有機染料含有テトラエトキシシラン溶液中からの 電気泳動によるアルミニウム陽極酸化皮膜の着色

萩野 清二*・伊藤征司郎**・永井 孝**

石田 慎一*・塩川 二郎**

要 旨

有機染料を含んだテトラエトキシシラン溶液中でアルミニウム陽極酸化皮膜を陽極電解した。その結果、16～20 V の範囲で電解すると良好な着色皮膜が得られた。この皮膜を熱処理したのち、耐光性試験を行った結果、耐光性が著しく向上した。これは、有機染料がシリカの網目構造中に埋め込まれた状態で皮膜の微細孔中に析出したためと考えられる。

1. 緒 言

アルミニウム多孔質陽極酸化皮膜の着色方法としては、いくつかの方法があるが、金属あるいは金属酸化物(水和物)を皮膜孔中に電解析出させて着色する電解着色法¹⁾あるいは染料を用いる染色法²⁾が主流である。しかし、電解着色法ではカラーバリエーションが少なく、染色法では耐光性が悪いという欠点がある。

他方、著者らは、前報³⁾において、テトラエトキシシラン溶液中でアルミニウムの多孔質陽極酸化皮膜を陽極電解すると、皮膜の細孔中や表面にシリカが析出し、皮膜はシリカでおおわれることを報告した。

本研究は、テトラエトキシシランに有機染料を添加した溶液中で、前報³⁾と同様にアルミニウム多孔質陽極酸化皮膜を陽極電解し、従来の染色皮膜よりも耐光性に優れた着色皮膜を得ようとするものである。この方法の基本的原理は、シリカの網目構造中への染料分子の埋め込みにある^{4)~7)}。

2. 実験方法

2.1 陽極酸化皮膜

使用した多孔質陽極酸化皮膜は、高純度 Al 材 (99.99

%) を 1.6 mol/l 硝酸 (25℃, 5 分)→水洗→1.3 mol/l 水酸化ナトリウム (60℃, 3 分)→水洗→1.6 mol/l 硝酸 (25℃, 1 分)→水洗の順に前処理したのち、1.7 mol/l 硫酸浴中で陽極酸化 (20℃, 2 A/dm²) して得た厚さ 15 μm の未封孔のものである。

2.2 電気泳動

電気泳動用の溶液としては、テトラエトキシシラン、エタノールおよび水を 1:6.8:11 の割合 (モル比) で混合した溶液⁸⁾に、有機染料としてアルミニウム用水溶性染料 CI Acid green 82 を 4 g/l 添加し、さらに、硫酸を加えて pH を 5.5 に調整したものを用いた。浴温度は 20℃ で、粘度は 3.8 cP である。

電気泳動は、陽極酸化皮膜板を陽極、カーボン陰極として、直流電圧走査法 (走査速度 0.1 V/sec) および直流定電圧電解法で行った。これらは前報³⁾と同様である。

2.3 熱処理

熱処理は 200℃ で 30 分間加熱して行った。

2.4 測 色

皮膜の色は、日本電色工業 (株) 製の色差計 ND-1001 DP 型を用いて測定し、L, a, b 表色系で表示した。

2.5 耐光性試験

耐光性試験は、波長 275 nm にエネルギーピークを示す殺菌灯 (東芝殺菌ランプ GL 15: 15 W/本×3 本) を用いて、皮膜との距離を 140 mm として 24 時間照射して行った。耐光性の評価は試験前後の色差 (ΔE) を求め

平成 4.12.10 受理

* (株)日本アルミ 技術開発部
大阪市淀川区三津屋北 2-15-28 (〒532)

** 近畿大学理工学部応用化学科
東大阪市小若江 3-4-1 (〒577)

Fig. 1 Current-voltage curves in tetraethoxysilane solution with and without organic dye

ることにより行った。なお、 ΔE は

$$\Delta E = \sqrt{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2}$$

より求めた。 L_1 , a_1 , b_1 および L_2 , a_2 , b_2 はそれぞれ試験前後の L 値, a 値, b 値である。

3. 結果および考察

アルミニウムの多孔質陽極酸化皮膜を染料含有テトラエトキシシラン溶液中で電圧走査して得た電流-電圧曲線を図-1 に示す。図には、比較のため、有機染料を含まない pH 5.5 のテトラエトキシシラン溶液中で電圧走査したときの曲線も示した。

有機染料を含むテトラエトキシシラン溶液の場合は、10 V 付近から電流が流れはじめ、16~20 V の範囲ではほぼ一定となり、25 V あたりから再び電流が増加し、この電圧付近からガスが発生しはじめた。また、50 V 以上では曲線も乱れている。これに対し、染料を含まないテトラエトキシシラン溶液の場合は、10 V 付近から電流が流れはじめ、単調増加曲線となっている。また、電流値は染料を含むテトラエトキシシラン溶液の場合の 1/50 程度になっている。

染料を含んだテトラエトキシシラン溶液中で皮膜を 1 分間定電圧電解した。その結果、皮膜は 10 V 付近から

Table 1 Color change of colored film in light-exposure test

Electrolytic time	Color (Lab)				
		Before heat treatment		After heat treatment	
		Before irradiation	After irradiation	Before irradiation	After irradiation
1 min	L	16.9	17.3	14.3	14.9
	a	-8.7	-5.8	-5.0	-4.6
	b	6.5	5.9	4.6	5.1
	ΔE	2.9		0.9	
5 min	L	17.0	17.3	14.1	14.5
	a	-8.5	-5.6	-5.0	-4.4
	b	5.8	5.1	4.5	4.8
	ΔE	3.0		0.9	
10 min	L	16.8	17.3	14.5	15.1
	a	-8.9	-5.1	-4.5	-4.0
	b	5.7	4.9	4.8	5.4
	ΔE	3.1		1.0	
Dyed film	L	16.6	17.9	16.1	17.0
	a	-9.6	-3.8	-7.0	-1.9
	b	5.6	6.2	5.6	6.1
	ΔE	6.0		5.2	

淡緑色に着色しはじめ、16 V 付近までは電圧の上昇にともなってだいに色が濃くなり、16~20 V ではほとんど変化せず、濃緑色のままであった。20 V 以上では皮膜破壊が生じはじめ、25 V 以上では皮膜は完全にはく離した。しかし、このはく離した皮膜もわずかではあるが着色していた。

以上の結果から、この方法による着色現象はつぎのように説明できる。電流-電圧曲線(図-1)の電流が流れはじめる電圧(10 V)付近から、染料分子とともにテトラエトキシシランの多核イオンが皮膜の孔中へ泳動しはじめ、皮膜も着色しはじめる。16~20 V あたりまでは、電圧の上昇にともなって泳動も盛んになり、皮膜の色も濃くなっていくが、20 V を越えたあたりから水の電気分解反応が起こり、酸素ガスが発生しはじめる。そのため、テトラエトキシシランや染料分子の皮膜孔中への泳動が妨害されるようになり、皮膜は着色しにくくなる、と同時に、皮膜破壊や皮膜はく離も生じるようになってくるといえる。

染料を含むテトラエトキシシラン溶液中で定電圧電解(16 V, 通電時間1分, 5分, 10分)して得た着色皮膜と、それを熱処理した皮膜の耐光性試験前後の色と色差(ΔE)を表-1に示す。なお、比較として、陽極酸化皮膜を4 g/lの染料水溶液(20°C, pH 5.5)に5分間浸漬して染色した緑色の染色皮膜を、さらに、沸とう水中に30分間浸漬して封孔したのち、熱処理した皮膜についても示した。

どの通電時間でも、熱処理を行っていない皮膜では、耐光性試験によって a 値の絶対値が小さくなって緑色が退色し、 ΔE も3程度になっているが、熱処理した皮膜では、 ΔE が1前後で、ほとんど退色していないのがわ

かる。これに対して、単に染色しただけの皮膜では、 ΔE が5程度となり、かなり退色している。なお、いずれの場合も熱処理によって、 a 値の絶対値が小さくなり、緑色が退色しているが、これは染料が熱分解したためと考えられる。

これらの結果から、電気泳動によって皮膜の微細孔中や表面に析出した染料分子含有テトラエトキシシランの多核イオンは、熱処理によってシリカあるいはその前駆体⁸⁾となり、そのとき、染料分子はシリカの網目構造中に取り込まれて安定化し、耐光性も向上するものと思われる。

文 献

- 1) 浅田太平：金属表面技術，21，490 (1970)：特公昭 38-1715
- 2) S. Wernick, R. Pinner, P. G. Sheasby: "The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and Its Alloys" Vol. 1, p. 732, Finishing Publications Ltd. (1987)
- 3) S. Itō, S. Hagino, T. Nagai, S. Ishida, T. Ihara, J. Shiokawa: *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 66, 2 (1993)
- 4) 作花済夫：“ゾルーゲル法の科学”，p. 119, アグネ承風社(1988)
- 5) T. Fujii, O. Kawauchi, Y. Kurihara, A. Ishii, N. Negishi, M. Anpo: *Chem. Express*, 5, 917 (1990)
- 6) 谷 俊朗：セラミックス，21，111 (1986)
- 7) 牧島亮男：無機材質研究所研究報告書，第 61 号，p. 17 (1990)
- 8) C. J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye, P. R. Schunk, C. S. Ashley: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 99, 862 (1991)

Coloring of Anodic Oxide Film on Aluminum by Electrophoresis in Tetraethoxysilane Solution with Organic Dye

Seiji HAGINO*, Seisirō Itō**, Takashi NAGAI**, Shin-ichi ISHIDA*
and Jiro SHIOKAWA**

* *Technical and Development Department, Nippon Aluminium Co., Ltd.,
2-15-28, Mitsuyakita, Yodogawa-ku, Osaka 532 Japan*

** *Faculty of Science and Engineering, Kinki University, 3-4-1, Kowakae,
Higashiosaka 577 Japan*

Abstract

An anodic oxide film of aluminum was anodic-electrolyzed in a tetraethoxysilane solution with an organic dye. As a result, the clear colored film was obtained by electrolysis at the electrolytic voltage ranging from 16 to 20 V. The heat-treated film had a superior resistance to light. It was considered that the organic dye which was embedded into the three-dimensional networks of silica was deposited in the micropores of the film.

Key-words : *Coloring, Anodic Oxide Film, Aluminum, Tetraethoxysilane, Organic Dye*