アルミニウム合金ダイカストの アノード酸化挙動に及ぼす合金元素の影響

三 田 郁 夫*, 福 田 一 彦**

The Effect of the Alloying Element on the Anodizing Behavior of Aluminum Alloy Die Castings

Ikuo MITA* and Kazuhiko FUKUDA**

Aluminum alloy die castings and plates were anodized by applying direct current or a constant pulse voltage in a sulfuric acid solution.

In DC anodization, castings containing large amounts of silicon and copper, there was a tendency for electrolytic voltage to rise and for the thickness of oxide coatings to decrease.

Electrochemical parameters—ionic current density, zenar leading edge angle and zenar time were measured by analyzing the pulse current waveform.

The ionic current density and zenar time for 99.99% aluminum were taken as the reference standard. Ionic current densities were lower for Al-Si and Al-Cu based alloys and higher values for Al-Mg based alloys, while zenar times were longer for Al-Si and Al-Cu based alloys, and shorter for Al-Mg based alloys.

The pulse current waveforms for AC 4 C, ADC 1 and DM 2 die castings were characteristic of porous film formation.

ADC 10 and ADC 12 castings, on the other hand showed a borderline type between barrier film formation and porous film formation, since ionic current was relatively high. This seemed to be caused by imperfect barrier layer formation, based on the relatively high ionic resistance of silicon, trapping of electrons by cuprous oxide and the anodic dissolution of CuAl_2 .

Key Words : Aluminum Alloy Die Casting, Sulfuric Acid, Direct Current Anodizing, Pulse Anodizing, Current Waveform

1. 緒 言

アルミニウムのアノード酸化は主に展伸材が研究の対象であり、各種合金について処理条件、皮膜構造、皮膜特性などいろいろと調べられている。一方、鋳造材は鋳造性や機械的性質を向上させるため、アルミニウムにケイ素、銅などを添加した合金で、代表的なものとしてアルミニウム合金ダイカスト12種・記号ADC 12が広く知られている。

ダイカストのアノード酸化は合金の改良^{1)~3)}、前処理^{4), 5)}、電解液^{6)~8)}、電源波形^{9)~11)}、合金組織^{12)~14)}などについて研究されているものの、展伸材に比べて処理条件の選択が難しく、いまだ工業的な処理条件が確立していない。

そこで本研究はダイカスト並びに鋳物用の合金をダイカスト鋳造して試験片を作製し、硫酸溶液で直流電解を行うとともに、各種アルミニウム合金材の定電圧パルス波電解で得られる電流波形を解析して、ダイカスト中の合金元素がアノード酸化に及ぼす影響を検討した。

2. 実験方法

2. 1 試験片

ダイカストは表1に示す化学組成のアルミニウム（以下Alと略す。）合金を東芝機械㈱製ダイカストマシンDC-150型を用い190~230℃の金型温度で70×150mm、厚さ2mmに鋳造後、70×30mm、厚さ2mmに切断して用いた。

Al材は、99.99%Al-H, A 1050 P-H24, A 2014 P-H, A 3003 P-H, A 5083 P-O, A 6063 S-T 5, A 7078 P-T 6, C 43Sを70×30mm、厚さ0.5~2.0mmの大きさに切断して用いた。

なおこれらの試験片はアノード酸化面以外すべてに、古藤産業㈱製保護塗料 フロンマスクMA-1を塗布した。

2. 2 前処理

ダイカストは片面を酸化クロム系の研磨材でつや目磨きした。これらダイカストとAl材A 2014 P-Hは、トリクロロエチレン中で28kHzの超音波を照射しながら5min脱脂した。その他の試験片は、50℃の1.25mol・dm⁻³水酸化ナトリウムに30s浸せき後水洗を行い、更に室温の4.76mol・dm⁻³硝酸中で30s中和後水洗した。

2. 3 アノード酸化

単相全波直流並びに定電圧パルス波によるアノード酸化は表2に示す条件で行った。直流の定電流密度アノ-

* 東京都立工業技術センター(〒115 東京都北区西が丘3-13-10)
Tokyo Metropolitan Ind. Tech. Center(13-10, Nishigaoka
3-chome, Kita-ku, Tokyo 115)

** 住吉金属㈱(〒584 大阪府富田林市中野町東2-3-57)
Sumiyoshi Kinzoku Co., Ltd. (3-57, Nakanomachi
Higashi 2-chome, Tondabayashi-shi, Osaka 584)

Table 1 Chemical composition of aluminum alloy die castings.

Designation	Composition (per cent)										
	Cu	Si	Mg	Zn	Fe	Mn	Ni	Sn	Ti	Cr	Al
ADC 1	0.29	12.30	0.41	0.11	0.65	0.11	0.02	0.02	0.02	—	Bal.
ADC 10	3.80	8.70	0.23	0.28	0.82	0.24	0.09	—	0.04	—	Bal.
ADC 12	2.90	11.50	0.28	0.44	0.75	0.24	—	—	—	—	Bal.
AC 4 C	0.01	9.29	0.39	0.01	0.15	0.02	—	—	0.12	0.01	Bal.
DM 2	<0.01	0.06	<0.01	<0.01	1.08	2.30	—	—	—	—	Bal.

Table 2 Anodizing conditions.

Electrolytic waveform	Sulfuric acid (mol · dm ⁻³)	Current density (A · dm ⁻²)	Voltage (V)	Time (min)	Temp. (°C)
Single-phase fullwave rectification	1.50	1.0, 3.0, 5.0	—	30	10, 20
Pulse wave 25ms ON-25ms OFF	1.50	—	20, 30, 50	10	10, 20

ド酸化による電圧は東亜電波工業㈱製の高感度記録計EPR-10A型に電圧測定用ブリックスポスPB-31C型を接続し記録した。また皮膜厚さは、うず電流式膜厚計で測定した。

定電圧パルス波によるアノード酸化は既報の装置¹⁵⁾を用い、電流波形を岩崎通信機㈱製シンクロスコープSS-5302型及び5711型で観測し写真撮影した。なお、陰極は50×70×0.1mmの白金板を試験片の両側に置いた。

3. 結果及び考察

3. 1 直流アノード酸化におけるダイカストの V-t 曲線

図1は、各種ダイカストを20℃の1.50mol · dm⁻³硫酸溶液で単相全波直流を用い、1.0, 3.0, 5.0A · dm⁻²の定電流密度で30minアノード酸化して得られたV-t曲線である。

これらの曲線のうち、DM2は通常の皮膜成長型に認められるアノード酸化初期のバリアー層の成長に伴う電解電圧の上昇と多孔質層成長による下降が認められた。しかし、その他のダイカストはこのようなV-t曲線を示さず暫時上昇型であった。これら暫時上昇型V-t曲線のうち、5.0A · dm⁻²の電流密度でアノード酸化したADC10並びにADC12のV-t曲線は、いずれもピーク電圧を保持した後下降した。

3. 2 直流アノード酸化によりダイカストに生成する皮膜

各種ダイカストを10℃並びに20℃の1.50mol · dm⁻³硫酸溶液に浸せし、1.0, 3.0及び5.0A · dm⁻²の電流密度で30minアノード酸化した。図2は、つや目磨きした面の皮膜厚さを、5箇所測定し平均値で示したものである。

DM2の皮膜厚さはほぼ電流密度に比例した増加であっ

たが、その他のダイカストは電流密度を3.0から5.0A · dm⁻²に高くしても顕著な増加がなかった。皮膜厚さの測定において、Siを多量に添加したAl-Si系のダイカストは、電流密度が高くなるほど皮膜厚さのばらつきが大きく、Al-Si-Cu系は更に大きくなる傾向があった。

皮膜厚さに及ぼす液温の影響は、10℃並びに20℃いずれも同じ傾向であったが、ばらつきは10℃の方が小さかった。

Fig. 1 V-t curves obtained by anodic oxidation of aluminum alloy die castings at the constant current densities of 1.0, 3.0 and 5.0 A · dm⁻² d. c. and 20°C.

Fig. 2 Thickness of anodic oxide coatings formed on aluminum alloy die castings at the constant current densities of 1.0, 3.0 and 5.0 A · dm⁻² d. c. for 30 minutes.

3. 3 Al材中の合金元素がパルス電流波形に及ぼす影響

各種Al材のアノード酸化は、Alに添加した合金元素の種類及び熱処理などの条件が皮膜生成に影響を与える。またこれらの合金元素が皮膜の組成に及ぼす影響については、Al材と生成した皮膜の関連において詳細な分析^{16), 17)}が行われているもののアノード酸化中の挙動については調べられていない。そこで本実験は、各種Al材の定電圧パルス波電解で観測される電流波形を解析し、ダイカスト中の合金元素がアノード酸化に及ぼす影響を調べた。

図3は、各種Al材を10℃の1.50mol · dm⁻³の硫酸溶液に浸せきし、25ms ON-25ms OFFの20V定電圧パルス波で10minアノード酸化した時の電流波形である。観測した電流波形はいずれもポーラス皮膜成長型の波形であり、変曲点*1が②と④の位置に認められた。しかし、これらの電流波形を詳細に検討すると、Al材の種類により④の位置に現れる変曲点の発生時間（ツェナ発生時間、以下T_zと略す。）と立ち上がり角度（ツェナ立ち上がり角度、以下θ_zと略す。）に相違のあることがわかつ

*1 ポーラス皮膜成長型の電解液で得られる電流波形。図の②と④に変曲点がある。

Fig. 3 Current waveforms obtained by anodic oxidation of aluminum and aluminum alloy plates at a constant pulse voltage of 20 volts and 10°C.

Fig. 4 Leading edge angle and zener time measured by anodic oxidation of aluminum and aluminum alloy plates at a constant pulse voltage of 20 volts and 20 °C.

た。なお、立ち上がり角度（θ_z）は④の変曲点以降における傾きでありシンクロスコープの掃引時間を5 ms · div⁻¹(a)、偏向感度0.2V · div⁻¹におけるイオン電流密度を1 mA · cm⁻² · div⁻¹(b)として tan θ_z = b/a式により求めた。

Fig. 5 Changes of ionic current density during anodic oxidation of aluminum and aluminum alloy plates at a constant pulse voltage of 20 volts and 20°C.

図4に各種Al材の T_z と θ_z の関係を示す。99.99%Alの T_z : 400 μ s, θ_z : 68.7度を基準にすると, Al-Mg系合金は99.99%Alに比べて T_z が150 μ s早く θ_z も9.0度大きい値を示した。一方, AlにMn, Si, Zn及びCuを添加した合金は逆に T_z が遅く, θ_z も小さかった。特にAl-Cu系合金の T_z は, 99.99%Alに比べて2100 μ sも遅れ, θ_z は64.0度も小さかった。これら T_z 及び θ_z の測定結果は, 各種Al合金の硫酸液による定電流密度電解においてAl-Cu, Al-Si系合金が電解電圧を高くする必要があるのに対し, Al-Mg, Al-Mg-Si系合金は低い電解電圧でアノード酸化できるという電解特性¹⁸⁾に一致した。

ポーラス型のアノード酸化皮膜を生長させるにはイオン電流^{*2}がよく流れることが必要である。図5は, 各種Al材を20Vの定電圧パルス波でアノード酸化した時のイオン電流密度(以下 I_i と略す。)と時間の関係を示したものである。Siが7.8%添加されているC 43Sの I_i 値は, アノード酸化後80~300sの間で急激に減少しSiによる電流阻止作用が認められた。Mgを4.45%添加したA 5083 P-Oの I_i 値は最も大きい。一方, Cuを4.0%添加したA 2014 P-Hは逆に各種Al材のうちで最も小さい値であった。また, Al-Mg系合金にZnが添加されているA 7078 P-T 6は, A 5083 P-Oより I_i 値が小さくなった。

これら, 一連の I_i , T_z 及び θ_z の測定値より, Al材中の合金元素に関連して次のような関係があることがわかった。すなわち, I_i 値の小さいAl-Cu系, Al-Si系合金では図4に示したようにバリアー層の充電完了時間が遅く θ_z も小さかった。これに対し I_i 値の大きいAl-Mg

Fig. 6 Current waveforms obtained by the pulse anodizing of (a) *n*-type Silicon, (b) *p*-type Silicon and (c) Copper in 1.50mol·dm⁻³ sulfuric acid at 10°C.

Fig. 7 Current waveforms obtained by anodic oxidation of aluminum alloy die castings at a constant pulse voltage of 30 volts and 10°C.

系の合金は, バリアー層の充電完了時間が早く, また T_z におけるバリアー層の抵抗も小さかった。これらのことから, Al合金ダイカストの表面にポーラス皮膜を効率よく生成するためには T_z 値を早くし, θ_z と I_i 値を大きくする必要があることが明らかになった。

3. 4 シリコンと銅のパルス電流波形

ダイカスト用のAl合金は, Al-Si系合金とこれにCuを添加したものが広く利用されている。Al-Si系合金は, 577°Cに共晶点を持つ共晶系で $L \rightarrow \alpha(\text{Al}) + \text{Si}$ の共晶凝固をする。しかし, この共晶点組成は, 冷却速度により変動するといわれている。一方, Al-Si-Cu系合金は, 初晶として $\alpha(\text{Al})$ 固溶体が晶出し, 次いで $\alpha + \text{Si}$ 二元共晶を経て $\alpha + \text{Si} + \text{CuAl}_2$ 三元共晶の凝固をする¹⁹⁾。そこで本実験は, 初晶Si, 共晶Si, α 固溶体中のSiとCuのアノード酸化挙動を知るため, ダイカストの主要合金元素であるSiとCuのパルス電流波形を調べた。

実験は, *n*形または*p*形シリコンウエハと99.99%Cu板を10°C 1.50mol·dm⁻³硫酸溶液に浸せきし, 25ms ON-25ms OFFの定電圧パルス波で行った。

図6-(a), (b)に示したように*n*形並びに*p*形シリコン

*2 *1の図に示した⑥における電流値。

ウェハの50V定電圧パルス波による電流波形は、いずれもバリアー層生成型の波形であった。Al-Si合金の定電圧パルス波によるアノード酸化において、合金中のSi量が増加するに従いイオン電流密度が減少²⁰⁾することを確かめている。これらのことから、Siの添加はイオン電流を阻止する作用がある。

99.99%Cu板の20V定電圧パルス波による電流波形は、アノード酸化初期においてポーラス皮膜成長型であったが、時間の経過と共に T_z が遅く θ_z が小さくなった。しかし、図6-(c)に示したように I_c 並びに I_i 値が大きくアノード溶解型であることが特長であった。

3. 5 ダイカストのパルス電流波形

図7は、各種ダイカストを10℃の1.50mol・dm⁻³硫酸溶液に浸せきし、30Vの定電圧パルス波を用いて10minアノード酸化した電流波形である。図7で明らかにようにAC4C、ADC1並びにDM2の電流波形は、いずれもポーラス皮膜成長型の波形になった。一方、ADC10とADC12は、電流波形④¹⁾の位置に変曲点がなく、また I_i 値が0.6~0.7A・dm⁻²と大きいバリアー層生成型に類似した波形になった。ADC10とADC12がこのように特異な波形になる理由は、合金中に存在するSiとCuによるものと考えられた。

3. 5. 1 ダイカスト中のシリコンがアノード酸化に及ぼす影響

Siの電流波形は、3.4項で述べたようにバリアー層生成型である。しかし、Siを2~12%添加したAl-Si系合金の電流波形は、ポーラス皮膜生成型であり、また本実験に供したCu量の少ないAC4C、ADC1もポーラス皮膜生成型であった。

Al-Si合金における α (Al)固溶体中のSi量は、鋳造時の冷却速度が速いものほど固溶量が増加しアノード酸化時に電解電圧を高める²¹⁾。またSiはアノード酸化後も不溶成分として皮膜中に残ることが知られている²²⁾。

一方、Al-2~12%Si合金のパルス電流波形における T_z はSi量の増加と共に遅くなり、 I_i 値も著しく減少²⁰⁾ガス発生も増加する。

これらのことから、Al-Si系合金中のSi量が増加するに従いバリアー層を泳動するO²⁻イオンの有効面積が減少し、イオン電流を阻止する作用が働くものと考えられる。その結果、定電流密度でAl-Si系合金をアノード酸化するには、電流阻止作用に打ちかつ電流を流すため電解電圧が高くなる。Al-Si系合金中に晶出したSiのサイズは、バリアー層の厚さに比べ著しく大きいものである。合金中のSiは、電解電圧が高くなると更にアノード酸化されるが、図2に示したように電流密度5.0A・dm⁻²では増膜効果がない。この理由は、O²⁻イオンが酸素ガス発生に消費されるためである。

3. 5. 2 ダイカスト中の銅がアノード酸化に及ぼす影響

図1に示したように、ダイカストADC12とADC10は直流5.0A・dm⁻²で30minアノード酸化すると、電解後期に電解電圧がいずれも降下した。しかし、ADC12とはほぼ同量のSiを含有しCu量がADC12の1/10であるADC1の電解電圧は降下しなかった。また、ADC10と同量のSiを含有しCu量が1/380以下と極端に少ないAC4Cの電解電圧は、直流5.0A・dm⁻²でアノード酸化しても約30Vという低い値であった。これらの実験結果から、Al-Si-Cu系合金中のCuは、アノード酸化に著しい影響を与えていることがわかった。

Cuの電流波形は3.4項で示したが、ADC10とADC12中のCuは α 固溶体と金属間化合物CuAl₂の共晶組織になっているものと考えられる。事実AlにCuを溶解し鋳造したままの合金組織は、固溶体 α 相とCuAl₂の2相から成っている。この合金をアノード酸化すると、 α 相中のCuは皮膜中に僅かに残るもののCuAl₂はアノード溶解する^{22), 23)}。また、各種Al材のうち、Al-Cu系合金は皮膜が成長しにくい合金であることが知られている。この理由は、図5に示したように皮膜の生成に必要なイオン電流が流れにくいためである。イオン電流の流れにくさについては、T6処理したAl-1~4%Cu合金を用いて確かめたが、Cu添加量の増加と共に I_i が減少した²³⁾。

Al中に固溶したCuは、G. P. ゾーンを形成しいろいろなサイズに偏析²⁴⁾している。この合金をアノード酸化すると、Alの酸化と同時にCuも酸化され、Cuは酸化物としてバリアー層中に存在することが考えられる。この酸化物をCu₂Oと仮定すると電子を受け取るアクセプター型の不純物単位をつくりp形半導体の性状を示すはずである。Al-Cu系合金において皮膜が厚く成長しにくい理由は、このCu₂OのアクセプターにO²⁻イオンの電子が供給されAl³⁺イオンとO²⁻イオンの反応が妨げられるためと考えられる。

3. 5. 3 ADC10とADC12の電流波形

ADC10とADC12は、需要の多いダイカストである。このダイカストのパルス電流波形は、99.99%Alを20℃の0.50mol・dm⁻³ホウ酸に0.05mol・dm⁻³ホウ砂を添加した混合液中50Vの定電圧パルス波でアノード酸化して得られるバリアー層生成型の波形に類似していた。しかし、イオン電流を比較すると、99.99%Alが0.04A・dm⁻²以下の漏洩電流であるのに対しADC10とADC12は、既述したように0.6~0.7A・dm⁻²と大きく、たとえ④¹⁾の位置に変曲点がなくてもこのイオン電流で皮膜が生成することが特長であった。このような電流波形になる理由は、ダイカストの合金元素であるSiとCuにより消費されるイオン電流が意外と大きく、また

文 献

CuAl₂がアノード溶解して不完全なバリアー層になっているものと考えられる。ADC 10とADC 12のバリアー層が不完全であることは、アノード酸化した皮膜を硫酸ニッケルとホウ酸の混合液中に浸せきし、直流または交流を用いて電解しても着色できないことで証明される。

4. 結 論

Al合金ダイカスト中の合金元素がアノード酸化に及ぼす影響を調べた結果、次のことが明らかになった。

1) 直流定電流密度アノード酸化による各種ダイカストの電解電圧は、SiとCuを多量に添加した合金ほど高くなり、生成した皮膜厚さも薄くばらつきが大きい。また5.0A・dm⁻²の電流密度では、電圧降下が見られた。

2) ダイカスト中の合金元素の影響は、各種Al材のパルス電流波形から明らかになった。SiまたはCuを添加したAl材は、*I_i*と θ_z 値が小さくまた*T_z*値が大きいことから電流阻止作用が顕著であった。

一方Mgを添加したAl材は、*I_i*と θ_z 値が大きく*T_z*値が小さいことから皮膜生成に寄与することがわかった。

3) 各種ダイカストのうち、AC 4 C、ADC 1並びにDM 2のパルス電流波形は、ポーラス皮膜成長型であった。

Al-Si-Cu系合金であるADC 10とADC 12は、*I_i*値が大きいバリアー層生成型に類似した波形になった。このような波形になる理由は、SiによるO²⁻イオンの電流阻止作用と酸素ガスの発生、Cu₂OによるO²⁻イオンの電子トラップに基づく電流阻止作用並びにCuAl₂のアノード溶解が重畳した不完全なバリアー層が生成したためと考えられた。

(平成元年10月、表面技術協会第80回講演大会にて一部発表)

(1989-12-26 受理)

本論文での非SI単位のSI単位に対する換算表

量	単位記号	SI単位による値
電流密度	A・dm ⁻²	1 A・dm ⁻² =100A・m ⁻²
温 度	℃	℃=K-273
モル濃度	mol・dm ⁻³	1 mol・dm ⁻³ =1000mol・m ⁻³
長 さ	mm	1 mm=1×10 ⁻³ m
時 間	min	1 min=60s

1) 福田伸二, 浜田有宣, 田端康三; 特開昭48-11217(1973)
2) 柳田清実, 佐竹勇夫; 特公昭48-3804 (1973)
3) 柳田清実, 佐竹勇夫; 特公昭50-17337 (1975)
4) 蒔 正勝, 鈴木裕二; 金属表面技術協会第61回学術講演大会講演要旨集, p.58 (1980)
5) S. Furukawa, Y. Nakagishi and S. Yamamoto ; USP 4, 444,628 (1984)
6) 福島敏郎; 東京都立工業奨励館報告, (11), 50 (1960)
7) 蒔 正勝; 金属表面技術協会アルミニウム研究会誌, (10), 1 (1976)
8) 月安 正; 実務表面技術, 27, 298 (1980)
9) 石川雅一; 実務表面技術, 27, 295 (1980)
10) 福島敏郎; 東京都立工業奨励館報告, (10), 42 (1960)
11) 大久保敬吾, 鳥羽正司, 小池明夫, 富澤喜久男; 金属表面技術協会第64回学術講演大会講演要旨集, p.70 (1981)
12) 三原弘一, 相澤聰行; 金属表面技術, 14, 113 (1963)
13) J. Cote, E. E. Howlett, M. J. Wheeler and H. J. Lamb ; *Plating*, 56, 386 (1969)
14) 星野重夫, 今村武夫, 松本誠臣; 金属表面技術, 35, 210 (1984)
15) 三田郁夫, 宮澤幸一; 金属表面技術, 33, 165 (1982)
16) J. M. Kape ; *Metal Industry*, 9, 198 (1957)
17) R. C. Spooner ; *Plating*, 53, 451 (1966)
18) G. H. Kissin ; *The Finishing of Aluminum* , p.24 (Reinhold Publishing Co., 1963)
19) 北岡山治, 藤倉潮三, 神尾影彦; 軽金属, 38, 426 (1988)
20) 三田郁夫; 東京都立工業技術センター研究報告, (18), 69 (1988)
21) 星野重夫; 表面技術協会アルミニウム研究会誌, (1), 12 (1989)
22) J. Cote, E. E. Howlett and H. J. Lamb ; *Plating*, 57, 484 (1970)
23) 三田郁夫, 辻口松男; 金属表面技術協会第76回講演大会講演要旨集, p.114 (1987)
24) W. Wada, H. Kita and T. Mori ; *Acta Metall*, 44, 1631 (1985)