解説

アルミニウム陽極酸化皮膜の新着色法

伊藤征司郎*

A new method for coloring anodic oxide films on aluminum

Seisirô ITÔ*

1. はじめに

アルミニウム陽極酸化皮膜の着色法には、いくつかの方法があるが、その代表的なものは染色法と電解着色法であろう。これらの着色法は、いずれも皮膜が多孔質であることを利用したもので、皮膜の特性を活かした優れた方法であることは述べるまでもない。しかし、これらの方法にも欠点があり、たとえば、染色法では耐光性や耐候性などの耐久性に、電解着色法では多色化に問題がある。もちろん、これらの欠点を改良するための研究も行われており、染色法においては、耐久力のある染料がいくつか開発され、染色皮膜の耐久力も向上してきているが、少なくとも日本国内では、サッシやカーテンウォールなどのような長期間にわたる耐久性を要求される用途の着色法として採用されるまでには至っていない。また、電解着色法においても、精力的な研究がなされ¹⁾、研究室的にはすでに多色化に成功しているが、残念ながら実用化するまでには至っていないようである。これらのことからわかるように、現在、実用化されているアルミニウム陽極酸化皮膜の着色法にも問題点があることは否めない。

このような観点から、筆者らはこれまでにアルミニウム陽極酸化皮膜の新しい着色法の開発を試みてきた。ここでは、これらの着色法を紹介する。

なお、本来なら、皮膜の最大の用途であるサッシとカーテンウォールの着色技術の主流をなす電解着色法についても、ここで触れるべきであろうが、浅学非才を省みず、数年前からアルミニウムの表面処理に首を突っ込んだ筆者には荷が勝ちすぎるので、ここではあえて述べないが、了承願いたい。

2. ゾルの活用

金属イオン (M^{n+}) は水溶液中ではアコイオンの形で

存在している。このアコイオンは、それ自身が酸としての性質をもち、水溶液中で酸解離して、(1)式のような平衡状態にある。

このような平衡状態にある金属イオンの水溶液に水酸化物イオンを加えていくと、中和によって H_3O^+ の濃度が低下し、反応が右に進み、ヒドロキソイオン $[M(OH)(OH)_5]^{(n-1)+}$ の濃度が増し、第2段の解離も生じてくる〔(2)式〕。

また、同時にオール化が起こって(3)式のような複核錯イオンを生成する。この反応が繰り返し起こると、高分子量の多核錯イオンが生成することになる。このような現象は程度の差はあっても、すべての多価金属イオンにみられる。

これらの多核錯イオンが成長すると、コロイド粒子としての性質をそなえてくるようになるわけであるが、さらに加水分解とオール化が繰り返し起こると、ついには無電荷の多核錯体となって、水酸化物 $[M^{n+}(OH)_n(H_2O)_m]_x^0$ として沈殿するようになる。

このように、金属水酸化物は複雑な加水分解過程を経て生成するわけであるが、著者らは多核錯イオン～コロイド状態の範囲にある金属塩水溶液(透明なヒドロゾル)を電解浴として、電気泳動法によってアルミニウム陽極酸化皮膜を白色に着色させることを試みた。なお、この種のヒドロゾルを調製することはそれほど難しいことではなく、著者らは、粒子径が100 Å 前後あるいはそれ以下の金属酸化物超微粒子の合成に関する一連の研究の中

* 近畿大学理工学部 (東大阪市)。Faculty of Science and Engineering, Kinki University (Higashiosaka)。

受理日: 昭和63年1月13日

で数種のヒドロゾルを調製している²⁾。また、ゾルの安定性も、調製条件や金属の種類などにもよるが、十分ある。一般に、いったん生成した多核錯イオンや安定なコロイド溶液は、溶液を稀釈したり、冷却したりする程度のことでは単核のアコイオンなどに分解することはない。しかし、加熱には注意を払う必要がある。それは加熱によって加水分解やオール化が促進し、ゾルに濁りが生じたりするようになることがあるためである。

現在のところ、チタン³⁾、アルミニウム⁴⁾、カルシウム⁵⁾、マグネシウム⁶⁾などのヒドロゾルを用いて実験し、Lab 表色系における L 値が80余りの白さを有する皮膜を得ている。この方法で白色皮膜を得るには、硫酸浴陽極酸化皮膜をりん酸浴中で再陽極酸化して皮膜の細孔を拡大したものについて電気泳動させる方が有利である。

一例として⁵⁾、硫酸カルシウムとアンモニウムミョウバン（硫酸アンモニウムアルミニウム・12水）との混合溶液を電解浴として、交流で5分間定電圧電解着色処理（電気泳動）したときの皮膜の L 値と電圧との関係を図1に示す。また、交流電圧走査法によって求めた電流-電圧曲線を図2に示す。なお、浴の pH は、硫酸カルシ

ウム単独浴の場合は4.88で、混合浴の場合は3.62である。

18 V で電解した場合がもっとも L 値が大きく、白色度が強いことがわかる。また、この電圧は、ショルダーとして現れる図2の Al^{3+} や Ca^{2+} の還元に基づくと思われるピーク電圧によく対応している。このような傾向はチタン³⁾やアルミニウム⁴⁾の場合にも認められた。18 V で L 値が最高値に達するのは、これ以上の電圧では水の電気分解が激しくなり、発生するガスが泳動を阻害するためである。

これまでの実験結果では^{3)~5)}、直流では白色度の強い、均一な着色皮膜は得にくいこと、還元反応に基づくピーク電圧あたりでもっとも白色度が大きくなることなどの結論めいたものが得られかけていた。しかし、この着色方法は電気泳動に基づくものであり、これらの現象を不思議に思い、いろいろ検討してみたところ、最近、水の電気分解を抑え、スムーズに泳動させるような条件を設定することによって、交流よりもむしろ直流の方がより白い、均一な皮膜が得られること、白色度とピーク電圧とは関係ないことなどがわかってきた⁶⁾。

アルミニウム陽極酸化皮膜の細孔中にアルミナ（水合物と思われる）を析出させて白くなるのかという疑問をもつ人がいるかも知れないが、同じアルミナでも皮膜と析出物とでは、その形態が異なっていると考えると決して奇異なことではない。

本法は、透明な陽性の水和金属酸化物のヒドロゾル（多核錯イオン〜コロイド状態）を電解浴として、電気泳動法で皮膜の細孔中へ水和金属酸化物を泳動、析出させて着色する方法であるため、水和金属酸化物（金属酸化物）の色がそのまま皮膜の色彩となり、ある程度、多色化を図ることができる。

その他、著者らは浸漬法でも白色皮膜を得ることに成功している⁷⁾。その方法は、微細な硫酸バリウムを主体とするヒドロゾル中に皮膜を浸漬する方法で、染色法と同じ要領である。浴温は60〜65℃、浴の pH は5前後、浸漬時間は15分位である。

白色度の点では、先に述べた電気泳動法によるものより、むしろこちらの方が優れている。この方法も現在改良され、ほとんど透明に近い超微粒子状硫酸バリウムのヒドロゾルを使用している。

以上、ヒドロゾルを利用する着色法について述べたが、これらの方法で得られる白色皮膜は、活性な超微粒子状のゾルを使用しているため染色も可能であり、染色法や通常の電解着色法を併用することにより、パステル調の皮膜とすることもできる。

図1 交流定電圧電解着色したときの皮膜の L 値と電圧との関係

図2 電流-電圧曲線

3. 水熱反応法の活用

水熱反応とは、高温高压の水、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、水熱処理法、水熱焼結法などがある⁸⁾。

この水熱反応をアルミニウム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、温度の上昇に伴って圧力も増加するが、ちっ素や空気などの気体を用いて特別に加圧したりしない限り、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。

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皮膜の色彩をCIE表示で表1に示す⁹⁾。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。皮膜はいずれも膜厚 $10 \pm 0.5 \mu\text{m}$ の未封孔硫酸浴皮膜である。

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¹⁰⁾の色彩とよく近似していることもわかる。

図3および図4は水熱処理皮膜(材質は1085)のX線回折図で、図3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4は添加しないで処理したもののそれである。

図3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)¹⁰⁾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

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(%)	$\lambda_d(\text{nm})$	$P_e(\%)$
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

図3 酸化コバルト(II)添加水熱処理皮膜のX線回折図

図4 酸化コバルト(II)無添加水熱処理皮膜のX線回折図

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からペーサイトとなり、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4)。

なお、酸化コバルト(II)を含む熱水中で処理した場合(図3)は、150°Cですでにペーサ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、ペーマイトの生成をはやめるが、温度の上昇に伴ってアルミナとの反応も活発になるため、ペ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¹¹⁾。標準的処理条件は、水酸化ナトリウムでpHを6に調製した0.1 mol/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、熱水の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、光沢のあるほうろう状の美しい皮膜であるが、比較的軟らかく、熱水の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。

また、水熱法を利用して皮膜の微細孔中に金属水酸化物を入れて着色させることもできる¹²⁾。

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水酸化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°C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°C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°Cでも昇温速度が遅ければよい。

現在までに、チタン塩、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。

4. PVD 法および CVD 法の活用

近年、ドライプロセスによる材料作製に関する研究が盛んに行われているが、その関連技術の主役を務めているのが、PVD (Physical Vapor Deposition) 法とCVD (Chemical Vapor Deposition) 法である。これらの定義はあまり明確ではないが、一般には、ガス状物質を基体上あるいは反応器内に送り込んで固体物質を析出させる方法といえる。このとき、化学反応を伴えばCVD法であり、伴わなければPVD法である。しかし、両者の区別は次第に薄れつつある。真空蒸着法やスパッタリング法などはPVD法である。

先にも述べたように、染色法では、いろいろな色彩に着色させることはできるが、染料を用いているため、多くの場合、耐久性に欠点がある。特に淡色の場合、この欠点が顕著に現れる。

染料以外の色素で、染料よりも耐久性があるものとなると、まず、第一に考えられるのが有機顔料であろう。しかし、有機顔料は陽極酸化皮膜染色用の染料のように水や溶剤には溶けないため、粉末状態で使用する必要がある。そのためには、有機顔料は粒子径の非常に小さい微粉末なので、水に分散させて電気泳動法を利用すればよいことになるが、いくら細かいといっても、通常の硫酸浴皮膜の細孔中に入れることは難しかった*。

そこで、有機顔料の昇華性に着目し、PVD法の活用

図5 有機顔料でPVD処理した着色皮膜の反射率曲線

* カーボンブラックや有機顔料は疎水性の微粉体で、安定な水分散体を得ることは非常に難しいが、筆者らは、これらの顔料を低温プラズマ処理すると、染料が水に溶けるときのような感じで容易に水に分散できるようになることを別の研究で見出している¹³⁾。このプラズマ処理を施したのものについて電気泳動を行ってみたが、皮膜の表面に析出するのみで、細孔中に入ることができなかった。

表 2 PVD 処理条件と皮膜の色彩

PVD 処理		色 色 彩						
顔料	温度 (°C)	L	a	b	Y(%)	P _r (%)	λ _d (nm)	色 名
PY-17	250 (181)	70.33	-3.27	43.13	49.46	81.5	576.3	Strong Yellow
PY-182	235 (170)	75.01	-12.39	36.27	56.26	56.8	572.0	Moderate Greenish Yellow
PV-19	280 (211)	49.69	54.41	-14.00	24.69	44.7	-507.1	Vivid Red Purple
PB-15	315 (259)	51.15	-14.14	-37.45	26.16	50.9	482.1	Brilliant Blue
PV-23	275 (205)	23.15	12.83	-27.91	5.36	46.4	457.5	Moderate Bluish Purple

() : 皮膜の温度

を試みてみた¹⁴⁾。つまり、減圧下で有機顔料を加熱して気化させ、陽極酸化皮膜の微細孔中に顔料を気相析出させようというわけである。

その結果、図 5 および表 2 からわかるように、いずれの皮膜も対応する有機顔料に近似した色彩を呈しており、PVD 法を活用することにより、皮膜の細孔中に有機顔料を析出させることができるのがわかる。なお、ここで使用した皮膜は膜厚10±0.3 μm の硫酸浴陽極酸化皮膜で、材質は A5052 である。また、PY-17 はベンジジンイエローを、PY-182 はモノアゾ系の黄色有機顔料を、PV-19 は γ 型キナクリドンレッドを、PB-15 は β 型銅フタロシアニンブルーを、PV-23 はジオキサジンバイオレットを指している。

この方法では、加熱温度の上昇に伴って色彩も濃くなっていくが、加熱温度が低過ぎると色むらが生じて均一に着色した皮膜とならず、高過ぎると有機顔料が皮膜表面に過剰析出してかぶりを生じ、皮膜が均一に着色し、しかも過剰析出が起こらない最適加熱温度が存在する。表 2 に示した温度はこの最適加熱温度である。処理時間は、所定の処理温度に到達後、30 分間一定とした。昇温速度は約 5 °C/min である。処理容器内の圧力は 0.16 mmHg である。また、表 2 の測定結果は図 5 の反射率曲線の測定結果に基づくものである。

これらの着色皮膜を封孔処理したのち、促進耐候性試験と促進耐光性試験を行ってみた。その結果を表 3 に示す。

表 3 PVD 着色皮膜の耐久性試験

顔料	耐候性 (1000時間)		耐光性 (192時間)
	ΔE	光沢保持率 (%)	ΔE
PY-17	30.5	85.0	3.2
PY-182	7.0	86.4	1.9
PV-19	4.7	92.2	2.9
PB-15	4.3	90.8	3.1
PV-23	2.1	95.4	13.8

ΔE は試験前後の色差

耐候性試験の結果と耐光性試験の結果との間に相関性は認められず、一概にどの皮膜が優れているとはいえないが、全体的に判断すると、PV-19 や PB-15 で着色した皮膜がよいといえる。これらの顔料は有機顔料の中でも特に耐久力のある顔料であり、その意味では、大体、予想どおりの結果が得られているといえる。この PV-19 と PB-15 で着色した皮膜は比較的淡色である。染色法で淡色に染色した場合は、ΔE の値がこの程度ではとても取まらない。なお、促進試験による色彩の変化は、いずれの着色皮膜においても退色する傾向にあった。

染料にも耐久性のよいものがあるが、一般には顔料の方が優れており、本法のような方法を活用することにより、染色皮膜よりも耐久性のある、多彩な着色皮膜を得ることができるといえるであろう。

黒色顔料の代表ともいえるカーボンブラックを含有する黒色の陽極酸化皮膜を調製する場合も、まず考えられるのが、カーボンブラック粒子を皮膜の細孔中に電気泳動を利用して入れることであろう。しかし、この場合にも有機顔料の場合と類似のことがいえ、電気泳動法では困難であった。

- A : 流量計
- B : ヒーター
- C : ガス洗浄瓶
- D : ボールフィルター
- E : 温度計
- F : 有機化合物
- G : 油浴
- H : スプレーノズル
- I : 試料
- J : ホットプレート
- K : サーミスタ温度計
- L : 熱電対
- M : 処理容器

図 6 CVD 処理装置

表4 CVD 処理条件と皮膜の着色状態 (材質: A5052)

試料 番号	膜厚 (μm)	処 理 条 件							皮 膜 の 着色状態	
		有機化合物	有機化合物 の温度 ($^{\circ}\text{C}$)	流量 (ml/min)		蒸気の温度 ($^{\circ}\text{C}$)	熱処理			
				有機化合物	空 気		温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (min)		
1	14.5	—	—	—	—	—	—	—	—	
2	14.5	—	—	—	4200	35	250	10	—	
3	14.5	DCyPD	70	0.54			250	10	A	
4	14.4						220	10	A	
5	14.6						210	20	B	
6	14.5						250	4	A	
7	14.5					250	3	B		
8	14.6					220	4	A		
9	6.2					250	10	A		
10	9.2					220	10	A		
11	9.8					250	10	A		
12	14.6	85				130	190	5	A	
13	14.6				180		20	C		
14	14.5				BuD		0.75	250	20	A
15	14.5				IsP		3.5	260	20	A
16	14.5				CyHT		3.0	270	20	A

有機化合物 DCyPD: ジンクロペンタジエン
 BuD: 1,3-ブタジエン
 IsP: イソプレン
 CyHT: 1,3,5-シクロヘプタトリエン

皮膜の着色状態 A: 完全に真っ黒
 B: 赤味があった黒
 C: 金色

そこで、筆者らは、皮膜を加熱しておき、これに有機化合物の蒸気を含む空気を吹きつけて、有機化合物を熱分解させ、皮膜の細孔内で炭素を析出させて黒色に着色させる方法について検討してみたところ、比較的簡単に黒色皮膜を得ることができた¹⁵⁾。本法は、皮膜に有機化合物の蒸気を吹きつけて熱分解させる方法であるから、CVD法による着色法といえる。

使用した装置の概略を図6に示す。CVD処理は、ステンレス製の処理容器に皮膜を形成させたアルミニウム材を入れ、ホットプレートで加熱し、所定の処理温度に到達したのち、有機化合物を入れたガス洗浄ビンを通した空気を一定時間処理容器中に流して行う。

処理条件と皮膜の着色状態を表4に示す。ジンクロペンタジエンを用いた場合、190 $^{\circ}\text{C}$ 、5分間処理でも真っ黒に着色しているのがわかる。また、この表には皮膜の膜厚が6.2 μm 以上のものについてしか示していないが、膜厚は2 μm 程度でも真っ黒になる。有機化合物として、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3,5-シクロヘプタトリエンを用いた場合の熱処理温度は、真っ黒に着色するために必要な最低の温度で、熱処理時間はその温度におけ

る必要最低時間である。なお、表中に示した蒸気の温度は図6のKの温度である。また、処理時間は所定の温度に到達後のもので、昇温速度は約20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ である。

炭素の析出は、皮膜中に浸透した有機化合物が、分解、脱水素、重縮合などの過程を経て生起するものと思われるが、ここで使用した4種の有機化合物の中でジンクロペンタジエンだけが他の化合物よりもかなり低い温度で炭素を析出している。これは、水素がラジカル的に引き抜かれて生成した炭素ラジカル共鳴安定化が大きいものほど、熱分解温度が低いということを考えることによって理解できる。

本法は、皮膜に有機化合物の蒸気を吹きつけて熱分解させる方法であるが、炭素の析出温度が一般に考えられる温度よりかなり低いことから考えて、炭素の析出に皮膜成分であるアルミナが関与していることは間違いないといえるであろう。

本法では皮膜上への過剰析出はまったく認められないが、これは細孔内が炭素で満たされると、皮膜は有機化合物蒸気を捕えることができなくなると思われることや、皮膜成分であるアルミナが炭素でおおわれると、炭

表5 耐食性および耐候性

試料番号	アルカリ 滴下試験 (sec)	キャス 耐食性試験 (16h)	塩水噴霧試験		促進耐候性試験 (250h)		
			100h	500h	光沢保存率 (%)	変色	キャス耐食 (16h)
*1	164	RN 9.8	異常なし	異常なし	92.8	変化なし	RN 8
*3	452	RN 6	0.3 ϕ 以下 ビット 4 個	0.6 ϕ 以下 ビット 5 個 (若干“しみ”)	83.3	変化なし	RN 6

*: 封孔済

表6 耐光性

試料 番号	照 射 前			440時間照射後			ΔE
	L	a	b	L	a	b	
9	26.7	0.2	-0.2	26.6	-0.0	-0.1	0.1
10	25.4	-0.1	-0.7	25.5	-0.1	-0.5	0.1
11	27.6	-0.0	-0.3	27.7	0.0	-0.1	0.1

表7 耐摩耗性および硬度

試料番号	砂落とし摩耗試験 (sec)	断面硬度 (HV)
1	3420	272
2	2050	283
3	1110	467

表8 アドミッタンスの測定結果

試料番号	アドミッタンス (μs)
1	206 or 206<
*1	11.7
3	207 or 207<
*3	172

*: 封孔済

素の析出に対するアルミナの効果がなくなると思われることなどに基づくものと考えられる。

析出した炭素が皮膜のどの程度の深さまで入り込んでいるか調べるために、オージェ電子分光法による深さ方向分析を行ってみたところ、炭素は皮膜の最深部にまで入り込んでいることがわかった。

この黒色皮膜の皮膜性状を表5～表8に示す。これらの表から、この黒色皮膜は、耐摩耗性、耐食性、耐候性はあまりよくないが、耐光性に優れ、超硬質皮膜なみの硬度を有し、ユニークな電気特性を示すことがわかる。なお、表中の試料番号は表4の試料番号に対応している。

これらのことから、この黒色皮膜は硬いけれども比較的もろいといえる。また、この黒色皮膜を有するアルミニウム材は、水にぬれるような用途や、湿度が異常に高い場所で使用するような用途には向かない。耐食性がありよくないのは、炭素が電導性を有し、腐食を促進するためである。

この黒色皮膜は、色彩的には着色成分がカーボンブラック類似の高炭素物質であるため、染色法や電解着色法によって得られたものよりもはるかに優れており、いわゆる真っ黒である。また、走査型電子顕微鏡観察の結果、クラックなどの欠陥は一切認められなかった。

本法はいくつかの特徴を有しているが、その一つとして鋳物やダイカスト合金にも適用できることがあげられる。また、完全ドライプロセスであることも本法の大きな特徴といえるであろう。

5. おわりに

以上、筆者らがこれまでに行ってきた着色法について述べたが、これらの方法の中には、近年注目を集めている、皮膜に新しい機能を付与する技術になり得る方法もいくつかあるのではないかと考えている。それは、機能性材料といわれるものの中には、金属酸化物や複合酸化物が多数あること、水熱反応の活用はもとより、ゾルを利用する方法にしても、CVD法にしても、これらの方法は金属酸化物(水和物)を皮膜の細孔に入れたり、金属酸化物と皮膜とを反応させて皮膜をまったく別の組成(複合酸化物)に変えることのできる技術であることなどによる。

その他、染色皮膜を封孔する際に、皮膜から染料が泣き出し、封孔液を汚染することがしばしばあるが、その防止についても実験し、染色後、界面活性剤などの水溶液中に皮膜を浸漬することによって、染色皮膜からの染料の泣き出しを完全に防止することができることも見出している¹⁶⁾。しかし、これについては題意から多少ははずれるので詳細は省略する。

ここで述べた着色法は、実用的にはすでに見通しが立

っているもの、今後、検討が予定されているものなど様々であるが、研究的にはそのほとんどが緒についたばかりであり、本稿の内容も舌足らずになったきらいがあるが、参考になれば幸である。

参 考 文 献

- 1) 解説や総説として、たとえば、馬場宜良，佐藤敏彦：金属表面技術，**27** (1976)，491；川合 慧：金属表面技術，**33** (1982)，193；早坂公郎，和田健二：表面，**19** (1981)，699；和田健二：化学工業，**31** No. 10 (1980)，30；S. Hsieh: *Metal Finishing*, **79** No. 10 (1981)，21.
- 2) 伊藤征司郎：表面，**25** (1987)，562.
- 3) S. Itô, S. Ishida, S. Hagino, T. Onaka, S. Manaka and M. Tanaka: *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **60** (1987)，473.
- 4) 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** (1988)，7.
- 5) 伊藤征司郎，石田慎一，田中雅美：色材投稿中.
- 6) 石田慎一，伊藤征司郎：金属表面技術協会，第77回講演大会要旨集，(1988年春)，240.
- 7) 間中四郎，石田慎一，萩野清二，大中 隆，伊藤征司郎，田中雅美：金属表面技術協会，第75回講演大会要旨集，(1987年春)，148.
- 8) 宗宮重行：色材，**57** (1984)，403.
- 9) S. Itô, H. Noguchi, C. Yoshimura and T. Kuwahara: *Chem. Lett.*, (1984)，383；近畿アルミニウム表面処理研究会会誌，No. 106 (1984)，7.
- 10) 桑原利秀，安藤徳夫：顔料及び絵具，共立出版，(1972)，138；伊藤征司郎，大川忠弘，桑原利秀：色材，**54** (1981)，339.
- 11) 伊藤征司郎，花岡正幸：特開昭60-165392 (メイバン工芸).
- 12) 伊藤征司郎，鷺見典昭，間中四郎，大中 隆：金属表面技術協会，第77回講演大会要旨集，(1988年春)，238.
- 13) 伊藤征司郎：工業材料，**33** No. 12 (1985)，76；化学装置，**29** No. 5 (1987)，37.
- 14) S. Itô, Y. Mori, S. Manaka and M. Tanaka: *J. Jpn. Institute Light Metals* (軽金属)，**38** (1988)，177.
- 15) 伊藤征司郎，藤田安彦，桑原利秀，田中雅美：色材，**58** (1985)，648；伊藤征司郎，小倉祥司，田中雅美：色材，**60** (1987)，328.
- 16) 伊藤征司郎，岩佐剛政，梅田正二，山本辰一，林明夫，間中四郎：実務表面技術投稿中.