

超硬質アルマイト技術 「イーマイト UH」の開発

Development of Processing Technology "e-Mite UH" for Super Hard Anodized Aluminum

吉本 光 宇 * Mitsutaka YOSHIMOTO
馬場 知 幸 * Tomoyuki BABA

従来の硬質アルマイト技術によれば、Hv500以上の硬質膜を得るのは困難とされていたが、当社ではアルマイト皮膜の微細構造を制御することによって、Hv600以上の硬さを誇る「耐摩耗性」及び「耐熱・耐クラック性」に優れた超硬質アルマイト技術の開発に成功した。

1. はじめに

当社（㈱熊防メタル、社長前田博明）は、九州の中心、熊本市総合鉄工団地内に位置し、アルマイト処理をはじめとした無電解ニッケルめっき、亜鉛めっきなどの金属表面処理を行っている。

地域的に半導体装置、自動車メーカーが多数存在するため、これらの関連部品メーカーが主要な顧客となっている。これまで、当社では半導体及び液晶製造装置のアルミニウムステージなど関連部品の「静電気防止対策」及び「長寿命化」のため、導電性アルマイト処理法をはじめ耐クラック性、耐食性及び意匠性に優れた硬質アルマイトなど機能性アルマイト技術を開発し、地域経済の活性化に貢献してきた。

近年、更なる液晶基板サイズの大

型化とともにその製造装置の軽量化が強く求められ、摺動部などその周辺部品のアルミニウム化が急速に進んできている。また、表1に示すように自動車分野でも更なる省エネルギー、燃費向上のため、非鉄金属（アルミニウム）が年々増加し、鉄鋼材料中でも普通鋼の比率が低下しているのが実態である。特に、自動車関連部品には耐摩耗性を向上させるため、Hv500以上の表面硬化処理が要求されることが多く、部品のアルミニウム化を進めるためには、耐摩耗性の向上は大きな課

表1 平均的乗用車の主要材料の構成比率

種 類	1973年	1980年	1986年	1992年	2001年
鉄鋼材料	81.1	78	74.4	72.3	1.5
普通鋼	60.4	60.5	57.7	54.9	54.8
非鉄金属	5.0	5.6	6.1	8.0	73
アルミニウム	2.8	3.3	3.9	6.0	7.8
合成樹脂	2.9	4.7	7.3	7.3	6.2
その他	11.0	11.7	12.2	12.4	11.0

* ㈱熊防メタル

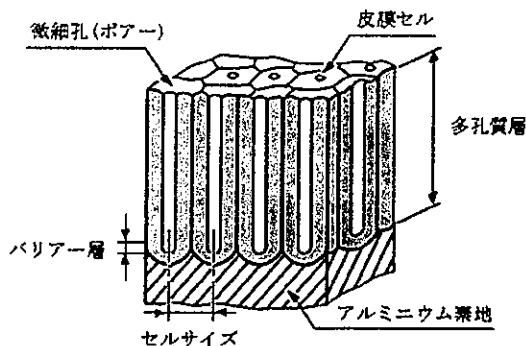


図1 アルマイト皮膜の微細構造

題となっている。現在、アルミニウムの表面硬化技術としては、「陽極酸化法」と「めっき法」が一般的であるが、前者によれば Hv500 以上の硬化層を得るのは非常に困難であり、また皮膜上にクラックが多量に発生するなどトライボロジー特性上の問題点を多々抱えている。近年、さらに自動車用アルミニウム系ピストンの耐摩耗性向上のために、「めっき法」として Ni-P めっき、Fe-Sn めっき処理などが実用化され、耐摩耗特性を大幅に改善しているが、数 μm と極めて薄く、生産コストが高くなるなど経済面で改善すべき点が、また残されている²⁾。

そこで、当社ではこのような業界からの省エネルギー、軽量化、低コストのニーズに対応すべく、これまでの硬質アルマイト皮膜特性上の問題点の改善、並びに耐摩耗性などトライボロジー特性を付与することを目的として機能性アルマイト技術の開発に取り組んできた。本稿では、耐摩耗性及び耐熱・耐クラック性に優れた Hv600 以上の超硬質アルマイト技術「イーマイト UH」の開発に成功したので、その概要を紹介する。

2. 開発技術

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、その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、厚さは数 nm と非常に薄く、機械的接触等によってキズが付きやすい欠点がある。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方法が工業的に広く行われ、「アルマイト法」または「陽極酸化法」として知られている。

一般に硫酸を電解液としたアルマイト処理は、処理コストが安価で、金属感があり、また染色性が優れるため、工業的に広く利用されている。しかし、その形成可能な膜厚は数 μm と極めて薄く、硬度、耐摩耗性がそれほど大きなものではなく、容易にアルマイト皮膜の破壊や剥離が生じる問題を抱えている。

そこで、低温硫酸浴による硬質アルマイト法が開発され、皮膜硬度、耐摩耗性の改善策として実施されているが、硬さが Hv500 以上の硬質膜を得るのは困難であり、また形成されるアルマイト皮膜にクラックが多量に存在する欠点がある。それ故、摺動部品、ピストン等に必要とされる摩擦、摩耗などトライボロジー特性は十分とは言えず、更なる改善が必要とする。

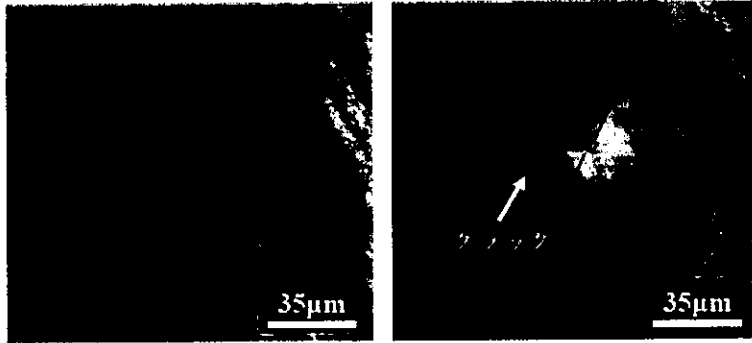
図1に示すようにアルマイト皮膜は、微細孔を持つ六角形のセル構造である多孔質層とバリアー層と呼ばれる二つの層から成り立っている³⁾。アルマイト皮膜の機械的強度は、その皮膜の微細構造と密接な関係がある。つまり、アルマイト皮膜の全体積に占める微細孔容積の割合は小さくなるほど機械的強度が増加すると言われている。

今回開発した「イーマイト UH」技術は、アルマイト皮膜の微細構造を増大化させることにより、硬さが Hv600 以上の超硬質化に成功した。

2.2 開発技術

「イーマイト UH」技術の特徴を以下に記す。

- Hv600 以上を誇る超硬質アルマイト皮膜であるため、耐摩耗性に優れている。
- 硬度、靱性など機械的強度が強いため、200°C 以上の熱環境でも耐クラック性に優れている。
- 金色の色調かつ耐候性に優れているため、外部部品への利用用途が広がる。
- 摩擦相手材との凝着防止に有効であるため、トライボロジー特性が大きく改善される。



(a) イーマイルトUH (b) 硬質アルマイルト
 図2 アルマイルト皮膜のSEM観察

3. 「イーマイルトUH」皮膜の特徴及び物性

3.1 トライボロジーの重要性

トライボロジーの重要性を経済効果の観点から、GNP対比3%（平成6年度）にも達する13兆5000億円という莫大な経済効果を示し、社会的に重要な問題である。特に摩擦の減少によるエネルギー消費節減、保全費・部品交換費の節減による部品類の長寿命化等は、省エネルギー・省資源対策に大きく貢献する⁴⁾。

3.2 「イーマイルトUH」皮膜のトライボロジー特性

3.2.1 「イーマイルトUH」皮膜の形態と硬さ

図2には、「イーマイルトUH」、硬質アルマイルト処理を施した試料（A5052）のSEM像を示す。

従来の硬質アルマイルト皮膜は、5℃以下と低い電解液中で形成されるので、皮膜上にクラックが多量に存在していることがわかる。一方、「イーマイルトUH」皮膜は、高温の電解液中で形成されるため、皮膜上にはクラックが存在しないことが認められた。

各試験片の硬さは、ピッカース硬度計を用いて荷重25g、時間15秒の条件にて測定を行った。図3に、SUS304材、硬質アルマイルト及び「イーマイルトUH」皮膜のピッカース硬さを示す。「イーマイルトUH」皮膜はHv600以上の硬さを示しており、硬質アルマイルト皮膜（400Hv）と比べると著しく向上されることがわかる。これは、

SUS304材と比較するまでもなく、超硬材であるSUS440C材に匹敵する高い硬度を示すことが認められた。

3.2.2 「イーマイルトUH」皮膜の摩擦摩耗特性

耐摩耗性は、JIS H8682に規定する平面往復運動摩耗試験機（スガ試験機㈱製）によって評価を行った。試験は、#240エメリー紙を付着した摩耗輪に、2kgfの荷重をかけて200回往復させた時の摩耗減少量を重量で求め、1mg摩耗するのに必要な往復回数で耐摩耗性を評価した。

図4には、摩耗試験後の各試験片の摩耗状況を示す。SUS304材及び硬質アルマイルト皮膜は、「イーマイルトUH」皮膜と比べると明確な摩耗痕跡が残っていることがわかる。

これは、SUS304材及び硬質アルマイルト皮膜の硬さは、Hv400以下であり、「イーマイルトUH」

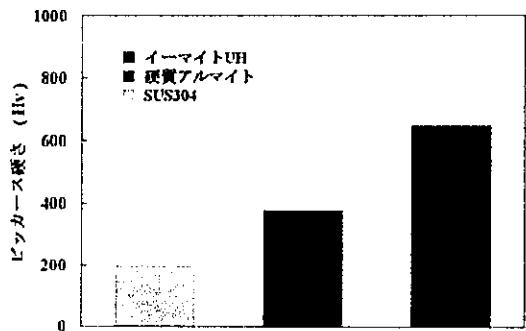


図3 SUS304材、硬質アルマイルト及び「イーマイルトUH」皮膜の硬さ

皮膜と比較するとそれほど硬くないので、激しく摩耗されたと考えられる。

図5に各試験片の耐摩耗性を示すが、「イーマイトUH」皮膜は、硬質アルマイト皮膜の2倍以上、SUS304材の3倍以上と高い耐摩耗性を有していることが認められた。これは、「イーマイトUH」皮膜にはクラックが存在せず、また往復摩耗に対する皮膜の破壊抵抗が高いためであると考えられる。

摩擦係数は、ボールオンデスク型摩擦摩耗試験機を用いて、摩擦相手材SUJ2鋼球(φ10mm)に0.3kgfの垂直荷重を負荷し、5msサンプリング速度で測定を行った。また、試験片として、「イーマイトUH」と硬質アルマイト処理を施したアルミニウム合金(A5052、40mm×40mm×5mm)基板を用いた。

図6には、摩擦摩耗試験における摩擦係数の経

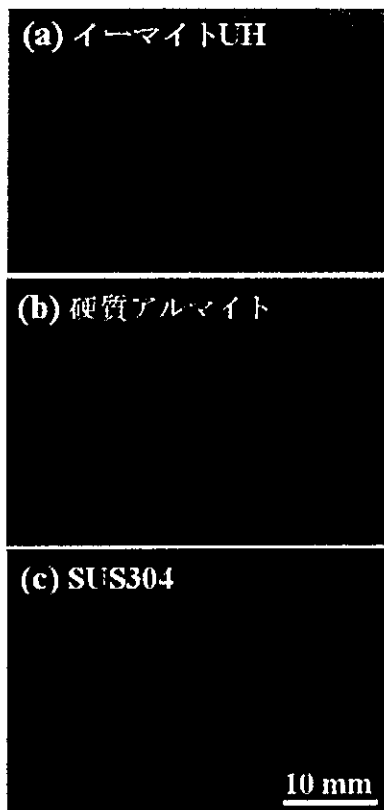


図4 耐摩耗試験後の摩耗状況

時変化を示す。「イーマイトUH」皮膜の摩擦係数は、硬質アルマイト皮膜と比較すると低い摩擦係数を示しており、また経時変動が小さいことが認められる。一般に、無潤滑条件下での金属材料間での摩擦係数は凝着の激しい場合を除き、0.6~1程度であるのに対して、「イーマイトUH」皮膜の摩擦係数は0.25前後と比較的低い値を示していることがわかる。

「イーマイトUH」皮膜は、硬質アルマイトと比較すると皮膜硬度が高く、また摩擦によってクラックが発生し難いため、硬質アルマイトとは異なる摩擦挙動を示すと考えられる。また、相手材であるSUJ2鋼球の摩耗状況(図7)からも「イーマイトUH」皮膜は、摩擦相手材の摩耗を著しく抑制することが明らかになった。

3.3 「イーマイトUH」皮膜の耐クラック温度

図8には、熱環境における各種アルマイト皮膜

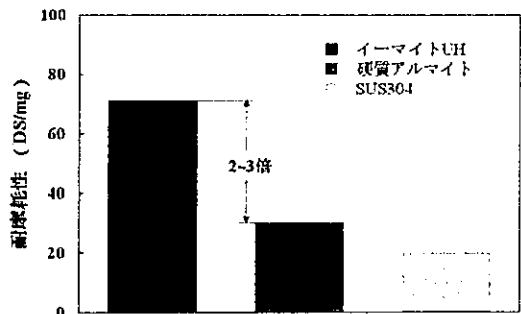


図5 「イーマイトUH」皮膜、硬質アルマイト皮膜及びSUS304材の耐摩耗性比較

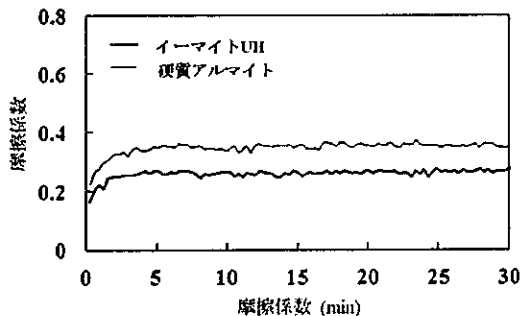


図6 摩擦摩耗試験における摩擦係数の経時変化

のクラック発生温度を示す。「イー
マイト UH」皮膜は、熱環境でも
耐クラック性が優れており、また
普通アルマイト皮膜のクラック発
生温度 (100°C以上) に対し 200°C
以上と大きく向上されることがわ
かる。

図 9 に、250°Cの熱環境 (250°C
×1 Hr 放置後、空气中で徐冷) で
の各種アルマイト皮膜のクラック
発生状況を示す。普通アルマイト
皮膜では皮膜上にクラックが多量
に発生するのに対し、「イーマイト
UH」皮膜では10μm、20μm膜厚ともに耐クラ
ック性に優れていることが認められた。

従来からアルマイト皮膜は、熱環境でクラック
が発生しやすいという欠点を有している。クラ
ックが発生すると耐食性や耐摩耗性が大きく低下
するので、アルミニウム製品は加熱や使用環境が制
約されている。熱環境において、アルマイト皮膜
にクラックが発生するのは、アルマイト皮膜とアル
ミニウム素地との熱膨張係数が異なるためであ
る。すなわち、酸化アルミニウムの線膨張係数
($8.5 \times 10^{-6}/K$) に対して、アルミニウムの線膨
張係数 ($23.5 \times 10^{-6}/K$) は約3倍の大きさである。
アルマイト皮膜は、膜厚の増加とともに皮膜が膨
張するため、アルマイト皮膜形成後にも皮膜に圧
縮応力が残留している。したがって、熱環境では

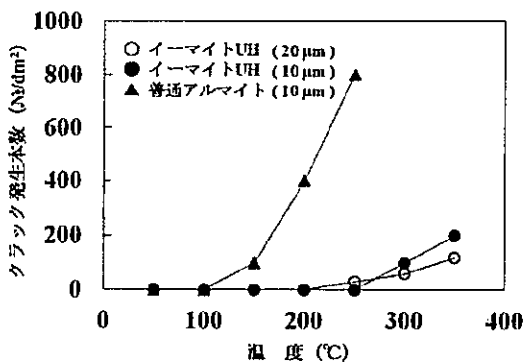


図 8 熱環境における各種アルマイト皮膜のクラック発生温度

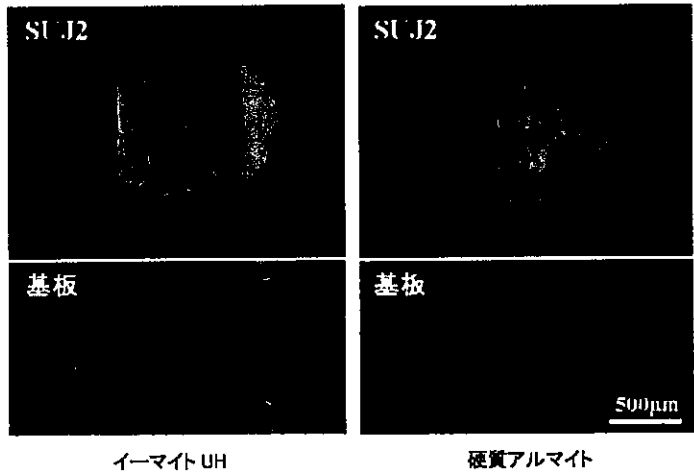


図 7 摩擦摩耗試験後の各種アルマイト基板及び SUJ2 鋼球の摩耗状況

初期段階で温度上昇により皮膜の圧縮応力が緩和
されるが、ある時点でアルミニウム素地との熱膨
張率の差によって引っ張り応力に変わり、破壊応
力を超えてクラックが発生すると推測される。

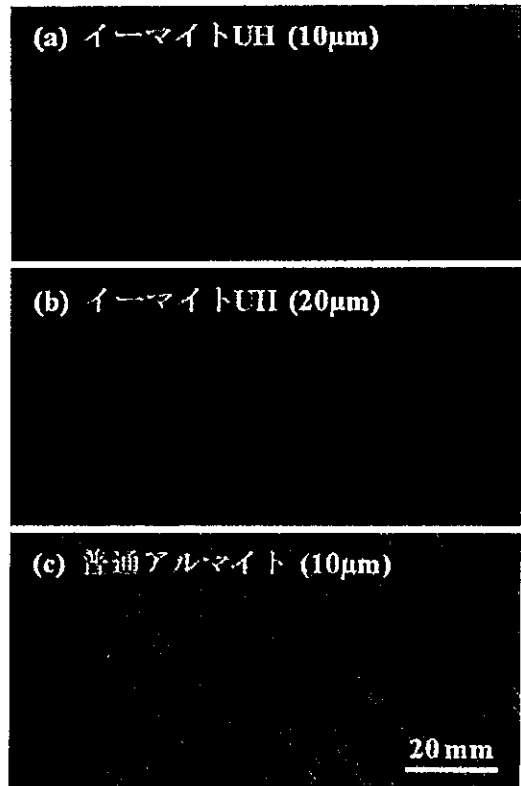
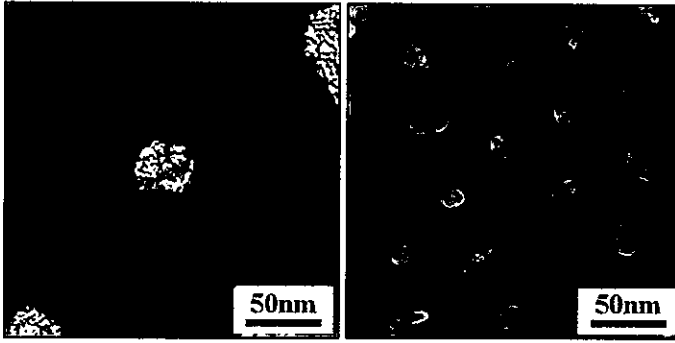


図 9 250°C熱環境における各種アルマイト皮膜のクラック発生状況



イーマイト UH 硬質アルマイト
図 10 アルマイト皮膚の微細構造の TEM 観察

「イーマイト UH」皮膚は、200℃以上の熱環境にも関わらず、優れた耐クラック性を有するのは、皮膚の靱性など機械的強度が増加していることを示唆している。

3.4 「イーマイト UH」皮膚の微細構造

図 10 に「イーマイト UH」と硬質アルマイト皮膚の微細構造を観察した TEM 像を示す。

「イーマイト UH」皮膚の微細構造は、一般の硬質アルマイトと比較すると孔径、セルサイズが増大化されており、ポアの数も大きく減少していることが明らかになった。TEM 像から、「イーマイト UH」皮膚のポアの占有率は 4%程度と小さく、また硬質アルマイト 16%と比べ著しく減少していることが明らかになった。

前述したように、アルマイト皮膚の機械的強度

は、酸化膜の全体積に占める微細孔容積の割合が小さくなるほど増加する。これと同様なメカニズムによって、「イーマイト UH」皮膚はセルサイズ等酸化膜の微細構造の増大化によって優れた耐摩耗性、耐熱・耐クラック性など皮膚特性を示すと考えられる。

3.5 「イーマイト UH」皮膚の耐食性

耐食性は、アルミニウム合金材 (A5052) を用いてキャス試験 (JIS H 8681) を行い、測定面に発生した孔食の状態を調べ、レイティングナンバーによって評価した。

表 2 は、「イーマイト UH」、硬質アルマイト皮膚の耐食性評価結果を示している。「イーマイト UH」の場合、24 Hr では皮膚上に孔食が生じず、また 72 Hr キャス試験でもレイティングナンバーが 9.0 となっており、硬質アルマイト皮膚と比較し、耐食性が優れていることが認められた。

4. 今後の展開、アルミニウム合金の表面硬化技術の応用について

今回、ピッカース硬さが 600 を超える「イーマイト UH」技術を開発した目的は、半導体製造装置及び自動車の摺動部など関連部品の軽量化、耐

表 2 「イーマイト UH」、硬質アルマイト皮膚の耐食性評価

キャス試験時間	イーマイト UH	硬質アルマイト
24 Hr	RN 10	RN 9.8
48 Hr	RN 9.8	RN 9.0
72 Hr	RN 9.0	RN 8.0
試験写真 (48 Hr)		

久性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時、今回開発した「イーマイトUH」皮膜の高い耐摩耗性に加え、優れた耐熱・耐クラック性や耐候性など皮膜特性を有していることから、アルミニウム部材の外装パネルや建築部材を始め熱環境への用途拡大が期待できる。そこで、以下に各産業分野における開発技術の用途について考察してみる。

◇ 自動車・オートバイ

この分野では、従来から表面硬化処理を施した製品を多く生産しており、ピストンを対象にしたアルマイト処理とシリンダーブロック等鉄鋼材を対象にしためっき、溶射など表面処理が中心である。

多くのメーカーは現状の表面硬化処理について不足感を抱いており、更なる表面硬化技術に対するニーズが強く、現行のアルミニウム製品への適用と軽量化のため、鉄系部品からアルミニウム部品への置換に対する期待が大きくなっている。具体的な用途としては、ギヤ、ロックアーム、カムシャフト、シリンダーヘッド、バケットなどであり、硬質層の硬さは部品によっては Hv500 以上で、耐摩耗性と同時に耐熱性も要求される製品が多い。

◇ 金型

一般に、金型に用いるアルミニウム合金は5000系の展伸材が多く、切削性、熱伝導性もよいことから成形サイクルを短くできるため、プラスチックやゴムの射出成形用金型として利用されている。現状の表面硬化処理としては、普通硬質アルマイト処理が用いられており、硬さは Hv350 程度である。しかし、最近では、成形サイクルの高速化やプラスチック成型品の高強度化に伴い、射出成型用金型のスライド部や突き当て部に対し、Hv600 以上の高硬度化や耐摩耗性の向上が要求されつつある。

その他、産業用ロボットや繊維機械分野におい

てもアルミニウム部品に溶射やめっき、陽極酸化による表面硬化処理を施しているが、現状の硬化処理に不足感を感じているのが実情である。

5. おわりに

これまでに工業化された硬質アルマイト技術によれば、Hv500 以上の硬質膜の形成は困難とされていたが、アルマイト皮膜の微細構造を制御することによって Hv600 以上を誇る「イーマイトUH」技術の開発に成功した。「イーマイトUH」技術は、平成21年には「ものづくり中小企業製品開発等支援」の補助を受け実用化されており、また平成23年には「熊本県工連工業大賞」、「中小企業優秀新技術・新製品賞」優秀賞を受賞するなど社会的に高い評価を受けている。

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、現状の品質に満足することなく、更なる技術改善を重ね、より高性能なアルマイト法の開発と品質の安定化を追及していくことである。

〈謝辞〉

今回、「イーマイトUH」処理技術の開発にあたって、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、森園靖浩准教授、東大阪市立産業技術センターの曾根匠氏、熊本産業技術センター材料地域資源室の永田正則氏には多大なるご支援・ご鞭撻を頂いたことに対し、この場をお借りして御礼を申し上げます。

参考文献

- 1) アルトピア Vol.38, No.1 Jan.2008, p.26
- 2) アルミニウム合金の表面厚膜硬化技術、日刊工業新聞社、1995.12, p.66-72
- 3) F. Keller, M. S. Hunter and D. L. Robinson, J. Electrochem. Soc., 100, 411-419 (1953).
- 4) 潤滑油協会：潤滑管理効率化推進調査報告書 (1995)