

## 陶磁器スラリーにおける電気泳動挙動

嶋津季朗\*・三浦正嗣\*・進 博人\*・久野裕明\*・小田喜一\*\*・鈴木 傑\*\*\*

\*株式会社 INAX

〒479-8585 常滑市港町3-77

\*\*産業技術総合研究所

〒463-8687 名古屋市守山区大字下志段味穴が洞2268-1

\*\*\*名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター

〒507-0071 多治見市旭ヶ丘10-6-29

## Electrophoretic Behavior of Pottery Slurry

Toshiaki SHIMADZU\*, Masashi MIURA\*, Hiroto SHIN\*,  
Hiroaki KUNO\*, Kiichi ODA\*\* and Suguru SUZUKI\*\*\*

\*INAX corporation

3-77, Minato-cho, Tokoname, Aichi 479-8588

\*\*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

2268-1, Anagahora, Simosidami, Moriyama-ku, Nagoya 436-8687

\*\*\*Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology

10-6-29, Asahigaoka, Tajimi 507-0071

Electrophoretic behavior of ceramic slip with high concentration (51.8 vol%solid) for pottery and the microstructure of the formed body were investigated against the nature of the electrode. The use of carbon electrodes gives low electrode potential, preventing the formation of oxygen and produces a dense formed body. The effect of electrophoretic conditions on the thickness of the deposition layer was also investigated. Increasing voltage, time and slurry concentration accelerates the deposition rate. The partial thickness control of plaster molding is developed by the combination with electrophoretic deposition.

## 1. はじめに

溶媒中に分散した粒子が表面に電荷を持つことは良く知られている。このような分散系に電極を浸漬し通電すると、電荷を帯びた粒子は電荷の正負によって陽極もしくは陰極に引き寄せられる。この現象を利用した成形法は電気泳動成形法 (EPD: Electrophoretic Deposition) と呼ばれており、よく知られている。

しかし、EPD を陶磁器の成形に用いた研究について、希薄系 (固形分濃度数 mass%) においては 1950 年代より幅広く行われているが<sup>1-3)</sup>、高濃度系での適用はほと

んどなされていない<sup>4,5)</sup>。特に、多種類の鉱物を含む高濃度スラリーでの電気泳動挙動は希薄系での挙動とかなり異なるものと予想される。本研究の目的は、陶磁器用の高濃度スラリーにおける電気泳動挙動を調べることと陶磁器の成形に電気泳動成形を適用することである。

## 2. 実験

スラリーは以下の方法によって調製した。すなわち、長石 40%、粘土 47%、石英 13% と水をボールミルで 10 時間

Table I. Chemical composition of slurry (mass%)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
65.7	26.9	0.8	1.1	0.5	3.3	1.3	0.5

51.8vol%, pHは約8.0であった。固形分の化学組成を表 I に示す。

基本的な実験装置の模式図を図 1 に示す。スラリー中に一対の電極を浸漬させ、両極間に電圧を印加する。

ここで、電極には白金と炭素 2 種類を選定し、成形時の電極電位の変化と成形体の性状を比較した。

成形特性は電極間に定電圧を印加し、成形厚の時間依存性と印加電圧の成形厚への影響を調べた。また、スラリー濃度が成形厚に与える影響についても調べた。ここでスラリー濃度は (42.9, 51.8, 61.8 vol%) の 3 種類を用いた。なお、成形厚の測定点は図 2 に示すように成形体の中心とした。

また、石膏型を用いて陶磁器の鑄込み成形に電気泳動

法を組合せ、成形厚の部分的制御を試みた。炭素電極を石膏型に埋め込んだ装置の概要を図 3 に示す。ここで、型に炭素繊維を電極 (a) として埋め込み、対向する電極 (b) はスラリーに浸漬し、電圧を印加して成形した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1. 電極の選定

電極の選定の際に重要なことは、電気的に安定な材料が望ましいということである。今回の実験では、スラリー中の粒子は負に帯電しており、電気泳動によって陽極上に粒子の堆積が進み成形される。陽極材料の成形体への拡散・混入は焼成後の色の変化や他の特性の低下を引き起こす恐れがある。そこで、陽極材料として 2 種類の安定な材料、すなわち白金と炭素を選んだ。白金は、安定な金属電極としては典型的な材料である。炭素は比較的安定な材料であるが、電気泳動の電極としてはあまり使われていない。

白金電極を使用した場合の成形体 (印加電圧 6.25V/cm) 断面の SEM 写真を図 4 に示す。アノード電極は図中の左側に配置されており、粒子の堆積は図の左から右に向かって進んだ。成形体中には陽極面からこの面に対して垂直方向に、直径が 100~200 $\mu$ m の気孔が数多く形成されている。今回のスラリーは水系スラリーの

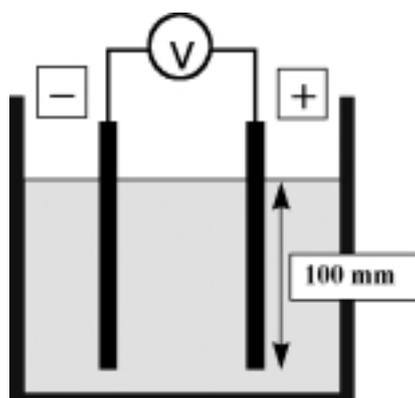


Fig. 1 Experiment system.

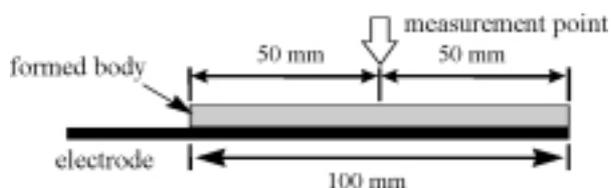


Fig. 2 Measurement for thickness of formed body.

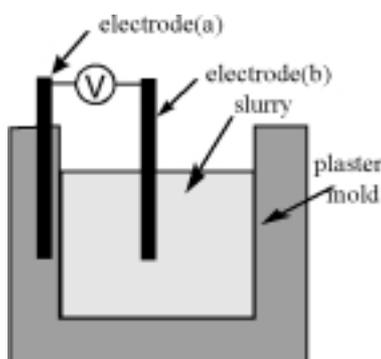


Fig. 3 The mold with embedded electrode.  
(a): carbon fiber (b): carbon plate

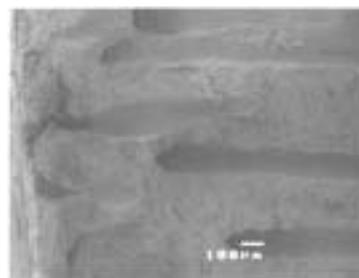


Fig. 4 SEM photograph of cross sectional view of the deposited body by using platinum electrode.

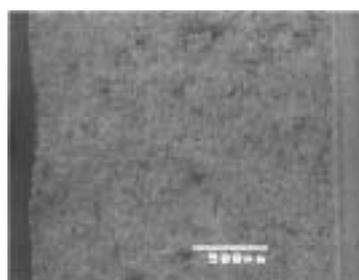


Fig. 5 SEM photograph of cross sectional view of the deposited body by using carbon electrode.

為、陽極での電極反応により電極表面から酸素が発生することにより成形体中に気孔が生成したものと考えられる。

炭素電極を使用した場合の成形体（印加電圧 6.25V/cm）断面図の SEM 写真を示す（図 5）。炭素を陽極に使用した場合、気孔の発生は認められなかった。炭素の陽極は電極表面での酸素の発生を抑制し、気孔がほとんど無い緻密な成形体が形成されたと考えられる。

そこで、電極材料と陽極の電極電位の時間依存性の関係を調べた。結果を図 6 に示す。白金陽極の電極電位は 3 分間で 2.5V (VS SCE) まで増大した。一方、炭素陽極の電極電位は 3 分間で 1.25V (VS SCE) まで増大した。なお、試験時の電流密度は  $5\text{mA}/\text{cm}^2$  で行った。一般に、陽極の酸素電気分解の電極電位は約 1.65V (VS SCE) である。本実験では、炭素陽極の電極電位が 3 分間の電気泳動において 1.65V (VS SCE) を下回った。よって炭素電極の使用は陽極の電極電位を酸素電気分解の電位より低く保ち、陽極での酸素の生成を抑制することが示された。

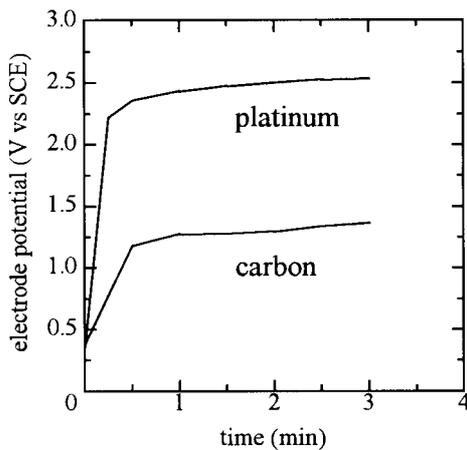


Fig. 6 The effect of electrode material on time dependence of anode electrode potential.

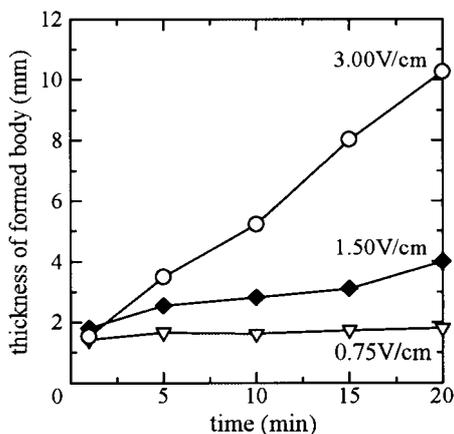


Fig. 7 Time dependence of deposition thickness (slurry concentration is 51.8 vol%).

### 3.2. 電気泳動特性

電気泳動による成形体の堆積厚さの時間依存性を図 7 に示す。成形厚さは通電時間にほぼ比例して増大する傾向にあった。すなわち成形厚は通電時間によって容易に制御できる可能性を示唆している。

次に、印加電圧が成形厚に与える影響を図 8 に示す。印加電圧が高くなるに従い、成形厚さが増していくことが分かる。印加電圧を増大させることにより、成形速度の大幅な向上が可能となった。印加電圧が 1.50V/cm の場合、成形速度は 0.75V/cm の場合より約 2 倍速く、印加電圧が 3.00V/cm の場合、成形速度は印加電圧 0.75V/cm の場合より約 5 倍大きくすることができた。印加電圧が 0.75V/cm のように低い場合は、成形速度はごくわずかである。低い印加電圧の場合は、粒子が移動するために必要な力が十分に得られなかったと考えられる。

図 9 は、スラリー濃度が成形体の厚さに与える影響を示したものである。成形速度は、スラリー濃度を高くすることによって増大した。スラリー濃度を高くすることで、スラリー中の粒子間の間隔が小さくなり、粒子同士が密着するために必要な移動距離が短くなることで、堆積速度が増大するものと考えられる。

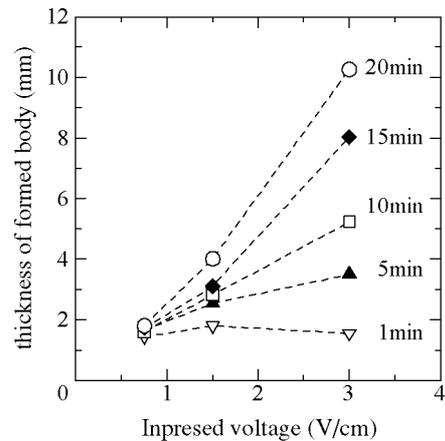


Fig. 8 The effect of impressed voltage on deposition thickness (slurry concentration is 51.8 vol%).

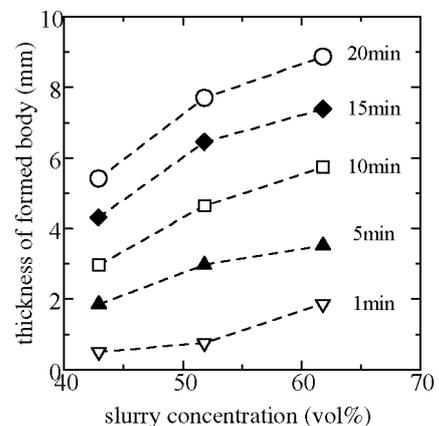


Fig. 9 The effect of slurry concentration on deposition thickness (impressed voltage is 3.0V/cm).

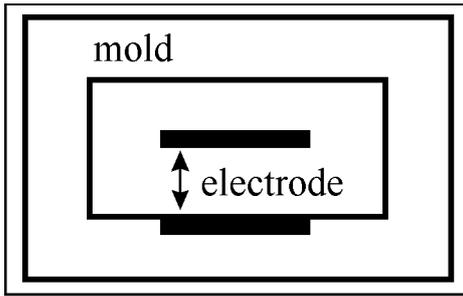


Fig. 10 The schematic view of the mold.

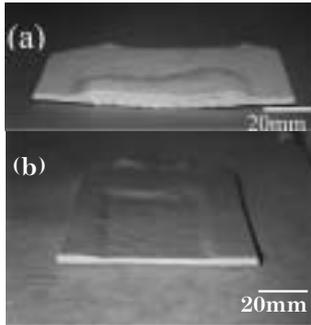


Fig. 11 Vertical sectional view of formed body. ((a) is anode electrode side, (b) is cathode electrode side)

### 3.3. 電気泳動成形と鑄込み成形の組合せによる成形

電気泳動成形による成形直後の成形体の含水率は19mass%で、石膏型による鑄込み成形の場合より約2%多い。陶磁器の鑄込み成形の場合、脱型時(成形直後)の成形体強度は非常に重要な要素である。すなわち脱型時の成形体の含水率が高い場合、成形体強度が低く(柔らかく)なり、搬送・穴開け等の加工工程に悪影響を及ぼす。

電気泳動成形におけるこの問題を解決するために、筆者らは電気泳動成形と石膏型による鑄込み成形を組合せる方法について検討をすすめた。炭素繊維を石膏型表面近傍に埋め込み、電極とした。この成形型の概略図(上部俯瞰図)を図10に示す。

図11は成形体の断面図を示している。図11(a)に示すように、陽極電極が埋め込まれた部分の成形体厚さは、電極が埋め込まれていない部分の成形体厚さより厚いことがわかる。反対に、陰極電極が埋め込まれた部分の成

形体厚さは、電極が埋め込まれていない部分の成形体厚さより薄いことがわかる(図11(b))。

電気泳動と鑄込み成形の組合せによって、成形体の特定部分の厚さを制御することが可能となった。

## 4. 結 論

炭素電極の使用により、陽極の電極電位を低く保ち、電気泳動成形によって気孔のほとんど無い成形体を得ることが出来た。また、成形体の厚さは通電時間にほぼ比例している傾向が見られた。従って、通電時間によって成形体の厚さを制御することが容易となった。

電気泳動成形と鑄込み成形の組合せにより成形体の特定部分の厚さを制御することが可能となった。

## 謝 辞

本研究はNEDOの平成10年度の地域コンソーシアム事業の一テーマとして中部科学技術センターから再委託されたものです。

## 参考文献

- 1) J. M. Andrews et. al., "The Forming of Ceramic Bodies by Electrophoretic Deposition", *Proc. Br. Ceram. Soc., Fabrication Science* **2** [12] 211-229 (1969).
- 2) R. W. Powers, "The Electrophoretic Forming of Beta-Alumina Ceramic", *J. Electrochem. Soc.*, **122** [4] 490-500 (1975).
- 3) J. Hamagami et. al., "Dielectric Properties of Electrophoretically Fabricated PbZrO<sub>3</sub>/PbTiO<sub>3</sub> Ceramic Composites", *Key Engineering Materials Vols. 169-170*, 149-152 (1999).
- 4) Mihailescu.M et. al., "Electrophoretic Deposition Could Speed Up Ceramic Casting", *Interceram*, **40** [3] 165-170 (1991).
- 5) Hideki Ishida, "Electrophoretic Forming and Control Factors", *Journal of the Mineralogical Society of Japan*, **22** [2] 79-86 (1993).