



HOKKAIDO UNIVERSITY

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
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
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k12335
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/61923
Type	doctoral thesis
File Information	Yoshiki_Konno.pdf



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

Study on Formation of Porous Anodic Films on Iron and Their
Application to Corrosion Protection

平成 27 年度

北海道大学総合化学院

総合化学専攻

紺野 祥岐

目次

第1章 序論.....	5
1.1 現代社会を支える鉄.....	5
1.2 鉄の表面処理の現状.....	6
1.3 アノード酸化法を用いた耐食性表面処理.....	7
1.4 金属のアノード酸化.....	8
1.5 バリヤー型アノード酸化皮膜の生成機構.....	8
1.6 多孔質アノード酸化皮膜の生成機構.....	10
1.7 フッ化物含有電解液を用いた各種金属上への多孔質アノード酸化皮膜の形成.....	11
1.8 鉄の多孔質アノード酸化皮膜.....	12
1.9 熱処理による鉄の多孔質アノード酸化皮膜の結晶化と応用.....	14
1.10 本研究の目的.....	14
参考文献.....	16
第2章 異なる水分量の電解液中におけるアノード酸化初期の皮膜生成挙動.....	19
2.1 緒言.....	19
2.2 実験方法.....	19
2.2.1 鉄薄膜の作製.....	19
2.2.2 アノード酸化皮膜の形成.....	20
2.2.3 試料の観察・解析.....	20
2.3 結果.....	21
2.4 考察.....	29
2.4.1 アノード酸化皮膜の成長速度.....	29
2.4.2 アノード酸化皮膜の多孔質構造.....	31
2.4.3 フッ化物の分布.....	32
2.5 まとめ.....	33
参考文献.....	34
第3章 鉄アノード酸化皮膜の生成挙動に及ぼす電解条件の影響.....	35
3.1 緒言.....	35
3.2 実験方法.....	35
3.2.1 鉄板の前処理.....	35
3.2.2 アノード酸化皮膜の形成.....	35
3.2.3 試料の観察・解析.....	35
3.3 結果.....	36

3.3.1 電解液中の水分量が皮膜成長に及ぼす影響.....	36
3.3.2 電流密度の影響.....	42
3.3.3 電解液温度の影響.....	46
3.4 考察.....	47
3.5 まとめ.....	49
参考文献.....	50
 第4章 炭素鋼上への多孔質アノード酸化皮膜の生成	51
4.1 緒言.....	51
4.2 実験方法.....	51
4.2.1 鉄および鉄-炭素合金薄膜の作製.....	51
4.2.2 金属板試料の調製.....	52
4.2.3 アノード酸化	52
4.3 結果.....	53
4.3.1 高純度鉄および炭素鋼のアノード酸化.....	53
4.3.2 高純度鉄および Fe-C 単相スパッタ膜のアノード酸化.....	59
4.4 考察.....	70
4.5 まとめ.....	71
参考文献.....	72
 第5章 鉄の多孔質アノード酸化皮膜の熱処理条件の検討	73
5.1 緒言.....	73
5.2 実験方法.....	73
5.2.1 鉄板の前処理.....	73
5.2.2 アノード酸化皮膜.....	73
5.2.3 アノード酸化皮膜の熱処理.....	74
5.2.4 試料の観察・解析.....	74
5.3 結果と考察.....	74
5.3.1 鉄のアノード酸化膜.....	74
5.3.2 熱処理による皮膜の形態変化.....	75
5.3.3 熱処理による皮膜の組成変化.....	77
5.3.4 熱処理した皮膜の結晶構造.....	78
5.4 結論.....	82
参考文献.....	82

第 6 章 鉄上への多孔質アノード酸化膜/ポリピロール複合耐食性コーティングの生成	83
6.1 緒言	83
6.2 実験方法	85
6.2.1 アノード酸化皮膜の形成	85
6.2.2 アノード酸化皮膜の熱処理	85
6.2.3 PPy の電解重合	85
6.2.4 試料の観察・解析	86
6.3 結果と考察	86
6.3.1 PPy の電解重合	86
6.3.2 PPy のポア内部への重合	87
6.3.3 密着性と耐食性評価	93
6.4 結論	98
参考文献	99
第 7 章 総括	101
本論文の総括	101
研究業績	104
原著論文	104
学会発表	104
謝辞	105

第1章 序論

1.1 現代社会を支える鉄

鉄鋼材料は、文房具や調理用具といった生活用品、医療用器具、大掛かりなものでは車や船などの乗り物、建築物の骨組みや、工業用機械など様々な分野で用いられ、現代社会に生きる我々の生活を支えている重要な金属である。Fig. 1-1 に2004年から2013年の間の世界の粗鋼生産量の推移を示す [1]。リーマン・ショックのあった2008年から2009年までの間を除けば、全世界における粗鋼生産量は継続して伸びており、2004年の約10億6千万tから2013年は16億5千万tまで10年間で1.55倍に増加している。これほどの消費の増大があっても、鉄 (Fe) はクラーク数 4.70 で地殻中に存在する金属元素としては Si (クラーク数 : 25.8) , Al (クラーク数 : 7.56) についで3番目に多く資源豊富であるため[2], 枯渇の心配はほとんどない。工業的に使用される鉄鋼材料には、主に炭素鋼とステンレス鋼がある。ステンレス鋼は、鉄に Cr や Ni が加えられた合金であり、それらは表面に安定な不動態皮膜を形成し、錆びにくくなる。Cr を 18%, Ni を 8%程度添加した鉄合金である SUS304, そこから Ni を除いた Cr を 18%含む合金である SUS430 がよく用いられている。一方、炭素鋼は炭素を含んだ鉄で、その炭素含有量によって物性が大きく変化する。炭素鋼は 1 kg あたり 75 円程度と圧倒的に安価であるため (Table. 1-1), 最もよく用いられている鉄鋼材料である。このように資源豊富で、加工性に優れ、安価な鉄は、現代社会にとって、必要不可欠な金属であり、今後もその重要性は変わらないであろう。

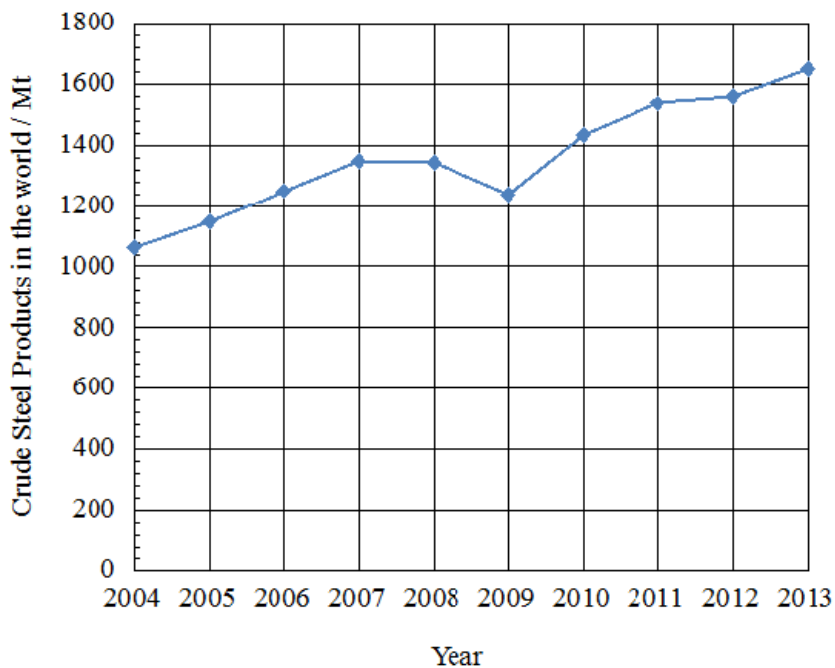


Fig. 1-1 Trends of the world's crude steel [2].

Table. 1-1 Prices of various metals for structural materials [3].

	Cold-rolled Steel	Cold-rolled SUS304	Al ingot	Ti ingot
Price (yen / kg)	75	320	236	1300

1.2 鉄の表面処理の現状

1.1 で示したように、鉄鋼材料はもっともよく用いられる実用金属材料であり、われわれにとって非常に重要な金属である。しかしながら、金属鉄は熱力学的に酸化されやすく、大気環境下で容易に腐食する。そこで実用的には表面を保護性コーティングで覆い、耐食性を確保している。

実用上、用いられる鉄鋼材料の表面処理は亜鉛めっき／化成処理層／有機塗装の三層からなる複合コーティングである。亜鉛めっき層は鉄鋼素地の保護層としての役割と、素地が露出した際に、鉄より卑な金属である亜鉛が鉄の代わりに酸化し溶出することで、鉄基材の腐食が抑制される犠牲防食皮膜としての役割を兼ねている。

化成処理層は亜鉛めっき層－有機塗装間の密着性確保と、亜鉛表面の防錆、および自己修復性付与のために導入されている。このような化成処理としては、クロメート処理が長い間用いられてきた。クロメート処理は $\text{Cr}(\text{OH})_3$ を主成分とするゲル状のクロメート皮膜を亜鉛めっき表面に化成するものである。このクロメート皮膜が亜鉛めっき層表面に生成することで、その表面に生成する白さびを抑制でき、また損傷が生じた際、皮膜内部の六価クロムが溶出し、損傷部においてクロメート皮膜を再生する自己修復機能が付与される。しかしながら、最近では有毒な六価クロム排出を規制する社会的な動向から、ごく一部を除き、クロメート処理は撤廃されている。最近の化成処理層としては、6 価のクロメートを含まない 3 価クロム化成処理に置き換わっている。3 価クロムは 6 価クロメート処理と比較して、処理剤の毒性が低く、6 価クロムと同様、多色仕上げが可能で、現行の亜鉛めっきラインで処理可能であるため、クロメート処理の代替技術として普及している。この 3 価クロム化成処理において、現行のほとんどの 3 価クロム皮膜中に、皮膜の厚膜化、緻密化のために、コバルトが添加されているが、現在、特に廃液処理において、コバルトイオンの酸化力によって、処理液中の 3 価クロムが酸化され、6 価クロムが生成されることが、問題となっている。そのため、最近ではコバルトフリーな 3 価クロム化成処理の開発も行われている。またクロムを完全に用いない代替技術として、シリカやセリウムなどの無機系皮膜や、リン酸塩、タングステン酸塩、モリブデン酸塩などの無機塩を用いたもの、タンニン酸塩、シランカップリング剤などを用いた有機系の化成処理も開発されており、一部は市販されている[4]。

有機塗装膜は、防錆効果と密着性を確保する下塗りと、意匠性と保護性を付与する上塗りに分けられる。自動車用鋼板では、電着塗装により下地塗装がコーティングされた

のち、静電塗装による上塗りが行われる。電着塗装とは、水系媒体中に分散した樹脂、顔料および添加材を成分とする比較的低濃度の水性塗料中において、電気化学的に塗膜を材料表面に塗装する方法である。電着塗装に用いられる塗料は、アニオン型およびカチオン型の水系エポキシ塗料で、アニオン型は樹脂に含まれるカルボキシル基をアンモニアや水酸化カリウムなどで中和して、親水性を付与したアニオン性樹脂を用いる。これに対してカチオン型は樹脂中にアミン基を導入し、酢酸、乳酸などの有機酸イオンで中和するか、または4級アンモニウム塩、スルホニウム塩などを導入することで、水和性を付与した樹脂を使用して電着塗装を行う。これらの樹脂は硬化剤、顔料、溶剤、添加剤とともに水系媒体中に希釈分散され、荷電した粒子となる。電着塗装を開始すると、電解による被電着物表面近傍において、生成した水素イオンまたは水酸化物イオンと荷電した塗料粒子が反応し、不溶性の塗膜が被電着物表面に形成される[5]。上塗りにはアクリル樹脂またはメラミン樹脂塗料が用いられ、帯電した塗料をスプレーする、静電塗装によって塗膜が形成される[6]。

1.3 アノード酸化法を用いた耐食性表面処理

鉄鋼に次いでよく利用される実用金属であるアルミニウム、マグネシウムおよびそれらの合金は、鉄よりもさらに腐食しやすいため、クロメートなどの化成処理とアノード酸化法などの耐食表面処理を施した上で実用上用いられる。アノード酸化法の詳細については後で述べる。

アルミニウムのアノード酸化は 1923 年に、日本とイギリスで同時期に開発された。日本においては理化学研究所の鯨井、植木らがシュウ酸電解液[7]を用いて、またイギリスの Bengough と Stuart らがクロム酸電解液[8]を用いたアノード酸化に関する特許を取得している。日本では、シュウ酸電解液中で作製した多孔質アルミナ皮膜はアルマイトと言う名称で商標登録された。1932 年、瀬藤、宮田らが沸騰水による封孔処理を発見した。この封孔処理とは、アルミナの水和反応により皮膜の孔内部にアルミナ水和物が充填し、孔を封止する処理であり、アルマイト皮膜の耐食性が向上するため、食器類や、やかんなどの日用品、アルミサッシをはじめとした建材、航空機の塗装下地などのアルミニウムの各種製品への耐食性表面処理法としての利用がされるにいたった[9]。現状では、高電圧、高電流密度が必要で処理コストが高いシュウ酸系電解液と、環境負荷の高いクロム酸系電解液は需要が減少し、ほとんどのアルマイト処理は硫酸系電解液が工業的に用いられている[10]。

マグネシウムにおいては、フッ化物カリウム、りん酸カリウムおよび水酸化アルミニウムなどを添加した水酸化カリウム水溶液中で行われる MX11(HAE 法)、フッ化アンモニウム－重クロム酸ナトリウム水溶液を用いた MX12(Dow17)などが適用されている[11]。このようにマグネシウムのアノード酸化では、安定な皮膜を形成するため、電解液に 6 価クロムやフッ化物などの有害物質を使用する。そのため、最近ではリン酸塩ベ

ース浴の環境調和型陽極酸化処理 ANOMAG といった有害物フリーのアノード酸化法も開発されている[12]。

1.4 金属のアノード酸化

水溶液中において、様々な金属をアノードとして分極すると、金属のアノード溶解反応や表面酸化皮膜の形成およびガス発生反応が起こる。どの反応が主に起こるかは、電解液組成や金属によって大きく変化する。金属はその表面に生成する酸化物の導電率 σ によって、便宜的に3種類に分類できる[13]。

1. 貴金属($\sigma > 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) : Pt, Rh, Ir, Au, Ag
2. 不働態金属($10^3 > \sigma > 10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) : Fe, Ni, Cr, Co, Pb, Sn, Zn, Cu
3. バルブ金属($\sigma < 10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) : Al, Nb, Ti, Zr, Ta, Hf, Si, Bi, W, V, U, Th, Be, Ca, Mn, Mg

バルブ金属をアノード分極することで、多くの電解液中において、表面に金属酸化皮膜の生成と成長が起こる。このような、アノード分極された金属表面で酸化皮膜の生成する現象は、特にアノード酸化(Anodizing)と呼ばれており、このとき生成する表面酸化皮膜をアノード酸化皮膜という。AuやPtなどの貴金属では、ほとんどの電解液中において、アノード溶解やアノード酸化皮膜の成長は起こらず、水の電気分解などのガス発生反応が主となる。また不働態金属上では、ガス発生反応に加えて、酸化皮膜の過不働態溶解が起こるため、バルブ金属にみられるような、アノード酸化皮膜の成長は起こらない。

アノード酸化により生成する皮膜は、その形態の違いによって、緻密な酸化皮膜であるバリアー型アノード酸化皮膜と表面から垂直に伸びた柱状のポアが無数に配列した多孔質型アノード酸化皮膜の二種類に大別される。

1.5 バリアー型アノード酸化皮膜の生成機構

バルブ金属をほぼ100%の皮膜生成率でアノード酸化すると、緻密で均一な厚さのバリアー型アノード酸化皮膜ができる。両性酸化物を形成するアルミニウムの場合、バリアー型のアノード酸化皮膜の形成に用いられる電解液はホウ酸アンモニウムなどの中性水溶液であり[14,15]、酸やアルカリ性電解液では一般に多孔質型皮膜となる。ニオブやタンタルなど、化学的に安定な酸化物を形成する場合には、幅広いpHの電解液でバリアー型アノード酸化皮膜が形成する[16-18]。

アルミニウムを中性付近の水溶液中でアノード酸化すると、 $1-10 \text{ MV cm}^{-1}$ オーダーの高い電場によって酸化皮膜内をイオンが移動し、アモルファス構造を有する均一な厚さの酸化皮膜が成長する (Fig. 1-3)。この時、皮膜／電解液界面で成長する酸化皮膜において、電解液中に存在するアニオンの取り込みが起こる。このアニオンの皮膜深さ方向

への混入率は、電解液の種類によって異なり、アルミニウムのアノード酸化においては、ホウ酸塩およびケイ酸塩では約 40%、リン酸塩では約 70%もの深さまで混入するのに対して、バナジン酸塩ではアニオン種の取り込みは起こらない[19]。

アノード酸化皮膜の生成は、一般に高電場イオン移動理論によって以下のように記述されている[20]。

$$j = A \exp(bE) \quad (1.1)$$

ここで j はイオン電流密度、 E は電場強度、 A および b は温度依存の定数である。したがって $\log j$ は E に比例する。また皮膜の厚さは Faraday 則に従って、以下の式であらわされる。

$$d = \frac{M}{zF\rho} \int i dt \quad (1.2)$$

d : 酸化皮膜の厚さ

M : 酸化物のモル重量 (分子量)

F : ファラデー定数 = $96,485 \text{ C mol}^{-1}$

z : 酸化物生成に必要な反応電子数

ρ : 酸化物の密度

i : 皮膜成長に使われる電流密度

一定の電流密度でアノード酸化を行い、バリヤー型皮膜を生成すると、(1.2) 式よりアノード酸化時間とともに膜厚は増加する。印加した電流が全て皮膜成長に使われるとすると、皮膜成長はイオン電流によって行われるので、 $i=j$ =一定で(1.1) 式の関係から $E=V/d$ =一定となり、従って生成電圧 V もアノード酸化時間とともに増加する。

しかしながら、一定以上の電圧が皮膜にかかるると皮膜は電場を支えきれなくなり、絶縁破壊を起こす。このときの電圧および膜厚がバリヤー皮膜の最高電圧および限界膜厚となる。

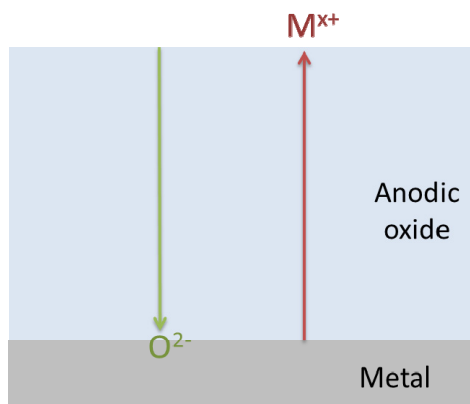


Fig. 1-3 Schematic illustration of formation of barrier-type anodic film.

1.6 多孔質アノード酸化皮膜の生成機構

アルミニウムを、酸性水溶液中においてアノード酸化すると多孔質型のアノード酸化皮膜ができる。多孔質アノード酸化皮膜は最密充填な六角セルと、その中心に金属素地に向かって垂直に伸びたポア、および多孔質層と金属素地の間に存在するバリアー層からなる(Fig. 1-4)。この六角柱シリンドラーの集合体構造は Keller-Hunter-Robinson モデルとして知られている[21]。

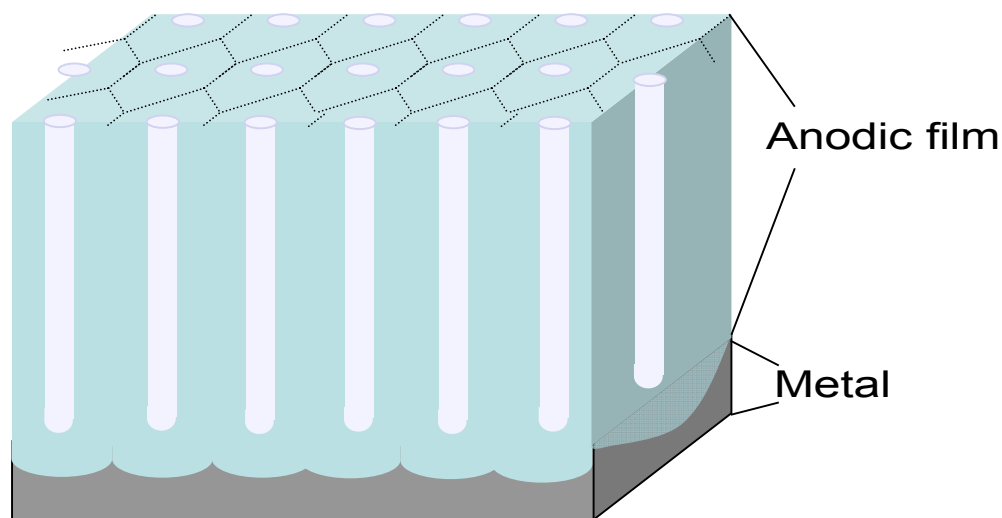


Fig. 1-4 Schematic illustration of a Keller-Hunter-Robinson model of porous anodic alumina film.

多孔質アノード酸化皮膜の皮膜生成は金属／皮膜界面でのみ起こる。電場が印可されるバリアー層内では、バリアー型皮膜と同様に Al^{3+} イオンの電解液側、 O^{2-} イオンの素地側への移動が同時に起こっているが、ポア底部における皮膜／電解液界面では、アルミナは生成せず、 Al^{3+} イオンは直接溶出する。この時、電場の存在によりポア底部へ移動してきた Al^{3+} イオンが直接溶出するだけでなく、ポア底部の酸化物の電場加速溶解が起こることにより、バリアー層の厚さはアノード酸化時間で変化することなく、約 1 nm V^{-1} となるように生成電圧に比例して変化することになる[22]。

この電場加速溶解モデルは、多孔質皮膜の生成を説明するモデルとして一般的に用いられてきたが、最近、異種金属イオンをトレーサーとして用いた研究において、このモデルでは説明のつかない現象が報告された[23]。この報告からポア底部において、金属が金属酸化物に変換された際の体積膨張や電歪によって、バリアー層に内部応力が生じ、ポア底からセル壁方向へと流れる酸化物の粘性流動が生じる電場加速流動モデルが提案されている [24, 25, 26]。電場加速流動は多孔質型皮膜が生成するときに常に起こる

わけではなく、利用する電解液に依存し、規則的なポア配列が生じないクロム酸やホウ砂水溶液中においては、電場加速溶解が主となることも最近明らかにされた[26, 27]。

多孔質アノード酸化皮膜はそのセルサイズ、ポアサイズおよびバリヤー層の厚さが皮膜の生成電圧に比例することが知られている。またバリヤー型アノード酸化皮膜とは異なり、電圧は素地／皮膜界面付近に存在するバリヤー層のみで支持されているため、一定電圧を印可した状態でも、膜厚は継続的に成長し、電気量に比例して厚くなる。そのため、バリヤー型アノード酸化皮膜では不可能な数 μm から数百 μm のスケールまで、膜厚を成長させることができる。

このように、電圧やアノード酸化時間といった条件を制御することで、ポアのディメンションを制御可能であることから、多孔質アノード酸化皮膜は種々の金属、およびその酸化物のナノ配列構造の形成や、カーボンナノファイバーなど、ナノスケールの機能性材料の鋳型としても注目されている[28, 29, 30, 31]。

1.7 フッ化物含有電解液を用いた各種金属上への多孔質アノード酸化皮膜の形成

バリヤー型アノード酸化皮膜はAl以外にもTi, Bi, Nb, Ta, W, Zrなどの多くのバルブ金属上において生成できることが確認されており、金属表面の装飾や、キャパシタの誘電体などに用いられている。一方、多孔質型のアノード酸化皮膜は従来Al上でのみ、よく知られており、それ以外の金属ではほとんど報告例がなかった。

近年、フッ化物を含む電解液中において、Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, W, Vといった多くの種類のバルブ金属上においても、多孔質アノード酸化皮膜を形成できることが報告されている[32-41]。このようにフッ化物含有電解液を用いることで、多くの金属上で多孔質アノード酸化皮膜が生成可能となった大きな理由のひとつとしては、フッ化物イオンが高い酸化物溶解能を有することがあげられる。すなわち、通常のフッ化物を含まない電解液を用いたアノード酸化では、酸化チタンのような安定な酸化物を形成する金属上においては、バリヤー型酸化物皮膜の溶解は不可能であったが、フッ化物イオンの存在により、酸化物の電場加速溶解が可能となり、多孔質構造が得られるようになった[42]。

さらに最近では、FeやCoといった一部の非バルブ金属上においても、多孔質アノード酸化皮膜が生成するということが報告された[43-46]。このような金属上では、生成するアノード酸化皮膜が半導体で、電子伝導性を有するため、通常のフッ化物を含まない系では、これら非バルブ金属上へのアノード酸化皮膜の形成自体が不可能である。このため、同じフッ化物を利用したアノード酸化でも、前述したバルブ金属上での多孔質アノード酸化皮膜生成の場合とは、フッ化物の果たす役割が異なると考えられる。非バルブ金属上のアノード酸化においては、フッ化物の溶解能以外の要因、たとえばアニオンの取り込みによる皮膜の組成の変化やアモルファス構造の安定化、それらに伴う皮膜導電性の低下が、皮膜生成に重要な役割を担っているものと思われる。

Tiをフッ化物系電解液中においてアノード酸化した場合、生成する皮膜はナノチュー

ブ配列構造をとる場合が多い(Fig. 1-5)。このようなナノチューブ型アノード酸化皮膜の生成は、セル間にフッ素が濃縮し、そこが優先的に化学溶解することで、セル同士が独立したナノチューブ構造になると考えられている [47, 48]。Ti のアノード酸化により生成するナノチューブ型アノード酸化皮膜は、熱処理により光触媒活性を有するアナターゼ構造の TiO_2 に変換されるため、色素増感太陽電池の電極や光触媒への応用が期待されており、よく研究が進んでいる[49, 50]。また Zr, Fe, W などのフッ化物を用いたアノード酸化においては、そのアノード酸化条件を制御することで、多孔質構造を有するアノード酸化皮膜とナノチューブ配列構造を有するアノード酸化皮膜とを作り分けることが可能である。

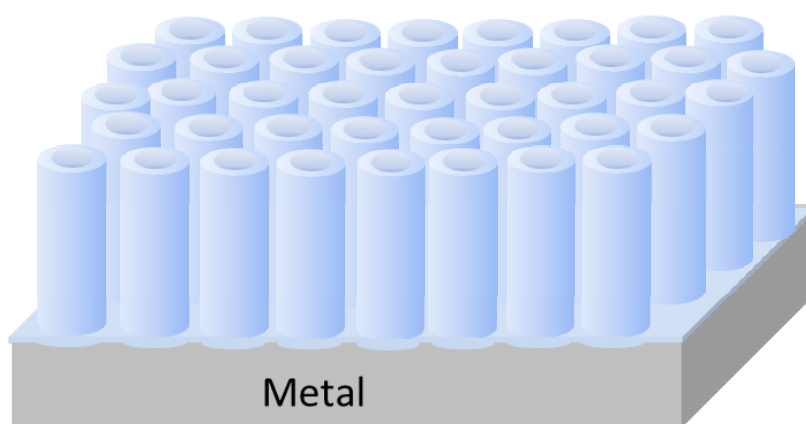


Fig. 1-5 Schematic illustration of a nanotubular anodic film.

1.8 鉄の多孔質アノード酸化皮膜

鉄をアノード酸化するとその挙動は電位によって大きく変化する。Fig. 1-6 に希硫酸中において鉄をアノード分極していった際の、電流と電位の関係の概略図を示す。希硫酸水溶液中において、鉄をアノード酸化（アノード分極）すると、まず腐食電位付近では、電解液と接している表面の金属鉄がアノード溶解（活性溶解）し、 Fe^{2+} イオンとして溶解が進行する(図中Ⅰ)。より電位を貴にすると、金属鉄の表面には、化学的に安定な厚さ 2-3 nm 程度のアノード酸化皮膜（以後、2-3 nm 程度のアノード酸化皮膜は不働態皮膜と呼んで区別する）が生成し、基板の鉄の溶解はほとんど起こらなくなる(図中Ⅱ)。しかしながら、さらに電位を貴にすると、不働態皮膜は Fe^{3+} または FeO_4^{2-} として溶解する(過不働態溶解：図中Ⅲ)。この過不働態域における皮膜の溶出は、電位を貴にするほど加速する上、水の酸化電位を超えると、皮膜表面で酸素発生反応も同時に起こるため、鉄上でアノード分極していても、表面の酸化皮膜は一定以上の厚さには成長せず、薄い不働態皮膜しか形成されない。したがって、鉄上にはアルミニウムのような多孔質皮膜はおろか、厚さ数十 nm 程度のバリアー型アノード酸化皮膜でさえも、形成す

ることはできないと考えられてきた。

しかしながら、フッ化物含有有機系電解液を用いると、多孔質アノード酸化皮膜を形成できることが最近報告された。2006年にPrakasamらはHFおよび少量の水を含んだグリセリン中において、鉄をアノード酸化することで、多孔質アノード酸化皮膜が生成することを始めて報告した[43]。

鉄のアノード酸化皮膜はフッ化物系電解液中であっても、水溶液中では生成せず、フッ化物と少量の水を添加した有機電解液中でのみ生成する。一方で水を添加しなかった場合、皮膜は生成しない。Albuらはこの添加する水の量に関して、均一な皮膜の生成には $0.1\text{--}2.0\text{ mol dm}^{-3}$ の水が必要であり、それより添加する水の量を増やして 5 mol dm^{-3} 以上にした場合、皮膜は生成するものの、表面に孔食がおきてしまうと報告している[44]。このように鉄のアノード酸化皮膜において、電解液中に添加する水の量は非常に重要なファクターであると推察されるが、詳細な検討はされていない。

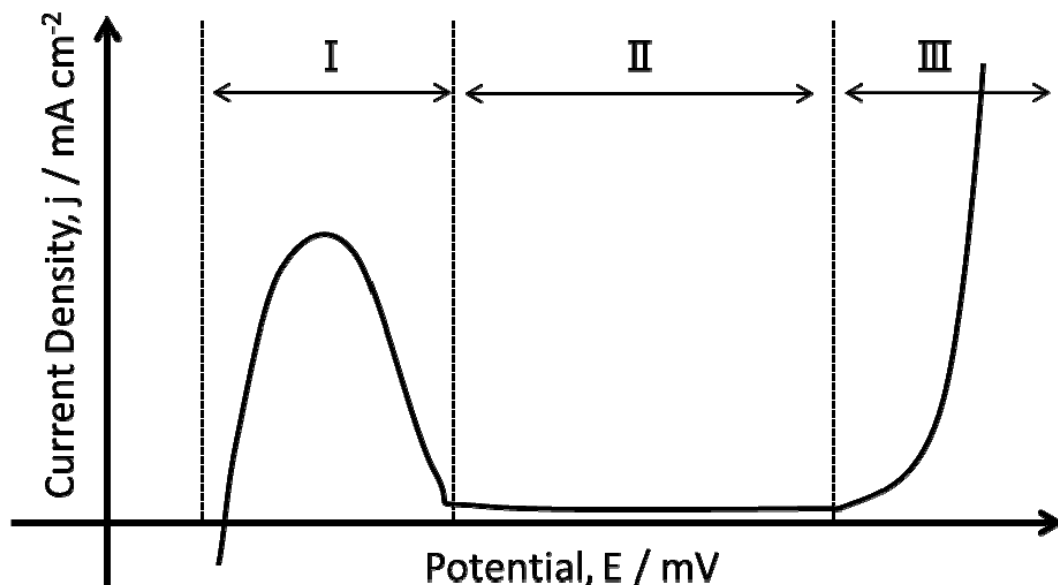
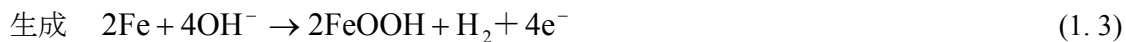
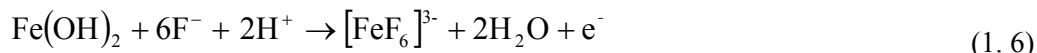


Fig. 1-6 Schematic illustration of anodic polarization curve of iron in diluted sulfuric acid.

鉄の多孔質アノード酸化皮膜は薄橙色、透明であり、アモルファス構造を有する。Jagminas らはメスバウアー分光を用いて、鉄のアノード酸化皮膜の解析を行っており、皮膜の構造は主に $\gamma\text{-FeOOH}$ (lepidocrocite)からなり、少量の $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を含んでいるということが明らかになっている。このことから鉄のアノード酸化皮膜の生成、および溶解反応は以下のように表されると考えられている[51]。





鉄のアノード酸化の電解条件を変えることで、多孔質構造以外にナノチューブ配列構造のアノード酸化皮膜が生成することも報告されている[52, 53]。このようなナノチューブ構造の生成機構は、Ti をフッ化物含有電解液中でアノード酸化し生成したナノチューブの生成機構と同様と考えられる。

1.9 熱処理による鉄の多孔質アノード酸化皮膜の結晶化と応用

1.8でも述べたとおりフッ化物含有有機電解液中のアノード酸化において、鉄上に生成した多孔質アノード酸化皮膜の結晶構造はアモルファスである[52]。この皮膜は熱処理によって、結晶性の酸化鉄へ変換される。鉄のアノード酸化皮膜を酸素雰囲気の下、673 K程度で熱処理すると $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematite)の結晶性酸化物に変換される。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は2.2 eVのバンドギャップを有しているため、600 nm 以下の可視光を含む領域の光を利用でき、水の可視光分解用電極への応用が研究されている[54-56]。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を光電極とする研究は数多くあるが、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のキャリアー移動度が低く($10^{-2} - 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)、またホール拡散距離が小さい(-4 nm)ため[57]、ホールと電子の再結合が生じやすく、光電流変換効率が低いことが問題とされている。アノード酸化で生成したナノチューブ配列の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ アノード酸化皮膜は電極面の鉛直方向に一次元構造を有するため、薄いナノチューブ壁が電極水平方向への電子-ホールの移動を制限し、効率的な輸送をすることで、電子 - ホールの再結合を抑制する効果が期待されている[56, 58]。またこの $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノチューブ皮膜は、表面積が大きいことから、電気化学キャパシターへの応用も研究されている[59]。

また不活性または還元雰囲気中で熱処理を行うことで、その表面ナノ形態を維持したまま、 Fe_3O_4 に変換できることも報告されている[60, 61]。この Fe_3O_4 は酸化物としては非常に良好な導電性を有し(室温下、 $2 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$)、またシリンダー状のポア構造が、Liイオンの拡散に有利に働くため、リチウムイオン電池の負極材料としての応用が研究されている[62]。

1.10 本研究の目的

アルミニウム上のアノード酸化皮膜の応用の現状と、鉄鋼材料の需要の大きさを考えるに、鉄上に生成するアノード酸化皮膜を鉄鋼材料の耐食性コーティングへ活用することは、非常に有用であると考えられる。しかしながら、鉄のアノード酸化皮膜をコーティングとして活用した例はなく、電極材料への応用がほとんどである。それどころか、

これまで鉄の多孔質アノード酸化皮膜に関する研究報告の大半が、触媒能や電極特性などの調査に重きをおいたものであり、鉄のアノード酸化皮膜の形態制御、組成、および生成挙動といった基礎的な知見はあまり詳細に調査されていない。これまで述べてきたように、非バルブ金属である鉄のアノード酸化は、アルミニウムやその他のバルブ金属のアノード酸化と比較して、特異な点が多く、これまでアルミニウムなどで蓄積されてきた知見からは予測できない皮膜生成挙動を示す可能性がある。

そこで本研究では、鉄のアノード酸化皮膜の生成挙動を詳細に解析し、皮膜の形態制御方法を確立したのち、それらの知見をもとに鉄鋼材料の耐食性コーティングとしての応用方法の確立を目的とした。本論文は本章の序論に始まり、6章より構成されている。

第1章において、現代社会における鉄鋼材料の表面処理、およびアノード酸化を用いた表面処理の現状、鉄をはじめとした新規の多孔質アノード酸化皮膜について概説し、本研究の目的を記載した。

第2章ではスパッタ成膜した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た。

第3章では、高純度鉄基板を用いて、第2章の条件よりもさらに長時間、定電流アノード酸化を行い、電流密度、電解液中の水分量および浴温が皮膜の生成挙動に与える影響を調べた。

第4章では、工業的に利用されている炭素鋼上にアノード酸化皮膜を形成し、その皮膜の成長過程を観察し、さらに高純度鉄上と、鉄－炭素合金上に生成する皮膜との比較を行い、不純物や介在物が及ぼす皮膜生成挙動への影響を検討した。

第5章では、大気中およびアルゴン中において皮膜の熱処理を行い、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た。

第6章では、鉄の多孔質アノード酸化皮膜の耐食性コーティングへの応用の試みとして、第5章に作製した熱処理済みの多孔質アノード酸化皮膜上での電解重合により、多孔質アノード酸化皮膜／ポリピロール複合耐食性コーティングを作製し、その密着性および耐食性の評価を行った。

第7章では、本論文を総括した。

参考文献

- [1] 日本化学会, *化学便覧 基礎編 改訂5版*, 丸善株式会社, 1, 38, 40, 44 (2004)
- [2] Worldsteel association, *Steel Statistical Yearbook*, 2, (2014).
- [3] 日刊鉄鋼新聞ホームページ, 日刊鉄鋼新聞, (参照 2015-08-24)
<http://www.japanmetaldaily.com/index.html>
- [4] 青江徹博, *実用 電気亜鉛めっき技術*, 日刊工業新聞社 (2010).
- [5] 石塚末豊, 中道 敏彦, *塗装ハンドブック*, 朝倉書店, 151, (1996)
- [6] 石塚末豊, 中道 敏彦, *塗装ハンドブック*, 朝倉書店, 279, (1996)
- [7] 鯨井恒太郎, 植木栄, 日本特許 61920 (1923).
- [8] G. D. Bengough and J. M. Stuart, UK patent 223994 (1923).
- [9] S. Ono *J. Jpn. Inst. Light Metals*, 60, 333 (2010)
- [10] H. Yaamaguchi, *J. Jpn. Inst. Light Metals*, 59, 204 (2009)
- [11] T. Matsufumi, *J. Jpn. Inst. Light Metals*, 50, 567 (2000)
- [12] 酒井宏治, 日野実, 平松実, 金谷輝人, *まてりあ*, 43, 52 (2004)
- [13] 春山志郎, *表面技術者のための電気化学 第2版*, 丸善株式会社, 218 (2005)
- [14] W. J. Bernard, and J. W. Cook, *J. Electrochem. Soc.*, 106, 643 (1959)
- [15] K. Shimizu, G. E. Thompson, and G. C. Wood, *Thin Solid Films*, 85, 53 (1981)
- [16] T. Hurlen, H. Bentzen and S. Hornkjøl, *Electrochim. Acta*, 32, 1613 (1987)
- [17] S. Ono, K. Kuramochi, H. Asoh, *Corros. Sci.*, 51, 1513 (2009)
- [18] W. Wilhelmsen, *Electrochim. Acta*, 33, 63 (1988),
- [19] G. C. Wood, P. Skeldon, G. E. Thompson, and K. Shimizu *J. Electrochem. Soc.*, 143, 74 (1996)
- [20] A. Güntherschulze and H. Betz, *Z. Phys.* **92** (1934) 367.
- [21] F. Keller, M. S. Hunter, and D. L. Robinson, *J. Electrochem. Soc.*, 100, 411 (1953)
- [22] S. Ono, *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, 19 790 (1998)
- [23] S. J. Gracia-Vergara, P. Skeldon, G. E. Thompson, and H. Habazaki, *Electrochim. Acta*, 52, 681 (2006)
- [24] J. E. Houser and K. R. Hebert, *Nat. Mater.*, 8, 415 (2009)
- [25] S. J. Garcia-Vergara, D. L. Clere, T. Hashimoto, H. Habazaki, P. Skeldon, and G. E. Thompson, *Electrochim. Acta*, 54, 6403 (2009)
- [26] S. J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G. E. Thompson, H. Habazaki, *Surface Interface Anal.*, 39, 860 (2007)
- [27] S. J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G. E. Thompson, H. Habazaki, *Thin Solid Films*, 515, 5418 (2007)
- [28] K. Nielsch, F. Müller, AP Li, U Gösele *Adv. Mater.*, 12, 582 (2000)
- [29] N. Louklin, L. Menon, A. Z. Wong, D. W. Thompson, J. A. Woolam, P. F. William, S.

- Bandyopadhyay, *Appl. Phys. Lett.*, 79, 4423 (2001)
- [30] J. Bachmann, J. Jing, M. Knez, S. Barth, H. Shen, S. Mathur, U. Gosele, and K. Nielsch, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 9554 (2007)
- [31] H. Konno, S. Sato, H. Habazaki, and M. Inagaki, *Carbon*, 42, 2735 (2004)
- [32] R. Beranek, H. Hildebrand, and P. Schmuki, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 6, B12 (2003)
- [33] M. Paulose, O. K. Varghese, G. K. Mor, C. A. Grimes, and K. G. Ong, *Nanotechnology*, 17, 398 (2006)
- [34] A. Valota, H. Tsuchiya, J. M. Macak, A. Ghicov, L. Taveira, P. Schmuki, *Corrosi. Sci.*, 47, 3324 (2005)
- [35] D. J. LeClere, P. Skeldon, M. Curioni, T. Hashimoto, S. Berger, J. Kunze, P. Schmuki, G.E. Thompson, *Electrochim. Acta*, 54, 4321 (2009)
- [36] H. Tsuchiya, and P. Schmuki, *Electrochem. Commun.*, 6, 1131 (2004)
- [37] H. Tsuchiya, and P. Schmuki, *Electrochem. Commun.*, 7, 49 (2005)
- [38] I. Sieber, H. Hildebrand, A. Friedrich, and P. Schmuki *Electrochem. Commun.*, 12 796 (2010)
- [39] W. Wei, J. M. Macak and P. Schmuki, *Electrochem. Commun.*, 10, 428, (2008)
- [40] H. Zheng, A. Z. Sadek, K. Latham, and K. Kalantar-Zadeh, *Electrochem. Commun.*, 11, 768 (2009)
- [41] Y. Yang, S. P. Albu, D. Kim, and P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 9071 (2011)
- [42] P. Roy, S. Berger, and P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 2904 (2011)
- [43] H. E. Prakasam, O. K. Varghese, M. Paulose, G. K. Mor and C. A. Grimes, *Nanotechnology*, 17, 4285 (2006)
- [44] S. P. Albu, A. Ghicov, and P. Schmuki, *Phys. Status Solidi*, 3, 64 (2009)
- [45] S. K. Mohapatra, S. E. John, S. Banerjee, and M. Misra, *Chem. Mater.*, 21, 3048, (2009)
- [46] C. Y. Lee, K. Lee and P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52, 1 (2013)
- [47] S. Berger, S. P. Albu, F. Schmidt-Stein, H. Hildebrand, P. Schmuki, H. S. Hammond, D. F. Paul, and S. Reichlmaier, *Surf. Sci.*, 605, L57 (2011)
- [48] P. Roy, S. Berger, and P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 2904 (2011)
- [49] G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, and C. A. Grimes, *Nano lett.*, 6 215-218, (2006)
- [50] G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, and C. A. Grimes, *Nano lett.*, 5, 191, (2005)
- [51] A. Jagminas, K. Mazeika, N. Bernotas, V. Klimas, A. Selskis, and D. Baltrunas, *Appl. Surf. Sci.*, 257, 3893 (2011)
- [52] T. J. LaTempa, X. Feng, M. Paulose, and C.A. Grimes, *J. Phys. Chem. C*, 113 16293 (2009)

- [53] R. R. Rangaraju, K. S. Raja, A. Panday and M. Misra, *Electrochim. Acta.*, 55, 785 (2010)
- [54] R. R. Rangaraju, A. Panday, K. S. Raja and M. Misra, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42, 135303 (2009)
- [55] Z. Zhang, M. F. Hossain, T. Takahashi, *Appl. Catal. B: Environ.*, 95, 423 (2010)
- [56] C. Lee, L. Wang, Y. Kado, M. S. Killian, and P. Schmuki, *ChemSusChem*, 7, 934 (2014)
- [57] J. H. Kennedy, K. W. Frese, *J. Electrochem. Soc.*, 125, 709 (1978)
- [58] H. Jun, B. Im, J. Y. Kim, Y. Im, J. Jang, E. S. Kim, J. Y. Kim, H. J. Kang, S. J. Hong and J. S. Lee, *Energy Environ. Sci.*, 5, 6375 (2012)
- [59] K. Xie, J. Li, Y. Lai, W. Lu, Z. Zhang, Y. Liu, L. Zhou, H. Huang, *Electrochem. Commun.* 13, 657 (2011)
- [60] T. J. LaTempa, X. Feng, M. Paulose, and C. A. Grimes, *J. Phys. Chem. C*, 113, 16293, (2009)
- [61] S. Yu, J. Shin, J. Kim, K. J. Lee and Y. Sung, *RSC Advances*, 2, 12177 (2012)
- [62] H. Cheng, Z. Lu, R. Ma, Y. Dong, H. E. Wang, L. Xi, L. Zheng, C. K. Tsang, H. Li, C. Y. Chung, J. A. Zapien and Y. Y. Li, *J. Mater. Chem.*, 22, 22692 (2012)

第2章 異なる水分量の電解液中におけるアノード酸化初期の皮膜生成挙動

2.1 緒言

第1章で述べたように、従来皮膜の生成は困難とされてきた鉄を始めとする金属上でも、フッ化物含有有機電解液を用いることによって多孔質アノード酸化皮膜が生成できるようになった。少量の水を含むフッ化物含有有機電解液系では、水溶液系で優先的に起こる水分解によるガス発生やフェレート(FeO_4^{2-})としての溶解が抑制されることが皮膜生成効率を上昇させている。しかしながら、水分解やフェレートの生成がどのようにして抑制されているかは十分に理解されていない。また、有機電解液系であっても、アノード酸化皮膜生成のためには少量の水の添加が必要である[1]。したがって、アノード酸化皮膜の生成挙動は、電解液中の水分量によって大きく影響を受けることが推察される。

本章では、スパッタ法で作製した高純度鉄薄膜をフッ化物含有エチレングリコール電解液中の水分量を変えてアノード酸化し、電解液中の水分量が皮膜生成に及ぼす影響について検討した。

2.2 実験方法

2.2.1 鉄薄膜の作製

本実験のアノード酸化に使用した鉄薄膜は、DC マグネトロンスパッタ法を用いてアルミニウム板(純度 99.99 %, 1×5 cm)およびガラス板(1×3 cm)上に製膜した。アルミニウム板はアセトン中で 5 min 超音波洗浄した後、 10°C 以下に氷冷した $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - 60 \text{ vol}\% \text{HClO}_4$ 混合溶液(体積比=4:1)中、20 V の定電圧で電解研磨を 5 min 行った。その後エタノールおよび蒸留水で十分に洗浄して乾燥させた。さらに、 0.1 mol dm^{-3} ホウ酸アンモニウム水溶液中、 50 A m^{-2} の定電流密度で 200 V までアノード酸化してバリヤー型皮膜を生成することで、より平滑な基板表面とした。ガラス板は、白濁するまで熱した界面活性剤(奥野製薬, トップアルクリーン)を 30 g dm^{-3} 含む水溶液に 30 min 浸漬して脱脂した。脱脂後、水道水で 10 min 洗浄し、さらに蒸留水で洗浄した。

スパッタ成膜は、DC マグネトロンスパッタ装置(Vacuum Products, SP-2C)を用いて行った。ターゲットとして銅製バックングプレート上に貼り合わせた直径 100 mm, 厚さ 0.7 mm の円盤状の鉄ターゲット(純度 99.9%)を用いた。チャンバー内を $6 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 以下まで排気した後、高純度アルゴンガス(純度 99.9995%以上)を導入し、0.2 ~ 0.3 Pa の圧力に保った。高周波電源を用いて 300 W にて逆スパッタリングによって基板のクリーニングを行うと同時に、ターゲット－基板間にシャッターを導入した状態で 5 min のプレススパッタリングを行い、ターゲット表面の

クリーニングも行った。クリーニング終了後、電流 0.5A、電圧 480 V の条件で 10 min 間スパッタ成膜を行った。その後、2 時間以上真空下で基板を冷却し、それからチャンバーに窒素を導入して試料を取り出した。

2.2.2 アノード酸化皮膜の形成

アノード酸化に先立ち、テフロン接着テープを用いて、試料のアノード酸化面積(約 2 cm²)を規定した。アノード酸化は白金板 (2 × 1.7 cm) を対極とする二電極系電気化学セルを用いて行った。電解液として、0.1 mol dm⁻³ NH₄F (関東化学試薬鹿特級)および所定の濃度の Milli-Q 水を含むエチレングリコール (関東化学試薬特級) 溶液を用い、恒温槽にて 293K に保持した。アノード酸化は、静止浴中、定電流密度 50 A m⁻² で行った。アノード酸化後、試料を直ちに電解液から取り出し、エチレングリコール中で洗浄後、さらにアセトン中で 3 min 間、超音波洗浄を行った。その後、試料をすぐに冷風下で乾燥した。

2.2.3 試料の観察・解析

2.2.2 にてガラス板上に作製したアノード酸化皮膜の形態、結晶構造および組成を明らかにするために、以下に示す手法によりアノード酸化皮膜の観察・解析を行った。

アノード酸化皮膜の表面および断面観察を、電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM, JEOL JSM-6500F)を用いて行った。観察に先立ち、試料表面の帯電を防ぐため、アノード酸化皮膜の表面および断面にマグネトロンスパッタ装置(JEOL JUC-5000)を用いて圧力 4.0 Pa、電流 10 mA で Pt を 1.5 min 間スパッタ堆積した。断面の観察は、ガラス基板上にスパッタ法により成膜した高純度鉄薄膜試料を対象として行った。ダイヤモンドナイフにて、試料裏面のガラス表面を傷つけ、そこを起点としてガラスごと破断し、皮膜の破断面を観察した。また、一部の試料については、Al 基板上に製膜した鉄薄膜をアノード酸化した後、ウルトラミクロトーム法により試料を超薄切片に加工し、透過型電子顕微鏡(TEM, JEOL JEM2000FX)を用いて詳細な観察を行った。試料の超薄切片化の手順を以下に述べる。初めに 10 × 1 - 2 mm の試料をエポキシ樹脂に埋め、60°C で一晩の間硬化させた。次に樹脂埋めした試料を、ウルトラミクロトーム(RMC MT-7)により、試料先端部を台形状にガラスナイフでトリミングし、その後ミクロトーム用ダイヤモンドナイフで約 20 - 40 nm 程度の厚さに切削し、超薄切片を得た。得られた超薄切片は蒸留水の入ったボート上にて、TEM 用銅製マイクログリッド(GILDER GRID G 400, 日新 EM 株式会社)にて捕集した。

アノード酸化皮膜中に存在する相の同定は、X 線回折装置(RIGAKU RINT 2200)を用いて行った。X 線源には Cu K α 線 ($\lambda=0.15418$ nm) を使用し、 θ - 2θ 法にて 管電圧 40 kV、管電流 20 mA で、 $2\theta=10^\circ$ - 90° の範囲をスキャン速度 2° min^{-1} で測定した。

アノード酸化試料の深さ方向元素分析は、マークス型高周波グロー放電発光表面分析

装置 (GDOES, HORIBA Jobin Yvon 5000 RF)を用いて行った。分析は試料をカソードに取り付けて真空排気した後、600 Pa の高純度ネオンガスを導入し、35 W で皮膜をスパッタリングした。スパッタリングに伴う各元素からの発光を 0.01 s 間隔で検出し、深さ方向分析を行った。各元素の検出に用いた測定波長は Table 2-1 にまとめた。

また、アノード酸化皮膜表面に存在する各元素の化学状態を調べるために、X 線光電子分光装置 (XPS, JEOL JPS9010MC) を用いて、最表面の分析を行った。X 線源は Mg K α 線 ($h\nu = 1253.6$ eV)を用いた。光電子の結合エネルギーは汚染カーボンのピークを 285.0 eV として補正した。

Table 2-1 Wavelengths used for the GDOES depth profile analysis.

Elements	H	C	O	F	Fe
Wavelength (nm)	121.567	165.701	130.217	685.601	585.991

アノード酸化時の電解液中の溶液抵抗の影響を調べるために、交流インピーダンス法を用いて、アノード酸化に用いた電解液の抵抗を測定した。測定は 2.2.1 と同様の手順でアノード酸化を行った後、試料および対極を電解液から取り出さずに、インピーダンスアナライザ内臓ポテンショスタット/ガルバノスタット(Ivium Compactstat)に配線をつなぎかえて測定した。電解液の抵抗は、以下の等価回路を用いてフィッティングを行い求めた。

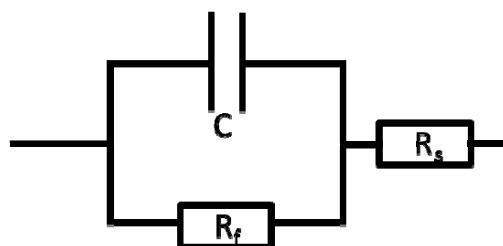


Fig. 2-1 Equivalent circuit of anodizing system used for fitting of impedance analysis.

2.3 結果

0.1 mol dm⁻³ NH₄F および 0.1 - 1.5 mol dm⁻³ H₂O を含むエチレングリコール電解液中において、ガラス基板上に成膜した高純度鉄薄膜を定電流密度 50 A m⁻² でアノード酸化した際の電圧－時間曲線を Fig. 2-2 に示す。電流印加時に 6 V 程度の電圧ジャンプが見られる。インピーダンス測定の結果から、この電解液の比抵抗は 5.32 Ω m と高く、溶液抵抗に由来する電圧ジャンプは約 4 V 程度と推定される。したがって、実測された大きな電圧ジャンプには溶液抵抗が大きく寄与している。電流印加後、アノード酸化初期では電圧は上昇していき、その上昇速度は電解液中の水分量を減少させるにしたがって増大した。この電圧上昇後、水分量 0.5 mol dm⁻³ 以上の電解液中においては定常電圧を示す。この定常電圧は水分量の減少とともに約 10 V から 35 V まで増大する。この間、試料表面からはガス発生がはっきりと見られる。一方、水分量 0.3 mol dm⁻³ 以下の電解液

中では電圧は時間とともに上昇を続け、150 V 以上にもなる。この場合、アノードでのガス発生はほとんど見られなかった。

水分量 0.1, 0.5 および 1.5 mol dm⁻³ の電解液中でアノード酸化した試料の断面 SEM 像を Fig. 2-3 に示す。いずれの水分量でも多孔質アノード酸化皮膜が生成している。また、いずれも基板に垂直方向にシリンダー状の細孔をもった皮膜構造となっている。多孔質層下部には薄いバリアー層も確認でき、典型的な多孔質アノード酸化皮膜の構造である。バリアー層の厚さは、水分量の少ない皮膜では厚くなっている。これは水分量の減少による生成電圧の上昇と対応している。

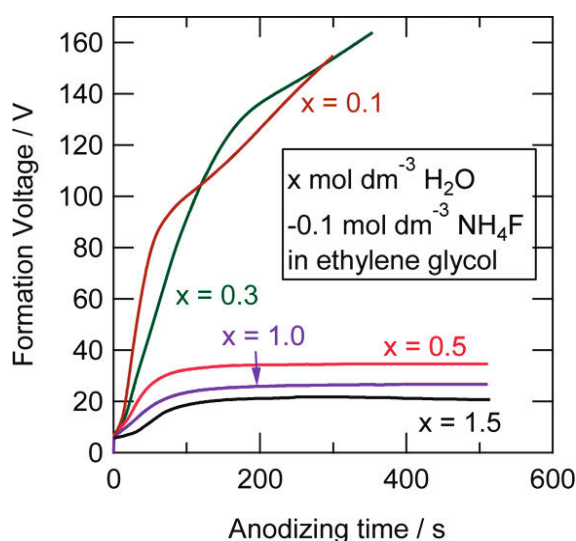


Fig. 2-2 Voltage-time responses of the sputter-deposited iron during anodizing at a constant current density of 50 A m⁻² in an ethylene glycol electrolyte containing 0.1 mol dm⁻³ NH₄F and various concentrations of water at 293 K.

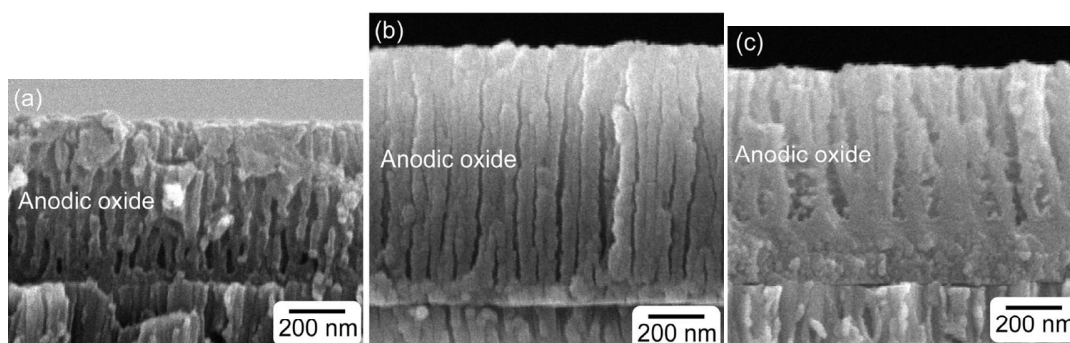


Fig. 2-3 Cross-sectional scanning electron micrographs of the sputter - deposited iron anodized at a constant current density of 50 A m⁻² in an ethylene glycol electrolyte containing 0.1 mol dm⁻³ NH₄F and (a) 1.5 mol dm⁻³ water for 500 s, (b) 0.5 mol dm⁻³ water for 500 s, and (c) 0.1 mol dm⁻³ water for 170 s at 293 K.

次に、アノード酸化時間によって皮膜形態がどのように変化するかについて調べた。Fig. 2-4 に水分量 0.1 mol dm^{-3} の電解液中で異なる時間アノード酸化して生成した皮膜の断面 SEM 像を示す。電圧がほぼ直線的に上昇する初期 30 s 間では表面付近に薄いポーア構造が確認できるものの、大部分はバリアー型の形態をした皮膜が成長している。電圧-時間曲線の傾きが変化し始める 50 s のアノード酸化で、膜厚の半分の厚さの多孔質層が成長し、170 s では膜厚の 70 % 以上が多孔質層となっている。バリアー層の厚さもアノード酸化時間が厚くなる。これは、電圧が時間とともに上昇するためである。

Fig. 2-5 に水分量 1.5 mol dm^{-3} の電解液中でアノード酸化した皮膜の断面 SEM 像を示す。多孔質層が時間とともに厚くなっているのが明瞭である。一方、バリアー層の厚さは電圧が定常となる 200 s 以降は一定である。また、Fig. 2-4 b と Fig. 2-5 a はおなじアノード酸化時間 50 s であるが、アノード酸化皮膜は前者のほうがかなり厚い。このことは、電解液中の水分量によって皮膜生成効率が大きく変化していることを意味する。生成効率については、後に考察する。

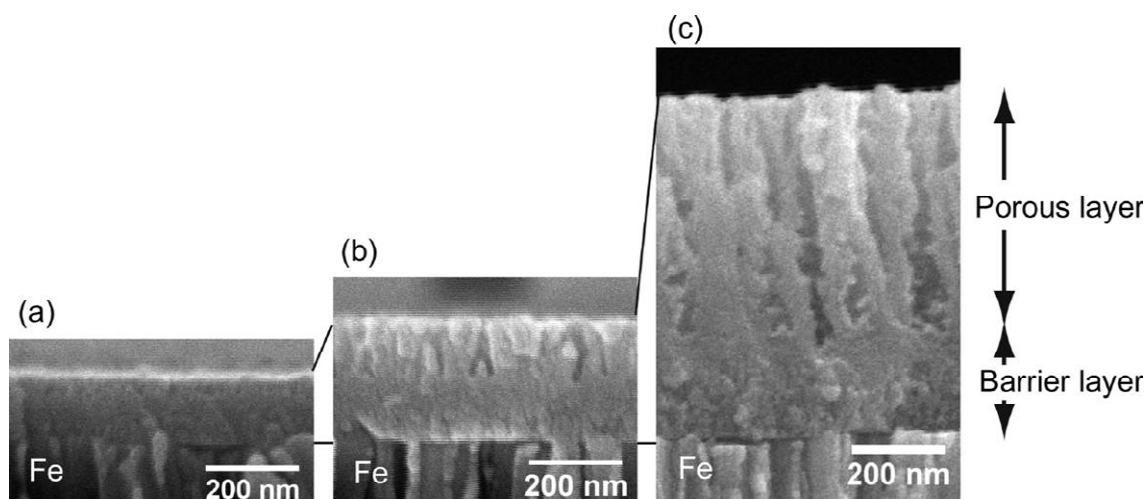


Fig. 2-4 Cross-sectional scanning electron micrographs of the sputter - deposited iron anodized at a constant current density of 50 A m^{-2} in an ethylene glycol electrolyte containing $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{F}$ and 0.1 mol dm^{-3} water at 293 K for (a) 30 s, (b) 50 s, and (c) 170 s.

Fig. 2-6 に水分量 1.5 mol dm^{-3} の電解液中で異なる時間アノード酸化した際の試料表面の SEM 像を示す。多孔質の形態はアノード酸化時間 50 s ですで見られ、そのポーアサイズは 50 s の時点で 8 -15 nm 程度である。これが 900 s のアノード酸化後では 10 -50 nm 程度にまで増大している。一般に多孔質アノード酸化皮膜は金属/皮膜界面でのみ成長し、皮膜表面では成長しないため、このようなポーア径の拡大は皮膜が電解液中において化学溶解を受けたためであると考えられる。また同じアノード酸化時間 500 s の皮膜でも、水分量 1.5 mol dm^{-3} を含む電解液中でアノード酸化した皮膜では、皮膜表面のポーア

ア径は 10 -35 nm であったのに対し、水分量 0.5 mol dm^{-3} で生成した皮膜では、5 -15 nm と非常に小さかった。一般に、多孔質アノード酸化アルミナ皮膜では、そのポア径は生成電圧とともに増大する。本研究の場合、生成電圧は水分量 0.5 mol dm^{-3} で生成する皮膜の方が大きいので、生成電圧の違いがポア径の違いに寄与したとは考えにくい。したがって、電解液中の水分量を減らすとポア径が減少する原因は、皮膜の化学溶解速度が電解液中の水分量によって変化するためであると考えられる。すなわち、電解液中の水分量を減少させると、皮膜の化学溶解が抑制されると考えられる。

Fig.2-7 に水分量 0.1 および 1.5 mol dm^{-3} を含む電解液中で生成したアノード酸化皮膜の縦断面 TEM 像を示す。ウルトラミクロトーム法による TEM 試料作製時のアノード酸化皮膜の機械的損傷により、水分量 0.1 mol dm^{-3} の皮膜はバリアー層のみが残っている (Fig. 2-7 a)。制限視野電子線回折像のハローパターンから、このバリアー層はアモルファスであると確認できる。水分量 1.5 mol dm^{-3} を含む電解液中で生成したアノード酸化皮膜は膜厚の 80% 程度が多孔質層で占められている (Fig. 2-7 b)。この多孔質層の制限視野電子線回折像からは、はっきりとした回折コントラストは得られず、主にアモルファス構造であるとわかる。一方でバリアー層の制限視野電子線回折像においては、アモルファスのハローリングに加えて、うっすらとスポットがみられ、バリアー層内部における結晶相の存在が確認できる。このスポットから求められる面間隔は 0.27 nm であるが、これのみから相を同定するに至っていない。

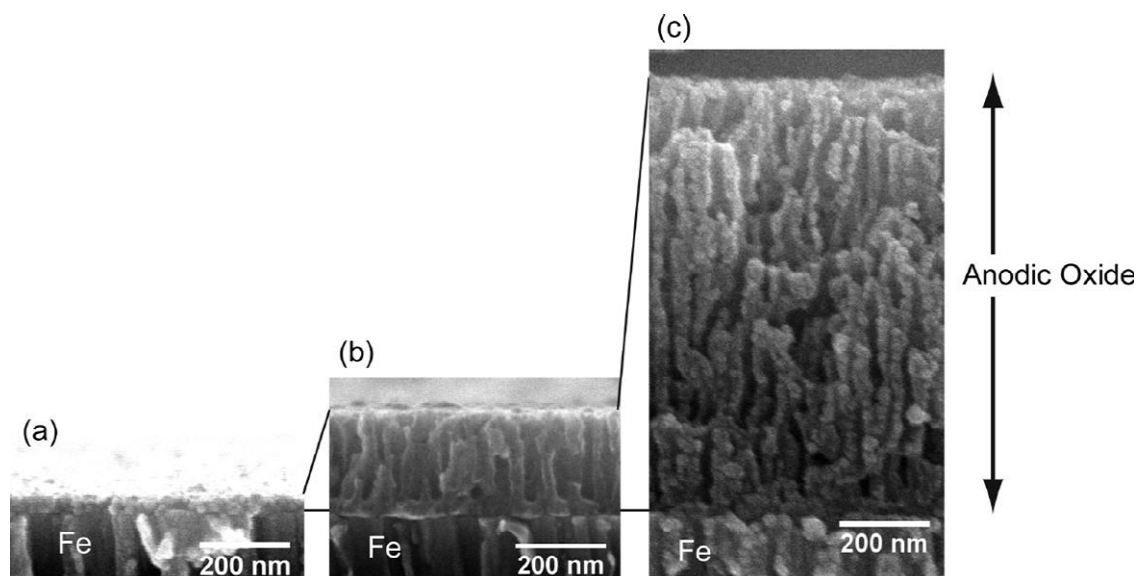


Fig. 2-5 Cross-sectional scanning electron micrographs of the sputterdeposited iron anodized at a constant current density of 50 A m^{-2} in an ethylene glycol electrolyte containing $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{F}$ and 0.1 mol dm^{-3} water at 293 K for (a) 50 s, (b) 200 s, and (c) 900 s.

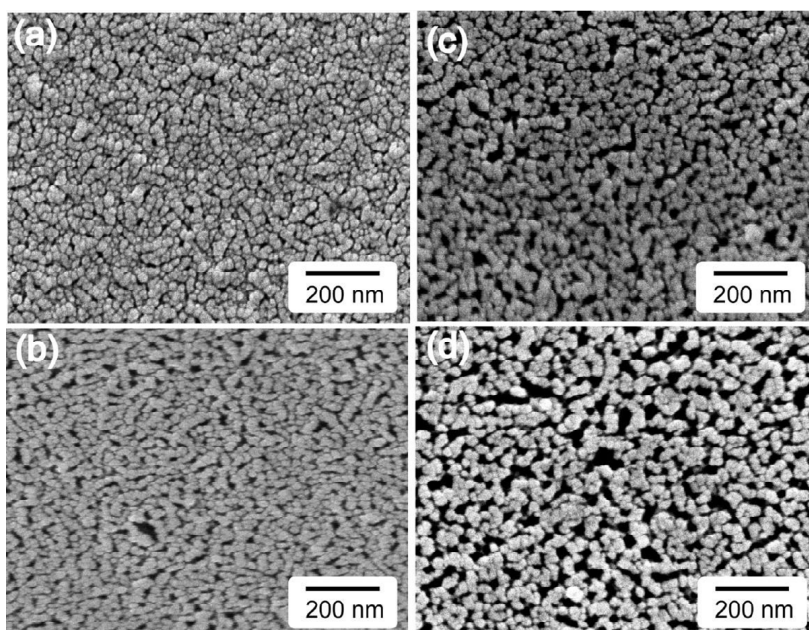


Fig. 2-6 Scanning electron micrographs of surfaces of the sputter-deposited iron anodized at a constant current density of 50 A m^{-2} in an ethylene glycol electrolyte containing $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{F}$ and 1.5 mol dm^{-3} water at 293 K for (a) 50 s, (b) 200 s, (c) 500 s, and (d) 900 s.

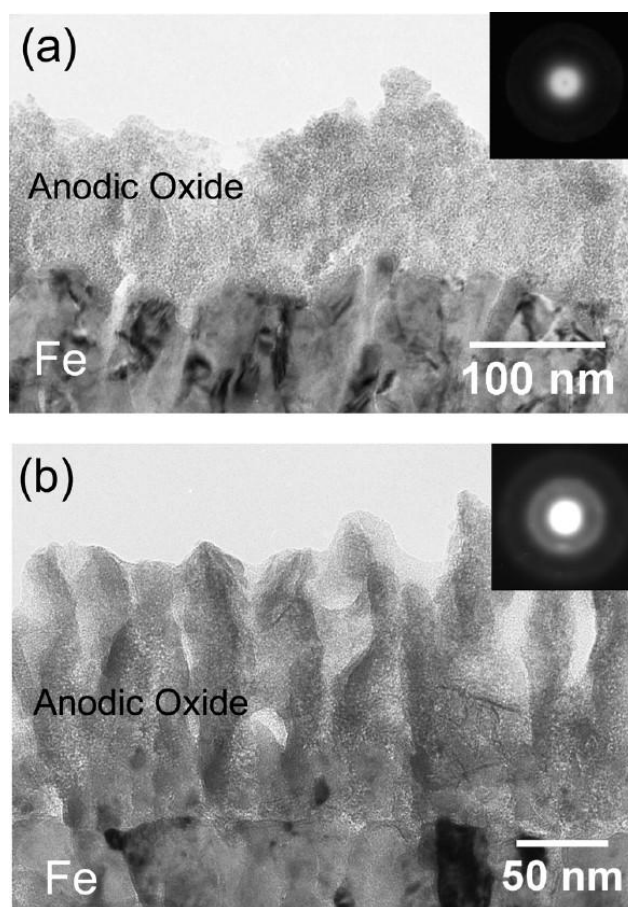


Fig. 2-7 Transmission electron micrograph of ultramicrotomed sections of the sputter-deposited iron anodized at a constant current density of 50 A m^{-2} in an ethylene glycol electrolyte containing $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{F}$ and (a) 0.1 mol dm^{-3} or (b) 1.5 mol dm^{-3} water at 293 K for 200 s. Selected area electron diffraction patterns taken from the anodic films are also shown.

つぎにアノード酸化皮膜の組成についての情報を得るため、XPSによるアノード酸化皮膜表面の分析をおこなった。Fig. 2-8に水分量 0.5 mol dm^{-3} の電解液中で生成した皮膜表面のXPSスペクトルを示す。同様のスペクトルは他の水分量の電解液中で生成した皮膜からも得られた。711.4 eVにある鉄の $2p_{3/2}$ 電子のピークは三価の鉄のものと一致した(Fig. 2-8a)[2]。また F 1s のピーク強度が強いことから、皮膜内部へ多量のフッ化物種が混入していると推定できる(Fig. 2-8 b)。このフッ素のピーク位置は 684.8 eV で、フッ化鉄(FeF_3)と一致した[3]。酸素の 1s ピークは 530.2 および 531.8 eV の二箇所が存在し、前者は金属カチオンと結合した O^{2-} 、後者は OH または H_2O に帰属される。

この結果から、アノード酸化皮膜の最表面はフッ化物を含むオキシ水酸化鉄(III)からなると考えられる。

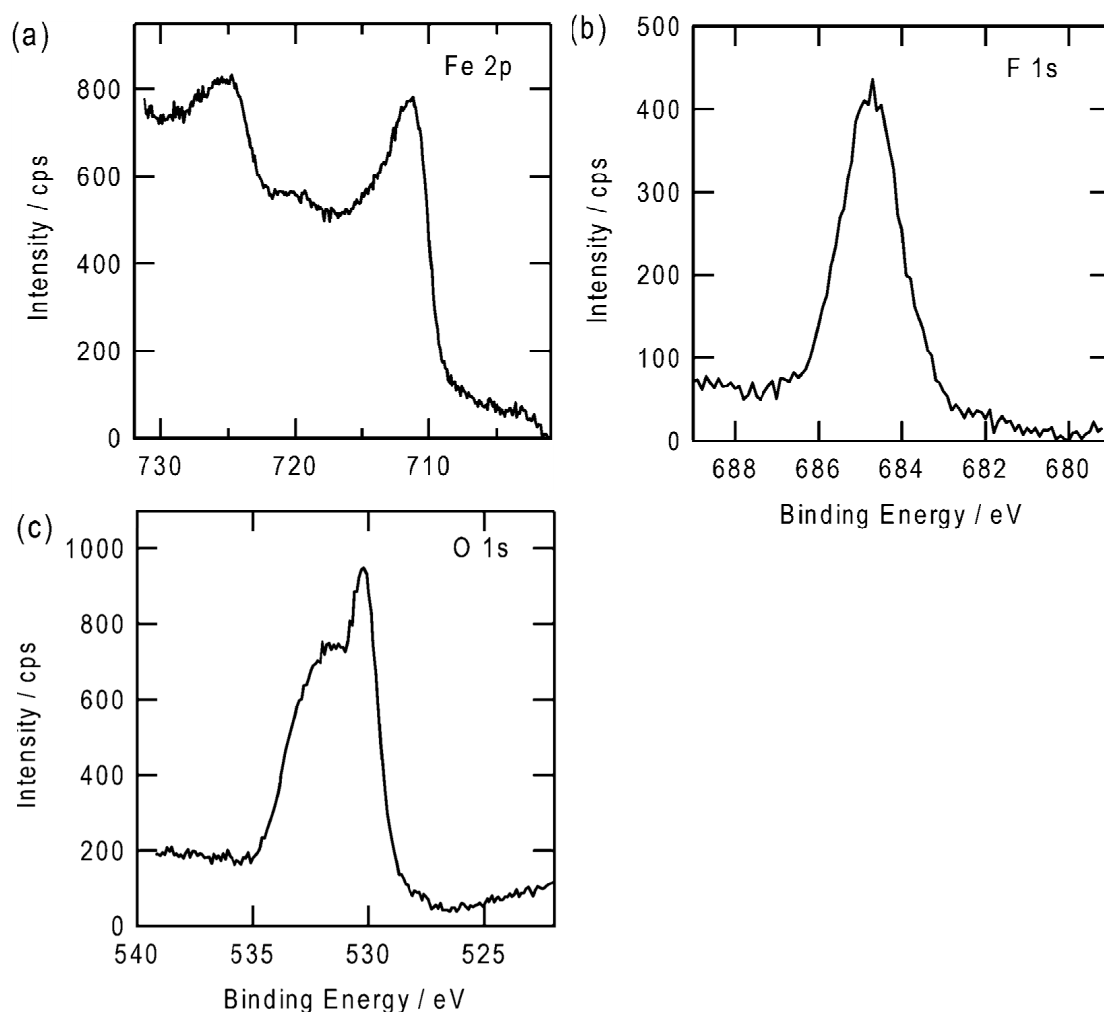


Fig. 2-8 X-ray photoelectron spectra of (a) Fe 2p, (b) F 1s, and (c) O 1s electrons for the sputter-deposited iron anodized at a constant current density of 50 A m^{-2} in an ethylene glycol electrolyte containing $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{F}$ and 0.5 mol dm^{-3} water at 293 K for 500 s .

Fig.2-9 に水分量 0.3 mol dm^{-3} および 1.5 mol dm^{-3} の電解液中でアノード酸化した試料の GDOES 深さ方向組成分析の結果を示す。スパッタ時間 60 s 前後において見られる Fe の強度の上昇と、O および F の強度の急激な低下は、金属/皮膜界面に由来するものである。F はどちらの皮膜においてもはっきりと皮膜全体に存在している。水分量が少ない電解液から生成した皮膜では水分量の多い条件のものと比較して C の強度が若干高くなっている。これは電解液中の水分量の低減がエチレングリコール由来の炭素種の皮膜内部への取込みを促進させている可能性を示している。

鉄、酸素およびフッ素の皮膜の主要な三元素の分布をより明確にするため、これら三元素の相対強度比をスパッタリング時間に対してプロットした図を Fig. 2-9 に示す。

水分量の少ない電解液中で生成した皮膜ほど、金属/皮膜界面におけるフッ素の強度の低下が、酸素の強度の低下より遅れて現れている。このフッ素の強度低下の遅れは金属/皮膜界面付近にフッ化物の濃縮層が存在していることを意味している。

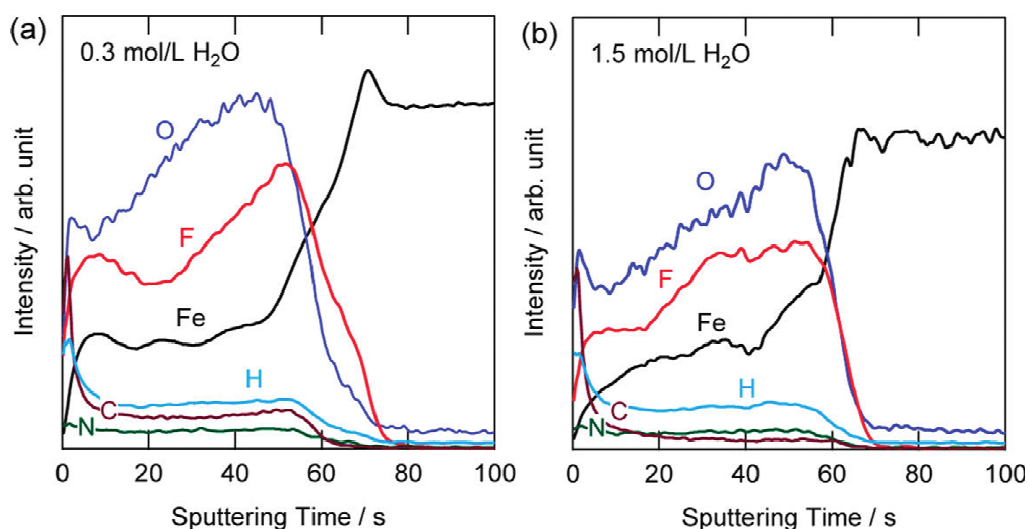


Fig. 2-9 GDOES depth profiles (intensity ratio of Fe, O, and F) of the anodic films formed on the sputter-deposited iron at a constant current density of 50 A m^{-2} in an ethylene glycol electrolyte containing $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{F}$ and (a) 0.1 mol dm^{-3} water for 170 s, (b) 0.3 mol dm^{-3} water for 170 s, (c) 0.5 mol dm^{-3} for 500 s, and (d) 1.5 mol dm^{-3} water for 500 s at 293 K.

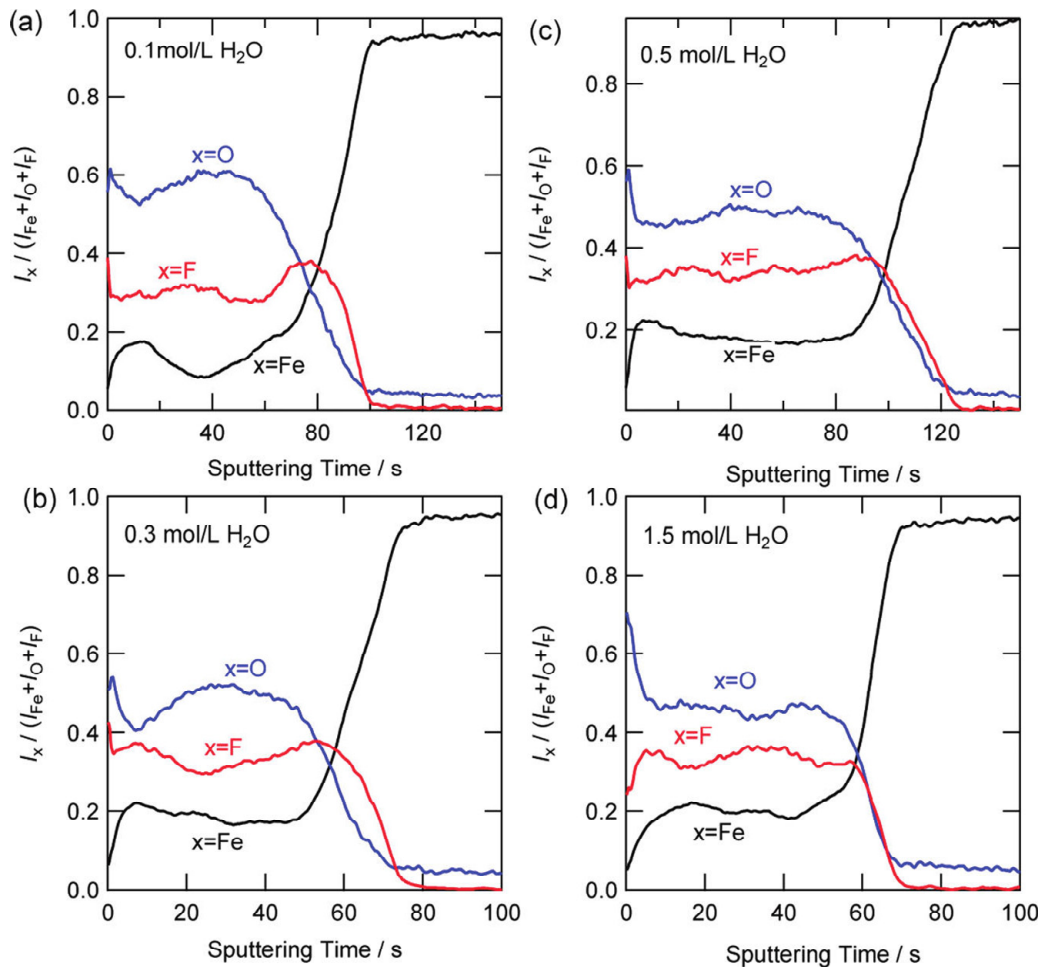


Fig. 2-10 GDOES depth profiles (intensity ratio of Fe, O, and F) of the anodic films formed on the sputter-deposited iron at a constant current density of 50 A m^{-2} in an ethylene glycol electrolyte containing $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{F}$ and (a) 0.1 mol dm^{-3} water for 170 s, (b) 0.3 mol dm^{-3} water for 170 s, (c) 0.5 mol dm^{-3} for 500 s, and (d) 1.5 mol dm^{-3} water for 500 s at 293 K.

2.4 考察

2.4.1 アノード酸化皮膜の成長速度

Fig. 2-11に水分量の異なる2つの電解液中で成長した皮膜の膜厚とアノード酸化時間の関係を示す。どちらの水分量でもアノード酸化時間の増加にしたがって、直線的に膜厚は増加する。このとき水分量 0.1 mol dm^{-3} の電解液中では水分量 1.5 mol dm^{-3} の皮膜と比べて成長速度が大きい。他の水分量の電解液中においても同じように、膜厚はアノード酸化時間とともに直線的に増大した。そこで、アノード酸化皮膜の成長速度と電解液中の水分量との関係を Fig. 2-12 にプロットした。皮膜成長速度は定電流密度 50 A m^{-2} のアノード酸化において、電解液中の水分量を 1.5 から 0.1 mol dm^{-3} に低減することで、

1.1 nm s^{-1} から 4.2 nm s^{-1} に増加する。この水分量を減少させることによる皮膜成長速度の増加は、主にアノード上でのガス発生反応に関連していると考えられる。前述のように、アノード酸化時、水分量を 1.5 mol dm^{-3} から 0.3 mol dm^{-3} 以下まで減少させると、電解液中のガス発生が抑制される様子が確認されている。Fig. 2-7 で示したように水分量 1.5 mol dm^{-3} で生成する皮膜バリエー層では、その内部にナノ結晶が存在していたが、水分量を 0.1 mol dm^{-3} に減少させると、皮膜バリエー層はアモルファスのみとなっていた。一般にバリエー層中のナノ結晶は、結晶中の電子の高電場励起によるアモルファス/結晶界面での電子の授受により、アノード酸化時にガス発生の起点となることが知られている。したがって水分量の減少によってバリエー層中のナノ結晶の生成が抑制されることで、ガス発生も抑制されると考えられる。その結果、皮膜生成の電流効率が上昇し、皮膜の成長速度が上昇したと推測される。

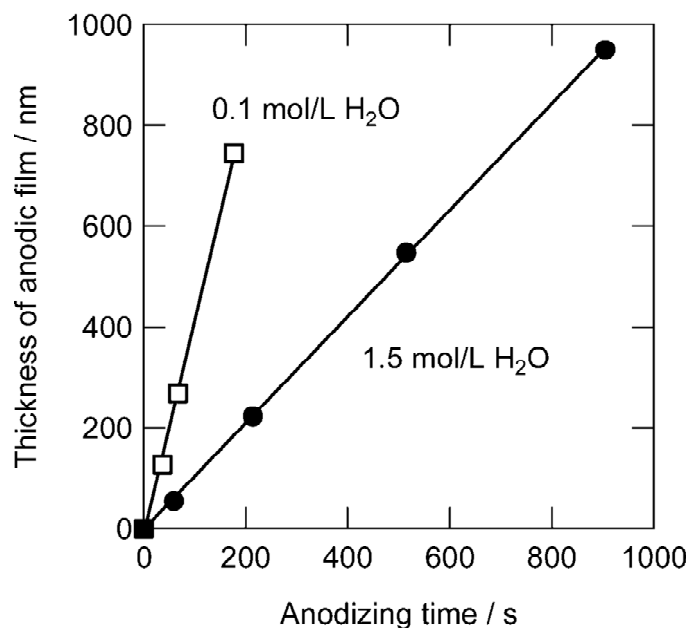


Fig. 2-11 Change in the film thickness with anodizing time for the anodic films formed on the sputter-deposited iron at a constant current density of 50 A m^{-2} in an ethylene glycol electrolyte containing $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{F}$ and 0.1 or 1.5 mol dm^{-3} water at 293 K .

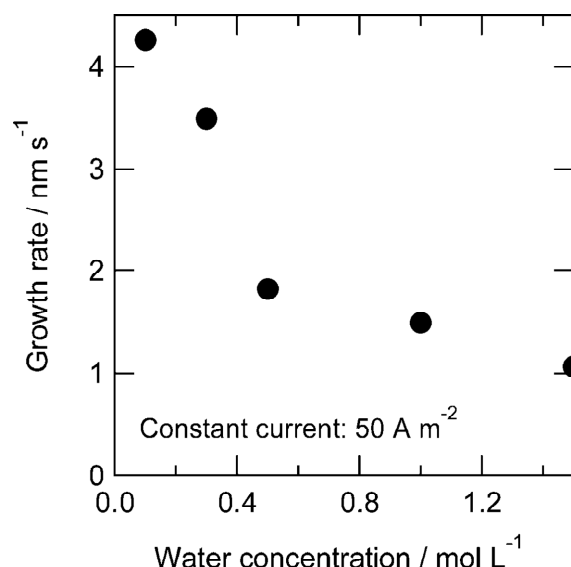


Fig. 2-12 Growth rate of anodic films formed on the sputter-deposited iron at a constant current density of 50 A m^{-2} in an ethylene glycol electrolyte containing $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{F}$ and different concentrations of water at 293 K.

2.4.2 アノード酸化皮膜の多孔質構造

電解液中の水分量 0.3 mol dm^{-3} から 0.5 mol dm^{-3} の間で、はっきりと生成挙動が変化する。水分量 0.5 mol dm^{-3} 以上では、水分量の変化に対して皮膜成長速度はそれほど大きくは変化しない。また、Fig.2-1 で示したように水分量 0.5 mol dm^{-3} 以上では電圧は初期に上昇した後、定常となる。それとは対照的に、水分量 0.3 mol dm^{-3} 以下では成長速度は水分量低下とともに大きく上昇し、生成電圧も定常となることなく上昇を続けて 150 V 以上に達する。一般に多孔質アノード酸化皮膜の生成電圧は、多孔質層の下部に存在するバリアー層の厚さに比例する。Fig. 2-12 にこの実験で生成した皮膜の生成電圧とバリアー層厚さの関係を示す。電解液中の水分量の違いに関係なく、バリアー層の厚さは生成電圧に対して $1.9 \pm 0.1 \text{ nm V}^{-1}$ で増大する。この値はアルミニウムの多孔質アノード酸化皮膜におけるバリアー層では約 1.0 nm V^{-1} であることから[4]、鉄のアノード酸化皮膜のバリアー層が支持できる電場強度は、アルミナ皮膜の $1/2$ 程度に小さくなっている。一方、セルサイズの電圧依存性は鉄のアノード酸化皮膜においてはあまり見られなかった。水分量 1.5 mol dm^{-3} の電解液中において生成電圧 14 V で生成した皮膜のセルサイズは $54 \pm 3 \text{ nm}$ であったが、水分量を 0.1 mol dm^{-3} まで減少させ、生成電圧 150 V で生成したアノード酸化皮膜では、 $120 \pm 15 \text{ nm}$ にとどまった。このように生成電圧を約 10 倍上昇させても、セルサイズは 2 倍程度の増大にとどまる。一般にアルミニウムの多孔質アノード酸化膜のセルサイズは 2.5 nm V^{-1} の関係で生成電圧に対して直線的に増大することが知られている[4]。今回の鉄の多孔質アノード酸化皮膜の場合に

は電圧とセルサイズに直線関係はみられない。この原因としては、水分量 0.1 および 0.3 mol dm^{-3} の電解液中のアノード酸化において、生成電圧は上昇の途中であったことが考えられる。すなわち皮膜の成長が定常状態でないため、セルサイズの生成電圧依存性が現れなかった可能性がある。このセルサイズの生成電圧依存性は、第3章にてさらに検討する。

2.4.3 フッ化物の分布

XPS および GDOES の分析結果より、この系で生成する鉄のアノード酸化皮膜はフッ化物を含んでいることがわかった。Fig.2-10 の GDOES 深さ方向分析から、皮膜全体のフッ化物濃度は電解液中の水分量にあまり依存しないことがわかる。ただし、フッ化物イオンの深さ方向分布に関しては、水分量 0.3 mol dm^{-3} 以下の電解液中において生成電圧が 100 V 以上に達した試料では、金属/皮膜界面付近にフッ化物濃縮層が現れる。このフッ化物濃縮は、バリエー層内部を移動するフッ化物イオンが酸化物イオンよりも高速で内部を移動することにより生成したと考えられる。実際に、アモルファスチタニアアノード酸化膜中において、フッ化物イオンは酸素イオンの約2倍の速度で移動することが確認されている[5]-[7]。一方、Fig. 2-10 d のように水分量が高く、生成電圧が 35 V 以下で定常となる条件においては、このようなフッ化物濃縮層は見られなかった。

このようなフッ化物濃縮層の有無は、アノード酸化皮膜の生成メカニズムの違いに起因していると考えられる。アルミニウム上に生成する典型的な多孔質アノード酸化皮膜には、ふたつの皮膜生成機構が提案されている。ひとつは電場加速溶解モデルで、もうひとつは電場加速粘性流動モデルである[8]－[13]。電場加速溶解モデルでは、バリエー層内部を移動した酸化物イオンが、金属/皮膜界面に到達して金属素地と反応し、酸化物を生成する皮膜生成反応と、ポア底部において高電場によりアルミニウムイオンが酸化物より排出され、アルミナの溶解が促進される電場加速溶解反応が同時に進行する。これら皮膜の皮膜生成反応と電場加速溶解反応がつりあうことによって、バリエー層厚さが一定に保たれた状態で多孔質構造の皮膜が成長する。もうひとつの電場加速粘性流動モデルでは、ポア底部の酸化物生成により生じた圧縮応力のため、酸化物のポア底部からポア壁方向への粘性流動が生じる。

Fig. 2-13 にこれら二つの生成機構を鉄のアノード酸化皮膜に適用した場合のモデル図を示す。電場加速溶解モデルが支配的であるならば、フッ化物イオンの速い内方移動のため、アノード酸化時間の経過とともに、金属/皮膜界面に到達したフッ化物イオンが濃縮していき、フッ化物濃縮層が形成される(Fig. 2-13 a)。一方、電場加速粘性流動モデルでは、ポア底部からポア壁方向への粘性流動のため、フッ化物イオンはポア底部から押し流され、アノード酸化時間の経過にともなうフッ化物濃縮層の形成は抑制されることが考えられる(Fig. 2-13 b)。

フッ化物濃縮層が現れる水分量 0.3 mol dm^{-3} 以下の条件の皮膜において、バリエー層

の厚さはセルサイズに対して非常に厚く、ポア底部の形状は粘性流動に対して不利な形態となっている。このことは電場加速溶解モデルが支配的である可能性を示している。

以上のように、電解液中の水分量の減少、またはそれに伴う生成電圧の上昇によって、金属/皮膜界面においてフッ化物濃縮層が生成する。

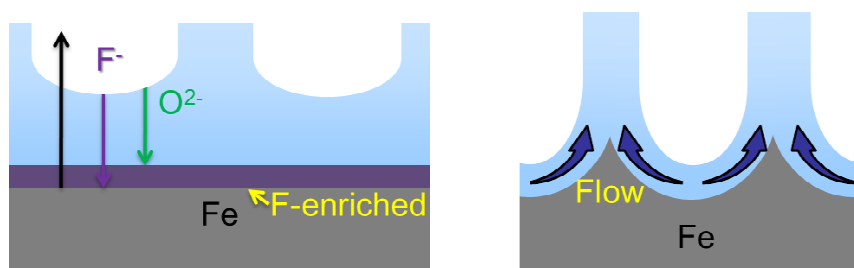


Fig. 2-13 Schematic illustration showing the formation of porous anodic films on iron based on (a) field-assisted dissolution and (b) field-assisted plastic flow models.

2.5 まとめ

本章では、マグネトロンスパッタ法を用いて作製した鉄薄膜を異なる水分量のフッ化物含有エチレングリコール電解液中にて定電流アノード酸化した。アノード酸化初期の多孔質アノード酸化皮膜の生成挙動に関して、次のようなことを明らかにした。

- ・ 定電流密度 50 A m^{-2} のアノード酸化において、電解液中の水分量を低減することで、皮膜成長速度の増大が見られた。これは水分量の低い電解液中では、ガス発生の起点となるバリエー層中の微結晶の生成が抑制され、皮膜生成の電流効率が上昇するためと考えられる。
- ・ 定電流アノード酸化時の電圧－時間曲線は、電解液中の水分量 0.3 mol dm^{-3} から 0.5 mol dm^{-3} の間で大きく変化する。水分量 0.5 mol dm^{-3} 以上では電圧は初期に上昇した後、定常となる。一方、水分量 0.3 mol dm^{-3} 以下では、水分量の減少とともに成長速度は大きく上昇する。それと同時に、生成電圧も定常となることなく上昇を続け、 150 V 以上にまで達する。
- ・ 水分量を 0.3 mol dm^{-3} 以下まで減少させた皮膜は、金属/皮膜界面付近においてフッ化物濃縮層を有する。このフッ化物濃縮層の有無は、アノード酸化皮膜の生成メカニズムの違いに起因していると考えられる。

参考文献

- [1] S. P. Albu, A. Ghicov and P. Schmuki, *Phys. Status Solid. Rapid Res. Let.* 3, 64 (2009)
- [2] K. Asami and K. Hashimoto, *Corros. Sci.*, 17, 559 (1977)
- [3] M. Kasrai and D. S. Urch, *J. Chem. Soc., Faraday. Trans.*, 2, 75, 1522 (2010)
- [4] J. P. O'Sullivan and G. C. Wood, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 317, 511 (1970).
- [5] J. P. S. Pringle, *Electrochim. Acta*, 25, 1423 (1980)
- [6] L. Young, D. J. Smith, *J. Electrochem. Soc.*, 126, 765 (1979)
- [7] K. Shimizu, K. Kobayashi, G. E. Thompson, P. Skeldon, G. C. Wood, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 418 (1997)
- [8] S. J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G. E. Thompson, H. Habazaki, *Electrochim. Acta*, 52, 681 (2006)
- [9] S. J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G. E. Thompson, H. Habakaki, *Appl. Surf. Sci.*, 254, 1534 (2007)
- [10] S. J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G. E. Thompson, H. Habazaki, *Corrosi. Sci.*, 49, 3772 (2007)
- [11] S. J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G. E. Thompson, T. Hashimoto, H. Habazaki, *J. Electrochem. Soc.*, 154, C540 (2007)
- [12] J. E. Houser, K. R. Hebert, *Phys. Status Solidi A*, 205, 2396 (2008)
- [13] J. E. Houser, K. R. Hebert, *Nat. Mater.*, 8, 415 (2009)

電流 10 mA で Pt を 1.5 min 間スパッタ堆積した。断面の観察は、裏面をカッターナイフにより傷つけた試料を液体窒素中に浸漬させ 1 時間以上冷却した後破断し、破断面を観察した。

また、一部の試料については、Al 基板上に成膜した鉄金属膜をアノード酸化した後、ウルトラミクロトーム法により試料を超薄切片に加工し、透過型電子顕微鏡(TEM, JEOL JEM2000FX)を用いて詳細な観察を行った。試料の超薄切片化の手順は、2.2.3 節に記載のとおりである。

アノード酸化皮膜中に存在する相の同定は、X 線回折装置(RIGAKU RINT 2200)を用いた。

またアノード酸化試料の深さ方向元素分析は、マークス型高周波グロー放電発光表面分析装置 (GDOES, HORIBA Jobin Yvon 5000 RF)を用いて行った。それぞれの分析法の詳細は 2.2.3 節と同一である。

3.3 結果

3.3.1 電解液中の水分量が皮膜成長に及ぼす影響

Fig. 3-1 に $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{F}$ および $0.3\text{--}3.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$ を含むエチレングリコール電解液中において、定電流密度 50 A m^{-2} で 1800 s 間、高純度鉄板のアノード酸化を行った際の電圧－時間曲線を示す。電流印加後、アノード酸化初期では電圧は上昇していき、その後、水分量 0.5 mol dm^{-3} 以上の電解液中においては 300 s 以降に 10 -35V 程度で定常となる。この定常となる電圧は水分量の減少に従って増大する。電流印加後、1800 s が経過しても、この定常電圧は保持される。以上の挙動は、第 2 章で示したスパッタ鉄薄膜の挙動とはほぼ一致する。

一方、水分量 0.3 mol dm^{-3} の電解液中では 300 s 以降も電圧は上昇を続ける。この電圧上昇はスパッタ鉄薄膜と比較して緩やかであるが、150 V 以上まで電圧上昇が続く現象は同一である。この電解液中でも、約 140 V まで上昇した後、電圧上昇速度は次第に低下していき、アノード酸化時間 1100 s で 190 V に到達して以降、電圧は若干低下し、1800 s の時点で 180 V であった。

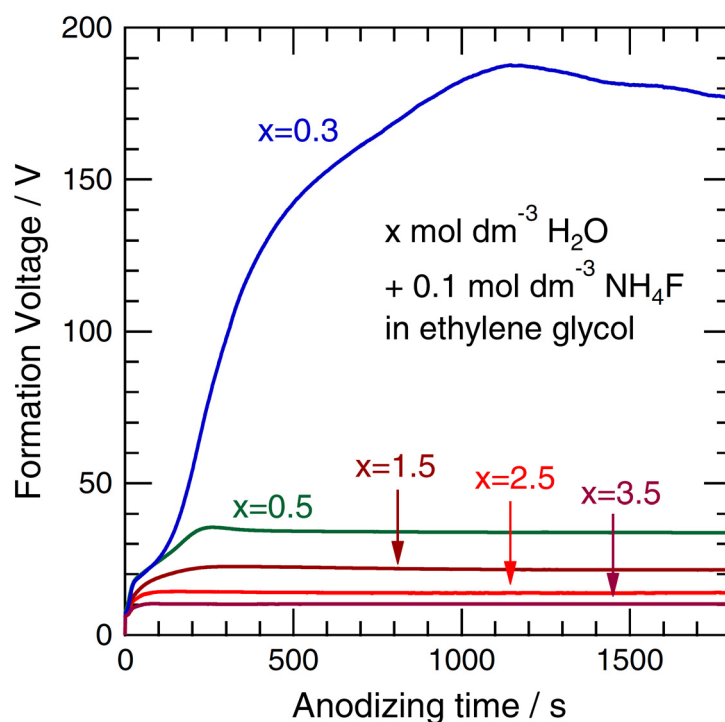


Fig. 3-1 Voltage-time responses of iron during anodizing at a constant current density of 50 A m^{-2} in ethylene glycol electrolyte containing $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{F}$ and various concentrations of water at 293 K.

Fig. 3-2 にアノード酸化前および水分量 0.5 と 0.3 mol dm^{-3} の電解液中でアノード酸化した鉄板表面の光学顕微鏡像を示す。Fig. 3-2 a に示すアノード酸化前の基板表面は比較的平滑である。水分量 0.5 mol dm^{-3} 以上の電解液中でアノード酸化した試料もほぼ同じ表面形状を示している。一方、水分量 0.3 mol dm^{-3} においては、局所的に皮膜が円形にはがれた部分が存在した(Fig. 3-2 c, 矢印部)。この円形剥離部の中心には白い痕がみられた。

この円形剥離部の中心の表面 SEM 像を Fig. 3-3 に示す。円形痕は皮膜が割れて剥がれ落ちたような形状になっていた(Fig. 3-3a)。その中心を拡大した図が Fig. 3-3b である。中心は皮膜が剥離しており、高純度鉄基板表面にできたと思われるディンプル構造がはっきりと見られる。中心部ほどディンプル構造の凹凸がはっきり見え、そのセルサイズは約 $200\text{--}500 \text{ nm}$ であった(Fig. 3-3c)。それより外部において、セルサイズは約 $100\text{--}300 \text{ nm}$ 程度と中心部と比べて小さく、ディンプルのつきかたもゆるやかであった。一般にセルサイズは生成電圧の上昇にしたがって大きくなっていった。第2章において、同じ水分量 0.3 mol dm^{-3} の条件で生成した皮膜の酸化物／金属界面では(Fig. 2-3 c), このようなディンプル構造は確認できなかった。したがって Fig. 3-3 の皮膜でも、健全部において、ディンプル構造は出来ていないはずであるが、そのような条件であっても、この円形の欠陥部ではディンプル構造が生成する。

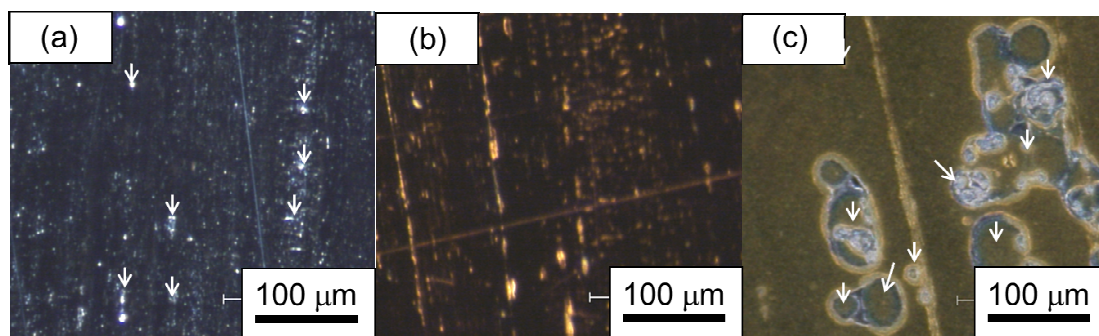


Fig. 3-2 Optical images of the iron (a) as-received and anodized in an ethylene glycol electrolyte containing (b) 0.5 mol dm^{-3} and (c) 0.3 mol dm^{-3} water and 0.1 mol dm^{-3} NH_4F at a constant current density of 50 A m^{-2} for 1800 s.

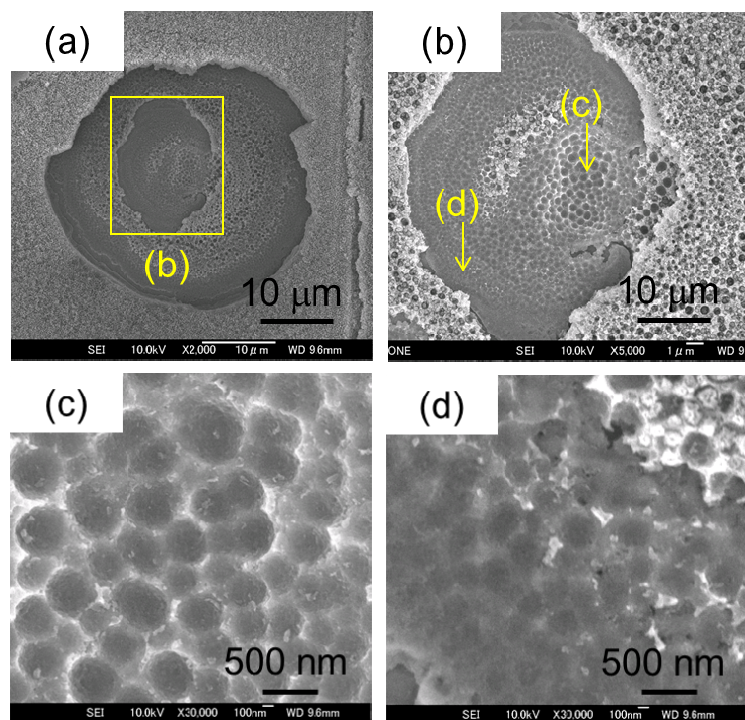


Fig. 3-3 Scanning electron micrographs of surfaces of the iron anodized at a constant current density of 50 A m^{-2} in an ethylene glycol electrolyte containing 0.1 mol dm^{-3} NH_4F and 0.3 mol dm^{-3} water at 293 K for 1800 s. (a) circle pit, (b) inner part of the pit, (c, d) local parts of inner pit.

異なる水分量でアノード酸化を 1800 s 行った鉄試料の表面 SEM 像を Fig. 3-4 に示す。 $0.3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$ の皮膜においては、円形痕以外の場所の表面を示す。水分量 0.3 mol dm^{-3} および 0.5 mol dm^{-3} の電解液中では皮膜表面のポアは圧延痕にそって整列し、比較的平滑である。このように、皮膜表面に圧延痕がみられることから、皮膜はそれほど化学溶解をうけていないことがわかる。一方、電解液中の水分量 2.5 mol dm^{-3} では、皮膜

表面は凹凸にとんだ構造になっており、化学溶解が進んでいることがわかる。さらに水分量を 3.5 mol dm^{-3} 以上に増加させると、皮膜表面に(d) のような直径 $3\text{--}4 \mu\text{m}$ ほどの局所的なピットが生じるようになる。

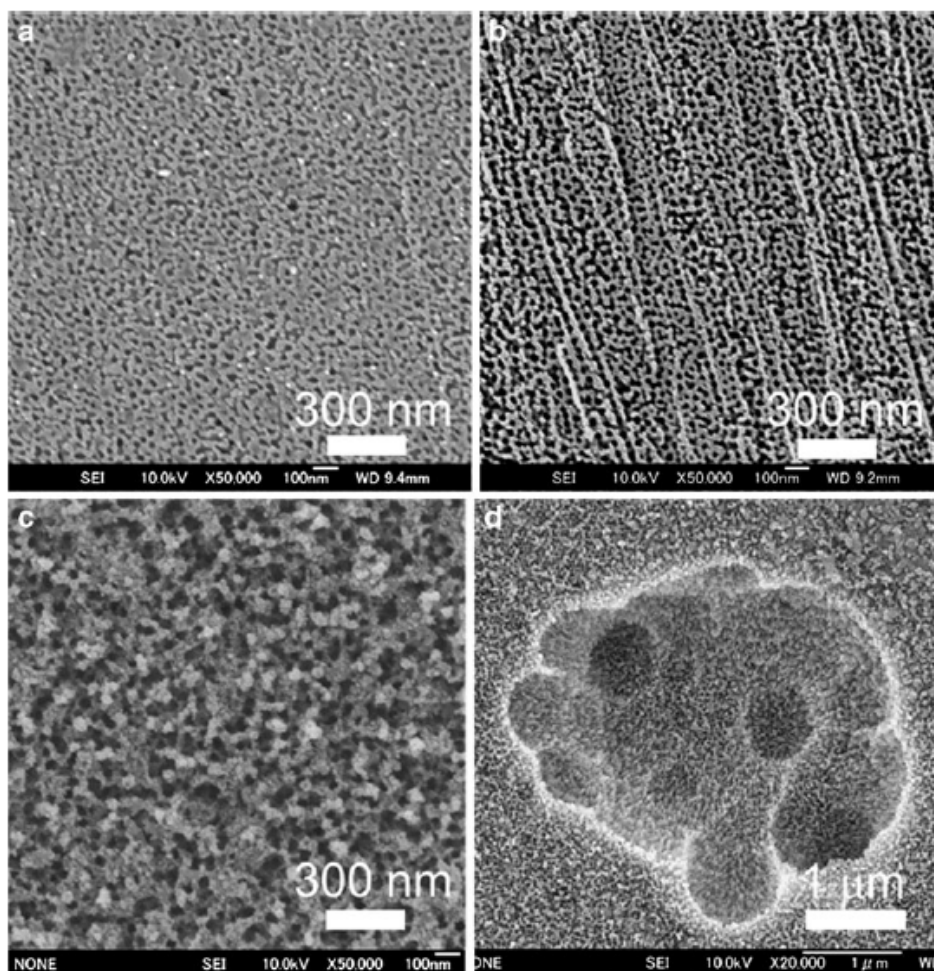


Fig. 3-4 Scanning electron micrographs of surfaces of the iron anodized at a constant current density of 50 A m^{-2} in ethylene glycol electrolytes containing $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{F}$ and (a) 0.3 (b) 0.5 (c) 2.5 and (d) 3.5 mol dm^{-3} water at 293 K for 1800 s .

Fig. 3-5 に各水分量の電解液中で生成したアノード酸化皮膜の断面 SEM 像を示す。皮膜のバリアー層は生成電圧が上昇した $0.3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$ の皮膜においては $350\text{--}400 \text{ nm}$ と厚くなっている (Fig. 3-5 a)。一方で低い電圧で生成した $0.5\text{--}2.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$ の皮膜ではバリアー層は 80 nm 以下と薄かった。(Fig. 3-5 (b), (c)) また皮膜のポア構造は $0.3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$ ではところどころ枝分かれし、かなり不規則であったが、 $0.5\text{--}2.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$ の電解液中では基板から垂直に伸びたシリンダー状の規則的な多孔質構造が得ら

れた (Fig. 3-5 a - c)。3.5 mol dm⁻³ H₂O の電解液中で生成した皮膜についても断面観察を試みたが、皮膜があまり成長せず薄かったため、断面を観察できなかった。

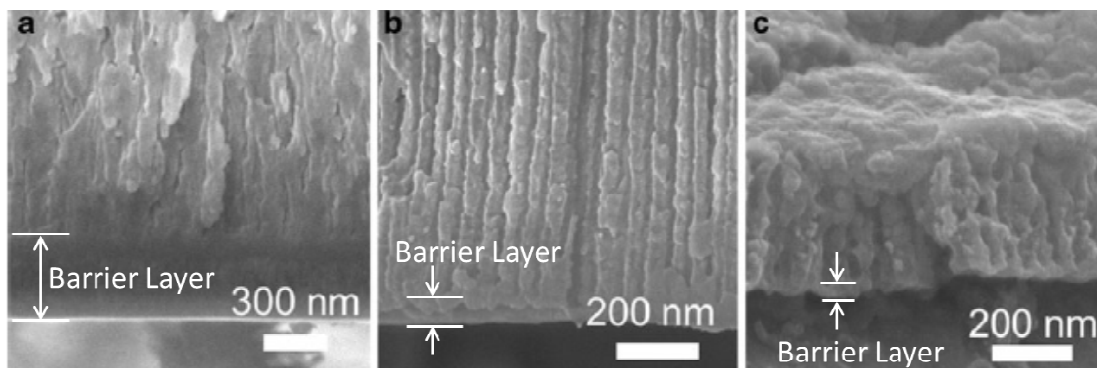


Fig. 3-5 Cross-sectional scanning electron micrographs of the sputter-deposited iron anodized at a constant current density of 50 A m⁻² in an ethylene glycol electrolyte containing 0.1 mol dm⁻³ NH₄F and (a) 0.3, (b) 0.5, and (c) 2.5 mol dm⁻³ water at 293 K for 1800 s.

Fig. 3-6 に各水分量の電解液中で生成した皮膜の膜厚とアノード酸化時間の関係を示す。アノード酸化初期においては、いずれの条件でも皮膜の厚さはアノード酸化時間に比例して増加した。その成長速度は電解液中の水分量が減少するにつれて増加した。これは第2章で明らかにしたように、水分量を減少させることで、ガス発生が抑制されたため、皮膜の生成効率が増加したからと考えられる。

1800 s 以上アノード酸化をすると、0.3 mol dm⁻³ H₂O では Fig. 3-3 で示したような、ピットの生成および皮膜表層の剥離が進行し、均一な皮膜は得られなくなる。水分量 0.5 mol dm⁻³ 以上では、膜厚の増加は次第に緩やかになっていき、やがて皮膜成長は停止する。この皮膜成長の停止までの時間は水分量が少ないほど長い。したがって、水分量 0.5 mol dm⁻³ の電解液中で 5400 s 以上アノード酸化して生成する皮膜の厚さ 7.2 μm が最大の膜厚である。この皮膜成長の停止は長時間のアノード酸化中に、皮膜が電解液からの化学溶解を受け、皮膜表面側の酸化皮膜が消失することが原因である。この化学溶解による表面側での膜厚減少と、素地/皮膜界面での皮膜生成がつり合い、皮膜成長は定常となる。水分量 0.5 mol dm⁻³ の電解液中で生成する皮膜表面のポア径は 1800 s の時点では 30 nm 程度であるが (Fig. 3-4 b)、皮膜成長が定常となるアノード酸化時間 7200 s の時点では、Fig. 3-7a に示すように 65 nm 程度にまで増大している。また断面 SEM 像からも、長時間電解液にさらされている皮膜表面側では、化学溶解によりポア壁が薄くなり、表面の凹凸も激しくなっている様子が確認された (Fig. 3-7 b)。一方で、皮膜底部においては、表面と比較して、ポア壁は厚くなっている。

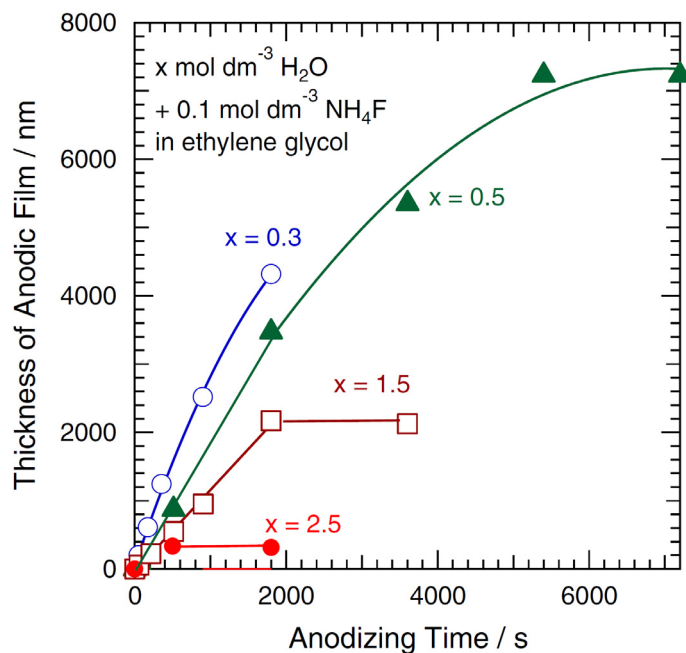


Fig. 3-6 Change in the thickness of the anodic films with anodizing time during anodizing of iron at a constant current density of 50 A m^{-2} in ethylene glycol electrolytes containing $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{F}$ and various concentrations of H_2O at 293 K.

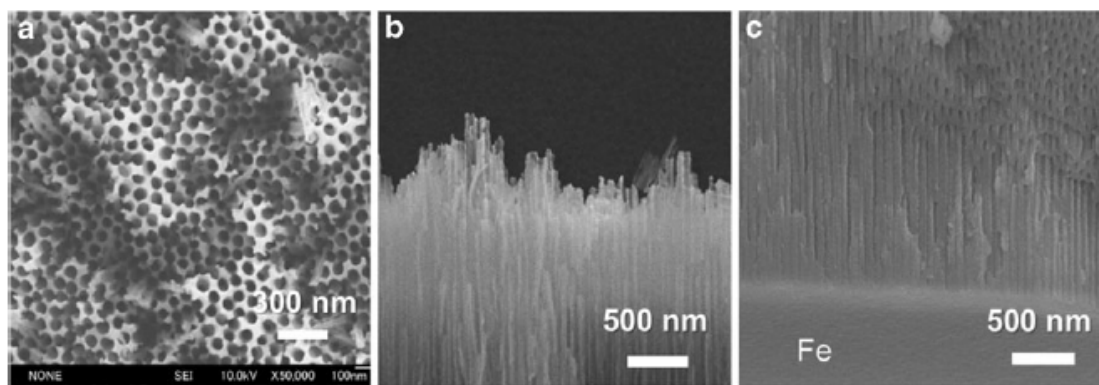


Fig. 3-7 Scanning electron micrographs of surfaces of the sputter-deposited iron anodized at a constant current density of 50 A m^{-2} in an ethylene glycol electrolyte containing $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{F}$ and 1.5 mol dm^{-3} water at 293 K for (a) 50 s, (b) 200 s, (c) 500 s, and (d) 900 s.

Fig. 3-8 (a) は水分量 0.3 mol dm^{-3} の電解液中でアノード酸化した試料のGDOES 深さ方向組成分析の結果である。フッ素、水素、炭素および酸素が皮膜全体に分布している。GDOES深さ方向分析では、金属/皮膜界面付近のフッ素強度の減少は酸素強度の減少よりも遅れて現れている。したがってフッ化物は皮膜の素地界面付近に濃縮していることがわかる。こ

の濃縮層は第2章にて示したとおり、電解液中の水分量を 0.3 mol dm^{-3} 以下まで減少させ、生成電圧が 100 V 以上にまで上昇するような条件下で確認された。また、GDOESの結果から、水分量を変化させても、皮膜中の鉄、酸素およびフッ素の相対強度比はほとんど変わらないということがわかった。一方で炭素の相対強度は、水分量の変化にともない変化していることが確認できた。Fig. 3-8 b に炭素の鉄に対する相対強度比を電解液中の水分量に対してプロットした図を示す。水分量が低い場合、皮膜内部への炭素種の混入は促進されている。これは電解液中の水分量が少ない場合、アノード酸化膜生成の酸素源となる H_2O のポア底部への供給が抑制され、代わりに有機電解液が酸化され生成したアニオンが混入したと考えられる。

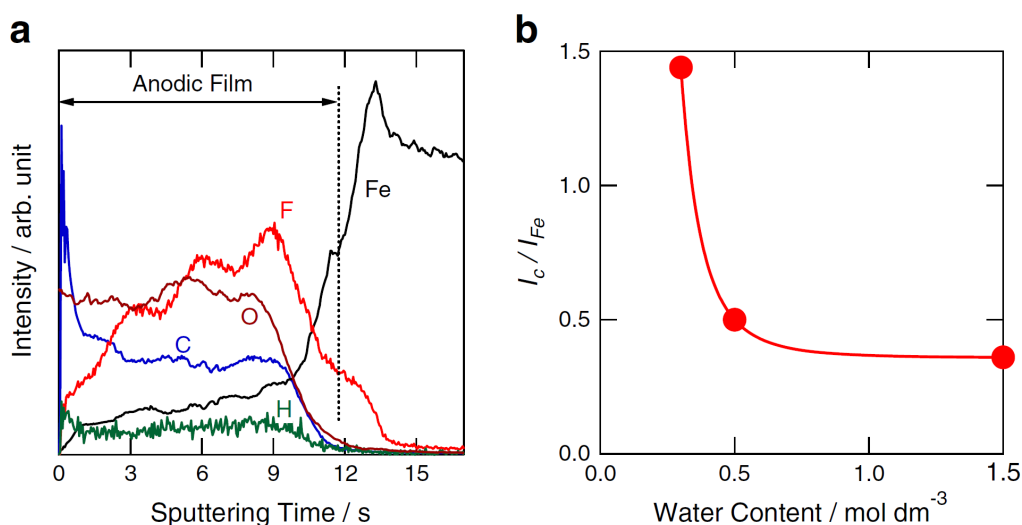


Fig. 3-8 (a) GDOES depth profile of the anodic film formed on iron at a constant current density of 50 A m^{-2} in ethylene glycol electrolyte containing $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{F}$ and $0.3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$ at 293 K for 250 s and (b) the intensity of carbon relative to that of iron in the anodic films as a function of H_2O concentration in electrolyte.

3.3.2 電流密度の影響

Fig. 3-1 に示したように、電流密度 50 A m^{-2} で水分量 0.3 mol dm^{-3} の電解液中でアノード酸化を行った場合、電圧は大きく上昇し、 180 V 以上にまで達する。一般に定電流アノード酸化において、このような電圧上昇は電流密度を上昇させた場合に起こるため、皮膜の生成電圧に及ぼす電流密度の影響を調べた。Fig. 3-9 に水分量 0.3 mol dm^{-3} の電解液中、異なる電流密度で定電流アノード酸化を行った際の電圧－時間曲線を示す。 50 A m^{-2} でアノード酸化をした場合、電圧は最大で 190 V 程度まで上昇するが、電流密度を減少させると、電圧上昇が次第に抑制されていき、 10 および 20 A m^{-2} でアノード酸化を行った場合は、電圧はそれぞれ 16 および 34 V に達した後に定常となった。これらの電圧はそれぞれ水分量 2.5 および 0.5 mol dm^{-3} の電解液中において定電流密度 50 A m^{-2} でアノード酸化を行った場合の挙動と類似している。したがって、生成電圧は電解液中の水分量だけでなく、電流密度によっても制御可能である。

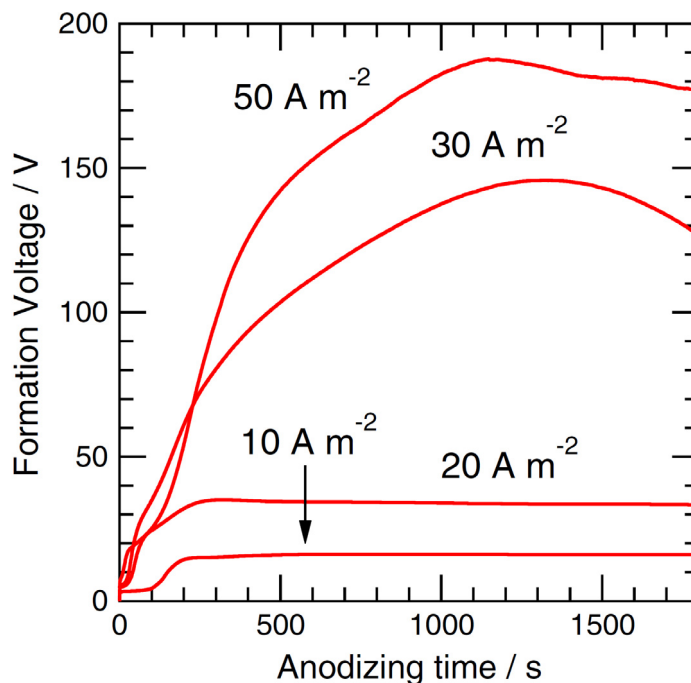


Fig. 3-9 Voltage-time responses of the iron specimen during anodizing at several current densities in ethylene glycol electrolyte containing $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{F}$ and $0.3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$ at 293 K.

水分量 0.3 mol dm^{-3} の電解液中, 定電流密度 20 A m^{-2} で 625 s アノード酸化することで生成した皮膜の断面 SEM および TEM 像を Fig. 3-10 に示す。Fig. 3-10 a の断面 SEM 像から, Fig. 3-5 b で示した水分量 0.5 mol dm^{-3} の電解液中, 50 A m^{-2} でアノード酸化し生成した皮膜と同様のシリンダー状のポアが, 比較的規則化した状態で素地側から皮膜表面側へと発達している。この皮膜の膜厚は 660 nm であった。

Fig. 3-10 b に, 水分量 0.3 mol dm^{-3} を含む電解液中において, 電流密度 20 A m^{-2} で 625 s 間, アノード酸化を行い生成した皮膜の断面 TEM 像を示す。おそらくウルトラミクロトーム法による観察試料の作製過程において, 皮膜が損傷してしまったため, アノード酸化皮膜の膜厚は SEM で確認したものより薄く, 350 nm 程度であった。皮膜の制限視野電子線回折像からは, ハローパターンが得られ, アモルファス構造の皮膜であることがわかる。この結果は, 第2章において示した同じ水分量の電解液で 50 A m^{-2} でアノード酸化を行った場合と一致する。

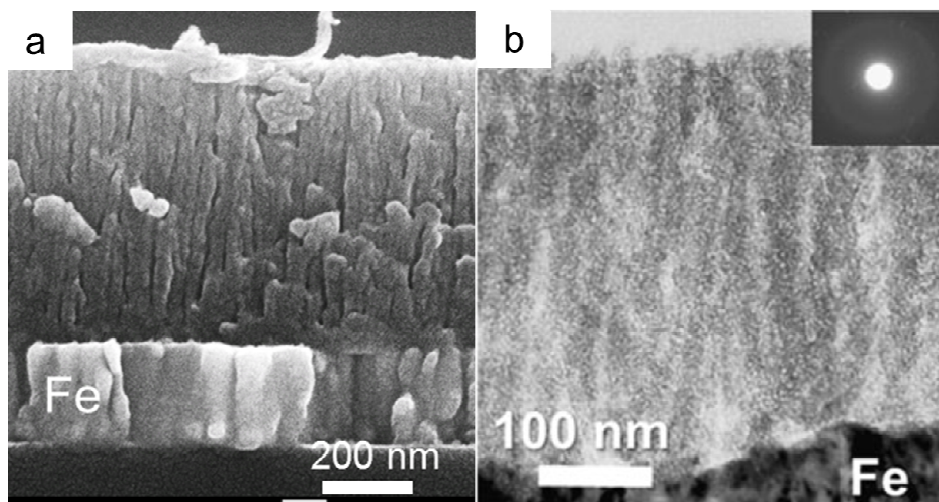


Fig. 3-10 Cross-sectional (a) scanning electron micrograph and (b) transmission electron micrograph of the iron specimen anodized for 625 s at a constant current density of 20 A m^{-2} in ethylene glycol electrolyte containing $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{F}$ and $0.3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$ at 293 K.

ナノ結晶生成の抑制が水分量の変化に由来するものであるならば、アノード酸化皮膜の成長速度も、電解液中の水分量に依存するはずである。

0.3 および $1.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$ の電解液中において、異なる電流密度で生成したアノード酸化皮膜の膜厚を電気量に対してプロットしたものを Fig. 3-11 に示す。Fig. 3-6 でも述べたとおり、アノード酸化皮膜はある程度アノード酸化時間が経過すると、素地/皮膜界面での皮膜生成と化学溶解による膜厚の減少が釣り合い、膜厚の成長が見かけ上停止するが、Fig. 3-11 においては、膜厚が見かけ上成長を停止する前の点のみをプロットしている。アノード酸化時の電流密度および電圧-時間曲線の挙動の違いにかかわらず、膜厚は電気量に対して直線的に増加する。一方電解液中の水分量を増加させると、膜厚-電気量の直線の傾き、すなわち皮膜成生の電気量効率は低下する。これらのことから、皮膜の成長率は、電解液中の水分量に依存し、電流密度には依存しないといえる。

以上の結果から、規則的な皮膜を電流効率よく厚く生成させるには、電圧をある程度低く抑えた上で、電解液中の水分量を減少させる必要があると考えられる。

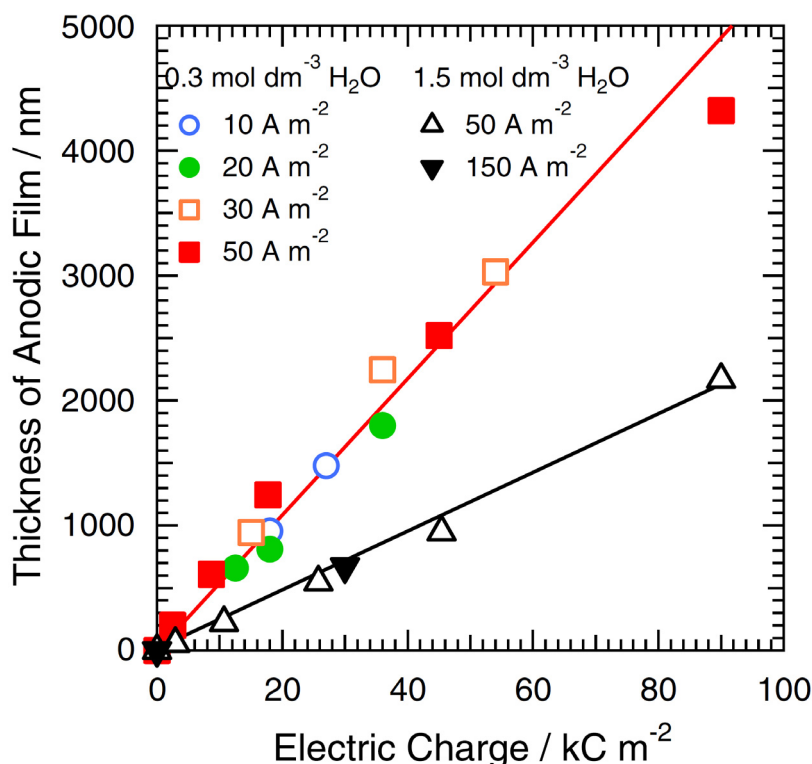


Fig. 3-11 Change in the thickness of the anodic films as a function of the electric charge passed during anodizing of iron at several current densities in the electrolytes containing $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{NH}_4\text{F}$ and 0.3 or $1.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_2\text{O}$ at 293 K .

水分量 0.3 mol dm^{-3} を含む電解液中において異なる電流密度でアノード酸化を行った試料について GDOES による深さ方向の組成分析を行った。得られたプロファイルはすべて Fig. 3-8 a と類似していた。しかしながら、その炭素の強度は電流密度に依存した。Fig. 3-12 a に GDOES から得られた皮膜中における炭素の鉄に対する相対強度と、電流密度の関係を示す。炭素の相対強度は、電流密度の上昇にしたがって、はっきりと増大していった。高い電流密度の条件では、単位時間あたりに生成する皮膜厚さは増加するので、ポア底部において、単位時間あたりにアノード酸化により消費される水分量も増加し、水分濃度が低下するはずである。したがって、炭素種のアノード酸化膜中への取り込みは、電解液中の水分量を低下させた場合と同様に、促進されるものと考えられる。

炭素の相対強度を最終生成電圧に対してプロットした図を Fig. 3-12 b に示す。この図において、水分量を変化させ、定電流密度 50 A m^{-2} でアノード酸化を行った皮膜の相対強度比は、塗りつぶしの赤い点で示す。また Fig. 3-12 a で得られた結果は白抜き青の正方形の点で示す。両方の場合で、炭素の相対強度比は生成電圧の上昇にともなって増加しており、また、同じ生成電圧における相対強度比も近い値となっている。一方で、皮膜成長の電気量効率率は生成電圧には依存しない (Fig. 3-9, 3-11)。したがって皮膜中へ

の炭素種の取り込みは、皮膜成長の電気量効率には影響を与えない。アノード酸化皮膜の結晶性は皮膜成長の電気量効率に強く影響を与えることから、皮膜成長の電気量効率と炭素種の取り込み量との相関関係の無さは、炭素種の取り込みがアノード酸化皮膜中のナノ結晶の抑制に、あまり寄与していないということを示している。

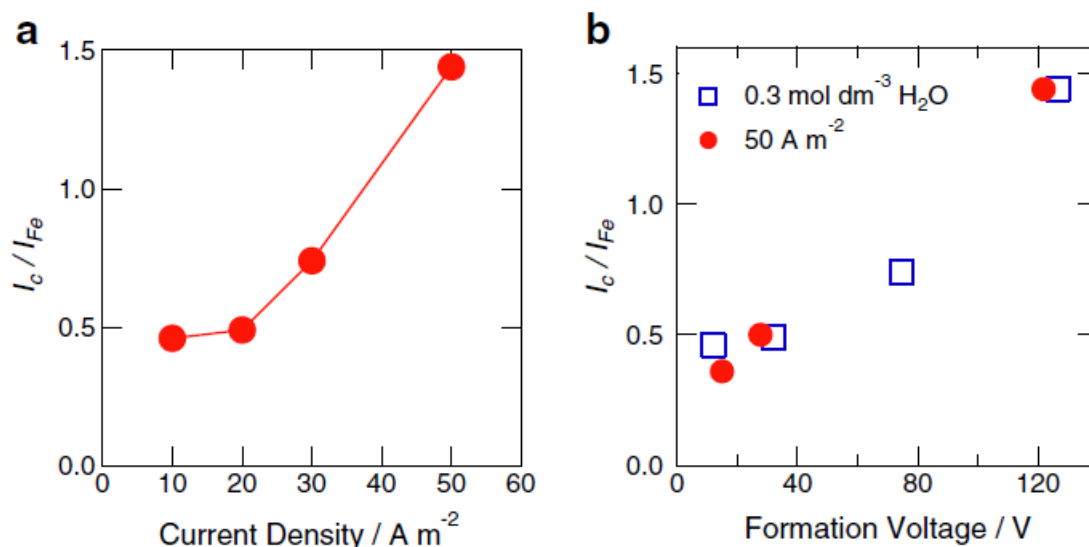


Fig. 3-12 a The GDOES intensity of carbon relative to that of iron in the anodic films formed in the electrolyte containing $0.1\ mol\ dm^{-3}\ NH_4F$ and $0.3\ mol\ dm^{-3}\ H_2O$ (a) a function of current density and (b) as a function of formation voltage. In (b), the data of the anodic films formed at $50\ A\ m^{-2}$ in the electrolytes containing various H_2O concentrations are also included.

3.3.3 電解液温度の影響

Fig. 3-13 に異なる温度の水分量 $0.5\ mol\ dm^{-3}$ の電解液中において、定電流密度 $50\ A\ m^{-2}$ で $1800\ s$ 間アノード酸化を行った際の電圧—時間曲線を示す。浴温 $283\ K$ において、生成電圧は徐々に上昇していき、約 $250\ V$ にまで到達する。一方、浴温 $293\ K$ 以上では、生成電圧は $300\ s$ 以降定常となった。

Fig. 3-14 に皮膜断面の SEM 像を示す。浴温 $283\ K$ において、ポア形態は生成電圧の上昇によって不規則となっている (Fig. 3-14 a)。 $293\ K$ では、電圧が $35\ V$ で定常となるため、規則的なシリンダー状のポア構造が形成し (Fig. 3-14 b)、 $303\ K$ では生成電圧の低下に伴い、セル構造がより微細なものとなっている (Fig. 3-14 c)。

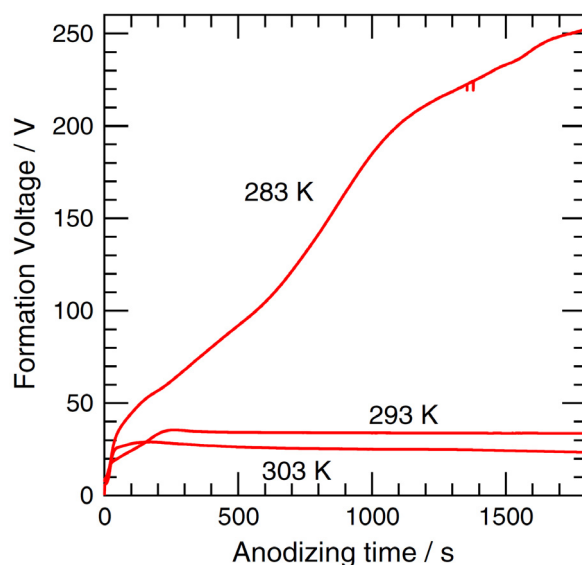


Fig. 3-13 Voltage–time responses of the iron specimen during anodizing at a constant current density of 50 A m^{-2} in ethylene glycol electrolyte containing $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{F}$ and $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$ at three different temperatures.

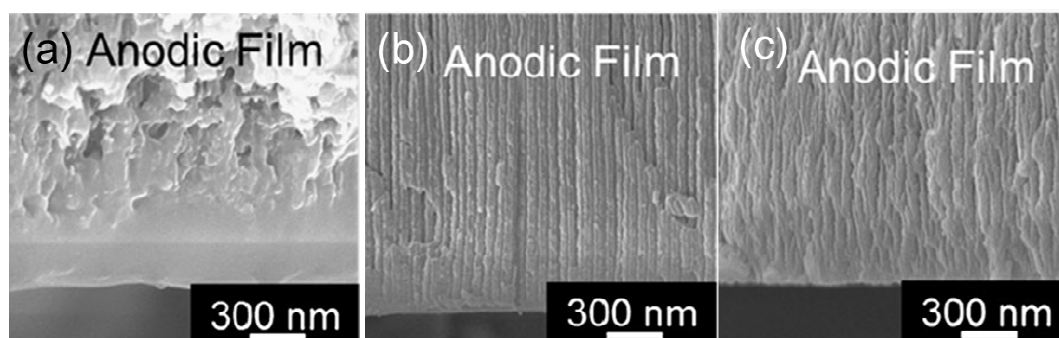


Fig. 3-14 Cross-sectional scanning electron micrographs of the anodic films formed on iron at a constant current density of 50 A m^{-2} in ethylene glycol electrolytes containing $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{F}$ and $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$ at a 283 K, b 293 K and c 303 K for 1.8 ks.

3.4 考察

第2章において、生成電圧は電解液中の水分量によって大きく変わることを示した。定電流密度 50 A m^{-2} でアノード酸化を行った場合、水分量を 0.3 mol dm^{-3} 以下にすると、生成電圧は 150 V を超えて上昇する。このとき、不規則なポア構造が形成される。本章において、電流密度および浴温を制御することでも生成電圧は制御可能であることを示した。その際、水分量が 0.3 mol dm^{-3} 以下であっても、生成電圧を 50 V 以下に制御することで、比較的規則化した多孔質構造が得られる。

定電流アノード酸化において、第2章で述べたとおり、皮膜の成長速度は電解液中の水分量を減少させることで増大する。これは低水分量においてガス発生反応が抑制されることに起因する。本章では、水分量を減少させることで皮膜の化学溶解も抑制できることを示した。アノード酸化初期では、皮膜厚さはアノード酸化時間とともに直線的に増大する。しかしながら一定時間が経過すると、化学溶解によって膜厚の成長速度は減少していき、やがて膜厚は定常となる。この定常的な膜厚は水分量の低下に従って増大していき、水分量 2.5 mol dm^{-3} の約 $0.3 \text{ }\mu\text{m}$ から 0.5 mol dm^{-3} では約 $7 \text{ }\mu\text{m}$ にもなる。

電流密度および電解液の温度に関係なく、アノード酸化皮膜の形態は主に生成電圧によって制御できる。生成電圧が100 Vをこえると、不規則なポア構造が形成されるが、一方で生成電圧50 V 以下では、シリンダー状の規則的なポア構造が発達する。酸性水溶液中におけるアルミニウムのアノード酸化では、高規則化したポア構造は特定の生成電圧において得られることが一般に知られている。例えば硫酸中においては25 V[2]、シュウ酸中においては40 V[3]、リン酸中では195 V[4]でハニカム状の規則的なアルミナ多孔質皮膜が得られる。本研究では、本有機電解液中において、30から50 Vの間で規則的な多孔質アノード酸化皮膜が得られることを示した。多孔質アノード酸化皮膜の自己規則化のメカニズムは、未だに解明されていないが、第2章でも述べた電場加速粘性流動モデルをはじめとして、いくつかの生成モデルが提案されている[5- 8]。

酸性水溶液中で生成するアルミニウムのアノード酸化皮膜の場合、セルサイズは生成電圧に対して直線的に増大する[9, 10]。今回の純鉄上のアノード酸化において、水分量 0.3 mol dm^{-3} および 1.5 mol dm^{-3} の電解液中において、異なる電流密度と電解液温度で生成した皮膜のセルサイズを生成電圧に対してプロットした図をFig. 3-15 に示す。セルサイズは断面SEM像の皮膜ポア底部より求めた。各々の電解液中において、セルサイズは生成電圧の上昇に対して、はっきりと直線的に増大している。しかしながら、セルサイズは水分量に対しても依存性がみられる。水分量 1.5 mol dm^{-3} の電解液中において、アノード酸化皮膜はアモルファスの皮膜内部にナノ結晶を含んでいる。それに対して、水分量 0.3 mol dm^{-3} ではアモルファス構造のみの皮膜が得られる(Fig. 3-10 b)。このような皮膜の結晶性の変化が、セルサイズの水分量依存性に寄与しているかもしれない。

炭素種の皮膜内への取り込み量は生成電圧によって制御できる。しかしながら、炭素種の取り込みに影響をおよぼす決定的な要因はポア底部における水の濃度と、バリエー層に加わる電場強度であると考えられる。ポア底部での水濃度はバルクの水の濃度とは異なるはずであるが、電解液中の水分量を減少させれば、ポア底部の水の濃度も減少するはずである。エチレングリコールからの炭素種の取り込みは、ポア底部での水の濃度を低下させることで、促進されるものと思われる。また電解液中の水分量を減少させることで、生成電圧を上昇させることも可能である。したがって、電解液中の水の濃度を減少させると、生成電圧および皮膜中の炭素種の取り込み量の両方が向上する。電流密度を上昇させるとき、ポア底部での皮膜生成により消費される水の消費速度は上昇し、

このとき生成電圧も同時に上昇する。したがって、電流密度を変えた際、正の相関が炭素取り込み量と生成電圧との間に見られる結果となる。電場強度も電流密度とともに増大する。高い電場強度によって、電解液中の化学種のアノード酸化膜中への取り込みが促進されることが、タンタルのアノード酸化の研究において、報告されている[10]。したがって、鉄の多孔質アノード酸化皮膜の場合でも、電流密度の上昇に伴う電場強度の増大が、炭素種の取り込みの促進に寄与している可能性がある。皮膜中に取り込まれた炭素種もまた、バリアー層中の電場強度を変化させうるが、その場合、1 Vあたりに増大するセルサイズもまた、変化するはずである。しかしながら、Fig. 3-15の通り、電圧を変化させても、同じ電解液中ではセルサイズは直線的に増大し、その傾きは一定である。セルサイズはバリアー層の厚さによって制御されているため、したがって皮膜内の炭素種の量はバリアー層内の電場強度に与える影響はほとんどないと考えられる。

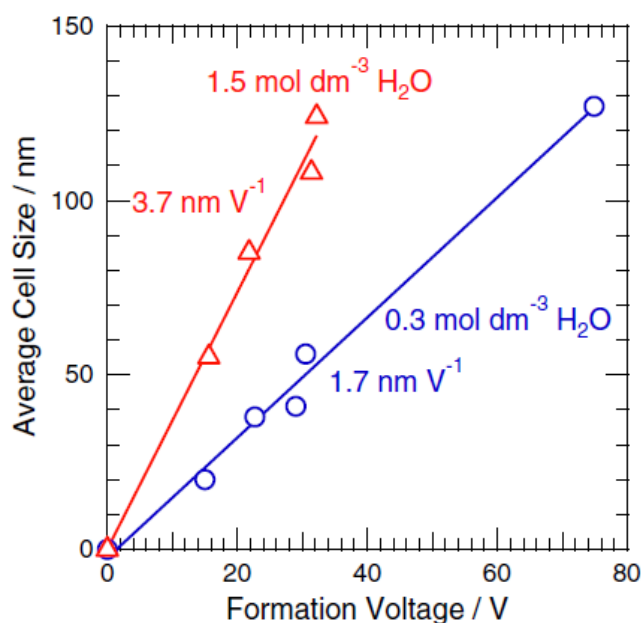


Fig. 3-15 Change in the average cell size of the anodic films formed on iron by galvanostatic anodizing in ethylene glycol electrolytes containing $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{F}$ and 0.3 and $1.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$ at various current densities and temperatures.

3.5 まとめ

第2章では電解液中の水分量の異なる電解液中において、900 s までの比較的短い時間、鉄をアノード酸化し生成したアノード酸化皮膜の生成挙動について調べた。

本章では、第2章で行ったものより長時間の定電流アノード酸化を行い、鉄の多孔質アノード酸化皮膜の生成挙動を調べた。その際、水分量に加えて、電流密度、電解液温度の影響についても検討を行い、次のようなことを明らかにした。

- ・アノード酸化時の生成電圧は、電流密度、浴温およびエチレングリコール中の水分量に大きく依存する。しかしながらその形態は、他のアノード酸化条件によらず、主に生成電圧により制御される。電圧 50V 以下では、比較的規則的なポア構造の皮膜が得られる。
- ・アノード酸化時の皮膜の化学溶解の速度は、電解液中の水分量を増加させることで増大する。電解液中の水分量を低下させることで、化学溶解の抑制と皮膜成長速度の向上が達成されるので、水分量 0.5 mol dm^{-3} の電解液中でアノード酸化を行うと、膜厚約 $7 \mu\text{m}$ の皮膜が得られる。
- ・アノード酸化皮膜のセルサイズは、アノード酸化アルミナと同様に、生成電圧に対して直線的に増大する。しかしながら、鉄の場合、セルサイズは電解液中の水分量に対しても依存性を示した。これは水分量の減少によって、皮膜中のナノ結晶の生成が抑制されることと関連していると思われる。
- ・エチレングリコールに由来する炭素種が、アノード酸化中にフッ化物とともに皮膜内部へ取り込まれる。しかしながら、この電圧依存性の炭素種の取り込みは、皮膜成長効率、セルサイズおよびアノード酸化皮膜の結晶性のいずれにも影響を与えない。

参考文献

- [1] H. Habazaki, Y. Oikawa, K. Fushimi, Y. Aoki, K. Shimizu, P. Skeldon, G. E. Thompson *Electrochim Acta*, 54, 946 (2009)
- [2] H. Masuda, F. Hasegawa, S. Ono, *J. of Electrochem. Soc.*, 144, L127 (1997)
- [3] H. Masuda, K. Fukuda, *Science*, 268, 1466 (1995)
- [4] H. Masuda, K. Yada, A. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2, L1340 (1998)
- [5] S.J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki, *Electrochim. Acta* 52, 681 (2006)
- [6] K.S. Napolskii, IV. Roslyakov, AA. Eliseev, DV. Byelov, AV. Petukhov, NA. Grigoryeva, WG. Bouwman, AV. Lukashin, AP. Chumakov, SV. Grigoriev, *J. Phys.Chem. C*, 115, 23726 (2011)
- [7] M. Pashchanka, JJ. Schneider, *J. Mater. Chem.*, 21, 18761 (2011)
- [8] KR, Hebert, SP. Albu, I. Paramasivam, P. Schmuki, *Nat. Mater.*, 11, 162 (2012)
- [9] JP. O’Sullivan, GC. Wood, *Proc. R. Soc. London*, A 317, 511 (1970)
- [10] K. Ebihara, H. Takahashi, M. Nagayama, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn*, 35, 548 (1983)

第4章 炭素鋼上への多孔質アノード酸化皮膜の生成

4.1 緒言

第3章では、高純度鉄基板を用いて、定電流アノード酸化を行い、電流密度、電解液中の水分量および浴温が皮膜の生成挙動に与える影響を調べた。しかしながら、工業的に利用されている鉄系金属材料で、第2、および3章で用いたような高純度な鉄は少なく、最もよく利用されている鉄鋼材料は、炭素を含有する炭素鋼である。これまで用いてきた高純度鉄とは異なり、炭素鋼中には炭素が添加されているほか、製造工程において、マンガンやシリコンといった元素も微量ながら混入する。このような基板中の異種元素は、生成するアノード酸化皮膜の生成挙動および性質にさまざまな影響を及ぼす。鉄系合金のアノード酸化について、Kure らはフッ化物含有エチレングリコール電解液中において、SUS 304 ステンレス鋼上に多孔質アノード酸化皮膜を生成できることを見出し、その皮膜中にはCrやNiといった鉄以外の微量添加元素が取り込まれることを報告している[1]。

炭素鋼上に生成したアノード酸化皮膜については、Rangaraju らが、炭素鋼上に存在するパーライト相上ではフェライト相上よりも、薄く不均一な多孔質皮膜が生成するという報告をしている[2]。しかしながら、Rangaraju らはなぜパーライト相の皮膜の形態がフェライト相上とは異なるのかという、詳細な調査は行っていない。

本章では、工業的に利用されている炭素鋼上にアノード酸化皮膜を形成し、その皮膜の成長過程を観察した。さらに高純度鉄上と、鉄－炭素合金上に生成する皮膜との比較を行い、炭化物合金相が及ぼす皮膜生成挙動への影響を検討した。高純度鉄上と、鉄－炭素合金上に生成するアノード酸化皮膜の生成挙動の比較は、それぞれ純鉄および炭化鉄のみの基板から生成する皮膜を、個々に観察・解析することで行った。本章ではそのための単相の基板を作製する目的で、スパッタ法により純鉄および鉄－炭素合金膜を作製し、アノード酸化の試料として用いた。

4.2 実験方法

4.2.1 鉄および鉄－炭素合金薄膜の作製

本実験のアノード酸化に使用した鉄および合金薄膜は、DC マグネトロンスパッタ装置 (Vacuum Products, SP-2C)を用いてガラス板上に製膜した。成膜する前にガラス板は、第二章2.2.1と同様の方法で脱脂洗浄した。

その後、ガラス基板上に金属薄膜をDC マグネトロンスパッタリング法により作製した。ターゲットとして銅製バックングプレート上に貼り合わせた直径100 mm、厚さ0.7 mmの円盤状の鉄ターゲット(純度99.9%)を用いた。Fe-30 at. % C合金膜の作製に際しては、直径24 mmのカーボンチップを4枚、高純度鉄ターゲット上のエロージョン領域に、対称となるように載せて、

使用した。チャンバー内を 6×10^{-5} Pa 以下まで排気した後、高純度アルゴンガス(純度 99.9995 %以上)を導入し、0.2 ~ 0.3 Pa の圧力に保った。高周波源を用いて 300 W にて逆スパッタリングによって基板のクリーニングを行うと同時に、ターゲットー基板間にシャッターを導入した状態で 5 min のプレススパッタリングによってターゲット表面のクリーニングも行った。クリーニング終了後、高純度鉄膜の成膜では電流 0.5 A, 電圧 480 V, 鉄－炭素合金の成膜では電流 0.5 A, 電圧 500 V の条件で 10 min スパッタリングを行い、ガラス/金属膜基板を作製した。スパッタ終了後 120 min 以上冷却し、チャンバーに窒素を導入して試料を取り出した。このような手順で成膜した鉄－炭素合金の組成を、電子線プローブ微小分析装置(FE-EPMA, JXA-8530F)を用いて分析した結果、その組成は鉄 70 at. %, 炭素 30 at. %であった。

4.2.2 金属板試料の調製

アノード酸化に先立ち、純度 99.99 %, 厚さ 0.3 mm の鉄板(ニラコ製), および 0.213 mass%の炭素を含む炭素鋼を試料として用いた。炭素鋼の成分表を Table 4-1 に示す。鉄および炭素鋼は、粒径 1 μm のアルミナ研磨剤を用いて鏡面研磨した。一部の試料はマーカス型高周波グロー放電発光表面分析装置(GDOES, HORIBA jobin Yvon 5000 RF)を用いて、アルゴン雰囲気下 700 Pa, 交流 13.56 MHz, 出力 40 W で 5 s 間, rf-GD スパッタリングし、表面のさらなる平滑化と清浄化を行った。その後、この前処理を行った試料をアセトン中で 5 min 超音波洗浄した。

Table. 4-1 Composition of the carbon steel used

Element	Fe	C	Si	Mn	P	S
Composition (mass%)	99.204	0.213	0.016	0.550	0.014	0.003

4.2.3 アノード酸化

4.2.1 で成膜したスパッタ金属薄膜および4.2.2で調製した高純度鉄板と炭素鋼板をアノード酸化の試料として用いた。アノード酸化に先立ち、テフロン接着テープを用いて、試料のアノード酸化面積(約 2 cm^2)を規定した。

アノード酸化は、電解液として、0.1 mol dm^{-3} NH_4F (関東化学試薬鹿特級)および 0.5 mol dm^{-3} の Milli-Q 水を含むエチレングリコール (関東化学試薬特級) 溶液を用い、定電流密度 50 A m^{-2} または定電圧 35 V で行った。浴温は恒温槽にて 293K に保持した。アノード酸化は、静止浴中、白金板(2×1.7 cm)を対極とする二電極系電気化学セルにより行った。アノード酸化後は、直ちに電解液から試料を取り出し、エチレングリコール中で洗浄後、さらにアセトン中で 3 min 間、超音波洗浄を行った。その後、すぐに冷風下で乾燥した。

4.2.4 試料の観察・解析

アノード酸化前の炭素鋼表面の元素分布の観察は、クロスセクションポリッシャ (CP, SM-09010) により加工した炭素鋼表面に対して、走査型オージェ電子分光分析装置 (AES, JEOL JAMP-9500F) を用いて行った。

アノード酸化試料の表面および断面観察は、電界放出型走査電子顕微鏡 (JEOL JSM - 6500F) を用いて行った。観察に先立ち、マグネトロンスパッタ装置 (JEOL JUC - 5000) を用いて Pt を圧力 4.0 Pa, 電流 10 mA で 1.5 min スパッタ堆積し、試料表面の帯電を防いだ。断面の観察は、ガラス基板上にスパッタ法により成膜した高純度鉄薄膜試料を対象として行った。炭素鋼上のアノード酸化皮膜の断面観察は、裏面をカッターナイフにより傷つけた試料を液体窒素中に浸漬させ 1 時間以上冷却した後破断し、破断面を観察することで行った。ガラス基板上の試料の断面観察は、ダイヤモンドナイフにて、試料裏面のガラス表面を傷つけ、そこを起点としてガラスごと破断し、皮膜の破断面を観察することで行った。

また、一部の試料については、収束イオンビーム (FIB) により超薄切片化した試料について、透過型電子顕微鏡 (TEM, JEOL JEM2000FX) を用いて更に詳細な観察を行った。FIB 加工は、収束イオンビーム加工装置 (日立ハイテクノロジー製 FB-2100) を用いて行った。アノード酸化試料および熱処理試料の深さ方向分析をマークス型高周波グロー放電発光表面分析装置 (GDOES, HORIBA Jobin Yvon 5000 RF) を用いて行った。分析は試料をカソードに取り付けて真空排気した後、1100 Pa の高純度ネオンガスを導入し、35 W で皮膜をスパッタリングした。スパッタリングにおける原子の発光波長は 0.05 s 間隔で検出し、深さ方向分析を行った。各元素の検出に用いた測定波長を Table 4-2 に示す。

Table 4 - 2 Wavelengths used for the GDOES depth profile analysis

Elements	H	C	O	F	Fe
Wavelength (nm)	121.567	165.701	130.217	685.601	585.991

4.3 結果

4.3.1 高純度鉄および炭素鋼のアノード酸化

Fig. 4-1 に GD スパッタリングを行った後の高純度鉄および炭素鋼表面の SEM 像を示す。両方の試料表面は似たような形態をしており、結晶面に対応したステップ状の表面形態が表面全域で現れている。このステップ状ドメインの大きさは、最大で 400 nm 程度であった。Fig. 4-2a に CP により露出させた炭素鋼の表面を示す。この写真から結晶粒の大きさは約 5 μm と確認できる。この粒径は Fig. 4-1 で確認されたステップ状形態のドメインサイズよりもはるかに大きい。したがって、Fig. 4-1 に現れたステップ状ドメインはサブグレインであると推定される。

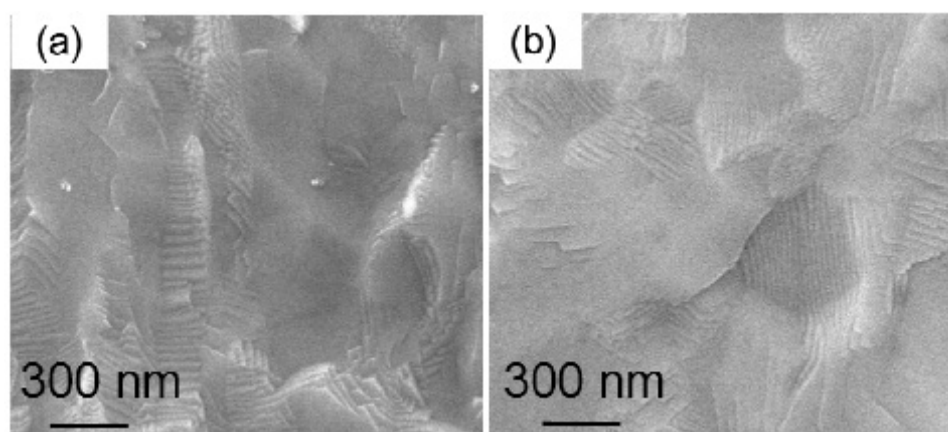


Fig. 4 - 1 Scanning electron micrographs on the surfaces of (a) high purity iron and (b) carbon steel after rf GD-sputtering.

Fig. 4-2 a には、白い円で囲った部分に示すように直径 50 – 800 nm の粒子が炭素鋼の表面に広く分布している。この粒子に含まれる元素を AES によるマッピング分析により調べたところ、この粒子には炭素が濃縮されていることがわかった(Fig. 4-2 d)。この粒子上に鉄元素もまた検出されたことと考え合わせると(Fig. 4-2 b), この粒子は炭化鉄析出物であると推定される。さらに Fe-C 系の状態図より、0.213 mass% の C を含むこの炭素鋼では、常温において、フェライト相 α -Fe と炭化鉄相 Fe_3C が共存していることから、Fig. 4-2b でみられる炭化鉄析出物の組成は Fe_3C であると考えられる。また、この炭素鋼はマンガンを含んでいるにもかかわらず(Table 4-1), Fig. 4-2c のマンガンのマッピング結果からは、介在物や析出物によるマンガンの偏在は検出されなかった。このことから、マンガンは α -Fe 相の内部に、均一に固溶しているものと考えられる。

高純度鉄および炭素鋼を定電流 50 A m^{-2} でアノード酸化した際の電圧-時間曲線を Fig. 4-3 に示す。両方の試料において、電流印加直後、約 6 V 程度の電圧ジャンプが見られる。これは電解液の抵抗に由来するものである。その後、高純度鉄では電圧は 0.13 V s^{-1} の速度で急激に上昇し、300 s までに 34 V に到達した後、定常となる。一方、炭素鋼では初期に電圧は 0.13 V s^{-1} の速度で同様に上昇するものの、250 s 前後で上昇速度は鈍り始め、約 400 s 前後で 35V まで到達し、その後、定常となった。高純度鉄と炭素鋼間での、このようなわずかな電圧曲線の違いは、炭化鉄析出物の有無に由来すると考えられる。

1800 s 間アノード酸化した後の試料表面を SEM にて観察した。SEM 観察に用いた試料は、観察する部分をはじめに rf-GD スパッタリングしたのち、アノード酸化を行った。アノード酸化前に見られた、ステップ状の形態(Fig. 4-1)の痕跡が、Fig. 4-4 の高純度鉄および炭素鋼表面に見られる。また炭素鋼上では Fig. 4-4 b に見られるような、多数のピットが表面にみられた。そのピットサイズは 50 -900 nm 程度となっており、Fig. 4-2

において観察した炭化鉄析出物のサイズと対応している。

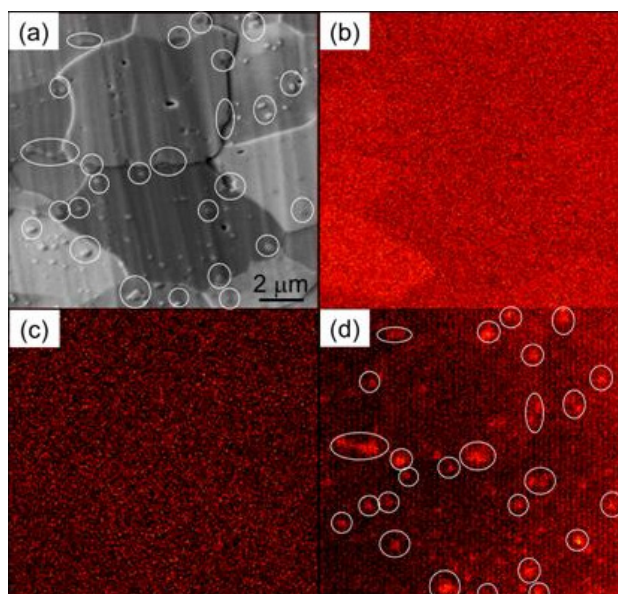


Fig. 4 - 2 (a) Scanning electron micrograph and the element distributions analyzed by AES of (b) iron, (c) manganese, and (d) carbon on the surface of the carbon steel prepared by a cross-section polisher.

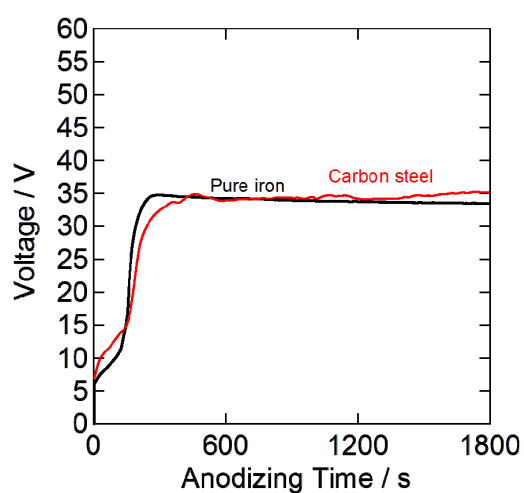


Fig. 4 - 3 Voltage – time responses of high purity iron and carbon steel during anodizing at a constant current density of 50 A m^{-2} in ethylene glycol electrolyte containing $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{F}$ and $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$ at 293 K.

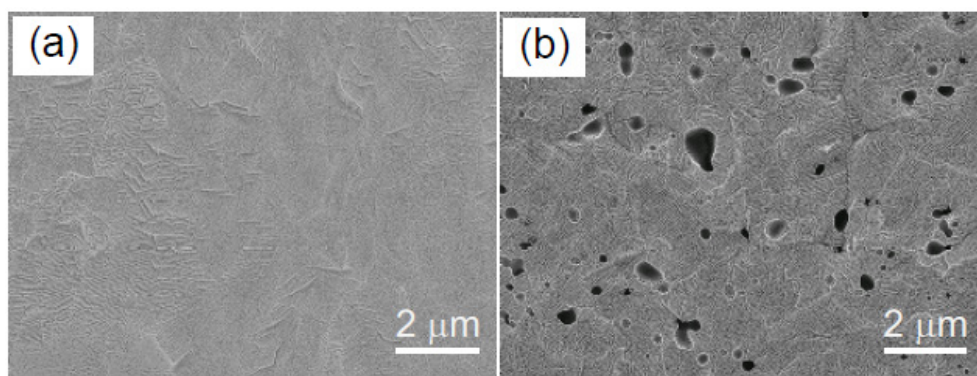


Fig. 4 - 4 Scanning electron micrographs of the surfaces of anodic films formed by anodizing at a constant current density of 50 A m^{-2} in ethylene glycol electrolyte containing $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{F}$ and $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$ for 1800 s on (a) high purity iron and (b) carbon steel. Anodizing was carried out after rf-GD sputtering of the substrates.

これらの皮膜の表面の生成挙動をより詳細に調べるために、異なるアノード酸化時間において、高純度鉄および炭素鋼上で生成した皮膜の表面を観察した。Fig. 4-5に高純度鉄上でアノード酸化を行い、生成した皮膜の表面SEM像を示す。アノード酸化時間20 sにおいて(Fig. 4-5 a), 生成電圧は上昇し、7 V程度になるが、GDスパッタリングによるステップ状の形態のみが確認され、ナノポアは見られなかった。したがって、おそらくバリアー型のアノード酸化皮膜が、表面に生成していると考えられる。アノード酸化時間100 sでは、生成電圧はおよそ10 Vに上昇する。このとき、皮膜はFig 4-5 bに示すように、多孔質構造がはっきりと成長している。また興味深いことに、ポアはGDスパッタリングにより形成された表面のステップ状構造のキンク部分に、優先的に生成している。これはアルミニウムのアノード酸化において、基板表面のナノスケールのくぼみ部分から、アノード酸化アルミナのナノポアが優先的に生成することと、非常に類似している。この特徴を利用し、アノード酸化アルミナでは、ナノインプリンティング[3]や、電子ビームリソグラフィ[4]といった手法をアルミニウム表面に用いて、理想とするポア配列を得ている。したがって、Fig. 4-5 bに見られるポアの優先配列は、同様の手法を鉄のアノード酸化においても適用できることを示している。さらにアノード酸化時間300 sから1000 sにかけては、ステップ状の表面形態は消滅していく。これは皮膜表面が化学溶解したためと思われる。

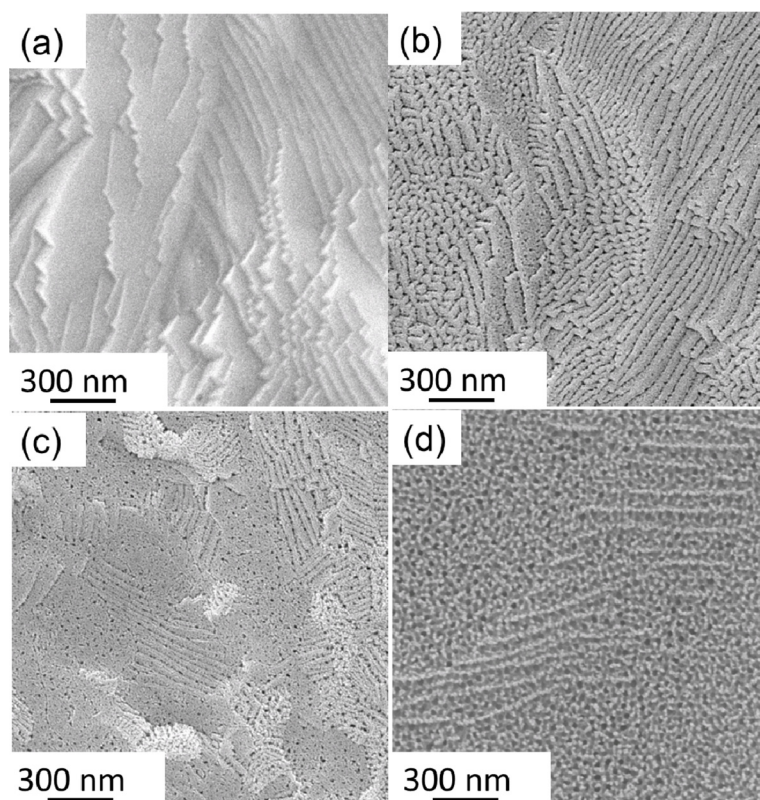


Fig. 4 -5 Scanning electron micrographs of the surfaces of anodic films formed by anodizing on high purity iron at a constant current density of 50 A m^{-2} in ethylene glycol electrolyte containing $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{F}$ and $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$ for (a) 20 s, (b) 100 s, (c) 300 s, and (d) 1800 s. Anodizing was carried out after rf-GD sputtering of the substrates.

Fig. 4-6 に異なるアノード酸化時間において、炭素鋼上に生成した皮膜の表面 SEM 像を示す。アノード酸化時間 20 s が経過すると、Fig. 4-6 a に見られるように、炭化鉄上にくぼみが生成される。アノード酸化時間 100 s が経過すると、くぼみの周囲には多孔質アノード酸化皮膜が生成するが、そのくぼみの底部はナノ多孔質構造が全く見られない (Fig. 4-6 b)。アノード酸化時間 200 s では、炭化物相上にも、ナノ多孔質の形態が現れる (Fig. 4-6 c)。この炭化鉄上に生成する皮膜のポア径はその周囲の $\alpha\text{-Fe}$ 上に生成する皮膜のポア径よりも大きかった。特に炭化鉄と $\alpha\text{-Fe}$ の粒界では、ポアの密度が高く径も大きかった。一方で、1800 s が経過すると、炭化鉄上のアノード酸化皮膜はほぼ完全に溶解し、ピットになる。

Fig. 4-7 に炭素鋼を 600 s 間アノード酸化することで、生成した皮膜の断面 SEM 像を示す。皮膜断面からは、炭化鉄相由来のピット (黄色の丸で示す) が確認できる。またピットは、皮膜の表面に近い部分だけではなく、皮膜表面には接していない内部にも存在している。したがってピットの生成は、皮膜生成初期に限らず皮膜の深い部分でも生成する。

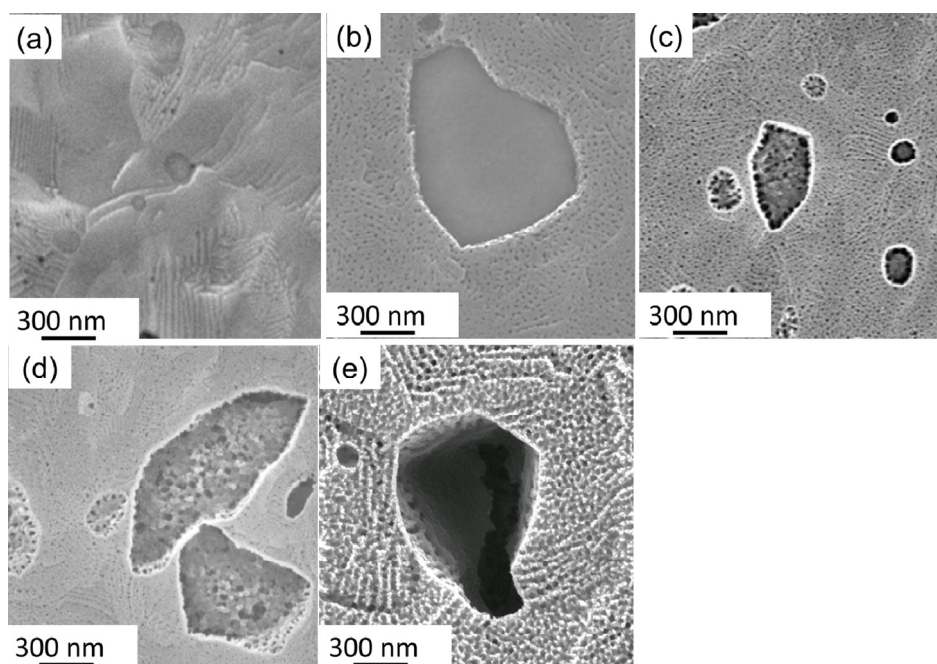


Fig. 4 -6 Scanning electron micrographs of the surfaces of anodic films formed by anodizing of carbon steels at a constant current density of 50 A m^{-2} in ethylene glycol electrolyte containing $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{F}$ and $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$ for (a) 20 s, (b) 100 s, (c) 200 s, (d) 300 s, and (e) 1800 s. Anodizing was carried out after rf -GD sputtering of the substrates.

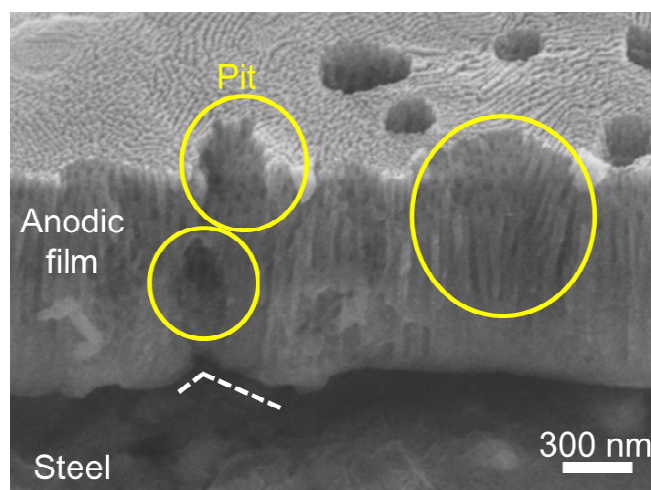


Fig. 4 -7 Cross-sectional scanning electron micrograph of the anodic film formed by anodizing of carbon steel at a constant current density of 50 A m^{-2} in ethylene glycol electrolyte containing $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{F}$ and $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$ for 600 s.

4.3.2 高純度鉄および Fe-C 単相スパッタ膜のアノード酸化

Fig. 4-6 の炭素鋼上のアノード酸化皮膜の SEM 観察の結果から、炭素鋼の炭化鉄相に上において、アノード酸化皮膜にピットが生じることがわかった。これは炭化鉄上に生成するアノード酸化皮膜が、同じ条件で生成しても、高純度鉄上のものとは異なる生成挙動を示すためと考えられる。そこで次に、ガラス基板上に高純度鉄および Fe-30 at. % C 合金を作製し、それらのアノード酸化皮膜の生成の仕方を比較することで、炭化鉄上のピット生成の機構を考察した。

はじめに、炭素鋼と同様に定電流密度 50 A m^{-2} で高純度鉄および Fe-30 at. % C 合金をアノード酸化した。その時の電圧－時間曲線を Fig. 4-8 に示す。35 V で定常となる高純度鉄の場合とは異なり、炭化鉄をアノード酸化させた場合、電圧は大きく上昇を続け、アノード酸化時間 200 s において、127 V にまで達した。

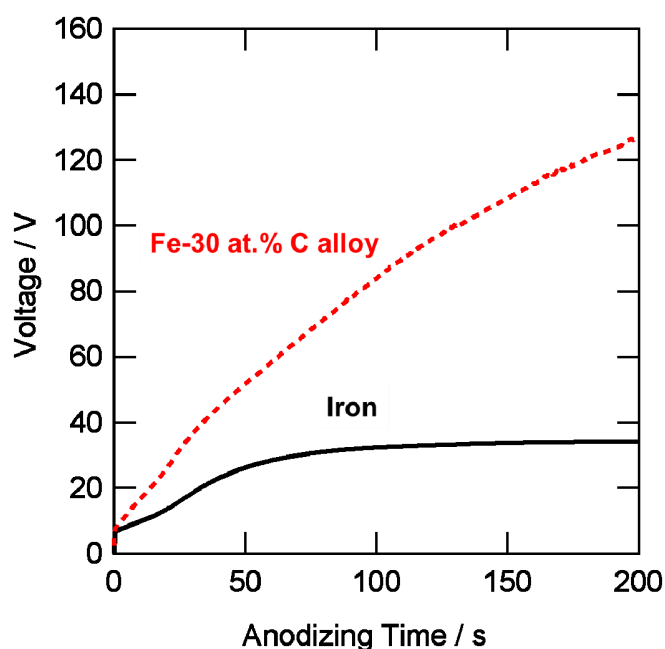


Fig. 4-8 Voltage -time curves of sputter-deposited pure iron and Fe-30 at. % C alloy films during anodizing at a constant current density of 50 A m^{-2} in an ethylene glycol electrolyte containing $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{F}$ and $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$ at 293 K.

電流密度 50 A m^{-2} で炭化鉄上に生成したアノード酸化皮膜の表面および断面 SEM 像を Fig. 4-9 に示す。アノード酸化時間 100 s において (Fig. 4-9a), 皮膜表面に多孔質構造の皮膜が生成している様子が確認できる。そのポアの大きさはまばらで、形状もいびつであった。アノード酸化時間 200 s では、ポア径はわずかに増大しており、ポア径の分布はさらに分散しているように見える (Fig. 4-9 b)。これらの断面を見ると (Fig. 4-9 c), 100 s のアノード酸化によって膜厚 180 nm, バリヤー層 (図中白矢印) の厚さ 95 nm の皮膜が生成している。多孔質層の存在は確認できるものの、そのポア形状ははっきりとは

確認できない。一方、アノード酸化時間 200 s の断面では(Fig. 4-9d), ポア構造は比較的是っきりしており, 直径にばらつきはあり, いびつではあるものの, シリンダー状のポア構造が発達しているのが確認できる。

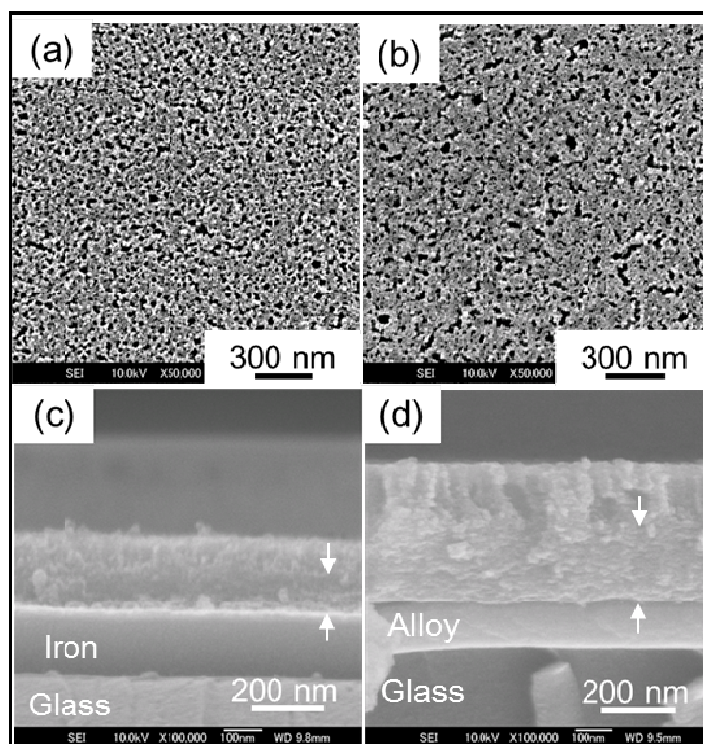


Fig. 4-9 Scanning electron micrographs of the surfaces and cross-sections of anodic films formed by anodizing at a constant current density of 50 A m^{-2} in ethylene glycol containing $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{F}$ and $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$ on (a, c) pure iron (b, d) Fe-30 at. % C alloy.

断面 SEM 観察により得られた, Fe-30 at. % C 合金膜上に生成する皮膜のバリエー層の厚さと生成電圧の関係を Fig. 4-10 に示す。また比較のため, 第 2 章の結果より得られた, 高純度鉄のアノード酸化皮膜のバリエー層の厚さと生成電圧との関係も破線で示す。どの生成電圧においても, 高純度鉄上と比較すると, Fe-30 at. % C 合金膜上では生成する皮膜のバリエー層が薄いことがわかる。1 V あたりに生成するバリエー層の厚さも $1.6 \pm 0.1 \text{ nm V}^{-1}$ と, 高純度鉄の $1.9 \pm 0.1 \text{ nm V}^{-1}$ と比較して小さい。これは Fe-30 at. % C 合金膜上において生成する皮膜のバリエー層が, 高純度鉄上より高い電場を支持できることを意味している。

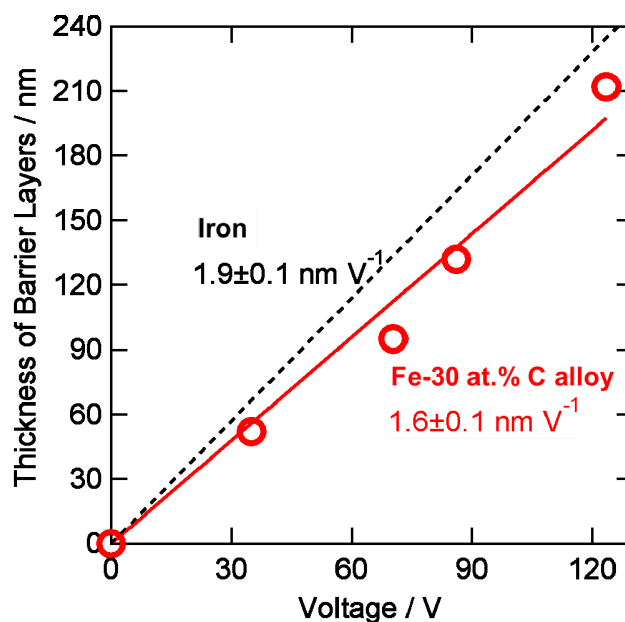


Fig. 4-10 Relationship between barrier layer thickness and formation volages of anodic films formed on iron and Fe-30 at. % C alloy.

高純度鉄上と、炭化鉄上に生成する皮膜の組成および結晶構造を比較するため、TEMによる皮膜の断面観察を行った。定電流密度 50 A m^{-2} で200 s 間アノード酸化を行い生成した皮膜の縦断面TEM像をFig. 4-11 に示す。生成電圧が異なるため、高純度鉄と炭化鉄のバリエー層厚さは異なる。これらの皮膜において、1 Vあたりに生成するバリエー層の厚さを計算したところ、高純度鉄上では 1.9 nm V^{-1} 、炭化鉄上では $1.7 \pm 0.1 \text{ nm V}^{-1}$ と、SEMから導き出した値とほぼ一致した。また高い電場を支持する炭化鉄上のアノード酸化皮膜では、そのバリエー層内部に直径約10 nmの白い微小なガスバブルが無数に見られる。これと同様の皮膜中へのガスバブルの封入は窒化ニオブをアノード酸化した場合にも起こり、Habazakiらはこのようなガスバブル封入の影響によって、バリエー型アノード酸化皮膜は通常より高い電場を支持できるようになると報告している[5]。

このことから、Fe-30 at. % C 合金膜上に生成したアノード酸化皮膜のバリエー層も、ガスバブルを多量に含むため、高純度鉄上に生成する皮膜のバリエー層よりも、高い電場を支持できるものと考えられる。

これらの高純度鉄およびFe-30 at. % C 合金膜上の両方において、皮膜バリエー層の制限視野電子線回折像からは、アモルファスのハローパターンに加え、フッ化鉄 FeF_2 のスポットがはっきりと確認された。したがって、皮膜はフッ化鉄の微結晶を内包していると判明した。また電子線回折より得られたこれらのスポットの中には、Fig. 2-7b の電子線回折パターンでみられた面間隔 0.27 nm のスポットも確認され、このスポットは FeF_2 の(101)面に対応することが判明した。なお、第2章におけるウルトラマイクロトー

ムを用いて作製した TEM 試料ではほぼアモルファス構造の皮膜となっていたが、この FIB 加工で得られた試料で FeF_2 の結晶が見られたのは、イオンビームによる皮膜の結晶化によるものと推察される。

皮膜の EDX 組成分析の結果を Table. 4-3 に示す。Fe-30 at. % C 合金膜上の皮膜は、高純度鉄上の皮膜の約半分程度しか O を含んでいない。興味深いことに、両方の皮膜から、C は検出されなかった。F の含有量は、高純度鉄において 41.6 at. % に対して、Fe-30 at. % C 合金膜では 59.5 at. % と、Fe-30 at. % C 合金膜のほうが F を多く含んでいる。本分析において、全ての元素の組成は $\text{K}\alpha$ 線のピーク強度から算出しているが、F の $\text{K}\alpha$ 線と Fe の $\text{L}\alpha$ 線のピーク位置が近く、重なっている。したがって、F 濃度は本来より大きく出てしまい、正確ではない。しかしながら、本実験では両方の皮膜の Fe の値がほぼ同じであるため、相対的な比較はできる。したがってこの EDX 分析の F の結果から、Fe-30 at. % C 合金膜上に生成する皮膜では、高純度鉄上に生成する皮膜よりも、F が多く取り込まれているということが推定される。

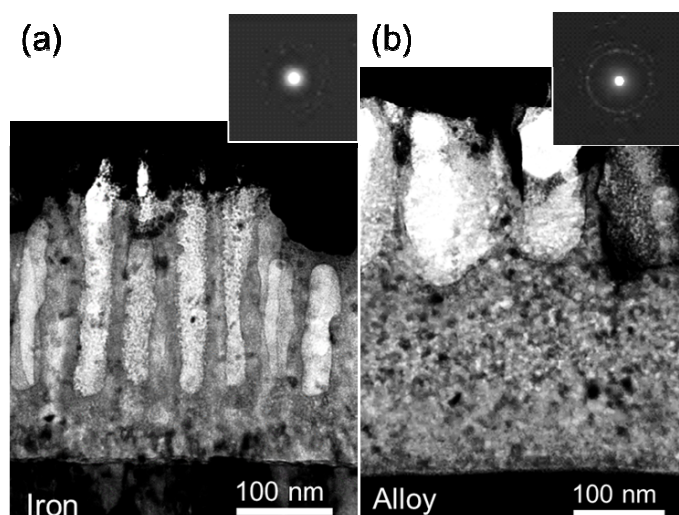


Fig. 4-11 Transmission electron micrographs of FIB cross-sections of the anodic films formed on (a) iron and (b) Fe-30 at. % C alloy for 200 s at constant current density of 50 A m^{-2} .

Table. 4-3 Compositions of anodic films formed on different substrates analyzed by EDX with TEM.

atom %	Iron	Iron carbide
Fe	18.3	18.2
O	40.7	22.3
C	0.0	0.0
F	41.0	59.5

これまで、定電流密度 50 A m^{-2} において、鉄および Fe-30 at. % C 合金膜をアノード酸化して、生成した皮膜の形態と生成挙動を比較してきた。しかしながら、実際に同様の条件において、炭素鋼上でアノード酸化皮膜を生成させた場合、純度の高い鉄の相 $\alpha\text{-Fe}$ と、Fe-30 at. % C 合金膜相上では、生成する皮膜にかかる電圧が同じである。したがって、炭素鋼の Fe-30 at. % C 合金膜相上で生成するピットの成長過程を検討するためには、高純度鉄および Fe-30 at. % C 合金膜を同じ電圧でアノード酸化し、その生成挙動を比較する必要がある。そこで高純度鉄および Fe-30 at. % C 合金膜合金スパッタ膜を、今度は定電圧 35 V でアノード酸化し、定常状態になった後の炭素鋼上のアノード酸化膜で、ピットが生成していく原因を探った。

高純度鉄および Fe-30 at. % C 合金膜スパッタ薄膜を定電圧 35 V でアノード酸化した際の電流密度－時間曲線を Fig. 4-12 に示す。Fe-30 at. % C 合金膜上においては 600 s 間、高純度鉄スパッタ膜のアノード酸化においては 300 s 間、スパッタ膜を消費し切る寸前までアノード酸化を行った。電圧印加直後、高純度鉄上では定電流密度約 300 A m^{-2} 、Fe-30 at. % C 合金膜上では約 260 A m^{-2} の電流が流れた。その後、電流密度は急速に低下していき、高純度鉄では約 30 s、Fe-30 at. % C 合金膜では約 60 s で定常となった。その定常となる電流密度は、高純度鉄では 50 A m^{-2} であったが、Fe-30 at. % C 合金膜上では 10 A m^{-2} と非常に低い値であった。このような定常となる電流密度の差は、生成する皮膜の膜抵抗の違いに由来すると考えられる。すなわちアノード酸化はバリエー層内をイオン電流が流れることで進行するので、多数のガスバブルを内包する Fe-30 at. % C 合金膜上の皮膜では、ガスバブルがバリエー層中のイオン伝導の経路を阻害するため、高純度鉄上の皮膜と比べて膜抵抗が高くなったと考えられる。

アノード酸化前後の高純度鉄および Fe-30 at. % C 合金膜の表面 SEM 像を Fig. 4-13 に示す。アノード酸化前の高純度鉄および Fe-30 at. % C 合金膜は、高純度鉄ではスパッタ膜特有のカラム状形態は見られるものの、ポアは存在しない (Fig. 4-13 a, b)。一方、300 s 間アノード酸化を行った後の表面は、多数のポアがみられ、多孔質アノード酸化皮膜の生成が確認できる。しかしながら、これらの多孔質アノード酸化皮膜のポア径は、高純度鉄上では 15 nm 前後なのに対し、Fe-30 at. % C 合金膜上では 20 -40 nm と比較的大きい。また、均一にポアが分布している高純度鉄上のアノード酸化皮膜に対して、Fe-30 at. % C 合金膜上ではポアが存在しない領域がみられ、ポアが不均一に分布していることが確認できる (Fig. 4-13 c, d)。このような不均一なポアの分布は、炭素鋼のアノード酸化において、Fe-30 at. % C 合金膜析出物上で見られた皮膜の形態と類似している (Fig. 4-6 c, d)。

Fig. 4-14 に定電圧 35V で高純度鉄および炭化鉄のアノード酸化を行い、生成した皮膜の断面 SEM 像を示す。Fig. 4-12 において、電圧印加直後から 20 s までの間、電流密度はほぼ直線的に低下したのち、定常となっている。電流密度が直線的に低下している 10 s の時点で、高純度鉄および炭化鉄両方とも、厚さ 70 nm 程度の薄いバリエー型の皮

膜が形成されていた(Fig. 4-14 a, e)。その後、電流密度の減少がゆるやかになる 20 s の時点では、高純度鉄上の皮膜にはシリンダー状の多孔質構造が形成されている(Fig. 4-14 b)。一方、炭化鉄上では、表面に生成初期のポアと思わしき凹凸が局所的に確認されるものの、アノード酸化皮膜特有のシリンダー状のポア構造は見られない(Fig. 4-14 f)。電流密度が定常となった 150 s の時点では、炭化鉄上においてもシリンダー状のポア構造を有する多孔質層の形成が確認できる(Fig 4-14 c, g)。しかしながら、同じ時間アノード酸化を行っていても、流れた電気量の違いにより炭化鉄上に生成する皮膜の厚さは高純度鉄上に生成する皮膜の 40%程度であった。このような膜厚の差はより長時間アノード酸化を行っても、はっきりと現れている(Fig. 4-14 d, h)。アノード酸化時間 300 s の時、炭化鉄上で成長する皮膜のポア構造は不均一で、底部でのポア直径は最小 10 nm, 最大で 30 nm であった。

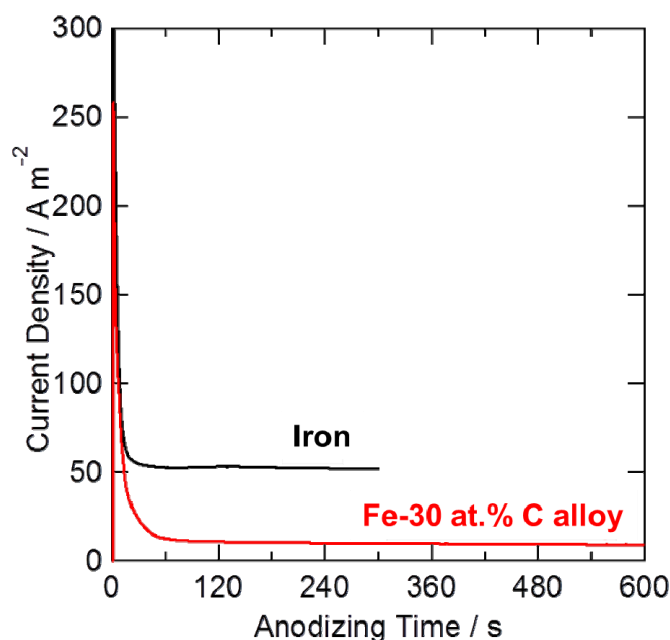


Fig. 4-12 Current density – time curves of sputtered metals during anodizing at a constant voltage of 35 V in an ethylene glycol electrolyte containing 0.1 mol dm^{-3} NH_4F and 0.5 mol dm^{-3} H_2O at 293 K.

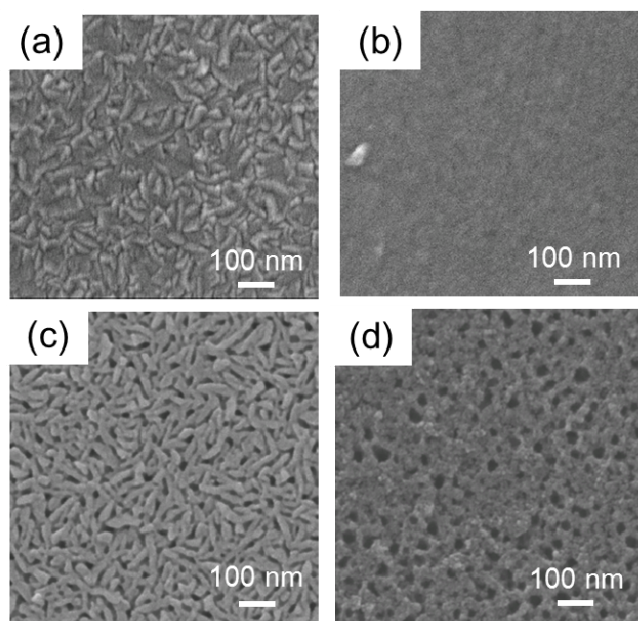


Fig. 4-13 Scanning electron micrographs on the surfaces of (a, c) iron and (b, d) Fe-30 at. % C alloy anodized at a constant voltage of 35 V for (a, b) 0 s, and (c, d) 300 s.

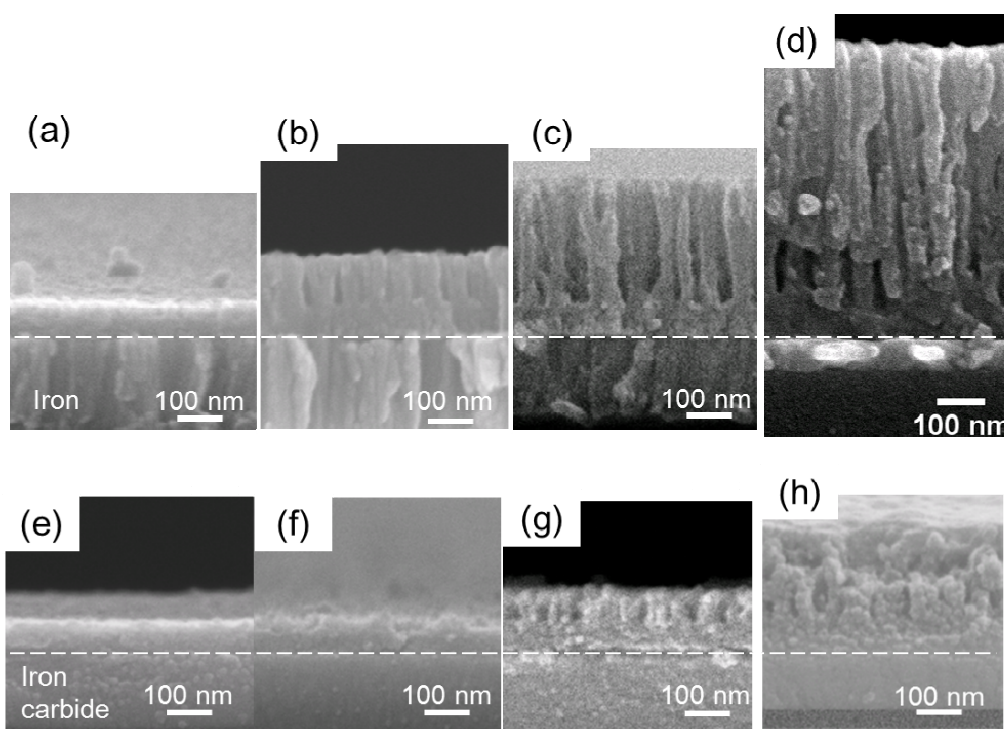


Fig. 4-14 Scanning electron micrographs of cross-sections of (a-d) iron and (e-h) Fe-30 at. % C alloy anodized at a constant voltage of 35 V for (a, e) 10 s (b, f) 20 s (c, g) 150 s (d, h) 300 s.

Fig. 4-15 a に膜厚とアノード酸化時間の関係を示す。電流密度が同程度のアノード酸化初期では、高純度鉄上と Fe-30 at. % C 合金膜上に生成する皮膜の膜厚は、ほとんど一緒であるが、電流密度が定常となり、両者の電流密度の差が顕著となると、鉄上の皮膜と Fe-30 at. % C 合金膜上の皮膜とで、膜厚の差は次第に大きくなっていく。

このような高純度鉄と Fe-30 at. % C 合金膜上での皮膜成長速度の違いが、炭素鋼をアノード酸化した際に、Fig. 4-6 b – d のような炭化鉄相上のくぼみが生成する原因であると考えられる。同じ電圧を印加した場合、同じ時間における膜厚は α -Fe 上の皮膜のほうが常に厚いため、相対的に薄い皮膜しか成長しない Fe-30 at. % C 合金膜上にくぼみが現れるのである。

それぞれの基板上で生成する皮膜の膜厚を単位面積あたりの電気量に対してプロットしたものを Fig. 4-15b に示す。どちらの基板上でも、生成する皮膜の膜厚は、電気量に対して直線的に増大する。しかしながら、電気量あたりに生成する酸化物の膜厚、すなわち電気量あたりの皮膜生成速度は異なり、高純度鉄は $34 \times 10^{-3} \text{ mm}^3 \text{ C}^{-1}$ に対して Fe-30 at. % C 合金膜上では $65 \times 10^{-3} \text{ mm}^3 \text{ C}^{-1}$ と高かった。Fe-30 at. % C 合金膜上の皮膜において、電気あたりの皮膜生成速度が高い理由は、内部にガスバブルを多量に含むため、高純度鉄上の皮膜と比較してかさ高いためか、あるいは比較的低い電流密度で皮膜が成長するため、ガス発生に消費される電流が少なく、相対的に皮膜酸化物の生成効率が向上したのかもしれない。

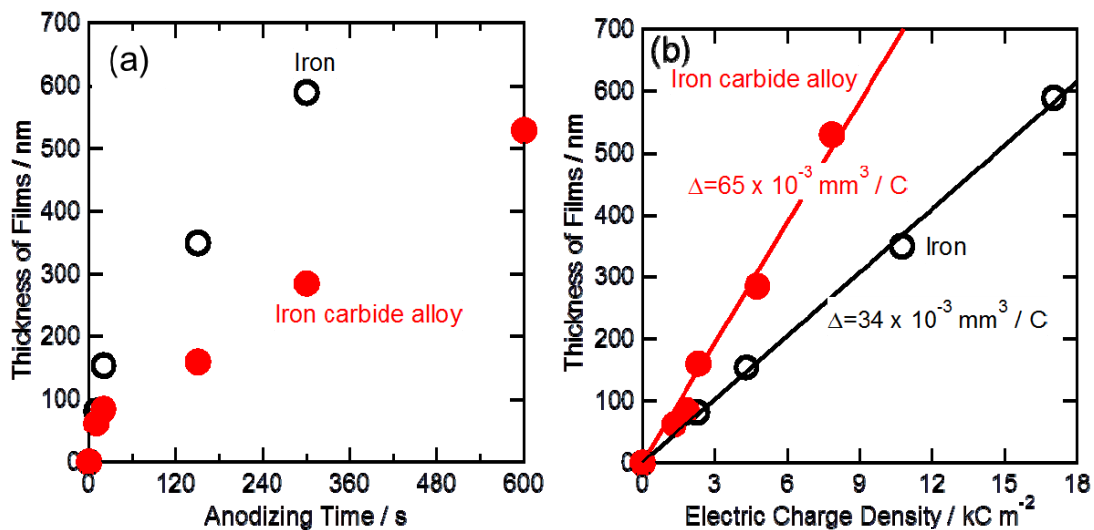


Fig. 4-15 Relationships between (a) anodizing time or (b) electric charge density and thickness of anodic films formed at a constant voltage of 35 V on iron and Fe-30 at. % C alloy.

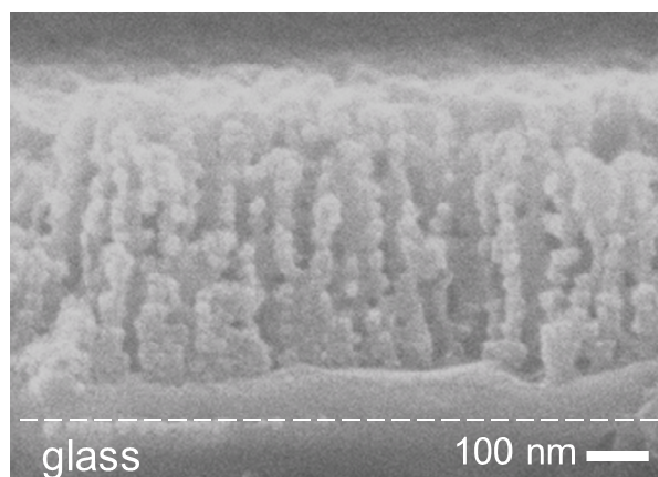


Fig. 4-16 Scanning electron micrograph of the cross-section of anodic film formed on Fe-30 at. % C alloy at a constant voltage of 35V for 600s.

Fig. 4-16 に Fe-30 at. % C 合金膜を 600 s 間アノード酸化して生成した皮膜の断面 SEM 像を示す。ガラス上に生成した Fe-30 at. % C 合金膜が消費し切る直前まで、アノード酸化を行ったため、皮膜とガラス基板の間に Fe-30 at. % C 合金層は確認できない。この皮膜のポア構造は、ポア壁に局所的に微小な横穴の空いた構造となっている。これは通常、多孔質アノード酸化膜に見られるシリンダー状のポアとも、枝分かれ状のポアとも異なっている。このような特異なポア構造は、皮膜内部に存在するガスバブルに由来すると考えられる。Fig. 4-17 にポア壁の横穴構造が生成する過程を示す。Fe-30 at. % C 合金膜上に生成する皮膜はガスバブルを含んでおり、このガスバブルは当然、ポア壁内部にも存在する。アノード酸化時間が経過するとポア壁が化学溶解を受けて、次第に薄くなっていく。ポア壁が溶解し、薄くなっていくと、ポア壁内に埋まっていたガスバブルの空孔が露出し、空孔内部にも電解液が進入する。さらに時間が経過すると、このガスバブル由来の空孔も化学溶解により大きくなり、それによって SEM で確認できるスケールの横穴へと成長し、最終的にアノード酸化皮膜のポアが壁面に横穴を有する構造になったと考えられる。

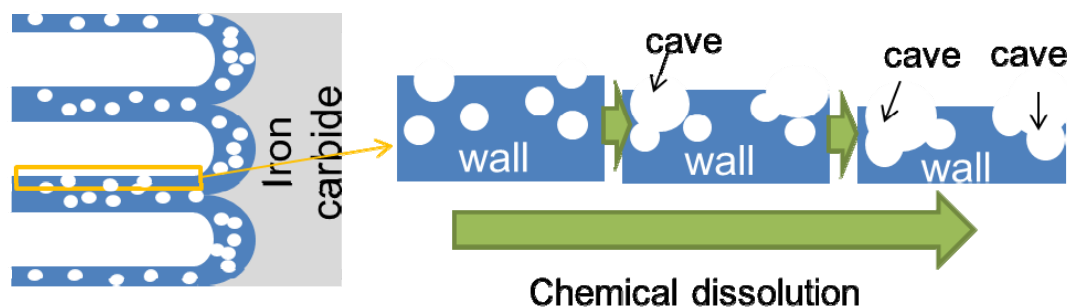


Fig. 4 -17 Schematic illustration showing the formation of caves at the pore walls.

ところで、このような多数の横穴を有する多孔質皮膜では、通常の皮膜よりも化学溶解による膜厚の減少が促進されると考えられる。なぜならば、微細な横穴の存在により、皮膜の単位体積当たりに、電解液に接触する表面積も大きくなり、その分、溶液からの化学溶解を受けやすくなるからである。

実際に Fe-30 at. % C 合金膜上の皮膜の溶けやすさを確認するために、炭素鋼を 200 s 間アノード酸化した Fig. 4-6 c の試料を、電解液中に 30 min 間浸漬させ、表面の化学溶解の度合いを確認した。その試料の表面 SEM 像を Fig. 4-18 に示す。浸漬前の炭化鉄析出物上には、不規則な構造の多孔質アノード酸化皮膜が存在していたが(Fig. 4-6 c)、30 min 浸漬を行った後の炭素鋼表面では、 α -Fe 相上の皮膜のポア径は大きく変化せず、化学溶解の影響があまり現れていないのに対し、炭化鉄析出物上では多孔質皮膜が消失しており、素地と思われる平滑な表面がはっきりと確認できる。これにより α -Fe 上の皮膜と比較して、炭化鉄析出物上の皮膜は、電解液中の化学溶解を大きく受けることが確かめられた。

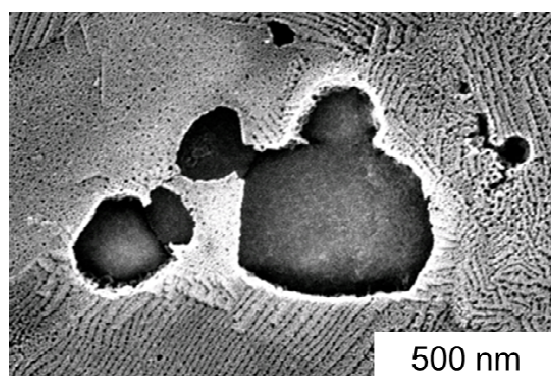


Fig. 4 -18 Scanning electron micrograph of the surface of an anodic film formed by anodizing on carbon steel at a constant current density of 50 A m^{-2} in ethylene glycol solution containing $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{F}$ and 0.5 mol dm^{-3} for 200 s and immersed for 30 min in the same solution.

Fig. 4-19に、同程度の膜厚となるように作製した高純度鉄およびFe-30 at. % C合金膜のアノード酸化皮膜の、GDOES組成分析の結果を示す。結果はC, FおよびOのFeに対する相対強度比を、スパッタリング時間に対してプロットしたものである。皮膜と基板の位置関係をはっきりさせるため、鉄の発光強度プロファイルも破線にて示した。それぞれの皮膜において、Feに対してのO, F, およびCの強度比を比較する。高純度鉄上の皮膜において、スパッタリング時間1-1.5 sの間に着目すると、Feに対する発光強度比は、Fは 2.7, Oは1.0, Cは0.5程度であった(Fig. 4-19 a)。それに対して、Fe-30 at. % C合金膜上においては、それぞれのFeに対する発光強度比は、Fは3.9で、Oは1.6, Cは3.0

程度であった(Fig. 4-19 b)。このようにFe-30 at. % C合金膜上の皮膜では高純度鉄上の皮膜と比較して、F、O、Cの3種類の元素が、より高濃度に含まれている。

Fe-30 at. % C合金膜上では高純度鉄上よりも、Fを多く含む皮膜が生成するというこの結果は、Fig. 4-11 のTEM観察のEDX分析の結果と一致する。フッ化物含有電解液中で生成するチタニアのアノード酸化膜では、フッ化物の濃縮したセルバウンダリー上が優先的に化学溶解されることで、ナノチューブ配列の形態を形成することが報告されているが[6]、このことはフッ化物を多量に含む皮膜は、そうでないものよりも化学溶解が促進されることを意味している。したがって、フッ化物を多く含んでいることも、Fe-30 at. % C合金膜上の皮膜で化学溶解が促進される原因のひとつかもしれない。

一方で、TEM のEDX 分析の結果と見比べてみると、次のような食い違いが見られた。

- ① TEM-EDX では高純度鉄上の皮膜の方が、Fe-30 at. % C 合金膜上よりも O の Fe に対する組成比が多いのに対し、GDOES の結果では傾向が逆である。
- ② TEM-EDX ではCはどちらの皮膜からも検出されないのに対し、GDOES ではどちらの皮膜もCを含んでいる。特にFe-30 at. % C 合金膜上の皮膜の場合、GDOES の結果では、皮膜の O/Fe 強度比が基板での強度比より高く検出されており、したがって基板の Fe-30 at. % C 合金膜と同等以上の鉄に対する組成比で炭素が皮膜内部に存在するはずである。

②については、両方の皮膜内部のCの絶対量が少なく、EDX では検出されなかったとも考えられるが、Fe-30 at. % C合金膜基板と同等以上にCを含んでいると思われるFe-30 at. % C合金膜上の皮膜において、Cの絶対量が不足していたとは考えにくい。また、①の結果は測定機器の検出感度の差では説明できない。これら分析結果の食い違いは、Fe-30 at. % C合金膜上の皮膜が、内部にガスバブルを多量に含んでいることと考え合わせると、次のように説明できる。TEM 観察においては試料を超薄切片化する過程で、皮膜中のガスバブルは外部に露出し、内包されているガスが除去される。このため、ガスバブル由来の元素の強度がTEM のEDX 分析では得にくくなる。一方、GDOES では、皮膜にガスバブルを内包したまま分析を行うため、酸化皮膜本来の強度に加え、内包するガスの元素も検出される。もしガスバブルの正体が、基板の炭素が酸化されたことにより生成した炭酸ガスCO₂だと仮定すれば、GDOES において、Fe-30 at. % C合金膜の皮膜内部から、高純度鉄と比較して多量のCとOが検出された理由が説明できる。

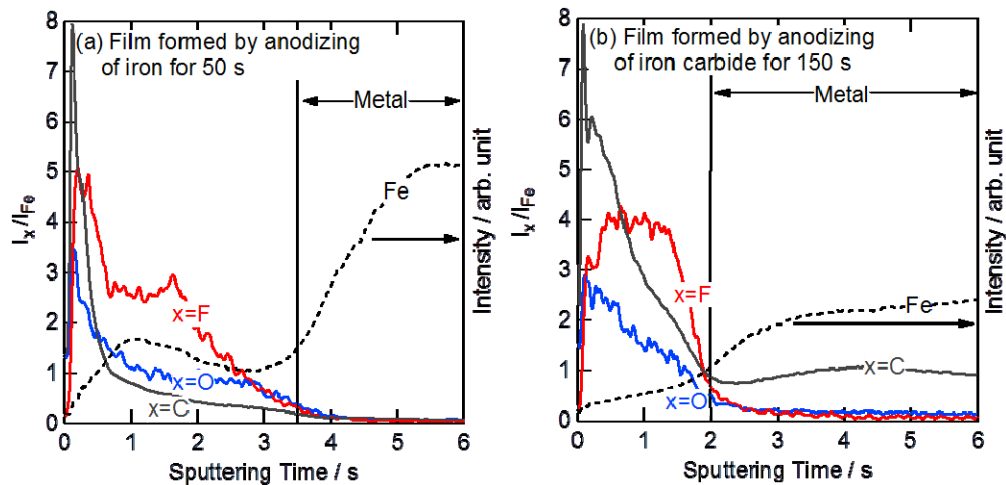


Fig. 4-19 GDOES depth profiles of anodic films formed by anodizing of (a) iron (b) Fe-30 at. % C alloy. Left axis indicates intensity ratios of various elements to iron which profiles shown by solid lines. Right axis indicates original intensity of iron shown by the broken line.

4.4 考察

本章の最後に、これまで得られた知見をもとに、炭素鋼上のアノード酸化において生成する、炭化鉄上のピット生成の過程を考察する。実験結果より予想されるピットの生成メカニズムを Fig. 4-20 に示す。

炭素鋼をアノード酸化した時、炭化鉄上では、生成する皮膜の高い膜抵抗のため、フェライト(α -Fe)相と比べて低い電流密度でアノード酸化が進行する。そのため、皮膜の成長速度が遅く、周囲のフェライト相上よりも薄い皮膜が生成する(Step 1, 2)。このため、初期の炭化鉄上では膜厚の差によりくぼみが生成する。その後、アノード酸化を続けると、炭化鉄上にも、ある程度の厚さの皮膜が成長する(Step 3)。この炭化鉄上の皮膜は、ガスバブルを皮膜内部に含み、フェライト相上に生成する皮膜よりも、化学溶解速度が速い(Step 4)。そのため長時間アノード酸化を行うと、炭化鉄上の皮膜は、化学溶解により優先的に溶解していく。やがて炭化鉄粒子が完全に酸化されるころには、炭化鉄由来の皮膜自体も化学溶解により完全に消失し、皮膜に大きな空洞が生成する(Step 5)。これがピット生成の過程である。また、このような機構で炭素鋼のアノード酸化皮膜にピットが生成するとき、炭化鉄上では、素地金属の消費速度がフェライト相上よりも遅いため、素地金属／酸化物界面の深さ方向の移動が遅延する。その結果、炭化鉄粒子の下部、またはピットの下部において、Fig. 4-7 の白い破線で示したような皮膜底部の凹みが生じる。

このように、炭素鋼内部に存在する Fe-30 at. % C 合金膜相は、その上に生成する皮膜の性質を大きく変え、皮膜の局所的な形態に影響を及ぼす。

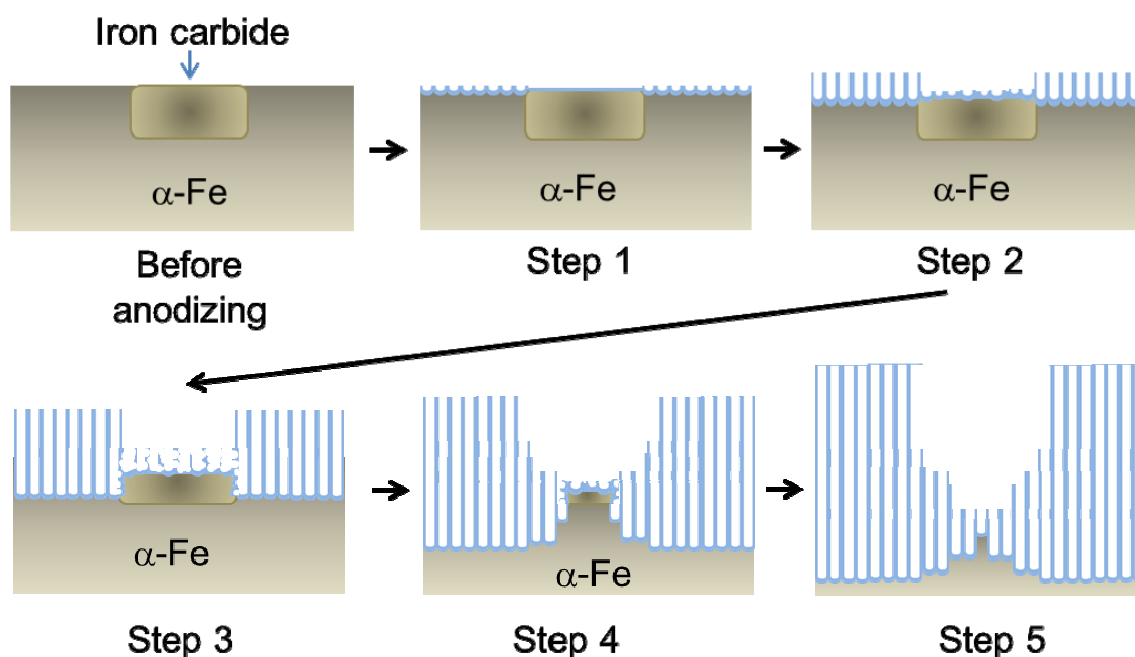


Fig. 4-20 Schematic illustrations of initiation and development of the pit on the iron carbide during anodizing of carbon steel.

4.5 まとめ

第3章までは、高純度鉄上に生成する多孔質アノード酸化皮膜の生成挙動について検討してきた。一方、本章では実用上、最もよく利用される鉄鋼材料である炭素鋼上で生成するアノード酸化皮膜において、炭素鋼に含まれる異種元素が皮膜生成に与える影響について調べた。その結果、炭素鋼上のアノード酸化に関して、以下の様な知見を得た。

- ・ フッ化物および水含有エチレングリコール溶液を用いたアノード酸化により、炭素鋼上においても、多孔質アノード酸化皮膜を生成できる。この多孔質アノード酸化皮膜の形態は、高純度鉄上のものとは異なり、炭素鋼中に分布する炭化鉄析出物上において、アノード酸化の初期ではくぼみを、長時間のアノード酸化においてはピットを生じる。
- ・ 炭素鋼のアノード酸化における、炭化鉄上のピット生成のメカニズムを調べるためにスパッタ堆積単相 Fe-30 at. % C 合金膜上に生成するアノード酸化皮膜を解析した。Fe-30 at. % C 合金膜上で生成する皮膜は、バリアー層内部にガスバブルを多量に含んでおり、膜抵抗が高い。そのため同じ電圧でアノード酸化を行っても、高純度鉄と比較して、電流密度は小さく、したがって皮膜の成長速度も小さい。

- 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較して、電解液中において化学溶解を受けやすい。これは Fe-30 at. % C 合金膜上の皮膜はガスバブルを多量に含む疎な形態を有することに加え、高純度鉄上に生成する皮膜よりもフッ化物を多く含んでいることが原因であると考えられる。
- 炭素鋼上に存在する炭化鉄上では、アノード酸化の際に純粋な鉄の相である周囲のフェライト相上と比較して、電流密度が低くなる。そのため、周囲のフェライト相上と比べて、皮膜の成長速度も低くなる。このような成長速度の差による膜厚の差が、アノード酸化初期に生成する炭素鋼上のくぼみの生成原因である。さらには、このくぼみ上に生成する炭化鉄のアノード酸化皮膜は、上述のとおり化学溶解を受けやすいため、アノード酸化時間の増大にしたがって、電解液からの化学溶解により消失する。このため炭素鋼上のくぼみは長時間のアノード酸化によって、ピットへと成長する。

参考文献

- [1] K. Kure, Y. Konno, E. Tsuji, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki, *Electrochem. Commun.*, 21,1 (2012)
- [2] Raghu R Rangaraju, K S Raja, A Panday and M Misra, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 43, 445301 (2010)
- [3] H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao, T. Tamamura, *Appl. Phys. Lett.*, 71, 2770 (1997)
- [4] A.P. Li, F. Müller, and U. Gösele, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3, 131 (2000)
- [5] H. Habazaki, T. Matsuo, H. Konno, K. Shimizu, S. Nagata, K. Takayama, Y. Oda, P. Skeldon, G.E. Thompson, *Thin Solid Films*, 429, 159 (2003)
- [6] S. Berger, S. P. Albu, F. Schmidt-Stein, H. Hildebrand, P. Schmuki, J. S. Hammond, D. F. Paul, and S. Reichlmaier, *Surf. Sci.*, 605, L57 (2011)

第5章 鉄の多孔質アノード酸化皮膜の熱処理条件の検討

5.1 緒言

第4章までにおいて、高純度鉄および炭素鋼上においてアノード酸化を行い、皮膜の生成挙動を調べた。その結果、鉄上において生成する多孔質アノード酸化皮膜も、アルミニウム上のものと同様に、電圧および電気量を制御することで皮膜の形態および膜厚を制御できるとわかった。一方で、この鉄のアノード酸化皮膜はフッ化物を多量に含んだアモルファス構造であり、水に触れただけで溶解変質してしまうほど、化学的に不安定である。そのため応用に用いるには、熱処理によりフッ化物を除去し、皮膜を安定な構造にする必要がある。この熱処理において、多孔質形態を保ったまま、皮膜を結晶性の酸化鉄に変換することで、水分解用光電極や二次電池用電極、あるいはスーパーキャパシタ用電極材料といった酸化鉄の特性を活かした用途へ活用する研究が、盛んに報告されている[1-3]。

このように鉄のアノード酸化皮膜の応用において、熱処理は非常に重要なプロセスであるにもかかわらず、熱処理後の皮膜の解析は、X線回折による大雑把な結晶相の同定しか行われておらず、熱処理条件が皮膜の形態、組成および結晶構造に与える影響について、あまり検討されていない。

そこで本章では大気中およびアルゴン中において皮膜の熱処理を行い、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た。

5.2 実験方法

5.2.1 鉄板の前処理

アノード酸化に先立ち、純度 99.99%、厚さ 0.3 mm の鉄板（ニラコ製）を、#1500 の SiC 研磨紙を用いて湿式研磨した後、アセトン中で 5 min 超音波洗浄した。

5.2.2 アノード酸化皮膜

アノード酸化前にテフロン接着テープを用いて、試料のアノード酸化面積を規定した。アノード酸化は、白金板(2×1.7 cm)を対極として用い、二電極系電気化学セルを用いて行った。電解液として、 0.1 mol dm^{-3} NH_4F （関東化学試薬鹿特級）および、 0.5 mol dm^{-3} の Milli-Q 水を含むエチレングリコール（関東化学試薬特級）溶液を用いた。アノード酸化は静止浴中、恒温槽にて 313 K に電解温度を保持し、定電圧 35 V で 5 min 間、行った。アノード酸化後、直ちに電解液から試料を取り出し、エチレングリコール中で洗浄後、さらにアセトン中で 3 min 間、超音波洗浄を行った。その後、すぐに冷風下で乾燥した。アノード酸化後、より平滑な表面を得るために、得られたアノード酸化皮膜を除去し、再度のアノード酸化を行った。

皮膜の除去は 0.1 mol dm^{-3} HCl 水溶液中で試料を電流密度 200 A m^{-2} でカソード分極し、5 分間保持して行った。その後、一段階目と同じ条件で再アノード酸化し、より平滑な皮膜を得た。

5.2.3 アノード酸化皮膜の熱処理

成膜したアノード酸化皮膜の熱処理は、523 -673 K の間の一定温度で 30 分間行った。昇温および冷却速度は 2.5 K min^{-1} とした。雰囲気は大気中あるいは Ar 気流中とした。

大気雰囲気下の熱処理にはマッフル炉(ヤマト科学 FQ310)を用いた。Ar 雰囲気下の熱処理はムライト管状炉中に試料を入れた後、純度 99.999% のアルゴンを流量 50 sccm でフローしながら行った。

5.2.4 試料の観察・解析

試料の表面および断面観察は、電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM, JEOL JSM - 6500F) を用いて行った。観察に先立ち、マグネトロンスパッタ装置(JEOL JUC - 5000)を用いて Pt を圧力 4.0 Pa , 電流 10 mA で 1.5 min スパッタ堆積し、試料表面の帯電を防いだ。断面の観察は裏面をカッターナイフにより傷つけた試料を液体窒素中に浸漬させ 1 時間以上冷却した後破断し、破断面を観察した。

また一部の試料については、収束イオンビーム(FIB)により超薄切片化した試料について、透過型電子顕微鏡(TEM, JEOL JEM2000FX)および透過型走査電子顕微鏡(STEM, Hitachi HD-2000)を用いて更に詳細な観察を行った。FIB 加工には、収束イオンビーム加工装置(日立ハイテクノロジー製 FB-2100)を用い、 Ga^+ イオンビームによる超薄切片化を行った。

アノード酸化皮膜中に存在する相の同定は、X 線回折装置(RIGAKU RINT 2200)を用いた。またアノード酸化試料の深さ方向元素分析は、マークス型高周波グロー放電発光表面分析装置 (GDOES, HORIBA Jobin Yvon 5000 RF)を用いて行った。GDOES 分析は 1100 Pa の高純度ネオンガスを導入し、出力 50 W で行った。それぞれの分析法の詳細は 2.2.3 節と同一である。

5.3 結果と考察

5.3.1 鉄のアノード酸化膜

まず、熱処理に用いるアノード酸化試料を定電圧 35 V にて作製した。その際の電流-時間曲線を Fig. 5-1 a に示す。電流密度は初期に 500 A m^{-2} 以上の大きな値を示した後に減少し、 60 s 以降約 90 A m^{-2} の定常電流を示す。 300 s 間アノード酸化した試料の表面 SEM 写真を Fig. 5-1 b に示す。試料表面に、直径 30 nm 程度のポアを有する多孔質皮膜が生成しているのが確認できる。また、Fig. 5-1 c に示した断面 SEM 像からは、基板に垂直なシリンダー状のナノポア構造をもった皮膜の生成が確認された。

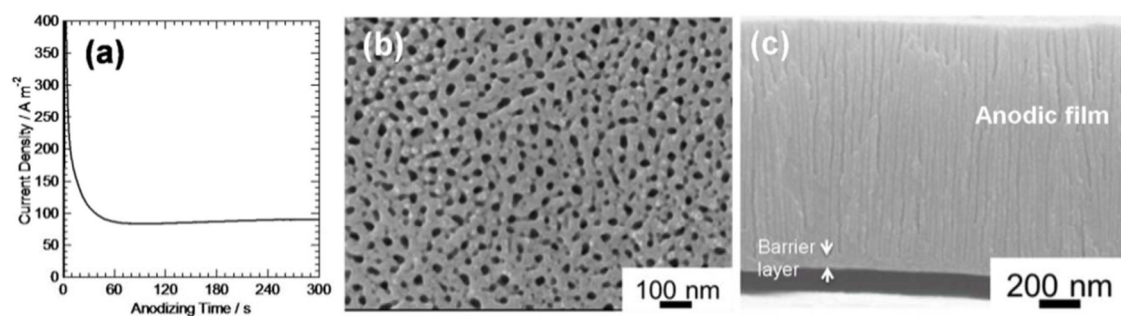


Fig. 5-1(a) Current transient of iron during anodizing at 35 V in ethylene glycol containing $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{F}$ and $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$ at 313 K for 300 s; scanning electron micrographs of (b) surface and (c) fracture cross-section of the resultant anodic film.

5.3.2 熱処理による皮膜の形態変化

Fig. 5-2 に大気およびアルゴン雰囲気下で、異なる温度で熱処理を行った前後の皮膜の断面 SEM 像を示す。いずれの熱処理後も多孔質構造は保持されているが、そのポア壁は高温になるにつれて、粒子状に変化している。また熱処理後の皮膜内層部には外層とは形態の異なる熱酸化層（図中矢印の範囲）が形成されている。673 K で熱処理した場合、熱酸化層は二層構造となり、多孔質の外層と緻密な内層から構成される。熱酸化層外層のポア壁は、その更に外層のアノード酸化多孔質層のものより厚くなっていた。アルゴン中熱処理の皮膜(Fig. 5-2 f)では、大気中熱処理の皮膜(Fig. 5-2 c)と比べ、熱酸化層の緻密な内層が薄くなっている(Fig. 5-2 c, f)。これは酸素分圧の低い雰囲気によりアルゴン中では緻密な熱酸化層が形成しにくかったためと考えられる。

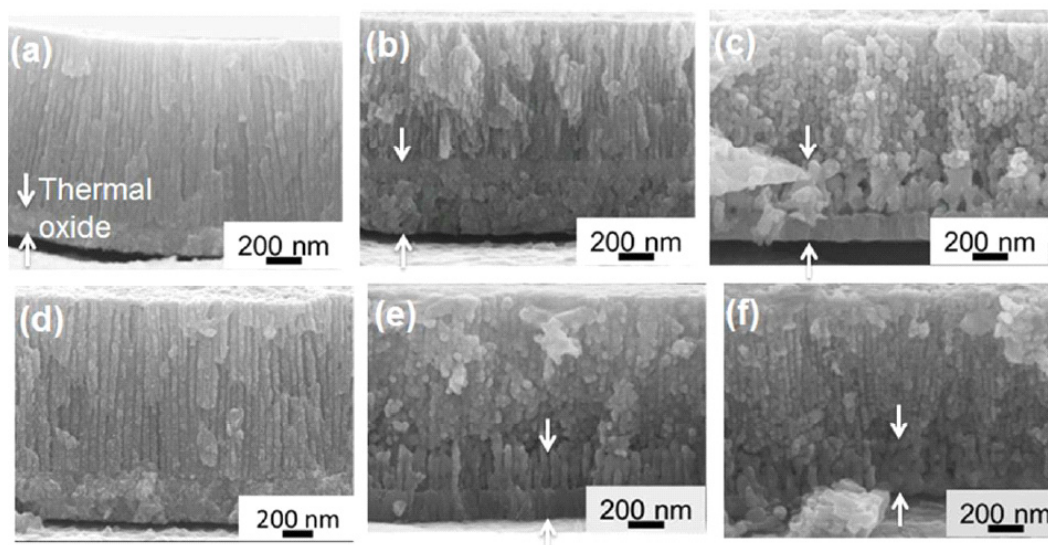


Fig. 5-2 Scanning electron micrographs of cross-sections of the anodized iron specimens after thermal treatment in air at (a) 523 K, (b) 623 K and (c) 673 K and in argon at (d) 523 K, (e) 623 K and (f) 673 K.

Fig. 5-3 はこれらのアノード酸化皮膜の厚さ、多孔質アノード酸化外層の厚さ、および熱酸化層の厚さと熱処理温度の関係を示したものである。通常の鉄鋼材料を大気中で熱処理すると、表面に熱酸化膜が形成され、その酸化膜は素地表面からの鉄イオンの外方拡散と、酸化膜表面からの酸化物イオンの内方拡散によって、金属/酸化物界面と酸化物/空気界面の両面から成長する。アノード酸化皮膜の熱処理において生成する熱酸化層も、このような熱酸化膜と同様の機構で成長すると考えられる。

鉄のアノード酸化皮膜を大気中で熱処理すると、熱酸化層の厚さは最大 500 nm 程度まで増大するが、全体の膜厚は温度に関係なくほぼ一定である。これはおそらく熱処理中に、酸化物イオンの内方拡散があまり起こっていないためであると考えられる。大気中 623 K 以上で熱処理すると、多孔質アノード酸化層が減少し、熱酸化層は多孔質層のポアを埋める形で生成していることが示唆される。したがって、熱処理中に起こる熱酸化層は、金属/酸化物界面で酸化された鉄イオンが外方拡散し、ポア底部に新しい鉄酸化物が生成することで成長している。一方、アルゴン中の熱処理では、熱処理温度 523 K において、酸化膜の膜厚は、熱処理前の 1.2 μm から 1.4 μm まで増大する(Fig. 5-3 b)。この間、多孔質アノード酸化層の膜厚は変化しないことから、熱酸化層の成長は金属/酸化物界面にて起こっていることが示唆される。しかしながら、熱処理温度 623 K 以上となると、アルゴン中においても、多孔質層の厚さが減少するとともに、熱酸化層の厚さが増大する。

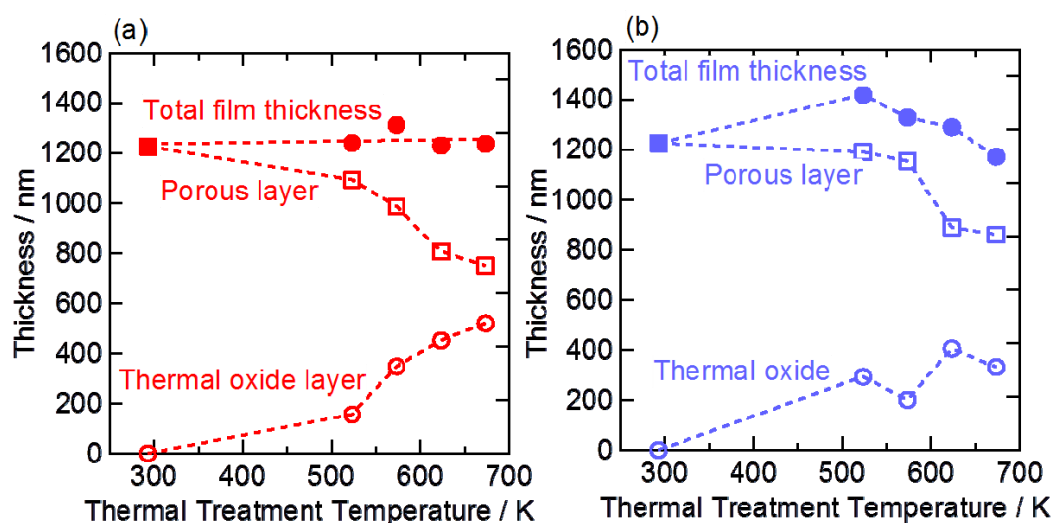


Fig. 5-3 Change in the thickness of the oxide layers on the anodized iron specimens with the temperatures of thermal treatment in (a) air and (b) argon atmospheres.

5.3.3 熱処理による皮膜の組成変化

5.3.2 の熱処理によって、どの程度フッ化物が除去されたかを知るために、GDOES 深さ方向組成分析を行った。その結果を Fig. 5-4 に示す。Fig. 5-4 a から、熱処理前の皮膜は多量のフッ素種を皮膜全体に含んでいることがわかる。この皮膜はまた電解液内のエチレングリコールおよびアンモニウムイオン由来と思われる炭素および窒素種も含んでいる。このような元素種の混入、特に多量のフッ素種の混入が、アノード酸化皮膜の水への溶解度を高めていると推察される。なお、フッ素の強度が振動しているのは、発光線の干渉によるものである。

大気中 523 K で熱処理を行うと、皮膜内部のフッ化物の量は大きく減少し、炭素および窒素種の強度も著しく減少する(Fig. 5-4 b)。しかしながら、金属/酸化物界面付近においてフッ化物が残っている。この界面に残留したフッ化物イオンは熱処理温度を 673 K に上昇させても取り除くことはできない(Fig. 5-4 c)。前節において、鉄イオンの外方拡散が熱酸化層内でおき、ポア底部に酸化物を生成するということを述べた。このような酸化物が、金属/アノード酸化皮膜界面の上に、緻密な熱酸化層を成長させるため、金属/アノード酸化皮膜界面付近のフッ化物の脱離が阻害され、フッ素種が界面付近に多く残ってしまうものと考えられる。

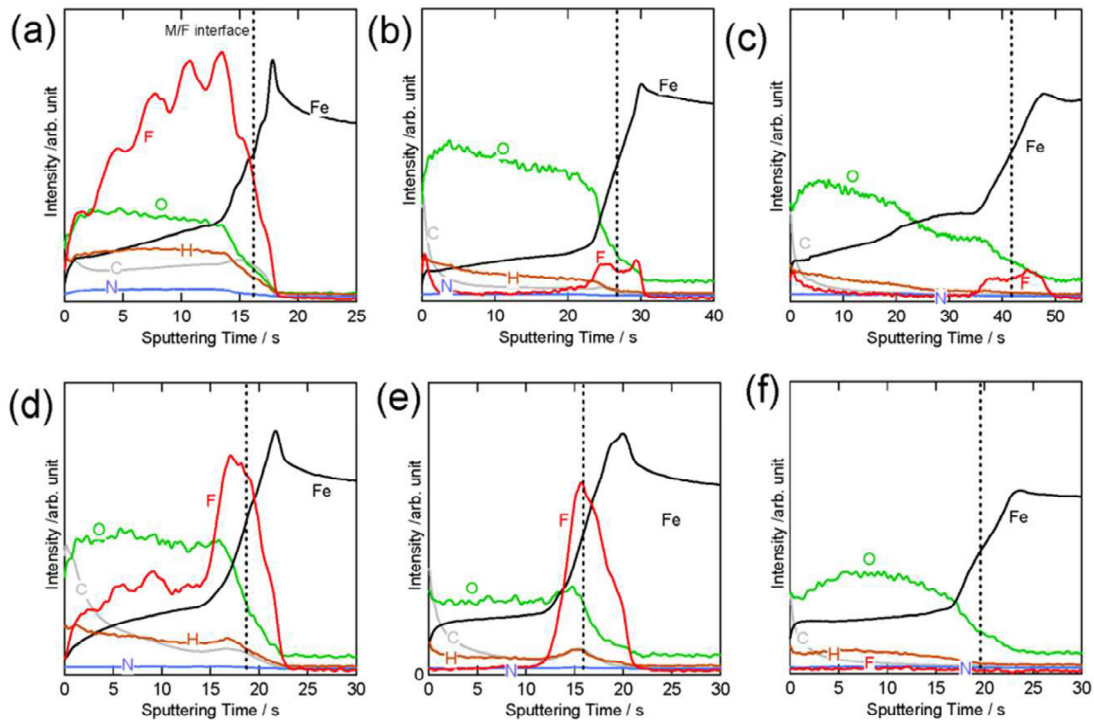


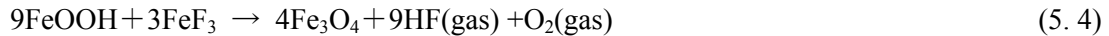
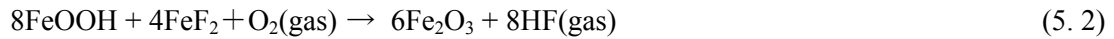
Fig. 5-4 GDOES depth profiles of the anodized specimens (a) before and after thermal treatment in air at (b) 523 K and (c) 673 K and in argon at (d) 523 K, (e) 623 K and (f) 673 K.

一方、アルゴン中 523 K で熱処理を行った場合(Fig. 5-4 d), 多量のフッ化物がアノード酸化膜内部に残っている。大気中 523 K で熱処理した場合では、金属／アノード酸化皮膜界面を除けば、ほとんど全ての酸化物が除去できていたことから、大気雰囲気下では、熱処理によるフッ化物除去が促進されることが考えられる。アルゴン中 623 K で熱処理した場合(Fig. 5-4 e), アノード酸化皮膜の内部からはフッ化物は除去されている。しかしながら金属／アノード酸化皮膜界面にはフッ化物がまだ残留している。一方、アルゴン中 673 K で熱処理をした場合(Fig. 5-4 f), 界面に残ったフッ化物も完全に除去されている。このように大気中でも完全に取り除けなかった金属／アノード酸化皮膜界面のフッ化物を、アルゴン熱処理によって取り除くことが可能である。これはアルゴン中で生成する熱酸化層は、低い酸素分圧の雰囲気中で生成するため、大気中のものと比較して薄く、また疎であり、フッ化物の界面からの脱離を比較的阻害しにくいからであると考えられる。

5.3.4 熱処理した皮膜の結晶構造

XRD 測定により熱処理による皮膜の結晶相転移を調べた。熱処理前および各条件で熱処理した皮膜の XRD パターンを Fig. 5-5 に示す。熱処理前の皮膜では高純度鉄基板に由来する鉄ピークのみがみられ、皮膜は主にアモルファス構造であるとわかる。大気

中 573 K 熱処理の試料では、結晶性酸化物のピークが現れてくる。このピーク強度は熱処理温度の上昇に従い増大していく。623 K 以上では Fe_3O_4 および $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の両方のピークが確認できる。アルゴン中熱処理を行った場合、523 K の時点でフッ化物が除去されていないにも関わらず、 Fe_3O_4 および $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 両方の酸化物が形成している。これはアモルファスから結晶性酸化物への転移がアルゴン雰囲気中の低酸素分圧により促進されていることを意味している。フッ化物が除去されている 673 K では Fe_3O_4 のピークのみが見られる。ここで熱処理によるフッ化物除去の反応を考える。Fig. 2-7 の XPS の結果より、この皮膜は FeF_2 あるいは FeF_3 を含むオキシ水酸化鉄であると判明している。また Jagminas らはメスバウアー分光を用いて、鉄のアノード酸化皮膜の組成を解析しているが、この報告において、鉄のアノード酸化皮膜は主に $\gamma\text{-FeOOH}$ から構成され、 $\text{FeF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を含んでいると報告している[4]。仮に多孔質アノード酸化皮膜に存在するフッ化物が FeF_2 または FeF_3 由来のものと考え、加熱によりフッ化物が除去される反応は、以下のものと推測される。



これらの反応により生成した酸化鉄は、熱処理時の雰囲気により、酸化または還元され、 Fe_3O_4 または $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の形で安定となる。大気中の熱処理では、アルゴン中の場合と比べてフッ化物の除去が促進されていることから、フッ化物の除去に主に寄与している反応は(5.2)であると推測される。

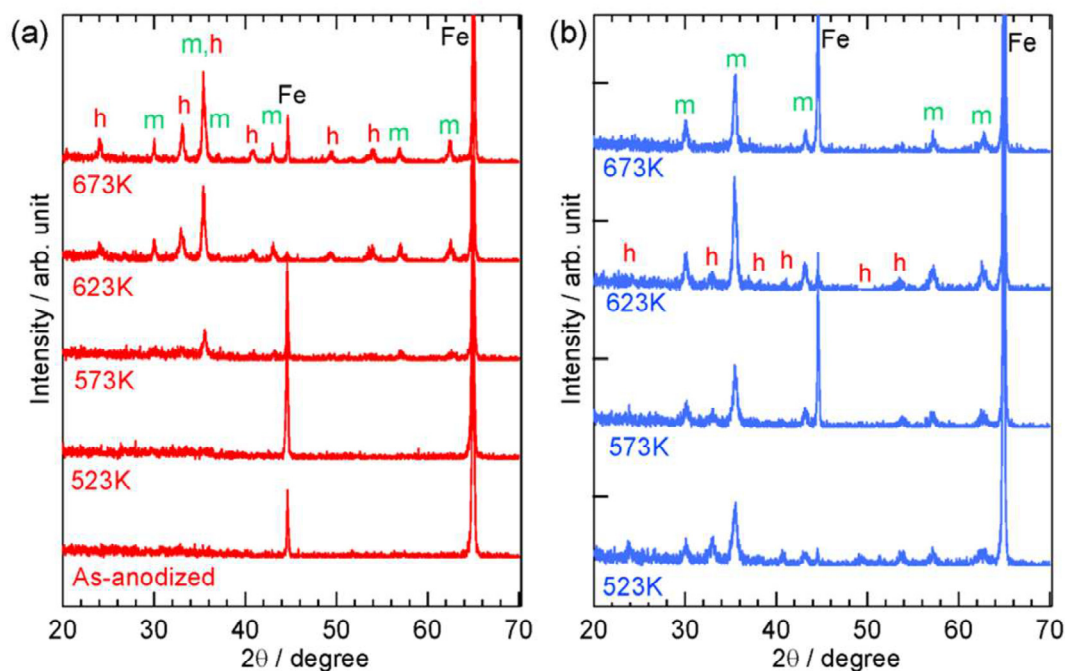


Fig. 5-5 XRD patterns of the anodized iron specimens before and after thermal treatment in (a) air and (b) argon at several temperatures; m: Fe_3O_4 , h: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

大気中及びアルゴン中 673 K で熱処理した皮膜の TEM 縦断面観察の結果を Fig. 5-6 に示す。Fig. 5-6 a に大気中 673 K で熱処理した皮膜の明視野像を示す。アノード酸化皮膜中に、垂直に配列したナノポアが成長しているのがわかる。またコントラストの違いから、アノード酸化皮膜は 2 つの層に分かれていることが確認できる。Fig. 5-6b の HAADF 像から、これらふたつの層は異なる組成のものであるとはっきりと確認できる。制限視野電子線回折 (SAED) パターンから、外層は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ から構成され、熱酸化層に対応する内層部は Fe_3O_4 が主体となっていることがわかる。HAADF 像では平均原子量が大きいほど明るい像が得られるため、比較的暗い外層は内層と比較して高濃度の酸素を含んでいると考えられ、SAED の結果と一致する。一方、アルゴン中で熱処理を行った場合、皮膜の表面側 300 nm 程度深さの多孔質層のみが $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ であり、熱酸化層を含めた残りの部分は全て Fe_3O_4 であった。

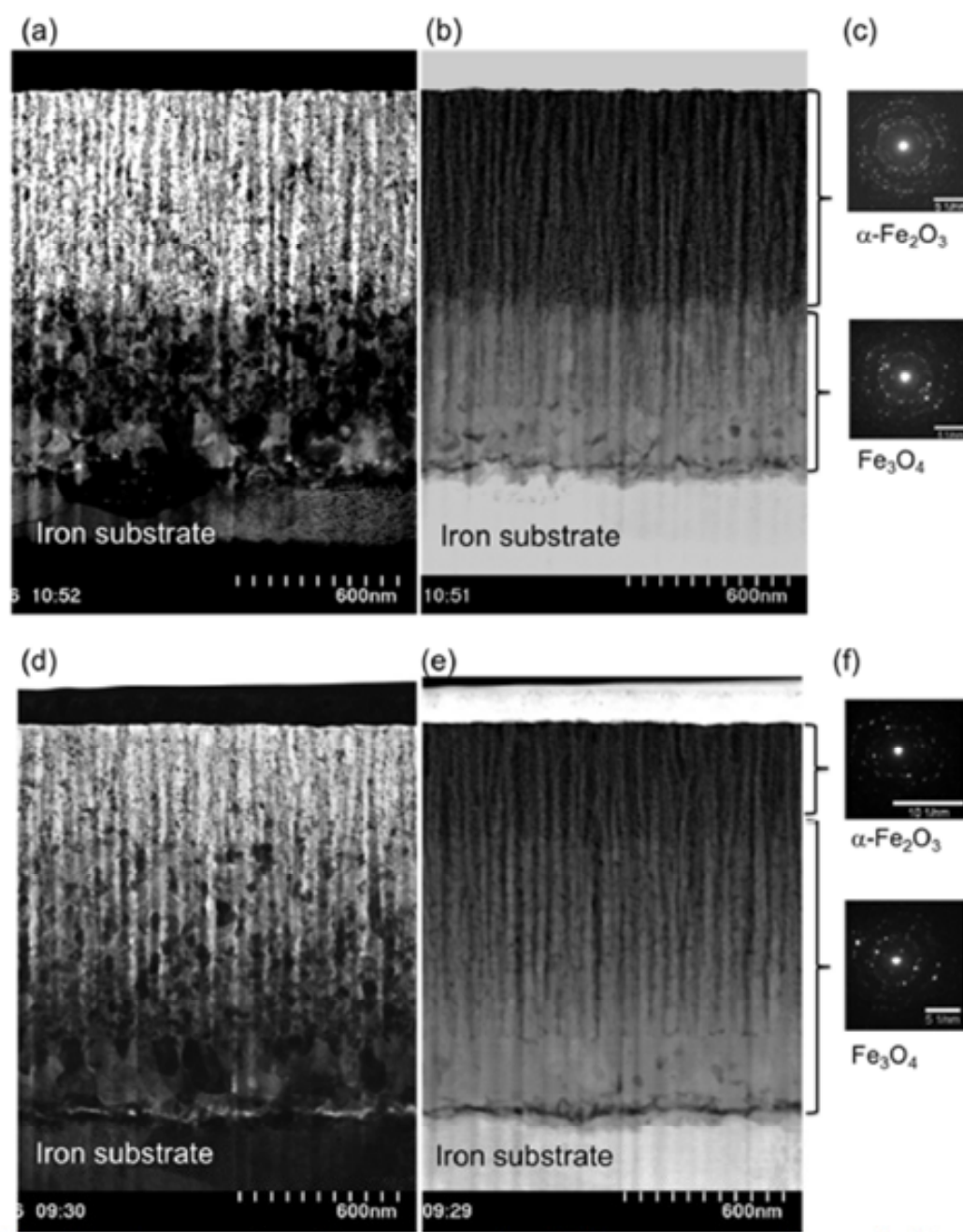


Fig. 5-6 Scanning transmission electron micrographs of FIB cross-sections of the anodized iron specimens after thermal treatment in (a-c) air and (d-f) argon at 673 K; (a, d) bright field images, (b, e) HAADF images and (c, f) selected area electron diffraction patterns.

5.4 結論

高純度鉄上に生成した多孔質アノード酸化皮膜に熱処理を行い、皮膜の形態、組成および結晶構造を調査した結果、以下の知見がえられた。

- ・ 大気中およびアルゴン中で 523 K 以上で熱処理を行っても、多孔質構造は保持される。しかしながら、その底部に基板の熱酸化による変質層が現れる。この熱酸化層は高温に成るほど厚く成長していく。熱酸化層の形態は上部の多孔質層と下部の緻密層の二層構造から構成されている。
- ・ アノード酸化直後の皮膜はフッ化物を多量に含んでいる。これを大気中およびアルゴン中で熱処理することで、皮膜内部からフッ化物が取り除かれる。大気中では 523 K 以上で熱処理することで皮膜内部のフッ化物を除去することができる。しかしながら、金属／アノード酸化皮膜界面付近からはフッ化物を取り除くことができない。一方、アルゴン中 673 K で熱処理を行うことで、皮膜内部のみならず金属／アノード酸化皮膜界面からもフッ化物を除去することができる。
- ・ 鉄のアノード酸化皮膜の結晶構造はアモルファス構造である。これを熱処理することで、結晶性の酸化鉄に変わる。大気中熱処理では 573 K から結晶化を開始し、673 K では皮膜は α -Fe₂O₃ および Fe₃O₄ の二相からなる。これらの結晶層は皮膜の各層に対応しており、外層の多孔質層は α -Fe₂O₃、内層の熱酸化層は Fe₃O₄ から構成される。アルゴン中 673 K で熱処理を行った場合、皮膜の表面側 300 nm 程度深さの多孔質層のみが α -Fe₂O₃ であり、熱酸化層を含めた残りの部分は全て Fe₃O₄ であった。

参考文献

- [1] R.R. Rangaraju, A.Panday, K. S. Raja, M. Misra, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 43, 135303 (2009)
- [2] H. Cheng, Z.G. Lu, R.G. Ma, Y.C. Dong, H.E. Wang, L.J. Xi, L.X. Zheng, C.K. Tsang, H. Li, C.Y. Chung, J.A. Zapien, Y.Y. Li, *J. Mater. Chem.*, 22, 22692 (2012)
- [3] K.Y. Xie, J. Li, Y.Q. Lai, W. Lu, Z.A. Zhang, Y.X. Liu, L.M. Zhou, H.T. Huang, *Electrochem. Commu.*, 13, 657 (2011)
- [4] A. Jagminas, K. Mažeika, N. Bernotas, V. Klimas, A. Selskis, D. Baltrunas, *Appl. Surf. Sci.*, 257, 3893 (2011)

第6章 鉄上への多孔質アノード酸化膜/ポリピロール複合耐食性コーティングの生成

6.1 緒言

第5章において、鉄の多孔質アノード酸化膜を熱処理することで、多孔質構造を保持したまま、皮膜内部からフッ化物を取り除き、安定な結晶性酸化鉄の皮膜を得られることがわかった。この熱処理したアノード酸化皮膜は光電極、二次電池用電極などへの応用が研究されている[1-4]。一方、アルミニウムの多孔質アノード酸化皮膜の用途が、主にアルミニウムの耐食性、塗膜密着性向上に用いられているのを鑑みると、鉄のアノード酸化皮膜を、鉄鋼材料の同様なコーティングとして応用することは非常に魅力的である。

そこでこの皮膜を鉄鋼材料の機能性コーティングとして応用する試みとして、大気中およびアルゴン中において皮膜の熱処理を行ったアノード酸化皮膜上に、導電性高分子であるポリピロール(PPy)膜を成膜した多孔質アノード酸化膜/ポリピロール複合耐食性コーティングの作製を試みた。PPyコーティングはアノード防食作用を有し、コーティングに欠損が生じた場合も、自発的にインヒビターを放出し欠陥を修復する「自己修復機能」を有するため、既存のクロメート処理の代替技術として注目されている。一方でこの皮膜は鉄鋼との密着性が乏しい[5]。本研究のPPyを多孔質アノード酸化皮膜と複合化するという試みは、多孔質構造のアンカー効果により、PPyの密着性を向上させる効果が期待できる。本章では前章に作製した熱処理済みの多孔質アノード酸化皮膜上での電解重合により、多孔質アノード酸化/ポリピロール複合耐食性コーティングを作製した。ピロールの電解重合はFig. 6-1に示す反応で進行する。

モリブドリン酸イオンはドーパントとしてPPy膜内に取り込まれるが、インヒビターとしての役割も発揮し、コーティングの自己修復機能を発現させる。

PPyコーティングが外的要因により、傷つくと、損傷部では腐食液に基板の鉄がさらされることで、(6.1)の鉄の酸化反応が起きる。



これと対になる還元反応として、(6.2)のようにPPyが還元され、同時に膜内の電気的中性条件を保つため、PPy膜内のモリブドリン酸イオンの放出(6.3)または溶液からのカチオンの取込(6.4)がおきる[6]。

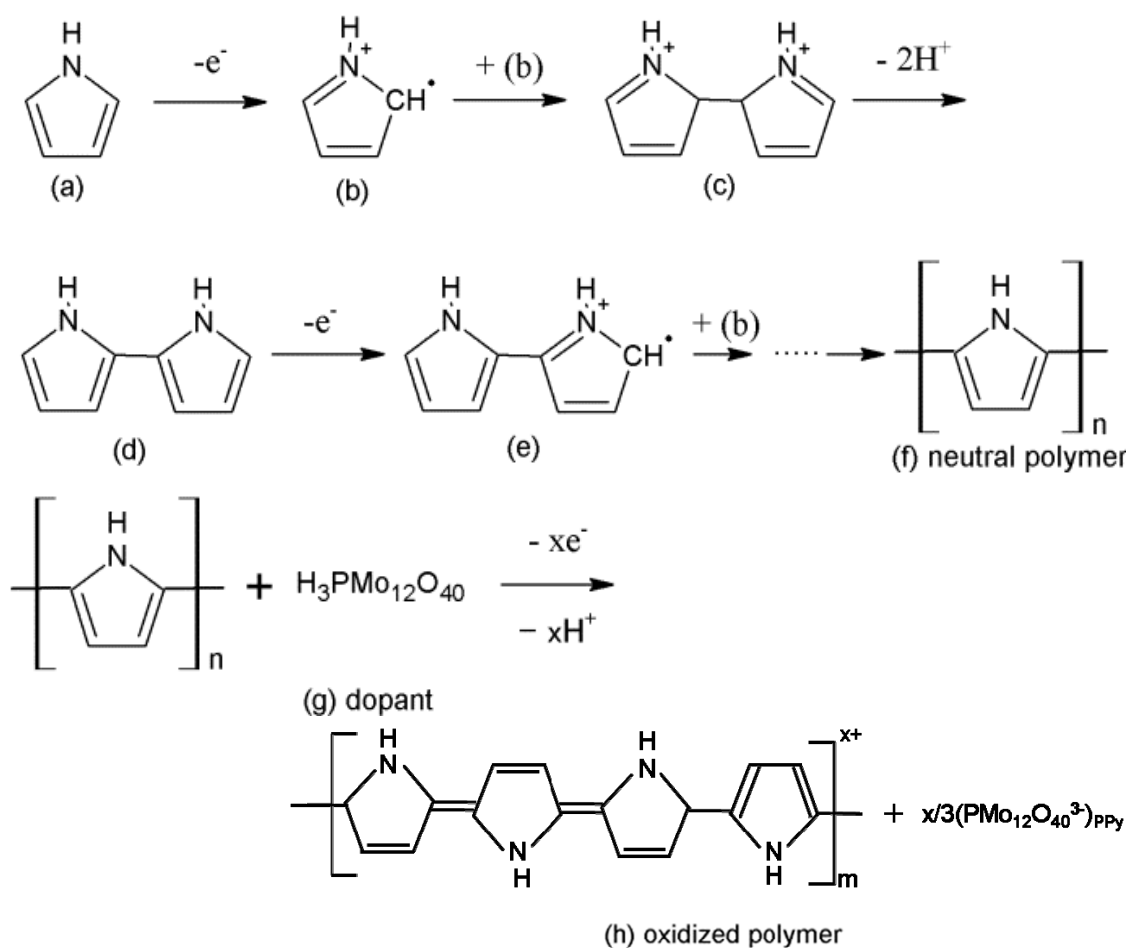
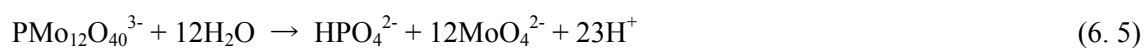


Fig. 6-1 Reactions during anodic oxidation of the pyrrole monomer in the presence of $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.



中性の電解液中ではモリブドリン酸イオンは分解し(6.5), モリブデン酸イオンとなる。



モリブデン酸イオンは損傷部において(6.6)のように鉄イオンとの塩を作り析出し、損傷部を修復する[7]。



本章では、ポリピロールコーティングと、多孔質アノード酸化皮膜／ポリピロール複合耐食性コーティングとを作製し、その密着性および耐食性の評価を行った。

6.2 実験方法

6.2.1 アノード酸化皮膜の形成

アノード酸化に先立ち、純度 99.99%，厚さ 0.3 mm の鉄板（ニラコ製）をアセトン中で 5 min 超音波洗浄した。その後テフロン接着テープを用いて、試料のアノード酸化面積を規定した。アノード酸化は白金板（2 × 1.7 cm）を対極とする二電極系電気化学セルを用いて行った。電解液として、0.1 mol dm⁻³ NH₄F（関東化学試薬鹿特級）および 0.5 mol dm⁻³ の Milli-Q 水を含むエチレングリコール（関東化学試薬特級）溶液を用い、恒温槽にて浴温を 313 K にたもった状態で 5 min 行った。またアノード酸化は静止浴中、定電圧 35 V で行った。アノード酸化後、試料を直ちに電解液から取り出し、エチレングリコール中で洗浄後、さらにアセトン中で 3 min 間、超音波洗浄を行った。その後、試料をすぐに冷風下で乾燥した。一度アノード酸化を行った後、より平滑な表面を得るために、皮膜を 0.1 mol dm⁻³ HCl 水溶液中にて、カソード分極下 200 A m⁻² で溶解除去したのち、同じ条件で再アノード酸化し皮膜を得た。

6.2.2 アノード酸化皮膜の熱処理

成膜したアノード酸化皮膜の熱処理は、523 -673 K の間の一定温度で 30 分間行った。昇温および冷却速度は 2.5 K min⁻¹ とした。雰囲気は大気あるいは Ar 気流中とした。

大気雰囲気下の熱処理にはマッフル炉（ヤマト科学 FQ310）を用いた。Ar 雰囲気下の熱処理はムライト管状炉中に試料を入れた後、純度 99.999% のアルゴンを流量 50 sccm でフローしながら行った。

6.2.3 PPy の電解重合

PPy の電解重合は不働態化処理を行った高純度鉄試料、またはアノード酸化後、熱処理をした鉄板上でおこなった。

不働態化処理は電解液として 0.06 mol dm⁻³ Na₂MoO₄ 水溶液中において、鉄板を定電位 0.8 V vs. Ag/AgCl に保持し、15 min 間行った。PPy の電解重合は電解液として 5 mmol dm⁻³ H₃PMO₁₂O₄₀、0.2 mol dm⁻³ H₃PO₄ および 0.1 mol dm⁻³ ピロールモノマーを含む水溶液を用いた。この電解液中にて室温にて定電流密度 10 A m⁻² で所定の時間重合を行った。

6.2.4 試料の観察・解析

試料の表面および断面観察は、電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM, JEOL JSM - 6500F) を用いて行った。観察に先立ち、マグネトロンスパッタ装置(JEOL JUC - 5000) を用いて Pt を圧力 4.0 Pa, 電流 10 mA で 1.5 min スパッタ堆積し、試料表面の帯電を防いだ。断面の観察は裏面をカッターナイフにより傷つけた試料を液体窒素中に浸漬させ 1 時間以上冷却した後破断し、破断面を観察した。

また、一部の試料については、透過型電子顕微鏡(TEM, JEOL JEM2000FX)を用いて更に詳細な観察を行った。

アノード酸化皮膜中に存在する相の同定は、X 線回折装置(RIGAKU RINT 2200)を用いた。またアノード酸化試料の深さ方向元素分析は、マークス型高周波グロー放電発光表面分析装置 (GDOES, HORIBA Jobin Yvon 5000 RF)を用いて行った。GDOES 分析は 700 Pa の高純度アルゴンガスを導入し、出力 40 W で行った。それぞれの分析法の詳細は 2.2.3 節と同一である。分析に用いた元素の発行波長は Table 5-1 のとおりである。

Table 5-1 Wavelengths used for the GDOES depth profile analysis.

Elements	H	C	O	Fe	N	Mo	P
Wavelength (nm)	121.567	165.701	130.217	585.991	410.998	317.035	178.287

6.3 結果と考察

6.3.1 PPy の電解重合

Fig. 6-1 (a) に 定電流 10 A m^{-2} で, PPy の電解重合を行った時の電位時間曲線を示す。電解重合時の電位は不働態化した高純度鉄上では 0.6 V vs. Ag/AgCl で定常となる。またアルゴン中 673 K で熱処理したアノード酸化皮膜上で電解重合した場合の電位も、不働態化した試料と同様の電位で定常となった。一方、大気中で熱処理したアノード酸化膜上で電解重合した場合、1.4 V vs. Ag/AgCl より高い電位で定常となった。このような高い重合電位は大気中熱処理したアノード酸化皮膜の高い膜抵抗に起因すると推測される。アルゴン中 623 K 以下で熱処理した試料において、電解重合時にアノード酸化皮膜の剥離が起こり、PPy の重合は達成されなかった。

これは第5章でも示したように、アルゴン中 623 K 以下で熱処理した皮膜では、金属/酸化膜界面に高濃度のフッ化物が残っており、密着性が不十分であるためと考えられる。

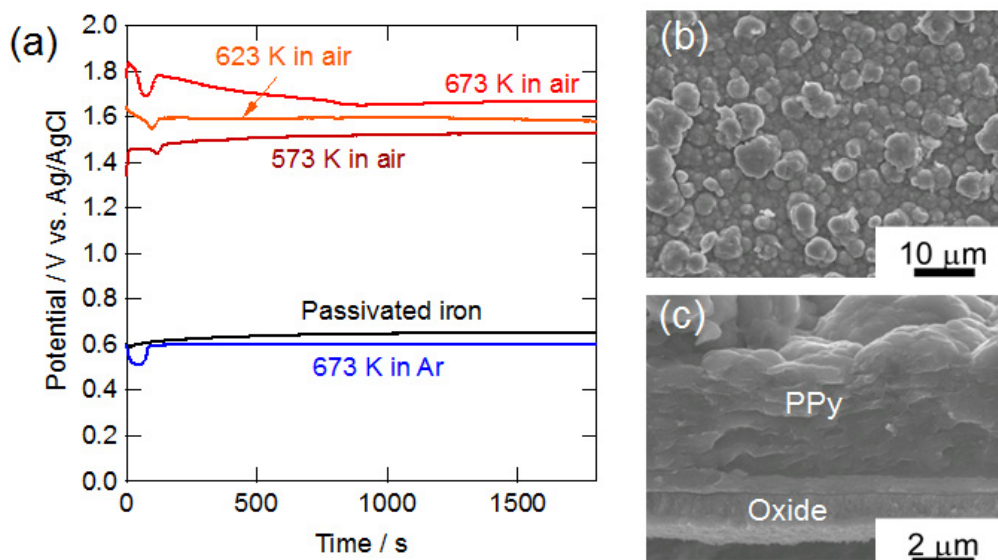


Fig. 6-1 (a) Potential transients during electrosynthesis of PPy on iron specimens with and without porous oxide layers thermally treated at several temperatures in air and argon; scanning electron micrographs of (b) surface and (c) cross-section of the PPy/porous oxide-coated specimen with thermal treatment in argon at 673 K.

アルゴン中 673 K で熱処理を行ったアノード酸化皮膜上に生成した PPy 膜の表面および断面 SEM 像を Fig. 6-1 b, c に示す。表面には PPy 特有の球状の形態が観察され、PPy 膜が成膜されていることが確認できる。また断面 SEM 像からこの膜厚は約 5 μm であるとわかった。電解重合に成功したいずれの試料上にも、同様の膜厚の PPy 膜が重合していた。

6.3.2 PPy のポア内部への重合

本研究の主な目的はアノード酸化皮膜の多孔質形態を活かし、アンカー効果（投錨効果）により PPy 膜の密着性を改善することである。アンカー効果とはコーティングの一部や接着剤成分などが被着体の凹凸に入り込み固化することで、機械的接合により界面の密着力が強化される効果である。したがってこの場合、アノード酸化膜のポア内で PPy が重合することが、密着性を向上させる上で重要である。

Fig. 6-2 に 350 s 間 PPy の電解重合により作製した PPy 膜および 673 K でアルゴン熱処理した多孔質アノード酸化膜/PPy 複合膜の GDOES 分析の結果を示す。PPy はドーパントとしてアニオン種を含んでおり、この場合はリン酸一水素イオン(HPO_4^{2-})、および 12 モリブドリン酸イオン($\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$)である。実際に Fig. 6-2 a の PPy 膜からはモリブデン(Mo)およびリン(P)が確認できる。PPy 膜からは炭素(C)、窒素(N)、水素(H)、モリブデン(Mo)およびリン(P)の強度が見られるが、後者の 3 つはドーパント由来である。

また Mo と P のプロファイルの形状が異なることから、モリブドリン酸由来の P の他に、リン酸一水素イオン由来のものも入っていると考えられる。673 K でアルゴン中にて熱処理した多孔質アノード酸化皮膜上に PPy を成膜したものでは(Fig. 6-2 b), Mo, C, N および P のプロファイルがアノード酸化皮膜の多孔質層からもしっかりと検出され、ポア内部への PPy の重合が確認できる。アノード酸化皮膜の内層(スパッタリング時間 13 -22 s の部分)では、これら PPy 由来の元素のプロファイルは確認できないが、これはポアのふさがった熱酸化層が存在しているためと思われる。大気中で熱処理したアノード酸化皮膜上で PPy を電解重合した場合も、同様のプロファイルがアノード酸化皮膜内において得られ、いずれの温度で熱処理した皮膜多孔質層内部にも、PPy が重合していることが確認できた。また複合膜において、深さ方向で Mo と N の強度を比較すると、表面の PPy 層(スパッタリング時間 0 -5 s の部分)では、Mo の強度は N の強度より大きいのにに対し、多孔質層部分(スパッタリング時間 5 -12 s 部分)では、Mo の強度は N よりも低くなっている。N は PPy, Mo は PPy にドーブされているモリブドリン酸または 12 モリブドリン酸に由来する元素であるので、このような Mo/N 比の低下は、多孔質層内部に生成した PPy はその上部で生成する PPy よりもドーブ密度が低いことを示している。このようなドーブ密度の低下はポア壁の存在により、ポア内部へのドーパントアニオンの供給が阻害されたためであると推測される。

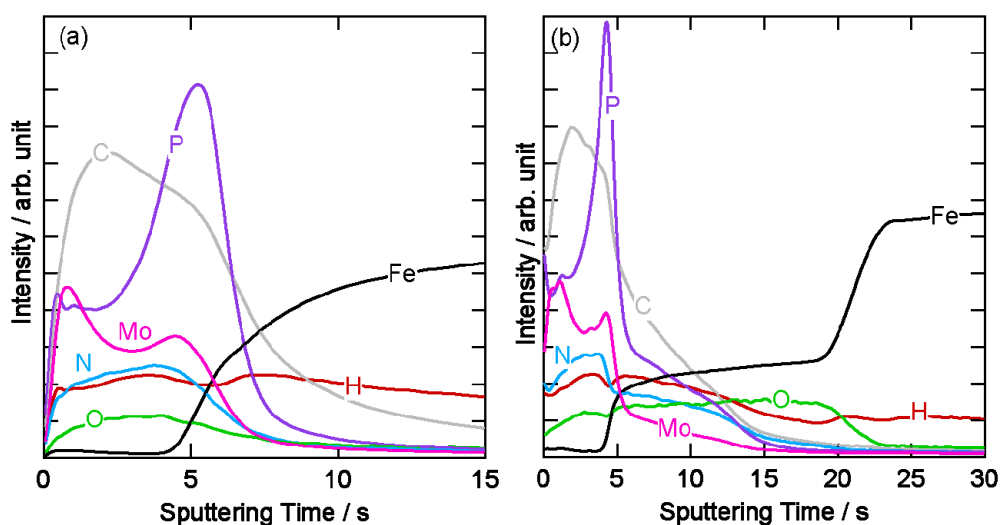


Fig. 6-2 GDOES depth profiles of the iron specimens with (a) PPy coating and (b) PPy/anodic oxide composite coating with thermal treatment in argon at 673 K.

これらの多孔質アノード酸化皮膜/PPy 複合膜を 0.1 mol dm^{-3} HCl 水溶液中に浸漬し、PPy のみを得、その表面を SEM で観察した結果を Fig. 6-3 に示す。それらの表面からは、いずれも Fig. 6-3 a のような PPy ナノファイバーが確認でき、ポア内部にも PPy が重合

していることを直接観察することができた。また、これらの PPy ナノファイバーの密度はアノード酸化皮膜の熱処理条件によって異なり、大気中 623, 673 K およびアルゴン中 673 K で熱処理したアノード酸化皮膜から採れた PPy 膜では、その表面に密にファイバーが生成して、起立していた(Fig. 6-3 c, d, e)。それらと比較して大気中 573 K で熱処理した皮膜から得られた PPy では、ファイバー密度が低く空間に余裕が有るため、PPy ナノファイバーは起立せずに横倒しになっていた。このような PPy ナノファイバーの密度の違いは、皮膜の結晶性の違いに起因していると考えられる。結晶化が十分に進み、ポア底部に導電性の高い Fe_3O_4 が均一に形成されている熱処理温度 623 K 以上の皮膜では、ほとんど全てのポア底部から PPy が成長するが、573 K で熱処理を行った皮膜では、非晶質の部分、すなわち導電性の乏しい部分がポア底部に散在しているため、ポア内部で PPy が重合されない箇所が生じるものと考えられる。

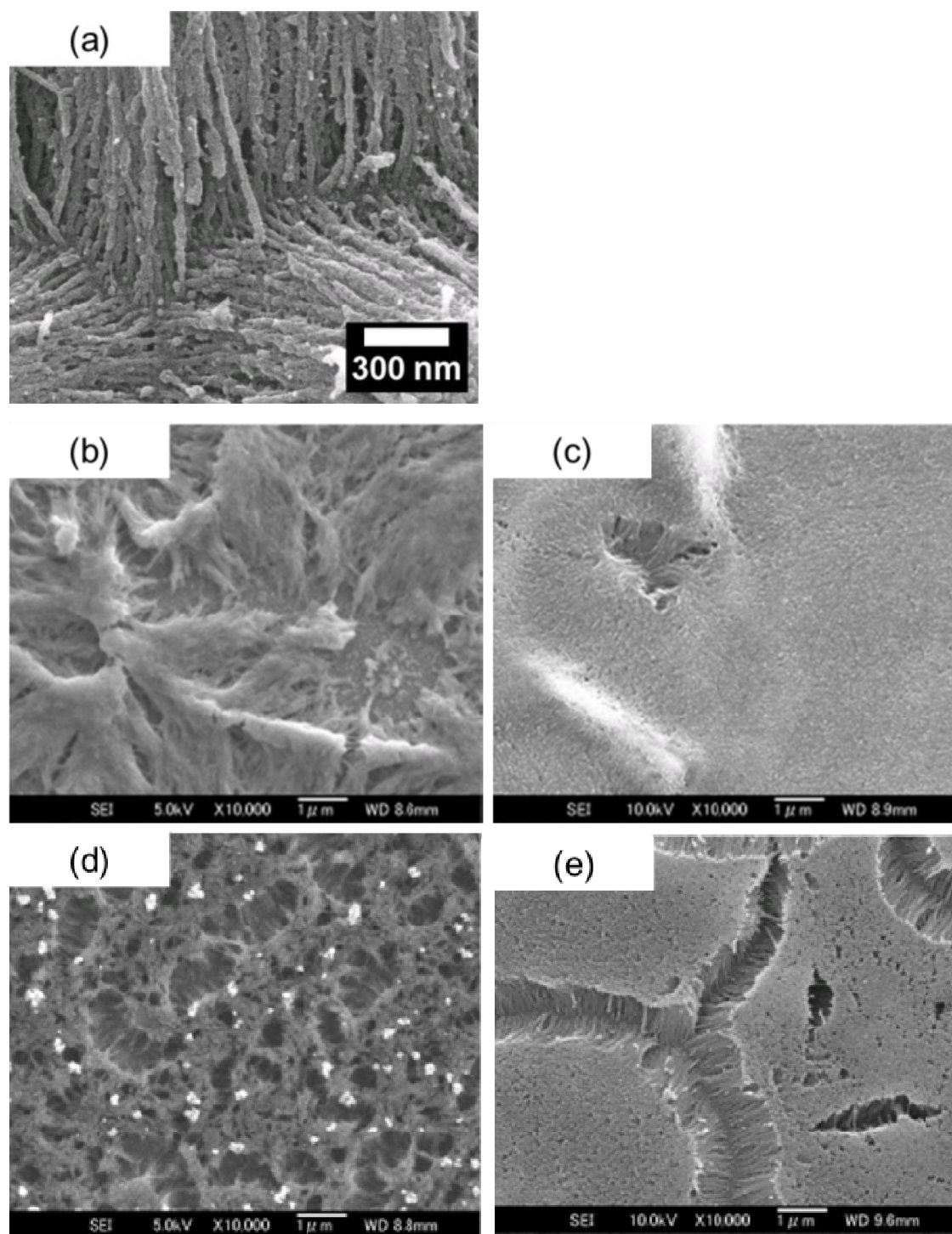


Fig. 6-3 scanning electron micrograph of PPy nanofibers formed in the porous anodic layer thermally treated (a, e) in argon at 673 K (b) in air at 573 K, (c) in air at 623 K, (d) in air at 673 K.

Fig. 6-4 に大気中およびアルゴン中 673 K で熱処理したアノード酸化皮膜上での、電解重合初期の皮膜の GDOES 深さ方向分析の結果を示す。大気中熱処理の皮膜では、電解重合初期 50 s の時点で、Mo, P, N の強度がポア内部(スパッタリング時間 5 s 付近)でもっとも高くなっている(Fig. 6-4 b)。さらに重合時間 120 s ではそれより浅い部分の Mo, P, N の強度が大きく増大している(Fig. 6-4 c)。これら Mo, P, N は PPy 由来の元素であり、したがって大気中熱処理を行ったアノード酸化皮膜において、ポアの深い部分を起点として PPy が電析している様子が確認できる。これはポア壁部分が導電性の低い $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ で形成されているのに対して、ポア底部は導電性の高い Fe_3O_4 により構成されているため、ポア底部から優先的に PPy が電析するためと考えられる。

一方、アルゴン中熱処理の皮膜上で電解重合を行うと、電解重合時間 50 s の時点で、すでにアノード酸化皮膜の多孔質層全体に、Mo, P, N が検出される(Fig. 6-4 e)。これが 120 s の時点では Mo, P, N の全ての強度が多孔質層全体で上昇している(Fig. 6-4 f)。これは大気中熱処理の場合とは異なり、アルゴン中熱処理の皮膜では、ポア底部のみならずポア壁面からも PPy の重合が開始されていることを示している。これは大気中熱処理のアノード酸化皮膜では、電気伝導性の低い $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ でポア壁が構成されているので、電気伝導性の高い Fe_3O_4 で構成されたポア底部から PPy は生成するのに対し、アルゴン中熱処理の皮膜ではポア底部のみならずポア壁も電気伝導性の高い Fe_3O_4 で構成されているためと考えられる。通常、このような導電性の多孔体上への電析では、より対極との距離が近い表面付近での電析が優先的となり、ポア内部への重合は起こりにくくなるものである。しかしながら、アルゴン中熱処理を行った皮膜は、第5章の Fig. 5-6 e で示したように、ポア壁表面付近が導電性の低い $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ で構成されるため、皮膜表面における PPy の優先析出は抑制され、PPy のポア内部への充填が達成されたと考えられる。

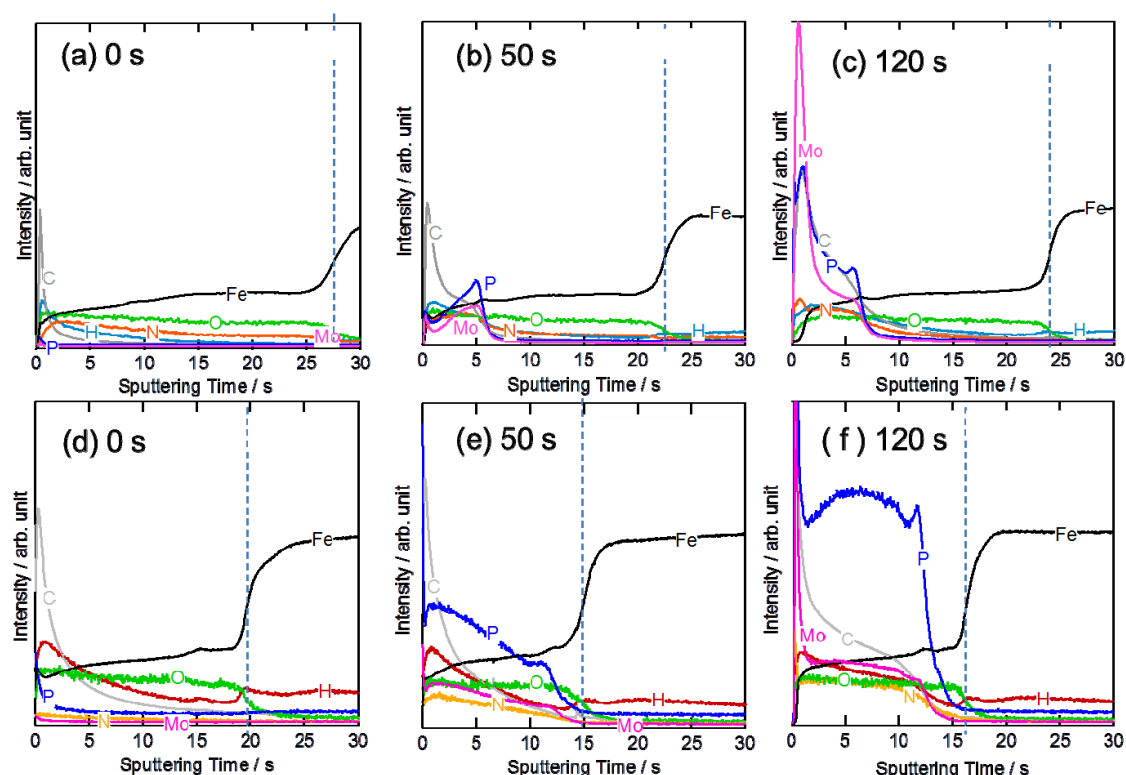


Fig. 6-4 GDOES depth profiles of the iron specimens with PPy/anodic oxide composite coating with thermal treatment at 673 K (a-c) in air (d-f) in argon. PPy is deposited for (a,d) 0 s, (b, e) 50 s, and(c, f) 120 s.

こうした重合過程の違いは、ポア内部に生成する PPy ナノファイバーの形態に影響を与えうる。そこでより詳細な PPy ナノファイバーの形態を調べるため、TEM による観察を行った。

Fig. 6-5 に 673 K で大気中およびアルゴン中熱処理を行ったアノード酸化皮膜上で重合した PPy ナノファイバーの TEM 像を示す。Fig. 6-5 a に示すように大気中で熱処理をしたアノード酸化皮膜上では、壁面が粗く内部が密なナノファイバーが生成する。この壁面の粗さは、ポア壁が粒状の酸化物となり、粗になっているためである。一方、アルゴン中で熱処理をしたアノード酸化皮膜中に生成した PPy ナノファイバーでは(Fig. 6-5 b), 壁面は同様に粗いものの、黄色で囲んだ部分に示すように、部分的に中空な箇所が見られる。このような中空部は、ポア底部から表面側へ PPy が堆積していく大気中熱処理のアノード酸化皮膜の場合とは異なり、アルゴン中熱処理膜では、ポア壁でも PPy が堆積するため、ポア内部が完全に PPy で満たされる前にポアの入口が PPy により封止され、内部の PPy 重合が停止してしまうことにより生じると考えられる。

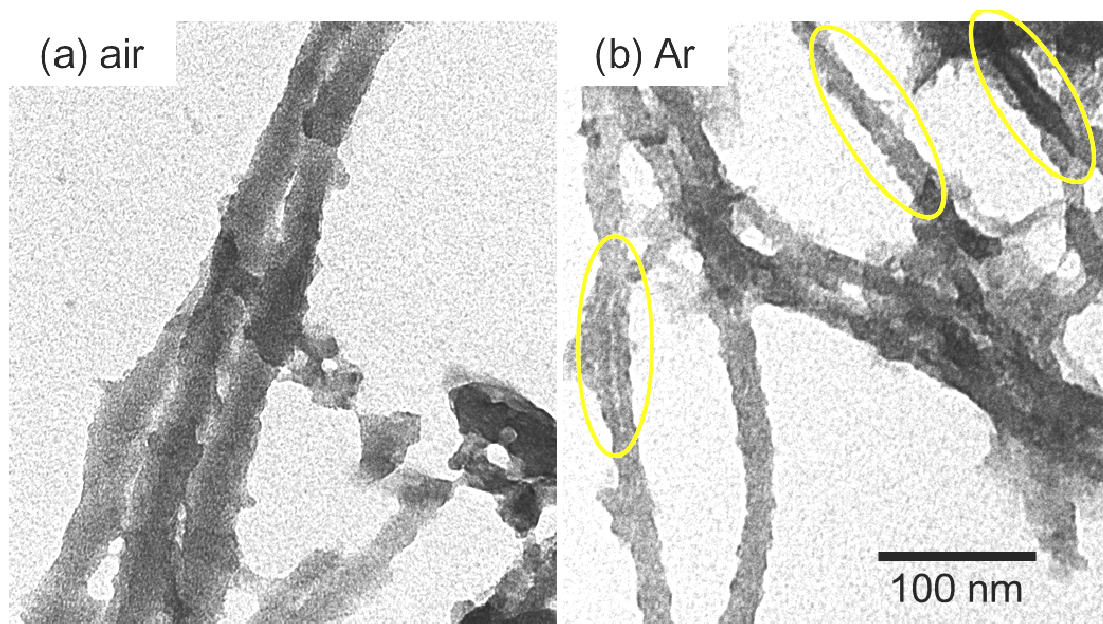


Fig. 6-5 Transmission electron micrographs of PPy fibers formed in the anodized iron specimens after thermal treatment in (a) air and (b) argon at 673 K.

6.3.3 密着性と耐食性評価

コーティングの鉄基板への密着性はクロスカットテストによりおこなった。不働態皮膜上に成膜した PPy は 60%以上の面積で剥離が生じ、基板との密着性に乏しいことがわかった。一方で熱処理したアノード酸化皮膜/PPy 複合膜では 20 - 45%程度の剥離にとどまり、基板との密着性が不働態皮膜上よりも向上しているのが確認できた。大気中で熱処理したアノード酸化皮膜上の場合、密着性試験時の剥離は金属基板/酸化物界面で生じていた。これは金属基板/酸化物界面にフッ化物が残っており、アノード酸化皮膜の密着性が低いためであると考えられる。したがって、アノード酸化皮膜内部からフッ化物を除去することは、密着性を向上させる上で極めて重要であるといえる。一方、フッ化物が界面に存在しないアルゴン中 673 K で熱処理した皮膜上では、剥離は主に酸化物/PPy 界面で生じていた。これは界面からフッ化物を取り除くことで、金属/酸化膜界面の密着性が向上した事に加え、ポア内部のアンカーの役割を果たす PPy ナノファイバーが部分的に中空であるため、アンカーの強度が不十分であったことも原因と考えられる。

3.5 wt % NaCl 水溶液中にて、腐食試験を行った結果を Fig.6-6 a に示す。何もコーティングを施していない基板では、腐食電位は浸漬直後に腐食域である -0.22 V vs. Ag/AgCl まで低下した。この電位は最終的に -0.65 V vs. Ag/AgCl で定常となった。一方、PPy でコーティングした試料では、浸漬直後、腐食電位は不働態域の 0.2 V vs. Ag/AgCl

にとどまった。この比較的高い電位は PPy が弱い酸化剤として働き、基板を不働態化しているためである。この 0.1 V vs. Ag/AgCl 以上の高い腐食電位は一定期間保持され、その間、はっきりとした腐食は認められなかった。鉄基板の腐食は腐食電位が -0.2 V vs. Ag/AgCl 以下に低下した際、はっきりと生じ始めた。したがって PPy が耐食性を発揮する寿命は浸漬直後から、腐食電位が 0.1 V vs. Ag/AgCl 付近より明確に低下した時までの時間と定めた。PPy でコートした不働態化鉄では PPy の寿命は約 300 ks であった。大気中 623 K 以下で熱処理したアノード酸化皮膜/PPy 複合膜では、PPy の寿命は不働態化鉄上に成膜した場合よりも短かった。もっとも長時間耐食性を維持したものはアルゴン中 673 K で熱処理したアノード酸化皮膜上に成膜した PPy 膜で、600 ks 以上もの長時間、電位を貴に保った。大気中で熱処理したアノード酸化皮膜との複合膜とは異なり、この複合膜ではアノード酸化皮膜中のフッ化物が、金属/酸化物界面からも除去されているので、フッ化物の除去による密着性の向上、およびアノード酸化皮膜の素地保護性の向上が、この複合膜の長寿命化に寄与していると考えられる。Fig. 6-6 b-d に浸漬試験前後の PPy およびアルゴン中熱処理 673 K のアノード酸化皮膜/PPy 複合コーティングの写真を示す。PPy コーティングの場合、試験後、腐食液との接触面全面が剥離し、大きくふくれていた。一方複合コーティングでは、中央部の大きな膨らみと、周辺に小さな複数の膨らみがみられ、PPy の剥離は膨れ部のみの部分的なものにとどまり、アノード酸化皮膜の存在により、腐食液のコーティング/金属界面方向の腐食領域の拡大は抑制されているとわかる。

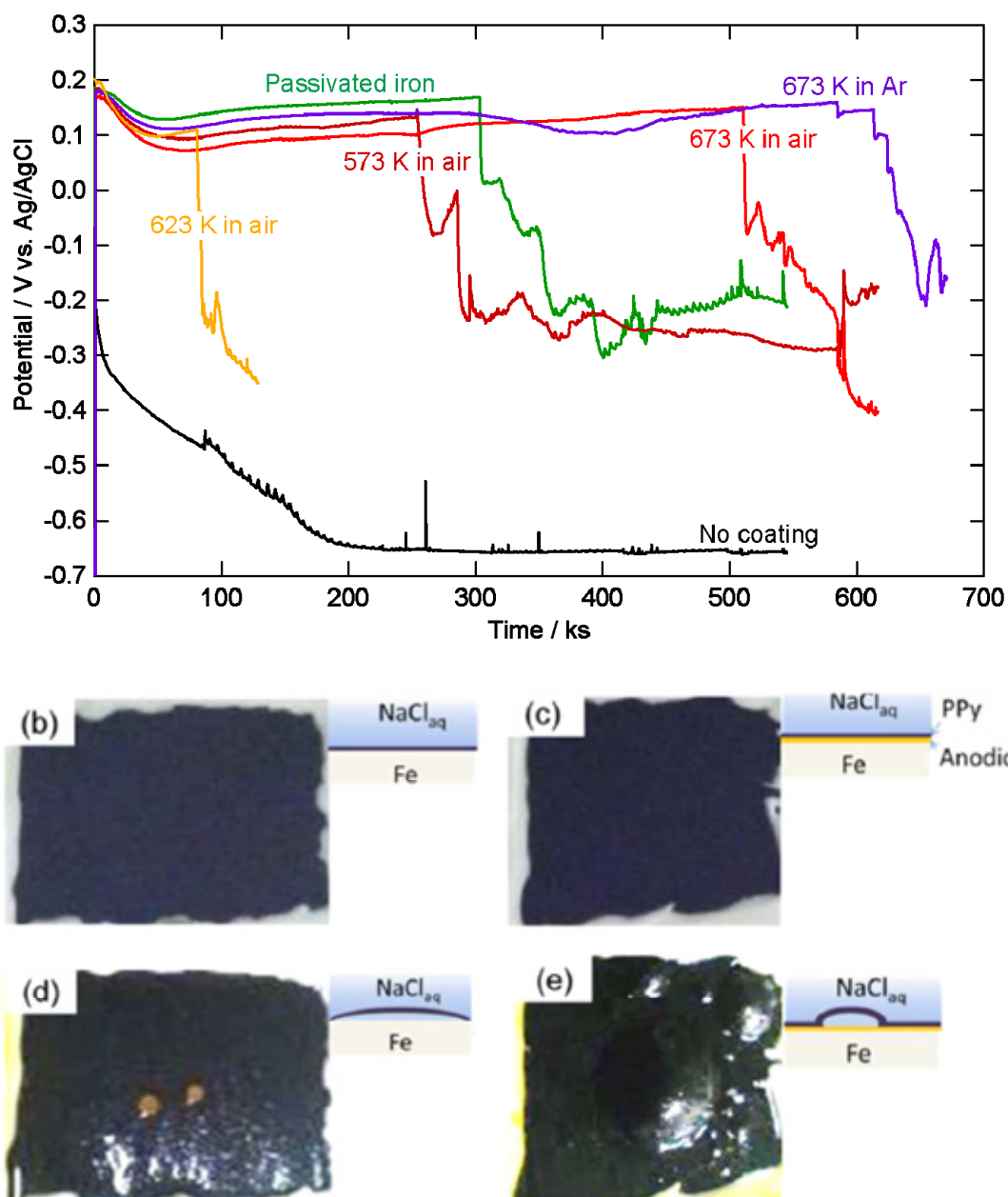


Fig. 6-6 (a) Change in the open circuit potential of the non-coated and coated iron specimens during immersion in 3.5 wt% NaCl solution; PPY coating was performed on anodized iron substrates with thermal treatment in air and argon at several temperatures and passivated iron substrate. Specimen photos and schematic illustrations (b,d) before and (c,e) after immersion of (b,c) the PPY-coated specimen and (d,e) PPY/anodic oxide composite coated specimen with thermal treatment in argon at 673 K.

このような NaCl 水溶液中での PPy の耐食性の劣化に関して、Ohtsuka らは、本研究に用いたものと同じ、モリブドリン酸イオンをドーブした PPy 膜の、3.5 wt. % NaCl 水溶液中での腐食挙動を調べている。彼らは、PPy 劣化のメカニズムを Cl⁻ の PPy 内部への侵入に起因するものと推測している(Fig. 6-7)。PPy 中のモリブドリン酸イオンは (6.5) 式のように加水分解し、イオンサイズの小さいモリブデン酸イオンと、リン酸一水素イオンに分解され(Fig. 6-7 a)，これらのイオンとのイオン交換により、水溶液中の Cl⁻ イオンがコーティング内部へ侵入する(Fig. 6-7 b)。通常時、PPy によるアノード防食によって、表面に不働態皮膜が形成され、鉄基板の腐食は抑制されるが、このように Cl⁻ イオンが PPy 内部に侵入した場合、鉄表面まで到達した Cl⁻ によって不働態皮膜が破壊され、脱不働態化するというものである(Fig. 6-7 c) [7, 8]。

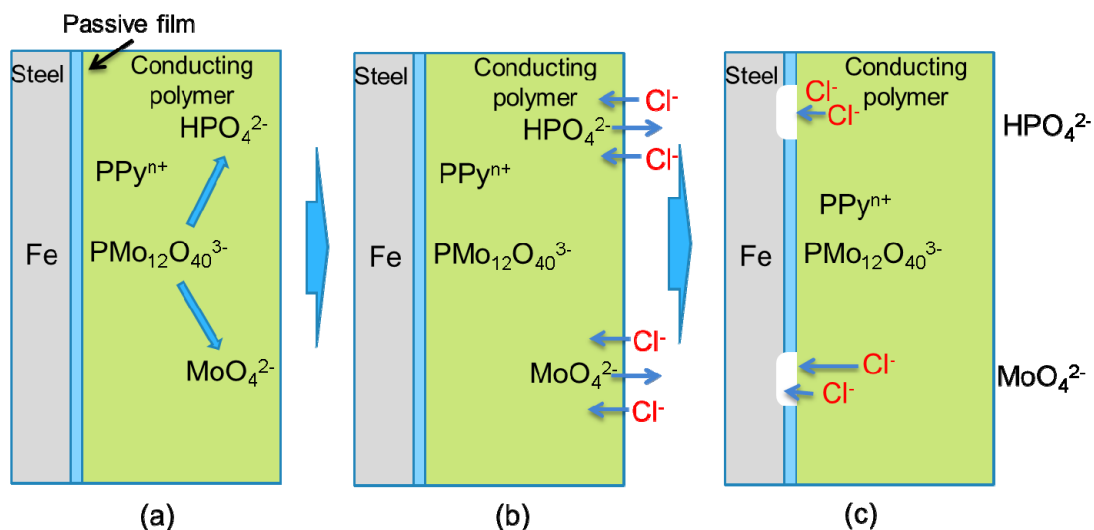


Fig. 6-7 Schematic illustrations of degradation mechanism of PPy.

Kowalski らは、この予想に基づき、モリブドリン酸のドーブされた PPy 上に、質量の大きなドーパントをドーブした陽イオン選択透過性の PPy を製膜することで、塩化物イオンの侵入を抑制し、PPy の耐食性を大きく向上させることが可能であると報告している[9-11]。

このように、腐食環境下における PPy 内部のイオン分布は、PPy の劣化のしくみを調べるうえで重要である。そこで GDOES により、腐食試験中の複合膜の元素分布の経時変化を調べた。

Fig. 6-8 に、3.5 wt. % NaCl 水溶液中に、所定の時間浸漬した皮膜の GDOES プロファイルを示す。これらのどの複合膜の腐食電位も、0.1 V 付近に保たれていた。浸漬時間 24 時間までで、PPy の表面付近(スパッタ時間 10 s までの領域)では、ドーパントの脱ドーブによる Mo, P の減少が見られた(Fig. 6-8 a,b)。58 時間においても、PPy 外層部分のドーパントは脱ドーブしているものの、一方で、浸漬後 58 時間が経過して

も、コーティング内部から Cl^- イオンは検出されず、したがってイオン交換による Cl^- イオンの侵入は見られなかった(Fig. 6-8 c)。またコーティング内層部分においては、58 時間の間に、Mo および P の強度はほとんど変化しておらず、一方で時間経過とともに、 Na^+ イオンが混入する。これはコーティングがカチオン透過性であることを意味している。またこの Na^+ イオンが存在する内層では、電気的中性条件より、PPy が還元されていると考えられ、PPy の導電性は低下しているものと思われる。PPy がカチオン透過性となっていることから、PPy 内部には、イオンサイズの大きく PPy 内部を移動しづらいモリブドリン酸アニオンが、分解せずに多量に存在していると考えられる。したがってこの複合膜では、浸漬直後からモリブドリン酸が小さなイオンに分解し、イオン交換により Cl^- イオンが侵入するという、Fig. 6-7 に示したような PPy 劣化のモデルとは異なる機構で耐食性が劣化していくものと考えられる。

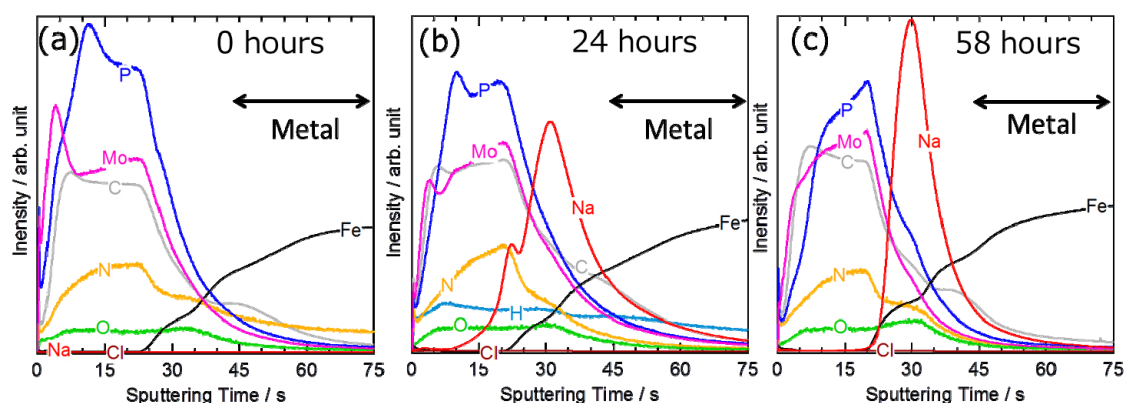


Fig. 6-8 GDOES depth profiles of the iron specimens with PPy/anodic oxide composite coating with thermal treatment at 673 K in argon. They were immersed in 3.5 wt% NaCl solutions for (a) 0 hour, (b) 24 hours, and (c) 58 hours.

3.5 wt % NaCl 水溶液浸漬中に PPy コーティングと 673 K で熱処理した複合膜上にカッターナイフで傷をつけた際の腐食電位の時間変化を Fig. 6-9 a に示す。浸漬後 80 ks 経過後に、試料に長さ約 7 mm の傷をつけると、どちらの試料の腐食電位も腐食域まで急激に低下する。アノード酸化皮膜なしの PPy コーティングでは、傷つけてから 3.6 ks 後、PPy 全面が剥離し、腐食液にさらされていた(Fig. 6-9 b)。したがって傷導入後 3.6 ks で腐食面積は拡大したと考えられる。このような密着性の不良が腐食液のコーティング/PPy 界面への侵入を引き起こし、剥離と腐食を加速させている可能性がある。

それに対して複合膜では傷が入ったあとも、大きな剥離は見られず、基板の腐食液接

触面の拡大は抑制されている(Fig. 6-9 c)。このように複合膜においては、基板に対する良好な密着性により、金属素地の腐食面の拡大が効果的に抑制される。

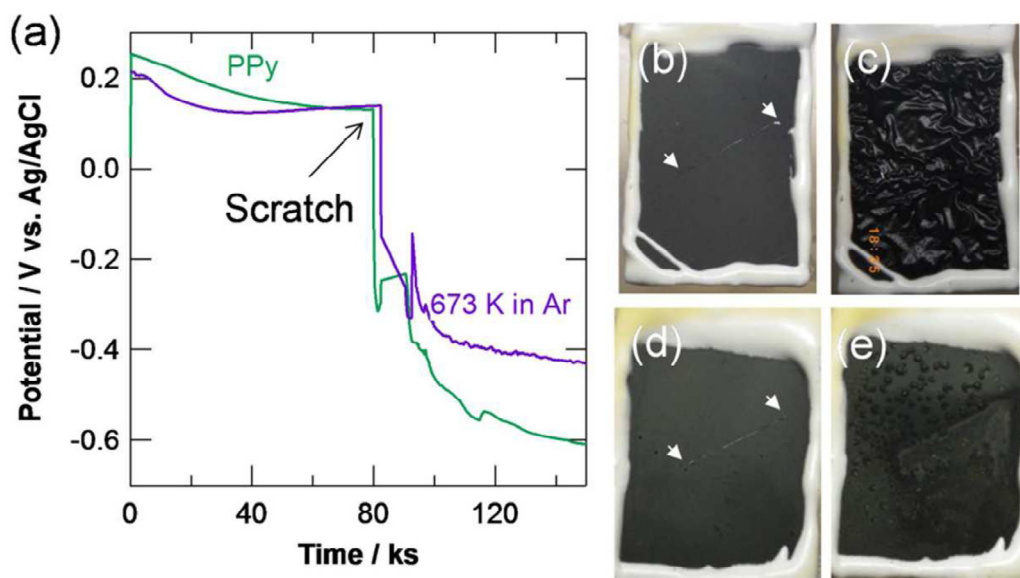


Fig. 6-9 (a) Change in the open circuit potential of the PPy-coated specimens with and without the anodic oxide layer thermally treated in argon at 673 K during immersion in 3.5 wt% NaCl solution. The specimens were scratched during immersion. Photos (b, d) just after scratching and (c, e) after 1 h from the scratching for the PPy-coated specimens (d, e) with and (b, c) without the anodic oxide layer.

6.4 結論

第6章では鉄上に生成した多孔質アノード酸化皮膜に熱処理を行い、その試料上に電解重合により PPy 膜を成膜することで、アノード酸化皮膜/PPy 複合耐食性コーティングを作製した。この複合膜の形態観察、組成分析および不働態化鉄上に成膜した PPy 膜と比較した密着性・耐食性試験において、以下の様な知見が得られた。

- 熱処理を行った多孔質アノード酸化皮膜上での PPy の電解重合によって、アノード酸化皮膜上部のみならず、ポア内部にも PPy の充填されたアノード酸化皮膜/PPy 複合コーティングが作製できる。ポア内部での PPy の重合のされ方はアノード酸化皮膜の結晶性に依存し、電気伝導性の低い α - Fe_2O_3 のポア壁と、電気伝導性の高い Fe_3O_4 のポア底部からなる大気中熱処理の皮膜では、底部から PPy が重合していく。これに対し、ポア底部とポア壁が共に Fe_3O_4 でできているアルゴン中熱処理皮膜では、ポア壁とポア底部から同時に PPy が成長していく。

- ・ 熱処理した多孔質アノード酸化皮膜との複合化によって、PPy コーティングの基板への密着性を向上させることができる。
- ・ 熱処理によりフッ化物を除去した多孔質アノード酸化皮膜と複合化することにより、PPy コーティングが耐食性を発揮する寿命は長くなる。

参考文献

- [1] R. R. Rangaraju, A. Panday, K. S. Raja and M. Misra, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42, 135303 (2009)
- [2] Z. Zhang, M. F. Hossain, T. Takahashi, *Appl. Catal. B: Environ.*, 95, 423 (2010)
- [3] C. Lee, L. Wang, Y. Kado, M. S. Killian, and P. Schmuki, *ChemSusChem*, 7, 934 (2014)
- [4] H. Cheng, Z. Lu, R. Ma, Y. Dong, H. E. Wang, L. Xi, L. Zheng, C. K. Tsang, H. Li, C. Y. Chung, J. A. Zapien and Y. Y. Li, *J. Mater. Chem.*, 22, 22692 (2012)
- [5] C. K. Tan, and D. J. Blackwood, *Corros. Sci.*, 45, 545 (2003)
- [6] T. Ohtsuka, *International J. Corros.*, 915090 (2012)
- [7] T. Ohtsuka, M. Iida, and M. Ueda, *J. Solid State Electrochem.*, 10, 714 (2006)
- [8] T. Ohtsuka, *Electrochemistry*, 12, 79 (2011)
- [9] D. Kowalski, M. Ueda, and T. Ohtsuka, *Corros. Sci.*, 49, 1635 (2007)
- [10] D. Kowalski, M. Ueda, and T. Ohtsuka, *Corros. Sci.*, 49, 3442 (2007)
- [11] D. Kowalski, M. Ueda, and T. Ohtsuka, *J. Mater. Chem.*, 20, 7630 (2010)

第 7 章 総括

本論文の総括

第 2 章と第 3 章では、高純度鉄のアノード酸化において、水分量、電流密度、および温度を系統的に変化させ、主に SEM による形態と観察と GDOES による深さ方向組成分析を行うことで、アノード酸化の条件が、皮膜の形態、組成および生成挙動に与える影響について調べた。

第 4 章では多孔質アノード酸化皮膜を実用炭素鋼上に生成した際、皮膜の生成挙動がどのように変化するかを解明するために、高純度鉄、炭素鋼および炭化鉄上にアノード酸化皮膜を生成し、それらの形態、組成の比較を行い、高純度鉄には含まれない元素が、皮膜生成にいかなる影響を与えるかを検討した。

第 5 章では高純度鉄上に形成したアノード酸化皮膜に、さまざまな条件で熱処理を施し、鉄のアノード酸化皮膜の応用において非常に重要なプロセスである熱処理について、その熱処理条件が皮膜の形態、結晶構造および組成に及ぼす影響を SEM による形態観察、XRD、FIB-TEM による結晶構造解析、GDOES による組成分析を行い検討した。

第 6 章では、第 5 章で熱処理した皮膜を、耐食性コーティングであるポリピロールと複合化することで、鉄の多孔質アノード酸化皮膜との複合化による耐食性、および密着性向上の可能性を検討するとともに、その際に最適な多孔質アノード酸化皮膜の熱処理条件の比較検討も行った。

本研究で得られた結果は以下のようにまとめられる。

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た。その結果、電解液中の水分量を 0.3 mol dm^{-3} 以下とすると、皮膜の成長速度および生成電圧が大きく上昇することが分かった。このとき、皮膜内部の微結晶の生成が抑制されていることが確認され、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。これらの結果は、水分量を減少させることで、皮膜のガス発生の起点となる微結晶の生成を抑制でき、皮膜の生成高率を向上させられるということを示しており、同時に電解液中の水分量の減少によって、皮膜の生成メカニズムが変化している可能性を示している。

第 3 章では、高純度鉄基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た。

アノード酸化時の生成電圧は、電流密度、浴温およびエチレングリコール中の水分量に大きく依存するが、その形態は主に生成電圧により制御され、電圧 50V 以下では、比較的規則的なポア構造の皮膜が得られることが分かった。またアノード酸化時の皮膜

の化学溶解は、電解液中の水分量を低下させることで抑制されることも分かった。

アノード酸化皮膜のセルサイズは、アノード酸化アルミナと同様に、生成電圧に対して直線的に増大する。しかしながら、鉄の場合、セルサイズは電解液中の水分量に対しても依存性を示した。これは水分量の減少によって、皮膜中のナノ結晶の生成が抑制されることと関連していると思われる。アノード酸化中、エチレングリコールに由来する炭素種が、フッ化物とともに皮膜内部へ取り込まれが、この電圧依存性の炭素種の取り込み量は、皮膜成長効率、セルサイズおよび皮膜の結晶性のいずれとも相関がみられなかった。これらの結果から、高効率で規則的な多孔質皮膜の生成のためには、電圧および水分量の制御が重要であるということが明らかとなった。

第 4 章では、工業的に利用されている炭素鋼上にアノード酸化皮膜を形成し、その皮膜の成長過程を観察し、炭素鋼中に分布する炭化鉄析出物上において、アノード酸化の初期ではくぼみを、長時間のアノード酸化においてはピットが生成することを発見した。さらにスパッタ法により作製した Fe-30 at. % C 合金膜上に生成する皮膜の生成挙動を調べたところ、生成する皮膜はバリエー層内部にガスバブルを多量に含んでおり、膜抵抗が高く、高純度鉄と比較して、同じ生成電圧での電流密度は小さく、したがって皮膜の成長速度も小さいことが分かった。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較して、ガスバブルを多量に含む疎な形態を有し、フッ化物をより多く含んでいるため、高純度鉄上の皮膜と比べ、化学溶解速度が大きいことも分かった。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周囲のフェライト相上よりも皮膜の成長速度が低くなり、この膜厚の差が、アノード酸化初期のくぼみの生成原因であることが分かった。さらに、このくぼみ上に生成する炭化鉄析出物由来の皮膜は、化学溶解を受けやすいため、くぼみは長時間のアノード酸化によってピットへと成長する。このように、第 4 章では炭素鋼上に生成するピットの生成メカニズムを明らかにした。

第 5 章では、大気中およびアルゴン中において、鉄のアノード酸化皮膜の熱処理を行い、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た。大気中およびアルゴン中で 523 K 以上で熱処理を行うと、多孔質構造は保持されるが、その底部に基板の熱酸化による変質層（熱酸化層）が現れる。鉄のアノード酸化皮膜の結晶構造は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 では皮膜は α -Fe₂O₃ および Fe₃O₄ の二相の結晶構造からなる。これらの結晶層は皮膜の各層に対応しており、外層の多孔質層は α -Fe₂O₃、内層の熱酸化層は Fe₃O₄ から構成される。一方、アルゴン中 673 K で熱処理を行った場合、皮膜の表面側 300 nm 程度の深さの多孔質層のみが α -Fe₂O₃ であり、熱酸化層を含めた残りの部分は全て Fe₃O₄ であった。アノード酸化直後の皮膜はフッ化物を多量に含んでおり、これを大気中およびアルゴン中で熱処理することで、皮膜内部からフッ化物が取り除かれる。大気中では 523 K 以上で熱処理することで皮膜内部のフッ化物を除去できるが、金属／アノード酸化皮

膜界面付近にフッ化物が残る。一方、アルゴン中 673 K で熱処理を行うことで、皮膜内部のみならず金属／アノード酸化皮膜界面からもフッ化物を除去することができる。これらの結果から、熱処理雰囲気の影響により、酸化鉄の結晶構造をある程度制御できることがわかり、不活性雰囲気中で熱処理することにより、皮膜内部および金属／酸化物界面のフッ化物を完全に除去することが明らかとなった。

第 6 章では鉄上に生成した多孔質アノード酸化皮膜に熱処理を行い、その試料上において電解重合により PPy 膜を成膜することで、アノード酸化/PPy 複合耐食性コーティングを作製した。多孔質アノード酸化皮膜上での PPy の電解重合によって、アノード酸化皮膜上部のみならず、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。ポア内部での PPy の重合のされ方はアノード酸化皮膜の結晶性に依存し、ポア底部のみが Fe_3O_4 となっている大気中熱処理の皮膜では、底部から PPy が重合していくのに対し、ポア底部とポア壁が共に Fe_3O_4 でできているアルゴン中熱処理皮膜ではポア底部とポア壁から同時に PPy が成長していく。テープ剥離試験の結果から、熱処理した多孔質アノード酸化皮膜との複合化によって、PPy コーティングの基板への密着性は向上することが明らかとなった。熱処理によりフッ化物を除去した多孔質アノード酸化皮膜と複合化することにより、塩水中に浸漬した PPy コーティングが、耐食性を発揮する寿命は長くなる。これは複合化により密着性が向上したことに加え、基板が通常の不働態皮膜よりも保護性の高いアノード酸化皮膜により覆われたためと考えられる。

研究業績

原著論文

- 1) H. Habazaki, **Y. Konno**, Y. Aoki, P. Skeldon, G. E. Thompson: “Galvanostatic Growth of Nanoporous Anodic Films on Iron in Ammonium Fluoride-Ethylene Glycol Electrolytes with Different Water Contents”, *J. Phys. Chem. C*, 114, 18853-18859 (2010).
- 2) K. Kure, **Y. Konno**, E. Tsuji, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki: “Formation of self-organized nanoporous anodic films on Type 304 stainless steel”, *Electrochem. Commun.*, 21, 1-4 (2012)
- 3) **Y. Konno**, E. Tsuji, P. Skeldon, G. E. Thompson, H. Habazaki: “Factors influencing the growth behaviour of nanoporous anodic films on iron under galvanostatic anodizing”, *J. Solid State Electrochem.*, 16, 3887-3896 (2012)
- 4) **Y. Konno**, S. Yang, E. Tsuji, Y. Aoki, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki: “Formation of Self-organized Nanoporous Anodic films on carbon steel”, *ECS Trans.*, 50, 183-190 (2013)
- 5) M. Santamaria, S. Terracina, **Y. Konno**, H. Habazaki, F. Di Quarto: “Physicochemical characterization and photoelectrochemical analysis of iron oxide films”, *J. Solid State Electrochem.*, 17, 3005-3014 (2013)
- 6) **Y. Konno**, E. Tsuji, Y. Aoki, T. Ohtsuka, H. Habazaki: “Corrosion Protection of Iron Using Porous Anodic Oxide/Conducting Polymer Composite Coatings”, *Farad. Discuss.*, 180, 479-493 (2015)

学会発表

国際学会

- 1) S. Yang, **Y. Konno**, E. Tsuji, Y. Aoki, P. Skeldon, G. E. Thompson, H. Habazaki, 「Formation of Self-Organized Nanoporous Anodic Films on Carbon Steels」, D7-2399, 『PRiME2012』, Honolulu, Hawaii, (October 2012)
- 2) **Y. Konno**, E. Tsuji, Y. Aoki, T. Ohtsuka, H. Habazaki, 「Formation of Composite Coatings of Porous Anodic Oxide / Polypyrrole on Iron」, P-26, 2nd international symposium on AST 2014, Sapporo, Japan, (June 2014)

国内学会（口頭のみ、主なもの）

- 1) **紺野祥岐**, 青木芳尚, 永田晋二, 木村久道, 幅崎浩樹, 「フッ化物含有エチレングリコール中における鉄の多孔質アノード酸化皮膜の生成挙動」, 『材料と環境 2010』, 東京, 2010年5月

- 2) ○紺野祥岐, 青木芳尚, 永田晋二, 幅崎浩樹, 「鉄上への多孔質アノード酸化皮膜の形成」, 『第122回表面技術協会講演大会』, 仙台, 2010年9月
- 3) ○紺野祥岐, 辻悦司, 青木芳尚, 幅崎浩樹, 「鉄上への多孔質アノード酸化皮膜の生成に及ぼすアノード酸化条件の影響」, 『電気化学会2011年秋季大会』, 新潟, 2011年9月
- 4) ○紺野祥岐, 辻悦司, 青木芳尚, 幅崎浩樹, 「炭素鋼上でのアノード酸化における炭素種の皮膜生成に及ぼす影響」, 『材料と環境2013』, 東京, 2013年5月
- 5) ○紺野祥岐, 辻悦司, 青木芳尚, 大塚俊明, 幅崎浩樹, 「鉄上への多孔質アノード酸化皮膜／ポリピロール複合膜の形成と耐食性」, 『2014年電気化学会第81回大会』, 吹田, 2014年3月

謝辞

本研究を進めるにあたり, 北海道大学大学院工学研究院 界面電子化学研究室 幅崎浩樹教授には多大なるご指導をいただきました。多くの困難な場面においても, 熱心に指導していただいた先生には感謝の念に堪えません。心よりお礼申し上げます。また研究の遂行にあたりまして, 実験方法について多大なご指導を頂きました同研究室 青木芳尚 准教授に心より御礼申し上げます。幅崎教授, 青木准教授には, 副査としても, 本研究の指導をして頂き重ねて, お礼申し上げます。辻悦司助教には, 研究内容から, 日ごろの研究室運営に関わる部分でも, お世話になり, 感謝いたします。

北海道大学大学院工学研究院 固体反応化学研究室 島田敏宏 教授には主査として, 同研究院 電子材料化学研究室 安住和久 教授, 同大学 理学研究院物質化学研究室 佐田和己 教授には, 副査として多くの御助言を頂きました。深く感謝申し上げます。

北海道大学大学院工学研究院 大塚俊明 特任教授には, 第6章の研究に際しまして, ポリピロールの重合方法のご教授並びに, 実験系の構成に関しまして, 親身に指導して頂き, 深く感謝申し上げます。またDamian Kowalski 博士 には, ポリピロールの解析におきまして, 数多くの重要なご指摘を頂きました。深く感謝いたします。

本研究の遂行にあたっては, 小山瞬 博士, 藤井隆志 博士をはじめとする界面電子化学研究室内の諸先輩方による研究成果や, 実験設備が, 本研究を行うにあたり大きな手助けとなりました。研究室の後輩の皆様, 同期の皆様には, 本研究の解析を手伝って頂き, また研究室運営においても, お世話になり, 感謝申し上げます。また休暇の取得をはじめ, 多方面でご支援いただきました職場の皆様にも深く感謝申し上げます。

これらの方々の御理解と御協力をなくして本論文は完成し得ませんでした。本論文を書き上げられたことに対し、これまでお世話になった全ての方々に改めて謝意を表します。

平成28年 2月 紺野 祥岐