鉄～しゅう酸～トリエタノールアミンキレート浴による ベーマイト皮膜の着色処理の検討

内山 利光*, 長谷川 実*, 松本 裕志*

Study on coloring of boehmite film formed on aluminum in Fe^{3+} -oxalic acid-triethanolamine chelate solution

Toshiteru UCHIYAMA*, Minoru HASEGAWA* and Hiroshi MATSUMOTO*

1. 結 言

アルミニウム表面に化学的に着色皮膜を形成する方法として幾通りかの方法が知られ、例えば MBV 皮膜のようなアルカリクロメート皮膜を形成した後、過マンガン酸カリ、硝酸コバルト、硝酸銅などで着色する方法¹⁾、また錯化合物を用いて直接アルミニウムと反応させることにより着色皮膜を得る方法などが知られている²⁾。しかしいずれの方法も公害負荷が大きかったり、また着色皮膜の密着性が低く、均一着色性にも難点があったりして工業的に実用的な方法とは思われない。著者らは、アルミニウムの表面処理において身近なかつ安価な表面処理剤であるしゅう酸、トリエタノールアミンの組み合わせを用いて生成させた鉄キレート溶液中で、アルミニウム表面に形成されたベーマイト皮膜を浸せき処理することにより皮膜表面に水和酸化鉄を生成させ、無色透明のベーマイト皮膜を黄金色に着色する方法を見出した。

2. 実 験 方 法

2-1 試料およびベーマイト処理

試料にはアルミニウム純度99.0%以上の純アルミニウム (A1100—H24) を用いた。前処理として5%水酸化ナトリウム溶液中で45℃、5分間エッチング、水洗、30%硝酸にてデスマット、水洗を行った後ベーマイト処理を施した。ベーマイト処理は0.3%トリエタノールアミン溶液中で沸騰温度にて15分間加熱水処理しベーマイト皮膜を形成させた。そののち着色処理に供した。

2-2 着色処理方法

2-2-1 着色液の調整

弱アルカリ性の着色処理液中で鉄イオンを安定的に存在させるため、しゅう酸、トリエタノールアミン溶液により鉄イオンのキレート化を計り、着色処理液とした。

調整方法は硝酸第2鉄水溶液にしゅう酸を添加した後、トリエタノールアミンを加え、その後1規定水酸化ナトリウム溶液を加えてpH 12以上の溶液として鉄イオンをキレート化したのち、1規定硝酸にてpH 10に調整した溶液を着色液とした。

2-2-2 着色処理および色調の測定

あらかじめベーマイト処理した試料を着色液中に浸せきし、温度90～95℃、処理時間20分、比液量1L/dm²で着色処理を行った。また着色したベーマイト試料について色差計（スカ試験機製直読測色色差コンピューター；DE-CH-4）により、45℃-0°反射方式にてa, b, Lによる色調測定を行った。

Fig. 1 Five regions on coloring treatment
[Treatment conditions]
composition : Fe^{3+} ; 4×10^{-3} mol/L
temperature : 90～95℃
time : 20 min.

* 昭和アルミニウム㈱ (〒590 大阪府堺市海山町6-224)
Showa Aluminum Corporation (6-224, Kaisancho, Sakai
-shi, Osaka 590)

Fig. 2 Relationship between TEA concentration and color tone

[Treatment conditions]

composition: oxalic acid; 1.6×10^{-2} mol/L

Fe^{2+} ; 4×10^{-8} mol/L

temperature: 90~95°C

time: 20 min.

Fig. 3 Relationship between oxalic acid concentration and color tone

[Treatment conditions]

composition: Fe^{2+} ; 4×10^{-8} mol/L

temperature: 90~95°C

time: 20 min.

3. 実験結果および考察

3-1 着色処理後のペーマイト皮膜の外観色調

着色処理後のペーマイト皮膜の色調について、肉眼により評価した結果を図1に示す。皮膜の色調は錯化剤であるトリエタノールアミン、しゅう酸いずれにも影響を受けるが、特にトリエタノールアミン濃度が色調に大きな影響を与える。図1の(I)の領域は錯化剤が不足のため、処理液の昇温過程で水酸化第2鉄コロイドが溶液中に沈殿し、ペーマイト皮膜の着色は行われない。錯化剤、特にトリエタノールアミン濃度が増加するに従ってペーマイト皮膜が黄色から黄金色に変化し(領域(II))から(III)へのシフト、更にトリエタノールアミン濃度が増加すると、鉄キレートが安定化し過ぎるためペーマイト皮膜表面への水和酸化鉄の生成がおきず、皮膜の着色はおこらなくなる(領域(IV))から(V)へのシフト)。

3-2 着色処理後のペーマイト皮膜の色調におよぼすトリエタノールアミンおよびしゅう酸濃度の影響

トリエタノールアミン濃度を变化させた場合の着色ペーマイト皮膜の色調測定(a, b, L)結果を図2、しゅう酸濃度を変えた場合の色調を図3に示す。色調成分に最も大きな変化がみられるのはb値であり、a値、L値の変化は大きなものではなかった。特にトリエタノールアミン濃度が変化した場合、b値に大きなピークがみられ外観色調と傾向が一致しており、黄金色を呈するトリエ

Fig. 4 Relationship between Fe weight in film and color tone

タノールアミン濃度0.1モル/Lの場合にはL値(明度)がやや低下しているが、b値(黄味)が最大になるとともにa値の増加(赤味)がみられる。

しゅう酸濃度の色調へおよぼす影響は同時に含まれるトリエタノールアミン濃度により異なり、トリエタノールアミン濃度が低い場合、しゅう酸濃度の増加に従いb値がわずかつつ増加するが、アミン濃度が高い場合には

しゅう酸の増加とともにb値がやや減少する傾向を示した。これは、鉄キレートのペーマイト皮膜の着色性に対しそれぞれの錯化剤の作用が異なるためと考えられ、b値が高い安定的な着色皮膜を得るには、しゅう酸、トリエタノールアミンのいずれにも最適濃度の存在することを示唆しているが、影響度はトリエタノールアミンの方が非常に大きなものであった。

また図4には、着色皮膜を0.5規定硝酸に浸せきし、皮膜中の水和酸化鉄を溶解させた溶液について原子吸光分析により求めた鉄量と色調の関係を示す。皮膜中の鉄量が増加するに従いb値の増加が大きく、またa値も鉄量に比例して増加傾向にあり、着色皮膜の色調は皮膜表面に生成する水和酸化鉄の量に依存することがわかる。

3-3 着色皮膜の色調におよぼす鉄イオン濃度の影響

鉄イオン濃度を变化させた場合のb値への影響を図5に示す。錯化剤のトリエタノールアミン濃度が低い場合、着色に有効な鉄イオン濃度範囲はせまく、トリエタノールアミン濃度が高くなるに従い、着色に関する鉄イオン濃度範囲が広がる。b値は鉄イオン濃度の増加とともに高くなるが、一定量以上増加すると処理液の昇温の過程で鉄キレートの加水分解、オール化が進み水酸化第2鉄の凝集沈殿がみられるようになり、皮膜界面での有効鉄イオン量が減少し、皮膜表面での水和酸化鉄の生成量が少なくなりb値が低下するものと考えられる。b値の最も高い位置での〔トリエタノールアミン〕／〔第2鉄イオン〕比を求めると鉄イオン濃度に関係なく約20倍の値が得られ、着色液を調整する一つの指標となる。

(1985-9-6 受理)

文 献

- 1) S. Wernick; Surface treatment of aluminum p.253 (1972, Robert Draper Ltd., Teddington)
- 2) 立原 都; 金属表面技術・現バ-67-5 p.9

Fig. 5 Relationship between Fe^{3+} concentration and color tone

[Treatment conditions]

composition: oxalic acid; 1.6×10^{-2} mol/L

temperature: 90~95°C

time: 20 min.