

水 熱 処 理

近畿大学理工学部 伊 藤 征 司 郎*

Hydrothermal Treatment

Fac. of Sci. and Eng., Kinki University

Seisiro ITO

1. はじめに

水熱反応とは、高温高圧の水、水溶液あるいは蒸気などの流体の関与する化学反応の総称で、水熱酸化法、水熱沈殿法、水熱合成法、水熱分解法、水熱結晶化法、水熱焼結法などがある¹⁾。水熱系は加熱、加圧された気体および液体の系と連続した流体であり、水熱条件下の流体には、固体物質に対して次のような作用がある²⁾。

- A) 圧力および温度の伝達媒体としての作用。
- B) 触媒あるいは反応促進剤として作用する吸着媒体。
- C) 固体物質を溶解あるいは再沈殿させる溶媒作用。
- D) 水酸化物、酸化物、酸水酸化物あるいは塩を生成させる反応剤としての作用。

これらの作用を有効に活用すると、アルミニウムやチタンの陽極酸化皮膜の改質に役立つ。ここでは、これらの陽極酸化皮膜の水熱処理について述べる。

水熱処理を陽極酸化皮膜の着色に利用するには、処理液と皮膜とを密閉容器に入れて容器ごと加熱すればよい。このとき、温度の上昇にともなって圧力も増加するが、窒素や空気などの気体を用いて特別に加圧したりしないかぎり、その圧力は、だいたい各温度における水蒸気の飽和圧である。反応装置としては、一般にオートクレーブが使用される。

2. アルミニウム陽極酸化皮膜への適用

酸化コバルト(II)をけん濁させた水を処理液として、オートクレーブを用いて水熱処理したアルミニウム陽極酸化皮膜の色彩をCIE表示で表1に示す³⁾。Yは明るさを、 λ_d は主波長を、 P_e は刺激純度(鮮明さ)を表している。

る。皮膜はいずれも膜厚 $10 \pm 0.5 \mu m$ の未封孔硫酸浴皮膜である。

表1 水熱処理条件と色彩

材質	処理条件		CIE		
	温度(°C)	時間(h)	Y(%)	λ_d (nm)	P_e (%)
1085	150	5	52.90	478.0	4.2
	200	5	47.49	476.5	10.1
	250	5	29.15	476.4	36.0
	250	10	23.35	476.1	42.5
	250	20	17.59	475.5	52.9
	280	5	15.44	475.3	58.1
	280	10	10.46	473.4	69.5
1085*	280	10	15.14	474.6	59.2
5052	280	10	17.29	475.8	59.4
6063	280	10	13.10	474.3	66.0
コバルト・ブルー			13.58	473.3	67.5

* 硬質皮膜

280°Cで処理したものは、材質によって多少の差はあるが、いずれも鮮明な青色を呈しているのがわかる。また、これらの皮膜の色彩は、抜群の耐久力を有する明るい鮮明な青色顔料として著名なコバルト・ブルー⁴⁾の色彩とよく近似していることもわかる。

図1および図2は水熱処理皮膜(材質1085)のX線回折図で、図1は酸化コバルト(II)を添加した熱水中で処理したものの、図2は添加しないで処理したもののそれである。

* 〒577 東大阪市小若江3丁目4番1号

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

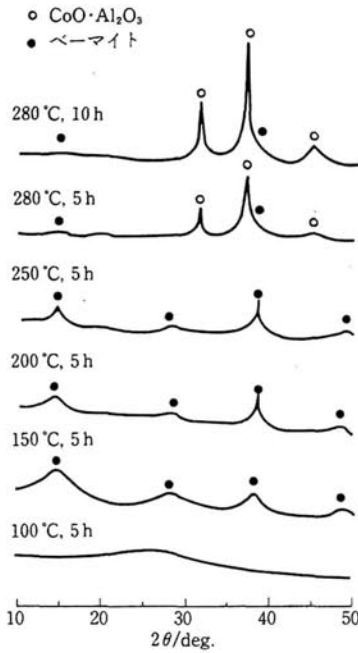


図1 酸化コバルト(Ⅱ)添加水熱処理皮膜のX線回折図

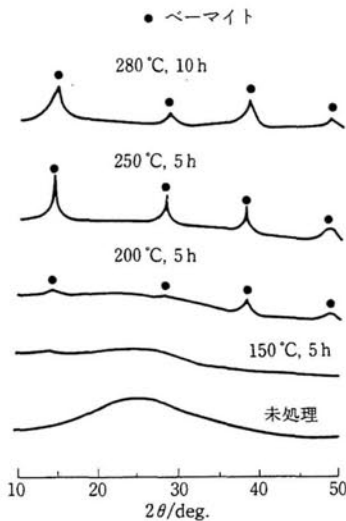


図2 酸化コバルト(Ⅱ)無添加水熱処理皮膜のX線回折図

図1から、280°Cでは酸化コバルト(Ⅱ)とアルミナとのスピネルであるアルミン酸コバルト(Ⅱ)の生成が認められ、この青色皮膜の着色成分はコバルト・ブルーと同じアルミン酸コバルト(Ⅱ)であるのがわかる。

酸化コバルト(Ⅱ)を加えずに熱水だけで処理した皮膜は200°Cからベーマイトとなり、その回折ピークは250°Cでもっとも発達し、280°Cではブロードになる傾向がみられる(図2)。

なお、酸化コバルト(Ⅱ)を含む熱水中で処理した場合(図1)は、150°Cですでにベーマイトの生成が認められるが、250°Cにおけるピーク強度は無添加の場合に比べてはるかに小さく、280°Cではこん跡程度になっている。

以上のことから、酸化コバルト(Ⅱ)の添加は、ベーマイトの生成をはやめるが、温度の上昇にともなってアルミナとの反応も活発になるため、ベーマイトの分解も促進されるといえるであろう。

コバルト・ブルー顔料は、一般に、酸化コバルトとアルミナとを1200°C位で焼成して作られるが、このように水熱反応を利用すると280°Cでもコバルト・ブルー〔アルミン酸コバルト(Ⅱ)〕が生成するのがわかる。

酸化コバルト(Ⅱ)の水けん濁液の代わりにりん酸を処理液として用いると、非晶質のりん酸アルミニウムを着色成分とする白色皮膜が得られる⁵⁾。標準的処理条件は、水酸化ナトリウムでpHを6に調整した0.1mol/lのりん酸を処理液とする、200°C、1時間処理である。

りん酸の代わりにメタりん酸やピロりん酸など、熱水的作用によってりん酸に変化するようなものを処理液としてもよい。

この方法で得られる白色皮膜は、光沢のあるほうろく状の美しい皮膜であるが、比較的軟らかく、熱水的作用によって封孔されてしまうため、染色性がないのが欠点である。

これまで述べてきた水熱反応を利用する着色法は、染色法や電解着色法などのように、皮膜の微細孔中に染料を吸着させたり、コロイド状の金属微粉を電析させたりする方法とは根本的に異なり、水熱反応を利用して皮膜自体を別の化合物に変化させる方法である。したがって、得られる皮膜の色彩は生成する化合物の色ということになる。また、この方法は、単なる色彩面だけでなく、他の皮膜性状をも大きく変化させてしまう可能性の大きい処理法でもある。このことは、取りも直さず、皮膜の高性能化や機能化に結びつく問題であり、その意味では夢を抱かせる方法といえる。

— 解 説 —

また、水熱法を利用して皮膜の微細孔中に金属酸化物（水和物）を入れて着色させることもできる⁶⁾。

この方法は、一般に、金属塩水溶液を加熱すると加水分解して金属酸化物（水和物）が生成することを利用したもので、水熱処理に際しては、金属塩水溶液の pH を、70~90℃位に加熱すると加水分解するような値にしておく必要がある。その理由は、90℃以上になると、皮膜の封孔効果が顕著に現れ始めるためである。ただし、100℃

でも昇温速度が遅ければよい。

現在までに、チタン錯塩、鉄(III)塩、クロム(III)塩などについて実験し、白色、黄土色、緑色などの着色皮膜を得ている。これらの着色皮膜の測色結果を表2に示す。実験は家庭用の圧力鍋を改造して行った。

しかし、この方法は、皮膜表面があれたり、皮膜上に酸化物（水和物）が沈着して酸化物層を形成したりすることが多く、再現性が非常に悪い。上手くいかなかった

表2 水熱着色処理皮膜の色彩

金属化合物	L	a	b	Y (%)	P _e (%)	λ _d (nm)	色名
$K_2[TiO(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$	77.67	-0.73	1.74				Pale Green
$CrK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	59.44	-6.05	4.00	35.33	4.3	550.7	
$FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	54.10	0.88	27.40	29.27	62.3	577.8	Dark Yellowish Orange
未処理	54.20	-4.70	1.20				

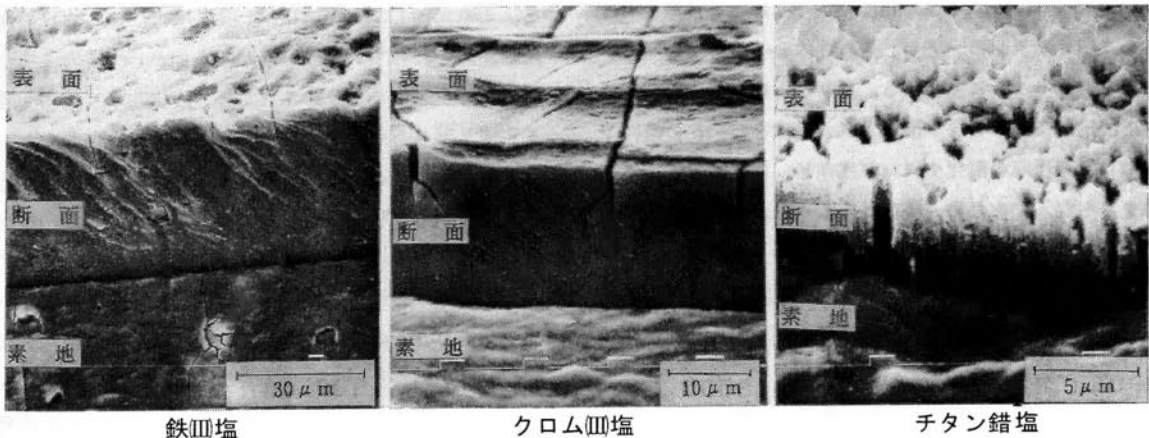


図3 水熱着色処理アルミニウム陽極酸化皮膜の断面SEM写真

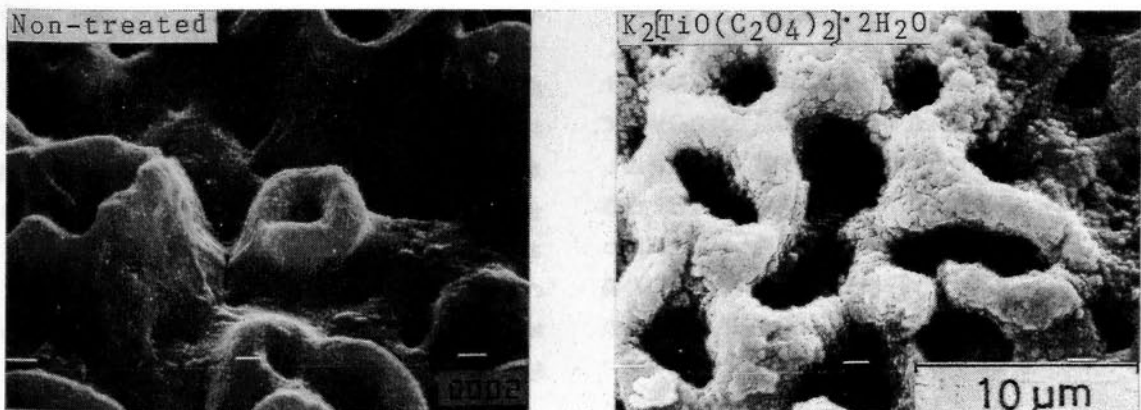


図4 水熱処理したチタン陽極酸化皮膜表面のSEM写真

もののSEM写真を図3に示す。チタン錯塩の場合は皮膜があることが多く、クロム(Ⅲ)塩や鉄(Ⅲ)塩では酸化物の沈着層ができることが多い。このように、クロム(Ⅲ)塩や鉄(Ⅲ)塩の場合は沈着層ができるが、これをそのまま膜として利用するにはあまりにも問題点が多く、難しいといわざるを得ない。

3. チタン陽極酸化皮膜への適用^{7)~9)}

著者らは、これまでに、りん酸と硫酸の混合溶液あるいはこれにさらに過酸化水素を添加した溶液中でチタンの陽極酸化を火花発生電圧以上の電圧で行い、 μm オーダーの厚さを有する陽極酸化皮膜を形成させることに成功している^{10), 11)}。この皮膜は、直径数 μm 以下の孔を有する、アナタース形やルチル形の酸化チタンを成分とする灰色系の多孔質皮膜であるが、この皮膜に対しても水熱処理は有効である。

濃度50%の水酸化バリウム溶液1ℓと厚さ $11 \pm 1 \mu\text{m}$ の皮膜を形成させたチタン板とを内容量3ℓのオートクレーブに入れ、200℃で5時間水熱処理すると、皮膜成分である酸化チタンの一部が、強誘電体の一つであるメタチタン酸バリウムに変化する。バリウムは皮膜の内部にまで浸透してメタチタン酸バリウムとなるが、この条件下では、未反応の酸化チタンが残存し、さらに、酸化バリウムも混入するため、現在のところ、メタチタン酸バリウム単一組成の皮膜を得るまでには至っていない。しかし、諸条件を詳細に検討すれば、メタチタン酸バリウム単一組成の強誘電体皮膜を得ることも、決して不可能ではないと思われる。

アルミニウム陽極酸化皮膜の場合と同様に、チタン陽極酸化皮膜も水熱加水分解を利用して着色させることができる。

チタンの厚膜陽極酸化皮膜をコバルト(Ⅱ)、鉄(Ⅲ)、チタン(Ⅳ)などの金属化合物を含む溶液中で水熱処理すると、これらの金属化合物が熱水の作用で加水分解して、皮膜の表面や孔中に金属酸化物(水和物)の形で析出して固定化し、皮膜は対応する金属酸化物の色に近い色彩を呈し、干渉色でない、丈夫で均一な美しい着色皮膜となる。特に、コバルト(Ⅱ)塩やクロム(Ⅲ)塩を用いた場合は、皮膜自体の灰色と相まって、深みのある暗緑色のおちついた感じのすばらしい色彩の皮膜となる。チタン

錯塩を用いると白色皮膜が得られる。

チタン錯塩を用いて水熱処理した皮膜のSEM写真を図4に示す。析出物が明確に認められる。これらの析出物は完全に固定化されており、脱離することはない。これらの析出物はいずれもX線的には非晶質であった。

4. おわりにかえて

金属化合物の水溶液中における、アルミニウムとチタンの陽極酸化皮膜の水熱処理について述べたが、2つの現象がみられるのがわかる。1つは、皮膜成分であるアルミナや酸化チタンと直接反応して、皮膜の一部が対応する金属のアルミン酸塩やチタン酸塩に変化する場合で、他の1つは、金属化合物が水熱加水分解して皮膜の表面や孔中に金属酸化物(水和物)の形で析出して固定化する場合である。前者は、おそらく、1項で述べた熱水(流体)の作用が複合的に作用し、マクロ的には固相反応と類似の反応、すなわち、拡散によって反応が進行し、皮膜成分がまったく別の化合物に変化するものと思われる。これに対して、後者は、1項で述べたC)とD)の作用が主体となっていると思われる。しかし、後者の場合、アルミニウムでは皮膜があれど、酸化物(水和物)層を形成したりしやすかったが、チタンでは、少なくともマクロ的にはこのような現象はみられず、皮膜表面や孔中に酸化物(水和物)となって析出、固定化した。この違いは、アルミニウムの場合には、皮膜成分が非晶質のアルミナであるのに対し、チタンの場合は結晶性の酸化チタンであり、この程度の水熱温度では、エッチングや皮膜の溶解が起こりにくいと考えることによって理解できる。つまり、アルミニウムの場合には、C)の作用を受けやすく、酸化物層の形成は皮膜の最表面が一部溶解し、表面がゲル状となり、そこへ酸化物が沈着した結果であろうと思われる。これに対して、チタンの場合は結晶性皮膜なので、アルミニウムの場合ほど溶解しない(ミクロ的には一部溶解するであろう)ため、酸化物層の形成が抑えられるものと思われる。また、アルミニウムの場合、皮膜が水和しやすいことも関連している可能性があるのではないと思われる。なお、皮膜のあれはゾルのエッチング効果が現れたもので、チタン錯塩を用いた場合にのみ皮膜があるのは、ゾルの性質や加水分解の起こりやすさなどの違いによるものであろう。

— 解 説 —

以上、独断と偏見によって水熱反応の機構を推察したが、実験データも少なく、これらの解明には今後の研究をまたねばならない。参考になれば幸いである。

文 献

- 1) 宗宮重行：色材，**57**，403 (1984)
- 2) S. Sōmiya, et al. : Proc. Int. Sympo. on Ceramic Components for Engine, p. 739 (Japan, 1984)
- 3) S. Itō, et al. : Chem. Lett., **1984**, 383
- 4) 桑原利秀，安藤徳夫：顔料及び絵具，p. 138 共立出版 (1972)；伊藤征司郎ら：色材，**54**，339 (1981)
- 5) 伊藤征司郎ら：特開昭60-165392 (メイバン工業)
- 6) 伊藤征司郎ら：金属表面技術協会，第77回講演大会要旨集，p. 238 (1988年春)
- 7) 伊藤征司郎：Boundary, **5** (5), **54** (1989)
- 8) 伊藤征司郎ら：色材，**62** (6), (1989) 掲載予定
- 9) 伊藤征司郎ら：金属表面技術協会，第78回講演大会要旨集，p. 194 (1988年秋)
- 10) 伊藤征司郎ら：色材，**61**，599 (1988)
- 11) 伊藤征司郎ら：金属表面技術協会，第78回講演大会要旨集，p. 190 (1988年秋)，(色材投稿準備中)