

# プラズマ陽極酸化処理技術と皮膜特性

## Plasma Anodic Oxidation Technology and Film Properties

鈴木雅裕 M. SUZUKI 三尾巧美 T. MIO 齊藤利幸 T. SAITO

Light metals such as aluminum are widely used as part materials for the purpose of achieving light weight. Because of the increasingly severe environments in which such parts are used, requirements have increased for materials and surface treatments with improved wear resistance. This report introduces an anodic oxidation technology essential to improving light metal properties along with an advanced surface treatment technology called plasma anodic oxidation coating and its basic properties. The coating on aluminum alloys obtained by plasma anodic oxidation is smooth and possesses high hardness of Hv1000 and high wear resistance.

**Key Words:** aluminum, anodic oxidation, plasma anodic oxidation, friction, wear

### 1. はじめに

CO<sub>2</sub>削減、環境保護、省資源、省エネルギーおよび新エネルギー開発など、地球環境保全の観点から技術開発が積極的になされている。特に、低燃費、摩擦損失低減、高耐久性、小型・軽量化などのための技術開発に注力されており、たとえば、自動車（ガソリン車）の場合、車体重量が1tから1.5tの範囲では、100kgの軽量化により、約1km/Lの燃費が向上し<sup>1)</sup>、環境に対して非常に大きな負荷低減効果が得られることが知られている。このため、アルミニウムなどの軽金属材料への代替は、地球環境保全および諸特性向上に有効な手段であり、現在、自動車をはじめとする多くの分野で進められている<sup>2)</sup>。

アルミニウムは、鉄の比重の1/3と軽量であり、比強度が高く、シリコン(Si)、マグネシウム(Mg)、銅(Cu)などの元素と合金化することでより優れた特性を得ることが可能である。また、さらなる特性改善のために、各種表面処理が施されることが多く<sup>3)</sup>、特に、機械的用途にアルミニウムを利用する場合は、耐久性向上を目的として陽極酸化処理が行われている。近年では、陽極酸化皮膜を多機能化する技術も注目され、たとえば、陽極酸化処理後に二硫化モリブデンやポリテトラフルオロエチレン(PTFE)など固体潤滑剤の処理による潤滑性の付与など、幅広い技術開発が行われている<sup>4)</sup>。

軽金属材料の適用範囲拡大や使用環境の過酷化に伴

い、特に高硬度で高耐摩耗性を有する表面処理技術が必要とされている。また、耐摩耗性に優れる高Si含有アルミニウム合金は、基材中に含まれるSiの結晶が陽極酸化皮膜の形成を阻害するため陽極酸化処理が困難であり<sup>5)</sup>、このような難陽極酸化処理材に対する新規表面処理技術も求められている。

近年、プラズマを用いた陽極酸化処理（プラズマ陽極酸化処理）が注目されている<sup>6)</sup>。プラズマ陽極酸化処理は、従来の陽極酸化処理皮膜よりも高硬度なセラミックスの表面皮膜を得ることが可能であり、陽極酸化処理が困難な高Si含有アルミニウム合金にも処理が可能である。本報では、この新しい表面処理であるプラズマ陽極酸化処理について解説するとともに、プラズマ陽極酸化皮膜についての基礎特性とトライボロジー特性の評価結果を報告する。

### 2. 陽極酸化皮膜

陽極酸化処理は、金属を陽極として硫酸水溶液などの電解質水溶液中で電解を行い皮膜を生成する方法である(図1)<sup>7)</sup>。アルミニウム側(陽極)では、アルミニウムと水の電気分解で生成した酸素とが反応し、表面に酸化皮膜を形成する。初期にバリア層と呼ばれる100nm程度の薄膜が形成された後、局所的にアルミニウムの溶解が起こり、バリア層上にアルミニウム酸化物が成長し、最終的に数十μmの多孔質の陽極酸化皮膜が形成され

る。この結果、優れた密着性を持つ、多孔質の高硬度皮膜が形成される。形成された陽極酸化皮膜は多孔質のため、耐食性および平滑性に劣り、一般には封孔処理（沸騰水もしくは水蒸気にさらし、水和物を形成させ、穴をふさぐ処理）や研磨による平滑処理が行われることが多い。陽極酸化は、アルミニウムだけでなく、チタン、マグネシウム、ジルコニウムなど他の軽金属材料、セラミックスにも適用可能である。

アルミニウムの陽極酸化処理で得られる陽極酸化皮膜の主成分は、アルミナ( $Al_2O_3$ )であり、化学的に安定で、Hv300～600程度の硬度が得られ、耐アブレッシブ摩耗に優れている。一方、潤滑性には乏しく、衝撃や繰返し応力に対して弱い。

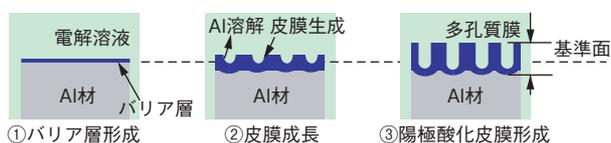


図1 陽極酸化皮膜の形成過程  
Process of anodic oxide coating formation

### 3. プラズマ陽極酸化皮膜

#### 3.1 プラズマ陽極酸化処理

プラズマ陽極酸化処理は、難陽極酸化処理材を含む軽金属材料に対して適用され、Hv1 000程度の高硬度で平滑な表面膜が得られる特長を持つ<sup>6)</sup>。本処理は陽極酸化と同様に金属を陽極とし、ジルコニウムなどを含む電解液中で高電圧を印加してアーク放電状態で皮膜を形成する(図2)。このとき、陽極酸化による皮膜形成と同時に、電解液中に存在するジルコニウム塩を原料としたセラミック膜を形成させることにより、高硬度で平滑な皮膜が得られる。また、処理条件を変えることで、膜厚や表面粗さなどを調整することが可能である。

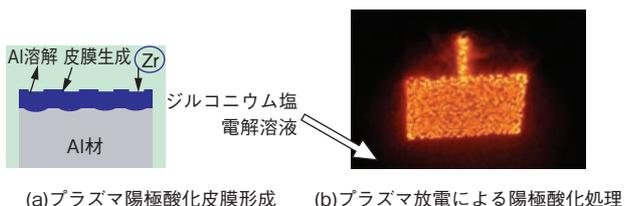


図2 プラズマ陽極酸化皮膜の形成  
Formation of plasma anodic oxide coating

#### 3.2 プラズマ陽極酸化処理皮膜の形成と皮膜特性

処理条件の異なる6種類のプラズマ陽極酸化皮膜を高Si含有アルミ鋳物(ADC14相当材)に形成させた。得られた皮膜について、渦電流膜厚計による膜厚測定、微小硬さ計による硬度測定、および粗さ計による表面粗さの測定をそれぞれ行った。さらに、X線回折による膜組織解析、およびSEMによる表面・断面組織の観察・分析を行った。

##### 3.2.1 膜厚、表面粗さ、および硬度

図3に示すように、試作皮膜における膜厚と表面粗さの間に相関が認められ、膜厚の増加とともに表面粗さが大きくなる傾向が認められた。一方、皮膜の硬度は、処理条件によらずHv800～1 000で、高硬度皮膜が得られた。なお、8 $\mu$ m以下の薄膜については、膜硬度測定に基材硬度の影響が考えられたため測定しなかった。これらの結果は、処理条件の調整により、高硬度を維持したまま、膜厚および表面粗さの制御が可能であることを示している。

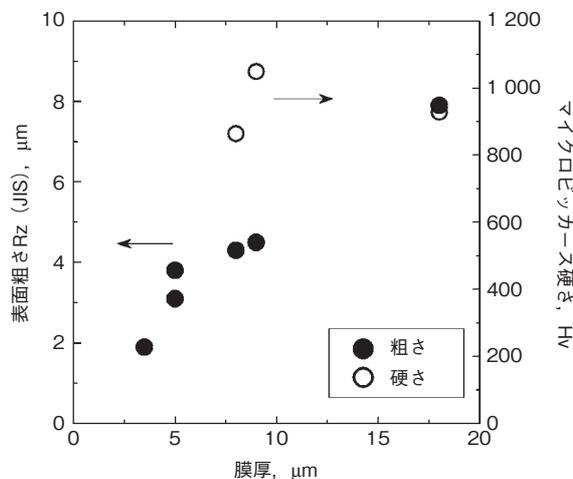


図3 プラズマ陽極酸化皮膜の膜厚に対する粗さおよび硬さ

Relation of surface roughness and hardness to coating thickness in plasma anodic oxide coating

##### 3.2.2 膜の特質

図4に未処理材およびプラズマ陽極酸化皮膜のXRDパターンを示す。本処理条件で得られたプラズマ陽極酸化皮膜には、基材のSiおよびAlのピークの他に $ZrO_2$ のピークが認められた。得られた皮膜の主成分である $ZrO_2$ のセラミック系皮膜生成により、高硬度が得ら

れたと考えられる。また、XRDで測定が困難な薄膜に関しては、EPMAによる表面分析を実施し、表面全体に均一にZrが分布し、膜厚によらず同一の皮膜が得られたことを確認している。これらプラズマ陽極酸化皮膜のSEM観察結果を図5に示す。表面観察では微小な孔が認められ、断面観察では表面から基板まで到達する空げきは認められず、非常に緻密な皮膜を形成できることが確認された。プラズマ陽極酸化処理で得られる皮膜は、陽極酸化で形成される多孔質層皮膜ではなく、平滑で緻密な皮膜である。

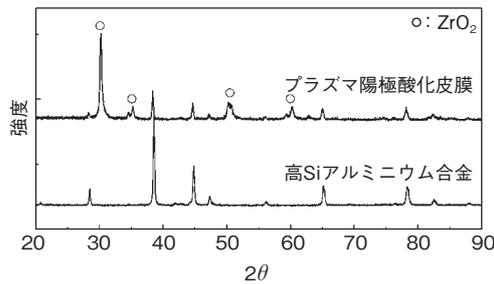


図4 プラズマ陽極酸化皮膜のXRDパターン  
XRD pattern of plasma anodic oxide coating

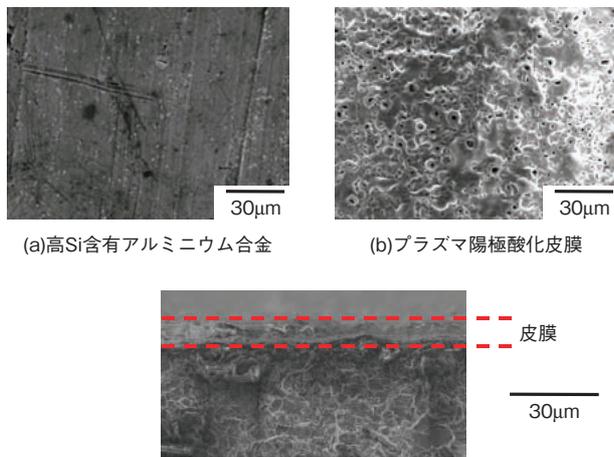


図5 プラズマ陽極酸化皮膜の表面および断面観察結果  
Observations of plasma anodic oxide coating surface and cross-section

### 3.3 プラズマ陽極酸化処理皮膜のトライボロジー特性評価

トライボロジー特性試験は、Ball-on-Disk型回転摩擦試験機を用い、鉱油(粘度 $9.1 \times 10^{-7} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ )浸漬条件で行われた。ディスク試験片(25×25mm、厚さ5mm)は、試作皮膜および比較用に未処理の基材を用いた。相手材であるボールには、SUJ2( $r=2.2\text{mm}$ , HRC62~66)を用いた。これらの試験片は、試験前に

アセトン中で超音波洗浄を5分行い、乾燥させた後に試験に供した。試験条件は、速度 $250\text{min}^{-1}$ (回転半径:10mm)および荷重5Nの一定条件下において30分(総滑り距離:470m)とした。試験後、光学顕微鏡を用いて摩擦面の摩耗痕を観察した。

図6に各皮膜の摩擦挙動を示す。試作したプラズマ陽極酸化皮膜では、摩擦初期から安定した摩擦係数を示した。また、試験後の表面観察の結果からは、5N負荷の点接触の条件にもかかわらず、皮膜の摩耗・屈屈はほとんど認められず、耐摩耗性に優れた皮膜であることが明らかとなった(図7)。一方、未処理材の場合、摩擦変動が非常に大きく不安定な摩擦挙動を示した。また、明らかなしゅう動痕が認められ、断面形状から算出した比摩耗量は $10^{-6}\text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 単位の大きな値を示した。相手材の摩耗に関しては、プラズマ陽極酸化皮膜と未処理材の両方で認められ、表面粗さが大きいほど相手材の比摩耗量が増加する傾向が認められた。

本試験条件下のプラズマ陽極酸化皮膜では、低く安定した摩擦挙動を示し、皮膜の耐摩耗性も優れていることが明らかとなった。一方、油潤滑下における相手材攻撃性については皮膜の表面粗さとの関係が認められ、図8に示すように、 $R_z 4\mu\text{m}$ を境に異なる結果を示した。

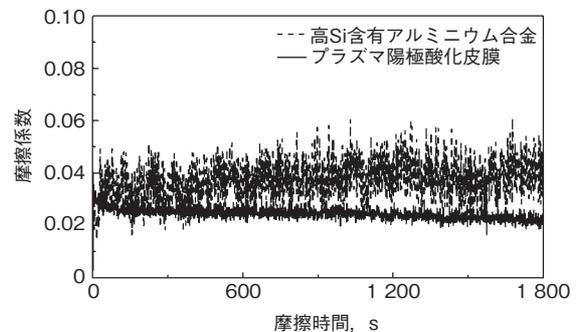


図6 プラズマ陽極酸化皮膜の摩擦挙動  
Friction behavior of plasma anodic oxide coating

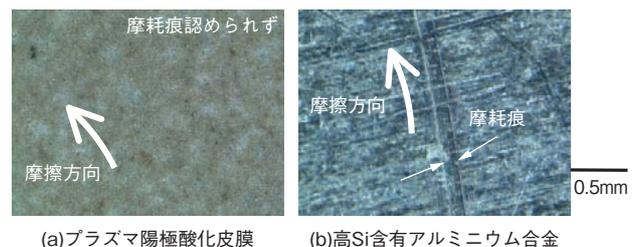


図7 プラズマ陽極酸化皮膜の摩耗痕観察結果  
Observation of wear track on plasma anodic oxide coating

Rz 4 $\mu$ m 以下の場合、相手材攻撃性は低く、粗さの増加とともに摩耗量も増加する。一方、Rz 4 $\mu$ m 以上では、相手材攻撃性が高いが相手材の摩耗量は一定となる。これは、粗さが小さい場合は、徐々に面圧が変化し、粗さに合わせて相手材が摩耗するのに対し、Rz 4 $\mu$ m 以上の場合は、粗さが十分大きい場合、初期に多量の摩耗が生じ、面圧低下とともに摩耗がそれ以上進行しないものと考えられる。これらの結果は、プラズマ陽極酸化処理を適用する場合には、用途に合わせて最適処理条件の選択が必要なことを示している。

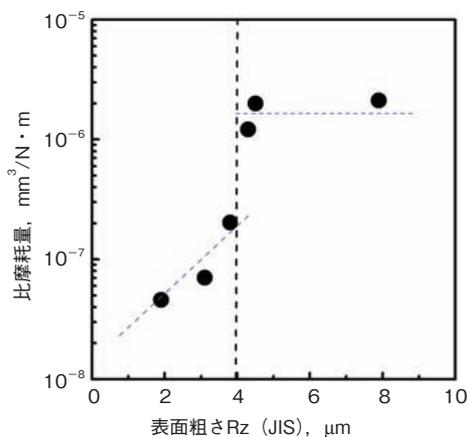


図8 プラズマ陽極酸化皮膜の粗さと相手材比摩耗量の関係

Relation between roughness of plasma anodic oxidation coating and specific wear amount of counter material

#### 4. おわりに

プラズマ陽極酸化法は、軽金属材料に高硬度で平滑な皮膜を付与することが可能である。プラズマ陽極酸化皮膜のトライボロジー特性は、油潤滑下において安定した低い摩擦係数を示し、また耐摩耗性にも優れており、しゅう動部品の耐摩耗性向上に有望である。今後、各種製品の使用環境が厳しくなる中で、特性を維持しつつ小型・軽量化を進めるためには、材料開発とともに表面処理の重要性が高まっている。さらには、基材の特性向上だけでなく新機能の付加などの要望も増えており、今後、プラズマ陽極酸化などの表面処理技術は幅広く適用されていくものと考えられる。

#### 5. 謝辞

プラズマ陽極酸化法は、日本パーカライジング（株）殿との共同研究の成果であり、関係各位に心より感謝致します。

#### 参考文献

- 1) 中村 守：AIST Today, 0601(2006)16.
- 2) 宇都秀之：アルトピア, vol. 35, no. 1(2005)9.
- 3) 金子秀昭：アルトピア, vol. 30, no. 5(2000)9.
- 4) 高谷松文：機能性アルマイト, カロス出版(2008)45.
- 5) 星野重夫：自動車用アルミ表面処理研究会誌, vol. 1996, no. 1(1996)8.
- 6) 須田 新, 小西知義：表面技術, vol. 58, no. 6(2007)352.
- 7) HEF/CETIM, 桑山 昇訳：摩擦と摩耗のマニュアル, 泰山堂(1999)214.

#### 筆者



鈴木雅裕\*  
M. SUZUKI



三尾巧美\*\*  
T. MIO



齊藤利幸\*  
T. SAITO

\* 研究開発センター 材料技術研究部 工学博士  
\*\* 研究開発センター 材料技術研究部