

陽極酸化カラーチタンの製造技術

山岸和夫 (株)東陽理化学研究所 製造技術課 課長代理
Kazuo Yamagishi

Process Engineerings for Anodic Coloured Titanium Products

1 はじめに

チタンはその軽さ、強度の高さ、優れた耐食性などにより、航空宇宙産業、化学産業、海洋開発、原子力産業などにおいて、なくてはならない機能材料として主として利用されて来た。しかし近年我が国においては、建築材料（屋根材・内外装材）、モニュメント、スポーツ用品、時計、メガネ、装飾品等の民生品としての用途が大きく拡大しつつある。その使用理由として、チタンの優れた機能特性（耐食性・強度・軽量・金属アレルギー性がない等）ももちろん有るが、その他に、チタンの持っている高級なイメージ、新規性、チタン金属自体の色合いの美しさ、陽極酸化発色により鮮やかな色を得ることができることなども、あげることができよう。

本稿では、陽極酸化によるカラーチタンの製造技術について、実際の当社の工業的製造方法に基づいて解説したい。

2 陽極酸化カラーチタンの発色原理と特徴

チタンを電解液中で陽極として電解すると、発生する酸素により、チタン表面に均一な薄い酸化皮膜 (TiO_2) が形成される。酸化皮膜自体は無色透明であるが、その厚さが可視光波長の十分の一から可視光波長と同程度となった場合、酸化皮膜表面で反射する光と金属自体の表面で反射する光の干渉作用が起こり、強められる波長、弱められる波長ができ、強められる波長が表面の色として見える (図1)。原理はシャボン玉の虹色、水面に薄く浮いた油脂による虹色発色と同じである。其の色は皮膜の厚み、皮膜の屈折率により決定する。チタンの陽極酸化では皮膜の厚みは電解電圧で決定するため、電解電圧をコントロールすることにより、色をコントロールすることが可能である。

其の発色原理から想像されるように、その色調は、塗装

着色、染色着色等の色と大きく異なる。以下にカラーチタンの特徴・性質を述べる。

- ①同じ酸化皮膜の厚みであっても、光の入射角が異なると光の通過する光路が変わるため、光の入射方向、見る方向により微妙に色調が変化する。この効果は下地の金属の表面が鏡面に近いほど大きい。
- ②ごく薄い (約20nm~400nm程度) 透明な酸化皮膜による発色であるために、下地の金属の肌合いがそのまま見える。このことによりヘアライン仕上げ、鏡面仕上げ、ブラスト加工、ダルロール加工などの金属表面仕上げの特徴を生かした発色が可能である。
- ③酸化皮膜の厚さによる干渉皮膜であるので、皮膜上に指紋、油脂などが付着した場合、その分皮膜が厚くなったのと同じになり、色が変わってしまう。これはカラーチタンの最大の欠点と言えよう。ただし、この変色は永久変色ではなく、有機溶剤、洗剤等により洗浄し、表面の付着物を落とせば元の色に戻せる。
- ④染料、顔料による着色と違い、光による退色は全く起こらず、耐光性はほとんど完全である。耐候性もチタンの酸

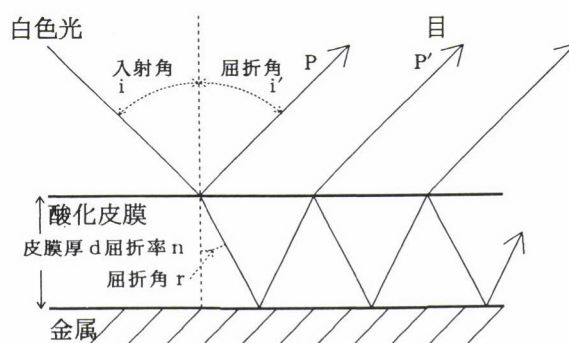


図1 酸化皮膜の光学干渉図

図のように皮膜表面より皮膜内部に入り、金属表面で反射して目に入る光Pと、皮膜表面で反射して目に入る光P'で経路差ができるため、光波の干渉作用がおき、波長により強められる波長と、弱められる波長が発生し色が発生する。

化物は安定性が高いため良好ではあるが、使用場所によっては強固な異物の付着により部分的に変色してしまうこともある。

⑤金属自体のごく薄い酸化皮膜による発色であるため、密着性は良く、発色後に折り曲げ加工、軽度のプレス加工、溶接加工なども可能である。

⑥皮膜自体の硬度はある程度あるが、その発色原理から、サンドペーパー、金属タワシ、砂や泥が付着した様な布等で表面をこすると、皮膜厚さが変化し色が変化してしまう。

メンテナンスにおける洗浄には柔らかい布、スポンジ等の使用がすすめられる。

⑦塗装や染色の様に色を混ぜ合わせて色々な色調を出すことはできず、発色可能な色は前処理・陽極酸化条件を一定とした場合、陽極酸化電圧にしたがって一次的に変化する。図2～図3に電圧による色の変化を、色彩計で測定し $L^* \cdot a^* \cdot b^*$ 色度座標上に示したが、得られる色はそのライン上の色だけである。図を見るとわかるように、純度・彩度の高い赤は得ることはできない。

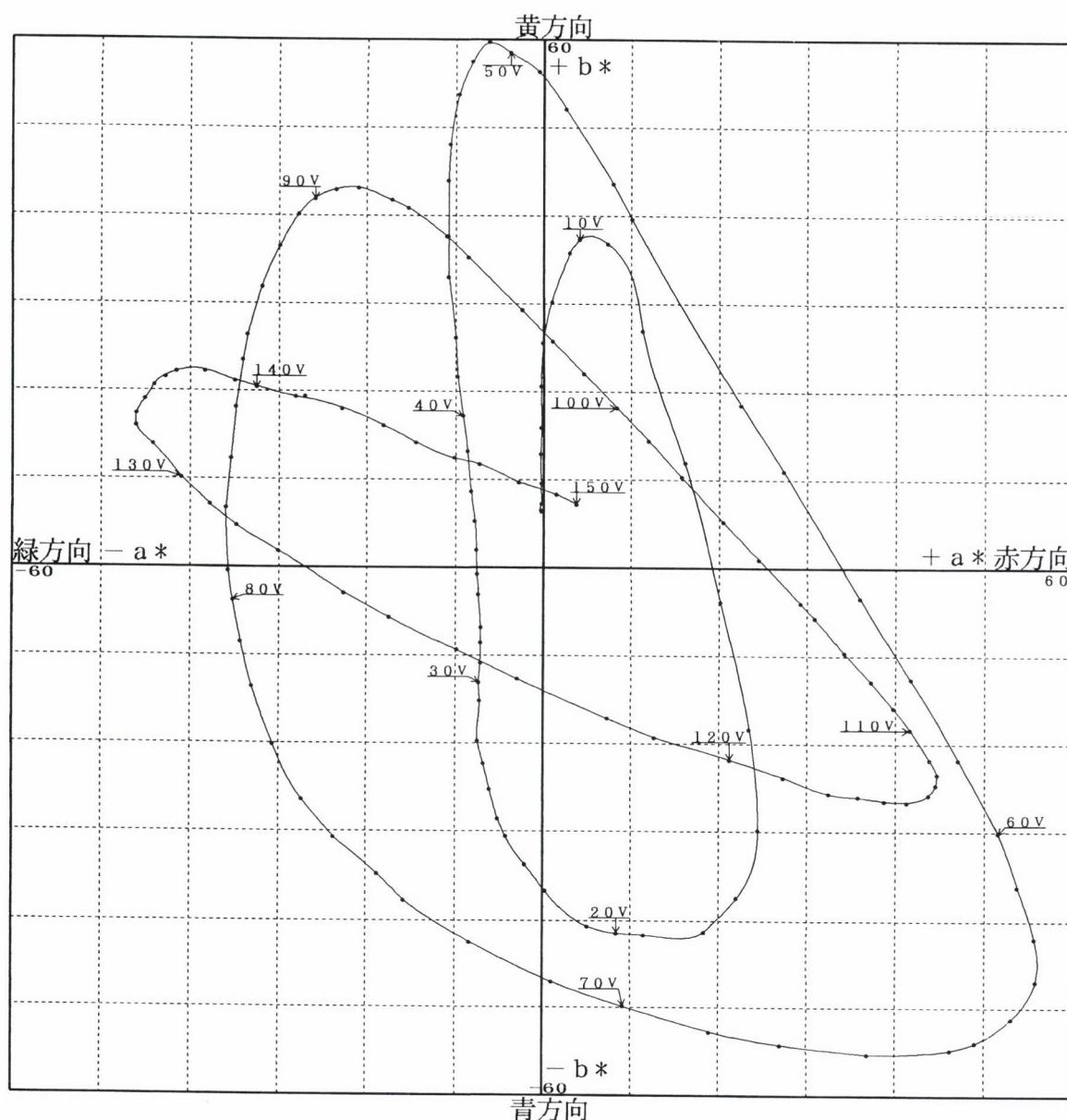


図2 酸洗発色チタンの陽極酸化電圧による色変化 (a^* 、 b^* 値によるグラフ。明度 L^* はふくまない)

† L^* は明度を示し数字が大きい方が明るい。

a^* は+側が赤色で、-側が緑色を示し、数字が大きくなると純色に近づく。

b^* は+側が黄色で、-側が青色を示し、数字が大きくなると純色に近づく。

$a^*=0$ 、 $b^*=0$ は灰色（グレイ）であり、その場合 $L^*=0$ は黒色となり、 L^* が大きくなるほど白に近づく。

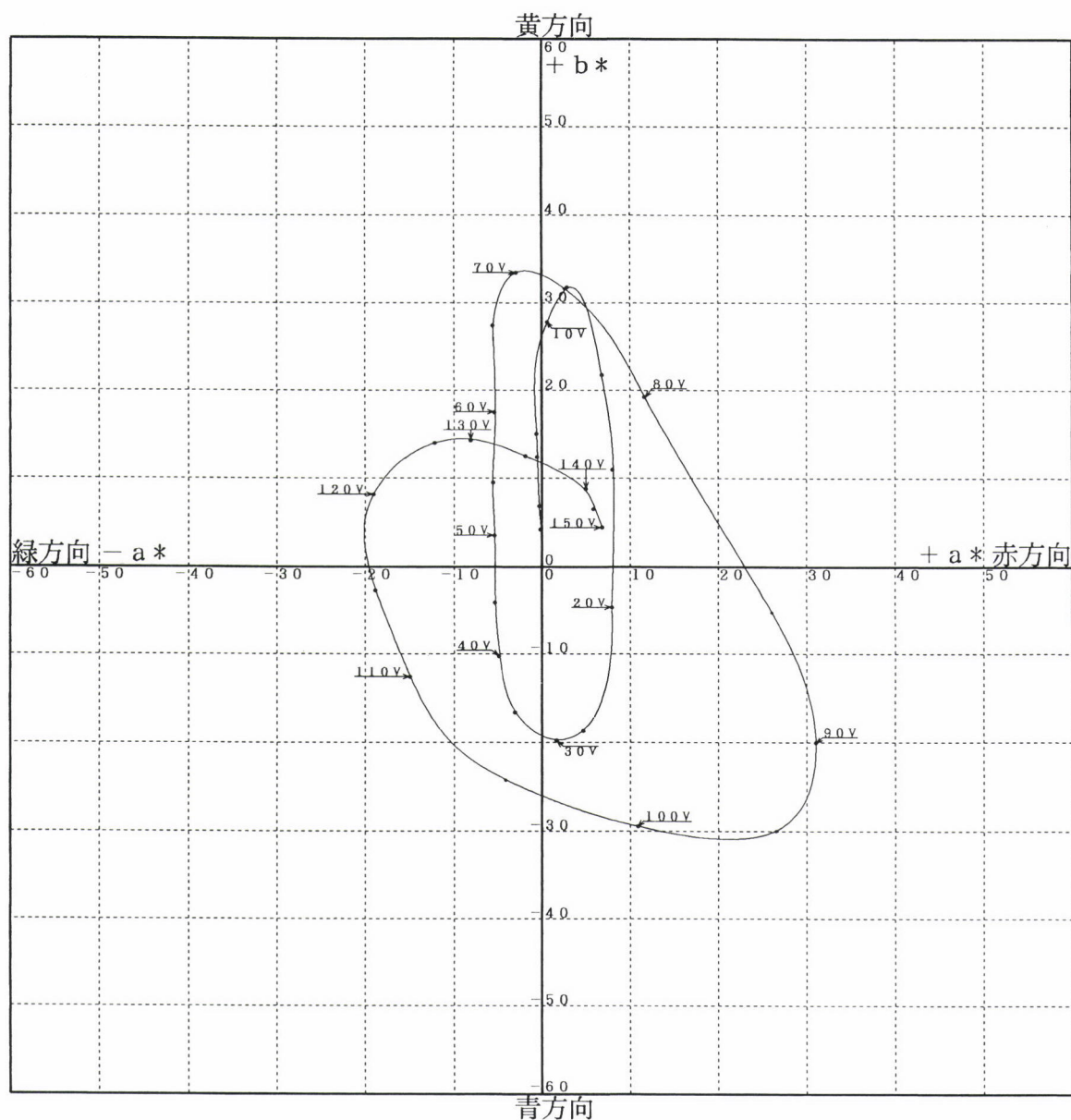


図3 無酸洗発色チタンの陽極酸化電圧による色変化 (a^* 、 b^* 値によるグラフ、明度 L^* はふくまない)

3 チタンの陽極酸化発色方法

3.1 酸洗発色と無酸洗発色

チタンの発色方法には酸洗発色法と無酸洗発色法の二つの方法がある。酸洗発色は、チタンを酸溶液（主として弗化水素酸）に浸漬して表面を溶解し、表面の酸化皮膜、窒化物、炭化物、付着した異物などを溶解あるいは剥離し、クリーンなチタン金属自体の表面とするとともに、表面肌を目的の状態に整えた後、陽極酸化を行う方法である。無酸洗発色は、チタン表面に付着した油脂分、汚れなどを脱脂剤により除去するだけで、材料の表面肌をほとんど変えずに陽極酸化する方法である。

酸洗発色と無酸洗発色では同条件、同電圧で陽極酸化発

色した場合でも、得られる色は大きく異なる。

表1、図4に、同じ陽極酸化条件にて発色した場合の、酸洗発色、無酸洗発色の色の比較を示す。同電圧での陽極酸化において酸洗発色の場合、色は無酸洗発色に比較して皮膜の厚い方向の色となり、高電圧側の陽極酸化ほど、この色の差は大きくなる。

図2～図3に同じ陽極酸化条件で陽極酸化した時の、酸洗発色と無酸洗発色の陽極酸化電圧変化による発色の色調の変化を、 $L^*a^*b^*$ 表色系色度図で示す。無酸洗発色の場合、150Vまでに得られる色が色度図表上で約一周分少ないのがわかる。図からわかるように、酸洗発色では得られる色は鮮やかな彩度の高い色調となり、無酸洗発色ではそれに比較して彩度の低い落ち着いた色となる。酸洗発色の色

表1 酸洗発色、無酸洗発色の陽極酸化電圧による色の変化の比較

陽極酸化電圧	10V	20V	30V	40V	50V	60V	70V	80V
酸 洗 発 色	ゴールド	青紫	水色	イエローグレイ	黄色	ピンク	青紫	青緑
無 酸 洗 発 色	ゴールド	紫	青	水色	イエローグレイ	淡黄色	黄色	ピンク
電 圧	90V	100V	110V	120V	130V	140V	150V	
酸 洗 発 色	黄緑	肌色	ピンク	濃ピンク	濃緑	緑	淡緑	
無 酸 洗 発 色	赤紫	青	緑	黄緑	淡黄色	ピンク	ピンク	

調は、モニュメント、アクセサリなどに向いており、無酸洗発色の色調は屋根材、内外装材などの建材向きと言えるかもしれない。

3.2 陽極酸化浴組成

陽極酸化浴としては、酸洗発色の場合はリン酸の1パーセント～10パーセント浴が用いられる。無酸洗発色の場合は硫酸の1パーセント～5パーセント浴あるいはそこにリン酸を少量添加した浴が用いられる。

3.3 バッチ方式陽極酸化発色

チタン板、チタン製品を陽極酸化処理ラックに取り付け、ラック単位で前処理、陽極酸化、後処理を行う方法である。酸洗発色、無酸洗発色とも可能であり小ロットの板材、成形加工品の発色に用いられる。

発色の色調の正確な管理のためには、材料ロット単位で、前処理・陽極酸化処理工程条件の正確な管理が必要とされる。

・発色工程

- ①酸洗発色 脱脂→水洗→酸洗（2～3段）→水洗→陽極酸化発色→水洗→乾燥
- ②無酸洗発色 脱脂→水洗→陽極酸化発色→水洗→乾燥

3.4 連続コイルラインによる陽極酸化発色

チタンコイルを連続的に、脱脂槽、陽極酸化槽を通して発色し、発色チタンコイルとする方法である。図5に連続コイルラインの説明図を示す。

アンコイラーから供給されたチタン帯は脱脂され、水洗後陽極酸化槽に入り、電圧が加えられ陽極酸化された後、水洗、乾燥、保護フィルムの張り付けが行われ、巻き取りリールに巻き取られ発色チタンコイルとなる。発色スピードは陽極酸化電圧により異なるが、1 m/min～4 m/minである。バッチ方式と違い連続的に長尺の板を発色できるため、1コイル内における発色の色調のばらつきを少なくすることができる。生産性もバッチ方式に比較して非常に大きく、発色コストの低減が可能である。

連続コイル陽極酸化では、低電圧（20V程度以下）の発色はそれほど難しくないが、高電圧の発色になるにつれ、バッチ方式陽極酸化には無い色々な問題が発生する。高電圧では陽極酸化の電流が大きくなるため、給電方法を工夫しないと材料表面にスパークの発生跡がでたり、電流によるコイル材の局所的な加熱による色ムラの発生が起こりやすい。そのために給電方法、冷却方法に工夫が必要となる。又、高電圧の陽極酸化では陽極酸化浴にコイルが侵入する界面において、一気に電圧が加わり大電流が流れると、焼けが発生し、そのままではコイル圧延方向と直角に線状の色ムラが発生してしまう。これを防ぐために、陽極酸化液侵入部より材料に加わる電圧が徐々に高くなっていくように、対極の配置・陽極酸化槽の形状・補助極の使用等を工夫しなければならない。

3.5 グラデーション発色、模様発色、エッチング発色

陽極酸化発色チタンの彩度の高い透明感の有る色調を利用して、チタン発色画、モニュメント、アクセサリ等が

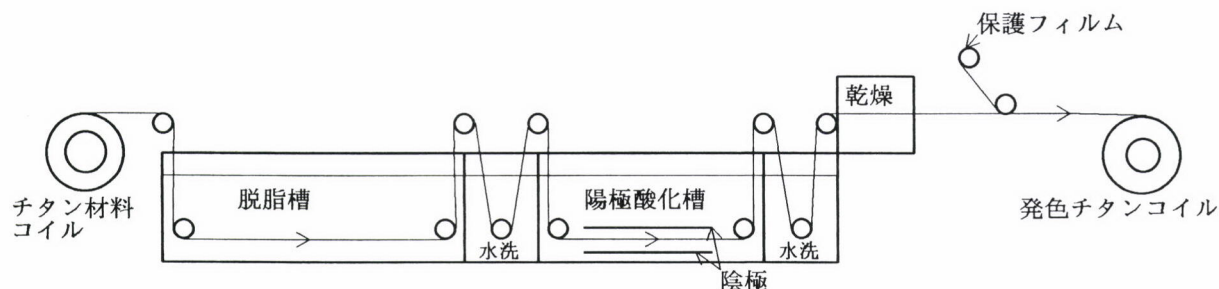


図5 チタン連続コイルライン説明図

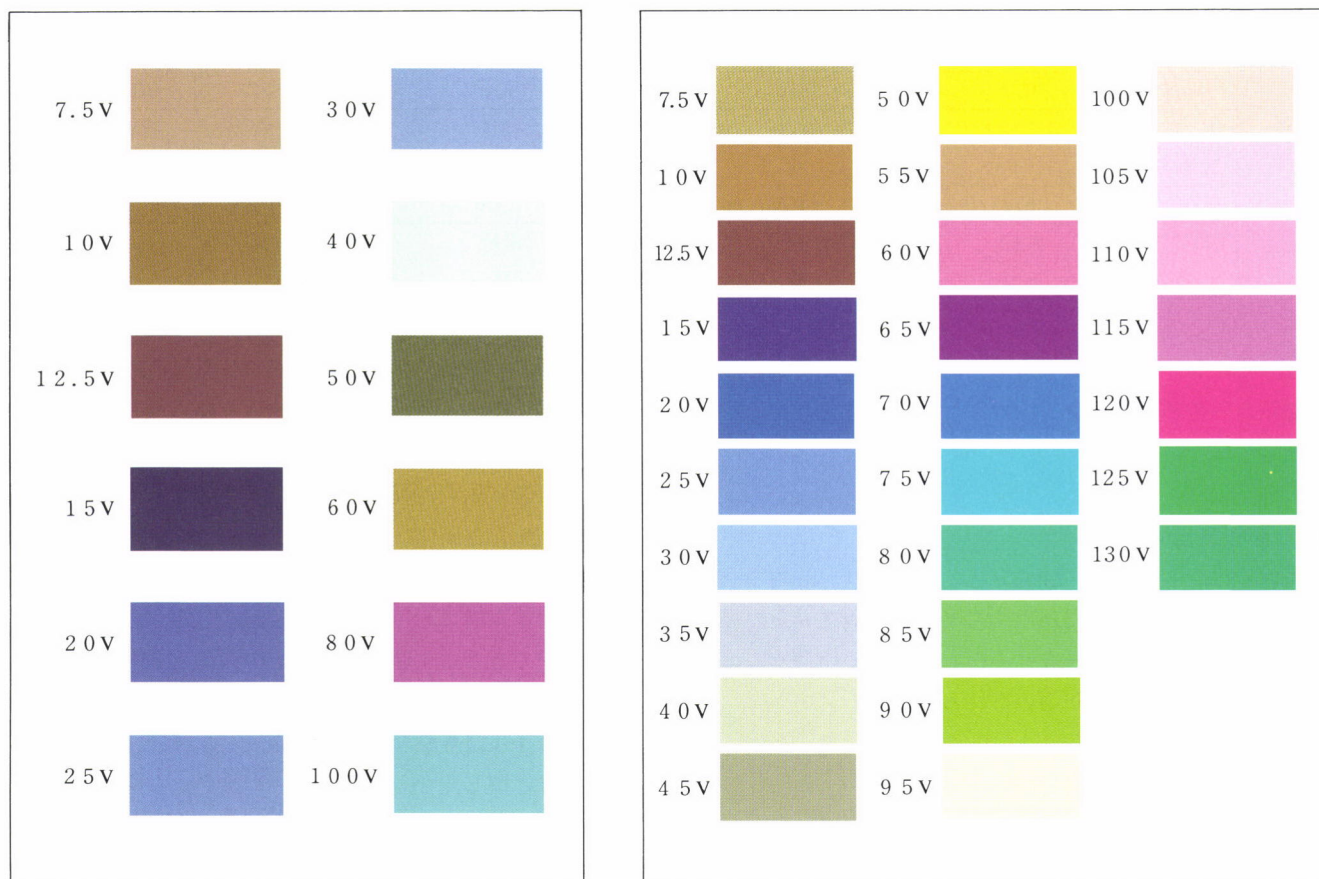


図4 酸洗発色、無酸洗発色の陽極酸化電圧による色の变化



図6 陽極酸化発色チタンを利用したモニュメントやアクセサリー

生産されている。図6に、当社が過去に陽極酸化発色チタンを紹介するために製作したモニュメントを紹介するが、特に、立体的なモニュメントとした場合、見る角度で微妙に色に変化するという、陽極酸化発色チタンの特徴を生かすことができる。

3.5.1 グラディーション発色

陽極酸化発色チタンの大きな特徴として、色を連続的に変化させるグラディーション発色が可能なことが上げられる。陽極酸化発色チタンの微妙で鮮やかなグラディーション発色は、塗装、染色などの他の着色法で模倣できないものであろう。

グラディーション発色の方法としては二つの方法がある。一つは引き上げ法で、陽極酸化液中にチタン材を全部浸漬しておき、低い陽極酸化電圧で全体を陽極酸化した後、チタン材を液よりゆっくり引き上げながら、電圧を高い陽極酸化電圧まで上昇することにより、グラディーション発色を得る方法である。電圧の上昇速度とクレーンによるチタン材の上昇速度を、パソコンで連動してコントロールすることにより、グラディーションのパターンをコントロールすることが可能であり、発色の再現性も良くなる。ただし引き上げ法では電圧の低い色から高い色への一方向の発色パターンしか作成できず、曲線状のグラディーションの発色も難しい。グラディーションのできる長さは陽極酸化槽の深さ以下である。

もう一つの方法は電極法で、チタン材を発色液中に浸漬しておき対極（一極）を目的グラディーションのパターンに応じて、形状、配置位置、極間距離を決めて配置することによりグラディーション発色を得る方法である。対極との距離が近い部分は高電圧側の色となり、対極との距離が遠い部分は低電圧側の色となる。必要によっては補助極、遮蔽板なども配置する。引き上げ法よりグラディーションのパターンの自由度が有り、対極の形状を工夫することにより、真ん中から周辺に広がるようなグラディーション、曲線状のグラディーションなども可能である。グラディーションのできる長さは、陽極酸化槽の長さまで可能となる。

3.5.2 模様発色、エッチング

陽極酸化とマスキング印刷、エッチング、筆電解などを組み合わせる事により、非常に色々なパターンの模様発色を得ることができる。

一番簡単な方法は最初の色を発色した後、耐酸マスキング剤をスクリーン印刷、フォトレジストなどを使用して部分的に塗り、その後、より高い電圧により陽極酸化することにより、マスキングの塗っていない部分だけを変化させ

る方法である。これを組み合わせることにより何色もの色を一枚の板中に発色することができる。マスキングして部分エッチングしたり、その後、陽極酸化を行うことにより、立体感のある模様の発色が可能である。鏡面板やショットブラスト材などを使用し、マスキング、エッチング、発色を組み合わせることにより、非常に変化にとんだ表面模様を得ることができる。グラディーション発色と模様発色の組み合わせも効果的である。

+電圧を加えたチタン材表面を、-電圧を加えた金属棒、板などを絶縁性の布などで包み電解液を染み込ませた筆状の陰極でこすることにより、発色を行うことも可能である。この方法では陰極に触れた近傍部分のみが陽極酸化され、発色の色は電圧、電解液濃度、筆の押し付け圧、時間などで決定される。筆電極でこすりながら電圧を変化すれば微妙なグラディーションによる色の濃淡を出すことが可能であり、陰極の形状を変化させることにより、色々な形状の模様をスタンプを押すようにして発色させることもできる。この方法は微妙な色の変化などを生かした美術的な発色方法として適している。

3.6 チタン合金の発色、異種材（金属、プラスチック、セラミック）との接合材の発色

チタン基合金の場合は、純チタンと陽極酸化電圧は少し変わるが、ほとんど問題なく発色可能である。

異種材との接合材の発色において、接合相手がプラスチック・セラミック材等絶縁体の場合、あるいは金属でもチタンと電気的に絶縁されている場合は、陽極酸化発色は比較的簡単にできる。ただし前処理・陽極酸化工程においての条件は、組み合わせ材にダメージを与えないような温度、使用薬品としなければならない。

異種金属との接合材であるが、相手金属がアルミニウム合金の場合は、陽極酸化浴をアルミニウム合金に対して、電流阻止型の皮膜を生成するような浴組成とすれば、可能となる。相手金属が陽極酸化により皮膜を生成せずに電解溶解するような金属の場合（ステンレス・スチール・銅等）、その金属をマスキングして完全に陽極酸化溶液から絶縁する必要がある、それはかなり難しいことである。

4 陽極酸化発色チタンの色ムラと色調管理

4.1 酸洗発色の色ムラと色調管理

酸洗発色の場合、材料表面を不純物が浸透した部分まで含んで完全に溶解してから陽極酸化すれば素材による色ムラは発生しない。しかし鏡面やヘアライン材の様な光沢の

ある表面を生かすために弱い酸洗とした場合は、研磨前素材の表面状態のムラ、研磨時の過熱などによる表面変質の影響が、色ムラとして現れる場合がある。この色ムラは高電圧での発色ほど現れやすい。表面状態のムラの無い素材を選んでもらうとともに、研磨時にできるだけ表面変質の生じないような条件で研磨をしてもらう必要がある。酸洗を強くした場合は色ムラの発生はほとんどなくなるが、素材のひどい光沢ムラ、深い傷などは酸洗だけで完全に消すことは難しく、美しい発色製品を得るためには、素材の選定、加工時の取り扱いには十分注意する必要がある。

酸洗発色の場合発色の色調は陽極酸化電圧によりほとんど決定され、彩度、明度の陽極酸化処理条件による変化は少ないため色調管理は行いやすい。ただし材料ロット、材料メーカーなどにより結晶粒度が変化した場合、酸洗後の光沢が変化し、結果として発色の色調も異なって見えてしまうことがある。

4.2 無酸洗発色の色ムラと色調管理

無酸洗発色においては素材表面の自然酸化皮膜の厚さのムラ、表面付着不純物などがあった場合、発色後に色ムラとなって現れてくる。したがって無酸洗発色の場合は、表面にそういったムラの無い材料を選定することが非常に重要である。

無酸洗発色の場合、発色の彩度、明度が、陽極酸化電圧だけでなく、材料ロット、陽極酸化浴組成、浴温等により大きく変化し、色調が変わってしまう。又酸洗発色と異なり、発色後の表面光沢は材料そのままの状態となり、材料の表面光沢のロット間の違いもそっくりそのまま発色後に現われ、色調の差として見える。無酸洗発色の色調管理は

非常に難しい。現状では無酸洗発色において材料ロットが違った場合、完全に同じ色調に発色することは難しく、熟練した作業者が色見本と比較して光沢、色相、彩度、明度等を総合的に判断して、一番近い色調となる陽極酸化処理条件を決定して発色している。色彩計ではこのような微妙な色調の管理は不可能である。

無酸洗発色の場合、陽極酸化条件により彩度、明度が変わるため、陽極酸化条件を変えることにより、発色の色調を彩度の高い色としたり、彩度の低い色としたりすることが可能である。建材においては彩度の高い色調ではなく、彩度の低い落ち着いた色調が求められる場合が多く、このことは有効に利用できる。

5 チタン表面処理における今後の課題

陽極酸化発色チタンは、その美しい色を生かして建材・モニュメント・装飾品等に広く使用されるようになって来たが、まだ歴史は浅く課題は多い。

発色チタンの色については、今後、白色・黒色・グレー色・低彩度の色等の発色方法の開発が必要であろう。現在黒は化学発色、グレー・白色は放電皮膜生成法などにより行う方法が発表されている。連続コイルラインに応用可能な方法が開発されれば、用途は広がるものと思われる。

今後色々な分野におけるチタンの用途が拡大するにつれ、機能的な目的（耐摩耗性・潤滑性・耐食性・絶縁性等）のための皮膜開発、安価な研磨方法（電解研磨・化学研磨等）の開発、チタン上の信頼性が高く簡単なメッキ方法の開発等が必要になってくるものと思われる。

(1996年12月25日受付)