

# アルミニウムアノード酸化皮膜の構造制御による白色化\*

布村 順司\*\*, 兒島 洋一\*\*\*

# Whitening by Structural Control on Aluminum Anodizing Film\*

Junji Nunomura \*\* and Yoichi Kojima \*\*\*

#### 1. はじめに

アルミニウムのアノード酸化技術は、アルマイトと いう名称で工業的にも利用される代表的なアルミニウ ムの表面処理技術の1つである。アルミニウムのアノ ード酸化の優れた特性の1つに美麗な意匠性があげら れ、主に染色法、電解着色法、自然発色法などの着色 手法を用いて、製品や用途に応じて色調を制御するこ とが可能となっている10。これら手法の中では、アノ ード酸化時に生成する孔の中に染料を挿入する染色法 が, 得られる色調の種類も多く, 作業が容易であるた め広く使われる。しかしながら染色法では、染料の耐 光堅ろう性が問題となるため、装飾または屋内使用で の用途が主となる。ビルの外壁などの耐候性が求めら れる場合には電解着色法や自然発色法が好ましい。こ れら手法を用いて意匠性に富む色調が得られるのがア ルミニウムアノード酸化の特色である一方で,一般的 なカラーバリエーションに「白色」という身近な色調は 存在しない。その理由は原理上の問題に起因しており、 既に本誌でも解説されている2),3)。アルミニウムのア ノード酸化において白色化を達成させるためには, i) 皮膜の組成自体を変化させる, ii) 皮膜の細孔中に白色 化合物を挿入させる, iii) 皮膜の微細構造の変化を利用 する, といった, 特殊な手法を考える必要がある。こ れらの考え方に対し、それぞれ研究例はみられるもの の、どれも工業的に汎用な手法にはなり得ていないの が現状である。その背景には、白色化を達成させると いう技術的ハードルもさることながら、コスト面、設備 面・操業面、および環境面などの工業的ハードルも超 える必要があるためだと思われる。例えばアルミニウ

ムのアノード酸化において最も汎用な電解浴は硫酸浴である。硫酸は安価であり、設備面および環境面を考慮しても取り扱い容易な薬品であるため、硫酸浴を用いたアノード酸化は工業的に汎用な手法となり得る。また、アルミニウムのアノード酸化という観点においても、硫酸浴を用いる場合の電解電圧は、装飾用途で15 V程度、硬質用途で30 V程度と低く、リン酸などの他の電解液を用いる場合よりも安価な電源設備で処理可能というコスト面および操業面の利点も硫酸浴が工業用電解液として優れる点である。

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

<sup>\*</sup> 本稿の主要部分は、表面技術、70(2019)、35-38に掲載。

The main part of this paper has been published in Journal of The Surface Finishing Society of Japan, 70 (2019), 35-38.

<sup>\*\* (</sup>株) UACJ R&Dセンター 第二研究部

Research Department II, Research & Development Division, UACJ Corporation.

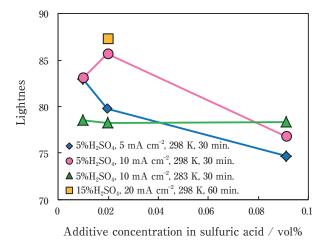
<sup>\*\*\* (</sup>株) UACJ R&Dセンター 第一研究部、博士 (工学) Research Department I, Research & Development Division, UACJ Corporation, Ph. D.

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

# 2. 電解浴組成および電解条件による 皮膜構造の制御

硫酸はアルミニウムに多孔性のポーラス型アノード酸化皮膜を形成する代表的な電解液<sup>9)~12)</sup>であり、合金成分による発色などを除けば、基本的に無色透明な皮膜を形成する。本手法における白色化は、この皮膜構造を乱すことで白色化を発現させることを意図しており、硫酸ベースの電解液と添加剤とを混合することでこれを達成させることを検討している。この当社にて開発中の白色アノード酸化用の電解液(以下、白色アノード酸化浴とする)に対して、電解液および電解条件(電流密度、温度、膜厚)の最適化を行ってきた結果についてここでは述べる。また、本報における白色の基準として、分光測色計(スガ試験機製、カラーメータCC-iS)で測定したL\*値(明度)を用いた。

1050純アルミニウムを用いてアノード酸化した際のアノード酸化後のサンプル表面のL\*値の各電解条件における白色アノード酸化浴組成(5, 15%硫酸浴に対する添加剤の添加濃度 [vol%])依存性をFig. 1に示す。浴温 283~ K, 30~ min の低温処理では白色アノード酸化浴組成によってL\*値は変化しなかった。室温, 30~ min の処理では白色アノード酸化浴組成によってL\*値が変化しており、電流密度が5~ mA  $cm^{-2}$ よりも10~ mA  $cm^{-2}$ のときの方がL\*値の変化が大きかった。また、これら



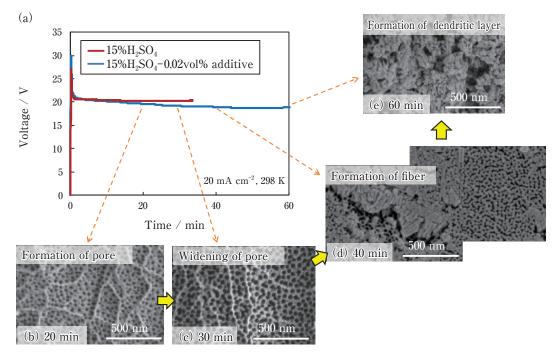
**Fig. 1** Relationship between the lightness and the additive concentration in 5 and 15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at various anodizing conditions for 1050.

条件で作製したサンプルの皮膜厚さを渦電流式膜厚計 (ElectroPhysik 製, MiniTest 740) で測定したところ, 浴温283 K, 30 minの低温処理では白色アノード酸化浴 組成によって膜厚は10.2~11.8 μmと大きな変化はせず, L\*の向上もみられなかった。一方, 室温, 30 minの処理では白色アノード酸化浴組成によって膜厚は2.8~9.4 μmまで変化しており, 膜厚が厚い方がL\*も向上した。これら結果を踏まえて, 皮膜の安定性向上のための白色アノード酸化浴組成の調節と, 皮膜の厚膜化による隠蔽力の付与を目的に, 電解条件を調節した結果, 添加剤濃度0.02vol%, 電流密度20 mA cm<sup>-2</sup>, 室温, 60 minの条件でL\*=87.3の白色を有する皮膜の作製を可能にした。

#### 3. 皮膜構造の制御による白色化メカニズム

### 3.1 電解挙動に対する表面皮膜構造の変化

15% 硫酸浴および白色アノード酸化浴(添加剤濃度 0.02vol%), 20 mA cm<sup>-2</sup> 定電流電解における, 時間-電 圧曲線をFig. 2(a) に示す。硫酸浴の定電流電解時の時 間に対する電圧挙動は、電解開始後に電圧が上昇し、 極大を経て一定電圧(定常電圧)になった。この現象は ポーラス型アノード酸化における電解挙動として周知 である13)。一方、白色アノード酸化浴では電解途中で 定常電圧が徐々に低下した。白色アノード酸化浴, 20 mA cm<sup>-2</sup>定電流電解における皮膜構造の経時変化を Fig. 2 (b)~(e) に示す。白色アノード酸化浴で20,30, 40および60 min アノード酸化したしたサンプルの, そ れぞれの表面をFE-SEM (HITACHI製, SU8230) で観 察した。その結果、電解初期の電解時間20 minでは通 常のポーラス型アノード酸化皮膜と同様に孔の形成が 確認された。しかしながら、電解時間30 minでは形成 した孔の孔径が拡大し、電解時間40 minでは孔がエッ チングされてファイバ化し、電解時間60 minでは樹枝 状の皮膜が形成されるという, 継時的な表面皮膜構造 の変化が確認された。これらの現象から、電解時の電 圧降下はポーラス型皮膜が樹枝状皮膜へ変化すること に伴う表面積の増加によって、サンプル表面に寄与す る電流密度が低下したことが原因であると考えられる。

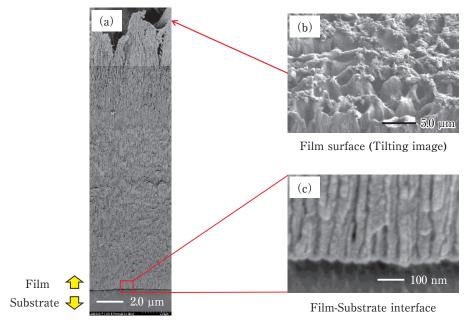


**Fig. 2** (a) Relationship between voltage and time during anodizing 1050 at 20 mA cm<sup>-2</sup> at 298 K in 15%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 15%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing 0.02vol% additive, and SEM images of the film surfaces anodized for (b) 20 min, (c) 30 min, (d) 40 min, and (e) 60 min in the 15%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing 0.02vol% additive.

#### 3.2 表面および断面の皮膜構造

2節で述べた、L\*=87.3の白色アノード酸化皮膜表面および断面の皮膜構造をFE-SEMで観察した結果をFig. 3に示す。皮膜-素地界面ではポーラス型の皮膜成長がみられる一方で、皮膜表層は凹凸構造をもつ樹枝状の皮膜が形成していた。皮膜-素地界面で形成され

るポーラス型の皮膜構造は、白色アノード酸化浴のベースとなっている硫酸浴単体でのアノード酸化時にも見られる構造のため、この構造は主に硫酸浴由来の電気化学溶解によって生じたものであると考えられる。その一方で、皮膜表層にみられる凹凸構造は、従来知られているポーラス型の皮膜とは異なる特殊な皮膜構

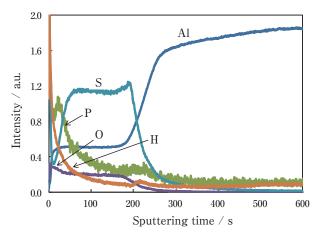


 $\label{eq:Fig. 3} SEM images of (a) a cross section of the film, (b) tilted surface, and (c) film-substrate interface anodized for 60 min at 20 mA cm^-2 at 298 K in 15% <math display="inline">\rm H_2SO_4$  electrolyte containing 0.02vol% additive for 1050.

造であり、この構造の形成は白色アノード酸化浴独自の添加剤が寄与した結果であると考えられる。また、皮膜-素地界面でポーラス型の皮膜成長が維持されつつ、皮膜表層では樹枝状皮膜が形成されていることから、皮膜-素地界面と皮膜表層とでは皮膜形成の仕方が違うものと考えられる。

#### 3.3皮膜表面および皮膜組成の分析

白色アノード酸化浴, 20 mA cm<sup>-2</sup>, 298 K, 30 min アノード酸化したサンプルに対して, グロー放電発光 分析法 (GD-OES; Spectruma製, GDA750) により、皮 膜表面から母材にかけて深さ方向に元素分析を行った 結果をFig. 4に示す。分析の結果、皮膜表層において リン元素 (P) の濃化, 皮膜内部では硫黄元素 (S) の検出 および皮膜-素地界面においてはSの濃化が確認され た。Pは本浴における添加剤由来の成分であり、Sは硫 酸浴由来の成分であると考えられる。この結果と3.2節 における皮膜構造の観察結果から、皮膜-素地界面で 形成されるポーラス層は硫酸浴由来の電気化学溶解に 伴うものであることがわかる。また、皮膜表層で確認 されたPの濃化は電解浴中の添加剤成分によってエッ チングされた際に混入したものと考えられる。そのた め、皮膜表層で形成される凹凸構造は添加剤由来の化 学溶解に伴うものであると考えられる。この従来知ら れているポーラス型の皮膜とは異なる特殊な凹凸をも つ表面構造が光の乱反射を誘起することで白色化が発 現したと考えられる。また,皮膜表層の凹凸形状が化 学溶解によって形成されるとすれば、2節にて浴温283 Kの低温条件では皮膜厚さが厚くてなっても白色化が 発現しなかったのは、浴温の低下に伴い、電解浴のエッ チング作用が低下したためだと考えられる。



**Fig. 4** Elemental depth profile of the anodized film on 1050 for 30 min at 20 mA cm<sup>-2</sup> at 298 K in 15%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing 0.02vol% additive by GD-OES.

### 3.4 白色化メカニズムの考察

以上の結果から、白色アノード酸化浴による白色化 メカニズムについて考察する。①電解初期には白色ア ノード酸化浴のベースである硫酸浴由来のポーラス型 皮膜の成長が生じ、その際に電解浴由来のSが皮膜中 に取り込まれ、反応場であるバリヤー層でのSの濃化 が生じる。②皮膜成長が進行すると、ポーラス皮膜の 成長と共に、Pを含む添加剤のエッチング作用により、 表面において孔径の拡大が生じる。③さらに皮膜成長 が進行すると、添加剤が孔壁もエッチングし、表層の 皮膜がファイバ化した後、形成したファイバ皮膜が 3次元的に絡み合うことで凹凸構造をもつ樹枝状皮膜 が形成される。この際、白色アノード酸化浴中の添加 剤由来のPが表層の皮膜中に混入する。これら皮膜-素 地界面における電気化学溶解による皮膜成長と皮膜表 層における化学溶解による表面構造変化がアノード酸 化中に同時進行することにより, 表層に光の乱反射を 誘起する凹凸構造をもつ、特殊な皮膜構造が形成され、 これらの最適化によりL\*=87.3の白色アノード酸化皮膜 の形成が達成できた。

# 4. おわりに

汎用かつコスト面や環境面で優位な硫酸浴ベースの 電解液を使用し、かつ設備面・操業面で優位な上述の 「iii) 皮膜の微細構造の変化を利用する」手法による白色 化をコンセプトに開発を行い、L\*=87.3の白色アノード 酸化皮膜の開発に成功した。皮膜構造の変化による白色 化には, a)酸化物「表面」で光を乱反射させる, b)「酸化 物中」に光を乱反射させる構造をつくる。c)「酸化物/金 属界面」で光を乱反射させる、といった3か所の皮膜改 質サイトが存在する<sup>2)</sup>。本法による白色化は、上述のa) およびb)の制御による白色化といえる。本法のアルミ ニウムの白色アノード酸化手法は、汎用な硫酸浴をベ ースとすることで、コスト面、設備面・操業面および環 境面といった工業的ハードルを超えられる可能性のあ るものと考えられる。今後、さらなる白色化に向けた 手法の開発や実用合金への適用性、アノード酸化皮膜 としての物性評価などの検証は必要であるが、工業的 にも簡便なアルミニウムの白色アノード酸化手法とし ての発展が期待される。

# 参考文献

- 1) 日本アルミニウム協会:アルミニウムハンドブック第7版 (2007), 183.
- 2) 伊藤征司郎:表面技術, 67 (2016), 515-519.
- 3) 海老原健:表面技術, 67 (2016), 249-254.
- 4) 小野幸子, 千秋秀一, 佐藤敏彦:金属表面技術, 26 (1975), 456-460.
- 5) 小野幸子:表面技術, 66 (2015), 313-319.
- 6) 小野幸子, 佐藤敏彦:金属表面技術, 31 (1980), 134-139.
- 7) J. P. O' Sullivan, G. C. Wood: Proc. Roy. Soc. London., A 317 (1970), 511-543.
- 8) G. C. Wood, J. P. O' Sullivan, B Vaszko: J. Electrochem. Soc., **115** (1968), 618-620.
- 9) 永山政一, 高橋英明:日本金属学会会報, 12 (1973), 449-454.
- 10) 小野幸子, 佐藤敏彦:金属表面技術, 33 (1982), 249-255.
- 11) 林美克,横山正義:金属表面技術,27 (1976),344-348.
- 12) 菊地竜也, 中島大希, 西長理, 夏井俊吾, 鈴木亮輔:軽金属, **10** (2014), 476-482.
- 13) 阿相英孝, 小野幸子:表面技術, 65 (2014), 406-413.



布村 順司 (Junji Nunomura) (株) UACJ R&Dセンター 第二研究部



兒島 洋一 (Yoichi Kojima) (株) UACJ R&Dセンター 第一研究部 博士(工学)