研究論文

アルミニウムのアノード酸化時における
 γ アルミナの挙動

小林 賢三*・清水 健一*

Behavior of γ -alumina during anodic oxidation of aluminum

Kenzo KOBAYASHI* and Ken-ichi SHIMIZU*

Electropolished aluminum specimens were heat-treated in air at 550°C for 15 min to form a thin layer of thermal oxide containing γ -alumina crystals with sizes up to about 0.2 μm . The thermally oxidized specimens were then anodized to 100 V in 0.1 M ammonium pentaborate solution at 20°C with a constant current density of 5 mA/cm². The structure of the 100 V films were examined by transmission electron microscopy of ultramicrotomed sections with special attention to the behavior of γ -alumina crystals during anodic oxidation. Where γ -alumina crystals were present, aluminum surface exhibited ridged appearance. Above the ridges, thin platelets of γ -alumina were observed in direct contact with the metal. No significant film formation was observed at the surface of γ -alumina crystals or at the crystal/metal interface. A band of γ' -alumina with wedge-shaped cross section was observed clearly to extend into the barrier oxide layer grown over aluminum surface surrounding γ -alumina crystals.

Keywords: aluminum, anodic oxidation, thermal oxidation, thermal oxide, crystallization

(Received June 12, 1987)

1. 緒 言

電解研磨した高純度 Al 試料片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、その表面に厚さ 1 μm 程度までの無定形バリアー型酸化皮膜が形成される。これに対して、熱酸化した Al 試料片を用て同一の条件下でアノード酸化した時、形成されるバリアー皮膜内に γ' アルミナの成長が認められる^{1)~7)}。この事は、熱酸化皮膜内に微細な γ アルミナ結晶が存在し、それがアノード酸化で成長するバリアー皮膜内に取り込まれ、無定形から γ アルミナへの相転位の核として働くためとした^{2), 7)}。

また、著者ら⁸⁾は最近、バリアー皮膜内における γ' アルミナ結晶の成長と熱酸化皮膜に存在する γ アルミナ結晶との関連性を明らかにするため、電解研磨した Al 試料片を空气中、550°C で 15 分間熱酸化し、その表面に 0.2 μm 程度までの大きさの γ アルミナ結晶を有する熱酸化皮膜を形成させた後アノード酸化を行った。形成されたバリアー皮膜は素地 Al よりはく離し、その構造を

透過電子顕微鏡観察および電子線回折により検討した。その結果、 γ アルミナ結晶を含む無定形熱酸化皮膜で覆われた Al 表面上に成長したバリアー皮膜内に、 γ アルミナ結晶を核とし帯状の γ' アルミナ結晶が成長する事を明らかにした。

本研究では熱酸化後アノード酸化して得た皮膜の断面観察により、アノード酸化時における熱酸化皮膜内の γ アルミナ結晶の挙動、ならびに γ アルミナ結晶を核とした γ' アルミナ結晶の成長について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料および前処理

99.99% Al 板 (10×50×0.5 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たものを試料として用いた。

2.2 熱酸化およびアノード酸化

熱酸化は通常の電気炉を用い、空气中、550°C で 15 分間行った。熱酸化後、試料を炉より取り出し大気中で放

* 慶応義塾大学理工学部化学科 (横浜市)。Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University (Yokohama).

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、白金板を対極とし定電流5 mA/cm²を印加し100 Vまで行った。

2.3 皮膜の透過電子顕微鏡観察

皮膜の縦断面超薄切片(厚さ25–50 nm)はDu Pont Solvall MT2B 超ミクロトームを用い作成した。最終的な切断にはダイヤモンドナイフを用い、切断方向は皮膜/素地 Al 界面に対してほぼ平行となるようにした。得られた切片はHitachi-HU12AS 透過電子顕微鏡を用い加速電圧100 kV で観察した。

3. 実験結果

空气中、550°Cで15分間熱酸化したAl 試料片を20°C, 0.1 M五ほう酸アンモニウム水溶液中で定電流5 mA/cm²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. 1に示した。素地Alより離した皮膜(Fig. 1a, b)では、 γ アルミナ結晶はそれらの形状を反映する明るいコントラストを示す領域(大きさが0.2 μ m程度まで)として観察でき、時折、それらの中にはFig. 1-bにみられるように、回折コントラストによる暗い帯状模様が観察される。 γ アルミナ結晶周辺の薄い無定形熱酸化皮膜(厚さ $\sim$ 5 nm)で覆われたAl表面には通常の無定形バリアー皮膜の成長がみられる。この皮膜は暗く、均一なコントラストを示す領域として観察される。 γ アルミナ結晶の周りに明るく、しかも微細構造を有する帯状の結晶領域が観察される。この領域が既に報告⁸⁾したように熱酸化皮膜内の γ アルミナ結晶を核として、アノード酸化時に成長した γ' アルミナ結晶である。 γ アルミナ結晶を取り巻く帯状の γ' アルミナ結晶の幅は

比較的均一であり、化成電圧の増加と共に増加する。その幅は50, 75および100 Vまで化成した皮膜ではそれぞれ12 $\pm$ 5, 30 $\pm$ 5, および80 $\pm$ 5 nmであった。また、この帯状の γ' アルミナ結晶の成長はりん酸二水素アンモニウム水溶液中などでアノード酸化すると著しく抑制される。この抑制作用機構については既に報告した⁹⁾。

はく離皮膜の透過電子顕微鏡観察は、試料を広い範囲に渡って容易に、しかも迅速に観察する事ができる。したがって、この手法は熱酸化皮膜で覆われたAl表面に生成する不均一なバリアー皮膜(Fig. 1a)の構造に関し全般的な知見を得るためにはきわめて有効である。しかし、熱酸化皮膜に存在する γ アルミナ結晶を核とした γ' アルミナ結晶の成長過程、さらにアノード酸化時における γ アルミナ結晶自体の挙動に関する知見を得るには皮膜断面を直接透過電子顕微鏡観察し、 γ アルミナ結晶周辺に生成するバリアー皮膜の局所構造を詳しく検討する必要がある。

皮膜断面の透過電子顕微鏡写真をFig. 1cに示した。写真下部に素地Alが、またその表面にバリアー皮膜が観察される。電解研磨したAl 試料片では、皮膜/素地Al界面は平滑であり、均一な厚さをもつ無定形皮膜が成長する。これに対して、熱酸化したAl 試料片の場合、その表面の γ アルミナ結晶が存在する所と、薄い無定形熱酸化皮膜で覆われた所では、アノード酸化時に異なった酸化挙動を示すため、写真にみられるような不規則な構造をもつバリアー皮膜が形成される。Fig. 1cにおいて、浅い台形状の突起となったAl表面に存在する横幅約0.1 μ m、厚さ約30 nmの板状結晶が熱酸化皮膜に存在した γ アルミナ結晶と考えられる。 γ アルミナ結晶と素地Al界面は熱酸化皮膜の時のように鮮明ではないが、 γ アルミナ結晶はアノード酸化後も素地Alに直接、接している事がわかる。また、 γ アルミナ結晶の厚さはアノード酸化後も熱酸化皮膜における厚さ(25–30 nm)にはほぼ等しい。この事は、アノード酸化時において、 γ アルミナ/素地Al界面、あるいは γ アルミナ結晶表面で皮膜形成が起こらない事を示している。 γ アルミナ結晶周辺のAl表面上には厚さ約0.12 μ mの通常の無定形バリアー皮膜が認められる。また、写真(Fig. 1c)を注意深く観察すると、 γ アルミナ結晶の左右両端部に、無定形バリアー皮膜内に向かってくさび状の結晶の成長が認められる。このくさび状の結晶がFig. 1bに示した γ アルミナを取り巻く帯状の γ' アルミナ結晶である。さらに、Fig. 1cはFig. 1bに見られるような結晶領域の中心付近を通る断面を示している事は明白である。また、写真に見られる γ アルミナと γ' アルミナ結晶との間のすき間は切片作成時の損傷によるものと考えられる。

Fig. 1c 右側の部分の皮膜の中央付近に凸レンズ状の

Fig. 1 Transmission electron micrographs of the 100 V films: (a), (b). Plain view; (c) Cross-sectional view.

薄い板状結晶が観察される。この結晶の存在する部分の皮膜の形態は、500°Cで15分間熱酸化したAl試料片を本実験と同一のアノード酸化条件下で100 Vまで化成して得た皮膜における γ 'アルミナ結晶が存在する部分の断面の形態とほぼ等しい。すなわち、 γ アルミナ結晶の中心の部分の直下の皮膜/素地Al界面は浅い突起状となり、また γ 'アルミナ結晶上にボイドが観察される⁷⁾。このことから、Fig. 1c 右側の部分に見られる凸レンズ状の薄い板状結晶は大きさが数 nm 程度の γ アルミナ微結晶を核として成長した γ 'アルミナ結晶であると考えられる。

アノード酸化した試料片の様々な部分より得た約5000にのぼる皮膜縦断面切片を観察した結果、Fig. 1cに見られるような γ アルミナ結晶が存在する部分の形態は特異的なものでなく、一般的な特徴を示すものである事がわかった。すなわち、 γ アルミナ結晶が存在すると素地Alは常に浅い台形状の突起となり、その突起上に γ アルミナ結晶が素地Alに接して存在する。 γ アルミナ結晶表面あるいは γ アルミナ結晶/素地Al界面においてアノード酸化時に皮膜形成がおきた形跡は認められないが、 γ アルミナ結晶周辺のAl表面上で形成された無定形バリアー皮膜内には、 γ アルミナ結晶を核として成長したと考えられるくさび状の γ 'アルミナ結晶が常に認められる。しかし、 γ アルミナ結晶上方にみられるボイドの形態は結晶の横方向の大きさに依存することが分かった。 γ アルミナ結晶の大きさが約50 nm 以上の場合、 γ アルミナ結晶上方にはFig. 1cにみられるようなボイドが観察されたが、 γ アルミナ結晶の大きさが50 nm 以下の場合 (Fig. 2), 結晶の周りのAl表面上に形成されるバリアー皮膜は γ アルミナ結晶上方のボイドを覆い包むように

Fig. 2 (a) Cross-section of the 100 V film grown over aluminum surface surrounding a γ -alumina crystal about 50 nm in size; (b) Schematic picture of (a).

Fig. 3 Schematic picture representing the influence of the size of γ -alumina crystal on the local structure of the 100 V film: (a) Cross-section of the 100 V film grown over aluminum surface surrounding a γ -alumina crystal with size less than 50 nm; (b) Cross-section of the 100 V film grown over aluminum surface surrounding a γ -alumina crystal with size greater than 0.1 μm .

成長する様子が観察された。これらの観察結果から、熱酸化時に生成した γ アルミナ結晶が存在するAl表面をアノード酸化により100 Vまで化成して得たバリアー皮膜は、 γ アルミナ結晶の大きさが50 nm 以下であるか、あるいはそれ以上であるかにより、それぞれFig. 3aおよびbに模式的に示した構造を有することが明らかになった。

4. 考 察

皮膜縦断面超薄切片の透過電子顕微鏡観察により、 γ アルミナ結晶が点在するAl表面をアノード酸化した時、その表面に形成されるバリアー皮膜の局所構造の詳細を初めて明らかにすることができた。すなわち、 γ 'アルミナ結晶は熱酸化皮膜に存在する γ アルミナ結晶を核としてその周辺に生成する無定形バリアー皮膜内に成長する。この事に加え、さらに重要な点は、皮膜の断面観察により、これまでまったく不明であったアノード酸化時における γ アルミナ結晶自体の挙動を明らかにした事である。アノード酸化時における γ アルミナ結晶の挙動から、イオン移動に及ぼすアルミナ構造の影響に関する知見が得られ、この知見は無定形バリアー皮膜成長時におけるAl³⁺およびO²⁻イオンの移動過程を明らかにする上でも重要である。

すでに述べたように、 γ アルミナ結晶が存在すると、アノード酸化後Al表面は突起状となり、その突起状となったAl表面に薄い板状の γ アルミナ結晶が存在する。 γ アルミナ結晶は素地Alと直接、接しており、その厚さにほとんど変化は認められない。しかも、 γ アルミナ

Fig. 4 Schematic picture representing the growth of barrier oxide layer on aluminum covered with a thermal oxide layer containing γ -alumina crystals of sizes up to about $0.2\ \mu\text{m}$: (a) after thermal oxidation; (b) after anodic oxidation to 100 V.

結晶上部は空隙となり、アノード酸化時に γ アルミナ結晶表面、あるいは γ アルミナ結晶/素地 Al 界面において皮膜形成が起きた事を示す形跡は認められない。したがって、化成電圧が 100 V 程度までの範囲において、 γ アルミナ結晶の存在する部分では皮膜成長よりも、むしろ酸素発生が起きたと推定される。しかし、 γ アルミナ結晶上部にみられるボイドが切片作成時の損傷によるものであり、アノード酸化時に γ アルミナ結晶を通して Al^{3+} イオンが移動し結晶表面で皮膜形成が行われた可能性についても同時に検討しなければならない。

この点を明らかにするため、 γ アルミナ結晶の存在する部分では酸素発生が起けると仮定したとき予期されるバリアー皮膜の構造と Fig. 1c に示したバリアー皮膜の構造を比較検討した。無定形熱酸化皮膜で覆われた Al 表面で通常のバリアー皮膜の成長が起こるものとし、その時の Al^{3+} イオンの輸率および Pilling-Bedworth 比がそれぞれ 0.4 および 1.70 とすると、 γ アルミナ結晶の存在する部分に形成されるバリアー皮膜は Fig. 4b に示す構造を有するものと推定される。この構造の特徴は Al^{3+} イオンの輸率が 0.4、Pilling-Bedworth 比が 1.70 であるため、 O^{2-} イオンの移動により皮膜/素地 Al 界面で成長する皮膜の体積は皮膜成長時に消費される素地 Al の体積にほぼ等しく、 γ アルミナ結晶およびバリアー皮膜内における無定形熱酸化皮膜の位置はアノード酸化後も等しく保たれることである。さらに、Fig. 4b から、バリアー皮膜内の無定形熱酸化皮膜の位置は γ アルミナ微結晶(大きさが数 nm 程度)を核として成長した薄い板状の

Fig. 5 Schematic picture of Fig. 1(c).

γ' アルミナ結晶とその上部に形成されるボイドとの界面の位置にほぼ等しい事がわかる。

Fig. 1c を模式的に示した Fig. 5 と Fig. 4(b) とを比較すると、両者の構造の間には全般的に良い一致がみられる。しかも、Fig. 4 に示したように、 γ アルミナ微結晶を核として成長したと推定される薄い凸レンズ状の γ' アルミナ結晶とその上部にみられるボイドとの境界を通り、巨視的にみた素地 Al 表面に対して平行となるように直線を引くと、Fig. 3(b) より予期された通り、 γ アルミナ結晶表面と γ' アルミナ結晶/ボイド界面の位置とはほぼ等しくなる。この事は、化成電圧が 100 V 程度までの範囲では、 γ アルミナ結晶が存在する部分では、皮膜が成長するよりも、むしろ酸素発生が起きたことを示している。もし、 γ アルミナ結晶表面で皮膜成長が起き、この皮膜が切片作成時に脱落して γ アルミナ結晶上部にボイドが形成された (Fig. 1(c)) とすれば、その皮膜成長にともない結晶下部の Al が消費されるため、 γ アルミナ結晶表面の位置は点線より下部になければならないことになる。したがって、ボイドは切片作成時に γ アルミナ結晶上部の皮膜が脱落してできたものではないことがわかる。

アノード酸化時の γ アルミナ結晶の挙動に関し本研究で得られた上記の結論は最近 Crevecouer ら¹⁰⁾ が報告したものと相違している。彼らは空气中、550°C で 15 分間熱酸化した Al 試料片を 24°C、2% 五ほう酸アンモニウム水溶液中でアノード酸化して得られる皮膜の構造について素地 Al よりはく離した皮膜および超薄切片法で作成した皮膜縦断面切片の透過電子顕微鏡観察により検討している。その結果、アノード酸化時に γ アルミナ結晶を通して Al^{3+} および O^{2-} イオン両者が移動し、それぞれ結晶表面および結晶/素地 Al 界面において皮膜成長が起き、しかも Al^{3+} イオンの輸率は通常の無定形熱酸化皮膜形成時と比較し大きいと報告した。彼らの示した 335 V 化成皮膜断面の透過電子顕微鏡写真をみると、約 60 nm の厚さをもつ結晶層が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おり、しかも無定形アルミナ層の厚さは結晶層上部のほうが下部よりも厚く、この見解は妥当なものと考えられる。しかし、本研究条件に近い 70 V 化成皮膜に関する Crevecouer ら観察結果は彼らが示唆するように γ アルミナ結晶を通して皮膜形成

が行われた事を示すとは考え難い。70 V 化成皮膜断面の透過電子顕微鏡写真をみると薄い板状の結晶が無定形アルミナ層の中央部付近に観察され、一見、 γ アルミナ結晶を通して皮膜形成が起こった事を示唆するように思われる。しかし、その横方向の長さは50 nm 程度しかなく、はく離した皮膜に観察される γ アルミナ結晶とそれらを取り巻く帯状の γ' アルミナ結晶からなる結晶領域の大きさ約0.3 μm よりもかなり小さい。この事より、Crevecouer らの70 V 皮膜断面写真は、 γ アルミナ結晶とそれらを取り巻く帯状の γ' アルミナ結晶よりなる結晶領域の中心付近を通る断面ではない事は明白であり、むしろ γ アルミナ結晶を取り巻く帯状の γ' アルミナ結晶の縁の部分を通る切片と推定される。したがって、70 V 化成皮膜に関する Crevecouer らの観察結果は、 γ アルミナ結晶を通して皮膜形成が起こった事を示すものではなく、単に γ アルミナ結晶を核としてそれらの周辺に形成されるバリアー皮膜内に成長する γ' アルミナ結晶が皮膜中央付近に存在する事を示すと解釈するのが妥当であろう。本研究の結果から、化成電圧が低い時、 γ アルミナ結晶を通した皮膜の成長は起こらない事は明らかである。

本研究での観察結果および Crevecouer らの観察結果を総合すると、アノード酸化時における γ アルミナ結晶の挙動は酸素発生あるいは結晶を通しての皮膜成長単独で説明できるような単純なものではなく、おそらくその両者が複雑に絡みあったものと考えるのが妥当であろう。 γ アルミナ結晶は比較的電子伝導性が高いため、アノード酸化初期の化成電圧が低く、結晶内の電場が低い時には、 γ アルミナ結晶では皮膜成長よりも酸素発生が優先的に起こることは十分考えられる。このとき発生した酸素ガスはおそらく Fig. 1c に見られるような γ アルミナ結晶上部のボイドにトラップされ、 γ アルミナ結晶を通しての皮膜成長を妨げるものと推定される。しかし、アノード酸化を続け、化成電圧が上昇すると、トラップされた酸素ガスはいずれはボイドより離脱し、 γ アルミナ結晶と電解液との接触が可能となろう。この時、化成電圧が高いため γ アルミナ結晶にはイオン移動に十分な電場が加わり、おそらく瞬時に γ アルミナ結晶を通して皮

膜成長が起こるものと推定される。

アノード酸化時における γ アルミナ結晶を通してのイオン移動の詳細を明らかにするには酸素発生の起きない単純な系の選択が必要と考えられる。Crevecouer らは、熱酸化した Al 試料片を五ほう酸アンモニウム/グリコール溶液中でアノード酸化すると五ほう酸アンモニウム水溶液の場合と異なり酸素発生がほとんど認められない事を報告している。したがって、今後、五ほう酸アンモニウム/グリコール溶液を用いることで、アノード酸化時における熱酸化皮膜に存在する γ アルミナ結晶を通しての皮膜成長機構がさらに明らかになるものと期待される。

5. 謝 辞

本研究を行うにあたり、超マイクロームの使用に便宜をはかって頂いた科学技術庁金属材料技術研究所福田豊博士および福島敏郎博士に感謝します。

参 考 文 献

- 1) C. Crevecouer and H. J. de Wit: Paper 132 presented at the Meeting of the International Society of Electrochemistry, Zürich, (1976).
- 2) R. S. Alwitt and H. Takei: in "Passivity of Metals and Semiconductors", M. Froment ed., Elsevier, Amsterdam, (1983), 741.
- 3) C. T. Chen and G. A. Hutchinson: *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985), 1576.
- 4) 清水健一, 小林賢三, 西部晴仁: 軽金属, **35** (1985), 335.
- 5) K. Kobayashi, K. Shimizu and H. Nishibe: *J. Electrochem. Soc.*, **133** (1985), 140.
- 6) W. J. Bernard and S. M. Florio: *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985), 2319.
- 7) K. Kobayashi and K. Shimizu: in "Aluminum Surface Treatment Technology", R. S. Alwitt and G. E. Thompson ed., The Electrochemical Society, Princeton, (1986), 380.
- 8) 小林賢三, 清水健一, 寺西大介: 防食技術, **35** (1986), 393.
- 9) 小林賢三, 清水健一, 寺西大介: 軽金属, **36** (1986), 81.
- 10) C. Crevecouer and H. J. de Wit: *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987), 808.