アルマイト処理後の中和処理法の実験[†]

赤 堀 宏*

Study on Neutralizing Agent for Anodic Coating of Aluminum Study on Aluminum Surface Treatment by Electron Microscope (Report 5)

Hiroshi AKAHORI*

For coloring aluminum anodic oxide film it should be neutralized after anodizing, and alkali is generally used as neutralizing agent when it is anodized in sulphuric acid electrolyte.

To study the state of reaction between anodized surface and neutralizing agents such as NaOH, Na_2CO_3 , Na_3PO_4 , NH_4OH , etc. and to compare the coloring, anti-fading and anti-abrasion according to agents, the surfaces before and after neutralizing and coloring were observed with electron microscope.

As a result, Na_2CO_3 was found to be the most effective neutralizing agent.

1. 結 言

硫酸を用いて陽極酸化されたアルミニウムは有機染料で染色されることが多い。アルマイトが染色されるのは酸化膜の微視孔内に染料が吸着されるためであることは明らかである。染色の機構については、微視孔内壁に単に物理的吸着をする場合、あるいは孔の中にある水酸化アルミニウム、アルミナなどが媒染の役目をする場合などが考えられるが、その詳細は不明である。染料を吸着する能力はアルマイト処理の条件によっても異なるが、一般に染色の対象になるアルマイトは硫酸、またはシュウ酸を電解液として陽極化成されたものである。硫酸を電解液とする酸化膜は特に染料の吸着がよく、美術品、装飾品などは主として硫酸アルマイトが用いられている。硫酸アルマイトとシュウ酸アルマイトとの染色能力の差は、酸化膜の微視孔の大きさ、単位面積当りの孔の数、孔の内壁の微細構造などの差によるものと思われるが、一方同じ酸を電解液とするものでも電解条件、電解後の中和処理によって染料の吸着能に差が生じる。本報告においては電解酸化後の中和処理の方法により染色の能力がどのように変わるか、さらにアルマイト表面の微細構造、退色性の差について実験した結果を報告する。実験は主として硫酸を電解液とした場合について行なった。硫酸により処理されたアルマイトは、通常アルカリ性の液で中和される。この中和は酸化膜の孔の中にある硫酸を中和させ、染料が硫酸によって分解されることを防ぐのが一つの目的であるが、一方微視孔中の硫酸が染料溶

中に溶け出して染料浴の pH を変化させ染めムラができるのを防ぐのもその目的である。従来この中和にはアンモニア水、あるいは弱アルカリ性液が使用されているが、アルカリはいずれもアルミニウム酸化物を溶解する性質があるので、その選択には十分注意が払われなければならない。筆者は多くのアルカリを使用して硫酸アルマイトの中和を行ない、染色能、耐光性、アルマイト膜の耐摩耗性を比較した結果、 Na_2CO_3 によるものが最も優れていることを認めた。

2. 実 験 方 法

試料は 99.85% のアルミニウム板を直径 30 mm、高さ 8 mm のキャップ状に成形し、60 個を一つの治具に取付けて同時処理を行ない、作業による試料のバラツキを除いた。試料はまずリン酸浴で電解研磨し、これに 15% の硫酸浴で D.C. 12 V, 15 min 間陽極酸化を行なったものを用いた。酸化膜の厚さは 4~5 μ である。作業順序のダイアグラムを次に示す。

各処理の間にはそれぞれ水洗を行なっている。①では電子顕微鏡による表面観察、②では染めムラ、濃度の差、紫外線照射による退色、パフ研磨による色のハク離、電子顕微鏡によるパフ仕上げ面の観察を行なった。中和処理はそれぞれの溶液に 3 min および 5 min 間浸セキし、さらに 1% 酢酸浴にて中和後、1 min 間染色を行なった。染料は Francolour, Aloxan Gold $\text{N}_1 + \text{N}_2$ を 0.6 g/l (pH 6~7) とし、容積 120 l、浴温 60°C の新鮮な染浴を用いた。浴槽はステンレス製で空気カクハン

[†] 電子顕微鏡によるアルミニウム表面処理の研究 (第 5 報)

* 日立製作所那珂工場 (茨城県勝田市市毛町)
Hitachi Products Ltd., Naka Works

第 1 表

アルカリ	濃度(%)	pH	濃度(%)	pH	温度(°C)
1 NaOH	0.5	12.2	1.0	13.0	23
2 Na ₂ CO ₃	1.0	11.1	2.0	11.3	23
〃	5.0	11.4	-	-	23
3 Na ₃ PO ₄	1.0	12.0	2.0	12.0	23
4 NaOH	1.5	11.4	3.5	11.8	23
5 水道水		7.8			23
6 Ca(OH) ₂	飽和	12~13			

を行なっている。中和浴の濃度および pH は第 1 表のとおりである。

製品の比較試験は次の方法で行なった。

(1) 中和処理によってアルマイト表面が変化しているかどうかを電子顕微鏡で観察した。

(2) 仕上げ乾燥後の製品について染色された色、濃度、染色ムラなどを比較観察した。

(3) (2) のものをバフ研磨し、アルマイト表面のツヤの状態、バフによる色のハク離、アルマイト層のハク離、電子顕微鏡によるバフ研磨面の状態を観察、比較した。

(4) バフ研磨後の試料について紫外線照射（高圧水銀灯使用）100 h 後の退色程度をブルースケール（JIS）と比較した。

写真 1 カセインソーダ中和の表面

3. 実験結果

3-1 中和処理面の電子顕微鏡観察

試料は中和処理後水洗し、1% 酢酸液にてアルカリを除去、水洗して自然乾燥後表面にカーボンを 100~300Å の厚さに真空蒸着し、蒸着面にゴバン目を入れて 0.1~1% の HF 水でハク離して表面の形を写しとったカーボンレプリカ膜を作り、これを電子顕微鏡で透過写真にして観察した。写真の結果は下記のとおりである。

i) NaOH (写真 1)

0.5% (pH 12.2), 1% (pH 13.0) によるものは、処理時間 3 min, 5 min 両方共、酸化膜がおかれ、表面に結晶状の析出物が付着している。析出物の大キサは濃度が高く、処理時間が長いほど大きい。析出物の形はナトリウム化合物特有の形をしている。

ii) Na₂CO₃ (写真 2)

表面はほとんどおかされた様子はないが、2% (pH 11.3) のものは表面に微粒子の付着がみられる。5% (pH 11.4) のものは、さらに顕著で板状結晶、球状結晶が付着している。これはおそらく炭酸塩の結晶であろう。酸化膜表面そのものは浸食されている様子はない。

iii) Na₃PO₄ (写真 3)

1% (pH 12.0) および 2% (pH 12.0) 溶液中に 3 min

写真 2 炭酸ナトリウム中和の表面

写真3 リン酸ナトリウム中和の表面

および 5 min 浸セキしたものはいずれも表面に微粒子の析出があり、多少浸食されているように見える。表面の構造がよく見えないのはゲル状物質が表面を覆っているためと思われる。2%のものにはビット状の穴がみえる。

iv) NH_4OH (写真4)

酸化膜は一見おかされていないように見えるが、表面にゲル状の物質が付着し、写真は明瞭でない。3.5%のものは表面に大きいコロイド粒子の析出がある。染料のツキは非常に良いが、パフにより色が落ちるのは、この表面のコロイド物質が染料を吸着するためであろう。またパフ研磨によりアルマイト層がハク離する傾向があるのは酸化膜自身もいくぶんおかされているためと思われる。

v) 水道水 (写真5)

表面に粒子状の付着物がある。酸化膜は全く侵されていない。染色性は悪い。

vi) $\text{Ca}(\text{OH})_2$

表面に白色沈殿物が析出する。長時間処理したものは析出物多く、酸化膜自体もおかされている。カーボンレブリカはばらばらにくずれてしまい電子顕微鏡での観察は不可能であった。

3-2 染色状態の観察

中和処理された試料は水洗後 1% 酢酸浴で 3 min 間

写真4 アンモニアにて中和処理をしたアルマイト面

写真5 水道水洗浄の表面

中和し、水道水で酢酸分を洗い流して直ちに染料浴に浸セキ染色した。1 min 間染色後酢酸ニッケル 3%, 80°C 浴にて 30 min 間封孔し、水洗して水にぬれた状態で各処理試料の染色状態を比較観察した。結果を四つの段階に分けた。すなわち、最も濃色で色ムラのないものをA、ムラはないが着色がやや劣るものをB、淡色のものをC、色の濃淡にかかわらず色ムラがひどく使用に耐えないものまたは全く着色されないものをDとした。結果は第1表のとおりである。

3-3

3-2 の試料を 100°C の熱風乾燥器中で乾燥し、パフによるツヤ出しを行なった。パフは白キヤラコのパラバ

第1表 中和剤比較表

中和剤	濃度 %	pH	温度 °C	浸セキ時間 3min			浸セキ時間 5min			所 見
				染色性	耐摩耗	耐光性	染色性	耐摩耗	耐光性	
NaOH	0.5	12.2	23	A	C	B	A	C	B	バフによりハク離する
"	1.0	12.8	"	A	C	B	A	C	C	同 上 やや大
Na ₂ CO ₃	1.0	11.2	"	B	A	A	B	A	A	} 着色性がやや劣るが後処理 による変化なし
"	2.0	11.3	"	B	A	A	A	A	A	
"	5.0	11.4	"	A	A	A	A	A	A	染色性良
Na ₃ PO ₄	1.0	12.0	"	A	B	B	A	B	B	バフによるスクラッチあり
"	2.0	12.0	"	A	C	B	A	C	B	バフによりハク離あり
NH ₄ OH	1.5	11.4	"	A	B	B	A	C	B	角の部分はがれやすい
"	3.5	11.8	"	A	C	C	A	C	C	バフハガレ多し
Ca(OH) ₂	飽和	12~13	"	D	C	C	D	C	C	生地の方クレ多し
水道水	—	7.4	"	C	A	B	C	A	B	着色性悪し

A：良， B：可， C：不可， D：粗面となる

フ（直径 21 cm, 3000 rpm）に研磨剤としてマチレスを使用した。バフ研磨後の表面を観察し、色のハク離の状態、バフによるスクラッチの有無、特に角の部分の酸化膜ハク離の有無を調べ、3-2と同様にして、バフ研磨により色の变化なく美しい光沢を有するものをA、色の濃度が変わったものをB、着色層がハク離されたり、バフのスクラッチ、角の酸化膜ハク離のあるものをCとした。3-2においてDクラスのものは除外した。結果は第1表のとおりである。

バフ研磨後の表面をスチロール圧着法によるレプリカにとり電子顕微鏡で観察した結果を写真6に示す。写真の結果ではNa₂CO₃による中和面が最も平滑である。

3-4 紫外線による退色試験
3-3の試料を一部黒色テープで覆い、紫外線照射 100 h 後の退色の程度を同時露光したブルースケール（日本標準規格による）と比較した。ブルースケールの最高を8級とし退色度6級以上をA、3級〜5級をB、2級以下をCとした。結果を第1表に示す。なお、ニッケル封孔は蒸気封孔に比べ耐色性は劣るが退色程度の比較判定が短時間に行なえるので採用した。

4. 考 察

アルマイトの染色機構はまだ明らかではないが、陽極酸化の際できる通電孔の微細構造と染料の吸着能の関係を考えてみると、従来提唱されている微視孔内にある水

写真6 アルマイトのバフ仕上げ面

写真7 シュウ酸アルマイト

写真8 硫酸アルマイト

酸化アルミニウム、またはアルミナゲルが染料を吸着する説では説明ができない。これは微視孔内壁への物理化学的な吸着と見た方が説明が容易である。いま、前者を体積染色、後者を面積染色と仮称して説明を試みる。前者の場合は染料を吸着する体積の大きい方がより染色能力が大きいことになる。写真7はシュウ酸アルマイト、写真8は硫酸アルマイトの通電孔の電子顕微鏡写真で、いずれも $1\mu^2$ の面積を示す。シュウ酸アルマイトの通電孔の数は $1\mu^2$ 当り 110~130 個、孔径は平均 400Å であり、硫酸アルマイトの場合は $1\mu^2$ 当り 1,200~1,500 個、孔径は平均 150Å である。両者のアルマイトが同じ厚サの場合は体積はほぼ 1:1.5 になるが表面積（微視孔内壁）は約 1:4 となり面積に限り硫酸の方が大きい。実際の染色能を比較すると硫酸アルマイトはシュウ酸アルマイトの数倍の濃度に染色される。この結果のみからすればアルマイトの染色機構は体積染色とするよりも面積染色とした方が正しい。この染色能力は微視孔内壁の状態によっても大きく差がでることはアルマイトの処理条件を変えると染色能が変わることによっても説明できる。たとえば電解液の温度が低い場合は染色能が低く、温度が高いほどよく染色できる。これは低温処理のアルマイトは通電孔の内壁が割合滑らかで、孔の形も円に近いが、電解液の温度が高いほど壁面はあらくなり、孔の形は不定形になる。すなわち表面積が増大するので染料の吸着面積が広がったことになる。写真7, 8でも明らかのように、シュウ酸アルマイトの孔は円に近いものが多いが、硫酸アルマイトの孔は円でないものが多い。これは硫酸アルマイトが計算以上により染色能を示すことを証明するものであろう。

一方染料をよく吸着する面は電解液をよく吸着していることになるから、単なる水洗などでは電解液を洗い出すことは困難である。もし微視孔内壁に電解液があれば、染料のコロイドはアルマイト表面に吸着しにくく、吸着しても酸によって変色、分解されて完全な染色が不可能になる。したがって染色前の中和は重要な役割を果たすことになる。中和させるためには電解液が酸であれば当然アルカリで中和を行なうことになり、本実験のようなアルカリが候補に上る。しかし、アルカリはアルマイトを溶解する性質があり、酸を中和すると同時に表面を荒らすようなこともありうる。この場合は中和による効果以上に染色能が増すが、アルマイト層はあらくなり耐摩耗性が悪くなるであろう。本実験の結果はよくそれを証明している。すなわち、着色性は pH の高いもの、処理時間の長いものほど良好である。特に NaOH、

Na_3PO_4 、 NH_4OH は着色性良好である。しかしこの3種のものは耐摩耗性、耐光性がよくない。これは酸化膜がアルカリにより侵されているためと考えられる。正常な酸化膜の微視孔は表面も内部も径の等しい管状であるに対し、アルカリに侵されたものは表面付近があらくなり孔の内壁もあらくなって染料の吸着面積が大きくなったと同様な効果をもつようになる。したがって染料はよく吸着されるが、封孔は完全に行なわれず、酸化膜は海绵状になっているため耐摩耗性も悪い。封孔が完全に行なわれないから耐光性も悪いという結果になる。 NH_4OH によるものは酸化膜の表面にゲル状物質が付着している、これに染料が吸着され、一見よい着色性を示すものと思われる。希薄なアンモニア水や古い液では、染色後の処理による変化は少ないが、着色性はよくなる。したがって中和が完全に行なわれないものと思われる。 Na_3PO_4 でも濃度を下げ、pH を 11 以下にすれば酸化膜を侵すことはなくなるが、浸セキ時間を長くしなければ効果は少なく、長時間浸セキしたものはやはり耐摩耗性が悪くなっている。

Na_2CO_3 では 3% 以下ならば酸化膜に変化は認められない。耐光性、耐摩耗性も良好で均一に染色ができる。5% では表面に不純物が析出し、パフによる色の変化が認められる。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ については飽和液の上澄液を用いたが、染色良好でもムラが多く使用できない。処理時間を長くしたものは酸化膜にフクレを生じている。上澄液を 4 倍に薄めたものでも結果は同じであった。

水道水によるものは 5min 以内の水洗では染色性悪く耐光性もよくない。30min 洗浄したものはやや染色性がよくなっている。耐光性も比較的よい。しかし 30min を越すと再び染色性が悪くなって、1h 水洗のものはほとんど染色性を失っている。これは水道水中の不純物が微視孔中に吸着され、染料の浸入を防げるものと思われる。

5. 結 言

以上の実験の結果から硫酸アルマイトを染色する場合中和処理は不可欠であること、中和剤としては Na_2CO_3 が最もよい結果を示すことが明らかになった。なお、 Na_2CO_3 もアルマイトを溶解する性質があるから、浴温は 30°C 以下で使用されなければならない。

本実験の一部は柴崎製作所 立石工場でなされたものであることを付記し、本実験に協力された諸氏に感謝の意を表する次第である。