アルミニウム陽極酸化皮膜の黒染め処理

坂 口 雅 章*

Black Coloring Treatment of Aluminum Anodic Oxide Film

Masaaki SAKAGUCHI*

Key Words : Aluminum Oxide Film, Black Dyeing, Black Electrolytic Coloring

硫酸の電解液でできる透明なアルミニウム陽極酸化皮膜の微細な通電孔に金属を析出させる「電解着色法」と有機染料を吸着させる「染色法」の原理と用途を紹介する。

1. はじめに

アルミニウムの着色は、他の金属のように塗料や顔料を表面に被覆して固着させる一般的な塗装方法と、他の金属にはない「陽極酸化処理」で形成する酸化皮膜自体を発色させたり、染料や金属塩を皮膜中に吸着させる処理方法がある。このアルミニウムの着色方法を簡単にまとめると表1のようになり、これらの方法を単独もしくは組み合わせて利用している¹⁾。この中で、陽極酸化(アルマイト)皮膜を利用した着色方法はアルミニウム独特の処理方法であり他の素材への処理方法とは全く異なる原理に基づく処理と言える。

ここでは、アルマイト業界で広く定着している硫酸の電解液でできる透明な陽極酸化皮膜の微細な穴(通電孔)に染料を吸着させる「染色法」と金属(Ni・Sn)を析出させる「電解着色法」との原理と用途について解説した。

2. 陽極酸化処理

硫酸液中でアルミニウムを陽極電解すると発生した酸素がアルミニウムと結合した形の酸化反応をうけてアルミニウム(Al)が酸化アルミニウム

(Al₂O₃)となる。

この生成した皮膜を酸化皮膜と言い、この処理が陽極酸化処理(アルマイト)と呼ばれる。

2. 1 皮膜の構造

陽極でアルミニウムを電気分解すると発生した酸素と結合して酸化アルミニウムになる。

酸化皮膜は成長過程の関係で2層から構成され、薄くて密な透電性である無孔質のバリアー皮膜が成長、その皮膜の上に六角形の中央部が垂直にのびた穴(ポアー・孔)が開いている規則正しく柱状に集合した構造(セル構造)の厚い多孔質(600億個/cm)の皮膜が成長する。

図1に皮膜ができるまでのモデル図を示した²⁾。

2. 2 皮膜の成長

基本的にAl₂O₃(酸化皮膜)には電気伝導性はないが、イオン伝導性があるバリアー型の皮膜は加えた電圧によって侵入できるイオン電流の距離でバリアー層の皮膜厚さになってくる。

電解電圧に比例(約10Å/V)した皮膜の厚さ(約200Å程度)まで成長すると、硫酸の影響で局部的な溶解を起こしながら、バリアー層の厚さを保ってポーラス型皮膜の成長溶解反応が進む。この時に溶け残った孔壁層(孔径100~200Å・セル径300~600Å)が六角形のセル構造を持つ多孔質

* 奥野製薬工業(株) 表面技術部 (〒538-0044 大阪府大阪市鶴見区放出東1-10-25)

Okuno Chemical Industries Co., Ltd. (1-10-25, Hanaten-Higashi, Tsurumi-ku, Osaka-shi, Osaka 538-0044)

表1 アルミニウムの着色方法¹⁾

種 類	方 法	着 色 剤	特 徴
自然発色	アルミニウム合金の組成，電解液，電解条件などを組合せる	皮膜の原色	耐候性非常に強い 色に制約あり，暗い色多い
電解着色	陽極酸化後，特殊電解液中で交流または直流で再電解する	金 属 塩	耐候性強い 色に制約あり
染 色	硫酸電解後，浸せき，吹付，スタンプ，写真焼付，ダイレクト印刷，転写など	無機染料 有機染料(水性・油性)	鮮やかなメタリック色，色別可能， 耐光性劣るものあり
塗 装	刷毛，吹付，ローラー，静電，充てん，浸漬，電着など	合成樹脂系塗料 水溶性分散塗料	色自由，全面着色 はく離注意，顔料系不透明色
印 刷	オフセット，スクリーン，タコ，ロールコータ，転写など	顔 料	色自由，部分着色，耐摩耗性劣る， 不透明色中心

図1 皮膜ができるまでのモデル図²⁾

皮膜になり，セルの大きさはこのバリアー皮膜の厚さに比例する。

2. 3 皮膜の性質

素材であるアルミニウムは熱伝導や電気伝導が良く，空气中で薄膜の自然酸化皮膜を形成して内部を保護しているが，強制的に生成した絶縁体の陽極酸化皮膜は素材との強固な密着性を持ち強靱な耐食性や耐摩耗性に優れる皮膜を形成する。このような物理的特徴を表2に示した^{3)~5)}。

また，陽極酸化皮膜は染料の染色最適 pH 範囲 (pH 5.0~6.0) で正電荷に帯電している^{6),7)}。この皮膜のゼータ電位を図2に示した。

3. 有機染料を用いた染色法

陽極酸化皮膜の染色に用いられる染料は酸性・酸性含金属錯塩・酸性媒染の染料群から選別した水溶性有機染料が使用され，一般的にはクロム・コバルト・銅・ニッケルなどの重金属を酸性のア

表2 陽極酸化皮膜の物理的性質^{3)~5)}

性 質	純アルミニウム	陽極酸化皮膜
密度 (g/cm ²)	2.7	2.5~3.1
硬度 (ビッカース)	17~130	300~600
弾性率 (kgf/mm ²)	7000	7300~9300
融点 (°C)	660	2100
熱膨張係数 (20°C)	2.4×10 ⁻⁵	45.0×10 ⁻⁵
熱伝導率 (C.G.S)	0.53 (軟質)	0.005~0.015
輻射能 Kcal/m ² h (k) ⁴⁾	0.2~1.2	1.8~4.3 (膜厚で)
電気抵抗 (Ω・cm)	2.75×10 ⁻⁶	5.0×10 ⁺¹²
破壊電圧 (V)	—	膜厚 (μ) × 20~40

ゾ染料と錯体化したジヒドロキシアゾベンゼン構造をとる酸性含金属錯塩が多く用いられる^{8),9)}。

3. 1 染料の構造(TAC 染料)

染料の構造は芳香核(ベンゼン・ナフタレン・アントラセンなど)に発色団(ニトロ基・アゾ基・カルボニル基など)が結合して色原体(染料母体)

図2 皮膜のゼータ電位⁶⁾

を形成して、末端には水溶性や深色性を付与する助色団(スルホン酸基・ヒドロシル基・アミノ基・カルボキシル基など)が結合した有機アゾ染料で日光堅ろう度を向上させるために、金属(クロムなど)を1:1型や1:2型に錯体化する^{10),11)}。すなわち、水可溶性基のスルホン酸基で負電荷を有したアゾ染料にクロムと錯体したものである。サイズが15~30 Åの水溶性酸性染料であり、容易に皮膜孔中(孔径 100~200 Å)に吸着される。このように含金化した染料系は耐光性や耐熱性が優れている。

アルミニウム陽極酸化皮膜用のブラック染料に使用している代表的なクロム錯体有機アゾ染料の化学式を図3、4に示した。

図3 1:1型クロム錯体含金染料の一例

図4 1:2型クロム錯体含金染料の一例

3. 2 染料の吸着¹²⁾

末端基がスルホン酸基 $\text{D}(-\text{SO}_3\text{H})^-$ で負電荷を保有している染料は静電氣的な力で正電荷を有する皮膜 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+ \cdot \text{AlO}^{\text{N}+}$ の微細な孔内部に吸引、皮膜厚の1/2~1/3程度まで入り込みイオン結合や酸析現象で定着する。

3. 3 染色品の特性

染料を溶かした液に浸漬するだけの染色方法で容易に全面真っ黒の均一な仕上がりが見られる。この方法の利点は陽極酸化のできるアルミニウムの全材質を安価で容易に処理することが可能であると言え、形状の複雑な品物や鋳物・ダイカストの製品を黒くする方法としても最適である。

しかし、染色品は有機物が主成分の染料を孔中に含有させて黒色化しているため、紫外線や熱の影響を受けて変色や退色することがある。染色品を屋外で長期間にわたって使用する場合は下記のような注意が必要である。染料が紫外線や熱で変色や退色する原因は酸化・還元・転位・異性化・加水分解などの反応を孔中で複雑に起こして発生していると言われている。端的には、色を発色させているアゾ基が切断されていき、徐々に脱色していく現象である^{13),14)}。そこで、野外で使用する場合は吸着させる染料の濃度を多くする方法で紫外線や熱で徐々に染料が分解しても脱色が判別できにくくなるのが現実的な使用に耐えうる良好な製品と言える。

表3に有機染料を標準条件で黒色化した処理品の耐光性と耐熱性の試験結果を示した。

3. 4 染料で黒染めされる機能的な用途例

一般的に黒色は光の反射防止や吸収性と放熱性や吸熱性に優れていると言われている。陽極酸化皮膜を染料で黒色にする場合も同じ効果をねらう品物もあり、材質的やコスト的な問題から染料が使用されていることが多い。

次に黒色の性質を利用した商品を紹介する。

3. 4. 1 カメラ部品

寸法精度の要求や耐食性の保証や軽量化が必要であるため、アルミニウムを外装部品や内部部品の用途で使用している。また、光学機器部品では反射率(60°)が1以下をカメラ内蔵部品や光学系部品<完全ツヤ消し>1以上5以下を顕微鏡関係

表3 有機染料の耐光性・耐熱性試験

染料系			1：1型染料			1：2型染料		
皮膜厚(μ)			10	15	20	10	15	20
吸着量(mg/dm ²)			12	19	25	15	26	33
耐光性試験	照射時間	200時間	5~4	5	5	5>4	5	5
		300時間	5~4	5>4	5	4~3	5>4	5
		400時間	3~2	5~4	5	3~2	5~4	5>4
		500時間	2	4	5>4	2	4	5~4
耐熱性試験	200℃	3時間	4~3	4	5	5~4	5>4	5
		6時間	3	4~3	5	4	5>4	5
	250℃	3時間	2	3	4	4~3	5~4	5>4
		6時間	1	2	3	2	4	5~4

判定 5 優 ← → 4 劣

図5 黒染め処理品の反射率

内部部品＜ツヤ消し＞と規定して反射防止のために特殊なエッチングと染料や塗料で仕上げた黒色品を使用している。

図5に黒染め処理した場合の反射率を示した。

3. 4. 2 テレビ部品

プロジェクションタイプの大型カラーテレビのブラウン管スペーサーは陽極酸化品(灰褐色)が高輝度性の要求から黒色化处理されている。材質がアルミニウムダイカスト ADC 12 材のために特殊な処理方法による黒染め処理である¹⁵⁾。

3. 4. 3 放熱部品^{16),17)}

半導体や電子機器などに使用されるヒートシンクは自然放熱および強制放熱が要求されている。アルミニウムは熱伝導性に優れ、セラミックスの一種である陽極酸化皮膜は良好な熱伝達と熱放射(皮膜を厚くするほど良好)があると言える。黒色化は遠赤外線の波長7μ以下の分光放射率が高くなり、さらに高品位に仕上がることとなる。

表4 トランジスターの自然放熱温度¹⁶⁾

加熱方法 処理方法	入力 35 W		入力 40 W	
	ΔT	℃/W	ΔT	℃/W
前処理(洗浄)品	68.0	1.94	76.4	1.91
化成処理品	65.2	1.86	73.0	1.83
ペーマイト処理品	62.7	1.76	70.5	1.76
陽極酸化未染色処理品	58.1	1.66	65.4	1.64
陽極酸化黒色染色処理品	56.5	1.61	63.7	1.59

ヒートシンクでは、皮膜を厚くするほど放熱効果は強くなるが厚膜化に限界があることから黒染め処理の実施で高品質な放熱部品に仕上げた。

トランジスターを表面処理の違うヒートシンクに取り付けて、入力電源で発生する熱量を室温とトランジスター温度の温度差(ΔT)として測定した自然放熱性能の結果を表4に示した。

4. 金属塩を用いた電解着色法

金属塩(Ni・Sn・Co・Cuなど)水溶液中で陽極酸化皮膜を再び電気分解(交流・直流など)すると、孔中に金属粒子が析出して着色する。この方法は再び電解を行うことから2次電解着色法と言われ、工業的な生産はアルミサッシを主流に処理

表5 代表的な着色浴・電解法・仕上がり色²²⁾

	浴 組 成	電解方式 ²⁾	仕上りの色
1	NiSO ₄ : 60~120 g/L H ₃ BO ₃ : 15~30 g/L 添加剤 : (中性)	A.C D.C	ブロンズ色
2	Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ : 60~120 g/L H ₃ BO ₃ : 15~30 g/L 添加剤 : (中性)	A.C D.C	ブロンズ色 ↓ 黒
3	NiSO ₄ : 20~30 g/L SnSO ₄ : 15~20 g/L (NH ₄) ₂ SO ₄ : 8~10 g/L H ₂ SO ₄ : 6~ 8 g/L 酸化防止剤他 ¹⁾ (酸性)	A.C D.C	ブロンズ色 ↓ 黒
4	CuSO ₄ : 20~40 g/L H ₂ SO ₄ : 5~15 g/L (酸性)	A.C	赤 銅 色 栗 ↓ 色 ↓ 黒
5	Na ₂ SeO ₃ : 4~7 g/L H ₂ SO ₄ : 5~15 g/L (酸性)	A.C D.C	黄 色

(1) クレゾールスルホン酸、硫酸ヒドラジンなど
(2) A.Cは準交流を、D.Cは交直混合波をそれぞれ含む。

を行っている。

2次電解発色方法の代表的な着色浴・電解方法・仕上がりの色調を表5に示した¹⁸⁾。

4. 1 電解着色の原理¹⁹⁾

皮膜孔中に金属を電気化学的に析出させることは、金属イオンを金属に還元する電解反応であると言われている。

反応式： $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$ (M^{n+} ：金属イオン)

この反応は、電気めっきと同じ電析反応であると基本的には言えるが、絶縁体の一種と考えられるバリア層を破壊せずに金属析出する機構を完全には解明されていないのが現状である。しかし、電気めっきの析出理論で金属析出することは、バリア層から孔中に金属が析出するのに必要な電流量が交流(浅田法)や直流(住化法)などの電解方法で通過していると言える。

4. 2 電解着色の着色理由²⁰⁾

基礎的な実験では、析出する金属は「金属」か「金属酸化物」または「ある種の金属化合物」であるのかは解析されていないようである。しかし、電子線回折の実験結果や大多数の研究者の報告では金属説が支配的であり、析出物の大半は金属粒子であろうと考えられている。

透明な酸化皮膜が金属色とならずに着色することは、この金属析出物がコロイド粒子の分散状態で存在していることが起因して、そこを通過する光が「散乱現象」を起こしていると考えられる。このことは、金属色のアルミニウム素地を紙などで強く擦るとアルミニウムの微粒子が紙に付着して黒色になることが知られている。このように、非常に微細な金属粒子はすべての波長の光を吸収して黒色になり、粒子が大きくなると粒子径や分散状態が影響して光の選択的な散乱や吸収を起こして特有の色調が発生する。

二次電解着色の析出コロイド金属粒子も大きさや粒度分布が変わるため単色光が散乱されて波長分布を持った光に変化することで色調が現れる。析出金属量が少ないと通過する光に与える影響も少なく淡色になるが、析出量が増加するほど粒度分布もブロードに変化するために黒みの強い色調になると言われる。

なお、クロム酸やリン酸皮膜のような枝分かれ

図6 電解着色を施した皮膜の光の経路²²⁾

図7 金属塩の違いによる金属析出粒度分布¹⁹⁾

の多い構造、浴電圧を急に变化させることでの回復現象で孔底に微細孔の発生や多孔質構造に断層が生じて皮膜構造が変わると析出金属の粒子サイズや形態も異なり色調に影響を与える。

また、図6に示すように入射された光(波動)が陽極酸化皮膜表面(①)やアルミニウム素地界面(③)に反射される光と金属析出物上面に反射される光(②)に光路差を生じて、光の干渉作用(回折・反射)が強められるとの説もある²¹⁾。

図7に析出金属の粒度分布を示したが、粒度分布がシャープで一定の粒子サイズなら一定波長の光を吸収や散乱して原色に近い色調を与え、粒度分布がブロードであるときすんだ色やブロンズ系の色になりやすいとも言われる。

以上のことは、仮説もあり不明な点も多い。

4. 3 電解の方法

大別すると交流(浅田法)と直流(住化法)と交直重畳(交直併用法)に分類されるが、近年は特殊な波形での着色も採用されている。

二次電解着色の代表的な着色電圧波形を図8に示した²²⁾。

図8 代表的な二次電解着色の電流波形²²⁾

4. 4 バリヤー層の調整(中間処理)

孔の底部に金属を電気化学的に析出させて着色する2次電解着色は処理品の電流分布に不均一な流れがあると色調にバラツキが発生する。これは、皮膜中のバリヤー層に不均一性(電気的な膜厚性)があるため、これを補正する方法として、陽極酸化処理の最終段階や電解着色初期に特殊な通電あるいは酸による化学的な溶解によりバリヤー層の調整が行われる⁸⁾。バリヤー調整は着色(つきまわり性)の均一性と着色(金属析出)の高速度化を目的に行われる。

4. 5 電解着色品の特性

電解着色法においては、金属を皮膜中に析出させて着色するため、有機染料のように紫外線で簡単に退色することもなく優れた耐光性がある。このことは、長期間の保証が必要な建材の製品にも電解着色品が用いることから伺えると思う。

析出金属の種類と封孔の程度にも依存しているが上記と同様な理由で耐熱性にも優れている。有機染料では到底耐えられない、500℃30分の処理で変化がなかったとの報告もある²³⁾。

しかし、電気化学的に着色する2次電解着色は浸漬だけで染色する有機染料と違って材質の選定(限定)や形状の選別は必要である。

4. 6 電解着色で黒色される機能的な用途例

電解着色により黒色処理されたものは光の反射防止や吸収性と放熱性や吸熱性を活かし、さらに着色が金属である利点を活かして耐光性や耐熱性も必要とする商品に使用されている。

次に黒色の性質を利用した商品を紹介する。

4. 6. 1 電気炊飯器の内Gamma

大手家電メーカーは電気炊飯器の加熱時間短縮を目的に内Gammaの外表面(内面はテフロン仕上げ)をブラック加工にした製品を採用した。この2次電解黒色仕上げは加熱時間を約20%短縮すること

図9 内Gamma内部の温度変化(実機)²³⁾

が判明した²³⁾。図9に熱吸収の効率を測定した例を示した。

4. 6. 2 ガスコンロのバーナーキャップ

アルマイト加工したバーナーキャップは煮汁などの浸透やこびりつきを防ぎ、熱による変色がないように電解着色での黒色仕上げの製品がある。図10、図11に示したように、短波長側の放射加熱効果を高める効果も得られた¹⁷⁾。

- (a) : 黒体¹⁾(400℃)出力
- (b) : 2次電解黒色品(皮膜10μm)出力<全放射率 72.7%>
- (c) : シルバー品(皮膜10μm)出力 <全放射率 51.1%>
- (d) : 未処理品(素材)出力 <全放射率 9.7%>

図10 400℃の分光放射出力曲線¹⁷⁾ 図11 100℃の分光放射率曲線¹⁷⁾

表 6 研究開発された選択吸収膜⁸⁾

種 類	発 用 者	α	ϵ	耐熱温度 (°C)	耐久年数 (yr)	価 格 (円/m ²)	問題点
陽極酸化アルミニウム	パーマロイ	0.95	0.8	260	50	1,500(バッチ)	ϵ 値
ブラッククロム	Mc Donald	0.96	0.12	204	15-30	2,800-3,700(バッチ)	—
ブラックニッケル	Tabor	0.9	0.05	—	0-30	1,500(バッチ)	—
Al 特殊電解皮膜	津 田	0.95	0.10	300	30	900(バッチ)	—
Al 化 成 皮 膜	Powers	0.93	0.35	204	10-20	930(バッチ)	ϵ 値
酸 化 銅	ビースレイ	0.9	0.12	93	10	620	耐熱性
酸 化 鉄	エンソン	0.85	0.10	427	良	安 価	—
デンドライト	I B M	0.99	0.3	316	—	非常に高価	価格

(Industrial Finishing より引用)

4. 6. 3 太陽熱吸収板

冷暖房および給湯システムに使用される集熱板は太陽から放射する短波長(2 μ 以下)スペクトルを最大限に吸収して熱エネルギーに変換する大きな吸収率(α)と蓄積した熱エネルギーの損失を抑えるため、長波長域(2 μ 以上)の放射率(ϵ)を最小限におさえる高性能選択吸収膜であり、軽量で安価なことも要求される。

アルミニウムの選択吸収膜はリン酸の陽極酸化で複雑な構造の薄い皮膜を形成して、ニッケル塩などで交流電解発色を実施した膜である^{8),18),24)}。
表 6 に研究開発された選択吸収膜を示した。

5. おわりに

黒染め処理されたアルミニウム陽極酸化皮膜はデザイン的な装飾品ばかりでなく、機能性として光の反射防止や吸収性と放熱性や吸熱性などが必要な分野にも利用されている。

今から、アルミニウム部品を黒色化する方々の計画に少しでも参考になれば幸いである。

謝 辞

機能的な用途に黒色化した陽極酸化皮膜を使用している商品は多くあるが、その皮膜特性を明らかにしている資料は少ないように思える。その貴重な技術データを御提供して下さい、^(株)フジクラの前島正受氏並びに^(有)エス・ティ・シーの島尻芳文氏には誌面をかり、深くお礼申し上げます。
(1999-1-4 受理)

文 献

1) 山口 裕;表面技術, **43**, 1020 (1992)
2) 東京アルマイト工業協同組合編;アルマイトの話, p. 9-20 (1989)
3) 軽金属協会編;アルミニウムハンドブック(第4版), p. 155 (1990)
4) ^(株)神戸製鋼所編;アルミニウム合金の表面処理
5) 軽金属協会編;新版/アルミニウム技術便, p. 21-37 (カロス出版, 1996)
6) 秋葉 聡, 中根清和, 星野重夫;第89回講演大会要旨集, p. 117 (1994)
7) 黒田孝一;表面技術, **46**, 415 (1995)
8) アルミニウム表面技術便覧; p. 180-190, 207-228, 812-815, (軽金属出版, 1980)
9) 木村光雄, 清水慶昭;表面, **26**, (1), 58 (1988)
10) 解説・染料化学; p. 40-57, (1989, 色染社)
11) 中山孝廉著;アルミニウムの表面処理, p. 237-243 (1971)
12) 軽金属製品協会編;アルミニウム表面処理ハンドブック, p. 363-378 (軽金属出版, 1971)
13) 松岡 賢, 瀬古治夫, 杉本篤治, 油谷精祐, 北尾梯次郎, 小西謙三;工業化学雑誌, **74**, (8), 157 (1971)
14) 西條博之;色材, **56**, (4), 249 (1983)
15) 中岸 豊; Al-ある, (7), 17 (1993)
16) ^(有)エス・ティ・シー; No. 98-032, 技術資料
17) 前嶋正受, 猿渡光一, 平山昌範, 小山内裕, 石^(次)和夫, 西山貞義, 松本秀一;フジクラ技報, 第82号別刷(1992)
18) 表面技術総覧 めっき・陽極酸化編; p. 494-502, 801-810 (広信社, 1983)
19) 佐藤敏彦, 神長京子共著;新アルマイト理論, p. 91-159 (カロス出版, 1997)
20) 佐藤敏彦, 小野幸子;アルマイトの皮膜構造と着色, p. 85-161 (21世紀社, 1977)
21) 高砂志郎, 渡辺吉章;住友軽金属技報, **36**, (3), (4), 155-162 (1995)
22) 吉村長蔵編;アルミニウムの化学と表面処理, p. 229-233 (1985)
23) 川合 慧;アルミプロダクツ, (4), p. 12 (1990)
24) 馬場宣良; Al-ある, (11), 6 (1979)