

酸化物層の物性・構造の解析・制御

マテリアル生産科学専攻 マテリアル科学コース

教授 土谷 博昭

1. はじめに

私は大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻材料機能化プロセス工学講座極限環境材料化学領域の教授に、2024年4月に着任させて頂きました。大阪大学大学院工学研究科マテリアル応用工学専攻(当時)の藤本慎司教授のご指導のもと、Fe-Cr合金に生成する不働態皮膜の電子構造に関する研究により博士(工学)の学位を2004年3月に取得させて頂き、2004年5月まで特任助手を勤めたのち、2004年5月よりドイツ連邦共和国エアランゲン・ニュルンベルグ大学にて博士研究員・シニアリサーチャーとして研究・教育に従事させて頂きました。その後2006年に大阪大学に戻る機会を頂き、本領域の前身である環境材料学領域にて藤本教授のもとで助手・助教、准教授として研究・教育を行ってきました。

2024年4月に着任しました極限環境材料化学領域では、環境材料学領域において培った研究を基盤として、電気化学ならびに表界面化学に立脚した実験と計算科学との協働により、極限環境下における金属材料の耐久性向上、表面機能化によるエネルギー創製・貯蔵材料の開発に関わる研究を行っております。本稿ではその中心となる金属材料の表面に生成・形成する酸化被膜研究の一端を紹介させて頂きます。

2. 不働態皮膜

不働態皮膜とはステンレス鋼やチタン・チタン合金など、水溶液環境において高い耐食性を示す金属材料の表面に自発的に生成する、厚さ数nm程度の酸化物系超薄膜のことを指します。一般に、金属材料の耐食性は不働態皮膜が材料と環境との接触を遮断することによりもたらされるため、不働態皮膜の組成や構造が様々な手法を用いて検討されています。一方、不働態皮膜は半導体的挙動を示し、その半導体物性も金属材料の耐食性と関連していると考えられています。私が不働態皮膜研究を開始した当時、不働態皮膜の半導体的性質の調査には皮膜容量から半導体的性質を検討する電気化学インピーダンス法がよく用いられていましたが、不働態皮膜が皮膜の深さ方向に元素分布を有することに起因して、容量を持つ箇所が不働態皮膜内に複数ある場合に結果の解釈が困難でした。そのため電気化学インピーダンス法に加えて、光電気化学応答を解析に取り入れました。光電気化学応答は光照射によるバンド間遷移に基づく分極電流の変化を光電流として計測・解析する手法です。しかしながら上述しましたように、不働態皮膜は厚さが数nm程度であるため光電流も数nA程度と非常に小さく測定は困難でしたが、照射光エネルギーを変えることにより不働態皮膜の深さ方向に分布する成分からの応答を分離して捉えることができました。これら2つの手法を用いてFe-Cr合金の不働態皮膜の電子構造モデルを提案し、そのモデルによって不働態皮膜の成長と環境遮断性も矛盾なく説明できました。以降、様々な環境における金属材料の耐食性の起源を不働態皮膜の電子構造の観点から明らかにすべく、価電子帯XPSなど表面分析技術も研究に取り入れ、高温高圧水環境でNi-Cr合金に形成する皮膜や模擬生体環境にてTiやコバルト・クロム合金などに生成する不働態皮膜の解析にも取り組んでいます。光電気化学応答では光を照射している間に生じる分極電流の変化を光電流として計測していますが、光電流は時間経過にともない変化する過渡応答を示します。上述した研究では定常光電流を解析の対象としていますが、近年では過渡応答も解析し、不働態皮膜の電子構造を数値モデル化することで不働態皮膜の半導体物性を過渡応答の数値解析から導出することにも取り組んでいます。

3. 多孔質アノード酸化被膜

多孔質アノード酸化被膜は不動態皮膜とは異なり、電解液中で金属電極に電圧を印加することにより形成する人工的な酸化被膜のことを指します。酸性電解液中でのアルミニウムのアノード酸化により形成する多孔質アノード酸化被膜は古くから知られ、我々の身の回りのアルミニウム製品に使われています。アルミニウムと同様にバルブ金属に分類されるチタンやジルコニウムに対しても、酸性電解液などを用いたアノード酸化による多孔質酸化被膜形成が検討されてきましたが、アルミニウムの多孔質アノード酸化皮膜のような形態は報告されることはありませんでした。2000年前後に、その状況が大きく変革されました。フッ化物を含む酸性電解液を用いることで、チタン上にも多孔質アノード酸化被膜が形成することが幾つかのグループによって見出されました。しかしながらその厚さは数百 nm 程度であったため注目されませんでした。私はエアランゲン・ニュルンベルグ大学の Schmuki 教授とともに、フッ化物を含む電解液中での多孔質酸化被膜形成過程を検討し、多孔質被膜の厚膜化には細孔内の pH や年度の制御が重要であることを見出し、図 1 に示すような厚さ数十 μm の多孔質酸化被膜をチタン上に形成できることを示しました。また電解液組成の最適化によりジルコニウムやハフニウムなど様々な金属・合金上にも多孔質酸化被膜を形成できることを報告しました。それ以降、多孔質アノード酸化被膜の応用研究も行い、色素増感太陽電池特性、可視光応答や光照射による水素生成といった機能性デバイスへの応用や医療用チタン合金の生体適合性評価などの生体材料研究も行ってきました。現在は多孔質アノード酸化皮膜の更なる機能化を目指した研究を進めるとともに、多孔質酸化被膜の形成の機序にかかわる研究も行っております。

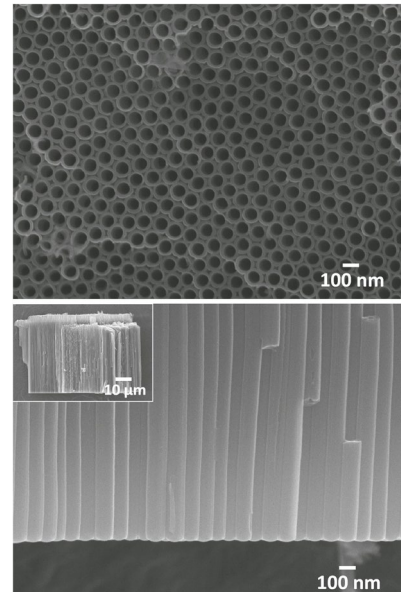


図 1 チタンのアノード酸化により形成した多孔質酸化被膜:表面(上)、断面(下).

4. さび層

社会インフラに使用される鉄鋼材料のさび層に関する研究も行っております。さび層は環境との相互作用により自発的に生成・成長するという意味では不動態皮膜と同様ですが、厚さが百 μm にもおよぶ非常に厚い皮膜が成長します。これは鉄鋼材料表面で生じる濡れ乾き現象に起因しており、濡れている状態では FeOOH の Fe_3O_4 への還元にとまなう母材の腐食が生じ、乾燥過程では Fe_3O_4 の FeOOH への再酸化が生じる腐食サイクルが繰り返されることによって腐食が進行します。我々のグループでは安定な FeOOH や Fe_3O_4 を形成し腐食サイクルを止めるための表面処理プロセスや材料の開発に関する研究も行っております。

5. おわりに

極限環境材料化学領域では電気化学と表界面化学を基礎学問とし、金属材料表面に形成する酸化被膜に限らず化合物被膜まで研究の対象を広げ、そのイオン・電子移動挙動の解明と制御に取り組んでいます。極限環境でも使用可能な材料の開発とエネルギー創製・貯蔵材料の開発研究を通じて、金属材料の使用環境の複雑化・過酷化ならびにエネルギー問題に柔軟に対応できる人材を育成するとともに、材料科学・材料工学の発展に貢献していきたいと思っています。

(大阪大学工学部材料開発工学科 1999 年卒、

同大学院工学研究科博士前期課程 2001 年修了

同博士後期課程 2004 年修了)