

アルミニウム陽極酸化皮膜の新着色法

近畿大学理工学部

伊藤 征司郎, 野口 駿雄,
吉村 長蔵, 桑原 利秀

A New Method for Coloring Anodic Oxide Films on Aluminum

Faculty of Science and Engineering, Kinki University,

Seisirô ITÔ, Hayao NOGUCHI, Chozo YOSHIMURA,

Toshide KUWAHARA

1. 緒 言

アルミニウム陽極酸化皮膜の着色法としては、電解発色法、電解着色法、染色法などが知られており、盛んに研究されている。¹⁾

ここで紹介する着色法²⁾は、これらの方法とはまったく異なる本法で、陽極酸化皮膜を、金属酸化物などをけん濁させた熱水中で処理し、皮膜成分であるアルミナと金属酸化物とを水熱反応させて、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、その色彩は生成する化合物のそれであり、皮膜の微細孔中に金属や金属酸化物などを析出させて着色する方法とは根本的に異なる、著者らが新しく開発した独自の方法である。

水熱合成法は、高温、高圧下における熱水の作用によって、通常の溶液反応では得られない化合物を湿式合成する方法で、従来、乾式焼成法で製造していたいくつかの化合物の湿式合成を、乾式焼成法における焼成温度よりはるかに低い温度で可能にしている。

ここでは、金属酸化物として酸化コバルト(II)を使用し、皮膜成分であるアルミナとの間で $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ スピネル³⁾を生成させて得た青色の陽極酸化皮膜について述べる。

2. 実験方法

使用したアルミニウム板は1085, 5052, 6063の3種である。

陽極酸化皮膜は、常法で前処理したのち、次の2種の方法で陽極酸化した膜厚 $10 \pm 0.5 \mu\text{m}$ の未封孔のものを用いた。

- ① 15%硫酸浴中, $1\text{A}/\text{dm}^2$, 20°C で30分間直流で陽極酸化した硫酸皮膜
- ② 15%硫酸浴中, $3\text{A}/\text{dm}^2$, 5°C で10分間直流で陽極酸化した硬質皮膜

水熱処理は電磁かくはん式オートクレーブを使用して所定の温度に到達した(昇温速度:約 3.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) のち, 所定の時間行なった。このときの圧力は, 大体, 各温度における水蒸気の飽和圧である。処理液は水 85 ml 中に酸化コバルト(II) 1 g をけん濁させたものである。

色の測定は日立自記分光光度計で行った。

X線回折測定は回転対陰極形超強力X線回折装置ガイガーフレックスRAD- γ A(理学電機製)に行った。測定条件はCu K α , モノクロメーター使用, 40KV-120mAである。

3. 結果および考察

図-1に水熱処理した硫酸皮膜の反射率曲線の数例を示す。アルミニウム板は1085である。

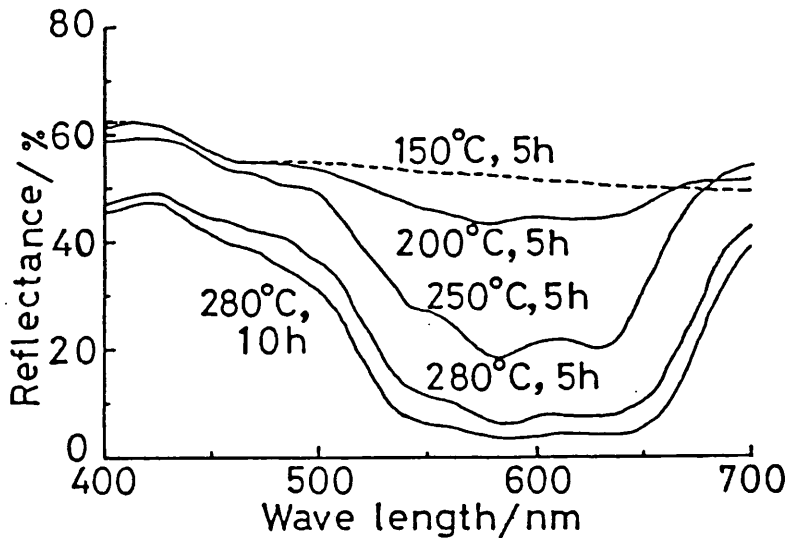


Fig. 1. Reflectance curves of hydrothermally treated anodic oxide film.

250 $^{\circ}\text{C}$ および 280 $^{\circ}\text{C}$ で処理した皮膜には 540 nm 付近の緑から 640 nm 付近の赤にかけての部分に幅広い吸収の谷がみられ, さらに, 400 nm の紫から 500 nm 付近の青緑にかけての部分に反射しており, これらが相まって, これらの皮膜は青色を呈しているのがわかる。また, 150 $^{\circ}\text{C}$ で処理した皮膜はほとんど着色していないが, 200 $^{\circ}\text{C}$ 処理ではすでに青色に着色していることもわかる。

表-1はこれらの着色皮膜の色彩を, 反射率曲線を基にして, CIE表示^{A)}した結果である。Yは明るさを, λ_d は主波長を, P_e は刺激純度(鮮明さ)を表わしている。

Table 1. Color of hydrothermally treated anodic oxide film.

Materials	Treating conditions		C I E		
	Temp. (°C)	Time (hr)	Y (%)	λ_d (nm)	Pe (%)
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
Cobalt blue pigment			13.58	473.3	67.5

* Hard anodic oxide film

硫酸皮膜、硬質皮膜ともに、280℃で処理したものは、明るい鮮明な青色顔料であるコバルト・ブルーの色彩⁵⁾とよく近似しており、抜群に美しい青色を呈しているのがわかる。また、材質によって、多少の差はあるが、いずれも鮮明な青色となっているのがわかる。

図-2、-3は水熱処理した硫酸皮膜のX線回折図で、図-2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-3は添加しないで処理したもののそれである。アルミニウム板は1085である。

図-2から、280℃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)⁹⁾の生成が認められ、この青色皮膜の皮膜成分はコバルト・ブルーと同様、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、熱水だけで処理した皮膜は200℃からペーマイトとなり、その回折ピークは250℃で最も発達し、280℃ではブロードになる傾向がみられる(図-3)。このことは、280℃あたりから非晶質アルミナに変化していくことを示唆している。

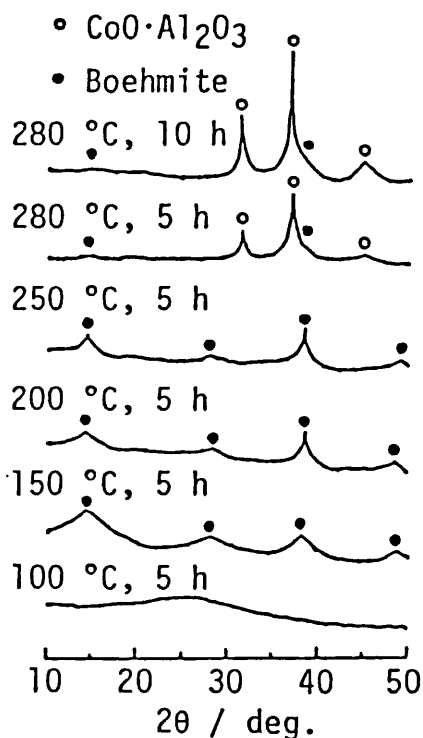


Fig. 2. X-Ray diffraction patterns of film treated with cobalt(II) oxide.

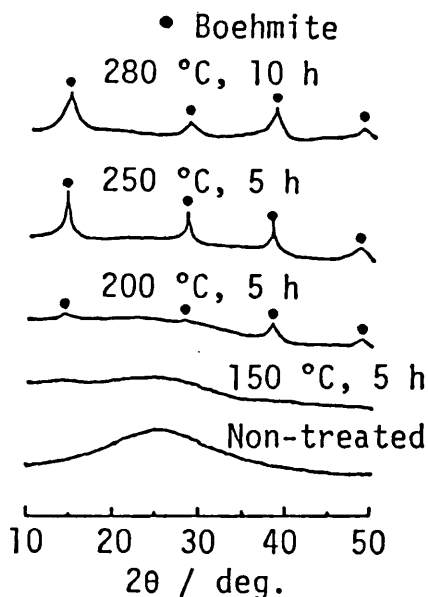


Fig. 3. X-Ray diffraction patterns of film treated in water containing no cobalt(II) oxide.

なお、酸化コバルト(II)を含む熱水中で処理した場合(図-2)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早めるが、温度が高くなってくると、皮膜成分であるアルミナとの反応も活発に起こるようになるため、ベーマイトの分解を促進するといえるであろう。つまり、本実験では、まず、皮膜成分である非晶質アルミナがベーマイトに変化し、次いで、生成したベーマイトの分解とアルミン酸コバルト(II)の生成とがほとんど同時に起こり、この繰り返しによって、最終的にアルミン酸コバルト(II)になるとと思われる。アルミン酸コバルト(II)の生成反応だけを考えると、中間でベーマイトが生成しなくても、この反応は生起するはずであるが、このような過程をとるのは、換言すると、アルミニウム陽極酸化皮膜が活性で、ベーマイトに変化しやすいためといえるであろう。

この反応過程は、各温度で処理した皮膜のX線回折結果から類推したものであり、280°Cの温

— 論 文 —

度で処理した場合も、中間でペーライトが生成するのかというような疑問が生じるかも知れないが、ミクロ的にはペーライトの生成を考える方が自然であろう。また、水熱処理が試料を入れた状態で室温から目的とする温度まで到達させる処理法であることも、中間でペーライトが生成するという考え方を支持しているといえるであろう。

以上の実験結果からもわかるように、本法で得られた着色皮膜は、元の皮膜成分とは完全に別の成分であり、単なる色彩面だけでなく、従来の皮膜とは異なる性質を有しているであろうことは容易に想像でき、その意味では、本法は新しい機能性を付与する処理法の一つであるといえるであろう。

(文責：伊藤)

文 献

- 1) S. Hsieh, *Metal Finishing*, **79**(10), 21 (1981)
- 2) S. Itô, H. Noguchi, C. Yoshimura, T. Kuwahara, *Chem. Lett.*, **1984**, 383
- 3) T. Nishina, M. Yonemura, Y. Kotera, J. *Inorg. Nucl. Chem.*, **34** 3279 (1972); 山口, 宮部, 窯協, **83**, 87(1975); 伊藤, 大川, 桑原, *色材*, **54**, 339 (1981)
- 4) 日本色彩学会編, “新編 色彩科学ハンドブック”, P. 87 東京大学出版会(1980)
- 5) 桑原, 安藤, “顔料及び絵具”, P. 20 共立出版(1979)