アルミニウムの多色電解着色皮膜の着色機構

和田 健二*・松井 良夫*・梶 正幸*・内田 健治*

Mechanism on Multi-Coloring of Anodized Oxide

Coating on Aluminum

Kenji WADA*・Yoshio MATSUI*・Masayuki TSUTSUMI*・Kenji UCHIDA*

Anodized alumina coating formed in phosphoric acid bath at the voltage lower than that employed in the usual method has been multi-colored. The colors cover primary color, together with brown color, by varying the a. c. electrolytic duration in nickel sulfate bath. They are controlled by varying the thickness of the coating and the size of deposits in the pore. The multi-coloring of the coating is considered to be caused as follow: In the case when the thickness of the coating is thinner than about $1\mu\text{m}$, the color of the coating seems to be based mainly on the interference color which is due to the distance between surface of the coating and top of the deposits in the filled pores. When the thickness of the coating is thicker than about $1\mu\text{m}$, the color of the coating seems to be depending on the color of the deposit, complementary color against the color of the deposit, and the interference color which is based on the size of the deposits.

1. 緒 言

従来の硫酸皮膜を用いた電解着色法では、硫酸ニッケル浴による着色は主として褐色であり、原色系に呈色させる場合には金属塩の種類を変えるか^{1)~4)}、あるいは皮膜生成時の印加電圧を常法より低くする方法などがある^{5), 5), 6)}。この際、常法より低電圧を印加して得た硫酸皮膜やシュウ酸皮膜の色は淡赤色、淡橙色および淡緑色程度の色に限定されており、皮膜の多色化は不完全である^{7)~8)}。しかしこれらの皮膜は、電流回復現象や微細孔拡大および再陽極酸化などの中間処理を施すことによって多色化するようになる^{9), 9)~11)}。これに対してリン酸皮膜は中間処理を施さなくとも非常にあざやかな色が得られ、虹の7色を含む色を呈し、多色化が完成する^{7), 12), 13)}。

原色系皮膜の着色原因については、今までにバリエーションの幾可学的形状と金属の分散析出、ポア中の電析物の粒度分布および干渉効果などに起因することが報告されている^{3)~13)}が、まだ詳細な説明はなされていない。特にリン酸皮膜の多色電解着色法における着色原因に関しては、単なる干渉色で片付けられる問題ではなく、皮膜

の厚さと電析物の大きさによっては皮膜の色に干渉効果以外の着色原因が寄与するようである。従って本研究では着色機構を追求するに当たり、リン酸皮膜の厚さとポア中の電析物の大きさを制御して皮膜を様々な色に呈色させ、この際の着色電解時における電解時間の増加に伴う色の変化（以下単に色の移り変わりとする）から、皮膜の色調を4つに分類した。そしてこれらの分類された皮膜の着色原因については、それぞれ肉眼観察と、HunterのL, a, b値を測定した結果と、電子顕微鏡による電析物の大きさおよび微細構造の観察結果とを比較検討することによって概説した。

2. 実験方法

2-1 アルミニウムの材料と前処理

実験に用いた材料は、純度 99.8%以上で厚さ $100\mu\text{m}$ のAl箔とした。前処理は、トリクロルエチレンを含ませた脱脂綿でAl表面を軽くこすって脱脂した。

2-2 アノード酸化と電解着色処理

アノード酸化は原則として定電圧電解とし、電解方法はリン酸浴中での低電圧印加を特徴とする多色電解着色法とした。すなわち皮膜の厚さが約 $1\mu\text{m}$ 以下の場合には二浴二段法¹²⁾を採用し、それ以上の厚い皮膜の場合には、あらかじめ常法で硫酸皮膜を生成後さらにリン酸浴中で電解処理する三浴三段法^{9), 13)}を採用した。

リン酸浴の濃度は 30g/l とし、電解条件は直流25V、

* 科学技術庁無機材質研究所（〒305 茨城県新治郡桜井並木1-1）

National Institute for Researches in Inorganic Materials (1-1 Namiki, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki 305)

浴温 $21\pm1^{\circ}\text{C}$ とした。着色浴は硫酸ニッケル (30g/l) に
 ホウ酸 (10g/l) を添加した一般的な浴の他に、30g/l 硫
 酸ニッケル単独浴も用いた。硫酸ニッケル単独浴を用い
 た理由は、ボア-中の電析物が約 $500\text{\AA}$ 以上の大きさに
 成長しにくいことと、成長速度が遅いため電析物の析出
 状態をゆっくり制御でき、色の移り変わりを詳しく観察
 できるためである。

着色電解時の試験片は、電解開始後20秒経過ごとに着
 色浴から引上げて順次この操作を繰返した。

後処理としての封孔処理は行わず、必要な場合にのみ
 常温乾燥型のクリアー塗装を施して、塗装前後における
 皮膜の色の変化を観察した。

2-3 色の測定

皮膜の色の移り変わりは肉眼で観察すると共に、スガ
 試験機株式会社製の AVD-CH 2 型デジタル測色色差計
 により Hunter の表色系 L, a, b 値をそれぞれ測定し
 た。そして、着色処理時の経過時間に伴う皮膜の明度変
 化と色調変化をそれぞれ L-T 曲線と (a-b) 色度図で表
 わし、皮膜の多色化と着色原因を検討した。

2-4 電析物の観察

ボア-中の電析物の大きさと微細構造は、(株)日立製作
 所製の1250Kv 高分解能電子顕微鏡と HU-11D 型電子顕
 微鏡とにより透過法で観察した。皮膜中の電析物を観察
 する場合には、塩化第二水銀の飽和溶液中で素地のアル

ミニウムのみを溶解除去した皮膜を用いた。電析物のみ
 を観察する場合には、 99°C 以上のリン酸-クロム酸混合
 溶液中で皮膜を溶解除去後、超音波洗浄器中で40秒程度
 処理して Al 素地から脱落した電析物をシートメッシュ
 ですくったものを試料とした。

3. 実験結果および考察

肉眼観察による着色皮膜 (以下単に皮膜とする) の色
 は、皮膜の厚さと着色浴の種類によって差が認められ、
 表1の実験1~4に示したように4種類に分類された。
 参考のため塗装を施した皮膜の色も示した。実験1は約
 $1\mu\text{m}$ 以下 (この場合は約 $6000\text{\AA}$) の薄いリン酸皮膜を生
 成後、硫酸ニッケル単独浴中で処理して得た非常にあざ
 やかな原色の移り変わりを示している。実験2は硫酸皮
 膜とリン酸皮膜の二層からなる厚い皮膜 (この場合は約
 $6.5\mu\text{m}$) を生成後、硫酸ニッケル単独浴中で処理して得
 た褐色の移り変わりを示している。実験3は実験1と同
 様約 $1\mu\text{m}$ 以下の薄い皮膜を生成後、ホウ酸入りの標準
 着色浴中で処理して得たあざやかな原色系の色の移り変
 わりを示している。実験4は実験2と同様に厚い皮膜を
 生成後、ホウ酸入りの標準着色浴中で処理して得られた
 原色系の移り変わりを示している。

上記実験順序に従って、各々の皮膜の着色原因につい
 て検討した結果を以下に考察する。

Table 1 Electrolytic conditions for coloring system and the color developed.

Test No.	System	Thickness (μm)	Coloring bath	Color a.c. electrolytic duration (s) After treatment	Color developed with increasing electrolytic duration								
					20	40	60	80	100	120	140	160	180
1	two bath- two process	about 0.6	30 g/l NiSO_4	none *	light purple	blue	green	yel- lowish green	green- ish yellow	yellow	or- ange	red- dish purple	green
				** lacquer coating	brown- ish silver	light brown	brown	dark brown	dark brown	dark brown	dark brown	dark brown	dark brown
2	three bath- three process	about 6.5	30 g/l NiSO_4	none *	light brown	brown	dark brown	"	"	"	"	"	"
				** lacquer coating	brown- ish silver	light brown	brown	"	"	"	"	"	"
3	two bath- two process	about 0.6	30 g/l NiSO_4 +	none *	light green	green	brown- ish green	yel- lowish gray	light yellow	yellow	or- ange	red- dish purple	dark red- dish purple
				** lacquer coating	brown- ish silver	light brown	brown	dark brown	ish - ish gray	lowish gray	light or- ange	or- ange	dark green
4	three bath- three process	about 6.5	10 g/l H_3BO_3	none *	brown	blu - ish gray	yel- lowish blue	yel- low	yel- lowish orange	or- ange	in- digo	green	yel- lowish brown
				** lacquer coating	"	dark red- dish purple	"	"	"	"	red- dish indigo	"	"

* Anodized coating only

** Coated with clear lacquer on the anodized coating

3-1 金属塩単独浴による皮膜の着色原因

……薄膜（二浴二段法）

実験1によって得られる皮膜には虹の7色の繰返し、認められ、この色は塗装を行うことによって消失し、塗装後は単なる褐色系の色が認められるにすぎない。皮膜の色とこの皮膜にクリアー塗装を施した際の色、および皮膜を溶解除去した後のニッケル微粒子からなる電析物のコロイドの色（以下単に電析物の色とし、特にことわらない限り褐色系の色を示す）の移り変わりには、図1のL-T曲線（以下単に曲線とする）に示したようにそれぞれ相違が認められる。特に皮膜の色の曲線（以下皮膜の曲線とする）は干渉色に特有の波状の曲線を示している。塗装した皮膜の色の曲線（以下塗装した皮膜の曲線と呼ぶ）は電析物の色の曲線（以下電析物の曲線と呼ぶ）を縦軸にはほぼ平行移動した曲線として示されるが、肉眼でもこの傾向は認められ、塗装した皮膜の色は褐色の濃淡からなる電析物の色を僅かに濃色化した色である。そしてこれらの色はいずれも着色時間が40秒付近までの間に急速に濃くなり、60秒以降はほとんど濃色化しない。

図2は、皮膜と塗装した皮膜および電析物の色の移り変わりをそれぞれ（a-b）色度図（以下単に色度図とする）に比較して示した結果である（図に示した二重丸は着色時間が20秒の時の皮膜の色を示す）。この結果から明らかなように、皮膜の色は電析物の色に影響を受けておらず、紫色に始まって再び紫色にもどる虹の7色を呈している。しかしこれらの原色が塗装によって消失することから、皮膜の着色原因は主に皮膜の表面と電析物の頂点との間の距離に基づくこれらの面での反射光による干渉効果に起因するものと思われる。すなわち皮膜の厚

Fig. 1 Plots of the a.c. electrolytic duration against the L value of thin coating, lacquered thin coating*, and deposit, in NiSO_4 bath.

(* Coated with clear lacquer on the anodized coating)

さが約 $1\ \mu\text{m}$ 以下で、電析物が図3に示したように約 $500\text{\AA}$ 程度までしか成長しない場合には、皮膜の色は光学的な干渉効果による寄与が優先し、電析物の色の寄与はほとんど無視できる。

3-2 金属塩単独浴による皮膜の着色原因

……厚膜（三浴三段法）

実験2によって得られる皮膜は図3の曲線Aから明らかなように従来の浅田法と同様褐色の濃淡に呈色し、色の移り変わりは実験1の塗装を施した皮膜の色と酷似し

Fig. 2 Hunter (a-b) diagrams of thin coating, lacquered thin coating* and deposit colored, in NiSO_4 bath.

3-3 ホウ酸添加浴による皮膜の着色原因

……薄膜（二浴二段法）

実験3によって得られる皮膜は、原色系のあざやかな色を呈する。しかしこの色は塗装を施すことによって消失し、新たにあざやかさと色調の異なる原色系の色が観察される。従って皮膜の色は実験1の場合と同様に、主に皮膜の表面と電析物の頂点面での反射光による干渉色が優先していると思われる。ただし実験1の干渉色と異なる点は電析物の色の寄与で、実験1の皮膜では電析物の色はほとんど無視できたが、この場合には着色時間が40秒付近までの皮膜の色に彩度の低下が認められ、褐色を呈した電析物の色が皮膜の色に影響をおよぼしている。しかし着色時間が80秒以上で得られる皮膜

の色に対しては、干渉色が優先し電析物の色の寄与はほとんど無視できる。皮膜と塗装した皮膜および電析物の色の移り変わりには、図5の曲線にそれぞれ比較したように、いずれも特異な波状の曲線を示している。

ところで塗装した皮膜の色は図5の曲線と図6の色度図から明らかなように、着色時間が80秒付近までは褐色の電析物の色に支配されているが、80秒～140秒付近の範囲内では塗装した皮膜と電析物の曲線が正反対であるため、電析物の色に対する補色に支配されていると推察される。すなわち実験1、実験2における電析物の色が

Fig. 3 Relation between color of the coating and size of the deposits in the pore.

ている。そして実験1と実験2の相違点が皮膜の厚さであることから、実験1の干渉色は皮膜の厚さが増加するに伴って消失すると考えられる。すなわち実験2の皮膜の色は、実験1の時のような干渉色の寄与がなくなり、電析物の色のみ起因するものと推察される。

以上の推察は図4に示した曲線からも裏付けることができる。なお硫酸ニッケル単独浴における電析物の曲線には、図1と図4に見られるようにいずれも着色時間が80秒付近にL値の僅かな増加が認められるが、この原因は不明である。

Fig. 4 Plots of the a.c. electrolytic duration against the L value of thick coating, lacquered thick coating*, and deposit, in NiSO₄ bath.

Fig. 5 Plots of the a.c. electrolytic duration against the L value of thin coating, lacquered thin coating*, and deposit, in NiSO₄-H₃BO₃ bath.

Fig. 6 Hunter (a-b) diagrams of thin coating, lacquered thin coating* and deposit colored, in $\text{NiSO}_4\text{-H}_3\text{BO}_3$ bath.

褐色系のみであったのに対し、実験3では褐色系の他に青色系の色を呈するようになる。さらに着色時間が140秒～180秒付近の範囲では、肉眼による皮膜の色の移り変わりから考えて、今までに記述した以外の着色因子の寄与があるように思われた。しかしこれらのことについては、以下の項で詳述する。

3-4 ホウ酸添加浴による皮膜の着色原因

……厚膜（三浴三段法）

実験4によって得られる皮膜の色は、実験3の皮膜に塗装を施した時の色の変化と酷似している。そして実験3と実験4の相違点が皮膜の厚さであることから、実験4の皮膜は実験3の干渉色が消失した状態における色の移り変わりを呈しているものと思われる。従ってこの場合の皮膜の色は、塗装を施してもほとんど変化は認められない。

皮膜と塗装した皮膜および電析物の色の移り変わりは、図7の曲線にそれぞれ比較したように、図5とは多少異なった結果が認められる。皮膜の色と塗装した皮膜の色との間には、着色時間が40秒～60秒および120秒～140秒との間に存在する僅かな色のずれを除けばほとんど変化はない。

皮膜に塗装を施すと色のあざやかさは、図8の色度図に示したようにかえって増加する傾向がある。

皮膜の色と塗装した皮膜の色は、着色時間が30秒～40秒付近までは褐色の電析物の色に支配されている。すなわち図3の直線Bから明らかなように、電析物の大きさが約500Å程度までは電析物の色は単なる褐色の濃淡を呈しているが、皮膜と塗装した皮膜の色も同様の褐色を呈し、かつ濃色化の傾向も類似している。念のため、着色時間に対する電析物の色の20秒ごとの移り変わりを示

Fig. 7 Plots of the a. c. electrolytic duration against the L value of thick coating, lacquered thick coating*, and deposit, in $\text{NiSO}_4\text{-H}_3\text{BO}_3$ bath.

すと次のとおりである。

(明褐色→褐色→暗褐色→暗青褐色→青色→)
(青褐色→灰褐色→褐色→暗褐色)

電析物の大きさが約500Å～約1600Å(着色時間が約40秒～約120秒)の範囲内では、皮膜の色は電析物の色に対する補色を呈するようになる。すなわち電析物が約500Å～約900Å程度の大きさで、やや赤味を帯びた褐色を呈する時、皮膜はその補色に相当する青色系に呈色する。さらに電析物が成長して約900Å～約1600Å程度の大きさになると、散乱が強くなって黄橙色を吸収して青色

Fig. 8 Hunter (a-b) diagrams of thick coating, lacquered thick coating* and deposit colored, in $\text{NiSO}_4\text{-H}_3\text{BO}_3$ bath.

を呈するようになる。その結果、皮膜は青色系を呈した電析物の補色である黄橙色系を呈する。この推察は、図 7 に示したこの領域における皮膜と電析物の色の対称的な曲線からも裏付けることができる。着色時間が約 120 秒以上、すなわち電析物の大きさが約 $1600\text{\AA}$ 以上になると皮膜の色は今まで述べてきたような電析物の色とその補色に起因するのではなく、電析物の大きさに基づく電析物の頂点とポアーの底および素地の Al 面からの反射光による干渉色に起因するようになる。なぜならば、着色皮膜の Al 素材のみを溶解除去した後の 20 秒ごとの皮膜の色の移り変わりには以下に示すような変化が認められ、着色時間が 100 秒付近からすでに電析物の大きさによる干渉効果が寄与していることがわかる。しかしこの干渉色は皮膜の奥で起こる現象であるため、前述の表面層側で起こる干渉色よりもあざやかさが劣る。この干渉色は、電析物の大きさが可視光線の波長の $\frac{1}{4}$ 程度の時に著しいようである。

(銀白色→乳白色→淡黄褐色→茶褐色→暗赤紫色→)
(緑色→黄緑色→茶色→暗赤褐色→黒緑色)

以上の結果から、着色時間が 120 秒付近における皮膜の色は、電析物の色に対する補色と干渉色の 2 つの着色因子が重なった領域であるが、肉眼では補色が優先している。しかし着色時間が 140 秒付近からは逆に干渉色が優先するようになり、補色の効果はほとんど無視できるようになる。また皮膜に塗装を施すことによって皮膜の色が僅かに変化する領域は、表 1 の実験 4 に示したように着色時間が 40 秒～60 秒付近と 120 秒～140 秒付近の 2 箇所に認められる。この領域は、着色因子の重なり合った境界と考えられる。

4. 結 言

常法より低電圧を印加して得たリン酸皮膜は、原色を含む様々な色を呈するが、これは複数の着色因子の存在に起因しているためである。皮膜の厚さと電析物の大きさを制御することによって着色因子の数が増減し、かつその優先順位を変えることができるため所望の呈色が可能である。

皮膜の着色原因としては以下のことが推察される。

皮膜の厚さが約 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下で電析物の大きさが約 $500\text{\AA}$ 以下の場合には、皮膜の色は皮膜の表面とポアー中の電析物の頂点との間の距離に基づく、これらの面での主に反射光による干渉色に起因する。皮膜が厚く、電析物の大きさが約 $500\text{\AA}$ 以下の場合には、皮膜の色は褐色を呈した電析物の色に起因する。皮膜の厚さが約 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下で、電析物が 2 千数百 $\text{\AA}$ 程度まで成長した場合には、皮膜の色は主に皮膜の表面と電析物の頂点との間の距離に基づくこれらの面での反射光による干渉色に起因するが、褐色を呈した電析物の色の寄与も僅かに認められる。皮膜が厚く電析物が 2 千数百 $\text{\AA}$ 程度まで成長した場合には、皮膜の色は褐色を呈した電析物の色と青色などに呈色した電析物の色に対する補色、および電析物の大きさに基づく電析物の頂点とポアーの底および素地の Al 面からの主に反射光による干渉色に起因している。

終わりに本研究の推進に当たり御支援いただいた当研究所下平高次郎総合研究官に心から感謝いたします。

(昭和 54 年 5 月 23 日、本協会第 59 回学術講演大会にて発表)
(1979—11—2 受理)

文 献

1) E.Herrman; Elektrolytisches Färben Von An-

- odisiertem Aluminium, Galvanotechnik, 63, 110~113 (1972)
- 2) P.G. Sheasby and W.E. Cooke; The Electrolytic Colouring of Anodized Aluminium, Trans. Inst. Met. Finish., **52**, 104~105 (1974)
- 3) 佐藤敏彦, 小野幸子; 浅田法着色の色, 本協会第53回学術講演大会要旨集, 100~101 (1976)
- 4) 川合慧, 山際洋一, 水沢正, 渡辺博; アルミニウムコイルによる連続カラーアルマイト法の開発, 本誌, **27**, 324 (1976)
- 5) 井上勇, 清水幹雄, 小野幸子, 佐藤敏彦; 浅田法電解溶へのリン酸添加について, 本協会第52回学術講演大会要旨集, 67 (1975)
- 6) 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**, 41 (1977)
- 7) 和田健二, 田賀井秀夫; カラーアルミ登場, MOL, **9**, 28~29 (1976)
- 8) 水木一成; 酸化皮膜への Au スパッタ薄膜による干渉光と原色着色の機構について, 金属表面技術協会第6回サマーセミナー要旨集, 15 (1979)
- 9) 浅田太平; 光の干渉作用に基づくアルミニウムの発色法, 軽金属学会シンポジウム要旨集 (特別講演) (1976)
- 10) 日野田悠二, 表力; 微細孔拡大による虹着色法, 軽金属学会シンポジウム要旨集, 40~41 (1976)
- 11) 鳥尻芳文; アルミニウムの電解着色における一次皮膜の影響, 本誌, **28**, 416 (1977)
- 12) K. WADA, T. HATANO AND K. UCHIDA; Coloured Coatings on aluminium produced by varying the duration of a. c. electrolysis treatment, I. Thin Coatings, J. Appl. Electrochem., **9**, 446 (1979)
- 13) K. WADA, T. HATANO AND K. UCHIDA; Coloured coatings on aluminium produced by varying the duration of a.c. electrolysis treatment, II. Thick coatings, ibid., **9**, 458~460 (1979)

次 号 予 告

<巻 頭 言>

表面研磨の学際化とその領域

木 下 直 治 (職 業 訓 練 大 学 校)

<技 術 解 説>

金属表面皮膜への表面分析法の応用

前 田 重 義 (新日本製鉄)

<研 究>

感光性樹脂を使用した電解加工法

杉 江 他曾宏 (姫路工業大学)
他3名

クロム析出過程における素地金属の状態と陰極皮膜のX線電子分光法による検討

横 井 昌 幸 (大阪府立工業技術研究所)
他3名

臭化アルミニウム-クメン-エチルベンゼン浴からのアルミニウムの電析におけるアルカリハロゲン化物の影響

津 留 壽 昭 (九州産業大学)
他3名

<研究ノート>

過酸化水素添加水酸化ナトリウム浴におけるアルミニウムの陽極酸化におよぼす電源波形の影響

廣 地 通 明 (勝 光 社)

<講 義>

材料学シリーズ (11)

亜鉛・マグネシウム (2) — マグネシウム —

前 義 治 (三 菱 金 属)

腐食学シリーズ (3)

自然環境における腐食

松 島 敬 (日 本 鋼 管)