陽極酸化皮膜の性質と処理条件の関係 (第1報)

硫酸硬質皮膜の諸性質におよぼす処理条件の影響について

中山孝廉*・前川忠男*・松沢徹*

Relation between properties of anodic oxide film and anodizing conditions (1st Report)

(UDC 669.716.91)

On the hard anodic films produced by sulfuric acid process

NAKAYAMA Takakado*・MAEKAWA Tadao*・MATUZAWA Toru*

This work was carried out on the effect of anodizing conditions, such as bath temperature, current density (D. C.), bath concentration, treatment time etc. on the properties, that is, film thickness, hardness, crack, colour, brightness, wear resistance and corrosion resistance of hard anodic film produced on 2S aluminium sheet by sulfuric acid process.

(Received Mar. 19, 1963)

1. 緒 言

硬質アルマイトはすでに各国において研究され、本邦においても企業化されつつある段階にある。しかしその処理条件についての報告は各研究者によつてまちまちであるので、まず硫酸硬質皮膜の諸性質におよぼす処理条件の影響について確認するために、2S板材につき、浴温度、硫酸濃度、電流密度、処理時間などの処理条件が生成された皮膜の膜厚、硬さ、き裂の発生度などの諸性質におよぼす影響を封孔処理した場合としない場合につき実験計画法により検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 実験試料

実験に使用した板材は某社製の2S- $\frac{1}{2}$ H材であり、その供試料の大きさは100mm×50mm×1mm(厚)であ

る。試料は60℃ブライド40g/l水溶液で脱脂後、水洗いを30分間行ない、陽極酸化処理を行なつた。

2.2 実験装置

実験装置をFig. 1に示す。電解槽は冷凍機により-20℃に保持したブライン中に浸漬し、電解槽内のヒーターを調節することにより、浴温を規定温度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ に保持した。

かくはんは空気により十分行なつた。

電源としてはタンガー整流器を使用した。

2.3 実験方法

Table 1に示された要因ならびに水準を実験計画法 L_{18} に組込み、硫酸浴直流法の定電流法により陽極酸化を行ない、得られた試料につき皮膜の性質を調べた。皮膜の性質は封孔処理をしない場合と、した場合の2通りについて別個に解析を行なつた。

3. 実験結果

3.1 膜 厚

膜厚は試料の断面を光学顕微鏡により5カ所測定し、その平均値を求めた。

3.1.1 封孔処理をしない場合

陽極酸化を行なつたままの試料について膜厚を測定した結果をTable 2に示す。

この結果について解析を行なつたところ、処理温度、硫酸濃度、電流密度、処理時間のすべての因子について

Table 1 Factors and their levels.

Factor		Value of each level					
		1	2	3	4	5	6
A	Bath temp. ($^\circ\text{C}$)	-5	0	5	10	15	22
B	H_2SO_4 -Concn. (%)	5	10	15			
C	Current density (A/dm^2)	2	3.5	5			
D	Treatment time (min)	60	120	180			

Table 2 Anodic film thickness (unsealed).

Expt. No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Film thickness (μ)	65	185	200	195	115	85	120	180	120	225	130	75	200	40	140	40	180	60

* ㈱日本軽金属総合研究所 Nippon Light Metal Research Laboratory, Limited

有意差が認められた。**Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5** に示したこれらの結果から見られるように、処理温度は 10°C 以下、濃度は $5\sim 10\%$ 、電流は高い方が、また処理時間は長いほど膜厚は厚くなった。

3.1.2 封孔処理を行なった場合

陽極処理を行なった18本の試料につき 5 kg/cm^2 の蒸気により30分間封孔処理を行なった後の膜厚を測定した。この結果を**Table 3**に示す。

この結果について解析を行なったところ、封孔処理を行なわない場合と同じくすべての因子に有意差が見られ**Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9**に示したこれらの結果から判るように封孔処理を行なわない場合とほとんど数字的にも一致した。

3.2 表面硬さ

皮膜の表面をマイクロピツカース硬さ計により5カ所測定し、その平均値をもつて表面硬さとした。

Fig. 1 Apparatus for anodizing.

Fig. 2 Effect of bath temp. on anodic film thickness (unsealed).

3.2.1 封孔処理を行なわない場合

封孔処理をしない試料につき表面硬さを求めた結果を**Table 4**に示す。

この結果について解析を行なったところすべての因子が有意水準 1% で有意と判定された。これを図示したのが**Fig. 10, Fig. 11, Fig. 12, Fig. 13**であり、その結果温度は低いほど、濃度は 10% 、電流密度は小さい方が、また処理時間は短い場合に表面硬さは高くなることが認められた。

なお封孔処理を行なった場合については検討しなかった。

Fig. 3 Effect of sulfuric acid concn. on anodic film thickness (unsealed).

Fig. 4 Effect of current density on anodic film thickness (unsealed).

3.3 断面硬さ

皮膜の断面のほぼ中心部の硬さをマイクロビツカース硬さ計により5カ所測定し、その平均値をもつて断面硬さとした。

3.3.1 封孔処理を行なわない場合

封孔処理を行なわない試料につき断面硬さを求めた結果を **Table 5** に示す。

この値について解析を行なつた結果、電流密度が有意

水準5%で有意と判定され、**Fig. 14** のように A/dm^2 の時が硬さが高くなることがわかつた。

なお他の3つの因子については有意差は見られなかつたが、温度は低い方が、また浴温度は10%程度、時間は短い方がよいという傾向を示した。

3.3.2 封孔処理を行なつた場合

封孔処理を行なつた試料につき断面硬さを求めた結果を **Table 6** に示す。

Table 3 Anodic film thickness (sealed).

Expt. No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Film thickness (μ)	67	182	200	195	110	85	121	181	120	215	130	78	210	40	130	40	182	62

Fig. 5 Effect of treatment time on anodic film thickness (unsealed).

Fig. 6 Effect of bath temp. on film thickness (sealed).

Fig. 7 Effect of sulfuric acid concn. on film thickness (sealed).

Fig. 8 Effect of current density on film thickness (sealed).

この値について解析を行なつたところ、封孔処理を行なわなかつたものと同じく電流密度に有意差が見られた。

この結果をFig. 15に示す。この結果より電流密度が2～3.5 A/dm² の場合に断面硬さが高くなることが判明し

た。

なお他の因子については有意差は見られなかつたが、温度が低く、時間は短い方が断面硬さは高くなる傾向がある。なお封孔処理を行なつた場合は行なわなかつたものに比べて硬さが全般的に増加していることが見られ

Fig. 9 Effect of treatment time on film thickness (sealed).

Fig. 10 Effect of bath temp. on hardness of film surface (unsealed).

Fig. 11 Effect of sulfuric acid concn. on hardness of film surface (unsealed).

Fig. 12 Effect of current density on hardness of anodic film surface (unsealed).

Fig. 13 Effect of treatment time on hardness of anodic film surface (unsealed).

Table 4 Micro Vickers' hardness of anodic film surface (unsealed)

Expt. No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Load (g)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	100	100	200	50	200	200	200	100	50
Hardness of film surface (Hmv)	427	315	237	267	407	426	317	296	345	199	356	347	130	381	200	285	235	265

た。

3.4 き 裂

処理条件によつて皮膜の表面に発生するき裂について検討した。

き裂発生程度の測定法としてはコンパレーターを用い視野中任意の 0.6 cm の線分内をよぎるき裂の数で比較し、皮膜上任意の10カ所での測定値の平均値をもつてあらわした。

3.4.1 封孔処理を行なわない場合

封孔処理を行なわなかつた試料につき、上記の方法にてき裂数を求めた結果を **Table 7** に示す。

この値につき解析を行なつたところ、処理温度、電流密度、処理時間に有意差が見られた。この結果を **Fig. 16, Fig. 17, Fig. 18** に示す。これらの結果より処理温度が高く電流密度が小さく、また処理時間が短い方がき裂の数は減少した。

3.4.2 封孔処理を行なつた場合

Fig. 14 Effect of current density on hardness of anodic film section (unsealed).

封孔処理を行なつた試料につきき裂の数を求めた結果を **Table 8** に示す。

この値について解析を行なつたところ処理温度、硫酸濃度、電流密度に 1% 有意差が見られた。これを **Fig. 19, Fig. 20, Fig. 21** に示す。これらの結果より処理温度が高く、硫酸濃度は 10%, また電流密度は低い方がき裂の数は少なかつた。なお封孔処理を行なわなかつた場合に比べて、封孔処理を行なうとき裂が増加した。

3.5 耐 食 性

陽極酸化を行なつた試料を 1% リン酸ナトリウム水溶液中に 5 時間浸漬し、皮膜の単位面積あたりの腐食減量を測定することによりその耐食性を検討した。

Fig. 15 Effect of current density on hardness of anodic film section (sealed).

Table 5 Micro Vickers' hardness of anodic film section (unsealed).

Expt. No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Load (g)	100	200	100	200	200	200	200	200	200	200	200	100	50	100	100	50	100	50
Hardness of film section (Hmv)	390	345	339	358	386	369	358	333	331	246	345	327	133	480	314	260	249	280

Table 6 Micro Vickers' hardness of anodic film section (sealed).

Expt. No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Load (g)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	100	200	200	200	100	100
Hardness of film section (Hmv)	446	446	421	446	417	417	405	394	397	360	455	459	306	455	413	442	342	387

3.5.1 封孔処理を行なわなかつた場合

封孔処理を行なわなかつたものにつき上記の方法で耐食性を調べた結果を **Table 9** に示す。これについて解析を行なつたところ処理温度に有意差が見られた。これを **Fig. 22** に示す。この結果処理温度が高いほど皮膜の耐食性は良好であった。

3.5.2 封孔処理を行なった場合

封孔処理を行なったものにつき同じく耐食性を調べた。この結果を **Table 10** に示す。これについて解析を行なつたところ、電流密度に有意差が見られた。この結果を **Fig. 23** に示すが、電流密度は低いほど耐食性は良好であった。

なお封孔処理を行なわない場合にくらべて、その腐食減量が増加する傾向が見られた。また15%硫酸浴において、電流密度 5.0 A/dm^2 、処理温度 0°C で処理をした皮膜ならびに同じく電流密度 2.0 A/dm^2 、処理温度 22°C で処理をした皮膜について、その表面を電子顕微鏡により観察した結果、前者の低温高電流密度により処理した方は、後者にくらべて皮膜の孔がほとんど認められなかつた。したがつて、低温高電流密度で処理した方が耐食性

は良好であると考えられるが、実験結果は逆の傾向が得られた。

これは腐食された表面を観察するとき裂の部分から腐

Fig. 17 Effect of current density on number of crack (unsealed).

Fig. 16 Effect of bath temp. on number of crack (unsealed).

Fig. 18 Effect of treatment time on number of crack (unsealed).

Table 7 Number of crack (unsealed).

Expt. No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Number of crack	5.6	10.0	10.0	10.0	6.4	3.6	4.0	10.0	6.8	5.1	1.4	1.9	5.3	0.0	1.3	3.4	1.7	0.0

食が進行しており、また封孔処理を行なつてき裂の増加した状態の方が耐食性は悪くなっているので、この実験結果にはき裂の度合いが大きく影響したものと考えられる。

Photo. 1 に両者の電子顕微鏡写真を示す。

3.6 色 彩

国際照明委員会の X. Y. Z 方式により皮膜表面の色彩を数的に表現しようとしたが、本実験の範囲においてはいずれも無彩色のため Y の値のみを求めその濃淡を検討した。Y の値の測定には日立分光光度計を用い、未封孔の試料についてのみ行なつた。各試料についての Y の値を **Table 11** に示す。この結果について解析すると、電

Fig. 19 Effect of bath temp. on number of crack (sealed).

Fig. 20 Effect of sulfuric acid concn. on number of crack (sealed).

流密度に 5 % で有意差が見られた。これを **Fig. 24** に示すが、電流密度が高くなるほど色（黒色）が濃くなる。他の 3 つの因子については有意差は見られなかったが、温度が低い方が色が濃くなる傾向が見られた。

3.7 光 沢

Fig. 21 Effect of current density on number of crack (sealed).

Fig. 22 Effect of bath temp. on weight loss by corrosion (unsealed).

Table 8 Number of crack (sealed).

Expt. No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Number of crack	27	19	28	24	19	14	12	11	15	20	9	16	20	6	16	7	9	1

Table 9 Corrosion resistance (unsealed).

Expt. No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Loss of weight by corrosion (mg/dm ²)	0.982	0.981	0.310	0.934	0.926	0.928	0.286	0.905	0.884
Expt. No.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Loss of weight by corrosion (mg/dm ²)	0.822	0.250	0.324	0.262	0.320	0.289	0.278	0.253	0.257

Table 10 Corrosion resistance (sealed).

Expt. No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Loss of weight by corrosion (mg/dm ²)	2.513	3.074	2.814	2.924	3.000	2.766	2.807	3.255	2.869
Expt. No.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Loss of weight by corrosion (mg/dm ²)	3.050	2.804	3.079	2.987	2.564	2.583	2.896	2.947	2.873

肉眼観察によつて皮膜の光沢の度合いを検討した。
光沢の度合を数的に表わすために、光沢のあるものを1、光沢のややあるものを2、光沢のないものを3とし、この値により解析を行なつた。なお光沢の検討は無封孔の試料についてのみ行なつた。各試料の光沢の比較を Table 12 に示す。この値について解析をしたところ、温度、処理時間に有意差が見られた。結果を Fig. 25, Fig. 26 に示す。これらから処理温度は10℃以下、処理

Fig. 23 Effect of current density on weight loss by corrosion (sealed).

1 μm
× 22,500

General process 15% H₂SO₄, 2A/dm², 22°C (unsealed).

1 μm
× 22,500

Hard anodizing process 15% H₂SO₄, 5A/dm², 0°C (unsealed).

Photo. 1 Electron micrograph of anodic film of 2S sheet by general process and hard anodizing process respectively.

Table 11 Colour (value of Y) (unsealed).

Expt. No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Value of Y	23.598	4.966	5.466	3.833	5.533	18.898	17.632	4.100	15.765

Expt. No.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Value of Y	9.366	17.898	28.164	23.798	37.963	17.963	19.831	12.899	48.862

Table 12 Brightness of anodized aluminium surface (unsealed).

Expt. No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Brightness	1	2	2	1	1	1	1	2	1

Expt. No.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Brightness	1	1	1	3	1	1	2	3	3

時間は短い方が光沢が得られることがわかった。また有意差はないが、電流密度は小さい方が表面の光沢が得られる傾向が見られた。

3.8 摩耗度

大越式迅速摩耗試験機を用いて摩耗量を測定し、各皮膜の耐摩耗性を調べた。なお摩耗量測定の際の条件は次のごとくである。

摩耗圧 2.1 kg, 摩耗距離200 m, 摩耗片炭素鋼

3.8.1 封孔処理を行なわなかつた場合

皮膜そのままの場合と測定の際に皮膜の表面にマシン

Fig. 24 Effect of current density on value of Y (unsealed).

油を塗布した場合について上記の条件で耐摩耗性を調べた。この結果を Table 13, Table 14 に示す。この結果を解析したところ、いずれの因子にも有意差が認められ

Fig. 25 Effect of bath temp. on brightness (unsealed).

Fig. 26 Effect of treatment time on brightness (unsealed).

Table 13 Wear resistance in dry condition measured by Okoshi's abrasion test machine (unsealed).

Expt. No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Abrasion quantity (mm ³)	0.032	0.027	0.047	0.042	0.055	0.016	0.025	0.035	0.027
Expt. No.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Abrasion quantity (mm ³)	0.092	0.019	0.020	0.247	0.040	0.083	0.038	0.312	0.012

Table 14 Wear resistance with machine oil measured by Okoshi's abrasion test machine (unsealed).

Expt. No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Abrasion quantity (mm ³)	0.008	0.006	0.038	0.013	0.011	0.014	0.014	0.046	0.019
Expt. No.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Abrasion quantity (mm ³)	0.052	0.015	0.013	0.058	0.019	0.049	0.013	0.040	0.093

Table 15 The optimum conditions from each point of view of film thickness, hardness, and crack (unsealed).

Bath temp. (°C)	10	Current density (A/dm ²)	3.5
H ₂ SO ₄ -Concn. (%)	10	Treat. temp. (min)	120

Table 16 Estimated and observed values of film thickness, hardness, and number of crack of anodic film produced by the optimum anodizing condition (unsealed).

	Estimated value	Observed value
Film thickness (μ)	170 ± 28	140
Hardness of film surface (Hmv)	299 ± 30	380
Number of crack	3.5 ± 1	3

なかつた。

これは摩耗量の測定方法ならびに測定における誤差が影響を与えていると思われるので再検討中である。有意差はないが、処理温度が低く、電流密度小さく、処理時間は短い方が耐摩耗性はよくなる傾向がある。

3.8.2 封孔処理を行なつた場合

封孔処理を行なわなかつた場合と同様有意差は認められず、傾向的にもはつきりしていない。ただし、封孔前のものに比べて耐摩耗性は劣る値を示している。

4. 確 認 実 験

上記の結果から膜厚、表面硬さ、き裂の3つの特性値を同時にほぼ満足させるような条件を求めてみると Table 15 のごとくなる。

この処理条件により3つの特性値の推定値を計算により求めた結果とこの条件にて確認実験を行ない、特性値を実際に求めた結果を Table 16 に示すが、推定値と確認実験値はほぼ一致している。なおこの処理条件は膜厚、硬さ、き裂を同時にほぼ満足させるための条件であり、各特性値によりその処理条件が相反する場合が多い。したがつて用途に応じて処理条件を適当に組合せる必要が

ある。

たとえば皮膜硬さだけに重点を置くような場合にはき裂の発生防止条件などある程度犠牲にする必要がある。

5. 総 括

2S-½H材につき硫酸浴直流法により硬質皮膜処理の条件を検討し、次の結果を得た。

(1) 膜厚に対しては処理温度、硫酸濃度、電流密度、処理時間のすべての因子に有意差が認められ、処理温度は10℃以下、濃度は5～10%、電流密度は高い方が、また処理時間は長いほど膜厚は厚くなつた。なお封孔処理を行なつた場合についても同様なことが認められ、その値は封孔処理を行なわない場合とほとんど一致した。

(2) 皮膜の表面硬さに対しては、封孔処理を行なわなかつた場合、処理温度、硫酸濃度、電流密度、処理時間のすべての因子が有意水準1%にて有意と判定され、処理温度は低いほど、硫酸濃度は10%、電流密度は小さい方が、また処理時間は短かい方が表面硬さは高くなつた。

(3) 皮膜の断面の硬さに対しては封孔処理を行なつた

場合、行なわなかつた場合ともに電流密度に有意差が認められ、電流密度が低いほど断面の硬度は高くなる。

なお他の3つの因子については有意差は認められなかつたが、温度低く、浴温度10%程度、処理時間は短かい方がよいという傾向を示した。

(4) き裂については封孔処理を行なわなかつた場合、処理温度、電流密度、処理時間に有意差が見られ、処理温度は高く、電流密度は小さく、処理時間は短かい方がき裂の数は減少した。なお封孔処理を行なつたものについては、温度、浴濃度、電流密度に有意差が認められ、温度は高く、浴濃度は10%程度、電流密度は小さい方がき裂の数は減少した。

しかし封孔処理を行なわなかつた場合に比べて、封孔処理を行なうとき裂の数は増加した。

(5) 耐食性については、封孔処理を行なわなかつた場合処理温度に有意差が認められ、処理温度が高い程、皮膜の耐食性は良好であつた。なお封孔処理を行なつた場合には電流密度に有意差が認められ、電流密度が小さい程、耐食性は良好であつたが、封孔処理を行なわなかつた場合にくらべると耐食性は悪い。

(6) 色彩に対しては、封孔処理を行なわなかつた場合のみ測定したが、その結果電流密度に5%有意差が見られ、電流密度が高くなる程、色が濃くなつた。

他の3つの因子については有意差は見られなかつたが、温度は低い方が色が濃くなる傾向が見られた。

(7) 光沢においては封孔処理を行なわなかつた場合のみ測定したが、その結果処理温度、処理時間に有意差が見られ、処理温度は10℃以下、処理時間は短い方が光沢が得られることがわかつた。また有意差はないが、電流密度は小さい方が表面光沢が得られる傾向が見られた。

(8) 摩耗度については封孔処理の有無にかかわらず、すべての因子に有意差が認められなかつたが、処理温度は低く、電流密度は小さく、処理時間が短い方が耐摩耗性はよい傾向がある。

以上のごとく陽極酸化処理条件が硬質皮膜の各種性質におよぼす影響を明らかにできたが、この処理条件を適当に組合せることにより用途に応じた任意の皮膜を得ることが可能である。

なお引き続き、処理条件の違いによる皮膜の基本的性質の変化について検討中である。

(24頁よりつづく)

のではなからうか。

終りに本研究遂行にあたり終始、親しく御指導御鞭撻を賜つた明治大学石田教授に心から感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) E. H. Dix, F. Keller and W. Graham, Trans. AIME, Inst. Metals, Div., **93**, 1931, 404-416
- 2) F. Keller and C. M. Craighead, Trans. AIME, Inst. Metals, Div., **122**, 1936, 315-323
- 3) R. Chadwick, N. B. Muir and H. B. Grainger, Jour. Inst. Metals, **82**, 1953, 75-80
- 4) P. H. Jennings, A. R. E. Singer and W. I. Pumphery, Jour. Inst. Metals, **74**, 1948, 227-248
- 5) I. R. Harris and P. C. Varley, Jour. Inst. Metals, **82**, 1954, 379-393
- 6) 大日方, 小松, 三浦; 日本金属学会誌, **16**, 1952, 4, 82-83.
- 7) 田中, 長久保; 軽金属 No. 6 1953-II, 46-55
- 8) 加藤, 佐々木, 武谷; 軽金属 No. 6 1953-II, 56-62.
- 9) " ; " No. 14 1955-III, 32-46.
- 10) 河内, ; " No. 7 1953-V, 40-50.
- 11) " ; " No. 14, 1955-III, 47-51.
- 12) 小林, 細貝, 浜田; 軽金属 No. 3 1952-V, 104-110
- 13) " 浜田 ; " No. 5 1952-XI, 50-55.
- 14) 潮田, 吉村, 鳥山; " No. 8 1953-VIII, 47-53.
- 15) 石田, 中村; 防蝕技術, **9** 巻10号1960 433
- 16) 石田 中村; 日本金属学会講演会, 1953, 10.

×

×

×