

## 鋳物用アルミニウム合金の陽極酸化に及ぼす時効時間の影響

樋尾勝也\*, 金森陽一\*, 服部 俊\*

Effect of Aging Time on Anodizing of Cast Aluminum Alloys

Katsuya HIO, Yoichi KANAMORI and Suguru HATTORI

Age-hardening processes were investigated on commercial JIS-AC2B and JIS-AC4C alloys after a solution treatment at 500 and 525 °C. Anodizing treatment is applied onto the surface of AC2B and AC4C alloys plate after the aging treatment at 180 °C for times between 0.5~6 hours. The best hardness time was obtained at 3.5 and 3 hours for AC2B and AC4C, respectively. As an aging time until 3.5 hours, the film thickness after anodizing treatment decreased for both alloys. The film thickness of AC4C alloy was larger than that of AC2B. This is related with the generation of the precipitates of  $Al_2Cu$  or  $Mg_2Si$ .

Key words: Cast Aluminum Alloys, Anodizing, Solution Treatment, Aging Time, Vickers Hardness

### 1. はじめに

鋳物用アルミニウム合金は、砂型、金型などの鋳造に使われる合金で鋳造性に優れており、自動車部品や機械産業部品として幅広く使用されている。鋳造のままで使用する非熱処理型合金と熱処理を行う熱処理型合金とに大別される。熱処理型アルミニウム合金は、強度と延性の向上を主目的として、溶体化処理、急冷、時効処理の熱処理が施される。一方、アルミニウム合金の耐食性や耐摩耗性の向上を目的とした表面処理は、陽極酸化が工業的に広く用いられている。陽極酸化処理により生成された酸化皮膜は、アルミニウム母材を保護して内部への急激な腐食を防ぐ。また、非常に硬い皮膜を生成するため耐摩耗性にも優れている。

これまでの研究<sup>1-4)</sup>において、鋳物用およびダイカスト用アルミニウム合金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、鋳物用アルミニウム合金を溶体化処理し急冷後、人工時効を行い、硬さの変化について調査した。そ

の後、陽極酸化処理を施し、陽極酸化に及ぼす時効時間の影響について検討した。

### 2. 実験方法

#### 2. 1 試料および組織観察

実験に供した鋳物用アルミニウム合金は AC2B (Al-Si-Cu 系) および AC4C (Al-Si-Mg 系) である。これらの合金を約 740 °C まで加熱溶解後、窒素ガスによる脱ガス処理および Na による共晶 Si の改良処理を行った。その後、肉厚約 20 mm の鋳鉄製金型に鋳造し、約 125 mm×80 mm×40 mm の 1 kg 程度の実験用試料を溶製した。ICP 発光分光分析装置により分析した鋳造用アルミニウム合金の化学組成を表 1 に示す。組織観察は、AC2B および AC4C の熱処理 (溶体化処理) 前後の試料を適当なサイズに切り出し、エポキシ樹脂に埋め込んだ後、エメリー紙にて #1500 まで研磨し 0.05 μm のアルミナによるバフ研磨を施した。乾燥後、1% HF 水溶液にて約 10 秒間腐食して金属顕微鏡による組織観察を行った。

#### 2. 2 熱処理および硬さ試験

熱処理条件は、AC2B において 500 °C で 10 時

\* 金属研究室

表 1 鋳物用アルミニウム合金の化学組成 (単位 : mass%)

	Cu	Si	Mg	Zn	Fe	Mn	Ni	Ti
AC2B	2.37	5.51	0.26	0.63	0.55	0.27	0.024	0.032
AC4C	0.12	6.90	0.32	0.084	0.33	0.17	0.013	0.071

間加熱後、水冷の溶体化処理を行った。また、AC4Cにおいては525℃で8時間加熱後、水冷の溶体化処理を行った。時効硬化挙動について調べるために、溶体化処理後、両合金とも180℃で0.5~6時間加熱後、空冷の人工時効(T6処理)を施した。時効処理後の各時間におけるビッカース硬さを測定した。また、溶体化処理直後の硬さを調べるため、鋳造後熱処理なしおよび溶体化処理後の試料についても硬さ測定を行った。

### 2. 3 陽極酸化

試料を40mm×40mm、厚さ3mm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℃、15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液を使用し、電流密度3 A・dm<sup>-2</sup>の定電流電解により20分間陽極酸化処理を行った。その際、陰極には供試材と同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。

## 3. 実験結果と考察

### 3. 1 組織観察

図1および図2にAC2Bの鋳造後熱処理なしおよび溶体化処理後の顕微鏡組織写真を示す。図1の熱処理なしでは、デンドライトが明確に観察されており、その境界には共晶Siが晶出している。析出物が所々に点在しているのが観察され、典型的な鋳造組織を示した。一方、図2では、デンドライトが不明瞭になって、共晶Siなど他の析出物は多少観察されるものの、その多くは固溶された。次に、図3および図4にAC4Cの熱処理なしおよび溶体化処理後の顕微鏡組織写真を示す。図3より、AC2Bよりも共晶Siが若干細かくなっている。また、AC2Bの場合と同様に熱処理なしでは、デンドライトが明確に観察されるが、図4の溶体化処理後では析出物が固溶されてはいないものの、

AC2Bほどではなかった。図5にAC2BおよびAC4Cの鋳造のままおよび溶体化処理後の硬さを示す。Al-Si-Cu系合金であるAC2Bの方が、Al-Si-Mg系合金であるAC4Cよりも硬かった。どちらの合金も溶体化処理に伴う固溶硬化による硬さ上昇は認められなかった。鋳鉄製金型に鋳込んでいるため、冷却速度が比較的速く、それにより鋳造のままでも硬さの上昇に繋がったと考えられる。そのため、溶体化処理後の硬さも顕著な変化がなかったと推察される。

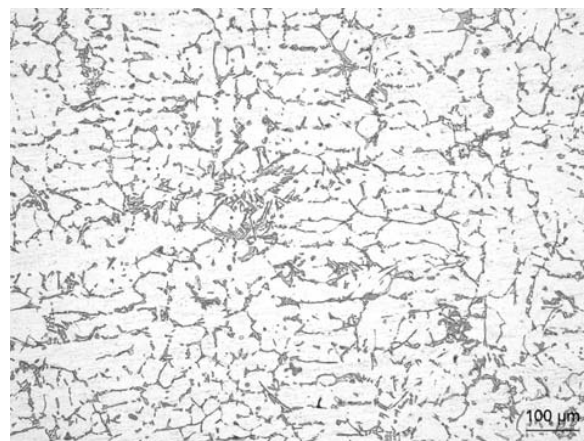


図1 AC2Bの顕微鏡組織 (溶体化処理前)



図2 AC2Bの顕微鏡組織 (溶体化処理後)

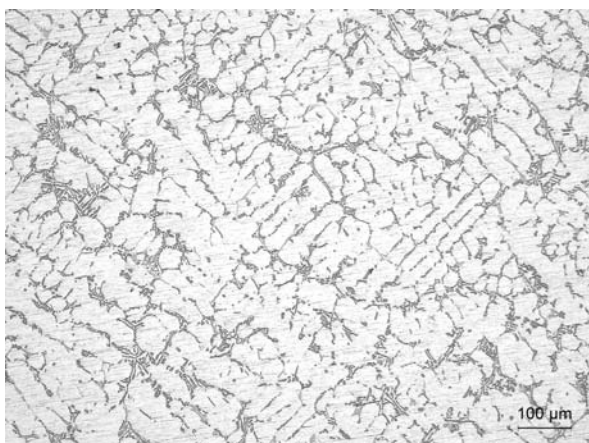


図3 AC4Cの顕微鏡組織(溶体化処理前)

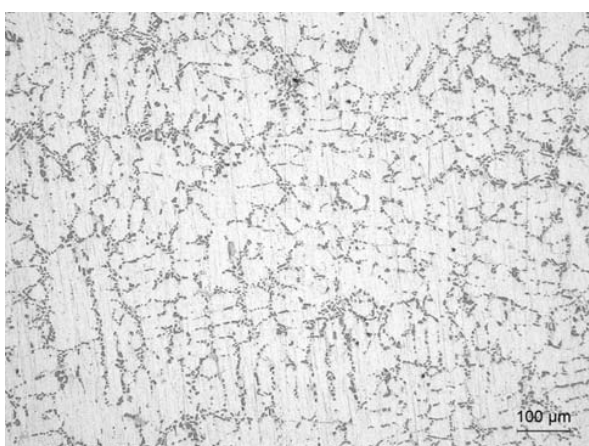


図4 AC4Cの顕微鏡組織(溶体化処理後)

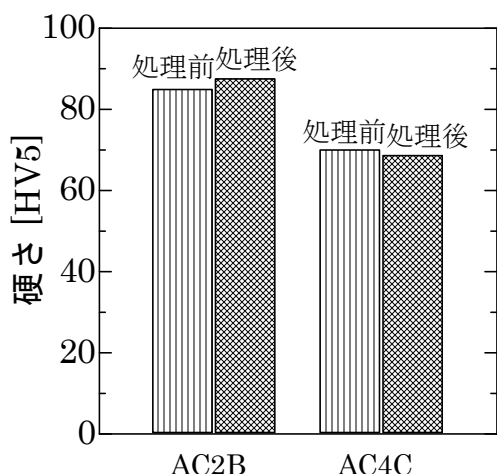


図5 溶体化処理前後の硬さ

### 3. 2 時効硬化挙動

図6にAC2BおよびAC4Cの時効硬化曲線(時効時間とビッカース硬さの関係)を示す。AC2Bの方がAC4Cよりもすべての時効時間において硬

くなった。また、時間の経過に伴い硬さが増加していき、最高硬さに達した後、硬さは低下する通常の時効硬化挙動を呈している。一般に時効硬化曲線と言われるものである。図6より硬さのピークがAC2BとAC4Cとは異なり、AC2Bでは約3.5時間で硬さのピークを示し、AC4Cでは約3時間で硬さのピークを示した。したがって、AC2Bの方がAC4Cよりも析出硬化に対し若干時間を要することが判明した。AC2Bの場合、主に $Al_2Cu$ の化合物の析出に起因する析出硬化であり<sup>5)</sup>、AC4Cの場合は、主に $Mg_2Si$ の化合物による析出硬化である<sup>6)</sup>と考えられる。

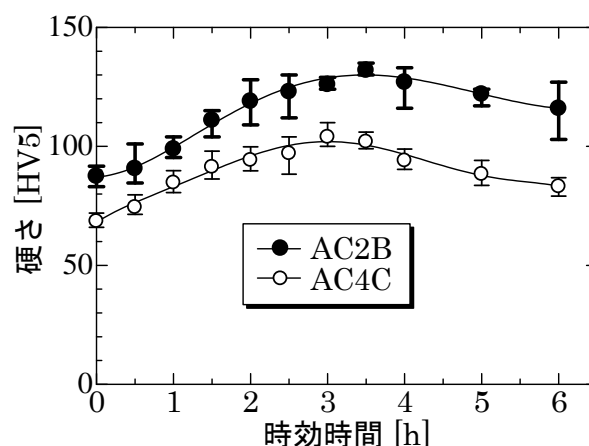


図6 180°Cにおける時効硬化曲線

### 3. 3 陽極酸化特性

図7に時効時間と陽極酸化皮膜厚さの関係を示す。AC2Bの方がAC4Cよりも時効時間における皮膜厚さの生成が低下した。AC4C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<sup>7,8)</sup>。すなわち、これ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、AC2BはAC4Cに比べてSiが1.4%程度低いものの、Cuが約2%含有していることから、Cuが陽極酸化処理性を低下させたものと考えられる。Cuを含有しているAC2Bは陽極酸化時にCuの溶解によって電力が消費されて<sup>9)</sup>、Al素材の陽極酸化皮膜の成長を抑制した

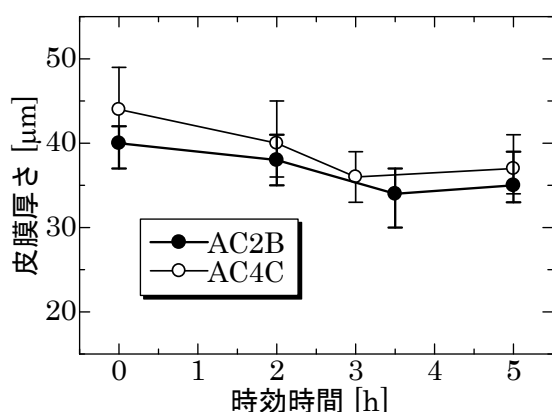


図7 時効時間と皮膜厚さの関係

ものと考えられる。また、AC2BおよびAC4Cともに、時効時間の増加に伴って皮膜厚さの生成は低下した。組織的には時効の進行に伴い $Al_2Cu$ もしくは $Mg_2Si$ の化合物が析出する。それによって、陽極酸化皮膜の生成能は低下したと推察される。このことは析出物には酸化皮膜が生成しないため析出物が出ることによって皮膜の生成には不利であると考えられる。硬さのピークを過ぎて、硬さの低下する過時効の領域になると、析出物は残っているものの、転位の消失によって硬さが低下することが知られている<sup>10)</sup>。皮膜生成能は転位には影響されず、析出物がアルミニウムの素材の酸化皮膜の生成に悪影響を及ぼすものと考えられる。

#### 4. まとめ

鋳物用アルミニウム合金のAC2BおよびAC4Cにおいて、500℃および525℃急冷による溶体化処理後、180℃、0.5~6時間の時効を行い、その硬化挙動について調査した。その後、各時効時間における合金の陽極酸化を施し、その陽極酸化処理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) 時効硬化曲線より、硬さのピークはAC2Bでは時効時間が約3.5時間で、AC4Cでは約3時間であった。AC2Bの方がAC4Cよりもピークに達する硬化時間に約30分間時間を必要とする。
- (2) AC2Bの方がAC4Cよりも時効時間における皮膜厚さの生成が低下した。AC4Cの方が、陽極

酸化処理性が良好である。

- (3) 両合金ともに時効硬化するに従って時間に対する皮膜生成能が低下する傾向があるが、このことは $Al_2Cu$ もしくは $Mg_2Si$ の析出物の生成と深く関係していると考えられる。

#### 謝辞

本研究の遂行に当たり、イタニアルミ株式会社にて溶解実験を実施いたしました。ご協力いただきましたイタニアルミ株式会社の方々には深く感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 樋尾勝也ほか：“アルミニウム合金鋳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)
- 2) 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)
- 3) 樋尾勝也ほか：“アルミニウム合金鋳物の陽極酸化特性”。三重県工業研究所研究報告, 38, p82-84 (2014)
- 4) 樋尾勝也ほか：“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”。三重県工業研究所研究報告, 39, p47-51 (2015)
- 5) 姜孝京ほか：“Al-Si-Cu系鋳造合金の時効硬化挙動”。鋳造工学, 69, p828-834 (1997)
- 6) 古井光明：“Al-Si系合金鋳造材の時効硬化に及ぼすMg添加の影響”。軽金属, 61, p9-13 (2011)
- 7) 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)
- 8) 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)
- 9) 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)
- 10) 矢島悦次郎ほか：“若い技術者のための機械・金属材料”。丸善, p271-274 (2002)