陽極酸化皮膜への潤滑油の含浸について†

大 久 保 敬 吾*

Impregnation of Lubricating Oil into Anodic Oxide Film of Aluminum

Studies on Anodizing of Aluminum and Its alloys (Part 9)

Keigo OKUBO

The effects of various conditions such as heat-treatment temperature, chemical treatment, and material for experiments on crazings of anodic oxide films were determined by observation of the surface; in addition, impregnation of a lubricating oil into the anodic oxide film was investigated by experiments under various conditions.

The following results were obtained:

- (1) Many crazings were produced by heat treatment on the films treated in boiling solution of sodium acetate or sodium silicate-nickel acetate. However, it was known that less crazings were produced on the films of higher porosity.
- (2) The number of crazings of sealed films increased with the rise in temperatures of electrolyte and heat treatment.
- (3) The impregnation amount of lubricating oil increased with the rise in temperatures of electrolyte and heat treatment; but the amount was remarkably smaller when the films had been treated in boiling solution of sodium acetate or sodium silicate-nickel acetate.

1. 緒 言

硬質陽極酸化皮膜を化成するときに生ずる現象として割レの発生があるが、この割レはとくに厚い皮膜を化成する場合に多く認められるものである。割レの発生原因としてはいくつかに分けられるが、皮膜の性質に基づくもの、皮膜化成後の封孔処理や熱的变化によるもの、皮膜化成後の機械加工によるものなどが考えられる。著者は以前、陽極酸化皮膜を化成後、化学処理および熱処理を施すことにより、二次的に皮膜を硬化させ、耐摩耗性を向上させる研究^{1),2)}を行なったが、そのときに化学処理や熱処理の条件によっては、割レの多く発生することを確認した。皮膜の割レは、外観上または耐食性などの点から好ましくない³⁾が、皮膜に発生した割レを有効に利用することも新しい方向であるといえる。そこで一つの利用方法として、皮膜の割レおよび皮膜に多数存在する微視孔に潤滑剤を含浸させて耐摩耗性を向上させる実験を試みることにした。

本報では、陽極酸化皮膜の化学処理および熱処理による割レの発生と潤滑油の含浸量について実験を行なったので、その結果について報告する。

2. 実験方法

2-1 試験片および電解条件

1080, 1100, 5052の3種の板材を50×30×1.5mmの大きさにした試験片を、バフ研摩後、石油ベンジンを含ませた脱脂綿でぬぐい研摩剤を除去してから、炭酸ナトリウム30g/l、リン酸三ナトリウム30g/lを含む脱脂液中で80°Cで脱脂を行なった。ついで1:1の硝酸溶液中に浸セキしてから陽極酸化皮膜を化成した。

皮膜化成には0.5% H_2SO_4 +80g/l $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ +50g/l $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と15% H_2SO_4 の2種類の浴を用い、前者では20°Cおよび30°Cの浴温度で3A/dm², 120min, 後者では0°Cおよび15°Cで3A/dm², 120minの電解条件で皮膜を化成した。なお流量は3lとし、陰極にはカーボンを使用し、電解中は空気カクハンを行なった。

2-2 化学処理

化学処理液として、酢酸ナトリウム、硫酸亜鉛、酢酸ニッケルは5g/lの濃度とし、ケイ酸ナトリウムは50g/lの濃度に脱イオン水を用いて調整した。処理は沸騰点で

† アルミニウムの陽極酸化皮膜に関する研究(第9報), 前報(第8報): 金属表面技術, 24, 74(1973)

* 長野県精密工業試験場(長野県岡谷市9959)

Ind. Inst. for Precision Machinery, Nagano Pref.

30min 行ない、ケイ酸ナトリウム-酢酸ニッケルの2段処理においては沸騰点でそれぞれ30min 処理をした。

2-3 熱処理

電気マッフル炉を用い、空気ふん囲気中で1h加熱し、空冷することにより熱処理を行なった。

2-4 潤滑油の含浸

潤滑油としては Gargoyle D. T. E. Oil Light (動粘度19), FBK オイル 35 (動粘度35), FBK オイル60 (動粘度60), モービルパクトラオイルヘビー (動粘度84) の粘度の異なる4種を用い、真空デシケータにより 10^{-3} mmHg の真空中で含浸させた。皮膜中への含浸量は、皮膜の表面に付着している潤滑油を石油ベンジンを含ませた脱脂綿で恒量になるまでぬぐい、そのときの重量と含浸前の試料重量の差から求めた。なお Gargoyle D. T. E. Oil Light は、以後 Oil Light, モービルパクトラオイルヘビーはパクトラオイルヘビーと呼ぶ。

3. 実験結果および考察

3-1 化学処理による皮膜多孔性の変化

陽極酸化皮膜の微視孔および割れ目を利用して潤滑油を含浸させる場合、微視孔の大きさや割れの密度などが重要な条件となる。電解により化成したままの陽極酸化皮膜は元来多孔性であるが、著者の研究⁹⁾によると、微視孔の大きさおよび単位面積内に存在する数は電解液の種類によって異なり、孔の径の大きい皮膜ほど孔の数は少なくなる。硫酸、硫酸-シュウ酸、シュウ酸、硫酸-シュ

図1 熱処理温度と割れ発生の関係

ウ酸-クエン酸浴で化成した皮膜のうち、硫酸浴の孔の径が $90\text{\AA}$ でもっとも小さく、シュウ酸浴の径は $310\text{\AA}$ でもっとも大きな孔で、硫酸-シュウ酸-クエン酸浴の皮膜は $230\text{\AA}$ で、これらの皮膜の中間の径の孔となっている。硫酸-シュウ酸-クエン酸浴で化成した多孔性皮膜を酢酸ナトリウム、硫酸亜鉛、ケイ酸ナトリウム-酢酸ニッケルの各種の化学処理を施した皮膜表面の電子顕微鏡写真を写真1に示す。この写真から、ケイ酸ナトリウム-酢酸ニッケル処理皮膜は完全に封孔が進行し、微視孔の存在は確認されないが、酢酸ナトリウム処理皮膜は未処理の皮膜に比較して表面の微視孔は減少しているが、完全には封孔されていないことが認められる。一方硫酸亜鉛

処理皮膜は他の処理皮膜とは異なり、表面が粗になっており、そのためか微視孔の存在ははっきりとは認められない。

3-2 熱処理による皮膜の割れ

厚くてかたい硬質陽極酸化皮膜を化成するときによく認められる現象として割れの発生がある。割れの発生状態は皮膜の化成条件、素材の種類、後処理などによって大きく異なることが知られている。割れの発生は化成浴の種類によって異なり、硫酸浴で化成した皮膜には割れが多く、硫酸-シュウ酸-クエン酸浴やシュウ酸浴で化成した皮膜のほうが少ない。さらにこれらの皮膜を沸騰水、酢酸ナトリウム、硫酸亜鉛、ケイ酸ナトリウム-酢酸ニッケルの化学処理を行なった後熱処理を行なうと、硫酸亜鉛処理皮膜は無処理の皮膜と同様に割れが少なく、沸騰水、酢酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム-酢酸ニッケル処理皮膜に多くの割

写真1 酸化皮膜表面の電子顕微鏡写真
(硫酸-シュウ酸-クエン酸皮膜, 20°C , 1080)

図2 素材の種類と割レ発生の関係

レが生じ、封孔効果のすんだ皮膜ほど割レの発生しやすい傾向が認められる。

図1は硫酸-シュウ酸-クエン酸浴および硫酸浴で化成した皮膜の酢酸ナトリウム処理とケイ酸ナトリウム-酢酸ニッケル処理を行なったものの熱処理温度と割レ発生

の関係を示し、割レの数は100倍の表面写真により一つの割レが他の割レと交わるまでのものを一つと数え、 1cm^2 中の個数で表わしたものであるが、硫酸-シュウ酸-クエン酸浴で 20°C で化成した皮膜は割レの発生は少なく、熱処理温度の上昇による割レの数の増加は少ない。一方 30°C の高温で化成した皮膜は、 20°C の皮膜に比較して割レの発生が著しく多く、熱処理温度の上昇にともない 400°C までは急激に割レの数は増加するが、 600°C になると逆に減少するようになる。 600°C の高温においては、急激に加熱されるために写真2にみられるように短時間に大きな割レが生じ、小さな割レが生じにくくなるために割レの数が少なくなるものと思われる。硫酸皮膜の場合も硫酸-シュウ酸-クエン酸皮膜の結果とほぼ同様で、高温で化成した皮膜と高温で熱処理したものに割レの発生が多い。しかし 15°C の高温で化成した皮膜においては、酢酸ナトリウム処理皮膜の割レの数は多いが、ケイ酸ナトリウム-酢酸ニッケル処理皮膜は、 0°C で化成した割レの数に近く、割レの発生は少ない。これらの結果は、Michelsonが陽極酸化皮膜の割レ発生を防止する研究⁵⁾を行ない、

酢酸ナトリウム処理、熱処理なし

 200°C 400°C 600°C

ケイ酸ナトリウム-酢酸ニッケル処理

 200°C 400°C 600°C 写真2 酸化皮膜表面の割レ発生状況 (硫酸-シュウ酸-クエン酸皮膜, 30°C , 1100)

図3 各種化学処理と潤滑油含浸量の関係

厚い皮膜はうすい皮膜よりも割れが発生しやすく、封孔処理を行なった皮膜では高温で化成した皮膜ほど割れが多くなり、長時間の封孔は割れの発生を助長し、皮膜を高温で加熱するほど短時間で割れが発生することを明らかにしており、このこととだいたい一致している。

さらに素材の違いによる割れ発生状況は、図2に示すとおりで、1080のように高純度の素材の皮膜は割れが少なく、1100の純度の低い純アルミや5052のような合金の皮膜には多くの割れが発生し、素材の純度や合金元素の種類によっても割れの発生が異なることが認められた。

3-3 陽極酸化皮膜の潤滑油含浸量

3-3-1 各種化学処理による潤滑油含浸量の変化

電解により化成させた生長型陽極酸化皮膜は、多孔質⁶⁾で染色や塗装下地などに利用されている。このような多孔質皮膜を沸騰点で数分以上化学処理を行なうと、皮膜に存在する数多くの微視孔は封孔が進行し、微視孔内に含浸される潤滑油の量は化学処理の種類により変化することが考えられる。各種の化学処理を行ない、200°Cで熱処理を行なった皮膜の潤滑油含浸量を図3に示す。各種化学処理のうち硫酸亜鉛処理皮膜の含浸量をもっとも大きく、無処理の多孔性皮膜の含浸量とほぼ同じ値を示す。このことから、写真1では皮膜の微視孔は確認されなかったが、皮膜の封孔はすすんでおらず多孔質になっているものと考えられる。硫酸亜鉛処理皮膜について、酢酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム-酢酸ニッケル処理皮膜の順で、硫酸亜鉛処理皮膜に比べて含浸量は著しく少ない。このことは化学処理により封孔がすすみ微視孔が閉そくし潤滑油が入り込めないためで、写真1の表面状態と一致する。また両者の皮膜には数多くの割れが存在するにもかかわらず、多孔性皮膜よりも含浸量が少ないことから、皮膜の割れ目に含浸される潤滑油の量は、微視孔内に含浸される量よりもかなり少ないことがわかる。

図4 化成浴温度と潤滑油含浸量の関係

3-3-2 化成浴温度

20°Cおよび30°Cの浴温度で皮膜を化成したままのものと同じ条件で皮膜を化成し、硫酸亜鉛処理後200°Cで熱処理を行なったものについて、皮膜の潤滑油含浸量を求めた結果を図4に示す。皮膜を化成したままのものは、20°Cよりも30°Cの高温で化成した皮膜のほうが含浸量が多く、約2倍の含浸量を示している。これは高温で化成した皮膜のほうが低温で化成した皮膜よりも多孔性で、皮膜内の潤滑油を保持する容積が大きいためである。皮膜化成後硫酸亜鉛の化学処理を行ない200°Cに熱処理を施した皮膜は、多孔質の皮膜化成のままのものとはほぼ同じ結果を示す。一方封孔のもっともすすんだケイ酸ナトリウム-酢酸ニッケル処理皮膜の場合には、図5に示すように、30°Cで化成した皮膜のほうが20°Cで化成した皮膜に比べて約2倍の大きな含浸量となり、浴温度が10°C上昇すると、多孔質皮膜と同様に割れ目に含浸される潤滑油の量も約2倍に増加することがわかる。

3-3-3 潤滑油の種類

粘度の異なる4種類の潤滑油を用いて硫酸-シュウ酸-クエン酸皮膜および硫酸皮膜に含浸させたときの含浸量を、図6に示す。硫酸-シュウ酸-クエン酸皮膜では、ほとんど含浸量に差は認められず、潤滑油含浸におよぼす粘度の影響は少ない。一方、硫酸皮膜においては、潤滑油の種類により大きな差が認められる。すなわち粘度の小さいOil Lightが最も含浸されやすく、ついでFBKオイル35、FBKオイル60、バクトラオイルヘビーの順で、粘度の大きいバクトラオイルヘビーの含浸量をもっとも少なく、Oil Lightの1/2以下の含浸量となる。このように硫酸皮膜の結果が硫酸-シュウ酸-クエン酸皮膜の結果と異なるのは、硫酸-シュウ酸-クエン酸皮膜の微視孔の径が230Åであるのに対して、硫酸皮膜の微視孔の径は90Åと小さく、そのために潤滑油の含浸時に粘度の影響が顕著に出るものと考えられる。

3-3-4 熱処理温度

図5 化成浴温度と潤滑油含浸量の関係

図7は無処理の皮膜と酢酸ナトリウム処理皮膜の熱処理温度を変化させたときの潤滑油の含浸量を求めた結果で、無処理の多孔性皮膜は熱処理温度が上昇してもほとんど潤滑油の含浸量は変化せず、一般に多孔性で熱処理により割れ発生が少ない皮膜はこのような傾向を示す。一方酢酸ナトリウム処理皮膜は、熱処理温度の上昇にともない含浸量は増加し、600°Cの高温の熱処理温度においては著しく増大することが認められる。このように、含浸量の増すのは熱処理温度の上昇により、割レの数が増すとともに、高温ほど割レ目の幅が大きくなり、潤滑油の浸入する容積が増大するためと考えられる。

4. 結 論

陽極酸化皮膜の化学処理および熱処理による割レの発生と潤滑油の含浸量について検討した結果をまとめるとつぎのとおりである。

(1) 化学処理により封孔のすすんだ酢酸ナトリウムおよびケイ酸ナトリウム-酢酸ニッケル処理皮膜は、熱処理により多く割レが発生する。

(2) 熱処理による割レは、高温で化成した皮膜に発生しやすく、純度の高いアルミの皮膜には少なく、純度の低いアルミやアルミ合金の皮膜に多く発生する。また熱処理温度の上昇にしたがい割レは多くなり、高温ほど割レ目の幅が大きくなる。

(3) 無処理および硫酸亜鉛処理皮膜のような多孔性皮膜は、封孔がすすみ割レ発生が多い酢酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム-酢酸ニッケル処理皮膜に比べて含浸量

図6 潤滑油の種類と含浸量の関係

図7 熱処理温度と潤滑油含浸量の関係

の多いことから、割レ目より微視孔に含浸される潤滑油の量のほうが多いことがわかった。

(4) 化成浴温度および熱処理温度は、高いほうが多くの潤滑油が含浸される。潤滑油の粘度の影響は少ないが、微視孔の小さな硫酸皮膜では、低粘度の潤滑油ほど含浸されやすい。

(1973-1-31 受理)

(昭和47年11月、本協会第46回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) 大久保敬吾, 本誌, **23**, 25 (1972)
- 2) " , " , **471** (1972)
- 3) " , " , **24**, 74 (1973)
- 4) " , " , **20**, 567 (1969)
- 5) C. E. Michelson, SAE Journal, **73**, [10], 60 (1965)
- 6) 大久保敬吾, 本誌, **20**, 566 (1969)