

新・アルミニウム陽極酸化法 「スーパーアルマイト」、「イーマイト CL」及び「イーマイト SH」技術 の開発

*Development of New Anodized Aluminum "Super Anodizing",
"E-MaitCL" and "E-MaitSH"*

吉本 光宇 * Mitsutaka Yoshimoto

一般のアルマイト皮膜の耐食性、耐摩耗性及び硬度など機械的物性を格段に向上した新・アルミニウム陽極酸化法である「スーパーアルマイト」、「イーマイト CL」及び「イーマイト SH」の開発に成功した。

1. はじめに

当社（㈱熊防メタル、前田博明社長）は、九州の中心、熊本市に位置し、アルマイト処理をはじめとした無電解ニッケルめっき、亜鉛めっき等各種表面処理を行なっている。

地域的に半導体、液晶製造装置や自動車関連メーカーが多数存在するため、これらのメーカーをはじめ、部品メーカー、機械加工業者などが主要な顧客となっている。

半導体、液晶及び自動車部品製造分野での表面処理では、目的に合致しためっき皮膜の特性や表面処理の容易性、また低コスト材料が求められるため、金属材料として切削加工等機械的、また電気的、熱的にも良好な特性を持っているアルミニウム材料が広く用いられている。

これまでは、アルミニウムの表面処理として、主に防食及び装飾を目的とした普通アルマイト（別名：白アルマイト）処理と表面硬質化及び耐摩耗性の付与を目的とした硬質アルマイト処理が広く利用されてきたが、

- 普通アルマイトの膜厚は、数 μm 程度と極めて薄く、耐食性、耐摩耗性及び硬度がそれほど大きなものではなく、機械的接触によってキズが付きやすく、簡単に酸化膜の破壊や剥離が生じる場合がある。
- 硬質アルマイト皮膜は、アルミニウム基材まで貫通したクラックが生じるため、アルミニウム基材が腐食損傷し、パーティクルが発生する場合がある。
- 従来の硬質アルマイト処理法では、化成時間が長くなると、皮膜硬度・耐摩耗性が低下する傾向があり、厚膜硬質化処理は困難である。

* ㈱熊防メタル

など酸化膜特性上の問題点を多々抱えている。

近年、さらなる省エネルギー、低コスト、軽量化の要求から、特に半導体・液晶部品の製造装置をはじめ、高耐摩耗性・クラックレスの硬質膜などが求められており、また自動車部品の中でもアルミニウム系部品には厚膜硬質化処理が求められている。

その上、環境保全の面から実施される各種規制強化への対応、酸性雨・環境汚染物質に対する表面改質が要求されていることなど、これまでのアルマイト皮膜の枠を越えた機械的特性向上のニーズがますます高まっている状況である。

当社では、このような世の中の環境変化、ニーズの多様化に対応するため、従来のアルマイト特性上の問題点の改善、ならびに新しい機能性を付与することを目的として「新・アルミニウム陽極酸化法」の開発に取り組んできた。

そこで、本稿ではこのような業界からの高いニーズに応え、一般のアルマイトと比べ皮膜の耐食性、耐摩耗性及び硬度など機械的物性を格段に向上した新・アルミニウム陽極酸化法である「スーパーアルマイト」、「イーマイト CL」及び「イーマイト SH」の3種類の開発に成功したので、その処理法の概要を紹介する。

2. 開発技術

「スーパーアルマイト」、「イーマイト CL」及び「イーマイト SH」は、当社オリジナルの陽極酸化処理名である。以下に、それぞれの技術概略について記す。

○「スーパーアルマイト」：普通アルマイト皮膜と比べ耐食性、耐摩耗性及び硬度を一層向上させた処理で、普通アルマイトの代替処理として利用可能である。

○「イーマイト CL」：耐摩耗性、皮膜硬度は一般の硬質アルマイト並であるが、耐食性が一層向上したクラックレスの硬質アルマイト処理である。

○「イーマイト SH」：高耐食性・高耐摩耗性・厚膜硬質化を実現した処理で、一般の硬質アルマイト代替処理として利用可能である。

2.1 開発技術の基礎及び原理

アルミニウム及びその合金は、表面に自然酸化膜が形成されるため、耐食性に優れているが、その膜厚は数 nm と非常に薄く、機械的接触などによってキズがつきやすい。この欠点を補うため、アルミニウム表面に電気化学的に酸化膜を形成することが工業的に広く行われ、アノード処理法または陽極酸化法として知られている。

一般にはアルミニウム陽極酸化処理として、処理コストが安価で、金属感があり、また染色性が良いとされる室温付近の硫酸浴による普通アルマイト処理が行われているが、(1) 酸化膜形成に対する電流効率が低い、(2) 酸化膜の硬さが小さく、さらなる耐摩耗性の改善が望まれる、といった課題も抱えている。一方、低温硫酸浴による硬質アルマイト法では、高硬度で耐摩耗性に優れた酸化膜が得られるが、酸化膜表面にクラックが多量に発生する問題点が指摘されている。

従来のアルマイト法では、電解液として硫酸を利用するため、酸化膜に対する溶解力が大きく、浴温の変化によって酸化膜の構造、機械的物性など膜質が大きく変わる。それ故、室温付近の浴温である普通アルマイト処理法では、皮膜硬度が Hv100~200 と低く、耐食性及び耐摩耗性はそれほど大きなものではない。一方、低温硬質アルマイト法では、皮膜硬度が Hv250~400 と高く、耐食性及び耐摩耗性に優れているが、クラックが多量に発生する欠点がある。

図1に示したようにアルミニウム陽極酸化膜は、微細孔を持つ多孔質層とバリアー層と呼ばれる2つの層から成り立っている。一般的にその酸化膜構造が微細化されるほど、酸化膜の耐食性、耐摩耗性及び硬度が向上されると言われている。

そこで、当社では従来のアルマイト処理におい

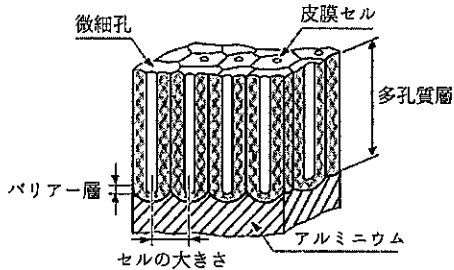


図1 アルミニウム酸化皮膜構造

て、化成中に酸化膜が軟質化（溶解）しやすい、化成電圧が上昇しやすいことに着目し、電気化学的にアルミニウムに対する酸化作用の強化と化成中の電気抵抗を低減させ、一般のアルマイト皮膜構造をさらに微細化することを目的として研究を行った。

2.2 開発技術の処理特徴

以下に、開発技術の処理特徴について記す。

- 液温、電流密度を変化させても良好な皮膜が化成できる。
- 高電流密度下においても皮膜に『ヤケ』や『電食・溶解』が発生せず良好な皮膜が化成できる。
- 特殊な電源や設備を必要とせず、一般的なアルマイト処理から高速酸化処理が可能である。
- 高電流密度処理が可能のため、短時間で厚い皮膜が化成できる。

3. 開発技術の酸化膜の特長及び物性

3.1 「スーパーアルマイト」

「スーパーアルマイト」は、高品質な普通アルマイト処理である。皮膜の色は普通アルマイトと変わらないが、より硬い皮膜が形成される。次に、普通アルマイトと比較しながら、「スーパーアルマイト」皮膜の特長及び物性について紹介する。

3.1.1 特長

「スーパーアルマイト」は、普通アルマイト皮膜の優れた金属感、染色性などの特徴を維持しながら、さらに「キズがつきにくい」、「腐食しにく

い」、「表面荒れが少ない」など機械的特性を併せ持った高品質・低コストを実現したアルミニウム陽極酸化法である。

「スーパーアルマイト」処理は、以下のような特長を有する。

- 透明な酸化膜を形成するため、金属感が優れる。
- 機械的キズが付きにくく、耐食性が高い。
- 面粗度変化が少ないため、平滑性に優れる。
- 自然発色が少ないため、良好な染色性を有する。

3.1.2 物性

「スーパーアルマイト」、普通アルマイト処理を施したアルミニウム試料（A1100）を用いて、アルミニウム陽極酸化膜の硬度、耐食性及びSEM観察を行った。

【硬度・耐食性】

硬度は、マイクロピッカー測定器により、負荷 25g に基づいて測定を行った。図 2 に、アルミニウム素材、普通アルマイト及び「スーパーアルマイト」の皮膜硬度及びその測定値を示す。

硬度測定から、「スーパーアルマイト」はアルミニウム素材と比較するまでもなく、普通アルマイトよりも高い硬度が得られることが明らかになった。また、表 1 に示したように「スーパーアルマイト」は、普通アルマイトと同じ膜厚でも、耐食性が 2～3 倍まで向上することが明らかになった。

また、前項で記述した「スーパーアルマイト」皮膜の「キズが付きにくい」特長は、酸化膜の硬度

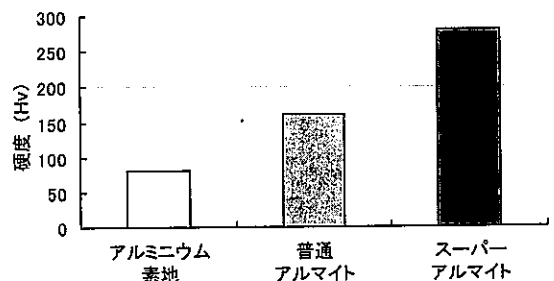


図2 アルミニウム素地、普通アルマイト及び「スーパーアルマイト」の皮膜硬度

表1 「スーパーアルマイト」と普通アルマイト皮膜の硬度測定及び耐食性試験結果

処 理	標準膜厚	硬 度	耐食性 ^{注)}
「スーパーアルマイト」	5~10 μ m	Hv200~300	32時間 (RN:9.8)
普通アルマイト	5~10 μ m	Hv100~200	16時間 (RN:9.5)

注)耐食性: JISH8681に基づき、キヤス試験実施

が向上したことに起因するのではないかと考えられる。

【SEM測定による表面形状観察】

「スーパーアルマイト」及び普通アルマイト処理を施したアルミニウム試料 (A1100) の表面形状を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。写真1は、(a) 「スーパーアルマイト」、(b) 普通アルマイト皮膜のSEM像である。SEM写真から、当社の「スーパーアルマイト」は普通アルマイトに比べ、微視的にも「表面荒れが少なく」、「平滑性に優れる」ことが明らかになった。



(a) スーパーアルマイト

(b) 普通アルマイト

写真1 「スーパーアルマイト」と硬質アルマイト皮膜のSEM観察 (×20,000)

3.2 「イーマイトCL」、「イーマイトSH」の特長及び物性

前項で紹介したように「イーマイトCL」は、金属感が優れたクラックレスの硬質アルマイト処理であり、「イーマイトSH」は、高耐食性・高耐摩耗性・厚膜硬質化処理である。次に、一般の硬質アルマイト皮膜と比較しながら、それぞれの特長及び物性について紹介する。

3.2.1 特長

【イーマイトCLの特長】

一般の硬質アルマイト処理は、低温の電解液によって陽極酸化を行うため、アルミニウム酸化膜にクラックが多量に発生する。これらのクラックはアルミニウム基材まで貫通するので、防食、絶縁性の低下、パーティクルの発生などによって本来の硬質膜特性に大きく影響を与えることになる。

従来の耐クラック性硬質膜の開発には、経験的に浴温、電流密度など電解条件を変化させて耐ク

ラック性を調査する方法で行ってきたが、その効果はそれほど大きなものではなかった。

そこで、当社では多年間の研究を通じて、クラック発生の要因とされる硬質アルマイト処理中に発生する残留応力、アルミニウム酸化膜とアルミニウム基材との熱膨張差による皮膜応力の発生を極力抑制することにより、クラックレスの硬質化処理を可能にした。

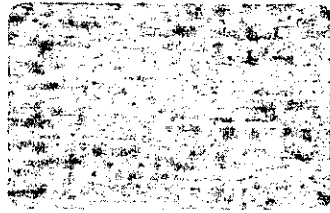
イーマイトCLと硬質アルマイト皮膜像 (写真2) から、従来の硬質アルマイト皮膜にはクラックが多数認められたが、「イーマイトCL」処理を適用して形成した硬質膜ではクラックが発生しなかった。このように、アルミニウム素地と酸化膜に加わる応力との関係を把握することが耐クラック性硬質膜の形成に有用であることがわかった。

「イーマイトCL」処理は、以下のような特長を有する。

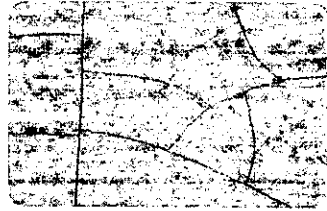
- クラックレスの硬質アルマイト皮膜が得られる。
- 自然発色が少ないため、金属感が優れる。
- 染色・電着性に優れる硬質膜が得られる。
- 耐食性、耐摩耗性に優れる。

【イーマイトSHの特長】

「イーマイトSH」は、一般の硬質アルマイト



イーマイト CL



硬質アルマイト

写真2 「イーマイト CL」と硬質アルマイト皮膜のクラック発生状況

と比較すると酸化膜構造をさらに微細化することによって耐食性、耐摩耗性及び皮膜硬度など機械的特性を飛躍的に高めた超硬質アルマイト処理である。特に、アルミニウム酸化膜に対する電解液の影響を少なくしたため、厚膜硬質化処理が可能になった。

「イーマイト SH」処理は、以下のような特長を有する。

- Hv400~500の硬質アルマイト皮膜が得られる。
- 一般の硬質アルマイトと同等な発色挙動を示す。
- 高耐食性、高耐摩耗性の硬質酸化膜が得られる。
- 厚膜硬質化処理が可能である。

3.2.2 物性

硬質アルマイト、「イーマイト CL」及び「イーマイト SH」処理を施したアルミニウム試料(A1100)を用いて、硬度、耐食性、耐摩耗性及びTEM測定を行った。

【硬度】

硬度はマイクロピッカース測定器により、負荷25gに基づいて測定を行った。その結果を図3に示す。

「イーマイト CL」は、硬質アルマイト並みの硬度が得られながら、皮膜にクラックが発生しないことが明らかになった。また「イーマイト SH」は、硬質アルマイト皮膜と同じ程度のクラックが認められるが、Hv400~500を誇る超硬質膜が得られることが明らかになった。

図4は、5°C浴温・3A/dm²電流密度において150分化成した「イーマイト SH」と硬質アルマイト皮膜の端面硬度を測定した結果を示したものである。「イーマイト SH」も硬質アルマイトと同様に皮膜の内層側(アルミニウム基材)から外層側にいくほど、その硬さが低下される傾向があった。

しかし、その傾向は大きなものではなく100 μm厚膜を形成した場合でも、外層側の硬度はHv400以上を維持することが明らかになった。

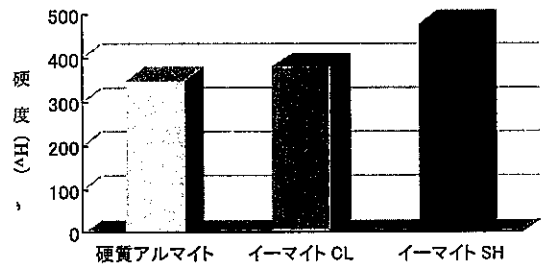


図3 硬質アルマイト、「イーマイト CL」及び「イーマイト SH」の皮膜硬度

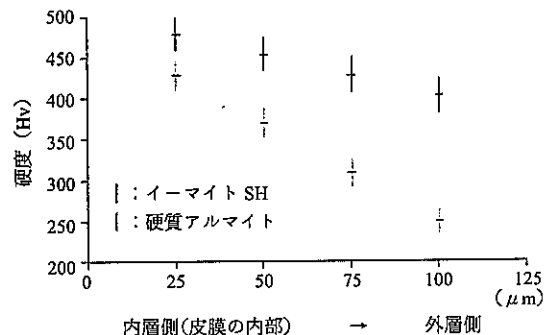


図4 皮膜端面の硬さ

一方、アルミニウム素地付近では酸化膜の厚さにかかわらず、Hv450~500 と高い硬度を示すことがわかった。

【耐食性・耐摩耗性】

硬質アルマイト、「イーマイト CL」及び「イーマイト SH」処理を施したアルミニウム試料(A1100)を用いて、耐食性・耐摩耗性測定を行った。

表2に示した測定結果から、「イーマイト CL」の耐摩耗性は、一般の硬質アルマイト皮膜並みであるが、耐食性は格段に向上することが明らかになった。また、「イーマイト SH」皮膜の耐食性及び耐摩耗性は、一般の硬質アルマイトと比べると一層向上することが認められた。

表2 耐食性、耐摩耗性の測定結果

処 理	耐食性	耐摩耗性
硬質アルマイト	16 時間 (RN9.8)	115DS/mg
イーマイト CL	40 時間 (RN9.8)	127DS/mg
イーマイト SH	40 時間 (RN9.8)	189DS/mg

耐食性：JIS8681 に基づきキャス試験実施。
耐摩耗性：JIS8682-1 往復運動平面摩耗試験に準じる。

表3 「イーマイト SH」と硬質アルマイト皮膜(平面)の隔壁の測長結果

比 較	イーマイト SH	硬質アルマイト
測定領域	幅 (Å)	幅 (Å)
①	12	8
②	13	12
③	12	10
Ave.	12.3	10

【TEM 測定によるイーマイト SH 酸化膜構造の調査】

前項の「イーマイト SH」と硬質アルマイト皮膜の物性評価で、硬度、耐食性及び耐摩耗性の違いが認められた。その原因調査の一環として、「イーマイト SH」と硬質アルマイト皮膜の中心部を平面方向から TEM 観察し、皮膜セル・隔壁・微細孔の幅などを測長し、試料間で比較調査を行った。

表3に「イーマイト SH」と硬質アルマイト皮膜(平面)の隔壁の測長結果、写真3に明視野像を示す。

TEM 測定結果より、

- 「イーマイト SH」の方が微細孔が直線的に並んでいることから、より均一な形状の皮膜セルが成長していることが明らかになった。
- 「イーマイト SH」の微細孔の形は、硬質アルマイトと比較すると平面方向に対してより等方的(同心円に近い)に成長していることが明らかになった。
- 「イーマイト SH」の微細孔は、硬質アルマイト皮膜と比較するとより小さいこと、また隔壁幅は、「イーマイト SH」は12.3Åで、硬質アルマイト皮膜は10Åで、「イーマイト SH」の隔壁幅が硬質アルマイトと比べると2~3割厚いことが明らかになった。

「イーマイト SH」によって形成されるアルミニウム酸化膜が高耐食性、高耐摩耗性及び高硬度を示されるのは、一般の硬質アルマイト膜と比べ隔壁幅が厚く、孔径が小さく、セル構造がさらに



イーマイト SH



硬質アルマイト

写真3 「イーマイト SH」と硬質アルマイト皮膜(平面)の明視野像

均一に緻密化されたことによると考えられる。

4. 開発技術の処理性及び処理寸法

今回開発した「新・アルミニウム陽極酸化法」は、一般のアルマイト処理と同様にアルミニウム材質の違いによって機械的物性に差があるが、従来から困難とされてきた 2000、7000 系展伸材、ダイカスト (ADC12 等)、鋳物において硬質化処理が可能になった。

現在、「スーパーアルマイト」、「イーマイト CL」及び「イーマイト SH」処理は、小物から 1800×1400×150mm の製品まで対応可能である。今後、生産実績を積みながら、当社の日本最大級の 3000×3800×200mm 大型アルマイト生産ラインに導入し、大型製品まで対応できるようにスケールアップしていく予定である。

5. 開発技術の応用例、今後の展開について

今回、「新・アルミニウム陽極酸化法」を開発した当初の目的は、自動車部品の高耐摩耗性・高硬度・厚膜硬質化処理など高レベルな要求への対応を目指すものであった。これらの要求を満たしたとき、今回開発した「新・アルミニウム陽極酸化法」が持つ優れた耐クラック性や酸化膜構造の緻密さ、透明性及び面粗度変化が非常に小さいことから、半導体・液晶装置、照明器具関係の高機能用途やオーディオ製品の外装パネルや建築部材等の装飾性の分野でも活用が可能となった。

また、当社独自技術の一つでもある導電性アルマイト＝「コスモコート」との組み合わせにより、高耐食性、高耐摩耗性や高硬度といった機能性・装飾性に導電性という新たな特性を加え、さらには抗菌性、静電気防止機能をも併せ持つハイブリッドな表面処理皮膜への展開が大きく期待される。

6. まとめ

当社が開発した『高耐食性・高耐摩耗性を有す

る硫酸アルマイト処理』である「スーパーアルマイト」、「イーマイト CL」及び「イーマイト SH」技術は、次のような処理が可能である。

- 金属感が高いアルミニウム陽極酸化処理
- クラックレスの硬質アルマイト処理
- 光輝処理、光輝性のある染色処理
- 高硬度、厚膜硬質化処理
- 絶縁性、耐電圧性が高い硬質アルマイト処理
- 導電性アルマイト膜、耐クラック性など機能性アルマイト処理

また、対応製品としては

- 半導体、液晶装置及び関連部品
- 自動車、二輪車の外装部品、船舶部品
- 装飾品、屋外内用品、水廻り部品

など幅広い分野での応用が見込まれる。

当社のこれからの課題は、これらの優れた特性を顧客へ提案することにより、新規受注やそれに対応できる既存生産ラインの改善、大型ライン及びコスト削減に努め、さらなる受注拡大を目指すと共に、現状の品質に満足することなく、さらなる基礎データの蓄積及び改善を重ね、より高性能なアルミニウム陽極酸化法の開発と品質の安定化を追求していくことである。

〈謝辞〉

本研究の「スーパーアルマイト」、「イーマイト CL」及び「イーマイト SH」処理法の開発に当たって、熊本大学工学部材料組織・界面制御学研究室の連川貞弘教授及び森園靖浩准教授、熊本産業技術センター材料地域資源室の永田正典室長及び(株)コベルコ科研物理解析室の十河英彦氏には、多大なるご支援・ご鞭撻を頂いたことにこの場を借りてお礼申し上げます。

《参考文献》

- 1) (財)金属系材料研究開発センター編：アルミニウム合金の表面厚膜硬化技術
- 2) 高谷松文：機能性アルマイト、カロス出版
- 3) 日本金属学会：非鉄材料