

平成21年 4月30日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19760505
 研究課題名（和文） 水系スラリーを用いたクロスフローEPDによる環境低
 負荷型セラミックスコーティング
 研究課題名（英文） Eco-friendly ceramic coating by cross-flow EPD in aqueous slurries

研究代表者
 森 隆昌（MORI TAKAMASA）
 名古屋大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号：20345929

研究成果の概要：

水系スラリーを用いた電気泳動成形により金属表面にセラミックス微粒子をコーティングするプロセスを開発した。スラリーを循環させながら電気泳動を行うことで、粒子の分散状態を保持すること、及び密着性の弱い粒子をコーティング面から排除することを可能とし、これまでよりも密着性の強い、比較的均質なセラミックスコーティング膜を水系スラリーから作製することができた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,300,000	0	1,300,000
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
総計	3,200,000	570,000	3,770,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：溶射・コーティング、電気泳動成形

1. 研究開始当初の背景

(1) 金属メッキで使用される重金属類は環境負荷への懸念から規制の対象になっている物質もあり、その代替技術としてセラミックスコーティングが注目されている

(2) 現在のセラミックスコーティングの中心技術は溶射であるが、設備が大型であることやコストがかかることが問題となっている。

(3) そこで、新たなセラミックスコーティ

ング技術としてEPDが盛んに研究されるようになってきた。特に近年では環境への配慮からこれまでの有機系スラリーを用いたEPDから水系スラリーを用いたEPDへの移行が考えられている。

(4) しかし、水系スラリーを用いたEPDでは、水の電気分解によるコーティングの阻害や、乾燥時に強い毛管力が作用することによる膜の割れ、剥がれが問題となっている。

2. 研究の目的

背景の項で述べたような膜の割れ、剥がれといった水系スラリーを用いたEPDの課題を克服し、これまでよりも均質・緻密で密着性の強いセラミックスコーティング膜を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) クロスフローEPD装置を試作し以下(2)～(5)の項目をパラメータとして、均質で密着性の良い膜が得られる条件を明らかにする。実験試料としては基材には鉄板を、対向電極には炭素板を用いた。コーティングするスラリーはシリカ微粒子をポリエチレンイミンを添加した蒸留水中で分散させて作製した。試作したクロスフローEPD装置の概略を図1に示す。

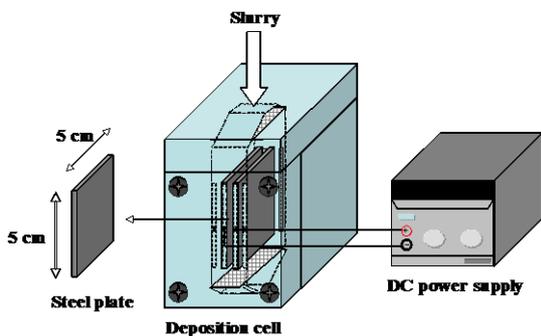


図1 クロスフローEPD装置の概略

(2) スラリー流速を $0\text{--}20\text{cm}^3/\text{s}$ と変化させてコーティング実験を行った。膜の密着性に及ぼすスラリー流速の影響を定量的に評価するために、異なる流速で作製したシリカコーティング膜をタッピングし、タッピング前後の膜の重量減少を測定した。また膜の顕微鏡観察を行った。

(3) 電界強度を $1.5\text{--}6.0\text{V}/\text{cm}$ と変化させてコーティング実験を行った。電極間距離は 1cm で一定として印可する電圧を変化させることで電界強度を制御した。各電圧においてスラリー流速を変化させて、各電圧でのスラリー流速依存性を検討した。

(4) コーティング時間を $30\text{s}\text{--}30\text{min}$ と変化させてコーティング実験を行った。得られた膜の評価を行うとともに、コーティング時の層内のスラリーの様子を観察した。

(5) 添加剤の種類、添加量を変化させてコーティング実験を行い、コーティングに最適なスラリー調製条件を検討した。水中でのシリカ粒子の分散状態を制御するために、カチオン生界面活性剤であるポリエチレンイミンを添加した。加えるポリエチレンイミンの添加量及び分子量を変化させて実験を行った。シリカ微粒子の密着性を向上させるため

にポリビニルアルコールを添加量を変化させて添加しその効果を確認した。また同じくシリカ微粒子の密着性を改善するためにフリット粒子を添加した。フリット粒子は融点が比較的低いため、基板にダメージを与えるような高温での熱処理が必要ではなく、比較的低い温度 (550°C 程度) で溶融し、セラミックス微粒子と基盤の間に入って密着性向上が期待できる。

4. 研究成果

(1) 図2にPEI添加量を変化させてスラリーを調製しEPDを行った場合の、各電極への粒子付着重量の変化を示す。PEIを添加しなかった場合(図中の添加量 0mg に相当)は、シリカ粒子がマイナスに帯電しているため、陽極に粒子が堆積し、陰極には堆積しなかった。また電極反応によって、電極の鋼板が溶出し、さびの発生を引き起こした。これに対してPEIをシリカ粒子 100g に対して 1.9mg 添加したスラリーでは、陽極にはほとんど粒子の堆積が観察されず、陰極にきれいなコーティングを得ることができた。しかしながら、PEI添加量がわずかに異なるだけで、コーティングされた粒子重量は劇的に変化するために、スラリー調製が難しく、PEI添加量の制御が非常に重要であるという結果となった。

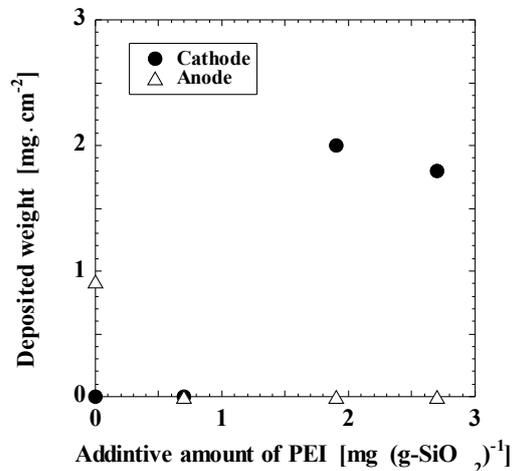


図2 ポリエチレンイミン添加量の影響

(2) 上記の実験で得られたシリカ粒子のコーティングはわずかな衝撃でも剥がれ落ちてしまうほど基板との密着性が悪かったため、基板との密着性を改善するために結合剤としてPVAを添加してスラリー調製を行った。PVA添加量を変化させてEPDを行ったときの、コーティングされた粒子重量の変化を図3に示す。また、コーティング膜の基板との密着性を評価するために、得られたコーティング

膜を乾燥後、基板ごと 20 回タッピングして、基板に残った粒子重量を測定した結果もあわせて示した。PVA をシリカ粒子 100g に対して 20mg 添加したスラリーで EPD を行った場合、他のスラリーに比べて均質なコーティングが得られ、さらにタッピング後の重量変化も少なくなっていることから、膜の基板との密着性が改善されていることがわかる。しかしながら、PVA 添加量をシリカ粒子 100g に対して 50mg まで増加させると、EPD によるコーティングそのものに悪影響を及ぼし、EPD による成膜ができないことが分かった。これは添加した PVA によって粒子が凝集体を形成し、コーティング時に沈降したり、あるいは基板を引き上げたときに流れ落ちたりした結果、基板上に粒子が残らなかったものと考えられる。

これらの結果から、PVA を適量加えることによって乾燥時の膜の割れや剥がれを抑制することができ、膜の密着性の向上も見られたが、鋼板の耐摩耗性を向上させるためにはさらに膜の密着性を向上させる必要があると思われる。

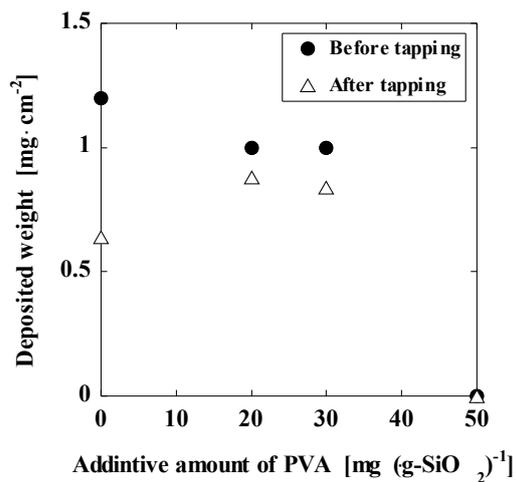


図3 ポリビニルアルコール添加量の影響

(3) タッピング前後のシリカの付着質量とスラリー流量との関係を図4に、残存率とスラリー流量との関係を図5に示す。残存率とは、タッピング後の付着質量を乾燥後の付着質量で除したものであり、スラリー流量の剪断力よりも強い付着力をもつ粒子の割合を示している。

スラリー流量 $0\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ では分厚いコーティング膜が形成されたが、容器からスラリーをスラリー流量 $1.5\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ で抜く際にずり落ちてしまった。スラリー流量 $3.1\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ では付着したシリカが乾燥後に割れたり剥がれるので、タッピングによりほとんど剥がれ落ちてしまった。流量を大きくすると割れや剥がれがほぼ見られなくなり、スラリー流

量 $21\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ の時は割れがなく、タッピングによる剥がれが少ない比較的均一な密着性のよい膜が得られた。これはスラリーを循環させることで付着力の弱い粒子を剪断力によって剥がし、付着力の強い粒子を多くコーティングすることができたためと考えられ

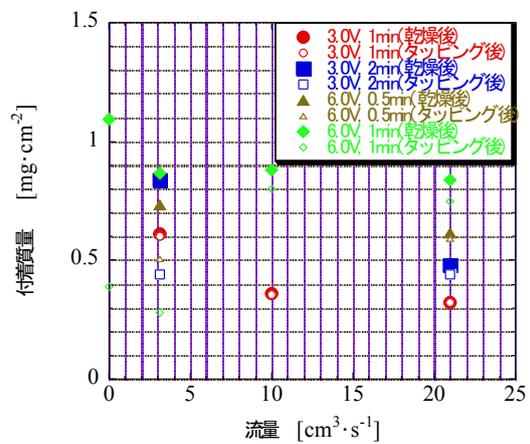


図4 スラリー流量と付着質量の関係

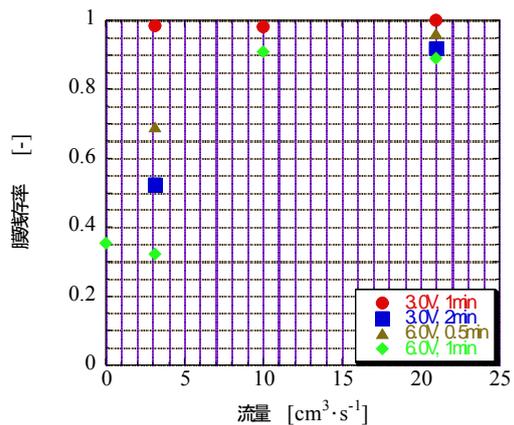


図5 スラリー流量と膜残存率の関係

(4) スラリー流量が小さいと付着力の弱い粒子も炭素鋼に付着するためシリカの付着質量は大きくなり、反対に流量が大きいと剪断力によってそれらの弱い粒子が剥がされるため付着質量は小さくなる。印加電圧 6.0V、コーティング時間 1min は印加電圧 3.0V、コーティング時間 1min や印加電圧 6.0V、コーティング時間 0.5min と比較すると、電極間を通る総電荷量が大きいため、電圧が高くコーティング時間が長い方がより付着質量が大きくなる。スラリー流量 $3.1\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $21\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ でのシリカの付着質量と総電荷量との関係を Figs. 3-9, 3-10 に示す。スラリー流量 $3.1\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ において付着質量は総電荷量に依存し、印加電圧に依存しないが、スラリー流量 $21\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ において、付着質量は総電荷量だけでなく印加電圧にも依存した。

これは、循環しているスラリーによる剪断力が働いているため、高い流量における剪断力に対抗するためには、より高い印加電圧を加えて付着力を高める必要があるからだと考えられる。

(5) 以上より、ある一定の厚みをもつ均一で割れないコーティング膜を作成するには、限界以下の付着質量になるようにスラリー流量を大きくし、高い印加電圧によって総電荷量を大きくすることが有効だと考えられる。

(6) さらに密着性の向上のため、フリットを結合剤として用いた実験結果について以下に報告する。フリットスラリー濃度は0.1vol%, pHは8, PEI添加量は19mg・g⁻¹フリットとした。

まずフリットスラリーを用いてコーティングを行った。フリットコーティングを施した鉄板をインキュベータ中で約50°Cで乾燥後、コーティング膜の様子を観察し、付着質量を測定した。

フリットコーティングを施した鉄板にさらにシリカスラリーを用いてコーティングを行った。フリット、シリカ順次コーティングを施した鉄板は500°Cでは熔融せずに残ったフリットが所々に見られ不均一な膜が得られたが、600°Cでは比較的均一な膜が得られた。

シリカのみコーティング膜は指でこする程度で剥がれてしまったが、フリットを同じ鉄板にコーティングすることでフリットが接着剤の役割を果たし、密着性は格段に向上した。

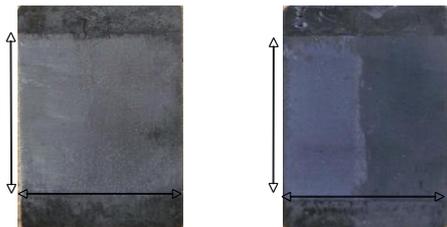


図6 コーティングの密着性の比較 (左フリット有、右フリット無)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① T. Mori, N. Hirasawa, R. Ito and J. Tsubaki, "Ceramic Coating on Metal Substrate by Electrodeposition Assisted by Sweeping Flow in Aqueous Suspension", J. Key Engineering

Materials, 412, 21-26 (2009) 査読有り

- ② T. Mori, A. Ito, R. Ito and J. Tsubaki : "Fabrication of Ceramic Coatings on Metal Substrate by Electrophoretic Deposition of Aqueous Slurries", Proceedings of The Third Asian Particle Technology Symposium (APT2007), vol.2, 650-654 (2007) 査読有り

[学会発表] (計2件)

- ① T. Mori, N. Hirasawa, R. Ito and J. Tsubaki: "Ceramic Coating on Metal Substrate by Electrophoretic Deposition Assisted by Sweeping Flow in Aqueous Suspension", 3rd International Conference on Electrophoretic Deposition : Fundamentals and Applications, Awaji Island, Japan, 2008年10月6日
- ② T. Mori, A. Ito, R. Ito and J. Tsubaki : "Fabrication of Ceramic Coatings on Metal Substrate by Electrophoretic Deposition of Aqueous Slurries", Proceedings of The Third Asian Particle Technology Symposium, 2007年9月3日, Beijing, China

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森 隆昌 (Takamasa Mori)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号 : 20345929