種々の酸溶液中で生成した アルミニウムアノード酸化皮膜の電解着色

小野 幸子*, 川口 朋子**, 増子 昇*

Electrolytic Coloring of Anodic Oxide Films Formed on Aluminum in Various Acid Solutions

Sachiko ONO*, Tomoko KAWAGUCHI* and Noboru MASUKO*

Key Words : Anodic Film, Aluminum, Electrolytic Coloring

1. 緒 言

アルミニウムアノード酸化皮膜の電解着色に関しては実用技術の観点からと着色機構の検討との両面から多くの研究がなされ、特に現在工業的に最も用いられている硫酸皮膜については技術的にほぼ確立し、機能性の追求に重点が置かれているようである。しかしバリアー層を介した金属析出と着色のメカニズムについては、未だに明確でない点が多く残されている。

著者らは、異なる数種の電解液中で生成された皮膜の電解着色挙動を比較検討することにより、それぞれのバリアー層の違いを明らかにすると同時に、電解着色機構に関する情報を得ることを目的として実験を行った。

2. 実験方法

試料としては、純度99.99%のAl板(25×20×0.5mm)を過塩素酸—エタノール溶液中で電解研磨して用いた。アノード酸化は1 mol・dm⁻³硫酸水溶液(20℃), 0.3 mol・dm⁻³シュウ酸水溶液(30℃), 0.3 mol・dm⁻³クロム酸水溶液(40℃)および0.4 mol・dm⁻³リン酸水溶液(25℃)の代表的な4種の電解液により行い、それぞれ30分間定電圧電解した。

電解着色は、硫酸ニッケル—ホウ酸水溶液(30g・dm⁻³ NiSO₄・6H₂O—30g・dm⁻³ H₃BO₃)を用い正弦波交流(50Hz)で5分間定電圧電解した。交流電圧の表示には実効電圧(V_{eff})でなく皮膜に対し影響を持つピーク電圧¹⁾($V_p=1.414V_{eff}$)を用いた。対極はPt板とした。

電解着色後の皮膜の着色度の評価は目視観察あるいは測色色差計(日本電色工業製ND-K 6B型)によるL値の測定を行った。また着色皮膜の破断面に金をスパッ

タコーティング後、走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。

3. 結果及び考察

図1に20Vで生成した4種の皮膜の電解着色後のL値を示した*1。横軸は交流着色電解のピーク電圧と皮膜生成電圧の比(V_p/V_f)*2である。 V_p/V_f が低い場合はバリアー層の抵抗のために電流は流れず着色は行われないが、また適当な着色電圧範囲を越えて高くなると、不均一な析出による色むら、多量のガス発生による皮膜はく離、あるいはニッケルの皮膜表面への析出による外観上の淡色化や荒れが生じて着色は薄くなりL値は上昇した。

Fig. 1 Change of L value with the ratio of ac peak voltage (V_p) to anodizing voltage (V_f) on anodic oxide films formed in various electrolytes at 20V for 30min and subsequently colored in nickel sulfate solution at ac constant voltages.

(※1 peeling; ※2 irregular coloring; ※3 rough)
(○) sulfuric acid film; (△) phosphoric acid film;
(□) oxalic acid film; (●) chromic acid film.

* 1 図中に破線で示したL値1.9は、目視によってこれ以下の値で着色が行われたと判定できる臨界値で、数値が低いほど着色が濃い。

* 2 孔底への金属析出において反応を律するのは主としてバリアー層であり、その厚さは生成電圧に比例する。生成電圧の異なる皮膜の着色挙動の比較を容易にするために交流着色電圧と生成電圧の比を用いた。

* 東京大学生産技術研究所 (〒106 東京都港区六本木7-22-1) Inst. of Ind. Sci., Univ. of Tokyo (22-1, Roppongi 7-chome, Minato-ku, Tokyo 106)

** 芝浦工業大学 (〒108 東京都港区芝浦3-9-14) Shibaura Inst. of Tech. (9-14, Shibaura 3-chome, Minato-ku, Tokyo 108)

Fig. 2 Scanning electron micrograph of anodic oxide film formed in phosphoric acid at 20V for 30min and subsequently colored in nickel sulfate solution at 24.7V for 5min. Arrows indicate nickel deposit.

個々の皮膜について見ると、硫酸皮膜においては V_p/V_f 0.8程度から着色が始まり、1.4以上で多量のガス発生と共に不均一着色になった。この適正着色電圧範囲は、過去の文献値²⁾とはほぼ一致している。シュウ酸皮膜は着色のために最も高い V_p/V_f 値が必要で (0.92), 1.4以上で色むら, 1.8以上でガス発生によるスポーリングが生じた。クロム酸皮膜の場合は, 着色前の皮膜が元々乳白色のために L 値は高く, 濃く着色しても19以下にならないため図1には点線で示したが, 目視観察ではリン酸皮膜の曲線よりやや左にずれるがほぼ同様の着色挙動であった。クロム酸及びリン酸皮膜では低い V_p/V_f 値から着色が行われるが, 1を越えると孔から析出物があふれるために表面が不均一で荒れた状態になる。これは20V30分の電解で生成した皮膜の厚さ (SEM観察による) が, クロム酸皮膜 $1.5\mu\text{m}$, リン酸皮膜 $1\mu\text{m}$ 程度と薄いので表面析出に至り易いのであろう。図2に V_p/V_f 1.24で着色したリン酸20V電解皮膜のSEM写真を示す。

表1に種々の電圧で生成した4種の皮膜の着色が行われる最小の V_p/V_f 値を示した。同じ20Vで生成した皮膜でも着色の開始する臨界電圧は皮膜の種類により異なり, クロム酸皮膜<リン酸皮膜<硫酸皮膜<シュウ酸皮膜の順で高くなった。他の生成電圧においても基本的にこの順序は変わらなかった。

クロム酸皮膜とリン酸皮膜は, 60Vから100V程度の高電圧で生成した場合でも着色は容易に行われ, 皮膜生成電圧が高くなるほど V_p/V_f 値は低くなった。リン酸皮膜のこの傾向は硫酸皮膜でも同様で, 10V電解皮膜で1.2に対し20V電解皮膜は0.81であった。シュウ酸皮膜では逆に20Vの0.92に対し30Vで0.97と少し高い。シュウ酸40V電解皮膜では交流電圧を変えても着色できなかった。

電解着色は, バリヤー層を介して流れる電子電流による孔底での金属析出のためであるから, 析出の起こり易さ (低い V_p/V_f 値での着色) は, その皮膜のバリヤー層の電子電導の容易さを示すことになる。電子電流は本来絶縁体であるアルミナの欠陥を通して流れると言う考え

Table 1 Minimum V_p/V_f values of coloring on various films.

anodizing voltage (V_f)	V_p/V_f value				
	10	20	30	60	80
sulfuric acid film	1.20	0.81			
oxalic acid film		0.92	0.97		
chromic acid film		0.71※		0.62※	
phosphoric acid film		0.77			0.66※

※ measured with the eye

方があるが³⁾, 高純度Alに生成した多孔性皮膜のバリヤー層の欠陥に関する検討は少ない。

著者らは4種の多孔性皮膜のバリヤー層の溶解挙動をPore-filling法で調べた結果, 硫酸皮膜およびシュウ酸皮膜に比べリン酸皮膜, クロム酸皮膜は多くの欠陥を含むことを見いだした⁴⁾。欠陥量はクロム酸皮膜が多く, また生成電圧が高いほど増加したが, この傾向は今回の実験結果の皮膜の着色挙動と良く一致している。シュウ酸皮膜は着色されにくい, 皮膜の完全性が高く, 電導性パスとなる欠陥が少ないためであろう。

多孔性皮膜の“欠陥”の個々の大きさや形態はまだ明らかでないが, バリヤー型皮膜において議論されているような大きさ (数十nm以上)⁵⁾ではなく, もっと微小でかつ高密度で存在するのであろう。しかし, 電解着色された皮膜のウルトラミクロトームによる断面を観察すると, 析出高さのばらつきはあるがほぼどの孔にも析出物がみられ, 従って析出は欠陥による電子電流のみで行われるわけではない。欠陥を介した電子電流により一度金属析出が起これば, 後は多くの孔底において容易に電子電流が流れるようなメカニズムが存在すると思われる。

4. 結 論

種々の酸水溶液中で生成したアノード酸化皮膜のニッケル塩水溶液中での電解着色挙動を検討した結果, 電解着色が行われる最小の交流電圧は, 生成電圧が同じでも皮膜により異なり, クロム酸皮膜, リン酸皮膜, 硫酸皮膜, シュウ酸皮膜の順で高いことが明らかになった。またこの値は皮膜生成電圧の上昇に比例せず, V_p/V_f はシュウ酸皮膜以外は V_f の上昇により低下した。これらの電解着色挙動は, 皮膜に含まれる欠陥の量によって説明できた。

(1989-11-29 受理)

文 献

- 1) 小野幸子, 佐藤敏彦; 金属表面技術, 32, 184 (1981)
- 2) 横山正義, 林 美克; 住友軽金属技報, 21, 233 (1980)
- 3) A. S. Doughty, G. E. Thompson, J. A. Richardson, G. C. Wood; Trans. Inst. Met. Finish., 53, 33 (1975)
- 4) 小野幸子, 馬場宣良, 佐藤敏彦; 金属表面技術協会第76回講演大会講演要旨集, p.132 (1987)
- 5) 例えばG. E. Thompson, K. Shimizu, G. C. Wood; Nature, 286, (7), 471 (1980)