報 文

(色材, 63 [9] 517-521, 1990)

アルミニウム陽極酸化皮膜のパステル調カラー化

石 田 慎 一*・伊 藤 征 司 郎**

要 旨

アルミニウム陽極酸化皮膜をパステル調カラー化することを目的として、硫酸アルミニウム水溶液に硫酸ニッケル(Ⅱ)、硫酸コバルト(Ⅱ)および硫酸亜鉛をそれぞれ添加した電解液中における電解着色について検討した。その結果、直流定電位を -20 V よりカソード側として電解着色すると、 Ni^{2+} 添加浴や Co^{2+} 添加浴では褐色のパステル調皮膜が、 Zn^{2+} 添加浴では灰色のパステル調皮膜が得られた。

パステル調皮膜が得られる理由は、アノードック・ストリッピングや EPMA による線分析の結果から、まず初めに、添加した金属イオンが皮膜孔底に還元・析出して褐色や灰色になったのち、 Al^{3+} の多核錯イオンが泳動・析出して皮膜上層部が白色になるためと推察した。

1. 緒 言

著者らは、これまでに白色のアルミニウム陽極酸化皮膜を得ることを目的として、主に Al^{3+} を主体とする水溶液中で電気泳動を利用する電解着色について検討してきた^{1)~4)}。その結果、 Al^{3+} と Mg^{2+} とを含む混合電解液中で電解着色した場合が、白色度や浴の安定性などの面でもっとも優れていることがわかった⁴⁾。この皮膜にアノードック・ストリッピング法を適用して着色機構を調べた。その結果、まず初めに、 Mg^{2+} が皮膜孔底で還元されたのち、水酸化物または酸化物として析出し、ついで、皮膜孔中に電気泳動してきた Al^{3+} の多核錯イオンが水の電気分解反応によって生じた OH^- によって加水分解され、オール化が進み、ついには水酸化物(水合物)となってその上に析出して白色になるものと推察した^{5), 6)}。

本研究は、この着色現象を利用して皮膜をパステル調カラーに着色することを試みたものである。つまり、電解浴として Mg^{2+} のかわりに Ni^{2+} 、 Co^{2+} および Zn^{2+} を添加した Al^{3+} 浴を用いて電解着色し、皮膜孔底に Ni^{2+} 、 Co^{2+} あるいは Zn^{2+} を金属の状態で還元・析出さ

せて褐色としたのち、 Al^{3+} の多核錯イオンを泳動・析出させて皮膜上層部を白色に被覆し、パステル調の着色皮膜を得ようとするものである。

2. 実 験

2.1 陽極酸化皮膜

実験に使用した陽極酸化皮膜は既報^{3), 4)}と同様の二重皮膜で、硫酸浴中で陽極酸化して得た膜厚 $9\text{ }\mu\text{m}$ の陽極酸化皮膜を、さらに、リン酸浴中で再陽極酸化したものである。

2.2 電 解 着 色

電解浴としては 0.1 mol/l の硫酸アルミニウム水溶液に硫酸ニッケル(Ⅱ)、硫酸コバルト(Ⅱ)および硫酸亜鉛を各各 $0.01\sim 0.1\text{ mol/l}$ となるように添加した浴を用いた(以下、それぞれ Ni^{2+} 添加浴、 Co^{2+} 添加浴、 Zn^{2+} 添加浴と略す)。

通電方法は直流電位走査法および直流定電位電解着色法とした。これらの方法は既法^{1)~4)}と同様である。

2.3 皮膜の着色状態

皮膜の着色状態は既報³⁾と同様、視覚による観察および色差を測定する方法で行った。色差の測定は日本電色工業(株)製測色色差計 ND-1001 DP 型で行い、Lab 表示した。

2.4 アノードック・ストリッピング

0.1 mol/l の Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} を添加した各電解浴中

平成 2.3.28 受理

* 日本アルミニウム工業(株)技術開発部
大阪市淀川区三津屋北 2-15-28 (〒532)

** 近畿大学理工学部応用化学科
東大阪市小若江 3-4-1 (〒577)

で直流定電位電解着色した皮膜について、既報⁵⁾と同様の方法でアノディック・ストリッピングを行った。

2.5 電子プローブ微小部分分析 (EPMA)

着色後の試験片を樹脂中に埋め込んで固定したのち、断面を研磨し、カーボン蒸着を行って測定用試験片とした。使用した装置は日本電子(株)製 JXA-8600 M 型である。

3. 結果および考察

3.1 直流電位走査法

0.1 mol/l の硫酸アルミニウム単独浴 (以下, Al^{3+} 単独浴と略す) と、これに 0.1 mol/l の Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} をそれぞれ添加した各電解浴中におけるカソード分極曲線を図-1 に示す。

Zn^{2+} 添加浴以外の曲線はいずれも -14 V 付近にピークがみられるが, Zn^{2+} 添加浴では, -1.7 V 付近から急激に電流が流れ, ピークは認められない。電位走査後の皮膜の色調は, Ni^{2+} 添加浴や Co^{2+} 添加浴では淡褐色のバステル調カラーであったが, Zn^{2+} 添加浴では表面に部分的に黒色の付着物が認められるだけであった。

また, カソード分極曲線におよぼす添加した金属イオンの濃度の影響は, 濃度を変化させても Ni^{2+} 添加浴や Co^{2+} 添加浴ではピーク電位はほとんど変化しないが, ピーク電流密度は, Ni^{2+} 添加浴では Ni^{2+} 濃度の増加とともに増加した。しかし, Co^{2+} 添加浴ではほとんど変化せず, その値は Al^{3+} 単独浴の値よりもやや低い値であった。 Zn^{2+} 添加浴では, 0.02 mol/l 以下の添加では図-1 の Al^{3+} 単独浴とほとんど同様の曲線であったが, 0.05 mol/l 以上の添加では図-1 に示したような曲線となった。

Fig. 1. cathodic polarization curves

3.2 直流定電位電解着色法

種々の濃度の金属イオンを添加した電解浴中で直流定電位 (-14 V) 電解を1分間行くと, 皮膜はいずれも淡黄色〜褐色に着色し, 金属イオンの濃度が増すほど濃色になった。

図-2 は金属イオンの添加濃度を 0.1 mol/l とした各電解浴中で, -10 V ~ -30 V の範囲で1分間定電位電解

Fig. 2. Relation between L value of the films colored by controlled potential electrolysis and V_c (controlled potential)

Fig. 3. Variation of a and b values of the films colored by controlled potential electrolysis in Al^{3+} - Ni^{2+} bath with V_c

して得た着色皮膜のL値とそのときの電位との関係を示したものである。

いずれの添加浴においてもL値は -14 V 付近で最小となり、それよりカソード側では、電位の増加にともなうて徐々に増加している。

また、このときの Ni^{2+} 添加浴から得られた着色皮膜のa, b値の変化を図-3に示す。

この図から、色調は $-12\sim-19\text{ V}$ では褐色に、 -20 V よりカソード側では、電位の増加にともなうて次第にa, b値とも0に近づき、パステル調カラー化は始めているのがわかる。このような色調の変化は、 Co^{2+} 添加浴からの着色皮膜においてもみられた。 Zn^{2+} 添加浴からの着色皮膜は、 $-12\sim-19\text{ V}$ では黄色に、 -20 V よりカソード側では灰色のパステル調皮膜が得られた。また、皮膜表面に局部的に黒色の付着物が認められた。

これらのことから、 Ni^{2+} 添加浴や Co^{2+} 添加浴ではカソード分極曲線におけるピーク電位付近で Ni^{2+} や Co^{2+} の還元・析出が盛んになり、褐色皮膜が得られ、それよりカソード側では Al^{3+} の多核錯イオンの泳動・析出も生じるために褐色のパステル調皮膜が得られるといえる。また、 Zn^{2+} 添加浴では、 Zn^{2+} は Ni^{2+} や Co^{2+} よりも析出しやすく、そのため、皮膜欠陥部で多量の金属亜鉛が析出して黒色の付着物になるものと思われる。そして、 -20 V よりカソード側では皮膜孔中にも多量の金属亜鉛が析出し、同時に、 Al^{3+} の多核錯イオンも泳動・析出するため、灰色のパステル調皮膜が得られるものと思われる。

3.3 アノードティック・ストリッピング

図-4および図-5は、 0.1 mol/l の Ni^{2+} 添加浴および Co^{2+} 添加浴中で定電位電解着色して得た皮膜を 0.1 mol/l の硫酸浴中でアノードティック・ストリッピングし

Fig. 4. Anodic polarization curves of the films colored by controlled potential electrolysis in $\text{Al}^{3+}\text{-Ni}^{2+}$ bath

Fig. 5. Anodic polarization curves of the films colored by controlled potential electrolysis in $\text{Al}^{3+}\text{-Co}^{2+}$ bath

たときのアノード分極曲線である。

いずれの添加浴においても、 -12 V および -14 V で電解着色した皮膜には、 $24\sim25\text{ V}$ 付近にピークやショルダーが認められる。この傾向は、 -18 V や -19 V で電解着色した皮膜にも認められた。しかし、 -20 V よりカソード側で電解着色して得た皮膜では、図からわかるように、このような傾向はほとんど認められない。

Zn^{2+} 添加浴からの電解着色皮膜の場合は、皮膜表面の黒色付着物がアノードティック・ストリッピング時に溶解し、アノード分極曲線が乱れるため、きれいな曲線が得られにくく、再現性も悪く、傾向もつかみにくかったが、 -20 V よりカソード側で着色して得た灰色のパステル調皮膜の場合は、ピークやショルダーもほとんど認められず、単調に増加する曲線を示す傾向が認められた。

図-6は Ni^{2+} 添加浴および Co^{2+} 添加浴中で電解着色した皮膜について、アノードティック・ストリッピングを行い、ストリッピング前後の色差 ΔE を着色電位に対してプロットしたものである。

いずれの添加浴においても、着色電位がカソード側になるほど ΔE は小さくなり、特に、 -20 V よりカソード側では、 ΔE は 1.0 前後となり、ほとんど脱色しなくなることがわかる。また、 Zn^{2+} 添加浴からの着色皮膜では、 -14 V 付近で着色した皮膜は完全に脱色したが、 -20 V よりカソード側で着色した皮膜はほとんど脱色しなかった。

以上のことから、 -19 V よりアノード側で電解着色

Fig. 6. Relation between ΔE and V_c

して得た皮膜では、孔中に還元・析出した金属がアノード分極曲線におけるピークやショルダーの認められた電位付近で溶出し、皮膜も脱色するが、 -20 V よりカソード側で電解着色した皮膜では脱色しないことがわかる。これは、 -20 V 付近から Al^{3+} の多核錯イオンが孔中に泳動・析出しはじめ、アルミニウムの水酸化物や酸化物となって充填され、先に、孔中に析出した金属の溶出を妨害するためと思われる。しかし、 Al^{3+} 単独浴からの白色皮膜のように完全に脱色しないのではなく、 Al^{3+} と Mg^{2+} とを含む混合電解浴からの白色皮膜のように、ごくわずかに脱色する⁵⁾。

3.4 EPMA による線分析

図-7 は 0.1 mol/l の Ni^{2+} 添加浴中で定電位 (-14 V) 電解着色した皮膜の EPMA による線分析の結果である。

Fig. 7. Line analysis by EPMA of the film colored by controlled potential electrolysis ($V_c = -14\text{ V}$) in Al^{3+} - Ni^{2+} bath

皮膜孔底にニッケルが多く存在しているのが認められる。着色電位を -20 V や -24 V として電解着色した皮膜も同様にニッケルは皮膜孔底に存在していた。また、 Co^{2+} 添加浴や Zn^{2+} 添加浴からの着色皮膜も同様にコバルトや亜鉛は皮膜孔底に存在していた。

文 献

- 1) S. Itô, S. Isida, S. Hagino, T. Onaka, S. Manaka, M. Tanaka: *J. Jpn. Soc. Color Mater.*, 60, 437 (1987)
- 2) 伊藤征司郎, 石田慎一, 萩野清二, 大中 隆, 間中四郎, 田中雅美: 色材, 61, 7 (1988)
- 3) 伊藤征司郎, 石田慎一, 田中雅美: 色材, 61, 419 (1988)
- 4) 石田慎一, 伊藤征司郎: 色材, 62, 651 (1989)
- 5) 石田慎一, 伊藤征司郎: 表面技術, 40, 1394 (1988)
- 6) 石田慎一, 伊藤征司郎: 色材, 63 (11), (1990) 掲載予定

Pastel Coloring of Anodic Oxide Film on Aluminum

Shin-ichi ISHIDA* and Seisirô ITO*

* Technical & Development Dept., Nippon Aluminium Mfg. Co., Ltd.
2-15-28, Mitsuyakita, Yodogawa-ku, Osaka 532 Japan

** Faculty of Science and Engineering, Kinki University
Kowakae Higashiosaka, Osaka 577 Japan

Abstract

In order to give a pastel color to an anodic oxide film on aluminum, electrolytic coloring in alu-

minum sulfate solution containing nickel(II) sulfate, cobalt(II) sulfate, or zinc sulfate was studied.

When DC controlled potential used for the electrolytic coloring was more cathodic than -20 volts, brownish or grayish pastel color was obtained from electrolyte containing Ni^{2+} or Co^{2+} , or Zn^{2+} , respectively.

These colored films were subjected to the anodic stripping and the line analysis by EPMA. It was found that the pastel-colored films were formed in the following way. First the films showed brown or gray because the added metallic ions were reduced and deposited in the bottom of the film pores. Then the top of the films became white because multinuclear complex ions of Al^{3+} were migrated and deposited.

Key-words : Aluminum, Anodic Oxide Film, Electrolytic Coloring