アルマイト皮膜に現われる網目模様について*

ON NET LIKE PATTERNS APPEARING ON

ANODIZED FILMS

潮	田	豊	治**
TOYOJI		USHIODA	
彦	坂		優
SUGURU		HIKOSAKA	
兼	松	昭	二
SHOJI		KANEMATSU	

It is usual with anodized wares that the shade of net-like pattern appear on them, to the detriment of their commercial value. This shade looks like boundary line of macrostructure at the first glance. However the investigation seems to prove that it has nothing to do with the boundary line of macrostructure.

We have found out that the appearance of the shade cannot be prevented by polishing the surface of aluminum sheets, rinsing with alkaline water nor by changing the annealing method. Further, it has been found out that even high quality metal of around 99.93 percent pure cannot escape the appearance of shades the change in the anodizing method is of no avail in combatting the shades. Because they appear in both cases of employing the sulphuric acid method and the oxalic acid method. When the sulphuric acid method is employed, the shades are not so evident, but this is simply due to the film of metal being opaque. The shades cannot be elased neither by the treatment of the gas eliminated from the molten metal nor of the solvent. But the use of N_2 Gas in the treatment of the eliminated gas makes the shade less prominent than to use of Cl gas.

Next, when the sheet rolled from virgin ingots is anodized, it shows also the shades. From this phenomenon, it is conceivable that the net-like pattern results from the cause inherent in aluminum ingots. As the composition of aluminum sheets is thus considered to be the main cause of the shades, we have conducted the experiment, changing iron and silicon contents within the limit of 99 percent of aluminum. The result of this experiment shows that the shades change pretty much depending upon the contents of iron and silicon.

The shades disappear when the purity of metal is below 93 percent, white, in the case of the metal being 99 percent or upwards, the patterns look like scattered bamboo leaves when the iron content is large, and perlight designs when silicon content is large. Further, in the metal of comparatively higher purity, net-like patterns are evident and in the metal of lower purity, white, round specks appear instead of net-like patterns.

These change in the patterns cannot be explained out simply by balanced state diagram.

When the metal of this grade is casted, the macrostructure is very peculiar. Specifically, when it is anodized, various flower patterns come to appear. Further, these flower patterns exist perpendicularly in pillar shapes and their boundary lines are dotted with iron particles. Although the substance of the patterns is not to be ascertained, we submit the reports on the results of investigation conducted into the mutual relation relative to the various patterns

1. 緒 言

近時、アルミニウム器物は純度が次第に向上して来て 99% Al 以上のものを使う様になって来たが、これにア

ルマイト加工を施すと色々の模様を或は鮮明に或は不鮮明に生じて、商品としての価値を著しく低下せしめて居る。これは純度が良くなった為であろうか、以前に 98%, 97%, 品位の器物にアルマイト加工をして居たとき

* 軽金属研究会 27 年度春季大阪大会にて発表

**株式会社 高田アルミニウム製作所 技術課長
Takada Aluminium Works Co., Ltd.

には、このような問題は起らなかった。

この模様は材料を研磨しても、アルカリで深く洗滌しても、又熱処理を施しても、アルマイト加工後には現われてくるものである。更にアルマイト処理方法の差、即ち硫酸法でも、又硫酸法でも同様な模様が認められるが唯硫酸法の場合には皮膜自身が不透明なため、目立たなくなるに過ぎない。

これらの模様は素材の本質的なものに帰因すると考えられる。

2. 肉眼組織と模様との関係

アルマイト皮膜に現われる網目状模様は一見、結晶組織の如くなつて居る事から肉眼組織と関連がある様に思われるために、先づインゴットを切断して、その肉眼組織を確認しておき、この上にアルマイト加工を行うと、そのときの模様の状態は、肉眼組織の境界上に、不連続であるが細い線が現われてくる。鋳塊（スラブ）に就いても同様な事が云える。而らばこの肉眼組織の境界上に現われた模様は、圧延後の板の場合に如何に変化するか。インゴットを切断圧延して板となし、これにアルマイト加工を施すとその皮膜は、スラブ、インゴットの場合の様に肉眼組織とは無関係に、器物に現はれる模様と同じものが生ずる。第一図には、A社製の 99.5% Al ingot の肉眼組織とそれにアルマイト加工を施したものの写真を示す。

Fig 1. Case of ingot.

3. 皮膜の模様に及ぼす熔湯処理の影響

熔湯処理に使用される熔剤、脱ガス用の窒素ガス、塩素ガスが之を板にした場合に如何なる影響を及ぼすかに就いて実験した。このときに使用した試料は成分が第一表の如きヴァーデンインゴットである。之を実験室でガス炉にて熔解し、10 kg 鋳塊に鑄造して熱間圧延冷延に依つて板にした。

Table 1 Sample composition

試料番号	Al(rem)	Si	Fe	Cu
No. 1	99.91	0.05	0.04	tr
No. 2	99.70	0.02	0.10	tr
No. 3	99.50	0.25	0.24	0.01
No. 4	99.10	0.32	0.43	0.15

熔解の場合には次の3つの熔湯処理を行った。

1. 熔剤として $ZnCl_2$ で処理
2. $ZnCl_2$ で処理して脱ガスのための N_2 ガスを 15 分間吹込
3. $ZnCl_2$ で処理して脱ガスのための Cl_2 ガスを 15 分間吹込

板にした試料に交直併用硫酸法でアルマイト加工をしたそのときの表面状態は第二表の如くである。

Table 2.

処理方法	試料番号	表面状態
$ZnCl_2$ のみ	No. 1	模様なし 深澄光沢
	No. 2	閃光状の模様 光沢良好
	No. 3	網目状模様 //
	No. 4	霜降状模様 光沢不良
$ZnCl_2 + N_2$	No. 1	閃光状模様 深澄光沢
	No. 2	巨大な網目模様 光沢良好
	No. 3	網目模様 //
	No. 4	ぼけた細い網目模様 光沢不良
$ZnCl_2 + Cl_2$	No. 1	模様なし 深澄光沢
	No. 2	閃光状模様 光沢良好
	No. 3	網目模様 //
	No. 4	網目模様と波来土状模様光沢白くぼける

Table 2 を見て判る如く $ZnCl_2$ 熔剤処理の場合と、 $ZnCl_2 + Cl_2$ 処理の場合とは大体同一の模様を呈するが、 $ZnCl_2 + N_2$ の場合はどう云う訳か模様が目立つて居る。又純度に依つて見ると、一般にラフィナールには表われない。99.7%~99.5% 附近には網目模様を生じ 99% 附近になると、模様の状態も亦変つてくる。そして網目模様は純度に関係して純度が良くなるにつれて大きく現われてくる。

4. 皮膜の模様に及ぼす Si, Fe の影響

アルマイト皮膜に現われる模様は純度に依つて大きく影響される所から約 99% の範囲内で、Fe と Si の含有量を系統的に変化せしめてアルマイト皮膜の模様との関係を調べて見た。試料の品位、鉄、珪素の含有量は第

三表の如くであり、之を実験室でガス炉にて溶解し、10 kg 鋳塊を作り、火延冷延を経て板にした。これに交直併用の硫酸法にてアルマイト加工を施した。そのときの表面の状態は、第三表第二図の如くである。これらの模様の特徴は実験の都合上名付けたもので、笹葉模様とは笹の葉を散りばめたような模様で、兎跡白点とは兎の足跡を思わせるような白点が現われて来たものにつけた名称で、その他のものも同様につけたものである。

Table 3 Sample composition & State of anodizing film surface.

試料番号	Al (rem)	Si	Fe	皮膜の表面状態
No. 1	99.50	0.25	0.25	網目模様
No. 2	99.25	0.50	0.25	網目模様
No. 3	99.00	0.75	0.25	網目模様 (少し)
No. 4	98.75	1.00	0.25	波来土模様 (少し)
No. 5	99.25	0.25	0.50	波来土模様 (兎跡白点)
No. 6	99.00	0.50	0.50	笹葉模様 + 波来土模様 (少し)
No. 7	98.75	0.75	0.50	笹葉模様 + 波来土模様
No. 8	99.00	0.25	0.75	波来土模様 + 笹葉模様 (少し) + 兎跡白点
No. 9	98.75	0.50	0.75	笹葉模様 + 波来土模様 (少し) + 兎跡白点
No. 10	98.50	0.75	0.75	笹葉模様 + 兎跡白点
No. 11	98.75	0.25	1.00	笹葉模様 + 兎跡白点

これらの結果から判る事は Fe が 0.25% 附近にて、Si が増しても網目模様には余り変化はないが、0.75% Si 附近になると網目模様は少なくなり、他の模様も余り表われて居ない。併し Fe が増すと模様の状態は一変する。そして笹葉模様、波来土模様、兎跡白点が現われてくる。これに依れば、現場的にこの模様を消すには、Fe

Fig. 2 Relation between Fe-Si Content and anodizing film surface.

の含有量の少い量の附近をねらえば良い訳である。

次に Si は Al に固溶限がある事からして、これら11種の試料を 500°C の塩浴で1時間加熱して水冷の溶体化処理を施して見た。これに依ると第四表第三図の如く網目模様の出る範囲は広がって居る。これは遊離珪素と固

溶珪素との関係で遊離珪素が多いと、網目模様の出る範囲は狭くなり Fe が 0.25 附近に出るが、少いと広くなり、0.5% Fe の範囲まで出る。そして模様の少い所が Fe 0.25%, Si 0.5% 附近に移る。このように Al 中の Fe と Si との関係に依つて一応現場的には模様を消す事が出来ると思われる。

Table 4 State of anodizing film after solution treatment

試料番号	皮膜の表面状態
No. 1	網目模様
No. 2	薄い網目模様
No. 3	薄い笹葉模様(少) + 波来土模様(少)
No. 4	波来土模様(薄)
No. 5	波来土模様 + 兎跡白点
No. 6	網目模様 + 波来土模様
No. 7	網目模様 + 波来土模様(少し)
No. 8	波来土模様 + 笹葉模様 + 兎跡白点
No. 9	笹葉模様 + 兎跡白点
No. 10	ぼけた笹葉模様 + 兎跡白点
No. 11	笹葉模様 + 兎跡白点

Fig. 3

5. チル鋳物に陽極処理を施した場合

前項迄の実験に依つて得られた結果を理論的に説明する為に状態図を見ても、このように合金元素の少い所では簡単に説明がつかない。そのためにチルの影響を調べて見た。

Fig. 4

第4図の如き金型に鋳込温度 720°C、型温 250°C ~ 300°C にて Si と Fe を系統的に配合した成分の試料を鋳造しそれにアルマイト加工をすると第5図の如き変つた黒白の花模様を生ずる。

Fig. 5

Feが多くなると黒白の花模様が明瞭に現われ、Niがますます白色のものが次第に灰色に変わって行くと、光沢が減じて行く。この黒白の各部分は柱状に貫いて居り何処の部分で切断してアルマイト加工しても最初の断面と相似的なものが得られる。

Fig. 6

この黒部分或いは白部分を切出して硝酸20cc、クロム酸 14g に水 1 立の液にてアルマイトを溶去すると黒色部分からは黒色微粒子が沈降し、白色部分からは白色極微粒子が処理液中に懸吊される、黒色微粒子を定性分析すると Fe のみであり、白色極微粒子を定性分析すると Si ばかりである。又黒白各部分の Fe と Si とを分光分析で調べると第五表の如くなっている。

第 五 表

試料番号	No. 1		No. 2		No. 3	
	Si%	Fe%	Si%	Fe%	Si%	Fe%
黒色部分	—	0.96	tr.	0.76	0.21	0.79
白色部分	—	1.00	tr.	0.80	0.18	0.79

この黒白の花模様の出来る過程を調べて見るためにさきの鑄造試料の顕微鏡組織を確認しておきこれを一定時間づゝ陽極処理をしてその面の顕微鏡を見て行くと第六図のようになってゐる。

第六図の如く黒化は顕微鏡の粒界から始まつている。そして時間と共に粒界が太くなつて行くが、あくまで、黒白部分の顕微鏡組織は連続である。

6. 結 言

以上の結果から一応現場的には、器物のアルマイトに現はれる模様は消す事が出来るが種々の模様の現消の機

左 No.1 1 分後
中 No.2 2 分後
右 No.3 8 分後
Al-Fe(0.75%) 金型鑄造
H₂SO₄ Film

構、鑄造物に現われる黒白の花模様の成因に就いては現在詳かではないから今後に譲りたい。

最後に本実験に対して種々協力された各位に謝意を表わす。