

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2007～2010

課題番号：19206077

研究課題名(和文) 軽金属表面のプラズマ電気化学コーティングによる機能化とそのプロセスの解明

研究課題名(英文) Plasma electrolytic oxidation of light metals: elucidation of the process and surface functionalization

研究代表者

幅崎 浩樹 (HABAZAKI HIROKI)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：50208568

研究成果の概要(和文): プラズマ電気化学プロセスは、高温プロセスが使えないアルミニウム、マグネシウムやチタンなどの軽金属の表面に、常温の水溶液中において10～100 μm厚さのセラミックスコーティングを形成することが可能なプロセスである。本研究では、酸化膜にできた放電ポアの修復にケイ酸塩水溶液が優れていることを微小電気化学手法を用いて初めて明らかにした。また、高強度で冷間加工性に優れたチタン合金への耐摩耗性・高密着性セラミックスコーティングの形成法を確立した。

研究成果の概要(英文): Plasma electrolytic oxidation (PEO) is an attractive process to form ceramics coatings on light metals, including magnesium, aluminum and titanium, in aqueous electrolytes at ambient temperature. The present study discloses the excellent healing properties of discharge channels in alkaline silicate electrolyte. Further, novel two-step PEO process is developed to form wear-resistant and highly adherent ceramics coating on β-Ti alloy with high mechanical strength and cold workability.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	15,800,000	4,740,000	20,540,000
2008年度	8,600,000	2,580,000	11,180,000
2009年度	6,400,000	1,920,000	8,320,000
2010年度	6,400,000	1,920,000	8,320,000
年度			
総計	37,200,000	11,160,000	48,360,000

研究分野：機能材料化学

科研費の分科・細目：工学・材料加工・処理

キーワード：電気化学，酸化物コーティング，絶縁破壊，耐摩耗性，耐食性

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化を抑制し、低炭素化社会の実現を目指すうえで、航空・運輸部門を中心としてアルミニウム、マグネシウムやチタンなどの軽金属材料の用途拡大は、省エネルギー化を進めるうえで欠かせない。軽金属材料の機械的特性は合金化・組織制御により大幅な改善が図られている一方で、耐食性や耐摩耗性の改善が克服すべき大きな課題として残っており、新規な耐食・耐摩耗性コーティング

の開発が望まれている。軽金属材料へのコーティング法として最近プラズマ電気化学プロセスが注目されている。

アルミニウムやマグネシウム、チタンなどを水溶液中においてアノード酸化すると、酸化皮膜が生成する。アノード酸化時の電解電圧を上昇させると、それに応じて“バリエー層”と呼ばれる電場を支えることのできる酸化膜は厚くなる。この酸化膜はある電圧以上になると、絶縁破壊を起こし、火花放電を伴

ってバリエー酸化層の破壊が起こる。火花放電に伴うマイクロな領域での瞬間的な高温状態を利用して、金属表面にセラミックコーティングを施すのがプラズマ電気化学プロセスである。

このプラズマ電気化学コーティングの特徴は、通常のドライプロセスでは高温でないと生成しない硬質酸化物相が水溶液中で容易に得られることである。したがって、高温プロセスを利用できない低融点のアルミニウムやマグネシウム、高温で機械的特性が損なわれるチタン合金に対するコーティング法として、極めて魅力的なプロセスである。一方で、このプロセスは複雑で、現象論的なデータに基づいたモデルは提案されているが、この製膜プロセスの理解はほとんど進んでおらず、放電に伴うポアを含んだコーティングの形態制御はできていないのが実情である。

2. 研究の目的

上記のような背景から、本研究では、プラズマ電気化学プロセスによる機能性コーティングの創製研究を進めるとともに、マイクロ電気化学の手法を活用して、プラズマ電気化学による製膜プロセスの解明を目指す。

3. 研究の方法

プラズマ電気化学コーティングは軽金属表面のあらゆる場所で瞬間的なマイクロプラズマを繰り返し発生させて行うコーティングである。本研究では、試料サイズをマイクロプラズマに近いサイズにまで低減し、さらにパルス電源を用いてマイクロプラズマの発生を制御し、プラズマの発生に伴う表面酸化物の構造、組成、形態等の変化を追跡し、コーティングプロセスの解明を図る。

また、チタンおよびチタン合金は耐摩耗性に劣ることが幅広い用途への応用の隘路となっている。チタン酸化物の硬度はあまり高くなく、結晶性のTiO₂を形成しても耐摩耗性の向上が大きくは期待できないことから、アルミニウムを多量に取り込んだ酸化物コーティングを目指し、アルミン酸塩を含むアルカリ性電解液を用いて交流法によりプラズマ電気化学コーティングを行い、大幅な耐摩耗性の改善を図る。

4. 研究成果

プラズマ電気化学プロセスの解明

プラズマ電気化学プロセスの機構に関する研究は、直径 200 μm の高純度アルミニウムワイヤーの断面を試料極としてシングルパルス電圧を印加して行った。プラズマ電気化学プロセスは電解液組成の影響を強く受けることから、酸化膜の絶縁破壊およびその修復挙動に及ぼす電解液の影響に特に着目

して研究を行った。

まず中性のホウ酸塩水溶液およびアルカリ性のケイ酸塩水溶液中において 390-420 V のパルス電圧を 2 ms-30 ms 印加した。その結果、パルス電圧印加中の電流応答と放電に伴い生成した酸化膜の放電痕の形態による相関があることがわかった。すなわち、電流がパルス電圧印加中に直線的に減少する場合には、円形放電痕 (図 1a) が主に生成するのに対し、電流が指数関数的に減少する場合には、溝状放電痕 (図 1b) が主体となる。アルカリ性ケイ酸塩水溶液では、測定したすべてのパルス電圧において溝状放電痕が主体となったが、パルス幅を 5 ms 以下にすると

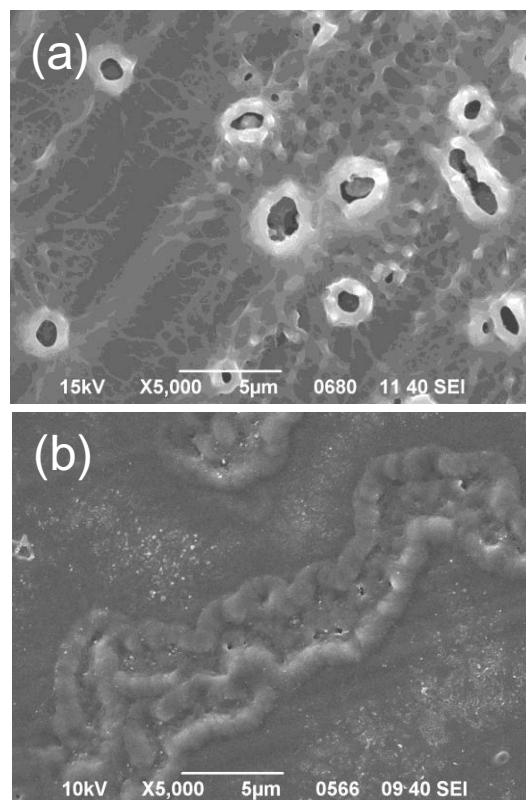


図 1 シングルパルスアノード酸化によって生成した (a) 円形および (b) 溝状放電痕

円形放電痕も観察された。パルス電圧印加後に酸化皮膜をクロム酸-リン酸水溶液中において溶解して、素地表面を観察すると、円形放電が生じた個所には、窪みが存在し、素地アルミニウムの酸化が進んでいることが明らかとなった。パルス幅が 10 ms 以上では、表面に放電痕が明瞭に見えないところにおいても、酸化皮膜を溶解すると素地表面に円形窪みが存在した (図 2)。このことは、このケイ酸溶液中においては、放電後、その酸化皮膜の修復が速やかに進み、放電ポアが消失することを示している。このような放電ポアの修復はホウ酸塩水溶液中では確認できず、ケイ酸塩水溶液に特徴的な挙動である。最近、ケイ酸塩を含むアルカリ性水溶液を用いる

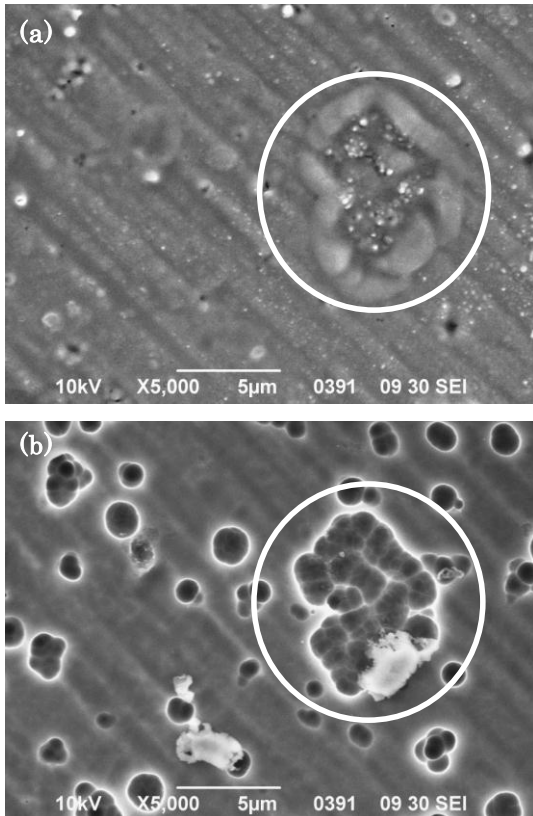


図 2 シングルパルスアノード酸化後のアルミニウム試料表面(a)と酸化皮膜溶解後の表面(b)

ことで、比較的緻密なプラズマ電気化学コーティングの生成がアルミニウムとマグネシウム合金で報告されているが、ケイ酸塩水溶液の高いポア修復能との関連が推定される。ケイ酸塩水溶液中では、微小な放電が繰り返し起こりやすい傾向があり、この繰り返しにより放電ポアが修復されていくことが確認された。

チタン合金への耐摩耗性コーティング

チタン、Ti-6Al-4V および Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn へプラズマ電気化学プロセス (PEO) により、耐摩耗性コーティングを行った。最初に酸性電解液を用いて PEO を行ったが、比較的結晶性の低い TiO_2 コーティングしか得られず、耐摩耗性の向上は限定的であった。そこで、アルカリ性電解液を用い、尚且つアルミニウムを多量に封入した酸化物コーティングを目的として、アルミン酸イオンを含む電解液を用いた。その結果、いずれのチタン試料においても、結晶性の良い Al_2TiO_5 を主体とした $10\sim 20\ \mu\text{m}$ 厚さの PEO コーティングが形成できた。結晶性はアノード電圧の上昇とともに向上し、PEO 中の火花放電に伴う発光強度もピーク電圧とともに増大した。これに伴い、生成した酸化膜の多孔度も減少傾向となった。局所的な表面温度の上昇により酸化物の焼結が進んだ結果と推察

される。したがって、高いピーク電圧まで PEO コーティングした試料は優れた耐摩耗性を示した。

しかしながら、最も機械的強度が高く、冷間加工性にも優れる Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn に生成する PEO コーティングは、密着性に問題があることがわかった。STEM 断面観察を行ったところ (図 3)、素地とコーティングの界面付近に高密度でポイドが発生していることがわかった。

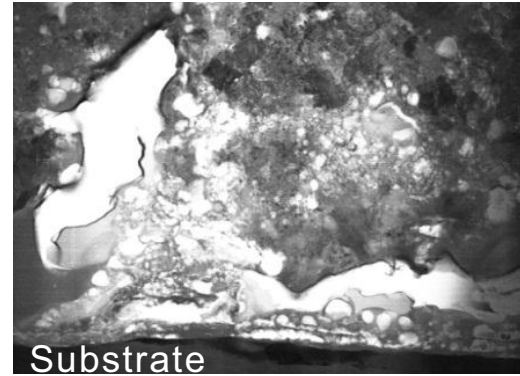


図 3 Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn のアルミン酸塩を含むアルカリ性溶液中での PEO 後の断面 STEM 像

したがって、密着性を改善するには、このポイドの修復が必要となった。酸性電解液を用いた場合には、結晶性は低いものの、密着性には問題がない PEO コーティングが得られることを見出していたので、アルカリ性電解液を用いた PEO により耐摩耗性コーティングを形成したのち、酸性電解液を用いて再度 PEO を行うことでポイドの修復を試みた。その結果、図 4 に示すように、比較的大きな

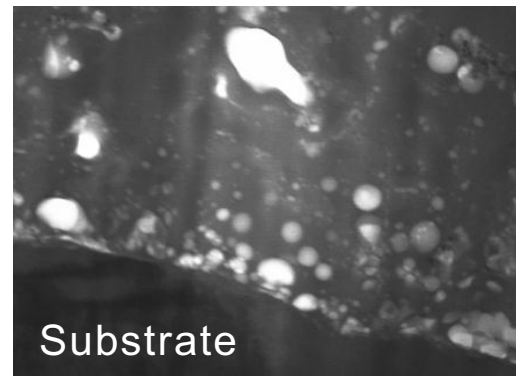


図 4 Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn の 2 段 PEO 後の断面 STEM 像

ポイドは消失し、球状ポアのみとなった。その結果、密着性は大きく改善した。

アルカリ性電解液 PEO, 酸性電解液 PEO および 2 段 PEO 後のコーティング厚さ、ピンオンディスク法による摩耗試験後の摩耗深さおよびプルオフ試験による密着力の結果

を表1にまとめた。2段PEOにより、アルカリ性電解液で生成したコーティングの高い耐摩耗性を維持しながら、密着性が改善されていることがわかる。このように、実用上重要なチタン合金であるTi-15V-3Al-3Cr-3Sn上にも優れた耐摩耗性コーティングを常温の水溶液中において形成することに成功した。

表1 PEOコーティングの特性

	PEO前	酸性	塩基性	2段
厚さ(μm)	-	14.2±1.4	8.6±1.7	14.5±1.9
摩耗深さ(μm)	8.0	<0.1	10	<0.1
密着力(MPa)	-	1.4±0.4	6.4±1.8	4.1±0.5

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計13件)

- ① Tsunekawa, S., Aoki, Y. and Habazaki, H.: "Two-step plasma electrolytic oxidation of Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn for wear-resistant and adhesive coating", Surface and Coatings Technology, 査読有, 印刷中
- ② Sah, S.P., Tatsuno, Y., Aoki, Y. and Habazaki, H.: "Dielectric breakdown and healing of anodic oxide films on aluminium under single pulse anodizing", Corros. Sci., 査読有, 53, 1838-1844 (2011)
- ③ Nakajima, M., Miura, Y., Fushimi, K. and Habazaki, H.: "Spark anodizing behaviour of titanium and its alloys in alkaline aluminate electrolyte", Corros. Sci., 査読有, 51: 1534-1539 (2009)
- ④ Fushimi, K., Yamamoto, S., Konno, H. and Habazaki, H.: "Limiting Current in a Flowing-Electrolyte-Type Droplet Cell", ChemPhysChem, 査読有, 10: 420-426 (2009)
- ⑤ Matykina, E., Arrabal, R., Skeldon, P., Thompson, G.E. and Habazaki, H.: "Influence of grain orientation on oxygen generation in anodic titania", Thin Solid Films, 査読有, 516: 2296-2305 (2008)
- ⑥ Fushimi, K., Yamamoto, S., Ozaki, R. and Habazaki, H.: "Cross-section corrosion-potential profiles of aluminum-alloy brazing sheets observed by the flowing electrolyte scanning-droplet-cell technique", Electrochim. Acta, 査読有, 53: 2529-2537 (2008)
- ⑦ Fushimi, K. and Habazaki, H.: "Anodic

dissolution of titanium in NaCl-containing ethylene glycol", Electrochim. Acta, 査読有, 53: 3371-3376 (2008)

[学会発表] (計18件)

- ① 幅崎浩樹, 「チタンおよびチタン合金への火花放電アノード酸化皮膜の形成と応用」, 第123回表面技術協会講演大会, 2011年3月17-18日, 関東学院大学
- ② 恒川聡, 青木芳尚, 幅崎浩樹, 「チタン合金へのプラズマ電解酸化による耐摩耗性コーティングの形成に及ぼす電解液温度の影響」, 第123回表面技術協会講演大会, 2011年3月17-18日, 関東学院大学
- ③ 幅崎浩樹, 「プラズマ電解酸化(PEO)の最近の研究動向」, 第27回ARSコンファレンス, 2010年11月18-19日, KKR江ノ島ニュー向洋
- ④ H. Habazaki, S. P. Sah, Y. Tarsuno, K. Fushimi, Y. Aoki "Analysis of Dielectric Breakdown Films on Aluminium Formed by Single Pulse Anodizing", 27 September-1 October, 61th 2010, ISE Annual Meeting, Palais des Congrès Acropolis, Nice, France.
- ⑤ 恒川聡, 青木芳尚, 幅崎浩樹, 「チタン合金上に生成したプラズマ電解酸化皮膜の構造解析」, 2010年電気化学会秋季大会, 2010年9月2-3日, 神奈川工大
- ⑥ S.P.Sah, Y. Aoki, H. Habazaki, "Study of initial stage of plasma electrolytic oxidation of Al by single pulse anodizing", 電気化学会北海道支部40周年記念シンポジウム, 2010年7月3日, 北海道大学
- ⑦ 恒川聡, 青木芳尚, 幅崎浩樹, 「β-Ti合金上に生成するPEOコーティングの耐摩耗性と密着性の改善」, 電気化学第77回大会, 2010年3月29-31日, 富山大学
- ⑧ 立野靖博, 青木芳尚, 幅崎浩樹, 「アルミニウムにシングルパルス電圧を印加して生成する火花放電皮膜の解析」, 表面技術協会第121回講演大会, 3月15-16日, 成蹊大学 (2010)
- ⑨ 立野靖博, 青木芳尚, 幅崎浩樹, 「シングルパルスアノード酸化によるアルミニウムの火花放電皮膜の生成挙動の解析」, 化学系学協会北海道支部2010冬季研究発表会, 2010年1月26-27日, 北海道大学
- ⑩ 恒川聡, 青木芳尚, 幅崎浩樹, 「β-Ti合金に生成する耐摩耗性PEOコーティングの密着性の改善」, 第26回ARS知

多コンファレンス, 2009年10月29-30日,
愛知県南知多町, 師崎荘

- ⑪ S. P. Sah, Y. Aoki and H. Habazaki,
“Plasma electrolytic oxidation of
magnesium alloy in alkaline
aluminate-phosphate electrolyte for
corrosion protection”, 2009年電気化学
会秋季大会, 2009年9月11-12日, 東京農
工大
- ⑫ S. P. Sah, Y. Aoki and H. Habazaki,
“Influence of phosphate concentration
in plasma electrolytic oxidation of
magnesium alloy”, 日本化学会北海道支
部2009年夏季研究発表会, 2009年7月11
日, 苫小牧高専
- ⑬ 三浦吉幸、青木芳尚、幅崎浩樹 : 「チタ
ン合金に生成する耐摩耗性火花放電アノ
ード酸化皮膜の密着性改善の試み」、化
学系学協会北海道支部冬季研究発表会、
2009年2月2-3日、北海道大学

[その他]

ホームページ等

<http://labs.eng.hokudai.ac.jp/labo/elechem/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

幅崎 浩樹 (HABAZAKI HIROKI)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号 : 50208568

(2) 研究分担者

伏見 公志 (FUSHIMI KOJI)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号 : 20271645
(H19 → H20 : 連携研究者)

(3) 連携研究者

青木 芳尚 (AOKI YOSHITAKA)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号 : 50360475