

# — 過熱蒸気を用いた陽極酸化皮膜の処理 —

材料技術課 石黒智明

## 1. 緒言

アルミニウム陽極酸化皮膜は非晶質多孔体であるため、耐食性向上等を目的に、沸騰水処理による封孔処理がなされている。この場合、孔内には擬ペーマイト ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ) が析出する。<sup>1)</sup> また、末端に水酸基のある直鎖状溶剤水溶液中でオートクレーブ処理すると、擬ペーマイトに有機化合物が化学的に固定された化合物 (擬ペーマイトの誘導体: 以下、誘導体と示す) が生成することが知られている。<sup>2)</sup>

他方、陽極酸化皮膜の耐食性の向上については、皮膜の結晶性向上が考えられ、熔融塩中での陽極酸化法などが報告されている。

有機化合物の化学的固定は、その上への塗装などを行う場合に有効である可能性は大きいですが、溶液中に浸漬した状態でのオートクレーブ処理であり、実用上困難である。また、熔融塩中での陽極酸化法も実用上難しい。

そこで、本研究では、過熱した蒸気を陽極酸化皮膜に吹き付け、皮膜への誘導体の生成、あるいは、結晶性の向上について検討した。特に、過熱蒸気中は、殆ど無酸素であるため、有機化合物の燃焼は起こらない。<sup>3)</sup>

## 2. 実験方法

実験では、脱脂したアルミニウム板 ( $\text{Al1050}$ ,  $20 \times 20 \times 1$ ) を  $40^\circ\text{C}$  の  $4\text{mass}\%$  シュウ酸水溶液中所定時間陽極酸化し、これを過熱蒸気中にさらし、皮膜の変化を調べた。擬ペーマイトやその誘導体生成については、陽極酸化時間 10 分間の試料を用い、赤

外吸収スペクトルの変化より調べた。この場合、蒸気用の液には、純水、及び、エチレングリコールの  $5\%$  水溶液を用いた。また、結晶性の変化については陽極酸化時間 60 分間の試料を用い、X 線回折によった。なお、試料には、未処理の皮膜、及び、沸騰水 20 分処理皮膜を用いた。

過熱蒸気発生装置には、市販の蒸気発生装置からの蒸気を環状電気炉を通して加熱する方式のものを試作した。図 1 に、試作装置の性能 (送液速度とノズル出口  $1\text{cm}$  の位置での過熱蒸気温度の関係) を示す。最高で、 $500^\circ\text{C}$  程度の過熱蒸気が発生できることがわかった。

## 3. 実験結果及び考察

### 3-1 誘導体の生成

擬ペーマイトやその誘導体の生成試験では、蒸気温度が高すぎると、試料表面が短時間で乾いてしまい、赤外吸収スペクトルの上では殆ど変化は見られなかった。

図 2 に、 $150^\circ\text{C}$  20 分間処理の赤外スペクトルの結果を示す。 $150^\circ\text{C}$  では、処理の間の試料表面には液膜が形成されている。また、同図には、未処理、沸騰水 20 分処理の結果も示す。

各試料には、シュウ酸陽極酸化皮膜特有の  $1480\text{cm}^{-1}$  に C-O (伸縮) と O-H (変角) の混合しあった吸収と  $1580\text{cm}^{-1}$  に C=O (伸縮) に伴う吸収が見られる。

これを、封孔処理すると、 $1070\text{cm}^{-1}$  に Al-O の吸

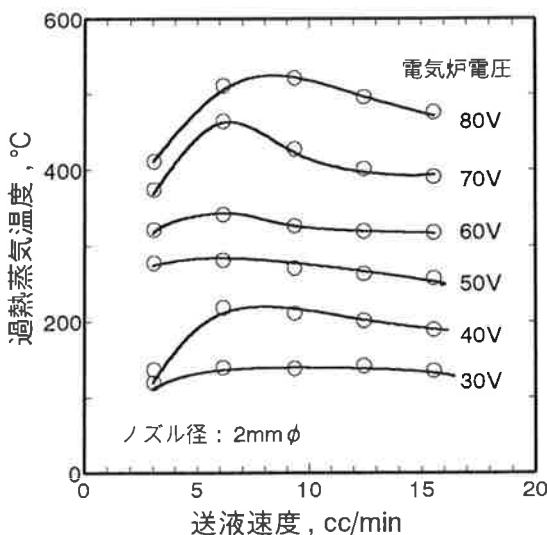


図 1 送液速度と過熱蒸気温度の関係

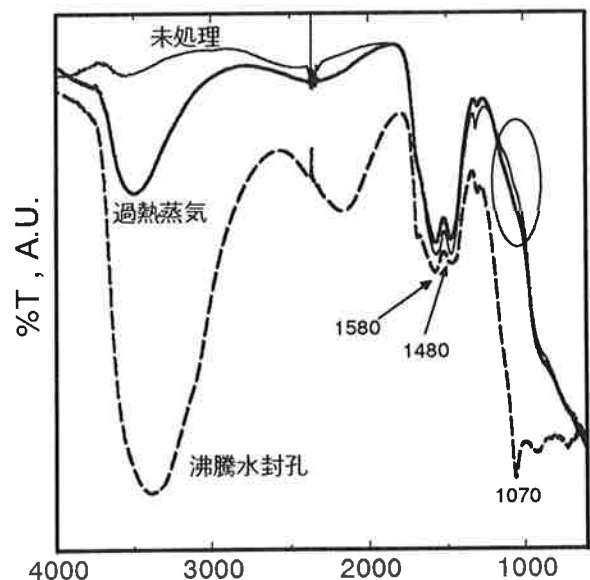


図 2 過熱水蒸気による処理の効果

収が見られるようになる。150 °C処理においても丸で囲った部分に Al-O の吸収に起因すると考えられる吸収の増加が確認できる。しかしながら、沸騰水封孔までには至っていない。

また、エチレングリコール水溶液を用いた場合には赤外スペクトルには殆ど変化が見られなかった。

### 3.2 陽極酸化皮膜の熱処理

陽極酸化皮膜の 500 °C 程度のスチームによる熱処理前後の X 線回折パターンを図 3 に示す。数百 °C とした低温での処理では、X 線回折パターンには全く変化が見られなかった。また、同図には、450

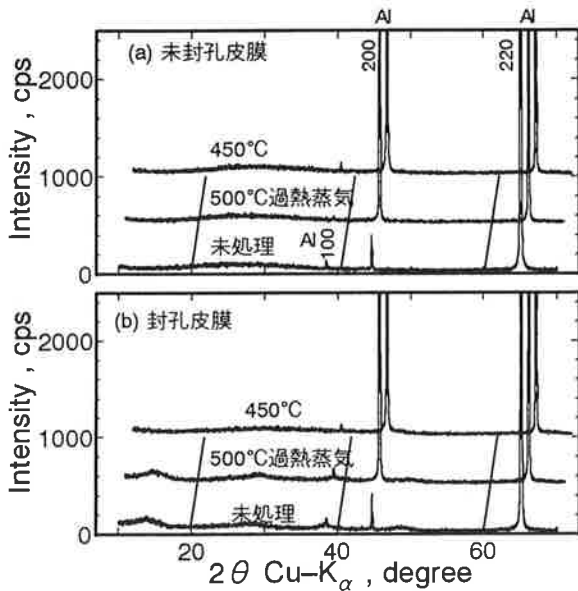


図 3 500 °C 過熱蒸気処理による陽極酸化皮膜の変化

°C の電気炉中で 20 分間、熱処理した試料の X 線回折パターンも併記した。

図 3(a) の封孔していない皮膜の過熱蒸気処理、450 °C 処理後の皮膜は、Al の配向状態に変化が見られ 200 のピークが大きくなったことを除いては、未

キーワード：アルミニウム陽極酸化皮膜，封孔処理，過熱蒸気

処理皮膜とほぼ同じパターンであった。

次に、同図(b)の封孔試料の熱処理の結果を見ると、電気炉処理では、擬ベーマイトのピークが完全に消滅している。しかしながら、過熱蒸気処理では、周囲が飽和水蒸気雰囲気であるためか、擬ベーマイトのピークには殆ど変化が見られない。(Al の回折ピークの変化から、試料は十分に加熱されているものと考えられる。)

このことは、水和物系の試料の熱処理、或いは、低温で分解し水和物へ変化する塩(例えば、有機酸塩)などの熱処理において、興味ある変化が起きることが期待される。

### 4. まとめ

アルミニウム陽極酸化皮膜の過熱蒸気による処理硬化について調べた。

①皮膜を、200 °C 程度の過熱蒸気、或いは、有機溶剤水溶液の蒸気で処理したところ、表面に液膜が保持される条件での処理においては、少量の擬ベーマイトの生成が認められた。

②皮膜を 500 °C 程度の過熱蒸気で処理したところ、変化が見られなかった。一方、封孔した皮膜の同処理では、電気炉による処理では孔内に生成の擬ベーマイト量が消滅したが、過熱蒸気処理では、その量に殆ど変化が見られなかった。この理由として、Al 素地の熱伝導による温度低下と飽和蒸気中に擬ベーマイトがさらされており、分解が抑制されたものと考えられる。

### 参考文献

- 1) K. Wefers, *Aluminum*, **49**, 553 (1973)
- 2) 石黒, 松岡, 富山県工業技術センター研究報告, **17**, 23 (2003)
- 3) 鈴木, 保坂, *食品機械装置*, **10**, 77 (2000)

## Treatment of Aluminum Anodic Oxide Film by Super Heated Steam

Tomoaki Ishikuro

Anodic oxide film of aluminum was heat-treated by super heated steam. Steam temperature was about 150 °C, then, it is recognized that the psude-boehmite was prepared in the film. At the above 200 °C, reaction with steam does not occur. In the case of sealed film was treated by steam, it's temperature was at 500 °C, then, psude-boehmite was not decomposed. It is thought that the temperature of the spacemen was not heated at 500 °C by thermal conductivity loss of Al substrate, and psude-bpehmite was exposed in the saturated steam atmosphere.