

電解発色諸法（Ⅰ）

近畿大 吉村長蔵・野口駿雄

ここに掲げる電解発色法は、当研究会にて購入している外国特許速報、特許・新案集報（1967～1972）、及びアルミニウムの表面処理（日刊工業新聞社、中山考廉著）、表面処理ハンドブック（産業図書、田島栄著）、ある（アルミニウムの総合雑誌、軽金属通信社）、等により調査したものである。従って、脱落している特許、文献等があると思われしますので、御了承願ひ度い。

さらに調査を行ない、次号に電解発色法（Ⅱ）として掲載する予定である。

(外国特許)

年 号	題 名	浴 組 成 ・ 条 件	備 考
Brit pat 455412 (1936) 492618 (1936)	Ematal 法	シュウ酸チタン酸カリウム 40 g ホウ酸 8 g クエン酸 1 g シュウ酸 50~70 V 2~3 s/dm ² から 1~1.5 A/dm ² に下がり 120 V になる まで保ち、一定にする。 最初約 80 V	Schenk により行 なわれた方法 不透明白色 チタン 外に、 タリウム、シルコ ニウム添加
	Bengough -Stuart 法	無水クロム酸 2.5~3% 40℃ DC 0.15A/dm ² 0~40 V 10min 40 V 2min 40~50 V 5min 50 V 5min	不透明灰色
日本特許 S 36-22259 us (1961) 276079	Kalcolor (Kaiser)	スルフォサリチル酸 約 10% 硫酸又は重金属硫酸塩添加 temp 20~35℃ 電流密度 DC 2~3 A/dm ² 45~80 V	アンバー ~ブロンズ
日本特許 S 39-18313	Duranodic 300 (Alcoa)	スルフォフタル酸 約 10% 硫酸など添加 1% temp 約 20℃ 電流密度 DC 2.5 A/dm ² 前後 30~70 V	茶褐 ~ブロンズ

年 号	題 名	浴 組 成 ・ 条 件	備 考
日本特許 S 40-1732	Veroxal (V.W.A)	スルフォサリチル酸 約5% マレイン酸 1%, 硫酸 0.5% temp 約20℃ DC 1.5~3 A/dm ² , 30~70V	暗褐色
1964年 us 3146178	ALCOA	リグノスルホン酸(主成分)	
1964年 us 3143485	"	スルホレゾルシノール(主成分)	
1967 3,328,274	アルミニウム陽極酸化処 理	硫酸 0.1~15 g/l スルフォフタル酸 25~150 g/l DC 25~40A temp 45~85°F	黒色
562,586	アルミニウムの着色法	硫酸 2~0.2% スルファミン酸 3%~飽和 脂肪族二塩基酸 0.5~5% 10~100 A/ft ² 10~90V 15~30℃	
3,384,562	アルミニウムの着色の方 法および電解液	硫酸 0.1~1% スルファミン酸 3% 陽極酸化	
3,445,349	アルミニウムの陽極酸化 法	ホルムアミド 50~80 wt% ホウ酸 16~40 " 無水シュウ酸 1~15 "	
592,261	アルミニウム又はアルミ ニウム合金上に自己着色 陽極化層の製造用電解質	スルホン酸 酒石酸 硫酸 金属の硫酸塩	

年 号	題 名	浴 組 成 ・ 条 件	備 考
3,384,561	アルミニウム着色の方法および電解液	硫 酸 0.1～1% スルファミン酸 3% スルファフタル酸 0.1～10% 陽極酸化	
3,565,772	アルミニウム及びその合金の自己着色陽極酸化法 アルミニウム陽極処理法	スルホマレイン酸 又はスルホマレイン酸 硫 酸 シュウ酸 硫酸イオン マレイン酸 陽極酸化	
1,251,616	陽極酸化によるアルミニウム合金への着色酸化物層の製出		
3,486,991	アルミニウムへの着色陽極処理酸化物薄膜製出法 Alcanodox 〔Alcan〕	ナフタレンジスルホン酸 15～40% 硫 酸 0.1～3.0% 20V 陽極酸化 濃シュウ酸 temp 20℃ 電流密度 DC 1.5～2 A/dm ² 50～80V	日本特許公告 43-5529に同じ 黄褐色 ～アンバー ～黒

(文 献)

年 月	題 名	浴 組 成 ・ 条 件	備 考
1964年		ホルムアミド 1Kg ホウ酸 270g 田島 P.NO	Electrochimica Acto 9 95 (1964) 黄金色 コハク色 褐色、黒褐色
1967年		脂肪族有機酸 スルファミン酸 硫 酸 淡黄色～黒色	全表 18,459 (1967)
1967年		硫酸又はシュウ酸に金属塩を添加しAC又はDDで着色皮膜を得る例) a) 硫酸 11%, 硫酸第一スズ 3.5% AC 4 A/dm ² ベージュ b) シュウ酸 3.6% モリブタン酸アンモニウム 1%、 DC 3 A/dm ² 灰黄色	昭和42年度 建築用品アルミニウム表面処理研究会報告
1967年	アルミニウムの陽極酸化に関する研究	硫酸 過マンガン酸カリウム AC or DC 黄褐色	富山大工紀 18,〔1/2〕 38-42〔'67〕
1967年	有機溶媒を主体とする電解液でのアルミニウムの陽極酸化	水溶性有機溶媒 硫酸またはシュウ酸添加 黄褐色又は灰色 (シュウ酸≠ホルムアミードー水	Plating 55,〔1〕 26-34('67)

年 / No.	題 名	浴 組 成 ・ 条 件	備 考
		系) 有機溶媒 ホルムアミド、ジメチルホルム アミド、スルホランおよびジメ チルスホキシド etc	
1968年		マロン酸 シュウ酸 濃褐色	Trans. Inst. Metal Finishing 60(1968)
1968年	新しい着色陽極処理仕上げ	ANOLOK 法 陽極酸化(硫酸)後 ↓ 特殊浴けで AC 電解、皮膜中に金 属酸化物を折出 ブロンズ5種 黒6種	Aluminum Cour [83], 9.10 ('68) (国内特許・浅田 法)
1970年		フラビヤン酸 5~50 g/l 硫 酸 1.5 g/l 電流密度 1~2.5 A/dm ² 時 間 30~60 min 陽極酸化 又は スルホン化レゾルシン 電流密度 2 A/dm ² 電圧 42~85 V 浴温 21~24 °C	金属化学 ('70) 材質により オリーブ、黄茶、 オリーブ、黒色
1970年	グリコール酸ナトリウム のアルカリ性浴における アルミニウムの電解皮膜 について	グリコール酸又はグリコール酸ナ トリウムの単独(3~14%)お よびこれらのいずれかに水酸化ナ トリウム(0.1~0.6%)を添加	全表 21.9(1970) 基本色：黄金色 対極の種類により

年 / 6	題 名	浴 組 成 ・ 条 件	備 考
		<p>した浴。</p> <p>(但し、グリコール酸の場合は中和するための水酸化ナトリウムをさらに添加)</p> <p>20℃, AC 2~8 A/dm²</p> <p>15V</p>	異なった色を生ず 金属塩添加も可
1970年	アルミニウムのアルカリ性電解浴における酸化剤添加の効果	<p>フェリシアン化カリウム 0.5~5 M/l</p> <p>重クロム酸カリウム 0.5~5 M/l</p> <p>水酸化ナトリウムにてPH9~13</p> <p>AC 0.5~2 A/dm²</p> <p>黒色皮膜</p> <p>アンモニア水を用いてpHを調整した場合は、やゝ灰色味を帯びる。</p>	全表 21.66(1970)
1971年		<p>ピルビン酸 1 M/l/l</p> <p>(焦性ブドウ酸)</p> <p>temp 70℃以上</p> <p>0.5 A/dm² 灰色系</p> <p>又は</p> <p>ピルビン酸 1 M/l</p> <p>硫酸 0.1%</p> <p>23℃</p> <p>1 A/dm² 灰緑色</p>	電気化学 39 118(1971)
1971年	電解発色法<スルホサクチル酸>とその応用	<p>Auコロイド法</p> <p>硫酸 15% 2l中にAu濃1.600ppMのコロイド液を100cc添加</p> <p>25℃ AC 1.5 A/dm²</p>	アルミニウムの総合雑誌ある 9.20(1971)

年	№	題 名	浴 組 成 ・ 条 件	備 考
			15 V Mn-シュウ酸法 水1ℓ中に30gのシュウ酸 5gの硫酸マンガン添加 20℃, AC 2A/dm ² 25V アンバー〜ブロンズ	(表面処理ハンド ブック田島栄、産 業図書S・44・8・ 30.p441) 不透明乳白色
1971年		(混酸による方法)	クロム酸 3% ホウ酸 0.1~0.2% 3A/ft ² (40~60V) 40~50℃	(") 不透明乳白色
1971年		(")	クロム酸 10% シュウ酸 2% リン酸 2% 5~8A/ft ² (20~30V) 30~50℃)	(") 不透明乳白色
1971年		(")	クロム酸 5% シュウ酸 0.5% ホウ酸 0.2~0.5% 8~10A/ft ² (25~40V)	(") 材質により色が異 なる
1971年		(")	シュウ酸 3~10g/ℓ 水溶性シュウ酸塩3~100g/ℓ 1.5A/dm ² 50V 灰色 2.5A/dm ² 60V 灰緑色 4 A/dm ² 70V 灰黒色 0.8A/dm ² 40V 灰白色	
1972年		アミンアルカリ性浴での 陽極酸化と金属塩添加時 の電解発色について	アンモニア水 2.3M/ℓ フッ化アンモニウム 0.27M 酒石酸アンモニウム 1.1M	全表 23,648 (1972)

年 / 代	題 名	浴 組 成 ・ 条 件	備 考
		炭酸アンモニウム 0.1 M 金属塩 0.02 M 金属塩の種類により種々着色皮 膜を得る。 又、アンモニア水の代りにエチレ ンジアミン(0.5~1%)を添加 しても同様に着色皮膜を生成する。 A C 2 A/dm ²	(例) 金属塩： Ag, 赤茶 Co, 茶 Ni, 黒
1972年	炭酸アルカリ性浴中での 電解発色について	炭酸ナトリウム(0.3 M)又は炭 酸アンモニウム(0.4~1 M)に 有機酸塩(0.05~0.2 M、酒石 酸ナトリウム、酒石酸アンモニウ ム、クエン酸ナトリウム)フッ化 物(0.15~0.2 M)および金属 塩(0.02 M)を添加 20℃ A C 1.5~2.5 A/dm ² (8~30 V) 金属塩の種類により種々着色する	全表第45回講演 要旨 P122(1972)

(国内特許公告)

年 号	題 名	浴 組 成 ・ 条 件	備 考
12年 139458 (日本特許)		酸又は塩を、多価アルコール又は多価アルコールと一価アルコールとの混合物中に溶解した浴 例) エチレングリコール 70部 濃硫酸 30部	(" P440) 帯黄色
38年 1715 (日本特許)	〔浅田法〕 〔ANOLOK法〕 交流電解法によるアルミニウム又はアルミニウム合金の無機着色法	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、カルミウム、マグネシウム、金、銀、鉛、亜鉛などの塩の酸(鉱酸、有機酸)又はアンモニウム、イミノ、アミノ塩の溶液、A陽極酸化皮膜を、C、Sn、pb又はAlを対極として交流電解を行なう。 5~7.5V 例) 硫酸アンモニウム 3% 硫酸銅 0.2% 2.5V、PH3.5~3.6 青緑色	(表面処理ハンドブック田島栄・産業図書 S.44.8.30 P438) A陽極酸化皮膜は硫酸、シュウ酸、クロム酸溶液を用いて常法により陽極酸化した皮膜
39年 29954 (日本特許)	〔Sumitone-S〕 (住友軽金属)	フェノールスルホン酸塩 15% 硫酸添加	(") アンバー

年 / 号	題 名	浴 組 成 ・ 条 件	備 考
39年 4212	アルミニウムの表面黒化法	酢酸鉛の飽和水溶液 塩化ナトリウム g/l { 水酸化ナトリウム 酸化鉛 塩化鉛 } 両者共、 $10^{\circ}C$ C極 AC $30 A/dm^2$	
40年 1734 (日本特許)	[NiRcolor] (日本軽金属)	10%硫酸又はシュウ酸にジカル ボン酸、二価アルコール添加 temp $10^{\circ}C$ 以下 電流密度 $25 \sim 5 A/dm^2$	(ある, 9, 20 (1971)調べ) 褐色
42年 14053	硬質着色陽極皮膜形成法	鉍酸(硫酸) $0.05 \sim 4.5\%$ 有機酸(シュウ酸) $0.5 \sim 9\%$ 周期率表 IB族、VIIA族VIII族 の金属の有機酸塩(シュウ酸第二 鉄) $0.5 \sim 8\%$ 、 $21^{\circ}C$ $5.2 A/dm^2$ ($25 \sim 250 V$) ()内は例	
42年 26459	アルミニウム合金陽極発色 処理法	(1) シュウ酸 $2 \sim 5\%$ 安息酸 石炭酸 の一種 $0.01 \sim 1.0\%$ マロン酸 交直重畳 (2) シュウ酸 $2 \sim 5\%$ 硫酸 $0.05 \sim 1.0\%$ 交直重畳	
24806	アルミニウム合金材の黒色 皮膜形成方法	(1) シュウ酸 $1 \sim 3\%$ 硫酸 $0.01 \sim 1\%$ (2) シュウ酸 $1 \sim 3\%$	$0.2 \sim 1.5\%$ の Mn を含むアルミニウム 合金材

年 号	題 名	浴 組 成 ・ 条 件	備 考
		硫酸 0.01~1% クロム 500PPM以下 いずれも陽極酸化	
43年 1376		シュウ酸 1~3wt% 硫酸 0.3 " マレイン酸 10~30"	淡黄色 ~黒色
43年 19653	陽極酸化皮膜処理によりアルミニウム合金にブロンズ色を発色させる方法	シュウ酸 20~100g/l 硫酸 0.5~5ml/l 混 液 電流密度 2~3.5 A/dm ² で陽極酸化を行なうが、交流電圧を20~60V負荷する。	自然発色 Mn 0.2~0.5% Mn+Cr <0.6% Cr 0.1~0.4% Zn 1~10% Mg 0.3~3.5% V 0.05~0.5% Ag 0.1~0.7%
17891			の中1種以上同時に含有するAl合金展伸材に適用(ブロンズ色)
17891	アルミニウム陽極酸化皮膜の着色法		アルミニウム表面に着色源となる金属を還元された状態で吸着させ、次に陽極酸化して封孔する
9811	アルミニウムの着色陽極酸化方法	ナフタレンジスルホン酸 1.5~15wt% 硫酸 0.1~2wt% 陽極酸化	
7854	アルミニウムおよびアルミニウム合金の電解乳白色化	① 塩化アンモニウム 主成分 スルファミン酸	

年 №	題 名	浴 組 成 ・ 条 件	備 考
	成処理法	交流電解 ② 荷性ソーダ液 浸 漬 ③ アルマイト化成	乳白色斑瑯状光沢面
43年 7858	アルミニウム又はアルミニウム合金に着色陽極酸化皮膜を生成さす方法	フェノールスルホン酸 3%以上 シュウ酸 0.5%以上 断続的に直流を流す	
43年 5531		アセトアミド シュウ酸	
44年 5529	アルミニウムの着色陽極酸化方法	ナフタレンジスルホン酸 1.5~4.0 wt% 硫 酸 0.5~3 wt% 電流密度 1.5~3 A/dm ² 陽極酸化	
5526	アルミニウム合金に発色陽極酸化皮膜を形成せしめる方法	シュウ酸 3~5% 液 温 25℃以下 電流密度 4~8 A/dm ² D C 110V以下	Mg 0.4~0.9% Si 0.3~1.5% Mn 0.3~0.8% を含む合金に適用 黒-ブロンズ-コ ハク-金 (自然発色)
4177	アルミニウム及びアルミニウム合金上に酸化物の着色層を電気分解的に生成さす方法	硫 酸 1~100 g/l 1,8-ジオキシナフタレン-3,6-ジスルホン酸1~100 g/l 液 温 10~70℃ 電 流 1~10 A/dm ²	

年 号	題 名	浴 組 成 ・ 条 件	備 考
44年 2329	電解酸化による自然発色法	(1) 浴 H ₂ SO ₄ or H ₂ C ₂ O ₄ (2) 浴 有機環状化合物のスルホン酸 又はスルファミン酸 いずれも Al 0.001~1g/l 含有 (1),(2)浴で交互に陽極酸化	真珠光を有する多彩 な色相
44年 12566	〔セレン酸塩添加法〕 (住友化学)	シュウ酸 4.5~8% セレン酸ナトリウム 0.8~1.3% 20℃ DC 3A/dm ² 50~70V	(") 黄褐色 ~黒褐色
44年 32657	〔モリブデン酸塩添加法〕 (")	シュウ酸 0.4~14% モリブデン酸ナトリウム 0.23% 21~28℃ DC 1A/dm ² 80~100V	(") 黄褐色 ~黒褐色
45年 8773	〔混酸法〕 (オリン・チャソン・ケミカル)	スルホアミン酸 8% 4-スルホフタル酸 2% 硫酸 0.25% 10~90℃ DC 1~10A/dm ² 10~90V	(") 暗緑色
45年 17528	〔クロム酸法〕 (フィリップス)	シュウ酸 50~200g クロム酸 5~40g 硫酸 2.5~20g 15~30℃ DC 1.5A/dm ² 30~100V	(") 灰色 ~黒色

年 号	題 名	浴 組 成 ・ 条 件	備 考
45年 39448	〔クロム酸法〕 (フィリップス)	シュウ酸 3~125g クロム酸 15~600g 水酸化ナトリウム 3~125g / ℓ 25~75℃ DC 0.5~3 A/dm ² 55~100V	(") 灰 色
45年 8773	アルミニウムの電解着色法	硫酸 0.1~1% スルファミン酸 3~飽和 浴温 10~90℃ 電流密度 1.1~11 A/dm ² 電圧 10~90V 陽極酸化	
46年 19842	交直重畳電解法によるアルミニウム又はアルミニウム合金の処理法	銅、スズ、カドミウム、アンチモン、ニッケル等の硫酸塩を有する硫酸(20%)水溶液 交直重畳電解 DC 0.2~0.5 A/dm ² AC 1.5~30 " 20℃	
76565	アルミニウム又はその合金の表面着色方法	被加工部極側、電解質に可溶性の金属カチオン、金属オキシアニオンを解離する金属、酸、または無水物を添加する。 〔第1工程〕 陽極酸化……無色透明 〔第2工程〕 交流又は極性転換波形電流…… 酸化物、硫化物で着色	両極間を陰イオン交換膜で区分する。 対極に金属イオンが折出しない事の特徴とする。

年 号	題 名	浴 組 成 ・ 条 件	備 考
16566	アルミニウム表面の無機着色	〔第Ⅰ工程〕 陽極酸化 〔第Ⅱ工程〕 ニッケル、コバルト、銅、銀、鉛の塩又はセレン、テルル、マンガンの酸化物又は酸化物の塩を含む浴 交流電解 アルミニウム塩又はマグネシウム塩を添加 (Al or Mgとして100PPMとなる様に) ニッケル又はコバルト浴を除く。	16565と関連
47年 41211	ブロンズ色に自然発色させた室内装飾品の製造法	スルファミン酸 50~150 g/l スルファサリチル酸 } 0.1~ 又はスルホフタル酸 } 20g/l の混液 陽極酸化	ブロンズ
40179	アルミニウム及びアルミニウム合金物体を着色保護皮膜で被覆する方法	陽極酸化した皮膜を、金属塩を含有する浴中で交流電解して、一度濃色に着色して、さらに、直流電流にて着色物を溶解し所望の色にする。	均一着色法を目的とする。
37823	アルミニウム又はアルミニウム合金の陽極酸化皮膜着色法	陽極酸化皮膜をスズ塩またはスズ塩とニッケル塩を溶解した浴中で交流電解	
33415	アルミニウム又はアルミニウム合金材の陽極酸化処理用電解浴	スルホサリチル酸 5~20% 乳 酸 0.5~1.5% 硫 酸 0.1~5%	

年 / 号	題 名	浴 組 成 ・ 条 件	備 考
		陽極酸化	
33181	自然着色陽極酸化皮膜を有するアルミニウム材の製造法	シュウ酸 リン酸 硫酸 の浴中で自然着色陽極酸化皮膜を有するアルミニウム材の製造法	
	アルミニウム材の着色酸化皮膜生成方法	〔第Ⅰ工程〕 クレゾールスルホン酸 2.5～40% 硫酸又は金属硫酸塩 0.1～3% 陽極酸化 〔第Ⅱ工程〕 シュウ酸第2鉄アンモニウム 1～10% 浸漬	
31225	アルミニウム又はアルミニウム合金材上に着色酸化皮膜を生成する方法	〔第Ⅰ工程〕 陽極酸化 〔第Ⅱ工程〕 クレゾールスルホン酸 硫酸又は金属硫酸塩 電解	
31224	アルミニウム材料の着色陽極酸化処理に用いる電解浴	クレゾールスルホン酸 2.4～4.0 wt% 硫酸又は硫酸含有量と等量の硫酸を生成する量の金属硫酸塩 0.05～3 wt%	アルミニウム材料を陽極酸化して着色処理する電解浴 31225と関連

年 号	題 名	浴 組 成 ・ 条 件	備 考
28585	アルミニウム陽極酸化皮膜 の着色法		常法につくられた酸化皮膜を交流電解処理後金属塩を含む浴にて直流電解を行ない着色する。