研 究 ノ ー ト

アルミニウム電解着色における着色電解時間と
着色皮膜の色の濃さ

佐藤敏彦*・針塚聰一*・和田昭人*

Relationship Between the Electrolyzing Time and Deepness of Color in the
Electrolytic Coloring of Anodized Aluminum

Toshihiko SATO, Toshikazu HARIZUKA and Akito WADA

1. 緒 言

アルミニウム陽極酸化皮膜の電解着色における着色電解時間と着色皮膜の色の濃さの関係について検討した。

2. 実験試料及び方法

アルミニウム試料としては純度99.5%Al、大きさ $2 \times 5 \times 0.03$ cmのアルミニウム板を用いた。前処理は5%水酸化ナトリウム水溶液による脱脂の後、30%硝酸水溶液による中和により行なった。アルミニウム陽極酸化皮膜は15wt%硫酸水溶液中で15V定電圧電解を20分間行なって作成した。この陽極酸化皮膜の厚さは $9 \mu\text{m}$ であった。電解着色は30g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ -30g/l H_3BO_3 混合水溶液中で同面積の白金対極を用いて交流実効電圧(50 Hz) 12.5Vで定電圧電解により行なった。着色皮膜の色の濃さは日本電色工業株式会社計ND-K 6 Bにより測定したL値で示した。アルミニウム陽極酸化皮膜へのニッケル析出量は電解着色皮膜を20%塩酸水溶液中に浸せきして、アルミニウム陽極酸化皮膜と皮膜中のニッケルを溶解し、この水溶液中のニッケル量を原子吸光度法で定量分析して行なった。

3. 実験結果

図1は交流電解着色を行なっているときの電流-時間曲線を示す。交流実効電流値は電解時間に対して単調に減少している。

図2は交流電解着色時間と着色皮膜の色の濃さの関係を示す。交流電解着色開始後4分までは急激に着色皮膜の色が濃くなっているが、その後の色の変化はゆるやか

である。

図3は交流電解着色時間とアルミニウム陽極酸化皮膜中へのニッケル析出量の関係を示す。交流電解開始後10分まではニッケル析出量の急激な増加が認められるが、その後、ニッケル析出量はゆるやかに増加する。

4. 考 察

電流-時間曲線と着色皮膜の色の濃さの関係及び電流-時間曲線とニッケル析出量の関係は、いずれも一致した傾向は示していない。図1の電流値は交流実効電流であるのでアノード電流とカソード電流の面積平均値であるし、また、電解着色浴中でのカソード反応はニッケルイオンと水素イオンの競争還元反応であるので、着色皮膜の色の濃さやニッケル析出量と着色電解時間は比例しなかったものと思われる。

色の濃さとニッケル析出量の関係をグラフにプロットしても直線関係は得られなかった。ニッケル析出量が少量のときはL値の変化は著しかったが、更にニッケル析出量が増加してもL値の減少は小さかった。電解着色皮膜の色の原因をアルミニウム陽極酸化皮膜の孔中に析出した金属コロイドによる光の散乱であると考えられるならば^{1),2)}、ある程度以上の大きさのコロイド粒径になるとコロイド分散による色の変化は著しくないということでL値とニッケル析出量の関係が説明できるであろう。

ここで、アルミニウム陽極酸化皮膜の1つの孔中へのニッケル析出量を計算してみた。Woodら³⁾の研究によると硫酸浴によるアルミニウム陽極酸化皮膜の平均孔密度は 7×10^{10} 個/cm²、平均孔直径は $150 \text{ \AA}$ である。酸化皮膜中への析出物がニッケル化合物ではなくて、金属ニッケルの円柱状粒子であると仮定して、ニッケルの比重を8.9として計算した。交流電解時間30秒の着色皮膜の場合、ニッケル析出量は $9.95 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2$ であったので、

* 芝浦工業大学(港区芝浦3の9の14)
Shibaura Institute of Technology
3-9-14, Shibaura, Minato-ku, Tokyo

Fig. 1 Current density of coloring electrolysis plotted against time of coloring electrolysis.

Fig. 2 L-values of colored films plotted against time of coloring electrolysis.

ニッケル析出物の大きさは $0.89\mu\text{m} \times 150\text{\AA}$ であった。交流電解時間35分の着色皮膜の場合、ニッケル析出物の大きさは $7.93\mu\text{m} \times 150\text{\AA}$ であった。図3の右側の縦軸目盛は上記の計算法により計算した円柱状ニッケル析出物の長さを示す。アルミニウム陽極酸化皮膜の厚さは $9\mu\text{m}$ であるので、35分の交流電解着色時間で多孔質層はニッケルでほとんど充てんされることになる。

なお、Wood⁴⁾はシュウ酸浴でアルミニウムを陽極

Fig. 3 Weight and calculated length of electrodeposited Ni plotted against time of coloring electrolysis.

酸化した試料を硝酸銀-硫酸混合水溶液中で電解着色して、析出物の大きさを電子顕微鏡で観察している。Woodらの実験結果によると、アルミニウム陽極酸化皮膜の孔中の析出物は $0.1\mu\text{m}$ から数 μm の大きさの柱状物質であった。(1976-7-23 受理)

文 献

- 1) P. G. Sheasby, W. E. Cooke; The Electrolytic Coloring of Anodized Aluminium, Trans. Inst. Metal Finishing, **52**, 103 (1974)
- 2) 清水幹雄, 佐藤敏彦; 青色アルマイト, 金属表面技術協会第51回学術講演大会講演要旨集, P. 14(1975)
- 3) G. C. Wood, O'Sullivan; The Anodizing of Aluminium in Sulphate Solutions, Electrochim. Acta, **15**, 1865 (1970)
- 4) A. S. Doughty, G. E. Thompson, J. A. Richardson, G. C. Wood; Investigation of the Electrolytic Coloring of Porous Anodic Films on Aluminium using Electron Microscopy, Trans. Inst. Metal Finishing, **53**, 33 (1975)