

泳動電着法による金属面のセラミックス処理

佐藤 壹・滝田祐作*・石原達己*・吉村綾子*

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・Yusaku TAKITA *・Tatsumi ISHIHARA *・Ayako YOSHIMURA *

Industrial Chemical Division,

* Department of Applied 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 安定化 ZrO_2 (YSZ)の薄膜を作成した。YSZ微粒子をアセチルアセトンに懸濁しヨウ素を加え、ゼータ電位を測定し泳動電着を行った。泳動電圧、泳動時間、懸濁液濃度による付着量の測定とグリーン(焼結前のYSZ薄膜)の状態を電子顕微鏡で観察した結果、印加電圧を高くすることによって最大付着量は増大するが、クラックの入らない付着量に限界があることがわかった。泳動電着で作成したYSZの薄膜を雰囲気炉で焼成し表面状態を電子顕微鏡で観察し、YSZの付着量及びグリーンの状態が粒子の成長とYSZ薄膜の均一性に与える影響について明らかにした。

1. はじめに

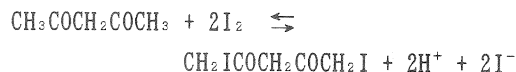
金型、切削工具、歯車及び自動車用部品等の金属材料へのセラミックスコーティング処理は、これらの部品の耐摩耗性や耐食性の向上を目的として行われており、自動車産業をはじめとして広い分野で活用されている。一方セラミックスは薄膜化することにより、各種センサー等の機能性材料としての利用が期待されている。

現在主に使用されている薄膜(膜厚 $<20\mu\text{m}$)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つくるのが可能であるが、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、均一な薄膜の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懸濁すると、懸濁された粒子と溶媒の比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電位差を生じる。この電位差をゼータ電位と言う。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粒子を基板上に付着させる方法である。

水溶媒中での泳動電着法は製膜時に、水の電気分解が進行し水素又は酸素の気泡が基板上に付着する。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はできなかった。この問題を解決するた

め、有機溶媒を用いた懸濁液の使用が望まれていたが、酸化還元電位が大きく、電気分解されにくい有機溶媒中に懸濁しただけでは、フリーなイオン種がないため、泳動法では製膜されない。そこで、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う。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. 実験方法

実験は下記の様に行った。本研究の全体概略図はFig. 1に示すとおりで、まず金属表面への泳動電着条件の検討を行い、最適条件でセラミックスの薄膜グリーンを作成し、その後焼成温度や雰囲気ガスの影響について検討した。

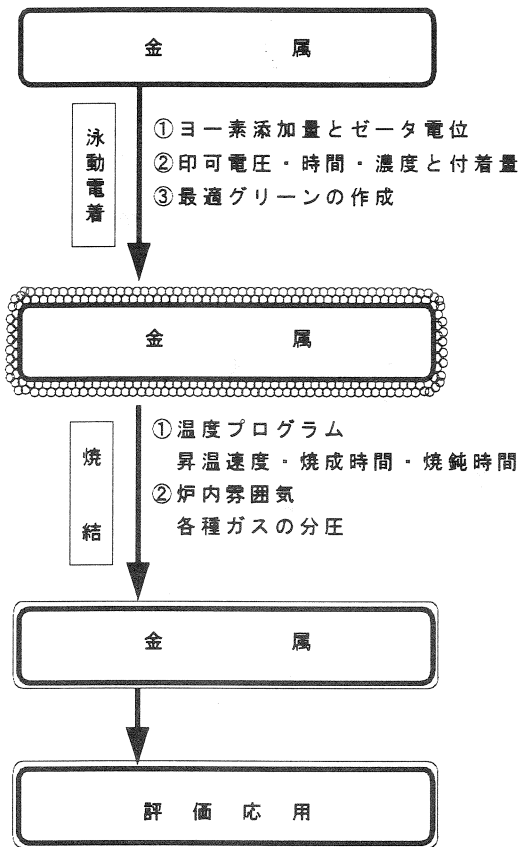


Fig.1 実験概略図

2.1 泳動電着

泳動電着にはFig.2に示す装置を用いた。

YSZ粒子を分散させたアセチルアセトン中に、直径12mm、厚さ1mmのNi円板を白金で釣り下げ、ラセン状のPt線を陽極に、Ni板を陰極にして電圧を加えた。電着終了後の試料は室温で乾燥し電子顕微鏡で観察した。

2.2 ゼータ電位の測定

アセチルアセトンにヨウ素を添加量0~500mg/Lの範囲で加えた溶液にYSZ粉末を加え20分間超音波で分散後25°Cでゼータ電位を測定した。測定には大塚電子製ELS-800を使用した。

2.3 焼結方法の概略

試料の焼結はFig.3に示す装置を用いた。電気炉は円筒形のステンレスチャンパー内にあり、チャンパー内を真空ポンプで真空とした後、電気炉内の雰囲気窒素：水素=18：2に制御した。温度は制御用センサーとW型のモニター用センサー（2個の温度センサー）を使用して正確に制御した。焼結はFig.4のパターンで行った。最高温度保持時間は4又は8時間とした。

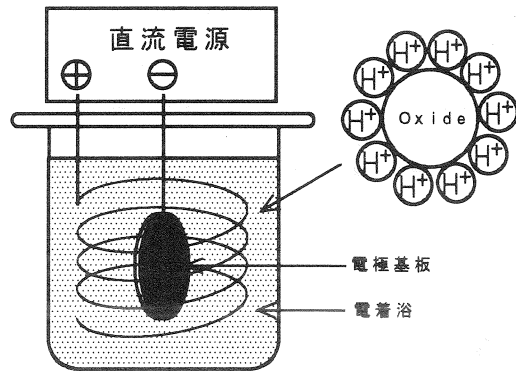


Fig.2 泳動電着装置

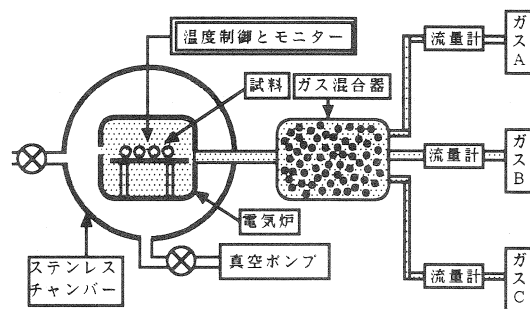


Fig.3 焼結方法

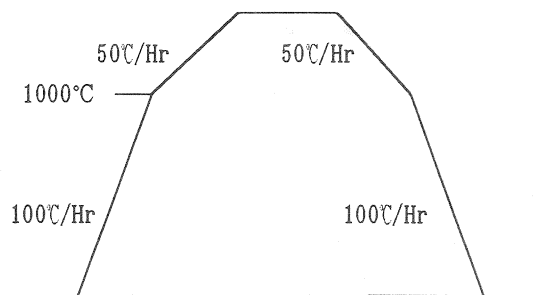


Fig.4 焼結パターン

3. 実験結果

3.1 ヨウ素添加量とゼータ電位

Fig.5にヨウ素添加量を変化させた時のゼータ電位を示した。ゼータ電位はヨウ素添加量10mg/L以上で約40mVで一定となった。

ヨウ素添加量が少ない時ゼータ電位はヨウ素添加後時間経過にともなって低下した。ゼータ電位が35mV以下に低下する時間はFig.6に示す通りであった。ヨウ素添加量250mg/Lでは20時間、500mg/Lでは50時間後にゼータ電位は急激に低下した。これは溶媒中のヨウ素が昇華し、 H^+ が減少したためと考えられる。しかし、500mg/L以上では通常の電着を行う上では支障ないことがわかった。

以上の結果から、以後の実験は500mg/Lで行った。

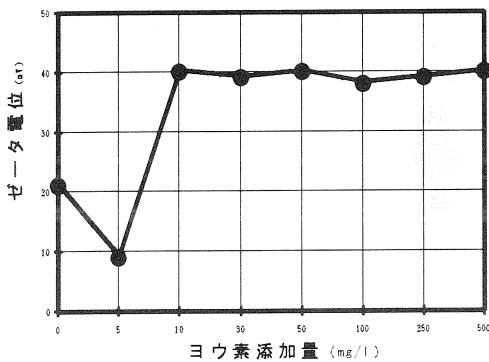


Fig.5 ヨウ素添加量とゼータ電位

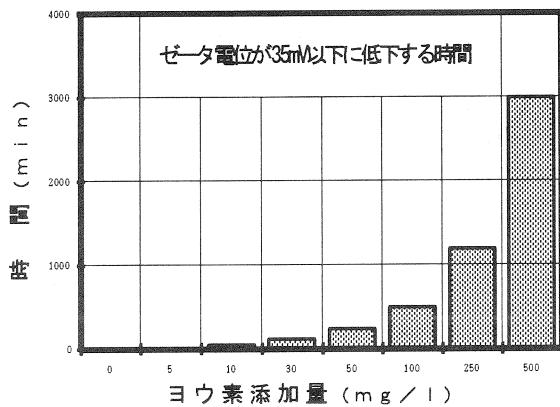


Fig.6 ゼータ電位の時間経過

では通常の電着を行う上では支障ないことがわかった。

以上の結果から、以後の実験は500mg/Lで行った。

3.2 セラミックス泳動電着量条件の決定

泳動電着法での付着量と泳動電着時間、懸濁液濃度との間には、下記に示すような関係があり、 C_i 、 E 、 t によって付着量が変化する。即ち膜厚を容易に制御することが可能である。

$$W \propto C_i \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \xi \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \frac{E}{L} \cdot t$$

W : 電着量

C_i : 懸濁液中のセラミックス濃度

ϵ_0 : 真空中での粒子の誘電率

ϵ_r : 泳動される粒子の比誘電率

ξ : ゼータ電位

η : 粘度

E : 印加電圧

L : 電極間距離

t : 泳動時間

懸濁液濃度と付着量の関係について調べた結果はFig.7に、泳動時間と付着量の関係をFig.8に示した。同一条件ではいずれも付着量は直線的に増加した。

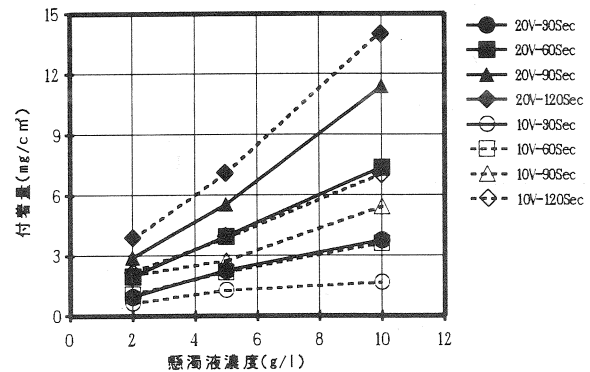


Fig.7 懸濁液濃度と付着量

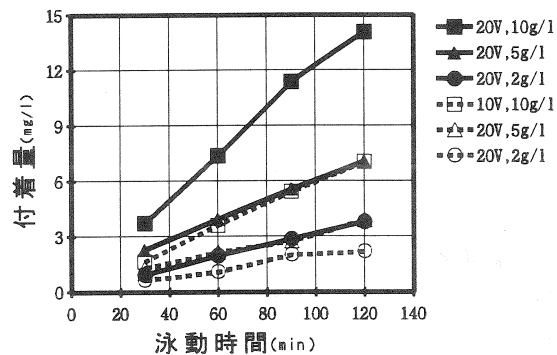


Fig.8 泳動時間と付着量

印加電圧と泳動時間の積が同じ値であれば付着量は同じであり、泳動電圧と懸濁液濃度の積が同じ値の時も付着量は同じであり、実験を行った範囲では付着量は上記の式に従うことがわかった。

懸濁液濃度を大きくすると付着速度が速くなり泳動による正確な膜厚制御が難しくなる事と、懸濁液中の粒子の分散性を良くするために、以後の実験は懸濁液濃度はやや低い1g/Lで行った。

3.3 グリーンの生成

懸濁液濃度を1g/Lで一定にして、印加電圧を変化させ泳動電着を行った。各泳動電圧による印加時間と付着量の関係をFig.9に示す。電圧と泳動時間との関係は直線関係にあり、相関式と一致している。

グリーンを電子顕微鏡で観察した結果、各印加電圧で印可時間をを変化させ、付着量を増大させていくと均一であったグリーンにクラックが発生する限界があること

が確認された。

10Vでは5mg/cm²、30Vでは8mg/cm²、50Vでは5mg/cm²まではクラックが発生しなかったが、付着量がそれ以上ではFig.10~13に示す通りクラックの存在が確認された。グリーン作成時にクラックが発生すれば、均一な薄膜の生成は期待できない。

20Vでは480秒で7.8 mg/cm²、30Vでは360秒で8.0 mg/cm²とほぼ同じ電着量を得ることができたが、高い電圧

で泳動電着を行った方がグリーンの密度が高くなると思われるので以後の印加電圧は30Vを採用した。

Fig.12及びFig.13の写真は凝集体を除去した懸濁液で泳動した結果であるが、凝集体を含んだ懸濁液でもクラックの発生しない付着量の限界は同じであった。

印加電圧とクラックの発生する付着量の限界との関係はFig.14に示す通りであった。

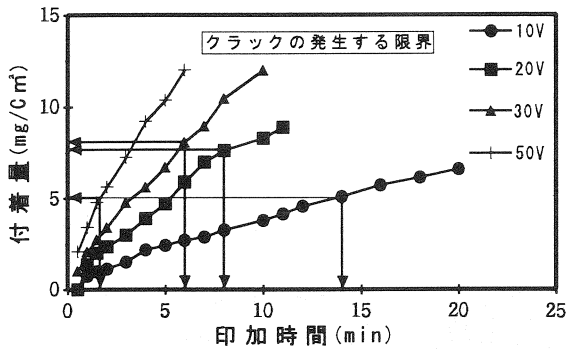


Fig.9 印加時間と付着量

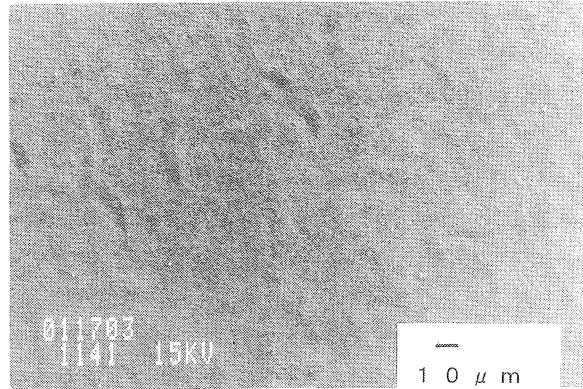


Fig.12 グリーンの表面

印加電圧30V - 泳動時間330秒
付着量7.3mg/cm²

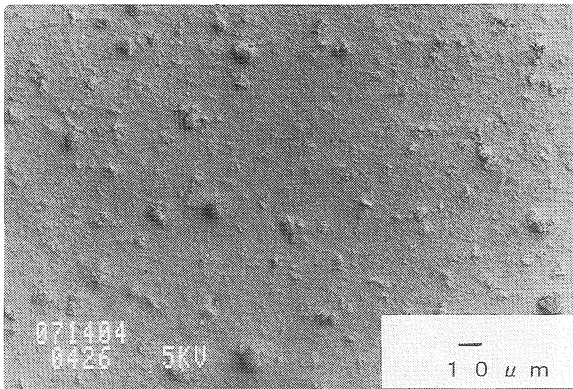


Fig.10 グリーンの表面

印加電圧50V - 泳動時間90秒
付着量4.5mg/cm²

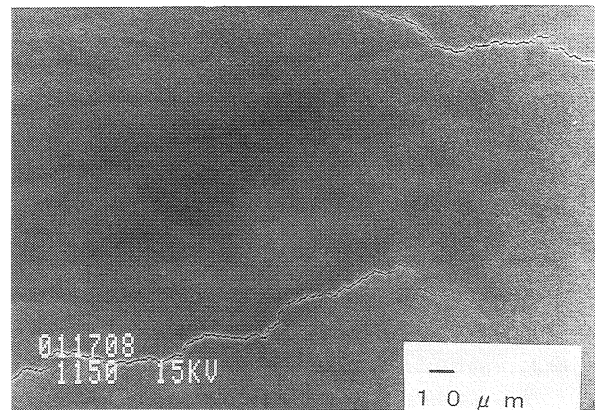


Fig.13 グリーンの表面

印加電圧30V - 泳動時間400秒
付着量9.0mg/cm²

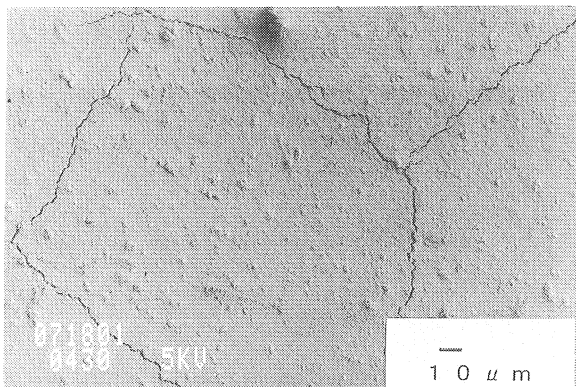
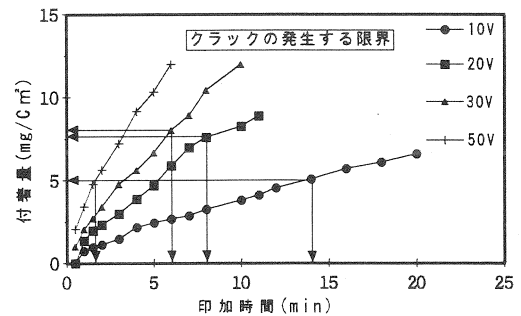


Fig.11 グリーンの表面

印加電圧50V - 泳動時間120秒
付着量5.5mg/cm²



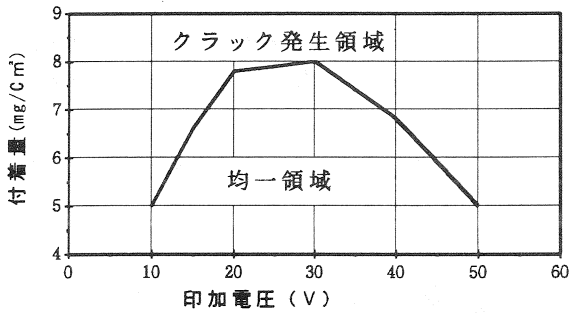


Fig. 14 印加電圧と限界付着量

3.4 グリーンの焼成

前節までの実験でクラックの入らないグリーンの作成条件がわかった。そこで次の条件で作成したグリーンを2・3の方法で焼結を行い、その表面の様子を電子顕微鏡で観察を行った。付着量の少ない試料を高温(1400°C)で焼成すると、Fig. 15に示す様に焼結粒子間に大きな空隙ができNi基板が表面に現れ均一な薄膜は生成しなかった。付着量の多い試料について、焼成温度1370~1430°Cで

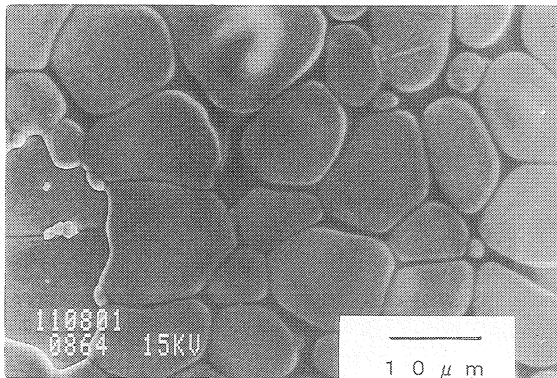


Fig. 15 付着量が少なく1400°Cで焼結した表面

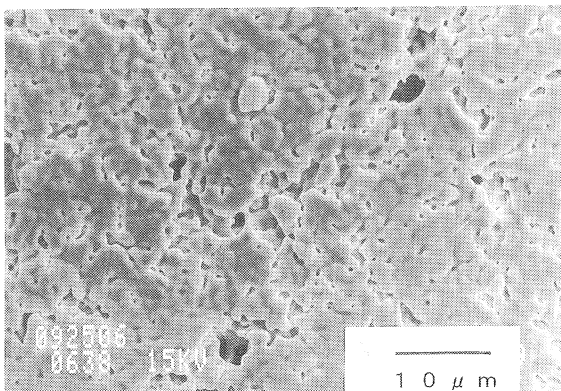


Fig. 16 付着量が多く1430°Cで焼結した表面

行ったが、グリーン密度が均一でないため焼結粒子間に空隙ができ均一な薄膜は生成しなかった。(Fig. 16)

YSZの一次粒子の大きさは0.3μmであったが、超音波だけで分散懸濁し、泳動電着したグリーンの表面はFig. 17に示す様に最大で10μm程度の凝集体が付着していた。このグリーンを焼結した結果をよく見るとFig. 18に示す通り、凝集体のすぐ隣にクラックが発生していることがわかる。このことより泳動電着に用いる懸濁液中にYSZの凝集体が存在すると、かなり大きい粒子まで泳動され、それが焼結時のクラックの発生の原因となることがわかった。

3.5 遠心分離法を用いた凝集体の分離効果

前述した様に本実験で用いたYSZの一次粒子径は0.3μ

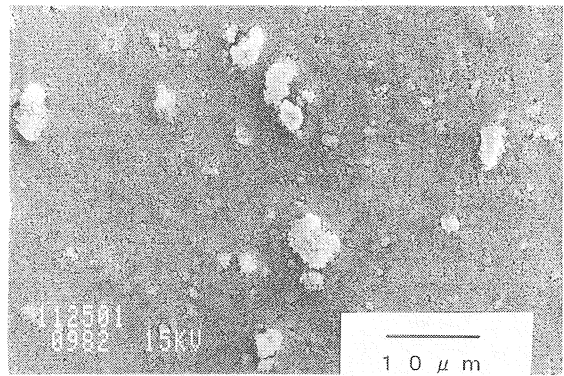


Fig. 17 グリーンの表面

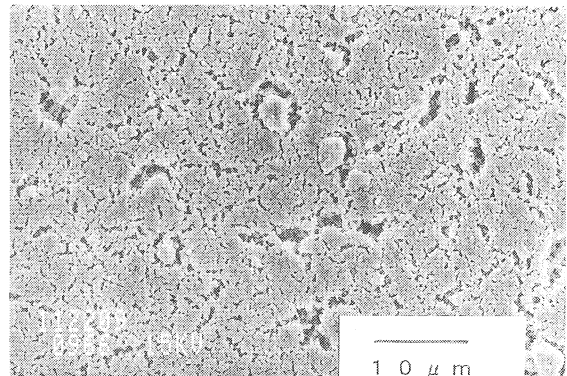


Fig. 18 焼結後の表面写真

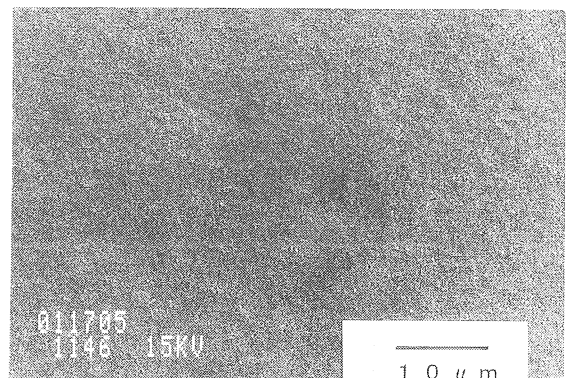


Fig. 19 凝集体を除去したグリーンの表面

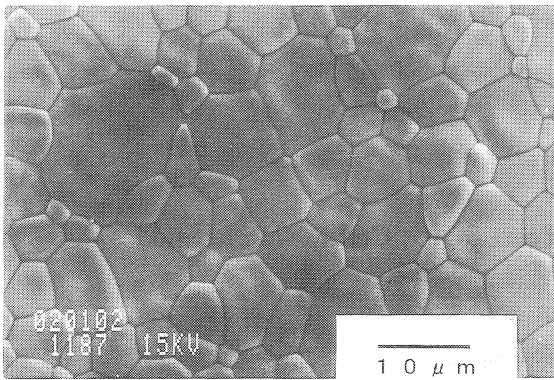


Fig.20 凝集体を除去し焼結した表面

mである。これをアセチルアセトン中で超音波を用いて20分間分散した液を泳動電着し、焼結したものに直径10 μ mほどの突起物が見られたので、遠心法を用いて凝集体の除去を試みた。

超音波で分散後3000rpm, 2min遠心分離を行なった。この懸濁液は直径1 μ mより大きい凝集体が除去された。この懸濁液で泳動電着をしたグリーン表面はFig.19に示す通りで均一であった。これを焼結した結果はFig.20に示す通り、空隙が見られず均一な薄膜が作成できた。

これを30 $^{\circ}$ C/minで昇温し、600 \sim 900 $^{\circ}$ Cの間で10回繰り返し昇降温させたが、剥離することもなく表面形状には全く変化が見られなかった。このことからNi基板と電着したYSZ膜はよく密着していることがわかった。

4. まとめ

本研究により、Ni金属上にYSZ粉末を泳動電着し、焼成する事により密着度の高い緻密な5 \sim 20 μ m程度の薄膜が合成できた。得られた知見は以下の通りである。

- (1)アセチルアセトンに対するゼータ電位は、ヨウ素の添加が10mg/l以上では一定となるが、添加が少ないと短時間で低下する。ヨウ素濃度500mg/L以上では少なくとも50時間は変化しない。
- (2)泳動電着法によるYSZ粉体の付着量は他の条件を一定にした時、懸濁液濃度、印加電圧、泳動時間に対してほぼ直線的に増大した。付着量の少ない時、グリーンは均一でクラックは認められなかった。付着量が増大するとクラックが生じ始める限界値があり、この値は印加電圧により異なった。
- (3)焼結はグリーンの状態によって大きな影響を受けた。付着量が少ない場合は低温(1370 $^{\circ}$ C)でも焼結し、均一な5 \sim 8 μ m程度の薄膜が生成するが、付着量が多い場合は、本研究で採用した焼成パターンでは焼結が十分進行せず、YSZ粒子間に空隙ができ均一な薄膜の焼結得られなかった。

- (4)均一なグリーン作成のため、遠心法によって凝集体を除去する必要がある。
- (5)600 \sim 900 $^{\circ}$ Cの間を30 $^{\circ}$ C/minの昇温速度で、10回繰り返し昇降温させたが剥離も見られず、Ni基板とYSZ薄膜の界面の密着度は良かった。