

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2014

課題番号：25709070

研究課題名(和文) 金属間化合物に発現する特異な溶解・酸化挙動の解明と医療用金属材料設計への展開

研究課題名(英文) Curious dissolution and oxidation behavior of intermetallic compounds and design for biomedical metallic materials

研究代表者

土谷 博昭 (TSUCHIYA, Hiroaki)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50432513

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、金属間化合物の陽極酸化により形成した酸化被膜において見られた特異な溶解・酸化挙動と反応性制御を検討した。金属間化合物に形成する陽極酸化被膜の構造・形態および膜厚が合金組成から予測されるものと異なり、それらが金属間化合物相に由来する陽極酸化電流の差に大きく依存することが示唆された。また金属間化合物への合金元素の微量添加は反応性を大きく変化させることが分かった。

研究成果の概要(英文)：The present work examined the curious dissolution and oxidation behavior on anodization of intermetallic compounds and the control of reactivity of intermetallic compounds. The morphology, structure and thickness of oxide layer on intermetallic compounds were different from those predicted based on their compositions. Results obtained indicated that the behavior strongly depended on the difference in anodic current originated from intermetallic compound. It was also found that the small addition of alloying element to intermetallic compound can change the reactivity of the compound drastically.

研究分野：材料電気化学

キーワード：陽極酸化 金属間化合物 酸化物成長 溶解性 電気化学 ポーラス ナノチューブ

1. 研究開始当初の背景

アルミニウムの陽極酸化によるポーラス酸化層形成に関する研究は古くから行われ、形成メカニズムやその特徴的な構造を利用した様々な応用が検討されてきた。近年、研究代表者らは陽極酸化に用いる電解液にフッ化物を最適添加することにより、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、タンタル、ニオブやタングステンなど、アルミニウム以外の金属においても、ポーラスもしくはチューブ状の酸化層が形成可能であり、電気化学条件を制御することにより、その径や厚さをコントロールできることを報告してきた。さらにチタン表面に形成するチタニア・ナノチューブを中心に、光触媒特性や色素増感太陽電池などのデバイス応用や医療用金属であるチタン・チタン合金の表面処理としての応用など、特徴的な構造を利用した応用に関する研究も盛んに行われてきた。その研究過程において、チタニア・ナノチューブの特性向上を目指した異種元素ドーピングが検討され、その手法のひとつとして合金の陽極酸化を提案し様々な合金系に関して調査してきた。その際に、全率固溶型合金系では、陽極酸化により形成する酸化層の厚さは合金組成に応じて単調に変化するが、金属間化合物を含む合金系においては合金組成と陽極酸化により形成する酸化層の厚さには単調な相関が見られないという相違があることを見出した。

2. 研究の目的

フッ化物を含む電解液中での陽極酸化により形成するポーラスもしくはチューブ状酸化層の成長挙動は酸化層/基板界面での酸化物の生成と溶液/酸化層界面での酸化物の溶解のバランスにより決定されることが知られている。よって金属間化合物相において、陽極酸化により形成する酸化層の膜厚と合金組成に単調な相関が見られなかった要因として、金属間化合物相の特異な酸化・溶解挙動が関連していると考え、本研究では、陽極酸化の際に見られた金属間化合物相において発現する特異な酸化・溶解挙動を明らかにすることを主な目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、様々な合金系で金属間化合物相を作製し、その組成および結晶構造を電子線マイクロアナライザ(EPMA)、エネルギー分散型 X 線分光(EDX)、X 線回折(XRD)を用いて調査した。作製した合金の陽極酸化は白金を対極とした 2 電極セルを用い、電解液としてフッ化物および水を添加したエチレングリコールもしくはフッ化物を添加した水溶液を使用した。陽極酸化は 0 V から所定の陽極酸化電圧まで掃引し、その電圧で所定時間保持する定電圧陽極酸化、もしくは 0 A から所定の陽極酸化電流まで掃引し、その電流値で所定時間保持する定電流陽極酸化により行

った。陽極酸化終了後、直ちに 2 電極セルから取り外し、水洗後、乾燥させた。形成した陽極酸化被膜の形態は電界放射走査型電子顕微鏡(FE-SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察し、形成した陽極酸化被膜の組成分析には EDX を用いた。陽極酸化中に生じる酸化物の溶解挙動の調査には原子吸光分光光度計(AA)を用いた。また作製した金属間化合物相の基礎的な電気化学測定には、銀・塩化銀電極を参照電極、白金を対極とした 3 電極セルを用い、様々な水溶液中で実施した。本研究では、一部、陽極酸化後の基板組成についても調査を行い、その際の試料加工には集束イオンビーム(FIB)を用いて行い、分析には TEM 内 EDX を使用した。

4. 研究成果

本研究において作製した合金系の一つである Ti-Fe 系合金について示す。この系では Ti-10at.%Fe、Ti-50at.%Fe、Ti-70at.%Fe 合金を作製し、調査した。EDX および EPMA を用いて作製した合金の組成を調査し、それぞれ目標組成と同等であることを確認した。Ti-50at.%Fe、Ti-70at.%Fe 合金について行った XRD 測定結果を図 1 に示す。図から明らかなように、Ti-50at.%Fe 合金では FeTi 金属間化合物相が、Ti-70at.%Fe 合金では TiFe₂ 金属間化合物が形成していることが分かる。

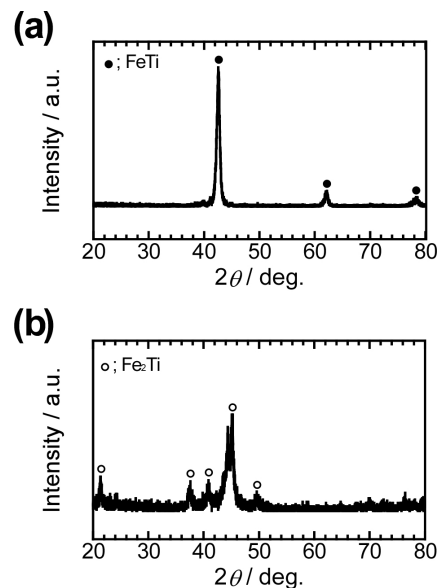


図 1 作製した Ti-Fe 合金の XRD パターン； (a) Ti-50at.%Fe、(b) Ti-70at.%Fe.

これら Ti-Fe 合金の陽極酸化挙動を次に示す。図 2 は Ti-Fe 合金を NH₄F および H₂O を含むエチレングリコール溶液中で陽極酸化を行った際に生じた電流推移を示している。陽極酸化はまず 0 V から 30 V まで 1 V/s の掃引速度で電圧を増加させ、その後、30 V で 3 時間保持することで行った。また比較のため、純 Ti および純 Fe でも実験を行った。図から明らかなように、試料の種類によらず、陽極酸化中の電流挙動は同様であった。すなわち、

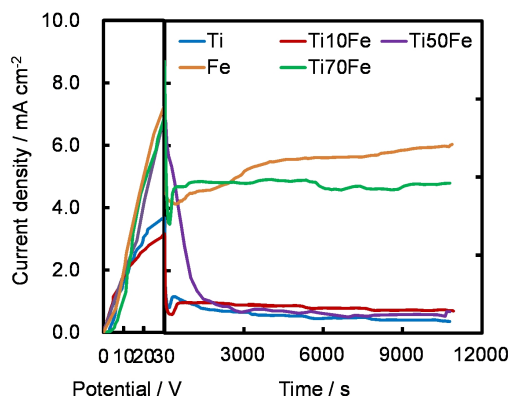


図2 陽極酸化中の電流推移.

いずれの試料においても、30 Vまで電圧増加中、電流値は電圧とともに増加し、30 Vで保持に切り替わると、その直後に電流値は急激に減衰し、その後一旦増加したのち再び減衰しほぼ一定の値に収束した。この電圧保持中の電流推移はポーラスならびチューブ状酸化物層形成時に典型的に見られる挙動であり、そのことからTi-Fe合金上にも直行ナノ細孔からなるポーラスもしくはチューブ状酸化物層の形成が示唆される。但し、収束した電流の定常値は試料の組成により変化し、基板中のFe量が多いほど定常電流値は大きくなった。また電流値の積分から求めた陽極酸化中に生じた電気量も基板中のFe量の増加とともに増大したが、Ti-50at.%Fe合金(TiFe金属間化合物相)ではその増加割合が小さく純TiやTi-10at.%Fe合金と同程度であった。そのことから、陽極酸化被膜の厚さも基板中のFe量とともに増加すると考えられる。図3に上述した条件でTi-Fe合金、純Tiおよび純Feを陽極酸化することにより形成した陽極酸化被膜の表面および断面SEM像を示す。断面SEM像は、陽極酸化被膜が試料表面をナイフなどで引っ掻き意図的に陽極酸化被膜を剥離させ、剥離した小片から観察を行った。純TiおよびTi-10at.%Fe合金においては、陽極酸化初期にできるinitiation layerが残存しているため表面SEM像からだけでは判断できないが、断面像をみるとチューブ状陽極酸化被膜が形成していることが確認できる。Ti-70at.%Fe合金においては、initiation layerは完全に溶解しているため、断面像からだけでなく表面像からもチューブ状陽極酸化被膜が形成していることが分かる。また、純Fe表面にはポーラス状陽極酸化被膜の形成が見られた。一方、Ti-50at.%Fe合金では直行ナノ細孔を有するポーラスならびにチューブ状構造とは異なり、指向性のないポーラス構造であるスポンジ状酸化被膜が形成した。すなわち、陽極酸化被膜の形態はTiFe金属間化合物相であるTi-50at.%Fe合金において大きく異なることが分かった。また陽極酸化被膜の膜厚はTi-50at.%Fe合金までは、基板中のFe量とともに減少し、Ti-70at.%Fe合金では陽極酸化

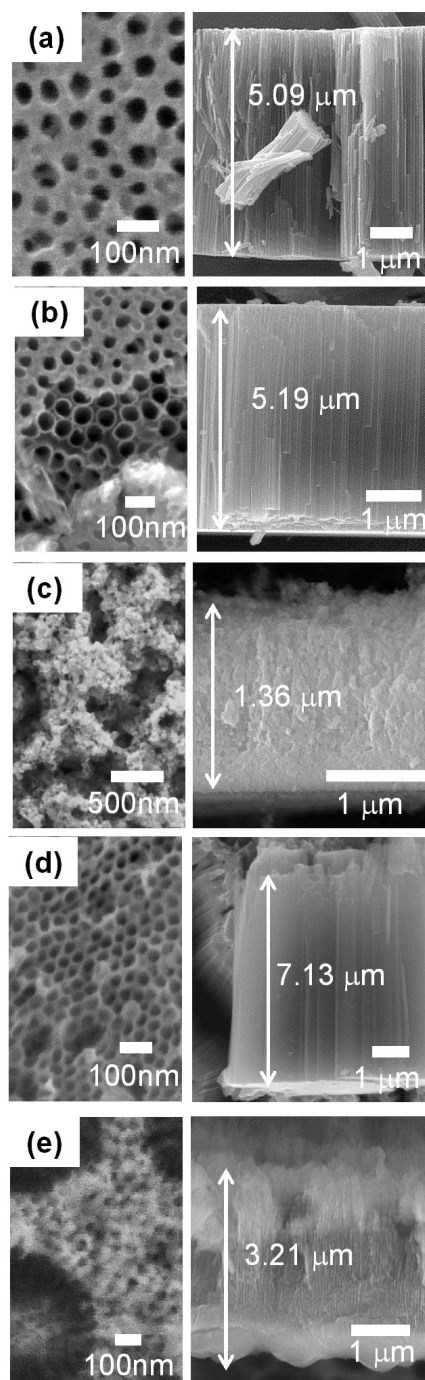


図3 陽極酸化後の表面および断面SEM像；(a) 純Ti、(b)Ti-10at.%Fe合金、(c)Ti-50at.%Fe合金、(d)Ti-70at.%Fe合金、(e)純Fe.

皮膜厚さは急激に増加し、純Feでは再び減少した。すなわち、陽極酸化被膜厚さにおいても、TiFe金属間化合物相であるTi-50at.%Fe合金、TiFe₂金属間化合物相であるTi-70at.%Fe合金で特徴的な酸化被膜成長挙動を示すことが分かった。上述したように、陽極酸化中に生じた電気量は基板中のFe量とともに増加し、陽極酸化被膜厚さも基板中のFe量とともに増大すると考えられたが、実際の膜厚は電気量とは対応しなかった。一方、陽極酸化中に電解液に溶出したイオン量

を原子吸光分光光度計を用いて定量した結果、Ti と Fe の溶出量は合金組成とは異なったが、全溶出イオン量は電気量と同様に、合金中の Fe 量とともに増大した。陽極酸化被膜の成長挙動は陽極酸化電圧によって変化することが知られている。よって、本研究においても、TiFe 金属間化合物相 (Ti-50at.%Fe 合金) および TiFe_2 金属間化合物相 (Ti-70at.%Fe 合金) の陽極酸化を 10 V、50 V で行った結果、TiFe、 TiFe_2 両合金ともに 10 V でチューブ状、50 V でスポンジ状酸化被膜を形成した。すなわち、TiFe、 TiFe_2 ともに、陽極酸化電圧が小さい場合チューブ状酸化被膜が形成し、陽極酸化電圧が大きい場合スポンジ状酸化被膜が形成することが分かった。チューブ状酸化被膜からスポンジ状酸化被膜への形態変化が起こる電圧は合金組成により異なることが明らかとなった。上述の研究では、陽極酸化を全て 3 時間行った結果であるため、この形態変化が陽極酸化電圧だけでなく、陽極酸化時間にも依存していることが考えられたため、TiFe においてチューブ状酸化被膜を形成する陽極酸化電圧 10 V で 18 時間、スポンジ状酸化被膜を形成する 30 V で 1 時間陽極酸化を行い、形成した陽極酸化被膜の形態を観察した。10 V で 18 時間陽極酸化した場合、チューブ状酸化被膜を形成し、一方、30 V で 1 時間陽極酸化した場合にはスポンジ状酸化被膜を形成した。よって、陽極酸化被膜の形態には陽極酸化時間は関連がなく、陽極酸化電圧が形態に影響を及ぼすことが明らかとなった。

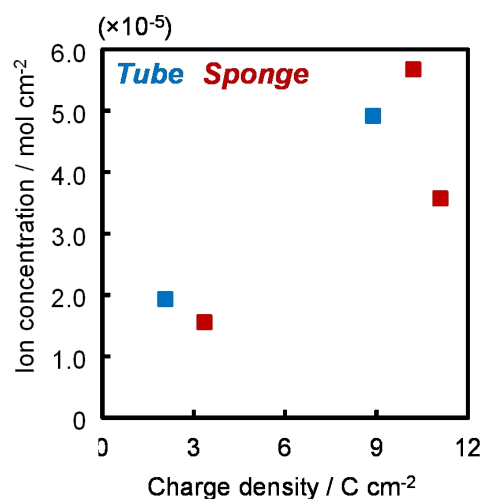


図4 陽極酸化中の電気量、溶解量および陽極酸化被膜形態の関係。

図4に、本研究で検討した条件にて陽極酸化中に生じた電気量、溶出した全イオン量と形成した陽極酸化被膜形態の関係を示す。図から、上述したように、陽極酸化中に生じた電気量と全溶出イオン量には相関が見られるが、それらと陽極酸化被膜の形態との相関は見られなかった。したがって、陽極酸化被膜の形態は電気量と溶出イオン量など、陽極酸化反応の積算値ではなく、陽極酸化反応速度

である電流値について整理した。図5に様々な条件でTi-50at.%Fe合金(TiFe)を定電流陽極酸化を行った結果を示す。図から、0.12 mA、0.35 mA のように低電流で陽極酸化を行った場合には、表面 SEM 像および断面 SEM 像からチューブ状酸化被膜が形成したことが分かる。一方、陽極酸化電流を増加させ 0.63 mA で定電流陽極酸化を行った場合、表面 SEM 像からはチューブ状酸化被膜が形成しているように見えるが、断面像からは陽極酸化被膜のほとんどがスポンジ状であった。すなわち、陽極酸化電流が大きい場合、スポンジ状酸化被膜が形成し、陽極酸化電流が小さい場合にはチューブ状酸化被膜を形成することが分かった。この結果より、定電流陽極酸化においても、発生する電流の大小が皮膜の形態に

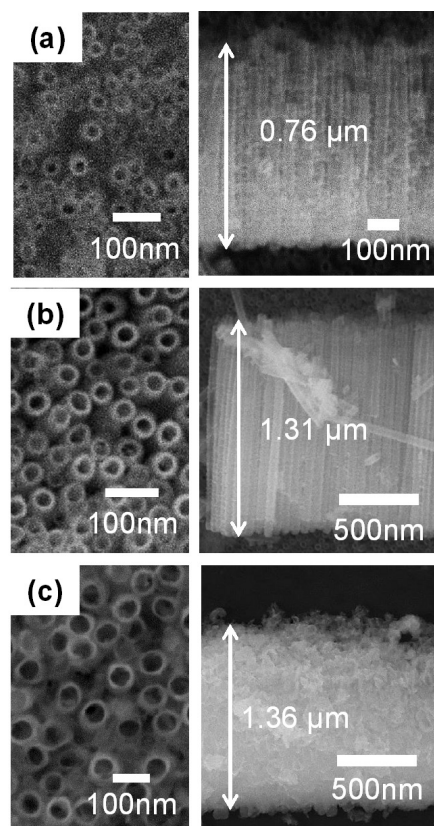


図5 定電流陽極酸化により形成した酸化被膜の表面および断面 SEM 像；(a)0.12 mA、(b)0.35 mA、(c)0.63 mA。

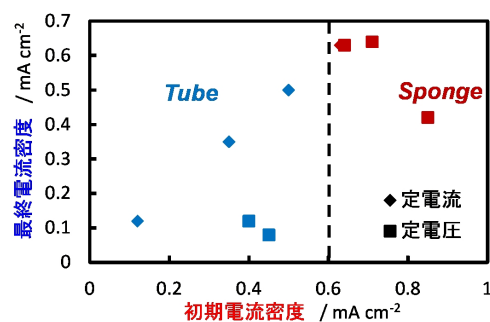


図6 初期電流、最終電流と陽極酸化被膜の関係 (TiFe 金属間化合物相)。

影響すると考えられる。上述したように、定電圧陽極酸化では、陽極酸化初期に電流値は急激に減少し、極小値を示した後増加し、さらに再び緩やかに減衰する。そこで、その電流の極小値を初期電流、陽極酸化終了直前の定常電流値を最終電流と定義し、TiFe 金属間化合物相について、それら電流値と陽極酸化被膜の形態との関連をまとめ、図 6 に示す。但し、定電流陽極酸化の場合は、初期電流値と最終電流値は等しくなる。図から明らかなように、陽極酸化被膜の形態は最終電流ではなく初期電流に依存して変化し、初期電流が小さい時はチューブ状酸化被膜が、初期電流が大きい時にはスポンジ状酸化被膜が形成することが分かった。また陽極酸化被膜の形態が変移する初期電流の閾値は約 0.6 mA cm^{-2} であった。同様の整理を Ti-10at.%Fe 合金および Ti-70at.%Fe 合金 (TiFe₂ 金属間化合物相) についても行い、Ti-50at.%Fe 合金と同じように、陽極酸化被膜の形態は最終電流ではなく初期電流に依存し、初期電流が小さい場合にチューブ状酸化被膜が形成することが分かった。しかしながら、陽極酸化被膜の形態がチューブ状からスポンジ状へと変移する初期電流の閾値は Ti-10at.%Fe 合金で約 1.3 mA cm^{-2} 、Ti-70at.%Fe 合金で約 2.92 mA cm^{-2} となり、Ti-50at.%Fe 合金において極端に小さな値となった。このことは金属間化合物の構造に由来する物性に起因すると考えられる。また、上述したように、Ti-Fe 合金、純 Ti および純 Fe を 30 V で 3 時間陽極酸化することにより形成する酸化被膜の厚さはスポンジ状被膜の形成した TiFe 金属間化合物相上で極端に薄くなった。しかし TiFe 金属間化合物相の陽極酸化中に発生した電気量は純 Ti や Ti-10at.%Fe 合金と同程度であったものの、酸化被膜の形態がスポンジ状になることで嵩密度が高くなり、その結果酸化被膜厚さが薄くなったと考えられる。

本研究では、Ti-Fe 合金以外にも様々な金属間化合物について検討した。そのなかで特に興味深い現象を Ti-Ni 合金に対して見出した。Ti-Ni 金属間化合物相はある程度広い組成幅を有しており、本研究では Ti-49Ni、Ti-51.1Ni、Ti-52.2Ni および Ti-52.5Ni を作製し陽極酸化被膜の成長挙動を調査した。Ti-Ni 合金の結晶構造は Ni 量により変化することが知られており、本研究にて作製した合金を XRD にて解析した結果、Ti-49Ni ではマルテンサイト、それ以外の合金ではオーステナイトであった。すなわち結晶構造が陽極酸化挙動に影響することも考えられる。Ti-49Ni を 50 V で数分間陽極酸化するとチューブ状酸化被膜を形成するが、陽極酸化時間が 20 分ではチューブ状酸化被膜の下部にスポンジ状酸化被膜を形成し、さらに長時間陽極酸化すると被膜全体がスポンジ状酸化被膜を形成することを見出した。この現象はその他の組成についても同様に見られたが、Ti-Ni 合金中の Ni 量が増加するに従い、短い

陽極酸化時間で発現することが分かった。陽極酸化後の酸化被膜組成の EDX 分析を行った結果、チタンリッチな酸化被膜であることが分かった。そこで、酸化被膜/基板界面の組成を調査した結果、Ni が濃化していることが明らかとなった。すなわち、チタンが優先酸化しチューブ状酸化被膜を形成し、その成長過程において酸化物/基板界面には Ni が濃縮し、その濃度がある濃度を超えると Ni も酸化し被膜に取り込まれスポンジ状酸化被膜を形成するようになったと考えられる。すなわち、結晶構造より合金中 Ni 量が陽極酸化挙動および形成する被膜形態に影響することが明らかとなった。

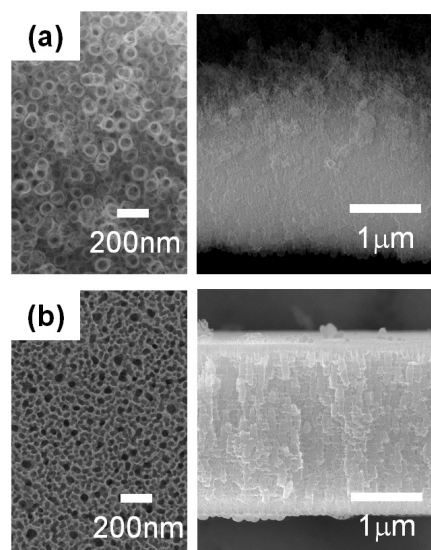


図 7 (a) 1at.%V および (b) 1at.%Zr を TiFe 金属間化合物に添加した合金を 30 V で陽極酸化することにより形成する酸化被膜の表面および断面 SEM 像。

第 3 元素を添加することにより金属間化合物相の物性を変え、そのことが陽極酸化挙動に及ぼす影響について調査した。図 7 に TiFe 金属間化合物に V および Zr をそれぞれ 1at.% 添加した合金を 30 V で 3 時間陽極酸化することにより形成した酸化被膜の表面および断面 SEM 像を示す。TiFe 金属間化合物 (Ti-50at.%Fe 合金) を 30 V で 3 時間陽極酸化することにより形成する酸化被膜の形態は上述したようにスポンジ状であったが、TiFe 金属間化合物に 1at.%合金元素を添加するだけで形成する酸化被膜の形態が大きく変化し、図 7 から明らかなように若干波を打った構造であるもののチューブ状酸化被膜が形成した。すなわち、金属間化合物に合金元素をごく微量添加することにより反応性が大きく変化することができることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 0 件)

[学会発表] (計 7件)

① 土谷博昭、撰年晃、藤本慎司

“Ti-Fe 合金表面への陽極酸化被膜の成長挙動”

日本金属学会、2015年3月18日～2015年3月20日、東京大学(東京都・目黒区)

② 土谷博昭、撰年晃、藤本慎司

“金属間化合物相において発現する特異な酸化物形成・成長”

日本金属学会、2014年9月24日～2014年9月26日、名古屋大学(愛知県・名古屋市)

③ H. Tsuchiya, T. Erami, S. Fujimoto

“Growth of Oxide Layers on Intermetallic Compounds”

国際電気化学会、2014年8月31日～2014年9月5日、EPFL(ローザンヌ・スイス)

④ M.-S. Kim, H. Tsuchiya, S. Fujimoto

“Growth of Oxide Nanotube Arrays on Ti-Ni Alloy”

アメリカ電気化学会、2014年5月11日～2014年5月16日、Hilton Orlando(オーランド・アメリカ)

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

○取得状況 (計 0件)

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