

実施課題番号：2007A1900

実施課題名：アルミニウム陽極酸化皮膜の構造変化に及ぼす初期表面状態の影響

実験責任者所属機関及び氏名：北海道大学大学院工学研究科 坂入正敏

使用ビームライン：BL46XL

1. 目的

アルミニウム陽極酸化時の皮膜の結晶化傾向と成長速度は酸化前の試料の研磨と保管状況に依存する傾向があり、皮膜成長が陽極酸化前の試料の表面状態（大気酸化皮膜構造）に強く影響を受けることを示唆する知見を 2006A 期の実験で得た。

このことを確かめるためには、研磨とその後の保管条件が異なり陽極皮膜の成長形態が異なるアルミニウム試料について、大気酸化皮膜の斜入射 X 線回折測定を行い、その原子配列構造の差異について調べることが必要である。この陽極酸化前の表面に存在する酸化皮膜は数 nm 程度であるため、その構造を調べるには、高精度な入射角の制御および高い表面の平坦度が必要である。今回は、研磨条件の異なる試料を用い初期酸化皮膜構造の測定可能性を調査すること及び陽極酸化皮膜の成長形態との相関を調査することを目的とした。

2. 実験方法

試料：

表面を鏡面した高純度のアルミニウム基板の表面状態を、研磨方法、研磨後の保管方法を変えた試料を用いた。研磨方法、研磨後の保管方法については、1)機械研磨したのち大気中に保管 (MP)、2)機械研磨と電解研磨をして大気中に保管 (MP-EP)、研磨の違いによる陽極酸化皮膜の結晶化傾向への影響を調べるために、前述の条件で 1 日以上保管した後、200V まで陽極酸化した。以上、研磨方法：2 種×陽極酸化処理の有無：2 種=4 種類の試料を用いた。

回折実験：

ビームラインに設置された多軸回折計を用い、試料は試料ステージ上に表面を水平にして設置した。X 線は試料表面に入射角を回折計の θ 軸で $0.1\sim 0.2$ 度程度に制御して照射することにより、試料への侵入深さを抑制して基板からの回折線を可能な限り抑制し皮膜からの散乱を精度よく測定した。散乱プロファイルの測定は 2θ アームによるカウンターの走査により行い、カウンターと試料の間には平行光学系担保のためソーラースリットを設置した。カウンターのスキャン方向は垂直面内で行った。

3. 結果

3.1 陽極酸化した酸化皮膜

研磨条件を変えて研磨し、中性ホウ酸緩衝溶液中で 200V まで陽極酸化した際の電圧の時間変化を Fig. 1 に示す。MP 試料に比較し、MP-EP 試料の傾きは大きく、陽極酸化皮膜の成長が速いことが分かる。

MP 及び MP-EP 試料を中性ホウ酸緩衝溶液中で 200V まで陽極酸化した試料の回折測定結果を Fig. 2 に示す。素地のアルミニウムに起因するピークは完全に消滅出来なかったが、非晶質の陽極酸化皮膜に対応するハローパターンがどちらの試料にも観察できる。機械研磨 (MP) 後、アノード酸化した試料においては、 44 deg. 付近に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に帰属される鋭いピークが観察できる。しかし、機械研磨と電解研磨 (MP-EP) 後、アノード酸化した試料においては観察できない。このことは陽極酸化時の電圧の時間変化挙動と良く対応しており、研磨条件が陽極酸化皮膜の結晶化に大きく影響すること

を意味している。

3.2 研磨方法による大気酸化物皮膜

研磨条件を変えた試料を用い、大気酸化物皮膜の入射角度を制御して斜入射 X 線回折測定を行った結果を Fig. 3 に示す。素地のアルミニウムに起因するピークは完全に消滅出来なかったが、15 から 30 deg. に大気酸化皮膜に関連すると思われるブロードなピークが観察できた。基本的な回折プロファイルは研磨方法により大きく異なっていなかったが、機械研磨 (MP) のピークのほうが機械研磨と電解研磨 (MP-EP) のそれに比べ若干、低角側にシフトしているようであった。しかし、この違いが有意であるかどうかは、測定数が少ないので現時点では確実ではない。

4. 結論と今後の課題

研磨方法を変えたアルミニウム上に形成される、数 nm の大気酸化皮膜に起因すると予想される回折を得ることが出来た。

機械研磨のみの試料上に形成した陽極酸化皮膜には、 γ - Al_2O_3 の存在が確認できた。しかし、大気酸化皮膜構造の違いと γ - Al_2O_3 形成の関係を明確にすることは出来なかった。今後、より平坦な表面を形成し、データを系統的に増やす必要がある。

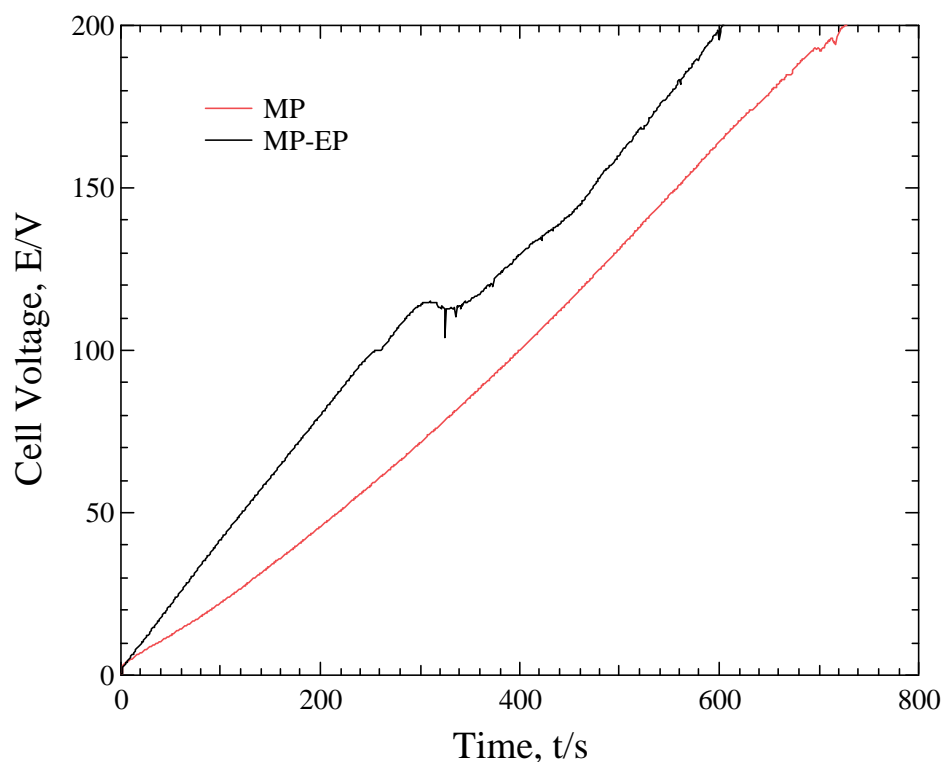


Fig. 1 Changes in cell voltage with time during anodizing.

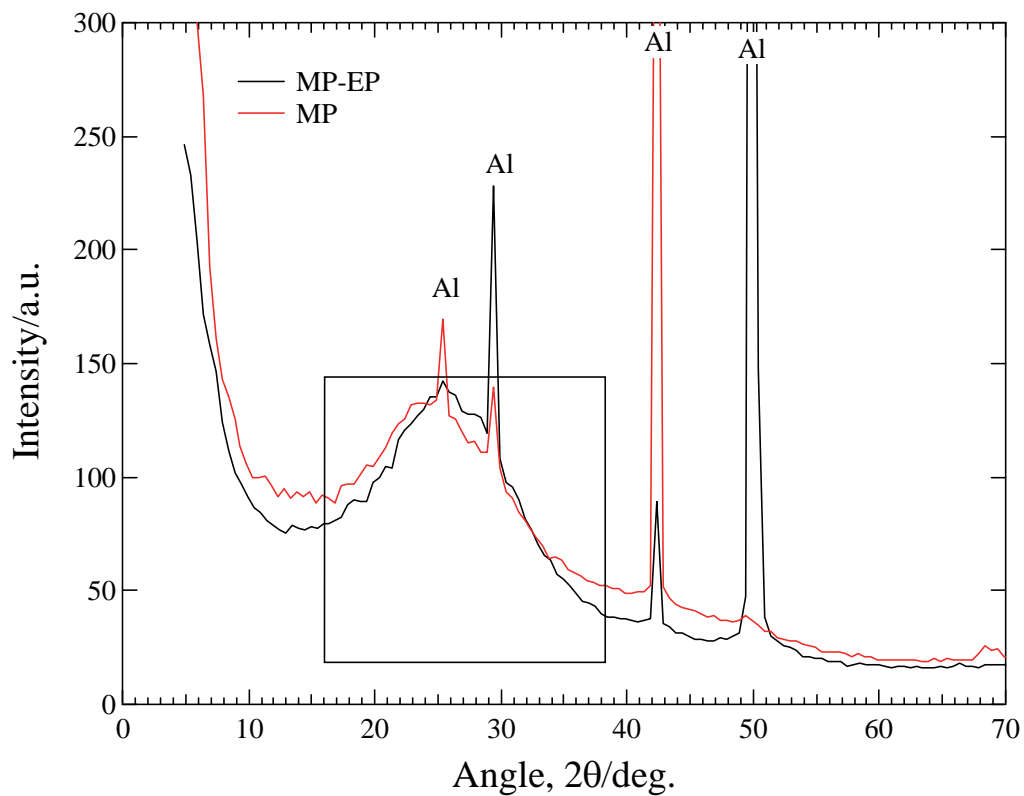


Fig. 2 X-ray diffraction profiles of anodized specimens.
Anodizing voltage; 200 V

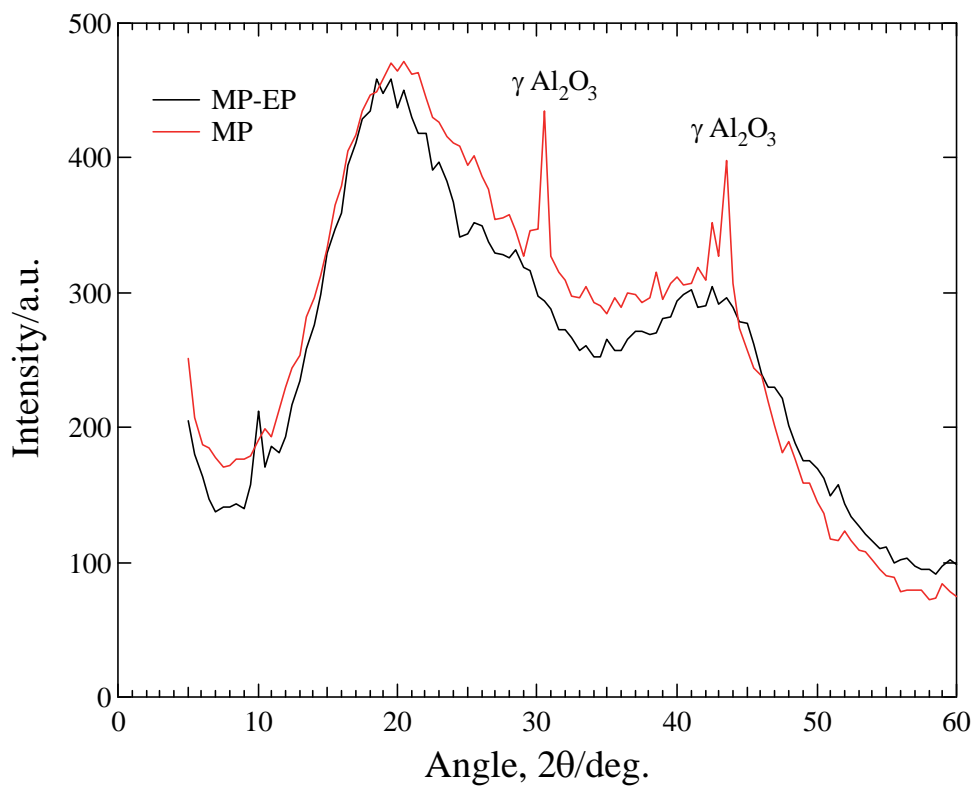


Fig. 3 X-ray diffraction profiles of polished specimens.