アルミニウムの表面処理

Surface treatment of aluminum

内山 利光*・磯山 永三*・大塚 達雄*

Toshiteru UCHIYAMA, Eizo ISOYAMA and Tatsuo OTSUKA

1. はじめに

アルミニウムは最も表面処理性のすぐれた金属であるといわれている。これはアルミニウムが陽極酸化の可能な金属であり、この陽極酸化を中心技術として多種多様な応用技術のひろがりをもつことによるといえる。

したがってアルミニウムの表面処理の歴史は陽極酸化とその周辺技術によつて形造られてきたといつても過言ではない。しかし近年、アルミサッシ、アルミ缶、カラーアルミなどの塗装製品の普及や熱交換器類における化成皮膜の利用が進むにつれ、アルミニウムの表面処理の技術分野は陽極酸化の枠を越え、大きくひろがってきた。

ここではアルミニウム表面処理の代表的技術分野である陽極酸化、化成皮膜、塗装を中心に、その技術の概要を述べ、同時に表面処理技術の果すべき役割について考えてみたい。

2. アルミニウムの表面処理とその役割

2.1 表面処理の目的と役割

アルミニウムの表面処理技術を表面処理の目的や役割という見方で整理してみると第1表ようになる。

すなわち、アルミニウムの表面処理が果すべき目的を大きく分けると第1は表面の清浄化である。金属表面の汚染物・付着物あるいは疵などの表面欠陥を除去することによつて、外観を整えたり、化学プラントの貯槽や配管のように内容物への汚染物・付着物の混入を防止したりする。また酸化皮膜や金属表面層を除去し、活性な表面を得ることによつて溶接や他の表面処理を容易にする。いわゆる前処理的役割も重要である。

第2は外観効果であり、アルミニウム表面処理の最も得意とする部分である。陽極酸化を中心に着色、光沢化、艶消、模様づけなど豊富なデザイン効果が期待できる。

第3にはアルミニウム表面を化学的な変化から守る目的をあげた。主に耐食性、耐候性、耐光性などの効果であり、“外観をいつまでも美しく保つために”“製品を腐食による破壊や機能失墜から守るために”“腐食生成物などによる内容物汚染を防止するために”最も重要な役割である。

第4には物理的な機能を表面に賦与したり、向上させたりする目的をあげた。この中で耐摩耗性の機能には第3の目的における耐食性と同様、使用環境の機械的要素(摩耗)からの保護という役割があり、この耐食性と耐摩耗性を、陽極酸化皮膜の性能に関するJISでは基本的な二大性能要素として古くから取扱われてきた。この他第1表のように表面の電気的、熱的、あるいは光学的機能を賦与、向上させることも表面処理の重要な役割である。

2.2 アルミニウム表面処理技術群

以上のような役割を果す表面処理技術を第1表の右欄に示した。これらの表面処理技術を技術的なつながりや工程的なつながりでまとめ、系統図として表わすと第1図のようになる。すなわちアルミニウムの表面処理を技術面から大きく分けると、陽極酸化を中心とした技術群、化学皮膜を中心とした技術群、塗装を中心とした技術群があり、この他、めつき、ほうろうなどがあるがアルミニウムの場合はその利用度は非常に小さい。

以下、これらの技術について概説する。

3. 陽極酸化を中心とした技術

前述のように陽極酸化はアルミニウムの表面処理のなかで、代表的で中心的な技術であり、これまでこの分野での基礎的、あるいは応用・開発的研究のために多大な努力が払われてきた。したがって、化学皮膜や塗装などの分野にくらべ技術の体系化は進んでおり、多種多様な陽極酸化方法や前後処理との組み合わせ技術によつて、第1表に示した多くの役割を果すことができる。

ここでは陽極酸化の基本的事項と代表的工業技術につ

* 昭和アルミニウム開発本部(堺市)。Showa Aluminum Corporation, Research & Development Department (Sakai).

第1表 アルミニウム表面処理の目的と役割

目的・効果	役 割 ・ 機 能	対象となる表面処理技術
I 表面清浄化	○ 外観改善 (汚染疵他) ○ 内容物への汚染防止 ○ 溶接接合の前処理 ○ 表面処理の前処理	溶剤脱脂, アルカリ・酸脱脂, 電解脱脂, エッチング
II 外観効果 (デザイン・標示)	○ 着 色 ○ 光 輝 化 ○ 艶消 (マット) ○ 模様づけ ○ 標示 (文字づけ) ○ そ の 他	陽極酸化 (染色, 電解着色, 自然発色), 塗装, ほうろう, 化成皮膜, メッキ 化学研磨, 電解研磨, 機械研磨 エッチング, 機械表面加工 機械加工 (エンボス), 印刷, エッチング 印刷 (アルマイト・フォトレジスト, オフセット)
III 化学的機能 賦与・向上効果 (耐食性, 耐候性, 耐光性など)	○ 外観の維持 ○ 製品機能 (強度等) の低下・破壊の防止 ○ 内容物の汚染防止 ○ そ の 他	陽極酸化, 塗装, 化学皮膜
IV 物理的機能 賦与・向上効果	○ 表面硬さ・耐摩耗性の向上 ○ 電気絶縁・耐電圧機能賦与 ○ 表面導電性向上 ○ 静電容量機能 ○ 熱反射向上 ○ 熱吸収向上 ○ 潤滑機能賦与 ○ 離型性向上 ○ 接着性向上 ○ 表面ぬれ性向上 ○ 光反射向上 ○ 磁性賦与 ○ そ の 他	陽極酸化 (硬質皮膜), メッキ (硬質クロム) 陽極酸化 メッキ (銅, 銀メッキ) エッチング・陽極酸化 化学研磨, 電解研磨 陽極酸化 (電解着色等), メッキ (ブラック Cr 等) 塗装 化成皮膜 (例: 鍛造加工用潤滑) 塗装 (ふっ素樹脂塗装) 化成皮膜, 陽極酸化 化成皮膜 化学研磨, 電解研磨 陽極酸化 (電解着色応用技術)

いて述べる。

3.1 陽極酸化の機構と皮膜の構造

アルミニウムを陽極として希硫酸やしゅう酸水溶液中で、電気分解すると次式に従って、アルミニウム表面に通常無定形の Al_2O_3 を主体とし、一部電解質から混入したアニオンを含む酸化皮膜が形成される。

この電気化学反応は、ほぼ Farady の法則に従って、理論的には、 1 Ah/dm^2 あたり $25.4 \mu\text{m}$ の皮膜厚さが得られることになるが、実際には希硫酸やしゅう酸などの電解質によって、皮膜の溶解作用を生じるためこの理論値よりは低い値となる。このようにして得られた酸化皮膜は、第2図のように電解質によって溶解作用を受け生じた孔を有する厚い多孔層 (Porous layer) と溶解作用を受けていない緻密で非常に薄い活性層 (Barrier layer) とからなっている¹⁾。

この孔径や孔の密度は第2表のように電解質の種類や電解条件によって変化する^{1), 2)}。写真1にしゅう酸皮膜断面の電子顕微鏡による観察例を示す。

また、この孔は通電孔として働き、皮膜の成長に重要な役割を果たすほか、陽極酸化後の染色における染料の吸着母体として、さらには、電解着色や電着塗装など電気

化学的後処理の通電孔として重要な働きをする。

なお、陽極酸化後の多孔質の皮膜は、体積膨張により孔をふさぎ、より安定な水和酸化物にするために通常、加圧蒸気中、もしくは沸騰水中で水和反応を起こさせ、封孔処理する。

3.2 陽極酸化皮膜の基本的な特性

(1) 保護性—耐摩耗性, 耐食性, 耐候性

化学的に安定で、硬く摩耗に対してもすぐれた抵抗を示す。従って腐食や摩耗など環境因子から材料を保護し、耐久性を増す。

(2) 装飾性—染色性, 着色性, 発色性, 透明性

染色, 着色や光輝化などが可能であり、デザイン性に富む。

(3) 電気的特性—電気絶縁性, 誘電体特性

比抵抗 $4 \times 10^{15} \Omega\text{cm}$ (20°C), 絶縁破壊電圧 $20 \sim 40 \text{ V}/\mu\text{m}$ の良絶縁体で、アルミニウム電線用皮覆として、あるいはアルミニウム製電磁コイルの層間絶縁として利用される。また漏洩電流の少ない良質の誘電体として、電解コンデンサーの電極にバリア型皮膜が利用されている。

(4) 光学的特性

第1図 アルミニウムの表面処理系統図

第2図 Keller の陽極酸化皮膜モデル

屈折率約1.6の可視光透過性の高い皮膜で、光輝材料・光輝前処理との組み合わせで、高度の光沢面を外部環境から保護し、永く保つことができる。

(5) 熱的特性

熱伝導度0.16 cal/cm s. °Cで純アルミニウムの約1/3。また熱膨張係数 $4.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ で純アルミニウムの約1/5である。

(6) 吸着性

第2表 種々の電解質における活性層の性質

電解質	濃度(%)	温度(°F)	活性層厚さ(Å/Volt)	管壁厚さ(Å/Volt)	孔径(Å)
りん酸	4	75	11.9	11.0	330
しゅう酸	2	75	11.8	9.7	170
クロム酸	3	100	12.5	10.9	240
硫酸	15	50	10.0	8.0	120

(Hunter, Keller, Rohinson)

染料などの吸着性がすぐれ、染色や印刷などが可能。

(7) 接着性

アルミニウム素地と皮膜の間の密着力は非常に強い。塗膜、接着剤など有機高分子との接着力がすぐれる他、めつき、ほうろう層との密着力もよく、これらの下地処理として利用される。

3.3 陽極酸化処理方法

あらゆる電解質がアルミニウムの陽極酸化に適するわけではなく、さらに工業的目的での適応性を考えると対象となる電解質は非常に限定される。第3表に最も代表的で基本的な陽極酸化処理方法を示す。中でも硫酸皮膜法は最も技術的に容易で、安価であり、かつ光輝処理、染色処理など応用範囲が広いので、利用度が極めて

第 3 表 代表的な陽極酸化処理法

系	種 類 名	電解液組成	電流密度 (A/dm ²)	電 圧 (V)	温 度 (℃)	処理時間 (min)	色	皮膜の厚さ (μm)	応 用
硫 酸	米 Alumilite 英 硫酸皮膜 独 Eloxal GS	H ₂ SO ₄ 10～20%	D, C 1～2	10～20	20～30	10～30	透 明	5～30	硬質，耐食皮膜染 色用
し ゆ う 酸	日 アルマイト (Alumite)	(COOH) ₂ ・ 2H ₂ O 2～4%	A, C 1～2 D, C 0.5～1	A, C 80～120 D, C 25～30	20～29	20～60	黄褐色 半透明	3以上	耐食，耐摩耗性大， 装飾用
	英米法	(COOH) ₂ 3～5%	D, C 1～1.5%	50～65	30	10～30	半透明	15	防食用，装飾用
	独 Eloxal GXh	(COOH) ₂ 3～5%	D, C 1～2	40～60	18～20	40～60	黄 色	10～62	
	独 Eloxal GXL	(COOH) ₂ 3～5%	D, C 1～2	30～35	35	20～30	ほとんど 無 色		
	独 Eloxal WX	(COOH) ₂ 3～5%	A～C 2～3	40～60	25～35	40～60	黄 味		
	独 Eloxal WGX	(COOH) ₂ 3～5%	A, C 2～3 D, C 1～2	A, C 30～60 D, C 40～60	20～30	15～30	黄 味		
ク ロ ム 酸	Bengough- Stuart法	CrO ₃ 2.5～3%	D, C 0.1～0.5	0→40 40→50 50	40	10 20 5 5 } 40	不透明 灰 色	2.5～15	保護用，まれに装飾 用，5%以上の重金 属を含む合金に不適， 封孔処理はしない。
	促進クロム酸法	CrO ₃ 5～10%	D, C 0.15～0.3	40	35	30	不透明 灰 色	2～3	
ほ う 酸	コンデンサ法	H ₃ BO ₃ 9～15% Borax 0～0.25%	D, C	50～500	90～95			2.5～7.5	電解コンデンサ用誘 電体薄膜
			D, C	230～250					

写真 1 しゅう酸皮膜の断面

高く，陽極酸化法の中心的技術である。またコンデンサ用アルミニウム箔に用いる誘電体皮膜はほう酸などの電

解質を用い，緻密で無孔質（パリヤ型）の薄層を形成する。

これらの他に次のような電解質が陽極酸化法の対象となっている。

- ①無機酸：りん酸，りん酸塩
- ②アルカリ：(例)水酸化ナトリウム＋過酸化水素
- ③有機酸：次のような有機酸に硫酸やしゅう酸を添加した混酸が，特に自然発色法としてよく利用される。
  - a) 芳香族スルホン酸：スルホサリチル酸，フェノールスルホン酸，スルホフタル酸など
  - b) 脂肪族カルボン酸：マレイン酸，マロン酸，酒石酸など

3.4 陽極酸化応用技術

3.4.1 光輝皮膜

化学研摩，電解研摩によって得られた光輝表面を使用環境因子から保護し，その光輝性を永く維持するために陽極酸化処理する。陽極酸化には透明度の高い硫酸皮膜が用いられるが，陽極酸化処理による光輝性低下と，使用中の光輝性の維持の両面を考慮し，用途に応じて適切な皮膜厚さが設定される必要がある（第 3 図 (3)）。用途

10

第3図 反射率に及ぼすアルミニウム材料の純度ならびに陽極酸化皮膜厚さの関係

には銘板などの標示類、化粧品をはじめとする装飾目的の用途と照明や集光用反射板など光・熱反射を目的とした用途がある。

3.4.2 硬質皮膜

最も代表的な硬質皮膜法は硫酸低温法である。これは $-5 \sim 10^{\circ}\text{C}$ の10~15%硫酸水溶液中で陽極酸化 ($2 \sim 3 \text{ A/dm}^2$) し、 $30 \sim 150 \mu\text{m}$ 程度の厚い皮膜を得る方法であり、ビッカース硬さ300~500程度の硬さが得られ、エンジン用ピストンシリンダ ($100 \mu\text{m}$ 以上)、紡織用ボビン ($30 \sim 50 \mu\text{m}$) などに利用されている。この他最近では有機酸を中心とした混酸により常温でしかも非常に硬い皮膜を得る方法が開発され利用されるようになってきている。(第4表)

3.4.3 皮膜の着色

皮膜の着色は最もよく陽極酸化皮膜の特徴を生かした技術であり、技術開発の面でも近年最も多くの努力が傾注されてきた。技術を大きく分類すると次のようになる。(第4図)

(1) 染色法

陽極酸化皮膜の吸着性や多孔性を利用して、有機染料や無機化合物によつて染色する方法で、特に有機染料による方法は多彩な色調が得られ、また染料インクを使用した印刷などへの応用も可能であり、デザイン効果の要

第4表 硬質皮膜の硬さと耐摩耗性

硬質皮膜法	主な電解条件	皮膜厚さ (μm)	ビッカース硬さ (H_V)	テーパ試験・摩耗試験・摩耗減量 (mg)*
硫酸低温法	15% H_2SO_4 , 0°C , 3 A/dm^2	65.6	403	14.6
混酸・常温法 (マレイン酸系)	250 g/l マレイン酸, -5°C , H_2SO_4 , 30°C , 3 A/dm^2	57.0	503	14.7

注) * ホイル; CS-17, 荷重1,000 g, 摩耗回転数; 15,000回

第4図 陽極酸化皮膜の着色・発色

- a) 染色法
- b) 電解着色
- c) 自然発色「合金発色」
- d) 自然発色「電解発色」

求が強く、耐光性・耐熱性要求の比較的ゆるやかな用途、例えば銘板、化粧品、装身具、家電・音響製品などに広く利用されている。無機化合物による無機染色法は日光堅牢度の高い着色皮膜が得られるので建材、スポーツ用品など屋外で利用される製品に好んで利用される。

(2) 自然発色法「合金発色」

アルミニウム合金中の合金成分が陽極酸化中に皮膜に沈積して、合金系独特の発色を示すもので、工業的には硫酸皮膜法で $20 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度の厚膜を利用することが多く、Al-Si系 (灰色)、Al-Cr系 (黄色)、Al-Mn-Cr系 (褐色) などの合金がよく知られており、耐光性がよく建材などの用途に適する。

(3) 自然発色法「電解発色」

特殊な電解質を用いて陽極酸化と同時に発色が進むもので、最も代表的で古くから知られているのがしゅう酸を電解質とするしゅう酸皮膜法である。電解液の組成が

第5表 代表的発色技術の例

発色法名称	所 有 会 社	主 要 電 解 質
Kalcolor	カイザー社 (米)	スルホサルチル酸+硫酸
Duranodic 300	アルコア社 (米)	スルホフタル酸+硫酸
Veroxal	VAW社 (独)	マレイン酸+しゅう酸+硫酸
Alcanodox	アルミニウムラボラトリー (カナダ)	しゅう酸
Eurocolor	ペシネー (仏)	有機酸
Permalux	スイスアルミ(スイス)	マレイン酸+硫酸
Auto color	ハンガリアンライトメタル (ハンガリー)	脂肪酸+芳香族酸
スミトーン	住友軽金属	フェノールスルホン酸+硫酸
S C カラー	住友化学	1.5-ナフタリンスルホン酸+硫酸

主たる要素となつて発色する技術であり、3.3項で述べたような有機酸が電解質として用いられる。第5表に代表的な工業技術を示す。色調は黄～褐色～黒色系が主流で、皮膜は硬く耐摩耗性がすぐれており、ビル外装など建材を中心に利用される。

(4) 電解着色法

自然発色法同様日光堅牢度の非常によい着色法であり、建材用着色技術として我が国では最も広く利用されている。

陽極酸化皮膜孔底に金属あるいは金属化合物を電気化学的に析出させて着色する方法であり、最も代表的な工業化技術が浅田法である。浅田法は主に硫酸法によつて陽極酸化（一次電解）したのち、金属塩水溶液で交流電解して着色するもので、第6表のように金属塩の種類によつて異なつた色相の着色が得られる。浅田法を基点として、そのツキマワリ（均一性）向上、着色時間の短縮など品質や生産性の面で、あるいは多色化や選択吸収効果など新しい表面機能をめざして、最近数多くの新しい電解着色技術が開発されており、これらを技術努力の方向と目的、効果の観点から、まとめると第7表のようになる。

3.4.4 陽極酸化、塗装複合皮膜

アルミサッシの表面処理は JIS A 4706 で陽極酸化皮膜、塗装複合皮膜の採用が規定されており、一般建材の多くがこの複合皮膜の利用の対象となつている。

陽極酸化後電着塗装、TFS、浸漬塗装などの方法で主にアクリル系のクリヤー塗装を塗付するものであり、特に電着塗装は未封孔の皮膜通電孔を利用して水に可溶化あるいは分散、乳化させたアクリル樹脂塗料を比較的高

第6表 交流電解着色法の処理条件

金属塩	浴 組 成		温度 (°C)	電圧 (V)	時 間 (min)	色
	成 分	濃度 (g/l)				
Ni	NiSO ₄ H ₃ BO ₃ (NH ₄) ₂ SO ₄	25 30 15	20	A C 15	2 ~ 15	ライトブロンズ ブロンズ ブラック
Cu	CuSO ₄ H ₂ SO ₄	30 10	20	A C 15	2 ~ 15	ピンク マルーン ブラック
Se	Na ₂ SeO ₃ H ₂ SO ₄	5 10	20	A C 8	8	ごく薄い黄茶
Mn	KMnO ₄ H ₂ SO ₄	20 20	20	A C 15	8	からし色

注 99.9%アルミニウムに硫酸陽極酸化皮膜を 14 μm 施したあとに無機塩電解浴で交流電圧を行なつた場合の例

第7表 浅田法を基点とした新しい電解着色法

技術努力の方向	電解着色技術の例	目的・効果
○二次電解工程の工夫による新技術	◎電源方式に関する技術 ○直流法 ⁴⁾ ○アイデン法 ⁵⁾ ○交直重畳波法 ⁶⁾ ○SCR ひずみ波法 ⁶⁾ ◎着色液に関する技術 ○パイロット法 ⁷⁾	○着色の高速化 ○ツキマワリ性（均一性）向上
○一次電解工程の工夫による新技術	◎電解液の種類に関する技術 ○アルカリ系液による方法 ⁸⁾ ○りん酸を含む液による方法 ⁹⁾ ◎電源方式に関する技術 ○交直重畳波 ○不完全整流波 ◎その他 ○電流回復現象の応用 ¹⁰⁾	○着色の高速化 ○多色相着色 ○選択吸収性
○一次・二次（陽極酸化・着色）同時処理による新技術	◎電源方式と液組成による技術 ○金属塩を含む陽極酸化可能な電解液中で交直重畳波や不完全整流波による方法	○生産性（同時処理）

い電解電圧で電着するアルミニウムの特徴的な方法である。

3.5 陽極酸化処理と工程

第1図にみるように陽極酸化には前後処理との組合せを含めて多種多様な処理工程が存在するが、各製品分野での代表的な表面処理工程の例を第5図に示す。

4. 化成皮膜

アルミニウムの化成皮膜には MBV、EW 法 やアロジ

建 材 (サッシ, スパンドレル, 間仕切, 内扉, フェンスなど)

工業用品 (家電製品の部品, 熱交換器, 機械部品など)

ちゅう房器具 (なべ, 湯沸し, 保温容器など)

装 飾 品 (自動車用装飾品, 一般装飾用, 反射鏡, ネームプレート, カメラ部品など)

第 5 図 各種製品分野における代表的表面処理工程例

第 8 表 化成皮膜の機能と用途例について

表 面 機 能	皮 膜 の 種 類	用 途 例
防食 (耐食性向上 耐久性向上)	クロメート, ベーマイト, MBV, EW (海水皮膜, リチウム塩-けい酸塩 皮膜)	エバポレーター, オイルクーラー, コン デンサー, 風呂釜, クーリングパネ ル, 酸素蒸発器などの各種熱交換器
接着下地 (密着性向上 (1次密着) 加工, 環境劣化の防止 (2次密着))	クロメート, りん酸-クロメート りん酸亜鉛, ベーマイト (ジルコン系皮膜, チタン系皮膜)	プレコート品 (カラーハトメ, カラー アルミ, アルミ缶蓋材など) 塗装タイプ熱交換器 (エバポレーター ラジエーター, コンデンサーな ど) 大型板金製品 (大型タンク), アルミ
潤滑下地 (油剤の吸着性向上 油剤との潤滑膜の形成)	りん酸亜鉛, りん酸鉄	鍛造成形材 押出成形材
水ぬれ性賦与 (水ぬれ性向上 水ぬれ性劣化防止)	ベーマイト (ベーマイト-シリケート)	エバポレーター, 放熱フィン, ヒートパイプなどの
その他 着色処理 (装飾, 熱吸収効果)	各種金属塩キレートを利用した処理 (例鉄キレート皮膜)	着色アルミ粉, 建材着色
離型性, すべり性賦与	けい酸塩を利用した処理各種	アルミコイルの熱処理時のブロッキ ング防止処理

ン, ボンデライトなどの商品名で知られるクロメート皮膜などが古くから親しまれてきたが, その用途も塗装下地や陽極酸化の困難な製品の防食などに限られ, 利用度も陽極酸化に比肩するに至らなかった。しかしベーマイト皮膜など水和皮膜を中心に新しい化成皮膜技術の研究

・開発が進み, 陽極酸化よりもすぐれた表面機能を賦与する, より積極的な活動が可能となつてきた。本項ではクロメート系皮膜などの従来の化成皮膜とベーマイト皮膜など水和皮膜とその新しい応用技術について概説する。

第9表 従来のアルミニウムの化成皮膜技術

皮膜系	皮膜組成	用途	化成処理方法	浴組成	処理条件	市販品
アルカリ-クロム酸塩系	アルミニウムの酸化物 クロムの酸化物	塗装下地・耐処理食	MBV法	Na_2CO_3 2~5% Na_2CrO_4 0.5~2.5%	90~100℃ 3~5分	(同系のその他の方法) BV法
			EW法	Na_2CO_3 5% Na_2CrO_4 1.5% 水ガラス 0.01%	90~100℃ 5~10分	Pylumin 法 Alrock 法など
クロム酸塩系	アルミニウムの酸化物, 3価クロム $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{HCrO}_4$ 43~70% $\text{Cr Fe}(\text{CN})_6$ 14~18% AlOOH 16~30%	塗装下地, 耐食処理, 塗装アルミコイルの下地処理	アロジゲン法	非促進系 CrO_3 F^- 促進系 CrO_3 F^- CN^-	室温~70℃ 15秒~2分 (一般用) 3秒~10秒 (コイル用) 51~65℃, 10秒~2分 (スプレー)	アロジゲン 1000 1500 (無色) アロジゲン 600 (非促進系黄金色) アロジゲン 1200 (促進系黄金色) アルクロム510 (無色) ボンデライト713 (黄金色)
りん酸-クロム酸塩系	りん酸クロム 50~55% りん酸アルミ 17~23% 水 22~3% ふつ素微量	塗装下地装飾用処理 食かん用表面処理 塗装アルミコイルの下地処理	アロジゲン法 (ボンデライト法)	PO_4^{3-} 2~10% CrO_3 0.6~2.0% F^- 0.15~0.6%	40~50℃ 10秒~30秒 (スプレー) 30秒~2分 (浸せき)	アロジゲン 407 (厚膜) (一般・コイル用)
					40~50℃ 5秒~10秒 (スプレー)	アロジゲン 101 (薄膜) (食缶用)
					50℃ 1~2分 (スプレー)	ボンデライト701 (厚膜)
					27~30℃ 30秒~2分 (スプレー)	ボンデライト705 (薄膜)
りん酸亜鉛系	りん酸亜鉛 Zn^{2+} 31~38% PO_4^{3-} 39~42% F^- 2.7~4.1% Al^{3+} 1.0~3.0% その他金属 0.5~2.0% 残水	塗装下地	りん酸亜鉛法	Zn^{2+} 0.7% PO_4^{3-} 1.0% NO_3^- 2.0% BF_4^- 1.0%	60℃ 1分 (スプレー) 60~65℃ 1分 (スプレー)	グラノジゲン38 ボンデライト170

4.1 化成皮膜の主な機能と用途

化成皮膜が利用される必然性としては次のような場合があげられる。

(1) 陽極酸化より優位な要素をもつ場合

- ⅰ) 機能面：接着下地特性、水ぬれ特性など
- ⅱ) 経済性：設備コスト、エネルギーコストなど

(2) 陽極酸化の困難な場合

大型製品、複雑形状(パイプ内面、熱交フィンなど)
薄物(薄板、箔)

また化成皮膜の機能と用途の関係で一例を示すと第8表のようである。従ってどのような機能を必要とし、どのような目的、用途に利用するかによつて多種ある化成処理の中から適切に選択せねばならない。

4.2 クロメート系を中心とした従来の化成皮膜

4.2.1 アルカリ-クロメート系 (MBV, EW など)

従来の化成処理のひとつの流れとしては炭酸アルカリ-クロム酸塩(または重クロム酸塩)を処理浴とするものがあり、液系、処理法の改良により多くの方法が提案されている。これらの方法は炭酸アルカリによるアルミニウムの溶解反応とクロム酸塩による酸化反応によつて皮膜形成をするもので、煮沸に近い高温処理のため比較的厚い皮膜が得られ、主として防食用に利用される。しかし多量のクロム酸塩を用いるために公害面での問題が多いと同時に、比較的液老化が早く、液管理での充分な配慮が必要である。

4.2.2 クロメート系皮膜

アロジゲン、ボンデライトなどの商品で知られているク

10

ロメート処理は大別すると、クロム酸塩系処理とりん酸一クロム酸塩系処理の二種類にわかれる。これらの処理は次に示すようなすぐれた機能をもつため、現在でも広く利用されており、アルミニウムの化成処理の主流をなしている。

(1) 塗装下地としてすぐれた接着性を有し、塗装後の加工劣化や環境劣化も起こりにくい。また防食効果もあり簡易防食的な用途には充分その目的を果す。

(2) 室温付近の比較的低温でかつ短時間の処理が可能。

(3) 液老化が緩慢で、液管理が容易である。

(4) 比較的作業効率が良好であるため、経済的である。

(5) (2)、(3)の特徴を有することから連続処理技術の確立が容易である。

(6) 黄金色の有色皮膜が得られるので、装飾的な効果も期待できる。一方処理浴にはクロム酸、ふっ化物、時には錯シアン化合物などを含むために、毒性、公害性の問題があり、食品衛生上の難点がある。従つて用途が限定されるとともに、工業的には公害対策負荷も大きい。

以上のような背景から最近では公害性の少ない処理をめざして、種々の応用技術、新技術の開発が積極的になされている。

4.2.3 その他の方法

以上の他にはりん酸亜鉛系の処理があるが、アルミニウムの場合には鉄鋼にくらべると、その利用度は著しく少ない。アルミニウム分野での用途としては鍛造加工等における潤滑下地として利用されている他は、今後自動車用部品のアルミ化が進むことへの準備として、鉄-アルミニウム接合部品の塗装下処理の検討が進められており、この分野での利用が期待される程度である。

4.3 水和皮膜を中心とした最近の技術

4.3.1 ベーマイト皮膜処理

アルミニウムが水と反応して、ベーマイトを生成する反応は次式であらわされる^{11),12)}。

アルミニウムを高温水や加圧水蒸気で処理すると、ベーマイト（実際には擬ベーマイト）を含む透明で緻密な水和酸化皮膜を生成し、これをベーマイト皮膜と呼んでいる。

この皮膜は耐食性や塗膜に対する密着性がすぐれ、クロメートなどの処理にくらべ、公害負荷、毒性の問題がないため、防食や塗装下地などに最近積極的に利用されるようになってきている。

(1) 処理技術

第10表 ベーマイト皮膜処理条件

項 目	条 件	備 考
①建浴水	脱イオン水（例；比抵抗 $50 \times 10^4 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 以上）	Fe, Si, Ca, PO_4^{3-} - CO_3^{2-} などの雑イオンは皮膜生成を妨げ、黒変を生ずる。
②pH, 浴組成	pH 7~12 添加剤；アンモニア、アミン、アルコールアミン、アミドなど（例；トリエタノールアミン0.1~0.5%）	弱アルカリの添加は皮膜生成速度を高める。
③温度, 時間	90~100℃ 20~30 min（防食用）	処理温度は生成する皮膜の質・量に関係する。
④後処理（防食用）	加圧蒸気処理 10~30 min 3~5 kg/cm ²	後処理としての加圧蒸気処理は耐食性を著しく向上させる。

(a)ポリエチレン接着前 (b)ポリエチレンはく離後
写真2 アルミニウム-ポリエチレン接着系におけるはく離前後のベーマイト皮膜表面

ベーマイト処理における最も重要な要素は①水の純度、②浴添加剤、③温度・時間、および、④防食目的における後処理としての加圧蒸気処理である。これらについて工業技術としての処理条件を第10表に示す。

(2) 皮膜性能および特徴

①耐食性：皮膜は薄いが耐食性がよく、特に水腐食の環境にすぐれた防食効果を発揮する。（第11表）

②樹脂との密着性：皮膜表面が針状を呈し、投錨効果がよく、皮膜自身の凝集力も高いことから、塗装や接着の下地処理に適している。

写真2はポリラミ前後のアルミニウム表面のSEIであり、ベーマイトの針状皮膜にポリエチレンが絡みついて、強い接着性を示していることがわかる^{13),14)}。

③無毒、低公害性：クロメートなどの処理にくらべ、クロム、ふっ化物など有害物質を含まない。

④無色透明

⑤水漏れ性：水に対するぬれがよく、例えば熱交エバポレーター・表面の凝縮水滴を妨げ、通気抵抗を抑制して熱効率を向上させる。

第11表 各種防食皮膜の耐食試験結果

(重量変化 mg/dm²)

防食皮膜	処 理 条 件	アルカリ浸漬試験 (0.1 NaOH (35 °C, 2 hr)	酸浸漬試験 (0.1 N HCl (35°C, 72 hr)	銅塩・浸漬試験 (0.5% CuSO ₄ ・ 5H ₂ O (0.5% NaCl (35°C, 1 hr	水道水浸漬試験 (堺市水, 室温 (2年
無 処 理	—	—585.2	—159.5	—163.5	—958.9
ペーマイト皮膜	0.3% T.E.A. 30 min 煮沸, → 4 kg/cm ² , 30 min 加圧蒸気処理	— 1.1	— 0.5	— 5.2	— 43.1
MBV 皮 膜	(Na ₂ CO ₃ 46 g/l) (Na ₂ Cr ₂ O ₇ 14 g/l) 10 min	— 45.1	—217.2	— 8.5	—207.0
硫 酸 皮 膜	S-V-6 (7.7 μm)	—546.9	— 22.6	— 1.6	— 25.5
しゅう酸皮膜	O-V-6 (7.0 μm)	— 0.6	+ 0.2	— 0.9	+ 4.1

4.3.2 ペーマイト応用技術および新しい水和皮膜

皮膜の性能向上, 表面機能の拡大, 高速化, 無公害化などを旨として, 数多くのペーマイト皮膜応用技術や新しい水和皮膜の技術が最近開発されており, それらのいくつかを紹介する。

(1) ペーマイト応用着色技術: 鉄イオンをキレート化した浴中で処理し, ペーマイト皮膜を金色系に着色する¹⁵⁾。

(2) 海水成分を応用した水和皮膜: 海水煮沸処理によって得られる耐海水耐食性のすぐれた水和皮膜から展開した Mg²⁺, HCO₃⁻, SO₄²⁻浴による耐海水皮膜¹⁶⁾。

(3) 高速厚膜化成皮膜

①LN 皮膜: Li⁺, NO₃⁻を含む浴による 厚膜処理¹⁷⁾。

② Lime coating: アルカリ土類金属水酸化物を含むカセリアルカリ浴による高温処理。(厚い白色皮膜)¹⁸⁾

③リチウム塩一けい酸塩皮膜: リチウム 塩, けい酸塩, かせいアルカリ混液, 高温処理により10~15 μm の皮膜が得られる¹⁹⁾。

(4) 水ぬれ性賦与処理: ペーマイトーシリケート処理皮膜は第6図のように初期の水漏れ性がよいばかりでなく, 油分を含む室内環境でもクロメート皮膜などに比べ, 漏れの経時劣化が著しく少なく, エアコンなどエバポレーター・フィンの表面処理として, 熱効率向上に期待される²⁰⁾。

(5) 接着下地皮膜: 脱クロムを旨として, ペーマイト皮膜をはじめ多くの塗装・接着の下地皮膜が開発されている。例えばジルコニウム塩皮膜などは実用化され, アルミ缶塗装下地皮膜として利用されている。

5. 塗 装

アルミニウムは生地のままでも耐食性がすぐれ美しい銀白色を呈している。そのうえ陽極酸化が非常に容易で

第6図 各種皮膜の室内ばく露中における水ぬれ性の変化(調理室環境)

あるため, 防食, 装飾, 耐摩耗向上の他, 多くの機能効果を賦与する目的に対して, 殆んど陽極酸化を中心とした応用技術によってその役割が果されてきた。この点塗装が主流である鉄鋼とは流れを異にする。しかし最近における新用途開発に伴って, より耐食性を向上させる必然性や豊かな色彩を望む市場要求に対し, アルミニウム塗装に関する関心も深まってきた。アルミニウム塗装における技術的問題点は表面に大気中で速やかに非常に緻密な酸化皮膜が生長し, それが樹脂密着に対して独特の挙動をすることにある。従ってアルミニウム塗装においては, 塗料, 塗装技術もさることながら, 下地処理の良否が塗膜性能を左右する大きな要素となり, いかに適切な下地処理を施すかが, 非常に重要である。

5.1 アルミニウム塗装の目的と効果

アルミニウムの場合, 塗装の必然性を考えるとき, 陽極酸化との関係を論議する必要がある。第12表のように
A. 陽極酸化の不可能な用途 B. 陽極酸化と複合して

第7図 塗膜性能、寿命に及ぼす要因（屋外用途での例）

途や機能目的からみても、塗料、塗装方法とも、鉄鋼など他金属にくらべ特別に変わるものではない。むしろアルミニウムに良好な塗装をおこなうためのポイントは下地処理にある。アルミプールなど現地塗装の大型製品では、ペーパー研磨などの方法で表面の酸化皮膜などを除き、粗面化したのち、脱脂・乾燥して吹付塗装する。また一般には化学エッチングにより、酸化皮膜や汚染層を除去したのち、クロメートなどの適切な化成処理をおこない、塗装する方法が最も基本的で多く採用されている。

5.2.2 プレコート

アルミニウム塗装の中でも、このプレコートに属するものが最も多く、カラーアルミ、飲料缶フタ材、ハトメ用材料などのコイル塗装、アルミサッシなどを対象とした長尺形材の陽極酸化後の塗装、エスフロン、スミフロンのようなふっ素樹脂塗装板などがこれにあたる。

プレコートの場合は塗装後、その用途に応じて種々の加工が加えられる。すなわち切断・曲げ・深絞りなどの機械加工やふっ素樹脂塗装板のようにプレス加工後裏面を陽極酸化するものもある。従ってプレコートは性能面で先ずこれら後加工に充分耐えること、次に実用環境に充分耐えることが必要であり、塗膜設計の基本要素である。カラーアルミは最も代表的なプレコートであり、広範囲の後加工技術の適用を予想せねばならない汎用プレコートである。第13表に各種プレコート塗料の塗膜性能を示した²¹⁾。カラーアルミの処理工程は、アルミ条を連続的に脱脂、クロメート処理、下塗り塗装（ロールコート）、焼付の順におこなわれる。下塗りにはアクリル、ポリエステル、エポキシ塗料などを5 μ m程度、上塗り

にはアクリル、ポリエステル塗料などを15~20 μ m程度で2コート、2ベーク。ふっ素樹脂塗装板は主として四ふっ化エチレン樹脂のディスパージョン塗料を塗付したプレコート板で、前述のようにプレス加工や陽極酸化によつて炊飯保温ジャーの容器などに仕上げられ、内容物に対する非粘着性や防食性、耐摩耗性などの目的を果すもので、塗膜設計上要求される重要な技術要素が多い。

5.2.3 陽極酸化・塗装複合皮膜

代表的プレコートのひとつで、表面処理後孔あけ、切断、組立てなどがおこなわれる。アルミサッシを中心にバルコニー、手すりなどにJIS化されて採用されており、この表面処理が適用されているアルミニウム製品は極めて多く、量的にはアルミニウムの中心的表面処理技術である。（3.4.4項参照）

5.3 アルミニウム塗装における技術的問題

5.3.1 塗膜の性能、耐久性に及ぼす要因

塗装製品の耐久性を決定する要因は①アルミニウム素材および下地処理、②塗料および塗装、③使用環境が大きな構成要素であるが、プレコートの場合にはこの他に、④後加工の種類・程度が加わる。第7図に要因図の例を示す。

5.3.2 アルミニウム表面と塗膜密着性について

金属表面には一般に酸化皮膜、油分、水分およびその他の汚染物が存在し、これらは塗膜との密着を考える場合、条件によってはWBL^{22)~24)} (Weak Boundary Layer)を形成する可能性を有している。

(1) 酸化皮膜

製造工程や保管中に生成するアルミニウム表面の酸化皮膜は耐食性向上には寄与するが、接着性に対しては

10

(A) エリブソメトリーによる酸化皮膜の厚さの測定

(B) 酸化皮膜の厚さとポリエチレン-アルミニウムのはく離強さとの関係

第8図 アルミニウム表面の酸化皮膜と接着性

第14表 アルミニウム塗装製品例と下地皮膜の役割²⁶⁾

Al 塗装製品例	下地皮膜	下地皮膜の主な役割
一般加工品塗装 (防食コート)	クロム酸皮膜, りん酸・クロム酸皮膜他	○付着性 ○付着性維持 (環境劣化) ○防食性 (バリヤー性)
カラー・アルミ (プレコートアルミ板)	クロム酸皮膜	○付着性 ○付着性維持 {環境劣化 加工劣化} ○防食性 (バリヤー性)
アルミ缶	りん酸・クロム酸皮膜 ジルコニウム系皮膜	○付着性 ○付着性維持 {環境劣化 加工劣化 (フタ材)} ○防食性 (バリヤー性) ○食 品安全性
アルミサッシ (複合皮膜)	陽極酸化皮膜 (9L2 or 6 KL1)	○硬さ (耐摩耗性) ○防食性 ○着色母体 ○付着性 ○付着性維持 (環境劣化)
建材用カラーコイル (パイロット法)	陽極酸化皮膜 (薄膜)	○着色母体 ○付着性 ○防食性
ふっ素樹脂塗装製品 ① ホームコート	(例) 硬質アルマイト	○硬さ (耐摩耗性) ○付着性 ○防食性 ○付着性維持 (環境劣化)
ふっ素樹脂塗装製品 ② サークルコート (プレコート)	(例) 陽極酸化皮膜 ペーマイト系皮膜	○付着性 ○付着性維持 {環境劣化 加工劣化} ○防食性

WBL を形成しやすく、酸化皮膜の厚さが増大するにしたがつて、酸化皮膜層内の凝集破壊や金属素地との界面での破壊が生じやすくなり、はく離強度が低下する¹³⁾。

(第8図)

(2) 有機汚染層

酸化皮膜と共に表面汚染層を形成する代表的なものに圧延時あるいはその他の加工時に必ず使用する油分がある。油分は塗装の際にしばしば密着不良の原因になることが経験的にもよく知られており、やはり WBL を形成する可能性がある²⁵⁾。

塗装下地として望ましい状態を得るためには、上記のような WBL を除去することが必要であり、脱脂による有機汚染層の除去だけでなく、酸化皮膜などを含めて除

去することが望ましい。

5.3.3 下地皮膜の役割

アルミニウム塗装の下地皮膜が果たすべき役割・機能は用途分野、加工方法によつて第14表のように異なつてくる²⁶⁾。しかし塗装の下地皮膜の最も基本的で重要な役割は金属表面に存在する WBL を除去して、密着性を向上させると共に、再び WBL を金属表面に生成させないための安定化処理であるともいえる。

具体的にはこの基本的役割に対して次のような働きが考えられる。

(1) 塗膜に対する密着性の向上

表面の WBL を除くと共に、塗料に対するぬれをよくし、表面粗さや形態を整えて、密着性を向上させる。

(2) 加工応力による密着性劣化の抑制

プレコートにおける後加工や実用中における機械的衝撃により生ずる密着性劣化に際して、しばしば下地皮膜が機械的応力により、WBLを形成することがある。従って特にプレコートにおける下地皮膜の選択には注意が必要である。

(3) 実用環境による密着性劣化の抑制および素地金属の腐食因子からの遮断

塗膜はガス透過性、イオン透過性をもっており、実用中に外部環境因子を素地金属面に徐々に接近させ、金属面と反応して、密着性を劣化させ、腐食を生じる。下地皮膜はこれら因子を金属界面に接近させないためのバリアーとしての役目を果たすものでなければならない。

(4) その他の劣化因子からの遮断

その他熱などによる金属素地界面での酸化や熱収縮ひずみなどによっても密着性劣化をひきおこす要因となる。

6. その他の表面処理

陽極酸化、化成皮膜、塗装の他にメッキ、ほうろうなども利用されることがあるが、その機会はいずれに比べても非常に少ない。めつきは装飾用のクロムめつきの他、表面機能を重視した用途では、ブラッククロムめつきによる選択吸収膜、硬質クロムによる表面硬化、銀・銅めつきによる導電材接合部の導電性賦与などの例がある。今後イオンプレーティング、スパッタリングめつきの工業化も、単にドライプロセスの実現の意味だけでなく、新しい表面機能の創造という意味でも期待が大きい。

アルミニウムほうろうは欧米を含め、一部の家庭用器物に利用されている程度である。アルミニウムの融点による制約から、焼成温度が鉄にくらべて低く、ゆう薬や顔料が限られるため、艶・色彩感がいまひとつである他、耐食性などの性能も鉄にくらべると劣る。

7. おわりに

アルミニウムの表面処理は永らくアルミニウム加工の最終“仕上げ”工程として取扱われてきたし、陽極酸化を中心技術としてその役割を忠実に果たしてきた。最近になり、表面処理を単に“仕上げ”でなく、表面の“機能化”とみなして、新しい表面機能の開拓が論じられるようになってきた。そのような意味ではほぼ完成された技術である陽極酸化の分野でも、エレクトロ・クロミズムや潤滑皮膜、ルビー皮膜など機能再発見の革新的研究活

動が感じられる。

非常に幅の広いアルミニウム表面処理技術全体をわかりやすく理解していただくのは、限られた紙面のこともあり難しい。表面処理技術を表面機能賦与技術という見方でとらえて、内容の偏りを覚悟でまとめてみたもので、若い研究者、技術者のみなさんの革新的研究・技術活動の少しでも動機づけになれば幸いである。

参考文献

- 1) Keller, F., Hunter, M. S. and Robinson, D. L.; *Electrochem. Soc.*, **100**, No. 9 (1953).
- 2) Hunter, M. S. and Fowle, P.; *J. Electrochem. Soc.* **101**, No. 9 (1954).
- 3) Helling & H. Neuneig; *Aluminium*, **28**, 289 (1952).
- 4) 月安：アルミニウム研究会誌, **128**, No. 5 (1978).
- 5) 植木：Al-ある, No. 4, (1976) 22.
- 6) 内山：Al-ある, No. 9, (1976) 30.
- 7) 川合：Al-ある, No. 9 (1976) 33.
- 8) 広地, 吉村：金属表面技術, **30**, (1979) 180.
- 9) 和田, 松井, 堤, 内田：金属表面技術, **31**, (1980) 140
- 10) 島尻：金属表面技術, **28**, (1977) 416.
- 11) D. G. Altenpohl; *Corrosion*, **18**, (1962) 143.
- 12) R. S. Alwitt; *J. Electrochem. Soc.* **121**, (1974) 1322.
- 13) 阿部, 内山, 磯山, 村川：軽金属, **22** (1972) 182.
- 14) 阿部, 相沢, 内山, 磯山：軽金属, **24**, (1974) 489.
- 15) 阿部, 内山, 長谷川, 松本：金属表面技術第15回学術講演大会要旨, p 44. (1975)
- 16) 阿部, 内山, 長谷川, 松本：軽金属第50回学術講演概要, p 35. (1976)
- 17) 薙, 新後関：金属表面技術, **23**, (1972) 370.
- 18) H. J. Wittrock; *Metal Finishing, Dec.* **50** (1973).
- 19) 浦谷, 阿部, 相沢, 内山：金属表面技術第47回学術講演大会要旨, p 56. (1973)
- 20) 内山, 磯山, 竹中, 鍛冶：軽金属第57回学術講演概要, p 91. (1979)
- 21) 軽金属学会：シンポジウム・屋外に使用されるアルミニウム材料の腐食と防食 (1978)
- 22) J. J. Bikerman; *J. Appl. Chem.* **11**, part 3, (1961) 81.
- 23) H. Schonhorn; *Polymer Letters* **2**, (1964) 465.
- 24) 中尾：日本接着協会誌, **6**, (1970) 291.
- 25) 阿部, 内山, 磯山：軽金属, **23**, (1973) 266.
- 26) 軽金属学会・表面処理部会：アルミニウムおよびアルミニウム合金との塗膜密着性について (1980)