

アルミニウム陽極酸化皮膜の直流二次電解着色法

機械金属室 比 嘉 敏 勝

1. はじめに

ここ十数年来、国内におけるアルミの需要は急速な伸びを示してきた。特に一般家屋、ビル等の窓枠用建材として、その機能性、経済性および耐久性等の長所を有することから、広く普及してきた。当初、アルミ建材はアルミ独自の銀白色のままで使用されることが多かった。しかしその後種々の着色技術が開発されカラーアルミ建材の進出がめざましい。その中でも生産性・耐久性および装飾性の面から、硫酸ニッケルと硼酸を主成分液とする交流電解着色法（浅田法）¹⁾および直流電解着色法（住化法）²⁾³⁾が主として、生産現場で実用化されている。この両方法についてはそれぞれに一長一短があり、どちらがよいか一概に言えないが、現在県内の企業で使用されているアルミ建材の着色技術は住化法であり、県内企業の生産技術の向上を図るため、この着色技術を研究の対象とした。

住化法は元来、ラインのスピード化、色調の安定性に特徴を有し、ブロンズの単一色調のみを主として生産していくにはかなり有力な方法であるが、生産現場において電解電極の極性を交互に切り換える繰り返し操作によって、色調の多品種化、および濃色（ブラック）化をはかっている場合、極の切り換えにともなう電流、電圧および電解時間等の制御がむずかしく、工程管理がかなり面倒である。

そこで本研究は直流電解着色機構を明らかにすることによって、極の切り換え操作のいらぬ電解濃色化法を検討した。

2. 試験方法

供試片の大きさは（50 mm×50 mm×1 mm）とし、JIS. H 4040 に規定されたアルミニウム1050材（ここで、特別にことわりのないかぎり1050材である）を主として使用した。供試片は一般的な方法によって、前処理を施した後に、表1の条件下で、陽極酸化処理を行った。引き続き、表2の種々の条件下で、図1に示すような電解着色装置によって、着色試験を行った。同時に、電解着色機構を明らかにするために、予め設定しておいた電圧曲線に添って、電圧を変化させ、電流変化を記録計に記録させて、着色時の電流・電圧および時間の相対的關係図を作成した。

表1 陽極酸化（一次電解アルマイト）処理条件

電解条件 供試片No.	電解液組成	電流密度 A /dm ²	電 圧 V	浴 温 度 ℃	電解時間 分	攪 拌
1、2、3 4、5、6 7、8	硫酸 18% W/V 硫酸アルミニウム (Al) 0.5% W/V	1.5	14～15	20±0.5	20	エアブローア + 液循環

表2 二次電解着色処理条件、対応する電流曲線及び着色後の供試片の明度(L-値)

処理条件 及び結果 供試片No.	電圧操作 曲線のNo.	電解液組織	pH	浴温度 °C	攪拌	対応する 電流曲線 No.	明度 (L-値)
1	1	硫酸ニッケル $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 90 g/l + 硼酸 H_3BO_3 30 g/l 液量 1ℓ	3.65	20 ± 1	マグネチック クスターラー	1'	44.67 ± 0.10
2	2					2'	31.31 ± 0.04
3	3					3'	34.08 ± 0.06
4	4					4'	36.88 ± 0.02
5	5					5'	23.42 ± 0.05
6	6					6'	24.72 ± 0.13
7	7					7'	41.75 ± 0.22
8	8					8'	17.14 ± 0.26

※シルバー（着色前の供試片のL-値）43.10 ± 0.46

※供試片No、電圧及び電流曲線のNoはそれぞれ対応している。

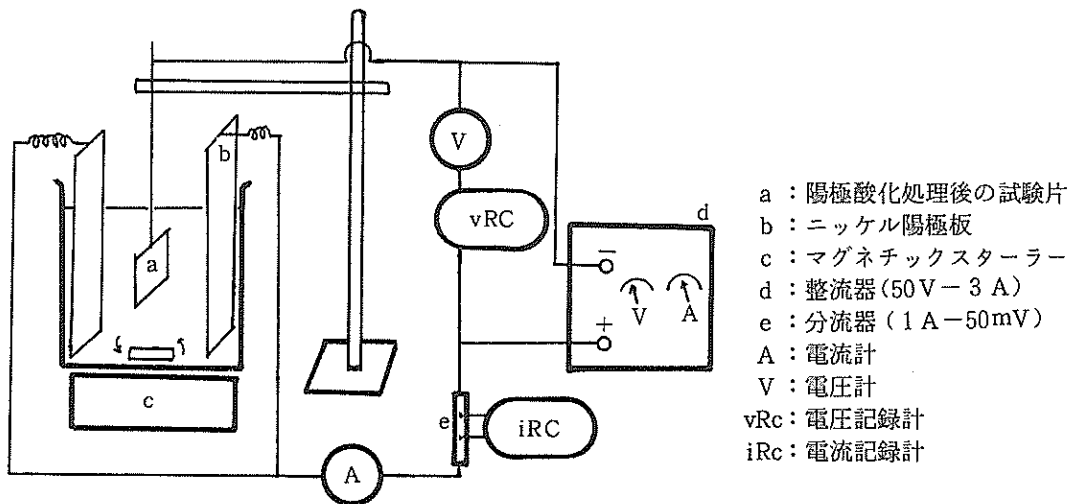


図-1 アルマイト電解着色処理装置

試験後、供試片の着色のパロメーターとして明度L-値を色差計（日本電色工業、ND-54DE）によって測定し、結果は表2示した。ここで明度（L-値）が低い値程濃く着色されているということになる。

3. 結果と考察

硫酸浴中で処理したアルマイト皮膜のマイクロセル構造は図2のような、金属と皮膜の接するところに、無孔質の緻密な透電性の、活性層または障壁層（Barrier Layer）が形成され、その上の層には、星状の孔を有する六角柱のセル構造が形成されている⁴⁾。これを更に硫酸ニッケル・硼酸を主成分とする電解浴で、これを陰極として電解すると、この孔の中にNi金属が析出し、その析出量によって、ブロンズ（褐色）からブラック（濃黒褐色）までの色調の変化をつけることができる。交

流法によると、電解時間と比例的にブラックまで着色されるが¹⁾直流法では、ある一定のプロングまで着色が進むと、これ以上着色が進まなくなるので、更に逆電をかけ、極切り換えの操作によって、色調の濃色化をはかっている²⁾³⁾。ところが生産工程におけるこの操作はかなり面倒で、工程管理がむずかしい。

そこで、次のような実験の経過と結果から、極の切り換え操作のいらぬ、カラー濃色化法を検討した。

3・1 電流・電圧・時間の関係グラフについて

陽極酸化処理された供試片を硫酸ニッケル・硼酸の混合液で、電解着色を施す際に、予じめ記録計の記録紙に作図した正弦曲線状の曲線にそって、電圧を手動で移動させる。他方の記録計によって電流を記録させ、図3のような、電流・電圧・時間の関係グラフを合成した。電圧を図3のように正弦曲線状にスライドさせていくと図3に二本のピーク値を有する電流曲線が観測され、そのピーク値を I_i 、 I_{ii} とし、これに対応する電圧を I_v 、 I_{iv} とした。

着色試験中の供試片を観ると、 I_i が現われた時点から、着色が進行していき、更に I_{iv} 以上に電圧を持っていくと急激な電流ドロップが観察されることから、 I_i が着色の進行を、 I_{ii} が着色の停止を表わしているという想定のもとに実験を進めた。

3・2 電位曲線の違いによるピーク電流・電圧 (I_i 、 I_{ii} 、 I_v および I_{iv}) 及び着色性 (L-値) の相違

着色に関連の深い、 I_i 、 I_{ii} 、 I_v および I_{iv} の特性と着色性を検討するため図4のように、最大電圧の異なる、No 1 ~ No 4 までの電位曲線に添って、電圧を上げると、それに応答し、図4に示すような、No 1' ~ No 4' までの電流曲線が現われる。図4から読み取ったピーク電流、電圧 (I_i 、 I_{ii} 、 I_v および I_{iv}) を表3にした。

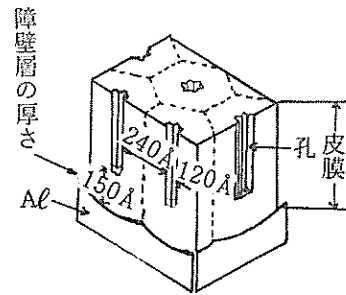


図-2 陽極酸化皮膜のセル構造
15 V、15% (W_V) 硫酸処理皮膜
(Keller, Hunter, Robinson)

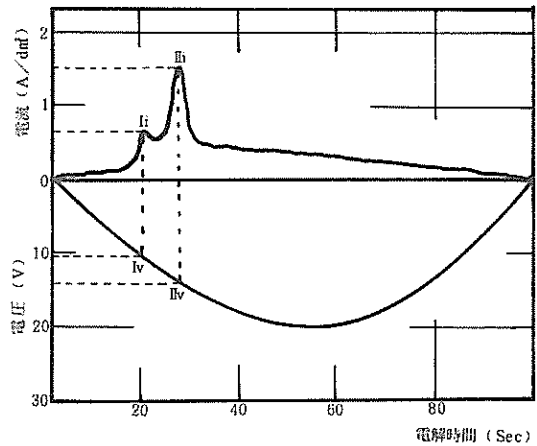


図-3 電流・電圧・時間の関係グラフ

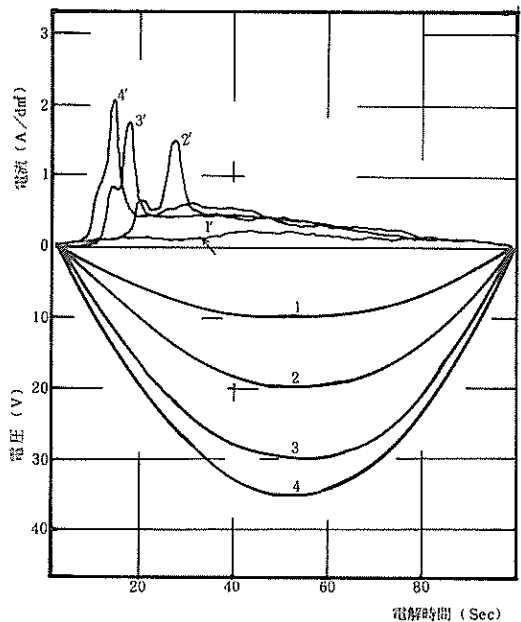


図-4 電流・電圧・時間の関係グラフ

表3 アルミニウム 1050 材の各電解着色条件でのピーク電流・電圧

供試片No及び電圧曲線No	ピーク電流 (A/dm ²)		ピーク電圧 (V)	
	I _i	II _i	I _v	II _v
1	—	—	—	—
2	0.6	1.5	11.0	14.0
3	0.8	1.7	11.5	14.5
4	—	2.1	—	14.0

最大電圧が10V (I_v未満) の電圧曲線No.1については、ピーク電流 (I_i、II_i) は観測されず、表2の結果からL-値がシルバー (銀白色アルミ) と同じで、まったく着色されなかった。即ち、供試片の着色にはピーク電流の生起が必要であることがわかった。

ピーク電流が生起しているNo.2~4の電圧曲線について、表2のL-値から電圧曲線の最大値が高い程、L-値が高くなり供試片の着色度は低下した。即ち、電圧上昇曲線が緩い程、供試片の着色度は高いこと示した。その際のピーク電流、電圧 (I_i、II_i、I_vおよびII_v) を表3に示した。I_vおよびII_vに関しては、No.2~4の電圧曲線の条件

で、表3のとおり、ほとんど変動がなく、I_iとII_iに関しては、電圧曲線の最大値が高くなる程、I_iおよびII_iは高くなる傾向を示した。
3・3 ピーク電流、電圧 (II_iおよびII_v) の特性について

図5の電圧曲線No.5に添って、電圧を移動させ、それに対応する電流曲線No.5'にII_iピークが現われたところで、電圧を一定にし、180秒程電解着色を施した供試片と、電圧曲線No.6に添って、電圧を上げ、それに対応する電流曲線No.6'に、第二ピークII_iが現われたところで、電解を止めた供試片のL値を比較すると、表2から分かるように供試片No.5 (L-値: 23.42 ± 0.05)、No.6 (24.72 ± 0.13) とほぼ同じ値であることから、着色の進行は電圧がII_vに達するところで停止することが分かった。これは、その時に供試片の表面に電気的に高絶縁性皮膜が生成するためと、推測した。

3・4 ピーク電流・電圧 (I_iおよびI_v) の特性について

図6の、電圧曲線No.7に添って、電圧を上

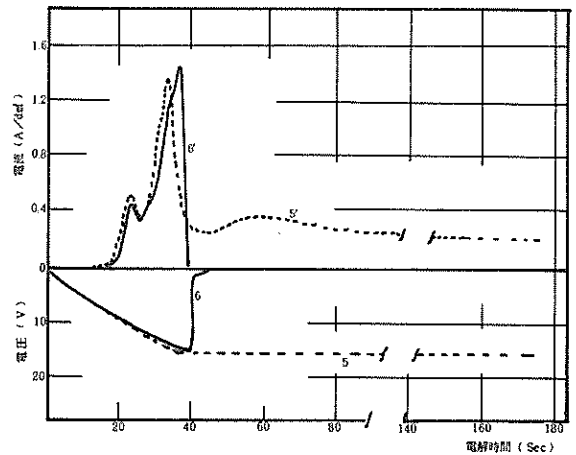


図-5 電流・電圧・時間の関係グラフ

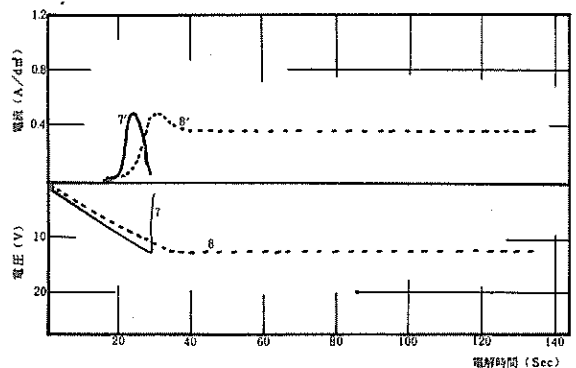


図-6 電流・電圧・時間の関係グラフ

昇させ、対応する電流曲線No.7'に第1ピーク電流 (I_i) が現われた時点で、電解着色を打ち切ると、表2の供試片No.7のL値 ($L: 41.75 \pm 0.22$) とシルバーのL値 (43.10 ± 0.46) はほぼ等しいことから、ほとんど着色されていない状態にある。

次に電圧曲線No.8に添って、電圧を上昇させ、対応する電流曲線No.8'の第Iピーク電流 (I_i) に達したところで、電圧 (I_v) を一定にし、電解を続けると着色は順調に進み、約2分程でブラック (L 値: 17.14 ± 0.26) まで着色された。即ち、 I_v に達した所で着色が始まることを示した。更に、電解電圧が I_v と II_v の範囲であれば、色調の濃色化は可能であることも同様に確認した。

従って、電解電圧を ($I_v \leq \text{電圧} < II_v$) の範囲に設定することによって、極の切換え操作なしで、色調の濃色化を図ることができた。

3・5 材質別のピーク電流、電圧 (I_i 、 II_i 、 I_v および II_v) について

電位を電圧曲線No.2に添って電圧を移動させ、その時の、各材質のピーク電流電圧を測定し、表4にした。その結果材質によって、異なる値を示した。

表4 各種アルミニウム材のピーク電流・電圧

ピーク電流・電圧 アルミ材料	ピーク電流 (A/dm^2)		ピーク電圧 (V)	
	I_i	II_i	I_v	II_v
1050 材	0.52	1.4	11.0	14.5
6063 材	0.70	1.4	11.2	14.0
7075 材	1.7	—	9.5	—

4. まとめ

硫酸ニッケル・硼酸の混合浴中で、直流法によって、陽極酸化 (アルマイト) 皮膜を着色する際の電流・電圧・時間の関係グラフから、着色に関連の深いピーク電流、電圧 (I_i 、 II_i 、 I_v および II_v) を測定し、その特性について、供試片の着色性から検討して、次のような結論を得た。

(1) 電解電圧 $< I_v$ の場合

この領域では着色が起こらない

(2) $I_v \leq$ 電解電圧 $< II_v$ の場合

電解着色は I_v で開始する。 II_v 点では着色が停止する。この間の領域では時間の進行と共に色調の濃化が起る。従って、時間制御によって色調の制御が可能である。

(3) 電解電圧 $\geq II_v$ の領域

この領域では、時間が経過しても色調の濃化は起らず、ブロンズ (薄褐色) で停止する。

(4) 電解電圧をゼロからスタートさせるとき勾配の緩い曲線が着色性が高いことが分かった。

(5) ピーク電圧 (I_v および II_v) は電圧の移動のさせかたに、ほとんど影響されないが、ピーク電流 (I_i および II_i) はその影響を受ける。

(6) ピーク電圧、電流 (I_i 、 II_i 、 I_v および II_v) を材料、6063、7075 材についても測定した。その結果、材質による違いを示した。

あとがき

本報告は主として、アルミ材 1050 材についての報告であり、実際現場においては、アルミ型材 6063 材が主であり、今後液性の問題等を含めて更に検討していく予定である。

おわりに本研究の実施にあたり、終始懇切ていねいな御指導をいただきました科学技術庁金属材料技術研究所腐食防食部福島敏郎室長に深く感謝いたします。

参考文献

- (1) 浅田 特許公報 昭 38 - 1715
- (2) 柳田 ほか 3 名 公開特許公報 特開昭 50 - 44939
- (3) 柳田 ほか 3 名 公開特許公報 特開昭 50 - 67241
- (4) 軽金属製品協会編 アルミニウム表面処理の理論と実務 155 p - 156 p

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターに

ご連絡ください。