Al アノード酸化による硬質皮膜の諸特性

富 田 節 夫*

Properties of Hard Anodic Oxide Films on Aluminum

Setsuo TOMITA*

Key Words: Anodic Oxide Film, Hard Anodizing, Break Down Voltage, Wear Resistance, Hardness

アノード酸化による硬質皮膜は普通皮膜と比較して、「氷」と「霜」という表現をするとよく分かる。生い立ちから推移、化成法その他をごく簡単に解説してみた。

1. 硬質酸化の生い立ちと推移

Al, Al合金を酸化して化成した酸化膜は(イ)耐食性, (ロ)耐摩耗性, (ハ)耐熱性, (ニ)電気絶縁性などの特性を持っている。従来は(イ)の特性, つまり耐食性を活用し, 又, 有機染料などによる着色で美しい装飾用品としての利用が主であった (イ)及び(ニ)は等閑視されてきた)。

1960年頃から厚くて硬い酸化膜の化成についての研究が進み, その先鞭をつけたのがドイツにおけるしゅう酸, ソ連及びイギリスにおける硫酸によるものであった。特にソ連のTomashov氏は硫酸電解液を冷却することで酸化によるAl溶解率を鈍化させ得ることを立証し, わずかなAl溶解で250 μ mの膜厚化成に成功した。そしてこの酸化膜は非常に卓越した耐摩耗性, 耐熱性, しかも油の吸収保持が出来るため, シリンダー, ピストン, その他に使用出来るようになった。

厚くて硬い酸化皮膜の化成は各国で「硬質陽極

酸化」(Hard Anodizing)の名称で広く実用化されるようになった。Al合金を使って硬質酸化皮膜の化成可能な部材は, ピストン, シリンダー, シリンダーライナー, 油圧装置, 緩衝装置, ガスタービン, エンジン部品, 歯車など, 表面が硬くて耐摩耗性の良いことを要求されるものである。

数多くの応用例の中で, Al硬質酸化皮膜か硬質クロムめっきのどちらが適用されるかを比較検討した結果ではAl硬質酸化皮膜の方が安価で密着性に秀れ, しかもほとんどのクロムめっきのものより油の保持率も良いことなどから用途が増えている。反面, 全てのAl合金に適用出来ない欠点もある。

2. 厚くて硬い酸化膜の化成

Alアノード酸化皮膜の厚さは電解液組成, 温度, 電流密度及び合金成分に影響されることを踏まえて実施条件を検討しなければならない。その最大膜厚は与えられた電解液の温度の高低, 電流密度及び電圧の増大, そして電解液濃度の増加によって得られる。

低温, 高電流密度での硬質アノード酸化皮膜と通常の酸化皮膜とを比較すると丁度「氷」と「霜」くらいの違いであると説明すると分かり易い。

研究者諸氏により解明されたように, 電圧上昇の現象は単にアノード酸化皮膜の厚さの成長だけでなく, 皮膜化成の過程で個々のセル径が大きくなるに従って多孔率が低下する。それは硬さの増

* 富田電化研究所 (〒444-01 愛知県額田郡幸田町深溝大皿1-2)

Tomita Electrochemical Laboratory (1-2, Fukozu Ozara, Koda-cho, Nukata-gun, Aichi 444-01)

大を意味し、同時に高電圧によりバリアー層（障壁層）が厚くなり、耐食性及び電気絶縁抵抗値が大きくなる。

実際に硬質アノード酸化皮膜の化成は、今までは硫酸濃度 5～15%，電流密度 3 A/dm²，温度 + 5℃以下で，強力な空気又は機械的かく拌で処理して得られた。

近年，硫酸ほど溶解力が強くない有機酸系統の電解液で，高温，高電流密度化成の研究が進んで，これに関しては，少し発表されているが，ほとんどが電解発色（Integral Color）アノード酸化液より発展してきたものである。

2. 1 硬質アノード酸化膜化成各論

(1) 硫酸法

硬質アノード酸化膜化成法の主体は直流，硫酸電解液使用のものであり，代表的なものは次の通りである。

(イ) ソ連 Tomashov 法

20%硫酸液，1～3℃，2～5 A/dm²，
20～120V，約200 μm/240分

(ロ) アメリカ M. H. C法

15%硫酸液，0℃，2～25A/dm²，
25～60V，約200 μm/240分（図1参照）

(ハ) ハンガリー Dilute 法

0.5～2.5%硫酸液，- 1～+ 1℃，
4～20A/dm²，45～60V，Hv600～620，
150～200 μm/60分

（強い肌荒れ，後処理研磨必要）

ただ，非常に厚いバリアー層（約380 Å）
が出来る。

図1 純AlでのM. H. C硬質アノード酸化皮膜の成長と時間

表1 硬さによる酸化膜の分類

皮膜の種類	硬さ (HV)
超硬質皮膜	450以上
硬質皮膜	350～450
半硬質皮膜	250～350
普通皮膜	150～250
軟質皮膜	150以下

（大久保敬吾氏による）

(2) その他の酸及び混酸法

(イ) アメリカ A. H. C法

12%硫酸 (130g/ L)，1 %しゅう酸 (14g / L)

9～11℃，3.9A/dm²，10～30V，約25 μm/ 20分，50 μm/40分

(ロ) アメリカ Sanford 法

① 7 %硫酸，他4種類，-10℃，1～2 A/dm²，15～60V，約50 μm/53分

② 50g/Lしゅう酸，他3種類，黒色皮膜，
25～50 μm，HV 1,400

Sanford法に関しては上記のような報告がなされているが，混酸の種類が多く，現場での液管理が困難，また②液ではHV 1,400と報告されているが含水アルミナの硬さとしては信じ難い。ただ，本法では硫酸法で不可能のAl合金処理が可能といわれている。

(ハ) 日本 しゅうぎ酸法¹⁾

80g/Lしゅう酸，50g/Lぎ酸，15～27℃，
2～6 A/dm²，60～200V，約500 μm/ 720分，HV 445，電気絶縁耐圧5,000V/ 100 μm

まだ多くの方法が提唱されているが，従来の硫酸法に替って広く工業化され実施されていない。

(3) 給電の条件

直流，交流，交直重畳，交直パルス，電流反転，他特殊波形のものなど多くの手法が開発されている。しかし，一般的には直流が主流であり，直流処理では困難なAl合金処理には交直重畳かその系統のものが採用されている。

硬質アノード酸化法で直流に交流を上乗せする手法はしゅう酸アノード酸化で実用化され，しゅう酸法の完成に大いに貢献した影響による。

イギリスにおいてこの手法を用いたのはHardas

図2 硬質アノード酸化用電解装置

法であるが、なぜか途中から硫酸法に変更されたようだ。しゅう酸アノード酸化での交流の効果は、先ず第一に許される範囲内で電流密度を上昇させることにある。しかし純AlとかMg含有の合金の硬質アノード酸化用としてはあまり効力はない。

交流の上乗せ使用は重金属を多く含むAl合金の処理には大変に有効で、時には必須条件となる。

(4) 冷却とかく拌

硫酸法以外では高温処理可能な方法もあるが、今のところ硫酸法が大方を占めているので、高電流密度、高電圧処理には冷却は絶対条件である。

0℃のような温度条件を保つには水による冷却は明らかに不可能であり、何らかの冷却剤が必要となる。近来、冷凍器とか耐酸ポンプなどは非常に優秀な性能のものが市場に出、これらを組み合わせて必要温度の電解液を常時循環させ普通アノード酸化も、また硬質アノード酸化も必要に応じて処理できる。しかもかく拌も従来のものと異なり、液循環中、浴槽中で処理物の下及び必要に応じて側面からも1.5m/sec位の速度で噴射し、速やかに処理物の発生ジュール熱を消散させる。又、それでも熱消散に不足の時は、補助的に空気噴射で更に強力、有効に作用する方法を採用しているアノード酸化装置²⁾が開発実用化されている。その装置の簡単な説明図を図2に示す。

本装置は多目的アノード酸化装置で普通アノ-

ード酸化及び硬質アノード酸化が処理でき、電解液用酸も種々使用が可能である。

(5) ラッキング治具の検討

普通アノード酸化膜の化成以上に、硬質アノード酸化膜化成には治具にセットする電氣的接触が均一で良好な状態であるよう心掛けねばならない。

工業生産における均一な品質の処理物を作製しようとする時は、この点に注意しなければならない。特に硬質アノード酸化の時、不良を出すとほとんど再生は不可能である。それは厚い皮膜はく離により仕上がり寸法が狂うからである。

アノード酸化処理で最も実務的に困難な事は電流分布の均一化である。いかにして処理物全てのラッキング圧力を均一にするか、そしてまたいかに発生ジュール熱を均等に消散させるかが良品製作の鍵である。

今まで各国の研究者によって、Alアノード酸化法に関して膨大な研究発表がなされている。しかしながら、均一なアノード酸化膜の生産の鍵と思われるラッキング治具に関する報告は少ない。

従来、治具関係にはAlまたはAl-Mg合金、Al-Si-Mg合金などの丸棒とか線材の組み合わせで、更に「ねじ圧」と「ボルト」、「レバー」などを工夫し消耗材（一度酸化すると酸化膜は絶縁性があるためそのつどはく離しなければならない）として使用してきた。しかしながら、近年、Ti材を

使用した「ラッキング」治具が考案され、Al のように消耗材としてではなく半永久的に使用出来るようになった。Ti 材の欠点としては第一に電気伝導率が悪く、Cu の 3 %, Al の 4.8% しかない。従って治具自体の発熱も考慮しなければならず、また水素脆性があるため細い線材などは経時変化して折れ易いことである。また欠点というほどではないが、200 Å 程の酸化膜が出来ると若干の通電性が悪くなる。その時は硝酸で脱膜するとよい。

何れにしる硬質アノード酸化の工業的生産において、均一な品質のものの製作の鍵は「ラッキング治具」の良否にあることに注意しなければならない。

3. 硬質アノード酸化皮膜の特性

アノード酸化皮膜の特性は前述したように、大きく分けて耐食性、耐摩耗性、耐熱性、電気絶縁性の 4 つがある。

3. 1 硬さ

硬質アノード酸化皮膜では耐摩耗性が最も大きな目的である。耐摩耗特性の測定には時間がかかるため、判定の参考として比較的測定の楽な「ヴィッカーズ硬さ」HV が使われることが多い。

3. 2 耐摩耗性

前項で記述したように耐摩耗性を判定する参考として「硬さ」との関連を用いるとした。表 2 に「テーバーアブレーザ」で実験した結果を示す。これによると硬質アノード酸化皮膜は Al 素材

(5052) のほぼ 32 倍、焼入 SK 4 鋼や、硬質クロムめっきのものより秀れた耐摩耗性を示している。

耐摩耗性を要求される部材としては、SK 4 鋼や銅系統に硬質クロムめっきしたものが多かった。しかしながら、前述したことなどから、硬質アノード酸化皮膜を施した部材の採用範囲が広がって来ている。このような傾向は、硬質アノード酸化皮膜の応用として今後の進展を考えるうえで重要なことである。

3. 3 耐食性

硬質アノード酸化皮膜は、普通酸化皮膜より耐食性に秀れているようだが、厚い皮膜が必ずしも良好な耐食性を持つとはいえない。その理由としては厚い皮膜にはクラックが多く毛細管現象で湿気が入り込み、耐食性が低下するからである。しかも硬質アノード皮膜は最適の「すり減らし」抵抗を保持するためにしばしば未封孔のまま使われることがある。しかし多くの研究者の報告では、普通酸化皮膜より耐食性は良好であるとしている。

3. 4 耐熱性

硬質アノード酸化皮膜は断熱体であるため、良好な熱放散が必要とされる適用には不向きである。しかし、この皮膜は非常に秀れた耐熱性を示す。このような特性を活かした適用が進められている。例えば、ディーゼルエンジン用の高 Si 含有の Al 合金ピストンでは苛酷な熱衝撃に充分耐えている。実際ドイツでは自動車用ディーゼルエンジンのピストンに未処理のものはクラックが発生するが、硬質皮膜処理したのものにはトラブルがないとの報告もある。その他航空機産業においては、直接火炎に衝突する部材への硬質アノード酸化皮膜の耐熱性の応用が研究されているようである。

3. 5 電気特性

Hardas 法によるアノード酸化皮膜の破壊電圧を表 3 に示す。このように皮膜は高い絶縁性があり、熱水封孔処理とワックス（パラフィン）塗布によって更に改善される。また、Martin 社では破壊電圧を 3,750V まで引き上げすることに成功している。高い破壊電圧は化成電圧が高く、バリエー層の厚さが増大しているからである。

1989 年、富田が発表したしゅうぎ酸法による耐電圧皮膜の形成法により化成された皮膜は、破壊

表 2 各種材料の耐摩耗性の比較

材 料	摩耗量 (mg)
アルミニウム (1080)	632.0
” (1100)	540.8
” (5052)	388.6
硬質アノード酸化皮膜	12.3
SK-4 鋼	100.4
” (焼入れ)	18.6
硬質クロムめっき (Hv947)	45.6
” (Hv1003)	29.1

20,000 回転の摩耗量, 摩耗輪 CS-17, 荷重 1 kg

(大久保敬吾氏による)

表3 Hardas 皮膜の破壊電圧V

厚さ(μ)	未封孔	熱水封孔	熱水封孔 パラフィン充填
25	250	250	550
50	950	1,200	1,500
75	1,250	1,850	2,000
100	1,850	1,400	2,000

表4 富田法によるアノード酸化皮膜の破壊電圧V

厚さ(μm)	未 封 孔		熱 水 封 孔	
	D. C	A. A	D. C	A. C
20	1,500	740	2,940	2,180
50	4,400	1,480	4,740	3,720
100	>5,000	2,170	>5,000	4,280
150	>5,000	3,350	>5,000	4,450

熱水封孔は60～120分（日軽技研 平山氏測定）
東洋精機の絶縁耐圧測定装置（5,000V点）26φ/m
ステンレス棒を100g加重で押しつけ測定（破壊電流：40mA）

電圧を飛躍的に増大させた。これを表4に示す。

Alのアノード酸化皮膜の大きな利点は500℃位の温度上昇の時でも、普通環境と同じ程度の電気絶縁性を保つことである。その反面、破壊電圧の正確な値を保証することは困難である。なぜならば合金組成の不均一、それによる酸化皮膜厚さの不均一、クラック、湿気など、さまざまな要因により複雑な現象が起こるからである。

未封孔の陽極酸化皮膜の誘電率は7.4～7.6であり、ある学者の研究によれば、その温度係数は20～100℃では1度当たり約0.06％である。これは同質の無孔構造のバリアー層に引用されている値の8～10より多少低い。また50μm皮膜の比抵抗を次のように引用している。

40×10¹⁴ ohm. cm²/cm 20℃
8×10¹⁴ ohm. cm²/cm 100℃
1.1×10¹⁴ ohm. cm²/cm 200℃

これらの値は硝子、磁器、雲母と大体同じである。硬質アノード酸化皮膜の高い絶縁性、良好な熱伝導体の組み合わせは、電子部品の絶縁体としては他の材料より秀れている。

3. 6 その他の特性

硬質アノード酸化皮膜の特性には熱特性、多孔性、機械的強度、疲労特性、合金組成の影響、表面仕上げの影響など、まだ相当詳細に記述しな

ければならないと思うが紙数の関係もあり、また私の不勉強もあり割愛させて頂く。

4. 硬質アノード酸化皮膜の適用

Al硬質アノード酸化皮膜の化成に適した基本材は、純Al、次いでAl-Mg-Si合金、Al-Mg合金、AlZnMg合金の展伸材を機械加工した部材で、鋳造材、特にダイキャスト材は少々困難である。特にADC-12のようにCu及びSiの含有量が高く、鋳造時に表層が急冷されてチル層を形成し組織が不均一なもの、また展伸材でもCuの含有量の高い物などは、均一な硬い酸化皮膜の化成が非常に困難である。

一般的に硬質アノード酸化皮膜の適用には、第一に使用個所をよく認識して基本材を選定し、次に「すり減らし」抵抗が要求されるようなものには化成前の機械加工の面粗度をかなり高いものとし、しかも化成後の処理として研磨またはラッピングなどを施すべきである。

「すり減らし」抵抗では硬質アノード酸化皮膜でHV 450は工具鋼のHV 950に匹敵するといわれる位、適材適所の言葉通り適切な使用をすればかなり有効な効果が出る。

硬質アノード酸化皮膜を施した機能部材は、他の金属使用に比較して軽量化が図れるという点を重視すべきである。

従来、Al表面処理はサプ的に考えられ、機械材料などの技術者から等閑視されがちであった。今後はAl表面処理によって所望の特性向上及び軽量化などを重視してAlの使用範囲の拡大を望みたい。

実際に世界各国で実用化され、活用されている部材をリストアップすると次のようになる。

複合シリンダー、カム軌道、織物用ボビン、Vプーリの溝、燃料ポンプと噴射器、連発銃の弾薬ガイド、起重機のガイドレール、フィルム映写機、オートバイのスプロケット、帯鋸のテーブル、歯車、階段の突出部、空気バルブ、航空機冷房装置のローターの覆い、ポンプ、魚雷胴体、ピストンリングの溝、硬質皮膜が部分的に耐摩耗性を要求される装飾用の光輝を出したドアハンドル等々

である。

終りに本稿は、小生43年の実務経験、特に硬質陽極酸化は15年の悪戦苦闘の結果と、座右の参考書としてきたイギリスのWernick & Pinnerの「The Surface treatment and finishing of Aluminum and its alloy」,「日本表面処理便覧」等を参考にした。破壊電圧の件に関する日軽技研平山室長のご協力に感謝します。

(1990-8-29 受理)

参考文献

- 1) 冨田節夫; 特許元 1-1522354 (Al の耐電圧皮膜の形成法)
- 2) 冨田節夫; 実用新案 1.777.354

◇ 新著紹介 ◇

さびのおはなし

増 子 昇 : 著

日本規格協会, B 6 版, 128頁, 1,100円 (消費税込)

まず、書店でお求めいただき、鞆の中に納めてください。電車の中でも、自宅の書斎でも、是非ご一読をおすすめいたします。本書は、数ページ毎に漫画イラストがあり、明快、的確な文章とともに大変読みやすい解説書です。本書の特徴の一つは、金属材料が腐食環境の下で生成する表面皮膜の性質によって、腐食現象を、不動態皮膜型、自然化成皮膜型、さび層皮膜型に分類し、それぞれについて腐食皮膜の発生と成長について解説を試みている点です。本誌の読者で、金属の腐食・防食が専門ではない方々には、この問題をより身近なものにするた

め、また、専門の近い方には、これまでの知識をもう一度整理するために最適の著書です。

本書の全体を通じて、金属材料の腐食・防食の社会的重要性を極めて明瞭に読み取ることができます。本誌の読者はむろんのこと、より広い分野のエンジニアに読まれることが望まれます。

(慶應義塾大学 岸 富也)

* ㈱日本規格協会 (〒107 東京都港区赤坂4-1-24,
☎ 03-583-8001)