



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	金属焼結体内部に作製したマイクロチャンネル内壁の陽極酸化に関する研究
Author(s)	石田, 真士
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第11437号
Issue Date	2014-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k11437
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/64921
Type	doctoral thesis
File Information	Masashi_Ishida.pdf



博士論文

金属焼結体内部に作製したマイクロチャンネル内壁
の陽極酸化に関する研究

2014 年 3 月

北海道大学大学院
工学院 材料科学専攻

石田真士

目次

第一章 緒論	3
1. 1. 環境技術のための金属系マイクロリアクター	3
1. 2. 犠牲コア法と機能性マイクロチャンネルライニング層の構想	7
1. 3. 陽極酸化によるナノポーラス酸化皮膜の形成	11
参考文献	14
 第二章 Al-Zn 系ライニング層に対するナノポーラス酸化皮膜形成条件	22
2. 1. 緒言	22
2. 2. 実験方法	25
2. 2. 1. 圧粉体作製	25
2. 2. 2. 焼結熱処理	25
2. 2. 3. 陽極酸化処理	25
2. 3. 結果と考察	28
2. 3. 1. ライニング層の組織と組成	28
2. 3. 2. シュウ酸溶液中での陽極酸化	31
2. 3. 3. リン酸溶液中での陽極酸化	34
2. 4. 結言	40
参考文献	40
 第三章 Al-Zn 系マイクロチャンネル内壁の陽極酸化	41
3. 1. 緒言	41
3. 2. 実験方法	41
3. 3. 結果と考察	43
3. 3. 1. 陽極酸化試料の組織	43
3. 3. 2. マイクロチャンネル内の電解液を強制的に流動させた陽極酸化実験	45
3. 4. 結言	49
参考文献	49
 第四章 Ti-Al 系ライニング層に対するナノポーラス酸化皮膜形成条件	50
4. 1. 緒言	50
4. 2. 実験方法	52
4. 2. 1. 圧粉体作製	52
4. 2. 2. 焼結熱処理	52
4. 2. 3. 陽極酸化処理	52

4. 3. 結果と考察	55
4. 3. 1. ライニング層の組織と組成	55
4. 3. 2. ライニング層表面の陽極酸化	60
4. 4. 結言	62
参考文献	62

第五章 Ti-Al 系マイクロチャンネル内壁の陽極酸化	63
5. 1. 緒言	63
5. 2. 実験方法	63
5. 3. 結果と考察	65
5. 4. 結言	72
参考文献	72

第六章 長尺マイクロチャンネルへの適用	73
6. 1. 緒言	73
6. 2. 実験方法	73
6. 3. 結果と考察	75
6. 4. 結言	78
参考文献	78

第七章 結論	79
--------------	----

謝辞

研究業績

第一章 緒論

1. 1. 環境技術のための金属系マイクロリアクター

現在、地球温暖化や化石燃料の可採埋蔵量の減少をはじめとする様々な環境問題や資源問題が深刻になりつつある。これらの解決へ向けて様々な分野でますます重要な役割を果たすと考えられているのが触媒である。触媒とは、特定の反応の反応速度を速める性質を持つ物質であり、自身は反応の前後で変化しないものである。なかでも、環境の保全・改善に役立つ触媒を環境触媒という。例えば、自動車の排気ガスなどから出る炭素酸化物・窒素酸化物は酸性雨の原因となるが、三元触媒¹⁾を用いることでこれらを分解・無害化することができる。三元触媒とは白金、ロジウム、パラジウムから成る触媒であり、炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物の三種類を酸化還元することで無害化する。また、地球温暖化の原因のひとつといわれている二酸化炭素を原料としてメタンやメタノールを合成する技術が注目を集めている²⁾³⁾。合成された物質を燃料や有機化学工業の原料として使用することができ、新たに化石燃料に代わる燃料として注目を集めている。これらの合成反応にはニッケル基触媒（メタン合成）や銅基触媒（メタノール合成）が用いられる。その他に、二酸化チタンを用いた光触媒や、石油精製時に硫黄酸化物が発生するのを防ぐ脱硫触媒等がある⁴⁾。以上の例のように触媒として用いられている金属は白金族元素やニッケル等の希少金属が多い。したがって、これらの希少金属に替わる高性能の触媒物質の探索や触媒を高効率で機能させる触媒担体の開発が様々な環境問題や資源問題の解決への重要な役割を演ずる。触媒反応の高効率化のためには、反応物と触媒が接触する表面積を確保し精密な温度制御を行うことが必要である。触媒反応は触媒と反応物が接触している部分でしか起こらない。つまり、触媒と反応物が接触する面積が大きければ大きいほどその反応の効率は上がり、間接的にはあるが触媒使用量の低減につながる。また、化学反応では反応条件によっては、目的生成物とは異なる生成物を生じる副反応がしばしば伴う。この副反応を抑制するためには、反応物の量比や反応温度を精密に制御することが重要である。このような観点から、近年、マイクロリアクターと呼ばれる反応器が注目されている⁵⁾⁷⁾。

マイクロリアクターとはマイクロチャンネルと呼ばれる代表長さが数 μm ～数百 μm の流路を反応場として利用する小型の反応器のことである。微量での反応が可能となるため、必要な場所で、必要に応じて、必要とする量だけの反応が可能である。また、密閉系で反応ができるので毒性や爆発性などの危険を伴う反応でも安全に行うことができる。さらに、マイクロリアクターは反応場の比表面積が大きいという特徴を持っている。この特徴から、マイクロリアクターは、熱伝達率が高く温度制御が容易であり、また、壁面が関与する異相

界面での反応が効率的である、といった特性をもっている。また、一般に流体はマイクロメートルスケールの流路内では従来のメートルスケールでの挙動とは異なった挙動を示すことが知られている⁵⁾。例えば、代表長さが小さいためにレイノルズ数が低くなることから、チャンネル内の流れは層流になる。一方、拡散距離が短くなるとともに接触面積が大きくなるため、反応物の混合にかかる時間を短くすることができる。これにより、流れ場を厳密に制御しつつ滞留時間を短くすることができる。さらに、精密な温度制御によって反応過程の制御が可能となり、短時間で高い収率を達成することができる。さらに、メートルスケールの反応器では起こり得なかった現象や反応が期待でき、従来不可能であった高速反応を用いた選択的化学合成や、安定して生成物を得ることができなかった反応等への適用も期待できる。上述の特徴から、マイクロリアクターは、触媒反応に最適であると考えられている。

なお、実用プロセスを想定した場合、単一のマイクロリアクターでは目的の生成物を大量に生産することには向かないが、ナンバリングアップと呼ばれる多数のマイクロリアクターを集積化する手法で大量生産・大規模生産への適用も可能となる。従来型のプラント開発のようなスケールアップによる大量生産・大規模生産への適用と異なり、試験装置と実機の構造が同一であるので、研究開発期間の短縮やコスト削減が可能である。また、従来、マイクロリアクターは圧力損失や目詰まり等の観点から気体同士の反応に適用しやすいと考えられてきたが、近年では、有機合成反応に代表されるような液体を用いた反応^{8)・9)}やナノ粒子合成反応^{10)・12)}に用いるためのマイクロリアクターも研究されつつある。また、燃料電池への水素供給にもマイクロリアクターは注目されている⁷⁾。反応制御の高度化によって高純度の水素を得ることができ、燃料電池に使われている触媒にとって有毒な一酸化炭素の発生量を少なくできるという特徴があるからである。さらに、近年では、一酸化炭素除去器を搭載したメタノール改質反応用マイクロリアクターの開発も進められている。¹³⁾このようなことから、マイクロリアクターは化学工学分野をはじめ様々な分野で注目されており、研究・開発が進められている^{14)・19)}。

このようなマイクロリアクターの材質としては、金属、シリコン、ガラス、セラミック、プラスチック等が考えられている。化学分野でのマイクロリアクター研究では、精密加工の容易なガラスやプラスチック、あるいはフォトリソグラフィ等の半導体加工技術を援用することのできるシリコンが多く用いられてきた。しかし、近年では、触媒反応用の金属系マイクロリアクターの開発研究が注目を集めている^{20)・28)}。マイクロチャンネル構造に由来する高い比表面積と金属材料の高い熱伝導率 (Table 1-1 参照) は、著しい発熱反応や吸熱反応に対しても反応温度を一定に保つことを可能にする。さらに、急速加熱や急速冷却

を容易にする。これまで触媒担体として検討されてきた金属としては、ステンレス鋼²⁰⁾⁻²²⁾、Fe-Cr-Al 合金²³⁾⁻²⁴⁾、アルミニウム²⁵⁾⁻²⁷⁾等がある。Meille²⁸⁾ は、加工された金属材への触媒の固定法について詳細にレビューした。目的とする反応も様々である。Rebrov ら²⁰⁾ は、ゼオライト触媒による窒素酸化物分解反応のためのステンレス鋼マイクロリアクターについて報告している。Aartun ら²³⁾ は、Ni または Rh 触媒を用いたプロパン改質反応用 Fe-Cr-Al 合金マイクロリアクターについて述べている。また、Pfeifer ら²⁶⁾ は、PdZn 触媒を担持したアルミニウムマイクロリアクターによるメタノール水蒸気改質について検討した。

Table 1-1 Thermal conductivities of various microreactor materials at 300K.

	Thermal conductivity at 300K ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
Stainless steel (SUS-304)	16
Nickel	90
Titanium	22
Aluminum	237
Silicon	148
Soda-lime glass	1.03
Quartz glass	1.38
Alumina	36
Acrylic resin	0.21
Fluorine resin	0.24

1. 2. 犠牲コア法と機能性マイクロチャンネルライニングの構想

現在、金属系マイクロリアクターの製造法としては、主に精密機械加工、高エネルギービーム加工、フォトエッチング、LIGA プロセスなど^{29)・32)}が用いられている。これらに共通する工程を Fig.1-1 に示す。例えば、精密機械加工ではエンドミルやダイヤモンド砥石などの精密工具を用いて表面を切削または研削することによりマイクロメートルスケールの溝を作製する。高エネルギービーム加工はレーザーや電子ビームなどを材料に照射し、発生する熱で材料を溶解、除去することでマイクロメートルスケールの溝を作製する。フォトエッチングは、紫外線が当たると溶解性などの物性に変化するフォトレジストと呼ばれる特殊感光剤を材料表面に塗布し、焼付け現像して未感光部または感光部の感光剤を除去した後、フォトレジスト膜のない部分をエッチングすることでマイクロメートルスケールの溝を作製する。LIGA プロセスは“Lithographie Galvanoformung Abformung”の頭文字をとって名付けられたものであり、感光性有機材料を表面に厚く塗布し、ディープ X 線を照射することでパターンを転写し、電鋳法により金属製微細部品や金型を製造する。本プロセスでは紫外線より波長の短いディープ X 線により、深い凹凸を形成することが可能である。以上のようなプロセスでは、Fig.1-1 に示すように主に表面加工技術を用いてマイクロチャンネルを作製する。したがって、マイクロチャンネル形状の自由度が低く三次元的な形状の付与が容易ではないといったデメリットが存在する。また、大規模な設備が必要なプロセスや工程数の多いプロセスでは製造コストが上昇してしまう³²⁾。これらの観点から、本研究では犠牲コア法と称する粉末冶金的なマイクロチャンネル形成プロセス^{33)・40)}に着目した。

Fig.1-2 に犠牲コア法の概略を示す。製品本体となる基体金属 (Body metal) の圧粉体内部に、基体金属よりも融点の低い金属からなる犠牲コア (Sacrificial core) を埋め込み、圧粉体を犠牲コアの融点以上の温度にて焼結させる。犠牲コアは目的とするマイクロチャンネルと同じ形状に成形されている。圧粉体の焼結過程で、犠牲コア金属 (Sacrificial-core metal) は優先的に溶融し、浸透や拡散などの機構によって基体金属側へと移動する。この結果、犠牲コアが元々あった場所にマイクロチャンネルが形成する。また本プロセスにおいては、マイクロチャンネル形成の際に、基体金属と犠牲コア金属の合金層がマイクロチャンネルの周囲に形成する。我々はこの合金層をライニング層 (Lining layer) と呼んでいる。Table1-2 にこれまで検討された基体金属と犠牲コア金属の組み合わせを示す^{41)・42)}。

このプロセスでは、犠牲コアの形状により三次元的に自由な形状のマイクロチャンネルを容易に、かつ安価に作製することが可能となる。また、金属粉末

と有機バインダーから成るコンパウンドを用いた自由形状マイクロチャンネル形成法に関する研究^{43)・44)}も報告されている。

犠牲コア法の特徴は、マイクロチャンネル内壁に、合金から成るライニング層が形成することである。仮に、ライニング層自体の組織制御、あるいは簡易な後処理によりライニング層に種々の機能を付与することができれば、様々な応用が可能になる。我々はこの技術概念を「機能性マイクロチャンネルライニング」と称している。その検討例としては、例えば、斉藤ら^{45)・46)}は Ni-Al 系ライニング層をアルカリリーチングにより脱合金化することで表面に多孔質な Ni を形成させる研究について報告している。また、小林ら^{47)・48)}は Cu-Zn 系ライニング層を化学的あるいは電気化学的に脱合金化することで表面に多孔質な Cu-Zn 系合金を形成させる研究について報告している。また、丸山ら⁴⁹⁾は Cu-Al 系ライニング層をアルカリリーチングにより脱合金化することで表面に多孔質な Cu-Al 系合金を形成させる研究について報告している。しかし、この方法では、ライニング層の合金系が限定され、白金のような触媒に対しては適用困難である。このような場合、触媒物質を担持させる基盤、すなわち触媒担体をライニング層表面に形成させることができれば、様々な反応に対応させることができると考えられる。触媒担体材料には耐熱性、耐食性、触媒を変質させない性質が求められる。このような性質を持つ物質としてアルミナやチタニア等の金属酸化物が実用されている^{50)・52)}。長瀬ら⁵³⁾は Ni-Al 系合金からなるライニング層を高温酸化することで表面にアルミナ皮膜を形成させる研究について報告している。本研究では、金属表面に表面積の大きな多孔質の金属酸化物を形成させる手法の一つとして陽極酸化に着目した。

Table 1-2 Combinations of body metal and sacrificial-core metal.⁴¹⁾⁻⁴²⁾

Body metal	Sacrificial-core metal
Al	Zn
Ni	Sn
Ni	Zn
Ni	Al
Ni	Cu
Co	Sn
Co	Al
Co	Cu
Fe	Sn
Fe	Cu
SUS-304	Sn
Cu	Sn
Cu	Zn
Cu	Al
Ti	Sn
Ti	Zn
Ti	Al
Ti	Cu
Cr	Sn
Cr	Zn
Cr	Cu
Nb	Sn
Nb	Al
Mo	Sn
Mo	Al

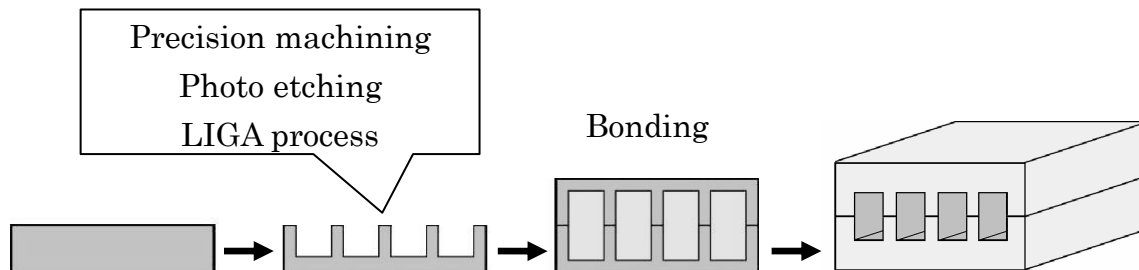


Fig. 1-1 Conventional microchanneling process.

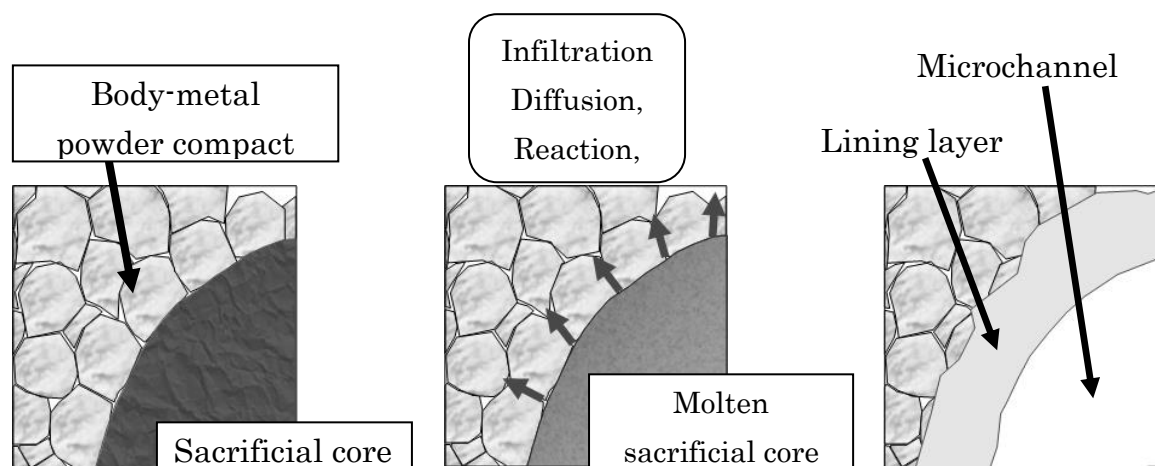


Fig. 1-2 Schematic illustration of the concept of the powder-metallurgical microchanneling process.

1. 3. 陽極酸化によるナノポーラス酸化皮膜の形成

陽極酸化とは電気化学的反応により金属表面に酸化皮膜を形成させる手法である。このとき形成した酸化皮膜によって耐食性や耐摩耗性などが著しく向上する。アルミニウムを陽極酸化処理したアルマイトはその代表例であり、家庭用製品（弁当箱や薬缶、鍋等）から建材、電車や航空機の内装品、各種のネームプレートや化粧板などに幅広く用いられている。その他にも抗菌アルマイト、感光性アルマイトなど機能的利用分野も多くあり、また、装飾的分野での利用も多い。また、アルミニウムやチタン等の金属は適切な条件下で陽極酸化を行うと、Fig.1-3 に示すようなナノポーラス構造を有する酸化皮膜を形成させることが可能であるということが知られている^{54)・66)}。Fig.1-4 はアルミニウムの陽極酸化時のナノポーラス構造の形成メカニズムの概略⁶⁵⁾である。表面の均一溶解を伴う酸化皮膜厚さの増大(a)、表面の溶解様式が均一溶解から不均一溶解へと変化するのに伴う酸化皮膜の凹凸化と極微小ピットの生成(b)、ピットの一部のナノポアへの成長(c)、六角セル構造の完成と定常的なナノポアの成長(d)、という一連の反応段階を経て酸化皮膜上にナノポーラス構造が形成されていく。アルミニウムの陽極酸化による表面のナノポーラス化に関する研究は古くから行われており、近年では、このナノポーラス酸化皮膜を鋳型として利用してナノワイヤーを作製する研究が行われている^{67)・68)}。作製されるナノワイヤーも炭素⁶⁹⁾、金⁷⁰⁾、白金⁷¹⁾、ニッケル⁷²⁾、コバルト⁷³⁾等多岐にわたっている。触媒分野では、亀山ら^{74)・77)}によってこのようなナノポーラス構造を有するアルミニウム酸化物に触媒を担持させる研究が行われており、排ガス処理分野等実用化⁷⁸⁾もされている。したがってこの手法により、マイクロチャンネルの内壁にナノポーラス構造を持つ陽極酸化皮膜を形成することができるなら、これを触媒担体として利用することにより、反応効率を飛躍的に向上させることが可能となると期待できる。

触媒担体に触媒を担持させる手法の一つに含浸法がある。この方法は触媒となる金属の塩を含む水溶液に触媒担体を浸漬させた後に乾燥させることで触媒担体表面に塩を担持させ、その後焼成させることで塩を酸化物にし、最後に水素等で表面の酸化物を還元することで金属触媒を担持させる方法である。アルミナにニッケル触媒⁷⁹⁾や銅・コバルト・セリウム酸化物触媒⁸⁰⁾を担持させる研究例がある。その他の方法として沈殿析出法がある。この方法は塩化金（白金）酸溶液に触媒担体を浸漬させ、アルカリ性溶液を加えることで、pH を調整しながら担体に金（白金）を担持させる方法である。この方法では、塩化金(白金)酸を水酸化金（白金）にすることで触媒活性に大きく影響をおよぼすといわれている塩化物イオンの残留を防ぐことができる。チタニアに金や白金を担持さ

せる研究例⁸¹⁾がある。さらに、もうひとつ別の方法として、共沈法がある。二種類の金属イオンを含む水溶液に触媒担体を浸漬させ、アルカリ性溶液を加えることで、上述のイオンを水酸化物として沈殿させ、担持させる方法である。その後、乾燥、焼成することで表面を複合酸化物にする。チタニアにバナジウム酸化物系の触媒を担持させる研究例⁸²⁾がある。この方法は、複合酸化物触媒を担持させるのに有利である。以上、触媒を担持させる方法として代表的な 3 種類の方法について述べた。上述の方法以外にも様々な担持法があるが、マイクロチャンネル内壁への触媒担持を目的とする場合、溶液中で難溶性の塩等を析出、沈殿させる方法は、目詰まりの観点から望ましくない。このため、マイクロチャンネル表面への触媒担持法は含浸法が最も適していると考えられる。

以上の観点から、本研究では基体金属にアルミニウムまたはチタンを用いてマイクロチャンネルを作製し、その内壁を陽極酸化することでマイクロチャンネル表面へのナノ構造を有する酸化皮膜の形成を目指した。

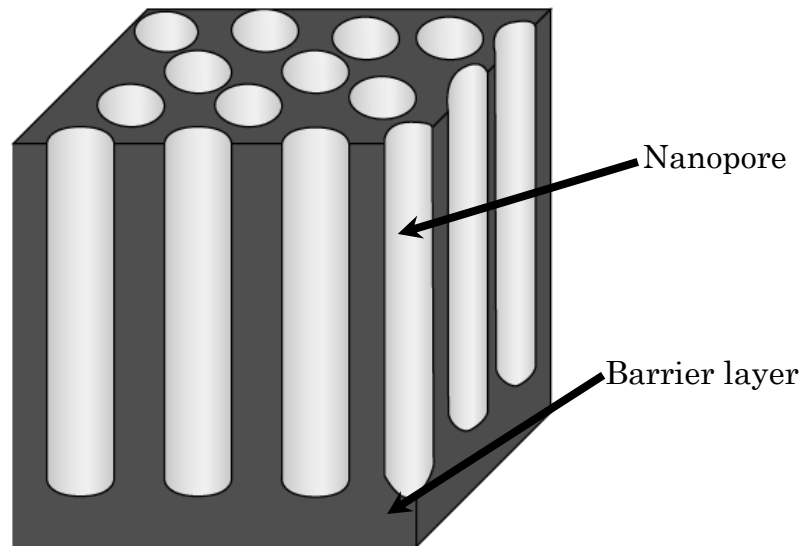


Fig. 1-3 Schematic illustration of the nanoporous structure of the anodic oxide film.

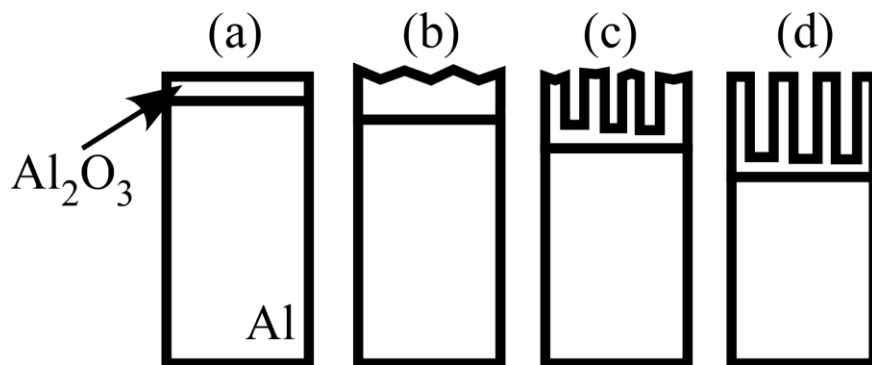


Fig. 1-4 Formation mechanism of porous aluminum oxide by anodic oxidation. (a) aluminum oxide film was produced, (b) surface of the aluminum oxide film shift roughly, (c) nanopores formed, (d) nanopores grew into nanoporous structure.⁶⁵⁾

参考文献

- 1) 阿部英樹:自動車排ガス触媒の現状と将来, *科学技術動向*, **117** (2010), 8-16.
- 2) Kudo, K. and Komatsu, K.: Selective Formation of Methane in Reduction of CO₂ with Water by Raney Alloy Catalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **Vol.145** 1-2 (1999), 257-264.
- 3) Saito, M., Fujitani, T., Takeuchi, M. and Watanabe, T.: Development of Copper/Zinc Oxide-based Multicomponent Catalysts for Methanol Synthesis from Carbon Dioxide and Hydrogen, *Applied Catalysis A: General*, **Vol. 138** 2-9 (1996), 311-318.
- 4) 上松敬禧, 中村潤児, 内藤周式, 三浦弘, 工藤昭彦: 触媒科学, 朝倉書店, (2004).
- 5) 草壁克己, 外輪健一郎 著: マイクロリアクタ入門, 産業図書株式会社, (2008).
- 6) 吉田潤一 監修: マイクロリアクター -新時代の合成技術-, 株式会社シーエムシー出版, (2003).
- 7) 吉田潤一 他 49 名 著: マイクロリアクタテクノロジー -限りない可能性と課題-, 株式会社エヌ・ティ・エス, (2005).
- 8) Watts, P., Wiles, C., Haswell, S. J. and Pombo-Villar, E.: Solution Phase Synthesis of β -Peptides Using Micro Reactors, *Tetrahedron*, **58** (2002), 5427-5439.
- 9) Miyazaki, M., Nakamura, H. and Maeda, H.: Improved Yield of Enzyme Reaction in Microchannel Reactor, *Chemistry Letters*, **Vol. 30** No. 5 (2001), 442-443.
- 10) Edel, J. B., Fortt, R., deMello, J. C. and deMello, A. J.: Microfluidic Routes to the Controlled Production of Nanoparticles, *Chemical Communication*, (2002), 1136-1137.
- 11) Wang, H., Nakamura, H., Uehara, M., Miyazaki, M. and Maeda, H.: Preparation of Titania Particles Utilizing the Insoluble Phase Interface in a Microchannel Reactor, *Chemical Communications*, (2002), 1462-1463.
- 12) Nakamura, H., Yamaguchi, Y., Miyazaki, M., Maeda, H., Uehara, M. and Mulvaney, P.: Preparation of CdSe Nanocrystals in a Micro-Flow-Reactor, *Chemical Communications*, (2002), 2844-2845.
- 13) Kawamura, Y., Ogura, N., Yahata, T., Yamamoto, K., Terazaki, T., Yamamoto, T. and Igarashi, A.: Multi-Layered Microreactor System with

- Methanol Reformer for Small PEMFC, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **Vol. 38** No. 10 (2005), 854-858.
- 14) Bae, J. M., Ahmed, S., Kumar, R. and Doss, E.: Microchannel Development for Autothermal Reforming of Hydrocarbon Fuels, *Journal of Power Sources*, **139** (2005), 91-95.
 - 15) Men, Y., Gnaser, H., Zapf, R., Hessel, V., Ziegler, C. and Kolb, G.: Steam Reforming of Methanol over Cu/CeO₂/γ-Al₂O₃ Catalysts in a Microchannel Reactor, *Applied Catalysis A: General*, **277** (2004), 83-90.
 - 16) Goerke, O., Pfeifer, P. and Schubert, K.: Water Gas Shift Reaction and Selective Oxidation of CO in Microreactors, *Applied Catalysis A: General*, **263** (2004), 11-18.
 - 17) 小田将史, 富樫盛典, 遠藤喜重, 河村勉: 医薬品, 食品分野へのマイクロリアクタ技術適用, *日立評論*, 89 (5) (2007), 422-425.
 - 18) Rahman, M. A., Garcia-Garcia, F. R., Irfan Hatim, M. D., Kingsbury, B. F. K. and Li. K.: Development of a Catalytic Hollow Fiber Membrane Micro-reactor for High Purity H₂ Production, *Journal of Membrane Science*, **368** (2011), 116-123.
 - 19) Guan, G., Kusakabe, K., Taneda, M., Uehara, M. and Maeda, H.: Catalytic Combustion of Metane over Pd-based Catalyst Supported on a Macroporous Alumina Layer in a Microchannel Reactor, *Chemical Engineering Journal*, **144** (2008), 270-276.
 - 20) Rebrov, E. V., Seijger, G. B. F., Calis, H. P. A., de Croon, M. H. J. M., van den Bleek, C. M. and Schouten, J. C.: The Preparation of Highly Ordered Single Layer ZSM-5 Coating on Prefabricated Stainless Microchannels, *Applied Catalysis A: General*, **206** (2001), 125-143.
 - 21) Park, G.-G., Seo, D. J., Park, S.-H., Yoon, Y.-G., Kim, C.-S. and Yoon, W.-L.: Development of Microchannel Methanol Steam Reformer, *Chemical Engineering Journal*, **101** (2004), 87-92.
 - 22) Chen, G., Yuan, Q., Li, H. and Li, S.: CO Selective Oxidation in a Microchannel Reactor for PEM Fuel Cell, *Chemical Engineering Journal*, **101** (2004), 101-106.
 - 23) Aartun, I., Gjervan, T., Venvik, H., Görke, O., Pfeifer, P., Fathi, M., Holmen, A. and Schubert, K.: Catalytic Conversion of Propane to Hydrogen in Microstructured Reactors, *Chemical Engineering Journal*, **101** (2004), 93-99.
 - 24) Aartun, I., Silberova, B., Venvik, H., Pfeifer, P., Görke, O., Schubert, K.

- and Holmen, A.: Hydrogen Production from Propane in Rh-Impregnated metallic Microchannel Reactors and Alumina Foams, *Catalysis Today*, **105** (2005), 469-478.
- 25) Rebrov, E. V., de Croon, M. H. J. M. and Schouten, J. C.: Design of a Microstructured Reactor with Integrated Heat-Exchanger for Optimum Performance of a highly Exothermic Reaction, *Catalysis Today*, **69** (2001), 183-192.
 - 26) Pfeifer, P., Schubert, K., Liauw, M. A. and Emig, G.: PdZn Catalysts Prepared by Washcoating Microstructured Reactors, *Applied Catalysis A: General*, **270** (2004) 165-175.
 - 27) Fukuhara, C., Kamata, Y. and Igarashi, A.: Catalytic Performance of Microtube-type Copper-based Catalyst for Methanol Steam Reforming, Prepared on the Inner Wall of an Aluminum Tube by Electroless Plating, *Applied Catalysis A: General*, **296** (2005), 100-107.
 - 28) V. Meille: Review on Methods to Deposit Catalysts on Structured Surfaces, *Applied Catalysis A: General*, **315** (2006), 1-17.
 - 29) Okamoto, H. and Hashizume, A.: Present and Future Features of Microreaction Technology, *R&D Reports of Sumitomo Chemical*, **vol. 2001 - II** (2001), 32-45.
 - 30) 榛原 均: 金属フォトリソ技術による金属製マイクロリアクタの製造方法 (特集 流体 MEMS のすべて--マイクロ流体デバイスの応用展開とその実用化), *電子材料* **44**(11) (2005), 29-32.
 - 31) Ogino, K., Miyazaki, M., Nakamura, H. and Maeda, H.: Enzyme Reaction in Microreactor, *Reports of the Faculty of Science and Engineering, Saga University*, **Vol. 30** No.2 (2001), 71-75.
 - 32) Hibara, A.: Microchemistry and Micro Two-phase Flow, *Japanese J. Multiphase Flow*, **23-2** (2009) 129-134.
 - 33) Ohmi, T., Sakurai, M., Matsuura, K. and Kudoh, M.: Formation of Microchannels in Sintered Titanium-Powder Compacts by Local Reactive Infiltration, *Proc. 15th Int. Symp. on Trans. Phenomena*, (2004), 364-367.
 - 34) Ohmi, T., Matsuura, K. and Kudoh, M.: Formation of Intermetallic-Lined Microchannels in Sintered Metals by Local Reactive Infiltration, *Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, **13-2** (2004), 121-129.
 - 35) Ohmi, T., Takatoo, M., Iguchi, M., Matsuura, K. and Kudoh, M.: Powder-Metallurgical Process for Producing Metallic Microchannel

- Devices, *Mater. Trans.*, **47** (2006), 2137-2142.
- 36) Ohmi, T., Sakurai, M., Matsuura, K., Kudoh, M. and Iguchi, M.: Formation of Microchannels in Sintered Titanium-Powder Compacts by Microscopic Reactive Infiltration, *I. J. Trans. Phenomena*, **9. 2** (2007), 105-111.
 - 37) Ohmi, T., Hayashi, N. and Iguchi, M.: Formation of Porous Intermetallic Thick Film by Ni-Al Microscopic Reactive Infiltration, *Materials Transactions*, **Vol. 49** No. 11 (2008), 2723-2727.
 - 38) Ohmi, T., Kodama, T. and Iguchi, M.: Formation Mechanism of Microchannels and Lining Layers in Sintered Iron Powder Compacts with Copper Sacrificial Cores, *Materials Transaction*, **Vol. 50** No. 12 (2009), 2891-2896.
 - 39) Kodama, T., Ohmi, T. and Iguchi, M.: Microchanneling and Lining Layer Formation by Spontaneous Infiltration in Fe-Cu System, *Journal of JSEM*, **10** Special Issue (2010), 199-204.
 - 40) Ohmi, T., Sakurai, M. and Iguchi, M.: Fabrication of Microchannels in Metallic Wire Bundles by a Sacrificial-Core Method, *Journal of JSEM*, **11** Special Issue (2011), SS288-SS291.
 - 41) 佐藤まどか, 大参達也, 井口学, 松浦清隆, 工藤昌行: マイクロチャンネル形成に及ぼす基体金属種と犠牲コア金属種の影響, *傾斜機能材料論文集*, **vol.19**, ((財) 航空宇宙技術振興財団・傾斜機能材料研究会, 仙台), (2006), pp.97-102.
 - 42) 佐藤まどか, 大参達也, 井口学, 松浦清隆: 金属粉末焼結体内のマイクロチャンネル形成に及ぼす金属種の影響, *傾斜機能材料論文集*, **vol.20**, ((財) 航空宇宙技術振興財団・傾斜機能材料研究会, 仙台), (2006), pp.134-139.
 - 43) Shitara, Y., Ohmi, T., Kumagai, T. and Iguchi, M.: Fabrication of Free-Form Channels by a Combined Process of Metal Injection Molding and Sacrificial-Core Method, *Journal of JSEM*, **12** Special Issue (2012), s226-s231.
 - 44) Shitara, Y., Ohmi, T., Kumagai, T. and Iguchi, M.: In-Situ Formation of Ti-Al Alloy Thin Tubes in Iron Bodies, *Journal of JSEM*, **13** Special Issue (2013), s199-s204.
 - 45) Saitoh, Y., Ohmi, T., Sakairi, M. and Iguchi, M.: Alkali Leaching of Ni-Al Alloy Microchannel Lining Layers, *J. JSEM*, **11** Special Issue (2011), SS276-SS279.

- 46) Saitoh, Y., Ohmi, T., Sakairi, M., Kumagai, T. and Iguchi, M.: Composition and Structure Changes in Al_3Ni_2 Microchannel Lining Layers by Alkali Leaching, *J. JSEM*, **12** Special Issue (2012), s237-s242.
- 47) Kobayashi, K., Ohmi, T., Sakairi, M. and Iguchi, M.: Dealloying of Cu-Zn Alloy Microchannel Lining Layers for Producing Microporous Catalyst, *J. JSEM*, **11** Special Issue (2011), SS280-SS283.
- 48) Kobayashi, K., Ohmi, T., Kumagai, T., Sakairi, M. and Iguchi, M.: Structure Control of Cu-Zn Microchannel lining Layers with Electrochemical Dissolution, *J. JSEM*, **12** Special Issue (2012), s213-s216.
- 49) Maruyama, A., Ohmi, T., Sakairi, M. and Iguchi, M.: Effects of Alkali Leaching on Composition and Surface Structure of Cu-Al Alloy Layer Produced by Powder-Metallurgical Method, *Journal of JSEM*, **13** Special Issue (2013), s194-s198.
- 50) Ganley, J. C., Riechmann, K. L., Seebauer, E. G. and Masel, R. I.: Porous Anodic Alumina Optimized as a Catalyst Support for Microreactor, *Journal of Catalysis*, **Vol. 227** (2004), 26-32.
- 51) Rabrov, E. V., Berenguer-Murcia, A., Johnson, B. F. G. and Schouten, J. C.: Gold Supported on Mesoporous Titania Thin Films for Application in Microstructured Reactors in Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction, *Catalysis Today*, **Vol. 138** (2008), 210-215.
- 52) Kaneko, E. Y., Pulcinelli, S. H., Texeira da Silva, V. and Santilli, C. V.: Sol-Gel Synthesis of Titania-Alumina Catalyst Supports, *Applied Catalysis A: General*, **Vol. 235** (2002), 71-78.
- 53) Nagase, Y., Ohmi, T., Yamauchi, A. and Iguchi, M.: Fabrication of Oxide Coating on Ni-Al Microchannel Wall for Catalyst Supporting, *Journal of JSEM*, **Vol.11** Special Issue (2011), 284-287.
- 54) Tsuchiya, H., Berger, S., Macak, J. M., Ghicov, A. and Schmuki, P.: Self-Organized Porous and Tubular Oxide Layers on TiAl Alloys, *Electrochemistry Communications*, **9** (2007), 2397-2402.
- 55) Jennings, J. R., Ghicov, A., Peter, L. M., Schmuki, P., and Walker, A. B.: Dye-Sensitized Solar Cells Based on Oriented TiO_2 Nanotube Arrays: Transport, Trapping, and Transfer of Electrons, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008), 13364-13372.
- 56) Yasuda, K. and Schmuki, P.: Control of Morphology and Composition of Self-Organized Zirconium Titanate Nanotubes Formed in

- (NH₄)₂SO₄/NH₄F Electrolytes, *Electrochimica Acta*, **52** (2007), 4053–4061.
- 57) Macak, J. M., Tsuchiya, H., and Schmuki, P.: High-Aspect-Ratio TiO₂ Nanotubes by Anodization of Titanium, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44** (2005), 2100–2102.
 - 58) Taveira, L. V., Macak, J. M., Tsuchiya, H., Dick, L. F. P., and Schmuki, P.: Initiation and Growth of Self-Organized TiO₂ Nanotubes Anodically Formed in NH₄F/(NH₄)₂SO₄ Electrolytes, *Journal of The Electrochemical Society*, **152** (2005), B405-B410.
 - 59) Yasuda, K., Macak, J. M., Berger, S., Ghicov, A., and Schmuki, P.: Mechanistic Aspects of the Self-Organization Process for Oxide Nanotube Formation on Valve Metals, *Journal of The Electrochemical Society*, **154** (2007), C472-C478.
 - 60) Yamaguchi, H.: Anodizing and decorative surface treatment of aluminum, *Journal of Japan Institute of Right Metals*, **Vol. 59, No. 4**, (2009), pp. 204-215.
 - 61) Hwang, S. K., Jeong, S. H., Hwang, H. Y., Lee, O. J. and Lee, K. H.: Fabrication of Highly Orderd Pore Array in Anodic Aluminum Oxide, *Korean J. Chem. Eng.*, **19 (3)** (2003), 467-473.
 - 62) Zhang, R., Jiang, K. and Ding, G.: Surface Morphology Control on Porous Anodic Alumina in Phosphoric Acid, *Thin Solid Films*, **518** (2010), 3797-3800.
 - 63) Surawathanawises, K. and Cheng, X.: Nanoporous Anodic Aluminum Oxide with a Long-Range Order and Tunable Cell Sizes by Phosphoric Acid Anodization on Pre-Patterned Substrates, *Electrochimica Acta*, **Vol. 117** (2014) 498-503.
 - 64) Jagminas, A., Bigeliene, D., Mikulskas, I. and Tomasiunas, R.: Growth Peculiarities of Aluminum Anodic Oxide at High Voltages in Diluted Phosphoric Acid, *Journal of Crystal Growth*, **Vol.233** Issue 3 (2001), 591-598.
 - 65) Takahashi, H.: The Past, Present, and Future of Anodic Porous Alumina Study – For the Development of Novel Nano-Technologies -, *Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, **Vol. 62 No. 7** (2011), 324-329.
 - 66) Sato, T. and Kaminaga, K.: THEORIES OF ANODIZED ALUMINUM 100 Q & A, *KALLOS PUBLISHING CO., LTD.*, (1997).
 - 67) Sulka, G. D., Brzozka, A. and Liu, L.: Fabrication of Diameter-Modulated

- and Ultrathin Porous Nanowires in Anodic Oxide Templates, *Electrochimica Acta*, **Vol. 56** Issue 14 (2011), 4972-4979.
- 68) Jha, H., Kikuchi, T., Sakairi, M. and Takahashi, H.: Synthesis of Aluminum Oxy-Hydroxide Nanofibers from Porous Anodic Alumina, *Nanotechnology*, **Vol. 19** No. 39 (2008), 395603.
- 69) Wen, S., Mho, S. and Yeo, I.: Improved Electrochemical Capacitive Characteristics of the Carbon Nanotubes Grown on the Alumina Templates with High Pore Density, *Journal of Power Sources*, **Vol. 163** Issue 1 (2006), 304-308.
- 70) Samanman, S., Thammakhet, C., Kanatharana, P., Buranachai, C. and Thavarungkul, P.: Novel Template-Assisted Fabrication of Porous Gold Nanowire Arrays Using a Conductive-Layer-Free Anodic Alumina Oxide Membrane, *Electrochimica Acta*, **Vol. 102** (2013), 342-350.
- 71) Seo, B. I., Shaislamov, U. A., Lee, S. J., Kim, S. W., Kim, I. S., Hong, S. K. and Yang, B.: Growth of Ferroelectric BLT and Pt Nanotubes for Semiconductor Memories, *Journal of Crystal Growth*, **Vol. 292** Issue 2 (2006), 315-319.
- 72) Nagura, T., Takeuchi, F., Yamauchi, Y., Wada, K. and Inoue, S.: Fabrication of Ordered Ni Nanocones Using a Porous Anodic Alumina Template, *Electrochemistry Communications*, **Vol. 10** Issue 5 (2008), 681-685.
- 73) Yang, P., An, M., Su, C. and Wang, F.: Fabrication of Cobalt Nanowires from Mixture of 1-ethyl-3-Methylimidazolium Chloride Ionic Liquid and Ethylene Glycol Using Porous Anodic Alumina Template, *Electrochimica Acta*, **Vol. 54** Issue 2 (2008), 763-767.
- 74) Kameyama, H.: Alumite Catalyst, *Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, **48** (1997), 994-997.
- 75) 村田究, 山本協子, 亀山秀雄: 陽極酸化, 熱水処理によるプレート状触媒の調製条件の検討, *化学工学論文集*, **19** (1993), 41-47.
- 76) 村田究, 亀山秀雄: 陽極酸化皮膜の触媒化, *アルトピア*, **23** (10) (1993), 9-15.
- 77) Kameyama, H., Murata, K., Terai, S. and Toyoshima, Y.: Development of Plate Type Catalyst with Anodic Oxidation Film of Aluminum, *Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, **46** (1995), 425-428.
- 78) Sungkono, I. E., Kameyama, H. and Koya, T.: Development of Catalytic Combustion Technology of VOC Materials by Anodic Oxidation Catalyst,

Appl. Surf. Sci., **121/122** (1997), 425-428.

- 79) 鈴木崇, 村上恵理, 木村光: アルミナ担持ニッケル触媒を用いた接触改質法による使用済み食用油からの水素生成, *群馬県立産業技術センター研究報告*, (2011), 1-3.
- 80) 井上潤, 染川正一: Co, Ce, Cu 酸化物球状担持触媒の試作, *東京都立産業技術研究センター研究報告*, 第 6 号 (2011), 112-113.
- 81) Bamwenda, G., R., Tsubota, S., Nakamura, T. and Haruta, M.: the Influence of the Preparation Methods on the Catalytic Activity of Platinum and Gold Supported on TiO₂ for CO Oxidation, *Catalysis Letteres*, **44** (1997), 83-87.
- 82) 坂野充, 井上由起彦, 沢田明宏: 共沈法により調整したチタニア担持バナジウム系触媒の EXAFS による微細構造解析, *触媒討論会討論会 A 予稿集*, **85** (2000), 59.

第二章 Al-Zn 系ライニング層に対するナノポーラス酸化皮膜形成条件

2.1. 緒言

アルミニウムは代表的な軽金属であり、マグネシウムと比べて加工性に優れ、チタンよりも安価に製造できる。また、科学的に安定な酸化皮膜により表面は美しい金属光沢を有する。さらに、この酸化皮膜は、陽極酸化によって表面性状を改善し、耐摩耗性や耐食性などを向上させることができることから、古くから陽極酸化に関する研究が行われてきた¹⁾。本研究は、マイクロチャンネルの内壁に陽極酸化を施すことで内壁表面にナノポーラス酸化皮膜を形成させ、優れた触媒担体を製造することを目的としている。しかし、従来の陽極酸化に関する研究のほとんどは組成の均一な平らな表面を有するバルク試料を用いて行われており、本研究で対象とするマイクロチャンネル内壁とは形状や組成分布などが大きく異なると予想される。すなわち、マイクロチャンネル内壁を構成するライニング層は基体金属と犠牲コア金属との合金から成り、その組織や濃度分布はマイクロチャンネル形成時の熱処理条件によって変化する。また、マイクロチャンネル内の陽極酸化は、電解浴に開放され十分に攪拌された通常の陽極酸化とは物質移動の点で大きく異なる条件になると考えられる。また、内部に気孔を含む焼結体はバルク体とは異なる陽極酸化挙動を示すことも考えられる。そこで、本章では、マイクロチャンネル内壁の陽極酸化実験に先立って、従来の研究で用いられてきた試料形状に近い試料を作製するために平板状の犠牲コアを用いて平板状のライニング層を作製し、その表面を陽極酸化することを試みた。電解液、印加電圧、酸化時間等の陽極酸化条件を変化させ、ナノポーラス酸化皮膜形成のための最適条件を探索した。ここで得られた条件を標準の陽極酸化条件として、第三章におけるマイクロチャンネル内壁の陽極酸化に適用した。

本研究においてマイクロチャンネル作製に用いた犠牲コア法では、犠牲コア金属は基体金属よりも融点が低くなくてはならない。基体金属としてアルミニウムを用いた場合、このような金属の候補として錫、鉛、亜鉛などが考えられるが、マイクロチャンネルが形成可能であったのは亜鉛のみであった。鉛や錫はアルミニウムとの濡れ性が悪く、また、Al-Sn 系²⁾および Al-Pb 系³⁾状態図より鉛・錫それぞれがアルミニウムに固溶可能な量がほぼ 0 であり、逆も同様であることがわかる。このようなことから、これらの犠牲コア金属が溶融した際に基体金属部へと浸透・拡散が進行しなかったために、マイクロチャンネルが形成しなかったと考えられる。これに対し、Al-Zn 系では平衡状態図 (Fig.2-1) に見られるように、アルミニウム固溶体への亜鉛の固溶限が著しく広く、650K

では約 65mol%Zn に達する。また、本系では金属間化合物が形成しないこと、亜鉛濃度が約 90mol%以下の場合には初晶としてアルミニウムの固溶体が晶出することがわかる。

アルミニウムの陽極酸化時に用いられる主な電解液として硫酸、シュウ酸、リン酸、クロム酸が挙げられる^{1), 4)}。硫酸を用いた場合、皮膜は無色透明であり、硬度があまり高くないため、主に装飾用に用いられている。シュウ酸は硬度が高い、耐食性が高いといった特徴を持っている。リン酸は比較的高電圧での陽極酸化が行われるため、ナノポアの直径が大きいという特徴があり、めっき等の密着性が良い。クロム酸は酸化皮膜の硬度や耐食性があまり高くなく、また、クロム酸の使用は環境問題の観点からもあまり望ましくないため、需要は減ってきている。本研究では、耐食性が高く、丈夫な皮膜が形成するシュウ酸およびナノポア直径が大きく、密着性が良いリン酸を電解液として検討した。

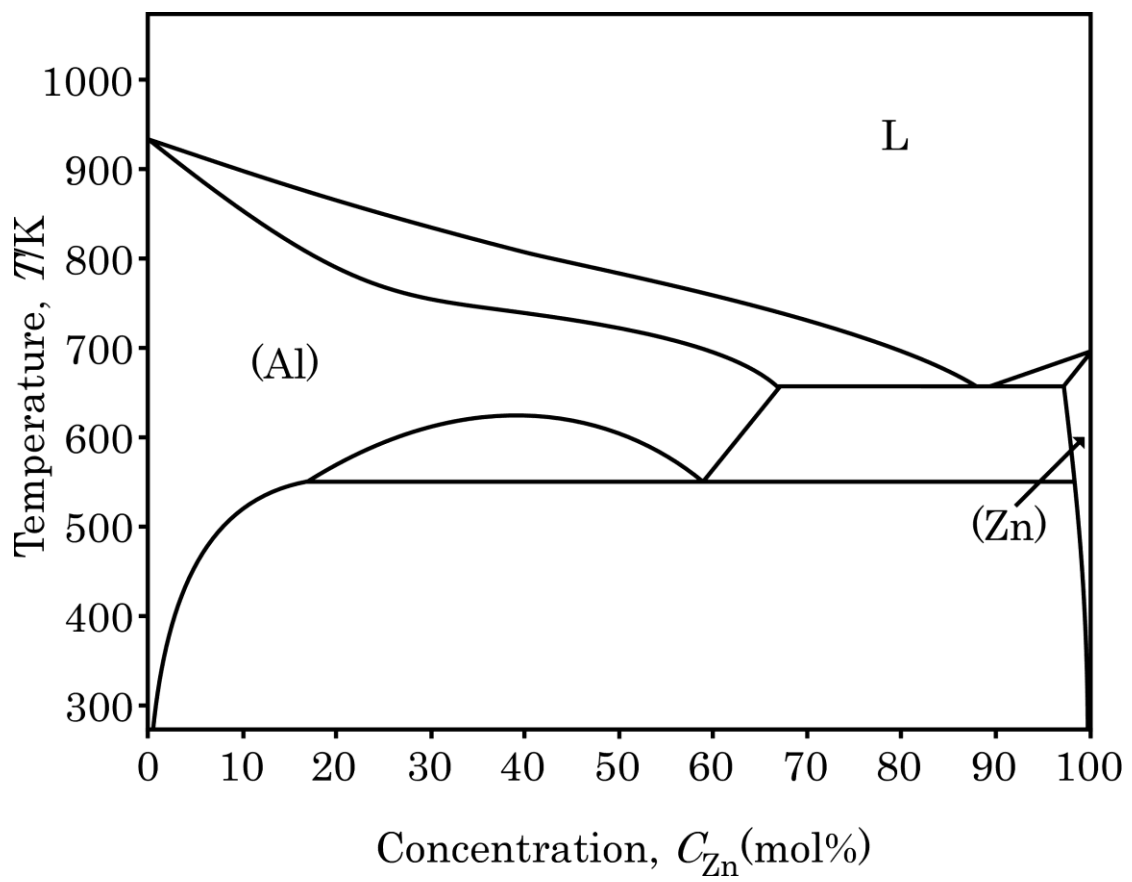


Fig. 2-1 Al–Zn binary alloy phase diagram.⁵⁾

2. 2. 実験方法

2. 2. 1. 圧粉体作製

犠牲コアとして一辺 2.8mm、厚さ 100 μ m の正方形亜鉛板を用い、これを円柱状のアルミニウム圧粉体の上面に位置するようにアルミニウム粉末上に置き、冷間一軸圧縮により成形した。成形圧力は 79.5MPa であった。用いたアルミニウム粉末は平均粒径 100 μ m であった。Fig.2-2 に圧粉体の形状と犠牲コアの設置位置を模式的に示す。圧粉体試料の目標寸法は直径 20mm、高さ 5mm である。圧粉体の質量および体積から計算した気孔率は約 25%であった。

2. 2. 2. 焼結熱処理

圧粉成形後の試料を Fig.2-3 に示す条件で熱処理した。すなわち室温から 0.2K/s の昇温速度で昇温し、最高到達温度 873K に達した後にその温度で 9.0ks 保持し、その後冷却速度 0.4K/s で炉冷した。

2. 2. 3. 陽極酸化処理

焼結熱処理により犠牲コア（亜鉛板）のあった部分にはわずかな窪みがあった。この部分以外の試料表面をシリコーンゴムで被覆し陽極酸化実験に供した。Fig.2-4 および Fig.2-5 に陽極酸化実験用装置の概略図を示す。陰極には白金板を用い、電解液として 0.22kmol/m³ のシュウ酸もしくはリン酸を 100ml 使用した。電圧（50~150V）および酸化時間（7.2~14.4ks）を変化させ、陽極酸化皮膜の組織に及ぼす影響を調査した。比較実験として、犠牲コアを設置せずに作製したアルミニウム粉末焼結体も同様の条件で陽極酸化した。

試料断面および表面の観察、組成分析を EPMA（JEOL JXA-8900M）または FE-SEM（JEOL JSM-6500F）で行った。

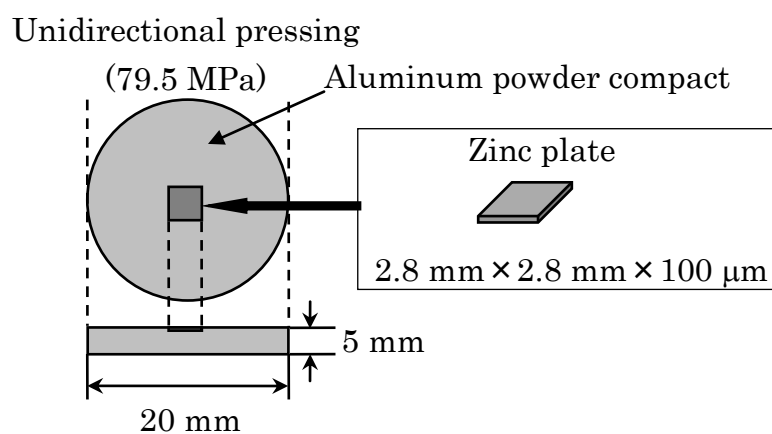


Fig. 2-2 Shape and size of the compact specimen with a zinc plate.

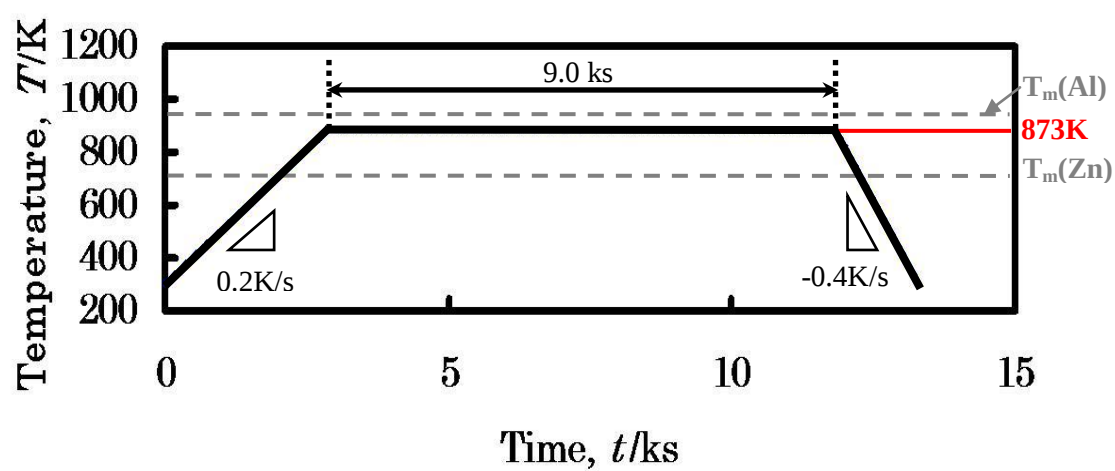


Fig. 2-3 Heat treatment condition.

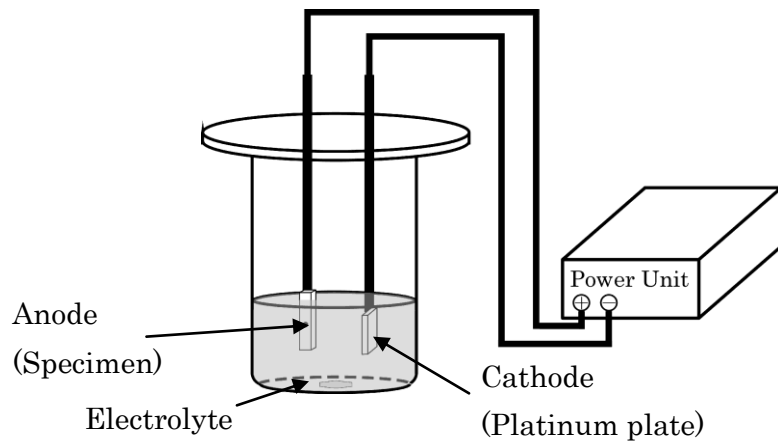


Fig. 2-4 Diagrammatic view of the anodic oxidation apparatus.

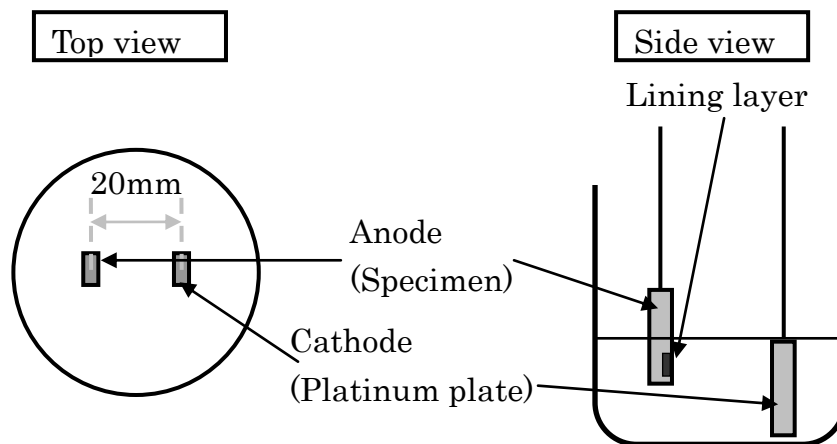


Fig. 2-5 Positional relationship between the anode and the cathode.

2. 3. 結果と考察

2. 3. 1. ライニング層の組織と組成

本実験に先立って Al-Zn 系のマイクロチャンネル形成実験を行い、マイクロチャンネル形成のための圧粉体作製条件および焼結熱処理条件を確定した。まず、その結果を示す。犠牲コアとして直径 500 μm の亜鉛線を用い、圧粉体の成形圧力および焼結熱処理時の最高到達温度（以後、焼結温度と称する）、保持時間を変化させて実験を行った。Table2-1 および 2-2 はマイクロチャンネル形成の成否を表にまとめたものである。圧粉体成形圧力はマイクロチャンネル形成に影響を与えなかった。一方、焼結熱処理条件は 873K で 9.0ks 保持した場合のみマイクロチャンネルが形成した。

Fig.2-6 に、成形圧力 79.5MPa、焼結熱処理として 873K で 9.0ks 保持した後のマイクロチャンネル周辺の組織写真および EPMA によるライニング層の線分析結果を示す。Fig.2-6(a)はマイクロチャンネル近傍の横断面組織、Fig.2-6(b)はライニング層の厚さ方向の組成分析の測定結果であり、Fig.2-5(a)に示した線分 AB に沿って線分析を行った結果である。

Fig.2-6(a)に見られるようにマイクロチャンネルが形成している。また、マイクロチャンネルが長さ方向に貫通していることを目視で確認した。ただし、マイクロチャンネルの平均直径は約 800 μm であった。ライニング層の亜鉛濃度はチャンネル内壁近傍において約 15mol%であり、基体金属部に向かって緩やかに減少していった。犠牲コアの直径に比べマイクロチャンネルの直径が大きくなってしまった理由について以下のように考察した。

Fig.2-1 に示した Al-Zn 系状態図より、焼結温度 873K において固相と平衡する液相の濃度は Al-18mol%Zn であり、82mol%ものアルミニウムを含むことになる。したがって、熔融した亜鉛がアルミニウム側に拡散・浸透する際にアルミニウム粉の一部が溶解したため上記のようなチャンネル径の拡大が起こったものと考えられる。このように考えると、マイクロチャンネル内壁近傍の亜鉛濃度が 15mol%程度であったことも説明できる。このような事態を防ぐ方法としては、熱処理温度を下げる事が考えられるが、低温熱処理では貫通したマイクロチャンネルは形成しなかった。低温熱処理や保持時間が短い場合にマイクロチャンネルが形成しなかった理由としては、拡散が不十分であったからであると考えられる。

Table 2-1 Effects of heat-treatment conditions on the formation of microchannel in the case of 79.5 MPa compaction.

Sintering temperature	Holding time	Microchannel
773K	0ks	Not formed
	5.25ks	Not formed
	10.5ks	Not formed
873K	0ks	Not formed
	4.5ks	Not formed
	9.0ks	Formed

Table 2-2 Effects of compacting pressure on the formation of microchannel in the case of heat-treatment at 873 K for 9.0 ks.

Compacting pressure	Microchannel
79.5MPa	Formed
159MPa	Formed
318MPa	Formed

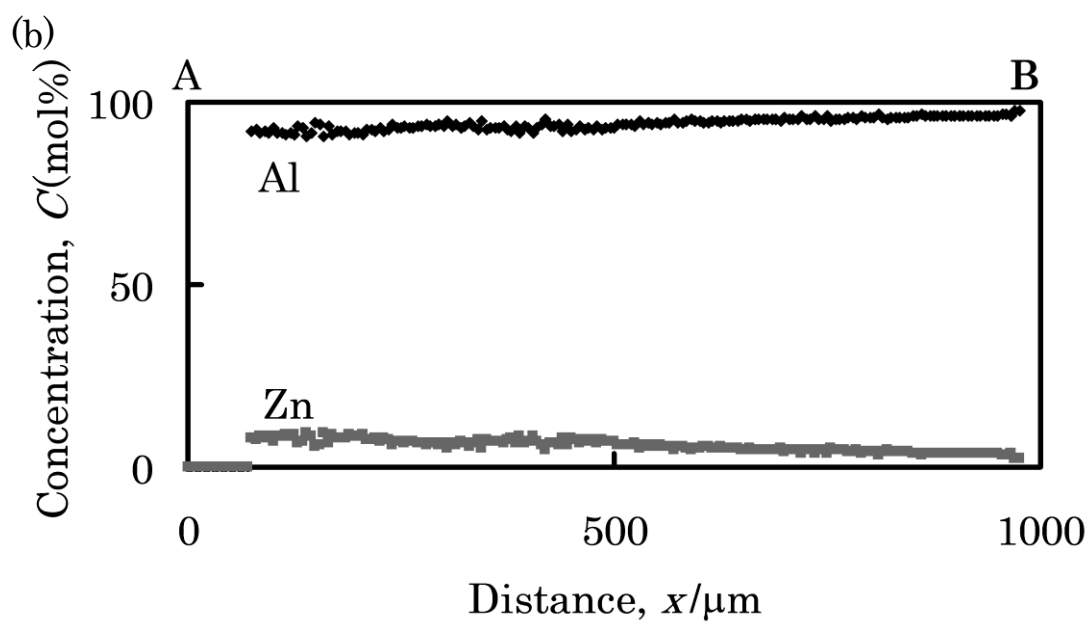
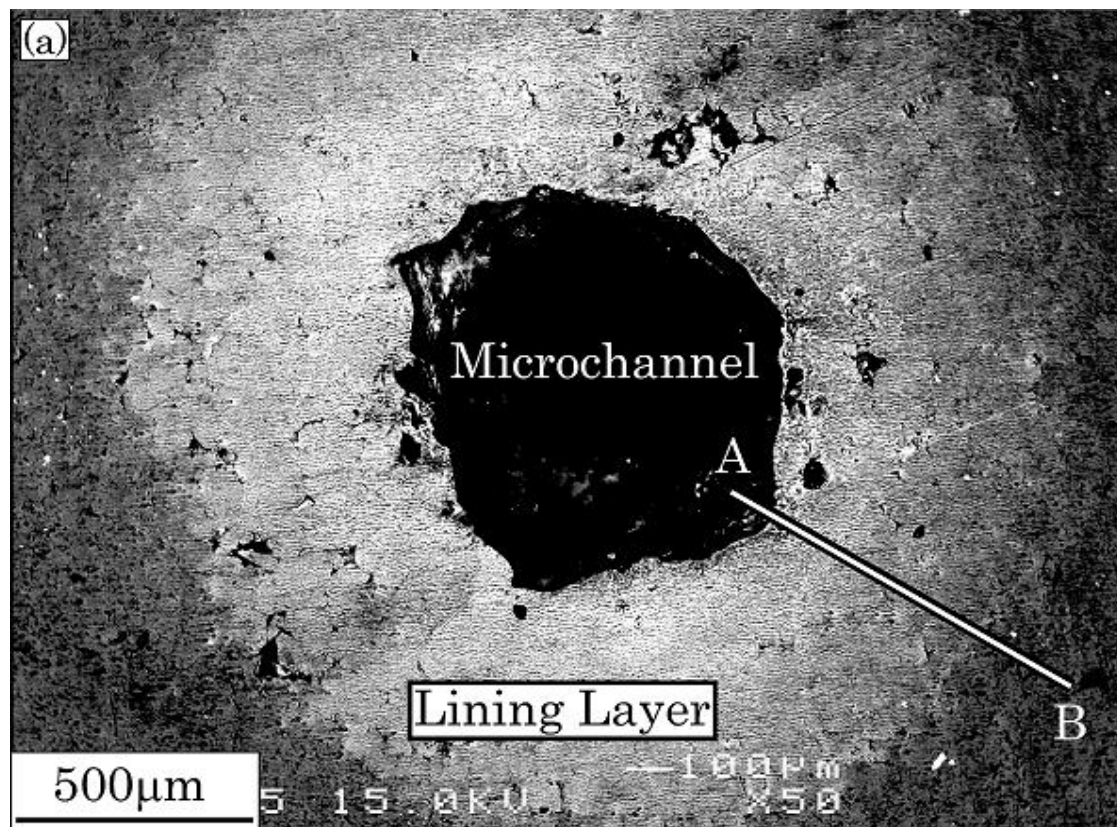


Fig. 2-6 Back-scattered electron image near the microchannel produced in the specimen pressed at 79.5 MPa (a) and the concentration profiles along the line A-B (b).

2. 3. 2. シュウ酸溶液中での陽極酸化

Fig.2-7 は定電圧 50V で陽極酸化した際の電流の経時変化である。比較材としてアルミニウムのみの焼結体の結果も併せて示した。Fig.2-8 は Fig.2-7 中の 0ks から 1.5ks までの部分を抜き出した図である。比較材は電流が陽極酸化開始直後に急激に減少している。一方、Al-Zn 系ライニング層の場合は 0ks から 1.5ks にかけて、流れる電流がゆるやかに減少していることが分かる。これは亜鉛の優先溶解が起こったことが原因であり、アルミニウム酸化皮膜の形成およびナノポーラス化は陽極酸化の開始から 1.5ks 経過以降に起こるものと考えられる。

Fig.2-9 は 50V で 7.2ks 陽極酸化後のライニング層および比較材の表面組織写真である。ライニング層、比較材ともにナノポアの形成が確認された。なお、比較材ではナノポアは一方向に配列して分布しているが、これは研磨による微小な傷の影響を受けているためである。これに対して、ライニング層の場合ではナノポアは均一に分布している。

Table 2-3 は陽極酸化前後のライニング層表面の組成分析結果である。1.8ks 陽極酸化後の試料では亜鉛濃度が 1.5mol% と高くなっているが、これは表面のアルミニウム酸化皮膜が薄く、EPMA 分析結果が、下地である Al-Zn 合金の影響を受けた可能性が考えられる。一方、7.2ks 陽極酸化では表面にアルミニウムの酸化物が形成していることが確認できる。

Fig.2-10 は印加電圧を 100V とし 7.2ks 陽極酸化したライニング層と比較材の表面組織写真である。50V での陽極酸化に比べてナノポアのサイズが約 1.5 倍大きくなっていることが分かった。また、さらに 150V まで印加電圧を上げた場合は、ライニング層、比較材ともに試料自体が溶解してしまった。

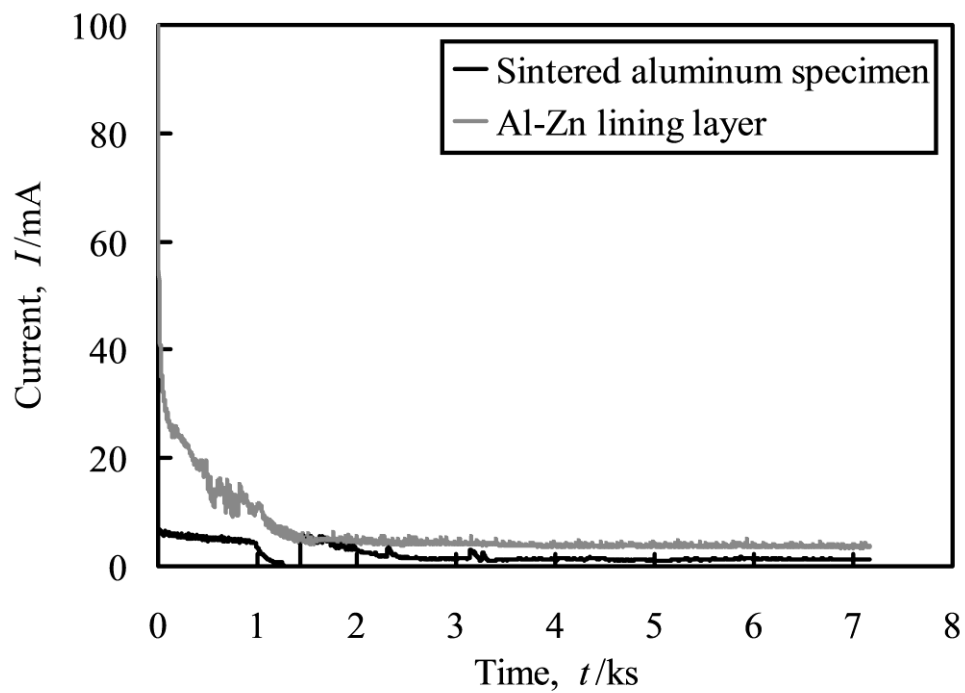


Fig. 2-7 Current change with anodizing time at 50V from 0 ks to 7.2 ks.

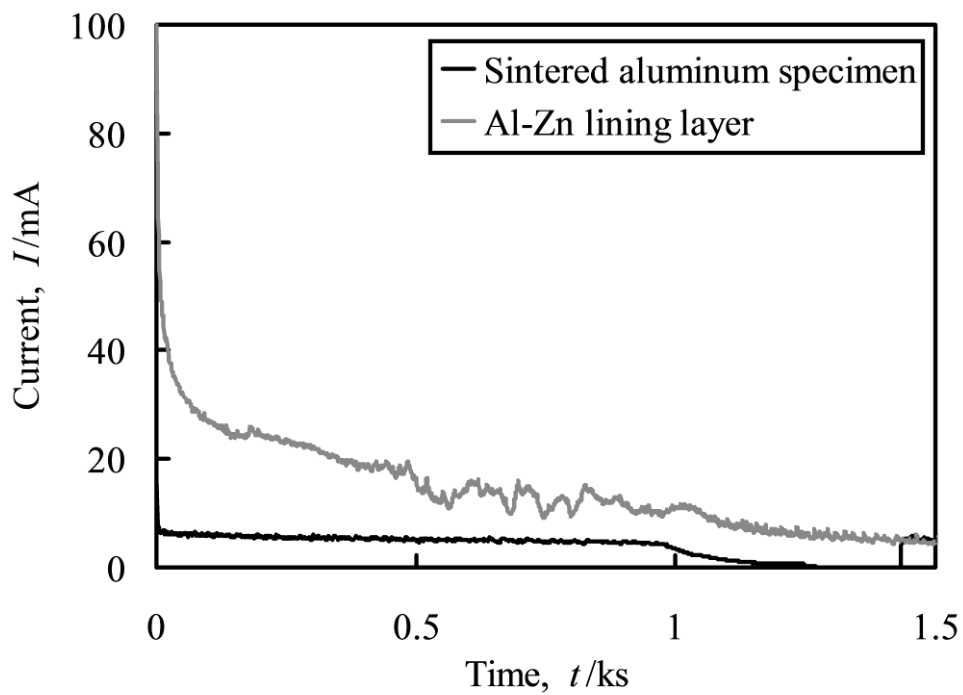


Fig. 2-8 Current change with anodizing time at 50V from 0 ks to 1.5 ks.

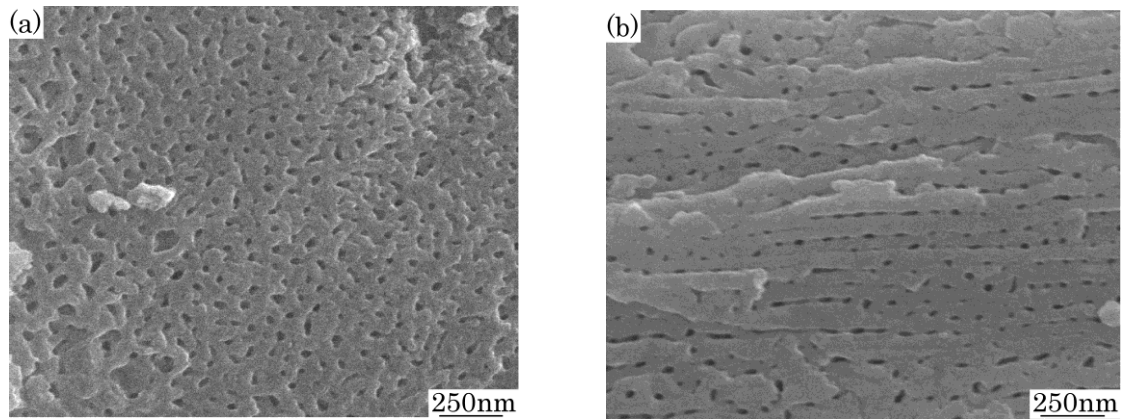


Fig. 2-9 Surface structures of the specimens after anodic oxidation at 50 V for 7.2 ks. Al-Zn lining layer (a) and comparative specimen (b).

Table 2-3 EPMA results for the surface compositions of the Al-Zn lining layer before and after anodic oxidation at 50 V.

Anodizing time (ks)	Concentration (mol%)			Nanoporous structure
	Al	Zn	O	
0	62	19	18	-
1.8	32	1.5	66	not formed
7.2	35	0.44	65	formed

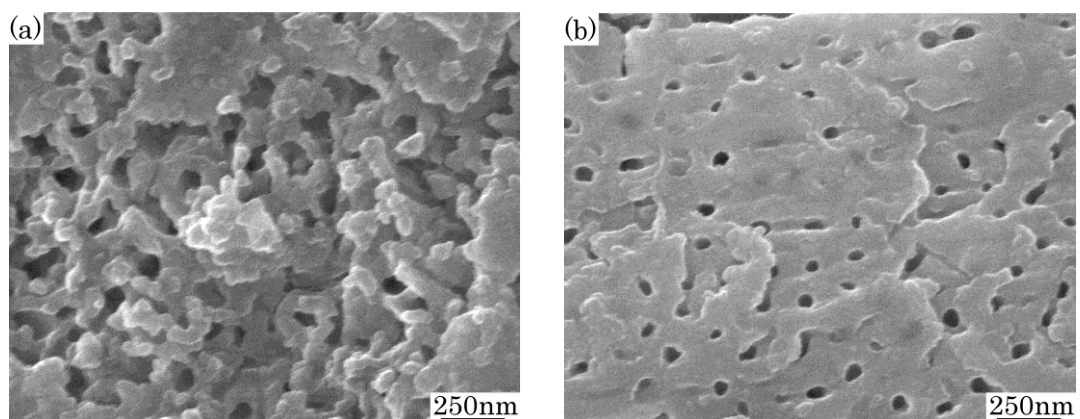


Fig. 2-10 Surface structures of the specimens after anodic oxidation at 100 V for 7.2 ks. Al-Zn lining layer (a) and comparative specimen (b).

2. 3. 3. リン酸溶液中での陽極酸化

次に、電解液としてリン酸を用いた場合の結果を示す。Fig.2-11 は 50V、100V、150V の各電圧で 7.2 ks 陽極酸化した後の比較材の組織写真を示している。各条件ともにナノポーラス構造が形成していることが確認された。一方、Fig.2-12 は各電圧で 7.2 ks 陽極酸化した後の平板状ライニング層表面の組織写真である。50 V または 100 V で酸化した試料については表面にナノポーラス構造は確認されなかった。これはアノード酸化初期においてライニング層に含まれる亜鉛の優先溶解が起こったために、ナノポーラス構造を形成するための十分な時間が取れなかったためであると考えられる。一方、150 V で酸化した試料については表面にナノポーラス構造が形成した。亜鉛の優先溶解やアルミニウム酸化物の局所的溶解によるナノポーラス化の速度は電圧に比例して高くなるのでこのような結果が得られたと考えられる。そこで、50 V および 100 V の条件でも表面にナノポーラス構造を形成させるべくより長時間の陽極酸化を試みた。

Fig.2-13 は各電圧で 14.4 ks 陽極酸化した後の平板状ライニング層表面の組織写真である。50 V、100 V で酸化した試料にも一部にナノポーラス構造を形成させることができた。また、150 V で酸化した試料には 7.2ks 酸化した場合と同様ナノポーラス構造が観察された。以上の結果を整理すると、平板状ライニング層表面へのナノポーラス構造形成には電解液をリン酸溶液とし、印加電圧 150V、酸化時間 7.2ks 以上とするのが適切であると結論できる。

Fig.2-14, 2-15 および 2-16 に 50V、100V および 150V の各電圧で陽極酸化した際の電流の経時変化のグラフを示す。Fig.2-14 において 2ks 近傍で極大値を取っていることがわかる。1.8ks 酸化後の試料および 7.2ks 酸化後の試料の亜鉛の濃度（EPMA の測定値）を比較したところ、陽極酸化の進行に伴って亜鉛濃度が約 2.5mol% から約 0.6mol% へと減少していた。Fig.2-14, 2-15 の結果より、酸化開始から 7 ks 経過後ごろから電流が上昇しているのがわかる。これは Fig.2-12, 2-13 から、ナノポーラスアルミナ層の形成が開始したことによるものと思われる。このことから、より長時間陽極酸化することで、印加電圧 50 V および 100 V の場合においてもナノポーラス構造が形成する可能性が示唆される。一方、印加電圧を 150V とした Fig.2-16 では、電流値が激しく変化する挙動が見られる。これは、副反応として水の電気分解が起こるため、その際に気泡が激しく生成、離脱を繰り返すために電流が激しく変化していると考えられる。実際に、陽極酸化実験中に激しい気泡の生成と離脱が観察された。今後、マイクロチャンネル内壁の陽極酸化を行う際には、チャンネル内部に発生した気泡が電解液のチャンネル内への流入を阻害することが考えられ、チャンネル内のナノポーラス構造形成が不均一になることや形成に長時間かかるといったことが懸念される。これらの事態を防ぐにはチャンネル内部の電解液に流動を

起こし、チャンネル内で発生した気泡を速やかに外部へと放出することが必要であると考えられる。Fig.2-17 は電圧 150V で 7.2ks 陽極酸化した後のライニング層の断面組織写真および EPMA による組成分析結果を示している。ライニング層表面 (Fig.2-17 中の(A)) にはナノポーラス構造を持ったアルミニウム酸化物が形成しており、その下 (Fig.2-17 中の(B)) に Al-Zn 合金領域が存在していることが分かった。また、この Al-Zn 合金領域の亜鉛濃度は陽極酸化前のライニング層の亜鉛濃度と比べて低くなっている。以上の結果を総合すると、Al-Zn 系合金での陽極酸化では亜鉛の優先溶解が最初に関わり、続いてアルミニウム酸化物の形成およびナノポーラス化が起こると考えられる。なお、上述の 1.8ks 陽極酸化後のライニング層表面の組成分析結果において亜鉛の濃度が 2.5mol% 検出されたのは、形成したアルミナ皮膜の厚さが薄く、下地の影響を受けたためであると考えられる。

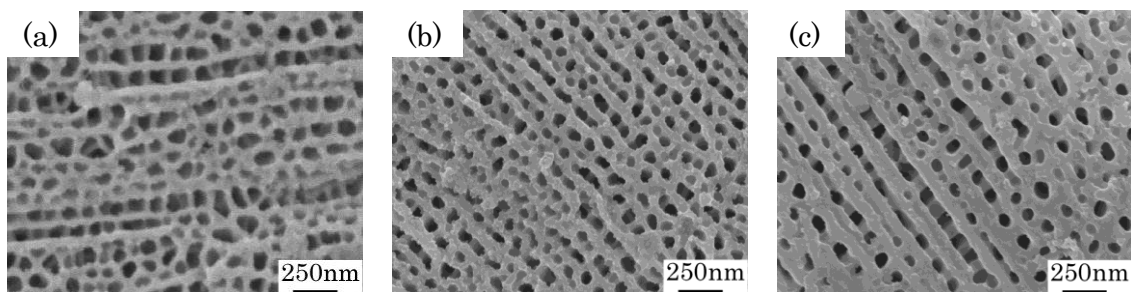


Fig. 2-11 Surface structures of comparative specimens produced without Zn plate after anodic oxidation at 50 V (a), 100 V (b) and 150 V (c) for 7.2 ks.

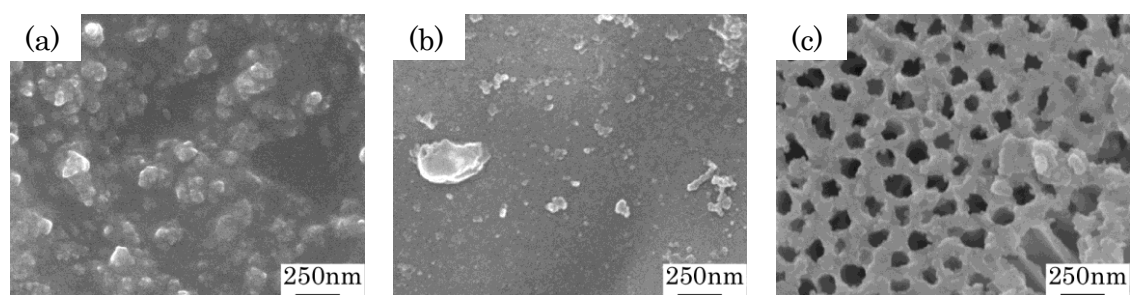


Fig. 2-12 Surface structures of the lining layers after anodic oxidation at 50 V (a), 100 V (b) and 150 V (c) for 7.2 ks.

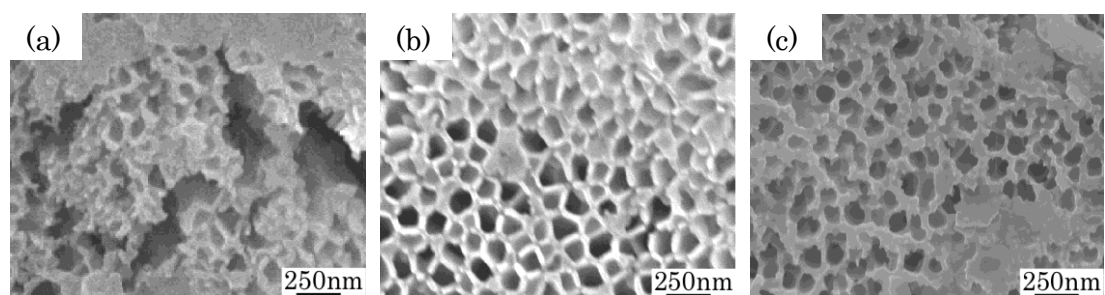


Fig. 2-13 Surface structures of the lining layers after anodic oxidation at 50 V (a), 100 V (b) and 150 V (c) for 14.4 ks.

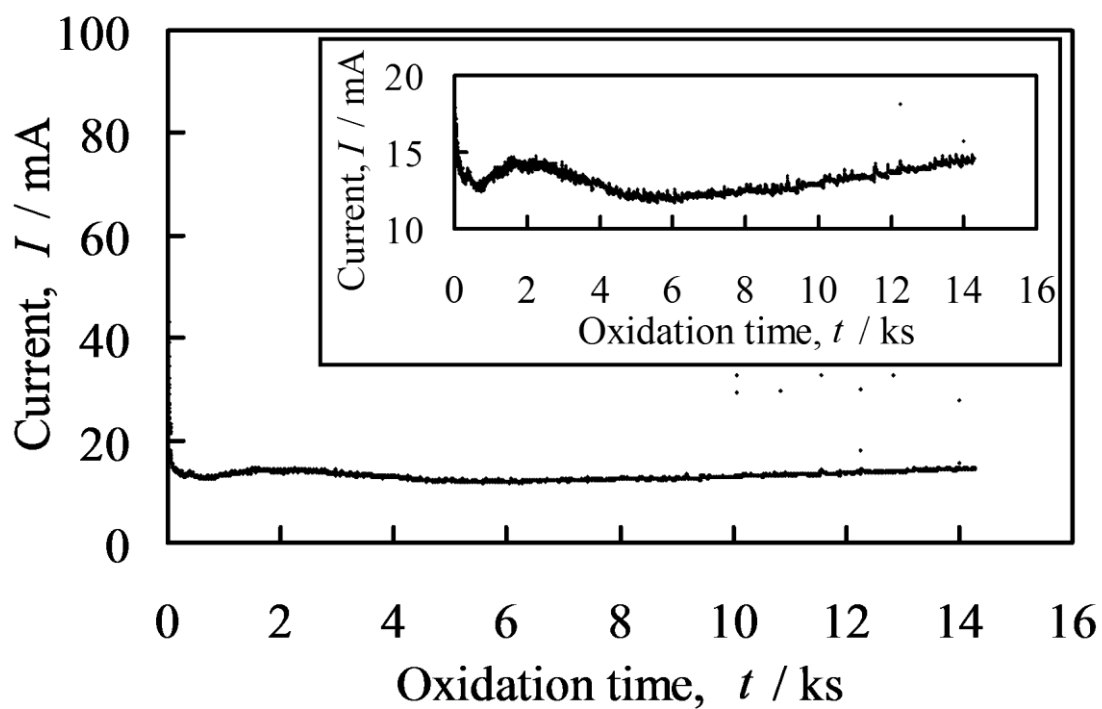


Fig. 2-14 Current change with oxidation time during the 50V anodic oxidation experiment.

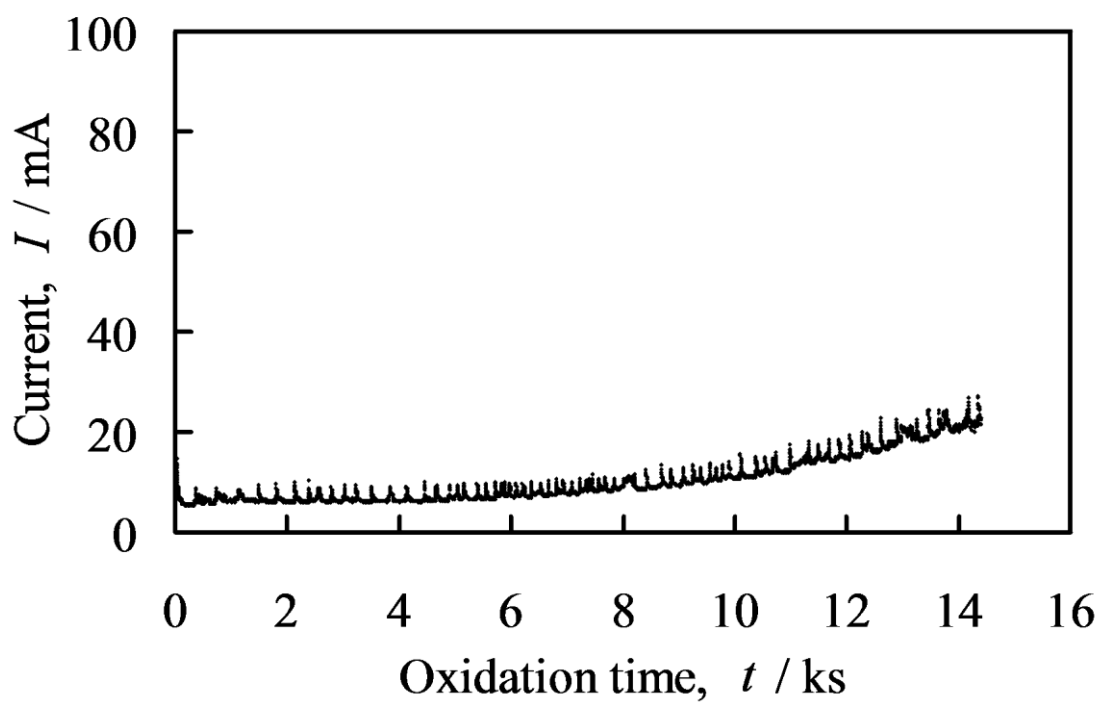


Fig. 2-15 Current change with oxidation time during the 100V anodic oxidation experiment.

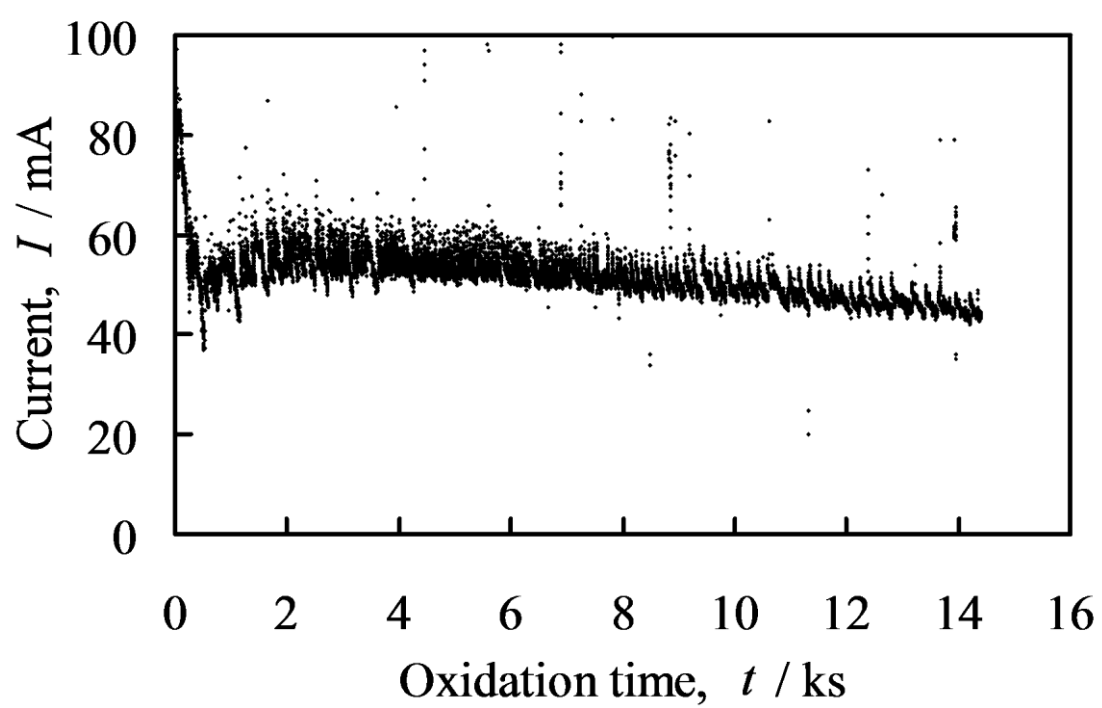
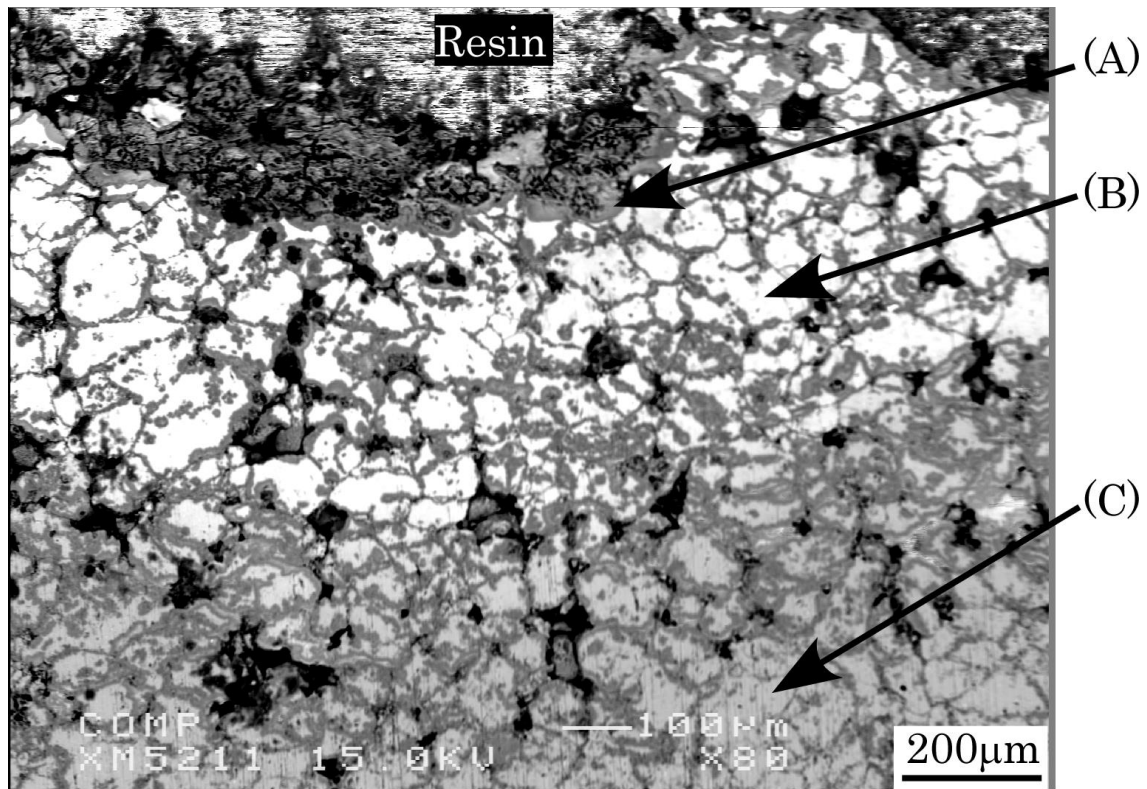


Fig. 2-16 Current change with oxidation time during the 150V anodic oxidation experiment.



Phase	Concentration (mol%)			
	Al	Zn	O	P
(A)	35	1	61	3
(B)	86	6	7	Trace
(C)	95	Trace	5	Trace

Fig. 2-17 Cross-sectional structure near the surface of the lining layer after anodic oxidation at 150 V for 7.2 ks and compositions of the phase (A), (B) and (C)

2. 4. 結言

犠牲コア法によって作製した平板状の Al-Zn 系ライニング層に対し陽極酸化を行うことにより、表面にナノポーラス酸化皮膜を形成させるための適切な条件を探索した。得られた結果は以下のように要約される。

シュウ酸溶液中での陽極酸化は 50V、100V とともにナノポアは形成したものの十分発達したナノポーラス構造とはならなかった。150V での陽極酸化に関しては試料自体が溶解してしまった。

リン酸溶液を用いた陽極酸化において 50V および 100V では 7.2ks においてナノポアは形成せず、14.4ks の時点で一部にナノポアが形成した。150V では 7.2ks、14.4ks とともにナノポーラス構造が形成した。

以上の結果を整理すると、平板状ライニング層表面へのナノポーラス構造形成には電解液をリン酸溶液とし、印加電圧 150V、酸化時間 7.2ks 以上とするのが適切であると結論できる。

参考文献

- 1) Yamaguchi, H.: Anodizing and Decorative Surface Treatment of Aluminum, *Journal of Japan Institute of Light Metals*, Vol. 59 No. 4 (2009), 204-215.
- 2) McAlister, A. J.: *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 5 (1) (1984), 69-73.
- 3) McAlister, A. J. and Kahan, D. J.: *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 4 (4) (1983), 410-414.
- 4) Takahashi, H.: The Past, Present, and Future of Anodic Porous Alumina Study – For the Development of Novel Nano-Technologies -, *Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, Vol. 62 No. 7 (2011), 324-329.
- 5) Murray, J.L.: The Al-Zn (Aluminum-Zinc) system, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 4 (1983), 55-73.

第三章 Al-Zn 系マイクロチャンネル内壁の陽極酸化

3. 1. 緒言

前章において平板状の Al-Zn 系ライニング層の陽極酸化実験により、ナノポーラス酸化皮膜形成のための適切な実験条件を得た。本章ではこれを標準条件として、実際に Al-Zn 系マイクロチャンネル内壁を陽極酸化し、ナノポーラス酸化皮膜を形成させることを試みた。

3. 2. 実験方法

犠牲コアとして直径 500 μ m、長さ 15mm の亜鉛線を用いた。圧粉条件および熱処理条件は前章と同様である。Fig.3-1 は圧粉体試料の概略図である。試料は直径 20mm、高さ約 5mm の円柱状である。熱処理後の試料について、Fig.3-2 のように試料側面を切削することでマイクロチャンネル両端を露出させた幅 5mm の試料片を得た。その後、マイクロチャンネル周辺部を残しシリコーンゴムで被覆することで陽極酸化用試料を作製した。陰極に白金板、電解液に 0.22 kmol/m³ のリン酸を用い、定電圧 (150 V) で 7.2 ks 陽極酸化を行った。

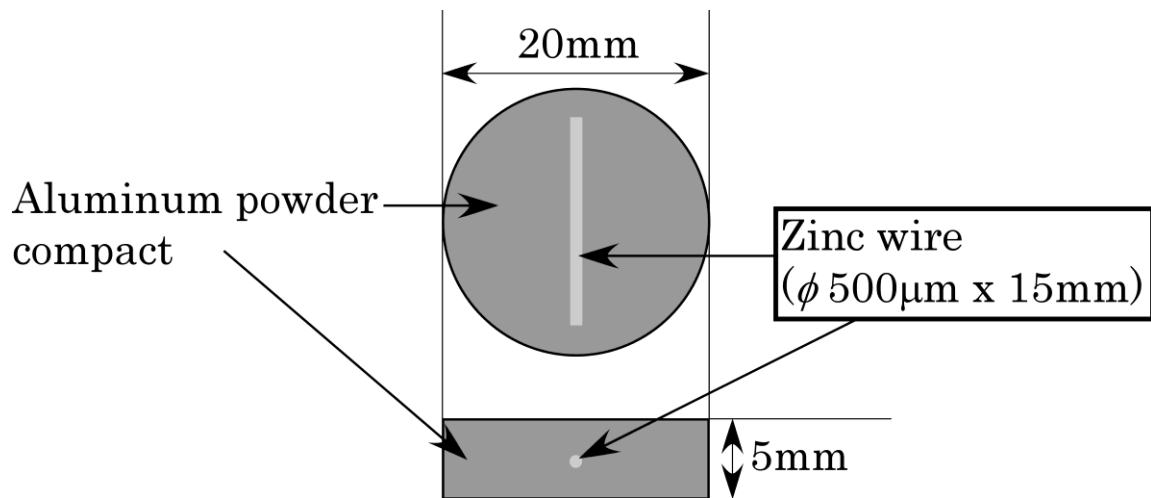


Fig. 3-1 Preparation of the compact specimen with zinc wire.

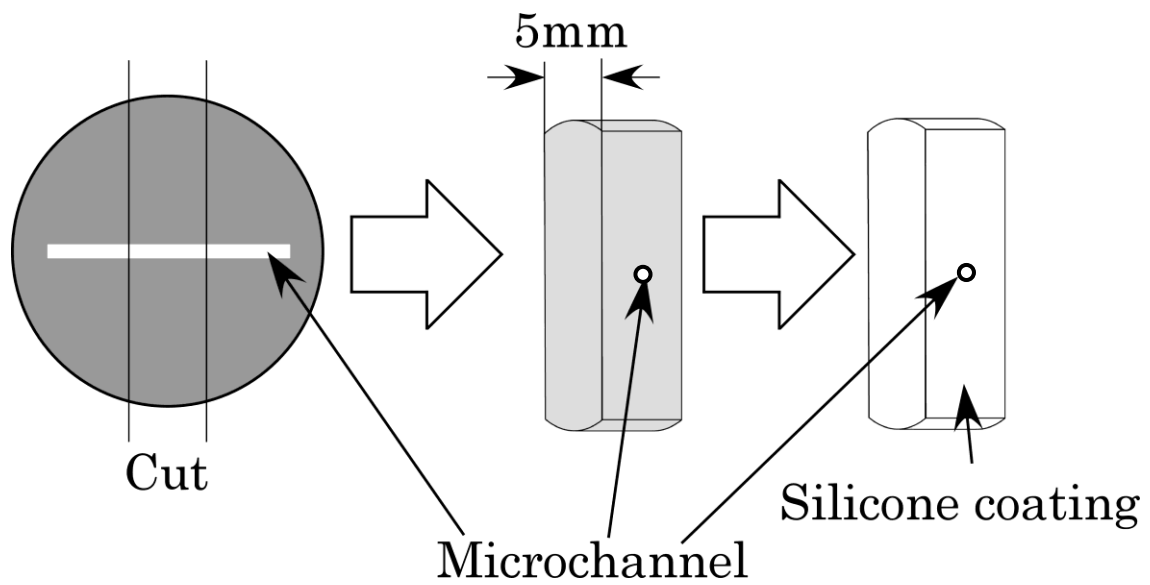


Fig. 3-2 Preparation of the specimen for anodic oxidation.

3. 3. 結果と考察

3. 3. 1. 陽極酸化試料の組織

Fig.3-3 は 150V で 7.2ks 陽極酸化した後のマイクロチャンネル内壁表面組織である。150nm 程度の粒子が分布しているがナノポーラス構造は見られない。Fig.3-4 は陽極酸化過程における電流の時間変化を示している。2ks 経過した時刻にいったん電流が 0mA になり、ふたたび電流が流れ出していることが注目される。その後も同様の現象が断続的に起こっているが、これは、チャンネルを気泡が完全に塞いでしまったために電流が流れなくなり、その気泡が離脱したことによって再度電流が流れ出したためであると考えられる。このような現象の反復により、ポアの継続的な成長が阻害されたため、ナノポーラス構造が形成しなかったと推測される。陽極酸化実験では電解浴の攪拌を行ったが、それのみではチャンネル内の気泡は離脱しづらいため、チャンネル内部の溶液を強制的に流動させることで、気泡を速やかに除去する必要があると考えた。

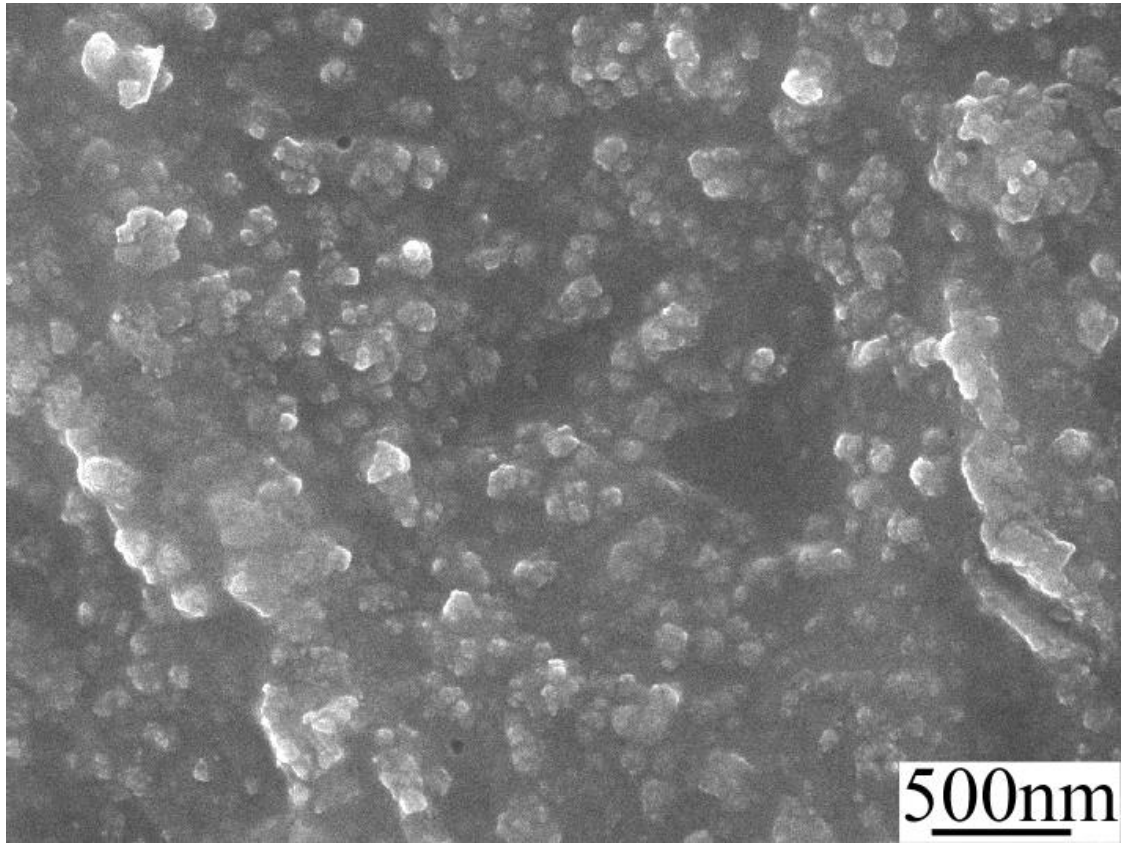


Fig. 3-3 Surface structure of the inner wall of the microchannel after anodic oxidation at 150 V for 7.2ks.

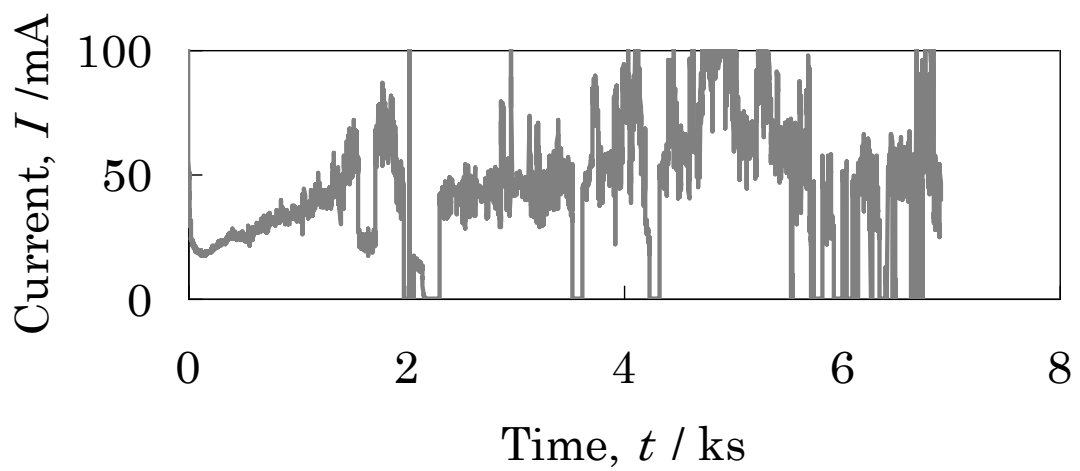


Fig. 3-4 Current change with anodizing time.

3. 3. 2. マイクロチャンネル内の電解液を強制的に流動させた陽極酸化実験

Fig.3-5はマイクロチャンネル内部に強制的に流動を起こすための実験装置の陽極側の概略図である。マイクロチャンネル端部の片側にシリンジを接続し、ピストンを往復することによりチャンネル内部に流動を起こした。このときの流量を $1.3 \pm 0.2 \text{ ml/s}$ 、ピストンの往復周期を 12 s とした。マイクロチャンネルの容積が 2.5 mm^3 であるのに対し、シリンジー往復で吸入・放出される電解液の体積は $1.6 \times 10^4 \text{ mm}^3$ であり、マイクロチャンネル容積の 6400 倍となる。したがって、マイクロチャンネル内を往復する電解液の濃度の流動方向による違いはほとんどないと考えられる。

Fig.3-6は、この装置を用いた陽極酸化実験における電流の時間変化を示している。Fig.3-4との比較から電流値が 0 mA になる現象が抑制されていることが確認できる。また、電流の値が振動しているが、これはピストンの往復によるものである。Fig.3-7はこのときのマイクロチャンネル内壁表面の組織写真である。マイクロチャンネル内壁にナノポーラス組織が形成し、さらにそれを覆うように比表面積の極めて高い繊維状の組織が形成した。この繊維状の組織は形状から判断すると水和酸化物¹⁾²⁾のように思われる。Davisらは、リン酸を電解液として用いて作製したアルミナの水和反応によって Fig.3-8 に示すようにナノポーラス構造の上に繊維状の組織が形成し、それはアルミナ、リン酸アルミニウム、およびそれらの水和物であると報告している³⁾。この繊維状組織を何らかの方法を用いて除去することが可能ならば、ナノポーラス構造を表面に露出させることが可能となると考えられる。また、この繊維状組織自体は目的としているナノポーラス組織ではないものの、ナノオーダーの凹凸を形成しており、表面積を増やすという目標には有効であると考えられる。

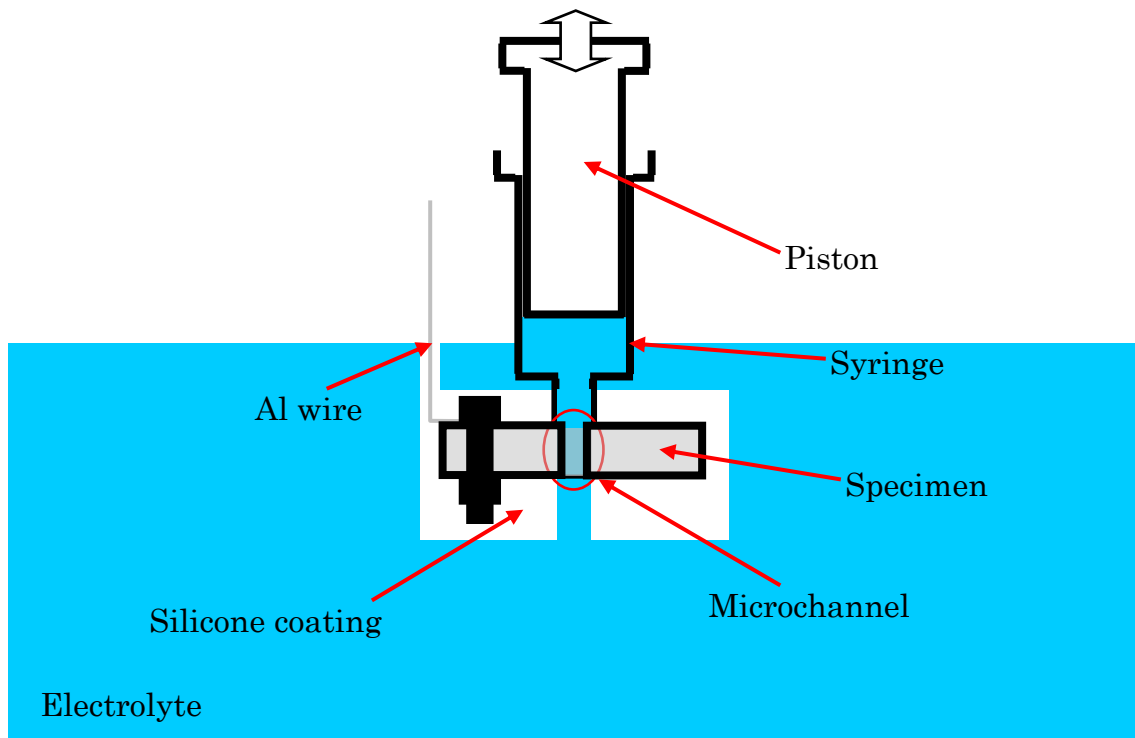


Fig. 3-5 Schematic illustration of the anode site in the anodic oxidation experiment with enforced electrolyte flows in the microchannel.

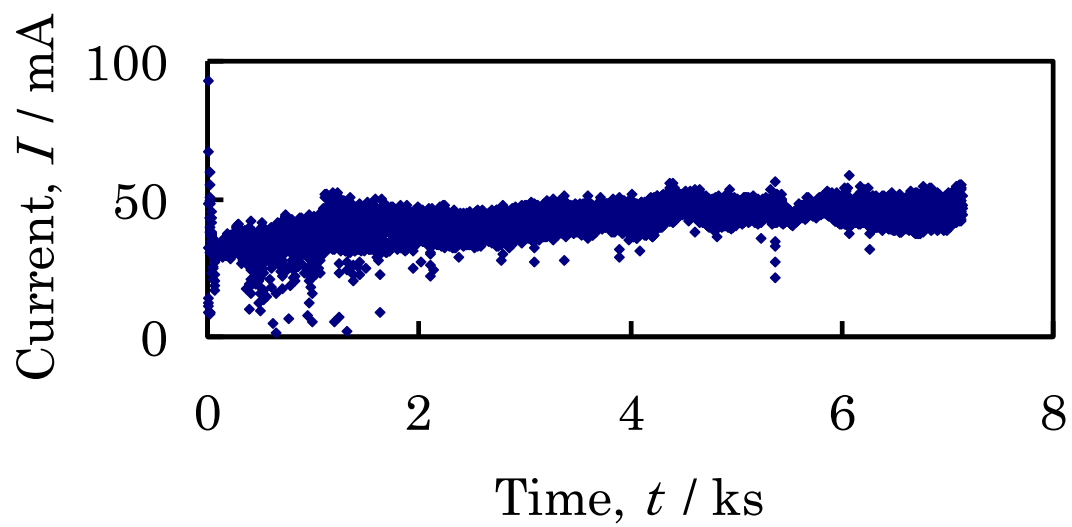


Fig. 3-6 Current change with anodizing time of the anodic oxidation experiment with enforced electrolyte flows in the microchannel.

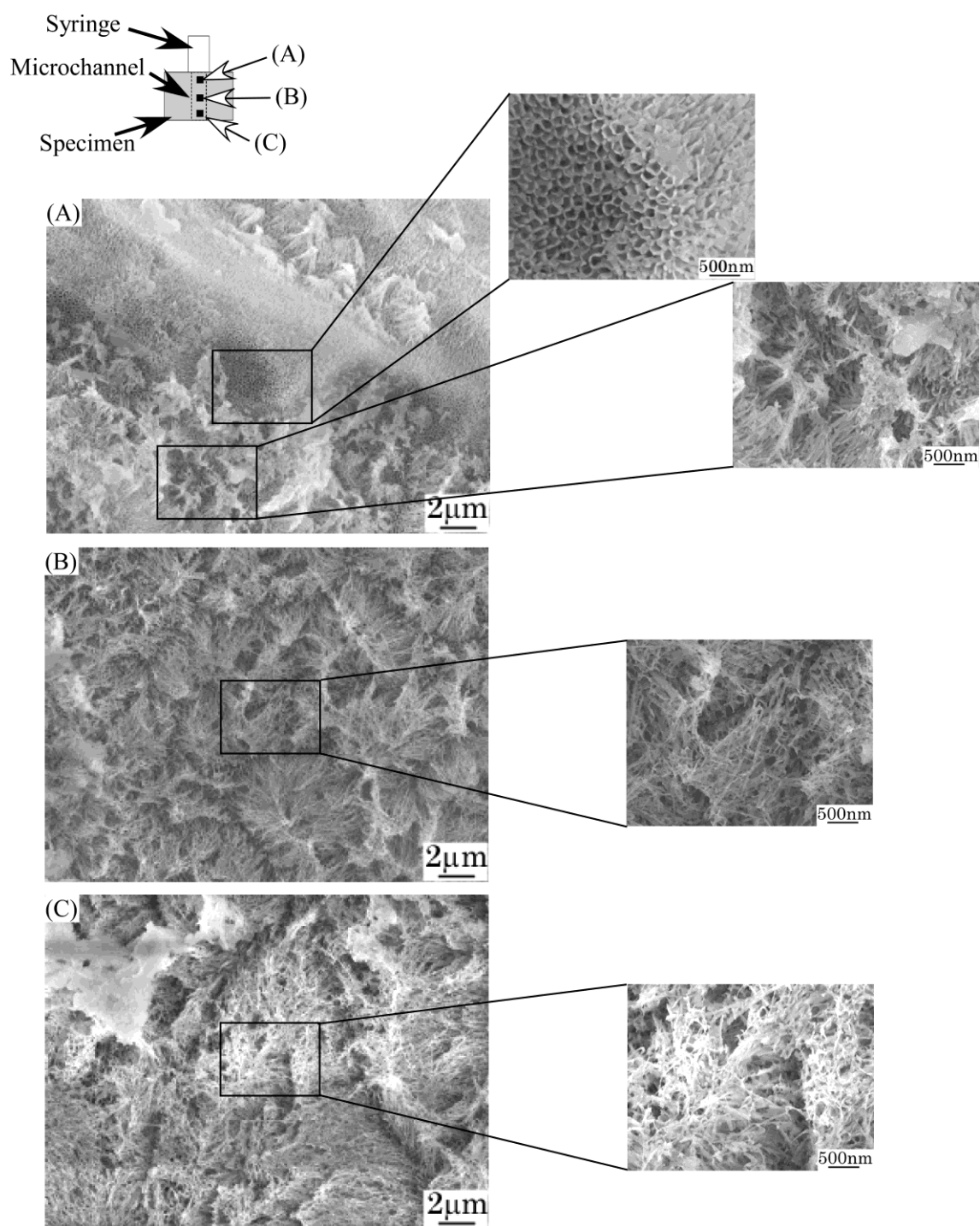


Fig. 3-7 Surface structure of the inner wall of the microchannel of the area near the syringe (A), the central area (B) and the area near the exit (C) after anodic oxidation with enforced electrolyte flows in the microchannel.

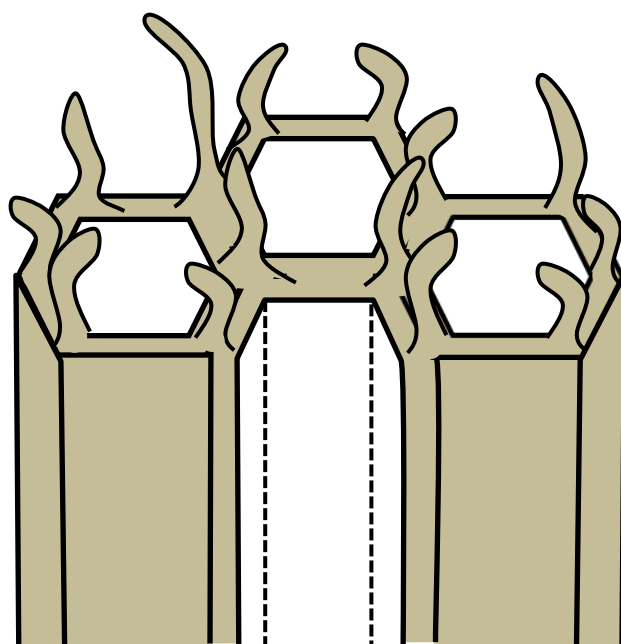


Fig. 3-8 Schematic view of fibrous structure on the nanoporous oxide film. ³⁾

3. 4. 結言

前章で得た適切な実験条件を標準条件として、実際に Al-Zn 系マイクロチャンネル内壁を陽極酸化し、ナノポーラス酸化皮膜を形成させることを試みた。得られた結果は以下の通りである。

標準条件（リン酸溶液中で 150V、7.2ks）でマイクロチャンネル内壁を陽極酸化した結果、ナノポーラス構造が形成しなかった。これは、マイクロチャンネル内で発生した気泡がマイクロチャンネルを塞いでしまったために、ナノポーラの継続的な成長が阻害されたためであると考えられる。

マイクロチャンネル内の電解液を強制的に流動させることで気泡がマイクロチャンネルを塞いでしまう現象を防ぐことができた。マイクロチャンネル表面にはナノポーラス構造が形成し、さらにそれを覆うように繊維状の組織が形成した。

参考文献

- 1) Sakairi, M.: Observation of Microstructure of Bulk Specimens by Ultra-Microtomy, TEM and AFM, *Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, Vol. 56 No. 11 (2005), 626-630.
- 2) Takahashi, H., Umehara, Y., Miyamoto, T., Fujimoto, N. and Nagayama, M.: Anodizing of Aluminum Covered with Hydroxide I. Formation of Hydroxide and Composite Oxide Films, *Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, Vol. 38 No. 2 (1987), 67-73.
- 3) Davis, G. D., Sun, T. S., Ahearn, J. S. and Venables, J. D.: Application of Surface Behaviour Diagrams to the Study of Hydration of Phosphoric Acid-Anodized Aluminum, *Journal of Materials Science*, Vol. 17 (1982), 1807-1818.

第四章 Ti-Al 系ライニング層に対するナノポーラス酸化皮膜形成条件

4. 1. 緒言

前章にて Al-Zn 系マイクロチャンネル内壁に陽極酸化を施すことで表面にナノポーラス酸化皮膜を形成させることに成功した。アルミニウムは安価で汎用的な金属であり、軽量で熱伝導性に優れるが、一方、耐熱性、耐食性があまり高くない。これに対して、アルミニウムと同様にナノポーラス酸化皮膜形成が可能なチタンは耐熱性、耐食性に大変優れている。また、酸化チタンは窒素酸化物除去触媒用担体などとして実用例があり、さらに、燃料等に含まれる硫黄成分による触媒性能劣化に対する耐性が高いことが知られている。このことから、高温環境や強力な腐食環境下における反応ではチタン系マイクロチャンネルが有用であると考えられる。本章では基体金属としてチタンを用い、第二章と同様、平板状の犠牲コアを用いて平板状のライニング層を作製し、その表面を陽極酸化することで、ナノポーラス酸化皮膜形成条件を探索した。犠牲コア金属にはチタンとの組み合わせによるマイクロチャンネルの形成が報告されているアルミニウム¹⁾を用いた。Fig.4-1 は Ti-Al 系状態図である。熱処理条件の違いによってライニング層の組成がチタン固溶体 (1473K) もしくは Ti_3Al (1273K) となることが報告されている¹⁾。一方、陽極酸化に関しては、純チタンや TiAl を対象とした研究例²⁾は報告されているものの、上述の組成での陽極酸化に関する研究は見当たらないため、ナノポーラス酸化皮膜の形成条件を明らかにする必要がある。

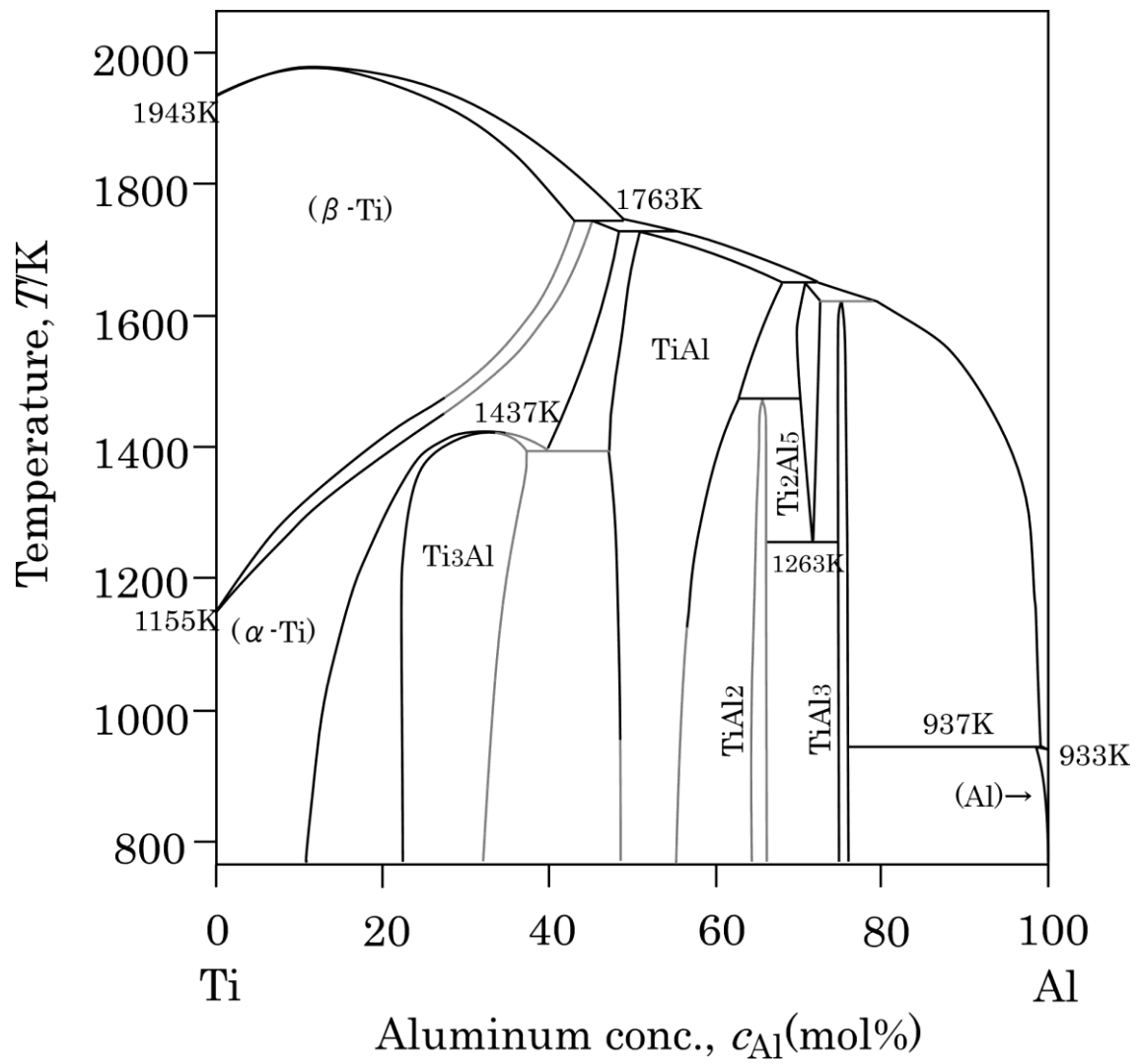


Fig. 4-1 Ti-Al binary alloy phase diagram.³⁾

4. 2. 実験方法

4. 2. 1. 圧粉体作製

基体金属には平均粒径 $45\mu\text{m}$ の Ti 粉末を、犠牲コアには板状の Al を用いた。Al 板の形状は直径 19mm、厚さ $100\mu\text{m}$ の円盤である。Fig.4-2 に示すように基体金属粉末に犠牲コア金属板を埋設し、室温、大気圧雰囲気下にて 530MPa での一軸圧縮により金型成形を行い、目標寸法が直径 20mm、高さ 5mm の円柱状の圧粉体を作製した。圧粉体の質量および体積から計算した気孔率は約 25% であった。本研究では焼結熱処理時の酸化の影響を極力除くために犠牲コアを圧粉体内部に設置した。

4. 2. 2. 焼結熱処理

圧粉体試料を大気圧、アルゴン雰囲気下で焼結し、犠牲コア設置位置に円板状の空隙を形成させた。熱処理条件を Fig.4-3 に示す。昇温速度は一律 0.2K/s であり、所定の温度 (1273K または 1473K) まで昇温後、冷却速度 0.4K/s で炉冷した。以下、最高加熱温度 (焼結温度) で熱処理条件を代表して表示することにする。

4. 2. 3. 陽極酸化処理

焼結後の試料は、側面を切削して板状空隙の部分にて二分割し、露出した空隙内壁を表面観察および陽極酸化実験に供した。熱処理後の試料の空隙内壁に、室温下、20V の定電圧で 3.6ks 陽極酸化を施した。Fig.4-4 および Fig.4-5 に実験装置の概略図を示す。陰極には Ti 板、土谷らの研究²⁾を参考に溶液には 1kmol/m^3 の硫酸 200g に少量のフッ酸を混合した溶液を使用した。フッ酸をそれぞれ 0.05mass%、0.10mass%、0.15mass% となるように加えた。比較のために犠牲コアを埋設せずに圧粉、焼結して作製した Ti 焼結体についても陽極酸化を行った。

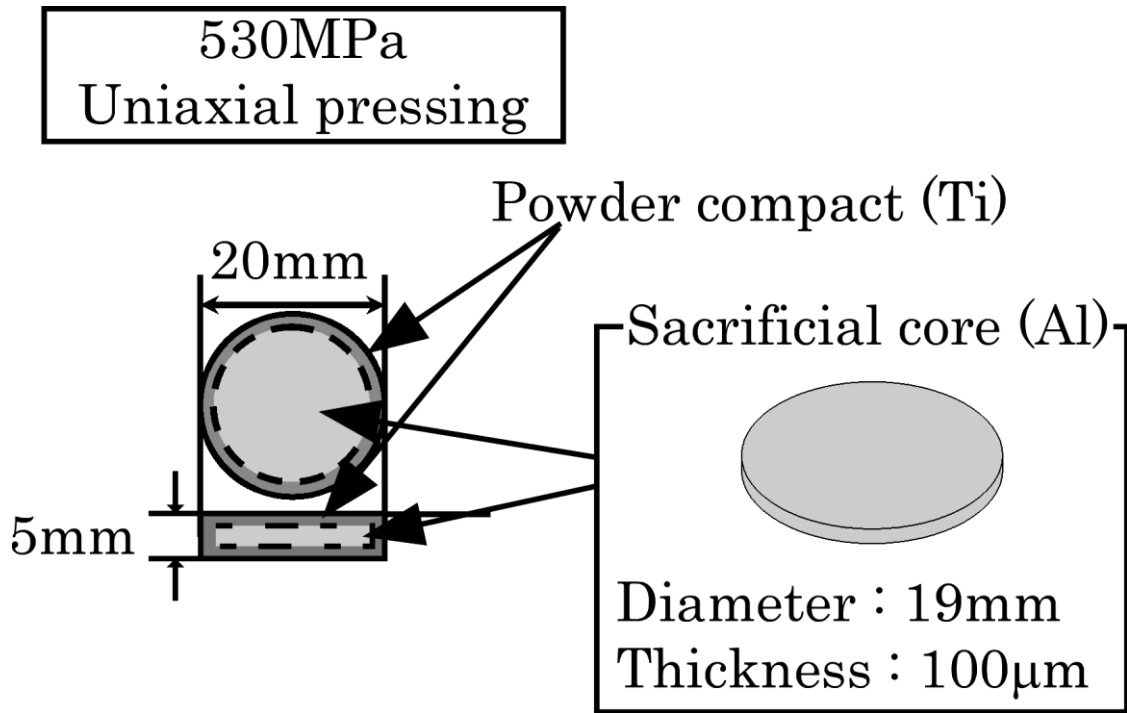


Fig. 4-2 Schema of a green compact of the body metal with the sacrificial-core plate.

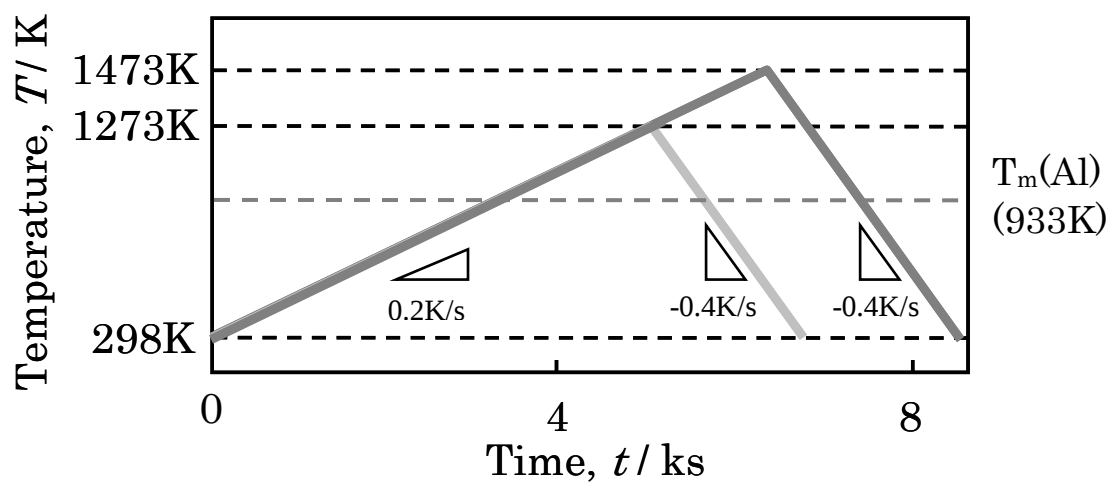


Fig. 4-3 Heat-treatment conditions.

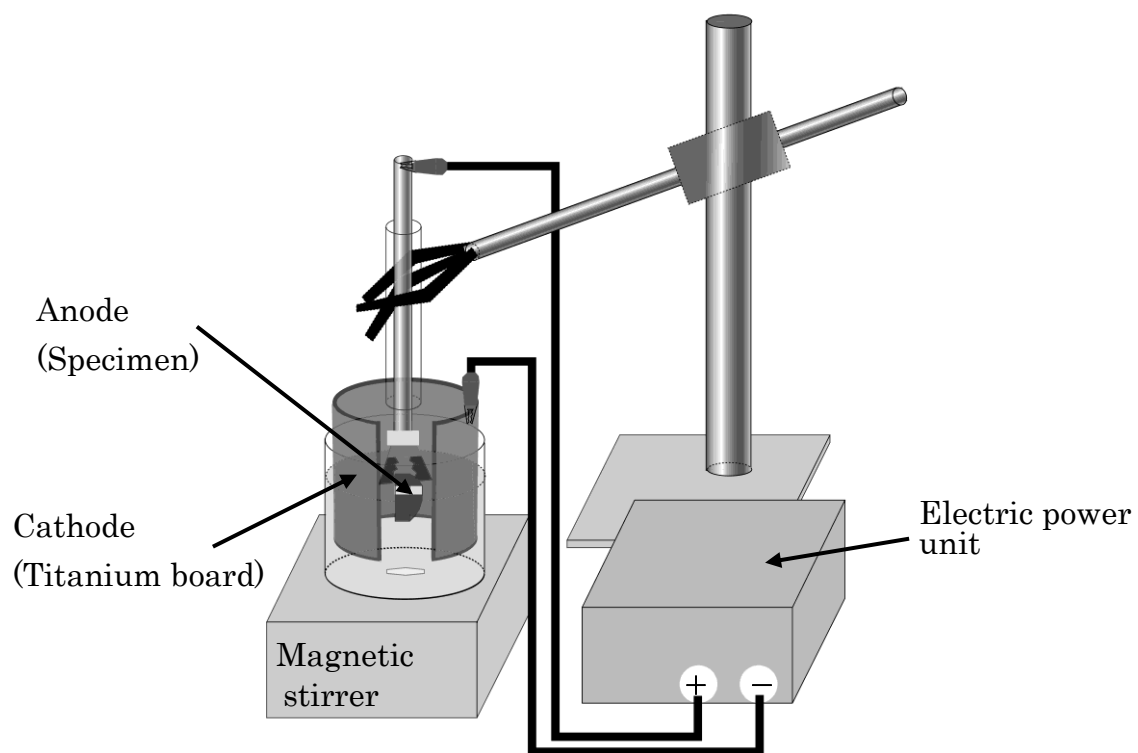


Fig. 4-4 Diagrammatic view of the anodic oxidation apparatus.

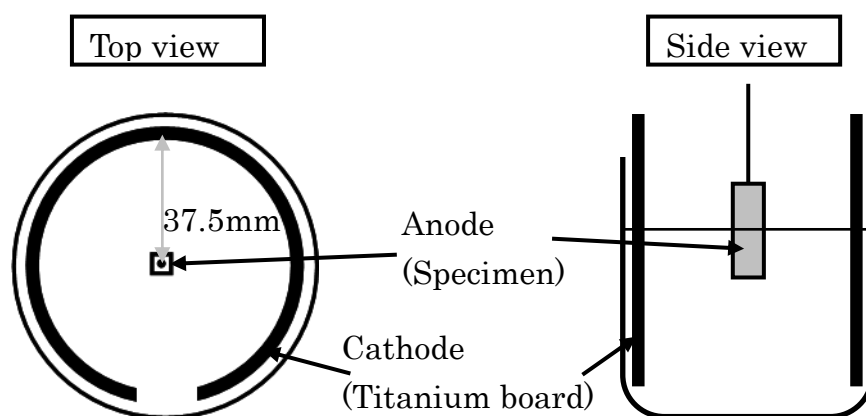


Fig. 4-5 Positional relationship between the anode and the cathode.

4. 3. 結果と考察

4. 3. 1. ライニング層の組織と組成

Fig.4-6 は、犠牲コアとして Al 板を用いて作製した円板状空隙の内壁表面の SEM 像と EPMA による点分析結果を示している。焼結温度は 1273K である。SEM 像から内壁表面に多数の微細な凹凸があることがわかった。また、元素分析測定によると Al 濃度は約 25mol% であり、これは Fig.4-1 の Ti-Al 系状態図における Ti_3Al の領域の範囲にある。

Fig.4-7(a)および(b)は、それぞれ内壁表面近傍の断面組織と濃度分布を示している。組織写真から、内壁表面には厚さ 300 μm 程度のライニング層が形成していることがわかった。Fig.4-7(a)に示した線分 AB に沿って組成分析を行った結果、ライニング層内部の組成は不均一で、 Ti_3Al と Ti 固溶体が混在していると考えられる。Fig.4-7(a)では、ライニング層はまだらな組織になっており、20 μm 程度の白い粒子状の領域が観察される。この粒子状領域の組成は Ti リッチであり、そのサイズから Ti 粉末粒子が起源であると考えられる。また、粒子状領域の間隙の Al リッチ領域はその組成 (Ti-25mol%Al) から Ti_3Al であると考えられる。この結果は、溶融した Al が Ti 粉末粒子の間隙に浸透したものの Ti 粉末粒子の内部まで Al が完全に拡散しなかったことを示している。なお、Fig.4-7(a)において、基体金属部に一部 Al リッチな相が分布する領域が見られるが、これは微小なクラック等の優先浸透経路を通して浸透した Al 液相に由来するものと考えられる。

Fig.4-8 および Fig.4-9 は、より高温の 1473K で熱処理を行った実験の結果である。Fig.4-8 は空隙表面の組織と組成分析結果を示している。Fig.4-9 は、横断面組織と濃度分布を示している。Fig.4-8 によると、内壁表面に Fig.4-6 と同様の微細な凹凸が存在する。一方、Fig.4-8 の表面の組成の点分析結果および Fig.4-9(b)の組成分布結果によると、ライニング層内の濃度分布はなだらかであり、個々の Ti 粉末粒子の痕跡は見られなかった。表面の組成は、Ti-Al 状態図によると、常温では α -Ti 固溶体と Ti_3Al との共存域に相当するが、1473K では β -Ti 固溶体に相当する。ライニング層内のなだらかな濃度分布から判断すると、ライニング層表面近傍の構成相は、過飽和固溶体一相か、極めて微細な金属間化合物粒子と固溶体マトリックスとの二相のいずれかであると考えられる。

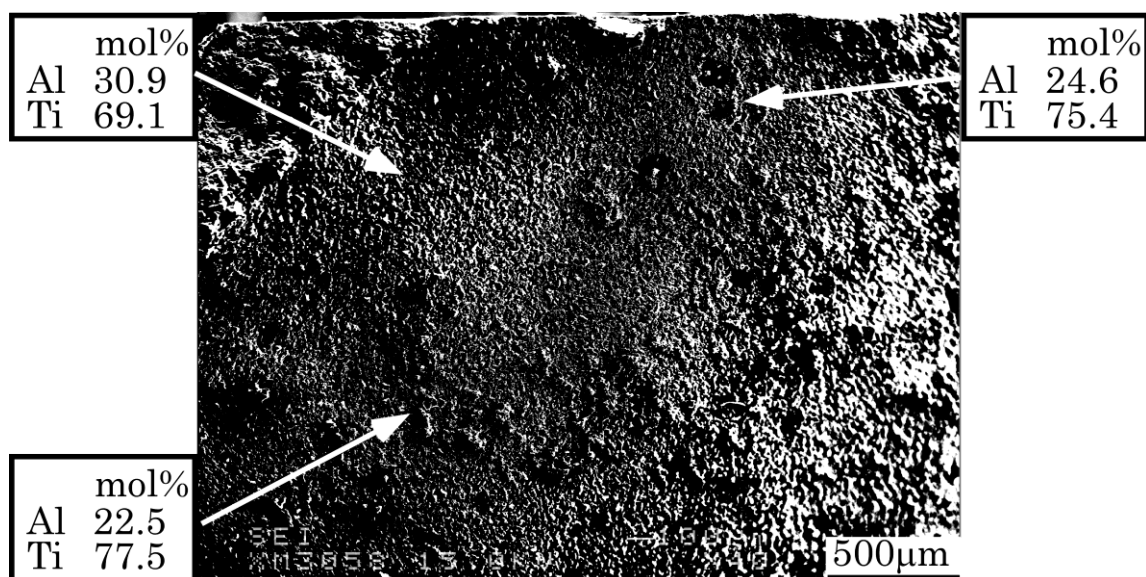


Fig. 4-6 SEM image of the void surface of the specimen heat-treated at 1273K and the results of EPMA point analysis.

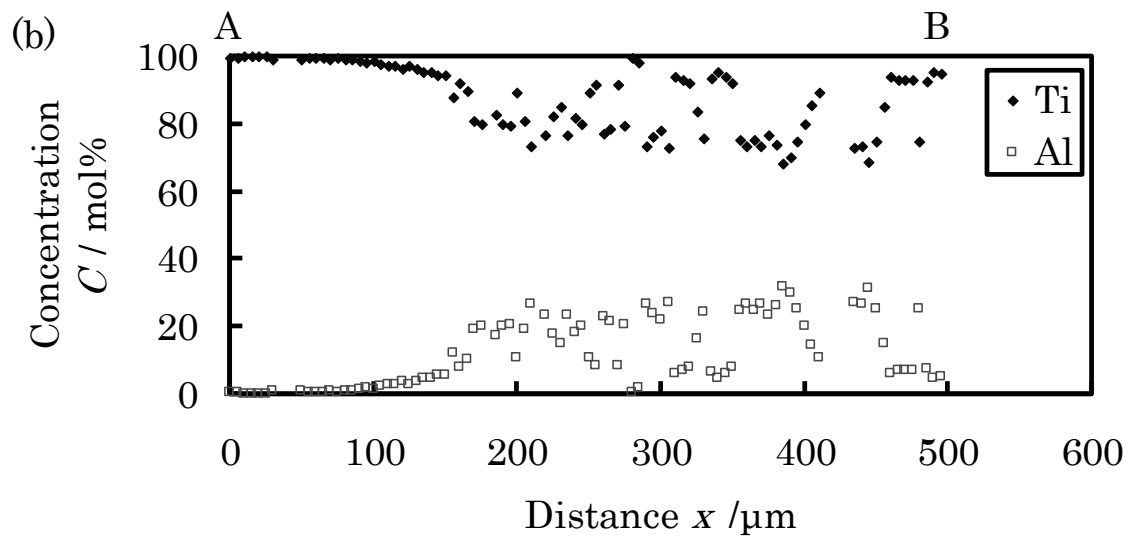
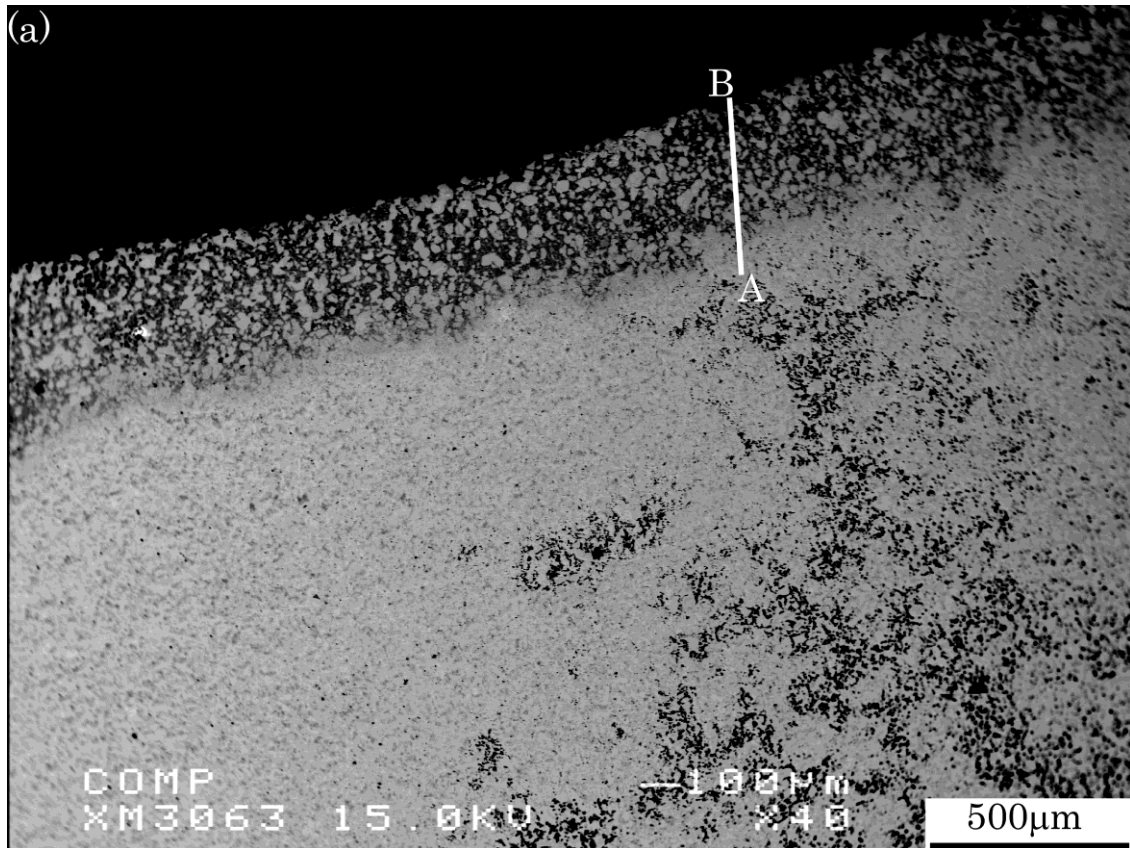


Fig. 4-7 Structure of the lining layer formed on the specimen heat-treated at 1273K (a) and concentration profiles (b) measured along the line AB shown in (a).

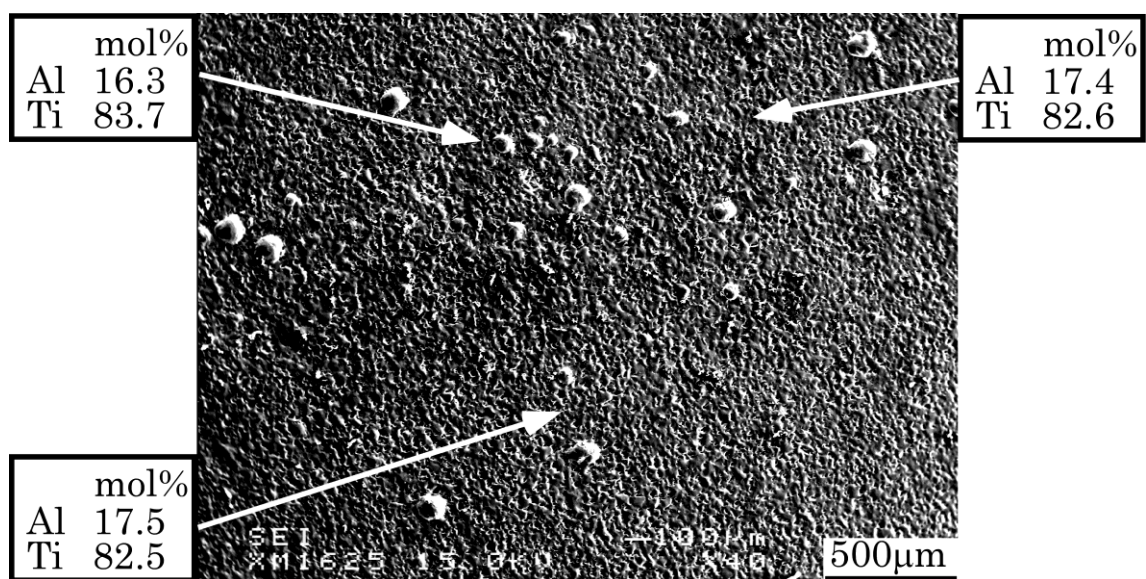


Fig. 4-8 SEM image of the void surface of the specimen heat-treated at 1473K and the results of EPMA point analysis.

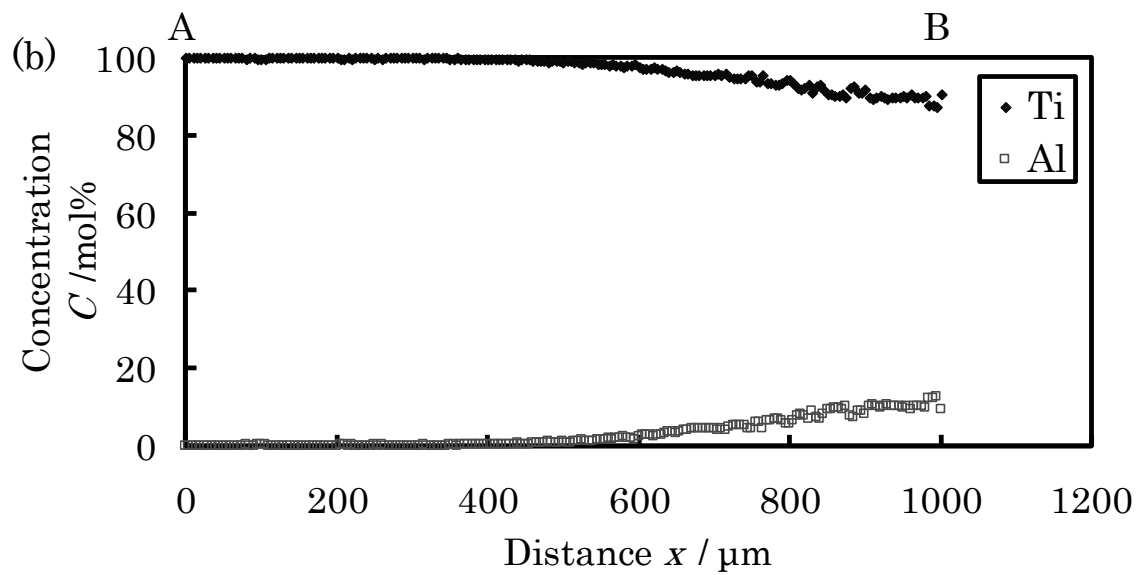
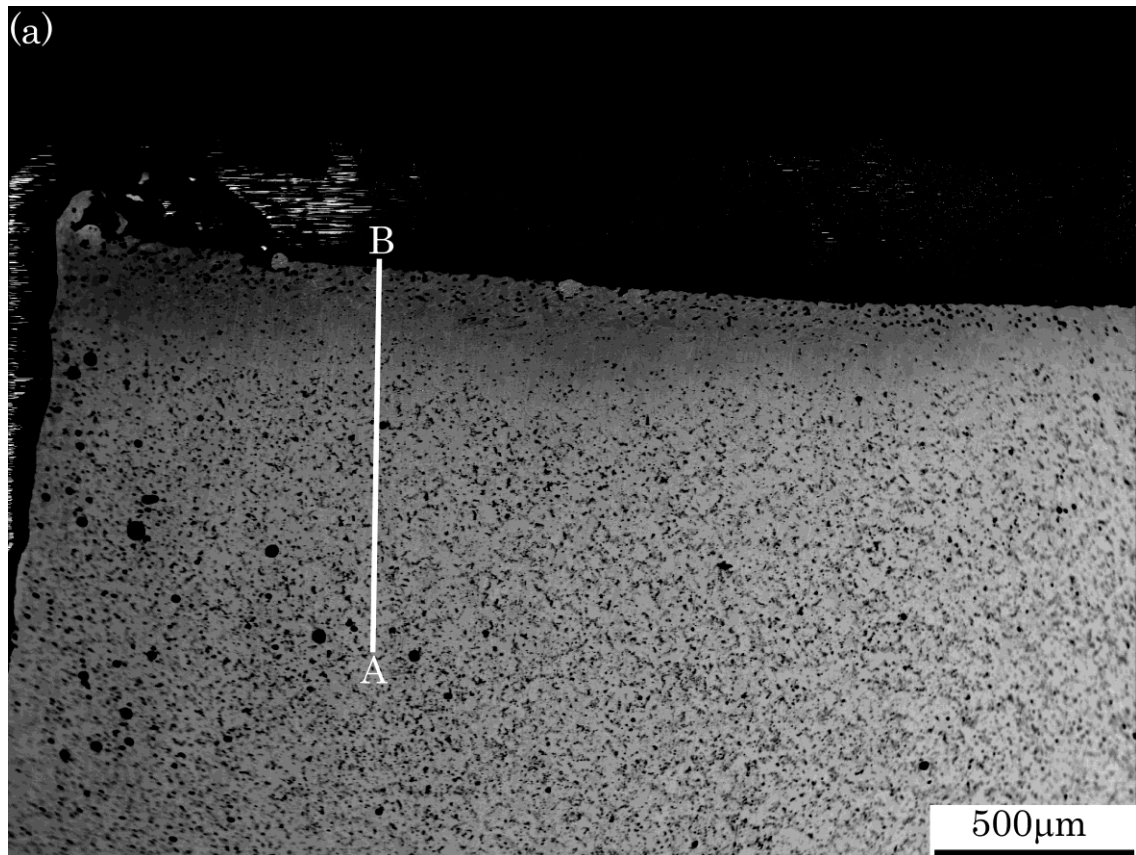


Fig. 4-9 Structure of the lining layer formed on the specimen heat-treated at 1473K (a) concentration profiles (b) measured along the line AB shown in (a).

4. 3. 2. ライニング層表面の陽極酸化

Fig.4-10 は、三種類の濃度の電解液を用いて行った Ti 焼結体、1473K 熱処理材および 1273K 熱処理材の陽極酸化実験の結果である。酸化時間は 3.6ks である。

これらの結果によると、ライニング層表面全域に一様にナノポーラス酸化皮膜が形成したのは、1473K で焼結した試料を、硫酸-0.15mass%フッ酸混合溶液を使用して陽極酸化した場合(f)のみであることがわかった。本試料におけるナノポアの平均直径は約 60nm であった。一方、その他の条件ではナノポアは形成しなかったが、この理由は以下のように推測される。

Ti 焼結体(a)～(c)およびフッ酸濃度の低い溶液を用いた 1473K 熱処理試料(d)および(e) については、第一章 Fig.1-4 において示した酸化物の局所的溶解が進行せずバリアー型の酸化皮膜の形成にとどまったものと思われる。これらは F⁻イオンの供給が十分ではなかったためと考えられる。なお、(c)のように Ti 焼結体でナノポーラス酸化皮膜が形成しなかった条件でも(f)のように 1473K 熱処理試料ではナノポーラス酸化皮膜が形成したが、これは、Ti-Al 合金では純 Ti の場合に比べて酸化物が溶解しやすいことを示している。

一方、1273K 熱処理試料(g)～(i)においては、ナノポアを構成する酸化物の壁が溶解してしまい、底部のみが表面に残っている痕跡が見られた。こちらは 1473K で熱処理した試料に比べて表面の Al 濃度が高かったために、ナノポア形成の初期段階において Al の溶解量が多くナノポアの壁面の形状を保つことができなくなってしまい、結果としてナノポアの底部のみが残ってしまったものと推察される。

これらの結果は合金化されたライニング層のみを選択的にナノポーラス化できる可能性を示している。これが可能となれば、含浸法のように水溶液から触媒の前駆体を析出・付着させるプロセスで、水洗いのみでバリアー層表面の水溶液のみを選択的に除去できることから、触媒担持工程の実施を格段に容易にすることができる。

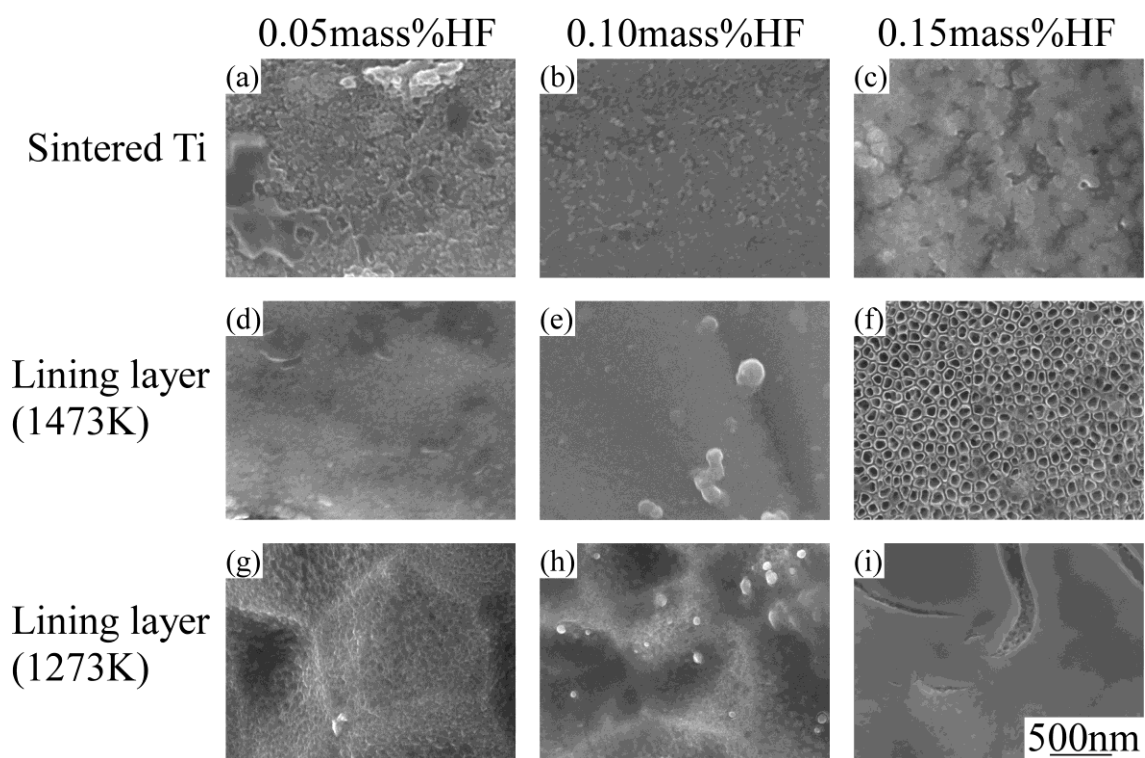


Fig. 4-10 SEM images of the specimens after 3.6 ks anodic oxidation in the H_2SO_4 -HF mixed solutions. (a) – (c): Sintered titanium specimens. (d) – (f): Lining layers produced at 1473 K. (g) – (i): Lining layers produced at 1273 K.

4. 4. 結言

ナノポーラス酸化皮膜形成に好適なプロセス条件を得るために、板状犠牲コアを用いて作製した平板状の Ti-Al ライニング層表面に陽極酸化を行った。得られた結果は以下のように要約される。

熱処理温度 1473K で形成した板状ライニング層の表面は主に Ti 固溶体であった。この試料に対して電解液として硫酸-0.15mass%フッ酸混合溶液を用いた 3.6ks の陽極酸化により、平均直径約 60nm のナノポーラス構造が全体に一様に作製できた。しかし、Ti 焼結体、低濃度のフッ酸を用いて陽極酸化した 1473K 熱処理試料および 1273K 熱処理試料ではナノポーラス構造は形成されなかった。Ti 焼結体およびフッ酸濃度の低い溶液を用いた 1473K 熱処理試料については酸化物の局所的溶解が進行せず、バリアー型の酸化皮膜形成にとどまっていると思われる。一方、1273K 熱処理試料については酸化物が過剰に溶解してしまったためにナノポアの壁面の形成に至らず、底部のみが表面に残ったと推測される。

参考文献

- 1) Ohmi, T., Sakurai, M., Matsuura, K., Kudoh, M. and Iguchi, M.: Formation of Microchannels in Sintered Titanium-Powder Compacts by Microscopic Reactive Infiltration, *I. J. Trans. Phenomena*, Vol. 9 No. 2 (2007), 105-111.
- 2) Tsuchiya, H., Berger, S., Macak, J. M., Ghicov, A. and Schmuki, P.: Self-Organized Porous and Tubular Oxide Layers on TiAl Alloys, *Electrochemistry Communications*, Vol. 9 (2007), 2397-2402.
- 3) Nagasaki, S. and Hirabayashi, M.: Binary Alloy Phase Diagrams, *AGNE Technical Center*, Tokyo, (2001), 44.

第五章 Ti-Al 系マイクロチャンネル内壁の陽極酸化

5. 1. 緒言

前章にて平板状の Ti-Al 系ライニング層について、ナノポーラス酸化皮膜を形成するためのプロセス条件を得た。本章ではこの条件でマイクロチャンネル内壁を酸化し、内壁表面にナノポーラス酸化皮膜を形成させることが可能かどうか調査した。

5. 2. 実験方法

使用した実験装置は基本的に前章と同様である。また、犠牲コアは直径 500 μm 、長さ 15mm の Al の細線である。Fig.5-1 に圧粉体試料の概略図を示す。530MPa にて圧粉成形し、1473K にて熱処理した後の試料の側面を Fig.5-2 のように切断することでマイクロチャンネル両端を露出させ、長さ 5mm のマイクロチャンネルが貫通した試料を得た。その後、マイクロチャンネル周辺を残してシリコンボンドで被覆することで陽極酸化用の試料を作製した。こうして作製した試料のマイクロチャンネル内壁を陽極酸化した。電解液の濃度は前章においてナノポーラス酸化皮膜形成が可能であった硫酸-0.15mass%フッ酸とした。酸化時間 τ_a として前章と同じ 3.6 ks の他に、7.2ks、10.8 ks の計 3 水準を検討した。

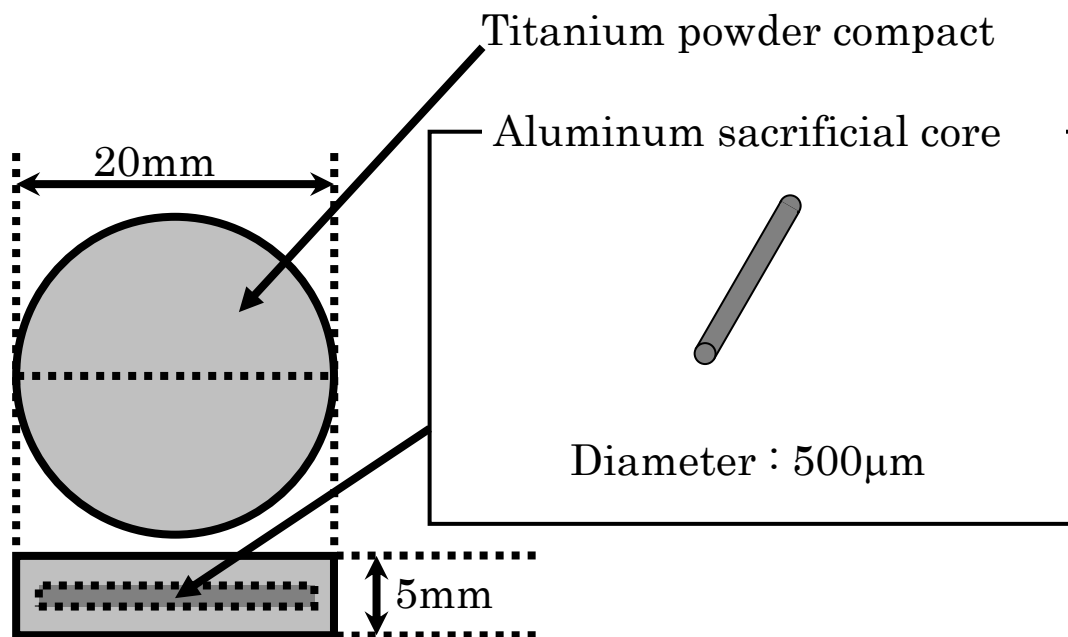


Fig.5-1 Preparation of the compact specimen with aluminum wire.

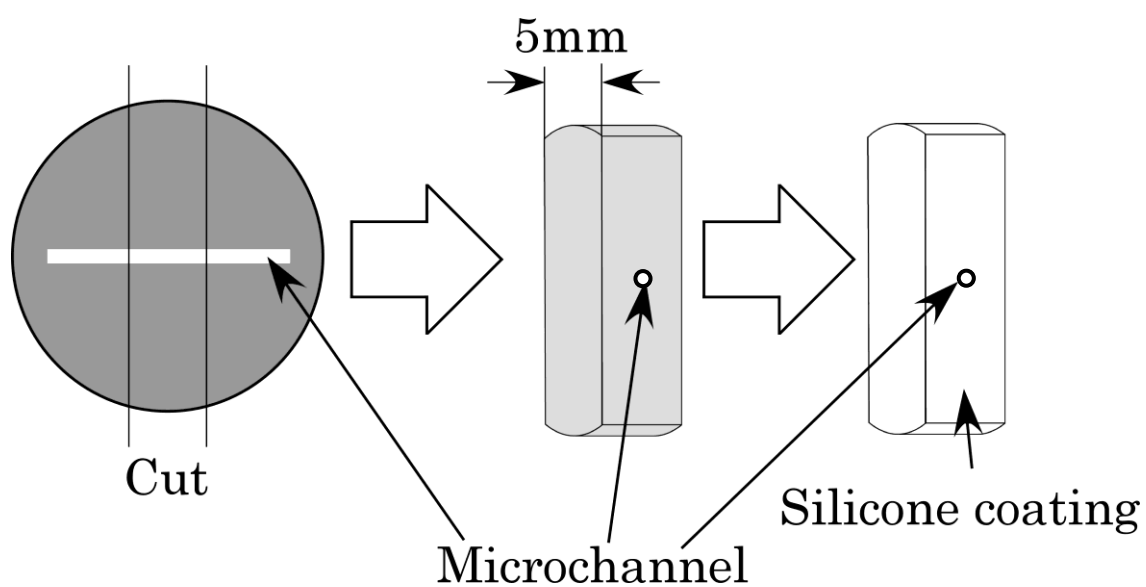


Fig. 5-2 Preparation of the specimen for anodic oxidation.

5. 3. 結果と考察

Fig.5-3 は 3.6ks 陽極酸化した後のマイクロチャンネル内壁表面の組織写真である。本試料では、ナノポーラス酸化皮膜は内壁表面全域に一様には形成されなかった。すなわちマイクロチャンネルの両端近傍ではナノポアが形成しているが、中央部ではナノポアが形成し始めていた痕跡が観察されるものの未完成であった。右端の拡大写真中の板状のものは研磨の際に取り除ききれなかったバリである。チャンネル内に流動が発生していないという仮定のもとで以下の式を用いて水溶液中でのイオンの拡散距離を計算してみると約 2mm であった。

$$x = \sqrt{Dt}$$

ここで x は拡散距離、 D は拡散係数 ($10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$)¹⁾、 t は拡散時間 (3.6ks) である。

このことから、より長時間の酸化を行うことで中央部分にもナノポーラス酸化皮膜を形成させることができるのではないかと考え、実験を行った。

Fig.5-4(a)および(b)はより長時間陽極酸化を行った実験の結果である。 $\tau_a=7.2\text{ks}$ (a)、 $\tau_a=10.8\text{ks}$ (b)のいずれの場合においても、チャンネル中央部にも一様にナノポーラス酸化皮膜を形成させることができた。

Fig.5-4(a)および(b)の各試料において各位置 A~E におけるナノポアの直径 d_{np} および面積数密度 ρ_{np} の測定結果を Fig.5-5(a)および(b)に示す。比較のために 3.6ks 陽極酸化試料(Fig.5-3)においてナノポアが形成した位置 (A とする) の測定結果、および、平板状ライニング層の測定結果も併せて示した。測定では各位置の拡大写真を A4 サイズに印刷し、任意の領域 ($995\text{nm} \times 995\text{nm}$) を対象に、そこに含まれるナノポアの個数と直径を測定した。直径は組織写真上で直接定規を用いて測定した。Fig.5-5 の結果によると、ナノポアの平均直径は位置や酸化時間による差は見られず、約 50nm であった。一方、面積数密度 (ρ_{np}) については表面の凹凸の影響により、正確な測定領域の確定が困難であり、若干の誤差が想定されたが、すべての測定点は ρ_{np} の平均値 ($124\mu\text{m}^{-2}$) の $\pm 20\%$ 以内であった。

上述のように酸化時間 3.6ks の条件では、チャンネル端部にナノポーラス構造が形成したものの中央部分には形成しなかった。陽極酸化では通常、浴内の電解液の均一化のために攪拌を行うが、細いチャンネル内には流動が及ばず、電解液中の反応物と生成物の拡散が律速になったためにこのような結果になったと考えられる。マイクロチャンネルが短ければ Fig.5-4 のように酸化時間を長くすることで対応できるが、長尺な流路や複雑な形状を持つ流路への適用を考えた場合、陽極酸化時間を延ばすことには限界がある。例えば、チャンネル中央部にはナノポーラス構造が形成していないにもかかわらずチャンネル端部は溶解が進行してチャンネルの直径が大きくなっていくといった問題が

発生する。そこで、チャンネル内部に直接流動を起こして、溶液の更新を図ることで、チャンネル内壁表面へナノポーラス構造を均一形成させることを考えた。

試料の作製条件および陽極酸化条件に関しては上述と同様である。Fig.5-6は今回の陽極酸化実験における陽極部の拡大図である。チャンネル端部の片側にシリンジを設置し、ピストンを手動で上下させることでチャンネル内へ流動を起こした。流量を 0.5ml/s、ピストンの往復周期を 30s とした。

Fig.5-7はマイクロチャンネル内の各位置における陽極酸化後の組織写真である。(A)はシリンジ側端部近傍、(B)は中央部、(C)は出口近傍である。チャンネル内に直接流動を起こすことでマイクロチャンネル内壁全域にナノポーラス酸化皮膜を形成させることに成功した。なお、位置(C)ではナノポーラス酸化皮膜上に薄い皮膜が形成しているように見える。Taveira らの報告²⁾によると、ナノポーラス酸化皮膜形成のメカニズムにおいて、初期に形成したバリアー型酸化皮膜の一部が溶解せずにその下にナノポーラス構造を形成していき、最終段階になって、表面に残存したバリアー型酸化皮膜が溶解する場合がある。本実験においても、ナノポーラス酸化皮膜形成のほぼ最終段階ではあるものの、一部にバリアー型酸化皮膜が残ってしまっている可能性がある。

Fig.5-7 の試料の各位置(A)~(C)におけるナノポアの直径および面積数密度の測定結果を Fig.5-8(a)および(b)に示す。位置(C)については薄い皮膜が形成している箇所を避けて測定した。Fig.5-8の結果によるとナノポアの平均直径には差は見られず、約 30nm であった。一方、面積数密度 (ρ_{np}) についてはばらつきがみられるが、平均値 ($465\mu\text{m}^{-2}$) の $\pm 20\%$ 以内であった。

$\tau_a=3.6\text{ks}$

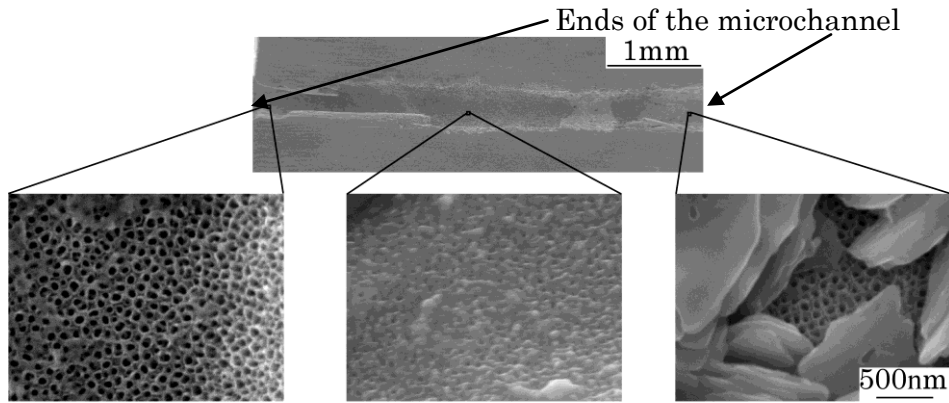
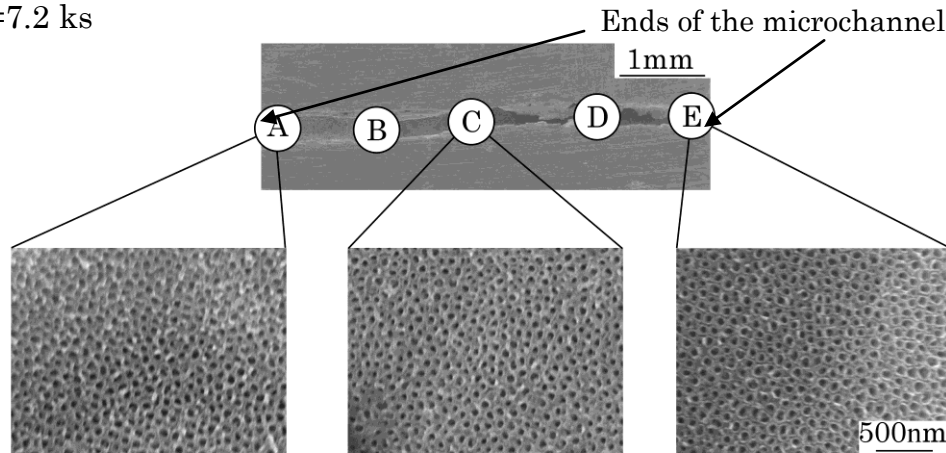


Fig. 5-3 SEM images of the surface of the microchannel heat-treated at 1473K and anodic-oxidized in the H_2SO_4 -HF mixed solution for 3.6 ks.

(a) $\tau_a=7.2\text{ ks}$



(b) $\tau_a=10.8$

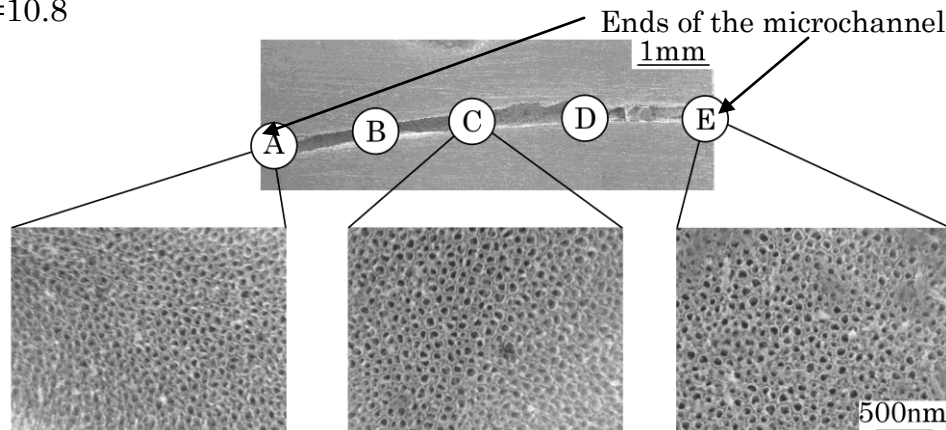


Fig. 5-4 SEM images of the inner wall of the microchannel produced at 1473 K and anodic-oxidized by using the solution of $1\text{ kmol/m}^3\text{ H}_2\text{SO}_4$ with 0.15mass% HF and longer anodic-oxidation times, 7.2 ks (a) and 10.8 ks (b).

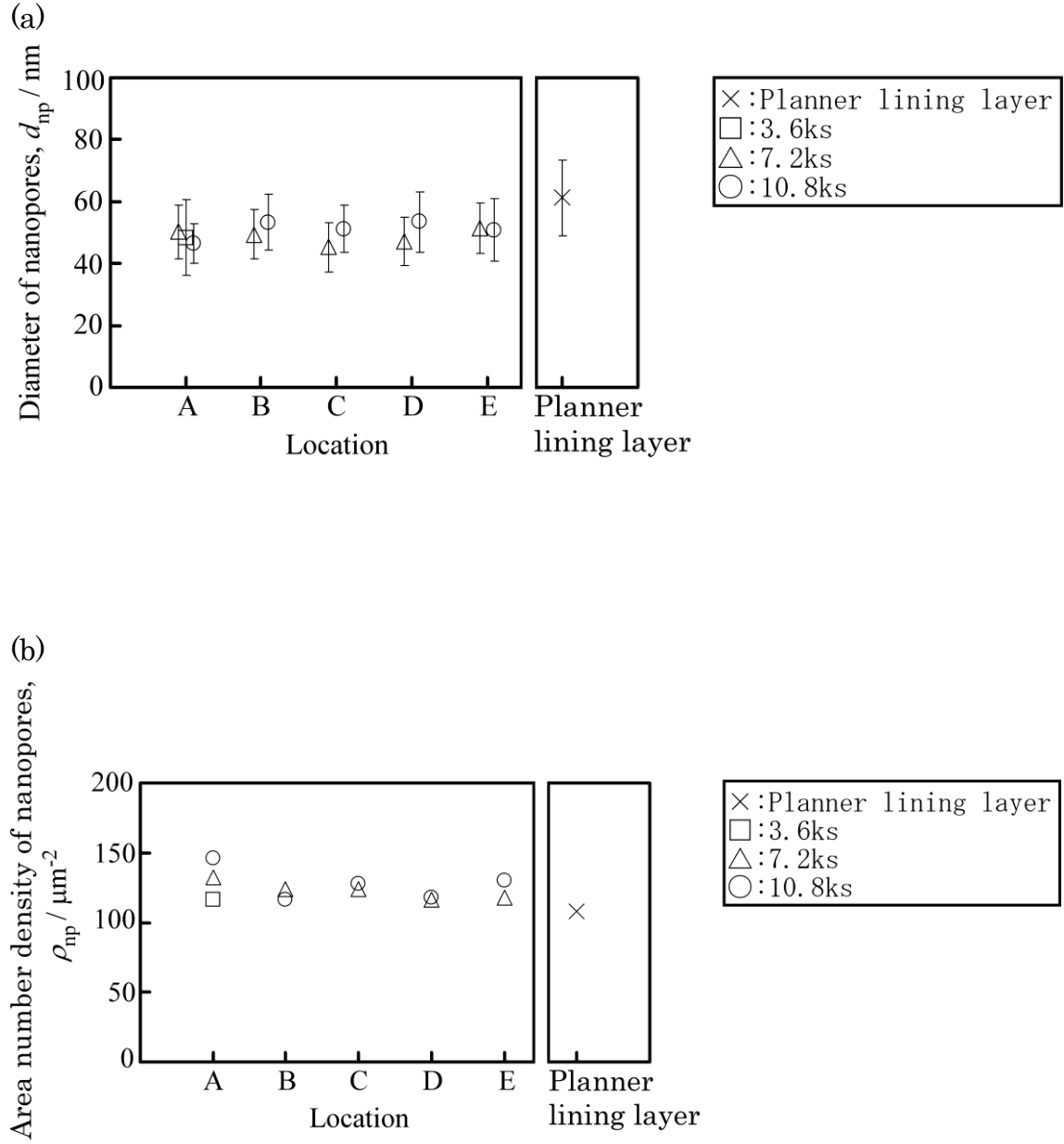


Fig. 5-5 Diameter of nanopores, d_{np} , (a) and area number density of nanopores, ρ_{np} , (b) of the nanopores in the specimens shown in Fig. 5-4. The measurement locations, A to E, for each specimen were designated in Fig. 5-4.

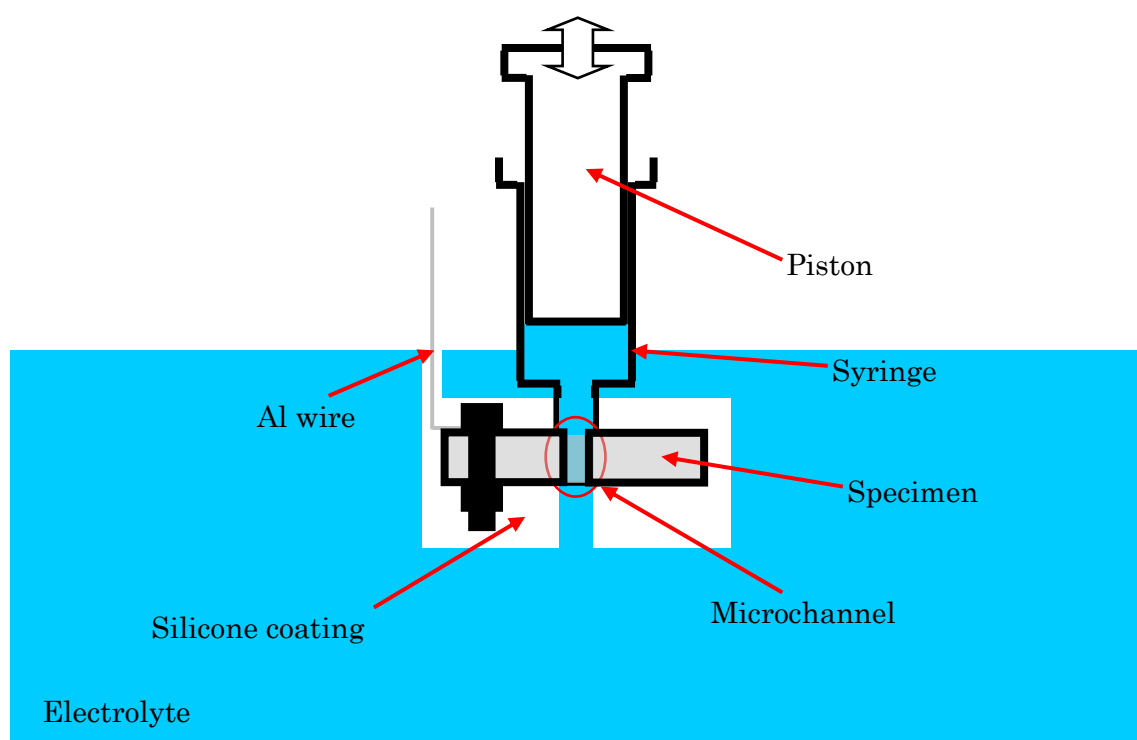


Fig. 5-6 Schematic illustration of the anode with a syringe for renewing of solution in the microchannel.

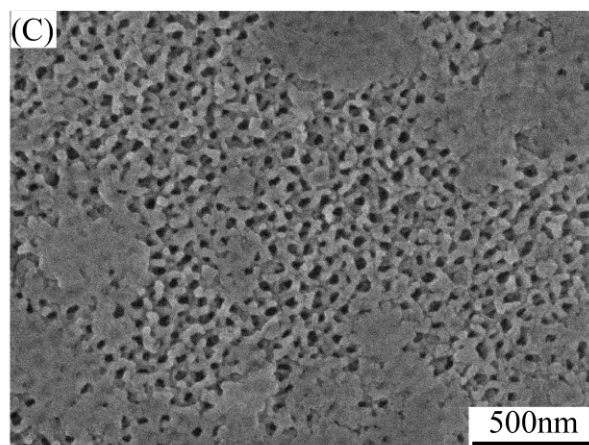
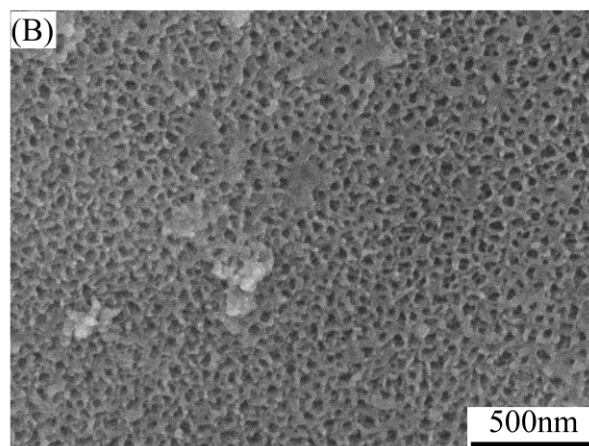
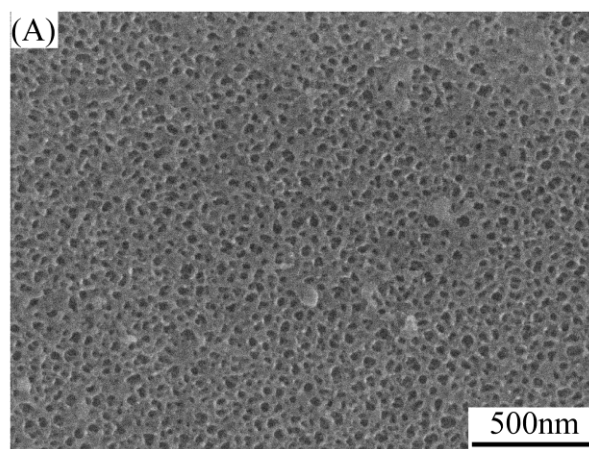
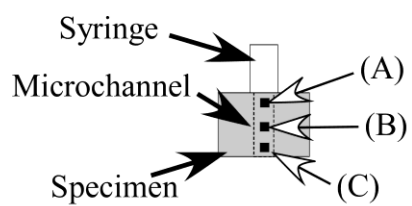


Fig. 5-7 Surface structure of the inner wall of the microchannel of the area near the syringe (A), the central area (B) and the area near the exit (C) after anodic oxidation using a syringe for renewing of solution in the microchannel.

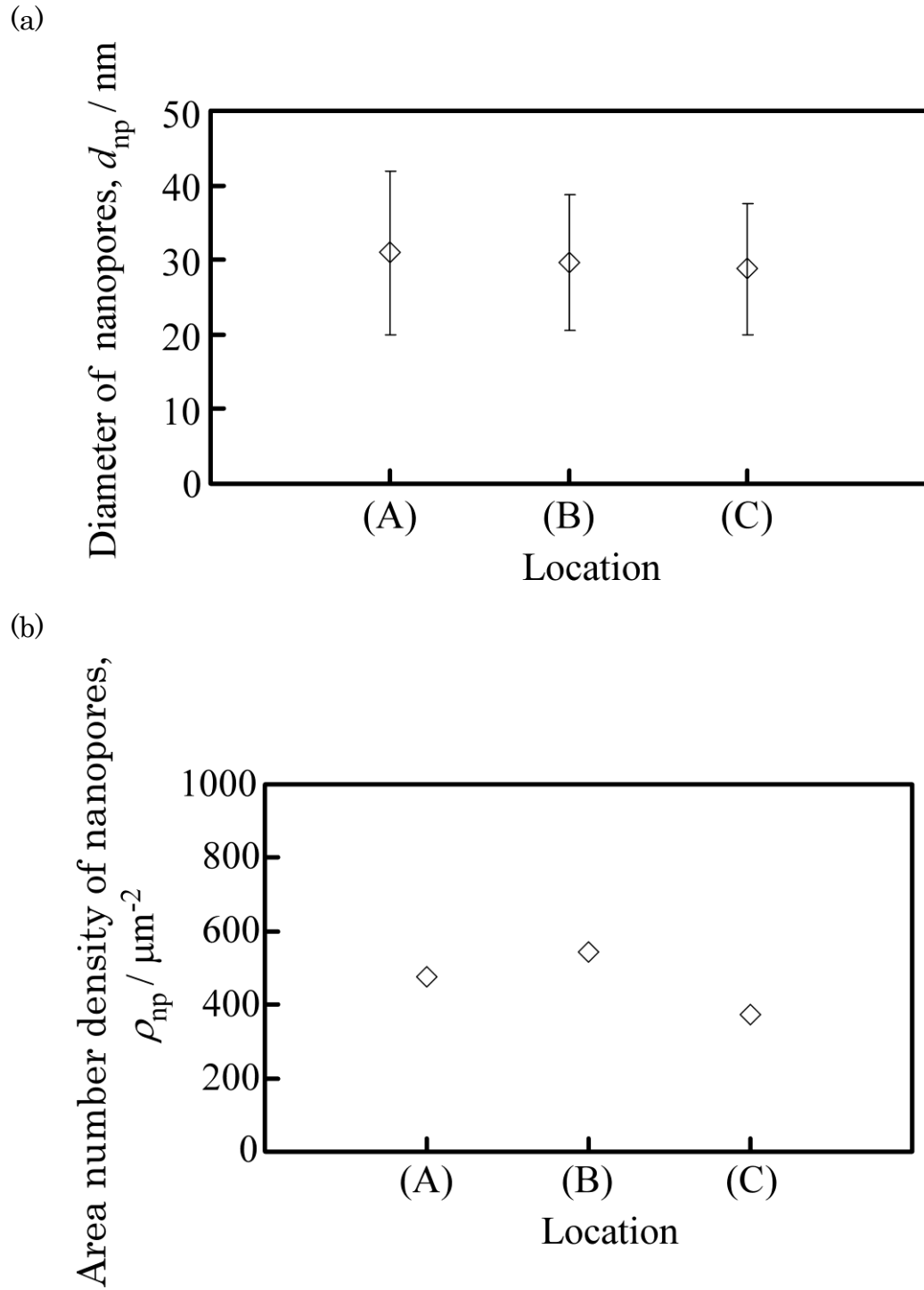


Fig. 5-8 Diameter of nanopores, d_{np} , (a) and area number density of nanopores, ρ_{np} , (b) of the nanopores in the specimens shown in Fig.5-7. The measurement locations, (A) to (C), for each specimen were designated in Fig.5-7.

5. 4. 結論

犠牲コア法にて作製した Ti-Al 系マイクロチャンネル内壁に陽極酸化を行った。用いた陽極酸化条件は、前章で得た板状のライニング層に対する最適条件である。得られた結果は以下の通りである。

陽極酸化時間を 3.6ks とした場合、マイクロチャンネル両端近傍はナノポアが形成したが、チャンネル中央部には形成しなかった。これに対し、酸化時間を十分長くする (7.2ks 以上) ことでチャンネル中央部にも一様にナノポアを形成させることができた。ナノポアの平均直径は位置や酸化時間によらずほぼ一定の値になった。

シリンジを用いてチャンネル内部に直接流動を起こすことで、酸化時間 3.6ks の条件でもチャンネル内壁全域にナノポーラス酸化皮膜を形成させることに成功した。

参考文献

- 1) 渡辺正, 中村誠一郎: 電子移動の科学－電気化学入門(科学者のための基礎講座), 朝倉書店, (1996).
- 2) Taveira, L. V., Macak, J. M., Tsuchiya, H., Dick, L. F. P., and Schmuki, P.: Initiation and Growth of Self-Organized TiO₂ Nanotubes Anodically Formed in NH₄F/(NH₄)₂SO₄ Electrolytes, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 152 (2005), B405-B410.

第六章 長尺マイクロチャンネルへの適用

6. 1. 緒言

前章にて Ti-Al 系マイクロチャンネル内壁に陽極酸化を施すことで内壁表面にナノポーラス酸化皮膜を形成させることに成功した。長尺な流路への適用を考えた場合、陽極酸化時間を延ばすことには限界がある。さらに、実用的な観点からは、マイクロチャンネルは直線のみでなく屈曲部が存在していることが考えられ、電解液の供給や副反応で発生する気泡の排出に悪影響を及ぼす可能性がある。そこで、本章では、より長尺で屈曲したマイクロチャンネルに対して、チャンネル内部に直接流動を起こす手法により、内壁全域にナノポーラス酸化皮膜を形成させることが可能かどうか調査した。

6. 2. 実験方法

使用した実験装置は基本的に前章と同様である。また、犠牲コアは直径 500 μm 、長さ 40mm の Al の細線を Fig.6-1 のようにジグザグ状に加工して圧粉体内部に埋設した。Fig.6-2 は実際に使用した犠牲コアの作製写真である。犠牲コアの屈曲部の曲率半径は 0.8mm である。530MPa にて圧粉成形し、1473K にて熱処理した後の試料の側面を切削することでマイクロチャンネル両端を露出させ、マイクロチャンネルが外部に貫通した試料を得た。こうして作製した試料のマイクロチャンネル内壁を陽極酸化した。電解液の濃度は硫酸-0.15mass%フッ酸とした。電圧 (20V)、酸化時間 (3.6ks)、は前章にて行ったシリンジを用いた陽極酸化実験と同様である。流量を 0.5ml/s、ピストンの往復周期を 30s とした。

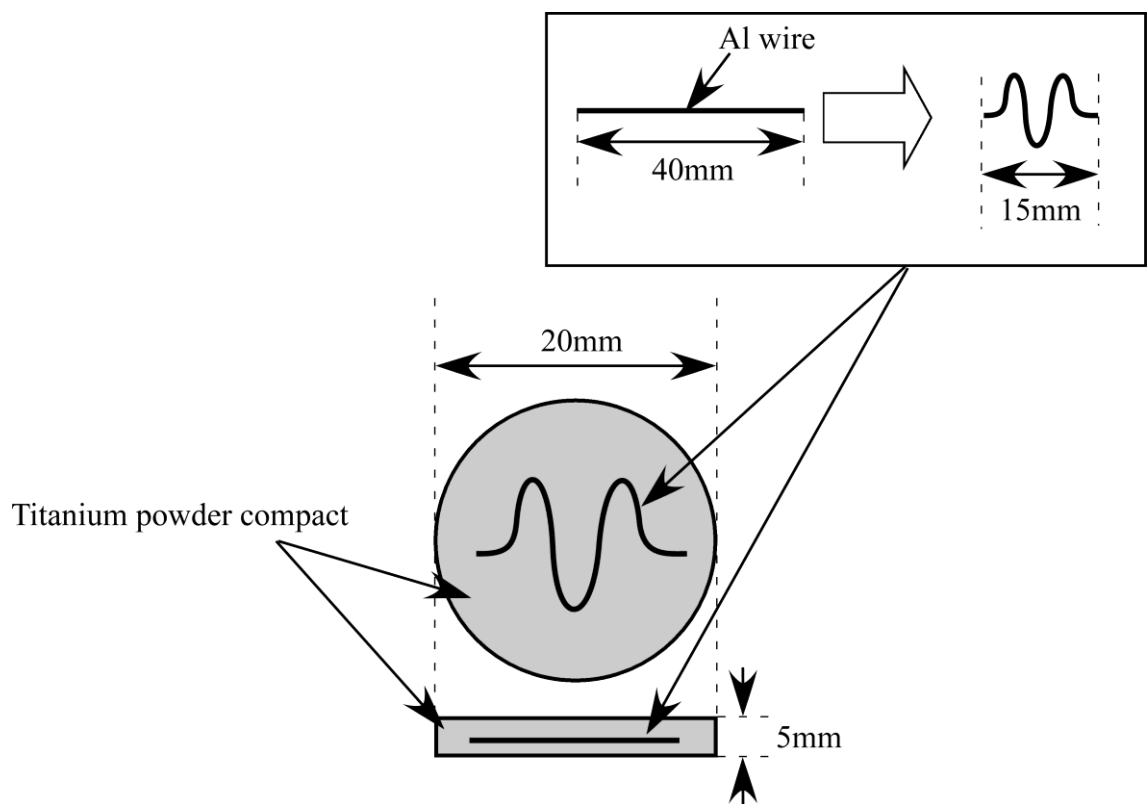


Fig. 6-1 Shape and size of the compact specimen with zigzag aluminum wire.



Fig. 6-2 External appearance of the zigzag aluminum wire.

6. 3. 結果と考察

Fig.6-3 は陽極酸化後のマイクロチャンネル内壁表面の組織写真を示す。マイクロチャンネル内壁表面全域にナノポーラス酸化皮膜が形成した。シリンジ近傍(A)、およびチャンネル中央部(B)では平均直径約 30nm のナノポアが形成していた。しかし、面積数密度を比較すると大きく異なり、シリンジ近傍での面積数密度は $4.3 \times 10^2 \mu\text{m}^{-2}$ であり、中央部では $9.8 \times 10^2 \mu\text{m}^{-2}$ であった。また、出口近傍(C)では平均直径約 50nm 面積数密度 $1.3 \times 10^2 \mu\text{m}^{-2}$ のナノポアが形成していた。ここで屈曲部において面積数密度が著しく高くなっていることが注目される。Fig.6-4 は屈曲部の内側、中央、外側のそれぞれの箇所の組織写真である。一般に屈曲部では流速分布に偏りが生じるが、屈曲部の位置による差は見られなかった。このことから屈曲部の流速分布の偏りによる影響は無い、もしくは極めて小さく無視できるものと考えられる。Fig.6-5 は出口近傍の二箇所の組織写真である。Fig.6-5(F)は Fig.6-3(A)に似た組織になっている。また、Fig.6-3(C)のようなナノポアの平均直径が大きい領域は出口付近にしか存在しないことが分かる。以上のようにマイクロチャンネル内の位置により、ナノポアのサイズや面積数密度が異なる結果が得られた。その原因について以下のように考察した。

谷下らは、円管半径と曲率半径の比である曲率比が $1/3$ のときに渦が、 $1/2$ のときに流れのはく離が起こる条件があることを報告している¹⁾。本実験における屈曲部の曲率比は 0.3 であるため、屈曲部にて渦が発生している可能性がある。また、この渦は、遠心力と粘性力の比を表す Deen 数がある一定の値を超えたときに発生することがわかっている。秋山ら²⁾によると、曲率比が 0.1 以下のとき渦が発生する条件である臨界 Deen 数は 110 であり、それ以上の曲率比の場合は、臨界 Deen 数は曲率比にある程度影響されるとしている。おそらく曲率比が大きくなるにつれ臨界 Deen 数は小さくなると考えられる。本実験条件での液相単相での Deen 数は約 61.3 である。実際は副反応による気泡を含む気液二相流であり、実際の Deen 数は液相単相の値よりも大きくなると考えられる。このことから、屈曲部で渦が発生し、流れに乱れが生じる可能性がある。本条件（レイノルズ数 (Re)=78）のように管内の流れが層流ならば短い助走区間 (2.34mm) で乱れは消失すると考えられる。このようなマイクロチャンネル内の流れの不均一が、上述の結果に何らかの影響を与えたと考えられる。しかしながら、現時点では詳細は不明であり、更なる検討が必要である。

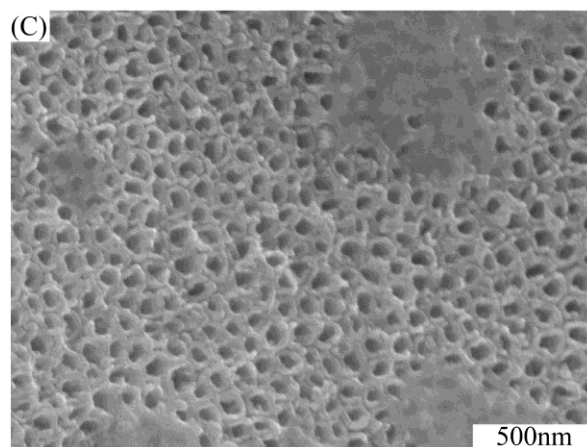
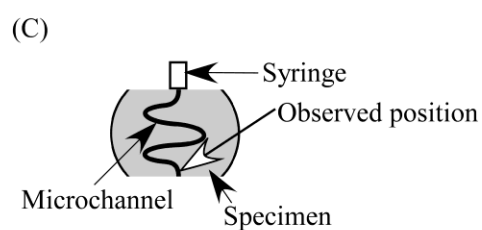
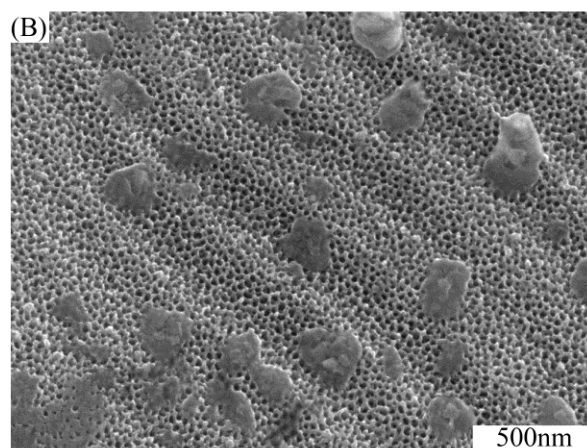
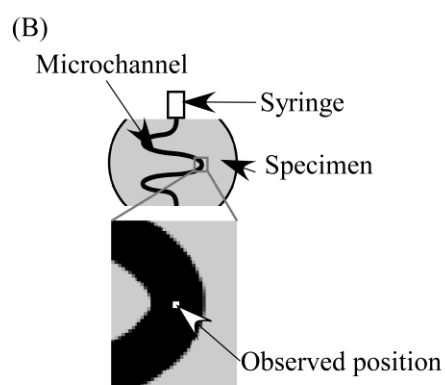
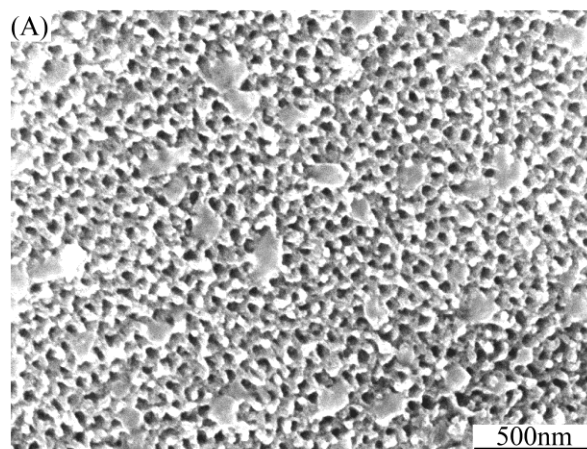
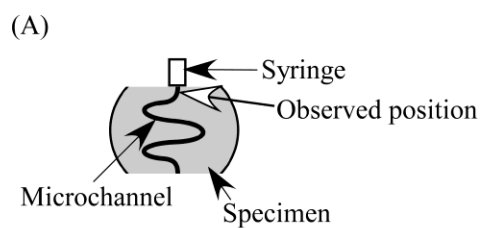


Fig. 6-3 Anodic oxidized structures of the inner wall of the microchannel. Area near the syringe (A), central area (B) and area near the exit (C).

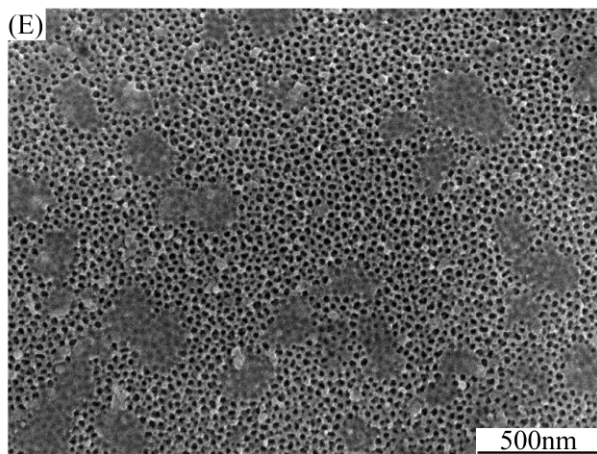
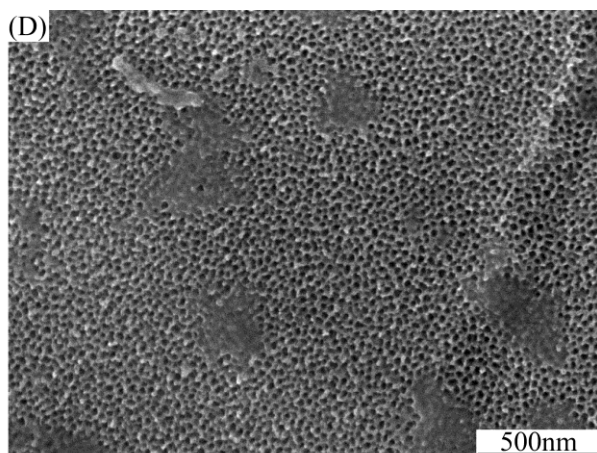
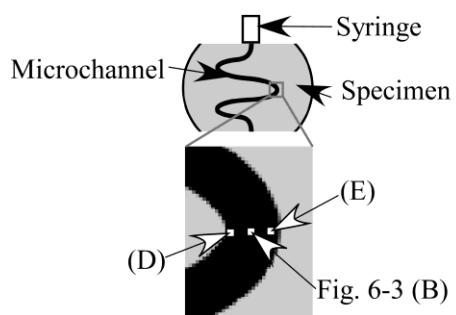


Fig. 6-4 Anodic oxidized structures of a bend section of the microchannel.

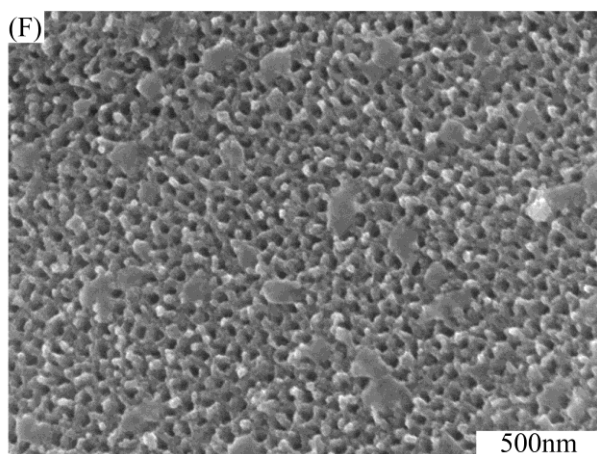
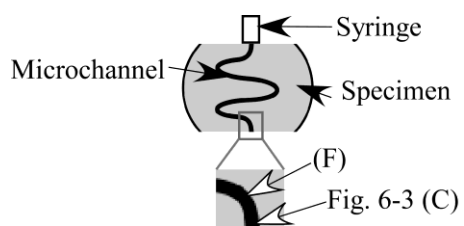


Fig. 6-5 Anodic oxidized structures of the inner wall of the microchannel of the area near the exit.

6. 4. 結言

本章では、より長尺で屈曲部を持つ流路を対象として、マイクロチャンネル内部に直接流動を起こしつつ陽極酸化を行うことを試みた。その結果、マイクロチャンネル全域にナノポーラス酸化皮膜を形成させることに成功した。しかし、形成したナノポアのサイズや面積数密度は、屈曲部の位置による差は見られなかったものの、マイクロチャンネル内の位置によって異なっていた。得られた結果からは、チャンネル中央部においてナノポーラス組織が密に形成する傾向が見られた。また、出口近傍においては比較的粗にナノポーラス組織が形成した。

参考文献

- 1) 谷下一夫, 鈴木淳一, 大石尚史, 成瀬岳史: きつい曲がり管における定常入り口流れ, *日本機械学論文集(B 編)*, **57** (1991), 898-904.
- 2) 秋山光庸, 菊地幸喜, 鈴木道義, 西脇一郎, K.C. Cheng, 中山淳一: 正方形曲がり管内の層流助走区間に関する解析と可視化実験, *日本機械学会論文集(B 編)*, **47** (1981), 1960-1970.

第七章 結論

本研究では、比表面積のおおきな高温触媒反応用のマイクロリアクターの製造を目的として、基体金属にアルミニウムまたはチタンを用いてマイクロチャンネルを作製し、その内壁を陽極酸化することでマイクロチャンネル表面へのナノ構造を有する酸化皮膜の形成を目指した。各章にて得られた知見を以下に示す。

第一章では環境・資源問題に対する触媒技術向上の重要性を述べ、金属系マイクロリアクターの優位性とその製造方法、およびマイクロリアクターの性能の飛躍的な向上をもたらす陽極酸化処理の可能性について記述し、本研究の意義と目的を明らかにした。

第二章～第三章ではアルミニウム基のマイクロリアクターへの適用について検討している。第二章では、犠牲コア法によって作製した平板状の Al-Zn 系ライニング層に対し陽極酸化を行うことにより、表面にナノポーラス酸化皮膜を形成させるための適切な条件を探索した。シュウ酸溶液中での陽極酸化は印加電圧 50V、100V とともにナノポアは形成したものの十分発達したナノポーラス構造とはならなかった。150V での陽極酸化に関しては試料自体が溶解してしまった。リン酸溶液を用いた陽極酸化において 50V および 100V では陽極酸化開始後 7.2ks ではナノポアは形成せず、14.4ks の時点で一部にナノポアが形成した。150V では 7.2ks、14.4ks とともにナノポーラス構造が形成した。以上の結果を整理すると、平板状ライニング層表面へのナノポーラス構造形成には電解液をリン酸溶液とし、印加電圧 150V、酸化時間 7.2ks 以上とするのが適切であると結論できる。

第三章では、第二章で得た適切な実験条件を標準条件として、実際に Al-Zn 系マイクロチャンネル内壁を陽極酸化し、ナノポーラス酸化皮膜を形成させることを試みた。標準条件（リン酸溶液中で 150V、7.2ks）でマイクロチャンネル内壁を陽極酸化した結果、ナノポーラス構造が形成しなかった。これは、マイクロチャンネル内で発生した気泡がマイクロチャンネルを塞いでしまったために、ナノポアの継続的な成長が阻害されたためであると推測された。マイクロチャンネル内の電解液を強制的に流動させることで気泡がマイクロチャンネルを塞いでしまう現象を防ぐことができた。マイクロチャンネル内壁にはナノポーラス構造が形成し、それを覆うように繊維状の組織が形成していることが確認された。

第四章～第六章ではチタン基のマイクロリアクターへの適用可能性を議論している。第四章では、Ti-Al 系ライニング層における、ナノポーラス酸化皮膜形成のための適切なプロセス条件を得るために、犠牲コア法によって作製した平板状のライニング層表面に陽極酸化を行った。得られた結果は以下のように要

約される。熱処理温度 1473K で形成した平坦なライニング層の表面は主に Ti 固溶体であった。この試料に対して電解液として硫酸-0.15mass%フッ酸混合溶液を用いた 3.6ks の陽極酸化により、平均直径約 60nm のナノポアを全体に一樣に形成できた。しかし、他の条件ではナノポーラス構造は形成されなかった。比較のための Ti のみを用いた焼結体の場合、およびフッ酸濃度の低い溶液を用いた Ti-Al 系の 1473K 熱処理試料については、酸化物の局所的溶解が進行せず、バリアー型の酸化皮膜形成にとどまっていた。一方、1273K 熱処理試料については酸化物が過剰に溶解してしまったためにナノポアの壁面の形成に至らず、底部のみが表面に残ったと推測された。

第五章では、犠牲コア法にて作製した Ti-Al 系マイクロチャンネル内壁に陽極酸化を行った。用いた陽極酸化条件は、第四章で得た板状のライニング層に対する最適条件である。陽極酸化時間を 3.6ks とした場合、マイクロチャンネル両端近傍はナノポアが形成したが、チャンネル中央部には形成しなかった。これに対し、陽極酸化時間を十分長くする (7.2ks 以上) ことでチャンネル中央部にも一樣にナノポーラス構造を形成させることができた。ナノポアの平均直径は位置や陽極酸化時間によらずほぼ一定の値になった。シリンジを用いてチャンネル内部に直接流動を起こすことで、陽極酸化時間 3.6ks の条件でもチャンネル内壁全域にナノポーラス酸化皮膜を形成させることに成功した。

第六章では、より長尺で屈曲部を持つ流路を対象として、マイクロチャンネル内部に直接流動を起こしつつ陽極酸化を行うことを試みた。その結果、マイクロチャンネル全域にナノポーラス酸化皮膜を形成させることに成功した。しかし、形成したナノポアの平均直径や面積数密度は、屈曲部の位置による差は見られなかったものの、マイクロチャンネル内の位置によって異なっていた。得られた結果からは、チャンネル中央部においてナノポーラス組織が密に形成する傾向が見られた。また、出口近傍においては比較的粗にナノポーラス組織が形成した。

以上の結果をまとめると、アルミニウム基、チタン基のいずれの金属系の場合においてもナノ構造を有する酸化皮膜の形成に成功し、触媒担体に適した高い比表面積を有する優れたマイクロリアクターの製造の可能性が示唆された。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、指導教員として数々の重要なご指導ならびにご意見をいただき、構想、実験、考察において一方ならぬお世話をしていただいた、北海道大学大学院 工学研究院 材料科学部門 エコマテリアル分野 大参達也准教授に深く感謝いたします次第です。また、同大学院 工学研究院 材料科学部門 マテリアル設計分野 坂入正敏准教授には、アノード酸化実験の実施にあたり、多くのご指導とご教授を頂きました。ここに深く感謝の意を表します。

本研究は、同大学院 工学研究院 材料科学部門 エコマテリアル分野 岩井一彦教授の、懇切丁寧なご指導、ご鞭撻のもとに行われたものであり、心から感謝の意を表します。

また、ご退官なされた井口学元教授には懇切丁寧なご指導、ご鞭撻、貴重なご助言等いただき、深く感謝の意を表します。

本研究を進めるにあたり、同大学院 工学研究院 材料科学部門 マテリアル設計分野 松浦清隆教授、並びに北海道立工業試験場 材料技術部 金属材料科 中嶋快雄氏には設備の貸与並びに貴重なご助言ご指導いただき厚くお礼申し上げます。

また、同大学院 工学研究院 材料科学部門 エコマテリアル分野 熊谷剛彦助教、並びに EPMA 解析にあたり、北海道大学 工学部 共同利用施設 全自動微小部分分析装置研究室 宮崎宣幸技術職員には並々ならぬご指導、ご協力いただき、深く感謝の意を表します。

そして、修士課程 手代木悠也、丸山明日香、久保中宏祐、中村公紀、諸氏、4年生 上野裕士、松岡佑輝、村上史展、山角宥貴、山本有香、諸氏には心から感謝する次第であります。

また、私が研究室に入った当初の先輩に当たり、現在社会人として活躍している植田芳昭氏、藤川俊秀氏、佐藤新吾氏、中畑佑介氏、川山岳志氏、佐藤政仁氏、田中正幸氏、林直哉氏、酒井祐介氏、横山奨氏、小玉拓広氏、同期であり、現在社会人として活躍している大毛隆志氏、大村益孝氏、大藪宏文氏、名須川洋平氏、私が修士課程在籍時、博士後期課程在籍時の後輩であり、現在社会人として活躍している河内礼文氏、小林和貴氏、斉藤祐介氏、長瀬勇太郎氏、設楽勇太郎氏、深澤慧氏にも厚く感謝いたします。

本論文が完成に至ったのは、多くの方の暖かいご指導のおかげである事をここに明記し、心より厚くお礼申し上げます。

最後に本研究の一部は北海道大学において「文部科学省 ナノテクノロジー プラットホーム事業」を通じた技術的支援を受けて実施されました。

平成 26 年 3 月 25 日 石田 真士

研究業績

1. 投稿論文

- [1-1] Ishida, M., Ohmi, T., Sakairi, M. and Iguchi, M.: Formation of Nanoporous Anodic Oxide Films on Ti-Al Microchannel Walls, Journal of JSEM, Vol. 10 Special Issue (2010), 210-214.
- [1-2] Ishida, M., Ohmi, T., Sakairi, M. and Iguchi, M.: Anodization of the Inner Wall of the Microchannel Formed in Sintered Aluminum Body, Journal of JSEM, Vol. 11 Special Issue (2011), SS267-SS271.
- [1-3] Ishida, M., Ohmi, T., Sakairi, M. and Iguchi, M.: Anodic oxidation Behavior of Al-Zn Alloy Lining Layer Produced by a Sacrificial-Core Method, Journal of JSEM, Vol. 12 Special Issue (2012), s222-s225.
- [1-4] Ishida, M., Ohmi, T., Sakairi, M. and Iguchi, M.: Formation of Nanoporous Structures on Planner Al-Zn Alloy Lining Layers by Anodic Oxidation, Journal of JSEM, Vol. 13 Special Issue (2013), s205-s208.

2. 解説、総説

- [2-1] 石田真士, 大参達也, 井口学: 化学的・電気化学的手法による金属の表面積増大法, 旋回噴流システム研究会会誌, Vol. 4 No. 4 (2011), 14-16.

3. 国際会議プロシーディングス(査読付き)

- [3-1] Ishida, M., Ohmi, T., Sakairi, M. and Iguchi, M.: Anodic Oxidation of the Inner Wall of the Microchannel Formed by Ti-Al Reactive Infiltration, 4th International Symposium on Advanced Fluid/Solid Science and Technology in Experimental Mechanics, Niigata, Japan, November 28-30, 2009.
- [3-2] Ishida, M., Ohmi, T., Sakairi, M. and Iguchi, M.: Anodic oxidation of the Inner Wall of the Microchannel Formed in Sintered Aluminum Body, 5th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics, Kyoto, Japan, November 4-7, 2010.
- [3-3] Ishida, M., Ohmi, T., Sakairi, M. and Iguchi, M.: Anodic Oxidation of Al-Zn Alloy Lining Layer Produced by a Sacrificial-Core Method, 6th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics, Sendai/Kansai, Japan, November 3-5, 2011.
- [3-4] Ishida, M., Ohmi, T., Sakairi, M. and Iguchi, M.: Formation of Nanoporous Structures on Al-Zn Alloy Lining Layers by Anodic

Oxidation, ISEM-ACEM-SEM-7th ISEM'12-Taipei, Taipei, Taiwan,
November 8-11, 2012.

4. 国内口頭発表

- [4-1] 石田真士, 大参達也, 坂入正敏, 井口学: Ti-Al 系反応浸透により形成した空隙内壁のアノード酸化, 日本金属学会北海道支部冬期講演大会, 室蘭工業大学, 平成 21 年 1 月.
- [4-2] 石田真士, 大参達也, 坂入正敏, 井口学: Ti 焼結体内部に作製したマイクロチャンネル内壁のアノード酸化, 日本金属学会北海道支部冬期講演大会, 北海道大学, 平成 22 年 1 月.
- [4-3] 石田真士, 大参達也, 坂入正敏, 井口学: 犠牲コア法によりチタン焼結体内部に作製したマイクロチャンネル内壁のアノード酸化, 日本鉄鋼協会第 160 回秋季講演大会, 北海道大学, 平成 22 年 9 月.
- [4-4] 石田真士, 大参達也, 坂入正敏, 井口学: Al 焼結体内部に作成したマイクロチャンネル内壁のアノード酸化, 平成 22 年度日本鉄鋼協会・日本金属学会両支部合同冬季講演大会, 室蘭工業大学, 平成 23 年 1 月.
- [4-5] 石田真士, 大参達也, 坂入正敏, 井口学: 犠牲コア法を用いて作製した平板状ライニング層のアノード酸化, 日本金属学会第 150 回春期講演大会, 横浜国立大学, 平成 24 年 3 月.
- [4-6] 石田真士, 大参達也, 坂入正敏, 岩井一彦: Al-Zn 系マイクロチャンネル内壁のリン酸溶液中でのアノード酸化, 日本鉄鋼協会第 165 回春季講演大会, 東京電機大学, 平成 25 年 3 月.

5. 国内ポスター発表

- [5-1] 石田真士, 大参達也, 坂入正敏, 井口学: 微視的反応浸透により Ti 圧粉体内部に形成した空隙内壁の陽極酸化処理, 日本鉄鋼協会秋季講演大会第 30 回学生ポスターセッション, 京都大学, 平成 21 年 9 月.

6. 受賞

- [6-1] 日本実験力学会奨励賞, 2013 年 8 月.

7. 資金獲得状況

- [7-1] 日本実験力学会「国際的研究活動支援」, 2012 年 12 月.