着度増強に効果があることを知った。

6) 中間層としてメッキを用いたものが、加熱時間の増加とともに層にクラックが入り、漸次クスの歯状となってくるのがみられるが、これは前報¹⁾の結果と類似している。雰囲気が酸性であると否にかかわらず、メッキ層自身のゼイ性および残留ヒズミが影響するものと思われる。このクスの歯状の中間層は溶射膜と素地鋼との間にあって、膨張収縮に伴い溶射膜に発生するヒズミを緩和するのに役立っている。

7) 結局中間層として具備しなければならない理想的な条件は、次のようなものであることが考えられる。

a. 加熱に伴い、素地中へ拡散するものであり、拡散に要する活性化エネルギーが小さいものがよい。加熱に伴い速かに拡散層が形成されるので、多孔質な溶射膜を通しての鋼の酸化を防止する効果が急速に発揮される。

b. 加熱に伴い、層に次第にキ裂が入って多孔質的な

性状を示すか、またはもともと開孔のない多孔質のものであることがのぞましい。

c. 層は、ある程度以上の厚サがあって、鋼の著しい酸化、および、それに伴う脱落を防止するものであること。

d. 層は、その上に存在する耐火物層とできるだけ親和性の高いものがのぞましい。

文 献

- (1) 長坂, 小野寺, 武井, 本誌, **10**, 9 (1959)
- (2) 長坂, 小野寺, 理研報告, **36**, 4 (1960)
- (3) 吉木文平, 鋳物工学
- (4) 長坂, 小野寺, 理研報告, **36**, 4 (1960)
- (5) 上田, 本誌, **7**, 4 (1956)
- (6) T. P. Hoar & E. A. G. Groom, J. Iron & Steel Inst., **169**, 101 (1951)

アルマイトの成長機構に関する電子顕微鏡的研究[†]

赤 堀 宏*

Electron Microscopic Study on Gro Mechanism of Almit Study on Metal Finishing of Aluminum (Report 4)

Hiroshi AKAHORI*

The assumption that is hitherto advocated about the growing mechanism of almite (aluminum anodic oxide film) cannot adequately explain its fine structure. The fine structure has, been observed with electron microscope, and it is found that the assumption that almite does not grow by the reaction between solid state aluminum and O^{--} but between liquid state aluminum and O^{--} would easily explain the growth of almite.

The present experiment about the growing mechanism of almite arrives at the conclusion that the latter assumption is better. The barrier layer appears to be made from Al_2O_3 and Al instead of Al_2O_3 only, its thickness being 30~50 Å regardless of forming voltage.

1. 結 言

われわれの日常生活になじみの深いアルマイト製品は、アルミニウムをシュウ酸、あるいは硫酸を電解液として陽極酸化したものであるが、その成長機構に関してはいまだ結論が出ていない。アルマイト層にはたくさんの孔があり、酸化皮膜の成長に必要な電流量がこの孔を通して供給されているが、電解液の種類や電解条件によ

って酸化膜の物理的、化学的性質に差が生じてくる。この陽極酸化膜の成長機構に関しては瀬藤、宮田の活性層(Barrier layer)説¹⁾がある。この説を要約すると、陽極的に成長した酸化膜は多孔質の表面層とアルミニウム直上にできる孔のない薄い膜(これを活性層と名付けた)からなり、この活性層をはさんで電解液とアルミニウムとの間に放電が生じて発生した酸素とアルミニウムが結合して新しい活性層が生まれる。古い活性層は電解液に溶解されて孔があき多孔質層に移行するというのである。この説は多くの学者によって支持され、この説を証明する実験が繰返された。特に Huss²⁾, Holland and Sutherland³⁾, Keller, Hunter and Robinson⁴⁾ らは理

[†] 電子顕微鏡によるアルミニウム表面処理の研究(第4報)

* 日立製作所那珂工場(茨城県勝田市市毛町)
Hitachi Products Ltd. Naka-Works

論的、実験的に活性層の厚さを求め、 $12 \sim 14 \text{ \AA/V}$ という値を出した。通常のアルマイトの化成電圧は $15 \sim 60 \text{ V}$ であるから、もしこの値が正しければ活性層の厚さは $200 \sim 800 \text{ \AA}$ となり、電子顕微鏡で容易に観察可能な厚さである。Kellerらはアルマイトを裏面から観察して孔のないことを報告しているが、活性層の実在を確めた例はない。アルマイトが厚い酸化膜であるにもかかわらず、電解液中では電気抵抗が小さく、しかし通電孔 (Micro Pore) が母体のアルミニウムまで貫通していると考えよりは抵抗が大

きいところから通電孔の底に薄い電気的不導体層があると仮定してこれに活性層と名付けたのである。筆者は電子顕微鏡によってアルマイト層の微細構造を観察し、その成長機構を考察するとともに、活性層の実在を確かめ、これを可視化することに成功した。以下実験の詳細を述べる。

2. 実験

2-1 ユニットセル域長の直進性

アルマイトは中心に通電のための孔をもった六角柱状体の集合である。この六角柱の一つをユニットセルと呼んでいる。このユニットセルの成長がすなわちアルマイト層の成長であり、瀬藤、宮田の説、あるいはこれを拡張した Rummel⁵⁾ の説が現在最も有力な説となっている。さらに活性層の生成に関して Baumann⁶⁾ の説がある。第1図は Baumann の成長機構説明図で、(1)の状態では通電孔の終点を中心にアルミニウムが球状に酸化され始め、(2)のように互いに成長して接触する。この成長は (3) のように $\alpha = \beta = 90^\circ$ になって止まる。この部分が活性層である。孔の終点まで来ていた電解液は活性層成長停止とともに電気的に先頭値を示す所へ向

第1図 Baumann の成長機構図

写真1 シュウ酸アルマイトの断面

になるとしている。しかしこの説には理解できないところがある。たとえば孔の終点に対し電圧の先頭値を示す点は6個所あり、いずれに向くかはそのときの状況によるから、ただ1個所

のみに孔が通るとは限らない。また、時には隣同士つながってしまうこともあるはずであるから、後で電解液に侵食されても直線にはならないであろう。筆者はこれを確認するために厚いアルマイトの断面を電子顕微鏡で観察したが、この説を証明することはできなかった。代表的な写真を写真1に示す。写真1は3% シュウ酸溶 (25°C) にて D. C. 60 V ($DA1.5 \text{ A/dm}^2$), 60 min 化成してできたアルマイトを割り、その断面をカーボンレプリカにとって観察したものである。上方の破れた部分が表面で、散在する黒点は通電孔の入口である。写真の黒い平行線の間が通電孔で、写真から通電孔は Al に向かって直進しており、太さも大体一樣であることがわかる。写真2は硬質アルマイトの断面である。電解条件は 15 v% 硫酸液に 1 g/l の Al を加え、液温を -3.5°C に保って直流電解した。電流密度 4 A/dm^2 で 7 min 電解のものである。このアルマイトは 5 atm, 10 min 間の蒸気処理を施してあるので、表面付近約 0.5μ の厚サが変質している。これらの写真からユニットセルは表面から母体アルミニウムまで直進していること、セルの太さは初めから終りまで大体一樣であること、隣同士は互いに連絡なく、独立に成長していることがよくわかる。写真3はシュウ酸アルマイトの表面付近を拡大したもので

写真2 硬質アルマイトの断面

写真3 通電孔の入口付近

写真4 アルマイトとアルミニウムの境界

写真5 活性層

あるが、特にロート状になっている様子はない。

2-2 アルマイトの裏面と活性層の観察

アルマイトの電子顕微鏡による観察は Keller らによってなされている。彼等はこれからセルサイズを測定し、裏面には電気の通る孔らしいものはないことを報告している。

筆者は D. C. 60 V で陽極化成さ

れたシュウ酸アルマイトの断面をカーボンレプリカにとって観察した結果、カーボン膜にはさまれた極めて薄い層として活性層と思われる像が得られた。写真4は上記シュウ酸アルマイトのアルミニウムとの境界付近の断面写真で、アーク状の部分がカーボンで包まれた活性層である。写真5はこの部分を更に拡大撮影したもので、カーボンによってサンドイッチされた活性層が明瞭に認められる。これらの写真から測定した活性層の厚さは30~50 Å で 14 Å/V から計算した値の 1/20 程度である。写真4からもわかるように、ユニットセルはアルミニウム側に半球状の先端を形づくって成長している。これはアルマイトを母体金属からハク離してその裏面を観察した結果からも明らかである。写真6は裏面のカーボンレプリカを斜方向から観察して球状であることをみたものである。各セルの底には孔らしいものは認められないが、その面は平滑ではなく細かい凹凸がある。これはこの微小な面においてかなり激しい反応が行なわれたことを物語っていると思われる。以上の観察からユニットセルの通電孔は直接アルミニウムには届いていず、アルミニウム以外の物質からなる極めて薄い膜で隔離されていることがわかったが、この物質層が活性層で、瀬藤、宮田によれば純粋な Al_2O_3 であることになる。

2-3 活性層の分離とその観察

アルマイトの裏面には孔のないことから孔のある可視

写真6 シュウ酸アルマイトの裏面

写真7 リン酸アルマイトの破れ目

膜とアルミニ

ウムとの間には孔のない薄膜があることは確実である。この膜が活性層であるが、これを分離観察する実験を試みた。アルマイト層をアルミニウムからハク離してこれを引裂き、その破れ目を見ると孔の底と思われる所に薄膜の存在が認められる。写真7はリン酸アルマイトのもので、黒い線状の部分はユニットセルの境界、六角柱のリョウの部分と思われ、その先端に薄い膜を支えている。この薄膜が活性層であろう。この写真から、活性層には孔らしきものではなく大体様な厚さを持ち、かつ極めて薄いことがわかる。もしアルマイトの成長が瀬藤、宮田¹⁾、あるいは Rummel²⁾ の説のような成長過程を経るならば各セルの活性層は厚さも異なり、また孔のあいているものもいくつかなければならない。筆者はアルマイトの成長が単なる Al と O^{2-} との反応ではなく、液体状態のアルミニウムと酸素との反応であると仮定し次のような実験を試みた。すなわち通電孔を通った電流は薄い活性層を介してアルミニウムに放電し、酸素を発生すると同時に放電のエネルギーによって一部電解液はガス状になり、発生した O^{2-} はイオン流となってアルミニウムを衝撃する。その放電とイオン衝撃のエネルギーはアルミニウムを融解すると同時に表層の活性層を四方へ押し付け、新しいアルミニウム面と O^{2-} との反応を促進する。アルミニウムと O^{2-} との反応熱はさらにアルミニ

写真8 活性層とセル境界部物質

ウムの融解を助長するであろう。この液体状のアルミニウムの表面にできた酸化膜が活性層であるが、強い電場の作用によって液体状のアルミニウムは一部 Al^{+++} となって活性層への拡散も考えられるから活性層は単なる Al_2O_3 ではなく Al_2O_3 と Al との混合物と考

えることができる。もちろん電解液に近い側は O^{--} と反応して Al_2O_3 になるが、遠い側はアルミニウムのまま活性層の中に含まれ、四方に吹き分けられるからセルの境界には Al を過剰に含んだ Al_2O_3 の存在も可能になる。もし活性層をクロム酸を含むリン酸溶液で徐々に溶解すれば、 Al 過剰な部分と純粋な Al_2O_3 の部分は溶解速度に差が生じるであろうから活性層の分離が可能になる。この推定のもとに5%の CrO_3 を含んだ20%リン酸浴の中で厚いアルマイトを徐々に溶解し、溶け残った薄膜を電子顕微鏡で観察した。写真8にその一例を示す。六角のモザイク状の部分は活性層を表わし、黒い線状の部分はセルの境界部を表わしている。写真9はこの試料を約1000°Cに加熱したもので一部融解している。 Al_2O_3 の融解温度は2050°Cでありアルミニウムのそれは670°Cであるからいずれでもない。恐らく両者の混合比によってこの融解温度が決まるものと思われる。なおこの融解した球は電子回折的には無定形である。

2-4 セル境界部の観察

写真8の線状物質がセルの境界部にあり、かつ通電孔周辺の壁部よりも Al の含有量が多いとすると、セル境界部は孔周辺よりも電子線に対して密度が高くなければならない。これを証明するためにアルマイト層をアルミニウムからハク離し、両側から HF 水で徐々に溶解して電子線で透過可能な薄膜として観察した。写真10はシュ

写真9 写真8の試料を加熱融解したもの

写真10 薄膜化したシュウ酸アルマイト (セルの境界をみたもの)

写真11 リン酸アルマイトの破片

ウ酸アルマイトのもので第2図のB-B'に相当する薄膜である。この写真からわかるようにセル境界部は孔周辺部に比べて電子線の透過度が悪い。セルの境界部の線状構造は厚いアルマイトを引裂いた破片でも確認できる。写真11はリン酸アルマイトのもので、黒い線状はセルのリョウの部分を示すと思われる。

3. 考 察

3-1 アルマイトの生長機構

以上の実験からアルマイトの成長機構を考察してみると、従来提唱されているように、単にアルミニウムと O^{--} との反応であるとするよりも液体状の Al と O^{--} との反応と考えた方が妥当である。第2図は筆者の考えるアルマイトの成長機構を示すものである。すなわち、通電孔の中は電解液で満たされているが、通電と同時に解離した O^{--} はアルミニウムとの境界に集まり、ガス層を作る。アルミニウムが露出している場合は直に O^{--} と反応して酸化層ができる。このガス層と酸化物層を介して電解液とアルミニウムとの間に放電が生じ、 O^{--} はイオン流となってアルミニウム面を衝撃する。このエネルギーがアルミニウム表面を融解して活性化し、 Al と O^{--} の反応を促進してアルマイト層の成長が進むことは2-3で述べたとおりである。通電孔の中の電解液の先端は激しく沸騰しそのガス圧は融解したアルミニウムを

- e : Electrolyte
g : Gas layer with mist
b : Barrier layer
f : Fused Aluminium

第2図 アルマイトの成長機構図

- a : Al_2O_3
b : Barrier layer
p : Micro pore

第3図 セル模型

押してこれを球状にへこませる結果ユニットセルの先端はアルミニウム側に半球状に成長してゆくことになる。電子顕微鏡での観察結果ではアルマイトの裏面の球状の直径はほぼユニットセルの直径に等しい。この球の半径はガス層と酸化膜層の和、すなわち放電の距離によって決まると考えると、電解液とアルミニウムとの間の電場の強さはシュウ酸（セル直径 $1000 \text{ \AA}/50 \text{ V}$ ）の場合も硫酸（セル直径 $250 \text{ \AA}/12 \text{ V}$ ）の場合も約 10^7 V/cm になる。一方活性層が酸化膜とガス層との和であるとして 1 V 当りの厚さを計算すると $10 \text{ \AA/V}$ となり、Huss や Keller らの算出した値には近い。したがって従来測定されていた活性層の厚さはガス層と酸化膜層との和であったことになる。筆者は活性層としては固体層としての酸化膜層を採るべきであることを提案する。そしてその厚さは化成電圧にはほぼ無関係で $30 \sim 50 \text{ \AA}$ である。

3-2 筆者のセル模型

以上の考案に基づいて筆者は第3図のようなセル模型を考えた。図においてユニットセルは互いに密着する結果断面は六角形となり、中心に円筒状の通電孔がある。通電孔の終点は薄い酸化膜を介して、アルミニウムと相対している。この薄膜が活性層と呼ぶべき層で Al_2O_3 と Al との混合物である。ユニットセルの境界、特にリョウの部分はこの活性層と同じ成分と考える。ユニットセルは互いに強固に結び付いているが、その強さはアルマイト生成過程における活性層付近の温度に左右される。液温が高く電流密度が大であるほど、互いの結び付きは強固である。すなわちアルミニウムが融解状態で酸化されるとすると流動性の良好なほど、隣同士の活性層は密に結合できる。したがってセルとセルの間では離れにくく、アルマイト層を割った場合の割れる場所は孔の繰返しの最も多い面、すなわち第3図のx面で割れることにな

写真12 アルミニウム薄膜のモザイク構造

る。もしアルミニウムを冷却しながらアルマイトを施した場合はセル間の結合は不十分となり、セルは互いに境界面で分離するであろう。前者の例は一

般のシュウ酸アルマイトに現われ、写真1、写真3、写真4、写真5はよくこれを示している。後者の例は写真2の硬質アルマイトの断面がこれを示している。硬質アルマイトにキ裂の入りやすいのはこのセル間の密着力が弱いためと考えられる。

3-3 アルミニウムの結晶配列とアルマイトの関係

金属アルミニウムはたくさんの単結晶の集合体である。写真12はアルミニウムの薄膜の透過電子顕微鏡像で 1μ 前後の結晶が無秩序に配列している。この電子顕微鏡像は結晶を通り抜ける電子線が Bragg の条件に従って回折散乱される結果現われるものであるから、結晶面は勝手な方向を向いていることになる。一般に金属の反応速度は結晶面によって差があるといわれているが、アルミニウムももちろん例外ではないから、もし固体アルミニウムと O^{2-} とが反応してアルマイトが成長しているとすれば、アルマイトの断面には結晶配列に相当する模様が現われてもよいはずである。しかるにそのような例はなく、断面の写真ではセルは一樣にアルミニウムに向かって成長し互いに平行である。これはアルミニウムが結晶でない状態、すなわち液体状態で O^{2-} と結合したことを証明するものであろう。

4. 結 言

以上は電子顕微鏡によってアルマイト層の微細構造を観察した結果からアルマイトの成長機構を類推したものである。結果を要約すると、微細構造からは従来提唱されていた成長機構を説明することは不可能であった。アルマイトの断面に見られるユニットセルの並び方、アルマイトとアルミニウムとの境界にある薄膜（活性層）の厚さと形状、また、金属特有の結晶構造がアルマイトの断面には全く現われていないことなどから、アルマイト

の成長は単に固体 Al と O^{2-} との反応と考えるよりも、液体状態の Al と O^{2-} との反応と考えた方が妥当である。活性層の厚さとして $12\sim 14\text{\AA}/V$ という値が提案されているが、実際に観測された膜の厚さは $30\sim 50\text{\AA}$ で電圧にはほとんど関係がない。したがって $14\text{\AA}/V$ という値は電解により発生したガス層の厚さが加わったものであろう。液体状態の Al と O^{2-} との反応により出来た活性層は単純な Al_2O_3 ではなく、 Al_2O_3 の分子間、あるいは格子欠陥に Al が拡散しているものと思われる。この考えに基づきアルマイト層から活性層のみを分離することに成功した。この Al 過剰な酸化物は活性層のみでなくセルの境界部にも延長されていることが明らかになった。

以上は電子顕微鏡による観察のみによる結論であるからもちろん十分とはいえない。次の段階として実際に活

性層のみを取り出して化学分析すること、陽極電解中のアルミニウムと酸化物層との境界の温度測定などが残された問題である。

本報告をまとめるに当たり、有益なご討論を頂いた東京都立工業奨励館技師 福島敏郎氏に厚くお礼申し上げます。(昭和 36 年 6 月第 23 回本協会講演会にて発表)

(1962.2.16 受理)

文 献

- (1) Setoh and Miyata, Sci. Pub. Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo, **17**, 189 (1932)
- (2) Huss, J. Opt. Soc. Amer., **39**, 352 (1949)
- (3) Holland and Sutherland, Vacuum, 155-9 (1952)
- (4) Keller, Hunter and Robinson, J. Electrochem. Soc., **100**, No. 9, 411 (1953)
- (5) Rummel, Z. Phys., **99**, 518 (1936)
- (6) Baumann, Z. Phys., **102**, 59 (1936); **111**, 707 (1939)

EDTA によるスズメッキ液の分析

小 西 三 郎*

Analysis of Tin Plating Solutions by Using EDTA

Saburo KONISHI*

Sn^{II} in the plating solutions can usually be titrated by iodine method. Sn^{IV} therefore, must be reduced to Sn^{II} for the titration. This reduction, however, is rather difficult and might cause some error due to the oxidation by air during the course of analysis.

So, the author tried to develop a method to avoid such an error as follows:

First, Sn^{II} was titrated directly in the EDTA standard solution, masking Sn^{IV} with NH_4F , keeping pH at 5.5~6.0, with pyridine-acetic acid as buffer solution and using methyltymol blue as indicator.

Next, to analyse $Sn^{II}+Sn^{IV}$, another portion of the solution was made acidic with HCl, to which an excess amount of EDTA standard solution was added and boiled for a few minutes. Keeping the pH value of the solution between 2.5 and 3.5 with CH_3COONH_4 using dinitrophenol as pH indicator, it was then back titrated with Th^{IV} standard solution with xylenol orange as indicator.

Figures obtained by this process described above were coincident with those given by iodine method for Sn^{II} and by gravity method for $Sn^{IV}+Sn^{II}$.

1. ま え が き

スズメッキ液中の Sn^{II} は容易にヨウ度法¹⁾²⁾により分析が可能であるが、 Sn^{IV} の分析を容量法にて行なうためには、まず、 Sn^{IV} を Sn^{II} に還元して、ヨウ度法にて行なわなければならないが、この Sn^{IV} の還元は相当に困難である。すなわち、鉛³⁾、鉄⁴⁾¹⁾、ニッケル⁵⁾および次亜リン酸ナトリウム⁶⁾などで還元する場合には相当の時間を必要とする上、還元中、冷却中および滴定中には空

気による酸化を完全に防止しなければ再現性のある結果を得ることができない。したがって、正確なる分析を行なわんとすれば、重量法による分析¹⁾⁵⁾が必要である。

ゆえに、筆者は、この問題を解決するため、EDTA によるスズメッキ液中の Sn^{II} および Sn^{IV} の分析をとりあげ、満足すべき結果を得たのでここに報告する。

2. 実 験

2-1 試 薬

- i) 0.05 M EDTA 標準溶液
標準酸化亜鉛にて標定。

* 布施市立工芸指導所 (布施市高井田中)
Fuse Industrial Art Research Institute