

学位論文題名

Development of a hydrophobization method based on anodizing and desiccating of aluminium and its corrosion inhibition application

(陽極酸化と脱水処理によるアルミニウム表面の疎水化とその防食性に関する研究)

学位論文内容の要旨

The application of metals with low wettability surfaces in marine industry has attracted much attention, as such surfaces have low friction, good corrosion resistance, self-cleaning and other beneficial properties. To lower the surface wettability of aluminium and increase the corrosion resistance, organic coating processes have been employed as the main technique until recently. However, organic coating techniques are associated with some disadvantages. For instance, the cohesive force between organic compounds and aluminium oxide is not stable and the process of fabrication is complicated. To improve the durability and from the environment-protection considerations, a simple method to fabricate hydrophobic surfaces on aluminium without any organic coating would be attractive.

By anodizing in acid solutions, porous anodic oxide films (PAOF) can be formed on aluminium. Because of its special pore array morphology and physical properties, PAOF has been studied for many applications, especially as templates for organic and inorganic synthesis. Besides used as templates, the similarity between the regular patterned uneven surfaces of PAOF and many natural or artificially created low-wettability surfaces appears to offer the potential for lowering surface wettability.

In this work, various desiccation approaches are examined to result in hydrophobicity of PAOF on aluminium, including desiccation at different time and temperature in oven, as well as room temperature drying. The effect of the desiccation process on the corrosion behaviour of the surface treated aluminium is examined. Interface model is then formed in order to explain the mechanism of low wettability and corrosion resistance.

The thesis comprises of six chapters, including introduction (Chapter 1) and conclusions (Chapter 6). Chapter 1 mainly covers the introduction of hydrophobic surfaces, formation techniques, and anodic oxide film on aluminium, PAOF and purposes of this research.

In Chapter 2, oven desiccation treatments were employed to develop the hydrophobicity of PAOF. It is found that anodizing decreases water contact angle (CA) because of the formation of irregular morphology on the porous layer. With desiccation temperature at 383 K and 393 K, the pre-fabricated oxide film loses adsorbed water and a regular porous structure is exposed therefore CA is increased, which mainly varies as desiccation time. Even at 373 K, hydrophobic property of the oxide film is achieved after 1296 ks. Aluminium sheets with hydrophobic film exhibits higher corrosion resistance compared to untreated sample in immersion corrosion test. Pitting corrosion is evidently investigated on untreated sample, while hydrophobic sample keeps its porous structure. In the result of potentiodynamic polarization measurements, hydrophobic film exhibits a better corrosion resistance than anodic oxide film.

Chapter 3 describes two solutions to fabricate PAOF on aluminium. Phosphoric acid is considered as a better anodizing solution compared to oxalic acid. Both of two solutions make regular porous oxide film on aluminium while average pore-diameter in phosphoric acid is 176 nm and that in oxalic acid is 29 nm. By the interface model, the calculation results show that for sample anodized in phosphoric acid, micropores are almost filled with air, which can lower surface wettability. For sample anodized in oxalic acid, micropores are filled with water to make a hydrophilic surface. The rest potential in NaCl solution shows a decreasing order - hydrophobic sample, anodized sample, electropolished sample, which accounts for the corrosion resistance improvement of both anodizing and desiccation treatment.

Chapter 4 describes different desiccation treatment, which will influence the CA change with time. The desiccation procedures are different in temperature rising and falling rate. Samples subjected to gradual heating and cooling desiccation (makes regular porous morphology) exhibit a larger CA than samples subjected to fast heating and cooling desiccation (surface appears as ductile fractured like structure) in an oven at the same temperature. From the SEM and AES observations, the low wettability surface has little change in the surface chemical composition before and after the desiccation treatment. The sample surfaces before, during and after oven desiccation shows gradual regularization with CA increasing. A model is presented according to the reality of the interface between porous layer and solution, which can be used for most of PAOF on aluminium. The corrosion prohibition property of the hydrophobic surfaces can also be explained with this model.

In chapter 5, the influence of pore length on surface wettability is discussed. The thickness of porous layer on aluminium grows at a rate of 4.2 nm/s as anodizing time expanding in phosphoric acid. Surface with longer micropores brings about smaller CA before desiccation treatment, because the infiltrated water into micropores is more. The sample anodized for 7.2 ks shows a higher increasing rate of CA than sample anodized for 1.8 ks and 3.6 ks, possibly because its better regularity of porous layer. However, after a longer desiccation time, the air pressure change in micropores seems not to have an evident influence on the CA. Anodizing time of 3.6 ks and desiccation at 423 K for about 21.6 ks is more practical in engineering consideration.

Finally, chapter 6 summarizes all the finding and conclusions from former Chapters.

学位論文審査の要旨

主 査 准教授 坂 入 正 敏
副 査 教 授 大 塚 俊 明
副 査 教 授 安 住 和 久

学 位 論 文 題 名

Development of a hydrophobization method based on anodizing and desiccating of aluminium and its corrosion inhibition application

(陽極酸化と脱水処理によるアルミニウム表面の疎水化とその防食性に関する研究)

海洋環境で使用する金属表面を疎水性にすることは、摩擦の低減、耐食性の向上、自己洗浄効果等が期待されるため、多くの研究がある。一般的にアルミニウム表面を疎水性にして耐食性を向上する場合、疎水化剤である有機物を被覆することが行われている。しかし、有機物による疎水性表面の形成の問題としては、アルミニウム表面に存在する自然酸化物皮膜と有機物の密着性が良くないこととその形成方法が複雑であることがあげられる。そのため、長寿命化と環境保護の観点から、有機物被覆を用いないより簡単な方法が求められている。

酸性溶液でアルミニウムを陽極酸化すると多孔質型酸化物皮膜 (PAOF) が表面に形成する。PAOF は、ナノサイズの規則的な微細孔を有しているため、多くの分野で応用研究が盛んに行われている。その例として、有機物や無機物の微細構造体作製において鋳型として使用されている。撥水性の観点からは、この規則構造が他の方法で作製されている撥水性表面の構造との類似性があるため、撥水性表面になる可能性を有していると考えられる。

本研究では、陽極酸化と乾燥によるアルミニウムの新規撥水性表面形成法を開発し、乾燥に及ぼす温度と時間の影響を詳細に調査するとともに、その耐食性への影響も調査した。更に、撥水性発現と撥水性の変化による耐食性変化を界面のモデル。

本論文は、6 章からなり、各章の概要は以下の通りである。

第 1 章は序論であり、疎水性表面とその形成方法、アルミニウムの多孔質型陽極酸化皮膜および本論文の目的を記述している。

第 2 章は、PAOF 形成アルミニウムをオープン中で乾燥することにより撥水性表面を形成について述べている。アルミニウム表面は、表面に水を多く含む不規則構造も形成されるため陽極酸化することで水の接触角 (CA) は低下する。383 K 及び 393 K で乾燥することにより、この不規則構造が消失し、規則構造が表面にあらわれる。その結果として CA が増加する。CA は乾燥時間が長くなるに従って増加する。373 K においては 1296 ks と長時間を要するが、疎水性表面が得られた。浸漬腐食試験と分極測定から、アルミニウムの耐食性は、PAOF 形成することで向上し、疎水性を付与することで更に向上することが明らかとなった。

第 3 章は、2 種類の溶液で形成した PAOF の撥水性について述べている。その結果、シュウ酸溶液よりリン酸溶液が、乾燥により疎水性表面を構築するには適していることを明らかにした。使用した溶液はどちらも微細孔が規則正しく配列した PAOF を形成できるが、そのサイズに違いがある。

リン酸溶液で形成した微細孔の平均サイズは 176 nm であり、シュウ酸溶液で形成できるその平均サイズは 29 nm である。界面力学モデルを用いて微細孔中への水の浸入について検討した結果、リン酸で形成した PAOF の微細孔は水が浸入していないが、シュウ酸溶液で形成した PAOF の微細孔に水が浸入できることを明らかにした。つまり、PAOF の微細孔に水が浸入できないと疎水性を示し、水が浸入すると親水性を示すと結論づけた。NaCl 溶液中の浸漬電位は、疎水性付与 PAOF 試料、PAOF 試料、電解研磨試料の順に低下し、耐食性の結果と一致した。

第 4 章は、オープン乾燥の時間を短縮するために昇温速度と冷却速度による CA への影響検討した。更に、室温における乾燥時間と CA 変化についても調査した。オープン乾燥時の昇温速度と冷却速度を最適化することで、乾燥温度が高くてもこれまでより CA が向上した。このことは、オープンで乾燥する際に生じる、熱衝撃によって規則的な微細構造の破壊を防止できるためであることを明らかにした。SEM による表面観察と AES による表面分析から、疎水性の変化に表面の化学組成が殆ど影響を及ぼさないこと、乾燥時間が長くなると規則性が向上することを明らかにした。

第 5 章においては、微細孔の長さが疎水性に及ぼす影響を調査した。本論文の形成条件において、微細孔は 4.2 nm/s で成長した。乾燥処理を行わない PAOF は、微細孔に侵入する水の量が異なるため、孔の長さが長いと CA が小さく、短いと CA が大きくなった。微細孔の規則性と長さから、陽極酸化時間 7.2 ks が乾燥による CA 変化は大きかったが、工業的な観点からは陽極酸化時間 3.6 ks、乾燥時間 21.6 ks が最適であることを見いだした。

第 6 章は、本論文の総括である。

これを要するに、本論文は、陽極酸化と乾燥を組み合わせることにより、アルミニウム表面の新規な疎水性表面形成法を確立するとともに、耐食性への影響を明らかにしたもので、腐食防食工学及び表面処理工学の発展に貢献すること大である。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。