



Title	Effect of substrate microstructure and composition on the growth of anodic oxide layers on Ti and its alloys in fluoride-containing electrolytes
Author(s)	金, 旻秀
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/55970">https://doi.org/10.18910/55970</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

氏 名 ( 金 旻 秀 )	
論文題名	Effects of substrate microstructure and composition on the growth of anodic oxide layers on Ti and its alloys in fluoride-containing electrolytes (フッ化物含有溶液中にてTiおよびTi合金に生成する陽極酸化皮膜の成長挙動に及ぼす基板性状の影響)
論文内容の要旨	
<p>フッ化物含有溶液中での陽極酸化により、様々なバルブ金属およびそれら合金表面に径がナノメートル・オーダーの直行細孔を有するナノチューブ状酸化皮膜が形成し、その成長および形態に及ぼす陽極酸化条件の影響に関してはこれまでに多くの研究者らによって検討されてきた。本研究では、純TiおよびTi合金の陽極酸化皮膜の成長に及ぼす基板の金属組織および組成の影響を検討した。</p> <p>第1章では、陽極酸化についての概要を述べ、本研究の目的および構成を示した。</p> <p>第2章では、熱処理や冷間加工により金属組織を変化させた純Tiを2 wt.% H<sub>2</sub>Oおよび0.05 M NH<sub>4</sub>Fを含むエチレングリコール中で50 Vで3時間陽極酸化を行い、形成した陽極酸化皮膜の形態を評価した。熱処理は均質化処理を施したTi基板に対して大気中もしくはアルゴン雰囲気下で熱処理温度500°C、900°Cで種々の時間行った。冷間加工は均質化処理を施したTi基板の繰り返し重ね接合圧延(Accumulative Roll Bonding, ARB)により実施し、ARBサイクル数により加工度を変化させた。陽極酸化後、いずれの条件にて熱処理を行ったTi基板表面においてもナノチューブ状酸化皮膜が形成し、ナノチューブ径は熱処理条件によらず同程度であった。ナノチューブ状酸化皮膜の膜厚は熱処理時間が短いほど、もしくは熱処理温度が低い場合に厚いことが分かった。さらに大気で熱処理を行ったTi基板上に形成する酸化皮膜は、アルゴン雰囲気中で熱処理を行った基板と比較して、より厚い酸化皮膜が形成した。一方、冷間加工を行ったTi基板では、ARBサイクル数の増加とともに、ナノチューブ状酸化皮膜の厚さも増加した。これらの結果より、熱処理によりTi基板中の欠陥が減少すると陽極酸化皮膜の成長は抑制されるが、冷間加工により基板中の欠陥が増加すると陽極酸化皮膜の成長が促進されることが明らかとなった。</p> <p>第3章では、Ni含有量の異なるTi-Ni合金表面に形成する陽極酸化皮膜の成長挙動を検討した。供試材には、アーク溶解により溶製した、Ni濃度が異なる4種類のTi-Ni合金を1000°Cで24時間の均質化処理と圧下率20%の冷間加工を施して用いた。作製したTi-Ni合金のXRD測定の結果より、TiリッチなTi-49.0 at.% Ni合金はマルテンサイト相から、NiリッチTi-Ni合金はオーステナイト相からなることが分かった。作製したTi-Ni合金をフッ化物および水を含むエチレングリコール中で5分間陽極酸化を行うと、いずれの合金表面にもナノチューブ状酸化皮膜が形成した。20分間の陽極酸化では、Ti-49.0 at.% Ni, Ti-51.1 at.% NiおよびTi-52.2 at.% Ni合金の陽極酸化皮膜では、ナノチューブ状酸化皮膜の下部にスポンジ状酸化皮膜の生成が確認され、一方、Ti-52.5 at.% Ni合金の場合、陽極酸化皮膜は全てスポンジ状であった。さらに陽極酸化時間が60分の場合、いずれの合金上に形成する陽極酸化皮膜もスポンジ状となった。すなわち、Ti-Ni合金に形成する酸化皮膜の形態は陽極酸化時間の経過とともに、ナノチューブ状からスポンジ状に遷移することが明らかとなった。Ti-49.0 at.% Ni合金に形成した陽極酸化皮膜および合金基板の化学組成を調査した結果、陽極酸化皮膜は合金組成よりTiを多く含むこと、また陽極酸化皮膜との界面近傍の基板にはNi濃縮層が形成することが分かった。この結果より、ナノチューブ状からスポンジ状への形態遷移はTiの選択酸化によりNi濃縮層を陽極酸化皮膜/基板界面に形成し、濃縮層内のNi濃度が臨界値を超えると、スポンジ状酸化皮膜が形成することが明らかとなった。この遷移現象は4種類全ての合金基板にて見られたため、Ti-Ni合金陽極酸化皮膜の形態は結晶構造ではなく、Ni含有量に影響されることが明らかとなった。</p> <p>第4章では、フッ化物含有溶液中でのTi-Fe合金の陽極酸化挙動および陽極酸化皮膜形態について検討した。供試材にはアーク溶解により溶製したTi-10 at.% Fe、Ti-50 at.% FeおよびTi-70 at.% Fe合金を使用した。比較のため、純TiでもTi-Fe合金と同様の実験を実施した。30 Vで3時間陽極酸化することにより形成する酸化皮膜の形態は合金組成により異なり、純Ti、Ti-10 at.% Fe合金およびTi-70 at.% Fe合金ではナノチューブ状酸化皮膜が形成したが、Ti-50 at.% Fe合金では酸化皮膜の形態はスポンジ状であった。陽極酸化皮膜の形態は陽極酸化電圧によっても変化し、50 Vでは純TiおよびTi-10 at.% Fe合金でナノチューブ状、Ti-50 at.% FeおよびTi-70 at.% Fe合金表面にはスポンジ状酸化皮膜が形成した。一方、10 Vでは陽極酸化皮膜は全てナノチューブ状であった。すなわち、陽極酸化電圧が10 Vから50 Vの範囲において、</p>	

Ti-50 at.% Fe合金およびTi-70 at.% Fe合金に形成する酸化皮膜の形態は電圧に応じてナノチューブ状からスポンジ状に変化することが分かった。また定電流陽極酸化において、印加電流が小さい場合ナノチューブ状酸化皮膜を、印加電流が大きい場合スポンジ状酸化皮膜を形成していることから、定電圧陽極酸化において発生する電流値の大きさで得られた酸化皮膜の形態を整理すると定電圧保持時の初期段階に発生する電流が閾値より小さい場合にナノチューブ状酸化皮膜を形成することが明らかとなった。また閾値は合金組成により異なることも分かった。

第5章では、Ti-49.5 at.% Co合金のフッ化物含有溶液における陽極酸化挙動および皮膜形態を検討するとともに、Ti-49 at.% Ni合金およびTi-50 at.% Fe合金の結果との比較を行った。フッ化物含有エチレングリコール中でのTi-Co合金の陽極酸化により発生する電流は陽極酸化電圧が大きくなるとともに増大した。また同条件でTi-Ni合金、Ti-Fe合金を陽極酸化した際の電流より、著しく大きな電流が発生することが分かった。陽極酸化後、Ti-Co合金に形成した酸化皮膜の形態はTi-Ni合金やTi-Fe合金と異なり、いずれの電圧においてもナノチューブ状酸化皮膜を形成した。しかし陽極酸化時間が経過するに従い、Ti-Co合金陽極酸化皮膜のナノチューブ構造は乱れた構造へと変化した。Ti-Co合金陽極酸化皮膜はTi酸化物とCo酸化物から構成され、またCo酸化物の溶解が起こるため酸化皮膜がナノチューブ構造を維持できなかったと考察した。

第6章では、Ti-Ni合金陽極酸化皮膜の成長に及ぼす合金組織の影響について検討した。供試材には第3章で使用したTi-49.0 at.% Ni合金およびTi-52.2 at.% Ni合金を用いた。Ti-Ni合金の組織は500°Cで1時間熱処理を行うことにより変化させた。熱処理後、各合金の結晶構造は変化しなかったが、基板中の析出物相の大きさおよび割合が増加し、組織が変化した。0.06 M  $\text{NH}_4\text{F}$ および1.5 wt.%  $\text{H}_2\text{O}$ を含むエチレングリコール中での陽極酸化を行うと、Ti-49.0 at.% Ni、Ti-52.2 at.% Ni両合金において、発生する電流は熱処理を行うことにより増加した。その結果として、形成する酸化皮膜の厚さが増加することを明らかにした。

第7章では、本研究で得られた成果を総括した。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 金 旻 秀 )			
論文審査担当者	(職) 氏 名		
	主 査	教授	藤本慎司
	副 査	教授	内藤牧男
	副 査	教授	山下弘巳
	副 査	准教授	土谷博昭

論文審査の結果の要旨

本論文は、フッ化物含有溶液中でのチタンおよびチタン合金の陽極酸化により形成する酸化皮膜の成長に及ぼす基板性状の影響を検討しており、以下の 7 章から構成されている。

第 1 章では、陽極酸化により形成する酸化皮膜の形態、成長挙動および成長に影響を及ぼす電気化学因子について概説するとともに、フッ化物含有溶液中でのチタン合金の陽極酸化について従来の知見をまとめている。さらに、本論文の目的を述べている。

第 2 章では、熱処理や冷間加工により金属組織を変化させた純チタン基板をフッ化物含有溶液中で陽極酸化し、形成した酸化皮膜の形態および成長について検討した結果、熱処理や加工を行った全ての基板において形成する酸化皮膜はナノチューブ状構造であること、熱処理を施した基板上ではナノチューブ状酸化皮膜は熱処理を高温で長時間行うほど薄くなることを示している。さらに冷間加工を施した基板では加工度が増加するにしたがい酸化皮膜厚さが増加することを示し、純チタン基板の金属組織が陽極酸化皮膜の成長に影響することを明らかにしている。

第 3 章では、フッ化物含有溶液中での Ti-Ni 合金の陽極酸化挙動を検討し、陽極酸化皮膜の形態は皮膜形成初期段階ではナノチューブ状であるが、陽極酸化時間の経過とともにナノチューブ状酸化皮膜の下部にスポンジ状酸化皮膜が形成する形態変化が生じることを明らかにしている。また、その形態変化は基板結晶構造ではなく、基板組成および陽極酸化時間に強く影響をうけることを示している。酸化皮膜および基板の組成分析から、酸化皮膜の形態変化は、Ti の優先酸化が生じた結果 Ni が酸化皮膜との界面近傍に濃縮することに起因すると結論付けている。

第 4 章では、様々な Ti-Fe 合金についてフッ化物含有溶液中での陽極酸化挙動および形成する酸化皮膜の形態を検討し、Ti-50at. %Fe 合金および Ti-70at. %Fe 合金では印加電圧により皮膜の形態が大きく変化することを示している。その形態変化は陽極酸化初期の電流と関係があり、電流が閾値より小さい場合にナノチューブ構造、大きい場合に不規則形状ポーラス構造となることを示している。また電流の閾値が合金組成により大きく異なることも見出している。

第 5 章では、フッ化物含有溶液中での Ti-49.5at. %Co 合金の陽極酸化挙動と皮膜形態について調査し、Ti-Co 合金では Ti-50at. %Fe 合金や Ti-49at. %Ni 合金とは異なり、幅広い印加電圧にてナノチューブ状酸化皮膜を形成すること、さらに、そのナノチューブ状酸化皮膜は陽極酸化時間の経過に伴う溶解により、ナノチューブ外壁の構造が大きく乱れることを示している。

第 6 章では、Ti-Ni 合金の陽極酸化挙動および酸化皮膜形態に及ぼす熱処理の影響を検討し、Ti-Ni 合金では、純チタンの場合とは異なり、熱処理が酸化皮膜成長を促進しうることを示している。

第 7 章では、本論文で得られた知見を総括している。

以上のように、本論文はフッ化物含有溶液中での陽極酸化により形成する酸化皮膜の形態および成長が基板の組織や組成により大きく変化しうることを包括的に示している。これらの成果は、ナノチューブ状陽極酸化皮膜の形成・成長への基板性状の寄与について着目する端緒となるとともに、陽極酸化皮膜を基盤とするデバイス設計の際の基板材料設計の指針となることが期待され、材料学の発展に大きく寄与するものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。