

ディップコーティング法による酸化ジルコニウム薄膜の作製

古崎 毅*・小野寺哲宏**・辻 喜亨***・松岡裕之****・照井文哉*****

Preparation of zirconium oxide thin films by dip-coating method

Tsuyoshi FURUSAKI, Tetsuhiro ONODERA, Yoshiyuki TSUJI,
Hiroyuki MATSUOKA and Fumiya TERUI

Abstract

Zirconium oxide thin films were prepared on stainless steel substrates by firing at 550°C for 30 minutes. The films had good adhesion to the substrates. The stainless steel substrates coated with zirconium oxide thin films, were excellent corrosion-resistant for immersing them in 15% sulfuric acid solution at 50°C for 7 days.

1. 緒 言

ステンレス鋼SUS316L（クロム18%、ニッケル12%含有）は比較的酸に強い材料ではあるが、長期間にわたって酸性雰囲気下で使用すると腐食される。このため、酸を頻繁に扱うような環境下での使用は困難である。

近年、化学的に安定な薄膜をステンレス鋼板にコーティングしてその耐酸性を向上させる研究が行われてきている。Atikらは、金属アルコキシドを用いたゾルゲル法によって酸化ジルコニウム薄膜をコーティングしたステンレス鋼板が、80°Cの15%硫酸中に24時間浸漬してもほとんど腐食されず、著しい耐酸性の向上が認められると報告している¹⁾。

筆者らは、これまでにコロイドゾルを用いたディップコーティング法により透明導電性を有する酸化スズ薄膜^{2,3)}および酸化インジウム薄膜^{4,5)}を作製できることを明らかにしてきた。コロイドゾルを用いて酸化ジルコニウム薄膜を作製し

た報告はこれまでにほとんど見当たらない。そこで本研究では、ステンレス鋼板の耐酸性を向上させることを目的として、塩化酸化ジルコニウムから調製したコロイド粒子を用い、ディップコーティング法によりステンレス鋼板に酸化ジルコニウム薄膜を作製してその耐酸性について検討した。

2. 実験方法

0.2M塩化酸化ジルコニウム（純正化学）水溶液に2Mアンモニア水をpH7になるまで徐々に滴下し、コロイドゾルを作製した。これをデカンテーション法により3回洗浄後、0.3MPaの圧力下で限外ろ過（アドバンテック製UHP-90K、0.2μm酢酸セルロースメンブランフィルター使用）して捕集した。このコロイドゾルを酸化ジルコニウムに換算して3wt%となるように蒸留水を加えて超音波分散した後、テフロンツボを用いて200°Cで24時間水熱処理した。その後、溶液にポリビニルアルコール（PVA）濃度が0.5wt%になるように3wt%PVA水溶液を加えて塗布液とした。

基板にはステンレス鋼板（SUS316L、75mm×25mm×1mm）を用いた。これを塗布液中に浸漬後、15cm/minの速度で引き上げた。その後、

* 助教授 物質工学科

** 出光興産株式会社

*** 東レ株式会社

***** 技官（技術専門職員・物質工学科）

60℃で10分間乾燥し、550℃で30分間焼成して酸化ジルコニウム薄膜を作製した。なお、薄膜は「塗布→乾燥→焼成」の操作を1～7回繰り返して作製した。

得られた薄膜については、X線回折装置（日本電子製JDX-3532）による生成相の同定および電界放射走査型電子顕微鏡（日本電子製JSM-6330F）による微細構造観察を行った。また、酸化ジルコニウム薄膜をコーティングしたステンレス鋼板の耐酸性は、50℃に保った15%硫酸中に1～7日間浸漬して浸漬前後の質量変化量より評価した。

3. 結果と考察

550℃-30分間の焼成により得られた薄膜は、ステンレス鋼基板に強固に付着していた。また、X線回折の結果より酸化ジルコニウム相の生成が認められた。

図1に、50℃の15%硫酸に1日間浸漬した際の酸化ジルコニウム薄膜のコーティング回数とステンレス鋼基板の質量損失の関係を示す。酸化ジルコニウムをコーティングしていないステンレス鋼板は、 $2.4\text{mg}/\text{cm}^2$ の質量損失が認められ、硫酸による腐食が生じた。また、ステンレス鋼基板表面は図2aに示すように直径数 μm

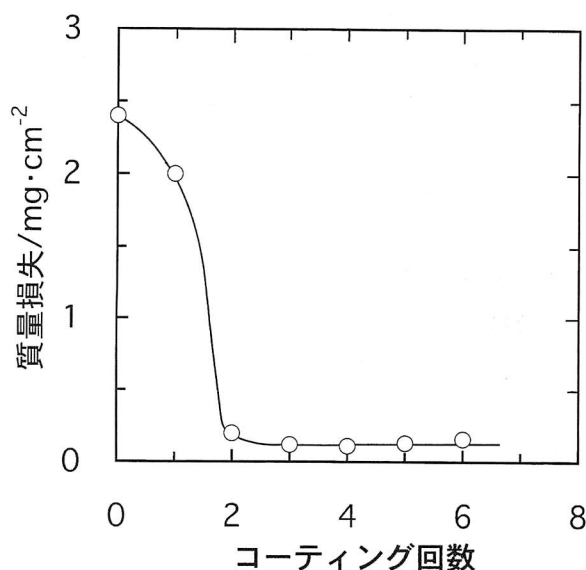


図1 酸化ジルコニウム薄膜のコーティング回数とステンレス鋼板の質量損失の関係

～数十 μm のステンレス鋼の粒子間に隙間が観察され平滑ではなかった。また、酸に浸漬することによってステンレス鋼の粒子は腐食されて凹凸がより激しくなった（図2b）。酸化ジルコニウム薄膜を1回コーティングした場合には、耐酸性の向上はほとんど認められなかった。これに対して、酸化ジルコニウム薄膜を2回以上コーティングしたステンレス鋼基板は、50℃の15%硫酸に1日間浸漬しても $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 程度の質量損失であり、著しい耐酸性の向上が認められた。これらの結果は、Atikらの報告とほぼ同じ結果であった。また、2回以上のコーティングを施した基板表面では、図3aに示すように酸化ジルコニウム粒子がステンレス鋼粒子間の隙

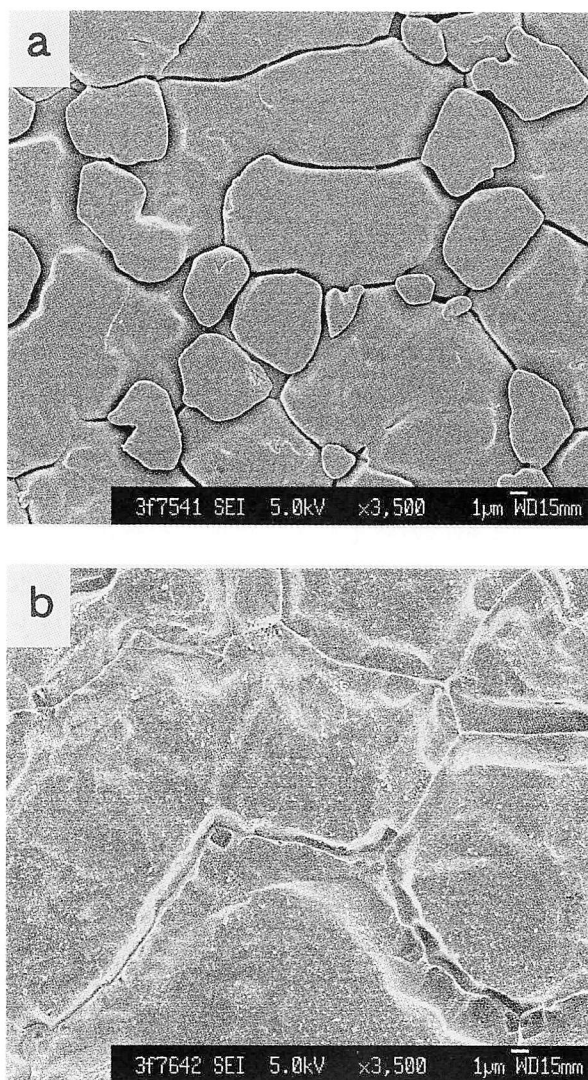


図2 ステンレス鋼板表面の微細構造
a：硫酸に浸漬前
b：硫酸に浸漬後

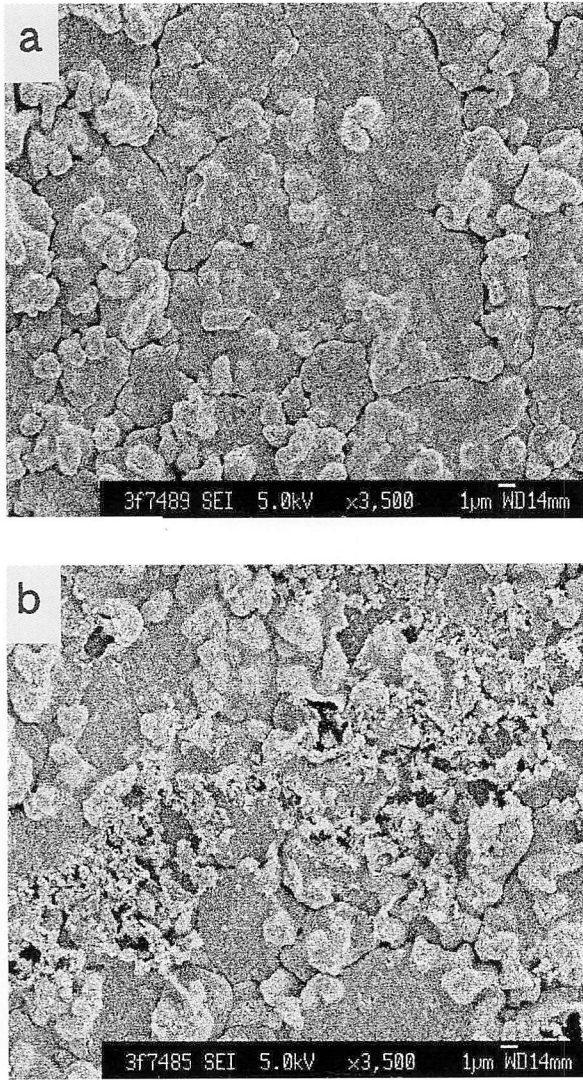


図3 酸化ジルコニウム薄膜をコートした
ステンレス鋼板表面の微細構造
a：硫酸に浸漬前

間を埋めるように覆っていることが認められた。これより、硫酸とステンレス鋼板との接触がなかったため、ほとんど腐食が起らなかったと思われる。酸処理後には、試料の所々で酸化ジルコニウム薄膜の一部が剥離していた（図3b）。

図4に、酸化ジルコニウム薄膜をコーティングしていないステンレス鋼板と3回コーティングしたステンレス鋼板をそれぞれ1～7日間50℃の15%硫酸中に浸漬した時の質量損失量を示す。酸化ジルコニウム薄膜をコーティングしない場合では、15%硫酸に浸漬した日数が増すにつれて質量損失量は増大し、酸による腐食が進行した。これに対して、酸化ジルコニウム薄膜をコーティングしたステンレス鋼板は、浸漬日数に関係なくほとんど質量損失が認められず、硫酸による腐食はほ

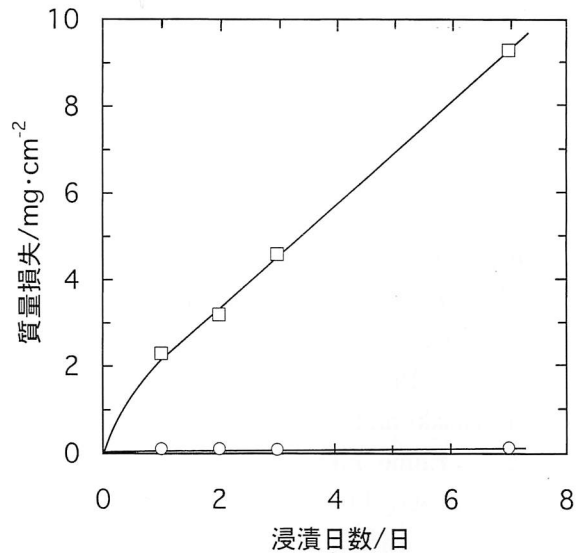


図4 ステンレス鋼板の質量損失と
浸漬日数の関係
○：ステンレス鋼板
□：酸化ジルコニウムを
コートしたステンレス鋼板

とどなかった。しかしながら、耐酸試験後に取り出した試料の表面を指で軽く擦ると薄膜は容易に基板から剥がれ、酸処理中に薄膜と基板との付着力が著しく低下した。これは、酸化ジルコニウム薄膜を形成している粒子間の微細な隙間から酸が徐々には入り込み、薄膜と基板との付着力を低下させたためと思われる。

4. 結 論

コロイドゾルを用いたディップコーティング法によりステンレス鋼板上に酸化ジルコニウム薄膜を作製した結果、次のことが明らかとなった。

- (1) 550℃-30分間の焼成により作製した酸化ジルコニウム薄膜はステンレス鋼板に強固に付着していた。
- (2) 酸化ジルコニウム薄膜を2回以上コーティングしたステンレス鋼板は、50℃の15%硫酸中に7日間浸漬してもほとんど腐食されず、その耐酸性が著しく向上することが明らかとなった。しかし、酸に浸漬した後の酸化ジルコニウム薄膜の基板に対する付着力は、著しく低下した。

参考文献

- 1) M. Atik and M. A. Aegerter, J. Non-cryst. Solids, 147&148, 813-819 (1992).
- 2) Kodaira, M. Sohma and T. Furusaki, "Ceramic Transactions", Vol. 11, Am. Ceram. Soc., (1990) p. 301-306.
- 3) 古崎 毅、鷹羽 寛、高橋順一、小平紘平, J. Ceram. Soc. Japan, 101, 451-455 (1994).
- 4) T. Furusaki and K. Kodaira, "High Performance Ceramic Films and Coatings", Elsevier Sci. Pub., (1990) p. 241-247.
- 5) 古崎 毅、高橋順一、小平紘平, J. Ceram. Soc. Japan, 102, 200-205 (1994).

(平成12年11月21日受理)