

# アルミニウム表面処理の変遷

中山 孝 廉<sup>\*</sup>

## 1. はじめに

近畿アルミニウム表面処理研究会会誌の第100号の御発行誠にありがとうございます。アルミ貨は人の呼吸で吹き飛ばされるばかり軽だけでなく風に乗って世界の端から端へ月や宇宙まで吹き飛んで行く。私共が安心して乗れる程強くもなり、重厚な高層ビルはおちついた種々の色合で建っている。パリに行ってお化粧の道具を買おうとアルミニウム電解研磨の金色の鮮やかなデザインの優れたコンパクトやネックレスがお土産心をそゝる。昭和45年からこの10余年間毎年ISOのAnodized Aluminum 会議出席を主として欧州又はアメリカに行った。その間に日本国内の事情は急速に変わり世界の様子も急速に変わって来た。

## 2. ISO/TC79/SC2

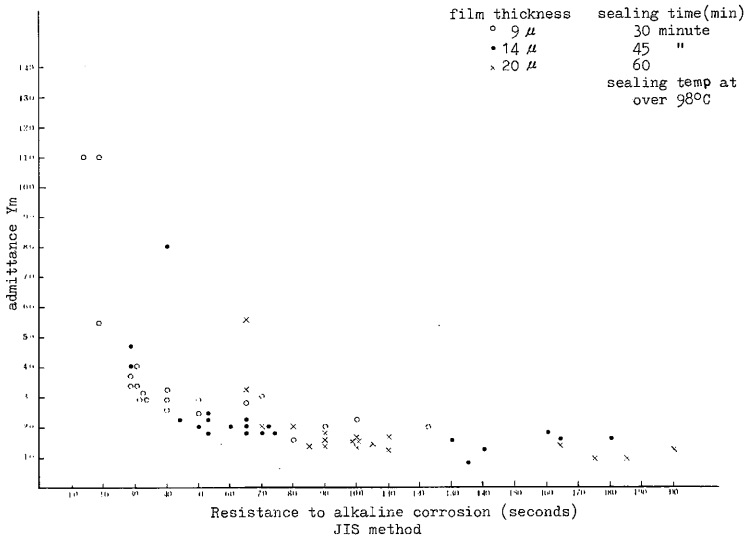
昭和46年の第2回陽極酸化アルミニウムミラノ会議の時に私は此の会議に初めて出席したがアメリカ代表は何しろアメリカは月に500万平方メートルの陽極酸化をして居るのだからなと云った。小生はその時たどたどしい英語で実は日本は現在月に1500万平方メートルの陽極酸化をしているよ。といふとみんなは一斉に此の田舎者めが嘘つきめが、極東の端で何ができて居るものかと云う顔をした。彼等はAnodizingでも何でも文明の利器を使ふものは皆欧州かアメリカが一番で、あとは未開の国と思っていたようだ。言葉の下手な新参の東洋人に、アルミニウムの感覚が判るものかと云った感覚だった。小生が何を言っても取り上げられないような感覚だった。ドイツは例のAdmittance test に大変熱心だった。全般的に欧米は封孔度に変熱心である。日本は今はやはり熱心だが、以前はそれ程ではなかった。といふのは、理化学研究所のアルマイトのスタートが96 lbs / □" の蒸気で封孔することになっていたから封孔の効果はずっと良く、封孔度をあまり気にしなくても耐久性が良かったからである。ドイツ代表の主張でアノテストを是非ISO規格に入れて呉れと云う。小生は一生懸命、ちょっと待ってくれ日本にはJISに耐アルカリテストがある。それとAnotest が矛盾するかどうか調べさせてくれ、実験をして来るからと言った。それで最後の日にResolution をプリントにして正否を皆で審議をするが、小生はたて方向に素早く目を通して見ると、日本がAnotest とJISの整合性の実験をして来ると約束したことが書かれて居なかった。委員長に

---

\* ナカヤマラボラトリー、本会顧問

Neglect されてしまったのである。それで小生は一生懸命紙に小生の言うべきことを書きながら、委員長に言うが、彼はそっぽを向いてしまう。(その彼はフランスの Darnanlt で親切な人ではあったのだが)それは慌てて喋べる小生の言葉が英語になっていないからである。遂に仏英の通訳(必ず1人出席させることになっている)がその小生の書いた紙を見せると云うので、見せるとそれを書いて呉れて、やっと日本が実験してくると云うことが載せて貰えた。それで帰国してから、協会の研究組合で相談したところ、パイロット万年筆の渡辺さんが実験してくれると云うのでお願いした。私は驚いた。彼は実に充実した良い実験をしてくれた。そして Anotest と耐アルカリ試験は全然矛盾しないことが実証された。その結果は金属表面技術協会の実務表面技術-73-9 ISO/TC79/SC2規格制定の動向に載せてある。その結果の一つを図1に示す。それでその翌年の Dusell-

図1 Relationship between admittance  $Y_m$  and alkaline corrosion test in the case of adjusted sealing time is proportion to the film thickness



drf 会議でそれを説明した。その実験報告書は約90頁になり、会議にはN72のNumberをつけて審議され、Admittance Testはその逆数であるImpedance Testをも含めて直ちに採用された。こゝにもう一つ此の実験の御蔭を蒙っているものがある。それはこの実験以来各国が競争で実験による採用希望規格の実証をしようとする傾向が生まれたことである。又後

に Round Robin Test、各国協同或は競合 test が行われ、新しい磨耗試験や光学的試験にまで優秀な成果を収めることになった。このようにして ISO/TC79/SC2陽極酸化アルミニウム国際規格会議は表1のような規格を制定または殆んど制定できてきた。そしてこの会議は ISO/TCの中でも最も熱心であり、最も急速に纏って来た会議の一つであると自他共に許す事情に在る。その上表1に見られる通り皮膜厚さや封孔度や耐蝕テストの他に今まで正確な実験法がなくて困難の中にあつた磨耗のような試験から高度の光、色などの最も人の感覚に沿わねばならない全く新しい測定法に到るまで、日本の創案が取り上げられ而かもそれが他のもっと専門的である TC35から協同して光学的規格を決定するようにして呉れと云われるに到るまで発展することができた。

表1 アルミニウムとその合金の陽極酸化皮膜に関係ある ISO 規格 ( 審議中のものも含む )

規 格 番 号	規 格 名 称	対 応 JIS	備 考
ISO 1463	断面の顕微鏡による皮膜厚さ測定法	JIS H 8680(1973)	
※ ISO 2085 (1976)	硫酸銅による皮膜の連続性検査方法		
※ ISO 2106 (1976)	重量法による陽極酸化皮膜の単位面積当りの質量の測定方法	JIS H 8680(1973)	
※ ISO 2123 (1976)	皮膜厚の測定—スプリットビーム顕微鏡による光学的非破壊試験方法	JIS H 8680(1973)	
※ ISO 2135 (1976)	着色皮膜の耐光性試験方法	JIS H 8685(1977)	
※ ISO 2143 (1971)*1	陽極酸化皮膜の酸浸漬後点滴染色による封孔度測定方法	JIS H 8683(1973)	
※ ISO 2360 (1978)	渦電流式膜厚測定法	JIS H 8680(1973)	
※ ISO 2376 (1972)	破壊電圧測定による皮膜絶縁性試験方法		
※ ISO 2767 (1973)	陽極酸化皮膜の45°鏡面反射率全反射率		近く多少追加
ISO 審議中 (N330)	写像性の非破壊測定方法		'83中にDISになり まとまる予定
ISO 2859 (1974)	計数検査のための採取方法及び採取表		
※ ISO 2931 (1975)	アドミッタンス又はインピーダンス測定による陽極酸化皮膜の封孔度の評価法	JIS H 8683(1979)	JISはアドミッタンスのみ
※ ISO 2932 (1973)	酸浸漬後の減量測定による封孔度の評価法	JIS H 8683(1973)	
※ ISO 3210 (1974)	りん酸クロム酸浸漬後の減量測定による封孔度の評価法	JIS H 8683(1979)	
※ ISO 3211 (1977)	陽極酸化皮膜のひび割れ観察による封孔度の評価法	JIS H 8684(1977)	
ISO 3770 (1976)*2	CASS試験法	JIS H 8681 (1978)	
※ ISO 6581	紫外線への耐光性試験		
N377	研削輪による摩耗指数と摩耗抵抗の測定 (平面摩耗)		'83-'84年 度ISOになる 見込
審議終了 N376	研削剤ジェットテスト装置による磨耗指数と磨耗抵抗の測定 (噴射磨耗)		同 上
審 議 中	陽極酸化アルミニウムの固定角度鏡面光沢の測定法		TC 79 '83年度まとまる見込
審 議 中	陽極酸化アルミニウムの色差の機器による評価法		TC 79 同 上
審 議 中	陽極酸化アルミニウムの色の視覚による評価方法		TC 79 同 上
* 3			

\*1. ISO 2148は、現在、諸国から多くのコメントが寄せられており、今後多少改訂される予定であるが、筋には変化がないものと考えられる。また、原文には着色見本が付いている。

\*2. ISO 3770のキャス試験は一般用であるため、近くアルミニウム陽極酸化皮膜用の規格をTC79/SC2において作成する予定である (抄録と将来の項を参照されたい)

\*3. 1982年より 硬質陽極酸化アルミニウム皮膜の審議が始まり英米仏等の案を勘案して欧州案が造られ、現在比重硬度などのRound Robin TestをしましたN376, N377に関係して早急にまとまる見込

### 3. アルマイトの危機とJIS規格

話が横っ飛びして恐縮であるがずっと昔、昭和8年から13年頃ニギリヤ矢印のブランドで修酸アルマイト鍋を製造していた頃は皮膜の厚さ15~16 $\mu$ mで出して居た。ところが昭和20年に戦争が終った時は、尾羽打ち枯らした我々は何にもかも物がなく、月給の代りにアルマイト鍋を買って田舎に行つて芋を買つて来る時代が来た。そして戦争の廢材を鍋、牛乳沸しなど何でも品物にし、アルマイトにして売つた。兎に角乾き切つた世の中に器物が飛ぶように売れる。さてそこで悪い奴が世の中に横行する。アルミの器物を造る。それをアルマイト槽と称する1.5m角位の小さな電解槽で2~3分も入れて洗つてお茶の湯の中を通すと色がつく。たったそれだけで2倍の値段の鍋が出来上る。街にはアルマイトと称するお茶アルマイトが横行してアルマイトの信用はガタ落ちになつて来た。さてこれでは折角一生懸命に培つて来たアルマイトが顧みられなくなつてしまう。昭和23年我々は相寄つてどうしてもアルマイトのJIS規格を造り、市販のアルマイトを肅正しようと通産省と宮田先生を中心として会議を始めた。その実行メンバーは表2の○印の方々であつたと思う。

H8601 表2 1952年の委員  
 審議部会 金属部会 部会長 三島徳七  
 審議専門委員会 金属部会 陽極処理専門委員会 構成表

役別	氏名	所属	
委員長	宮田 聡	科学研究所主任研究員	○
委員	小川 芳樹	東京大学第一工学部教授	
〃	田中 直縄	軽金属板製品協会	○
〃	中西 善太郎	日本金物株式会社	○
〃	氏家 寿子	日本女子大学教授	
〃	鈴木 雄鹿兵	三越本店雑貨仕入部長	○
〃	八島 進作	高島屋営業部長	
〃	奥 むめを	主婦連合会長	○
臨時委員	麻田 宏	理工学研究所	
〃	中山 孝廉	那須アルミニウム製造所	○
〃	江守 直太郎	アルマイト工業株式会社加島工場	○
〃	小林 正雄	日本アルミニウム工業株式会社	○
〃	大谷 文太郎	高田アルミ製作所(潮田豊治)	○
〃	高山 捷一	大阪アルミ株式会社	○

役 別	氏 名	所 属	
臨時委員	奥 田 豊 熊	合資会社日本アルミライト	○
〃	長 川 貫 一	理研電化工業株式会社	○
〃	沼 畑 金四郎	東京文化短期大学	○
〃	木 村 泰 之	都立工業奨励館化学部	
〃	兼 坂 隆 一	通商産業省雑貨局日用品課長	
〃	中 山 章	資源庁鉱山局金属課長	
〃	安 藤 秀 雄	日用品検査所長	
〃	倉 智 敬一郎	日本電気化学工業所	
〃	本 郷 春 之	東和軽金属工業株式会社	
〃	坂 本 肇	大平産業株式会社	
〃	本 間 駒 吉	アルマイト工業株式会社川崎工場	
事 務 局	笠 石 正	工業技術庁標準部材料規格課長	○
〃	三 輪 大 作	工業技術庁標準部繊維化学規格課長	
〃	茂 木 吉 治	工業技術庁標準部材料規格課	○
〃	吉 村 浩	工業技術庁標準部繊維化学規格課	
〃	吉 田 健之助	工業技術庁標準部材料規格課	○

と云ふのは、最初1951年に出来上ったのはJ I S H 0 4 3 1 - 1 9 5 1陽極処理皮膜検査方法と云ふ名前で、1952年にJ I S H 8 6 0 1 ( 1 9 5 2 )が造られたから、その時臨時委員の方々も増加したと思う。とに角当時の市販の実情を調査しようと云ふので at random に町から鍋を購入して皮膜厚さを切断顕微鏡試験で測定した結果は表3-1～6-2の通りで現在のJ I S H 8 6 0 1に合格する6 $\mu$ 以上のものは測定数33箇所に対し7箇所(21%)に過ぎず膜厚2 $\mu$ 以下が多いと云ふ状況で惨憺たる状況であった。小生がいろいろ実験した結果では、アルマイトも4 $\mu$ 以下になると殆んど効果がなく2 $\mu$ 位ではアルマイト加工した方が腐り易い面が出て来る。それで会議ででき上ったのがJ I S H 0 4 3 1からJ I S H 8 6 0 1で、驚いたことにはこれらの規格が出廻ると途端に不良品が影をひそめてしまった。彼の時程J I Sとは何と大切なものであると感激したことは無かった。その後朝鮮戦争の最大の苦難の時を経て日本は何となく回復の気分になり満ち満ちて来た。

表 3 - 1

皮膜厚度報告票

No. 1

工務部

殿



昭和23年 9 月 4 日

Short

品名	厚 度	備 考
大東競馬印 蓋	6.0 <sup>m</sup>	3. 4.7 140 <sup>物</sup>
胴	"	
底	"	
國光鍋 蓋	5.3	2 6.0 140 <sup>物</sup>
胴	"	140 <sup>物</sup>

12.5  
(13.0)

11.5  
(12)

株式会社 那須アルミニウム製造所

工務部

研究室

表 3 - 2

皮膜厚度報告票

No. 2

殿



昭和23年 9 月 4 日

品名	厚 度	備 考
國光鍋 底	5.3 <sup>m</sup>	
輕合金(規)印 蓋	7.3	1. 4.0 140 <sup>物</sup>
胴	4.6	
底	"	
イカリ印 蓋	3.3	4. 4.5

4.0  
(15)

13  
(13.5)

株式会社 那須アルミニウム製造所

工務部

研究室

No. 3

表 4 - 1

## 皮膜厚度報告票

殿

昭和23年9月4日

品名	厚 度	備 考
イカリ印 胴	3.3 <sup>mm</sup>	
底	"	
商工省印松格蓋	4.0	5.3.7 2077 (14.11.19.5)
胴	3.3	
底	"	

株式会社 那須アルミニウム製造所

工務部

研究室

No. 4

表 4 - 2

## 皮膜厚度報告票

殿

昭和23年9月4日

品名	厚 度	備 考
ホスト印 蓋	3.3 <sup>mm</sup>	6 3.5 (12.11.19.5)
胴	"	
底	"	
無名 蓋	2	7 2.5 (11.11.19.5)
胴	1.3	

株式会社 那須アルミニウム製造所

工務部

研究室

表 5

No. 5

皮膜厚度報告票

殿



昭和23年 9 月 4 日

品 名	厚 度	備 考
無名底	1.3 <sup>m</sup>	
中將印蓋	2.0	
洞	"	
底	"	
昭和(ハト印)蓋	1.0	測定困難

13.5  
(12.5)

株式会社 那須アルミニウム製造所

工務部

研究室

表 6 - 1

No. 6

皮膜厚度報告票

殿



昭和23年 9 月 4 日

品 名	厚 度	備 考
昭和(ハト印)洞	1.0 <sup>m</sup>	測定困難
底	"	
丹頂印蓋	"	
洞	"	
底	"	

14.5

株式会社 那須アルミニウム製造所

工務部

研究室



皮膜厚度報告票

工務部長 殿

昭和 23 年 9 月 6 日

品名	厚 度	備 考
那須 22 <sup>cm</sup> 寸 胴 蓋	7.4 <sup>mm</sup>	
胴	"	
底	"	

株式会社 那須アルミニウム製造所 工務部 研究室

4. 建築用アルマイトと昔のアメリカ

昭和 32 年に日比谷に Euerette Steam Ship Co. の 5 階建のビルのカーテンウォールを造った。その方立ては A1-2% Si を低温加工アルマイトの特許法 Jet Black 仕上げで造ったが、今は MC Donald がそのビルを使っている。素材自然発色黒アルマイトの皮膜は今なお健全である。又この年に大阪の新朝日ビルが出来た。之は 5052 合金の 1 米角のパネル 2882 枚のアルマイトでできたカーテンウォールビルで今も中ノ島に健全である。これと東京虎の門の日本鋳業ビル—此の方は方立て部分は 5052 アルマイト、又パネルは 5005 合金白アルマイト— が此の年にできて日本の本格アルミビルとしては嚆矢に当る。それから新阪急ビル、関西電力ビル、ポーラビル、日軽ビル、千代田生命ビル、マツダビル、霞ヶ関ビル、新宿民衆駅ビル、ホテルニューオータニ、共同通信ビル、一番館、大阪明治生命ビル、三井第三別館ビル、大阪伊藤忠、三井ビル日比谷、新橋住友銀行等々アルミニウムファースードのビルが相次いで建てられた。建築は表面の色相の良さと耐久性、構造の良さなどを要求する。丁度現れた浅田法が急速に拡がり且つ陽極酸化皮膜の着色法が尚々研究を深くされて来た。窓枠も要求が拡がった。これは日本の押出製造工場が性能のよい押

出機を急速に造ったからでもあるが、押出機はその後既に260台となり、一社で50台以上を持ち自家用押出機を自社で造り、特殊の型に対して特別な機械を当て機動性を増している会社まである。押出機の効用は日本の産業に大きく貢献しつつある。実は昭和32年には小生もアメリカに初めて訪問し、何よりも驚ろいたのはビルから各家庭から店先に到るまで窓と云ふ窓はアルミニウムで造られている。押出機も300トン程度の小さなものから常用1250トン～1700トン程度を猛烈な速度で押出作業をしていた。そして広いアメリカ大陸をアルミニウム製トレーラトラックが大変な速度で貨物を運搬している。アルミニウムとアルマイトの用途の広さと需要の大きさに感心して帰ったのである。帰って早速努力はした。しかし、小生自身はその翌年日本軽金属(株)に移り蒲原に研究所を造るべく努力することになった。

## 5. 研究設備

昭和36年には大きな研究所ができた。小生は素材が出来るように600トンのタテ型押出機と24吋WX14吋 $\phi$ 2台の火延と仕上ロールを軸とする中規模材料研究工場も造ったが、そのうちに島津製のEPMAや高力な電子顕微鏡なども稼動して、普通の分析では小生は少くとも5時間を要したものが、2～10分で全結果が出て来る。時代の進歩には全く驚ろき且つ今後の進歩を確認することができた。又アルマイトの電子顕微鏡写真の美しさ更に浅田法のNiが、馬の尾のように皮膜の孔に入っている写真を専門家の棚井君が昭和40年頃に造って、小生にそれを呉れた。この写真に類似のものは現在では方々でできているが、当時は実に貴重かつ秘密的なものであった。この間にアルミニウム工業界では爆発的なサッシュームで今までの鍋屋は影をひそめて、大投資によるアルマイトサッシュ製作が進行し、アルマイトは自動化し、横型から水切りよく能率のよい単列1000トン/月単位の世界最大級の陽極酸化処理に突き進んでいった。これにつれて電解着色法その他アルマイト工学と理論は実に華やかな時代を迎えた。その繁栄は40年から45年と進み50年代には一つの大きなピークがあった。今軽金属製品協会の昭和57年輕金属製品生産統計によると、図2および図3である。

私は昭和45年から前述の通りISOに出席し始めたが、48年頃Londonのホテルの食堂で1人の日本人に会った。彼の名は江口晴一郎氏、彼はこんど大阪府立工業奨励館でESCAを買ってマンチェスターに実習に行行って来たのだと言った。その時小生は既に年齢の為日軽を退いて軽金属製品協会に勤めていたが精密試験機の進展の目覚しさとそれらを日本が積極的に入れようとしていることに感激した。爾来新試験機は急速に多数に各所に設置されて、研究の程度と速度が一段と加速されたことを感じている。

図3

過去10年の皮膜加工の推移

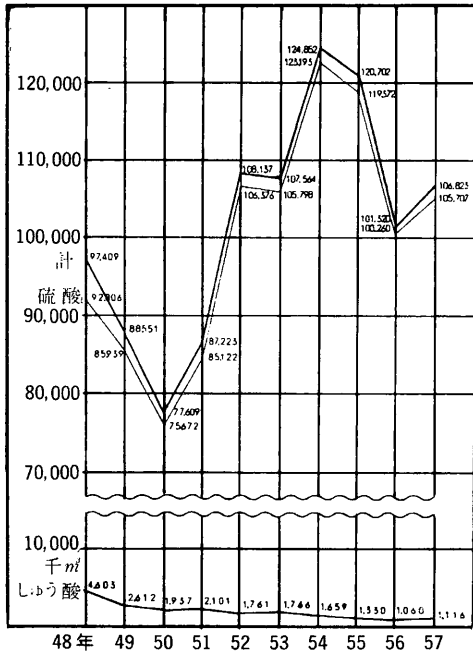
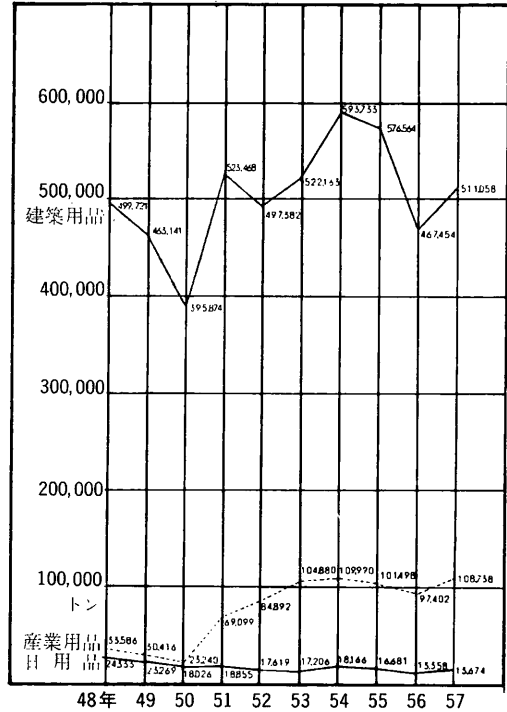


図2

過去10年の軽金属製品生産の推移



この新しい機械の普通に知られているものを一応表7に示す。(これは東京都立工業技術センターの三田郁夫氏に書いて貰ったものである。実はその種類が余りに多く略称も覚え難いので紹介する。)このように試験機が精密になり研究は益々加速され、特にビルや諸工芸品に呼応するように研究は急速に花々しくなった。殊にビルに必要なカラーアルマイトに関する研究に集中された感があった。又今やコンピューターの時代である。パーソナルコンピュータが各家庭にまで入り込み、エレクトロニクス、オーディオからロボットから、そして研究の進んだ成果であるグラスファイバー光通信、カーボンファイバーカーボン成形品、ニューセラミックス、半導体、それらはすべて従来の物理化学の常識を越えるすばらしい精密化と高速化によって初めて達成されつゝある。例えば又半導体の例にとって見ても、今まではすべての金属は6×9かせいぜい7×9のorderの純度で性質を見ていたものが、9×9以上のずっと純度の高い金属に於て初めて特種の性質、性能を発揮して来る。

表 7 新諸試験装置の名称と略称

通 称	装 置 名 称
AES	Auger-electron spectroscopy
EBIC	Electron beam induced-current
EELS	Electron energy-loss spectrometry.
ELL	Ellipsometry
EPMA	Electron probe micro analysis
FE-SEM	Field-emission scanning electron microscopy
EXAFS	Extended X-ray absorption fine structure
FT-IR	Fourier transmission infrared spectroscopy
HEED	High-energy electron diffraction
IMA	Ion microprobe analyzer
IMMA	Ion microprobe mass analysis
INS	Ion-neutralization spectroscopy
ISS	Ion-scattering spectroscopy
IETS	Inclastic tunneling spectroscopy
LRM	Laser Raman microprobe
LEED	Low-energy electron diffraction
MOSS	Mossbauer spectroscopy
PAS	Photoacoustic spectroscopy
RBS	Rutherford backscattering spectroscopy
SAM	Scanning Auger Microprobe
SCANIIR	Surface composition by analysis of neutral ion impact radiation
SIMS	Secondary-ion mass spectroscopy
SSIMS	Static SIMS
SRS	Surface reflectance spectroscopy
STEM	Scanning transmission electron microscopy
TEM	Transmission electron microscopy
UPS	Ultraviolet photoemission spectroscopy
XES	Exoelectron spectroscopy
XPS	X-ray photoemission spectroscopy

XPS: X-ray photo spectroscopy (X線光電子分光)

UPS: ultraviolet photo spectroscopy (真空紫外光電子分光)

AES: Auger electron spectroscopy (オーギュ電子分光)

IMA: Ion microanalysis (イオンマイクロアナリシス)

EPMA: electron probe micro analysis (X線マイクロアナリシス)

ESR: electron spin resonace (電子スピン共鳴)

HEED: high energy electron diffraction (高速電子回折)

LEED: low energy electron diffraction (低速電子回折)

FEM: field emission microscope (電場放射顕微鏡)

FIM: field ion microscope (電場イオン顕微鏡)

SEM: scanning electron microscope (走査電子顕微鏡)

DDTA (Derivative differential thermal analysis) 微分示差熱分析

DRS (Dynamic reflectance spectroscopy) 動的反射分光鏡

DTA (Differential thermal analysis) 示差熱分析

DTG (Differential thermogravimetric analysis) 示差熱重量分析

DPDT (Differential procedural decomposition temperature)

微分プロセジュラル分解温度

IPDT (Integral procedural decomposition temperature)

積分プロセジュラル分解温度

GEA (Gas evolution analysis) 発生気体分析

SIIM (Specific heat measurement) 比熱測定

TGA (Thermogravimetric analysis) 熱重量分析

TDA (Thermodilatometric analysis) 熱膨脹分析

FTA (Fractional thermogravimetric analysis) 熱重量成分分析

それは最近の冶金技術殊にゾーンメルティングなど機械的技術や表面処理技術等、種々の技術が総合して初めて可能になったものである。すべての技術、研究が急速に桁が違って来た。我々の表面処理技術も今こそ進歩の波に乗ることができる時期になって来た。そして前述のISOのAnodized Aluminiumの規格の中でも従来と少し変わったものが決まろうとして居る。例えば表1の審議中のものの中で「陽極酸化アルミニウムの色差の機器による評価法の項目は、従来種々の色合はせは色差測定機器では人間の眼によるものとは別のものになってしまい、到底機器では真の色の役に立つ測定はできないと云はれて居た。ところがこれを人の感覚と機器の測定を関連づけようと努力されつゝある。そのやり方はまず試料の色のMunsell Valueを定め又、この試料を色の値を損はない反射光、例えば直反射光のみは外に外す。即ち入射光を9度傾斜した色試料に当てて反射し、その色度を測定しdiagramにプロットすればmunsell値と略一致、人の目による測定数値と機器測定とが略一致して来る。このやり方をもっと精密に行けば遂には機器で人の眼による判定とはほぼ合致させることができる。さて我々が今取掛って居る表面処理技術の変遷を論文などの一端で覗いて見ると表8-1~表8-3になる。

表 8 1 ( a ) \* 陽極皮膜に関する本邦基本特許

№	特許番号	出願年月日	発明者 または事業所	発明の名称	特許範囲
1	61920	出願 1923. 12. 28 公告 1924. 8. 15 特許 1924. 12. 3	鯨井 恒太郎 植木 栄 (理研)	アルミニウムならびにアルミニウム合金の防錆法	処理せんとする金属 A1 または A1 合金を電極とし適当なる酸、塩または塩基などの水溶液中にて電気分解を行ないもって形成せる皮膜により防錆および防食する方法
2	62278	出願 1923. 12. 20 公告 1924. 9. 17 特許 1925. 2. 5	植木 栄	アルミニウム電気絶縁性皮膜の製法	シュウ酸またはシュウ酸塩の溶液を電解液とし、金属 A1 を電極としてもしくは直流電圧を用いて電解を行なうことを特徴とする「アルミニウム」の表面に電気絶縁性皮膜を形成せしむる方法
3	62862	出願 1924. 6. 4 公告 1924. 12. 8 特許 1925. 3. 17	鯨井 恒太郎 植木 栄	酸化剤によるアルミニウムもしくはアルミニウム合金電気絶縁性皮膜の製法	酸化剤として併用する酸、塩基または塩の水溶液に少量の硫酸、硝酸、塩酸、リン酸その他の無機酸、あるいはこれらの塩類を加えた溶液を電解液となし金属 A1 もしくは A1 合金を電極として電解することを特徴とする方法
4	(イギリス特許) B.P. 223994	1923 年	G.D. Bengough & J.M. Stuart (イギリス)	アルミニウムのクロム酸による陽極皮膜法	アルミニウムを陽極とし温希クロム酸水溶液を電解液として段階的に電圧を上昇することによりアルミニウム表面に酸化皮膜を生成する方法(当初はジュラルミンの陽極皮膜化を目的とした)
5	69138	出願 1925. 10. 30 公告 1926. 5. 12 特許 1926. 8. 17	瀬藤 象二 植木 栄 (理研)	アルミニウムまたはその合金の電気絶縁防錆皮膜製造法	シュウ酸もしくはシュウ酸塩の水溶液を電解液とし「アルミニウム」またはその合金を陽極とし「アルミニウム」またはその合金若しくは他の導体を陰極とし、直流電圧を加えて絶縁性皮膜を形成せしむるに際し、両極間に直流電圧を加うると同時に交流電圧を加うべくせる「アルミニウム」またはその合金の電気絶縁防錆皮膜を製造する方法
6	83043	出願 1928. 12. 24 公告 1929. 5. 15 特許 1929. 9. 2	宮田 聡 (理研)	「アルミニウム」もしくは「アルミニウム」合金の防水性電気絶縁および防錆皮膜の製造法	結晶粒の集積せる皮膜を有する「アルミニウム」または「アルミニウム合金」シュウ酸、塩化亜鉛、硫酸第一銀、硫化「アルミニウム」のごとき化学上還元剤として知らるる酸、塩または塩基の溶液を浸透せしめこれを加圧か加熱の下に処理することによりなれる「アルミニウム」または「アルミニウム」合金の防水性、電気絶縁および防錆性皮膜の製法
7	( 1930 年～35 年ころに硫酸皮膜法その他がはいる。 )				
8	B.P. 455412 B.P. 492618	1936 } 1937 }	M. Schenk	Ematal 法 1933 Schweitzer, Tech. Z., 1933, 285～91	シュウ酸を主水溶液としこれにタリウム、ジルコニウム、チタニウムなどを含有し白瀬戸物様の色の膜を生ずる方法
9	B.P. 436270 B.P. 437244	1935 年 } 1935 年 }	S.A. Peintal	Peintal 法	硫酸またはシュウ酸を主体とし、これに Sulpho-rincinic acid またはその誘導体またはスルホン化したナフタレンの凝縮剤を配合した液を使用する方法
10	307828 U.S.P. 2998358 カナダ 602194	出願 1957. 10. 2 公告 1959. 7. 14	中山 孝 肇 (日軽アルミ)	アルミニウム合金の着色皮膜の生成法 (自然発色皮膜法)	展伸温度において固溶範囲以上の量の添加元素を含有するアルミニウム合金を 400℃ 以下の温度において展伸加工した後、大電流密度にて陽極酸化皮膜加工を施すことを特徴とするアルミニウム合金の着色皮膜の生成法
11	公告 昭 38-1715	出願 1960. 3. 31 公告 1963. 3. 5	浅田 太平	交流電解法によるアルミニウムまたはアルミニウム合金の無機着色法 (無機イオン着色法) 浅田法または (Anolock 法)	硫酸、シュウ酸またはクローム酸溶液を用いて常法に従って陽極処理を施したアルミニウムまたはアルミニウム合金を一方の電極とし、鉍酸または有機酸またはそれらのアンモニウム、アミノ、イミノ塩の溶液に金属塩(たとえばニッケル、コバルト、クロム、銅、カドミウム、チタン、マンガン、モリブデン、カルシウム、マグネシウム、バナジウム、金、銀、鉛および亜鉛の硝酸、硫酸、塩酸、シュウ酸、酢酸酒石酸、クローム酸、リン酸の塩)の少量を添加して電解液とし炭素またはスズ、鉛、鉄またはアルミニウムを他方の電極とし室温で 5～75 ボルトの電圧をかけながら交流通電を行ない、アルミニウムに金属水酸化物、金属酸化物または金属塩特有の色彩を与えることを特徴とする交流電解法によるアルミニウムまたはアルミニウム合金の無機着色法

表 8-2 下地機械研磨をしない場合の電解研磨法比較実験例\*

	名 称	電 解 液 組 成	電 解 研 磨 例				仕 上 り 程 度	
			電 流 密 度 [A/ dm <sup>2</sup> ]	浴 電 圧 [V]	浴 温 度 [°C]	電 解 時 間 [min]	鏡 面 反 射 率 [%]	* 光 沢
1	P. A. Jacquet 法 1937 年	過塩素酸 (濃度 60%)	(1) 3	(26) -	(20) 30	1~5	77	○
		比重 1.55 220ml (~34.5%vol)	7	-	35 以下		82.5	◎
		無水酢酸 (濃度 90% 以上)	10	-	"	"	83	◎
		比重 1.08~1.087 780ml (~65.5%vol)	15	-	"	"	80	○
2	Battelle 法 (英) { 526854 (1940年) 特許 { 552638 (1943年)	硫酸 (濃度 98.08%, 比重 1.84) 400ml	5	-	60~70	3~30	74	○
		リン酸 (濃度 85%, 比重 1.69) 600ml	10	-	"	"	62.5	○
		グリセリン 10ml	15	-	"	"	81	◎
3	リン酸浴法 (中山孝廉法 I) 特許 128891 (1935 年出願)	リン酸 (濃度 85%, 比重 1.697) 600ml	20	-	50~70	3~20	72.5	○
		水 400 ml ~ 0	30	-	"	"	80	◎
			40	-	"	"	83	◎
			60	-	"	"	65.5	○
4	振動電解研磨法 (中山孝廉法 II) 特許 190520 (1952 年特許) (1949 年出願)	リン酸または他のど んな電解研磨液でも良い	30	-	50~70	3~20	87	○
			40	-	"	"	87	○
			60	-	"	"	86.5	◎
			80	-	"	"	83	○
5	Alzak 法 { 115948 (1933 年出願) 特許 { 121763 (1934 年出願) { 121764 (1934 年出願)	ホウフッ酸 25%	1~40	15~30	30	5~10	30~80	○
		水残り						
6	Brytal 法 (英) 特許 449162 (1934 年出願)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 10~20%	3.5~	7~16	75~90	5~10	85	○
		Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 2.5~7.5%	1.7					
7	硫酸浴法	硫酸 (濃度 98.08%)	10	-	50	8	46	○ ◎ ◎
		比重 1.84 390 ml	30	-	"	"	43	
		水 685 ml	60	-	"	"		
			100	-	"	"		
8	田 島 法	KOH 150 g	150	-	55	2	82	◎
		酪酸 0.2 g						
		水 1,000 cc						

表 8 - 3 最近の目新しい問題の一端について

題 名	著者又は発明者	出 所
1. アルミ条の高速連続陽極酸化方式	松下電器技研 鈴木 貴 志	① S 47. 7 № 65
2. 印刷回路配線板の陽極酸化による絶縁と配線	日本電々公社 中 村	① S 47. 7. N 65
3. アルミニウムアノード酸化皮膜のフォトルミネッセンス	馬 場 宣 良	① S 48. 10. N 76
4. アルマイト磁性皮膜の磁気異方性	パイロット川合慧	① S 48. 10 N 76
5. 木目紋様アルマイト(昭53-137837. 昭54-39224)	柴 田 喜 三 大塚一郎 等	左
6. 多色電解着色(一液一段と二段方法)	和 田 健 二	① 1976 108号 N7
7. アルミダイカストえの陽極酸化	筵 正 勝	① 1976 111 N10
8. ネームプレート技術	館 野 良 一	同 上
9. アルミニウムの連続電解処理法	川 合 慧	① 1976 110 N9
10. 太陽エネルギー撰択吸収膜としてのAl化成皮膜	岡本朗・清水等	① 1976 108 N7
11. Alのイオンプレーティング	山 中 久 彦 稲 垣 賢一郎	① 1976 同 上
12. スクリーン印刷について	勝光社 青 木 司 等	② 1967 N14
13. 低濃度クロムメッキ液からの装飾クロムメッキ	大阪工技研 小 西 三 郎	② 1974 N48
14. 金属および金属上皮膜のカタサ測定	勝光社 石田光男。広地	② 同 上
15. 青色アルマイト (昭54-39866)	浅 田 太 平	左
16. フッ素系界面活性剤	大 歳 幸 男	① 1980 145 N1
17. フッ素樹脂被覆法	吉 村 達四郎	① 同 上
18. Al膜のプラズマエッチング(昭53-140240)	日立製作	左
19. 新しい硬質アノード酸化法(Jack L. Woods)	福 田 芳 雄 訳	① 1977 113 N1
20. PVD法によるAl表面処理	石 黒 郁 夫	① 1977 132 N9
21. 浅田法の電流電圧曲線	佐 藤 敏 彦	① 1979 137 N3
22. 加熱水中におけるAlの变色	山 崎 良 夫	① 1979 137 N3
23. Alの腐食に及ぼす冷間圧延の影響	大府大 小 林 信 雄	① 同 上
24. Al陽極酸化皮膜の着色法(昭55-11758)	早 坂 公 郎	左



題名	著者又は発明者	出所
25. アルマイト法によるルビー皮膜の合成	三田 郁夫	① 1980 153 N9
26. 電解着色されたAlの反射スペクトルと 原色系着色の干渉機構	馬場 宣良	① 1980 150 N6
27. Pore-filling現象を利用したAl多孔皮膜の Porosity測定	永山 政一	② 1977 N63
28. 自己潤滑性陽極酸化皮膜	長野県精密工業試験場 大久保 敬吾	② 1977 N64
29. アルマイト磁気ディスクの作成とその特性	川合 慧	同上
30. アルミニウムのアルカリ性浴諸法	吉村 研究室	② N72
31. アルミニウム表面処理工場における環境と測定	吉村 長蔵	② 1978 N73
32. マイクロコンピュータによる表面処理装置の自動化	三社電機 中村 進一	② 1980 N84
33. 太陽エネルギーに対するアルミニウム利用の 一利用例	日本アルミ 水野 実夫	② 同上
34. UVスクリーン印刷への転換	東洋インキ 福村 紀夫等	② 1980 N85
35. メンテナンスの洗剤	岩瀬 三郎	① 1981 160 N6
36. アルマイト工場省エネ対策	石川 進	① 1981 160 N6
37. 高速電解	山本 崇	① 同上
38. 溶解塩によるアルマイト着色	三田 郁夫	① 1980 146 N2
39. 電子顕微鏡の原理と写真の撮り方	赤堀 宏	① 1982 167 N3
40. $\alpha$ -アルミナ膜を用いた湿度センサー	愛媛大 酒井義郎・定岡	① 1983 176 N2
41. 多孔質Alアノード酸化皮膜のSealing機構	永山 政一	① 1983 177 N3
42. 電流反転法によるアルミニウムの陽極酸化	大久保 敬吾	② 1981 N87
43. 表面とミクロの世界を探る(その1)	島津製 福島 啓義	② 同上
44. 同上 (その2)~(その4)	同上	② 1981 N88-N90
45. 鉄道車両の構造とその表面処理について	近畿車両 坂本 秀好	② 1981 N89
46. アルミニウム表面への ポリエチレンの接着性について(1)	昭和 内山利光等	② 1981 N90
47. アルミニウム陽極酸化皮膜の機能素子化	馬場 宣良	② 1982 N94
48. アルミニウムダイカストの陽極酸化(Ⅱ)前処理	大久保 敬吾	② 同上

題名	著者又は発明者	出所
49. 新しい光 <sup>〃</sup> レーザー <sup>〃</sup> (其のⅡ)	近畿大学 久保宇市	②1983 N99

〔註〕 ①…………… 金属表面技術協会 アルミニウム研究会誌

②…………… 近畿アルミニウム表面処理 研究会会誌

50. 耐電圧アルマイト (昭53-63230)	黒田孝一	左
51. アルミニウムまたはアルミニウム合金材の 白色化処理法	不二サッシ 長力等	(昭53-92344)
52. 縦吊式表面処理用被処理物ラッキング方法 及びその装置	三協AI 前島行雄	(昭53-122642)
53. アルミまたはアルミ合金表面を 電解的に粒状化する方法	Vickers LTD イギリス	(昭54-1243)

これは、先づ基本になる60年前からの正規のアルマイト並に20年前からのアルマイトの基本的発色乃至着色法及び約45年前からの陽極酸化電解研磨の基本的発明を顧みて、そこから現代の表面処理技術の変遷進歩を知らとするものであり、金表のアル研報告と近畿アルミの会誌と特許の極く一部の中のちょっと目立つものの一部を掲げたもので、勿論非常に多い一般の色皮膜の研究には触れる紙面もないことを断っておく。とに角我々の技術も今こそ進歩の波に乗ることができる時期になって来た。それらの中にアルミニウムは商業的生産法誕生以来、未だ100年にならない若い力を持って居る。私は今アルマイトの商業的普及が始った昭和7年から50年間に会ったいろんな種類の仕事を総合して感慨にふけっている。なにしろ純シリコンをゾーンメルトし0.2-0.3  $\mu\text{m}$  のウェファーにしてそれに乗って絵でのイメージが実現されて来る時代になった。現代は空想と夢を最も必要とする時期であり、開けゴマの時期である。

(以上)