アルミニウム陽極酸化皮膜の硫酸による電解発色法[†]

高橋俊郎*・長野年宏*・和田健二*・鈴木康史*

・田賀井秀夫**・木村脩七***

Integral Coloring of Anodic Oxide Films on Aluminum with Sulfuric Acid

Fundamental Studies on Coloring of Alumina (Part 6)

Toshiro TAKAHASHI, Toshihiro NAGANO, Kenji WADA,

Yasushi SUZUKI, Hideo TAGAI and Shushichi KIMURA

Anodic oxide films on aluminum were formed in 150 g/l H_2SO_4 bath under particular electrolytic conditions of temperature, current density, and electric wave form. Then, integral coloring process of the films was investigated by means of electron probe X-ray microanalysis, fluorescent X-ray analysis, optical microscopy, decoloring processes accompanied with heat treatments, ultraviolet and visible absorption spectrum analysis, etc. The following results were obtained: (1) Self-colored films of anodic alumina could also be formed on aluminum in sulfuric acid. (2) The film, which had been anodized on 1100 aluminum by alternating current at 20°C for 40 min., was found to contain iron on the boundary between aluminum and the film. (3) The colored films, which had been anodized by three kinds of electric wave forms: AC, DC-PR, and pulse-PR, were supposed to contain sulfur, which was analyzed to affect the self-color of the films. (4) In addition, the mechanism of integral coloring process of the films, which had been colored by electric wave forms such as DC and pulse, was supposed to be due to the defective crystal structure rather than effects of electron. (5) Colors of films were deepened by X-ray irradiation. Among the films, transparent alumina films were converted into light brown colored by X-ray irradiation.

1. 緒 言

アルミニウム陽極酸化皮膜（以下、皮膜と略す）の構造とその発色機構については、多くの研究が行なわれているにもかかわらず、いまだに未解決な点が多く存在している。そこで著者らは、皮膜の発色機構の解明を目ざし、主として皮膜の結晶構造上の見地から研究を進めてきた。この結果皮膜の構造は一般的には欠陥スピネル型の構造を有する $\gamma-Al_2O_3$ ¹⁾ に類似の無定形アルミナを主体とした構造であることを推察した。またこれまでに、皮膜の発色法を分類してシュウ酸のような有機酸による

発色と、硫酸で低温処理して得られる発色とを区別し、かつこれらの混酸による発色についても比較検討してきた。そして硫酸イオンやシュウ酸イオンのような陰イオンが、皮膜の発色に深い関連を持つことを報告した。そこで発色原因をつきつめてみると、有機酸の場合は従来から言われているようにタール状物質のような高級炭化水素²⁾と、最近、馬場³⁾らによって提出された格子欠陥状の空間にトラップされた不対電子あるいは有機のラジカルが主として発色に影響していると考えられる。なお、この他にもアルミニウム材料中の不純物元素^{4),5)}による効果も考慮する必要がある。そして、良好な発色皮膜を得るためには、必要に応じた電解条件の選択を計り、上記の発色因子のどれを優先させるかによって黄金色系から暗カッ色系に至るさまざまな色を得ることができる。一方、硫酸のような無機酸による発色は、現段階では主として黄色系と灰色系の色調が得られているにすぎず、この発色原因としてイオウ⁶⁾とアルミニウム材料中に含まれる Fe のような不純物が考えられている。以上のことから、硫酸とシュウ酸のような混酸を用いれば黄色系、

[†] アルミナの発色に関する基礎的研究（第6報），前報（第5報）：金属表面技術，23，700（1972）

* 理研軽金属工業株式会社（静岡県静岡市曲金3—2—1）Riken Light Metal Industrial Co., LTD.

** 科学技術庁無機材質研究所（茨城県新治郡桜村倉掛）National Institute for Researches in Inorganic Materials

*** 東京工業大学工業材料研究所（東京都目黒区大岡山2—12—1）Tokyo Institute of Technology

カッ色系、灰色系および黒色に至る明度、彩度の異なった発色皮膜を容易かつ安定に得ることができるが、このことは発色因子がすべてプラスされたことを考えれば、良好な発色皮膜が得られるのも理解できる。しかし、本研究では上記の事がらと今までに行なってきた一連の研究結果とから、硫酸のような無機酸単独液でも混酸による発色とはほぼ類似の色調であるならば、生成が可能であろうとの発想のもとに研究を推進した。研究の実施にあたり、発色をコントロールする条件として注目したのは液温度、電解波形および電流密度であった。この中でも

とくに重要なのは特殊な電解波形^{7),8)}であって、これによって酸化還元反応による発色と酸化反応のみによる発色効果とを区分けし、それぞれの発色機構を追求した。そして得られた皮膜に対して、顕微鏡で皮膜の断面色調を観察後、偏光顕微鏡でその微細構造も観察した。そして、さらに加熱による脱色試験、X線マイクロアナライザーによる Fe, S, O 元素の分布および蛍光X線によるSK α 線のケミカルシフトから、皮膜中のSO $_4^{2-}$ イオン、イオウおよびFeのような遷移金属と発色との関係を追求めた。またその電子構造については、紫外可視吸

表 1 種々の電解波形と電解条件

電解条件 電解波形		電解温度 (°C)	電解電圧 (V)	皮膜厚さ (μ)	アルミニウム材料	溶存アルミニウム (g/l)	表面色調
DC		5 以下 20	22~28 17~20	33~75 32~72	1100	0	淡 灰 色 無 色 色
		5 以下 20	23~40 17~25	35~65 30~67	1100	20	灰 色 無 色 色
DC-PR	①	5 以下	12~79	56	1100	0	暗 カ ッ 色
	②	5 以下 20	9~41 7~28	13~15 11~22	1100	0	淡 カ ッ 色
		5 以下 20	24~43 9~44	11~13 12~13	1100	20	淡 カ ッ 色
	③	5 以下 10 20	12~80 12~80 17~37	1~38 1~56 1~57	1100	0	明 カ ッ 色 カ ッ 色 暗 カ ッ 色
		5 以下 10 20	13~80 16~85 8~19	1~18 0.5~11 1~27	99.99%Al	0	淡 カ ッ 色 明 カ ッ 色
パ ル ス		5 以下	23~34	53~88	1100 99.99%Al	0	暗 カ ッ 色
		20	17~28	59~87	1100 99.99%Al		暗 灰 カ ッ 色 カ ッ 色
		5 以下	18~34	60~90	1100 99.99%Al	20	暗 カ ッ 色
		20	19~32	60~87	1100 99.99%Al		暗 灰 カ ッ 色
							カ ッ 色
パ ル ス-PR		5 以下 20	11~46 9~27	12 12	1100	0	淡 カ ッ 色
		5 以下 20	14~40 10~30	10 12	1100	20	淡 カ ッ 色
AC	①	5 以下 20	13~27 10~16	2~7 8~10	1100	0	無 明 黄 色 明 黄 色
		5 以下 20	10~21 5~17	2~6 7~11	1100	20	無 淡 黄 色 淡 黄 色
	②	20	19~27	45 42	1100 99.99%Al	0	黄 色

電解液組成: H $_2$ SO $_4$ 150g/l, 電流密度: 2, 4A/dm 2 , 電解槽: 3l ビーカー, 陰極: カーボン, 極面積比: 1 対 2
カクハン方法: 空気, 使用した薬品: 1 級

図1 使用した電解波形

収スペクトルを測定したのでその結果も合わせて報告する。

2. 実験方法

2-1 供試材および皮膜の作成

この研究に使用したアルミニウム材は、試料寸法 $50 \times 100 \times 1$ mm のもので1100Al 材(分析値: Fe 0.55%, Si 0.14%, Cu 0.03%, Ti 0.02%, Mg < 0.01%, Mn < 0.01%)と99.99%Al 板材(分析値: Fe 0.004%, Si 0.0025%, Cu 0.0025%, Ti < 0.01%, Mg < 0.01%, Mn < 0.01%)の2種類とした。前処理ははじめに5% NaOH, 60°C, 1 min の条件で脱脂処理後水洗し, 続いて10% HNO₃, 室温, 20 s の条件で中和処理し, 最後に流水中でよく水洗した。Al の陽極酸化処理は, 図1と表1に掲げたような電解波形と電解条件で行ない, 原則として定電流密度電解を行なった。そして皮膜は電解終了後よく水洗したのち自然乾燥させた。なお, 封孔処理は皮膜の構造と色調に変化をおよぼすことから行なわなかった。

2-2 皮膜の断面色調と微細構造の観察

皮膜の断面色調観察はオリンパス工業製の POM 型光学顕微鏡を使用した。そして, 合成樹脂中に埋め込まれ, かつ鏡面状に研摩された種々の発色皮膜断面を40倍, 100倍でそれぞれ観察後カラー撮影した。また微細構造を調べるために使用した偏光顕微鏡は, オリンパス工業製の PME 型万能顕微鏡で, 100および400倍の倍率で皮膜断面を観察後カラー撮影した。なおこのさいの撮影条件は色温度4000°Kまたは4500°K, Filter: LB100+LB45, ASA: 64, 露出時間: 3~5 min とした。

2-3 加熱による脱色試験

この試験は皮膜の厚さが薄いと加熱時にクラックが入るだけでなく, 皮膜の内部にある Al が溶解することに

よって割れてしまう恐れがある。したがって, この試験に供した試料の皮膜厚さは約40μ以上とした。加熱は20×10mm 角に切断した試料をアルミ製のルツポに入れ, ゴミが入らないようにわずかにスキ間をあけた程度にふたをして, 空気ふん囲気下の自動温度調節器付きの電気炉中で行なった。加熱温度は400°Cから1100°Cまで100°C間隔で8段階に分けて行ない, それぞれの温度での保持時間は30minとした。なお昇温速度は1 hに約200°Cであった。

2-4 EPMA による皮膜の断面における Fe, S, O の濃度分布測定

この測定は皮膜の脱色試験前後の試料を対象に行なった。EPMA 装置は島津製作所製の EMX-2A 型を使用し, 皮膜断面中に含まれる Fe, O, S のそれぞれ Kα 線を測定し加速電圧25kV, 試料電流0.05μA, 電子線径約2μφ, 試料走査スピード8μ/2cm/min とした。また使用した分光結晶はLiF(FeKα)—ダイヤル目盛1.945Å, ADP(SKα)—ダイヤル目盛5.439Å, KAP(OKα)—ダイヤル目盛23.65Åであった。

2-5 蛍光X線による皮膜中の SKα 線のケミカルシフト

硫酸皮膜中の S は電解波形がプラス成分(酸化反応)のみのときと, プラスとマイナス成分(酸化と還元反応)を交互にくり返したときとでは, その配位数に差のあることが予想された。そこで, 理学電機(株)製の KG-3 型蛍光 X 線分析装置を使用して, 皮膜中に含まれる SKα 線の波長シフトを測定した。信頼性のあるデータを得るために, 測定日を変えて4回測定してその平均値を求めた。なおこの場合, SKα線の波長のピーク角度は半値幅から求めた角度2θとした。測定条件は対陰極にW管球を使用し, 印加電圧40kV, 電流20mA, ギニオメーター走査角度16°/2cm/min, 分光結晶 EDDT, および検出器にはガスフロー型 PC(1950V)を使用した。

2-6 紫外および可視スペクトル測定

皮膜を構成する原子の電子状態を測定し, この結果と皮膜の発色とを関連づける目的で行なった。測定装置は島津製作所製の MPS-50L 分光光度計を使用した。測定条件はλSALE: 10mμ(紫外), 4mμ(可視), λSPEED: 3 min, RANGE: 0~100(透過法の場合), 0~10(反射法の場合), RESPONSE: 3, SLIT: 0.05mm(紫外), 0.03mm(可視), PM: auto とした。そして測定領域は210~750mμであった。

3. 実験結果

3-1 皮膜の断面色調と微細構造

ここではさまざまな電解条件で処理した硫酸皮膜の断面色調を観察したが, その中から代表的なもののみを取

図2 種々の硫酸皮膜中におけるSの濃度分布

り上げた。1100Al材でDC, 20°C処理した皮膜はほぼ無色であったが、わずかに灰色味を帯びていた。そして1100Al材, DC, 5°C以下で処理した皮膜は淡灰色を呈していた。また1100Al材, DC-PR, 5°C以下で処理した皮膜では、表面が暗カッ色を呈しているが、その断面は淡灰黄色を帯びていた。同じく1100Al材でAC, 20°C処理した表面が淡灰緑色の皮膜は淡黄カッ色を呈し、かつ99.99%Al材でAC, 20°C処理した表面があざやかな黄色を呈する皮膜では、淡乳黄色を帯びているのが観察された。さらに1100Al材, 5°C以下でプラス成分のみのパルス波形で処理した、暗灰カッ色の表面色調を有する皮膜については、暗灰色の断面色調を有するのが認められた。以上の結果から混酸皮膜では表面色調と断面色調が異なるけれども、硫酸皮膜では表面色調と断面色調とがほぼ一致した傾向の色を呈することが認められた。1100Al材と99.99%Al材による差は、99.99%Al材では皮膜の断面色調が全域にわたり均一であったが、1100Al材では99.99%Al材に比べて多少に違った色となっており、しかも観察する場所によっては色の異なる層が見出される傾向も多く、かつ皮膜中に空気アワ状のものが観察された。一方、皮膜を加熱してその脱色前後の断面色調を比較してみると、たとえば99.99%Al材, AC, 20°C処理したあざやかな黄色皮膜では、その表面色調の脱色が顕著であるにもかかわらず、断面色調はそれほど顕著な差は見出されなかった。偏光顕微鏡による微細構造の観察の結果は、交流波形による皮膜では1100, 99.99%Al材とも異方性が認められ、99.99%Al材のほうが顕著であった。そして、1100Al材では部分的に内層が極端に異方性を示すもの、および断面が5〜6層になりわずかに異方性を示すものも見出された。また、99.99%Al材で処理した皮膜にも2〜3層になっていて、はっきりした異方性を示した。なお、1100Al材で、DC, DC-PR, プラス成分のみのパルス波形で処理した皮膜はほとんど複屈折性を示さず、皮膜の厚さがとくに厚い皮膜とパー

図3 硫酸皮膜 (AC) 中における諸元素の分布

ニングを起こした部分からは表面層(外層)ほど異方性を示すものも見出された。

3-2 加熱による脱色試験

この試験に供した皮膜は、DC, AC, DC-PR およびプラス成分のみのパルス波形で処理した皮膜である。試験の結果、DC, 1100Al材で20°Cおよび5°C以下で処理した皮膜は、温度の上昇に伴ってわずかに脱色していき、約1100°Cで白色となった。一方、1100Al材でAC処理した皮膜では、400°C〜500°Cの間で黄色味が徐々にあせていき、さらに温度を上げると脱色し約1100°Cで白色皮膜となった。また、99.99%Al材のAC処理したあざやかな黄色皮膜は、1100Alと同様400°C〜500°Cの間で黄色味はほとんど脱色してしまった。そして、約1100°C付近で完全に白色となった。1100Al材, DC-PR, 5°C以下で処理した暗カッ色の皮膜は、400°C〜500°CでAC皮膜と同様急速にカッ色味が消え、その後はDC処理による皮膜と同様、徐々に灰色味があせていき、1100°C付近で白色皮膜となった。プラス成分のみのパルス波形による暗灰カッ色の皮膜の脱色は、ほぼDC処理の皮膜と同じような脱色過程を示した。

3-3 皮膜の断面中におけるFe, S, Oの濃度および分布

皮膜断面のX線マイクロアナライザーによる測定は、おのおのの皮膜に対して加熱前の場合と、500, 700, 1000°Cでそれぞれ加熱後の試料について実施した。1100Al材, DC, 20°C処理の皮膜断面からは、図2に示したように陰イオンとして存在するSの不均一な分布が認められ、皮膜の表面側ほど濃度が低くなっている。そして、加熱前後におけるSの濃度分布を比較したところ、当初予想したような濃度分布の低下は認められず、ほとんど加熱前後に差は見出せなかった。なお、この試料におけるOの分布状態は、Sの分布と類似であって表面層ほど濃度の低くなった不均一な分布であった。しかし、700°C加熱後のOの濃度分布にのみ、Sの分布とは逆の現象すなわち、表面層ほど濃度分布の高くなった結果が得られた。鉄の分布はランダムな分布であった。

試料	角度	2θ				
		75.10	75.15	75.20	75.25	75.30
CaSO ₄ ·2H ₂ O						
FeSO ₄ ·7H ₂ O						
NH ₂ SO ₃ H						
硫酸皮膜DC (1100, 20°C)						
硫酸皮膜DC (1100, 5°C以下)						
硫酸皮膜PR (1100, 5°C以下)						
硫酸皮膜AC (1100, 20°C)						
硫酸皮膜AC (99.99%Al, 20°C)						
イオウ粉末(試薬)						

図4 蛍光X線によるSKα線の波長シフト

1100Al 材, DC, 5°C 以下で処理した皮膜では, 加熱前後のすべての試料についてSとOの分布はともに均一な分布であった。Feの分布は20°Cの場合と同様にランダムな分布であって, Feの濃度分布がとくに高い所では(1000cps以上)この影響を受けてSの濃度が逆に低くなっているところも観察された。AC, 1100Al材で処理した皮膜では, S, Oの分布は図2に見られるように表面層側での濃度の低くなった山形の不均一な分布であった。そして, 加熱前後でのSの濃度にはほとんど差は見出されなかった。なお, 交流波形による皮膜中には陰イオンとしてのSのほかイオウを含むことが考えられ, このイオウが比較的低温(440~450°C)⁹⁾で抜けることが予想されたが, この測定の結果からは, 明確な差は見出せなかった。さらにこの皮膜で注目すべき点は, 図3に示したように, Feが皮膜とアルミニウム素材の境界付近に数μにわたって分布している現象が認められた。さらに99.99%Al材, AC処理した黄色皮膜からは, Sの濃度分布が1100Al材と同様に山形の不均一分布を示し, かつ加熱前後におけるSの濃度分布には顕著な差は見出せなかった。酸素の濃度分布はSと類似の分布を示し, Feの濃度分布は99.99%Al材を用いたため認められなかった。1100Al材, 5°C以下, DC-PR波形による皮膜中でのSの分布は, 上記皮膜とはまったく逆の現象が認められ, 皮膜の表面層ほど濃度の高くなった不均一な分布を認めた。一方, 酸素は皮膜断面の全域にわたって均一な分布を示し, Feはランダムな分布として認められた。以上の5種類の皮膜について, その分布する諸元素の濃度をX線強度から比較すると, 酸素の場合, 皮膜の種類による濃度差はほとんどなかったけれども, Sの濃度は電解条件による差が認められている。FeはSと同様, 皮膜によっては多少ばらついた濃度差が認められるが, アルミニウム素材中のFeがランダムに分布していることから, この差は1100Al材, AC波形による

図5 種々の波形による硫酸皮膜の紫外・可視吸収スペクトル(反射法)

皮膜を除けば, 素材によるバラツキと考えたほうが妥当であろう。

3-4 皮膜中のSKα線のケミカルシフト

硫酸皮膜中に存在するイオウは, 直流電解のような酸化反応では主としてSO₄²⁻イオンのような陰イオンの形で存在していることはすでによく知られている。しかし交流のように電解波形にマイナス成分が入ってくると, 還元反応が起こりイオウあるいは硫化物のような配位数の異なるSが析出することが予想された。それゆえ, 蛍光X線によりSKα線のピーク角度(2θ)のケミカルシフトを測定したところ, 図4に示したような結果が得られ, AC波形で処理した皮膜中のSに明らかな差が認められた。各種皮膜についてのSKα線のピーク角度(2θ)の平均値はDC, 20°Cの皮膜では75.1913°, DC, 5°C以下の皮膜では75.1900°, また, DC-PR, 5°C以下の皮膜では75.1883°となった。一方, AC波形による皮膜では1100Al材の場合75.2028°となり, 上記皮膜に比べて高角度側へシフトしており, 99.99%Al材では75.2141°となり, さらに高角度側へシフトしている。一方, 硫酸塩のような試薬中のSは75.1967°~75.20°の間の値を取っていて, 硫酸皮膜のうちのDCとDC-PR波形で処理した皮膜中のSとほぼ近似した値を取っている。試薬のイオウ粉末に至っては75.2441°とかなり高角度側へシフトしていて, 99.99%Al材, AC波形で処理したあざやかな黄色を呈した皮膜とかなり近似した値となっている。

3-5 紫外可視スペクトル

この測定は皮膜の電子配置を調べるために行なったが, その中から代表例を図5に掲げた。これによると, 反射法による皮膜の紫外可視スペクトルは皮膜の電子配置を的確に表わすシャープな吸収は見出されず, ブロードなスペクトルが得られたにすぎなかった。すなわち, DC波形で処理した皮膜のスペクトルでは460~480nm付近に幅広い吸収スペクトルが認められた。そして表面色調が無色→灰色→暗カッ色と変化するにつれて, スペクトルは長波長側へずれる傾向を示し, かつ反射率も低

図6 種々の電解波形による硫酸皮膜の紫外・可視吸収スペクトル (透過法)

下している。AC 波形で処理した黄色皮膜については、他の皮膜に比べてさらに著しく長波長側へずれる傾向にあり、皮膜の電子構造が他の皮膜と異なっていることが考えられた。さらに DC-PR 波形, 1100Al 材を用いて 5°C 以下, 10°C, 20°C の温度でそれぞれ皮膜の厚さを 1 μ ~50 μ の間で5~6段階に分けてその表面のスペクトルを測定した。そして、皮膜の発色が皮膜を構成する元素の電子軌道エネルギー準位間の電子の励起による吸収帯として示されるかどうかについても検討した。この結果皮膜の厚さが数 μ 程度では無色であり、だんだん厚くなるとカッ色を経て黒カッ色となり、その吸収スペクトルも430から500 $m\mu$ まで長波長側へずれる傾向があった。一方, 99.99% Al 材を用いて DC-PR 波形, 5°C 以下, 10°C, 20°C の条件で1100 Al 材と同様に皮膜厚さとその表面色調 (皮膜が厚くなってもカッ色を呈している) についてのスペクトルを測定した。この結果, 99.99% Al 材によるその吸収スペクトルはほぼ455から485 $m\mu$ まで長波長へずれたが, 1100 Al 材とは逆に色が濃くなるほど反射率の増加が認められた。そして、この場合は皮膜の視感による「ツヤ」がみられた。DC-PR 波形, 1100 Al 材, 20°C 処理した皮膜厚さが1 μ の干渉色を呈した皮膜のスペクトルは、波状のスペクトルとなった。また、膜厚が4 μ でほとんど無色の皮膜からは、紫外領域の287 $m\mu$ 付近に吸収が認められ、15 μ の皮膜では278 $m\mu$ 付近に同様の吸収が認められた。そして皮膜厚さが29 μ になると287 $m\mu$ と310 $m\mu$ 付近の2箇所吸収が現われ、48 μ の皮膜では286 $m\mu$ 付近に吸収が認められた。以上のように、反射法では明確なスペクトルが得られず、したがって、皮膜のエネルギー準位間の電子の励起による吸収帯と表面色調の関係はつかめなかった。このよ

うなことからさらに透過法により紫外可視スペクトルを測定した。この結果図6に示したように、かなりはっきりした吸収スペクトルの得られる皮膜もあった。スペクトルから求められる顕著な吸収は、紫外領域では280 $m\mu$ を中心とした左右の約254~320 $m\mu$ におよぶ幅広い吸収である。そして、この吸収を含む皮膜は DC, 20°C と 5°C 以下, 99.99% Al 材による2種類の皮膜, プラス成分のみのパルス波形で20°C, 99.99% Al 材と1100 Al 材で処理した2種類の皮膜, および同様なパルス波形で5°C 以下, 99.99% Al 材, 溶存アルミニウム20 g/l を含む液で処理した合計5種類の皮膜に顕著であった。また可視領域で吸収の認められた皮膜は、プラス成分のみのパルス波形で20°C, 1100 Al 材で処理した暗カッ色皮膜および同じくパルス波形で20°C, 99.99% Al 材で処理した暗カッ色とカッ色の2種類の皮膜であった。以上の結果から、吸収スペクトルの認められた皮膜と認められない皮膜の表面色調に対する吸収スペクトルの効果を比較検討したが、はっきりした結論は見出せなかった。

なお、吸収スペクトルの認められた皮膜は、認められない皮膜に比べて透過度が高くなる傾向にあった。

4. 考 察

以上の実験結果にもとづき、主として結晶化学的推論を加えながら、皮膜の発色機構につき述べてみたい。硫酸皮膜の発色については、今のところイオウおよびアルミニウム素材中の遷移金属のような微量金属を中心とした不純物元素が考えられている。しかし、決定的な発色機構は解明されていない。本実験結果にしたがって順に考察を加えると、まず DC 波形で低温電解生成した皮膜は従来から言われているように灰色系の発色を呈したが、液温度が高くなるにしたがって、色はしだいに淡くなった。ここで注目すべきことは、室温付近の温度で処理した皮膜は半透明であるが、良く観察するとかなりにごった淡い灰色味を帯びていることである。一方、AC 波形では黄色系の発色皮膜が得られ、蛍光X線によるケミカルシフトから皮膜中には硫酸イオンの他にイオウが含まれていることが推定された。そこで、DC-PR 波形を用いて酸化還元をコントロールすればイオウの析出量もコントロールできるものと考えた。さらにこの波形を用いて低温電解すれば、イオウによる黄色に灰色系の色調が加重されてカッ色系の皮膜が得られると予想した。このような考えのもとに試料を作成したところ、主としてカッ色から暗カッ色に至る色調が得られた。そして、この皮膜を加熱処理して、その脱色の様子を調べたところ400~500°C の間で黄色味が抜け、その後は灰色味を帯びた皮膜となった。したがって、DC-PR 波形でも AC

図7 DC-PR波形による硫酸皮膜のV-t曲線
(プラスチック成分のみ)

皮膜と同様皮膜中にイオウが存在するのであろう。しかし、SK α 線のケミカルシフトからはDC-PR波形で処理した皮膜の波長シフトは認められなかった。これは、この波形がAC波形ほどマイナス成分を含まないためイオウの析出量は少なく、硫酸イオウの占める割合が優先していると考えられる。硫酸皮膜の黄色がイオウの析出による発色とすると、X線マイクロアナライザーの測定結果からはつぎのようなことが考察できる。発色皮膜を高温に加熱して黄色味の消えた試料と加熱前の試料の間には、皮膜の断面中に存在するSの量にはほとんど差が認められないことから、黄色におよぼすイオウはごく微量でよいことになる。一方、低温処理による灰色系の色調は、加熱処理により徐々に消えていき約1100°C以上の温度にならないと完全に脱色しない。このことから低温電解による灰色系の発色原因のすべてが、アルミニウム素材中に含まれている不純物元素とすると、1100°C付近で不純物元素が消失あるいは何らかの変化が生じたことになる。しかしX線マイクロアナライザーの結果では、たとえば不純物としてもっとも多く含まれているFeの分布にはまったく変化が認められず、1100°CでもFeはランダムに分布している。このような理由からのみならず、この発色原因を他に求めることが必要であろう。そこで、灰色系の発色原因をつきつめると、低温電解することとは図7に示したように、電圧が高くしかもその上昇が著しくなることに注目するならば、発色の原因は皮膜の構造的な問題であるように思われる。そしてDC、20°Cで処理した皮膜もわずかに発色していることを考慮し、低温にすればするほど皮膜の色が黒味を増しかつ電圧が高い事実から厳密には皮膜の生成点における熱エネルギーの差が構造上の差として発色に影響をおよぼすであろう。しかも、非晶質の皮膜はある一つの温度で凝固するのではなく、温度を下げるほど徐々に固くなること

図8 混酸皮膜中における諸元素の濃度分布

から、皮膜の結合力の増減といった構造上の差も当然発色に影響してくると思われる。これらのことから、皮膜の灰色系発色のおもな原因としては構造上の欠陥が取り上げられる。この場合、低温処理した皮膜のほうが、皮膜の生成点での熱的影響等によって不規則構造になっていると推定される。一般に結晶構造を有する物質では、まったく欠陥を持たないものはほとんど存在しないし、規則構造を有するものより不規則構造を有するもののほうが点欠陥⁹⁾を多く含みやすい。このようなことから皮膜は、Alが配位数4と6を取るけれども、安定な三次元構造を作りにくく、非晶質になっていると思われる。したがって発色皮膜の加熱による脱色過程に関しても、構造的な解釈をすると、初めは欠陥の多い不規則構造を有する無定形アルミナが、加熱によってしだいに結晶化が進行し前よりも欠陥の少ない γ -Al₂O₃に転移する。この段階ではまだうすい灰色味を帯びている。そしてさらに加熱すると、最終的には約1100°C以上で構造的欠陥のきわめて少ない安定した α -Al₂O₃に転移して、完全に脱色した白色皮膜になったと想像される。この間、温度の上昇に伴って皮膜の脱色が徐々に起こっていることと、結晶化の進行していく現象とがよく一致してい

写真1 混酸皮膜の断面

る。このように考えていくと、発色皮膜中には点欠陥が存在することから、当然電子のトラップも可能であろう。この場合、キャリアに対するトラップを形成するものとしては、皮膜中の過剰な Al または O 欠陥が考えられる。しかし、低温処理したグレー系の発色原因は、主として電子の寄与というよりむしろ結晶構造上の問題であって、それには皮膜中にショットキー欠陥のような点欠陥を多く含むような三次元構造、すなわち亜酸化物のようなものの存在が予想される。

さてここで、陽極酸化時において電子を運ぶものが SO_4^{2-} イオン¹⁰⁾ であるとするならば、写真 1 および図 8 に示した結果が参考になる。すなわち写真 1 はシュウ酸と硫酸の混酸溶液中で処理した、きわめて厚い皮膜の断面を撮影したものであって、その表面色調は実際は暗青色である。そして、この断面は青色、灰色および白色の濃淡からなる 5 層を観察することができる。そこでこの皮膜の断面につき、X 線マイクロアナライザーを用いて S, Al, Fe の濃度分布を測定したのが図 8 である。測定の結果については、Fe がランダムな分布であり、Al はほぼ均一な濃度分布を示したが、S はその濃度分布を大きく分けると 5 つの山からなっていて、この分布と写真 1 に示した色調からみた断面層とが一致している。このことは換言するならば、皮膜の発色に SO_4^{2-} イオンが関与しているということである。しかも、 SO_4^{2-} イオンが電子を運ぶとすると、色調面から観察される断面層には、 SO_4^{2-} イオンの濃度に比例してトラップされた電子の濃度があると考えることができる。このように、皮膜の発色がアルミナの構造的欠陥に基づいた電子との相互作用からなることが判明したので、意識的にこれらの発色因子をうまくコントロールしてやれば、さらに容易でしかも顕著な発色皮膜が得られるものと考えた。そこで、図 1 に示したようなパルス波形とパルス-PR 波形のような特殊な電解波形を用いて発色の有無を検討した。この結果、パルス波形による発色は DC-PR 波形によるカッ色、暗カッ色とは外観的に多少異なっているけれども、暗カッ色から暗灰色に至るさまざまな色調が観察された。そして得られた発色皮膜の色調は DC, DC-PR, DC-AC 併用およびこれらの PR 波形で処理した発色よりも濃色になっていた。パルス-PR 波形で処理した皮膜はイオウの影響を受けたのか、パルス波形による発色皮膜よりも色は淡いがカッ色味はかえって強かった。このようにもっとも濃色皮膜が得られたのがパルス波形であったことから、負電流を流さなくても、正電流のみでしかも常温でも十分に発色皮膜が得られることを認めた。以上の事実から、さらに発色の原因を追求してみると、パルス波形ではごく一般的な 2 A/dm^2 程度で酸化皮膜を生成せしめながら、瞬間的に 8 A/dm^2 といった高電

流密度で皮膜に電気的な衝撃を与えることによって発色したものと思われた。ここで、電気的衝撃が皮膜におよぼす効果を考えてみると、皮膜中に電子が注入されることのほかに、結晶構造面からみてもより多くの欠陥が存在してもよいはずである。なお、現時点では皮膜を構成するものは、無定形の Al_2O_3 と考えられている。しかし、パルス波形を用いて短時間に高電圧をかけた場合、より多くの点欠陥が生じて三次元構造を乱したことによる発色とすると、Al が酸化されて Al_2O_3 の状態になる前の過程で酸化反応が止まったような低級酸化物 (Al_2O , AlO) の存在が考えられる。なお、この亜酸化物の存在は、熱力学的にはすでに知られている¹¹⁾。このようなことから、電子線回折法により皮膜の分析を行なった結果、ASTM カードに一致しない回折環が認められた。しかし、Al の亜酸化物かどうかの同定については現在検討中であり、今後さらに追求を要する課題である。そして、さらに DC 波形とパルス波形で処理した皮膜の ESR スペクトルを測定したところ、シュウ酸皮膜に見られるような強い共鳴吸収は認められなかった。したがって硫酸皮膜では、電子の発色におよぼす影響はシュウ酸皮膜ほど著しくないことから、Al の亜酸化物の存在による構造上の欠陥のほうが寄与していると思われた。さらに種々の電解波形で処理した発色皮膜に X 線を照射して、照射前後の紫外可視吸収スペクトルの変化を測定したところ、照射後のスペクトルに変化が認められた。この場合、X 線を照射した皮膜はカッ色味を増し色が濃くなる傾向にあった。そこで、さらにこれらの皮膜に対して、同様に X 線照射前後の ESR スペクトルの変化を測定した結果、照射後の皮膜から共鳴吸収が認められた。したがってこのことから、皮膜の電子構造を変化させれば、その発色状態も変わることを認めた。とくに DC, 20°C で処理した無色の皮膜に X 線を照射したところ、カッ色系の発色を呈したことから、カッ色系の発色は格子欠陥に相当する構造の電子構造によることが認められ、灰色系の発色原因とは区別することができた。なお、DC-PR, パルス-PR 波形で処理した皮膜の X 線照射前後の ESR スペクトルからは、いずれもシュウ酸皮膜と類似の強い共鳴吸収が得られた。これは皮膜中に存在するイオウによる現象と考えられた。

5. 結 論

この研究では、硫酸単独液を用いて皮膜の発色に関する種々の試みを行なった。以下にこの結果をまとめて結論とした。

- (1) 硫酸のような無機酸のみでもカッ色、暗カッ色および暗灰色のような電解発色皮膜を得ることができた。
- (2) 1100 Al 材を用いて交流高電流密度で化成した皮

膜中からは、Fe がアルミニウム素地と皮膜との境界付近に集中した分布を取るのが認められた。しかし、 Fe^{2+} と発色との関係については明らかではなかった。

(3) 負の成分を含む電解波形で処理した皮膜中にはイオウが存在し、かつこれが発色に影響をおよぼしていると思われた。

(4) DC 波形やパルス波形のように正成分のみの電解波形による灰色系の発色原因は、不純物元素の他に低級酸化物などの存在による皮膜の構造上の問題であるように推察された。さらに、X線のような電磁波を照射すると無色の皮膜がカッ色を呈することと、ESR の測定結果とを合わせて考えれば、皮膜の欠陥構造と電子構造とが発色に寄与することも推定できた。

終わりに本研究の実施にあたり、なにかとご協力いただいた東京工業大学・工業材料研究所の安田栄一助手ならびに畑野東一助手、そして ESR スペクトルの測定にさいしご指導たまわった都立大学助教授の馬場宣良博士と電子線回折の分析に対してご支援くださった無機材質研究所の山口成人博士に深く感謝するしだいである。

(1973—7—3 受理)

(昭和47年11月および昭和48年5月、本協会第46回および第47回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) 高橋俊郎, 長野年宏, 和田健二, 鈴木康史, 田賀井秀夫, 木村脩七, 本誌, **23**, 700 (1972)
- 2) T. Muramaki, N. Baba, S. Tajima, Extended Abstr. 4th. Internl. Congr. Metallic Corrosion, 177 (1969)
- 3) 吉野隆子, 馬場宣良, 本誌, **24**, 258 (1973)
- 4) 中山孝廉, アルミニウムの表面処理, P. 154 (日刊工業新聞社)
- 5) 小泉宗栄, 生田良三, 上田重朋, 本誌, **24**, 26 (1973)
- 6) 百瀬孝昭, 馬場宣良, 田島栄, 日本化学会第28回春季年会講演予稿集, P. 661 (1973)
- 7) 田島栄, 佐藤不二生, 馬場宣良, 福島敏郎, 電気化学, **27**, 647 (1959)
- 8) 荻正勝, アルミニウム表面処理研究調査報告, 第69号, 4~5 (1973)
- 9) ジョンウルフ, 物質の構造, P. 98~113 (1972, 岩波書店)
- 10) 馬場宣良, 本誌, **24**, 34 (1973)
- 11) K. Prabhuputaloong and M. R. Piggott, Journal of the American Ceramic Society, April, 179, (1973)

三 浦 維 四 編

日本材料科学会, 材料科学シリーズ

金 属 複 合 材 料

A 5 判, 174 ページ, 共立出版(株), 定価 1,400 円

金属を主成分とした複合材料の学問はきわめて新しい分野であり、その急速な発展はこの5~6年間のことである。そこで、工場でも学校でもこの方面を少し調べたいとする人がかなり多いが、手軽でよくまとまった本がない。これに対して本書の編者三浦教授の研究室は全員こぞって複合材料の研究をしておられ、各人相互に十分討論が行なえる環境で、そこから生みだされたのがこれである。執筆者は研究室の若い研究者達であるが、このような新規の分野の勉強は若い者でなければ行なえない。よく整理され、うまくまとめられている。まず複合材料発展の基礎となる微視力学、界面問題などを扱って、強化機構を明らかにすることに努力されていて、読者の勉強に好都合であり、文献も多数紹介してある。材

料の組織構造を微視力学の観点からコントロールし、さらに複合する材料相互間の界面問題の応用を考えて扱えるように整理されてある。

ついで、複合材料各論におよんで、粒子分散強化合金、繊維強化合金を述べている。粒子分散の強化の問題、強化機構について説明し、複合材料の作成方法におよんでいる。さらに、最近ほうぼうでとり上げられている合金の組織制御による複合金も詳細に述べられている。

粒子、繊維、箔などへのメッキ、コーティングなどの表面技術を駆使した複合材料も考えられている折から、金属表面技術にたずさわられる諸兄に本書を紹介することは有意義と考えたしだいである。(葉山房夫)