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6報)

硫酸皮膜の交流電解における電解電圧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 ALUMINUM (PART 4)

EFFECT OF VOLTAGE AND CONCENTRATION OF ELECTROLYTE IN ALTERNATING CURRENT SULPHURIC ACID PROCESS.

国 本 隆*
TAKASHI KUNIMOTO
池 田 栄 三
E I Z O I K E D A
西 邑 弘
HIROSHI NISHIMURA

In the Part 1, Part 3 of this report, we discussed the effects of working-condition in direct current sulphuric acid process. Now, we shall develop our experiments into the region of alternating current sulphuric acid process. In this part, we report the effects of voltage and concentration of electrolyte. In this experiments, the current is A. C. only and the factors not examined are held in constant, i. e., temperature is $15 \pm 1^\circ\text{C}$, and time is 40 minutes. The inspection methods for the properties of oxid film are the methods specified in JIS P 10431, 1951, which were used in the preceding experiments.

The results of experiments are as follows.

- (1) The relation between thickness of film and voltage and concentration is shown by following experimental formula. (See Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5, and Table 1.)

$$T = 1.6e^{(0.0052C^{0.829} + 0.032)V}$$

$$\left(\begin{array}{l} 10 < C < 30 \\ 10 < V < 20 \\ \text{Time: 40mins.} \end{array} \right) \quad \begin{array}{l} T = \text{Thickness } (\mu) \\ C = \text{Concentration } (\%) \\ V = \text{Voltage } (V) \end{array}$$

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

$$T = 1.8 + 0.35W/40\text{mins.}$$

$$\left(\begin{array}{l} 10 < V < 20 \\ 0.5 < A/\text{dm}^2 < 1.8 \\ \text{Time: 40mins.} \end{array} \right) \quad W = A/\text{dm}^2 \times V$$

- (3) The relation between corrosion resistance and voltage and concentration is shown by following experimental formula. (See Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9, Fig. 10 and Table 2.)

$$S = (852e^{0.030C})e^{0.075V}$$

$$\left(\begin{array}{l} 10 < C < 25 \\ 10 < V < 20 \\ \text{Time: 40mins.} \end{array} \right) \quad S = \text{Corrosion Resistance (Sec.)}$$

- (4) The relation between thickness of film and corrosion resistance is shown by following experimental formula. (See Fig. 11.)

$$S = 17.7T^{0.633} - 10$$

$$[3 < T < 15]$$

- (5) The relation between abrasion resistance and voltage and concentration is shown by following experimental formula. (See Fig. 12, Fig. 13, Fig. 14 and Table 3.)

$$A = 3.0e^{(0.127 + 0.049C)V}$$

$$\left(\begin{array}{l} 10 < C < 30 \\ 10 < V < 20 \\ \text{Time: 40mins.} \end{array} \right) \quad A = \text{Abrasion Resistance (sec.)}$$

- (6) The relation between abrasion resistance and thickness of film is shown by following experimental formula. (See Fig. 16.)

$$A = 30T - 100$$

$$[3 < T < 15]$$

- (7) The relation between abrasion resistance and electric power is shown by following experimental formula. (See Fig. 16.)

$$A = 10W - 50$$

$$\left(\begin{array}{l} 10 < V < 20 \\ 0.5 < A/\text{dm}^2 < 1.8 \\ \text{Time: 40mins.} \end{array} \right)$$

- (8) Specific abrasion resistances (abrasion resistance for unit thickness of film) are less than $1/2$ of D. C. process. And then, maximum values of them change their place toward the dilute side of concentration as voltage rises. (See Fig. 15.)

1. 緒 言

この報告のオ 1, 2, 3 報^{1), 2), 3)}においては、硫酸皮膜の直流電解における電解条件のうち、皮膜の諸性質に大きな影響を及ぼすと思われる主要因子である、電圧、電解液濃度、電解時間及び液温を変化させた場合の皮膜の諸性質を、JIS 検査法によつて測定し、それらの間の関係についていくらかの関係式を導き得た。

以下の報告では今までの直流電源を交流電源にかえて実験を行った。交流電解では陽極酸化の電流効率、極性の交互変換等のために、生成する皮膜の諸性質が自ら直流電解によるものと相違すると思われる。よつて前報までに行つたのと同様の実験を交流電解の皮膜について行い、前報までの結果と併せて次に実験を行う予定の交直重量電解法の基礎資料とすることを目的とした。

この報告では直流電解の場合と同様に先づ電解電圧と電解液濃度の影響を検討することとし、電解電圧を10～20 V、電解液濃度を10～30%の間に变化させて試料を調製し、JIS P10431, 1951陽極処理皮膜検査方法によつて膜厚、耐蝕性及び耐摩耗性を測定した。

2. 実験試料及び実験装置

使用した試料は直流電解の場合と同一成分の99.3%純アルミニウムであつて、その寸法は50×100mmとした。

第1図 実験装置

Fig. 1 Equipment for A. C. Anodizing

この試料を両極としてオ 1 図の如き装置を用いて交流電解を行った。電解の方法は電解を始めてから 2 分間で 0 V から所定の電圧まで上昇させ、その後 40 分間電圧を常に一定に保ちつつ電解し、電解後は十分水洗した後染色を行わず、圧力 45 lb/□" で 30 分間蒸気処理を行った。

電解中は他の因子の影響を出来るだけ少くするように努め、液温は冷却水によつて常に $\pm 1^{\circ}\text{C}$ に保ち、電極間距離を 150 mm とした。

皮膜の諸性質の測定は両極に用いた試料の相対する面についてのみ行うこととした。

3. 実験及び実験結果

3.1 実験Ⅱ 電流密度の変化

各条件における電流密度の変化はオ 2 図に示す通りで

ある。電流密度 (A/dm^2) は 40 分電解中の平均電流密度を示す。

第2図 電圧濃度の変化による電流密度の変化

Fig. 2 Relation between Current Density and Voltage and Concentration

3.2 実験Ⅲ 膜厚に及ぼす電圧濃度の影響

3.2.1 実験結果

各条件の膜厚測定結果はオ 3 図に示す通りである。

第3図 膜厚に及ぼす電圧濃度の影響

Fig. 3 Effect of Voltage and Concentration on Thickness of Film

3.2.2 実験結果の考察

オ 3 図に示されたように交流電解においても直流電解の場合と同様に膜厚は各濃度において電圧と指数函数的な関係を有し、次の一般式で表わせる。

$$T = a \cdot 1.2 e^{b \cdot 2v} \dots\dots\dots (1.1)$$

すなわち膜厚の対数と電圧との関係を求めると才4図

第4図 膜厚の対数と電圧濃度との関係

Fig. 4 Relation between Logarithm of Film Thickness and Voltage and Concentration

のように濃度によつて傾を異にした直線となる。この図より式(1.1)の“膜厚係数” $a_{1.2}$ 、 $b_{1.2}$ を求めると、才1表の通りとなる。即ち $a_{1.2}$ は各濃度に対し大体一定の値(平均1.60)を示した。(直流電解の場合はこの値は1であつた。)

第1表 各濃度の“膜厚係数” $a_{1.2}$ 、 $b_{1.2}$

Table. 1 “Coefficient of Film-thickness”
 $a_{1.2}$ 、 $b_{1.2}$ for various concentration.

Concentration %	$a_{1.2}$	$b_{1.2}$
10	1.80	0.0693
15	1.76	0.0769
20	1.46	0.1012
25	1.49	0.1083
30	1.51	0.1194
Mean	1.60	

第5図 “膜厚係数” $b_{1.2}$ と濃度との関係

Fig. 5 Relation between Coefficient of Film Thickness and Concen

“膜厚係数” $b_{1.2}$ は各濃度により才5図に示すような変化をする。これは直流電解の場合と全く同様に電解液の濃度が濃くなると電気伝導度が上昇しそのために電流密度が増加するからであると思われる。才5図から電解液濃度と“膜厚係数” $b_{1.2}$ との関係を求めると関係式(1.2)を得る。この式から見ても直流電解の場合と同傾向の関係を有する事が明らかである。即ち

$$b_{1.2} = 0.0052 c^{0.829} + 0.032 \dots \dots \dots (1.2)$$

但し c = 電解液濃度 (%)

(1.1) 及び (1.2) 式より

$$T = 1.6 e^{(0.0052 c^{0.829} + 0.032) v} \dots \dots \dots (1.3)$$

但し $\begin{cases} 10 < C < 30 \\ 10 < V < 20 \\ \text{電解時間40分} \end{cases}$

才5図に見られる様に交流電解の場合でも直流電解の場合と同様に電解液の濃度が15%のとき“膜厚係数” $b_{1.2}$ が異常に小さいことが認められる。従つてこの現象は電流の種類には無関係なもので、15%における硫酸の侵蝕性が異常に大きいことを示すものであると思われる。

才1報に述べたように直流電解の場合は膜厚は電流密度とよりも寧ろ電流密度×電圧、即ち電力と比例的な関係を有して居た。交流電解の場合にもこの膜厚と電力との関係は才6図に示されるように比例的な関係を有する

第6図 膜厚と電力との関係

Fig. 6 Relation between Thickness of Film and Electric Power

もので、実験式で表わせば次の通りとなる。

$$T = 1.8 + 0.35W / 40分 \dots\dots\dots (1.4)$$

但し $\left\{ \begin{array}{l} 10 < V < 20 \\ 0.5 < A/dm^2 < 1.8 \end{array} \right\} \begin{array}{l} T = \text{膜厚 } (\mu) \\ W = A/dm^2 \times V \end{array}$

この式からもわかるように膜厚は電解液硫酸の濃度に関係なく電力に比例して増加するもので、このことは硫酸の濃度によつて変化する“膜厚係数”は直流、交流電解の別を問はず硫酸濃度の差異によりその電気伝導度が変化するために電流密度が変化すると云う事実に対応するものである。

次に交流電解の場合の膜厚電力の関係と直流、電解の場合のそれとを比較して、膜厚に対する電力効率を検討して見よう。才6図に挿入した鎖線は直流40分電解の場合の関係であり、点線は直流20分電解の場合の関係である。(才2報参照)

今、交流電解の場合は品物が陽極として酸化される時間は全電解時間の半分でこの場合20分である。また直流20分電解の場合は才2報で述べたように $T = 2.4 + 0.22W$ の関係を示す。この関係式を式(1.4)と比較して見れば直ちにわかるように、5 W/dm² までは直流電解の方が効率が良いが、電力が大となるに従つて交流電解の方が効率が良くなる。これは交流を用いて電解すると品物が陰極となつたときに皮膜の破壊が助長せられて、皮膜生成時の電解液との接触を良好にし膜厚の増加を助けるものであると思われる。従つて出来た皮膜は粗鬆であつて、同じ膜厚であつてもその耐蝕性、耐摩耗性は直流皮膜より遙かに劣つてゐるのである。

3.3 実験XIV 耐蝕性に及ぼす電圧、濃度の影響

3.3.1 実験結果

各条件の耐蝕性測定結果は才7図に示す通りである。

第7図 耐蝕性と電圧との関係

Fig. 7 Relation between Corrosion Resistance and Voltage

3.3.2 実験結果の考察

耐蝕性も膜厚と同様に指数函数的関係を示した。直流電解の場合と比較すると、交流電解による皮膜は電解条件による耐蝕性の変化が比較的少なく電圧や濃度を高めても耐蝕性は直流電解の場合程著しく改良されない。

第8図 耐蝕性の対数と電圧との関係

Fig. 8 Relation between Logarithm of Corrosion Resistance and Voltage

才7図の耐蝕性を対数で表わすと才8図の如き直線的な関係となる。これより濃度、電圧と耐蝕性との関係式を求めると

$$S = a_{2.2} e^{b_{2.2} v} \dots\dots\dots (2.1)$$

で表わされ、“耐蝕性係数” $a_{2.2}$ 、 $b_{2.2}$ を各電解液濃度別に計算した結果は才2表に示す通りとなる。この表に見られる通り、交流電解では係数 $a_{2.2}$ は濃度によつて変化し、 $b_{2.2}$ は濃度による変化が少なく、濃度30%の場合を除き平均を示した。

第2表 各濃度の“耐蝕性係数” $a_{2.2}$ 、 $b_{2.2}$

Table. 2 “Coefficient of Corrosion Resistance” $a_{2.2}$ 、 $b_{2.2}$ for various Concentration

Concentration %	$a_{1.2}$	$b_{1.2}$
10	12.0	0.0732
15	12.6	0.0764
20	16.3	0.0762
25	18.3	0.0755
30	21.5	0.0567
Mean		0.0753

註・ $b_{2.2}$ の平均は30%を除く。

係数 $a_{2.2}$ と電解液濃度との関係は才9図の通り指数函数的なもので $a_{2.2}$ の対数をとれば才10図の通り直線となる。

第9図 “耐食性係数” $a_{2.2}$ と濃度との関係Fig. 9 Relation between Coefficient of Corrosion Resistance $a_{2.2}$ and Concentration 第10図 “耐食性係数” $a_{2.2}$ の対数と濃度との関係Fig. 10 Relation between Logarithm of Coefficient of Corrosion Resistance $a_{2.2}$ and Concentration

これより関係式を求めると、

$$a_{2.2} = 8.52c^{0.030c} \quad \text{..... (2.2)}$$

但し $S = \text{耐蝕性 (秒)}$

となる。式 (2.1)、(2.2) より

$$S = (8.52e^{0.030c})e^{0.075v} \quad \text{..... (2.3)}$$

$$\text{但し } \begin{cases} 10 < C < 25 \\ 10 < V < 20 \\ \text{電解時間40分} \end{cases}$$

直流電解の場合と耐蝕性の関係式を比較すれば、直流電解の場合は a_2 は各濃度に対して一定の値6.8をとり、 b_2 が濃度によって変化し、その変化によって耐蝕性 S が著るしく変化する傾向を示した。従つて直流電解では電解液濃度の変化、即ち電流密度の変化によって耐蝕性が大いに左右されたのであるが、交流電解の場合には上述の如く係数 $a_{2.2}$ が濃度によって変化し $b_{2.2}$ は一定で、耐蝕性に対する濃度の影響も直流電解の場合程著るしくはないのである。

次に膜厚と耐蝕性との関係を図示すれば才11図(実線)の如くなる。図中に挿入した点線は直流電解の場合のも

第11図 膜厚と耐食性との関係

Fig. 11 Relation between Film Thickness and Corrosion Resistance

のである。この図より明らかな如く交流電解の場合は直流電解の場合(才1報、才9図)に較べて電解条件の相違による点のばらつきが大きいのである。この図より関係式を求めると次式のようになる。

$$S = 17.7T^{0.633} - 10 \quad \text{..... (2.4)}$$

但し $T = \text{膜厚}(\mu)$
 $3 < T < 15$ $S = \text{耐蝕性(秒)}$

また同一膜厚に対する耐蝕性は膜厚 5μ までは交流電解の方が良好であるが、 5μ 以上では直流電解の方が非常に良くなる。この現象は著者等が「アルマイトの染色性と光沢度に関する研究」(才2報)4) に於て指摘したように直流電解の場合は陽極附近に硫酸イオンが引きよせられて硫酸濃度が高くなっているため、交流電解の場合よりも生地や皮膜の侵蝕が甚だしいと推測されるから膜厚の薄い場合には交流皮膜の方が光沢も良く、また耐蝕性も良好であるが、膜厚が厚くなるに従つて交流による皮膜は前述の如く皮膜が粗鬆になる程度が直流による皮膜より大きいので膜厚の増加に対する耐蝕性の増加率が悪くなるものであると思われる。

3.4 実験XV 耐摩耗性に及ぼす電圧、濃度の影響

3.4.1 実験結果

各条件の耐摩耗性測定結果は才12図の通りである。

3.4.2 実験結果の考察

耐摩耗性は直流電解においては電解条件、殊に電圧の上昇によつて急激に良好となり、各電解条件との間に簡単な関係式を導き出すことが出来なかつた。

交流電解においては直流電解の場合程著るしい変化がなく、才12図の如く膜厚や耐蝕性と同じく指数函数的関

第12図 耐摩耗性と電圧との関係
Fig. 12 Relation between Abrasion Resistance and Voltage

係を示した。即ち耐摩耗性の対数と電圧の関係を図示すれば才13図の如く各濃度別に直線となる。これよりこの関係は一般に次の関係式で表わされ、電解液の各濃度における”耐摩耗係数” $P_{1.2}$ 、 $q_{1.2}$ を求めると才3表の通りとなる。

第13図 耐摩耗性の対数と電圧との関係
Fig. 13 Relation between Logarithm of Abrasion Resistance and Voltage

$$A = P_{1.2} e^{q_{1.2} V} \dots\dots\dots (3.1)$$

但し A = 耐摩耗性 (秒)

才3表より見れば $P_{1.2}$ は各濃度とも殆んど一定であつて平均3.0である。”耐摩耗性係数” $q_{1.2}$ は濃度によつ

第3表 各濃度の”耐摩耗性係数” $P_{1.2}$ 、 $q_{1.2}$
Table. 3 ”Coefficient of Abrasion Resistance”
 $P_{1.2}$ 、 $q_{1.2}$ for various Concentration

Concentration %	$P_{1.2}$	$q_{1.2}$
10	2.95	0.1810
15	3.20	0.201
20	3.10	0.227
25	3.24	0.041
30	2.71	0.271
Mean	3.04	

て変化するもので、その関係は才14図の如く直線的であり、次式によつて表わされる。

第14図 耐摩耗性係数 $q_{1.2}$ と濃度との関係
Fig. 14 Relation between Coefficient of Abrasion Resistance $q_{1.2}$ and Concentration

$$q_{1.2} = 0.127 + 0.049 C \dots\dots\dots (3.2)$$

式 (3.1)、(3.2) より耐摩耗性と電解条件との関係を求めると、次の関係式を得る。

$$A = 3.0 e^{(0.127 + 0.049 c) V} \dots\dots\dots (3.3)$$

但し $\begin{cases} 10 < C < 30 \\ 10 < V < 20 \end{cases}$
電解時間40分

直流電解の場合に依つて比耐摩耗性を各条件について求めると、才15図の通りとなる。

この比耐摩耗性は直流電解の場合のそれと比較して非常に悪く約1/2以下であつて、耐蝕性と併せて考えて交流による皮膜の粗鬆さが禍するものであると思われる。又比耐摩耗性は直流電解の場合と同様に電圧が大きくなる程良好となり、直流の場合程顕著ではないが極大値を有する曲線となり、その極大値は電圧の上昇に従つて漸次電

解液の濃度の低い方向に移動する傾向を示すことも直流電解の場合と同様である。

交流電解の場合は耐摩耗性と電圧、濃度との関係は膜厚のそれと類似して居るので、膜厚と耐摩耗性の関係を求めると才16図のように比例的な関係が得られる。

第16図 耐摩耗性と膜厚及び電力との関係
Fig. 16 Relation between Abrasion Resistance and Film Thickness and Electric Power

此の関係を式で表わせば次の如くなる。

$$A = 30T - 100 \quad (3.4)$$

但し $3 < T < 15$

更に耐摩耗性と電力との関係を求めると次の式で表わされる直線的な関係となる。

$$A = 10W - 50 \quad (3.5)$$

$$\text{但し } \left[\begin{array}{l} 10 < V < 20 \\ 0.5 < A/\text{dm}^2 < 1.8 \end{array} \right] \quad W = A/\text{dm}^2 \times V$$

電解時間 40 分

この関係を才16図の下スケールで図示する。

直流電解では電力と耐摩耗性との関係は各濃度によって異なり、特に濃度20%のときが同一電力に対する耐摩耗性が最良であつたが、交流電解の場合は濃度に殆んど関係なく電力に耐摩耗性が比例すると云う結果を示している。

4. 結 論

硫酸皮膜の交流電解における電解条件のうち、電解電圧と電解液濃度とが皮膜の諸性質に及ぼす影響を検討した結果、交流電解は直流電解に比して皮膜の諸性質が悪く特に耐蝕性、耐摩耗性においてその差が著しい。皮膜の諸性質と電圧、濃度との間には直流電解と略々同様の関係があり、その間に簡単な関係式を導き得た。

特に直流電解と異なる顕著な点は直流電解では電圧、濃度の変化により耐摩耗性が著しく変化し、一定の関係式を見出すことが出来なかつたが、交流電解では耐摩耗性も、膜厚、耐蝕性と同様な傾向を示し、その間の関係式を簡単に導く事が出来た。

実験結果を要約すれば、硫酸交流皮膜において電解液温 $15 \pm 1^\circ\text{C}$ 電解時間40分の場合圧力 $45 \text{ lb}/\text{in}^2$ で30分間蒸気処理後の皮膜の諸性質に及ぼす電解電圧及び電解液濃度の影響は次の通りである。

4.1 膜 厚

4.1.1 膜厚と電解電圧及び電解液濃度との関係

$$T = 1.6 e^{(0.0052c^{0.829} + 0.032)v}$$

$$\text{但し } \left[\begin{array}{l} 10 < C < 30 \\ 10 < V < 20 \\ \text{電解時間 20 分} \end{array} \right] \quad \begin{array}{l} T = \text{膜厚 } (\mu) \\ C = \text{濃度 } (\%) \\ V = \text{電圧 (ボルト)} \end{array}$$

4.1.2 電力と膜厚との関係

$$T = 1.8 + 0.35W/40\text{分}$$

$$\text{但し } \left[\begin{array}{l} 10 < V < 20 \\ 0.5 < A/\text{dm}^2 < 1.8 \\ \text{電解時間 40 分} \end{array} \right] \quad W = A/\text{dm}^2 \times V$$

(P58へつづく)

(P72より)

4.2 耐 蝕 性

4.2.1 耐蝕性と電解電圧及び電解液濃度との関係

$$S = (8.52e^{0.030c}) e^{0.075v}$$

$$\text{但し } \left\{ \begin{array}{l} 10 < C < 25 \\ 10 < V < 20 \\ \text{電解時間40分} \end{array} \right\} S = \text{耐蝕性 (秒)}$$

4.2.2 膜厚と耐蝕性との関係

$$S = 17.7T^{0.633} - 10$$

$$\text{但し } [3 < T < 15]$$

4.3 耐摩耗性

4.3.1 耐摩耗性と電解電圧及び電解液濃度との関係

$$A = 3.0 e^{(0.127 + 0.049c) v}$$

$$\text{但し } \left\{ \begin{array}{l} 10 < C < 30 \\ 10 < V < 20 \\ \text{電解時間40分} \end{array} \right\} A = \text{耐摩耗性 (秒)}$$

4.3.2 膜厚と耐摩耗性

$$A = 30T - 100$$

$$\text{但し } [3 < T < 15]$$

4.3.3 電力と耐摩耗性

$$A = 10W - 50$$

$$\text{但し } \left\{ \begin{array}{l} 10 < V < 20 \\ 0.5 < A/\text{dm}^2 < 1.8 \\ \text{電解時間40分} \end{array} \right\}$$

4.3.4 此耐摩耗性と電解電圧及び電解液濃度との関係

比耐摩耗性は直流電解の場合の約1/2以下で、同様に電圧の大なる程良好であり、その極大値は電圧の増加と共に濃度の小なる方向に移動する傾向がある。

- 1) 国 本 隆 軽金属 No.4 (昭27) P85
- 2) 国 本 隆 軽金属 No.5 (昭27) P104
- 3) 国 本 隆 軽金属 No.6 (昭28) P87
- 4) 国 本 隆 軽金属 No.3 (昭27) P57