

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） Surface functionalization of light metals by plasma electrolytic oxidation

研究代表者

幅崎 浩樹 (HABAZAKI HIROKI)

北海道大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50208568

研究代表者の専門分野：機能材料化学

科研費の分科・細目：材料工学・材料・加工処理

キーワード：アノード酸化，プラズマプロセス，電気化学，酸化膜コーティング，アルミニウム，チタン，耐食性，耐摩耗性

1. 研究計画の概要

アルミニウム，チタン，マグネシウムなどの軽金属は，運輸分野を中心とした幅広い分野での省エネルギー化を推進する上で，今後益々需要の拡大が見込まれている。このような軽金属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いる。本研究は，耐食性・耐摩耗性コーティングとして，水溶液中でセラミックコーティングが可能なプラズマ電気化学プロセスに着目し，超耐食・超耐摩耗コーティングの創製を目指す。マイクロプラズマ発生下での複雑なコーティングプロセスの理解はその組織・形態・組成制御のうえで欠かせない。本研究では，プロセス解明のために微小電極を用いた研究を展開する。この成果に基づいたコーティングの組成・形態制御を行い，マグネシウム合金の耐食性・耐摩耗性，チタン合金の耐摩耗性を著しく改善するコーティングを生み出す。

2. 研究の進捗状況

(1) プラズマ電気化学プロセスの解明

微小アルミニウム電極を用い，1 ms～100 ms のシングルパルス電圧を印加して放電初期過程のプロセス解析を行う手法を確立した。パルス電圧印加中の電流応答を高速で計測するとともに，パルス電圧印加後の試料表面および生成した酸化皮膜を溶解後の素地表面形態を観察することを既に可能としている。これにより，パルス幅，パルス電圧，電解液によって酸化皮膜の絶縁破壊挙動が

どのように変化するかを系統的に検討できるようになった。アルミニウムのプラズマ電気化学プロセスでよく用いられるアルカリ性ケイ酸塩水溶液中においては，30 ms 以内のパルス電圧印加中に同一箇所を繰り返し微小放電が生じることで一旦生成した放電ポアが修復していくことが明らかとなった。このような修復はホウ酸塩水溶液では認められず，耐食コーティング形成によくケイ酸塩水溶液が使われる一因となっていると推定される。

(2) 耐食・耐摩耗性コーティング

チタン合金は軽量・高強度で幅広い応用が期待されているが，極めて摩耗しやすいということが機械部品への適用の隘路となっている。本研究では，チタン，Ti-6Al-4V 合金および Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn 合金にアルミン酸塩を含むアルカリ性電解液中で交流プラズマ電解によって Al_2TiO_5 を主体とする耐摩耗性酸化膜コーティングを形成することに成功した。この中で，Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn 合金に生成するコーティングは，密着性に劣り，これはコーティングの素地との界面付近にボイドの形成が関係していることを明らかとした。密着性を改善する手法として，アルカリ性電解液中で耐摩耗性コーティングを形成した後，密着性の高い酸化膜を形成できる酸性電解液中でプラズマ電解を行う二段階のプラズマ電解プロセスを提案し，実際に耐摩耗性を損なうことなく，密着性を大きく改善できることを示した。

実用金属中最も軽量のマグネシウム合金

は、低い耐食性が実用上大きな課題となっている。本研究では、アルカリ性リン酸塩水溶液中におけるプラズマ電解において、リン酸塩濃度が酸化膜の絶縁破壊挙動に大きな影響を及ぼすことを明らかにし、比較的均一なコーティングを形成するには最適なリン酸塩濃度が存在することを示した。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している

(理由)

申請当初予定していた微小電極を用いたプラズマ電解プロセスの初期過程の解析法を確立するとともに、これを用いて電解液の影響およびパルス電圧の影響など、重要な知見を得るに至っており、プロセス解明に関しては、当初の予定通り進展している状況である。チタン合金上への耐摩耗性コーティングについても、密着性の課題が見つかったが、これを改善する二段階電解酸化プロセスの有効性も明らかにし、様々なチタン材料上へ高密着性・耐摩耗性コーティングの形成法をほぼ確立するに至っている。

4. 今後の研究の推進方策

(1) プラズマ電解プロセスの解明

アルミニウム上へのシングルパルス電圧の印加による放電皮膜の形成挙動をさらに様々な電解液中において系統的に検討し、コーティングの形態・組成を制御するための新たな知見を得る研究を継続する。さらにチタンやマグネシウム材料にもこの研究を広げていき、材料の違いによる放電皮膜形成挙動の違いについても調査し、プラズマ電解プロセスを支配する因子の解明を目指す。

(2) チタン合金の耐摩耗性コーティング

既に高密着性・耐摩耗性コーティングの形成に至っているが、応用分野によってはさらなる特性向上も必要となる可能性がある。そこで、まず Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn 合金のコーティングに生成するボイドの形成機構をコーティングの透過電子顕微鏡観察を通して解明する。また、アルカリ性電解液中では、高結晶性で高硬度の酸化膜が形成するが、酸性電解液中では、密着性はよいものの、結晶性が低い硬度の低い酸化膜が得られる。このような pH の影響は十分に理解されていないので、pH のプラズマ電解プロセスへの影響についても詳細に検討する。

(3) マグネシウムへの耐食性コーティング

耐久性・自己修復性のある耐食性コーティングの創製を目指し、(1)のプロセス解明で得られた知見をもとに、さらに研究を推進する。

5. 代表的な研究成果

(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 9 件)

- ① S.P. Sah, Y. Aoki and H. Habazaki: "Influence of Phosphate Concentration on Plasma Electrolytic Oxidation of AZ80 Magnesium Alloy in Alkaline Aluminate Solution", Mater. Trans., 51: 94-102 (2010).
- ② M. Nakajima, Y. Miura, K. Fushimi and H. Habazaki: "Spark anodizing behaviour of titanium and its alloys in alkaline aluminate electrolyte", Corros. Sci., 51: 1534-1539 (2009).
- ③ K. Fushimi, S. Yamamoto, H. Konno and H. Habazaki: "Limiting Current in a Flowing-Electrolyte-Type Droplet Cell", ChemPhysChem, 10: 420-426 (2009).
- ④ H. Habazaki, T. Ogasawara, K. Fushimi, K. Shimizu, S. Nagata, T. Izumi, P. Skeldon and G.E. Thompson: "Inhibition of field crystallization of anodic niobium oxide by incorporation of silicon species", Electrochim. Acta, 53: 8203-8210 (2008).
- ⑤ H. Habazaki, T. Onodera, K. Fushimi, H. Konno and K. Toyotake: "Spark anodizing of beta -Ti alloy for wear-resistant coating", Surface and Coatings Technology, 201: 8730-8737 (2007).

[学会発表] (計 18 件)

- ① 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, 3 月 29 日, 富山大学, 富山 (2010) .
- ② 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 16 日, 成蹊大学, 東京 (2010) .
- ③ 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, 10 月 29 日, 師崎荘, 愛知県南知多町 (2009).
- ④ 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, 9 月 11 日, 東京農工大学小金井キャンパス, 小金井市 (2009).
- ⑤ 伏見公志, 幅崎浩樹: 「Ti 合金の火花放電アノード酸化の生成挙動と耐摩耗性の改善」, 第 69 回 ARS 例会, 9 月 25 日, 工学院大学, 東京 (2008)..