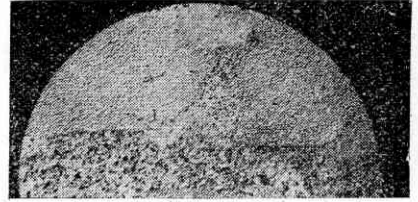




膜の表面 × 2,500

# 不純なアルミニウムの陽極酸化膜

西川 精一



膜の裏面 × 2,500

金属の表面処理は最近材料の使用目的の高度化に伴つてますます重要になりつつあるが、アルミニウムの陽極酸化処理も単なる製品の美観以外に耐蝕性、摩擦面、反射面、電氣的接觸面等の要求が強く、その技術の向上が望まれている。

## 1 緒 言

理研アルマイトの美麗な色調はあまりにも有名であるが、これも極く純度の高いアルミニウムを硫酸溶液中で処理した場合にかざられている。地金純度が低下して種々の不純物がふくまれたり又合金の種類や処理方法が變るといゆるアルマイトの色調が實に多種多様に變化することを案外知らぬ人が多い。戦後街頭にならべられたアルマイト製品が種々雑多な色を呈していたことを興味深く觀察された人々もあると思うが、これも種々のスクラップを利用したため不純物が多くふくまれていたことおよび硫酸が高價であるので硫酸を用いて着色したりしたためである。陽極酸化被膜の利用價値は必ずしも一定していない。その目的によつて色々の性質が要求されるから單純に膜の良否を決定することは困難であるが、この研究はアルミニウム中の不純物元素が酸化被膜の性質をどのように變えていくかを主として外觀、厚さ、耐蝕性の面で電氣化學的に、また金相學的觀點からやや系統的に實驗したものである。

## 2 試料および處理方法

1. 試料 アルミニウム中の不純物はスクラップをも考慮に入れると Fe, Si, Cu, Mn, Mg, Zn 等々と非常に多いが、この研究では地金中の不純物として Fe, Si を考えスクラップ中の代表不純物としてジュラルミン等にくまられる Cu を選ぶことにした。數多くの試料の分析結果を第 1 表に示す。使用地金は 99.7% Al でこれに Fe, Si, Cu を合金させた。一部鑄造用合金も考慮する意味で 13% Si のシルミン系合金を加えた。試料はすべて厚さ 1 mm の板に壓延したもので壓延行程は少々面倒であるがシルミンも加工加能である。この壓延板を 2 cm × 3 cm の形に切断し爐中で 360°C 2 時間焼鈍したものが標準試料である。

2. 處理方法 陽極酸化處理方法はこれを大別すると硫酸法、硫酸法、クロム酸法に分れる。硫酸法はドイ

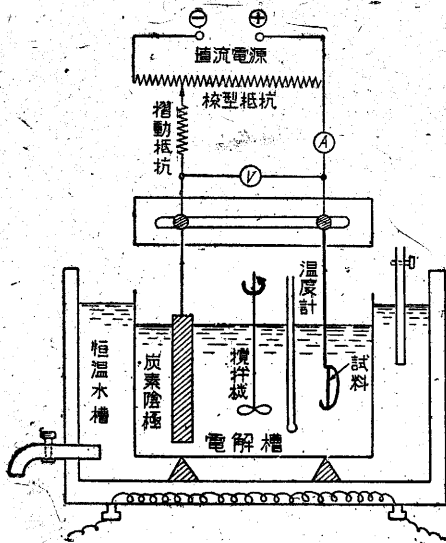
第 1 表 試料の組成

試料 No.	Fe %	Si %	Cu %
1	0.62	0.20	
2	1.09	〃	
3	1.64	〃	
4	2.12	〃	
5	0.10	0.74	
6	〃	1.31	
7	〃	1.84	
8	〃	2.42	
9	〃	5.93	
10	0.10	0.20	
11	0.12	0.30	
12	0.40	2.00	
13	1.00	2.00	
14	1.40	2.30	
15	0.1	0.2	0.39
16	〃	〃	0.89
17	〃*	〃	1.11
18	〃	〃	1.86
19	1.0	2.0	0.20
20	〃	〃	0.69
21	〃	〃	1.11
22	〃	〃	1.36
23	0.19	1.30	
24	0.55	〃	
25	1.12	〃	
26	1.64	〃	

ツおよび日本で専ら行われているものでドイツでは Eloxalverfahren, 日本ではアルマイト法とよばれている。製品は耐蝕性および電氣的絶縁性がよい。硫酸法は Alumilite 法といわれアメリカで最も廣く行われている方法で、長所は硫酸濃度および處理時間の廣範圍な調節で實に變化に富んだ膜を作ることができる點である。最後のクロム酸法は約 3% のクロム酸を用いるもので英國で廣く行われた方法である。それぞれ長短を有し、使用目的や合金の種類に應じて使い分ける必要がある。この實驗ではわれわれに最も關係の深い硫酸法と戦後工業的に安直であるため方々の町工場で行われていた硫酸法を比較することにした。それぞれの場合の處理條件を第 2 表に示す。端電壓に相當の開きがあるがこれは電解を通じて電流密度を常に一定に保つたためである。また装置の大略を第 1 圖に示す。この實驗では試料の接續子に何を適用すべきか相當問題になつた。銅線や白金線はもちろん使用できないから結局約

第 2 表 陽極酸化處理條件

處理法	濃度 %	端電壓 V	陽極電流密度 Amp/dm <sup>2</sup>	温 液 °C	電解時間 min
硫酸法	3	50~70	2	10~15	10~60
硫酸法	40	10~30	2	20	10~60



第1圖 實驗装置

直徑 3 mm のアルミ線を圖のように曲げ液中にある部分は、あらかじめ實驗電壓よりも高い電壓で酸化被膜を付け、さらに液との電氣的絶縁性をよくするためペラフィンか合成樹脂を浸みこませ、試料との接觸部分はほんのわずかに膜をけずり取つて使用した。これによつて通過電氣量のほとんど 100% が試料を通るよゝにできた。處理の順序は次のよゝな方法で行つた。

苛性ソーダ浸漬 (約 20% の温溶液) → 洗滌 (冷水) → 硝酸浸漬 (約 20%) → 洗滌 (温水) → 秤量 → 陽極處理 → 洗滌 (温水) → 秤量

前處理などは普通工場で行われているのと同様であるが途中秤量のあるのは陽極處理による  $Al_2O_3$  の生成のため重量増加があるはずであるから、これを實驗記錄に使用したためである。最後に蒸氣處理のよゝな仕上げ處理をほどこすのが普通であるが、この實驗では不純物の影響を直接知る意味から陽極處理直後の状態と比較試驗を行つた。以上のよゝな實驗方法によつて系統的な試料につき被膜の性質を比較した。次にその概略を述べる。

### 3. 酸化被膜の色調

陽極酸化によつて生成した膜は  $Al_2O_3$  の組成をもつていた非晶質かごく微細な  $\gamma$ -アルミナ型の結晶であると考へられているが、單に處理液だけ變えただけでも外觀が變化する。例えば 99.7% の純アルミニウムの場合硫酸では淡黄色の膜が硫酸では無色澄明になる。同じ組成の酸化被膜でありながらどうしてこのよゝな變化を示すかまだ明白でない。そのできかたの相異や極く微量の吸着物によるのかも知れないがなかなかむづかしい問題である<sup>(1)(2)(3)</sup>。今地金の組成まで變えると問題はさらに複雑化するが、色調の變化は非常に顯著であるから學問的

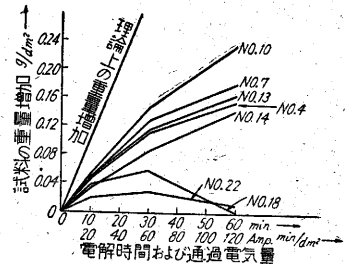
第3表 處理法および不純物による被膜の色調の變化

處理法, 不純物の種類	酸化被膜の外観
硫酸法 Fe	黄色澄明の膜 → 橙色不澄明
" Si	" → 淡灰色高 Si 試料では電解が困難である
" Cu	" → 淡い紫を帯びた乳白色
" Fe+Si	" → 黄色を帯びた灰色
" Fe+Si+Cu	" → 紫色を帯びた灰色
硫酸法 Fe	無色澄明の膜 → 乳白色不澄明
" Si	" → 黄色を帯びた灰色 → 暗灰色シルミンでは暗灰色の地に Si が輝く
" Cu	" → 乳白色
" Fe+Si	" → 黄色を帯びた灰色
" Fe+Si+Fe	" → 黄色を帯びた灰色

な理由は別として、實用的には色々と被膜の裝飾的價値が生れてくることになる。第3表に示した方法で處理した場合の被膜の色調を第3表にまとめた。硫酸法、硫酸法いずれの場合も澄明な酸化被膜が不純物により不澄明になり Fe, Si, Cu それぞれ特有な色を帯びてくる。2種以上の不純物が共存の場合は大體各單獨の場合の中間色を表われる。また膜が厚くなるにつれそれぞれの特長が強くなつていく。次にこのよゝな外觀を持つた膜の諸性質について述べることにしよう。

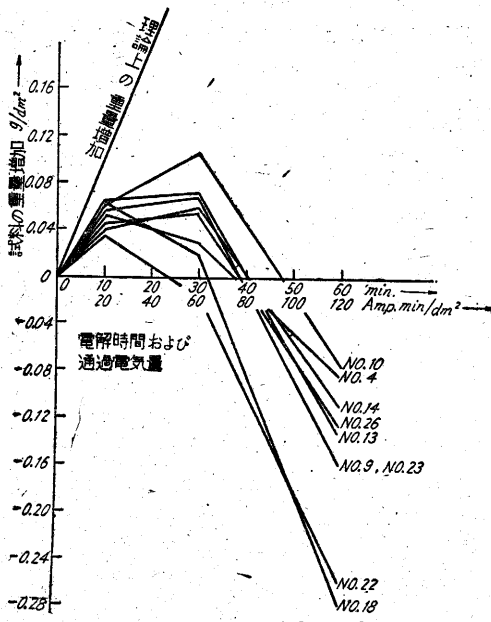
### 4. 膜の厚さおよび構造

今電解によつて發生した酸素のすべてが酸化アルミニウムになり同時に生成した膜が少しも溶解しないものとすれば、試料の重量は通過電氣量に比例して増加していくべきである。ところが實際は發生酸素の1部分は氣泡となつて散逸し、また液の作用によつて被膜および材料金屬が幾分か溶解するから、重量増加と通過電氣量との關係は比例直線よりずれることになる。たとえ電解條件が一定でも被膜をほどこすべき材料の組成が變ると、この傾向に變化の表われるのは當然豫想される。第2表の實驗條件による結果を示せば第2圖、第3圖の通りになつた。圖中曲線に附した番號は第1表の試料番號である。實驗中陽極表面を觀察していると、最初の内は氣泡の發生がほとんどなく、時間の経過と共に氣泡の發生量が増加してい



第2圖 硫酸における  $Al_2O_3$  生成のための重量増加

か溶解するから、重量増加と通過電氣量との關係は比例直線よりずれることになる。たとえ電解條件が一定でも被膜をほどこすべき材料の組成が變ると、この傾向に變化の表われるのは當然豫想される。第2表の實驗條件による結果を示せば第2圖、第3圖の通りになつた。圖中曲線に附した番號は第1表の試料番號である。實驗中陽極表面を觀察していると、最初の内は氣泡の發生がほとんどなく、時間の経過と共に氣泡の發生量が増加してい



第 3 圖 硫酸法における  $Al_2O_3$  生成のための重量増加

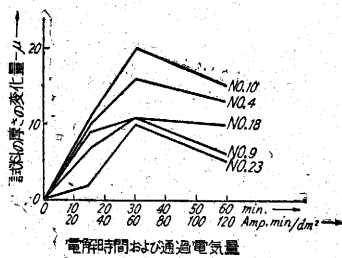
く、すなわち最初の間は発生酸素のほとんど全量が有効に  $Al_2O_3$  の生成に使われているが、膜の生長と共に次第に表面からにげる酸素量の増加することを物語っている。もし酸素

の散逸で直線よりのずれが説明されるならば、曲線は終局的には水平になるべきである。実際はある山を越すと曲線は下向するから被膜や金属

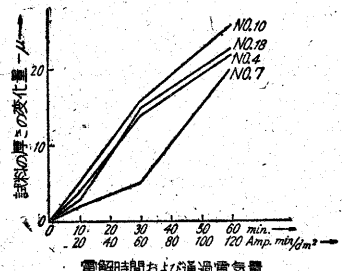
の溶解をもつて 第 4 圖 硫酸法における厚さ変化の事実を説明する必要がある。しかも実験結果は試料中にふくまれている少量の不純物元素の種類によつて、この溶解の傾向が大いに異なることを示している。また強酸

である硫酸法の場合にこの溶解作用が顯著であるのは當然の結果といわねばならない。次にこれは膜の厚さを直接示すもので

はないが、 $Al_2O_3$  生成のための試料 第 5 圖 硫酸法における厚さ変化の厚さ変化量を電解時間すなわち通過電気量に對して取ると第 4 圖および第 5 圖のような曲線となり、大きく硫酸法、硫酸法で比較すれば重量増加の場合と同様である



第 4 圖 硫酸法における厚さ変化



第 5 圖 硫酸法における厚さ変化

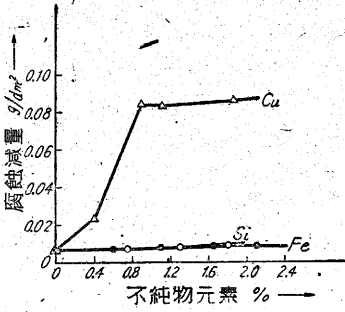


第 6 圖 陽極酸化被膜の断面  
観察された。以上の結果は試料の断面を顕微鏡で観察すればさらに明かとなる。第 6 圖はその大略を描いたもので (a) は純 Al の均一な被膜であるが、Si, Cu が加わるとそれぞれ (b), (c) のように膜の厚さは不均一となり、(b) では膜中に Si が残り、(c) では  $CuAl_2$  溶出のための孔が散出している。アルミニウム合金の陽極被膜の性質におよぼす析出相の影響については Fischer 氏等<sup>(5)</sup>も精細な研究を行つている。

5 酸化被膜の耐蝕性

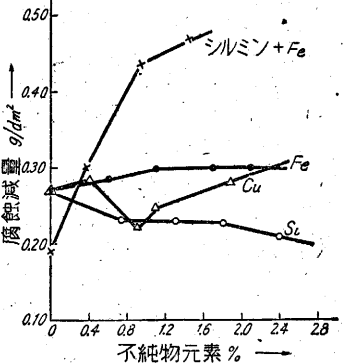
アルミニウム製品に陽極処理をほどこす目的は数多く考えられるが、その主要なものの一つに耐蝕性をあげることができる。 $Al_2O_3$  の本質から考え被膜は強アルカリ以外の腐蝕に對して強い抵抗を示すはずである。今この被膜の耐蝕性におよぼす不純物の影響を考えて見ることにしよう。第 2 圖および第 3 圖から明瞭に解るように、膜の性質は電解時間と共に刻々と変化していくであらう。膜の耐蝕性も同様の變化を示す。純 Al で行つた実験結果によれば處理時間の長い厚い膜必ずしも化学的に強いとはかぎらず、非常に薄い膜が強い耐蝕性を示した。硫酸法でも案外薄い膜がよい。しかし實用に際しては化学的な性質の他に外部的な力に對し機械的耐力を要求されるから、どうしてもある程度の厚さが必要である。今以上の觀點から實驗結果と考え合せて處理時間

30分の膜についてその耐蝕性を比較することにした。膜の厚さは5~10 $\mu$ の間に入る。第7圖および第8圖がそれぞれ硫酸法被膜、硫酸法被膜の耐蝕性におよぼす不純物元素の影響である。



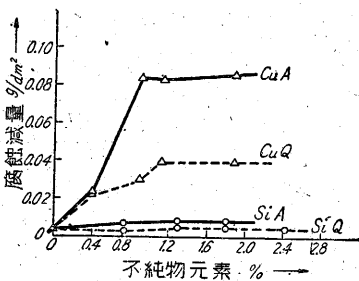
第7圖 硫酸法被膜の耐蝕性 (1 規定 HCl 中 2 時間浸漬)

硫酸法では Cu が最も悪く Fe, Si ではほとんど変化がない。硫酸法では全體的に硫酸法より非常に耐蝕性が悪く、不純物元素の影響はあまり明白でない。ただシルミンに對し Fe は悪影響を示す。



第8圖 硫酸被膜の耐蝕性 (1 規定 HCl 中 2 時間浸漬)

實際は蒸氣處理等をほごすから、これとやや趣を異にすることが期待される。次に金相學的に興味ある問題として材料の熱處理の影響を少し述べて見よう。熱處理効果のある不純物は Cu および Si で焼入れによつて固溶體化する。すなわちその存在のし方が變るわけであるから當然膜の性質にも影響する。最大限 Si は 1.65%, Cu は 5.5% 固溶體となるからこの程度の不純物では焼入れればほとんど大部分 Al の地の中へ消えてしまう。



第9圖 硫酸法被膜の耐蝕性におよぼす材料の熱處理の影響 (A: 350°C 爐冷 Q: 450°C 水冷 1 規定 HCl 中 2 時間浸漬)

今 450°C で水中に焼入れたものと 350°C 2 時間爐中で焼鈍したものと の耐蝕性を硫酸被膜について比較したのが第9圖である。Cu の場合相當大きな影響があることが看取できる。すなわち焼入れた材料の被膜の方がはるかに耐蝕性

良好である。このように熱處理効果のある Cu や Si がふくまれる材料では、他の制約さえなければ焼入れ状態で陽極處理した方がよいという結論になる。

6 總 括

以上のようにアルミニウムに不純物として Fe, Si, Cu が加わつた場合およびシルミンに Fe が加わつた場合の陽極酸化被膜の諸性質を述べたが、これを要約すれば次の通りである。

1 被膜の色

硫酸法では純 Al の場合の淡黄色澄明の膜が Fe が加わると不澄明になると同時に黄色を増して橙に近ずき、Si では灰色、Cu では紫色を帯びた乳白色になる。共存する場合はそれぞれの間色が表われる。

硫酸法では純 Al の無色澄明の膜が Si が入ると最初は黄色を帯び次第に灰色が強くなる。シルミンでは暗灰色の地に Si がキラキラ輝いて表われる。Fe では乳白色となり Cu の場合も同様な變化を示す。

2 膜の厚さ

Fe, Si, Cu いずれの場合も膜の生長は阻害され純 Al の場合より薄くなる。硫酸法では高 Si 試料の處理は困難である。Cu の場合は特に膜が多孔性になる。

3 膜の耐蝕性

Cu が入ると膜の耐蝕性は非常に低下する。この傾向は硫酸法で特に顯著である。硫酸法の膜は全體が耐蝕性低い。熱處理により Cu の悪影響は幾分のぞかれる。Si でも同様の効果がある。

7 結 言

この研究の一部は金屬材料研究所の大日方一司先生と共に學會講演會<sup>(6)</sup>で發表したものであり、ここに先生の御指導を深く感謝する。また第二工學部冶金卒業生岩瀬、佐々木兩君の協力を感謝する。(1951・8・21 受)

文 献

- (1) H. Röhring, Z. Elektrochem., 37 (1931) 721
- (2) N. D. Pullen, Met. Ind., 4 (1932) 327
- (3) H. Fischer, Angew. Chem., 49 (1936) 493
- (4) F. Keller, G.W. Wilcox, M. Tosterud and C.J. Slunder, Metals and Alloys, 10 (1939) 219
- (5) H. Fischer, N. Budiloff and L. Koch, Korr. u. Metallsch., 16 (1940) 236
- (6) 大日方一, 司西川精一, 不純アルミニウムの耐蝕性-第3報 昭和 年 23 月 4 金屬學會講演會發表

—日本のアルミニウム工業の現状が一目でわかる—

本誌バックナンバー

アルミニウム特集號

(1950年4月號)

B5版 110頁 定價 150圓 千6圓

—在庫僅少あり—