

Co²⁺-Al³⁺浴中でのアルミニウム陽極酸化皮膜の 灰色電解着色

AC Electrolytic Gray Coloring of Anodic Oxide Films on Aluminum in Co²⁺-Al³⁺ Bath

藤 田 哲 司*, 荻 野 清 二*
石 田 慎 一*, 伊 藤 征 司 郎**
Tetsuji FUJITA, Seiji HAGINO
Shin-ichi ISHIDA, Seisiro ITO

1. 緒 言

著者らは、これまでに、アルミニウム多孔質陽極酸化皮膜を硫酸アルミニウムと、硫酸ニッケル(Ⅱ)あるいは硫酸コバルト(Ⅱ)との混合浴中で交流電解着色すると青色の皮膜が得られることを報告した¹⁾。このとき用いた陽極酸化皮膜は、硫酸浴中で陽極酸化して得た皮膜をさらにリン酸浴中、直流で再陽極酸化して得た二重皮膜であった。今回は、このリン酸浴中での再陽極酸化を交流電解で行い、得られた二重皮膜を硫酸アルミニウムと硫酸コバルト(Ⅱ)との混合浴中で交流電解着色した。その結果、直流で再陽極酸化した皮膜では得られなかった灰色系の着色皮膜が得られたので報告する。

2. 実験方法

2.1 陽極酸化

使用した陽極酸化皮膜は、A60635-T5 材(大きさ62.5×40×1mm)を17% 硫酸浴中で陽極酸化(1.5A/dm², 20℃)して得た厚さ9μmの硫酸浴皮膜を、さらに、10% リン酸浴(25℃)中で交流定電圧電解(昇圧速度は1V/

sec)して得た二重皮膜である。また、比較として、硫酸浴皮膜を同じリン酸浴中で直流定電圧電解(定電圧16Vを10分間印加、昇圧速度30秒)して得た二重皮膜も用いた。

2.2 電解着色

電解着色は、硫酸アルミニウム・16.2水と硫酸コバルト(Ⅱ)・七水和物との混合浴(20℃)中、交流電圧走査法(走査速度は0.1V/sec)および交流定電圧電解着色法(昇圧速度は1V/sec、着色時間は3分間)で行った。以下、硫酸アルミニウム・16.2水および硫酸コバルト(Ⅱ)・七水和物は、単に、硫酸アルミニウムおよび硫酸コバルト(Ⅱ)と略す。

2.3 皮膜の着色状態

皮膜の着色状態は、目視による観察および色差を測定する方法で行った。色差は、日本電色工業(株)製の測色色差計ND-1001DP型を用いて測定し、L*、a*、b*表色系で表示した。

2.4 電子プローブ微小部分分析(EPMA)

皮膜断面の線分析を日本電子(株)製電子プローブマイクロアナライザーJXA-8600M型を用いて行った。

3. 結果および考察

3.1 リン酸浴中での直流電解と交流電解との比較

硫酸浴皮膜をリン酸浴中で直流16V、10分間電解および交流10V、5分間電解して得た二重皮膜を、0.1mol/Lの硫酸アルミニウムと0.1mol/Lの硫酸コバルト(Ⅱ)との混合浴中、0.1V/secの走査速度で交流電圧走査したときの電流-電圧曲線を図1に示す。

* ㈱日本アルミ 技術研究所

(〒520-32 滋賀県甲賀郡甲西町小砂町1番地)

Technical Research Laboratories,

Nippon Aluminium Co., LTD.

(1, Kosuna, Kosei-cho, Koga-gun, Shiga 520-32)

** 近畿大学理工学部応用化学科

(〒532 東大阪市小若江3-4-1)

Department of Applied Chemistry, Faculty of

Science and Engineering, Kinki University

(3-4-1, Kowakae, Higashiosaka, Osaka 577)

— 論 文 —

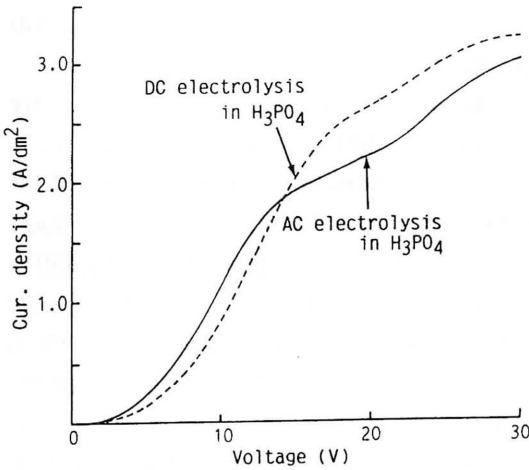


図1 電流-電圧曲線

交流の場合は14V付近に、直流の場合は17V付近にそれぞれ Co^{2+} の還元反応に基づくピークあるいはショルダーが認められる。これはバリアー層厚さの違いによるものと思われる。つまり、リン酸浴中での再陽極酸化によってバリアー層の厚さも変化するが、交流電解の場合は、実効電圧の $\sqrt{2}$ 倍といわれている²⁾ので、バリアー層の厚さは約14V($10\text{V} \times \sqrt{2}$)に対応したものとなるのに対し、直流電解の場合は実効電圧とほぼ同じ電圧(16V)に対応すると思われるため、還元反応が生起する電圧にも差が現れたものと思われる。また、いずれも25V付近から、皮膜表面からのガス発生が盛んになり、水の電気分解反応が活発になった。

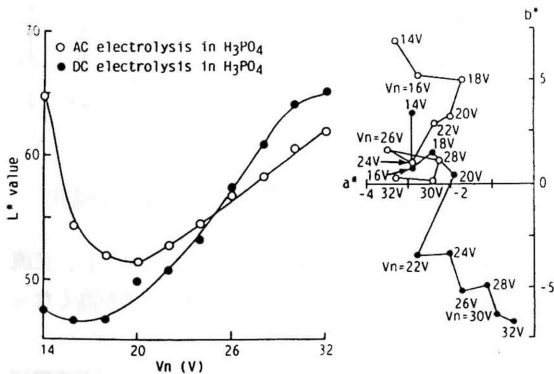


図2 皮膜の色の变化

図2は、図1と同じ皮膜を着色浴中で交流定電圧電解着色して得た皮膜の着色電圧(V_n)による色の变化を示したものである。

いずれも V_n の増加にともなって b^* 値が減少しているが、リン酸浴中で直流電解して得た二重皮膜の場合、 V_n が22V以上になると、 b^* 値が負の値になり、26V以上になると青色の皮膜になっている。しかし、交流電解して得た二重皮膜の場合、24V以上で緑がかった灰色になっている。また、 L^* 値は、 V_n が24V以下では交流電解して得た二重皮膜の方が高いが、 V_n が26V以上では逆転している。

以上の結果から、リン酸浴中での再陽極酸化を交流および直流で行うと、電流-電圧曲線においては大きな差はないが、得られる皮膜の色調には差が認められるのがわかる。

リン酸浴中で直流で再陽極酸化して得た二重皮膜を硫酸コバルト(II)-硫酸アルミニウム混合浴中で交流電解着色すると、着色電圧が高くなるにつれ、コバルトの還元析出→コバルトのアノード溶出→コバルトの加水分解→アルミニウム多核錯イオンの電気泳動と加水分解→コバルトおよびアルミニウム水和物の析出という順で皮膜孔中で反応が生起するために青色になると考えた^{1), 3)}が、そのためには、皮膜の孔が孔底側で拡大され、皮膜表面側はそのままの状態(いわゆるボトル型の孔)になっている必要があった。しかし、交流電解で再陽極酸化すると、孔壁全体が溶解し、孔径は孔底から表面全体にわたって拡大されると考えられるので、コバルトのアノード溶出→コバルトの加水分解が孔内でスムーズに生じないことが考えられる。しかし、後述するように、リン酸浴中での交流電解の条件によっては、青色皮膜が得られることもあり、皮膜構造だけでなく、皮膜中に混入するリン酸イオンの量によっても色調が変化することも考えられる。

3.2 リン酸浴中での交流電解条件の影響

リン酸浴中、10Vを3、5、7分間印加して交流電解して得た二重皮膜を、0.1mol/Lの硫酸アルミニウムと0.1mol/Lの硫酸コバルト(II)との混合浴中、交流定電圧電解着色して得た皮膜の V_n による色の变化を図3に示す。

もっとも L^* 値が低くなる V_n は、リン酸浴中での交流

— 論 文 —

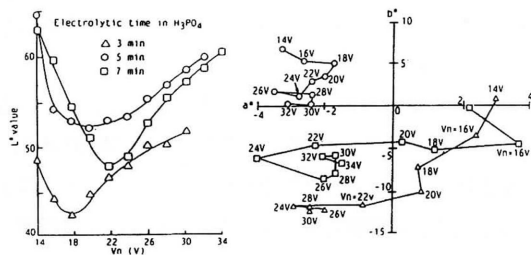


図3 リン酸処理時間にもなう皮膜の色の变化

電解時間が3分では18V、5分では20V、7分では22Vとなっている。また、3分の場合がもっとも L^* 値が低く、7分、5分の順に高くなっている。

色調は、 V_n が高くなるほど、リン酸浴中での交流電解時間が3分および7分の場合は青緑色系となり、5分の場合では緑がかった灰色となっている。

ここには示さなかったが、着色浴中での電圧走査による電流-電圧曲線は、リン酸浴中での交流電解時間の影響を受けず、一定であった。したがって、リン酸浴中での交流電解時間によって皮膜の色が異なるのは、皮膜構造の違いや、リン酸イオンの皮膜中への混入量の違いなどによる皮膜性状の変化によるところが大きいと思われる。

リン酸浴中、10～17.5Vで5分間交流電解して得た二重皮膜を、0.1mol/Lの硫酸アルミニウムと0.1mol/Lの硫酸

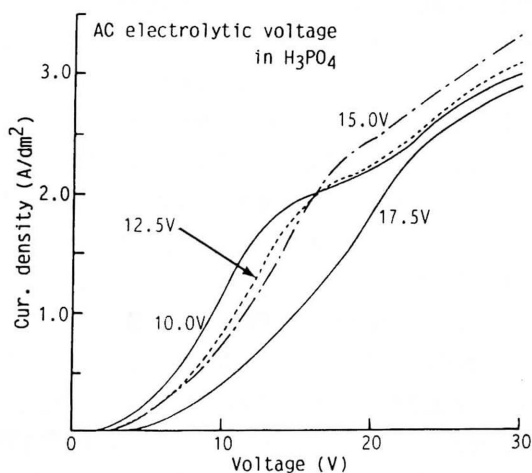


図4 電流-電圧曲線 (リン酸処理電圧の影響)

コバルト(II)との混合浴中、交流電圧走査したときの電流-電圧曲線の変化を図4に示す。

リン酸浴中での交流電解電圧が高くなるにつれ、曲線の立ち上がりは、高電圧側に移行している。これは、リン酸浴中での交流電解による二重皮膜のバリアー層の厚さの増加によるものと考えられる。また、 Co^{2+} の還元反応に基づくショルダーはリン酸浴中での交流電解電圧が高くなるほど高電圧側に移動しているが、水の電気分解反応が盛んになるショルダーはいずれも23V付近で変化していない。また、リン酸浴中での交流電解電圧が17.5Vの場合は23V付近にショルダーを示しているが、この付近では Co^{2+} の還元反応と同時に水の電気分解反応も生じているものと考えられる。

電圧走査後の皮膜の色は、10Vおよび12.5Vで交流電解して得た二重皮膜の場合は灰色に、15Vの場合はむらのある灰色に、17.5Vの場合はほとんど着色しなかった。

リン酸浴中、10Vおよび12.5Vで5分間交流電解して得た二重皮膜を、0.1mol/Lの硫酸アルミニウムと0.1mol/Lの硫酸コバルト(II)との混合浴中、交流定電圧電解着色して得た皮膜の V_n による色の变化を図5に示す。

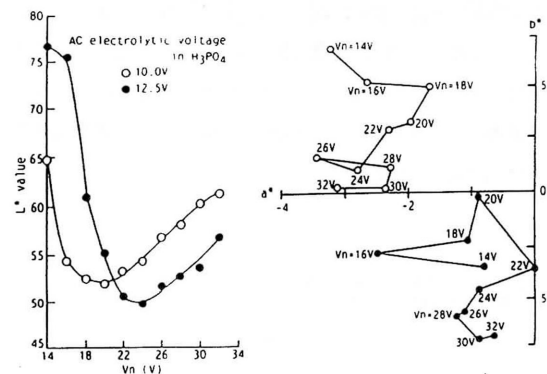


図5 リン酸処理電圧にもなう皮膜の色の变化

L^* 値はいずれもある V_n において最小値を示し、交流電解電圧が10Vの場合よりも12.5Vの場合の方が高くなっている。

皮膜の色は、 V_n が高くなるとリン酸浴中での交流電解電圧が10Vの場合は緑色がかった灰色であるが、12.5Vの場合は青色系となっている。

- 論 文 -

3.3 電解着色浴組成の影響

リン酸浴中、10Vで5分間交流電解して得た二重皮膜を、硫酸コバルト(Ⅱ)の濃度を0.1mol/L一定とし、硫酸アルミニウムを0~0.2mol/Lの範囲で変化させた着色浴中、交流電圧走査したときの電流-電圧曲線を図6に示す。

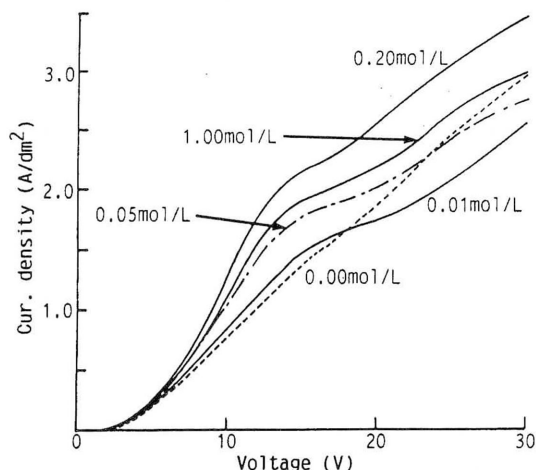


図6 電流-電圧曲線〔着色浴中の硫酸アルミニウム濃度の影響〕

いずれの曲線も14V付近にショルダーを示し、さらに高電圧では、硫酸アルミニウム無添加浴の場合は、ほぼ直線的に増加しているが、硫酸アルミニウム添加浴では26V付近にショルダーが認められる。また、電流値は、硫酸アルミニウム無添加浴の場合を除くと、硫酸アルミニウムの添加量が増すほど増加している。

電圧走査後の皮膜の色は、硫酸アルミニウム無添加浴を除くと、いずれも灰色であったが、硫酸アルミニウム無添加浴の場合は、むらのある灰色であった。

リン酸浴中、10Vで5分間交流電解して得た二重皮膜を、硫酸アルミニウム0.1mol/L一定とし、硫酸コバルト(Ⅱ)を0~0.1mol/Lの範囲で変化させた着色浴中、交流電圧走査したときの電流-電圧曲線を図7に示す。

硫酸コバルト(Ⅱ)の添加量の増加にともなう、電流が増加している。電圧走査後の皮膜の色は、硫酸コバルト(Ⅱ)無添加浴の場合は白色で、硫酸コバルト(Ⅱ)の添加量が0.3mol/Lまでは灰色、0.5mol/Lの場合は濃い灰色、1.0mol/Lの場合は灰色がかった褐色となった。

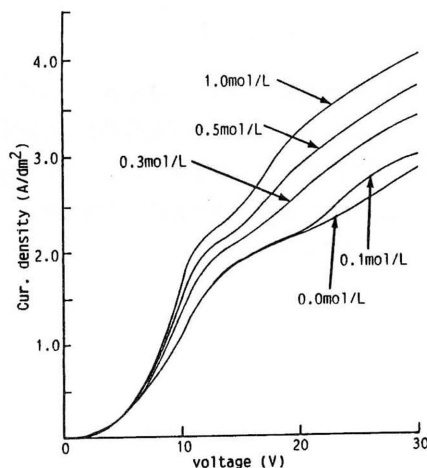


図7 電流-電圧曲線〔着色浴中の硫酸コバルト(Ⅱ)濃度の影響〕

以上の結果から、硫酸コバルト(Ⅱ)の濃度を0.1~0.5mol/Lとし、硫酸アルミニウムの濃度0.01mol/L以上とした混合浴を用いると、灰色皮膜がえられることがわかった。

3.4 EPMAによる線分析

リン酸浴中、10Vで5分間交流電解して得た皮膜を、0.1mol/Lの硫酸アルミニウムと0.1mol/Lの硫酸コバルト(Ⅱ)との混合浴中、 $V_n=24V$ として3分間電解着色して得た緑味がかった灰色皮膜の線分析結果を図8に示す。Coは皮膜孔底に、Pは皮膜全体に分布している。

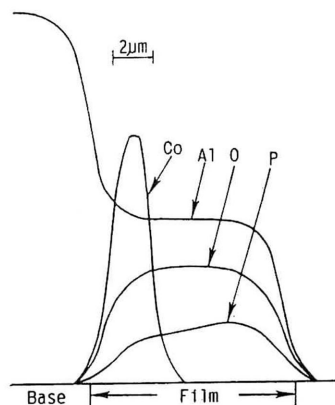


図8 EPMAによる線分析

－ 論 文 －

4. 総 括

リン酸浴中で交流電解して得た二重皮膜を、硫酸コバルト（Ⅱ）と硫酸アルミニウムとの混合浴中、交流電解着色すると、リン酸浴中で直流電解して得た二重皮膜を用いた場合に得られた青色皮膜と類似の皮膜の他に、緑味があった灰色皮膜も得られた。

文 献

- 1) 石田愼一、伊藤征司郎：表面技術、41, 1054(1990)
- 2) 小野幸子、佐藤敏彦：金属表面技術、32, 184(1981)
- 3) 石田愼一、伊藤征司郎：色材、63, 666(1990)