

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年6月27日(27.06.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/123741 A1

(51) 国際特許分類:

C25D 11/18 (2006.01) C25D 11/08 (2006.01)
C25D 11/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/034109

(22) 国際出願日: 2018年9月14日(14.09.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2017-242487 2017年12月19日(19.12.2017) JP

(71) 出願人: 栗田工業株式会社(KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 永井 達夫(NAGAI Tatsuo); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗

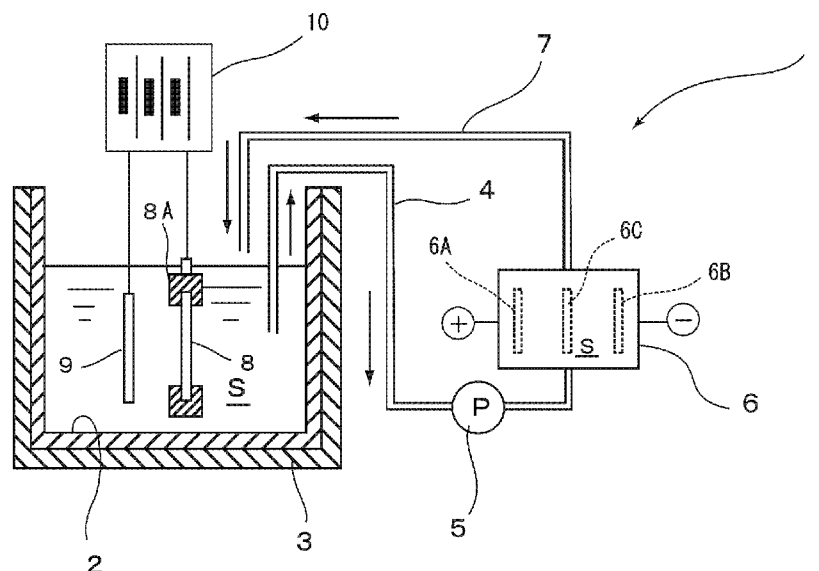
田工業株式会社内 Tokyo (JP). 山本 裕都喜(YAMAMOTO Yuzuki); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 早川 裕司, 外(HAYAKAWA Yuzi et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂六丁目6番15号 赤坂ウイングビル4階 特許業務法人SANSUI国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) Title: SURFACE TREATMENT METHOD FOR ALUMINUM OR ALUMINUM ALLOY

(54) 発明の名称: アルミニウムまたはアルミニウム合金の表面処理方法



(57) Abstract: A method for surface treatment of an aluminum substrate 8 involving: an anodic oxidation treatment step in which micro-pores are formed in a surface of the aluminum substrate 8 by means of an anodic oxidation treatment in an anodic oxidation treatment solution S; and a sealing step in which a sealing treatment is applied to the surface having the micro-pores. The solution S used in the anodic oxidation treatment step has a redox potential of +1.5 [V] to +3.5 V and a pressurized steam method or a boiling method is used in the sealing step. In this surface treatment method for aluminum or aluminum alloy, aluminum elution is suppressed, an anodic oxide film having a high film density can be formed, and there is less elution of impurities during the subsequent sealing treatment.

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: アルミニウム基板 8 を、陽極酸化処理液 S 中で陽極酸化処理することにより表面に細孔を形成する陽極酸化処理工程と、その後、細孔表面を封孔処理する封孔工程とを行ってアルミニウム基板 8 の表面処理を行う。陽極酸化処理工程で用いる処理液 S として酸化還元電位が +1.5 ~ +3.5 V のものを用いる。また、封孔工程は加圧水蒸気法または煮沸法を用いる。かかるアルミニウムまたはアルミニウム合金の表面処理方法によれば、アルミニウムの溶出を抑え、皮膜密度が高い陽極酸化皮膜を形成することができ、その後の封孔処理においては不純物の溶出量が少ない。

明 細 書

発明の名称：

アルミニウムまたはアルミニウム合金の表面処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、アルミニウムまたはアルミニウム合金を陽極酸化処理することにより表面に細孔を形成した後、この細孔を封孔処理するアルミニウムまたはアルミニウム合金の表面処理方法に関する。特にアルミサッシ等のアルミニウム部材の表面アルマイト処理及びペーマイト処理として好適なアルミニウムまたはアルミニウム合金の表面処理方法に関する。

背景技術

[0002] 一般建材や器物に用いられるアルミニウムまたはアルミニウム合金は、そのままでは長期使用中に腐食、すなわち溶解し、粉ふきを発生したりするため、通常、陽極酸化処理される。さらに、陽極酸化処理したままでは、陽極酸化処理で形成された細孔の孔底からのアルミニウムの溶出や陽極酸化処理で使用した処理液からの吸着物質の溶出があるため、実用に当たっては何らかの封孔処理が施されている。

[0003] このようなアルミニウムまたはアルミニウム合金を陽極酸化する方法として、特許文献１には、シュウ酸溶液や硫酸溶液、ほう酸溶液を用いる基本的な陽極酸化法によりアルミニウム容器を陽極酸化することが記載されている。

[0004] また、この陽極酸化処理に引続いて行なわれる封孔処理については、加圧水蒸気封孔、煮沸封孔及び封孔剤を用いた封孔など各種の方法があるが、封孔剤を用いる方法が主に用いられている。この封孔剤を用いた封孔法では、封孔剤として酢酸ニッケルをはじめ各種のものが用いられており、これらの封孔剤を含む70～100℃の水溶液を収容した封孔槽中に、陽極酸化皮膜を形成したアルミニウム基材を浸漬することにより、封孔処理が行なわれる（例えば特許文献２）。なお、溶液皮膜の封孔処理に先立ち、陽極酸化皮膜

の細孔内に抗菌剤等の機能性材料を充填した後封孔処理することで封入し、機能性を付与することも行われている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開昭62-103377号公報

特許文献2：特開2004-277866号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献2に記載された上記従来の陽極酸化及び封孔処理では、以下のような種々の問題があった。まず、酢酸ニッケル等の封孔剤による封孔処理では、(i)ドライエッチング装置等に半導体製造に使用される部品は、ドライエッチング装置等の稼働に伴うプラズマ処理やガス流入を受け、アルミニウムまたはアルミニウム合金部品中に残留したニッケルが処理ガスを汚染し、半導体表面に付着し、半導体の性能を低下させるまたは製造歩留を低下させる、(ii)スマートフォンや自動車部品ではニッケルアレルギーを持った人が触れた場合、そのアレルギー症状を発生させる、という問題があった。

[0007] そこで、酢酸ニッケル等封孔処理を施すことができない部品については、加圧水蒸気法または煮沸法といった封孔処理が行われている。これらの封孔処理では、(i)陽極酸化皮膜の水和、すなわちペーマイト（結晶性水和酸化物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）化が起こり、それが細孔空間を満たすことで封孔されるという原理だが、十分細孔空間を満たすことができず、耐食性が十分でない、(ii)封孔処理に長時間を要するので、生産性に影響し、処理コストを高めることにもつながる、という問題点がある。

[0008] 本発明は、上記従来の課題に鑑みてなされたものであり、アルミニウムの溶出を抑え、皮膜密度が高い陽極酸化皮膜を形成することができ、その後の封孔処理においては不純物の溶出量が少なく、耐食性に優れたアルミニウム

またはアルミニウム合金を提供可能な表面処理方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 上記目的を達成するために本発明は、アルミニウムまたはアルミニウム合金を陽極酸化処理液中で陽極酸化処理することにより表面に細孔を形成する陽極酸化処理工程と、細孔表面を封孔処理する封孔工程とを有するアルミニウムまたはアルミニウム合金の表面処理方法であって、前記陽極酸化処理液の酸化還元電位が $+1.5 \sim +3.5$ Vであり、かつ前記封孔処理を加圧水蒸気法または煮沸法で行う、アルミニウムまたはアルミニウム合金の表面処理方法を提供する（発明1）。
- [0010] かかる発明（発明1）によれば、陽極酸化処理時の処理液として、酸化還元電位が所定の範囲のものをを用いることにより、細孔径の小さな陽極酸化皮膜を形成することでき、その後の加圧水蒸気法または煮沸法による封孔工程で確実に細孔空間を潰すことができるので、アルミニウムの溶出を抑制することができる。
- [0011] 上記発明（発明1）においては、前記陽極酸化処理液がリン酸、シュウ酸、酢酸、硫酸、ホウ酸及びフッ酸よりなる群から選ばれる1種又は2種以上を含むことが好ましい（発明2）。
- [0012] かかる発明（発明2）によれば、陽極酸化処理液として、これらの酸を所定の範囲の酸化還元電位で用いることにより、細孔径の小さな陽極酸化皮膜を好適に形成することができる。
- [0013] 上記発明（発明1, 2）においては、電解処理、酸化剤の添加、及び高い酸化還元電位を有する液の添加のいずれか一以上の手法により、前記陽極酸化処理液の酸化還元電位を $+1.5 \sim +3.5$ Vに調整することが好ましい（発明3）。特に上記発明（発明1～3）においては、前記陽極酸化処理液の循環処理、前記陽極酸化処理液の一過式添加、及び前記陽極酸化処理液へのガス吹き込みのいずれか一以上の手法により、前記陽極酸化処理液の酸化還元電位を $+1.5 \sim +3.5$ Vに調整することが好ましい（発明4）。

- [0014] かかる発明（発明３，４）によれば、陽極酸化処理液の酸化還元電位を簡単に＋１．５～＋３．５Ｖの範囲内にすることができる。
- [0015] 上記発明（発明１～４）においては、前記陽極酸化処理液の温度が０～３０℃、酸濃度が５０～３００ｇ／Ｌ及び酸化剤濃度が１～３０ｇ／Ｌで、前記陽極酸化処理時の印加電圧が１０～３０Ｖで処理することが好ましい（発明５）。
- [0016] かかる発明（発明５）によれば、上記条件で陽極酸化処理を行うことで、封孔後のアルミニウムの溶出を抑えて、かつ細孔径の小さな陽極酸化皮膜を特に好適に形成することができる。
- [0017] 上記発明（発明１～５）においては、前記陽極酸化処理液が硫酸と過硫酸とを含有することが好ましい（発明６）。特に上記発明（発明６）においては、前記陽極酸化処理液の硫酸濃度が５０～２００ｇ／Ｌで、過硫酸濃度が２～２０ｇ／Ｌであることが好ましい（発明７）。
- [0018] かかる発明（発明６，７）によれば、封孔後のアルミニウムの溶出を抑えて、かつ細孔径の小さな陽極酸化皮膜をさらに好適に形成することができる。
- [0019] 上記発明（発明６，７）においては、前記硫酸を含有する陽極酸化処理液を過硫酸生成用電解セルに循環流通させて電解処理することにより過硫酸を含有させることができる（発明８）。また、上記発明（発明６，７）においては、前記陽極酸化処理液が硫酸と過酸化水素とを混合することにより過硫酸を生成させてなることができる（発明９）。さらに、前記陽極酸化処理液が硫酸とオゾンとを混合することにより過硫酸を生成させてなることができる（発明１０）。
- [0020] かかる発明（発明８～１０）によれば、硫酸と過硫酸とを含有し、特に硫酸濃度が５０～２００ｇ／Ｌで、過硫酸濃度が２～２０ｇ／Ｌで、陽極酸化処理液の酸化還元電位を＋１．５～＋３．５Ｖの範囲内の陽極酸化処理液を効率よく調整することができる。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、アルミニウムまたはアルミニウム合金に陽極酸化皮膜を形成した後封孔処理する表面処理において、陽極酸化処理時の処理液として、酸化還元電位が所定の範囲のものをを用いるので、封孔後のアルミニウムの溶出を抑えて、皮膜密度が高く、かつ従来よりも径の小さな細孔を有する陽極酸化皮膜を形成することができ、その後の封孔処理においては、確実に細孔空間を満たすことができる。これにより、従来よりも耐食性に優れた封孔処理することができ、良好な表面処理面を形成することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明の一実施形態によるアルミニウムまたはアルミニウム合金の表面処理方法の陽極酸化処理工程を実施するための装置を示す模式的断面図である。

発明を実施するための形態

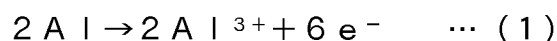
[0023] 以下に、本発明の一実施形態によるアルミニウムまたはアルミニウム合金の表面処理方法について、図1を参照にして詳細に説明する。

[0024] 本実施形態のアルミニウムまたはアルミニウム合金の表面処理方法は、アルミニウムまたはアルミニウム合金（以下、これらを「アルミニウム基材」または「アルミニウム基板」と称する場合がある）を、陽極酸化処理液中で処理して表面に細孔を形成する陽極酸化処理工程と、この陽極酸化処理工程後のアルミニウムまたはアルミニウム合金の細孔表面を封孔処理する封孔工程とを有する。

[0025] [陽極酸化処理工程]

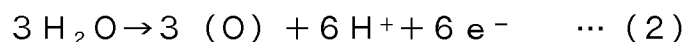
<作用機構>

一般に、アルミニウムを陽極酸化処理すると、陽極では、

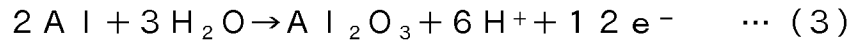


の反応に従って Al^{3+} が溶出する。

溶出した Al^{3+} は、陽極反応として一部または局部電池で起こる次式（2）で表される水分解反応によって発生する酸素と反応し、 Al_2O_3 となる。



式（１），（２）の総括反応は次式（３）の通りとなる。



[0026] アルミニウムの陽極酸化処理は式（１）のアルミニウムの溶解と式（２）、（３）のアルミニウムの酸化（ Al_2O_3 生成）との競争反応であり、アルミニウムの酸化速度が速くなるほど微細な孔を開けることが可能となる。

[0027] 本実施形態においては、陽極酸化処理工程で用いる処理液として酸化還元電位（ORP）が＋１．５～＋３．５Vのものを用いる。これは以下のような理由による。すなわち、酸化還元電位が＋１．５V以上の陽極酸化処理液を用いると、アルミニウム（Al）の酸化反応が加速する。これにより、アルミニウムの溶出量は抑えられ、アルミニウム基材表面には孔径１０nm以下、例えば６～１０nmの微細孔が多数効率よく形成され、微細孔が均一に分散した緻密な陽極酸化処理表面となる。一方、陽極酸化処理液の酸化還元電位は高い程好ましいが、酸化還元電位を最も高くするためには、フッ酸を用いる必要があり、その場合であっても得られる酸化還元電位は＋３．５Vであるので、酸化還元電位の上限は＋３．５Vとする。ただし、フッ酸を使用すると陽極酸化処理液の寿命が短くなるため、フッ酸以外、例えばフッ素等による酸化還元電位として、陽極酸化処理液の酸化還元電位は好ましくは＋１．７～＋３．０Vであり、より好ましくは＋２．０～＋２．１Vである。

[0028] アルミニウムの陽極酸化皮膜に関する国内規格（JIS H8601-1968）では、封孔に水和封孔を規定している。さらに、陽極酸化処理技術基準（JIS H9500-1971、JIS H9501-1971）においては、加圧水蒸気封孔または煮沸封孔における処理条件を規定して、煮沸封孔の場合には封孔助剤の添加を認めている。これらの反応は、陽極酸化で生成した無水状態の Al_2O_3 を水和物（ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）に変化させ、その際の体積変化によって微細孔を閉塞するという見解が有力である。この水和による体積膨張は同じであるため、細孔径が小さいほど細孔の閉塞度合いは向上する。本実施形態ではこの性状に着目し、陽極酸化処理で従来よりも

径の小さな細孔を形成することにより、封孔処理での細孔の閉塞度合いを高め、耐食性を向上させようとするものである。

[0029] <アルミニウム基材>

本実施形態において、処理対象となるアルミニウム基材は特に限定されず、例えば純アルミニウムやアルミニウムを主成分とし微量（例えば5重量%以下）の異元素を含む合金が挙げられる。アルミニウム基材の厚さは、良好な表面処理面を形成する観点から1mm以上が好ましい。アルミニウム基材の厚さの上限には特に制限はない。このアルミニウム基材には、陽極酸化処理に先立ち、予め脱脂処理や電解研磨、鏡面仕上げ処理といった表面処理を施しても良い。

[0030] <陽極酸化処理液>

陽極酸化処理液としては、アルミニウムの陽極酸化処理に一般的に用いられるものであればいずれも使用することができ、これらの一般的な処理液の酸化還元電位を上記範囲に調整して用いることが好ましい。

[0031] このような陽極酸化処理液としては、リン酸、シュウ酸、酢酸、硫酸、ホウ酸及びフッ酸よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の酸を含む水溶液に対して、酸化還元電位の調整のために、電解処理、酸化剤の添加、及び高い酸化還元電位を有する液（以下、「高ORP液」と称する場合がある）の添加のいずれか1以上の処理を施したものが好ましい。例えば、酸化剤としては、オゾンや過酸化水素、過硫酸、過酢酸、過ホウ酸等の1種または2種以上を用いることができ、高ORP液としては、フッ酸、フッ素等を用いることができる。

[0032] 陽極酸化処理液の酸化還元電位調整のための上述したような処理は、例えば以下の（1）～（3）のような方法で行うことができる。

（1）陽極酸化を行うための処理液を貯留した処理槽（以下、単に「処理槽」と称する場合がある）と、酸化還元電位調整のための調整槽とに処理液を循環させて、調整槽において電解処理、酸化剤添加又は高ORP液の添加を行う（循環処理）。

(2) 処理槽に所定の酸化還元電位の処理液を一過式で添加する（一過式添加）。

(3) 処理槽内の処理液にオゾンガス等のガスを吹き込む（ガス吹き込み）。

[0033] 陽極酸化処理液は、例えば上述の酸の濃度が50～300 g/L、特に50～200 g/Lであり、酸化剤濃度が1～30 g/L、特に2～20 g/Lの水溶液が好ましく、このうち、酸濃度や酸化剤濃度は、用いる酸や酸化剤の種類に応じて、即ち生成するH⁺イオンの量に応じて適宜決定すればよい。酸濃度が50 g/Lよりも低いと陽極酸化処理を行っても孔が形成されない一方、300 g/Lよりも高いと形成される孔の孔径が大きくなり過ぎるため好ましくない。また、酸化剤濃度が1 g/Lよりも低いと形成される孔の孔径が過大となる一方、30 g/Lよりも高いと後述する過硫酸生成用電解セル等の酸化還元電位調整のための設備が過大となり、あるいは酸化剤添加コストがかさむため好ましくない。なお、アルミニウム（Al）の溶解を防止して、陽極酸化による電解処理のみで細孔表面を形成するために、陽極酸化処理液のpHは低い方が好ましく、具体的にはpHが-0.2～+0.3程度であることが好ましい。

[0034] 上述したような陽極酸化処理液としては、特に硫酸と過硫酸を含有するものが好ましく、硫酸濃度が50～200 g/L、特に75～150 g/Lで、過硫酸濃度が2～20 g/L、特に5～15 g/Lの水溶液を用いることが好ましい。

[0035] <過硫酸の生成>

上述したように硫酸を含有する陽極酸化処理液（以下、単に「処理液」と称す。）に過硫酸を存在させて処理液を+1.5～+3.5 Vに調整する方法としては特に制限はなく、例えば以下の(1)～(3)のいずれかの方法を採用することができる。

(1) 硫酸溶液を硫酸電解セルに導入し、電解処理して過硫酸を生成させる。

(2) 硫酸と過酸化水素水を混合して過硫酸を生成させる。

(3) 硫酸とオゾンを混合して過硫酸を生成させる。

[0036] 上記(2)の方法の場合、例えば、硫酸濃度が96～98重量%の硫酸溶液に、過酸化水素濃度が30～35重量%の過酸化水素溶液を容積比で1対3.5から4対3.0の範囲で混合することにより、前述の陽極酸化処理に好適な処理液を得ることができる。

[0037] また、上記(3)の方法の場合、硫酸濃度が50～200 g/Lの硫酸溶液に、オゾン濃度20 ppm以上、例えば20～60 ppmとなるようにオゾンを添加することにより、前述の陽極酸化処理に好適な処理液を得ることができる。

[0038] 硫酸と過酸化水素を混合したときに生成する過硫酸はペルオキソー硫酸(H_2SO_5)で、混合直後の過硫酸濃度は高いが、過硫酸の自己分解に伴う減少分を補うために過酸化水素を繰り返し添加しなければならない。その添加により硫酸濃度が低下するという課題がある。硫酸にオゾンを溶解させたときに生成する過硫酸はペルオキソー硫酸とペルオキシ二硫酸($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$)であるが、それらの生成濃度は非常に低い。これに対して、硫酸を電気分解して得られる過硫酸はペルオキシ二硫酸であり、時間とともに化学平衡によりペルオキソー硫酸との両種が存在することになるものの、それらの濃度は高く、かつ硫酸濃度を変化させることなく過硫酸濃度の調整ができる。したがって、(1)硫酸溶液を硫酸電解セルに導入し、電解処理して過硫酸を生成させる方法が最も好適である。電気分解に供する硫酸含有処理液の硫酸濃度は、各々、前述の各工程に用いる硫酸含有処理液の硫酸濃度と同程度である。

[0039] 図1は、硫酸溶液を硫酸電解セルに導入し、電解処理して過硫酸を生成させる方法による陽極酸化処理工程を実施するための装置の一例を示す模式的断面図である。図1において処理装置1は、外周に恒温ヒータ3が設けられた処理槽2と、循環ポンプ5を備えた配管4から連続する電解セル6と、この電解セル6から処理槽2に供給する配管7とを有する。この電解セル6内

には、ダイヤモンド電極よりなる陽極 6 A 及び陰極 6 B と、両者間に配置されたバイポーラ電極 6 C とが設けられている。なお、処理槽 2 内には、液を攪拌するための液循環機能等攪拌手段を設置しても良い。

[0040] このような処理装置 1 において、処理槽 2 及び電解セル 6 には、初期状態において所定の濃度の硫酸が充填されていて、電解セル 6 内の陽極 6 A 及び陰極 6 B に直流電源ユニットから所定の電流を通電して、硫酸を電気分解することにより、ペルオキソ二硫酸等の過硫酸（酸化剤）を含む硫酸溶液 S を生成する。この過硫酸溶液 S を、配管 7 を経由して処理槽 2 に供給可能となっている。この過硫酸溶液 S は、処理槽 2 から配管 4 を経由して循環ポンプ 5 により電解セル 6 に還流することで、過硫酸溶液 S が循環するように構成されている。そして、処理槽 2 内には、被処理対象であるアルミニウム基板 8 が枠状ホルダ 8 A によって周縁部が保持された状態でその板面を上下方向として配置されている。アルミニウム基板 8 の被表面処理面に対峙してカーボン等よりなる板状の陰極 9 が配置されている。陰極 9 は、陽極としてのアルミニウム基板 8 と略同一の大きさのものであり、板面をアルミニウム基板 8 と平行としている。アルミニウム基板 8 と陰極 9 には直流電源 10 により電圧が印加される。なお、処理槽 2 内には、液を攪拌するための散気管等の攪拌手段を設置してもよい。

[0041] 上述したような装置を用い、所定の硫酸及び過硫酸濃度の硫酸含有処理液を調整し、通電を行いながら所定時間処理を行う。なお、上記の説明では、硫酸の電解処理や酸化で過硫酸を生成させる場合を例示したが、過硫酸に限らず、炭酸の電解処理あるいは酸化で過炭酸（ペルオキソー炭酸（ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ））、ペルオキソ二炭酸（ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$ ））を生成させることができる。また、ホウ酸の電解処理あるいは酸化で過ホウ酸を、さらに酢酸の電解処理あるいは酸化で過酢酸を生成させることができる。これらいずれも本実施形態における陽極酸化処理液及び封孔処理液として使用することができる。

[0042] <陽極酸化処理条件>

以下に、上述したような陽極酸化処理液を用いる本発明の陽極酸化処理工

程の処理条件について説明する。

[0043] 陽極酸化処理の温度（処理液の温度）は、 $0 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 程度が好ましい。この温度が低すぎると処理時間が長くなり、高すぎると孔が開かなくなるおそれがある。また、印加電圧は $10 \sim 30\text{ V}$ 、電流密度は $2.5 \sim 6\text{ A/dm}^2$ 程度が好ましい。印加電圧及び電流密度が低すぎると孔が開かなくなり、陽極酸化被膜が破れるおそれがある。なお、印加電圧及び電流密度の上限については、高すぎてもそれ以上の効果の向上が得られず、経済的でない。

[0044] 上述したような陽極酸化処理の時間は、用いる陽極酸化処理液の酸化還元電位や酸濃度や酸化剤濃度、印加電圧等の処理条件に応じて、目的とする陽極酸化処理の程度（形成する陽極酸化皮膜の厚さ）によって適宜調整すればよい。例えば、 $0.5 \sim 3.0$ 時間程度の陽極酸化処理により、膜厚 $15 \sim 85\text{ }\mu\text{m}$ 程度の陽極酸化皮膜を形成することが好ましい。

[0045] [封孔工程]

本実施形態においては、封孔処理として加圧水蒸気法または煮沸法を用いる。以下加圧水蒸気法または煮沸法を用いる封孔工程の処理条件について説明する。

<封孔処理条件>

[0046] 加圧水蒸気法の場合、処理温度は $140 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度、処理圧力は $0.4 \sim 0.5\text{ MPa}$ 程度、処理時間（昇温及び降温時間を含まず処理温度にしておく時間）1時間程度が好ましい。また、煮沸法の場合、処理液として純水のみを使用し、処理温度は $90 \sim 95^{\circ}\text{C}$ 程度、処理時間は1時間程度が好ましい。

[0047] なお、ここで、封孔処理の程度は、封孔処理前の細孔に対して、封孔処理された細孔の割合の百分率を「封孔度」として表すことがある。封孔度は、アルミニウム基材の用途に応じて、 $30 \sim 100\%$ の範囲で適宜設定される。本実施形態においては、この封孔処理に先立ち、陽極酸化処理で形成された陽極酸化皮膜の微細孔に塗料や抗菌剤、その他の機能性材料を封入し、その後封孔処理することで、アルミニウム基材に所望の機能を付与することが

できる。

[0048] [耐食性評価試験]

上述したようにして処理したアルミニウム基材を液温度 35℃の 10N-HCl 溶液に浸漬し、気泡が出るまでの時間を測定することにより、耐食性を評価することができる。

[0049] [適用分野]

このようにして処理したアルミニウム基材は、種々の用途に適用することができ、例えば、酢酸ニッケル等の封孔剤を使用して封孔処理を施す部品等の適用分野に代替することができる。具体的には以下のような用途に適用することができる。

[0050] (1) ドライエッチング装置等に使用されるプラズマ用部品

半導体や液晶で使用されるドライエッチング装置プラズマ用部品は、チャンバー内を真空とするため、部品に不純物を含んでいると、この不純物がチャンバー内に拡散して被処理物に付着し、製品不良につながる。特に金属の付着は製品不良につながり、酢酸ニッケル等の封孔剤を使用して封孔処理を施した場合、残留したニッケルが処理ガスを汚染し、半導体表面に付着し、半導体の性能を低下させたり、製造歩留を低下させたりする。これに対し、本実施形態のようにして処理したアルミニウム基材によれば、酢酸ニッケル等の封孔剤を使用することなく封孔処理を確実に行うことができ、細孔内からの不純物拡散を抑えることができる。

[0051] (2) スマートフォンや自動車部品

これらにニッケルアレルギーを持った人が触れた場合、酢酸ニッケル等の封孔剤を使用して封孔した部品の表面に残留しているニッケルにより、そのアレルギー症状を発症させることがある。これに対し、本実施形態のようにして処理したアルミニウム基材によれば、ニッケルを含まないため、ニッケルアレルギーを発症することはない。

[0052] (3) アルミサッシ

本実施形態のようにしてアルミニウム基材に形成した陽極酸化皮膜の細孔

に塗料を封入し、その後封孔処理することにより、長期にわたり、変色の問題もなく所望の着色を維持し得るカラーサッシを得ることができる。従来のカラーサッシは、アルミサッシに塗料を施していたが、アルミサッシ表面のアルミ酸化物上に塗装するため、塗料の塗膜が経時により変色したり、剥離したりする問題があった。本実施形態によれば、このような問題を解決することができる。

[0053] また、陽極酸化皮膜の細孔に抗菌剤を封入した後封孔処理することにより、抗菌アルミサッシとすることもできる。この際、封孔度を例えば90%程度とし、徐々に抗菌剤が表面に出るような徐放性を付与することもできる。

[0054] (4) 触媒用担体

本実施形態のようにしてアルミニウム基材に形成した陽極酸化皮膜の細孔に触媒金属を封入した後、適度に封孔処理することで、良好な金属担持触媒とすることができる。触媒は化学反応を起こさせる反応場であるため、比表面積が大きいほど触媒能は向上する。例えば、白金(Pt)は多くの反応で触媒として使用されており、比表面積を大きくするために、Ptナノコロイドが開発されている。しかし、Ptナノコロイドを大きな触媒活性表面積が得られるように担持することが難しい。現在樹脂に担持することが行われているが、担持量は樹脂表面積の5%以下である。

[0055] このようにして陽極酸化したアルミニウム基材の細孔にPtナノコロイドを封入し、反応系に脱落しないように僅かに封孔する(例えば封孔度10~20%)ことにより、アルミニウム基材表面積の30%程度をPt表面とすることが可能となり、触媒機能を高めることができる。

実施例

[0056] 以下に実施例及び比較例を示し、本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの記載により何ら限定されるものではない。

[0057] [実施例1]

図1に示す装置を用いて、厚さ3mmのアルミニウム-マグネシウム系合金A5052製のアルミニウム合金板を陽極酸化処理し、次いで封孔処理す

る表面処理を行った。処理槽の仕様及び処理条件は以下の通りである。

[0058] <処理槽、処理液の組成及び処理時間>

処理槽 1 の容積：40 L

アルミニウム合金板（アルミニウム基板 8）の大きさ：500 mm×500 mm×厚さ 3 mm

陰極 9 の大きさ：500 mm×500 mm×厚さ 3 mm

陰極材料：カーボン

アルミニウム合金板と陰極との距離：30 mm

印加電圧：20 V（一定）

陽極酸化処理液

硫酸濃度：100 g/L

過硫酸濃度：10 g/L

酸化還元電位：+2.0 V

pH：0.0

温度：20℃

処理時間：2 時間

[0059] <過硫酸生成用電解セル 6>

セル容積：0.5 L

陽極 6 A 及び陰極 6 B：ダイヤモンド電極（直径 150 mm）

バイポーラ電極 6 C（膜）材質：陽極と同じ

電流密度：50 A/dm²

液流量：52 L/時間

[0060] なお、処理液 S の過硫酸濃度は以下の方法で測定し、酸化還元電位はポルタンメトリー法で、pH は pH 計でそれぞれ測定した。

[0061] <過硫酸濃度測定方法>

まず、ヨウ素滴定により処理液中に含まれる全酸化剤濃度を測定する。このヨウ素滴定とは、ヨウ化カリウム（KI）を加えてヨウ素（I₂）を遊離させ、その I₂ をチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定して I₂ の量を求め、その

I_2 の量から、酸化剤濃度を求めるものである。次に過酸化水素濃度のみを過マンガン酸カリウム滴定により求め、ヨウ素滴定値－過マンガン酸カリウム滴定値より過硫酸濃度を求めた。

[0062] <陽極酸化処理>

処理槽2内に100 g/L硫酸水溶液を収容し、循環ポンプ5及び電解セル6を作動させて過硫酸濃度が10 g/L、硫酸濃度が100 g/L、酸化還元電位が+2.0 V、pH 0.0となった後、処理槽2に陽極としてのアルミニウム合金板（アルミニウム基板8）を浸漬し、陰極9との間に20 Vの電圧を印加して150 A（6 A/dm²）で陽極酸化を開始し、2時間陽極酸化を継続した。その後、表面に陽極酸化皮膜が形成されたアルミニウム合金板を処理槽2から取り出し、純水で洗浄した後乾燥した。この陽極酸化処理条件を表1に示す。

[0063] この陽極酸化皮膜を形成したアルミニウム合金板に対し、加圧水蒸気法により封孔処理を行った。

<封孔処理条件>

処理温度：145℃

処理圧力：0.45 MPa

処理時間：1時間（昇温及び降温時間を含まず処理温度にしておく時間）

この封孔処理条件を表2に示す。

[0064] <耐食性試験>

続いて耐食性試験として、封孔処理後のアルミニウム合金板を液温度35℃の10N-HCl溶液に浸漬し、気泡が出るまでの時間を測定した。結果を表3に示す。

[0065] [実施例2]

実施例1において、陽極酸化処理条件を同じとして、封孔処理を表2に示す処理条件で煮沸法にてアルミニウム合金板の処理を行い、封孔処理後のアルミニウム合金板に対して耐食性試験を行った。陽極酸化処理条件を表1に

、封孔処理条件を表 2 に、耐食性試験結果を表 3 にそれぞれあわせて示す。

[0066] [実施例 3、4 及び比較例 1～3]

実施例 1 において、封孔処理条件を同じとして、陽極酸化処理を表 2 に示す処理条件でアルミニウム合金板の処理を行い、封孔処理後のアルミニウム合金板に対して耐食性試験を行った（実施例 3、4）。陽極酸化処理条件を表 1 に、封孔処理条件を表 2 に、耐食性試験結果を表 3 にそれぞれあわせて示す。

[0067] 比較のために、実施例 1 において封孔処理条件を同じとして、過硫酸を含まない処理液で陽極酸化処理を行ったアルミニウム合金板に対して耐食性試験を行った（比較例 1）。また、実施例 2 において封孔処理条件を煮沸法で同じとして、過硫酸を含まない処理液で陽極酸化処理を行ったアルミニウム合金板に対して耐食性試験を行った（比較例 2）。さらに、実施例 1 において、封孔処理を行わず、陽極酸化処理のみを行ったアルミニウム合金板に対して耐食性試験を行った（比較例 3）。これらの比較例の陽極酸化処理条件を表 1 に、封孔処理条件を表 2 に、耐食性試験結果を表 3 にそれぞれあわせて示す。

[0068] [表 1]

例No.	陽極酸化処理条件			
	硫酸濃度 (g/L)	過硫酸濃度 (g/L)	ORP (V)	酸化膜厚 (μ m)
実施例 1	100	10	2.0	50
実施例 2	100	10	2.0	50
実施例 3	100	5	1.7	50
実施例 4	100	20	2.0	50
比較例 1	100	0	0.5	50
比較例 2	100	0	0.5	50
比較例 3	100	10	2.0	50

[0069] [表2]

例No.	封孔処理条件			
	封孔法	処理温度 (°C)	処理圧力 (MPa)	処理時間 (時間)
実施例 1	加圧水蒸気法	145	0.45	1
実施例 2	煮沸法	95	—	1
実施例 3	加圧水蒸気法	145	0.45	1
実施例 4	加圧水蒸気法	145	0.45	1
比較例 1	加圧水蒸気法	145	0.45	1
比較例 2	煮沸法	95	—	1
比較例 3	—	—	—	—

[0070] [表3]

例 No.	耐食性試験結果(時間)
実施例 1	4 0
実施例 2	1 0
実施例 3	3 5
実施例 4	4 0
比較例 1	4
比較例 2	2
比較例 3	2

[0071] 表 3 から明らかなとおり、実施例 1 ～ 4 のアルミニウム合金の表面処理方法によれば、過硫酸を含有しない処理液で陽極酸化処理を行った従来法に相当する比較例 1、2 と比べて数倍～20 倍の耐食性が得られることがわかる。また、封孔処理しない場合（比較例 3）でも従来法（比較例 2）と同等の耐食性が得られた。これは本発明の陽極酸化処理でできる細孔の孔径と従来の陽極酸化処理及び煮沸封孔で最終的に形成される細孔の孔径とがほぼ同等であることを示唆している。

符号の説明

- [0072] 1 処理装置
- 2 処理槽
- 3 恒温ヒータ
- 4 配管
- 5 循環ポンプ
- 6 電解セル
- 6 A 陽極
- 6 B 陰極
- 6 C バイポーラ電極
- 7 配管
- S 過硫酸溶液
- 8 アルミニウム基板
- 8 A 枠状ホルダ
- 9 陰極
- 10 直流電源

請求の範囲

- [請求項1] アルミニウムまたはアルミニウム合金を陽極酸化処理液中で陽極酸化処理することにより表面に細孔を形成する陽極酸化処理工程と、細孔表面を封孔処理する封孔工程とを有するアルミニウムまたはアルミニウム合金の表面処理方法であって、前記陽極酸化処理液の酸化還元電位が $+1.5 \sim +3.5$ Vであり、かつ前記封孔処理を加圧水蒸気法または煮沸法で行う、アルミニウムまたはアルミニウム合金の表面処理方法。
- [請求項2] 前記陽極酸化処理液がリン酸、シュウ酸、酢酸、硫酸、ホウ酸及びフッ酸よりなる群から選ばれる1種又は2種以上を含む、請求項1に記載のアルミニウムまたはアルミニウム合金の表面処理方法。
- [請求項3] 電解処理、酸化剤の添加、及び高い酸化還元電位を有する液の添加のいずれか一以上の手法により、前記陽極酸化処理液の酸化還元電位を $+1.5 \sim +3.5$ Vに調整する、請求項1又は2に記載のアルミニウムまたはアルミニウム合金の表面処理方法。
- [請求項4] 前記陽極酸化処理液の循環処理、前記陽極酸化処理液の一過式添加、及び前記陽極酸化処理液へのガス吹き込みのいずれか一以上の手法により、前記陽極酸化処理液の酸化還元電位を $+1.5 \sim +3.5$ Vに調整する、請求項1～3のいずれかに記載のアルミニウムまたはアルミニウム合金の表面処理方法。
- [請求項5] 前記陽極酸化処理液の温度が $0 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 、酸濃度が $50 \sim 300$ g/L及び酸化剤濃度が $1 \sim 30$ g/Lで、前記陽極酸化処理時の印加電圧が $10 \sim 30$ Vで処理する、請求項1～4のいずれかに記載のアルミニウムまたはアルミニウム合金の表面処理方法。
- [請求項6] 前記陽極酸化処理液が硫酸と過硫酸とを含有する、請求項1～5のいずれかに記載のアルミニウムまたはアルミニウム合金の表面処理方法。
- [請求項7] 前記陽極酸化処理液の硫酸濃度が $50 \sim 200$ g/Lで、過硫酸濃

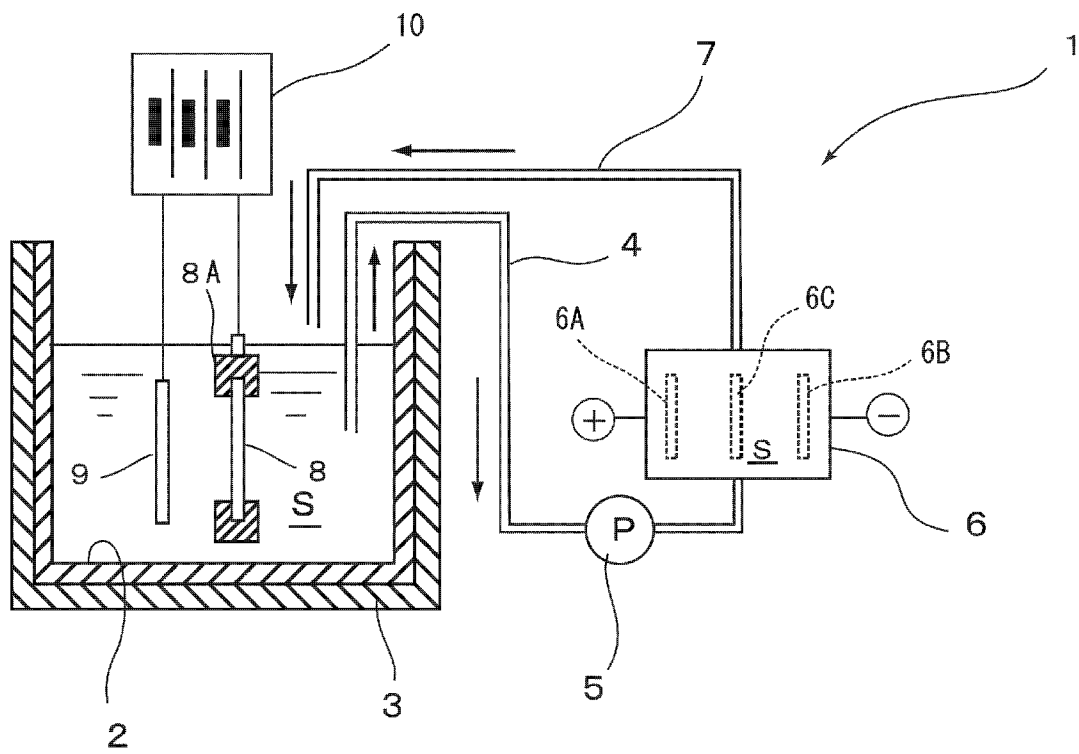
度が2～20 g/Lである、請求項6に記載のアルミニウムまたはアルミニウム合金の表面処理方法。

[請求項8] 前記硫酸を含有する陽極酸化処理液を過硫酸生成用電解セルに循環流通させて電解処理することにより過硫酸を含有させる、請求項6又は7に記載のアルミニウムまたはアルミニウム合金の表面処理方法。

[請求項9] 前記陽極酸化処理液が硫酸と過酸化水素とを混合することにより過硫酸を生成させてなる、請求項6又は7に記載のアルミニウムまたはアルミニウム合金の表面処理方法。

[請求項10] 前記陽極酸化処理液が硫酸とオゾンとを混合することにより過硫酸を生成させてなる、請求項6又は7に記載のアルミニウムまたはアルミニウム合金の表面処理方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/034109

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C25D11/18 (2006.01) i, C25D11/06 (2006.01) i, C25D11/08 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C25D11/00-11/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2016-145383 A (KURITA WATER IND LTD.) 12 August 2016, claims (Family: none)	1-10
Y	JP 8-50365 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 20 February 1996, claims, paragraphs [0006]-[0011] (Family: none)	1-10
A	JP 2016-145381 A (KURITA WATER IND LTD.) 12 August 2016 (Family: none)	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18.10.2018

Date of mailing of the international search report
30.10.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/034109

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-49492 A (NIPPON ALUMINIUM CO., LTD.) 20 February 2001 (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C25D11/18(2006.01)i, C25D11/06(2006.01)i, C25D11/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C25D11/00-11/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2016-145383 A（栗田工業株式会社）2016.08.12, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-10
Y	JP 8-50365 A（三菱化学株式会社）1996.02.20, 特許請求の範囲、段落0006-0011（ファミリーなし）	1-10
A	JP 2016-145381 A（栗田工業株式会社）2016.08.12, （ファミリーなし）	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.10.2018

国際調査報告の発送日

30.10.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

神田 和輝

4E

3439

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2001-49492 A (株式会社日本アルミ) 2001.02.20, (ファミリーなし)	1-10