

Fundamental Study of Plasma Electrolytic Oxidation of Light Metals by Single Pulse Technique

(シングル電圧パルス法による軽金属のプラズマ電解酸化に関する基礎的研究)

学位論文内容の要旨

プラズマ電解酸化 (PEO) は、水溶液中において高結晶性の $100 \mu\text{m}$ 程度までの厚さのセラミックコーティングを軽金属材料表面に施すことができる表面処理法として、近年注目を集めている。表面に生じる放電現象により硬質の酸化物を金属表面に生成できるが、基本的に常温の水溶液プロセスであるため、基板金属自身は高温環境下に曝されないため、アルミニウムやマグネシウム等の低融点の軽金属上にも容易にセラミックスコーティングが可能となり、耐食性や耐摩耗性コーティングとして期待されている。様々な応用に適した形態や組成のコーティングを得るにはプロセスの理解と制御が欠かせないが、PEO コーティングプロセスは、アノード酸化、皮膜絶縁破壊、ガス発生やプラズマ熱化学反応などを伴う複雑なプロセスであり、そのプロセスの理解はほとんど進んでいないのが現状である。そこで本研究では、PEO コーティングの初期過程に着目し、コーティングの形態や特性に大きな影響を与える電解液成分や印加電圧波形の影響について基礎的知見を得ることを目的とした。そのために、アノード酸化したアルミニウムにシングル電圧パルスを印加し、その時の電流応答と皮膜の破壊と修復挙動を解析した。また、局所的な皮膜破壊の解析を容易にするために、直径 $200 \mu\text{m}$ の微小電極を用いた。

本論文は、第1章から第6章までで構成されており、以下にその概要を記す。

第1章では、軽金属材料のプラズマ電解酸化コーティングに関するこれまでの研究動向を概説するとともに、PEO プロセスの理解の必要性を述べ、本論文の目的および構成を記した。

第2章では、比較的均一で緻密な PEO コーティングをアルミニウム上に形成することができるアルカリ性シリケート電解液の特徴を明らかにする目的で、 350V でアノード酸化したアルミニウムへシングルパルス電圧を印加して、その時の電流応答と皮膜の SEM 観察および EDS 分析を行った。また、比較として同様の実験をホウ酸アンモニウム水溶液中においても行った。シリケート水溶液中では、パルス電圧によらず電流は指数関数的に減少し、溝状の放電痕が主に生成した。パルス時間が 2ms と短い場合には円形の放電ポアも観察されたが、パルス時間を長くするとそのポアは修復されることがわかった。溝状放電痕部でも時間とともに微小放電が繰り返されることで皮膜の再生が進行することが明らかとなった。一方、ホウ酸アンモニウム水溶液中においては、そのような放電ポアの修復は

起こらず、シリケート水溶液が放電部での優れた皮膜修復作用をもつことを明らかとした。

第3章では、PEO コーティングでよく用いられる交流法におけるカソードサイクルの役割を明らかにすることを目的としてシングルカソードパルス印加実験を行った。50 V のカソードパルスを1 s 間アノード酸化していないアルミニウムに印加すると、表面にナノポーラス水和酸化膜が形成し、カソードパルス印加時でもアルミニウムの腐食が進行することを示した。350 V でアノード酸化したアルミニウムに同様にカソードパルスを印加すると、カソードパルスによる皮膜破壊には、数 10 ms 程度の遅れが生じ、アノード酸化皮膜のバリアー性が確認できた。一方、アノードパルスを印加して絶縁破壊したアルミニウムにカソードパルスを印加すると、カソード皮膜破壊は直ちに起こり、その破壊サイトはアノード絶縁破壊サイトと同一であった。そのカソード破壊サイトでは、やはりナノポーラス状の水和酸化膜が形成していた。その後さらにアノードパルスを印加すると、カソード破壊サイトでは絶縁破壊は抑制され、カソード皮膜破壊は、引き続くアノード絶縁破壊のサイトをランダム化する作用があることを明らかにした。

第4章では、シリケートとともに PEO 電解液として一般的に添加されるリン酸イオンをアルカリ性シリケート水溶液に添加した時の PEO コーティング形成挙動について検討した。リン酸イオンを添加すると、コーティングの厚さが全体的に増すとともに、局部的にも厚く PEO コーティングがした。シングルパルス実験から、リン酸イオンを添加すると、アノードパルス電圧印加時に電流が大きく上昇し、放電が激しく生じやすいことが明らかになった。放電サイトでの皮膜の修復が進まず、放電が集中しやすくなることが、局所的な皮膜成長の一因であることが示唆された。

第5章では、マグネシウム合金の耐食性を改善する PEO コーティングの形成に及ぼす電解液へのリン酸イオンの添加効果について検討した。スピネル酸化物の形成によって保護性を付与する狙いでアルミン酸水溶液に異なる濃度のリン酸イオンを添加した。第4章の結果と対応して、リン酸イオンの添加量を増やすとコーティングは厚くなるが、添加量が多すぎるとポアやクラックが多くなり、耐食性はあまり改善しない。0.05 mol dm⁻³ 程度のリン酸イオンの添加によりコーティングは均一に厚くなり、NaCl 水溶液中における耐食性も最も改善した。

第6章では本論文の総括を行った。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 幅 崎 浩 樹
副 査 教 授 安 住 和 久
副 査 教 授 長 谷 川 靖 哉
副 査 准 教 授 伏 見 公 志

学位論文題名

Fundamental Study of Plasma Electrolytic Oxidation of Light Metals by Single Pulse Technique

(シングル電圧パルス法による軽金属のプラズマ電解酸化に関する基礎的研究)

プラズマ電解酸化 (PEO) は、水溶液中において高結晶性の $100 \mu\text{m}$ 程度までの厚さのセラミックコーティングを軽金属材料表面に施すことができる表面処理法として、近年注目を集めている。表面に生じる放電現象により硬質の酸化物を金属表面に生成できるが、基本的に常温の水溶液プロセスであるため、基板金属自身は高温環境下に曝されない。よってアルミニウムやマグネシウム等の低融点の軽金属上にも容易にセラミックスコーティングが可能となり、耐食性や耐摩耗性コーティングといて期待されている。様々な応用に適した形態や組成のコーティングを得るにはプロセスの理解と制御が欠かせないが、PEO コーティングプロセスは、アノード酸化、皮膜絶縁破壊、ガス発生やプラズマ熱化学反応などを伴う複雑なプロセスであり、そのプロセスの理解はほとんど進んでいないのが現状である。

そこで本研究では、PEO コーティングの初期過程に着目し、コーティングの形態や特性に大きな影響を与える電解液成分や印加電圧波形の影響について基礎的知見を得ることを目的とした。そのために、アノード酸化したアルミニウムにシングル電圧パルスを印加し、その時の電流応答と皮膜の破壊と修復挙動を解析した。また、局所的な皮膜破壊の解析を容易にするために、直径 $200 \mu\text{m}$ の微小電極を用いた。

本論文は、第 1 章から第 6 章までで構成されており、以下にその概要を記す。

第 1 章では、軽金属材料のプラズマ電解酸化コーティングに関するこれまでの研究動向を概説するとともに、PEO プロセスの理解の必要性を述べ、本論文の目的および構成を記した。

第 2 章では、比較的均一で緻密な PEO コーティングをアルミニウム上に形成することができるアルカリ性シリケート電解液の特徴を明らかにする目的で、 350V でアノード酸化したアルミニウムへシングルパルス電圧を印加して、その時の電流応答と皮膜の SEM 観察および EDS 分析を行った。また、比較として同様の実験をホウ酸アンモニウム水溶液中においても行った。シリケート水溶液中では、パルス電圧によらず電流は指数関数的に減少し、溝状の放電痕が主に生成した。パルス時間が 2ms と短い場合には円形の放電ポアも観察されたが、パルス時間を長くするとそのポアは修復されることがわかった。溝状放電痕部でも時間とともに微小放電が繰り返されることで皮膜の再生が進行することが明らかとなった。一方、ホウ酸アンモニウム水溶液中においては、そのような放電ポアの修復は起こらず、シリケート水溶液が放電部での優れた皮膜修復作用をもつことを明らかとした。

第3章では、PEO コーティングでよく用いられる交流法におけるカソードサイクルの役割を明らかにすることを目的としてシングルカソードパルスの印加実験を行った。50 V のカソードパルスで1 s 間アノード酸化していないアルミニウムに印加すると、表面にナノポーラス水和酸化皮膜が形成し、カソードパルス印加時でもアルミニウムの腐食が進行することを示した。350 V でアノード酸化したアルミニウムと同様にカソードパルスを印加すると、カソードパルスによる皮膜破壊には、数 10 ms 程度の遅れが生じ、アノード酸化皮膜のバリアー性が確認できた。一方、アノードパルスを印加して絶縁破壊したアルミニウムにカソードパルスを印加すると、カソード皮膜破壊は直ちに起こり、その破壊サイトはアノード絶縁破壊サイトと同一であった。そのカソード破壊サイトでは、やはりナノポーラス状の水和酸化膜が形成していた。その後さらにアノードパルスを印加すると、カソード破壊サイトでは絶縁破壊は抑制され、カソード皮膜破壊は、引き続きアノード絶縁破壊のサイトをランダム化する作用があることを明らかにした。

第4章では、シリケートとともに PEO 電解液として一般的に添加されるリン酸イオンをアルカリ性シリケート水溶液に添加した時の PEO コーティング形成挙動について検討した。リン酸イオンを添加すると、コーティングの厚さが全体的に増すとともに、局部的にも厚く PEO コーティングがした。シングルパルス実験から、リン酸イオンを添加すると、アノードパルス電圧印加時に電流が大きく上昇し、放電が激しく生じやすいことが明らかになった。放電サイトでの皮膜の修復が進まず、放電が集中しやすくなることから、局所的な皮膜成長の一因であることが示唆された。

第5章では、マグネシウム合金の耐食性を改善する PEO コーティングの形成に及ぼす電解液へのリン酸イオンの添加効果について検討した。スピネル酸化物の形成によって保護性を付与する狙いでアルミン酸水溶液に異なる濃度のリン酸イオンを添加した。第4章の結果と対応して、リン酸イオンの添加量を増やすとコーティングは厚くなるが、添加量が多すぎるとポアやクラックが多くなり、耐食性はあまり改善しない。0.05 mol dm⁻³ 程度のリン酸イオンの添加によりコーティングは均一に厚くなり、NaCl 水溶液中における耐食性も最も改善した。

第6章では本論文の総括を行った。

これを要するに、著者は、軽金属の新規な表面処理法として注目されているプラズマ電解酸化法の初期過程を、微小電極を用いたパルス電圧法により解析するという新しい取り組みにより、電解液組成およびカソード電圧パルスのコーティング形態制御への役割に関する新たに実用上重要な多くの知見を得ており、表面工学分野への貢献が大である。

よって、著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与する資格があるものとして認める。