

セラミックス超微粒子による複合化

深谷英世 山崎達夫 伊藤政巳

Composites Prepared by Ultrafine Particles

by

Hideyo FUKAYA, Tatsuo YAMAZAKI and Masami ITO

微量の添加物を均一に混合し、分散させることはセラミックスの微構造の制御、機能性の発現、特性向上に不可欠である。また、セラミックス粒子の表面処理技術は新しい顔料の開発、センサーなど多方面への応用が期待できる。ゾルーゲル法で調製したセラミックス超微粒子は比表面積が大きく、表面が非常に活性であり、反応性に富む。セラミックス超微粒子とセラミックス粒子又はセラミック繊維との複合化による焼結性、反応性の向上について検討した。

易焼結アルミナのスプレー顆粒表面で金属アルコキシドを加水分解させ、 TiO_2 で表面コーティングした。1400℃の焼結密度は表面コーティングなしで3.21, 0.37%の TiO_2 添加(コーティング厚さ41nm)で3.68, 0.86%の TiO_2 添加(コーティング厚さ97nm)で3.83となり、焼結性が著しく向上した。また、ゾルーゲル法によるサブミクロン粒子との複合化では、EDX分析により均一な混合が確かめられた。

1. まえがき

微量の添加物を均一に混合し、分散させることはセラミックスの微構造の制御、機能性の発現、特性向上に不可欠であるが、偏析、凝集を生じ易い。ゾルーゲル法を用いた表面コーティングは、微量添加物の均一な分散が可能である。また、セラミックス粒子の表面処理技術は新しい顔料の開発、センサーなど多方面への応用が期待できる。

ゾルーゲル法で調製したセラミックス超微粒子は比表面積が大きく、表面が非常に活性であり、反応性に富むという特長がある。また、多成分系の場合、ゾル状態で混合を行えば、より均一な混合が可能である。前年度¹⁾は異素材である羊毛繊維表面へのセラミックス超微粒子のコーティングについて検討したが、今年度はセラミックス超微粒子とセラミックス粒子又はセラミック繊維との複合化による焼結性、反応性の向上について検討した。

2. 実験方法

2.1 チタニアゾルの調製

チタンイソプロポキシド(TIP)とイソプロピルアルコール(IPA)の0.05~2mol/l溶液に、TIPの加水分解に必要な水量の10~300倍の蒸留水を加え、窒素雰囲気中、還流、攪拌を行いながら室温~80℃で加水分解を行った。110℃で乾燥後、加水分解物の熱分解挙動を示差走査熱量分析(DSC)、示差熱天秤(TG-DTA)で調べ、生成相をX線回折で調べた。

2.2 アルミナゾル、シリカゾルの調製

アルミナゾルはAluminium OxideC(日本アエロジル製、BET比表面積100m²/g、一次粒子の平均粒径20nm)を超音波処理により分散させ、4%のアルミナゾル溶液を調製した。高温で製造されているため化学的に極めて不活性であり、水分により再び水和することはほとんどない。

シリカゾルはアエロジル200(日本アエロジル製、BET比表面積200m²/g、一次粒子の平均粒径12nm)を超音波処理により分散させ、4%のシリカゾル溶液を調製した。

2.3 アルミナゾル、シリカゾルによるコーティング

アルミナゾルと炭化ケイ素ウィスカ（繊維径 $0.3 \sim 0.6 \mu\text{m}$ ，長さ $5 \sim 15 \mu\text{m}$ ）又はチタン酸カリウム繊維（繊維径 $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ ，長さ $10 \sim 20 \mu\text{m}$ ）との混合比を 0.1mol/g とし，スターラーで1 h 攪拌混合した後，マイクロフィルター（ $0.22 \mu\text{m}$ ）を用い，エタノールで洗浄し，ろ過した。

シリカゾルについても同様の方法により，アルミナスプレー顆粒（粒径 $70 \sim 100 \mu\text{m}$ ），アルミナ（平均粒径 $0.36 \mu\text{m}$ ），チタニア（平均粒径 $0.65 \mu\text{m}$ ），アルミナ繊維（繊維径 $5 \mu\text{m}$ ，長さ 5mm ）へのコーティングを行った。

2.4 アルミナスプレー顆粒のチタニアによるコーティング

アルミナスプレー顆粒に 0.5mol/l のTIP-IPA溶液を，TIP/ Al_2O_3 モル比 $=0.01 \sim 0.1$ となる様に添加し，更に加水分解を促進させるためジエタノールアミンをTIPの4倍モル添加した。攪拌しながら当量の10倍の水を添加し，アルミナスプレー顆粒の表面でTIPを加水分解させ，チタニアで表面をコーティングした。

2.5 アルミナーチタニア微粒子系の複合化

アルミナ微粒子（大明化学工業製TM-DAR，平均粒径 $0.36 \mu\text{m}$ ），チタニア微粒子（富士チタン工業製TM-1，平均粒径 $0.65 \mu\text{m}$ ），ゾルゲル法¹⁾により調製したアルミナ超微粒子とチタニア超微粒子を用い， $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 $=0.1$ として，Ⅰ：アルミナ微粒子-チタニア微粒子系，Ⅱ：アルミナ超微粒子-チタニア超微粒子系，Ⅲ：アルミナ微粒子-チタニア超微粒子系を調製した。Ⅰは分散剤を添加して混合した。ⅡはアルミニウムイソプロポキシドとTIPを混合後，加水分解した。Ⅲはアルミナ微粒子とTIPを混合後加水分解した。

2.6 コーティング層，複合化物の評価

コーティングした Al_2O_3 ， TiO_2 ， SiO_2 量を蛍光X線法，EDX（エネルギー分散型X線分光法）により測定し， Al_2O_3 の比重を4， TiO_2 の比重を4.17， SiO_2 の比重を2.65， SiC の比重を3.12として，計算により表面コーティング層の厚さを求めた。

チタニアでコーティングしたアルミナスプレー顆粒，アルミナーチタニア微粒子系複合化物を 110

$^\circ\text{C}$ で乾燥後，成形圧 4.5t/cm^2 で成形した。 800°C で焼後， $1200 \sim 1600^\circ\text{C}$ で1時間焼成し，焼結密度を測定した。また，熱エッチングを行い，SEMによるコーティング層及び焼結体の微構造観察，EDXによる元素分布状態の評価，画像解析装置による粒成長の評価を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 チタニアゾルの加熱分解挙動

加水分解させる水が少ない場合，加水分解反応が不十分となり，有機物が残り，黄色の沈澱が一部生成した。この傾向は室温で加水分解する場合に顕著であった。加水分解物のDSC分析結果を図1に示す。図から加水分解が不十分な場合， 250 ， 400°C 付近に有機物化学種の熱分解による発熱ピークが認められた。加水分解が十分進んだ場合には発熱ピークは認められなかった。加水分解物をX線回折で調べた結果，加水分解させる水が多く，加水分解が十分進んだ場合，室温の加水分解でもアナターゼ相が認められた。

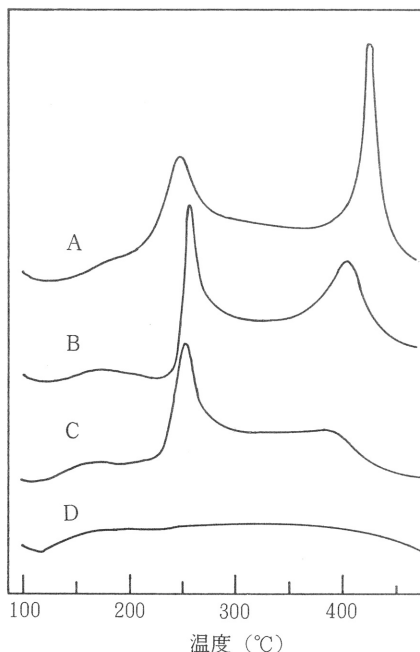


図1 加水分解物のDSCによる熱分解挙動

TIP	0.05mol/l	A : 室温	水×10
		B : "	"×100
		C : "	"×300
		D : 80°C	"×100

500℃で加熱すると非晶質相からもアナターゼ相が生成した。110℃乾燥物と500℃加熱物の回折線幅から結晶子の大きさを求めた。結晶子の大きさは4~5nmであり、金属アルコキシド濃度、加水分解温度、水添加量による影響は認められなかった。500℃加熱により、7~10nmに粒成長した。TG-DTAから650~690℃にアナターゼ相からルチル相への転移が認められた。

3.2 アルミナゾルによるコーティング

固体粒子は極性溶媒と接するとき、イオンの吸着、電離により表面電位を生じ、電気二重層を形成する。電気二重層のすべり面における界面電位はゼータ電位と呼ばれ、コロイド溶液の分散安定性、凝集性を支配する重要な要因である。ゼータ電位がゼロになるpHを等電点と呼び、同じ酸化物でも表面状態により等電点は変化する²⁾。Al₂O₃の等電点は9.1、SiO₂の等電点は1.8である³⁾。アルミナゾル溶液のpHは4.5~5.5で、アルミナゾルは正に帯電していると考えられる。炭化ケイ素ウィスカ表面は酸化され、SiO₂層を形成し、その表面は負に帯電していると考えられる⁴⁾。



写真1 アルミナゾルでコーティングした炭化ケイ素ウィスカ (×5000)

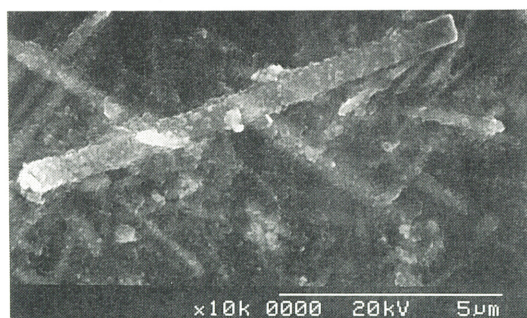


写真2 アルミナゾルでコーティングしたチタン酸カリウム繊維 (×10000)

アルミナゾルでコーティングした炭化ケイ素ウィスカ、チタン酸カリウム繊維を写真1, 2に示す。EDXで分析した結果、炭化ケイ素ウィスカのAl₂O₃分析値は18.2~20.5%, チタン酸カリウム繊維のAl₂O₃分析値は7.7~11.8%であり、コーティング厚さは各々14~17nm, 9~14nmとなった。

3.3 シリカゾルによるコーティング

アルミナスプレー顆粒、アルミナ微粒子、チタニア微粒子、アルミナ繊維へのシリカゾルによるコーティングを行った。4%のシリカゾル溶液のpHは4~4.5で、シリカゾルは負に帯電していると考えられる。EDXで分析した結果、各々のSiO₂分析値は0.6~0.8%, 60.4~63.4%, 50.0~54.1%, 2.3~4.1%となり、コーティング厚さは各々110~140nm, 90~100nm, 120~130nm, 60~80nmとなった。

3.4 アルミナスプレー顆粒のコーティング及び焼結性

TIP/Al₂O₃モル比=0.01~0.1で加水分解し、チタニアで表面コーティングしたアルミナスプレー顆粒を蛍光X線法で定量分析した結果、TiO₂量は0.37~0.86%であった。加水分解溶液中のTiO₂量と表面コーティングしたアルミナ中のTiO₂量との関係を図2に示す。図から加水分解溶液中のTiO₂量の増加と共にアルミナ中のTiO₂量が増加し、ほぼ一定の値となった。アルミナスプレー顆粒の大きさを70μmとして、TiO₂量から表面コーティング層の厚さを計算した結果を表に示す。表からコーティング層の厚さは41~97nmとなった。

アルミナスプレー顆粒をチタニアでコーティング後、1400℃で焼成し、研磨後熱エッチングした試料を写真3に示す。チタニアコーティングによる粒成長が顕著であった。SEM画像を画像解析した結果、平均粒子径はコーティングなしで0.4

表 表面コーティング層の厚さ

TIP/Al ₂ O ₃ モル比	コーティング厚さ (nm)
0.01	41
0.03	72
0.05	81
0.07	84
0.1	97

～0.5 μm , TiO_2 : 0.37% で 0.74 μm , TiO_2 : 0.64% で 0.92 μm , TiO_2 : 0.96% で 1.13 μm であった。また、チタニアコーティングにより粒子面積の標準偏差が大きくなり、異常粒成長する傾向があった。

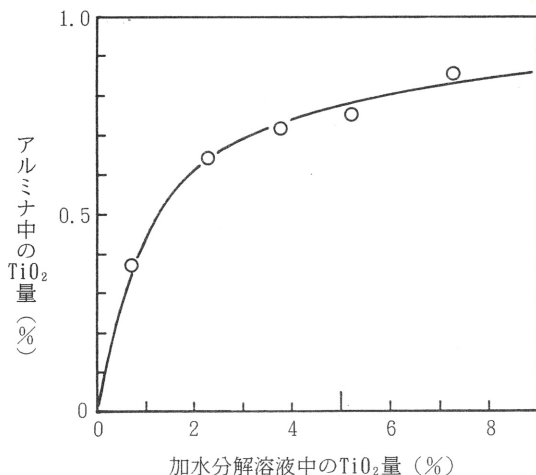


図2 加水分解溶液中の TiO_2 量とアルミナ中の TiO_2 量との関係

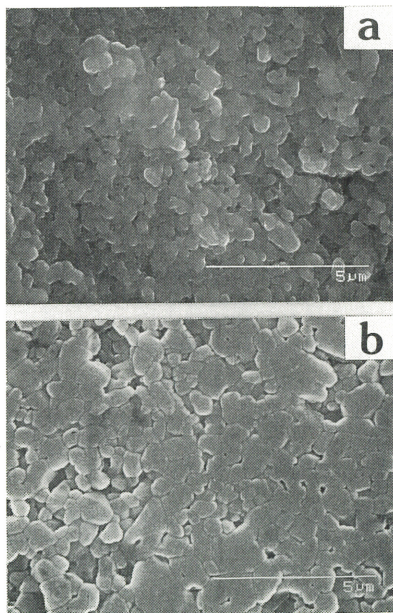


写真3 アルミナスプレー顆粒をチタニアでコーティング
 TiO_2 a):0%, b):0.37%
 1400℃焼成 (×10000)

図3に表面コーティングしたアルミナの焼成温度と焼結密度との関係を示す。1400℃の焼結密度は表面コーティングなしで3.21, 0.37%の TiO_2 添加 (コーティング厚さ41nm) で3.68, 0.86%の TiO_2 添加 (コーティング厚さ97nm) で3.83となり、チタニアによるアルミナ粒子の表面コーティングにより、焼結性が著しく向上した。

TiO_2 添加量が0.86%の場合、1350℃以上の焼成により、チタン酸アルミニウム Al_2TiO_5 の生成が認められた。

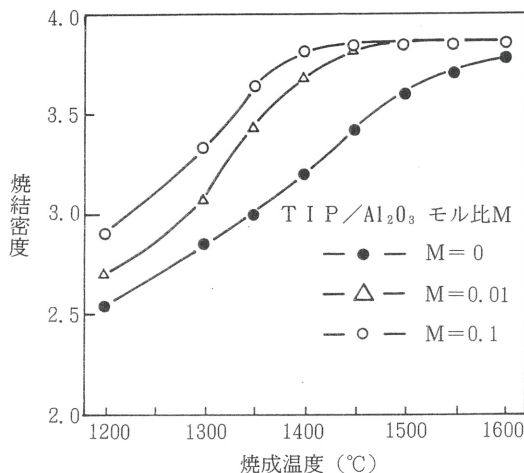


図3 表面コーティングしたアルミナの焼結性

3.5 アルミナーチタニア微粒子系の複合化

ゾルゲル法で調製したⅡは加熱により、800℃以上でルチルの回折線が認められ、900℃以上で $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の回折線が認められた。ルチルの回折線強度は温度と共に増大し、1300℃で最大となり、1350℃以上で減少した。これに伴って Al_2TiO_5 が生成し、1500℃以上では $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と Al_2TiO_5 の回折線だけとなった。

アルミナーチタニア微粒子系の焼成温度と焼結密度との関係を図4に示す。ゾルゲル法で調製したⅡは焼成収縮が大きく、1600℃焼成でも焼結密度は3.46であった。SEM観察の結果、気孔の多い微構造であった。加水分解に必要な水の10倍で加熱分解を行ったため、加水分解が不十分となり、有機物が多く残り、焼成収縮が大きくなったと考えられる。また、粒子径が非常に小さいため焼結速度が大きくなり、閉気孔が多くなったと考

えられる。I は最も焼結性が良く、1200℃で3.62、1300℃で3.79となった。

X線回折の結果、I、II、III共に1350℃以上でチタン酸アルミニウムが生成していた。ゾルゲル法で調製したIIは最も反応性に富み、強度比でI、IIIの約3倍であった。

EDXによる面分析の結果、IIはTiが均一に分布しており、ゾルゲル法による良好な混合が確認された。IではTiの分布が不均一であった。

Iを1600℃で焼成し、熱エッチングした試料のSEM観察結果を写真4に示す。1~2μmの白い粒子と5μm前後の粒子から成る。EDXによる元素分析の結果、白い粒子は Al_2O_3 73.9%、 TiO_2 26.1%から成り、大きい粒子には TiO_2 は含まれていなかった。蛍光X線法で定量分析した結果、Iには TiO_2 が6.2%含まれている。

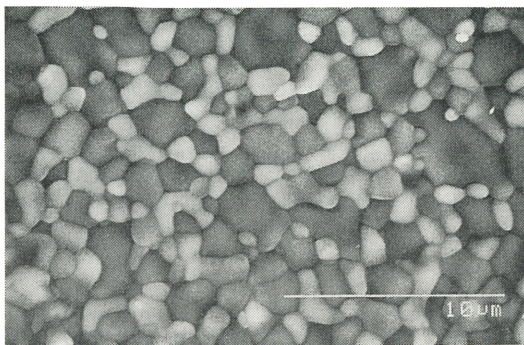


写真4 アルミナ微粒子-チタニア微粒子系
1500℃で焼成後、熱エッチング(×5000)

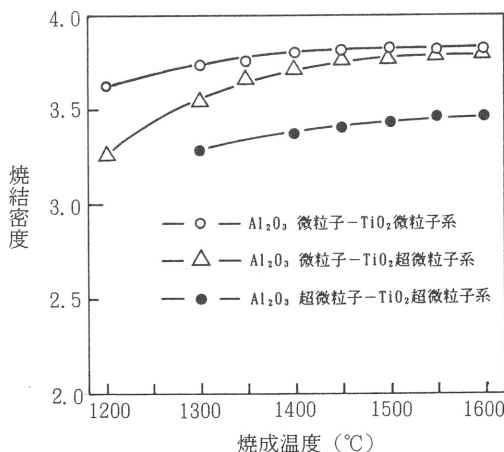


図4 アルミナ微粒子-チタニア超微粒子系の焼結性

画像解析の結果、白い粒子の面積比は25.3%であり、均一に分布したと仮定すると TiO_2 は6.6%となり、蛍光X線法による定量分析結果と良く一致した。このことから、Iでは TiO_2 の分布がIIに比べて不均一であると考えられる。

4. まとめ

微量の添加物を均一に混合し、分散させることはセラミックスの特性向上に不可欠である。ゾルゲル法を用いた表面コーティングにより、微量添加物の均一分散を比較的容易に行うことができた。

- (1) 表面電荷の異なるアルミナゾルと炭化ケイ素ウィスカ、シリカゾルとアルミナ繊維について表面コーティングを行うことができた。
- (2) 易焼結アルミナのスプレー顆粒表面で金属アルコキシドを加水分解させ、約0.3%のチタニアで表面コーティングすることにより、1400℃の焼結密度は3.21から3.68へと増加し、焼結性が著しく向上した。
- (3) ゾルとサブミクロン粒子との複合化物は、サブミクロン粒子の複合化物に比べてより均一な混合を示し、より低い温度で反応した。

参考文献

- 1) 深谷英世, 愛知県常滑窯業技術センター報告, 18, 7~12 (1991)
- 2) M. D. Robinson, J. A. Pask and D. W. Fuerstenau, J. Am. Ceram. Soc., 47, 516~520 (1964)
- 3) R.H. Yoon, T. Salman and G. Donnay, J. Colloid Interface Sci., 70, 483~493 (1979)
- 4) S.G. Malghan, P. Pei and P.S. Wang, Ceram. Eng. Sci. Proc., 12, 2115~2123 (1991)

