バリアー型 Al アノード酸化皮膜の成長に及ぼす γ - Al_2O_3 結晶の影響

小林 賢三*, 清水 健一*, 寺西 大介*

* 慶応義塾大学理工学部化学科

Influence of γ -Alumina on the Growth of Barrier Anodic Films on Aluminum

Kenzo Kobayashi*, Ken-ichi Shimizu* and Daisuke Teranishi*

**Department of Chemistry, Faculty of Science and
Technology, Keio University*

Electropolished 99.99% aluminum sheets were heat-treated in air at 550°C for 15 min to form a thin layer of thermal oxide containing γ -alumina crystals of sizes up to about 0.2 μm . The thermally oxidized specimens were then anodized in 0.1 M ammonium pentaborate solution at 20°C with a constant current density of 50 A/m². Transmission electron microscopy and electron diffraction analysis of the stripped anodic films have shown that the films consist of amorphous, γ' and γ -alumina. γ' -alumina occurs as band-like regions of relatively uniform widths surrounding γ -alumina crystals originally present in the thermal oxide. The width of the band of γ' -alumina was about 10 and 50 nm for the films formed to 50 and 100 V, respectively, indicating a relatively rapid development of γ' -alumina regions with increasing forming voltage. The development of the band of γ' -alumina was also found to be strongly inhibited when the thermally oxidized specimens were anodized in such solutions as aqueous ammonium dihydrogen phosphate, ammonium tartrate and ammonium citrate.

1. 緒 言

アルミニウムをアノード酸化すると、その表面に耐食性のある酸化皮膜が形成されることは周知の事実である。その皮膜の構造と成長機構を詳細に明らかにすることは、アルミニウムの表面処理をはじめ、腐食防食の観点からも重要なことであろう。

一般に、アルミニウムをほう酸アンモニウム水溶液中などでアノード酸化すると、無定形のバリアー型アノード酸化皮膜が形成されることが知られている¹⁾。しかし、最近、Alwitt ら²⁾は、あらかじめ、空气中、500°C で 15 分間熱酸化した Al はくを用いると、無定形と γ' -アルミナよりなる結晶性バリアー型酸化皮膜が得られることを報告している。この時、熱酸化皮膜は厚さが 10 nm 以下であり、しかも無定形であることが透過電子顕微鏡観察及び電子線回折により確かめられている。それにもかかわらず、熱酸化皮膜で覆われたアルミニウムをアノ

ード酸化すると、形成されるバリアー皮膜内に、 γ' -アルミナ結晶の成長が認められた点が特に興味深い。従来、無定形熱酸化皮膜と無定形バリアー皮膜の構造は類似したものと考えられてきた。しかし、Alwitt らの結果は、それらの皮膜の構造に重要な差があることを示している。

著者らの今までの研究で^{3,4)}、熱酸化皮膜で覆われた Al 表面に形成されるバリアー皮膜内に γ' -アルミナが成長する事は、熱酸化皮膜内に γ' -アルミナ成長の核となる γ -アルミナ微結晶 (<2 nm) が存在するとする Alwitt らの説²⁾ で矛盾なく説明できることを示した。しかし、熱酸化皮膜に存在する γ -アルミナ結晶を核としてバリアー皮膜内に γ' -アルミナ結晶が成長することを明確に示す実験結果は報告されていない。

本研究では、バリアー皮膜内での γ' -アルミナ結晶の成長と熱酸化皮膜中に存在する γ -アルミナ結晶との関連性を明らかにする目的で、電解研磨 Al 板を空气中、550°C で 15 分間熱酸化し、その表面に 0.2 μm 程度ま

* 〒223 横浜市港北区日吉 3-14-1 (3-14-1, Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama, 223 Japan)

での大きさをもつ γ -アルミナ板状結晶を含む熱酸化皮膜を形成させた後、アノード酸化を行った。アノード酸化により形成されるバリアー皮膜の構造に及ぼす γ -アルミナ結晶の影響は、素地 Al よりはく離した皮膜の透過電子顕微鏡観察及び電子線回折により検討した。

2. 実験方法

2.1 試料及び前処理

99.99% Al 板 ($10 \times 50 \times 0.5$ mm) を過塩素酸-エチルアルコール浴中で電解研磨した後、試薬特級エチルアルコール中で十分に洗浄し、温風中で乾燥させたものを試料として用いた。

2.2 熱酸化及びアノード酸化

熱酸化は通常の電気炉を用い、空气中、 550°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) で 15 分間行った。熱酸化後、試料片を炉よりとり出し大気中で放冷した後、アノード酸化に供した。アノード酸化は 20°C 、 0.1 M 五ほう酸アンモニウム水溶液中において、 50 A/m^2 の定電流を印加し (対極: 白金板) 種々の化成電圧まで行った。

2.3 皮膜の電子顕微鏡観察

アノード酸化後、通常の塩化第二水銀法により Al 表面から皮膜をはく離した。はく離した皮膜は蒸留水洗浄後、銅グリッド上に捕集し、日立製作所製 HU-12AS 透過型電子顕微鏡を用い加速電圧 100 kV で観察した。

3. 実験結果

電解研磨した Al 試料を空气中、 550°C で 15 分間熱酸化した時に形成される熱酸化皮膜の透過電子顕微鏡写真を Fig. 1 に示した。熱酸化皮膜は薄く、しかも、もろいため、はく離が困難であった。そこで、本研究では熱酸化した試料表面に薄くカーボン膜を蒸着し、熱酸化皮膜を補強した後、通常の塩化第二水銀法により熱酸化皮膜をはく離した。Fig. 1 から、熱酸化皮膜には $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 程度までの大きさをもつ結晶が存在することがわかる。また、それらの結晶は電子線回折により γ -アルミナであることが確かめられた。試料表面の様々なグレインよりはく離した皮膜を観察したところ、すでに Dignam⁵⁾ が報告しているように、 γ -アルミナ結晶の存在する密度は素地 Al の結晶方位に依存することを示す結果も得られた。Fig. 1 に示した箇所は、 γ -アルミナ結晶の存在する密度が比較的高い領域である。このような領域では、 γ -アルミナ結晶は孤立して存在するものもあるが、結晶の多くは集合したり、あるいは連なったりして、クラスターを形成していることがわかる。

空气中、 550°C で 15 分間熱酸化した Al 試料を 20°C 、 0.1 M 五ほう酸アンモニウム水溶液中において、定電流 50 A/m^2 でアノード酸化した時の電圧-時間曲線

Fig. 1 Transmission electron micrograph of the stripped thermal oxide grown on aluminum by 15 min heat-treatment in air at 550°C .

Fig. 2 V-t curves for electropolished aluminum specimens with (a) and without (b) thermal oxidation.

(V-t 曲線)を Fig. 2-(a) に示した。比較のため、電解研磨処理のみの Al 試料を同一条件でアノード酸化した時の V-t 曲線を Fig. 2-(b) に示した。電解研磨処理のみの Al 試料の場合、V-t 曲線は化成電圧が絶縁破壊電圧 (本実験条件下では約 390 V) 付近に至るまで直線性を示し、その勾配は 142 V/min であった。これに対し、熱酸化を施した Al 試料での V-t 曲線は直線とはならず複雑な形状を示すことがわかる。Fig. 2-(a) に示した V-t 曲線の初期部分を拡大したものを Fig. 3-(a) に示した。電流印加時に、熱酸化皮膜の存在に起因する約 8 V の電圧の立ち上がりがあり、その後、化成電圧は約 29 V 付近までは約 210 V/min の速度で上昇するが、約 29 V を超える付近からは約 145 V/min と電解研磨処理のみの Al 試料の場合とほぼ等しい速度で上昇することがわか

Fig. 3 Enlargement of Fig. 2.

Fig. 4 Through-focus series for 100 V film formed on the thermally oxidized specimen in 0.1 M ammonium pentaborate solution at 20°C with a constant current density of 50 A/m²: (a) in focus; (b) underfocus ($\Delta f = -2 \mu\text{m}$); (c) overfocus ($\Delta f = +2 \mu\text{m}$).

Fig. 5 Crystalline oxide in the stripped films: (a) 50 V film formed in ammonium pentaborate solution; (b) 100 V film formed in ammonium pentaborate solution; (c) 100 V film formed in ammonium tartrate solution.

る。

空气中、550°C で 15 分間熱酸化した Al 試料を 20°C、0.1 M 五ほう酸アンモニウム水溶液中において、定電流 50 A/m² を印加し 100 V まで化成して得た皮膜の透過電子顕微鏡写真を Fig. 4 に示した。Fig. 4(a), (b) 及び c は同一視野を、それぞれ正焦点、2 μm 未焦点、及び 2 μm 過焦点の状態で撮影したものである。0.2 μm 程度までの大きさをもつ、明るいコントラストを示す領域が、熱酸化皮膜に存在していた γ -アルミナ結晶を示すと考えられる。 γ -アルミナ結晶とをりまく 50 nm 程度の幅をもつ帯状の結晶領域が観察できる Fig. 4(a)。この帯状の結晶領域は未焦点の状態を観察することにより鮮明に識別できる Fig. 4(b)。また、未焦点から過焦点の状態に移行すると、帯状の結晶領域に見られる微細構造のコントラストが反転することがわかる Fig. 4(c)。この事は、 γ -アルミナ結晶をとりまく帯状の結晶領域に位相コントラストを示す数 nm 程度までの大きさをもつ微細構造、おそらくはポイドなどが存在することを示

Table 1 Comparison of diffraction spectra of the stripped 100 V film, γ' -alumina and γ -alumina.

Measured spacings and intensities		Indexed spacings and intensities for γ' -Al ₂ O ₃			Indexed spacings and intensities for γ -Al ₂ O ₃		
d_{hkl} (Å)	Intensity	d_{hkl} (Å)	Intensity	hkl	d_{hkl} (Å)	Intensity	hkl
4.51	M				4.55	MF	(111)
2.337	MS				2.79	F	(220)
2.268	M	2.281	F	(111)	2.381	MS	(311)
1.965	VS	1.975	VS	(200)	2.271	M	(222)
1.521	F				1.973	VS	(400)
1.396	VS	1.397	VS	(220)	1.517	F	(511)
1.134	MS	1.140	M	(222)	1.392	VS	(440)
					1.138	F	(444)
					1.025	VF	(731)
		0.988	MS	(400)	0.987	VF	(800)
		Not observed		(331)			
0.875	MS	0.883	MS	(420)	0.882	VF	(840)
0.804	MS	0.806	S		0.804	F	(844)

している⁹⁾。帯状の結晶領域に見られる微細構造は、空气中、500°C で 15 分間熱酸化した Al 表面上に、アノード酸化により形成されるバリアー皮膜内に成長する γ' -アルミナ結晶に見られる微細構造^{3),4)}と極めて類似している。

550°C で 15 分間熱酸化した Al 試料を 20°C, 0.1 M 五ほう酸アンモニウム水溶液中において、定電流 50 A/m² で 50 及び 100 V まで化成して得た皮膜の透過電子顕微鏡写真を、それぞれ Fig. 5-a 及び b に示した。50 V 化成皮膜の場合には、熱酸化皮膜に存在していた γ -アルミナ結晶が明確に識別できる。これに対し、100 V 化成皮膜の場合には、熱酸化皮膜に存在していた γ -アルミナ結晶は 50 V 化成皮膜の場合のように鮮明には観察されず、周辺の領域と比較し明るいコントラストを示すのみである。しかし、いずれの場合にも γ -アルミナ結晶とそれらを取りまく領域との境界は鮮明であり、しかも γ -アルミナ結晶のまわりには微細構造を有する帯状の結晶領域が明確に観察できる。帯状の結晶領域の幅は 50 V 皮膜で約 10 nm, 100 V 皮膜で約 50 nm である。帯状の結晶領域は、 γ -アルミナ結晶を取りまく無定形熱酸化皮膜で覆われた部分に成長するバリアー皮膜の内部に、その結晶を核として、化成電圧の上昇とともに急速に成長する事がわかる。

Fig. 4 に示した領域の制限視野電子線回折結果を Table 1 に示した。比較のために、 γ 及び γ' -アルミナについて Verwey⁷⁾ 及び Stirland と Bicknell ら⁸⁾により報告されているデータも併せて示した。実測値と γ -アルミナについて報告されている面間隔の間には全般により一致がみられる。しかし、両者を注意深く比較すると、 $d=0.1134$, 0.0875 , 及び 0.0804 nm に対する回折

強度は、それらがそれぞれ γ -アルミナの (444), (840), 及び (844) 面よりの回折に対応するとした時に予測される回折強度よりもかなり大きく、むしろ γ' -アルミナの (222), (420) 及び (422) 面よりの回折とした時の回折強度とよく対応していることがわかる。したがって、上記の電子線回折結果は、空气中、550°C で 15 分間熱酸化した後、20°C, 0.1 M 五ほう酸アンモニウム水溶液中において、定電流 50 A/m² で 100 V まで化成して得た皮膜には、 γ 及び γ' -アルミナの両者が存在することを示すと解釈するのが妥当であろう。すでに明らかなように、 γ -アルミナは熱酸化皮膜に存在していたのであるから、 γ' -アルミナはアノード酸化時に成長するバリアー皮膜内に新たに形成されたものであることになる。Fig. 5-b 及び b より、 γ -アルミナ結晶を取りまく無定形熱酸化皮膜で覆われた部分に成長するバリアー皮膜内には、 γ -アルミナ結晶を核として帯状の結晶領域が成長することは明白である。もし、 γ -アルミナ結晶自体が、アノード酸化時の電場の作用により γ' -アルミナへの相転位を起こすことがないとすれば、 γ -アルミナ結晶を取りまく帯状の結晶領域が γ' -アルミナであることになる。

空气中、500°C で 15 分間熱酸化した Al 表面のバリアー皮膜内に存在する γ' -アルミナ結晶の微細構造と Fig. 5(b) に示した帯状の結晶領域の微細構造とが極めて類似していることも、帯状の結晶領域が γ' -アルミナであるとする見解を支持するものと言えよう。

すでに著者ら⁹⁾は、バリアー皮膜内における γ' -アルミナの成長は酒石酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム及びリン酸二水素アンモニウム水溶液などを用いると著しく抑制されることを示した。したがって、 γ -アルミナを取りまく帯状の結晶領域が γ' -アルミナとすれば、そ

の成長は、これらの電解液中では抑制されることが予測される。空气中、550°C で 15 分間熱酸化した Al 試料を 20°C、0.1 M 酒石酸アンモニウム水溶液中において、定電流 50 A/m² で 100 V まで化成して得た皮膜の透過電子顕微鏡写真を Fig. 5(c) に示した。予期された通り、 γ -アルミナ結晶をとりまくバリアー皮膜内への帯状の結晶領域の成長は、酒石酸水溶液ではホウ酸アンモニウム水溶液と比較し著しく抑制されていることがわかる。クエン酸アンモニウム及びりん酸二水素アンモニウム水溶液の場合にも、酒石酸アンモニウム水溶液の場合と同様、 γ -アルミナをとりまく帯状の結晶領域の成長に対し著しい抑制効果が認められた。

4. 考 察

Beck らは¹⁰⁾、アルミニウムを 500°C 以上で熱酸化すると、その表面にまず 10 nm 程度までの厚さをもつ無定形酸化皮膜が成長し、その後ある誘導期間を経て、最初に形成された無定形酸化皮膜を通して酸素が内側に拡散し、無定形酸化皮膜/素地 Al 界面において 20~26 nm の厚さをもつ γ -アルミナ板状結晶の成長が起こると報告している。熱酸化皮膜の生成挙動に関する Beck らの結果を考慮すると Fig. 3(a) に示した V-t 曲線は以下のように説明できる。電流印加時に観察される約 8 V の電圧の立ち上がりは無定形熱酸化皮膜のイオン伝導に対応し、その後約 29 V に至るまでの急速な化成電圧の上昇は γ -アルミナ結晶をとりまく無定形熱酸化皮膜で覆われた部分でのバリアー皮膜の成長に対応すると考えられる。このときの V-t 曲線の勾配が約 210 V/min であり、また、電解研磨した Al 試料ではその勾配が 142 V/min であるので、 γ -アルミナ板状結晶で覆われている表面の比率 (α) は、 $142/(1-\alpha)=210$ の関係式より、約 32% と計算される。無定形熱酸化皮膜で覆われた部分でバリアー皮膜が成長するに従い、化成電圧は上昇する。これに伴い γ -アルミナ板状結晶内の電場強度も増加する。そしてついには、 γ -アルミナで覆われた部分でも、皮膜成長のためのイオン伝導や酸素発生などを引き起こすのに必要な電場強度が得られることになろう。V-t 曲線の勾配は 29 V 付近を境として、210 V/min から 145 V/min へと低下する。このことは、化成電圧が 29 V 付近に到達した時点において、試料表面の γ -アルミナ結晶で覆われた部分でも皮膜成長、あるいは酸素発生反応などが始まることを示すものと考えられる。Beck らの研究¹⁰⁾により、550°C で熱酸化した Al 表面に形成される γ -アルミナ板状結晶は約 25 nm の厚さをもつことが明らかにされている。無定形熱酸化皮膜の厚さは 10 nm 程度であるから、 γ -アルミナ結晶で覆われた部分の全膜厚は 35 nm 程度と推定される。この値を用いる

と、 γ -アルミナ結晶で覆われた部分で皮膜成長、あるいは酸素発生反応が始まる時の電場強度は 8.3×10^6 V/cm となり、アノード酸化時のバリアー皮膜内の電場強度 8.5×10^6 V/cm¹¹⁾ に近い値であることがわかる。

熱酸化皮膜に存在する γ -アルミナ結晶を核として、そのまわりに形成される無定形バリアー皮膜の内部には帯状の結晶領域が成長する。帯状の結晶領域が成長すると、皮膜には γ -アルミナばかりでなく、 γ' -アルミナも存在することが電子線回折により明らかになった。さらに、帯状の結晶領域の成長は、酒石酸アンモニウム水溶液などでは著しく抑制されることも明らかになった。これらのことより、 γ -アルミナ結晶をとりまく帯状の結晶領域が γ' -アルミナ結晶であることは明白といえよう。

著者らは、空气中、500°C で 15 分間熱処理を施した Al 表面に形成されるバリアー皮膜の構造を、素地 Al よりはく離した皮膜と超薄切片法により作成した皮膜縦断面切片の透過電子顕微鏡観察及び電子線回折により検討した結果をすでに報告した^{3),4)}。それによると、空气中、500°C で 15 分間熱処理することにより Al 表面に形成される熱酸化皮膜は無定形であった。しかしながら、その後アノード酸化により形成されるバリアー皮膜内には γ' -アルミナ結晶の成長がみられた。その γ' -アルミナ結晶は薄い円盤状であり、バリアー皮膜の中央付近に二つの無定形アルミナ層によりサンドイッチ状にはさまれて存在した。さらに、皮膜内に γ' -アルミナ結晶の存在する密度は素地 Al の結晶方位に依存することも明らかになった。これらの観察結果は、Alwitt ら²⁾が示唆したように、熱酸化皮膜に、その透過電子顕微鏡観察や電子線回折では容易に検知できないほど微細な γ -アルミナ結晶が存在し、それらを核としてバリアー皮膜内において γ' -アルミナ結晶が成長すると仮定することにより矛盾なく説明された^{3),4)}。本研究により、熱酸化皮膜に存在する γ -アルミナ結晶を核として、その後アノード酸化により形成されるバリアー皮膜内に γ' -アルミナ結晶が成長することが示され、バリアー皮膜内での γ' -アルミナ結晶成長に関する Alwitt らの説²⁾を実証することができた。

本研究で用いたアノード酸化条件下においては、熱酸化した Al 試料を用いた場合のみ形成されるバリアー皮膜内に γ' -アルミナ結晶の成長が起こる。他方、Chen 及び Hutchins¹²⁾ は最近、85°C、1 g/l りん酸二水素アンモニウム水溶液では、熱酸化した Al はくばかりでなく、電解研磨処理のみの Al はくの場合にも γ' -アルミナ結晶を含む結晶性バリアー皮膜が得られたことを報告している。しかし、同一の電流密度で同一の化成電圧までアノード酸化して得た皮膜について比較すると、熱酸化した Al はくを用いた場合に、より結晶性の高い皮膜

が得られたことが報告されている。最近、著者ら¹³⁾は、85°C、1 g/l リン酸二水素アンモニウム水溶液中で電解研磨した Al 試料片をアノード酸化した時形成されるバリアー皮膜内の γ' -アルミナ結晶成長は、化成浴中に試料片を浸せきした時、その表面に形成される微量の腐食生成物と密接な関係があることを示す結果を得ている。

本研究により、熱酸化皮膜に存在する γ -アルミナ結晶を核として、そのまわりに形成されるバリアー皮膜内に γ' -アルミナ結晶が成長することが示されたが、アノード酸化時の γ -アルミナ結晶自体の挙動はかなり複雑なようである。Fig. 5(a) 及び(b)に示したように、50 V まで化成した皮膜では γ -アルミナ結晶が鮮明に観察できるが、100 V まで化成した皮膜では γ -アルミナ結晶の部分は周辺の領域と比較し明るいコントラストを示すのみで、電子線回折では γ -アルミナが検出されるにもかかわらず、 γ -アルミナ結晶自体は明確に識別できない。周囲と比較し、明るいコントラストを示すことは、 γ -アルミナ結晶の部分はその周辺部分と比較し膜厚が薄いことを示している。この事は、アノード酸化時に化成電圧が上昇するにつれ試料表面より活発なガス発生が認められることから、 γ -アルミナ結晶で覆われた部分では皮膜成長よりもむしろ酸素発生反応が起こっていることを示唆していると思われる。しかし、はく離した皮膜の透過電子顕微鏡観察のみからでは、アノード酸化時における γ -アルミナ結晶自体の挙動についてこれ以上の議論はできない。

アノード酸化時における γ -アルミナ結晶の挙動を明らかにすることは、イオン伝導性に関する γ -アルミナと無定形アルミナとの差異を明らかにすることであり、バリアー

皮膜の成長機構を考える上でも興味深い問題である。アノード酸化時の γ -アルミナ結晶の挙動については今後、超薄切片法により作成した皮膜縦断面切片の透過電子顕微鏡観察などにより詳細に検討する必要がある。

(Received December 20, 1985)

文 献

- 1) K. Shimizu, S. Tajima, G. E. Thompson and G. C. Wood: *Electrochim. Acta*, **25**, 1481 (1980).
- 2) R. S. Alwitt and H. Takei: in "Passivity of Metals and Semiconductors", M. Froment Editor, p. 741, Elsevier, Amsterdam, 1983.
- 3) 清水健一, 小林賢三, 西部晴仁: 軽金属, **35**, 553 (1985).
- 4) K. Kobayashi, K. Shimizu and H. Nishibe: *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 140 (1986).
- 5) M. J. Dignam: *ibid.*, **109**, 183 (1962).
- 6) S. Nakahara: *ibid.*, **129**, 201C (1982).
- 7) E. J. Verwey: *Z. Kristallogr.*, **91**, 317 (1935).
- 8) D. J. Stirland and R. W. Bicknell: *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 481 (1959).
- 9) 小林賢三, 清水健一, 寺西大介: 軽金属, **36**, 81 (1986).
- 10) A. F. Beck, M. A. Heine, E. J. Caule and M. J. Pryor: *Corros. Sci.*, **7**, 1 (1967).
- 11) A. C. Harkness and L. Young: *Can. J. Chem.*, **44**, 2409 (1966).
- 12) C. T. Chen and G. A. Hutchins: *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1567 (1985).
- 13) K. Kobayashi, K. Shimizu and D. Teranishi: *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, 543 (1986).