

2024年度 表面技術協会論文賞 受賞論文

電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔の鉛の表面偏析*

大澤 伸夫**, 富野 麻衣***, 林 知宏****,
上田 薫*****, 本居 徹也****Segregation of Lead on High Purity Aluminum Foil
for Electrolytic Capacitors*Nobuo Osawa**, Mai Tomino***, Tomohiro Hayashi****,
Kaoru Ueda***** and Tetsuya Motoi****

The capacitance of aluminum foil used in electrolytic capacitors is determined by their surface area after etching. Many studies have assessed pit growth using high-purity aluminum foil during DC etching in hot hydrochloric acid solutions with respect to impurity effects. High-purity aluminum foil used for electrolytic capacitors containing small amounts of lead is known to exhibit severe rolling line effects after electrochemical etching. Apparently, the lead atoms distributed on the aluminum foil surface after annealing provide nucleation sites of pitting attacks during DC etching. For this study, lead segregation on aluminum foil surfaces containing 0.6 ppm, 5 ppm and 8.2 ppm Pb annealed at 813 K for 5 h was investigated using ultra-high resolution field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) with selective detection of high-angle backscattered electrons (BSE) and transmission electron microscopy (TEM). High-angle BSE images revealed the presence of Pb as brighter nanoparticles with size on the order of 10 nm at the surface oxidation layer along the rolling lines caused by pick up inclusion during hot rolling. The approximately 0.5- μ m-thick surface oxidation layer microstructure resembled that of grain refined surface layer (GRSL) characterized by ultra-fine grains of nano-level size. Pitting attacks first occur at the oxidation layer because of the less noble potential for tunnel dissolution during initial DC etching in hot hydrochloric acid solution.

1. 緒言

高圧電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔の直流エッチング時のピット開始点の制御は静電容量を向上させる上で重要である。ピット発生については一般的に結晶性酸化物の生成に伴う酸化皮膜の欠陥や転位などの表面欠陥を起点としていることが報告されている。 γ - Al_2O_3 あるいは MgAl_2O_4 のような結晶性酸化物(平均粒径: 0.1~0.2 μm , 密度: $1 \times 10^6 \sim 2.5 \times 10^6$ 個/

mm^2)はアルミニウム箔表面の圧延による突起部近傍に多く存在し、直流エッチング初期に結晶性酸化物粒子の周りにピットが形成する¹⁾。また、熱間圧延時に表面付近の高せん断加工により、マトリクスと異なるマイクロ組織を有する数 μm 厚さの電気化学的に活性な表面層が形成されることが明らかにされ、箔表面近傍において転位組織が表面から深さ方向にかけて比較的ランダムな分布形態からセル状へと変化するという観察結果がある²⁾。

* 本稿の主要部分は、表面技術, 73 (2022), 504-511 に掲載。

The main part of this paper has been published in Journal of The Surface Finishing Society of Japan, 73 (2022), 504-511.

** 株式会社 UACJ マーケティング・技術本部 R&D センター 第三開発部, 博士 (工学)

Development Department III, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation, Dr. Eng.

*** 株式会社 UACJ マーケティング・技術本部 R&D センター 第一研究部

Research Department I, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation

**** 株式会社 UACJ マーケティング・技術本部 R&D センター 第三開発部

Development Department III, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation

***** 株式会社 UACJ 財務本部 IR 部

Investor Relations Department, Finance and Accounting Division, UACJ Corporation

しかしながら、エッチング性に大きな影響を及ぼすことが知られている微量成分の分布状態とピット形成挙動については不明瞭な点が多い。とりわけ、工業製品では一般的にppmオーダーで添加されているPbについては立方体方位集積度向上のために施される最終焼鈍時に箔表層部へ表面偏析することが明らかにされているが、偏析サイトについては酸化皮膜とアルミニウム素地の界面³⁾、あるいはほとんどが酸化皮膜⁴⁾と異なった見解が示されている。

そこで、本研究では低加速・高分解能FE-SEMという従来から用いられてきたTEMとは異なる新しい解析装置を駆使し、広範囲にわたるPbの表面偏析サイトの観察を通してエッチング時のピット形成挙動を明らかにした。さらには、Pbの表面偏析挙動に及ぼす箔製造プロセスの影響についても解明を試みた。

2. 実験方法

試料には偏析純化法によるSi17 ppm, Fe10 ppm, Cu58 ppmをベースとしたPb含有量0.6 ppm (試料A) ならびに8.2 ppm (試料B) の厚み110 μm の高圧電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔を使用した。試料BはPbの表面偏析状態を断面方向から電子顕微鏡で観察したり、EDS, SIMSによる機器分析でPbの検出を容易にするためのものであり、一部ではPbを5 ppm含有する試料も使用した。これらは813 Kで5 h, Arガス雰囲気中で最終焼鈍を行った軟質材である。

断面形態を観察するための試料はクロスセクションポリリッシャ (日本電子製, SM-09010) および集束イオンビーム加工 (JEM-9310) を用いて調製し、これを低加速高分解能FE-SEM (Carl Zeiss製, ULTRA plus) とTEM (日本電子製, JEM2010) で電子顕微鏡観察した。なお、集束イオンビーム加工にあたり、一部の試料にはカーボンデポジションを施した。Pb粒子の分布状態は低加速高分解能FE-SEMの反射電子像 (以下, BSE像) を用いて観察し、深さ方向の存在状態を二次イオン質量分析法 (Physical Electronics製, SIMS PHI6650) で確認した。また、表面の酸化状態はFE-SEM (日立ハイテク製SU8230) およびEDS (BRUKER製XFlash6-10) とEPMA (島津製作所製EPMA-1610) を用いて酸素の面分析により解析を行った。結晶方位解析にはTSL社製EBSP (OIM結晶方位解析装置高速動作型検出器Hikari) を用いた。

エッチングは80 $^{\circ}\text{C}$, 1 mol/dm³塩酸-3 mol/dm³硫酸, 電流密度250 mA/cm²の直流で100 ms ~ 30 sならびに80 s間実施した。なお、エッチングは試料を電解液に

浸漬させてから20 s後に開始した。エッチング初期における箔のピット形態については85 $^{\circ}\text{C}$, 0.8 mol/dm³アジピン酸アンモニウム水溶液中にて電流密度50 mA/cm²で40 V化成処理後, アルミニウム素地のみをヨウ素-メタノール溶液中で溶解し, これをSEM観察 (日立ハイテク製SU8230) することにより調べた。

3. 結果および考察

3.1 アルミニウム箔のPb表面偏析挙動

Pbの分布状態は低加速電圧 (1.7 kV) のBSE像で観察することができる。その一例をFig. 1に示す。試料A (Pb含有量0.6 ppm) の箔表面のFE-SEM in-lens像を(a)に示す。同視野のBSE像(b)には矢印で示すような高いコントラストの微粒子が圧延方向の隆起部に沿って、あるいは圧延方向に対し直角方向に割れた部分 ((a) 楕円枠) に多く分布していた。Pb含有量5 ppmのサンプルのBSE像(c)で観察された微粒子 (矢印) をEDSにて分析したところ、清水らの観察結果と同様にPbが検出された⁵⁾。

試料Aの表面を低加速電圧 (0.66 kV) で撮影したSEM像をFig. 2 (a) に示す。表面は約15 μm 以下の幅を有する帯状の隆起部と平滑部が混在した形態を呈していた。また、隆起部の一部には楕円枠で示すような亀裂が圧延方向に対して直角方向に生じていた。同視野のFE-SEM in-lens像 (1.7 kV) をFig. 2 (b) に示す。in-lens像では圧延方向に隆起した部分の一部で粒状あるいは線状にコントラストが低い部分が観察され、平滑部にはこのような部分が少なかった。

Pb微粒子は最低でも10,000倍、好ましくは30,000倍

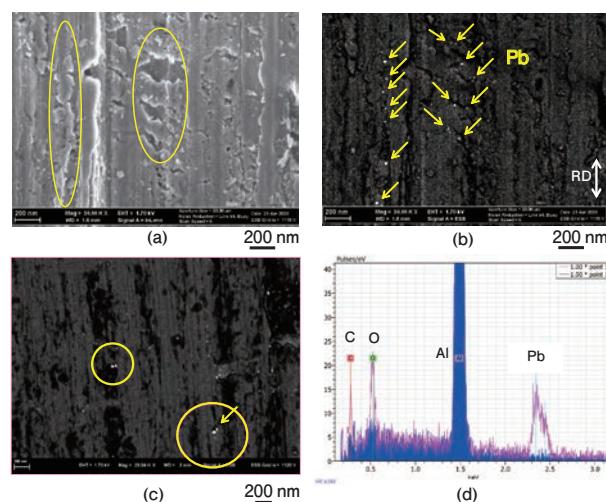


Fig. 1 SEM micrographs of Pb particles on the surface of aluminum foils containing (a), (b) 0.6 ppm and (c), (d) 5 ppm of Pb. (a): in-lens SE (1.7 kV), (b), (c): BSE (1.7 kV), (d) EDS spectra

以上の倍率のBSE像で10 nm前後のサイズで観察が可能である。試料Aについて30,000倍のBSE像を1視野あたり圧延方向に2.44 μm 、直角方向に5 μm のサイズ(面積12.2 μm^2)で撮影し、圧延方向に対し直角方向に155 μm の長さにわたり連続的に合体させた。Pb微粒子の分布状態を隆起部と平滑部から成る圧延表面の形態と対比させた結果をFig. 2 (c) に示す。BSE像によって観察されたPb微粒子は (a) の矢印で示したように圧延隆起部で多く存在し、平滑部では減少する傾向が認められた。また、(c) に示したように圧延方向に対して直角方向にカウントしたPb微粒子数は約30 μm の周期で増減を繰り返していた。このことから、Pb偏析サイトは隆起部と平滑部からなる圧延表面の形態と密接な関係があることが示唆された。上記の結果は圧延方向に対して直角の方向に高圧用箔をSIMS分析し、Pb, B, Feの検出強度が同方向に一定周期で変化していたという実験結果と同様の傾向を示す⁶⁾。

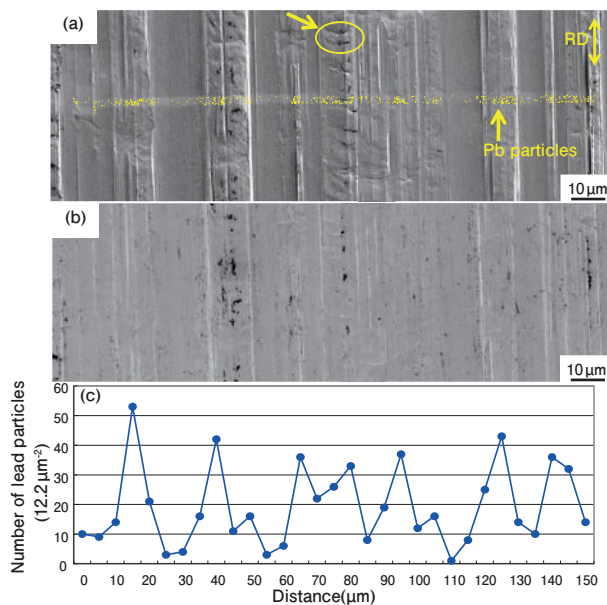


Fig. 2 SEM micrographs of the surface of aluminum foil containing 0.6 ppm of Pb. (a): SE (0.66kV), (b): in-lens SE (1.7 kV), (c): Changes in the number of Pb particles perpendicular to the rolling line

試料Aを用いFIB加工で圧延方向に対し直角方向に断面試料を切り出し、これをTEM観察した。本結果をFig. 3 (a) ~ (c) に示す。表層から深さ0.5 μm にかけてアルミニウム素地とは異なる不均一な表面層が観察され (a)、この部分ではEDS面分析で層状に酸素が強く検出された (b 矢印)。このような不均一な表面層(以下、表面酸化層という)の一部が表面形態の隆起部にみられ、in-lens像では平滑部と比べコントラストが低く見えるものと考えられる。なお、(a) の最表面に観察された暗いコントラストの膜 (a 矢印) はFIB加工時のカーボンデポジションによるものであり、その膜からは酸素が検出されていないことを確認している (c)。

また、平滑部直下の断面のTEM組織には川井ら²⁾が観察していたような高密度転位帯やセル状組織のような転位は観察されなかった (d)。

次に、試料Aを用いFIB加工により圧延方向に対し平行に断面試料を切り出し、これをTEM観察した。その結果をFig. 4 (a) ならびに (b) に示す。表面には亀裂が生じた表面酸化層 (a) やこれが剥離した部分 (b) が観

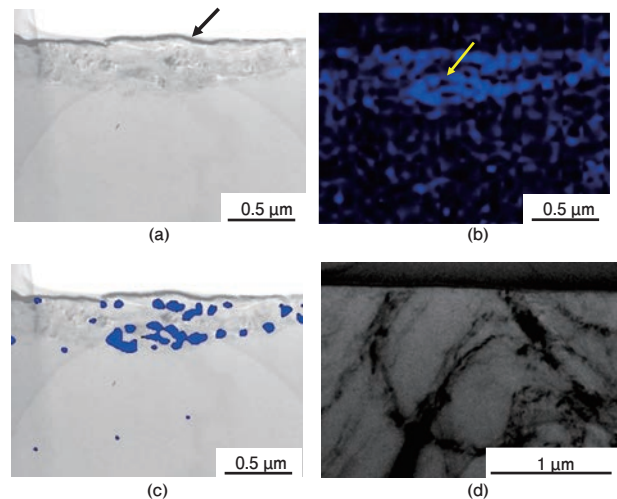


Fig. 3 TEM micrographs of the FIB cross sections of the aluminum foil containing 0.6ppm of Pb. (a): Cross-sectional image, (b): EDS O map, (c): Integrated image (a)+(b), (d): Metallographic image beneath flat area of surface morphology

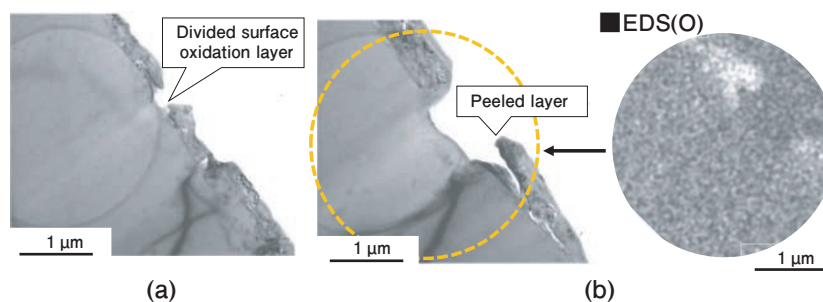


Fig. 4 TEM micrographs of the FIB cross sections of the aluminum foil containing 0.6 ppm of Pb. (a): Divided surface oxidation layer, (b): Peeled layer

察された。EDS面分析の結果から、表面酸化層全体から酸素が検出され、亀裂の直下においてはアルミニウム素地と酸素濃度の変化がみられていないことから、亀裂近傍はアルミニウム素地が露出しているものと考えられる。

表面酸化層のPb分布状態を断面方向から明らかにするために、Pb含有量が8.2 ppmの試料Bを用い、隆起部の断面を圧延方向に対し直角方向にCPで加工後、箔表面部のPb微粒子の存在状態をFE-SEMで観察した。その結果をFig. 5に示す。BSE像による断面形態からPb微粒子は表面酸化層の亀裂近傍や層内の空隙(内部)、さらにはアルミニウム素地と表面酸化層の境界(界面)に分布していることが明らかになった。

圧延方向に対し直角方向に229 μm の長さにわたり断面方向に分布するPb微粒子の数を表面酸化層の内部とアルミニウム素地との界面に分けてカウントした。本結果をTable 1に示す。Pb微粒子はFig. 5 (b) に示したように平滑部には全く観察されず、隆起部の表面酸化層の存在領域に分布していた。Pb微粒子はFig. 5 (c) 中のPb (Crack) や (d) 中のPb (Middle) で示したよう

に表面酸化層の内部⁴⁾に分布するものが多く、総数31個中27個と87%を占めていた。一方、Fig. 5 (d) 中のPb (Interface) で示したようにアルミニウム素地と表面酸化層の界面³⁾に分布するPb微粒子は4個であり総数の13%と少なかった。Pb微粒子数の存在比率は異なるものの、上記の結果からPb偏析サイトは表面酸化層の内部とアルミニウム素地との界面の両方であると言える。

試料Bについて、SIMS分析によりPbの面分析を行い、Pb微粒子が存在する部分と存在しない部分での深さ方向のPbプロファイルと比較した。本結果をFig. 6に示す。Pb微粒子の有無で断面のPb濃化状態は異なり、Pbが高濃度に検出された測定領域1の直下では約0.2 μm の深さまでPbが検出されたのに対し、Pb微粒子が存在しない部分の測定領域2では約0.1 μm の深さまでしかPbが検出されなかった(a), (b)。(c)は測定領域1を中心とするマーク間(▶)を断面方向から測定したPbイオン像を示す。なお、SIMS分析後の試料を用い、SIMS測定領域の圧延方向延長部について酸素の面分析をEPMAで実施することにより、SIMS面分析で検出されたPb微粒子が圧延方向に高濃度に酸素が検出

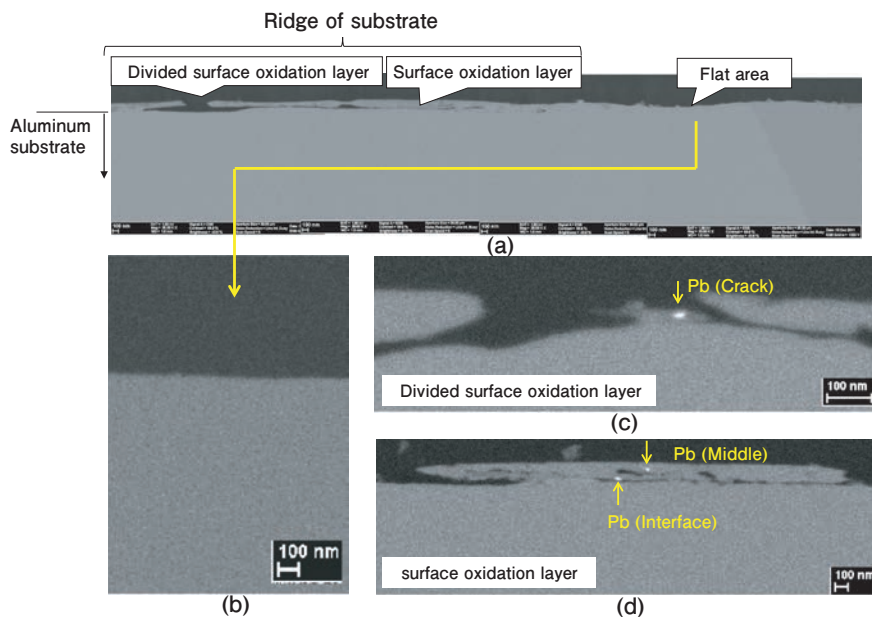


Fig. 5 SEM micrographs of the cross-sectional BSE image of the aluminum foil containing 8.2 ppm of Pb. (a): Cross-section perpendicular to the rolling line, (b): Basis metal under flat area, (c),(d): Surface oxidation layer on metal ridges

Table 1 Number of Pb particles on cross-sectional specimens perpendicular to rolling lines. Length of cross-sectional observations: 229 μm

	Length of cross-sectional observations (μm)	Number of Pb particles
Metal ridges including surface oxidation layer	135	31 (Inside of surface oxidation layer: 27) (Interface with Al substrate: 4)
Flat area	94	0
Total	229	31

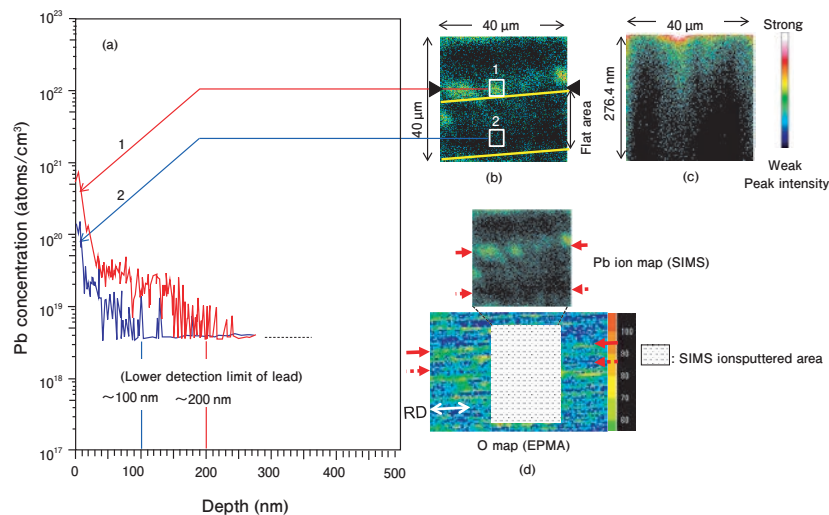


Fig. 6 Results of analysis of SIMS and EPMA for aluminum foil containing 8.2 ppm of Pb. (a): SIMS Pb depth profile, (b),(c): SIMS Pb ion map of surface and cross-section between marks (►), respectively, (d): EPMA O map of surface

される部分, すなわち表面酸化層に位置することが確認されている (d)。したがって, 得られたPbプロファイルは測定領域1が表面酸化層, 測定領域2がアルミニウム素地近傍のデータを示すものである。測定領域2のPbプロファイルから, 表面酸化層が少ない圧延目の平滑部直下では約0.1 μmの深さまでPbが表面偏析していることがSIMS分析により明らかになった。但し, 測定領域1におけるPbプロファイルについては組成によってArイオンによるスパッタ速度が異なることに留意する必要がある。スパッタ速度はPbが280 ~ 320 nm/min, アルミニウム素地が73 nm/min, 表面酸化層は全てがAl₂O₃と仮定すると8 ~ 13 nm/minである⁷⁾。そのため, 測定によって生じたクレータ深さをを用いて換算した値に対して, 表面酸化層の厚みが相対的に小さい可能性があることを考慮する必要がある。

椿野ら⁴⁾によればPbの表面偏析は固溶状態にあるPbが熱処理による表面拡散で酸化皮膜中にAl₂O₃-PbO系の化合物を形成することにより生じ, 最終的には表面からPbが蒸発するものと考えられている。また, 偏析したPbのほとんどは酸化皮膜中に存在し, 酸化皮膜/母相界面にはPbの偏析がほとんど認められなかったことが示されている。本研究において, 我々はアルミ箔表面には圧延目の隆起部に多く分布する表面酸化層とこれらの層が少ない平滑部が混在することを明らかにした。熱拡散により生じたPb微粒子は表面酸化層の空隙あるいは亀裂にトラップされ, 圧延目の平滑な部分にはほとんど存在しない。このことから, 表面酸化層のPb微粒子がAl₂O₃-PbO系の化合物を形成しているか否かについては詳細な解析を行っていないが, 金属Pbの微粒子が蒸発せずに表面酸化層にトラップされ濃化

するとともに³⁾, 表面酸化層が少ない圧延目の平滑部ではPbの蒸発が促進されているものと考えられることができる。椿野らによって局所的に観察されたアモルファス酸化皮膜の厚み (30 ~ 300 nm) はオーダー的に我々が観察した表面酸化物層の厚み (約500 nm以下) に近い。アモルファス酸化皮膜が比較的厚い原因については熱処理時の炉内のArガス置換が不十分であったためとされているが, 酸素分圧の影響であれば結晶性酸化皮膜が形成されるものと考えられる。通常, アルミニウムを熱処理を大気中で行った場合に成長する酸化皮膜の厚みは823 Kの熱処理条件で25 nm程度であり⁸⁾, 厚いアモルファスの酸化皮膜が形成される原因については明らかでない。

3.2 エッチング挙動に及ぼす表面酸化層の影響

試料Aで箔表面形態の平滑部の多い試料と少ない試料を用いて, 100 ms ~ 30 s間直流エッチングを行った。エッチング後の表面形態ならびにエッチング時間5 s, 10 s後の化成皮膜レプリカSEM像をFig. 7 (a) ~ (c)に示す。表面形態ではエッチング時間が長くなるにつれ, 隆起部の溶解が進行し, エッチング領域は全面へ拡大するが, 特にwideで示した20 μm以上の幅を有する平滑部の一部では溶解が遅延していた (a)。さらに, (a)の破線部で示した試料 (エッチング時間5 s, 10 s後) について, エッチングエリアの一部をマスキングによって被覆し, 意図的にエッチング前の圧延目を残存させてトンネルピットの発生状況を調べた。その結果, 箔形状が比較的平滑な部分でトンネルピットの長さが短く, ピット成長の開始が遅延していることが明らかになった (b), (c)。

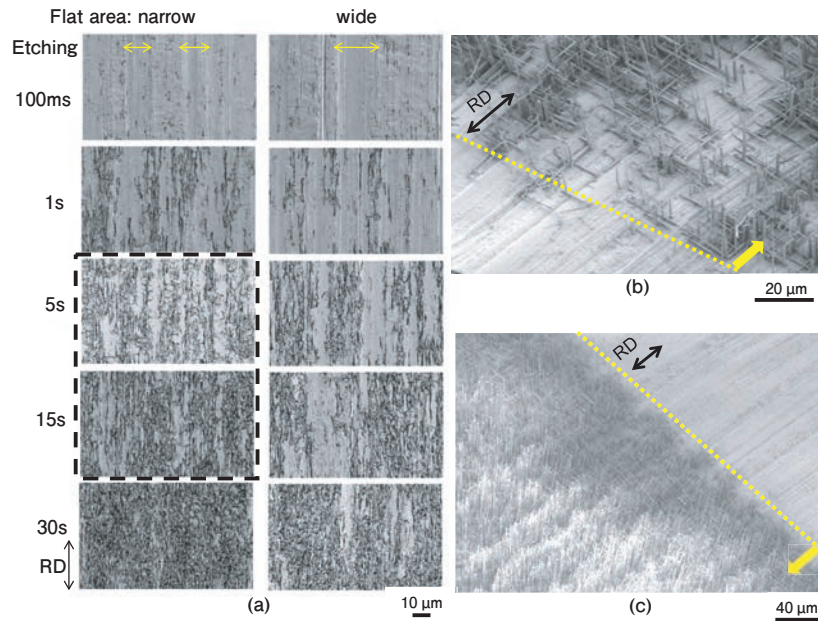


Fig. 7 SEM micrographs of surface dissolutions of aluminum foils containing 0.6 ppm of Pb after DC etching for (a) 100 ms~30 s and 40 V anodic oxide film replicas (tilt45°) of narrow areas after DC etching for 5 s (b) and 15 s (c). Arrows indicate etching areas. (narrow: < 20 μ m, wide: \geq 20 μ m)

次に、試料Aで平滑部と隆起部の幅が比較的大きい試料を意図的に用い、5 sならびに15 s後のトンネルピット発生状態を化成皮膜レプリカのSEM観察で比較した。本結果をFig. 8に示す。EDSによる面分析の結果から、平滑部と比べ隆起部では酸素が強く検出された(b)。エッチング5 s後には平滑部に比して隆起部でトンネルピットが多数観察され、優先的にピットが発生していることが確認された(c)。本結果はPb微粒子が多く存在する部分でアルミニウムの溶解が促進され、優先的にトンネルピットが成長することを示唆するものである^{9),10)}。このことはNisanciogluらによるアノード溶解の活性化に及ぼすPbの影響の解明によっても裏付けられている¹¹⁾。エッチング15 s後には平滑部からも遅延してトンネルピットが成長するようになる(d)。

試料Aを80 s間エッチングすると、(100)面に対して垂直方向に成長したトンネルピットが観察されるが、ごく一部でFig. 9に示すような断面形態が得られた。光学顕微鏡による断面形態を(a)に、CP加工による断面のSEM像(1.7 kV)、EBSP像ならびにASB像をそれぞれ(b)~(e)に示す。(a)の点線で囲んだ部分の一部には(b)に示すように、通常の(100)面の方位性溶解で生じたトンネル状の横走りピットとは異なるやや湾曲した水平方向の溶解が観察された。この部分で観察された表面酸化層の厚さは約3 μ mと先述した0.5 μ m以下の厚さを大きく上回るものである。(c)のEBSP解析結果および(d), (e)のFE-SEMによるASB像から表面酸化層には0.3~1 μ m程度のサイズの微細な結晶粒が層

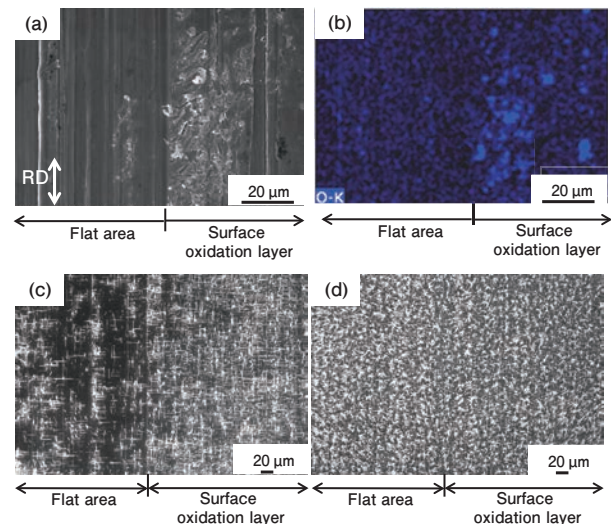


Fig. 8 SEM micrograph of the surface of aluminum foil containing 0.6 ppm of Pb (a), EDS O map (b) and oxide film replicas after DC etching for 5 s (c), 15 s (d).

状に分布していることが明らかになった。表面酸化層で水平方向の溶解形態がやや湾曲しているのはこのような微細結晶粒の層状分布の影響を受けているものと考えられる。

3.3 圧延プロセスと表面酸化層の分布状態

アルミニウム箔の表面酸化層の由来を明らかにするために、試料Aの熱間圧延板(厚さ4 mm)と冷間圧延の途中材(厚さ0.4 mm)の断面をTEMならびにSEMで観察した。本結果をFig. 10(a)~(c)に示す。なお、(b)と(c)は同一の試料をそれぞれTEMとSEMで観察

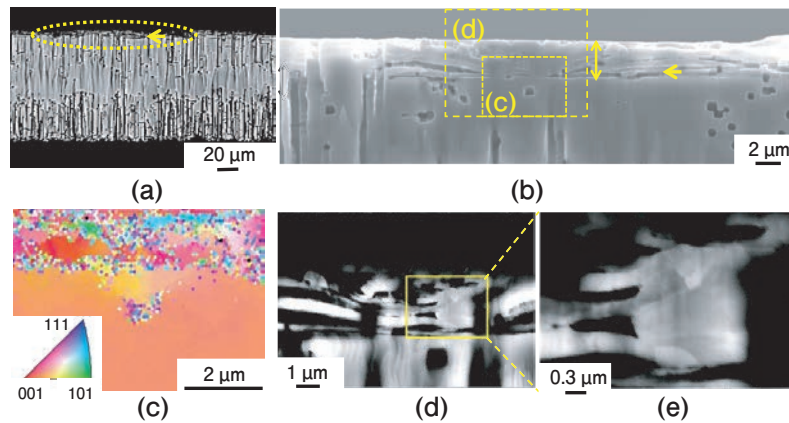


Fig. 9 Optical photomicrograph (a) and SEM micrograph (b) of cross sections of the aluminum foil containing 0.6 ppm of Pb after DC etching for 80 s and results of metallographic analyses. (c): EBSD map and color coded map (invers pole figur [001] aluminum type), (d), (e): Image with angle selective backscattered electron detector

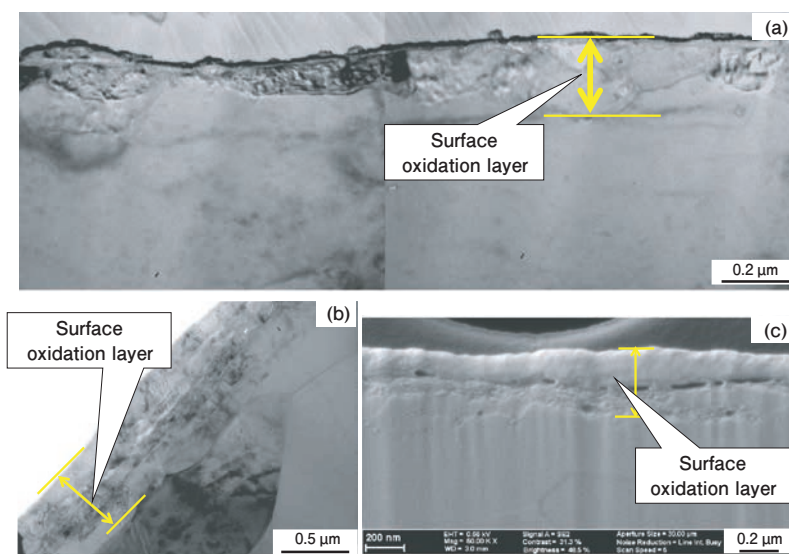


Fig. 10 Electron microscope images of the FIB cross sections of the aluminum sheet containing 0.6 ppm of Pb after hot rolling with a thickness of 4 mm (a) and cold rolling with a thickness of 0.4 mm (b), (c). (a), (b): TEM, (c): SEM

したものである。両材料の表層には $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の表面酸化層が圧延方向に分布し、冷間圧延の途中材においては表面酸化層が複数の堆積した層から構成されていた (b), (c)。また、(b)のTEM像から表面酸化層は層状の微細組織のように観察された。

冷間圧延途中材 (厚さ 0.4 mm) を用い、加速電圧を 3 kV から 10 kV まで変化させて、EDSで酸素の面分析を実施した。本結果を**Fig. 11**に示す。加速電圧 3 kV と 5 kV では酸素が圧延方向に筋状に検出され、両者にはほとんど差が見られなかった。加速電圧 7 kV では圧延方向にわずかに酸素が検出されるのみとなり、加速電圧が 10 kV になると酸素が圧延方向に筋状に検出されなくなった。

熱間圧延板から製品箔の表面を加速電圧 3 kV で酸素についてEDS面分析したところ、**Fig. 12**に示す結果が得られた。試料として用いた高圧電解コンデンサ用高

純度アルミニウム箔は casting, 均質化処理, 熱間圧延, 冷間圧延を経て, 中間焼鈍を施すことにより再結晶粒核を成長させ, 付加圧延により非立方体方位に歪を多く導入し, 最終焼鈍で非立方体方位を抑制しながら(100)方位粒を成長させることにより製造される。これらの工程のうち, (a)は熱間圧延後, (b), (c)は冷間圧延途中, (d)は最終焼鈍後の試料に相当し, 全ての試料で圧延方向に酸素が筋状に検出されていた。特性X線の発生領域モデル¹²⁾に基づくエレクトロンレンジシミュレーション (データブラウザVersion4.0.0.1 島津エス・ディー株式会社) によると, 特性X線の脱出深さは $3 \text{ kV}: 0.11 \mu\text{m}$, $5 \text{ kV}: 0.29 \mu\text{m}$, $7 \text{ kV}: 0.52 \mu\text{m}$, $10 \text{ kV}: 0.96 \mu\text{m}$ である。このことから, ほとんどの表面酸化層の厚みはおおよそ $0.5 \mu\text{m}$ 以下であると推測される。

以上の結果から, 表面酸化層は微細な結晶粒を有するアルミニウムが酸化されながら層状に堆積してでき

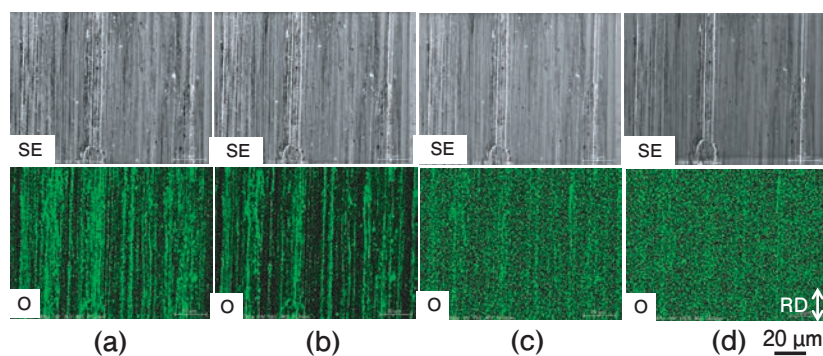


Fig. 11 SEM micrographs and EDS oxygen distribution maps (3~10 kV) of the surface of aluminum sheet with a thickness of 0.4 mm containing 0.6 ppm of Pb after cold rolling. (a): 3 kV, (b): 5 kV, (c): 7 kV, (d): 10 kV

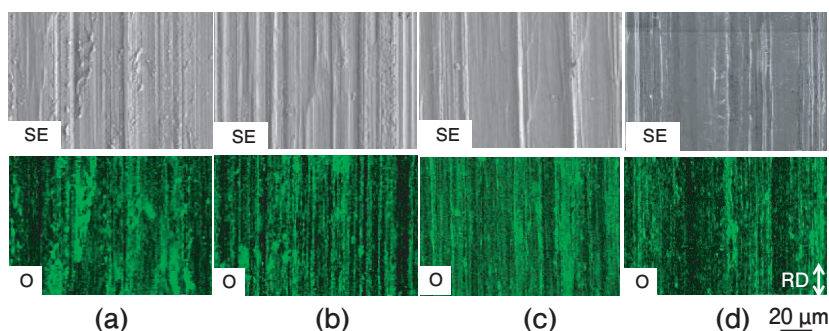


Fig. 12 SEM micrographs and EDS oxygen distribution maps (3 kV) of the aluminum sheets containing 0.6 ppm of Pb after hot rolling with a thickness of 4 mm (a), cold rolling with a thickness of 1 mm (b), 0.4 mm (c) and final rolling for foil with a thickness of 0.13 mm (d), respectively.

たものと推測され、熱間圧延において圧延材から移着したアルミニウムおよびその酸化物が薄層状に堆積して生じたロールコーティングが圧延表面に押し込まれる現象、いわゆるピックアップインクルージョンに起因するものと考えられる¹³⁾。また、熱間圧延の各パスでは亀裂や空隙を伴いながら酸化物が表面層に混入し、これが冷間圧延で連続的に薄くされ、0.5~1 mmの板厚では0.2~0.5 μmの深さとなることが明らかにされている¹⁴⁾。このことから、潤滑状態によって発生量が異なるものの、熱間圧延時に表面に押し込まれた微小なロールコーティングは表面酸化層として冷間圧延後の最終箔まで表面に残存し、最終焼鈍時には表面偏析したPb微粒子の集積サイトとなるものと推測される。

一方、Nisanciogluら¹⁵⁾による8006合金を中心とするアルミニウム板の糸状腐食の研究において、GRSL (grain refined surface layer) と称する表層微細組織が詳細に観察されている。この論文のGRSLと今回観察された高純度アルミニウムの表面酸化層とは、熱間圧延工程が関与する微細構造であるという点が類似している。GRSLが先述したピックアップインクルージョンによって形成された加工組織であると仮定すると、熱間圧延時に例えば合金に多く含有するMgの影響で圧延材の表面に結晶性酸化物である $MgAl_2O_4$ スピネル

の生成が促進され¹⁾、ロールコーティングの堆積状態が変化することも十分考え得る。このため、微細組織の形成メカニズムの解明には、高温下における結晶性酸化物を伴う酸化状態にも着目すべきである。また、微細組織におけるPb微粒子の偏析サイトの解明については、材料の合金成分や圧延ならびに熱処理条件(雰囲気、温度)等の製造プロセスが微細組織の分布状態や酸化状態、さらには空隙に影響を及ぼしていることを考慮する必要がある。

最終焼鈍前後の箔の表面酸化層を断面方向からTEM観察ならびにEDS分析(O, Al面分析)した結果をFig. 13 (a), (b)に示す。最終焼鈍前後で微細加工組織のようにみえる表面酸化層が観察され、(b)の正方形で囲んだ部分のように層が重なった部分も一部で観察された。また、層の内部や層間では酸素が強く検出された。

このことから、熱間圧延を経て製造されたアルミニウムの圧延材の表面は単純な自然酸化皮膜が存在しているだけでなく、表面酸化層あるいはGRSLのような微細組織が表面層として存在し、これが腐食性やエッチング性というような化学溶解性に大きな影響を及ぼしているものと考えられる^{14), 15)}。

最後にアルミニウム箔表面の模式図をFig. 14に示す。アルミニウム箔表層部で表面酸化層が少ない平滑

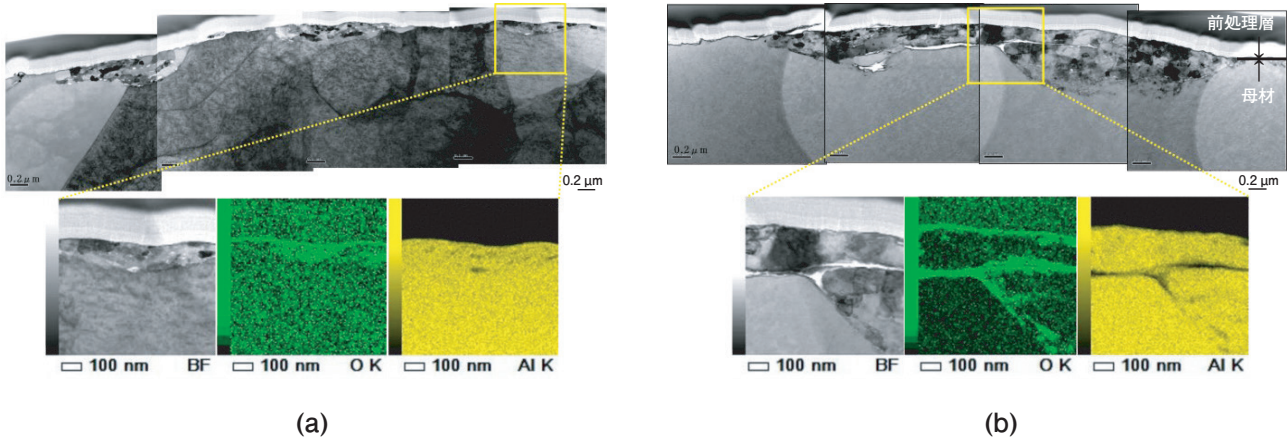


Fig. 13 TEM micrographs of the FIB cross sections and EDS O and Al maps of the aluminum sheet containing 0.6 ppm of Pb. (a) Before final annealing, (b) After final annealing

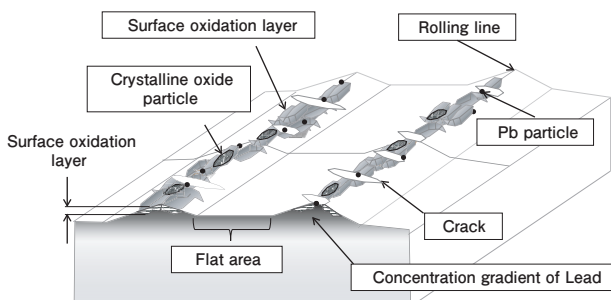


Fig. 14 Schematic diagram of surface of high-purity aluminum foil for high voltage electrolytic capacitors.

部は熱間圧延後の冷間圧延で表面酸化層が除去された部分であると考えられ、Pb微粒子の集積サイトとならない。また、アルミニウム箔表面の圧延による突起部近傍には結晶性酸化物 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ または MgAl_2O_4) が多く存在し、この部分が核となりエッチング時にピットが発生する¹⁾。本模式図は川井らが示した模式図²⁾とは異なり、表層部の高密度転位帯やセル状組織のような転位は示されていない。実際、平滑部直下の表層をFIBで断面加工しTEMで観察したものの、Fig. 3に示したように高密度転位帯のような部分は観察されず、表面酸化層直下においても同様であった。本研究ではFig. 13 (a), (b) に示したように表面酸化層の内部はナノサイズからミクロンサイズまでのアルミニウムの微細な結晶粒から成ることが確認され、これが加工組織のようにも観察された。

4. 結言

これまでに明らかにされていなかった電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔の焼鈍によるPbの表面偏析の集積サイトを低加速高分解能FE-SEMとTEMを駆使し解明した。その結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 最終焼鈍時に表面拡散したPbが熱間圧延工程で生じた表面酸化層にトラップされてPb微粒子を形成する。
- (2) アルミニウム箔表面には圧延目の隆起部に多く分布する表面酸化層とこれが少ない平滑な部分が混在し、表面酸化層はアルミニウムの微細な結晶粒から成る。
- (3) トラップされたPb微粒子が蒸発せずに表面酸化層で濃化するとともに、表面酸化層の少ない圧延目の平滑部ではPbの蒸発が促進されているものと考えられる。
- (4) エッチング時にはPb微粒子が多く存在する表面酸化層から溶解が優先的に開始する。
- (5) 表面酸化層が $3\mu\text{m}$ 程度と厚くなると、エッチング時には垂直方向へのトンネルピットの成長が阻害され、水平方向への溶解による微小な未エッチング筋が残存するようになる。
- (6) 熱間圧延板から冷間圧延板(途中圧延材)、製品箔に至るまで、ほとんどの表面酸化層の厚みはおおよそ $0.5\mu\text{m}$ 以下である。
- (7) アルミニウム箔の表層に分布し、微細な結晶粒を伴う表面酸化層は熱間圧延のロールコーティングに由来するものと考えられる。

謝辞

低加速高分解能FE-SEMによるPb微粒子の観察方法について多くの助言を賜りました慶応義塾大学名誉教授 清水健一博士、電解エッチング挙動の解析技術について長きにわたりご指導頂きました菅沼榮一博士の各位に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 大澤伸夫, 福岡 潔: 表面技術, **50** (1999), 643-647.
- 2) 川井正彦, 山田和弘, 梅崎智典, 小西章, 渡辺英雄, 美浦康弘: 軽金属, **54** (2004), 211-217.
- 3) Y. Yu, Ø. Sævik, J. H. Nordlien, K. Nisancioglu; Proc. 3rd International Symposium on Aluminium Surface Science and Technology, (ATB Metallurgie, 2003), 482-486.
- 4) 椿野晴繁, 野上敦司, 寺澤倫孝, 三田村徹, 山ノ井智明, 木野村淳, 堀野裕治: 軽金属, **52** (2002), 410-416.
- 5) K. Shimizu, T. Mitani: A new world of scanning electron microscopy, (The Nikkan Kogyo Publishing Production Co. Ltd., 2008), 10-12.
- 6) J. R. Butruille, M. Boehm: Proc. 3rd International Symposium on Aluminium Surface Science and Technology, (ATB Metallurgie, 2003), 151-153.
- 7) 志水隆一, 吉原一紘: ユーザーのための実用オージェ電子分光法, 共立出版 (1989), 235.
- 8) 阿部 隆, 内山利光, 磯山永三, 村川享男: 軽金属, **22** (1972), 182-192.
- 9) N. Osawa, K. Fukuoka: Corros. Sci., **42** (2000), 585-597.
- 10) W. Lin, G. C. Tu, C. F. Lin, Y. M. Peng: Corros. Sci., **38** (1996), 889-907.
- 11) Y. Yu, Ø. Sævik, J. H. Nordlien, K. Nisancioglu: J. Electrochem. Soc., **152** (2005), B327-B333.
- 12) 副島啓義: 電子線マイクロアナリシス, (日刊工業新聞社, 1987), p.107.
- 13) 村松将邦: 研究部会報告書No.59 アルミニウム板の圧延トライボロジーの研究 (軽金属学会, 2013), 140-160.
- 14) G. M. Scamans, A. Afseth, G. E. Thompson, Xiarong Zhou: Proc. 2nd International Symposium on Aluminium Surface Science and Technology, (ATB Metallurgie, 2000), 9-16.
- 15) H. Leth-Olsen, J. H. Nordlien, K. Nisancioglu: Corros. Sci., **40** (1998), 2051-2063.



大澤 伸夫 (Nobuo Osawa)
(株)UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター 第三開発部
博士 (工学)



富野 麻衣 (Mai Tomino)
(株)UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター 第一研究部



林 知宏 (Tomohiro Hayashi)
(株)UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター 第三開発部



上田 薫 (Kaoru Ueda)
(株)UACJ 財務本部 IR 部



本居 徹也 (Tetsuya Motoi)
(株)UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター 第三開発部