6063 合金の発色陽極酸化後の色調におよぼす析出の影響について

田中 孝一*・斎藤 寿雄*・川瀬 寛*

Effects of precipitation on integrally colored anodic oxidation of 6063 alloy

UDC 669.715'721'782 : 621.357.8

TANAKA Takakazu*, SAITO Toshio* and KAWASE Hiroshi*

This investigation was made of the dark spotted area on the integrally colored anodic oxidation coatings of an extruded 6063 alloy deposited from organic acid baths.

This spotted area was likely to appear on a large sized extrusion. The hardness of that area was little changed by ageing and black smut was formed by etching it with sodium hydroxide solution. The same phenomenon also appeared in the laboratory on the alloy, which had been heat-treated to precipitate β' -phase. It was considered that the spotted area was attributed to an abnormal precipitate by local slow cooling of the extrusion. It was also considered that the area was derived from the co-existence of different stages of ageing in the precipitate. It was confirmed in the laboratory that the current density was considerably varied in different stage of ageing in integrally colored anodic oxidation coatings.

(Received July 8, 1971)

1. 緒 言

Al-Mg-Si 系合金6063は押出加工性が良好で、耐食性にすぐれ、また押出し後空冷し焼もどしのみによつて十分な強度がえられる長所によつて住宅用サッシ、高層建築外装材として最も普及度の高い合金であることはよく知られている。これらの用途に使用される材料の耐食性を改良し、健全な外観を維持するために通常、陽極酸化処理などの表面処理がほどこされる。したがつてこれらの材料においては十分な材料強度をもつとともに、表面処理による外観上の欠陥を発生しないものでなければならない。

建築用6063合金において遭遇する表面処理欠陥の例として、硫酸浴または有機酸浴中で陽極酸化処理をおこなう場合、表面色調が材料全体にわたつて均一でなく局所的に色調の変化を発生するという現象を挙げる事ができる。

この種の表面欠陥の例を **Photo. 1** に示す。(a)は有機酸浴による発色陽極酸化処理を行なつて発生した色むらを示す。硫酸浴による陽極酸化処理を行なつた場合は透明度の低い白味を帯びた色むらを発生する。なおこの色むら発生部分は陽極酸化処理にかえて5%NaOH水溶液に浸漬すると黒色のスマットの生成が認められる。このような表面欠陥については国内、外においていくつかの事例およびその原因についての考察が報告^{1),2),3)} されて

いるが著者はその発生の状況から、このような表面欠陥が押出し後の材料の析出状態の部分的な差異に起因するものと推察し、6063合金の熱処理条件、析出状態、陽極酸化処理と陽極酸化処理皮膜の色調の関連について検討したのでその結果について報告する。

2. 実験方法

工業的に製造された6063合金型材を使用して色むら発生部の顕微鏡組織、高温時効硬化性および2, 3の表面処理方法の相異による色むら発生状況の相関性の確認を行なうとともにつぎの実験を行なつた。

(a) Etched with sodium hydroxide solution

(b) Anodized with organic acid solution

Photo. 1 Spotted area on surface of extrusion of 6063 alloy.

* 古河アルミニウム工業株式会社 (日光市) Furukawa Aluminum Co., Ltd. (Nikko)

熱処理条件および表面処理による材料の色調の変化の測定には肉厚 3 mm の 6063 熱間押出材 (押し出しのまま) をさらに厚さ 0.8 mm まで冷間圧延したものを用いた。

合金組成による色調変化の測定には面削した金型鋳塊 (50×200×200 mm) を熱間圧延, 冷間圧延によって厚さ 0.8 mm としたものを用いた。

電子顕微鏡による直接観察には, さらに冷間圧延により厚さ 0.1 mm とした後, 所要の熱処理をほどこし電解研磨で薄膜試料を作成した。

熱処理はオイルバス, ソルトバスを用いて行なった。試験片の表面処理はつぎの 3 方法, すなわち, 60℃の 5% NaOH 水溶液に 3min 浸漬, 20℃の 15% H_2SO_4 溶液中で電流密度 1.5 A/dm² 電解時間 40 min による陽極酸化処理, 0.6% H_2SO_4 を含む 10% スルフォフタル酸液中で電流密度 2.6 A/dm², 電解時間 30 min による発色陽極酸化処理の 3 方法を適宜使用した。なお, 3.1 に述べるように発色陽極酸化処理によってあらわれる発色むらの程度は, NaOH 溶液に浸漬して色むら発生部に生成する黒色スマットによる黒化度とよい対応を示す。

色調の測定は日本電色工業^(株)製測色色差計を用いて L 値 (明度) を測定した。L 値は大きくなるにしたがつて白くなることを示し, 小さくなるほど黒くなることを示す。

3. 実験結果

3.1 色むら発生部の二, 三の性質

Photo. 1 の試料は押し出し後焼もどし処理をおこなったものであるが, 押し出したままの試料においても同様の現象が認められる。また, 表面にあらわれた発色むらは表面層を除去してもなお認められ, 単なる表面現象では

Fig. 1 Changes in hardness spotted area during isothermal aging at 200°C.

ない。

Fig. 1 に **Photo. 1** のような色むらが発生する試料を 200℃で時効したときのかたさ変化を示す。黒変部は他の部分 (正常部) に比して硬化量が小さい。焼もどし後色むらの発生する試料を 520℃で 30min. 溶体化処理し再び時効したのち表面処理を行なうと, どの部分も一般的な外観を呈し色むらは消失する。

Photo. 2 に正常部と黒変部のマイクロ組織を示す。(a) は黒変部の組織でケラー氏液により 30 sec 腐食したものであり, (b) は正常部の組織で 3 min 腐食したものである。また, 色むらの発生する試料を 5% NaOH 水溶液に浸漬すると黒変部は黒色スマットが付着し, 正常部に比してエッチングが容易に進行し粗面を呈する。

黒変部および正常部のおのおのについて化学分析をおこなったところ成分元素の偏析, 酸化物の混入など両者の間には相違は認められない。

したがって, この現象は添加元素の時効, 析出に関連する下部組織の局部的差違に起因するものと推察される。

3.2 NaOH 水溶液によるエッチング性と下部組織の関係

有機酸浴電解を行なったとき濃く発色する部分は, NaOH 水溶液によるエッチングで黒色スマットが付着する。そこで, 種々の条件で焼入れ, 焼もどした試料

(a) Normal area

(b) Spotted area

Photo. 2 Microstructure of extrusion of 6063 alloy. Etched with Keller's solution.

について NaOH 水溶液によるエッチング後のスマット付着状況と熱処理条件との関係を検討した。

520°C から焼入れ後種々の温度で時効した試料の付着スマット量の変化とかたさ変化の対応を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 (a) の L 値 (明度) は黒色スマットの付着度を示し、L 値が小さいほど黒色スマットの付着の多いことを示す。180°C および 220°C における時効では 10 hrs. 以内の時効時間では黒色スマットの生成は認められない。しかし、さらに高い時効温度では短時間の時効でスマットにより試料表面は黒くなる。300, 350°C 時効の場合は一度黒色スマットの付着が認められるが、さらに長時間の時効により再び消失する。400°C で時効した試料は時効時間に関係なくスマットはほとんど認められない。Fig. 2 (b) はかたさ変化を示すが、過時効による軟化開始時間とスマット付着が認められる時効時間はほぼ一致する。

Fig. 3 は種々の時効温度および時効時間について時効した試料を NaOH 水溶液でエッチングし L 値を測定し、その結果を等 L 値線図で示したものである。

NaOH 水溶液によるエッチング後のスマット付着度におよぼすマグネシウム量およびけい素量の影響を Fig. 4 に示す。これらの試料は 520°C で 30 min. 溶体化処理

後水焼入れし、350°C で時効したものである。マグネシウム量の効果はあまり顕著でないが、けい素量は多くなるほどスマットの付着量が多くなる。

Photo. 3 に種々の時効処理を行なった 6063 合金試料の電子顕微鏡組織を示す。(a) は 180°C で 10 時間したものので細かい針状析出物が存在する。(b) は 250°C で 3 hrs. 時効したもので、この時効条件はスマットが付着しはじめる時効状態に相当する。(c) は 300°C で 6 min. 時効したものでスマットが多く付着する時効状態のときの組織を示す。この棒状析出物は β' 中間相と考えられる。(d) は

Fig. 3 Influences of aging time and aging temperature on L-value of Al-0.54Mg-0.42Si alloy etched with sodium hydroxide solution. Numbers on curves denote L-value.

Fig. 2 Changes in L-value and hardness of Al-0.66Mg-0.54Si alloy during isothermal aging. L-value shows lightness of specimen etched with sodium hydroxide solution.

Fig. 4 Influences of magnesium and silicon content on L-value of etched Al-Mg-Si alloy.

300°Cで3 hrs. 時効したもので、NaOH 水溶液によるエッチングで付着するスマット量が再び減少をはじめる時効状態に相当する。棒状析出物のほか、板状析出物があらわれ、この板状析出物は β 平衡相と考えられる。(e)は400°Cで1 hr. 時効したもので、この試料の場合はスマットは付着しない。棒状析出物は認められず、大きな板状析出物が存在するが、その多くは薄膜作成中に脱落する。

Photo. 4にAl-0.89%Mg-0.62%Si合金の電子顕微鏡組織を示す。(a)は300°Cで6 min. 時効したスマットが多く付着する試料の組織で棒状析出物が多数認められる。(b)は350°Cで3 hrs. 時効した付着するスマット量が減少しはじめる状態の組織で、棒状析出物と板状析出物

の双方が認められる。この組成の合金は6063合金よりMg, Siを多く含み、同様の処理を行なった6063合金より多くのスマットが付着する。

Photo. 3 および **Photo. 4** の電子顕微鏡組織観察の

(a) Aged at 180°C for 10 hrs.

(b) Aged at 250°C for 3 hrs.

(c) Aged at 300°C for 6 min.

(d) Aged at 300°C for 3 hrs.

(e) Aged at 400°C for 1 hr.

Photo. 3 Electron microstructure of aged Al-0.57 Mg-0.60Si alloy.

(a) Aged at 300°C for 6 min.

(b) Aged at 350°C for 3 hrs.

Photo. 4 Electron microstructure of aged Al-0.89 Mg-0.62Si alloy.

結果によれば色むら発生部には多数の棒状析出物の存在がともに認められる。

熱間押し後の冷却条件によっても色むらの発生原因が形成されることはすでに述べたが、これは冷却中における析出によるものと考ええる。そこで試料の冷却速度とスマット付着状況との関係を検討した。

冷却速度を任意に連続的に変化させることは実験操作が複雑となるため、ここでは25℃間隔の種々の温度の加熱浴を用意し、これらの浴に段階的に種々の適当な時間浸漬を行なうことにより試料温度を降下させた。この段階的冷却曲線の平均をとって本実験の平均冷却曲線とした。

Fig. 5 に平均冷却曲線とおのおのの冷却曲線で冷却された試料のスマット付着状況との関係を示す。これまでの実験と同様、スマットの付着状況はL値の測定結果で示した。冷却速度が小さくなるにつれて、付着するスマットは多く、L値は小さくなるが、さらに冷却速度が小さくなると再びL値は大きくなる。このことは色むらの発生と冷却速度の変化とが単純な相関性を示すものでないことを示しているといえよう。

Fig. 5 Influence of quenching rate on L-value of Al-0.53Mg-0.42Si alloy etched with sodium hydroxide solution parenthesisized figures on curves denote L-value.

Fig. 6 に 520℃で溶体化処理後 400℃前後の温度から平均冷却速度 16℃/min. および 25℃/min. で冷却した試料の NaOH 水溶液によるエッチング後スマット付着状況を、**Fig. 5** と同様の要領で示した。

Photo. 5 は材料の局部的加熱、または冷却によって発色むらを生ずることを確認したもので、焼入れ、焼もどしを行なった試料の端部を加熱して、NaOH 水溶液でエッチングしたものの外観写真である。(a)は 180℃で 10 hrs. 時効した試料の一端にぬれた布を巻きつけ、他端を 325℃のソルトバスに 5 min. 浸漬し、放冷したものである。(b)は焼入れ後 325℃で 6 min. 加熱した試料を(a)と同様、一端をぬれた布で巻き、他端をガスバーナで数分間加熱したものである。いずれの場合も 325℃で加熱したままの部分に黒いスマットが多く付着する。

3.3 有機酸浴による発色電解処理

種々の時効条件で時効した試料を有機酸浴中で発色電解処理した場合の時効条件と発色後の試料のL値(明度)の関係を **Fig. 7** に示す。縦軸および横軸で示す時効条件で時効した試料を、発色処理したときのL値を図中に数字で示したものである。時効温度 300~350℃の場合は 0.1hr. 程度の時効時間で濃い発色がえられるが、

Fig. 6 Influence of quenching curve on L-value of Al-0.53Mg-0.42Si alloy etched with sodium hydroxide solution.

Photo. 5 Surface appearance of 6063 alloy. Etched with sodium hydroxide solution. Dark area of (A) was heated at 325℃ for 5 min. after aged at 180℃ for 10 hrs. Light area of (B) was heated by gas burner for some minutes after aged at 325℃ for 6 min.

300℃以下の時効温度では濃く発色させるには長時間の時効を要する。**Fig. 7** と **Fig. 2** および **3** の結果から、NaOH 水溶液によつて黒色スマットが付着する時効条件と有機酸発色電解処理によつて濃く発色する時効条件とはよい対応性を示す。しかし、発色の程度は時効条件により変化はするが、**Fig. 7** に示すように、押出形材の

Fig. 7 Influences of aging time and aging temperature on L-value of colored anodic film of 6063 alloy. Numeral figures denote L-value.

Fig. 8 Influence of aging conditions of current density of anodic oxidation of 6063 alloy. ○ and ● were simultaneously anodized in a bath.

表面欠陥として認められるような明度差は認められない。

押出形材にあらわれる色むらは大部分を占める正常部に局部的に異常部が存在する。これを模型化するために異なる時効状態の試料を並列に接続して有機酸浴による発色電解処理を行なった。

正常な発色を示す 180℃ で 10 hrs. 時効した試料と濃い発色をする 325℃ で 6 min. 時効した試料の試料面積を等しくし、この両者を並列に接続して発色陽極酸化処理したときの各試料に流れる電流変化を **Fig. 8** に示す。また、同様の条件で 180℃ で 10 hrs. 時効した試料と 400℃ で 6 min. 時効した試料についてもあわせて示した。180℃ 時効試料と 325℃ 時効試料との組合せでは濃く発色する 325℃ 時効試料に多くの電流が流れる。180℃ と 400℃ 時効試料の組合せの場合は濃く発色する 180℃ 時効試料に多くの電流が流れる。

また、正常部と異常部の相対的大小関係が陽極酸化処理における電流密度におよぼす影響を検討するため、180℃ で 10 hrs. 時効した試料と 325℃ で 6 min. 時効した試料の面積比を、25 : 1, 5 : 1, 1 : 1 と変化させ、並列接続して陽極酸化処理を行ない、おのおのの試料に流れる電流を測定した。この結果を **Fig. 9** に示す。325℃ で時効した試料の面積比が小さくなるにつれて、これを流れる電流密度は大きくなるようである。

Fig. 8 および **Fig. 9** に示す各試料について L 値を測定した結果を **Table 1** に示す。おのおのの試料の組合せにおけるこの L 値の差はそれぞれの試料を単独で発色陽極酸化処理したものについて比較した場合より大きい。時効状態の異なる試料を並列に接続して発色陽極酸化処理を行なった以上の実験結果から、時効状態により試料を流れる電流密度に差を生じ、その差は試料の相対的

Fig. 9 Influence of relative size of specimen on current density of anodic oxidation of 6063 alloy.

Table 1 L-value of anodized 6063 alloy.
(a) Influence of aging conditions

Aging conditions	L-value
• 0.1 hrs. at 325 °C } Simultaneously	27.7
• 10 hrs. at 180 °C } anodized in a bath	31.2
• 0.1 hrs. at 400 °C } "	32.2
• 10 hrs. at 180 °C }	27.2

(b) Influence of relative size of specimens

(Area of specimen aged at 180 °C) (Area of specimen aged at 325 °C)	L-value of specimen aged at 325 °C
25/1	25.5
5/1	28.0
1/1	27.7

な大きさによつても影響されるようである。このような電流密度の差が発色に影響をあたえるであろうということは容易に推察しうる。

4. 考 察

Photo. 1 に示す表面欠陥の形成の原因は材料が局部的に異なつた熱履歴をうける結果によるものと推察される。すなわち、材料が押出された後の冷却過程で何らかの原因によつて 300～400℃ の温度範囲で冷却速度が小さくなり、押出し後の空気焼入れによつては十分な固溶状態がえられず、冷却中に β' 中間相と考えられる棒状析出物を析出する部分が材料の一部に形成されることによるものと考えられる。

この発色むらと熱間押出し後の冷却熱履歴との関係を **Photo. 3**, **Photo. 4**, **Fig. 5** および **Fig. 6** によつて考える。**Fig. 10** には押出し後の材料の冷却過程を示す代表的冷却曲線を示す。曲線(a)のように冷却速度が大きい場合には十分な固溶状態がえられるが、曲線(b)に代表されるように冷却速度が小さい場合には冷却中に平衡相などの安定相の析出が進行し、とくに高温部での冷却速度が小さいほどこの傾向は顕著になるものと考えられる。電子顕微鏡観察の結果によれば、400℃以上では β 平衡相が、 β' 中中間相は 300～400℃ の温度範囲での短時間加熱で容易に認められる。したがつて、400℃ 以上の温度範囲で冷却速度が小さい場合は析出相として平衡相がもつとも多く認められ **Photo. 3 (e)** に示す組織となる。

400℃までの冷却速度が大きく、それ以下の温度範囲での冷却速度が小さい場合には、 β' 中間相がもつとも多く析出する。すなわち、曲線(c)で示されるような冷却過程の場合には β' 中間相が多く形成され、発色むら部

Fig. 10 Schematic cooling curves of precipitate.

分と同様な組織がえられる。曲線(d)のように 300℃以上の温度で比較的冷却速度が早い場合には、それ以下の温度での冷却速度が遅いと焼もどし後の機械的性質にじやつかん問題はあるが発色むらについてはあまり問題はならない。

Photo. 5 は元来、熱伝導性が優れているアルミニウム合金においても、局部的に冷却され比較的容易に時効状態の異なる部分の存在しうる可能性を示しているものといえよう。

以上、発色むらの形成と押出し後の冷却速度との関係を中心に述べたが、通常の工業生産において遭遇する発色むらにおいては単に時効状態の相違によつてえられるよりもさらに大きい色差を示し、析出状態の部分的相異のみによつては説明できない。

時効状態の異なる試料を並列に接続し、発色陽極酸化処理を行なうと、おのおのの試料に流れる電流密度およびその変化が異なることを述べたが、このように材料の時効状態が部分的に相違することに起因して陽極酸化処理時に材料中に流れる電解電流が場所的に不均一となり、材料全体にわたつて一様な陽極酸化処理条件がえられないことも一因として考えられよう。

5. 結 言

有機酸浴を用いて発色陽極酸化処理した6063合金押出型材において遭遇する表面欠陥の一種である発色むらの原因について検討を行なつた結果をまとめるとつぎのようになる。

発色むらの発生する部分は β' 中間相と考えられる棒状析出物が多数析出しており、この部分は発色陽極酸化処理を行なうと他の部分より濃く発色する。この β' 中間相とおもわれる析出物が多数存在する部分は押出し後の冷却が他の部分にくらべて遅く、十分な焼入れ状態がえられないことによるものである。

時効状態の異なる部分が同一材料中に混在することも発色むら発生の大きな原因と考えられる。時効状態の異

なる部分が存在すると発色陽極酸化処理の際その各部に流れる電流密度に差が生じ、発色状況に差が生じる。

参 考 文 献

- 1) 神山, 黒沢: アルミニウム表面処理調査報告第36号 (昭和44年) p. 23
- 2) 水上ら: 軽金属学会第37回秋期大会講演概要 (昭和44年) p. 37
- 3) K. R. Gustafson, E. F. O'Mara: Preprint of International Extrusion Technology Seminar, New Orleans USA (1969) Paper No. 30.