

炭酸塩浴中におけるアルミニウムダイカスト (ADC12) の陽極酸化

Anodic oxidation of ADC12 in carbonate salts bath

近畿大理工 藤野 隆由、瀬戸 隆史

Kinki Uni. Takayoshi Fujino Takashi Seto

1. はじめに

ADC12材(アルミニウムダイカスト)はSiを9.6~12.0%含有しており¹⁾、鑄造性が良好で生産性が高く、しかも機械的性質の優れた耐圧性のよい製品もできるため、アルミニウム材料の中でも最も使用頻度が高く、またその用途として、自動車部品、光学部品、産業機械部品、家庭用器具などに幅広く用いられている²⁾。しかし、耐食性は低く、高い化学活性を示すなどの問題点より、何らかの表面処理が必要とされる。ところが、ADC12材は含有しているケイ素の影響から硫酸を主体とした酸性浴陽極酸化では、処理後は表面が黒く、望まれるような耐食性、光沢性が得られない。同様にADC12材のアルカリ性浴陽極酸化では、水酸化ナトリウム浴³⁾、リン酸三ナトリウム浴⁴⁾などが用いられているが、陽極酸化処理後の表面が黒く、平滑性、光沢性についても良好な結果が得られていない。そこで本研究では、ADC12材におけるアルカリ性浴陽極酸化皮膜の耐食性、耐摩耗性、平滑性および光沢性を有する陽極酸化皮膜の作製を目的とし、基液に炭酸ナトリウムと炭酸アンモニウムの混合浴を用い、添加剤を種々変化した浴にて陽極酸化皮膜を作製した。さらに、浴温度および電圧値が及ぼす膜厚への影響、光沢度および表面粗さについても検討した。

2. 試薬および装置

2.1 試薬

界面活性剤 (奥野製薬株式会社製トップアルク

リン161)

炭酸ナトリウム (鹿1級 関東化学株式会社製)

酒石酸ナトリウム (特級 関東化学株式会社製)

くえん酸三ナトリウム (鹿1級 関東化学株式会社製)

炭酸アンモニウム (鹿1級 関東化学株式会社製)

2.2 装置

直流電源装置 (DC-7402 SOAR (株)製)

渦電流式皮膜厚さ測定器 (EDY-1000 (株)サンコウ電子研究所製)

ハンディ光沢計グロスチェッカ (IG-310 堀場製作所製)

触針式表面形状測定装置 (DEKTAK 3 日本真空技術株式会社製)

走査型電子顕微鏡 (S-800 日立製作所(株)製)

3. 実験方法

3.1 ADC12材の陽極酸化皮膜の作製

基板にADC12材を用い、前処理として、浴温度50℃一定の界面活性剤に5分間浸漬した後、水洗した。電解浴に0.30mol/L炭酸ナトリウム、0.10mol/L炭酸アンモニウム混合浴、0.30mol/L炭酸ナトリウムに、0.30mol/L酒石酸ナトリウムを添加した浴および0.30mol/Lクエン酸三ナトリウムを添加した浴を用いた。電解条件は、電圧80V、浴温度10℃一定、電解時間30分、対極にチタン板を用い、直流定電圧電解にて陽極酸化を行った。

3.2 沸騰水封孔処理

それぞれの浴で作製した陽極酸化皮膜を、温度約100℃の沸騰水に30分間浸漬し封孔処理を施した。

—技術ノート—

3.3 鏡面光沢度試験

炭酸塩混合浴、酒石酸ナトリウム添加浴およびくえん酸三ナトリウム添加浴で作製した陽極酸化皮膜表面を、ハンディ光沢計グロスチェッカ（堀場製作所製 IG-310）により測定した。

3.4 炭酸塩浴における鏡面光沢度試験

炭酸ナトリウムに代えて、電解浴に炭酸アンモニウム単独浴、および酒石酸ナトリウム添加浴を用いて作製した陽極酸化皮膜の光沢度についても比較検討した。

3.5 走査型電子顕微鏡による皮膜表面観察

それぞれの浴で作製した陽極酸化皮膜の試験片に、0.02 \square mの金蒸着を行った後、走査型電子顕微鏡により皮膜表面を観察した。

3.6 表面粗さ試験

得られた陽極酸化皮膜の封孔処理前後における表面粗さを表面形状測定装置（日本真空技術株式会社製 DEKTAK3）により測定した。測定条件を、2000 \square mの距離を走査し、水平分解能1.000 \square mとした。

4. 結果および考察

4.1 浴組成および電圧が及ぼす皮膜厚さへの影響

それぞれの浴で作製した陽極酸化および封孔処理を行った膜厚を、Fig.1に示した。酒石酸ナトリウムおよびくえん酸ナトリウムを添加した浴で作製した陽極酸化皮膜は、炭酸ナトリウム単独浴で作製した皮膜に比べ、3 \square m以上膜厚が増大

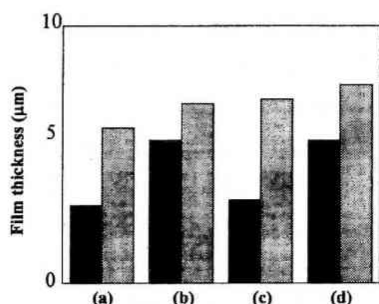


Fig.1 Relationships between film thickness and voltage

- (a) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$
- (b) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ with sealing
- (c) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_3\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_7$
- (d) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_3\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_7$ with sealing

した。これは、電解によって単独浴では浴のpHが10.7から徐々に大きくなり、アルカリ側へ移行するが、酒石酸およびくえん酸の添加によって、アルカリ側への移行が抑制されるためと推測される。また、いずれの添加浴で作製した皮膜も封孔処理により2 \square mの増膜が認められた。これは、封孔処理を施すことによって、透明な水酸化アルミニウムが形成されたことによると考えられる。
 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow [\text{Al}(\text{OH})_3]$

4.2 鏡面光沢度測定結果

それぞれの浴で作製した陽極酸化皮膜における、鏡面光沢度測定をした結果を、Table 1に示した。くえん酸三ナトリウムおよび酒石酸ナトリウム添加浴にて作製した皮膜に、封孔処理を施したものにおいて、顕著な光沢度の向上が認められた。これについては、皮膜表面が平滑化したためと推測される。

4.3 炭酸アンモニウム浴による陽極酸化皮膜の光沢度

炭酸ナトリウムに代えて、電解浴に炭酸アンモニウム単独浴、および酒石酸ナトリウム添加浴を用いて作製した陽極酸化皮膜の光沢度について、Table 2に示した。炭酸アンモニウムを基液とした時のほうが、炭酸ナトリウムが基液の時よりも3~4倍の光沢度の上昇がみられた。しかし、膜厚については、炭酸アンモニウムが基液の場合1~2 \square m程度の干渉皮膜しか生成しなかった。これは、炭酸アンモニウム浴のpHが7~8と中性付近で

Table 1 The result of gloss test and surface

Bath compositions	The degree of gloss (%)	Surface roughness [\AA]
Non-coating	10	3648
Na_2CO_3	5	1568
Na_2CO_3 with sealing	10	1480
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	13	3974
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ with sealing	20	2125
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_3\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_7$	13	1432
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_3\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_7$ with sealing	20	1285

—技術ノート—

Table 2 The result of gloss test in $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ bath

Bath compositions	The degree of gloss (%)
Non-coating	10
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	38
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ with sealing	36
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	80
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ with sealing	80

あったことから、ADC12からのアルミニウムの溶解が促進せず、陽極酸化皮膜が十分に成長しなかったためと考えられる。

4.4 走査型電子顕微鏡による表面観察結果

それぞれの浴における陽極酸化皮膜表面形状を、走査型電子顕微鏡により観察した結果を Fig.2~ Fig.4 に示した。Fig.2~ Fig.4 より、それぞれの浴で作製した皮膜は、封孔前の表面に多数の大きな孔が見られたのに対し、処理後はその数の減少が認められた。一方、Fig.3 より、酒石酸ナトリウム添加浴で作製した皮膜に封孔処理を施したものは、封孔前の観察よりもさらに大きな孔が見られたが、これは酸化膜の孔ではなく、電解時に Si 粒子が剥離してできた孔であり、この孔の底は十分に封孔されているものと考えられる。また、Fig.2~ Fig.4 より、くえん酸三ナトリウム添加浴で作製した皮膜に封孔処理したものが、最も平滑な表面形状を有することがわかった。

4.5 表面粗さ測定結果

それぞれの浴で作製した陽極酸化皮膜における、表面粗さを測定した結果を、Table 1 に示した。くえん酸三ナトリウムを添加した浴にて作製した皮膜に、封孔処理を施したものが、最も平滑であった。これは透明な擬パーマイト皮膜が生成したことによって、光沢度、平滑性が得られたためと考えられる。

5. 結 言

以上の結果より、陽極酸化が困難な ADC12材を対象とし、炭酸ナトリウム単独浴に、くえん酸

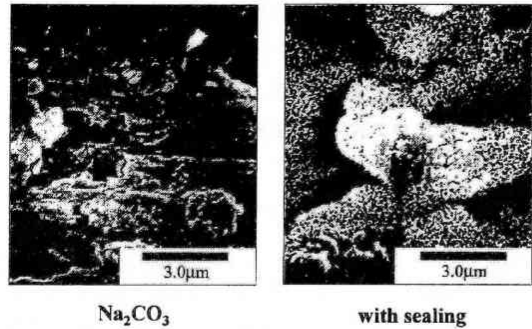


Fig.2 Scanning electron micrographs of the anodic oxidation surface

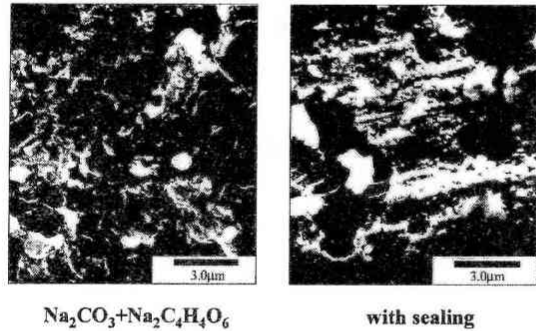


Fig.3 Scanning electron micrographs of the anodic oxidation surface

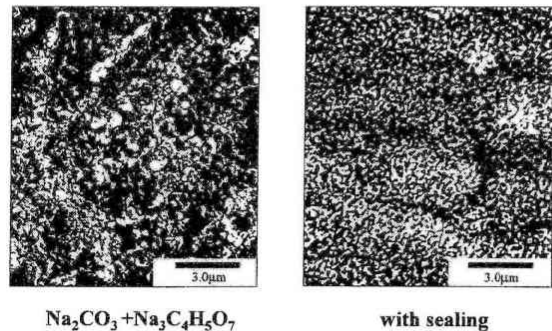
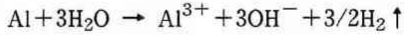


Fig.4 Scanning electron micrographs of the anodic oxidation surface

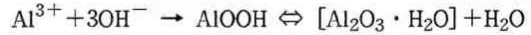
三ナトリウムを添加した浴で、電解条件を、電解電圧80V、浴温度10℃一定、電解時間30分として陽極酸化を行った時、最も厚い皮膜が得られた。また、封孔処理を施すことで、平滑性、光沢性などの向上が認められた。これは、くえん酸三ナト

一技術ノート一

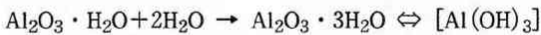
リウムを添加すると、炭酸ナトリウムの電気分解が抑制され、高電圧をかけても流れる電流は低い
ため、優れた皮膜が生成したと推測される。また、
炭酸ナトリウム浴中で陽極酸化を行うと、



により、試験片と電解浴の界面に水素が発生する。
さらに、



により反応が進行して、生成した $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (擬
ペーライト皮膜) は、バリアー層上に沈着する。
この沈着層はアニオン凝集層と呼ばれる⁵⁾が、こ
れに封孔処理することにより、水二分子が孔の内
部に取り込まれ、屈折率 (1.65以上) が大きく、
透明な水酸化アルミニウム皮膜が形成されたと考
えられる。



最も高い光沢性、耐食性を得るためには、炭酸
ナトリウムおよび炭酸アンモニウムの混合浴を基
液とした電解法でよい結果が期待される。

参考文献

- 1) 軽金属学会；アルミニウムの製品と製造技術、
(2001)、P372
- 2) 軽金属学会；アルミニウムの製品と製造技術、
(2001)、P373
- 3) 吉村長蔵；アルミニウムの化学と表面処理、
近畿アルミニウム表面処理協会、(1985)、P92
- 4) 吉村長蔵；アルミニウムの化学と表面処理、
近畿アルミニウム表面処理協会、(1985)、P95
- 5) 佐藤敏彦；オンライン講義・アルマイト理論
「37.アルカリ浴でなぜアルマイトができる
のか」