

泳動電着法による金属と薄膜セラミックスの接合技術

佐藤 壱・滝田 祐作*・石原辰巳*・小原奈奈絵*

工業化学部・大分大学工学部応用化学科*

Ceramic Coating of Metal Surface by Electrophoretic Deposition

Atsushi SATO, Yuusaku TAKITA*, Tatumi ISHIHARA*, Nanae KOHARA*

Industrial Chemical Division

*Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Oita University

要 旨

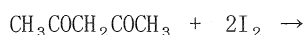
本研究では電気メッキの一種である泳動電着法を用いて、Ni基板に Y_2O_3 安定 ZrO_2 (YSZ-8Y)の薄膜を作成した。

印加電圧2V以下、 I_2 添加量50mgの条件で泳動電着を行うと、膜厚が制御でき、良好な電着薄膜が得られた。焼成温度は、1290℃～1300℃が最適であった。曲面や切断面も、平滑面と同様に良好な電着膜が生成し、粒界が密着した1.5～4 μmの厚さの緻密な膜が得られた。

1. はじめに

金型、切削工具、歯車及び自動車部品等の金属材料へのセラミックスコーティング処理は、これらの部品の耐摩擦性や耐食性の向上を目的として行われており、自動車産業をはじめとして広い分野で活用されている。一方セラミックスは薄膜化することにより、各種センサー等の機能性材料としての利用が期待されている。現在主に使用されている薄膜（膜厚<20 μm）コーティング法には物理蒸着法（PVD）や化学蒸着法（CVD）等がある。これらの方法は均一でかつ高品質な薄膜を作ることが可能であるが、高価な装置を必要とするため中小企業では導入が困難である。そのため、高価な装置を必要とせず、均一な薄膜が得られる方法の開発が重要な課題となっている。一般に溶媒中に粒子を混濁すると、混濁された粒子と溶媒の非誘電率の違いによって静電的な力が作用し、懸濁された粒子と溶媒との間に帯電差を生じる。この電位差をゼータ電位という。泳動電着法とはゼータ電位を利用して直流電圧を印加し、懸濁液中の荷電したセラミックス粒子を基板上に付着させる方法である。水溶液中での泳動電着法は製膜時に、水の加水分解が進行し水素又は酸素の気泡が基盤上に付着する。その結果気泡が付着した部分はピンホールとなり、緻密な薄膜を生成することができない。この問題を解決するため、有機溶媒を用いた泳動電着が望まれていたが、酸化還元電位が大きいく、電気分解されにくいいため、有機溶媒中に懸濁しただけでは、フリーなイオン種が発生せず泳動電着が起らない。そこで、有機溶媒（ケトン類）にヨウ素を添加しケトン類とヨウ素との反応で生じた H^+ を酸化物（セラミッ

ク）粒子に付加させて正電荷をもたせ、これを泳動電着させて薄膜の作成を行った。有機溶媒としてアセチルアセトンを使用した場合、次の反応が起きる。



発生した H^+ が粉末に付加するため、懸濁液中でセラミック粒子は正に荷電し泳動電着が可能となる。本研究ではこの泳動電着法によってNi表面へのYSZ-8Yのコーティングを行い、緻密な薄膜合成の最適条件について調べた。

2. 実験

YSZ-8Y (Lot No Z807539P 東ソー) をアセチルアセトンに分散し、遠心分離(900G 2min)行った上澄みを使用した。Ptコイルを陽極に用いた。直径2 cmのNi板上に泳動電着を行った。

3. 結果と考察

3.1 泳動条件の決定

まず、凝集体、クラックのないきれいな薄膜を生成するために、印加電圧、泳動時間、 I_2 添加量が薄膜の状態に及ぼす影響について検討を行った。

3.1.1 最適印加電圧

泳動浴濃度 YSZ-8Y 1g/l, I_2 0.5g/l で、泳動時間 3min, 6minについて検討した。

印加電圧が大きくなると粒子の泳動速度が速くなるので、付着量は直線的に増加した(Fig. 1)。2Vではきれいな薄膜が得られた(Fig. 2)が、5V(Fig. 3)以上では、表面が波状になった。(Fig. 4)。電圧が高いと、泳動時間

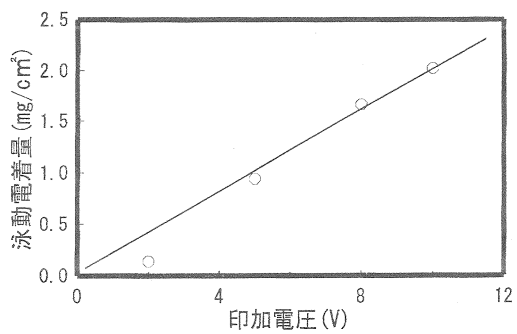


Fig.1 YSZ-8Yの泳動電着量の印加電圧依存性

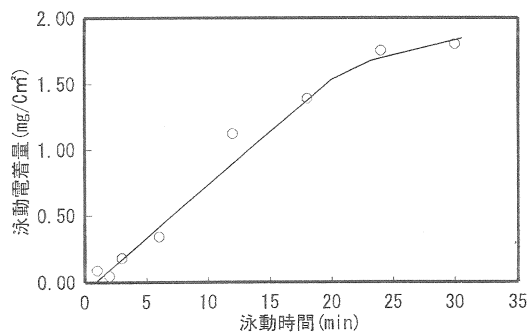


Fig.5 泳動電着量に及ぼす泳動時間の影響

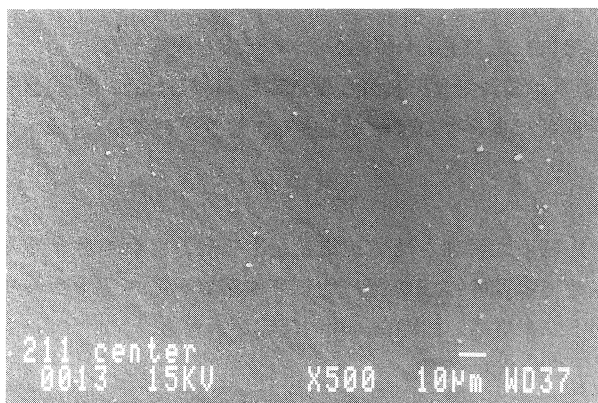


Fig.2 印加電圧の効果 (2 V)

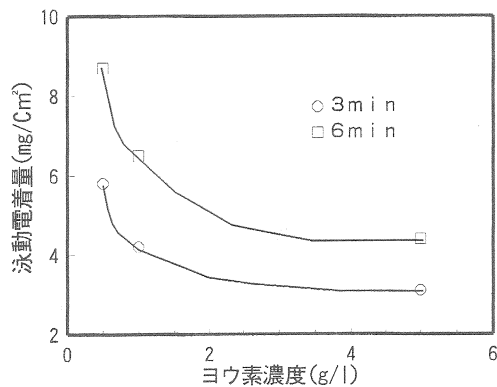


Fig.6 泳動電着量に及ぼすI₂濃度の影響

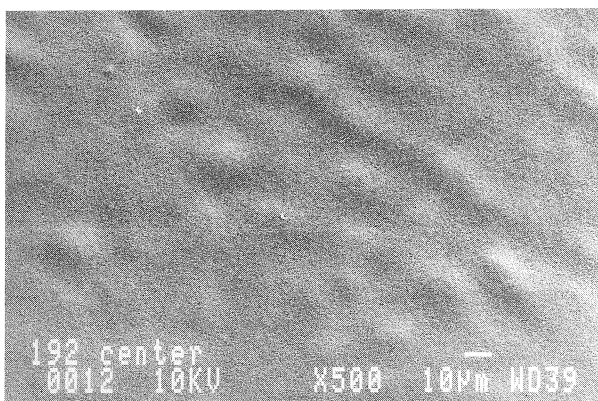


Fig.3 印加電圧の効果 (5 V)

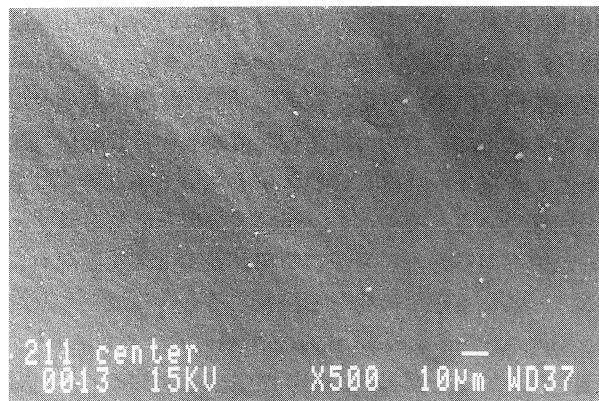


Fig.7 電着膜へのI₂濃度の影響(0.5g/l)

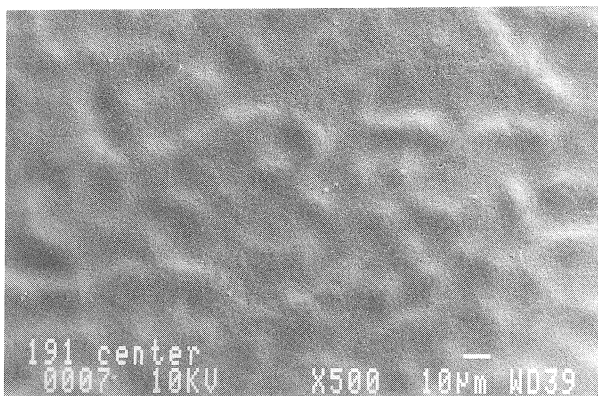


Fig.4 印加電圧の効果 (10 V)

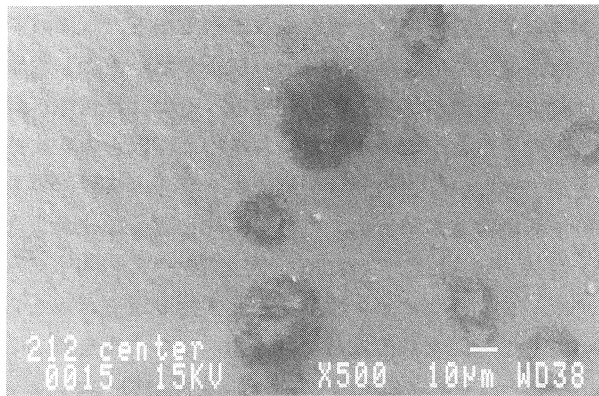


Fig.8 電着膜へのI₂濃度の影響(0.5g/l)

が短くてすむという利点があるが、きれいな表面状態を得るには、2V以下にしなければならないことが明らかとなった。

3.1.2 泳動時間依存性

浴条件 YSZ-8Y 1.0g/l I_2 0.5g/l 印加電圧 2Vで泳動時間の影響について検討した。付着量は時間とともに増大したが、30min程で飽和に近づいた (Fig. 5)。30min経過すると、懸濁液中の粒子がかなり沈降するので、濃度の低下による泳動速度の低下も含まれていて、膜厚の増加による電解の減少による限界値かどうかは不明である。しかし、泳動時間の短いもの(3min)と長いもの(30min)に、膜の状態差は見られなかった。従って、泳動時間によって付着量を制御できることが分かった。

3.1.3 I_2 濃度の影響

浴条件 YSZ-8Y 1.0g/l 印加電圧 2Vでヨウ素濃度の影響について検討した。

I_2 の濃度の増大とともに付着量は減少した。(Fig. 6) I_2 量が増大すると H^+ の量も増大するが、イオン強度が大きくなることにより、陰イオンが周りに付着し正味の正電荷が低下するためと考えられる。また、0.5g/l (Fig. 7) ではきれいな膜が得られたが、1.0g/l (Fig. 8) 以上では表面に I_2 が析出しきれいな膜が得られなかった。したがって I_2 は0.5g/lが最適であることが分かった。

3.2 最適焼成温度の決定

最適泳動条件が決定したので、焼成によって緻密な薄膜の合成を試みた。

付着量が $1.0\text{mg}/\text{cm}^2$ と $1.8\text{mg}/\text{cm}^2$ の2種類の膜について焼成温度の影響について検討を行った。内径 $20 \times 20 \times 20$ cmの雰囲気炉に N_2 を $300\text{ml}/\text{min}$ 、 H_2 を $15\text{ml}/\text{min}$ の流量で通じた。1000°Cまでは $100^\circ\text{C}/\text{h}$ 、1000°Cからホールド温度(最高焼成温度)までは $50^\circ\text{C}/\text{h}$ で昇温を行った。ホールド時間は8 hとし、冷却速度も昇温に準じた。

$1260^\circ\text{C} \sim 1280^\circ\text{C}$ (Fig. 9) で焼成した膜は小さな粒子や粒子間に空隙を生じ焼結は不完全であった。また、 $1320^\circ\text{C} \sim 1380^\circ\text{C}$ (Fig. 10) で焼成した膜では粒子が融解してくっついたり、液滴の間に空隙を生じたような形をしており、焼結が進みすぎているのが分かる。どちらの付着量でも $1290^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ では粒界の密着したきれいな薄膜が得られた。この時の粒径は $2 \sim 3 \mu\text{m}$ ほどで、温度が低い方がやや小さくなった。以上の結果から、焼成温度は $1290^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ が、緻密な薄膜調製には最適であることがわかった。

3.3 曲面における焼成膜の状態

平面では良好な焼結膜が得られることが分かったが、この方法を実用する時には金属のひっぱりや圧縮変形された部分、尖ったエッジ部分にも良好にコートされる必

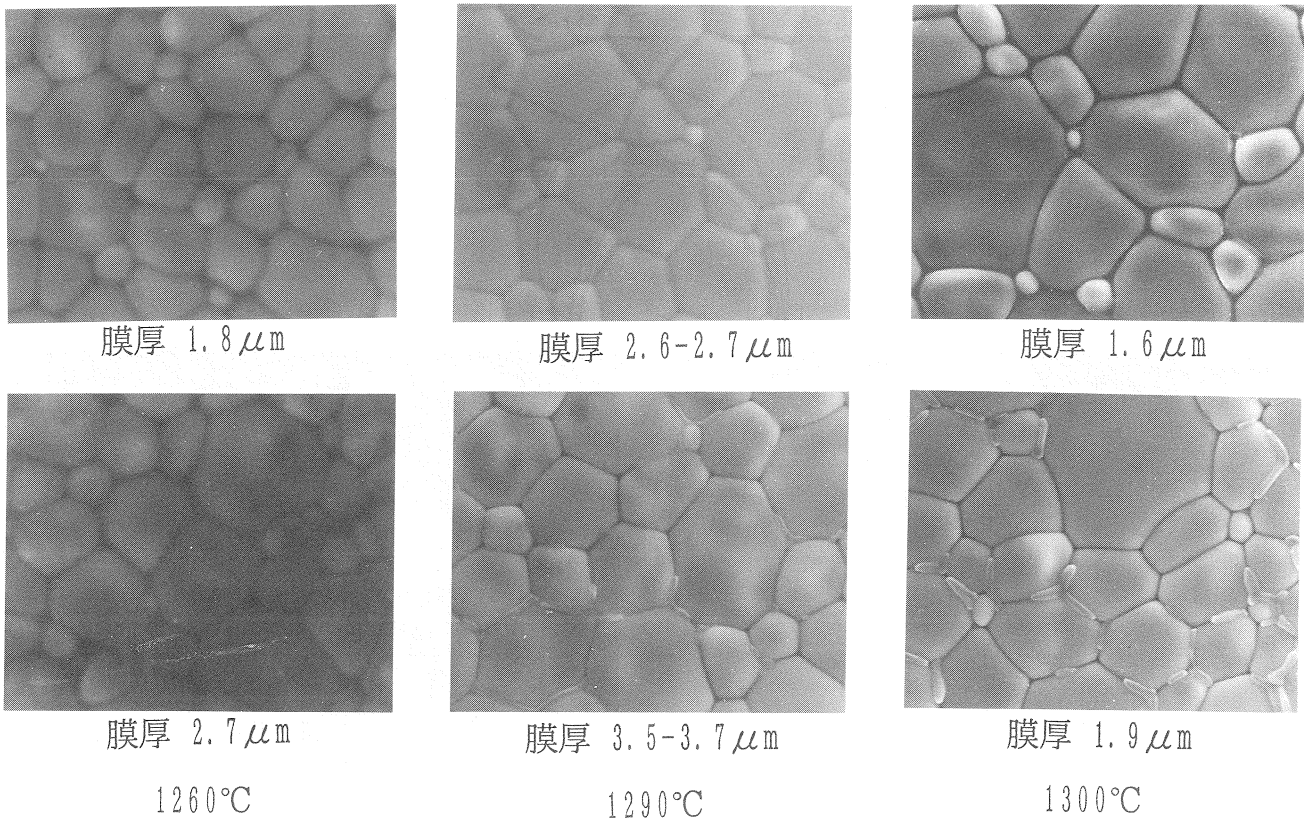


Fig.9 焼成温度とセラミック膜の状態 $- 1\mu\text{m}$

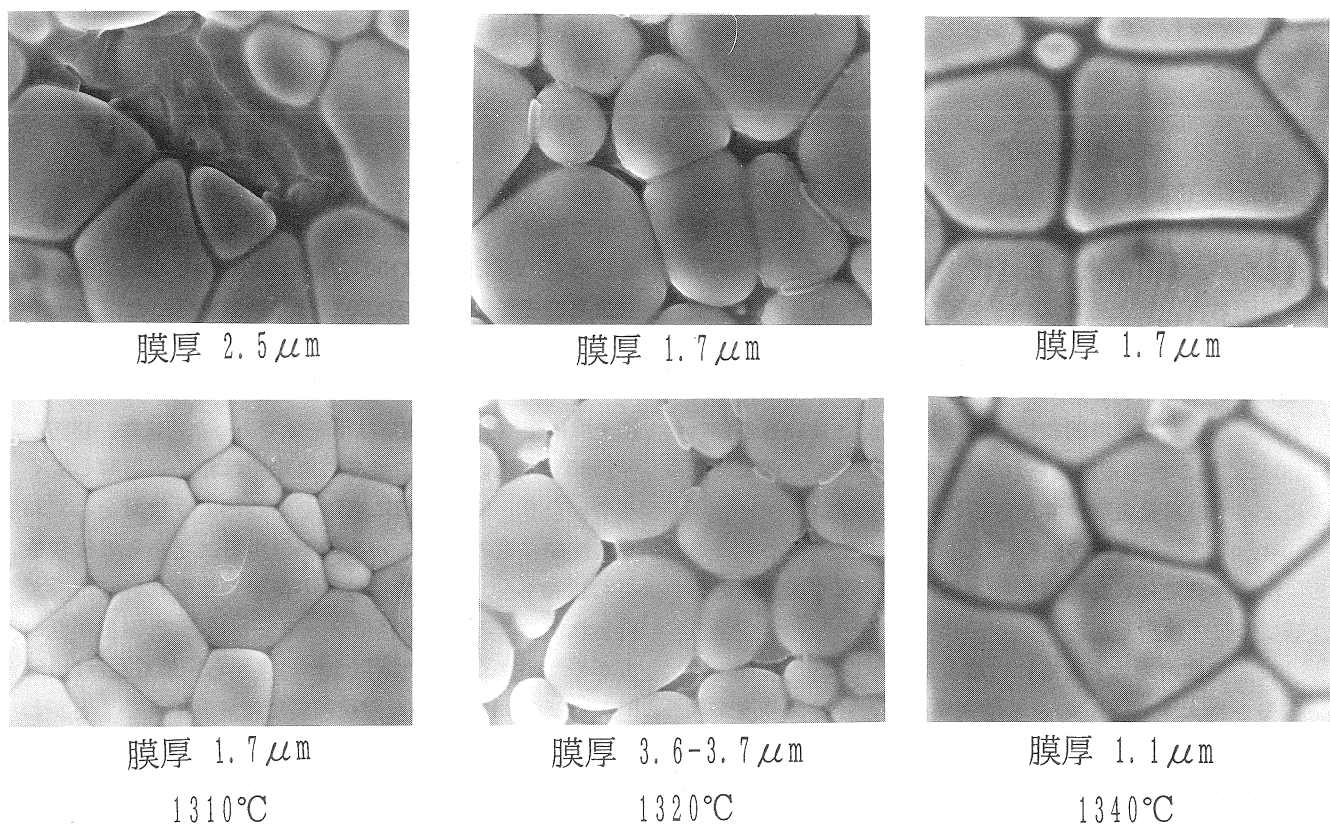
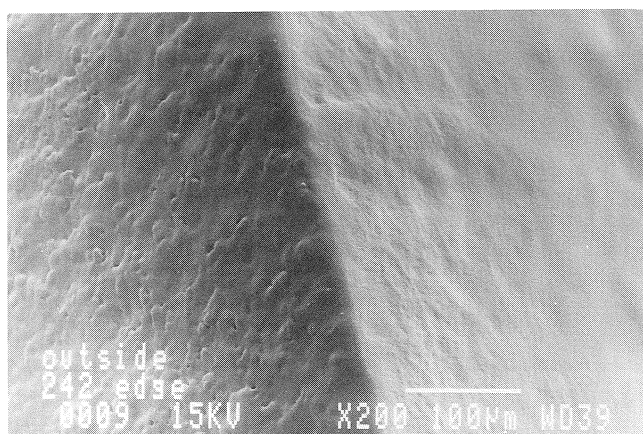
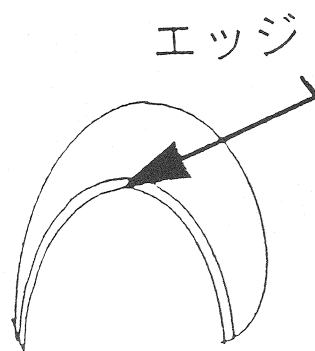
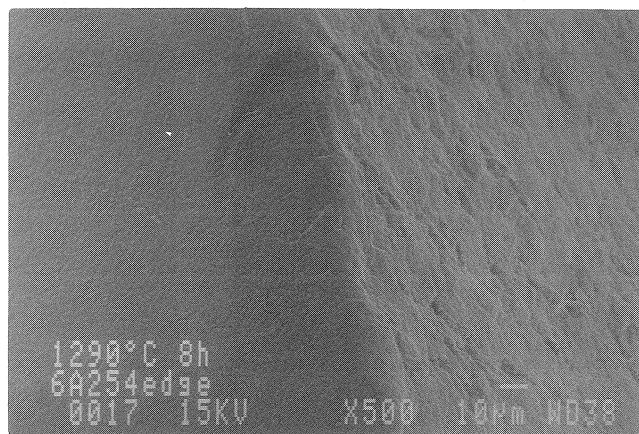


Fig.10 焼成温度とセラミック膜の状態

— 1 μm



グリーン



1290°C焼成

Fig.11 曲げた Ni 円盤のエッジ部分の電着膜と焼成膜

要がある。そこでNi円板を曲げたもの (Fig. 11) で実験を行った。付着量 $1.8\text{mg}/\text{cm}^2$ で最適泳動条件、焼成温度で実験を行った結果、引っ張りや圧縮変形された部分にも平面と全く同様な膜が生成した。また、エッジ部分にもきれいな膜が生成できた。よって、この方法はどんな形状のものにもセラミックス膜が生成できることがわかった。

4 結論

4.1 印加電圧2V以下、 I_2 添加量50mgの条件で泳動電着を行うと、泳動時間で膜厚が制御でき、良好な電着薄膜が得られる。

4.2 焼成温度は、付着量によってやや差はあるが、融解温度より 50°C ほど低い $1290^\circ\text{C}\sim 1300^\circ\text{C}$ が最適である。

4.3 曲面、切断面ともに、平滑面と同様に良好な電着膜が生成し、焼成後は粒界が密着した $1.5\sim 4\ \mu\text{m}$ の厚さの緻密膜が得られる。

4.4 焼成後のNi金属とYSZ膜の密着度は非常に高く、膜厚測定するために、ガラス切りを用いるほどであった。測定はしていないが接合強度はかなり高いものと思われる。