

ダイカストに用いられるアルミニウム合金の陽極酸化特性

樋尾勝也*, 金森陽一*, 服部 俊*

Anodization Characteristic of Aluminum Alloy Ingots for Die Castings

Katsuya HIO, Yoichi KANAMORI and Suguru HATTORI

Key words: Aluminum Alloy Ingots for Die Castings, Anodization, Heat Treatment, Vickers Hardness, Making Anodic Polarization Measurement

1. はじめに

アルミニウム合金ダイカストは、優れた寸法精度および高い量産性などの特徴を生かし、自動車産業を始めとして多くの産業分野でその使用量が増加してきた¹⁾。最も使用されているアルミニウム合金ダイカストとして、ADC12 (Al-Si-Cu系)が挙げられる。ADC12はアルミニウム合金ダイカストとしては機械的性質、被削性、鋳造性いづれも良好でバランスの良いダイカストである²⁾。また、ほとんどが自動車用部品に使われているため、流通性も良く、価格および入手の容易さの面でも有利な材料となっている。そのため、アルミニウム合金ダイカスト市場におけるADC12の使用比率が9割以上というあまりにもADC12に偏重している³⁾。

一方、近年のダイカスト技術の展開、特にヨーロッパ系の自動車メーカーを中心とした動きでは、Cuが含有されていないAl-Si-Mg系等の耐食性、靱性に優れた合金を使用する動きがあり、国内メーカーもこれに追従する状況である⁴⁾。Al-Si-Mg系の合金には、JISにおいてはADC3があり、ADC12に匹敵する高強度⁵⁾であることから、このような状況に十分対応できる可能性を備えた合金であり、今後使用量の増加が見込まれる。最近、一般社団法人日本アルミニウム合金協会および一般社団法人日本ダイカスト協会が中心となって、市場におけるADC3の利用拡大を進めるた

め、ADC12とADC3の機械的性質および顕微鏡組織等における各種研究⁶⁾が行われている。しかし、陽極酸化処理性および耐食性の研究までは行われていない状況である。

ダイカストは長時間の使用に耐える耐久性が求められており、耐食性や耐摩耗性の向上を図るための表面処理として、陽極酸化が工業的に広く用いられている。陽極酸化により生成された皮膜はAlの母材を保護して内部への急激な腐食を防ぐ。また、非常に硬いため耐摩耗性にも優れている。これまでの研究⁷⁻⁹⁾において、各種アルミニウム合金鋳物の陽極酸化処理性およびその処理後の耐食性、摩耗特性に関する調査を行ってきた。これらの知見を基に本研究では、ADC12用およびADC3用の地金を用いて陽極酸化処理性について検討した。また、耐食性の評価の一助としてアノード分極特性についても調査したので報告する。

2. 実験方法

2. 1 試料

実験に使用したダイカスト用アルミニウム合金は、株式会社大紀アルミニウム工業所製によるADC12用地金AD12 (成分 Si: 10.7 mass%, Cu: 2.0 mass%, Mg: 0.23 mass%) およびADC3用地金AD3 (成分 Si: 9.8 mass%, Mg: 0.46 mass%, Cu: <0.001 mass%) である。なお、分析値はICP発光分光分析により当室において分析した結果である。また、一部の試料は熱処理を行い、その条

* 金属研究室

件として 520 °C で 8 時間加熱後、水冷の溶体化処理を行ったものと、溶体化処理後、200 °C で 3 時間加熱後、空冷の人工時効 (T6 処理) を施した。

2. 2 陽極酸化

試料を 40 mm×40 mm、厚さ 3 mm のサイズの板材に切り出し、エメリー紙にて#1500 まで研磨後、中性洗剤で脱脂洗浄し、陽極酸化用の供試材とした。陽極酸化用溶液には温度 10 °C、15% H₂SO₄ 水溶液を使用し、電流密度 3 A・dm² の定電流電解にて陽極酸化処理を行った。その際、陰極には同等面積のアルミニウム板を用いた。陽極酸化後の皮膜厚さを JIS H 8680-2 に準拠して渦電流式膜厚計で測定した。

2. 3 アノード分極測定

耐食性の評価を行うために、アノード分極曲線の測定を行った。温度 30 °C、0.1M NaCl 水溶液中で自然電位よりアノード方向へ電位掃引速度 0.5 mV・s⁻¹ で分極させた。なお、参照電極には Ag/AgCl 電極を用いた。

3. 実験結果と考察

3. 1 陽極酸化特性

図 1 に AD12 および AD3 における電解時間と皮膜厚さの関係を示す。電解時間の増加とともに皮膜厚さはほぼ直線的に増加した。また、AD12 に比べて AD3 の方が電解時間に対する皮膜厚さが厚くなっており、AD3 の方が、陽極酸化処理性が良好であることが判断できる。一般に、アルミニウム合金に陽極酸化を施す場合、Si、Cu などの合金元素が含有されていると陽極酸化処理性が損なわれると言われている^{10,11)}。すなわち、これ

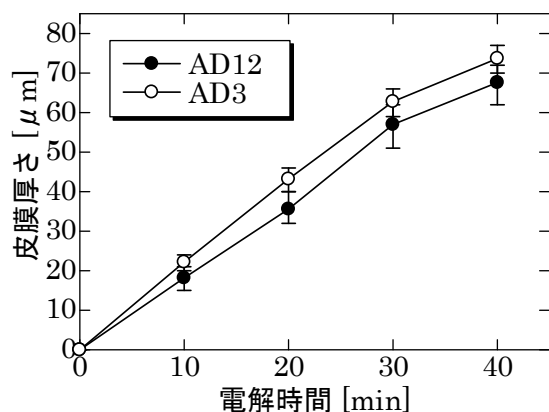


図 1 電解時間と皮膜厚さの関係

らの元素がアルミニウム合金の表面に偏析することによって電解時の通電状態が変化し、皮膜成長に支障をきたしてしまうことが原因であるとされる。本実験の場合、AD12 は AD3 に比べて Si が 1% 程度多く、Cu が 2% 含有していることから、ダイカスト用地金でも同様に、これらの元素、特に Cu が陽極酸化処理性を低下させたと考えられる。陽極酸化皮膜中における Cu の挙動については、Cu を含有している ADC10 に陽極酸化を施し、その皮膜断面を EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) による面分析を行った報告¹²⁾がある。それによると、素材中に存在する Cu は皮膜中にはほとんど検出されず、陽極酸化時に電解液中に溶出したと考察している。したがって、Cu を含有している AD12 は陽極酸化時に Cu の溶解によって電力が消費されて、Al 素材の陽極酸化皮膜の成長を抑制したものと考えられる。

次に陽極酸化に及ぼす熱処理の影響を調べるため溶体化処理および時効処理 (T6) を施した。図 2 に熱処理前後のビッカース硬さを示す。溶体化処理を施すことによって、AD12 および AD3 共に硬さの上昇が見られた。また、T6 処理を施すことにより、先の溶体化処理後よりもさらに硬さが上昇した。図 3 および図 4 に陽極酸化処理における AD12 および AD3 の溶体化処理前後の電解時間と皮膜厚さの関係を示す。溶体化処理した AD12 は溶体化処理前に比べて、電解時間に対する皮膜厚さが厚くなった。また、溶体化処理した AD3 は溶体化処理前に比べて、若干ながら電解時間に対する皮膜厚さが厚くなったものの、ほとんど陽極酸化処理性は変わらず、AD12 よりは顕著な陽極酸化処理性の向上は認められなかった。AD12 は

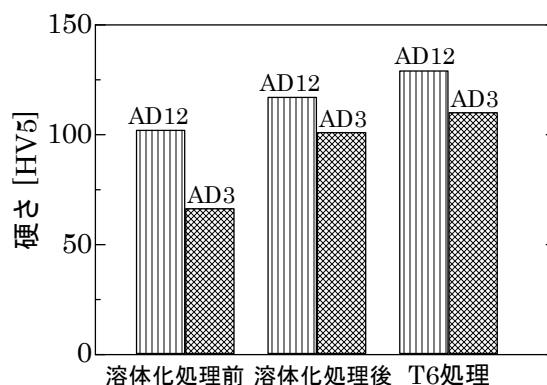


図 2 熱処理前後の硬さ

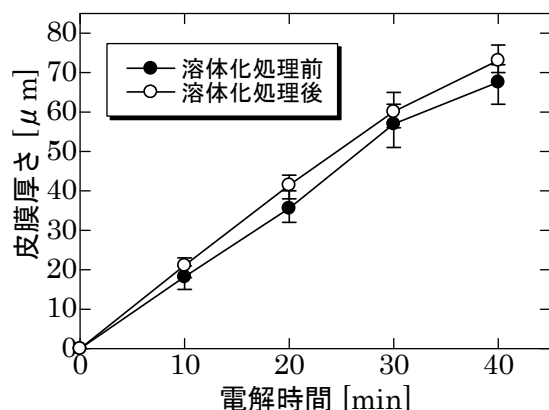


図 3 AD12 の溶体化処理前後の電解時間と皮膜厚さの関係

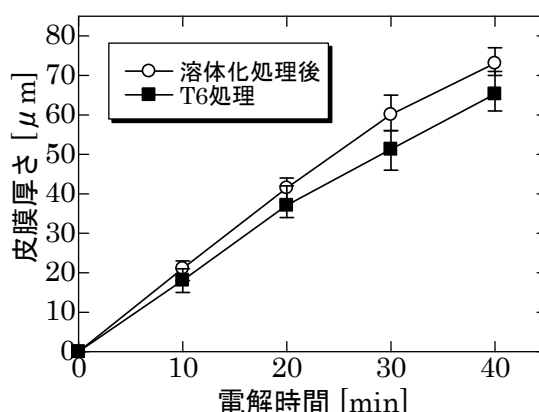


図 5 AD12 の T6 処理前後の電解時間と皮膜厚さの関係

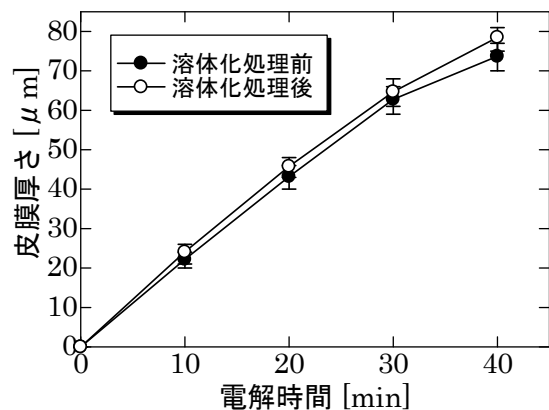


図 4 AD3 の溶体化処理前後の電解時間と皮膜厚さの関係

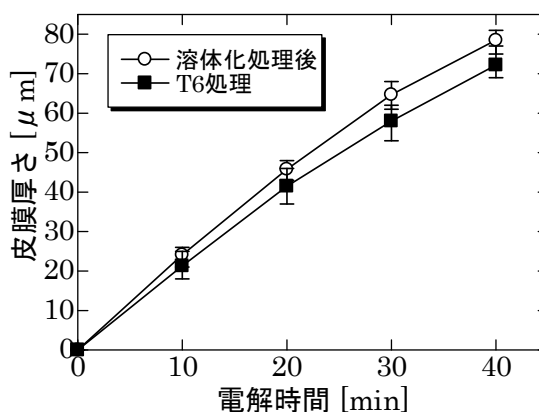


図 6 AD3 の T6 処理前後の電解時間と皮膜厚さの関係

溶体化処理により過飽和固溶体となり、Cu などの合金元素も Al 基地内に固溶される。このことについては硬さの上昇からも容易に推察される。したがって、陽極酸化処理性に関して Cu の悪影響が打消され、陽極酸化処理性の向上に繋がったと考えられる。一方、AD3 の場合、AD12 と同様に溶体化処理により過飽和固溶体となって硬さの上昇が見られたが、元々 Cu が含有されていないため、陽極酸化処理性はほとんど影響がなかったと思われる。

T6 処理した場合、図 2 より AD12 および AD3 共に溶体化処理後よりもさらに硬さの上昇が認められた。このことは、Cu、Mg 等の合金元素による析出硬化に起因するものと考えられる。図 5 お

よび図 6 に陽極酸化処理における AD12 および AD3 の T6 処理前後の電解時間と皮膜厚さの関係を示す。T6 処理することによって、AD12 および AD3 の共に溶体化処理後よりも電解時間に対する皮膜厚さが薄くなった。AD12 における人工時効による Cu 等の析出化合物、また AD3 における人工時効による Mg 等の析出化合物が硬さの上昇をもたらしたものの、これらの析出物が陽極酸化処理性には悪影響を及ぼしたと考えられる。

3. 2 アノード分極特性

図 7 に AD12 および AD3 のアノード分極曲線を示す。AD3 の方が AD12 よりもすべての電位域において、アノード反応（腐食を促進する反応）が抑制され、耐食性は AD3 の方が良いと推察さ

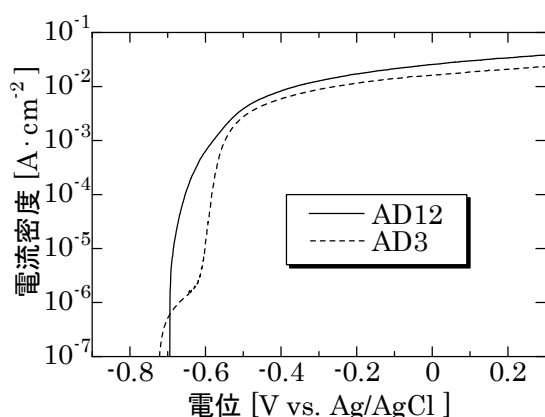


図7 アノード分極曲線

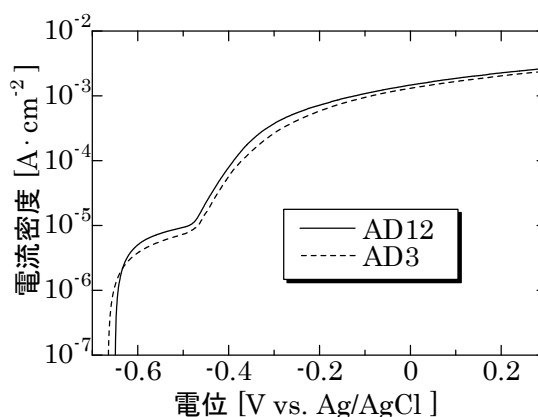


図8 陽極酸化後のアノード分極

れる。AD12の場合、Al 基地中の Cu の偏析により局部電池が生成され、アノード反応の促進に繋がったと考えられる。

次に、AD12 および AD3 について、一定の皮膜厚さになるように陽極酸化処理を行った。海外規格では皮膜厚さが $50 \mu\text{m} \pm 10 \mu\text{m}$ となっており、図1の結果を基に皮膜厚さが $40 \mu\text{m}$ になるように電解時間を設定した。図8に陽極酸化処理後のアノード分極曲線の測定結果を示す。陽極酸化を施すことによって、陽極酸化前に比べてアノード反応が抑制された。また、僅かながら AD3 の方が AD12 よりもアノード反応が抑制されたものの、ほとんど変化はなかった。同じ皮膜厚さの陽極酸化を施すことによって、Al 母材の影響がほとんどなくなり、陽極酸化皮膜による保護が耐食性の向上をもたらしたと考えられる。

4. まとめ

ダイカスト用アルミニウム合金地金である AD12 および AD3 の陽極酸化処理性およびアノード分極特性について検討した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) AD3 の方が AD12 よりも電解時間に対する陽極酸化皮膜が厚くなる。
- (2) 溶体化処理後は処理前に比べて陽極酸化皮膜が厚くなるが、T6 処理を施すと溶体化処理後よりも皮膜厚さは薄くなる。
- (3) AD3 の方が AD12 よりもアノード分極特性が良好であるが、陽極酸化を施すことによりほぼ同等の特性が得られる。

謝辞

本研究に当たり、ダイカスト用アルミニウム地金をご提供いただきました株式会社大紀アルミニウム工業所には感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 西直美：“アルミニウム合金ダイカストへの挑戦—先人たちの知恵と努力—”。社団法人日本鑄造工学会研究報告 106 ダイカストの高品質化, p1-6 (2010)
- 2) JIS H 5302 (2006)：“アルミニウム合金ダイカスト”
- 3) 宮尻聡：“ダイカスト用合金の最新動向”。素形材, 56, p23-29 (2015)
- 4) ダイカスト用アルミニウム合金委員会：“JIS 合金 (ADC3) の特性向上による用途拡大に関する調査・研究”。p1 (2013)
- 5) 菅野友信ほか：“ダイカスト技術入門”。日刊工業新聞社. P29-30 (1997)
- 6) ダイカスト用アルミニウム合金委員会：“ADC12 及び ADC3 合金への Fe, Mn, Cr の影響”。p1-76 (2009)
- 7) 樋尾勝也ほか：“アルミニウム合金鑄物の陽極酸化および耐食性に及ぼす凝固組織の影響”。三重県工業研究所研究報告, 36, p91-94 (2012)
- 8) 樋尾勝也ほか：“アルミニウム陽極酸化皮膜の摩擦摩耗試験”。三重県工業研究所研究報告, 37, p78-80 (2013)
- 9) 樋尾勝也ほか：“アルミニウム合金鑄物の陽極酸化特性”。三重県工業研究所研究報告, 38,

p82-84 (2014)

10) 渡辺啓一ほか：“ADC12 アルミニウムダイカスト合金の硫酸溶液中における多孔質アノード酸化皮膜の生成挙動に及ぼす加熱処理の影響”. 表面技術, 42, p933-940 (1991)

11) 福田豊ほか：“13M および 1.5M 硫酸溶液中の Al ダイカスト合金のアノード酸化挙動”. 表面技術, 43, p48-54 (1992)

12) 星野重夫ほか：“Al 合金の陽極酸化に及ぼす Si の影響”. 金属表面技術, 35, p210-212 (1984)