

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-125100

(P2016-125100A)

(43) 公開日 平成28年7月11日(2016.7.11)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C 2 3 G 1/12 (2006.01)	C 2 3 G 1/12	4 K 0 5 3
C 2 5 D 11/16 (2006.01)	C 2 5 D 11/16	

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 16 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2015-225 (P2015-225)</p> <p>(22) 出願日 平成27年1月5日 (2015.1.5)</p> <p>(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成26年度中国経済産業局「ものづくり中小企業・小規模事業者等連携事業創造促進事業 (戦略的基盤技術高度化支援事業)」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願)</p>	<p>(71) 出願人 515005080 株式会社アサヒメッキ 鳥取県鳥取市南栄町1番地</p> <p>(71) 出願人 591021028 奥野製薬工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町4丁目7番10号</p> <p>(71) 出願人 307016180 地方独立行政法人鳥取県産業技術センター 鳥取県鳥取市若葉台南七丁目1番1号</p> <p>(74) 代理人 100167645 弁理士 下田 一弘</p> <p>(72) 発明者 川見 和嘉 鳥取県鳥取市南栄町1番 株式会社アサヒメッキ内</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	--

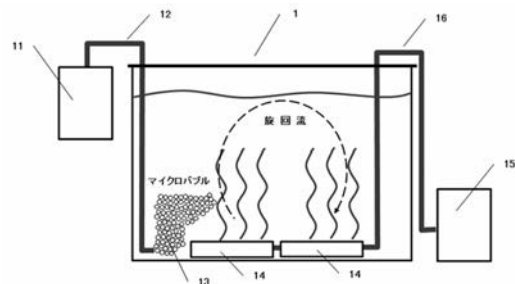
(54) 【発明の名称】 アルミニウム合金の表面処理方法

(57) 【要約】

【課題】作業性、環境負荷に問題のあるフッ化水素酸を使用しない、スマット除去性に優れ、環境負荷が少なく低コストの含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理方法を提案する。

【解決手段】脱脂工程、エッチング工程、活性化工程からなる含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理方法であって、前記活性化工程は、無機酸とフッ化物からなるスマット除去剤とマイクロバブルを併用したスマット除去処理と、界面活性剤を含む洗浄剤と超音波を併用したスマット洗浄処理と、からなることを特徴とする含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理方法である。平均気泡径の異なる平均気泡径10~40μmの第1マイクロバブルと平均気泡径80~150μmの第2マイクロバブルを用いる。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

脱脂工程、エッチング工程、活性化工程からなる含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理方法であって、前記活性化工程は、無機酸とフッ化物からなるスマット除去剤とマイクロバブルを併用したスマット除去処理と、界面活性剤を含む洗浄剤と超音波を併用したスマット洗浄処理と、からなることを特徴とする含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理方法。

【請求項 2】

前記スマット除去処理は、無機酸とフッ化物からなるスマット除去剤とマイクロバブルに加えて攪拌散気を併用したスマット除去処理であることを特徴とする請求項 1 に記載した含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理方法。

10

【請求項 3】

前記マイクロバブルは、平均気泡径の異なるマイクロバブルで構成され、前記平均気泡径の異なるマイクロバブルが平均気泡径 10 ~ 40 μm の第 1 マイクロバブルと平均気泡径 80 ~ 150 μm の第 2 マイクロバブルからなることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載した含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理方法。

【請求項 4】

前記界面活性剤を含む洗浄剤は、0.2 ~ 1.5 wt % のノニオン系界面活性剤を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載した含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理方法。

20

【請求項 5】

前記スマット洗浄処理は、界面活性剤を含む洗浄剤と超音波に加えて高圧水洗を併用したスマット洗浄処理であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載した含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理方法。

【請求項 6】

前記無機酸が、硝酸または硝酸と硫酸との混酸であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載した含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理方法。

【請求項 7】

前記フッ化物が酸性フッ化アンモニウムまたはフッ化アンモニウムであることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載した含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理方法。

30

【請求項 8】

前記無機酸とフッ化物からなるスマット除去剤が、フッ化物の無機酸に対する質量比が 0.0014 ~ 0.34 であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載した含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本願発明は、アルミニウム合金、特に含珪素アルミニウムダイカスト合金のエッチング処理後に表面に残存する珪素成分等の不純物を除去するための陽極酸化処理前の表面処理方法に関する。

40

【背景技術】**【0002】**

アルミニウムは、軽量でありながら、銅やマグネシウムなどの金属を添加することで強度を上げることが可能である。このアルミニウム合金は、機械加工性に優れ、電気抵抗が低く、熱伝導性に優れていることから、アルミニウムダイカスト合金は、自動車の電装系の放熱基板やハーネスへ応用をはじめとする輸送機器の軽量化による燃費向上に適用が進んでいる。

ここで、ダイカスト (die casting) とは、金型鑄造法のひとつで、金型に溶融した金属を圧入することにより、高い寸法精度の鑄物を短時間に大量に生産する鑄造方式のことをいう。

50

【0003】

アルミニウムダイカスト合金は、表面の酸化皮膜を除去するためアルカリエッチングを行うが、鑄造性や切削性を改善するために添加した合金成分や不純物としての珪素が表面に残存する。不純物は、アルカリエッチングでは除去できないまま前処理を行うと、外観不良(めっきムラ、凸凹)や密着不良が生じる。このため、アルカリエッチングを行った後、ケイ素などの不純物除去には、フッ素を含んだ酸性の溶液、あるいは硝酸を含んだ酸性の溶液で、これらを除去する。めっき工程(陽極酸化処理)においては、酸処理やエッチング処理の後、表面に残るこのような不純物のことを「スマット」と呼んでおり、スマットを取り除く工程のことを「スマット除去」という名称で呼んでいる。

【0004】

含珪素アルミニウムダイカスト合金の陽極酸化処理は、前工程が煩雑で、特にスマット除去は、スマット処理剤にフッ化水素酸を用いるため、作業安全性が低く、環境負荷が高いため、専用ラインを用意する必要があり、コスト高となるなどの問題があった。

ここで、含珪素アルミニウム合金とは、Al-Si合金、Al-Si-Cu合金、Al-Si-Cu-Mg合金、Al-Si-Cu-Ni-Mg合金などのSiを含むアルミニウム合金をいい、珪素(Si)含有量が4~30%程度含有するものをいう。

【0005】

このため、スマット処理剤として無機酸とフッ化物をフッ化水素酸の代替とすることが提案・開示されている(非特許文献1、特許文献1,2)。しかしながら、無機酸とフッ化物からなるスマット処理剤は、フッ化水素酸からなるスマット処理剤に比べてスマット除去性に劣るといった問題があった。

【0006】

スマット除去性の改善策として、無機酸とフッ化物からなる化学的処理に加えて、マイクロバブル、超音波処理など物理的処理を加えることが考えられる。特許文献3では、珪素を含有する鋼板の酸洗浄工程において超音波処理にマイクロバブルを併用することで、溶解した珪素酸化物(ゲル状物)の再付着を防止することが開示されている。しかしながら、鋼板の酸洗浄に関する開示であり、無機酸と超音波処理に微小粒子とマイクロバブルを併用したものであり、無機酸とフッ化物にマイクロバブルからなるスマット除去に関する開示はなく、マイクロバブルの平均気泡径については、0.01~100μmが最適であることが開示されているのみである。

【0007】

また、特許文献4には、洗浄水として洗浄槽気泡の合一性を抑制する添加剤を加えた液を使用し、洗浄槽に微細気泡を噴射する微細気泡発生装置と、洗浄水に超音波を照射する超音波振動子を備えた洗浄装置に洗浄水中の微細気泡を除去する機構を設けて、微細気泡洗浄と超音波洗浄の切り替えを促進することが提案されている。微細気泡洗浄と超音波洗浄を同一槽で行うものであり、アルミダイカスト合金のスマット除去をスマット除去とスマット洗浄を個別に行うことについては示唆がない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平7-207467号公報

【特許文献2】特開2012-057222号公報

【特許文献3】国際公開第2011-067955号公報

【特許文献4】特開2010-075827号公報

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】JAPAN ANALYST, Vol. 4 (1955), 107頁 - 108頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【 0 0 1 0 】

本願発明は、作業性、環境負荷に問題のあるフッ化水素酸を使用しない化学的手法と物理的手法を組み合わせたスマット除去処理とスマット洗浄処理からなる活性化工程により、アルミダイカスト合金やアルミ展伸材などのあらゆるアルミ素材に適應でき、スマット除去性に優れ、環境負荷が少なく低コストの含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理方法を提案するものである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

本願発明の課題は、以下の態様により解決できる。具体的には、

【 0 0 1 2 】

(態様1) 脱脂工程、エッチング工程、活性化工程からなる含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理方法であって、前記活性化工程は、無機酸とフッ化物からなるスマット除去剤とマイクロバブルを併用したスマット除去処理と、界面活性剤を含む洗浄剤と超音波を併用したスマット洗浄処理と、からなることを特徴とする含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理方法である。スマット除去処理において、高密度のマイクロバブルがアルミニウム合金表面に発生したスマットへ吸着し、気泡表面にスマットを取り込む。取り込んだスマットと共にマイクロバブルがスマットを剥離することで洗浄が行われるからである。また、スマット洗浄処理において、超音波によるキャピテーション現象により剥離効果が促進されるからである。さらに、スマット除去槽とスマット洗浄槽を分離することでスマット除去の効率が上がるからである。

10

20

【 0 0 1 3 】

(態様2) 前記スマット除去処理は、無機酸とフッ化物からなるスマット除去剤とマイクロバブルに加えて攪拌散気を併用したスマット除去処理であることを特徴とする前記(態様1)に記載した含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理方法である。スマット除去処理において、散気装置から発生した微細気泡による強力な旋回流により液攪拌をスマット除去槽内に均一に起こすことができ、アルミニウム合金表面のスマット剥離性が向上するからである。

【 0 0 1 4 】

(態様3) 前記マイクロバブルは、平均気泡径の異なるマイクロバブルで構成され、前記平均気泡径の異なるマイクロバブルが平均気泡径10~40 μm の第1マイクロバブルと平均気泡径80~150 μm の第2マイクロバブルからなることを特徴とする前記(態様1)または(態様2)のいずれかに記載した含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理方法である。平均気泡径の小さい第1マイクロバブルはスマット除去槽内の隅々に拡散して槽内全体の流動を促進する効果があり、平均粒径の大きい第2マイクロバブルはその移動性により槽内全体の攪拌と第1マイクロバブルの拡散を促進するという2つの効果があり、第1マイクロバブルと第2マイクロバブルの相乗効果によりスマット剥離性が向上するからである。

30

【 0 0 1 5 】

(態様4) 前記界面活性剤を含む洗浄剤は、0.2~1.5wt%のノニオン系界面活性剤を含有することを特徴とする前記(態様1)乃至(態様3)のいずれかに記載した含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理方法である。界面活性剤の分散効果により、スマット再付着が妨げられるからである。

40

【 0 0 1 6 】

(態様5) 前記スマット洗浄処理は、界面活性剤を含む洗浄剤と超音波に加えて高圧水洗を併用したスマット洗浄処理であることを特徴とする前記(態様1)乃至(態様4)のいずれかに記載した含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理方法である。活性化工程後に高圧水洗を加えることで、残存付着スマット除去が可能となるからである。

【 0 0 1 7 】

(態様6) 前記無機酸が、硝酸または硝酸と硫酸との混酸であることを特徴とする前記(態様1)乃至(態様5)のいずれかに記載した含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理

50

方法である。無機酸としては硝酸または硝酸と硫酸との混酸が含珪素アルミニウム合金の表面処理能力が高いからである。

【0018】

(態様7) 前記フッ化物が酸性フッ化アンモニウムまたはフッ化アンモニウムであることを特徴とする前記(態様1)乃至(態様6)のいずれかに記載した含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理方法である。フッ化物としては酸性フッ化アンモニウムまたはフッ化アンモニウムが含珪素アルミニウム合金の表面処理能力が高いからである。

【0019】

(態様8) 前記無機酸とフッ化物からなるスマット除去剤が、フッ化物の無機酸に対する質量比が0.0014~0.34であることを特徴とする前記(態様1)乃至(態様7)のいずれかに記載した含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理方法である。質量比が0.0014未満であると含珪素アルミニウム合金の表面処理能力を発揮できないからであり、質量比が0.34を超えるとフッ素イオンの処理により環境負荷が増し、高コストとなるからである。

10

【発明の効果】

【0020】

本願発明の含珪素アルミニウム合金の陽極酸化前の表面処理方法により、スマット除去性に優れ、作業安全性が高く、環境負荷が少なく、アルミ展伸材料やアルミ鋳物合金などあらゆるアルミ素材に適用できる低コストの陽極酸化処理方法を提供できる。

20

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本願発明の陽極酸化処理方法を構成する工程の流れを示す工程図である。

【図2】本願発明の活性化工程の内、スマット除去処理を示す概念図である。

【図3】本願発明の活性化工程の内、スマット洗浄処理を示す概念図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下に本願発明の実施態様を図1乃至図3に基づいて説明する。アルミニウム合金は、大気中の酸素により緻密で強固な酸化皮膜(Al_2O_3)を容易に形成するため、メッキ前処理工程は、脱脂、エッチング、活性化、陽極酸化の順に行われる(図1参照)。

30

【0023】

(1) 脱脂

アルミニウム合金に付着している油分を除去する工程である。一般的には、リン酸塩と界面活性剤をベースとしたアルカリ脱脂剤でアルミニウム合金表面に付着している油分を界面活性剤の乳化作用により除去する。

【0024】

(2) エッチング

アルミニウム合金の表面に形成された酸化皮膜(Al_2O_3)を除去する工程である。一般的には、水酸化ナトリウムをベースとした高温の強アルカリ溶液でアルミニウム合金の表面に形成された酸化皮膜(Al_2O_3)を溶解除去する。エッチングにより、アルミニウム合金の表面が荒れて光沢感がなくなる。また、アルカリに溶解しないシリカ(珪素酸化物)や銅などの合金成分が未溶解物としてアルミニウム合金の表面に残りざらつきを生じる。

40

【0025】

(3) 活性化

エッチング処理で溶け残ったシリカ(珪素酸化物)や銅などの合金成分からなる不純物(スマット)を除去する工程である。シリカ(珪素酸化物)の除去にはフッ素を含んだ酸性溶液、銅など合金成分の除去には硝酸を含んだ酸性溶液が有効であり、一般的には、硝酸とフッ化物からなるスマット除去剤を用いる。

本願発明の活性化工程は、スマット除去処理とスマット除去洗浄で構成される。図2、図3は、本願発明の実施の形態による活性化工程を示す概念図である。本願発明の活性化

50

工程は、スマット処理槽 1 内で行うスマット除去処理（図 2）と、スマット洗浄槽 2 内で行うスマット洗浄処理（図 3）、スマット洗浄後の高圧水洗浄構成されている。

【0026】

(3-1)スマット除去剤

本願発明のスマット除去剤は、無機酸とフッ素化合物からなる。スマット除去性に優れるフッ化水素酸は腐食性が高く、猛毒であるため取扱いが難しく、環境負荷も大きいからである。

【0027】

本願発明のスマット除去剤に使用するフッ素化合物は、フッ化アンモニウム、酸性フッ化アンモニウム、フッ化セリウム、四フッ化ケイ素、フッ化ケイ素酸、フッ化窒素、フッ化リン、フッ化ビニリデン、三フッ化ホウ素、ホウフッ化水素酸、フッ化ホウ素酸アンモニウム、モノエタノールアミンフッ化水素塩、メチルアミンフッ化水素塩、エチルアミンフッ化水素塩、プロピルアミンフッ化水素塩、フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラエチルアンモニウム、フッ化トリエチルメチルアンモニウム、フッ化トリメチルヒドロキシエチルアンモニウム、フッ化テトラエトキシアンモニウム、フッ化メチルトリエトキシアンモニウム等のフッ素化合物塩、またはフッ化リチウム、フッ化ナトリウム、酸性フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、酸性フッ化カリウム、フッ化ケイ素酸カリウム、六フッ化リン酸カリウム、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化バリウム、フッ化亜鉛、フッ化アルミニウム、フッ化第一錫、フッ化鉛、三フッ化アンチモン等の金属フッ素化合物が挙げられる。なかでも好ましいフッ素化合物は、フッ化アンモニウム、酸性フッ化アンモニウム、フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化ナトリウム、及びフッ化カリウムであり、酸性フッ化アンモニウムが特に好ましい。また、単独でも 2 種類以上組み合わせ用いてもよい。

10

20

【0028】

本願発明のスマット除去剤に使用するフッ素化合物の濃度は、0.1 ~ 10 重量%、好ましくは 0.2 ~ 5 重量%の範囲である。0.1 重量%未満ではスマット除去速度が遅くなり、10 重量%を超えると、排水処理性に負荷がかかり、環境負荷も大きいからである。

【0029】

本願発明のスマット除去剤に含まれる酸は、無機酸が好ましい。無機酸の代わりに有機酸を含んだ、フッ素化合物、水溶性有機溶剤、有機酸の組成では、高誘電率絶縁材料のエッチング力が小さいか、もしくは該絶縁材料のエッチング力が大きい場合でもエッチングしてはならないシリコンの酸化物、窒化物等の絶縁材料や金属材料を腐食してしまい、選択的な高誘電率絶縁材料のエッチングができない

30

【0030】

本願発明に使用する無機酸は、硝酸、硝酸と硫酸との混酸、塩酸、リン酸、リン酸と硫酸との混酸等が挙げられ、硝酸、硝酸と硫酸との混酸好ましい。本願発明に用いられる無機酸は、単独でも 2 種類以上組み合わせ用いてもよい。

【0031】

本願発明のスマット除去液に含まれる無機酸の濃度は、含まれる水への溶解度によって適宜決定されるが、好ましくは 30 ~ 70 重量%、更に好ましくは 40 ~ 60 重量%の範囲である。

40

【0032】

(3-2)スマット除去

本願発明のスマット除去処理を行うスマット処理槽 1 には、無機酸とフッ素化合物からなるスマット処理剤が貯留されている。このスマット処理槽 1 には、マイクロバブル発生装置 11 が外側面に設けられ、マイクロバブル送気管 12 が内側面に設けられている。マイクロバブル 13 は、マイクロバブル送気管 12 を通じてスマット処理槽 1 の底部から供給される。また、スマット処理槽 1 の底部には散気装置 14 が設けられ、外側面に設けられたコンプレッサー 15 から内側面に設けられた送気管 16 を通じて供給された気体が多

50

数の小孔が形成された散気面（図示せず）から気泡として供給される。

供給されたマイクロバブルと散気装置から供給される微細気泡は旋回流としてスマット処理槽1で攪拌旋回される。これにより、スマット除去剤によってアルミニウム合金表面から剥離されたスマットがアルミ合金表面へ再付着することがなくなる。

【0033】

マイクロバブルの作用を得るには、平均気泡径の異なるマイクロバブル、すなわち平均気泡径10～40 μm の第1マイクロバブルと平均気泡径80～150 μm の第2マイクロバブルをスマット除去槽に加えればよい。ここで、平均気泡径とは、マイクロバブル2400個の直径分布において、標本数最大の直径をいう。平均気泡径の異なるマイクロバブルを用いることで、スマット除去性が向上するからである。スマット除去槽に加えるマイクロバブルの平均気泡径は吐出量により制御する。本願発明の平均気泡径10～40 μm の第1マイクロバブルと平均気泡径80～150 μm の第2マイクロバブルを加えるためには、吐出量は105～150L/minに制御する必要がある。

マイクロバブルの平均気泡径は、10～150 μm の範囲が好ましい。10 μm 未満の場合は、バブル発生装置が大型になり気泡径を制御することが難しいからであり、150 μm を超えるとバブル浮上速度が増加しスマット除去槽でのバブルの寿命が短くなるからである。

【0034】

マイクロバブルの平均気泡径は、SALD-7100（島津製作所）、Multisizer4（Beckman Coulter）、音響式気泡径分布測定装置（西日本流体技研）などの液中パーティクルカウンターや気泡径分布計測装置で計測できる。しかしながら、本願発明では、平均気泡径の異なるマイクロバブルの発生を制御することが重要であるため、一定時間に発生する気泡の映像に基づく静止画像から得られる気泡形状を画像処理により実際に計測することにより、24000個の平均径を算出する方法を採用した。

【0035】

本願発明では、気体供給管と多数の小孔が形成された散気面及び気体が供給される内部空間を有する散気用部材とを備えるディフューザなどの散気装置を用いることができる。散気用部材の形状は特に限定されず、多数の均一な小孔が全面に亘って均一に形成された散気面を備える筒状の散気管、または箱状物の一面が散気面となった散気板を用いることができる。散気面の小孔は、良好な攪拌を行うため、直径が0.3～2.0mm程度であることが好ましい。

散気による気泡の上昇に伴って旋回流を発生させることで、スマット除去の効率は上がる。旋回流速は0.5～1.5m/secが好ましい。

【0036】

(3-4)スマット洗浄

スマット洗浄処理を行う洗浄槽2の底部には、超音波振動子21が設けられている。超音波振動子21は、制御配線（図示せず）を介して超音波発信器（図示せず）と繋がっている。これは、洗浄槽2に浸漬された被洗浄物（図示せず）に対して、超音波発信器からの信号を制御配線によって超音波振動子21に伝えることで洗浄水に超音波を放出し、被洗浄物の表面に付着した汚れを超音波によって発生するキャビテーションの力で剥離させることができる。ここで、キャビテーションを発生させるために使用する超音波の周波数は33～38kHzの範囲である。

【0037】

超音波洗浄は、キャビテーション、加速度、物理化学的反応促進作用の3つの相互によるものとされている。特にキャビテーションをいかにコントロールし、洗浄に生かすかが重要になる。この3つの作用は作動周波数により効果に違いがあり、周波数が低いほど、液中に放射される音波の波長が長いほど、キャビテーションが発生しやすくなる。波長が変わるとキャビテーションの発生状況や加速度などが変わり洗浄効果に違いがでるからである。なお、同調周波数を中心に周波数変調（FM変調で波長、AM変調で振幅を変える）することにより液温、液深、洗浄量による共振周波数のブレを抑え洗浄ムラを低減す

10

20

30

40

50

ることができる。

【0038】

(3-5) 界面活性剤

超音波洗浄では超音波の周波数以外に、洗剤の種類や液温及び溶存気体量なども洗浄効果に影響を及ぼす。これらの要素を上手くバランスをとることで最適な洗浄が可能となる。例えば、超音波を伝導する液体（水または有機溶媒）に洗浄する物体を浸すが、水で洗浄する場合は、表面張力を打ち消すために界面活性剤を入れる。界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤が好ましい。非イオン性界面活性剤としては、エステル型（例、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル）、エーテル型（例、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル）、アルキルグリコシドがある。洗浄性の観点から任意の非イオン界面活性剤を選択することができ、2種以上を混合して用いることができる。界面活性剤の濃度は0.1~5.0wt%、好ましくは0.2~1.5wt%が好ましい。0.1wt%未満であると界面活性作用が十分に発揮されず、5.0wt%を超えると残存するからである。

10

【0039】

(3-6) キレート剤

本願発明のスマット洗浄液には、キレート剤を添加することができる。キレート剤としては、通常使用されるものであれば特に限定されないが、例えば、リン酸系化合物（例えば、オルトリン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸、メタリン酸、ヘキサメタリン酸等）、ホスホン酸類（例えば、エタン-1,1-ジホスホン酸、エタン-1,1,2-トリホスホン酸、エタン-1-ヒドロキシ-1,1,2-トリホスホン酸、エタン-1-ジカルボキシ-1,2-ジホスホン酸、メタンヒドロキシホスホン酸等）、ホスホノカルボン酸類（例えば、2-ホスホノブタン-1,2-ジカルボン酸、1-ホスホノブタン-2,3,4-トリカルボン酸、メチルホスホノコハク酸等）、アミノカルボン酸類（例えば、ニトリロトリ酢酸、イミノ二酢酸、エチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、トリエチレントトラミン六酢酸、イミノジコハク酸、アスパラギン酸ジ酢酸、アミノメチルグリシンジ酢酸等）、有機酸（例えば、ジグリコール酸、オキシジコハク酸、カルボキシメチルオキシコハク酸、アスコルビン酸、グルコン酸、クエン酸、乳酸、酒石酸、シュウ酸、リンゴ酸、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸等）、アミノ酸（例えば、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン等）、これらのアルカリ金属塩、アンモニア塩又はアルカノールアミン塩を挙げることができる。濃度は0.1~5.0wt%、好ましくは0.5~3.0wt%が好ましい。

20

30

【0040】

(3-7) 高圧水洗浄

スマット洗浄後に被洗浄物の表面に残存しているスマットを除去する。高圧水洗浄装置は、貯水槽22、吸水管23、コンプレッサー24、給気管25、高圧水ガン26で構成され、スマット洗浄槽の上部に複数設けることができる。設置位置と設置数は被洗浄物の形状に応じて任意に設定できる。洗浄水の吐出圧力は、0.4~0.7MPa、吐出水量は、4~8L/minが好ましい。

40

【0041】

(4) 陽極酸化

電解質溶液中にアルミニウム合金を浸し、合金を陽極（正極）として通電すると、金属が酸化されて陽イオンとなって溶液中に溶解する。金属を陽極として通電した場合に酸化物として残る場合を陽極酸化と呼び、陽極酸化により表面に生じた酸化物の層を「陽極酸化皮膜」と言う。アルミニウムの陽極酸化皮膜で、一般に「アルマイト」と呼ばれ、硬く耐食性も高い保護皮膜として、また、装飾や機能性皮膜としても幅広く用いられている。

【実施例】

【0042】

次に本願発明の効果を奏する実施態様を実施例として示す。また、そのまとめを表1に

50

示す。

【0043】

<実施例1>

(1)スマット除去液の調製

スマット除去槽に、硝酸（濃度62wt%，谷岡薬品株式会社製）1048L、フッ化アンモニウム（ステラケミファ株式会社製）15720gを純水35Lに溶解してスマット除去液を調製した。

【0044】

(2)スマット除去

エッチング処理を終えたアルミニウムダイカスト合金をスマット除去液で満たしたスマット除去槽に浸漬し、マイクロバブル発生装置（関西オートメ機器株式会社製；HBKA80-0.2S1-SDX型）により、2400カウント当たり、平均気泡径30 μ mと平均気泡径100 μ mのマイクロバブルを吐出量（120L/min）で発生させた。マイクロバブルの平均気泡径は、画像処理法（マイクロバブル画像の実測）で計測した。併せて、円筒型散気装置（株式会社西田製作所製、サイズ70mm \times 1000mm）から気泡を給気速度（100L/min）でスマット処理槽の底部から発生させて、スマット除去槽に上下旋回流を発生させた。処理時間は180secであった。

10

【0045】

(3)スマット洗浄液の調製

スマット洗浄槽に、非イオン性界面活性剤（ポリ（オキシエチレン）=ノニルフェニルエーテル；三洋化成工業株式会社製）6550gを純水1310Lに溶解してスマット洗浄液を調製した。

20

【0046】

(4)スマット洗浄

スマット除去処理を終えたアルミニウムダイカスト合金をスマット洗浄液で満たしたスマット洗浄槽に浸漬し、超音波発生装置（シャープマニュファクチャリングシステム株式会社製；UT1204型）により変調周波数38kHzで超音波処理を5min行った。

【0047】

(5)高圧水洗

スマット洗浄処理を終えたアルミニウムダイカスト合金をスマット洗浄槽から取り出す時に、高圧水洗装置（株式会社西田製作所製；MB-11-6型）を用いて水圧（0.5MPa）、吐出量（1.5L/min）で高圧水洗した。

30

【0048】

(6)評価基準

活性化処理の評価は、アルミニウム展伸材適応性、アルミニウム鋳物適応性、スマット除去性、作業安全性、環境負荷の項目につき、以下の観点から点数評価を行い、総合評価も行った。

(6-1)アルミニウム展伸材適応性

陽極酸化皮膜の膜厚測定と陽極酸化後の染色外観

(6-2)アルミニウムダイカスト適応性

陽極酸化皮膜の膜厚測定と陽極酸化後の染色外観

(6-3)スマット除去性

EPM Aで計測したアルミニウム表面上の珪素（Si）量

(6-4)作業安全性

活性化工程で使用する薬品の成分分析とMSDS

(6-5)環境負荷

排水中に含まれるフッ素イオン濃度

40

【0049】

(7)評価

(7-1)項目評価

50

10段階評価を行った。

AA：8点以上、A：7点、BB：7点、B：5点、CC：4点、C：3点、DD：2点、D：1点

(7-2)総合評価

項目評価点の合計で評価した。

A：31～34点、B：27～30点、C：23～26点、D：19～22点

【0050】

<実施例2～16，比較例1～16>

表1に示すようにスマット除去工程及びスマット洗浄工程の条件を、実施例1条件に変更を加えた。アルミニウム合金展伸板についても実施例1と同様に処理し、評価した(実施例17)。

【0051】

【表 1】

比較例	スマート除去工程				スマート洗浄工程				評価				総合評価		
	成分	吐出量 (L/min)	気泡径 (μm/2400ワット)	処理時間 (sec)	超音波処理 周波数 (kHz)	処理時間 (min)	成分・組成 濃度 (wt%)	界面活性剤	高圧水洗処理 水圧 (MPa)	吐出量 (L/min)	AI除伸材 適応性	AI除物 適応性		スマート除去性	作業 安全性
実施例1	珪酸/炭酸/フッ化アンモニウム 54/12	120	30 μm + 100 μm	180	38	5	NPE*	0.5	1.5	無	-	AA	AA	B	A
実施例2	珪酸/炭酸/フッ化アンモニウム 54/12	120	30 μm + 100 μm	180	38	5	NPE	0.5	1.5	無	-	AA	AA	B	A
実施例3	珪酸/炭酸/炭酸/フッ化アンモニウム 40.5/14.7/12	120	30 μm + 100 μm	180	38	5	NPE	0.5	1.5	無	-	AA	AA	B	A
実施例4	珪酸/炭酸/炭酸/フッ化アンモニウム 40.5/14.7/12	120	30 μm + 100 μm	180	38	5	NPE	0.5	1.5	無	-	AA	AA	B	A
実施例5	珪酸/炭酸/フッ化アンモニウム 54/12	120	30 μm + 100 μm	180	38	5	NPE	0.5	無	無	-	AA	AA	B	A
実施例6	珪酸/炭酸/炭酸/フッ化アンモニウム 40.5/14.7/12	120	30 μm + 100 μm	180	38	5	NPE	0.5	無	無	-	AA	AA	B	A
実施例7	珪酸/炭酸/フッ化アンモニウム 54/12	120	30 μm + 100 μm	180	100	無	NPE	0.5	無	無	-	A	A	B	A
実施例8	珪酸/炭酸/炭酸/フッ化アンモニウム 40.5/14.7/12	120	30 μm + 100 μm	180	100	無	NPE	0.5	無	無	-	A	A	B	A
実施例9	珪酸/炭酸/フッ化アンモニウム 54/12	120	30 μm + 100 μm	180	34	5	NPE	0.5	無	無	-	A	A	B	A
実施例10	珪酸/炭酸/炭酸/フッ化アンモニウム 40.5/14.7/12	120	30 μm + 100 μm	180	34	5	NPE	0.5	無	無	-	A	A	B	A
実施例11	珪酸/炭酸/フッ化アンモニウム 54/12	120	30 μm + 100 μm	180	無	無	NPE	0.5	無	無	-	BB	BB	B	B
実施例12	珪酸/炭酸/炭酸/フッ化アンモニウム 40.5/14.7/12	120	30 μm + 100 μm	180	無	無	NPE	0.5	無	無	-	BB	BB	B	B
実施例13	珪酸/炭酸/フッ化アンモニウム 54/12	120	30 μm + 100 μm	180	34	5	NPE	0.5	無	無	-	B	B	B	B
実施例14	珪酸/炭酸/炭酸/フッ化アンモニウム 40.5/14.7/12	120	30 μm + 100 μm	180	34	5	NPE	0.5	無	無	-	B	B	B	B
実施例15	珪酸/炭酸/フッ化アンモニウム 54/12	120	30 μm + 100 μm	180	38	5	NPE	0.5	無	無	-	B	B	B	B
実施例16	珪酸/炭酸/炭酸/フッ化アンモニウム 40.5/14.7/12	120	30 μm + 100 μm	180	38	5	NPE	0.5	無	無	-	B	B	B	B
実施例17	珪酸/炭酸/フッ化アンモニウム 54/12	120	30 μm + 100 μm	180	38	5	NPE*	0.5	1.5	無	-	AA	AA	B	A
比較例1	フッ化水素 4	無	無	無	無	無	無	無	無	無	-	AA	AA	D	C
比較例2	珪酸/炭酸/フッ化アンモニウム 27/12	120	30 μm + 100 μm	180	38	5	NPE	0.5	1.5	無	-	AA	C	BB	C
比較例3	珪酸 2.3	無	無	無	無	無	無	無	無	無	-	AA	D	A	C
比較例4	珪酸 2.3	120	30 μm + 100 μm	180	38	5	NPE	0.5	1.5	無	-	AA	D	A	C
比較例5	珪酸/炭酸/フッ化アンモニウム 27/12	無	無	無	無	無	無	無	無	無	-	AA	DD	BB	C
比較例6	珪酸/炭酸/炭酸/フッ化アンモニウム 33.75/14.7/12	無	無	無	無	無	無	無	無	無	-	AA	DD	BB	C
比較例7	珪酸/炭酸/フッ化アンモニウム 54/12	無	無	無	無	無	無	無	無	無	-	AA	DD	B	D
比較例8	珪酸/炭酸/炭酸/フッ化アンモニウム 40.5/14.7/12	無	無	無	無	無	無	無	無	無	-	AA	DD	B	D
比較例9	珪酸/炭酸/フッ化アンモニウム 54/12	155	200 μm	180	38	5	NPE	2	0.5	1.5	-	AA	A	D	C
比較例10	珪酸/炭酸/フッ化アンモニウム 54/12	155	200 μm	180	38	5	NPE	2	0.5	1.5	-	AA	A	D	C
比較例11	珪酸/炭酸/フッ化アンモニウム 54/12	104	30 μm未満	30	34	5	NPE	0.1	0.2	0.5	-	AA	C	B	C
比較例12	珪酸/炭酸/炭酸/フッ化アンモニウム 34/12	104	30 μm未満	30	34	5	NPE	0.1	0.2	0.5	-	AA	C	B	C
比較例13	珪酸/炭酸/炭酸/フッ化アンモニウム 40.5/14.7/12	155	200 μm	180	38	5	NPE	2	0.5	1.5	-	AA	A	D	C
比較例14	珪酸/炭酸/炭酸/フッ化アンモニウム 40.5/14.7/12	155	200 μm	180	38	5	NPE	2	0.5	1.5	-	AA	A	D	C
比較例15	珪酸/炭酸/炭酸/フッ化アンモニウム 40.5/14.7/12	104	30 μm未満	30	34	5	NPE	0.1	0.2	0.5	-	AA	C	B	C
比較例16	珪酸/炭酸/炭酸/フッ化アンモニウム 40.5/14.7/12	104	30 μm未満	30	34	5	NPE	0.1	0.2	0.5	-	AA	C	B	C

※:ポリ(オキシエチレン)ニルフェニルエーテル

10

20

30

40

【産業上の利用可能性】

【0052】

本願発明は、アルミニウム合金の陽極酸化前の活性化工程を環境負荷が少なく低コストで実現できる。

【符号の説明】

【0053】

- 1 スマット処理槽
- 2 スマット洗浄槽
- 11 マイクロパブル発生装置

50

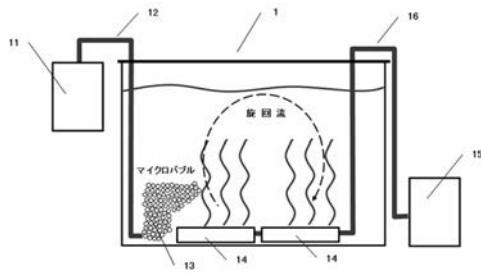
- 1 2 マイクロバブル送気管
- 1 3 マイクロバブル
- 1 4 散気装置
- 1 5 コンプレッサー
- 1 6 送気管
- 2 1 超音波振動子
- 2 2 貯水槽
- 2 3 給水管
- 2 4 コンプレッサー
- 2 5 給気管
- 2 6 高圧水ガン

【図1】

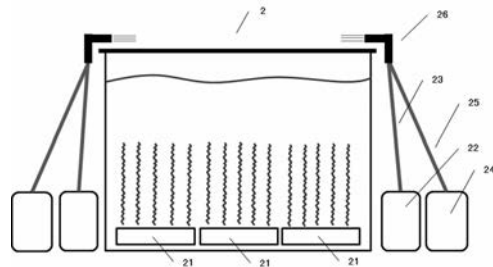
メッキ前処理工程の流れ図



【図2】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成28年4月1日(2016.4.1)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

脱脂工程、エッチング工程、活性化工程からなる含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理前の表面処理方法であって、前記活性化工程は、無機酸とフッ化物からなるスマット除去剤とマイクロバブルを併用したスマット除去処理と、界面活性剤を含む洗浄剤と超音波を併用したスマット洗浄処理と、からなることを特徴とする含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理前の表面処理方法。

【請求項2】

前記スマット除去処理は、無機酸とフッ化物からなるスマット除去剤とマイクロバブルに加えて攪拌散気を併用したスマット除去処理であることを特徴とする請求項1に記載した含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理前の表面処理方法。

【請求項3】

前記マイクロバブルは、平均気泡径の異なるマイクロバブルで構成され、前記平均気泡径の異なるマイクロバブルが平均気泡径10～40 μm の第1マイクロバブルと平均気泡径80～150 μm の第2マイクロバブルからなることを特徴とする請求項1または2のいずれかに記載した含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理前の表面処理方法。

【請求項4】

前記界面活性剤を含む洗浄剤は、0.2～1.5wt%のノニオン系界面活性剤を含有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載した含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理前の表面処理方法。

【請求項5】

前記スマット洗浄処理は、界面活性剤を含む洗浄剤と超音波に加えて高圧水洗を併用したスマット洗浄処理であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載した含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理前の表面処理方法。

【請求項6】

前記無機酸が、硝酸または硝酸と硫酸との混酸であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載した含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理前の表面処理方法。

【請求項7】

前記フッ化物が酸性フッ化アンモニウムまたはフッ化アンモニウムであることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載した含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理前の表面処理方法。

【請求項8】

前記無機酸とフッ化物からなるスマット除去剤が、フッ化物の無機酸に対する質量比が0.0014～0.34であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載した含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理前の表面処理方法

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

(態様1) 脱脂工程、エッチング工程、活性化工程からなる含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理前の表面処理方法であって、前記活性化工程は、無機酸とフッ化物からなる

スマット除去剤とマイクロバブルを併用したスマット除去処理と、界面活性剤を含む洗浄剤と超音波を併用したスマット洗浄処理と、からなることを特徴とする含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理前の表面処理方法である。スマット除去処理において、高密度のマイクロバブルがアルミニウム合金表面に発生したスマットへ吸着し、気泡表面にスマットを取り込む。取り込んだスマットと共にマイクロバブルがスマットを剥離することで洗浄が行われるからである。また、スマット洗浄処理において、超音波によるキャビテーション現象により剥離効果が促進されるからである。さらに、スマット除去槽とスマット洗浄槽を分離することでスマット除去の効率が上がるからである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

(態様2) 前記スマット除去処理は、無機酸とフッ化物からなるスマット除去剤とマイクロバブルに加えて攪拌散気を併用したスマット除去処理であることを特徴とする前記(態様1)に記載した含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理前の表面処理方法である。スマット除去処理において、散気装置から発生した微細気泡による強力な旋回流により液攪拌をスマット除去槽内に均一に起こすことができ、アルミニウム合金表面のスマット剥離性が向上するからである。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

(態様3) 前記マイクロバブルは、平均気泡径の異なるマイクロバブルで構成され、前記平均気泡径の異なるマイクロバブルが平均気泡径10~40 μ mの第1マイクロバブルと平均気泡径80~150 μ mの第2マイクロバブルからなることを特徴とする前記(態様1)または(態様2)のいずれかに記載した含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理前の表面処理方法である。平均気泡径の小さい第1マイクロバブルはスマット除去槽内の隅々に拡散して槽内全体の流動を促進する効果があり、平均粒径の大きい第2マイクロバブルはその移動性により槽内全体の攪拌と第1マイクロバブルの拡散を促進するという2つの効果があり、第1マイクロバブルと第2マイクロバブルの相乗効果によりスマット剥離性が向上するからである。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

(態様4) 前記界面活性剤を含む洗浄剤は、0.2~1.5wt%のノニオン系界面活性剤を含有することを特徴とする前記(態様1)乃至(態様3)のいずれかに記載した含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理前の表面処理方法である。界面活性剤の分散効果により、スマット再付着が妨げられるからである。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 1 6 】

(態様 5) 前記スマット洗浄処理は、界面活性剤を含む洗浄剤と超音波に加えて高圧水洗を併用したスマット洗浄処理であることを特徴とする前記(態様 1)乃至(態様 4)のいずれかに記載した含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理前の表面処理方法である。活性化工程後に高圧水洗を加えることで、残存付着スマット除去が可能となるからである。

【 手続補正 7 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 0 1 7

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0 0 1 7 】

(態様 6) 前記無機酸が、硝酸または硝酸と硫酸との混酸であることを特徴とする前記(態様 1)乃至(態様 5)のいずれかに記載した含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理前の表面処理方法である。無機酸としては硝酸または硝酸と硫酸との混酸が含珪素アルミニウム合金の表面処理能力が高いからである。

【 手続補正 8 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 0 1 8

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0 0 1 8 】

(態様 7) 前記フッ化物が酸性フッ化アンモニウムまたはフッ化アンモニウムであることを特徴とする前記(態様 1)乃至(態様 6)のいずれかに記載した含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理前の表面処理方法である。フッ化物としては酸性フッ化アンモニウムまたはフッ化アンモニウムが含珪素アルミニウム合金の表面処理能力が高いからである。

【 手続補正 9 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 0 1 9

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0 0 1 9 】

(態様 8) 前記無機酸とフッ化物からなるスマット除去剤が、フッ化物の無機酸に対する質量比が 0 . 0 0 1 4 ~ 0 . 3 4 であることを特徴とする前記(態様 1)乃至(態様 7)のいずれかに記載した含珪素アルミニウム合金の陽極酸化処理前の表面処理方法である。質量比が 0 . 0 0 1 4 未満であると含珪素アルミニウム合金の表面処理能力を発揮できないからであり、質量比が 0 . 3 4 を超えるとフッ素イオンの処理により環境負荷が増し、高コストとなるからである。

フロントページの続き

- (72)発明者 原 健二
大阪府大阪市鶴見区放出東1丁目10番25号 奥野製薬工業株式会社内
- (72)発明者 福田 順成
大阪府大阪市鶴見区放出東1丁目10番25号 奥野製薬工業株式会社内
- (72)発明者 今岡 睦明
鳥取県米子市日下1247 地方独立行政法人鳥取県産業技術センター 機械素材研究所内
- (72)発明者 玉井 博康
鳥取県米子市日下1247 地方独立行政法人鳥取県産業技術センター 機械素材研究所内
- (72)発明者 松田 知子
鳥取県米子市日下1247 地方独立行政法人鳥取県産業技術センター 機械素材研究所内
- (72)発明者 田中 俊行
鳥取県米子市日下1247 地方独立行政法人鳥取県産業技術センター 機械素材研究所内
- Fターム(参考) 4K053 PA10 PA17 QA03 RA12 RA15 RA16 RA17 RA66 SA06 SA18
SA19 TA10 TA12