硫酸塩からのアルミナの生成に及ぼす ZrO_2 超微粒子の添加効果

大門啓志・加藤悦朗

(名古屋工業大学 材料工学科)

Effects of ZrO_2 Ultrafine Particle Additive on the Formation of Al_2O_3 from Sulfate

Keiji DAIMON and Etsuro KATO

(Nagoya Institute of Technology
Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi 466)

An aqueous solution of aluminum sulfate containing ultrafine ZrO_2 particles was dehydrated at 300°C to prepare the starting material of ZrO_2 - Al_2O_3 composite. The effects of ZrO_2 additive on the decomposition of anhydrous sulfate into η - Al_2O_3 , on the $\eta \rightarrow \alpha$ phase transformation and on the sinterability of produced ZrO_2 - Al_2O_3 composite powder were studied. The apparent crystallite size of the anhydrous sulfate decreased with increasing ZrO_2 content from 42 nm (no additive) to 18 nm (20 vol% ZrO_2). The composite oxide powder, in which aggregated particle (50–100 nm in diameter) of tetragonal ZrO_2 dispersed in the secondary grains of η - Al_2O_3 , was obtained by decomposing the anhydrous sulfate. In the composite powder containing 20 vol% ZrO_2 , α - Al_2O_3 was found above 1100°C , while it formed above 1200°C for the single component Al_2O_3 powder. The grain growth of Al_2O_3 was prevented by ZrO_2 particles dispersed in the η - Al_2O_3 grains; that is, the primary particle size of Al_2O_3 decreased with increasing ZrO_2 content from 120 nm (no additive) to 60 nm (20 vol% ZrO_2) after calcination at 1250°C for 1 h. The composite powders had very low green densities and they were difficult to sinter. But ball-milling of the composite powders yielded high densities up to 94% for 10 vol% ZrO_2 bodies fired at 1600°C for 1 h in air. The ZrO_2 particles were located at the boundary of Al_2O_3 , and the grain size of Al_2O_3 decreased from 3.0 μm (no additive) to 1.2 μm (10 vol% ZrO_2) as the content of ZrO_2 increased.

[Received May 14, 1986]

Key-words: Aluminum sulfate, ZrO_2 additive, Mixed solution, ZrO_2 - Al_2O_3 composite

1. 緒 言

硫酸アルミニウムは高活性、易焼結性の高純度 Al_2O_3 粉末の出発原料として、現在までに多くの研究がなされてきた^{1)–6)}。著者らはこれまでに Al_2O_3 単味の母塩として、硫酸アルミニウムの結晶性、粒子形状等が加熱分解による η - Al_2O_3 の生成、 $\eta \rightarrow \alpha$ 相転移及び α - Al_2O_3 粉末の焼結性等に与える効果について報告してきた^{7)–9)}。最近では、含水硫酸アルミニウムへの摩砕処理が加熱分解して得られる Al_2O_3 の $\eta \rightarrow \alpha$ 相転移での核を多発し、 α - Al_2O_3 2次粒子中に多くのき裂を生ずることによって、焼結性を高めることを明らかにした¹⁰⁾。

また、硫酸アルミニウムは、他の成分と水溶液で混合する湿式化学法 (wet-chemical method) による均質な複酸化物の合成に適しており¹¹⁾、著者らも Al_2TiO_5 の合成に応用している¹²⁾。更に、近年注目されている ZrO_2 - Al_2O_3 複合体に関しても、Zr-硫酸塩との混合溶液から常圧焼結で高密度焼結体を得られている¹³⁾。他方、村瀬らは ZrOCl_2 水溶液の加水分解による ZrO_2 超微粒子の生成及びその加熱変化について報告している^{14)–17)}。硫酸アルミニウムへの ZrO_2 粒子の添加は、 ZrO_2 - Al_2O_3 複合体において、最も重要な ZrO_2 の粒径の制御を容易に

すると思われる。

本研究は、これらの硫酸アルミニウム及び ZrO_2 超微粒子の ZrO_2 - Al_2O_3 複合体への応用を目的とし、村瀬らと同様の方法によって生成した ZrO_2 超微粒子を硫酸アルミニウム水溶液に添加し、 η - Al_2O_3 の生成、 $\eta \rightarrow \alpha$ 相転移に及ぼす影響及び生成した複合粉体の焼結性について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料調製

特級試薬塩化ジルコニル ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) をアンモニア水で中和し、汙過して得たケーキ状水酸化ジルコニウムに塩化ジルコニルを Zr 比で 30% 加えて Zr を 1 mol/l 含む濃厚懸濁液を調製し、 97°C 、4 日間加熱して、単斜晶 ZrO_2 超微粒子 (結晶子径約 5 nm、凝集粒径 50–100 nm) を得た。アルコール洗浄にて共存する塩素を取り除いた後、蒸留水に分解させて ZrO_2 ゾル溶液とした。

特級試薬硫酸アルミニウム ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \sim 18\text{H}_2\text{O}$) 水溶液に所定量のゾル溶液を加え、 Al^{3+} イオン濃度 0.8 mol/l にまで希釈した後、 300°C に加熱した容器に滴下

して無水物とし、粗砕して粉末にした。次に 900°C 、4 h の加熱分解により $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合粉体とした。なお、 ZrO_2 の添加量は、無水硫酸アルミニウム、 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ いずれの場合も $t\text{-ZrO}_2$ (真比重 6.1)、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (同 4.0) からなる酸化物状態で占める vol% で示す。焼結密度も同様に $t\text{-ZrO}_2$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ からなる気孔率 0% の焼結体の理論密度に対する相対密度で表す。また、 η 又は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と ZrO_2 との混合物はそれぞれ $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(\eta)$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(\alpha)$ と記して区別する。

2.2 測定

硫酸塩の熱分解及び生成した複合酸化物粉体 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(\eta)$ での Al_2O_3 の $\eta \rightarrow \alpha$ 相転移温度を DTA (既報¹⁰⁾ の条件) によって測定した。生成物の同定は粉末 X 線 ($\text{CuK}\alpha$, Ni-filter) 回折装置 (ガイガーフレックス RAD-1 B, 理学電気) を用いた。また、粉末粒子の形態及び焼結体の微構造は走査型電子顕微鏡 (SEM) (日立製作所, HHS-2 X 型) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) (日本電子, JEM-200 A) を用いて観察した。焼結性は 1250°C 、1 h 仮焼した複合粉体を 1 t/cm^2 で円板状に成形し、昇温速度 300°C/h 、 1600°C 、1 h 焼成したときのかさ密度を比較することにより評価した。かさ密度は重量及び径方向 4 か所、厚さ方向 5 か所を測り平均値により算出した。

3. 結果と考察

3.1 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(\eta)$ 複合粉体の生成

含水硫酸アルミニウムを空气中で脱水すると多数の気泡が集合した塊状の無水物となり、粗砕することにより卵殻破片粒子が得られる⁷⁾。 ZrO_2 超微粒子を添加した場合でも同様の形状の無水物が得られた。このときの無水

Fig. 1. Effects of ZrO_2 additive on the apparent crystallite size of anhydrous aluminum sulfate.

硫酸アルミニウムの見掛けの結晶子径 D_{113} は $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 単味の場合 42 nm, ZrO_2 20 vol% で 18 nm と ZrO_2 含有により減少した (図 1)。この無水物の DTA 曲線を図 2(a) に示す。 860°C 付近の吸熱ピークは硫酸アルミニウムの熱分解に対応するものであるが、 ZrO_2 20 vol% までの範囲では熱分解温度に変化は見られなかった。

硫酸アルミニウムの熱分解によって生成する $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (図 3(b)) は、1 次粒子が鎖状に連結して無水硫酸アルミニウムの外形を保持した 2 次粒子を形成する⁹⁾。 ZrO_2 を含有したものについても、 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2 次粒子の形状は同じであり、見掛けの結晶子径についても ZrO_2 含有量による変化は認められず、 D_{440} は約 6 nm であった。しかし、図 3(a) に示した原料 ZrO_2 の凝集粒径 (50~100 nm) とほぼ同じ大きさの ZrO_2 凝集粒子が $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 1 次粒子からなるマトリックス中に分散した $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合粒子の形成が観察された (図 3(c))。

3.2 Al_2O_3 の $\eta \rightarrow \alpha$ 相転移

無水硫酸アルミニウムの見掛けの結晶子径に比較的大きな変化があるにもかかわらず、 Al_2O_3 の $\eta \rightarrow \alpha$ 相転移に対応する DTA (図 2(b)) の発熱ピーク温度は脱硫酸温度と同様に ZrO_2 0~20 vol% の間では変化は見られなかった。このことは、含水硫酸アルミニウムの摩砕効果において、無水塩の結晶子径にはほとんど変化がないのにもかかわらず、 $\eta \rightarrow \alpha$ 相転移温度が大きく低下した¹⁰⁾ のと対照的である。しかしながら、図 4 に示す粉末 X 線回折によれば、 Al_2O_3 単味では 1200°C から出現する α 相が ZrO_2 10 vol% では 1150°C 、20 vol% では 1100°C から存在が認められた。他方、 Al_2O_3 と共存する ZrO_2 は正方晶であるが、 ZrO_2 含有量の増加及び処理温度の上昇に伴って微量の単斜晶が現れた。

$\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合粒子における Al_2O_3 の $\eta \rightarrow \alpha$ 相転移の途中の形態を図 5 に示す。 Al_2O_3 単味の場合と同様に、

Fig. 2. DTA curves for (a) thermal decomposition of anhydrous sulfates and (b) $\eta \rightarrow \alpha$ phase transformation of Al_2O_3 .

$\eta \rightarrow \alpha$ 相転移はまず α - Al_2O_3 の核が生成し、次に α 相領域が周囲の η 相領域に向かって拡大することによって進行する。また、含水硫酸アルミニウムの摩砕効果¹⁰⁾と

Fig. 3. TEM photographs of (a) ZrO_2 prepared by hydrolysis of ZrOCl_2 , (b) η - Al_2O_3 produced by thermal decomposition of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, and (c) ZrO_2 - $\text{Al}_2\text{O}_3(\eta)$ composite grain.

同様に、 ZrO_2 - Al_2O_3 複合粒子中では α - Al_2O_3 の核が多数発生する。しかしながら、 Al_2O_3 単味では $\eta \rightarrow \alpha$ 相転移の進展に伴って α 相領域にき裂が発達する^{4), 10)}のに対して、 ZrO_2 20 vol% では、このようなき裂の発達は認められなかった。

仮焼粉末粒子の TEM 写真を図 6 に示す。 Al_2O_3 単味、

Fig. 5. SEM photographs of the composite grain containing 20 vol% ZrO_2 calcined at (a) 1100°C and (b) 1200°C for 1 h.

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of ZrO_2 - Al_2O_3 composite powders calcined at the temperatures ranging from 1100°C to 1250°C .

1250°C, 1 h 仮焼では直径約 120 nm の球形ないし回転だ円体状の α - Al_2O_3 1 次粒子が、いわゆる唐草模様状に、相互に連結している。これに対して、 ZrO_2 20 vol% 複合粒子では、 α - Al_2O_3 1 次粒子の直径は約 60 nm であり、 ZrO_2 と思われる約 20 nm の黒っぽい微粒子が α - Al_2O_3 1 次粒子の表面に付着しているのが観察された。

以上の実験事実より、 Al_2O_3 の $\eta \rightarrow \alpha$ 相転移に関し、次のことが明らかである。すなわち、 α 相の核形成がどの時点で起こるか明らかではないが、 Al_2O_3 1 次粒子は始めの 6 nm の η 相から 120 nm の α 相へと $\eta \rightarrow \alpha$ 相転移に伴って巨大化する。粒成長は 1 次粒子の周囲の空げきの発達を伴う。アルミナ単味粒子の場合、唐草模様状の α - Al_2O_3 が周囲の η 相と接合しながら α 相領域の中心に巨大な空げきが発達する。 $\eta \rightarrow \alpha$ 相転移の進展に伴い、最初の α 相の発生位置から α 相領域の周辺部へ向かって放射状にき裂が発達する^{4), 10)}。これは、生成した α - Al_2O_3 の焼結が相転移とともに進行するためである。これに対して、 ZrO_2 - Al_2O_3 複合粒子中では、 η - Al_2O_3 1 次粒子間の結合は ZrO_2 粒子によって短く切断されている。空げきは Al_2O_3 の $\eta \rightarrow \alpha$ 相転移に伴う粒成長とともに α - Al_2O_3 1 次粒子の周囲に成長するが、介在する

ZrO_2 粒子が相転移後の α - Al_2O_3 の焼結を妨害するため、 Al_2O_3 単味粒子に見られた α 相領域内の巨大な空げき及びき裂の発達が起らない。このため、生成する ZrO_2 - Al_2O_3 (α) 複合粒子は 1 次粒子間の結合の弱い、かさ密度の低いものとなる。

3.3 焼 結

成形密度及び焼成密度に及ぼす ZrO_2 含有量の効果を図 7 に示す。硫酸アルミニウムから生成する α - Al_2O_3 形骸粒子は内部に多くの空げきを含んでいるために成形密度が相対密度で約 35% と低いが、 ZrO_2 の含有により更に低密度になる傾向がある。これは、3.2 節で述べたように、 ZrO_2 粒子の介在により α - Al_2O_3 1 次粒子間の結合が減少し、空げきが増大したためである。この効果は焼成かさ密度において極めて劇的に現れた。すなわち、 Al_2O_3 単味の場合、焼成かさ密度は相対密度 90% であるが、 ZrO_2 含有量の増加とともに顕著に低下し、 ZrO_2 20 vol% 以上では相対密度 53% と極めて低い値を示した。

ZrO_2 10 vol% の複合粉体に対する乾式ボールミルによる摩砕効果を図 8 に示す。摩砕は無水塩 (AS-ミル)、脱硫物 (η -ミル)、 α 化物 (α -ミル) のいずれかの段階で一度限り既報¹⁰⁾と同様に行なった。 α -ミルが最も顕著な効果を示し、摩砕時間 72 h で成形かさ密度 48%、焼成かさ密度は 94% に達した。これは、2 次形骸粒子が細かく破碎されたため、成形体の充てん密度が高まり、 α - Al_2O_3 1 次粒子間の接触部分が増加したためである。

Fig. 6. TEM photographs of (a) Al_2O_3 (α) and (b) 20 vol% ZrO_2 -80 vol% Al_2O_3 (α) calcined at 1250°C for 1 h.

Fig. 7. Effects of ZrO_2 content on the sinterability of composite powders.

次に効果が著しいのは AS-ミルであり、成形密度は 40% にしかならないが、焼成かさ密度は摩砕時間 48 h で 88% に達した。これは α -ミルと異なり、 α 化以前のミルでは $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(\alpha)$ 複合 2 次粒子のサイズは微細になるが、粒子内部の ZrO_2 及び Al_2O_3 粒子の結合状態及び充てん密度は摩砕を全く加えなかったものとほとんど変わらないため、成形かさ密度の向上が見られなかったものと考えられる。しかし、2 次粒子表面での $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子同士の接触部分は増加したため、焼成かさ密度は向上した。最後に、 η -ミルの効果が最も少ない理由として、 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子表面での吸着水の付着力の影響が考えられる。摩砕時間の長い所で効果が現れ始めているのは、乾燥が進行して吸着水の付着力が弱まってきたためと考えられる。

Fig. 8. Effects of milling on the sinterability of 10 vol% ZrO_2 -90 vol% Al_2O_3 composite powders.

Fig. 9. SEM photographs of the bodies sintered at 1600°C for 1 h. Thermal etch was performed at 1350°C for 30 min. Samples of (a), (b), (c) and (e) were gold-coated, and only (d) was carbon-coated.

焼結体の破断面及び研磨面の SEM 写真を図 9 に示す。Al₂O₃ 単味の場合、摩砕を加えなくても 1600°C、1 h 焼成で気孔率は約 10% である (図 7)。このときの平均粒径は 3.0 μm であった (図 9(a), (b))。これに対して、ZrO₂-Al₂O₃ 複合系の場合には、合成粉体に摩砕を加えなければ、微構造は多孔質 (気孔率 40%) となる (図 9 (e))。しかし、生成粉体に摩砕を加えることにより 1600°C、1 h 焼成でも容易に密化した。ZrO₂ 10 vol%, α-ミル 72 h の場合、焼結体中の Al₂O₃ の平均粒径は 1.2 μm であった。

カーボンを蒸着した研磨面の SEM 観察において、ZrO₂ 粒子と Al₂O₃ 粒子との間に大きなコントラストが得られた (図 9(d))。ここでは明るい部分が ZrO₂ 粒子である。ZrO₂ 粒子は Al₂O₃ の粒界に存在し、その粒径は 0.3~0.6 μm であった。また、破断面の観察によれば、単味の Al₂O₃ 焼結体と同様に粒界破壊が起こっている。更に、アルミナ単味のものでは粒子表面は平面的で角ばった粒子が多いのに対して、複合焼結体では ZrO₂ とと思われる 0.3~0.5 μm の球状の粒子が Al₂O₃ の粒界の交点に存在しているのが見られた。

本実験と同様に硫酸塩を出発物質とし、常圧焼結した Claussen の論文では、焼結体中のアルミナは著しく粒成長しており、Al₂O₃ 粒内に ZrO₂ 微粒子が取り込まれている¹³⁾。これはアルミナの粒界の移動を ZrO₂ 粒子が十分抑制できなかったことを示している。堀らの ZrO₂-Al₂O₃ 複合焼結体の原料調製は気相反応法によるものである^{18), 19)}が、焼結体の微構造は本実験のものと良く似ている。

本実験における ZrO₂-Al₂O₃ 複合焼結体の到達密度は Claussen, 堀らのものよりやや低い、これはボールミルでは ZrO₂-Al₂O₃ 複合形骸粒子が十分に破壊されなかったためと思われる。しかしながら、本実験の方法によって常圧焼結可能な易焼結性 ZrO₂-Al₂O₃ 複合粉体が調製でき、添加した ZrO₂ は Al₂O₃ の粒成長を抑制することが明らかとなった。

4. 総 括

硫酸アルミニウム水溶液からのアルミナの生成、生成アルミナの加熱変化及び焼結性に及ぼす ZrO₂ 超微粒子の添加効果について、以下の結果を得た。

(1) 脱水処理によって生成した無水硫酸アルミニウムの見掛けの結晶子径 D_{111} は無添加で 42 nm であったが、ZrO₂ 20 vol% 添加によって 18 nm へと微細化した。しかし、熱分解温度は変化しなかった。

(2) 熱分解により、原料とした ZrO₂ と同じ大きさの凝集粒子 (50~100 nm, 正方晶) が η-Al₂O₃ 1 次粒子

マトリックス中に分散した ZrO₂-Al₂O₃ 複合粒子が生成した。

(3) η→α 相転移の開始温度は粉末 X 線回折では ZrO₂ 20 vol% で約 100°C 低下したが、DTA では対応する発熱ピーク温度の変化はなかった。

(4) Al₂O₃ 単味の場合と同様に、η→α 相転移は成核・成長によって起こるが、介在する ZrO₂ 粒子は Al₂O₃ 粒子の間の結合を切断し、粒成長及び空げき成長を抑制する。

(5) そのため、η→α 相転移及び粒成長に伴う α 相領域内の巨大な空げき及びき裂の発生が抑制され、ZrO₂-Al₂O₃ (α) 複合粒子はかさ密度の低いものとなる。

(6) (5) の結果、成形密度が低下し、ZrO₂ 20 vol% で焼成密度は相対密度 53% と極めて難焼結性となる。しかし、摩砕によって容易に焼結性を向上させ、1600°C、1 h 焼成で相対密度 94% とすることができた。

(7) 焼結体中では、ZrO₂ はアルミナの粒界に存在し、アルミナの粒成長を抑制する効果を示した。

文 献

- 1) D.W. Johnson and F.J. Schnettler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 440-44 (1970).
- 2) Y.S. Kim and F.R. Monforte, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **50**, 532-35 (1971).
- 3) M.D. Rigtering, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **51**, 158-61 (1972).
- 4) 加藤修三, 伊賀武雄, 窯協, **81**, 560-66 (1973).
- 5) 土田 猛, 近藤雅昭, 古市隆三郎, 石井忠雄, 日化, **1974**, 1143-50.
- 6) J.H. Fang and P.D. Robinson, *Am. Mineral.*, **61**, 311-17 (1976).
- 7) 加藤悦朗, 大門啓志, 山口明良, 山田哲正, 窯協, **85**, 134-40 (1977).
- 8) E. Kato and K. Daimon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 313 (1979).
- 9) E. Kato, K. Daimon and M. Nanbu, *ibid.*, **64**, 436-43 (1981).
- 10) 大門啓志, 加藤悦朗, 窯協, **94**, 273-80 (1986).
- 11) P. Reynen, H. Bastius, M. Faizullah and H.v. Kamptz, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **54**, 63-68 (1977).
- 12) E. Kato, K. Daimon, J. Takahashi, R. Kato and K. Hamano, *Report of The Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology*, **9**, 75-86 (1984).
- 13) N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 85-86 (1978).
- 14) Y. Murase and E. Kato, *J. Cryst. Growth*, **50**, 509-14 (1980).
- 15) Y. Murase und E. Kato, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **57**, 86-88 (1980).
- 16) Y. Murase and E. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 196-200 (1983).
- 17) 村瀬嘉夫, 加藤悦朗, 平野正典, 窯協, **92**, 64-70 (1984).
- 18) S. Hori, R. Kurita, M. Yoshimura and S. Sōmiya, *Report of The Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology*, **10**, 45-55 (1985).
- 19) S. Hori, M. Yoshimura and S. Sōmiya, *J. Mater. Sci. Letters*, **4**, 1067-70 (1985).