アルミニウムの前処理における環境対応

原 健 二^a^a 奥野製薬工業(株) 総合技術研究部(〒538-0044 大阪府大阪市鶴見区放出東1-10-25)

Response to the Environment in the Pre-treatment of Aluminum

Kenji HARA^a^a R&D Laboratory, Okuno Chemical Industries Co., Ltd. (1-10-25, Hanaten-higashi, Tsurumi-ku, Osaka-shi, Osaka 538-0044)**Keywords** : Aluminum, Pre-treatment, Degrease, Chemical Polishing, De-smut, Environment

1. はじめに

アルミニウムは軽金属の代表であり、その密度は約 2.7 g/cm³である。また、強度、加工性、熱伝導率、光反射率、電気伝導性に優れるなどの特長を有する金属である。アルミニウムは陽極酸化、めっき、化成処理などの表面処理を施すことが可能であり、工業的には建材、車両、家電製品など幅広い分野で利用されている。優れたアルミニウムの表面処理品を作製するには、材質の選定から始まり前加工、前処理についても留意する必要がある。材料選定には板材(圧延)、押出材などがあり、前加工にはプレス、切削、ヘアライン、バフ研磨などがあり、前処理には脱脂、エッチング、化学研磨、デスマットがある。これらの工程の中でも前処理は特に最終製品の外観、寸法精度に影響をおよぼすため、重要である。

一方で環境保全に対する関心が高まる中、化学物質の取り扱いに関する法規制が世界各国で強化されている。特にアルミニウムの表面処理に関する需要が大きく、急激な経済の成長と工業の発展に伴い環境対策が急務である中国においては、法規制が年々厳しくなっている状況である。

そのため、我々もアルミニウムの前処理に関して、排水規制に対応可能な環境対応技術の開発に積極的に取り組んでいる。本稿では、アルミニウムの前処理と環境対応型前処理である「トップグリーナルプロセス」について紹介する。

2. アルミニウムの前処理

2.1 脱脂

脱脂は前加工からの汚れを除去するための工程である。アルミニウムは両性金属であり酸性にもアルカリ性にも溶解するため、工業的にはアルミニウムの溶解の少ない弱アルカリ性脱脂が最も多く利用されている。

弱アルカリ性脱脂は、無機ビルダーと界面活性剤が主体になって構成されている。無機ビルダーは界面活性剤のような働きはないが、界面活性剤と併用することで補助的に洗浄性を高める効果がある。代表的な無機ビルダーとしてはリン酸

塩、ホウ酸塩があげられ、単一または混合して使用する。

リン酸塩はアルミニウムに対する溶解作用が弱く、pH 緩衝作用がある。また、縮合リン酸塩であるトリポリリン酸ナトリウムにはキレート効果がある。このため、リン酸塩は無機ビルダーに適している。ホウ酸塩はリン酸塩と同様にアルミニウムに対する溶解作用が弱く、pH 緩衝作用に優れる。界面活性剤は、アニオン界面活性剤とノニオン界面活性剤が主に使用される。カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩のアニオン界面活性剤やエステル型、エーテル型のノニオン界面活性剤が例としてあげられる。また、数種類の界面活性剤を組み合わせることで相乗効果が得られる。

2.2 エッチング

エッチングは、アルミニウム表面の緻密で強固な酸化皮膜を除去するために実施する。アルミニウムはアルカリに対する溶解力が強いいため、一般的には安価である水酸化ナトリウムを使用したアルカリエッチングが利用されている。

アルミニウムはアルカリ中ではアルミン酸ナトリウムになり溶解する。更に、アルミン酸ナトリウムは加水分解して水酸化アルミニウムになる。最終的に水酸化アルミニウムはめっき業界ではクリンカと呼ばれる酸化アルミニウムになり、エッチング槽の底に固着する。クリンカは溶解することが困難であるため、クリンカ防止のためにグルコン酸ナトリウムなどのキレート剤を添加する¹⁾。

また、パールトーンや艶消し仕上げなどの装飾外観を得るために、酸性エッチングが利用されている。アルミニウムは酸に溶解するが、溶解力はアルカリほど強くない。そのため、表面を荒らすためにハロゲンであるフッ素化合物が使用される。アルカリエッチングと比較するとアルミニウムの溶解量は少ない。アルミニウムは酸性溶液中でフッ素イオンと反応してフッ化アルミニウムもしくはフッ化アルミニウム水酸化物として沈殿する²⁾。

2.3 化学研磨

化学研磨は化学的にアルミニウム表面を溶解して研磨するための工程である。

代表的な浴種としては、半光沢タイプのリン酸－硫酸系、光沢タイプのリン酸－硝酸系があり、両タイプともにベースにリン酸を使用する。

リン酸で光沢が得られるメカニズムはアルミニウムがリン酸に溶解する際に拡散の弱い凹部においてリン酸塩が蓄積し、凸部近傍との濃度勾配を生じることで、凸部が優先的に溶解し、表面の平滑化が進行すると考えられている³⁾。

リン酸－硫酸系は半光沢外観が得られることから、プラスチック、ヘアラインなどの装飾部品に利用されている。一般的には硫酸濃度が増加するにしたがって最適温度は上昇する傾向にある。リン酸浴と比較すると光沢は高いが酸化剤を含有しないため溶解反応を抑制することは難しく平滑化(高光沢化)は困難であるとされている。リン酸－硝酸系は酸化剤である硝酸を含有するため光沢外観が得られる。アルミニウム表面に不動態皮膜を形成し溶解反応を抑制することから、表面を平滑化(高光沢化)することができる。さらに平滑化を促進する金属塩やNO_xを抑制する添加剤が使用される。ただし、完全にNO_xガスを抑制することは難しいことが欠点である。

2. 4 デスマット

エッチングや化学研磨を行うとアルミニウム表面に黒色付着物が残る。黒色付着物はアルミニウムの合金成分が主成分でありスマットと呼ばれる。デスマットはスマットを除去する工程である。

無機酸の中では酸化性がありアルミニウムの溶解の少ない硝酸が一般的に使用される。アルミニウムの合金成分を酸と酸化力により溶解する。

3. アルミニウムの環境対応型前処理「トップグリーンナルプロセス」

アルミニウムの前処理に関わると思われる水質汚濁防止法排水基準を表1に示す。

脱脂に含有するホウ酸塩、酸性エッチングに含有するフッ化物、デスマットに含有する硝酸が有害物質の対象になる。その他の汚染項目においては、全ての工程でpH, BOD,

表1 アルミニウムの前処理に関わると思われる水質汚濁防止法排水基準

有害物質の種類	許容濃度
ほう素及びその化合物	海域以外 10 mg/L 海域 230 mg/L 電気めっき業 30 mg/L
ふっ素及びその化合物	海域以外 8 mg/L 海域 15 mg/L 電気めっき業 15 mg/L
アンモニア、アンモニウム化合物、亜硝酸化合物及び硝酸化合物	(アンモニア性窒素×0.4) + 亜硝酸性及び硝酸性窒素 合計 100 mg/L
その他の汚染項目	許容濃度
水素イオン濃度	5.8 ~ 8.6
海域以外の公共用水域	5.0 ~ 9.0
海域	
BOD	160 mg/L (日間平均 120)
COD	160 mg/L (日間平均 120)
窒素含有量	120 mg/L (日間平均 60)
燐含有量	16 mg/L (日間平均 8)

COD に注意する必要があるが、特に脱脂に含有するリン酸塩、化学研磨に含有するリン酸が対象になるため注意を要する。中国の排水規制では、リン酸塩(Pとして)は0.5~1.0 mg/L、アンモニア性窒素は15~50 mg/Lであり、日本と比較すると数値は低い。また、中国では、硝酸についての排水規制は見られないが近年爆発事故が発生したことから、危険品の取り扱い場所が制限され都市部では使用禁止になっているようである。

このため、我々もアルミニウムの前処理に関して、排水規制に対応可能な環境対応技術の開発に取り組んでおり、脱脂に関してはリンおよびホウ素フリー脱脂、化学研磨に関してはリンフリー化学研磨、デスマットに関しては窒素フリーデスマットについて紹介する。

3. 1 リンおよびホウ素フリー脱脂

酸性浴で硫酸をベースに界面活性剤を配合している。アルミニウムは酸化しやすい金属であり、空気中で厚さ数十Åの自然酸化皮膜を形成する。酸性にすることで洗浄だけでなくアルミニウムの酸化物除去も同時に行うことができる。脱脂条件と性能を表2に示す。

リンおよびホウ素フリー脱脂は、弱アルカリ性脱脂と同様に洗浄性が良好であり基材の溶解量も少ない。一般的な酸性脱脂は基材の溶解量が多いが、リンおよびホウ素フリー脱脂は温度を低く設定することで基材の溶解を抑制し、界面活性剤の組み合わせと攪拌の実施により洗浄力を高めている。また、硫酸陽極酸化の廃液を利用できるメリットがある。

3. 2 リンフリー化学研磨

アルカリ浴で主成分は水酸化ナトリウムと水溶性溶媒で構成されている。一般的にアルカリ浴は溶解速度が高くエッチングに用いられ基材表面を荒らし光沢が低下する。しかし、リン酸フリー化学研磨は、高濃度の水酸化ナトリウムを用い

表2 脱脂条件と性能

浴種	温度(℃)	時間(min)	攪拌	洗浄性	基材の溶解量(mg/dm ²)
リンおよびホウ素フリー脱脂	40	2	可能	○	0.18
弱アルカリ性脱脂	55	2	可能	○	0.27
酸性脱脂	55	2	不可	○	0.59

図1 溶解厚さと光沢度の関係

図2 化学研磨前後の表面像と表面粗さ

表3 デスマット条件と性能

浴種	温度 (℃)	時間 (min)	アルミニウム合金				
			A1050	A2024	A5052	A6063	A7075
窒素フリーデスマット	25	1	○	○	○	○	○
30% 硝酸	25	1	○	○	○	○	○
10% 硫酸	25	1	○	×	○	○	×

ることと水溶性溶媒を用いて水分を極力減らすことにより溶解反応を最適化することで光沢が得られる。リンフリー化学研磨は半光沢タイプの化学研磨であり、特にブラスト加工材に適する。また、従来のリン酸浴のように高温(90~110℃)で使用する必要はなく、中温(55℃)での使用が可能である。溶解厚さと光沢度の関係を図1に示す。

溶解厚さの増加に伴い、光沢度は直線的に増加する。溶解厚さ9.7 μmで78.7の光沢度が得られる。また、化学研磨前後の表面像と表面粗さを図2に示す。

化学研磨前後で表面の平滑化が進むことから、凸部が優先的に溶解し表面が平滑になることで光沢が得られると考えられる。

リン酸フリー化学研磨は、アルミニウムの溶解に伴い生成するアルミン酸ナトリウムの拡散が凹部で抑制され、凹部ではアルミン酸ナトリウムの濃度が局所的に高くなると考えられる。その結果、凸部と凹部で濃度勾配が生じることにより、凸部が優先的に溶解し、表面の平滑化が進行して最終的に高い光沢度が得られると推察する。このことから、リン酸フリー化学研磨はリン酸浴と同じメカニズムでアルミニウム表面を平滑化させ、光沢を与えられと考える。

3.3 窒素フリーデスマット

酸性浴で硫酸をベースに酸化剤と腐食抑制剤を配合している。デスマット条件と性能を表3に示す。

窒素フリーデスマットは、30% 硝酸と同様にいずれの合金においてもデスマット性は良好である。10% 硫酸は、純アルミのA1050、Al-Mg合金のA5052、Al-Mg-Si合金のA6063のデスマット性は良好である。しかし、銅を含有する

Al-Cu合金のA2024やAl-Zn-Mg-Cu合金のA7075のデスマット性に課題がある。窒素フリーデスマットのベースは硫酸であるが、酸化剤を配合しているため銅系スマットの除去が可能でありA2024とA7075に対応できる。また、腐食抑制剤を配合しているため、デスマットへの塩素イオンの混入による腐食が発生し難い。

4. おわりに

アルミニウムの前処理と環境対応型前処理である「トップグリーンアルプロセス」について紹介した。アルミニウムの前処理は工業的に確立された技術であるものの、近年環境面からの対応が求められていることから、排水規制に対応可能なアルミニウムの前処理として、脱脂、化学研磨およびデスマットを取り上げた。

表面処理において環境対応は避けては通れない道であり、世界各国で環境保全に対する関心が高まる中、化学物質の取り扱いに関する法規制は今後ますます強化されるであろう。そうした状況に伴い、表面処理における環境対応技術の開発ならびに普及が、近い将来ますます重要になると考える。

(Received September 15, 2020)

文 献

- 1) 野口駿雄；近畿アルミニウム表面処理研究会誌, No.253, p.8 (2008).
- 2) 古川七朗；近畿アルミニウム表面処理研究会誌, No.138, p.22 (1989).
- 3) 呂戊辰；軽金属, 1953, (9), 56 (1953).