

明 細 書

発明の名称：表面処理アルミニウム材及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、表面処理アルミニウム材及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] アルミニウムまたはアルミニウム合金からなるアルミニウム材は、種々の用途に利用されている。これらのアルミニウム材の表面には、耐食性の向上、耐傷性の向上及び意匠性の向上などの種々の目的を達成するために陽極酸化皮膜が設けられることがある。陽極酸化皮膜によりアルミニウム材に付与することができる機能は多種多様であるため、陽極酸化皮膜を有するアルミニウム材の適用分野はますます拡大している。

[0003] 陽極酸化皮膜を有するアルミニウム材の例として、特許文献1には、基板にプラズマ処理を施す基板処理装置用の部品において、前記部品を直流電源の陽極に接続し且つ有機酸を主成分とする溶液中に浸漬する陽極酸化処理によって前記部品の表面に形成された皮膜を備え、前記皮膜には沸騰水を用いた半封孔処理が施されることを特徴とする基板処理装置用の部品及び皮膜の形成方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2008-81815号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、特許文献1の皮膜形成方法により形成される陽極酸化皮膜は、細孔が完全に閉塞されていない。そのため、特許文献1の皮膜形成方法により処理された部品は耐食性が低いという問題がある。

[0006] 一方、特許文献1の皮膜形成方法により処理された部品の耐食性を高めるためには、封孔処理を行い、陽極酸化皮膜の細孔を完全に閉塞する方法が考

えられる。しかし、この場合には、使用中に部品の温度が上昇した際に陽極酸化皮膜にクラックが発生しやすくなり、かえって耐食性の低下を招くおそれがある。それ故、特許文献1の皮膜形成方法により処理された部品は、高い耐食性を維持しつつ最高使用温度、つまり部品が使用される環境下において想定される最高温度を高めることには限界があった。

[0007] 本発明は、かかる背景に鑑みてなされたものであり、高い耐食性を維持しつつ最高使用温度を容易に高めることができる表面処理アルミニウム材及びその製造方法を提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の一態様は、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる母材と、前記母材上に形成された保護皮膜と、を有する表面処理アルミニウム材であって、

前記保護皮膜は、アルミニウムの酸化物からなり、前記母材を覆う酸化物層と、

アルミニウムの水和酸化物を含み、前記酸化物層を覆う水和酸化物層と、を有し、

200℃の温度で1時間加熱された前記表面処理アルミニウム材に、ASTM-G85-A3に準拠した方法によりSWAAT試験を行った場合に、試験開始から48時間が経過した時点で前記表面処理アルミニウム材の表面に発生する、前記母材まで到達した腐食部の数が1.0個/cm²以下である、表面処理アルミニウム材にある。

[0009] 本発明の他の態様は、前記の態様の表面処理アルミニウム材の製造方法であって、

前記母材に陽極酸化処理を施すことにより前記母材上に細孔を備えた前記酸化物層を形成し、

その後、前記母材及び前記酸化物層を100℃以上350℃以下の温度で加熱し、

その後、前記酸化物層を封孔剤に接触させて前記酸化物層上に前記水和酸

化物層を形成するとともに前記細孔を封孔する、表面処理アルミニウム材の製造方法にある。

発明の効果

[0010] 前記表面処理アルミニウム材（以下、「アルミニウム材」という。）は、母材の表面に、前記酸化物層と前記水和酸化物層とを備えた保護皮膜を有している。また、200℃の温度で1時間加熱された前記表面処理アルミニウム材に、ASTM-G85-A3に準拠した方法によりSWAAT試験を行った場合に、試験開始から48時間経過した時点で前記表面処理アルミニウム材の表面に発生する、前記母材まで到達した腐食部の数が1.0個/cm²以下である。かかる特性を有するアルミニウム材は、温度が上昇した場合においてもクラックの発生を抑制することができる。それ故、前記アルミニウム材は、高い耐食性を維持しつつその最高使用温度を容易に高めることができる。

[0011] また、前記アルミニウム材の製造方法においては、母材に陽極酸化処理を施した後に、陽極酸化処理によって形成された酸化物層を前記特定の範囲内の温度で加熱する。このように、酸化物層の細孔を封孔する前に酸化物層を加熱することにより、酸化物層の形成時に生じた内部応力を緩和することができる。そして、酸化物層の内部応力を緩和した後に酸化物層と封孔剤とを接触させ、酸化物層上に水和酸化物層を形成すると共に細孔を封孔することにより、前記アルミニウム材の温度が上昇した場合においてもクラックの発生を抑制し、高温環境において高い耐食性を維持することができる。

[0012] 以上のように、前記の態様によれば、高い耐食性を維持しつつ最高使用温度を容易に高めることができる表面処理アルミニウム材及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、実施例における表面処理アルミニウム材の断面図である。

[図2]図2は、実施例の表面処理アルミニウム材の製造過程において、酸化物層が形成された母材の断面図である。

発明を実施するための形態

[0014] (アルミニウム材)

前記アルミニウム材の母材は、アルミニウムまたはアルミニウム合金から構成されている。母材の形状は特に限定されることはなく、アルミニウム材の用途に応じて種々の形状をとり得る。例えば、母材は、圧延板や押出材などの展伸材であってもよく、鋳造材や鍛造材であってもよい。母材の形状が板状である場合、母材の厚みは特に限定されることはない。より具体的には、母材は、例えば、1 mm程度の厚みを有する冷延板であってもよく、50 mm程度の厚みを有する熱延板であってもよい。

[0015] また、母材の材質は、アルミニウム材の用途に応じて、アルミニウム及びアルミニウム合金からなる群の中から適宜選択することができる。より具体的には、母材を構成するアルミニウムとしては、例えば、1000系アルミニウムを使用することができる。また、母材を構成するアルミニウム合金としては、例えば、2000系アルミニウム合金、3000系アルミニウム合金、4000系アルミニウム合金、5000系アルミニウム合金、6000系アルミニウム合金、7000系アルミニウム合金及び8000系アルミニウム合金を使用することができる。また、母材は、互いに異なる化学成分を有する2つ以上の層が積層されたクラッド材であってもよい。

[0016] 前記母材上には、アルミニウムの酸化物からなり、母材上に積層された酸化物層と、アルミニウムの水和酸化物を含み、酸化物層に積層された水和酸化物層とを含む保護皮膜が設けられている。より具体的には、水和酸化物層は、アルミニウムの水和酸化物から構成されていてもよい。また、水和酸化物層は、水和酸化物と、金属塩及び／または金属酸化物とを含んでいてもよい。保護皮膜は、例えば、母材に陽極酸化処理を施し、母材の表面に多数の細孔を備えた酸化物層を形成した後、封孔処理を行い、酸化物層の細孔を水和酸化物層で閉塞することにより得られる。このような保護皮膜は、細孔が封孔されているため耐食性に優れている。それ故、母材上に前記保護皮膜を形成することにより、前記アルミニウム材の耐食性を高めることができる。

- [0017] 保護皮膜の厚みは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $7\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましい。この場合には、アルミニウム材の耐食性をより向上させることができる。耐食性の観点からは保護皮膜の厚みの上限は特に限定されることはないが、保護皮膜の厚みの製造上の上限は、例えば $200\text{ }\mu\text{m}$ である。前記アルミニウム材の生産性をより高める観点からは、保護皮膜の厚みは $60\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。
- [0018] 前記アルミニウム材を 200°C の温度で1時間加熱した後に、ASTM-G85-A3に準拠した方法によりSWAAT試験を行った場合に、試験開始から48時間が経過した時点で前記アルミニウム材の表面に発生する、前記母材まで到達した腐食部の数は $1.0\text{ 個}/\text{cm}^2$ 以下である。このような特性を有するアルミニウム材は、高い温度で使用される際にもクラックの発生を抑制し、高温における耐食性を向上させることができる。従って、前記アルミニウム材は、高い耐食性を維持しつつ最高使用温度を容易に高めることができる。
- [0019] 前記アルミニウム材の最高使用温度をより容易に高める観点からは、前記特定の条件でSWAAT試験を行った場合に、試験開始から48時間が経過した時点で前記アルミニウム材の表面に発生する、前記母材まで到達した腐食部の数は $0.80\text{ 個}/\text{cm}^2$ 以下であることが好ましく、 $0.60\text{ 個}/\text{cm}^2$ 以下であることがより好ましく、 $0.50\text{ 個}/\text{cm}^2$ 以下であることがさらに好ましく、 $0.30\text{ 個}/\text{cm}^2$ 以下であることが特に好ましく、 $0.10\text{ 個}/\text{cm}^2$ 以下であることが最も好ましい。
- [0020] なお、SWAAT試験の具体的な試験方法及び腐食部の数の算出方法は以下の通りである。まず、アルミニウム材における保護皮膜の表面の一部に腐食試験面を設定し、保護皮膜の表面における腐食試験面以外の領域をマスキングテープで被覆する。次に、腐食試験機内に腐食試験面が表になるようにしてアルミニウム材を配置する。その後、試験機の槽内温度を $49\pm 2^{\circ}\text{C}$ に維持しながら、腐食試験面に試験液を 0.5 時間継続して噴霧する。なお、

SWAAT試験における試験液としては、ASTM D1141-98に準拠した組成を有する人工海水溶液に酢酸を添加することにより調製された、 pH 2.8以上3.0以下の水溶液が用いられる。また、試験液の噴霧速度は $1.0\text{ ml}/80\text{ cm}^2/\text{h}$ 以上 $2.0\text{ ml}/80\text{ cm}^2/\text{h}$ 以下の範囲内とする。

[0021] 腐食試験面に試験液を0.5時間継続して噴霧した後、試験液の噴霧を休止し、試験機内においてアルミニウム材を1.5時間静置する。この時の試験機の槽内温度は $49 \pm 2^\circ\text{C}$ とし、槽内の相対湿度は98%RH以上とする。その後、前述した試験液の噴霧とアルミニウム材の静置とを繰り返し行い、試験開始からの経過時間が48時間に到達した時点でSWAAT試験を終了する。

[0022] SWAAT試験が終了した後、試験機から取り出した前記アルミニウム材を水洗し、次いで乾燥させる。その後、前記アルミニウム材を濃硝酸に浸漬することにより、SWAAT試験により発生した腐食生成物を除去する。その後、顕微鏡を用いて腐食試験面に現れた全ての腐食部を観察し、腐食部の底に母材が露出しているか否かを判定する。そして、底に母材が露出している腐食部の数を数える。以上により得られる、母材が露出している腐食部の数（単位：個）を腐食試験面の面積（単位： cm^2 ）で除することにより、SWAAT試験後に母材まで到達した腐食部の数（単位：個/ cm^2 ）を算出することができる。

[0023] 前記アルミニウム材を 200°C の温度で1時間加熱した後に、JIS H 8502：1999に規定された方法によりCASS試験を行った場合に、試験開始から24時間が経過した時点で前記アルミニウム材の表面に発生する、前記母材まで到達した腐食部の数は $2.0\text{ 個}/\text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。このような特性を有するアルミニウム材は、高い温度で使用される際にもクラックの発生を抑制し、高温における耐食性をより向上させることができる。従って、このような特性を有するアルミニウム材は、高い耐食性を維持しつつ最高使用温度をより容易に高めることができる。

- [0024] 前記アルミニウム材の最高使用温度をより容易に高める観点からは、前記特定の条件でCASS試験を行った場合に、試験開始から24時間が経過した時点で前記アルミニウム材の表面に発生する、前記母材まで到達した腐食部の数は1.8個/cm²以下であることが好ましく、1.6個/cm²以下であることがより好ましく、1.4個/cm²以下であることがさらに好ましく、1.2個/cm²以下であることが特に好ましく、1.0/cm²以下であることが最も好ましい。
- [0025] なお、CASS試験の具体的な試験方法及び腐食部の数の算出方法は以下の通りである。まず、アルミニウム材における保護皮膜の表面の一部に腐食試験面を設定し、保護皮膜の表面における腐食試験面以外の領域をマスキングテープで被覆する。次に、腐食試験機内に腐食試験面が表になるようにしてアルミニウム材を配置する。その後、試験機の槽内温度を50±2℃に維持しながら、腐食試験面に試験液を継続して噴霧する。そして、試験開始からの経過時間が24時間に到達した時点でCASS試験を終了する。なお、CASS試験における試験液としては、純水に50±5g/Lの塩化ナトリウムと0.26±0.02g/Lの塩化銅(II)二水和物とを溶解させた後、約1mL/Lの酢酸を添加することにより調製された、pH3.0の水溶液が用いられる。また、試験液の噴霧速度は1.0mL/80cm²/h以上2.0mL/80cm²/h以下の範囲内とする。
- [0026] CASS試験が終了した後、試験機から取り出した前記アルミニウム材を水洗し、次いで乾燥させる。その後、前記アルミニウム材を濃硝酸に浸漬することにより、CASS試験により発生した腐食生成物を除去する。その後、顕微鏡を用いて腐食試験面に現れた全ての腐食部を観察し、腐食部の底に母材が露出しているか否かを判定する。そして、底に母材が露出している腐食部の数を数える。以上により得られる、母材が露出している腐食部の数(単位:個)を腐食試験面の面積(単位:cm²)で除することにより、CASS試験後に母材まで到達した腐食部の数(単位:個/cm²)を算出することができる。

- [0027] J I S H 8 6 8 3 - 2 : 2 0 1 3 に規定された方法により封孔度試験を行った場合における、前記アルミニウム材の単位面積当たりの質量減少量は $0.3 \text{ g} / \text{d m}^2$ 以下であることが好ましい。かかるアルミニウム材は、酸化物層の細孔が水和酸化物層によって十分に封孔されているため、アルミニウム材の耐食性をより確実に高めることができる。
- [0028] なお、封孔度試験の具体的な方法は以下の通りである。まず、リン酸 35 mL 及び無水クロム酸 20 g を水に溶解させ、 1 L の試験液を準備する。次に、アルミニウム材から保護皮膜を含む試験片を採取し、試験片における保護皮膜の面積を測定する。この試験片の表面の汚れを除去した後、試験片の質量を測定する。その後、試験片を $38^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ の温度に保持された試験液中に $15 \text{ 分} \pm 5 \text{ 秒}$ 間浸漬する。
- [0029] 試験液への試験片の浸漬が完了した後、試験片を流水で洗浄し、さらに脱イオン水または蒸留水で洗浄する。洗浄後の試験片を十分に乾燥させた後、試験片の質量を測定する。
- [0030] 以上により得られる、試験片の保護皮膜の面積 A （単位： d m^2 ）、試験液への浸漬前の試験片の質量 m_1 （単位： g ）及び試験液への浸漬後の試験片の質量 m_2 （単位： g ）を用い、下記式（１）に基づいて単位面積当たりの質量減少量 δ_A （単位： $\text{g} / \text{d m}^2$ ）を算出することができる。
- $$\delta_A = (m_1 - m_2) / A \quad \cdots (1)$$
- [0031] 前記アルミニウム材は、前述したように、高い耐食性を維持しつつ最高使用温度を容易に高めることができる。それ故、前記アルミニウム材は、加熱調理器具のファンの周囲に設けられるカバー用部材や厨房機器の金属筐体、半導体製造装置用部材等の、使用中に高温になる部材に好適に用いられる。より具体的には、半導体製造装置用部材としては、例えば、成膜装置及びエッチング装置等の半導体製造装置におけるチャンバーや、チャンバー内に配置される部品等が挙げられる。厨房機器としては、例えば、オーブンや電子レンジ、ガスコンロ、フライヤーなどの加熱調理器具や、ホットフードショーケース等が挙げられる。

[0032] (アルミニウム材の製造方法)

前記表面処理アルミニウム材を製造するに当たっては、まず、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる母材を準備する。母材の製造方法は特に限定されることはなく、公知の方法を採用することができる。例えば、母材は、鋳造、圧延及び熱処理を適宜組み合わせた方法により製造されていてもよい。母材の鋳造方法としては、DC鋳造及び連続鋳造のいずれを採用してもよい。

[0033] また、母材を製造した後、陽極酸化処理を施すまでの間に、必要に応じて脱脂、エッチング、デスマット、研磨及び研削などの陽極酸化処理の前処理を施してもよい。次に、前記母材に陽極酸化処理を施すことにより前記母材上に細孔を備えた前記酸化物層を形成する。陽極酸化処理においては、母材と対極とを電解液に浸漬した状態で、母材と対極との間に直流電流を流すことにより母材の表面に酸化物層を形成することができる。このようにして形成される酸化物層は、アルミナなどのアルミニウムの酸化物から構成されており、多数の細孔を有している。

[0034] 陽極酸化処理において用いる電解液は、例えば、硫酸やリン酸などの電解質を含む酸性電解液であってもよく、メタホウ酸ナトリウムなどの電解質を含むアルカリ性電解液であってもよい。陽極酸化処理において用いる電解液は、金属イオンやアンモニウムイオンなどの無機陽イオンと、硫酸イオン、リン酸イオン、ホウ酸イオンからなる群より選択される1種または2種以上の陰イオンとからなる無機電解質を含むことが好ましい。無機電解質を含む電解液を用いて陽極酸化処理を行うことにより、所望の構造を有する酸化物層をより容易に形成することができる。

[0035] 陽極酸化処理における直流電流の電流密度は、例えば、 1 mA/cm^2 以上 100 mA/cm^2 以下の範囲から適宜設定することができる。また、陽極酸化処理における電解液の温度は、例えば、 0°C 以上 40°C 以下の範囲から適宜設定することができる。

[0036] 陽極酸化処理において形成される酸化物層の厚みは、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上であるこ

とが好ましい。酸化物層の厚みを $2\mu\text{m}$ 以上とすることにより、封孔後に得られる保護皮膜の厚みを十分に厚くし、耐食性及び耐熱性に優れたアルミニウム材をより容易に得ることができる。

[0037] 前記製造方法においては、陽極酸化処理を行った後、前記母材及び前記酸化物層を 100°C 以上 350°C 以下の温度で加熱する。陽極酸化処理を行った後、酸化物層の細孔を封孔する前に前記特定の範囲内の温度で酸化物層を加熱することにより、酸化物層の内部応力を緩和することができる。そして、酸化物層の内部応力を緩和した後に細孔を封孔することにより、封孔後の保護皮膜における内部応力を低減することができる。その結果、加熱された際の保護皮膜のクラックの発生を抑制でき、アルミニウム材の高温における耐食性を向上させることができる。

[0038] 酸化物層の加熱温度が 100°C 未満の場合には、酸化物層の内部応力の緩和が不十分となり、前記アルミニウム材の温度が上昇した際に保護皮膜にクラックが発生し、耐食性のタイカを招くおそれがある。一方、酸化物層の加熱温度が 350°C を超える場合には、母材の熱膨張に酸化物層が追従できず、保護皮膜にクラックが発生するおそれがある。アルミニウム材の最高使用温度をより容易に高める観点からは、酸化物層の加熱温度は、 130°C 以上 330°C 以下であることが好ましく、 150°C 以上 310°C 以下であることがより好ましく、 180°C 以上 290°C 以下であることがさらに好ましく、 200°C 以上 280°C 以下であることが特に好ましい。

[0039] 酸化物層の加熱においては、酸化物層の温度が所望の温度に到達した直後に加熱を終了してもよく、所望の温度に到達した後に、当該温度をある程度の時間保持してもよい。酸化物層の内部応力を十分に緩和し、高温におけるアルミニウム材の耐食性をより確実に高める観点からは、酸化物層の加熱を開始してから加熱を終了するまでの加熱時間は3分以上であることが好ましい。

[0040] また、酸化物層の加熱温度は、表面処理アルミニウム材の最高使用温度以上であることが好ましい。この場合には、表面処理アルミニウム材のクラッ

クの発生をより確実に抑制し、高温における耐食性をより確実に向上させることができる。

[0041] 酸化物層の加熱温度を表面処理アルミニウム材の最高使用温度以上とすることにより前述した効果が得られる理由は必ずしも明らかではないが、例えば以下の理由が考えられる。すなわち、前記アルミニウム材の製造方法において酸化物層を加熱すると、酸化物層内に存在する歪みのうち、酸化物層の加熱温度以下のエネルギーを有する歪みが解放され、内部応力が緩和されると考えられる。そのため、前記製造方法により得られる表面処理アルミニウム材の温度が酸化物層の加熱温度以下の温度である場合には、酸化物層内に解放されるべき歪みが存在していない状態になっていると考えられる。従って、酸化物層の加熱温度を表面処理アルミニウム材の最高使用温度以上とすることにより、酸化物層内の歪みの解放に伴うクラックの発生を抑制することができると考えられる。

[0042] 酸化物層を加熱した後に、酸化物層を封孔剤に接触させる。これにより、前記酸化物層上に前記水和酸化物層を形成するとともに、水和酸化物層によって前記細孔を封孔する。封孔剤としては、例えば、温度80℃以上の温水や水蒸気、Ni（ニッケル）、Cr（クロム）、Zr（ジルコニウム）、Si（シリコン）、Ti（チタン）、Au（金）、Ag（銀）、Co（コバルト）、Mo（モリブデン）、Mn（マンガン）、Nb（ニオブ）、Ta（タンタル）、W（タングステン）、Zn（亜鉛）、Fe（鉄）、Ir（イリジウム）及びSc（スカンジウム）からなる群より選択される1種または2種以上の金属元素のイオンを含む水溶液等の、アルミニウムの酸化物と反応して水和酸化物を形成可能な物質を使用することができる。温水または水蒸気を用いて封孔処理を行う場合には、酸化物層上に、アルミニウムの水和酸化物からなる水和酸化物層を形成することができる。

[0043] また、前記金属元素のイオンを含む水溶液を用いて封孔を行う場合には、酸化物層上に、アルミニウムの水和酸化物と、前記金属元素の塩及び／または酸化物とを含む水和酸化物層を形成することができる。前記金属元素は、

前記水溶液中において金属イオンとして存在していてもよく、錯イオンとして存在していてもよい。封孔剤としては、より具体的には、酢酸ニッケル水溶液、酢酸コバルト水溶液、クロム酸塩水溶液及びケイ酸塩水溶液などの、前記金属元素を含む金属塩の水溶液などを使用することができる。

- [0044] 耐食性及び耐熱性に優れたアルミニウム材をより容易に得る観点からは、封孔剤が温度80℃以上の温水であることが好ましい。また、温水を用いて酸化物層の細孔を封孔することにより、酸化物層上に金属塩を含まない水和酸化物層を形成することができる。水和酸化物層中の金属塩は、例えば前記アルミニウム材を半導体製造装置用部材として用いる場合に、装置内部の汚染の原因となる可能性がある。従って、封孔剤として温水を用い、金属塩を含まない水和酸化物層を形成することにより、半導体製造装置用部材として好適なアルミニウム材を容易に得ることができる。封孔剤として温水を用いる場合には、酸化物層を、封孔剤としての80℃以上の温水に10分以上120分未満接触させることにより酸化物層の細孔を封孔することがより好ましい。

実施例

- [0045] 前記表面処理アルミニウム材及びその製造方法の実施例を、図1～図2を参照しつつ説明する。本例の表面処理アルミニウム材1は、図1に示すように、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる母材2と、母材上に形成された保護皮膜3と、を有している。保護皮膜3は、アルミニウムの酸化物からなり、母材2を覆う酸化物層31と、アルミニウムの水和酸化物を含み、酸化物層31を覆う水和酸化物層32と、を有している。200℃の温度で1時間加熱された表面処理アルミニウム材1に、ASTM-G85-A3に準拠した方法によりSWAAT試験を行った場合に、試験開始から48時間が経過した時点で表面処理アルミニウム材1の表面に発生する、母材2まで到達した腐食部の数が1.0個/cm²以下である。
- [0046] 本例のアルミニウム材1を作製するに当たっては、まず、母材2に陽極酸化処理を施すことにより、図2に示すように母材2上に細孔311を備えた

酸化物層 31 を形成する。その後、母材 2 及び酸化物層 31 を 100℃以上 350℃以下の温度で加熱して酸化物層 31 の内部応力を緩和する。その後、酸化物層 31 を封孔剤に接触させ、酸化物層 31 上に水和酸化物層 32 を形成するとともに細孔 311 を封孔することにより、アルミニウム材 1 を得ることができる。

[0047] 表 1 に、アルミニウム材 1 の具体例（試験材 A1～A3）を示す。試験材 A1～A3 の製造方法は、例えば以下の通りである。まず、母材 2 として、合金番号 A6016 で表される化学成分を有し、厚みが 1 mm であるアルミニウム板を準備する。この母材 2 に陽極酸化処理の前処理を施す。具体的には、前処理として、まず母材 2 を濃度 5 質量%、温度 55℃の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬するアルカリエッチング処理を行う。その後、母材 2 を濃度 30 質量%の硝酸に浸漬してデスマット処理を行う。その後、リン酸と硫酸とが体積比でリン酸：硫酸＝7：3 の比率で混合された、温度 85℃の混合溶液に母材 2 を浸漬して化学研磨処理を行う。化学研磨処理の後、前述した条件と同様の条件で再びデスマット処理を行う。

[0048] 以上のようにして母材 2 に前処理を行った後、母材 2 に陽極酸化処理を行い、母材 2 の表面に酸化物層 31 を形成する。陽極酸化処理において用いる電解液は濃度 15 質量%の硫酸水溶液とし、電解液の温度は 5℃とする。また、陽極酸化処理における電流密度は 10 mA/cm²とし、処理時間は 60 分とする。このようにして形成される酸化物層 31 は、いわゆるポーラス型のアルマイト皮膜であり、図 2 に示すように、多数の細孔 311 を有している。なお、前述した条件で陽極酸化処理を行うことにより形成される酸化物層 31 の厚みはおよそ 15 μm である。

[0049] 陽極酸化処理を行った後、母材 2 を加熱炉内で加熱し、酸化物層 31 の内部応力を緩和する。加熱炉の設定温度は表 1 の「加熱温度」欄に示した値とし、炉内における母材の滞在時間、つまり、加熱開始から加熱終了までの時間は表 1 の「加熱時間」欄に示した値とする。

[0050] その後、酸化物層 31 を備えた母材 2 を、封孔剤としての温度 100℃の

温水に60分間浸漬することにより、酸化物層31上にアルミニウムの水和酸化物からなる水和酸化物層32を形成するとともに、水和酸化物層32によって酸化物層31の細孔311を封孔する。以上により、表1に示す試験材A1～A3を得ることができる。なお、このような条件で酸化物層31の細孔311を封孔する場合、JIS H8683-2:2013に規定された方法により封孔度試験を行った場合における、アルミニウム材1の単位面積当たりの質量減少量は概ね0.01g/dm²となる。

[0051] 表1に示す試験材B1～B2は、試験材A1～A3との比較のための試験材である。試験材B1の製造方法は、母材2上に酸化物層31を形成した後に、酸化物層31を加熱せずに封孔剤と接触させる点以外は試験材A1の製造方法と同様である。試験材B2の製造方法は、酸化物層31の加熱温度及び加熱時間をそれぞれ表1に示すように変更する点以外は試験材B1の製造方法と同様である。

[0052] 表1に、試験材A1～A3及び試験材B1～B2を用いたSWAAT試験及びCASS試験の結果を示す。SWAAT試験及びCASS試験の詳細な方法は以下の通りである。

[0053] [SWAAT試験]

まず、各試験材を200℃の温度で1時間加熱する。加熱後の試験材における保護皮膜の表面上に縦5cm、横10cmの長方形の腐食試験面を設定し、保護皮膜の表面における腐食試験面以外の領域をマスキングテープで被覆する。そして、腐食試験機内に腐食試験面が表になるようにして試験材を配置した後、ASTM-G85-A3に準拠した方法によりSWAAT試験を行う。試験開始から48時間が経過した時点で腐食試験機から試験材を取り出す。この試験材を純水で洗浄した後、乾燥機を用いて完全に乾燥させる。その後、試験材を温度25℃の濃硝酸に5分間浸漬し、腐食試験面に生じた腐食生成物を除去する。

[0054] 次に、顕微鏡を用いて腐食試験面に生じた全ての腐食部を観察し、腐食部の底に母材が露出しているか否かを判定する。そして、底に母材が露出して

いる腐食部の数を数える。以上により得られる、母材が露出している腐食部の数（単位：個）を腐食試験面の面積（単位： cm^2 ）で除することにより、SWAAT試験後に母材まで到達した腐食部の数（単位：個/ cm^2 ）を算出することができる。

[0055] [CASS試験]

まず、各試験材を200℃の温度で1時間加熱する。加熱後の試験材における保護皮膜の表面上に縦5cm、横10cmの長方形の腐食試験面を設定し、保護皮膜の表面における腐食試験面以外の領域をマスキングテープで被覆する。そして、腐食試験機内に腐食試験面が表になるようにして試験材を配置した後、JIS H8502：1999に規定された方法によりCASS試験を行う。試験開始から24時間が経過した時点で腐食試験機から試験材を取り出す。この試験材を純水で洗浄した後、乾燥機を用いて完全に乾燥させる。その後、試験材を温度25℃の濃硝酸に5分間浸漬し、腐食試験面に生じた腐食生成物を除去する。

[0056] 次に、顕微鏡を用いて腐食試験面に生じた全ての腐食部を観察し、腐食部の底に母材が露出しているか否かを判定する。そして、底に母材が露出している腐食部の数を数える。以上により得られる、母材が露出している腐食部の数（単位：個）を腐食試験面の面積（単位： cm^2 ）で除することによりCASS試験後に母材まで到達した腐食部の数（単位：個/ cm^2 ）を算出することができる。

[0057] [表1]

(表1)

	酸化物層の加熱		母材まで到達した腐食部の数(個/ cm^2)	
	加熱温度(℃)	加熱時間(分)	SWAAT試験	CASS試験
試験材A1	250	30	0	0.24
試験材A2	300	30	0	0.28
試験材A3	350	30	0.04	0.3
試験材B1	なし		>1	>5
試験材B2	250	1	>1	>5

[0058] 表1に示すように、試験材A1～A3は、母材上に酸化物層を形成した後

、酸化物層の細孔を封孔する前に酸化物層を前記特定の範囲内の温度で加熱している。そのため、これらの試験材を200℃の温度で1時間加熱した後、ASTM-G85-A3に準拠した方法によりSWAAT試験を行った場合に、試験開始から48時間が経過した時点で表面処理アルミニウム材の表面に発生する、母材まで到達した腐食部の数が1.0個/cm²以下となる。このような特性を有するアルミニウム材は、温度が上昇した場合においてもクラックの発生を抑制することができる。それ故、前記アルミニウム材は、高い耐食性を維持しつつその最高使用温度を容易に高めることができる。

[0059] 一方、試験材B1は、母材上に酸化物層を形成した後、酸化物層を加熱することなく細孔を封孔しているため、前記特定の条件でSWAAT試験を行った際に表面処理アルミニウム材の表面に発生する、母材まで到達した腐食部の数が多くなる。それ故、試験材B1の最高使用温度を高めることは難しい。

[0060] 試験材B2は、酸化物層を加熱する際の加熱時間が短すぎるため、前記特定の条件でSWAAT試験を行った際に表面処理アルミニウム材の表面に発生する、母材まで到達した腐食部の数が多くなる。それ故、試験材B2の最高使用温度を高めることは難しい。

[0061] 以上、実施例に基づいて本発明に係る表面処理アルミニウム材及びその製造方法の態様を説明したが、本発明に係る表面処理アルミニウム材及びその製造方法の具体的な態様は、実施例の態様に限定されるものではなく、本発明の趣旨を損なわない範囲で適宜構成を変更することができる。

[0062] 例えば、本発明に係る表面処理アルミニウム材は、以下の〔1〕～〔4〕に示す態様を取り得る。

[0063] 〔1〕アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる母材と、前記母材上に形成された保護皮膜と、を有する表面処理アルミニウム材であって、

前記保護皮膜は、アルミニウムの酸化物からなり、前記母材を覆う酸化物層と、

アルミニウムの水和酸化物を含み、前記酸化物層を覆う水和酸化物層と、

を有し、

200℃の温度で1時間加熱された前記表面処理アルミニウム材に、ASTM-G85-A3に準拠した方法によりSWAAT試験を行った場合に、試験開始から48時間が経過した時点で前記表面処理アルミニウム材の表面に発生する、前記母材まで到達した腐食部の数が1.0個/cm²以下である、表面処理アルミニウム材。

[0064] [2] 200℃の温度で1時間加熱された前記表面処理アルミニウム材に、JIS H8502:1999に規定された方法によりCASS試験を行った場合に、試験開始から24時間が経過した時点で前記表面処理アルミニウム材の表面に発生する、前記母材まで到達した腐食部の数が2.0個/cm²以下である、[1]に記載の表面処理アルミニウム材。

[3] 前記保護皮膜の厚みが5μm以上60μm以下である、[1]または[2]に記載の表面処理アルミニウム材。

[0065] [4] JIS H8683-2:2013に規定された方法により封孔度試験を行った場合における、単位面積当たりの質量減少量が0.3g/dm²以下である、[1]～[3]のいずれか1つに記載の表面処理アルミニウム材。

[0066] また、本発明に係る表面処理アルミニウム材の製造方法は、以下の[5]～[9]に示す態様を採り得る。

[0067] [5] [1]～[4]のいずれか1つに記載の表面処理アルミニウム材の製造方法であって、

前記母材に陽極酸化処理を施すことにより前記母材上に細孔を備えた前記酸化物層を形成し、

その後、前記母材及び前記酸化物層を100℃以上350℃以下の温度で加熱し、

その後、前記酸化物層を封孔剤に接触させて前記酸化物層上に前記水和酸化物層を形成するとともに前記細孔を封孔する、表面処理アルミニウム材の製造方法。

[0068] 〔6〕前記加熱における、前記酸化物層の加熱を開始してから加熱を終了するまでの加熱時間が3分以上である、〔5〕に記載の表面処理アルミニウム材の製造方法。

〔7〕前記陽極酸化処理において用いる電解液が、無機陽イオンと、硫酸イオン、リン酸イオン及びホウ酸イオンからなる群より選択される1種または2種以上の陰イオンとからなる無機電解質を含む、〔5〕または〔6〕に記載の表面処理アルミニウム材の製造方法。

[0069] 〔8〕前記封孔剤が、80℃以上の温度を有する温水、Ni、Cr、Zr、Si、Ti、Au、Ag、Co、Mo、Mn、Nb、Ta、W、Zn、Fe、Ir及びScからなる群より選択される1種または2種以上の金属元素のイオンを含む水溶液または水蒸気である、〔5〕～〔7〕のいずれか1つに記載の表面処理アルミニウム材の製造方法。

〔9〕前記封孔において、前記酸化物層を、前記封孔剤としての80℃以上の温水に10分以上120分未満接触させる、〔8〕に記載の表面処理アルミニウム材の製造方法。

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からなる母材と、前記母材上に形成された保護皮膜と、を有する表面処理アルミニウム材であって、
- 、
- 前記保護皮膜は、アルミニウムの酸化物からなり、前記母材を覆う酸化物層と、
- アルミニウムの水和酸化物を含み、前記酸化物層を覆う水和酸化物層と、を有し、
- 200℃の温度で1時間加熱された前記表面処理アルミニウム材に、ASTM-G85-A3に準拠した方法によりSWAAT試験を行った場合に、試験開始から48時間が経過した時点で前記表面処理アルミニウム材の表面に発生する、前記母材まで到達した腐食部の数が1.0個/cm²以下である、表面処理アルミニウム材。
- [請求項2] 200℃の温度で1時間加熱された前記表面処理アルミニウム材に、JIS H8502:1999に規定された方法によりCASS試験を行った場合に、試験開始から24時間が経過した時点で前記表面処理アルミニウム材の表面に発生する、前記母材まで到達した腐食部の数が2.0個/cm²以下である、請求項1に記載の表面処理アルミニウム材。
- [請求項3] 前記保護皮膜の厚みが5μm以上60μm以下である、請求項1または2に記載の表面処理アルミニウム材。
- [請求項4] JIS H8683-2:2013に規定された方法により封孔度試験を行った場合における、単位面積当たりの質量減少量が0.3g/dm²以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の表面処理アルミニウム材。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の表面処理アルミニウム材の製造方法であって、
- 前記母材に陽極酸化処理を施すことにより前記母材上に細孔を備え

た前記酸化物層を形成し、

その後、前記母材及び前記酸化物層を100℃以上350℃以下の温度で加熱し、

その後、前記酸化物層を封孔剤に接触させて前記酸化物層上に前記水和酸化物層を形成するとともに前記細孔を封孔する、表面処理アルミニウム材の製造方法。

[請求項6] 前記加熱における、前記酸化物層の加熱を開始してから加熱を終了するまでの加熱時間が3分以上である、請求項5に記載の表面処理アルミニウム材の製造方法。

[請求項7] 前記陽極酸化処理において用いる電解液が、無機陽イオンと、硫酸イオン、リン酸イオン及びホウ酸イオンからなる群より選択される1種または2種以上の陰イオンとからなる無機電解質を含む、請求項5または6に記載の表面処理アルミニウム材の製造方法。

[請求項8] 前記封孔剤が、80℃以上の温度を有する温水、Ni、Cr、Zr、Si、Ti、Au、Ag、Co、Mo、Mn、Nb、Ta、W、Zn、Fe、Ir及びScからなる群より選択される1種または2種以上の金属元素のイオンを含む水溶液または水蒸気である、請求項5～7のいずれか1項に記載の表面処理アルミニウム材の製造方法。

[請求項9] 前記封孔において、前記酸化物層を、前記封孔剤としての80℃以上の温水に10分以上120分未満接触させる、請求項8に記載の表面処理アルミニウム材の製造方法。