ケイ光X線によるアルミニウム陽極酸化皮膜中のアルミニウムおよびイオウの配位数に関する研究†

高橋俊郎*・長野年宏*・池ヶ谷正志*・田賀井秀夫**

Studies on Co-ordination Numbers of Aluminum and Sulfur in Aluminum Anodic Coatings by Fluorescent X-ray Method

Fundamental Studies on Coloring of Aluminum (Part 2)

Toshiro TAKAHASHI*, Toshihiro NAGANO*, Masashi IKEGAYA* and Hideo TAGAI**

It was reported in the previous paper that the anodic coating of aluminum, which had been prepared from sulfo-salicylic acid or sulfuric acid solution as electrolyte, showed amorphous Al_2O_3, but it was proved by X-ray diffractiometry to be changed to γ-Al_2O_3 by heating at 800°C.

Various methods have been proposed in order to investigate the atomic bond in the amorphous state. It is believed that fluorescent X-ray method would be available for measurement of co-ordination numbers of atoms. Then, the authors attempted to determine chemical shift of the co-ordination numbers of Al and S in the above amorphous Al_2O_3 for measurement of these numbers.

The results obtained were as follows:

1) Both of aluminum atoms in the anodic coatings prepared from sulfo-salicylic acid and sulfuric acid solutions as electrolytes, had co-ordination numbers of 6-fold or 4-fold like that of γ-Al_2O_3. It proved that there was no significant difference in appearance between the both coatings.

2) The co-ordination numbers of sulfur in both of the anodic coatings were measured in the same manner as in aluminum. It was shown that the bonding of sulfur atoms was similar to that of SO_4^{2-} -bond.

1. 緒　言

さきに著者らはアルミニウムの陽極酸化皮膜について，粉末X線回折などにより研究を行ない，スルホサリチル酸皮膜および硫酸を電解浴として用い生成した酸化皮膜は無定形物質で，これを800°Cに加熱する時は γ-Al_2O_3 にかわることを確かめた。すなわち，この無定形物質は構造が γ-Al_2O_3 に類似しており，結晶度の低いアルミニウムの酸化物であると推定した。

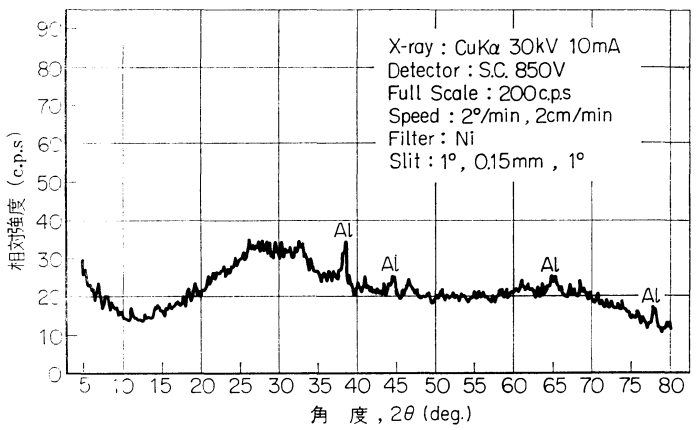
このような酸化アルミニウムのAl原子とO原子の結合，すなわち配位はケイ光X線による Al K_α 線の化学シフトにより求められるので，すでに配位の知られているアルミニウム化合物と比較検討を行なえば，陽極酸化皮膜の構造化学的解析を行なうことができると思われる。本研究で供試した陽極酸化皮膜は無定形物質であるので，そのAl原子の配位は同様に無定形物であるガラスに含有されているAl原子の配位と類似であると推察される。ガラス中のAl原子の配位については Delbert. E. Day and Guy. E. Rindone[1] らがケイ光X線により純金属の Al K_α ピーク角度と試料および配位数の判明しているアルミニウム化合物の Al K_α ピーク角度との差（角度 $\Delta 2\theta$ ＝純アルミニウム金属の Al K_α ピーク角度—試料もしくはアルミニウム化合物の Al K_α ピーク角度，以下角度 $\Delta 2\theta$ と略記する。）を求めて検討した。また，田賀井，岩井，毛利[2] は，同様に市販のガラスや合成調製を行なって得たガラスについて結果を報告した。

本研究では，先に著者らが無定形の酸化アルミニウムと推論した硫酸皮膜およびスルホサリチル酸皮膜について，それら皮膜中のアルミニウムおよびイオウの配位をケイ光X線測定により検討した結果と，これに関連して多重反射法赤外線吸収分析器による硫酸皮膜，スルホサリチル酸皮膜の測定結果を報告する。

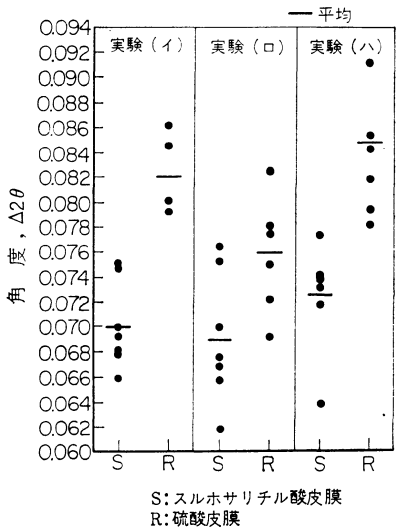
† アルミナの発色に関する基礎的研究（第2報）
前報（第1報）：金属表面技術，**21**，555(1970)

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

** 東京工業大学（東京都目黒区大岡山）
Tokyo Institute of Technology.



第1図　スルホサリチル酸皮膜の粉末X線回折測定結果



S: スルホサリチル酸皮膜
R: 硫酸皮膜

第2図　アルミニウムの陽極酸化皮膜の角度 $\Delta 2\theta$ の比較

2. 実 験 方 法

本実験は次の4段階に分けて行なった。

II－A）硫酸皮膜，スルホサリチル酸皮膜の $\Delta 2\theta°$ の測定

II－B）硫酸皮膜およびスルホサリチル酸皮膜と他のアルミニウム化合物とのアルミニウムの配位数の比較

II－C）硫酸皮膜およびスルホサリチル酸皮膜中に存在するイオウと既知のイオウ化合物のイオウとの配位数の比較

II－D）硫酸皮膜およびスルホサリチル酸皮膜の赤外線吸収分析

2—1　試料作製方法

硫酸皮膜およびスルホサリチル酸皮膜作製には下地アルミニウムとして A I P 3 を用い，**第1表**の条件下で陽極酸化を行なった。次にこの陽極酸化した試料板を機械的に折り曲げ，その際ハク離された粉末状のものを試料とし，用途に応じて用いた。ケイ光X線測定にはハク離された試料粉末をWCハチ中でさらに微粉とし，これと少量の H_3BO_3 との混合粉末を径 40 mm のアルミニウムリング中で，約100 kg/cm² の圧力で円板状に成形したものを用いた。また，赤外線吸収分析にはハク離された粉末試料と K Br との混合粉末を 10 kg/cm² の圧力で圧搾錠剤に成形したものを用いた。

なお本実験に用いた試料はすべて未封孔である。

2—2　ケイ光X線測定条件および装置

本実験では理学電機製KG－3型ケイ光X線装置を使用し，管球にはWを用い，ゴニオメーター $\frac{1}{8}$°/分，結晶 EDDT，検出器 PC・1950V の条件下で測定を行なった。なお，その際被測定物に応じて任意に電圧，電流，Count ingrate を変化させ，また，アルミニウムについては 141° 2θ～143° 2θ，イオウに関しては，73° 2θ～75° 2θ 間走査測定した。

2—3　赤外線吸収分析装置

日本分光製IR－G型赤外線吸収分析装置を使用し，多重反射法赤外線吸収分析には25回反射用プリズムを用

第1表　陽極酸化皮膜の作製条件

作製条件 / 皮膜の種類	電解液 組成	電解液 濃度	電解浴容量	電解液量	電流密度	浴電圧	電解時間	浴温度	陰極	波形	カクハン
硫酸皮膜	全硫酸 遊離硫酸 Al	21.2 % 13.6 % 1.40 %	15 l	10 l	1.5A/dm² 一定	—	180 min	17.0°C	炭素板	直流	空気カクハン
スルホサリチル酸皮膜	全酸度 SO_3^{2-} Al^{3+}	4.90 % 1.770% 0.077%	15 l	10 l	——	60V 一定	330 min	21.8°C	炭素板	直流	空気カクハン

第2表　各種アルミナの製作者

各種アルミナ	製　　作　　者
α-Al_2O_3	日本科学陶業株式会社
β-Al_2O_3	旭ガラス中央研究所
γ-Al_2O_3	E. Merc AG Co., LTD (German)

いて測定を行なった。

3. 実験結果および考察

3—1 硫酸皮膜、スルホサリチル酸皮膜の角度 $\Delta 2\theta$ の測定

第1図は本実験に使用したスルホサリチル酸皮膜の粉末X線回折測定図であるが，皮膜ハク離の際混入した下地アルミニウム金属が認められた。下地アルミニウム金属が混入した場合角度 $\Delta 2\theta$ は減少する。すなわち0配位方向にズレを生じることが考えられる。このため本項では次の3項目の実験を順次行なうことより下地アルミニウム金属の影響を除去した。

（イ）機械的折曲ゲによりハク離された粉末試料をそのまま用いた実験

（ロ）（イ）の試料に微量の下地アルミニウム金属の粉末を混入させた試料を用いた実験

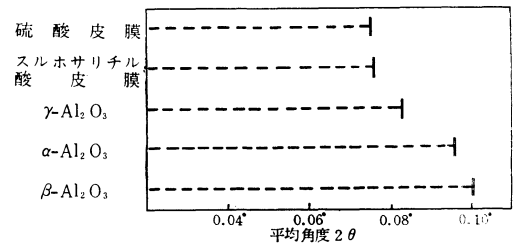
（ハ）$HgCl_2$ 液で下地アルミニウム金属を除去した試料を用いた実験

第2図は純アルミニウム金属と（イ），（ロ），（ハ）の実験試料を交互に測定し角度 $\Delta 2\theta$ を求めた結果である。図中，ハク離されたままの粉末試料に対し下地アルミニウム金属の粉末を0.0345g 混入させた試料の場合，明らかに $\Delta 2\theta°$ 値は減少している。また，3% $HgCl_2$ 水溶液で下地アルミニウム金属を除去した試料の場合は逆に $\Delta 2\theta°$ 値の増加が認められた。このように，下地アルミニウム金属はその量に比例して $\Delta 2\theta°$ 値に影響をおよぼす。そのため下地アルミニウム金属を除去した（ハ）の実験値によりアルミニウムの配位数の比較検討を行なった。（ハ）の実験では，スルホサリチル酸皮膜の平均角度 $\Delta 2\theta$ は 0.073°，硫酸皮膜の平均角度 $\Delta 2\theta$ は 0.085° を得た。

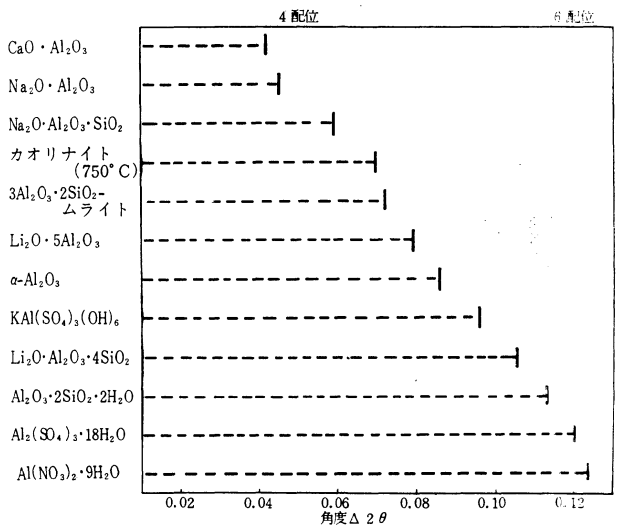
3—2 硫酸皮膜およびスルホサリチル酸皮膜と他のアルミニウム化合物とのアルミニウムの配位数の比較

各種 Al_2O_3 の試料として**第2表**に示す α，β および γ—Al_2O_3 を用い，これとスルホサリチル酸並びに硫酸

第3表　陽極酸化皮膜と各種アルミナの角度 $\Delta 2\theta$ の比較

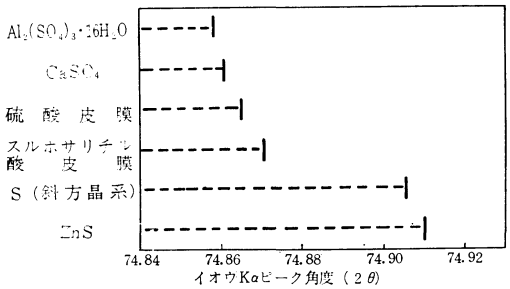


第4表　種々のアルミナ化合物の角度 $\Delta 2\theta$ の比較

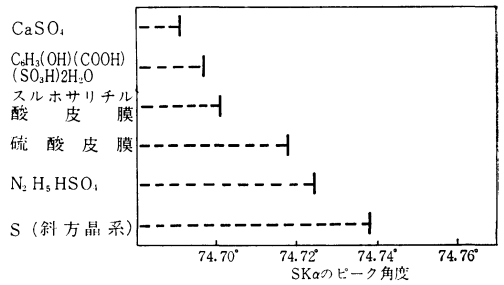


を用いて得た皮膜について前項と同様な実験を行ない，角度 $\Delta 2\theta$ 値を比較した結果を**第3表**に示す。表中，スルホサリチル酸皮膜の平均角度 $\Delta 2\theta$ は 0.076°，硫酸皮膜の平均角度 $\Delta 2\theta$ は 0.075° となり，これらの値と最も近似した角度 $\Delta 2\theta$ 値を示すものは γ—Al_2O_3 であった。そこで両皮膜のアルミニウムの配位は γ—Al_2O_3 に類似であると考えられる。最近，γ—Al_2O_3 の結晶構造はいわゆるスピネル構造であると報告されている。すなわち，γ—Al_2O_3 の Al は4配位および6配位の双方を持つと考えられるので，スルホサリチル酸皮膜および硫酸皮膜の配位が γ—Al_2O_3 と類似である点から，やはり γ—Al_2O_3 と同様4配位と6配位の双方が存在するのではないかと推察される。この **3—2** における硫酸皮膜とスルホサリチル酸皮膜の角度 $\Delta 2\theta$ 値が，**3—1** と多少相違する結果を得たが，これは同一実験であってもホルダーの位置，波高分析器の導入，温度などにより角度 $\Delta 2\theta$ で $\pm\frac{5°}{1000}$ の誤差は不可避であると考えられる。また，**第4表**に示したように Delbert[3] は，各種のアルミニウム化合物および調製したガラス中のアルミニウムの配位が，種々の値を示すことを報告している

第5表　各種イオウ化合物と陽極酸化皮膜のイオウ K_α ピーク角度



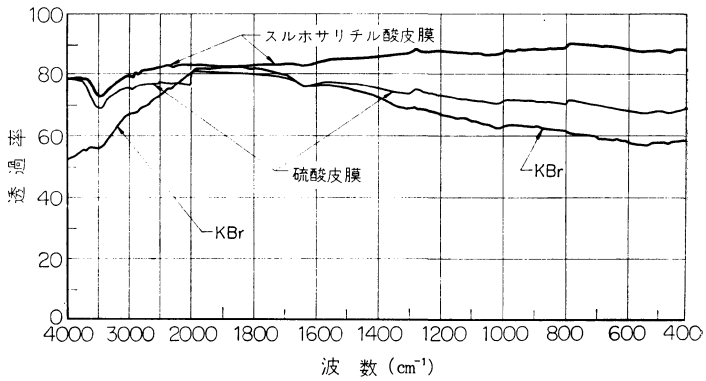
第6表　イオウ化合物と陽極酸化皮膜のイオウ K_α ピーク角度



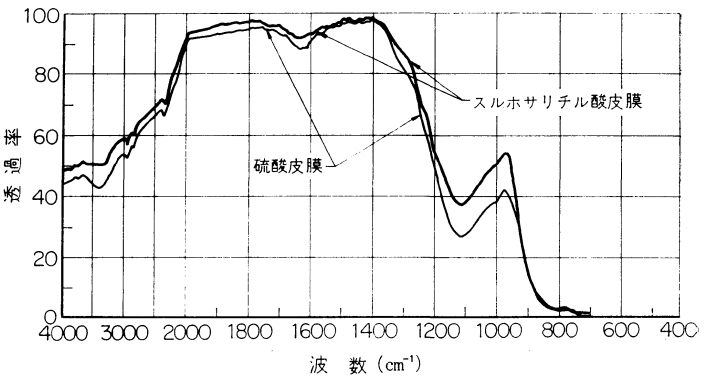
が，本研究のアルミニウム陽極酸化皮膜の配位は γ-Al_2O_3 の配位と類似である。このことから無定形アルミニウムであっても陽極酸化皮膜の場合は，一定の配位を持つようである。

3—3　硫酸皮膜およびスルホサリチル酸皮膜中に存在するイオウと既知のイオウ化合物のイオウとの配位数の比較

この項では実験を2つに分けて行なった。第1の実験ではスルホサリチル酸皮膜および硫酸皮膜中のイオウの結合状態の推定を行ない，第2の実験ではさらに詳しくそれを検討した。また，この項では **3—1**，**3—2**とは異なり，S K_α ピーク角度の相違によりイオウの配位数の検討を行なった。第1の実験では，配位の既知であるイオウ化合物として，S（斜方晶系），$CaSO_4$，ZnS および $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ を用い，X線回折測定により不純物や類似化合物の混入などがないことを確かめた後実験に使用した。**第5表**は第1の実験の結果である。表中，スルホサリチル酸皮膜と硫酸皮膜のS K_α ピーク角度には顕著な差がなく，その値は$CaSO_4$，$Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ のS K_α ピーク角度に近似であり硫酸皮膜およびスルホサリチル酸皮膜に含有されているイオウはZnS型の4配位ではなく，SO_4^{2-} 型の4配位であり，SO_4^{2-} 基と類似な形で存在することが推察される。第2の実験では，配位の既知のイオウ化合物として S（斜方晶系），$CaSO_4$，$N_2H_5HSO_4$ および $C_6H_3(OH)(COOH)(SO_3H) \cdot 2H_2O$ を用い，X線回折測定，赤外線吸収分析により不純物および類似化合物の混入などのないことを確かめた後に実験に供した。**第6表**は第2の実験の結果である。第1と第2の実験でS K_α ピーク角度値が若干相違しているのは使用した分光結晶（EDDT）が異なるためと思われる。**第5表**および**第6表**に示したように，スルホサリチル酸皮膜と硫酸皮膜のS K_α ピーク角度値にはほとんど差がなく，それらの値はスルホン酸基のS K_α ピーク角度値に近似しており，いいかえればスルホサリチル酸



第3図　硫酸皮膜，スルホサリチル酸皮膜および KBr の赤外線吸収分析結果



第4図　硫酸皮膜およびスルホサリチル酸皮膜の多重反射法赤外線吸収分析結果

皮膜および硫酸皮膜に含有されるイオウはSO_3Hの形を持つことが予想される。

3—4 硫酸皮膜およびスルホサリチル酸皮膜の赤外線吸収分析

第3図に硫酸皮膜，スルホサリチル酸皮膜および，これら皮膜の粉末に混入したKBrの赤外線吸収分析の結果を示すが，スルホサリチル酸皮膜および硫酸皮膜とともに混入したKBrによると思われるピーク以外は顕著な官能基ピークは現われなかった。そこで次に，通常の赤外線吸収分析に比べて，精度の高い多重反射法赤外線吸収分析装置を用いて測定を行なった。**第4図**はTeBrプリズムを使用し25回の多重反射させた場合の硫酸皮膜，スルホサリチル酸皮膜の測定結果であって，波数980 cm^{-1}から1250cm^{-1}に広がる幅広い吸収を示した。また波数1100 cm^{-1}を中心とした位置にSO_4^{2-}もしくは，これに類似の官能基の存在することが報告されているので，硫酸皮膜およびスルホサリチル酸皮膜ともにSO_4^{2-}に類似の官能基を持っているものと推定される。なお，多重反射法赤外線吸収分析には陽極酸化した後の試料板をそのまま用いた。

4. ま と め

スルホサリチル酸皮膜および硫酸皮膜に含有されているアルミニウムおよびイオウについて，その配位数をケイ光X線を用い，Al K_αピーク角度およびS K_αピーク角度のズレにより検討した。また，スルホサリチル酸皮膜，硫酸皮膜について赤外線吸収分析を行なった。

それらの結果を総括すると次のようになる。

（i）スルホサリチル酸皮膜および硫酸皮膜は無定形であるが，それに含有されているアルミニウムは$\gamma-Al_2O_3$の場合と類似で，4および6の双方の配位数を持っており，ガラス中のAl原子のような4配位に相当する値をとらないようである。

（ii）スルホサリチル酸皮膜と硫酸皮膜中のアルミニウム配位数には顕著な差がないように思われる。

（iii）スルホサリチル酸皮膜および硫酸皮膜中のイオウはSO_4^{2-}もしくは，それに類似の状態で存在しているものと推察される。

（1970—5—2 受理）

文 献

1）Delbert. E. Day, and Guy. E. Rindone, Properties of Soda Aluminum Silicate Glasses, p. 579（1962）

2）田賀井秀夫，岩井津一，毛利尚彦，窯業基礎討論会（1968）

3）Derbert. E. Day, Nature, November 16, **200**, 649～651（1963）

書評

金属表面技術講座2

『金属表面科学 II』

金属表面技術協会編

A5，213ページ（1,600円），朝倉書店（1970）

本書ならびに本書の前巻である「金属表面科学 I」は，金属表面技術協会の事業として最も学術的な面を取り扱う金属表面技術アカデミック研究会においてとり上げられたテーマを主要項目とし，これに肉付けして編集されたものである。

本書の内容は下記4章に分けられている。

1 溶液との反応 これは金属表面と溶液との反応に主眼がおかれ，(1) 化学的表面清浄法における問題（相良 学氏），(2) 金属表面上における有機化合物の挙動（後藤健一氏），(3) レビンダー効果（松永利昭氏）より成っている。

2 腐食現象 (1) 金属の酸化（吉沢四郎氏），(2) 金属腐食における電気二重層（村川享男氏），(3) 耐熱性耐食性皮膜の構造（中山忠行氏）

3 電析 (1) 電析の機構と析出物の構造（前田正雄氏），(2) 電析機構の基礎的研究法（吉田 忠氏）

4 特殊な化学活性 (1) 清浄表面（西山誼行氏），(2) 機械加工面と電子放射（百瀬義広氏）

金属表面の性質は内部と物理的，化学的性質が非常に異なっているために学問的にはたいへんむずかしい問題とされている。しかし金属表面を対象とした化学技術の進歩には，表面の性状を正しくは握することがぜひとも必要である。

本書はこの観点から書かれたもので，最近におけるこの分野の進歩の情況や問題点などがたいへんよくまとめられている。また従来のこの種の書は金属側または溶液側のいずれかに偏して書かれたものが多いようであるが，本書はとくに界面における特異な現象に主力がおかれている点で注目に価する。ただ各分野の執筆にそれぞれの最高権威者を配したために執筆者の数が多く，各章間の連携にやや欠けるが，本書には「進歩総説号」的な色彩もあるのでやむをえないことと思われる。

なお「金属表面科学 I」の書評は，本誌の本年1月号36ページにあるのでこれも参照されたい。（加藤正義）