

# 平成24年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「意匠性に優れた硬質アルマイト皮膜形成技術の開発」

研究開発成果等報告書

平成25年3月

委託者 九州経済産業局

委託先 熊本県中小企業団体中央会

## 目 次

### 第1章 研究開発の概要

1-1	研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2	研究体制 (研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)	7
1-3	成果概要	10
1-4	当該研究開発の連絡窓口	11

### 第2章 本論

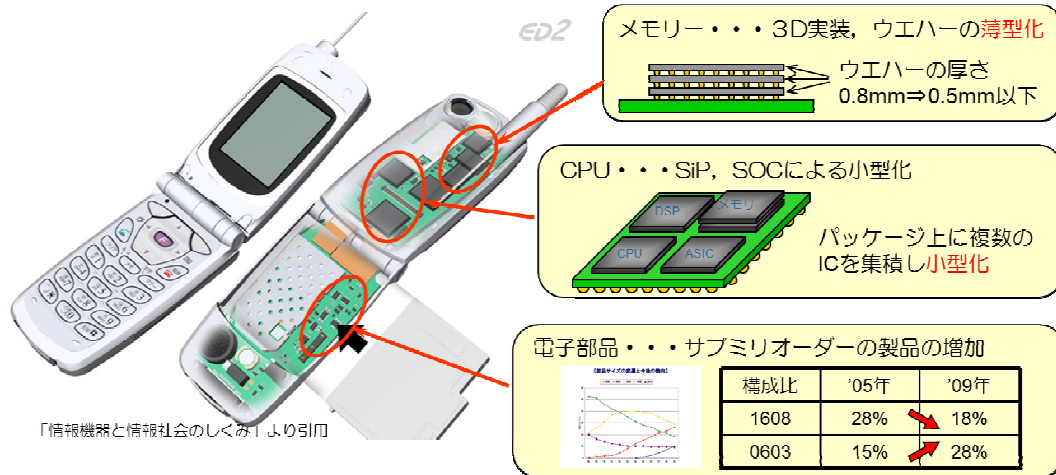
1.	アルマイト皮膜の安定化	12
1-1.	皮膜構造の安定化	12
1-2.	膜厚バラツキの抑制	15
2.	染色条件の安定化	17
2-1.	染料槽構造の検討	17
2-2.	排水リサイクル技術の確立	19
3.	試作品の評価	22
最終章	全体総括	23

# 第1章 研究開発の概要

## 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

### (1) 研究開発の背景・研究目的

携帯電話をはじめとするモバイル電子機器において、従来から内部に実装される半導体部品や電子部品の小型化、高集積化が進んでいるが、各部品を収納する筐体にも同様に薄型化が求められている。



筐体は直接ユーザーが手に触れる部分であり、携帯する場合は持ち運んで使う製品のため、落下の恐れもあることから、衝撃に強く、キズが入りにくいという特性が求められる。併せて、直接目にする部品であり、近年の多様化するユーザーのニーズに対応するため、デザインを構成する要素として色のバリエーションが多いという意匠性も製品価値を決定する大きな要因となっている。

	アルミ	マグネシウム	チタン	樹脂 (ABS)
軽量 (比重)	◎ (2.75)	◎ (1.74)	○ (4.50)	◎ (1.07)
強度 (ヤング率)	○ (70GPa)	○ (42GPa)	◎ (115GPa)	× (2.1GPa)
装飾性 (表面処理)	○ (アルマイト)	△ (塗装)	○ (I.P.※)	△ (塗装)
素材の加工性	◎	×	△	△
放熱性	◎ (237W/m・K)	○ (156W/m・K)	△ (22W/m・K)	× (0.02W/m・K)
価格	◎ (600円/Kg)	× (7,000円/Kg)	× (6,500円/Kg)	—

※I.P.=イオンプレーティング

筐体の部品は軽量薄型を満足するため、従来、上表のように樹脂材料をはじめ、金属材料ではステンレス、チタン、アルミ、マグネシウムなどの金属材料が使用されており、素材のまま、またはアルマイト処理、イオンプレーティング、塗装などによる表面処理が行われている。しかし、チタンやステンレスのイオンプレーティングでは赤、黄色、緑などの色ができずバリエーションに乏しい。アルミについては、塗装や

めっきのように表面処理層の剥離の必要が無くリサイクル性に優れるという理由に加え、染色による着色が可能であることからアルマイト処理が採用されているが、従来のアルマイト処理では膜硬度が低く、キズが入りやすいなどの問題があり、また薄型化すると剛性も低下するため、現在の厚みより薄くできない。またマグネシウムについては、薄型化しても剛性には優れるが、素材の加工性が悪く、また耐食性に劣るため表面処理も塗装が一般的であり、折角の素材が持つ金属質感を活かした表面処理には至っていない。

株式会社熊防メタルでは、従来装置部品の表面処理を行っており、装置部品向けとして自社開発した硬質アルマイト技術を有している。川下企業よりこの硬質アルマイトに着色するカラーアルマイト技術の開発の要望があり、アルミ製筐体の試作に取り組んでいるが、硬さ、耐食性などの特性は満足しているが、色調の安定性など染色に関しては様々な問題があり、染色技術の確立が求められている。

このため、本事業では、加工性、コスト、リサイクル性に優れるアルミ製筐体に、硬度、耐食性とともにも色調の安定性や光沢度、部分染色などの問題を解決する染色技術の開発を行うことで、「軽く、強く、キレイ」な筐体を提供することを目的に実施した。

## (2) 高度化目標

### ②高度化目標

オ. 装飾性、耐候性の向上 カ. 膜硬度の向上

モバイル電子機器の筐体として、軽く、且つ加工性、リサイクル性にも優れるアルミ材の表面処理において、従来の膜硬度 Hv200 前後の装飾アルマイト処理に代わり、自社開発した Hv350 以上の硬質アルマイトに対する染色技術と管理技術を確立することで、意匠性に優れたキズに強い装飾アルマイト技術を確立すると同時に、次年度からは染料の更新頻度を従来の 70%以下とし長寿命化と、染料廃液の減少を図る。

## (3) 技術目標

### (十八) めっきに係る技術

#### 2 めっき技術における高度化目標の達成に資する特定研究開発等の実施方法

##### (2) 高機能化

###### ②成膜技術の改良

イ. 生産性の向上、めっき浴の組成変化による膜厚の不安定性の改善

##### (3) 環境配慮

###### ②プロセスの環境負荷低減

廃液の削減

染料の容器となるアルマイト皮膜の皮膜構造の安定性を増すため、アルマイト処理時の電極と製品配置の最適化により膜厚の均一化を図るとともに、不純物濃度、添加剤濃度と皮膜構造の相関を明らかにし、機器分析による濃度管理技術を確立する。

また、染料については濃度管理だけでは染色状態の安定性確保が困難なことから、pH、温度、洗浄水との相関を明確にし、処理槽内のバラツキを抑え、かつ染料の劣化が少ない処理槽の構造を開発する。

更に、現在染色の前後の水洗は、水質も重要なため RO 膜により精製した水を使用しているが、染色の安定化には大量の水の使用が見込まれることから環境を鑑み、膜分離技術などを用いた水洗水のリサイクル技術を確立する。


(4) 技術的目標値

1. アルマイト皮膜の安定化

膜厚バラツキの低減：現在目的とする膜厚に対して、±25%（例：25 ミクロンに対して±5 ミクロン）のバラツキを、±5%（例：25 ミクロンに対して約 1.3 ミクロン）以内とする。

① 膜構造の安定化

課題： **皮膜構造の安定化** = ポア-の大きさ、数の制御が必要



処理温度、電解条件、**処理液の成分濃度**により影響を受ける

解決の手段：皮膜形成条件が及ぼす皮膜構造への影響を明確にする


皮膜形成条件	⇔	皮膜構造の解析
・処理温度		・TEM観察
・電解条件		・AFM
・ <b>各処理液成分</b>		・SEM

(熊防メタル, 産業技術センター) (熊防メタル, 熊本大学)

➡ **液組成や電解条件の適正化により皮膜制御技術を確立する**

② 膜厚の均一化

課題： 皮膜構造の安定化 = **膜厚の均一化**が必要



対極、製品の配置により影響を受ける

解決の手段：シミュレーションにより製品、電極の配置を決定し、実際の膜厚分布との整合性を検証する

↓

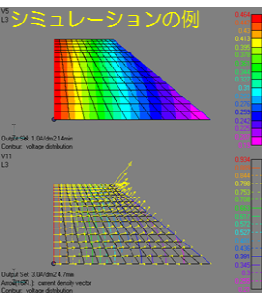
シミュレーションと結果のズレを補正

↓

多様な製品形状に対し迅速に対応できる

・製品配置	⇔	膜厚分布の確認
・電極配置		シミュレーションとの整合性
・遮蔽板の配置		

(熊防メタル) (熊防メタル)



シミュレーションの例

➡ **多様な製品形状に対応できるような、膜厚制御技術を確立する**  
(目標膜厚に対するバラツキ：現状約25% → 5%以下)

## 2. 染色条件の安定化

染料液の長寿命化：現在の更新頻度（例：5 日使用）に対し、70%以下（例：7 日使用）以上の更新頻度を目指す。

### ①染料の長寿命化

課題：液の劣化が早い⇒早い場合は1日で染料の更新が必要  
**熱や紫外線による分解劣化，不純物の持ち込み**

解決の手段

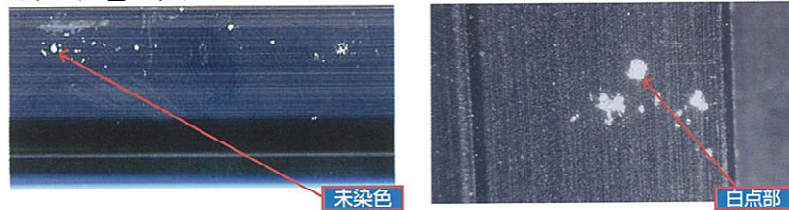
- 1) 熱ダメージの軽減  
⇒ 槽構造の変更により加熱方法を検討
- 2) 紫外線の暴露抑制  
⇒ 遮光方法の検討

**➡ 分解の要素を抑え、染料の長寿命化を図る  
（目標：更新頻度 現状の70%以下）**

### ② 浄水の再利用技術

課題：染色前の洗浄水 ⇒ 染色阻害、染料液への**不純物の持ち込み**  
染色後の洗浄水 ⇒ 水中の不純物による色調の変化

（染色阻害の例）



解決の手段：通常の生産ラインにおいても、**RO膜の透過水**を使用している

↓  
大量の水を使用するため、コスト高、また環境負荷も大きい

↓  
**分離膜技術を利用した洗浄水の再利用技術を確立する**

染色前の不純物・・・無機酸，有機酸  
染色後の不純物・・・染料

分離膜の材料選定  
分離膜の洗浄技術

（熊防メタル，産業技術センター）

**➡ 洗浄水の再利用技術を確立し、コスト，環境負荷の低減を図る  
（目標：再利用率 70%以上）**

## (5) 実施結果

### 1. アルマイト皮膜の安定化

最終的にチャンピオンデータでは目標値とした（膜厚バラツキ/平均膜厚）＝±5%以内を達成することができたが、安定してクリアすることはできず、更なる改善の余地が残った。

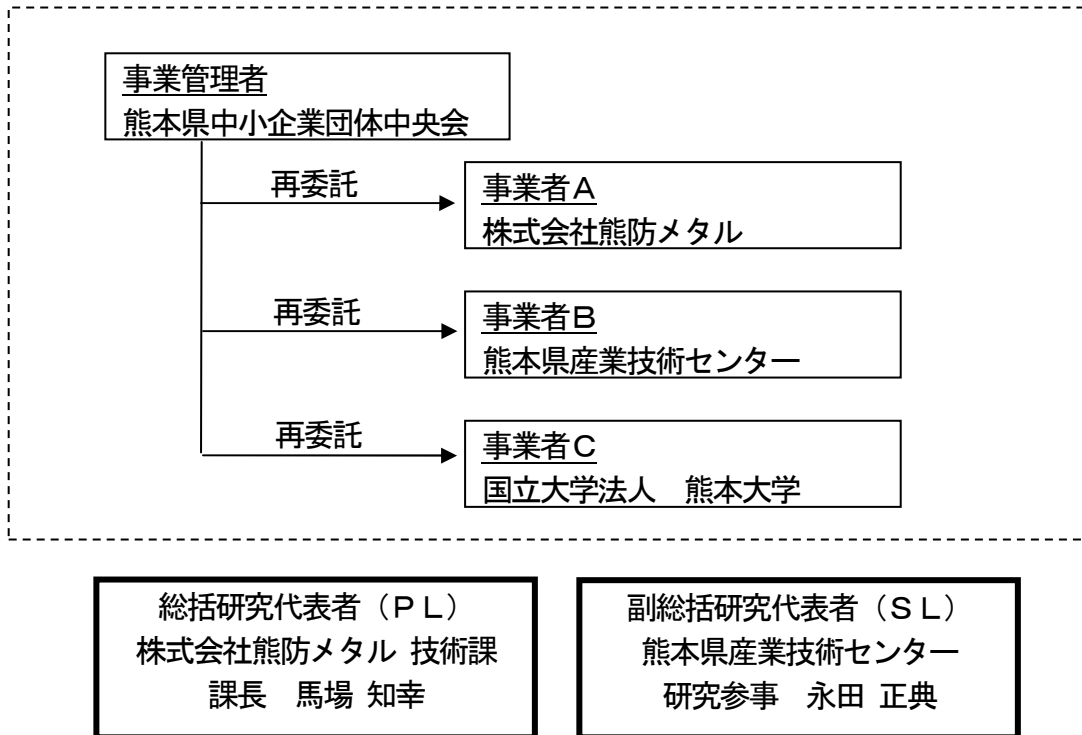
### 2. 染色条件の安定化

染料については劣化を抑える技術を確立し、更新頻度を従来の70%以下とする目標値は達成した。また、水洗水についてもリサイクル技術の確立によって再利用率を70%以上とする目標値を達成した。



## 1-2 研究体制

### (1) 研究組織 (全体)



### (2) 所在地

#### ①事業管理者

熊本県中小企業団体中央会

〒860-0801

熊本県熊本市中央区安政町3番13号

#### ②研究実施場所

株式会社熊防メタル

〒861-8037

熊本県熊本市東区长嶺西1丁目4番15号

熊本県産業技術センター

〒862-0901

熊本県熊本市東区東町3丁目11番38号

国立大学法人 熊本大学

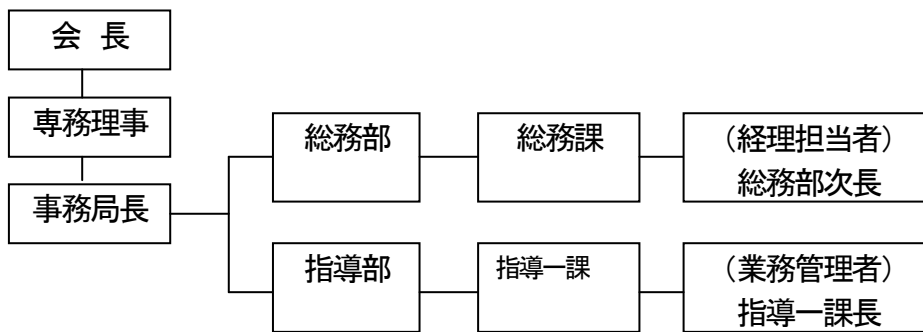
〒860-8555

熊本県熊本市中央区黒髪2丁目39番1号

(3) 管理体制

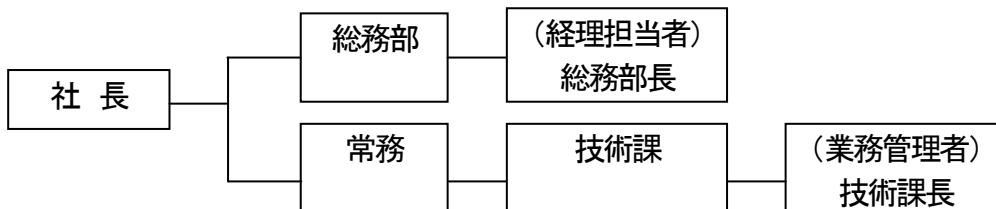
①事業管理者

熊本県中小企業団体中央会

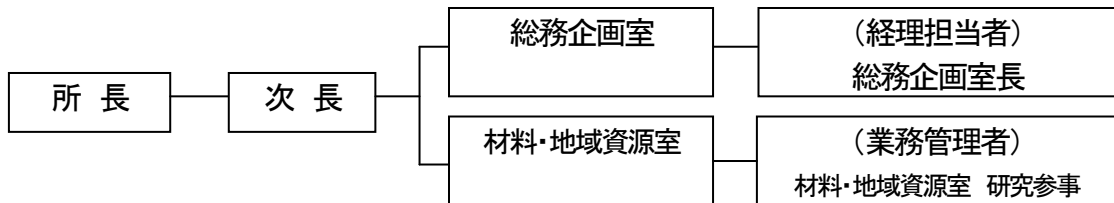


②再委託先

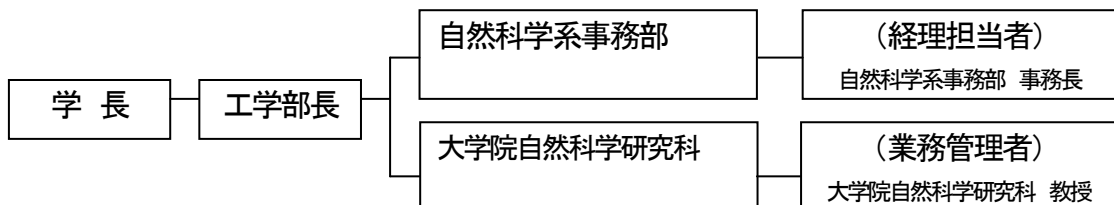
株式会社熊防メタル



熊本県産業技術センター



国立大学法人 熊本大学



(4) 管理員及び研究員

【事業管理者】管理員

熊本県中小企業団体中央会

氏名	所属・役職	備考
黒田 彰夫	事務局 局長	
石本 哲朗	事務局 次長	
伊東 宣和	総務部 次長	
坂本 浩則	指導一課 専門指導員	

【再委託先】研究員

株式会社熊防メタル

氏名	所属・役職	備考
馬場 知幸	技術課 課長	
宮崎 邦彦	技術課 担当	
吉本 光宇	生産技術課 主事	
徳見 麗子	生産技術課 担当	
福岡 伸吾	技術管理課 グループリーダー	
緒方 真治	製造2課 グループリーダー	

熊本県産業技術センター

氏名	所属・役職	備考
永田 正典	材料・地域資源室 研究参事	
納壽 克也	材料・地域資源室 研究員	

国立大学法人 熊本大学

氏名	所属・役職	備考
連川 貞弘	大学院自然科学研究科 教授	
森園 靖浩	大学院自然科学研究科 准教授	

(5) 他からの指導・協力者名

氏名	所属・役職	備考
	川下企業 (※要望により非公開)	
柳下 宏	産業技術総合研究所 環境化学技術研究部 部門長	

## 1-3 成果概要

### 1. アルマイト皮膜の安定化

#### 1-1. 皮膜構造の安定化

本事業の基盤技術となる硬質アルマイトは、複数の酸を使用する混酸浴である。今回、染色アルマイトの開発を実施するにあたり、これまでの硬度、耐食性という特性のほか、各成分が皮膜構造に与える影響を調査し、染色アルマイト用の組成決定とその管理方法を確立した。

#### 1-2. 膜厚バラツキの抑制

アルマイト皮膜の厚みバラツキは、染料の量の違いによる色調差、またアルミ素材の合金成分によって自然発色の違いとなり、外観色調に影響を及ぼす。そのため、目標値を（膜厚バラツキ/平均膜厚）=±5%以内とした。

当初の計画では、遮蔽版などによる電流分布の改善などを計画していたが、試作を通じ特定の箇所が厚くなる、薄くなるという傾向も見られず、またシミュレーションによる結果により遮蔽版を用いることは無かった。

チャンピオンデータとしては目標値を達成できたが、試作全体では±5~7%と安定して目標を達成することはできなかった。この原因としては、各電気接点の接触抵抗、また素材表面の変質層などによる成膜速度の違いが考えられ、今後の課題として残った。

また事業途中で、川下企業より新たな要望として、製品内で部分的に色を変える要求があり、これについてはインクジェットを利用したマスキング技術を確立し対応できた。

### 2. 染色条件の安定化

#### 2-1. 染料槽構造の検討

事前調査にて意匠用途のカラーアルマイトにおいて、色調差の発生により最短では1日、最長でも1週間以内で更新を行っているとのことだった。染料劣化の原因を、主に熱や紫外線による染料の分解によるものと推測し、熱負荷、紫外線を抑えるための検討を行った。熱負荷の低減には、染料槽の構造を二重槽とした間接加熱とすることで熱源周辺の熱負荷を無くし、紫外線については紫外線防止を実施予定だったが、設置箇所の紫外線量が0.02mJ/cm<sup>2</sup>と微量であったため、本事業での対策は実施しなかった。染料の種類にもよると思われるが、青系、赤系とも1ヶ月以上の使用が可能だった。

また、従来色調の判断は人の目で行っているが、客観評価のため、色調の数値化を試みた。数値化には、分光光度計を用いた。面粗さの影響による誤差がでるため、試料の面粗さを一定とし色により決めた波長の反射率により数値化が可能であった。

#### 2-2. 排水リサイクル技術の確立

染色めっき工程から排出される染料を含有した排水について、再度染色めっき工程で使用することを目的としたリサイクル技術の確立を行った。その方法として、既に染料以外のアルマイト処理工程から排水に対するリサイクル実績持つ膜分離技術に着

目し、その技術の応用を図った。回収目標値は70%とした。

膜の性能評価を行うため膜分離実験装置を作成し、この装置を用いてMF膜とRO膜の膜分離性能評価と膜選定を実施した。膜分離の前処理として凝集処理を行い、MF膜による固液分離処理、さらにRO膜によるイオン等の除去を行う、分離膜による二段処理により非常に安定した膜分離性能が得られた。各実証試験結果から、PAN系のMF膜と低圧RO膜(LFC-3)を選定した。最終的には、パイロットプラントによる実証試験を実施し、性能評価を行った結果、膜分離実験装置同様に良好な結果を得ることができ、回収率70%の目標値を達成することができた。

### 3. 試作品の評価

硬度、耐食性などの特性は既にクリアしていたため、要求された色調を安定して供給できることが、本事業全体の目的であった。

色調、光沢の外観はクリアでき、また新たに要求のあった色変えについては、新たな手法で、更にデザインのバリエーションが増える可能性もあり、良好な評価を得た。

個々の技術は確立できたが、今後要求された色調に対する迅速な色調調整と、そこで使用する染料の安定性を、引き続き評価、確立する必要がある。

#### 1-4 当該研究開発の連絡窓口

##### 【事業管理者】

熊本県中小企業団体中央会 指導部指導一課 専門指導員 坂本浩則  
〒860-0801 熊本県熊本市中央区安政町3番13号(熊本県商工会館7F)  
電話：096-325-3255 FAX：096-325-6949  
E-mail：sakamoto@kumachu.or.jp

## 第2章 本論

### 1. アルマイト皮膜の安定化

#### 1-1. 皮膜構造の安定化

アルマイト皮膜の透過電子顕微鏡 (TEM) 写真を図1に示す。

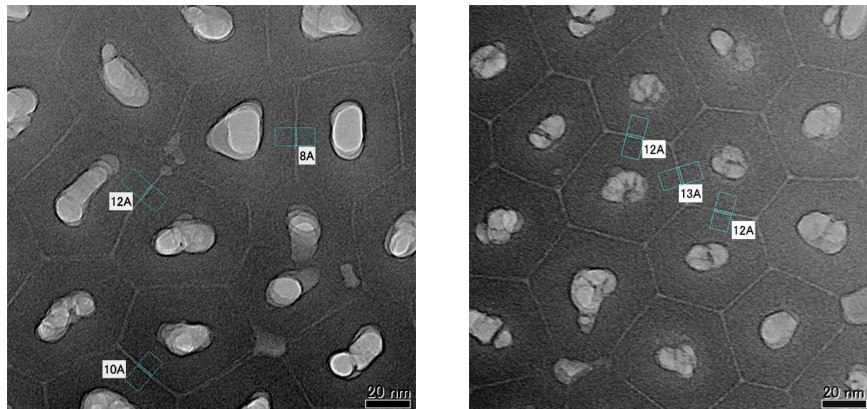


図1：アルマイト皮膜の構造  
(左：一般的な硬質皮膜, 右：自社技術の皮膜)

図1白く見える部分は、ポアと呼ばれる1~20nmの微細な孔であり、ここに染料を導入することで、色が付いたアルマイト、すなわちカラーアルマイトの皮膜を得ることができる。

図1の左は一般的な硬質アルマイト皮膜であり、右が自社開発した硬質アルマイト皮膜であるが、自社技術のアルマイト皮膜はセルの規則制が良いことが分かるが、この規則制によるものか、硬度は従来皮膜と同程度であるが皮膜の発色が少ないという特性があり、従来皮膜ではこの発色により濃色の染色では問題無いが淡色の染色ができないという欠点があった。

今回、自社技術を使ったカラーアルマイト技術を確立するに際し、色調を安定させるために入れ物となる皮膜構造を安定させることを目的の一つとした。自社技術のアルマイト浴は、一般的なアルマイト浴と異なり、複数の酸からなる混酸浴となる。そのため、それまで硬度のみに着目していた管理手法に代わり、各成分が皮膜構造自体に及ぼす影響とその管理技術の確立を目指した。

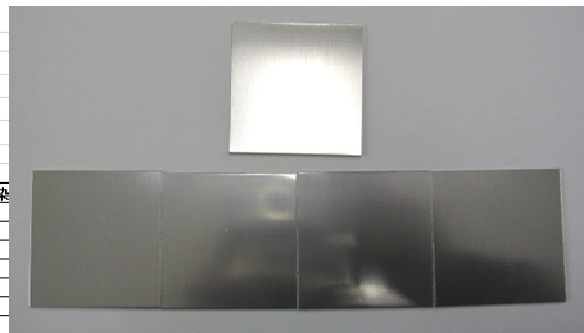
#### (1) 液成分による皮膜特性への影響調査

各成分濃度の影響を確認するため、直行表を使用し検討を行い、組成の最適化を行った。実施の例を以下に示す。

因子と水準				
因子	水準	第一水準	第二水準	
添加剤A	A	2	A <sub>1</sub> =0	A <sub>2</sub> =2.0g/L
添加剤B	B	2	B <sub>1</sub> =0	B <sub>2</sub> =1.0g/L
添加剤C	C	2	C <sub>1</sub> =0	C <sub>2</sub> =0.5g/L
添加剤D	D	2	D <sub>1</sub> =0	D <sub>2</sub> =5ml/L

直行表L8への実験割り付け							
因子	A	B	C	D	硬度	Ra	染
実験No1	1	1	1	1	408		
No2	1	1	1	2	393.6		
No3	1	2	2	1	407.4		
No4	1	2	2	2	403		
No5	2	1	2	1	405.8		
No6	2	1	2	2	410.6		
No7	2	2	1	1	408.6		
No8	2	2	1	2	418		
					406.875		



左：直行表の例 上：サンプル外観

図2：各成分濃度検討のための直行表と試作サンプル写真

## (2) 皮膜構造の観察

(1) にて試作したサンプルの構造観察のため、種々の観察手法を試みた。

原子間力顕微鏡 (AFM)、走査電子顕微鏡 (SEM)、透過電子顕微鏡 (TEM) による観察を試みた。観察結果を図3に示す。

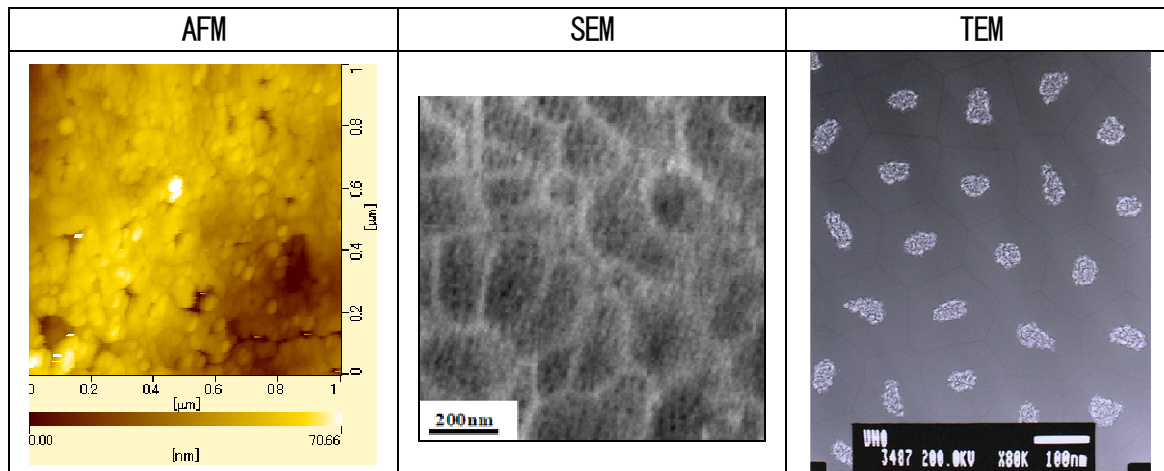


図3. 種々の手法による観察像

観察を容易に実施するため、試料調整が容易な原子間力顕微鏡 (AFM) では、この他表面電位 (KFM) による観察も試みたが、良好な画像を得ることはできなかった。また TEM では明瞭な観察像を得ることができたが、試料調整に1日以上が必要となるため、本事業には不適と判断し、再度走査電子顕微鏡による観察手法の確立を試み、試料調整、観察条件を改善することで観察することができた。(1) にて試作したサンプルの観察像を図4に示す。

試料調整は、観察面と反対面を未処理、素材のままとし、観察時の加速電圧を2kV以下の極低圧とし、ワーキングディスタンスを極力狭くすることで可能となった。

## (3) 処理液管理方法の決定

複数の成分濃度を測定するため、液体クロマトグラフィー、液体クロマトグラフィーの1種であるキャピラリー電気泳動による分析を試み、両方とも各成分濃度を求めることが可能であったが、比較的短時間で分析が可能であったキャピラリー電気泳動を今回は採用することで液管理が可能となった。分析結果の例を、図5に示す。

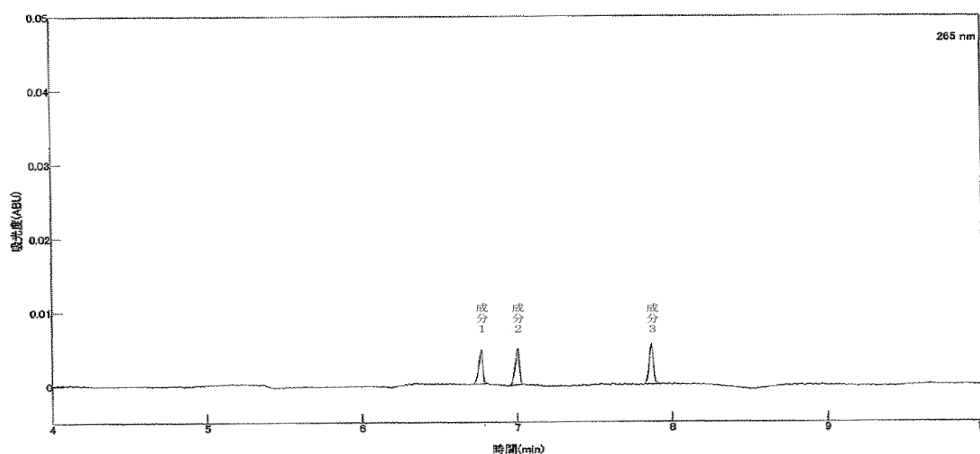


図5：キャピラリー電気泳動による分析結果

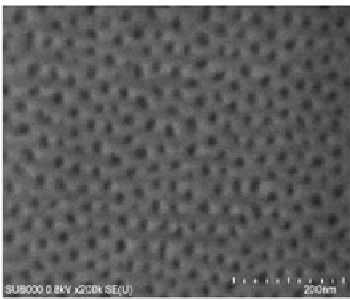
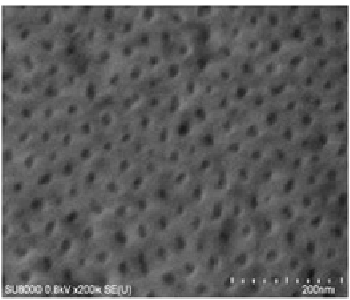
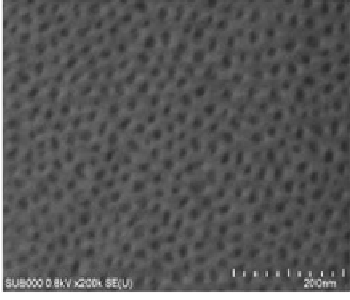
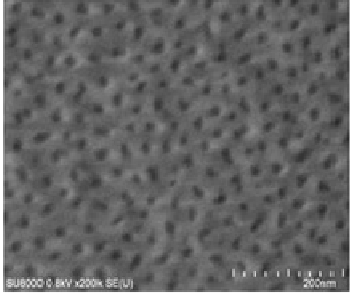
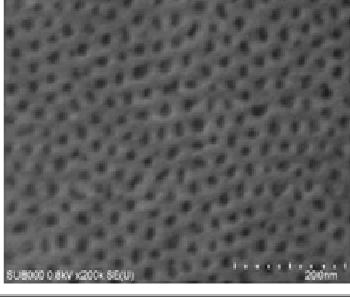
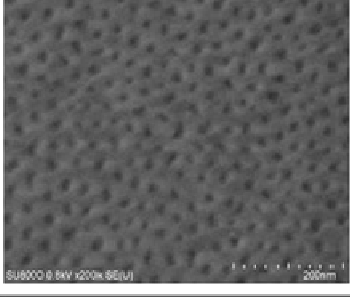
	酸1 水準1			酸1 水準2		
酸2 水準1		孔数	875個 /um2		孔数	625個 /um2
		孔径	約20nm		孔径	約15nm
		孔壁	約25nm		孔壁	約30nm
酸2 水準2		孔数	1250個 /um2		孔数	725個 /um2
		孔径	約21nm		孔径	約17nm
		孔壁	約20nm		孔壁	約30nm
酸2 水準3		孔数	900個 /um2		孔数	875個 /um2
		孔径	約25nm		孔径	約20nm
		孔壁	約21nm		孔壁	約27nm

図4：走査電子顕微鏡（SEM）による皮膜観察写真

#### (4) 試作装置の作製

カラーアルマイトの試作において、アルマイトの条件（温度、電解電圧、処理時間、浴組成など）や染色の条件（温度、染料濃度、処理時間など）以外の工程においても、待機時間などの違いによる影響を考慮する必要がある。そのため、本事業では脱脂～デスマットといった前処理条件、封孔～乾燥までの後処理条件の均一化を図るため、自動による試作を可能とするため、試作装置の作製を行った。試作装置のレイアウトを図5に示す。尚、この試作装置は、本事業で実施した他のテーマにも活用した。



図5：試作装置レイアウト

まとめとして、各液成分の濃度を最適化し、また液管理技術法を開発することで、安定した皮膜構造を得ることができるようになった。

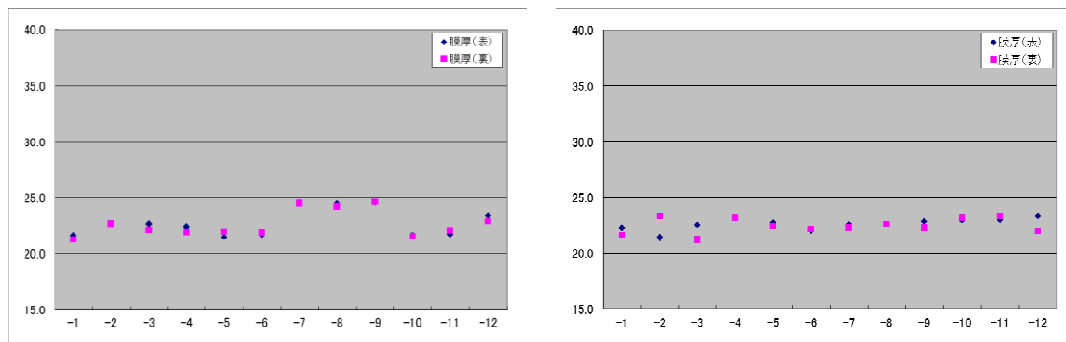


## 1-2. 膜厚バラツキの抑制

### (1) 試作装置による膜厚バラツキの確認

前項の試作装置を用いて、アルマイト処理槽内の膜厚バラツキの傾向把握と抑制を行った。試作サンプルには、100mm×50mmの板状サンプルと、製品形状を模したサンプルと、川下企業の下承を得た実際の製品を使用した。

槽内のバラツキの例を図6に、バラツキの傾向を図7に示す。



(最大値-平均値) / 平均値=8.6%

(平均値-最小値) / 平均値=5.4%

(最大値-平均値) / 平均値=3.0%

(平均値-最小値) / 平均値=3.0%

図6. 板状サンプルの膜厚分布例

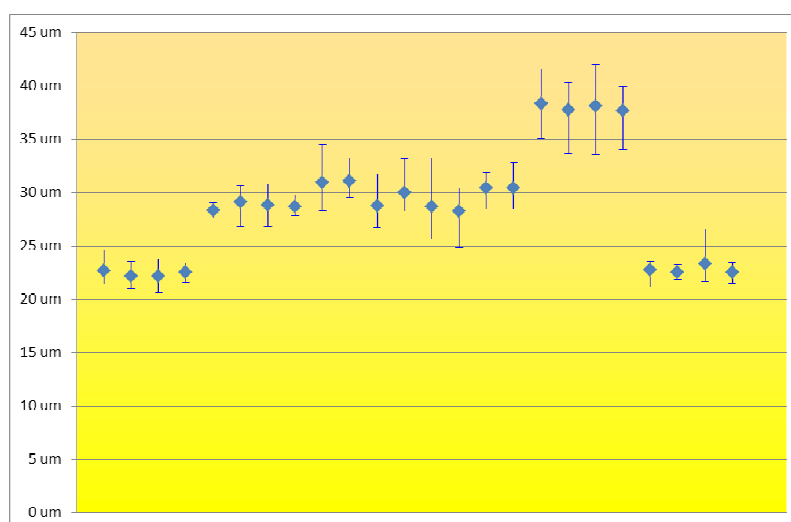


図7. 膜厚分布の推移

図6に示した槽内の膜厚分布では、特定の箇所が厚くなる、また薄くなるという目立った傾向は見られず、これは次項のシミュレーション結果でも、一次電流分布は均一となっており、バラツキの要因は各電気接点による接触抵抗によるもの、また前処理と膜厚の相関を図8に示すが、このように素材表面に存在する加工変質層などの影響によるものが大きいと推測した。

図7に示すように試作を通じ、チャンピオンデータとしては目標値である(膜厚バラツキ/平均膜厚) = ±5%以内を達成できたが、安定してクリアすることはできず、今後の課題として残った。

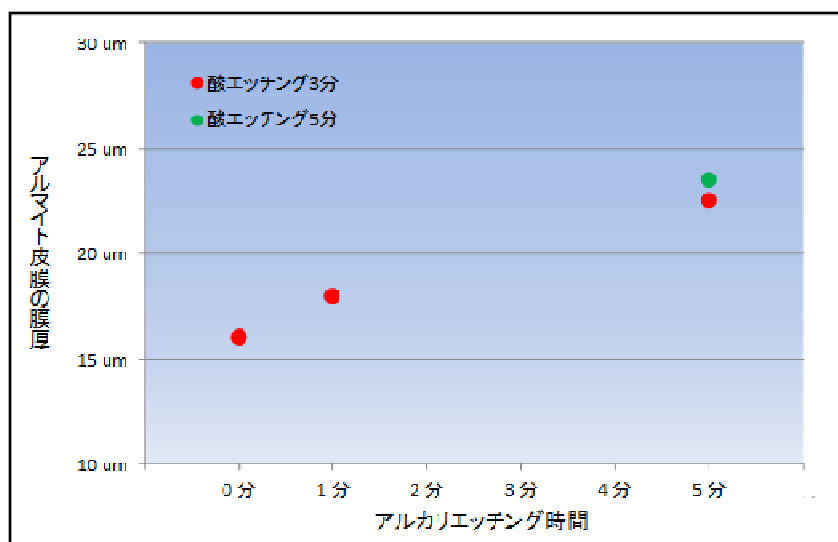


図8. 前処理条件による膜厚変化（素材表面に加工変質層が存在すると思われる）

アルカリエッチング時間	無し	1分	5分
断面写真			

図9. 前処理条件による膜厚変化の断面観察結果（図8参照）

(2) シミュレーションを併用した電流分布の最適化

製品と電極配置が適正かを判断するため、有限要素法によるシミュレーションを実施した。シミュレーションは上村工業（株）に外注にて行い、シミュレーションソフトは同じく上村工業（株）製の「膜厚案内人」を使用した。シミュレーション結果を図10に示す。

マスク	部位	電流密度			膜厚(30um狙い)		
		最大	最小	範囲	最大	最小	範囲
		(A/dm <sup>2</sup> )	(A/dm <sup>2</sup> )	(A/dm <sup>2</sup> )	(um)	(um)	(um)
無し	中央	1.995	1.984	0.011	29.93	29.76	0.17
	コーナー	2.03	2.008	0.022	30.45	30.12	0.33
有り	中央	1.996	1.984	0.012	29.94	29.76	0.18
	コーナー	2.027	2.006	0.021	30.41	30.09	0.32

図10. シミュレーション結果による膜厚バラツキ

シミュレーション結果では、前記の通り槽内の一次電流分布、また製品内の二次電流分布においても顕著な電流の集中部は見られず、想定される膜厚範囲は1回目のアルマイトで0.69um、2回目のアルマイトで0.65umで、実際の試作結果とは大きく異なった。

### (3) 部分マスクングによる色変えサンプルの試作

事業途中、川下企業より製品内で色を変えたいとの新たな要望があり、部分マスクング方法の技術確立を実施することとなり、インクジェット方式によるマスクング技術の検討を行った。

色変えのための工程の概要は、染色アルマイト（1回目）⇒マスクング⇒アルマイト剥離⇒染色アルマイト（2回目）となる。1回目の染色アルマイト剥離は pH14 程度の強アルカリ液により行い、時間はアルマイト皮膜の膜厚、また剥離液の濃度や温度にもよるが、長い場合は10分以上浸漬する必要がある。また2回目のアルマイトの際は、前処理に加え、アルマイト液自身も強酸の液となり、膜厚にもよるが3～60分浸漬する必要がある。そのため、マスクング剤には強い耐薬品性が求められ、逆にインクジェットに使用するインクは低粘度である必要があり、今回のような強い耐薬品性などが求められるマスクング剤には、耐薬品性を向上させるために大きな分子量のものを成分として使用する必要がある、これが粘度を上昇させるため、インクジェットで吐出するには困難であり、アルマイトのマスクングに用いられた実績は殆ど無いと思われた。

種々のインクを評価した結果、インクにはマーキング用途のインクを流用することとし、納品後塗布条件、硬化条件などの最適化を行い、最終的に色変えの試作を完了することができた。今回作成した色変えのサンプルを図11に示すが、川下企業の製品形状の全体を出せないため拡大の部分写真となる。

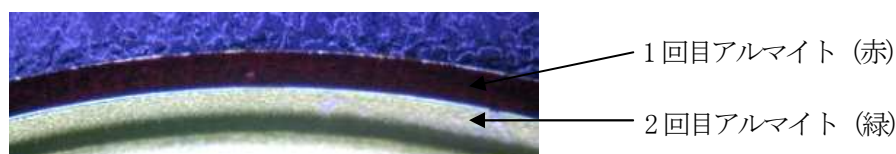


図11. マスクングによる色変えサンプルの部分写真

## 2. 染色条件の安定化

### 2-1. 染料槽構造の検討

#### (1) 染料槽の構造検討

事前調査にて意匠用途のカラーアルマイトにおいて、色調差の発生により最短では1日、最長でも1週間以内で更新を行っているとのことだった。染料劣化の原因を、主に熱や紫外線による染料の分解によるものと推測し、熱負荷、紫外線を抑えるため、1-1.に記載した試作装置の染料槽の構造検討を行った。

試作装置では、熱負荷の低減のため染料槽を二重槽として間接加熱とすることで熱源周辺の熱負荷を無くし、また染料が入る内槽には混入した異物による染色阻害を防止するため、図12.のようにろ過装置を設置した。

紫外線については最初の計画では紫外線防止を実施予定だったが、設置箇所の紫外線量が $0.02\text{mJ}/\text{cm}^2$ と微量であったため、本事業での対策は実施していない。

染料の種類にもよると思われるが、青系、赤系とも目標の1週間を大きく超え、1ヶ月以上の使用が可能だった。



図12. 染色槽 内槽

## (2) 封孔処理液による色抜け防止

事業2年度、黒の染色アルマイト品にて外周部の色調が変わる不具合が発生した。当初、黒染料の条件、濃度、染色温度、染色時間などを変えて確認を行ったが、不具合の改善には至らず、更に調査を行ったところ、この現象は染色後の封孔処理にて発生していることが分かり、急遽封孔処理についての確認を行った。

今回採用している封孔処理は、川下企業より金属アレルギーの原因であるニッケルを含まない封孔処理をとの要望を受け、一般的なニッケルを含む封孔処理液は採用できず、ニッケルレスの封孔処理を採用している。封孔処理の比較のため、ニッケル封孔、また比較のため同じくニッケルを使用しない湯洗封孔処理の比較をビーカーテストで実施した。結果を図13に示す。



写真13. 封孔処理テスト結果

(左：ニッケル封孔 中：試作装置の封孔処理 右：湯洗封孔)

これより、良好な染色外観を得るには封孔処理液の管理が重要であることが分かり、封孔処理液に管理装置を導入し、pH を 5.5~5.7 に維持することで不具合の対策とした。

## (3) 色調の数値化

中間ヒアリングの指摘を受け、熊本大学が保有する分光光度計を用い数値化を試みた。サンプルには赤系の板状サンプルを使用した。使用したサンプルの外観色調を、図14に示す。

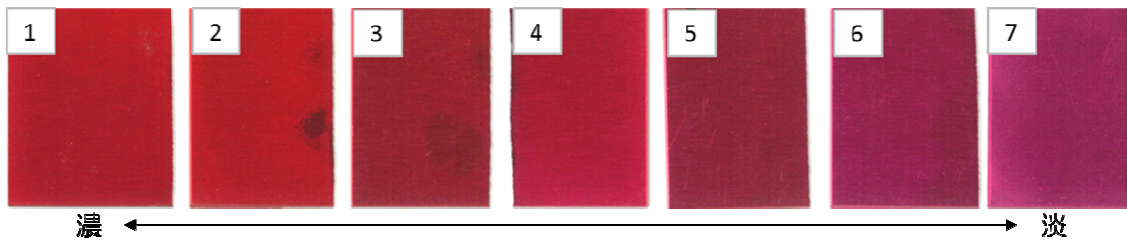


図 1 4 : 分光光度計用サンプル

製品形状での測定は、分光光度計の試料室の制約により不可のため、試作した板状サンプルを 50mm×30mm×1mm に切り出し測定に用いた。

測定の結果を図 1 5 に示す。

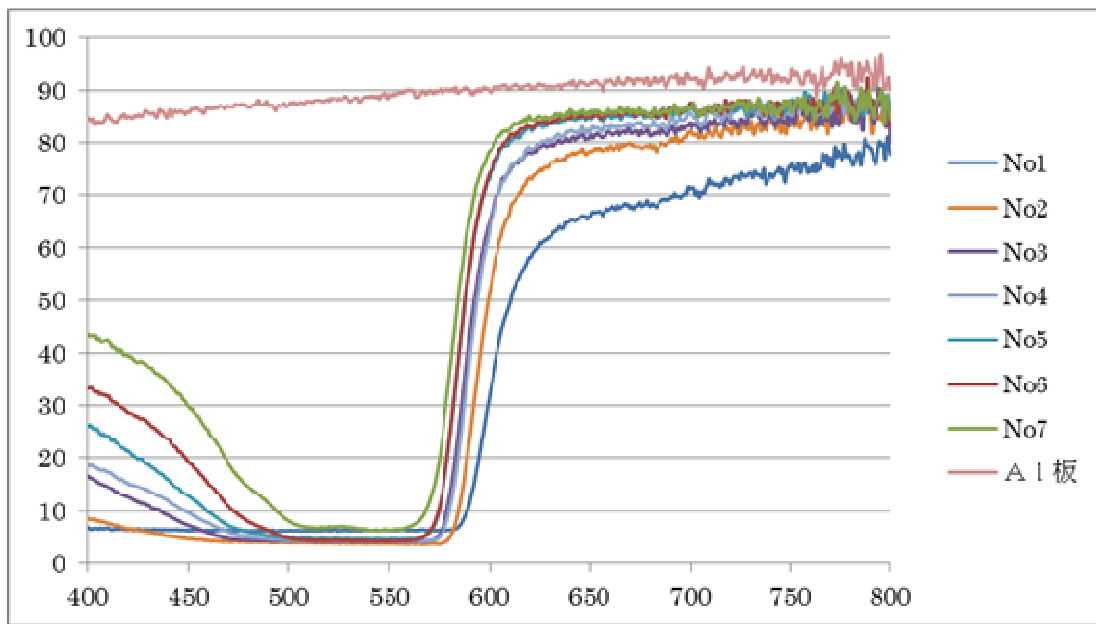


図 1 5 : 分光光度計による測定結果

赤系のサンプルのため、長波長側では大差は見られず、短波長側に色調に応じた傾向が確認できた。波長を特定し、その波長の反射率により下記のように数値化を行った。

色調	濃色 ← → 淡色						
反射率 (400nm)	6.78	8.42	16.61	18.85	26.29	33.27	43.5

以上のように、色調により読み取る波長は異なるが、目視との傾向が一致する波長を特定し、そのときの反射率により色調の数値化が可能であった。

## 2-2. 排水リサイクル技術の確立

1-1. の試作装置では染色前後のアルマイト皮膜を清浄に保つため、また染料への不純物の持ち込みを防ぐために、アルマイト直前の水洗水以降に R0 水を使用している。本事業では、量産時のコスト低減、また水資源の守ることを目的とし、試作装置に使用した洗浄排水を、また R0 水にして再利用するためリサイクル技術の確立を目指した。

洗浄排水のリサイクルは、染料の排水以外については既にリサイクルの実績があり、

試作装置から排出される染料を含む洗浄水に対し、図16のような流れで行った。

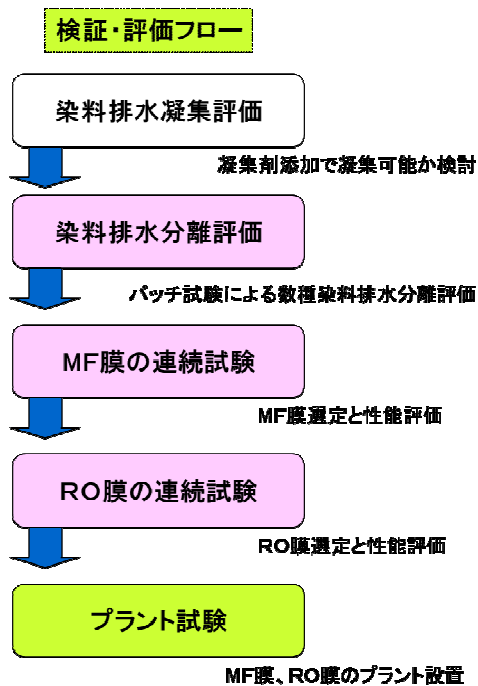


図16. 排水リサイクルの検証フロー

また膜の選定試験のため、図17の膜分離実験装置を作製し膜の選定を行った。



図17. 膜分離実験装置

(1) 染料排水の凝集評価

膜分離を行うための最初の前処理として、試作装置から排出された染料を含む排水に対し、凝集可能かの確認を行い凝集性の確認を行い、染料を含む排水でも凝集可能であることを確認した。

(2) 染料排水の分離評価

特定した染料を希釈しモデル排水とし、膜分離実験装置に分画分子量 500,000 のポリアクリルニトリル (PAN) 系とポリスルホン (PSF) 系の MF 膜を用いて固液分離試験を

バッチ的に実施し、凝集処理を前処理として行った場合のみ、いずれの膜でも分離可能であることが確認でき、逆に分離を行うには凝集処理が前処理として必要なことが確認できた。

### (3) MF 膜の分離性能評価

(2)と同様、平膜分離実験装置にて、黒染料使用時のモデル排水にて PAN と PSF の MF 膜を長期的な比較評価を実施した。評価は、経過時間毎にサンプリングした透過量と阻止率を測定した。阻止率については、吸光度計を使用して測定を実施した。また透過量は透過流束（膜面積  $1\text{m}^2$  当たりかつ 24 時間当たりの透過量）に換算した。

この評価より、MF 膜の選定については、PAN 膜、PSF 膜ともに凝集物の分離性能に差は見られなかったが、透過流束の減少率が少ない PAN 膜を使用することとした。

### (4) RO 膜の分離性能評価

膜分離実験装置を使用して、RO 膜の選定と長期的な性能評価を実施した。モデル排水を MF 膜で固液分離を実施し、その透過液を RO 膜で長期的に分離実験を行い、最終的に低圧用の RO 膜を選定した。

### (5) 浸漬型 MF 膜パイロットプラントによる実証試験

前記のモデル排水を用い、浸漬型の PAN 系 MF 膜ユニット（有効膜面積  $0.24\text{m}^2$ ）によるパイロットプラントを組み上げ実証試験を実施した。パイロットプラントの写真を図 18 に示す。



図 18. パイロットプラントの外観

分離性能の評価は所定時間毎に透過水をサンプリングし、透過量と吸光度を測定することより、それぞれ透過流束と阻止率を求め、これらの結果から、長期間分離試験実施した際も非常に安定した分離性能を得たことを実証できた。

### (6) RO 膜エレメントによるモジュール性能試験

膜分離実験装置での試験結果をもとに、低圧用 RO 膜モジュール（ $\phi 61\text{mm} \times 1,016\text{mm}$ 、有効膜面積： $1.8\text{m}^2$ ）を用いたパイロットプラントによる実証試験を実施した。実際の

排水リサイクルを想定して、連続運転時の分離性能評価と 70%回収を目的とした回収試験を実施した。図 19 に低圧 RO 膜モジュールを搭載したパイロットプラントを示す。



図 19. 低圧 RO 膜パイロットプラント (左)、原水タンク内 (右)

透過量、阻止率ともに安定しており、透過量の低下や濃縮の進行に伴う阻止率の変化などは特に見られず、安定した分離性能を得ることができ、十分に 70%の回収は可能であり、染色めっき工程へのリサイクルも実現可能と判断した。

### 3. 試作品の評価

試作品の評価を、必要に応じ川下企業より試作サンプルの評価を得ている。

#### (1) 硬度、耐摩耗性などについて

下に示すように、良好な評価を得ることができた

##### ■結論

イーマイトは、アルマイト/チタン+IPに比べ、耐摩耗性/静荷重の面で高強度であり、軽衝撃に対してもチタン+IPと同程度の強度である

	軽衝撃	耐摩耗	静荷重	総合
イーマイト	○	○	○	○
アルマイト	×	×	×	×
チタン+IP	○	××	×	△

#### (2) 色調の安定性について

個々の目的とした課題については、膜厚を除きほぼクリアできたが、試作の数がまだ不足しており、安定性を確認するにはいたっていない。

#### (3) 色変えの試作について

インクジェットによるマスキングにより、色変えの試作サンプルを提出したところ、色変え部エッジのシャープさにはまだ改善の余地が残るが、インクジェットによる色変えについては、デザイン性の拡がりがあるとのことで良好な評価を得ることができた。



## 最終章 全体総括

自社開発のアルマイト技術を基盤技術とし、電子部品の筐体など意匠性と硬度が要求されるアルミ製品の表面処理として硬質カラーアルマイト技術の確立を目指した。

基盤技術の開発時には想定していなかった、意匠性の要求を川下企業より頂き、当社としては黒色以外あまり経験がなかったカラーアルマイトに携わることとなった。

皮膜構造の安定化では、基盤技術となるアルマイトの処理液は複数の成分からなるため、カラーアルマイトに適した組成の再検討と管理技術を確立することができ、また裏づけとなる皮膜構造の観察技術についても各種の手法を確認し、確立することができた。ここで得られた管理技術や皮膜の観察技術は、本事業以外の今後の技術開発にも有用と思われる。

膜厚の均一化については、チャンピオンデータでは目標値をクリアできたが、安定してクリアすることはできず、今度更に改善の余地を残す結果となった。一方、シミュレーションに用いた製品配置は経験から決定したが、一次電流分布による膜厚バラツキは僅かであり、アルマイトではむしろ素材表面の状態による影響が大きいということが分かったことは、良い知見となった。

併せて、本事業にてインクジェットによる2回アルマイトのマスキングを実現できたことは、意匠性が重視されるような部品に展開する上で、デザインの広がりという大きなPRポイントを得られたと感じている。

染色条件の安定化では、当初予想された寿命をクリアすることができた。染料自体を扱った経験は無かったが、無電解ニッケルめっきの経験から得ていた懸念事項を試作装置の構造に反映した効果が見られたと思われる。

洗浄水の再利用技術確立は、今回導入した試作装置レベルで使用する水量は僅かであるが、ターゲットとする電子部品筐体などの市場は巨大であり、その生産数もまた巨大である。そのような市場に対応するためのラインを想定した場合、水の使用量を削減することは、環境負荷はもちろん、コストの削減も十分に期待でき、今回目標値である70%の回収、再利用できた効果は大きいと思われる。

最後に、事業開始から3年が経過し、提案当時には市場に存在しなかったカラーアルマイトを筐体に使った端末も販売され、テーマの方向性が間違っていなかったことを改めて認識できた。また現在市販されている筐体も、市場では十分な耐久性が得られておらず、ユーザーを満足するレベルでは無いとの評価もある。今回の技術を量産レベルまで高めることで、このような市場への参入が十分に期待できる。