粒径の異なる単分散シリカ球の2元系混合物に見られる粒界モデル

下平高次郎・毛利尚彦・堤 正幸

(無機材質研究所)
(1983年10月7日受付)

Grain Boundary Model Observed in the Binary Mixture of Mono-Dispersed Silica Spherical Particles

Takajiro SHIMOHIRA, Takahiko MÔRI and Masayuki TSUTSUMI

(National Institute for Research in Inorganic Materials
1-1, Namiki, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki 305)

[Received October 7, 1983]

Key-words: Grain boundary model, Mono-dispersion, Silica particles, Sub-micron, Hydration, Ethylorthosilicate, Segregation

1. 緒 言

2種類の異なる寸法のサブミクロン単分散球状粒子が、化合物結晶の構造模型と同じ規則配列をとる事実が、天然オパールに認められ¹⁾、その後ラテックス分散系等でその生成の可能性が実証され²⁾、新しい素材の合成方法の一つとして注目されている。

我々はこのような高次構造作製の試みの一環として、2種類の大きさの単分散シリカ球の混合分散系から得られる沈殿の組織構造を調べてきた。最近、局部的ではあるが、粒界偏析のモデルになる粒子の配列状態を観察したのでここに報告する。

シリカ単分散球はアンモニアを触媒として、オルトエチルシリケートを加水分解することにより容易に合成できる³⁾。生成球の直径は水/エチルシリケートの比、アンモニアの量、エチルシリケートの量等で制御可能である。調合組成と生成した粒子の平均径を表1に示す。

アンモニアを触媒とする加水分解と縮合反応は極めて

速いので⁴⁾、オルトエチルシリケート8mlをあらかじめメタノール34mlに溶解しておき、これをアンモニア性エタノールに混合することによりエチルシリケート濃度の局所的な差に起因する反応の遅速を防止した。生成粒子の大きさはほぼ60分で最大となり、それ以後の成長はほとんど認められない⁵⁾。表1の平均径は60分経過後の試料の電子顕微鏡写真から求めたものである。

合成された両分散液は、直ちに透析用半透膜に入れ、チューブ外側に約50ml/hの速さで蒸留水を流して透析を行った。ほぼ1昼夜でアンモニア臭を除くことができる。2昼夜透析後Aを41ml、Bを200ml採取し、両液を500mlのビーカーに入れてゆるくかくはん混合する。この混合分散液の濃度を高めるために、限外濾過を行った。用いた限界濾過システムはミニモジュールNH-3(旭化成工業製)で、中室糸状膜を分画分子量13000のHCタイプである。懸濁液はマイクロチューブポンプで加圧循環させ、セル内はアスピレーターで減圧

Table 1. Conditions for preparation of mono-disperse silica powders and their final mean diameters.

No.	Reagents used (ml)					Mean diameter (μm)
	Methanol	Ethanol	Ammonia	Water (28%)	Water Ethylortho silicate	
A	68	204	20	-	16	0.09
B	68	204	20	14	16	0.23

し、濾過効率を高めた。この方法により、約2時間で100倍の濃縮が可能であった。

濃縮された混合分散液は透明スチロールびんに入れ、密栓の上静置しておく。液中の全部の粒子が完全に器底に沈降するまでの所要日数は約3週間であった。

溶媒を除去した後、自然乾燥すると、破損することなしに沈殿の固化物を取り出すことができる。これを再度100°Cで乾燥し、その後550°Cで1時間焼成し、破碎して走査型電子顕微鏡用試料とした。この際、破面はすべて不規則形状の曲面となり、沈降方向と破面との対応関係を明確にすることは不可能であった。

破面の大部分では大小2種類の粒子が全くランダム集合し、配列している部分はほとんど認められなかった。

しかしながら、破面の一部では大粒子が面心立方最密充てんに配列していた。

その部分を詳しく観察したところ、図1に示すように大粒子数個分の厚さをもった乱れた配列部分が線状に分布し、その部分に小粒子が多く集まっていた。

この配列の乱れた部分の線は、その3本が1点に集まり、見掛け上多角形模様を呈する。すなわち、大粒子の規則配列部分がこの配列の乱れた部分で囲まれている。

Fig. 1. SEM photograph of the boundary lines between ordered regions, from which small particles are pushed out and concentrated on the boundary. Large spheres represent 2300 Å particles and small ones 900 Å particles.

破面上に出現したこの模様は、沈殿の内部に大粒子2, 3個分の厚さをもつ乱れた配列部分が面状に分布していることを示唆している。

大粒子を面心立方構造の金属の原子、小粒子を不純物元素の原子とし、規則配列部分を結晶、それを囲む乱れた配列部分を粒界に対応させると、この組織は原子的尺度で表現した多結晶質金属のモデルになる。小粒子が乱れた配列部分に多く集まる事実は、異種類原子の粒界偏析に符合する。

このような組織が生成する過程は次のようである。すなわち、加水分解と重合で生成した球状粒子は同符号の電荷を持つので、相互に反発力が働き、分散液中で激しくブラウン運動をしていても、ある距離以内に近づくことはない。しかし、球状粒子に重力が作用するため、各粒子は次第に沈降し器底に近づく。そのため、器底に近いほど球状粒子(分散質)の濃度は増す。そしてある濃度に到達すると各粒子は接近し、粒子相互間に存在するポテンシャルの第2極小の浅い谷に落ちこみ^{註1)}、粒子相互はゆるい結合を形成し、いわゆる可逆的な凝集状態になる。このとき各粒子は規則配列する。我々のこれまでの観察によると、例外なく、この配列は面心立方最密充てんであった。この規則配列のドメインがある程度大きく成長すると、ドメイン同士の接合が起こり、その接合部分に乱れた配列が生ずる。

そしてドメイン形成から排除されていた小粒子がこの接合部分に集まり、図1のような組織ができたものと考えられる。

註1) 2個の近接した粒子間にはロンドン-ファンデルワールス力といわれる引力と電荷による反発力が働く。この二つのポテンシャルの和は一つの極大の山と二つの極小をもつ曲線になる。この極大の山が粒子の接近を妨げており、その外側にある浅い谷が第2極小である。

文 献

- 1) J. V. Sanders and M. J. Murray, *Nature*, 275, 201-03 (1978).
- 2) S. Hachisu and S. Yoshimura, *ibid.*, 283, 188-89 (1980).
- 3) W. Stöber, A. Fink and E. Bohn, *J. Colloid, Interface Sci.*, 26, 62-69 (1968).
- 4) 下高平次郎, 石島弘己, 日化, 9, 1503-05 (1981).
- 5) 下高平次郎, 戸室 昇, 粉体および粉末冶金, 23, 137-42 (1976).