

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 7 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22360307

研究課題名（和文）

有機溶媒電気化学プロセスによる自己組織化ポーラス層創成とその工学応用

研究課題名（英文）

Electrochemical formation of self-organized porous structures on metallic substrates in organic solvents and their application

研究代表者

土谷 博昭 (HIROAKI TSUCHIYA)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：50432513

研究成果の概要（和文）：本研究では、有機溶媒中での電解処理により様々な金属表面のポーラス化を試み、過塩素酸イオンを含む有機溶媒中においてステンレス鋼、ニッケル基合金、コバルト・クロム合金およびチタン表面の、硫酸及びフッ化水素を添加した有機溶媒においてバナジウム表面のポーラス化に成功した。形成したポーラス層の形態は電解電圧、電解処理時間により変化することが明らかとなった。またステンレス鋼表面をポーラス化することにより細胞活性と耐食性の向上を同時に達成しうることを見出した。

研究成果の概要（英文）：In the present work we have examined the electrochemical formation of porous surface on various metallic substrates in organic solvents and achieved the porosification of stainless steel, nickel-based alloys, cobalt chromium alloy and titanium surfaces in perchlorate ion containing organic solvents and vanadium in organic solvents containing sulfuric acid and hydrochloric acid. SEM observations and AFM analyses indicated that the morphology of porous structure depended on electrochemical conditions such as applied voltage and duration. We also found that the porosification of stainless steel surface can improve cell activity as well as corrosion resistance in a simulated body fluid.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	8,900,000	2,670,000	11,570,000
2011年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
2012年度	2,100,000	630,000	2,730,000
年度			
年度			
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：電気化学プロセス、ナノポーラス、ステンレス鋼、コバルト・クロム合金、チタン、バナジウム、有機溶媒、生体適合性

1. 研究開始当初の背景

電気化学プロセスによる金属材料の表面ポーラス化に関しては、アルミニウムの陽極酸化により形成するポーラスアルミナが古くから知られ、数多くの基礎研究や応用研究

が行われてきた。近年、研究代表者らはフッ化物を含む溶液中で陽極酸化を行うことにより、チタン、ジルコニウムやタンゲステンなど様々なバルブ金属やその合金上にも酸化化物ナノチューブ層が形成することができ、

陽極酸化条件を制御することにより酸化物ナノチューブの径や長さをコントロールできることを報告し、また作製した酸化物ナノチューブ層の物性評価や応用研究を数多く行ってきた。バルブ金属の酸化物には様々な応用が期待できることから、国内外にて酸化物ナノチューブ層の形成やその応用に関する追従研究が行われている。このように、電気化学プロセスを用いた金属表面のポーラス化に関しては、バルブ金属・合金を中心に発展しており、そのほかの金属・合金の表面ポーラス化に関してはあまり検討されてこなかった。

2. 研究の目的

研究代表者らは、これまでの研究において、過塩素酸を含むエチレングリコール中での電解処理によって、数十秒～数分といった短時間にポーラス構造を Type316 ステンレス鋼表面に付与できることを見出した。さらに、このステンレス鋼表面のポーラス化は常温での処理により実現可能であることから、工業規模での実施も可能であると考えられる。このように、バルブ金属以外の金属である、Type316 ステンレス鋼においても電気化学プロセスによりポーラス化が可能であることが示されたが、そのポーラス構造形成条件の詳細やポア形成プロセスについては明らかではない。本研究では、表面ポーラス化発現条件の最適化、形態支配因子やポア形成プロセスの解明といった、ステンレス鋼の表面ポーラス化プロセスの工業化に向けた基礎的課題の解決と、その研究過程で得られた成果をその他の金属材料に適用することにより電気化学プロセスによる金属表面のポーラス化に関する理解の深化を目的とした。また表面ポーラス化したステンレス鋼の応用として、生体親和性の評価を行った。

3. 研究の方法

3.1 金属・合金の電解処理

本研究では Type316 ステンレス鋼など、様々な Fe-Cr 合金、Ni-Cr 合金、Co-Cr 合金、バナジウムおよびチタンの電解処理による表面ポーラス化を検討した。

3.1.1 Fe-Cr 合金の電解処理

供試材には Type316、304、440、430、310 ステンレス鋼、Fe-30Cr-2Mo 及び Fe-11Cr を用いた。また比較材として純 Fe、純 Cr および純 Ni を使用した。湿式研磨にて試料表面を鏡面にしたのち、アセトン、イソプロパノール、メタノールの順に超音波洗浄を行い、電解処理実験に供した。電解処理は過塩素酸イオンを含む様々な有機溶媒中で、白金を対極とした、2 電極セル中で行った。1V/s の速度で電圧を 0V から増加させ、所定の電圧に

達すると直ちに定電圧に切り替え、所定の時間保持した。電解処理終了後、直ちに試料表面を脱イオン水で洗浄した。

3.1.2 Ni-Cr 合金および Co-Cr 合金の電解処理

供試材には鏡面研磨を施したインコネル 600 合金、690 合金及び ASTM F-75 Co-Cr 合金を、電解液には過塩素酸もしくは過塩素酸ナトリウムを添加したエチレングリコールを用いた。3.1.1 に記した、Fe-Cr 合金と同様の手順で、電解処理を行い、電解処理後の試料表面は脱イオン水で洗浄した。

3.1.3 バナジウムおよびチタンの電解処理

供試材には鏡面仕上げを施した純バナジウム(純度; 99.7%)および純チタン(純度; 99.5%)を用いた。超音波洗浄を行ったのち、3.1.1 に記した、Fe-Cr 合金と同様の手順で電解処理を行った。電解液としてバナジウムの電解処理には硫酸及びフッ化水素を添加したグリセリンもしくはエチレングリコールを、チタンには過塩素酸を添加したメタノール・ブタノール混合溶液を用いた。

3.2 電解処理を施した試料の表面形態評価

3.1 で電解処理を行った試料の表面形態を FE-SEM 及び AFM を用いて評価した。

3.3 表面ポーラス化したステンレス鋼の生体適合性評価

過塩素酸ナトリウムを含むエチレングリコール中で電解処理し表面をポーラス化した Type316L ステンレス鋼表面に培地 (α -MEM+10%FBS) 中でマウス頭蓋冠由来骨芽細胞様細胞 MC3T3-E1 を所定の期間、培養した。培養雰囲気は 37°C、5%CO₂、20%O₂ の模擬生体環境とした。所定の期間経過後に、ステンレス鋼上の細胞にギムザ染色を施し、光学顕微鏡で試料表面写真を取得して細胞数を計測した。また表面ポーラス化したステンレス鋼上で培養された細胞の ALP 活性測定を行った。

本研究では、上述した静的環境下での表面ポーラス化したステンレス鋼の生体適合性評価を行うとともに、表面ポーラス化したステンレス鋼に模擬生体環境下でひずみを付与し、ステンレス鋼表面に形成した酸化皮膜が破壊された際の耐食性の評価も行った。電解処理により表面をポーラス化したステンレス鋼を培地 (α -MEM+10%FBS) に浸漬し、試料にひずみ速度 0.67 /s で急速ひずみを付与した。ひずみ量は 4%とした。急速変形中に試料表面の酸化皮膜が破壊された際の溶解及びその後の再不働態化過程を電流として計測した。

4. 研究成果

4.1 電解処理による金属・合金表面ポーラス化

4.1.1 Fe-Cr 合金の電解処理によるポーラス層形成

過塩素酸を含むエチレングリコールを用いた Type316 ステンレス鋼の電解処理中に計測される電流挙動の一例として電解処理電圧が 40V のものを図 1(a)に示す。電流は電圧の増加とともに大きくなり 10V 付近でピークを示したのち電圧の増加に従い減少した。40V に達し、定電圧保持に切り替わっ

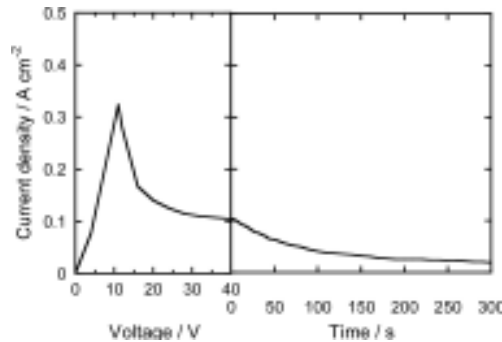


図 1 電解処理中の電流挙動。

たのち保持時間の経過とともに徐々に減衰した。図 2(a)に 40V までの電圧掃引後の試料表面 SEM 像を示す。この図から電圧掃引終了後には試料表面全体にポーラス層が形成していることが分かる。すなわち、40s という短時間の電解処理により Type316 ステンレス鋼表面にはポーラス層が形成可能であることが分かる。図 2(b)に示すように、掃引後に 40V で 300s 保持を行うことにより、ポア径は増加した。SEM 像より計測したポア径と AFM を用いて計測したポア深さの経時変化を図 3 に示す。この図より、平均ポア径は 40V までの電圧掃引直

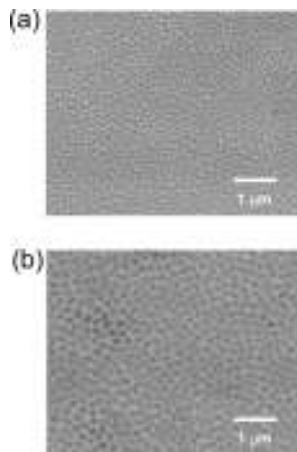


図 2 電解処理後のステンレス鋼表面 SEM 像;(a)掃引終了後, (b)300s 保持後。

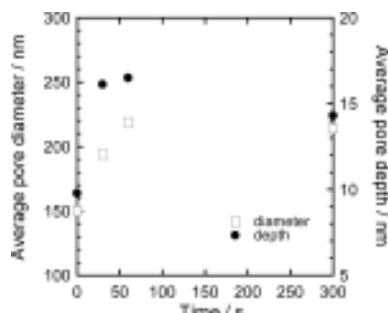


図 3 ポア径およびポア深さの経時変化。

後は約 150 nm であり、保持 60s までは時間の経過とともにポア径は増加し、その後 300s までにはほぼ一定となることが分かる。一方、ポア深さは 60s までは保持時間の経過とともに増加したが、それ以降では減少した。形成したポア径の分布を調査した結果、電圧掃引終了直後ではポア径は広く分布していたが、保持時間の経過とともにポア径は均一化した。バルブ金属の陽極酸化により形成するチューブ状酸化皮膜ではチューブ径およびチューブ長さは陽極酸化電圧の増加とともに大きくなることが知られている。本研究で検討した Type316 ステンレス鋼表面に形成するポーラス層の場合も、電解電圧が 20V から 70V の範囲でポア径およびポア深さともに電解処理電圧の増加とともに増大した。80V 以上では、試料表面でのガス発生により電解が不安定となり、形成するポーラス層は不均一となった。

過塩素酸を添加したエチレングリコール中での電解処理により Type316 ステンレス鋼以外にも、Type304、440、430、310 ステンレス鋼、Fe-30Cr-2Mo 及び Fe-11Cr においてもポーラス層が形成可能であることが明らかとなった。また形成するポア径は基板中の Cr 量によって変化し、Cr 量が高いほどポア径は小さくなった。また、これら基板の主要な構成元素である Fe、Cr、Ni にも同様の電解処理を施した結果、Cr においてのみ自己組織化的パターンが形成していたことから過塩素酸を含むエチレングリコール中での電解処理による自己組織化ポーラス層形成には Cr が重要であることが示唆された。

本研究では表面を鏡面研磨した試料を電解処理に用いたが、工業的には様々な初期表面状態のステンレス鋼をポーラス化することが想定される。そこで、SiC 紙で研磨することにより表面にマクロな凹凸をつけた Type316 ステンレス鋼を過塩素酸を添加したエチレングリコール中で電解処理を行った。用いた電解プロセスは上述した 0V からの電圧掃引とその後の定電圧保持からなる。電圧掃引終了後、電解処理前に見られた表面の凹凸は減少し、300s 保持後には SiC 紙によるマクロな凹凸はなくなり、マクロには平滑な表面が得られた。一方で、試料表面には鏡面研磨試料を用いた時と同様なポーラス層の形成が電圧掃引終了後から確認され、300s 後にはポア径はより均一になった。このことより、試料表面にマクロな凹凸が有る場合、電解処理プロセスではマクロな表面の平滑化とともにマイクロな凹凸の形成が並行して進行することが示唆された。

過塩素酸の代わりに無水過塩素酸ナトリウムを添加したエチレングリコール中で Type316 ステンレス鋼に電解処理を施した場合、ポーラス層はほとんど成長しなかった。

この電解液にごく微量の水分を加えるとポーラス層形成速度は著しく増大し、水分量を最適化することによりわずか 1s というごく短時間の電解処理でもポーラス層が形成可能であることが分かった。しかしながら、水分を添加しすぎた場合には、低電圧においても試料表面からガス発生が生じ、電解処理を安定して行えなかった。一方、エチレングリコールの代わりにエタノールや酢酸を用いた場合には、ポーラス層は形成するが、ポア径やポア深さは用いた溶媒の種類により変化した。電解処理後の電解液の原子吸光分析を行った結果、過塩素酸を含むエチレングリコール中での電解処理において、ステンレス鋼の主要な構成元素である Fe、Cr、Ni は電解液中の試料表面近傍に濃縮し、各濃度は電解電圧の増加とともに増加し、電解電圧がポーラス層が形成する電圧まで達すると、増加割合は緩やかになった。このことより、ポーラス層形成には電解処理中に試料表面近傍にイオン濃縮層が形成することが必要であると考えられる。

4.1.2 電解処理による Co-Cr 合金表面ポーラス化の検討

4.1.1 で述べたように、過塩素酸を添加したエチレングリコール中での電解処理により様々な Fe-Cr 合金表面のポーラス化が可能であることが明らかとなった。インコネル 600 合金や 690 合金など Ni-Cr 合金においても、過塩素酸を添加したエチレングリコール中での電解処理によりポーラス層が形成した。一方、Co-Cr 合金表面には同溶液中での電解処理ではポーラス層は形成しなかった。Fe-Cr 合金や Ni-Cr 合金表面に水溶液中で形成する酸化皮膜は添加元素である Cr とともに合金の主元素である Fe や Ni が多く含まれるが、Co-Cr 合金表面に水溶液中で形成する酸化皮膜には主元素である Co はほとんど含まれないことが表面分析より明らかとなったことから、過塩素酸に含まれる水が Co の選択溶解を引き起こし表面ポーラス化を阻害していると考え、無水過塩素酸ナトリウムを添加したエチレングリコールを用いて電解処理を行った。その結果、図 4 に示すように、Co-Cr 合金表面にもポーラス層の形成に成功した。このことから、合金表面のポーラス化には電解処理中に形成する表面酸化皮膜の組成の制御が肝要であることが示唆される。

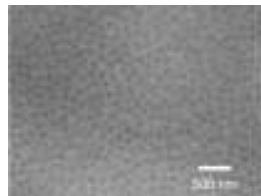


図 4 電解処理後の Co-Cr 合金表面 SEM 像。

4.1.3 バナジウムおよびチタンの電解処理によるポーラス層形成

Fe-Cr、Ni-Cr、Co-Cr 合金表面の電解処理によるポーラス化に関する検討を通じて、金属基板の表面ポーラス化は一般的に知られている電解研磨液と類似した電解液を用いた処理により可能であることが示唆された。そこで、バナジウム、チタンの電解処理から、その点を検証した。

バナジウムの電解研磨液としては報告されている乳酸に硫酸とフッ化水素を加えた溶液を用いて、電解処理を行ったところ、バナジウム表面のポーラス化に成功した。また乳酸の代わりにエチレングリコールもしくはグリセリンを用いてもバナジウム表面のポーラス化は可能であった。

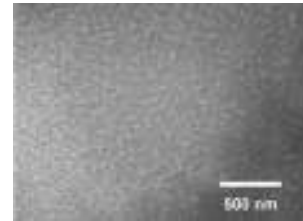


図 5 電解処理後のバナジウム表面 SEM 像。

硫酸とフッ化水素の量を変化させ、電解処理を行った結果、添加する硫酸とフッ化水素濃度には表面ポーラス化に適した範囲があり、その濃度範囲の外では電解処理が不安定になりポーラス層は形成しなかった。形成したポアの径は数十 nm であった。またポア径は電解処理電圧に比例して増大し、また電解処理開始直後に急激に増大したのちほぼ一定となり、ステンレス鋼表面のポーラス化と同様の傾向を示した。

チタンの電解研磨浴として過塩素酸を加えたメタノール・ブタノール混合溶液がよく使用される。本研究では、この電解液を用いて電解処理を行った。この場合においても、過塩素酸濃度、溶媒濃度比を最適化することにより、チタンの表面にも自己組織化ポーラス層が形成できることを見出した。

以上の結果より、電解処理による金属・合金表面ポーラス化に用いる電解液の設計指針としてこれまでに報告されている電解研磨浴が応用されることが示唆された。

4.2 表面ポーラス化したステンレス鋼の生体適合性評価

本研究では電解処理を施したステンレス鋼の応用として、生体用インプラントの生体適合性を高める表面処理を検討した。電解処理によりステンレス鋼表面に径を変化させたポーラス層を形成し、その表面に骨芽細胞様細胞を播種し細胞増殖挙動ならびに ALP 活性を調査した。細胞増殖挙動についてはポア径の影響は見られず、さらに表面ポーラス化していない試料とも同様の細胞増殖挙動を示した。すなわち細胞増殖挙動において表

面ポーラス化の効果はあまり見られなかった。一方、ALP 活性測定については、ポア径が小さい試料で最も高い活性を示し、表面ポーラス化の効果が見られた。すなわち、表面ポーラス化し、その径を小さくすることにより、長期培養において生体適合性を向上させうると考えられる。

ステンレス鋼の表面ポーラス化を生体用インプラントの表面処理として展開するためには、生体適合性だけでなく耐食性についての評価が不可欠である。本研究では、運動などによりインプラント表面の酸化皮膜が破壊された状況を想定し、表面ポーラス化したステンレス鋼に模擬生体環境下で急速ひずみを付与し、ステンレス鋼表面の酸化皮膜が破壊された際の金属溶解・再不働態化について調査した。表面酸化皮膜の破壊に伴い生じる下地金属の溶解によりひずみ付与中に電流は増加した。一方、ひずみ付与停止後には、再不働態化が起こり電流は減衰した。ひずみ付与中、ひずみ停止後、それぞれで生じた電気量を、電解処理により表面ポーラス化した試料と電解処理を施していない試料で比較した結果、電解処理を施した試料において有意に低下した。すなわち、電解処理によりステンレス鋼表面をポーラス化することにより、変形による皮膜破壊が抑制され下地の溶解も抑制される、一方で再不働態化は促進されるため、動的環境下での耐食性は向上すると考えられる。以上より、過塩素酸を添加したエチレングリコール中での電解処理により表面ポーラス化したステンレス鋼は生体適合性だけでなく耐食性も向上させうることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

① Hiroaki Tsuchiya, Toshifumi Akaki, Yuichiro Koizumi, Yoritoshi Minamino, Shinji Fujimoto, Selective pore growth on lamellar Ti-41at.%Al alloy, *Electrochemistry Communications*, 査読有, Vol. 26, (2013) 117-120.

② Hiroaki Tsuchiya, Takahiro Suzumura, Yoshiyuki Terada, Shinji Fujimoto, Formation of self-organized pores on type 316 stainless steel in organic solvents, *Electrochimica Acta*, 査読有, Vol. 82, (2012), 333-338.

③ 土谷博昭、藤本慎司、バルブ金属・合金の陽極酸化によるポーラス酸化皮膜の創製、金属、査読無、80 巻、(2010)、743-750.

[学会発表] (計 22 件)

① Hiroaki Tsuchiya, Min-Su Kim,

Yoshiyuki Terada, Shinji Fujimoto, Electrochemical Formation of Ordered Pore Arrays on Metallic Substrates, The 222nd Meeting of the Electrochemical Society, 2012.10.7-11, Hawaii Honolulu.

② 寺田圭徹、土谷博昭、藤本慎司、電解処理によるバナジウムのナノホールアレイ形成、日本金属学会、2012.9.17-19、愛媛大学.

③ Hiroaki Tsuchiya, Takahiro Suzumura, Yoshiyuki Terada, Shinji Fujimoto, Electrochemical Formation of Ordered Pore Arrays, The 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2012.8.20-25, Prague, Czech Republic.

④ Hiroaki Tsuchiya, Takahiro Suzumura, Shinji Fujimoto, Formation of Ordered Pore Arrays on Stainless Steels, The 220th Meeting of The Electrochemical Society, 2011.10.9-14, Boston, MA.

⑤ 土谷博昭(招待講演)、バルブ金属・合金上へのポーラス酸化皮膜の形成—基板組織・組成に着目して—、金属のアノード酸化皮膜の機能化部会(ARS)例会、2011.9.16、工学院大学.

⑥ 土谷博昭(招待講演)、チタン表面へのポーラス酸化皮膜の形成、軽金属学会関西支部「関西軽金属サマースクール」、2011. 9.15、京都大学.

[図書] (計 1 件)

① Hiroaki Tsuchiya, *Advanced Materials Design by Electrochemical Approach :Self-Organizing Anodization*, Progress in Advanced Structural and Functional Materials Design(Ed. T. Kakeshita), Springer, (2013) 127-136.

6. 研究組織

(1)研究代表者

土谷 博昭 (TSUCHIYA HIROAKI)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：50432513

(2)研究分担者

藤本 慎司 (FUJIMOTO SHINJI)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：70199371