

— 論文 —

アルミニウムアノード酸化皮膜細孔中への 金属水酸化物の電析による電解着色

Electrolytically colored anodic oxide coating by the electrodeposition of metalhydroxide

近畿大学 理工学部 藤野隆由¹⁾

1. 緒言

アルミニウムに対してアノード酸化を行うと、電解浴組成によってバリアー型と呼ばれる皮膜やポーラス型と呼ばれる皮膜が得られることは知られている。ポーラス型アノード酸化皮膜は、表面に nm オーダーの細孔が整然と配列した構造を有しており、元来は耐久性や意匠性の付与を目的で行われてきた。^{1) 4)} そのポーラスアノード酸化皮膜の着色法には、金属塩浴中で電解することにより孔底部に金属を電析させる電解着色や、有機染料を定着させる染色などがある。しかし電解着色は耐候性には優れているが、色の種類に乏しく、また、染色は様々な色彩を有するが、耐候性に課題があることが現状である。したがって、このような課題を解決する電解着色が望まれる。金属は金属単体の他に酸化物や水酸化物のような存在状態によって発現する色が異なる。一例として、金属水酸化物および酸化物は、Cr (Ⅲ) なら蒼白～緑色、Fe (Ⅲ) なら赤褐色～赤色、Ti (Ⅳ) なら白色など、様々な色彩を有する。また、金属酸化物には光触媒をはじめとした特殊な機能性を有するものも少なく、これらを電析させることが可能となれば、Al アノード酸化皮膜に多様な色彩や機能性を付与することができる。

本研究では、ポーラス酸化皮膜の細孔中に金属水酸化物を電析させることを目的し、耐候性に優れた従来にない色彩を有する電解着色について検討した。

2. 試薬および装置

2.1 試薬

純アルミニウム板 (純度 :99.85%、30 × 50 × 0.4 mm、A1085 材)

水酸化ナトリウム (関東化学(株)製、特級)

硝酸 (関東化学(株)製、特級)

硫酸アルミニウム (関東化学(株)製、特級)

硫酸チタニル (キシダ化学(株)製、特級)

硫酸第二鉄 (関東化学(株)製、特級)

硫酸アンモニウムクロム (Ⅲ) (関東化学(株)製、鹿一級)

硫酸 (関東化学(株)製、特級)

しゅう酸二水和物 (関東化学(株)製、鹿一級)

アンモニア水 (関東化学(株)製、特級)

1) Kinki University, School of Science & Engineering, Takayoshi Fujino

—論文—

2.2 装置

バイポーラ電源装置 (KEPCO 製、BOP 100-1M)
 交流電源装置 (山菱電気(株) (現(株) YAMABISHI) 製、N-130-10)
 マルチメーター (KEITHLEY 製、2000 MULTIMETER)
 ファンクションジェネレーター (株) KENWOOD 製、FG-273)
 走査電子顕微鏡 (株) 日立ハイテクノロジーズ製、S-4800)
 日立マイルドスパッタ (株) 日立ハイテクノロジーズ製、E-1030 型)
 オスミウムコーター (株) 真空デバイス製、HPC-30)
 ICP 発光分析装置 (株) 島津製作所製、ICPS-7500)
 分光光度計 (株) 日立製作所製、U-4000、200-10)
 透過型電子顕微鏡 (日本電子(株)製、JEM-3010)
 グロー放電発光表面分析装置 (株) 堀場製作所製、GD-Profilter2)
 同時測光方式分光式色差計 (日本電色工業(株)、SQ-2000)

3. 実験方法

3.1 アルミニウムアノード酸化皮膜の作製方法

0.10 mol dm⁻³ 水酸化ナトリウムと 0.10 mol dm⁻³ 硝酸により、エッチングおよびデスマット処理を行った純アルミニウム板 (A1085 材 50 × 30 × 0.4mm) に、8.0 × 10⁻² mol dm⁻³ 硫酸アルミニウムを添加した 1.5 mol dm⁻³ 硫酸浴中において、電流密度 1 A dm⁻² で 60 分間アノード酸化を行い、膜厚約 18 μm の皮膜を作製した。このとき、対極には炭素棒を用い、浴温度を 293 K 一定とした。その後、電流回復法により 15 V から 10 V まで低下させ、電流密度 0.83 A dm⁻² まで回復させバリアー層を制御した。

3.2 アノード酸化皮膜細孔中への金属水酸化物の電析方法

アノード酸化皮膜の細孔内部に Table 1 に示す電解浴中において、交流定電圧電解により Cr、Fe および Ti の金属水酸化物を電析させた。電解条件は浴電圧を 6 ~ 12 V、電解時間を 1 ~ 10 分間とした。その後、真空乾燥し、473K で一時間熱処理した。以後、作製した皮膜を Cr hydroxide/Al₂O₃、Fe hydroxide/Al₂O₃ および Ti hydroxide/Al₂O₃ 皮膜と表記する。

Table 1 Bath conditions for electrolytic deposition

Cr bath	Fe bath	Ti bath
0.05 M Cr(NH ₄)(SO ₄) ₂	0.05 M Fe ₂ (SO ₄) ₃	0.05 M TiOSO ₄
0.5 M NH ₄ SCN	0.3 M H ₂ C ₂ O ₄	0.3 M H ₂ C ₂ O ₄
pH 4.5	pH 4.5	pH 5

—論文—

3.3 電析させた金属水酸化物の定量法

アノード酸化皮膜の細孔内部に電析した Cr、Fe および Ti を定量するために、電析皮膜 (30 × 50 mm、18 μm) を熱濃硫酸に溶解し、ICP 発光分析装置で測定した。

3.4 着色皮膜の紫外・可視吸収スペクトル分析 (UV/vis)

473 K で熱処理前後における Cr hydroxide/Al₂O₃、Fe hydroxide/Al₂O₃ および Ti hydroxide/Al₂O₃ 皮膜の UV/vis スペクトルを波長 200 ~ 800 nm の領域で測定した。比較として、Cr、Fe および Ti の電解浴をアンモニア水により加水分解させた沈殿物のスペクトルも測定した。

3.5 電解着色皮膜の TEM 断面観察

アノード酸化皮膜並びに Ti hydroxide/Al₂O₃ 皮膜の細孔内部に存在する Ti 水酸化物の電析状態を調べるために、皮膜断面の TEM 観察を行った。試験片は、エポキシ樹脂中に固定し、マイクロームで超薄切片にした。

3.6 GD-OES 分析による深さ方向分析

Cr hydroxide/Al₂O₃、Fe hydroxide/Al₂O₃ および Ti hydroxide/Al₂O₃ 皮膜の深さ方向における元素の分布状態を調べた。比較として、アノード酸化皮膜の深さ方向における元素分布状態も測定した。測定元素は Al、O、Cr、Fe および Ti とし、酸化皮膜表面からアルミニウム素地金属まで測定した。

3.7 色差計による測色観察

473 K で熱処理前後の Cr hydroxide/Al₂O₃、Fe hydroxide/Al₂O₃ および Ti hydroxide/Al₂O₃ 皮膜の色調を L*、a*、b* 表色系にて測色した。Cr と Ti の浴電圧は 9 V、Fe は 10 V とし、電解時間を 1 分および 5 分とした。

4. 結果および考察

4.1 電解着色時における電流密度 - 電圧曲線 (I-E 曲線)

Cr、Fe および Ti 水酸化物を電析させたときの電流密度 - 電圧曲線を Fig.1 に示す。いずれの電解浴においても同一の傾向が見られ、6 V 以下の電圧では、ほとんど電流が流れず、皮膜の外観にも変化が見られなかった。さらに電圧を印加すると電流密度が急激に上昇し始め、それぞれの金属水酸化物が電析した。また、いずれの電解浴においても印加電圧が 10 V を超えると、水素の発生が顕著になりスポーリングを発生した。

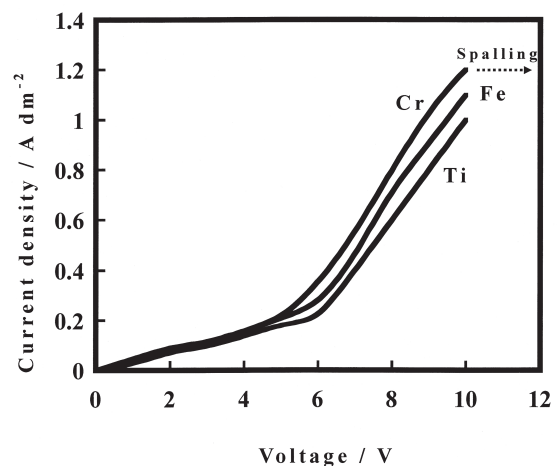


Fig.1 I-E curves on electrodeposition of metal hydroxide in sulfuric acid

—論文—

4.2 金属水酸化物の電析量

4.2.1 電析量における電解浴の pH の影響

電解浴の pH を変化させ皮膜中に電析させた金属種の電析量を Fig. 2,3 に示す。電解条件は、Cr 浴では pH3.3 ~ 4.5、浴電圧を 9 V で電解時間を 5 分間とした。Fe 浴では pH2.0 ~ 4.5、浴電圧 10 V で電解時間を 10 分間とし、Ti 浴では pH2.0 ~ 5.0、浴電圧 9 V で電解時間を 5 分間の条件で行った。Cr 浴から得られた皮膜では、pH3.3 から電析量が増加し始め、pH4.5 のときに最も電析量が多くなり pH に比例して増大することがわかった。その理由としては、電解浴の pH が低い時は Cr^{3+} が安定に存在するために加水分解し難く、pH が高くなるに伴って加水分解され易くなるためと考えられる。Fe 浴から得られた皮膜の場合では、pH3.5 までは Fe 水酸化物がほとんど電析せず、pH3.5 以上で電析量が急激に増加した。また Ti 浴から得られた皮膜では、pH4.0 までは Ti 水酸化物がほとんど電析せず、pH 4.0 以上になると電析量が急激に増加した。これらの結果から、電析量と pH の関係は Cr 浴と Fe、Ti 浴では大きく傾向が異なっていることがわかった。この理由としては、Fe 浴と Ti 浴ではしゅう酸が存在することによって $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ や $[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ の錯イオンが形成される^{5) 6)}。これらの錯体は Fe では pH3.5、Ti では pH4.0 まで安定に存在しており、電解により生成する OH⁻ では加水分解されないことが予想される。しかし、それ以上の pH になると錯イオンのキレート生成定数が小さくなり、生成物が不安定となる。そのため電解による加水分解が可能になると考えられる。

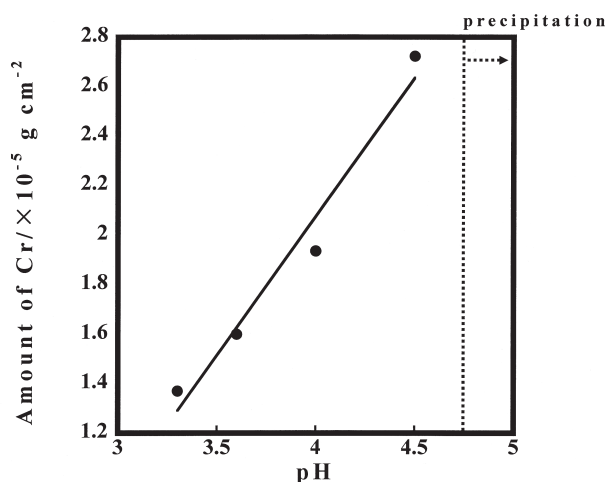


Fig.2 Contents of Cr in anodized aluminum with changing pH of electrolytic bath

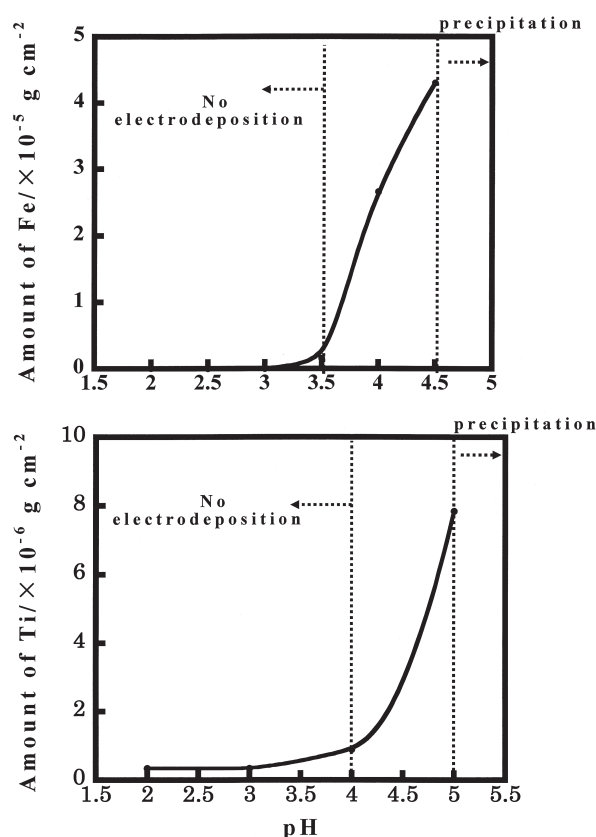


Fig.3 Contents of Fe and Ti in anodized aluminum with changing pH of secondary electrolytic bath

—論文—

4.2.2 電析量における電圧の影響

Cr、Fe および Ti 電解浴における浴電圧を変化させたときの電析量を Fig.4 に示す。電解条件は Cr 浴では pH4.5、電解時間を 5 分間とし浴電圧を 5～9 V とした。Fe 浴で pH4.5、電解時間を 5 分とし浴電圧を 6～10 V とした。Ti 浴では pH5.0、電解時間を 5 分間とし浴電圧を 6～9 V とした。電析量はいずれの金属水酸化物においても電圧に対して比例して増加していることがわかった。この結果から電圧 1 V 当たりの電析量は Cr では $6.30 \times 10^{-6} \text{ g cm}^{-2} \text{ V}^{-1}$ 、Fe では $5.56 \times 10^{-6} \text{ g cm}^{-2} \text{ V}^{-1}$ 、Ti では $2.62 \times 10^{-6} \text{ g cm}^{-2} \text{ V}^{-1}$ となり、 $\text{Cr} > \text{Fe} > \text{Ti}$ の順で電析量が多くなることがわかった。これは、電解浴中の生成イオン種の安定性に起因していると考えられる。すなわち、イオン種の安定性は $\text{Ti} > \text{Fe} > \text{Cr}$ の順で、前述の pH と電析量との関係が一致していると考えられる。また、浴電圧が低いと電流がほとんど流れていないために電析量が少ないことが考えられる。浴電圧を Cr、Ti 浴では 9 V 以上、Fe 浴では 10 V 以上にすると、皮膜の剥離が認められた。その理由としては、電解によって生成する OH^- により金属水酸化物が加水分解されて析出し、同時に、発生する電子は H_2 の生成に消費される。このように高い電圧を印加することにより水素生成が激しくなり皮膜が剥離したと考えられる。

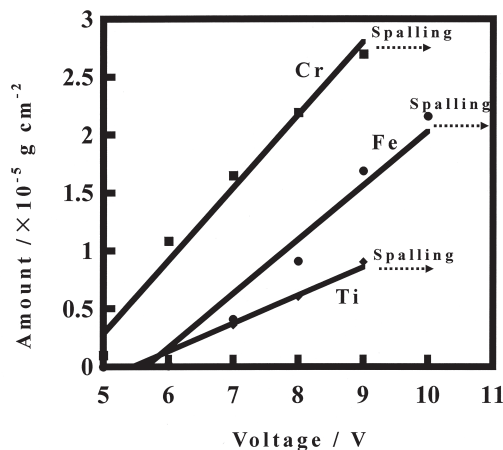


Fig.4 Determination of Cr Fe and Ti in anodized aluminum with changing electrolytic voltage

4.2.3 電析量における電解時間の影響

Cr、Fe および Ti 電解浴における電解時間を変化させたときの電析量を Fig.5 に示す。電解条件は Cr 浴では pH4.5、浴電圧 9 V、電解時間を 1～5 分とした。Fe 浴では pH4.5、浴電圧 10 V、電解時間を 1～10 分とし、Ti 浴では pH5.0、浴電圧 9 V、電解時間を 1～5 分とした。Cr、Fe および Ti 共に電圧を変化させた時と同様に、同一の傾向が見られ、Cr、Ti は 5 分まで、Fe は 10 分まで電析量が直線的に増加した。しかし、それ以上長時間の電解を行うと、皮膜にスポーリングが起き、皮膜の剥離が認められた。その理由は電解時間が長くなるに伴い、電析量が増大することで、電気抵抗が高くなり、ジュール熱によって皮膜が剥離すると考えられる。すなわち、皮膜と Al 素地の界面において強い応力が発生すると考えられる。

—論文—

4.3 電解着色皮膜の紫外・可視吸収スペクトル分析

473 K で熱処理前後における電解着色皮膜の紫外・可視吸収スペクトル結果を Fig.6 ～ 8 に示す。金属水酸化物を電析させた皮膜はアノード酸化皮膜には見られない吸収端を有するスペクトルが確認できた。熱処理前において、Cr 皮膜は約 415nm と 590nm をピークとするブロードなスペクトルが見られ、Fe 皮膜は 590nm、Ti 皮膜は 340nm からのスペクトルの立ち上がりが見られた。また、電解浴から沈殿させた粉末状のものと比較すると Cr はほとんど変化が見られなかったのに対し、Fe では約 100nm、Ti では約 50nm のブルーシフトが確認できた。その理由としては、量子サイズ効果が起因していると考えられる。半導体には、その種類にもよるが、粒子径が数 nm 以下になると量子サイズ効果に基づく吸収スペクトルのブルーシフトが起こることが知られている。^{7) 8)} Ti と Fe を比較して Ti は量子サイズ効果が起こりにくいためにシフト幅が狭いと考えられる。焼成後において、それぞれの皮膜の吸収スペクトルを比較すると、いずれの金属水酸化物を電析させたものも 10nm 程度レッドシフトすることが確認できた。これは熱処理を施すことで金属水酸化物粒子が凝集したためにレッドシフトしたと考えられる。

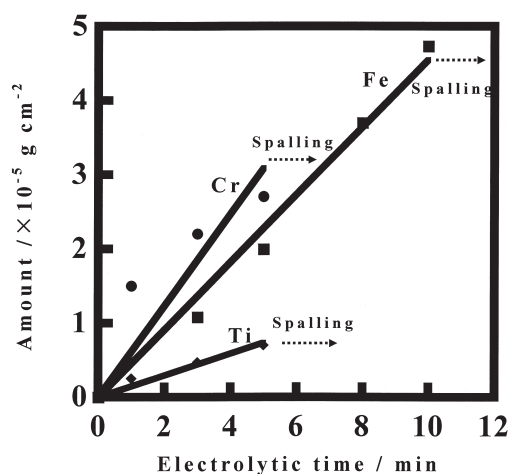


Fig.5 Contents of Cr, Fe and Ti in anodized aluminum with changing electrolytic

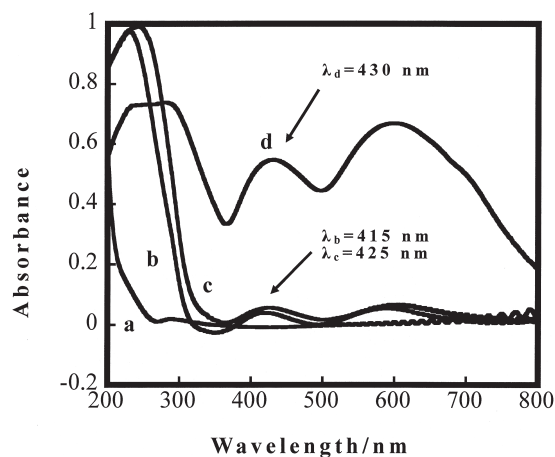


Fig.6 UV/vis spectra of Cr hydroxide films
a)Anodized aluminum
b)Cr hydroxide/Al₂O₃ film without calcination
c)Cr hydroxide/Al₂O₃ film with calcination
d)Cr hydroxide (precipitation)

—論文—

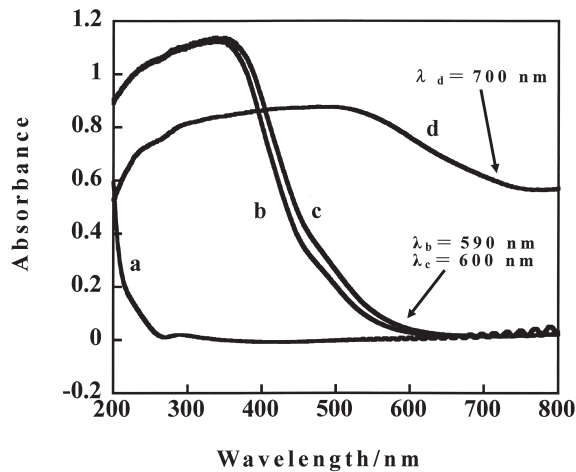


Fig.7 UV/vis spectra of Fe hydroxide films
a)Anodized aluminum
b)Fe hydroxide/ Al_2O_3 film without calcination
c)Fe hydroxide/ Al_2O_3 film with calcination
d)Fe hydroxide (precipitation)

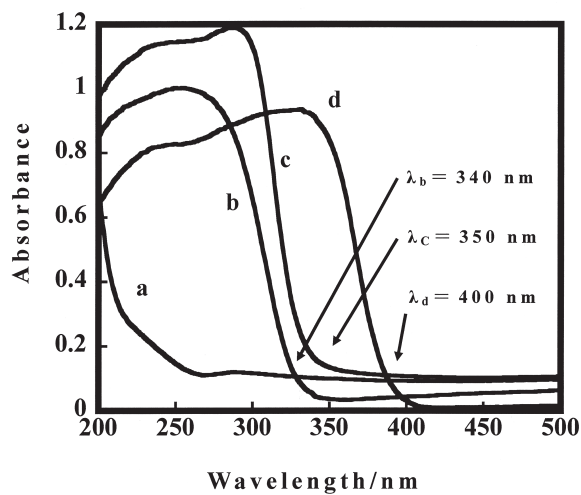


Fig.8 UV/vis spectra of Ti hydroxide films;
a)Anodized aluminum
b)Ti hydroxide/ Al_2O_3 film without calcination
c)Ti hydroxide/ Al_2O_3 film with calcination
d)Ti hydroxide (precipitation)

4.4 電解着色皮膜の TEM 断面観察

アノード酸化皮膜および Ti 水酸化物の TEM 断面観察を行った結果を Fig.9 に示す。アノード酸化皮膜の孔内部には、Ti 水酸化物が均一に分散していることが確認できた。粒子径は 3 nm 以下であり、Ti 水酸化物微粒子が高分散状態で存在していることがわかった。このことは、前述の UV/vis スペクトルで見られたブルーシフトの結果を支持していると考えられる。

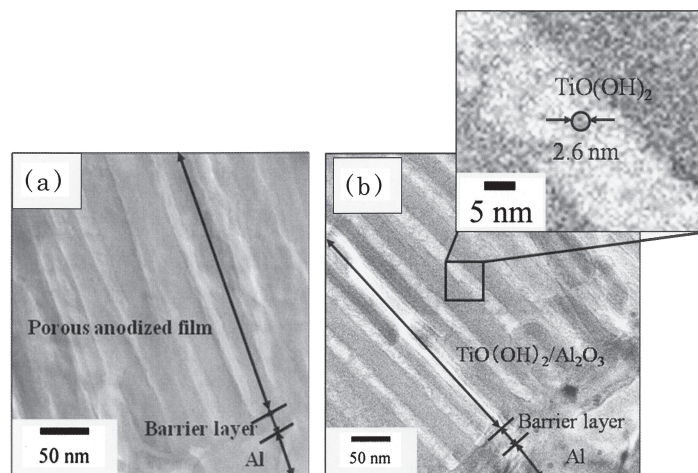


Fig.9 TEM cross-sectional micrographs
a)porous anodized film
b) $\text{TiO}(\text{OH})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ film

—論文—

4.5 GD-OES による電解着色皮膜の深さ方向分析

アノード酸化皮膜中にCr、Fe およびTi 水酸化物を電析した皮膜の深さ方向分析結果を Fig.10、11 に示した。比較として、アノード酸化皮膜の深さ方向分析を測定した。いずれの皮膜も皮膜表面から皮膜底部に金属水酸化物が電析していることが確認できた。これは、電解により細孔内の底部でOH⁻が発生するため、孔底に金属水酸化物が多く電析すると考えられる。また、Cr 水酸化物は12～18 μm においてシャープな電析結果となっているが、Fe、Ti 水酸化物は5～18 μm とブロードな電析結果となった。この理由として、Cr は三価イオンの状態で電解浴中に存在しているが、Fe およびTi は錯イオンの状態で存在し、それぞれ加水分解速度が異なるため、水酸化物の生成速度に差を生じたと考えられる。

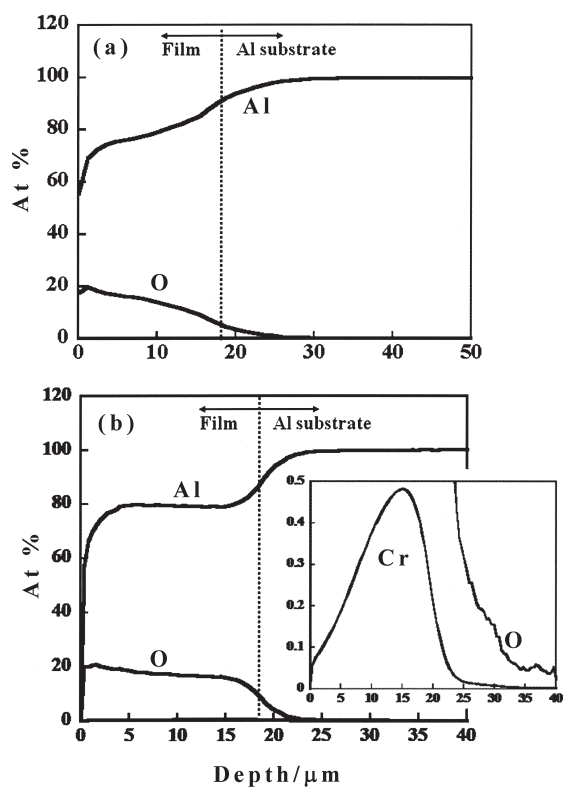


Fig.10 Depth profiles of electrolytic coloring film by GD-OES;
a)anodized film;
b)Cr hydroxide/ Al_2O_3 film

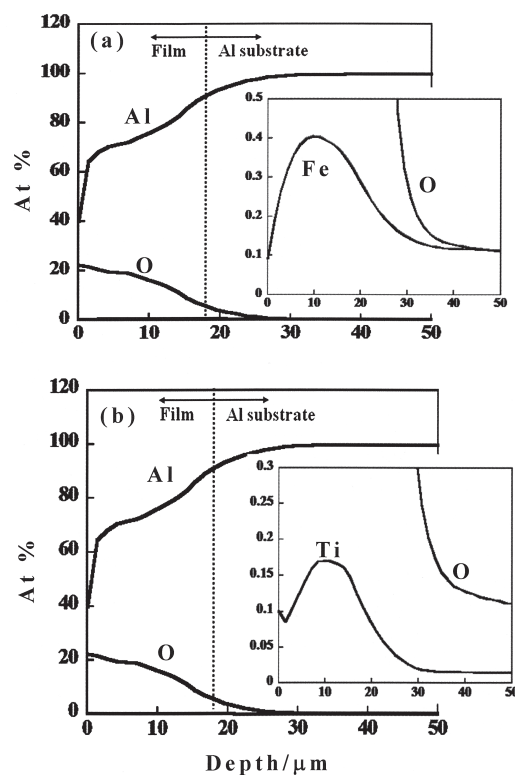


Fig.11 Depth profiles of electrolytic coloring film by GD-OES;
a) Fe hydroxide/ Al_2O_3 film;
b)Ti hydroxide/ Al_2O_3 film

—論文—

4.6 色差計による測色観察結果

色差計により Cr、Fe および Ti 水酸化物の測色結果を L^* 、 a^* 、 b^* 値により評価し、Table 2～4 に L^* 、Fig. 12～14 に a^* 、 b^* を示した。比較として電解時間を変化させたものと、473K の熱処理前後の皮膜の測定を行った。Cr において電解時間 1 分の皮膜は $L^*92.77$ 、 $a^*-0.79$ 、 $b^*-0.02$ に対して、電解時間 5 分の皮膜は $L^*92.51$ 、 $a^*-1.45$ 、 $b^*0.03$ と a^* がわずかに小さくなり、緑色の色彩が増大した。しかし、視覚的にはアノード酸化皮膜とほぼ同様なメタリックな色彩であった。Fe において電解時間 1 分の皮膜は $L^*89.45$ 、 $a^*-2.94$ 、 $b^*29.14$ であったのに対し、電解時間 5 分のものは $L^*85.94$ 、 $a^*-0.72$ 、 $b^*47.43$ となり b^* が 18 程度大きくなり皮膜の色は 1 分電解のものと比較して視覚的にも濃い黄色を呈していた。Ti において電解時間 1 分のものは $L^*95.60$ 、 $a^*-0.43$ 、 $b^*0.94$ であったのに対し、電解時間 5 分の皮膜は $L^*95.50$ 、 $a^*-0.42$ 、 $b^*0.99$ となり皮膜の色は隠蔽率の高い白色を呈した。これらの結果は、前述の ICP による電析量の結果との相関関係が認められ、電解時間の増加に伴い金属水酸化物の電析量が増大したために色彩も濃くなったと考えられる。また 473K で熱処理を施すと皮膜は薄黄緑色を呈した。Fe の電解時間 5 分の皮膜は $L^*82.54$ 、 $a^*3.64$ 、 $b^*54.43$ となり焼成前と比較すると赤みを帯びた黄色皮膜であった。Ti 皮膜は焼成前後で変化はなく $L^*95.58$ 、 $a^*-0.37$ 、 $b^*1.05$ となった。Cr および Fe 水酸化物を電析させた皮膜は焼成を行うことで、皮膜中に含有する H_2O が脱水除去され、光の屈折率を向上させたと考えられる。また加熱により粒子が凝集したことにより皮膜の色彩が変化したと考えられる。Ti 水酸化物の皮膜は UV/vis スペクトル結果から焼成を施すことでわずかにレッドシフトが見られたが、その立ち上がりが紫外領域のため、色差計では変化が認められなかった。

Table 2 L^* value of electrolytic coloring film for Cr hyd.

calcination	Electrolytic time	L^*
without	1 min	92.77
without	5 min	92.40
with	1 min	92.51
with	5 min	92.27

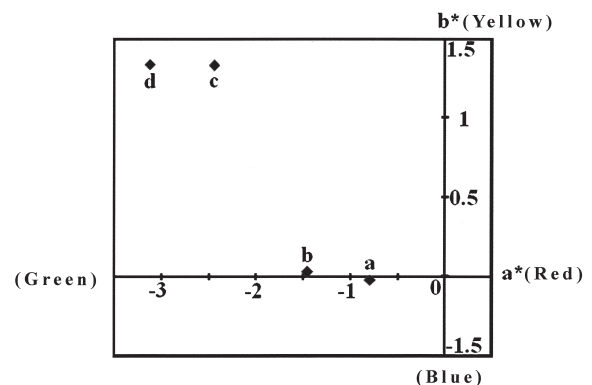


Fig.12 Colorimetry of deposited Cr hyd. films

- a) Without calcinations (1 min)
- b) Without calcinations (5 min)
- c) With calcinations (1 min)
- d) With calcinations (5 min)

—論文—

Table 3 L* value of electrolytic coloring film for Fe hyd. films

calcination	Electrolytic time	L*
without	1 min	89.45
without	5 min	89.33
with	1 min	85.94
with	5 min	82.54

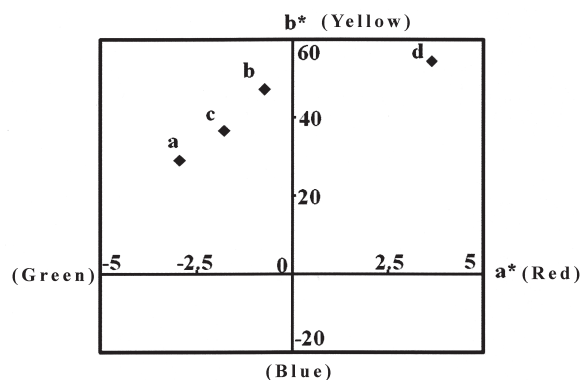


Fig.13 Colorimetry of deposited Fe hyd. films

- a) Without calcinations (1 min)
- b) Without calcinations (5 min)
- c) With calcinations (1 min)
- d) With calcinations (5 min)

Table 4 L* value of electrolytic coloring film for Ti hyd. films

calcination	Electrolytic time	L*
without	1 min	95.60
without	5 min	95.26
with	1 min	95.50
with	5 min	95.58

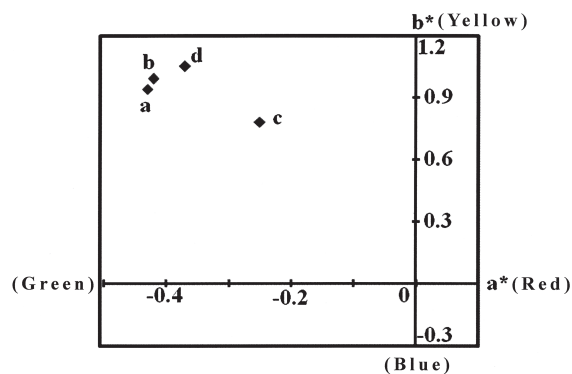


Fig.14 Colorimetry of deposited Ti hyd. films

- a) Without calcinations (1 min)
- b) Without calcinations (5 min)
- c) With calcinations (1 min)
- d) With calcinations (5 min)

4.7 電析機構

電析メカニズムの概念図を Fig.15 に示す。金属水酸化物が孔内部に電析するときの反応は以下のように起こったと考えられる。①アノード酸化皮膜を電極として電解浴中で電解すると、水が電気分解され H^+ と OH^- が生成する。同時に、②アノード酸化皮膜は孔底部で Al の溶解によって Al^{3+} と e^- を生成する。③ H^+ は直ちに還元され H_2 となるが、④ OH^- は電解浴中の金属イオンまたは金属錯イオンと反応して、孔底や孔壁に金属水酸化物を定着すると考えられる。

—論文—

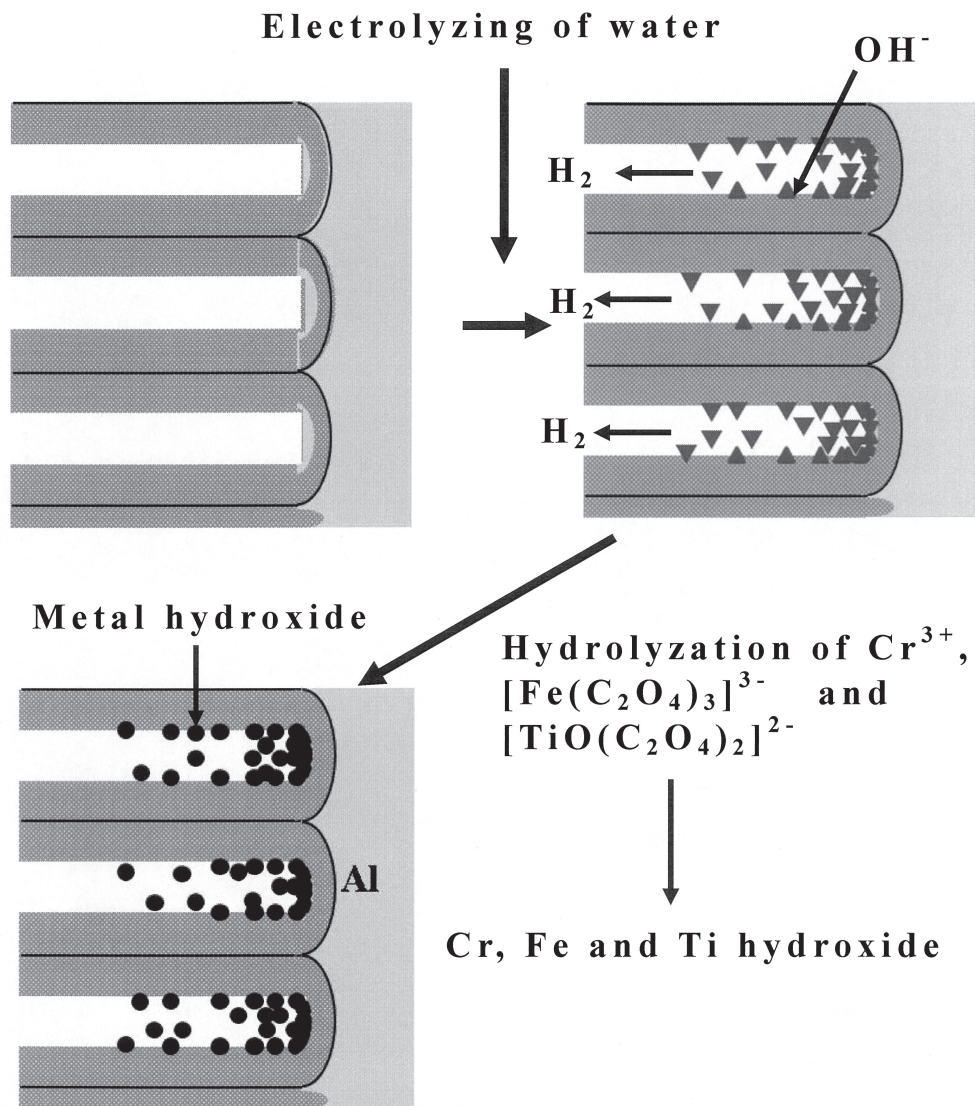
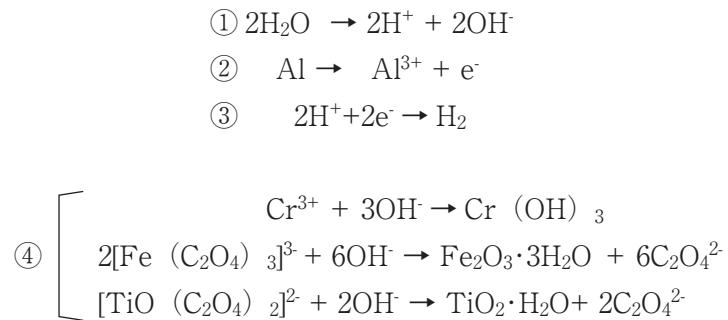


Fig.15 Mechanism for electrodeposition of metal hydroxide

－論文－

5. 結言

従来、Ni や Sn の電解着色で褐色や黒色のアノード酸化皮膜しか得られなかったが、本研究では、Cr、Fe および Ti の電解着色により、薄黄緑色、黄色および白色を有するアノード酸化皮膜の作製に成功した。また、その電析挙動の追跡により孔底から金属水酸化物が電析することがわかった。したがって、金属水酸化物を電析させることで様々な色彩を有した耐候性に優れたアノード酸化皮膜が得ることが期待される。

参考文献

- 1) Y. Kurashima, S.Shimada, T.Tanaka, S.Hagiwara, H.Kataura and Y.Sakakibara, Microelectronic Engineering 87 1516 (2010)
- 2) L. Juhász, J. MizseiThin, Solid Films 517 6198 (2009)
- 3) 服部貴則, 藤野隆由, 岡田雄介, 伊藤征司郎, 表面技術, 61 (6) , 452-457 (2010)
- 4) M.Vázquez, K.R.Pirota, D.Navas, A.Asenjo, M.Hernández-Vélez, P. Prietob and J.M. Sanz, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 320 1978 (2008)
- 5) 岡田 雄介、服部 貴則、藤野 隆由、伊藤 征司郎、材料技術、28、21-26 (2010)
- 6) 藤野 隆由、岡田 雄介、服部 貴則、伊藤 征司郎、材料技術、28、237-243 (2010)
- 7) 橋本 和仁、大谷 文章、工藤 昭彦、光触媒 基礎・応用、エヌ・ティー・エス (2004)
- 8) Linlin Peng , Tengfeng Xie , Zhiyong Fan , Qidong Zhao , Dejun Wang, Dan Zheng , Chemical Physics Letters , 459、159-163 (2008)