

氏名（本籍）	増田達也（栃木県）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博甲 第138号
学位授与の要件	学位規則 第4条 第1項
学位授与年月日	平成27年3月31日
学位論文題目	アノード酸化ポーラスアルミナの微細構造評価と熱処理による $\alpha$ -アルミナメンブレンの作製
論文審査委員	主査 小野幸子 副査 大倉利典 佐藤光史 木村雄二

## 論文要旨

### 第1章 序論

アルミニウム（Al）を酸性またはアルカリ性電解液中でアノード酸化すると、ナノメートルオーダーで孔が規則的に配列した直管状構造を持つポーラス型アルミナ皮膜が生成する。ポーラス型アノード酸化皮膜は1920年代に理化学研究所で開発されて以来、Al表面への耐食性を付与する目的で建材や自動車、航空機材料の工業分野や家庭用品に利用されてきた。アノード酸化ポーラスアルミナ皮膜はアモルファスで電解液由来のアニオンが数%含まれた六角セル構造を持つ。また、皮膜の微細構造（セル径、孔径、バリアー層の厚さ）は一定の電圧範囲においてはアノード酸化時の生成電圧にほぼ比例し、電圧を変えることで孔周期を、電解時間で皮膜厚さを制御できる特徴を持つ。

現在、アルミニウムのアノード酸化には主として単独の電解液が使用され、工業的には安価でかつ消費電力の少ない低電圧での電解が可能な硫酸を利用した電解処理がベースとなっている。しかし高度な特性を持つ実用上のアノード酸化皮膜を開発するためにはそれぞれの電解液による皮膜生成挙動の詳細と皮膜特性の解明、および皮膜構造制御因子に関する研究が求められる。

また、Al素地から剥離した皮膜は直管状の孔を持つ無機分離膜としてろ過フィルターに利用することが可能である。今までに、熱処理によるポーラスアルミナ皮膜の結晶化により化学的耐性の高いメンブレンを作製するための研究が報告されているが、湾曲（反り）やクラックなどの熱変形が生じるため、十分な大きさを持つ実用的に完成されかつ孔径を広範囲に制御した $\alpha$ -アルミナメンブレンの作製には至っていない。

そこで本論文では、まず、ポーラスアルミナ皮膜の微

細構造を制御する因子を明らかにするため、代表的な電解液である硫酸、シュウ酸、リン酸の混合電解液を用い、それぞれの電解液組成が皮膜構造と特性（硬さ、化学的耐性）に及ぼす影響の解明を行った（2章、3章）。次にポーラスアルミナ皮膜の応用研究として、実用性の高い $\alpha$ -アルミナメンブレンの作製を目的とし、結晶化過程での熱変形に及ぼすアルミナ皮膜の構造の均一性の影響を明らかにし、広範囲に孔径を制御した $\alpha$ -アルミナメンブレンの作製方法を確立した（4章、5章、6章）。

### 第2章 アノード酸化皮膜の微細構造と特性に対するシュウ酸電解液への添加液種の影響

現在までに、混合電解液を用いた際の第2電解液成分の濃度や温度の違いによってもたらされるアノード酸化皮膜の微細構造の変化が、どのような因子で制御されているかは十分に理解されていなかった。そこで、第2章ではシュウ酸を主とした電解液へ硫酸とリン酸を添加することにより、皮膜の微細構造に及ぼす混合電解液種と電解液温度の影響について検討した。シュウ酸中、40Vでの定電圧電解を基本条件として、シュウ酸電解液に硫酸とリン酸を添加することで、アノード酸化時の電流密度は硫酸添加により増加し、リン酸添加により減少し、また各添加濃度が高いほど増加、減少の割合が大きくなった。硫酸を添加すると、シュウ酸の単独電解液より電流は増加し、孔径は小さくバリアー層が薄い皮膜、リン酸添加では電流が低下し、孔径は大きくバリアー層が厚くなった。これらの結果より、皮膜成長時の電場強度がシュウ酸単浴皮膜に比べて硫酸添加で高く、リン酸添加で低くなっていることから、孔の生成に対するバリアー層中での電場の強さと皮膜溶解速度が変化することで孔径およびバリアー層厚さが制御されることが明らかになった。

### 第3章 アノード酸化皮膜の微細構造と特性に対する硫酸電解液への添加液種の影響

第2章で明らかとなった添加液種の違いを基に主電解液を硫酸に置き換え、定電圧と定電流電解により作製した皮膜に対して添加液種と添加濃度の検討を行った。混合液中で作製すると、一定の電圧でも孔径などセル構造のサイズの変化や硬さの向上が可能であった。シュウ酸の添加効果を明らかにするため、添加量を変えて熱分析により皮膜内の水分量とアニオン量を評価した結果、シュウ酸の添加が  $0.1\text{mol dm}^{-3}$  から  $0.5\text{mol dm}^{-3}$  になると水の含有量が 0.5–1.0% の範囲で減少したが、硫酸アニオンの混入量は 11% 程度で変化がなかった。示差熱曲線 (DTA) では、 $0.5\text{mol dm}^{-3}$  のシュウ酸添加により  $\gamma$ -アルミナへの転移温度が硫酸単独の皮膜の  $972^\circ\text{C}$  に比べて約  $10^\circ\text{C}$  低温側へシフトした。転移温度の低温側へのシフトはアモルファス皮膜のアルミナの結晶化が容易になり低エネルギーで起こることを意味しており、シュウ酸添加による含水量などの減少に伴いアモルファスながら酸化物として構造の完全性がより高い皮膜に改質されたと考えられる。シュウ酸やアンモニア水を添加すると硫酸単浴よりも表面孔径は小さくなったことに加えて上記の皮膜の改質により硬さも増加したと考えられる。

### 第4章 アノード酸化ポーラスアルミナメンブレンの作製と熱変形抑制

加熱に伴う変形を抑制し、ナノポーラス構造を持つ  $\alpha$ -アルミナメンブレンを作製することを目的として、厚さ  $50\mu\text{m}$  のアノード酸化皮膜を作製後、熱処理した表面および裏面の孔形態やセル壁の厚さに着目しながらメンブレン作製の最適化を行った。アノード酸化ポーラスアルミナ皮膜は、1段階電解または2段階電解により厚膜化後、カソード電解 (電流回復 - 逆電剥離法) またはアノード電解剥離により、試料全面で均一に剥離できた。両者のうち、アノード電解剥離はカソード電解に比べ処理時間が短いため、剥離時の化学溶解によるセル壁の溶解を抑制しながら、貫通孔化が達成できた。シュウ酸電解液中で作製した皮膜は加熱により  $400^\circ\text{C}$  までに 1.5wt% 程の表面吸着および結合水が脱離し、また約 5wt% 含まれるシュウ酸アニオンは約  $900^\circ\text{C}$  でアモルファスから  $\gamma$ -アルミナへ結晶転移すると同時に分解脱離した。DTA 曲線では約  $1150^\circ\text{C}$  で  $\alpha$ -アルミナへの転移が見られたため、熱処理温度を変えて XRD により結晶性を評価した結果、 $1250^\circ\text{C}$  で4時間熱処理することで皮膜は単一相の  $\alpha$ -アルミナになった。 $1250^\circ\text{C}$  までの加熱によるメンブレンの

湾曲 (反り) や割れ、および表面での焼結による孔の変形や連結は2段階電解による孔配列の規則性の向上と孔形状の均一化により抑制された。また、加熱時にセラミック板で荷重・拘束することにより、反りの抑制が可能であった。メンブレンの割れは剥離後の皮膜を貫通孔化する際にセル壁が薄くなることと、結晶化によりアルミナが密度変化で収縮する2つの要素が主な原因である。 $\alpha$ -アルミナ化したメンブレンは焼結後も加熱前の直管状ポーラス構造を維持しており、作製条件を最適化することで大面積化 ( $\phi = 25\text{mm}$ ) した平坦な単一相の  $\alpha$ -アルミナメンブレンを得ることができた。

### 第5章 広範囲に孔径を制御したポーラスアルミナメンブレンの作製と結晶化

4章で得られた  $\alpha$ -アルミナメンブレンの作製方法に基づき、電解液や電解条件を変えてセル径・孔径を広範囲に制御したメンブレンを作製し、化学的耐性や機械的特性を評価した。アノード酸化条件をそれぞれの電解液ごとに最適化して厚さ約  $50\mu\text{m}$  の皮膜を生成し、アノード電解剥離後の化学溶解によりバリヤー層を除去することで、 $40\text{--}350\text{nm}$  の範囲で孔径を制御したポーラスアルミナメンブレンが得られた。アルミナメンブレンは結晶化による密度変化のため、 $\alpha$ 化後に直径 (セル周期) が 3% 縮小し、孔径はセル壁の収縮に伴い約 14–20% 拡大した。 $\alpha$ -アルミナメンブレンは結晶化前のアモルファスメンブレンに比べて剛性が低下し、硬さとヤング率が低下した。この原因としては、ポロシティが結晶化で増加すること、アルミナの結晶粒径が  $100\mu\text{m}$  程度になること、セル壁が結晶子の節状の重なりに変化すること、が挙げられる。得られた  $\alpha$ -アルミナメンブレンは高濃度の酸・アルカリに対して 2500 時間 (3か月) 浸漬しても溶解や変形は全く見られなかった。また、アモルファスの皮膜は熱水では水和により 10 分程度で封孔されるが、 $\alpha$ -アルミナメンブレンは耐水性試験として  $300^\circ\text{C}$  の加圧水蒸気中に約 1 ヶ月放置しても孔の変形や水和物の形成はなく、高い化学的耐性を持つことが明らかになった。表面孔径が約  $350\text{nm}$  の  $\alpha$ -アルミナメンブレンを用いて活性汚泥中で流束試験したところ、バブリングなしの条件下でも  $5\text{m d}^{-1}$  以上の流束を持ち、高流束でろ過が可能であることから、化学的耐性と分離性能に優れたメンブレンフィルターとして使用することが期待できる。

## 第6章 熱処理によるアノード酸化ポーラスアルミナメンブレンの結晶化過程

本章では、代表的な電解液である硫酸、シュウ酸、リン酸を用いて皮膜を作製し、熱処理による脱ガス成分と結晶化過程で生起する現象や結晶配向性の違いによるメンブレンの特性を評価した。リン酸電解液中で作製した皮膜は、1200℃でアルミナとリン酸アニオンが反応して結晶性リン酸アルミニウムが生成し、より高温でリン酸アルミニウムが分解するため、完全な $\alpha$ -アルミナを得るためには1400℃の熱処理が必要であった。その際、アノード酸化により作製した皮膜が $\alpha$ -アルミナへ至るまでの結晶化過程は、全ての電解条件において $\gamma$ -、 $\delta$ -、 $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ を経由した。また、メンブレンの表面に観察された結晶粒の大きさは10 $\mu\text{m}$ から100 $\mu\text{m}$ 程度であり、深さ方向でも同様の大きさからなることが分かった。表面や断面で観察されたコントラストの違いは、電子回折の結果より、多結晶からなる $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の結晶配向性の違いに起因していた。

## 第7章 総括

第7章では本研究で得られた結果を総括した。第2章と第3章で明らかとなった混合電解液中で作製した皮膜の特性は以下のようにまとめられる。工業的に主として用いられる硫酸電解液に対してシュウ酸を添加すると、硫酸単浴の皮膜にくらべて含水量が減少し、結晶化温度が低下したことから、酸化皮膜はアモルファスながら、構造的により結晶性酸化物に近づいたと考えられる(膜質改善)。また、シュウ酸やアンモニアの添加による皮膜の硬さの向上は孔のサイズの低下によるセル壁厚さの増加と膜質の向上に起因している。エネルギー消費の少ない低電圧での硫酸皮膜の生成において、添加物によって硬質化や化学的特性の改善が図れることが明らかになり、酸化皮膜機能の設計指針の確立にも繋がる、工業的に大きな意義が見出された。また、第4章、第5章、第6章では、化学的耐性に優れ直管状の孔を持つ $\alpha$ -アルミナメンブレンの作製法を最適化しその特性を評価した。2段階電解とアノード電解剥離によりアルミナメンブレンを作製することによって孔配列の規則化と孔径の均一化、孔壁の溶解抑制が達成され、湾曲(反り)や割れ、クラック発生などの熱変形が抑制可能であった。この条件のもとに、電解液と生成電圧の最適化を行うことで、孔径40-350nm、厚さ50 $\mu\text{m}$ 、直径25mmの $\alpha$ -アルミナメンブレンを作製できた。得られた $\alpha$ -アルミナメンブレンは高濃度の酸やアルカリ、加圧水蒸気などの環境下に長期間さらしても、溶解や水和が全くみられな

いため、メンブレンの繰り返し洗浄処理が可能である。また、活性汚泥の透過特性試験の結果、高流量でろ過可能であり、高い実用性を持つことが示された。

## 論文審査要旨

本論文はアノード酸化ポーラスアルミナの微細構造評価と熱処理による $\alpha$ -アルミナメンブレンの作製に関する研究であり、7章から成るが、内容は2部構成で、前半の2、3章においてアノード酸化ポーラスアルミナ皮膜の微細構造を制御する因子を電解液組成から解明し、後半の4章、5章、6章、で広範囲に孔径を制御した実用に供せる $\alpha$ -アルミナメンブレンの作製方法を確立してその特性を評価し、7章で全章の結果を総括したものである。

本論文は7章から構成されており第1章に本研究の背景と研究の必要性が述べられている。アルミニウム(Al)を酸性またはアルカリ性電解液中でアノード酸化すると、ナノメートルオーダーで孔が規則的に配列した直管状構造を持つポーラス型アルミナ皮膜が生成するが、この皮膜は1920年代に世界に先駆けて理化学研究所で開発されて以来、Al表面への耐食性を付与する目的で建材や自動車、航空機材料の工業分野や家庭用品に利用されてきた。また近年はその規則的なナノ構造がナノデバイス作製のテンプレートとして用いられている。現在、アルミニウムのアノード酸化には主として単独の電解液が使用され、工業的には安価でかつ消費電力の少ない低電圧での電解が可能な硫酸を利用した電解処理がベースとなっている。しかし高度な特性を持つ実用上のアノード酸化皮膜を開発するためにはそれぞれの電解液による皮膜生成挙動の詳細と皮膜特性の解明、および皮膜構造制御因子に関する研究が求められる。また、Al素地から剥離した皮膜は直管状の孔を持つ無機分離膜としてろ過フィルターに利用することが可能である。しかし化学的耐性の高い $\alpha$ -メンブレンを得るためには、加熱結晶化に伴い熱変形が生じるため、実用的に十分な大きさを持ち、かつ孔径を広範囲に制御した $\alpha$ -アルミナメンブレンの作製は困難だった。

第2章および第3章では、ポーラスアルミナ皮膜の微細構造を制御する因子を明らかにするため、代表的な電解液である硫酸、シュウ酸、リン酸の混合電解液を用い、それぞれの電解液組成が皮膜構造と特性(硬さ、化学的耐性)に及ぼす影響の解明を行った。その結果、皮膜成長時の電場強度がシュウ酸単浴皮膜に比べて硫酸添加で



高く、リン酸添加で低くなることから、孔の生成に対するバリア層中での電場の強さと皮膜溶解速度が変化することで孔径およびバリア層厚さが制御されることが明らかになった。また、硫酸を主電解液とし、添加液種と添加濃度の検討を行った結果、一定の電圧でも孔径などセル構造のサイズの変化や硬さの向上が可能であった。硬さ、ポロシティ、示差熱分析の結果、皮膜特性の向上は $\gamma$ -アルミナへの転移温度が低温側へシフトし、添加による皮膜の含水量などの減少に伴いアモルファスな酸化皮膜として構造の完全性がより高い皮膜に改質されることに起因することが示唆された。

第4章では、ナノポーラス構造を持つ $\alpha$ -アルミナメンブレンを作製することを目的とし、厚さ $50\mu\text{m}$ のアノード酸化皮膜を作製後、加熱に伴う変形を抑制したメンブレン作製の最適化を行った。 $\alpha$ -アルミナへの結晶化温度である $1250^\circ\text{C}$ までの加熱によるメンブレンの反りや割れ、および焼結による孔の変形や連結は、昇温速度の最適化、2段階電解による孔配列の規則性の向上と孔形状の均一化、加熱時にセラミック板で荷重・拘束すること、剥離後の皮膜を貫通孔化する際の化学溶解によりセル壁が薄くなることの抑制、によって加熱前の直管状ポーラス構造を維持した大面積化( $\phi=25\text{mm}$ )した平坦な単一相の $\alpha$ -アルミナメンブレンを得ることができた。

第5章では、電解液や電解条件を変えて孔径を $40\text{--}350\text{nm}$ の範囲で広範囲に制御したメンブレンを作製し、化学的耐性や機械的特性を評価した。得られた $\alpha$ -アル

ミナメンブレンは高濃度の酸・アルカリに対して2500時間(3か月)浸漬しても溶解や変形は全く見られなかった。得られた $\alpha$ -アルミナメンブレンは高濃度の酸やアルカリ、加圧水蒸気などの環境下に長期間さらしても、溶解や水和が全くみられないため、メンブレンの繰り返し洗浄処理が可能である。また、活性汚泥の透過特性試験の結果、高流量でろ過可能であり、高い実用性を持つことが示された。

第6章では、熱処理によるアノード酸化ポーラスアルミナメンブレンの結晶化過程を検討した。アノード酸化により作製した皮膜は、電解液種に関わらずベーマイトの結晶化過程と同じく $\gamma$ -、 $\delta$ -、 $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ を経由して $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ に転移した。また、硫酸やシュウ酸電解液を用いて作製したメンブレンは、 $10\mu\text{m}$ から $100\mu\text{m}$ の結晶粒が表面と断面に観察され、結晶粒ごとに結晶配向性の異なる多結晶の $\alpha$ -アルミナメンブレンであった。

第7章では本研究で得られた結果を総括した。第2章と第3章で明らかとなった混合電解液中で作製した皮膜の特性の検討から、添加物によって硬質化や化学的特性の改善が図れることが明らかになり、酸化皮膜機能の設計指針の確立にも繋がる結果が見出された。第4章から第6章では、実用性の高い広範囲に孔径を制御した $\alpha$ -アルミナメンブレンの作製方法を確立し、その結晶化過程の詳細を明らかにした。

以上のことから、本論文は博士(工学)の学位請求論文として十分価値を持つと認められる。