

# 電気泳動法による Pt 線の $\text{Al}_2\text{O}_3$ コーティング

宮崎兼一・嶋 邦弘・青木 武・神谷寛一\*

田中貴金属工業(株)平塚工場, 254-0076 神奈川県平塚市新町 1-75

\*三重大学工学部分子素材工学科, 514-8507 三重県津市上浜町 1515

## $\text{Al}_2\text{O}_3$ Coating on Pt Wire by the Electrophoretic Deposition

Kenichi MIYAZAKI, Kunihiro SHIMA, Takeshi AOKI and Kanichi KAMIYA\*

Hiratsuka Factory, Tanaka Kikinzoku Kogyo Co., Ltd., 1-75, Shinmachi, Hiratsuka-shi, Kanagawa 254-0076

\*Department of Chemistry for Materials, Faculty of Engineering, Mie University, 1515, Kamihama-cho, Tsu-shi, Mie 514-8507

The effect of powder characteristics (such as specific surface area and morphology) and iodine addition on the electrophoretic deposition (EPD) coating of alumina on Pt wire was investigated. Electrical conductivity of the bath solution was increased by adding iodine and depended upon specific surface area of alumina powder. Moreover, adding a suitable amount of iodine led to a remarkable improvement of stability of the bath solution, and uniform EPD layers resulted. Round shaped alumina produced by chemical vapor deposition (CVD) method was more suitable than irregular shaped alumina made by sol-gel method for preparing thick and uniform layers. The difference of deposition behavior was explained in terms of electrical resistance of the formed alumina layer and the bubbling of  $\text{H}_2$  gas generated during deposition. Crack-free alumina  $\sim 50 \mu\text{m}$  thick layers could be formed on Pt wire by sintering at 1500°C.

[Received June 11, 1998; Accepted September 11, 1998]

**Key-words :** Electrophoretic deposition,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder, Acetylacetone, Iodine, Crack-free

### 1. 緒 言

PtRh 系合金線は高温用熱電対として広く利用されているが、大気中1200°C以上の高温で長時間使用すると、Rh の酸化蒸発による Pt 脚への気相拡散<sup>1)</sup>、更には保護管からの不純物による汚染により<sup>2)</sup>、成分が不均質化され起電力が低下し、特に加熱範囲の狭い電気炉<sup>3)</sup>の温度制御に用いた場合正確な温度測定が困難となる。また、高温用ヒーター線として使用された場合も同様に酸化蒸発により長時間の使用で細径化し切断することが知られている。しかし、表面に高純度のセラミックス膜を形成し酸化蒸発を防ぐことにより、上述の劣化を防ぐことが可能になると考えられる。セラミックス膜の形成方法として、CVD 法、スパッタリング法、溶射法、ゾル-ゲル法などが挙げられるが、器具が比較的簡便で成膜速度が大きく、膜厚が印加電圧、又は電着時間で容易に制御可能である電気泳動法が有効であると考えられる<sup>4)</sup>。これまでに、電気泳動法によるセラミックス成膜は、荒戸ら<sup>5)~7)</sup>の水-エタノール系電着液による W 線への多孔質  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Hirata ら<sup>8)</sup>の水溶液系による  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Mizuguchi ら<sup>9)</sup>のアセトン-ニトロセルロース系電着液による  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、梅垣ら<sup>10)</sup>の有機溶媒系による Ti 板へのアパタイト、小浦と莊司<sup>11)</sup>、根岸ら<sup>12)</sup>のケトン-ヨウ素系電着液による超伝導体、及び、Ishihara ら<sup>13)</sup>の有機溶媒系による YSZ など広い範囲で研究されている。本研究では、電着溶媒にアセチルアセトン-ヨウ素系<sup>11),13)</sup>を用いて Pt 線への  $\text{Al}_2\text{O}_3$  コーティングを試み、ヨウ素添加及び  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末の製造方法と粒径の違いが電着液とコーティング膜にどのように影響を及ぼすかについて検討した。

### 2. 実験方法

$\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末として、ゾル-ゲル法より調製され、ランダムな粒子形状で比表面積が比較的大きい AKP-50, 30, 15 及び CVD 法より調製され、球形に近い粒子形状である AA-04, 07, 2 (以上、住友化学工業製、純度 >99.9%) を使用した。表 1 にそれぞれの粉末の特性、図 1 に代表的な粉末の走査型電子顕

Table 1. Characteristics of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Powders Used in the Experiments

$\text{Al}_2\text{O}_3$ powder	particle size / $\mu\text{m}$	specific surface area / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	TAP density* / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
<b>(sol-gel)</b>			
AKP-50	0.1-0.3	10.9	1.3
AKP-30	0.3-0.5	7.9	1.4
AKP-15	0.6-0.8	4.0	1.7
<b>(CVD)</b>			
AA-04	0.3-0.5	4.4	1.2
AA-07	0.5-0.8	1.8	1.5
AA-2	1.8-2.2	0.6	1.7

\*: tapping density

微鏡 (SEM) 像を示す。各  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末を大気中 400°C で 3h 乾燥し、デシケーター内で室温まで冷却した。乾燥粉末をアセチルアセトン (関東化学工業製、特級、 $\text{H}_2\text{O}$ , 0.2 mass% 含有、以下 acac と表示する) と混合し超音波分散を 5 min 行い、室温まで冷却した後に所定量のヨウ素を加え電着液とした。電着液の粉末濃度は 10 g/100 ml、ヨウ素濃度は無添加又は 20 mg/100 ml、液量は 40 ml とした。電着液は更にマグネチックスターラーで 1 min かくはんし導電率を測定 (東亜電波工業製、CM-60V) した後に電気泳動電着に用いた。電気泳動電着は図 2 に概略的に示すように、直径 1.0 mm のスパイラル状の Pt (電極有効面積 : 8.4  $\text{cm}^2$ ) をアノードとして有する円筒状のガラス容器に先に調製した液を入れ、直径 0.4 mm の Pt をカソードとして浴中心に挿入し、電極間距離 10 mm、印加電圧 30 V (30 V/cm)、電着時間 10~180 s で行った。電着長は 60 mm (電着面積 : 0.75  $\text{cm}^2$ ) とした。所定条件で電着した膜を大気中 24h 予備乾燥、更に大気中 150°C で 1h 乾燥した後に重量を測定し、Pt 線との重量差から電着量を求め、Microscale (Beldex 製、BMS-25) により径を測定し、膜厚とバルク密度を求めた。また、電着液中における  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子表面のゼータ

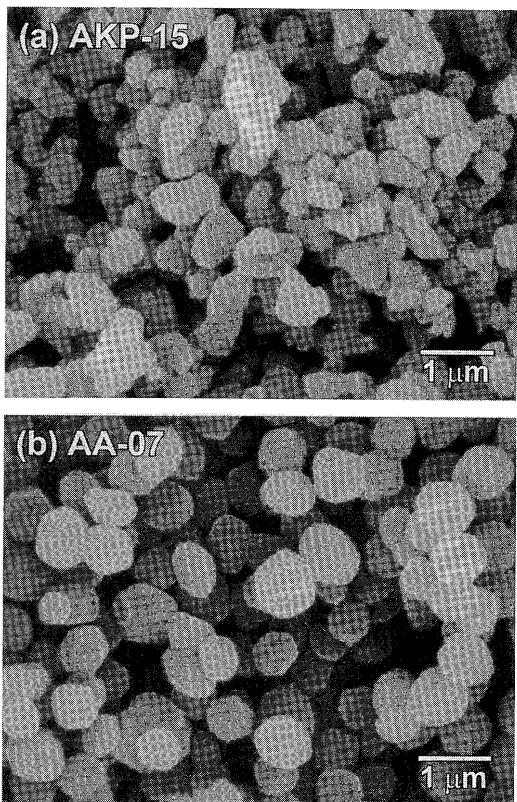


Fig. 1. Scanning electron micrographs of typical  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders.  
(a) AKP-15 (sol-gel), (b) AA-07 (CVD).

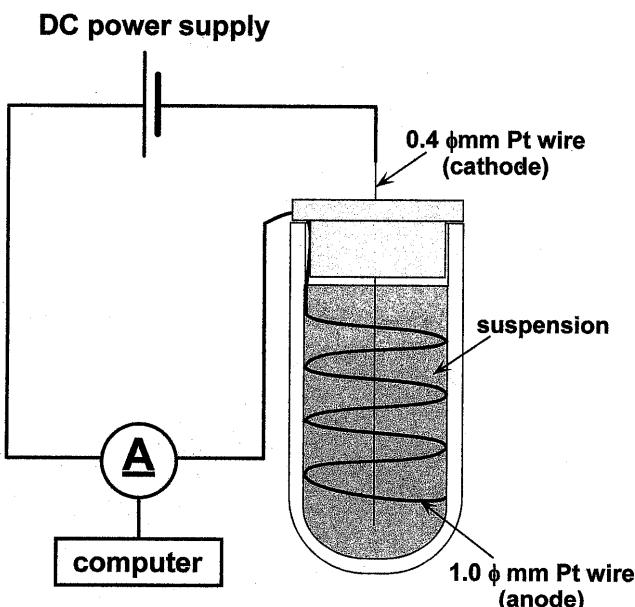


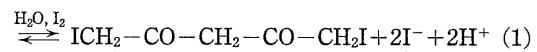
Fig. 2. Schematic diagram of electrophoretic deposition (EPD) system.

電位は、ゼータ電位測定装置 (Matec Applied Science 製, ESA-8000) を用いて調べた。なお、以上の実験はすべて室温 (20~25°C) で行った。更にコーティング膜を大気中10°C/min で昇温し1500°Cで1h熱処理し、焼結前後でのコーティング膜の断面積を比較した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 電着液の導電率と安定性

図3に各粉末の比表面積と電着液の導電率の関係を示す。ヨウ素無添加の場合 (図中の実線), 電着液の導電率は0.1  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 程度と小さく、用いた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末の比表面積には依存しなかった。一方、ヨウ素濃度20 mg/100 mlの場合 (図中の破線), 導電率は増加し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の比表面積の増大につれて低下した。アセトンやシクロヘキサンなどのケトン類はケト-エノール互変転位し、エノール型ケトンは  $\text{H}_2\text{O}$  とヨウ素の触媒作用により  $\text{H}^+$  を遊離させ、そのため電着液の導電率が増加し、生成した  $\text{H}^+$  は酸化物表面に吸着し電着に寄与することが知られている<sup>11)~13)</sup>。本研究においても、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末を添加しない場合で導電率がヨウ素添加により0.4  $\mu\text{S}/\text{cm}$  から25  $\mu\text{S}/\text{cm}$  に増加することが認められたが、acac には0.2 mass% の  $\text{H}_2\text{O}$  が含有されていることを考慮すると、以下に示す反応<sup>13)</sup>により acac から  $\text{H}^+$  が遊離されたためと考えられる。



$\text{Al}_2\text{O}_3$  を添加した場合には、一部の  $\text{H}^+$  は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面に吸着され導電に寄与しなくなる。したがって、表面積の大きい  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末を用いた場合には多量の  $\text{H}^+$  が吸着され、図3に示されるように電着液の導電率が低くなるものと考えられる。図4に懸濁部体積の比率と放置時間の関係、つまり、電着液の安定性を示す。図4(a)より、ヨウ素無添加の場合、CVD 法で調製された AA シリーズの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末の安定性が悪く、かつ粒径が大きいほど早く沈降するが、図4(b)に示すように、ヨウ素を添加することにより粒子の沈降速度は小さくなり、電着液の安定性が著しく大きくなることが分かる。このことより、ヨウ素添加によって粒子間の電気的斥力つまりゼータ電位が増加したことが示唆される。実際にゼータ電位の測定を行ったところ、シリーズ内での粒径の違いによる明確な差は観察されなかったが、例えば AKP-50 と AA-04 の場合、ヨウ素無添加で、ゼータ電位はそれぞれ、11.4, 1.8 mV であったものが、ヨウ素濃度を20 mg/100 ml とすることにより27.1, 18.1 mV と増加することが確認された。

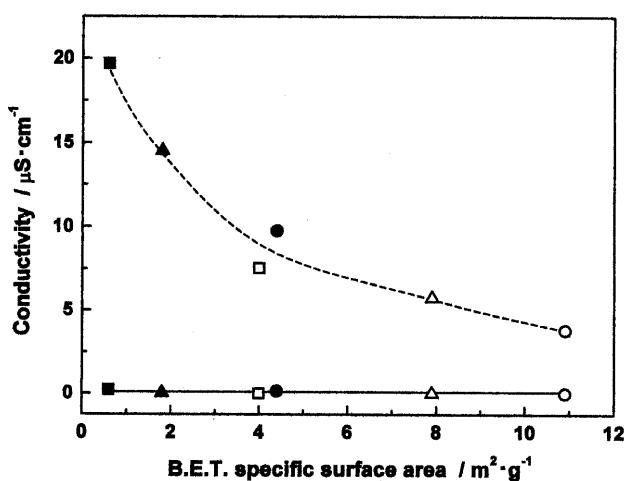


Fig. 3. Variations of electrical conductivity of the bath with B.E.T. specific surface area of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Solid-line, without  $\text{I}_2$ ; dotted-line, with  $\text{I}_2$  (20 mg/100 ml), ○ AKP-50, △ AKP-30, □ AKP-15, ● AA-04, ▲ AA-07, ■ AA-2.

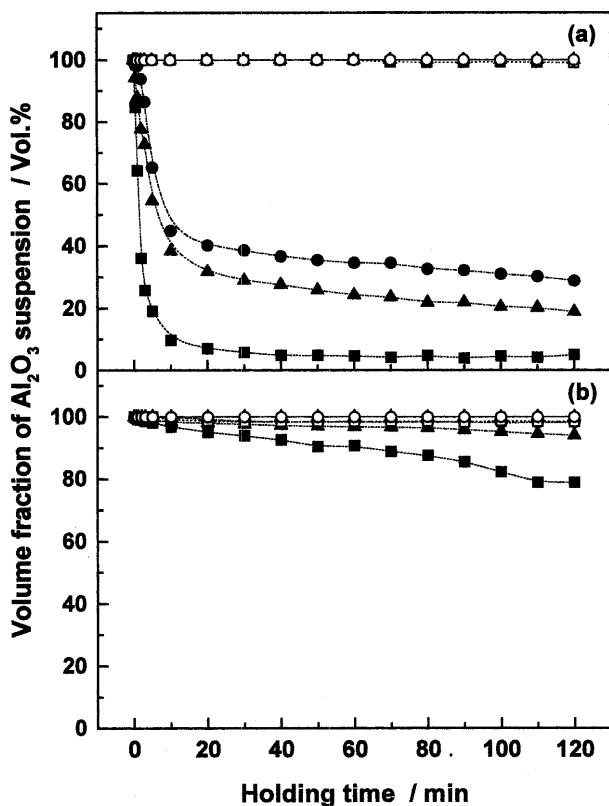


Fig. 4. Change of volume percentage of suspending part with holding time. (a) without  $I_2$ ; (b) with  $I_2$  (20 mg/100 ml). See Fig. 3 for symbols.

### 3.2 電着量とコーティング膜の形状

$\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子は正に帯電しているためにすべての電気泳動条件でカソードに析出し、電着時間の増加に伴い電着量が増加した。しかし、ヨウ素添加及び  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末の違いによって電着量とコーティング膜の形状は大きく異なる。まず、ヨウ素無添加のとき、AA-2 の 120 s 通電の電着量は、懸濁部の沈降が早いため  $220 \text{ mg/cm}^2$  であり、その他の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末の場合は  $500 \text{ mg/cm}^2$  程度で一定であった。コーティング膜の表面には図 5 (a) に示すように電着時の膜の脱落に起因する凹凸が観察され、平滑なコーティング膜は得られなかった。一方、ヨウ素濃度 20 mg/100 ml の場合、電着量はヨウ素無添加の場合より

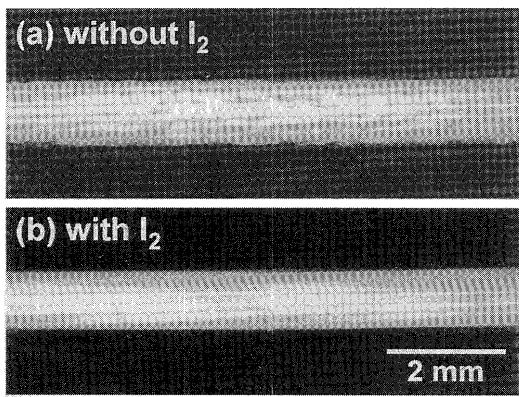


Fig. 5. Photographs of typical  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating layer. (a) without  $I_2$  AKP-15 deposition time 30 s, (b) with  $I_2$  (20 mg/100 ml) AA-04 deposition time 120 s.

も減少したが、図 6 に示すように AKP, AA シリーズの両方で表面積の増加(粒径が減少)とともに増加し、特に AA-04 (●) を用いた場合に多いことが分かった。また、すべての粉末について、図 5 (b) に示すような平滑なコーティング膜が得られた。図 7 に電着時の電流密度の時間変化を示す。ヨウ素無添加の場合は、電流密度はすべて  $0.05 \text{ mA/cm}^2$  以下と非常に小さく電着が進んでもほとんど変化しないが、ヨウ素濃度が 20 mg/100 ml の場合、電着液中の  $\text{H}^+$  の増加により電着初期の電流密度は非常に大きく、更に、電着時間の経過とともに電流密度は減少することが観察される。このことは、ヨウ素無添加の場合は電着によって電極間の抵抗値は変化しないが、ヨウ素濃度が 20 mg/100 ml の場合は、絶縁体である  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の電着が進むにつれ電極間の抵抗値が増加することを示している。一般に、一定電圧下における粒子の移動速度はゼータ電位に比例するために電着量はゼータ電位が高い場合に多くなることが知られているが<sup>11),13)</sup>、本研究ではゼータ電位が低い場合、つまり、ヨウ素無添加の場合の電着量が多いことが観察された。以上の

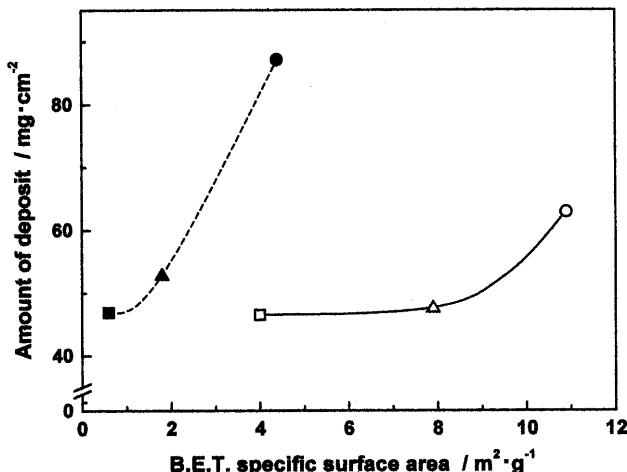


Fig. 6. Variations in amount of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  deposit with B.E.T. specific surface area of starting powders. ( $I_2$ : 20 mg/100 ml;  $t$ : 120 s). See Fig. 3 for symbols.

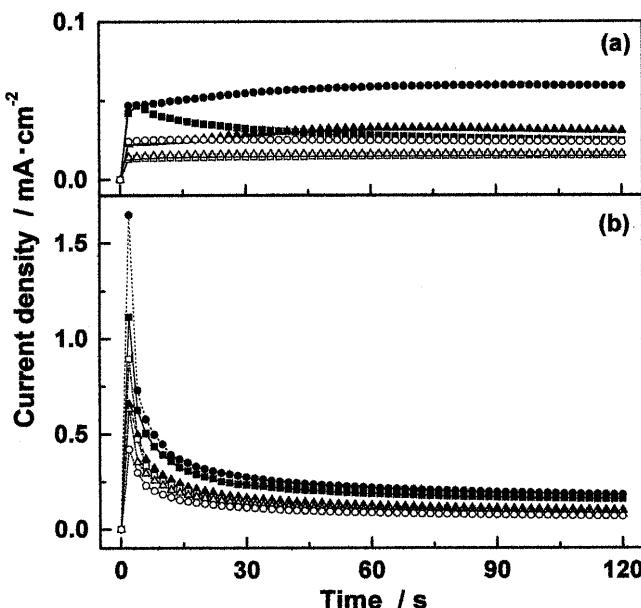


Fig. 7. Change of current density with deposition time. See Fig. 3 for symbols, (a) without  $I_2$  and (b) with  $I_2$ .

結果を基に、ヨウ素添加有無がコーティング膜の形態及び電着量に及ぼす影響について考える。まず、ヨウ素無添加の場合は、ゼータ電位が低く粒子の移動速度が小さいため Pt 線あるいは既に形成している  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜との密着力が弱いので電着と同時に脱落が起こり平滑な膜が得られないが、ヨウ素濃度が 20 mg/100 ml の場合は、ゼータ電位が高く粒子の移動速度が大きいために密着力が強く平滑なコーティング膜が得られると考えられる。

電着量の差については、以下のように考えられる。ヨウ素無添加の場合は、電着液の抵抗自体が非常に高く、コーティング膜が形成されてもそれが新しく抵抗体として作用しないために粒子の移動速度は低下しにくく、結果的に電着量が多くなるが、ヨウ素濃度が 20 mg/100 ml の場合は、電流密度が電着時間の経過に従い低下したことから、コーティング膜が抵抗体として作用し電着反応が進みにくくなるためにヨウ素無添加の場合に比べて電着量が減少するものと考えられる。また、電着時にカソードでは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子表面に吸着した  $\text{H}^+$  と電着液中に遊離されている  $\text{H}^+$  の放電が起こり、 $\text{H}_2$  ガスの発生を伴うと考えられる。ヨウ素濃度が 20 mg/100 ml の場合、電着時の電流密度が向上したことを考慮すると、電極反応時にカソードでの  $\text{H}_2$  ガスバーリングが電着阻害を招いたことも電着量が減少した原因の一つであると考えられる。

次に、ヨウ素濃度が 20 mg/100 ml の場合における  $\text{Al}_2\text{O}_3$  材料間の電着量の相違について各電着液の導電率を考慮して同様に考えると、導電率が最も低い AKP-50 を用いた場合が  $\text{H}_2$  ガスバーリングの影響を受けにくく電着量が最も多くなると予測される。しかし、実際には、電着量が最も多くなるのは電着液の導電率が比較的高い AA-04 を用いた場合であった。これは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子の形状が大きく異なるためであると予想された。このことについては 3.3 節で考察する。

### 3.3 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子の形状による電着量の違い

コーティング膜のバルク密度は各粉末の形状とタップ密度に対応した。図 8 に各粉末のタップ密度とコーティング膜のバルク密度の関係を示す。ランダムな形状である AKP シリーズが AA シリーズより充填されやすく、更にタップ密度が大きいほどコーティング膜のバルク密度も大きくなることが分かる。また、膜厚は電着量と同様に、AA-04 を用いた場合が最も大きくなった。更に、図 7 で  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末の違いによる電着時の電

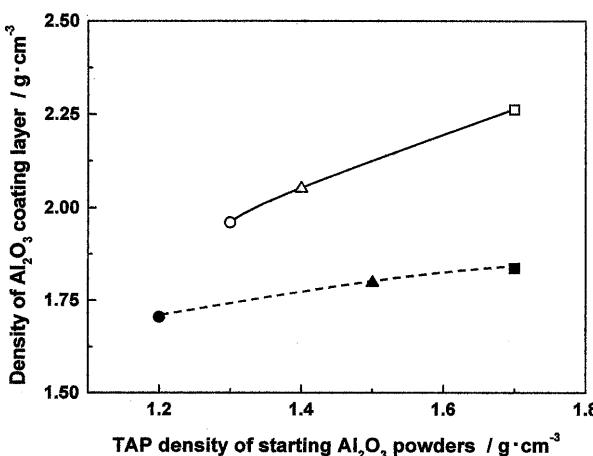


Fig. 8. Variations of bulk density of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating layer with tapping (TAP) density of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  starting powder. See Fig. 3 for symbols.

流密度の比較を行うと、ヨウ素添加の有無にかかわらず AA-04 を用いた場合の電流密度が最も高いことが分かる。これらの結果より、AA-04 を用いた場合は、コーティング膜が形成されてもコーティング膜部分 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  コーティング膜と膜中に存在する電着液) の抵抗が低いために、電着反応つまり  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子表面の  $\text{H}^+$  の放電反応が、他の粉末を用いた場合と比べて低下しにくいことが示唆された。そこで、電着液のヨウ素濃度が 20 mg/100 ml の場合の電着時におけるコーティング膜部分の導電率の違いについて検討した。

電着時間  $t(\text{s})$  における電着浴（アノード-カソード間）の抵抗値  $R(t)$  は電着液の抵抗  $R^L(t)$  とコーティング膜部の抵抗  $R^M(t)$  の和であるから、

$$R(t) = R^L(t) + R^M(t) (\Omega) \quad (2)$$

と表せる。また、コーティング部の厚さは電極間距離に比べて十分に小さく、かつ、電着前後で電着液の導電率はほとんど変化しないので、時間  $t(\text{s})$  における浴の抵抗値  $R(t)$  は  $0(\text{s})$  における電着液の抵抗値  $R^L(0)$  とおくと

$$R(t) = R^L(0) + R^M(t) (\Omega) \quad (3)$$

と近似される。

ここで、電着時間 0 における電流密度について考える。

図 9 に概略を示す同心円筒状電極の 2 電極間の抵抗率を  $\rho$  とおくと、単位長さ当たりの抵抗率  $\rho'$  は、

$$\rho' = 1\rho / 2\pi \times \log(b/a) (\Omega \cdot \text{cm}) \quad (4)$$

と表され<sup>14)</sup>、電着時間 0 における浴の抵抗  $R(0)$  は電着液の導電率を  $\kappa (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ 、電着長を  $L(\text{cm})$  とおくと、 $\rho = 1/\kappa$  の関係より、

$$R(0) = 1/2\pi\kappa \times \log(b/a) / L (\Omega) \quad (5)$$

となる。よって、電着時間 0 における電流値  $I(0)$  は、

$$I(0) = E/R(0) \times S_s/S_c (\text{mA}) \quad (6)$$

と表せる。ここで、

$E$ : 印加電圧 (V)

$S_s$ : スパイラル電極（アノード）の実効面積 ( $\text{cm}^2$ )

$S_c$ : 円筒電極とした場合の面積 ( $\text{cm}^2$ )

また、電着時間 0 におけるカソードの電流密度  $I^d(0)$  は、カソード（電着）電極の面積を  $S_d (\text{cm}^2)$  とおくと、

$$I^d(0) = I(0) / S_d (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}) \quad (7)$$

と表せる。

更に、電着時間  $t$  における電着浴の抵抗  $R(t)$  は、 $t$  における電流密度  $I^d(t)$  と  $I^d(0)$  から

$$R(t) = R^L(0) \times I^d(0) / I^d(t) (\Omega) \quad (8)$$

とおける。 (3), (8) 式より、コーティング膜部分の電着時間  $t$

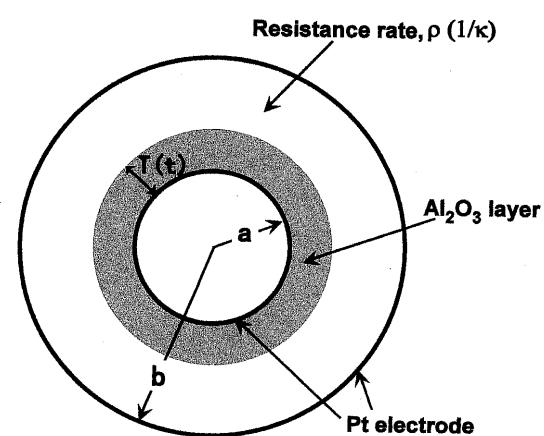


Fig. 9. Scheme of cross section of EPD cell.

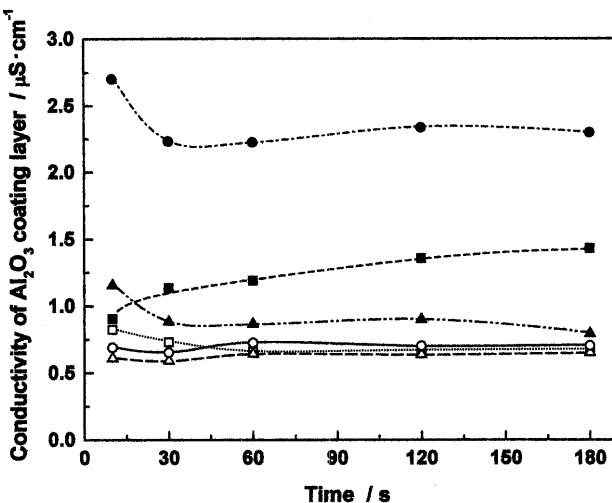


Fig. 10. Change of calculated electrical conductance of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating layer with deposition time. See Fig. 3 for symbols.

での抵抗値は、

$$R^M(t) = R^L(0) \times (I^d(0)/I^d(t) - 1) (\Omega) \quad (9)$$

更に、 $R^M(t)$  は電着時間  $t$  におけるコーティング膜部の抵抗率を  $\kappa^M(t)$ 、時間  $t$  における膜厚を  $T(t)$  (mm) とすると(5)式から、

$$R^M(t) = 1/2\pi\kappa^M(t) \times \log \{(T(t)+a)/a\}/L(\Omega) \quad (10)$$

変形して

$$\kappa^M(t) = \pi \log \{(T(t)+a)/a\} / 2R^M(t)L(\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}) \quad (11)$$

である。(4)～(10)式に各値を代入すれば  $\kappa^M(t)$  が求まる。

それぞれのコーティング膜について、電着時間と  $\kappa^M(t)$  の関係を図10に示す。 $\kappa^M(t)$  の値はコーティング膜中に存在する電着液の体積比率と導電率に依存するが、電着時間にかかわらず AA-04 を用いた場合に  $\kappa^M(t)$  の値が最も大きいことが分かる。更に、図11(a), (b) にコーティング膜表面の代表的な SEM 像を示す。AKP シリーズの場合は図11(a) に示すように比較的緻密であったが、AA シリーズの場合は比較的ポーラスであり  $\text{H}_2$  ガスの通過によるものと考えられる孔が多数観察された。以上の結果より、電着液のヨウ素濃度が 20 mg/100 ml の場合、AA-04 を用いるとコーティング膜部の抵抗率が最も小さく、成膜が進んでも電極反応があまり低下せず、更に、 $\text{H}_2$  ガスが生成しても粒子間を通して成膜を阻害しにくいために最も電着量が多くなるものと考えられる。

### 3.4 コーティング膜の焼結挙動

図12 に焼結前のコーティング膜の膜厚と 1500°C 焼結によるコーティング膜の断面積変化の関係を示す。すべてのコーティング膜は焼結により収縮し、断面積が減少したが、収縮量の順列は AA-2 < AA-07 < AKP-15 < AA-04 < AKP-30 < AKP-50 の順に大きくなり、粒径が小さいほど収縮が起こりやすいことが分かった。また、同一の粉末試料で比較すると膜厚が厚くなるに従い収縮が起こりやすい傾向が見られた。図13 に焼結後のコーティング膜の代表的な形状を示す。焼結による収縮の小さい AA-2 の場合は膜厚にかかわらずコーティング膜にクラックは生じなかったが(図13(b))、AA-2 以外の試料で膜厚が薄い場合(電着時間 10 s: 膜厚 ~ 50 μm 以下)を除いてコーティング膜には図13(a) に示されるクラックが生じた。膜厚が薄い場合コーティング膜が Pt 線に固定されているために長手方向

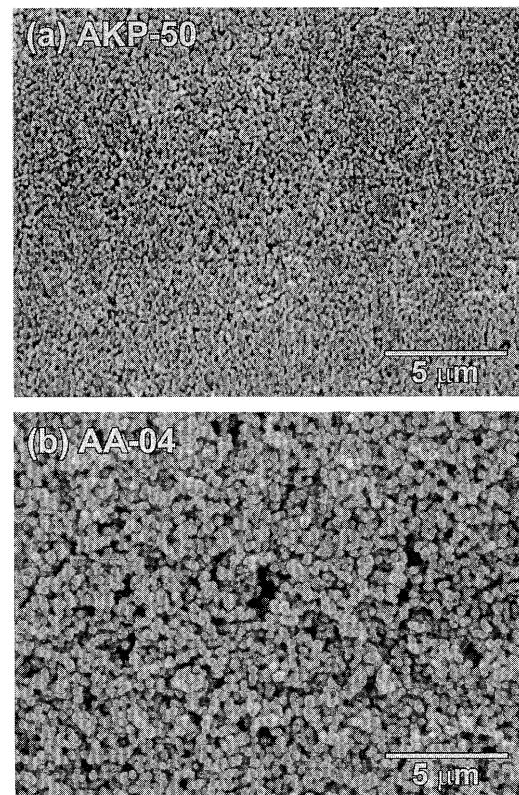


Fig. 11. Scanning electron micrographs of typical EPD layer. (a) AKP-50 (sol-gel), (b) AA-04 (CVD).

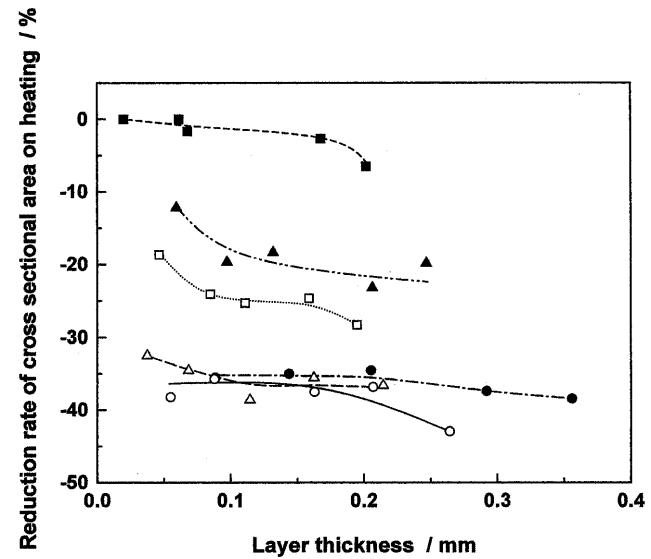


Fig. 12. Change of cross sectional area of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating layer with the thickness of dried layer. See Fig. 3 for symbols.

の収縮が起こりにくいでクラックが生じないが、膜厚が厚くなると長手方向の収縮が起こりやすくなるためにクラックが生じたものと考えられる。焼結挙動からは、50 μm 以下の膜であれば  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末の形状を問わずクラックのない保護膜が得られるが、それ以上の膜厚でクラックのない保護膜を得るには球状形態をもつ AA シリーズでかつ粒径の大きいものが適していると考えられる。

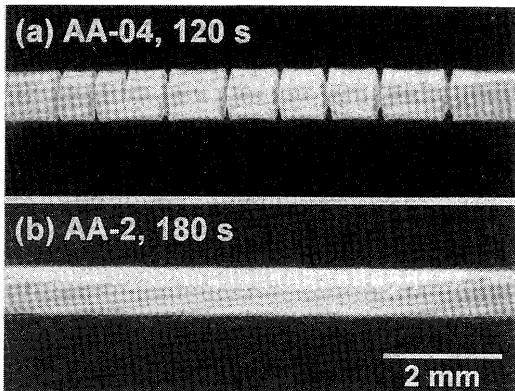


Fig. 13. Photograph of typical  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating layer after sintering in air ( $1500^\circ\text{C}$ -1h).

#### 4. 結 言

アセチルアセトン-ヨウ素系の電着液を用い、粒径、及び製造方法の異なる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を Pt 線へ電着することを試みた。電着液はヨウ素の添加により経時安定性が向上した。ヨウ素添加無しの電着液の場合、電着量は多いものの凹凸のある膜しか得られなかった。一方、ヨウ素の添加により電着量は減少するもののすべて平滑な膜が得られた。更に、ヨウ素添加の場合、電着量は電着液の導電性及び粒子の形状と密接な関係があり、球形に近い形状をもつ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末 (AA-04) を用いるとコーティング膜の抵抗があまり増加せず、かつ、カソードで同時に発生する  $\text{H}_2$  ガスのバーピングによる粒子のはく離が少ないために、結果的に電着量が最も多くなることが分かった。膜厚~50

$\mu\text{m}$  以下であれば、粉末試料の形状や粒径にかかわらず  $1500^\circ\text{C}$  焼結によりクラックフリーで均一な  $\text{Al}_2\text{O}_3$  保護膜が得られたが、より厚い保護膜とするためには球状粉末で粒径の大きいものが適していることが示唆された。このことは厚い膜を電着するために最適の粉末である AA-04 が必ずしも焼結には最適ではないことを示しており、今後、他の酸化物の添加などを検討する必要がある。

#### 文 献

- 1) G. L. Selman, "Temperature," Vol. 4, Ed. by L. G. Rubin, A. C. Anderson, J. E. Janssen and R. D. Cutkosky, Instrument Society of America, Pittsburgh (1972) pp. 1833-40.
- 2) R. E. Bentley, *Internat'l J. of Thermophys.*, 6, 83-99 (1985).
- 3) Y. Takeuchi and J. Noda, *IEEE Photo. Tech. Lett.*, 4, 465-67 (1992).
- 4) 安西和雄, 電気化学, 53, 63-68 (1985).
- 5) 荒戸利昭, 成澤敏明, 小金沢信之, 野中育光, 栃木憲治, セラミックス論文誌, 99, 461-66 (1991).
- 6) 荒戸利昭, 成澤敏明, 小金沢信之, 野中育光, *J. Ceram. Soc. Japan*, 100, 75-79 (1992).
- 7) 成澤敏明, 荒戸利昭, 小金沢信之, 野中育光, *J. Ceram. Soc. Japan*, 103, 54-58 (1995).
- 8) Y. Hirata, A. Nishimoto and Y. Ishihara, *Seramikkusu Ronbunshi*, 99, 108-13 (1991).
- 9) J. Mizuguchi, K. Sumi and T. Muchi, *J. Electrochem. Soc.*, 130, 1819-25 (1983).
- 10) 梅垣高士, 久野裕一, 山下仁大, 金澤孝文, *Gypsum & Lime*, No. 218, 24-28 (1989).
- 11) 小浦延幸, 莊司浩雅, 表面技術, 42, 46-51 (1991).
- 12) 根岸秀之, 小浦延幸, 井手本 康, *J. Ceram. Soc. Japan*, 105, 351-55 (1997).
- 13) T. Ishihara, K. Sato and Y. Takita, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 913-19 (1996).
- 14) 山田直平, “電気磁気学”, 電気学会編 (1983) p. 162.