

ゾル-ゲル法によるセラミックス材料の開発

住友化学工業(株)筑波研究所 山田 興一

Development of ceramic materials by sol-gel process

Koichi Yamada

Tsukuba Research Laboratory,
Sumitomo Chemical Co., Ltd.

1. はじめに

ゾル-ゲル法は粉末、繊維、薄片、その他成形体等セラミックス材料を合成、成形する方法として注目され、工業化も徐々に進められている。この方法では、金属アルコキシドに代表される有機金属や無機金属化合物の均質な溶液を原料とし、加水分解、重合によりゾル、ゲル化し、更に熱処理等を加え目的とする製品を得る。この方法は、原料選択の巾の広さ、反応条件制御の容易さ、中間重合生成物粘度範囲の大きさ等に特徴があり、高純度であったり、均質組成である各種形状の材料を得るのに適している。

当社では有機金属を原料とするゾル-ゲル法により高純度アルミナ粉末、アルミナ繊維、チタニア薄片の製法を開発し、製品化も行なっている。

本報ではこれらセラミックス材料の製法、物性について述べる。

2. 高純度アルミナ粉末

高純度アルミナの製法としてはボーキサイトを出発原料にアルカリ処理によってアルミナを得るバイヤー法を代表に、アルミニウムアルコキシドを原料とするゾル-ゲル法、アルミニウム化合物(例えば、明ばん)熱分解法等、種々の方法がある¹⁾。経済性の面ではバイヤー法が有利である。

しかし、セラミックス原料としてアルミナに望

まれる条件としては経済性以外に、①高純度、②微粒、③シャープな粒度分布、④凝集粒がない、⑤粒子が球形、等があり、アルミニウムアルコキシドを原料とするゾル-ゲル法は高純度アルミナを工業的に製造する有効な方法である。

以下にこのゾル-ゲル法の製法、得られたアルミナの物性等を記す。

2.1 製法

Fig.1に示す工程によりアルミナ粉末を得る。高純度の最終製品を得るためには、原料に高純度の $Al(OR)_3$ を用いねばならないし、又各工程での汚染を防ぐため、加水分解槽、焼成装置の材質の選択、それ等装置の設計に注意を払う必要がある。

前述の如くアルミナの物性としては純度と共に粒子形状が重要である。 $Al(iPrO)_3$ の加水分解によって生成するゾルからのゲルはペーマイトゲル($AlOOH$)であり、このゲルは加熱により γ -、 δ -、 θ - Al_2O_3 を経て最終生成物である α - Al_2O_3 となる²⁾。ペーマイトゲルの形状はFig.2のSEM写真に示すように数100Åの大きさの繊維状であり、この形状、大きさはアルミニウムアルコキシドの加水分解条件によって変化する。このペーマイトゲルを給成し、 α - Al_2O_3 とする。その中間生成物である γ -、 δ -、 θ - Al_2O_3 結晶構造中の酸素は、ペーマイト中のそれと類似の立方密充填をしている。そのため転移はトポクティックに起る。Fig.

3の γ - Al_2O_3 のSEM写真からもこのことが判る。しかし中間アルミナから α - Al_2O_3 への転移では、酸素充填構造の変化も起るため、トポクティックな反応とはならない。この転移の際の温度、雰囲気等の焼成条件の制御が最終製品である α - Al_2O_3 の形状制御に重要となる。

加水分解、焼成条件を制御して得られたアルミ

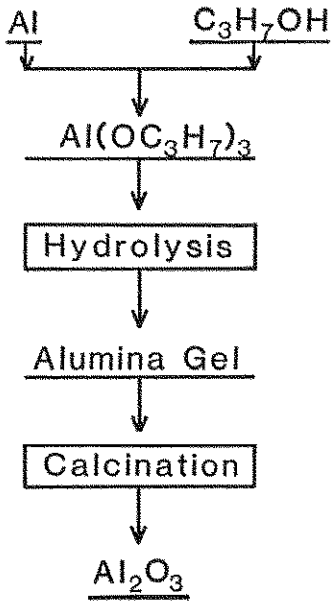


Fig. 1 Sol-gel process for high purity alumina

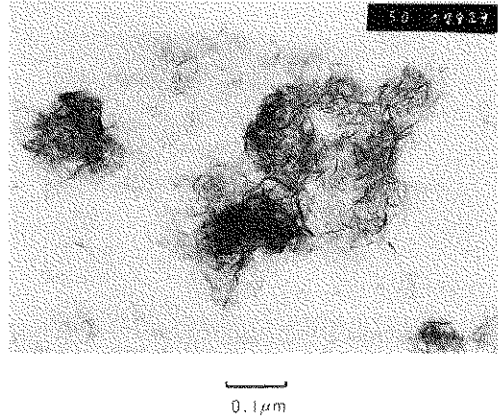


Fig. 2 SEM photograph of boehmite gel

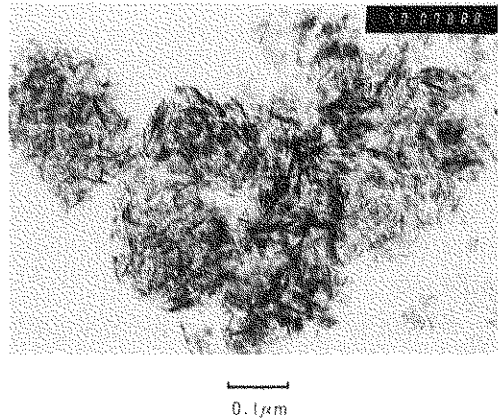
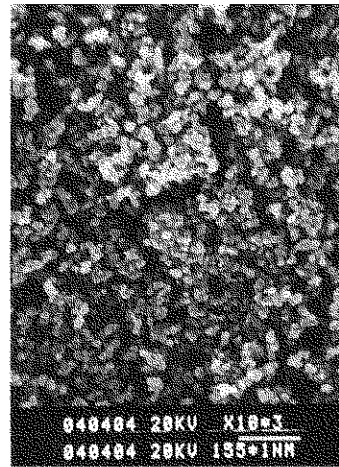


Fig. 3 SEM photograph of γ -alumina



AKP-20



AKP-50

1 μm

Fig. 4 SEM photograph of high purity alumina

Table 1 Properties of high purity alumina

Grade		AKP 20	AKP 50	AKP 50-5 N
mean particle size (μm)		0.5	0.2	0.2
BET (m^2/g)		5	10	10
impurity (ppm)	Fe	20	20	3
	Si	40	25	5
	Na	10	10	1
	Cu	1	1	<1

ナのSEM写真をFig.4に示す。このようにゾル-ゲル法により、形状の良い、微粒のアルミナが得られる。

2.2 物性

ゾル-ゲル法により製造したAKPシリーズのアルミナの物性をTable 1に示す。

①純度

バイヤー法でも4N(99.99%)の純度迄のアルミナは製造できるが、その製法上NaやSiの不純物水準に限界がある。アルコキッドを原料とするゾル-ゲル法ではTable 1に示すように5Nのアルミナも工業的に製造できる。

②粒度分布

Fig.5にAKPシリーズアルミナの粒度分布をバイヤー法で得られたサブミクロン粉末であるAES-11の粒度分布と共に示す。ゾル-ゲル法のアルミナの粒度分布がシャープであることが明らかである。

③焼結性

Fig.6にゾル-ゲル法によるアルミナとバイヤー法によるアルミナの焼結密度と焼結温度の関係を示す。ゾル-ゲル法によるアルミナは微粒で粒径も揃っているので焼結性が高い。

AKP-50のように粒子が $0.2\mu\text{m}$ 程度に小さくなると乾式でのプレス成形性は悪くなり、湿式による成形法を適用することが好ましい。このことはFig.6でAKP-50のスリップキャストによる成形体の焼結密度がプレスによるものより高いことから判る。

④焼結体微構造

セラミックスのような脆性材料の強度は(1)式によって表われ、焼結体の欠陥サイズが小さい程、強度が高くなる。欠陥サイズを小さくするために

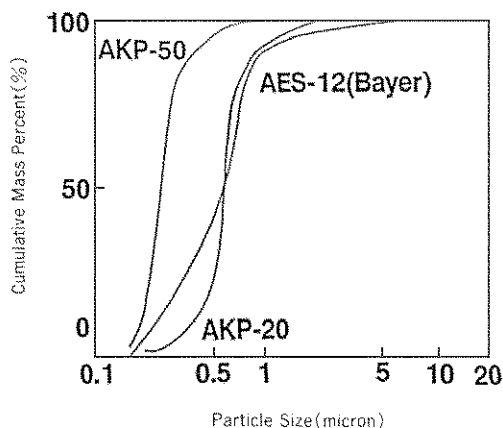


Fig. 5 Particle size distribution of alumina

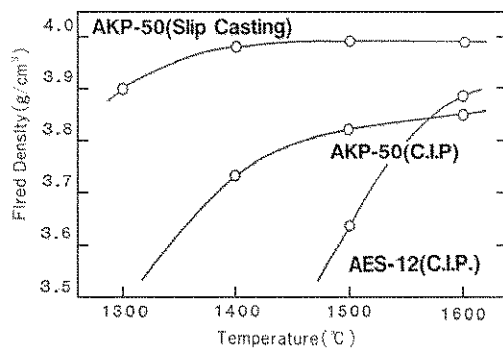


Fig. 6 Fired density vs. temperature curves of alumina

焼結体はち密で、焼結粒径も小さくする必要がある。

AKP-50の焼結体組織はFig.7に示すように均一な微結晶構造をしており、常圧焼結で1GPa(曲げ強度)の焼結体を得ることも可能である。

3. アルミナ繊維

耐熱性、耐食性、機械的特性に優れたアルミナ繊維は単体として耐火断熱材、溶融金属ろ過材等に用いられるが、更にアルミナ繊維強化樹脂やアルミナ繊維強化金属等複合材への応用が増えている³⁾。以下に製造法、物性を記す。

3.1 製造法

製法としては①有機アルミニウムからのゾル-ゲル法⁴⁾、②アルミナスラリー紡糸法⁵⁾、③高分子

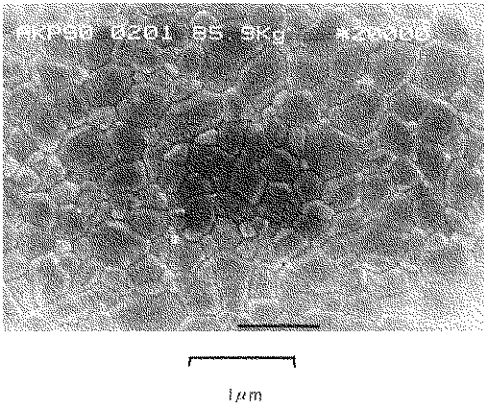


Fig. 7 Microstructure of alumina sintered body (AKP-50)

添加アルミニウム無機化合物水溶液紡糸法^{6),7)}、④アルミナゾル紡糸法⁸⁾等がある。

Fig.8に①のゾル-ゲル法(住友化学法)のフローシートを示す。この方法では AlR_3 と水との縮重合反応で得られるポリアルミノキサンを原料とすること、高温下でのアルミナの α 結晶化を防ぐためにケイ酸エステルを紡糸液に加えることを特徴としている。この方法によってFig.9に示すような径の揃ったアルミナ長繊維ができる。

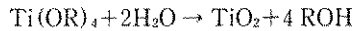
3.2 物性

(I)で述べたゾル-ゲル法により得られたアルミナ連続繊維は微細な γ -アルミナ粒子を主成分とするため、欠陥サイズも小さく高強度である。耐熱温度も $1100^\circ C$ と高い。これは繊維が SiO_2 を含有し、 γ から α -アルミナへの転移が抑制され、結晶粗大による脆化が起り難いためである。

Table 2に他の方法によるアルミナ連続繊維も含めて物性を示す。

4. チタニア薄片

Fig.10に示すような薄片状のチタニアがチタニウムアルコキシドを原料として



の反応によって得られる。

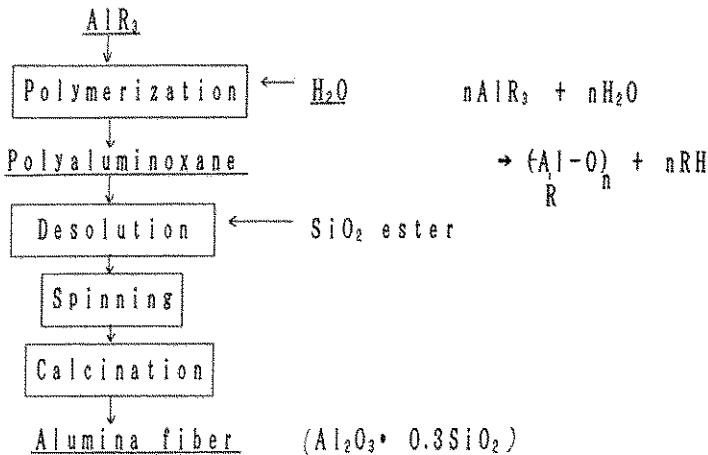


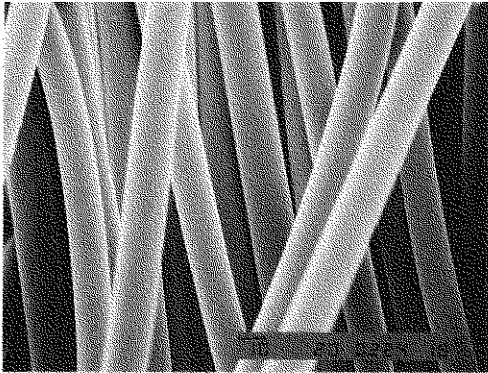
Fig. 8 Process flow sheet of alumina fiber production

Table 2 Properties of continuous alumina fiber
(presented in brochure)

Fiber		Sumitomo Chem.	3 M		Du pont	Denka
		fiber	Nextel 312	Nextel 440	FP	fiber
Chemical constituent						
Al ₂ O ₃	wt%	85	62	70	99	80
SiO ₂	wt%	15	24	28	—	20
B ₂ O ₃	wt%	—	14	2	—	—
Fiber diameter	μ	15, 10	10-12	10-12	20	約 10
Filament No.		500, 1000	740-780	740-780	250	960
Crystal form		γ-Al ₂ O ₃	9 Al ₂ O ₃ 2 B ₂ O ₃ am. SiO ₂	γ-Al ₂ O ₃ 3 Al ₂ O ₃ ·2 SiO ₂ am. SiO ₂	α-Al ₂ O ₃	δ-Al ₂ O ₃ 3 Al ₂ O ₃ ·2 SiO ₂
Density		3.2	2.7-2.9	3.05	3.9	3.1
Tensile strength	MPa	>1800	1700	2000	1400	1600
Elastic modulus	GPa	210	150	190	390	160

Table 3 Properties of titania flake

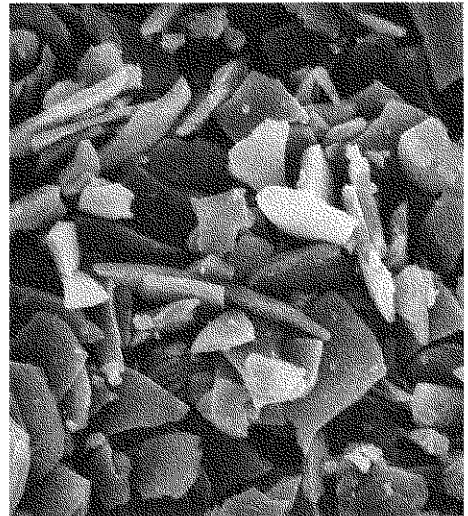
bulk density	(g/cm ³)	0.5
BET	(m ² /g)	10
particle size	(μm)	10
thickness of flake	(μm)	0.5



10 μm

Fig. 9 SEM photograph of alumina fiber

この薄片の特性は Table 3 に示すように天然物であるマイカやタルクと類似している。このチタニア薄片は紫外線遮へい能、隠べい力があり、しかも光沢、肌への付着性に優れた化粧品ファンデーションの顔料として用いられている。



10 μm

Fig. 10 SEM Photograph of titania flake

5. おわりに

有機金属を原料とするゾル-ゲル法によって工業的に製造されているアルミナ粉末、アルミナ繊維、チタニア薄片について述べた。この方法は高純度化、形状制御性に優れており、量産化によるコストダウンも可能なので、応用開発の進展に伴い更に多くの材料の製法として利用されるであろう。

参考文献

- 1) 山田興一, セラミックス, 17, 810 (1982).
- 2) J. F. Brown et al., J. Chem. Soc. London, 13, 84 (1952).
- 3) 香西道雄, ケミカル・エンジニアリング, 1988年9月号, 69.
- 4) 住友化学, 特公昭 51-12736, 51-13768, USP-410615.
- 5) Du Pont, 特公昭 57-27210, 特開昭 49-35627
- 6) ICI, 特開昭 49-132200
- 7) 電気化学工業, 特公昭 60-52204, 52205
- 8) 3 M, 特公昭 57-20409

〔筆者紹介〕



山田 興一 (やまだ こういち)
昭和 37 年横浜国立大学工学部電
気化学科卒業, 同年住
友化学工業株式会社, 現
在 同社筑波研究所主席
研究員, 工学博士

Abstract

A sol-gel process is suitable for controlling the purity and shape of a product and many processes using organic metal compounds have been investigated for the direct preparation of fine powders, fibers, flakes and so on.

Sumitomo Chemical Co. has developed sol-gel processes for the production of high purity alumina, alumina fiber and titania flake. This report presents these manufacturing processes and their properties.