技 術 解 説

アルミダイカストの陽極酸化

筵 正 勝*

Anodic Oxidation of Aluminium Die Castings

Masakatsu MUSHIRO*

1. は じ め に

アルミニウム合金ダイカストの生産量は、過去6年間で約5割の増加を示し、今後も、しばらくは増加の傾向が続くと予想される。中でもADC-12は、最も生産量が多く、アルミダイカスト全体の7割を越えているが、多量のケイ素(10.5~12.0%)と銅(1.5~3.5%)を含有しているために、耐食性、耐摩耗性に優れたアルマイト皮膜を生成することが困難で、やむなく塗装やめっきが施されている場合が多い。

ADC-12をはじめとする高ケイ素合金に関するアルマイトの研究報告は少なく^{1)~7)}、このことは、これらの合金の特に表面層が、マクロ的にも、ミクロ的にも極端に不均一な系であって、研究の対象としてはなはだ取り扱い難いことに帰因すると言えよう。

実際、これらの合金の組織を観察すると、アルミニウム(α 相)と、これを取りまく網目状のケイ素(β 相)が混在する様は ductile 相と fragile 相から成る複合材料と言っても良い程である。さらに、両者の割合が鋳造時の溶湯の流れなどに帰因するマクロ的な偏りを見せている。また、金属間化合物(CuAl_2)の析出状態が、熱履歴によって大きく異なる⁸⁾など、やっかいな問題が多い。

そこで、これらの問題を避けるために、表面層(数 μm ~100 μm)をアルミニウムだけの層^{注1)}に変化させる目的で著者らが行ってきたいいくつかの方法について解説する。

それらを大別すると、①表面層からケイ素および銅を除去する方法と、②表面をアルミニウムで包みこむ方法の二通りに分けることができる。①の方法としては、以

前より実施されている「脱ケイ素法」があるが、脱ケイ素層の深さ、処理条件などが未検討で、経験的な「カン」に頼っている傾向が強い。また、②の方法としては、蒸着、イオンプレーティング、スパッタリングなどのように真空中で行う方法、および溶射、塗装^{注2)}のように大気圧で行う方法の二種類に分けられる。

本稿では、脱ケイ素法、溶射、塗装について解説する。イオンプレーティングなどは、最近かなり被覆速度の大きい方法が実用化されているが、いずれも真空中で処理されることから、アルミダイカストへの応用としては、生産性と装置コストの面で難点があるため除外した。

2. 脱 ケ イ 素 法

ケイ素は常温では化学的に安定で、ダイカスト表面からアルミニウムの溶解を抑制して、ケイ素を選択的に溶解する手段としては、今のところ、硝酸プラスフッ化水素酸系の混酸に浸せきする方法のみが有力である。しかし、この溶液はエッチングの際の発熱量が大きく、特に一般のダイカストのように複雑な形状の場合、全表面を均一な温度に維持することが困難であるために、不均一なエッチング面になりやすい。

IC関係では、反応を緩和するために、この浴に酢酸を添加した組成をシリコンウェハーのエッチングに採用している⁹⁾。そこで、酢酸添加の効果について、以下に述べる。

硝酸+フッ化水素酸(2:1)浴によるADC-12の脱

注1) 実際には、アルミニウム酸化物、フッ化物、気泡などを、それぞれの方法によって含んだ層であるが、ここでは、合金成分であるケイ素や銅を含まない層という意味である。

注2) アルミニウム粉懸濁水性無機塗料による塗装(サーメタルコーティング)

* 東京都立工業技術センター (〒115 北区西が丘 3-13-10)

The Tokyo Metropolitan Ind. Tech. Inst. (13-10 Nishigaoka 3-chome, Kita-ku, Tokyo 115)

図1 硝酸+フッ化水素酸による脱ケイ素面

図2 硝酸+フッ化水素酸+酢酸による脱ケイ素面

Niメッキ層(白く見える部分)

脱Si層

ダイカスト層

図3 図2の断面

ケイ素面を図1に、また硝酸+フッ化水素酸+酢酸(2:1:1)浴による表面を図2にそれぞれ示す。エッチング条件は、いずれも20°C、2分である。

両者のエッチングの選択性には大きな差が認められ、前者は、ケイ素のみならず、アルミニウムをかなり溶解して、スポンジ状の外観を呈しているのに対して、後者は、ほとんどケイ素だけを選択的に溶解している様子が観察される。また、銅と鉄も除去されることが、AESからわかっている。

特に酢酸添加浴による脱ケイ素深さに興味を持たれるが、無電解ニッケルめっき層で表面を保護した状態で切断した断面の観察によると、図3に示すように、約10 μmの脱ケイ素層の厚さであることがわかる。この浴の優れたエッチングの選択性から判断すると、さらに時間をかければ、脱ケイ素深さを増すことができよう。

しかし、このままの表面では、アルマイト皮膜を生成させることはできず、ショットブラストなどの手段により、ケイ素が除去された空隙をつぶすことによって、アルマイト処理が可能となる。

3. 表面をアルミニウムで被覆する方法

3-1 溶射法¹⁰⁾

溶射は鉄鋼の被覆を主体として発展し、橋りょうへの亜鉛溶射など大型構造物の防錆を目的として使用されたり、また、プラズマ溶射の開発によって、ジェットエンジンなどの耐熱耐摩耗部の補修、あるいはモーター回転軸の補修など、広汎に利用されるに到っている。そこでアルミダイカスト表面のアルミ溶射による被覆について検討した結果を以下に解説する。

溶射の特徴は、第一に、スプレー塗装と同様に、作業が手軽に実施できる点があげられよう。また、溶射膜の形成速度が大きく、表面積100cm²に対して、数秒で、100 μm程度の溶射層を形成することができる。

次に、ドライなシステムであるため、公害防止上の利点があるが、反面、騒音の発生が避けられず、これに対する防護措置が必要である。

溶射層は、図4に示すように、非常に空隙の多い構造で、このままでは正常なアルマイト皮膜を形成すること

図4 溶射面

ができない。

溶射の際、素材表面に衝突する粒子は、互いに溶着するが、ノズルと素材の距離が大きいと、凝固により、粒子同志の溶着の度合いが小さくなる。図の場合の距離は約20cmであり、個々の粒子が識別できる程、溶着の度合いは小さい。しかし、素材の過熱を避けるためには、この程度の距離が限界である。

溶射後、アルマイト加工を可能にするためには、空隙をつぶす必要があるが、これには、ショットブラストが有効である。但し、当然、空隙を十分につぶすためにはショットの選定などが重要である。

溶射層の密着性は、通常のハンドリングには、アーク溶射で十分である。なお、アーク溶射面に対して行ったゴバン目試験の結果は100/100であった。

溶射—ブラスト層に対して、15(wt)% 硫酸浴中で陽極酸化を行った場合、電解電圧は、20°C、1A・dm⁻²で20Vに達し、純アルミ系より大きい値を示す。これは溶射層に酸化物が巻きこまれているためと考えられる。皮膜の断面を図5に示す。

アルマイト後は、任意の色に均一に染色できるが、やや、くすんだ色調になる。また、非溶射部分があっても、溶射部分には、良好な皮膜が形成され、染色される。したがって、部品の内面などのように、外観上、重要でない部分には、溶射を施す必要がないが、防食が重要であれば、もちろん、この限りではない。

溶射層の寸法制御は困難であるので、はめ合せ部分やネジ穴などは、溶射を施さないか、溶射後の切削が必要になる。

耐食性は、8μmの皮膜化成後、イオン交換水で30分煮沸封孔を行ったものについて、48時間のキャスト試験を実施した結果、孔食の発生は見られなかった。

図5 溶射アルマイトの断面

3-2 溶射反転法(トランスプラント法)¹⁴⁾

溶射反転法は、ロータリーエンジンのローターハウジングの鑄造に利用されており、トロコイド曲面を有する心金上にカーボン鋼を所定厚さに溶射したものを中子としてアルミダイカストを鑄造する方法で、図6に示すように、ダイカスト後、心金を抜き取ると、溶射層の外側と内側が逆転した形でハウジング内面が形成される。

この方法によると、溶射表面の空隙は、ダイカスト時の圧力で、そのままダイカストの表面に深く食いこまれ、空隙のほとんど無いめらかな表面が得られるほか、通常の溶射層とは比較にならない程、強固な結合力を示す。

筆者は、溶射反転法がアルミダイカストのアルミ被覆に極めて有力な手段であると考えているが、ダイカスト機の機構、離型剤、金型の設計など、解決すべき問題が多く、開発には、ダイカスト機メーカーとの連携が必要である。

3-3 サーマテルコーティング¹⁵⁾

粒子サーメテルコーティングとは、アルミ粒子を主体とする塗料を塗布後、300°C以上の温度で焼きつけてから、ガラスビーズブラストにより表面を平滑にする方法で、米国サーメテル社が、航空機エンジンの防食用に開発し、わが国では三菱重工業幹が技術提携をしている。この塗料は、粒径10μm以下のアルミ粒子を60%と、他にバインダーとして、りん酸、クロム酸、およびマグネシウムを含んだ水性の塗料で、高速でかくはんしながら、スプレー塗装などにより塗装される。また、部品をバスケットに入れ、塗料中に浸せきした後、遠心分離によって過剰の塗料を飛ばす方式も採用されており、特に小物部品については有効であろう。塗膜の密着性は通常の取り扱いには全く支障がない程、良好である。

サーメテルコーティングのフローチャートを図7に示す。

この塗膜にアルマイト加工を施すことにより、良好な

図6 トランスプラント法の工程

図7 サーマテルW4コーティングの作業工程

図8 サーマテルコーティングのアルマイト表面 (20°C, 1A・dm⁻², 40分) 図9 サーマテルコーティングのV-T曲線 (20°C, 1A・dm⁻²)

皮膜を化成することができる。電解電圧は15wt% 硫酸浴中で、20°C, 1A・dm⁻² の定電流密度電解の場合、毎分1V程度の上昇率であるが、後述するように、時々、不安定な変動を示す。

また、長時間の電解を行うと、図8に示すように皮膜に、所々、“ふくれ”やはく離を生じるようになる。この原因は、コーティングされたアルミニウムは粒子状であり、ガラスビーズの衝突により表面層を押しつぶすことによって粒子間の空隙を無くしているが、内層には空隙がかなり残っているため、皮膜の生長は、この部分に到

達すると停止してしまうことによると考えられる。すなわちこの空隙には、電解液が侵入するため発生する水素ガスにより、“ふくれ”となるのであろう。こうした現象は、電解電圧の不安定な上昇からも読みとることができる(図9)。

図10は図8の“ふくれ”のやぶれた部分を拡大したもので、厚さ約10μmのアルマイト皮膜が“ひさし”のように見え、その下に粒径約10μmのサーメテルコーティング層が、プラストの影響を受けずに残っているのが観察される。また、アルミ粒子の表面は、腐食により、粗

図10 図8中皮膜の破壊された部分

くなっていることが判る。

この欠陥を防止するには、溶射皮膜と同様に、ガラスビーズよりも質量の大きいスチールショットなどを採用することが有効であるが、それだけ表面粗度が大きくなることは避けられない。

4. ま と め

アルミダイカストの表面を、アルミニウムだけの層にする方法をいくつか紹介してきたが、脱ケイ素法以外はアルマイト加工への応用としては、全く新しい技術である。特に溶射法とサーメテルコーティングは、技術的にすぐにも実用可能な手段である。

また、溶射反転法は、原理的に最も優れたアルミ被覆層が形成され则认为られる。溶射によらない類似の方法として、プラスチックの射出成型において、あらかじ

め金型に印刷フィルムをセットし、射出成型と同時に被覆する技術が実用化されている。こうした技術は、アルミダイカストのみならず、溶射反転法とプラスチックのインジェクションの組合せによる軽量材の開発として、興味深い方向である。

文 献

- 1) 福島敏郎；アルミニウム・ケイ素合金の陽極酸化，東京都立工業奨励館報告，11，50（1960）
- 2) 蒔 正勝；アルミニウムダイカスト製品の陽極酸化，アルミニウム研究会誌，No.1（1976）
- 3) 石川雅一；横山式 アルマイトによる Al ダイカストの陽極酸化，実技誌，6，295（1980）
- 4) 月安 正；*ibid.*，6，298（1980）
- 5) 蒔 正勝；鈴木裕次，アルミニウムダイカストの陽極酸化における熱処理の影響，金属表面技術協会第61回学術講演大会要旨，p.58（1980）
- 6) 山本 崇；アルミニウム合金鋳物の陽極酸化処理について，実技誌，12，606（1981）
- 7) 大久保敬吾；電流反転法による Al ダイカストの陽極酸化，金属表面技術協会第64回学術講演大会要旨，p.18（1982）
- 8) 三原弘一；相沢聡行，アルミニウム合金鋳物の陽極酸化について，金表誌，14，113（1963）
- 9) 檜岡清威；半導体工業におけるエッチング，実技誌，458（1979）
- 10) 蒔 正勝；鋳物上の溶射アルマイト，金属表面技術協会第67回学術講演大会要旨，p.158（1983）
- 11) 笹目孝郎；ロータリーピストンエンジンと金属溶射，実技誌，341（1973）
- 12) 安東光穂；サーメテルコーティングの紹介，実技誌，30，19（1983）