



|                     |                                                                                                                           |
|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title               | 鉄上への自己規則化多孔質アノード酸化皮膜の生成挙動と耐食性コーティングへの応用に関する研究〔論文内容及び審査の要旨〕                                                                |
| Author(s)           | 紺野, 祥岐                                                                                                                    |
| Degree Grantor      | 北海道大学                                                                                                                     |
| Degree Name         | 博士(工学)                                                                                                                    |
| Dissertation Number | 甲第12335号                                                                                                                  |
| Issue Date          | 2016-03-24                                                                                                                |
| Doc URL             | <a href="https://hdl.handle.net/2115/61861">https://hdl.handle.net/2115/61861</a>                                         |
| Rights(URL)         | <a href="https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/">https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/</a> |
| Type                | doctoral thesis                                                                                                           |
| File Information    | Yoshiki_Konno_review.pdf, 審査の要旨                                                                                           |



## 学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称    博士（工学）    氏名   紺野   祥岐

|       |     |     |     |     |
|-------|-----|-----|-----|-----|
| 審査担当者 | 主 査 | 教 授 | 島 田 | 敏 宏 |
|       | 副 査 | 教 授 | 安 住 | 和 久 |
|       | 副 査 | 教 授 | 佐 田 | 和 己 |
|       | 副 査 | 准教授 | 青 木 | 芳 尚 |
|       | 副 査 | 教 授 | 幅 崎 | 浩 樹 |

## 学 位 論 文 題 名

鉄上への自己規則化多孔質アノード酸化皮膜の生成挙動と耐食性コーティングへの応用に関する研究

金属材料を電解液中でアノード酸化することで生成する酸化皮膜は、金属の耐食性向上や塗膜密着性向上などに用いられるなど、工業的に重要な皮膜である。特に多孔質アノード酸化皮膜は、柱状のナノ多孔質構造を有しており、このナノ細孔はアノード酸化中に自己規則化配列することから、学術的にも非常に興味深い酸化皮膜である。

自己規則化多孔質アノード酸化皮膜の生成はバルブ金属に限られてきたが、フッ化物含有有機電解液を用いて多孔質アノード酸化皮膜を鉄上に生成できることが 2006 年に報告されて以降、工業的にもっとも重要な金属である鉄上への皮膜生成およびその多孔質鉄酸化物皮膜の応用に関する研究が注目されている。鉄鋼材料は構造材料として建築分野や自動車等の輸送分野で幅広く使われているが、腐食の抑制が常に必要とされている。現在広く用いられているアルミニウムと同じようにアノード酸化法が鉄鋼材料にも新たに適用できるようになると、新規な防食法としての応用も期待される。

本研究は、はじめに鉄のアノード酸化皮膜の生成挙動を詳細に解析し、皮膜の成長および多孔質構造の制御に重要な因子を検討し、皮膜成長の制御法を確立した後、鉄鋼材料の耐食性表面処理法としての応用法の確立を目的としたものである。

第 1 章は、鉄の表面処理法の現状、アノード酸化の金属表面処理法としての重要性を述べ、鉄のアノード酸化に関する既存の研究を概説し、本研究の位置づけを述べている。

第 2 章では、スパッタ成膜した高純度鉄薄膜を、水分量の異なるフッ化物含有エチレングリコール電解液中で定電流アノード酸化し、アノード酸化初期の皮膜生成挙動に及ぼす電解液中の水分量の影響を検討している。電解液中の水分量を  $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$  以下まで減らすと、皮膜の生成電圧が増大するとともに、皮膜の成長速度が大きく上昇することが分かった。水分量の増大による皮膜生成効率の減少は、アノード酸化時のガス発生の原因となる皮膜内部の微結晶の増加に起因することが明らかとなった。また、電解液中の水分量を  $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$  以下では、素地／皮膜界面においてフッ化物の濃縮が起こるようになることから、電解液中の水分量を減少させることで皮膜の生成メカニズムが変化している可能性が示唆された。

第 3 章では、高純度鉄板を用いてアノード酸化を行い、第 2 章の条件よりも、長時間アノード酸化を行った場合の電解液中の水分量が皮膜生成に与える影響を調べるとともに、電流密度や浴温が皮膜生成に与える影響についても検討している。鉄のアノード酸化皮膜は、一定時間以上アノード酸化を行うと化学溶解による膜厚の減少と皮膜の成長により定常膜厚を示すようになる。その定常膜厚は水分量を減少させることで約  $300 \text{ nm}$  から  $5 \mu\text{m}$

以上へと増大させることができた。また、定電流アノード酸化において、生成電圧は電流密度、浴温および電解液中の水分量に大きく依存するが、皮膜形態は主に生成電圧に依存し、電圧 50 V 以下では、比較的規則的な細孔構造の皮膜が得られることが分かった。また多孔質構造のセルサイズは生成電圧に比例して増大するが、電解液中の水分量にも依存し、水分量を増やすと増大した。これらの結果から、多孔質皮膜の形態を制御するためには、電圧および電解液中の水分量の制御が重要であるということを明らかとしている。

第4章は、工業的に最も利用されている実用金属である炭素鋼上にアノード酸化皮膜を形成し、その皮膜成長挙動について調べたものである。炭素鋼中に分布する炭化鉄析出物上において、アノード酸化皮膜にピットが生成することを発見した。この炭化鉄析出物上に生成するピットの生成機構を検討するために、Fe-30 at. % C 合金スパッタ膜をアノード酸化し、炭素が皮膜の生成に及ぼす影響について調べた。Fe-30 at. % C 合金上ではガスバブルを内部に含んだ膜抵抗の高い皮膜が生成し、その生成速度が遅いことが分かった。また、Fe-30 at. % C 合金膜上に生成する皮膜は、高純度鉄上の皮膜と比べて化学溶解速度が大きかった。これらの結果から、炭素鋼に存在する炭化鉄析出物上では、アノード酸化の際に純粋な鉄の相であるフェライト相上よりも皮膜成長が遅く、しかも皮膜の化学溶解も促進されることにより、炭化鉄析出物上にピットが生成することが明らかとなった。

第5章では、皮膜中に含まれるフッ化物の除去と化学安定性の向上を目的に大気中および Ar 中においてアノード酸化した鉄の熱処理を行い、その結晶構造を調べるとともにフッ化物除去に適した熱処理条件の検討を行っている。鉄のアノード酸化皮膜はほぼアモルファス構造であるが、大気中熱処理では 573 K から結晶化を開始し、673 K では $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の二相の結晶構造からなる酸化膜に変換された。一方、アルゴン中で熱処理を行った場合、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成が抑制され、皮膜の大部分を Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に変換できることが分かった。またアノード酸化直後の皮膜はフッ化物を含んでいるが、これを Ar 中 673 K で熱処理することで、金属/アノード酸化皮膜界面を含む、皮膜内部からフッ化物をほぼ完全に除去できることが明らかとなった。

第6章では、鉄の多孔質アノード酸化皮膜の耐食性表面処理法としての応用を検討するため、耐食性コーティングとして知られる導電性高分子膜ポリピロール (PPy) 膜との複合化により、アノード酸化/PPy 複合耐食性コーティングを作製した。熱処理を施したアノード酸化皮膜上で、PPy の電解重合を行うことで、ポア内部にも PPy の充填されたアノード酸化/PPy 複合コーティングが作製できた。テープ剥離試験の結果から、アノード酸化皮膜と複合化した PPy コーティングの基板との密着性は向上することが分かった。また、3.5 wt. % NaCl 水溶液中での腐食試験の結果から、複合膜試料が耐食性を保持する時間は、用いた皮膜の熱処理条件で異なり、フッ化物を完全に除去した Ar 中熱処理のものでは PPy 単独膜の2倍の時間耐食性が保持された。これらの結果から、適切に熱処理したアノード酸化皮膜との複合化により、PPy コーティングの密着性および耐食性を向上させられると判明した。このような鉄の多孔質アノード酸化皮膜を下地として、有機膜と複合化し、耐食性および密着性を向上させる手法は、他の様々な有機コーティングにも応用可能であると考えられ、本研究において、広範囲に適用可能な鉄のアノード酸化皮膜の耐食性表面処理への応用法のひとつが確立された。

第7章では、本論文の内容を総括した。これを要するに、著者は鉄および炭素鋼の多孔質アノード酸化皮膜の生成挙動について、新たな知見を得るとともに、導電性高分子との複合化により、新規な防食コーティングを提案した。以上の成果は、金属表面化学および腐食工学の両分野に多大な貢献をもたらすものである。

よって、著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。