

アルミ押出材に対する切断面（アルミ素地）の化学処理技術の開発

Development of chemical processing technology for cut surface(base material) of extruded aluminum material

いわき技術支援センター 機械・材料科 吉田正尚
 応募企業 株式会社クリナップステンレス加工センター

アルミ押出材は、アルマイト処理により耐食性付与及び加飾を行う。このアルマイト処理は、予め材料メーカー側で黒色にアルマイト処理される。アルミ押出材を切断して使用する場合、その切断面はアルミ素地が露出した状態である。そのため切断面のみを黒色に化学処理する必要が生じる。しかし、従来の手法ではアルマイト処理同等の性能を確保するには、処理コスト等様々な課題があった。

そこで本研究では、塩基性溶媒の液相中で、酸化モリブデンの酸化還元反応を利用して切断面のみを安価に黒色化する方法を開発した。

Key words: アルミ押出材、切断面黒色化、酸化モリブデン、塩基性溶媒、酸化還元反応

1. 緒言

アルミ押出材は、加飾及び耐食性付与のため、材料メーカー側で予めアルミ素地に黒色アルマイト処理を、図1のとおり、大規模プラントにより連続処理で行われている。

応募企業では、材料メーカーから購入したアルミ押出材（以下購入材と呼称）を必要な寸法に切断加工を行っている。その切断面は加飾の無いアルミ素地が露出し、アルマイト処理された部位と比較して耐食性も劣る。そのため従来、切断面のみを黒色にするため、後加工で2回目の黒色化処理を行っているが（以下従来品と呼称）、追加で処理コストがかかる等の課題があった。

本開発は切断面に対し、後加工でアルマイト処理と同等の加飾を安価に施すことを目的に実施した。



図1 製造工程の説明

2. 実験方法

2. 1. 実験方針の検討

アルミ押出材の切断面のみを黒色化する化学処理技術の開発にあたり、以下の点に留意した。

留意点1. アルマイト処理で発色可能な多数の色が候補となるが、色調判断が目視で可能な黒色を検討する。

留意点2. 劇毒物等の有害物質を極力使用しない化学処理を検討する。

(SDGs 12 「つくる責任つかう責任」)
 留意点3. 実用化した場合の処理コストを低減する。また、黒色化成分としては大きく無機物、有機物、及びそれらの混合物が考えられるため、以下の3手法を検討した。

手法1. 液相中の酸化還元反応により黒色化する。

手法2. 熱硬化型の黒色接着剤を塗布し昇温(約170[°C])により黒色化する。

手法3. グラファイト等黒色顔料をUV硬化樹脂に含有させ、UV照射下で塗布硬化により黒色化する。

手法2と3は共に処理時間が早い(約2分間/1か所)という利点がある。しかし塗布した皮膜は、切断面のみならず側面にも形成されてしまうため、切断面のみ精密に塗布する装置(自動塗布ロボット等)が必要になる。

そのため、本開発では手法1で黒色化を検討することにした。

2. 2. 黒色物質の検討

無機法による黒色物質を検討した。黒色物質は硫化

鉄(III) (Fe₂S₃)等の硫化物に多いが、硫化物製造には有毒な硫化水素を使用する場合も多く、安全性に問題がある。そのため、表1のとおり、製造上安全が高い黒色酸化物を検討した。

表1 黒色酸化物一覧

5A	6A	7A	8	1B	3B	4B
V ₂ O ₃	CrO	Mn ₂ O ₃	FeO	CuO	Ga ₂ O	GeO
	MoO ₂	Mn ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃ Co ₃ O ₄ NiO			

上記のうち、有害元素(Cr)、もらい錆の原因元素(Fe)、酸化還元反応による析出困難元素(Ga, Ge)を排除した。その結果、酸性溶媒に可溶性元素(Mn, Co, Ni)、及び塩基性溶媒に可溶性元素(V, Cu, Mo)が有望と思われた。

2. 3. 溶媒の検討及び予備実験

アルミ押出材は、酸性溶媒と塩基性溶媒の両方に可溶性両性金属であるアルミニウムを主成分としている。そのため、溶媒は硫酸等の酸性溶媒、及び水酸化ナトリウム等の塩基性溶媒を検討した。

しかし、酸性溶媒を用いると、その酸化力により、購入材の黒色皮膜が腐食され、図2-(a)の酸性溶媒によるウォーターラインが発生した。従って、酸性溶媒のみ可溶性元素(Mn, Co, Ni)は排除した。

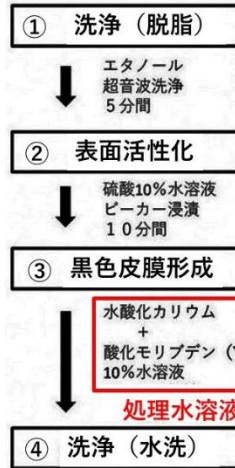
一方、塩基性溶媒では、黒色皮膜の腐食は発生しなかった。水酸化ナトリウム(NaOH)と水酸化カリウム(KOH)を比較した結果を図2-(b)に示す。溶媒はNaOHとKOH水溶液、溶質はV, Cu, Moの全ての組み合わせの中で、唯一、モリブデン(Mo)とKOH水溶液により黒色化した。しかし、他の組み合わせでは、溶質が不溶(V, CuとKOH水溶液)で、可溶(MoとNaOH水溶液)でも、切断面に白色の析出物が発生し不適であった。



(a)ウォーターライン (b)NaOHとKOHの違い

図2 溶媒検討予備実験の結果

以上のことより、KOH水溶液を溶媒として用い、酸化モリブデン(VI) (MoO₃)を溶解させたものを処理水溶液とした。白色のMoO₃は還元により黒色の酸化モリブデン(IV) (MoO₂)に変化し、MoO₂で黒色化を行うことが適当と思われた。また、これらのモリブデン化合物は毒劇物には該当せず環境負荷が小さい物質である。



(a)黒色化方法の手順



(b)恒温槽中での着色

図3 実験方法

2. 4. 実験方法

実験の黒色化方法の手順を図3-(a)に示す。①洗浄では試料の切断面をエタノールにより油分を脱脂した。次に②表面活性化では硫酸10%水溶液により、切断表面の酸化皮膜を除去した。続いて③黒色皮膜形成では図3-(b)に示す恒温槽を用い、一定温度に保持しながら、処理水溶液(水酸化カリウム(KOH) 5[g]及び酸化モリブデン(VI) (MoO₃) 5[g]を共に蒸留水 50[ml]に溶解した10[wt%]水溶液)に、試料先端を約1[cm]浸漬し、切断面を黒色化した。

本実験で使用した試料は、購入材(材質 JIS 5000 番台)の押出成形品(縦 293[mm]×横 47[mm]×厚さ約 1.5[mm])を用いた。

3. 実験結果

3. 1. 黒色化実験

試料を5[°C]の処理水溶液に、16時間浸漬した場合、図4のような切断面のみが黒色化された試料(以下試作品と呼称)が得られた。尚、浸漬の際、切断面からは酸化還元反応によると思われる気泡が継続的に発生した。



図4 処理水溶液により黒色化された様子

3. 2. 処理温度と浸漬時間の検討

処理水溶液の温度について、液温 5[°C]と 40[°C]で黒色化品位の検討を行った。その結果、図5に示すとおり、液温 40[°C]では切断面に白い析出物が発生した。一方、図4に示す液温 5[°C]では、白い析出物の発生は見られなかった。

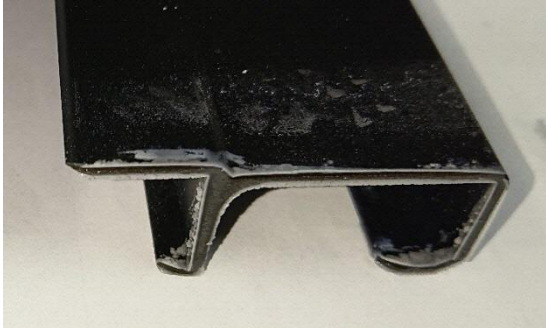


図5 処理温度 40 [°C] で白い析出物が発生した様子

また、浸漬時間を検討した。7 時間では図6-(a)のように黒色はまだ薄い。一方、24 時間浸漬すると、図6-(b)のように試料が溶解して切断面周囲に購入時に施した黒色皮膜の端が露呈した。これにより図4に示すとおり、浸漬には 16 時間程度の最適な時間があることが分かった。



(a) 7 時間後 (b) 24 時間後
図6 浸漬時間の違いの様子

4. 黒色皮膜の評価

4. 1. 光学顕微鏡観察

光学顕微鏡を用いて、試料（ブランク）の切断面素地（図7）、試作品（図8）、従来品（図9）の各表面を観察した。その結果、従来品は一様に黒色であったが、試作品は微視的にみると黒色部分が散在して不均一な黒色であった。

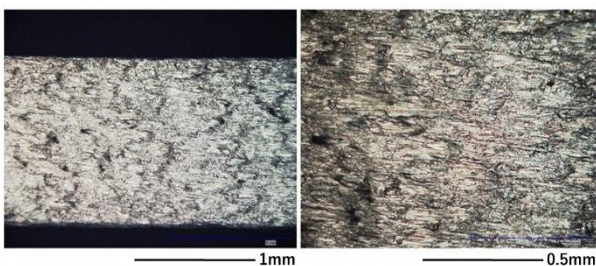


図7 ブランクの光学顕微鏡観察

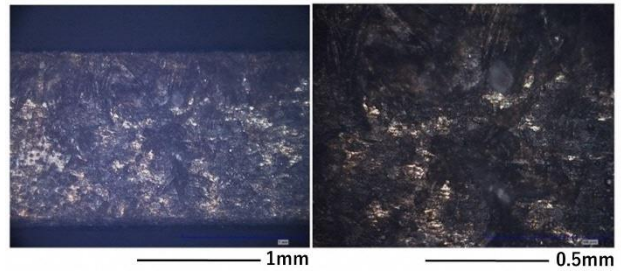


図8 試作品の光学顕微鏡観察

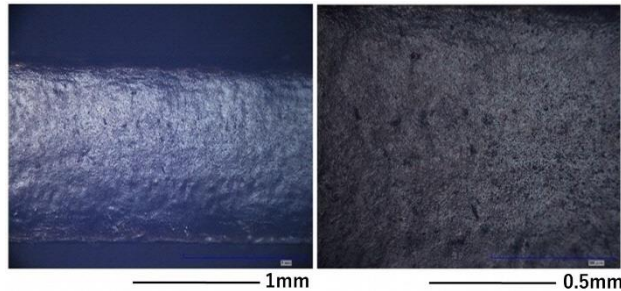


図9 従来品の光学顕微鏡観察

4. 2. 分光反射率測定

試作品の黒色度を定量評価するために、分光式色差計（日本電色工業（株）製 SQ-2000）を用いて 380～780[nm]の可視光領域で、どの程度照射光が反射するかを測定した。

その結果、図10に示すとおり、試作品及び従来品の波形パターンはブランクに相似し、平均反射率は、ブランク 103.6%、試作品 68.1%、従来品 39.6%であった。試作品は従来品ほどの濃い黒色では無かったが、これは黒色の皮膜が薄く、下地のアルミ素地がうっすら視認できる状態であったためと考えられる。

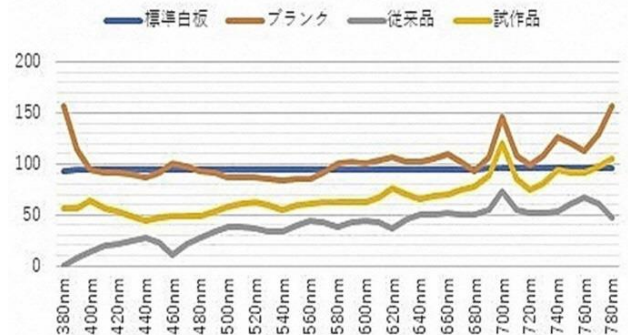


図10 各試料の分光反射率

4. 3. XRF-WDX による組成分析

試作品の黒色皮膜を波長分散型蛍光エックス線分析装置（XRF-WDX）（理学電機工業（株）製 ZSX100e）により、組成分析を行った。その結果、図11に示すとおり、Mo が析出していることが分かった。

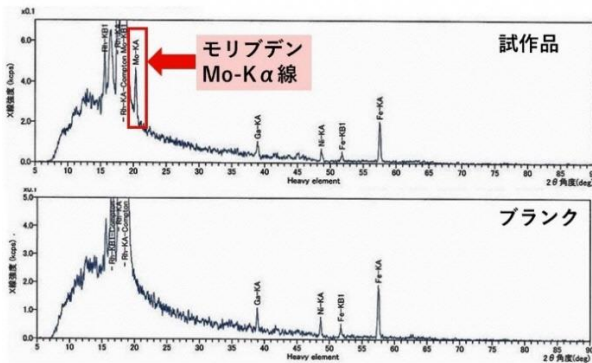


図 1 1 XRF-WDX による組成分析

4. 4. XRD による状態分析

検出された Mo は、どのような状態なのかをエクステンション装置 (XRD) (PHILIPS 製 X³ Pert-MPD) により調べた。その結果、図 1 2 に示すとおり、試作品には黒色の酸化モリブデン (IV) (MoO_2) が析出していることが分かった。一方、従来品はアルミ素地と同じ波形であった。これは従来品の黒色皮膜は、結晶化していない無定形の状態であると考えられる。

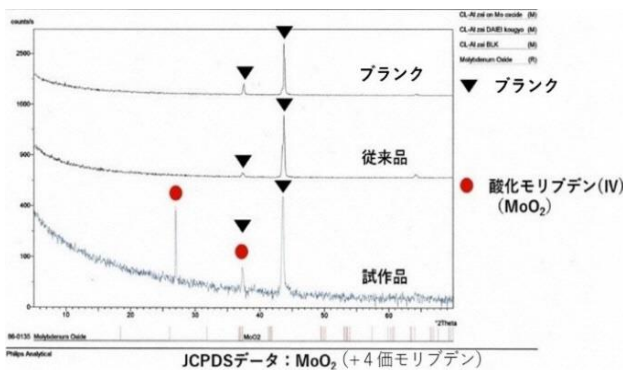


図 1 2 各試料の XRD 測定

また、前述の図 2-(b) 及び図 5 における白い析出物を同様に分析した。その結果、図 1 3 に示すとおり、水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$) であり、試料から溶出した Al が塩基性溶媒と反応して析出していることが分かった。

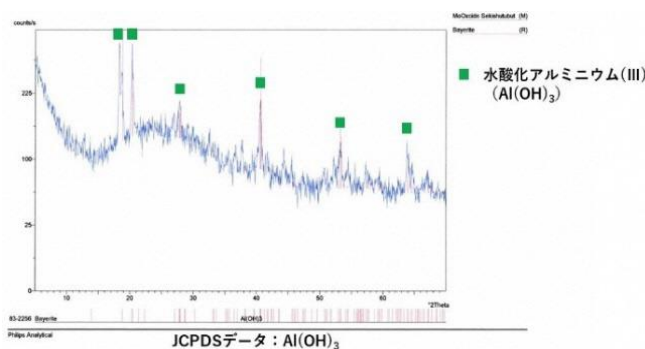


図 1 3 白い析出物の XRD 測定

5. 実用化に向けた考察

5. 1. 実用性

本法は時間を要する製造方法のため、連続で処理する方法は不向きである。その代わりに、一度に 100 個等の多数の製品を一度で行うバッチ処理による方法が向いている。

またコストの面では、切断面のみが黒色化されるため、精密な塗布を行うための設備投資の必要が無く、安価な方法である。

5. 2. 追加検討事項

本法で、今後追加検討を要する事項は以下のとおりである。

- (1) 経時的に徐々に退色する問題がある。製造直後は濃い黒色だが、その後、室温中に放置すると徐々に黒色が薄くなっていく。これは黒色の MoO_2 が空気中で酸化され、白色の MoO_3 に戻ってしまうためと思われる。その対策としては、製造後直ちにクリアコートを行い、空気による酸化を防ぐ必要がある。
- (2) 更により良い製造条件の探索のため、製造パラメータ (温度、時間、濃度等) をもっと詳しく検討し、最適な条件を見出す必要がある。

6. 結言

本事業では、アルミ押出材切断面の黒色化の条件について検討・試作し、以下の知見が得られた。

- (1) 酸化モリブデン (VI) (MoO_3) と水酸化カリウム (KOH) を溶かした水溶液に、アルミ押出材を浸漬して切断面のみを黒色化できた。
- (2) 黒色皮膜は酸化モリブデン (IV) (MoO_2) の析出によるものであった。
- (3) 浸漬時間は約 16 時間を要し、これより短時間だと黒色が薄く、逆に長時間だと購入時の黒色皮膜の端が露呈した。更に白色の水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$) が析出発生した。
- (4) 試作品は従来品に比べて反射率が高く、黒色が不均一であった。