高温電解液中で生成する バリアー型Alアノード酸化皮膜の結晶性について

小林 賢三*, 清水 健一*

Crystallinity of Barrier Anodic Film Formed on Aluminum at Higher Anodizing Temperature

Kenzo KOBAYASHI* and Kenichi SHIMIZU*

Key Words : Aluminum, Anodic Oxidation, Crystalline Film, γ' -Alumina, TEM

1. 緒 言

アノード酸化によりAl表面に生成するバリアー皮膜は通常、無定形であることが知られている。しかし、アノード酸化時の電解液温が80–90℃と高温の場合、バリアー皮膜内に γ' アルミナの生成がみられる^{1)–3)}。高温でのアノード酸化によるバリアー皮膜の生成は電解コンデンサの製造と関連し実用上重要であるが、生成する皮膜の構造、とりわけ γ' アルミナ結晶の生成に関しては不明な点が多い。そこで、本研究では、高温でのアノード酸化により生成するバリアー皮膜の結晶性に影響を与える要因を、85℃、1 kg/m³クエン酸アンモニウム水溶液中で生成する皮膜について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

(100)面の表面占有率が85%の電解コンデンサー用Al

* 慶応義塾大学理工学部 (〒223 神奈川県横浜市港北区日吉3-14-1)
Fac. of Sci. and Eng., Keio Univ. (14-1, Hiyoshi 3-chome, Kohoku-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 223)

箔(厚さ100 μ m, 純度99.99%)を過塩素酸/エチルアルコール浴(体積比4:1)中において、浴温10℃以下、定電流1000 A/m²で電解研磨した後、蒸留水で十分に洗浄し、最後に冷風で乾燥させたものを試料とした。

電解研磨したAl箔は、水酸化アンモニウムによりpH 6とした1 kg/m³クエン酸水溶液中において、液温85℃、電流密度30 A/m²で化成電圧が120Vに至るまでアノード酸化した。

塩化第二水銀法により、素地Alよりはく離れた皮膜は(株)日立製作所製HU-12AS透過型電子顕微鏡を用い加速電圧100kVで観察した。

3. 実験結果

本実験条件下で生成する皮膜の結晶性は、図1に示したように、Al試料を電解液中にセットしてからアノード酸化を開始するまでの僅かな時間に大きく依存することが明らかになった。すなわち、Al試料を電解液中にセットしてから直ちに(5秒以内)アノード酸化して得た皮膜では、図1-aに示したように、素地Alの結晶粒界の部分を除けば、ほとんど γ' アルミナ結晶の生成は

Fig. 1 Transmission electron micrographs of the stripped 120V films formed on aluminum in 1 kg/m³ ammonium citrate solution at 85℃ and 30 A/m²: (a) anodized immediately after the specimen had been introduced into the anodizing bath; (b) after 10 sec. immersion; (c) after 30 sec. immersion.

認められなかった。写真で、明るいコントラストを示す円形の領域(直径0.4–0.7 μm)が γ' アルミナ結晶である。これに対し、Al試料を電解液にセットしてから、10秒あるいは30秒経過した後、アノード酸化して得た皮膜では、素地Alの結晶粒界ばかりか、結晶粒内に成長する皮膜内にも γ' アルミナ結晶の生成がみられた(図1–b, c)。 γ' アルミナ結晶の存在密度はAl試料を電解液中にセットしてからアノード酸化を開始するまで時間が長いほど大きく、浸せき時間が30秒では、素地Alの結晶粒界の部分に成長する皮膜内に生成する γ' アルミナ結晶は連なり、結晶粒界に沿って帯状の結晶領域の生成がみられる。浸せき時間が1分、2分とさらに長くなるに従い、 γ' アルミナ結晶の存在密度はますます増加する。3分では γ' アルミナ結晶が生成しやすい(100)以外の結晶方位を持つ面はほぼ全面が γ' アルミナ結晶で覆われ、また、 γ' アルミナ結晶が最も生成しにくい(100)面^{1), 4)}でも図1–cの左下にみえる結晶粒と同程度の γ' アルミナ結晶の生成がみられた。

γ' アルミナ結晶が素地Alの結晶粒界の部分に成長する皮膜内に特に生成しやすいことは上記の観察結果から明白である。しかし、多くの皮膜を仔細に観察したところ、興味深いことに、 γ' アルミナ結晶が生成に寄与しない結晶粒界も僅かではあるが存在することが明らかになった。図2は結晶方位の異なる三つの結晶粒が接する部分に生成した皮膜の透過電子顕微鏡写真である。写真中に矢印で示した結晶粒界では、他の結晶粒にみられるような帯状の γ' アルミナ結晶領域の形成は全くみとめられない。

Fig. 2 As Fig. 1–c, but showing the presence of grain boundary which does not contribute to the nucleation of γ' -alumina.

4. 考 察

本実験条件下では、Al試料を電解液にセットしてからアノード酸化を開始するまでの時間が生成する皮膜の結晶性を支配する最も重要な因子であること、および γ' アルミナ結晶は素地Alの結晶粒界の部分に成長する皮膜に生成しやすく、存在密度は素地Alの結晶方位に依存することなどが明らかになった。これらの観察結果はすでに報告したように^{3)–5)}、本実験条件のように電解液の温度が85℃と高い場合、Al試料を電解液にセットしてからアノード酸化を開始するまでの僅かな時間の間に、試料表面では腐食が進行し、その時生成する微量の水酸化物が γ' アルミナ結晶生成の核を供給すると考えることで矛盾なく説明される。すなわち、 γ' アルミナ結晶が素地Alの結晶粒界に生成しやすく、存在密度が素地Alの結晶方位に依存するのは、結晶生成の核を供給する水酸化物が、不純物の偏析する結晶粒界や結晶粒内のセル境界の部分に選択的に生成しやすく、しかもセル境界の形状は結晶方位に大きく依存するため、結晶生成の核を供給する水酸化物の生成に結晶方位依存性が存在するためと考えられる。結晶粒界やセル境界に水酸化物が生成しやすいのは、これらの部分では腐食時に起こるカソード反応のため局部的にpHが上昇し酸化皮膜の溶解性が増すため、アノード反応である皮膜の生成と溶解もセル内に比べ促進されるためであることがVedder⁶⁾らにより示されている。さらに、図2にみられるような、 γ' アルミナ結晶の生成に寄与しない結晶粒界が存在することも、Al試料表面での腐食に伴う水酸化物の生成挙動により説明できる。図2にみられる結晶粒界は小傾角結晶粒界と推定される。小傾角結晶粒界は通常の広角結晶粒界とは異なり、刃状転位などの転位網により構成されていることが知られている⁷⁾。このため、腐食時において小傾角結晶粒界は不純物が偏析する通常の広角結晶粒界のように有効なカソードサイトとして作用せず、 γ' アルミナ結晶生成の核となる水酸化物の選択的な生成が起こらなかったと考えられる。

(1989-3-1 受理)

文 献

- 1) G. A. Hutchins and C. T. Chen; *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1332 (1986)
- 2) K. Kobayashi, K. Shimizu and D. Teranishi; *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, 543 (1986)
- 3) 小林賢三, 清水健一, 寺西大介; *軽金属*, **37**, 53 (1987)
- 4) 小林賢三, 清水健一; *表面技術*, **40**, 602 (1989)
- 5) 小林賢三, 清水健一; *表面技術誌*, 印刷中
- 6) W. Vedder and D. A. Vermilyea; *Trans. Farad. Soc.*, **65**, 561 (1969)
- 7) 渡辺慈郎, 斉藤安俊; *基礎金属材料*, p. 46 (共立出版, 1979)