

電気化学プロセスを利用した金属表面への自己組織化ナノ細孔創製

大阪大学大学院工学研究科
 マテリアル生産科学専攻 准教授

土谷博昭

1. はじめに

著者が所属する研究室（工学研究科マテリアル生産科学専攻 材料機能化プロセス工学講座 環境材料学領域）では、金属材料の腐食に関する研究を行っている。腐食というと多くの方にとってネガティブな印象であろうが、腐食対策費（腐食コスト）は先進国においてGDPの数%に及ぶとされ、腐食を抑制することができれば経済的に大きな効果があるだけでなく、金属材料を長期にわたり活用できるという点において省資源・省エネルギーにも貢献できる、重要な実学である。腐食は金属材料と環境の相互作用の結果であり、それぞれ特性によって腐食現象は支配されるため、我々の研究室では様々な材料が使用される環境を模擬し材料と環境の相互作用を電気化学的手法や表面解析技術を用いて調査している。一方で、金属材料と環境の相互作用を電気化学的手法により積極的に制御して金属表面を加工するなど、腐食の研究を通じて得られた知識を生かした材料開発も行っている。

本稿では、電気化学的手法の一つである陽極酸化による金属表面への自己組織化ナノ細孔形成について著者らがやってきた研究を紹介したい。

2. 自己組織化ナノ細孔形成・成長に及ぼす環境効果

陽極酸化とは電解液中で電極間に電圧を印加し陽極を電気化学的に酸化する手法であり、耐食性、耐摩耗性の向上や意匠性などその他の機能を金属表面に付与することを目的として行われる。酸性電解液中でアルミニウムを陽極酸化した場合、孔径が数十から数百nmの直行細孔が蜂の巣状に規則配列した多孔性酸化物層、ポーラスアルミナを形成することは古くから知られているが¹⁾、その他の金属では緻密で平らな酸化物層もしくはランダムなマクロ孔を形成するのみであった。例えば、硫酸水溶液中においてチタンを20Vで陽極酸化した場合にも、緻密で平らな厚さ50nm

の酸化物層が形成する。

しかし、硫酸水溶液にごく微量のフッ化水素を加えた電解液中において20Vでチタンを陽極酸化することにより形成する酸化物層の表面及び断面像を図1に

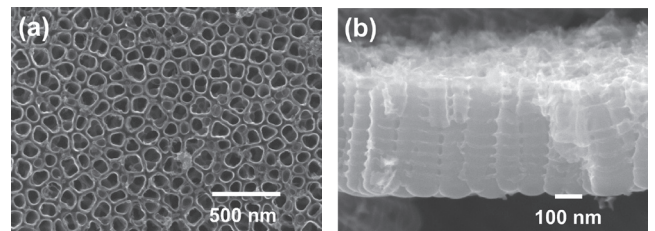
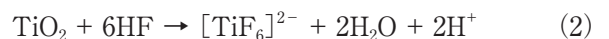


図1 フッ化物を含む酸性水溶液中での陽極酸化により形成する酸化チタン層；(a)表面像，(b)断面像²⁾

示す²⁾。図より、チタン上には直径が約100nm、長さが約450nmのチューブ状の酸化物からなる酸化チタンナノチューブ層が形成していることが分かる。電解液にフッ化水素を加えた影響は形成する酸化物層の形態だけでなく、図2(a)に示す陽極酸化中の電流遷移にも影響が見られる。フッ化水素を含まない電解液中で陽極酸化した場合、



で表されるチタンの酸化反応が起こり、チタン表面には緻密で平らな酸化チタン層が形成する。酸化チタン層は陽極酸化時間の経過とともに厚くなり、電流は図2(a)領域Iにあるように、時間とともに減衰する。フッ化水素を含む電解液を用いた陽極酸化の際にも、陽極酸化初期にはフッ化水素を含まない電解液と同様な酸化チタン層が形成するため、電流は時間の経過とともに減衰する。しかし、電解液はフッ化水素を含むため、陽極酸化中、試料表面では式(1)で表されるチタンの酸化反応とともに



で表される酸化チタンの溶解反応が起こる。その溶解反応によって、陽極酸化初期に形成した平らな酸化チ

タン層の下にランダム細孔が形成し始め、その細孔の形成および成長により反応面積が増加するため、**図 2 (a)**の領域 II にあるように陽極酸化中の電流は増加する。細孔が表面全体に形成すると、隣り合う細孔がドメインを共有するようになるため、細孔は横方向に成長することができなくなり、全ての細孔が基板方向にのみ成長することにより細孔は規則配列しはじめる。その結果として、酸化チタンが形成する部分、すなわち式(1)が起こる面積はほとんど変化しなくなるため、**図 2(a)**の領域 III のように陽極酸化中の電流はほぼ一定となる。式(2)で示した酸化チタンの溶解反応は陽極酸化中、常に起こっているため、陽極酸化初期段階にて形成したランダム細孔は陽極酸化中に徐々に溶解し、ランダム細孔が全て溶解すると、**図 1**に示した酸化チタンナノチューブ層が得られる^{2,3)}。

酸化チタンナノチューブ層の厚さは酸化チタン/基板界面での細孔の成長とナノチューブ層表面での細孔の溶解のバランスによって決定される⁴⁾。**図 2(b)**に示すように、細孔底部で起こる式(1)で表されるチタンの酸化反応と式(2)で表される酸化チタンの溶解反応によって、細孔は陽極酸化中、成長し続け、その成長速度は式(1)と式(2)の反応速度によって決まる。陽極酸化時間の経過に伴い細孔が成長し続けると、式(2)

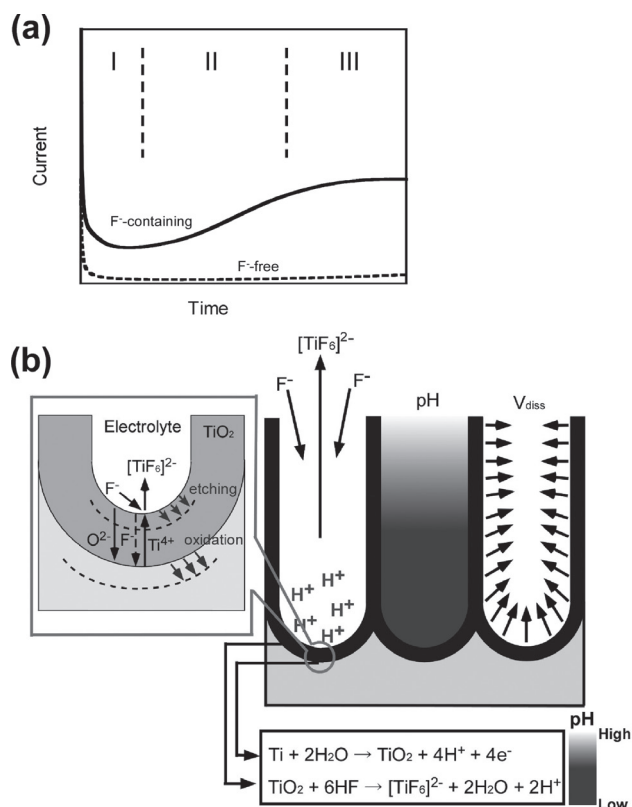


図 2 (a)陽極酸化中での電流挙動 (b)酸化チタンナノチューブ生成・成長の模式図²⁾

に示した酸化チタンの溶解反応に必要なフッ化物イオンの細孔底部までの拡散距離が大きくなり、細孔底部へのフッ化物の供給が遅くなる。そのため酸化チタンの溶解反応速度は徐々に低下する。細孔底部での酸化チタンの溶解速度が低下すると、細孔底部の酸化チタン層の厚さが減少しなくなるため、細孔底部の酸化チタンにかかる電場は小さくなり、式(1)で表されるチタンの酸化反応速度も低下する。その結果、底部での細孔の成長速度は陽極酸化時間の経過とともに徐々に低下すると考えられる。一方で、酸化チタンナノチューブ層表面で起こる細孔の溶解速度はほぼ一定である。したがって、陽極酸化初期には底部での細孔成長速度が表面での溶解速度よりも大きいため、酸化チタンナノチューブ層は時間とともに増加するが、ある程度陽極酸化時間が長くなると、底部での細孔の成長速度と表面での溶解速度が釣り合うようになり厚さはほとんど変化しなくなる。このように、陽極酸化を行う環境(電解液)にごく微量のフッ化水素を加えるだけで、形成する酸化物の形態は大きく変化する。

環境と材料の相互作用が変化したことによる酸化物層の形態変化の例をもう一つ紹介する。**図 3**にごく微量のフッ化ナトリウムを含む硫酸ナトリウム水溶液中、20V でチタンを陽極酸化した際に形成する酸化物層の表面及び断面 SEM 像を示す²⁾。図から明らかなように、フッ化ナトリウムを含む硫酸ナトリウム水溶液中でも、陽極酸化によりチタン表面に酸化チタンナノチューブ層が形成する。径は約 100nm となり、**図 1**に示したフッ化水素を加えた硫酸水溶液中で形成したものと同程度であったが、ナノチューブ層の厚さは約 5 倍になった。フッ化物イオンを含む水溶液中での酸化チタンの溶解速度は pH によって大きく変化する、pH の増加とともに減少する⁴⁾。フッ化ナトリウムを含む硫酸ナトリウム水溶液の pH は約 6 であるため、pH が約 1 のフッ化水素を加えた硫酸水溶液と比べて、酸化チタンの溶解反応は抑制される。フッ化ナ

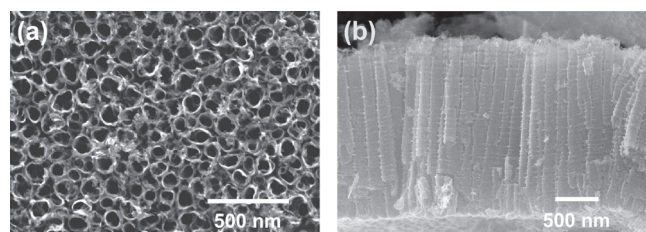


図 3 フッ化物を含む中性水溶液中での陽極酸化により形成する酸化チタン層; (a)表面像, (b)断面像²⁾

トリウムを含む硫酸ナトリウム水溶液において、陽極酸化により式(1)で表されるチタンの酸化反応が起こると、図2(b)に示すように、細孔底部では生成した H^+ のためpHが低下する。そのpHの低下により細孔底部では酸化チタンの溶解はある程度の速度で起こるためチューブ底部の酸化物内の電場は維持されチタンの酸化反応も進行する。すなわち底部での細孔の成長は維持される。一方、表面ではpHの変化はなく約6に維持されるため細孔の溶解は抑制される。この2つの効果により、フッ化ナトリウムを含む硫酸ナトリウム水溶液中では、より厚い酸化チタンナノチューブ層が形成したと考えられる。

以上より、環境（電解液）を変えて材料と環境の相互作用を緻密に制御することにより、チタン表面に規則配列したナノ細孔を自己組織化的に形成することができ、またその形態をコントロールできることが明らかとなった。

3. 材料組成・組織が自己組織化ナノ細孔形成に及ぼす影響

前章では陽極酸化により形成する酸化物層の形態に及ぼす環境（電解液）の影響について述べたが、本章では材料の影響について、特に材料組成、組織の影響を紹介する。

様々な純金属をフッ化物を含む水溶液中で陽極酸化することにより形成した酸化物層の表面SEM像を図4に示す²⁾。チタンと同族元素であるジルコニウム、ハフニウム表面にはチタン表面と同様に、チューブ状の酸化物層が形成しているのに対して、ニオブ、タンタル、タングステン、アルミニウム表面にはポーラス状の酸化物層が形成する。

合金の陽極酸化では、合金元素の組み合わせやその組成比により、形成する酸化物層の形態は大きく異なる。例えば、ナノチューブ層を形成する元素同士からなるTi-Zr合金では、合金組成によらずチューブ状の酸化物層を形成する⁵⁾。一方、チューブ状の酸化物層

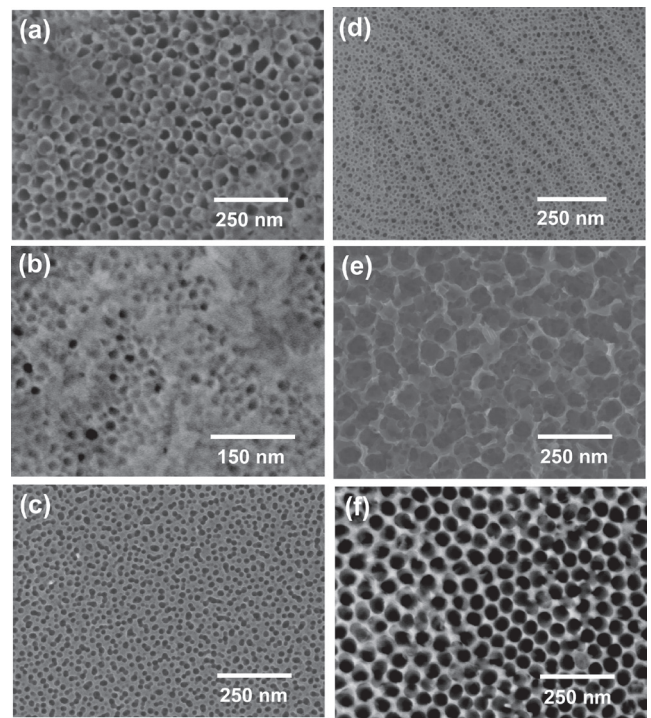


図4 様々な金属上にフッ化物を含む水溶液中にて形成する酸化物層；(a)ジルコニウム、(b)ハフニウム、(c)ニオブ、(d)タンタル、(e)タングステン、(f)アルミニウム²⁾

を形成するチタンとポーラス状酸化物層を形成するアルミニウムからなるTi-Al合金では、形成する酸化物層の形態は合金中のアルミニウム量に依存して変化する。フッ化アンモニウムを含む硫酸アンモニウム水溶液中にて20Vで陽極酸化することにより Ti_3Al 、 $TiAl$ 、 $TiAl_3$ に形成する酸化物層の表面像を図5(a)～(c)に示す^{2,6)}。図から明らかのように、合金中のアルミニウムが少ない Ti_3Al では純チタン上と同様に、チューブ状の酸化物層が、一方、よりアルミニウムが多い $TiAl$ や $TiAl_3$ では純アルミニウム上と同様にポーラス状酸化物層が形成し、合金中のアルミニウム量によって、陽極酸化により形成する酸化物層の形態がチューブ状からポーラス状に遷移していることがわかる⁶⁾。

合金の陽極酸化の場合、形成する酸化物層の形態は上述した合金組成だけではなく、材料組織の影響を強く受ける。例えば、 $Ti6Al4V$ や $Ti6Al7Nb$ 合金をフッ

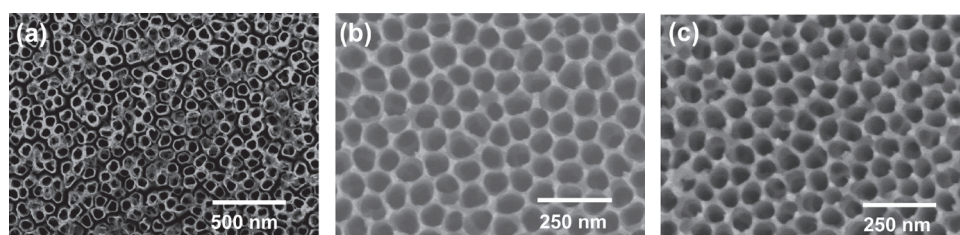


図5 Ti-Al合金上に形成する酸化物層の表面像；(a) Ti_3Al 、(b) $TiAl$ 、(c) $TiAl_3$ ^{2,6)}

化アンモニウムを含む硫酸アンモニウム水溶液中で陽極酸化した場合、形成する酸化物層は主にチューブ状の酸化物からなるが、Ti6Al4V 合金ではチューブ状酸化物層が形成しない箇所が、Ti6Al7Nb 合金では細孔径の小さなチューブ状酸化物層が形成する箇所が見られる⁷⁾。この要因として、これら合金が組成などが異なる α 相、 β 相の2つの相から構成されており、それぞれの相での反応速度が異なることや選択溶解が起こっていることなどが考えられる。また2相合金を陽極酸化する際には、相による組成の影響だけでなく、そのサイズも形成する酸化物層の形態に影響を及ぼす。その例を図6に示す⁸⁾。図6(a)、(b)はともに

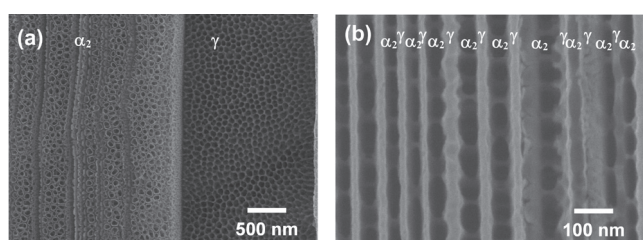


図6 ラメラTi-41at.%Al合金上に形成する酸化物層の形態に及ぼすラメラ間隔の影響⁸⁾

α_2 -Ti₃Al相と γ -TiAl相が交互に配列したラメラ組織を有するTi-41at.%Al合金をフッ化アンモニウムを含む硫酸アンモニウム水溶液中において20Vで陽極酸化することにより形成した酸化物層の表面SEM像である。各相の幅は熱処理により制御しており、図6(a)で用いた合金では、 α_2 -Ti₃Al相、 γ -TiAl相の幅はそれぞれ約2.4 μ m、0.9 μ mである。図6(b)では、 α_2 相、 γ 相の幅がそれぞれ約67nm、35nmである合金を用いて得られた結果である。図6(a)から、 α_2 相、 γ 相いずれの相上にも細孔が形成していることが分かる。一方、各相の幅が著しく狭い合金を用いた場合、図6(b)に示すように、 α_2 相上には細孔は形成しているが、 γ 相上には細孔は形成せず、細孔形成の組織サイズ依存性が確認された。

以上のように、材料組成や組織を変化させると、環境(電解液)との相互作用も変化するため、陽極酸化により形成する酸化物層の形態も異なることが分かる。

4. おわりに

本稿では、金属材料の腐食を理解するために重要な、材料と環境の相互作用を積極的に制御することによる金属表面のナノ加工について我々のグループの取り組みを紹介させて頂いた。陽極酸化により形成した自己組織化ナノ細孔の応用については紙面の都合で割愛したが、酸化チタンナノチューブ層を中心に検討が進んでいる。その詳細については、いくつかの解説が発行されているので参照されたい^{9,10)}。本稿により腐食に対するネガティブな印象を少しでも変えるきっかけとなれば幸いである。

本研究を遂行するにあたり、マテリアル生産科学専攻 藤本慎司教授にはご指導・ご鞭撻を賜り、宮部さやか助教、中田淳二技術専門職員ならびに学生諸子には多大なご協力を頂いている。最後に記して、深謝する。

<参考文献>

- 1) F. Keller, M.S. Hunter, D.L. Robinson, J. Electrochem. Soc. 100 (1953) 411.
- 2) 土谷博昭, 藤本慎司, 金属 89 (2010) 743.
- 3) L.V. Taveira, J.M. Macak, H. Tsuchiya, L.F.P. Dick, P. Schmuki, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) B405.
- 4) J.M. Macak, H. Tsuchiya, P. Schmuki, Angew. Chem. Int. Ed. 44 (2005) 2100.
- 5) H. Tsuchiya, T. Akaki, J. Nakata, D. Terada, N. Tsuji, Y. Koizumi, Y. Minamino, P. Schmuki, S. Fujimoto, Electrochim Acta 54 (2009) 5155.
- 6) S. Berger, H. Tsuchiya, P. Schmuki, Chem. Mater. 20 (2008) 3245.
- 7) J.M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, A. Ghicov, P. Schmuki, J. Biomed. Mater. Res. 75A (2005) 928.
- 8) H. Tsuchiya, T. Akaki, Y. Koizumi, Y. Minamino, S. Fujimoto, Electrochem. Commun. 26 (2013) 117.
- 9) J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 11 (2007) 3.
- 10) A. Ghicov, P. Schmuki, Chem. Commun. 20 (2009) 2791.

(材料開発 平成11年卒 マテ応用 13年前期 16年後期)