

アルミニウム合金摺動部品の表面処理技術

Surface Treatment of Aluminium Alloy for Tribological Applications

中瀬 拓也 ・ 櫻木 研治
NAKASE Takuya ・ SAKURAGI Kenji

要 旨

アルミニウム合金は軽量合金の代表的な材料であり、KYB製品にも適用が広がりつつある。しかし、アルミニウム合金を機械部品の摺動部に適用する際に、一般的に摩耗しやすいことがその妨げになる。アルミニウム合金の摺動特性を向上させるためには、表面処理を施すことや潤滑性に優れた潤滑油を用いることが考えられる。

アルミニウム合金の表面処理として一般的には陽極酸化処理が用いられる。さらに耐摩耗性が必要な場合を想定し、今回プラズマ電解酸化（Plasma electrolytic oxidation, 以下PEO）処理に着目した。実際に機械部品の摺動部を設計する際には、まず母材の選定が行われるため、母材が皮膜特性に与える影響を知ることは重要である。本報では、3種類のアルミニウム合金に成膜したPEO皮膜の摺動特性について調査した結果を報告する。

また、例えば油圧緩衝器などの機械部品で必要となる作動油の影響について、既報（KYB技報、第51号）ではPEO皮膜に対する種々の作動油の摺動特性について報告した。本報ではさらに潤滑下におけるPEO皮膜の摩擦・摩耗特性について、表面自由エネルギーに基づく濡れ性パラメータを用いて考察する。

Abstract

Among various light-weight materials, aluminium alloy is the most typical material used for products at KYB. However, common aluminium alloys are not sufficiently wear resistant. This is problematic when such alloys are used for tribological application in mechanical parts.

Anodizing is typically used for surface treatment of aluminium. Plasma electrolytic oxidation (PEO) is more wear resistant than anodizing. The first step for designing machinery is to determine the substrate material. Therefore, the influence of substrate material on PEO film is discussed first in this report. The tribological properties of PEO films deposited on three different aluminium alloys are investigated.

In mechanical parts such as hydraulic shock absorbers, it is necessary to consider hydraulic oil. Our last report (KYB Technical Review, Vol. 51) described the tribological properties of PEO film lubricated with several hydraulic oils. In this report the tribological properties of the PEO film are further discussed using a wetting parameter from the view point of surface free energy.

1 緒言

近年の環境意識の高まりから、ますます軽量化に対する要求が顕著になってきている。例として自動車のショックアブソーバを軽量化した場合の効果を以下に示す。

- ・車体軽量化による燃費向上、運動性能向上
- ・バネ下質量低減による乗り心地向上

軽量化設計には構造をコンパクトにする方法や材料を軽量なものに置換する方法が考えられる。軽量材料としては、アルミニウム、マグネシウム、チタンなどの合金や炭素繊維強化プラスチックなどの樹脂が挙げられる。中でもアルミニウム合金はコスト、比強度、耐食性、熱伝導率などはマグネシウム、チタンなど他の軽量合金より総合的に優れるため、第一に検討すべき材料である。また、アルミニウムは

融点が比較的lowく、再溶融により再利用しやすいといったリサイクル性にも優れているサステナブル材料であると言える。

しかし、アルミニウムは鋼に比べて母材硬さが低いため、摩耗しやすいことがしばしば問題となる。機械部品における摺動部の摩耗は性能低下や故障を招く。例えば、ポンプの摺動部が摩耗するとそこからの漏れ量が多くなり、容積効率が低下する。また、摩耗粉によってかじりや焼付きが発生してポンプだけでなくシステムの不具合にもつながることが考えられる。

よって、アルミニウム合金を摺動部に適用するためには、第一に耐摩耗性を向上させることが必要となる。また、摺動部において発生する摩擦は機械効率などの性能に影響を及ぼすため、摩擦を適切に制御する必要性もある。すなわち、アルミニウム合金表面におけるトライボロジー特性は重要である。本報ではアルミニウム合金に形成した表面処理皮膜に関連した種々のトライボロジー技術について解説する。

2 アルミニウム合金の表面処理技術

2.1 陽極酸化処理

アルミニウムの表面処理にはめっきや化成処理などが用いられるが、陽極酸化処理は最も一般的なアルミニウムの表面処理法として知られており、アルミニウム母材に耐食性や耐摩耗性等の機能を付与する手法として古くから用いられている。特に硬質陽極酸化皮膜は高い硬さを有する耐摩耗性に富んだ皮膜である。

陽極酸化処理は、硫酸やしゅう酸、クロム酸などの電解液中で処理対象材料を陽極とし通電させることにより、材料表面に酸化アルミニウムの皮膜を生成させる処理である。この時、与える電流密度や電解液の濃度や温度、時間などにより膜厚や膜質が異なる。この陽極酸化によって生成される皮膜は、アルミニウムの酸化物であるものの特定の結晶構造をもたない。そのため、後述のプラズマ電解酸化処理皮膜のような結晶性のアルミニウム酸化物 (α , γ -アルミナなど) とは構造や硬さ特性が異なる。

ミクロ的視点からの陽極酸化皮膜の構造を図1に示す¹⁾。アルミニウム母材の表面からバリア層と呼ばれる緻密な酸化層を経て、六角柱のセルの酸化層が成長する。セルの中心には微細な孔があり、バリア層の手前まで貫通している。また、めっき処理などとは異なり母材の反応による酸化皮膜である。これらの構成サイズは使用する電解液や電解条件により異なるが、セルはおおよそ300nm、微細孔は10~

30nm、バリア層は150nm程度となる²⁾。

前述のように陽極酸化皮膜は単位セルに微細孔を有するポーラス構造となっている。この理由により、通常皮膜処理を行ったままでは耐食性に劣る。この対策として封孔処理により耐食性を高めている。陽極酸化皮膜の封孔処理は、水蒸気や沸騰水、または酢酸ニッケルなどを用いた電気化学的方法により皮膜表面に水和物を形成させることで微細孔を塞ぐ手法である。ただし、封孔処理は耐食性を向上させる一方で、耐摩耗性を若干低下させることがある。このため、製品の使用用途により、封孔処理の有無や条件の検討が必要である。特に耐摩耗性に重点を置いた硬質陽極酸化皮膜においては封孔処理の実施に留意が必要である。

耐摩耗性に優れた陽極酸化皮膜ではあるが、摺動部材として検討する場合は相手材や摺動条件によっては機械効率低下や高摩擦に起因する不具合に繋がる可能性がある。このため、陽極酸化皮膜へ潤滑性を付与させることを目的とし、皮膜に二硫化モリブデンやフッ素樹脂を複合化させる手法がある。これにより、陽極酸化皮膜のもつ耐摩耗性と潤滑性を両立させている。しかし、それでも皮膜の硬さは通常400~500HV程度であり、合金鋼などと比較すると耐摩耗性は十分とは言えない。

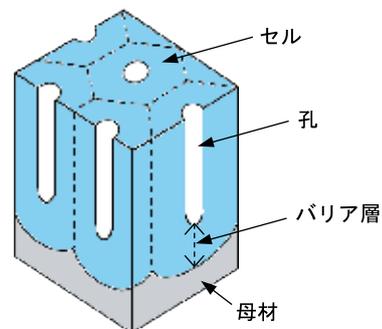


図1 陽極酸化皮膜のマイクロモデル¹⁾

2.2 プラズマ電解酸化 (PEO) 処理

本報ではアルミニウム合金の耐摩耗性を向上させるため陽極酸化皮膜よりも高い皮膜硬さが得られるPEO処理に着目した。PEO処理の原理は、1世紀以上にロシアで発見された。2000年代より欧州をはじめとして開発が進んでおり、近年は国内でも製品化されているが、比較的新しい表面処理手法といえる。陽極酸化処理と同様にアルミニウム合金以外にも軽量金属に適用が可能であり、また陽極酸化処理が困難な材料にも適用される。

前述の陽極酸化処理により生成される酸化皮膜は結晶性の低いポーラスな皮膜³⁾であるのに対し、

PEO処理を用いた酸化皮膜は γ -アルミナを主とした結晶構造⁴⁾を有する。処理法の違いとしては、陽極酸化皮膜は通常の電解による酸化反応であるのに対し、PEO処理は、より高電圧を用いることで処理液中に火花放電を発生させて酸化皮膜を形成するものである。PEO皮膜は皮膜構造が緻密かつ硬質で安定なセラミック皮膜であることから、陽極酸化皮膜に行う封孔処理も不要となる。両者の主な違いについて表1に示す。

表1 陽極酸化皮膜とPEO皮膜の違い^{3),4)}

| | 陽極酸化皮膜 | PEO皮膜 |
|------|-----------------------------|-------------------------------|
| 電解液 | 主に酸性水溶液 | 塩基性水溶液 |
| 膜組成 | 非晶質アルミナ | 結晶性アルミナ (電解液により多様) |
| 硬さ | 200~600HV | 最大約2000HV |
| 成膜速度 | 約1 $\mu\text{m}/\text{min}$ | 最大約4 $\mu\text{m}/\text{min}$ |
| 封孔処理 | 用途により必要 | 不要 |

3 PEO皮膜のトライボロジー特性

機械部品摺動部へのPEO皮膜の適用を考えて以下の調査を行なった。

- ・膜厚違いのPEO皮膜の摩擦・摩耗特性
- ・異なる母材に成膜したPEO皮膜の耐摩耗性

3.1 膜厚の違い

PEO膜厚違い（処理時間違いで成膜し、PEO_A, PEO_B, PEO_Cの順に膜厚減）サンプルの摩擦・摩耗特性を調査した結果について示す。

X線回折（以下XRD）により膜厚が比較的薄いPEO_B, Cは γ -アルミナ主体、最も厚いPEO_Aには α -アルミナが含まれている（図2）。PEO_Aの皮膜の断面試料を製作し、ビッカース硬さを調べた。断面の光学顕微鏡画像とビッカース硬さ分布を図3に示す。最も硬さが高いのは最表面から数 μm の膜厚領域であることがわかる。

アルミナの結晶状態によって硬さが異なるが、最も高い硬さを示すのは α -アルミナである。XRDより最も厚いPEO_Aのみ α -アルミナが形成されていたことから、皮膜中のアルミナ結晶状態は傾斜しており、母材側が γ -アルミナで表面側の20 μm 以上の膜厚領域においてアルミナの結晶構造で最も硬い α -アルミナ（文献⁵⁾によると α -アルミナは約2000HV）が存在していると考えられる。最表面は多孔質のため、数 μm の圧痕をつけて測定したビッカース硬さが若干低下したと考えられる。

これらのPEO皮膜の摩擦・摩耗特性を、図4に示す往復摺動摩擦試験機（SRV試験）にて評価した。PEOサンプルは研磨仕上げを行なって最表面のポーラス層を滑らかにしている。相手材はベアリング鋼のコロとし、点接触よりも実部品の摺動形態に近い線接触にて試験した。潤滑油はポリプロピレングリコール（PPG）基油を用いた。PEOとの比較として用いた陽極酸化皮膜は添加剤入りPPGを用いた。試験条件は、荷重50N、振幅 $\pm 1\text{mm}$ 、周波数50Hz、試験温度80 $^{\circ}\text{C}$ 、摺動時間2hrとした。

摩擦・摩耗評価結果を図5に示す。比較評価した陽極酸化皮膜は添加剤入り潤滑油を用いたにもかかわらず、最も比摩耗量が大きかった。いずれのPEOにおいても陽極酸化皮膜より比摩耗量が少なかった。さらに α -アルミナを含むPEO_Aは特に摩耗が少なく、低摩擦であった。

以上のことからPEO皮膜の膜厚が異なると皮膜の結晶構造が異なり、摩擦・摩耗特性が影響を受けることが確認された。

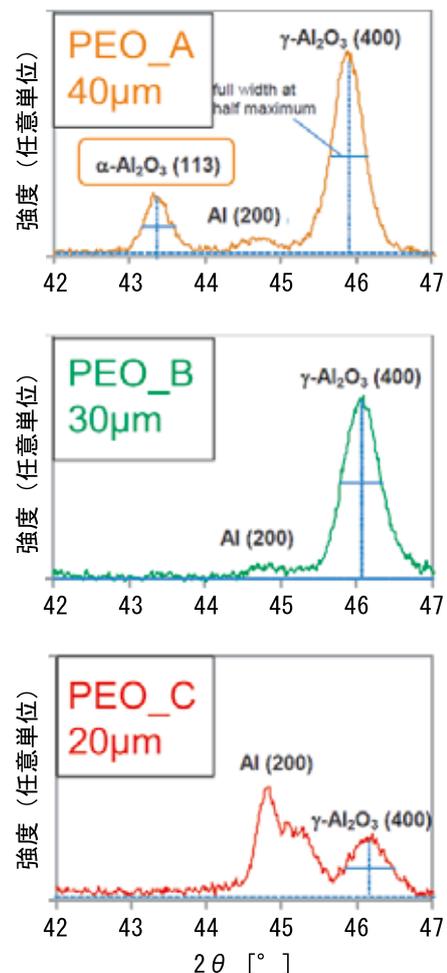


図2 膜厚違いPEO皮膜のXRDスペクトル

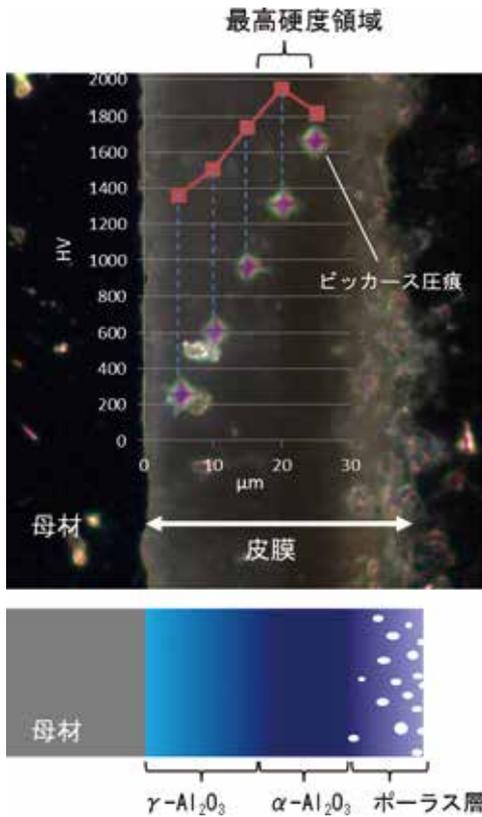


図3 PEO皮膜断面およびビッカース硬さ分布

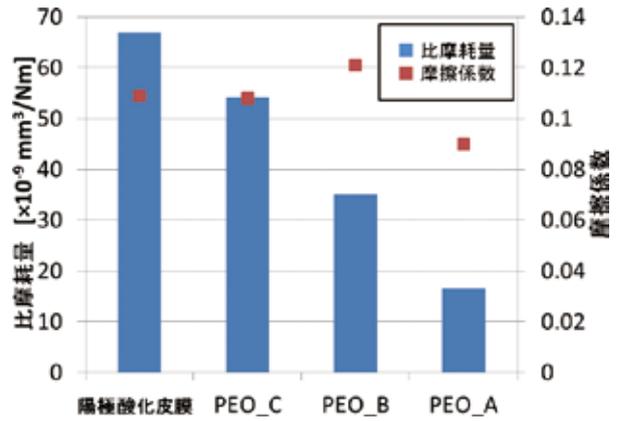


図5 PEOと陽極酸化の摩擦・摩耗特性

3.2 母材の影響

実際の製品設計を考える際には母材の選定がまず行なわれる。母材によって表面処理した皮膜の性質が異なり、当然摺動特性にも影響を与える。今回、3種類の異なる母材にPEO処理を施したサンプルの摺動特性を調査した結果を述べる。

PEO_Aはアルミニウム合金展伸材に処理したサンプル、PEO_A'、PEO_A''は化学組成の異なるアルミニウム合金鋳造材に処理したサンプルである(図6)。3種の母材組織をみると晶出した金属間化合物(母材に点在する粒子)の分布に違いがあることがわかる。

PEOは陽極酸化と同じように電解中に母材表面を溶解しながら皮膜が成長する。そのため皮膜は母材によって異なる組成となり、機械的性質などの物性が異なる。特に鋳造材は母材に含まれるケイ素(Si)が皮膜にも分布する。図7に示す走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型X線分光(SEM/EDX)による成分分析結果の黄線で囲まれた皮膜中に分布するやや薄い青色部分がSiである。図6に併記した値は皮膜断面のビッカース硬さであり、分布するSi等の相を含む平均的な硬さを表している。このことから予想されるのは最も皮膜硬さが高いPEO_Aが

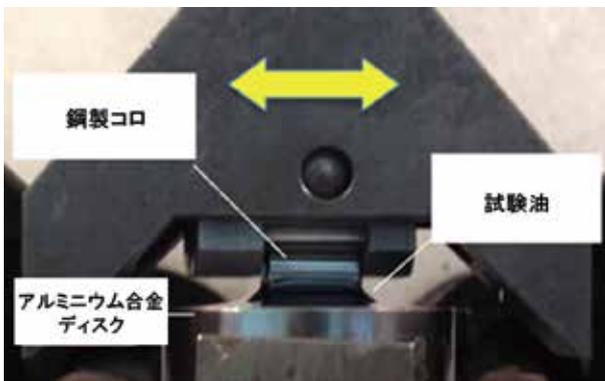


図4 摺動試験方法

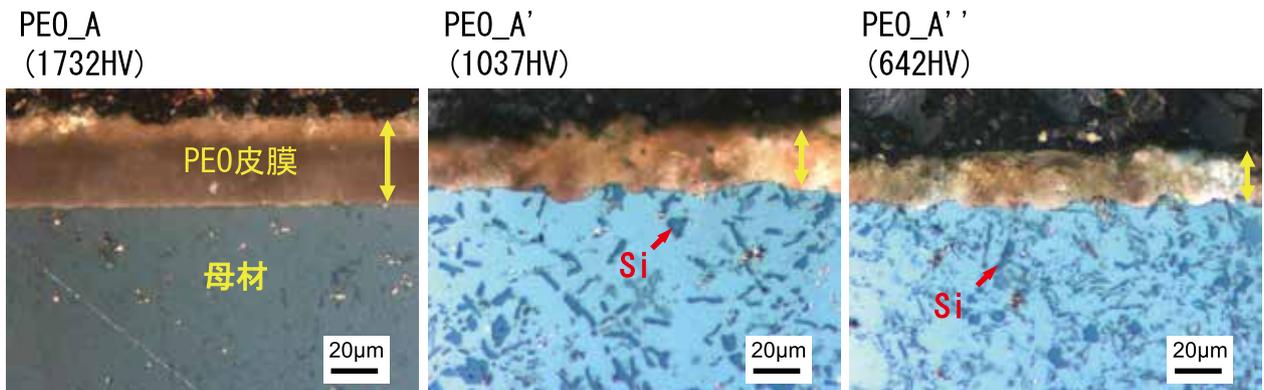


図6 異なる母材に成膜したPEO皮膜断面およびビッカース硬さ (HV)

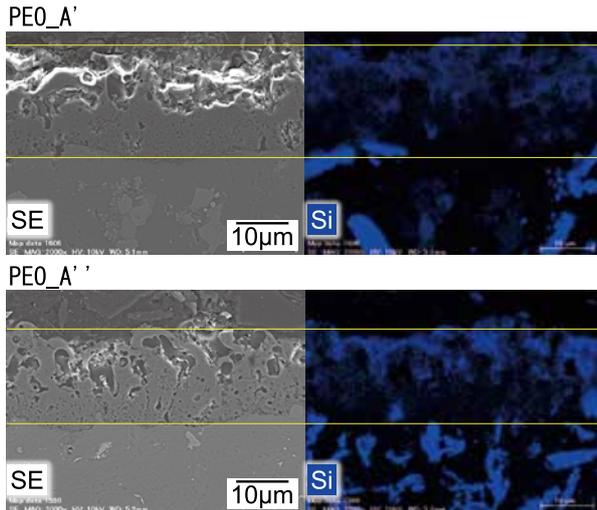


図7 鋳造材に成膜したPEO皮膜断面SEM/EDX分析
(左: SEM像, 右: EDXマッピング像)

最も耐摩耗性に優れると思われる。

そこで、母材違いの皮膜について特に耐摩耗性を把握することを目的として摺動試験を実施した。摩耗を正確に評価するためにSRV試験において相手材をアルミナボールとして摩耗を促進させた。潤滑油は、炭化水素系化学合成油ポリ α オレフィン基油とした。試験条件は、荷重20N、振幅 ± 0.5 mm、周波数50Hz、試験温度 25 ± 2 ℃、摺動時間20minとした。

図8に各種皮膜の比摩耗量を示す。今回調査した皮膜の中では、予想に反して皮膜硬さが最も低いPEO_A''が最も耐摩耗性が高い結果となった。次いでPEO_A'の耐摩耗性が高かった。この理由として、皮膜中のSiが影響している可能性が考えられる。PEO_A以外は母材にSiを含んでおり、形成した皮膜はSiを含有した耐摩耗性の高い組成になっていると考えられる。

ここで、実際の接触面での微小な硬さが耐摩耗性に影響していると考え、皮膜表面のナノインデンテーション硬さ（以下ナノ硬さ）測定を実施した。ナノ硬さ測定時の圧子押し込み深さは50nm一定とし、極微小な接触投影面積（圧痕の面積）での硬さを求めた。図9に各種皮膜のナノ硬さおよび弾性率を示す。皮膜硬さが最も低いPEO_A''はナノ硬さでは最も高い領域に分布している。PEO_A'については比較的多孔質であったため正確に測定できていない可能性があるが、参考に記載した。

以上のことから、PEO_A''が最も優れた耐摩耗性を示した理由の一つとして表面ナノ硬さが高いことが明らかとなった。しかし、PEO_A''のナノ硬さが高くなる理由については、今後、皮膜の詳細分析によって明らかにする必要がある。

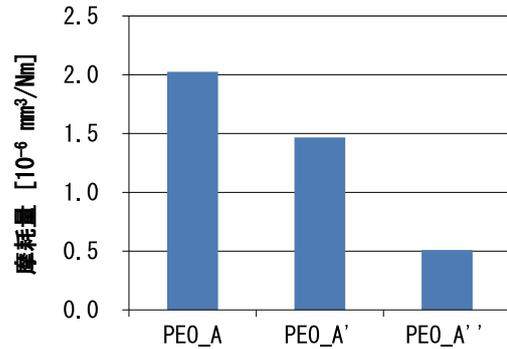


図8 各種PEO皮膜の耐摩耗性

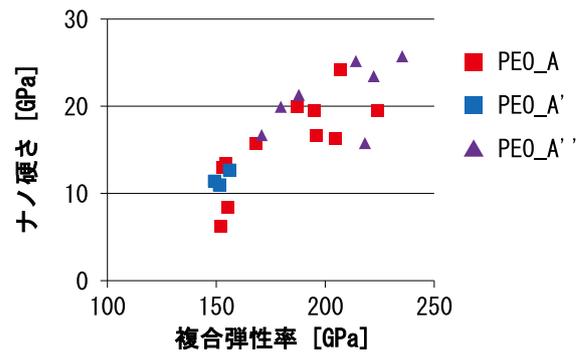


図9 各種PEO皮膜のナノ硬さおよび複合弾性率

4 PEO皮膜に対する潤滑パラメータ

前章で少し潤滑油の作用について言及したが、近年環境対応型潤滑油の利用拡大が進んでいる。環境対応型潤滑油は基油が従来の鉱油と異なり、生分解性が高いエステルやポリグリコールを用いている。基油や添加剤の種類によって摺動特性が異なることからPEO皮膜の摩擦・摩耗特性に与える作動油の影響を調べ、既報にて報告した⁶⁾。

潤滑基油の化学構造が潤滑特性を支配することは数多くの潤滑研究によって明らかにされてきた。それは基油分子の官能基による水素結合力やファンデルワールス力の違いによる表面付着挙動、つまり濡れ性（固体表面に対する液体の付着しやすさ）が異なることが一要因と考えられる。表面の濡れ性は油と表面のそれぞれの表面自由エネルギーより決まる固有の特性である。つまり潤滑下における摩擦係数と濡れ性との間には相関があるはずで、濡れ性は潤滑油設計や選定の一つの有効な指針となることが期待される。

潤滑油には、炭化水素系化学合成油ポリ α オレフィン (PAO)、ポリプロピレングリコール (PPG) および不飽和脂肪酸トリメチロールプロパンエステル (TMP) を用いた。潤滑油の粘度グレードはすべてISO-VG46である。これらの基油に極圧/耐摩耗剤であるジベンジルジスルフィド (DBDS) を1 wt%

添加したブレンド油を作製した。さらにブレンド油として、エステル系の市販油（以下市販油E）を用いた。これらの基油およびブレンド油をPEO_A皮膜に滴下してSRV 試験により評価した（試験条件は3.1と同じ）。

試験終了直前の摩擦係数を表2に示す。基油を比較すると、摩擦係数は高い順にPAO, PPG, TMPであった。DBDS はすべての基油に対し摩擦低減効果が見られた。市販油EはPAO系およびPPG系の基油より低い摩擦を示すことが確認された。

表2 PEO_Aに対する潤滑油の摩擦係数

| 潤滑油 | 摩擦係数 | | |
|------|-------|---------|-------|
| | 基油 | 基油+DBDS | — |
| PAO系 | 0.113 | 0.089 | — |
| PPG系 | 0.090 | 0.081 | — |
| TMP系 | 0.079 | 0.062 | — |
| 市販油E | — | — | 0.080 |

濡れ性評価にはドイツKrüss社製の接触角計DSA100を用い、固体表面に形成された液滴の接触角を測定した。液体および固体の表面自由エネルギーは接触角と次のYoungの式で表される関係を持つ。

$$\cos\theta = \frac{\sigma_s - \sigma_{sl}}{\sigma_l} \quad (1)$$

ここで、 θ は接触角、 σ_s は固体の表面自由エネルギー、 σ_l は液体の表面自由エネルギー、 σ_{sl} は固体と液体の界面エネルギーである。

今回濡れ性に関するパラメータとして付着仕事 W_A に着目した。付着仕事 W_A は液体が固体表面に界面を作るときに消費する仕事量、言い換えれば液体を固体表面から引き剥がすのに必要な仕事量と考えることができる。付着前のエネルギーは固体と液体の個々の表面自由エネルギーの和($\sigma_s + \sigma_l$)で、付着後は固体/液体間の相互作用による界面エネルギー σ_{sl} となることから、式(2)が成り立つ。

$$W_A = \sigma_s + \sigma_l - \sigma_{sl} \quad (2)$$

界面エネルギー σ_{sl} は次式で表される。

$$\sigma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2\left(\sqrt{\sigma_s^d \sigma_l^d} + \sqrt{\sigma_s^p \sigma_l^p}\right) \quad (3)$$

ここで、 σ_s^d は固体の表面自由エネルギー分散項、 σ_s^p は固体の表面自由エネルギー極性項、 σ_l^d は液体の表面自由エネルギー分散項、 σ_l^p は液体の表面自由エネルギー極性項である。なお、液体の表面張力および固体の表面自由エネルギーの詳細な求め方は、

文献を参照した^{7),8)}。

油の表面張力（液体の表面自由エネルギー） σ_l はペンダントドロップ法（懸滴法）により求めた。分散項 σ_l^d および極性項 σ_l^p はジメチルポリシロキサン上への液滴法で求めた。

固体の表面自由エネルギー σ_s の算出は、Owens, Wendt, Rabel and Kaelble methodにより求めた。式(1)と式(3)の変形で次式が得られる。

$$\frac{\sigma_l (\cos\theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_l^d}} = \sqrt{\sigma_s^p} \frac{\sqrt{\sigma_l^p}}{\sqrt{\sigma_l^d}} + \sqrt{\sigma_s^d} \quad (4)$$

$y = a \cdot x + b$ とすると、

$$x = \frac{\sqrt{\sigma_l^p}}{\sqrt{\sigma_l^d}}, \quad y = \frac{\sigma_l (\cos\theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_l^d}}$$

$$a = \sqrt{\sigma_s^p}, \quad b = \sqrt{\sigma_s^d}$$

表面張力が既知の基準液体3種類以上を用い、接触角を測定して $y = a \cdot x + b$ の線形等式によってプロットすると、 $\sqrt{\sigma_s^p}$ は傾き a 、 $\sqrt{\sigma_s^d}$ は切片 b として求めることができる。よって、固体の表面自由エネルギーの極性項と分散項は、それぞれ、 $\sigma_s^p = a^2$ 、 $\sigma_s^d = b^2$ として求めることができる。

以上より求めたPEO皮膜（PEO_A）および各潤滑油の表面自由エネルギーを表3に示す。これらの値を式(1)、(2)を用いて W_A を計算した結果を表4に示す。

表3 表面自由エネルギー（80℃）

| 固体 | σ_s | σ_s^d | σ_s^p |
|----------|------------|--------------|--------------|
| PEO_A | 40.65 | 38.08 | 2.57 |
| 潤滑油 | σ_l | σ_l^d | σ_l^p |
| PAO基油 | 23.47 | 17.45 | 6.02 |
| PAO+DBDS | 24.26 | 20.48 | 3.78 |
| PPG基油 | 25.28 | 17.70 | 7.58 |
| PPG+DBDS | 25.43 | 19.23 | 6.20 |
| TMP基油 | 27.32 | 20.54 | 6.78 |
| TMP+DBDS | 27.30 | 22.51 | 4.79 |
| 市販油E | 25.87 | 21.09 | 4.78 |

表4 潤滑油とPEO皮膜の付着仕事

| 潤滑油 | W_A | | |
|------|-------|---------|-------|
| | 基油 | 基油+DBDS | — |
| PAO系 | 59.42 | 62.09 | — |
| PPG系 | 60.75 | 62.10 | — |
| TMP系 | 64.28 | 65.57 | — |
| 市販油E | — | — | 63.69 |

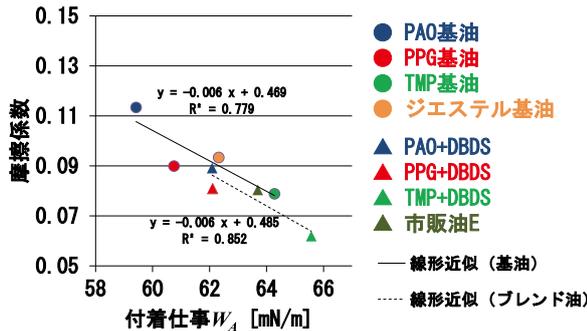


図10 PEO_Aに対する各潤滑油の付着仕事と摩擦係数の相関

図10に摩擦係数と付着仕事 W_A の相関グラフを示す。基油のみに着目すると、付着仕事 W_A が高いほど、摩擦係数が低いという負の相関があることが分かる(基油は種類を1種類(ジエステル)増やし、信頼性を高めている)。一方、DBDSを添加すると W_A は増加し、摩擦係数は低下する傾向にある。

今後、固体と液体の種類を増やして検証を継続していく必要があるが、表面自由エネルギーから導き出した濡れ性パラメータの一つである W_A は、摩擦係数と相関があるため固体表面に対して潤滑油を選定する際に参考となることが考えられる。

5 結言

アルミニウム合金を機械部品摺動部へ適用する際のブレイクスルーの一方策としてプラズマ電解酸化

著者



中瀬 拓也

2005年入社。技術本部基盤技術研究所材料研究室。博士(工学)。主にトライボロジーに係る材料技術開発に従事。



櫻木 研治

2011年入社。技術本部基盤技術研究所材料研究室。主に金属材料の表面処理・熱処理の技術開発に従事。

6 謝辞

本報で紹介した一部の内容についてご指導いただいた東京理科大学佐々木信也教授とドイツ連邦材料試験研究所Dr. Mathias Woydt氏に心より感謝申し上げます。

参考文献

- 1) Keller, F., M.S. Hunter, and D.L. Robinson: Structural features of oxide coatings on aluminum, Journal of the Electrochemical Society Vol. 100 Issue. 9, pp. 411-419, (1953).
- 2) (社)日本アルミニウム協会: アルミニウムハンドブック第8版(2017).
- 3) (社)軽金属学会: 新版/アルミニウム技術便覧, (1996)
- 4) Yerokhin, A.L., et al.: Oxide ceramic coatings on aluminium alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process, Surface and Coatings Technology 199. 2, pp. 150-157, (2005).
- 5) Taylor, E. Wilfred: Correlation of the Mohs's scale of hardness with the Vickers's hardness numbers, Mineralogical Magazine 28. 206, pp. 718-721, (1949).
- 6) 中瀬: プラズマ電解酸化処理したアルミニウム合金に対する代替潤滑油の摩擦低減効果, KYB技報第51号, (2015年10月).
- 7) D.K. Owens, and R.C. Wendt: Estimation of the surface free energy of polymers, Journal of applied polymer science 13. 8, pp. 1741-1747, (1969).
- 8) D.H. Kaelble: Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids, The Journal of Adhesion 2. 2, pp. 66-81, (1970).