講 座

アルミニウムの製造技術 12

アルミニウムの表面処理

磯山 永三*・室岡 秀一**

Surface treatment of aluminum

Eizo ISOYAMA* and Shuichi MUROOKA**

1. はじめに

表面処理の主要な役割は材料特性を損うことなく、材料自身にない特性を付与し、種々の用途に適合させていくことにある。したがって“その時代時代に何が求められているのか”といった世の中の状態を敏感に反映しているものである。

アルミニウムの表面処理はもともと材料維持保全を目的とした耐食性向上および外観の装飾性に主眼を置いた研究開発が中心であり、処理プロセスも大量生産に適したウェットプロセスが主流であった。特に電解着色技術を用いた建材表面処理が昭和40年～50年代に高度成長の波に乗って大規模な発展を遂げ、防食・装飾的価値を付与する工業化技術として確立された。

しかし、その後世の中が安定、低成長時代となり“軽薄短小”が求められる状況下において、アルミニウムの表面処理も量から質への変化が生じており、空調機用フィン材の親水性処理、磁気ディスク基板の下地処理、超高真空機器用材のガス放出制御法など機能面を重視した開発がされてきている。しかしながら、これらの先端技術分野に活用されている処理法も従来技術とまったく異なるものではなく、むしろ従来技術をより精密にコントロールし、新しい機能の発現を求めているものも多い。したがって、世の中の環境変化、ニーズの多様化に対応して適切な処理技術を選択、またさらに新しい機能の技術へと変革していくためには、表面処理の役割・機能をよく理解することはもとより、各処理技術の特徴を十分に把握することが重要である。

本報ではこの立場に立って、目的とする機能を得るための表面制御技術（処理技術）の概要および特徴につい

て述べる。また、最近著しく発達した表面解析手法を用いてミクロ的な見方で解析された各種処理表面の状態を示すと共に、それら表面層の機能についての知見も紹介したい。

2. 機能化表面技術の体系^{1),2)}

表面の機能化については軽金属学会研究委員会（アル

図1 表面機能化技術の基本マトリックス

* 昭和アルミニウム(株)研究開発部（堺市）。Research & Development Department, Showa Aluminum Corporation (Sakai-shi, Osaka).

** 昭和アルミニウム(株)研究開発部（小山市）。Research & Development Department, Showa Aluminum Corporation (Oyama-shi, Tochigi).

受理日：平成2年4月5日

表1 表面キャラクタリゼーション手法の分類

<p>I. 表面・界面分析</p> <p>〔A. 非分離方式〕</p> <p>1. 極表面分析</p> <p>1.1 イオン散乱分光法</p> <p>1.2 静的 (static) 2 次イオン質量分析法</p> <p>2. 表面分析</p> <p>〈電子利用法〉</p> <p>2.1 電子分光法 (X 線光電子分光, オージェ電子分光法)</p> <p>〈イオン利用法〉</p> <p>2.2 2 次イオン質量分析法 (dynamic および static 両モード)</p> <p>2.3 ラザフォード後方散乱法</p> <p>2.4 非弾性電子トンネルスペクトロスコープ (IETS)</p> <p>3. 表面層分析</p> <p>3.1 赤外/紫外分光法</p> <p>3.2 X 線分光法</p> <p>3.3 グロー放電分光法</p> <p>3.4 メスバー分光法</p> <p>3.5 ラマン散乱法 (SERS 法を含む)</p> <p>3.6 光音響分光法</p> <p>3.7 固体 NMR 法</p> <p>4. マイクロアナリシス (微小部分分析)</p> <p>4.1 X 線マイクロアナリシス (XMA, EPMA)</p> <p>4.2 レーザマイクロマスアナリシス (LAMMA)</p> <p>4.3 レーザラマンマイクロアナリシス (LRM)</p> <p>4.4 イオンマイクロアナリシス (IMA)</p> <p>5. デプスアナリシス</p> <p>5.1 イオンエッチング (スパッタリング) — 表面分析法</p> <p>5.1.1 ESCA (XPS) 法</p> <p>5.1.2 AES 法</p> <p>5.1.3 SIMS 法</p> <p>5.2 グロー放電分光法</p> <p>5.3 レーザ利用質量分析法</p> <p>5.4 角度可変 XPS 法</p> <p>5.5 エネルギー可変 XMA 法</p> <p>5.6 入射角度可変 ATR-IR 法</p> <p>5.7 全反射ラマン法</p> <p>〔B. 表面分離方式〕</p> <p>1. 溶出 (化学) 分析法 (水抽出 IC 法, ソクスレー抽出 IR 法など)</p> <p>2. 表面研磨物化学分析法</p> <p>3. 膜はく離法</p>	<p>2.3 表面レオロジパラメータ</p> <p>2.4 音波計測 (音速測定など)</p> <p>2.5 耐摩耗度</p> <p>2.6 ほう潤度</p> <p>2.7 液滴接触角—ぬれ性</p> <p>3. オプティカル計測</p> <p>3.1 偏角反射散乱光度</p> <p>3.2 光散乱度</p> <p>3.3 吸光度</p> <p>3.4 放射率</p> <p>3.5 ホログラフィー</p> <p>4. 複合物性計測 (応用計測)</p> <p>4.1 接着性試験法</p> <p>〈1 次密着性〉</p> <p>4.1.1 はく離試験</p> <p>4.1.2 せん断試験</p> <p>4.1.3 音波計測 (AE 法を含む)</p> <p>〈2 次密着性〉: 上記に準ずる</p> <p>4.2 水に関する計測法</p> <p>4.2.1 表面水計測 (付着水および吸着水の区別と定量)</p> <p>4.2.2 ぬれ性, 保水性計測</p> <p>4.3 油脂に関する計測法</p> <p>4.3.1 親油性, 保油性計測</p> <p>4.3.2 油脂汚染計測 (同定と定量)</p> <p>4.3.3 潤滑性</p> <p>4.4 耐環境性計測法</p> <p>4.4.1 photodegradation</p> <p>4.4.2 耐食性</p> <p>4.4.3 耐摩耗性</p> <p>4.4.4 耐熱性</p> <p>4.5 吸着測定法</p> <p>III. 表面の形態 (モルフォロジ) 計測</p> <p>1. 顕微鏡観察 (画像処理) 法</p> <p>1.1 光学顕微鏡</p> <p>1.2 電子顕微鏡 (TEM, STEM, SEM, 定量 SEM など)</p> <p>1.3 イオン顕微鏡</p> <p>1.4 物性顕微鏡 (超音波顕微鏡, トンネル顕微鏡などをいう)</p> <p>2. スタイラス (触針) 法</p> <p>2.1 接触 (メカニカル) 法</p> <p>2.2 非接触 (オプティカル) 法</p> <p>3. 表面物性パラメータ法 (静電容量法, BET 法など)</p> <p>4. レーザ計測法</p> <p>4.1 散乱法</p> <p>4.2 回析法</p> <p>5. 表面結晶性計測</p> <p>5.1 電子線回析 (マイクロディフラクションを含む)</p> <p>5.2 X 線回析</p> <p>5.3 メタログラフィックエッチング—顕微鏡観察</p>
---	--

12

ミニウムの機能皮膜とその応用(1985年11月))においても取り上げられており、図1に示すように、得ようとする機能に対して材料軸と加工軸とを考えたマトリックス思考で表面機能化技術を捉えることが重要と考える。従来の表面処理技術は「前処理、陽極酸化、化成処理、塗装、めっき」など各論的な処理技術として扱われていたが、今後はこれらの加工プロセスを表面加工軸と考え、加工技術の全体をよく把握し、その上で各処理技術の基本原則と特徴を理解することも必要である。

また、表面加工におけるもう一つの重要な観点はウェットプロセスとドライプロセスの見方である。高機能化、機能表面の創製を目指すためには、従来のウェットプロセスだけではなく、ミクロな表面層制御が可能なドライプロセスの応用も不可欠であり、多いなる可能性も有している。

今日の表面処理技術は機能発現のための表面制御技術であるといえる。表面を設計通りに制御するためには材料内部とは異なった性質や構造をもつ表面の状態をミクロな視点に立って理解すべきであり、そのためには表面を正確に解析評価する(キャラクタリゼーション)こと

が機能化技術にとって重要な柱の一つである。表1は表面キャラクタリゼーションの具体的な手法を示したものであり³⁾、表面の何を知りたいかを明らかにして選択する必要がある。

3. 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すると表2のようになる⁴⁾。

すなわち、アルミニウムの表面処理が果た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・付着物あるいは傷などの表面欠陥を除去することによって、外観を整えたり、食品容器などでは内容物への汚染を防止したりする。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って溶接や他の表面処理を容易にする前処理としての役割も果たしている。

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分野である。陽極酸化を中心に、着色、光輝化、艶消し、模様づけなど豊富なデザイン効果が期待できる。

表2 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
表面清浄化	<ul style="list-style-type: none"> ○外観改善(汚染傷他) ○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(化学, 電解, ドライ)
外観効果 (デザイン・標示)	<ul style="list-style-type: none"> ○着色 ○光輝化 ○艶消(マット) ○模様づけ ○標示(文字づけ) 	陽極酸化(染色, 電解着色, 自然発色), 塗装, ほうろう, 化成皮膜, めっき, PVD 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)
化学的機能 付与・向上効果 (耐食性, 耐候性, 耐光性など)	<ul style="list-style-type: none"> ○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 	陽極酸化, 塗装, 化学皮膜
物理的機能 付与・向上効果	<ul style="list-style-type: none"> ○表面硬さ・耐摩耗性の向上 ○電気絶縁・耐電圧機能付与 ○表面導電性向上 ○静電容量機能 ○熱反射向上 ○熱吸収向上 ○潤滑機能付与 ○離型性向上 ○接着性向上 ○表面ぬれ性向上 ○光反射向上 ○磁性付与 ○感光機能付与 	陽極酸化(硬質皮膜), めっき(硬質クロム), PVD 陽極酸化, PVD めっき(銅, 銀めっき), PVD エッチング・陽極酸化, PVD 化学研磨, 電解研磨 陽極酸化(電解着色等), めっき(ブラック・クロム), 塗装, PVD 化成皮膜(鍛造加工用潤滑) 塗装(ふっ素樹脂塗装), イオン注入 化成皮膜, 陽極酸化 化成皮膜, 塗装 化学研磨, 電解研磨, PVD 陽極酸化(電解着色応用技術), PVD PVD, CVD, 塗装

第3はアルミニウム表面を化学的な変化から守る目的である。主に耐食性、耐候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は物理的な機能を表面に付与したり、向上させたりする目的である。この中で、耐摩耗性の機能には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、第3の目的に挙げた耐食性と共に、陽極酸化皮膜の性能に関する二大性能要素として古くからJISで取扱われてきた。

以上のような役割を果たす加工プロセスとしての表面

処理技術を工程的なつながりでまとめ、系統図として表すと図2のようになる⁵⁾。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、化成皮膜を中心とした技術群、塗装を中心とした技術群に分類される。この他めっき、ほうろうなどがあるが、その利用度は小さい。しかし、最近技術進歩の著しいドライプロセスでは、PVD、CVDなどが表面機能化技術の中心をなしている。特にPVDでは、イオンプレーティング、スパッタリング、イオン注入などイオンを用いた処理が主流となってきた。

12

4. 陽極酸化処理

アルミニウムの表面処理のなかで、陽極酸化処理は代表的かつ中心的な技術であり、これまでに基礎的あるいは応用開発研究に多大な努力が払われてきた。陽極酸化処理の用途分野はビル内外装、サッシ、エクステリアなど建材部門を中心に耐食性、耐候性、装飾性を目的とする分野で応用されてきたが、最近では陽極酸化皮膜のマイクロ構造を積極的に利用して種々の機能を付与するための研究が活発に行われている。

4.1 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、希硫酸やしゅう酸などの溶液中で電気分解（陽極酸化）すると、(1)式に従ってアルミニウム表面に無定形の酸化皮膜が形成される。

この酸化皮膜の厚さは(2)式のように⁶⁾、通電量に比例して厚くなるが、実際には希硫酸やしゅう酸などの電解液によって皮膜の溶解作用が生じるため、理論値よりは薄い皮膜となる。

$$d = M / 6F \rho \cdot I \cdot t \quad (2)$$

d : 皮膜厚 F : ファラデー定数

ρ : Al_2O_3 の密度

M : Al_2O_3 の分子量

I : 通電量 t : 通電時間

図3 Kellerの陽極酸化皮膜モデル

表3 種々の電解質における活性層の性質

電 解 質	濃度 (%)	温度 (°C)	活性層厚さ (Å/Volt)	孔壁厚さ (Å/Volt)	孔径 (Å)
りん 酸	4	24	11.9	11.0	330
しゅう酸	2	24	11.8	9.7	170
クロム酸	3	37	12.5	10.9	240
硫 酸	15	10	10.0	8.0	120

(Hunter, Keller, Rohinson による⁷⁾)

図4 しゅう酸皮膜破断面の高分解能SEM像

このようにして成長した皮膜の構造は、図3のように多数の微細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）とから成っており、この孔径や活性層の厚さは表3に示すような値となる^{7),8)}。

最近の研究では、希硫酸およびしゅう酸溶液中で生成した皮膜について測定した結果、孔径、孔密度、セル径、活性層の厚さなど皮膜構造は電解電圧の関数であることが再確認されている^{9),10)}。皮膜構造の一例として、図4にしゅう酸皮膜の破断面の高分解能SEM（走査型電子顕微鏡）像を示す。皮膜の微細なセル構造を明確に観察することができる。

なお、皮膜の構造は電解液の種類によっても異なり、ほう酸塩、酒石酸塩などの中性溶液中で処理した場合は、皮膜の溶解が少なく、緻密で絶縁性の高い皮膜となる。この皮膜はバリアー型酸化皮膜と呼ばれ、皮膜厚は陽極酸化電圧の関数として表すことができる（皮膜厚は約 $14 \text{ Å/V} \times \text{電解電圧}$ ）。

4.2 陽極酸化処理方法

アルミニウムの陽極酸化は表4⁵⁾に示すように、酸性溶液、中性溶液、アルカリ性溶液など種々の溶液中で処理することができる。中でも、硫酸溶液を用いた処理法は技術的に容易で、かつ安価であり、光輝処理、染色処理、電解着色、電着塗装など応用範囲が広く最も基本的なものである。

なお、陽極酸化皮膜の構造を修飾する方法としては次

表4 代表的な陽極酸化処理法

種類	系	方 法	電解液組成 (%)	電流密度 (A/dm ²)	電 圧 (V)	温 度 (°C)	処理時間 (分)	色	膜 厚 (μm)	応用
酸性浴	硫酸	Alumilite 硫酸アルマイト 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
	しゅ	アルマイト (Alumite)	(COOH) ₂ ·2H ₂ O 2~4	A・C 1~2 D・C 0.5~1	80~120 25~30	20~29	20~60	黄 褐 色 半 透 明	3 以上	耐食, 耐摩耗性 大, 装飾的
	う	英 米 法	(COOH) ₂ 5~10	D・C 1~1.5	50~65	30	10~30	半 透 明	15	防食用 装飾用
	酸	独 Eloxal G Xh	(COOH) ₂ 3~5	D・C 1~2	40~60	18~20	40~60	黄 色	10~62	
	ク	Bengough- stuart 法	CrO ₃ 2.5~3.0	D・C 0.1~0.5	0→40 40 40→50 50	40	10 20 5 40 5	不 透 明 色	2.5~15	保護用 特に装飾用 5%以上の重金 属を含む合金に 不適
	浴	酸 促進クロム酸法	CrO ₃ 5~10	D・C 0.15~0.3	40	35	30	不 透 明 色	2~3	シールはしない
	ほう	コンデンサ法	H ₃ BO ₃ 9~15	D・C	50~500	90~95	—		2.5~7.5	電解コンデンサ 用誘電体薄膜
	酸		Borax 0~0.25	D・C	230~250					
	アルカリ性浴	アルカリ-過酸化 物法	NaOH H ₂ O ₂	D・C 2		20	30	透 明	6	複合体陽極酸化 用
		りん酸ナトリウム 法	Na ₃ PO ₄ 25	D・C 3		20	30	透 乳 明 白	7	染色性良
硬質皮膜	硫 酸 系	硫酸法による硬質厚 膜用	10~20	D・C 2~4.5	23~120	0±2	60以上	灰 色	30 min 15 60 min 34 90 min 50 120 min 150	耐摩耗部分に使用 する。 HV=450~550
	しゅ 酸 系	硬質厚膜用	3~5	A・C 1~20 D・C 1~20	80~200 40~60	3~5	60以上	黄 褐 色	約20以上	硫酸以上に厚く できる。硬度高 く耐摩耗性きわ めて大きい。
着色皮膜	自然発色	Kalcolor	スルホサリチル酸 15 硫酸 0.5	D・C 2~3	45~80	20~35		アンバー ブロンズ	20~30	耐食, 耐摩耗性 に優れている。
		Duranodic 300	スルホフタル酸 10 硫酸 0.5	D・C 2.5	30~70	20		茶 褐 色 ブロンズ	30~60	〃
	電解着色	浅 田 法	金属塩 (Ni, Co, Cu, Sn, Se) 硫酸アンモニウム ほう酸	A・C	10~50	室温		各 色		硫酸, しゅう酸 などで一次皮膜 を生成した後, 交流電解により 微視孔中に金属 塩を折出させ る。

のような処理があり, 機能皮膜への応用あるいは皮膜評価法として用いられている。

(1) 皮膜溶解法 (Pore-widening)^{11)~13)}

陽極酸化皮膜をりん酸などの酸性溶液中に浸漬して化学溶解により孔径を拡大すると共に, 活性層の厚さも薄くする方法である。この方法を用いて孔径拡大後, 孔中

に磁性金属を析出させて垂直磁気記録媒体とする研究や非磁性金属を析出させて, 磁気記録媒体の下地とする研究がなされている。

(2) Pore-filling 法¹⁴⁾

陽極酸化皮膜をほう酸塩などの中性溶液中で再陽極酸化し, 酸化皮膜-金属界面に新しい酸化皮膜を生成させ

12

ると共に、細孔を底部より酸化物によって埋める方法である。孔径、孔密度などの皮膜構造の研究、活性層の厚さ調整に用いられている。

(3) 電流回復法^{15),16)}

陽極酸化処理途中で電解電圧を段階的に減少させると電流は流れなくなるが、活性層の溶解により再び電流が流れ始め、電解電圧に対応した値まで回復する。そのまま電解を継続すると、孔径の異なった二層構造皮膜が形成される。この技術を応用して、しゅう酸溶液中で処理した皮膜は、回復段階で皮膜との界面が粗化しパステル調の色彩を呈するため装飾用途に用いられている。

4.3 陽極酸化皮膜の応用技術

(1) 光輝皮膜

アルミニウムを化学研摩あるいは電解研摩することによって得た光輝表面を保護し、その光輝性を永く保持するためには表面に透明度の高い陽極酸化皮膜を形成する必要がある。陽極酸化皮膜としては硫酸皮膜が用いられるが、皮膜厚の増加と共に耐食性は向上するが光輝性は低下する¹⁷⁾。したがって、皮膜厚は使用環境を考慮して、適正な厚さを設定する必要がある。用途としては、化粧品などの装飾容器、銘板などの表示板、光・熱反射板などがある。

(2) 硬質皮膜

硬質陽極酸化皮膜を得る方法は硫酸溶液をベースとして皮膜の溶解を抑えるため、10℃以下の低温で陽極酸化する低温硫酸法と、しゅう酸、マレイン酸、芳香族スルホン酸などの有機酸に硫酸を添加した混酸溶液を用い、常温付近の温度で処理する常温法とに大別される。

これらの皮膜はビッカース硬さ400～500程度の硬さを有し、エンジン用ピストン、コンプレッサ部品、エアシリンダー内面など耐摩耗性を必要とする分野に用いられている。

(3) 着色皮膜

陽極酸化皮膜の着色法には図5⁴⁾に示すように、皮膜の多孔性を利用した染色法、電解着色法と皮膜自体を着色する自然発色法とに大別できる。いずれも陽極酸化皮膜の特徴を生かした技術である。

(i) 染色法

陽極酸化皮膜の微細孔に有機染料や無機化合物を吸着させて着色する方法であり、陽極酸化皮膜として主に硫酸皮膜が用いられる。有機染料を用いる方法は多彩な色調が得られているため、光学部品、家電製品、銘板、装飾品など幅広く用いられている。無機化合物を用いた着色法は色彩の多様性の点で自由度は少ないが、耐候性に優れた着色皮膜が得られるため建材など屋外使用製品に

図5 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」

表5 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	25	20	AC 15	2～15	ライトブロンズ ブロンズ ブラック
	H ₃ BO ₃	30				
	(NH ₄) ₂ SO ₄	15				
Cu	CuSO ₄	30	20	AC 15	2～15	ピンク マルーン ブラック
	H ₂ SO ₄	10				
Se	Na ₂ SeO ₃	5	20	AC 8	8	ごく薄い黄茶
	H ₂ SO ₄	10				
Mn	KMnO ₄	20	20	AC 15	8	からし色
	H ₂ SO ₄	20				

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解を行った場合の例

適している。

(ii) 電解着色法

電解着色法は多孔質の陽極酸化皮膜を生成させた後、金属塩の水溶液中で電解し、微細孔底部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。浅田法は硫酸溶液中で陽極酸化（一次電解）した後、金属塩水溶液中で交流電解（二次電解）して着色する方法で、表5のように金属塩の種類によって異なった色調が得られる。電解着色皮膜は耐光性、耐候性に優れるため、サッシなど建材用に広く利用されている。

電解着色技術は浅田法を基点として、つきまわり性

図6 太陽エネルギー選択吸収膜の断面 TEM 像

(色調の均一性)の改善,着色時間の短縮化など品質や生産性の面での改善努力がなされてきている¹⁸⁾。

図6に電解着色皮膜の一例として,りん酸溶液中で陽極酸化した後,金属塩を含む溶液中で電解した太陽エネルギー選択吸収膜の断面 TEM (透過型電子顕微鏡) 写真を示す。

(イ) 自然発色法 (合金発色)

高純度アルミニウムを硫酸溶液中で陽極酸化した皮膜は無色であるが,アルミニウム合金の種類によっては陽極酸化皮膜に発色が生ずる。これはアルミニウム合金中の合金成分が陽極酸化中に皮膜内に沈積して発色するためである。発色用合金としては Al-Si 系 (灰色), Al-Cr 系 (黄色), Al-Mn-Cr 系 (褐色), Al-Fe 系 (淡灰～灰黒色または乳褐色) 合金がよく知られているが,色調管理のためには,合金材料自身の組成,加工履歴,陽

極酸化膜厚などに注意する必要がある。

(ロ) 自然発色法 (電解発色)

電解液の種類によっては陽極酸化と同時に発色が進むことが古くからよく知られており,しゅう酸を電解液とする方法は代表的なものである。その後,建材のカラー化要求に伴ってカルカラー法に代表されるような有機酸に硫酸を添加した電解液が開発されてきた。これらの皮膜の色調は皮膜厚によって褐色～黒色が得られ,耐食性,耐候性に優れていることから,ビル外装,サッシなど建材を中心に広く利用されている。また,硬度が高く,耐摩耗性にも優れていることから硬質皮膜として摺動用部材にも応用されている。

(ハ) その他の着色技術

アルミニウム建材の着色処理はアンバー系の電解着色処理が主流となっていたが,最近ではホワイト化と共に模様づけなどのデザイン表面処理の要求が高まってきている。

(a) 木目模様皮膜¹⁹⁾:弱アルカリ性電解液中で交流電解し,不均一気泡発生によるエッチング形態の差で木目模様をつくり,脱膜後陽極酸化,電解着色を行う技術が実用化されている。その他,印刷による方法やバリアー層を調整して木目模様を付ける技術も開発されている。

(b) 白色皮膜^{20),21)}:陽極酸化皮膜の微細孔中にカルシウム,マグネシウムなどを析出させ,その後電解処理することにより白色化合物を生成させる方法が開発されている。その他,水和酸化チタンの超微粒子を含むヒドロゾル中あるいはアルミニウム,カルシウム塩の混合浴中で2次電解する方法も検討されている。

表6 陽極酸化皮膜の封孔方法

条 件	処 理 方 法				
	蒸 気 法	純水沸騰水法	酢酸ニッケル法	重クロム酸法	けい酸ナトリウム法
処理浴	加圧蒸気	純水	酢酸ニッケル 5～5.8 g/l 酢酸コバルト 1 g/l ほう酸 8～84 g/l	重クロム酸カリウム 15 g/l 炭酸ナトリウム 4 g/l	けい酸ナトリウム法
pH	—	6～9	5～6	6.5～7.5	—
温度 (°C)	(2～5 kg/cm ²)	90～100	70～90	90～95	90～100
時間 (min)	15～30	16～30	15～20	2～10	20～30
特 徴	耐食性最良	大型製品に適する	有機染料の定着性がよい	2000番台のアルミニウム合金に適する 皮膜黄色化	耐アルカリ性良好

図7 陽極酸化皮膜の構造と機能

(c) ウルシ調皮膜²²⁾: 染色処理した陽極酸化皮膜をカラー TFS (Trichlen Finishing System) 塗装でウルシ調皮膜を得る方法および陽極酸化処理後三種類の金属塩 (Ni, Cu, Ag) を含む溶液中で電解着色し、ウルシ調皮膜を得る方法が開発されている。

4.4 封孔処理

多孔質陽極酸化皮膜は化学的に活性であり、汚染されやすく、耐食性も十分ではない。封孔処理は陽極酸化皮膜の微細孔を加圧水蒸気あるいは沸騰水中での水和反応 ((3)式) による体積膨張でふさぎ、より安定な水和酸化物にする方法である。

また、表 6⁴⁾に示すように金属塩を添加して、水和反応と共に金属水酸化物を沈積させる方法も利用されている。この他、最近では処理の効率化を図るため、ニッケル塩・ふっ化物系水溶液中30~35°Cの低温で処理する常温封孔法も開発されている²³⁾。

4.5 陽極酸化塗装複合皮膜

陽極酸化塗装複合皮膜は耐食性の改善、表面保護のため、陽極酸化皮膜上に電着塗装、浸漬塗装、TFSなどの方法で塗膜を形成させたものである。この複合皮膜処理はサッシなど建材製品にとってなくてはならない技術となっている。なかでも、電着塗装は陽極酸化皮膜の微細孔を通電孔として、水溶性アクリル樹脂あるいは分散

乳化したアクリル樹脂溶液中で電着する方法であり、アルミニウムの特徴的な表面処理法である。

最近の白色化指向に対しては白色顔料を電着樹脂中に分散させた状態で電着する白色電着技術も工業化されている。

また、建材用として耐候性に優れたふっ素樹脂塗装を施す事例が増えつつあり、ふっ素樹脂を電着塗装する技術開発も行われている。

4.6 陽極酸化の機能化研究

従来、陽極酸化の主たる目的は耐食性、装飾性および耐摩耗性の付与であったが、アルミニウム製品の付加価値を高めるため陽極酸化皮膜を利用して表面に種々の機能を付与する研究が活発になされてきている^{24),25)}。図 7に示すようにいずれも陽極酸化皮膜の特性あるいは多孔性を利用したもので、研究段階のものもあるが、誘電特性を用いた電解コンデンサー、光吸収特性を用いた太陽熱吸収板、親水性を用いた PS 印刷版などは実用化されている。特殊な応用としては、皮膜を基材からはく離して利用する分離膜の研究も行われている^{26),27)}。

また、13 M 硫酸溶液中で生成した陽極酸化皮膜は皮膜中に多量の硫酸根を含むと共に障壁層を介して素地金属に達する空隙が存在するなど、通常の硫酸皮膜 (1.5 M) と比べて多孔質構造および性質が異なることが確認されている。これらの特性を利用して磁性金属を析出さ

せた磁気ディスク基板，ガス・湿度センサーなど機能付与皮膜としての応用が考えられている²⁸⁾。

5. 化成皮膜

化成皮膜はアルミニウムと処理液との化学反応により表面に生成した皮膜であり，アルカリクロメート皮膜やアロデン，ボンデライトなどの商品名で知られるクロメート皮膜が従来から用いられている。また，水との反応で生成する水和皮膜（ペーマイト皮膜）も代表的な化成皮膜である。

5.1 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。

- (a) 陽極酸化より優位な要素をもつ場合
機能面：接着下地特性，親水性など
経済性：設備コスト，エネルギーコストなど
- (b) 陽極酸化の困難な場合
大型製品，複雑形状製品（パイプ内面，熱交換フィンなど），薄物製品（薄板，箔）

また，機能と用途との関係で一例を示すと表7のようになる。したがって，どのような機能を必要とし，どのような目的，用途に用いるかによって，多種ある化成処理の中から最適な方法を選択しなければならない⁴⁾。

表8⁹⁾に代表的な化成皮膜処理法を示す。

図8 クロム酸塩系皮膜の模式図

- (a) クロム酸塩系皮膜
- (b) リン酸・クロム酸塩系皮膜

5.2 クロム酸塩系皮膜

- (1) アルカリ・クロム酸塩系皮膜（アルカリクロメート）

MBV法に代表される炭酸アルカリ・クロム酸塩系皮膜には処理液，処理法の違いにより多くの方法が提案さ

表7 化成皮膜の機能と用途例

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，ペーマイト，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，電子部品
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，ペーマイト （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） 磁気ディスク 大型板金製品（大型タンク）
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
水ぬれ性付与（水ぬれ性向上 水ぬれ性劣化防止）	ペーマイト （ペーマイト-シリケート）	エバポレーター，放熱フィン，
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（鉄キレート皮膜） 着色アルミ粉，建材着色
	離型性，すべり性付与	アルミコイルの熱処理時のブロッキング防止処理

12

表 8 化成処理法

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
アルカリークロム酸塩系	アルミニウムの酸化物 クロムの酸化物	塗装下地・耐食処理	MBV 法	Na_2CO_3 2~5% Na_2CrO_4 0.5~2.5%	90~100°C 3~5分	(同系その他の方法)
			EW 法	Na_2CO_3 5% Na_2CrO_4 1.5% 水ガラス 0.01%	90~100°C 5~10分	BV 法 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% $\text{CrFe}(\text{CN})_6$ 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	アロヂン法	非促進系 CrO_3 F^- 促進系 CrO_3 F^- CN^-	室温~70°C 15秒~2分 (一般用) 3秒~10秒 (コイル用)	アロヂン1000 1500 (無色) アロヂン600 (非促進系黄金色) アロヂン1200 (促進系黄金色) アルクロム510 (無色)
					51~65°C 10秒~2分 (スプレー)	ボンデライト713 (黄金色)
りん酸-クロム酸塩系	りん酸アルミ りん酸クロム りん酸クロム 50~55% りん酸アルミ 17~23% 水 22~23% ふっ酸 微量	塗装下地, 裝飾用処理, 食かん用表面処理, 塗装アルミコイルの下地処理	アロヂン法 (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°C 10秒~30秒 (スプレー) 30秒~2分 (浸せき)	アロヂン407 (厚膜) (一般・コイル用)
					40~50°C 5秒~10秒 (スプレー)	アロヂン401 (薄膜) (食缶用)
					50°C 1~2分 (スプレー)	ボンデライト701 (厚膜)
					27~30°C 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+} PO_4^{3-} NO_3^- BF_4^- 0.7% 1.0% 2.0% 1.0%	60°C 1分 (スプレー)	グラノヂン38
					60~65°C 1分 (スプレー)	ボンデライト170
非クロム酸塩系	$\text{Me}(\text{OH})\text{PO}_4\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{Al}(\text{Me-chelate})$	食かん用下地処理 建材用下地処理	非クロム酸塩法	$\text{Me}(\text{Ti, Zr})$ PO_4^{3-} NO_3^- タンニン酸	30~60°C 5秒~2分	
塗布型クロム酸塩系	$\text{Cr}(\text{OH})_2\cdot\text{HCrO}_3$ アクリル系樹脂	塗装アルミコイルの下地処理 耐食処理	塗布法	CrO_3 ポリアクリル酸	ロール塗布	
酸化皮膜系	アルミニウムの水和酸化皮膜	耐食処理 塗装下地	ペーマイト法	水	100°C 10~30分	
				水+アミンなど (pH 9~10)	100°C 10~30分	
				水蒸気	105~200°C	

れている。これらの方法は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皮膜の形成が同時にできるという利点はあるが、処理温度が高く、処理時間が長いという欠点がある。また多量のクロム酸塩を用いるために廃液面での対策が必要なことと、液老化が早く液管理面での配慮が必要のため現在あまり用いられていない。

(2) クロム酸塩系皮膜

この皮膜は、液組成によって、クロム酸塩系皮膜と、りん酸・クロム酸塩系皮膜とに分類される。

(i) クロム酸塩系皮膜（クロム酸クロメート）

この皮膜は無水クロム酸とふっ化物を主成分とする酸性溶液中で処理することによって生成し、条件によって異なるが一般的には皮膜クロム量 $5 \sim 150 \text{ mg/m}^2$ の無色～黄褐色を呈する薄膜である。なお、反応促進型として錯シアン化合物等の促進剤を添加した溶液からは、厚くて安定な、耐食性に優れた皮膜が形成されるが、公害面での配慮から最近では使用例が減っている。

(ii) りん酸・クロム酸塩系皮膜（りん酸クロメート）

この皮膜はりん酸塩、無水クロム酸およびふっ化物を主成分とする酸性溶液中で処理することによって得られ、一般的には皮膜クロム量 $10 \sim 300 \text{ mg/m}^2$ のやや厚い皮膜である。皮膜色調は、薄膜ではほぼ無色であるが、厚膜になると緑色を呈する。耐食性はクロム酸クロメートよりも若干劣り、主に塗装下地処理として用いられている。

クロム酸塩系皮膜およびりん酸・クロム酸塩系皮膜の構造は XPS (X 線光電子分光法) 法で分析した結果を基に、図 8 のように推定されている²⁹⁾。

なお、クロム酸塩系処理は、

- (a) 比較的低温かつ短時間の処理が可能である
- (b) 液の老化が緩慢なため液管理が容易である
- (c) 皮膜は良好な耐食性を有し、熱交換器などの防食に対して十分な効果を発揮する
- (d) 皮膜は塗装下地として優れた接着性を有し、塗装後の加工劣化や環境劣化も起こりにくい

などの特徴を有し、アルミニウムの化成皮膜の主流をなしている。

5.3 非クロム酸塩系皮膜および塗布型クロム酸塩系皮膜

りん酸亜鉛系皮膜は鍛造加工時の潤滑皮膜として主に利用されているが、最近では自動車ボディパネルのアルミニウム化に伴い塗装下地としても検討されている。

また、クロム酸塩系皮膜処理の無公害化に対応するために、非クロム酸塩系皮膜（ノンクロメート）および塗

布型クロム酸塩系皮膜（ノンリンス型クロメート）が開発されている。非クロム酸塩系としては、ジルコニウムやチタン酸塩を含む処理液があり、飲料缶などの塗装下地処理として応用されている³⁰⁾。

塗布型クロム酸塩系皮膜はアクリル酸ポリマーと無水クロム酸を含む処理液をロールコーターで塗布するもので、キャップ材あるいはフィン材（親水性処理）の下地皮膜として使用されている。この処理は浸漬型のクロム酸塩系皮膜処理に比べ、処理液、水洗水などの廃液処理が不要となる利点がある。

5.4 水和皮膜

(1) ベーマイト皮膜

アルミニウムを高温水や加圧水蒸気中で処理すると(4)式のように反応して水和酸化皮膜（ベーマイト皮膜）を生成する^{31),32)}。

正常なベーマイト皮膜を生成させるためには、温度、時間など重要な管理項目であるが、特に Si, Fe, PO_4^{3-} などの不純物イオンは皮膜の成長を妨げ、黒変を生じさせるため、水質には特に注意を払う必要がある。

ベーマイト皮膜は次のような特徴を有しており、防食や塗装下地として積極的に利用されている。

(a) 皮膜厚さは $1 \mu\text{m}$ 程度であるが、耐食性に優れている。特に、水腐食環境では優れた耐食性を有し、風呂釜内面防食処理として実用化されている。

(b) 皮膜表面が針状を呈し、投錨効果があり、また皮膜自身の凝集力も高いことから塗装下地、接着下地に適している。

(c) 処理液中にクロム、ふっ素などの有害物質を含まないため廃液処理負荷が少ない。

図 9 にベーマイト皮膜の表面 SEM および断面 TEM 観察結果を示す。加圧水蒸気処理を施すことにより、外層の針状皮膜が粒子状に変化すると共に密な内層がさらに成長することがわかる。この密な内層の厚膜化が耐食性の向上に寄与しており、防食を目的とする場合は加圧水蒸気処理は不可欠である。

(2) その他の水和皮膜

ベーマイト皮膜は優れた耐食性および樹脂との密着性を有しているが、さらに皮膜の性能向上あるいは表面機能の拡大をめざして種々のベーマイト応用技術が開発されている。表 9 に示すように、海水環境や重金属イオンを含んだ環境での防食機能の向上を目的としたマグネシウム塩あるいはリチウム塩系の水和酸化皮膜、鉄キレートを利用した金色ベーマイト皮膜、ベーマイト処理後けい酸塩溶液中で処理した親水性改善皮膜などがある³⁾。

図 9 加圧水蒸気処理前後のペーマイト皮膜の表面 SEM 像および断面 TEM 像

表 9 新しい水和酸化皮膜処理技術

皮膜の種類	役割・機能	皮 膜 の 特 徴
リチウム塩系皮膜	防 食	LN 皮膜： Li^+ 、 NO_3^- を含むアルカリ浴中で生成する高速厚膜化皮膜 リチウム-けい酸塩皮膜： Li^+ 、 SiO_3^{2-} を含むアルカリ浴中で生成する皮膜。ポーラスで毛管現象を有する耐アルカリ性にすぐれる高速厚膜化皮膜
マグネシウム塩系皮膜	防 食	海水成分を利用した皮膜： Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} を含む浴中で生成する乳白色皮膜。海水に対する耐食性にすぐれる。
ペーマイト皮膜の応用技術	着 色	鉄イオンを有機酸-アミン浴でキレート化し、ペーマイト皮膜を金色系に着色する。
	親 水 性	ペーマイト-けい酸塩系皮膜：ペーマイト皮膜をさらにけい酸塩で処理することにより油環境においても良好な親水性を持続する。 ルームエアコン、カーエアコン等のエバポレーターのフィン表面処理として注目されている。

表10 代表的な接着性下地処理

無機系 下地処理	凹凸表面形成法	機械的処理…サンドブラスト, ショットブラストなど
		化学的処理…エッチングなど
	陽極酸化処理	硫酸皮膜, りん酸皮膜など
有機系 下地処理	プライマー処理	シランカップリング
		アルキルチタネートなど
物理的 処 理	コロナ処理	
	グロー放電処理	
	CASING 処理 (Crosslinking by Activated Species of Inert Gases)	

この他に、ペーマイト処理後ほう酸などの中性溶液中で陽極酸化した複合酸化皮膜^{39)~35)} (Composite Oxide Film) が電解コンデンサー用誘電体皮膜として応用されている。この皮膜は結晶性の酸化物質を含み、薄膜でも高い耐電圧が得られるので、静電容量を高めることができる。また、ペーマイト皮膜の存在により陽極酸化時の電流量が少なくて済むという利点もある。

6. 塗 装

従来、アルミニウムの耐食性、装飾性、耐摩耗性を向上させる目的に対しては、陽極酸化を中心とした応用技術によってその役割が果たされてきた。しかし最近における新用途への応用など需要分野が広がるにつれて、より高い耐食性や豊かな色彩および種々の機能要求に対して、塗装を採用することが多くなってきている。本項で

表11 アルミニウム用合成樹脂塗料の種類例

塗 料 種 類		特 長	用 途
合 成 樹 脂 塗 料	ビニル系 樹脂塗料	(1)下地処理プライマー塗料 (ウォッシュプライマー) (エッチプライマー) ポリビニルブチラール, りん酸	下地処理兼用 プライマー用
		(2)塩化ビニル塗料	耐候性, 耐薬品性
		(3)酢酸ビニル・アクリル共重合体塗料	密着性, 弾性, 耐水性, 耐候性
		(4)メタアクリル酸塗料	密着性, 弾性, 耐水性, 耐変色性, 耐候性
	フェノール 系樹脂塗料	(1)フェノール塗料	耐薬品性, 耐水性, 耐候 性, 密着性
	フタル酸 (アルキッド) 系樹脂塗料	(1)ジンクロメートプライマー塗料	防錆性
		(2)フタル酸塗料	密着性, 耐熱性, 耐候性
		(3)スチレンアルキッド塗料	速乾性
		(4)ポリエステル塗料	無溶剤, 厚塗り
	アミノ系 樹脂塗料	(1)メラミン塗料	硬度, 光沢, 密着性
	エポキシ系 樹脂塗料	(1)エポキシ塗料	硬度, 耐薬品性, 耐水 性, 弾性, 耐アルカリ 性, 耐候性
	ウレタン系 樹脂塗料	(1)ポリウレタン塗料	耐薬品性, 硬度, 耐水 性, 密着性, 耐候性
	シリコン系 樹脂塗料	(1)シリコン塗料	耐熱性, 耐水性
		(2)シリコン・アルキッド共重合体塗料	耐熱性
	ふっ素系 樹脂塗料	(1)ふっ化ビニル, ふっ化ビニリデン塗料	弾性, 耐熱性, 耐薬品 性, 耐溶剤性, 耐変色 性, 耐湿性, 耐油性, 耐 候性

耐候用, 高熱部用
(高温加熱乾燥,
最低200℃)

12

図10 はく離強度と酸化皮膜厚さの関係

処理条件	(I) 300°C×1h 10 ⁻⁶ kPa	(II) 450°C×6h 10 ⁻³ kPa	(III) 550°C×24h 10 ⁻¹ kPa
酸化膜厚	35 Å	71 Å	222 Å
はく離後の アルミニウム表面の SEM像
酸化皮膜の TEM像

図11 酸化皮膜の TEM 像およびはく離後のアルミニウム表面の SEM 像

図12 水和時間の変化とはく離強度の関係

は塗装を中心に述べるが、アルミニウムと樹脂との複合という観点でみると、アルミニウムと樹脂フィルムとの接着についても同じ考え方が適用できる。

6.1 アルミニウム塗装の目的と効果

アルミニウムの塗装は陽極酸化との対比で考えると

- (a) 大型製品、複雑形状製品など陽極酸化の不可能な用途。
- (b) 陽極酸化よりも機能、生産性など有利な要素をもつ用途。
- (c) 陽極酸化皮膜と複合させることにより、さらに機能を向上させる用途。

に分類することができる。

6.2 アルミニウムの塗膜性能に及ぼす要因

アルミニウムの塗装工程は鉄鋼など他の金属製品への塗装と基本的には同じであり、前処理、下地処理、塗装、乾燥（焼付け）から成っている。

塗膜の耐久性に影響を及ぼす要因としてはアルミニウム素材、下地処理、塗料、塗装条件および使用環境などが挙げられる。また、プレコートの場合には塗装後に加工が加わるため、後加工の方法や条件も大きく影響する。

塗膜に要求される性能は、用途や使用環境によっても変わるが、耐久性の面から考えると塗膜の密着性は最も大きな問題である。アルミニウム材料の表面には自然酸化膜、圧延油などの残存層、材料中に含まれる微量不純物の表面偏析層あるいは吸着水分などの表面汚染物が存在し、それらが生成条件によってはWBL^{(36),(37)} (Weak Boundary Layer)を形成し塗膜の密着性を低下させる。

(1) 酸化皮膜の影響^{(38)~(40)}

アルミニウム表面には圧延上りで、すでに10数Åの酸化皮膜が存在し、焼鈍などによって厚く成長する。この酸化皮膜の成長によって図10に示すように密着性は低下する。はく離時の破壊場所は図11に示すように、酸化皮膜が薄い場合には、樹脂層の凝集破壊であるが、酸化皮膜が成長するに従い、界面破壊もしくは酸化皮膜層の凝集破壊へと変化する。また、酸化皮膜が厚く成長し、密着性の悪い場合は酸化皮膜の結晶化が進んだ状態であり、皮膜の性状変化も密着性に影響を及ぼすものと考えられている。

一方、高湿度環境下で生成する水和酸化皮膜の密着性を示したのが図12である。水和初期において一時的に密着性が低下する期間が存在し、その期間は反応温度が低いほど長くなる。また、この密着性が低下する条件では図13に示すようにアルミニウム素地と水和酸化膜との界

図13 ポリエチレン接着前およびはく離後のアルミニウム断面のTEM像

面で破壊が起こることが確認されている。

(2) 残存油分の影響³⁸⁾

アルミニウム表面に残存する圧延油、プレス油などは通常、焼鈍や脱脂処理によって除去されるが、残存した場合には WBL を形成する可能性があり、塗膜密着性不良の原因となる。特に、一次密着性では残存油分の影響があまり顕著に現れなくても、二次密着性において大きく影響することもあるので、油分の残存状態については十分な配慮が必要である。

(3) 微量不純物の表面偏析層の影響^{38),39)}

材料中に微量存在するマグネシウム、リチウムなどは密着性に悪影響を及ぼすとされている。その原因は、たとえばマグネシウムが焼鈍により表面に拡散し、酸化マグネシウムを多く含む多孔質な酸化皮膜となり凝集破壊を起こしやすい表面層を形成するためであると推論されている。特に水環境下では皮膜の凝集力が一層低下するため、使用環境にも十分に留意すべきである。したがって、塗装下地として望ましい表面状態を得るためには酸化皮膜、有機汚染層など WBL となり得る表面層を形成させないことが重要であり、もし WBL が存在する場合には、それを除去する必要がある。

6.3 下地処理⁴¹⁾

下地処理の最も重要な役割はアルミニウム表面に存在する WBL を除去すると共に、再び WBL を表面に生成

させないための安定化処理と考えることができ、次のような働きをする。

- (a) 塗膜に対する密着性の向上
- (b) 加工応力による密着性劣化の抑制
- (c) 使用環境におけ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
- (d) 金属素地表面の熱酸化や塗膜の熱収縮ひずみなどの劣化因子からの遮断

下地処理の代表的な方法を表10に示す。なかでも化成皮膜処理（表8）は最も一般的であり、広く使用されている。また、大型構造物の処理にはウォッシュプライマーが用いられている。

6.4 塗料および塗装方法

アルミニウムの塗装に用いられる塗料の種類を表11に示す⁴²⁾。塗料としては熱硬化型のアクリル系塗料、エポキシ系塗料、ポリエステル系塗料などがよく用いられている。

塗装方法は表12⁵⁾に示すように種々の方法があり、製品形状などによって各々最適な方法が選択されている。

また、塗装プロセスでみると、最終製品の形状に成形加工された後に塗装するポストコートと最終製品となる前段階で塗装し、それを成形して製品とするプレコートとに分けることができる。

(1) ポストコート

表12 塗装方法とその特徴

項 目	エアスプレー	静 電 塗 装	浸 漬 塗 装	ロールコート	T F S 塗 装	電 着 塗 装
塗装膜厚範囲	7~10 μm 膜厚不均一	10~15 μm 膜厚不均一	水性型 7 μm 以上 溶剤型 10 μm 以上 膜厚不均一 タレ切れ悪い	ナチュラルコート 17 μm 以下 リバースコート 20 μm 以上 均一な膜厚	5~40 μm 均一な膜厚	10 μm 程度 均一な膜厚
管 理 面	塗料の噴出量大 大きい 内面塗装不可	内面塗装が不可	上部下部の膜厚 管理が難しい	自動化により管 理、操作容易	液の管理、操作 は容易 引上速度に限度 がある	液の管理が複雑
適 応 塗 料	選択性なし 安い塗料を使用	絶縁抵抗の低い もの 選択性なし	常温硬化型は不 適	熱硬化性樹脂 (高温短時間焼 付)	熱可塑性樹脂 熱硬化性樹脂	熱硬化性樹脂
適 応 溶 剤	選択性なし	高沸点溶剤 選択性なし	高沸点溶剤 選択性なし 水も可		トリクロルエチ レン	水
素 材 の 状 態	大きいもの	通電性のもの	単純な形のもの	平板、コイル	形状複雑も可	形状複雑も可
塗 布 効 率 (シンナー含む)	40% 塗料のロスが多 く品質安定性に 欠ける	60% 塗料のロスが多 く品質安定性に 欠ける	85% 塗料のロスがや や少ない	塗料ロス少ない	95% 塗料ロス少ない 狭い部分も含め 全表面塗装可	80% (クローズド回 収装置の設置で 95%以上が可能)

自動車用熱交換器，飲料缶ボディなどの塗装がポストコートに属する。塗装後の後加工に対する配慮は必要としないが，複雑形状製品では塗膜のつきまわり性が悪く品質上のばらつきが生じやすいので，塗装管理面での配慮が必要である。

(2) プレコート

アルミニウムの塗装ではプレコートに属するものが最も多く，カラーアルミ，飲料缶ふた材，包装用加工箔，陽極酸化塗装複合皮膜などがこれにあたる。プレコートの場合，塗装後に切断，曲げ，深絞りなどの機械加工が加えられる。したがってプレコートは性能面でこれら後加工に十分耐えること，さらに実用環境でも耐えることが塗膜設計の基本要素である。

代表的なプレコートであるカラーアルミの処理工程はアルミニウム条を連続的に脱脂，クロム酸塩系下地処理，下塗り塗装（ロールコート），焼付，上塗り塗装（ロールコート），焼付の順に処理される。下塗り塗装にはアクリル系塗料，ポリエステル系塗料あるいはエポキシ系塗料などを $5\mu\text{m}$ 程度，上塗り塗装にはアクリル系塗料あるいはポリエステル系塗料を $15\mu\text{m}$ 程度の2コート2ベークが標準的に実施されている。

6.5 塗装の応用

アルミニウムの塗装は耐食性および装飾性が二大要素であるが，最近では機能性塗料によりアルミニウム表面に機能を付与する技術が開発されている。

(1) 親水性付与技術

熱交換器用フィンの表面に親水性を付与する方法は，

図14 親水性皮膜の断面 TEM 像

熱交換器組立て後に表面処理を施す方法（ポストコート）とフィンの成形加工前に表面処理を施す方法（プレコート）とがある⁴³⁾。いずれもフィン材料の防食と親水性の持続が要求されるが，プレコートではさらに成形加工性，金型の摩耗性などの機能も要求される。

代表的な親水性処理技術とその特性を表13に示す⁴³⁾。親水性処理は図14に示すように第一層に防食皮膜としてクロム酸塩系皮膜あるいは水和皮膜を施し，第二層に親水性皮膜を施した二層構造が主流である。最近では上記機能の他に，空調機の役割としてより快適な環境作りが要求され，臭気に対する配慮も重要になってきている。

(2) その他の機能塗膜

塗料樹脂には種々の特性があり，その特性を生かして表面を機能化する方法あるいは塗料中に種々の機能発現

表13 代表的な親水化技術とその特性

必要機能	無機系処理		有機系処理	
	水ガラス系	アルミニウム水和皮膜系	親水性樹脂系 (親水性無機物含有)	親水性樹脂系
初期親水性	◎	◎	○	○
親水持続性	◎	○	△～○	△
耐食性	○	○	○	○
成形加工性	○	○	○	◎
耐金型摩耗性	△～○	△～○	△～○	◎
耐溶剤性	◎	◎	△～○	△～○
耐熱黄変性	◎	◎	△	△
特徴	非常に優れた親水持続性を示すが，金型摩耗性が劣る。	親水持続性は水ガラス系に比べ劣るが，金型摩耗性で有利。	親水持続性耐熱黄変性が劣る。	耐金型摩耗性に優れるが，親水持続性耐熱黄変性が劣る。

◎：非常に良好，○：実用可能，△：実用に制限あり

注) 上記親水化技術は各々の基本的な特徴を示したものであり，実用化のために，各技術とも，それぞれの欠点を補う種々の工夫がこらされている。たとえば，2層以上の多層設計にし耐食性を向上させたり，親水層の表面形態制御により親水持続性の向上が計られたりしている。

12

表14 機能性塗料の分類

機能 得られる効果	表面エネルギーに 関する機能	機械的機能	熱的機能	電気・磁気・光学 的機能	生体機能	化学的機能
安 全 性	着氷防止塗料	破ビン防止塗料 滑り止塗料	防火塗料	電気絶縁塗料 電磁性シールド塗料 電波吸収塗料		
快 適 性	張紙防止塗料 防曇塗料	防音塗料 制振塗料	熱線反射塗料 結露防止塗料	帯電防止塗料	防カビ塗料 動物忌避塗料	
経 済 性			太陽熱吸収塗料		船底防汚塗料 水産養殖塗料	
表示・記録			示温塗料 感熱記録コーティ ング	蛍光塗料 蓄光塗料 磁気記録コーティ ング		
保 護	ストリップابل ペイント	弾性塗料 プラスチック用ハ ードコーティング	耐熱塗料		防虫塗料 防腐塗料	防錆塗料 耐薬品塗料
そ の 他	真空蒸着用塗料	潤滑性塗料		導電塗料		

物質を入れることにより、塗膜を機能化する方法などが現在開発されている。表14に機能性塗料の種類を示す⁴⁴⁾。中でも、磁気ディスク用として塗料中に磁性粉を分散させた磁性塗料、複写機感光ドラム用として開発されたOPC (Organic Photo Conductor) 塗料、低粘着・低摩擦を利用して家庭用器物の内面処理や着雪防止のため屋根に用いられるふっ素樹脂塗料などは代表的なものである。

7. め っ き

めっきには電気めっき、無電解めっきなど溶液からの析出により皮膜を形成させるウェットプロセスとPVD, CVD, 溶射など気相中で皮膜を形成させるドライプロセスとがある。

アルミニウムへのめっきは、陽極酸化に比べ応用例は少ないが、従来の処理技術では不可能な表面機能付与技術として適用例が増加してきている。

7.1 電気めっき

電気めっきは金属イオンを含む溶液中で、基材を陰極として電解することにより、金属皮膜を生成する方法である。アルミニウムへの直接めっきは表面に強固な自然酸化膜が存在するため、密着性のよいものは得られない。したがって密着性のよい皮膜を得るためには、中間処理を必要とする。中間処理の代表的な方法は亜鉛置換

法および陽極酸化法である。

(1) 亜鉛置換法 (ジンケート法)

アルカリ性の亜鉛めっき液 ($\text{NaOH} + \text{ZnO}$) 中にアルミニウムを浸漬し、表面を溶解すると共に置換反応により亜鉛を析出させる方法であり、無電解めっきの一種と考えることができる。通常はめっき皮膜の密着性を向上させるために一度析出させた亜鉛皮膜を硝酸で溶解し、再び亜鉛置換処理を行う二重亜鉛置換処理 (ダブルジンケート処理) が採用されている。

(2) 陽極酸化法

陽極酸化皮膜の微細孔を利用する方法で、微細孔を足がかりとして表面にめっき金属を析出させる方法である。一般的にはりん酸溶液が用いられている。

アルミニウムへの電気めっきは防食を目的とした亜鉛めっき、耐摩耗性と共に装飾を目的としたクロムめっき、太陽エネルギー選択吸収膜としてのブラッククロムめっきなどの応用例がある。また、自動車エンジン用ピストンあるいはシリンダーの耐摩耗性を改善するためにニッケルめっき液中に SiC 微粒子を添加し、皮膜中に微粒子を共析させる分散めっき技術も実用化されている⁴⁵⁾。

7.2 無電解めっき

無電解めっきには種々の方法があるが、最も代表的な処理は、ニッケル塩の溶液中で次亜りん酸ナトリウムを

表15 代表的な無電解ニッケルめっき浴

成分・条件	浴種	酸性浴(1)	酸性浴(2)	アンモニアアルカリ性浴	酸性アルカリ性浴
硫酸(塩化)ニッケル		21 g/l	26 g/l	26 g/l	26 g/l
酢酸ナトリウム		—	26 g/l	—	—
乳酸		28 g/l	—	—	—
プロピオン酸		2.3 g/l	—	—	—
クエン酸ナトリウム		—	15 g/l	60 g/l	60 g/l
次亜りん酸ナトリウム		21 g/l	16 g/l	21 g/l	21 g/l
ほう酸		—	—	—	30 g/l
硫酸(塩化)アンモニウム		—	—	65 g/l	—
チオ尿素		—	3~5 PPM	—	—
pH		4.5~5.5	5.0~5.5	8~9 (NH ₄ OH)	8~9 (NaOH)
温度 (°C)		90	90	90	90

還元剤として、ニッケルを還元析出させる無電解ニッケルめっき法である。代表的な液組成を表15に示す。この方法でも密着性を向上させるため、中間処理としての亜鉛置換処理は不可欠である。

無電解ニッケルめっき皮膜は8~12%のりんを含み、

非晶質であり、非磁性である。この特徴とつきまわり性のよさ、硬さなどを利用して連続薄膜型磁気ディスクの地下処理として採用されている⁴⁷⁾。また、この皮膜上に磁気記録媒体としてコバルト磁性膜を無電解めっきで形成した磁気ディスクも開発されている⁴⁸⁾。

7.3 PVD (Physical Vapor Deposition)

PVD法は表16に示すように蒸着プロセスおよび蒸発粒子のもつエネルギーの違いにより真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティングなどに分類される¹⁾。図15に代表的なPVD装置の比較図を示す。

(1) 真空蒸着

真空中で蒸発源から金属あるいは化合物を加熱・蒸発させ、基材表面に蒸発粒子を凝固・堆積させる方法であり、PVDの基本技術である。

アルミニウムへの蒸着は複写機の感光ドラム用として、Se、CdSなどの感光性物質をドラム表面に蒸着する技術が古くから用いられている。また、不活性ガスの雰囲気中でチタンを蒸着し、蒸着膜の表面積を拡大することにより静電容量を高めた電解コンデンサー用陰極箔も開発されている⁴⁹⁾。図16にチタン蒸着膜の雰囲気圧の差による皮膜断面形態の違いを示す。不活性ガス中では皮膜が微粒子化し、表面積が拡大されていることがわかる。

(2) スパッタリング

高エネルギーイオンをターゲット（陰極）に加速して

表16 イオン工学的表面処理の分類

処理分類	処理方式	運動エネルギー	作業領域*	
			プラズマ中のイオン	イオンビーム (イオンを引出して利用)
コーティング	真空蒸着	0.1~1 eV		
	スパッタリング 反応性スパッタリング	数 eV~ 100 eV	プラズマスパッタリング： 直流スパッタリング 高周波スパッタリング	イオンビームスパッタリング
	イオンプレーティング 反応性イオンプレーティング	数+eV ~5 keV	直流イオンプレーティング 高周波イオンプレーティング	イオンビーム蒸着 クラスターイオンビーム蒸着
エッチング加工	スパッタエッチング 反応性エッチング	数百 eV ~数 keV	プラズマエッチング イオン窒化	イオンエッチング
注入	イオン注入	~数百 keV	—	(表面改質)
	イオン蒸着 (IVD)	数十 keV	—	(コーティング)

(注)*イオンのほかに中性粒子、電子、ラジカルなどさまざまな粒子を含む状態でイオンを利用するか、それとも着目するイオンだけを引出して使うか二つの方法がある。

12

図15 代表的な PVD プロセス

図16 チタン蒸着膜破断面の SEM 像

衝突させ、ターゲット構成原子をたたき出して基材表面に堆積させる方法である。通常は $10 \sim 10^{-1}$ Pa のアルゴンガス雰囲気中でプラズマを形成し、アルゴンイオンを高エネルギーイオンとして利用する。

スパッタリングは真空蒸着に比べ、密着性に優れ、つきまわり性も良好であることからエレクトロニクス分野で広く利用され、PVD法の主流となっている。磁気ディスク用としてのCo-Ni磁性膜形成はその代表例である。磁気特性には皮膜組成、雰囲気気圧、基材温度などが影響することが知られており、特性向上のため種々の条件検討がなされている^{50), 51)}。

(3) イオンプレーティング⁵²⁾

イオンプレーティングでは蒸発物質を加熱蒸発させる手段は真空蒸着と同じであるが、蒸発粒子を何らかの方法でイオン化させるプロセスが必要となる。

この方法は蒸発粒子をイオン化し、基材に向けて加速衝突させるため皮膜の密着性が向上する。また、反応性ガスを導入することによって化合物皮膜を形成することも容易にできる。窒素あるいはアンモニアガスプラズマ

中でチタンを蒸発させて形成した窒化チタン皮膜は、金色を呈し、硬さ、耐磨耗性が優れていることから、装飾用あるいは工具鋼の耐摩耗皮膜として用いられている。

イオンプレーティングのアルミニウムへの応用は現時点では少ないが、反応性を利用して種々の皮膜を形成することができるため、今後、表面の機能化という面での応用が期待される。

7.4 CVD^{53), 54)} (Chemical Vapor Deposition)

CVD法は化学的気相めっき法とも呼ばれ、金属のハロゲン化物や有機金属化合物ガスをキャリアーガスと共に加熱された基材の周囲に導き、表17に示すような気相化学反応によって皮膜を形成する方法である。

従来は熱分解法など 500°C 以上の高温処理が必要なため、アルミニウムへの応用は困難であったが、プラズマを利用したプラズマCVD法、あるいは有機金属化合物を用いたMOCVD法などにより低温処理が可能となり、アルミニウムへも応用されるようになってきた。

代表的な処理として、シランガス(SiH_4)をプラズマ中で分解させアモルファスシリコン皮膜を析出させる

表17 代表的な CVD 反応例

反 応	材 料	反 応 例	CVD 生成物
熱分解	金属水素化合物	$\text{SiH}_4 \longrightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$	Si
	有機金属化合物	$2\text{Al}(\text{OR})_3 \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{R}'$	Al_2O_3
	金属ハロゲン化物	$\text{SiI}_4 \longrightarrow \text{Si} + 2\text{I}_2$	Si
水素還元	金属ハロゲン化物	$\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{Si} + 4\text{HCl}$	Si
酸化	金属水素化物	$\text{SiH}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$	SiO_2
	金属ハロゲン化物	$\text{SiCl}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{Cl}_2$	SiO_2
	有機金属化合物	$\text{AlR}_3 + 3/4\text{O}_2 \longrightarrow 1/2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{R}'$	Al_2O_3
加水分解	金属ハロゲン化物	$2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}$	Al_2O_3
アンモニアとの反応	金属水素化物	$\text{SiH}_4 + 4/3\text{NH}_3 \longrightarrow 1/3\text{Si}_3\text{N}_4 + 4\text{H}_2$	Si_3N_4

図17 大気中押出材および特殊押出材に形成された酸化皮膜の断面 TEM 像

方法があり、複写機用感光ドラム⁵⁵⁾や太陽電池⁵⁶⁾用感光体膜として利用されている。

7.5 その他の技術

その他のめっき法として溶融めっき法、溶射法がある。これらの方法は鉄鋼などでは防食皮膜形成に広く用いられているが、アルミニウムに対する応用例は少なく、防食を目的とした亜鉛溶射法が一部で用いられている程度である。

なお、めっきとは若干異なるが、表面改質技術として数十 kV から数百 kV で加速したイオンを注入し、表面層を改質するイオン注入法⁵⁷⁾、またイオン注入法ではイオンの浸入深さに限界があるため、イオン注入と蒸着とを併用して厚膜の改質皮膜を形成するイオンビームアシスト蒸着法⁵⁸⁾（ダイナミックミキシング法）を用いた研究がなされている。

イオン注入法は不純物ドーピング技術としてエレクトロニクス分野では不可欠な技術であるが、アルミニウム

に対しての研究はきわめてわずかである。しかしながら、表面層を物理的に改質する方法として、非常に興味ある技術であり今後が期待される。

8. 表面酸化皮膜の制御

従来、アルミニウム材料は大気中の水分との反応性が高く、表面にはポーラスな水和酸化皮膜が生成するためガス放出が多く、超高真空用材料としては不向きであると考えられていた。しかし、加工雰囲気制御して酸化皮膜を形成することによりガス放出のきわめて少ない超高真空用機能材を得られることが明らかにされ、国立高エネルギー物理学研究所の粒子加速器（トリスタンリング）のビームチェンバーにも適用されている⁵⁹⁾。

図17は通常の大気中押出材（ガス放出率： 5×10^{-12} Torr・l/s・cm²）と Ar+O₂ 混合ガス雰囲気中での特殊押出材（ガス放出率： 2×10^{-13} Torr・l/s・cm²）の表面に形成された酸化皮膜の断面構造を TEM にて観察したもの

12

大気中押出

特殊押出

図18 放出ガスのマスパターン

である⁶⁰⁾。大気中押出材では酸化皮膜の厚さが150～200 Åにも成長しているのに対し、特殊押出材の場合はち密な酸化皮膜が50～60 Åしか成長していない。これらの材料表面に存在するガス組成を調べた結果を図18に示す。大気中押出材ではマスナンバー18の水が支配的であるのに対し、特殊押出材ではマスナンバー16が主であり水はほとんど認められない。したがって、押出雰囲気の違いによるガス放出特性の差異は形成される酸化皮膜組成が異なるためであり、大気中で生成する水和酸化層を抑制する表面制御技術が重要であることがわかる。

9. おわりに

目的とする表面機能を得るためには、どのような表面状態にすべきか（表面設計）、また、そのような表面を得るためにはどのような処理技術が必要か（表面制御）、さらに得られた表面はねらい通りの表面になったか（表面キャラクタリゼーション）について、それぞれの研究を深め、ソフト技術を蓄積することが今後ますます重要となるであろう。

また、今まで経験的に取り扱ってきた様々な表面現象

についても、それらを引き起こしている表面要因（表面組成、構造、形態など）をよく調べ、表面現象を論理的かつ定量的に理解する努力も必要であると考え。

今後の表面技術の動向としては、先端技術分野との関わりが益々深くなり、マイクロ、ファイン、クリーン、ハイブリッドなどの言葉で表現されるように高性能化および機能創製を指向した高付加価値技術の研究開発が活発となるであろう。

本報は著者の浅学、情報収集不足のために取り上げた内容も偏ったものになってしまい、十分に満足できるものではないが、今日の技術環境変化の著しい状況の中で、新しい表面技術の展開を目指しておられる若手研究者、技術者諸氏にとって少しでも役立てば誠に幸いである。

参 考 文 献

- 1) 軽金属学会研究委員会：アルミニウムの機能皮膜とその応用（1985年11月）。
- 2) 村川：金属機能表面，近代編集社，（1984）。
- 3) 軽金属学会第12回軽金属セミナー：ここまでわかったアルミニウムの表面，（1988年10月）。
- 4) 内山，磯山，大塚：軽金属，**30**（1980），592。
- 5) 軽金属協会：アルミニウムハンドブック第3版，（1985）。
- 6) 馬場：軽金属，**34**（1984），205。
- 7) F. Keller, M. S. Hunter and D. L. Robinson: J. Electrochem. Soc., **100**（1953），411。
- 8) M. S. Hunter and P. Howle: J. Electrochem. Soc., **101**（1954），481。
- 9) 海老原，高橋，永山：金属表面技術，**33**（1982），156。
- 10) 海老原，高橋，永山：金属表面技術，**34**（1983），548。
- 11) M. Nagayama, K. Tamura and H. Takahashi: Corros. Sci., **12**（1972），133。
- 12) 川合：金属表面技術，**33**（1982），193。
- 13) 高橋，長山，池ヶ谷：表面技術，**40**（1989），1340。
- 14) H. Takahashi and M. Nagayama: Corros. Sci., **18**（1978），911。
- 15) H. Takahashi, M. Nagayama, H. Akahori and A. Kitahara: J. Electronmicrosc., **22**（1972），149。
- 16) 鳥尻：アルトピア，No. 1（1987），53。
- 17) Helling and H. Neuneig: Aluminium, **28**（1952），289。
- 18) 吉田：アルトピア，No. 3（1985），27。
- 19) アルミニウム表面技術便覧，軽金属出版，（1980），546。
- 20) 橋本，磯山，長谷川：Al-ある，No. 7（1987），33。
- 21) 石田，伊藤：アルトピア，No. 10（1989），9。
- 22) 大中，石田：Al-ある，No. 7（1987），17。
- 23) 佐藤：軽金属，**35**（1985），705。
- 24) 馬場：軽金属，**32**（1982），254。

- 25) 軽金属学会第21回シンポジウム：機能性アルミニウム材料, (1982), 20.
- 26) 板谷：アルミニウム研究会誌, 188号 (1984), 1.
- 27) 小野, 和田, 吉野, 馬場, 和田：表面技術, **40** (1989), 1381.
- 28) 福田, 福島, 永山：金属表面技術, **39** (1988), 688.
- 29) J. A. Treverton and N. C. Davies: *Metals Technology*, No. 10 (1977), 480.
- 30) 安原：実務表面技術, **35** (1988), No. 1, 51.
- 31) D. G. Altenpohl: *Corrosion*, **18** (1962), 143.
- 32) R. S. Alwitt: *J. Electrochem. Soc.*, **121** (1974), 1322.
- 33) R. S. Alwitt (工藤 (訳))：金属表面技術, **32** (1981), 226.
- 34) 小林, 清水, 藤沢：軽金属, **35** (1985), 611.
- 35) 高橋, 梅原, 宮本, 藤本, 永山：金属表面技術, **38** (1987), 67.
- 36) H. Schonhorn: *Polymer Letters*, **2** (1964), 465.
- 37) 中尾：日本接着協会誌, **6** (1970), 291.
- 38) 礒山, 内山：軽金属, **35** (1985), 176.
- 39) E. Isoyama, M. Hasegawa and T. Uchiyama: *Special Print of the documentation of 8 th ILMT*, (Leoben-Vienna), (1987), 689.
- 40) 内山, 礒山, 竹中, 加藤：軽金属, **35** (1985), 29.
- 41) 軽金属学会研究委員会：アルミニウムおよびアルミニウム合金と塗膜の密着性について, 第1報 (1980), 第2報 (1983), 第3報 (1986).
- 42) アルミニウム表面処理の理論と実務, 軽金属製品協会, (1984), 221.
- 43) 礒山：BOUNDARY, No. 2 (1988), 53.
- 44) 児玉：工業材料, **34** (1986), 26.
- 45) 大塚：アルトピア, No. 12 (1986), 9.
- 46) 最新表面技術総覧, 産業技術サービスセンター, (1987), 430.
- 47) 大高, 荒木, 仲村, 松井, 斉藤, 橋本：金属表面技術, **38** (1987), 554.
- 48) 後藤, 菅沼, 逢坂：金属表面技術, **33** (1982), 414.
- 49) 室岡, 大塚：ジョイテック, No. 2 (1990), 78.
- 50) M. Kitada and N. Simizu: *J. Appl. Phys.*, **54** (1983), 7089.
- 51) 落沢：金属表面技術, **38** (1987), 372.
- 52) D. M. Mattox: *J. Vac. Sci. Technol.*, **10** (1973), 47.
- 53) 岡本：材料技術, **1** (1983), 91.
- 54) 最新機能成膜プロセス技術, 広信社, (1987), 680.
- 55) H. Kakinuma, S. Nishikawa, T. Watanabe and K. Nihei: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22** (1983), L801.
- 56) 内田, 市村: *J. JSES*, **10** (1984. 5), 8.
- 57) 岩本：金属表面技術, **39** (1988), 548.
- 58) 朝日, 萩野谷, 佐藤, 橋本：金属表面技術, **38** (1987), 329.
- 59) H. Ishimaru: *J. Vac. Sci. Technol.*, A2 (2), Apr.-June, (1984), 1170.
- 60) 加藤, 塚本, 礒山, 内山, 成島, 石丸：軽金属, **35** (1985), 228.