

貴金属素材の有色皮膜形成と評価技術

上條 幹人・有泉 直子

Deposition of Colored Film on Precious Metals and Technology of Valuation

—Film Characteristics for Au-Al Alloy—

Mikito KAMIJO・Naoko ARIHIZUMI

要 旨

高周波イオンプレーティングを使用し、金-アルミニウム合金を蒸発材料として、形成される紫色皮膜の構造解析を行った。皮膜は、蒸発時間の経過に伴い、 $AuAl_3$ の結晶化が進むことから、紫色を呈することが判明した。さらに、熱処理による皮膜向上を検討した結果、 $550^{\circ}C$ 1時間の処理で、組織の安全化がはかられ、鮮明な紫色の皮膜が得られた。

1. 緒 言

宝石貴金属業界では、消費者ニーズの多様化から装身具の個性化、差別化のあるオリジナルな商品が強く求められている。装飾用の貴金属素材は、本物への志向から金および白金が多く使用されているが、これらの素材は、黄金色系（18K）、白色系（プラチナ）に限定されるため、カラー化による、新しいデザイン開発が難しい状況である。

従って、貴金属としての品位を損なうことなく、新しい有色皮膜の形成技術（カラー化）が確立されると、オリジナル商品の開発が可能となる。

前報では¹⁾、高周波イオンプレーティング法により、金-アルミニウム合金を蒸発材料として、紫色を呈する $AuAl_3$ 皮膜の形成および特性について検討した。本報は紫色の皮膜について、真空蒸着とイオンプレーティング法による形成皮膜の物理特性について、X線回折測定、表面分析等から解析を行った。また、熱処理による形成した皮膜への影響を検討した。

2. 実験方法

2-1 皮膜の生成

皮膜形成には、日本真空技術(株)製の高周波（RF）タイプのイオンプレーティング装置（DRP-6D）を用いた。この装置の概要は、前報に¹⁾記したとおりである。試験用の試料は、 $\phi 30cm$ の基板治具に取り付け、装置内を $1 \times 10^{-4} Pa$ 台にまで真空にした。その後、基板を $250^{\circ}C$ に加熱して脱気し、基板表面を清浄化のため²⁾、アルゴンガスをを用い $2 \times 10^{-2} Pa$ までガス置換し、高周波出力250W、バ

イアス電圧2000Vで、15分間保持してイオンバンバート処理を行った。

表1 蒸発条件

蒸発金属	Au80%—Al20% 〔 Au 99.99% Al 99.99% 〕
蒸発源使用量	11 g
治具回転数	10rpm
アルゴンガス圧	$2 \times 10^{-2} Pa$
EBG電流	350mA

皮膜形成は、表1の蒸着条件で行い、真空蒸着の場合は、高周波出力、バイアス電圧を印加せずに基板温度を $30^{\circ}C$ に保持して行った。また、イオンプレーティングでは、高周波出力250W、バイアス電圧2000V、基板温度 $250^{\circ}C$ により蒸着した。

2-2 基板試料及び前処理

基板試料は、 $40 \times 100 \times 2mm$ のガラス板を用い、超音波洗浄によるアルカリ脱脂（クリーンエース）と同洗浄によるアセトン脱脂を行った後、乾燥して使用した。

2-3 使用機器

有色皮膜の色彩測定は、クラボウ製の測色計（COLOR-710）を使用し、分光反射率³⁾でデータを整理した。

皮膜表面の顕微鏡観察は、日本電子製走査型電子顕微鏡（JXA840AP）を用い、皮膜の結晶構造の同定は、リガク社製のX線回折装置（RAD-3C）を用いた。なお、X線回折測定は、対陰極に銅、フィルターにニッケルを使用し、

管電圧40KV, フィラメント電流30mAとして, スキャン速度を2°/minで走査した.

3. 実験結果及び考察

3-1 皮膜のX線回折

単一蒸発源 (Au80%Al合金) による, 高周波イオンプレーティングを用いて, 合金材料からの合金皮膜の形成は, 合金成分のそれぞれの蒸気圧が異なるため, 一定組成の皮膜形成が容易でないことは前報¹⁾で報告した. 従って, 金-アルミニウム合金の皮膜形成過程においては, 皮膜は蒸気圧の関係から初期にはアルミニウム成分が多く, 時間経過に伴い, 次第に金成分の多い組成へと変化した. 色相は, 白系から紫系に変化した. この組成と色相との関係を, X線解析を試みた. 皮膜は, イオンプレーティングと真空蒸着とを比較するため, それぞれ蒸発直後から1分, 5分, および鮮やかな紫色を呈する13分経過したものをを用いた. 測定した結果を図1, 2, 3に示す. 図1は, 金78%, アルミニウム22%のAuAl₂⁴⁾合金粉末を, 図2は, 真空蒸着によって得られた皮膜, 図3は, イオンプレーティングによって得られた皮膜のX線回折図である. 測定結果から, イオンプレーティングによる皮膜は, (111)面及び(220)面の結晶成長割合が高く, JCPDS Card⁵⁾の積分強度比とは異なった.

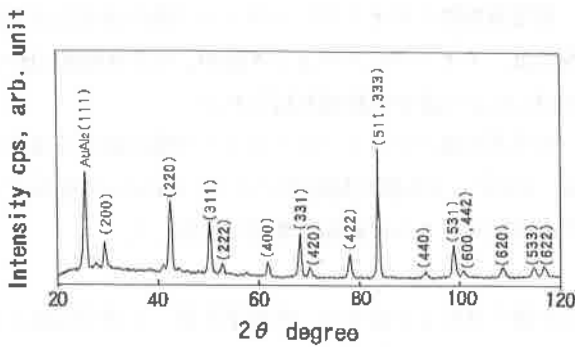


図1 AuAl₂X線回折図

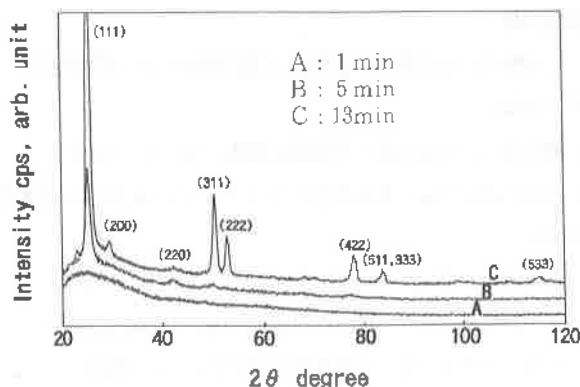


図2 真空蒸着における蒸着時間変化による皮膜のX線回折図

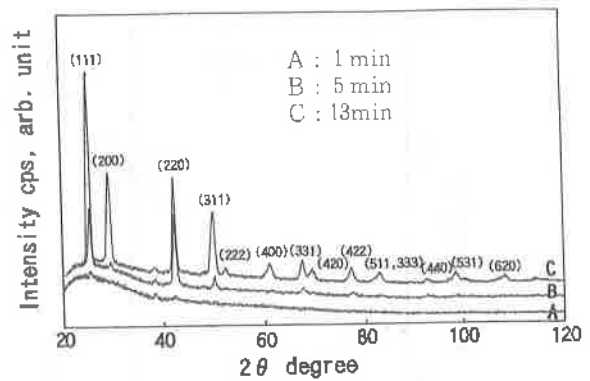


図3 イオンプレーティングにおける蒸着時間変化による皮膜のX線回折図

一方, 真空蒸着による皮膜は, (111)面の配向性が高い. 両者の比較では, イオンプレーティング法による皮膜に一部配向性が認められるものの, AuAl₂合金とほぼ同じ回折線が得られ, 結晶性のある皮膜が形成された. また, 両者とも時間経過に伴い (金成分の増加にともない), 紫色が鮮明になり, AuAl₂合金の回折線ピークプロファイルがシャープになった. 金-アルミニウム合金は, 状態図から⁶⁾紫色を有するAuAl₂の他にAuAl, Au₂Al, Au₃Al₂, Au₅Al₂があり, 金-アルミニウムの薄膜拡散対について検討した富岡ら⁷⁾は, 金-アルミニウムの薄膜を熱拡散させると, AuAl₂以外の合金の生成が見られると報告している. しかし, 今回の単一蒸発源からの形成では, 時間経過に伴い皮膜にはAuAl₂のピーク以外は検出されなかった. これは, AuAl₂以外の合金は, 金の組成が88%以上において生成するため, イオンプレーティングによる皮膜形成では, 金の成分が時間経過とともに増加するが, 蒸発用合金材料の組成 (Au80%) を越えない結果¹⁾によるものと考えられる.

3-2 熱処理による影響

図4, 5は, イオンプレーティング法および真空蒸着法により, 形成した皮膜を550°C, 1時間アルゴンガス雰囲気中で処理したときの色相の変化を, 分光反射率の測定から求めた結果を示す. 両者の皮膜とも, 紫色の吸収を示す⁸⁾540nm付近での吸収が大きくなり, AuAl₂合金 (Au78%, Al22%) に近い鮮明な紫色に変化していることが分かる. さらに, この皮膜について, X線回折の測定をおこなった結果を図6, 7に示す.

熱処理前と後のX線回折図から, AuAl₂のそれぞれの回折線ピークが熱処理後に増加しており, 皮膜組織の安定化による結晶性の向上から, 紫色がより鮮明になったものと考えられる.

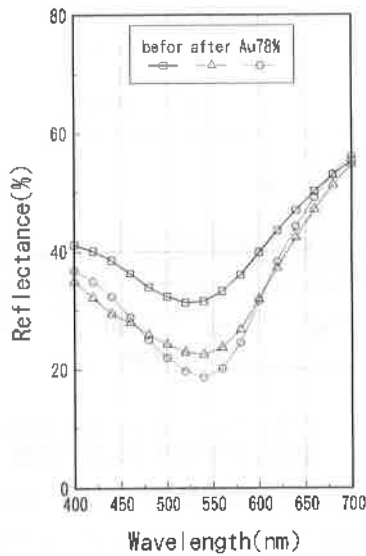


図4 真空蒸着膜の熱処理前後における皮膜の分光反射率曲線

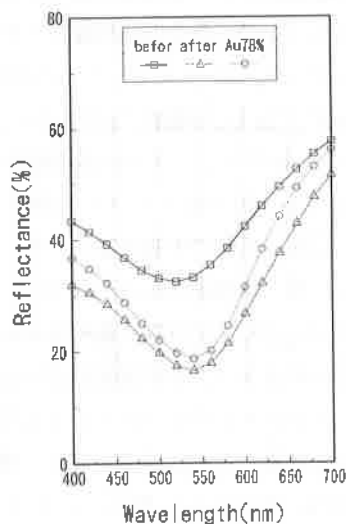


図5 イオンプレーティング膜の熱処理前後における皮膜の分光反射率曲線

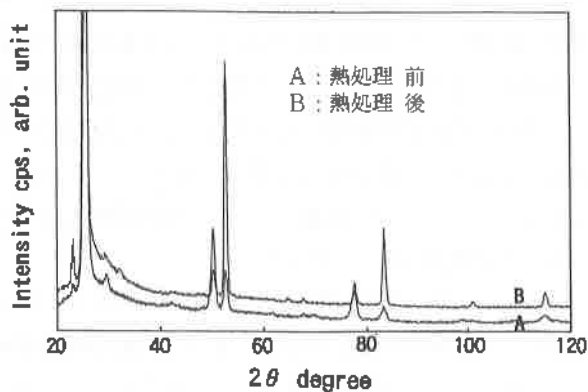


図6 真空蒸着膜の熱処理前後における皮膜のX線回折図

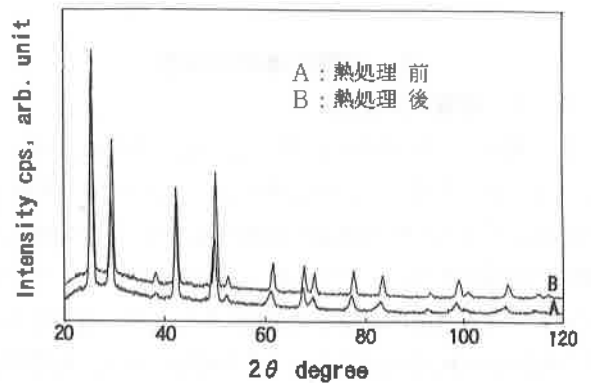


図7 イオンプレーティング膜の熱処理前後における皮膜のX線回折図

4. 結 言

金-アルミニウム合金を蒸発源として、真空蒸着及びイオンプレーティングによって形成した紫色皮膜について、X線回折による構造解析を行い、次のことが明かとなった。

1. 真空蒸着膜は、(111)面の配向性が高く、イオンプレーティング膜は(111)面、及び(220)面の結晶成長割合が高い。
2. 真空蒸着膜及びイオンプレーティング膜は、共に時間経過に伴い、 AuAl_2 の結晶化が進み、より鮮やかな紫色となった。
3. 真空蒸着膜とイオンプレーティング膜の両者による比較では、イオンプレーティング膜が、真空蒸着膜に比べ、 AuAl_2 により近い回折線が得られた。
4. 真空蒸着膜とイオンプレーティング膜の両者の皮膜とも、 550°C 、1時間の熱処理により、 AuAl_2 の回折線ピークが増加し、さらに鮮明な紫色に変化した。

本実験を進めるにあたり、研究第2部、工博日原政彦主任研究員に多大なる御教示を頂き感謝いたします。

参考文献

- 1) 上條幹人, 金丸勝彦: 山梨県工業技術センター研究報告, 7, 83 (1993)
- 2) 網沢栄二, 山中久彦: 金属表面技術, 32, 2 (1981)
- 3) 日本色彩学会編: 色彩科学ハンドブック, 東京大学出版会, (1980)
- 4) 為政博司: 金属, 54, 30 (1984)
- 5) JCPDS: Powder Diffraction File, 17-877 (1988)
- 6) 金属, アグネ, 92/10特別臨時増刊号, 53 (1992)
- 7) 富岡秀徳, 北村英男, 上田重明: 金属表面技術, 38, 199 (1987)