



Title	新規な電解質を用いたアノード酸化によるポーラスアルミナのナノ構造制御 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	岩井, 愛
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15346号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/89392
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Mana_Iwai_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 岩井 愛

学位論文題名

新規な電解質を用いたアノード酸化によるポーラスアルミナのナノ構造制御
(Nanostructure Control of Porous Alumina via Anodizing in Novel Electrolytes)

アルミニウムを電解質水溶液に浸漬してアノード酸化すると、アルミニウム上にアノード酸化皮膜が生成する。生成する酸化皮膜のナノ構造は、アノード酸化条件、すなわちアノード酸化に用いる電解質化学種、水溶液の温度や濃度、印加する電圧および電流密度に強く依存して変化する。従来のアルミニウムのアノード酸化は、硫酸やシュウ酸、クロム酸など数種類の酸性電解質を用いて耐食性皮膜であるポーラスアルミナを形成することがもっぱらであった。一方、それらとは異なる、新規な電解質化学種を用いてアルミニウムをアノード酸化することにより、ポーラスアルミナの成長挙動の深い理解や新しいナノ構造の形成など、アノード酸化に関する新しい展開が期待できる。

本論文においては、新規な電解質水溶液であるエチドロン酸水溶液、メタホウ酸ナトリウム水溶液および四ホウ酸ナトリウム水溶液を用いてアルミニウムをアノード酸化することにより、生成する酸化皮膜のナノ構造や化学組成、成長挙動を詳細に評価した。また、これらのアノード酸化を新規なナノ構造体作製技術や耐食性不動態皮膜の形成法として応用することを試みた。

本論文は、8つの章から成っている。

第1章は序論であり、アルミニウムのアノード酸化により生成する酸化皮膜のナノ構造やその制御方法を概説し、アノード酸化研究に関する課題を提起するとともに、本研究の目的について述べた。

第2章においては、エチドロン酸水溶液を用いたアノード酸化によって比較的大きなセル構造をもつポーラスアルミナを形成することにより、特にアノード酸化初期のポーラスアルミナの成長挙動について深く理解することを試みた。アノード酸化ごく初期の直線的な電圧増大領域において、生成した酸化皮膜の最表面がすでに溶解し、微細孔が形成されることがわかった。アノード酸化時間が増大して電圧が最大値に到達するまでの間に細孔はより大きくなるとともに、細孔周囲を取り囲むように不純物アニオンが分布した。さらなるアノード酸化によってアノード酸化電圧の減少領域および定常領域に達すると、ポーラスアルミナは定常的に成長することがわかった。

第3章においては、アルミニウム試料を 0.03-3 M エチドロン酸水溶液 (273-333 K) に浸漬して定電流アノード酸化を行った際に生成するポーラスアルミナの成長界面のナノ構造を定量的に評価し、ポーラスアルミナのナノ構造に及ぼすアノード酸化電圧の影響について議論した。エチドロン酸水溶液を用いてアルミニウムの定電流アノード酸化を行うと、数 V から 246 V の幅広い定常電圧のアノード酸化を行うことができた。このアノード酸化により生成した不規則配列ポーラスアルミナの平均、最大および最小セルサイズは、アノード酸化における定常電圧に強く依存しており、それぞれ定常電圧に比例定数 2.5、3.5 および 0.7 を乗じた値となることを明らかにした。セル密度もまた定常電圧に依存しており、セルが不規則に配列しているにも関わらず、セル密度の値は理想的なハニカム配列を持つポーラスアルミナのものとよく一致することを見出した。

第4章においては、ナノスケールのディンプル構造を形成したアルミニウム試料に定電流アノード酸化を行うことにより、高い電流密度を印加しても焼けを生じずにアノード酸化できる高速定電流アノード酸化法の開発を試みた。電解研磨試料を0.3 M エチドロン酸水溶液 (293 K) に浸漬して定電流アノード酸化を行うと、焼けを生じない最大電流密度は 20 Am^{-2} であった。一方、 5 Am^{-2} および 10 Am^{-2} の定電流アノード酸化により作製したディンプル形成試料を用いて同様に定電流アノード酸化を行うと、 20 Am^{-2} 以上の高い電流密度を印加しても焼けを抑制できた。ディンプル形成試料のアノード酸化において、焼けを生じることなく印加できる最大の電流密度は、電解研磨試料を用いた場合と比べて2倍 (40 Am^{-2}) および5倍 (100 Am^{-2}) 高くなることを見出し、ナノスケールのディンプル形状が電圧の過剰な増大を抑制して焼けを防止できることを明らかにした。

第5章においては、アルミニウム試料を0.3 M メタホウ酸ナトリウム水溶液 (278-318 K) に浸漬して定電圧アノード酸化を行った際、生成する酸化皮膜およびその成長界面のナノ構造に及ぼす水溶液温度および印加電圧の影響を明らかにすることを試みた。0.1 V の低い電圧を印加してアノード酸化すると、ポロシティ0.93の極めて多孔質な酸化皮膜を形成できた。電圧を50 V に増大すると、細孔内壁に棘状構造をもつポーラス層と、半球状のバリアー層からなるポーラスアルミナが生成した。さらに電圧を増大して100 V 以上にすると、細い細孔をもつポーラス層と、厚く平滑なバリアー層をもつポーラスアルミナが生成した。このように、アノード酸化条件の制御により、従来とは異なるナノ形状をもつポーラスアルミナが形成できることを明らかにした。

第6章においては、アルミニウム試料を0.5 M 四ホウ酸ナトリウム水溶液 (335-361 K) に浸漬して定電圧アノード酸化を行うことにより、高規則ポーラスアルミナの作製を試みた。水溶液温度を355 K とすると、アノード酸化電圧90-190 V の幅広い電圧領域においてポーラスアルミナは自己規則化し、細孔間距離260-590 nm の高規則ポーラスアルミナが形成できることを見出した。このポーラスアルミナのセルサイズおよび細孔間距離は、印加した電圧に比例定数 3.0 nmV^{-1} を乗じた値となり、従来の酸性電解質を用いたアノード酸化によって生成するポーラスアルミナと比べて1.2倍大きな値であった。このような高規則ポーラスアルミナ作製法は、従来では困難な、複雑な三次元立体形状を持つアルミニウム試料に対しても適用できることを明らかにした。

第7章においては、酸性・塩基性水溶液において高い耐食性をもつポーラスアルミナの形成を試みた。ポーラスアルミナの耐酸性および耐塩基性の優劣は、バリアー層内部に取り込まれる不純物アニオンの有無と、バリアー層の厚さに大きな影響を受けることがわかった。硫酸、シュウ酸、リン酸およびエチドロン酸水溶液を用いたアノード酸化により生成したポーラスアルミナは、酸化皮膜中に不純物アニオンを取り込むため、酸化皮膜は速やかに溶解した。一方、クロム酸および四ホウ酸ナトリウム水溶液を用いて生成したポーラスアルミナは純アルミナからなるため、酸化皮膜の溶解に長時間を要した。特に、四ホウ酸ナトリウムを用いて定電流アノード酸化すると、他の電解質を用いた場合よりも高い電圧が誘起されることから、厚いバリアー層をもつポーラスアルミナが形成された。上述の複合的な理由により、四ホウ酸ナトリウムを用いたアノード酸化により生成したポーラスアルミナが、非常に高い耐酸性および耐塩基性を発現することを明らかにした。

第8章においては、本論文の内容を総括した。