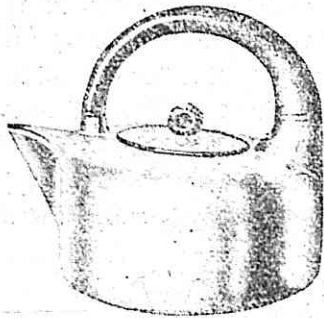
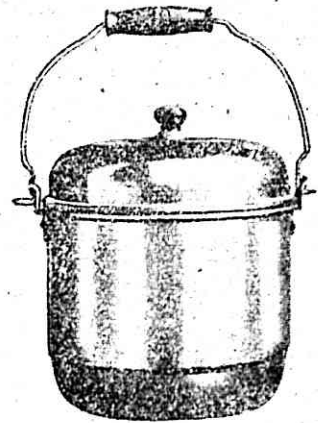


アルマイト研究の話



瀬藤象二
(電氣)



◇緒言

アルミニウム (以下簡単のために Al と記す) の表面を、電解的方法で酸化し、いろいろの器物等の腐蝕、磨耗を防ぐ目的に使っているが、その商品名を「アルマイト」と呼んでいる。このアルマイトは元の理化学研究所 (今の株式会社科学研究所) 内にあつた私の研究室の研究結果を應用したものである。

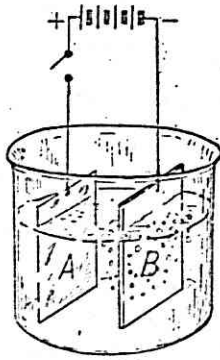
アルマイトの研究は、どんな経路ででき上つたか、又その研究の結果どんな應用が實現したかなどについて、平易に説明してみよう。

◇Al の電解酸化

Al という金属は、外の銅とか鐵などに較べると、電解作用の上で大分變つた性質をもっている。今そのことを簡単に説明するために、Al を陽極とし、炭素板を陰極としていろいろの電解液の中で一定電圧の下で電流を通して見る (第1圖) と、第2圖のように電解液の種類によつて、すぐに電流が殆ど通らなくなるもの (A) もあり、

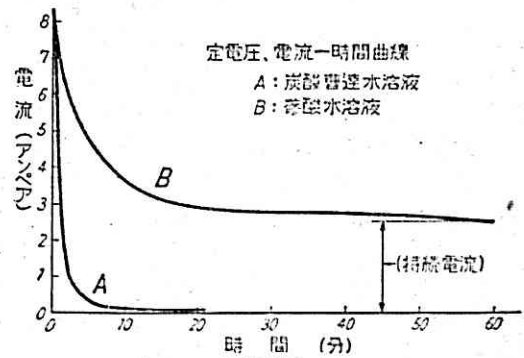
又相當時間ある程度の持続電流を通すもの (B) もある。而して電解液から取出して調べると Al の表面が薄い膜で被われていること、又この膜は Al の酸化物であることが認められるのである。なおまた

(A) の種類の電解液中ではこの膜が電流の通過を阻止する作用は Al を陽極とした場合だけであつて、逆方向、即ち Al を陰極とし炭素板を陽極とすると電流は自由に



第1圖

流れる。換言すれば、この状態で整流作用を呈することが判るのである。



第2圖

これらの事實の中 A 型に屬するものは既に早くから知られていたもので、これを應用して整流器を作ろうとしたり、蓄電器を作つたりしていたのであるが、膜があまりに薄くて 0.1 μ 程度であるために液から取出した状態での應用は考えられなかつたのである。

◇厚い被膜を得る研究

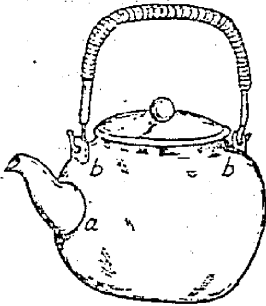
大正 12~13 年 (1923~4) の頃、東大教授故藤井恒太郎博士は理化学研究所で、電氣機器用としての耐酸性電氣絶縁材料の研究を進めておられたが、その解決法として、Al の線に電解的方法で酸化膜を生成することを考え、農學士植木榮君と共に種々なる電解液で實驗を續けた結果、苛酸の水溶液を使うと、電解電流は比較的多く通り従つて厚い 20~30 μ の膜が得られることを見出した。この方法による Al 巻線の電動機、變壓器等を試作して、相當の効果を擧げたのである。しかしこの方法では、Al の導電率が銅のそれに比べて約 60%位であるために、同じ斷面積の導體で同じオーム損を生ずるには電

流は $\sqrt{0.6} = 0.775$ 即ち銅の場合の約 78% に減ずる必要があることで、他方アスベスト被覆銅線の優秀なものが得られる等のために Al に酸化膜を作つて電気機器の巻線に使う計量は實用化するに至らなかつたのである。

しかし上記の方法で得られた酸化膜は非常に硬く、化学的に頗る安定で且つ地金の Al とよく密着しているので、これを最初の目的以外の用途に應用することができないかという研究を始め、Al 製の薬罐とか鍋をこの方法で酸化して試用する等のことが行われ、1924~5 年頃にはこの方は相當の見込があることが判明しつつあつた。

◇交流重疊電解法の研究

1926 年私は鯨井教授から、理化学研究所の研究室の後援者となることをいい付かつたので、植木農學士並びに工學士宮田聰君等と上記の研究を續行することとしたが當時 Al 製の薬罐などの電解酸化處理中しばしば溶接した接ぎ目の部分 (第 3 圖 a, b) で電解中に Al 地金の腐蝕を起して孔があき、折角被膜を作つても水漏りのために使用不可能になるとい



第 3 圖

う缺陷が生じた。この腐蝕は單に溶接部のように金属成分の異つた部分に生ずるのみならず、純粹の Al でも電解液の流通の悪い部分でも起ることが判明し、また他方兩極を Al として交流で電解すると直流に比べては薄いが、或る程度の膜はできしかも絶対に腐蝕が起らないことを確めたので、第 4 圖 (a) のような接続法で直流電圧に交流電圧を重ねることを案出し、厚い膜が腐蝕現

それが Al の酸化作用を生ずるのであるが、酸化が順調に進行しない部分では硫酸根の過剰状態を起し、それが Al を腐蝕するものと観る。故に交流電圧を重ねてその一周毎に一回宛 Al 電極が電解液に對して僅かに負電位になるようにすれば [第 4 圖 (b)]、過剰分の硫酸根はその都度電極から反發されて、酸化作用に必要なもののみが Al 酸化を生ずると考えられるのである。

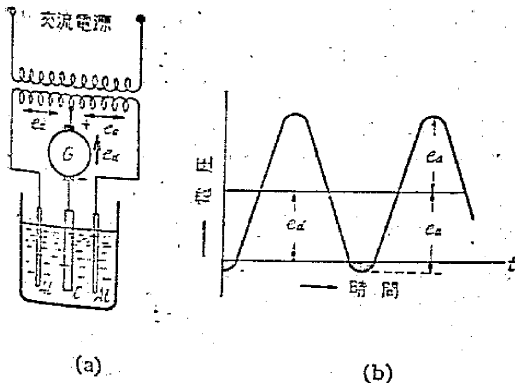
交流重疊による電解方法は單に Al の腐蝕を防止するのみでなく、生成した膜の硬度も大きく、又化学的に安定度が大きて藥品その他の腐蝕作用の防止には直流のみの電解で作つた膜よりも有効であることが、その後の研究によつて逐次明かとなつたので、それ以來交流重疊電解方法が我々の間で標準方法として採用されている。この方法で作つた酸化膜は黄褐色を帯び、所謂アルマイト色と呼ばれるものである。(之に對し直流のみで得られる膜は無色透明か或は白又は薄鼠色を呈する。)

◇酸化膜の構造

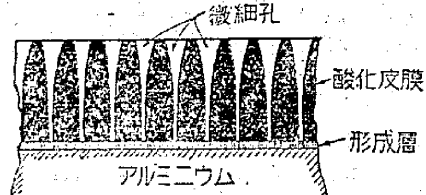
一體電気絶縁性の大きい Al の酸化物が Al の表面に電解的方法で相當の厚さにできるということは不思議である。ごく薄い膜ができたときに電流は通らなくなつて電解作用はそれ以上進行しないはずではないか。これが 1926 年頃特許審査官がこの發明の出願書類に對して質問して來た要點である。實際は硫酸水溶液を使つて生ずる酸化膜は無数の微細な孔をもつていたのである。そのことは幸いにして相當の厚さの膜を作り得ることから、次のようにして判定できるのである。

即ち光學顯微鏡で断面を覆測して膜の厚さを測り、膜の寸法と重量とから見掛比重を計算し、他方膜を粉碎して眞比重を測ると前者は凡そ 3、後者は凡そ 4 となる。従つて全體積の 25% は無数に分布した微細な孔であることが推定せられるのである。

なおまた電解中に加えた電圧 (60~70 V) の大部分が Al 地金の表面即ち膜の下面にかかつていて、そこで電気的には一種の靜電容量作用を呈することが、實驗結果から推定せられたので、我々が電解中の膜の構造として想像する形を大きく擴大するとたい第 5 圖のようなものになるのである。この形成層 (或は活性層) と稱する電解液



第 4 圖



第 5 圖

を定さずに生成することが確實に行われることになつた。この方法が電解中の腐蝕防止に有効な理由として、われわれは大體次のように考へている。直流のみで電解する時陽極にはまず硫酸根が析出し、

部分で電解酸化作用が進行中であつて、その厚さは直接測定することはできないが、電気的にその單位面積當りの靜電容量を測り得るから、誘電率 (ε) を假定すれば、

道に厚さを推定し得ることになる。その測定結果から $\epsilon=1$ (普通の気体の値) と假定すれば $0.66 \times 10^{-6} \text{cm}$, 即ち $6.6 \text{m}\mu$ となり, $\epsilon=80$ (水の誘電率) としても 0.53μ の程度となる。とにかく非常に薄い。しかしてそこに 60V とか 100V とかの電圧が加わっているのであるから, 電界の強さは 1.5×10^8 とか $1.87 \times 10^8 \text{V/cm}$ というような非常に大きな値となる。しかしてこの強い電界が當然高い圧力を生ずべきで $\epsilon=1$ として 9870 気圧, $\epsilon=80$ としても 1235 気圧というような圧力を生じているはずである。酸化作用がこのような状態で起ることが膜の強靱性に大きな影響を及ぼし, 普通の化学作用で Al が水溶液中で酸化される場合とは根本的に相異なることもまた首肯しえられる。

第2圖の A 型に属する膜は非常に緻密でほとんど孔のないものとして生成せられるために, ごく薄い膜ができると, それ以上電解電流は通らず, 従つて膜の厚さも増加し得ないのである。

◇多孔性の減失

かくして従来に比し著しく厚い酸化膜が容易に得られることになつたので, これを應用していろいろな Al 器物を腐蝕と腐蝕に對し防護するために, ごく小規模の設備を理化学研究所内に設けて, 希望者に對し酸化皮膜生成の仕事を受けけることにしたのである。

しかし皮膜が極めて微細ながら孔をもつているためにその孔を通じて汚れが生じたり或は下の Al に化学的腐蝕を起す等の缺點がなお残つていたので, 多孔性をなくすることができたならばなお一層よいのだがと考へていたのである。だがしかし, このことは本質的に無理な要求である。何となれば多孔質の膜であるからこそ電流が引續いて通り, そのために厚い膜が得られるのであるから電解方法のみで厚くてしかも孔のない膜を得ることは相容れない要求であるからである。

ところが偶然の機會に, この相容れない要求が全く別個の方法で満足せられることが發見された。或る業者が三角定規を Al で作つたところが裸のままでは製圖用紙を汚すためにこれに酸化皮膜をかけることを依頼してきたので, これを受けけていたのであるが, 皮膜の中にしみ込んで残つている硝酸は乾燥後しばしば表面に結晶としてしみ出して白い粉を吹くので電解後温湯で煮出す處理をした上で渡すことにしていた。或る日不注意に數枚の定規が湯の中で, 不規則に重なり合つた状態のままで煮たので, 取出した時に部分的に變色したところがあった。この失敗を取戻すために再び電解させたところが, いくら電流を通して變色した部分の色は直らないのでその部分を仔細に調べた結果, 全然多孔性を失つて電解液がしみ込まない状態になつてることが判明したのである。これは前々から我々が欲求して満たし得なかつた

多孔性の減失ということが偶然にも達成されていることである。しからは百發百中多孔性を減失させるにはどうすればよいか。この問題を解決するために新たに活潑な研究を展開した結果 わざと硝酸のしみ込んだ状態で, $4 \sim 5$ 気壓の水蒸気を作用させればその目的を的確に達し得ることを見出した。(1928年)

爾來 Al 製の炊事器具, 食器等を始め種々様々な器物に對して上記の方法で無孔性酸化皮膜を作つて腐蝕と腐蝕を防ぐ應用が, 工業的に行われることになつたが, これに對し何か商品名を付けることが必要となつてきたので, 研究室で相談の結果, 「アルマイト」なる名稱を選び, 理化学研究所から商標として登録したのであるが現在ではアルマイトは普通名詞のように一般の人々から取扱われるようになっていゝ。

◇外國における研究

Al を陽極としたとき電解液中で電流の阻止作用を呈することは 1854 年 Wheatstone が既に發表している。又この電流阻止作用を利用して電解器及び整流器を作ることを 1897 年に Pollak が提案している。その後前記 A 型に属する皮膜とこれに伴う現象について Taylor & Jinglis, Mott, Zimmermann, Günther-Schulze 等が研究した。また Skinner & Chubb は水ガラスを電解液として Al 線に或る程度の厚さの酸化膜を作り, これを巻線として利用することを研究したがいずれも廣く應用せられるに至らずして止んだのである。Bengough & Stuart は 1926 年クロム酸を用いて航空機用デュアルミン板に酸化皮膜を作ることを發明し, これに續いて Sutton, Wil'strop 等の研究が 1927 年に發表せられた。鯨井, 植木兩氏の硝酸による皮膜生成法は Bengough 等の研究と殆ど同時にでき上つたものと考えられる。Bengough の特許は英, 獨, 米その他に登録せられたがわが國では鯨井, 植木の出願がこれに先じたので, 登録せられなかつたのである。

私は富田聰君と共著で 1929 年 (昭和 4 年) 東京で開かれた萬國工業會議に "Electrolytic Oxydation of Aluminium and its industrial Applications" なる題目で當時のわが國における研究成果を發表し, 且つ海外からの参会者にお土産として前記の三角定規を贈つたことがある。その後これにヒントを得て獨逸では Siemens & Halske 會社が熱心に研究を始め, 數年の内に Vereinigte Aluminiumwerke 會社と結んでクロム酸と硝酸との混合液を用いる Eloxal 法を相當の規模で實施し, 米國でも Alumilite 法として廣く行われるに至つた。

われわれの研究は單に酸化皮膜の應用方面のみならず皮膜生成の機構, 皮膜自身の組織, 組成等の基礎方面にも進み, この方面における知見も相當に擴充せられたのである。例えば, 電解直後の皮膜は所謂 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ で結晶

性であるが、 α - Al_2O_3 に比すれば化学的安定度低く、酸アルカリに比較的容易に溶解し、甚だしきは有機酸例えば醋酸、硝酸、枸橼酸等には Al 自身よりも抵抗力は弱いことなどが判明した。

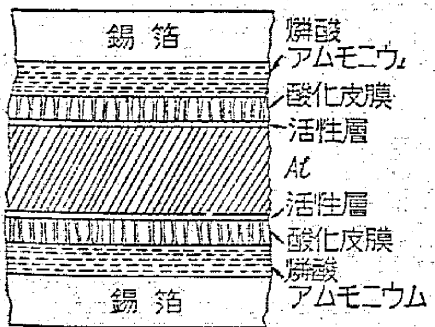
また蒸汽処理によつて皮膜は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ となること、天然に存在する $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ には Bauxite の主成分である Böhmit と Diaspore との 2 種があるが X 線回などを使つて調べた結果、われわれの蒸汽処理皮膜は Böhmit で γ - Al_2O_3 に比すれば著しく化学的安定度が高く、 400C° 以下では脱水しないこと等を明かにした。

なおまた陽極処理によらず、裸の Al を弱アルカリに浸した後水蒸汽処理を行えば、ごく薄い化学的に安定な $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の膜を作り得、これは磨耗に曝されない管の内面等の防蝕に利用しうることを發見した。

◇多孔性の利用

酸化皮膜の多孔性を利用した應用方面もまたわれわれの研究の結果種々實現している。今その中の主なるものを挙げると次の如くである。

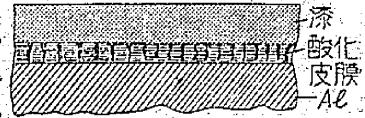
(1) 電解型蓄電器 普通の電解蓄電器は Al の表面に極密な薄膜を作り、ガーゼ、吸取紙等に磷酸アモニウムをグリセリンで練つたペーストを含浸したものと錫箔とを重ねて作る。この構造ではガーゼに不純物を含むと休止中に皮膜を害するし、また厚さも大となる。ガーゼの代りに高温処理により不純物を除去した多孔性皮膜を用いることにし、まず磷酸で多孔膜を作つた後その下に磷酸アモニウム液で緻密な薄膜を作れば上記の缺點をなくし小體積で且長時間安定な電解蓄電器を得られるのである。第 6 圖はかくして作つたものの擴大断面の大



第 6 圖

要を示す。

(2) アルマイト漆器 普通の漆器は木製の生地に下塗り上塗り等多数の工程を経て漆を塗装して作る。木は餘程よく乾燥しても永年に亘り乾濕冷熱を繰返すと、歪んだり、漆が剥げたりする。外國に輸出した漆器がそのために醜價を落したのである。Al をもつて生地を作りこれに多孔性酸化皮膜をつけてその上に漆液を塗ると、多数の微細孔に根を下ろした漆の層を得る。(第 7 圖)。これを下地として如何なる美術的上塗りをも安心して施し得るのである。



第 7 圖

(3) 着色 多孔性皮膜に適當な染料を塗布し、又は煮込み法で染め付けると、色素は所謂レーキとしてよく沈着し、絶対に剝離しない美麗な色彩を施し得る。しかしてこの場合染め抜きを欲する部分には豫め、ザボンエナメルのようなもので被覆すれば、その部分への色素の沈着を完全に防ぎうるのである。

(4) 電鍍 多孔性皮膜を施した物體を陰極として、電鍍を行えば微細孔の中に金屬の浸入による強靱な鍍金屬が得られる。この鍍金屬は薄い故に全面積の 1/2 以下が金屬的接觸をしているだけであるに拘らず、鍍金屬を貫ぬく方向に電流を通す場合の電氣抵抗は甚だしい。

(5) 塗裝 Al に永持ちする塗裝を施すことは殆ど不可能であるが、多孔性酸化皮膜を介してこれらの塗裝を施すと殆ど完全なものを得られる。

◇結 言

アルマイトは現在一つの工業として、またわが國の各家庭、各人の必需品として、またある場合には新しい特長ある材料としての地歩を確立したといえる。しかしてその源は耐熱性電氣絶縁材料の研究にあり、當初の目的は充分に到達できなかつたが、豫想しなかつた防蝕防磨耗の方で効果をあげたことは、他に例が少いかと思う。

この研究の最初の段階は植木榮君に始まつたが、その後を受けて、あらゆる角度からの知見を綜合して基礎、應用の兩面に一大發展を遂げ得たのは宮田聰君の努力によるところが甚だ多いのである。

