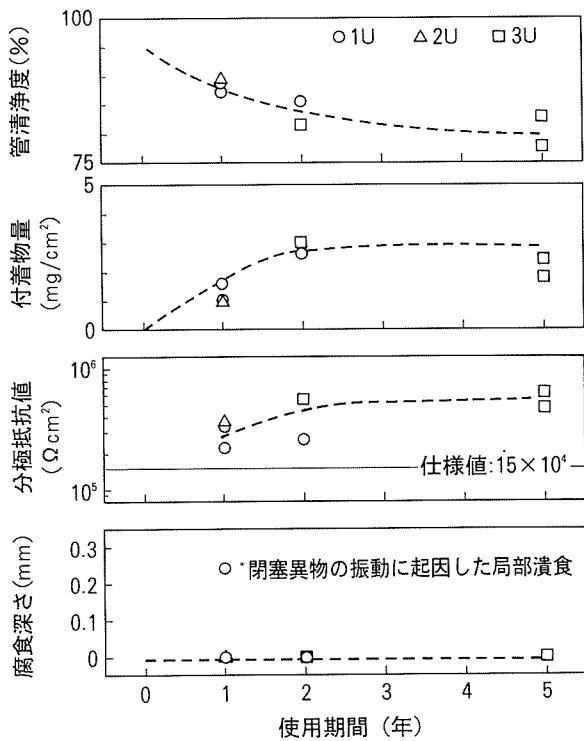


図5 S発電所1～3号機全APF-AX管復水器におけるAPF管の抜管調査結果
—管寸法: $\phi 25.4 \times t1.245 \times \ell 9,144$ (mm) —

はほぼ2回/週の頻度のスポンジボール洗浄が運用された。電気防食設定電位は各ユニット共通で-650mV vs SCEである。

当初APF管は管端50~80mmを無処理としたが、電気防食の効果をより完全なものにするため'90年以降、1号機復水器では管装着時、2・3号機復水器では定期検査時に管端防食処理(現地APF処理)を適用した。各ユニットの改良型APF管について、定期検査時の水室点検、ならびに抜管調査によりその性能を評価した。

図5に各ユニットAPF管のこれまでの抜管調査結果を示した。また図6には、代表例として3号機復水器における5カ年使用後のAPF管内面状況を示した。各ユニットAPF管とも使用期間の経過により管内面付着物量は増加し、ほぼ2~3 mg/cm²の範囲となっている。付着物量の増加に伴い管清浄度(無処理アルミ黄銅管に対する熱貫流率比)は徐々に低下するが、いずれのユニットのAPF管ともほぼ80%以上が維持されており、充分な伝熱性能が確保されている。耐食性の目安となる分極抵抗値は20~60×10⁴ Ω cm²範囲の高値で安定している。さらに図6に示したように、APF皮膜の密着性は管端部を含め極めて良好であって、カソード劣化現象は、わずかな兆候が認められる程度である。腐食の発生も、極めてまれに生じた例外を除いて皆無であって、優れた耐食性が維持されている。なお極めてまれな例外とは、復水器運転中にスポンジボール洗浄が実施されない1号機において、管内閉塞異物の振動によると推測される管円

入口0.15m(管端未受領)

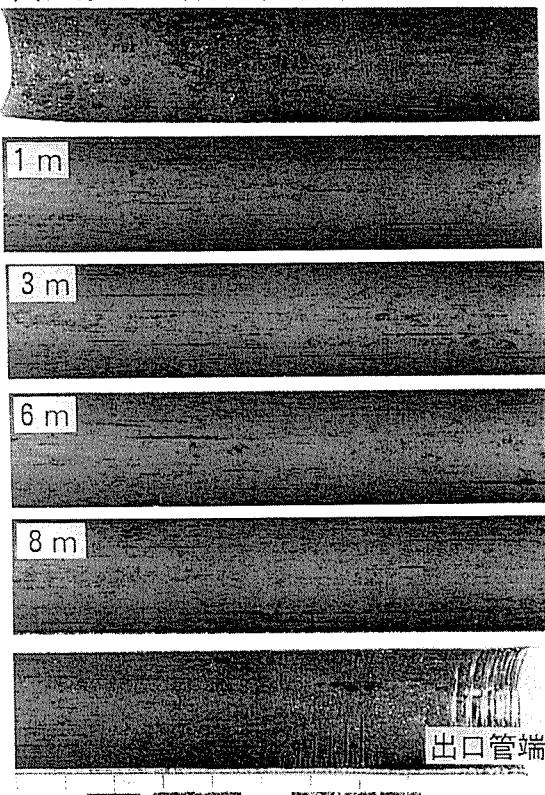


図6 S発電所3号機全APF-AX管復水器における5カ年使用後のAPF管の内面状況
—両管端100mm範囲現地塗装、電気防食電位-650mV vs SCE—

周約5mm幅のAPF皮膜剥離個所に、機械的損傷を伴った軽微な局部潰食が生じたものである。本現象は使用開始1年後の2本のみに経験された極めて偶発的な腐食であり、水室点検と管内清掃の強化により、その後は全く経験されていない。

各ユニットAPF管の管端部には、電気防食の効果をより完全なものとするため現地APF処理を適用した。水室点検にて確認した管端APF皮膜の状況を図7に、抜管調査における管端部の状況を図8に示した。電気防食電位の適正管理も寄与し、管端APF皮膜には顕著なカソード劣化現象は認められず、流入固体物の殴打による機械的剥離を除けば、ほぼ良好な密着性が維持され、その経年的な変化もほとんど認められない。また、機械的作用によるAPF皮膜の剥離部を含め、管端部の腐食発生は皆無である。

全APF-AX管復水器としての運用後5カ年が経過したが、改良型APF管は、管端現地APF処理部を含め期待どおりの性能が保たれており、その性能は今後も充分維持されるものと考える。

4. APF管の伝熱性能回復

復水器管の伝熱性能は、管内面の付着物状況によって

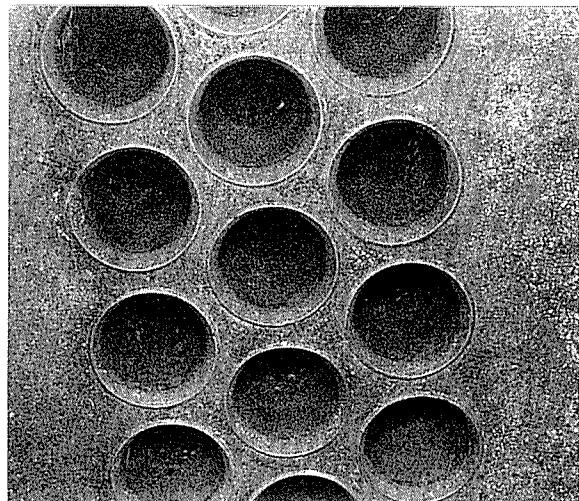


図 7 S 発電所全 APF-AX 管復水器における現地 APF 处理後 3 カ年経過時の入口側管端部状況

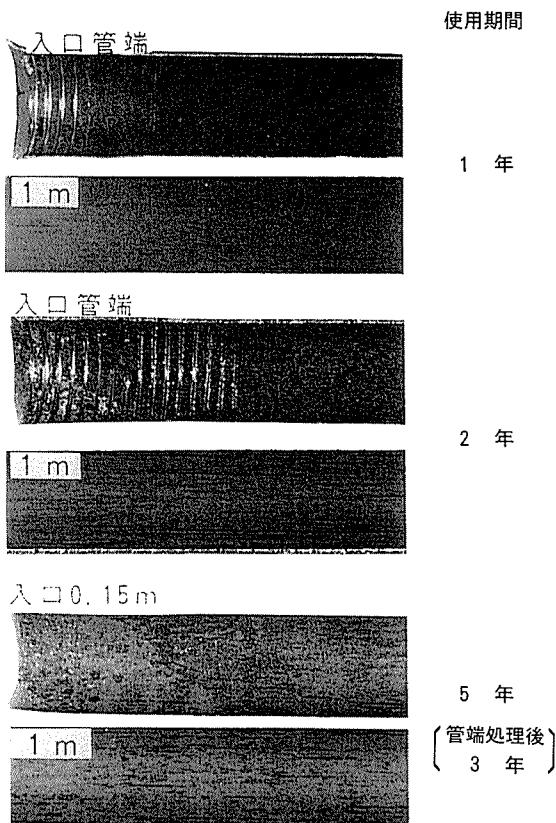


図 8 S 発電所全 APF-AX 管復水器における APF 管管端部状況

大きく左右され、長期使用アルミ黄銅管においては、付着物が硬質化し、通常のスponジボール洗浄では充分な伝熱性能の回復が達成されない場合が生じている。改良型 APF 管は、その使用実績において伝熱性、耐食性とも充分な性能が維持されているが、長期使用下においては同種の現象が生じる可能性を否定できない。ここでは、本現象が生じた場合の APF 管の伝熱性能回復策として

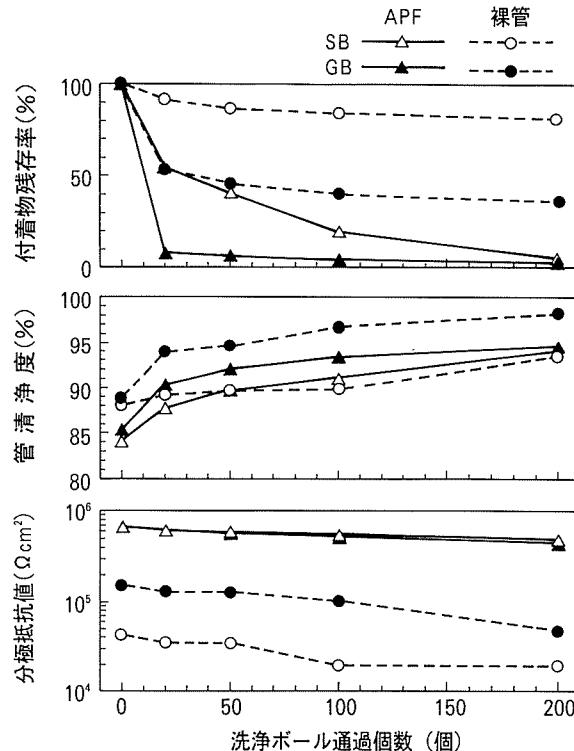


図 9 実機使用 APF 管、裸管のボール洗浄試験結果

- 管寸法 : $\phi 31.75 \times t1.245$ (mm),
SB; スポンジボール
GB; グラニュレートボール -

特殊ボール洗浄¹⁰⁾を取り上げ、実験室試験により評価した。

供試管は実機復水器に部分装着され、約 5 カ年使用された改良型 APF 管、ならびに同復水器の運転初期から約 9 カ年使用された無処理アルミ黄銅管である。管寸法は $\phi 31.75 \times t1.245$ (mm) で、測定項目に応じて 1 ~ 2 m 長さとした。復水器運用条件は、鉄イオン注入あり、スponジボール洗浄あり（2 回/週）で、両供試管の試験前の内面付着物量は 2 ~ 5 mg/cm² の範囲にあった。試験では、供試管内に人工海水を 2 m/s にて通水しながら洗浄用ボールを通過させ、所定個数通過毎に内面付着物量、熱貫流率、分極抵抗値を測定して伝熱性能回復状況と耐食性への影響を評価した。洗浄用特殊ボールは付着物除去効果の高い¹⁰⁾ グラニュレートボール (GB, $\phi 31$ mm) を選択し、通常のスponジボール (SB, $\phi 32$ mm) 使用の場合と比較した。試験結果を図 9 に示す。

いずれの供試管も、両種洗浄ボールの通過個数の増加に伴い付着物残存率は低減され、これに伴って管清浄度は向上する。APF 管の場合、無処理アルミ黄銅管よりも管内面付着物は除去され易く、特に洗浄効果の高い GB の使用では、20 ~ 50 個の通過で管清浄度は約 5 % 回復し、100 個以上の通過で管清浄度はほぼ新管値まで回復した。洗浄ボール通過に伴う APF 管の分極抵抗値の低下はわずかであって、 $50 \times 10^4 \Omega \text{cm}^2$ 以上の高値が維持されており、APF 皮膜の剥離も全く生じなかった。

仮にAPF管の伝熱性能が大きく低下した場合においても、特殊ボール洗浄により耐食性を低下させることなく、充分な伝熱性能の回復が可能であることが示された。なお、無処理アルミ黄銅管においても、特殊ボール洗浄による極端な耐食性の低下は認められていない。従って、APF管が部分装着された場合においても特殊ボール洗浄の適用は可能と考える。

5. まとめ

改良型APF管は従来型APF管に比較して大幅にカソード劣化に対する抵抗が向上し、伝熱性も従来型APF管の無塗装管比91.6%に対し、同95.4%と高値を示す。さらに耐食性、耐久性も従来型APF管と同等と優れたものである。実機復水器における5カ年の使用実績調査より、これら改良型APF管の優れた性能が充分に維持され、さらに管端部現地処理APF皮膜も充分な密着性が維持されることを確認した。

また、仮にAPF管の伝熱性能が大きく低下した場合においても、特殊ボール洗浄により耐食性を低下させることなく、充分な伝熱性能の回復が達成されることを示した。

改良型APF管の適正な運用条件下での使用により、海水使用熱交換器の信頼性向上、性能維持・向上が期待される。

参考文献

- 1) 永田公二：本誌，35（1994），74.
- 2) 佐藤史郎：火力原子力発電，21（1970），295.
- 3) S.Sato, K.Nagata and S.Yamauchi : Corrosion/81, Paper No.195, NACE, Toront, April 1981.
- 4) 佐藤史郎、永田公二、須藤久治ら：本誌，18（1977），80.
- 5) 永田公二、小木曾昭夫、佐藤史郎：火力原子力発電，32（1981），577.
- 6) K.Nagata and S.Sato : Condenser Biofouling Control Symposium "The State-of-Art", EPRI, Florida, (June 1985).
- 7) H.Leidheiser, Jr and W.Wang : J. of Coating Tech. 53 (1981), 77.
- 8) T.Atsumi, K.Nagata and S.Sato : Proc. of 11th ICC, Florence, 1990.
- 9) 渥美哲郎：セミナー“海生生物による障害と対策”予稿集、1992年6月、電気化学協会海生生物汚損対策懇談会。
- 10) 永田公二、須藤久治、加藤雄平、恩田勝弘：本誌，30（1989），197.

Reprinted from SUMITOMO LIGHT METAL TECHNICAL REPORTS (Title No. R-438)

住友軽金属技報 第36巻 第3号, 第4号 (1995) 203-207

技術資料

次世代のハードディスク基板について
—ヘッド低浮上化に対応した基板表面—

米光 誠 畑山 博史

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 36, No. 3, No. 4 (1995), pp. 203-207

Next Generation Magnetic Hard Disk Substrate
—Substrate Surfaces for Low Flying Height Heads—

Makoto Yonemitsu and Hiroshi Hatakeyama

住友軽金属工業株式会社技術研究所

次世代のハードディスク基板について —ヘッド低浮上化に対応した基板表面—

米 光 誠* 畑 山 博 史*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 36, No. 3, No. 4 (1995), pp. 203-207

Next Generation Magnetic Hard Disk Substrate —Substrate Surfaces for Low Flying Height Heads—

Makoto Yonemitsu and Hiroshi Hatakeyama

In order to increase the recording density of a magnetic hard disk, new revolutionary technologies such as thin-film media, MR (magneto-resistive) heads and PRML (partial response maximum likelihood) have been developed. Since these media require a low flying height, Ni-P plate / polished substrate surfaces must be precisely flat and smooth. We have developed a Ni-P substrate that has flat and smooth surfaces called "Super polished substrate". The surface roughness is less than 10 Å in Ra.

1. はじめに

磁気ディスク装置 (HDD) の高密度化は、音声や動画を取り扱うマルチメディア化およびネットワーク、通信環境の整備に伴い、いちじるしく加速されている。図1に近年のサイズ別トレンドを示す¹⁾。使用される磁気ディスク媒体は、3.5インチが主流になり、ノート型およびサブノート型パソコンの普及に伴い、2.5インチもその数が増加している。3.5インチ HDD 1台あたりの容量が数GBの容量に達した現在では、インターフェイスの転送速度の関係で、5インチ以上の大径の高容量HDDを使用するよりも、3.5インチドライブを複数台配置してファイルを同時に分割して保存するディスクアレー方式がデータ転送速度の点で有利になっている。この影響もあり、5インチ以上の大径ドライブは、メンテナンス用を除き生産量がごく少量になっている。ただし、5インチドライブは、マルチメディア化の普及に伴って、ビデオサーバー^{*1)}等の新たな要求が出てきており、台数増加の兆候がある。5インチ以上のディスクは、3.5インチに比べ記録面積を拡大できるために、容易にディスク装置1台の容量を増大できることに加え、単位記録密度あたりのコストを低減できる可能性があるのがその原因であろう。また、1.8インチ未満のドライブは、その利用分野の開発が不十分であることに加え、消費電力

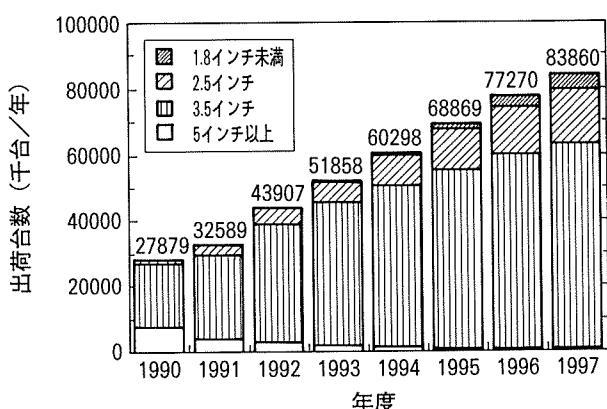
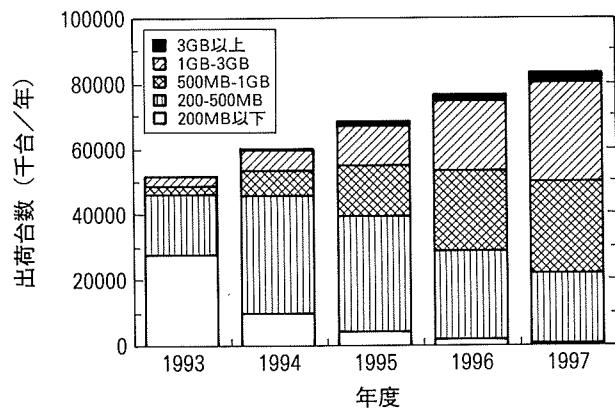
等の点でフラッシュ EEPROM^{*2)}等の半導体メモリーにくらべ不利なためその数量にいちじるしい伸びは見られない。しかし、飛躍的な高密度化が実現すれば、携帯端末等に搭載される可能性が高く出荷台数が増加すると予想される。

図2に容量別のトレンドを示す¹⁾。年々高容量のドライブに主力製品が移行している様子がわかる。1996年には磁気ディスクドライブの商品構成は、200～500MB(メガバイト)、500MB～1GB(ギガバイト)および1～3GBの3種類の記録密度に整理・統合されることが予想される。さらに高密度化の傾向は留まることをしらず、1～3GBのドライブが順調にその数量を伸ばすと考えられている。

磁気記録媒体は、その製造プロセスによって、塗布型、めっき型およびスパッタ型に分類される。ハードディスクの誕生以来 γ -Fe₂O₃(Coを含有するものもある)の針状粒子を磁性体に使用し、エポキシ樹脂やフェノール

*1) 一方的配信であるケーブルテレビとは異なり、ビデオ・オン・デマンドと呼ばれる要求に応じた映像等の配信サービスで、各家庭に映像等を送出するための装置。高記録密度と高転送速度が要求される。

*2) 電源のバックアップがなくとも書き込んだ情報が消えない書き換え可能な半導体メモリー。ハードディスクに比べ、耐衝撃性が高く、小型で消費電力が少ないことが特長である。しかし、ハードディスク装置に比べ単位記録密度あたりのコストが高いことが欠点である。

図1 サイズ別出荷台数の推移¹⁾図2 容量別出荷台数の推移¹⁾

樹脂で固定した塗布型媒体が使用されてきたが、近年の高密度化の要求を達成することが困難になり、媒体としての寿命を終えつつある。替わって薄膜型媒体では、化学還元反応を利用しためっき型が先行したが、現在はスパッタ型が主流になっている。高密度化に際しては、薄膜型ヘッドの普及や信号処理技術の進歩も重要な位置を占めている。近年では、MR（磁気抵抗）ヘッドやPRML（Partial Response Maximum Likelihood）と呼ばれる信号処理技術が導入され、記録密度の向上に拍車がかかっている。次世代のHDDでは、MRヘッドとPRMLを採用するドライブが主流になる。さらに、GMR（巨大磁気抵抗）ヘッドによって10Gビット／(インチ)²の面記録密度が達成される期待が持たれている²⁾。

本報では、次世代のHDDの要求品質を満たすために弊社が取り組んでいる磁気ディスク基板の技術課題に関して紹介する。

2. 磁気ディスク基板に要求される性能

HD基板に要求される基本的特性としては次のようなものがある。

- 1) 非磁性（基板材料、下地層とも非磁性であること）
- 2) 強度・剛性（高速回転時に変形・ひずみを生じないこと）
- 3) 耐衝撃性（衝撃が加わってもディスクの変形がないこと）
- 4) 軽量（回転時の省エネルギー、発熱防止）
- 5) 形状精度（寸法精度が高く、他の部材と線膨張係数が近いこと）
- 6) 超精密加工性（ヘッドクラッシュ、エラーの防止）
- 7) 耐熱性（スパッタ時の加熱にても非磁性を維持すること）
- 8) 耐食性（長期使用、保管に耐えること）
- 9) 低価格（競合材料、競合メモリーと対抗）

現時点では上記の諸点においてアルミニウム合金基板に無電解Ni-Pめっきを施したものが最適である。最近では、3)の耐衝撃性に優れている点で2.5インチの高密度品には、主としてガラス基板が使用されている。

高密度化のためには、磁気記録材料の開発、MRヘッドおよびPRMLのような新技術、ディスクの回転数、ヘッドの浮上高さ等が重要な位置を占めている。磁気ディスク基板にとって浮上高さの低下はさらなる技術開発を要する。浮上高さが1.5マイクロインチあるいはそれ以下になった場合には、基板表面上の微細な欠陥（線状ふくれ、微小突起、スクラッチ等）でもエラーやヘッドクラッシュの問題が生じる可能性がある。現実には、次世代のMRヘッドの供給体制が整っておらずそのコストも高いために、従来の薄膜型ヘッドを用いてよりいっそうの低浮上化を図り高密度化の実現が試みられている。しかしながら、ディスク基板全面を超鏡面仕上げ（スーパー・ポリッシュ）した場合には、ディスクの回転が停止した際にディスクとヘッドが吸着し再起動できなくなる。そこで、ディスクの回転が停止している際にヘッドが接触する、いわば飛行機の滑走路に相当するCSS（Contact Start Stop）ゾーンのみテキスチャーリングを施してヘッドの吸着を防止し、データ記録面はスーパー・ポリッシュし表面粗さを極限まで小さくする試みが始まっている³⁾。

一方では、データ面を有効に利用するために浮上保証領域をさらに外周側に拡大する傾向があり、ディスク基板の外周の形状が重要視されるなど、ディスク基板に要求される品質はますます高まっている。

3. スーパー・ポリッシュ基板の開発

表面が平滑で突起のない基板を製造するためには、アルミニウム基板の表面、めっき処理後の表面および研磨工程での加工条件の選択が重要である。本報では、特に研磨クロス、研磨剤等の特性がディスク基板の表面粗さ

表1 研磨クロスの特性値 (A, B, C, D)

密 度	0.30~0.60g/cm ³
ナップ長*	480~520μm
C 硬度	55~ 73

* 研磨クロス毛先の長さ

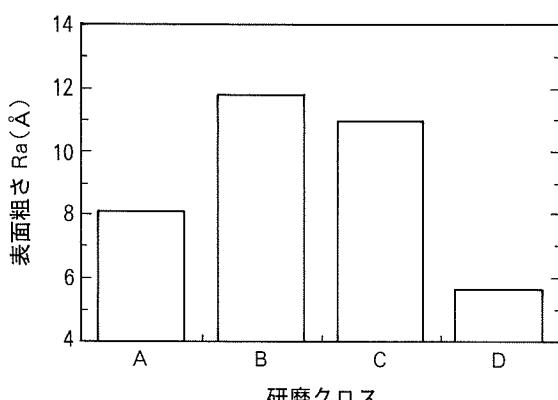


図3 研磨クロスと表面粗さ Ra の関係

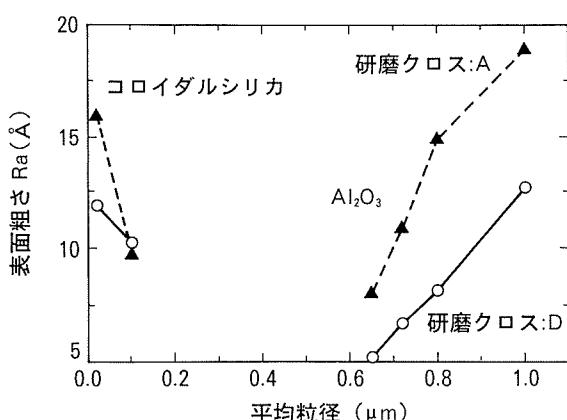


図4 研磨材の平均粒径と表面粗さ Ra の関係

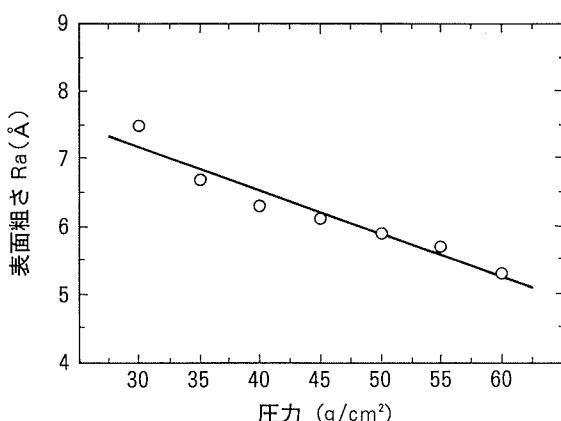


図5 圧力と表面粗さの関係

におよぼす影響について述べる。

表1に実験に使用した4種類(A, B, CおよびD)の研磨クロス特性を示す。また、研磨材は、0.02~1.0μmの平均粒径を有するものを用いた。平均粒径0.02および0.1μmの研磨材は、コロイダルシリカを含有し、その他の研磨材は、Al₂O₃を含有している。

平均粒径0.65μmの研磨材を用いて研磨クロスの種類を変化させた場合の表面粗さ(Ra)の測定結果を図3に示す。この図から、使用する研磨クロスの種類によって、表面粗さが変化することがわかる。特に、研磨クロスDを用いた場合に、得られる表面粗さが最も小さくなかった。研磨クロスCを使用した場合も、表面粗さが小さくなっているが、表面にポリッシュ痕(浅いスクラッチ)が観察された。

図4に、研磨クロスAおよびDを使用し、研磨材の平均粒径を変化させた場合の表面粗さ(Ra)の測定結果を示す。表面粗さRaは、クロスDを用い研磨材の平均粒径が0.65μm程度の場合に最も小さくなかった。研磨材の平均粒径がこの値より大きくても小さくとも、得られる表面粗さは大きくなる。研磨クロスAの場合にも、研磨材の平均粒径が0.65μmで最小の表面粗さが得られた。平均粒径が小さいコロイダルシリカを含有する研磨材を使用した場合には、両クロスともに表面粗さが大きくなかった。今回の実験においては、Al₂O₃を含有し、その平均粒径が0.65μm以下の研磨材を使用することができなかったが、それぞれの研磨クロスと組み合わせて使用した場合には、さらに表面粗さが小さくなる可能性があると思われる。

図5に研磨クロスD、平均粒径0.65μmの研磨材を使用し、研磨時の圧力を変化させた場合の表面粗さ(Ra)測定結果を示す。表面粗さは、研磨時の圧力が高くなるほど小さくなる傾向がある。

表面粗さが小さくなった場合には、従来、問題にならなかつた微小な欠陥も検出する必要が出てくる。そこで、WYKO社製非接触3次元プロファイラーRST/Plusで測定した表面欠陥の例を図6および図7に示す。図6では、中央部に線状ふくれと呼ばれる高さが20Åの欠陥が観察されている。現在の磁気ディスク基板は、その表面粗さが22Å Ra, 200Å Ry程度であるために、このような低いふくれはあまり問題にならなかつた。しかし、スーパークリーニング基板の場合には、ふくれの存在が明確になるとともに、ヘッドの浮上姿勢の乱れを引き起こす可能性がある。

図7には、ポリッシュ痕と微小突起欠陥の一例を示す。300Å程度の深さのポリッシュ痕が2本観察されている。また、ディスク表面には、200~500Åの微小突起が観察される。(本図は本来カラー写真であり、図中のへこみや突起はその深さや高さを、その部分の色で判別することとなっている。しかし、編集の都合上モノクロとしたため識別できなくなっている。ちなみにポリッシュ痕2

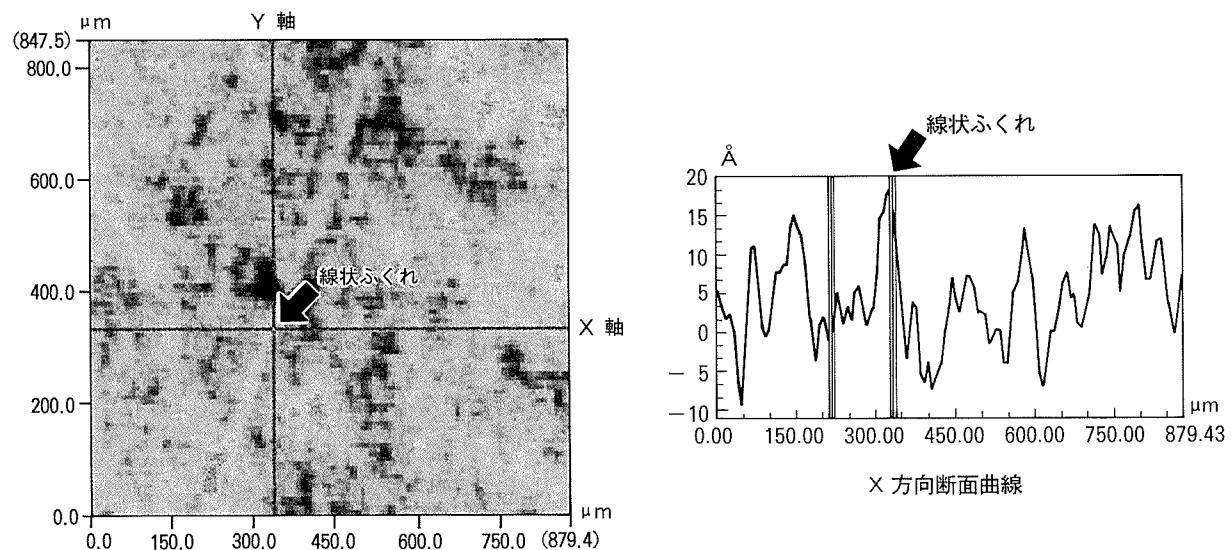


図6 線状ふくれ欠陥の一例

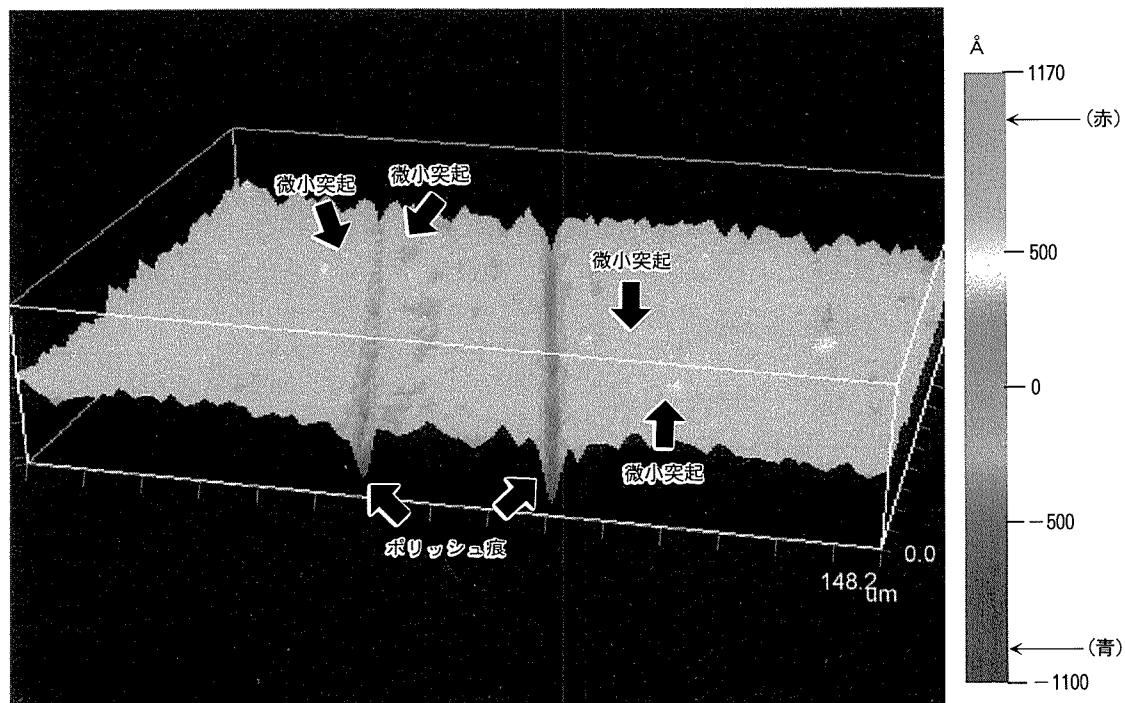


図7 ポリッシュ痕と微小突起欠陥の一例

表2 最近の3.5インチ基板の平面度、ロールオフ及び表面粗さの実績

品種	平面度 (μm)	ロールオフ* $r=43.0 \sim 47.0\text{mm}$ (μm)	表面粗さ Ra (Å)
標準品	6	0.12	22
ボリッシュ痕、ロールオフ改善品	6	0.06	15
スーパーボリッシュ品	6	0.06	5

* ディスク外周の形状(ダレ)を評価する指標。ディスク半径位置43.0~47.0mmを表面形状計で測定し、その最大偏差を値として使用する。

本は青色であり、その深さは300Å程度と判別される。)

これらの欠陥のように、表面粗さを極限まで小さくしたスーパーボリッシュ基板では、従来問題にならなかつた微細な欠陥の削減が重要な課題になる。

することは言うまでもない。その他、基板の外周部の形状制御や耐衝撃性を高める必要もある。表2に弊社で製造している3.5インチ Ni-Pめつき基板の特性値を示す。いずれにせよ、ハードディスク基板のいっそうの改善には、まだ多くの課題を残している。

4. 今後の開発課題

磁気ディスクの高密度化がこのまま進めば、スーパーボリッシュ基板とゾーンテキスチャを組み合わせる技術も一つの有力な選択であろう。このためには、スーパーボリッシュの量産化技術の確立を早急に進める必要があ

参考文献

- 1) J.N.Porter : International Disk Forum, April 13-14, 1995.
- 2) 日経エレクトロニクス, 634 (1995), 93.
- 3) 日経エレクトロニクス, 634 (1995), 109.

本報では、ディスク関係で使用されるÅを用いた。 $10\text{Å} = 1\text{nm}$

住友軽金属技報 第36巻 第3号, 第4号 (1995) 208-213

技術資料

架橋ポリエチレンの酸化劣化と
酸化防止剤による酸化防止機構

鈴木 忍 渡辺 吉章

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 36, No. 3, No. 4 (1995), pp. 208-213

Oxidation Degradation of Cross-Linked
Polyethylene and Mechanisms of Oxidation
Protection by Antioxidants

Shinobu Suzuki and Yoshiaki Watanabe

住友軽金属工業株式会社技術研究所

架橋ポリエチレンの酸化劣化と 酸化防止剤による酸化防止機構

鈴木 忍* 渡辺 吉章*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 36, No. 3, No. 4 (1995), pp. 208-213

Oxidation Degradation of Cross-Linked Polyethylene and Mechanisms of Oxidation Protection by Antioxidants

Shinobu Suzuki and Yoshiaki Watanabe

Cross-linked polyethylene has been variously produced from a thermoplastic polyethylene raw material. Through cross-linking, chemical bond and three-dimensional network are formed among the long molecular chains of the polyethylene raw material. By selecting the raw material and reforming the molecular structure, we can obtain the cross-linked polyethylene which has superior resistance to chemicals, heat, creep and environmental stress cracking. Due to these superior properties of the polymer and its advantages over metals, cross-linked polyethylene pipes have been found in ever-increasing use for water-supplying systems. Demands for increasing the durability of the cross-linked polyethylene piping, however, are still very keen, especially for high-temperature hot water supply applications. This review describes the production methods and oxidative degradation of cross-linked polyethylene, and mechanisms of the oxidation protection by antioxidants. The concept for optimizing the antioxidant system in cross-linked polyethylene pipes for water-supplying is also described.

1. はじめに

架橋ポリエチレンとは、熱可塑性プラスチックであるポリエチレンの鎖状分子のところどころを架橋反応によって結びつけ、巨大な網目構造に改質させた超高分子量のポリエチレンをいう。したがって、架橋後には、原料ポリエチレンの有する優れた耐食性、耐衝撃性、低温特性、電気特性を損なうことなく、耐熱性、クリープ性、耐薬品性、耐環境応力亀裂性が付加される。

架橋ポリエチレンは、これらの特徴により、従来は電線ケーブルの絶縁用に利用されてきたが、欧米では給湯配管、床暖房に広く普及しており、我国においても生活様式の変化に伴って急速に需要が伸びてきた¹⁾。このような状況に着目して当社においても、スウェーデンのヴィルスボ社よりエンゲル法による架橋ポリエチレン管の製造技術を導入し、スミケイPEX®チューブとして生産を開始して約10年が経過した。

* 技術研究所 化学研究部

給湯用配管としては、使用される状況にもよるが、通常50年以上の耐久性が求められ、さらに過酷な条件下での長期耐久性の確保が要請されるようになった。

一般に、架橋ポリエチレン管を含むプラスチック管の寿命の推定には、Ifwarsonら²⁾が提案する熱間内圧クリープ試験（フープ応力-破壊時間測定試験）が用いられる。これによると、プラスチック管の破壊形態は、図1に示すように3段階から成る。その寿命としては、クリープ線図上の屈曲点、つまり、第2期（Stage II）あるいは第3期（Stage III）の開始時点が採用されるが、前者の場合はフープ応力の大きさとも関係し、後者の場合には純粹に酸化に代表される化学変化によって破壊が生じる脆性破壊であり、架橋ポリエチレン管においては、一般に後者をもって寿命としている¹⁾。したがって、管の耐久性を向上させるためには、脆性破壊を引き起こす酸化劣化の抑制が必要である。

一方、酸化反応は非晶部で優先的に生じやすく、また、第三級炭素についての水素の結合力が弱いため、この部分

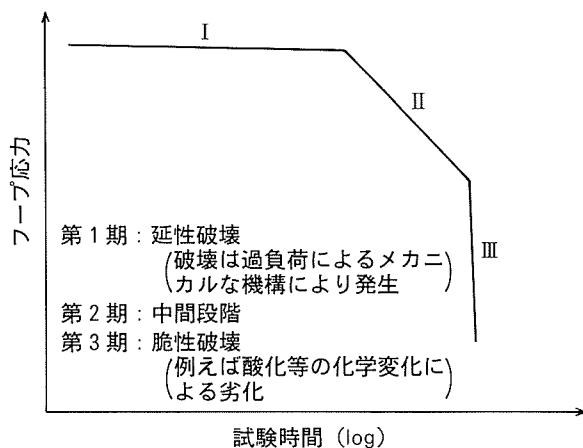


図1 プラスチック管のクリープ線図²⁾

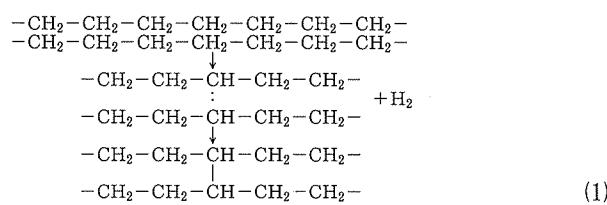
が優先的に酸化される³⁾⁴⁾。このため、酸化耐久性の向上には、原料ポリエチレンとしては、高密度でメルトフローインデックス^{*1}の小さいものを用い、さらに各種酸化防止剤を併用することが望ましい。

本報では、ポリエチレンの架橋方法の概要を紹介すると共に、架橋ポリエチレンの酸化劣化機構と酸化防止剤による酸化劣化防止の概念を作用別に分類した。さらに、給水・給湯用配管として配合を最適化する際の留意点についても述べる。

2. 架 橋 方 法^{1) 5)}

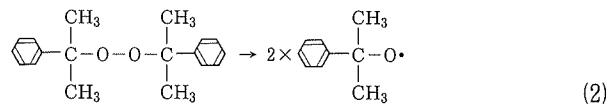
ポリエチレンの最も一般的な架橋方法は、電子線加速器を用いる放射線架橋法と化学架橋剤を用いる化学架橋法である。

高分子材料に電子線を照射すると架橋と崩壊が起こり、どちらが優先するかによって架橋型と崩壊型に分けられる。ポリエチレンは代表的な架橋型高分子であり、その架橋反応は、雰囲気、照射時間によって多少異なるが、次のようなラジカル反応が主と考えられる。



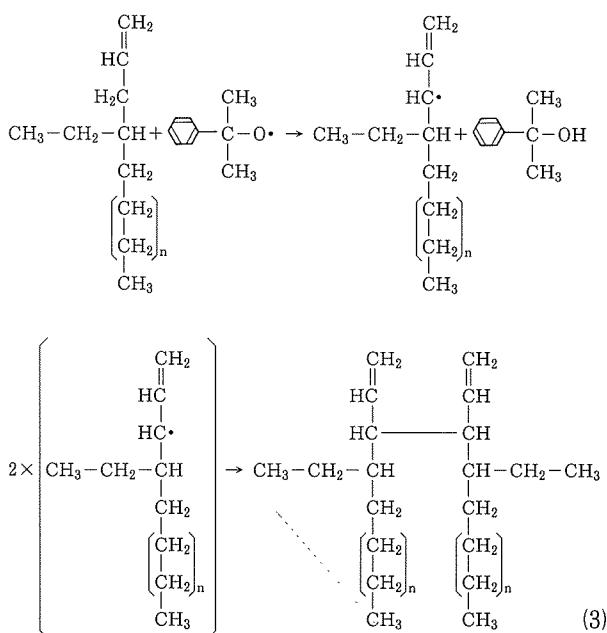
一方、化学架橋法には、有機過酸化物を用いる方法（過酸化物法）とシラン化合物を用いる方法（シラン法）がある。

過酸化物法の原理は以下の通りである。ポリエチレンにジクミルペルオキシド (DCP) のような有機過酸化物を 0.4~2.0% 程度添加し、DCP の分解温度まで加熱さ



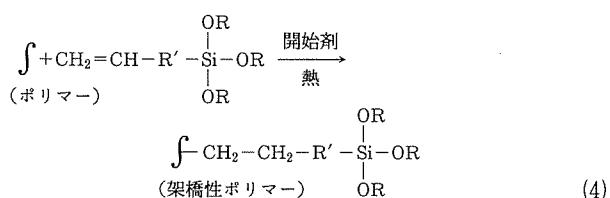
すると、まずDCPの熱分解によりクミルオキシラジカルが発生する。

このクミルオキシラジカルがポリエチレンの水素原子を引き抜くことによりポリエチレンラジカルが発生し、架橋反応が起こる。



この方法が開発された1959年当時、架橋は押し出し後、次工程で加熱により行うものであった。その後、1967年に、Engel により、押し出しと同時に架橋を行う高圧加熱プロセス（エンゲル法）⁶⁾が発表され、現在でもこの方法を採用した架橋ポリエチレン管の製造が欧州においては主流であり、当社もこの方法を採用している。

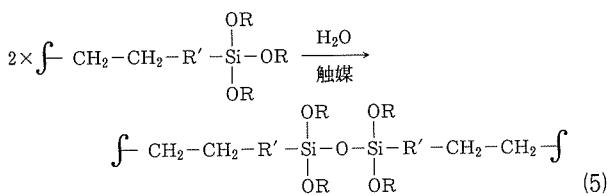
シラン法を用いた製造プロセスは、架橋性ポリマー変成、成形加工、架橋処理の各工程より構成されている。ポリマー変成工程では以下のグラフト付加反応が行われ、架橋性ポリマーが生成する。



架橋性ポリマーは架橋性官能基を有しているが、水分遮断状態では不活性であり、溶融押し出し可能である。したがって、成形加工工程では通常のプラスチックと同様に、押し出し成形、射出成形ができる。成形加工後の製品を水と反応させる架橋処理工程にて、シラノール縮合

* 1 分子量の大小関係を示す値で、この値が小さいと分子量は大きい（JIS K 6900「プラスチック用語」による）。

反応が生じ架橋が行われる。



この方法は、1973年に英國ダウコーニング社により発明され⁷⁾、放射線架橋法、過酸化物法に比べて特別な架橋設備が不要なため、急速に普及してきている。

現時点の用途別の主たる製造方法を表1に示す。

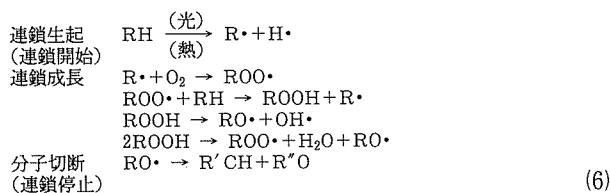
表1 用途別の製造方法¹⁾

用 途	架橋方法の名称
電力ケーブル用	放射線架橋法
	有機過酸化物／高圧蒸気架橋法
	有機過酸化物／乾式架橋法
	シラン架橋法
	せん断ヘッド架橋法
給湯配管用	エンゲル法 シラン架橋法
床暖房用	せん断架橋法

3. 架橋ポリエチレンの酸化劣化機構

ポリエチレンのようなポリオレフィンの酸化劣化は、典型的なラジカル連鎖反応であり、架橋ポリエチレンもその酸化劣化の機構はポリエチレンと同様である。

この反応は、



の3段階より成る⁸⁾。

連鎖開始は、紫外線、熱、金属イオンとの接触により、基質から水素が引き抜かれることで開始される。架橋ポリエチレン等のプラスチックは、既にその製造過程においていくらかのアルキルラジカル（式(6)中の $\text{R}\cdot$ ）が生成しており、アルキルラジカルは容易に空気中の酸素を吸収してペルオキシラジカル（式(6)中の $\text{ROO}\cdot$ ）となる。このラジカルは、反応開始の役割を果たし、さらに、連鎖反応により新たにアルキルラジカルを生成させ、活性な過酸化物（式(6)中の ROOH ）の濃度を高める。過酸化物は容易にラジカルへと分解し、これがまた連鎖反応に参入する。

Holmström ら⁹⁾は、酸化劣化の進行により、架橋分子の切断が生じ、アルコール、アルデヒド、カルボン酸、ケトン、エステル、過酸化物等の酸化劣化生成物が生成するとしている。

4. 酸化防止剤による酸化劣化防止機構¹⁰⁾

前章のように、架橋ポリエチレンの酸化劣化はラジカル連鎖反応によるものであり、停止反応がなければ被酸化物と酸素の存在する限り酸化が継続する。したがって酸化劣化の抑制には、各々の反応を阻害する酸化防止剤の添加が非常に有効となる。

ここで、酸化防止剤を作用別に分類すると、以下の3種類となる。

(1) 開始反応を抑える酸化防止剤：

紫外線吸収剤（光安定剤）、金属不活性化剤。

(2) 生成したラジカルを補足し、成長反応を阻害する酸化防止剤：

ラジカル補足剤（以後、一次酸化防止剤と記す）。

(3) 連鎖反応中に生じる活性な過酸化物を分解する酸化防止剤：

過酸化物分解剤（以後、二次酸化防止剤と記す）。

酸化劣化を引き起こすラジカル連鎖反応は、初期の時点までは、反応は非常に緩慢に進行し（誘導期）、この期間を過ぎると急速化する。酸化防止剤の役割はこの誘導期間内での反応速度を小さくし、誘導期を延長することである。

4.1 開始反応を抑える酸化防止剤

4.1.1 紫外線吸収剤^{10) 11)}

紫外線は可視光線より短い10~400nmの波長を有する。この紫外線のうち、10~300nm程度の部分は大気上層中で吸収されるため、問題となるのは300~400nm範囲のもので、その光エネルギーはきわめて大きい。また、各種プラスチックは、それぞれ影響を受ける波長領域が異なり、ポリエチレンに対して影響をおよぼす波長は300nmである。紫外線吸収剤は、この破壊的な高エネルギーを持つ紫外線を吸収し、非破壊的な波長に変えて再輻射する作用がある。紫外線吸収剤は、その構造上から分類すると、サリチル酸系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系化合物に分けられる。図2にそれぞれの作用機構を示す。

紫外線吸収剤以外に、耐候性を付与する酸化防止剤がある。それは、HALS (Hindered Amine Light Stabilizer) を代表とする光安定剤である。HALSは、次の2,6,6-テトラメチルピペリジン骨格



(7)

を有し、それ自体は紫外線をほとんど吸収しないが、紫外線によって高分子材料に生じる活性遊離基を効率よく

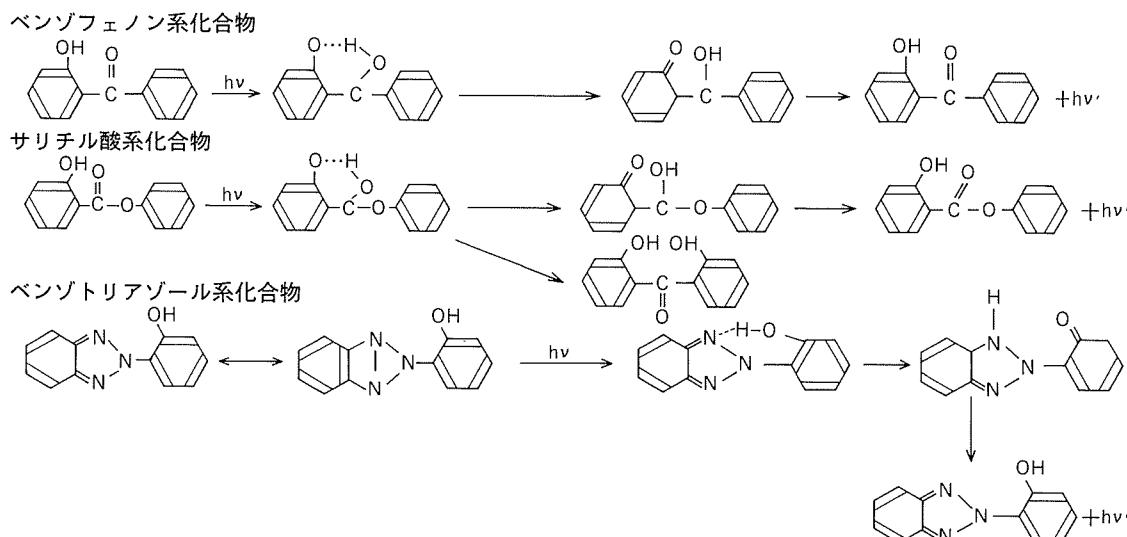


図2 紫外線吸収剤の作用機構²⁾

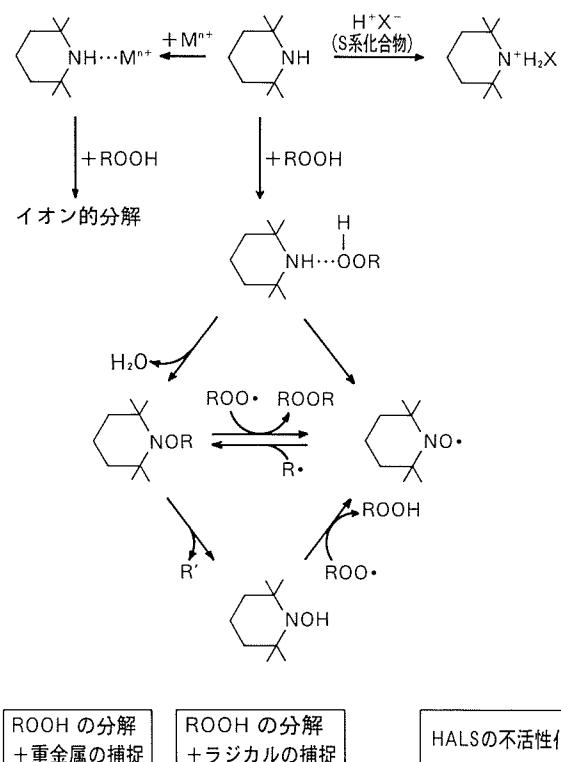


図3 HALSの作用機構¹⁰⁾

捕捉して酸化劣化を防止する。とくにポリオレフィンに
対しては市販の紫外線吸収剤の数倍の耐候性を与える。
すなわち、HALS は、紫外線により生じたラジカルを捕
捉し¹³⁾、さらに中間生成物である活性な過酸化物の分
解¹⁴⁾および金属イオンの捕捉¹⁵⁾を行う。以上の作用機構
を図 3 に示す。

4.1.2 金属不活性化剂

ポリオレフィンは重金属イオンにより容易に酸化劣化が促進され、とくに銅イオンによる悪影響は大きい。

たがって、ここでは銅不活性化剤について述べる。

架橋ポリエチレンの原料であるポリエチレンは、ポリプロピレンと比較して、第三級の水素が少ないため、銅イオンによる酸化劣化を受けにくく¹⁶⁾プラスチックとされているが、皆川¹⁶⁾は、ポリエチレンも長期にわたって使用した場合には銅害を受けることを指摘している。銅不活性化剤としては多くの種類のものが開発されているが、それらの最も基本的な作用は、銅イオンとキレートを形成し、銅イオンによる基質あるいは過酸化物のラジカル化を阻止することとされている。

4.2 一次酸化防止剤

一次酸化防止剤は、アルキルラジカル又はペルオキシラジカルに水素ラジカルを供与し、自分自身は反応性に乏しく安定なラジカルとなり、活性なラジカルが連鎖反応に参入するのを阻止する。このような作用を示す化合物には、フェノール系化合物と芳香族アミン系化合物がある。

4.2.1 フタノール系化合物¹⁰⁾

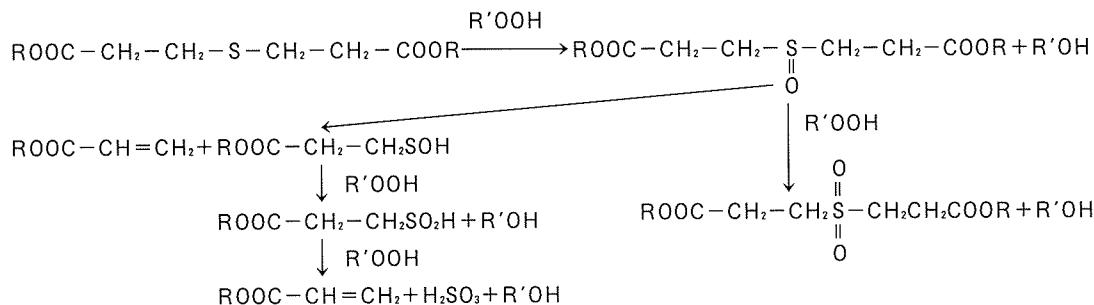
フェノニル系化合物は、式(8)のように



ラジカルと反応する。生成したフェノキシラジカルは、式(9)によって



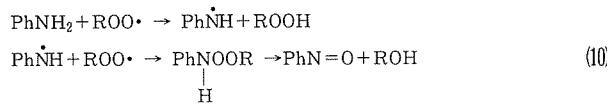
共鳴安定化するため、自身が水素を引き抜いて、酸化劣化を開始するほど活性ではない。一般に、フェノール系化合物のヒドロキシル基のオルト位に*t*-ブチル基等を持ち、立体障害を有するヒンダードフェノール系化合物

図4 チオジプロピオン酸エステルと過酸化物との反応²⁾

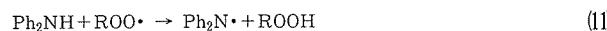
たとえば、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール(BHT)等が用いられる。

4.2.2 芳香族アミン系化合物¹⁰⁾

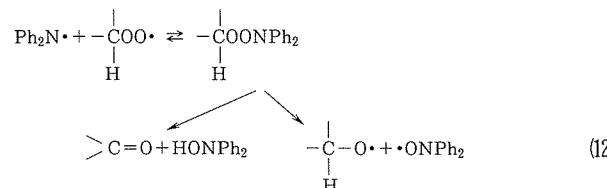
芳香族アミン系化合物とペルオキシラジカルの反応はフェノール系化合物のそれよりも複雑である。第一アミンは、式(10)に従って



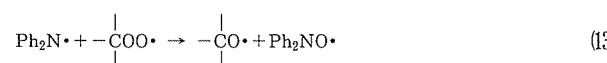
アルコールとニトロソ化合物を生成する。第二アミンは、式(11)のように反応して、



窒素ラジカルを生成するが、これに続く反応は、ペルオキシラジカルが第二ラジカルか第三ラジカルかによって異なるとされている。たとえば、前者のラジカルでは、式(12)の反応が推定され、



後者のラジカルでは、式(13)の反応がかなりの割合で起こる。



このニトロキシラジカルはペルキシラジカルとは反応しないが、式(14)のようにアルキルラジカルと容易に反応して連鎖を停止することができる。



4.3 二次酸化防止剤¹²⁾

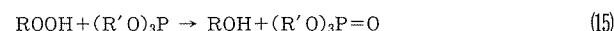
ペルオキシラジカルは一次酸化防止剤と反応して過酸化物となり、一時的にはラジカルの連鎖反応の系外に出るが、過酸化物は、紫外線、熱、金属イオンにより容易にラジカルになり、再び連鎖反応に参入する。二次酸化防止剤は、過酸化物をイオン的に分解して、過酸化物からのラジカルの生成を抑制する機能を持つ。二次酸化防止剤として使用される化合物は、主として硫黄系、リン系化合物である。

4.3.1 硫黄系化合物

硫黄系化合物はチオール(-SH)およびスルフィド(-S-)が主体である。図4にチオジプロピオン酸エステルと過酸化物との反応を示す。

4.3.2 リン系化合物

リン系化合物として、亜リン酸エ斯特ルが使用される。過酸化物との反応は以下の通りである。



5. 酸化防止剤の相乗効果と拮抗作用

酸化防止剤の効果をさらに上げるために、前章で示した種々の酸化防止剤を併用することが実用的である。一般に、一次酸化防止剤と二次酸化防止剤、弱い一次酸化防止剤と強い一次酸化防止剤、そして、前記の組み合わせとその他の酸化防止剤の組み合わせなどで酸化防止に対する相乗効果が観察される。たとえば、リン系の二次酸化防止剤である亜リン酸エ斯特ルは、フェノール系酸化防止剤(一次酸化防止剤)との併用により、過酸化物の分解だけでなく、フェノール系酸化防止剤の初期酸化中間物に水素ラジカルを供与し、酸化防止能力を回復させる¹⁰⁾。また、フェノール系酸化防止剤では、立体障害が大きくなればラジカル捕捉速度が低下するが、立体障害が大きいとラジカル捕捉数は増大することが知られており¹⁷⁾、そこで、効率的にラジカルを捕捉するため、立体障害の異なる酸化防止剤の併用が有効となる。さらに、HALS(光安定剤)とフェノール系酸化防止剤との

組み合わせによる脆化時間の延長¹⁸⁾、紫外線吸収剤とHALSの併用による耐候性の向上¹⁹⁾などの報告も見られる。

一方、前述のような酸化防止剤の相乗効果以外に、拮抗作用の現れることもある。これは、酸化防止剤又はその酸化防止能力をなくした化合物などが相互に塩を形成し合う場合に観察される¹⁰⁾。たとえば、HALSは硫黄系酸化防止剤（二次酸化防止剤）との併用で拮抗作用が現れ、その効果がいちじるしく低下する。これは、硫黄系酸化防止剤が非ラジカル的に過酸化物を分解し、HALSの活性種であるニトロキシルの生成を困難にさせるためである¹⁰⁾。

6. 当社における給水・給湯用架橋ポリエチレン管の酸化防止剤配合の実例

架橋ポリエチレン管を給水・給湯用に使用する場合には、多くの所定性能^{20) 21)}を達成しなければならない。つまり、外観および形状、引張り降伏強さ、耐水圧性、熱間内圧クリープ性で示される機械的性能、また衛生性に関する溶出性、塩素で殺菌した水道水を使用するための耐塩素水性、さらには架橋の程度を示すゲル分率等が所定の規格を満足しなければならない。

一方、酸化防止剤は、上記の特性、とりわけ外観、溶出性、耐塩素水性およびゲル分率に影響を与える。そこで、熱酸化耐久性を向上した製品を開発する場合には、これらの規格を同時に満足する範囲で酸化防止剤配合を最適化しなければならない。

当社はこのたび、需要家からの要望に応え、熱酸化耐久性を向上させた新スミケイ PEX® チューブを開発した。この新製品の熱酸化耐久性は、酸化誘導時間で評価すると、図5に示すように大幅な向上が認められる。また、前述の全ての規格も満足されており、さらに、酸化防止剤の配合はポジティブリスト（PL）²²⁾の規制を配慮して決定されているため、安心してご使用いただけるものと確信している。

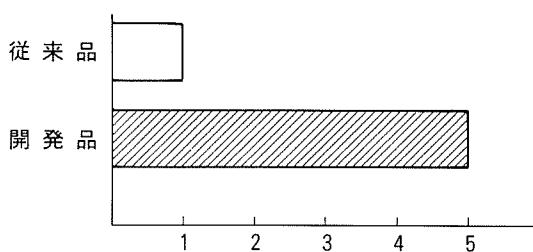


図5 180°Cでの酸化誘導時間相対比較結果

7. ま と め

ポリエチレンの架橋方法およびその酸化劣化機構と酸化防止剤による酸化防止機構についてまとめた。

架橋ポリエチレンは、ポリエチレンのところどころを、

放射線架橋法あるいは化学架橋法により架橋させた超高分子量のポリエチレンであり、優れた耐久性を有するが、高温給湯配管に用いられるようになって、さらに熱酸化耐久性の向上が望まれる。

一般に、架橋ポリエチレンを含め、プラスチックの酸化劣化は、開始反応、成長反応、停止反応から構成されるラジカル連鎖反応により進行する。

酸化劣化防止には酸化防止剤の添加が極めて効果的である。この酸化防止剤はその作用によって、以下の3種に分類できる。

- (1) 開始反応を抑える酸化防止剤：紫外線吸収剤など。
- (2) 生成したラジカルを補足し、成長反応を阻害する一次酸化防止剤：フェノール系酸化防止剤など。
- (3) 連鎖反応中に生じる活性な過酸化物を分解する二次酸化防止剤：硫黄系酸化防止剤など。

一方、給水・給湯用配管として実用化するに際しては、多くの必要性能があり、酸化防止剤によって影響を受ける項目がある。したがって実用にあたっては、その選択に十分な配慮が必要である。

参考文献

- 1) 長谷川義文：本誌，28（1987），46.
- 2) M.Ifwarson : Studsvic Report EX-87/38f.
- 3) J.P.Luongo : Polymer Letters, 1 (1963), 141.
- 4) 長谷川義文：本誌，30（1989），52.
- 5) 大成社(編)：架橋設備ハンドブック，大成社（1983），55, 135, 149.
- 6) 特公昭45-35658 (1970).
- 7) 特公昭52-5934 (1977).
- 8) 岡叡太郎, 山形 京：ポリエチレン樹脂，日刊工業新聞社（1980），116.
- 9) A.Holmström and E.M.Sörvik : J.Polym.Sci., Polym.Chem.Ed., 16 (1987), 2555.
- 10) 大勝靖一：自動酸化の理論と実際，化学工業社，（1986），124, 140.
- 11) ラバーダイジェスト社(編)：便覧 ゴム・プラスチック配合薬品，ラバーダイジェスト社，（1981），115.
- 12) 高分子物性研究会(編)：高分子劣化・崩壊＜樹脂別＞トラブル対策と最新の改質・安定化技術，経営開発センター，（1981），259, 264, 266.
- 13) D.K.C.Hodgeman : J.Polym.Sci., Polym.Chem.Ed., 18 (1980), 533.
- 14) J.Sedler, J.Petruj, J.Pac, and M.Navratil : Polymer, 21 (1980), 5.
- 15) S.P.Fairgrieve and J.R.Macallum : ibid., 25 (1984), 44.
- 16) 皆川源信：有機合成，31-5 (1973), 420.
- 17) 大勝靖一：化学総説，No.7 (1990), 206.
- 18) N.S.Allen : Polym.Photochem., 1 (1981), 243.
- 19) G.Berner and M.Rembold : Org.Coat., 6 (1984), 55.
- 20) JIS K 6762-1993.
- 21) JIS K 6769-1991.
- 22) ポリオレフィン等衛生協議会(編)：ポリオレフィン等合成樹脂製食品容器包装等に関する自主規制（第3版），(1988).