特集号

研究論文

アルミニウム多孔質アノード酸化皮膜の構造と
電子線照射による結晶化小野 幸子*・市野瀬英喜*
川口 朋子**・増子 昇*Structure of porous anodic films formed on aluminum and
their crystallization by electron beam irradiationSachiko ONO*, Hideki ICHINOSE*
Tomoko KAWAGUCHI** and Noboru MASUKO*

The structure of porous anodic films formed on aluminum in chromic acid solution and their crystallization behavior during electron beam irradiation have been investigated by using high resolution electron microscopy. Crystals nucleated preferentially at triplicate cell boundaries but occasionally in the vicinity of pore walls. Subsequent crystal growth proceeded rapidly and smoothly. The crystallization was completed within 10 min under the ordinary operating condition of the microscope. The crystals were large in size and small in number. This is explained by the structural uniformity of cell walls which is due to the small amount of incorporated species in the film except on the cell boundaries and in the vicinity of pore walls. The structure of the oxide on triplicate cell boundaries was different from the typical amorphous phase of cell walls. The difference is attributed to both the high electric field and the heat of electric breakdown between pore vases and metal ridges at the triplicate connections of semispherical cell vases. The feather-like pore walls of the film is explained by the drilling and healing effect of breakdown. High resolution lattice images revealed that the crystallized film consisted of three areas, i.e., highly crystallized area, incomplete crystalline area and hardly crystallized area near pore walls.

Keywords: aluminum, anodic film, crystallization, electron irradiation, HRTEM

(Received June 15, 1990)

1. 緒 言

アルミニウム上にアノード酸化によって生成する皮膜は通常非晶質のアルミナであるが、近年その構造解析に興味を持たれている。最近 Farnan ら¹⁾は、マジックアングルスピンニング NMR の解析によって、皮膜中のアルミニウムが酸素に対して 6 配位と 4 配位ばかりでなく 5 配位でも存在し、その混合比が皮膜を生成した電解液によって異なることを示した。しかし、アノード酸化皮膜が最も近い関係にあるとされる γ -²⁾あるいは η -アル

ミナはスピネル構造を示し、6 配位と 4 配位のアルミニウムを 2:1 の割合で持つと考えられる。種々のアノード皮膜のこのような配位数の混合比の違いが、何によってもたらされているかについては充分明らかにされていない。しかし多くの皮膜は、アルミニウム素地と皮膜の界面で生成されたままのアルミナ部分と電解液中からのアニオンや水の混入したアルミナ部分とから成っており、皮膜の構造解析のためには各々の部分を分けて考える必要がある。

著者ら^{3)~5)}は局所構造の解析に有利な高分解能電子顕

* 東京大学生産技術研究所 (東京都)。Institute of Industrial Science, University of Tokyo (Minato-ku, Tokyo)。

** 芝浦工業大学大学院 (東京都)。Graduate student, Shibaura Institute of Technology (Minato-ku, Tokyo)。

微鏡を用いて、種々の酸溶液中で生成した多孔質アノード酸化皮膜の構造を観察した。その結果、イオンシニング法やウルトラミクロトーム法によって超薄切片とした皮膜は電子線照射によって結晶化し、その結晶化の速さは皮膜中に混入しているアニオンと水の量に依存することを明らかにした。皮膜中へのアニオン混入がほとんど無い（クロムとして0.02%以下⁶⁾）クロム酸水溶液中で生成された皮膜（以後クロム酸皮膜と略称）においては、結晶化はきわめて速やかに進行する。その上クロム酸皮膜は部分部分で結晶化の程度が異なるために、高分解能電子顕微鏡による初期の検討段階では⁷⁾最初から皮膜に存在していた結晶が照射によって生成した結晶かを区別することができなかった。

本研究では、硫酸やりん酸中で生成した皮膜と異なり、電解液からのアニオンや水の混入がほとんど無いため、生成したままのアノード酸化皮膜に近い構造を持つと考えられるクロム酸皮膜を用いて、電子線の照射により結晶がどのように生成し成長するか、またその結果が元の皮膜の構造とどのように関連するかを明らかにすることを目的として実験を行った。

2. 実験方法

試料としては99.99%のAl板（25×20×0.5 mm）を過塩素酸-エタノール溶液中で電解研磨し、りん酸-クロム酸混液中で煮沸して電解研磨により生じた表面皮膜を溶解して用いた。皮膜生成電解液には $0.3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ クロム酸（313°K）を用い、60 Vで30分間定電圧アノード電解（Max. $5 \times 10^2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ ）を行った。生成した皮膜は飽和塩化第二水銀溶液を用いてAl素地からはく離し、単孔メッシュに固定して表面側とバリアー層側の両面からアルゴンイオン研磨して観察用試料とした。観察に使用した電子顕微鏡は日本電子製JEM-200CXの改良版で、より高分解能を得るために特別に設計されたレンズを備えたものである。各定数は $C_s=0.7 \text{ mm}$, $C_c=1.2 \text{ mm}$, 加速電圧200 kVで得られる分解能は0.2 nmである。

3. 実験結果

電子線照射による結晶の生成と成長の様子は、はじめに暗視野像で観察した（Fig. 1）。電子線の照射強度は通常の像観察条件と同じである。観察開始直後には暗視

Fig. 1 Change of dark field images of ion-thinned anodic film formed in $0.3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ chromic acid solution (313°K) at 60 V for 30 min with the electron irradiation time for (a) 2 min, (b) 3 min, (c) 4 min and (d) 5 min.

野像でも電子線回折でも結晶は検出できなかった。しかし観察2分後に、明らかに結晶が生成したことを示す白い点が主として三つのセルの接合部分の付近に現れた。セル接合点ではなく、孔壁付近で結晶が生じている部分も所々にあった。これらの結晶の大きさはすでに10から20 nm 程度になっていた。3分後には、はじめに生成した結晶が大きく成長すると同時に、孔壁から離れたセルとセルの境界付近と思われる部分で新たな結晶の核生成が起これ、結晶の数は増加した。Fig. 1 に示す5倍程度の視野の範囲で数か所で結晶化過程を観察した結果によれば、3分以降は新たな結晶の生成(白い点の数の増加)よりも結晶成長(白い領域の増大)が主となった。結晶化の進行は皮膜の部分によって異なり、はじめに結晶が生成した所の付近ではすでに孔壁近くまで結晶化している(Fig. 1(b))。4分後になると多くの結晶が孔壁付近に達するほど成長した。5~6分後には、ほぼ皮膜全体が結晶化した。りん酸皮膜の場合と比較すると²⁾、クロム酸皮膜では生成する結晶の数は少なく、その大きさが大きい。

皮膜の結晶化過程はまた、照射時間に対する明視野像と電子線回折像の変化として観察した。観察視野は一つのセルの全体とその周囲である。結晶化部分の視野全体

Table 1 Change in the volume fraction of the crystallized region of the film with irradiation time

irradiation time	2 min	3 min	4 min	6 min	8 min
volume fraction of crystallized region	5%	20%	30%	50%	90%

Fig. 2 Diffraction patterns obtained from anodic film after irradiation for (a) 2 min, (b) 4 min, (c) 6 min and (d) 8 min. Observed field is different from that of Fig. 1 and is same as that of Fig. 3 and Table 1.

Table 2 Lattice spacings measured from diffractions patterns of the film shown in Fig. 2

from ASTM γ - Al_2O_3 d(Å) (hkl)	observed d(Å) after irradiation for				
	2 min	3 min	4 min	6 min	8 min
4.56 (111)40				4.61	4.58
2.80 (220)20					
2.39 (311)80		2.39	2.40	2.42	2.40
2.28 (222)50				2.29	2.26
1.977 (400)100	1.94	1.94	1.94	1.96	1.95
1.520 (511)30					1.54
1.395 (440)100	1.39	1.40	1.42	1.40	1.39
1.140 (444)20				1.15	1.13
0.989 (800)10			0.97	0.98	0.98
0.884 (840)10				0.88	0.89
0.806 (844)20			0.82	0.81	0.82

a: lattice spacing (1 Å=0.1 nm)

に対する割合の、照射時間による変化をTable 1 に示す。回折パターンの変化をFig. 2 に、求めた格子間隔はTable 2 にγ-アルミナのASTM データと共に示す。結晶が生成した2分後、回折パターンに非晶質アルミナによるハローと共に最も回折強度の高い(400)と(440)面からの回折点が現れた(Fig. 2(a))。このとき明視野像では、孔壁のすぐ上部に直径20 nm 程度の結晶が一つ現れていた。3分後には回折強度3番目の(311)面からの回折点が増えた。明視野像からは(Fig. 3(a))、隣接する二つの孔との三重接合点付近と思われる場所に新たに二つの結晶の生成が認められた。そのうちの一つは、皮膜中の横穴状の孔の断面かポイド*1と思われる直径10 nm ほどの微細孔の付近に生成していた。各々の大きさは30 nm と10 nm ほどで視野全体の約20%が結晶領域になった。4分後になると三つの結晶は各々30 nm, 50 nm, 60 nm ほどに成長したが新たな結晶の発生は起こらなかった。このとき観察視野の30%が結晶化し、回折点はより回折強度の低い(800)および(844)面からも検出された。6分後には視野の50%が結晶化した。Fig. 3(b)はこのときの明視野像であるが、孔の周囲の三つの結晶の生成領域を図中に示した。8分後には孔壁の近傍を除いてほぼ全面が結晶化した。

照射により結晶化した皮膜(照射30分後)の格子像を、観察された格子面の指数および面間隔と共にFig. 4 に示す。各々の値と各格子面のなす角度はγ-アルミナ(面心立方構造)の理論値⁸⁾とよく一致した。この視野では上方中央の孔壁近くに結晶の完全性が高い部分がある。

*1 エマタール皮膜ではセルの接合点に丸いポイドが検出される⁴⁾。

Fig. 3 HRTEM image of crystallized anodic film by electron beam irradiation for (a) 3 min and (b) 6 min. The serial numbers indicate the order of the nucleation of crystals. Dotted lines indicate the boundaries between crystal and amorphous phase which shifted towards the pore wall. Diffraction pattern is shown in Fig. 2(c).

Fig. 4 Lattice images of crystallized anodic film after irradiation. On the light side of the film is a pore wall.

ここは初期に結晶生成した部分と推定される。その周囲は不完全な結晶でアモルファス構造が分散して含まれていた。また孔壁のごく近傍（最外層）はアモルファス構造であった。

4. 考 察

クロム酸皮膜はりん酸皮膜のようなアニオン混入層を持たず、比較的純粋なアルミナから成ると考えられる。しかし Fig. 1 に示されたように皮膜の部分によって結晶化の速さが異なっていた。すなわち、クロム酸皮膜においてはセルの三重接合点が最も結晶化しやすく、次にセルの接合境界面付近、最後に（一部の例外を除いて）孔壁付近となる。

このように電子線照射による結晶の核発生は皮膜中でランダムに起こるのではなく、三つのセルの接合点付近で優先的に生ずる。つまりこの部分の酸化物は、混入物のない純粋なアルミナと考えられる皮膜全体（孔壁近傍を除いて⁶⁾）の中でも特に他の部分と構造的に異なることが示唆される。各々のセル底のバリアー層は半球体状であるので、このセルの三重接合点付近の酸化物は、アルミニウム素地が皮膜方向に突き出している所の上で生成している。ここはまた隣接するセルの三つの孔底からの電流通過によって生成する酸化皮膜が接する場所とも考えられる。ここが他のバリアー層部分とどのように異なる電気化学反応の拠点となるかは明らかではない。しかし、クロム酸皮膜は絶縁破壊とその修復、すなわち

Fig. 5 Schematic representation of the feather-like cell wall of the anodic film formed in chromic acid solution, suggesting the drilling and healing effects of electric breakdown between pore bases and metal ridges.

電流集中による局所的な皮膜溶解とその修復を伴って生成する⁹⁾。そのため孔は直管状ではなく、孔壁に八の字形に広がるように延びた微細孔を多数持つ形態をしている^{7),10)}。これはアルミニウム素地方向に垂直に延びる孔の底から、周囲に隣接する約6個のセルのバリアー層底の三重接合点（素地の突起部分）に向かって微細孔が生じるためと説明できる。つまり絶縁破壊と電流集中はセルの三重接合点と孔底の間でおそらく優先的に起こる。その結果高い電場と加熱の効果によってこの部分（三重接合点と孔底を結ぶ部分）に結晶化の核として働くアルミナが生成したと考えられる。孔壁付近でも結晶が生成するのはこの理由による。絶縁破壊に伴う微細孔の生成の様子は模式的に Fig. 5 に示した。

セル壁の最外層すなわち孔壁が結晶化しにくいことは他の皮膜でも観察され、アニオンと水の混入量が多いた

めと推定され⁴⁾。クロム酸皮膜においても最外層にはクロムが比較的多く含まれると考えられ⁶⁾、アルミナとしての構造の不完全性が増加するため結晶化しにくいのであろう。

上記のような一つのセル内における結晶化の速さの違いの外に、より広い範囲で観察したときの場所による結晶化速度の差も現れている。この理由は、三重接合点の中でも結晶の生成(核発生)の速さが多少異なっており、一度生成すると後の結晶成長はきわめて容易に進行するため、初めの結晶生成が律速となり後の成長段階に差が生ずることによると考えられる。最初の結晶生成の確認までに2分を要するのに対し、その1分後にはそれが孔壁近くまで結晶成長する。これは、クロム酸皮膜のセル壁が混入物が少なく構造的に均質であるため(セル境界と孔壁近傍を除いて)結晶化が一度に進行し、結晶が大きく成長することによると説明できる。この結果、生成する結晶の数は少なく、大きさは孔と孔の間を一つの結晶が占めるほど大きくなる。前述のように絶縁破壊に伴う高い電場と加熱効果により結晶に近いアルミナが生成する可能性があるが、これがセルの三重接合点と孔壁を結ぶ間の微小部分のみに生じているのか、あるいはもう少し広い範囲で他の典型的なアモルファス部分からはずれた構造^{*2}を持つ酸化物が生成しているのかについてはここでは明らかでない。

明視野像、暗視野像、電子線回折像のいずれでも結晶を検出したときはその大きさは10から20 nmになっていた。このとき電子線回折では回折強度の高い面からのわずかな回折点が得られるのみである。したがってもしこれ以下の大きさの結晶が単離して存在するときは、その確認はきわめて注意深く行う必要がある。高い倍率での観察では試料に対する電子線の影響が相対的に高く、結晶化しやすくなるためその点での注意も要する。高分解能電子顕微鏡では数個の格子の並びでも検出することが可能であるが、これは電子線に対するその格子面の回折条件が満足された場合である。ここではじめに検出された結晶が大きいのは一度結晶化が始まると成長がきわめて速いためと説明できるが、これ以前に微細な結晶が存在していたかどうかについてはさらに詳細な検討が必要である。

結晶が生成し成長する皮膜の高分解能 TEM 像 (Fig. 3) をみると、はじめに生成した結晶がその結晶方位を保ちながら成長することが分かる。また、Fig. 4 の孔壁付近の格子像では、直径10 nm 程度の部分的に結晶の完

全性が高い所 (Fig. 4 中央上部) と、その他の結晶の中に多くのアモルファス相が分散して残されている不完全な結晶の部分とが観察された。両者は組成的には同一と考えるのが自然である。またその境界が比較的明瞭であることから、これは単に結晶の熟成の時間的な差によるものでもなく、照射前の皮膜の構造の違いに基づくと推定できる。つまり、直径10 nm 程度の構造の異なる部分が皮膜に初めから存在していた可能性がある。このように結晶化したクロム酸皮膜は、結晶性のかなり高い部分、結晶が不完全でアモルファス相が混在するセル壁部分、孔壁近傍のアモルファス部分、の構造的に異なる3種の部分から成ることが示された。照射による結晶化のこのような構造の違いが照射前のどのようなアモルファス構造の違いを反映した結果なのかは今後の興味ある検討課題である。

5. 結 言

クロム酸水溶液中で生成した多孔質のアルミニウムアノード酸化皮膜をイオンシニングし、高分解能電子顕微鏡で観察したときの電子線照射による結晶化過程を検討した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 電子線照射によってセルの三重接合点付近に優先的に結晶が生成し成長した。結晶化の容易さは次にセルの接合境界面付近、セル壁、最後に孔壁付近であった。
- (2) 結晶の核生成が一度起こると後の結晶成長はきわめて速やかに進行し、10分以内に孔壁付近を除いて皮膜のほぼ全面が結晶化した。その結果、生成する結晶の数は少なく大きさは大きかった。これは、クロム酸皮膜は混入物が少なく、核発生が起こるセル境界面付近と孔壁近傍を除くと構造的に均質なためである。
- (3) 三重接合点付近の皮膜は、アルミニウム素地が皮膜方向に突き出た部分で生成されている。ここでは皮膜生成に伴う絶縁破壊が優先的に起きていると考えられ、高い電場と加熱効果により他のアモルファス部分とは異なる構造のアルミナが生成していると推定される。
- (4) クロム酸皮膜が孔壁に多数の微細孔を持ち羽毛状を呈する理由は、孔底とセルの三重接合点間で絶縁破壊による皮膜溶解と修復が繰り返されているためと説明できる。
- (5) 結晶化した皮膜の格子像から、結晶性のかなり高い部分、結晶が不完全でアモルファス構造が混在する部分、孔壁近傍の結晶化しにくい部分が示された。これから、照射前のクロム酸皮膜は構造的に異なる3種の部分から構成されると考えられる。

参 考 文 献

- 1) I. Farnan, R. Dupree, A. J. Forty, Y. S. Jeong, G.

^{*2} Hutchins ら¹¹⁾によればバリアー型皮膜中に生成する結晶の周囲には、回折点は与えないがりん酸クロム酸混液に不溶な結晶への遷移状態のアルミナが存在するという。

- E. Thompson and G. C. Wood: *Phil. Mag. Lett.*, **59** (1989), 189.
- 2) A. J. Bourdillon, S. M. EL-Mashri and A. J. Forty: *Phil. Mag. A*, **49** (1984), 341.
 - 3) S. Ono, H. Ichinose, T. Kawaguchi and N. Masuko: *Corr. Sci.*, **31** (1990), 249.
 - 4) S. Ono, H. Ichinose, T. Kawaguchi and N. Masuko: *J. Electrochem. Soc.*, 投稿中.
 - 5) 川口朋子, 小野幸子, 市野瀬英喜, 増子 昇: 表面技術第81回講演大会要旨集 (1989), 199.
 - 6) 星野重夫, 松本誠臣, 平井昭司: 表面技術, **40** (1989), 1439.
 - 7) 小野幸子, 川口朋子, 市野瀬英喜, 石田洋一, 増子 昇: 表面技術, **40** (1989), 1361.
 - 8) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善, (1984) 39.
 - 9) 小野幸子, 千秋秀一, 佐藤敏彦: 金属表面技術, **26** (1975), 456.
 - 10) 小野幸子, 佐藤敏彦: 金属表面技術, **33** (1982), 256.
 - 11) G. A. Hutchins and C. T. Chen: *J. Electrochem. Soc.*, **133** (1986), 1332.