

第4節 バリヤー層の不均一な溶解挙動

1. 緒言

シリンダー状の孔を持つアルミニウムの多孔質アノード酸化皮膜を酸溶液中に浸漬して化学溶解する時の溶解挙動については、Nagayamaら¹⁾による“Pore-widening mechanism”が一般に認められている。これはセル壁とバリヤー層が皮膜厚さによらずどの部分でも均等に溶解され孔が拡大していくというものである。そしてセル壁やバリヤー層の溶解は2次元的に均一に進行すると考えられてきた。著者ら²⁾は電解中に急に電圧を下げた後の電流回復時の構造の変化を検討し、バリヤー層の中心部では溶解が2次元的に不均一になることを推定した。多孔質皮膜のバリヤー層の欠陥や不均一性については、素地不純物との関連での検討は多少行われているが、多くの場合緻密で完全なものとして扱われ、バリヤー型皮膜の場合ほど関心を払われて来なかった。しかし欠陥は電解着色での不均一着色の原因にもなっており、実態を明らかにする必要がある。

比較的高い電圧で生成した多孔質皮膜の断面を電子顕微鏡で観察していると、セル壁中にしばしば微小な孔(ボイド)を認める³⁾。セル壁はバリヤー層の解け残りが押し上げられたものであるから、これらの欠陥(ボイド)はバリヤー層で生成されたはずである。そこで、バリヤー層の溶解挙動を電解液による違いを含めて明らかにするため、4種類の代表的多孔質皮膜生成電解液を用い、電気化学的測定手段であるPore-filling法^{4,5)}による検討と電子顕微鏡観察を行った。

2. 実験方法

純度99.99%のアルミニウム板(表面積 10cm^2)を5wt%NaOH水溶液(70℃)で脱脂し、30wt% HNO_3 水溶液で中和後、水洗して試料とした。アノード酸化は $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 硫酸水溶液(20℃)、 $0.3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ シュウ酸水溶液(30℃)、 $0.3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ クロム酸水溶液(40℃)および $0.4\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ リン酸水溶液(25℃)の4種類の代表的

な多孔質型皮膜生成電解液を用い，所定の電圧で5分間定電圧電解した．生成した皮膜は $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 硫酸（50℃）に浸漬し溶解した後，試料を取り出して $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{H}_3\text{BO}_3 + 0.05\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ （25℃）中で $1\text{A}/\text{m}^2$ の微小電流で再アノード酸化した．この時の電圧の経時変化から皮膜のバリアー層の厚さと構造の変化が測定できる（Pore-filling法，詳細は3章3節参照）．すなわち，初めの電圧ジャンプがバリアー層の厚さに比例し，その後の電圧上昇勾配が皮膜のポロシティに相関する⁶⁾．ポロシティ α と電圧上昇勾配 m_1 ，およびポロシティゼロの場合の電圧上昇勾配 m_2 の関係は，

$$\alpha = (\beta \cdot T_{\text{A}1^{3+}}) / (1 - \beta \cdot T_{\text{O}^{2-}}) \dots\dots\dots (1)$$

ただし

$$\beta = m_2 / m_1, \quad T_{\text{A}1^{3+}} = 0.6, \quad T_{\text{O}^{2-}} = 0.4$$

ここで実験に用いた $1\text{A}/\text{m}^2$ での再アノード酸化の m_2 の実測値は $0.04\text{V}/\text{s}$ であった．

皮膜の電子顕微鏡観察には，破断面にカーボン蒸着し，3%弗化水素酸に浸漬してレプリカを作成するか，試料を素地ごと樹脂に埋め込み，ウルトラミクロトームに装着したダイヤモンドナイフにより20～50nmの超薄切片に切り出し断面を観察した．また，皮膜を飽和塩化第二水銀溶液を用いてAl素地から剝離して透過観察した．

3. 実験結果と考察

3.1 再アノード酸化における電圧－時間曲線と皮膜の溶解速度

3.1.1 リン酸中で生成した皮膜

リン酸中で80Vで生成し，硫酸に種々の時間浸漬して溶解した皮膜の，再アノード酸化における電圧－時間曲線を図3.4.1に示した．溶解時間の経過と共にバリアー層が薄くなるため電圧ジャンプは低くなり，多孔質層の溶解によるポロシティ増加のために電圧の上昇勾配は低下した．溶解20分後（曲線c）以降は電圧

は一気にジャンプせず、ゼロからある傾き m_1' を持って立ち上がり、屈曲するようになった。この傾きは溶解時間と共に低下した。この事は、バリヤー層の外層付近は2次元的に均一に薄くなるが、ある程度溶解して中心部に近づくと、皮膜を貫通し素地まで達する微細孔（欠陥部）が現れる事を意味する。欠陥部の溶解による拡大と新たな欠陥の出現のため電圧上昇勾配 m_1' は低下していく。

電圧のジャンプ値 V_j または屈曲点の電圧 V_b から、バリヤー層厚さの溶解時間による変化を知ることができる。ここでバリヤー層厚さを便宜的に電圧 V_j で表す。電圧ジャンプがゼロになった時は、屈曲点電圧から元のバリヤー層厚さに対応する V_j 値を計算で知ることができる（図3.4.2参照）。すなわち、

$$V_j = V_b / (1 + 1.5 \alpha') \dots\dots\dots (2)$$

ここで α' は欠陥によるバリヤー層中の微細孔のポロシティであり、多孔質層のポロシティ α と同様に（1）式から傾き m_1' を用いて求められる。

ここで図3.4.1の曲線bとcを例に取ってポロシティを計算してみる。bでは電圧の立ち上がりの遅れは2秒であるがこの時のポロシティは0.0005すなわち0.05%であり、ほとんど無視できる値である。cでは26秒後に屈曲するが、この時のポロシティは0.007（0.7%）になる。

この様にして60V、40V、20Vで生成したリン酸皮膜についても同様に測定したが、生成電圧が高いほど欠陥は皮膜表面近くから現れ、また欠陥のポロシティも高かった。図3.4.3にバリヤー層厚さに比例する V_j の溶解時間による変化を示す。この曲線の傾きは溶解速度に比例し、横軸との交点が皮膜が溶解し尽くす時間である。皮膜は溶解速度によって3層に分かれていた。すなわち、溶解のもっとも速い中間層、遅い内層、やや速い外層である。20V電解皮膜からは中間層は検出できず、2層構造であった。皮膜の溶解速度は生成電圧が高いほど高いが、内層の溶解速度はどの電圧でもほぼ同じであった（図3.4.4a）。アノード酸化皮膜の溶解速度は混入したアニオンとプロトンの量に依存すると言われる。高橋ら⁷⁾は皮膜のアニオン混入量は中間層でもっとも高く内層ではゼロであることを

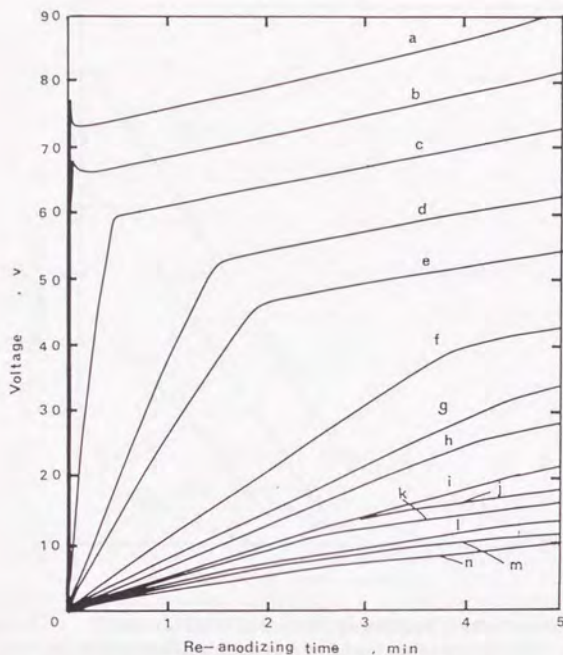


Fig.3.4.1 Voltage - time curves during re-anodizing at 1 A/m^2 in 0.5 mol dm^{-3} boric acid + 0.05 mol dm^{-3} sodium tetra-borate (20°C). Anodic films were formed in 0.4 mol dm^{-3} phosphoric acid (25°C) at 80 V for 5 min and dissolved in 2 mol dm^{-3} sulfuric acid (50°C) for (a) 0 min , (b) 10 min , (c) 20 min , (d) 30 min , (e) 40 min , (f) 50 min , (g) 60 min , (h) 70 min , (i) 80 min , (j) 90 min , (k) 100 min , (l) 110 min , (m) 120 min , and (n) 130 min .

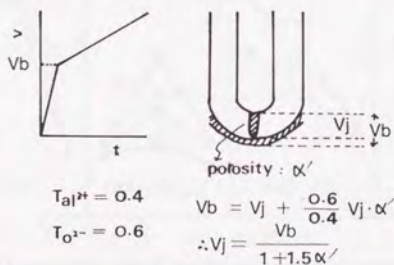


Fig.3.4.2 Schematic representation of the relation between bending voltage V_b and real voltage jump V_j .

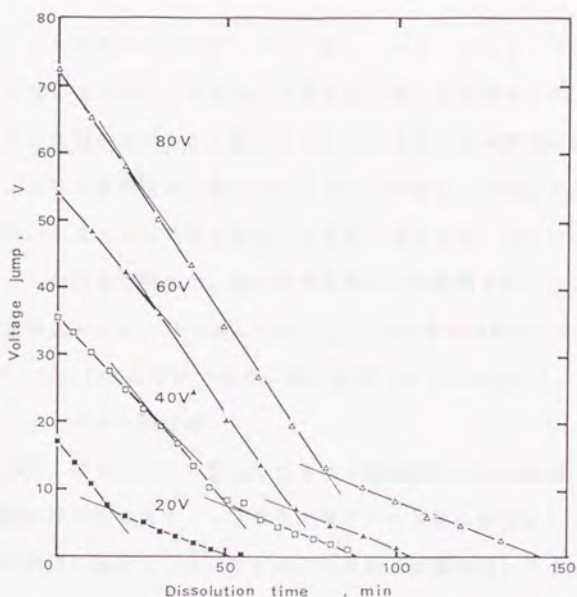


Fig.3.4.3 Time - variation in the voltage jump on the re-anodizing of anodic films during chemical dissolution in 2 mol dm⁻³ sulfuric acid (50°). Anodic films were formed in 0.4 mol dm⁻³ phosphoric acid (25°C) at 80 V, 60 V, 40 V and 20 V for 5 min.

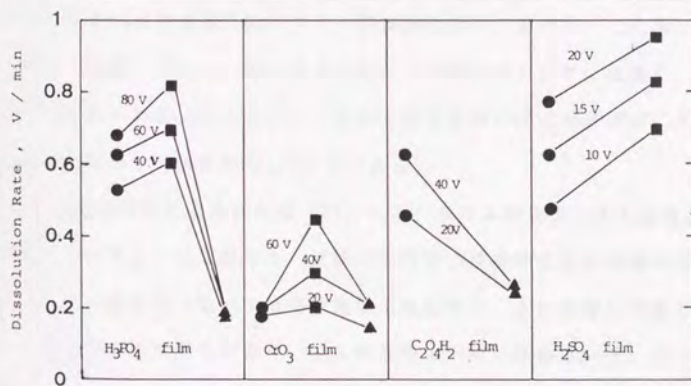


Fig.3.4.4 Dissolution rates of the three layers of various anodic films formed in (a) phosphoric acid, (b) chromic acid, (c) oxalic acid and (e) sulfuric acid. The dissolution rate is represented by the rate of voltage jump decrease.

●; outer, ■; middle, and ▲; inner layers.

示したが、ここで得られた結果と良く一致している。おそらくアニオン混入量は生成電圧が高いほど多く、そのため溶解速度も高いと推定される。

検出される欠陥のポロシティ α' の変化をバリヤー層の溶解率に対して図3.4.5に示す。欠陥は生成電圧が高いほど大きく、表面近くで検出される。80Vと60Vでは表面から厚さの20%前後溶解した時点で現れたが、40Vでは45%、20Vでは55%溶解した時点で現れた。80V電解皮膜が50%溶解されるのは溶解50分後で、その時の微細孔のポロシティは0.1であった。40V皮膜の微細孔のポロシティが0.1になるのは約70%溶解後であり、20V皮膜では85%であった。

3. 1. 2 クロム酸皮膜

次に、60V、40V、20Vで生成したクロム酸皮膜について同様に測定した。40V電解皮膜の溶解後の再アノード酸化の電圧-時間曲線を図3.4.6に示すが、リン酸皮膜と同様に溶解により欠陥が検出された。欠陥が現れるのは60V電解皮膜の場合約10から15%溶解後でリン酸皮膜より表面に近い。40V、20Vの場合は検出されるのはそれぞれ30%および40%溶解された時点であった。欠陥のポロシティの上昇率もリン酸皮膜より高く、例えば60V電解皮膜で α' が0.1になるのはリン酸皮膜が55%の溶解に対しクロム酸皮膜は40%であった。この様にそれぞれ同一電圧で比較してもリン酸皮膜の場合より欠陥のポロシティは高く、より表面付近から検出された(図3.4.7)。ただし皮膜自体の溶解速度は次に示すようにクロム酸皮膜はリン酸皮膜の1/2以下である。

Vjの溶解時間による変化は(図3.4.8)クロム酸皮膜もまた溶解速度によって3層に分かれることを示した。皮膜の中間層の溶解速度は生成電圧が高いほど高いが、リン酸皮膜と比べて溶解速度は全体に低い。また外層と内層の溶解速度はどの電圧でもほぼ同じであり、リン酸皮膜の内層と同程度の低い値であった(図3.4.4b)。クロム酸皮膜はクロムの混入量が0.1%以下と言われており⁸⁾、リン酸皮膜の内層と同様にアニオン混入のないほぼ純粋なアルミナから成ると考えられる。しかし中間層は生成電圧が高い皮膜ほど溶解速度が高く、欠陥を含む部分

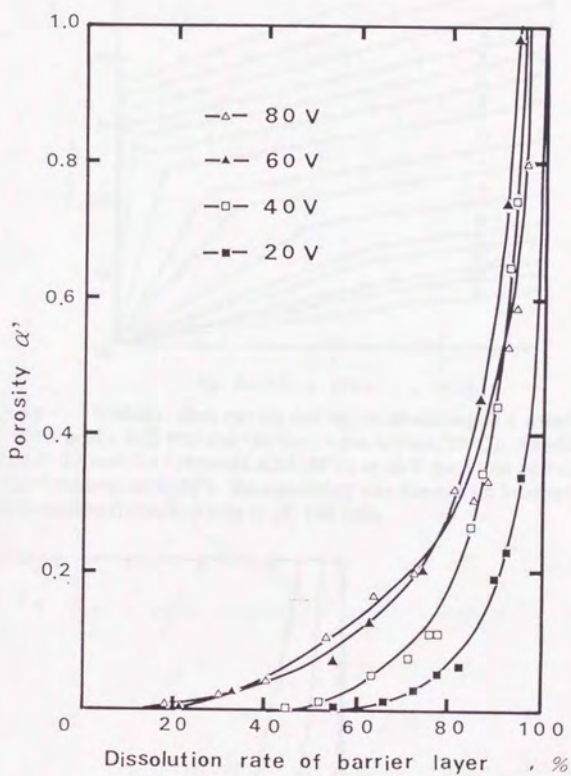


Fig.3.4.5 Change in the porosity of defects with the dissolution rate of the barrier layer of anodic films formed in phosphoric acid.

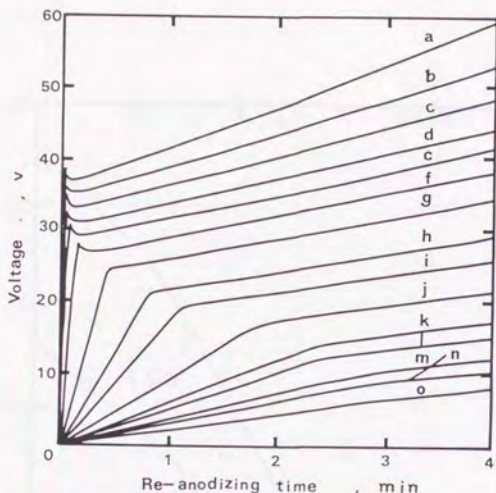


Fig.3.4.6 Voltage-time curves during re-anodizing at 1 A/m^2 in 0.5 mol dm^{-3} boric acid + 0.05 mol dm^{-3} sodium tetra-borate (20°C). Anodic films were formed in 0.3 mol dm^{-3} chromic acid (40°C) at 40 V for 5 min and dissolved in 2 mol dm^{-3} sulfuric acid (50°). Re-anodizing was done in an interval of every 10 min dissolution from (a) 0 min to (o) 140 min .

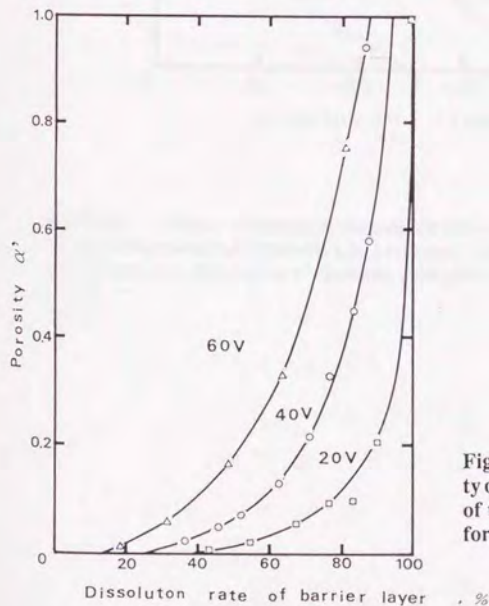


Fig.3.4.7 Change in the porosity of defects with the dissolution rate of the barrier layer of anodic films formed in chromic acid.

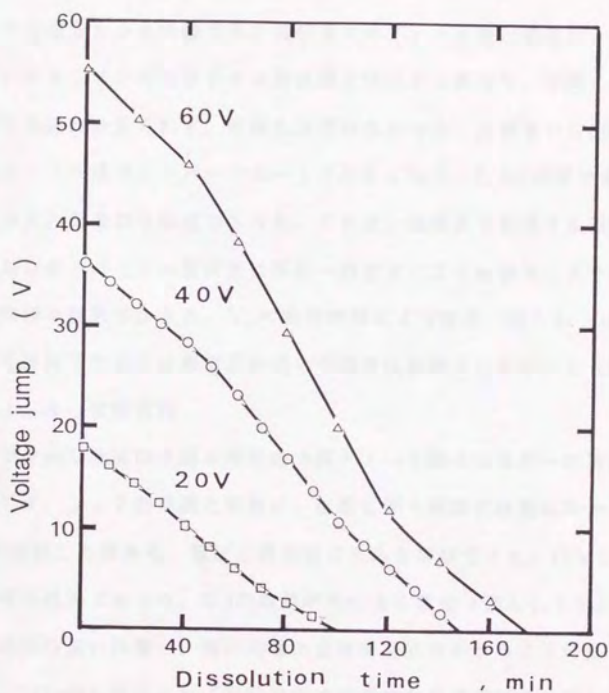


Fig.3.4.8 Time-variation in the voltage jump on the re-anodizing of anodic films during chemical dissolution in 2 mol dm^{-3} sulfuric acid (50°). Anodic films were formed in 0.3 mol dm^{-3} chromic acid (40°C) at 60 V, 40 V and 20 V for 5 min.

は溶解速度も高いと言える。

3. 1. 3 シュウ酸皮膜

40Vで生成したシュウ酸皮膜の溶解後の再アノード酸化の電圧-時間曲線を図3.4.9に示す。リン酸及びクロム酸皮膜とは大きく異なり、溶解に伴う電圧の立ち上がりの遅れは見られず、微細孔は現れなかった。皮膜厚の1/2が溶解した頃から電圧ジャンプ後のオーバーシュートが小さくなり、2/3の溶解で電圧上昇曲線の屈曲点が丸みを帯びる程度であった。これは、素地まで貫通する顕著な欠陥は検出されないが、バリアー層厚さに不均一が生ずることを意味しよう。20V電解の場合も同様な結果であった。Vjの溶解時間による変化(図3.4.10)を見ると、皮膜は2層構造であり溶解速度の速い中間層は検出されなかった(図3.4.4c)。

3. 1. 4 硫酸皮膜

15Vで生成した硫酸皮膜の溶解後の再アノード酸化の電圧-時間曲線を図3.4.11に示す。シュウ酸皮膜と同様に、溶解に伴う微細孔は現れなかった。皮膜厚の1/3が溶解した頃から、電圧上昇曲線が丸みを帯びてきた。10Vと20V電解の場合も同様な結果であった。Vjの溶解時間による変化(図3.4.12)から、皮膜は溶解の比較的遅い外層と、速い内層の2層構造に分かれるように見えた(図3.4.4d)。Fukudaら⁹⁾によれば硫酸皮膜は皮膜のかなり深部までアニオンが混入しているが、最深部にはごく薄いアニオン非混入層があると言う。従って上記の2層はそれぞれ外層と中間層に相当すると考えられる。硫酸皮膜は生成電圧が低い割にアニオンも水も混入量が多いが、溶解速度も4種の皮膜中で最も高い。またリン酸皮膜と同様に中間層のアニオン混入量が多く、溶解速度の値はほぼアニオン(おそらく水も)混入量で説明できる。

3. 1. 5 4種の皮膜の層構造とその溶解性

バリアー層の溶解速度は、欠陥の少ないシュウ酸皮膜と硫酸皮膜についてはアニオンの混入量の多少で矛盾なく説明できる。またどの皮膜もアニオンの混入していない内層はほぼ同程度の溶解速度であり、これが純粋なアルミナの溶解速度

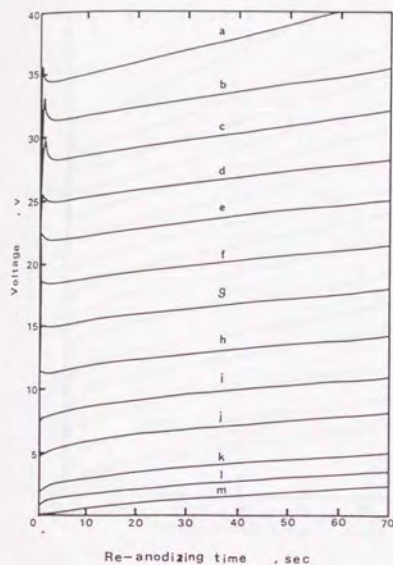


Fig.3.4.9 Voltage - time curves during re-anodizing at 1 A/m^2 in 0.5 mol dm^{-3} boric acid + 0.05 mol dm^{-3} sodium tetra-borate (20°C). Anodic films were formed in 0.3 mol dm^{-3} oxalic acid (30°C) at 40 V for 5 min and dissolved in 2 mol dm^{-3} sulfuric acid (50°) for (a) 0 min , (b) 5 min , (c) 10 min , (d) 15 min , (e) 20 min , (f) 25 min , (g) 30 min , (h) 35 min , (i) 40 min , (j) 45 min , (k) 50 min , (l) 55 min , (m) 60 min .

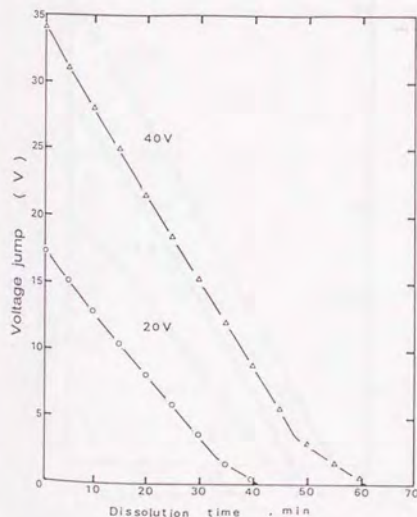


Fig.3.4.10 Time-variation in the voltage jump on the re-anodizing of anodic films during chemical dissolution in 2 mol dm^{-3} sulfuric acid (50°). Anodic films were formed in 0.3 mol dm^{-3} oxalic acid (30°C) at 40 V and 20 V for 5 min .

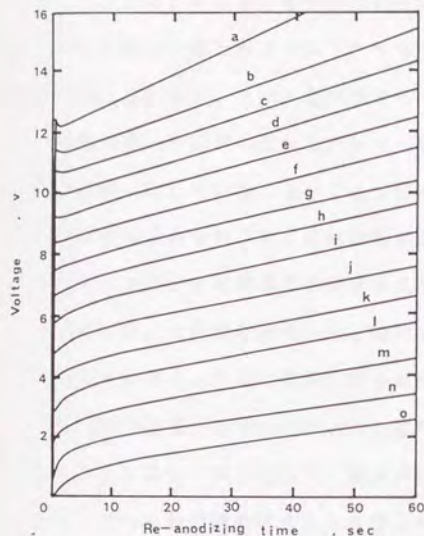


Fig.3.4.11 Voltage - time curves during re-anodizing at 1 A/m^2 in 0.5 mol dm^{-3} boric acid + 0.05 mol dm^{-3} sodium tetra-borate (20°C). Anodic films were formed in 1 mol dm^{-3} sulfuric acid (20°C) at 15 V for 5 min and dissolved in 2 mol dm^{-3} sulfuric acid (50°) for (a) 0 min , (b) 1 min , (c) 2 min , (d) 3 min , (e) 4 min , (f) 5 min , (g) 6 min , (h) 7 min , (i) 8 min , (j) 9 min , (k) 10 min , (l) 11 min , (m) 12 min , (n) 13 min and (o) 14 min .

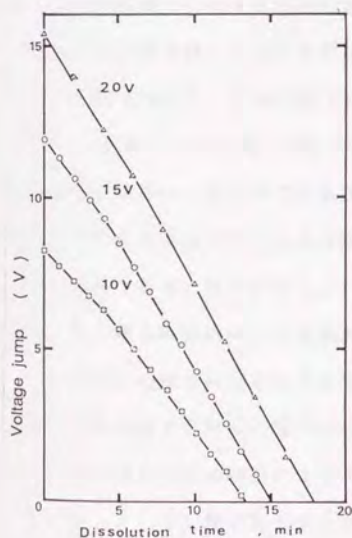


Fig.3.4.12 Time-variation in the voltage jump on the re-anodizing of anodic films during chemical dissolution in 2 mol dm^{-3} sulfuric acid (50°). Anodic films were formed in 1 mol dm^{-3} sulfuric acid (20°C) at 20 V , 15 V and 10 V for 5 min .

である。しかし、アニオンを含まないクロム酸皮膜の中間層の溶解速度が高いのは欠陥の存在のためと考えられる。つまり、欠陥を多く含む層は表面積が増大し、溶解が速く進行する。クロム酸皮膜の各々の層の厚さ割合（図3.4.13）を見ると、溶解の速い中間層の現れるバリアー層厚さは、欠陥が顕著に検出され始める厚さとはほぼ一致している。そしてリン酸皮膜の場合は混入アニオン量と欠陥の存在との両者が組み合わされて溶解速度が決まると考えられる。

各層の厚さ割合と電解条件の関係をみると（図3.4.13），リン酸皮膜とクロム酸皮膜では、生成電圧が高いほど溶解の速い中間層（アニオンが多く欠陥もある）の割合は高く、外層と内層の割合は低くなる傾向を示した。シュウ酸皮膜は外層が90%で内層が10%であり、これはThompsonら¹⁰⁾の観察したアニオン混入層の厚さ90%と良く一致している。硫酸皮膜では外層が約25%，中間層が約75%であった。シュウ酸皮膜の場合より外層と中間層の溶解速度の差が大きくなるのは、中間層にアニオンあるいは水の量がかかなり多く含まれるためと推定される。

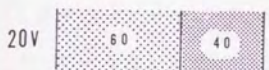
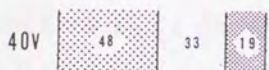
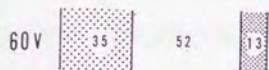
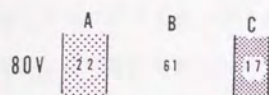
4種の電解液で生成する皮膜の硫酸に対する溶解性を比較すると、例えば40Vで生成した皮膜の溶けきる時間を比べて、クロム酸（145分）が最も溶け難く、次いでリン酸（85分）、シュウ酸（60分）となる。そして20V皮膜の比較からはクロム酸（100分）＞リン酸（50分）＞シュウ酸（40分）＞硫酸（18分）で、硫酸皮膜が最も溶け易い。以上のことは図3.4.4からも読み取れる。しかし、リン酸皮膜とクロム酸皮膜は欠陥による皮膜の貫通が起こるため、溶解性は低い耐食性が良いかどうかは一概に言えない。

3.2 電子顕微鏡による皮膜構造観察

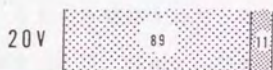
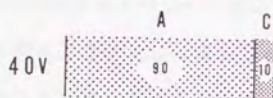
Pore-filling法で検出される欠陥がバリアー層のどの部分にどのような形態で存在するかを確認するために種々の手法で電子顕微鏡観察した。しかし皮膜をそのまま観察しても欠陥は明瞭にできなかったもので、硫酸に浸漬溶解して観察した。

3.2.1 リン酸中で生成した皮膜

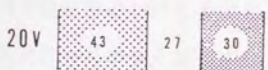
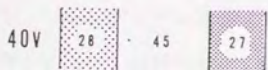
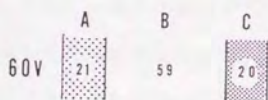
20Vから80Vで生成したリン酸皮膜はいずれも溶解によりバリアー層中に素地



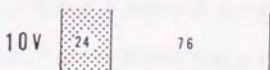
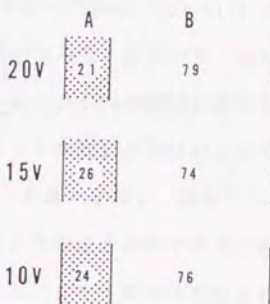
Phosphoric acid films



Oxalic acid films



Chromic acid films



Sulfuric acid films

Fig.3.4.13 The thickness fraction (%) of (A) outer, (B) middle and (C) inner layers of various anodic films formed at various voltages.

に達する貫通孔（欠陥）が検出されるが、生成電圧が高いほど表面近くから現れ、欠陥のポロシティも高いことが分かったので、セルディメンションが大きく観察が容易な80V電解皮膜について電子顕微鏡観察を行った。図14はリン酸80V5分電解皮膜の溶解前と70分溶解後の剝離した透過電子顕微鏡（TEM）像（a,b）および破断面の走査型電子顕微鏡（SEM）像（c,d）である。70分の溶解でバリエー層は約70%溶解し、欠陥のポロシティは0.2であるからバリエー層の容積の20%が素地まで貫通しているはずである。孔は溶解により拡大し、薄いセル壁とバリエー層が残されているが、バリエー層中に微細孔を見いだすことはできなかった。しかし部分的にバリエー層の溶解が進んでいるセルも観察された。溶解後の破断面（d）のセル壁には横穴状の微細孔が観察されるが、バリエー層中での形態は明らかでない。

ウルトラミクロトーム断面TEM像と剝離皮膜のTEM像を拡大した図15では、バリエー層は溶解前の833nmから溶解後の250nmとPore-filling法での結果と一致して70%減少していた。バリエー層とセル壁、皮膜表面（皮膜厚さ）はほぼ均一に溶解され、Pore-wideningとPore-shorteningが同時に進行して薄くなっていた。しかしバリエー層中に存在するはずの欠陥の形態は明らかではなかった。

図16はリン酸中で100分電解し生成した厚い皮膜を、硫酸で70分浸漬溶解後の皮膜の破断面のレプリカTEM像である。孔の枝分かれや成長の停止、セル壁中の横穴状の孔が多く観察される。これらはバリエー層中で生成されたはずである。しかしバリエー層では多少不均一な凹凸が観察されるが微細孔の実態は検出できなかった。以上の剝離皮膜、ウルトラミクロトーム断面、SEM像、レプリカ像の観察結果からは、欠陥は電子顕微鏡的に捉えられる形態をしていないか、あるいは多くのセルのバリエー層中に欠陥があるのではなく、かなり局部的に存在していると推定された。

3. 2. 2 クロム酸中で生成した皮膜

60Vで生成したクロム酸皮膜のバリエー層が70%溶解するのは溶解時間110分後

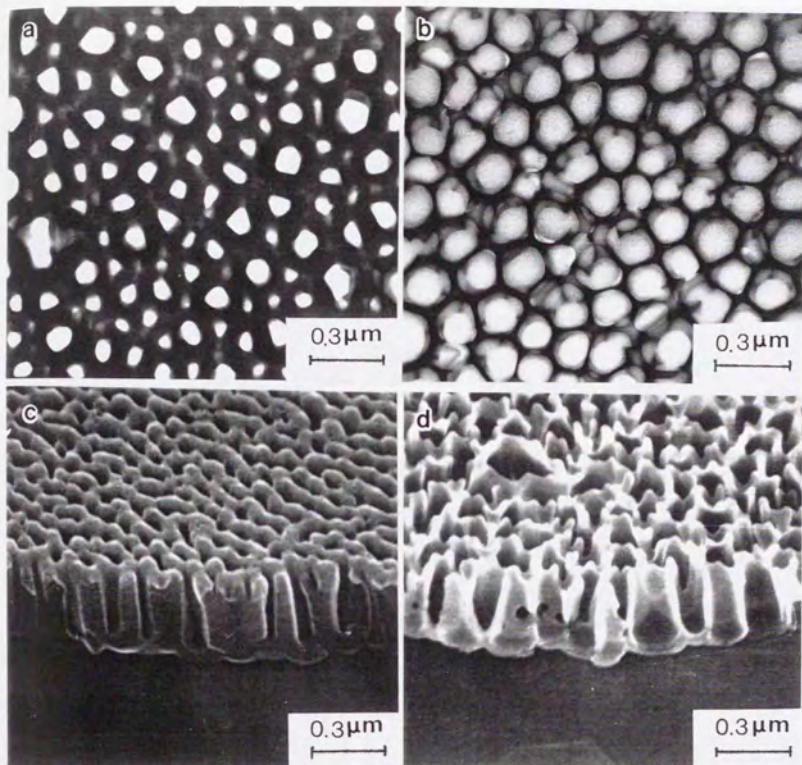


Fig.3.4.14 TEM images of stripped films (a,b) and SEM images of fractured sections (c,d) of the films formed in phosphoric acid at 80 V for 5 min, before (a,c) and after (b,d) 70 min dissolution in sulfuric acid.

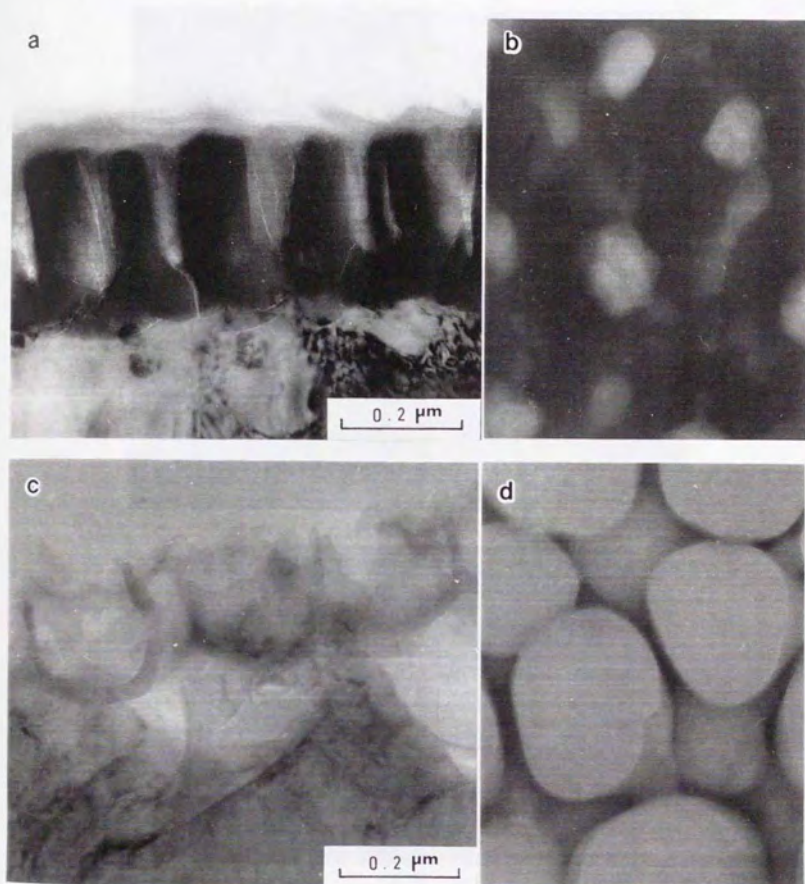


Fig.3.4.15 TEM images of ultramicrotomed sections (a,c) and stripped films (b,d) formed in phosphoric acid at 80 V for 5 min, before (a,b) and after (c,d) 70 min dissolution in sulfuric acid.

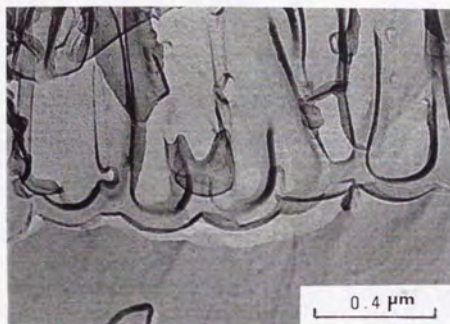
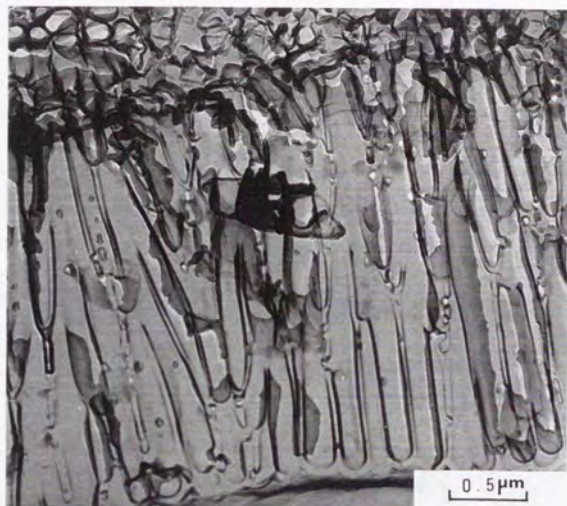


Fig.3.4.16 TEM images of replicas of fracture section of the films formed in phosphoric acid at 80 V for 100 min and dissolved in sulfuric acid for 70 min.

であり、この時Pore-filling法で測定した欠陥のポロシティは0.5に達する。この溶解後のSEM像(図17b)を見ると、溶解前に見える孔中の凹凸(図17a)は消失しているが、バリアー層中の不均一形態は明らかでない。バリアー層が部分的に溶解し去っているのが観察される。ウルトラミクロトーム切片(図18a)からは、一部を除いてバリアー層はかなり解け残っている様に見える。剝離皮膜のTEM像(図18b, c)からも、欠陥の形態はバリアー層中の微細孔としては観察できなかったが、孔底のコントラストから比較的大きな孔のバリアー層は小さい孔より早く溶解した様に観察された(図18c)。以上の結果からバリアー層中に存在するはずの欠陥の形態を明らかにすることはできなかったが、すべてのセルに小さな欠陥があるのではなく、欠陥は局部的に存在していると推定される。

3. 2. 3 シュウ酸中で生成した皮膜

シュウ酸中で生成した皮膜ではリン酸皮膜と異なり、Pore-filling法による測定で溶解後も欠陥は検出されず、皮膜厚の1/2が溶解した頃からバリアー層厚さにバラ付きが生ずる程度であった。40Vで生成したシュウ酸皮膜のバリアー層を70%溶解するために、硫酸に35分浸漬した前後の剝離皮膜のTEM像を図20に示す。溶解前のセルと孔の形と分布は素地アルミニウムの組織に影響され不規則であるのに対し、溶解後はほぼ円形になった。細長く見える孔は素地の凹凸により電子線の透過方向に対し孔の成長方向が傾いているためである。小さな孔は初期に生成した皮膜にあった小さな孔が溶解した結果であるかあるいは新たに生じたこれから成長する孔であろう。図19はウルトラミクロトーム断面である。バリアー層厚さ、セル壁ともほぼ均等に溶解されている様子がわかる。リン酸皮膜のようなセル壁中の横穴は見られなかった。しかし、電圧を急に降下した後の電流回復時に2段目の皮膜成長が局部的に開始する事²⁾を考えると、バリアー層には溶解過程で僅かに不均一性が生じているのであろう。

3. 2. 4 硫酸中で生成した皮膜

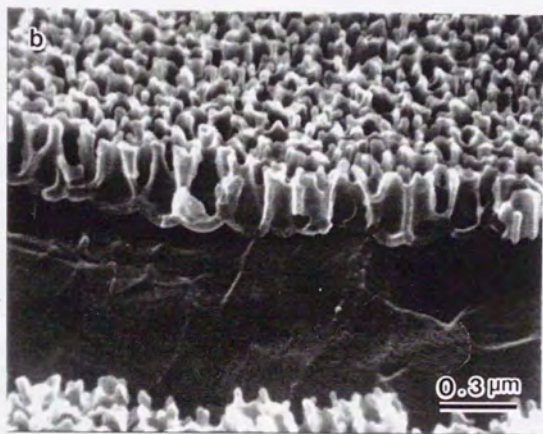


Fig.3.4.17 SEM images of fractured sections of the films formed in chromic acid at 60 V for 5 min, before (a) and after 110 min dissolution (b) in sulfuric acid.

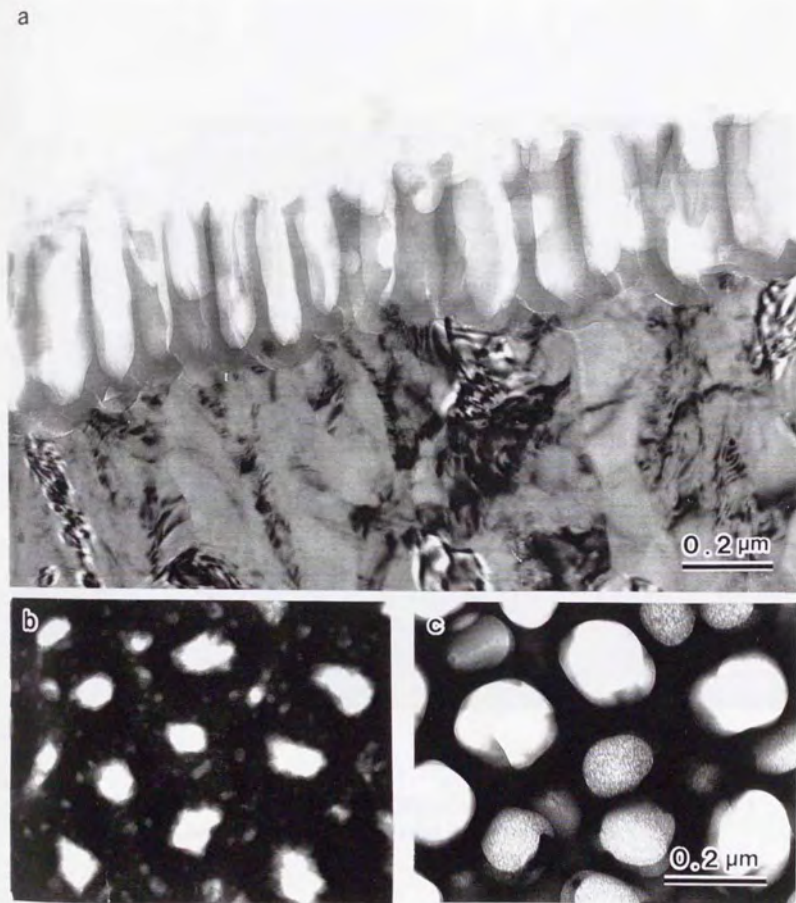


Fig.3.4.18 TEM images of ultramicrotomed (a) and stripped films (b,c) formed in chromic acid at 60 V for 5 min, before (a) and after 110 min dissolution (b,c) in sulfuric acid.

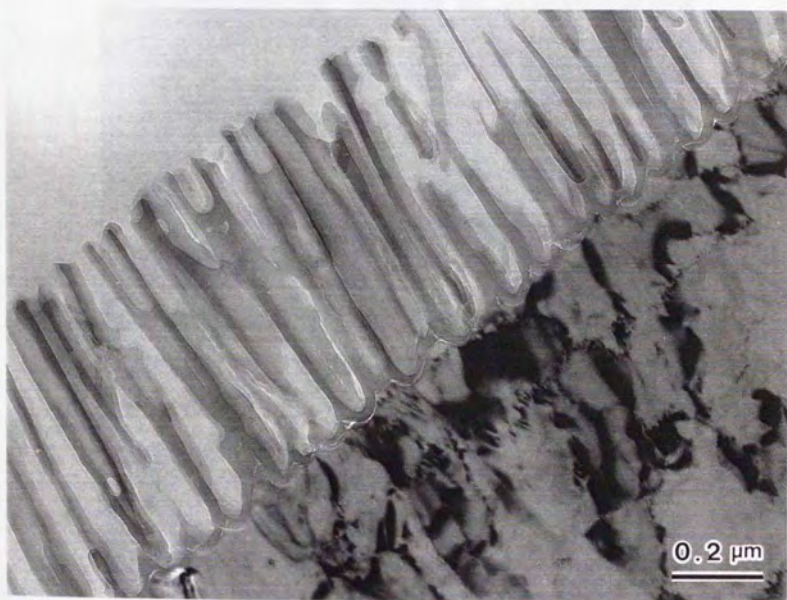


Fig.3.4.19 TEM images of stripped films formed in oxalic acid at 40 V for 2 min, before (a) and after 35 min dissolution (b) in sulfuric acid.

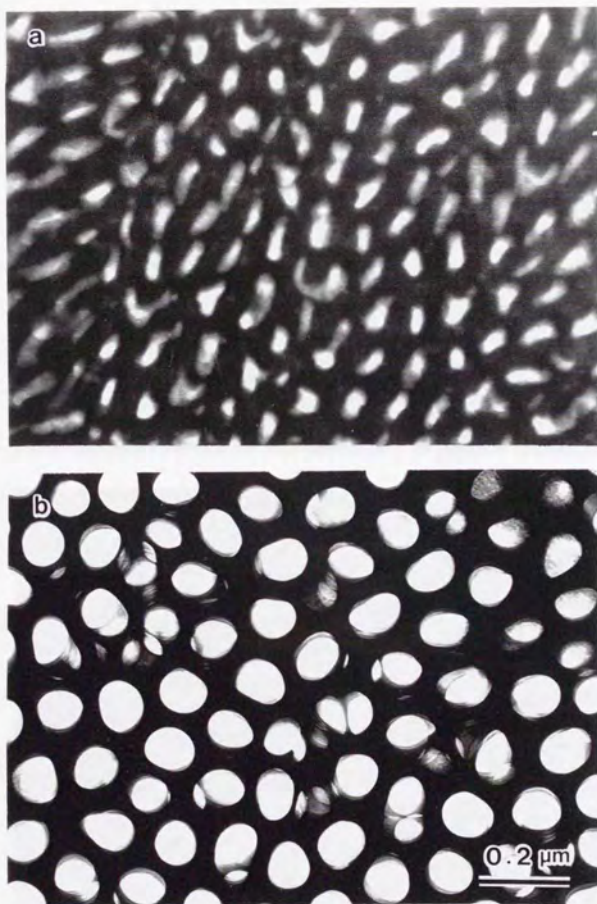


Fig.3.4.20 TEM image of the ultramicrotomed section of a film formed in oxalic acid at 40 V for 2 min and dissolved in sulfuric acid for 35 min.

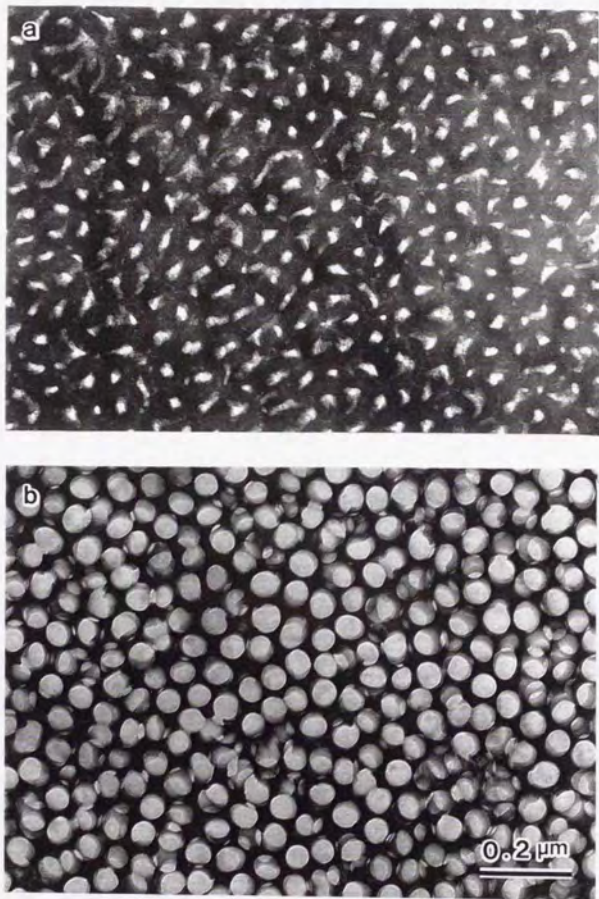


Fig.3.4.21 TEM images of stripped films formed in sulfuric acid at 20 V for 30 s, before (a) and after 13 min dissolution (b) in sulfuric acid.

20Vで生成した硫酸皮膜も同様にバリアー層を70%溶解した時の剝離皮膜のTEM像を溶解前の像と共に図21に示す。溶解前の孔の形はかなり不規則であるが、溶解後はほぼ円形になった。

4. 結 論

種々の多孔質皮膜のバリアー層の硫酸中での溶解挙動をPore-filling法と電子顕微鏡で検討した結果以下のような知見が得られた。

1) 多孔質皮膜は、リン酸中やクロム酸中で生成した皮膜のようにバリアー層に欠陥を持つものと、シュウ酸や硫酸皮膜のようにほとんど欠陥を持たないものの2種に分けられた。

2) 欠陥はバリアー層の表面付近には少なく、中心部で素地まで貫通した微細孔として検出される。生成電圧が高いほど欠陥は表面近くで検出され、その容積が大きい。この欠陥はすべてのセルのバリアー層にあるのではなく、局部的に存在していると推定される。

3) 皮膜は溶解速度によって2層あるいは3層に分かれていた。溶解速度の違いはアニオン及び水の混入量で説明でき、混入量が多いほど高かった。また欠陥が存在する場合も中間層の溶解速度が高くなった。内層は電解液によらず同程度の低い溶解速度を示した。

4) 同じ電圧で生成した皮膜は、クロム酸が最も溶解速度が低く、次いでリン酸、シュウ酸、硫酸の順であった。

文 献

- 1) M. Nagayama and K. Tamura; *Electrochem. Acta*, 12, 1097 (1967)
- 2) 小野幸子, 佐藤敏彦; *金属表面技術*, 33, 249, (1982)
- 3) S. Ono, T. Sato; *Proceedings of INTERFINISH'80*, p. 287 (1980)
- 4) A. Dekker and Middelhoeke; *J. Electrochem. Soc.*, 117, 440 (1970)

- 5) 高橋英明, 永山政一; 金属表面技術, 27, 338(1976)
- 6) 海老原健, 高橋英明, 永山政一; 金属表面技術, 33, 156(1982)
- 7) 高橋英明, 永山政一; 日本化学会誌, 453(1974)
- 8) 星野重夫, 松本誠臣, 平井昭司; 表面技術, 40, 1439(1989)
- 9) Y. Fukuda, T. Fukushima; Bull. Chem. Soc. Japan, 53, 3125(1980)
- 10) G. E. Thompson, R. C. Furneaux, G. C. Wood; Corr. Sci., 18, 481(1978)

第5節 皮膜の電解着色挙動と バリアー層の性質

1. 緒言

アルミニウムアノード酸化皮膜の電解着色は浅田法¹⁾が開発されて以来数多くの研究がなされ、電解着色法に関する解説も多く²⁾³⁾⁴⁾、現在では確立された技術となっている。電解着色に関する研究は工業的見地から主に硫酸皮膜が対象であり着色性や皮膜の品質向上を目的とした従来の着色法の改良、皮膜の多色化および色調の制御、着色機構の解明、磁性膜など機能性材料としての開発等、基礎的な面からも応用面からも活発な研究が進められてきた。しかしバリアー層上への金属電析と着色のメカニズムについては明らかでない点も多い。

硫酸皮膜以外の電解着色に関する研究例としては、リン酸皮膜ではAl素地の違いによる電着挙動の変化⁵⁾、太陽熱選択吸収膜としての利用⁶⁾、あるいは原色系着色とその機構の解明⁷⁾等があり、シュウ酸皮膜については電子電流（エレクトロミネッセンス）と着色の関係および着色条件等が検討されている⁸⁾。またクロム酸およびリン酸皮膜は交流電解着色により青色を呈することが報告されている⁹⁾。このように種々の電解液で生成された皮膜の着色挙動は個々には研究されているが、皮膜生成電圧や構造および組成の違いなどを考慮した系統的な検討は行われていなかった。

そこで代表的な4種の電解液から生成した組成および構造の異なる皮膜を電解着色し、皮膜生成電圧と交流電解電圧の二つのパラメーターに注目しながら着色挙動を比較検討したが、その結果皮膜により顕著な違いが現れ着色挙動を通してそれぞれの皮膜の性質、特にバリアー層の違いが明らかになった。

2. 実験方法

2.1 試料および電解液

試料は純度99.99%のAl板（25×20×0.5mm）を、過塩素酸-エタノール溶液（約10℃）中で電解研磨して使用した。アノード酸化は1 mol·dm⁻³硫酸水溶液

(20℃), $0.3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ シュウ酸水溶液 (30℃), $0.3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ クロム酸水溶液 (40℃) および $0.4\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ リン酸水溶液 (25℃) の4種類の電解液を用い, 対極にはAl板を使用した. 電解着色は硫酸ニッケル-ホウ酸水溶液 ($30\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $30\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ H_3BO_3) を用いた. 液温はいずれも30℃とし対極にPt板を使用した.

2. 2 アノード酸化および電解着色

4種の電解液中で30分間直流定電圧電解し皮膜を生成した. 生成電圧は20Vおよびそれぞれの電解液において通常よく用いられる電圧とした. 生成した皮膜は水洗後ニッケル塩電解液中, 正弦波交流 (50Hz) で5分間定電圧電解した. なお交流電圧の表示には実効値 (V_{eff}) ではなく皮膜に対して実質的に影響力を持つピーク電圧値 ($V_p=1.41V_{\text{eff}}$)¹⁰⁾を用いた.

2. 3 皮膜の着色度の測定および電析物の観察

電解着色後の試料の着色度の評価は目視観察かあるいは測色色差計 (日本電色工業製 ND-K6B型) によりL値として測定した.

また着色皮膜の破断面にAuをスパッタコーティングし, ボアー内外の電析物の析出状態を走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子製 JEM200-FX, T-330) を用いて観察した.

3. 結果および考察

図3.5.1に硫酸, シュウ酸, クロム酸, リン酸の各電解液中で20Vで生成した4種類の皮膜の電解着色後のL値を示した. 横軸は電解着色の交流ピーク電圧 V_p とアノード酸化皮膜の生成電圧 V_f との比 (V_p/V_f 値) である. 孔底への金属析出において反応を律するのは主としてバリエー層であり, その厚さは生成電圧に比例する. 生成電圧の異なる皮膜の着色挙動の比較を容易にするために, ここでは交流着色電圧と皮膜生成電圧の比を用いた. ニッケル塩による着色では通常ブロンズ色から黒色系統の色調が得られるが, 目視で褐色を呈する皮膜のL値 (L値=19) を着色の行われる臨界値とし図中に破線で示す.

4種類の皮膜は同じ電解条件 (V_f 20V, 30min) で生成しても着色挙動に顕著

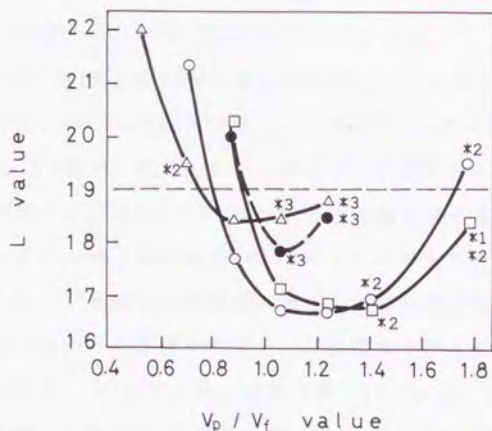


Fig.3.5.1 Change of L-value with V_p / V_f value on anodic oxide films formed in various electrolytes at 20 V for 30 min and subsequently colored in a nickel sulfate solution. V_p / V_f value is the ratio of ac peak voltage (V_p) to anodizing voltage (V_f). ○; sulfuric acid film, □; phosphoric acid film, △; oxalic acid film, ●; chromic acid film. (*1; peeling, *2; irregular coloring, *3; rough)

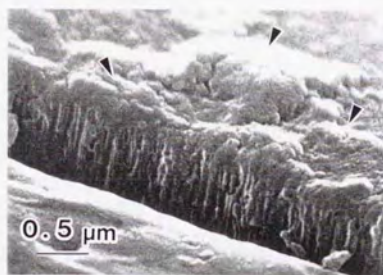


Fig.3.5.2 SEM image of an anodic oxide film formed in phosphoric acid at 20 V for 30 min and subsequently colored in a nickel sulfate solution at 24.7 Vp for 5 min. Arrows indicate nickel deposits.

な違いがみられ、目視観察において着色が開始する交流電圧はクロム酸皮膜が最も低く、リン酸<硫酸<シュウ酸皮膜の順で高くなった。

硫酸皮膜では V_p/V_f 値で0.81から着色が開始し、1.41以上でガス発生をともない色むらが生じた。この着色範囲は横山らの報告¹¹⁾とほぼ一致している。シュウ酸皮膜でも V_p/V_f 値が1.41以上でガス発生とともに色むらや皮膜剝離がみられるが、着色が開始するのは V_p/V_f 値が0.92と硫酸皮膜より高い値を示した。またリン酸およびクロム酸皮膜では V_p/V_f 値が1.06以上で外観上の淡色化や表面に荒れが発生した。これはSEM観察の結果、局部的に皮膜表面まで析出物があふれているためとわかった(図3.5.2)。30分電解で得られた皮膜の厚さをSEMにより測定すると、 V_f20V では、硫酸皮膜 $15.5\mu m$ 、シュウ酸皮膜 $2.6\mu m$ 、クロム酸皮膜 $1.5\mu m$ 、リン酸皮膜 $1.0\mu m$ 、 V_f10V 硫酸皮膜では $2.5\mu m$ であった。

図3.5.1に点線で示したクロム酸皮膜は皮膜自体が白色であるために反射率の測定に基づく L 値は元々高く、着色が比較的進行していても19以上であった。しかし目視観察によると着色挙動はリン酸皮膜とほぼ同様で、着色範囲を着色が開始する点から表面に荒れが発生するまでとすると V_p/V_f 値で0.71から1.06の範囲であった。各皮膜において着色範囲を L 値19以下になった点から色むらや荒れが発生するまでの範囲とすると、クロム酸<リン酸<シュウ酸<硫酸皮膜の順で広い。

各電解液中で V_f20V 以外の電圧で生成した皮膜の場合 V_f80V リン酸皮膜および V_f60V クロム酸皮膜では V_f20V クロム酸皮膜と同様に着色前の皮膜が不透明で白味を帯びていた。このため L 値による着色度の評価は不適切であると考え、

図3.5.3に示すように目視により着色後の色の濃度を測定した。リン酸皮膜とクロム酸皮膜は類似の着色挙動を示したがクロム酸皮膜では灰色から黒色系統の色調となった。また両皮膜とも V_p/V_f 値が0.71以上で表面に粉状析出が発生した。

図3.5.4は V_f80V リン酸皮膜の着色後の破断面のSEM写真である。一部の孔では表面まで析出物があふれている様子がわかる。この皮膜は V_p/V_f 値が0.75であり、黒色の着色皮膜の表面に粉状の析出が発生した状態であった。クロム酸

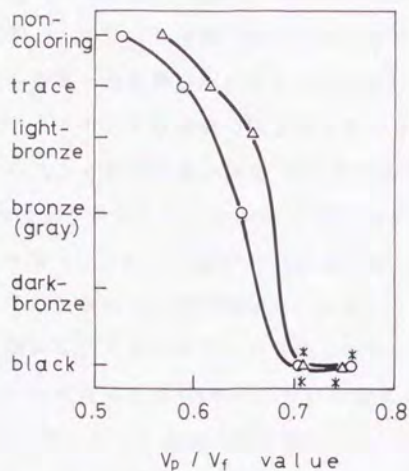


Fig.3.5.3 Change of the color gradation measured with the eye on anodic oxide films colored in nickel sulfate solution. \circ ; chromic acid film formed at 60 V for 30 min, \triangle ; phosphoric acid film formed at 80 V for 30 min. (* deposition on the surface)

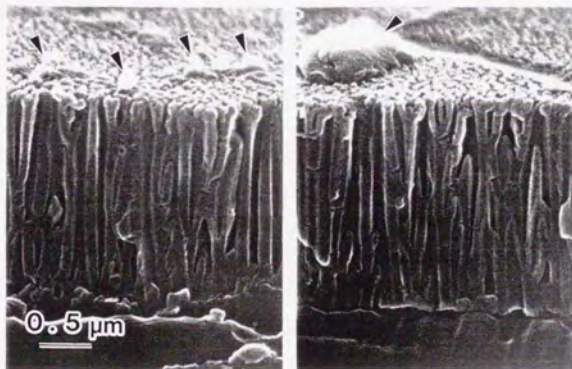


Fig.3.5.4 SEM images of an anodic oxide film formed in phosphoric acid at 80 V for 30 min and subsequently colored in a nickel sulfate solution at 59.6 V_p for 5 min. Arrows indicate nickel deposits.

(60電解) およびリン酸(80V電解)皮膜では V_p/V_f 値が高くなると表面に同様な粉状析出が生じたが、これは30分電解で得られた皮膜厚さが両皮膜とも2.3 μm 程度と薄いために、不均一な金属析出が起こるために一部の孔で表面まで析出が進行した結果であることがSEM観察の結果明らかになった。

着色しにくいと言われるシュウ酸皮膜では V_f40V 皮膜は交流電圧を変えても着色せず V_p35V 以上では皮膜が剝離した。しかし V_f30V 皮膜ではほぼ均一な着色が行われ図3.5.5に示すように V_p/V_f 値が0.97以上で濃く着色した。しかし V_p/V_f 値が1.29になると色むらや皮膜剝離が発生した。

表3.5.1に4種の皮膜について着色が行われる最小の V_p/V_f 値をまとめた。 V_f20V 、 V_f60V クロム酸皮膜および V_f80V リン酸皮膜については目視観察による結果である。 V_f20V 皮膜において着色が開始する V_p/V_f 値は、硫酸皮膜が0.81であるのに対し、シュウ酸皮膜は0.92とかなり高く、またリン酸皮膜が0.77、クロム酸皮膜が0.71と低かった。

皮膜の孔中への金属析出はバリアー層を流れる電子電流によって起こるため、各皮膜の着色挙動の違いは主として皮膜のバリアー層の性質の違いに基づくと考えられる。低い V_p/V_f 値で着色するということは低い着色電圧で金属が析出し始めることを示し、その皮膜のバリアー層の電子電導に対する抵抗が低いことを示す。すなわち電子電導性の良好なバリアー層をもつ皮膜ほど着色の開始する V_p/V_f 値が低くなる。

皮膜のバリアー層部分にはアルミニウム素地中の欠陥や不純物などに起因する皮膜欠陥が存在し、このような欠陥を通り本来絶縁体であるアルミナに電子電流が流れ孔底部で金属が析出し始めるとする考え方がある¹²⁾。しかし高純度のアルミニウムに生成した多孔質皮膜のバリアー層中の欠陥に関する検討は少ない。皮膜の溶解挙動をPore-filling法により調べた結果によれば¹³⁾、硫酸およびシュウ酸皮膜に比べリン酸およびクロム酸皮膜では皮膜のバリアー層中に多くの欠陥を含む。その欠陥量はクロム酸皮膜で最も多くまた生成電圧が高いほど増加するが、この傾向は本実験結果の皮膜の着色挙動と良く一致しており皮膜のバリアー層の電子電導性にこの欠陥の存在が大きく影響していると考えられる。

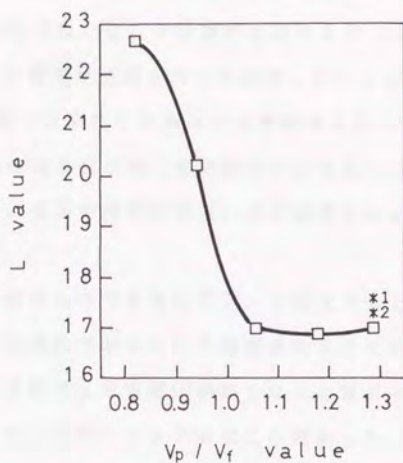


Fig.3.5.5 Change of L-value on an anodic oxide film formed in oxalic acid at 30 V for 30 min and subsequently colored in nickel sulfate solution. (*1; peeling, *2; irregular coloring)

Table 3.5.1 Minimum V_p/V_f values of coloring on various films.

anodizing voltage (V_f)	V_p/V_f value				
	10	20	30	60	80
sulfuric acid film	1.20	0.81			
oxalic acid film		0.92	0.97		
chromic acid film		0.71 *		0.62 *	
phosphoric acid film		0.77			0.66 *

* measured with the eye

シュウ酸皮膜では生成電圧が高い皮膜で着色の開始する V_p/V_f 値が高くなり、その値も他の皮膜に比べ高いという特徴的な傾向を示した。高い電圧で生成したシュウ酸皮膜では電子電流が観察されても着色しないことが報告されており⁸⁾、 V_f40V シュウ酸皮膜では着色しなかった本実験結果と一致した。シュウ酸皮膜は他の皮膜に比べ皮膜の完全性が高く電導性パスとなる欠陥が少ないため着色しにくいと考えられるが、皮膜生成電圧が高いほど着色されにくいことの理由は明らかでない。

硫酸皮膜をクロム酸溶液中でさらにアノード酸化すると交流電解着色中のスポーリング発生防止に効果的であるという報告がなされている¹⁴⁾。本実験においてもクロム酸、リン酸皮膜では着色電圧が高くなると電解中に試料表面全体から一様にガスが発生するが、スポーリングは起こり難かった。これは皮膜のバリエー層中に多く散在する微小な欠陥がアルミニウム素地と酸化皮膜界面で発生すると考えられる H_2 ガスの多くの発生拠点および逃げ道となり、ガス発生が一挙に一部に集中してアルミニウム素地から皮膜が剝離するのを防止すると思われる。

多孔質皮膜のバリエー層中の欠陥についてはその大きさや形態はまだ充分に明らかにされてはいないが、バリエー型皮膜で論じられている¹⁵⁾よりも微小でかつ高密度に存在すると思われる。しかし着色した皮膜の断面を観察すると析出高さにばらつきはあるがほぼどの孔にも析出物がみられることから、析出は欠陥による電子電流のみで行われるのではなく、欠陥を介した電子電流により一度金属析出が起ると後は多くの孔底において容易に電子電流が流れるようなメカニズムが存在すると考えられる。

4. 結 論

硫酸、シュウ酸、リン酸、クロム酸の4種類の電解液から生成した皮膜をニッケル塩電解液中で電解着色し、その着色挙動を検討した。その結果着色のための最小の交流電圧は同じ生成電圧でも皮膜により異なり、クロム酸<リン酸<硫酸<シュウ酸皮膜の順で高いことが明らかになった。また着色最小電圧と皮膜生成電圧との比はシュウ酸皮膜の場合を除いて、皮膜生成電圧が高いほど低い値を示

した。これらの電解着色挙動の違いは各皮膜のバリアー層の性質の違いに起因し、皮膜中に含まれる欠陥量と関係していると考えられる。

文献

- 1) 浅田太平；金属表面技術，21,490,(1970)
- 2) 馬場宣良，佐藤敏彦；金属表面技術，27,491,(1976)
- 3) 佐藤敏彦；表面，14,531,(1976)
- 4) 川合慧，山際洋一，水沢正，渡辺博；金属表面技術，27,320,(1976)
- 5) 省部俊樹，秋山明胤，佐治孝；金属表面技術，27,531,(1976)
- 6) A.Andersson, O.Hunderi and C.G.Granqvist; J.Appl.Phys.,51,754,(1980)
- 7) 和田健二，松井良夫，堤正幸，内田健治；金属表面技術，31,307,(1980)
- 8) 水木一成，馬場宣良；金属表面技術，32,35,(1981)
- 9) 佐藤敏彦，井上 勇，清水幹雄；表面，14,51,(1976)
- 10) 小野幸子，佐藤敏彦；金属表面技術，32,184,(1981)
- 11) 横山正義，林美克；住友軽金属技報，21,7,(1980)
- 12) A.S.Doughty, G.E.Thompson, J.A.Richardson and G.C.Wood;
Trans.Inst.Met.Finish., 53,33,(1975)
- 13) 小野幸子，馬場宣良，佐藤敏彦；金属表面技術協会第76回講演大会要旨集
132,(1987)
- 14) V.Balasubramanian and B.A.Shenoi; Met.Finish., 80,61,(1982)
- 15) G.E.Thompson and G.C.Wood; Nature, 286,471,(1980)
- 16) H.J.Gohausen and G.C.Schoener; Plating and Surface Finish.,
71,56,(1984)

第4章 アルミニウム素地表面の 不均一性に起因する皮膜欠陥と 結晶性アルミナの生成

第1節 多孔質皮膜の欠陥

1. 緒言

高純度アルミニウム上に生成される多孔質アノード酸化皮膜の欠陥に関する研究^{1~4)}は、その防食皮膜としての重要性にも関わらずあまり多くない。著者らは高純度アルミニウムのアノード酸化皮膜を硫酸中で溶解したときのバリアー層の不均一な溶解挙動をPore-filling法で調べ、皮膜中に欠陥が存在することを示唆した^{2~4)}。得られた結果は次のようなものである。すなわち、1) バリアー層の厚さの1/3から2/3程度まで溶解すると、素地まで貫通した微小孔(ボイド)として欠陥が検出される、2) シュウ酸中や硫酸中で生成した皮膜には欠陥は検出されない、3) ボイドのボリュームは生成電圧の上昇で増加し、電解液がクロム酸、リン酸、エマター浴の順に減少する、4) ボイドのボリュームの大きい皮膜ほど電解着色においてより低い交流電圧で着色される⁵⁾、である。多孔質層のセル壁中に小さな穴はしばしば観察されたが、バリアー層中での欠陥の形やその位置をTEMやSEMで明瞭に確認することは今までできなかった。唯一、エマター皮膜のバリアー層の中心に丸い数個のボイドが検出されたのみである⁴⁾。

一方、バリアー型皮膜中の欠陥(flaw)は絶縁皮膜の電気的不安定性の原因となるため、数多くの研究が行われている。バリアー型皮膜中のflawは結晶とボイドから成るが^{7,8)}、このボイドは非晶質のアルミナ皮膜が結晶に転移する際の高密度化(体積収縮)によるものとされている。あらかじめ素地表面に存在した酸化物⁹⁾や水酸化物¹⁰⁾が非晶質皮膜の結晶化の核となると考えられている。

バリアー型皮膜の生成においては皮膜は皮膜/素地界面と皮膜/電解液界面の

両方で成長するため、素地表面の酸化物などの影響を受けざるを得ない。しかし多孔質皮膜は常に新しい裸の素地表面上で成長するため、欠陥は素地の表面物質に基づくものではありえない。この研究では、アノード酸化皮膜の電子線照射による結晶化を含めた高分解能電子顕微鏡観察を行い、多孔質皮膜の欠陥の形態と生成メカニズムをバリアー型皮膜のそれと対照しながら明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

高純度アルミニウム板(99.99%)を1:4の60%過塩素酸-エタノール混合溶液(10℃)中で電解研磨し、電解研磨により生じた表面皮膜を5%リン酸-2%クロム酸混液中で10分煮沸して溶解してアノード酸化用試料とした。多孔質皮膜生成にはエマタール浴(シュウ酸チタン酸カリウム $40\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ -クエン酸 $1\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ -シュウ酸 $1.2\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ -ホウ酸 $8\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、50℃)と、 $0.4\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ リン酸(25℃)を用いた。バリアー型皮膜には $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ホウ酸ナトリウム(25℃)を用いた。生成した皮膜は、飽和塩化第二水銀溶液を用いてA1素地から剝離し、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シンニング(日本電子製JIT-100, 加速電圧3.5kV, ビーム電流0.5mA, 傾斜角度15度)を行い、水平断面を観察した。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成するか、あるいは、試料を樹脂に埋め込み、素地ごとウルトラミクロトームで超薄切片を作成し、垂直断面を観察した。用いた電子顕微鏡は日本電子製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 $5\times 10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2$)である。

3. 実験結果

3.1 エマタール浴中で生成した皮膜の形態

120Vで3分電解し生成した皮膜のイオンシニング後のTEM像(図4.1.1)は直径約300nmの不規則なセル形態を示した。孔は平均直径90nmで、セル形をなぞった不規則な形態であった。アニオン非混入層であるセル境界のバンド¹¹⁾は17nmで、セル壁厚さの16%である。これはリン酸中での皮膜の28%より小さく、シュウ酸での場合(10%)より大きい。ほぼ円形のボイドが3個のセルの接合点に観察された。水平かつ放射状に、セル3重点から孔壁の方向にのびる不規則な形の小さなホールも図4.1.1に矢印で示すように観察された。この様なセル3重点のボイドがシニングの過程で出来たものではないことはシニング技術の確立と多くの事例で証明されている。

わずかに暗いコントラストを持つ酸化物粒子が各々のボイドの中に検出された。図4.1.2はボイドを観察し易いようにアンダーフォーカスで撮影したものである。ボイドの直径は5nmから20nmの範囲であった。

垂直方向でのボイドの分布を明らかにするためにカーボンレプリカ法で破断面を観察すると(図4.1.3)、ボイドはセルの接合線上に50nmから100nmの間隔で並んでいた。これらの事は、ボイドが3つのセルの底の接合部、つまり素地の突起の上で間欠的に起きた反応で作り出された事を意味する。ボイドの形は必ずしも丸くなく、星型のもある。更に、ほとんど垂直にセル壁中に延びた細長いホールが見られたが、これらはイオンシニング断面では図4.1.1の矢印で示した不規則な形のホールとして観察されるだろう。

垂直断面の観察はウルトラミクロトーム法でも観察したが、ボイドはセル3重接合線上にのみ並んでいるため検出は容易ではなく、図4.1.4に示した40V皮膜でようやくボイドを捉えられたが、ボイド中には暗いコントラストの酸化物粒子が存在した。

3.2 電子線照射による結晶化

イオンシニングした皮膜を20万倍以上の高倍率で観察していると、電子線照射の影響によって急速に皮膜の結晶化が進行する。これは高倍率観察では薄い試料

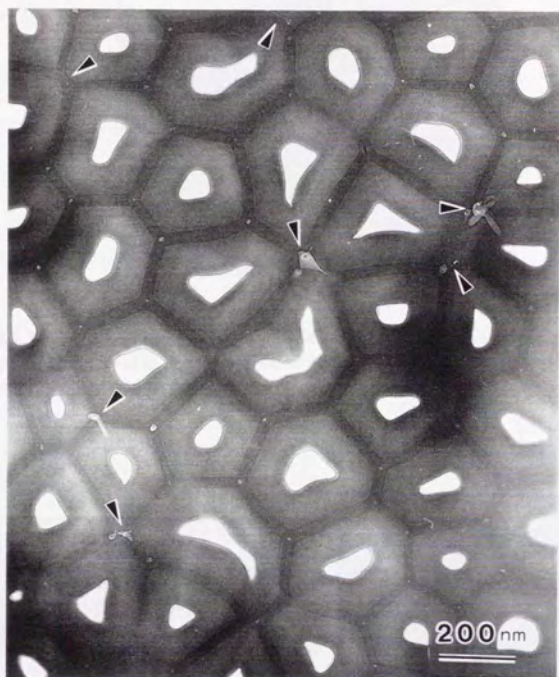


Fig.4.1.1 TEM image of an ion-thinned anodic film formed in Ematal bath (50°C) at 120 V for 3 min. Arrows indicate irregularly shaped voids.

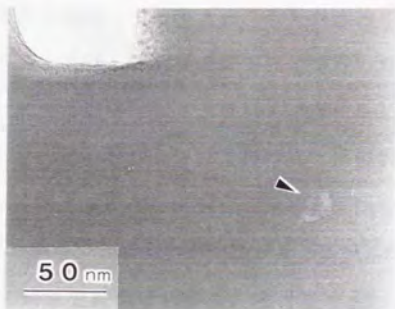


Fig.4.1.2 TEM image (a defocused image) of a circular void at a junction where three cells met in the same film shown in Fig.1. An oxide particle of in dark contrast is observed in each void.

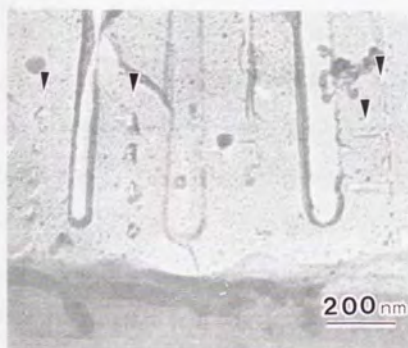


Fig.4.1.3 Replica image of the fracture section of a film formed in Ematal bath (50°C) at 120 V for 60 min. Circular voids which lined on triple polar cell junction lines and other irregularly shaped voids were indicated.

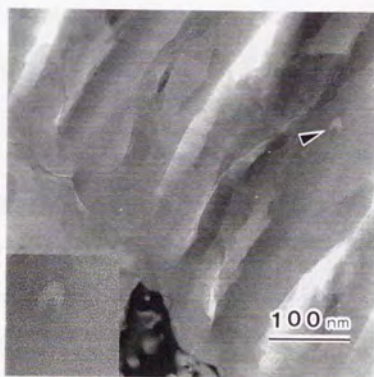


Fig.4.1.4 TEM images of the ultramicrotomed section of a film formed in Ematal bath at 40V for 30 min showing a circular void containing an oxide particle.

に対して電子線の相対的な強度（単位質量当りの）が増加するためである。図4.1.5のTEM像は22万倍で観察し、露光時間1秒で撮影したものである。観察開始時（結晶化開始前）にすでに暗いコントラストの酸化物粒子がどのセル3重点にも存在した（図4.1.2, 図4.1.5 a）。この時点では回折スポットは得られなかった。1分後、ボイドのエッジ部で結晶化し始めた（図4.1.5 b）。初期には結晶の核発生と成長は皮膜のアニオン非混入層のみで進行した（図4.1.5 c）。その後、アニオン混入層まで結晶は成長し、孔付近でも結晶の核発生が起きた（図4.1.5 d, e）。ついには孔の最外層を除いて皮膜のほとんどが結晶化した（図4.1.5 f）。

3.3 リン酸中で生成した皮膜の形態

セル3重点の丸いボイドはエマタール浴中ばかりでなくリン酸中で生成した皮膜にも観察された（図4.1.6）。これらのボイドも暗いコントラストの酸化物粒子を持っていた（矢印A）。セルの3重点から孔壁に向かって水平に延びる細長いホール（クラック状のボイド）はエマタール浴の場合より多く検出された。各々のホールはアニオン非混入層を貫いており、ホールの周りに新たなアニオン混入層を形成していなかった。直径2~3nmの微細なボイドが矢印の示すセル3重点に見られた。細長いホールの幅は15~20nmで、孔壁に近づくほど狭まった。いくつかのものは孔壁で閉じられている。この事実はバリアー層を1/3程度溶解するとPore-filling法で欠陥が検出できるようになった^{2,3)}事と一致する。これらのホールの端は尖っていない。ホールの中に酸化物粒子があるかどうか明らかでないが、単なる空隙の様に見える。このように、これらの丸かあるいは細長いボイドが多孔質皮膜の欠陥であり、バリアー層の不均一溶解の原因であることが明らかになった。エマタール浴とリン酸中で生成した皮膜の丸いボイドと細長いボイドを模式的に図4.1.7に示す。

3.4 素地金属表面の突起に依存したバリアー型皮膜のボイド生成

多孔質皮膜の欠陥の生成はセル3重点=素地アルミニウムの突起に起因するこ

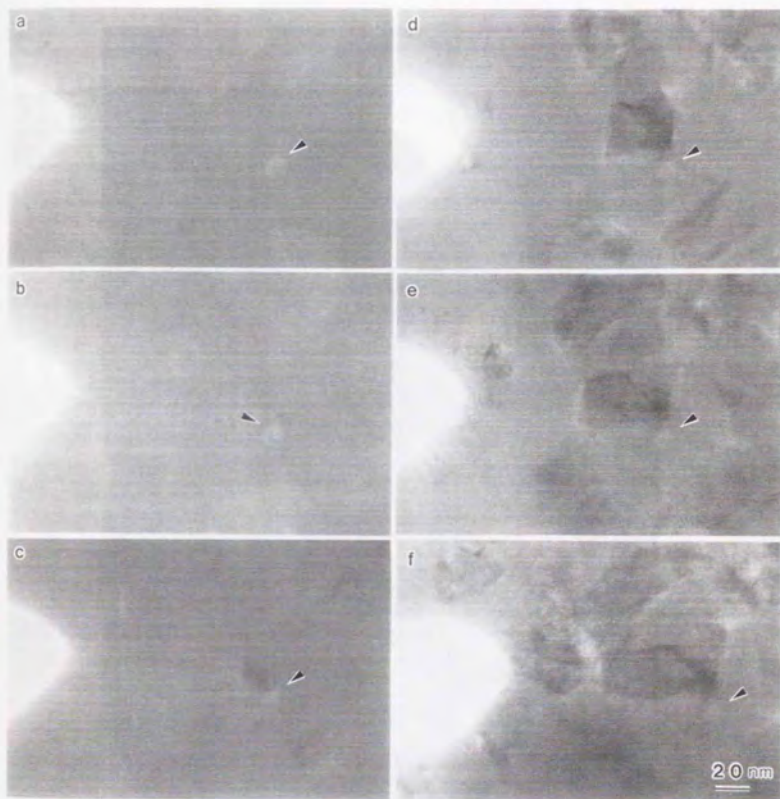


Fig.4.1.5 TEM images of a ion-thinned anodic film formed in Ematal bath (50°C) at 120 V for 3 min after exposure to an electron beam for (a) 0 min, (b) 1 min, (c) 2 min, (d) 6 min, (e) 10 min and (f) 15 min. Arrows indicate a void at a triple polar cell junction.



Fig.4.1.6 TEM image of an ion-thinned anodic film formed in a 0.4 mol dm^{-3} phosphoric acid solution (25°C) at 80 V for 5 min. Arrow A indicates a void including an oxide particle. Other arrows indicate fine voids with the diameter of 2-3 nm at triple cell junctions.

とが分かったが、バリアー型皮膜の場合はあらかじめ存在する素地表面の酸化物に起因すると言われている。バリアー型皮膜における素地突起の役割を見るために、あらかじめエマタール浴で140Vで生成した多孔質皮膜をリン酸-クロム酸混液で煮沸して溶解し、その後ホウ酸アンモニウム溶液中で50A/m²で20Vまでアノード酸化してバリアー型皮膜を得た。図4.1.8に示すように丸いボイドが素地の突起上に成長した皮膜部分に検出された。この皮膜は厚さ30nm程度と考えられるが、ボイドは大きいもので20nmであった。この様にバリアー型皮膜においても素地金属の形状がボイド生成の原因となることが明らかになった。

4. 考察

4. 1 欠陥のタイプの分類

多孔質皮膜のバリアー層で作られる様々な形のボイド（欠陥）は2つに分類されよう。一つは素地の突起上に出来る酸化物粒子を含む丸いボイドで、アニオン非混入層のセル3重点にある。もう一つは空隙状の細長いボイド（ホール）で、孔壁からアニオン混入層と非混入層を貫いてセル3重点に延びている。そして両者ともバリアー層と多孔質層の境界領域で作られる。

以前にも皮膜破断面は観察していたが⁴⁾、ボイドの正確な位置はイオンシニングによる水平断面観察によって始めて明らかにできた。丸いボイドはバリアー層の中心部にもまれにではあるが観察されている⁴⁾。これらバリアー層中心部のボイドは電解液から隔離されているから（皮膜の成長により孔底で溶解されなければ）補修されずに残るだろうが、レプリカ断面やイオンシニング断面でもほとんど観察されない。従って、素地の突起の上は限定された場所ではないが優先的にボイド生成が起こる場所であると言えよう。

4. 2 細長いボイドの生成機構

もし素地の突起で絶縁破壊が優先的に起こるならば、細長いボイド（ホール）の生成は絶縁破壊のドリル効果による瞬間的な溶解あるいは割れによって説明で

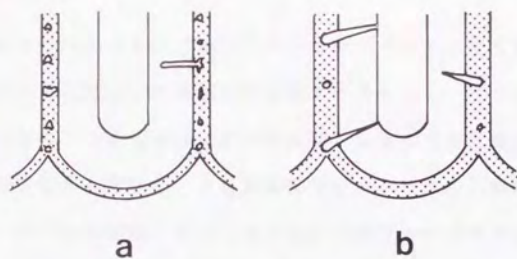


Fig.4.1.7 Schematic illustrations of the vertical section of films formed in (a) Ematal bath and (b) phosphoric acid solution showing circular voids and narrow holes. Shaded areas indicate anion-free layers.

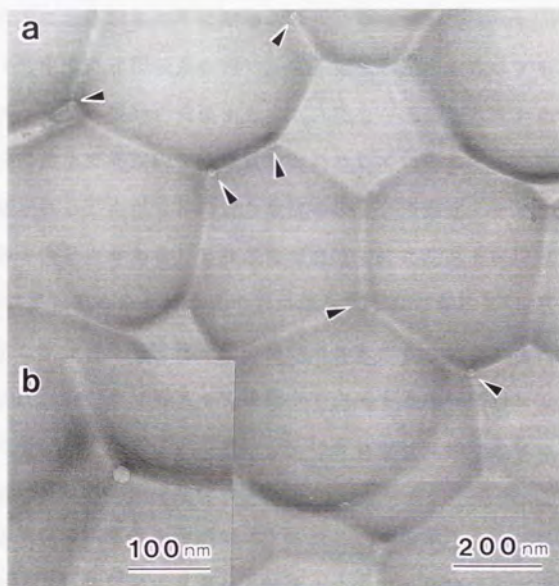


Fig.4.1.8 TEM images of a stripped barrier film formed on a preconditioned aluminum substrate in a 0.1 mol dm^{-3} sodium borate solution (25°C) at 50 A m^{-2} up to 20 V . The barrier film was formed after the removal of a porous film formed in Ematal bath (50°C) at 140 V for 30 min . Arrows indicate voids formed on metal ridges.

きる。素地突起上の円形のボイドや小さな割れ目がバリアー型皮膜の絶縁破壊の優先点であるフロー (flaw) の役割を果たす事も考えられる。クラック生成の直後に (補修される前に) この部分は皮膜の成長にともなって多孔質層へ押し上げられバリアー層の電場から離れる。その結果細長いホールは多孔質層のセル壁に残る。これらの不規則な局部的反応は定常的なセル底での皮膜成長と孔底での溶解に共存して起こるのであろう。図4.1.6の細長いホールの形態は上記の推論を裏付ける。何故なら、ホールの端が孔底で開いていてしかも電場下に残るなら、イオン電流の通過で補修され、部分的にせよアニオンが混入した酸化物で埋められているだろうから。このようなホールはバリアー層の中心部でもでき得るが、この場合は電場の下にあるからすぐに補修される。

エマタール浴中での皮膜成長の際に、電子電流の通過を意味するエレクトロルミネッセンスと電流の振動、表面からのガス発生が観察されている⁴⁾。上記の結果は皮膜生成に微小で局部的な絶縁破壊が共存していることを示唆する。クロム酸皮膜に観察される歪んだセル構造と電流の著しい振動は、セル3重点 (一つのセルには6個の3重点がある) と孔底間での連続的に起きる絶縁破壊で説明される¹⁶⁾。この結果星型の角を持つ孔の形が作られるのであろう^{13,17)}。バリアー層に皮膜の欠けた部分あるいは電導性の高いパスを作るという、多孔質皮膜の絶縁破壊の概念は、Zahaviら¹⁾によって硫酸中で生成する皮膜に対して持ち込まれ論じられているが、その形態はここで論じているものとは幾分異なっている。

4.3 丸いボイドの生成機構

透過電子顕微鏡観察と電子線照射による結晶化挙動から、酸化物粒子は結晶であり、丸いボイドは皮膜が非晶質から結晶化する際の体積収縮によるデッドボリュームの放出できると推定される。これはバリアー型皮膜での欠陥 (ボイドと結晶の生成) と同様である。しかし、何故結晶化するかが明らかでない。バリアー型皮膜のflawはボイドと結晶から成るが、これは前処理による素地表面の酸化物か水酸化物が結晶化の核を提供するためと言われている。多孔質皮膜の場合は、

常に裸の新しい素地面で皮膜が成長するからボイドの生成が結晶化の結果ならば新しい結晶化機構の説明が必要になる。

素地突起上の丸いボイドの生成機構の他の可能な説明は、絶縁破壊に伴うガス発生で作られる小さなクラックであるとか、引っ張り応力による割れ¹⁸⁾であるとか、電歪応力¹⁹⁾等が考えられる。微小な絶縁破壊は細長いホール（クラック）のみでなく丸いボイドも作り得る。絶縁破壊の結果、局所的な高電場と熱の効果で皮膜は結晶化し得ることが知られている^{20,21)}。この様に絶縁破壊はボイド（クラック）も結晶も作り出せる。引っ張り応力が生じて皮膜が割れればこれがボイドに成り得るが、素地突起上にはむしろ厚い皮膜が生成することが示されている²²⁾。電歪応力による割れがSato¹⁹⁾によって述べられているが、この様な種々の応力による割れがもし生じたとしても、これらは単なる空隙であり、ボイド（結晶を含む）そのものと言うより絶縁破壊や電流集中の拠点として働くであろう。

素地金属の形態に依存して結晶性アルミナを生成する推進力になるのは何かが問題だが、例えば熱発生を伴う絶縁破壊の前駆的状況、あるいは微小な絶縁破壊そのものが酸化物の結晶化を引き起こすのかも知れない。

4. 4 種々の皮膜の欠陥形態の違い

電子顕微鏡観察結果から得られた皮膜垂直断面の模式図（図4.1.7）が示すように、リン酸で生成した皮膜には丸いボイドより細長いホールがより多く生じ、エマタール浴では丸いボイドが優先的である。両者の違いはアニオン非混入層の厚さのセル壁厚さに対する割合の違いによると思われる。例えば、クロム酸中で生成するアニオンの混入しない皮膜では欠陥が多く、セル構造も羽毛状と言われるほど著しく不規則である。これに対しアニオンが深部まで進入しているシュウ酸や硫酸で生成した皮膜は、欠陥が少ない³⁾。エマタール浴による皮膜は非混入層の厚さ割合がリン酸の場合より小さく、シュウ酸より大きい。この様に欠陥はアニオンの混入していない純粋なアルミナ層で生成し、成長すると考えられる。

しかしながら種々の皮膜の欠陥のタイプと純粋なアルミナ層の厚さの関係を明らかにするためには、バリアー層におけるアニオン混入のメカニズムと電場の分布に関する更なる検討が必要とされる。

セル壁の不規則構造としてはボイドや細長いホールばかりでなく、孔の枝分かれや停止が同じ皮膜に共存して観察された。孔の枝分かれば、隣接する孔（セル）の成長が何等かの理由（例えば電解液の溶解性の低下や、溶解しにくいバリアー層の生成）で阻害された時、皮膜成長を維持するために必然的に起きる。様々な規則的でない皮膜形態の生成環境（要因）はすべて同一であるが、現れる現象が異なっていると思われる。すなわち、孔の再発生による枝分かれ、結晶化による丸いボイド生成、絶縁破壊による細長いホールの生成と。

素地金属の形態によると思われるボイドの生成はAlwittら²³⁾によって報告されているが、彼らは素地突起上のバリアー皮膜にできた空隙をartifactと考えてしまった。この論文で観察したボイド生成は（素地表面の酸化物の影響を持たないで成長する多孔質皮膜なのであるから）、素地の突起上に優先的に起こる電気的効果によって生成したと考えられる。以前に観察されていたバリアー型皮膜のボイド（flaw）とここで観察したボイドとの違いと類似性を、この論文での手法を用いて更に検討している。素地の突起に起因して生ずるバリアー型皮膜中のボイドの生成挙動を続いて報告する予定である。

5. 結論

1) 高純度アルミニウム上に生成する多孔質アノード酸化皮膜の欠陥の実態がイオンシニングの技術を適用することで明瞭になった。欠陥はアルミニウム素地の突起上でアニオン非混入層にできる丸いボイドと、セル3重点から2層を横切って孔壁方向に延びる細長いホール（クラック状のボイド）の、二つのタイプに分けられた。

2) 丸いボイドは暗いコントラストを示す酸化物粒子を含んでいた。電子線照

射による結晶化は必ずこのボイドの縁から始まった。

3) リン酸中で生成した皮膜は丸いボイドより細長いホールが多く観察され、エマタール浴では丸いボイドが優勢であった。

4) 丸いボイドはあらかじめ突起をつけた素地の上に成長したバリアー型皮膜にも検出された。このように丸いボイドは表面酸化物でなく素地表面の形態に起因して生成した。

5) 丸いボイドは結晶化に伴う酸化物の体積収縮によるもので、素地の形態に強く依存して起こり、熱を生ずる例えばグーロー放電のような何等かの電気的効果によって皮膜が結晶化すると推定される。

6) 細長いホールの生成は、金属素地の突起と孔底間での微小な絶縁破壊によるドリル効果で瞬間的にえぐられたためと説明できる。

文献

- 1) J. Zahavi, M. Metzger; J. Electrochem. Soc., 119, 1479 (1972)
- 2) S. Ono and T. Sato; Abstract 38, p. 115, The Electrochemical Society Extended Abstract, Vol. 81-1, Minneapolis, MN, May 10-15, 1981
- 3) 小野幸子, 馬場宜良, 佐藤敏彦; 第76回金属表面技術要旨集 (1987) p. 130~134
- 4) S. Ono, T. Sato; Proceedings of INTERFINISH'80, p. 287 (1980)
- 5) 川口朋子, 小野幸子, 佐藤敏彦, 増子昇; 表面技術, 41, 690 (1990)
- 6) Vermilyea; J. Electrochem. Soc. 100, 250 (1963)
- 7) G. E. Thompson, K. Shimizu, G. C. Wood; Nature, 286, 471 (1980)
- 8) R. S. Alwitt, C. K. Dyer; Electrochim. Acta; 23, 355 (1978)
- 9) C. Crevecoeur and H. J. de Wit; J. Electrochem. Soc., 134, 808 (1987)
- 10) C. K. Dyer, R. S. Alwitt; Electrochim. Acta, 23, 347 (1978)
- 11) G. E. Thompson, R. C. Furneaux, G. C. Wood; Corros. Sci., 18, 481 (1978)

- 12) S. Ono, H. Ichinose, T. Kawaguchi and N. Masuko; Corros. Sci., 31, 249 (1990)
- 13) 小野幸子, 市野瀬英喜, 川口朋子, 増子昇; 軽金属, 40, 780 (1990)
- 14) 小野幸子, 市野瀬英喜, 川口朋子, 増子昇; 表面技術, 41, 1181 (1990)
- 15) S. Ono, H. Ichinose and N. Masuko; Corros. Sci., 33, 841 (1992)
- 16) 小野幸子, 千秋秀一, 佐藤敏彦; 金属表面技術, 26 (1975) 456
- 17) 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, 1361 (1989)
- 18) D. J. Arrowsmith, E. A. Culpan, R. J. Smith; Symposium on Anodizing Aluminum, p. 17, Birmingham, England (1967)
- 19) N. Sato; Electrochim. Acta, 16, 1683 (1971)
- 20) J. Yahalom, J. Zahavi; Electrochim. Acta, 15, 1429 (1970)
- 21) K. Shimizu, G. E. Thompson, G. C. Wood; Thin Solid Films, 81, 39 (1981)
- 22) G. E. Thompson, R. C. Furneaux, G. C. Wood, J. A. Richardson, J. S. Goode;
Nature, 272, 433 (1978)
- 23) R. S. Alwitt, C. K. Dyer, B. Noble; J. Electrochem. Soc., 129, 711 (1982)

第2節 素地の表面形状に起因して 生成するボイドと結晶性アルミナ

1. 緒言

アノード酸化により生成するアルミナは通常非晶質である。しかし、アルミニウム素地をあらかじめ加熱したり¹⁾、熱水で処理すると²⁾結晶性皮膜が得られる。バリアー型皮膜のボイドと結晶性アルミナから成る欠陥 (flaw) は電解液温度が高い場合や³⁾、脱脂などの前処理をしない素地を使用した場合⁴⁾にしばしば現れる。このボイドはアルミナが非晶質から結晶に転移する際の体積収縮のためにできるとされている^{5,6)}。そしてあらかじめ素地表面に存在する酸化物や水和物が非晶質アルミナの結晶化の核を提供すると考えられている。このような結晶化皮膜は電解コンデンサーにおいて重要な役割を持っている。

多孔質皮膜では、3個のセルが接している3重接合点、つまりセル底で素地が突起になっている部分の上に、酸化物粒子を一つ内包する球形のボイドが生成する⁷⁾。6角セルの凹凸形状を持つ素地上に生成するバリアー型皮膜にも金属の突起の上には球形のボイドができる⁷⁾。もし素地の突起の上のボイドが結晶化の結果生成するのならば、素地の表面形状に依存する結晶化メカニズムの説明が新たに必要である。この論文の目的は、アノード酸化皮膜の結晶化メカニズムを解明するために重要な意味を持つ、上記のボイドと酸化物粒子の構造を明らかにすることである。

2. 実験方法

高純度アルミニウム板 (99.99%) を1:4の60%過塩素酸-エタノール混合溶液 (10℃) 中で電解研磨した。アルミニウム板は $0.4\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ リン酸 (25℃) 中で80Vで10分アノード酸化した後、皮膜のみを5%リン酸-2%クロム酸混液中で10分煮沸して溶解し、6角セルの凹凸を持つ素地を作った。バリアー型皮膜は

$0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ホウ酸アンモニウム (25℃) 中で $50\text{A}/\text{m}^{-2}$ で所定の電圧まで定電流電解した。生成した皮膜は飽和塩化第二水銀溶液を用いて A1 素地から剝離し、観察した。また垂直断面の観察には、試料を樹脂に埋め込み、素地ごとウルトラミクロトームで超薄切片を作成した。用いた高分解能電子顕微鏡は日本電子製 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) である。排気系は従来の拡散ポンプをクライオポンプに替えて残留有機物ガスによる試料の汚染を避けた。

3. 結果と考察

上記のように作成した皮膜の剝離後の TEM 像は、3 個のセルの接合点すなわちアルミニウム素地の突起上に、明るいコントラストで見える丸いボイドが優先的に生成することを示した (図 4.2.1)。生成電圧が 30V 以上になると各々のボイドの中に 1 個の酸化物粒子が存在することが明瞭に観察された。生成電圧が上昇すると、多くのボイドは大きくなるが、あるものは小さいままに留まった。6 角セルの凹凸は電圧の上昇と共にアノード酸化の素地金属に対するレベリング効果⁹⁾によって失われた。

これらのボイドは気泡の様に球形であった (図 4.2.2)。40V で生成した皮膜のボイドの平均直径は 25nm で、皮膜厚さ (約 52nm) の半分程度である。図 4.2.3 に示すようにボイドは 3 重構造を持つ。球形の空隙の中に酸化物粒子があり、さらにその中心部は微結晶による電子線の Bragg 反射のためにより暗いコントラストを示した。中心の 3nm 程度の微結晶の格子像は 0.197nm の面間隔を示し、 γ -アルミナの (400) 面に対応した。この様にして加熱も水和処理もしていない素地上の薄い皮膜に結晶性アルミナが生成することが確認された。しかし酸化物粒子が全部結晶なのか部分的に結晶なのかは明かでない。

上記の電子顕微鏡観察は照射による試料の結晶化を避けるために電子線のビー

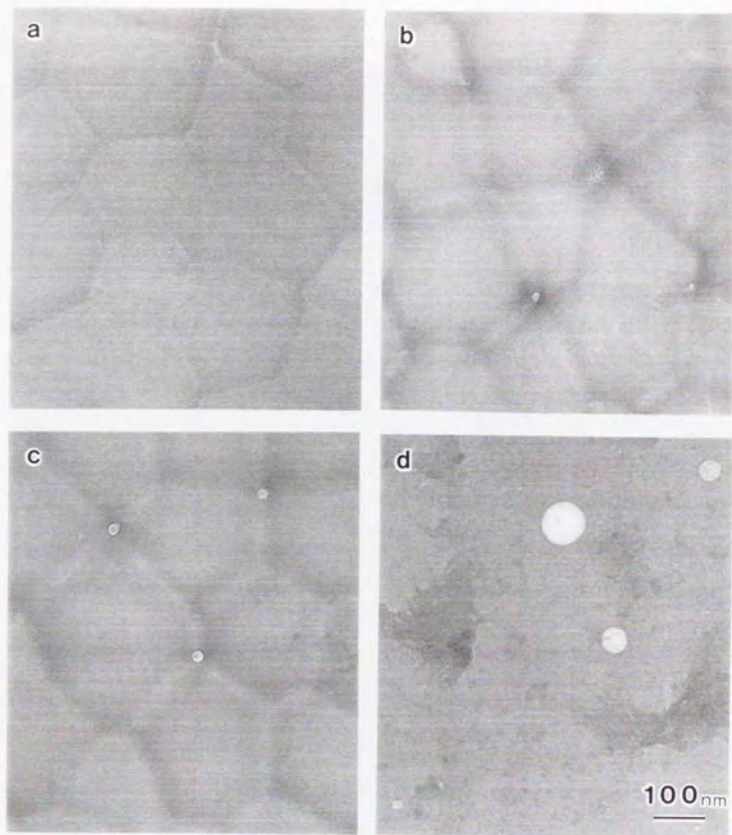


Fig.4.2.1 TEM images of a stripped film formed on a ridged aluminum substrate which has hexagonal cellular topography in a 0.1 mol dm^{-3} ammonium pentaborate solution (298 K) at constant current density of 50 A m^{-2} up to (a) 10 V, (b) 20 V, (c) 30 V and (d) 160 V.



Fig.4.2.2 High resolution images of a spherical void formed at 40V. (b) shows lattice images of (400) planes of γ -alumina in the center of the oxide particle.

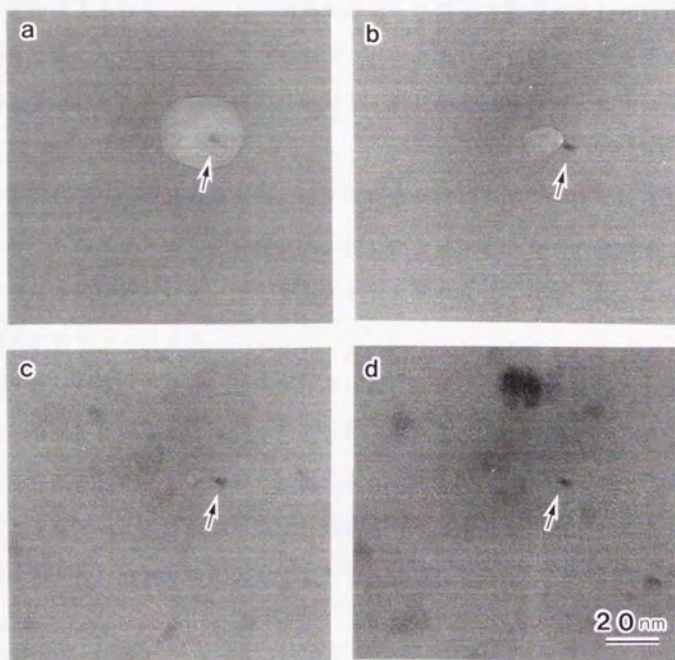


Fig.4.2.3 Contraction of a void followed by strong electron irradiation of the anodic film which is the same as shown in Fig.2. Arrows indicate the crystal in the void which did not change after irradiation, while the bulk of the film was crystallized.

μ電流を最少にするよう注意深く行った。

この結晶性酸化物がアノード酸化前の金属の突起上に生成した水和物に起因する可能性が考えられる。しかし、同じ形態をした酸化物粒子を含む球形のボイドは多孔質皮膜のセル3重点にも生成され、しかも多孔質皮膜は素地表面の不純物の影響は受けない。それ故、球形のボイドと酸化物粒子が表面水和物に関連してできたとは考えにくい。

皮膜を強い電子線で照射した時、ボイドは急激に縮小した(図4.2.3)。照射後、分散した結晶性アルミナが現れた。図4.2.3に示されたようにボイド中のオリジナルな結晶は照射によってもその大きさと形が変化しなかった。この結果はAlwittの示唆⁹⁾と一致する。

観察されたボイドの中の結晶性アルミナは、素地突起上の高電流による高電場と熱発生の効果によって作り出されると考えられる。ここではアノード酸化電圧は低く、電圧の目に見える振動も観察されなかったが、Crevecœurとde Wit¹⁾が観察したような微小な絶縁破壊も同様な効果を持つであろう。球形のボイドは皮膜中に埋め込まれた酸素ガスによってできると推定される。

4. 結 論

凹凸を持つアルミニウム素地に成長したバリヤー型皮膜は素地の突起の上に球形のボイドが生成した。このボイドはおそらく酸素ガス発生のためにできる。生成電圧30V以上では各々のボイドに酸化物粒子が認められた。電圧の上昇と共にボイドは成長した。結晶性アルミナは素地の突起上で優先的に起こる微小な絶縁破壊に伴う高電流密度と熱発生によって生成すると推定される。

文 献

- 1) C. Crevecœur and H. J. de Wit; J. Electrochem. Soc., 134, 808 (1987)
- 2) R. S. Alwitt; J. Electrochem. Soc., 114, 843 (1967)

- 3) G.A.Hutchings, C.T.Chen, J.Electrochem.Soc., 133,1332(1986)
- 4) G.E.Thompson, K.Shimizu, G.C.Wood; Nature, 286,471(1980)
- 5) T.Kudo, R.S.Alwitt; Electrochim.Acta, 23,355(1978)
- 6) C.K.Dyer, R.S.Alwitt; Electrochim.Acta, 23,347(1978)
- 7) S.Ono, H.Ichinose and N.Masuko;J.Electrochem.Soc.138,3705(1991)
- 8) 清水健一, 小林賢三; 表面技術, 42,(1991)
- 9) R.S.Alwitt, C.K.Dyer, B.Noble; J.Electrochem.Soc., 129,711(1982)

第5章 高分解能電子顕微鏡観察と 電子線照射による皮膜の結晶化

第1節 クロム酸中で生成する皮膜の 格子像観察

1. 緒言

アルミニウムアノード酸化皮膜の内部構造に関しては、X線的には非晶質であるが、ある程度の規則性を持つ γ -アルミナに近い構造であることが、電子線回折¹⁾をはじめ様々な解析法によって示されている。蛍光X線²⁾と示差動径分布³⁾の解析からは皮膜中のアルミニウムに対する酸素の配位数は4配位と6配位の混合であることが示されたが、これはスピネル構造（面心立方）である γ -アルミナと良く一致する。また、EXAFS⁴⁾、EXELFS⁵⁾による解析結果からは、皮膜のAl-O結合距離は0.189nmであり、結晶化した γ -アルミナと同様な値であることから、両者は近似の構造を持つと推定された。しかしアノード酸化皮膜の高分解能電子顕微鏡による観察は現在緒に着いたところであり報告例は少なく⁶⁾、特に多孔質皮膜についての検討はなされていなかった。高分解能電子顕微鏡法は、今まで大まかに非晶質と呼ばれていた物質の構造に規則的な格子の並びが含まれている場合のある事を明らかにするなど^{7) 8)}、局所構造の解析を行えるのが特色である。この手法を多孔質アノード酸化皮膜に適用することで、内部構造、特にナノメーター・オーダーでの局所組織に関する情報を得ることができると考えて実験を行った。

2. 実験方法

アルミニウム板（純度99.99%，20×25×0.5mm）の前処理は、60%過塩素酸-エタノール液（混合比1:4）中で電解研磨を施した後、5%リン酸-2%クロム酸

混液中で10分間煮沸して表面皮膜のみを溶解し、アノード酸化に供した。電解液は多孔質皮膜を生成する $0.3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ CrO_3 (40℃) とし、60Vで120分間アノード酸化した。皮膜は飽和塩化第二水銀溶液中で剝離し、銅の単孔メッシュに固定した後、表面側とバリアー層側の両面からアルゴンによりイオンシニング（日本電子製JIT-100 Ion Thinner, 3.5kV-0.5mA）した。電子顕微鏡観察は日本電子製JEM-200CX（改良型）により加速電圧200kVで行った。

3. 実験結果

図5.1.1は皮膜を直接倍率（a）1.3万倍及び（b）13万倍で観察したもので、アノード酸化皮膜に特徴的な網目状の多孔質構造を示している。孔径は50nm～60nm程度であり、孔の形は不規則で、孔壁に凹凸を持つ。これは硫酸、シュウ酸、リン酸の各水溶液中で生成する他のアノード酸化皮膜の孔の形がより円形であるのと対照的で⁹⁾、以前に報告したクロム酸皮膜の断面SEM像¹⁰⁾とも一致した。クロム酸水溶液中でのアノード酸化においては、皮膜が成長する際に微少な絶縁破壊とその修復が起きていることが示されているが¹¹⁾、この様な不規則な反応を伴うことによって孔の形が不規則になるのであろう。

図5.1.2は、直接倍率23万倍で観察した場合で、右方に近接した2個の孔が（この部分は1本の孔が2本に枝分かれした直後の部分である）、左方に別の孔の一部が見られる。孔壁近辺がアモルファス構造であるのを除けばほぼ全体に格子像が観察される。孔と孔の間（写真中央部）は直径100nm以上の大きな結晶粒である。

皮膜の電子線回折では、測定部位によって結晶化の程度が異なる結果が得られた。図5.1.3に種々の部分で得られた電子線回折パターンを示すが、（a）では非晶質を示すハロー、（b）では回折強度の高い面のみからの回折スポットが得られ、（b）～（d）の順に多くの格子面からの回折の寄与が増加した。表1に図5.1.3の（b）及び（d）から求めた格子間隔と、ASTMカードに示された

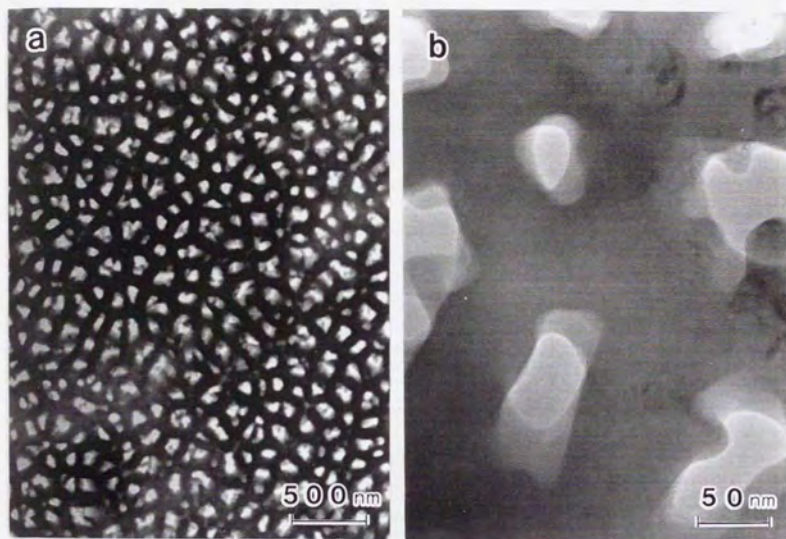


Fig.5.1.1 TEM images of ion thinned film formed in 0.3 mol dm^{-3} chromic acid (40°C) at 60 V for 120 min. (a) Direct magnification : $\times 13000$, (b) Direct magnification : $\times 130000$



Fig.5.1.2 Lattice images of the ion thinned film formed in chromic acid.

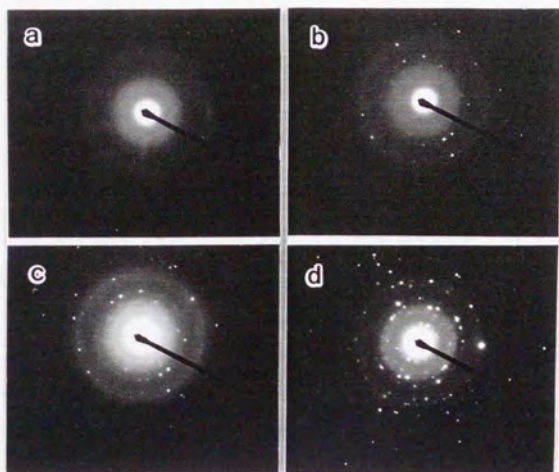


Fig.5.1.3 Diffraction patterns obtained from several different areas.

Table 5.1.1 Identification of the anodic film by diffraction patterns shown in Fig.3 (b, d).

observed		γ -Al ₂ O ₃ from ASTM		
d (Å)		d (Å)	I	hkl
b	d			
	4.61	4.56	40	111
	3.26	—	—	—
	2.82	2.80	20	220
2.45	2.39	2.39	80	311
	2.28	2.28	50	222
1.99	1.97	1.977	100	400
	1.53	2.520	30	511
1.39	1.39	1.395	100	440
	1.20	—	—	—
1.14	1.14	1.140	20	444
0.99	1.01	0.989	10	800
0.88	0.89	0.884	10	840
0.80	0.80	0.806	20	844

γ -アルミナの格子間隔、回折強度、及び指数を示した。両者はほぼ一致したが、観測された値の中には回折強度は弱い 0.326nm と 0.12nm のように γ -アルミナに見られないものもあり、おそらく多くの結晶形を持つ γ -アルミナのなかで γ 以外のアルミナの結晶が混在しているためと思われる。図5.1.2の中央部分に観察される大きな結晶粒の面間隔は 0.45nm であり、面心立方構造である γ -アルミナの(111)面に相当する。電子ビーム方向に対してある結晶面が平行になっている場合にその面が格子像として結像するから、上記の大きな結晶粒は(111)面がビーム方向に平行になっている事を示す。

図5.1.4は、図5.1.2右下の深い切れ込みを持つ孔付近を拡大したもので、観察される格子間隔をともに示す。

図5.1.5は皮膜の別の部分で、 0.24nm 、 0.28nm 、 0.45nm の格子間隔と指数及び各格子面のなす角度を図5.1.示したが、面心立方構造である γ -アルミナの理論値に一致している。一方、図5.1.5左側に観察された格子間隔 0.39nm は γ -アルミナには含まれない。この部分の帰属についてはこの写真のみからは断定できないが、電子線回折で得られた γ -アルミナ以外の面間隔と同様、異なる結晶形のものの混在のためと考えられる。

得られた格子像を注意深く観察すると、全体的にきれいな結晶として見えても格子の乱れた部分がかなり含まれていることがわかる。図5.1.6に示した格子像は、左上部の明るい部分が孔の近傍であり、格子はかなり乱れていて非晶質構造であることを示しているが、図の中心部では規則的な格子((111)面、(222)面、(220)面を表示)と乱れた部分が数個の単位胞のオーダーで入り組み混在している。

4. 考察

高分解能電子顕微鏡観察において格子が乱れて観察されるのは、非晶質である場合と、観察条件により結晶にも係わらず格子像を結ばない場合とがあるが¹²⁾、図5.1.6の場合は前者と考えるのが自然であろう。アモルファス物質の構造に関

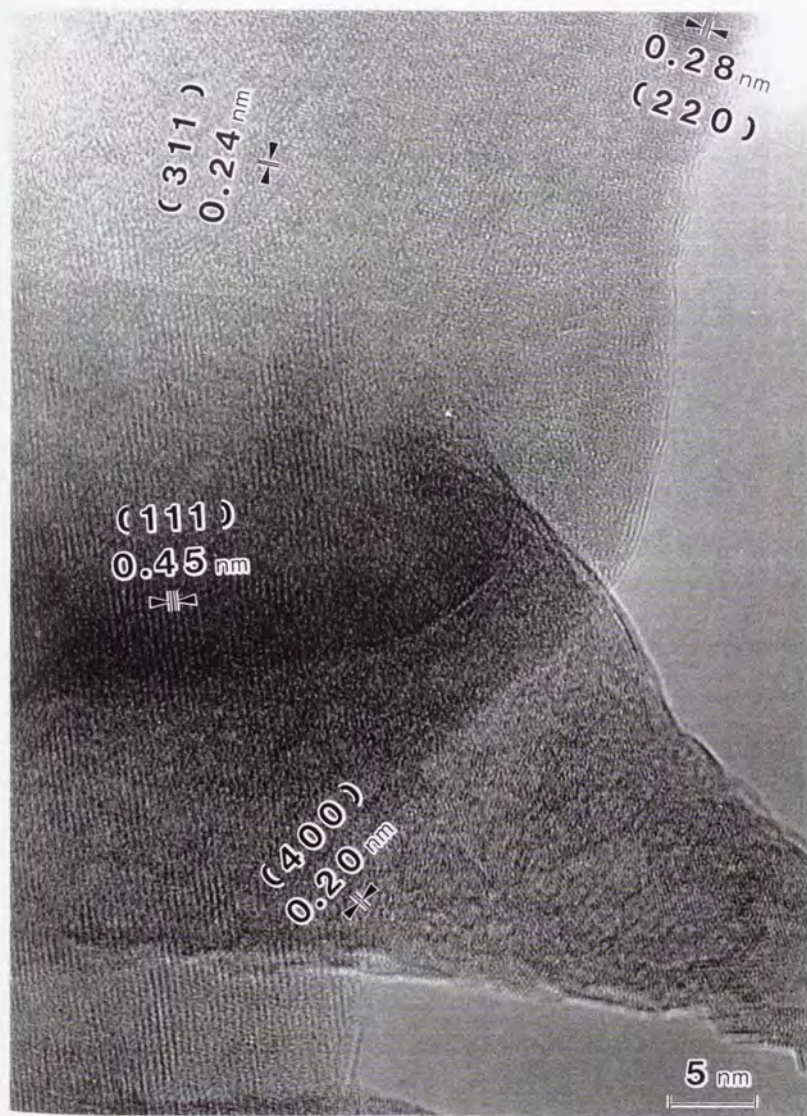


Fig.5.1.4 Lattice images of the ion thinned film formed in chromic acid.

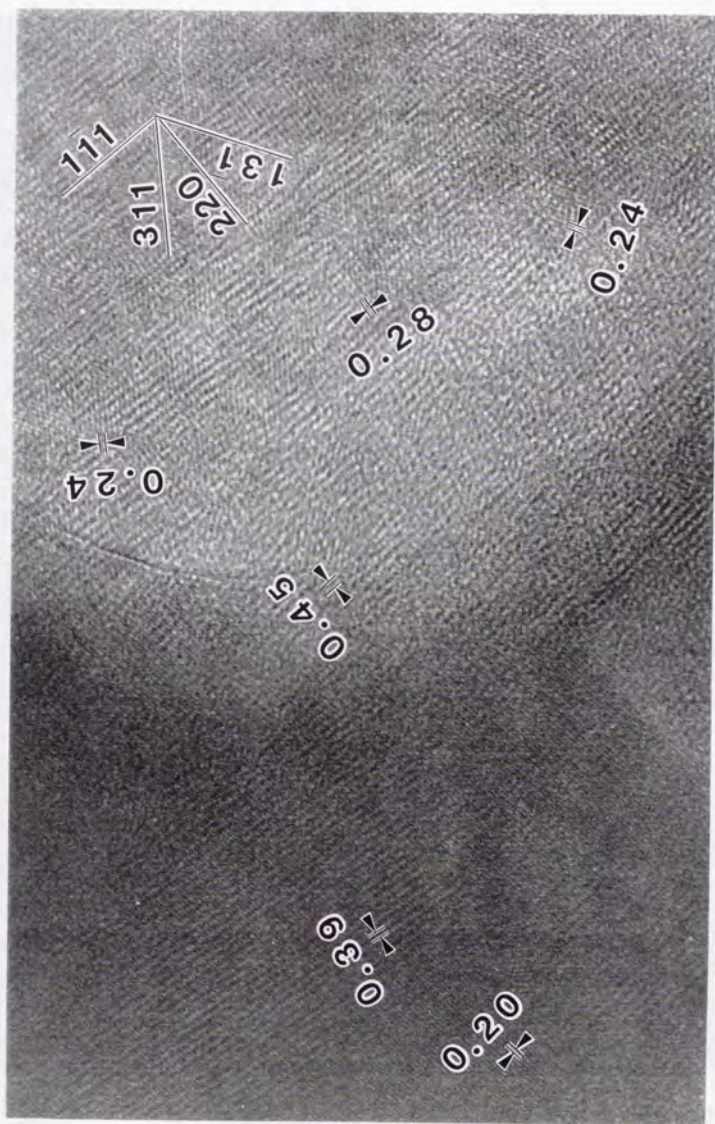


Fig.5.1.5 Lattice images of the ion thinned film formed in chromic acid indicating lattice distances, indices and angles between lattice planes.

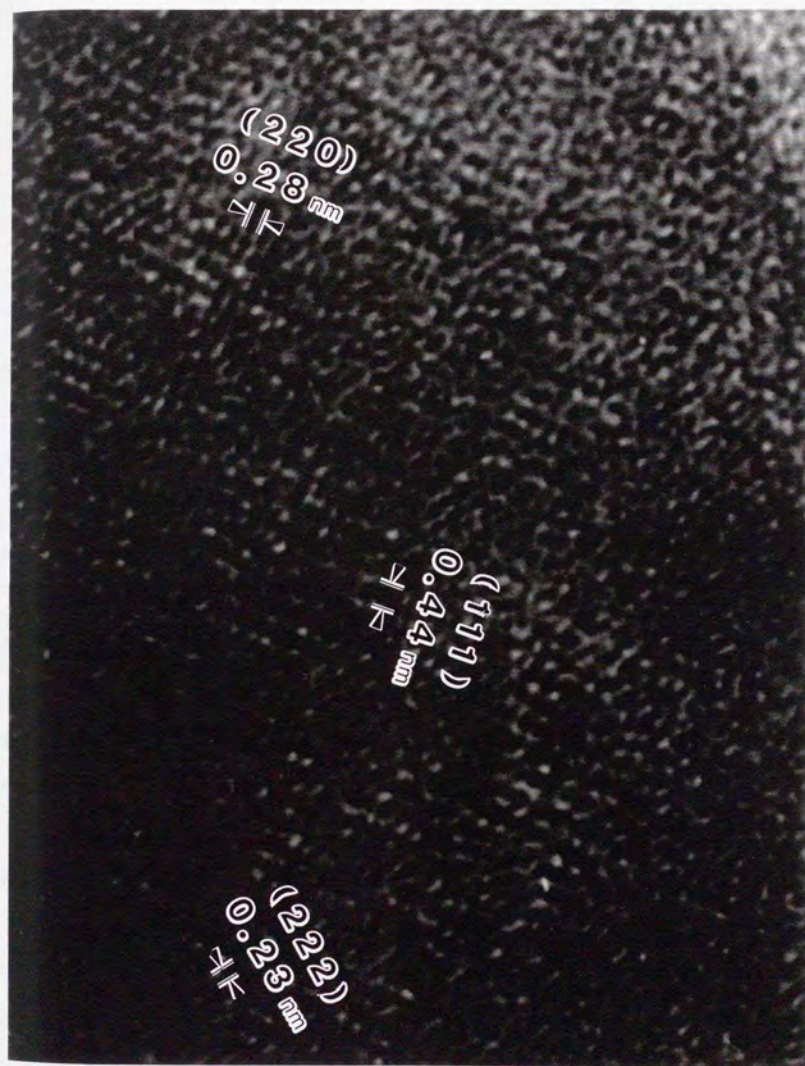


Fig.5.1.6 Lattice images of the ion thinned film formed in chromic acid showing the mixture of ordered and disordered structure.

しては、網目構造モデル¹³⁾、微結晶モデル¹⁴⁾あるいはDRPモデル¹⁵⁾などいくつかの説があり未だ明確ではない上に、高分解能電顕観察結果も試料調製の履歴や照射の影響などにより変化する可能性があるので、ここで得られた観察結果に対する解釈も速断はできないが、図5.1.6は皮膜中に格子の規則性のある部分と乱れた部分が混在することを示していると考えられるのではないだろうか。

非晶質のアノード酸化皮膜も強い電子ビーム下に長時間さらしていると結晶化することが報告されている。この事は、高分解能電子顕微鏡観察の場合、電子線損傷として問題になるのが多くは格子欠陥の生成や照射による結晶の破壊（非晶質化）^{16), 17)}であるのに対照的である。多孔質皮膜については高橋ら¹⁾、Thompsonら¹⁸⁾の報告がある。バリアー型皮膜についてはAladjemら¹⁹⁾が、Al, Ta, Nb, W 等バルブメタルの非晶質皮膜の電子ビームによる結晶化を検討し、通常の非晶質から結晶質への熱転移（非晶質のアルミニウムアノード酸化皮膜は900℃で結晶化しγ-Al₂O₃になる）が電子ビームの下でより低い温度で進行するためと考えた。その後、電子線照射によるAlアノード酸化皮膜の結晶化がアニオン非混入層で優先的に起こることから、混入の深さを検出するために利用されたが²⁴⁾、結晶化過程に対する詳細な検討はなされていない。試料に対する電子線の影響は電子線のエネルギー付与と加熱の効果がある。電子線照射による試料温度上昇に関して、Calbickら²⁵⁾はTa酸化物の場合通常の観察では50℃以下だが、照射条件により数百度まで上昇するとしている²¹⁾。その後、電子線照射によるアルミニウムアノード酸化皮膜の結晶化がアニオン非混入層で優先的に起こることから、混入の深さを検出するために利用されたが²⁴⁾、結晶化過程に対する詳細な検討はなされていない。

高分解能観察を可能にするため行うイオンシニングが試料に及ぼす影響について見ると、シニング中の温度上昇と、結晶性物質の観察においては格子欠陥が作られること（時には結晶の非晶質化）が問題になっている。アノード酸化皮膜の場合、ミクロトーム法と比較して現在までの検討では大きな損傷は現れていない

と思われるが、どのような影響があるのか今後も注意深く見て行く必要がある。

多孔質皮膜の中でもクロム酸水溶液中で生成する酸化皮膜は、その生成時に絶縁破壊とその修復を伴っており¹¹⁾、局部的にかなりの高温になっていることが考えられる。またこの皮膜は電解液からのアニオン混入がほとんどなく純粋のアルミナに近いことから²³⁾、硫酸、シュウ酸など他の電解液で生成された皮膜よりも構造の規則性が高いものとなる条件を備えているが、電子ビームによる結晶化の影響も考慮する必要がある。現在検討を進めている。しかしながら、図5.1.6に示したような微少なオーダーでの結晶質と非晶質との混在に関しては、電子線による結晶化が起きていたとしても皮膜全体への電子線の効果は均等であることから、元々の皮膜に規則性の異なる部分が混在していた事を反映した結果ではないかと考えられる。

5. 結 論

クロム酸水溶液中でAlをアノード酸化して得られた多孔質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た結果、次の事が明らかになった。

1) 電子線回折の結果から、皮膜に結晶化度の異なる部分が混在している事を認めた。

2) 結晶性部分の電子線回折パターンから、皮膜は γ -アルミナと同定された。格子像から測定された面間隔及び各格子面のなす角度もこれを裏づけたが、一方、 γ -アルミナに一致しない面間隔も測定され、異なる結晶形が少量混在していると考えられた。

3) 格子像の観察から、皮膜の孔付近は非晶質構造と考えられ、また全体的には微少なオーダーで規則的な格子の部分と乱れた部分が混在していると推定された。

文献

- 1) 高橋俊郎, 長野年宏, 和田健二, 鈴木康史, 田賀井秀夫, 木村脩七;
金属表面技術, 23, 700(1972)
- 2) 高橋俊郎, 長野年宏, 池が谷正志, 田賀井秀夫; 金属表面技術,
21, 612(1970)
- 3) Y. Oka, T. Takahashi, K. Okada, S. Iwai; J. Non-Cryst. Solids, 30, 349(1979)
- 4) S. M. EL-Mashri, R. G. Jones, A. J. Forty; Phil. Mag. A, 48, 665(1983)
- 5) A. J. Bourdillon, S. M. EL-Mashri, A. J. Forty; Phil. Mag. A, 49, 341(1984)
- 6) G. E. Tompson, G. C. Wood, J. O. Williams; CHEMTRONICS, 1, 125(1986)
- 7) H. Ichinose, Y. Ishida; SCRIPTA Met., 19, 418(1985)
- 8) T. Suzuki, H. Ichinose, E. Aoyagi; J. J. Appl. Phys., 23, 585(1984)
- 9) 小野幸子, 馬場宣良, 和田健二, 和田一洋; 第79回表面技術講演大会
要旨集, p. 238
- 10) 小野幸子, 佐藤敏彦; 金属表面技術, 33, 256(1982)
- 11) 小野幸子, 千秋秀一, 佐藤敏彦; 金属表面技術, 26, 456(1975)
- 12) 市野瀬英喜; 日本金属学会会報, 25, 24(1986)
- 13) W. H. Zachariasen; J. Am. Chem. Soc., 54, 3841(1932)
- 14) J. T. Randall, H. P. Rooksby, B. S. Cooper; J. Soc. Glass Tech.,
14, 219T(1930)
- 15) J. D. Bernal; Proc. Roy. Soc., London, A280, 299(1964)
- 16) 木下智見; 日本原子力学会誌, 28, 1009(1986)
- 17) 例えば松井良夫; 日本結晶学会誌, 24, 165(1982)
- 18) G. E. Tompson, R. C. Furneaux, G. C. Wood; Corr. Sci., 18, 481(1978)
- 19) A. Aladjem, D. G. Brandon, J. Yahalom, J. Zahavi; Electrochim. Acta,
15, 663(1970)
- 20) C. J. Calbick, N. Schwartz; Trans. Natl. Vacuum Symp., 9, 81(1962)

- 21) L.W.Hobbs; Introduction to Analytical Electron Microscopy,
(Ed.by J.J.Heren et al) p.447, (Plenum Press)
- 22) K.Shimizu, G.E.Thompson, G.C.Wood; Thin Solid Films, 77,313(1981)
- 23) G.E.Tompson, G.C.Wood, R.Hutchings; Trans.Inst.Metal Finish.,
58,21(1980)

第2節 種々のアノード酸化皮膜の 電子線照射による構造変化

1. 緒言

最近、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観察が行われるようになったが、電子線照射が皮膜に与える影響について系統的な検討は行われていない。一般に電子線照射損傷としては、格子欠陥の生成や結晶の非晶質化の問題が知られている。皮膜の高分解能観察のためには試料を薄くし、高倍率で観察するため、電子線の試料に対する影響は相対的に大きくなると考えられる。今後増加するであろう高分解能電子顕微鏡観察のためにもアノード酸化アルミナのような準安定な酸化物が照射によってどんな影響を受けるかを明らかにしておく必要がある。

クロム酸中で生成した皮膜をイオンシニングし、高分解能電子顕微鏡で観察して得られた格子像と電子回折像について前節で報告した¹⁾。クロム酸中で生成した皮膜は電解液中のアニオンをほとんど含まない純粋なアルミナから成るが、典型的な多孔質皮膜にはアニオンが数%から10%程度混入している硫酸あるいはリン酸中で生成した皮膜が工業的にはより多く使用されている。ここでは、電解研磨した高純度アルミニウム上にクロム酸、硫酸、リン酸の代表的3種の電解液中で生成した多孔質皮膜を、イオンシニングにより超薄切片（水平断面）とし、皮膜に混入した水やアニオン含量との関連を考慮に入れて検討した。

2. 実験方法

試料としては99.99%のA1板（ $25 \times 20 \times 0.5$ mm）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。アノード酸化には $0.3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ クロム酸水溶液（40℃） $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硫酸水溶液（20℃）、および $0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ リン酸水溶液（25℃）の3種

類の電解液を用いた。生成した皮膜は飽和塩化第二水銀溶液を用いてAl素地から剝離し、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（加速電圧200kV）の改良型である。

3. 実験結果と考察

3.1 クロム酸水溶液中で生成した皮膜

図5.2.1は $0.3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ クロム酸水溶液中で60Vで120分間生成し、剝離した後、にイオンシニングした皮膜の高分解能TEM像である。クロム酸皮膜は枝分かれ構造を持つため水平断面で観察すると孔は図の様な複雑な形状を見せる。孔壁近辺を除いてほぼ全面が結晶であり、格子像が観察されている。図5.2.1(b)は(a)の黒枠で示した部分の高倍率写真で、格子間隔と各格子面のなす角度を図示した。孔壁付近はアモルファスであり、また格子部分もよく見ると乱れた部分をかなり含んでいることが分かる。電子線回折と格子像の観察から、皮膜は γ -アルミナと考えられた。

しかし、アノード酸化皮膜は電子線により結晶化することが言われているため、電子線照射による影響を次に検討した。クロム酸皮膜は電子線回折結果から観察部位によって結晶化の程度が異なるように考えられたので¹⁾、安定なアモルファス部分を注意深く選び、強い電子線（通常の観察の場合の約4倍の強度。以後、電子線照射はこの強度で行った。）にさらした。図5.2.2に照射時間による電子線回折パターンの変化を示す。照射2分後に（400）面および（440）面からのスポットが現れ、照射時間と共に回折点は増加した。6分後にはASTMカードに示される γ -アルミナの全ての格子面からのスポットが観察された。TEM像の変化を見ると、2分後に孔壁から離れた部分に結晶格子像が現れ、それが次第に成長し、孔壁方向に広がると言う過程を見せた。図5.2.3に孔壁の方向に結晶が成長する様子を示す。8分後には孔壁のごく近傍を除いて全面が結晶化した。ク

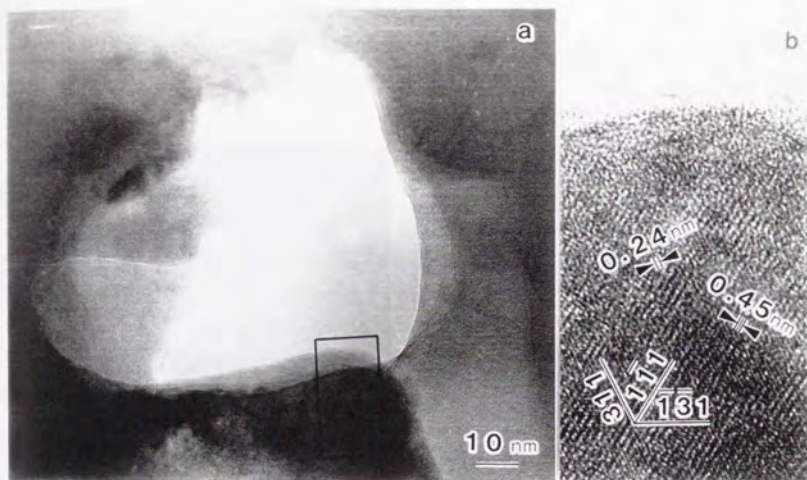


Fig.5.2.1 Lattice images and diffraction pattern of irradiated and crystallized ion thinned film formed in 0.3 mol dm^{-3} chromic acid (40°C) at 60 V for 120 min. (b) shows magnified lattice image of the area within the frame drawn in (a).

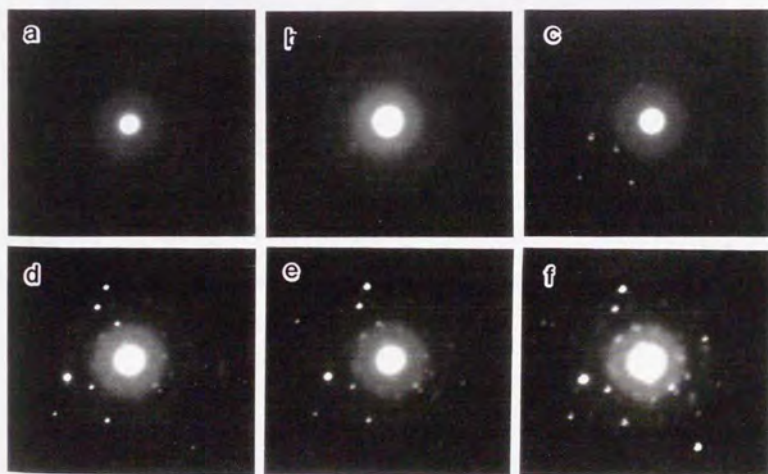


Fig.5.2.2 Diffraction patterns of ion thinned film formed in chromic acid solution after exposure to the electron beam for (a) 0 min, (b) 2 min, (c) 4 min, (d) 6 min, (e) 8 min and (f) 10 min.

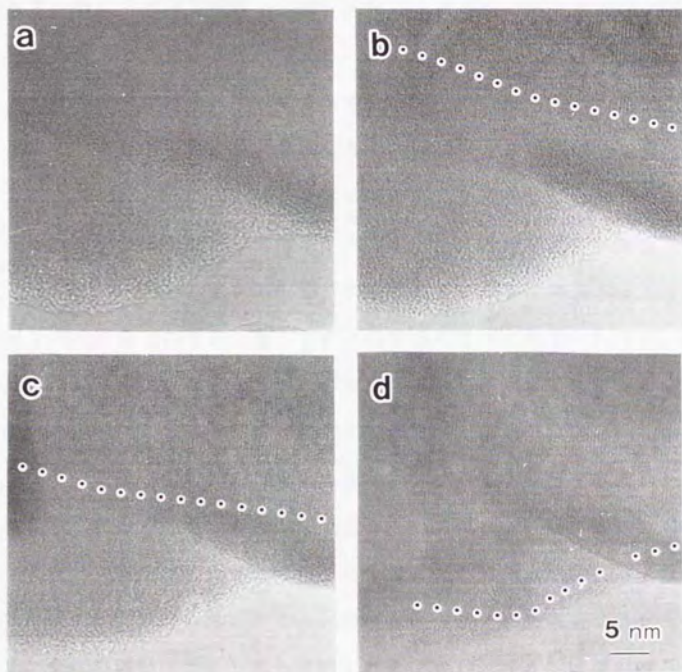


Fig.5.2.3 Change of lattice images of ion thinned film formed in chromic acid solution with irradiation time for (a) 0 min, (b) 4 min, (c) 6 min and (d) 8 min. Dotted lines indicate the boundary of amorphous and crystalline structure.

クロム酸皮膜には電解質アニオンであるクロムが殆ど混入しないと言われるが²⁾、結晶の核発生が孔から離れた所でおき、孔壁付近の結晶化が遅れることから、微量のアニオン或は水の存在状態（孔壁付近に混入物が多い²⁾）が結晶化過程を支配していると考えられた。

3. 2 硫酸皮膜の電子線照射による変化

次にアニオン及び水の混入量が非常に多く、かつセルの最深部まで侵入している硫酸皮膜（ SO_4 として12~14%³⁾）の電子線照射による変化について検討した。生成電圧は20Vで5分間アノード酸化した。図5.2.4に電子線回折結果を示すが、7分後に（400）と（440）面からの回折による小さい多くのスポットと環が現れ、時間と共に回折点が増加した。クロム酸皮膜に比べて結晶化は遅く、回折点は小さくて数多く環をなすことから、生成する結晶が小さくて数が多いことがうかがわれた。図5.2.5にTEM像の変化を示すが、照射の強いビーム中心部から著しい形態の変化が現れた。皮膜の上端はシニングにより薄化し破れた部分である。孔を取り囲んで6個程の明るく見える丸いスポット（薄い部分）が生じ（a）、それらが広がっていった（b, 3分後）。この時点では孔はまだ確認できる。5分後には元の孔の形は消え、元のセルの大きさに対応して新たな明るい部分がリング状の濃い（厚い）部分で囲まれた（c）。（d）は照射90分後であるが、観察された格子像から一つの結晶粒の大きさはクロム酸の場合より小さく、40nm程度すなわちセルの大きさである事が分かった。（d）には皮膜素地に直径5nmの六角形が観察される。これが照射による試料の汚染によるのか、皮膜の本質的な性質に基づくのかは明らかでないが、Thompsonら⁴⁾によるバリー型皮膜のウルトラミクロトーム断面観察結果でも長時間照射後に同様な六角形が見られていることから、汚染の可能性が強い。照射に伴うイオウ（S）の濃度変化をEDXで測定すると、かなり減少しており、昇華し易いことが確認された。

3. 3 リン酸皮膜の電子線照射による変化

リン酸皮膜はアニオン混入層と非混入層の2層構造であり、混入量がクロム酸

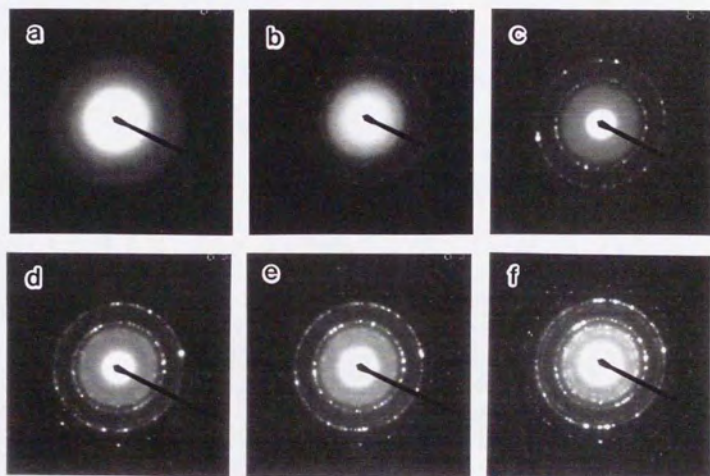


Fig.5.2.4 Diffraction patterns of ion thinned film formed in 1 mol dm^{-3} sulfuric acid solution (20°C) at 20 V for 5 min after exposure to the electron beam for (a) 7 min, (b) 15 min, (c) 23 min and (d) 90 min.

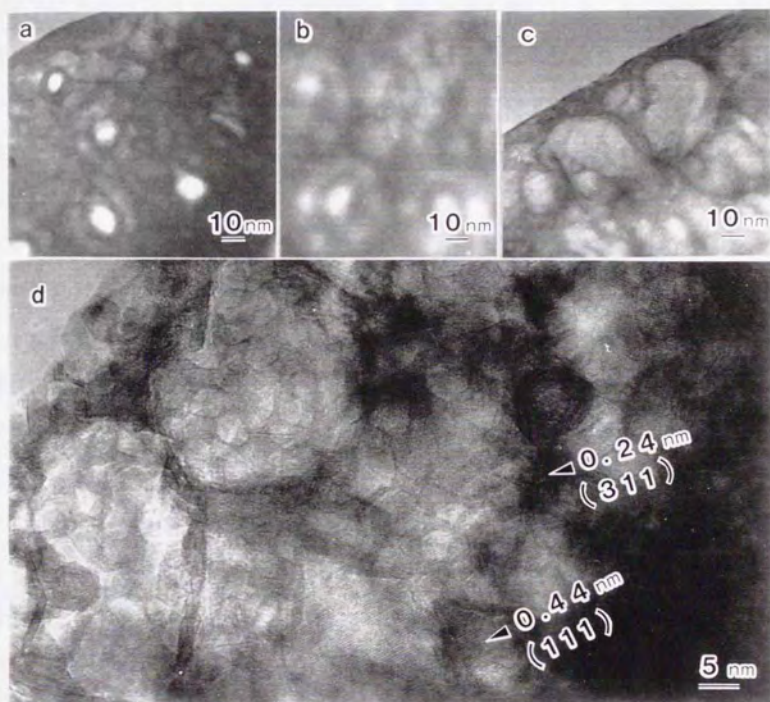


Fig.5.2.5 TEM images of ion thinned film formed in sulfuric acid solution after exposure to the electron beam for (a) 0 min, (b) 3 min, (c) 5 min and (d) 90 min.

皮膜と硫酸皮膜の中間 (PO_4 として6~8%⁵⁾)である。図5.2.6に60Vで10分間アノード酸化して生成し、シニングした皮膜の照射による変化を示した。観察直後(a)はやや不明瞭であるが、すぐにセル接合面の帯状のアニオン非混入層(内層)が暗いコントラストではっきりと観察されるようになった。この層の幅はセル壁の厚さの約30%を占める。照射5分後(b)にはアニオン混入層(外層)に白いスポットが現れ、照射時間の経過と共に大きくなった。やがて内層上に小さな結晶が生成し(c, 10分後)、時間の経過と共に成長して数も増加した(d, 15分後)。結晶はアニオン非混入層に沿って成長し、照射を続けるとやがてアニオン混入層にも広がった(e, 20分後)。照射により外層に現れる白い丸いスポットはおそらく硫酸皮膜の場合と同様に孔壁付近に多く含まれる水の照射による離脱の為であろう。図5.2.7は照射により結晶化したイオンシニング皮膜の高分解能TEM像であるが、ウルトラマイクローム断面の高分解能像⁶⁾と同様に、セル壁が結晶性の異なる3層に分かれることを示した。3つの領域はそれぞれ、A:孔壁に近い最外層のアモルファス部分、B:中間層のアモルファス部分の混在する不完全な結晶部分、C:内層の完全性の高い結晶部分、である。各々の層の厚さから、AとBがアニオン混入層に対応し、Cが非混入層に対応する。なお、照射時間が長引いてもリン(P)の濃度に大きな変化はなかった。

3.4 結晶化速度と結晶サイズの比較

電子線照射による結晶化の速さは クロム酸皮膜<リン酸皮膜<硫酸皮膜 の順であり含まれるアニオン混入量が少ないほど速かった。クロム酸皮膜が容易に結晶化するのには含まれるアニオンやおそらく水も少ないためにアルミナとしての構造規則性が高いためであろう。硫酸皮膜は電子線により著しい形態の変化を見せるが、多量に含まれるアニオンや水が照射によって離脱して行くためと考えられる。リン酸皮膜は両者の中間の挙動を示した。アニオン及び水などの混入量が皮膜の結晶化過程に大きく影響するのは、これらの混入物が皮膜のアルミナとしての構造規則性を低下させており結晶化の妨害になるためであろう。この様に電

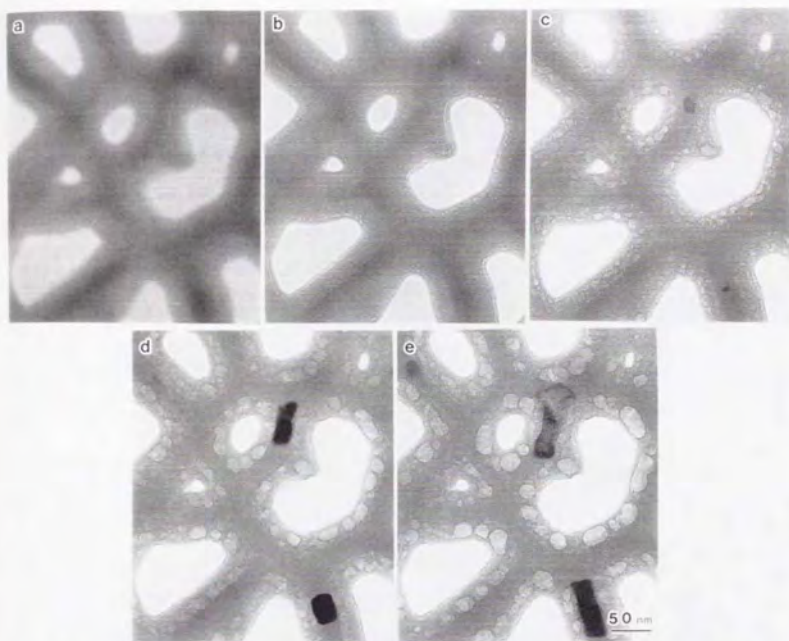


Fig.5.2.6 TEM images of ion thinned film formed in 0.4 mol dm^{-3} phosphoric acid solution (25°C) at 60 V for 10 min after exposure to the electron beam for (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min and (e) 20 min.

Table 5.2.1 Identification of crystallized anodic films.

from $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		ASTM $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$		observed		d (\AA)
d (\AA)	(hkl) I	d (\AA)	(hkl) I	chromic acid film	phosphoric acid film	sulphuric acid film
4.56	(111) 40	4.6	(111) 40	4.58		4.54
2.80	(220) 20	2.8	(220) 20	2.83		2.79
2.39	(311) 80	2.40	(311) 60	2.40	2.42	2.40
2.28	(222) 50	2.27	(222) 30	2.28	2.29	
1.977	(400) 100	1.97	(400) 80	1.95	1.97	1.97
1.520	(511) 30	1.52	(333) 20	1.54	1.52	1.55
1.395	(440) 100	1.40	(440) 100	1.39	1.41	1.40
		1.21	(533) 10		1.20	1.22
1.140	(444) 20	1.14	(444) 20	1.13	1.14	1.15
0.989	(800) 10			0.98	0.98	0.99
0.884	(840) 10			0.89	0.88	0.89
0.806	(844) 20			0.82	0.80	0.80



Fig.5.2.7 High resolution images of crystallized anodic film formed in phosphoric acid solution at 80 V for 5 min after exposure to the electron beam.

子線照射による皮膜の変化から逆に皮膜の本質を探ることができた。

結晶化した皮膜の結晶粒の大きさについてみると、クロム酸皮膜>リン酸皮膜>硫酸皮膜の順で小さくなり、前2者がセル境界を越えて結晶が成長するのに対し、硫酸皮膜は一つのセルの範囲に限られている事は、和田らの報告している硫酸皮膜のセル界面の特殊性（硫酸皮膜は他の皮膜と異なりセル境界で割れる⁷¹）と関連して興味深い。

多孔質皮膜の中でもクロム酸水溶液中で生成する酸化皮膜は、その生成時に絶縁破壊とその修復を伴っており、局部的にかなりの高温になっていることが考えられ、電解液からのアニオン混入がほとんどなく純粋のアルミナに近いなど、構造の規則性が高い事が予想される。この皮膜が電子ビームの影響なしに元々結晶性を持つと言えるかはまだ明確でないため更に検討を進める予定である。

3. 5 照射により結晶化した3種の皮膜の電子線回折結果

表5.1.1に電子線回折の結果をASTMカードの γ 及び η -アルミナの値と共に示した。得られた面間隔は、従来言われていた γ -アルミナに0.12nm以外はほぼ一致した。ここで0.12nm（相対強度10）の出ていないクロム酸皮膜も図5.2.1の皮膜の電子線回折からは検出されており、これから皮膜はむしろ η -アルミナに近いと考えられる。三田らは炭酸塩浴中で高電圧の火花放電で生成した皮膜はX線回折から η -アルミナであるとしており⁸¹、皮膜のアルミナとしての帰属についてはさらに論議を必要としよう。

3. 6 電子線照射及び試料作製の履歴が皮膜観察におよぼす影響

通常の皮膜剝離法や厚い切片の観察では現れ難い照射による形態変化や結晶化が、試料を数十nm以下の超薄薄片にし、10万倍以上の高倍率で観察することによって顕著になる。ただし、硫酸皮膜のウルトラマイクローム切片の場合は水およびアニオン含量が高いために、照射により容易に変化するようである。

試料に対する電子線の効果は電子線エネルギーの付与と加熱効果の2つの問題がある。電子線照射による試料温度上昇に関しては、最近の電子顕微鏡はフィラ

メントとして LaB_6 の使用が多く照射電流はかなり高いので、条件によってはかなりの温度上昇があるという⁹⁾。温度上昇の問題は鏡筒内部および試料（熱伝導性、厚さ、不純物等）の状態による熱の逃がし易さにより異なるであろう。照射による試料の変化と結晶化を定量的に測定するのは困難な点も多いが、高分解能電子顕微鏡利用の今後の発展のために検討を続ける必要がある。

4. 結言

電子線照射による結晶化の速さはクロム酸皮膜>リン酸皮膜>硫酸皮膜の順であり含まれるアニオンの混入量が少ないほど速かった。結晶のサイズも上記の順と同じであった。硫酸皮膜は電子線照射で著しく形態変化するが、多量に含まれるアニオンや水が照射によって離脱するためである。アニオン及び水などの混入量が皮膜の結晶化過程に大きく影響するのは、これらの混入物が皮膜のアルミナとしての構造を乱し、結晶化を妨害するからである。リン酸皮膜のイオンシニング断面も結晶化後この様に電子線照射による皮膜の変化から逆に皮膜の本質を探ることができた。

文献

- 1) 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, 1361(1989)
- 2) 星野重夫, 松本誠臣, 平井昭司; 表面技術, 40, 1439(1989)
- 3) Y. Fukuda, T. Fukushima; Bull. Chem. Soc. Japan, 53, 3125(1980)
- 4) G. E. Thompson, G. C. Wood, J. O. Williams; CHEMTRONICS, 1, 125(1986)
- 5) 高橋英明, 永山政一; 日本化学会誌, no. 10, 453(1974)
- 6) S. Ono, H. Ichinose, N. Masuko; Corr. Sci., 33, 841(1992)
- 7) K. Wada, T. Shimohira, M. Yamada, N. Baba; J. Mat. Sci., 21, 3810(1986)
- 8) 三田郁夫, 山田翠; 金属表面技術, 33, 421(1982)

9) L.W.Hobbs; Introduction to Analytical Electron Microscopy,

(Ed. by J.J.Heren et al)p.447, (Plenum Press)

第3節 クロム酸中で生成する皮膜の 構造と電子線照射による結晶化

1. 緒言

著者らは^{3~5)}局所構造の解析に有利な高分解能電子顕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、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極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。

本節では、硫酸やリン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、電子線の照射による結晶化の過程を前章より更に詳しく検討し、またその結果が元の皮膜の構造とどの様に関連するかを明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

試料としては99.99%のA1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 $0.3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ クロム酸(40℃)を用い、60Vで30分間定電圧アノード電解($\text{Max. } 5\times 10^2\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$)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A1素地から剝離し、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。

3. 結果

電子線照射による結晶の生成と成長の様子は初めに暗視野像で観察した(図5.3.1)。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20nm程度になっていた。3分後には、初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り、結晶の数は増加した。図5.3.1に示す5倍程度の視野の範囲で数カ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、初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(図5.3.1(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。リン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に対する割合の照射時間による変化を表5.3.1に示す。回折パターンの変化を図5.3.2に、求めた格子間隔は表5.3.2に γ -アルミナのASTMデータとともに示す。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)面からの回折点が見れた(図5.3.2a)。この時明視野像では、孔壁のすぐ上部に直径20nm程度の結晶が一つ現れていた。

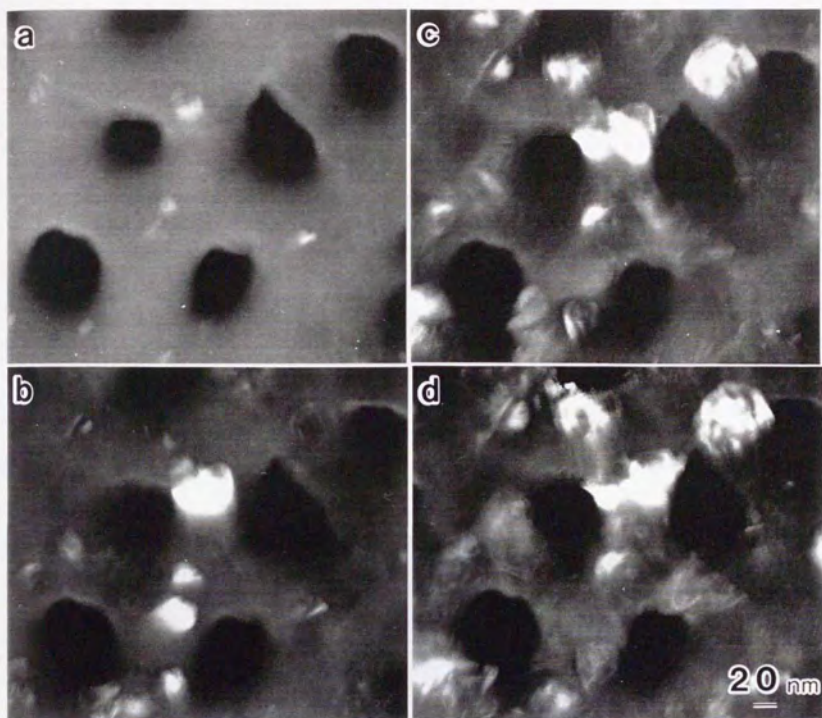


Fig.5.3.1 Change of dark field images of an ion thinned anodic film formed in 0.3 mol dm^{-3} chromic acid (40°C) at 60 V for 30 min with the electron irradiation time for (a) 2 min , (b) 3 min , (c) 4 min and (d) 5 min .

Table 5.3.1 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 ratio of crystallized region	5%	20%	30%	50%	90%

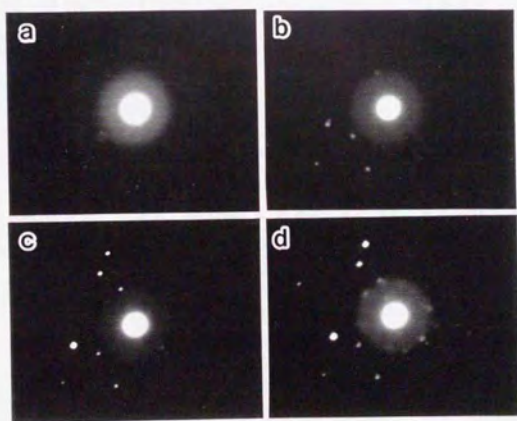


Fig.5.3.2 Diffraction patterns obtained from the film after irradiation for (a) 2 min, (b) 4 min, (c) 6 min and (d) 8 min. Observed field is the same to fig.3 and table 5.3.1.

Table 5.3.2 Lattice spacings measured from diffraction patterns of the film shown in fig.5.3.2.

from ASTM γ -Al ₂ O ₃ d(Å) (hkl) I	observed d(Å) after irradiation for				
	2min	3min	4min	6min	8min
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

3分後には回折強度3番目の(311)面からの回折点加わった。明視野像からは(図5.3.3 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2つの結晶の生成が認められた。その内の一つは、皮膜中の横穴状の孔の断面カポイド(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⁾)と思われる直径10nm程の微細孔の付近に生成していた。各々の大きさは30nmと10nm程で視野全体の約20%が結晶領域になった。4分後になると3つの結晶は各々30nm, 50nm, 60nm程に成長したが新たな結晶の発生は起こらなかった。この時観察視野の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。図5.3.3 bはこの時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図5.3.4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⁾と良く一致した。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。

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

クロム酸皮膜はリン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。しかし図5.3.1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易く、次にセルの接合境界面付近、最後に(一部の例外を除いて⁶⁾)孔壁付近となる。

この様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

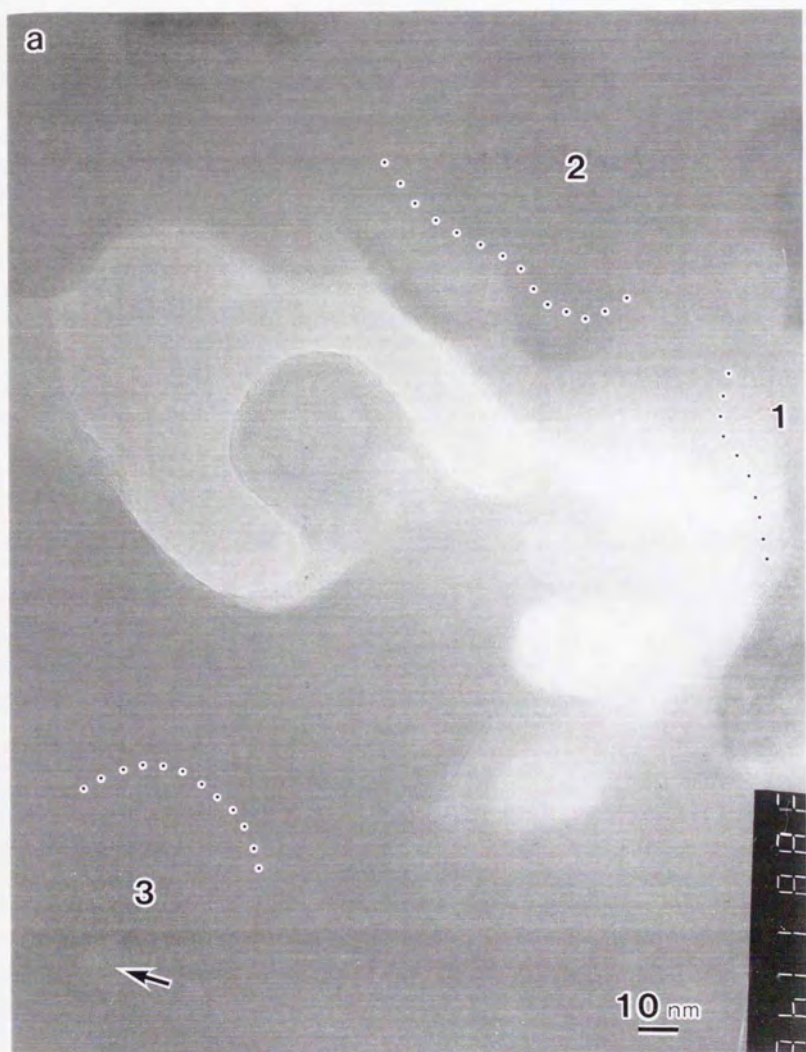
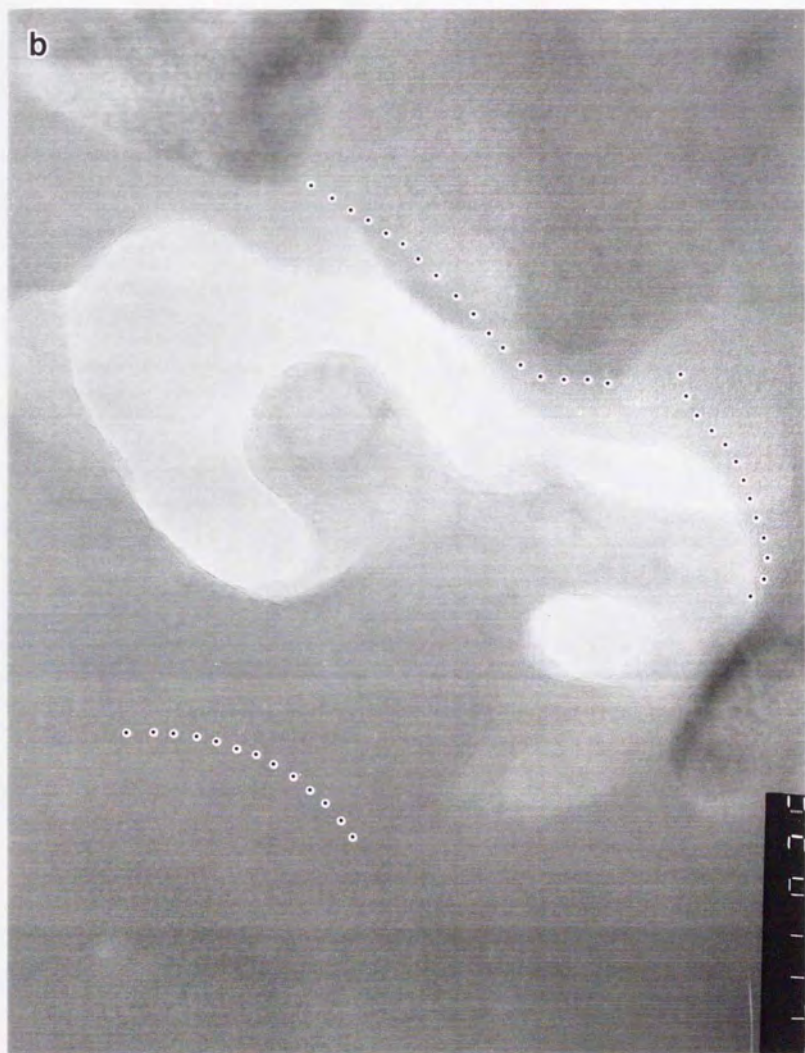


Fig.5.3.3 TEM images of crystallized anodic film by electron beam irradiation for (a) 3 min and (b) 6 min. The serial numbers indicate the order of the nucleation of crystals. Dotted lines indicate the boundaries between crystal and amorphous phase which shifted towards the pore wall.



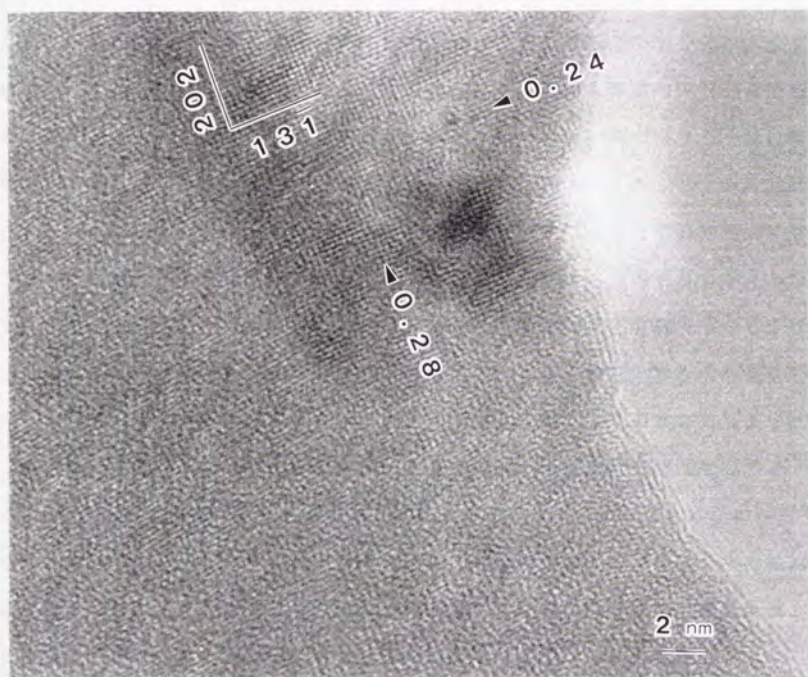


Fig.5.3.4 Lattice images of crystallized anodic film after irradiation. On the light side of the film is a pore wall.

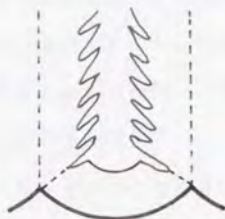


Fig.5.3.5 Schematic representation of the feather-like cell wall of an anodic film formed in chromic acid solution, suggesting the drilling and healing effects of electric breakdown between pore bases and metal ridges.

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事が示唆される。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、アルミニウム地金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様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様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ろう。絶縁破壊に伴う微細孔の生成の様子は模式的に図5.3.5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事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た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時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極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。前述の様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アモルファス部分からはずれた構造（Hutchinsら¹¹⁾によればバリヤ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リン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言う）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時はその大きさは10から20nmになっていた。この時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。従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極めて注意深く行う必要があろう。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、結晶化し易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事が可能であるが、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。ここで初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極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更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格子像（図5.3.3）を見ると、初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、図5.3.4の孔壁付近の格子像では、直径10nm程度の部分的に結晶の完全性が高い所（図5.3.4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。両方の結晶は組成的には同一なはずである。

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10nm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。この様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様な構造の違いが照射前のどの様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 論

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時の電子線照射による結晶化過程を検討した結果、以下の事が明らかになった。

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極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為である。

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。

文献

- 1) I. Farnan, R. Dupree, A. J. Forty, Y. S. Jeong, G. E. Thompson, G. C. Wood; Phil. Mag. Lett., 59, 189 (1989)
- 2) A. J. Bourdillon, S. M. EL-Mashri, A. J. Forty; Phil. Mag. A, 49, 341 (1984)
- 3) S. Ono, H. Ichinose, T. Kawaguchi, N. Masuko, Corr. Sci., 31, 249 (1990)
- 4) S. Ono, H. Ichinose, N. Masuko; J. Electrochem. Soc. 138, 3705 (1991)
- 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, 山口 (1989) p. 199
- 6) 星野重夫, 松本誠臣, 平井昭司; 表面技術, 40, 1439 (1989)
- 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, 1361 (1989)
- 8) 日本金属学会編: 金属データブック, p. 39 (丸善, 1984)
- 9) 小野幸子, 千秋秀一, 佐藤敏彦; 金属表面技術, 26, 456 (1975)
- 10) 小野幸子, 佐藤敏彦; 金属表面技術, 33, 256 (1982)
- 11) G. A. Hutchins, C. T. Chen; J. Electrochem. Soc., 133, 1332 (1986)

第4節 エマタール法で生成する皮膜の 高分解能観察と結晶化過程

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トーム法やイオンシン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事を明らかにした^{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ー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)}。この様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。このエマター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。

2. 実験方法

試料としては 99.99% の A1 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 エマタール浴 (シュウ酸チタン酸カリウム $40\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, クエン酸 $1\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, シュウ酸 $1.2\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, ホウ酸 $8\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, 50°C) を用い、 120V で 3 分間定電圧アノード電解 ($\text{max. } 50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) 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 素地から剥離し、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シニングを行い (日本電子製 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成し、観察した。用いた電子顕微鏡は日本電子製 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 $5\times 10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2$) である。

3. 実験結果

3.1 シニング皮膜の形態

イオンシニング法により作成した皮膜の超薄切片 (横断面) の透過電子顕微鏡像を図 5.4.1 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事を指摘したが、エマター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 1.7nm であり、セル壁の厚さ (10.5nm) の 16% を占める。また、三つ以上のセルの接合点のほとんどに直径 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。

3.2 照射による皮膜の結晶化

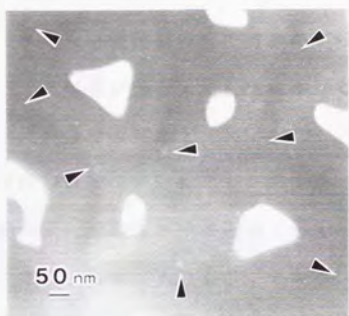


Fig.5.4.1 TEM image of an ion-thinned anodic film formed in Ematal bath (50°C) at 120 V for 3 min. Arrows indicate circular voids at the triplicate cell connections.

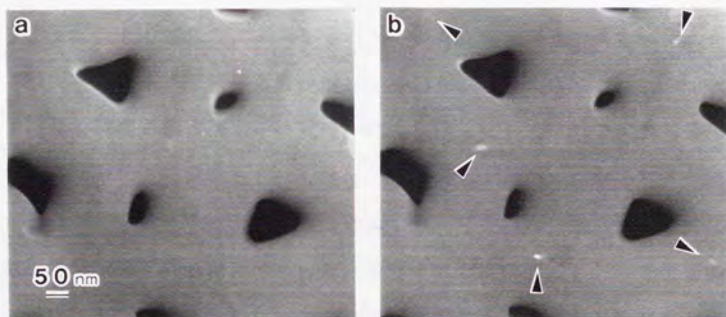


Fig.5.4.2 Dark field images of the film after electron beam irradiation for (a) 0 min and (b) 12 min. Observed field is the same area as shown in fig.1. Arrows indicate crystals which preferentially nucleated in the vicinity of voids at the triplicate cell connections.

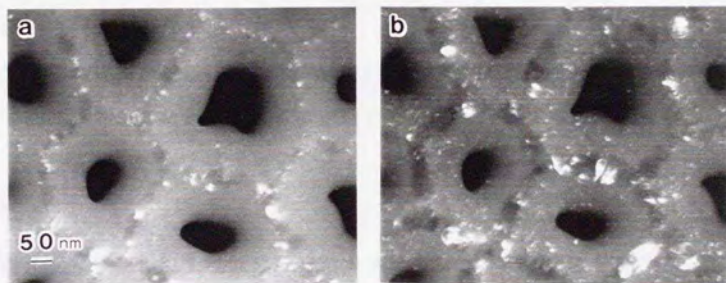


Fig.5.4.3 Dark field images of the film after electron beam irradiation for (a) 20 min and (b) 40 min.

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5.4.2）。図5.4.2は図5.4.1と同一視野である。観察開始12分後（図5.4.2 b）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5.4.3は皮膜の別の視野部分であるが、観察20分後には（図5.4.3 a）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5.4.3 b）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。

この様な長時間の観察（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5.4.4に示す。孔壁から3 nm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10 nm程度であった。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った。

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。

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5.4.1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

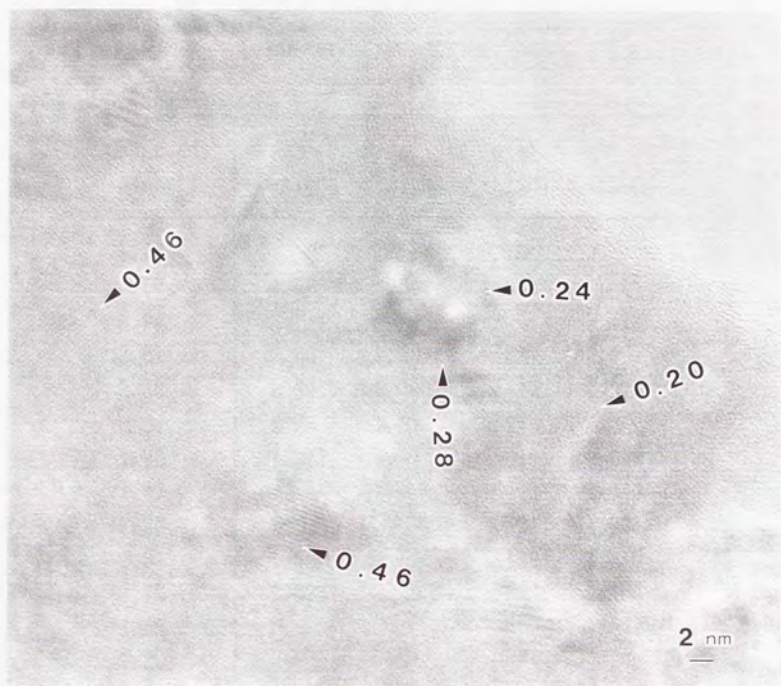


Fig.5.4.4
beam.

Lattice images of crystallized anodic film irradiated by electron

Table.5.4.1 Identification of the crystallized film by lattice spacings calculated from the diffraction patterns.

d : Lattice spacing I : Intensity 1 Å = 0.1 nm

Observed d(Å) I	From ASTM d(Å)			
	γ -Al ₂ O ₃	η -Al ₂ O ₃	θ -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ 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				

4種のアルミナが混在すると考えられる。

3. 3 皮膜の破断面の観察

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5.4.5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

イオンシン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、生成初期皮膜の剝離観察、あるいはウルトラミ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。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ン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ミクロトーム断面でもしばしばこの様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⁴⁾が、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。しかしイオンシン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

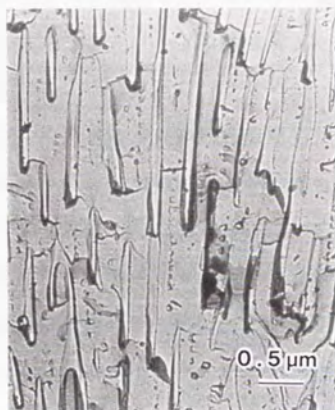


Fig.5.4.5 TEM image of the carbon replica of the film. Numerous voids are indicated in vertical lines of cell boundaries.

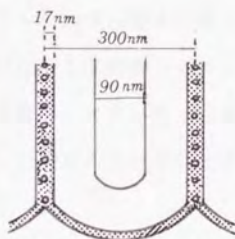


Fig.5.4.6 Schematic representation of the structure of the anodic film formed in Ematal bath at 120 V. Shaded area corresponds to the anion-free layer.

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5.4.6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⁶⁾。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。

エマター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、イオン電流と共にかなりの電子電流が流れるが、これは欠陥の存在

と関連している事が示唆された⁴⁾。この欠陥（ボイド）は絶縁破壊に続く電流集中の結果生成されると考えられる。

4. 3 電子線照射による結晶生成と成長

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、この部分が結晶核発生の拠点として働く事から、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。つまりボイドの周囲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こと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化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、5～8分でほぼ皮膜全体が結晶化する¹⁰⁾。結晶化のための最少照射時間はクロム酸皮膜が2分に対しエマタール皮膜では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ー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5.4.3 a）。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ール皮膜の方が高い。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⁾。従ってエマタール皮膜

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的变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。この様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，次いでエマタール皮膜，リン酸皮膜，硫酸皮膜の順に遅くなった。

図5.4.4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微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5.4.4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事からも，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¹⁴⁾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様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事が示された。

孔壁の最外層3nmは長時間照射後も非晶質であったが，これが皮膜の本来的な構造に基づくのかあるいはイオンシン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0.12nm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^{1,2)}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変態が生成し混在している事が示された。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ン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、次の事が明らかになった。

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於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事から、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3nmはアモルファスでその内側は直径10nm程度の微細な結晶から成っている事が示された。また照射後の皮膜の形態的变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。

文献

- 1) S. Ono, H. Ichinose, T. Kawaguchi and N. Masuko; Corr. Sci., 31, 249 (1990)
- 2) S. Ono, H. Ichinose, N. Masuko; Corr. Sci., 33, 841 (1990)
- 3) 小野幸子, 佐藤敏彦; 金属表面技術, 31, 134 (1980)
- 4) S. Ono, 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; 第76回金属表面技術講演要旨集, 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, No. 10, 1868 (1974)
- 12) G. E. Thompson, G. C. Wood, J. O. Williams; CHEMTRONICS, 1, 125 (1986)

13) Y. Xu, G.E. Thompson, 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)

第5節 皮膜のウルトラミクロトーム法 による断面の高分解能観察

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が持たれている。最近Farnanらは¹⁾、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。これはOkada²⁾の蛍光X線分析により得た結果と一致している。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。種々のアノード皮膜の上記の様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。

一方、種々の電解液で生成する皮膜は、異なる種類のアニオンとプロトン (H^+ , OH^- , H_2O) を、異なる分布で、異なる量含んでいる事が知られている^{5~11)}。混入物の量と分布はまた生成電圧や電流密度、電解液温度にも依存して変わる。この様にアノード皮膜のアルミナとしての構造は皮膜によって異なるし、同一の皮膜でも場所によって異なる可能性がある。しかしながら皮膜の局所的な構造の詳細は知られていない。

高分解能透過電子顕微鏡法 (HREM) はこれらの皮膜の局部構造の解析には最も有力な手法になり得る。しかし多くの研究が指摘するようにアノード皮膜は電子顕微鏡中で容易に結晶化する。電子線照射による結晶化はアニオンの混入していない純粋なアルミナで構成される内層で優先的に進行することはThompsonと彼の

共同研究者ら^{7,11,12)}によって報告された。結晶化した皮膜の高分解能格子像は酒石酸ナトリウムで生成し素地から剝離した薄い皮膜を使ってEl-Mashriら¹³⁾が初めて観察したが、残念ながら電子線の効果に対する注意が払われないままに撮影されている。Thompsonら¹⁴⁾は中性リン酸塩中で生成したバリエー型皮膜のウルトラミクロトーム切片の照射による構造変化をHREMで検討しているが、この報告では格子フリッジが見えるけれども試料からの回折スポットが得られないと言う矛盾があった。

最近著者ら¹⁵⁾は、種々のアノード酸化皮膜の電子線照射による結晶化の速度と構造変化を電子回折と格子像の変化から検討した。結晶の生成と成長はアニオンが混入していないクロム酸中で生成した皮膜で最も速く進行し、通常のHREM操作条件でのビーム電流で2, 3分以内に結晶化し始める。皮膜の結晶化は混入しているアニオンが(おそらく水の量も)少ないほど速い(クロム酸皮膜>リン酸皮膜>硫酸皮膜)。生成した結晶の大きさとセル壁の深さ方向の結晶化の程度も電解液に依存している^{15~17)}。さらに、セル3重点での優先的な結晶化はこの部分で結晶であるかあるいは普通の非晶質アルミナとは異なった構造を持つことを示唆する^{16~18)}。上に述べたように皮膜の電子線照射に伴う結晶化過程のHREMによる検討は、生成されたままのオリジナルな皮膜の構造に関する情報を得るためにも役立つ。

この論文では、生成されたままの純粋なアルミナ層とアニオンが混入した層の2層を持つリン酸中で生成する皮膜の、セル壁の深さ方向の構造に関する詳細な情報を得る事と、非晶質構造の中に分散した微結晶があるかどうかを調べることを目的とした。ウルトラミクロトーム切片はイオンシニング過程で起こり得るダメージを避けるために用いた。

2. 実験方法

高純度アルミニウム板(99.99%)を60%過塩素酸-エタノールの1:4混合溶

液(10℃)中で電解研磨した後、表面皮膜を5%リン酸-2%クロム酸混液中で10分煮沸して溶解した。アノード酸化は $0.4\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ リン酸(25℃)中で80Vで5分行った。皮膜の垂直断面の直接観察のために、試料を樹脂に埋め込み、素地ごとダイヤモンドナイフを装着したウルトラミクロトームで超薄切片を作成した。用いた高分解能電子顕微鏡は日本電子製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)である。排気系は従来の拡散ポンプをクライオポンプに替えて残留有機物ガスによる試料の汚染を避けた。

3. 実験結果と考察

3.1 電子線照射前の皮膜切片の高分解能像

リン酸中で生成したアノード酸化皮膜の超薄切片試料は、通常の高分解能観察条件で2, 3秒以内なら電子線の影響による結晶化は避けられる、と以前の報告結果¹⁵⁾から推定できる。ウルトラミクロトーム切片のTEM像(32万倍で撮影)と電子回折像は弱いビーム強度で短時間に注意深く撮影した。その典型的TEM像を図5.5.1に示す。高分解能像からも電子回折像(図5.5.2a)からも結晶性は見いだせず、皮膜に微結晶は存在しないと思われた。この様にオリジナルなリン酸皮膜は非晶質であった。

3.2 電子線照射後の皮膜切片のTEM像

ウルトラミクロトーム切片は1.5万倍で強い電子線で10分間照射した(図5.5.3)。得られた電子回折像は図5.5.2bに示す。皮膜表面は上側で左端は孔壁である。ウルトラミクロトーム断面が典型的なシリンダー構造に見えないのは、薄い切片が孔の中心をそれたからである。

図5.5.3に見られる形態で重要なのは、大きな矢印が示すようにセル壁に水平方向に横穴状の小さなホールが開いていることである。このようなホールはリン酸やエマタール浴で生成する皮膜の断面レプリカ像でしばしば観察されるもので

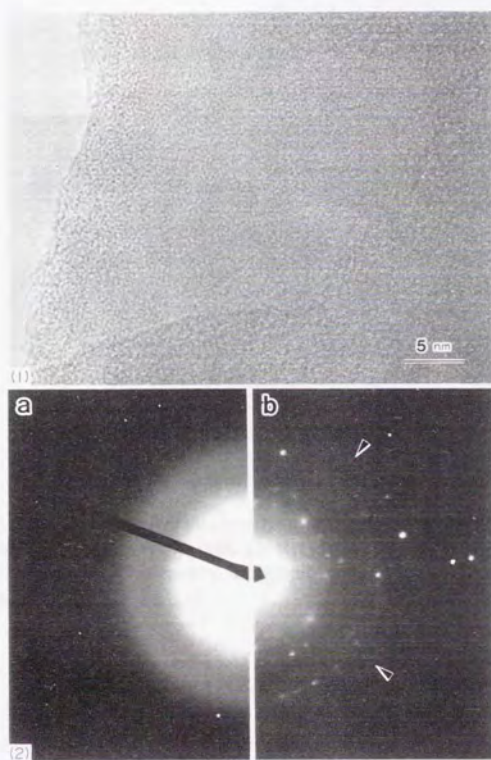


Fig.5.5.1 High resolution image of the ultramicrotomed section of an anodic oxide film formed in 0.4 mol dm^{-3} phosphoric acid solution (25°C) at 80V for 5 min .

Fig.5.5.2 Electron diffraction patterns obtained from the film (a) before and (b) after electron irradiation for 10 min . Arrows indicate reflections corresponding to $0.12 \text{ lattice spacing}$.

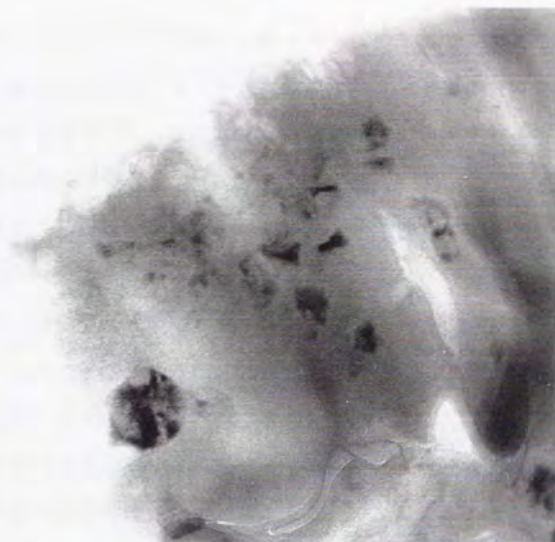


Fig.5.5.3 TEM image after electron beam irradiation of the ultramicrotomed section of the film. Small arrows indicate circular bright spots which appeared during the irradiation. A horizontal small hole opening in a cell wall is indicated by a big arrow.

Table 5.5.1 Identification of the crystallized film produced by electron irradiation. (d : lattice spacing, 1 Å = 0.1 nm)

Observed d (Å)	γ -Al ₂ O ₃		η -Al ₂ O ₃	
	d (Å)	(hkl)	d (Å)	(hkl)
4.45	4.56	(111)	4.6	(111)
2.82	2.80	(220)	2.8	(220)
2.41	2.39	(311)	2.40	(311)
2.27	2.28	(222)	2.27	(222)
1.97	1.977	(400)	1.97	(400)
1.52	1.520	(511)	1.52	(333)
1.39	1.395	(440)	1.40	(440)
1.20	—	—	1.21	(533)
1.15	1.140	(444)	1.14	(444)
1.04	1.027	(731)	1.03	(553)
0.98	0.989	(800)	—	—
0.89	0.884	(840)	—	—
0.81	0.806	(844)	—	—

ある。セル壁は、バリアー層が孔底で溶解された後の“残り”であるからこのホールはバリアー層で作られている。多孔質皮膜のバリアー層の欠陥と絶縁破壊は密接に結び付いている^{19,20)}。このような多孔質皮膜に検出される小さなホールの詳細については別に報告する¹⁸⁾。

強い電子線照射後、皮膜は局部構造の明瞭な変化に続いて結晶化した。照射中に直径15~50nmの丸くて明るいスポットが現れた。これはThompsonら¹⁴⁾が指摘したように第一に皮膜に混入している水(OH⁻)の脱水によるものであろう。これらは皮膜表面近くに多く観察されるが、Takahashiら⁹⁾によれば電流密度が高いほど皮膜に混入するアニオン濃度(おそらく水も)は高くなる。アノード酸化は定電圧電解で行ったから生成初期の皮膜(つまり皮膜上部)は高電流密度で作成されており、表面付近で顕著に構造変化が起こる上記の結果はこれで説明できる。照射によるリンの量は長時間照射後もあまり変化しない²¹⁾。

3. 3 照射後の皮膜の高分解能像

結晶化した皮膜切片のセル壁の高分解能像(図5.5.4)は、孔壁から遠い場所ほど結晶性が高い事を示した。セル壁は3つの領域すなわち、A:最外層の孔壁付近のアモルファス部分(約13nm)、B:中間層のアモルファス部分の混在する不完全な結晶部分(約20nm)、C:内層の完全性の高い結晶部分、から成る事を示した。各々の層の厚さから、AとBがアニオン混入層に対応し、Cが非混入層に対応する。

A, B, C3層の典型的な高分解能像を図5.5.5に示す。B層の格子像から、結晶の中に半分以上のボリュームの非晶質相が混在しているのがわかる。結晶化した領域では格子はほとんど同じ方位に配向している。

PO_4^{3-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 SO_4^{2-} の様なアニオンの多孔質皮膜のセル壁への混入量は中間層で高く、内層ではほとんどゼロである^{5,6,8)}。80Vでリン酸中で生成した皮膜の PO_4 濃度は平均で6.5wt% (P/Alモル比で0.04)である²²⁾。セル壁におけるアニオン分布とセルの2層構造を考慮すると、最高 PO_4 濃度は10wt%以上である。皮膜に混入し、おそらく配位した PO_4 とその周辺はアルミナとしての構造が乱れて

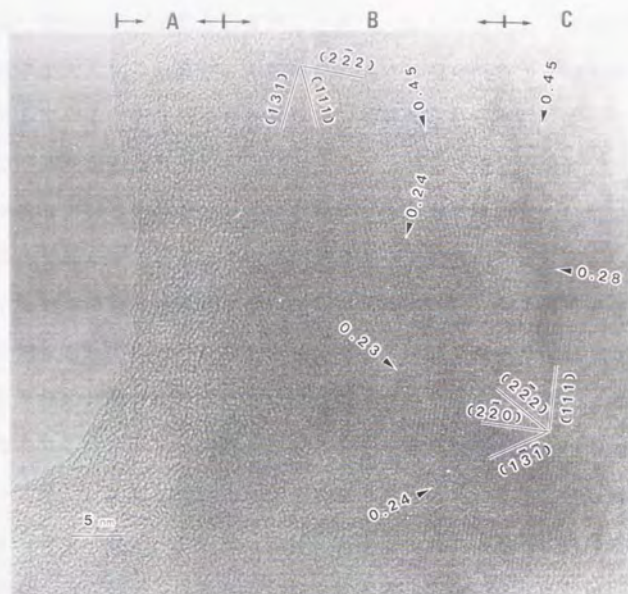


Fig.5.5.4 High resolution image of the ultramicrotomed section of the crystallized anodic film after electron irradiation. The image shows three different layers ; (A) an outer amorphous layer, (B) an intermediate imperfect crystalline layer and (C) an inner highly crystallized layer.

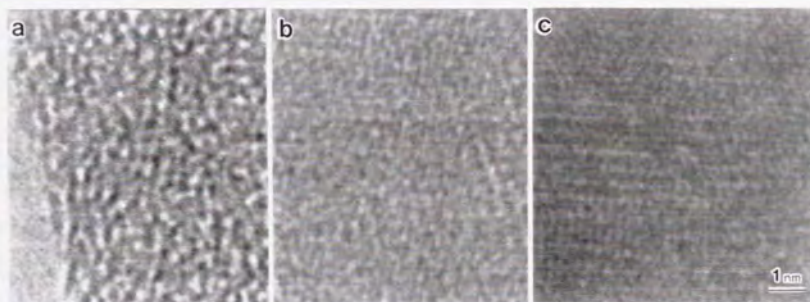


Fig.5.5.5 The typical high resolution images of the three layers; (a) the outer amorphous layer, (b) the intermediate imperfect crystalline layer and (c) the inner highly crystallized layer.

いるから強い電子線照射後も非晶質構造を保つ。しかし図5.5.4に観察されるセル壁の結晶の不完全性の分布が、中間層の現実の結晶の乱れをそのまま2次元的に正確に現しているかどうかはわからない。なぜなら電子照射によって構成元素が拡散する可能性があるから。

電解液に接していた最外層は、イオンシニング試料で検討した以前の報告¹⁵⁾と同様、結晶化し難かった。リン濃度が中間層より少し低い⁵⁾にも関わらず外層Aが結晶化し難い理由は水の含有のせいかも知れない。多孔質皮膜の場合もバリエー型皮膜で報告されている⁹⁾と同様に最外層はプロトン濃度が高いのではないだろうか。この様に3層の結晶性の違いは、照射前のオリジナルなアノード酸化アルミナに含まれるアニオンとプロトンによってもたらされた構造の不完全性(乱れ)の量(程度)と相関していると言えよう。3層はそれぞれ、最外層のアニオンとプロトンの多い領域、中間層のアニオンの多い領域、それに内層の純粋なアルミナの領域、に相当する。得られた高分解能像(図5.5.4)は、Takahashiら^{5,9)}が提案した皮膜断面の3層構造モデルと良く一致する。

電子線照射で結晶化した皮膜の結晶のサイズは用いた電解液に依存する。クロム酸が最も大きく¹⁷⁾、エマタール浴が最小で¹⁶⁾、リン酸はその中間である。結晶の大きさはセルの直径と構成成分と均一性によって決まるようである。エマタール浴の様な有機酸中で生成される皮膜に見られる10nm程度の小さな結晶サイズは、混入した有機物が照射により容易に分解され失われるためと考えられる。

3. 4 結晶化した皮膜の同定

電子線照射により結晶化したアノード酸化アルミナは通常 γ -アルミナと言われている。この論文の結果でも γ -アルミナと考えられた。しかし図5.5.2b中に矢印で示した格子間隔0.12nmからの回折点の存在はこれが η -アルミナである可能性を示唆する(表5.5.1)。この格子間隔は種々の電解液から得られ、結晶化したアノード酸化アルミナから検出されている^{5,16,17,23,24)}。Mitaら²⁵⁾は炭酸ナトリウム溶液中で火花放電しながら生成したアノード酸化皮膜が結晶性 η -

アルミナであることを詳細なX線回折結果によって示している。

4. 結 論

1) リン酸中で生成した多孔質アノード酸化皮膜は本来非晶質であった。そして電子顕微鏡中で電子線照射によって結晶化した。

2) ウルトラミクロトーム法による皮膜の断面切片観察から、セル壁に水平に開いたホールが明瞭に観察された。

3) ウルトラミクロトーム切片の結晶化後の高分解能像から、セル壁は3層すなわち、最外層の孔壁付近のアモルファス部分、中間層の非晶質相が混在する不完全な結晶部分、内層の完全性の高い結晶部分、から成っていた。

4) 3つの層の構造の違いは、生成したままのオリジナルな皮膜の各々の層に含まれるアニオンとプロトンの量の違いによって説明することができる。何故なら含まれるこれら不純物は酸化物の結晶化を阻害するから、3層は各々、最外層のアニオンとプロトンの多い領域、中間層のアニオンの多い領域、それに内層の純粋なアルミナの領域、に相当する。

文 献

- 1) I. Farnan, R. Dupree, A. J. Forty, Y. S. Jeong, G. E. Thompson, G. C. Wood; *Phil. Mag. Lett.*, **59**, 189 (1989)
- 2) Y. Oka, T. Takahashi, K. Okada, S. Iwai; *J. Non-Cryst. Solids*, **30**, 349 (1979)
- 3) S. M. EL-Mashri, R. G. Jones, A. J. Forty; *Phil. Mag. A*, **48**, 665 (1983)
- 4) A. J. Bourdillon, S. M. EL-Mashri, A. J. Forty; *Phil. Mag. A*, **49**, 341 (1984)
- 5) 高橋英明, 永山政一; *日本化学会誌*, 453 (1974)
- 6) 福田芳雄, *日本化学会誌*, 1868 (1974)
- 7) G. E. Thompson, R. C. Furneaux, G. C. Wood; *Corr. Sci.*, **18**, 481 (1978)
- 8) Y. Fukuda, T. Fukusima; *Bull. Chem. Soc. Japan*, **53**, 3125 (1980)

- 9) H. Takahashi, K. Fujimoto, H. Konno, M. Nagayama; J. Electrochem. Soc., 131, 1856 (1984)
- 10) W. A. Lanford, R. S. Alwitt, C. K. Dyer; J. Electrochem. Soc., 127, 405 (1980)
- 11) G. E. Thompson, Y. Xu, P. Skeldon, K. Shimizu, S. H. Han, G. C. Wood; Phil. Mag. B, 55, 651 (1987)
- 12) K. Shimizu, G. E. Thompson, G. C. Wood; Thin Solid Films, 81, 39 (1981)
- 13) S. M. EL-Mashri, A. J. Forty, L. A. Freeman, D. J. Smith; Inst. Phys. Conf. Ser. No. 61, 395 (1981)
- 14) G. E. Thompson, G. C. Wood, J. O. Williams; CHEMTRONICS, 1, 125 (1986)
- 15) S. Ono, H. Ichinose, T. Kawaguchi, N. Masuko; Corr. Sci., 31 (1990) 249
- 16) 小野幸子, 市野瀬英喜, 川口朋子, 増子昇: 表面技術, 41, 1181 (1990)
- 17) 小野幸子, 市野瀬英喜, 川口朋子, 増子昇: 軽金属, 40, 780 (1990)
- 18) S. Ono, H. Ichinose, N. Masuko; J. Electrochem. Soc., 138, 3705 (1991)
- 19) S. Ono and T. Sato; Abstract 38, p. 115, The Electrochemical Society Extended Abstract, Vol. 81-1, Mineapolis, May 10-15, 1981
- 20) S. Ono, T. Sato; Proceedings of INTERFINISH'80, p. 287 (1980)
- 21) 未発表
- 22) S. Ono, N. Masuko; Corr. Sci., 33, 503 (1992)
- 23) A. Aladjem, D. G. Brandon, J. Yahalom, J. Zahavi; Electrochim. Acta, 15, 663 (1970)
- 24) A. J. Dragoo, J. J. Diamond; J. Am. Ceram. Soc., 50, 568 (1967)
- 25) 三田郁夫, 山田翠; 金属表面技術, 33, 421 (1982)

第6章 超微細孔を持つ分離膜の開発

1. 緒言

アルミニウムアノード酸化皮膜の規則的な多孔質構造を利用しようと言う試みは、磁気ディスク^{1,2)}を始め、感湿素子³⁾、マイクログリッド⁴⁾、分離膜^{5,6,7)}としての利用など種々の分野でなされており、また孔壁中に分子を吸着固定し、修飾電極としての測定に使用される等⁸⁾、研究の有用な道具としても用いられている。分離膜としてアノード酸化皮膜を見ると、有機高分子膜に無い耐熱性、化学的安定性の他、薄膜であること、孔径が一定でかつ直管状である特徴を持つ。昨今、分離膜としては特に数ナノメートル以下の超微細孔を持つ多孔性無機膜の開発が期待されている⁹⁾。

アノード酸化皮膜の孔径はセル径やバリアー層厚さと同様に電圧の減少と共に小さくなるが、10nm程度が最小と言われてきた^{10,11,12)}。著者らはこの皮膜をレーザ同位体分離に適用するために、透過気体分子の大きさに見合う数nm以下の孔径を持つ皮膜を開発する事を目的として皮膜生成挙動に関する基礎的検討を行った。その結果、従来考えられていたよりかなり小さい孔径を持つ皮膜を生成させることができた。孔径の評価は電子顕微鏡と気体の透過係数の測定により行ったが、この節においては、超微細孔を持つ皮膜の生成機構の検討と分離膜としての皮膜性能の改良に伴い電子顕微鏡で明らかにされた幾つかの新しい知見について述べる。

2. 実験方法

2.1 試料及び電解液

試料としては純度99.99%のアルミニウム板(20×50×0.5mm)を60%過塩素酸-エタノール液(混合比1:4)で電解研磨した後、5%リン酸-2%クロム酸混液で煮沸して電解研磨により生成した陽極皮膜を溶解し、アノード酸化に供した。電解液としては $0.3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ シュウ酸(30℃)を主として用いたが、他に $0.3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ク

ロム酸(40℃), $0.4\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ リン酸(25℃), $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 硫酸(20℃), $0.15\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 酒石酸アンモニウム(25℃)も使用した.

2. 2 アノード酸化

種々の条件で作成したアノード酸化皮膜は, まず気体の透過特性の測定により孔径評価を行った(詳細は別報に述べる). その結果, 電流回復法(電解中一気に電圧を降下した後に, ゼロ付近まで低下した電流が回復するまでその電圧に保持する)が超微細孔の生成に有効であることが示されたので, 電子顕微鏡による孔径の検討及び皮膜生成条件の改良を行った. 微細孔化処理としては後述するように電流回復法の他, その応用であるバリアー型・ポーラス型2段電解法および段階的電圧降下法を用いて分離膜を作成した. 生成条件を以下に示す. 電解中の電圧変化は特に断わらない限り徐々に行った.

2. 2. 1 バリアー層側緻密型皮膜

シュウ酸30V2時間電解→10Vに下げ20分保持→一気に5Vに降下→電流がゼロから完全に回復して安定するまで1.5時間電解→1Vまで下げる.

2. 2. 2 中央緻密型皮膜

シュウ酸30V1時間電解→10V20分→一気に5Vに降下後1時間保持→10V20分→30V1時間→2V.

2. 2. 3 両面緻密型皮膜

1) 電流回復法/電流回復法: シュウ酸10V10分→一気に5Vに降下後1時間保持→10V10分→40V1.5時間→10V10分→一気に5Vに降下後1時間保持→10V10分→2V.

2) バリアー型・ポーラス型2段電解法/電流回復法: 酒石酸アンモニウム10V5分→シュウ酸10V20分→30V2時間→10V20分→一気に5Vに降下後1時間保持→1V.

3) バリアー型・ポーラス型2段電解法/段階的電圧降下法: 酒石酸アンモニウム10V5分→シュウ酸10V10分→40V2時間→10V10分→2V.

2. 3 皮膜の剝離

皮膜を地金から剝離するために、電解終了後電圧を徐々に1~2Vまで下げた後、極性を反転させて試料側を負極とし、印加電圧を再び高くして皮膜と地金の界面でガスを発生させた（逆電解剝離法）。この剝離法によれば、大きな面積の皮膜を剝離でき、しかも孔は極めて薄くなったバリアー層を貫通している事が電子顕微鏡で確かめられた。

2. 4 封孔処理

作成した皮膜の一部は、孔径を縮小する孔径制御の目的から沸騰水中に浸漬して封孔処理を行った。

2. 5 電子顕微鏡観察

走査型電子顕微鏡（明石ビームテクノロジー製超高分解能走査型電子顕微鏡DS-130C）観察に供する試料については、皮膜を二つに折り、露出した破断面にチャージアップを避けるための必要最小限の白金コーティング（1.5nm）を施した（エイコー電子製IB-5イオンスパッタリング装置）。透過型電子顕微鏡（日本電子製JEM-2000FX）観察については、皮膜を飽和塩化第二水銀溶液中で剝離して銅メッシュに固定後、加速電圧200kVで観察した。また、樹脂に埋め込んだ試料をウルトラミクロトームにより20~40nmに切り出した超薄切片を観察した。

3. 実験結果

3. 1 種々の電解液中で生成された皮膜の孔径

図6.1は硫酸、シュウ酸、クロム酸、リン酸の各水溶液中で20Vで生成し剝離した皮膜の透過型電子顕微鏡（TEM）像である。孔径は硫酸皮膜<シュウ酸皮膜<クロム酸皮膜<リン酸皮膜の順に大きく、硫酸皮膜とリン酸皮膜では2倍以上の違いがある。従って孔径を小さくするためには硫酸が適しているが、硫酸皮膜自体の硫酸中での溶解性が高く電解中に孔径が拡大するため、生成する皮膜の耐化学溶解性に優れたシュウ酸^{13,14)}を分離膜作成用の電解液として選定した。

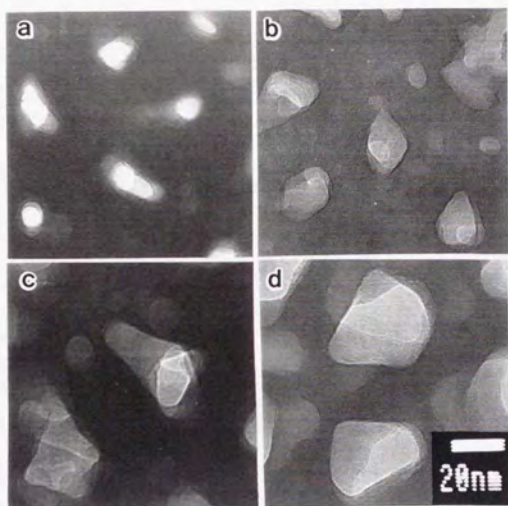


Fig.6.1 TEM images of stripped anodic films formed at 20 V in (a) 1 mol dm^{-3} sulfuric acid (20°C) for 40 sec, (b) 0.3 mol dm^{-3} oxalic acid (30°C) for 1 min, (c) 0.3 mol dm^{-3} chromic acid (40°C) for 5 min and (d) 0.4 mol dm^{-3} phosphoric acid (25°C) for 5 min.



Fig.6.2 TEM image of the ultramicrotomed section of an anodic film formed in 0.3 mol dm^{-3} oxalic acid (30°C) at 40 V and suddenly dropped to 20 V and kept until early period of current recovery.

3. 2 電流回復時及びバリアー型・ポーラス型2段電解皮膜生成時の孔径

シュウ酸水溶液中、40Vで電解中に電圧を一気に20Vに下げると、電流はほとんどゼロに低下して停滞した後徐々に回復する。この電流回復初期の皮膜のウルトラミクロトーム切片のTEM像を図6.2に示した。この図より、40Vで生成した孔の中のひとつの孔底から、新たな20V電解による皮膜が孔の枝分かれによって放射状に成長しているのが観察された。シュウ酸溶液20Vの定常電解で成長する孔の大きさは15~20nm程度であるのに対し^{15,16)}、図から読み取れる孔の大きさは5~7nmで、これは定常値の約1/2から1/3の大きさである。このことから、電流回復に伴って成長する皮膜の孔径は定常的な電解により成長する皮膜の孔径よりかなり小さいことが明らかになった(図6.3にモデル図として示す)。

多孔質皮膜の孔形状に対するバリアー型皮膜の影響を調べた結果によれば¹⁷⁾、初めに適当な電解液でバリアー型皮膜を生成しておき、続いて電解液を替えてポーラス型皮膜を作ると、それぞれの生成電圧に応じて、通常のポーラス型皮膜とは異なる孔形状の皮膜を作ることができる。バリアー型・ポーラス型2段電解も本質的には電流回復法と同じものであり1段目と2段目の電圧の変化の程度に応じて生成する構造が変わる(文献15)参照)。例えば、初めにバリアー型皮膜を形成した後、リン酸溶液に移して同じ電圧で電解すると、まず非常に小さな無数の微細孔が発生し、その後電流の上昇と共にそのうちのいくつかがリン酸溶液での定常孔の大きさにまで成長する。即ち、成長する孔は皮膜表面では径が小さく、中心部で大きい”とっくり”形を示す。

この現象を応用して、まず、酒石酸アンモニウム水溶液中10Vでバリアー型皮膜を生成した後、シュウ酸水溶液中10Vで電解を行うバリアー型・ポーラス型2段電解を行った。図6.4は電流が回復する途中の剝離皮膜のTEM像である。4nmから6nm程度の微細孔の他、10Vの定常孔10nm近くまで拡大している孔も見える。同様な方法で、電解電圧をバリアー型5V、ポーラス型5Vにした場合は3.5nm程度の微細孔ができていた。図6.2及び図6.4の結果から、電流回復法及びバリアー

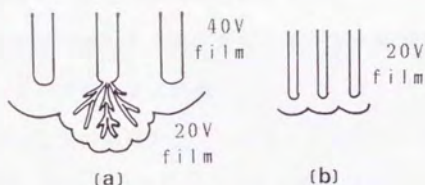


Fig.6.3 Schematic representation of pore development during current recovery after sudden voltage drop. A 20 V film grow with pore branching (a) under a pore base of a 40 V film and the diameter of branched pores is much smaller than that of a 20 V film formed at steady state anodizing as shown in (b).

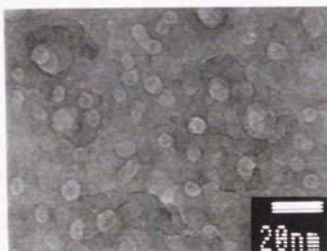


Fig.6.4 TEM images of a stripped film formed in 0.15 mol dm^{-3} ammonium tartrate at 10 V for 5 min, and subsequently re-anodized in 0.3 mol dm^{-3} oxalic acid at 10 V for 0.5 min.

型・ポーラス型2段電解法によって従来から考えられていた値より小さい孔径が得られ、微細孔化が行われることが明らかになった。

3.3 分離膜として作製した皮膜の断面構造と生成挙動

3.3.1 バリヤー層側緻密型皮膜

図6.5は、分離膜としての強度を持たせるために30Vで2時間電解し、その後10Vから5Vへ一気に電圧降下する電流回復法により微細孔化処理後、逆電解剝離したバリヤー層側緻密型皮膜断面の走差型電子顕微鏡（SEM）像である。左は全体像、右は微細孔部（バリヤー層付近）で、上から30V、10Vおよび5Vで生成した皮膜が3層になっているのが観察される。10V電解皮膜の孔底の所々から、孔の枝分かれが起こって5V電解皮膜が成長している。

更に高倍率で観察したSEM像から孔径を測定し平均値を求めると、5V電解の部分で5nmとなり従来より考えられていた値に較べかなり小さい。電流回復直後の枝分かれ部分の孔径はSEMの分解能の点から測定できないが、図6.2の結果を考えると更に小さいと推定できる。

地金から逆電解剝離したバリヤー層側緻密型皮膜に封孔あるいは加熱処理を行うと、皮膜構造は表面側が粗で（電解電圧が高いため孔径が大きく、かつ電解液により溶解され拡大する）バリヤー層側が密な為、表面がへこむように湾曲する。このような湾曲は分離膜として不適当なので、次に表面側とバリヤー層側の皮膜の密度を対称にすることを考慮していくつかの皮膜を作製した。

3.3.2 中央緻密型皮膜

図6.6は微細孔部分を中央に持つ皮膜の断面中央部のSEM像である。皮膜中央部に電解電圧を10Vから一気に5Vに下げて生成した微細孔部分があり、その上下がそれぞれ30Vで1時間電解した部分である。微細孔部の上下の30V電解部分を比べると、表面側は長く電解液にさらされるため孔径が拡大しており、バリヤー層側の孔径より大きい。従って、この膜は真の密度対称形になっておらず、封孔処理によって湾曲を生じた。

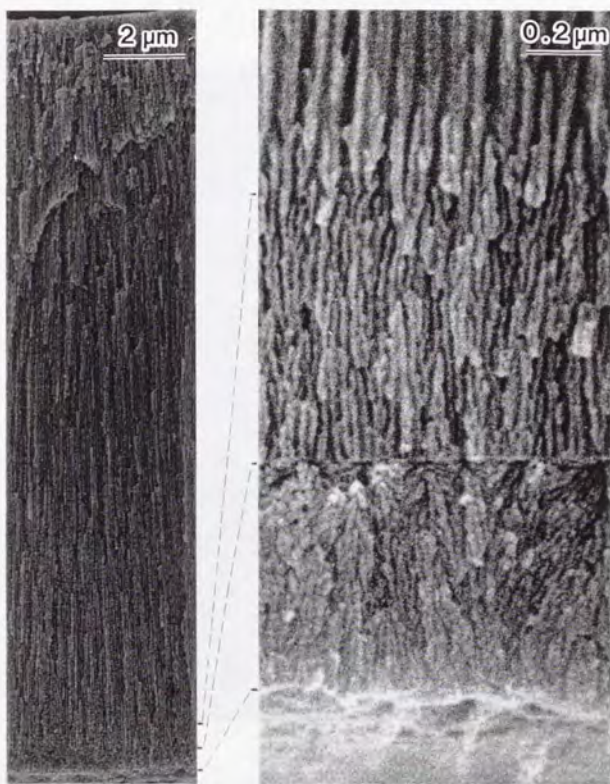


Fig.6.5 SEM images of fracture sections of a film formed in oxalic acid as a membrane having barrier layer side-minuteness. Forming condition ; 0.3 mol dm^{-3} oxalic acid at 30 V for 2 h, 10 V for 20 min, suddenly drop to 5 V, kept for 1.5 h, decreased to 1 V. Overall section (left hand) and near barrier layer (right hand).



Fig.6.6 SEM image of a fracture section of a film formed as a membrane having center-minuteness. Forming condition ; 0.3 mol dm^{-3} oxalic acid at 30 V for 1 h, 10 V for 20 min, suddenly drop to 5 V, kept for 1 h, 10 V for 20 min, 30 V for 1 h, decreased to 1 V.

3. 3. 3 両面緻密型皮膜（電流回復法／電流回復法）

上記のような問題を避けるため、電流回復法による微細孔部分を表面側とバリアー層側の両面に持つ皮膜を作製した。この様に作られた皮膜は予想通り封孔処理後も湾曲しなかった。

3. 3. 4 両面緻密型皮膜（バリアー型・ポーラス型２段電解／電流回復法）

次に、バリアー型・ポーラス型２段電解法による微細孔化部分を表面に持つ皮膜を作成した。まず酒石酸アンモニウム水溶液中10Vでバリアー型皮膜を生成した後、シュウ酸水溶液に移し同じ10Vで電解することによって表面側に微細孔部を形成させた。バリアー層側については電流回復法（枝分かれ）により微細孔部を形成した。図6.7はこの皮膜の表面付近のSEM像である。

3. 3. 5 両面緻密型皮膜（バリアー型・ポーラス型２段電解／段階的電圧降下法）

バリアー型・ポーラス型２段電解により表面側に微細孔部を形成させ、バリアー層側については、逆電解剥離のため電圧を段階的に降下（10V→2V）させた結果として孔径が徐々に小さくなっている両表面緻密型皮膜の作製も試みた。この様にして作られた皮膜のバリアー層側の断面SEM像を図6.8に示す。この皮膜は、沸騰水に浸漬した後もほとんど湾曲しなかった。また一度風乾した皮膜を熱水に入れると、通常は多数の微細孔のため多量の気泡が発生するのに対し、両表面に微細孔部分を持つこれらの皮膜では気泡がほとんど発生しないのが特徴的であった。

図6.9に分離膜として作製した5種の皮膜の断面構造をモデル的に表現した図を示す。

3. 4 低い電圧で生成した皮膜の溶解

微細孔部を皮膜の表面部あるいは中心部に形成すると、その部分は電解液に長くさらされるため孔壁の化学溶解により孔径が拡大する恐れがある。そこで、5Vで生成した皮膜について電解液中での溶解について調べた。図6.10は5Vで2時

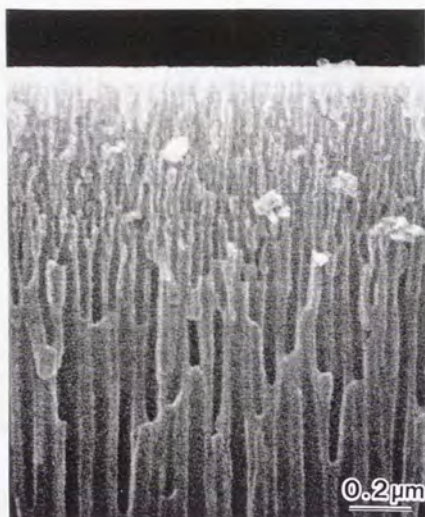


Fig.6.7 SEM image of a fracture section of a film (near surface) formed as a membrane having both side-minuteness. Forming condition ; 0.15 mol dm^{-3} ammonium tartrate at 10 V for 5 min, subsequently re-anodized in 0.3 mol dm^{-3} oxalic acid at 10 V for 20 min, 30 V for 2 h, 10 V for 20 min, suddenly drop to 5 V, kept for 1 h, decreased to 1 V.



Fig.6.8 SEM image of a film (near barrier layer) formed as a membrane having both side minuteness. Forming condition ; 0.15 mol dm^{-3} ammonium tartrate at 10 V for 5 min, subsequently re-anodized in 0.3 mol dm^{-3} oxalic acid at 10 V for 10 min, 40 V for 2 h, 10 V for 10 min, decreased to 2 V.

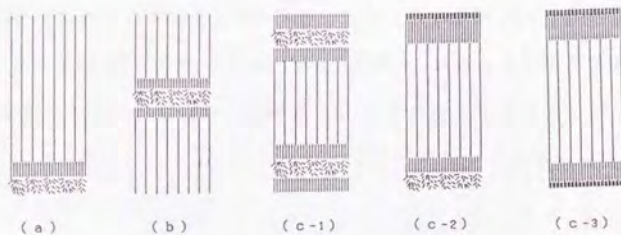


Fig.6.9 Schematic models of morphological structure of anodic films developed as membranes having (a) barrier layer side minuteness, (b) middle layer minuteness and (c) both side minuteness. (c-1) Current recovery / current recovery, (c-2) barrier-porous / current recovery, (c-3) barrier-porous / gradual voltage reduction.

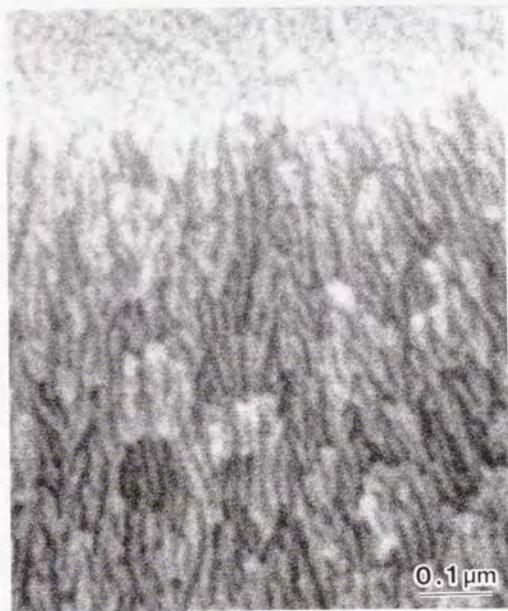


Fig.6.10 SEM image of the section of a film (near surface) formed in oxalic acid at 5 V for 2.5 h.

間30分電解した皮膜の表面付近のSEM像である。シュウ酸30V皮膜の電解液中での化学溶解速度をSEM像から測定すると3nm/hであり、同程度の溶解速度を仮定すると5V電解皮膜のセル壁厚さ約5nmは2時間以内に溶けきるはずであるが、実際はそれほど拡大していない。このことから、低い電圧で生成した皮膜の溶解速度はかなり低いことが明らかになった。

3. 5 水和封孔による細孔構造の変化

封孔処理（沸騰水浸漬）により孔径を縮小する孔径制御に関しては、甲田ら¹⁸⁾の測定結果よりシュウ酸皮膜の孔径縮小速度が4nm/60秒と予想されることから、数nmの微細孔を更に縮小し、かつ完全には塞がないために、20秒から120秒の間で沸騰水浸漬を行った。図6.1.1は両表面緻密型（電流回復法／電流回復法）皮膜を沸騰水中に浸漬して2分間封孔処理したときの断面SEM像である。上部は表面付近、下部は地金付近である。皮膜中央部の40Vで生成した部分の孔中には粒状あるいは棒状に見える析出物が生じているのが分かる。一方、表面側（シュウ酸10V→一気に5V→10V）ではすでにセルの形が不明瞭になっており、また地金側（シュウ酸10V→一気に5V→10V→2V）でもセルはほとんど識別できない。両表面の微細孔部分は孔径が小さいため2分の沸騰水浸漬により析出物でほとんど埋められ、セル構造が失われたと考えられる。この皮膜の厚さは20μm以上であるが、皮膜の表面近くも素地近くも同様に構造変化や析出物が観察され、水和反応は皮膜の孔の奥深くでも瞬時に進行することが明らかになった。

4. 考察

アルミニウムのアノード酸化において、皮膜のインピーダンス測定による容量の逆数（バリアー層厚さに比例する）は0V（vs. SCE）まで電圧と共に直線的に減少する¹⁹⁾のに対し、孔径は電圧10V以下からはさほど小さくならず、10nm位が最小と言われてきた。著者らは、皮膜生成初期や電圧降下後の電流回復現象時^{11, 20)}に成長する孔の大きさが定常的な電解により成長する孔の大きさより小さいこと

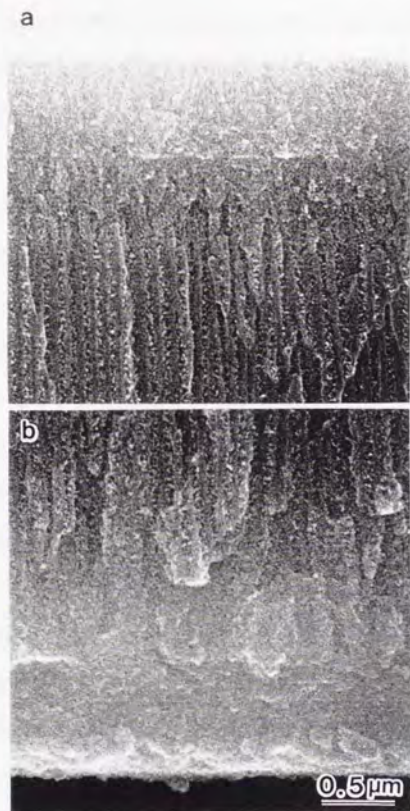


Fig.6.11 SEM images of the fracture section of a sealed anodic film formed as a membrane having both side minuteness followed by immersion in boiling water for 2 min. Forming condition ; 0.3 mol dm^{-3} oxalic acid at 10 V for 10 min, suddenly drop to 5 V, kept for 1 h, 10 V for 10 min, 40 V for 1.5 h, 10 V for 10 min, suddenly drop to 5 V, kept for 1 h, 10 V for 10 min, decreased to 2 V. (a) near surface (b) near barrier layer.

に注目していたが²¹⁾、その後バリヤー型・ポーラス型2段電解を行うときに、同様に著しく孔径が小さくなることを見いだした¹⁷⁾。上記の3つの場合は何れもバリヤー皮膜が孔発生を経てポーラス皮膜に転換するときの過渡的な現象と言うことができる。そのメカニズムはここでは論じないが、この現象を利用することによって従来言われていたよりも小さな孔径をアノード酸化皮膜に作り出すことに成功し、基礎的な観察結果を応用技術に結びつけることができた。

分離膜の電子顕微鏡観察により実測された値は、電流回復法(10V→5V)の場合で5nm、2段電解法(5V→5V)で3.5nmであったが、電流回復法の場合、回復初期の枝分かれ直後の孔径は更に小さくなっているはずである。気体透過法による測定からは、皮膜の経時変化による効果も含まれようが、1nm程度と推定された²²⁾。

アノード酸化皮膜は空気中の水分により微妙に変化するので³⁾、安定化のためには加熱などの後処理が必要となる場合があるが、地金から剝離した皮膜の後処理による変形を避けるために種々の工夫が必要となった。これに対しては、地金側の問題点の改良の他、電圧の変化に従う皮膜のセル構造の変化を利用して、設計通りの構造を自由に製作することによって対応することができた。

微細孔部を皮膜の表面あるいは中央部に作成する場合、電解液に長くさらされて化学溶解により孔径が拡大する恐れがあることについては、5V程度の低い電圧で生成した皮膜の溶解が著しく遅いことが示されたため、この問題は予想されたほど重大でないことがわかった。低電圧で生成された皮膜の溶解が遅いのは、生成電流密度が低く、混入アニオン量が低下するため²³⁾と考えられる。

封孔処理による孔径制御に関しては、図6.11から、水和封孔において、孔は均一に狭められるのではなく、粒状析出物(アルミナの水和酸化物と考えられる)によって埋められる過程をとることが明らかになった。すでに報告した結果と併せて考えると²⁴⁾、浸漬後孔壁の溶解と共に直ちに微粒子状の水和物の析出が起こり、次第にその数と大きさを増してついには孔を埋める、という封孔過程が見いだされ、従来から考えられてきた均一な孔径の縮小とは異なる新しい知見が得ら

れた。従って、完全な封孔に至る前は孔壁は不均一に埋められており、直管状の孔を持つ分離膜という当初の目的とは合致しなかったが、サブナノメートルオーダーの分離膜としての開発が期待できよう。

5. 結 論

1) 皮膜の孔径は同じ20Vで電解しても電解液の種類により異なり、硫酸<シュウ酸<クロム酸<リン酸の順に大きく、硫酸皮膜の化学溶解性が高いことを考慮すると、超微細孔の生成のためにはシュウ酸が最適であった。

2) 孔径を、従来考えられていた値より小さくするためには、電流回復法(電解中の急な電圧の降下)とバリエー型・ポーラス型2段電解法が有効であり、定常的な電解で得られる孔径の1/2から1/3にできることがわかった。

3) 上記の微細孔化処理により従来考えられていたよりもかなり小さい、超微細孔を持つアノード酸化皮膜を生成することに成功した。電子顕微鏡で実測された孔径はシュウ酸5V皮膜において電流回復法で5nm、2段電解法で3.5nmであったが、電流回復法による孔径の最小値は更に小さいと推定される。

4) セル径及び孔径が電圧に依存することと微細孔化処理を併用して、両表面緻密型、中央緻密型など自由に皮膜構造を設計して製作し、それによって加熱など後処理による変形を避けることができた。

5) 5V程度の低い電圧で生成した皮膜の溶解性は著しく低いことがわかった。

6) 孔径制御のために封孔処理を行った結果、皮膜表面付近も孔底付近も同様に孔中に微粒子状の析出物が生成し、その成長によって孔が埋められるという不均一な封孔過程が明らかになった。

文 献

- 1) 川合 慧; 軽金属, 23, 143(1973)
- 2) 高橋俊郎; 第2回ARSコンファレンス要旨集p.78(浜名湖, 1985)

- 3) 古市昭夫; 電気学会論文誌, A102, No. 3, 42(1982)
- 4) Y. Fujiyosi, N. Uyeda; J. Electron Microsc., 27, 75(1978)
- 5) K. Itaya, S. Sugawara, K. Arai, S. Saito; J. Chem. Eng. Japan, 17, 514(1984)
- 6) R. C. Furneaux, W. R. Rigby, A. P. Davidson; Nature, 337, 147(1989)
- 7) 黒田孝一; 表面技術, 40, 685(1989)
- 8) C. A. Goss, C. J. Miller, M. Majda; J. Phys. Chem., 92, 1937(1988)
- 9) 浅枝正司; 化学工業, 51, 580(1987)
- 10) F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson; J. Electrochem. Soc.,
100, 411(1953)
- 11) J. P. O'Sullivan, G. C. Wood; Proc. Roy. Soc. Lond., A, 317, 511(1970)
- 12) 海老原健, 高橋英明, 永山政一; 金属表面技術, 33, 156(1982)
- 13) 星野重夫, 今村武夫, 松本誠臣; 金属表面技術, 36, 335(1985)
- 14) 小野幸子, 馬場宣良, 佐藤敏彦; 第76回金属表面技術講演要旨集
P. 130(1987)
- 15) 小野幸子, 佐藤敏彦; 金属表面技術, 33, 249(1982)
- 16) 福田芳雄; 日本化学会誌, No. 10, 1868(1974)
- 17) 小野幸子, 佐藤敏彦; 第63回金属表面技術講演会要旨集, p. 64 (1981)
- 18) 甲田 満, 高橋英明, 永山政一; 金属表面技術, 33, 242(1982)
- 19) D. Y. Jung, M. Metzger; J. Electrochem. Soc., 132, 386(1985)
- 20) H. takahashi, M. Nagayama, H. Akahori, K. Akikatu; J. Electron
Microscopy, 22, 149(1973)
- 21) 小野幸子; アルミニウム表面技術便覧, P1055, (軽金属出版, 1980)
- 22) 和田一洋, 小野幸子, 和田健二, 吉野隆子, 馬場宣良, 黒田孝一,
高橋修, 河原全作, 藪下信; 表面技術, 40, 1381(1989)
- 23) H. Takahashi, K. Fujimoto, H. Konno, M. Nagayama; J. Electrochem. Soc.,
131, 1856(1984)

24) 小野幸子, 和田健二, 吉野隆子, 和田一洋, 馬場宣良; 表面技術,
40, 1381 (1989)

第 7 章 結 論

本研究で得られた各々の章毎の結論は第 1 章 2 節の構成と概要に示した。ここでは各章毎の結果を概観し、総括する。本研究は、1)電気化学的手法と電子顕微鏡による皮膜形態の解明、2)皮膜の化学組成（混入アニオンの濃度と分布）の測定、3)皮膜のアルミナとしての内部構造（結晶性）の検討、を異なる電解液と電解条件で生成した皮膜について行うことによって、皮膜の微細構造の決定要因及び微細構造と皮膜性能の関係を明らかにし、更に皮膜の超微細孔を持つ分離膜としての応用を計ったものである。これらはいずれも皮膜の形態学的検討を通して明らかにしたと言えよう。すなわち、多孔質皮膜のセルディメンションは皮膜にかかる電場強度によって決定され、電場強度は混入するアニオンの濃度と混入深さを支配することによって皮膜の特性を決める。例えばアニオン非混入層の厚さの比率が高いほど欠陥生成密度が大きく、このバリエーション層の不均一性が局部反応を誘起して不規則な多孔質構造を作る。このように皮膜の形態には皮膜特性が明瞭に反映されている事が明らかになり、様々な条件下で生成された皮膜を統一的に理解することが可能になった。以下に本研究全体を通しての結論と主要な問題点について論ずる。

1. セルディメンションとバリエーション層にかかる電場強度

従来、セルディメンションは電圧に一義的に比例すると言われてきたが、孔径と電解条件との関係や、用いた電解液の種類によるセル構造の違いを充分説明することができなかった。この問題を解明するため、高分解能電子顕微鏡による皮膜構造と電解条件、電解液との関係の基礎的検討を行った。電解液として、多孔質皮膜を生成する典型的電解液として古くから知られ、それぞれ異なる特徴を持つ硫酸、シュウ酸、リン酸、クロム酸の 4 種にエマタール浴を加えた 5 種のものを主として用いた。それぞれの皮膜の特徴と本研究で得られた結果を一覧表（表

7.1) にまとめた。

同一電圧で生成した皮膜でも用いた電解液によってセル径やバリアー層厚さが異なるが、特に孔径に関してこの違いが大きく、大きいリン酸と小さい硫酸では2倍以上の違いがあった。ここでセルディメンションと電流密度の対数（電場に比例する）との関係を調べた結果、セル径／孔径比がバリアー層にかかる電場強度のインジケーターであり、生成条件と構造の関係を示す重要なファクターである事が明らかになった。そしてバリアー層厚さとセル径は、電圧に比例し電場に反比例するのにに対し、孔径は電圧に比例し電場の2乗に反比例すると考えられた。電場は電流の対数に比例するから、同一電圧でも生成電流密度が高く高電場で生成した皮膜の孔径はより小さい。この様に孔径は特に電流密度の影響を大きく受けることが明らかになり、電解液の種類による大きな違いも皮膜生成時の電流密度（電場強度）の違いによって説明できた。また、電場強度は皮膜に混入するアニオンの混入深さと濃度を支配し、その結果溶解速度や欠陥生成などの皮膜特性に影響する。

上記のように電場強度が皮膜構造の重要な決定要因であることから、電解液の種類や電解条件の違いが電場強度をどの様に変えるか考察することにより、皮膜構造を予測することが可能になった。本論文では記述しなかったが、電解液温度を変化させたときの構造の違いもまた皮膜にかかる電場強度で説明できる。また当然ながら、これはまた多孔質皮膜ばかりではなく、バリアー型皮膜の厚さや構造にも適用できることが最近の実験結果から明らかになった。

2. 皮膜の不規則構造とバリアー層の不均一性

皮膜生成機構を理論的に解析する際には、その構造を単純化し均一なものとは仮定せざるを得ないが、実際には多くの欠陥や不均一性を含んでいる。特に多孔質皮膜においては厚いポーラス層の利用に重点がおかれバリアー層の不均一性に対して充分な関心が払われていなかった。しかし皮膜中には孔の枝分かれやセル壁

表7. 1 種々の典型的電解液中で生成された多孔質アノード酸化皮膜の特性
(同一生成電圧の皮膜で比較 20Vを基準とする 番号は高い順)

皮膜特性	硫酸皮膜	シュウ酸皮膜	エマタール皮膜	リン酸皮膜	クロム酸皮膜
浴温度	20℃	30℃	50℃	25℃	40℃
孔径	4 (小)	3	—	1 (大)	2
セル径	4 (小)	3	—	2	1 (大)
バリアー層厚さ	4 (小)	3	—	2	1 (大)
セル径/孔径	1 (大)	2	—	4 (小)	3
枝分かれの程度	少	少	多	中	多
アニオン混入層	100%	90%(40V)	84%(120V)	77%(80V) 62%(20V)	100%
混入濃度	10%(20V)	7%(40V) ¹⁾	—	7%(80V) 4%(20V)	0%
平均溶解速度	1 (高)	2	—	3	4 (低)
着色電圧 (Vp/Vf)	0.81	0.92	—	0.77	0.71
欠陥の形態	検出ナシ*	検出ナシ*	ホ*イト*+クラック	クラック+ホ*イト*	クラック+ホ*イト*
照射結晶化速度	4 (小)	—	2	3	1 (大)

1) 福田芳雄；日本化学会誌，1974, 1868(1974)より

中のボイドなど構造の乱れがしばしば認められる。これらの不規則構造はバリエー層中で生成したものであり、バリエー層の不均一性を示すものである。このようなKellerモデルからはずれた皮膜の不規則構造や欠陥の生成要因に関する系統的検討はほとんど行われていなかった。

そこで高純度アルミニウム上の皮膜の電解液と電解条件に依存する欠陥と孔の枝分かれなどの不規則構造生成に関して研究した結果、クロム酸皮膜を初めとする種々の不透明白色皮膜は枝分かれコロニー構造を持ち、皮膜／素地界面の凹凸による粗面化によって白色化することを見出した。従来、酸性浴中で生成する多孔質皮膜のバリエー層は緻密なものとなされてきたが、枝分かれの機構を検討するとき、バリエー型皮膜での中心的検討課題であった皮膜の欠陥と絶縁破壊の概念を多孔質皮膜に導入する必要がある。電解液と電解条件によっては、多孔質皮膜の孔底で皮膜の成長に共存して局所的で微小な絶縁破壊とその修復が繰り返され、欠陥と不規則構造が作られる。しかしバリエー層の直接観察では欠陥を捉えることが困難であったため、硫酸中に浸漬して化学溶解した後に、Pore-filling法で電気化学的に皮膜の不均一性を検出、測定した。その結果、溶解の結果現れる欠陥のポロシティはクロム酸皮膜>リン酸皮膜>エマタール皮膜の順であり、同一皮膜では生成電圧が高いほど大きいことが明らかになった。また、シュウ酸や硫酸皮膜にはこの様な欠陥は検出されなかった。

その後、素地から剝離した皮膜をイオンシニングして横断面から観察する手法を導入することにより、上記の欠陥がセルの3重接合点、すなわちアルミニウム素地の突起上を起点とし、孔底との間の絶縁破壊とガス発生で生成することを確認した。この欠陥の形態は細長いクラック状横穴と球形ボイドの2種に分類できる。欠陥が素地の突起に起因すると推定されたので、表面に凹凸をつけたアルミニウム素地上にバリエー型皮膜を生成した結果、突起上には結晶性アルミナ粒子を含む球形のボイドが生成し、電圧の上昇と共に成長した。これは中に酸素ガスを含む気泡と考えられた。従来、皮膜の結晶化は素地表面に存在する熱酸化物や

水和酸化物が核として必要とされてきたが、多孔質皮膜でもバリアー型皮膜でも、素地の突起のように電流の集中し易い部分ではおそらく熱の効果で皮膜が結晶化すると共にガスを含むボイド（欠陥）が生成するという新たな皮膜の結晶化過程が明らかになった。

不規則構造を作る孔の枝分かれの原因は次のように考えられる。隣接する孔が何等かの原因で成長を停止した時、一定のセルディメンションを保って皮膜成長を継続するためには一本の孔は枝分かれせざるをえない。孔が成長を停止するのはバリアー層の溶解が順調に進行しない時である。また逆に一点に電流が集中した時もそこから多数の孔が枝分かれをしながら成長する。素地不純物による場合も含めて、バリアー層が不均一でかつ溶解が充分でない場合に電流分布も不均一になりその結果枝分かれが起きる。

枝分かれの他、球形やクラック状のボイド等、様々な規則的でない皮膜形態の生成要因（環境）はどの場合も共通しており、電解液の溶解性が不十分なために局部的な電流集中が誘発される時である。しかし現れる現象はその程度により異なっている。すなわち、孔の再発生による枝分かれ、気泡状ボイドの生成、絶縁破壊によるクラック状ボイドの生成の順に、より強く激しい局部反応の結果と考えられる。

3. アニオン混入層と非混入層の役割

皮膜の不規則構造や欠陥の量と密度は用いた電解液の種類や濃度、電解条件によって大きく異なる。その原因は生成する皮膜の組成と構造に起因する（少なくとも組成と構造に反映する）と考え、イオンシニングやウルトラミクロトームによる超薄切片法を導入し、高分解能電子顕微鏡による観察と組成分析を行うことにより検討した。

電解液からアニオンおよび水の混入した最外層部分はアモルファスとして安定で電子線照射によって結晶化し難く、アニオン非混入層である内層は中間層より

結晶化が迅速でより完全性の高い結晶になる。また皮膜による結晶化の速さは混入アニオン量に反比例していた（クロム酸皮膜 > エマタール皮膜 > リン酸皮膜 > 硫酸皮膜）。これは混入物が皮膜の結晶化を妨げる為である。そして生成電流密度（電場）が高く、アニオン非混入層（純粋なアルミナ層）が薄い皮膜ほど絶縁破壊や電流集中が起こりにくく、欠陥などの皮膜の不均一性が少ない。逆に電場（電流密度）が低くアニオン混入層が薄くて純粋なアルミナ層が厚い皮膜で、かつ電圧が高いほど欠陥が生成し易い（クロム酸皮膜 アニオン非混入層100% > リン酸皮膜 23% > エマタール皮膜 16% > シュウ酸皮膜 10% > 硫酸皮膜 \approx 0%）。第3章第6節で測定した皮膜の種類による欠陥量の違いは上記のように皮膜の構造と組成により統一的に解釈できる。つまり欠陥生成は生成電圧、電流密度と電解液の種類に大きく依存するが、生成電圧の上昇は絶縁破壊と関連し、電解液の違いは電流密度と共にアニオン混入量や深さなど生成する皮膜の質の違いをもたらす。アニオン混入が少ない皮膜ほど、つまり純粋なアルミナ層の割合が高いほど欠陥が生成し易い。ここで示唆される重要な問題は、アニオンの混入が皮膜を安定化しているが、一方アニオン非混入層が何故またどの様に絶縁破壊や電流集中という局部反応を誘起するのかと言う点である。これはバリアー型皮膜の絶縁破壊挙動の解明に共通する課題であり、皮膜のイオン電導性と電子電導性の観点からの検討が必要と考えられる。

謝 辞

本研究の遂行に当たり終始御指導御鞭撻を賜りました東京大学生産技術研究所増子昇教授に心から感謝の意を表します。また本論文をまとめるに当たって有益な御討論と御助言を頂いた東京大学工学部石田洋一教授、辻川茂男教授、東京大学生産技術研究所渡邊正教授、七尾進教授に深く感謝致します。

本研究は芝浦工業大学金属工学科金属化学研究室、東京都立大学工学部工業化学科無機化学研究室、並びに東京大学生産技術研究所表面処理工学研究室で行われたものであり、芝浦工業大学佐藤敏彦教授、東京都立大学馬場宣良教授の暖かい御指導と各研究室の方々の御協力に感謝致します。

また、研究の遂行を終始見守り励まして下さった表面技術協会・金属のアノード酸化皮膜の機能化専門部会（A R S 研究会）の皆様には厚く御礼申し上げます。

最後に、家族の励ましと協力なしにこの研究を完成することはできなかったことを記し、この学位論文を私の家族に捧げたいと存じます。

1993年4月

小野幸子

論文リスト

(本学位論文に関連した文献番号には丸印を施した)

学会誌主著論文

- 1. 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
小野幸子, 千秋秀一, 佐藤敏彦
金属表面技術, 26, 456 (1975)

- 2. アルミニウム自然発色皮膜の電子顕微鏡による研究
小野幸子, 佐藤敏彦
金属表面技術, 27, 537 (1976)

- 3. エマタール浴で生成するアルミニウム多孔質皮膜の構造と生成挙動
小野幸子, 佐藤敏彦
金属表面技術, 31, 134 (1980)

- 4. Irregular Structure and Electroluminescence of Porous Anodic
Films on Aluminum
S.ONO and T.SATO
Proceedings of INTERFINISH 80, p.287, Kyoto(1980)

- 5. アルミニウム交流電解皮膜の構造に及ぼす電圧の影響
小野幸子, 佐藤敏彦
金属表面技術, 32, 184 (1981)

- 6. 電流回復現象に伴うアルミニウムアノード酸化皮膜の構造変化の違いについて
小野幸子, 佐藤敏彦
金属表面技術, 33, 249 (1982)

- 7. 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
金属表面技術, 33, 256 (1982)

- 8. 沸騰水処理によるアルミニウム多孔質アノード酸化皮膜の細孔構造変化
小野幸子, 和田健二, 吉野隆子, 和田一洋, 馬場宣良
表面技術, 40, 1039 (1989)

- 9. 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格子像観察
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, 1361 (1989)

- 10. 超微細孔を持つ気体分離膜として開発されたアルミニウムアノード酸化皮膜の構造と生成挙動
小野幸子, 和田健二, 吉野隆子, 馬場宣良, 和田一洋
表面技術, 40, 1381 (1989)
- 11. 種々の酸溶液中で生成されたアルミニウムアノード酸化皮膜の電解着色
小野幸子, 川口朋子, 増子昇
表面技術, 41, 171 (1990)
- 12. The Observation of Porous Anodic Oxide Films on Aluminum by High Resolution Electron Microscopy.
S. Ono, H. Ichinose, T. Kawaguchi and N. Masuko
Corrosion Science, 31, 249 (1990)
- 13. 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
軽金属, 40, 780 (1990)
- 14. 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
表面技術, 41, 1181 (1990)
- 15. アルミニウムアノード酸化皮膜の孔径とセル径
小野幸子, 馬場宣良, 増子昇
表面技術, 42, 133 (1991)
- 16. Defects in Porous Anodic Films Formed on High Purity Aluminum.
Sachiko Ono, Hideki Ichinose and Noboru Masuko
J. Electrochem. Soc., 138, 3705 (1991)
- 17. The Duplex Structure of Cell Walls of Porous Anodic Films Formed on Aluminum.
Sachiko Ono and Noboru Masuko
Corrosion Sci., 33, 503 (1992)
- 18. The High Resolution Observation of Porous Anodic Films Formed on Aluminum in Phosphoric Acid Solution.
Sachiko Ono, Hideki Ichinose and Noboru Masuko
Corrosion Sci., 33, 841 (1992)

- 19. Lattice Images of Crystalline Anodic Alumina Formed on A Ridged Aluminum Substrate.
Sachiko Ono, Hideki Ichinose and Noboru Masuko
J. Electrochem. Soc., 139, L80 (1992)
20. アルミニウムの多孔質型/バリアー型複合アノード酸化皮膜の超薄切片観察
小野幸子, 増子昇
表面技術, 43, 992 (1992)
- 21. Pore-filling法によるアルミニウム多孔質アノード酸化皮膜のバリアー層の評価
小野幸子, 増子昇: 軽金属 印刷中
- 22. アルミニウム多孔質アノード酸化皮膜の溶解挙動の電子顕微鏡による検討
小野幸子, 増子昇: 軽金属 印刷中
- 23. Uneven Dissolution Behavior of Porous Anodic Films Formed on Aluminum.
Sachiko Ono and Noboru Masuko: Corrosion Sci., 投稿予定
- 24. The Effect of Electrolytic Conditions to Cell Dimensions of Porous Anodic Films Formed on Aluminum in Sulfuric Acid Solution.
Sachiko Ono and Noboru Masuko: J. Electrochem. Soc., 投稿中
- 25. リン酸水溶液中で生成されたアルミニウム多孔質アノード酸化皮膜のセルディメンション
小野幸子, 増子昇: 表面技術 投稿予定
26. Voids and Crystalline Oxide Formation in Anodic Films Which Depend on the Surface Topography of the Aluminum Substrate.
Sachiko Ono and Noboru Masuko: J. Electrochem. Soc., 投稿予定

学会誌共著論文

27. 陽極酸化多孔質アルミナ膜の吸光ならびに気体透過特性
和田一洋, 小野幸子, 和田健二, 吉野隆子, 馬場宜良, 黒田孝一, 高橋修, 河原全作, 藪下信
表面技術, 40, 1388 (1989)
28. アルミニウムアノード酸化皮膜の電解着色挙動
川口朋子, 小野幸子, 佐藤敏彦, 増子昇
表面技術, 41, 690 (1990)

総説および解説論文

1. 不透明白色皮膜形成法
佐藤敏彦, 生天目幸子, 前田公康
金属材料, Vol. 13, No. 1, p23 (1973)
2. アルミニウム表面処理における錯体反応の関与
佐藤敏彦, 小野幸子, 力丸峰雄
金属表面技術, 25, 368 (1974)
3. やさしい物理化学入門—化学結合と結晶—
小野幸子
実務表面技術, No. 291, 182 (1974) および No. 292, 235 (1974)
4. Porous Structure of Anodic Oxide Films on Aluminum
Sachiko Ono and Toshihiko Sato
TECHNOCRAT, Vol. 13, No. 8, p36 (1980)
5. アルミニウム陽極酸化技術と機能化の動向
小野幸子, 馬場宜良
軽金属, 40, 729 (1990)
6. アルミニウム多孔質陽極酸化皮膜の高分解能電子顕微鏡観察
小野幸子, 増子昇
表面, 29, 57 (1991)
7. 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
小野幸子, 増子昇
表面技術, 43, 170 (1992)
8. アルミニウムアノード酸化皮膜の構造と高機能化
小野幸子, 増子昇
材料と環境, 41, 488 (1992)

大学研究報告掲載論文

1. アルミニウム上への不透明白色皮膜形成法
生天目幸子, 鶴房繁和, 佐藤敏彦
芝浦工業大学研究報告, Vol. 18, p238 (1974)

2. 不透明白色アノード酸化皮膜の生成について
小野幸子, 佐藤敏彦
芝浦工業大学研究報告, Vol.19, p128 (1975)
3. 電子顕微鏡によるクロム酸アルミニウムアノード酸化皮膜の多孔質構造の研究
小野幸子, 千秋秀一, 佐藤敏彦
芝浦工業大学工学部研究報告, Vol.21, p13 (1977)

報告書, 研究会誌

1. 不透明白色陽極酸化皮膜
佐藤敏彦, 生天目幸子, 前田公康, 力丸峰雄
アルミニウム表面処理研究調査報告, No.74, p.13 (1973)
2. 電子顕微鏡による酸化皮膜構造
小野幸子: アルミニウム表面処理研究調査報告, No.98, p.1 (1975)
3. 皮膜構造の古典的モデルであるKellerモデルとバリエー層厚さ測定のHunter法について (Keller論文, Hunter論文の紹介)
小野幸子: アルミニウム表面処理研究会第4回サマーセミナーテキスト
p.1~16 (1977.8)
4. アルミニウム多孔質陽極酸化皮膜の電流回復法による微細孔化について, 他
小野幸子, 和田健二, 吉野隆子, 和田一洋, 馬場宣良
文部省科学研究費報告書 (試験研究1, 課題番号61880020, 膜を用いるレーザー
一同位体分離用の分離膜と質量分析計の開発) p23~57 (1988)
5. アルミニウムアノード酸化皮膜の高分解能電子顕微鏡観察
小野幸子: 第6回ARS (アルミニウムの機能化皮膜の応用に関する専門部会)
コンファレンステキスト p8~18 (1989, 京都)
6. 次世代のアルマイト
馬場宣良, 小野幸子: 表面技術協会冬季セミナーテキスト P.47-57 (1990.1)
7. アルミニウムアノード酸化皮膜の構造と機能
小野幸子: アルミニウム表面処理技術部会第17回サマーセミナーテキスト
p.1~11 (1990.8)
8. アルミニウムアノード酸化皮膜の断面の透過電子顕微鏡観察
小野幸子, 増子昇: 機能性非晶質めっき専門部会例会テキスト
p.34~49 (1991.9)

9. アルミニウムのアノード酸化により生成する多孔質皮膜の構造
小野幸子： 日本学術振興会将来加工技術第136委員会第2部会
第8回研究会資料 p.1~6 (1991.9)
10. アルミニウムの多孔質及びバリアー型アノード酸化皮膜の
高分解能電子顕微鏡観察
小野幸子： 第8回ARS (アルミニウムの機能化皮膜の応用に関する専門部会)
コンファレンステキスト p23~36 (1991.11, 函館)
11. アルミニウムアノード酸化皮膜の構造と機能的応用
小野幸子： 表面技術協会東北支部第3回講演会テキスト
p.22 (1991.12.5, 仙台)
12. コンデンサー材料としてのアルマイトの評価
小野幸子： 磁性材料研究会・電子材料表面処理技術部会合同例会資料
p.7 (1992.7.25, 甲府)
13. 陽極酸化の基礎
小野幸子： 表面技術協会中部支部基礎講習会
(1992.11.24, 名古屋工業試験研究所)

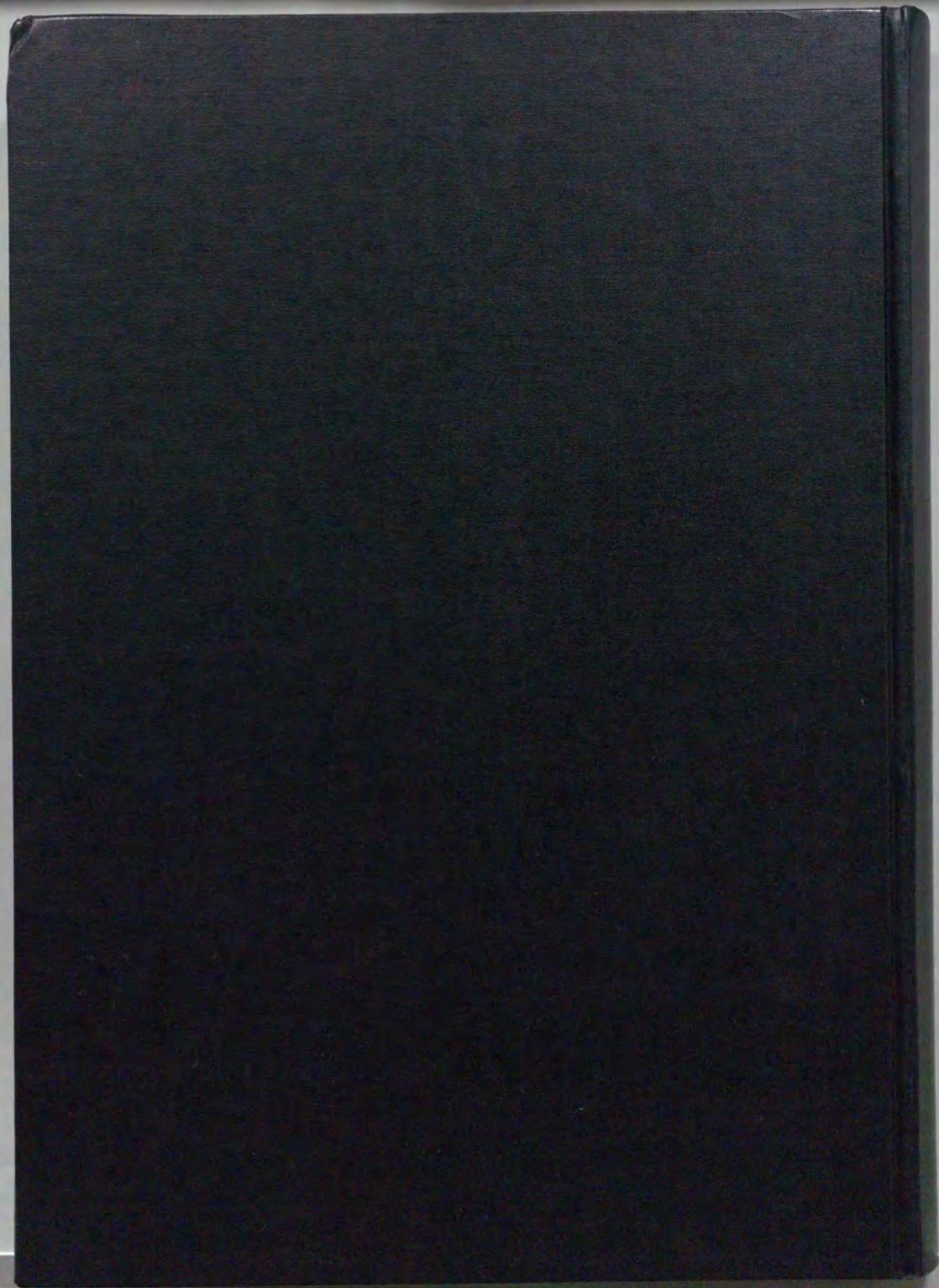
国際会議論文発表 Abstract

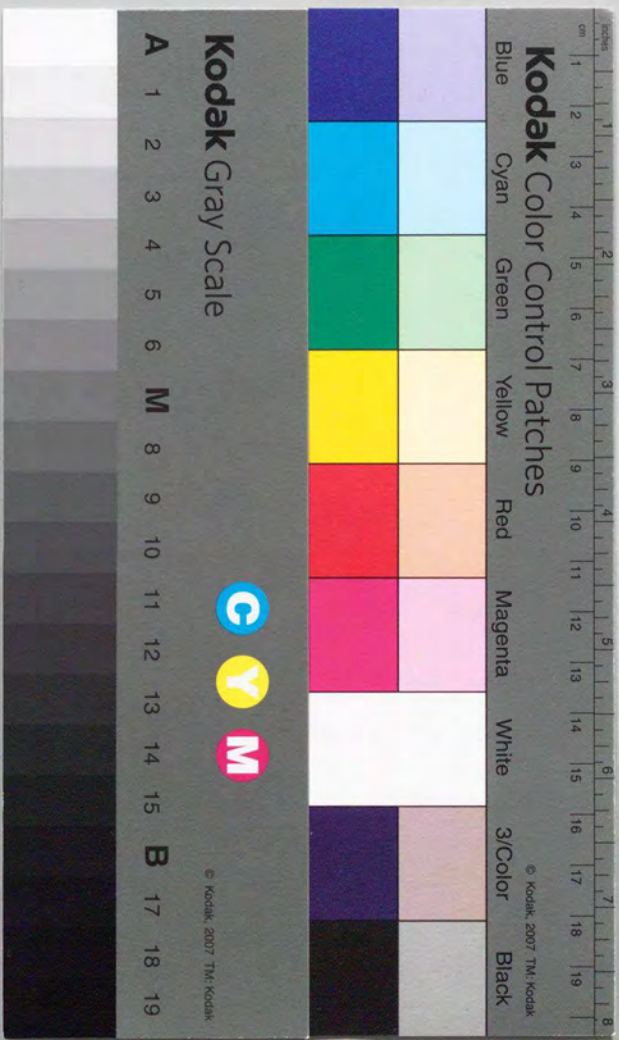
1. Branching Pore Structure of Anodic Oxide Films Formed on
Aluminum in Chromic Acid Solution
S.Ono and T.Sato
Meeting of International Society of Electrochemistry
Abstract p.1017, Budapest, Hungary(1978)
2. Structural Changes of Anodic Oxide Films on Aluminum during
Current Recovery Period
S.Ono and T.Sato
Meeting of International Society of Electrochemistry
Vennice, Italy(1980)
3. Irregular Structure and Electroluminescence of Porous Anodic
Films on Aluminum
Proceedings of INTERFINISH 80, p.287, Kyoto(1980)
S.ONO and T.SATO
Kyoto, Japan (1980)

4. Dissolution Behavior of The Barrier Layer of Porous Anodic Films on Aluminum
S. Ono and T. Sato
Meeting of The Electrochem. Soc., Minneapolis, U.S.A. (1981)
Abstract 38, p.115, Extended Abstract, Vol.81-1
5. The Observation of Porous Anodic Oxide Films on Aluminum by High Resolution Electron Microscopy
S. Ono, H. Ichinose, T. Kawaguchi and N. Masuko
6th International Symposium on Passivity, Sapporo, Japan (1989)
Proceedings of 6th International Symposium on Passivity, p.249
Sapporo, Japan (1989)
6. Voids and Crystalline Oxide Formation in Anodic Films Which Depend on the Surface Topography of the Aluminum Substrate
S. Ono, H. Ichinose and N. Masuko
International Conference, Progress in Corrosion and Protection, Manchester, England (1992) Abstract No.364

著書

1. アルミニウム表面処理の研究
佐藤敏彦, 小野幸子: 二十一世紀社 (1975)
2. アルマイトの皮膜構造と着色
佐藤敏彦, 小野幸子: 二十一世紀社 (1977)
3. アルミニウム表面処理便覧
P.135クロム酸電解法(陽極酸化の概要)および
P.1055皮膜構造(陽極酸化)を分担執筆
小野幸子: 軽金属出版 (1980)
4. Advanced Metal Finishing Technology in Japan
P.36-, Porous Structure of Anodic Oxide Films on Aluminum
S. Ono and T. Sato: Technocrat, Tokyo (1980) 分担執筆





Kodak Color Control Patches

Blue

Cyan

Green

Yellow

Red

Magenta

White

3/Color

Black

Kodak Gray Scale

C Y M

© Kodak, 2007 TM Kodak

A

1

2

3

4

5

6

M

8

9

10

11

12

13

14

B

17

18

19