

高強度アルミ合金ピストンのリング溝への硬質アルマイト処理

Hard Anodic Oxide Coating on the Piston-Ring Groove of a Cu-Rich Aluminum Piston with Mixed Acid Electrolytes

栗田洋敬 Hiroataka Kurita 山縣 裕 Hiroshi Yamagata 小池俊勝 Toshikatsu Koike

●研究開発センター 総合プロジェクト開発室

要旨

高Cu含有高強度ピストン合金（Al - 12%Si - 4Cu - 0.5Mg）のピストンリング溝に、硬さHV300以上の硬質皮膜を生成させるアルマイト技術を開発、実用化した。従来の硫酸浴直流電解によるアルマイトでは、本合金上にはHV200程度の皮膜硬さしか得られない。これは本合金中に多量に含まれるCuが、電解中に電気化学的に溶出することに起因している。

本研究では、Cuの溶出を防止しHV300以上の皮膜硬さを得るためには、電解液中に40g/Lのシュウ酸を添加し、且つ硫酸濃度を150g/L以下にする必要があることを明らかにした。また電流反転電解により、電解時に極性を反転させ、処理表面に陰極反応を起こすことで処理表面の温度を下げた。これにより皮膜の局部的溶解現象である焼けの発生を防ぎ、健全なアルマイト皮膜を生成させることを可能とした。これらの方法の組み合わせにより、高Cu含有高強度ピストン合金のリング溝に皮膜硬さHV350、膜厚20 μ m、表面粗さRa2.0 μ mの硬質アルマイト皮膜を生成させた。

1 はじめに

自動車エンジンは高性能と共に低燃費、排ガスの清浄化等が求められている。これらの要求の高まりと共に、ピストンの置かれている熱的環境もまた非常に厳しいものとなっている。特にピストンヘッドは高温になるため、ピストンリングの固着や溝摩耗等が生じやすい。これらの問題は高温下でのアルミ合金の軟化に起因する⁽¹⁾。この対策として硬質アルマイトは有効な方法である。従来行われている硬質アルマイトは250から300g/Lの硫酸浴を使い、浴温273K近辺で処理⁽²⁾されており、ピストンリング溝に広く用いられている。ガソリンエンジンピストンは通常 JIS AC8A（Al-12%Si-1Cu-1Mg-1Ni）または JIS AC9B（Al-19%Si-1Cu-1Mg-1Ni）が使われ、金型鋳造により製造されている。これらの合金に硫酸浴を使った従来法でアルマイト処理すると、その皮膜硬さはHV300程度となる。

しかしながら金型鋳造ピストンには(1)巻き込み、巣などの欠陥が発生する、(2)厚肉部の鋳造組織が粗いため疲労強度が低い、(3)鋳造性の制約のため耐熱性を向上させる元素を多くは添加で

きない、等の材質、工法上の制約がある。ピストンの高機能化を今以上に行なうには、既存の鋳造ベースの技術では限界がある。そのため、近年ヤマハ発動機（株）は高温疲労強度に優れた高Cu含有アルミ合金（Al-12%Si-4Cu-0.5Mg）と制御鍛造技術⁽³⁾を組み合わせ、高強度・軽量ピストンを開発し多くの市販車に採用している。

ところが、高Cu含有アルミ合金に対しては、従来の硫酸単浴によるアルマイトでは十分な皮膜硬さが得られない欠点があった。これは本合金中に多量に含まれるCuに起因しており、強度を向上させるための添加元素であるCu量の増加に伴い皮膜硬さは低下する⁽⁴⁾。アルマイト皮膜については皮膜構造⁽⁵⁾、電解時の合金元素の挙動⁽⁶⁾、皮膜生成機構⁽⁷⁾等、多くの研究がある。しかし高Cu含有アルミ合金のアルマイト皮膜高硬度化に関するものは見られない。そこで本研究では高強度ピストン合金であるAl-12%Si-4Cu-0.5Mg合金上に皮膜硬さHV300以上の硬質アルマイト皮膜を生成させるために皮膜硬さ、皮膜厚さ、表面粗さに及ぼす電解条件（電解液組成、電流波形等）の影響を検討した。

2 実験方法

2.1 試験片

試験片はT6処理（溶体化：773K×2.5Hr水冷，時効：473K×6Hr）を施したAl-12%Si-4Cu-0.5Mg合金製制御鍛造ピストン^③を用いた．表1に合金組成，図1に金属組織を示す．粒径1から5 μm のSi粒子が均一に分散している様子が認められる．

表1 試験片合金成分

(mass%)										
Si	Fe	Cu	Zn	Mg	Mn	Ni	Ti	Cr	Al	
12.5	0.18	4.01	0.04	0.51	0.18	0.04	0.01	0.15	bal.	

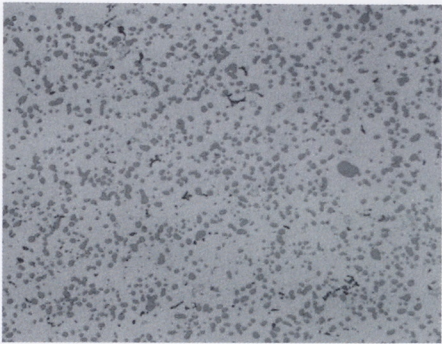


図1 金属組織

2.2 電解条件

電解液は硫酸とシュウ酸の混合浴を用いた．電解液組成を表2に示す．電解装置模式図を図2に示す．電解槽容量は20L，陰極にはカーボン電極を用いた．ピストンはリング溝およびピストンヘッド以外の部分にマスキングを施し，電解槽内に設置した．チラーにより冷却した電解液をマグネットポンプにより循環させ電解槽底部に設置した噴流管からピストンに吹き付けた．電解中，浴温は $293\pm1\text{K}$ に保持した．電源は直流および電流反転電源を用いた．電解条件を表3に示す．前処理は150g/L硫酸による脱脂を行なった．

電解時の電流および電圧波形は回路中に組み込んだシャント抵抗を介してオシロスコープにより観察した．電解中のリング溝の温度は，リング溝表面下0.3mmに埋め込んだ熱電対により測定した．

表2 電解液組成

Concentration, C (g・L ⁻¹)	
H ₂ SO ₄	(COOH) ₂
250	0, 5, 10, 40
160	0, 5, 10, 40
2, 20, 98	40

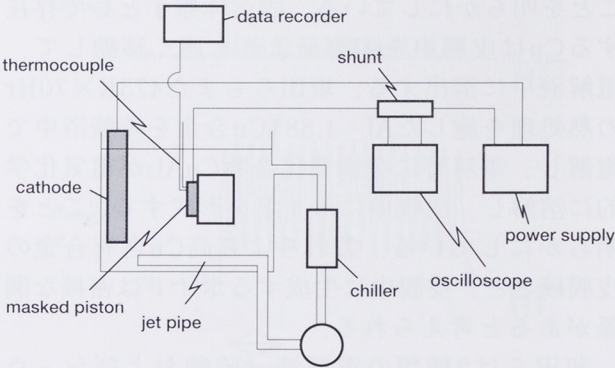


図2 電解装置模式図

表3 電解条件

Conditions	Current waveform	
	PR	DC
Current density, I (10 ² A・m ⁻²)	1.17, 1.62, 2.22, 2.33, 2.42, 2.65, 2.70, 2.85	2.33
Time, t (s)	1800	
Bath temperature, T (K)	293	

2.3 皮膜評価

皮膜硬さはビッカース硬度計を用い荷重0.098Nにて行なった．測定は皮膜中のシリコン粒子を避けて10点測定し，その平均値を皮膜硬さとした．皮膜厚さは樹脂埋め後，研磨した皮膜断面をビッカース硬度計付属のマイクロメータを用いて測定し，10点の平均値を皮膜厚さとした．触針式表面粗さ計による粗さ測定も併せて行なった．

3 結果および考察

3.1 皮膜硬さ

高Cu含有アルミ合金に対しては，従来の硫酸単浴によるアルマイトではHV200程度の皮膜硬さしか得られない．

前嶋らはT4処理を施したA2014, A2017, A2024を硫酸浴中で電解し、得られたアルマイト皮膜の硬さを比較して、Cu含有量の増加に伴い皮膜硬さは減少する⁽⁴⁾ことを明らかにした。ZhouらはAl-0.9mass%合金を5ホウ酸アンモニウム中において電解し、電解中にCu原子が皮膜中を移動して電解液中に溶出し皮膜中にボイドを形成する⁽⁸⁾ことを明らかにしている。固溶体原子として存在するCuは皮膜中をAl原子よりも速く移動して、電解液中に溶出する。坂田らもまた473K×70Hrの熱処理を施したAl-1.88%Cu合金を硫酸浴中で電解し、電解時に金属間化合物CuAl₂が電気化学的に溶解し、皮膜中にボイドを形成する⁽⁹⁾ことを明らかにしている。これらより高Cu含有合金の皮膜硬さと、皮膜中に生成するボイドは密接な関係があると考えられる。

和田らは2種類の電解液（硫酸およびシュウ酸）中でA6061-T6合金を電解し、Cu溶出量を測定した。そしてシュウ酸は合金中のCuと錯体を形成し、電解中のCu溶出を抑制する⁽¹⁰⁾ことを明らかにした。

これら過去の研究より、高Cu含有合金の皮膜硬さが低いのはボイドにより皮膜がポーラスになるためであり、ボイド形成を抑制することにより皮膜硬さの向上が可能と考えられる。しかしシュウ酸浴は導電率が低く、Al-12%Si-4Cu-0.5Mg合金では電圧が150V以上に達し火花放電が起こるため、3μm程度の皮膜厚さしか得られない。

そこで電解液は、硫酸とシュウ酸の混合浴を使用することとした。最適組成を決めるために160g/Lおよび250g/Lの硫酸電解液に2から40g/Lのシュウ酸を加え、生成した皮膜硬さを測定した。結果を図3に示す。硫酸濃度250g/Lではシュウ酸添加による皮膜硬さの増加は認められなかったが、硫酸濃度160g/Lでは40g/Lのシュウ酸添加により皮膜硬さはHV315まで増加した。

そこでシュウ酸濃度を40g/L一定とし、硫酸濃度を変化させて生成した皮膜の硬さを測定した。結果を図4に示す。硫酸濃度の減少と共に皮膜硬さは増加し、硫酸濃度2g/Lでは皮膜硬さHV400に達した。その結果皮膜硬さをHV300以上にするためには電解液の硫酸濃度を150g/L以下にすることが必要であることが明らかとなった。

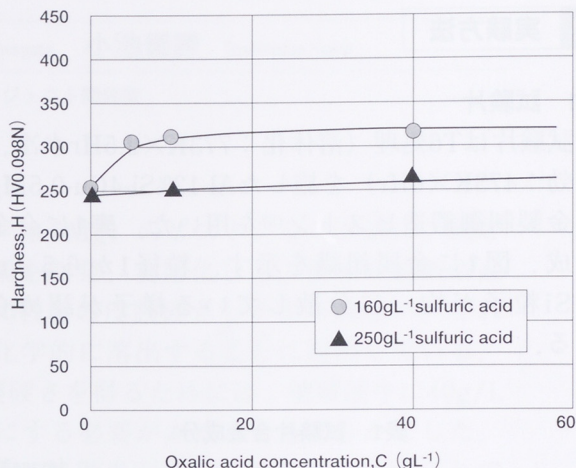


図3 皮膜硬さに及ぼすシュウ酸濃度の影響

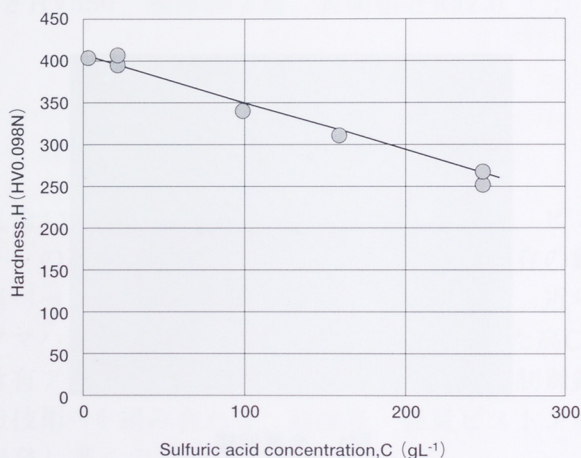


図4 皮膜硬さに及ぼす硫酸濃度の影響

3.2 皮膜厚さ

次に皮膜生成速度に及ぼす電解液組成の影響を検討するために、硫酸濃度を2, 20, 98g/Lと変化させた場合の電流密度と皮膜生成速度の関係を調べた。この時シュウ酸濃度は、皮膜硬さHV300以上を得るために40g/L一定とした。結果を図5に示す。

アルマイト皮膜生成反応は電気化学反応であり、皮膜成長速度はファラデーの法則に従う。しかしながら2g/L, 20g/Lの低硫酸濃度領域では、ファラデーの法則から計算される皮膜生成速度に対し著しく低い値となった。これは皮膜細孔中あるいはバリヤ層中におけるシュウ酸アニオンの拡散律速によるものと推察される。

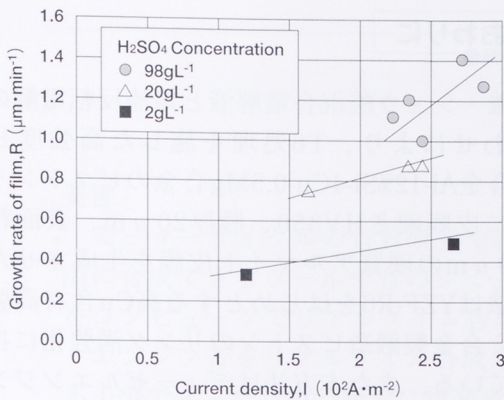
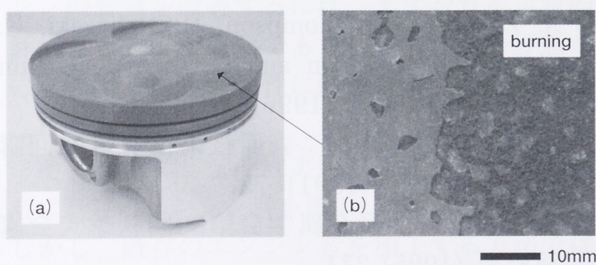


図5 皮膜生成速度と電流密度の関係

3.3 焼け

Al-12%Si-4Cu-0.5Mg合金は12%のSiを含む。Siは電解電圧を著しく上昇させるため、高Si合金の電解時には多量のジュール熱が発生する。ジュール熱により皮膜表面の温度が上昇し、その結果焼けと呼ばれる局所的な皮膜溶解が発生する。焼けが生じた皮膜の外観を図6に示す。焼けを防ぐためには発生するジュール熱を奪い、皮膜表面を均一に冷却することが必要である。そのためにチラーにより冷却した電解液を攪拌し、皮膜表面を冷却することを試みた。しかしながら反応面であるピストンリング溝は幅が約1mmと細く、この中を均一に冷却することは困難であった。



(a) ピストンヘッドに生じた焼け

(b) 焼け部分拡大

図6 焼け外観

そこでピストンリング溝の均一冷却のために、従来の直流電解に変えて周期的に極性が反転する電流反転電解（PR電解）を用いることとした。電流および電圧波形の一例を図7に示す。図8に電解時の皮膜表面温度を示す。電流反転電解は直流電解に比べ約1℃低く冷却効果が認められた。これは電流反転電解によりピストン表面を周期的

に陰極にすることで水素ガス発生し、水素1molあたり48.66kJの吸熱が起こる⁽¹¹⁾ためであると考えられる。電流反転電解により焼けの発生を防ぎ、健全なピストンリング溝中に健全な皮膜を生成させることが可能となった。

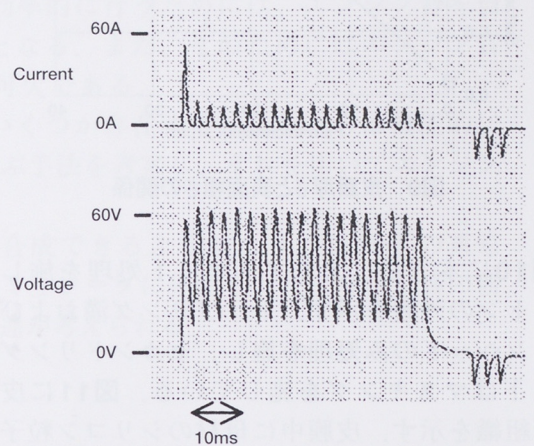


図7 電流および電圧波形

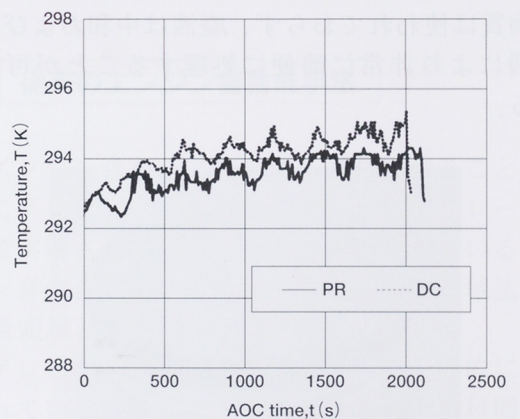


図8 電解時のピストンリング溝表面温度

3.4 表面粗さ

ピストンリング溝のアルマイト皮膜は、高硬度、均一な膜厚と同時に表面粗さが小さいことが要求される。図9に硫酸98g/L、シュウ酸40g/Lの混合浴中で、電流反転電解により生成させた皮膜厚さと表面粗さの関係を示す。皮膜厚さの増加に伴い表面粗さも増加した。膜厚20μmの場合、従来の硫酸浴直流電解によるJIS-AC8Aピストンのピストンリング溝表面粗さRa2.5から3.5μmに対し、本方法での皮膜表面粗さはRa 1.5から2.0μmであり十分小さい値であった。

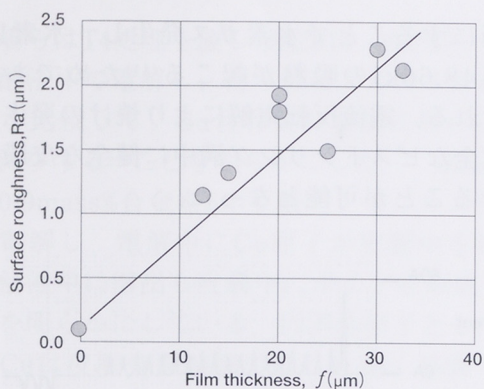


図9 皮膜厚さと表面粗さの関係

図10に本方法によりアルマイト処理を施したピストンの外観を示す。トップリング溝およびピストンヘッドのみ処理を施し、セカンドリング溝から下はマスキングを施している。図11に皮膜断面組織を示す。皮膜中に母材のシリコン粒子が取り込まれ、均一に分散している様子が認められる。

本方法に用いる電解液には環境上問題となる化学物質は使われておらず、廃液は中和および凝集沈殿により非常に簡便に処理することが可能である。



図10 高硬度陽極酸化処理ピストン外観

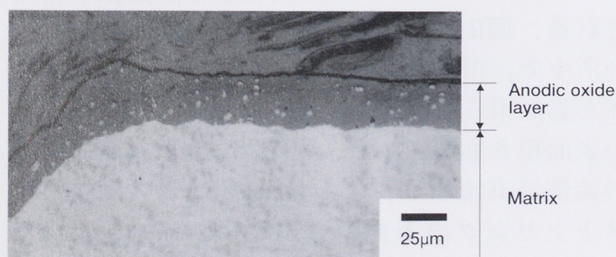


図11 皮膜断面組織

4 おわりに

硫酸・シュウ酸混合電解液と電流反転電解の組み合わせにより、T6処理を施した高強度ピストン合金Al-12%Si-4Cu-0.5Mg合金のピストンリング溝に皮膜硬さHV350、膜厚20 μm、表面粗さRa2.0 μmの硬質アルマイト皮膜を生成させた。本方法はYZF-R6をはじめとする高Cu含有高強度アルミ合金製鍛造ピストンのリング溝強化に採用されている。また本方法はディーゼルエンジン用ピストンなどに用いられる高Cu含有鋳造ピストン合金にも適用可能である。本研究開発にあたり協力頂いたエンシュウ(株)殿に感謝いたします。

参考文献

- (1) 山縣：現代の錬金術, 山海堂 (1998)
- (2) A. W. Brace : Hard Anodizing of Aluminum, Technicopy Limited, England (1993) 3.
- (3) 小池, 山縣：粉末および粉末冶金, 46 (1999) 519.
- (4) 前嶋他：表面技術, 46 (1995) 724
- (5) 海老原, 高橋, 永山：金属表面技術, 33 (1982) 156.
- (6) J.Cote, E.E.Howlett, M.J.Wheeler and H.J.Lamb : Plating, April (1969) 386.
- (7) Y.Xu, G.C.Thompson and G.C.Wood : Trans. IMF, 63 (1985) 902.
- (8) X. Zhou, G. E. Thompson, H. Habazaki, K. Shimizu, P. Skeldon and G. C. Wood: Thin Solid Films, 293 (1996) 327.
- (9) 坂田, 小林, 清水：表面技術協会第92回講演大会要旨集 (1991) 72.
- (10) 和田, 久本：軽金属学会第89回秋季大会講演概要 (1995) 271.
- (11) 日本化学会編：化学便覧, 丸善 (1980) 196.

●著者



栗田洋敬



山縣 裕



小池俊勝