

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04740

研究課題名（和文）金属の陽極酸化皮膜のポア形成における強電場と強磁場の重畳印加の適用

研究課題名（英文）Effect of superimposition of magnetic and electric fields on the pore formation in anodizing film on metal surface

研究代表者

小塚 敏之（Kozuka, Toshiyuki）

熊本大学・大学院先端科学研究部（工）・准教授

研究者番号：60205424

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：主にチタンの陽極酸化プロセスにおける強磁場印加の影響について調査した。強磁場印加により磁場印加はナノチューブ形成を促進させることがわかった。これはMHD効果による対流がイオンの拡散を促進させたためであると考えられる。

チタンの陽極酸化に現敵して、光触媒性能試験を行った。磁場印加によって光触媒性能を向上させることができた。陽極酸化への磁場印加は有用性があると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属の陽極酸化プロセスは一般的な表面処理技術であるが、本研究は強磁場中で陽極酸化を行うことで、陽極酸化皮膜の従来も機能性を向上させることができることに着目する。また、陽極酸化皮膜が従来持ち得なかった機能をも発言できる可能性がある。強磁場印加により陽極酸化皮膜の結晶方向を操作し、熱処理後の結晶サイズを粗大かつ均一にすることができると同時に、酸化膜の成膜速度を増加することができる。以上の観点から、本技術により人類社会の持続的な発展に寄与することができる。

研究成果の概要（英文）：In this research, metal anodization behavior was investigated with mainly titanium, and partially aluminum and zirconium. In titanium and zirconium anodization, nano-structure of anodized surface was composed of nano-tube, and in aluminum anodization, nano-pore is main structure. In anodization under high magnetic field, the tube size or pore size was effected by magnetic field imposition. In titanium anodization, obtained nano-tube had the photo-catalytic property, and magnetic field can promote the photo-catalytic property.

研究分野：材料電磁プロセッシング

キーワード：金属の陽極酸化 強磁場 ナノチューブ ナノポア 光触媒

1. 研究開始当初の背景

金属の陽極酸化プロセスは比較的高電圧で絶縁破壊を伴うものと、絶縁破壊を起こさない低電圧での酸化皮膜形成がある。いずれの場合においても、金属表面から形成される酸化膜にはナノポアが形成される。前者の場合は数 10 μm 程度で、生体材料用のチタン合金の表面処理などに適用され、後者ではナノサイズの細孔（以降ナノポアと呼称する）が形成され、ナノ材料のテンプレート、光触媒、酸化物導電性、発光などの機能を付加する技術が開発されている。その機能を決定する最重要因子が酸化膜表面から内部に形成されるナノポアの構造である。しかし、このナノポアの構造に影響する因子として研究されてきたのは、電解液、添加剤、電圧であり、技術的に既に飽和しているのも事実である。実際、上述の操作条件では、配向による導電性の向上、ナノポアの直線性の向上など、更なる高機能材料に必要な微視的構造の制御は困難であると考えられている。本研究は、絶縁破壊を伴わない陽極酸化に、これまでにない強磁場印加という技術を適用して、陽極酸化薄膜の光触媒などの機能性材料を特徴づけるナノポアの構造と組織を制御する新しいプロセッシングを提案するものと位置づける。

一方、材料プロセッシングにおいて磁場、特に強磁場を作用させ、新たな局面を見出す「材料電磁プロセッシング」の分野では、電析中に強磁場を適用することで、マイクロ MHD 効果あるいは MHD 効果により、電析表面の電析粒を細小にし、均一かつ平坦な電析面を得ることができると報告されている。

これまで研究を実施して、当初の研究の背景から大きく変化していないと感じている。本研究の成果は、全く新しい局面を金属の陽極酸化処理の領域に生み出すことができると信じている。

2. 研究の目的

ナノポアの発生時と成長時の 2 つに分けて、磁場の影響を科学的に解析し結論を得た上で、強磁場の印加により規則性を持つナノポアのサイズ、間隔の制御を行うことを目標にする。さらに、アルミニウムのみでなく、チタンやジルコニウムに対しても、磁場中での陽極酸化処理を行い、ナノポアの構造を変化させ、酸化膜が持つ光触媒特性などの性能評価を行い、強磁場印加が有効であることを示す。

3. 研究の方法

超電導マグネットの 100mm のポア内に設置することを考慮して実験室規模の陽極酸化装置を作成し、アルミニウム、チタン、ジルコニウムの陽極酸化実験を磁場を印加しない場合と 8T までの磁場を適用する場合の実験を行う。チタン、ジルコニウムでは実験条件によっては、ナノポア間の領域も酸化膜が溶解しナノチューブが形成されることがわかった。そこで、ナノポアあるいはナノチューブの形成に及ぼす強磁場印加の影響を理論的に考察する。その効果を踏まえて、アルミニウムに対しては実用的な応用として、陽極酸化表面処理による表面硬度の向上に対して考察を進める。チタンに対しては、光触媒性能にナノチューブ構造が影響することがわかっているため、強磁場印加と光触媒性能の関係を明らかにする。

4. 研究成果

4-1 アルミニウムの陽極酸化における強磁場印加の影響

ナノポア形成は初期のピット形成期とポアが進行する定常期に分割して考える。ピット形成期では、最初の酸化膜形成で不動態被膜が形成されるにつれて表面に帯電した電荷により電解液中のアニオンが対峙し、電気 2 重層が形成されることにより、実質的に作用する電場が極端に大きくなり、表面の反応が活性化され酸化膜表面が溶解し、表面にナノサイズ以下の無数のピットが形成されることになる。不均一なピットの中で、より深いピットの底部では 2 重層の効果が大きく優先的に溶解が進み、周りのピットを取り込みながら数 10nm のサイズの揃ったポア配列へと成長し、定常期へと移行する。アルミナの溶解反応の主体はピット形成期での酸化膜表面の全体の均一反応から定常期ではポア底部のアルミナの分解反応に移行することになる。そこで、生じた酸化物イオン、 O^{2-} は酸化膜内に拡散し、定常期において、ナノポアが深く形成されることになる。 O^{2-} は酸化膜-下地金属 (Al) の界面まで拡散し、金属アルミニウムを酸化し、定常期における一定のバリア層厚さを保証する。

陽極酸化被膜の硬度と印加磁場の関係を電解液温度が 0 と 10 の場合に対して Fig.1 に示す。今回の表面硬度測定はばらつきが大きく、定量的な検討が困難であるものの、Fig.2 に示すポアサイズについては系統的なデータが得られており、これらの結果は先述した先行研究¹⁾の結果と一致している。先行研究によれば温度の上昇により反応速度と拡散速度は増加し、ポアサイズは大きくなるというメカニズムが明確になったと考えている。

さて、磁場の効果についてだが、平行磁場はマクロ的な MHD (Magnetohydrodynamics) 対流を引き起こし、陽極酸化電圧電気 2 重層を形成するアニオンの配列を不十分にし、印加電圧の効果を低減させる可能性がある。一方、陽極酸化に関わる反応は電極反応で強磁場は電子の授

受そのものに影響し、反応を促進することが知られており、マイクロ MHD 効果と呼ばれる。

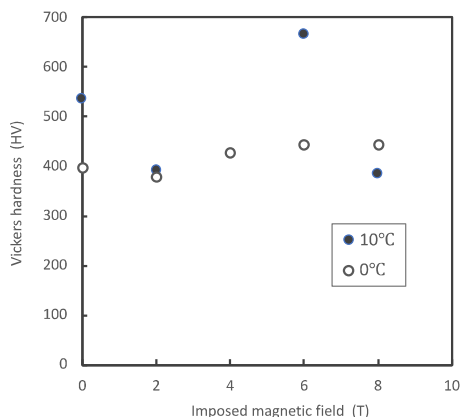


Fig. 1 Effect of magnetic field on hardness of oxide layer.

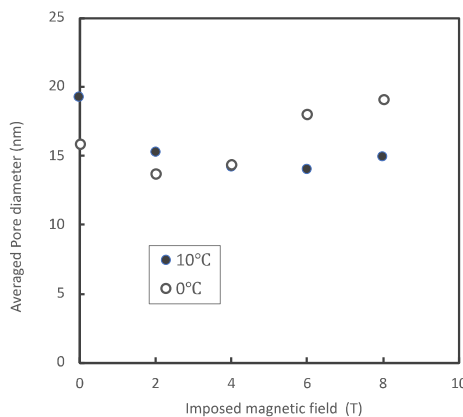


Fig. 2 Effect of magnetic field on nanopore diameter.

電解液温度が 10 の場合、温度が高いことによって溶解反応と酸化反応が十分速くなり、ピット形成期では全体の陽極酸化過程は物質移動によって律速されることになる。ここではマクロ的な MHD 対流によって、アルミナの溶解を促す電気二重層の配列が乱され、実質的な酸化電圧が低くなり、それに平衡するより小さいサイズのナノポアが形成され、Fig.2 に示すように磁場の大きくなるにつれ、ナノポアのサイズは緩やかに減少する。

電解液温度が 0 の場合、温度が低いいため溶解反応・酸化反応の速度が落ち陽極酸化過程の律速過程は物質移動から電極反応に移行する。この状況ではポアサイズは平衡のサイズまで成長せずマクロ的な MHD 対流による電気二重層の攪乱に関係なくマイクロ MHD 効果の影響で Fig.2 に示すように磁場印加によりポアサイズは増大すると考える。

ピット形成期での律速過程がポアサイズに影響するが、ポアが深くなると MHD 対流の影響は及ばなくなり、ポア底部でのアニオンの整列、電気二重層の形成により、マイクロ MHD 効果の影響下で、アルミナの溶解、 O^{2-} の拡散が進行し、定常期では磁場印加によるポーラス層の厚さの増加が期待できる。今回は酸化膜の厚さの測定は行っていないが、先行研究では磁場印加により酸化膜の厚さが増加することが確認されている。

アルミの陽極酸化の目的の 1 つに酸化膜形成による表面硬度の向上があるが、もちろん、アルミニウムの硬度よりも 10 倍程度の硬度となるが、ナノポアの構造などが影響すると考えられ、電解液温度が 10 の場合では Fig.1 に示すように、磁場印加により硬度は増加しており、ポアサイズの減少により、アルミナ層の見かけ密度が増大したためと考えている。また、0 の場合では、ポアサイズが増加しているものの、硬度は緩やかに増加しており、これは磁場印加により、アルミナそのものの特性が変化したためであると考えている。この効果により 10 の場合の大きな硬度上昇につながったと考えている。

以上のようにあるの陽極酸化では、磁場印加によりナノポアの構造を変化させ、表面硬度を向上させることができることが示された。

4-1 チタンの陽極酸化における強磁場印加の影響

先行して様々な電解液での実験を試みた結果、電流効率の最もよい、エチレングリコールを用いた有機系の電解液を採用した。酸化時間は 30 分から 120 分、酸化電圧を 60V とした。また、印加磁場は陽極酸化面に垂直な方向（垂直磁場 VMF）と平行な方向（平行磁場 PMF）の 2 種類とし、最大 8 T まで印加した状況で陽極酸化を実施した。

印加電圧 60V、処理時間 120 分の陽極酸化を行うことによって、酸化被膜表面には気孔が形成された。0T, VMF : 4, 6, 8T, PMF : 4, 8T 環境下における表面酸化被膜のナノポアの平均サイズは、それぞれ、97.5 nm, 94.7 nm, 94.8 nm, 91.7 nm, 85.2 nm, 75.8 nm であった。垂直磁場印加によって数 nm、平行磁場を印加した場合は約十数 nm 平均孔径が減少した。今回の実験条件ではピット形成期における律速過程がイオンの供給になっていて、MHD 対流の効果で、電気二重層の攪乱により平衡するピットサイズが小さくなったためであると考えられる。垂直磁場では、MHD 対流の効果はないものの、ピット形成に伴う、ピッチ内のうず流れが同様の効果をもたらしたのと考えられる。しかしその効果は MHD 対流ほどでなく、その効果は小さいものとなった。

チタンの陽極酸化皮膜の工業的な有用性の 1 つは光触媒性能であり、ここではその性能に及ぼす印加磁場の効果を明らかにする。比較のために光触媒用のアナターゼ粒子、ナノポア構造、ナノチューブ構造を有しない H_2SO_4 中でのバリアー型陽極酸化被膜のデータも同様に測定した。また、陽極酸化ではほとんどアモルファス構造になっているので、全て 450 で熱処理をし、アナターゼになっていることを確認している。

表 1 に各試料について、メチレンブルーを用いた光触媒性能試験の結果を示す。測定は所定

の濃度のメチレンブルー溶液中に所定量の試料を投入し、一定間隔で濃度変化を測定し、その減少速度を吸着能とした。市販のアナターゼ粒子には及ばないものの、磁場中で作製した陽極酸化被膜の方が無磁場で作製したものよりも性能が向上していることがわかる。また、バリヤー型のもは値が極端に低く、ナノポア、ナノチューブ構造が光触媒性能を向上させることがわかる。

表1 メチレンブルー分子の吸着速度

	吸着能 (nM/min.)
光触媒用アナターゼ粒子	8.4
バリヤー型皮膜	3.9
無磁場	4.7
垂直磁場 4 T	6.0
平行磁場 4 T	5.6

磁場作用下で作製した陽極酸化被膜の光触媒性能が高い要因としては、膜厚増加に伴う吸光性の向上、触媒反応面積の増加が考えられる。実際、測定されたバンドギャップから磁場作用下で作製した陽極酸化被膜はわずかにバンドギャップ幅が縮小しており、それが吸光性の向上に寄与したと考えている。酸化被膜のバンドギャップ幅が縮小した要因として、膜厚の増加が考えられる。ナノチューブ構造を有する酸化被膜のバンドギャップは通常のアナターゼ型酸化被膜のバンドギャップ(3.2 eV)よりも小さくなることが明らかとなっている。これはナノチューブの特異的な構造による Ti-O 結合の大きな歪みによってバンド内に曲がりが生じ、準位の形成することでバンドギャップ幅が縮小したと考えられる。

以上のことから、光触媒に応用するチタンの陽極酸化皮膜の合成において、強磁場印加が効果的であると結論できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------