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5報)

硫酸皮膜の交流電解における電解時間及び電解液の濃度の影響について

EFFECTS OF WORKING-CONDITION ON PROPERTIES OF ANODIC OXID FILM ON ALUMINUM (PART 5)

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

國 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 4 of this report, we discussed about the effects of voltage and concentration on the properties of anodic oxid film which is formed by the alternating current sulphuric acid process for 40 minutes. In succession to the preceding experiments, We examined in this report the effects of time and concentration on properties of anodic oxid film in alternating current sulphuric acid process. In this experiments, time is varied from 20 to 60 minutes, concentration is varied from 10 to 30% and the other factors are held in constant, i.e., voltage is 15V, and, and temperature of bath is $15^{\circ} \pm 1^{\circ} \text{C}$. 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 time and concentration is shown by following experimental formula. (See Fig. 1., Fig. 2, Fig. 3 and Table 2.)

$$T = (0.037C + 0.056)t + 0.05C + 1.1$$

$$\left(\begin{array}{l} 10 < C < 30 \\ 20 < t < 60 \end{array} \right) \left[\begin{array}{l} T = \text{Thickness } (\mu) \\ C = \text{Concentration } (\%) \\ t = \text{Time (min.)} \end{array} \right]$$

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

$$T = (0.0065t + 0.09)W + 0.035t + 0.6$$

$$\left(\begin{array}{l} 10 < C < 30 \\ 20 < t < 60 \\ 0.6 < A/\text{dm}^2 < 1.4 \end{array} \right) [W = \text{Electric Power (A/dm}^2 \times V)]$$

- (3) The relation between corrosion resistance and time and concentration is shown by following experimental formula. (See Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8 and Table 4.)

$$\frac{1}{S} = a_{5.2} \frac{1}{t} + b_{5.2}$$

$$\left(\begin{array}{l} 10 < C < 30 \\ 20 < t < 60 \end{array} \right) [S = \text{Corrosion Resistance (Sec.)}]$$

Coefficients, $a_{5.2}$ and $b_{5.2}$ vary with concentration as shown in Fig. 8.

- (4) The relation between abrasion resistance and time and concentration is shown by following experimental formula. (See Fig. 9, Fig. 10 and Table 5.)

$$A = (0.21C - 0.7)t - 2(C + 1)$$

$$\left(\begin{array}{l} 10 < C < 30 \\ 20 < t < 60 \end{array} \right) [A = \text{Abrasion Resistance (sec.)}]$$

- (5) The relation between abrasion resistance and thickness of film is shown by the same experimental formula as reported in the Part 4 of this report. (See Fig. 13.)

$$A = 30T - 100$$

$$(3 < T < 15)$$

- (6) The relation between abrasion resistance and electric power is shown by following experimental formula. (See Fig. 11, Fig. 12 and Table 6.)

$$A = (0.313t - 2)W - 2(0.7t + 1)$$

$$\left(\begin{array}{l} 10 < C < 30 \\ 20 < t < 60 \\ 0.6 < A/\text{dm}^2 < 1.4 \end{array} \right)$$

- (7) Specific abrasion resistance increases with time and concentration.

(See Fig. 14.)

* 株式会社大阪アルミニウム製作所 技術課長
Chief Engineer of Osaka Aluminium Works Ltd.

1. 緒 言

前回⁴報¹)に於ては硫酸交流電解の電解電圧、電解液濃度の影響を電解時間40分の場合について検討した。本報告では才²報²)で硫酸直流電解について行つたと同様に硫酸交流電解の時の電解時間および電解液濃度の影響を、その他の条件、即ち電解電圧、液温を一定として検討することとした。

2. 実験方法

試料は前報までに使用したものと同一成分の99.3%純アルミニウム硬質板で、寸法は $0.8 \times 50 \times 100$ mmである。電解装置は前報と同じものを用い、この実験で変化させる因子である電解時間は20~60分の間に、濃度は10~30%の範囲に変化せしめ、その他の因子はすべて一定に保つた。すなわち電解電圧は電解開始より2分間で0Vから15Vまで上昇せしめ、その後所定時間15V一定に保つた。また電解液温は冷却水を通じて、つねに $15 \pm 1^\circ\text{C}$ に調節し、電極間距離は150mmとして電解した。電解後は、前報の通り十分水洗したのち、染色を行わず、圧力 $45\text{lb}/\text{in}^2$ で30分間蒸気処理を行つた。

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い、JIS P 10431, 1951に規定された陽極処理皮膜検査方法によつて膜厚、耐蝕性、耐摩耗性を測定し、各条件の影響を検討した。

3. 実験および実験結果

3. 1. 実験 XVI 電流密度の変化

各条件における電流密度の変化および電力は才¹表に

示す通りである。

第1表 電流密度と電力

Table 1. Current Density and Electric Power

Conc. of $\text{H}_2\text{SO}_4\%$	10	15	20	25	30
Current Density (A/dm^2)	0.65	0.74	0.90	1.22	1.35
Electric Power (W)	9.8	11.1	14.9	18.3	20.3

3. 2. 実験 XVII 膜厚に及ぼす時間、濃度の影響

3. 2. 1. 実験結果

各条件の膜厚測定結果は才¹図に示す通りである。

3. 2. 2. 実験結果の考察

才¹図に示されるように膜厚は直流の場合と違って、時間の経過に従つて直線的に増加する傾向を示した。各濃度別に膜厚と電解時間との関係式を求めると、一般に

$$T = a_{3.2}t + b_{3.2}$$

なる直線の式を得る。ここに係数 $a_{3.2}$, $b_{3.2}$ は各濃度によつてその値が変化するもので、その値は濃度別に求めると才²表の通りとなる。 $a_{3.2}$, $b_{3.2}$ と電解液濃度

第2表 各濃度に対する係数 $a_{3.2}$ および $b_{3.2}$

Table 2. Coefficients $a_{3.2}$ and $b_{3.2}$ for various Concentrations.

Concentration (%)	$a_{3.2}$	$b_{3.2}$
10	0.083	1.7
15	0.103	1.6
20	0.120	2.1
25	0.140	2.5
30	0.163	2.6

第1図 膜厚におよぼす電解時間、濃度の影響
Fig. 1 Effect of Time and Concentration on Thickness of Film.

第2図 係数 $a_{3.2}$ と濃度との関係
Relation between Coefficient $a_{3.2}$ and Concentration.

第3図 係数 $b_{3.2}$ と濃度との関係
Fig. 3 Relation between Coefficient $b_{3.2}$ and Concentration.

第4図 膜厚と電力との関係
Fig. 4 Relation between Thickness of Film and Electric Power.

第5図 係数 $a_{4.2}$, $b_{4.2}$ と電解時間との関係
Fig. 5 Relation between Coefficients $a_{4.2}$, $b_{4.2}$ and Time.

との関係は才2図および才3図に示す如く、略々直線的な関係を有し、之を式に表わすと、

$$a_{3.2} = 0.037C + 0.056 \quad \text{.....(1.2)}$$

$$b_{3.2} = 0.05C + 1.1 \quad \text{.....(1.3)}$$

(1. 2), (1. 3) を (1. 1) に代入して

$$T = (0.037C + 0.056)t + 0.05C + 1.1 \quad \text{.....(1.4)}$$

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

膜厚の生長に対する時間の影響について直流電解の場合と交流電解の場合を比較すれば、前者は電解時間40分迄は膜厚が殆んど直線的に増加するが、その後時間の経過と共に増加率が減少して漸次一定値に近づく傾向を示したが、後者は才1図の如く電解時間が60分に至るも猶直線的な増加を示した。これは交流電解の場合は、極性が交互にかはるために皮膜が多孔質となるので、膜厚が厚くなつてもその生長に影響を及ぼさないためであると

第3表 各時間に於ける係数 $a_{4.2}$ および $b_{4.2}$

Table 3. Coefficients $a_{4.2}$ and $b_{4.2}$ for various Ti-mes.

Time (min.)	$a_{4.2}$	$b_{4.2}$
20	0.22	1.3
30	0.29	1.6
40	0.34	1.8
50	0.43	2.2
60	0.45	2.6

思はれる。

また膜厚と電力との関係を前報同様に求めると才4図に示す通り直流の場合と同様に各電解時間に於て電力と膜厚とは直線的関係を示し (1. 5) の一般式で表わされる。

$$T = a_{4.2}W + b_{4.2} \quad \text{.....(1.5)}$$

各電解時間の係数 $a_{4.2}$, $b_{4.2}$ の値は才3表に示す通りでその関係は才5図の通りである。才5図より

$$a_{4.2} = 0.0065t + 0.09 \quad \text{.....(1.6)}$$

$$b_{4.2} = 0.035t + 0.6 \quad \text{.....(1.7)}$$

(1.6), (1.7) を (1.5) へ代入して

$$T = (0.0065t + 0.09)W + 0.035t + 0.6 \quad \text{.....(1.8)}$$

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

3. 3. 実験 XVIII 耐蝕性に及ぼす時間、濃度の影響

3. 3. 1. 実験結果

電解液の硫酸濃度を10、15、20、25、30%、電解時間を20、30、40、50、60分に変化させたときの耐蝕性測定結果は才6図の通りである。

3. 3. 2. 実験結果の考察

才6図に示されたように耐蝕性は時間の経過に従つて膜厚の如く直線的には増加せず、漸次増加率が減少する傾向を示した。これは膜厚の項で述べたように交流電解の場合は極性が交互に変わるため皮膜が多孔質になって生長するため、膜厚の方は時間と共に直線的に増加するが耐蝕性はその多孔質のために時間に比例して増加しないものと思われる。また電解液の濃度が濃くなる程単位時

第6図 耐蝕性に及ぼす電解時間、濃度の影響
Fig. 6 Effect of Time and Concentration on Corrosion Resistance.

間に生成する皮膜の耐蝕性が良好となるのであるが、25%を越えると30%の方が却つて悪くなる傾向を示すのは直流電解の場合と同様であつて、結局硫酸の濃度が高くなり過ぎると見掛けの膜厚は増加しても、皮膜の溶出が劇しくなるので多孔性がひどくなるために耐蝕性は却つて25%の場合より悪くなるものと思はれる。従つて25%以上の濃度の電解液を使用することは交直何れの電流の場合においても好ましくない。

オ6図に見られるように耐蝕性と電解時間とは各濃度とも双曲線的関係にあるので、耐蝕性および電解時間のそれぞれの逆数をとつて、それらの関係を図示すれば、オ7図の如く濃度別に直線的関係となる。従つて次の関係式を得る。

$$\frac{1}{S} = a_{5.2} - \frac{1}{t} + b_{5.2} \dots\dots\dots (2.1)$$

第4表 各濃度に対する係数 $a_{5.2}$ および $b_{5.2}$

Table 4. Coefficients $a_{5.2}$ and $b_{5.2}$ for various Concentrations.

Concentration(%)	$a_{5.2}$	$b_{5.2}$
10	1.700	-0.008
15	0.933	-0.0006
20	0.733	0.0013
25	0.567	0.0027
30	0.667	0.0027

第7図 耐蝕性および時間の逆数の関係
Fig. 7 Relation between Reciprocal of Corrosion Resistance and that of Time.

$$\text{但し } \begin{cases} S = \text{耐蝕性(秒)} \\ t = \text{電解時間(分)} \end{cases}$$

係数 $a_{5.2}$, $b_{5.2}$ を濃度別に求めるとオ4表の如くなり、濃度との関係を図示すればオ8図の通りとなる。係数 $b_{5.2}$ が濃度15%以下で負数になるのは電解時間が20分ないし60分の範囲の傾きを示すからで、勿論電解時間が0に近附く場合、耐蝕性が0以下になることは考へられないのであつて、何処かで傾きが交つて0に近づくことになる筈である。またオ8図の曲線より係数 $a_{5.2}$, $b_{5.2}$ と濃度との関係を簡単式で表わすことは困難であるので、個々の濃度に依じてオ8図より係数を決定して(2.1)式に代入して用いるようにしなければならない。

3. 4. 実験 XIX 耐摩耗性に及ぼす時間、濃度の影響

3. 4. 1. 実験結果

各時間および濃度における耐摩耗性測定結果はオ9図の通りである。

3. 4. 2. 実験結果の考察

耐摩耗性は前報と同様に直流電解の場合に較べて、総体に低く、しかも各条件による差異が比較的少い。オ9図に見られるように、耐摩耗性は電解時間の経過とともに各濃度とも膜厚の場合と同様に直線的に増加する傾向を示し、次の関係式で表わせるのである。

$$A = p_{2.2}t + q_{2.2} \dots\dots\dots (3.1)$$

各濃度における係数 $p_{2.2}$, $q_{2.2}$ を求めるとオ5表に示す通りで、濃度と係数との関係はオ10図に示すように

第8図 係数 $a_{5.2}$ および $b_{5.2}$ と濃度との関係
Fig. 8 Relation between Coefficients $a_{5.2}$, $b_{5.2}$ and Concentration.

第9図 耐摩耗性に及ぼす電解時間、濃度の影響
Fig. 9 Effect of Time and Concentration on Abrasion Resistance.

第5表 各濃度に対する係数 $p_{2.2}$ および $q_{2.2}$

Table 5. Coefficients $p_{2.2}$ and $q_{2.2}$ for various Concentrations.

Concentration(%)	$P_{2.2}$	$q_{2.2}$
10	1.50	-18
15	2.26	-28
20	3.40	-44
25	4.60	-50
30	5.80	-60

直線的である。この関係を式に表わせば、

$$p_{2.2} = 0.21C - 0.7 \dots \dots \dots (3.2)$$

$$q_{2.2} = -2(C+1) \dots \dots \dots (3.3)$$

(3.2), (3.2) を (3.1) に代入して

$$A = (0.21C - 0.7)t - 2(C+1) \dots \dots \dots (3.4)$$

$$\left. \begin{array}{l} A = \text{耐摩耗性(秒)} \\ t = \text{電解時間(分)} \\ C = \text{濃度(\%)} \end{array} \right\} \text{但し}$$

また耐摩耗性と電力との関係を前報と同様に求めた結果、才11図の如く膜厚と同様に各電解時間別に電力に対

(左)第10図 係数 $p_{2.2}$ および $q_{2.2}$ と濃度との関係
Fig. 11 Relation between Coefficients $p_{2.2}$, $q_{2.2}$ and Concentration.

第11図 耐摩耗性と電力との関係

Fig. 11 Relation between Abrasion Resistance and Electric Power.

(左) 第12図 係数 $p_{3.2}$ および $q_{3.2}$ と時間との関係

Fig. 11 Relation between Coefficients $p_{3.2}$, $q_{3.2}$ and Concentration.

第13図 耐摩耗性と膜厚との関係

Fig. 13 Relation between Abrasion Resistance and Film Thickness.

第6表 各時間に対する係数 $p_{3.2}$ および $q_{3.2}$
Table 6. Coefficients $p_{3.2}$ and $q_{3.2}$ for various Times.

Time (min.)	$p_{3.2}$	$q_{3.2}$
20	4.2	-28
30	8.1	-48
40	10.8	-53
50	13.9	-77
60	16.6	-89

し耐摩耗性は比例関係を示し、次の式で表わされる。

$$A = p_{3.2}W + q_{3.2} \quad (3.5)$$

各時間の係数 $p_{3.2}$, $q_{3.2}$ の値は表6に示す通りで、時間と係数との関係を図示すれば、才12図の如くなる。この関係を式で表わせば、

$$p_{3.2} = 0.313t - 2 \quad (3.6)$$

$$q_{3.2} = -2(0.7t + 1) \quad (3.7)$$

(3.6), (3.7) を (3.5) 式に代入すれば、

$$A = (0.313t - 2)W - 2(0.7t + 1) \quad (3.8)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} A = \text{耐摩耗性(秒)} \\ t = \text{時間(分)} \\ W = \text{電力}(V \times A/dm^2) \end{array} \right\}$$

以上の如く膜厚と耐摩耗性とはその傾向が類似しているので、膜厚と耐摩耗性との関係を求めると、才13図の如くなり、前報に求めた関係式

$$A = 30T - 100 \quad (3.9)$$

但し $3 < T < 15$

に略々一致している。このことは電解時間による影響が殆んどないことを示している。

第14図 電解時間、濃度による比耐摩耗性の変化

Fig. 14 Variation of Specific Abrasion Resistance depended upon Time and Concentration.

また比耐摩耗性(単位膜厚に対する耐摩耗性)を各条件について求めると才14図の如くなる。図に示すように比耐摩耗性は各濃度とも時間の経過に従つて良好となる傾向を示し、直流電解に於ける時間の影響と同様に時間の因子が耐摩耗性を良好にするものと思われる。

4. 結 論

硫酸交流電解における電解時間、電解液濃度の皮膜諸性質に及ぼす影響を検討した結果、膜厚および耐摩耗性は電解時間と共に直線的に増加し、濃度の高いもの程増加率も大きく、また同一時間のものを比較すれば濃度の高いもの程常に良好であつた。しかし耐蝕性は時間の経

(P18へつゞく)

(P24より)

過と共に前二者の如く直線的には増加せず、漸次増加率が減少し、各濃度ともそれぞれ一定値に近づく傾向を示した。しかも一定時間電解したものを比較すれば25%までは濃度の高いもの程良いが、25%を越えると却つて悪くなる。この現象は前報の直流電解の場合においても指摘したところである。

直流電解と比較して特に顕著な相違は前報においても述べたように直流電解では電解時間および濃度の変化によつて耐摩耗性が著しく変化して、簡単な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は各濃度とも時間によつて直線的に増加するので非常に簡単な式にまとめることが出来たことである。

実験結果を要約すれば硫酸交流皮膜において電解液温 $15^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 、電圧15V一定の場合、圧力45lb/□"で30分間蒸気処理後の皮膜の諸性質に及ぼす電解時間および電解液濃度の影響は次の通りである。

4. 1 膜 厚

4. 1. 1 膜厚と電解時間および電解液濃度との関係

$$T = (0.037C + 0.056)t + 0.05C + 1.1$$

$$\text{但し } \begin{cases} 10 < C < 30 \\ 20 < t < 60 \end{cases} \quad \left[\begin{array}{l} T = \text{膜厚}(\mu) \\ C = \text{濃度}(\%) \\ t = \text{時間}(\text{分}) \end{array} \right]$$

4. 1. 2 膜厚と電力との関係

$$T = (0.0065t + 0.09)W + 0.035t + 0.6$$

$$\text{但し } \begin{pmatrix} 10 < C < 30 \\ 20 < t < 60 \\ 0.6 < A/\text{dm}^2 < 1.4 \end{pmatrix} \quad [w = \text{電力}(A/\text{dm}^2 \times V)]$$

4. 2 耐 蝕 性

4. 2. 1 耐蝕性と電解時間および電解液濃度との関係

$$\frac{1}{S} = a_{5.2} \frac{1}{t} + b_{5.2}$$

$$\text{但し } \begin{cases} 10 < C < 30 \\ 20 < t < 60 \end{cases} \quad \left[\begin{array}{l} S = \text{耐蝕性}(\text{秒}) \\ \text{係数 } a_{5.2}, b_{5.2} \text{ は濃度によつて異なる(才4表、才8図参照)} \end{array} \right]$$

4. 3 耐 摩 耗 性

4. 3. 1 耐摩耗性と電解時間および電解液濃度との関係

$$A = (0.21C - 0.7)t - 2(C + 1)$$

$$\text{但し } \begin{pmatrix} 10 < C < 30 \\ 20 < t < 60 \end{pmatrix} \quad [A = \text{耐摩耗性}(\text{秒})]$$

4. 3. 2 耐摩耗性と膜厚

$$A = 30T - 100 \quad (\text{前報通り})$$

$$\text{但し } [3 < T < 15]$$

4. 3. 3 耐摩耗性と電力

$$A = (0.313t - 2)W - 2(0.7t + 1)$$

$$\text{但し } \begin{pmatrix} 10 < C < 30 \\ 20 < t < 60 \\ 0.6 < A/\text{dm}^2 < 1.4 \end{pmatrix}$$

4. 3. 4 比耐摩耗性と電解時間および電解液濃度との関係
比耐摩耗性は電解時間および電解液濃度の増加とともに良好となる。

1) 国本 隆 軽金属 No.7 (昭28) P. 66

2) 国本 隆 軽金属 No.7 (昭27) P. 104