硬質アルマイト・潤滑アルマイト

Hard Anodic Coatings and Lubricating Anodic Coatings of Aluminum

最近はアルマイトも機能化の方向にある。硬質アルマイトに潤滑性を付加して性能をより効果的にしているのもその一例である。こうした最近の動向について解説する。

石 禾 和 夫*

Kazuo Isawa

1. 硬質アルマイトとは

アルミニウムあるいはアルミニウム合金はそれ自体はそれ程硬い金属ではないが、これを陽極酸化処理いわゆるアルマイト処理すると表面は硬くかつ耐摩耗性に優れたものになる。

一般にアルマイト皮膜には直径が数十ないし数百Åの微細孔が $1\mu\text{m}^2$ 当り数十ないし数百個存在する。陽極酸化の過程において生成される酸化アルミニウムの量は、Faradayの法則にしたがって、流れる電気量に正確に比例するが、一方同時にその生成された酸化アルミニウムは電解液によって侵食溶解され、実際に出来る皮膜の量は理論値よりは、はるかに少ない。そして皮膜が厚くなると、とくに皮膜の表面に近い部分で微細孔は侵食のため

に大きくなり、皮膜全体が柔かくなって来る。

硬質アルマイトは一般のアルマイトと較べてその硬さや耐摩耗性を特別に大きくし、あるいは厚くしたものである。そのためには基本的には陽極酸化の過程において、出来るだけ電解液による侵食溶解を少なくし短時間に皮膜を生成させればよいことになる。とくに皮膜の溶解は電解液の温度によっていちじるしく異なる。硬い皮膜を作るために具体的にはもっとも適切な電解液の種類ならびに濃度を選定し、出来るだけ低い温度でしかも電流密度を高くて短時間に皮膜を生成させることになる。なおこの際、発生する熱を出来るだけ速やかに放散させるために、強力な攪拌が必要になって来る。

硬質アルマイトの研究はすでに1940年代にN.D. Tomashov (ソ連), P. Smith (英), M. Schenk (独)らにより硫酸浴あるいはシュ

* 藤倉電線(株)取締役研究所長, 工博
〒135 江東区木場1-5-1
☎ 03 (647) 1111

* The Fujikura Cable Works, LTD.
1-5, 1-chome, Kiba, Koto-ku, Tokyo 135

ウ酸浴について行なわれた。我国でも戦後実用化研究が試みられたが、昭和40年代に入り急速に具体化し応用面でも数量面でも飛躍的な増加を見せた。

2. 硬質アルマイトの生成方法と性質

電解液としては硫酸、シュウ酸またはこれらの混合液が一般的である。硫酸浴の場合、濃度は15wt%，温度は0～5℃が望ましい。この他マロン酸やスルホン酸あるいはこれらを組合せたもの等が数多く発表され、また実用化されている。最近では常温に近い温度で硬質アルマイトを作るいわゆる常温硬質アルマイト法もいくつか開発され、電解液としては硫酸・シュウ酸・クエン酸混合液や硫酸・ホルムアミド・酒石酸混合液等がある。

電解方式は基本的に大きく分けると①直流定電流法、②直流交流重畳法、③定電力法の3つがある。直流定電流法では電流密度を数ないし数十アンペアに上げることが出来る

図1 定電流法による各種アルミ合金の電圧上昇曲線

が、電圧の上昇度は合金の種類によってかなり異なる(図1)。電流密度が高いため“焼け”(burning)を生じ易いので攪拌はとくに強力に行なうことが要求される。直流交流重畳法はとくに銅や珪素が多く含まれる合金にたいして有効で、“焼け”の発生も少なく電流密度もさらに大きくとれる利点がある。定電力

表1 硬質アルマイトの処理例

電 解 浴	浴 組 成 (%)	浴 温 (°C)	電 流 密 度 (A/dm ²)	電 圧 (V)	処理時間 (min)	膜 厚 (μ)	色 相
硫 酸 系	硫酸10～20	0±2	D. C. 2～4.5	23～120	60以上	40以上	灰 色
硫 酸 系 M. H. C. 法	硫酸15	-1～4.5	D. C. 2～2.5	25～60	60	40～50	灰 色
硫 酸 系 Kape法	硫酸10	10	250W/dm ²	15～80	60	100～130	灰 色
硫 酸 系 Hardas法	硫酸10～15	0～4	5	D. C. 20～140 A. C. 10～70	240	100	灰 色
硫 酸 系 Sanford法	硫酸12, 2-アミノ エチルスルホン 酸0.02～0.05M/Lr	2	4以上		60	60	灰 色
硫 酸 系 日 軽 総 研 法	硫酸10～15 ジカルボン酸	10以下	4以上		60	60	灰褐色
シュウ酸系	シュウ酸3～5	3～5	D. C. 1～20 A. C. 1～20	D. C. 40～60 A. C. 80～200	60以上	20以上	黄褐色

法は Kape らによって提案された方法で、発熱量がつねに一定になる様に設定されているために異常発熱による皮膜の侵され方が少なく、良質の皮膜が得られる。これらの諸方式の他に最近では種々の電流波形を用いる方式が数多く検討されている。横山ら¹⁾の断続波形を用いる方式も実用化されているが、これは電流の回復効果を利用して“焼け”の発生を防止することに効果があり、割合に高い浴温でも高速度で硬い皮膜が得られると言われている。表 1 に硬質アルマイト処理の電解浴と電解条件の一例を示す。

こうして得られた皮膜は表面から内部に行くにしたがって硬さは急激に増加する。平均のピッカース硬度は400～600である。表 2 にテーバー摩耗試験10,000回転後の試料の摩耗した厚さを示すが、他の硬い耐摩耗材料と比較

表 2 各種材料の耐摩耗性

試 料	摩耗した厚さ(μ)
硬質アルマイト	7
硬質クロムメッキ	10
シアン化焼入れした軟鋼	9
軟 鋼	17
2S-O アルミニウム	45

べて硬質アルマイトははるかに優れている。膜厚についてはとくに規定はないが、硬質アルマイトの特徴を出すために40～50μmにすることが多い。得られる最高の厚さは筆者らの経験によれば純アルミニウムで300μm、アルミ合金で100～200μmである。この他に皮膜が緻密で厚いために耐食性も優れ、また電気絶縁性も高く、耐圧数千ボルトという値も得られている。

3. 潤滑性硬質アルマイト

最近ではアルマイトに関しても機能化という問題がクローズアップされて来た。硬質アル

マイトも単にその硬さや耐摩耗性だけでなく、さらにその上に潤滑性を付加しようとする試みがなされている。すなわち硬質アルマイトは緻密で硬く、耐摩耗性に富んだもので硬質クロムめっきをしのぐものであるが、硬質アルマイトを摺動部分や回転部分に用いる場合、相手組合せ材や摺動、回転の条件にもよるが静止摩擦係数と動摩擦係数との差が大きいいわゆるぎくしゃく運動(スティックスリップ)をおこしやすく、そのため相手材と凝着をおこし硬質アルマイトがはく離してアルミニウム地肌が現われ、かじりや焼きつきをおこすという問題がある。これを防止するためかなり前から硬質アルマイトの潤滑化の研究が進められており、硬質アルマイトの孔や表面のキレツの中に二硫化モリブデン、二硫化タングステン、硫化鉛、黒鉛、テフロン等の潤滑性物質を含浸したり被覆したりすることが行なわれている。2～3の具体例としては、①二硫化モリブデンやふっ素系樹脂、黒鉛系粒子をコンパウンドと混ぜて硬質アルマイトの皮膜上に塗装焼付けするもので、例えば「サンコート方式」²⁾と呼ばれるものがある。②硬質アルマイトの孔の中にテフロンを含浸および被覆しこれを融着させるもので、これは宇宙開発ロケット部品への応用を目的にして米国のマグナプレート社で開発されたもので「タフラム」³⁾と呼ばれる。③硬質アルマイトを加熱してキレツを増加させ、このキレツや孔の中に単独の潤滑油やシリコン油を、あるいは二硫化モリブデンや有機モリブデン化合物を鉱物油に分散させた形のものを含浸させたりする方法で大久保⁴⁾の研究がある。ただ硬質アルマイトの表面の孔は非常に小さいので、これらの方法では微細孔の奥深くまで潤滑性物質を十分に含浸させることは難かしいとされている。筆者らが試みた0.1μm径の二硫化タングステン超微粉末を硬質アルマイトへ電気泳動着させた結

果でも、X線マイクロアナライザによると硬質アルマイトの表面近傍に微かに固着しているだけである。図2にその分析結果を示す。

最近、筆者ら⁵⁾は潤滑性物質を皮膜の孔の中に水溶液の形で含浸し、孔の中で結晶固化させようという試みに成功している。これは例えばチオモリブデン酸アンモニウムの水溶液中で硬質アルマイトを陽極にして電解し、孔の中に二硫化モリブデンを電析させる方法である。さらに詳しく述べると、通常水溶液の形で電析させる場合は陰極反応であるが、この場合は $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ の形のものが水中で NH_4^+ と MoS_4^{2-} に解離し、通電によって陽極側のアルマイトの二次化成がおこるとも

図2 X線マイクロアナライザによるAl, Wの分析結果

図3 X線マイクロアナライザによるAl, Moの分析結果

に陽極に移動した MoS_4^{2-} は孔中で酸化され、二硫化モリブデンや三硫化モリブデンになって沈積する。この形のものを300~400°Cに加熱すると皮膜の中でいずれも結晶性の二硫化モリブデンになることが確認されている。

図3はX線マイクロアナライザによる分析結果であるが、二硫化モリブデンは孔の奥深くまで含浸されていることがわかる。図4ならびに表3にこの処理を施したときの皮膜の動摩擦力、動摩擦係数を示す。図、表からもわかるように摩擦組合せ相手が変わっても動摩擦係数は $1/3 \sim 1/2$ に減少し、かつ連続摩擦運転を行なっても焼きつかず潤滑性に優れていることがわかる。この処理によって耐食性、非粘着性等も優れたものになる。

チオモリブデン酸アンモニウムの他に、同様にチオタングステン酸アンモニウム水溶液中からも、二硫化タングステンや三硫化タングステンを硬質アルマイトの孔の奥深くから電析させ含浸することが出来る。

図4 動摩擦力の変化

表3 潤滑処理による動摩擦係数の変化

摩擦相手材	処理前	処理後
焼入鋼 (Hv650)	0.64	0.23
硬銅	0.66	0.30
真鍮	0.40	0.24
硬質クロムメッキ	0.64	0.28

写真1 #100 エメリー紙と 3kg 荷重で500回往復摺動した時の表面の摩耗状況

図5 黒鉛分散アルミ焼結体の陽極酸化による摩耗減量の変化

別の新しい試みとしてアルミ粉末の焼結体に黒鉛や二硫化モリブデン、ボロンナイトライド等の潤滑性粒子を均一に分散させたものを硬質アルマイト処理することも行なわれている⁶⁾。こうすると潤滑性成分を皮膜中に含み潤滑性がいちじるしく向上し、耐摩耗性の大きな皮膜になる。図5に見るように、1wt%黒鉛分散アルミ焼結体の陽極酸化後の耐摩耗性はいちじるしく向上している。また写真1は500回摺動した後の表面状態を示すものであるが、アルミ焼結体、あるいは1%黒鉛分

散アルミ焼結体の場合は、いちじるしく摩耗されているのにくらべ、陽極酸化処理したものは、摩耗が極めて少ないことがわかる。

以上硬質アルマイト、潤滑アルマイトの現状について述べたが、初期の低温処理の方式から最近では電解溶、電流波形その他の検討により次第に常温での高速化、硬質化の技術が進み、またさらにその性能を高める機能化の研究も実を結んで来た。こうした技術の進展によって今後一層広い用途が数多く開拓されて行くものと思われる。

参考文献

- 1) 横山一男; アルミニウム新聞, 第64号, 1978
- 2) サンエス潤滑(株)「SUN COAT」カタログ
- 3) 金属表面化学(株)「TU FRAM」カタログ
- 4) 大久保敬吾; 近畿アルミニウム表面処理研究会誌, 64, 1977
- 5) 猿渡光一, 石禾和夫, 前嶋正受; 金属表面技術協会第56回学術講演大会要旨集
- 6) 石禾和夫, 前嶋正受, 鈴木孝雄; 金属表面技術協会第59回学術講演大会要旨集