



# 硫酸およびしゅう酸浴中で生成されたアルミニウムの陽極酸化皮膜の変形によるひび割れに対する抵抗性試験

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2013-11-21 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 東村, 芳郎, 横田, 昌宏, 荒木, 保, 森重, 勝 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.24729/00007876">https://doi.org/10.24729/00007876</a>

# 硫酸およびしゅう酸浴中で生成されたアルミニウムの陽極酸化皮膜の変形によるひび割れに対する抵抗性試験

東村 芳郎\* 横田 昌宏\*\* 荒木 保\*\*\* 森重 勝\*

Defomation Cracking Resistance Tests of Anodically Oxidized Aluminium in Sulfate and Oxalate Baths

Yoshiro HIGASHIMURA \* Masahiro YOKOTA \*\* Tamotu ARAKI \*\*\* Masaru MORISHIGE\*

## ABSTRACT

Anoically oxidized Al films formed in both sulfate and oxalate baths under various electrolytic conditions were tested for their ductility by measuring elongation rate by deformation cracking tester in accordans with JIS. As a result, both films showed the tendency indicated below.

- (1) With increase in thickness, ductility decreased up to certain thickness, then becoming constant.
- (2) Ductility increased with increase in electrolytic bath temperature.
- (3) Ductility increased by sealing treatment.
- (4) Effect of bath temperature, current density, electrolytic time, and sealing treatment on ductility showed the similer trend.

Key Words: Anodically oxidized Al, Craking Resistance, Ductility

## 1. 結 言

各種アルミニウムの陽極酸化皮膜の性質（耐摩耗性、耐食性、耐絶縁性、硬度など）についての研究は多くされている。所がこれらの性質のうち、柔軟性を表わすものとして J I S に皮膜の変形によるひび割れに対する抵抗性試験方法<sup>1)</sup>が規定されているがこれにより試験した結果についての報告は非常に少ない。

そこで本研究ではアルミニウムの陽極酸化皮膜の生成に最も多く使用されている硫酸、しゅう酸の両電解液を用い電流密度、電解時間、電解浴温度を変化して生成されたアルミニウムの陽極酸化皮膜について更にこれに封孔処理を施した場合と施さなかった場合も加えて、これらの柔軟性を J I S 規格に準拠して作られた皮膜の変形によるひび割れに対する抵抗性試験装置<sup>1)</sup>を用いて延伸率を求め、皮膜の柔軟性を調べた。

## 2. 実験方法

試料には市販の J I S H 4000 Al 1080-H26. 純度 99.89%, 厚さ 0.5mm を 20.0×240.0mm に切断し、下部 20.0×220.0mm の両面を処理面とした。

前処理はアルカリ電解脱脂法を用いた。その処理条件を表 1 に示す。

表 1 前処理の条件

手順	処理	処 理 条 件
1	電解	浴組成 2 [wt%] NaOH 3000 [cc]
		電流密度 2 [A/dm <sup>2</sup> ]
		電解時間 60 [sec]
		浴温度 常温
		電解浴 3000cc トールビーカー
		電極 陽極：炭素板、陰極：試料
		電極間距離 4 [cm]
2	水洗	電流 直流安定化電源
		かくはん マグネチックスター
3	水洗	水洗時間 1 [min] 水道水
4	中和	浴組成 30 [wt%] NH <sub>4</sub> CO <sub>3</sub> 3000 [cc]
		中和時間 1 [min] (浸せき)
5	水洗	水洗時間 1 [min] 水道水
6	乾燥	風風乾燥

陽極酸化処理は図 1 に示す装置を用い、表 2 に示す条

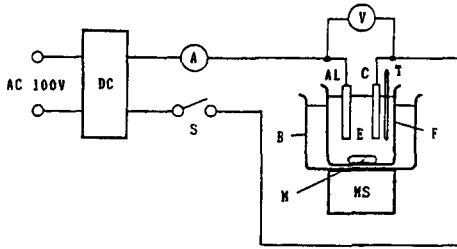
1990年4月9日受理

\* 電気工学科 (Department of Electrical Engineering)

\*\* 資生堂㈱ (Shiseido Co., Ltd)

\*\*\* 鐘淵化学工業㈱ (Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd)

件で皮膜を生成した。また、封孔処理は蒸留水による沸騰水封孔を30分間施した。



- DC : 直流安定化電源
- MS : マグネチックスタラー
- AL : アルミニウム試料
- C : 炭素板
- B : 水槽
- A : 直流電流計
- S : スイッチ
- T : 温度計
- M : マグネット
- F : 電解槽
- E : 電解液
- V : 直流電圧計

図1 陽極酸化回路図

表2 陽極酸化の条件

手順	処理	処 理 条 件	
1	電解	浴組成	15 [wt%] H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3000 [cc] 3 [wt%] (COOH) <sub>2</sub> 3000 [cc]
		電流密度	1.0, 1.5, 2.0 [A/dm <sup>2</sup> ]
		電解時間	10, 20, 30 [min]
		浴温度	20, 30, 40 [°C]
		電解浴	3000cc トールビーカー
		電極	陽極: 試料, 陰極: 炭素板
		電極間距離	4 [cm]
		電源	直流安定化電源 (定電流電源)
2	水洗	水洗時間	1 [min] 水道水
		乾燥	真空乾燥

### 3. 測定方法

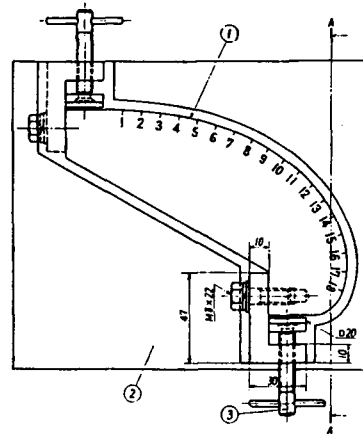
延伸率の測定には J I S 陽極酸化皮膜ひび割れに対する抵抗性試験装置 B-81 (山本鍍金試験機製) を用い、J I S H8684-1977 に規定されているアルミニウムおよびアルミニウム合金の陽極酸化皮膜の変形によるひび割れに対する抵抗性試験方法により測定した。ひび割れに対する抵抗性試験装置<sup>1)</sup>を図2に示す。

膜厚の測定には万能型膜厚計(ケット科学研究所製 LZ-200 高周波式)を用い、各試料について長さの方向に沿って6ヶ所測定しその平均をとって膜厚とした。

### 4. 測定結果および考察

#### 4.1 電解時間と延伸率の関係について

図3(a), (b)は硫酸電解液により生成した皮膜(以下硫酸皮膜と呼ぶ)としゅう酸電解液により生成した皮膜



- 1 ひびせん断板
- 2 本器台
- 3 止めねじ

図2 ひび割れに対する抵抗性試験装置

(以下しゅう酸皮膜と呼ぶ)で、浴温度30°C一定とした場合、各電流密度における電解時間と延伸率の関係を示した1例である。

また、図4(a), (b)は電流密度1.5A/dm<sup>2</sup>を一定とし、各浴温度における電解時間と延伸率の関係を示した1例である。

これらより各電流密度、および各浴温度の場合共に電解時間が長くなるほど延伸率は低下した。すなわち柔軟性が低下することが知られた。そして両皮膜共電解時間が20分を過ぎると延伸率の低下の割合が減少し、特にしゅう酸皮膜の場合ほぼ一定になる傾向を強く示した。また、図4(a)より硫酸皮膜は浴温度40°Cで電解時間を長くしても延伸率の変化は殆んど認められなかった。

本研究の測定範囲内では膜厚は電流密度を一定とした場合はほぼ電解時間に比例し、電解時間を一定とした場合電流密度に比例することが認められた。これより電解時間が短いと膜厚は薄く延伸率は良くなり、この逆に電解時間が長いと膜厚は厚くなり延伸率は低下した。電解時間を長くすると延伸率が低下するのは膜厚に依存することが大きいと思われる。また、硫酸皮膜で浴温度40°Cの場合電解時間を長くしても延伸率が変化しなかったのは、高い浴温度が膜厚や皮膜の性質に及ぼす影響が大きいためと考えられる。

#### 4.2 電流密度と延伸率の関係について

図5(a), (b)は硫酸皮膜としゅう酸皮膜について浴温度30°C一定とした場合、各電解時間における電流密度と延伸率の関係を示した1例である。

また、図6(a), (b)は両皮膜について電解時間30分一定

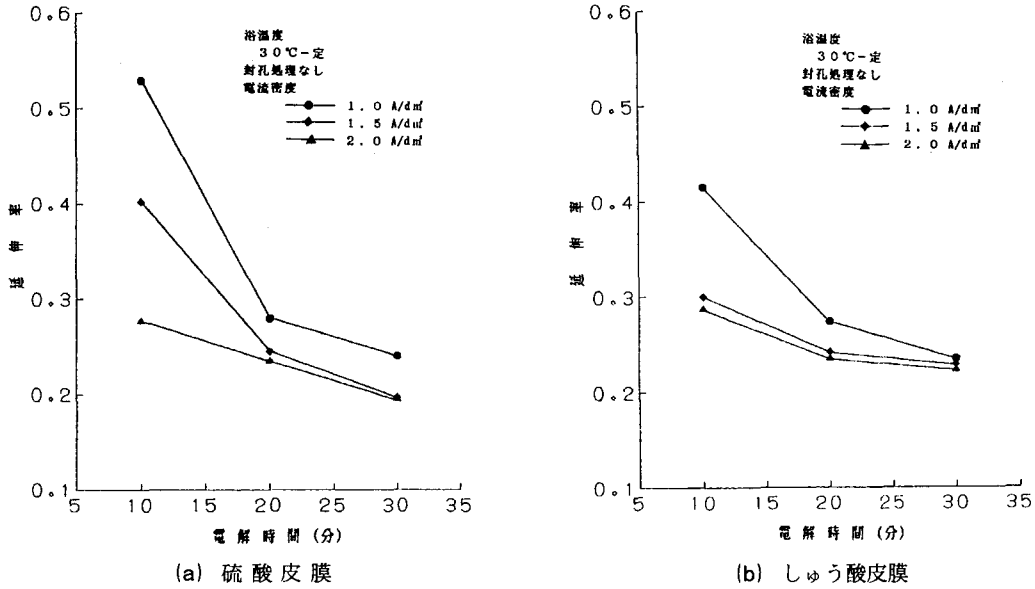


図3 各電流密度における電解時間と延伸率の関係

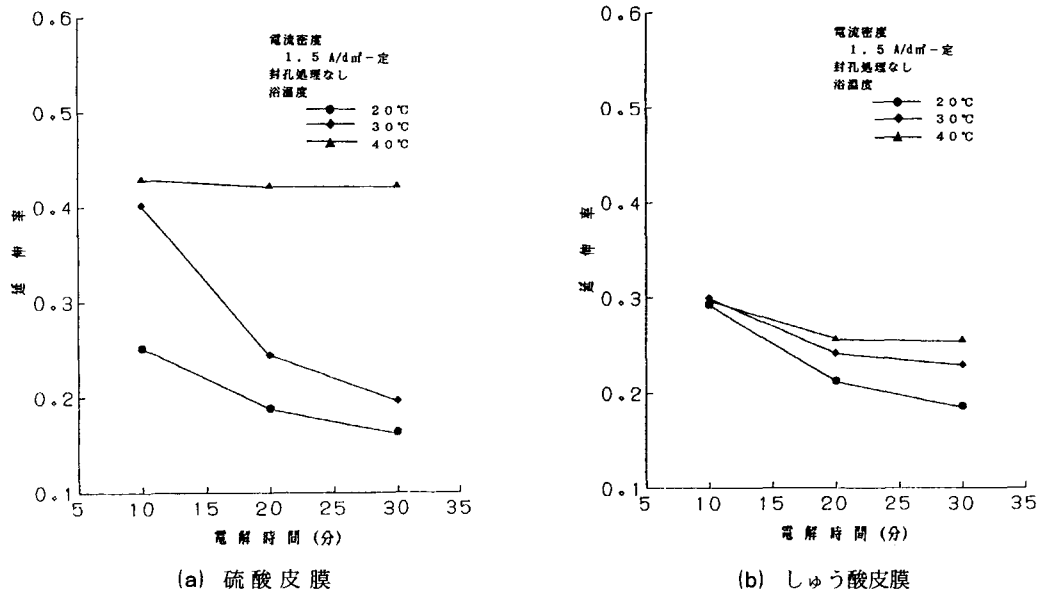


図4 各浴温度における電解時間と延伸率の関係

とした場合、各浴温度における電流密度と延伸率の関係を示した1例である。

これらより各電解時間および各浴温度の場合共電流密度の増加に伴い延伸率が低下することが知られた。これと同じ傾向を示す結果をTomashov<sup>2)</sup>らも current density と bend angle の関係について報告している。これは4.1でも述べたように電流密度の増加に伴い膜厚が厚くなったためと考えられる。

図5(a),(b)より両皮膜共、電解時間が長い場合電流密度を増加しても延伸率の低下する割合は小さくなりほぼ一定値に近づく傾向を示した。また図6(a),(b)より硫酸皮膜の場合浴温度が40°Cで延伸率の低下する割合が大きく、20°C, 30°Cではゆるやかとなった。これに対してしゅう酸皮膜の場合は各浴温度共延伸率の低下する割合が小さく横ばいとなった。この理由は延伸率は膜厚に依存することが大きいと考えられるが、皮膜生成条件特に

浴温度が皮膜の性質におよぼす影響もまた見逃すことができないものと思われる。

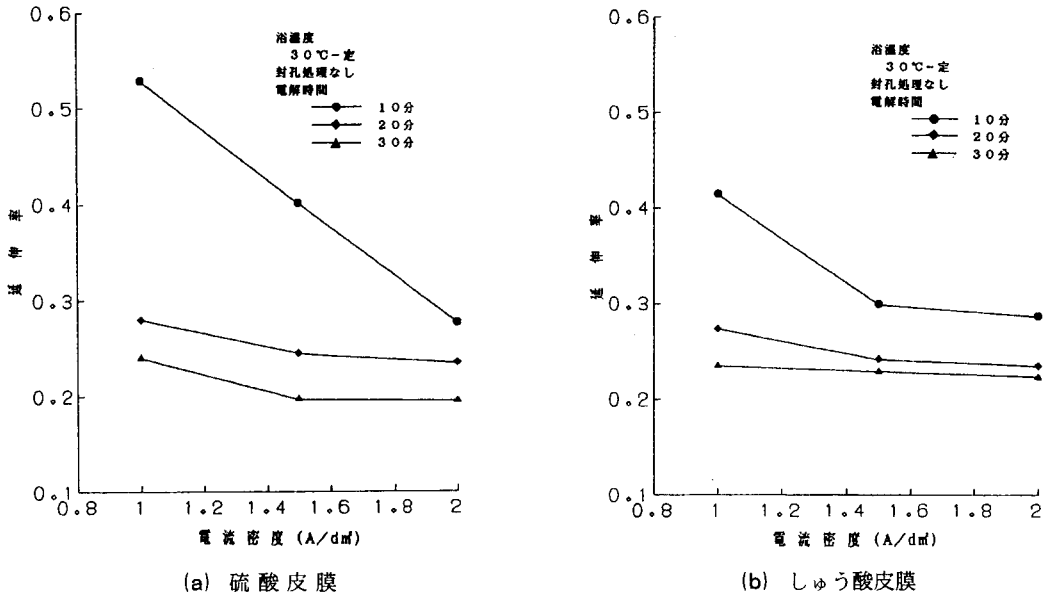


図5 各電解時間における電流密度と延伸率の関係

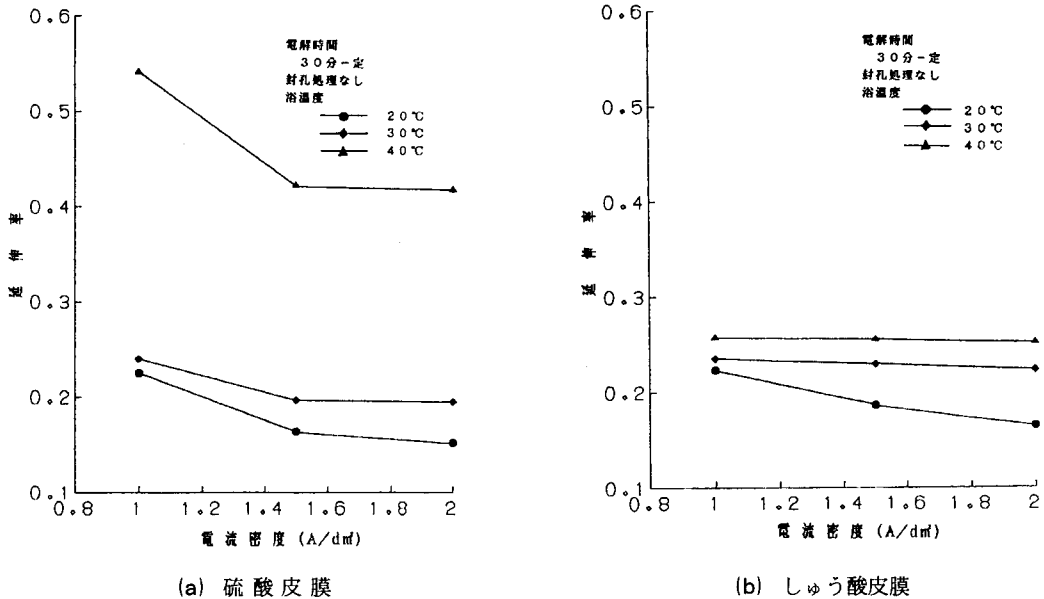


図6 各浴温度における電流密度と延伸率の関係

### 4.3 膜厚と延伸率の関係について

図7(a), (b)は硫酸皮膜としゅう酸皮膜について、浴温度20°C一定とし各電解時間における電流密度の変化による膜厚と延伸率の関係を示した1例である。これらより両皮膜共膜厚の増加に伴って延伸率は低下する傾向を示し、ある膜厚以上になるとほぼ一定になることが知ら

れた。この理由は素地の厚さと皮膜の厚さに関係するものと思われる。すなわち、膜厚が薄い時試料を曲げた場合皮膜に対する素地の厚さの影響は小さいが、ある膜厚以上になると素地の厚さが皮膜におよぼす影響が殆どなくなり、皮膜だけの延伸率となるためと考えられる。

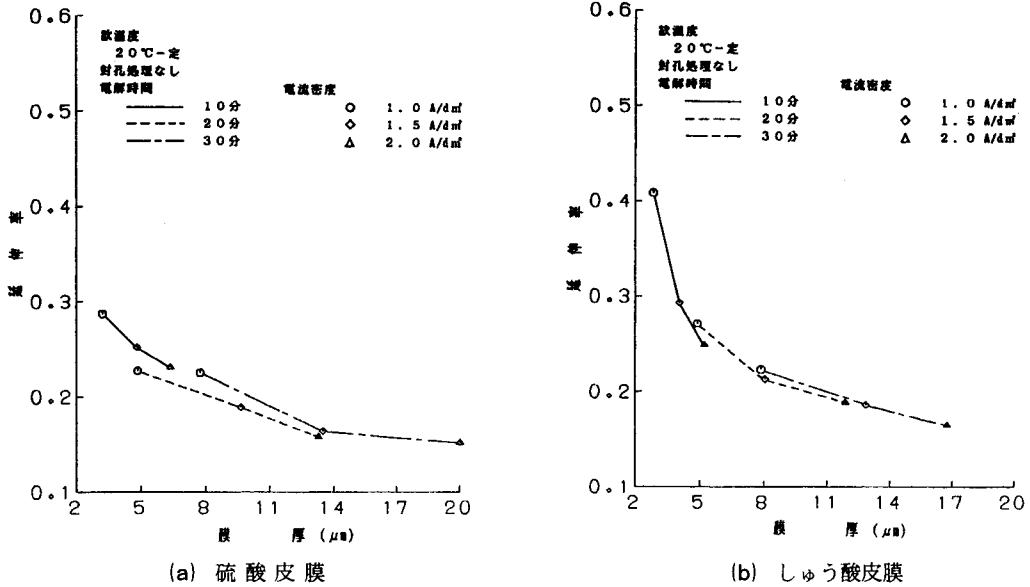


図7 各電解時間における膜厚と延伸率の関係（電流密度変化）

4.4 浴温度と延伸率の関係について

図8(a), (b)は硫酸皮膜としゅう酸皮膜について電解時間20分一定とし、各電流密度における浴温度と延伸率の関係を示した1例である。これらより両皮膜共浴温度の上昇に伴って延伸率も増加することが知られた。これと同様の結果をAkimov<sup>3)</sup>らも anodizing temperature と bend angle の関係について報告している。しかし、両皮膜の延伸率の増加の割合は異り硫酸皮膜の場合

は浴温度の上昇による延伸率の増加の割合が非常に大きくなったのに対して、しゅう酸皮膜の場合は増加の割合がごくわずかにとどまり、やや飽和する状態となった。すなわち、硫酸皮膜は浴温度の影響は非常に大きい、しゅう酸皮膜はその影響が小さいことが知られた。これは硫酸皮膜の場合、浴温度が上昇すると生成される皮膜が電解液により溶解、浸食されるのが大きくなり皮膜が軟質になるためと考えられる。一方、しゅう酸皮膜の場合

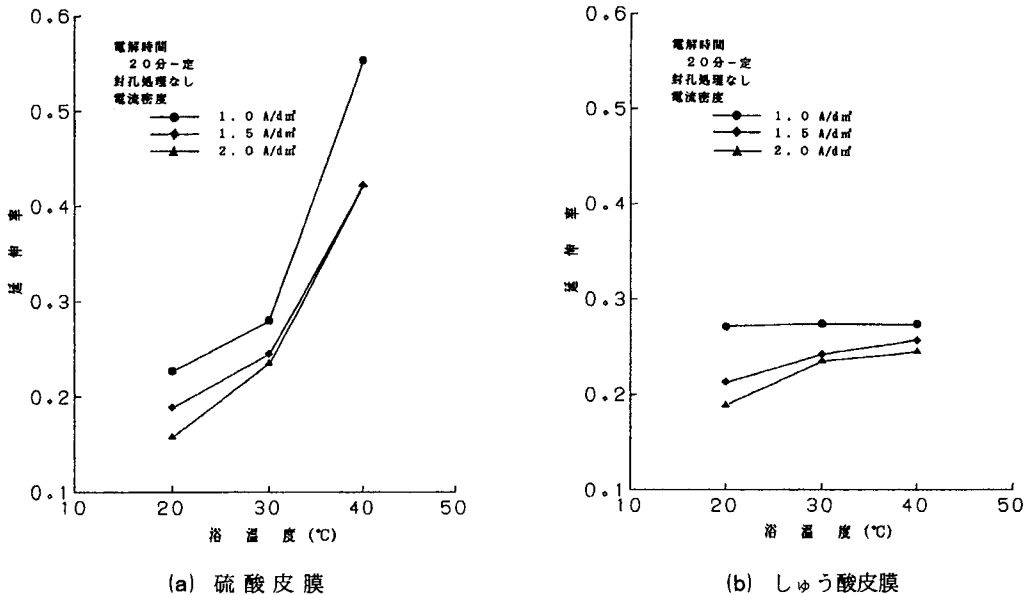


図8 各電流密度における浴温度と延伸率の関係

合は浴温度が上昇しても電解液による溶解、浸食が小さく皮膜の性質の変化が少ないためと思われる。

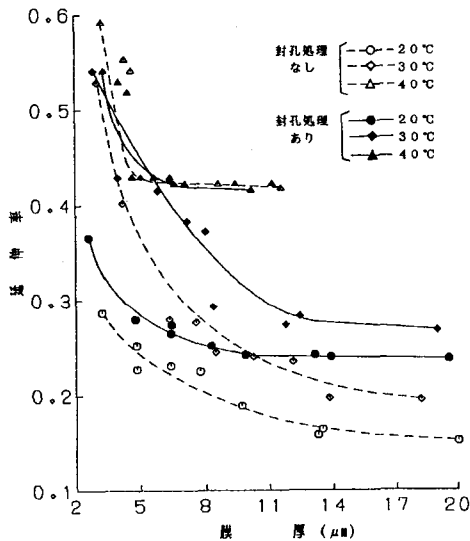
#### 4.5 封孔処理と延伸率の関係について

図9(a), (b)は硫酸皮膜としゅう酸皮膜を各種条件下で生成し、これを30分間沸騰水封孔処理を施した場合と施さなかった場合について延伸率を求め、各浴温度における膜厚と延伸率の関係を示したものである。

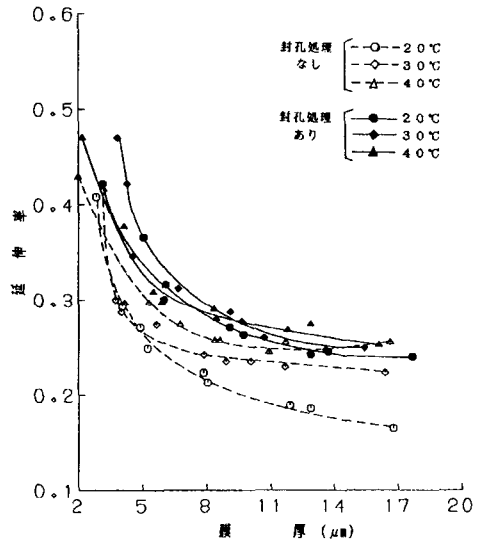
これらより両皮膜共封孔処理を施した場合の方が延伸率は向上した。封孔処理の影響の仕方は膜厚が厚くなるほど、また浴温度が低いほど大きいことが知られた。

これらの理由は封孔処理によって生成されたペーマイト ( $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ) は酸化皮膜 ( $Al_2O_3$ ) よりも柔軟

で、これによって皮膜の微細孔がうずめられ孔と皮膜が結合されたためと考えられる。しかし、両皮膜に対する封孔処理の影響の仕方はやや異なり、まず硫酸皮膜では浴温度が40°Cの場合、封孔処理による延伸率の差は殆ど認められなかった。これは浴温度が40°Cという高温で生成された皮膜は軟質で皮膜とペーマイトの延伸率が同程度であったためと思われる。また、しゅう酸皮膜の場合、封孔処理を施すと各浴温度における膜厚と延伸率の関係は殆ど同一となった。これは4.4でも述べたように浴温度が皮膜の性質におよぼす影響が少ないため、各浴温度における延伸率の差も小さくなった。これらの皮膜に封孔処理を施しても皮膜の性質はあまり変わらずそのため延伸率が殆ど同一になったものと考えられる。



(a) 硫酸皮膜



(b) しゅう酸皮膜

図9 各浴温度における膜厚と延伸率の関係 (封孔処理の有無)

## 5. 結 果

硫酸およびしゅう酸電解液を使用して、各種電解条件下で生成したアルミニウムの陽極酸化皮膜について、皮膜の変形によるひび割れに対する抵抗性試験装置を用いて、延伸率を求め皮膜の柔軟性を調べた結果、両皮膜共

- (1) 膜厚の増加と共に柔軟性は低下するが、ある膜厚以上になるとほぼ一定値となった。
- (2) 電解浴温度の上昇と共に柔軟性は向上した。
- (3) 封孔処理を施すと柔軟性は向上した。
- (4) 浴温度、電流密度、電解時間、封孔処理が柔軟性におよぼす影響は、ほぼ同じ傾向を示すことが知られた。

## 参 考 文 献

- (1) JIS H8684-1977
- (2) N.P.FEDOT'EV, S. YA. GRILIKHES, (Translated by A. BEHR, B. Sc), "Electropolishing, Anodizing and Electrolytic pickling of Metals," P. 202~203, ROBERT DRAPER LTD (1959)
- (3) A.W. Brace, P. G. Sheasby, "THE TECHNOLOGY OF ANODIZING ALUMINIUM," P. 280, Technicopy Limited., England (1979)