【報告】

アルミニウム合金ダイカスト上の陽極酸化皮膜形成技術の工業化に関する研究

材料科　　田光伸也　吉岡正行

Anodic Oxidation Treatment of Aluminium Alloys Die-casting for Industrial Production

Tako Shinya and Yoshioka Masayuki

Almost all of the aluminium alloy parts for automobiles and motorcycles are fabricated by Aluminium die-casting of ADC12. ADC12 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 to thicken and even the film of anodic oxidation treatment for ADC12 with rich Si and Cu on the surface. We have already found the better conditions of anodic oxidation process for thickness and evenness in laboratory. And then we try to apply the conditions to production at the actual plant. As a result, we could make the film of anodic oxidation treatment is thick and even at the test pieces.

１．緒言

原油、原材料の高騰により材料、加工コストの削減に各社が対応に追われている中、切削加工が省け、切り屑を出さない鋳造技術が改めて見直されている。中でも、アルミニウムダイカスト製品は軽量で鉄鋼などに比べてリサイクルも容易であることから自動車部品を初めとする各種機器部品として広く利用されている。しかし、アルミニウム合金ダイカストの中で最も多く利用されているADC12は、多量のSi（9.6%～12.0%）と銅（1.5%～3.5%）を合金元素として含むため、陽極酸化皮膜を均一に形成することが難しい点が問題となっている。

そこで、本研究では、アルミニウム合金ダイカストに均一で、高硬度かつ耐磨耗性に優れた陽極酸化皮膜を形成する技術を、実際の生産ラインで適用するための研究を行う。

２．実験方法

２．１　試験項目

生産条件を確立するため、ビーカー規模のシミュレーションおよび実際の生産ラインにおいて各種試験を行った。試験内容の詳細を表１に示す。

２．２　溶存アルミニウム濃度

陽極酸化処理液中の溶存アルミニウム濃度と皮膜性能の関係を検証した。処理液中の溶存アルミニウム量は０、１、５、10、15、20g/Lとなるよう調製した。アルミニウムイオン源として硫酸アルミニウム13水和物（和光純薬工業製　特級）を用いた。

膜厚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評価した。

２．３　有機酸濃度の検証

有機酸濃度が陽極酸化皮膜の外観に及ぼす影響を検証した。有機酸濃度は０、50、100、150、200、250、300、350、400、450、500ppmとし、それぞれの試料外観の差を目視により観察した。

多様な電流密度域について検証するため、陽極酸化処理はハルセル試験により行った。陽極に高純度アルミニウム板（㈱山本鍍金試験器　アルミニウム純度99.85%）、陰極にPtメッシュ電極を用い、10分間電解した。その他の試験条件は標準条件に準じた。ハルセル試験槽の外観を図１に示す。

【報告】

表１　試験内容一覧

項目	規模	試料	条件	評価
溶存アルミニウム濃度	ビーカー	ADC12板（170×50×2.7mm）	共通条件	膜厚
有機酸濃度	ハルセル試験	A1085板（ハルセル試験用）	電解時間10分	外観（目視）
均一電着性	生産ライン	ADC12板（50×18×2.7mm）	共通条件	膜厚
排水処理性	ビーカー	生産用設備で使用済み陽極酸化処理液（有機酸添加あり／無し）	室温	COD凝集沈殿性

図１　ハルセル試験槽外観

２．４　均一電着性

実際に工場の生産ラインで陽極酸化処理を行い、同一ロット間の皮膜厚さのばらつきを調査した。１回の処理量はADC12板24枚とし、これを１ロットとした。処理液量は50Lとし、その他の試験条件は標準条件に準じた。

評価は試料外観と膜厚について行った。外観は、焼け・焦げ・色むらなどの有無を目視により観察した。膜厚は試料の中心付近を電磁式膜厚計（KETT㈱製）で７点測定し、最大値と最小値を除外した５点の平均をその試料の膜厚とし、各試料間でのばらつきを調査した。

２．５　排水処理性

生産用設備で使用した陽極酸化処理液について、有機酸を添加したものと添加していないものの中和処理した後の凝集沈殿の容易さ（凝集沈殿性）と処理水中の化学的酸素消費量（COD）を比較した。それぞれの処理液を950ml採取し、凝集剤としてPAC（ポリ塩化アルミニウム）を添加した後、水酸化ナトリウムにより中和した。中和後1000mlのメスシリンダーに移し静置した。１時間後に上澄みを採取し、CODパックテスト（㈱共立理化学研究所製）によりCODを検査した。凝集沈殿性は中和処理3時間後のフロックの沈降量を比較した。

２．６　供試体

高純度アルミニウム板およびADC12板は市販品を利用した。アルミダイカスト製品は共同研究者より自動車用試作部品の提供を受けた。いずれの供試体にも表面処理およびバフ研磨等の表面調整は施されていない。詳細を表２に示す。

表２　使用した供試体の詳細

名称	詳細
高純度アルミニウム板	㈱山本鍍金試験器　ハルセル試験用　アルミニウム純度99.85％（50×70×0.2mm）
アルミダイカスト製品	自動車用ADC12試作部品（重さ300g／個）
ADC12板	リョービ㈱　ADC12板（40×15×2.7mm）

２．７　陽極酸化前処理

陽極酸化処理について、表３に示す番号１～８のプロセスで前処理を行った。溶体化処理は電気炉（ヤマト科学㈱製FP31）を使用し、450℃で180分加熱後、直ちに水で急冷した。

表３　前処理プロセス

番号	項目	内容
1	溶体化処理	450℃　180分
2	乾燥	50℃　60分
3	脱脂	10％硫酸　50℃　10分
4	水洗	水道水
5	エッチング	10％水酸化ナトリウム水溶液 50℃　１分
6	水洗	水道水
7	活性化	10％硝酸　室温　５秒
8	水洗	水道水

2．8　陽極酸化処理

本研究で用いた陽極酸化処理条件を陽極酸化処理共通条件として表4に示す。硫酸および有機酸は和光純薬工業㈱製の特級試薬を、水はイオン交換水を用いた。

電源は直流電源を使用し、電圧、処理時間、処理温度などの基本条件は試験項目によらず一定とした。

表４　陽極酸化処理共通条件

項目	内容
処理液	硫酸　15wt% 有機酸　250ppm イオン交換水
液温度	20℃
電圧	15V（定電圧）
撹拌	エアー撹拌
処理時間	30分
陰極	Ptメッシュ（処理液寿命） Pb板（均一電着性）

３．結果

３．１　溶存アルミニウム濃度

陽極酸化処理液中の溶存アルミニウム濃度０、１、５、10、13g/Lにおける陽極酸化皮膜の膜厚を図２に示す。

アルミニウム濃度が０g/Lでは他条件に比べ膜厚は非常に薄くなった。５g/Lで極大となり、10g/Lを超えると徐々に薄くなっていった。アルミニウム濃度13g/Lでもある程度の膜厚になるが、生産品を一定水準に保つため、アルミニウム濃度は10g/L以内に保つことが望ましいことがわかった。

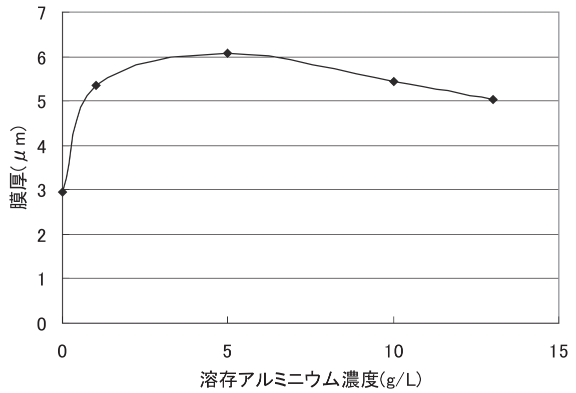

図2　溶存アルミニウム濃度と膜厚の関係

３．２　有機酸濃度の検討

実際の生産では色調を重視する製品も存在するため、外観の変化について処理液中の有機酸濃度との関係を調査した。外観写真を図３に示す。

外観の差の判別を容易にするため、供試体に光沢のある純アルミニウム板を用い、後処理として青色染料によって着色を行ったが、０～500ppmにおいて差は認められなかった。試料には０～20A/dm2の電流が流れており、外観に対する有機酸添加の影響は生産ラインにおける処理条件では問題は無いと考えられる。

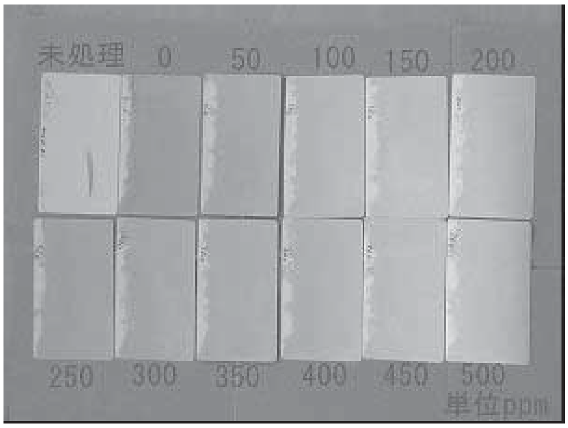

図３　有機酸添加量と外観の関係

３．３　均一電着性

生産ラインの様子を図４に、膜厚測定結果を図５に示す。膜厚は６～８μmの範囲内であり、十分実用的な値であった。最低膜厚の管理は冶具下端付近で処理した製品で行うこととした。

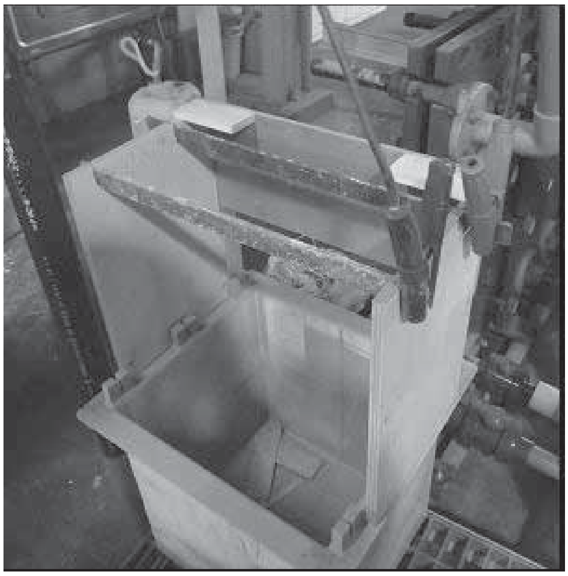

図４　生産ラインの様子

【報告】

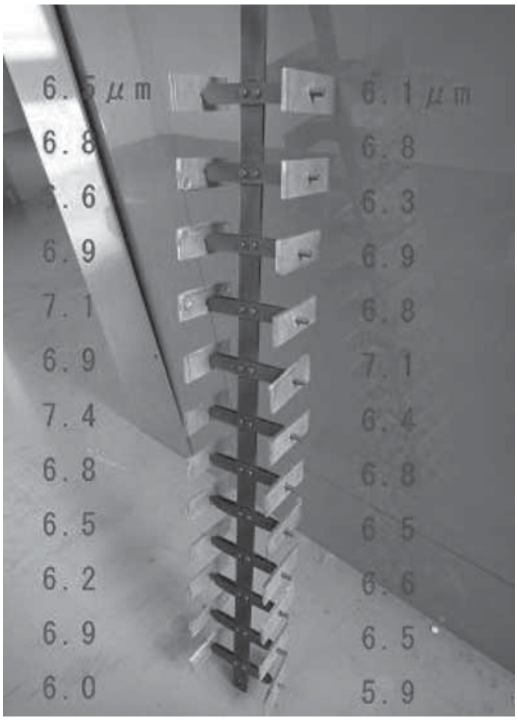

図５　膜厚測定結果

３．４　排水処理性

CODパックテストの結果を図６に、凝集沈殿性の検証について図７に示す。有機酸を添加した処理液において、水酸化ナトリウムによる中和処理によりフロックが形成され、処理後のろ過も問題無く行うことができた。有機酸添加の有無によるCODの変化も認められず、従来通りの排水処理で対応が可能であった。

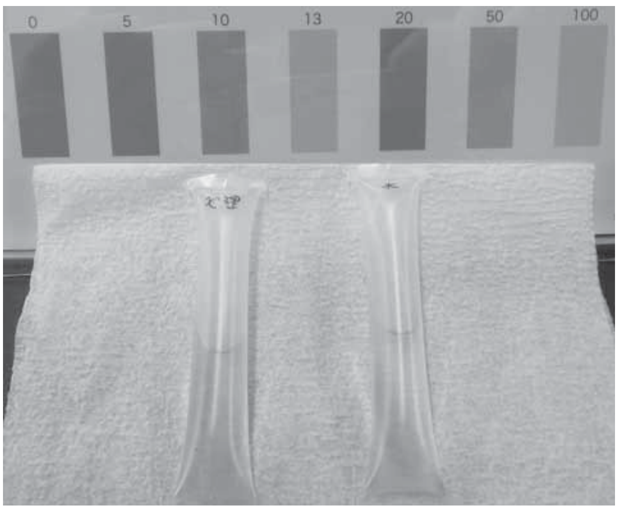

図６　CODパックテスト結果

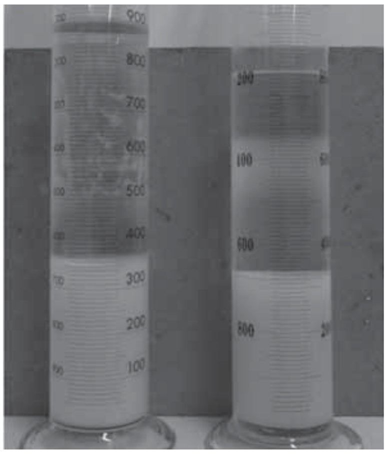

図７　凝集沈殿性の検証

４．結言

本研究では、直流電源を使用したアルミニウム合金ダイカストに、均一な厚さ、高い硬度、優れた耐磨耗性を持つ陽極酸化皮膜を形成させる条件を、実際の生産ラインで運用することを目的として、通常は使われない有機酸の液管理条件を中心に検討を行った。以下に要点を述べる。

⑴　溶存アルミニウムおよび有機酸濃度

十分な膜厚を確保するため、陽極酸化処理液は溶存アルミニウム濃度１～10g/L程度で使用するのが好ましい。また、通常の陽極酸化処理条件では有機酸はほとんど消費されず、処理品への影響も認められないため、有機酸濃度を管理項目に加える必要は低い。

⑵　均一電着性

50L手付けラインで検討を行い、有機酸不添加時と同等の均一電着性を有することが分かった。製品の治具付けは従来通り行うことができ、特別な制約を設ける必要はないと考えられる。

⑶　排水処理性

通常の条件で排水処理を行ったところ、フロックの形成・ろ過とも問題無く行うことができた。CODの上昇も認められず、従来通りの排水処理で対応が可能である。

参考文献

１）綿野哲寛他：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　研究報告，p7-11, 2009