

## 泳動電着法による金属面のセラミックス処理 (第2報)

佐藤 壱・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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>安定ZrO<sub>2</sub>(YSZ-8Y)の薄膜を作成した。YSZ-8Y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。平成7年度の研究では泳動電圧、泳動時間、懸濁液濃度による付着量の測定とグリーン(焼成前のYSZ-8Y)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。

8年度は各種焼成条件で作成したYSZ-8Y薄膜の表面状態を電子顕微鏡で観察し、焼成条件が粒子の成長とYSZ-8Y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<20μm)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く、電気分解されにくいと、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<sup>+</sup>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<sup>+</sup>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. 実験方法

本研究は、まず金属表面への泳動電着条件の検討を行い<sup>(1)</sup>、最適条件でセラミックスの薄膜グリーンを作成し、その後焼成の温度、時間による影響について検討した

## 2.1 泳動電着

泳動電着用懸濁液は、アセチルアセトン中にYSZ-8Y粒子1g/1、ヨウ素0.5g/1加え超音波で分散させた。

直径12mm, 厚さ1mmのNi円板を陰極とし, ラセン状のPt線を陽極に, 電圧を加えた<sup>(1)</sup>. 電着終了後の試料は室温で乾燥後, 付着量を測定し電子顕微鏡で観察した.

## 2.2 焼成方法

焼成方法は電気炉内の雰囲気窒素:水素=9:1に制御した. 焼成温度はW型のモニター用センサーを使用して正確に制御した<sup>(1)</sup>. 焼成パターンはFig-1の通りで行った.

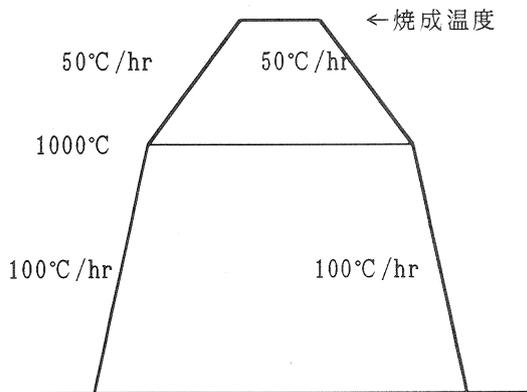


Fig-1 焼成パターン

## 3. 実験結果

### 3.1 焼結状態に及ぼす焼成時間の影響

YSZ-8Y懸濁液を900G, 3分間遠心分離機で分離を行い, 1μm以上の凝集体を除去した懸濁液を用いて, 印可電圧30V, 2分間泳動電着させた試料を1430°Cで焼成した結果がFig-2,3,4である. 焼成時間とは1430°Cに到達した後の同温度での保持時間を示している. 焼成時間1, 2時間のは粒界に空隙が存在していることがわかった. また1時間焼成したものは焼成時に泡がはじけた様な穴が見えた. 2時間焼成したものはこの穴がかなりうまっており, 穴の数がかなり少なくなっていることがわかった. 焼成時間4時間のものは粒の界面に空隙は見られない. また気泡がはじけた穴もほとんどが埋まっている. 以上の結果より, この泳動電着の場合, 1430°Cでは1~2時間では不足で4時間程度が最も適していることがわかった.

Fig-5,6に1380°Cで3時間及び8時間焼成したものを示した. 1380°Cの焼成では, 3時間のものは粒界に空隙が存在するのに対し, 8時間焼成のものには全く見られない. Fig-4の1430°C, 4時間焼成のものと比較して1380°C, 8時間焼成のものの方がきれいな緻密薄膜が生成していることがわかる.

Fig-7,8に1370°Cでの焼成結果を示した. 1370°Cでは3時間, 16時間焼成ともに焼結が充分ではない.

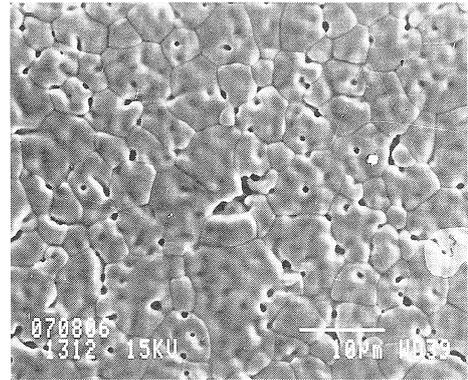


Fig-2 1430°C焼成時間1時間

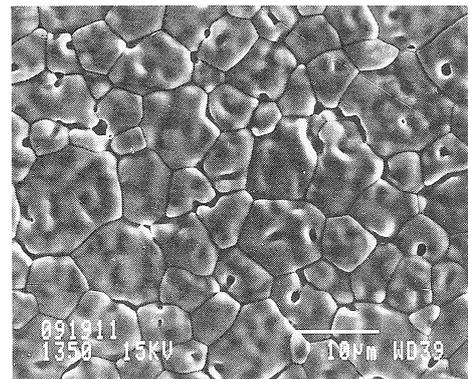


Fig-3 1430°C焼成時間2時間

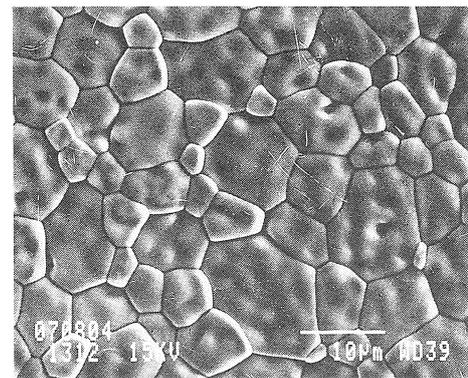


Fig-4 1430°C焼成時間4時間

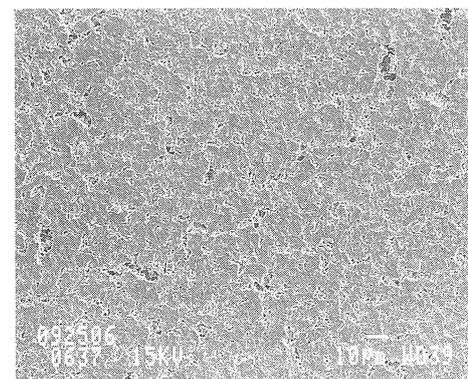


Fig-5 1380°C焼成時間3時間

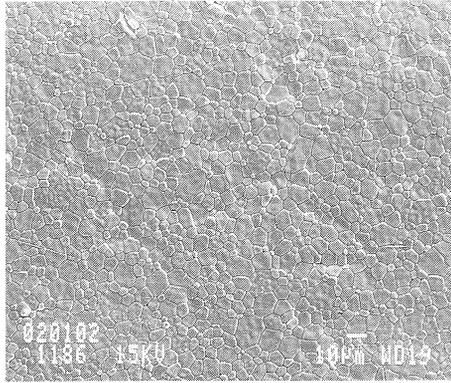


Fig-6 1380°C焼成時間8時間

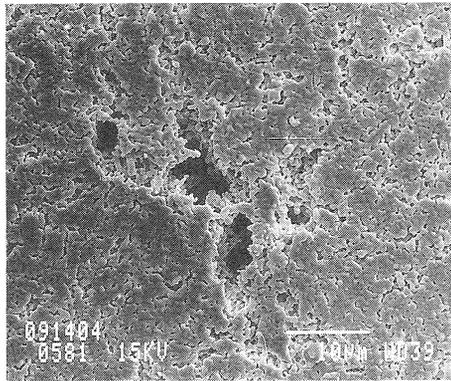


Fig-7 1370°C焼成時間3時間

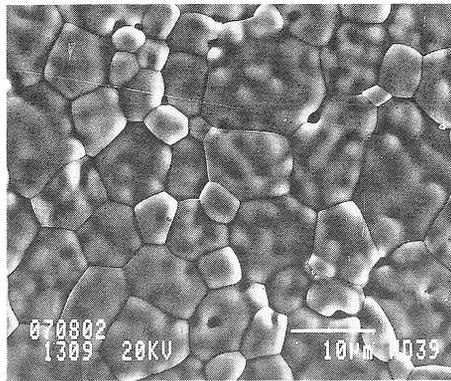


Fig-8 1370°C焼成時間16時間

以上の結果より、1380°C 8時間程度の焼成が最も好ましいことがわかった。

### 3.2 昇温速度の影響

焼結時の昇温速度は生産性を支配する。そこで焼結に影響を与えないと思われる1000°C以下の部分について、昇温速度の影響について調べた。

Fig-9は1000°C以下を500°C/時で昇温した時の結果である。粒と粒の間に大きな空隙が見られる。

一方Fig-10の1000°C以下を100°C/時で昇温した場合には、きれいな焼結膜が合成されている。1000°C以上の焼成プロセスはどちらの場合も同一であるの

で、500°C/時では室温から1000°Cまでの昇温過程で二次粒子の凝集が進行したと思われる。焼結時間の短縮のためにはさらに昇温速度について詳細に検討する必要がある。

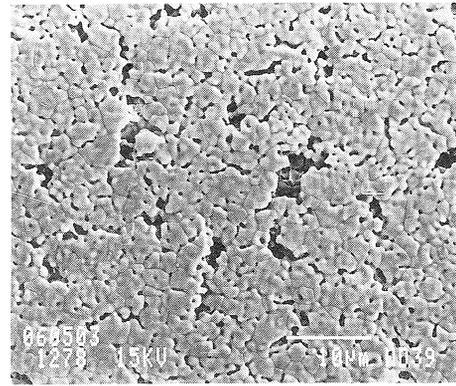


Fig-9 昇温速度500°C/時

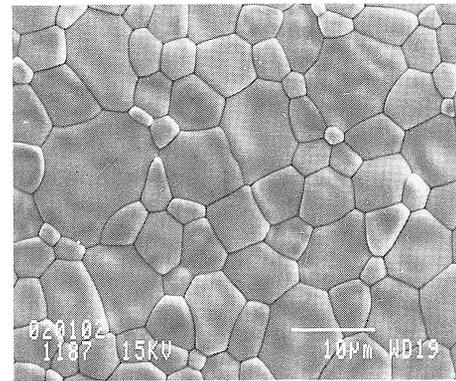


Fig-10 昇温速度100°C/時

### 3.3 泳動電着における印可電圧の焼結状態に与える影響

結果はFig-11,12,13,14に示す。泳動電着時の印可電圧を30Vから100Vまで変化させ調整した

試料を、1430°Cで1時間焼成した時の焼成膜の様子を示した。3.1で述べたように1430°Cでも焼成時間が1時間と短いと気泡がはじけた様な穴が見られる。これを除外した粒界部分を注目すると、30Vから70Vまではほとんど変化が見られず、100Vのものは粒界が他のものよりフラットになっている様に見える。

泳動電着時の印可電圧がグリーン密度に与える影響については引き続き検討する予定である。その結果を考慮し、さらに4時間程度に焼結時間を延ばした時の焼結膜について検討したい。

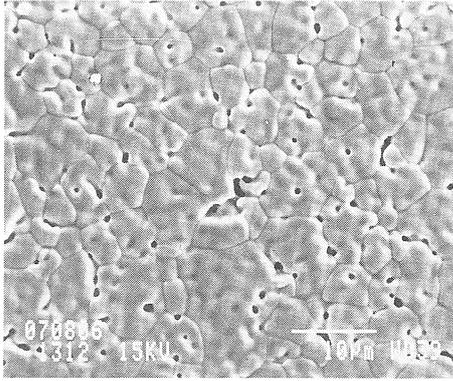


Fig-11 印可電圧30V

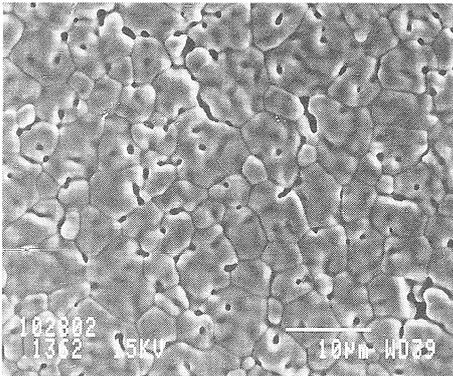


Fig-12 印可電圧50V

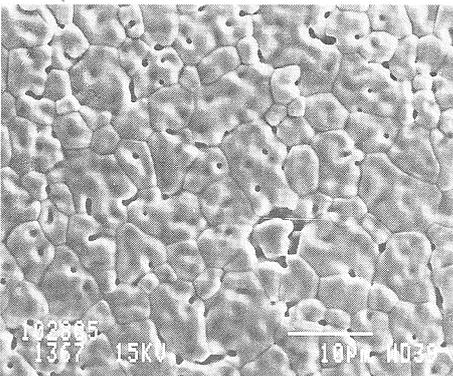


Fig-13 印可電圧70V

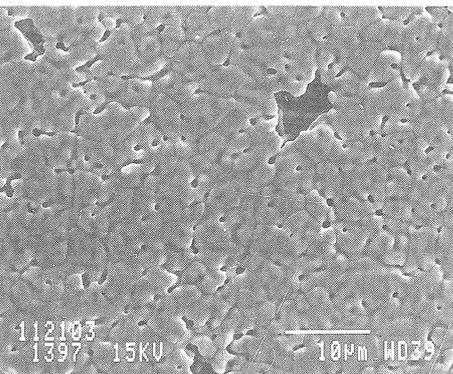


Fig-14 印可電圧100V

#### 4. まとめ

本研究より、焼結についての知見は以下の通りである。

(1) 1430℃では1~2時間では不足で4時間程度が最も適していることがわかった。

(2) 1380℃の焼成では、8時間焼成のものが最も適していることがわかった。

(3) 1370℃の焼成では、16時間焼成しても焼成は充分でないことがわかった。

(4) 生産性を支配する昇温速度については、1000℃までの昇温速度は500℃/時より100℃/時の方がきれいな薄膜が合成された。

(5) グリーン作成時の印可電圧については70V以下に比べ100Vではフラットになった。

(6) 泳動電着時の印可電圧がグリーンの密度に与える影響や可能な限り低温での焼結方法の検討が必要である。

文献

(1) 大分県産業科学技術センター平成7年度研究報