高分解能電子顕微鏡によるアルミニウムアノード酸化皮膜の構造と電子線照射による結晶化過程の観察

小野幸子*, 市野瀬英喜*, 川口朋子**, 増子 昇*

Observation of Structure and Crystallization Process Induced by Electron Beam Irradiation of Anodic Films Formed on Aluminum Using a High Resolution Electron Microscope

Sachiko ONO*, Hideki ICHINOSE*, Tomoko KAWAGUCHI* and Noboru MASUKO*

The structure and crystallization process resulting from electron beam irradiation of porous anodic films formed on aluminum in an Ematal bath have been investigated by high resolution electron microscopy. Ion-thinned films showed a duplex structure consisting of an anion-free inner layer with a width 1/6 that of the cell wall and an anion-incorporated outer layer. Voids, which had been produced on the metal ridges at the triplicate cell connections during anodizing, were detected. Crystal nucleation occurred preferentially in the vicinity of voids under the usual operating condition of the microscope. During the growth of initial crystals, further nucleation proceeded in the cell boundaries (inner layer) and at last in the outer layer. It is supposed that the oxide structure in the vicinity of voids is different from the typical amorphous phase of the cell walls, and that the difference is produced by the effects of a strong electric field, and by heating due to electric breakdown. The crystallization rate of the films studied here was higher than that of films formed in phosphoric acid and sulfuric acid solutions, and lower than that of films formed in chromic acid solutions. High resolution lattice images revealed that the crystallized film consisted of microcrystals in the cell walls and an amorphous layer near the pore walls. Electron diffraction patterns obtained from the films after irradiation indicated a mixed phase of γ -, η -, θ - and α -alumina.

Key Words: Aluminum, Anodic Film, Crystallization, Electron Irradiation, HRTEM

1. 緒 言

アルミニウムのアノード酸化皮膜をウルトラミクロームやイオンシニング法で超薄切片とし高分解能電子顕微鏡で観察すると、電子線照射の影響により非晶質の酸化皮膜中に結晶が生成し、時間とともに結晶粒の増加や成長がおこる。この結晶の成長過程は照射前の皮膜の構造と組成の影響を反映した結果と考えられ、皮膜の内部構造を知る上での重要な知見を与えるはずである。

著者らは種々の皮膜の高分解能電子顕微鏡による観察を行い、電子線による結晶化は皮膜への電解質アニオンや水の混入が少なくアルミナとしての純粋性が高い部分ほど速やかに進行することを明らかにした^{1), 2)}。しかし混入物の全くない生成したままのアノード皮膜にアルミナとしての構造規則性の高低の違いや結晶性部分が存在するかどうかについては充分明らかにされていない。

不透明で白色の陶器様外観が得られる電解法としてクロム酸電解法と並んで古くから知られるエマタル法に

より生成するアノード酸化皮膜は、弱酸性高温の電解液中で高電圧で生成されるものであり、耐食性と硬さ、処理前後の寸法変化が少ないなどの高い機能性の外に、横穴状や枝分かれした孔を持つこと、皮膜生成に絶縁破壊を伴うことなど、特異な生成挙動を示す^{3), 4)}。このように高電圧での皮膜生成に絶縁破壊を伴うことから、非晶質と言われるアノード酸化皮膜中に熱と電場の効果によって結晶性酸化物が生成している可能性が考えられる。このエマタル皮膜を高分解能電子顕微鏡で観察し、電子線照射に伴う結晶の核発生の場所および成長過程を検討した結果、いくつかの新しい知見が得られたので報告する。

2. 実験方法

試料としては99.99%のAl板(25×20×0.5mm)を過塩素酸-エタノール溶液中で電解研磨し、リン酸-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エマタル浴(シュウ酸・タン酸カリウム 40g/dm³-クエン酸 1g/dm³-シュウ酸 1.2g/dm³-ホウ酸 8g/dm³, 50℃)を用い、120Vで3分間定電圧アノード電解(max・500 A/m²)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

* 東京大学生産技術研究所 (〒106 東京都港区六本木7-22-1) Inst. of Ind. Sci., Univ. of Tokyo (22-1, Roppongi 7-chome, Minato-ku, Tokyo 106)

** 芝浦工業大学大学院 (〒108 東京都港区芝浦3-9-14) Graduate School, Shibaura Inst. of Tech. (9-14, Shibaura 3-chome, Minato-ku, Tokyo 108)

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シニングを行い（日本電子（株）製JIT-100, 3.5kV, 0.5mA）観察用試料とした。また皮膜の表面に垂直な破断面のカーボンレプリカを作製し、観察した。用いた電子顕微鏡は日本電子（株）製JEM-200CXの、より高い分解能を得るために設計されたレンズを備えた改良版で、球面収差 $C_s=0.7\text{mm}$, 色収差 $C_c=1.2\text{mm}$, 分解能 0.2nm （加速電圧200kV, 電子線のエネルギーは200keV, ビーム電流 $5 \times 10^{-6}\text{A/cm}^2$ ）である。

3. 実験結果

イオンシニング法により作製した皮膜の超薄切片（横断面）の透過電子顕微鏡像を図1に示す。孔とセルの形と大きさは様々で一つの孔が二つに分岐する枝分かれ途中の部分も見られた。各々のセルの境界には黒いコントラストを示す帯が観察された。Thompsonら⁵⁾は

Fig. 1 TEM image of ion-thinned anodic films formed on aluminum in Ematal bath (50°C) at 120V for 3 min. Arrows indicate circular voids at the triplicate cell connections.

イオンシニングしたリン酸皮膜とシュウ酸皮膜に観察される黒いセル境界バンドが電解液からのアニオンの混入していない純粋なアルミナ層であることを指摘したが、図1からエマタル皮膜もシュウ酸皮膜と類似のアニオン混入層（外層）と非混入層（内層）からなる2層構造を持つことが明らかになった。このアニオン非混入層の厚さはひとつのセルの内層厚さとして平均17nmであり、セル壁の厚さ（105nm）の16%を占める。また、三つ以上のセルの接合点のほとんどの直径10nm程度の丸い小孔が白く観察された。これはセルの多重接合点に高い確率で丸い小孔即ちボイドが生成していることを示している。

通常の像観察条件における電子線照射強度で皮膜の観察（照射）を続けると、10分後にセル境界バンド（アニオン非混入層）上に小さな結晶が生成した。結晶の生成と成長の様子は暗視野像で観察した（図2）。図2は図1と同一視野である。観察開始12分後（図2b）の像から、回折のために白く見える結晶がセルの三重接合点付近即ちボイド近辺（必ずしもボイドの真上ではなくむしろその周囲）に優先的に生成しているのが分かる。図3は皮膜の別の視野部分であるが、観察20分後には（図3a）結晶はかなり数を増加させセル境界バンドを型どるよう成長した。同時にアニオン混入層にも多数の小さな結晶が生じていた。更に電子線照射下で観察を続けると（図3b）結晶はバンドを越えて大きく成長し、あたかもバンドの厚みが増加したように見える。アニオン混入層では小さな結晶の数が増加していた。

このような長時間の観察（電子線照射）により結晶化した皮膜の高分解能電顕像を図4に示す。孔壁から3nm程度はアモルファスであったがそれより内層は様々な結晶方位を持つ小さな結晶の集合体を形成していた。結晶の大きさは様々であるが平均すると10nm程度であっ

Fig. 2 Dark field images of the film after electron beam irradiation for (a) 0 min and (b) 12 min. Observed field is same area as shown in Fig. 1. Arrows indicate crystals which preferentially nucleated in the vicinity of voids at the triplicate cell connections.

た。観察された格子間隔とアルミナとしての指数を図中に示した。リン酸皮膜および硫酸皮膜の場合は、結晶化に際して混入した水の電子線照射下での脱水によりシニング試料に白い円形の部分が現れるが^{1), 2)}、エマタール皮膜では試料の形態的变化は顕著でなかった。この点はクロム酸皮膜の場合と同様である。

エマタール皮膜の結晶化の速さを前報¹⁾に述べた他の皮膜と比較するために、通常の観察条件の4倍の強度(撮影露光時間として通常4秒に対し、1秒の明るさ)で電子線照射したところ、2分後に結晶が生成した。従って、結晶化はクロム酸皮膜>エマタール皮膜>リン酸皮膜>硫酸皮膜の順に遅くなる。

Fig. 3 Dark field images of the film after electron beam irradiation for (a) 20min and (b) 40min.

Fig. 4 Lattice images of crystallized anodic film irradiated by electron beam.

Table 1 Identification of the crystallized film by lattice spacings calculated from the diffraction patterns.
 d : Lattice spacing I : Intensity $1 \text{ \AA}=0.1\text{nm}$

Observed $d(\text{\AA})$ I	From ASTM $d(\text{\AA})$			
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
5.77			5.70	
4.57	4.56	4.64	4.54	
3.71				3.479
2.81 vs	2.80	2.80	2.837	
2.38 vs	2.39	2.40	2.444	2.379
2.31	2.28	2.27	2.25	
1.96 s	1.977	1.97	2.019	2.085
1.71			1.799	1.740
1.60			1.621	1.601
1.51 m	1.52	1.52	1.488	1.510
1.40 vs	1.395	1.40	1.388	1.404
1.35				1.374
1.29				1.276
1.20 m		1.21		1.189
1.13 m	1.14	1.14		1.147
1.08				1.098
1.04	1.027	1.03		1.042
1.00	0.989			0.997
0.92				0.917
0.89 m	0.884			0.907
0.84				
0.80	0.806			
0.69				

結晶化した皮膜の電子線回折の結果から求められた格子間隔をASTMカードの γ -, η -, θ -及び α -アルミナの値と共に表1に示す。生成した結晶には、 γ -アルミナあるいは η -アルミナから更に転移が起こり少なくとも上記の4種のアルミナが混在すると考えられる。

セルの接合点に多くのボイドが見いだされたので、皮膜中の縦断面からボイドの形態と分布を観察した。カーボンレプリカ法による断面構造を図5に示す。隣合うセルの接合面に丸いボイドが垂直に並んで生じている特異な構造が確認された。一部には横穴状の微小孔や孔の分岐(枝分かれ)も観察された。

4. 考 察

4. 1 エマタール皮膜の形態的特徴

イオンシニングによる横断面から皮膜を観察することによって、孔の形と大きさが様々であること、セルの3重点にボイドが高い確率で存在していること、アニオン混入層の厚さが分かることなど、従来多く行われてきた破断面のレプリカ法や、生成初期皮膜のはく離観察、あるいはウルトラマイクロトーム法による縦断面の観察等からは明らかにできない多くの情報が得られた。セル境界バンドとして観察されるアニオン非混入層(内層)の厚さはセル壁厚さの16%(ほぼ1/6)を占め、この値はリン酸皮膜の25%²⁾よりシュウ酸皮膜での値(10%)⁹⁾に近い。エマタール浴はシュウ酸を主成分として含むことから、生成皮膜もシュウ酸皮膜に類似の構造を持つこと

Fig. 5 TEM image of the carbon replica of the film. Numerous voids are indicated in vertical lines of cell boundaries.

が予想される。従ってシュウ酸イオンの混入のない純粋なアルミナ層が内層として観察されていると考えられる。黒いコントラストを与える理由は、二つの層における電子線散乱能の違いとイオンシニングの容易さの差とが考えられるが、バリアー型皮膜のウルトラマイクロトーム断面でもしばしばこのようなコントラストが観察されることから、前者が主な原因と推察される。

4. 2 ボイドの生成

エマタール皮膜中に多くの丸い小孔が存在することは皮膜断面のレプリカ像で観察されていたが⁴⁾、これらとセル壁中の横穴状の小孔とが区別されていなかった。今回のイオンシニング試料の断面観察によってこのボイドは明らかにセルの三重接合点すなわちアルミニウム素地が皮膜側に突き出た部分の上に単離して生じていることが明らかになった。ボイドの生成状況を皮膜構造と共に模式的に図6に示した。

アルミニウムをあらかじめ熱水あるいは加熱処理してから中性電解液中でバリアー型アノード皮膜を生成すると、前処理によって作られた皮膜が核として働きその後のアノード酸化により生成する皮膜が結晶化と言われる⁹⁾。そして結晶化に伴う体積収縮のために多数のボイドが生成し皮膜欠陥(flaw)となるとされている。一方多孔性皮膜の欠陥に関しては、エマタール皮膜の外にクロム酸皮膜やリン酸皮膜のセル壁中に微細な小孔が見いだされること^{7), 8)}やそれぞれのバリアー層の溶解が不均一に進行すること⁹⁾から、これらの皮膜はかなりの

Fig. 6 Schematic representation of the structure of the anodic film formed in Ematal bath at 120V. Shadowed area corresponds to the anion-free layer.

量の欠陥を含むことが推定されていた。しかし多孔質皮膜の場合、皮膜生成は皮膜/素地地金界面で連続的に起こり、常に新しい素地面の酸化が行われるため、バリアー型皮膜の場合に言われている前処理皮膜に起因する欠陥生成とは異なるメカニズムによってボイドが生ずると考えられる。

セルの三重接合点であるアルミニウム素地の突起上にボイドが生成するのは、この部分で引き起こされるであろう電流集中による、①高い電場や加熱効果による皮膜の結晶化に伴う体積収縮か、あるいは、②集中的な皮膜溶解の結果である。ボイドが不連続な小孔として並んでいることは電流集中が間欠的に生じたことを意味しよう。

著者らの以前の報告によれば⁴⁾、ボイドはセル接合点ばかりでなくバリアー層中でも観察されている。しかしバリアー層中のボイドは、酸化反応の進行によって修復される機会が多いためセル壁中で検出されることは少ないのであろう。これに対しセル接合点上や、接合点と孔底を結ぶ線上（すなわちバリアー層とセル壁の境界）に生成した場合は直ちに電場を離れるため修復を受けずに皮膜中に残る。

エマタル皮膜の生成時には強いエレクトロルミネッセンス（EL、電解発光）が観察され、イオン電流と共にながりの電子電流が流れるが、これは欠陥の存在と関連していることが示唆された⁴⁾。このような欠陥（ボイド）と絶縁破壊、及び電流集中は相互に関連しているであろう。しかしこのボイドが絶縁破壊に続く電流集中の結果生成されるのか、ボイドがあるために絶縁破壊が誘起されるのかは明らかでない。

4. 3 電子線照射による結晶の核発生と成長

暗視野像の観察から電子線による皮膜の結晶化は先ずセル三重点のボイド付近で起こることが明らかになったが、この部分が結晶の核発生の拠点として働くことから、非晶質アルミナでアニオン混入のない内層の中でもボイド近辺は他の部分とは異なる構造を持つと考えられる。

つまりボイドの周辺は電流集中による高い電場の影響下で生成した酸化物であるが、非晶質アルミナが電場により結晶化する事実からみると元の皮膜のこの部分にすでに微細な結晶が生成していた可能性がある。観察された結晶化はこの微結晶が更に成長した結果であるかも知れない。ボイド付近の結晶性の問題については更に詳細な検討を行う予定である。

クロム酸皮膜においても結晶の核発生はセルの三重接合点で始まるが、その後孔壁まで同一方位で連続的に結晶成長が進行し、5～6分でほぼ皮膜全体が結晶化する¹⁰⁾。結晶の核発生のための照射時間はクロム酸皮膜が2分に対しエマタル皮膜では10分と長いのは、アニオン混入のほとんどないクロム酸皮膜に対しエマタル皮膜が二層構造を持つためであろう。皮膜のボイド付近で最初に生成した結晶が成長すると同時に内層のあちこちで結晶が生成し、セル境界が明瞭に識別できる（図3a）。次の段階では、内層の結晶が成長すると同時に外層（アニオン混入層）のあちこちに結晶が生成していた。従って一つの孔の周囲に生成する結晶の数はクロム酸皮膜より遙かに多く、その大きさは小さい。

内層においてまず結晶化が進行するのは、この層が純粋なアルミナであるのに対し、アニオンや水が混入した外層はアルミナの構造不完全性のために結晶化が妨げられるためと説明できる。二層構造を持つリン酸皮膜も類似の結晶化過程を示すが²⁾、結晶の核発生と成長の速度はエマタル皮膜の方が高い。シュウ酸皮膜のアニオン混入量は2から4%と言う報告もあるが、福田らによれば7%程度であり、浴温が高くシュウ酸濃度が低いほど低下する¹¹⁾。従ってエマタル皮膜中の外層の平均アニオン混入量はリン酸皮膜の値（皮膜全体で6～7%、内層の平均で9.5%）に比べて少ないと考えられる。更に、電子線照射によって結晶化した皮膜に形態の変化がほとんど現れないことから、水の混入も少ない²⁾と推定される。このように結晶化の速い皮膜は混入物が少なく純粋なアルミナに近い。今までの観察では結晶化はクロム酸皮膜が最も速く、次いでエマタル皮膜、リン酸皮膜、硫酸皮膜の順に遅くなった。

図4の高分解能格子像から見ると結晶化した皮膜には多くの小さな結晶が観察された。Thompsonら^{5), 12), 13)}はアルミニウムのアノード酸化皮膜は結晶の前段階的なもの（Microcrystalliteあるいはエンブリオ）とアニオンや水の混入した非晶質部分の混在から成るとしばしば述べている。もし皮膜中にMicrocrystalliteが分散していればこれは電子線照射による結晶成長の核として働き、多数の結晶から構成された結晶化皮膜が生成するであろう。しかしここで観察された結晶の大きさは10nm程度であり、上述の仮説から想定される大きさ（2～3nm⁵⁾）よりかなり大きい。従って図4の格子像か

ら読み取れる結晶の大きさの単位でエマタール皮膜中に Microcrystallite が分散していたとは考えにくい。クロム酸皮膜やリン酸皮膜の場合生じる結晶は更に大きいことから、アモルファスの皮膜中に Microcrystallite が分散していると言う説は現段階では支持されなかった。

Calbickら¹⁰⁾はタンタルのアノード酸化皮膜に生ずる結晶の大きさが電子線の照射強度に依存すると述べているが、著者らの検討ではそのような相関関係は見いだせなかった。むしろ、照射により生成する結晶の大きさは皮膜の種類により大きく異なり、皮膜の組成や構造の影響を受けた結果であることが示された。

孔壁の最外層 3 nm は長時間照射後も非晶質であったが、これが皮膜の本来の構造に基づくのかあるいはイオンシニングによる損傷やコンタミネーションにより二次的に生じたものかは現時点では明らかでない。

4. 4 結晶化した皮膜の同定

従来、アルミニウムのアノード酸化皮膜は加熱により非晶質から γ -アルミナに転移すると言われてきた。しかし照射により結晶化した皮膜の電子線回折による結果では、ここで観察したエマタール皮膜と同様にクロム酸皮膜、リン酸皮膜、硫酸皮膜とも格子間隔 0.12 nm の回折点が検出されており皮膜構造はむしろ η -アルミナ^{11), 12)}かあるいは γ -との混合物と考えられる。三田ら¹⁵⁾は炭酸ナトリウム溶液中で火花放電を伴いながら生成した皮膜が η -アルミナであることを詳細なX線回折結果から同定している。従ってアルミニウムアノード酸化皮膜は η -アルミナに近い構造を持つ非晶質アルミナと考えるのが妥当であろう。しかしながら長時間照射後のエマタール皮膜の電子線回折では $d=0.577, 0.371, 0.171, 0.16$ 等(単位はnm)の回折点が検出され、 θ -アルミナや α -アルミナ等のアルミナの相変態が生成し混在していることが示された。これは電子線により更に相転移が進んだ結果と推定される。

5. 結 論

エマタール浴中で生成したアルミニウムアノード酸化皮膜をイオンシニングして高分解能電子顕微鏡で観察し、その構造ならびに電子線照射の影響による結晶化過程を検討した結果、次のことが明らかになった。

- 1) エマタール皮膜は二層構造を持ち、内層の厚さはセル壁厚さのほぼ1/6であった。
- 2) セルの三重接合点上に高い確率でボイドが検出された。ボイドはアルミニウム素地が皮膜側に突出した部分への間欠的な電流集中の結果生成すると推定される。

3) 通常の高分解能観察条件において電子線照射の影響により皮膜に結晶が生成し、成長した。結晶の核発生はまずボイドの周囲で優先的に起こり、次にアニオン非混入層である内層のあちこちに生じた。これらの結晶が内層を越えて成長する間に、アニオン混入層中にも微小な結晶が多く生成した。

4) ボイド付近は結晶核発生が優先的に起こることから、他のアモルファス部分とはアルミナの構造が異なると推定される。

5) エマタール皮膜の結晶化の速度はクロム酸皮膜より遅いが、リン酸皮膜、硫酸皮膜より速かった。結晶化速度は皮膜中に混入するアニオンと水の量に依存することから、エマタール皮膜の混入物も比較的少ないと考えられる。

6) 結晶化した皮膜の高分解能格子像から、孔壁付近 3 nm はアモルファスでその内側は直径10 nm 程度の微細な結晶から成っていることが示された。また照射後の皮膜の形態の変化がほとんど見られず、皮膜中への水の混入は少ないと考えられる。

7) 電子線照射により皮膜に生成した結晶には γ -アルミナの外に η -、 θ -、および α -アルミナが混在していた。

(1990-6-22 受理)

文 献

- 1) S. Ono, H. Ichinose, T. Kawaguchi and N. Masuko ; *Corr. Sci.*, **31**, 249 (1990)
- 2) S. Ono, H. Ichinose, T. Kawaguchi and N. Masuko ; *J. Electrochem. Soc.*, 投稿中
- 3) 小野幸子, 佐藤敏彦; 金属表面技術, **31**, 134 (1980)
- 4) S. Ono and T. Sato ; Proceedings of INTERFINISH '80, p.287 (1980)
- 5) G. E. Thompson, R. C. Furneaux, G. C. Wood ; *Corr. Sci.*, **18**, 481 (1978)
- 6) 小林賢三; 表面技術, **40**, 1328 (1989)
- 7) 小野幸子, 佐藤敏彦; 金属表面技術, **33**, 256 (1982)
- 8) 小野幸子, 佐藤敏彦; 金属表面技術, **33**, 249 (1982)
- 9) 小野幸子, 馬場宣良, 佐藤敏彦; 金属表面技術協会第76回講演大会講演要旨集, p.132 (1987)
- 10) 小野幸子, 市野瀬英喜, 川口朋子, 増子 昇; 軽金属, **40**, 780 (1990)
- 11) 福田芳雄; 日本化学会誌, **100**, 1868 (1974)
- 12) G. E. Thompson, G. C. Wood, J. O. Williams ; *CHEMTRONICS*, **1**, 125 (1986)
- 13) Y. Xu, G. E. Thompson and G. C. Wood ; *Electrochim. Acta*, **27**, 1623 (1982)
- 14) C. J. Calbick, N. Schwartz ; *Trans. Natl. Vacuum Symp.*, **9**, 81 (1962)
- 15) 三田郁夫, 山田 翠; 金属表面技術, **33**, 421 (1982)