— 論 文 —

(日本化学会誌, 1982, (8), p. 1305~1313)

© 1982 The Chemical Society of Japan

アルミニウムのフッ素化被膜の生成とその性質

(1981 年 12 月 10 日 受理)

山田 弘明*・中島 剛・渡辺 信淳

アルミニウムを液体フッ化水素中で陽分極フッ素化法およびフッ素ガスによる直接フッ素化法でフッ素化し, 得られたフッ素化被膜の生成条件と組成および性質の関連を電気化学的手法, X線回折および ESCA で研究した。陽分極フッ素化法で生成する被膜の F/O 比は印加電圧が大きいくほど, 液体フッ化水素中の水分が少ないほど増加する。直接フッ素化法では, 低温でフッ素化した被膜は空気中の湿気や水中への浸漬に対して不安定であるが, 500°C でフッ素化したものは比較的安定である。被膜中の F/O 比は直接フッ素化法によるもののほうが大きい, どちらの方法でも被膜中の酸素成分は, おもにフッ素化前のアルミニウム表面の酸化物の一部が被膜中に残存したものである。フッ素ガスによるアルミニウムの腐食速度はフッ化物被膜中のフッ素の拡散速度によって律速されると考えられ, その拡散係数は被膜中のフッ素濃度に依存し, その値は 150~500°C の温度範囲で $10^{-15} \sim 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ であることが認められた。フッ素の拡散の活性化エネルギーは, 43.1 kcal/mol と見積られた。

1 緒 言

アルミニウム, 銅およびマグネシウムなどの金属は液体フッ化水素 (以下 LHF と略記する) 中で不動態化し, 表面に不溶性のフッ化物被膜を生成する。銅とマグネシウムのフッ素化被膜の組成や性質については既報¹⁾²⁾で詳しく報告した。本研究はアルミニウムを LHF 中での陽分極フッ素化およびフッ素ガスによる直接フッ素化法でフッ素化し, 得られたフッ素化被膜の生成条件と組成および性質の関連を電気化学的手法, X線回折および X線光電子分光法 (ESCA) により検討することを目的とする。

また近年, アルゴンイオンエッチングと ESCA や AES を併用して試料固体表面層の深さ方向の分析を行なう方法が発達し, 固体表面層に対する情報を飛躍的に増加させている^{3)~5)}。本研究においてもこの方法を用い, フッ素化被膜の深さ方向の組成プロフィールの時間変化や温度変化をくわしく測定した。それによってフッ素ガスによるアルミニウムの腐食速度や腐食機構について考察し, また金属表面に存在する酸化物が腐食速度に与える影響についても検討した。

2 実 験

試料は純度 99.999% のアルミニウム板を, 10% 水酸化ナトリウム水溶液に 5 分間, さらに濃硝酸に 10 秒間浸漬して化学研摩後水洗し, 1, 2-ジクロロエタンによって脱脂し乾燥させたもの

を用いた。また白金板上にアルミニウム金属を 10^{-7} Torr の真空中で蒸着 (蒸着時 10^{-6} Torr, 厚さ約 50 μm) し, これを空気にふれさせずに試料として用い, フッ素化した。用いた LHF の精製法および陽分極フッ素化装置は既報¹⁾²⁾と同様である。

水分濃度の異なる LHF 中で, 0°C においてアルミニウムの浸漬電位と分極曲線を測定した。そのさい, 作用極には上述のアルミニウム板試料, 対極には作用極に対して十分大きな面積をもつニッケル板, 参照極には Cu/CuF_2 極⁶⁾ ($+276 \pm 5 \text{ mV vs. (Pt) H}_2 \text{ in LHF}$) を用いた。無水 LHF 中での測定では, 電導度増加剤として無水フッ化ナトリウムを使用した。陽分極フッ素化においては, アルミニウム試料電極を LHF 中で 0°C において定電位法または定電流法により陽分極し, 電極表面にフッ素化被膜を生成させた。

フッ素ガスによるアルミニウム板試料の直接フッ素化は, 耐フッ素性のニッケル製ロータリーフッ素化装置を用いて行なった²⁾。あらかじめ真空引きにしておいたニッケル製反応管中に, 既報²⁾と同様の方法で精製したフッ素ガスを所定の圧力まで導入した。その後アルミニウム試料は所定の温度, 時間でフッ素化した。

生成したアルミニウム試料表面のフッ素化被膜は, X線回折により表面分子種の同定を行ない, ESCA (DuPont 650 B, 線源 $\text{MgK}\alpha$) により被膜表面の状態分析を行なった。ESCA 測定は 10^{-8} Torr オーダーの真空中で行ない, 結合エネルギー値の帯電補正は汚染カーボンの C_{1s} スペクトル 285.0 eV を基準として行なった。結合エネルギー値は $\pm 0.2 \text{ eV}$ の範囲で再現性を有する。被膜中の各元素数の比は ESCA のピーク面積比から計算し, 各元素の感度補正係数は Berthou と Jørgensen⁷⁾ の値を用いた。

京都大学工学部工業化学教室, 606 京都市左京区吉田本町

- 1) 山田弘明, 白石勝造, 渡辺信淳, 日化, 1981, 1245.
- 2) N. Watanabe, H. Yamada, T. Yamamizu, T. Nakajima, *Denki Kagaku*, 49, 491 (1981).
- 3) T. Novakov, *Phys. Rev. B*, 3, 2693 (1971).
- 4) N. S. McIntyre, D. G. Zetaruk, *J. Vac. Sci. Technol.*, 14, 181 (1977).
- 5) H. W. Pickering, *ibid.*, 13, 618 (1976).

6) B. Burrows, R. Jasinski, *J. Electrochem. Soc.*, 115, 348 (1968).

7) H. Bethou, C. K. Jørgensen, *Anal. Chem.*, 47, 482 (1975).

Fig. 1 ESCA peaks of Al_{2p} , F_{1s} and O_{1s}

(a): Aluminium surface before immersion in LHF

(b): Immersed in 47.0% HF soln. for 4h

(c): Immersed in 99.5% HF soln. for 4h

A: Sample surface, B: Exposed to Ar^+ ion beam for 30s

また、 Ar^+ イオンエッチング装置（島津製作所；冷陰極形イオンガン方式 ARE-8 型）を併用して被膜の深さ方向の組成プロファイルも調べた。 Ar^+ イオン照射は、加速電圧 5kV、照射電流密度 $1.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の条件で行なった。 Ar^+ イオン照射によるフッ素化したアルミニウム表面への化学的影響はないことが確かめられた。また生成したフッ素化被膜の室温での空気暴露および蒸留水、酸、アルカリ水溶液中への浸漬による変化も調べた。

3 結果および考察

3.1 LHF 中でのアルミニウムの陽分極フッ素化

3.1.1 HF- H_2O 系へのアルミニウムの浸漬：アルミニウムを水分を多く含む LHF、たとえば 47% HF 水溶液中に入れると、アルミニウムははげしく水素ガスを発生して液中に溶解する。しかし HF 中の水分が 10% 以下の場合には、アルミニウムは不動態化して液中への溶解は抑えられ、表面フッ化物被膜の生成によりアルミニウム電極の重量は少し増加しているのが認められた。また電極を陽分極すると、さらに顕著に重量増加が観察された。

図 1 は 47% HF と 99.5% HF 水溶液中へのアルミニウム電極の浸漬による変化を ESCA の Al_{2p} , F_{1s} , O_{1s} スペクトルで示したものである。LHF に浸漬する前の (a) では、 Al_{2p} は 73.7 eV, O_{1s} は 531.5 eV 付近にピークが観察され、これは $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ および $\text{Al}(\text{OH})_3$ のピークと一致する。このアルミニウム板表面にアルゴンイオンを照射し、表面酸化層を除去すると、金属アルミニウムの Al_{2p} スペクトルが 71.0 eV に現われる（図 1-(a) 破線）。一方、市販のフッ化アルミニウム特級試薬の Al_{2p} スペクトルは 76.5 eV に、 F_{1s} は 687.0 eV にピークを示す。

図 1 の (b) において、被膜表面の Al_{2p} と F_{1s} のピークは AlF_3 のもつ値よりも低結合エネルギー側へ位置しており、また O_{1s} ピークは $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ のもつ値よりも高結合エネルギー側へシ

フトしているのが観察される。また (b) の O_{1s} スペクトルは、(a) の O_{1s} より半峰幅が 1.5 倍以上増加しており、2 種のピークが重なっているものと考えられる。そのうちの一つは、被膜中の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ および $\text{Al}(\text{OH})_3$ の酸素に起因するピークで、もう一つのより高結合エネルギー側（約 533.5 eV）の O_{1s} ピークは、フッ素と相互作用をしている酸素で、これは水分が多い溶液中で生成するフッ化水酸化物

の酸素に起因していると考えられ、Bulgakov ら⁸⁾の結論と一致する。

図 1-(c) のスペクトルからわかるように、LHF 中の水分が少ない場合ほど、 Al_{2p} , F_{1s} および O_{1s} 結合エネルギー値の AlF_3 , Al_2O_3 からのずれは少ない。無水 HF 中への AlF_3 の溶解度は $0.003 \text{ g}/100 \text{ g HF}$ ⁹⁾ 以下なので、47% HF 水溶液中へのアルミニウムの過剰な溶解は、このフッ化水酸化物の可溶性に起因している可能性も考えられる。塩化水酸化アルミニウム $\text{AlCl}(\text{OH})_2$ は、 Cl^- イオンを含む酸性または中性水溶液中で可溶¹⁰⁾であることから、そのことは予想される。

3.1.2 LHF 中でのアルミニウムの陽極挙動：アルミニウム電極を 90% 以上の HF 水溶液の中に入れたのちの浸漬電位の経時変化を図 2 に示す。電位は一度卑な方向へ迅速に移行したのち、すぐに貴方向へ変化してゆき、約 30 分後に平衡に達した。アルミニウムを HF 水溶液中に浸漬すると局部電池を形成し、アノー

8) O. V. Bulgakov, T. V. Antipina, *Russ. J. Phys. Chem.*, 41, 1680 (1967).

9) A. W. Jache, G. W. Cady, *J. Phys. Chem.*, 56, 1106 (1952).

10) K. F. Lorking, J. E. O. Mayne, *J. Appl. Chem.*, 11, 170 (1961).

Fig. 2 Change of the rest potentials of aluminium with immersion time in HF-H₂O systems (vs. Cu/CuF₂)

1: 99.5% HF soln., 2: 95.0% HF soln.,
3: 90.0% HF soln.

ドではアルミニウムの溶解, カソードでは水素の発生が起ると考えられる。アルミニウムの水素過電圧は -1.66V (vs. SHE) である。図2に示された浸漬電位の時間的変化のうち, 初期の卑方向へのすみやかな変化は, アルミニウム表面上の酸化物被膜の一部が溶解 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{O}^{2-}$) し, 局部電池の反応が起りはじめたことを示している。

それにつづく貴方向への変化は, 溶解した Al^{3+} イオンの濃度が F^- イオンとのその液中での溶解度積 $[\text{Al}^{3+}][\text{F}^-]^3$ を越え, (3)式の反応により, AlF_3 がアルミニウム電極表面上に析出して, 大きな抵抗値をもつフッ素化被膜が電極表面をおおって, アルミニウムの溶解が抑制されるためと考えられる。

そのさい, HF 溶液中に水分が多いほど, ESCA によりフッ化水酸化物のピークがより顕著に観測されるので, OH^- イオンも次式のように被膜中に取り込まれると考えられる。

Fig. 3 Steady-state polarization curve for aluminium in LHF containing 0.5, 5.0 and 10.0 wt% H₂O

このようなフッ化水酸化物を混入した被膜は, 純 AlF_3 被膜よりも不安定で, 絶縁性も劣ると想像される。

アルミニウムを 10 wt% 以下の水分を含む LHF 中で陽分極すると, 外部電場は主として表面被膜の部分にかかり電気二重層の部分にかからないため, フッ化物イオンの放電は起こらず, 電位走査法による分極曲線の測定では典型的な被膜抵抗過電圧を示した。無水の LHF 中では 6V で 0.035mA/cm^2 , 10V で 0.05mA/cm^2 のわずかな電流が流れるのみで, アルミニウム表面には安定な絶縁性被膜が生じる。これらの微小電流は主として被膜中の格子欠陥の存在によるイオン電流と思われる。このときの表面フッ素化被膜の厚さは ESCA 測定による深さ方向の組成変化の観測から数百 Å 程度と見積られるので, このフッ素化被膜の抵抗率は $10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ のオーダーであると計算される。

LHF 中に水分を含む場合の定常分極曲線を図3に示す。水分濃度が高いほど陽分極のさいの電流密度が増加しているのが観察される。これは LHF 中に水分が多いほどフッ素化被膜中には AlF_3 以外に可溶性のフッ化水酸化物が多く混入するため, ある

Fig. 4 ESCA peaks of Al_{2p} , F_{1s} and O_{1s}

- (a): Aluminium surface before immersion in LHF
- (b): Aluminium anode surface after anodic polarization at 7V for 2700 min in LHF containing 5.0 wt% H₂O
- (c): Exposed to 5.5kV Ar⁺ ion beam at a beam current of 0.7 μA for 0.5 min
- (d): Exposed to 5.5kV Ar⁺ ion beam at a beam current of 0.7 μA for 8.0 min

Fig. 5 Depth profiles of aluminium surfaces anodically polarized at a current density of 0.45 mA/cm^2 in LHF containing 0.5 wt% and 5.0 wt% H_2O

程度被膜が成長すると、その表面から被膜が少しずつ液中に溶解することによるものと考えられる。被膜が溶解してその膜厚が減少すれば、膜中の荷電イオン Al^{3+} や F^- などにより高電場をうけることになり、フッ素化被膜中を移動して膜中のイオン電流量を増加させ、被膜の厚さをふたたび増加させる。それゆえ陽分極のさいに流れるイオン電流は液中への被膜の溶解速度に等しいと考えられる。

3.1.3 アルミニウム電極表面の陽分極フッ素化被膜：アルミニウムを 5.0 wt% の水分を含む LHF 中で陽分極して生成したフッ化物被膜の表面および内部層の ESCA を図 4 に示す。被膜表面の図 4-(b) と被膜内部層の (c) のスペクトルを比較すると、内部層 (c) の Al_{2p} と F_{1s} ピークの結合エネルギー値はフッ化アルミニウムの値に一致するが、表面層 (b) のスペクトルにおいては、LHF 水溶液中に浸漬した場合 (図 1) と同様に Al_{2p} と F_{1s} は (c) のスペクトルにくらべ低結合エネルギー側へシフトしており、 O_{1s} スペクトルは (a) の Al_2O_3 の O_{1s} ピークより高結合エネルギー側へシフトしているピークが認められる。このような化学シフトは LHF 中の水分が多いほど顕著に観察され、無水の LHF 中ではほとんど認められない。水分を含む LHF 中で陽分極した被膜中にもフッ化水酸化物が存在していると考えられる。

つぎに Al_{2p} , F_{1s} および O_{1s} スペクトルの各ピーク面積比から、被膜中の原子数の比を計算し、被膜の深さ方向に対してプロットした。図 5 は水分濃度の異なる LHF 中で陽分極して得たフッ素化被膜の組成を比較したものである。LHF 中の水分が、被膜組成に影響をおよぼしているのがわかる。LHF 中の水分が多くなると、 O/Al 比が増加しており、被膜中の酸素成分の増加がはっきりと認められる。これは図 4 の ESCA で示したように、LHF 中に水分が多いと被膜中にフッ化水酸化物が混入することに対応している。水分を除去した LHF (比導電率 $10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 中でアルミニウムを陽分極すると、フッ化水酸化物のようなものは観測されず、フッ素化被膜の表面の F/O 比は約 3.5 の値に達

Fig. 6 Depth profiles of aluminium surfaces anodically polarized in AHF (30V, 1h)

● : F/O , ○ : F/Al , ● : O/Al
A : Aluminium metal, B : Evaporated aluminium

する (図 6-A)。この場合の被膜中の残存酸素は、アルミニウム電極表面に最初から存在していた酸化アルミニウムの酸素に起因すると考えられる。

そこでアルミニウム電極に通常のアルミニウム板を用いず、真空蒸着したアルミニウム金属 (蒸着時 10^{-6} Torr) を電極として使用し、これを空気にふれさせずに LHF 中に浸漬、陽分極して通常のアルミニウム板電極と比較した。結果を図 6-B に示す。通常のアルミニウム板を使用した図 6-A と比較し、表面の F/O 比はさらに増加して約 6.3 の値になった。このことからアルミニウムを LHF 中に浸漬したとき、アルミニウム板表面の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 被膜は、ほとんどの部分が液中に溶けずにそのまま残り、この酸化被膜中の小孔や割れ目または被膜が溶解した部分を通してアルミニウムイオンが液中に溶解し、 F^- イオンと結合して AlF_3 としてこの $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 酸化物被膜表面上に析出したと考えられる。

図 6-A の試料を室温で空気中に 20 日間放置後、ESCA で表面の F/O 比を測定したが、その値は 3.5 から 3.4 へわずかに変化しただけであった。この被膜は空気中で比較的安定であると思われる。これらのアルミニウム表面上の陽分極フッ素化被膜は、LHF 中では高い電気抵抗値を示すが、これを空気中にとり出して電極表面を機械的にこすると、被膜は容易に剝離した。そのため被膜の空気中での接触法による電気抵抗の測定はできなかった。アルミニウム基板と AlF_3 被膜の結合力が弱い原因は、アルミニウム酸化物上に AlF_3 が析出することによって生成した被膜であることによると考えられる。

3.2 フッ素ガスによるアルミニウムの直接フッ素化

3.2.1 直接フッ素化被膜の生成とその性質：アルミニウムを 500°C , 24 時間, 760 Torr のフッ素ガスでフッ素化した試料の X 線回折測定を行なった。生成した被膜中には $\alpha\text{-AlF}_3$, $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ および金属アルミニウムの回折ピークが観測された。またこの試料の ESCA 測定の結果を図 7-(c) に示す。 500°C でフッ素化した図 7-(c) は、市販の AlF_3 特級試薬のス

Fig. 7 ESCA peaks of Al_{2p} , F_{1s} and O_{1s}

- (a): Al_2O_3 of aluminium metal surface
 (b): AlF_3 sample surface
 (c): Surface of direct fluorinated aluminium (500°C, 24h, F_2 : 1atm)
 (d): The effect of Ar^+ ion bombardment on sample (c) (32 min)
 (e): Surface of direct fluorinated aluminium (25°C, 24h, F_2 : 1atm)
 (f): The effect of Ar^+ ion bombardment on sample (e) (16 min)

Fig. 8 Depth profiles of direct fluorinated aluminium by Ar^+ ion bombardment (500°C, 24h, F_2 : 1atm)

●: F/O, ○: F/Al, ●: O/Al

A: Without exposure, B: Exposed to air for 20 day

ベクトル図 7-(b) とよく一致している。図 7-(d) はフッ素化被膜内部の状態を示しており、表面 (c) と比較して F_{1s} ピーク高さが減少し、 O_{1s} ピーク高さが増加している。それに対応して Al_{2p} ピークは幅広くなっており、金属表面酸化物 (a) とアルミニウムフッ化物 (b) が内部被膜中に共存していることを示している。

図 7-(e) は、アルミニウム板を室温でフッ素化した試料で、 Al_{2p} と F_{1s} スペクトルは (b) の AlF_3 に比較していくぶん低エネルギー側に位置し、 O_{1s} スペクトルは、(a) の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の O_{1s} に比較して高エネルギー側に位置しているのが認められる。それゆえ室温でフッ素化した被膜中には、フッ素と相互作用をもつ

Fig. 9 Depth profiles of direct fluorinated aluminium films by Ar^+ ion bombardment (25°C, 24h, F_2 : 1 atm)

●: F/O, ○: F/Al, ●: O/Al

A: Without exposure, B: Exposed to air for 8 day

酸素を含む分子種が存在すると思われる。この系では水分を含んでいないので、その分子種はフッ化酸化物であると考えられる。

アルミニウムを 500°C および室温でフッ素ガスと反応させた試料の深さ方向の F/O, F/Al および O/Al 原子数比の変化を図 8 と図 9 に示す。それぞれ A はフッ素化直後、B は A の試料を室温で空气中に暴露したのちの組成変化を示す。室温から 600°C までの各温度で反応させた結果、500°C の場合がもっとも表面の F/O 比が高く、約 9.5 の値に達した。図 8 の A と B の比較より、高温でフッ素化した試料を空气中に暴露しても、ほとんど被膜組成は変化しない。一方、室温でフッ素化した試料では、被膜表面の F/O 比は 2.8 で、被膜内部にも酸素成分がかなり残存しているのが認められる。そして図 9 の A と B の比較からわかるように、空气中への暴露により被膜表面の F/O 比は明確に低下している。空気への暴露に対して、高温でフッ素化した被膜は一部表面に水和物を生成するが、それ以降は比較的安定であり、低温でフッ素化したものは不安定で、とくに表面に酸素成分が増加することがわかった。

500°C および室温でフッ素化した試料を蒸留水中に 30 分間室温で浸漬後の変化を ESCA で調べた。500°C でフッ素化したものは、 AlF_3 が水に対して 0.559 g/100 g (25°C) の溶解度をもつため、若干の被膜組成の変化はみられるが、大きな変化は観測されないのにくらべ、室温でフッ素化したものはフッ素成分の大幅な減少と酸素成分の増加が観測された。このように空気暴露や水への浸漬によって、低温でフッ素化した被膜が高温でフッ素化した被膜にくらべ、かなり不安定である原因は、図 7-(e) の室温で生成したフッ素化被膜の ESCA から認められるように、被膜中にアルミニウムのフッ化水酸化物と思われるものが混入しており、これが加水分解することによって考えられる。

Fig. 10 Depth profiles of aluminium surfaces

- (a) : Aluminium metal surface
 (b) : Fluorinated with F_2 gas (2 atm) at $300^\circ C$ for 5 min
 (c) : Fluorinated with F_2 gas (2 atm) at $300^\circ C$ for 20 min
 (d) : Fluorinated with F_2 gas (2 atm) at $300^\circ C$ for 60 min

室温でフッ素化した試料を浸漬したのちの水の中の F^- イオンの濃度をフッ化物イオン選択性電極で測定した結果、被膜から失われたフッ素成分のほとんどは F^- イオンとして水中に溶出していることが認められた。硝酸水溶液 (pH 1.0) および水酸化ナトリウム水溶液 (pH 12.0) 中に室温で 30 分間、 $500^\circ C$ および室温でフッ素化した試料を浸漬してその変化を調べたが、蒸留水の中に浸漬した場合とはほぼ同様の結果が得られた。

つぎにアルミニウムを 3.1.3 の項と同じ条件で真空蒸着し、それを空気にふれさせずにフッ素ガス中 $500^\circ C$ でフッ素化した。この場合、フッ素化被膜表面では F/O 比が約 12.0 の値に達し、通常のアルミニウム板のフッ素化の場合の表面 F/O 比 9.5 の値にくらべかなり増加している。この差は最初に金属表面上に存在していたアルミニウム酸化物の量の違いによるものと思われる。

これらのアルミニウムのフッ素化被膜の厚さは室温で生成したものは数百 Å 程度、 $500^\circ C$ で生成したものは千 Å のオーダーであった。これらの被膜は機械的な力で比較的容易に破壊され、金属基板との結合力は弱い。3.1.3 の項においてアルミニウム板を陽分極して生成したフッ素化被膜の表面の F/O 比は 3.5 であり、それと比較してアルミニウム板のフッ素ガスによるフッ素化法では表面 F/O 比は 9.5 に達し、約 2.5 倍高い値を得た。F/O 比が高い被膜ほど空気中の湿気に対して安定で被膜の組成変化が少ないといえる。

3.2.2 フッ素ガスによるアルミニウム板の腐食の速度および腐食機構についての考察：フッ素ガスによるアルミニウム板の腐食速度を検討するため、脱脂処理したアルミニウム板をフッ素ガスで各時間 $300^\circ C$ でフッ素化した試料を作成し、ESCA とアルゴンイオンエッチング装置を併用してフッ素化被膜の深さ方向の組成プロファイルを表面から 1500 Å の地点まで測定した。被膜の空気暴露による影響を避けるため、試料の入った反応管はフッ素化が終了後内部のフッ素ガスをアルゴンガスと置換し、そのままを開けずに ESCA 分光器の下部に取り付けられた高純度窒素ガスを満たしたドライボックス中に入れた。つぎにドライボックス中で反応管からフッ素化した試料を取り出して ESCA 分光器の試料棒にそれを取り付け ESCA 測定を行なった。結果を図 10 に示す。

図中の Al^0 , $Al^{3+}(O)$, $Al^{3+}(F)$, O および F で示した“領域”がそれぞれ金属アルミニウム、酸素と結合した +3 価のアルミニウム、フッ素と結合した +3 価のアルミニウム、酸素およびフッ素の被膜中での存在量を示している。縦軸は濃度、横軸は被膜の深さ方向を示しており左端が表面である。横軸の距離は、 Ar^+ イオンエッチング時間とエッチング速度 (約 10 Å/min ; イオンエッチング装置を製造した島津製作所のデータによる) から求めた。図 10 からアルミニウム板表面層がフッ素ガスにより時間とともにフッ素化されていくようすがかなり正確にわかる。

Fig. 11 Dependence of diffusion coefficient on F concentration in aluminium metal fluorinated with F_2 gas (2 atm) at 300°C

ところでニッケルやアルミニウムなどの金属板のフッ素ガスによる腐食速度は、温度が数百度までの範囲では金属表面上に生成する比較的密な金属フッ化物のために小さな値となっている。たとえばニッケルとフッ素ガスの反応速度は放物線型の速度式にしたがうことが認められている^{11)~13)}。それゆえ Wagner¹⁴⁾が金属酸化の理論で述べたように、この場合その機構は、表面フッ化物層を通しての金属や非金属化学種の拡散であり、反応速度はその拡散速度に支配されると考えられる。金属の腐食速度はフッ化物層を拡散する金属とフッ素のうち、速い方の拡散速度で律速される。

Jarry ら¹⁵⁾はニッケルのフッ素ガスによる腐食においては、フッ化物層中の拡散速度はフッ素の方がかなり速く、金属の拡散速度は無視しうるぐらいに小さいことを報告した。そして、フッ素はフッ化物層を通してフッ化物/金属界面に拡散し、そこで金属と結合してフッ化物を形成して、フッ化物層を成長させることを示した。この結果は、金属イオンの拡散速度の方が、酸素よりも速い、ニッケルの酸化の場合¹⁶⁾¹⁷⁾と対照的である。これはフッ素の立体的な大きさが小さいことに起因しているためと考えられる。

アルミニウムのフッ素ガスによる腐食においても、フッ化物層中をおもにフッ素が拡散してゆき、したがって腐食速度はフッ素の拡散速度によって律速されると考えることができる。

このような腐食機構のモデルの立場から、図 10 の試料表面層中のフッ素濃度の深さ方向のプロフィールをながめると、プロフィールはフッ化物中をフッ素が拡散してゆき、時間とともにフッ化物層が成長するようすを示しているものと考えることができる。すなわち、フッ素濃度プロフィールは、実際のフッ素化時に

おいて拡散してゆくフッ素の各地点における濃度の実測値であると考えられる。このような腐食機構の仮定にしたがえば、フッ化物層中のフッ素の拡散を(7)式のような拡散方程式¹⁸⁾で表わすことができる。

$$C = C_0 \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (7)$$

(7)式は半無限固体中を物質が拡散するさい、Fick の拡散方程式にしたがうとして、拡散時間 t のとき、表面からの距離 x の地点における拡散物質の濃度 C を誤差関数を用いて表わした方程式である。 D はフッ素の拡散係数、 C_0 はフッ素の表面濃度であり定数である。ただし、 D は濃度 C および時間 t に依存しない一定とする。(7)式において、濃度 C には表面からの距離 x の地点の被膜中のフッ素濃度を対応させ、拡散時間 t にはフッ素化時間を、 C_0 には $x=0$ の地点のフッ素濃度を用いた。 C_0 は時間 t に依存せず、図 1 にみられるようにおよそ一定値を示すので、(7)式の条件を満たしていると考えられる。

図 10 の (b), (c), (d) の破線は、いずれも(7)式において $D=1.4 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $C_0=0.65$ の値を代入したときの理論曲線を示している。実際のフッ素の $C-x$ プロットの曲線は図からわかるようにこの理論曲線と各時間においてだいたいの傾向は一致しているが、若干のずれが認められる。このずれの原因は、(7)式を導く前提として、 D は濃度 C や時間 t には依存しないと仮定したことにあると思われる。そこでいま仮に、この前提を修正して、拡散係数 D はフッ素濃度 C に依存するとし、時間 t には依存しないということにする。そうすると、解析は Boltzmann-Matano の解(8)式が適用できて、被膜中のあるフッ素濃度 C' の地点における拡散係数 $D(C')$ を得ることができる¹⁸⁾。

$$D(C') = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dC} \right)_{C'} \int_0^{C'} x dC \quad (8)$$

(8)式から得られる $D(C')$ と C' の値をプロットしたのが図 11 である。横軸はある地点 x でのフッ素濃度 C' の実測値で、縦軸はその地点における(8)式から得られた拡散係数 $D(C')$ である。図 11 からわかるように、拡散係数は濃度 C' に依存しており、また拡散時間が異なっても、ほぼ同じ曲線上にのっている。このことから、拡散係数 D は時間 t に依存せず、濃度のみに依存するとした修正式(8)式は、実際の拡散の状態に合致したものであるとみなすことができる。図 11 から、拡散係数はフッ素濃度が高いほど小さく、ほぼ一定値に近づくことが認められる。したがってフッ素濃度の高い表面層ではフッ素の拡散速度は遅く、内部層のフッ素濃度の低い部分では拡散速度は比較的速いと考えられる。

図 10 の (b), (c), (d) の(7)式による理論曲線(破線)はすべて D を $1.4 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ の値としたものである。 D をこの値にとると、どの拡散時間においても破線とフッ素濃度の実測曲線の交点から表面側の部分のずれ(図 10-(c)の斜線で示す α の部分)の面積と交点より内部側の部分のずれ(図 10-(c)の斜線で示す β の部分)の面積はほぼ等しくなる。つまり α の面積の部分が、内部層ほど拡散が速いために、結果として β の面積の部分に移行したとみなすことができる。このように拡散係数は時間

18) 笛木和雄, 北沢宏一, “固体内の拡散”, コロナ社 (1977) p. 14~34.

- 11) R. K. Steunenbergh, L. Seiden, H. E. Griffin, ANL-5924 (1958).
- 12) R. L. Jarry, J. Fischer, W. H. Gunther, ANL-6477 (1961).
- 13) C. F. Hale et al., AECD-4292 (1959).
- 14) C. Wagner, *Z. Physik. Chem.*, B, 21, 25 (1933).
- 15) R. L. Jarry, J. Fischer, W. H. Gunther, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 346 (1963).
- 16) E. A. Gulbransen, K. F. Andrews, *ibid.*, 104, 451 (1957).
- 17) M. O'Keefe, W. J. Moore, *J. Phys. Chem.*, 65, 1438 (1961).

Table 1 Effect of temperature on the diffusion coefficient of fluorine through aluminium fluoride film
Aluminium metal fluorinated with F_2 gas (2 atm).

Temperature (°C)	150	300	400	500
Diffusion coefficient (cm^2/s)	8.0×10^{-17}	1.4×10^{-15}	4.0×10^{-15}	2.0×10^{-14}

Fig. 12 Temperature dependence of diffusion coefficients of fluorine through aluminium fluoride

に依存せず、濃度に依存しているので、便宜上、実際の実測曲線に対して α と β の面積が等しくなるようにとった(7)式による理論曲線の拡散係数の値を、見かけの拡散係数と呼ぶことにする。つぎに温度による腐食速度の違いを検討した。高温になるほどフッ素の拡散係数は大きくなり、ESCAによる測定より金属板の腐食速度が増加しているのが観測された。各温度における見かけの拡散係数を表1に示す。

このような拡散係数の温度変化から、(9)式によってフッ化物中のフッ素の拡散の活性化エネルギー Q を求めることができる。 R を気体定数、 T を絶対温度として、

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (9)$$

(9)式を変形して(10)式を得る。

$$\log D = \log D_0 - \frac{Q}{2.303R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (10)$$

(10)式から $1/T$ に対して $\log D$ をプロットすれば、切片から D_0 、傾きから Q が算出できる。図12にそのプロットを示す。定数 D_0 と拡散の活性化エネルギー Q はつぎのような値になった。

$$D_0 = 1.25 \times 10^{-11} (cm^2/s), \quad Q = 43.1 (kJ/mol)$$

D_0 の値が小さいこと、および D は温度に強く依存していることから、フッ化物中のフッ素の拡散機構はフッ化物中の小孔や粒界を通しての拡散ではなく、フッ化物バルク中の真の拡散であると考えられる。一般に小孔や粒界を通しての拡散の場合は、拡散係数は温度に対して強い依存性は示さない。このことから、アルミニウム表面のフッ化物被膜は、この温度範囲でかなり密であると思われる。Barrer¹⁹⁾ は Neoprene 中の気体の拡散の活性化エネルギーを測定した結果、 H_2 ; 38.8 kJ/mol, Ar; 49.0 kJ/mol, N_2 ; 49.9 kJ/mol の値を得ている。また Rayleigh²⁰⁾²¹⁾ は SiO_2

19) R. M. Barrer, *Trans. Faraday Soc.*, 35, 628(1939).

Fig. 13 Influence of pretreatment of aluminium samples on F content

○: Evaporated aluminium metal
●: Original aluminium metal
◐: Oxidized with air at 400°C for 46h
□: Fluorinated with F_2 gas (2 atm) at 300°C for 24h

中の H_2 の活性化エネルギーを測定し、42.3 kJ/mol の値を得ている。

本実験で得られた活性化エネルギーの値は、ほぼこれらの値と同程度であるので、表面フッ化物層中のフッ素の拡散においては、フッ素はフッ化物と特別な化学的相互作用をせず、無関係気体として拡散してゆくと思われる。またそのさいの拡散種としては、 F^- イオンあるいは F^- イオン空格子が考えられる。

3.2.3 フッ素ガスによる腐食の速度におよぼすアルミニウム板表面上の酸化物の影響: フッ素化する前の金属板表面上の酸化物が、フッ素ガスによる腐食速度にどのような影響をおよぼすかを検討した。そのため、一つは表面酸化物濃度をできるだけ低くするため、真空蒸着したアルミニウム金属を空気にふれさせずに試料として用い、二つめに通常の金属板を、三つめには通常のアルミニウム金属板を空気中で加熱してさらに厚い表面酸化物層をつけた試料を準備し、これらを同一の条件で同時にフッ素化して分析した。

その結果を図13に示す。これは図10と同様の方法でプロットしたものであるが、見やすくするために、フッ素以外のものは省いてある。図13から明らかのように、真空蒸着した試料がフッ素ガスによる腐食速度が一番遅く、また表面に酸化物が多いものは速く腐食されることが認められた。したがって金属表面酸化物は、フッ素ガスによるアルミニウムの腐食速度を速くする効果があると考えられる。逆にいえば、表面に酸化物がない金属はフッ素ガスに対して強い耐食性を示すと考えられる。図10に示したように、表面に酸化物がある試料はフッ素化しても酸化物を完全に除去することはできず、酸化物を含んだフッ化物の被膜を生成する。このような被膜はそれだけフッ化物層中の欠陥も多いと予想され、フッ素の拡散速度もそれだけ大きくなり速く腐食されることが考えられる。

4 結 論

アルミニウムの LHF 中での陽分極フッ素化とフッ素ガスによ

20) L. Rayleigh, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 156, 350 (1936).

21) L. Rayleigh, *ibid.*, 163, 377(1937).

る直接フッ素化により生成する被膜について検討し、つぎの結論を得た。

(1) アルミニウムを LHF に浸漬すると Al^{3+} イオンの液中への溶出につづいて AlF_3 のアルミニウム電極表面への析出が起こり不動態化被膜が生成するが、アルミニウム表面の Al_2O_3 酸化物はその大部分が液中に溶けずに被膜内部に残存している。LHF 中に水分が多いとアルミニウムのフッ素化被膜中にフッ化水酸化物と考えられる分子種が混入する。

(2) アルミニウムを LHF で陽分極すると、生成するフッ素化被膜中の酸素成分は印加電圧が大きいほど減少し、膜厚も印加電圧に対応して増加する。被膜中を流れるイオン電流値は、フッ素化被膜中の F/O 比が大きいほど小さい。

(3) アルミニウムをフッ素ガスでフッ素化して生成する被膜は $\alpha\text{-AlF}_3$ 、 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ および $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が主成分である。低温でフッ素化したものはフッ化水酸化物と考えられる分子種が被膜中に混入しているため、空気中の湿気や水溶液中への浸漬に対して、高温でフッ素化したものより不安定であり、F/O 比の大幅な減少が認められた。500°C でフッ素化した被膜は空気中の湿気に対して比較的安定であるが、水溶液中では AlF_3 の飽和溶解度までの溶解が徐々に進行する。

(4) フッ素ガスによる直接フッ素化法で 500°C で生成した被膜の F/O 比は 9.5 の値で、陽分極フッ素化法で生成する被膜と比較し、2.5 倍高い値を示した。また、どちらの方法で生成する被膜中の酸素成分の量も、フッ素化前の金属表面の酸化物の量に依存する。

(5) フッ素ガスによるアルミニウムの腐食速度は、フッ化物被膜中のフッ素の拡散速度によって律速されと考えられ、その拡散係数は、被膜中のフッ素濃度に依存するが時間には依存しないことが認められた。フッ化物被膜表面層の拡散係数は被膜内部層より小さい。また拡散係数は温度に強い依存性を示し、そのことから、腐食機構はフッ素のフッ化物被膜中の小孔や粒界を通じた拡散ではなく、フッ化物バルクの中の真の拡散であることが示唆された。

(6) アルミニウム金属表面に酸化物があると、フッ素化によって生成する被膜中には酸素成分が残存し、そのためフッ化物中の欠陥も多くなると考えられ、フッ素の拡散は速くなって、結果的にフッ素ガスによる腐食速度は増大する。金属表面に酸化物が多いほどその傾向は強くなる。

(1979 年 4 月, 日本化学会第 39 春季年会発表)

The Formation and Nature of Fluoride Film on Aluminium

Hiroaki YAMADA*, Tsuyoshi NAKAJIMA and Nobuatsu WATANABE

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University; Yoshidahon-machi, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606 Japan

The fluorination film was prepared on the aluminium surface by the anodic polarization in the liquid hydrogen fluoride and by the direct fluorination with the elemental fluorine and their natures were studied by means of X-ray diffractometry and X-ray photoelectron spectroscopy. The fluoride film, made by anodic polarization at 30 V, 1 h in liquid hydrogen fluoride, had the F/C ratio of 3.5. ESCA study suggested that fluoride hydroxide was formed on the surface of the film prepared in the liquid hydrogen fluoride containing more than 0.5 wt% H_2O . On the other hand, the F/O ratio of the film prepared by direct fluorination (500°C, 24 h, F_2 : 1 atm) was 9.5. Fluorinated film with high fluorine content showed the good corrosion resistance against moisture in air and aqueous solution. It was found that the diffusion coefficient of fluorine through aluminium fluoride film depended on the fluorine content in the fluoride film and that the order was from 10^{-15} to 10^{-14} cm^2/s in the temperature range of 150~500°C. It was estimated that the activation energy for diffusion of fluorine was 43.1 kJ/mol from Arrhenius plot.