資 料

アルミニウム及びアルミニウム合金の自然発色陽極酸化

Direct-color Anodic Oxidation Process of Aluminum and Aluminum Alloys

Dr. Paul Csokán*・福島 敏 郎 訳**

形材、棒、管などの材料、パネル、カーテンウォール、扉類、装飾品のように建築・車両の屋外使用に供されるアルミニウムの半製品と構造部品の品質及び使用範囲は、世界的に生産量の増加が続いている。このような目的に対するアルミニウムの装飾用及び防食表面処理としては、通常陽極酸化が行われており、中でも昔からの直流または交流による硫酸法が最も多い。これらの方法で生成された陽極酸化皮膜は、無色透明または交流の場合には薄い黄味の色を呈している。2つの型の皮膜はいずれも、陽極酸化後特定の有機または無機染料溶液に浸せきすることによって着色される。この着色皮膜の屋外使用は、着色顔料が大気中において特に紫外線の影響によって退色し、皮膜が汚れるような使用環境によって制限をうける。その他の欠点の1つは、皮膜の厚さ、多孔性及び染色条件、すなわち濃度、温度及び浸せき時間がばらつくときに、継続して処理する品物の色が正しく再現できないことである。

従来の陽極酸化法の欠点を除くために、自然発色法が導入された。自然色を有する酸化皮膜を陽極酸化によって直接生成することができる。このような皮膜は光沢と色が堅牢で、機械的性質も優れている。特許になっているいくつかの自然発色法に共通した特長は、規定の実験条件下で特別な組成を有する電解浴中において陽極酸化することである。Kalcator, Duranodic 300, Veroxal などとして知られている方法では、硫酸またはアルカリ金属の硫酸塩の少量に、芳香族スルホン酸、例えばスルホサリチル酸またはスルホフタル酸の高濃度溶液、またはマレイン酸のような添加物を混合して浴をつくる。陽極酸化は直流50～120Vの範囲で行なわれ、電流密度は2.5

～3.0A/dm²である。このような浴の場合には交流を適用することはできない。適当な色の深さを得るために必要な電解時間は50～60minである。

Autocolor HSH/Fémkut 法は、我々から提出されたハンガリー特許による方法であり、今までに文献で知られている方法と比べて次のように多くの特長を有している。

自然発色皮膜は特別な合金または熱処理を行なったアルミニウム材料についてのみ得られるばかりでなく、市販されているどんなアルミニウム品種についても得られる。この方法で得られた色の範囲は、他のいかなる方法によるよりも広く、温かで好ましい色である。交流でも直流でも着色できる。処理条件は一層有利であり、例えば、適当な色の強度と濃度（訳者注、色の彩度の意味）を得るのに短い時間で済む。

自然発色陽極酸化法 Autocolor HSH/Fémkutに使用する浴には、金属の硫酸塩または他のいかなる無機化合物も含まれていない。浴の調整に必要な薬品は芳香族及び脂肪族カルボン酸であり、世界のどこの市場でも安価に入手できる。処方によると、浴組成には陽極酸化浴の寿命を延ばすような或種の安定剤が常に含有されている。直流と交流の2つの方法があり、両法とも電解電圧を40～100Vの間に制御することになっている。電圧は必要に応じて10Vの範囲に分布させることができる。陽極酸化は色の要求に応じて40, 50, 60Vなどの浴電圧で行なうことができる。それぞれの電圧範囲は1つの色に再現性よく対応し、これらの色は表1に示すとおりである。両法ともに、1～30μmの厚さの皮膜を1～30minで生成することができる。酸化皮膜の光沢と色の堅牢性及び耐食性は非常に優れている。ピッカースダイヤモンド硬さは200～450kg/mm²である。機械的性質は優れており、余り厚くない皮膜をかけたアルミニウム材料は中程度に曲げることができ、皮膜自身を損なうことなくエンボッシング加工ができる。

陽極電流密度 D_a の時間的変化は直流と交流のそれぞれにおいてある程度の偏りを示す。図1のように、直流法における電流密度は、スイッチを入れた直後にかなり

* Gener. Design Inst. for Eng. Ind. (AGTI, Budapest)

** 金属材料技術研究所（目黒区中目黒2-3-12）

注）チョカン博士は昨年8月に来日され、アルミニウム部会で陽極酸化皮膜の核発生について講演されたことはまだ記憶に新しいことであろう。その後、本協会へ関連した研究論文をお寄せいただいたので、金材研の福島敏郎氏に邦訳をお願いし、ここに資料として掲載することにした。（本誌主査）

高い極大値に達し、短時間後に低い値に減少する。この過程は明らかに次の事実を示すものである。すなわち、この着色皮膜の生長速度は初期には非常に高く、ち密で孔の少ない皮膜を生成し、皮膜の誘電性のために電流が減少する。皮膜厚さは最初の 10min に 10~12 μ m の厚さに到達し、その後生成速度は緩やかになる。20~25 min 後に酸化皮膜は完成し、封孔処理をしない状態で、実用上いかなる機械的または大気腐食の影響をも受けないようにすることができる。

図 2 に示すように、交流法の I_a - t 図の曲線の形は上述のデーターから偏っている。 I_a の極大値は直流の場合に比べて非常に低く、一方、電流密度は中間の値まで非常に緩やかに低下する。そして、いずれの曲線も 10~15 min 後には極大値の半分の値に達する。実験によると、交流の場合には少なくとも 12~15 μ m の酸化皮膜が 10 min 後に生成し、ついで酸化速度は低下する。浴電圧の値をも考慮に入ると、例えば 20 μ m の厚さの自然発色皮膜を生成させるのに 20~25 min が必要である。皮膜の色の深さは浴電圧のみならず、多分に電解時間にも

Table 1 Color of anodic oxide coatings of Al alloys formed by the Autocolor-HSH/Fémkut process.

	1	2	3	4	5	6	7
AlCuMg	D.C.	—	—	yellow	greyish black	blueish grey	
	A.C.	—	—	dark drab	light tobacco	—	
AlSi	D.C.	—	—	light brown	medium brown	(greyish shade)	
	A.C.	—	—	light brown	medium brown		
AlSi 4	D.C.	—	—	medium brownish grey	dark brownish grey	—	
	A.C.	—	—	tobacco brown	tobacco brown		
AlSi 8	D.C.	—	—	dark yellowish grey	greyish brown	—	
	A.C.	—	—	dark yellowish grey	greyish brown		
AlMnSi	D.C.	—	—	light grey	medium grey	—	
	A.C.	—	—	medium grey	medium grey		
AlMn 1	D.C.	—	—	light brown	dark brown	(greyish shade)	
	A.C.	—	—	bronze brown	ruddy dark brown		
AlZnCu AlSiMg Cu	D.C.	—	—	dark grey	blackish grey	black	
	A.C.	—	—	dark grey	blackish brown		

Note: D.C. = direct current, A.C. = alternate current oxidation

Fig. 1 Variation of current density with time at constant bath voltage (D.C. anodizing).

Fig. 2 Variation of current density with time at constant bath voltage (A.C. anodizing)

依存する。陽極酸化を高い浴電圧で短時間行うことにより、彩度の低い薄い色が得られる可能性がある。この方法によると、例えば、70V、5～10minでAl-Mg-Si合金に金色皮膜を生成することができる。このように、多様な変化が可能であり、どの方法を選ぶかは、製造費、すなわち、電力、時間、電解液の冷却設備に依存する。

HSH法によると室温の電解液を用いて操業できる。HSH直流法の場合には、極大電流の通過が短時間に限られているので、もし絶えず圧縮空気により浴をかきまぜておけば、電解液の加熱は無視できる。

一方、高電流密度が長時間にわたる場合には、液が加熱されるので浴温を一定にしなければならず、必要に応じて適当な冷却設備を用い、圧縮空気によるかきまぜを行なう。簡単な工夫により、好ましくない温度上昇を防ぐことができる。すなわち、図1及び図2に示すような電流密度の極大値の主な部分を電圧調整によって除くという手法があり、浴電圧の調整によって電流調整を電解初期の2min行なうとよい。浴の管理には特別な注意を払う必要はなく、浴組成は化学的に安定である。もちろん、濃度は陽極酸化の処理量にしたがって連続的に減少する。浴を再生する周期が品物の処理量に依存すること

は間違いない。浴を適当な水準に保つこと及び浴成分を正しく添加すること、すなわち、一月に一回0.2～0.5%という少量の化学薬品を添加することによって濃度を補正すれば十分である。多く利用した古い浴は通常の二等分法（浴の半分を更新する）により再生できるはずである。

製造費の主な部分は電力費であるけれども、薬品代は多少高価であり、人件費は通常の陽極酸化に続いて染色する場合に比べてかなり低い。15m³の浴中において処理するさいの製造費はハンガリーの原価によると次のとおり示すことができる。

正常に陽極酸化し、有機染料で着色した厚さ20μmの皮膜の場合には、1～1.47ドル/m²であるが、Autocolor HSH法による厚さ20μmの皮膜の場合には1～1.14ドル/m²である。この比較データは、他国においてこの方法を使用する場合の経費を算出する基礎になるとと思われる。

酸化皮膜の多孔性はわずかであり、室内使用の場合には封孔処理を必要としない。屋外使用の場合には無色の薄いラッカーで被覆することが望ましい。

合本用ファイルをご利用ください

金属表面技術

実務表面技術

合本用ファイル

このたび「金属表面技術」と「実務表面技術」が1年間分綴じ込めるファイルを作成しました。紐も糊も使わずピンで簡単に綴じ込める便利なものです。

御注文はメーカーで直接取扱っております。下記宛お問合せください。

体裁 紙クロース製

金文字入、12冊綴じ込み

定価 金属表面技術 ￥350
実務表面技術 ￥250 (送料込み)

申込先 ミネルバ工業株式会社

〒104 東京都中央区京橋三丁目5番地

(竹河岸ビル2階)

電話(03) 563-0851(振替東京90117番)