研 究

金属塩添加のアミン水溶液における
アルミニウムの陽極酸化皮膜の多色電解着色

廣 地 通 明*・吉 村 長 蔵**

Integral Multicoloring of Alkaline Anodized Alumina Films
in Aqueous Amine Solution Containing Metallic Salts

Michiaki HIROCHI* and Chozo YOSHIMURA**

Electric multicoloring of alkaline anodized alumina films by applying A.C current was investigated in aqueous amine solutions containing metallic salts and boric acid. The anodized films were colored uniformly in the baths containing diethanol amine or triethanol amine. Green colored films were obtained in a copper sulfate-triethanol amine bath. Blue, yellow, purple, and green films were obtained in a nickel sulfate-boric acid-triethanol amine bath. Brown colored films were obtained in a cobalt sulfate-boric acid-triethanol amine bath. The amine group was found to be present in the colored films by means of X-ray photoelectron spectroscopy. It was suggested that metal-amine complexes were deposited in the pores of the alumina films.

1. 緒 言

アルミニウムの陽極酸化皮膜の電解着色方法には、直流法¹⁾、交流法²⁾及び交直重畳法³⁾等があるが、これらの方法を用いて硫酸皮膜を処理した場合、黄色、かっ色及び黒色系に着色される。しかし、最近では、着色条件が同じでも一次皮膜の種類によって、色調の異なることが認められている^{4)~5)}。また、アミン類を添加した電解着色浴を用いてリン酸皮膜を処理した場合、多色着色が可能であることが認められている⁶⁾。

前報⁷⁾において、水酸化ナトリウム-過酸化水素皮膜を金属塩-ホウ酸浴中で電解着色すると、黒色になることを報告した。

本報では、水酸化ナトリウム-過酸化水素皮膜を用いて、種々の金属塩とホウ酸及びアミン類を添加した浴中で交流電解した場合の多色性につき、着色状態及び色調等について報告する。

2. 実 験

2-1 試験片及び前処理

アルミニウム試験片として、1080アルミニウム(1dm²)を用い、トリクロールエチレン脱脂を行なった。

2-2 陽極酸化及び電解着色処理条件

陽極酸化は、0.2M水酸化ナトリウムに、2%過酸化水素水及び0.05%ピロリン酸ナトリウムを添加した浴で、対極に同面積のステンレス板を用いて、浴温15°C浴電圧45Vで定電圧電解を行なった。X線光電子分光分析(ESCA)によるアミンの分析には、1μm程度の皮膜を用い、他は6μm程度の皮膜を用いて検討した。

電解着色処理は、表1に示した種々の浴を用い、対極には同面積のカーボン板を用いて15~30Vにて交流電解した。添加アミンは、第一級アミンとして、モノエタノールアミン、第二級アミンとして、ジエタノールアミン及び第三級アミンとして、トリエタノールアミンを用いた。

2-3 色調及び表面状態の観察

電解着色した陽極酸化皮膜の色調及び表面状態を肉眼により観察した。

2-4 皮膜中に析出したニッケル、コバルト及び銅の定量

電解着色した試験片を10%塩酸水溶液中に浸せきして、酸化皮膜及び皮膜中に析出したニッケル、コバルト及び銅を溶解し、原子吸光度法により定量した。

* (株)勝光社 (〒538 大阪市鶴見区放出東1-8-16)
Shoko Sha Co. Ltd. (1-8-16, Hanaten-higashi,
Tsurumi-ku, Osaka 538)

** 近畿大学理工学部 (〒577 東大阪市小若江3-4-1)
Fac. of Sci. and Eng., Kinki Univ.
(3-4-1, Kowakae, Higashi-Osaka 577)

2-5 X線マイクロアナライザーによる皮膜断面のニッケル、コバルト及び銅の分布状態

電解着色後の試験片を流水にて洗浄し、自然乾燥後、10×10mmに切断した。次に切断面を研摩紙で研摩した後、ダイヤモンドペーストを用いて仕上げ研摩を行ない超音波洗浄した。最後に金蒸着を行ない測定用試験片とした。X線マイクロアナライザーは、島津製作所製EM X 2 A型を使用し、加速電圧20kV、試料電流0.1 μ A、走査速度2 μ m/minで測定を行なった。

2-6 X線光電子分光分析法 (ESCA) によるアミンの分析

皮膜厚さ1 μ m程度の試験片を表1に示した着色浴中に3分間浸せきしたもの及び20Vにて3分間交流電解したものを蒸留水にて洗浄した後、乾燥し、6×6mmに切断して測定用試料とした。ESCAの装置は島津製作所製ESCA 650 Bを使用し、X線源としてMgK α を用いて測定した。

3. 実験結果及び考察

3-1 アミン及びホウ酸の添加と着色状態

表1に示した種々の金属塩にホウ酸及びアミン類を添加した浴中で着色した皮膜の着色状態について検討した。

硫酸ニッケル、硫酸銅及び硫酸コバルトにホウ酸及びトリエタノールアミンを添加した浴中で着色した皮膜の色調を表2に示した。

硫酸ニッケル浴では、着色時間の経過に従って最も色調変化が多く、ほぼ次のような経過を経て黒色まで変化した。

青色→黄色→紫色→緑色→かっ色→黒緑色→黒色

また、硫酸銅浴では、緑色系、硫酸コバルト浴では、かっ色系に着色し、着色時間の経過に従って濃色となり、2.5分で黒色となった。前報において、金属塩にホウ酸

を添加した浴中で電解着色すると黒色に着色することを報告したが⁷⁾、これらの浴にアミン類を添加すると、金属塩の種類によって、種々の色調に着色することが認められた。

硫酸ニッケル-ホウ酸溶液にモノエタノールアミン、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミンを添加した浴を用いて着色した皮膜の色調を表3に示した。

ジエタノールアミン及びトリエタノールアミン添加浴では、均一に着色したが、モノエタノールアミン添加浴では着色が不均一となり、spallingが発生しやすい傾向が認められた。

同様に、硫酸銅-ホウ酸溶液及び硫酸コバルト-ホウ酸溶液に種々のアミン類を添加した浴について検討した結果、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミン添加浴では、均一に着色したが、モノエタノールアミン添加浴では、着色が不均一となり、硫酸ニッケル-ホウ酸溶液の場合と同じ傾向が認められた。

表1に示した種々の電解着色浴を用いて、25Vで電解した場合の電流-時間曲線を図1に示した。

Table 2 Relation between color of film and time of electrolysis.

composition of bath	5% NiSO ₄ , 10% H ₃ BO ₃ , 10% (CH ₃ CH ₂ OH) ₃ N	1% CuSO ₄ , 10% H ₃ BO ₃ , 10% (CH ₃ CH ₂ OH) ₃ N	1% CoSO ₄ , 10% H ₃ BO ₃ , 10% (CH ₃ CH ₂ OH) ₃ N
	pH		
Time (min)	8.1	9.1	9.0
0.5	light blue	light blue	light yellow
1	light yellow	light green	brown
1.5	purple	green	brown
2	green	dark green	dark brown
2.5	brown	black	black
3	dark green	black	black
5	black	black	black

Voltage; 25V, Temp.; 20°C

Table 1 Conditions of electrolytic coloring.

Bath No.	Composition of bath	Electrolytic condition
1	5% NiSO ₄ , 10% H ₃ BO ₃ , 4~10% Amine	A.C 15~30V 0.5~5 min 20°C
2	1% CuSO ₄ , 10% H ₃ BO ₃ , 4~10% Amine	"
3	1% CoSO ₄ , 10% H ₃ BO ₃ , 4~10% Amine	"

Table 3 Relation between color of film and species of ethanol amines.

composition of bath	5% NiSO ₄ , 10% H ₃ BO ₃ , 10% CH ₃ CH ₂ OH NH ₂	5% NiSO ₄ , 10% H ₃ BO ₃ , 10% (CH ₃ CH ₂ OH) ₂ NH	5% NiSO ₄ , 10% H ₃ BO ₃ , 10% (CH ₃ CH ₂ OH) ₃ N
	pH		
Time (min)	9.5	8.6	8.1
0.5	non-colored	light blue	light blue
1	"	light yellow	light yellow
1.5	spalling	purple	purple
2	"	green	green
2.5	"	brown	brown
3	"	dark green	dark green
5	"	black	black

Voltage; 25V, Temp.; 20°C

Fig.1 Relation between current density and electrolytic coloring time at 25V.

Composition of bath: (a) 5% NiSO_4 -10% H_3BO_3 -10% amine, (b) 1% CoSO_4 -10% H_3BO_3 -10% amine, (c) 10% CuSO_4 -10% H_3BO_3 -10% amine

硫酸ニッケル-ホウ酸溶液にモノエタノールアミンを添加した浴では、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミンを添加した浴に比べて、電流密度が高くなり、電解後1分までは、電流密度が急激に低下するが、以後上昇した。電流密度の上昇した直後の試料表面を観察すると spalling が発生していたので、電流密度の上昇は spalling 発生によるものと考えられる。

硫酸銅-ホウ酸溶液及び硫酸コバルト-ホウ酸溶液に種々のアミン類を添加した浴中で着色した場合も同様の傾向を示した。硫酸銅-ホウ酸溶液にモノエタノールアミンを添加した浴は電流密度が著しく高くなった。

アミン類の添加量と着色状態について検討した。硫酸

ニッケル-ホウ酸溶液にトリエタノールアミンを添加した浴中で着色した皮膜の色調を表4に示した。トリエタノールアミンの添加量が少なくなると、短時間で黒色に着色されるが、添加量が多くなるに従って、着色時間の経過による色調変化が小さく、黒色に着色され難くなった。すなわち、アミン類の添加量が多くなるに従って、均一な多色着色皮膜が生成されることが認められた。硫酸コバルト及び硫酸銅を用いた場合も同じ傾向が認められた。

3-2 浴電圧と着色状態

種々の金属塩に10%ホウ酸及び10%トリエタノールアミンを添加した浴中で、浴電圧を15~30Vまで種々変化させて、着色した皮膜の着色状態

を検討した。

図2に金属塩として、硫酸ニッケルを用いて、種々の浴電圧で着色した場合の電流-時間曲線を示した。

15Vでは、電解時間の経過による電流値の変化が少なく、20~25Vでは、電解開始より電流値は、電解時間の経過に従って低下した。30Vでは、電解開始より電流値は低下したが、再び上昇する傾向を示した。

また、着色状態については、20~25Vが最も均一とな

Fig. 2 Relation between current density and electrolytic time. Composition of bath; 5% NiSO_4 -10% H_3BO_3 -10% $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{N}$

Table 4 Relation between color of film and composition of bath.

composition of bath	5% NiSO_4 10% H_3BO_3 4% $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{N}$	5% NiSO_4 10% H_3BO_3 6% $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{N}$
Time (min) pH	6.9	7.4
0.5	yellow	blue
1	brown	yellow
1.5	dark brown	purple
2	black	brown
2.5	black	dark brown
3	black	black
5	brack	black

Voltage : 25V, Temp. : 20°C

り、15Vでは、着色が不均一となった。30Vでは、電解時間の経過による色調の変化が大きく、短時間で黒色になり、spallingが発生しやすくなった。30Vで電解着色した場合、再び電流値が上昇するのは、spalling発生によるものと考えられる。

同様に、硫酸銅及び、硫酸コバルトを用いて検討したが、硫酸ニッケルの場合と殆んど同じ傾向を示した。

これらの結果より、均一に着色できる浴電圧は、20～25Vであることが認められた。

3-3 皮膜中の金属の析出量及び分布状態

表2と同様の電解浴及び電解条件で着色した皮膜中の金属の析出量を図3に、分布状態を図4に示した。図3より、皮膜中のニッケル、銅及びコバルトの析出量は、着色時間の経過に従って増加した。析出量を比較すると銅が最も多く、コバルト、ニッケルの順に少なくなった。

表2に示した着色時間の経過による色調変化より、銅及びコバルトは、着色時間が2.5分で黒色になり、ニッケルは5分で黒色になった。したがって、析出量の多い方が黒色になりやすいと考えられる。

図4より、皮膜中に析出したニッケルは、バリアー層に近い部分に存在し、着色時間が長くなるに従って、表面側に析出する傾向が認められた。銅及びコバルトについても同じ傾向を示した。前報⁷⁾において、金属塩-ホウ酸浴中で着色した場合、金属は、バリアー層に近い部分に析出することを報告したが、アミン類添加浴の場合も同じ結果を得た。したがって、金属の析出場所は、皮膜の色調には影響しないと考えられる。

3-4 ESCA による測定

種々の金属塩-ホウ酸溶液にアミン類を添加した浴中で着色した皮膜中のアミンの測定を行なった。

図5(a)は、5%硫酸ニッケル-10%ホウ酸溶液に10%トリエタノールアミンを添加した浴を用いて、3分間電解着色した場合、(b)は、同じ浴に3分間浸せきした場合の表面側に存在するNの状態を示した。

電解着色した皮膜中には、Nの存在が明確に認められた。また、浸せきした皮膜は、着色されていないが、Nが微量存在していた。

3-1より、電解着色に用いた金属塩の種類によって、皮膜の色調が異なることが認められている。したがって、種々の金属が、アミンと錯塩を形成し、皮膜中に析出すると考えられる。また、浸せきした場合、皮膜中に微量のNが存在するのは、化学吸着によるものと考えられる。

Fig.3 Relation between weight of electrodeposited metal and electrolytic coloring time.

Fig.4 Analysis of anodic oxide films by electron probe micro-analyzer.

Fig. 5 Analysis of anodic oxide films by ESCA. Scan Rate; 1 v/s, Scan Range; 20v/cm

4. 結 論

種々の金属塩-ホウ酸水溶液にアミン類を添加した浴中で水酸化ナトリウム-過酸化水素皮膜を二次電解着色した場合、多色着色が可能である。

アミン類の添加量が多くなるに従って、着色時間の経過による色調変化が小さくなり、均一に着色された。

アミン類として、モノエタノールアミンを添加した場合は、spalling が発生しやすく、不均一に着色したが、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミンを添加した場合は、均一に着色した。

浴電圧が、20～25 V の場合に皮膜は最も均一に着色したが、浴電圧が低くなるに従って、着色が不均一となり、高くなるに従って、短時間で黒色になり、spalling が発生しやすくなった。

皮膜中の金属塩の析出量は、銅、コバルト及びニッケルの順に多く、析出量が多くなると皮膜が黒色になった。また、着色した皮膜中に多量のアミンの存在することが認められ、金属塩の種類によって、異なった色調に着色されることより、金属がアミン類と錯体を形成し、バリアー層に近い部分に析出するものと考えられる。

(1978-8-15 受理)

本論文中的非 S I 単位の S I 単位に対する換算表

量	単位記号	S I 単位による値
電流密度	A/dm ²	1 A/dm ² ＝100 A/m ²
重 量	mg/dm ²	1 mg/dm ² ＝0.1 g/m ²

文 献

- 1) 特許公報 昭和49—48824
- 2) 特許公報 昭和38—1715
- 3) 特許公報 昭和49—29057
- 4) 島尻芳文；アルミニウムの電解着色における1次皮膜の影響，本誌，**28**，416（1977）
- 5) 佐藤敏彦；電解着色法によるアルミニウムの原色系着色，本誌，**28**，40（1977）
- 6) 和田健二，田賀井秀夫；アルミニウムの多色電解着色法の開発，アルトピア，**11**，21（1976）
- 7) 廣地通明，岩佐剛政，吉村長蔵；アルカリ性過酸化水素添加浴でのアルミニウムの陽極酸化皮膜の電解着色について，本誌，**28**，459（1977）

昭和54年度版「金属表面技術協会会員名簿」

購 入 予 約 募 集

本協会では昭和54年度版会員名簿を本年4月上旬に発行いたします。本名簿には、役員、会員の住所、氏名などのほか、維持会員の業務紹介、国内関連団体一覧表、試験研究機関一覧表、国外関連団体一覧表、関連業界新聞雑誌社一覧表などを設け、利用者の便宜を図っております。

発行部数に制限がございますので、入手御希望の向きは予約をお申し込み下さるようお願いいたします。

◎ 頒 価

維持会員 2,000円 発送手数料費 500円

正 会 員 2,500円 発送手数料費 500円

一 般 5,000円 " "

◎ 申込方法 申込書（前号30巻3号会告A—9）に氏名、送付先を明記のうえ、代金（現金書留、又は小切手）を添えて下記あてお申し込み下さい。

（電話でのお申し込みは御遠慮願います。）

◎ 送り先 〒101 東京都千代田区神田錦町3-20 山京ビル ☎（03）293—8821（代） ㈱ 広信社 名簿係