

アルミニウム陽極酸化皮膜のクラックの発生原因について

前嶋 正受 ※2)

1. 緒言

アルミニウム陽極酸化皮膜（以下、アルマイトと称する）のクラックは、皮膜の全ての特性でその機能を損なう。例えば、クラックの発生により、皮膜の耐食性、電気絶縁性、耐摩耗性等に大きく影響する。

図1はその一例で、Aではクラック部分からの腐食の発生を示し、Bはクラック部分で電気絶縁破壊が発生し、Cでは、クラック部分で摩擦・摩耗抵抗の安定性が乱されることを示している。

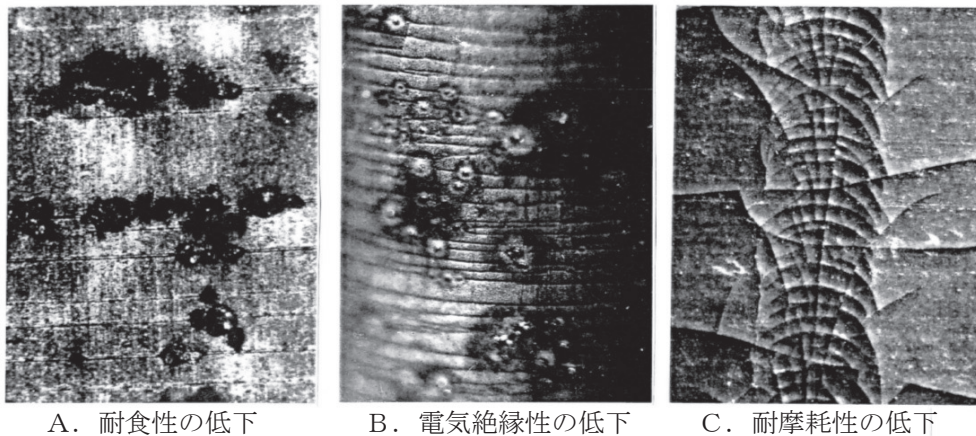


図1 機能性を低下するアルマイト皮膜のクラック（80倍）

アルマイトのクラックは、非常に多岐に亘り発生頻度が多く、その種類も多様で、単純に「アルマイト皮膜のクラック」というだけでは発生原因も、抑制対策も講じ難いのが現状である。

今回、これまでに体験した各種のクラックについて考察し、発生原因を、

(Ⅰ) 皮膜とアルミ素材の熱膨張係数の違いによる原因。

(Ⅱ) 常温域における皮膜の加工変形において、皮膜とアルミ素材の両者の塑性変形抵抗の違いによる原因。

(Ⅲ) エッジやコーナー等、特殊な形状による皮膜の内部応力の不均衡などによる原因。

の3項目に整理したので、その概要をクラック発生状況の図とともに紹介する。

2. クラック発生原因の分類

2.1 皮膜と素材の熱膨張係数の違いによるクラック

最も一般的なクラックは、皮膜の線膨張係数がアルミ素地の約1/5と小さいために発生するクラックで、373K以上の加熱で可視化されるようである。

文献¹⁾によれば、加熱による皮膜のクラックを抑制するためには、皮膜のヤング率が小さく、ポアソン比が大きく、かつ、圧縮の残留応力を有する皮膜を生成させることであり、具体的には、

※2) 前嶋技術士事務所

－ 論 文 －

- ① 皮膜の細孔の体積比率を高める。
- ② クロム酸皮膜やリン酸皮膜のように、放射状に細孔が成長する等、厚み方向にも柔軟な構造を作る。
- ③ 圧縮応力を作る為、バリアー層を厚くする。
- ④ 皮膜内に、第 2 相成分が分散するようなアルミ材料を用いる。

等の有効な記載がある。

図 2 は、A1000 系のアルミ材の 273K 近辺の低温硬質硫酸アルマイト処理時の、厚さ 50 μ m 皮膜表面の亀甲状クラックで、電解液温度と工場作業環境の温度差が 293K 程度でも明確なクラックが発生する。

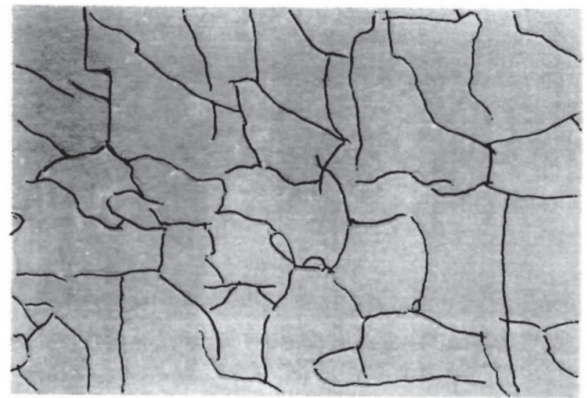
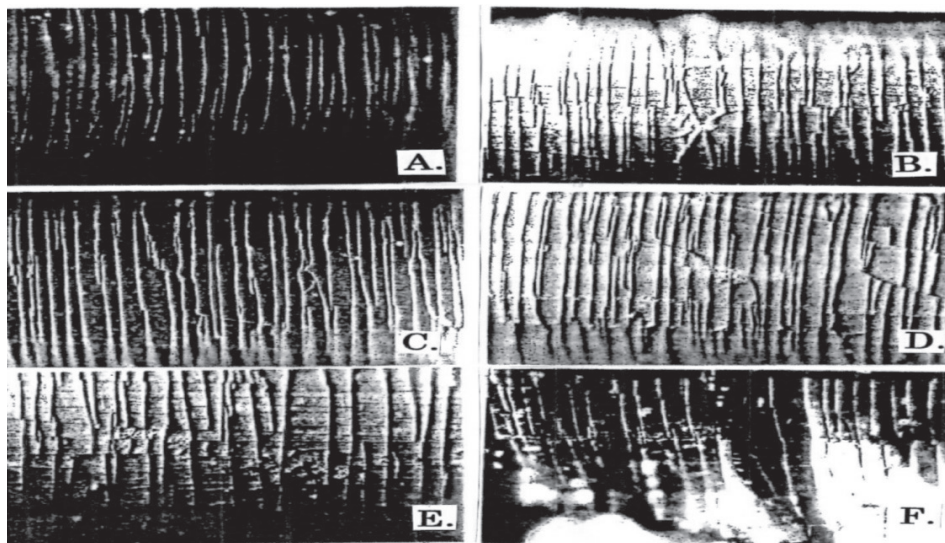


図 2 硫酸硬質皮膜の電解直後の亀甲状クラック (20 倍)

図 3 は、A1070 材の 2.1mm ϕ の軟質線材に、常温硫酸浴連続アルマイト処理装置により、厚さ 8 μ m の皮膜を作成し、取り扱い上のクラック発生に注意しながら、線材試料を採取し、電気炉にて、673K、773K、873K、923K および 973K にて 1,800s (秒) 加熱、空冷後のクラックの発生状況を示す。

加熱により、ミクロなクラックも多発している為、図からも表面が白化している事がわかる。当然ながら、アルミに融点 (926K) を超える 973K の加熱では、アルミ素地は融融開始状態にあるが、皮膜は剥離することなく、接着している。

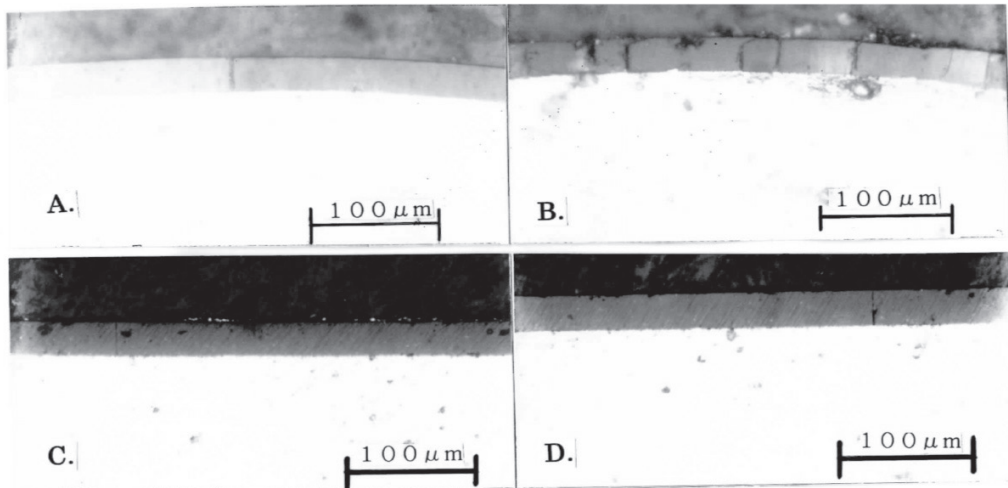
図 4 の A、B は 99.999% の超高純度アルミの 1mm ϕ に 29 μ m の常温硫酸皮膜を水和封孔処理まで含めて作成後 (A)、573K で 360,000s (秒) 加熱した後 (B) の皮膜の断面を示し、図 4 の C、D は Al - Mn 系合金板に 29 μ m の常温硫酸皮膜を水和封孔処理まで含めて作成 (C) 後、573K で 360,000s (秒) 加熱した後 (D) の皮膜の断面を示す。この Al - Mn 系合金は組織に微細な金属間化合物 Al_6Mn が、均一に分散されているため、加熱によるクラックの発生が抑制されている。



A. 加熱前	B. 673 K \times 1,800s 後
C. 773 K \times 1,800s 後	D. 873 K \times 1,800s 後
E. 923 K \times 1,800s 後	F. 973 K \times 1,800s 後

図 3 アルマイト電線の高温加熱によるクラックの発生状況

－ 論 文 －



A. 超高純度アルミ線の 29 μm 硫酸皮膜の加熱前の断面
 B. A. を 573 K で 360, 000 s 加熱後の断面
 C. Al-Mn 系合金板材の 29 μm 硫酸皮膜の加熱前の断面
 D. C. を 573 K で 360, 000 s 加熱後の断面

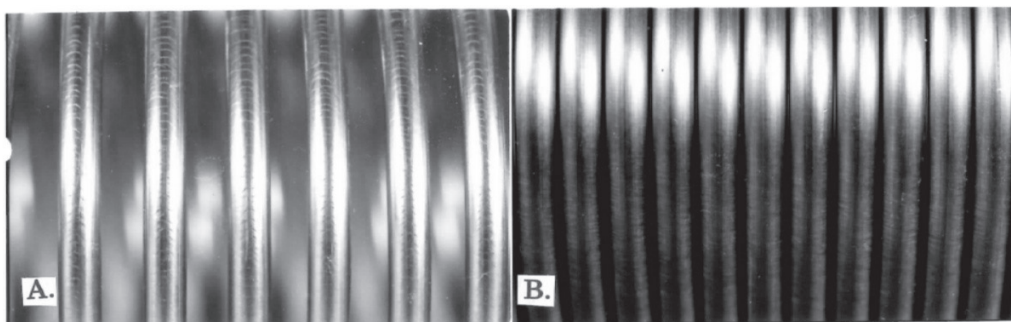
図 4 超高純度アルミと Al-Mn 系合金皮膜の 573 K × 360, 000 s 加熱後のクラック発生状況

2.2 加工変形に伴うクラックの発生

アルマイト皮膜は、0.2% 以内の加工変形が加えられると、弾性変形状態を維持できず、塑性域に達し、クラックを発生する。アルミ素材の軟質度にもよるが、クラックの発生は抑制できない。

図 5 の A は、A1070 の 2.1mm φ の線材において、焼鈍を入れない硬質状態のまま 5 μm の常温硫酸皮膜を作成後、直径 50mm φ の金属マンドレルに巻き付けたときの皮膜表面のクラック発生状態を示し、図 5 の B は、線材を完全に軟質に焼鈍した後、アルマイト処理し、同様に金属マンドレルに巻き付けたときの皮膜表面状態を示す。A は、明瞭なクラックが発生し、B では非常にマイクロなヘアクラックが見られるが、A のように大きなクラックは見られない。

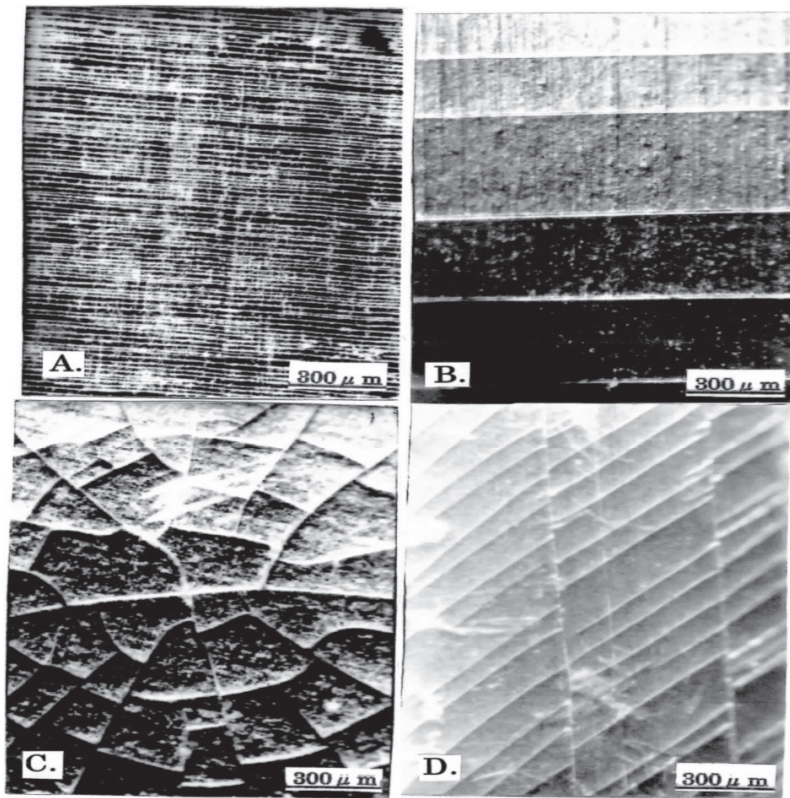
図 6 は、厚さの異なる皮膜を曲げ加工したり (A) (B)、押し込み試験機で、鋼球により 10mm 深さに絞り変形した場合 (C) や線材の皮膜を 180 度捻り変形した場合 (D) のクラックの発生状態を示す。曲げ加工のように変形が単純な場合は、幾何学的なクラック模様を示すが、絞りや捻回のように複雑になると、クラックの幾何学模様は減少していく。



A. 硬質線材の曲げ加工後の皮膜外観 B. 軟質線材の曲げ加工後の皮膜外観

図 5 2.1mm 線材の 5 μm 硫酸皮膜の曲げ加工後の表面のクラックの発生状況 (4 倍)

－ 論 文 －



A. 3 μm 皮膜の曲げ加工によるクラック B. 15 μm 皮膜の曲げ加工によるクラック
 C. 15 μm 皮膜の絞り試験によるクラック D. 線材の 15 μm 皮膜を 180 度捻回時のクラック

図 6 アルマイト皮膜の各種の加工変形によるクラックの発生状況

2.3 アルミ素材の形状による皮膜の成長とクラックの発生

アルマイト皮膜の成長について論議する場合、2 つの基本事項を常に念頭に置く必要がある。1 つ目は、皮膜はアルミ素地表面に対して垂直方向に成長する事であり、2 つ目は、 γ - Al_2O_3 の結晶形又は無定形のアルミナに変化する時、Max Schenk の理論によれば、原子とイオンの容積変化は、



の反応式から計算すると、皮膜はアルミ素材の 1.48 倍になる²⁾。その為、皮膜には常に大きな内部応力が存在することである。図 7 は、模式的に素材の裏表の両面に大きな凹凸を有するアルミ素地表面上に皮膜を成長させ、その皮膜の成長挙動を推定したものである。凸面では陽極酸化処理の継続により、皮膜は素地に垂直に何処までも成長するが、多孔質層には何時しかクラックが発生する。一方、凹面では、皮膜は何時しか成長皮膜は曲率半径の中心に向けて成長するため、何時しか成長皮膜の多孔質層は互いに干渉し合って成長は抑制される。また、皮膜の硬度は、干渉作用で発生する内部応力の影響により非常に硬い皮膜になる。

図 8 は、A1050 材の軟質材の、厚さ 1 mm の板材を 26mm φ の金属製マンドレルに巻き付けて、そり変形させた後、283K の硫酸電解浴中、3 A/dm² で、厚さ 60 μm の設定でアルマイト処理を行った。この湾曲アルミ板には、凸面に厚さ 63 μm、断面硬度 HV 450 の、クラックが多発した皮膜が成長した。この結果は、図 7 を証明したものである。

－ 論 文 －

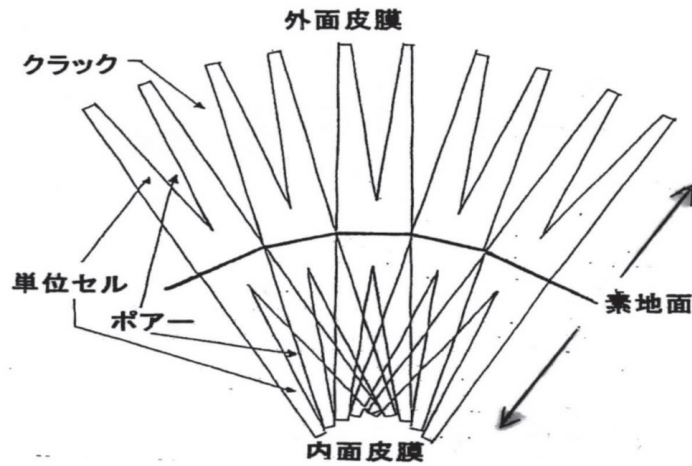
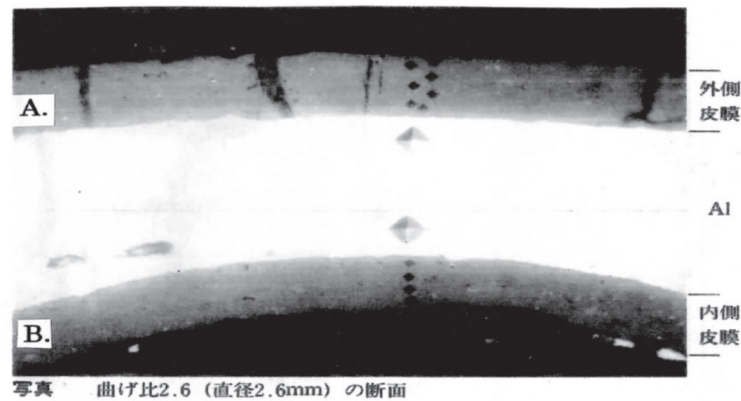


図7 凹凸面を持つアルミ素材の両面におけるアルマイト皮膜の成長モデル



A. 外側（凸）面の皮膜の厚さ：63 μ m、硬さ：HV450
 B. 内側（凹）面の皮膜の厚さ：55 μ m、硬さ：HV620

図8 凹凸面に湾曲したアルミ板の両面に生成した硬質硫酸皮膜の厚さと硬さ（250倍）

図9は、A1050材の1×3.2mmの平角線材に283Kの硫酸浴中で生成した厚さ100 μ mの硬質皮膜の断面を示す。供した素地の線材の4隅のコーナーにはラウンドエッジ形状であるものの、皮膜の成長に伴い、4隅では、1.48倍の容積増加を伴いながら素地面に垂直に成長し続ける様子が観察される。同時に、図9からは、100 μ m近い厚い膜になると、コーナー以外の正常な水平面にも1.48倍の容積増加に伴う内部応力の集積により、本来、皮膜剥離などの考えられない剥離（割れ）現象が随所に現れてくる。

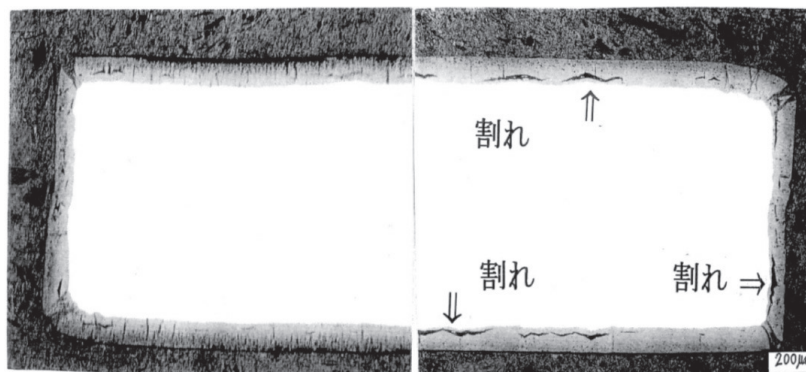


図9 アルミ平角線に成長した100 μ mの硫酸皮膜の断面のクラックの発生状況（50倍）

－ 論 文 －

3. まとめ

以上、経験からアルマイト皮膜に発生するクラックの原因を3項目に分類した。しかし、現実には産業界で発生し、緊急の対策を要するクラックは、多種多様で、これら3種の原因が重複する場合が多く、解析や対策を複雑、難題化している。これからも、アルミニウム合金の多種多様化が促進し、発生する皮膜のクラックも更に多彩化し、その解析と発生防止対策は、一層重要になると考えられるが、本報がその一助になれば幸いである。

参考文献

- 1) 軽金属製品協会試験研究センター編：アルミ表面処理ノート 第7版，p.136（2011年4月）
- 2) 宮田 聡；陽極酸化，p.91（昭和29年，日刊工業新聞社）