先端アルミニウム材料創製のための電気化学からのアプローチ —軽金属奨学会平成25年度統合的先端研究の成果*—

世利 修美**・小野 幸子***・春名 匠****
阿相 英孝***・西本 明生****

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 65, No. 9 (2015), 416-424
© 2015 The Japan Institute of Light Metals

Electrochemical approach for creation of advanced aluminum materials

Osami SERI**, Sachiko ONO***, Takumi HARUNA****
Hidetaka ASOH*** and Akio NISHIMOTO****

1. 緒 言

アルミニウムは現代社会では欠くことのできない金属材料の一つである。アルミニウムおよびアルミニウム合金は日用品から建設、輸送等の広い産業分野で使用されている。これはアルミニウムの持っている優れた特性が種々の用途や多様な目的にうまく合致しているためである¹⁾。アルミニウムの「軽量」、「高強度」、「易加工性」、「良電気伝導性」、「易表面処理性」等の特性は広く知られるようになった。しかし、アルミニウムはそれ以外の特性も発現する可能性のある材料であり、今日でも新機能や特性開発の研究が精力的に行われている^{2),3)}。例えば、平成23年度の軽金属奨学会統合的先端研究では力学の観点からの材料開発が行われた。「アルミニウム合金の塑性加工の限界への挑戦」と題して、高速・高圧力状態におけるアルミニウム合金の圧延特性と金属組織制御が研究された⁴⁾。その結果、加工条件を複合化することによって加工性の大幅な改善が報告された。

今回の軽金属奨学会統合的先端研究は電気化学分野の観点からのアプローチであり、アルミニウムおよびアルミニウム合金表面の物理的および化学的諸機能を向上させるため、表面の形態・物性制御や機能性付与に関する基礎技術の確立とその応用を目的とした。研究組織は、電気化学分野であり、かつ専門分野の異なる3大学5名の研究者からなる3グループで構成された。(A)グループでは、機能性アルミニウムアノード酸化薄膜、特に規則的なナノサイズの孔を有する α -アルミナポーラス皮膜の研究開発、ならびにポーラスアルミナの構造制御因子と結晶化・焼結過程を明らかにした。(B)グループではアルミニウムナノ酸化薄膜の耐環境遮断性の向

上を図ることを目的とした。(C)グループではナノ材料の前駆体としての軽金属基複合酸化物の創製とアルミニウムの腐食防食における分極曲線の解析法の開発を行った。今回の統合的先端研究ではメンバーが東京、大阪、北海道と互いに遠隔地にいるため各研究グループは連携を密に取り合って研究を遂行する努力を行った。各学会の講演会や研究会でface-to-faceのコミュニケーションを図り、その他はインターネットを通じて進捗状況の報告や意見交換を行った。特に各大学の院生や学部生間の研究交流を図るため学会開催期間中に研究室見学会や研究交流会を持つことに留意した。以下2年間の研究期間において得られた主な研究成果を述べる。

2. アノード酸化を用いて作製した酸化アルミニウム皮膜の機能的応用に関する研究：(A) グループ

2.1 研究の背景

アルミニウムを酸性またはアルカリ性電解液中でアノード酸化すると、ナノメートルオーダーで配列した直管状の孔を持つポーラスアルミナ皮膜が生成することは古くから知られ、研究されてきた^{5)~7)}。また、電解条件を最適化することにより均一な孔が自己規則的に配列したポーラスアルミナ皮膜を作製することが可能になった^{8)~13)}。そのため、ナノ構造体を作製するためのテンプレートとしてこの皮膜を利用する応用研究が最近顕著に増加した。アノード酸化ポーラスアルミナ皮膜の孔は直管状で孔径が均一なため、孔径分布の狭いメンブレンフィルタ^{14)~16)}としての実用化が注目された。例えばガス分離膜や乳化膜、人工透析膜、細胞培養の下地など、幅広い応用研究が行われている。しかし、これらのほと

*公益財団法人軽金属奨学会第4回統合的先端研究成果発表会（平成27年11月26日 グランドプリンスホテル新高輪）にて発表予定

**室蘭工業大学大学院もの創造系領域機械材料学（〒050-8585 北海道室蘭市水元町27-1） Division of Production Systems Engineering, Graduate School of Engineering, Muroran Institute of Technology (27-1 Mizumoto, Muroran-shi, Hokkaido 050-8585)

***工学院大学先進工学部応用化学科（八王子市） Department of Applied Chemistry, School of Advanced Engineering, Kogakuin University (Hachioji-shi, Tokyo)

****関西大学化学生命工学部（吹田市） Department of Chemistry and Materials Engineering, Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University (Suita-shi, Osaka)

受付日：平成27年5月21日 受理日：平成27年6月23日

んどは化学的耐性の低いアモルファスのアルミナメンブレンを使用しており、酸やアルカリ溶液中で容易に溶解し、高温水中では水和劣化する。したがって、ろ過フィルタとしての使用環境を拡大するためには熱処理により化学的に安定な α -アルミナへの結晶化が重要な課題となる。従来のアモルファスアルミナメンブレンに熱処理を行うことにより高い化学的耐性を持つ α -アルミナに相転移させる方法が確立されれば、基礎研究分野でのナノ構造作製のためのテンプレートとしての応用からフィルタとしての実用に至るまで、広い分野での活用が期待される。

典型的なアノード酸化用の電解液であるシュウ酸、硫酸、リン酸中で作製したポーラスアルミナ皮膜の加熱による結晶化過程に関しては、アモルファスからの相転移温度や皮膜からの脱離成分が調べられ、電解液種による皮膜の結晶化過程の違いが報告されている。しかし、アルミナの結晶化に伴う熱変形に及ぼす因子は十分に解明されておらず、割れや湾曲（反り）を完全に抑制した実用に耐える大きさの α -アルミナメンブレンの作製は困難であった。

2.2 研究目的

本研究では、皮膜生成時のナノポーラス構造を維持した、割れや反りのない α -アルミナメンブレンを作製するための最適な作製条件を明らかにすることを目的とし、皮膜の素地からの剥離法とともに、熱変形に関わる皮膜の構造因子を基礎的に検討した^{17)~19)}。皮膜の加熱時に離脱する結合水や封入された電解質アニオンは、(B) グループの協力により、四重極質量分析器を装備した昇温脱離型ガス分析装置 (Thermal desorption gas spectroscopy: TDS) を用いて定量的に評価した。またメンブレンフィルタとしてポーラスアルミナを使用するためには用途に適した孔径の制御と α -アルミナメンブレンの機械的特性や透過特性の評価が必要である。そこで、電解液や生成電圧などのアノード酸化条件を変化させることにより孔径を40~350nmの広い範囲で制御すると同時にクラックフリーで実用性の高い α -アルミナメンブレンの作製を行った。加えて、メンブレンとしての諸特性、すなわち熱処理により結晶化した α -アルミナメンブレンの硬さと耐薬品性、および活性汚泥を用いた透過特性など、実用性の高いメンブレンフィルタとして使用するための特性を評価した。

2.3 孔径を制御したポーラスアルミナ皮膜の作製¹⁷⁾

シュウ酸およびリン酸電解液中で作製したアルミニウム素地から再アノード電解で剥離した¹⁷⁾ アノード酸化ポーラスアルミナ皮膜（直径25mmのディスク型）の断面SEM像を図1に示す。アノード酸化する際の電解時間は、シュウ酸電解液中40Vの電解で膜厚が50 μm になる電気量（1.3kC）と同一となるように、それぞれ調整した。電解中に化学溶解を受けるため、電解初期に生成した皮膜表面の孔径は底部よりも拡大しているが、100nm周期で規則的に孔が配列している様子がわかる（図1a, b）。孔径のより大きな皮膜を得るためには、シュウ酸中60V、シュウ酸とリン酸の混合液中100V、リン酸中で185Vでそれぞれアノード酸化を行い、膜厚約50 μm の皮膜を生成した（以降、シュウ酸60V皮膜などと呼称）。図1（d-f）に観察されるように、リン酸中185Vで作製した皮膜にはセル壁に横穴が存在するが、これはアルミニウム素地に含まれている微量な銅（60ppm）の影響による。しか

図1 シュウ酸 (a, b, c) およびリン酸 (d, e, f) 電解液中で作製したアルミニウム素地から剥離したアノード酸化ポーラスアルミナ皮膜の表面付近 (a, d), 中間部 (b, e), 下部 (c, f) の断面SEM像 (シュウ酸とリン酸電解の皮膜のSEM像の倍率は2.5倍異なる)

し、シュウ酸中で作製した皮膜と同様に孔配列は高い規則性を示した。リン酸皮膜の底部の孔は底に近いほど縮小しているが、これはアノード電解剥離の前に段階的電圧降下（電流回復法）によってバリア層の薄膜化を行ったためである。

2.4 α -アルミナメンブレンの作製と微細構造^{17),18)}

アルミニウム素地から電解剥離した後の皮膜の孔底部に残存するバリア層を除去するため、リン酸で化学溶解してスルーホール処理を行った。その後、皮膜をセラミックス板ではさんで拘束し、昇温速度をプログラムした加熱により α -アルミナへ結晶化させたメンブレンの表面SEM像を加熱前の像とともに図2に示す。シュウ酸皮膜は1523Kで、リン酸を含む皮膜は1673Kで、それぞれ4時間加熱処理した。表面、裏面ともに焼結が進行し加熱前に比べて皮膜の微細な凹凸が低減し平滑化した。

α -アルミナへの結晶化後の皮膜の体積収縮に関しては、例えばシュウ酸中、40Vで作製した場合、膜厚は約50 μm でほとんど変化は見られなかったが、メンブレンディスクの直径は約4%収縮した。表面のSEM像から求めた平均孔径は、加熱前の62nmから加熱後は69nmに拡大したため、セル壁は結晶化後に面積比で約15%縮小したことになる。孔径の拡大はアルミナの結晶転移に伴う密度変化と皮膜内に混入した水とシュウ酸アニオンの分解脱離（熱分析結果より約7mass%減少）によりセル壁が収縮すること起因する。シュウ酸電解液中で本実験に近い100Am⁻²の条件で作製したアモルファスの皮膜の密度は3.1gcm⁻³と報告されており²⁰⁾、一方 α -アルミナの密度は約4.0gcm⁻³である。本研究では、メンブレンの膜厚の変化はほぼ無視できたため、結晶化に伴う収縮は上記の密度変化から計算するとセル自体の面積変化として約22.5%と見積もられる。この数値は今回のメンブレンの結晶化前後でのセル壁の面積変化、すなわち孔径変化とほぼ同じオーダーであった。

図3に皮膜剥離、スルーホール処理、熱処理したそれぞれのアルミナメンブレンの表面SEM像を用い、画像解析ソフト (Image J) により算出した表面の孔径を示す。シュウ酸中40V、シュウ酸-リン酸混合液中100Vおよびリン酸中185V

図2 (a, e) シュウ酸中40V, (b, f) シュウ酸中60V, (c, g) シュウ酸-リン酸混酸100Vおよび(d, h) リン酸185Vで作製し素地から剥離したアノード酸化ポーラスアルミナ皮膜の加熱前(a, b, c, d)と、加熱により α -アルミナとした後のメンブレン(e, f, g, h)の表面SEM像

図3 40Vから185Vの範囲でアノード酸化して作製したポーラスアルミナメンブレンの剥離後、スルーホール処理後、 α -アルミナ化後の表面孔径

図4 シュウ酸40Vで作製した皮膜を異なる温度で加熱したときのXRDによる結晶相の変化

でそれぞれ作製したスルーホール後のアモルファスおよび α -アルミナメンブレンの表面の孔径は、62nmから69nm, 164nmから179nm, 282nmから343nmにそれぞれ拡大した。リン酸電解液中185Vで作製した皮膜を除き、孔は面積比で約15~20%拡大している。また、リン酸単浴(185V)で作製したメンブレンの孔の面積は32%拡大していた。これらの酸化皮膜の大きな体積収縮にもかかわらず、直管状のポーラス構造を維持したメンブレンを作製できたのは、①皮膜の上下部の構造対称性の確保、②皮膜剥離法の最適化によるセル壁の過剰な溶解の抑制、③加熱時のセラミックス板による荷重、④加熱昇温速度の最適化の結果であると考えられる。

2.5 熱処理によるアルミナメンブレンの結晶化過程

シュウ酸電解液中40Vで作製したメンブレンを異なる温度で加熱した際の結晶相の変化をX線回折(XRD)で評価した結果を図4に示す。アノード酸化により作製した皮膜が α -アルミナへ至るまでの結晶化過程は、すべての電解条件において γ -, δ -, θ -, を経由し α - Al_2O_3 となった。 α -アルミナ単相への転移温度はシュウ酸皮膜では1523K(1250°C)であったが、リン酸皮膜では1673K(1400°C)であった。また、メンブレンの表面には10 μm から100 μm 程度の大きさで暗いコ

ントラストを示す α -アルミナの結晶粒が観察された。このコントラストの違いは、電子回折の結果、多結晶からなる α -アルミナの結晶配向性の違いに起因することが明らかになった。

シュウ酸電解液中で作製した皮膜は、1.5mass%程度の水を含み、6mass%程度シュウ酸アニオンを含有していた。昇温脱離ガス分析より、結合水の脱離は433Kおよび903Kにピークを持つことが示されたが、前者は弱い結合による表面付近の水、後者はより強く結合した水と考えられる。シュウ酸アニオンの分解脱離に起因する CO_2 の放出量は約1163Kで皮膜がアモルファスから γ -アルミナへ結晶転移するときにピークに達した。

2.6 アルミナメンブレンの硬さとヤング率

シュウ酸電解液中40V, およびリン酸電解液中185Vで作製したメンブレン(アモルファス)および熱処理した α -アルミナメンブレンのヤング率、硬さおよびポロシティの変化を表1に示す。メンブレンはいずれも完全な α -アルミナへ転移したとき、ヤング率およびビッカース硬さとも低下した。硬さ低下の主な要因は結晶化に伴うポロシティの増加と考えられ、さらに結晶化に伴いセル壁が微細な結晶子で形成され

表1 シュウ酸40Vおよびリン酸185Vで作製したメンブレンの加熱前後（アモルファスおよび α -アルミナ）におけるヤング率、硬さおよびポロシティの変化

Formation Voltage	40 V		185 V	
	Amorphous	α -alumina	Amorphous	α -alumina
Young's modulus (GPa)	47.1 $\pm$ 1.4	16.3 $\pm$ 0.7	29.0 $\pm$ 0.5	19.7 $\pm$ 0.9
Hardness (HV)	444 $\pm$ 6	349 $\pm$ 18	533 $\pm$ 10	175 $\pm$ 13
Porosity	0.42	0.47	0.45	0.68

節状を示すことにも起因すると考えられる。

2.7 アルミナメンブレンの化学耐性と透過特性

得られた α -アルミナメンブレンを高濃度の硫酸、水酸化ナトリウム、リン酸、水酸化カリウムのそれぞれの溶液中に2500時間（3か月）浸漬した場合もメンブレンの変形や変色、溶解はまったく見られなかった。さらに、耐水性試験として α -アルミナメンブレンを573 Kの加圧水蒸気中に1か月放置しても変化は見られなかった。

透過特性の評価として、活性汚泥中で表面孔径が約350 nmの α -アルミナメンブレンを用いた場合の流束を測定した結果、バブリングなしの条件下でも5 md^{-1} 以上の流束を持ち、市販のセラミックスメンブレンと比較しても同等以上の高流束でろ過が可能であった。 α -アルミナメンブレンは化学的耐性が高いため、薬品によるバイオフィームなど汚染物の溶解除去も可能であり、リサイクル性と分離性能に優れたメンブレンフィルタとして使用されることが期待できる。

2.8 まとめ

化学的耐性に優れ直管状の孔を持つ α -アルミナメンブレンの作製法を最適化しその特性を評価した。2段階電解とアノード電解剥離によりアルミナメンブレン皮膜を作製することによって、孔配列の規則化と孔径の均一化、孔壁の過度な溶解が抑制され、湾曲（反り）や割れ、クラック発生などの熱変形を避けることができた。この条件をもとに、電解液と生成電圧の最適化を行うことで、孔径40～350 nm、厚さ50 μm 、直径25 mmの α -アルミナメンブレンを作製できた。得られた α -アルミナメンブレンは高濃度の酸やアルカリ、加圧水蒸気などの環境下に長期間暴露しても溶解や水和がまったくみられないため、メンブレンの繰り返し洗浄処理が可能である。また、活性汚泥の透過特性試験の結果、高流量でのろ過が可能であり、高い実用性を持つことが示された。

3. アルミニウムアノード酸化皮膜中に存在する結合水を利用した皮膜健全性向上技術の確立：(B) グループ

3.1 研究の背景と目的

アルミニウム、チタン、ステンレス鋼をはじめとする耐食材料のほとんどが、極めて酸化性に富む金属材料であるか、そのような特性を示す金属元素が添加された合金であり、大気中の酸素や水分、あるいは雨水や淡水と接触すると、酸化物主体の緻密なナノ薄膜である不働態皮膜を表面に自発的に形成し、材料を環境から遮断することによって、これらの材料が高い耐食性を発揮する。さらにアルミニウムやチタンなどのいわゆるバルブ金属に特定の水溶液中で適切な酸化電

位や酸化電流を印加すると、 μm オーダの比較的厚いアノード酸化皮膜をその表面に形成させることができるので、耐食性を向上させたり、(A) グループが取り組んでいるように、アノード酸化皮膜自体をデバイスとして活用することができる¹⁷⁾。

ところで、このような不働態皮膜によって耐食性を発揮する材料も、塩化物イオンや臭化物イオンなどを含有する水溶液に接触すると、不働態皮膜が局部的に破壊され、その部分だけに腐食が深く進行する「孔食」と呼ばれる現象が起こる場合があるので、孔食機構の解明と耐孔食性の向上方法が要望されている。ステンレス鋼の耐孔食性については、多角的に系統的な研究が行われ、今日ではステンレス鋼中のクロム含有量を増加させると孔食電位が上昇することが見出されている²¹⁾。一方、クロム含有量の異なるFe-Cr合金に形成された不働態皮膜のクロムカチオン分率が系統的に調査されており、耐孔食性を発揮する12 mass%以上のクロムを含有するステンレス鋼では、その不働態皮膜中におけるクロムカチオン分率が急激に増加し、汎用ステンレス鋼であるFe-18 mass%Cr合金の不働態皮膜には60%以上のクロムカチオンが濃縮されていることが明らかになっている²²⁾。このことはステンレス鋼の耐食性の向上が皮膜中のクロムカチオンの増加によってもたらされていることを示唆する。

一方、岡本と柴田は不働態皮膜中に結合水が存在することを見出し、数nmの厚さの不働態皮膜に存在する結合水の定量を初めて行い²³⁾、不働態皮膜中の結合水が減少するほど塩化物イオンによる皮膜の破壊が起こりにくくなる、すなわち皮膜の健全性が向上することを指摘した²⁴⁾。当グループではこれまでに、ステンレス鋼への不働態皮膜形成条件を制御することで不働態に含まれる結合水量と耐食性の関係を調査し、結合水が少量しか含まれていない不働態皮膜ほどその健全性が良好であることを明らかにした²⁵⁾。今回の軽金属奨学会統合的先端研究では電気化学を利用したアルミニウムの先端機能化が主題であり、ポーラス型アノード酸化皮膜をその中心素材としている。そこで当グループは、耐食材料であるアルミニウムおよびチタンのさらなる耐食性向上に向けて、アルミニウムアノード酸化皮膜²⁶⁾ならびにチタン不働態皮膜²⁷⁾に対してその皮膜中の結合水と耐孔食性との関連性について調査を行い、結合水を利用した皮膜健全性の向上に関する指針について検討した。

3.2 酸化皮膜中に存在する結合水を検出する昇温脱離ガス分析技術^{26), 27)}

岡本と柴田はトリチウム水を利用してステンレス鋼表面に形成される不働態皮膜中に結合水が存在することを明らかに

図5 昇温脱離ガス分析 (TDS) 装置の概略図

し²³⁾, Gulbransen型真空天秤を使用して, 皮膜中の結合水を初めて定量した²⁸⁾。本研究ではこの真空天秤より分析感度の高い四重極質量分析計を装備したTDSを使用して酸化皮膜などの中に存在する結合水の定量化を行っている。以下に, 本研究で採用したTDS試験方法の概要を紹介する。図5にその装置の概略図を示す。ターボ分子ポンプにより超高真空 ($10^{-6} \sim 10^{-7}$ Pa) に保たれた石英管の中に試料を設置する。室温でこの状態を約50ks保持することにより, 酸化皮膜を形成させた試料の表面に存在する吸着水を可能な限り除去する。その後, 赤外線加熱炉を用いて, 石英管内に設置した試料を一定の速度 ($5.56 \times 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$) で昇温する。試料に存在するガス成分は加熱により試料から脱離するので, そのガス分子の内の水の脱離速度を四重極型質量分析器によって測定する。当グループでは皮膜中から脱離する水にのみ注目したが, (A) グループではアルミニウムへのアノード酸化皮膜形成時に使用する溶液の溶質成分が皮膜中にどれだけ含まれるかを測定するために本装置が利用されている²⁹⁾。

3.3 アルミニウムアノード酸化皮膜の健全性と結合水量の相関性²⁶⁾

純度 99.99 mass%, 直径 1.00 mm のアルミニウム線 (ニラコ製) を準備した。試料表面をエメリー紙 (#6/0) で研磨し, $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaOH 水溶液でアルカリ脱脂した後に純水で洗浄した。その試料を室温 (298 K) で攪拌された $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 水溶液に浸漬し, 白金対極に対して 20.5 V の電圧を 1.8 ks 印加して膜厚約 $25 \mu\text{m}$ のポーラス型アノード酸化皮膜を形成させた。この試料を $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl 水溶液 (室温) 中に浸漬し, 試料の電位を $-1.00 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ から $+0.30 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ で正電位方向に掃引する孔食試験 (参照電極は Ag/AgCl ($3.33 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ KCl, 室温) 電極) を行うと, 約 $-0.45 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ で孔食を発生し, この電位までに皮膜が劣化変質することがわかった。

そこで, このアノード酸化皮膜を形成させた試料を $1.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl 水溶液中に浸漬させ, 任意の電位を 1.8 ks 印加することで皮膜を変質させた試料を作製した。ただし, 1.8 ks 以内に孔食が発生した試料は不採用にして, 皮膜が孔食により破壊されず皮膜の変質のみが生じた試料を選択した。これらの皮膜が変質した試料に対して TDS 試験を行うことにより皮膜の結合水量を, 孔食試験を行うことにより孔食電位を求めて, その相関性を検討した。その結果, 皮膜変質電位を $2.0 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ まで上昇させると, 結合水量はほぼ直線的に増加し, 孔食電位は変質電位が $1.50 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ のときに最大値 (約 $1.20 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$) を示した。これらの実測値に基づいて, 各電位で変質させた皮膜から得られた結合水量と孔食電位の

図6 H_2SO_4 水溶液中でアノード酸化皮膜を形成させ, NaCl 水溶液中で種々の電位を印加して皮膜を変質させたアルミニウムの孔食電位と皮膜中の結合水量との相関性 図7 H_2SO_4 水溶液中で電位を種々の時間印加して不動態皮膜を形成させたチタンの孔食電位と皮膜中の結合水量との相関性

関係を求めて図6に示した。この図より皮膜中の結合水量が増加すると孔食電位がいったん上昇した後に低下することがわかった。変質電位を上昇させるとアノード酸化皮膜におけるバリア層の厚さが増加する懸念があったが, (A) グループが提案した再アノード酸化 (Pore-filling) 法³⁰⁾ を適用すると, 変質電位の上昇に伴いバリア層厚さがわずかに減少したため, 孔食電位の上昇にバリア層の厚さが関与していないことが示唆された。以上のことから, (1) アノード酸化皮膜を形成させたアルミニウムに NaCl 水溶液中で皮膜を変質させる電位を印加すると皮膜に含有される結合水の量が増加すること, および (2) 結合水量を適切に制御することができれば, アノード酸化皮膜の健全性をさらに向上させることができることが明らかになった。

3.4 チタン不動態皮膜の健全性と結合水量の相関性²⁷⁾

アルミニウムアノード酸化皮膜中の結合水量が皮膜の健全性に大きな影響を与えたので, チタン不動態皮膜中の結合水量と皮膜の健全性との相関性についても検討した。エメリー紙 (#6/0) で乾式研磨した JIS 第二種純チタン板を脱気した室温 (298 K) の $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 水溶液に浸漬し, $5.0 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ の電位を種々の時間印加することでその表面に不動態皮膜を形成させた。その試料に対して, TDS 試験お

よび孔食試験を行った。孔食試験では、不動態化した試料を脱気した室温 (298 K) の $2.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaBr 水溶液中に浸漬し、試料電位を $-0.70 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ から $0.30 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ の速度で正電位方向に掃引した。その結果、不動態化処理時間を増加させると、結合水量が増加するとともに孔食電位が上昇した。これらの実測値に基づいて、各時間不動態化処理を行った試料の結合水量と孔食電位の関係を求めて図7に示した。この図より皮膜中の結合水量が増加すると孔食電位が上昇することがわかった。X線光電子分光分析装置により測定した皮膜厚さは不動態化処理時間を変化させてもほとんど変化しなかったことから、孔食電位の変化に皮膜厚さが関与していないことが示唆された。以上のことから、チタン不動態皮膜中に存在する結合水量が増加するほど皮膜の健全性が向上することが明らかになった。

3.5 まとめ

本研究で明らかになったように、アルミニウムアノード酸化皮膜については、皮膜の健全性が最大になる最適な結合水量が存在した。一方、前述したように、ステンレス鋼の不動態皮膜については、皮膜に含まれる結合水が少ないほど皮膜の健全性が向上することが知られているが、この傾向はアルミニウムアノード酸化皮膜における結果の高結合水量領域に相当すると考えることができる。また、本研究で対象としたチタンの不動態皮膜については、皮膜に含まれる結合水が多いほど皮膜の健全性が向上したが、この傾向はアルミニウムアノード酸化皮膜における結果の低結合水量領域に相当すると考えることができる。以上のことから、いずれの材料の皮膜についても皮膜の健全性を最大にする最適な結合水量が存在し、その最適結合水量が見出された場合には、「水」を制御物質とするだけで皮膜の健全性を制御することが可能であると考えられる。

4. 軽金属基複酸化物の創製とアルミニウムの腐食防食における分極曲線の解析法の開発：(C) グループ

4.1 新しい無機合成法の開発 (腐食合成法)

無機化合物は通信機器から環境・エネルギー、生体材料、化粧品等に広く使用されており、現代社会では重要な材料となっている。無機材料の合成法は気相法、液相法、固相法に大別される。気相法にはPVD法やCVD法などが知られており、物質を蒸発・凝縮することにより薄膜やウイスカ等を得る方法である。液相法には沈殿法、ゾルゲル法、水熱法等があり、液体から固体を沈殿析出させることによって粉体や薄膜を得る方法である。固相法は固体を熔融後、粉碎して粉末を得る方法である。それぞれには長所短所があるが、一般的に指摘されている短所としては、気相法では大量生産に、液相法ではコストに、固相法では品質向上に問題があることである^{31), 32)}。

新しい無機材料合成法の1つとして世利らのグループは腐食合成法を提案している^{33)~51)}。液相法の一分野として分類される。この方法は短時間でかつ簡単な処理で高品質の粉末が大量にできる長所が挙げられる一方、短所としては耐食材料や防食設備が必要になることが指摘されている。この方法は提案されて日が浅く、その報告例は十数例^{33)~51)}に留まっており、検証例のさらなる蓄積が求められている。そこで当

グループは腐食合成法を用いたアルミニウムアノード酸化皮膜の耐食性向上あるいは新機能性の発現のための微粉末の開発を担当した。ここでは腐食合成法の基本的な考え方とその実施例を述べる。

腐食合成法を用いるに当たってはまず金属を腐食溶解 (酸化あるいはイオン化) する必要がある。その後酸化物等への固体化処理を施し、乾燥処理後、焼成処理を行うのが一般的なプロセスである。金属イオンを析出物にするには主に2つの方法 (水酸化処理と錯体化処理) がある。例えば、腐食合成法を用いて複酸化物のスピネル (MgAl_2O_4) を得るには下記のルートが採用される。

上記のプロセスにおいて本質的に重要なプロセスは最初の2処理である。すなわち、

①イオン化 (溶解処理)

②固体化処理 (水酸化物あるいは錯体)

である。①は酸化還元反応であり、②は主に酸塩基反応であり、腐食現象で取り扱う反応と重なっている。したがって腐食合成法を検討する際にE-pH図を用いることが有用となる。具体例としてここでは板状アルミナの作製例を示す。

アルミナはセラミックス材料や高分子樹脂等のフィラーや研磨剤ばかりでなく化粧品や薬品等の日用品に多用されている基盤的無機材料の1つである。ここでは板状アルミナを作製するに当たり、下記の方針、すなわち、

方針①：高純度 (特にFeを除去) とする

方針②：pH調整処理は省略する

方針③：簡単で短時間な処理とする

のプロセスを採用することにした。

アルミニウムのE-pH図を図8に示す。アルミニウムは両性金属であり、酸性側では Al^{3+} イオン、アルカリ側では AlO_2^- イオンとして存在する。この性質を利用すれば上記方針②と方針③を達成することができる。まず Al^{3+} と AlO_2^- を(1)式のように直接混合すればpH調整が可能となり、方

図8 アルミニウムと鉄の電位-pH図 (作図条件：298 K, 1 atm, 活量 10^{-6})

針②を達成することができる。

方針①をクリアするためには、アルカリ性における鉄および鉄水和物の不溶性を利用する。図8中に鉄の*E*-pH図を追記すると、約9.5<pH<12.5の鉄の化学種はFe, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃であり、固体が安定であることがわかるのでこの性質を利用する。アルカリ溶液中で鉄不純物を含んだアルミニウム（低品位）を溶かし、液相から鉄成分を沈殿分離すれば鉄成分を含まないAlO₂⁻イオンだけの溶液を得ることができる。一方、酸性溶液中で高純度のアルミニウム（高品位）を溶かせばAl³⁺イオンだけを含んだ溶液を得ることができる。これらの溶液を直接混合すれば高純度のAl(OH)₃を得ることができる。なお高純度のアルミニウムは酸性溶液でも溶けにくいので電解を用いると溶解時間を短縮することができる（方針③）。(1)式はイオン同士の反応であり、液相中の反応となるので結晶核の操作が必要となる。本系の場合はF⁻イオン添加が初晶の制御で有効であった。なお結晶核を添加しないプロセスでは板状アルミナは得られなかった（後述図10のexperiment①参照）。

得られた板状アルミナのXRDプロファイル（1473Kで1

図9 腐食合成法で得られた板状アルミナのXRD結果（焼成温度1473K、焼成時間1時間）

図10 板状アルミナのSEM写真（左側のexperiment①はブランクテスト、右側のexperiment②はNH₄Fの接種を施した場合）

時間焼成）とそのSEM観察結果をそれぞれ図9と図10に示す。得られたα-アルミナはアスペクト比10~30を示す板状アルミナ（experiment②）であった。

4.2 分極曲線の解析法の開発

金属材料の腐食防食の研究開発に分極曲線の測定は不可欠となっている。アルミニウムの場合もその例外ではなく、多様な環境で多種のアルミニウム合金の分極曲線が測定されている。分極曲線は金属の腐食挙動や防食対策を立てるうえで重要な手がかりを与えるが、しかし、一歩踏み込んでその内容を定量的に理解しようとするとき一般に困難を伴う。ここでは分極曲線の解析ツールの1つとして微分分極法を解説し、その適用例を示す。

1 mol·dm⁻³ AlCl₃（大気解放、液静止、室温）中の高純度アルミニウム（高圧コンデンサ用アルミニウム箔）の分極曲線を図11に示す。図中の(A)→(B)→(C)→(D)は分極軌跡を示す。図11中の-0.1 mAcm⁻² ≤ i ≤ 0.1 mAcm⁻²の分極*E*~*i*曲線を微分（差分）し、得られた分極抵抗曲線を図12に示す。

分極曲線は腐食系に外部から強制的に電子を注入したり、吸い上げたりしたときの電極電位と電流の関係をプロットした曲線である。自然腐食状態から電子を強制的に注入する（カソード分極する）とカソード反応が優勢になり、

$$i = i_A + i_C < 0 \quad (2)$$

の状態になる。ただし、*i*は外部に現れる電流密度（mAcm⁻²）、*i*_A, *i*_Cはそれぞれ合成アノード反応と合成カソード反応の電流密度（mAcm⁻²）とする。さらに分極しカソード反応が支配的になれば、得られる電流*i*はほとんどカソード反応に起因した電流（情報）だけとなる。すなわち

$$i \cong i_C \quad (3)$$

の状態が得られる。この時の最大電流密度の値を*i*_{pc}とすれば、この状態は近似的に

$$i_{pc} = -i_{A0} \cdot \frac{h_A(i_{A0})}{h(0)} \quad (4)$$

図 11 塩化アルミニウム水溶液中の高純度アルミニウムの分極曲線

図 12 塩化アルミニウム水溶液中の高純度アルミニウムの分極抵抗曲線（ただし、 $|i| \leq 0.1 \text{ mA cm}^{-2}$ の範囲）

の関係が成立している^{52),53)}。ただし i_{A0} は $i=0 \text{ mA cm}^{-2}$ の時のアノード内部電流密度 (mA cm^{-2})、 $h_A (i_{A0})$ は $i=i_{A0}$ におけるアノード反応の分極抵抗 ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)、 $h(0)$ は $i=0 \text{ mA cm}^{-2}$ における全反応の分極抵抗 ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$) とする。

同様に電子を吸い上げる（アノード分極する）とアノード反応が優勢になり、さらに分極するとほとんどアノード反応に起因した電流だけが流れている領域に達する。その状態では、

$$i \equiv i_A \quad (5)$$

が成立している。この時の最小電流密度の値を i_{pa} とすれば、

$$i_{pa} = -i_{C0} \cdot \frac{h_C(i_{C0})}{h(0)} \quad (6)$$

を得る^{52),53)}。(4)式と (6)式の関係より

$$i_{A0} = \frac{1}{1/i_{pa} + 1/(-i_{pc})} \quad (7)$$

が得られる。 i_{pa} と i_{pc} は $i=0 \text{ mA cm}^{-2}$ 近傍の $h(i)$ の折点 (break point) に相当する⁵³⁾。図 12 よりそれぞれを 0.04 mA cm^{-2} と

-0.03 mA cm^{-2} と読み取ると、

$$i_{A0} = \frac{1}{1/0.04 \text{ mA cm}^{-2} + 1/0.03 \text{ mA cm}^{-2}} = 0.017 \text{ mA cm}^{-2} \quad (8)$$

を得る。 i_{pc} を -0.02 mA cm^{-2} と見積もった場合では 0.013 mA cm^{-2} が得られる。これらの値は腐食減量から得られた値 (0.012 mA cm^{-2}) と近い値を示していた。

Tafel の外挿法や Stern の直線分極法を用いて分極曲線から腐食速度を求める方法は腐食防食の分野では昔から広く用いられているが、上述のように分極抵抗曲線上に現れる特性値を用いても (7) 式を用いて腐食速度 i_{A0} を簡単に求めることができる。

4.3 まとめ

腐食合成法は金属の腐食溶解反応を用いた無機合成法の 1 つであることを示した。金属の溶解特性と溶液環境を組み合わせることにより多種多様な酸化物や複酸化物を得ることが可能となる。例えば、腐食環境をメチルアルコールやエチルアルコール等の有機溶媒に変えればナノ材料の前駆体としての金属アルコキシドが得られる。酸化物や複酸化物を (A) グループの表面皮膜に塗布すれば機能性メンブレンフィルタの創製につながるものと考えられる。一方、(B) グループの結合水と耐食性の関係を分極曲線の変化として解析すれば耐食性のメカニズムの解明につながるものと思われる。現在鋭意取り組んでおり得られた成果は今後発表予定である。

5. 結 言

アルミニウムのアノード酸化ポーラス皮膜から α -アルミナメンブレンを作製し、その特性を評価した。2段階電解とアノード電解剥離により、孔径 $40 \sim 350 \text{ nm}$ 、厚さ $50 \mu\text{m}$ 、直径 25 mm の α -アルミナメンブレンを得た。孔配列の規則化と孔径の均一化、孔壁の溶解抑制が達成された結果、湾曲（反り）や割れ、クラック発生などの熱変形が抑制可能となった。得られた α -アルミナメンブレンは高濃度の酸やアルカリ、加圧水蒸気などの環境下に長期間暴露しても、溶解や水和がまったくみられないため、メンブレンの繰り返し洗浄処理が可能である。また、活性汚泥の透過特性試験の結果、高流量でのろ過が可能であり、高い実用性を持つことが示された。

アルミニウムのアノード酸化皮膜の健全性が最大になる最適な結合水量が存在した。チタンの不動態皮膜において皮膜に含まれる結合水量が多いほど皮膜の健全性が向上する傾向はアルミニウムアノード酸化皮膜の低結合水量領域に相当すると考えることができる。これまでのステンレス鋼やチタンと同じようにアルミニウムアノード酸化皮膜もその皮膜の健全性を最大にする最適な結合水量が存在した。その最適結合水量が見出された場合には、「水」を制御物質とするだけで皮膜の健全性を制御することが可能であると考えられる。

金属の腐食現象を逆手にとった新しい無機材料合成法を開発した。アルミニウムの腐食溶解液に結晶核を投入し、乾燥・焼成すれば板状アルミナが作製できることを紹介した。アルミニウムおよびアルミニウム合金の耐食性評価は分極曲線ばかりでなく分極抵抗曲線としても解析が可能であり、分極抵抗曲線上に現れる折点の i_{pa} と i_{pc} を用いれば腐食速度が得られることがわかった。

謝 辞

本稿は、軽金属奨学会「統合的先端研究」として平成25年から2年間御支援を受けて実施した研究成果の一部をまとめたものである。研究の遂行に当たり軽金属奨学会理事長をはじめ理事の方々には多くの助言と激励をいただきました。ここに感謝の意を表します。また実験に協力された学生諸氏に謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 例えば, (社) 日本アルミニウム協会編: アルミニウムハンドブック, 第6版, (2001), 1-68.
- 2) (社) 軽金属協会編: アルミニウム材料の基礎と工業技術, (1985), 381-420.
- 3) <http://www.jilm.or.jp/society/>
- 4) 宇都宮裕, 大津雅亮, 飯塚高志, 松本 良: 軽金属, **63** (2013), 329-336.
- 5) F. Keller, M. S. Hunter and D. L. Robinson: J. Electrochem. Soc., **100** (1953), 411-419.
- 6) J. W. Diggle, T. C. Downie and C. W. Goulding: Chem. Rev., **69** (1969), 365-405.
- 7) J. P. O'Sullivan and G. C. Wood: Proc. R. Soc. Lond. A, **317** (1970), 511-543.
- 8) H. Masuda and K. Fukuda: Science, **268** (1995), 1466-1468.
- 9) H. Masuda and M. Satoh: Jpn. J. Appl. Phys., **35** (1996), L126-L129.
- 10) H. Masuda, F. Hasegawa and S. Ono: J. Electrochem. Soc., **144** (1997), L127-L130.
- 11) H. Masuda, K. Yada and A. Osaka: Jpn. J. Appl. Phys., **37** (1998), L1340-L1342.
- 12) S. Ono, M. Saito, M. Ishiguro and H. Asoh: J. Electrochem. Soc., **151** (2004), B473-B478.
- 13) S. Ono, M. Saito and H. Asoh: Electrochim. Acta, **51** (2005), 827-833.
- 14) S. E. Jones, S. A. Ditner, C. Freeman, C. J. Whitaker and B. A. Lock: Appl. Environ. Microbiol., **55** (1989), 529-530.
- 15) <http://www.whatman.com/PRODAporeInorganicMembranes.aspx>
- 16) http://www.synkerainc.com/index.php?option=com_content&view=article&id=10&Itemid=10
- 17) 増田達也, 阿相英孝, 原口 智, 小野幸子: Electrochemistry, **82** (2014), 448-455.
- 18) T. Masuda, H. Asoh, S. Haraguchi and S. Ono: Materials, **8** (2015), 1350-1368.
- 19) F. Rashidi, T. Masuda, H. Asoh and S. Ono: Surf. Interface Anal., **45** (2013), 1490-1496.
- 20) 海老原健, 高橋英明, 永山政一: 金属表面技術, **34** (1983), 548-553.
- 21) 例えば, N. Suutala and M. Kurkela: Stainless Steel, **84** (1984), 240-247.
- 22) K. Asami, K. Hashimoto and S. Shimodaira: Corros. Sci., **18** (1978), 151-160.
- 23) G. Okamoto and T. Shibata: Nature, **206** (1968), 1350.
- 24) G. Okamoto: Corros. Sci., **13** (1973), 471-489.
- 25) 例えば, T. Haruna, T. Sanuki and Y. Nishiuma: ECS Trans., **16** (2009), 307-312.
- 26) 池田貴勇, 春名 匠: 軽金属学会第127回秋期大会講演概要, (2014), 115-116.
- 27) 春名 匠, 伊東 傑, 木許圭一郎: 軽金属学会第127回秋期大会講演概要, (2014), 127-128.
- 28) G. Okamoto, M. Nagayama, T. Ishikawa and T. Shibata: Proc. of 2nd Int. Congr. Metal. Corrosion, NACE, (1966), 558-562.
- 29) 阿相英孝, 増田達也, 池田貴勇, 春名 匠, 小野幸子: 軽金属学会第127回秋期大会講演概要, (2014), 111-112.
- 30) 小野幸子, 増子 昇: 軽金属, **43** (1993), 447-452.
- 31) 作花浩夫: ゴルゲル法の科学, アグネ承風社 (2006), 214-221.
- 32) 日本化学会編: 第4版実験化学講座16, 無機化学, 丸善, (1993), 1-82.
- 33) 世利修美, 丹野聡司: 軽金属, **59** (2009), 424-426.
- 34) 世利修美, 佐々木大地: 軽金属, **59** (2009), 685-688.
- 35) 世利修美, 佐々木大地: 軽金属, **60** (2010), 129-133.
- 36) 世利修美, 中野竜馬: 日本金属学会誌, **74** (2010), 527-532.
- 37) 世利修美, 佐藤久陽: 軽金属, **60** (2010), 386-390.
- 38) 世利修美, 神山裕行: 軽金属, **60** (2010), 427-432.
- 39) 世利修美, 矢崎風太郎, 長船康裕: 粉体および粉末冶金, **58** (2011), 524-528.
- 40) 佐々木大地, 世利修美: 粉体および粉末冶金, **59** (2012), 29-33.
- 41) 境 昌宏, 中島行貴, 世利修美: 粉体および粉末冶金, **59** (2012), 85-89.
- 42) 世利修美, 簗島 創: 粉体および粉末冶金, **59** (2012), 126-129.
- 43) 世利修美, 釜澤 亮: 粉体および粉末冶金, **59** (2012), 307-310.
- 44) 世利修美, 西田拓也, 和田佳之, 長船康裕: 粉体および粉末冶金, **59** (2012), 391-393.
- 45) 世利修美, 和田佳之: 軽金属, **63** (2012), 327-330.
- 46) 世利修美, 簗島 創: 粉体および粉末冶金, **59** (2012), 513-515.
- 47) 佐々木大地, 東谷幸亮, 長船康裕, 世利修美: 粉体および粉末冶金, **59** (2012), 605-608.
- 48) 世利修美, 岩田孝明, 佐々木大地: 粉体および粉末冶金, **60** (2013), 154-159.
- 49) 世利修美, 鈴木哲弘, 佐々木大地: 粉体および粉末冶金, **60** (2013), 319-324.
- 50) 佐々木大地, 世利修美: 粉体および粉末冶金, **60** (2013), 325-329.
- 51) 鈴木菜々, 世利修美: 粉体および粉末冶金, **62** (2015), 152-157.
- 52) 世利修美: 材料と環境, **62** (2013), 488-494.
- 53) J. M. Pearson: Trans. Electrochem. Soc., **81** (1942), 483-491.