アルミニウムの陽極酸化皮膜に及ぼす

加工条件の影響 (第2報)

硫酸皮膜に於ける電解時間及び電解液濃度の影響について

EFFECTS OF WORKING-CONDITION ON PROPERTIES OF ANODIC OXID FILM ON ALUMINIUM (PART 2)

EFFECTS OF TIME AND CONCENTRATION IN SULPHURIC ACID PROCESS

國 本 隆*
TAKASHI KUNIMOTO
池 田 榮 三
EIZO IKEDA
西 邑 弘
HIROSHI NISHIMURA

In the Part 1 (1) of this report, we discussed about the effects of voltage and concentration, and then, introduced the simple experimental formulae which showed the relations between the properties of anodic oxid film and these factors.

In succession to the preceding experiments, we examined the effects of time and concentration on oxid film in sulphuric acid process. In this experiments, the type of current is D. C. only and the other factors are held in constant, i. e., voltage is 15 V and temperature of bath is 16~17°C. The inspection process for the properties of oxid film is the method soecified in JIS-P10431, 1951, which was used in preceding experiments.

The results of experiments are as follows.

- (1) The relation between thickness of film and time and concentration is shown by following experimental formula.

(See Fig. 1, Fig. 2, Fig 3, Fig. 4, Table 1.)

$$\frac{1}{T} = 1.52 C^{-1.326} + 0.0053 + \frac{5.6 - 0.13 C}{t} \quad \begin{array}{l} T = \text{Thickness } (\mu) \\ C = \text{Concentration } (\%) \\ t = \text{Time (min)} \end{array}$$

$\left[\begin{array}{l} 10 < C < 30 \\ 20 < t < 60 \end{array} \right]$

- (2) The relation between thickness of film and electric power is shown by following formula. (See Fig. 5, Fig. 6, Table 2.)

$$T = b_1 + a_1 W \quad \begin{array}{l} T = \text{Thickness } (\mu) \\ W = \text{electric power (A/dm}^2 \times V) \end{array}$$

Coefficients, a_1 and b_1 , vary with time as hown in Table 2.

- (3) The relation between corrosion resistance and time and concentration is shown by fall-owing experimental formula. (See Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9, Table 3.)

$$\frac{1}{S} = \frac{7.56 C^{-0.714} - 0.36}{t} \quad \begin{array}{l} S = \text{Corrosion Resistance (sec.)} \\ C = \text{Concentration } (\%) \\ t = \text{Time (min)} \end{array}$$

$\left[\begin{array}{l} 10 < C < 30 \\ 20 < t < 60 \end{array} \right]$

- (4) The relation between thickness of film and corrosion resistance is shown by the same experimental formula as that of the preceding report. (See Fig 10)

$$S = 180 T^{0.253} - 239 \quad \begin{array}{l} T = \text{Thickness } (\mu) \\ S = \text{Corrosion Resistance (sec.)} \end{array}$$

- (5) The relation between abrasion resistance and time is not able to be shown by the simple experimental formula although, the degreasing inclination is not so remarkable as film thickness or corrosion resistance, the increasing rate of abrasion resistance decreases gradually with time. (See Fig. 11)

- (6) Specific abrasion resistance, abrasion resistance for each 1 μ of film thickness, is improved greatly as time becomes long. (See Fig. 12)

1. 実験方針

第1報⁽¹⁾に於てはアルミニウムの陽極酸化皮膜の諸性質に最も大きな影響を及ぼす電解電圧及び電解液の濃度を变化させて、その影響を検討し、それ等の間の関係を簡単な実験式で表わして報告した。本報では之に引続き第1報に於て一定とした他の電解条件中、電解時間の影響について実験を進めた結果を報告する。

第1報に述べた様にアルミニウムの陽極酸化に於ては電圧及び電解液の作用によつて皮膜の生成、破壊が繰返されつゝ、時間の経過と共に次第に膜厚が増加して行く

第1図 膜厚に及ぼす電解時間、濃度の影響

Fig. 1. Effect of Time and Concentration on Thickness of Film.

第2図 膜厚及び時間の逆数の関係

Fig. 2. Relation between Reciprocal of Film Thickness and That of Time.

もので、その他の性質も之につれて变化するものであると思はれる。従つて電解時間の皮膜諸性質に及ぼす影響は、電解電圧及び電解液濃度のあらゆる範囲に於て同一

である事は期し難く、之等の因子の変化によつて影響の仕方が可成り変つて来るものであらうと思はれる。

以上の観点よりこの実験では電解時間を变化させてこの影響を検討すると同時に電解液濃度もかえて電解時間の影響の変化を見る事とした。

実験の条件は第1報に準じて硫酸直流電解の場合に限定し、液温は 16~17°C の範囲に一定に保ち、電解電圧 16V の定電圧電解を行い。变化させるべき条件は出来るだけ実際に則して、電解液濃度を 10~30%; 電解時間を 20~60 分の範囲に変化させた。

電解後は十分水洗した後、染色を行わず、圧力 45lb, □〃 で 30 分間蒸気処理を行つた。

実験試料及び装置は総て第1報の通りで、皮膜の諸性質の測定法も前報同様 JIS P 10431, 1951 に依つた。

2. 実験及び実験結果

2.1 実験Ⅴ 膜厚に及ぼす濃度、電解時間の影響

2.1.1 実験結果

濃度 10, 15, 20, 25, 30 % の各電解液中に於ける 20, 30, 40, 50, 60 分電解後の皮膜の膜厚を測定した結果を第1図に示す。

2.1.2 実験結果の考察

実験の結果は第1図に示す如く何れも漸近曲線を示した。即ち電解時間の増加と共に膜厚は増加するが、その増加率は時間と共に減少して一定値に近づく傾向を示して居る。各濃度について云えば濃度が高くなる程速かに一定値に近づく傾向が顕はれる。これは皮膜の生成を継続させる前提となる皮膜の破壊作用に対して、濃度は電圧程大きな影響を及ぼすものではないこと

第3図 係数 a_3 と濃度との関係

Fig. 3. Relation between Coefficient and Concentration.

第4図 係数 b_3 と濃度との関係

Fig. 4. Relation between Coefficient and Concentration.

第5図 膜厚と電力との関係

Fig. 5. Relation between Thickness of Film and Electric Power.

第6図 係数 a_4 と電解時間との関係

Fig. 6. Relation between Coefficient a_4 and Time.

を示唆して居るのである。

膜厚の増加の仕方は図に示される様に電解開始後一定時間は略々時間と共に一定の増加をするがそれ以後は増加の割合が漸次衰えて行くもので、この直線的増加をする時間は電圧によつて変ると思われるが、実際的には電

第1表 各濃度に対する係数 a_3 及び b_3

Table 1. Coefficients a_3 and b_3 for various Concentrations

Concentration (%)	a_3	b_3
10	4.3	0.077
15	3.7	0.048
20	3.0	0.030
25	2.4	0.030
30	2.3	0.022

解時間の経済的限界を示すものと考えられる。

前報と同様に第1図の曲線より実験式を求めると、この曲線は双曲線

$$\frac{1}{y} = b + \frac{a}{x}$$

で表わされる。即ち

$$\frac{1}{T} = b_3 + \frac{a_3}{t} \dots \dots \dots (1)$$

但し $\left\{ \begin{array}{l} T = \text{膜厚} (\mu) \\ t = \text{電解時間} (\text{min}) \end{array} \right\}$

a_3 , b_3 は各濃度によつてその値が変化するので、その値を求めるために実験で得た膜厚及び電解時間の逆数を濃度別に図示すれば、第2図の通り略々直線的関係を示

第7図 耐蝕性に及ぼす電解時間、濃度の影響

Fig. 7. Effect of Time and Concentration on Corrosion Resistance.

第8図 耐蝕性及び時間の逆数の関係

Fig. 8. Relation between Reciprocal of Corrosion Resistance and That of Time.

す。各濃度別にこの直線より a_3 及び b_3 の値を計算すれば第1表に示す値となる。

次に a_3 及び b_3 と濃度との関係を図示すれば第3図

及び第4図の如くなり、 a_3 は直線的関係、 b_3 は指数函数の逆数曲線の関係を示す。之等の関係を実験式にて表わせば、

$$a_3 = 5.6 - 0.13 C \dots \dots \dots (2)$$

$$b_3 = 1.52 C^{-1.326} + 0.0053 \dots \dots \dots (3)$$

第2表 各電解時間に対する係数 a_4 及び b_4

Table 2. Coefficients a_4 and b_4 for various Times

Time (min)	a_4	b_4
20	0.22	2.4
30	0.31	3.0
40	0.50	3.0
50	0.53	3.0
60	0.56	4.6

(1), (2), (3) 式より

$$\frac{1}{T} = 1.52 C^{-1.326} + 0.0053 + \frac{5.6 - 0.13 C}{t} \dots \dots (4)$$

但し $\left\{ \begin{array}{l} T = \text{膜厚} (\mu) \\ C = \text{濃度} (\%) \\ t = \text{電解時間} (\text{min}) \end{array} \right\}$

第1報に於ては40分電解の場合膜厚は電力W即ち電圧(V)×電流(A)に対して比例的な関係を示した。同様に此の実験に於ても各電解時間に於ける膜厚と電力との関係を求めて見ると第5図の如く、各時間別に直線的な関係にある。之より実験式を求めると

$$T = b_4 + a_4 W \dots (5) \text{但し} \left\{ \begin{array}{l} T = \text{膜厚} (\mu) \\ W = \text{電力} (A/dm^2 \times V) \end{array} \right\}$$

a_4 , b_4 の値は各電解時間により異なるもので、第5図より

求めたその値は第2表の通りである。 a_4 係数と電解時間との関係を図示すれば第6図の如くなる。

2.2 実験VI 耐蝕性に及ぼす濃度、電解時間の影響

2.2.1 実験結果

耐蝕性測定結果は第7図に示す通りである。

2.2.2 実験結果の考察

第7図に示す如く耐蝕性も膜厚と同様に漸近曲線の傾向を示し、各濃度とも電解時間と共に耐蝕性は増加するが時間の経過に従つてその増加量は漸次減少

して一定値に近づく。

特に著しい時間の影響としては30%電解液では電解時間30分迄は25%のものより耐蝕性は良いが、その後

時間の経過と共に次第に悪化し25%のものより却つて悪くなる傾向を示して居る。之は電解液による皮膜の侵蝕が濃度が高くなる程甚だしくなり一方膜厚の増加が濃度が高くなる程早く平衡状態に達する傾向があるために起るものであると思われる。

此の曲線も膜厚の場合と同様に実験式

$$\frac{1}{S} = b_1 + \frac{a_1}{t} \dots \dots \dots (6)$$

但し $\left(\begin{array}{l} S = \text{耐 蝕 性 (sec.)} \\ t = \text{電 解 時 間 (min.)} \end{array} \right)$

第3表 各濃度に対する係数 a_1 及び b_1

Table 3. Coefficients a_1 and b_1 for various Concentrations

Concentration (%)	a_1	b_1
10	1.10	0
15	0.70	0
20	0.56	0
25	0.42	0
30	0.42	0

にて表わされる。即ち耐蝕性の逆数 $1/S$ と電解時間の逆数 $1/t$ とは第8図に示す如く直線的関係にあり、この図より係数 a_1 , b_1 を求めると第3表の通りとなる。表に示される様に係数 b_1 は濃度の如何に拘わらず0であり a_1 は濃度によつて変化する。今その変化の仕方を図示すると第9図の如くなり逆向の指数函数となる。従つて a_1 と濃度 C との関係は次の式で表わされる。

$$a_1 = 7.56C - 0.714 - 0.36 \dots \dots \dots (7)$$

従つて (6) (7) 式より次の関係式を得る。

第10図 膜厚と耐蝕性との関係

Fig. 10. Relation between Film Thickness and Corrosion Resistance.

$$\frac{1}{S} = \frac{7.56 - 0.714 - 0.36}{t} \dots \dots \dots (8)$$

但し $\left(\begin{array}{l} S = \text{耐 蝕 性 (sec.)} \\ t = \text{電 解 時 間 (min.)} \end{array} \right)$

但し前述した如く 30% 以上の濃度の電解液では出来た皮膜の侵蝕が甚だしいので耐蝕性が低下し (7) 式を用いて耐蝕性を計算する事は出来ない。

膜厚と耐蝕性との関係を各電解時間別に図示すると第10図の如くなる。図より明らかな様に膜厚 13μ 以下のところでは、電解時間の長短に拘わらず同じ膜厚の皮膜は同様な耐蝕性を有して居るが、 13μ 以上になると同一の膜厚を有して居ても電解時間を長くかけてつけた皮膜の方が耐蝕性が非常に良い。図中に引いた曲線は第1報で電解時間を 40 分一定とし電圧、濃度を変えた時の膜厚と耐蝕性より求めた関係を表わした実験式

$$S = 180 T^{0.253} - 239$$

を示すものであるが、二三の点を除いては大体同傾向を示す様に思われる。

2.3 実験Ⅶ 耐摩耗性に及ぼす濃度、電解時間の影響

2.3.1 実験結果

耐摩耗性測定結果は第11図に示す通りである。

2.3.2 実験結果の考察

電解時間の耐摩耗性に及ぼす影響は前述の膜厚や耐蝕性の場合と同様に一定値に近づく傾向を有するが、その近づく方は除々であつて (第11図は耐摩耗性のスケールを対数で表わしてある事に注意) 電解時間の増加と共に耐摩耗性は非常に良くなる。又第1報に倣つて比耐摩耗性 (単位膜厚に対する耐摩耗性) を求めると第12図に示す如くなる。図に見られる様に電解時間の経過と共に

第11図 耐蝕性に及ぼす電解時間、濃度の影響

Fig. 11. Effect of Time and Concentration on Abrasion Resistance.

第12図 電解時間、濃度による比耐摩耗性の変化
Fig. 12. Variation of Specific Abrasion Resistance depended upon time and Concentration.

比耐摩耗性は非常に良くなるもので、電解時間が耐摩耗性に大いに影響することが観られる。此の点については更に実験を進めて報告する予定である。

3. 結 論

以上の結果を総括すれば電解時間の増加に従い、皮膜の諸性質は漸次一定値に近づく傾向を示し、電解時間に比例してどこまでも皮膜の諸性質がよくなつて行くものではない事が明らかにされた。

実験結果を要約すれば、硫酸直流皮膜に於て 15V 定電圧電解、液温 16~17°C の場合、皮膜の諸性質に及ぼす電解液濃度、電解時間の影響は次の通りである。

3.1 膜 厚

3.1.1 膜厚と電解液濃度及び電解時間との関係

$$\frac{1}{T} = 1.52C^{-1.326} - 0.0053 + \frac{5.6 - 0.13C}{t}$$

但し $\begin{cases} 10 < C < 30 \\ 20 < t < 60 \end{cases} \left\{ \begin{array}{l} T = \text{膜 厚 } (\mu) \\ C = \text{濃 度 } (\%) \\ t = \text{電解時間 (min)} \end{array} \right\}$

3.1.2 電力と膜厚との関係

$$T = b_1 + a_1 W \quad (W = A/dm^2 \times V)$$

但し係数 a_1, b_1 は電解時間により異なる (第 2 表参照)

3.2 耐 蝕 性

3.2.1 耐蝕性と電解液濃度及び電解時間との関係

$$\frac{1}{S} = \frac{7.56C - 0.714 - 0.36}{t}$$

但し $\begin{cases} 10 < C < 30 \\ 20 < t < 60 \end{cases} \left\{ \begin{array}{l} S = \text{耐 蝕 性 (sec.)} \\ C = \text{濃 度 } (\%) \\ t = \text{電解時間 (min)} \end{array} \right\}$

3.2.2 膜厚と耐蝕性との関係

第 1 報と同じく

$$S = 180 T^{0.253} - 239$$

但し $\begin{cases} T = \text{膜 厚 } (\mu) \\ S = \text{耐蝕性 (sec.)} \end{cases}$

耐蝕性は膜厚が厚くなると電解時間に影響される。

3.3 耐摩耗性

3.3.1 耐摩耗性と電解時間との関係

膜厚や耐蝕性程著しくなく電解時間の経過と共に次第に増加率が低下する。

3.3.2 比耐摩耗性と電解時間との関係

膜厚 1 μ に対する耐摩耗性は電解時間が長くなる程著るしく良くなる。

本報に於ては電解時間及び電解液濃度を変えて皮膜の諸性質に及ぼす影響を論じたが、冒頭に述べた如く、皮膜生成の他の因子である電圧、液温等によつても可成り電解時間の影響が變つて来るものと思われる。特に電圧は第 1 報に於ても観える如く、濃度よりも寧ろ大きな影響を及ぼす因子であると思われるので次の機会に実験を行い続報として発表したいと思う。

(イ) (軽金属) No. 4, 1952. p 85.

(112よりつづく)

同様アルミニウムは何等の変化もなく、鉄は良い結果を得ることが出来なかつた。

3・5 総括

重量増加、抗張力、伸の試験から水蒸気に対してアルミニウムの耐蝕性は優れていることがわかる。而しその耐蝕性にも既に述べた如く 2 つの集団に分れて居り、高純度アルミ (99.8%, 99.7%) 及び 52S は、外面状況並び重量増加、抗張力伸試験から見て申し分ないと云える。56S, 3S, 99.0%Al はその点外面状況や重量増加試験では幾分劣るも、機械的性質においては殆んど影響をうけぬことがわかる。耐蝕性の点から 56S の如き 2 相が共存するものと及び不純物としての Fe, Cu の多いものは好ましくない。その含量について耐蝕性に及ぼす影響は今後の実験により明らかにしたい。銅及び真鍮については以上 3 種の試験からアルミニウムと同等或ひはそれより良好な材料である鉄は何れの試験においても水蒸気用導管材料として余り好ましいものではない。

水蒸気処理が連続的に行なわれた場合、その結果を予想すると、各種合金共にその耐蝕性は、遙かに良好な成績を示すだろうことが考えられる。腐蝕生成被膜の保護効果が失われることがないからである。而し水蒸気用導管として実際に使用される際は水蒸気の断続が考えられるので、本実験の結果は充分参考になるものと思う。

4. 結 語

(1) 水蒸気用導管材料の見地からアルミニウムを鉄と比較した場合、その耐蝕性は遙かに秀れていることが実証された。銅及び真鍮はアルミニウムと同等或ひは幾分優る。

(2) 各種アルミニウム合金の成分上の変異はその耐蝕性を大きく左右するが、2 相共存のもの又不純物として含まれる鉄、銅についても考慮される可きである。

(3) 高純度のアルミ程その耐蝕性は良いが、水蒸気に対して 52S が次いで秀れていることは予期しなかつた。

(4) 水蒸気の腐蝕作用について、不純物の含量が及ぼす影響を更に調べるため今後の実験を続ける。

5. 註

(1) Metals Handbook (1948), 7920

(2) G. Tammann, W. Köster, Z. Anorg. Chem., 123 (1922), 1960

(3) C. Wagner, K. Gviinewald, Z. Phys. Chem., B 40 (1938), 455