回復現象を利用した高速アルマイト†

横 山 一 男*

大電流密度を用いて、アルミ上に短時間に厚い酸化皮膜をつくるさい、“焼け”と呼ばれる不均一皮膜の生成が問題になる。電流の回復現象を利用して、これを解決する方法を説明する。

1. はじめに

本法によれば、電流波形を変えるだけで、使用中の液、治具、その他、冷凍機などの設備も殆んど変更せずに高速アルマイトが可能になる。

すなわち、電解条件として「硬質—高速アルマイト (Hv400~1,000)」については15~25°C, 2~5A/dm², 「高速アルマイト」では25~35°C, 2~10A/dm², 「自然発色—高速アルマイト」に対しては40~50V, 25~40°C 2~10A/dm²を用いる。いずれの場合も粉ふ

表1 実施例

材質	液温 (°C)	処理時間 (min)	t ₁ -t ₂	膜厚 (μ)	絶縁耐圧
52 S	22	45	120"-10"	70	880 V
"	"	70	"	100	1,200V以上
2 S	40	5	60"-10"	15	染色可能
"	35	20	"	30	"
ADC12	30	30	"	25	"
ADC7	28	30	"	70	発色あり

シュウ酸10g/l 遊離硫酸225g/l Al³⁺5.6g/l,

膜厚測定：バーマスコープ

表2 実施例

材質	液温	処理時間	t ₁ -t ₂	膜厚	硬さ(Hv)
52 S	20°C	30分	180"-10"	13.0	表面 689.685
2 S	"	"	"	10.0	
52 S ¹⁾	"	60分	"	26.3	
2 S	"	"	"	19.4	表面399
52 S	25°C	30分	"	18.0	
2 S	"	"	"	13.5	
52 S ²⁾	"	60分	"	35.0	表面 458.448
2 S	"	"	"	27.0	
52 S	"	30分	180"-60"	12.8	
2 S	"	"	"	10.0	表面 448.448
52 S ³⁾	"	60分	"	26.2	
2 S ⁴⁾	"	"	"	21.0	

シュウ酸 11g/l, 遊離硫酸 106g/l, Al³⁺3.5g/l,
膜厚測定：顕微鏡

〔備考〕¹⁾ 荷重300g(200gでは測定困難)

²⁾ 荷重500g—中心硬さ800

^{3),4)} 荷重500g(300gでは測定困難)

†High Speed Anodizing of Aluminum due to Recovery Effect

*よこやま・かずお 横山表面工業(株), 代表取締役,

技術士 〒116 東京都荒川区東尾久4-44-9

☎03(894)4991

*Kazuo Yokoyama, Yokoyama Surface Industry

4-44-9 Higashi-ogu, Arakawa-ku, Tokyo 116

る。

実施例を次に示す。

① 酸濃度の濃い場合（表1）

② 酸濃度が薄く、比較的低電流密度を用いた場合（表2）

③ 有機酸を用いた場合（表3）

いずれの場合も硬さは十分に高い。表4には、本法を使用した場合と従来法による場合の皮膜性能の比較を示した。

なお、本法は日本特許となっている¹⁾。

2. 焼 け

皮膜が均一に生成するためには、多数の孔を通過する電流が互いに同じでなければならない。この条件は溶液の温度が比較的高く、かつ、電流密度が小さい場合には十分に満足されるが、温度が低く、電流密度が大きい場合には困難である。1個の孔について、バリアー層/金属界面を電子顕微鏡で詳細に調べた報告によると²⁾、決して均一のものでなく金属側に多数の突起の生成がみられる（図1）。

これらの突起は電流の集中と酸化物の電場溶解により、消滅しようとする傾向があり、普通は生成一消滅のバランスがとれている。ところが、温度が低く、電流密度が大きい場合には、そのバランスがくずれ、ある孔では突起が大きなものに成長する。この結果、突

起の程度が異なるので、特定個の孔にのみ電流が集中する結果となる。これら、孔の近傍の溶液温度は発生するジュール熱のため上昇し、電流がさらに流れ易くなり、温度の上昇

表3 実施例

材質	液温 (°C)	処理時間 (min)	t ₁ —t ₂	膜厚 (μ)	
63S	25	25	60"—30"	12	黒褐色
"	40	"	"	25	褐色

スルホサルチル酸 50g/l, 硫酸 2g/l
添加剤 10g/l

表4 皮膜性能の比較

（硫酸—シュウ酸浴，材質は主に2S，52S，63S）

		従来法	本 法
物 性	通常膜の硬さ	20°CでHv300以下	25°C, 3A/dm ² で表面450 20°C, 2A/dm ² で表面650 (中心硬さは50%以上up)
	" 耐食性	キヤス試験8時間	22°C, 3A/dm ² でキヤス48時間, レイテンクNo.9以上
	" 砂落し耐摩耗性	250sec以下	1,500sec以上
	" 皮膜の色	発色しにくい	素材により発色させ得る
絶 縁 破 壊 電 圧		25μで300V以下	100μで1200V以上
曲 焼 性		素 材 に よ る	t ₁ —t ₂ の組合せでプレスも可能
皮膜厚さのmax		20~25μ	100~200μ以上
粉 ふ き		で や す い	で に く い
粉ふきが起る膜厚の限界		20°C, 0.9A/dm ² で20μ 25°C, 1A/dm ² で12μ 30°C, 3A/dm ² で5μ	25°C, 3~5A/dm ² 100μ以上 30°C, 5~10A/dm ² 100 35°C, 5~10A/dm ² 50~60 35~40°C, 10~20A/dm ² 20~30
焼 け		で や す い	で に く い 焼けの修復可能
皮膜厚さのバラツキ		大 高電流密度ほどひどい 22°C, 2A/dm ² , 10μで 25%	小 左に同じ 20°C, 2.5A/dm ² , 10μ } 25°C, 3A/dm ² , 10μ }で1~4%
染 色 性		良 好 例 20°C, 0.9A/dm ² ×60分 →14μ	同じ浴温で、同じ膜厚なら劣る。 8°C位温度を高くすると同程度になる。 28°C, 2.5A/dm ² ×20分→15μ
電 解 発 色		制 御 不 能	E ₁ , t ₁ , E ₂ , t ₂ の組合せで多少制御可能

(a) 電流密度小, 液温高い
(b) 電流密度大, 液温低い

図1 バリヤー層—金属界面の様相

したある限られた面積にのみ厚い皮膜が形成されることになる。この中央部では、孔の中の溶液の温度がとくに高くなるので化学溶解のために皮膜が破壊される。これが通称“焼け”の実態である。これまで“焼け”を防止するため、電解電流を段階的に上昇させる方法などの対策が講じられて来たが、焼けの防止はなかなか困難であり、通常は10%硫酸溶液、10°Cの場合、電流密度を $1\text{A}/\text{dm}^2$ 以上にすると、厚膜が 30μ 以上になるにつれ“焼け”は避け得なくなる。

3. 電流の回復現象

定常状態でアルミニウムを陽極酸化する場合、与えた電圧 E_1 , E_2 に対し、それぞれ i_1 , i_2 の電流が流れる。 $E_1 \rightarrow E_2$ に電圧を下げた場合、電流はすぐには $i_1 \rightarrow i_2$ にならず、図2のように流れる。これを回復現象という。

筆者の考案した新しい電解法は、高い電圧 E_1 と、低い電圧 E_2 を適当な周期で交互に繰り返すものであって、その際の電流の時間的変化は図3のようになる。この現象は、日本において1968年に発表された²⁾。

バリヤー層／金属界面の電顕写真によると、 E_1 が大きくなるにつれてセルサイズが大きくなる。 E_1 が充分に大きい場合には各セル

図2

(図中の○はセルサイズである)

図3 電流の回復現象

の底部に突起(荒れ)が生じ、図4(i)のように時間とともにその数が増し、やがて生成と消滅のバランスした状態にいたって数の増加は停止する。しかし、バランスがとれない場合には、“焼け”の発生が起こってくる。 E_2 が充分に小さいと、セルサイズが小さく、しかもバリヤー層／金属界面の荒れ(図4(ii))は見られなかった。

さて、図2のように電圧を $E_1 \rightarrow E_2$ に下げると、図4(i)のように E_1 時に生じた突起物は次第に減少し始めるが、このときセルの大きさは E_1 時と変わらない。図3のc点をすぎると大きなセルの間に小さなセルができはじめ、やがてd点をすぎると i_2 は定常値になり、バリヤー層／金属界面は E_2 に対応した小さなセルで全面がおおわれる。この状態ではセル底部の突起、すなわち荒れはみられない。

図4

4. 本法の特徴

本法は上記の現象をうまく利用したものであって、考え方の要点は次のようである。

電圧 E_1 の値を大きくすれば、 i_1 は当然大きくなる。 E_1 が大きく、時間が長いと前記のように次第に“焼け”に近づいてくる。しかし、適当な時点で電圧を $E_1 \rightarrow E_2$ に下げると、微小電流に対応するバリアー層の溶解と更新が起こるので、ゆっくりではあるが、荒れが次第に消滅するとともに E_1 の期間に局部的に蓄積した熱は、散逸してしまう。すなわち、この E_2 期間中に“焼け”の原因が消滅する。このため、再び大きな電圧 E_1 (大きな電流 i_1)を与えて電解をつづける事が出来る。

このように E_1 、 E_2 の電解を適当な周期で繰り返すことにより、“焼け”を生ずることなく大きな電流密度を用いても厚く、かつ良質な皮膜化成を行なうことができる。本電解法では、硬質膜を求める場合でも溶液を過度に冷却することが不必要であり、通常、常温($20 \sim 30^\circ\text{C}$)で行なうので、経済的にも大きな利点がある。

図5 電圧および電流の時間的变化

5. 本電解法の作業条件

アルミニウムの材質、電解液の種類および濃度などにより、また目的とする皮膜の厚さや性質などに応じて電解条件が変ってくる。具体的には、 E_1 、 E_2 および、 t_1 、 t_2 をどのように選ぶかという事である。多数のデータより、標準的な作業条件を示したのが図5である。

表5 経済面での比較

(硫酸-シュウ酸浴, 材質は主に2S, 52S, 63S)

		従 来 法	本 法
電 源	通 常 膜 硬質又は電解発色	(普 通) 1 高 い	(高 い) 1.3位 安 い
必要とする冷凍機の 大きさ		通常膜 1 ($20 \sim 25^\circ\text{C}$) 硬い膜 5 ~ 10 ($0 \sim 5^\circ\text{C}$)	1 ($25 \sim 30^\circ\text{C}$) 1.5 ($20 \sim 25^\circ\text{C}$)
時間当りの皮膜生成比		1 ($1\text{A}/\text{dm}^2 \times 60\text{分} \rightarrow 14\mu$)	3 ($3\text{A}/\text{dm}^2 \times 20\text{分} \rightarrow 18\mu$)
実 施 例	直径10φ, 厚さ0.7 長さ350, 材質52S パイプ (単位mm)	受入検査基準を満足せず 検査基準 外側皮膜厚さ 15μ 以上 内側(中心部の) 10μ 以上 中心硬さ Hv 600以上	合 格 28°C , $2\text{A}/\text{dm}^2 \times 25\text{分}$ 外側皮膜厚さ 17μ 内側(中心部の) 12μ 外側皮膜の中心硬さ Hv 600以上
	消防用低Si鋳物	消防検査を満足しない	合 格 28°C , $5\text{A}/\text{dm}^2 \times 30\text{分} \rightarrow 40\mu$
採用工場売上比		1	1.3 $\sim$ 2.0
採用工場利益率		普 通	高い (回転率向上のため)

イ) 溶液がスルホサルチル酸—硫酸溶液、シュウ酸溶液のように一次発色が起こる場合

$E_1=40V$ 以上の場合が多い。 $i_1=3\sim 5A/dm^2$, $t_1=30sec$, $i_2=0.6\sim 1A/dm^2$, $t_2=60sec$ にする。 $t_2>t_1$, 液温 $20\sim 40^\circ C$ で低いほうが色が濃い。

ロ) 硫酸溶液、又は硫酸—シュウ酸溶液の場合

$E_1=20\sim 25V$, $i_1=2\sim 5A/dm^2$, 電流密度は材質、板厚などで変化するが、一般的に $20A/dm^2$ 以下, $t_1=120sec$, $E_2=15\sim 18V$ (又は, $E_2=0.6\sim 0.8E_1$), $i_2=10sec$ のように $t_1>t_2$, 液温 $20\sim 30^\circ C$ 。

例えば、光輝合金を使用した化粧材などの場合、 $25\sim 35^\circ C$, 硫酸 $10\sim 15Vol\%$, $i_1=3\sim 5A/dm^2$, 12分間で黒染可能の $12\sim 18\mu$ の膜が得られる。また、銅およびケイ素を多量に含まない鋳物は、 $25\sim 30^\circ C$, 硫酸 $12\sim 15Vol\%$, $i_1=10\sim 20A/dm^2$ で20分間で $50\sim 60\mu$ の皮膜が得られる。

ハ) 焼け易い材料の場合、又はケイ素、銅などを多く含む素材の場合

$E_1=20\sim 30V$, $i_1=2\sim 10A/dm^2$, $t_1=30sec$, $E_2=17\sim 25V$, $t_2=30sec$ と $t_1=t_2$ とする。

なお本法では溶液のかくはんを常に必要と

するが、通常の空気かくはんで充分である。

実作業にあたっては、それぞれ槽特有の電流分布の問題、ラッキング、素材の厚み、膜の生成速度などで、それに合った電流の流し方をしなければならないが、予備的な実験をすれば短時間に E_1 , E_2 , t_1 , t_2 , i_1 などを決定できる。

6. 本電解法と従来と比較

参考のために本法と従来法との比較を述べると、膜厚のパラツキでは、従来法は25パーセント、本法では4パーセント程度である。また、経済面の比較を表5に示す。

7. むすび

筆者の開発した新しいアルマイト皮膜化法は、現在のところ硫酸、硫酸—シュウ酸溶液のようなごく普通の溶液についてのみ適用されており、有機物を含む自然発色溶液については、工業的にはじまっただけである。

現在までのところ実施工場は約20社であり、好評をうけている。

文 献

- 1) 日本特許 第735119号
- 2) 永山政一ほか；アルミニウム多孔質アノード皮膜の過渡溶解特性，第15回腐食防食討論要旨集，p.131（北九州，1968）

PAT.No.735119 電流の回復効果を利用した

高速硬質 アルマイト整流装置

- 電圧 $e_1 \rightarrow e_2 \rightarrow e_1$ と時間 $t_1 \rightarrow t_2 \rightarrow t_1$ を組合せる事により電流密度を大きくとり、陽極酸化をすることができる。
- 粉ふき現象がなく、膜の成長と時間の関係がほぼ直線的であり $100\sim 200$ ミクロンの膜が容易に得られる。(H.V.350~1000)
- 液温が比較的高くても硬い膜が得られる(H.V.V.350~1000)
- 衝撃に強い膜も得られる。
- 陽極酸化に伴う酸化膜の着色の選択ができる。
- 耐磨耗性が高い。

株式会社 鎌田電業社

〒116 東京都荒川区東尾久1-28-13
TEL 03-892-1235(代)・1285