

アルミニウム陽極酸化皮膜の 直流二次電解着色法(第3報)

—— 建材用アルミ型材の電解着色法による

カラー濃色化技術の企業への移転研究 ——

機械金属室 比嘉敏勝
山里景美*
石原金盛

1. はじめに

前報¹⁾²⁾では、ピーク電圧 (I_v 、 II_v) 定義し、着色開始する電圧 I_v 、着色の停止する電圧 II_v を有効に活用することによって、実験室規模での、「カラー濃色化」に成功したことを報告した。

今回は企業への技術移転を実施して行く際に、規模及び環境等の違いから派生する問題として、次の点が挙げられる。

(1) 技術移転に際し、実験室で確認すべき問題として、液性の違い (新液、工場液、工場液を脱Alした処理液) による着色性試験、脱Al処理の際アンモニウムイオンの影響試験、pH、着色時間、及び温度の影響等

II (2) 生産ラインで確認すべき問題として、電源、着色液槽の規模及び質の違い、液抵抗、電極間距離、吊り方式、処理面積、等

(3) 改良型 $1/4 \sin$ 方式 (当工試開発) は逆電方式 (生産ライン) に比べて、着色性はどうか? 生産ラインを想定した実験を実験室で実施した後、技術移転の目途付けをして、生産ラインでの実験により、生産ラインでの「カラー濃色化」を達成することを目標に実験を行なった。

2. 試験の方法

コ字断面の窓枠用型材 T6063 材、表面積 0.5 dm^2 を供試片に使用し、前報²⁾の装置によって、着色試験を行なった。

2.1 着色の方法

表1の手順で行なった。

表1 着色の方法

試験片の前処理	一次電解アルマイト処理	二次電解着色
1. アルミ型材の切断 0.5 dm^2	1. $18 \text{ W/V. \% H}_2\text{SO}_4$	1. 液組成
2. $10\% \text{ NaOH}$ 46°C において 20Sec アルカリ脱脂	2. 1.5 A/dm^2	無水 NiSO_4 として 5%
3. 水洗	3. $12 \sim 14 \text{ v}$	H_3BO_3 4%
4. $15\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ で 30Sec 中和	4. 40 min 電解	2. 加電圧パターン 改良型 $1/4 \sin$ 逆電方式
5. 水洗	5. 膜厚 $10 \sim 14 \mu\text{m}$	3. 液温度 $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$
	6. 液攪はん プロペラ式 400rpm	4. 攪はん マグネチックスターラ
	7. 液温度 $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$	
	8. 液量 5 l	

* 沖縄軽金属株式会社 生産部アルマイト課

2.2 操作

(1) 電圧操作

電源としては高砂電気(株)製プログラマブル電源PC-BWA(50-10)、によって図1(A)(B)に示すような、逆電方式及び改良型1/4sin法を加電圧プログラム掃引した。

加電圧パターン

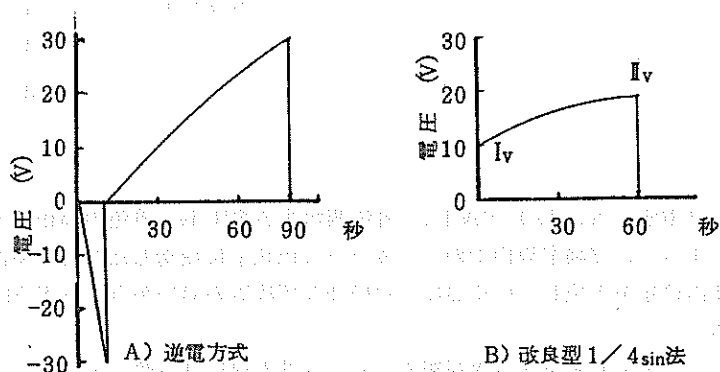


図1 加電圧パターン

(2) 着色液のpH調整

酸性液は着色液に希硫酸を滴下してpHを約3にする。またアルカリ側液は陰イオン交換樹脂カラムを通して、着色液のpHを約6にした。両液を混合してpH調整を行なった。

(3) 着色液

新液として実験室での調整液、生産工場で使用中のライン液、脱Alイオン処理液、及び脱Al処理前の液等について、実験を行なった。液の性状は表2の通りである。

2.3 技術移転に於ける実験室規模での試験

ライン液に NH_4^+ 、及び Al^{3+} の混入が考えられ、その影響と同時に、pHおよび温度の影響について、逆電方式(生産ライン)、改良型1/4sin法(当工試開発)についての室内比較実験を行った。

表2 着色液状態

液の種類	チャージ数 (回)	液組成		pH ppm	Al ³⁺ ppm	NH ₄ ⁺ ppm	Na ⁺ ppm
		NiSO ₄ (%)	H ₃ BO ₃ (%)				
新液	0	5	4	5.0	0	0	0
ライン液	1000	5	4	3.2	70	0	0
脱Al処理前の液	8000	5	4	5.0	680	0	0.8
脱Al処理後の液	8000	5	4	5.0	10	0.5	1.0
ライン実験での液	100	5	4	4.6	<10	0	0

2.4 生産ラインでの着色試験

浴槽（1 m × 7 m × 3 m）に、試験片として窓枠用型材 6 m × 30本を横吊、液温 20℃、液の性状は表 2 の通り、電源は三社電気(株)製サイリスタ電源を日本電気の PC - 9801 パソコンで加電圧をプログラム掃引できるように改造した。加電圧パターンとしては $1/2 \sin$ 改良形 $1/4 \sin$ を使用した。なお、電流及び電圧曲線は 2 - ペン式記録計によって記録した。

3. 結果と考察

3.1 技術移転に於ける実験室規模での試験

(1) 改良型 $1/4 \sin$ 法に於けるアンモニウムイオンの影響

現場のライン液には数 ppm の NH_4^+ イオンの混入があるので、その影響を図 2 に示した。新液、及びラインで使用中の液について、10 ppm 迄では大きな変動はないということが分かった。

(2) 脱 Al 処理前（処理後）液の二、三、の pH に於ける改良型 $1/4 \sin$ 法と逆電方式との着色性の比較試験

工場に於いては逆電方式を取っているため Al^{3+} イオンが数百 ppm に達する場合もあり、 Al^{3+} の影響を観る為、陰イオン交換樹脂による脱 Al 処理前の液と処理後の液の各 pH 値に於いて比較試験を行なったのが図 3 (a)、(b) で、それから分かるように逆電方式、改良型 $1/4 \sin$ 法共に脱 Al 処理によって、L 値が低く着色性が改善され、特にラインで適用されている pH 3 付近での改善が著しい、また何れの場合でも、改良型 $1/4 \sin$ 法が逆電方式より優れていることがわかった。

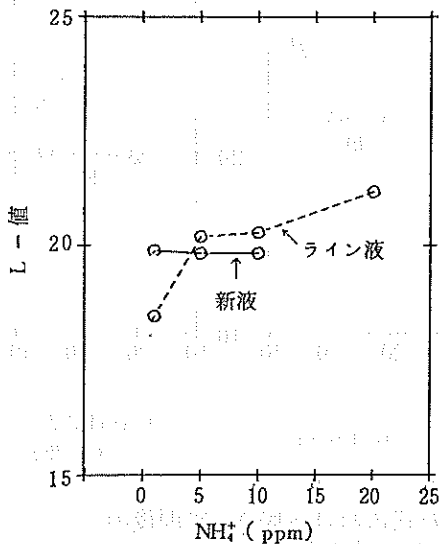


図 2 改良型 $1/4 \sin$ 法における着色性 (L 値) と NH_4^+ 濃度との関係グラフ

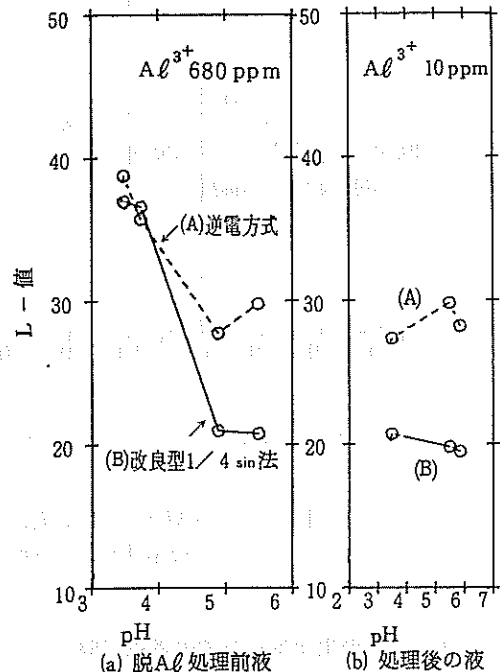


図 3 改良型 $1/4 \sin$ 法、および逆電方式の両液での L 値と pH の関係グラフ

(3) ライン液の温度差に於ける改良型1/4sin法と逆電方式との着色性の比較検討

ラインでは、液温38℃で生産されているので、省エネの点から、液温を下げた場合の実験を行なった結果、図4 (a) から (c) の通りである。脱A ℓ 処理液のpH 4.0、pH 5.0、pH 6.4において、この、二方式の温度効果の比較をしたもので、同様な実験を工場で使用中の液についても行ない図4 (b) に示した。その結果改良型1/4sin法については一応に温度の低い20℃の方が着色性は良いことが分かる。一方逆電方式の場合温度による効果が一定でなく効果の判定ができなかった。

また、何れの場合（温度、pH及び液の相違）に於いても改良型1/4sin法が逆電方式に比べ優れていることを確認し、生産ラインでの着色実験に移った。

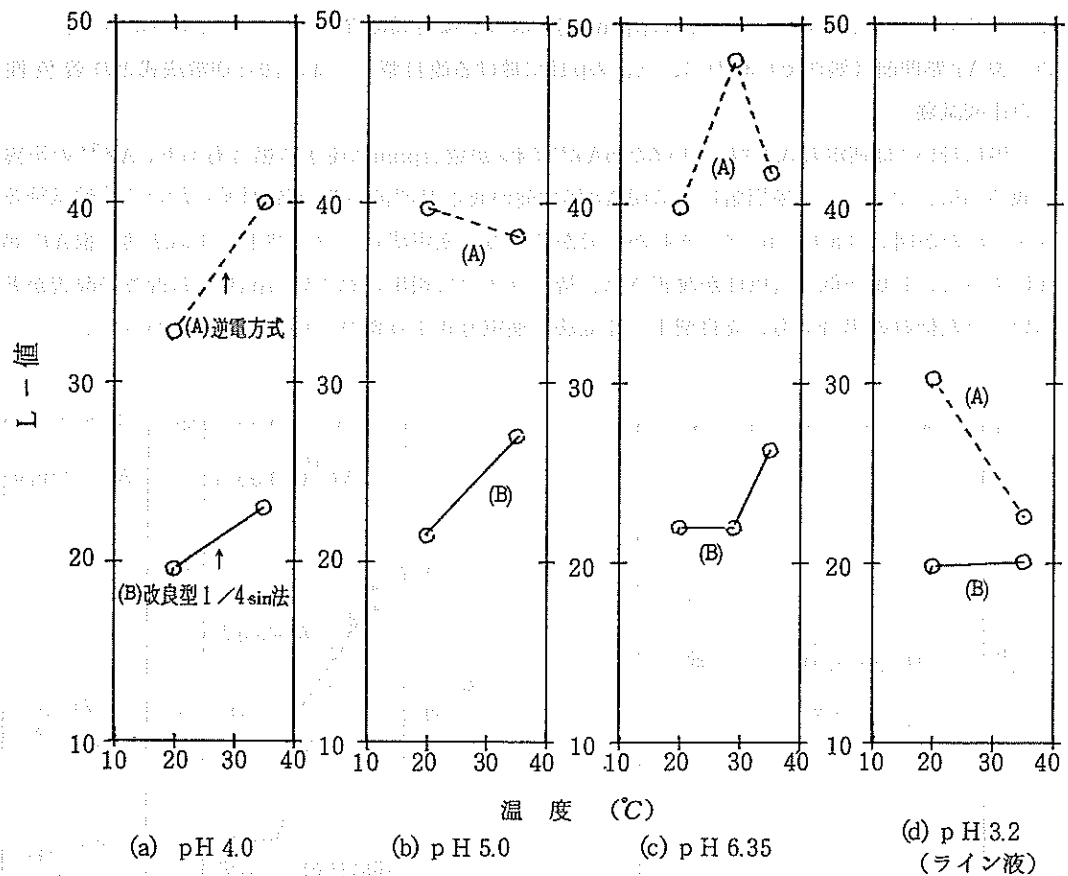


図4 改良型1/4sin法、および逆電方式における脱A ℓ 処理後の液（各pH）およびライン液でのL-値と温度の関係グラフ

3.2 工場の生産ラインでの着色試験

技術を実験室から工場の生産ラインへ技術移転する際の両者の主な相違点として、電源の質及び容量、着色液槽の規模及び形状、液抵抗、電極間距離、吊り方式、処理面積等とその他多数の相違点が挙げられ、これらを想定した実験を実験室の中で、行なうのは困難である。そこで、これまでの

経験から、液条件を表2に設定し、工場側の協力によって、次のような試験を生産ラインで実施した。

(1) $1/2 \sin$ 法によって、文献¹⁾のような電流電圧曲線を記録させ、ピーク電圧 ($I = 10.0 \text{ Volt}$ 、 $I = 20.0 \text{ Volt}$) を測定した。

(2) 測定直の $I_v = 10.0 \text{ Volt}$ 、 $II_v = 20.0 \text{ Volt}$ を基に改良型 $1/4 \sin$ 法により、着色時間3分で着色した。

(3) 更に濃色化を計るため改良型 $1/4 \sin$ 法を図5のように逆電を入れた。

その結果(2)の実験では $L=19.18$ 、 $a=-0.16$ 、 $b=1.18$ のスーパーブロンズの着色試作品を得ることができた。さらに(3)の実験では、 $L=17.43$ 、 $a=0.31$ 、 $b=1.11$ のブラックの着色試作品をうるることができた。

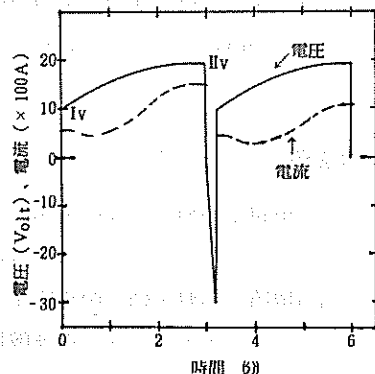


図5 生産ラインで、逆電を入れたときの改良型 $1/4 \sin$ 法の電流-電圧-時間グラフ

4. まとめ

改良型 $1/4 \sin$ 法について、生産ラインへの適用実験を行なうと共に、実際の生産ラインでの実験を行い次のようなことが分かった。

- (1) NH_4^+ イオンの影響は新液、及びライン液について、10ppmまでは着色妨害を起さないが20ppmからはかなり影響が現われることが分かった。
- (2) 工場側の逆電法式との比較に於いて各pH、各液とも改良型 $1/4 \sin$ 法の着色性が有利であることが分かった。
- (3) 温度の影響として、改良型 $1/4 \sin$ 法は 20°C と温度が低いときに着色性は良く、逆電方式については傾向が掴めなかった。
- (4) 改良型 $1/4 \sin$ 法の最も基礎的な値であるピーク電圧 ($I_v = 10.0 \text{ Volt}$ 、 $II_v = 20.0 \text{ Volt}$) を実験室同様工場の生産ラインでも求めることができた。
- (5) 改良型 $1/4 \sin$ 法により工場の生産ラインに於いて、着色時間3分でスーパーブロンズの試作品を得ることができた。
- (6) 更に、濃色化を計るため改良型 $1/4 \sin$ に逆電を入れて、着色時間6分でブラックの試作品を得ることができた。

5. おわりに

本研究は昭和59年度技術移転事業を実施していく段階で行なった実験で、技術移転先の企業の要望による実験も多く、報文として、系統性を欠いた面が多々あることは否めませんでした。当初からの目標でありました生産ラインでの「カラー濃色(ブラック)化試験」については企業側の努力も加わり、目標を達成したことを報告致します。

なお、本事業を実施するにあたり、終始懇切丁寧な御指導を頂きました本県の技術アドバイザーでもあります科学技術庁金属材料技術研究所腐食防食研究部第三研究室長福島敏郎博士に深く感謝致します。同時に、御多忙なおり、生産ラインを快く貸して頂いた工場の皆様に感謝します。

参考文献

- (1) 比嘉敏勝；昭和57年度沖工試業務報告第10号31～36p
アルミニウム陽極酸化皮膜の二次電解着色法（第一報）
- (2) 比嘉敏勝、石原金盛；昭和58年度沖工試業務報告第11号33～50p
アルミニウム陽極酸化皮膜の二次電解着色法（第二報）

納入者情報：株式会社 〇〇〇〇
所在地：〇〇〇〇市 〇〇〇〇番地
〇〇〇〇部 〇〇〇〇課

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターにご連絡ください。