研 究

アルミニウム陽極酸化皮膜の ζ 電位と染色性について[†]

黒 田 孝 一*・宇 治 邦 彦*

On ζ -potential and Dyeing affinity of Anodic Oxide Coating of Aluminum Electrokinetic Behavior of Anodic Oxide Coating of Aluminum (Part 1)

Koichi KURODA* and Kunihiko UJI*

For the purpose of studying dyeing mechanism of anodic oxide coating of aluminum, ζ -potential, apparent coating resistance, and dyeing affinity of the film were examined.

The results obtained were as follows.

① The ζ -potential of sealed anodic coating was nearly constant (at about +30 mV). On the other hand, the potential value of unsealed anodic oxide was not constant, but varied with the change of degree of washing and approached to that of the sealed coating with the increase of the degree of washing.

② When the unsealed coating was dipped in water, the potential so decreased with time that dyeing affinity also decreased.

③ The adsorption power decreased owing to the hydration of coating. When the sample was placed in a desiccator to eliminate the influence of hydration, the adsorption power was maintained for a long time.

④ The ζ -potential shifted toward negative, when the dyeing was carried out in acid dye baths. It would be attributed to the adsorption of anion of the dyestuff. In case of basic dye bath, the potential was kept positive, because the dyestuff was not adsorbed by the coating.

⑤ By means of tannic acid treatment, the coating could also be dyed with basic dyestuff, because the ζ -potential of the coating would turn to negative.

1. 緒 言

アルミニウムを陽極酸化後、ただちに染色すると、よく染まるが、時間が経つとともに染色されにくくなり、遂には染色不能になることはよく知られている現象である。繊維染色の場合には、このような現象はきわめて少なく、アルミニウムの陽極酸化皮膜（以下アルマイト皮膜という）特有の現象である。

O. N. Witt の繊維内へ染料の溶込む固溶体説、H. Freundlich の吸着説、理想状態における Langmuir の単分子層説など、繊維染色に対する理論的解釈はかなり古くから行なわれており、これらが現在の繊維染色工業の母体となっている。一方アルマイト工業においては、同じ染色という立場にありながら、その取扱いがまだ定性的であり、現象の定量的な取扱いが不足している

のが現状である。近年 繊維染色において、金丸、須沢ら¹⁾は、 ζ 電位をそのメカニズムを探る手段として用い、きわめて多くの業績を示している。

筆者らはアルマイト皮膜に対して、同じ染色という立場より、 ζ 電位と染着能との関係を見出し、高分子研究者より報告されている染色現象が、アルマイト染色の場合にも適用できるかどうかを検討した。

繊維とアルマイト皮膜の大きな差は、前者は吸着能の変化が少ないのに対し、後者は電解が終了したと同時に吸着能が減少して、遂にはなくなるので、同様の取扱いは種々の問題がある。

また皮膜それ自体の変化と染着量との関係など、繊維には少ない現象であり、問題を複雑にしている。そのうえ、繊維はミセルを除く非結晶部分に吸着するのに対して、アルマイトでは多数の孔に染料が吸着され、また封孔処理というアルマイト皮膜特有の現象もある。

このようにアルマイト皮膜は、繊維に比べきわめて複雑な要素を数多く有しているが、染色機構解明の一手段

[†] アルミニウム陽極酸化皮膜の界面動電現象（第1報）

* パイロット万年筆株式会社研究所（神奈川県平塚市八幡）Research Laboratory, The Pilot Pen Co., Ltd.

第1図 流動電位測定装置

として、流動電位法により電位を測定し、その一端を把握したので、ここに報告する。

2. 実験方法

2-1 流動電位測定装置および方法

流動電位の測定装置²⁾は、第1図に示すように、恒圧装置部、セル部、測定装置部に分けることができる。

2-1-1 恒圧装置

流動電位測定において、圧力の変化をともなうと、その測定がむずかしいため、恒圧にすることが望ましい。そこで、空気ポンプAより送り出された空気は、乾燥器B₁にて乾燥され、大容量(50 l)の空気溜Cに貯蔵され、リレーDにより圧力を一定にして、水マノメーターEにて圧力を測定する。

2-1-2 測定用セル

液体溜H₁, H₂に測定液を入れ、セルJと連結し、試料を取付けて、コックF₂, F₃を操作し、F₄, F₅を開くことにより液を左右に移動させる。

第2図に示すように、セルは試料aの両端に、小孔を数多くあけた白金電極をおき、セルb₁, b₂で押えて、ホルダーで液の漏れないように固定する。液の移動により、電極間(c₁, c₂間)に電位差が発生する。

2-1-3 測定装置

電極間に発生した電位差を、切換えスイッチKを通し

第2図 セル

て、電池Lにて流動しない場合の電位を調整して、電位差計(東栄理化電機製、振動容量型)Mを通して増幅し、分圧器Nにて適当に調節し、記録計(島津製

SAP-21型)Oに

第3図 記録計における波形

記録させる。記録させた場合の代表的図形を第3図に記した。流動電位は、規準値(液を流動させない場合の電位)からの距離より求める。

次に、切換えスイッチKにて抵抗測定装置(横河電機製BV-Z-13B型)Pに切換え、電極間の抵抗を測定し、同時に温度も記録しておく。測定終了後、1%NKClにて抵抗を測定し、セル恒数を求め、液の比電導度を計算して求める。

なお純水で測定する場合などは、電極間の抵抗が非常に高くなるので、電気誘導を受けやすくなる。したがって、電線にはシールド線を用い、測定装置の下には真チュウ板を敷いた。

2-2 測定水および染料溶液

測定水には、イオン交換水 1×10^{-6} mho/cm以上の比電導度のものを使用した。染料溶液には、酸性染料としてAlfast orange SW 5202 pure(オリエント化学製)を用い、塩基性染料としてMagentaを使用した。

2-3 試料

99.9%のアルミニウム円板(径30 mm, 厚3 mm)に径0.4 mmの小孔を約200ヶ開け、電解研磨後、試料の周囲を塗料で塗布し、陽極酸化(H₂SO₄ 15 wt%, D.C. 1.0 A/dm², 20°C, 40 min)を施し、流動電位測定のための前処理を行なったものを試料とした。

2-4 ζ電位の計算

流動電位(E)とζ電位(ζ)の間には、次のような

Helmholz-Smoluchowski

の式がある。

$$E = \frac{P\zeta D}{4\pi\eta\lambda}$$

ここに、 E は流動電位 (mV), P は圧力 (約 70 cm H₂O), ζ はζ電位 (mV), D は液の誘電率 (80), λ は両極間の液の比電導度 (mho/cm), η は液の粘度 (poise) である。

2-5 染色量の測定

染料には、酸性染料 Alfa-st Orange SW 5202 pure を用い、試料には 99.9%

アルミニウム板 (20 mm × 150 mm × 0.5 mm) を用い、50 cc 試験管内で染色を行ない、染色前後の染料液濃度を分光光度計 (日立製 EPU 2A 型) にて測定し、その濃度差から染色量を計算して求めた。

2-6 皮膜抵抗の測定および染色

99.9% のアルミニウム板 (35 mm × 70 mm × 0.5 mm) を陽極酸化 (H₂SO₄ 15 wt %, D.C. 1.5 A/dm², 17.5 V, 18.0°C, 45 min, 極間距離 10 cm) 後、種々の状態に放置し、同じ浴、同じ電圧にセットし、流れる電流より見かけの抵抗を測定した。その電圧で電流が流れない場合は、電圧を上げていき、流れた電流より抵抗を求めた。

また同時に、酸性染料 Aluminum Bondeaux RL (Durand 社) で染色 (3.5 g/l, pH 3.8, 60°C, 5 min) し、その染色程度は目視で判定した。

3. 実験結果および考察

3-1 測定圧 (P) と流動電位 (E) およびζ電位 (ζ) の関係

第4図に示すように、アルマイト皮膜—水系では、圧力約 20 cm H₂O でも、流動電位を測定することができるが、測定液に染料溶液を用いる場合には、この圧力では流動電位が小さすぎるため、70~80 cm H₂O の圧力を用いて測定した。 P - E の関係は、 P が約 20 cmH₂O 以上であると直線となり、 P - ζ の関係は、 P が約 50 cmH₂O 以上になるとほぼ同電位になる。

3-2 陽極酸化後の洗浄状態とζ電位の関係

アルマイト皮膜のζ電位が、水に対して+であるか、また-であるか、そしてその電位がどの程度の値であるかを調べるために、測定を行なったところ、非常にバラツキのある値を得た。この原因をいろいろ調べたところ、測定のための前処理、すなわち洗浄の程度により大きく変わることが分った。すなわち、陽極酸化後の試料を i) イ

a アルマイト皮膜—水系

b アルマイト皮膜—酸性染料溶液系 (2.5 × 10⁻⁵ mol/l)

第4図 圧力—流動電位およびζ電位曲線

c アルマイト皮膜—塩基性染料溶液系 (2.5 × 10⁻⁵ mol/l)

オン交換水浸セキ, ii) イオン交換水カクハン洗浄, iii) 電気透析 (以上各 2 h 処理), iv) 封孔処理 (沸騰水 1 h 処理) したもののについて、ζ電位と測定時間の関係について求めた。これを第5図に示す。

図より明らかなように、イオン交換水浸セキの場合にはζ電位は一番高く、かつその測定値は実線で示した範囲内にあり、同一条件で測定してもなかなか一定値は得られない。ただし、測定時間が経つに従ってその範囲は小さくなっていくが、この測定時間内ではなお減少の傾向がある。そして、イオン交換水カクハン洗浄および電気透析の順に電位は低くなり、かつその測定値もそれぞれ破線で示す範囲内にあり、イオン交換水浸セキよりその範囲はせまく、だいたい一定値を取るようになる。封孔処理の場合には一定値 (+30 mV) で、しかも未封孔のも

第5図 洗浄状態とζ電位の時間的關係

のに比べて一番少ない値を示している。

また比較のために、高分子物質（ポリスチレン粒末、アクリロニトリル繊維）の測定値をのせてあるが、これは測定後ただちに一定値を取り、アルマイト皮膜とは異なり直線となる。

以上の結果により、アルマイト皮膜には何か脱離しやすい+イオン（たとえば H^+ 、 Al^{+++} ）が付着していて、イオン交換水浸セキだけでは取除かれず、洗浄の強サの順に取除かれる度合が大きく、電位が下ると考えられる。このことは、イオン交換水浸セキした試料が測定液（イオン交換水）を流動することにより、洗浄の役目をして、測定時間とともに電位が下っていき、かつバラツキも少なくなることからいえる。

カクハン洗浄の場合には、イオン交換水浸セキだけの場合と比べて洗浄効果が大いので、測定中でもほとんど脱離しない。電気透析においては、カクハン洗浄の場合より取れ方が少し多いので、若干電位が下る程度である。

この二つの洗浄は、かなり強力なものと思われる。すなわち、測定時間の初期に認められる電位の上昇は、前述した H^+ 、 Al^{+++} などを過剰に脱離させたためで、測定中に H^+ 、 Al^{+++} など+イオンがふたたび吸着し、平衡になるためと解釈している。

封孔処理の場合には、孔を封じるため、孔中のイオンの影響が少なくなっていることと、表面が平滑になるために、洗浄効果が大となり、だいたい一定値を取ると思われる。同時に皮膜自体が結晶水を取るために、未封孔のものに比べて本質的に異なると考えられる。

そこで、封孔処理したアルマイト皮膜を $\gamma-Al_2O_3 \cdot H_2O$ の電位と考えると、未封孔の場合の電位は、遊離イオンの十分に除去されたと思われる電気透析における電位で、その値は $+38 \sim 43 \text{ mV}$ のあたりにあると考えられる。これ以上の電位は洗浄不十分のため、 H^+ 、 Al^{+++} などのイオンが多く存在するためであろう。

孔中にある遊離の SO_4^{--} の影響は、孔の表面近くにある SO_4^{--} が、カクハン洗浄または電気透析で容易に脱離していくので、これの影響はあまりない。孔の底および酸化膜内にある SO_4^{--} は、容易に脱離しないので、これは測定された電位の中に含まれるものと考えられる。

3-3 陽極酸化後のイオン交換水浸セキ放置による電位と染着量との関係

アルミニウムを陽極酸化後、イオン交換水中に浸セキして放置しておくと、時間の経過につれて染色しにくくなり、遂には染色しなくなる。そこで、浸セキ時間と染着量および電位の関係を調べた。第6図のように、染着量と電位は比較的比例する関係にある。ただし電位は、アルマイト皮膜と酸性染料溶液 (10^{-5} mol/l) の

第6図 水浸セキ放置による電位と染着量の時間的關係

電位であるので、一電位が大きいかほど染料アニオンの吸着量が多いと考えられる。そして、水浸日数の経過とともに電位も減少し、かつ染着量も減っている。すなわち、皮膜の吸着能が減少していくため、染料を吸着しにくくなっていく。

3-4 種々な放置状態における染色性³⁾と皮膜抵抗について

陽極酸化後、試料を次の状態に放置し、その染色性と皮膜抵抗について調べた。皮膜抵抗と時間的關係を第7図に示す。放置状態の条件は次のとおりである。

- (i) イオン交換水中放置 (2 l ビーカーに浸セキし口紙で覆う)
- (ii) 水道水流水中放置 (2 l ビーカーに浸セキし、800 cc/min の流速、 Cl^- 量 10.6 ppm, pH 7.0)
- (iii) 水道水中放置 (2 l ビーカーに浸セキし口紙で覆う)
- (iv) 大気中放置 (室内におく)
- (v) デシケーター中放置 ($CaCl_2$ にて乾燥)

(ii) と (v) はだいたい同じような傾向をたどり、200日後でもほとんど変化なく、セット電圧でふたたび陽極酸化することが可能であった。(iii) は、140日後あたりでセット電圧ではほとんど電流が流れなくなり、電圧を上げなければならないが、電流は僅かであった。

第7図 種々の放置状態における皮膜抵抗の時間的關係

写真 1

(i) と (iv) はきわめて速く、セット電圧では電流が流れなくなり、電圧を上げなければならず、急速に抵抗は大きくなっていき、遂には電圧を 100 V 程度にしても電流は流れず、それ以上電圧を上げていくと皮膜が破壊され、焼ケが生ずる。

一方染色性は、写真 1 のようにデシケーター内、水道流水水中、水道水中≒大気中、イオン交換水中の順であり、抵抗とは必ずしも一致しないが、大気中放置を除くと、ほぼ一致する。ただしデシケーター内がもっとも染色性がよく、水道流水水中、水道水中、大気中はほぼ同じで、イオン交換水中のみが、他の四つの放置状態に比べ染色性が悪くなっている。

染色は通電孔の上層部で行なわれるのに対し、この場合の抵抗は、孔の底の方、すなわちバリアー層の近傍の変化を示すものであるから、本来必ずしも一致するものとは限らないが、関連性がありそうである。すなわち、もっとも染色が悪く、皮膜抵抗の高いのは、イオン交換水中に浸セキした試料で、これはアルマイト孔の壁面および孔の底部が完全に水で覆われ、水和し、孔の底の方にいくに従い、水酸化物の生成のため高抵抗となっているものと思われる。一方染料は、水溶液中では対イオンがきわめて水和しやすいため解離しているが、染料アニオンは不安定な状態にある。そのため、+に帯電しているものがあると、ただちに電荷の中和が行なわれ、染料は沈着する。この場合、アルマイトは+電位を有しているが、その表面は水和されやすく、浸セキ後一定時間を経ると、その表面は完全に水和層となるため、染料アニオンはアルマイト表面に近づくことができなくなり、したがって染色性は悪くなる。イオン交換水中以外の場合、染料アニオンは孔上層部に酸化皮膜の+電荷と中和し、沈着し、孔の底部まではいかないと考えられる。

水道流水水中および水道水中は、水道水中の Cl^- などの陰イオンの吸着により、皮膜の水和が行なわれにくいいため、イオン交換水中に比べ小さい抵抗値を示す。また、水道水中が途中からだんだんと抵抗が高くなっていくのは、水道流水水中のように常に陰イオンが供給されていないため、一部水和を始めたことと考えられる。

第8図 アルマイト皮膜—酸性染料および塩基性染料溶液の ζ 電位

大気中の染色性と皮膜抵抗では、皮膜が非常に高抵抗になるにもかかわらず染色性は悪くならない。この解釈は非常にむずかしいが、大気中の水分を吸着し、イオン交換水中と同様に水和し、水酸化物の生成のため、高抵抗になっている。染色性がイオン交換水中ほど悪くならないのは、孔上層部の水和があまり行なわれていないためではないかと思われるが、大気中のゴミ、油などの影響もあるので、はっきりしたことは分らない。

これらに対し、デシケーター内は水の影響がないため、皮膜が水和することができず、そのためバリアー層近傍の変化がないので、抵抗は変らないものと思われる。

3-5 アルマイト皮膜—酸性染料および塩基性染料溶液の ζ 電位

アルマイト皮膜を、酸性染料および塩基性染料溶液にて濃度を変えて ζ 電位を測定すると、第8図に示すようになる。

3-5-1 酸性染料の場合

濃度を増していくに従い、 ζ 電位は+側より-側に移り、-の電位はそのまま増加していき、染料濃度が 10^{-4} mol/l より減少していく。

酸性染料の場合は、皮膜への染料アニオンの吸着であるため、濃度増加とともに ζ 電位が-側にいくことは当然である。そこで、各濃度における皮膜—酸性染料溶液の界面におけるイオン分布と電位分布の状態を想定してみると、次ページ第9図のような構造になると考えられる。

i) 10^{-6} mol/l 以下の場合

この場合、染料アニオンが非常に少ないので、純水に似かよった電位分布を取る。

ii) 10^{-6} mol/l の場合

染料アニオンがふえてくると、皮膜表面の+電荷により引付けられて、皮膜表面に吸着し、表面電荷と溶液のslipping plane内の電荷と電気的中和のため、 ζ 電位が0となる。

iii) $10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ mol/l}$ の場合

さらに濃度が増すと、さらに染料アニオンの吸着が増

第1表 タンニン酸処理によるアルマイト皮膜の染色性

タンニン酸処理	染料	酸性染料	塩基性染料
無		濃	染色せず
有		淡	濃

染色
酸性染料 (Alfast orange SW 5202)
塩基性染料 (Magenta)
2 g/l, 60°C, 30 min
タンニン酸処理
5%, 50°C, 1 h 処理

ことであるが、繊維染色における媒染剤⁴⁾として用いられているタンニン酸溶液に浸セキすることにより、染色が可能となる。アルマイト皮膜—タンニン酸溶液 (10^{-6} mol/l) のζ電位を測定したところ、 -45 mVであった。このことから、タンニン酸処理によりアルマイト皮膜は—に荷電するようになり、+に荷電した塩基性染料をよく吸着するようになると考えた。

同様に、タンニン酸処理した皮膜を—に荷電した酸性染料で染色すると、染色しにくくなることからいえるが、この場合には塩基性染料と違い、ぜんぜん染色しないのではなく、多少染色する。これを第1表に示す。このことは、皮膜と染料との間には電気的力だけでなく、他の力が働いていることがいえる。

4. 結 論

以上はζ電位および皮膜抵抗により、アルマイト皮膜層の吸着能の変化を類推したものであり、これらの結果を要約すると、アルマイト皮膜は、水質により皮膜抵抗および染色性に与える影響が大きいことが分る。すなわち、アルマイト皮膜をイオンの影響の少ないイオン交換水に浸セキしておく、と、ζ電位は下っていき、したがって染色性も低下する。

アルマイト皮膜のもっとも安定したものは、封孔処理したものであり、これは $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の変化が起こったもので、イオン交換水に漬けておくだけでも、長時間ではこのようなことが起こると考えられる。しかし染色性は低下するが、ぜんぜん染色されなくなるのは非常に長時間浸セキすることが必要となる。かつ皮膜抵抗が大となることから、上記の反応が完全に行なわれているのではなく、孔中のバリアー層上および壁面に、 $\text{Al}^{+++} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$ の変化も起こっているものと考えられる。沸騰水封孔では、アルマイト皮膜層上部の水和反応が激しいので、体積膨張により孔は封じられる。また水蒸気封孔したものは、孔の内部まで水が行なわれている⁵⁾ため、両者ともぜんぜん染色されない。

これに反し、イオン交換水浸セキの場合には、孔は開

第9図 アルマイト皮膜—酸性染料溶液におけるモデル図

大し、皮膜表面が—電位になり、ζ電位も—になる。

iv) 10^{-4} mol/l 以上の場合

さらに濃度が増すと、染料アニオンの吸着はさらに盛んになるが、対イオンも slipping plane 内に入ってきて、二重層が圧縮し、ζ電位は+側に寄ってくる。

3-5-2 塩基性染料

この場合には染料が+に荷電しているので、アルマイト皮膜の—電荷に反発され、表面に近づくことができず、染着されない。ζ電位は+であるが、その値は液側のイオンの変化によりきまってくる。すなわち濃度を増すと、不安定な染料カチオンが皮膜に近づき、ζ電位は増すが、 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ mol/l あたりより対イオンの影響を受け、二重層の圧縮により、ζ電位は低下する。

3-6 タンニン酸処理したアルマイト皮膜の酸性染料および塩基性染料の染色性

塩基性染料でアルマイト皮膜を直接染めることは、前述のとおり電気的反発があるので、たいへんむずかしい

いているが、孔中のバリアー層上および壁面には、上記反応が起こっていると考えられるので、染色はされにくくなるが、封孔処理のように孔が閉じられた状態ではないので、多少染色される。水道水に漬けておくと、かなり長時間染色が可能であり、皮膜抵抗も変りにくい。

これは、孔中のバリアー層上および壁面に水道水中の Cl^- が吸着し、水和を妨害しているためであり、染料アニオンが近づくと、交換吸着が起こり、よく染着されるものとする。一方、デシケーター内においては水分の影響が少ないので、長期間にわたって皮膜抵抗の変化もなく、染色性も変わらない。このように、アルマイト皮膜の吸着能は、水和することにより減少していくのが支配的であるとする。染料イオンの吸着は、外部ヘルムホルツ層以遠では、電気的力が支配的であり、皮膜そのままでは染料カチオンを寄せつけないが、タンニン酸処理のように表面の電荷を変えることにより、吸着させることができる。染料イオンは外部ヘルムホルツ層近傍までは電気的力により、入り込むことができるが、これ以内に入り込むには、電気的な力以外のファンデルワールス

力、化学結合などが支配的となる。

本研究を行なうに当たり、いろいろ御指導いただいた日本大学教授金丸競博士、京都大学教授上田静男博士、学習院大学教授故江田啓一博士に深く謝意を表します。

(1966.10.17 受理)

(電気化学協会第 32 回大会にて発表、昭和 40 年 4 月 14 日、東京・国立教育会館、金属表面技術協会第 33 回学術講演大会にて発表、昭和 41 年 6 月 21 日、日本化学会)

文 献

- (1) 金丸, 高分子構造論中巻, p. 566~572 (1952, 修教社)
須沢, 工業化学雑誌, **62**, 473 (1959)
〃 〃, **63**, 1066 (1960)
- (2) 金丸, 高分子構造論中巻, p. 552~555 (1952, 修教社)
金丸, 工業化学雑誌, **60**, 452 (1957)
須沢, 工業化学雑誌, **62**, 232 (1959)
- (3) 宮田, 陽極酸化, p. 163 (1954, 日刊工業新聞社)
- (4) 安藤, 染料膠質学, p. 305~315 (1948, 裳華房)
- (5) 赤堀, 本誌, **16**, 402 (1965)

次 号 (18 巻 6 号) 予 告

<研 究>

粉末式溶射法によるチタン酸バリウム皮膜の性質……………木村 生一 (釜屋電気)
内田 荘祐 (東 海 大)

溶融亜鉛メッキの皮膜厚さに関する研究……………杉浦 文雄 (大阪鍍金)
他 4 名 (〃)

Fe—Si 系合金の陽極分極挙動について……………三谷 裕康 (阪 大)
大西 正巳 (〃)

電着核発生におよぼす電流波形と添加剤の影響について……………宮本 安 (東洋鋼鈑)
福田 勝美 (〃)

シアン化銅メッキのメッキ条件および

添加剤の平滑化効果におよぼす影響について……………藤野 武彦 (金属化工技術)

<研究ノート>

アルミニウム上へのメッキのための亜鉛置換浴の分析方法……………小西 三郎 (阪府工奨)

<技術解説>

新しいリン酸塩処理鋼板について……………米崎 茂 (八幡製鉄)