

(4) 泳動電着法による金属面のセラミックス処理に関する研究(第1報)

工業化学部 佐藤 竜

要旨

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、加工された金属の表面にセラミックス機能を付加した材料で、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、機能性材料では薄膜化による性能の向上が期待される。

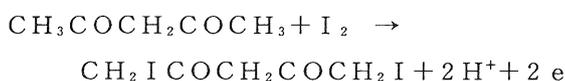
現在主に使用されている薄膜(薄膜 $<20\mu\text{m}$)コーティング法はPVD(物理蒸着)やCVD(化学蒸着)法等がある。PVD法やCVD法によるコーティングは均一でしかも高品質な薄膜をつくることが可能であるが、これらの方法は高価な装置を必要とするため、中小企業では導入が困難である。このため、高価な装置を必要とせず、しかも均一な薄膜の得られる方法の開発が重要な課題となっている。

1. 緒言

本研究は電気メッキの一種である泳動電着法を用いて金属表面にセラミックスの薄膜処理に関する研究を行った。

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(ゼータ電位とは粒子と溶媒との比誘電率の差である)。誘電電着法とはゼータ電位を利用して直流電圧を印可し、懸濁液中のコロイド粒子(セラミックス)を基板上に付着させる方法である。

水を溶媒とした泳電電着法は製膜時に、水の電気分解が行進し水素又は酸素の気泡が基板上に付着する。こ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い。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る。しかし、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、泳電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、プロトンを遊離させ、酸化物(セラミックス粉末等)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。有機溶媒にアセチルアセトンを使用した場合、次の反応がおこる。

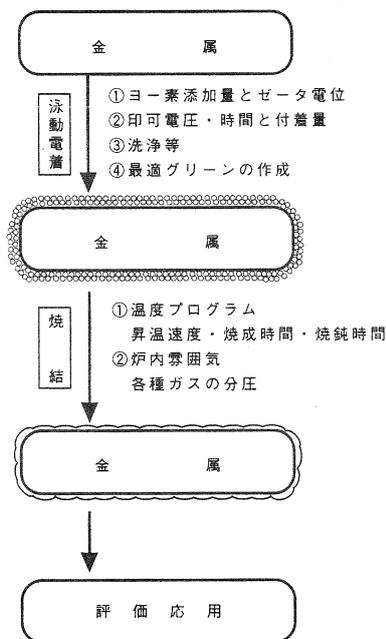


アセチルアセトンはヨウ素との反応で H^+ が発生し、これが粉末に付加する。セラミックス粉末の懸濁液では、溶媒に対し粉末は相対的にプラスに荷電し泳動電着が可能となる。

泳動電着法にわってセラミックスのコーティングを行い、若干の知見を得たので報告する。

2. 実験方法

実験操作のフロー図は下記の通りで行う。(図-1)

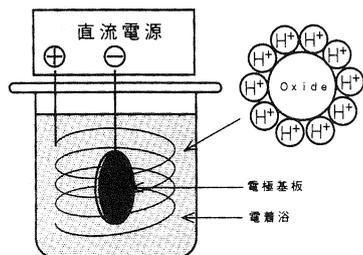


金属表面に泳動電着法でセラミックスの薄膜グリーンを作成する条件を検討する。

その後電気炉で、温度やガスの雰囲気を検討し、セラミックス薄膜を生成させ、表面・界面等の評価を行った。

図-1

泳動電着法の実験概略図は図-2通りで行った。



セラミックス (Oxide) に、アセチルアセトンとヨウ素の反応で発生した、プロトン H^+ が付着し電極基板にセラミックスが付着する。

電気泳動法理論

図-2

1) 金属とセラミックスの選定

焼成条件(融点と焼結温度)・製品の安定性(熱膨張率)等を検討した結果金属基板はニッケル(Ni・Φ12mm厚さ0.5mm)、セラミックスは安定化ジルコン(YSZ-8Y以下YSZと言う)を用いた。

表-1 ニッケルとYSZの比較

	ニッケル	YSZ
比重	8.845	5.90
融点(焼結)温度	1455℃	1400℃付近
熱膨張(室温~500℃)	$1.51 \times 10^{-5}/^{\circ}C$	$1.01 \times 10^{-5}/^{\circ}C$
(室温~1000℃)	$1.68 \times 10^{-5}/^{\circ}C$	$1.68 \times 10^{-5}/^{\circ}C$

溶媒にはアセチルアセトン用い付着状態について検討した。

2) YSZのゼータ電位の測定

アセチルアセトンにヨウ素を添加量0~500mg/lの範囲でYSZ加え、20分間超音波で分散後ゼータ電位を調べた。

3) 基板へのYSZの付着量の測定。

溶媒とYSZの濃度2~10g/l、印可電圧 $5 \cdot 10 \cdot 20V$ ・印可時間30・60・90・120SECによる各付着量の測定を行った。

4) 一部の付着基板について管状炉1370~1400℃で水素20%チッソ80%雰囲気で焼結し表面及び断面のSEM観察を行った。

3. 実験結果及び考察

1) YSZのゼータ電位

測定条件:ゼータ電位測定装置 ELS-800(有機溶媒セル使用)
 測定温度 25℃
 粘度 0.60c p
 誘電率 25.70

YSZのゼータ電位とヨウ素添加量の関係は下記の通りであった(表-1)。測定時のYSZの濃度は約5mg/lで行った。

表-1 ヨウ素添加量とゼータ電位の関係

ヨウ比添加量 (mg/l)	ゼータ電位 (mV)		
	平均値	最高値	最低値
0	21	25	17
5	9	12	6
10	40	43	37
30	39	42	36
50	40	42	38
100	38	39	37
250	39	40	38
500	40	41	39

ゼータ電位はヨウ素添加量10mg/l以上で約40mVに一定となった。

また、ヨウ素添加量が少ないとゼータ電位は時間経過によって低下する。平均ゼータ電位が35mV以下に添加する時間は図-3に示すとおりであった。

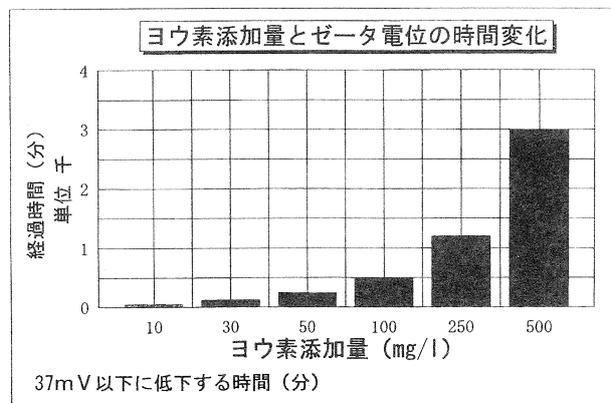


図-3

ヨウ素添加量250mg/lでは1200分・500mg/lでは3000分後でゼータ電位は急激に低下した。このことは、溶媒中のヨウ素が昇華し H^+ の減少が考えられる。

2) YSZの付着量

図-2の装置を作成し、溶媒にアセチルアセトンを用い、ヨウ素添加量を500mg/lの条件で行った。

分散は超音波を20分かけた後、20分静置し泳動電着を行った。泳動終了時は印可電圧を掛けたまま所定の時間後引き上げた。

①泳動時間と付着量の関係は図-4の通りであった。

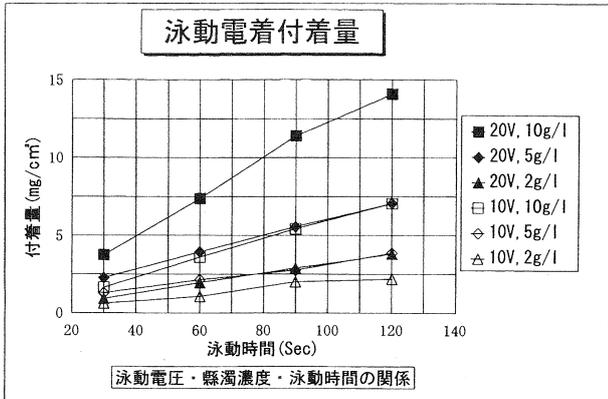


図-4

付着量は泳動時間に対して直線的に増加する。印可電圧・泳動時間・懸濁濃度にはほぼ比例して付着した。

② YSZ懸濁濃度と付着量の関係

実験条件別の淵薬液付着量の結果は図-5の通りであった。

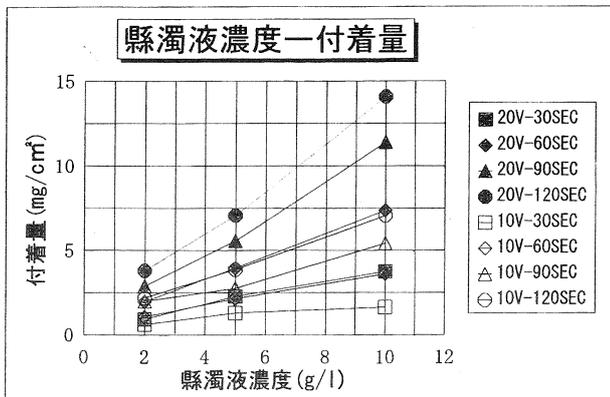


図-5

懸濁濃度が濃くなるほど付着量は増加する。印可電圧・泳動時間によっても増加する。この結果から印可電圧と泳動時間の条件での最適付着量の懸濁液濃度が分かる。

③ 泳動時間と付着量の関係

付着量を印可電圧で割り、印可電圧1V当たりの付着量を各実験条件ごとに泳動時間で表したのが図-6の通りである。

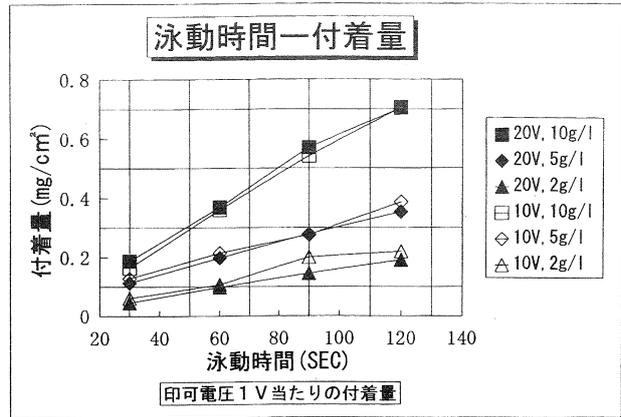


図-6

泳動時間によって付着量は直線的に増加する。この結果、懸濁液濃度が同じであれば付着量は同一直線となった。

3) グリーンの状態と焼結状態

各種条件で泳動電着で作成した薄膜の、一部をSEMで観察した、グリーンが均一でなければ、均一な焼結薄膜の作成は不可能である。焼結は1370~1390℃で窒素ガス90%水素ガス10%の雰囲気中で昇温速度50℃/分・焼結時間4時間で行った。

①ニッケル基板の表面

ニッケル基板の表面の状態は下記のとおりであった。

(写真-1)

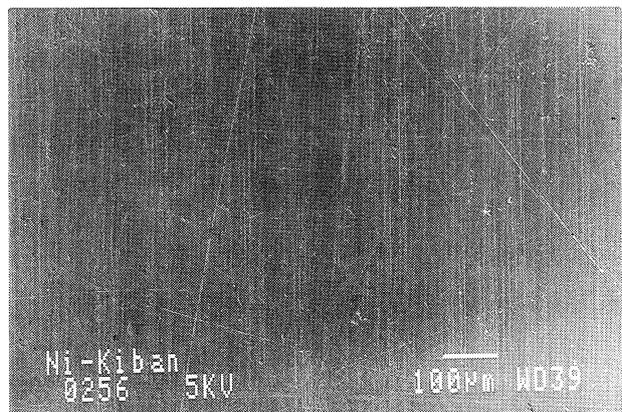


写真-1

ニッケル基板の表面には幅10µm程度の長い傷がある

ことが分かった、この基板を使用して実験を行った。

②グリーンと焼結状態

各種泳動付着実験でグリーン及び焼結後の形状観察の結果、付着量が多くなるほどクラックの発生が多くなることが分かった。グリーンは形状は大別すると2通りになる事が分かった。

イ. 均一に付着している部分と、凝集して付着したと思われる固まりが認められた。その大きさは数 \sim 10 μ m程度であった。(写真-2)

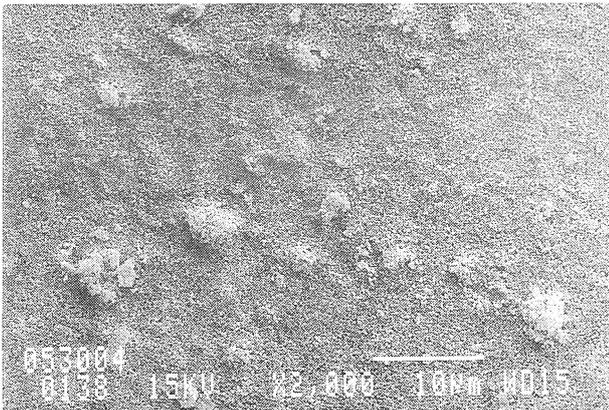


写真-2

上記グリーンは焼結体のSEM写真(写真-3)

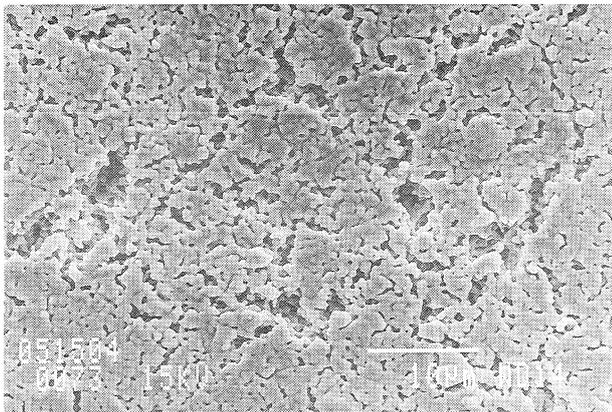


写真-3

焼結体は凝集体から発生したと思われる、クラックが観察される。全体に焼結が不十分であった。

ロ. イの凝集体を除くためアセチルアセトンで沈降分離を行った。(アセチルアセトン200mlにYSZ 2.5gを加え超音波分散を行い、200mlメスシリンダーで24時間静置後、上澄み液160mlを使用・YSZ懸濁液濃度は

10.1g/l) ヨウ素濃度を50mg/l添加し30分超音波で分散し、20分静置後20V・120ses泳動電着を行った。

付着量は6.44mg/cm²であった。

表面は平滑で均一であるが、数 μ m程度で山と谷状にウェーブがありで付着量に変化が認められた。(写真-4)

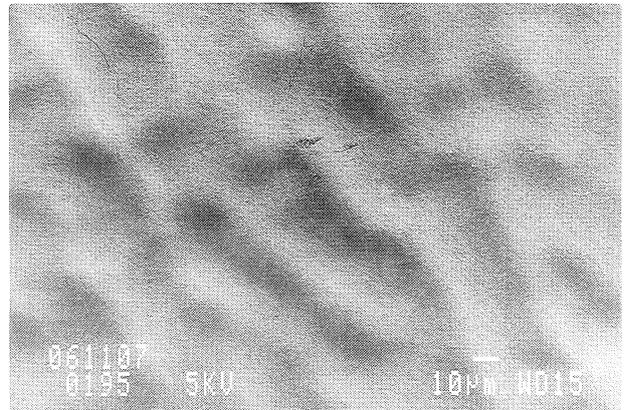


写真-4

谷の部分に小さなクラックが認められる箇所がある。

上記グリーンは焼結体のSEM写真(写真-5)

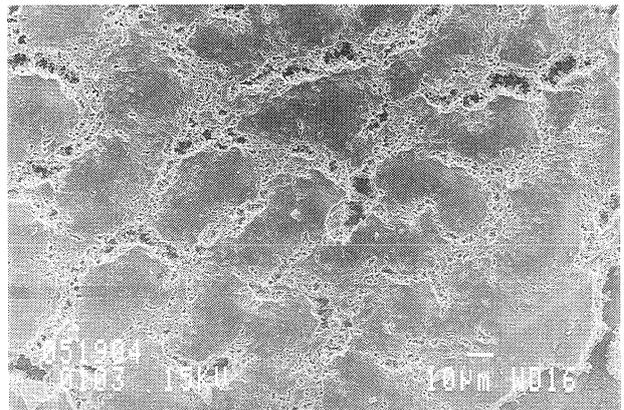


写真-5

グリーンでの谷の部分にクラックが生じ、山の部分は完全に焼結していた。

ハ. YSZ粒子径が0.4 μ m以下になるようにアセチルアセトンとヨウ素溶媒で沈降分離した、懸濁液濃度4.5g/l・印可電圧20V・泳動時間120SECで泳動電着を行い、グリーンは状態と焼結状態を観察した。付着量は8.20mg/cm²であった。グリーン表面の状態は下記の通りであった。(写真-6、7)

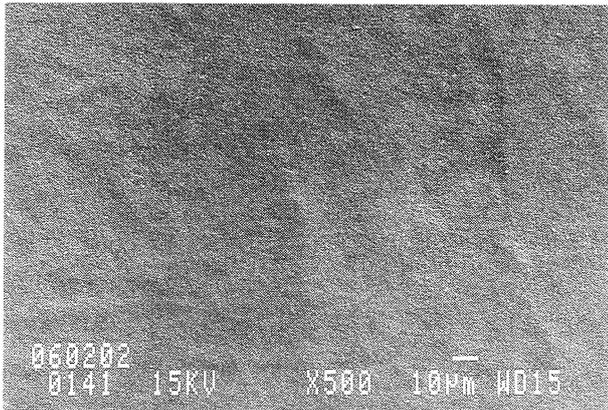


写真-6

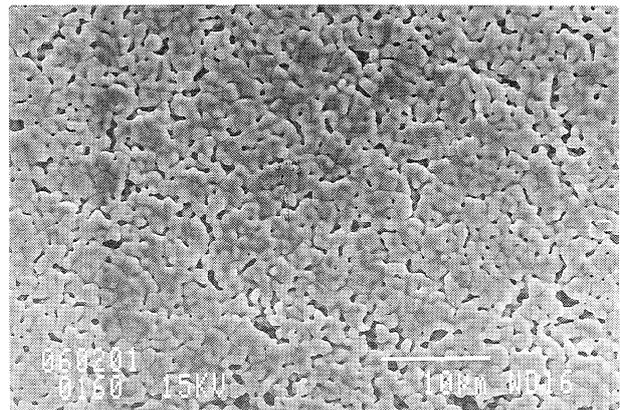


写真-9

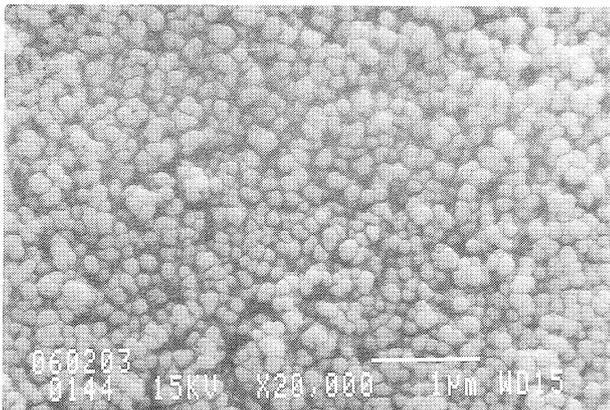


写真-7

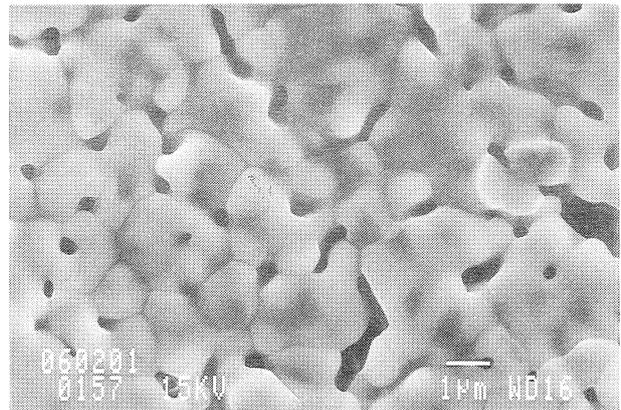


写真-10

この結果から表面に大きな凸凹が見られるが、全体として均一な膜が形成されている。焼結した表面形状は写真-8・9・10の通りであった。

写真-8は基板の中央付近の形状で、拡大したものが写真-9である。焼結は進行しているが、完全ではない。写真-10は基板の中心部分から5mm程度離れた外周の状態であり完全に焼結が行われている。

焼結体の断面の形状 (写真-11)

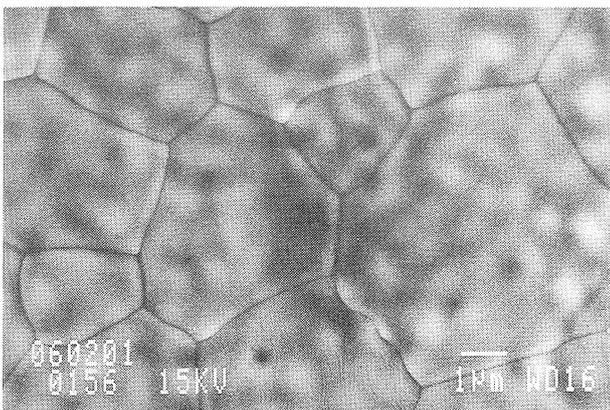


写真-8

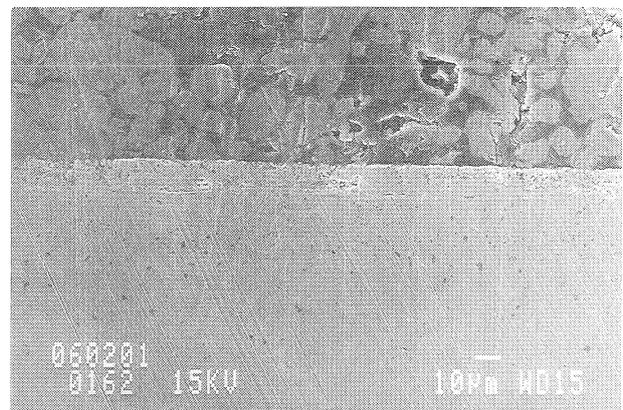


写真-11

写真-11で分かるように均一な厚さでコーティングされた。しかし境界部分で完全に密着されてない箇所がある。これは、ニッケル基板のキズの大きさに相当することから、基板にある大きく深い部分である。

写真-12は完全に密着した部分を拡大した。

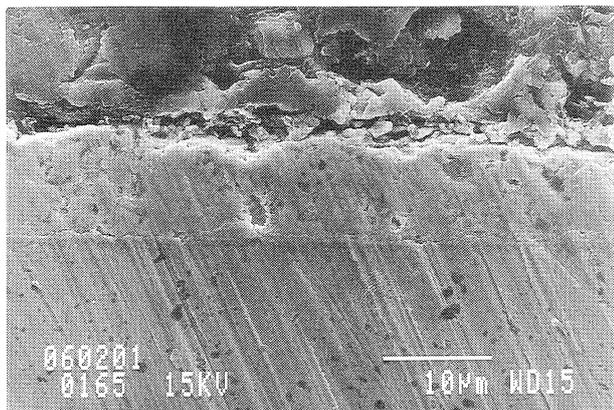


写真-12

4. まとめ

①均一なグリーンができなければ、均一な焼結薄膜の作成は不可能である。

②写真-2のグリーン凝集体を無くすためには、水簸で凝集体を分離することも可能であるが、分散条件を検討しなければならない。

③グリーン形状で写真-4と6では全く異なっている。同様な実験を繰り返しても、関連は分からず、どちらかのグリーンとなった。これは分散や泳動電着後の乾燥条件によるものと考えられるので分散・乾燥等について検討をしなければならない。

④均一なグリーンにおいても同一焼成条件で焼結表面で完全に焼結している部分と、焼結部分が不十分な部分がある。焼結昇温温度・時間やグリーンへのデンシティーが高く、一定な電着法を検討が必要である。

⑤焼結断面の写真から均一コーティングできることは分かったが、基板の表面の大きなキズに対応する方法を検討しなければならない。

本研究に対してご指導頂いた、大分大学工学部、滝田教授・石原助教授に謝辞を表し、また研究を手伝って頂いた学生の吉村綾子さんに感謝します。