電気泳動法による多孔性ジルコニアセラミックスの作製と評価

中平 敦・石原四穂・中村真也

大阪府立大学, 599-8531 堺市中区学園町 1-1

Syntheses and Evaluation of Porous ZrO₂ Ceramics by Electrophoretic Deposition Method

Atsushi NAKAHIRA, Shiho ISHIHARA and Shinya NAKAMURA

Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuencho, Naka-ku, Sakai-shi 599-8531

In this study, porous ZrO₂ ceramics were successfully prepared by an electrophoretic depositions (EPD) method with gas generation in the aqueous ZrO₂ slurry. Especially, this aqueous EPD process in combination with a sintering step formed porous ZrO₂ with a number of unidirectionally aligned continuous pores. Also, adding starch into ZrO₂ slurry resulted in the increase of porosity of ZrO₂ ceramics. Thus, applying the aqueous EPD process has a great advantage in environmental issues and cost reduction for fabricating porous ceramics.

[Received January 5, 2007; Accepted April 19, 2007]

Key-words : Porous, ZrO₂ ceramics, EPD, Electrophoretic depositions, Starch

1. 緒 言

セラミックスの成形プロセスには、金型成形、鋳込み成形など種々の方法がある。また、電気泳動法 (EPD 法) も古くから研究されてきた成形法の一つであり、これまでに超伝導セラミックスの線材化に関して基板となる線材上に連続的に超伝導物質をコーティングする方法や、複合材料や傾斜機能材料などの種々の材料合成へ電気泳動の応用も試みられてきた^{1)~8)}。電気泳動法では、液体中の粉末微粒子が外部から加えた電界の作用によって電極に移動し、電極表面に堆積させることで、厚膜や成形体を得る方法であり、装置が簡便で短時間で成形できる、さらに大面積の成形が可能、平坦でない基板上へも成形できるなどの利点をもつ有用なプロセスである。しかし電気泳動法は、泳動のために電極基材として伝導性の基板が必要であること、さらに電気泳動時に溶媒の電気分解の結果生じる気体が泳動を妨げるため欠陥やピンホールの多い成形体が得られるなどの問題もある^{4)~8)}。

また、電気泳動時、水の電気分解より発生するガスによって成形体に生じる欠陥は、ピンホールあるいはボイドとなるため避けねばならず、電気泳動中のガス発生を抑制に多大な努力が払われてきた。例えば、ガス発生を抑えるため非水系の溶媒を用いたり、水素吸蔵合金を電極に用いたりといった改善が行われてきたが、未だ電気泳動法の実用化に向けて解決すべき問題点も残る^{4)~8)}。最近、Nakahira らは、このガス発生を逆に利用して多孔質体成形法としての水系の電気泳動の可能性を報告している^{9),10)}。この電気泳動時の水電気分解によって生じるガス (負極であれば水素ガス発生) は電極表面から発生する。この際、発生ガスが粉末の電気泳動を阻害するため、ピンホールを形成しやすく、そのガス発生を抑制に多くの努力が払われたが、逆に電気分解で生じるガス発生を利用すれば多量の孔あるいは貫通孔を導入できる^{9),10)}。特に、貫通孔を簡便に導入できるプロセス開発は、生体材料、フィルターなど様々な適用できる可能性がある。しかも、電気泳動法では泳動時の pH、電圧、電流、時間などにより多様に多孔組織を制御できる。本研究では電気泳動法を利用して 3Y-ZrO₂ 材料を対象にして種々の条件で電気泳動による成形体の作製を試みた。3Y-ZrO₂ 材料は有用なバイオセラミックス材料であり、生体用の汙過フィル

ターなどの生体応用に加え、環境浄化を目的にフィルターやメンブレンとしての応用が期待される^{11)~13)}。また、セラミックスプロセスに関しては、環境低付加なプロセスが求められているが、水系の電気泳動法は、環境低負荷なプロセスでもあり、今後有用な成形手法である。

2. 実験方法

原料粉末には 3Y-ZrO₂ (東ソー: 平均粒径: 0.2 μm) を使用した。脱イオン水に 3Y-ZrO₂ を 3 mass% 添加し、マグネティックスターラーにて十分にかくはんした。また、図 1 に示すように直径約 20~30 μm のスターチ (ナカライテスク社, Wheat Starch) を 3Y-ZrO₂ に対して 20 mass% 添加し、乳鉢にて良く混合後、脱イオン水に投入して固形分 3 mass% を含むスラリーとし、マグネティックスターラーにて十分にかくはんした。これら混合スラリーにそれぞれ 1M HNO₃ 水溶液または 0.1M NH₄OH 水溶液でスラリーの pH を調整した。この泳動時のイオン強度は pH 5 で 2×10^{-4} , pH 4 で 8×10^{-4} , pH 3 では 3.3×10^{-3} であった。スラリーに炭素棒電極を挿入し、一定電流 50 mA で 5 min 間電気泳動を行った。その後、得られた試料の厚さを SEM 観察し、その厚さから堆積速度を測定した。さらに

Fig. 1. SEM image of starch.

Fig. 2. Green bodies of 3Y-ZrO₂ fabricated by EPD method.

乾燥後、成形体の微細組織を SEM により観察した。また、電気泳動と比較のため、通常の金型にて成形した 3Y-ZrO₂ 成形体を準備した。3Y-ZrO₂ に 20 mass% のスターチを混ぜたボールミル混合した混合粉末を、30 MPa で一軸加圧成形し焼結した。

電気泳動で得られた成形体は、大気雰囲気、焼結温度 1300°C、1400°C、1500°C、昇温速度 4°C/min、保持時間 2 h で焼成とした。3Y-ZrO₂ の評価は、1300°C、1400°C、1500°C のそれぞれの温度で焼結した試料について XRD 測定、相対密度測定、粒径測定を行い、焼結した試料についてはビッカース硬さ測定を行った。金型成形した 20 mass% スターチ添加 3Y-ZrO₂ の評価は、1300°C、1400°C、1500°C のそれぞれの温度で焼結した試料について相対密度測定を行った。

3. 結果と考察

各 pH にてスターチ無添加の 3Y-ZrO₂ スラリーを電気泳動した後、負極電極上に得られた堆積体の概観写真を図 2 に示す。pH 3.5 以下及び pH 5.5 以上ではほとんど成形体得られず、薄い膜状の堆積物があったのみであった。一方、pH 4、pH 4.5、pH 5 の場合には、3Y-ZrO₂ の堆積した成形体得られ、堆積速度は pH 4 の時 4.5 µm/s、pH 5 の時 5.4 µm/s であり、また、その成形体は、電極表面から表面に向かって揃った貫通孔を多数有していた。pH が高い場合よりも低い方が、電気泳動中に多く水素ガス発生し電極表面付着する。そのためスラリーの電気泳動が阻害されるので、pH の低い pH 4 の方が泳動堆積し難かったと思われる。pH 3.5 以下で成形体得られなかったのは、電気泳動時に電気分解で生じた水素ガスの発生が激しく 3Y-ZrO₂ の泳動が妨げられたためと考えられる。一方、3Y-ZrO₂ のゼータ電位は、図 3 に示すように等電点が pH 6 であり、pH 3 から pH 6 の間では正帯電であったが、pH 6 以上では負帯電であった。したがって pH 5.5 以上で成形体得られなかったのは、3Y-ZrO₂ の等電点付近であり 3Y-ZrO₂ 粒子が泳動しなかったためと考えられる。また、pH 4~pH 5 の電気泳動による堆積が可能であった領域において、酸性側の方で堆積速度が低いのは、より酸性では水素イオンが増加するため気体（水素）の発生量の増加で 3Y-ZrO₂ 粒子の泳動が妨げられたためと考えられる。

図 4 には堆積物の焼成後の断面および表面の SEM 観察写真を示す。図に示すように SEM 観察から、pH 4 で電気泳動した方が pH 5 の場合よりも、その焼結体は一方に揃った貫通孔の開気孔が多かった。これは、気体の発生量が pH 4 では pH 5 より多いためと考えられる。また、SEM 観察から、pH 5 より pH 4 の方が気孔の直径が大きかったが、これはガスの発生量が多いことが成形体中に大きな孔の形成をもたらしたと思われる。このように電気泳動による成形体中の気孔の大きさや気孔数、気孔の形状などは、pH 低下にともなう気体の発生量に対応すると考えられるが、逆に低すぎる pH の下での過剰のガス

Fig. 3. Zeta potentials of 3Y-ZrO₂ and starch.

Fig. 4. SEM images of 3Y-ZrO₂ by EPD method at pH 4 and pH 5 and subsequently sintered at 1500°C.

(a) Cross section of body by EPD at pH 4, (b) surface of body by EPD at pH 4, (c) cross section of body by EPD at pH 5, (d) surface of body by EPD at pH 5.

発生は、電気泳動自体を妨げるので堆積できない。また、貫通孔が揃っていたのは、電極表面でのガス発生箇所では、泳動が阻害され、更に断続的にガス発生するため、その箇所に堆積方向に沿って貫通孔が生成したと考えられる。したがって、多孔体の成形には、3Y-ZrO₂ 粒子の電気泳動とガス発生及びそれに伴う粒子泳動の抑制の最適な条件の選択が必要であることが判明した。

20 mass% のスターチを添加した 3Y-ZrO₂ スラリーを電気泳動した後の負極炭素電極の写真を図 5 に示す。図より pH 4.0 と 4.5 の場合に堆積し、pH 3.0 と 3.5 の場合は堆積しても電極に体積し難いことが分った。また、負極炭素電極に堆積した成形体の焼結後の SEM 写真を図 6 に示す。スターチは図 3 に示すように負帯電であるにもかかわらず成形体中に 3Y-ZrO₂ と共に泳動していた。また、図に示すように、焼結体の表面及び断面には一方に揃った貫通孔を多数有し、さらに表面には約 20~30 µm の孔が多数認められ、断面内部にも空隙が多く生じていた。

Fig. 5. Green bodies of 3Y-ZrO₂ with starch fabricated by EPD method. Fig. 6. SEM images of the surface and the cut plane of 3Y-ZrO₂ at pH 4.

(a) Surface, (b) surface, (c) cross section, (d) cross section, and (e) schematic drawing of 3Y-ZrO₂ slurry with starch. (f) Zeta potentials for 3Y-ZrO₂, starch, and 3Y-ZrO₂/20% starch slurry.

また、前報によればスターチは TG-DTA によると 170°C~200°C 付近で分解する¹³⁾。したがって SEM 観察で見られた約 20~30 μm の孔は堆積したスターチが焼結時に熱分解して消失したことによって出来たものと考えられる。また、今回使用した 3Y-ZrO₂ の粒子径は 0.2 μm であり、スターチ自体の粒子径は 20~30 μm であることから、図 6(e) に示すように負帯電のスターチの周りに粒子が凝集し、全体として正に帯電した凝集体状で泳動し堆積したと考えられる。また、上述のようにスターチを混ぜなかった時より酸性側 (pH 4.0, 4.5) で堆積していた。さらに、図に示すように、ZrO₂ スラリーへのスターチ添加にともない、ZrO₂ スラリーのゼータ電位は負電位側にシフトしていた。今回の実験では ZrO₂ スラリーへの添加スターチ量が 20% であり、その電位分の加算で、本ゼータ電位のシフトと概ね合致する。この結果は、スターチを添加することによって、負に帯電するスターチ粒子の周りに正に帯電している 3Y-ZrO₂ 粒子が静

電的に付着しゼータ電位が低下したためと考えられる。

図 7 にスターチ無添加のスラリーにて、pH 4 の条件で電気泳動により得られた 3Y-ZrO₂ 試料を 1300°C、1400°C、1500°C の各温度で焼結した試料の XRD 測定の結果を示した。1300°C 以上で焼結した試料は単斜晶のピークが消失し、正方晶のみの構成相を示した。また、比較のため通常の成形法で作製した 3Y-ZrO₂ セラミックスの XRD を図 7 に加えたが、電気泳動で得られた試料と通常成形で得られた試料では、焼成後の XRD に差異は認められなかった。図 7 には示していないが、スターチ添加したスラリーで電気泳動により得られた 3Y-ZrO₂ 試料を 1300°C、1400°C、1500°C の各温度で焼結した場合も、スターチ無添加の場合と同じ XRD の結果を示した。図 8 (a) にスターチ無添加およびスターチ添加したスラリーにて、pH 4 の条件で電気泳動により得られた 3Y-ZrO₂ 試料を 1300°C、1400°C、1500°C の各温度で焼結した場合の試料の密度を示す。スターチ無しで

は、1300°Cで85%程度の相対密度、1400°C以上の焼結温度では95%以上の相対密度を示し緻密化していた。特に、1500°C焼結に関しては相対密度が97%を超えており、かなり緻密な焼結体が得られた。一方、スターチ添加したスラリーで電気泳動した場合、1300°Cで焼成すると55%程度の相対密度を示し、1500°Cで焼成しても60%程度の多孔質であった。また、比較のため通常の成形法で作製した3Y-ZrO₂セラミックスの密度を図8(a)に加えたが、通常成形で得られた試料では、1300°Cで90%

Fig. 7. XRD pattern of 3Y-ZrO₂ with and without starch by EPD at pH 4 and subsequently sintered at 1300°C, 1400°C and 1500°C.

程度の相対密度、また1400°C以上の焼結温度では98%以上の相対密度を示し緻密化していた。また、図8(b)にスターチ無添加及びスターチ添加したスラリーにて、pH 4の条件で電気泳動により得られた3Y-ZrO₂試料、並びに通常の成形法で作成した3Y-ZrO₂試料を、それぞれ1300°C、1400°C、1500°Cの各温度で焼結した場合の試料において水銀圧入法で測定した各試料の気孔容積を示す。おおむね、密度と同じ傾向を示しており、電気泳動で成形した方が高い気孔容積を示し、さらに、スターチを加えた場合の方がより気孔容積は高い値を示していた。したがって、電気泳動時に3Y-ZrO₂スラリーへのスターチの添加は、より多孔化を実現するために有利であることが分かった。

また、図9にスターチ無添加のスラリーで電気泳動により得られた3Y-ZrO₂試料を1300°C、1400°C、1500°Cの各温度で焼結した焼結体のビッカース硬さを示す。図より、焼結温度が高くなるほど硬さも増加することが分かった。これは焼結温度が高いほど、より緻密化が進行したためであると考えられる。一方、通常の成形法で得られ、焼成で得られた試料の硬度は、1400°C及び1500°Cの各温度で焼結した緻密焼結体では約12

Fig. 9. Results of Vickers hardness of 3Y-ZrO₂ without starch by EPD and subsequently sintered at 1300°C, 1400°C and 1500°C.

Fig. 8. Relative density (a) and pore volume (b) of 3Y-ZrO₂ without and with starch by EPD and subsequently sintered at 1300°C, 1400°C and 1500°C. Also, relative density (a) and pore volume (b) of 3Y-ZrO₂ compacted by conventional press and subsequently sintered at 1300°C, 1400°C and 1500°C.

GPaであり、一方、1300°Cで焼結体は、気孔の存在で9 GPaと低い硬度値であった。このように電気泳動で得られた焼結体が低い硬度を示すのは、気孔の存在、特に気孔率(図8(b)に示すような気孔容積)や気孔径の違いなどによるものである。

4. 結 言

スターチ無添加 3Y-ZrO₂ と 3Y-ZrO₂ に対して20 mass% スターチを添加した2種類の水系スラリーから電気泳動法によって3Y-ZrO₂の成形体の作製を試み、さらにその後、大気中にて焼成した試料の組織観察や各種特性について評価した。

スターチ無添加の3Y-ZrO₂はpH 4~pH 5の場合に負極炭素電極に一方に揃った貫通孔を持った成形体として堆積し、堆積速度は約4~5 μm/sであった。また泳動速度は、酸性側のほうが水素ガス発生により低く、さらに酸性側の方が閉気孔の数は少なく、表面の孔の大きさは大きかった。このように負極での水素ガス発生で貫通孔を持った成形体を得られ、また、その後、焼成により緻密化できた。

一方、スターチを添加した水系スラリーを電気泳動すると、負極炭素電極に一方に揃った貫通孔を持った成形体として堆積した。さらにスターチの効果で、スターチなしの時よりも酸性側で堆積し、焼成後は表面に30 μmの孔が無数にでき、内部に空隙も生じ、スターチは負帯電であるにもかかわらず成形体中にスターチを多量に含むことに成功し、焼成の結果、スターチ無しの場合よりも格段に多孔性が向上した。スターチは負帯電であるにもかかわらず負極側に泳動したのは、負帯電のスターチの周りに粒子が凝集し、全体として正に帯電した凝集体状で泳動し堆積したと考えられる。今回得られた多孔性試料は、貫通孔は泳動時のガス発生が、泳動の邪魔をして、生じたものであり、またその他の気孔は、スターチのガス分解の際に

生じたものと考えられる。このように電気泳動時に、水を溶媒として用いることで環境低付加を図りつつ、同時に水の電気分解により水素気体が発生することによって成形体の気孔を制御し、貫通孔を成形体中に導入することに成功した。電気泳動時に生じる電気分解で発生するガスという欠点を逆に利用することで多孔体 3Y-ZrO₂を形成できた。

References

- 1) Hamaker, H. C., *Trans. Faraday Soc.*, Vol. 36, pp. 279-287 (1940).
- 2) Krishna, D. U. and Subbarao, E. C., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 58, pp. 467-469 (1979).
- 3) Foissy, A. A. and Robert, G., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 61, pp. 251-255 (1982).
- 4) Negishi, H., Koura, N., Idemoto, Y. and Ishikawa, M., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 35, pp. 4302-4306 (1996).
- 5) Foissy, A. A. and Robert, G., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 61, Vol. 251-255 (1982).
- 6) Yamashita, M., Nagai, K. and Umegaki, T., *J. Mater. Sci.*, Vol. 32, pp. 666-666 (1997).
- 7) Hamagami, J., Ato, Y. and Kanamura, K., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 114, pp. 51-54 (2006).
- 8) Sarkar, P. and Nicholson, P., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 79, pp. 1987-2002 (1996).
- 9) Nakahira, A., Nishimura, F., Kato, S., Iwata, M. and Takeda, S., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 86, pp. 1230-1232 (2003).
- 10) Nakahira, A., Nishimura, F. and Takeda, S., *Phosphorus Research Bulletin*, Vol. 17, pp. 186-190 (2004).
- 11) Kudou, T., Murakami, T. and Nakahira, A., *Zairyo*, Vol. 54, pp. 1173-1177 (2005).
- 12) Nakahira, A., Ohta, M., Murakami, T. and Kudo, T., *Key Engineering Material*, Vols. 317-318, pp. 89-95 (2006).
- 13) Nakahira, A., Honda, Y. and Ohta, M., *Phosphorus Research Bulletin*, Vol. 17, pp. 191-196 (2004).