

【接着・塗装における陽極酸化について】

陽極酸化とは、電解質溶液中で金属部品を陽極（正極）にして通電（電解）することにより、金属表面に酸化皮膜を形成させる表面処理である。

陽極酸化によって金属表面に形成させる多孔質の酸化皮膜が接着・粘着・塗料に適した下地となる。陽極酸化が成立する条件は対象金属および電解質溶液の双方から限定される。対象金属としては、容易に酸化されて安定な酸化膜を形成し得るものでなくてはならない。アルミニウム、マグネシウム、チタン等がこれに該当する。このうち、アルミニウムが圧倒的に多用されているので、本稿では以下アルミニウムの陽極酸化について記載する。

アルミニウム（およびアルミニウム合金）における陽極酸化皮膜の形成メカニズムは次の通りである。

適切な電解質溶液中でアルミニウムに正電圧を印加するとアルミニウムは電子を奪われ、陽イオンとなって液中へ溶解する（陽極溶解という）。また、同時に電解質溶液中の水酸化イオン（OH⁻）が陽極すなわちアルミニウム表面で電子を放出し酸素元素となる。この酸素原子でアルミニウム表面が酸化させることにより、活性層（barrier layer）と呼ばれる絶縁層が形成され、陽極溶解が抑制される。陽極酸化皮膜の一つのタイプはこの活性層のみからなるものである。

もう一つのタイプの酸化皮膜はこの活性層の上に多孔質の酸化物層を有するものであり、この酸化物は陽極溶解した金属イオンが水と反応して出来たコロイド状の金属水酸化物に変化して出来たものである。多孔質層はその溶解速度が生成速度よりも小さい場合に成長する。このタイプの陽極酸化が接着・粘着・塗装に用いられる。陽極酸化に用いる電解質溶液には高い酸化物が求められる。アルミニウムおよびアルミニウム合金に多孔質の陽極酸化皮膜を形成させ得る電解質溶液としては「クロム酸」「硫酸」「リン酸」などの水溶液等がある。以下、陽極酸化法の種類と特徴、陽極酸化の基本プロセス、および各陽極酸化について記載する。

1. 陽極酸化法の種類と特徴

多孔質の陽極酸化皮膜を形成させる陽極酸化法としては、①クロム酸法②硫酸法、③リン酸法の3種類が代表的なものである。塗装下地用としてはクロム酸法、硫酸法が、接着用としてはクロム酸法またはリン酸法が主に。クロ

ム酸法、硫酸法においては、後処理工程として、封孔処理（ふうこうしより）を施す場合があり（リン酸法では実施しない）。実用されている陽極酸化皮膜は、一般にクロム酸法で $2.5\sim 15\ \mu\text{m}$ 、硫酸法で $5\sim 30\ \mu\text{m}$ 、リン酸法で $0.3\sim 0.4\ \mu\text{m}$ である。

陽極酸化皮膜は金属酸化物であるので硬くて脆い。また、陽極酸化により母材の疲労強度は低下する。また、クロム酸法や硫酸法で製作された酸化皮膜は耐食性に富むが、リン酸法で製作された酸化皮膜は耐食性に乏しい。陽極酸化皮膜は空気中の湿気を吸収して急速に不活性となり密着性が低下する。この傾向は封孔処理をしていない皮膜についてとくに著しい。従って、陽極酸化を施した部品は湿度をコントロールした部屋で保管するとともに速やかに塗装あるいは接着を実施する必要がある。

2. 皮膜の構造

陽極酸化皮膜の膜厚やマイクロ構造は接着性や塗膜密着性を大きく左右する。クロム酸法、硫酸法、およびリン酸法で形成させた陽極酸化皮膜のマイクロ構造を各々図1~図3に示す。いずれも透過型電子顕微鏡（TEM）による観察像である。クロム酸法にて形成された皮膜には多くの枝分けした微細孔が認められる（図1参照）。硫酸法で形成された皮膜には枝分かれがない微細孔が認められる（図2参照）。リン酸法では形成された皮膜には前二者よりも径が大きく、アルミニウム素地から真上に伸びる微細孔が認められる（図3参照）。このように陽極酸化の種類によって皮膜のマイクロ構造が大きく異なるが、いずれの酸化皮膜にも共通して微細孔が観察される。これらの微細孔が陽極酸化皮膜に接着・粘着・塗装のための密着性を付与している。また、陽極酸化によって被処理面の表面積も大幅に増加し、陽極酸化表面の吸着性を高めている。

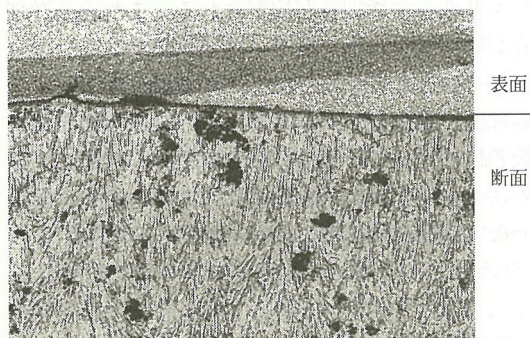


図1 クロム酸法による陽極酸化皮膜のTEM観察像
(10,000倍)

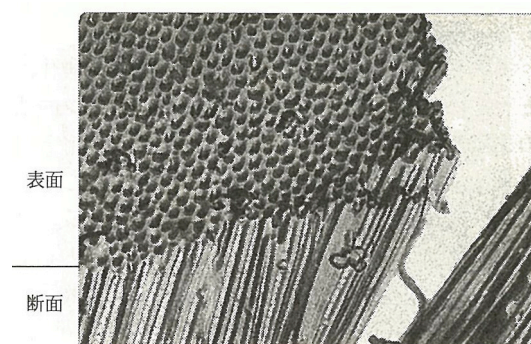


図2 硫酸法による陽極酸化皮膜のTEM観察像
(22,500倍)

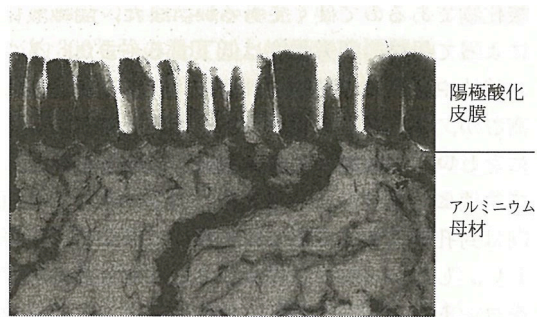


図3 リン酸法による陽極酸化皮膜のTEM観察像
(25,000倍)

3. 封孔処理

封孔処理とは陽極酸化皮膜を水和させ、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を主体とする水和物に変化させる処理である。封孔処理によって、皮膜の体積が増し、微細孔の開口部が閉じる。これによって皮膜の耐食性は向上するが、吸着性は低下する。クロム酸法にて製作した酸化皮膜の封孔処理前後の走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察像を図4に示す。

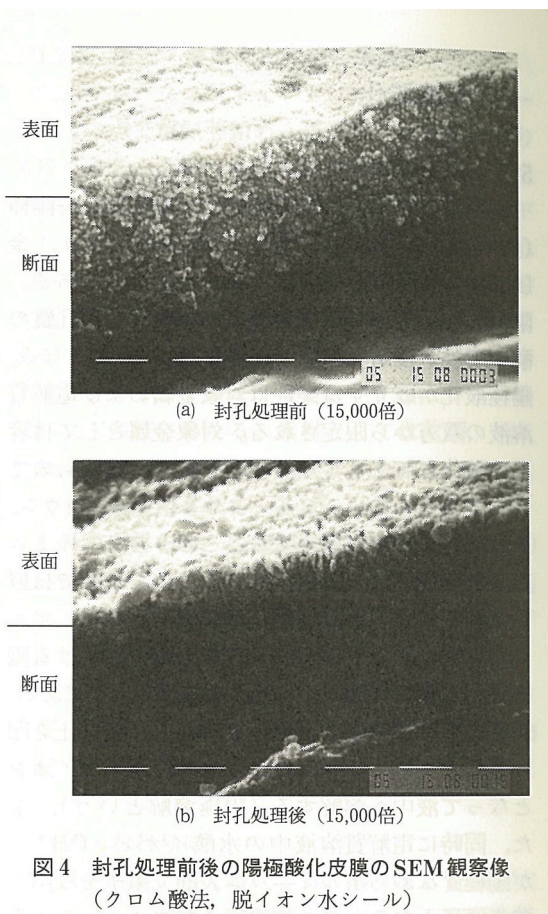


図4 封孔処理前後の陽極酸化皮膜のSEM観察像
(クロム酸法, 脱イオン水シール)

微細孔が枝分かれしているため皮膜のミクロ構造は微粒状にしか観察されないが、封孔処理によって皮膜表面がフレーク状に変化したのが認められる。封孔処理をやりすぎると表面が更に荒れ、粉吹き状態になって塗装や接着状態がわめて有害である。陽極酸化皮膜に密着性を最大限に発揮させた場合には、封孔処理は実施しない。

4. クロム酸法

クロム酸法はクロム化合物に際す規制が厳しいアメリカではあまり用いられなくなったが、日本国内では、その作業性の良さなどから広く用いられており、今後もその地位を保持するものと考えられる。本法によって得られる皮膜は薄灰色で、厚みは硫酸法で得られるものよりも薄く、リン酸法で得られるものよりも厚い。母材の疲労強度の低下はリン酸法よりも大きく、硫酸法よりも小さい。この方法は、前述したように塗装の下地用としても、また接着用としても用いられる。具体的な電解方法としては 2.5~3%のクロム酸水溶液中で 40V および 50V の 2 段階で電解する Bengough-Stuart 法と、5~10%のクロム酸水溶液中で 40V 電解する促進クロム酸法（アメリカで開発）が従来からよく知られている。本法は 5%以上の重金属を含むアルミニウム合金には適さない。クロム酸法は米国の MIL 規格（MIL-A-8625）に詳しく規定されており、この規定に基づく 20V 法および 40V 法によって安定した高品質の陽極酸化皮膜が得られる。

5. 硫酸法

硫酸法はアメリカで発達した方法であり、日本国内においても広く用いられているが、接着用としては用いられていない。本法で形成される酸化皮膜は無色で、クロム酸法で得られる皮膜よりも厚い。本法は皮膜厚みを小さくし、母材の疲労強度低下を抑えるために、電解時間を大幅に短くする方法や、電解液にホウ酸を添加する方法への発展もみせている。本法では電解液として希硫酸を用いる。材質的には大抵のアルミニウム合金に適用できるが、硫酸は不揮発性の酸であるため部品に残留して腐食の原因となるので、鋳物等の巣のある部品への適用は避けるべきである。

6. リン酸法

リン酸法は接着・粘着用のみに用いられる陽極酸化方法である。封孔処理は

施さない。本法はアメリカボーイング社で開発されたもので、接着・粘着用の陽極酸化法としては最も高い評価を得ている。リン酸法で得られる皮膜は無色透明であるが、特殊蛍光灯照射下、偏向ガラスを通して観察される色調の変化で皮膜を検出出来る。

(引用文献 表面処理技術ハンドブック エヌ・ティー・エス)