研 究 ノ ー ト

走査型電子顕微鏡によるアルミニウムの多孔質 アノード酸化皮膜の構造観察

小 野 幸 子*, 佐 藤 敏 彦*

Scanning Electronmicroscopic Observation of Porous Anodic Films on Aluminum

Sachiko ONO*, Toshihiko SATO*

1. 緒 言

アルミニウム上の多孔質アノード酸化皮膜の構造観察は、電子顕微鏡技術の発展に伴い、直接的で明快な結果を得る研究手法として近年多用されるようになった。皮膜をはく離し透過電子顕微鏡で観察する方法は、高電圧電子顕微鏡(100~200kV)があれば高分解能が得られ試料作成も容易だが、皮膜を厚みの違いとしてしか見られず、かつ厚い皮膜に適さない。断面構造の観察に用いられるレプリカ法は分解能の限界から比較的高い電圧で化成された皮膜に適している。ウルトラミクロトームによる超薄切片による断面構造観察はより直接的でかつ分解能も高いが、レプリカ法と同様に試料作成に熟練と時間を要するのが欠点である。これらの手法に対して走査型電子顕微鏡による観察は、試料に導電性と2次電子発生のための金属蒸着をほどこせばすぐに検鏡できるため

わめて簡便であるが、分解能が劣るために低電圧で化成された皮膜の観察や定量的測定には適さなかった。しかし最近、走査型電子顕微鏡の分解能はかなり向上している。そこでアノード酸化皮膜の微細な構造がどの程度観察できるか検討するために三種の皮膜について実験を行なった。

2. 実験方法

アルミニウム板は純度99.99%のものを使用し、シュウ酸、クロム酸、リン酸の三種の水溶液中でアノード酸化した。前処理は、過塩素酸-エタノール混液で電解研磨後、リン酸-クロム酸混液中で煮沸し、シュウ酸浴電解試料については水酸化ナトリウムでの脱脂を行なった。生成した皮膜は地金と共に、V字型に折り、イオンコーター中で約50Åまで白金をスパッタコーティングした後、走査型電子顕微鏡(明石製作所製 ISI-DS130, LaB₆ フィラメント装着)で観察した。

3. 結果および考察

図1は0.3mol/l シュウ酸(30°C)中、40Vで2分間化成した皮膜の電子顕微鏡写真である。表面に波を打った凹凸模様が観察されるのは前処理のアルカリエッチングによるもので、皮膜化成後もその影響が残っている。断面部分からは孔の大きさと半球状のバリアー層の厚さが読み取れるが、分解能から考えると1割程度の誤差が含まれるだろう。レプリカ法などの手法と同様に、セルのどの部分で割れ目が出たかによって孔の大きさは違って見える。Pore-filling 法による測定ではこの皮膜の porosity は約0.1であり¹⁾、従って孔の直径はセル直径の0.3倍を示すはずである。

図2は0.3mol/l クロム酸(40°C)中、60Vで5分間化成した皮膜である。この写真で特徴的なのは孔の内壁からヒゲ状の突起が多数生えていることであり、このような構造が過去に報告されたことはない。クロム

Fig. 1 Scanning electronmicrograph of the anodic film formed in 0.3 mol/l oxalic acid (30°C) at 40V for 2min.

芝浦工業大学(〒106 港区芝浦3-9-14)
Shibaura Institute of Technology (9-14, Shibaura-3chome, Minato-ku, Tokyo 106)

酸皮膜は、レプリカ法による断面観察から枝分かれ構造を示すことが明らかになっており²⁾ (図2の写真で枝分かれが顕著でないのは電解時間が短く皮膜が薄いため)、微小な絶縁破壊とその修復を伴うなどの特異な皮膜生成挙動がこの孔壁の突起と関連するのであろう。また表面付近には約400 Å位の深さまでの微少孔が存在しているのがわかる。このような微少孔は図1のシュウ酸皮膜では約300 Å位に観察される。

図3は0.4 mol/l リン酸 (25°C) 中、80Vで5分間化成した皮膜である。リン酸皮膜の孔は大きく、また化成電圧が高いためにセルサイズは大きくて表面、断面とも鮮明に観察される。この写真から見ると一時話題になったリン酸皮膜表面の細長い突起³⁾は存在しない。しかし3つのセルの接合部分は峰状に盛り上がっており、さらに皮膜を化学溶解するとこの盛り上がりが顕著になるのが確認された。

以上の走査型電子顕微鏡写真は、いずれもレプリカ法による写真と同等かそれ以上の解像力を持っていた。特に表面の形態や孔内壁の様子が明瞭であり、皮膜を生じた状態で観察できるため他の方法では検出にくい微細構造やセルディメンジョンの定量的解析に有効に使用できるものと考えられた。

(1982-1-26受理)

文 献

- 1) 塩入正章, 小野幸子, 佐藤敏彦; アルミニウムの直流および交流電解皮膜の溶解挙動, 軽金属学会第59回秋期大会講演概要, p.79 (1980)
- 2) 小野幸子, 千秋秀一, 佐藤敏彦; クロム酸水溶液中で生成されたアルミニウムアノード酸化皮膜の構造について, 本誌, 26, 456 (1975)
- 3) J. D. Vanables, D. K. McNamara, J. M. Chen, T. S. Sun; Oxide Morphologies on Aluminum Prepared for Adhesive Bonded Aircraft Structures, *National SAMPE Technical Conference Series*, 10, 362 (1978)

Fig. 2 Scanning electronmicrograph of the anodic film formed in 0.3 mol/l chromic acid (40°C) at 60V for 5 min.

Fig. 3 Scanning electronmicrograph of the anodic film formed in 0.4 mol/l phosphoric acid (25°C) at 80V for 5 min.

tures, *National SAMPE Technical Conference Series*, 10, 362 (1978)