研 究

アルマイト水和生成物の微細構造[†]

赤 堀 宏*・福島 敏 郎**

Microstructure of Hydrated Products of Sealed Alumite

Studies on Aluminium Surface Treatment by Electromicroscopy (Part 6)

Hiroshi AKAHORI* and Toshiro FUKUSHIMA**

Absorbing power of anodized oxide coating of aluminium (alumite) is destroyed by boiling water or super heated steam sealing. The sealing is performed by hydration of alumina (anhydrous and amorphous γ - Al_2O_3) formed by anodizing. The hydrated products have been considered to bear a resemblance to boehmite in crystalline structure. In this study, the hydrated products of sulfuric or oxalic acid alumite were examined by electron microscope, electron diffraction, and X-ray diffraction, and they were confirmed to be quasi-boehmite. As the results of the observation of the coating surface by electron microscope, it was known that the sealing of pores was caused by the expansion of alumite by hydration.

1. 緒 言

アルミニウム (Al) を、硫酸、またはシュウ酸を電解液として陽極的に酸化させると、表面には多孔質の酸化皮膜が成長する。この酸化皮膜は吸着性に富み、染色などの下地に利用される一方、そのままでは化学的に腐食されやすいので、沸騰水、または加圧水蒸気の中で封孔処理が行なわれる。この封孔現象は陽極酸化皮膜が無水、無定形の γ - Al_2O_3 であるのに対し、これに結晶水が付加されて α -mono-hydrate alumina (γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) になり、結晶水の分だけ体積が膨張して孔を塞ぐといわれている。この γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は、すなわちペーマイト (AIOOH) であり、水蒸気処理をしてアルマイトがペーマイトになることは、1929年、すでに宮田、瀬藤によって見出されている¹⁾。それ以来多くの研究者によって検討されてきたが、水和される機構や、生成されるペーマイトの微細構造等については、明確な結論を得ていない^{2)~8)}。これから述べる研究は、水和によってできる物質を、電子顕微鏡と電子回折 および X 線回折によって調べたもので、これを化学的に合成されたペーマイトと比較して結晶構造の同定を行なった。その結果、水和生成

物と合成ペーマイトとは、ほぼ同じ結晶構造を示しているが、水和生成物には、合成ペーマイトにはない格子像が透過電子顕微鏡像に見出され、X 線回折でもその存在が確認された。ペーマイトは、斜方晶形の空間群 D_{2h}^{17} に属するといわれ、回折像として現われるのは最大面間隔 (020) の 6.11 Å までであるが、新たに発見されたものは 9~10 Å である。おそらくこの格子像は結晶格子像そのものではなく、層状に発達したペーマイト結晶の層間隔を意味するものと思う。また (020) も、標準ペーマイトの (6.11 Å) に対し 6.35 Å 前後を示しているが、これは、層間に多量の水分分子を吸着した凝ペーマイトに一致している。

2. 実験方法

試料は、99.99% の Al 箔に、硫酸またはシュウ酸を電解液として陽極酸化し、5~10 μ の厚サのアルマイト層を作り、これを沸騰水、または 5 気圧 (約 150°C) の水蒸気中で封孔処理をしたものを用いた。電解条件は下記のとおりである。

A. 硫酸アルマイト		B. シュウ酸アルマイト	
硫酸	15 vol. %	シュウ酸	3 vol. %
温度	25 $\pm$ 1°C	温度	25 $\pm$ 1°C
電流密度	1 A/dm ²	電流密度	1 A/dm ²
電解時間	30 min	電解時間	30 min

封孔時間はいずれも 30 min である。

電子顕微鏡で表面を観察する場合は、レプリカ法が利

[†] アルミニウム表面処理の電子顕微鏡的研究(第6報)

* 日立製作所那珂工場理化学測器部 (茨城県勝田市市毛町) Hitachi Ltd., Naka Works, Scientific Instrument Div.

** 東京都立工業奨励館化学部 (東京都千代田区丸の内) Tokyo Metropolitan Industrial Research Institute

写真1 シュウ酸アルマイトの表面 $\times 20,000$

写真2 水蒸気封孔 5min 後の表面 $\times 20,000$

写真3 水蒸気封孔 30min 後のシュウ酸アルマイトの表面 $\times 80,000$

用されるが、本実験の試料のごとく、表面に結晶性物質が析出する場合は、通常用いられるプラスチックによる二段レプリカは、表面構造に変形をとまなうので適当でない。特に今回は表面の形状のみでなく、生成物質の電子回折を同時に観察しようとしたので、カーボン蒸着による一段抽出レプリカ法を採用した。その方法は下記のごとくである。封孔処理をした新鮮な試料を乾燥後真空蒸着装置に入れ、 10^{-5} Torr の真空中で、カーボンを約 $300 \text{ \AA}$ の厚さに蒸着する。真空室より取り出した試料表面に、 $1 \sim 2 \text{ mm}$ 角の基盤目を入れ、 $0.5 \sim 1\%$ の HF 水に投入すると、カーボン膜はハク離して水面に浮く。これを新鮮な蒸留水に移して洗浄し、電子顕微鏡用メッシュにてスクイ上げる。水滴は、メッシュの裏側より紙等にて吸い取ると、カーボン膜はメッシュに固定される。このカーボン膜の中には、表面に立体的に生長している結晶が、そのままの形で包み込まれているから、透過電子顕微鏡像の観察のみでなく、電子回折用の試料としても利用することができる。電子顕微鏡による観察は、透過像を観察すると同時に、同じ視野を電子回折像に切換え、顕微回折像として記録した。この方法によれば、電子顕微鏡像と電子回折像の対応が完全に行なえるので、結果の解析に誤りを起こすことがない。電子回折像の解析は、同一条件で撮影した金箔の回折像を標準にして計算した。電子回折によって得られない低角度の回折

像は、X線分光分析によった。X線用試料は、封孔処理をしたままのものをを用いた。使用した電子顕微鏡は、日立 HU-11A 形、X線分光分析装置は、Phillips X-ray Diffractometer である。

3. 実験結果

封孔処理をしないアルマイトの表面は、電解液におかされない限り平滑で、電子顕微鏡写真には写真1のごとく、通電孔の入口が明瞭に撮影されている。これを加圧水蒸気で封孔すると、表面には微細な針状結晶が析出する。写真2は、5気圧(150°C)の水蒸気を5min作用させたもので、封孔初期の写真である。この写真にみられるように、微細な結晶が一面にあり、その下にまだ封孔されない通電孔が見受けられる。写真3は30min封孔のもので、表面は厚い針状結晶の層に覆われていて、微視孔は見えない。この針状結晶の電子回折像が、写真4である。この回折環の配列はペーマイトを示しており、写真5に示すごとく、合成ペーマイトと比較してみるとほぼ完全に一致している。格子常数に対応する面間隔(d)の値は、同一条件で撮影した金の回折環と比較して求めたものであるが、この値は ASTM カードの値によく一致している。ただ一番大きい面(020)の値が標準ペーマイトの $6.11 \text{ \AA}$ より大きいのが、この理由については、X線回折の結果とともに次章で考察することにする。比較

写真4 水蒸気封孔したシュウ酸アルマイトの電子回折

左：合成ペーマイト
右：水蒸気封孔したアルマイト

写真5 電子回折環の比較

写真6 合成ペーマイト $\times 80,000$

0.1 μ

写真7 水蒸気封孔30min後の硫酸アルマイトの表面 $\times 80,000$

0.1 μ

写真8 写真3の試料をガーゼで拭きとった表面 $\times 80,000$

写真9 写真8の表面の電子回折像

に使用したペーマイトは、アルミナゲルを 180°C で水熱処理したもので、次式で表わすことができる。

この試料の電子顕微鏡写真を写真6に示す。

写真3, 写真4は、シュウ酸アルマイトの場合で、硫酸アルマイトの場合もまったく同じである。写真7は硫酸アルマイトの場合を示す。針状結晶の大きさは、いずれの場合も太さ $50\sim 100\text{ \AA}$ 、長さは $1000\text{ \AA}$ (0.1μ) 前後である。この針状結晶は、アルマイトの表面に付着しているもので、摩擦により簡単に取り除くことができる。写真8は、写真3の表面をガーゼで軽く数回拭き取ったもので、針状結晶は失なわれている。その代りに板状結晶が付着している。この板状結晶と針状結晶の関係は明らかではないが、その電子回折像は両者が同一物質であることを示している。あるいは針状結晶は1本の針ではなく、薄い板状結晶が巻紙のごとく巻いたものであるとも解釈できる。写真9は、この板状結晶を電子回折像にしたもので、ある特定な環が特に強く現われているが、おそらくこの格子面にそって結晶が成長し、結晶が大きくなるにつれて、内部応力のため針状に巻くのではないだろうか。

写真3, 写真7に見られるように水蒸気封孔の場合、表面に析出する針状結晶はほぼ直線で、きわめて微細であるが、沸騰水封孔の場合は、形が複雑で大きい。この生成物のようすは、シュウ酸アルマイトの場合も、硫酸ア

ルマイトの場合も、まったく同じである。電子顕微鏡像と電子回折像を写真10(シュウ酸アルマイト), 写真11(硫酸アルマイト)に示す。電子回折像はペーマイトの回折像を示すが、(020)はハローにかくれて見ることができない。他の回折環もハローにより全体的に明瞭さを欠いているが、このハローはきわめて微細な結晶か、あるいはアルミナゲルのごとき非晶質物質によって、電子線が散乱されているものと思われる。沸騰水封孔の場合も、表面の析出物は簡単に拭き取ることができる。写真12は、その電子顕微鏡像と電子回折像である。電子回折像をみると、この場合もある特定な環が強く、その格子常数(hkl)は、水蒸気封孔の場合と同じく(150), (132), (202)である。したがって沸騰水の場合も、まずこの面にそって結晶が成長するのであろう。電子顕微鏡像に板

0.1 μ

写真11 沸騰水封孔した硫酸アルマイトの表面とその電子回折像 $\times 80,000$

0.1 μ

写真10 沸騰水封孔したシュウ酸アルマイトの表面とその電子回折像 $\times 80,000$

0.1 μ

写真12 写真10の試料をガーゼで拭きとった表面とその電子回折像 $\times 80,000$

状結晶が見えないが、おそらく過剰な水の存在によって大きな結晶に成長できないか、あるいは、同時に生成するアルミナゲル等のため、崩れやすいためと思われる。

写真13 沸騰水封孔したシュウ酸アルマイトの断面
(表面付近)×30,000

この封孔処理によってできるペーマイトの結晶は、アルマイトの表面に芝生のごとく成長しているもので、アルマイトを形成している γ - Al_2O_3 と水とが反応して、ペーマイトの結晶に成長していることが、写真13によって明瞭に分る。この写真で明らかなように、表面のペーマイト結晶は通電孔には無関係であって、いわゆる封孔による粉ふきの現象も、通電孔より吹き出した物質によるものではなく、このペーマイト結晶に起因することが判断できる。

4. 考 察

舟木、その他によれば、ペーマイト (AlOOH) の生成初期には、結晶はまず二次元的に発達し、これが層面となって層状に成長するといわれている。Kipling ら⁹⁾は、ペーマイトの表面は酸素イオンと (OH) イオンが存在し、酸素イオンのみが水などに対して化学吸着の作用をおこすと述べているが、この説にしたがえば、ペーマイト生成に際して、層間に水または微量の不純物が強く介在することは考えられる。結晶水以上に過剰の水を持つものに擬ペーマイトがある。擬ペーマイトについては、Tertian ら¹⁰⁾、Papee ら¹¹⁾の報告がある。標準ペーマイトは、 Al_2O_3 1 mol に対して 1 mol の水をもつが、擬ペーマイトは、 Al_2O_3 1 mol に対し 1.4~2.0 mol の水を持っている。この水は、おもに層間に強く吸着され、層間隔を広げ、(020) が標準ペーマイトの 6.11 Å に対し

第 1 図

第 2 図

6.7 Å 程度まで大となるので、擬ペーマイトの名称を与えられている。舟木ら¹²⁾の報告によれば、この擬ペーマイトを加熱すると、水を失なってしだいにペーマイトに近づき、たとえば、200°C に 18 h 加熱処理を行なうと、(020) 面は 6.21 Å になるといわれている。水蒸気処理をしたアルマイトの場合、電子回折より計算した値は、写真4に示されるように 6.2 Å であるが、さらに正確を期すために、X線分光分析を行なった。第1図は、シュウ酸アルマイトの場合、第2図は硫酸アルマイトの場合である。いずれの場合も、(020) は 6.35 Å 付近にあり、面間隔は非常に大きくなっている。比較のために使用した合成ペーマイトのX線回折図を第3図に示す。この方は、(020) が 6.15 Å を示す以外は、完全に ASTM カードに一致している。(020) がやや大きいのは、180°C ではまだ完全に脱水されず、層間に微量の水分が吸着されているためであろう。

第1図、第2図には、さらに正常ペーマイトにはない現象が現われている。それは 9 Å ないし 12 Å 付近に顕著なピークを示すことで、第3図にはまったく現われていない。このピークに対応するものとして、電子顕微鏡像にも格子像類似の像が得られる。写真14は、沸騰水処理をした硫酸アルマイトの一例であるが、倍率より換算すると、線間隔は約 10 Å である。Reichert ら¹³⁾の研究によれば、ペーマイトの結晶構造は、斜方晶形、空間群 D_{2h}^7 に属するといわれるから、回折像に (020) より大きい面が現われることは理解できない。しかし、一定間隔で面の繰返しがあれば、X線に対して回折格子の作用をすることは考えられるから、きわめて薄い単結晶が

第 3 図

写真14 水和生成物質の中に見られる線状構造 $\times 1,000 \times 000$

で、いいかえればアルマイトを水和したときできるペーマイトの結晶は、厚さ $9 \text{ \AA}$ の板状結晶であることを示していると思う。写真14の $10 \text{ \AA}$ の線状像は、この結晶の集合を真横から見たものであろう。第2図の $11.6 \text{ \AA}$ の回折点は、硫酸アルマイトのみに現われるから硫酸根のしわざとも考えられるが、その $9 \text{ \AA}$ との差は、水分子の直径 ($2.8 \text{ \AA}$) に近いところから、枝状結晶の間にさらに1分子相の水が挟まれているとも考えられる。沸騰水封孔の場合は、過剰の水の存在、および加水分解生成物の存在によって、板状結晶の集合は、最小間隔 $9 \text{ \AA}$ から $30 \text{ \AA}$ 以上まであらゆる分布が考えられる。電子顕微鏡写真上にも、きわめて多くの線状模様が撮影され、それらはときには一端が狭く他端が広い場合もある。

以上より推論すると、アルマイトを水和してできるペーマイトの結晶は、層間に過剰の水を吸着した擬ペーマイトであり、まず (150), (132), (202) 面にそって成長するが、結果的には針状結晶の形をとる。最初に成長する板状結晶の厚さは、約 $9 \text{ \AA}$ と思われる。アルマイトが加水されるとき、過剰の水があると、水または加水分解によってできたアルミナゲルがじゃまをして密に巻くことができず、膨潤して大きく不定形に発達する。

以上の実験は、アルマイト層そのものでなく、アルマイトの表面に析出した結晶性物質を解析したもので、封孔そのものには寄与していない。封孔は、アルマイト層の形を保ったまま水和された場合に有効であり、実際にアルマイト層は水和膨潤して孔を塞いでいる。その水和

密に重ねられたとき、その結晶の厚さが全部等しければ、X線回折図にはピークが現われると思う。第1図、第2図の $9 \text{ \AA}$ の回折点は、 $9 \text{ \AA}$ の間隔で面の繰返しの存在を示すもの

の機構も、おそらく表面の析生物と同じ経路をたどっていると思う。封孔の効果は、アルマイト層がペーマイトの結晶に変化する程度によってきまり、加圧水蒸気と沸騰水とでは結晶化の深さに大きい差があるが、この実験結果については稿を改めて報告する。

(1964. 10. 20 受理)

4. 謝 辞

本実験を遂行するに当り、標準ペーマイトを提供され、また内容の検討に御助言をいただいた東京工業大学資源化学研究所 清水義勝博士、およびX線回折とその解析に御助力下さった東京工業大学X線室 加藤誠軌氏に深甚の謝意を表します。

(1963年11月20日第28回講演会(名古屋)にて発表)

文 献

- (1) Setoh, S. and Myata, A., Proc. World Eng. Congr. Tokyo (1929)
- (2) Harrington, R. A. and Nelson, H. R., J.A.I.M.E., Vol. 137, 62-75 (1940)
- (3) Hart, R. K., Tr. Far. Soc., Vol. 50, 269-273 (1954)
- (4) Spooner, R. C., Nature, Vol. 178, 1113-1114 (1956)
- (5) Akahori, H., J. Electron Microscopy Japan, Vol. 10, No. 3, 175-185 (1961)
- (6) Spooner, R. C., 44th Annual Proc. AES, 132-142 (1957)
- (7) Hunter, M. S., Townor, P. F. and Robinson, D. L., Ame. Electroplaters' Soc. Inc., (1959)
- (8) Spooner, R. C. and Forsyth, W. J., Nature, Vol. 200, 1002-1004 (1963)
- (9) Kipling, J. J., Peakall, D. B., J. Chem. Soc., 834 (1957)
- (10) R. Tertian, D. Papée, J. Chem. Phys., 55, 341 (1958)
- (11) D. Papée, R. Tertian, M. R. Biais, Bull. Soc. Chem., Fr. 1301 (1958)
- (12) 舟木好右衛門, 清水義勝, 電気化学, 28, No. 7, 302 (1960)
- (13) Reichertz, P. P., Yost, W. L., J. Chem. Phys. 14, 495 (1946)