

論文

アルミニウム陽極酸化皮膜の加熱によるクラックの発生 (その場測定装置の開発と測定結果)

茅島正資*¹⁾ 蒔 正勝*²⁾Heat-induced cracking of anodic oxide films on aluminum
-An in situ measurement of the cracking temperature-

Masashi KAYASHIMA and Masakatsu MUSHIRO

Abstract Anodic oxide films formed on aluminum, which give the material good corrosion resistance, surface hardness, and feasibility for decoration, are apt to crack on heating. This study is concerned with an in-situ measurement of the cracking temperature using an acoustic emission (AE) sensor, which reveals a rise in the cracking temperature, accompanied by shortening of sealing time, lowering of bath temperature, thinning of the oxide films, and heightening of impressed voltage in the bath.

Keywords Crack, Alminum, Anodic coating, In-situ measurement, Sealing

1. はじめに

アルミニウム製品の一般的な表面処理法である陽極酸化処理では、電気化学的酸化反応によって陽極のアルミニウム表面に緻密な酸化皮膜が形成される。これによりアルミニウム製品の耐食性、硬さ、および耐摩耗性が向上する。また、この酸化皮膜は多孔性構造でかつ多くの場合透明であるので、細孔中に染料等を沈着させることによって、アルミニウム製品にメタリックな外観の着色を行うことができる。

しかし、陽極酸化皮膜は、このような長所がある反面、高温でクラックを発生しやすいという欠点を有している。クラックが発生すると耐食性や装飾的価値が低下するので、アルミニウム製品は加熱や使用環境が制約される。たとえば陽極酸化処理と封孔処理をした上にインクで文字や図案等を印刷するスクリーン印刷では、最後の焼付け塗装の加熱工程は120℃以下に制限されている。この他にも、食器などアルミニウム製品を加熱する必要がある場合も多く、高温でクラックを生じない技術の開発が求められている。

種々の条件で陽極酸化処理を施した多数の試験片に対

してクラックの発生する温度を調べ、クラックの発生を避けることのできる陽極酸化および封孔の処理条件を探索するには、クラック発生温度を正確にかつ効率的に測定できる装置が必要である。

従来、クラックの発生温度は、試験片を入れた加熱炉を一定温度まで昇温放冷後、目視でクラックの発生の有無を確かめるやり方で行われていたので、手間がかかる上に、精度の悪い値しか得られなかった。本研究では、材料が変形や破壊するとき固体内部で発生する弾性波を検出するAEセンサを利用して、クラック発生温度を精度良く、その場測定できる装置の開発を目的とした。またこの装置を使って、陽極酸化皮膜のクラック発生温度と陽極酸化・封孔処理条件との関係についても検討した。

2. 実験方法

2.1 クラック発生温度測定装置

今回、開発し実験に用いたクラック発生温度測定装置を図1に示す。測定装置は、加熱炉部分、AE計測装置、および記録計から構成される。AE計測装置(島津製作所SAE-1000A型アナライザ)と記録計は市販品である。表1にAE計測装置の仕様を示す。

開発した加熱炉部分は、加熱炉本体と試験片取付け部から構成される。試験片取付け部は、焼入れりボン(鋼)、

*¹⁾ 表面技術グループ*²⁾ 電子技術グループ

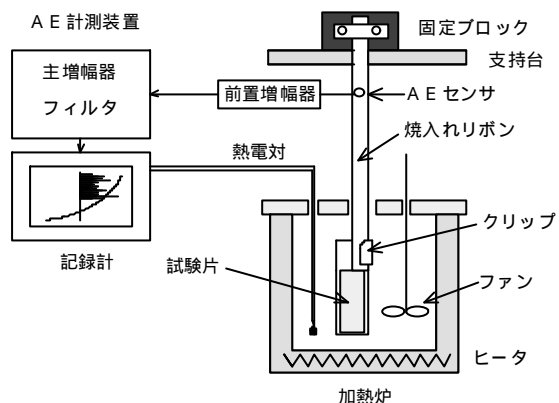


図1 クラック発生温度測定装置

表1 AE計測装置の仕様

AEセンサ	共振周波数	200kHz
前置増幅器	利得	40dB
主増幅器	利得	40dB
	分解能	0.25 μs
フィルタ	H P F	100kHz
	L P F	500kHz

固定ブロック、およびAEセンサの3つで構成される。焼入れリボンの一端は、金属ブロックに固定されており、AEセンサは、リボンの固定ブロック寄りの位置に軽量な金具で締め付け固定されている。こうすることによってAEセンサを炉外に出すことができ、AEセンサの使用温度80 以下の制約にかかわらず、測定温度を250 まで上げることができる。試験片は、リボンの先端にクリップで固定し、加熱炉内に挿入する。固定ブロックを支持台の適切な位置に置くことによって、加熱炉内の試験片の位置を調整できる。加熱炉は周囲を断熱材で覆い、また昇温中は炉内をファンで攪拌し、炉内温度むらが小さくなる工夫を施した。

加熱炉を徐々に昇温し試験片にクラックが発生すると、そのAE信号は焼入れリボン中を伝播しAEセンサに検出され、AE測定装置を介して記録計に出力される。クラック発生温度は、同時に記録される炉内熱電対からの温度データによって求めることができる。

2.2 検出可能性とノイズの影響の検討

AEセンサによってアルミニウム陽極酸化皮膜のクラック発生が検出できるかと環境ノイズの影響がどの程度あるかについて調べた。

開発した測定装置のAE信号の応答が試験片のクラック発生に実際に対応しているかを確認した。試験片を測定装置の加熱炉で昇温中、AE信号が発生した時点で昇温をやめ、放冷後、加熱炉から取り出し試験片にクラック

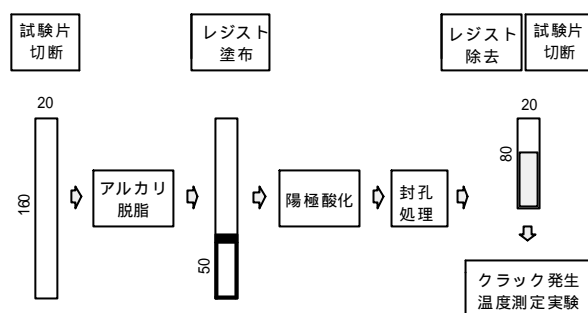


図2 試験片の処理手順

が生じているかを繰り返し観察した。次に、クラック発生以外の事象によってAE信号が発生しないかを確認するために、AE信号が発生する前に昇温をやめ、試験片にクラックが生じているか否かを観察した。

2.3 陽極酸化、および封孔処理の条件

クラック発生温度の測定実験には、純アルミニウム系半硬質材であるA1100P-1/2H材を使用した。図2に、実験に使用した試験片の処理手順を示す。試験片は、2 × 16cmに切断し、アルカリ脱脂後、端部に約2mmの幅でレジストインク(花見化学873)でマスキングし、陽極酸化を行った。端部をマスキングしたのは、切断時の残留応力の影響を除くためである。陽極酸化は、150g/L硫酸溶液中、電圧一定の条件で、電解時間(皮膜厚さ)、電解電圧、および電解溶液温度を変えて行った。この試験片を封孔処理し、トルエンでレジストインク除去した後、測定実験に使用した。

2.4 皮膜厚さの影響の検討

電解時間を調整して8~21 μmの範囲の酸化皮膜の厚さの試験片を作成し、測定実験を行った。皮膜厚さの測定は、顕微鏡断面測定法で行った。操作条件は、電解温度20、電解電圧15V、封孔時間30分、電解時間0.5~1.4時間である。

2.5 電解電圧の影響の検討

電解温度5で、電解電圧を9~22Vの範囲で変化させ陽極酸化処理した試験片を作成し、測定実験を行った。その他の操作条件は、皮膜厚さ15 μm(電解時間1.0~9.5時間)、封孔時間30分である。

2.6 電解温度の影響の検討

皮膜厚さ15 μm(電解時間1.0~9.5時間)、電解電圧15V、および封孔時間30分の操作条件を固定し、電解温度を5~25の範囲で変化させ、試験片を作成し、測定実験を行った。

3. 結果および考察

3.1 検出可能性とノイズの影響

当初、封孔時間の短い試験片や、皮膜厚さの薄い試験片で、クラックの発生が検出できないものがあったが、加熱炉の昇温速度を上げることによって検出感度が改善され、クラック発生の検出可能範囲(皮膜厚さ 5 μm, 封孔時間 15分)を広げることができた。AEセンサで検出できないクラック発生事象があるのは、AEのエネルギーが小さいため、あるいはAEの周波数分布が、AEセンサの周波数特性と一致しなかったためと推測されるが、これについての確認実験は行っていない。また、環境ノイズの影響はほとんどみられなかった。

3.2 精度と効率性

開発した装置は従来法に比べて精度と効率性のいずれも著しく向上していることが示された。

同一条件で作成した試験片に対し、繰り返し測定を行ったところ、値のばらつきはおおよそ3以内であった。なお従来の炉中加熱後の目視によるクラック発生温度の測定方法では、実用的には5~10きざみでの試験しか行えない。

また、効率性については、本測定装置を用いた場合、1個の値を得るのに1個の試験片しか必要とせず、所要時間も10数分程度であった。ちなみに、従来法では、一般に複数の試験片を必要とし、測定時間も昇温放冷を何度か繰り返さなければならないので、数時間を要する。

3.3 皮膜厚さの影響

皮膜厚さの異なる試験片で行ったクラック発生温度測定の結果を図3に示す。皮膜厚さが大きくなるにつれてクラックの発生温度は、カーブを描いて低下している。温度低下の勾配は徐々に緩やかになり20 μm上ではほとんど発生温度の低下は見られず、クラック発生温度は125に収束しているように見える。

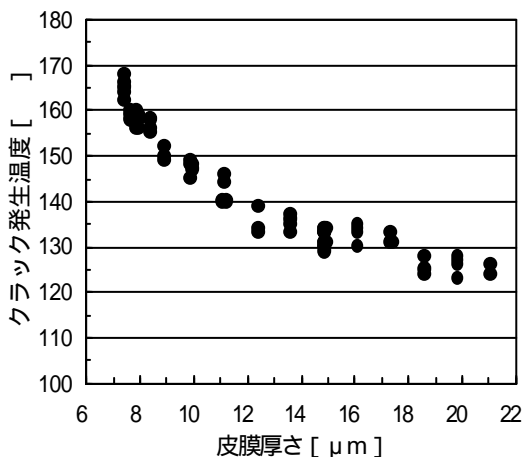


図3 皮膜厚さとクラック発生温度の関係

3.4 電解電圧の影響

電解電圧を変えて作成した試験片について行った測定実験の結果を図4に示す。電解電圧が高くなるにつれてクラック発生温度はほぼ直線的に増加しているが、16Vを超えると増加の割合がやや減少しており、19V以上になると発生温度のばらつきが大きくなった。

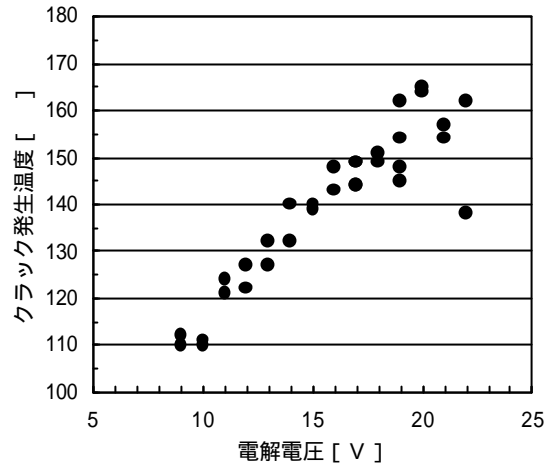


図4 電解電圧とクラック発生温度の関係

3.5 電解温度の影響

電解温度を変えて作成した試験片について行った測定実験の結果を図5に示す。測定データの最大と最小の差が20弱ではあったが電解温度が低いほどクラック発生温度が上昇する傾向が見られた。

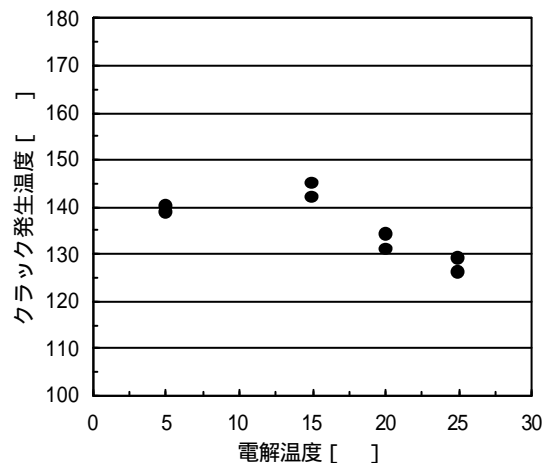


図5 電解温度とクラック発生温度の関係

3.6 封孔時間の影響

封孔時間を変えて作成した試験片の測定時間結果を図6に示す。封孔時間が15~30分までは封孔時間が長くなるほどクラック発生温度は直線的に低くなっているが、徐々に低下の割合が減少し、60分以上では、135付近

に収束している。

3.7 電解電圧の影響についての考察

皮膜厚さ、および封孔時間とクラックの発生温度との関係について得られた結果は、従来の説と一致する。しかし、電解電圧が高くなるにつれてクラック発生温度も上昇するとの結果は、従来の説とは反対である。以下、この結果について考察する。

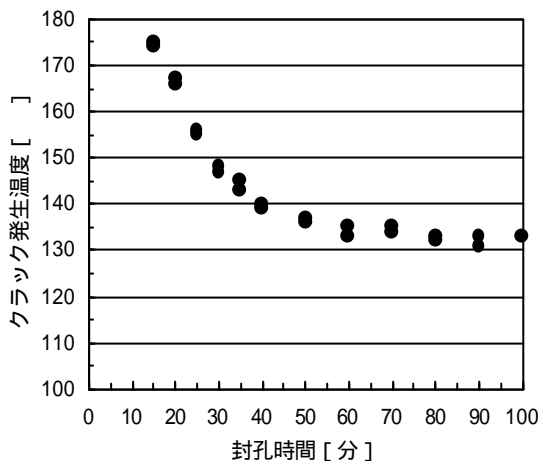


図6 封孔時間とクラック発生温度の関係

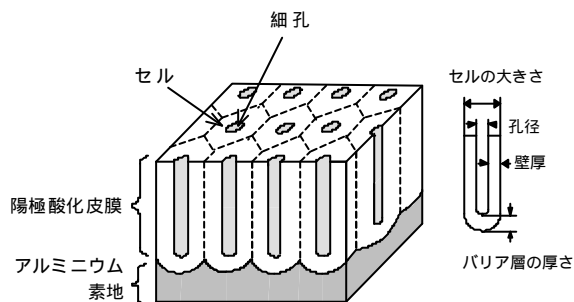


図7 アルミニウム陽極酸化皮膜の微細構造 (模式図)

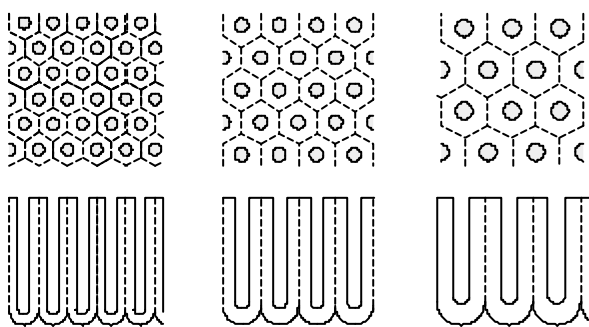


図8 電解電圧が皮膜の微細構造に与える影響(模式図)

加熱時にアルミニウムの陽極酸化皮膜にクラックを生じるのは、酸化皮膜と母材のアルミニウムの膨張係数が異なるためである。すなわち、酸化アルミニウムの線膨張係数 ($8.5 \times 10^{-6} / K$) に対して、アルミニウムの線膨張係数 ($23.5 \times 10^{-6} / K$) は約5倍の大きさである。陽極

酸化皮膜は、生成時に酸化皮膜が膨張するので圧縮応力が残留している。陽極酸化したアルミニウム試験片を加熱すると、温度上昇の初期はこの圧縮応力が緩和されるが、ある時点で引っ張り応力に変わり、破壊応力を超えてクラックを発生する。

アルミニウム陽極酸化皮膜は図7に示すように多孔質構造をしており、中央に細孔を有する六角形のセルを基本単位としている。セルの大きさと孔底のバリア層の厚さは、電解電圧によってほぼ直線的に増大するが、孔径は電解電圧によってほとんど変化しないことがわかっている。その結果、図8の模式図に示すように、電解電圧が増大すると、孔径に比して壁厚が大きくなり、酸化層の全体積に占める細孔容積の割合は小さくなる。一般にセラミックの焼結体では気孔率が大きくなるほど機械的強さが低下する。同様な機構で、電解電圧の上昇によって酸化皮膜の細孔容積率が低下し、このことが酸化皮膜の機械的な強度を増大させた結果、クラック発生温度が上昇したものと考える。

破壊応力は、純度や組織学的因子などによって大きく影響される。今回、試験したのは純アルミニウム系材料についてであるので、アルミニウム合金系の材料については異なる傾向を示す可能性が残されている。

4. まとめ

AEセンサをアルミニウム陽極酸化皮膜のクラック発生温度の測定に応用したその場測定装置を開発し、実際の測定に使用し、以下の結果を得た。

開発したクラック発生温度のその場測定装置は、精度と効率が優れており、クラック発生温度と陽極酸化・封孔処理諸条件との詳細な関係を調べることができた。

陽極酸化皮膜の厚さは厚くなるほど、また封孔時間は長くなるほど、クラック発生温度は低くなった。従来考えられていたのとは異なり、電解電圧を高くするほど、クラックの発生温度は高くなった。また、電解電圧を低くするほどクラックの発生温度が高くなる傾向が見られた。これは細孔容積率の低下が影響しているものと思われる。

参考文献

- 1) R.L.Coble and W.D.Kingery: J. Am. Ceram. Soc., 39 377 (1956).
- 2) 海老原健, 高橋英明, 永山政一: 金属表面技術, 33, 156 (1982).

(原稿受付 平成12年8月1日)