

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 3 月 28 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2009～2011

課題番号：21656184

研究課題名（和文） プラズマ電解酸化法による新奇セラミックコーティング開発

研究課題名（英文） Development of novel ceramic coatings with plasma electrolytic oxidation technique

研究代表者

赤津 隆 (AKATSU TAKASHI)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・准教授

研究者番号：40231807

研究成果の概要（和文）：

本研究は、プラズマ電解酸化法により、新奇なセラミックコーティングを開発することが目的である。研究期間で得られた成果は以下の通りである。

## ① 生体活性と光触媒活性を併せもつ新奇な酸化チタン膜の作製

生体材料として広く利用されているチタン合金と骨との接合強度を向上させるため、生体内でアパタイト形成能（生体活性）が高い酸化チタン膜の形成に挑戦した。酢酸アンモニウムを電解質に選択した場合、酸化チタンの結晶化が促進し、高い生体活性が得られることを明らかにした。その膜は光触媒活性も併せもつため、紫外線照射によって生体内導入前の殺菌工程の簡略化が可能となる。高い生体活性は、アナターゼの(101)がOH基に修飾され、表面がマイナスの電荷で覆われ、Ca<sup>2+</sup>が表面に誘引されることに起因することが分かった。

## ② 遮熱性に優れた多孔質ジルコニア膜の作製

Ni基単結晶超合金のタービン翼は耐熱性向上のためにZrO<sub>2</sub>コーティングが施されている。本研究は安定な酸化皮膜を本来形成しないNi基超合金上にプラズマ電解酸化法でセラミック膜を形成させるという挑戦的なものであった。アルミナイズされたNi基単結晶超合金にプラズマ電解酸化法でAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>酸化防止コーティングを施し、その上からK<sub>2</sub>[Zr(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]を電解質に選択したプラズマ電解酸化を行うことにより、多孔質ジルコニア膜が作製できることを明らかにした。作製した膜は従来の遮熱コーティングと同等の断熱性および基盤との密着強度を有していることが分かった。

## ③ 窒化ケイ素粒子を含んだ酸化物被膜の作製

窒化ケイ素粒子が分散した電解液でプラズマ電解酸化処理を行うことにより、窒化ケイ素粒子を相当量含有した酸化物被膜をチタン表面に形成できることが分かった。窒化ケイ素の含有量をコントロールするのは1周期あたりの高電圧持続時間で、それを増加させることにより、電極表面の火花放電に伴う局所対流を激しく生じさせ、窒化ケイ素粒子が数多く膜内に取り込まれることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

The aim of this study is to develop novel ceramic coating through the plasma electrolytic oxidation (PEO) technique. The results obtained in the study period are as follows;

## ① Development of novel titanium oxide film with the apatite-forming ability as well as photocatalytic activity

To improve the bonding strength between bone and titanium alloy widely used as a biomaterial, we challenged to the formation of titanium oxide film which has high apatite-forming ability in vivo. I found that the crystallization of titanium oxide was promoted when ammonium acetate was chosen as an electrolyte of PEO. Then high

apatite-forming ability can be consequently obtained. I also found that the PEO film consisted of titanium oxide had relatively high photocatalytic activity, which means that the material can be sterilized easily by using UV light. The apatite-forming ability is attributed to OH aromatic group absorbed on anatase (101) surface, which attracts  $\text{Ca}^{2+}$  to the negatively charged surface of anatase.

② Development of porous zirconia film with excellent heat shielding

Ni-based single crystal superalloy (SA), which is utilized as a turbine blade of a jet engine, is usually coated with  $\text{ZrO}_2$  in order to improve heat resistance. I challenged to form a ceramic coating on SA with PEO. Before making  $\text{ZrO}_2$  coating, anti-oxidation Al203 coating was formed by using PEO on aluminum plated SA. The  $\text{ZrO}_2$  coating on SA was successfully obtained by PEO with  $\text{K}_2[\text{Zr}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$  as an electrolyte. In terms of adhesion strength and heat shielding, the coating showed high performance equivalent to the conventional thermal barrier coating.

③ Fabrication of oxide film containing silicon nitride particles

I tried to make oxide film containing silicon nitride particles on titanium by PEO with an electrolyte dispersed with silicon nitride particles. I found that the key parameter to control the content of silicon nitride is the duration of high voltage per cycle. The increase in the duration may cause vigorous local convection due to the spark discharge, by which silicon nitride particles are incorporated in the film.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
21年度	1,000,000	0	1,000,000
22年度	600,000	0	600,000
23年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	2,200,000	180,000	2,380,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：溶射・コーティング・粒子積層プロセス、陽極酸化

1. 研究開始当初の背景

被膜の絶縁破壊電圧以下で行われる、いわゆる「陽極酸化法」は古くから研究され、一部実用化されているが、主に可視光の複屈折を利用した装飾用途である。近年では、多孔形状を鋳型として利用した新奇材料プロセスが研究されている。しかし、通常の陽極酸化膜は非常に薄くて柔らかく（アモルファス構造）、基板との密着強度も乏しいため、耐摩耗性、耐食性、耐熱性などが要求される構造材料としての用途には耐えることができない。これに対し、プラズマ電解酸化法は、

被膜の絶縁破壊電圧以上での処理により火花放電の局所的かつ瞬間的高エネルギー場を利用できるため、硬くしっかりした膜を高い成膜速度で、基板とよく密着した状態で形成することができる。プラズマ電解酸化法を研究している機関は、世界的に見ても現状ではあまり多いとは言えない。中ではケンブリッジ大学（イギリス）が精力的であるが、それ以外では、ロシアや中国、韓国で比較的活発に研究されている。

2. 研究の目的

プラズマ電解酸化法に関して、系統的な研

究例が過去あまりないので、この方法がもつポテンシャルは、まだ見極められていない。本研究を通して、耐摩耗性や耐熱性などの特性がどこまで向上できるのか、どのような機能性を付与できるのかを探索する。また、電解液中での陽極表面近傍における放電メカニズムについては不明な点が多く、この解明が特性向上や機能性付与に大きく貢献すると考えられるので、本研究の調査対象とする。

### 3. 研究の方法

#### (1) 生体活性と光触媒活性を併せもつ新奇な酸化チタン膜の作製

プラズマ電解酸化法をチタン金属に適用して酸化チタンを表面に形成させ、SBF（擬似体液）浸漬試験を行うことにより、骨類似アパタイトの生成を指標として生体活性度を評価した。具体的には、生体活性の高いアナターゼ相が多く晶出し、多孔形状によって生体活性度が向上する電解条件および電解質を探索し、生体活性に対する基本的なポテンシャルを吟味した。また、生成する結晶相の種類（アナターゼ、ルチル）やそれらの結晶化度が光触媒活性に及ぼす影響について検討し、光触媒活性に対する基本的なポテンシャルも併せて吟味した。

#### (2) 遮熱性に優れた多孔質ジルコニア膜の作製

試験片にはアルミナイズされたNi基単結晶超合金を用いた。① $Al_2O_3$ 酸化防止コーティング(OBC)をASA上に形成させ、②OBC上に $ZrO_2$ 遮熱コーティング(TBC)を形成させるために、①に対しては電解質： $Na_4O_7P_2$

(0.25mol/L)、②に対しては電解質： $K_2[Zr(CO_3)_2(OH)_2]$  (2.54mol/L)を用い、いずれも電圧：100~250V、試験時間：15分、pH：10以上という条件下でPEO処理した。

#### (3) 窒化ケイ素粒子を含んだ酸化物被膜の作製

窒化ケイ素粒子が電解液中に分散した懸濁液を用いてPEO処理することによって窒化ケイ素を大量に含有した複合セラミックコーティングの作製を試みた。用いる電解質の種類によって、陽極金属表面での酸化物被膜形成機構が異なることが知られている。本研究では、陽極金属（この場合は純チタン）酸化タイプの電解質としてリン酸ナトリウム、電解質酸化タイプとして炭酸ジルコニウムカリウム、それらの中間タイプ（陽極金属/電解質同時酸化タイプ）としてアルミン酸カリウムを用いた。

### 4. 研究成果

#### (1) 生体活性と光触媒活性を併せもつ新奇な酸化チタン膜の作製

PEO処理では、リン酸ナトリウム電解質が最も一般的に用いられているが、それでは非晶質のような構造をもった酸化チタン膜しか得

られず、高い生体活性は認められなかった。酢酸アンモニウムを電解質に選択した場合、酸化チタンの結晶化が促進し、高い生体活性が得られることを明らかにした。その膜は光触媒活性も併せもつことも明らかにした。

#### (2) 遮熱性に優れた多孔質ジルコニア膜の作製

アルミナイズされたNi基単結晶超合金にプラズマ電解酸化法で $Al_2O_3$ 酸化防止コーティングを施し、その上から $K_2[Zr(CO_3)_2(OH)_2]$ を電解質に選択したプラズマ電解酸化を行うことにより、多孔質ジルコニア膜が作製できることを明らかにした。作製した膜は従来の遮熱コーティングと同等の断熱性および基盤との密着強度を有していることが分かった。

#### (3) 窒化ケイ素粒子を含んだ酸化物被膜の作製

窒化ケイ素粒子が分散した電解液でプラズマ電解酸化処理を行うことにより、窒化ケイ素粒子を相当料含有した酸化物被膜をチタン表面に形成できることが分かった。窒化ケイ素の含有量をコントロールするのは1周期あたりの高電圧持続時間で、それを増加させることにより、電極表面の火花放電に伴う局所対流を激しく生じさせ、窒化ケイ素粒子が数多く膜内に取り込まれることを明らかにした。

### 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1件)

T. Akatsu, T. Kato, Y. Shinoda, and F. Wakai: Zirconia based ceramic coating on a metal with plasma electrolytic oxidation; *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **18**, 202005 (2011) 査読有

[学会発表] (計4件)

① 瀬川龍俊・赤津 隆・篠田 豊・若井史博：窒化珪素粉末分散電解液を用いたプラズマ電解酸化皮膜の開発；*日本セラミックス協会第24回秋季シンポジウム*, 2011年9月7日~9日, 北海道大学札幌キャンパス (in Japanese)

② 加藤貴大・赤津 隆・篠田 豊・若井史博：プラズマ電解酸化法を用いたNi基単結晶超合金上への遮熱コーティング；*日本セラミックス協会2011年年会*, 2011年3月16日~18日, 静岡大学浜松キャンパス (in Japanese)

③ T. Akatsu, T. Kato, Y. Shinoda and F. Wakai: Zirconia based ceramic coating on a metal with plasma electrolytic oxidation; *The 3<sup>rd</sup> International Congress on Ceramics (ICC3)*, Nov. 15<sup>th</sup>-18<sup>th</sup>, 2010,

Osaka

④ Takashi Akatsu, Yuji Yamada, Yasuto Hoshikawa, Yutaka Shinoda, Fumihiro Wakai: Apatite Forming Ability and Photocatalysis of Titanium Oxide Films Made by the Plasma Electrolytic Oxidation of a Titanium Substrate in Various Electrolysis Solutions; *The 3<sup>d</sup> international Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC3)*, June 16-June 18, 2009, Yokohama, Japan

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：酸化チタン膜および酸化チタン膜形成方法

発明者：赤津 隆、山田祐司、干川康人、篠田豊、若井史博

権利者：東京工業大学

種類：特願

番号：2009-062153

出願年月日：2009年3月15日

国内外の別：国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

赤津 隆 (AKATSU TAKASHI)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・  
准教授

研究者番号：40231807