陽極酸化皮膜の染料吸着性について†

大久保 敬 吾*

Dyestuff Adsorption of Anodic Oxide Coating of Aluminum

Studies on Anodizing of Aluminum and Its Alloys (Part 3)

Keigo OKUBO

The dyestuff adsorption of anodic oxide coating depended upon the conditions of anodizing and dyeing. The effects of the coating from mixed bath of sulfuric, oxalic, and citric acids on dyestuff adsorption were investigated by experiments under various conditions.

The following results were obtained:

- (1) The coating was more porous and adsorption capacity of dyestuffs was more improved when the temperature and concentration of the bath were higher.
- (2) In general, the adsorption capacity was higher with the increase of anodizing time, but it was remarkably lowered when the current density was higher.
- (3) The adsorbed amount of dyestuffs was increased when their concentration and temperature were higher, but it tended to be decreased when they were too high. Adjustment of pH had a significant effect, which gave the best result at a value of approximate to 4.
- (4) It was observed that the real surface area of the film of 20μ in thickness was 195 ~ 368 times as large as its apparent surface area. The amount of dyestuffs adsorbed on the real surface was smaller than 0.091 mg/dm^2 .

1. 緒 言

アルミニウムおよびその合金を陽極酸化すると、その表面に多孔質の吸着性の大きい酸化皮膜が生成し、有機染料や無機化合物を吸着する。染料を吸着する皮膜の微視孔は電解液の組成および電解条件によってその径、深さ、形状、数などに差異を生じ、染料の吸着量が変化するとともに、染料自身も濃度、温度、pH、染色時間の変化、異物の混入などによって吸着性が変化する。近年、陽極酸化皮膜の染色に関する研究には、三田ら¹⁾の染料の構造と染色性および耐日光堅牢度に関するもの、黒田ら^{2), 3)}の繊維染色に関する電位の理論を陽極酸化皮膜に適用し、染色の機構の解明を試みたものなどがある。しかし皮膜の化成条件および染色条件と吸着される染料の量を系統的に検討した研究は少ない。

本報では第1, 2報で報告したように皮膜生成率が大きく、カタサおよび耐摩耗性にすぐれた硫酸—シュウ酸—クエン酸浴による皮膜を中心に、電解条件および染色条件と染料吸着量の関係を明らかにした。

2. 実験方法

† アルミニウムの陽極酸化皮膜に関する研究(第3報)

* 長野県精密工業試験場(長野県岡谷市)

Ind. Inst. for Precision Machinery, Nagano Pref.

2-1 試験片

試験片にはAIPS(銅0.013%, ケイ素0.045%, 鉄0.07%)を用い、30 mm×50 mm×1.5 mmに切断し、バフ研摩を行なったものを、トリクロロルエチレン中で超音波洗浄後、炭酸ナトリウム 30 g/l、リン酸三ナトリウム 30 g/l 溶液中で 80°C で脱脂を行なった。次いで 1:1 の硝酸液中に浸セキしてから陽極酸化を行なった。

2-2 電解条件

陽極酸化皮膜の化成は、浴温を $\pm 1^\circ\text{C}$ に保った 5 l のビーカー中で行ない、電源にはベルトロー (60 V 100 A) を用い、電流密度を一定に保つために回路にシュウ動抵抗器をおき調節した。陰極にはカーボンを用い、電解液のカクハンには空気カクハンを実施した。浴温度、電流密度および電解時間はとくに変化させる場合を除いて、20°C、1 A/dm² および 60 min にした。電解液は試薬1級を用い、0.5%硫酸—80 g/l シュウ酸—50 g/l クエン酸浴を実験に供した。

2-3 染料吸着量の測定

皮膜化成後 20 min 間流水で水洗後 Oxalor-Schwarz V No. 34105 10 g/l を含む 500 cc の染色浴中において pH 4.2、55°C で 30 min 染色を行なった。pH の調整にはアンモニア水と醋酸を用いた。吸着された染料の定量は染色した試料を 1%水酸化ナトリウム溶液 125 cc 中に浸セキして酸化皮膜を溶解し、500 cc に希釈後、

第1図 測定波長と吸光度の関係

第2図 染料の pH と吸光度の関係

第3図 染料放置時間と吸光度の関係

第4図 硫酸濃度と染料吸着量の関係

第5図 クエン酸濃度と染料吸着量の関係

第6図 硫酸浴およびシュウ酸浴の濃度と染料吸着量の関係

光電分光光度計（島津製）を用い、600 m μ の波長で比色定量した。

3. 実験結果および考察

3-1 カセアルカリ溶解による比色定量法

陽極酸化に吸着された染料の定量法には、染料を吸着した酸化皮膜をハク離し、これをマイクロルダール法に基づき染料中の含有窒素を分析して吸着量を知る方法、着色皮膜をカセアルカリに溶解して溶出した染料の濃度を比色により定量する方法、染色前後の染料液の濃度差から吸着量を求める方法^{1),3)} などがある。本研究においては実際に皮膜に吸着された染料を定量するのに簡単でしかも精度がよいと考えられるカセアルカリに溶解して比色定量する方法を検討した。第1図に測定波長と吸光度の関係を示すが、黒色染料は可視部全域において吸光度が大きく、顕著な極大吸収は認められないが、600 m μ 付近において極大吸収を示す。

カセアルカリに皮膜を溶解して染料を定量する場合

に考慮しなければならないのは、染料がカセアルカリに安定で定量操作中に吸光度が変化してはならないことである。第2図は染料の pH と吸光度の関係を示したものであるが、pH が大きくなると吸光度も大きくなる。したがって吸着された染料を定量する場合は、pH を一定に保つ必要があると同時にカセアルカリに酸化皮膜を溶解すると、アルミニウムイオンが水酸化物として沈殿し、定量を妨害するので pH を10以上にし、過剰のカセアルカリに溶解することが必要である。pH 12.2 のカセアルカリ溶液中の染料の放置時間と吸光度の関係を第3図に示すが、吸光度はほとんど変化せず、染料はアルカリ溶液中において安定であることがわかった。

3-2 電解条件と染料吸着量

3-2-1 濃度

電解液濃度の皮膜の性質に与える影響はきわめて大きいものであるが、浴濃度を変化させて化成した皮膜の染

第7図 浴温度と染料吸着量の関係

第8図 電解時間と染料吸着量の関係

第9図 電解時間と染料吸着量の関係

第10図 染色時間と染料吸着量の関係

染料吸着量を第4図、第5図に示す。これより硫酸およびシュウ酸の濃度を増すと染料の吸着量は増加するが、クエン酸においてはほとんど変化なく、わずかに低下の傾向が認められる。しかし第6図に示す硫酸あるいはシュウ酸浴において認められるような大きな変化はみられない。このことは硫酸—シュウ酸—クエン酸浴の皮膜が、硫酸およびシュウ酸浴の皮膜に比べて、浴濃度の変化に対して皮膜の性質の変化が少なく^{4),5)}、染料の吸着される多孔質層の壁面の面積の変化が少ないためと考えられる。

3-2-2 浴温度

第7図から明かなように、皮膜の染料吸着量は浴温度が高いほど大きくなる。この結果は前報の皮膜生成率およびカタサの示すところと同じで、電解条件の中でその影響は最も大きく、皮膜の溶解が温度の上昇とともに急に進行する。すなわち、染料の吸着される表面積が増加するためであると考えられる。硫酸—シュウ酸—クエン酸浴においては、濃度と同様にその変化はあまり大きなものではなく、硫酸浴は温度の影響が顕著で、温度の低下とともに急激に吸着性が小さくなり、とくに0°C付

近で電解した硬質皮膜は、染色が困難となる。

3-2-3 電解時間および電流密度

一般に電解時間とともに皮膜が厚くなると、第8図、第9図に示すように染料の吸着量は増加する。同一通電電流量、すなわち、同一皮膜厚さの場合、電流密度が大きいほど、皮膜の染着性は劣るが、その理由は高電圧で高電流密度を用いて短時間に皮膜を化成すると、孔の少ない緻密な皮膜が化成されるためである。硫酸および硫酸—シュウ酸—クエン酸浴において、1 A/dm²の電流密度で化成した場合には、電解時間に比例して染料の吸着量は増加するが、3 A/dm²の電流密度の場合、比例関係は認められない。すなわち、硫酸浴の皮膜は、電解時間が長くなると吸着量の増加が著しくなる。これは電流密度が大きく皮膜が厚くなることによって、皮膜外層の溶解が促進され、多孔性が増すためと考えられる。一方硫酸—シュウ酸—クエン酸浴の皮膜は逆の傾向を示し、皮膜が厚くなっても吸着量はあまり増加しなくなる。このように皮膜の厚さの増加に伴って染料の吸着量の増加率が低下する理由は、酸化皮膜が厚くなり微視孔が深くなると、200Å程度の小さい孔の底まで染料が入り込まず、染料の吸着される深さに限界があるためと考えられる。

3-3 染色条件と染料吸着量

3-3-1 染料濃度および染色時間

染料濃度と吸着量の関係は第10図に示すとおりで、1 g/lのような低濃度では染料の吸着量は少なく、濃い染色を行なうことはできないが、5 g/lになると吸着量は最大になり均一な濃い色調が得られる。10 g/lに濃度が増加するとわずかに吸着量は低下の傾向を示し、さらに20 g/lのように高濃度になると、吸着量の減少は大きくなるとともに、染色ムラが認められるようになる。また染色時間においては、1 g/lの低濃度の場合には10 min以後はほとんど吸着がすすまず、5 g/l以上の濃度では10~20 minまでに染料の吸着が著しく、それ以

第11図 染色浴 pH と染料吸着量の関係

第12図 染色浴温度と染料吸着量の関係

第13図 封孔温度と染料吸着量の関係

後は徐々に吸着のすすむことが認められた。

3-3-2 pH

有機染料による陽極酸化皮膜の染色において、pH は第11図に示すように染着性におよぼす影響はきわめて大きい。pH 4 付近で最大の吸着量を示し、それ以下の pH では吸着量は著しく減少し、pH 3 以下ではほとんど染料の吸着は認められなくなる。また pH 4 以上の場合は漸次減少する。このことは黒田ら³⁾によって皮膜の電位の測定が行なわれ、アルカリ性が増すほど電位は一侧に移行し、酸性側では酸性が増すほど + 側に移行し、pH 4.5 付近をピークにして減少する実験結果より、酸性側では H^+ の吸着により皮膜表面は + 的となり、染料アニオンは電気的引力により引きつけられ、非常に吸着されやすくなるのに対して、アルカリ性側では OH^- の吸着により皮膜表面は - 的となり、染料アニオンは電気的反発力により遠ざけられることを考察しており、この結果とはほぼ一致している。

3-3-3 温度

pH と同様に温度の染料吸着性におよぼす影響もきわめて大きい。第12図に示すように常温においては吸着速度もおそく、吸着量も少ないが、温度の上昇とともに吸着速度は増し、吸着量の著しい増加が認められる。70°C 付近で吸着量は最大となり、それ以上の温度になると吸着量は減少の傾向を示す。この理由は第13図のように皮膜沸騰水で処理すると、染料の

吸着がほとんど認められない程度に減少することより、染色浴の温度の高い場合には、染料の吸着と同時に皮膜の微視孔の封孔が進行するために、染料の吸着が妨害されるためであろうと考えられる。

3-4 微視孔内部の表面積および染料吸着量

アルミニウムおよびその合金を陽極酸化して、染色することのできるの、染料が皮膜の多孔組織の表面に吸着作用や化学結合によって、しっかりと付着するからである。陽極酸化皮膜を素地よりハク離して、電子顕微鏡で観察すると写真1～写真4に示すように皮膜には小孔が数多く存在していることが認められる。この電子顕微鏡写真により、各種浴組成で化成した皮膜の微視孔の直

写真1 15% H_2SO_4
 $\times 100,000$

写真2 15% H_2SO_4 +
20g/l $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ $\times 100,000$

写真3 5% $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$
 $\times 100,000$

写真4 0.5% H_2SO_4 + 80g/l $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ + 50g/l $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$
 $\times 100,000$

径および小孔数を求めると第1表のようになる。孔の大きさおよび単位面積内にある数は電解浴の種類によって異なり、孔の径の大きい皮膜ほど孔の数は少なくなる。硫酸浴による皮膜の孔の径は最も小さいが、その分布は密で最も数が多い。一方硫酸浴にシュウ酸を添加した硫酸—シュウ酸浴による皮膜は、硫酸皮膜よりもわずかに径が大となり、数が減少する。シュウ酸浴による皮膜は孔の径が最も大きいが、孔の数は分布が疎で硫酸皮膜のほぼ $\frac{1}{6}$ である。これに対して硫酸—シュウ酸—クエン酸浴の皮膜は硫酸皮膜とシュウ酸皮膜の中間の性質を示す。

見かけの表面積に対する微視孔の表面積については Wer-nick および Pinner⁶⁾ が明らかにしているが、実際に染料の吸着される微視孔内部をも含めた実表面積については求められていない。陽極酸化皮膜が厚くなると、皮膜の内部ほど微視孔の径が小さく、皮膜の表面に近づくにしたがって多孔性を増すことが明らかにされているが、ここに外層と内層の多孔性が同じものとして、各種の浴で化成した厚サ 20μ の皮膜について、微視孔の内部をも含めた実表面積および染料吸着量を求めると第2表のようになる。硫酸皮膜の孔の径は小さいが、密に分布しているので表面積は最も大きく、見かけの表面積の368倍と大きくなる。孔の径の大きいシュウ酸皮膜は、逆に孔の分布が疎なために表面積は小さく、硫酸皮膜のほぼ $\frac{1}{2}$ の表面積にすぎない。しかし実表面積に対する染料の吸着量は表面積の大きさに比例しない。孔の径の小さい表面積の大きい硫酸皮膜の染料吸着量が最も少な

く、孔の径の大きい硫酸—シュウ酸—クエン酸皮膜およびシュウ酸皮膜において吸着量の多いことがわかる。それぞれの皮膜の化成浴の性質は異なるが、このように微視孔の直径の小さな皮膜において染料の吸着の劣ることについては、黒木⁷⁾ は繊維について約 $40\text{\AA}$ 程度の穴であれば、普通用いられる典型的な染料であれば十分入りうることを述べているが、陽極酸化皮膜の場合、孔は盲孔であり、表面への染料の沈着は容易であるが、孔の内部への沈着はむずかしく、とくに微視孔の径が $90\text{\AA}$ のように小さくなると、この傾向が著しくなるためと考えられる。

4. 結 論

硫酸—シュウ酸—クエン酸浴による皮膜について、吸光度法を用いて皮膜に着孔した染料を定量することにより、皮膜化成条件および染色条件と染料吸着量の関係を検討した。その結果を要約すると次のとおりである。

(1) 電解液の濃度および温度を低くして皮膜を化成すると、染料の吸着量は低下する。硫酸—シュウ酸—クエン酸浴で化成した皮膜は硫酸浴で化成した皮膜に比べて、濃度および温度による変化が少なく、 20°C 以下の低温の皮膜において、硫酸皮膜よりも染料の吸着性が良好である。

(2) 電解時間に比例して染料の吸着量は増加するが、同一皮膜厚サにおいては、低電流密度のほうが吸着量は大きい。 3 A/dm^2 の高電流密度で化成すると、硫酸—シュウ酸—クエン酸皮膜は、皮膜が厚くなってもあまり

第1表 各種電解浴における皮膜の多孔性

電 解 浴 の 種 類	浴 温 度 ($^\circ\text{C}$)	時 間 (s)	化成電圧 (V)	孔の直径 ($\text{\AA}$)	小 孔 数 ($\times 10^{10}/\text{cm}^2$)
15% H_2SO_4	20	15	15	90	6.3
15% $\text{H}_2\text{SO}_4 + 20\text{g/l H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	"	"	"	100	4.5
5% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	"	"	50	310	1.0
0.5% $\text{H}_2\text{SO}_4 + 80\text{g/l H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 50\text{g/l C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	"	"	30	230	1.7

第2表 各種電解浴における皮膜の微視孔の表面積と染料吸着量 (皮膜厚サ 20μ)

電 解 浴 の 種 類	見かけの表面積 (1 dm^2) に対する 実表面積 (dm^2)	見かけの表面積に 対する染料吸着量 (g/dm^2)	実表面積に対する 染料吸着量 (mg/dm^2)
15% H_2SO_4	368	0.0228	0.062
15% $\text{H}_2\text{SO}_4 + 20\text{g/l H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	286	—	—
5% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	195	0.0164	0.084
0.5% $\text{H}_2\text{SO}_4 + 80\text{g/l H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 50\text{g/l C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	246	0.0225	0.091

吸着量は増加しないが、硫酸皮膜は逆に吸着量の増加が大きくなる。

(3) 染料の濃度が濃くなると染料の吸着量も多くなるが、10g/l 以上になると逆に減少する。染色時間は長いほど吸着量は多くなるが、10～20 min までにすみかに吸着がすすむ。pH および染色浴温度の染料吸着におよぼす影響は非常に大きく、pH 4 付近で最大の吸着を示し、それ以上またはそれ以下においては、それぞれ吸着が低下する。また温度は高いほど吸着量は増加するが、80℃ 以上になると低下する。

(4) 厚さ 20 μ の陽極酸化皮膜の微視孔内の表面積を含めた実表面積は、見かけの表面積の195～368倍で、実表面積 1 dm²に吸着される染料は0.091 mg 以下で、微視孔

の直径の小さい皮膜ほど染料吸着の劣ることがわった。
(1969—5—26 受理)

(昭和43年 5 月、本協会第37回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) 三田, 神田, 村越, 本誌, **16**, 336 (1965)
- 2) 黒田, 宇治, 本誌, **18**, 169 (1967)
- 3) 黒田, 宇治, 本誌, **18**, 481 (1967)
- 4) 大久保, 本誌, **19**, 313 (1968)
- 5) 大久保, 本誌, **19**, 445 (1968)
- 6) S. Wernich, R. Pinner, The surface treatment and finishing of aluminum and its alloys, p.229 (1959)
- 7) 黒木, 染色の化学, p.25 (1968)

第40回学術講演大会(付金属表面技術総合展示会) 於 九州

第40回学術講演大会を九州において開催いたします。多数の方々のご参加を期待いたします。

日 程 — 覧

期 日	時 間	行 事	場 所	参 加
11月20日(木)	10:00～17:00 17:00～19:00 10:00～16:30	第40回学術講演大会(第1日) 懇 親 会 金属表面技術総合展示会	天神ビル レストラン三和 天神ビル	要 登 録 要 登 録 自 由
11月21日(金)	10:00～16:30 10:00～16:30	第40回学術講演大会(第2日) 金属表面技術総合展示会	天神ビル 〃	要 登 録 自 由
11月22日(土)	9:00～17:00	見 学 会	見学先・九州工業技術試験所, ブリジストンサイクル工業	要 登 録

※詳細は会誌「金属表面技術」第20巻第10号巻頭とじ込みをごらん下さい。

昭和44年度版・「金属表面技術協会会員名簿」発行

本協会では昭和44年度版会員名簿を本年11月下旬に発行いたします。

本名簿には、役員、会員の住所氏名などのほか、特別会員の業務紹介、関連団体一覧表などを設け、利用者の便宜を図っております。

発行部数に制限がございますので、入手ご希望の向きは予約をお申し込み下さるようお願いいたします。

◎頒 価 会員 600円 発送手数料 150円(計 750円)

一般 1,200円 〃 〃 (計 1,350円)

◎申込方法 氏名、送付先を明記のうえ、代金(現金書留又は小切手)を添えて下記あてお申し込み下さい
(電話でのお申し込みはご遠慮願います)

◎申 込 先 東京都千代田区神田岩本町2 共同ビル 金属表面技術協会 名簿係 [Tel. 東京 (03) 252—3286]