アルミニウムアノード酸化皮膜の電解着色挙動

川口朋子*, 小野幸子**, 佐藤敏彦***, 増子 昇**

Behavior of Electrolytic Coloring on Anodic Oxide Films Formed on Aluminum

Tomoko KAWAGUCHI*, Sachiko ONO**, Toshihiko SATO*** and Noboru MASUKO**

Anodic oxide films formed on aluminum in electrolyte solutions of sulfuric, oxalic, chromic and phosphoric acid were then electrolytically colored in nickel sulfate solution and the coloring behavior was investigated. For films formed at identical voltages in different electrolytes, minimum AC coloring voltage increased with the electrolyte of formation in the order of chromic, phosphoric, sulfuric and oxalic acid solution. For films formed in the same electrolyte, the minimum coloring voltage (V_p) did not increase proportionally to increasing film formation voltage (V_f); rather, the $V_p : V_f$ ratio decreased as V_f increased, except for films formed in oxalic acid. These electrolyte and voltage dependent behaviors on coloring are caused by differences in the nature of barrier layers and are explicable by the flaw density in the barrier layer.

The coloring behavior of sulfuric acid films was also studied in electrolyte solutions of copper, cobalt, nickel, ferrous and tin sulfate, and the minimum coloring voltage decreased in that order. The spread of AC coloring voltage broadened in the order of cobalt, tin, ferrous, nickel and copper sulfate solutions.

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は浅田法¹⁾が開発されて以来数多くの研究がなされ、電解着色法に関する解説も多く^{2)~4)}、現在では確立された技術となっている。電解着色に関する研究は工業の見地から主に硫酸皮膜が対象であり着色性や皮膜の品質向上を目的とした従来の着色法の改良、皮膜の多色化および色調の制御、着色機構の解明、磁性膜など機能性材料としての開発等、基礎的な面からも応用面からも活発な研究が進められてきた。しかしバリアー層上への金属電析と着色のメカニズムについては明らかでない点も多い。

一方、硫酸皮膜以外の電解着色に関する研究例としてリン酸皮膜ではAl素地の違いによる電着挙動の変化⁵⁾、太陽熱選択吸収膜としての利用⁶⁾、あるいは原色系着色とその機構の解明⁷⁾等があり、シュウ酸皮膜については電子電流（エレクトロルミネッセンス）と着色の関係および着色条件等が検討されている⁸⁾。またクロム酸およびリン酸皮膜は交流電解着色により青色を呈することが報告されている⁹⁾。このように種々の電解液で生成された皮膜の着色挙動は個々には研究されているが、皮膜生成電圧や構造および組成の違いなどを考慮した系統的な

検討は行われていなかった。

そこで代表的な4種の電解液から生成した組成および構造の異なる皮膜を電解着色し、皮膜生成電圧と交流電解電圧の二つのパラメーターに注目しながら着色挙動を比較検討した。その結果皮膜により顕著な違いが現れ着色挙動を通して皮膜の性質の違いが示唆された。また硫酸皮膜の各種着色電解液に対する着色範囲についても合わせて検討した。

2. 実験方法

2. 1 試料および電解液

試料は純度99.99%のAl板（25×20×0.5mm）を過塩素酸－エタノール溶液（約10℃）中で電解研磨して使用した。

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4種類の電解液を用い、対極にはAl板を使用した。

電解着色は、シュウ酸、クロム酸およびリン酸皮膜については硫酸ニッケル－ホウ酸水溶液（30g・dm⁻³ NiSO₄・6 H₂O－30g・dm⁻³ H₃BO₃）を用いた。硫酸皮膜についてはニッケル塩溶液の他に銅塩電解液（30g・dm⁻³ CuSO₄・5 H₂O－10g・dm⁻³ H₂SO₄）、コバルト塩電解液（50g・dm⁻³ CoSO₄・7 H₂O－25g・dm⁻³ H₃BO₃－20g・dm⁻³ グリセリン）、鉄塩電解液（50g・dm⁻³ FeSO₄・7 H₂O－25g・dm⁻³ H₃BO₃－20g・dm⁻³ グリセリン）およびスズ塩電解液（5g・dm⁻³ SnSO₄－10g・dm⁻³ H₂SO₄）を用いた。液温

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

** 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)

はいずれも30℃とし対極にPt板を使用した。

2. 2 アノード酸化および電解着色

4種の電解液中で30分間直流定電圧電解し皮膜を生成した。生成電圧は20Vおよびそれぞれの電解液において通常よく用いられる電圧とした。生成した皮膜は水洗後ニッケル塩電解液中、正弦波交流(50Hz)で5分間定電圧電解した。なお交流電流の表示には実効値(V_{eff})ではなく皮膜に対して実質的に影響力を持つピーク電圧値($V_p = 1.41 V_{eff}$)¹⁰⁾を用いた。

各種の着色電解液における皮膜の着色電圧範囲の比較には硫酸皮膜を使用した。硫酸水溶液中10Vおよび20Vで30分間電解して生成した皮膜を水洗後、それぞれ5種類の金属塩着色電解液において交流定電圧で5分間電解着色した。

2. 3 皮膜の着色度の測定および電析物の観察

電解着色後の試料の着色度の評価は目視観察かあるいは測色色差計(日本電色工業(株)製ND-K 6 B型)により L 値として測定した。

また着色皮膜の破断面にAuをスパッタコーティングし、ポア内外の電析物の析出状態を走査型電子顕微鏡(SEM, 日本電子(株)製JEM200-FX, ASID-20)を用いて観察した。

3. 結果および考察

3. 1 4種類のアノード酸化皮膜の着色

図1に硫酸、シュウ酸、クロム酸、リン酸の各電解液中で20Vで生成した4種類の皮膜の電解着色後の L 値を示した。横軸は電解着色の交流ピーク電圧 V_p とアノード酸化皮膜の生成電圧 V_t との比(V_p/V_t 値)である*1。ニッケル塩による着色では通常ブロンズ色から黒色系統の色調が得られるが、目視で褐色を呈する皮膜の L 値(L 値=19)を着色の行われる臨界値とし図中に破線で示した。

4種類の皮膜は同じ電解条件(V_t 20V, 30min)で生成しても着色挙動に顕著な違いがみられ、目視観察において着色が開始する交流電圧はクロム酸皮膜が最も低く、リン酸<硫酸<シュウ酸皮膜の順で高くなった。

硫酸皮膜では V_p/V_t 値で0.81から着色が開始し、1.41以上でガス発生をともし色むらが生じた。この着色範囲は横山らの報告¹¹⁾とほぼ一致している。シュウ酸皮膜でも V_p/V_t 値が1.41以上でガス発生とともに色むらや皮膜はく離がみられるが、着色が開始するのは V_p/V_t 値が0.92と硫酸皮膜より高い値を示した。またリン酸およびクロム酸皮膜では V_p/V_t 値が1.06以上で外観上の淡色化

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

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

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 24.7 V_p for 5min. Arrows indicate nickel deposits.

や表面に荒れが発生した。これはSEM観察の結果、局部的に皮膜表面まで析出物があふれているためとわかった(図2)。30分電解で得られた皮膜の厚さをSEMにより測定すると、 V_t 20Vでは、硫酸皮膜15.5 μ m、シュウ酸皮膜2.6 μ m、クロム酸皮膜1.5 μ m、リン酸皮膜1.0 μ m、 V_t 10V硫酸皮膜では2.5 μ mであった。

図1に点線で示したクロム酸皮膜は皮膜自体が白色であるために反射率の測定に基づく L 値は元々高く、着色が比較的進行していても19以上であった。しかし目視観察によると着色挙動はリン酸皮膜とほぼ同様で、着色範囲を着色が開始する点から表面に荒れが発生するまでとすると V_p/V_t 値で0.71から1.06の範囲であった。各皮膜において着色範囲を L 値19以下になった点から色むらや荒れが発生するまでの範囲とすると、クロム酸<リン酸

*1 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エー層であり、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皮膜生成電圧の比を用いた。

Fig. 3 Change of the color gradation measured with the eye on anodic oxide films colored in nickel sulfate solution. (* deposition)
(○) chromic acid film formed at 60V for 30min
(△) phosphoric acid film formed at 80V for 30min

Fig. 4 Scanning electron micrographs of anodic oxide film formed in phosphoric acid at 80V for 30min and subsequently colored in nickel sulfate solution at 59.6 V_p for 5 min. Arrows indicate nickel deposits.

＜シュウ酸＞硫酸皮膜の順で広い。

各電解液中で V_f 20V 以外の電圧で生成した皮膜の場合、 V_f 80V リン酸皮膜および V_f 60V クロム酸皮膜では V_f 20V クロム酸皮膜と同様に着色前の皮膜が不透明で白味を帯びていた。このため L 値による着色度の評価は不適切であると考え、図3に示すように目視により着色後の色の濃度を測定した。リン酸皮膜とクロム酸皮膜は類似の着色挙動を示したがクロム酸皮膜では灰色から黒色系統の色調となった。また両皮膜とも V_p/V_f 値が0.71以上で表面に粉状析出が発生した。

図4は V_f 80V リン酸皮膜の着色後の破断面のSEM写真である。一部の孔では表面まで析出物があふれている様子がわかる。この皮膜は V_p/V_f 値が0.75であり、黒色の着色皮膜の表面に粉状の析出が発生した状態であった。クロム酸（60V電解）およびリン酸（80V電解）皮膜で

Fig. 5 Change of L value on anodic oxide film formed in oxalic acid at 30V for 30min and subsequently colored in nickel sulfate solution.
(*1 peeling ; *2 irregular coloring)

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

は V_p/V_f 値が高くなると表面に同様な粉状析出が生じた。これは30分電解で得られた皮膜厚さが両皮膜とも2.3 μ m程度と薄いためと、不均一な金属析出が起こるために一部の孔で表面まで析出が進行した結果であることがSEM観察の結果明らかになった。

着色しにくいと言われるシュウ酸皮膜では V_f 40V 皮膜は交流電圧を変えても着色せず、 V_p 35V 以上では皮膜がはく離した。しかし V_f 30V 皮膜ではほぼ均一な着色が行われ、図5に示すように V_p/V_f 値が0.97以上で濃く着色した。しかし V_p/V_f 値が1.29になると色むらや皮膜はく離が発生した。

表1に4種の皮膜について着色が行われる最小の V_p/V_f 値をまとめた。 V_f 20V、 V_f 60V クロム酸皮膜および V_f 80V リン酸皮膜については目視観察による結果である。 V_f 20V 皮膜において着色が開始する V_p/V_f 値は硫酸皮膜が0.81であるのに対し、シュウ酸皮膜は0.92とかなり高く、またリン酸皮膜が0.77、クロム酸皮膜が0.71と低くなった。

皮膜の孔中への金属析出はバリアー層を流れる電子電流によって起こるため、各皮膜の着色挙動の違いは主として皮膜のバリアー層の性質の違いに基づくと考えられる。低い V_p/V_f 値で着色するという事は低い着色電圧

で金属が析出し始めることを示し、その皮膜のバリエー層の電子電導に対する抵抗が低いことを示す。すなわち電子電導性の良好なバリエー層をもつ皮膜ほど着色の開始する V_p/V_f 値が低くなる。

皮膜のバリエー層部分にはアルミニウム素地中の欠陥や不純物などに起因する皮膜欠陥が存在し、このような欠陥を通り本来絶縁体であるアルミナに電子電流が流れ孔底部で金属が析出し始めるとする考え方がある¹²⁾。しかし高純度のアルミニウムに生成した多孔質皮膜のバリエー層中の欠陥に関する検討は少ない。皮膜の溶解挙動をPore-filling法により調べた結果によれば¹³⁾、硫酸およびシュウ酸皮膜に比べリン酸およびクロム酸皮膜では皮膜のバリエー層中に多くの欠陥を含む。その欠陥量はクロム酸皮膜で最も多くまた生成電圧が高いほど増加するが、この傾向は本実験結果の皮膜の着色挙動と良く一致しており、皮膜のバリエー層の電子電導性にこの欠陥の存在が大きく影響していると考えられる。

シュウ酸皮膜では生成電圧が高い皮膜で着色の開始する V_p/V_f 値が高くなり、その値も他の皮膜に比べ高いという特徴的な傾向を示した。高い電圧で生成したシュウ酸皮膜では電子電流が観察されても着色しないことが報告されており⁸⁾、 V_f 40V シュウ酸皮膜では着色しなかった本実験結果と一致した。シュウ酸皮膜は他の皮膜に比べ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着色しにくいと考えられるが、皮膜生成電圧が高いほど着色されにくいことの理由は明らかでない。

硫酸皮膜をクロム酸溶液中でさらにアノード酸化すると交流電解着色中のスポーリング発生防止に効果的であるという報告がなされている¹⁴⁾。本実験においてもクロム酸、リン酸皮膜では着色電圧が高くなると電解中に試料表面全体から一様にガスが発生し、スポーリングは起こり難かった。これは皮膜のバリエー層中に多く散在する微小な欠陥がアルミニウム素地と酸化皮膜界面で発生すると考えられる H_2 ガスの多くの発生拠点および逃げ道となり、ガス発生が一部に集中するのを妨げるためにアルミニウム素地からの皮膜のはく離を防止するのである。

多孔質皮膜のバリエー層中の欠陥についてはその大きさや形態はまだ十分に明らかにされていないが、バリエー型皮膜で論じられている¹⁵⁾よりも微小でかつ高密度に存在すると思われる。しかし着色した皮膜の断面を観察すると析出高さにばらつきはあるがほぼどの孔にも析出物がみられることから、析出は欠陥による電子電流のみで行われるのではなく、欠陥を介した電子電流により一度金属析出が起ると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考えられる。

Fig. 6 Change of L value with coloring voltage on sulfuric acid films colored in various electrolytes.

(*1 peeling; *2 irregular coloring; *3 deposition; *4 breakdown)

Sulfuric acid films were formed at 10V for 30min (●), 15V for 30min (◐) and 20V for 30min (○).

(a) Tin sulfate, (b) copper sulfate, (c) cobalt sulfate, (d) nickel sulfate and (e) ferrous sulfate solutions.

3. 2 各種着色電解液中での硫酸皮膜の着色

図6に5種類の金属塩電解液中で電解着色した硫酸皮膜の着色後の L 値を示した。各種の着色電解液において着色が開始する電圧 (L 値19に対応する着色電解電圧) は、銅塩<コバルト塩<ニッケル塩<鉄塩<スズ塩電解液の順で高くなった。

V_f 20V硫酸皮膜では、ニッケル塩および鉄塩電解液で着色電圧が高くなると色むらや L 値の増大がみられた。コバルト塩電解液では着色電圧が増加しても L 値はほとんど変化せずはく離に到った。着色後の皮膜は大半が茶色から黒色系統の色調であったが、銅塩電解液では暗赤色から黒色の色調となった。また着色電圧 V_p 25Vを越えると絶縁破壊(火花放電)が生じ一部に銅の析出がみ

られた。

他の電解液のpHが3.3から3.9程度の弱酸性であるのに対し、銅塩およびスズ塩電解液のpHは1.4から1.7とかなり強い酸性である。酸性溶液中で皮膜を交流電解着色する時、金属電析に先立って皮膜の電気化学的溶解が発生し、次いで析出が起き始めると電析と交流皮膜の生成が同時に行われる機構が明らかにされている¹²⁾。銅塩およびスズ塩電解液でも低い着色電圧の場合に、交流皮膜の生成を伴っていると考えられる電解着色時の電流の時間変化が観察された。このことから他の電解液とは異なり、銅塩およびスズ塩電解液では皮膜の構造変化が生じ着色挙動に影響を与えていると考えられる。

スズ塩電解液は V_f 20V皮膜では淡い着色であったが、 V_f 15V皮膜では L 値が19以下の濃色が得られた。スズ塩電解液では着色電圧が16V (V_p 23V) 程度で濃い着色が得られることが報告されている¹⁶⁾。本実験でも V_p 25V程度で皮膜は着色されたが、黒色のような濃い着色は得られなかった。スズ塩電解液は他の電解液の場合と異なり、 L 値が大きくばらついており、沈殿が発生するなど電解液が著しく不安定であったことが着色に影響していると考えられる。

各電解液中での着色電圧範囲は絶縁破壊のために銅塩電解液で最も狭く、次いでニッケル塩、鉄塩およびスズ塩電解液がほぼ同じであり、コバルト塩電解液で最も広くなった。

V_f 10V皮膜ではニッケル塩電解液以外の電解着色液で皮膜表面全体への比較的均一な金属析出がみられた。しかしニッケル塩電解液でも着色時間を長くすると同様に表面への析出がみられ、これは V_f 10Vで30分間電解した皮膜が V_f 20V皮膜に比べて薄いために表面まで容易に金属の析出が起こるためであると考えられる。特に銅塩およびコバルト塩電解液では着色電圧 V_p 17.6V以上でそれぞれ銅色および銀色の外観を呈し、着色電圧が高いほど表面への析出量は増大する傾向にあった。また V_f 20V皮膜でも皮膜生成時間を短くした薄い皮膜では、 V_f 10V皮膜と同様に表面への均一な析出がみられた。

4. 結 論

硫酸、シュウ酸、リン酸、クロム酸の4種類の電解液から生成した皮膜をニッケル塩電解液中で電解着色し、その着色挙動を検討した。その結果着色のための最小の

交流電圧は同じ生成電圧でも皮膜により異なり、クロム酸<リン酸<硫酸<シュウ酸皮膜の順で高いことが明らかになった。また着色最小電圧と皮膜生成電圧との比はシュウ酸皮膜の場合を除いて、皮膜生成電圧が高いほど低い値を示した。これらの電解着色挙動の違いは各皮膜のバリアー層の性質の違いに起因し、皮膜中に含まれる欠陥量と関係していると考えられる。

5種類の金属塩電解液中での硫酸皮膜の着色挙動を調べた結果、着色が開始する電解電圧は銅塩<コバルト塩<ニッケル塩<鉄塩<スズ塩電解液の順で高くなり、また着色可能な電圧範囲は銅塩<ニッケル塩<鉄塩<スズ塩<コバルト塩電解液の順で広いことがわかった。

謝 辞

走査型電子顕微鏡観察に便宜を頂いた東京都立大学工学部 馬場宣良教授、見崎吉成氏に深謝します。またこの研究は軽金属奨学会の補助金を受けて行われたことを記し感謝の意を表します。

(1990-1-22 受理)

文 献

- 1) 浅田太平; 金属表面技術, **21**, 490 (1970)
- 2) 馬場宣良, 佐藤敏彦; 金属表面技術, **27**, 491 (1976)
- 3) 佐藤敏彦; 表面, **14**, 531 (1976)
- 4) 川合 慧, 山際洋一, 水沢 正, 渡辺 博; 金属表面技術, **27**, 320 (1976)
- 5) 雀部俊樹, 秋山明胤, 佐治 孝; 金属表面技術, **27**, 531 (1976)
- 6) A. Andersson, O. Hunderi and C. G. Granqvist; *J. Appl. Phys.*, **51**, 754 (1980)
- 7) 和田健二, 松井良夫, 堤 正幸, 内田健治; 金属表面技術, **31**, 307 (1980)
- 8) 水木一成, 馬場宣良; 金属表面技術, **32**, 35 (1981)
- 9) 佐藤敏彦, 井上 勇, 清水幹雄; 表面, **14**, 51 (1976)
- 10) 小野幸子, 佐藤敏彦; 金属表面技術, **32**, 184 (1981)
- 11) 横山正義, 林 美克; 住友軽金属技報, **21**, 7 (1980)
- 12) A. S. Doughty, G. E. Thompson, J. A. Richardson and G. C. Wood; *Trans. Inst. Met. Finish.*, **53**, 33 (1975)
- 13) 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)
- 14) V. Balasubramanian and B. A. Shenoi; *Met. Finish.*, **80**, 61 (1982)
- 15) G. E. Thompson and G. C. Wood; *Nature*, **286**, 471 (1980)
- 16) H. J. Gohausen and G. C. Schoener; *Plating and Surface Finish.*, **71**, 56 (1984)