研 究

X線マイクロアナライザー(EPMA)によるアルミニウム 陽極酸化皮膜中のアルミニウムの配位数に関する研究[†]

高橋 俊郎*・長野 年宏*・和田 健二*
池ヶ谷正志*・田賀井秀夫**

Studies on Co-ordination Numbers of Aluminum in Aluminum Anodic Oxide Coatings

Fundamental Studies on Coloring of Aluminum (Part 3)

Toshiro TAKAHASHI, Toshihiro NAGANO, Kenji WADA, Masashi Ikegaya and Hideo TAGAI

In the preceding report, the authors discussed the co-ordination numbers of aluminum and sulfur in anodic oxide coatings of aluminum, which had been prepared from sulfo-salicylic acid or sulfuric acid electrolyte, by fluorescent X-ray method.

The results suggested that the aluminum atoms in the anodic oxide coatings consist of both of 4 and 6 ligands.

The dispersion in measurements of the co-ordination numbers would be due to the contamination of the test piece with aluminum metal, which had been mixed into the test piece during its folding for preparation.

Therefore, this paper reports the results of determination of co-ordination numbers of aluminum atoms in various coatings by means of E.P.M.A. method.

The following 8 kinds of electrolytes were used in these experiments :

Sulfuric acid (for 2 kinds of test pieces), oxalic acid, chromic acid, sulfo-salicylic acid, p-phenol sulfonic acid, sodium phosphate, and ematal solution.

The displacement of the $K\alpha$ peak of aluminum was calculated by the following equation :

$$\Delta\lambda = \lambda(\text{aluminum metal}) - \lambda(\text{anodic oxide coating of aluminum})$$

The following results were obtained :

The co-ordination numbers of aluminum atoms in the anodic oxide coatings prepared from the various electrolytes were considered to be the both of 4 and 6 ligands.

The above results quite agreed with those obtained by the fluorescent X-ray method and it was believed that there were no significances among the various kinds of coatings.

1. 緒 言

前報¹⁾ではケイ光X線装置を利用して、硫酸皮膜とスルホサリチル酸皮膜中のアルミニウムとイオウの配位数

について述べたが、これによると皮膜中のアルミニウムは4配位と6配位の双方の配位数で存在し、市販のガラスや合成調製したガラス中のアルミニウム原子のような4配位構造を有していない。しかも、両皮膜のアルミニウム原子の配位数には、著しい差が認められなかった。しかしながら、ケイ光X線による方法では、測定用試料を作製する場合皮膜が薄く、機械的な方法でハク離したために試料中に素材の金属アルミニウムが混入する恐れのあることが判明した。そして、この素材の混入量は試料の 42θ 値に影響をおよぼすことが認められた。

そこで、本研究ではこの影響から逃れる目的で、X線

[†] アルミナの発色に関する基礎的研究(第3報), 前報(第2報): 金属表面技術, **21**, 612(1970)

* 理研軽金属工業(株)(静岡県静岡市曲金 2-100)
Riken Light Metal Industrial Co., LTD.

** 東京工業大学(東京都目黒区大岡山 2-12-1)
Tokyo Institute of Technology

マイクロアナライザー (EPMA) を用いて測定を行なった。すなわち、各種の皮膜について皮膜を粉末化することなく、アルミニウム素材と皮膜との $\text{Al K}\alpha$ 線の波長差 $\Delta\lambda$ を求め、かつこの値を分光結晶 EDDT における 42θ に換算することにより、経験的に求められている多くのアルミニウム化合物中のアルミニウムの配位数とを比較検討し、陽極酸化条件の異なった8種類の皮膜中のアルミニウムの配位数を推定した。

第1図 EPMA用測定試料断面

2. 試料作製方法

2-1 陽極酸化処理手順

各種皮膜は2 S または 43 S アルミニウム板材を用いて、下記手順にしたがってそれぞれ陽極酸化処理を行なった。

(1) 試料材質および寸法

1100 (2 S)100mm×50mm×0.6mm

4043 (43 S)100mm×50mm× 1 mm

(2) 前処理条件

5 % NaOH ($70^\circ\text{C} \cdot 10 \text{ s}$) → 水洗 → 10 %

HNO_3 (室温・10 s) → 水洗

(3) 陽極酸化処理条件

第1表に示す。

(4) 後処理条件

水洗後自然乾燥

2-2 EPMA 用試料の作製手順

(1) 陽極酸化皮膜を施した試料を約 1 cm^2 に切断し、第1図に示したように樹脂中に埋め込んだ。

(2) 試料を埋め込んだ樹脂を炭化ケイ素の研摩紙で180番→400番→800番→1200番の順で研摩し、最後にダイヤモンドペーストを用いて仕上研摩を行ない、超音波洗浄した。

第1表 陽 極 酸 化 処 理 条 件

条件	硫 酸 (2 S)	シュウ酸	エマタール	クロム酸	スルホサリ チル 酸	P-フェノ ールスルホ ン酸	アルカリ	硫 酸 (43 S)
処 理 槽	13l ガラス槽	現場槽	2l ビーカ	2l ビーカ	2l ビーカ	13l ガラス槽	13l ガラス槽	13l ガラス槽
浴 組 成	H_2SO_4	$(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	シュウ酸 チタニウム カリウム その他	無水クロム 酸	スルホサ リチル 酸	P-フェノ ールスルホ ン酸	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	H_2SO_4
浴 濃 度	13.7%	3.7%	※	8%	5%	9.8%	266 g/l	20.5%
電 解 液 量	10l	6 t	2l	2l	2l	10l	10l	10l
極 面 積 比	1:2	1:2	1:1.5	1:1.5	1:2	1:2	1:2	1:2
極 間 距 離 (cm)	30	30	8	8	8	10	8	10
カ ク ハ ン 方 式	空気・液	空気・液	空気 (1l/min)	空気 (1l/min)	空気 (1l/min)	空気 (1l/min)	空 気	空 気
使 用 薬 品	工業用	工業用	試薬1級	試薬1級	試薬1級	試薬1級	試薬1級	試薬1級
電 解 方 式	DC	DC・AC 交直重畳	DC	DC	DC	DC	DC	DC
波 形	3相全波	3相全波	—	—	3相全波	3相全波	3相全波	—
時 間 ・ 膜 厚	33min・11μ	28min・9μ	30min・11μ	30min・ 1.5μ	30min・7μ	50min・25μ	30min・7μ	40min・44μ
電 解 温 度	22±1°C	23°C	47~63°C	35°C	20~23°C	18~ 23.3°C	20~23°C	20~21°C
電流密度 (A/dm ²)	1	1	2.4	0.28	1~2	2	3	3
電 解 電 圧 (V)	16	DC: 40 AC: 80	120	40	50	27~58	45~60	18~20
陰 極	カーボン	カーボン	カーボン	カーボン	カーボン	カーボン	ステンレス	鉛
液 の 更 新	なし	なし	なし	なし	なし	なし	100枚/更新	Al 1.5% で更新

(注) ※ はシュウ酸チタニウムカリウム 80g/2l, ホウ酸 16g/2l, クエン酸 2g/2l, シュウ酸 2.4 g/2l の混合溶液を使用

第2図 硫酸皮膜とアルミニウム素材の $\text{AlK}\alpha$ スペクトル

(注) 波長はゴニオメータのダイヤル目盛であつて補正していない。

- (3) 仕上研磨した面にカーボン蒸着を行なって測定用試料とした。

3. 測定装置および測定方法

装置は島津製作所製の ARL・EMX-2A 型を使用し、加速電圧 20 KV、試料電流約 0.01 μA 、分光結晶 ADP (半径 4 in)、室温 $24^\circ \pm 1^\circ\text{C}$ の条件のもとで測定を行った。測定に際しては、試料中のアルミニウム素材と皮膜上に X 線強度が 1,000 ~ 10,000 cps になるよう約 1 μm の電子線を照射して、 $\text{AlK}\alpha$ のピークをステップスキャンニング法 (ステップ幅: 0.001 $\text{\AA}$ 、計数時間: 20 s) により測定した。そして、得られた計数値にしたがって山形曲線を描き、アルミニウム素材と皮膜中のアルミニウムの $\text{AlK}\alpha$ 線の波長 λ_1 , λ_2 をそれぞれ測定し、両者の波長差から $\Delta\lambda$ を求めた。 $\Delta\lambda$ を求める式は次のとおりである。

$$\Delta\lambda = \lambda_1(\text{アルミニウム素材}) - \lambda_2(\text{皮膜中のアルミニウム})$$

なお、電子線は皮膜外を照射しないように注意して、皮膜の中心部分で測定を行なうと同時に、照射時間は皮膜の構造が変化しないよう 4 min 以内とした。

標準試料としては配位数 4 の $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ と配位数 6 の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ について同様な測定を行なった。

4. 測定結果

前記方法にしたがって各種試料の $\text{AlK}\alpha$ 線のスペクトルを測定したが、ここでは測定結果の中から一例として硫酸皮膜の山形曲線を第2図に記載した。

そして、8 種類の測定値にもとづいて、それぞれの $\Delta\lambda$

第3図 各種皮膜の 2θ の比較

を求めた結果、第2表に示すように平均値で 0.0016 ~ 0.0020 $\text{\AA}$ の範囲の値が得られた。さらに、既往の研究データと比較検討するため、これらの $\Delta\lambda$ を分光結晶 EDDT を用いた場合の 2θ に換算した値も同時に掲載した。

一方、第2表のデータに基づいて配位図を描くと第3

第2表 皮膜の種類による $\Delta\lambda$ および 2θ の比較

項 目	$\Delta\lambda$ ($\text{\AA}$)	$\Delta\lambda$ ($\text{\AA}$) の平均値	2θ 換算値
種 類			
硫 酸 皮 膜 (2S)	0.0018 0.0017 0.0017	0.0017	0.069
シュウ酸皮膜	0.0015 0.0016 0.0016	0.0016	0.065
エマタール皮膜	0.0018 0.0017 0.0016	0.0017	0.069
クロム酸皮膜	0.0017 0.0016 0.0017	0.0017	0.069
アルカリ皮膜	0.0022 0.0021 0.0018	0.0020	0.081
硫 酸 皮 膜 (43S)	0.0018 0.0017 0.0017	0.0017	0.069
スルホサリチル酸皮膜	0.0019 0.0017 0.0017	0.0018	0.073
P-フェノールスルホン酸皮膜	0.0016 0.0016 0.0016	0.0016	0.065
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	0.0010 0.0010 0.0009	0.0010	0.041
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.0023 0.0022 0.0022	0.0022	0.089

- (注) 1. この実験のくり返し精度は $\pm 0.0002\text{\AA}$ である。
2. $\Delta\lambda$ から EDDT の 2θ への換算は、 $1^\circ \equiv 0.0247\text{\AA}$ ($2d=8.808$) として計算し求めた。

図のような結果となり、各種皮膜の $\Delta 2\theta$ の範囲は $0.065 \sim 0.081^\circ 2\theta$ となった。そして念のため、経験的に求められていて配位数4の $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の $\Delta\lambda 0.0010 \text{ \AA}$ と配位数6の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に対する $\Delta\lambda 0.0022 \text{ \AA}$ の $\Delta 2\theta$ への換算値も記載した。

5. 考察および結論

測定の結果によると各種の $\text{Al K}\alpha$ の波長差 $\Delta\lambda$ は、 $0.0016 \sim 0.0020 \text{ \AA}$ の範囲の値が得られた。しかし、8種類の皮膜のうち4種類の皮膜から $0.0017 \text{ \AA}$ の値が得られていることから推定すると、これらの値が配位数4の $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の $\Delta\lambda 0.0010 \text{ \AA}$ 、および配位数6の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に対する $\Delta\lambda 0.0022 \text{ \AA}$ と比較すると、ちょうど中間の値を採っていることがわかる。そして全部の値を見てみても、わずかに6配位寄りの値を採っているけれども、4配位と6配位のほぼ中間の5配位構造か、あるいはその両者が混じり合った構造を有していると考えられる。

このことは、前報の蛍光X線による結果とほぼ一致した。そして、既往の研究データと比較することは多少問題があると思われるけれども、おおかたの傾向を追求す

る目的で比較検討を行なった。すなわち、第3図に記載したように、各種皮膜の $\Delta\lambda$ を分光結晶 EDDT を用いた場合の $\Delta 2\theta$ に換算すると、その範囲は $0.065 \sim 0.081^\circ 2\theta$ となり、Derbert E. Day²⁾ が24種類のアルミニウム化合物中のアルミニウムの配位について研究し求めた配位範囲(4配位: $0.040 \sim 0.061^\circ 2\theta$, 6配位: $0.080 \sim 0.120^\circ 2\theta$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$: $0.042^\circ 2\theta$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: $0.086^\circ 2\theta$)と比較しても、アルカリ皮膜を除けばその値はほぼ4配位と6配位の中間に存在している。

したがって、本研究の結論としては、陽極酸化皮膜中のアルミニウムの配位数は4配位と6配位の双方の配位数で共存しているものと考えられる。

なお、測定値からは8種類の皮膜間に大差が認められなかったことから、皮膜中のアルミニウムがそれぞれ同じような配位数で存在していると推定される。

(1971-2-9 受理)

文 献

- 1) 高橋俊郎, 長野年宏, 池ヶ谷正志, 田賀井秀夫, 金属表面技術, **21**, 612~616 (1970)
- 2) Derbert E. Day, Nature, **200**, November 16, 649~651 (1963)

J. Fouchier, F. Billet 共著

CHEMICAL DICTIONARY

3rd ed. revised and enlarged

Netherlands University Press N.V.

A 5判 1,500ページ U.S. \$ 36.50

英→仏・独の例

- (英) **methyl alcohol**
(wood spirit; wood alcohol; methanol;
methyl hydroxide; methyl hydrate)
 $\text{CH}_3 \text{ OH}$
- (仏) **alcool méthylique (m)**
(esprit de bois; alcool de bois;
méthanol; Carbinol)
- (独) **Methylalkohol (m)**
(Holzgeist; Methanol; Karbinol)

本書は一般の研究者や学生にとって便利であることはもちろんであるが、冶金、電子工学、原子物理学、生化学、製薬化学、石油化学、合成樹脂などの関係者の座右の書として、ぜひ推せんしたい図書である。

(菅原誠之助)

主要外国文献は英語、ドイツ語およびフランス語が多い。技術用語で英語はなれているが、ドイツ語やフランス語で知りたいときに、英→独・仏の対訳が欲しい場合がある。このような要求にこたえて本書が発行され、その後版を重ねて、今回の第3版は新語をさらに追加し、改訂・増ページして、より重宝なものになった。

内容は英→仏・独、仏→独・英、独→英・仏の3部にわかれ、英語、ドイツ語またはフランス語のいずれか1ヶ国語から他の2ヶ国語の用語がわかるようになっている。とくに、他の辞典と違って、学術名だけではなく、必要に応じ商品名や化学式なども記載してあるので、非常に便利である。

たとえば、英語のメチルアルコールを引くと、つぎのように、ドイツ語とフランス語がわかるようになっている。

この場合、メタノールでも引ける。