

純アルミニウム A1050 のリン酸-硫酸系電解研磨における電解条件  
および後処理条件が表面構造と光沢度に及ぼす影響

Effects of Electropolishing and Posttreatment to Pure Aluminum  
A1050 for its Surface Structure and Specular Glossiness

新潟大学大学院自然科学研究科

材料生産システム専攻博士後期課程

中野 信男

## 目 次

Abstract	1
第1章 序論	3
第2章 純アルミニウム A1050 のリン酸-硫酸系電解研磨に おける電解条件が表面構造と光沢度に及ぼす影響	6
2. 1 はじめに	6
2. 2 実験	7
2. 2. 1 試料および電解研磨法	7
2. 2. 2 表面観察および溶解量の測定	8
2. 2. 3 光沢度および反射率の測定	8
2. 2. 4 電解研磨によって生成した酸化皮膜の厚さの 推定	9
2. 3. 結果と考察	10
2. 3. 1 純アルミニウム表面処理にともなう反応温度 および電流密度と溶解量との関係	10
2. 3. 2 純アルミニウム表面処理にともなう反応温度 および電流密度と光沢度との関係	11

2. 3. 3	純アルミニウム表面処理にともなう反応温度 および電流密度と反射率の関係	1 3
2. 3. 4	純アルミニウム表面処理にともなう酸化皮膜 の厚さと光沢度の関係	1 4
2. 3. 5	電解研磨を施した純アルミニウム表面構造の 観察	1 8
2. 3. 6	電解研磨によって生じるアルミニウム表面の 変化と断面模式図	2 0
2. 4.	まとめ	2 4
第3章	純アルミニウム A1050 のリン酸-硫酸系電解研磨に おける後処理条件が表面構造と光沢度に及ぼす影響	2 6
3. 1	はじめに	2 6
3. 2	実験方法	2 8
3. 2. 1	試料および電解研磨法および後処理法	2 8
3. 2. 2	表面観察および溶解量の測定	2 9
3. 2. 3	光沢度の測定	2 9
3. 2. 4	電解研磨によって生成した酸化皮膜の厚さの	

推定	3 0
3. 3 結果と考察	3 0
3. 3. 1 純アルミニウムの電解研磨にともなう酸化皮 膜の厚さと光沢度の関係	3 0
3. 3. 2 電解研磨を施した純アルミニウム表面構造	3 3
3. 3. 3 電解研磨における後処理件にともなう反応温 度と光沢度との関係	3 4
3. 3. 4 電解研磨における後処理件にともなう反応温 度と酸化皮膜の厚さとの関係	3 6
3. 3. 5 電解研磨における後処理件にともなう反応温 度と溶解量との関係	3 7
3. 3. 6 電解研磨後に後処理を施した純アルミニウム の表面構造の観察と考察	3 8
3. 4 まとめ	4 1
第4章 総括	4 2
参考文献	4 4
謝辞	4 6



## **Abstract**

This study surveyed the amount of dissolved aluminum, reflectance of aluminum surfaces, and thicknesses of the anodic oxide films after electropolishing under conditions of several solution temperatures and current densities. Based on results obtained when phosphoric–sulfuric acids were used on pure aluminum A1050, we assessed electropolishing effects on surface structures and specular glosses.

Results show the optimum conditions for electropolishing of pure aluminum: current density at 60 °C that is greater than 0.113 A/cm<sup>2</sup> and greater than 0.151 A/cm<sup>2</sup> at 80 °C. Moreover, electropolishing of pure aluminum with current density 0.151 A/cm<sup>2</sup> at 80 °C can provide flat, smooth surfaces having both high reflectance and specular gloss, creating almost no anodic film.

However it is very difficult to make a complicated surface shape object smooth and glossy almost without porous anodic film by electropolishing. Therefore we think it effective that first a complicated surface shape object becomes smooth and glossy by electropolishing, but it gets to have thick porous anodic film. Afterward, this thick film can be removed by posttreatment.

Thus this study also investigated specular glosses of aluminum surfaces, and thicknesses of the anodic oxide films after posttreatment of electropolishing under conditions of several posttreatment solution temperatures. Based on results obtained when hydrofluoric acid were used on pure aluminum A1050, we evaluated posttreatment effects on surface structures and specular glosses.

Results show posttreatment with temperature of electrolyte 10 °C in the dipping time of 15 seconds can provide flat, smooth surfaces having higher gloss, creating almost no anodic film in comparison with the case of only electropolishing. Moreover, posttreatment with temperature of electrolyte 30 °C in the dipping time of 15 seconds can produce smooth surfaces having high gloss, creating completely no porous anodic film.

## 第 1 章 序論

電解研磨法は金属表面の加工技術として第 2 次世界大戦の直後より盛んに利用されている。製薬産業においては化学反応容器の表面処理は薬品の純度を保証する上でも必要不可欠となっており、電解研磨処理に関する様々な報告がなされている<sup>1),2)</sup>。また真空分野や半導体産業では加速器や半導体製造装置の大型化によって、装置の重量の増加およびこれらを支える設備やインフラコストが上昇しつつあり、比重がステンレスの 3 分の 1 程度である軽量なアルミニウム合金への適用が進んでいる<sup>3),4)</sup>。

電解研磨はアルミニウム合金でできた部品の表面の平滑化と高い反射率を得ることができる技術である。また複雑な形状の部品でも表面処理が可能であり、さらに多量の部品を短時間で連続して処理することが可能であり、優れた生産能力とコストパフォーマンスとを発揮できるものと考えている。

しかしその品質保証は技術者の経験に基づいているのが現状であり、電解研磨による金属表面構造と表面光沢度および酸化皮膜の厚さの関係については明らかになっていない。したがってこれらのことを明らかにすることは金属製品の品質を保証する上で必要不可欠な重要な課題である。

しかしアルミニウムの高い光沢度を求めるために電解研磨条件および後処理条件において、アルミニウムの表面構造の関連性に着目し、光沢度の制御につ



いて研究を行った例はほとんどない。

またアルミニウムの電解研磨によって生成される酸化皮膜は多孔質柱状構造となっており、この実表面積は幾何学的表面積の何倍もあるため、この表面からはガス放出量が多く、真空用アルミニウム合金では表面処理として電解研磨を利用する際に問題点となる<sup>11~14)</sup>。

したがって、アルミニウムの電解研磨条件および後処理条件における光沢度や酸化皮膜の生成について調査し、高い光沢度で酸化皮膜の薄い最適条件を見出すことができれば、電解研磨処理の利用拡大が期待できる。

電解研磨においては電流密度、処理温度、処理時間を制御して純アルミニウムの表面処理を行い、その光沢度および酸化皮膜の厚さを推定し、さらにその表面を観察した。その結果得られた光沢度および酸化皮膜の厚さ、マイクロ表面構造の関連性を考え、高い光沢度および反射率を有する純アルミニウムの電解研磨条件を調べ、さらには酸化皮膜の薄い電解研磨条件を調べ、その結果について述べる。(第2章)

また後処理においては処理温度、処理時間を制御して純アルミニウムの表面処理を行い、その光沢度および酸化皮膜の厚さを推定し、さらにその表面を観察した。その結果得られた光沢度および酸化皮膜の厚さ、マイクロ表面構造の関連性を考え、高い光沢度および反射率を有し、さらには酸化皮膜の薄い純アル

ミニウム<sup>①</sup>の電解研磨の後処理条件を調べ、その結果について述べる。(第3章)

## 第2章 純アルミニウム A1050 のリン酸-硫酸系電解研磨における電解条件が表面構造と光沢度に及ぼす影響

### 2. 1 はじめに

電解研磨と関連した研究としては、米原らによるアルミニウム合金の表面粗さの光沢度に及ぼす影響の研究や小原らによるマグネシウム合金における鏡面光沢度に対する表面粗さの影響の研究がなされている。これらの研究によると表面加工法や表面処理法によって、その表面粗さに対する鏡面光沢度が違い、表面粗さと鏡面光沢度に一義的な相関は観察されなかったと報告されている<sup>5-9)</sup>。

また朝比奈らによりアノード酸化処理の前処理としての電解研磨に関する研究でナノ細孔形成機構に関する報告があり、この点を明らかにする試みがなされている<sup>10)</sup>。

しかしアルミニウムを電解研磨により高い光沢度や酸化皮膜の薄い最適条件を見出す研究を行った例はほとんどない。

そこで本研究では、試料は圧延された純アルミニウム板を用い、電解研磨液は工業的にも使いやすくアルミニウムハンドブックや便覧に紹介されているリン酸-硫酸系電解液を用いて試験した。電解研磨の仕上がり具合は、電解研磨前の試料の表面状態により違うため、この研究では工業的によく使用されている H24 という調質で圧延されたものを使用した。電解研磨においては電流密度、

処理温度、処理時間を制御して純アルミニウムの表面処理を行い、その光沢度および酸化皮膜の厚さを推定し、さらにその表面を観察した。その結果得られた光沢度および酸化皮膜の厚さ、ミクロ表面構造の関連性を考え、高い光沢度および反射率を有する純アルミニウムの電解研磨条件さらには酸化皮膜の薄い電解研磨条件を調べ、その結果について述べる。

## 2. 2 実験

### 2. 2. 1 試料および電解研磨法

試験片として純アルミニウム A1050-H24 を採用し、その大きさを高さ 25 mm、幅 50 mm、厚さ 1.0 mm とした。電解研磨は、アルミニウム板をアセトンで洗浄し、乾燥した後にビーカーの中に設置し、2 電極式で行った。電解研磨液としては、85%リン酸：98%硫酸：水を容量比で 6.5:0.5:2 の比率で 3 dm<sup>3</sup> のビーカーに 3 dm<sup>3</sup> 建浴し、恒温水槽中で目的温度まで加温した。陰極としてはステンレス SUS304 高さ 200 mm、幅 50 mm、厚さ 0.5 mm の板 2 枚をビーカー中に 130 mm の間隔で設置して、下方部分約 150 mm を電解研磨液中に入った状態で使用した。陽極は直径 6 mm の純チタン丸棒をアルミニウム板の上部を幅方向で挟み込むことができるように U 字型に曲げて挟み込み、アルミニウム板が 2 枚の陰極の中間の位置で電解研磨液の中に入るように設置して両面を研磨した。電源には直

流電源（菊水電子工業株式会社製 PAD 110-20L およびソレンセン製 SGI160X63C-0AAA）を用いて電流を制御した。また、電解研磨は純アルミニウム板を 1 秒周期で 50 mm 間隔で上下運動をさせながら 180 秒間行った。その後水洗を 3 回行い、エアードライヤーにて乾燥した。

### 2. 2. 2 表面観察および溶解量の測定

純アルミニウム板の表面構造は電界放出型走査顕微鏡（FE-SEM, 日本電子株式会社製 JSM-6330F）を用いて評価した。電解研磨処理によるアルミニウム溶解量は分析天秤（株式会社島津製作所製 AUW320）を用いて処理前後の試験片の重量差から算出した。

### 2. 2. 3 光沢度および反射率の測定

光沢度の測定には微小範囲の測定が可能な測定径 3 mm の分光測色計（コニカミノルタセンシング株式会社製 CM-700d）で測定した。この鏡面光沢度測定法では、入射光、反射光ともに  $8^{\circ}$  で測定し、可視波長範囲全域にわたって屈折率が一定値 1.567 であるガラス表面の鏡面光沢度を基準とし、この値を 100% として表す。

また反射率に関しては、反応温度が  $20\sim 80^{\circ}\text{C}$  の範囲において、電流密度を

60 ° C および 80 ° C の両方の温度ともに光沢度が十分に高くなる必要最小値 0.151 A/cm<sup>2</sup> に設定して測定した。測定器は分光測色計（コニカミノルタセンシング株式会社製 CM-700d）を用い、正反射光を除去せず拡散光とともに測定する SCI 方式で測定した。

測定条件は光沢度・反射率とも開口径 6 mm、測定径 3 mm、視野角度 2°、光源 D65、投光・受光 8° で行った。

#### 2. 2. 4 電解研磨によって生成した酸化皮膜の厚さの推定

ここでは電解研磨処理によって生成した酸化皮膜の厚さについて調べるために、大脇による赤外分光法によるアルミニウム自然酸化膜の構造解析の研究に従い、以下で説明する吸光度を調べた<sup>15)</sup>。この手法はフーリエ変換式赤外分光計（FT-IR）を用いて 950 cm<sup>-1</sup> 付近にみられる酸化アルミニウムの吸光度により金属表面の酸化皮膜の厚さを推定するものである。吸光度は酸化皮膜の厚さに依存して増大するため、吸光度が高い値であれば酸化皮膜が厚く、吸光度が低い値であれば酸化皮膜が薄いことを意味するとしている。

フーリエ変換式赤外分光計はパーキンエルマージャパン株式会社製 SpectrumOne を用いて測定した。測定条件は反射吸収法（RAS）で Spectra-Tech 製 FT-80 のアタッチメントを用い、入射光 80°、P 偏光で、測定波数範囲を 4000

～400  $\text{cm}^{-1}$ 、分解能 8  $\text{cm}^{-1}$ 、積算回数 32 回で行った。

## 2. 3. 結果と考察

### 2. 3. 1 純アルミニウム表面処理にともなう反応温度および電流密度と溶解量との関係

図 1 は電解研磨法における純アルミニウムの表面処理に関して、反応温度が 20 ～80 ° C の温度範囲における陽極の電流密度  $j$  ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) とアルミニウムの溶解量  $m$  (g) の関係について調べた結果である。

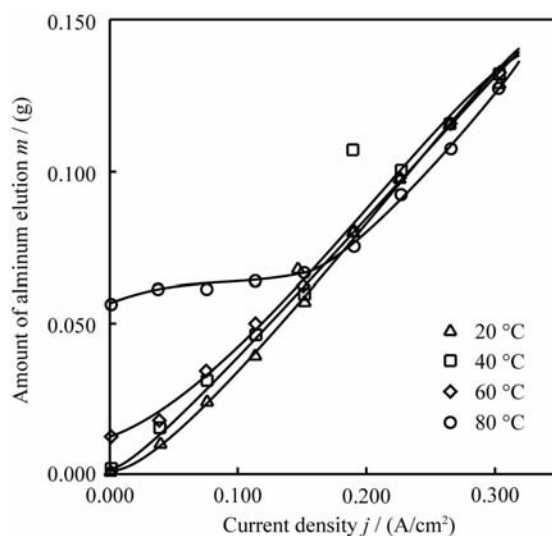


Fig.1 An amount of aluminum dissolved by electropolishing at several current densities.

20～60 ° C では電流密度  $j$  の増加に比例して溶解量  $m$  が増大した。80 ° C では電流密度  $j$  が 0.151  $\text{A}/\text{cm}^2$  までは溶解量  $m$  が一定で、電流密度  $j$  が 0.151  $\text{A}/\text{cm}^2$  以上では電流密度  $j$  の増加に比例して溶解量  $m$  も増大していった。電流密度  $j$

が  $0.151 \text{ A/cm}^2$  以上では溶解量  $m$  と電流密度  $j$  に相関がみられた。

$60^\circ \text{C}$  以下では化学的な溶解によるアルミニウムの溶解量は少なく、電気化学的な溶解が優勢なため、電流密度  $j$  とアルミニウム溶解量  $m$  には強い相関性がみられたと考えられる。一方、反応温度を  $80^\circ \text{C}$  まで上昇させると化学的な溶解によるアルミニウム溶解が起こり、電流密度の上昇とともに電気化学的な溶解が進行し、 $0.151 \text{ A/cm}^2$  以上の電流密度で電気化学的な溶解が優勢となり電流密度  $j$  の増加に比例して溶解量  $m$  も増大していったものと推定できる。

以上のことより反応温度  $60^\circ \text{C}$  までは、アルミニウムの電解研磨による溶解量  $m$  は電流密度  $j$  により制御できることが分かった。また、 $80^\circ \text{C}$  では電流密度  $j$  が  $0.151 \text{ A/cm}^2$  以上で、電流密度  $j$  による溶解量  $m$  の制御が可能となることがわかった。

### 2. 3. 2 純アルミニウム表面処理にともなう反応温度および電流密度と光沢度との関係

電解研磨処理を施したアルミニウム基板について反応温度および電流密度  $j$  と光沢度  $Sg$  との関係を調べた。**図 2** に光沢度と反射質感の参考データとして電解研磨処理を行った純アルミニウム基板の写真を示す。

**図 2**(a) と (b) はそれぞれ光沢度が 1500 グロスと 1800 グロスの写真である。化



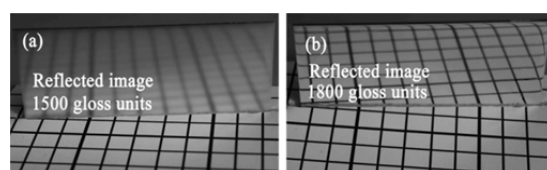


Fig.2 The textures of pure aluminum A1050 at two different specular glosses at angle of  $8^\circ$ . The samples of 1500 gloss units (a) and 1800 gloss units (b) were made under the condition of  $0.106\text{A}/\text{cm}^2$  at  $70^\circ\text{C}$  and  $0.113\text{A}/\text{cm}^2$  at  $60^\circ\text{C}$ , respectively.

学研磨で得られるアルミ基板の光沢度は一般的に 1700 グロス前後であるので、ここでは光沢度が 1700 グロス以上となる場合に反射像が鮮明であるとみなした。

図 3 は  $20\sim 80^\circ\text{C}$  の範囲において、各電流密度  $j$  で電解研磨処理を施したアルミニウム基板の光沢度  $Sg$  を示している。

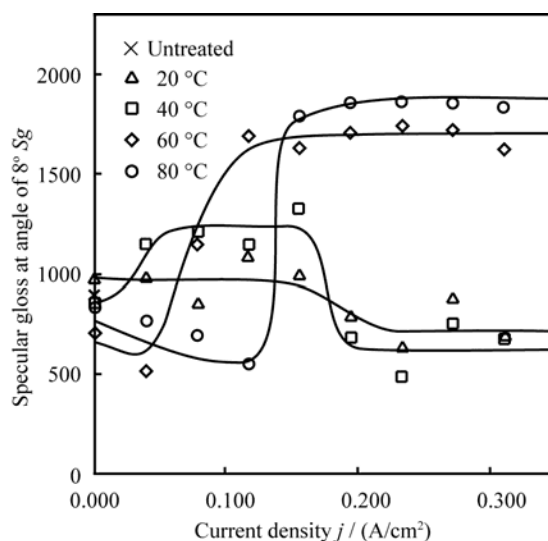


Fig.3 The specular glosses at angle of  $8^\circ$  of pure aluminum electropolished on several current densities.

表面処理を施す前には 800～1000 グロスであったアルミニウム基板の光沢度  $Sg$  は反応温度と電流密度  $j$  に著しく依存した。  $20\sim 40^\circ\text{C}$  で電解研磨処理を行うとすべての電流密度  $j$  の範囲で光沢度  $Sg$  が低く不均一な仕上がりの基板となった。温度を  $60^\circ\text{C}$  に上昇させると電流密度  $j$  の増加に伴い光沢度  $Sg$  が高くな

り、 $0.113 \text{ A/cm}^2$ で光沢度  $S_g$  は一定となりその値は1800 グロス近くに達しており、基板の光沢度は電解研磨前と比べ 2 倍近くに上昇した。また反応温度を  $80^\circ \text{C}$  まで上昇すると、 $0.151 \text{ A/cm}^2$  より低い電流密度  $j$  では光沢度  $S_g$  が低下し、 $0.151 \text{ A/cm}^2$  を境にそれ以上の電流密度  $j$  で光沢度  $S_g$  が著しく向上した。

以上のことから反応温度の最適化で光沢度  $S_g$  は電流密度  $j$  により制御でき、電解研磨の効果による光沢度の高いアルミニウム基板を得ることができることが分かった。

### 2. 3. 3 純アルミニウム表面処理にともなう反応温度および電流密度と反射率の関係

さらに、電解研磨処理を施したアルミニウム基板について反射率  $r$  を調べた。

図 4 は反応温度  $20\sim 80^\circ \text{C}$  において電流密度  $j$  が  $0.151 \text{ A/cm}^2$  で電解研磨処理を施したアルミニウム基板の反射率  $r$  を示している。

アルミニウムの反射率  $r$  は電解研磨処理を施す前では図 4(×)で示すとおり、65%であったが、電解研磨処理を施すと反応温度に依存して変化した。 $20\sim 40^\circ \text{C}$  の温度範囲では電解研磨処理を行っても光沢度  $S_g$  は十分には高くない範囲であり、図 4(△),(□)で示すとおり、反射率  $r$  が少し高くなった程度である。反応温度を  $60^\circ \text{C}$  に上昇させると電流密度  $j$  が  $0.151 \text{ A/cm}^2$  では光沢度  $S_g$  が十分

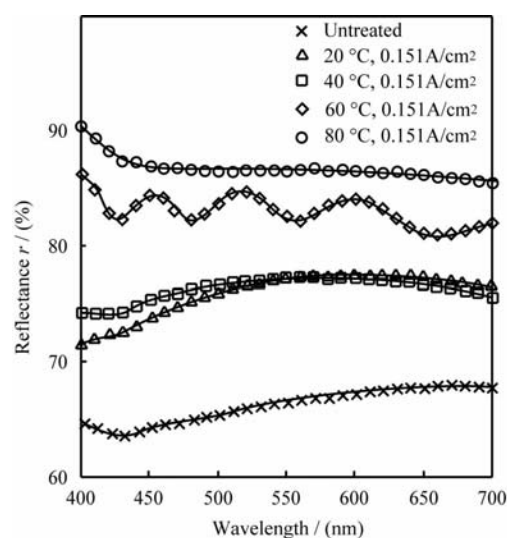


Fig.4 The reflectances of pure aluminum electropolished on several conditions.

高くなり、反射率  $r$  は図 4(◇)で示すとおり、85%に達した。さらに 80 ° C, 0.151 A/cm<sup>2</sup> では図 4(○)で示すとおり、反射率  $r$  がさらに高くなり 90%近くとなった。

ここで 60 ° C, 0.151 A/cm<sup>2</sup> では反射率  $r$  が波長の大きさとともに周期的に変動することを見出した。この条件で電解研磨処理を行ったアルミニウム基板表面には干渉縞が観察されており、この現象は基板表面に生成した酸化皮膜の厚み方向での干渉と考えられる。しかし 80 ° C, 0.151 A/cm<sup>2</sup> では反射率  $r$  の波長依存性は見られなかった。

## 2. 3. 4 純アルミニウム表面処理にともなう酸化皮膜の厚さと光沢度の関係

次に電解研磨処理によって生成した酸化皮膜の厚さと光沢度  $S_g$  との関係につ

いて検討した。酸化皮膜の厚さの推定は実験方法で記載したように相関のある吸光度  $Ab$  を測定した。

図 5 では電解研磨前のアルミニウム基板表面と反応温度が  $60^{\circ}\text{C}$  と  $80^{\circ}\text{C}$  において異なる電流密度で電解研磨処理を施した基板表面の FT-IR スペクトルを示している。

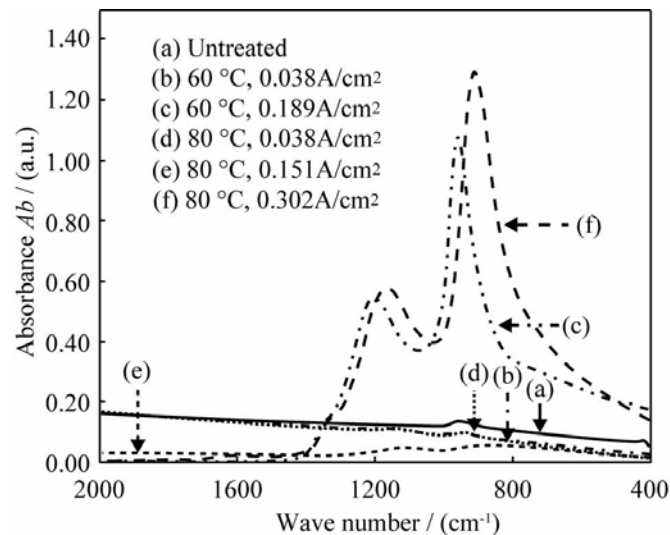


Fig.5 FT-IR spectra of pure aluminum electropolished on several conditions.

これらを比べてみると次のことが分かった。電解研磨前の基板は図 5(a) のとおり、 $950\text{ cm}^{-1}$  付近にみられる吸光度  $Ab$  が 0.03 で小さかった。電解研磨において温度が  $60^{\circ}\text{C}$  で電流密度  $j$  が  $0.038\text{ A/cm}^2$  では光沢度  $Sg$  は高くない範囲であり、吸光度  $Ab$  は図 5(b) のとおり、0.18 で小さかった。電流密度  $j$  が  $0.189\text{ A/cm}^2$  と大きくなると光沢度  $Sg$  は高い範囲となり、吸光度  $Ab$  は図 5(c) のとおり、1.09 と大きくなった。また  $80^{\circ}\text{C}$  では電流密度  $j$  が  $0.038\text{ A/cm}^2$  で光沢度  $Sg$  は高く

ない範囲であり、吸光度  $Ab$  は図 5(d) のとおり、0.02 で小さかった。電流密度  $j$  が  $0.151 \text{ A/cm}^2$  となると光沢度  $Sg$  は高い範囲となるが、吸光度  $Ab$  は図 5(e) のとおり、0.02 と小さいままであった。さらに電流密度  $j$  が  $0.302 \text{ A/cm}^2$  と大きくなると光沢度  $Sg$  は高く、吸光度  $Ab$  は図 5(f) のとおり、1.29 で大きくなった。

このように電解研磨処理の条件の違いによって酸化アルミニウムの吸光度  $Ab$  が大きく異なり、このことから電解研磨処理の条件の違いによって酸化皮膜の厚さが大きく異なることが分かった。

図 6 は反応温度が  $60^\circ \text{C}$  と  $80^\circ \text{C}$  の各電流密度  $j$  での酸化アルミニウムの吸光度  $Ab$  と光沢度  $Sg$  の関係を示している。

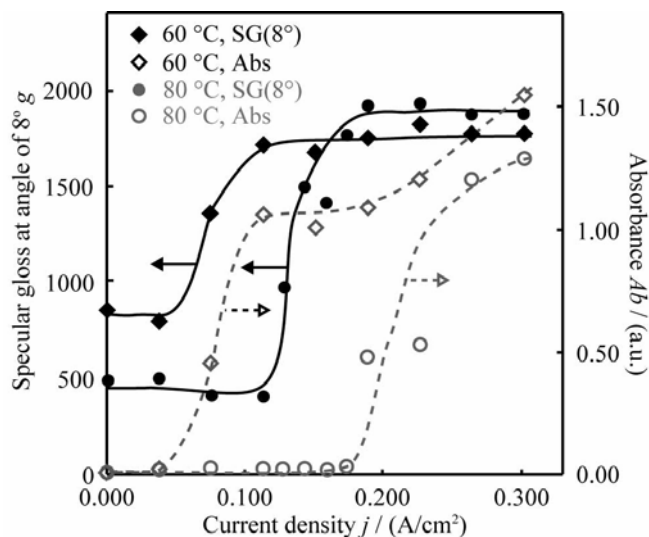


Fig.6 The relationships between the absorbance of oxide film on aluminum surface and specular gloss.

$60^\circ \text{C}$  で電解研磨したアルミニウムの光沢度  $Sg$  は図 6(◆)で、吸光度  $Ab$  は(◇)で示している。これらによると低い電流密度  $j$  で、光沢度  $Sg$  が 800 グロスまで

の範囲では吸光度  $Ab$  は低く、電流密度  $j$  がさらに高くなると光沢度  $Sg$  が高くなるとともに吸光度  $Ab$  も増大した。一方、 $80^{\circ}\text{C}$  では図 6(●)で示したように電流密度  $j$  が  $0.151\text{ A/cm}^2$  付近を閾値に光沢度  $Sg$  が急激に増加し 1800 グロスに達する。しかしながら電流密度  $j$  が  $0.151\text{ A/cm}^2$  付近では図 6(○)で示したように吸光度  $Ab$  が 0.02 で小さいままであった。さらに電流密度  $j$  を高くすると光沢度  $Sg$  は高いままほぼ一定であるが、吸光度  $Ab$  は徐々に増加していった。

以上のことにより、 $60^{\circ}\text{C}$  では電流密度  $j$  の上昇とともに光沢度および酸化皮膜の膜厚ともに大きくなっていくものと考えられる。

一方  $80^{\circ}\text{C}$  で電流密度  $j$  が  $0.151\text{ A/cm}^2$  付近では、電解研磨前の自然酸化皮膜の吸光度が 0.03 前後であることを考慮するとアルミニウム基板表面には自然酸化皮膜の厚さに近い酸化皮膜が生成しているものと考えられる。

電流密度  $j$  がさらに大きくなると吸光度  $Ab$  は徐々に増加していくことから酸化皮膜は徐々に厚くなっていくものと考えられる。

このことから  $80^{\circ}\text{C}$  の条件では、電流密度条件を  $0.151\text{ A/cm}^2$  付近に制御することで自然酸化皮膜に近い非常に薄い酸化皮膜でかつ 1800 グロス以上の光沢度の高い表面処理を施せる範囲があることがわかった。

これらの現象を明らかにするため、アルミニウム基板のマイクロ表面構造の観察を行った。

### 2. 3. 5 電解研磨を施した純アルミニウム表面構造の観察

電解研磨処理条件とアルミニウム表面構造との関係を調べるため、FE-SEM による表面構造解析をおこなった。図 7 は異なる条件で電解研磨処理したアルミニウム基板の FE-SEM 画像である。それぞれの条件の画像で左側は低倍率の画像、右側は高倍率の画像を表している。電解研磨処理前のアルミニウム基板図 7(a) では一定方向に圧延によるロール目が見られた。20 ° C と 40 ° C のすべての電流密度の範囲で処理された基板は図 7(b) から (g) の左の低倍率側では少し凹凸のある表面となっており、右の高倍率側では表面に繊維状のものが成長した多孔質酸化皮膜が生成していた。また 60 ° C の電解研磨条件においては、低い電流密度 0.038A/cm<sup>2</sup> で処理された基板図 7(h) ではわずかな不定型凹凸の表面がみられた。少し大きい電流密度 0.151A/cm<sup>2</sup> で処理された基板図 7(i) およびさらに大きい電流密度 0.226A/cm<sup>2</sup> で処理された基板図 7(j) では低倍率側では平滑な表面で、高倍率側で直径百ナノメートル程度の細孔の多孔質酸化皮膜が生成していた。一方、80 ° C で電解研磨処理したアルミニウムの表面では、電流密度によってかなり異なる表面構造がみられた。電流密度が 0.151 A/cm<sup>2</sup> より小さい範囲で処理された基板図 7(k) では、サブミクロンからミクロンオーダーの不定型凹凸が形成された粗い表面がみられた。一方電流密度が 0.151 A/cm<sup>2</sup> 付近で処理された基板図 7(l) において、多孔質酸化皮膜は見られず、非常に平滑な表面が

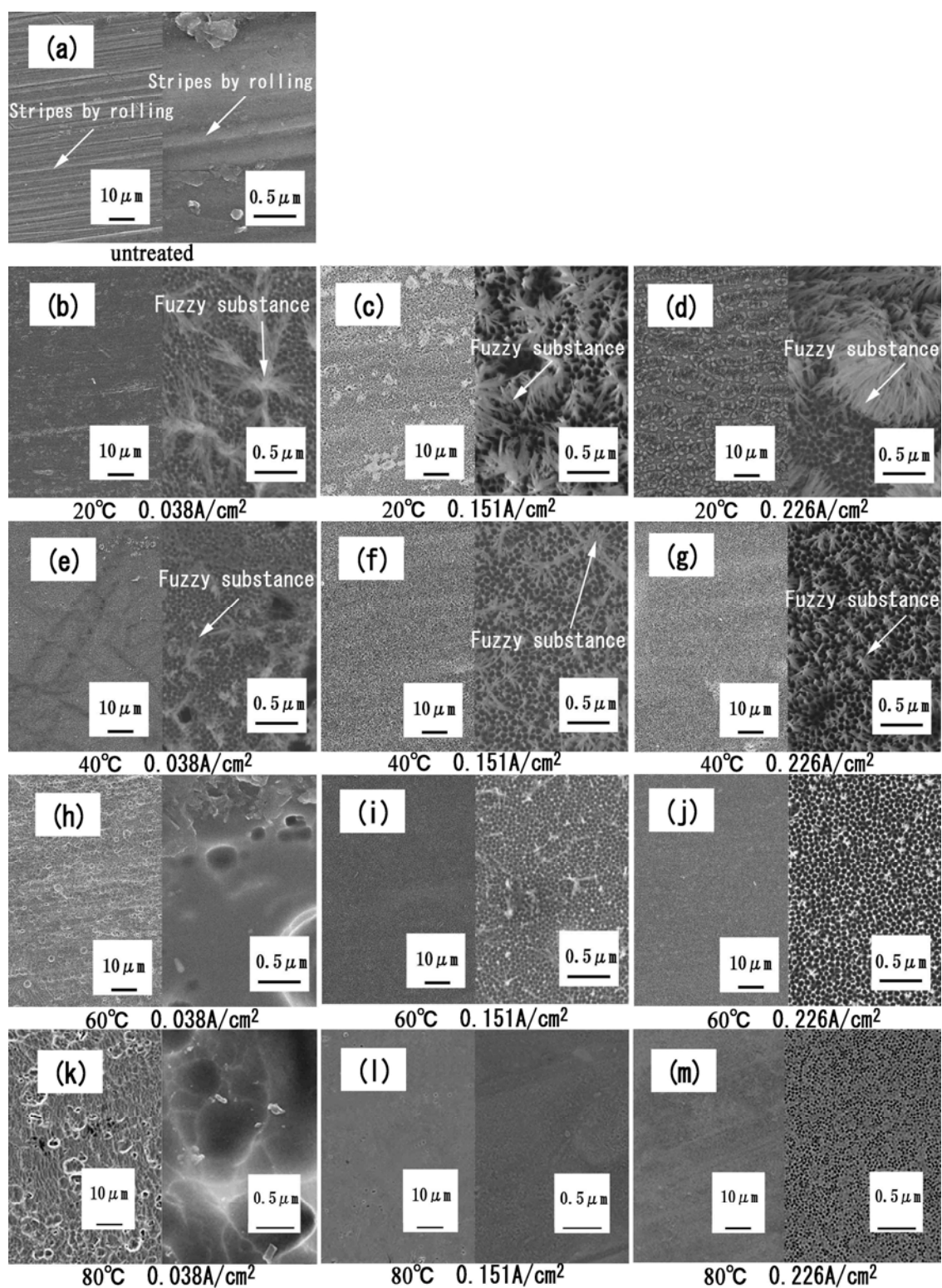


Fig.7 FE-SEM images of pure aluminum electropolished on several conditions.

観察された。また電流密度が  $0.151 \text{ A/cm}^2$  を超える高い電流密度で処理された基



板図 7(m)では、60 ° C の高い電流密度の条件で電解研磨された表面と同様ではあるが高倍率側でさらに小さい直径数十ナノメートルの均一な形状の細孔の多孔質酸化皮膜が観察された。

### 2. 3. 6 電解研磨によって生じるアルミニウム表面の変化と断面模式図

これまでの測定結果と観察結果を表 1 にまとめ、各電解研磨の条件におけるアルミニウム表面の変化を考え、各電解研磨の条件におけるアルミニウム表面の断面模式図を考察した。

Electropolishing condition		Surface state after electropolishing			
Temperature of electrolyte	Current density	Surface structure	Surface state and glossiness	Reflectivity	Thickness oxide film
20°C	All ranges	Fuzzy texture with submicron-pores	Dull glossy or partially glossy	71~78%	Thick
40°C	All ranges	Fuzzy texture with submicron-pores	Dull glossy or partially glossy	76~81%	Thick
60°C	$\geq 0.113 \text{ A/cm}^2$	Submicron-porous	Uniformly glossy	85~89%	Thick
80°C	$< 0.151 \text{ A/cm}^2$	Rough in micron to submicron	Etched surface without glossiness	—	Thin
	$\approx 0.151 \text{ A/cm}^2$	Flat	Uniformly glossy	86~90%	Thin
	$> 0.151 \text{ A/cm}^2$	Porous surface of dozens of nanometers in diameter	Uniformly glossy	85~91%	Thick

Table 1 Summary of surface states of pure aluminum A1050 after electropolishing at several conditions.

アルミニウムの電解研磨の機構については、報告があり、下記のように説明

されている<sup>16)</sup>。電解研磨を開始すると多量の金属が浴中に溶解するが、金属イオンの拡散が溶解量に比べて小さいので、アルミニウムの表面には粘調な金属イオン相ができる。この粘調な金属イオン相の電気抵抗は高いため、金属表面の凸部に電流が集中し選択的に溶解し、凹部の溶解は抑制されることでアルミニウム表面が平滑となり光沢表面が得られる。また金属表面は酸化皮膜の生成と溶解が継続的に起き、電解研磨終了後には酸化皮膜が残る。

本研究により、下記のように考察した。

反応温度が 20 ° C と 40 ° C のすべての電流密度の範囲で電解研磨された基板では、電気化学的な溶解が支配的である。この場合には図 8(a) で示すとおり、反応温度が低いためにアルミニウムの表面の粘調な金属イオン相の金属イオン濃度が十分には上がらず、各金属成分が均一には溶解せず、金属表面の凸部の電流の集中も不完全となる。したがって図 8(b) で示すとおり、アルミニウムの表面粗さが少し粗い多孔質酸化皮膜となっており、光沢度が十分には高くない。

60 ° C で 0.113 A/cm<sup>2</sup> を超える電流密度で処理された基板では電気化学的な溶解が支配的である。この場合には図 8(c) で示すとおり、アルミニウムの表面には濃度の高い粘調な金属イオン相ができ、各金属成分の溶解が抑制されて均一に溶け、また、金属表面の凸部に電流が集中し選択的に溶解し、凹部の溶解は

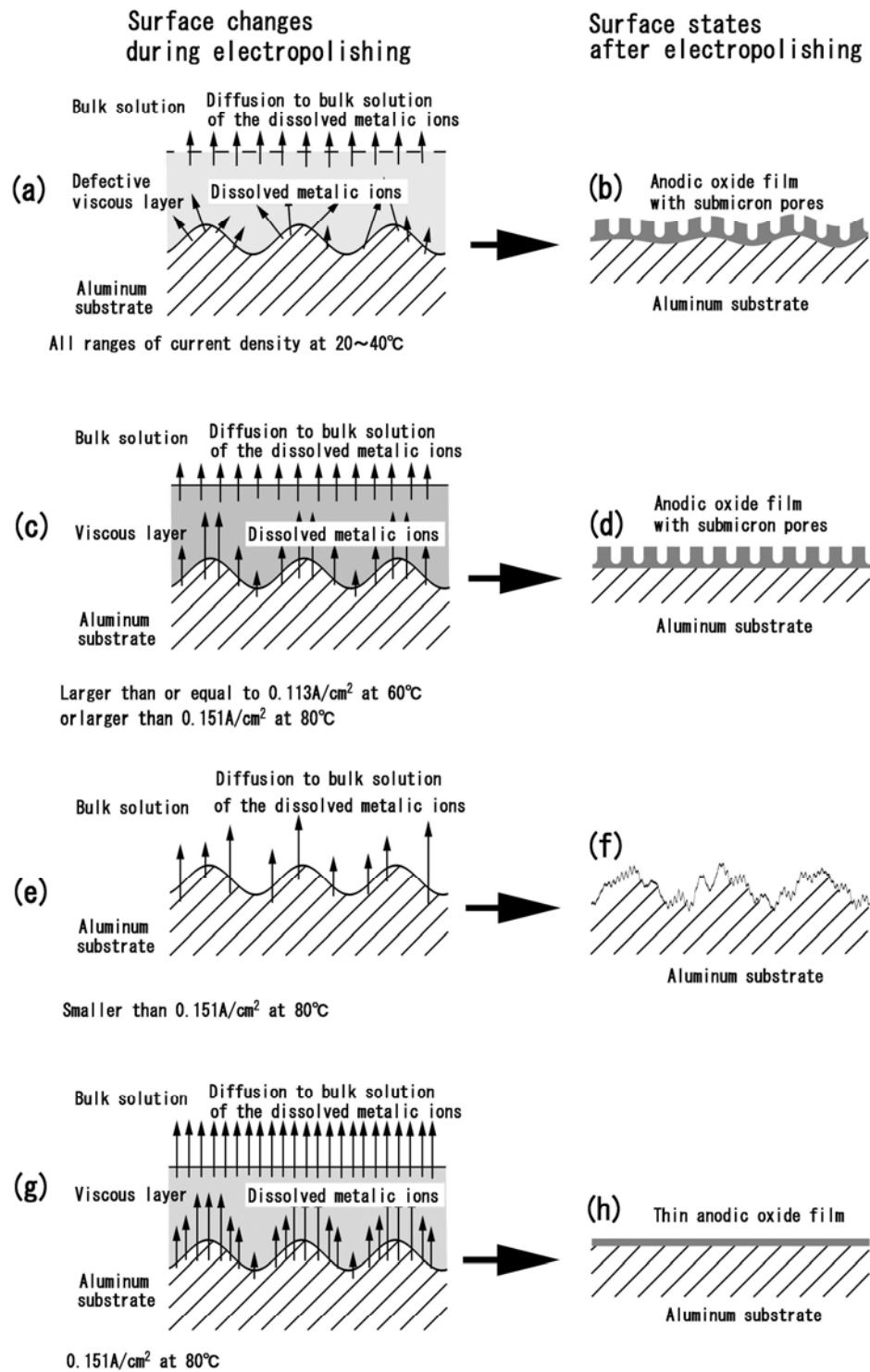


Fig.8 Schematic illustrations of cross section of the phenomena of the aluminum surface during electropolishing on several conditions and appearances after electropolishing by our considerations.

抑制され、そのため図 8(d)で示すとおり、平滑で光沢度が高く、多孔質酸化皮膜の表面が形成される。

一方、80 ° C においては電流密度によって、その光沢度や反射率および表面構造は異なる。80 ° C で 0.151 A/cm<sup>2</sup> より小さい電流密度の範囲で処理された基板は、図 8(e)で示すとおり、化学的な溶解が電気化学的な溶解よりも優位であるために、化学的溶解により図 8(f)で示すとおり、酸化皮膜は完全に除去され、さらに一部のアルミニウムの表面素地も化学的に溶解されて粗い表面となり光沢度は低下する。ミクロ的にはサブミクロンからミクロンオーダーの不定型凹凸が形成された粗い表面となる。

この 80 ° C において電流を全く流さない場合の仕上がりは電流密度が 0.151 A/cm<sup>2</sup> より小さい場合のものと同じ仕上がりで、粗い表面で光沢度は低く、ミクロ的にはサブミクロンからミクロンオーダーの不定型凹凸が形成された表面となっている。したがって、この溶液では、化学的溶解だけで、アルミニウムの表面が平滑で光沢度が高くはならないことが分かる。

80 ° C で電流密度が 0.151 A/cm<sup>2</sup> 付近では、処理された基板は、図 8(g)で示すとおり、アルミニウムの表面は濃度の高い粘調な金属イオン相により、平滑な酸化皮膜を生成するが、その酸化皮膜は化学的溶解により溶解し、その生成と溶解は拮抗している。その結果アルミニウムの表面は図 8(h)で示すとおり、

酸化皮膜がほとんど生成しない平滑で光沢度の高い表面が形成される。

電流密度が  $0.151 \text{ A/cm}^2$  以上となると電気化学的な溶解が優勢となる。アルミニウムの表面には図 8(c)で示すとおり、粘調な金属イオン相ができ、アルミニウムの表面は図 8(d)で示すとおり、平滑で光沢度が高く、多孔質酸化皮膜の表面が形成される。

以上により、反応温度  $60^\circ \text{C}$  では電流密度を  $0.113 \text{ A/cm}^2$  以上、反応温度が  $80^\circ \text{C}$  では電流密度が  $0.151 \text{ A/cm}^2$  以上で電解研磨により高い光沢度を有するアルミニウム表面処理を行うことができる。また反応温度が  $80^\circ \text{C}$  で電流密度が  $0.151 \text{ A/cm}^2$  付近の条件で電解研磨を行うことにより、酸化皮膜が非常に薄く、平滑で光沢度および反射率ともに高い優れた光学特性を示すアルミニウム表面処理を行うことができる。

## 2. 4. まとめ

純アルミニウム A1050 のリン酸 - 硫酸系電解研磨において電解研磨の電流密度、処理温度、アルミニウムの溶解量、反射率、酸化皮膜の厚さを推定し、光沢度および表面構造への影響を調査した。純アルミニウムの電解研磨における最適条件は反応温度  $60^\circ \text{C}$  では電流密度を  $0.113 \text{ A/cm}^2$  以上、反応温度  $80^\circ \text{C}$  では  $0.151 \text{ A/cm}^2$  であった。さらに反応温度  $80^\circ \text{C}$  で、電流密度が  $0.151 \text{ A/cm}^2$

附近ではより高い光沢度と反射率を有し、かつ酸化皮膜の薄いアルミニウム基板の表面処理ができることがわかった。

### 第3章 純アルミニウム A1050 のリン酸-硫酸系電解研磨における後処理条件が表面構造と光沢度に及ぼす影響

#### 3. 1 はじめに

電解研磨によりアルミニウム表面には多孔質酸化皮膜ができ、この表面からはガス放出量が多く、真空用アルミニウム合金では電解研磨を利用する際に問題点となる<sup>5-8)</sup>。また、この多孔質酸化皮膜により光沢度を下げていることも予想される。

純アルミニウムの電解研磨では、反応温度が  $80^{\circ}\text{C}$  で  $0.151\text{ A/cm}^2$  附近の電流密度では平滑で高い光沢度を有し、かつ多孔質酸化皮膜のほとんど無い表面となる。しかしながら、複雑形状部品の電解研磨において、表面の電流密度を均一にすることはかなり難しい。また、電解研磨において反応温度が  $80^{\circ}\text{C}$  であることは工業的には温度が高く、反応温度を  $60^{\circ}\text{C}$  に下げることができればより簡便性が向上する。

この問題の解決法の一つとして電解研磨により平滑で光沢度の高い表面にして、後に表面に生成した酸化皮膜を除去する方法があげられる。その酸化皮膜を除去する方法として赤堀によりスルファミン酸法が報告されている<sup>10)</sup>。スルファミン酸法は酸化皮膜除去法として有効な方法であるが、処理温度が  $70^{\circ}\text{C}$  とかなり高温であること、処理時間が5分から10分と工業的には長く、またス

ルファミン酸は有機物であるため老化に対する管理に注意を払わなければならないなどの問題点がある。

そこで我々は希フッ化水素酸に着目した。希フッ化水素酸は工業的にはアルミニウム部品の表面調整や汚れの除去などで使われており、電解研磨後の酸化皮膜の除去に使用が可能であると考えている。

本研究では後処理の処理温度、処理時間を制御してその光沢度および酸化皮膜の厚さを推定し、さらにその表面を観察した。その結果得られた光沢度および酸化皮膜の厚さ、ミクロ表面構造の関連性を考え、高い光沢度かつ多孔質酸化皮膜のほとんど無い純アルミニウムの後処理条件を調べ、その結果について述べる。

ここでは、試料は圧延された純アルミニウム板を用い、電解研磨液は工業的にも使いやすくアルミニウムハンドブックや便覧に紹介されているリン酸—硫酸系電解液を用いて試験した。電解研磨の仕上がり具合は、電解研磨前の試料の表面状態により違うため、この研究では工業的によく使用されている H24 という調質で圧延されたものを使用した。

本研究のフッ化水素酸法は、処理時間は 15 秒程度で短時間であり、フッ化水素酸溶液は無機物であるため老化に対する管理も容易である。したがって排水処理等の公害対策に十分配慮を行えば有効な方法である。



## 3. 2 実験方法

### 3. 2. 1 試料および電解研磨法および後処理法

試験片として純アルミニウム A1050-H24 を採用し、その大きさを高さ 25 mm 、幅 50 mm、厚さ 1.0 mm とした。電解研磨は、アルミニウム板をアセトンで洗浄し、乾燥した後にビーカーの中に設置し、2 電極式で行った。電解研磨液としては、85%リン酸：98%硫酸：水を容量比で 6.5:0.5:2 の比率で 3 dm<sup>3</sup> のビーカーに 3 dm<sup>3</sup> 建浴し、恒温水槽中で目的温度まで加温した。陰極としてはステンレス SUS304 高さ 200 mm、幅 50 mm、厚さ 0.5 mm の板 2 枚をビーカー中に 130 mm の間隔で設置して、下方部分約 150 mm を電解研磨液中に入った状態で使用した。陽極は直径 6 mm の純チタン丸棒をアルミニウム板の上部を幅方向で挟み込むことができるように U 字型に曲げて挟み込み、アルミニウム板が 2 枚の陰極の中間の位置で電解研磨液の中に入るように設置して両面を研磨した。電源には直流電源（菊水電子工業株式会社製 PAD 110-20L およびソレンセン製 SGI160X63C-0AAA）を用いて電流を制御した。電解研磨の条件は純アルミニウムの試験片が十分に平滑となり光沢度が高くなる反応温度 60℃では 0.113 A/cm<sup>2</sup> と 0.189 A/cm<sup>2</sup>、反応温度 80℃では 0.226 A/cm<sup>2</sup> と 0.302 A/cm<sup>2</sup> とし、1 秒周期で 50 mm 間隔で上下運動をさせながら 180 秒間行った。

後処理としては、電解研磨した後水洗を 3 回行い、その後に後処理液に浸漬

し、さらに水洗を 3 回行い、エアブローにて乾燥した。後処理液として、55% フッ化水素酸:水を容量比で 1:7 の比率で PP 製ディスカップに 0.5 dm<sup>3</sup> 建浴した。後処理液の温度は 10℃と 30℃。後処理液に浸漬した時間は 15 秒間行った。

### 3. 2. 2 表面観察および溶解量の測定

純アルミニウム板の表面構造は電界放出型走査顕微鏡 (FE-SEM, 日本電子株式会社製 JSM-6330F) を用いて評価した。電解研磨処理によるアルミニウム溶解量は分析天秤 (株式会社島津製作所製 AUW320) を用いて、処理前後の試験片の重量差から算出した。

### 3. 2. 3 光沢度の測定

光沢度の測定には微小範囲の測定が可能な測定径 3 mm の分光測色計 (コニカミノルタセンシング株式会社製 CM-700d) で測定した。この鏡面光沢度測定法では、入射光、反射光ともに 8° で測定し、可視波長範囲全域にわたって屈折率が一定値 1.567 であるガラス表面の鏡面光沢度を基準とし、この値を 100%として表す。

測定条件は開口径 6 mm、測定径 3 mm、視野角度 2°、光源 D65、投光・受光 8°で行った。

### 3. 2. 4 電解研磨によって生成した酸化皮膜の厚さの推定

ここでは電解研磨処理によって生成した酸化皮膜の厚さについて調べるために、大脇による赤外分光法によるアルミニウム自然酸化膜の構造解析の研究に従い、以下で説明する吸光度を調べた<sup>15)</sup>。この手法はフーリエ変換式赤外分光計 (FT-IR) を用いて  $950\text{ cm}^{-1}$  付近にみられる酸化アルミニウムの吸光度により金属表面の酸化皮膜の厚さを推定するものである。吸光度は酸化皮膜の厚さに依存して増大するため、吸光度が高い値であれば酸化皮膜が厚く、吸光度が低い値であれば酸化皮膜が薄いことを意味するとしている。

フーリエ変換式赤外分光計はパーキンエルマージャパン株式会社製 SpectrumOne を用いて測定した。測定条件は反射吸収法 (RAS) で Spectra-Tech 製 FT-80 のアタッチメントを用い、入射光  $80^\circ$ 、P 偏光で、測定波数範囲を  $4000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 、分解能  $8\text{ cm}^{-1}$ 、積算回数 32 回で行った。

## 3. 3 結果と考察

### 3. 3. 1 純アルミニウムの電解研磨にともなう酸化皮膜の厚さと光沢度の関係

著者らの純アルミニウム A1050 の電解研磨処理の研究において、純アルミニウムが平滑で光沢度の高くなる条件は、反応温度が  $60^\circ\text{C}$  以上のときで、詳細

は以下のとおりであることを報告している。純アルミニウムの電解研磨処理において、反応温度が  $60^{\circ}\text{C}$  と  $80^{\circ}\text{C}$  のときの電流密度と光沢度との関係を **図 9** に示している。

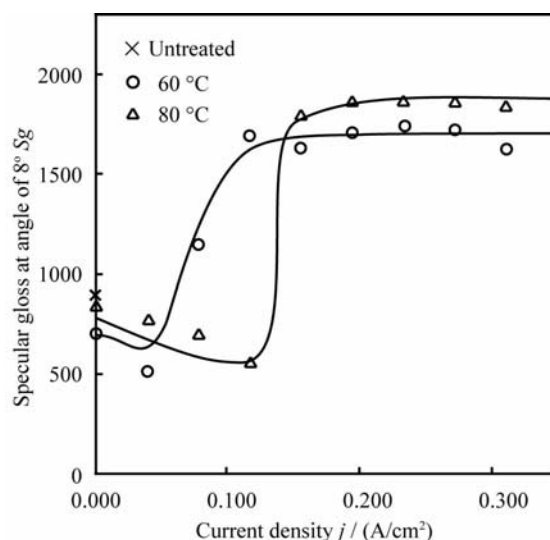


Fig.9 The Specular glosses at angle of  $8^{\circ}$  of pure aluminum electropolished on several current densities.

温度が  $60^{\circ}\text{C}$  のときで電流密度がかなり小さい時には電解研磨作用が不十分で、荒れた表面となり光沢度が少し下がる。電流密度の増加に伴い、金属表面付近で溶解した金属イオンの濃度が徐々に高くなることにより、光沢度が高くなる。電流密度が  $0.113\text{ A}/\text{cm}^2$  に達すると電解研磨の作用が十分に起きる条件である高い濃度で粘調な金属イオン相が金属表面にでき、光沢度は高くなり、飽和する。また反応温度を  $80^{\circ}\text{C}$  まで上昇すると、 $0.151\text{ A}/\text{cm}^2$  より低い電流密度ではエッチングにより光沢度が低下し、 $0.151\text{ A}/\text{cm}^2$  を境にそれ以上の電流密度で光沢度が著しく高くなる。

次に電解研磨処理によって生成した酸化皮膜の厚さについて示す。酸化皮膜の厚さの推定は実験方法で記載したように相関のある  $950\text{ cm}^{-1}$  付近にみられる吸光度を測定している。

図 10 は反応温度が  $60^{\circ}\text{C}$  と  $80^{\circ}\text{C}$  の電解研磨処理での酸化アルミニウムの吸光度と各電流密度との関係を示している。

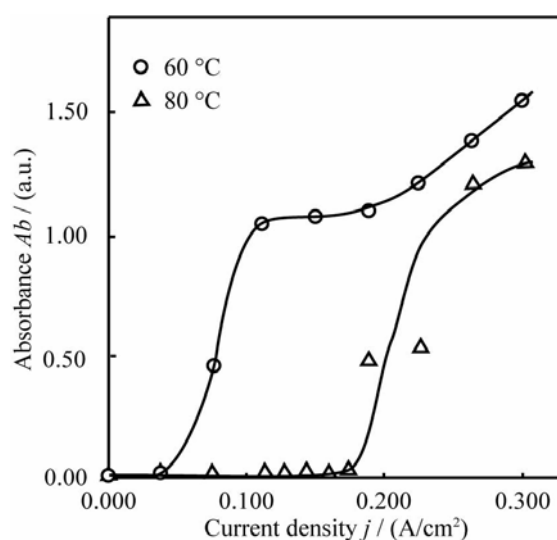


Fig.10 The absorbances of oxide film on aluminum surface electropolished on several current densities.

$60^{\circ}\text{C}$  では、光沢度が低い低電流密度の範囲では吸光度は低く、電流密度がさらに高くなると光沢度が高くなるが、吸光度も増大している。一方、 $80^{\circ}\text{C}$  では電流密度が  $0.151\text{ A/cm}^2$  付近を閾値に光沢度が急激に増加しているが、この電流密度付近では吸光度が小さいままである。さらに電流密度を高くすると光沢度は高くほぼ一定となるが、吸光度は徐々に増加する。

### 3. 3. 2 電解研磨を施した純アルミニウム表面構造

純アルミニウム A1050 の各電解研磨処理条件とアルミニウム表面構造との関係を、FE-SEM で観察し図 11 で示した。

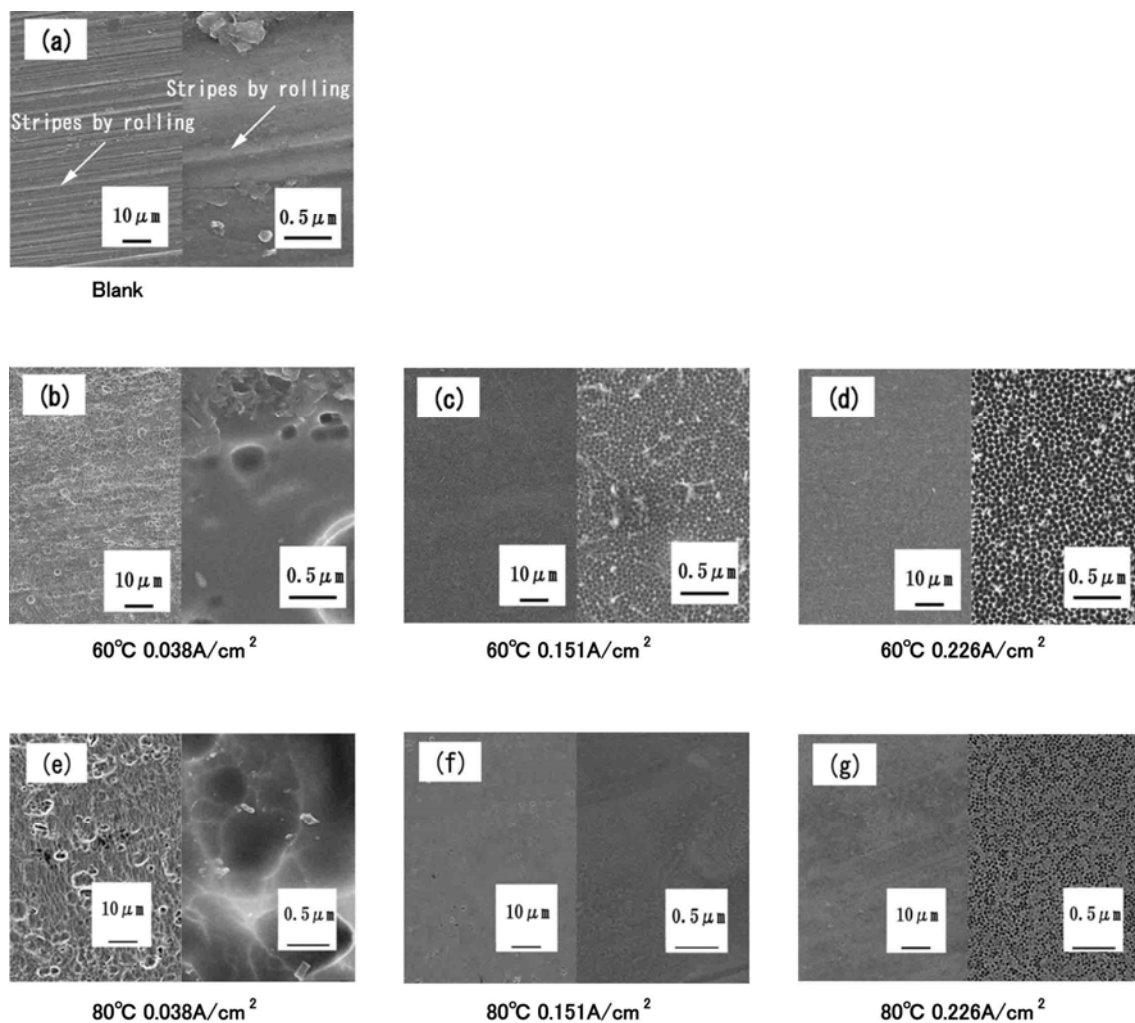


Fig.11 FE-SEM images of pure aluminum electropolished on several conditions.

それぞれの画像で左側は低倍率の画像、右側は高倍率の画像を表している。

電解研磨処理前のアルミニウム基板図 11(a)は一定方向に圧延によるロール目が見られる。60 ° C の電解研磨条件においては、低い電流密度 0.038A/cm<sup>2</sup> で処

理された基板図 11(b)では不定型凹凸の表面がみられる。少し大きい電流密度  $0.151\text{A}/\text{cm}^2$  で処理された基板図 11(c)およびさらに大きい電流密度  $0.226\text{A}/\text{cm}^2$  で処理された基板図 11(d)では低倍率側では平滑な表面で、高倍率側で直径百ナノメートル程度の細孔の多孔質酸化皮膜が生成している。また、 $80^\circ\text{C}$  では電流密度が  $0.151\text{ A}/\text{cm}^2$  より小さい範囲で処理された基板図 11(e)では、サブミクロンからミクロンオーダーの不定型凹凸が形成された粗い表面がみられる。一方電流密度が  $0.151\text{ A}/\text{cm}^2$  付近で処理された基板図 11(f)において、多孔質酸化皮膜は見られず、非常に平滑な表面となる。また電流密度が  $0.151\text{ A}/\text{cm}^2$  を超える高い電流密度で処理された基板図 11(g)では、 $60^\circ\text{C}$  の高い電流密度の条件で電解研磨された表面と同様に高倍率側で多孔質酸化皮膜が観察される。

以上の結果より、高い光沢度を有する純アルミニウムの電解研磨条件は  $60^\circ\text{C}$  では  $0.113\text{ A}/\text{cm}^2$  以上、 $80^\circ\text{C}$  では  $0.151\text{ A}/\text{cm}^2$  を越える電流密度で多孔質酸化皮膜のある表面となっている。

次に多孔質酸化皮膜を後処理により除去し、光沢度がどのように変化するかを調べた。

### 3. 3. 3 電解研磨における後処理件にともなう反応温度と光沢度との関係

純アルミニウム A1050 に関して、電解研磨にともなう後処理の反応温度と光沢度との関係を調べた。電解研磨の条件は実験方法のところで説明したが純アルミニウムの試験片が十分に平滑となり光沢度が高くなる反応温度 60℃では 0.113 A/cm<sup>2</sup> と 0.189 A/cm<sup>2</sup>、反応温度 80℃では 0.226 A/cm<sup>2</sup> と 0.302 A/cm<sup>2</sup> とした。

図 12 に電解研磨処理を施す前のものと、各電解研磨条件において、後処理を施さないもの、後処理の反応温度が 10℃と 30℃を施したものの 8°グロス光沢度を示している。

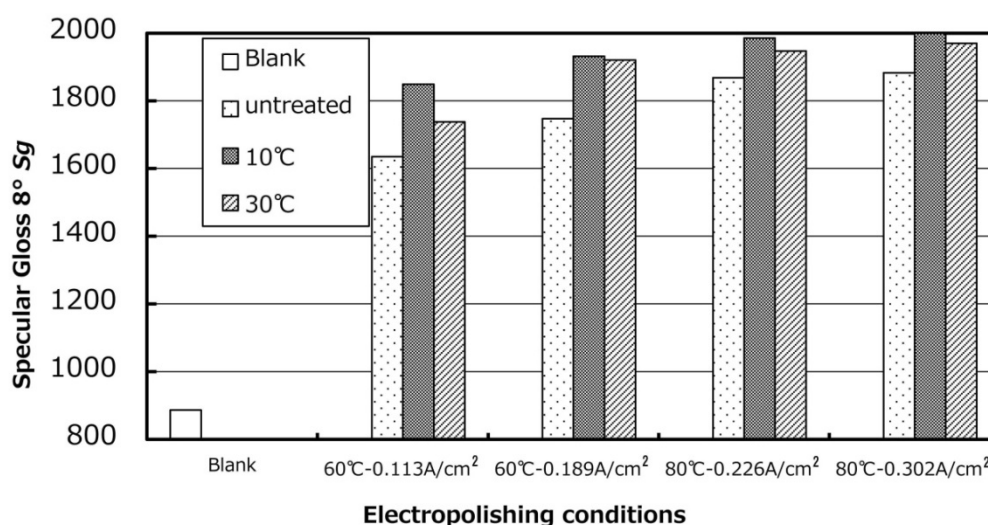


Fig.12 The Specular glosses at angle of 8° of pure aluminum electropolished and posttreated on several conditions.

図 12 によると、全ての電解研磨条件において後処理を施した方が光沢度が向上しており、とくに 10℃での後処理の方が 30℃での後処理より光沢度が高くなっていた。



### 3. 3. 4 電解研磨における後処理件にともなう反応温度と酸化皮膜の厚さとの関係

次に純アルミニウム A1050 の電解研磨処理によって生成した多孔質酸化皮膜が後処理によって除去される状況について調べるために、各電解研磨条件における後処理の反応温度と酸化皮膜の厚さとの関係について調べた。酸化皮膜の厚さの推定は実験方法で記載したように相関のある吸光度を測定した。

図 13 に電解研磨処理を施す前のものと、各電解研磨条件において、後処理を施さないもの、10℃と 30℃の後処理を施したものの吸光度を示している。

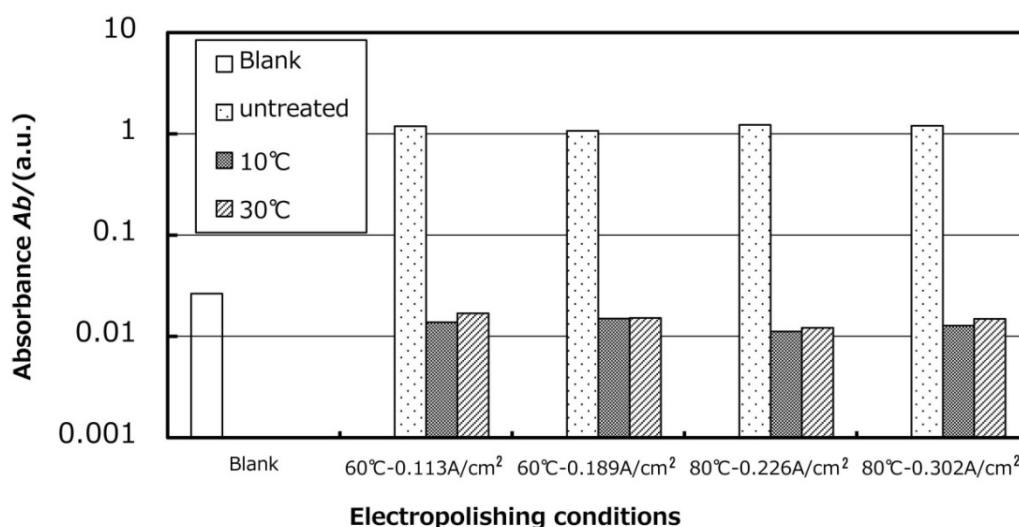


Fig.13 The absorbances of oxide film on aluminum surface electropolished and posttreated on several conditions.

図 13 によると、全ての電解研磨条件において 10℃および 30℃で後処理を施した方が吸光度が小さくなっており、電解研磨前の自然酸化膜の吸光度が 0.03 前後であることを考慮すると、後処理を施すことにより自然酸化皮膜の厚さに

近い酸化皮膜の厚さとなったものと考えられる。

### 3. 3. 5 電解研磨における後処理件にともなう反応温度と溶解量との関係

**表 2** は純アルミニウム A1050 を様々な条件で電解研磨処理をして、その後で後処理を行った時の、電解研磨と後処理のアルミニウム溶解量の合計とそのと

Electropolishing condition		Amount of aluminum dissolution of electropolishing and posttreatment (g)		Amount of aluminum dissolution of posttreatment in electropolishing and posttreatment (g)	
Temperature of electrolyte	Current density	Temperature of posttreatment 10°C	Temperature of posttreatment 30°C	Temperature of posttreatment 10°C	Temperature of posttreatment 30°C
60°C	0.113 A/cm <sup>2</sup>	0.0499	0.0523	0.0012	0.0036
	0.189 A/cm <sup>2</sup>	0.0833	0.0853	0.0060	0.0080
80°C	0.226 A/cm <sup>2</sup>	0.0956	0.0985	0.0005	0.0034
	0.302 A/cm <sup>2</sup>	0.1298	0.1358	0.0027	0.0087

Table 2 Comparison between the amount of aluminum dissolved by both electropolishing and posttreatment and by only posttreatment under several electropolishing conditions.

きの後処理の溶解量について比較した結果である。

後処理の溶解量では、後処理温度が 30°C の時の溶解量は 10°C のときよりも大きくなっており、30°C の方が多く溶解していることが分かった。また、各電解

研磨条件で電解研磨処理をして、その後で後処理を行った時の、後処理の溶解量が電解研磨と後処理の溶解量の合計と比較すると小さく、10%以下であった。したがって電解研磨後に酸化皮膜を除去するための後処理を実施しても、後処理によつての溶解量がわずかであり、全溶解減量にはあまり影響しないことが分かった。

### 3. 3. 6 電解研磨後に後処理を施した純アルミニウムの表面構造の観察と考察

前節までにおいて調べた結果によると、各電解研磨条件にて 10℃と 30℃で後処理を施した純アルミニウム基板では光沢度はさらに高くなり、酸化皮膜の厚さは電解研磨していないものの自然酸化皮膜に近い厚さとなっていた。さらに後処理条件とアルミニウム表面構造との関係を調べるため、FE-SEM による表面構造解析をおこなった。**図 14** は電解研磨後に異なる条件で後処理をしたアルミニウム基板の FE-SEM 画像である。それぞれの条件の画像で左側は低倍率の画像、右側は高倍率の画像を表している。本試験の電解研磨条件で処理されたもの**図 14(a)～(l)**の低倍率の画像は電解研磨前のもの**図 11(a)**の低倍率の画像と比較して、すべて平滑となっていた。

また 10℃と 30℃の後処理を比較すると各電解研磨条件とも吸光度はほぼ同じ

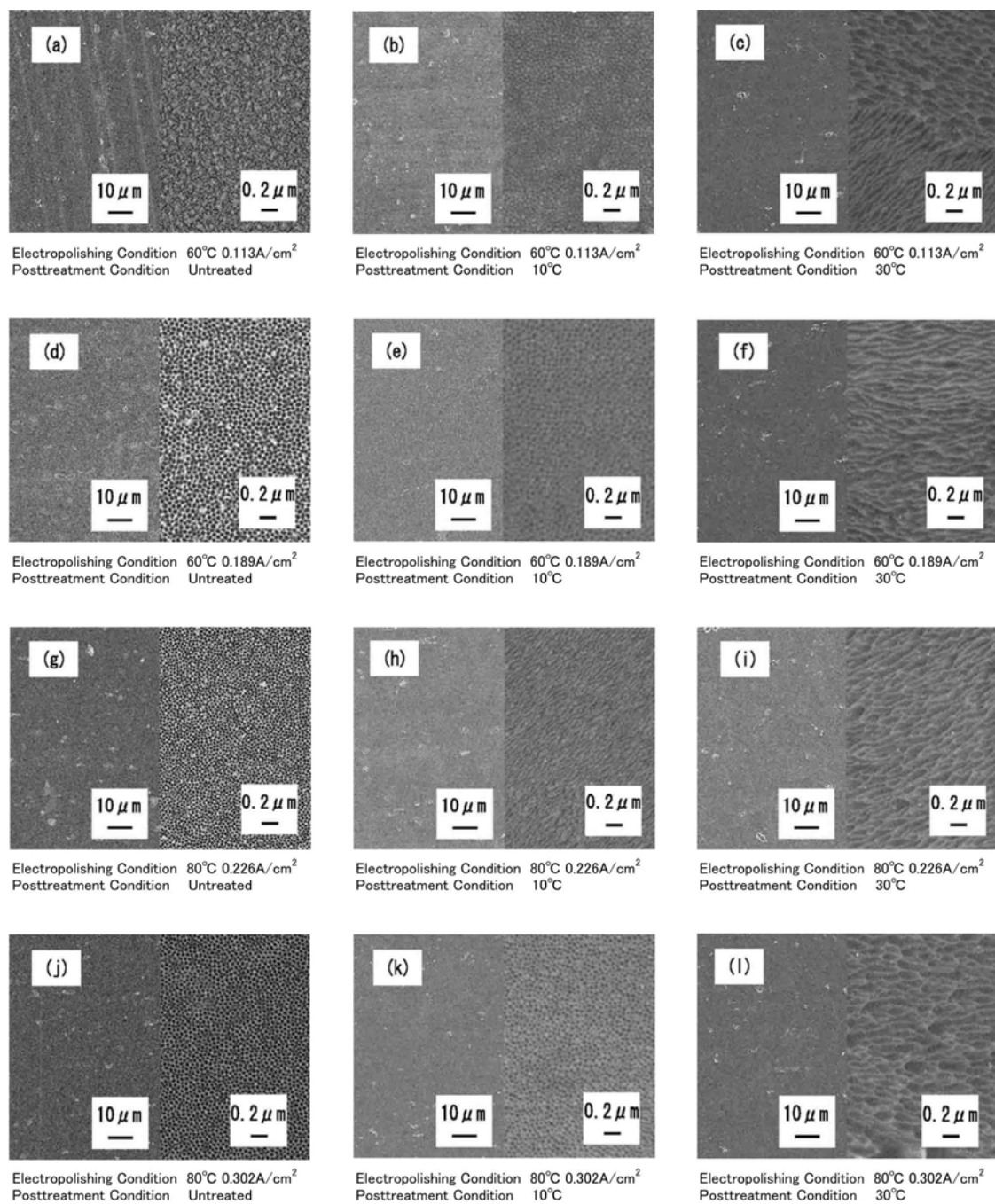


Fig.14 FE-SEM images of pure aluminum both electropolished and posttreated on several conditions.

であったが、光沢度は 10℃の後処理の方がわずかに高かった。図 14 で比較すると 10℃の後処理では高倍率の画像で多孔質酸化皮膜の痕跡がわずかに残っている

るものの、30℃の後処理の高倍率の画像では多孔質酸化皮膜は完全に除去されていた。

これまでの測定結果と観察結果を**表 3**にまとめた。

Electropolishing condition		Surface state after posttreatment					
Temperature of electrolyte	Current density	posttreatment condition					
		Untreated		Temperature of electrolyte 10℃		Temperature of electrolyte 30℃	
		Specular gloss	Anodic oxide film	Specular gloss	Anodic oxide film	Specular gloss	Anodic oxide film
60℃	0.113 A/cm <sup>2</sup>	1636	Thick Porous	1849	Thin Traces of pores	1738	Thin No trace of pores
	0.189 A/cm <sup>2</sup>	1748	Thick Porous	1932	Thin Traces of pores	1921	Thin No trace of pores
80℃	0.226 A/cm <sup>2</sup>	1869	Thick Porous	1986	Thin Traces of pores	1948	Thin No trace of pores
	0.302 A/cm <sup>2</sup>	1884	Thick Porous	2000	Thin Traces of pores	1970	Thin No trace of pores

Table 3 Summary of surface states of pure aluminum A1050 after posttreatment at several conditions.

反応温度が低く扱いやすい 60℃での電解研磨において、より高い光沢度が必要な時には、10℃の後処理が適している。さらに高い光沢度が必要な時には電解研磨の反応温度をより高くし 80℃で電解研磨を施し、その後に 10℃の後処理が適している。また、多孔質酸化皮膜を嫌う時には電解研磨後に 30℃の後処理が適している。

これまでに調べた結果によると、各電解研磨条件にて本研究による後処理を施すことにより純アルミニウムは多孔質酸化皮膜の無い表面となり、光沢度はさらに高くなった。このことより電解研磨により多孔質酸化皮膜が生成されることにより光沢度を下がっていることが分かった。また多孔質酸化皮膜をフッ化水素酸が効率的に溶解していることが分かった。

以上により、電解研磨における電流密度を均一にすることが難しい複雑形状部品の場合は、電流密度の最小部分が必要最小電流密度以上であればアルミニウム表面は電解研磨作用により平滑で高い光沢度の表面となるが、その表面には多孔質酸化皮膜が生成される。しかし、フッ化水素酸による後処理により多孔質酸化皮膜を除去することができ、高い光沢度で多孔質酸化皮膜の無いアルミニウムの電解研磨処理ができることが明らかとなった。

### 3. 4 まとめ

アルミニウムの電解研磨後に反応温度 10℃または 30℃の後処理を施すことにより、より高い光沢度が得られ、また金属表面に多孔質酸化皮膜の無いアルミニウム基板へ加工できることが明らかとなった。

## 第4章 総括

電解研磨が純アルミニウム A1050 の光沢度に及ぼす影響について、電解研磨の電流密度、処理温度、処理時間を制御し、その表面構造と光学的特性の関連性を検討した。反応温度  $60^{\circ}\text{C}$  では電流密度を  $0.113\text{ A/cm}^2$  以上とすることで、反応温度  $80^{\circ}\text{C}$  においては電流密度を  $0.151\text{ A/cm}^2$  以上とすることで電解研磨により、高い光沢度と反射率を有するアルミニウム表面処理を行うことができた。さらに反応温度  $80^{\circ}\text{C}$  においては  $0.151\text{ A/cm}^2$  付近の電流密度で電解研磨することで、高い光沢度と反射率を有し、かつ多孔質酸化皮膜の無いアルミニウム表面処理ができた。

電解研磨後の後処理においては、後処理が純アルミニウム A1050 の光沢度に及ぼす影響について、処理温度、処理時間を制御することでアルミニウム基板の表面構造と光学的特性の関連性を検討した。

後処理を反応温度  $10^{\circ}\text{C}$  ですることにより、電解研磨のみによって得られる光沢度よりも高い光沢度を有する、酸化皮膜の痕跡はあるものの、ほぼ無いアルミニウム表面処理を行うことができることがわかった。また、後処理を反応温度  $30^{\circ}\text{C}$  ですることにより、光沢度は反応温度  $10^{\circ}\text{C}$  よりも若干劣るものの、多孔質酸化皮膜の無いアルミニウム基板へ加工できることが明らかとなった。

このようにアルミニウムに電解研磨を施すことにより、高い光沢度と反射率

を有する表面が得られ、さらに電解研磨条件をこの研究による特定の条件に設定するか、または電解研磨後に後処理をこの研究による条件で施すことにより、より高い光沢度と多孔質酸化皮膜の無い金属表面が得られ、光学部品や真空用部品などに高品質な表面特性を付与できる技術であることが明らかとなった。



## 参考文献

- 1) O. Suzuki, M. Inoue; *PDA Journal of GMP and Validation in Japan*, **2**, 34 (2000).
- 2) T. Mathiesen, J. E. Frantsen; *Proceeding of NACE Corrosion 2007*, Paper no. 07193.
- 3) Y. Kato, K. Tsukamoto, E. Isoyama, T. Uchiyama; *Shinku*, **28**, 785 (1985).
- 4) Y. Kawase, M. Kitano, M. Saeki, F. Mizutani, Y. Shirai, T. Ohmi; *Technical report of IEICE. SDM*, **106**(277), 81 (2006).
- 5) K. Ishizawa, T. Nomura, N. Murashige; *Shinku*, **50**, 47 (2007).
- 6) T. Ohi, Y. Muroo, O. Konno; *Shinku*, **33**, 514 (1990).
- 7) S. Inayoshi, K. Saito, S. Tsukahara, K. Ishizawa, T. Nomura, M. Kanazawa; *Shinku*, **41**, 574 (1998).
- 8) S. Tsukahara, S. Inayoshi, Y. Ootsuka, S. Misawa, A. Tanaka; *Shinku*, **43**, 209 (2000).
- 9) M. Yonehara, K. Suzuki, K. Kihara, A. Kijima, H. Isono, T. Sugibayashi; *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **53**, 163 (2003).
- 10) M. Yonehara, K. Kihara, H. Isono, A. Kijima, T. Sugibayashi; *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **54**, 45 (2004).
- 11) M. Yonehara, K. Kihara, Y. Kagawa, H. Isono, T. Sugibayashi; *J. Jpn. Inst. Light*

*Met.*, **55**, 15 (2005).

12) M. Yonehara, S.Kumai, H. Isono, T. Sugibayashi, N. Igata; *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **56**, 429 (2006).

13) M. Ohara, Y. Takigawa, K. Higashi; *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **60**, 259 (2010).

14) T. Asahina, H. Ishihara, H. Asoh, S. Ono; *J.Jpn.Inst.Light Met.*, **58**, 375 (2008).

15) T. Ohwaki; *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **54**, 31 (2004).

16)Y.Tanaka; Handbook of Advanced Aluminum Surface Finishing Technology, p. 98  
(KALLOS Publishing Co.,Ltd., 2008).

17) H.Akahori: *Kinzoku Hyomen Gijyutsu*, **12**, 358(1961)

## 謝辞

本論文の作成に当たり、新潟大学山内健教授や坪川紀夫名誉教授および大阪市立大学大学院工学研究科西山聖氏には研究の進め方、データのまとめ方、論文の添削など数々の助言やご支援をいただき、ご指導していただきました。

また、各種測定に関しては、新潟県工業技術総合研究所の永井直人氏および岡田英樹氏ご協力いただき、多くの測定を快く引き受けてくださいました。

以上の方々に深く感謝申し上げます。

## 学位請求参考論文等

### 1. 参考論文

(1) N.Nakano, T.Nishiyama, T.Yamauchi, N.Tsubokawa: *J.Surf.Finish.Soc.Jpn.*,  
**65**,318(2014).

(2) N.Nakano, T.Nishiyama, T.Yamauchi, N.Tsubokawa: *J.Mater.Test.Res.Assoc.Jpn.*,  
**59**,117(2014).

### 2. 特許出願

(1) 発明の名称：アルミニウム部材の電解研磨方法及びアルミニウム部材

特許出願 2011-285069

提出日：平成 23 年 12 月 27 日

(2) 発明の名称：アルミニウム部材の酸化被膜除去方法及び酸化被膜が除去され  
たアルミニウム部材

特許出願 2014-150818

提出日：平成 26 年 7 月 24 日

(3) 発明の名称：アルミニウム部材の電解研磨方法及びアルミニウム部材

特許出願 2014-160129

提出日：平成 26 年 8 月 6 日

### 3. 書籍執筆

書籍名：鉄の事典

出版社：朝倉書店

編集委員：増本 健          東北大学名誉教授

故金森順次郎      大阪大学名誉教授

馬越佑吉          大阪大学名誉教授

福山秀敏          東京理科大学教授

友野 宏          新日鐵住金社長

中島英雅          新日鐵住金常務

北田正弘          東京芸術大学名誉教授

執筆内容：14.2 表面の性質を変える          電解研磨      p677～679

発行日：現在印刷中

### 4. 招待講演

(1) (一社) 表面技術協会

第 30 回金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 弘前コンファレンス

講演名：純アルミニウムの電解研磨における電解条件が光沢度と表面

構造に及ぼす影響

開催日：平成 25 年 11 月 7 日～8 日

会場：弘前パークホテル 青森県弘前市土手町 126

(2) 日本材料試験技術協会

第 260 回 材料試験技術 新潟シンポジウム

講演名：純アルミニウムの電解研磨におけるフッ化水素酸溶液を使用

した後処理条件が光沢度と表面構造に及ぼす影響

開催日：平成 26 年 7 月 25 日

会場：燕三条地場産業振興センター 新潟県三条市須頃 1 丁目 17 番地

5. 国際見本市出展

(1) 第 18 回機械要素技術展

主催者：リードエグジビション ジャパン株式会社

会場：東京ビッグサイト

会期：2014 年 6 月 25 日～27 日

(2) 第 43 回 インターネプコン ジャパン

主催者：リードエグジビション ジャパン株式会社

会場：東京ビッグサイト

会期：２０１４年　１月１５日～１７日

(3) 第１６回 関西機械要素技術展

主催者：リードエグジビション　ジャパン株式会社

会場：インテックス大阪

会期：２０１３年１０月　２日～　４日