

目 次

単元 1 機能性皮膜 (1) : 機能性付与各論

1.1 耐摩耗性と潤滑性	1-1
1.1.1 耐摩耗性	1-1
1.1.2 潤滑性 荷重 (負荷) FN、速度 V、および温度 T	1-2
1.1.3 表面処理による耐摩耗性の付与	1-4
1.1.4 潤滑性の向上と潤滑皮膜への応用	1-5
1.1.5 まとめ	1-6
1.2 電気的機能	1-7
1.2.1 電気絶縁性概論	1-7
1.2.2 陽極酸化皮膜の電気絶縁性	1-7
1.2.3 陽極酸化皮膜の整流特性 (1) 大気中で示す整流特性	1-9
1.2.4 陽極酸化皮膜の整流特性 (2) 電解液中で示す整流特性	1-10
1.2.5 アルマイト電線への応用	1-11
1) アルマイト電線とは	
2) アルマイト電線の屈曲特性	
3) アルマイト電線の温度特性と熱劣化特性	
4) アルマイト電線の放熱性	
5) アルマイト電線の皮膜厚さと絶縁破壊電圧との関係	
6) アルマイト電線の湿分吸着による絶縁破壊電圧の変化	
7) 酸化皮膜の厚さと絶縁抵抗との関係	
1.2.6 陽極酸化皮膜への導電性の付与	1-15
1.2.7 まとめ	1-15
1.3 熱的機能	1-17
1.3.1 陽極酸化皮膜の耐熱性能概論	1-17
1) 加熱による陽極酸化皮膜の変化	
2) 加熱によるガス放出	
3) 加熱によるクラックの発生	
4) 加熱による皮膜のはく離	
1.3.2 陽極酸化皮膜の吸熱特性	1-20
1) 選択吸収性	
2) 陽極酸化皮膜の選択吸収性	
1.3.3 陽極酸化皮膜の放熱特性	1-22

1) 放射特性	
2) 遠赤外線の放射材料	
3) 遠赤外線放射特性の評価	
4) 遠赤外線放射体としてのアルマイト	
5) 陽極酸化皮膜の放射特性 ー皮膜厚さ及びアルミニウム合金種の影響ー	
6) 製品への応用	
1.3.4 まとめ.....	1-24
1.4 分離機能.....	1-25
1.4.1 メンブレン分離膜	1-25
1.4.2 アルマイト分離膜（メンブレン）の種類.....	1-25
1.4.3 アルマイト分離膜の作製方法	1-26
1) アルミニウムの溶解法	
2) 電流回復法による電圧降下後の逆電はく離法	
3) メンブレンの水和封孔と水和防止処理	
1.4.4 イオン分離への応用.....	1-30
1) 自然拡散法と電気浸透法	
1.4.5 ガス分離への応用	1-32
1.4.6 細胞培養メンブレンへの応用	1-32
1.4.7 まとめ.....	1-32
1.5 触媒機能.....	1-33
1.5.1 触媒の概要	1-33
1.5.2 触媒担体に求められる物性.....	1-33
1.5.3 触媒担体の形状	1-33
1.5.4 担体に用いられる主な物質.....	1-34
1.5.5 触媒担体としてのアルミニウム陽極酸化皮膜の特徴.....	1-34
1.5.6 触媒担体としてのアルミニウム陽極酸化皮膜の製造方法	1-36
1.5.7 触媒担体としての陽極酸化アルミニウムの実用例	1-37
1.5.8 まとめ.....	1-38
1.6 抗菌機能.....	1-39
1.6.1 抗菌の定義	1-39
1.6.2 対象となる微生物と細菌の分類	1-40
1.6.3 抗菌アルマイト	1-41
1) 抗菌アルマイトの定義	
2) 抗菌アルマイトの特性	
3) 抗菌アルマイトの用途	
4) 抗菌アルマイトに用いる抗菌剤	
5) 銀イオンによる抗菌処理	

1.6.4 抗菌処理技術.....	1-42
1) アルマイトへの抗菌処理の方法と特徴	
2) 抗菌塗膜	
3) 抗菌アルマイトの主なメーカー	
4) ヨウ素化合物含浸アルマイト	
5) ヨウ素化合物含浸アルマイトの抗菌性及びかび抵抗性の評価	
1.6.5 まとめ.....	1-46

単元 2 機能性皮膜（2）：学術面からの補足

2.1 アルマイトの機能化	2-1
2.1.1 はじめに	2-1
2.1.2 アノード酸化（陽極酸化）の研究動向	2-1
2.1.3 アルマイトの機能化に関する研究動向	2-3
2.2 アルマイトの成長過程と構造制御	2-7
2.2.1 バリヤー型アノード酸化皮膜	2-7
2.2.2 ポーラス型アノード酸化皮膜	2-8
2.2.3 ポーラス型皮膜の成長機構	2-9
2.2.4 電解液の種類	2-10
2.2.5 セル径の電圧依存性	2-11
2.2.6 深さ方向の孔径の変調	2-12
2.3 孔配列の自己規則化と電解条件	2-13
2.3.1 孔配列の自己規則化	2-13
2.3.2 二段階電解	2-15
2.3.3 インプリント	2-16
2.4 マグネシウム、チタンのアノード酸化	2-20
2.4.1 アルミニウム以外の金属のアノード酸化	2-20
2.4.2 マグネシウムの研究動向	2-20
2.4.3 マグネシウム合金	2-20
2.4.4 マグネシウムのアノード酸化に使用する電解液	2-21
2.4.5 マグネシウムのアノード酸化、火花放電を伴う電解（プラズマ電解酸化）	2-21
2.4.6 アルコールを含む電解液を用いたマグネシウムのプラズマ電解酸化	2-22
2.4.7 マグネシウムの応用	2-23
2.4.8 チタンのアノード酸化	2-24
2.5 文献調査	2-27

単元 1 機能性皮膜 (1) : 機能性付与各論

1.1 耐摩耗性と潤滑性^{1) 2)}

1.1.1 耐摩耗性

硬質陽極酸化皮膜の機械的性質の中で硬さよりも耐摩耗性が重要であり、硬さは耐摩耗性の判断資料として測定される場合が多い。硬質陽極酸化皮膜の耐摩耗性試験には、①砂落し摩耗試験 JIS H 8682-3(1999)、②噴射摩耗試験 JIS H 8682-2(1999)、③往復運動平面摩耗試験 JIS H 8682-1(1999)及び④平板回転摩耗試験 JIS H 8603(1999)付属書(2)及び ASTM D1175 に規定、の 4 種類がある。

図 1.1 は比較的短時間で測定できる大越式迅速摩耗試験機による 1070 材皮膜の乾燥摩擦試験法による各種電解液の浴温の影響評価結果である。摩耗試験はロータに SK3(HRC63)を用い、摩耗距離 200m、摩擦速度 2.92m/s で実施した。一般に浴温低下とともに耐摩耗性は大となる。また、耐摩耗性を硬質クロムめっき(Hard Cr, HV933)、ダイス鋼(Drawplate, HV839)と比較し、図 1.2 に示す。硬質クロムめっきに比較し、高摩擦速度では劣るが、低摩擦速度では優れている。金型などに用いるダイス鋼と比べると、はるかに耐摩耗性は優れる。

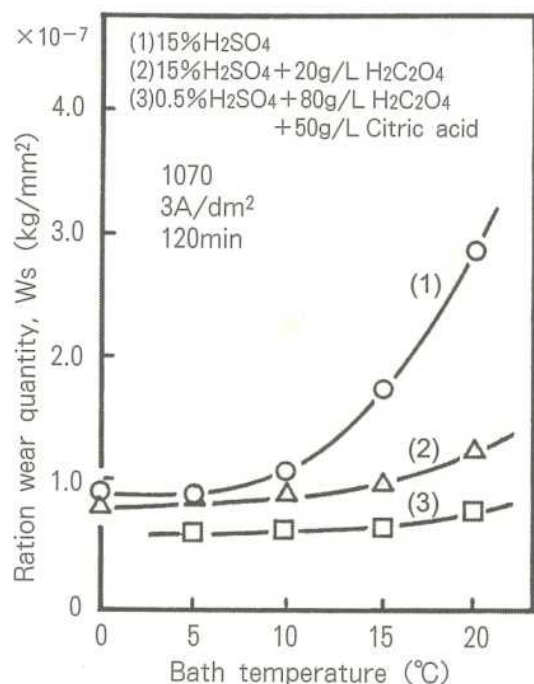


図 1.1 温度と耐摩耗性の関係³⁾

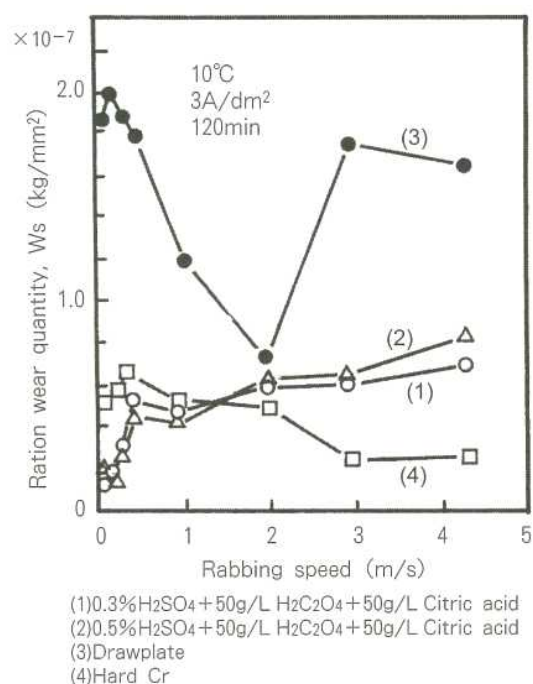


図 1.2 各種材料の耐摩耗性⁴⁾

表 1.1 テーバー摩耗試験による各種材料の耐摩耗性の比較⁴⁾

材 料	摩耗量(mg)	材 料	摩耗量(mg)
アルミニウム (1080)	632.0	SK4 鋼	100.4
アルミニウム (1100)	540.8	SK4 鋼 (焼入れ)	18.6
アルミニウム (5052)	388.6	硬質 Cr めっき (HV947)	45.6
硬質陽極酸化皮膜	12.3	硬質 Cr めっき (HV1003)	29.1

表 1.1 はテーバー摩耗試験機による試験結果を示す。硬質皮膜はアルミニウム素材の 32 倍、また、焼入れダイス鋼 SK4 および硬質クロムめっきよりも耐摩耗性に優れることがわかる。

1.1.2 潤滑性 荷重 (負荷) FN 、速度 V 、および温度 T

潤滑性として潤滑油による流体潤滑が取り上げられることが多いが、潤滑の問題は固体同士の潤滑 (境界潤滑) も重要である。図 1.3 に流体潤滑、混合潤滑、境界潤滑の領域で変化する摩擦係数を表したストライベック線図を示す。ストライベック線図とは摩擦係数が摩擦環境によりどのような変化をするかを示した曲線で、潤滑油剤の粘度、摩擦荷重、摩擦速度で曲線は変化する。19 世紀末、ドイツで盛んであった軸受設計の研究者リチャード・ストライベックの名前にちなんで名付けられた。

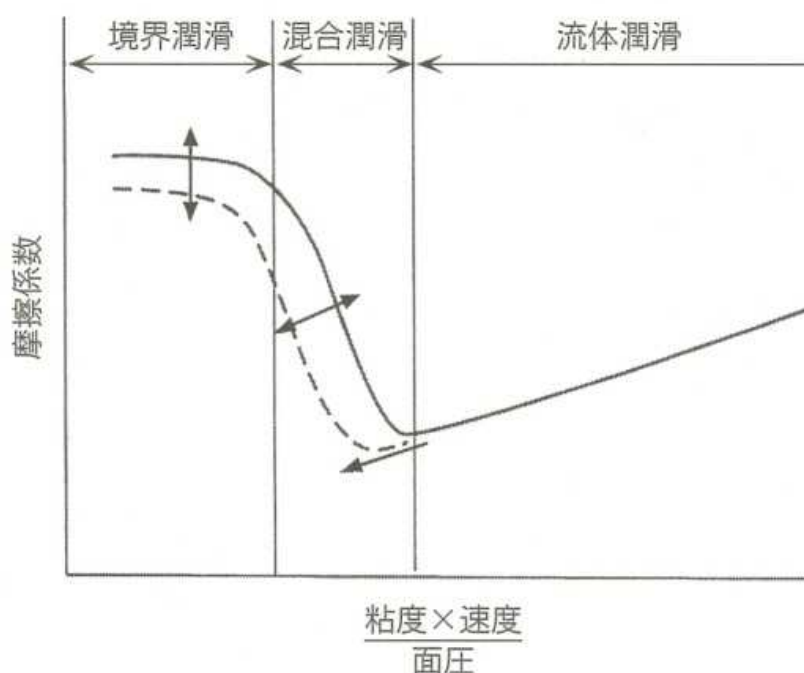


図 1.3 ストライベック (Stribeck) 線図¹⁾

流体潤滑の目的は摺動面同士が固体接触するのを防ぎ、固体同士の摩擦を流体により摩擦力を低減させ、摩擦による発熱を減少することにある。

潤滑剤には、潤滑モードを流体潤滑にする液体潤滑剤、半固体状態で液体潤滑剤の漏洩や飛散汚れを嫌う部分に用いるグリース、高荷重や衝撃荷重などの厳しい潤滑条件や極低温あるいは極高温での潤滑が要求され、液体潤滑やグリースの適用が困難な部分に用いる固体潤滑剤がある。図 1.4 に潤滑剤の形態別分類を示す。潤滑剤の主な役割は、次の通りである。①焼付きを防止する、②凹凸間の金属接触の頻度を統計学的に減少する、③摩擦熱を放散する、④摩擦により生じた摩耗粉の排出を行う、⑤機密性を向上する (エンジン等)。

単元2 機能性皮膜(2): 学術面からの補足

2.1 アルマイトの機能化

2.1.1 はじめに

アルミニウムは、金属特有の金属光沢を呈し、大気中で形成される自然酸化皮膜によって素材の表面が覆われているため、耐食性が良好な金属として知られ、特別な表面処理を施すことなく使用される場合もある。しかしながら、装飾性、防食性、意匠性などが要求される使用環境や、硬さ、耐摩耗性などを要求する使用用途では、多種多様な表面処理が施される。アルミニウムの表面処理は、耐食性、装飾性の付与を主たる目的として当初研究開発されてきたが、用途の拡大、時代の変化の中で、磁性、導電性、親水性・撥水性など新しい機能を付与する表面処理も研究開発が進み、今では幅広い産業分野のニーズに応え、アルミニウムは多方面で現代社会を支えている(図2.1)。

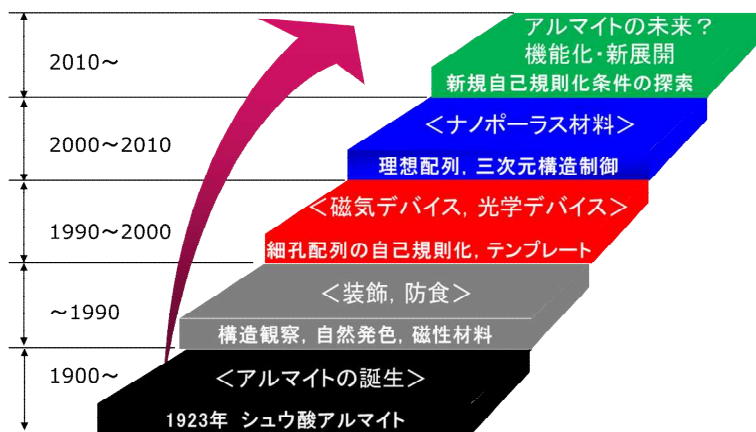


図 2.1 学術面での研究動向¹⁾

表面処理は、使用するアルミニウムの製造方法（板、押出、鍛造、鋳造など）、素材形状（板、箔、管、棒、粉末など）、合金組成に応じて最適な処理方法の選択が必要であり、併せて、要求される表面機能を発現させる必要がある。要求される表面機能に応じて、最適な表面処理を単独あるいは複合的に実施する必要があるが、本テキスト内では、機能化のために必要な要素やアルマイトの応用可能性に関して概説する。新しいアルミニウム合金の開発、今後さらに厳しくなると予想される環境法令、プロセスの省エネルギー化など、表面処理に対する高い要求と期待に応えるためにも、各処理の原理、目的を本質的に理解することは極めて重要である。

2.1.2 アノード酸化（陽極酸化）の研究動向

アルミニウムをアノード酸化（※陽極酸化と同義であるが、電気化学分野の学術用語としてはアノード酸化が推奨されている）することで形成されるアノード酸化ポーラスアルミナ（アルマイト）への関心は、各種電子顕微鏡（走査型電子顕微鏡 SEM、透過型電子顕微鏡 TEM）を用いてポーラス皮膜の微細構造を直接観察できるようになってから徐々に高

まり、電子顕微鏡が身近な観察手段となった現在においては、アルマイトに関して基礎・応用の両面で、研究が世界中で活発化している。

図 2 は、Anodizing/Anodization に関する文献数 (article 以外に conference paper 等も含む) に関して 1975 年以降の推移を示している。アノード酸化は英語の用語として、Anodizing が正しいと言われているが、Anodization もまた論文には、数多く使われている用語である。ここでは、国際的な出版社であるエルゼビアが世界最大の引用文献データベースとして提供している SCOPUS を検索ツールとして論文数を調査した一例を示す。

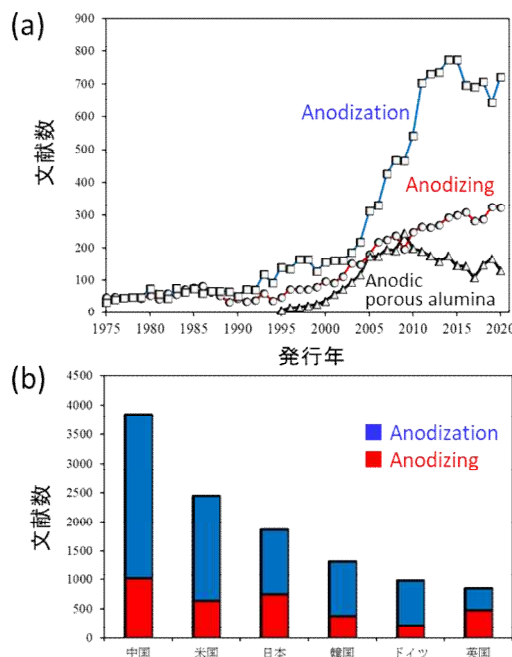


図 2.2 (a)文献数の推移, (b)主要国の文献数の比較¹⁾

1990 年以降から Anodization を用語として含む論文数が増加し、2005 年頃からは急増していることがわかる。各国の文献数をみると、第一位は中国、日本は米国に次いで第三位である。詳細に論文内容を確認してみると、Anodizing をキーワードとしたアルミニウムのアノード酸化、特にアルマイトに関する文献数も一定の割合で増加しているが、Anodization をキーワードとした文献数の増加が顕著である。Anodization をキーワードとした発表論文の中では、チタンあるいはチタン合金のアノード酸化で形成される酸化皮膜、あるいはチタニアナノチューブに関する文献の比率が高く、近年ではマグネシウム関連の文献も増えている。チタンに関しては、チタン素地あるいは酸化チタン自身の持つ特徴と特異的なナノポーラス構造とがあいまって、P. Schmuki (ドイツ, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg) らをはじめとする外国人研究者によって、精力的に研究が進められていることが窺える。このようなアルミニウム以外の金属のアノード酸化に関する研究の進展も、元をたどればアルマイトの研究開発の歴史につながり、アルマイトの実用性や可能性が周辺研究を活性化したと言える。

金属のアルミニウムの価値を高め、装飾や防食に加え様々な機能を付与するアルマイト処理は、1900 年代の初頭に日本とイギリスで始まったと言われている²⁾。日本では、理化