ファインセラミックの技術動向 —セラミック繊維に見る—

柳田 博明*・清水 紀夫**

1. はじめに

ファインセラミックスは知識集約型のセラミックスである。ファインの意味は、精選された原料を用い、高度に制御された製造過程によって生成した、精密に設計された構造をもち、高度の機能を示すということである。この意味でファインセラミックスの一翼をセラミック繊維が担っていることは確かである。ファインセラミックスの要素を 1) 制御された成形・焼成技術、2) 高度の機能、3) 高精度の構造、と大別すれば、セラミック繊維のファインセラミックスたる所以は現在のところ 1) の段階にあるのでないかと思われる。それは、せっかく繊維化できても適当な用途が見つからないこと、一般に繊維が複合化されて用いられることを考えると、複合構造のデザインが確立していないこと、又、たとえ良いデザインが得られたとしても、その構造を得る技術が確立していないことのためである。他の形態でのセラミックス、たとえば複合焼結体における高性能 ($\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ 系複合焼結体における(非線型電圧)－(電流特性)＝(電圧制御素子)として避雷器などに使用、半導性チタン酸バリウム焼結体における正温度抵抗率体、すなわち自己制御系抵抗発熱体として電子ジャー、乾燥器などに使用など)のように商品化段階までに達したものに比較すると、開発段階は未だ初期と言える。このことは逆に将来の発展性を示唆するものであるかもしれない。以下、各種形態の繊維の開発技術動向を探ってみる。

2. ガラス質繊維^{1)～8)}

Engineering Aspects of Ceramic Fibers As One of Important Bases of Fine Ceramics.

* HIROAKI YANAGIDA and

** TADAO SHIMIZU

University of Tokyo, Professor, Department of Industrial Chemistry, and Chiba Institute of Technology, Lecture, Department of Industrial Chemistry.

* 東京大学工学部工業化学科教授 (工博)

** 千葉工業大学工業化学科講師

ガラス繊維はセラミックス繊維の代表であり、その歴史も古く、生産量が最も多い。又、価格も安い。さらにガラス質繊維として見れば、ロックウール、シリカアルミナ繊維、シリカ繊維(石英ガラス繊維も含む)などもあり、実用化されているセラミック繊維の大部分を占める。材料としての用途は強度補強や断熱材などが主である。

1) ガラスの組成

ガラスの組成を選択して高度の機能を付加させようとする技術動向がある。その代表的なものが ZrO_2 を含むガラスによるセメント強化用の耐アルカリ性ガラス繊維の開発である。石綿代替、コンクリート軽量化などの時代の要求に合致するため研究も盛んであるが、組成の選択のみにより得られる機能には自ら限界があるように思われる。例えば ZrO_2 含有耐アルカリ性繊維の場合、最も期待できる軽量コンクリートなどへの利用分野で蒸気養生には耐えられず、十分な耐アルカリ性とは言えない。

2) 化学処理

ガラスを繊維化した後、化学処理をして新しいガラス繊維を作ろうとする技術で新しいガラス繊維を作るための技術としては比較的手軽でもあり期待できる技術であろう。技術のポイントとしては、出発ガラスの組成と化学処理法のマッチングが考えられる。例えば、現在、ガラス繊維を酸溶液で処理してケイ酸 (SiO_2) 以外の成分を溶出し、熱処理してケイ酸の含有量 96～99% のシリカ繊維が作られている。この時、結晶化を防ぐために、 TiO_2 を加えたり、耐熱性を増すために水素と四塩化炭素の共存させた中で加熱し、繊維表面に炭化ケイ素膜を形成させる方法などが考えられている。

3) 高温熔融

セラミックスは熔融できれば繊維化できる。この時間問題になるのは高温発生と熔融状態の安定化である。一般に融点の高い物質ほど強度が大きいなど優れた点が多いので、高温技術の重要性は大きい。現在、これ以上の高温での安定操業は装置、装置材料に限界がありほとんど不可能である。なお、熔融物を繊維化する方法としては圧縮空気やスチーム・ジェットで吹き飛ばして繊維化する方法がある。

4) 繊維径

ガラス繊維の径は10 μ 程度が一般的である。この繊維径を1~3 μ 程度に細くするとガラス繊維の性質が変わり、例えば他の合成繊維と混紡できたり 風合が非常に良くなったりする。しかし1~3 μ のガラス繊維を作るのは現在の製造方法では大変困難であるため、何か新しい技術、あるいは方法で細い繊維を大量生産する必要がある。最近、“PROCESSED MINERAL FIBER”と称した平均繊維径2~5 μ のガラス短繊維が発表され、分散性の良好なプラスチック補強材とされている。

一方、セメント補強、石膏補強などを考えると、セメントペーストや石膏ペースト中での混合には剛性のある繊維の方が良いため30 μ とか50 μ とかの太い繊維が必要になる可能性がある。その場合、太いガラス繊維を作るのも逆に困難がある。それは、繊維径が大きくなると溶融ガラスの冷却が非常に遅れるためである。この方面の技術検討も必要であろう。

5) 繊維形状

ガラス繊維の断面はその製造方法のため、ほとんど真円である。そのため、充填や複合化上問題がある。そこで、異形断面の繊維や不均一径の繊維が作られれば繊維充填率を上げたり、繊維のスリップを防止したり、複合化した場合のマトリックスとの接着性を改善したり、さらに風合を変えたり出来るものと考えられる。異形断面や不均一径の繊維を作るためには、おそらく現在のガラス繊維製造方法では無理で、何か全く新しいガラスの繊維製造方法を開発する必要があると思われる。

又、中空のガラス繊維の開発も考えられる。その理由は、ガラスの比重が2.5程度で炭素繊維に比べ2倍もあり、競合に勝つためには見掛比重を中空化することにより小さくすることが必要とされている。中空化が成功すれば、さらに、断熱 — 補強材のような複合した機能をもった材料ともなると考えられる。

6) 表面処理

ガラス繊維の表面を処理して繊維の改質を行うのは、
1) 表面に傷が出来ると非常に弱くなるための表面保護、
2) ガラス繊維の帯電しやすさのため、3) 複合材とした時、マトリックスとの接着性を良くするなどのためである。現在、表面処理剤として、シランを含む多数の薬剤を混合してガラス繊維表面に塗布している。この表面処理剤には積極的機能はほとんど含まれていない。このような従来の表面処理剤に対し、ガラス繊維に新しい機能を与えたりする積極的な表面処理剤及び処理法の開発が必要である。この一例として、有機スズ化合物(二酸化ジメチルスズ: $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$)の気化しやすいこと、分解潜熱が小さいこと、加熱ガラス表面で選択的に分解するなどの性質を利用して、ガスをガラス繊維の紡糸ノ

ズル直下で接触させ、ガラス繊維表面に連続的に酸化スズ膜を生成させる乾式表面処理法がある。この処理により引張り強さの増大、ガラス繊維の耐水性、耐酸性、耐アルカリ性の大幅な向上、などの意味がでてくる。また、この酸化スズ表面処理したガラス繊維はゴムとの接着性も良く、メッキも容易に出来るため、新しい用途が開発できるものと期待される。別の例としては、前述したセメント強化用耐アルカリ性ガラス繊維をガラス組成でなく、表面に耐アルカリ性表面処理を施すことで作ろうとしている研究もある。

7) オプティカルファイバー

ガラス質繊維の技術的頂点は現在のところ光伝送用のオプティカルファイバーであろう。高純度の物質で、しかも、内部構造を持ったガラス質繊維である。CVD法で作った内部構造を有する棒を作り、それを加熱して繊維に引張る方法と、多重坩堝に異種のガラスを入れ、繊維化する方法とが採られている。その用途から、性能及び規格に対する要求は極めて厳しく、技術的には高いレベルにある。しかし、工業的に大量生産する場合には、特に、経済的面で問題が多いと考えられる。最近では、繊維を作るだけでなく、繊維の接続法、表面保護強化などの技術も重要になってきている。又、今までは、石英ガラスが物質としては中心であったが、繊維内での屈折率分布の制御のための多成分ガラスの研究が盛んになってきた。このオプティカルファイバー繊維の製造技術は他のガラス質繊維の製造に波及して新しいタイプのガラス質繊維を生む可能性が大である。

8) 低温合成

ガラスと言えば高温での溶融であったが、最近、金属アルコレートを加水分解し、粘稠で紡糸可能な溶液を得、これより繊維を作り、その繊維を加熱することにより酸化物ガラス繊維を作る方法が検討されている。この方法は新しいセラミックス繊維を作る方法として経済性の面では問題が残るが注目されよう。

ガラス質繊維の問題点を述べてきたが、全体として言えることは、現在のようにある面では過剰性能なものではなく、性能全体として用途に合致したガラス質繊維の開発が必要であろう。また、すでに、有機繊維では行われている異種繊維との組合せも考える必要がある。さらに、ガラス質繊維の持つ問題点は他のセラミックス繊維にも多くの点で共通しているものと思われる。

3. アルミナ繊維^{9)~12)}

アルミナ(Al_2O_3)自身が有用なセラミックスであることは説明を待たないであろう。従って、アルミナ繊維は耐熱性が良く最高使用温度が1400℃であるばかりで

なく、耐化学性、電気的性質などで優れた性能をもち、しかも身近で扱い易い物質であることもあって、今後の発展が期待される。

1) ICI 法

アルミナ繊維の作り方としては多数の提案がある。例えば、レーヨンなどの繊維に $AlCl_3$ 溶液を含浸させて焼成する方法、 $AlCl_3$ と PVA の粘稠混合溶液を湿式紡糸した後に焼成する方法、アルミニウムアルコレート加水分解液を紡糸して焼成する方法などがあるが、“Saffil Almina Fiber” と称する ICI 社の Al_2O_3 が 95 % のアルミナ繊維の作り方が現在最も進んでいると思われる。アルミニウムの硝酸塩、オキソ塩化物、塩基性酢酸塩などと PVA の混合液を空気流で紡糸し、それを焼成する方法である。この方法は他のセラミック繊維の製造にもかなり応用できると思われる。

2) EFG 法

EFG (Edge-defined Film-fed Growth) 法は毛細管機構法の改良されたものと考えられる。熔融液中に毛細管を持つダイスを浮かべ、毛細管現象によってダイス上部表面にできる熔融液のメヌスカスから単結晶連続繊維を引き上げる方法で、繊維だけでなくパイプ状のもの、フィルム状のものなどを作ることができる。又、物質としては、アルミナだけでなく、スピネル、チタニアなども作られている。この方法で作られるアルミナ単結晶連続繊維は径が大きく、今後細い繊維を作る工夫が必要であらう。金属強化用などには有用と思われる。

4. ジルコニア繊維^{9)~12)}

ジルコニア (ZrO_2) はアルミナよりもさらに耐化学性に優れ、耐熱性も高く、最高使用温度も 1600℃ と高い。又、高温での永久変形も少ないなどの性能をもち、高温材料として期待される。製造方法はアルミナ繊維とほとんど同じである。現在進んでいると思われる技術は、ICI 社の “Saffil” の方法と UCC 社の “Zircar” の方法であろう。ICI 社の方法はアルミナの場合と同様に、酢酸ジルコニウムと PVA の混合液に ZrO_2 の安定化剤としてカルシウム、ストロンチウム化合物などを加え、繊維化した後、焼成する方法である。UCC 社の方法はレーヨンにジルコニウム塩の水溶液を圧入した後焼成する方法である。

5. 炭化けい素繊維¹³⁾

炭化けい素 (SiC) もセラミックスとして優れた物質である。最高使用温度は約 1400℃ で、高強度、高弾性率、耐熱性が良好。熔融金属とのぬれ性が良好、金属との反応性が少ない、比重が比較的小 (3.17) などの優れた

性質があるため、金属強化用の繊維として期待される。炭化けい素繊維としてはウイスキーもあるが、最近、ジメチルクロシランを重合させて $-(Si-CH_3)_2-$ 骨格をもつ平均分子重合度約 2000 のポリカルボシランを作り、これを紡糸して、真空又は不活性ガス中で 1300℃ まで加熱処理すると β -SiC 繊維が得られる方法が発表された。今後、さらに、SiC や Si_3N_4 など非酸化物の繊維の開発が必要となってくるであろうと思われる。

6. チタン酸カリウム繊維^{14)~20)}

石棉の合成研究もなされているが、天然材との比較から価格的に合成石棉の出現はまだまだと思われる。それに対して、全くの合成鉱物繊維であるチタン酸カリウム繊維は性能対価格比によってはこれから大きく伸びる可能性がある。

チタン酸カリウム繊維は、一般には、径が 0.1 μ 程度で繊維長数百ミクロン程度の石棉状の繊維である。最高使用温度は 1000℃ 程度で熱伝導率が非常に小さく、赤外線反射率が高いため、断熱材として期待される。又、耐薬品性も良く、特に、耐アルカリ性は注目されよう。

1) 種類

チタン酸カリウム繊維にはまだまだ不明な点が多い。現在知られているものに、六チタン酸カリウム ($K_2O \cdot 6TiO_2$)、四チタン酸カリウム ($K_2O \cdot 4TiO_2$)、水和チタン酸カリウム ($K_2O \cdot nTiO_2 \cdot mH_2O$: n は 5 程度、 m は 3 程度)、非結晶質チタン酸カリウム繊維がある。このうち最も安定なのは六チタン酸カリウムである。水和チタン酸カリウムはかなり複雑であり、多形等も考えられる。カリウムは比較的移動しやすく、 β -アルミナに似たところがある。

2) 合成法

合成法にはいくつかある。まず、酸化チタンあるいは水酸化チタンを出発原料として、カリウムを含む溶液で処理する水熱合成法が開発された。この方法は、良好な繊維が得られるのであるが装置コストが高く、しかも大量生産が出来にくい欠点を持っている。次に考えられたのは、KCl などのフラックス中で作るフラックス法である。操業、コストなどの面では比較的良好な方法であるが、得られた繊維の性状は水熱法に較べかなり劣る。似た方法の K_2O と TiO_2 を含む溶液物から冷却して結晶を析出させる溶融法もコスト面では優れているが、チタン酸カリウム繊維の形状が太くなる欠点を持っている。二酸化チタンと炭酸カリウムを水でペースト状にし、造粒、乾燥させて焼成する (略称 KDC 法) は筆者らの開発によるものであるが、装置的にも反応的にも現在最も低価格でチタン酸カリウム繊維を作り得る方法と考えられる。し

かも、この方法で得られるチタン酸カリウム繊維は繊維長も大きい。またこれは、多くの種類のチタン酸カリウム繊維を作ることができる方法である。この方法の特徴は、造粒した焼成物が発泡して、マトリックスとチタン酸カリウム繊維とになり、これを水に浸漬すると解ききずれてチタン酸カリウム繊維に分離する極めて簡単なプロセスである。さらに、この方法で配合組成を選ぶと発泡焼成物の表面に“Fur 繊維”と呼ぶ非結晶質の長繊維が生成する。

3) 二酸化チタン繊維²⁰⁾

チタン酸カリウム繊維の特に水和チタン酸カリウム繊維、非結晶質繊維カリウムが比較的溶出しやすい性質に着目して、水又は酸性溶液で水熱処理し、チタン酸カリウム繊維の形状そのままのアナターゼ繊維を作ることができる。このアナターゼ繊維を加熱処理するとルチル繊維となる。二酸化チタン繊維はチタン酸カリウム繊維より耐熱性の向上も期待できるし、繊維形状を利用して触媒の担体等新しい利用法が可能と考えられる。

7. ま と め

ガラス繊維を中心とするセラミックス繊維の合成技術を取りあげ、ファイン指向の様相を探ってみた。技術の骨格となっているのは、原料組成転換、化学処理、溶融技術、紡糸技術、表面処理などがある。又、その用途は、

強化材、耐熱性断熱材、光通信素材、触媒担体など広くなりつつあり、ファイン指向がうかがわれる。

文 献

- 1) 清水紀夫, 化学工業, **26**, 814(1975).
- 2) 上野力也, 大工試報告, 326(1966).
- 3) フリードマン, 特開 昭 49-94928.
- 4) 前沢, 特開 昭 52-12332.
- 5) 音馬岐, 青木進也, 工業材料, **5**, 123(1973).
- 6) A. Conroy, *Plastics Engineering* **33**, (1977).
- 7) 清水紀夫, 柳田博明他, 日化誌, **2**, 170(1978).
- 8) 神谷寛一, 作花済夫他, 窯協誌, **85**, 599(1977).
- 9) Warwick U. S. P. 3385915.
- 10) 幡田, 特開 昭 47-25420.
- 11) 掘切, 特開 昭 51-55429.
- 12) ヘップバーン, 特開 昭 49-98815.
- 13) 矢島聖使, エレクトロニク・セラミクス **7** 16 (1976).
- 14) A. J. Eastel, *High Temperature Science* **4**, 487(1972).
- 15) 清水紀夫, 柳田博明他, 窯協誌, **83**, 309(1975).
- 16) " " " **84**, 36(1976).
- 17) " " " **85**, 190(1977).
- 18) " " " **85**, 567(1977).
- 19) " " " **86**, 399(1978).
- 20) " " " **86**, 429(1978).

(昭和53年8月10日受理)

第 44 回不織布技術研究委員会報告

日 時：昭和 53 年 9 月 17 日

会 場：大阪化学繊維会館地下 6 号室

出席者：三浦委員長以下 40 名

講演：スパンレースの海外における展開

(東洋プロダクツ㈱) 松岡謙一郎

Du Pont 社のスパンレースの開発の経過が述べられたが、わが国での特許は昭 46-15146 から 49-20823 にいたるまで 5 件ある。商品名は Du Pont では SONTA-NA, Burlington では NEXUS として販売されている。1.3 den で 6 mm のポリエステルウェブをネット上に置

き、80 気圧の流水でパンチするが、金網の柄により現在、5 種の布が市販されている。その特性は均質でかさ高くて軽い、機械方向の伸びは少なく幅方向が多く、厚さは 1 mm までであるのはパンチングの関係上制限される。用途としてはアメリカではベッドパット、芯地、医療用が主であるが、ヨーロッパではテーブルクロス、壁装、ベッドパット、芯地である。わが国ではレザー、ベッドパット、芯地などの開発に力を注いでいる。

(注：次回は 11 月 17 日 午後 2 時から同会場で、高吸収ポリマーの展望の題でカネボウ NSC の村上 功氏の講演があります)