

－ 連載講座 －

アルミニウムの表面処理技術について （Ⅲ）

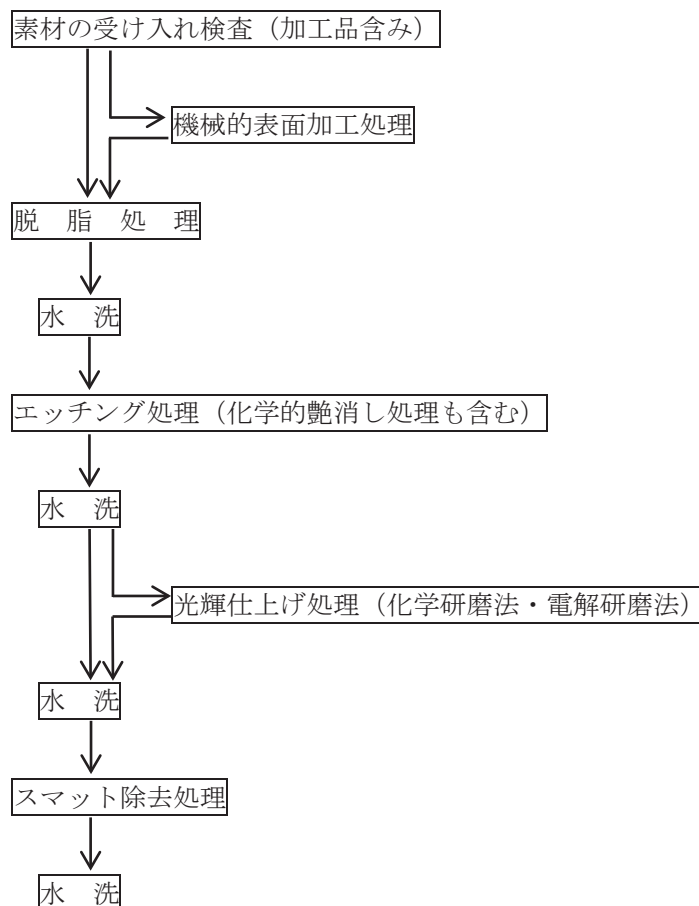
坂下 嘉宏¹⁾

6. 前処理工程の役割

アルミニウムに表面処理を施すにあたって、アルミニウムの表面にキズ・打痕・腐食等の外観不具合が有れば、最終仕上がり求められる外観品質（意匠性・皮膜品質等）を保証することが出来ません。したがって、陽極酸化処理を施す前に、求められる外観品質を満足させる均一なアルミニウム表面を得るための方法として前処理を施します。前処理方法としては、機械的方法と化学的方法があり、求められる外観品質によって、いずれかの方法を選択します。この前処理を施す事により、より良い表面機能・特性の強化、材料表面の高付加価値化、および表面の新素材化を得る事が出来ます。

6.1 前処理工程の流れ

陽極酸化処理工程に移行するための前処理工程としては、下記のような流れで処理されます。



1) 研究会副会長・(株)日本電気化学工業所

－ 連載講座 －

6.2 材料の受け入れ検査（加工品含み）

最終的に求められる外観品質が得られる表面状態である事の確認が必要です。

その為には、

- ① 使用するアルミニウムの種別や履歴を把握した上で、どのような方法で処理すれば良いのか、その材料に最も適した処理方法を選択する。
- ② 使用するアルミニウムの表面状態（キズ・打痕・腐食等）を確認した上で、次にどの工程へ移行するかを明確にする必要がある。

等の確認が必要です。

6.3 機械的表面加工処理方法

機械的表面加工処理方法には、光沢仕上げを行うバフ研磨、艶消し仕上げをするサンドブラストやホーニング仕上げ、筋目を出すスクラッチ仕上げ、プレス機によるエンボス仕上げやパンチング、切削加工による鏡面仕上げ等多くの方法があります。

次の項（6.4）でそれぞれについて詳細に説明します。

6.4 機械的表面加工方法の種類と役割

6.4.1 バフ研磨法

バフとは、綿布、カンバス（麻で織った布）、モスリン（毛織物）、フェルト（羊毛などを圧縮して作った布）、等を何重にも重ね、縫い合わせて円形にしたもので、研磨剤を塗布し、高速回転させて使用します。

1) グライNDERバフ研磨法（エメリー法）

グライNDERバフは、カンバス等の布に、にかわと研磨剤の混合物を含浸させて乾燥したものです。金属（アルミニウム）表面の汚れ、腐食の著しい個所や溶接後のような凹凸の多い個所の荒研磨に用いられます。

2) バフ研磨法（油脂研磨法）

高い金属光沢を得るために最も広く用いられ、回転する円形バフに研磨剤をつけ、仕上げを求める表面に押しつけながら均一に磨く方法です。油脂研磨剤は、酸化ケイ素や酸化クロム等の研磨剤を、ワックス、ステアリン酸、鉱油等と混合して棒状にしたもので、バフに塗布して使用します。ちなみに、酸化ケイ素を研磨剤として用いたものはトリポリと呼ばれ、中間研磨用に使用されます。また、酸化クロムを研磨剤に使用したものは、青棒と呼ばれ、仕上げ研磨用に使用されます。

6.4.2 ベルト研磨法（研磨布紙仕上げ法）

ベルトは、綾織りをした木綿の布を带状にして両端をつなぎ合わせもので、アルミナ、炭化ケイ素等の研磨剤と、にかわ、ゼラチン、フェノール系の接着剤等に接着したものを言います。二つのローラーで回転させて使用します。ベルトの形状、研磨剤の種類あるいは作業条件を選ぶことによって、バフ研磨と同じように荒研磨、中間研磨、仕上げ研磨ができます。表面の一方方向に美しい筋目のある仕上げが容易な事から、あらゆる用途に幅広く使われています。

－ 連載講座 －

6.4.3 ブラスト法（噴射法）

ブラスト法は、コンプレッサー等により圧縮空気をノズル（噴出口）に送り、別に送り込まれた研磨剤を高圧で品物（アルミニウム）に吹き付ける方法を言います。

1）乾式ブラスト法

研磨剤として、砂（サンド）、シリカ、炭化ケイ素あるいはアルミナ等を使用し、圧縮空気あるいは遠心力等で、仕上げを求める表面に、吹き付けて均一加工を行います。

2）湿式ブラスト法（液体ホーニング法）

粒または粉状の研磨剤を加えて懸濁させた液体を、高圧で品物に噴射する方法を言います。使用する液体は、水に界面活性剤、防錆材、洗浄剤、光沢材を添加した液を使用し、これにアルミナ粉、ケイ砂粉等を浮遊させた液を圧縮空気です仕上げを求める表面に、吹き付けて均一加工を行います。

6.4.4 ブラシ法

ピアノ線、ステンレス鋼線、黄銅線等を用いた研磨輪を使用して研磨する方法です。

6.4.5 スチールウール研磨法

スチールウールを丸めて磨く方法ですが、押し固めた円盤にして使用する事もあります。車両ボデー等の大きなものから、小さな部品に至るまで、仕上げ磨きに適用して、油焼け、しみ等を手動で除去します。

6.4.6 バレル研磨法

バレル研磨とは、たとえば、樽状の容器（研磨槽）の中に加工する品物、研磨剤及びコンパウンド^{注1)}を入れ、回転または振動させて研磨を行う方法を言います。主として小さい部品や鋳物部品に適用し、研磨槽の中に研磨材と水を入れて回転または振動を与え研磨する方法です。この方法では、バリの除去^{注2)}、研磨、光輝性の付与、スケールの除去^{注3)}、洗浄作業等の効果が得られます。

注1】アルカリ性の塩類やステアリン酸ナトリウムを主成分とした石鹸等が用いられます。

注2】切削、穴あけ、研磨、旋盤加工等の切断、切削の際に、加工面に生じる不要な突起をバリと呼ばれています。このバリを取り除く必要があります。

注3】水に含まれているカルシウム、マグネシウム、シリカ等の無機塩類化合物が表面に付着しているものを取り除くことです。

6.4.7 エンボス仕上げ加工

主にアルミニウム板材の表面に、意匠性を付与する目的で、プレス機を使つての機械的方法によって凹凸模様をつける加工法の事です。

以上の各機械的表面加工処理で、そのまま製品となるものは殆どなく、化学的な前処理、陽極酸化処理、各種の着色処理等の後処理が行われます。

－ 連載講座 －

6.5 化学的前処理の役割

機械的表面加工処理を施されたアルミニウムの表面には、油脂、研磨材、腐食生成物、サンドブラストの残砂等の付着物が存在する場合があります。また、自然酸化皮膜の除去が不十分であると、その後に施す陽極酸化皮膜に欠陥が生じ、要求される皮膜性能が得られないことがあります。

均一な陽極酸化皮膜を得るためには、アルミニウム表面に付着した汚染物質を完全に除去する必要があります。そのためには、化学的前処理が必要になります。

6.6 脱脂処理

脱脂処理の方法としては、有機溶剤法、界面活性剤法、酸性脱脂法（硫酸法）、電解脱脂法、アルカリ脱脂法、乳剤脱脂法等があります。これらの脱脂方法によって有機物による汚れ^{注1)}、無機物による汚れ^{注2)}等のいろいろな種類の汚染物質を処理します。以下（6-7）にそれぞれの脱脂方法について説明します。

注1】機械油、グリース、潤滑油等の鉱物性油やバフ研磨材、切削油等の動物性油植物性油等による汚れのことです。

注2】展伸加工、切削、機械的表面加工に生じた自然酸化皮膜、腐食生成物、切り粉、研磨粉等による汚れのことです。

6.7 脱脂の種類と役割

6.7.1 有機溶剤法

表面に付着した有機物の汚れを除去する目的で行われます。使用される有機溶剤は、アルコール、ベンゼン、揮発油、ガソリン、ソルベントナフサ等があり、汚れの種類によって使い分けされます。例えば、ガソリンやソルベントナフサ等は、油類を良く溶解するので機械油や潤滑油等の除去に適しています。

6.7.2 界面活性剤法

界面活性剤は、単独で使用方法ではなく、浸透力、湿潤力、可溶性、分散力、乳化力あるいは再付着防止等の効果を利用し、脱脂効果を向上させる目的で、他の脱脂法の添加剤として用いられます。

6.7.3 酸性脱脂法（硫酸法）

硫酸脱脂法は、汚れを除去すること、および表面の酸化物を除去する目的で行われます。但し、アルミニウムの酸化物は、アルカリには容易に溶解しますが、酸には溶解されにくいので、酸化物を除去する場合は、液温を高める必要があります。一般的に、アルミニウム建材の脱脂法として、常温で使用されています。

6.7.4 電解脱脂法

電解により品物表面で発生する多量のガスによる物理作用で、汚れを除去する方法です。

－ 連載講座 －

アルミニウムを用いた時の一例として、硝酸浴中で交流または品物を陰極として直流で電解処理します。

【参考】めっき製品処理物の場合の電解脱脂は、一般的にアルカリ溶液中にて、品物を陰極あるいは陽極として電解し脱脂する方法が行われています。種類としては、陰極電解法、陽極電解法、PR 電解法等が有ります。

6.7.5 アルカリ脱脂法

アルカリ脱脂の特徴は、動物性油、植物性油を容易に除去する事が出来ます。しかし、使用する脱脂剤がpH10 以上の場合、水素ガスを発生して素材のアルミニウムを溶解する事が有ります。機械的な前処理で、油焼けが発生している箇所や、不均一に油が付着している箇所があるとムラになり易いので、注意が必要です。

6.7.6 乳酸脱脂法

溶剤脱脂で除去できない水溶性の汚れを除去するのに適しています。水溶液とナフサ^{注1}や灯油等を混合した有機溶剤を用いるため、混ざらず二層に分離していますが、界面活性剤を加え親和性を持たせることによって乳化して使用します。このように使用する事により、水に対する溶解力と溶剤に対する溶解力を兼ね備えた二重の脱脂効果が得られます。

注】石油の蒸留により得られる沸点 25℃～ 200℃の粗石油留分を言います。そのうち 100℃以下の軽質留分が用いられます。

いずれの脱脂法でも、浴の管理としては主成分の濃度分析を行い、不足分を補給する事によって、処理を継続する事が出来ます。しかし、浴の汚れ状態および脱脂効果を確認しながら、液の更新をする必要が有ります。

6.8 エッチング処理

脱脂処理で除去出来なかった展伸加工^{注1}、切削、機械的表面加工に生じた自然酸化皮膜、腐食生成物、切り粉、研磨粉等による汚れをアルカリや酸によりアルミニウム表面を溶解しながら除去し、均一な活性面を得る事がエッチング処理の目的です。

エッチング法の種類としては、リン酸アルカリ法、硫酸—クロム酸法、アルカリ法等が有りますが、アルカリ法が、処理コストが安く、取り扱いが容易な為、一般的に活用されています。

使用するアルミニウムの成分は、アルミニウムに要求される物理的性質によって、添加成分が異なり、展伸加工や熱処理によって、固溶析出物^{注2}、金属間化合物^{注3}の分布状態が異なります。アルカリエッチング処理すると表層組織の影響を受けて、表面の仕上がり状況や溶解減量が異なりますので、望ましくは、使用するアルミニウム材が異なる場合は、事前に処理して、要求される製品外観が得られる処理条件を定めるようにする必要が有ります。

注1】圧延、押出といった方法が一般的な展伸加工法です。圧延とは、複数のローラーに通して、徐々に圧力を加え、薄く伸ばしていく方法で、主に、アルミニウム板材の製造に使用されます。押

－ 連載講座 －

出とは、素材に高い温度と圧力を加えてトコロテンを押すような感じで金型穴を通す事によって、複雑な形状のアルミニウム形材を押出成形する方法で、主に、アルミニウム建材（サッシ等）やヒートシンク等の製造に使用されます。

注2】ある金属の結晶構造の中に他の原子が入り込んでも、元の結晶構造の形を保って固体状態で混じり合っている状態を固溶と言い、そのものを固溶析出物と呼びます。

注3】2種類以上の金属によって構成される化合物の事を言います。

アルカリエッチング法でアルミニウムをエッチング処理した時、アルミニウム中に含まれている銅、鉄、シリコン等は水酸化ナトリウム水溶液には溶解しないでアルミニウム表面に残渣として残ります。この残った残渣の事をスマットと言います。このスマットが残った状態では均一な陽極酸化皮膜が得られませんので、このスマットを硝酸水溶液に浸漬して除去する必要があります。

アルカリエッチング法は、 $50 \pm 10 \text{ g/L}$ 水酸化ナトリウム水溶液を、製品に要求される要求度に応じて、液温を $40 \sim 80^\circ\text{C}$ に加温し、 $0.5 \sim 10$ 分間水溶液中に浸漬して表層の活性化を計ります。

アルミニウムと水酸化ナトリウムの反応は、次のようになります。



(1) 式の反応速度は、液温の上昇によって急激に早くなりますので、液温のコントロールを行うようにする必要があります。また、(1) 式で生成するアルミン酸ナトリウム (NaAlO_2) がしだいに増加すると、(2) 式の反応が進み、液の粘度が上昇し、アルミニウムの溶解量が減少してきます。

エッチング浴の管理としては、溶存アルミニウムの濃度を 40 g/L 以下で管理する様にする事が重要です。その理由は、エッチング液内では、



の沈降反応が進み、槽内の槽壁、槽底や配管に固着し、除去が困難になるためです。

6.9 アルカリエッチング法での仕上がり外観不良の発生原因

アルカリエッチング処理したアルミニウム表面の仕上り状態は、最終製品の仕上り状態に大きく影響しますので、アルカリエッチング処理後の表面状態を確認しておく必要があります。主に発生しやすい仕上り外観不具合を次に示します。

6.9.1 苛性焼け（ソーダ焼け）

主に板材のアルカリエッチング処理の場合に注意が必要で、色調ムラ、シミ、薬品の流れ跡等の不具合が発生することがあります。この原因は、処理時の処理槽周辺環境（湿度、室

－ 連載講座 －

温等) 条件にもよりますが、処理槽から品物を引き上げた後、薬液等の液切りのために、大気に放置している時間が問題になります。

6.9.2 アルカリエッチングむら

脱脂不足の時に、表面に残存する油分等の原因で、アルミニウム表面を均一に溶解出来ていない場合に外観不具合として“むら”が発生します。

6.9.3 材料欠陥に起因する外観不具合

処理前には確認出来なかった材料欠陥が、アルカリエッチング処理する事によって、表面化してくる事が有ります。代表的なものとして、黒斑点、焼鈍ムラ、偏析等有ります。

6.9.4 液管理の不備に起因する外観不具合

一定の仕上がり外観を保持する為には、十分な液管理が必要です。水酸化ナトリウム濃度、溶存アルミニウム濃度等を周期的に分析し、常に管理範囲内に管理する必要が有ります。

6.10 化学的艶消し処理法（梨地仕上げ処理法）

梨地仕上げ法の目的は、果物の梨の表面状態に類似する外観に仕上げる事でしたので梨地仕上げと呼ばれるようになりました。しかし、仕上がり外観への要求度合いが高くなってきましたので、要求目的に合わせ、色々な方法が検討されてきました。

梨地仕上げ法（艶消し仕上げ法あるいはマット仕上げ法とも呼ばれる）としては、機械的処理法（6.4 項を参照して下さい）、化学的処理法、電気化学的処理法の 3 種類ありますが、主として、化学的処理法が活用されています。

化学的処理法は、アルカリ系の液を使用して、アルミニウム表面を均等に凹凸状態にする事により光の乱

反射の影響で、艶消し面を得る仕上げ方法です。

化学的処理液としては、

フッ化アンモニウム－硫酸アンモニウム系、
水酸化ナトリウム－フッ化ナトリウム系、
塩化アンモニウム－塩化カルシウム系

等有りますが、これらの処理では、液の劣化が激しいので、均一な仕上がり外観を維持する為には液管理を十分に行う必要が有ります。排水や作業環境問題等を考慮すると、化学的処理剤として、多くの市販品が有りますので、処理剤メーカーと良く打合せされる事をお勧めします。

アルミニウム表面での反応が激しいので、アルミニウム材料によっては、ロール目^{注1}等がはっきりと出る可能性が有りますので、圧延方向等にも十分注意する必要が有ります。

【注】アルミニウムの板には、圧延加工時の圧延ロールの方向に細かい筋目が残っています。これをロ

－ 連載講座 －

ール目と言います。また、内部の結晶組織もこのロール目方向に流れている為、曲げ加工などは、ロール目に直角方向に行うと、割れにくく、切断も長手をロール目に合わせた方がソリや歪が発生しにくくなります。

6.11 光輝仕上げ処理法（鏡面仕上げ処理法）

従来、アルミニウム表面に光沢を与える方法として、バフ研磨処理（6.4項を参照して下さい）が施されていましたが、バフ研磨で得られる光沢より高度の光沢面を要求されるようになり、電解研磨法、化学研磨法技術が開発されました。

この原理は、凹部の溶解速度を抑制し、凸部の溶解速度を促進して、表面を平滑化し、鏡のような鏡面度を得る仕上げ法ですので、鏡面仕上げ法とも呼ばれています。しかし、大きな凹凸を電解研磨や化学研磨で完全に除去することは出来ませんので、事前にバフ研磨である程度凹凸を除去してから電解研磨や化学研磨処理をする必要があります。

電解研磨と化学研磨の仕上り鏡面度を比較すると、電解研磨の方が鏡面度は高くなりますが、使用用途や仕上り要求度によって、どちらの研磨方法を選定するかを決める事が重要です。

6.12 電解研磨法

電解研磨に使用する電解液としては、リン酸—硫酸系とアルカリ系（無水炭酸ナトリウム—リン酸ナトリウム）があります。また、アルカリ系は、純アルミニウムに対して研磨効果があります。アルミニウム合金に対しては研磨効果が期待できないため、リン酸—硫酸系が工業化されています。

電解研磨は、リン酸—硫酸電解浴中で、アルミニウム製品を陽極に接続し、陰極にはカーボン等を使用して電気化学的にアルミニウム表面を研磨する方法です。リン酸に硫酸を添加する理由は、電解電圧を低くするためです。

電解研磨処理条件の一例を示します。

【電解研磨処理条件（例）】

電解液組成：リン酸 50 ～ 60 Vol%

硫 酸 20 ～ 40 Vol%

電 流 密 度：500 ～ 5,000 A / m²

浴 電 圧：10 ～ 30 V

浴 温 度：60 ～ 80 °C

処 理 時 間：1 ～ 20 分

（注）電解研磨処理中は、製品を常に振動させておく必要が有ります。

処理する製品の形状等によって処理する条件設定が必要です。

電解研磨処理後、電解研磨浴槽から引き上げて、水洗槽に入れるまでの時間が長いとアルミニウムが腐食されて、表面が白っぽくばやけてしまう事が有りますので注意が必要です。以前は、リン酸—クロム酸電解液が使用されていたのは、クロム酸が、白っぽくならない抑制効果が有った為ですが、現在は、クロムの排水等の環境問題で、使用出来なくなっています。

— 連載講座 —

6.13 化学研磨法

化学研磨に使用される研磨液には、

リン酸—硫酸系、
リン酸—硝酸系、
リン酸—硝酸—硫酸系

等がありますが、リン酸—硝酸系が、最も多く使用されています。

リン酸—硝酸浴中に、アルミニウム製品を浸漬する事により、アルミニウム表面の酸化物等が除去されます。化学反応によって生じた可溶性塩は、凹部に多く、凸部に薄く付着するので、凹部の溶解が抑制され凸部の溶解が進む事から、アルミニウム表面の平滑化が進みます。しかし、硝酸を酸化剤として使用していると、研磨処理中に有害な NO_x ガスが大気中に飛散し、大気汚染問題となりますので、アルカリ薬剤等により吸収除去を行う必要が有ります。

化学研磨処理条件を次に示します。

【化学研磨処理条件（例）】

研磨浴組成：リン酸 40 ～ 80 Vol%

硝 酸 2 ～ 10 Vol%

浴 温 度：80 ～ 100 ℃

浸 漬 時 間：30 ～ 240 秒

（注）研磨処理中に有害な NO_x ガスが発生しますので、少量の尿素を添加しておくこと NO_x ガスの発生を抑制する事が出来ます。しかし、周辺の換気は十分に行うようにする必要が有ります。

6.14 光輝性アルミニウム合金

アルミニウムは高純度なものほど光沢性が優れているので、電解研磨や化学研磨を施せば、高光沢性の製品が出来ます。

しかし、高純度のアルミニウムは、建築材料のように強度が要求される分野への工業的な使用が少ないので、高純度アルミニウム地金を基材に、他金属を添加し、光輝性を付与したアルミニウム合金が使用されています。

この光輝性アルミニウム合金に、電解研磨、化学研磨する事によって、ステンレスのような仕上がり感が得られます。

光輝性が付与された合金種としては、

Al—Mg 系（5000 番系）、
Al—Mg—Si 系（6000 番系）、
Al—Zn—Mg 系（7000 番系）

が有ります。

【参考資料】5000 番系、6000 番系、7000 番系等の合金種の詳細は、

－ 連載講座 －

JIS H 4000⁻²⁰¹⁴ 版を参照して下さい。

6.15 スマット除去処理（中和処理）

アルカリエッチング法でアルミニウムをエッチング処理した時、アルミニウム中に含まれている銅、鉄、シリコン等は水酸化ナトリウム水溶液には溶解しないでアルミニウム表面に残渣として残ります。この残渣の事をスマットと言います。このスマットが残った状態では均一な陽極酸化皮膜が得られませんので、このスマットを除去する必要が有ります。

このスマット除去処理は、100 ～ 300g / L の硝酸あるいは硫酸水溶液（室温）に、1 ～ 5 分程浸漬処理する事によって、表面のスマットが除去出来ます。

また、このスマット除去処理は、次工程の陽極酸化処理液が硫酸水溶液ですので、アルミニウム表面にアルカリエッチング液が残っていないように表面を中和する意味も有りますので、中和処理とも呼ばれています。

6.16 各処理工程後の水洗

前処理工程における各処理工程後の水洗は、各処理工程の処理液を十分に洗い落とし、次の処理に悪影響を与えないように配慮する必要が有ります。

【水洗の目的】

- ① 次工程への薬品の持ち込みをしない事。
- ② 品物の要求品質を維持する為、表面の残留物を除去しておく事。

に有ります。

前処理工程での各処理工程後の水洗槽は、各槽が独立させていて、それぞれの水洗槽に水が補給され、それぞれの水洗槽から排出させます。しかし、無計画に水洗槽の水質を維持しようと思うと、大量の補給水が必要になってきますので、一定水量で、如何に水洗効率を上げるか、また、次工程への影響をいかに少なくするか、等への工夫が必要です。工夫の一例として、水洗槽上にシャワーを設置して水洗層への浸漬による洗浄とシャワーによる洗浄を併用して、使用水量を大幅に削減する方法も考える必要が有ります。

【 参考資料 】

- 1) 一般社団法人 軽金属製品協会編『アルミニウム表面処理の理論と実務（第5版）』
- 2) 社団法人 軽金属協会編『アルミニウム技術便覧（1985年版）』
- 3) 中小企業総合事業団編『アルミニウムの陽極酸化処理に係わる技術・技能』
- 4) JIS H 4000⁻²⁰¹⁴
- 5) 一般社団法人 金属表面技術協会編『金属表面技術講座 8 陽極酸化』