【報告】

アルミ合金鋳物の染色加工に関する研究（第1報）

― 陽極酸化処理後の染色性を向上させる条件検討 ―

金属材料科　　綿野哲寛　疋田訓大　宮原鐘一*

Study on Anodic Oxidation Treatment of Aluminium Alloy Casting With Dyeing (1st report)

－The research to improve the external appearance of anodic oxidation coatings－

Tetsuhiro Watano, Tokihiro Hikida and Shoichi Miyahara

Almost all of the aluminium alloy parts for automobile and motorcycle are fabricated by Aluminium alloy casting of AC4CH. AC4CH shows excellent properties of lightweight, recycling and productivity. Some of them are treated with anodic oxidation to improve the properties of corrosion resistance, hardness and toughness. But it is difficult for AC4CH to make the film of anodic oxidation treatment more beautiful because there are a lot of Si particles and Cu on the surface of AC4CH. If it is given the ways to improve the external appearance of the film, the market of the anodic oxidation treatment is expanded largely. This research is investigated the ways to improve the problems and it will be found that pretreatment, heat treatment of AC4CH and electrolysis condition of anodic oxidation treatment suitable for the anodic oxidation treatment of AC4CH. As a result, the film of anodic oxidation treatment will be more beautiful.

1．緒言

自動車の低燃費化の要求が高まっている中、鋳造業界ではアルミ合金鋳物の高品質化、軽量化、ネットシェイプ化および低コスト化を実現する製造法の開発が求められている。

県内中小企業等においても、上述の要求に即した商品開発が盛んであり、アルミ合金系の構造部材の開発が進められている。

従来の鋳造技術で成形されたアルミ合金については、一般に陽極酸化処理後の染色性が悪く外観部品としては利用されていない。

そこで、陽極酸化処理後の染色方法を最適化することができれば、機械的強度及び意匠性の高い外観部品として更なる用途拡大及び商品展開が実現できる可能性がある。

本研究では、アルミ合金系構造部材の外観を改善する陽極酸化処理後の染色性を向上させる前処理、陽極酸化処理条件について検討した。

また、本実験で作成した染色加工品の色彩評価についてはアルミ合金鋳物の染色加工に関する研究（第2報）で報告する。

2．実験方法

2．1　試料

アルミ合金鋳物の材質については、汎用性の高いAC4CH（Si:6.5～7.5%,Cu:0.1以下,Mg:0.25～0.45）を選定した。

AC4CHを縦30mm×横20mm×厚さ5mmに切断機を用いて切り出し、サンドペーパーで表面研磨したものを試料として用いた。

2．2　陽極酸化処理の前処理条件

下記のような前処理を行った。

①研究協力めっき事業者で行っている前処理

②ベーマイト処理（0.2%NH_3aq，90℃）→ベーマイト皮膜剥離（0.9mol/lNaOHaq，70℃，4 min）→水洗→研究協力めっき事業者で行っている前処理

③ダブルアルマイト処理（15%H_2SO_4aq，印加電圧10V，rt）→陽極酸化皮膜剥離（0.9mol/l NaOHaq，70℃，4 min)→水洗→研究協力めっき事業者で行っている前処理

④200℃熱処理→自然空冷→研究協力めっき事業者で行っている前処理

*）現　浜松工業技術支援センター　光科

2．3　陽極酸化及び後処理条件

陽極酸化処理、染色については、研究協力めっき事業者の連続式ラインで処理を行った。

陽極酸化処理条件は表１のとおりである。

表１の処理条件Ⅰは３．２ベーマイト処理、３．３ダブルアルマイト処理、３．４熱処理で、処理条件Ⅱは３．５陽極酸化処理の電解条件である。

染色については奥野製薬工業株式会社の黒色有機染料で染色後、酢酸ニッケル系封孔処理剤を使用して封孔処理を行った。

表１　陽極酸化条件

電解条件	処理条件Ⅰ	処理条件Ⅱ
電解浴	硫酸15wt％	硫酸15wt％
電解法	定電圧電解（直流）15V	定電圧電解（直流）70V
陰極材	鉛	鉛
極間距離	40mm	40mm
電解時間	60min	30min

2．4　皮膜の評価

陽極酸化皮膜の評価は、試料を樹脂包埋後、鏡面研磨し、金属顕微鏡による顕微鏡断面測定法でそれぞれ任意に10箇所ずつ計測し、平均膜厚、膜厚のばらつき（標準偏差）を算出した。

また、皮膜の耐食性を評価するため中性塩水噴霧試験を行った。

3．結果

3．1　2．2前処理①の現状

研究協力めっき事業者で行っている前処理①の陽極酸化皮膜膜厚、膜厚のばらつき（標準偏差）について表２に示す。

表２　陽極酸化皮膜の膜厚及びばらつき

前処理①	膜厚（μm）	ばらつき（標準偏差）
測定結果	12.32	4.46

アルミ合金鋳物AC4CHの陽極酸化処理後の染色性を向上させるためには陽極酸化皮膜の膜厚が厚く、ばらつき（標準偏差）が少なくなるような処理条件を検討する必要がある。しかし、アルミ合金鋳物AC4CHには陽極酸化処理性を低下させるSiやCuなどの添加元素が多く含有している。また、アルミ合金鋳物の表層には、鋳造時に内部箇所に比べて急速に冷却凝固するため不純物などが偏析しやすい。

そのため、陽極酸化処理を行う前に不純物を多く含む偏析層を十分に除去する必要がある。

そこで、２．２の前処理①と比較して３．２ベーマイト処理、３．３ダブルアルマイト処理、３．４熱処理、３．５陽極酸化電解条件の各処理による効果ついて検証した。

3．2　ベーマイト処理による効果

２．１で調整した試料を90℃の0.2%NH_3水溶液中で15min、30min、60min、90min、120min煮沸させた。

各処理後の陽極酸化皮膜の膜厚及びばらつき（標準偏差）について図１に示す。

表２と比較すると90℃の0.2%NH_3水溶液中で15min煮沸するベーマイト処理が陽極酸化皮膜の成膜効率向上に効果があることが分かった。

また、酸化皮膜のばらつき（標準偏差）については、ベーマイト処理の効果が見られなかった。

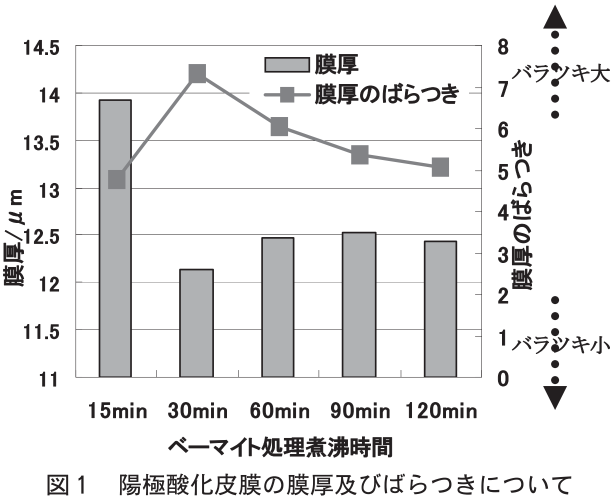


図１　陽極酸化皮膜の膜厚及びばらつきについて

3．3　ダブルアルマイト処理による効果

15%硫酸浴、室温、印加電圧10V、印加時間（10s、30s、60s、180s、300s）でダブルアルマイト処理を施した。各処理後の陽極酸化皮膜の膜厚及びばらつき（標準偏差）について図２に示す。

表２と比較すると15%硫酸浴、室温、印加電圧

【報告】

10V、印加時間180sでのダブルアルマイト処理が陽極酸化皮膜の成膜効率向上に効果があった。

また、酸化皮膜のばらつき（標準偏差）については、大きな変化は見られなかった。

ダブルアルマイト処理時間が長ければ長いほど、アルミ合金鋳物表層の偏析層除去に効果的に作用し、陽極酸化皮膜の成膜効率が向上すると考えていたが図２からはそのような結果が得られなかった。

今後は印加電圧と印加時間について更に検討する。

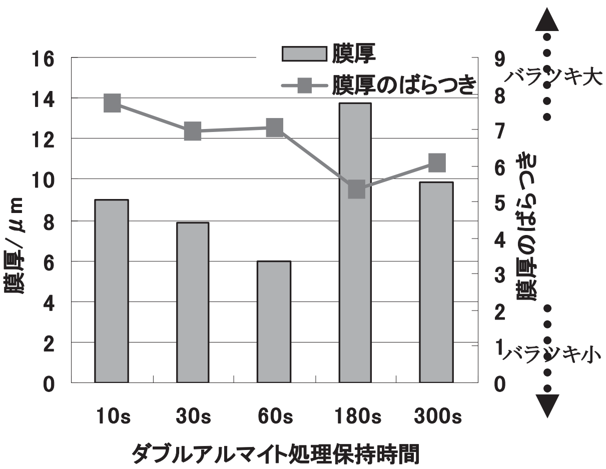


図２　陽極酸化皮膜の膜厚及びばらつきについて

３．４　熱処理よる効果

前報「アルミニウムダイカスト合金上の陽極酸化皮膜形成技術の開発」では、アルミダイカスト合金ADC12を450℃、180minで溶体化処理をすると不導部分のSi粒子が微細に再析出するため効率的に電荷供給が行われ陽極酸化皮膜の成膜効率が向上すると報告した。

本報告では、アルミニウムの溶体化処理温度よりも低い200℃で試料を30min、120min、240min、300min、480min熱処理した後、電気炉から取り出し自然空冷させた。各処理後の陽極酸化皮膜の膜厚及びばらつき（標準偏差）について図３に示す。

表２と比較すると陽極酸化皮膜の成膜効率及びばらつき（標準偏差）の向上は特に見られなかった。

また、金属組織においても熱処理前後の変化は観察されなかった。

熱処理による陽極酸化皮膜の硬さについて図４に示す。ADC12の溶体化処理（450℃、180min 水焼入れ）では陽極酸化皮膜の硬さが飛躍的に向上したが、200℃による熱処理では、陽極酸化皮膜の硬さが、30minから120minにかけて軟化し、それ以降は時間の経過と共に熱処理無しの硬さに徐々に戻る結果となった。

成形時に出来たアルミ合金鋳物のひずみが、200℃熱処理を行うことで緩和され、AC4CH素材が軟化した影響で陽極酸化皮膜の硬さも低下していると考えられる。

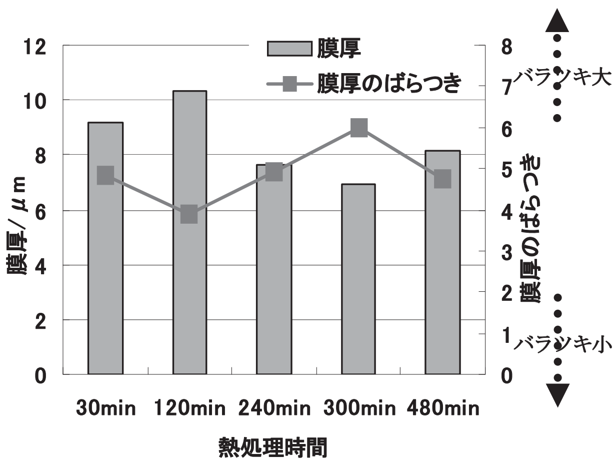


図３　陽極酸化皮膜の膜厚及びばらつきについて

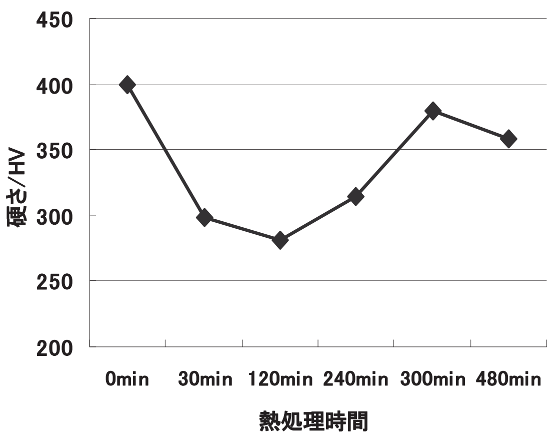


図４　陽極酸化皮膜の膜厚及びばらつきについて

３．５　陽極酸化条件の検討

表１の処理条件Ⅱを検討した。陽極酸化処理の前処理条件は、２．２の前処理①で行った。

試料のばらつきを把握するために同じ処理条件で５試料作成した。図５に金属顕微鏡による断面写真を示す。図６に陽極酸化皮膜の膜厚及びばらつき（標準偏差）について示す。図７に陽極酸化皮膜の硬さについて示す。

図５より陽極酸化皮膜に多くの亀裂が観察される。

印加電圧が高く、処理時間もかなり長かったため、生成した陽極酸化皮膜が溶解したと考えられる。

また、皮膜の硬さについては、試料によりかなりのばらつきが生じた。

酸化皮膜の亀裂が発生しないような陽極酸化電解条件を検討することで酸化皮膜膜厚、ばらつき（標準偏差）、硬さに今後良い結果が得られる可能性があるので、印加電圧、印加時間について検討する。

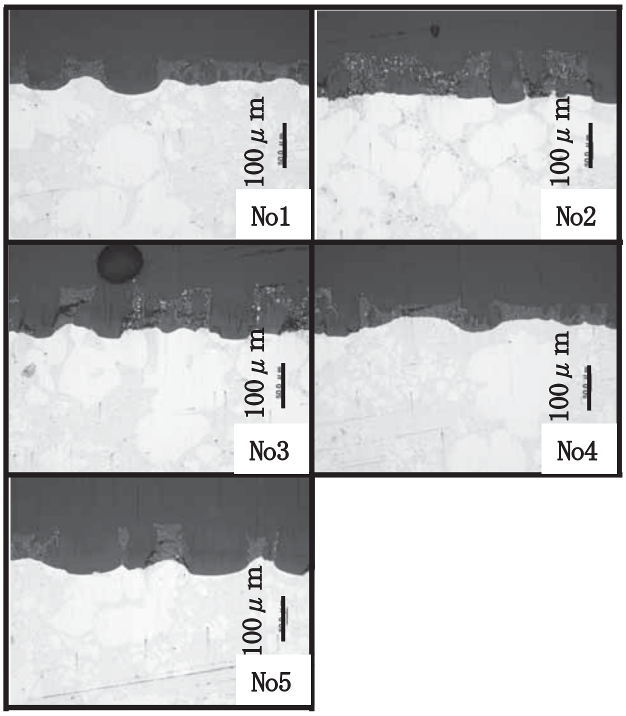


図５　印加電圧70Vの陽極酸化皮膜断面写真

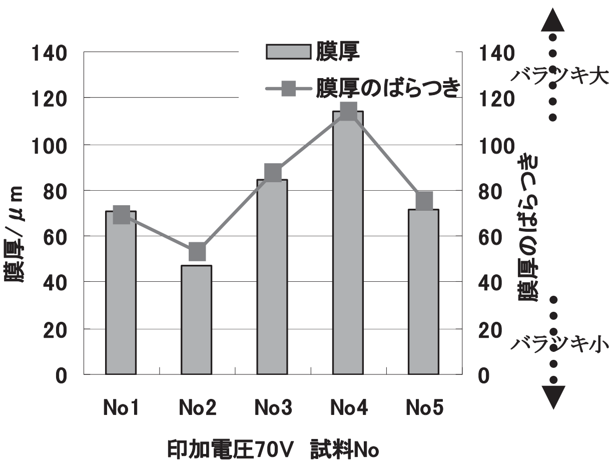


図６　陽極酸化皮膜の膜厚及びばらつきについて

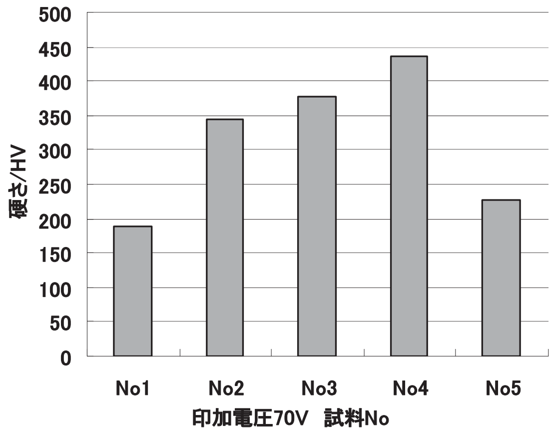
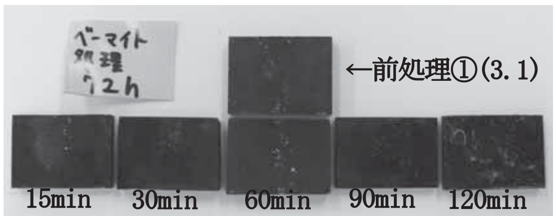


図７　陽極酸化皮膜の硬さについて

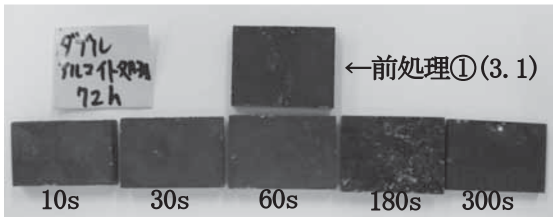
３．６　耐食性評価

３．１～３．５で作製した試料をJIS Z 2371に準拠し塩水噴霧試験を行った。

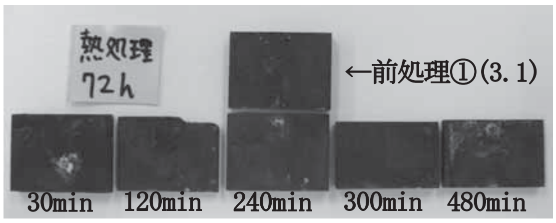
72時間噴霧後の外観写真を図８に示す。



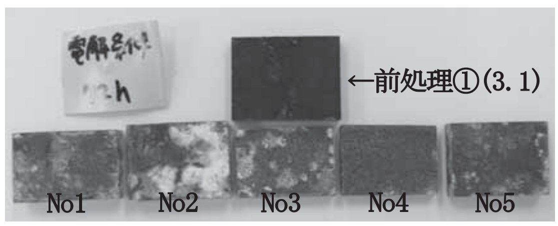
ベーマイト処理(煮沸時間)による耐食性(3.2)



ダブルアルマイト処理(印加時間)による耐食性(3.3)



熱処理(保持時間)による耐食性(3.4)



陽極酸化条件（印加電圧 70V）による耐食性(3.5)

図８　塩水噴霧試験72時間噴霧後の外観写真

【報告】

陽極酸化処理皮膜の耐食性試験を実施すると未封孔の箇所や酸化皮膜の欠陥箇所から優先的に腐食が進行する。

３．５で作成した試料は、図５から分かるように酸化皮膜に多くの欠陥があるために特に腐食が激しい。

また、３．４で作成した試料は、３．１、３．２、３．３に比べて陽極酸化皮膜の膜厚が薄いため、多少腐食が進行していた。

４．結言

本研究ではアルミ合金鋳物AC4CHの陽極酸化処理後の染色性を向上させることを目的として、ベーマイト処理、ダブルアルマイト処理、熱処理、陽極酸化電解条件の検討を行い、以下のことを得た。

⑴　ベーマイト処理

90℃の0.2%NH_3水溶液中で15min煮沸させることで陽極酸化皮膜の成膜効率が向上することが分かった。

⑵　ダブルアルマイト処理

15%硫酸浴、室温、印加電圧10V、印加時間（10ｓ、30ｓ、60ｓ、180ｓ、300ｓ）の条件では、最適な条件が見当たらなかった。

今後は、印加電圧と印加時間について検討する。

⑶　熱処理

アルミ二ウムの溶体化処理温度よりも低い200℃では金属組織の変化も観察されず、陽極酸化処理性及び酸化皮膜の硬さについても大きな変化が見られなかった。

⑷　陽極酸化処理

印加電圧を70Vに変えたことで陽極酸化皮膜の膜厚、硬さに大きな変化が現われた。今後は、陽極酸化処理後の染色性を向上させる最適な印加電圧、印加時間について更に多く検討していく。

参考文献

１）斉藤宏他　：アルミニウム合金鋳物AC2Aへの陽極酸化処理 研究報告，p7-11，2004

２）佐藤敏彦　：アルマイト理論（軽金属出版）

３）綿野哲寛他：静岡県浜松工業技術支援センター研究報告，17，54-55（2009）