

アルマイト二次電解着色について

——カラー液の液疲労と長寿命化への指導研究——

機械金属室 比嘉敏勝
石原金盛
福島敏郎*

1. 目的

カラーアルミ生産ラインの二次電解着色液（硫酸ニッケル5%+ホウ酸4%）が液疲労を起こし、3ないし4ヶ月で液交換をしなければならない状況だった。調査の結果〔Al³⁺〕イオンが液中に蓄積されていて、それが、液疲労の一因であることが分かり、陰イオン交換樹脂を利用した脱〔Al³⁺〕-装置を据え、〔Al³⁺〕イオンを50ppm以下に抑制にすることによって、1年まで液寿命がのびた。しかし、なお残っている液疲労要因として、前処理洗浄液に使用している工業用水の持ち込み、また〔Cl⁻〕イオン、工場のダストの混入などが考えられたので、これらの諸因子について、実験室規模での試験を行なった。

2. 実験

2.1 試料

アルミニウム板A1100材（0.5dm²）を用い、10% NaOH（50℃、1min）でエッチングし、10% HNO₃ 溶液中に1min 浸漬しスマットを除去後、実験に供した。

2.2 電解の条件

(a) 一次電解条件

陰極として、鉛板（100×300×1mm）2枚を試料板の両側におき、電解液には、10% H₂SO₄ 溶液、（液量1ℓ、20℃、スターラ攪はん、電流密度1A/dm²、30min）で陽極酸化した。

(b) 二次電解着色条件

陽極酸化した試料を図1に示すような生産ラインとほぼ同じような加電圧パターンで、ライン液、及び新液（NiSO₄5%+H₃BO₃4% 液量1ℓ、温度20℃、スターラ攪はん）の条件で液疲労の要因と考えられる持ち込みによる工業用水、塩素イオン、およびダスト

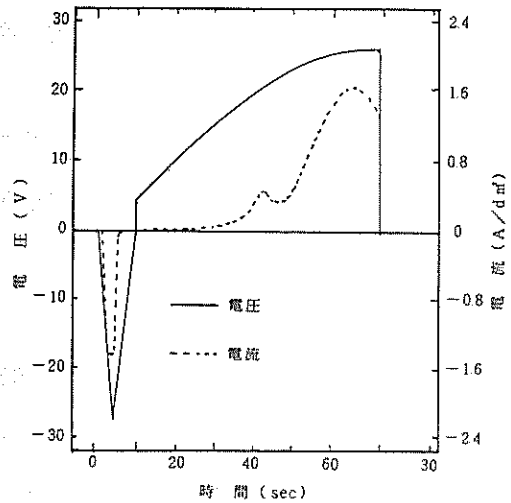


図1 二次電解着色加電圧パターン

*) 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

等についての実験を行なった。

2.3 各因子による着色効果試験

- ①生産ライン液にAgNO₃溶液を添加し、[Cl⁻]イオンの除去による着色改善性試験を行った。
(No.1—No.5)
- ②新液にCaCl₂, MgCl₂を添加して[Ca²⁺, Mg²⁺]イオンの影響をみるための実験を行った。
(No.6—No.14)
- ③工業用水の混入による影響をみるための実験を行なった。なお、この実験では主成分に濃度変化がおきないように、工業用水で建浴した液を添加した。
(No.15—No.22)
- ④工場のダストによる着色性への影響をみるための実験を行なった。
(No.23—No.32)

2.4 ダスト、廃液となったカラー液、および工業用水の分析

- ①ダストおよび液疲労を起こし、廃液となったカラー液の定性分析について、ダストはX線マイクロアナライザーにより、また廃液は発光分光分析法により分析した。
- ②工業用水は沖縄県企業局西原浄水場の工業用水を使用した。その分析の結果を表2に挙げる。なお、分析は同局の分析結果に基づいた。

3. 結果と考察

二次電解カラー着色液（生産ライン液）に、AgNO₃溶液を滴下していくと、白い沈澱を生じることから[Cl⁻]イオンが、混入していることが分かった。また廃液の発光分光分析の結果からは、[Al, Mg, Cu, Na, Co, Ca]の陽イオンが検出された。当初ケイ素の混入が懸念されたがケイ素は検出されなかった。従って、コロイドシリケートについては問題外となった。そこで、着色の目安になっているL値と各因子（[Cl⁻, Ca²⁺, Mg²⁺]イオン、工業用水、ダスト）との関係について、①—④の試験を行ない、表1のような結果を得た。

表1 試験の目的、着色条件及び測定の結果

試験片番号	試験の目的	L, a, b の測定値			
		液添加量	L	a	b
1	①生産ライン液にAgNO ₃ 溶液を添加し、Clを除去して、[Cl ⁻]イオンの着色性への影響をみる。 着色液 pH: 3.36 ± 0.01	0 [AgNO ₃] ppm	31.68	0.26	5.62
2		34 "	33.07	0.56	5.98
3		67 "	40.75	-0.98	8.30
4		102 "	43.62	-0.70	9.38
5		102 "	44.71	-2.30	10.29
6	②新液にCaCl ₂ を添加して、[Ca ²⁺]イオンの影響をみる 着色液 pH: 3.3	0 [CaCl ₂] ppm	17.72	0.11	2.23
7		110 "	15.32	-0.27	1.13
8		220 "	27.65	0.38	4.91

試験片番号	試験の目的	L, a, bの測定値			
		液添加量	L	a	b
9		220 ppm	30.98	0.79	5.28
10		220 "	29.27	0.78	5.10
11		500 "	26.83	0.67	4.70
12		500 "	28.10	0.66	5.54
13		500 "	27.25	0.49	5.07
14	②新液にMgCl ₂ を添加して、[Mg ²⁺]イオンの影響をみる 着色液 pH:3.3	500 [MgCl ₂] ppm	20.51	0.80	2.45
15	③新液に工業用水の混入による影響をみる 添加物：工業用水で建浴した液 pH: 3.5	0 [工業用水混合率%]	15.65	-0.47	0.61
16		7.7 "	16.34	-0.19	1.06
17		14.2 "	15.32	0.07	1.21
18		25 "	16.67	0.47	2.03
19		33.3 "	18.65	1.22	3.01
20		40 "	19.72	1.32	4.03
21		50 "	23.32	1.42	5.42
22		100 "	40.91	-1.14	7.01
23	④新液に工場のダストを添加し、その着色性への影響をみる 着色液 pH: 3.3	0 [ダスト量] ppm	15.82	-0.11	2.30
24		3 "	22.49	3.24	4.93
25		8.5 "	22.89	3.45	5.24
26		8.5 "	23.68	3.61	5.11
27		30.2 "	24.93	3.37	5.66
28		41.8 "	25.90	2.90	5.56
29		62.7 "	25.82	2.49	5.65
30		94.9 "	27.71	2.19	5.96
31		147.1 "	33.28	2.77	7.80
32		200 "	36.86	0.51	6.92

① AgNO_3 溶液の滴下によるカラー液の着色性改善について

工場のライン液に 0.05N AgNO_3 溶液を滴下して、さらにろ過し $[\text{Cl}^-]$ イオン除去後その着色性が改善されたかを試験したのが図2で、 AgNO_3 の添加量と着色度を示す L 一値（色差計による明度）の関係を示した。当初硝酸銀の添加によって、塩素イオンが除かれて、L 一値が下がり、着色性は改善されるものと期待したが、図2の結果が示すように、添加量を上げると L 一値が上がって着色性の改善につながらなかった。その結果 $[\text{Cl}^-]$ イオンの影響は無視できることが分かった。

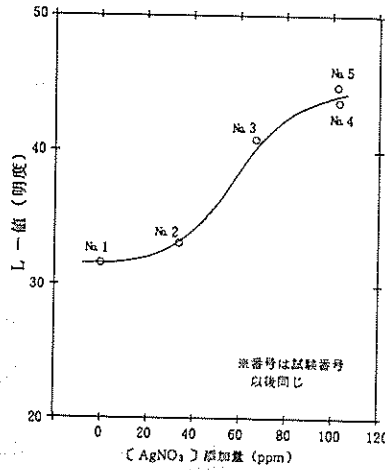


図2 L 一値と硝酸銀添加量との関係
(液 pH 3.36 ± 0.01)

② 塩化カルシウムの着色性への影響

工業用水の持ち込みが懸念されたので、その成分である CaCl_2 の添加による、着色性への影響をみた。その結果図3で示すように、 200 ppm $[\text{CaCl}_2]$ で着色不良となった。実際問題として、 200 ppm も CaCl_2 が混入することはないが $[\text{Ca}^{2+}]$ イオンによる影響はあるとみられるので、指導工場の $[\text{Ca}^{2+}]$ イオンは管理する必要があることが分かった。

③ 塩化カルシウム、塩化マグネシウムの比較試験

新液に 500 ppm $[\text{CaCl}_2]$ を添加したものと、 500 ppm $[\text{MgCl}_2]$ を添加したものと、三種類について着色試験を行なったが、図4から分かるように、 MgCl_2 は CaCl_2 より液疲労因子としては小さいが因子となっていることが分かった。

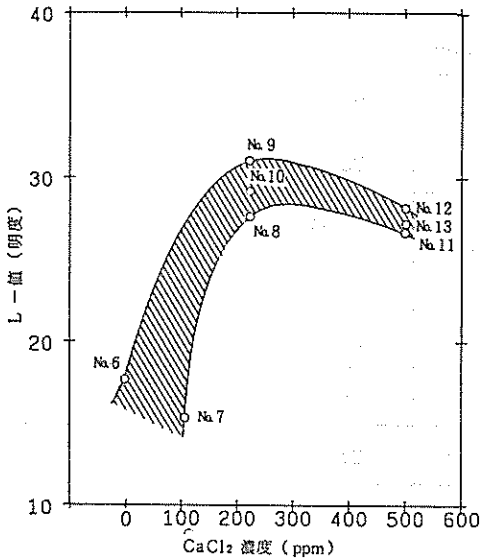


図3 CaCl_2 濃度と明度 L 一値との関係

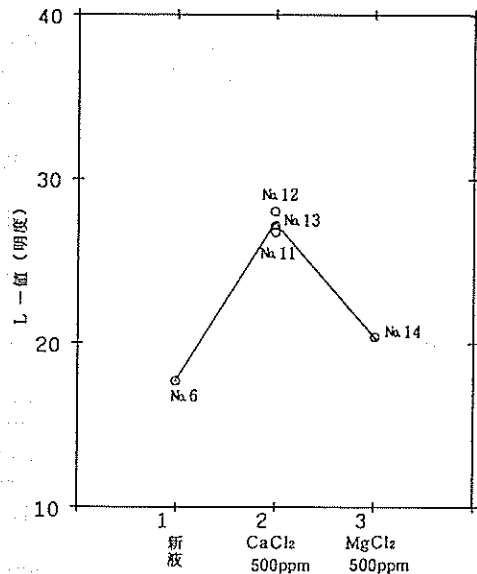


図4 CaCl_2 、 MgCl_2 濃度と明度値 L 一値の関係

④工業用水の混入による着色性の影響

工業用水の全分析の結果は表2に示す通りである。

表2 工業用水の分析結果(※)

測定項目 (mg/ℓ)		測定項目 (mg/ℓ)		測定項目	
濁度	1.2	過マンガン酸消費量	4.38	色度(度)	1
硝酸性窒素	0.35	総硬度	73	pH値	6.9
カルシウム硬度	54	蒸発残留物	155	総アルカリ度	55
フッ素	0.025	塩素イオン	40	電導率(μS/cm)	295
リン酸	0.03	溶性ケイ酸	10.1	総マンガン(g/ℓ)	0.023
総鉄	0.115	銅	0.002	遊離残留塩素(ppm)	0.1
ナトリウム	26.1	カリウム	1.9		

※沖縄県企業局の資料による

工業用水の混入量とL-値の関係を図5に示した。図から分かるように15%混入によっても殆ど変化はみられない、ところが25%前後の混入によっては影響が現われ出し、50%では着色不良をおこした。ところが、この製造工程は、製品をアルマイト処理後→工業用水による洗浄→純水(イオン交換水)で洗浄→カラー着色液に挿入される。この工程に於いて、工業用水の持ち込みは直接的ではなく、間に純水をおいて、しかも純水は週1回液交換しているの、実際問題として、25%以上の混入はまず考えられないので、重要な因子にはならないだろう。

⑤工場のダストによる影響

降塵量は大まかな測定ではあるが、カラー着色浴槽の蓋に付いた一定面積のダストをガーゼでふき取ってその重量を測定した結果、1g/m²/年程度であることが分かった。また、このダストをX線マイクロアナライザーにより定性分析した結果Na, Si, Al等が検出された。

L-値とダストの添加量との関係は図6に示すような結果となった。ダストを数十ppmカラー着色液に添加すると着色不良を起こし、少量のダストでもかなりの影響があることが分かった。

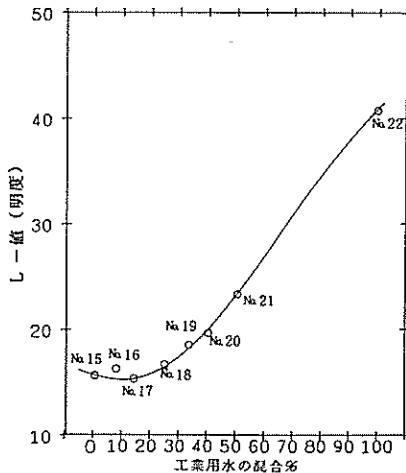


図5 工業用水混入%と明度(L-値)との関係

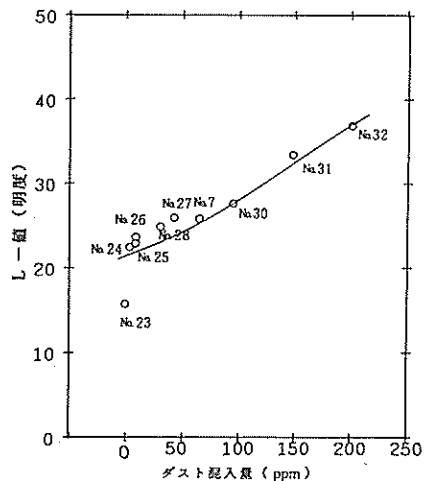


図6 ダスト混入量とL-値の関係

4. ま と め

- ①当初懸念されたカラー液へのケイ酸塩の混入は発光分析の結果確認されなかった。
- ②カラー液の中に〔Cl⁻〕イオンが確認され、その影響試験を行なったが、直接、液疲労因子として特定することはできなかった。
- ③陽イオンの〔Ca²⁺, Mg²⁺〕イオンは液疲労の因子となり得るものであり、液の中の〔Ca²⁺, Mg²⁺〕イオンは両方とも管理する必要がある。
- ④工業用水は25%の混入で影響が現われ、50%で着色不良となるが、生産工程において純水で最終洗浄をしているので、影響はないと考えられる。
- ⑤ダストの混入によってもかなり影響があることが分かったので、ダストは管理する必要がある。
- ⑥液管理、特に溶存アルミニウムの量の制御によって現在まで1年間着色不良を起こさずに操業を続けることができた。

参 考 文 献

比嘉敏勝、山里景美、石原金盛 沖縄県工業試験場業務報告第12号（昭和59年度）191p～196p
（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））

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。