アルミナ水和物被覆 SiC ウィスカーの合成

——合成条件が被覆構造に及ぼす影響——

中村浩之・加藤昭夫

九州大学工学部応用物質化学科, 812 福岡市東区箱崎 6-10-1

Preparation of Alumina Hydrate-Coated SiC Whisker

——Effect of Reaction Condition on the Morphology of Coated Body——

Hiroyuki NAKAMURA and Akio KATO

Department of Chemical Science and Technology, Faculty of Engineering, Kyushu University,
6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi 812

[Received December 14, 1992; Accepted March 16, 1993]

Alumina hydrate-coated SiC whisker, a starting powder for fabrication of SiC whisker reinforced alumina ceramics, was prepared from SiC whisker and aluminum sulfate by homogeneous precipitation method using urea. Effects of reaction conditions on the coalescence of coated bodies and formation of independent alumina hydrate particles were studied. Observation of coated bodies during reaction showed that coalescence of coated bodies occurs by collision and agglomeration followed by deposition of alumina hydrate on the colloided specimens. Coalescence of coated bodies was suppressed by intensive stirring, use of a flow reactor, high $[\text{SiC}]/[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ ratio, low hydrolysis rate of urea, and high urea concentration. Generation of independent alumina hydrate particles was suppressed at a high SiC whisker concentration, a low aluminum sulfate concentration, and a low hydrolysis rate of urea. When the deposition rate of alumina hydrate was very low, coating was not uniform.

Key-words: Alumina hydrate, SiC whisker, Coating, Urea, Homogeneous precipitation method, Morphology

1. 緒 言

最近, 第一相を第二相で被覆した, 複合構造セラミック粒子の合成が数多くなされている. このような複合構造粒子を合成する目的は, つぎの三つに大別される.

- (1) 第二相の均一添加^{1)~6)},
- (2) 基体物質の機能の向上^{7),8)},
- (3) 基体材料の表面特性の改質^{9),10)}.

均一な被覆構造を持つ複合構造粒子を化学的に合成する場合, 第二相の析出速度の制御が重要となる. このため, 液相法の場合, 加水分解速度の制御が容易なアルコキシドを原料に用いた例が多い. 一方, 均一沈殿法を用いると無機塩からも複合構造粒子の合成が可能で, Matijevicら^{11)~14)}, 安井ら^{15),16)}の多くの研究がある.

セラミックの持つ脆性を改善する目的で, ウィスカー分散強化セラミックが活発に研究されている. このウィスカー強化セラミックの強度と信頼性を高めるためには, ウィス

カーをマトリックス中に均一に分散させることが重要である. マトリックス物質で被覆したウィスカーを原料粉体として用いると, ウィスカーのマトリックス内での凝集を減少させ, より均一に分散させることができると考えられる. 更に, ウィスカーがマトリックスと異なる物質の場合には, マトリックス物質で被覆することによってウィスカーの表面特性をマトリックス物質と同一とすることができ, 湿式成形時の粉体のハンドリングの困難さを減少させることができる. 以上の見地より, 著者らは, ウィスカー強化セラミックにおいてマトリックス物質で被覆したウィスカーを原料に用いる方法を検討している¹⁷⁾. 最近, この見地よりの研究が Kapolnek と De Jonghe によって行われ, ウィスカー分散焼結体の製造で, マトリックス被覆ウィスカーの使用がウィスカーの均一分散に有効であることが示された¹⁸⁾. 上記の目的には, ウィスカーをマトリックス物質が均一に被覆するとともに, 被覆体同士の合体を防ぐことが重要である. しかし, ウィスカーの被覆条件が生成物の形態に及ぼす影響はほとんど検討されていない. 本報では, 尿素を用いる均一沈殿法によってアルミナ水和物被覆 SiC ウィスカーの合成を行い, 合成条件が生成物の形態に与える影響を詳しく検討した.

2. 実験方法

市販の SiC ウィスカー (東海カーボン製; TWS-400 (平均径: $1.2\ \mu\text{m}$, 平均長: $40\ \mu\text{m}$)) を 55% HF で洗浄して表面の酸化物層を取り除き, 65メッシュのふるいを通過させたものを原料ウィスカーとした. 図 1 に原料 SiC ウィスカーの走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す. 所定量の原料ウィスカーを三角フラスコ中で蒸留水に懸濁させ, これに硫酸アルミニウム (和光純薬工業製, 試薬特級) を溶解させて 15 分間超音波分散をおこなった. この反応溶液を 500 ml の丸底フラスコに移し, かくはん翼によってかくはんを行いながら, ウォーターバスで設定温度まで加熱した. 設定温度に達した後に尿素 (和光純薬工業製, 試薬特級) を添加して反応を開始した. 反応液は 100 ml である. 反応中もかくはん翼によるかくはんを行った. 得

Fig. 1. SiC whisker.

られた生成物は洗浄後、真空乾燥を行い、おもに SEM によってその形態を観察、評価した。

3. 結 果

3.1 原料 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 濃度及び SiC ウィスカー懸濁量の効果

本研究で得られた被覆体の、形態上の一般的な特徴は次のとおりであった。被覆層が薄い場合を除き、アルミナ水和物である被覆層にウィスカーの軸方向に垂直なひび割れが生成した (図 2)。これはアルミナ水和物の乾燥時の収縮のためである。被覆層が薄いとこの種のクラックは

SEM では観察されなかった。合成条件によっては被覆されていないウィスカーも見られた。この裸のウィスカーの生成が、被覆したアルミナ水和物の剝離によるものか、被覆が起こらなかったためかは不明である。なお、反応時間とともに pH は上昇するが、特に記さないかぎり、ここでは反応停止 pH (pH_f) は 7.0 として得られた生成物について述べている。 $\text{pH}_f=7.0$ では、原料溶液中に存在していたアルミニウムイオンはすべて析出し、非晶質であった。

合成条件によって各種形態の生成物が得られるので、生成した被覆体の形態について、被覆体同士の合体と、被覆

Table 1. Classification of reaction products.

(1) Degrees of coalescence of coated whiskers.

Characteristics	Degree
Coalescence is scarce.	1
Coalescence can be seen frequently.	2
Many lumps consist of coalesced coated bodies can be seen.	3

(2) Degrees of independent formation of alumina hydrate.

Characteristics	Degree
Coating layer is smooth	1
Deposition of alumina hydrate particles on coating layer and a small amount of separate alumina hydrate particles can be seen.	2
Large population of separate alumina hydrate particles and/or presence of sparsely coated whisker can be seen.	3

Degree

1

2

3

Fig. 2. Examples of evaluation of the degree of coalescence of alumina hydrate-coated SiC whisker. Reaction conditions are shown in Table 2 (1).

Degree

1

2

3

Fig. 3. Examples of evaluation of the degree of independent formation of alumina hydrate particles. Reaction conditions are shown in Table 2 (2).

以外のアルミナ水和物の分離生成に注目し、それらを表1に示した3段階で評価した。おのおのの評価値に相当する生成物の例を図2、図3に示し、それらの粉体の合成条件を表2に示す。マトリックス中でのウイスキーの均一分散のためには、合体の評価値が1のものが最も望ましい。また、被覆体から分離生成したアルミナ水和物が成形、焼結中にどのような挙動を示すのかはまだ定かではないが、分離生成が非常に著しく、SiC ウイスキーが露出する場合には、成形体の均一性が低下する恐れがある。

生成した被覆体の形態は、原料のSiC ウイスキー懸濁量及び $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 濃度に大きく影響された。尿素濃度1.8 mol/l, 反応温度90°Cでの、被覆体同士の合体の程度に対する硫酸アルミニウム濃度 ($[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ (mol/l)) 及び SiC 懸濁量 ($[\text{SiC}]$ (g/l)) の影響を図4にまとめた。図4

Table 2. Reaction conditions.

(1) Conditions for coating reaction in Fig. 2.

Degree of coalescence	Reaction conditions	
	Temp. (°C)	[Urea] (mol/l)
1	70	1.1
2	90	9.0
3	90	1.8

[SiC]=9.0 g/l.

[$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$]=0.075 mol/l, $\text{pH}_f=7.0$.

Stirring rate=170 rpm.

(2) Conditions for coating reaction in Fig. 3.

Degree of free alumina hydrate	Reaction conditions			
	[$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$] (mol/l)	[SiC] (g/l)	[Urea] (mol/l)	Temp. (°C)
1	0.075	9.0	1.8	90
2	0.075	9.0	7.2	101
3	2.3×10^{-3}	0.28	1.8	90

 $\text{pH}_f=7.0$, Stirring rate=170 rpm.

Fig. 4. Effect of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and SiC concentration on the degree of coalescence of coated SiC whisker and the degree of independent formation of alumina hydrate particles.

[Urea]=1.8 mol/l, temp.=90°C, stirring rate=170 rpm, $\text{pH}_f=7.0$.

Degree of coalescence: ○: 1, △: 2, □: 3.

Degree of independent formation of alumina hydrate particles is shown on each plot.

より, $[\text{SiC}]/[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ 比が高い場合に被覆体の合体が少なくなることが分かる。また、各点に示している数字は、各生成物におけるアルミナ水和物粒子の分離生成の程度を示している。被覆体から分離生成するアルミナ水和物が存在する場合、被覆体同士の合体が抑えられる傾向がある。アルミナ水和物の被覆体からの分離生成は、SiC 懸濁量が少ないほど著しくなっていることが分かる。また、同じ SiC 懸濁量でも、硫酸アルミニウムの濃度が高いとアルミナ水和物粒子の分離生成が起こりやすくなる傾向がみられる。

3.2 尿素的加水分解速度の影響

生成する被覆体の形態はアルミナ水和物の析出速度にも大きく影響されると予想される。アルミナ水和物の析出速度は尿素的加水分解速度に支配される。尿素的加水分解速度は、反応温度及び尿素濃度と次の関係にあることが分かった。

$$r = 6.5 \times 10^{15} \times [\text{Urea}] \times \exp(-1.3 \times 10^5 / RT) \quad [\text{mol}/(\text{l} \cdot \text{min})]$$

ここで、[Urea] は尿素濃度 [mol/l], R は気体定数 (8.31[J/(mol·K)]), T は絶対温度を示す。尿素的加水分解速度は硫酸アルミニウムや SiC ウイスキーの存在にほとんど影響されない。被覆体同士の合体に対する尿素的加水分解速度及び尿素濃度の影響を図5にまとめた。図5から、尿素的加水分解速度の低下及び尿素濃度の上昇とともに被覆体同士の合体が抑えられることが分かる。また、各点に示している数字は被覆体からのアルミナ水和物粒子の分離生成の程度を示しており、この場合もアルミナ水和物の被覆体からの分離生成が著しいと被覆体同士の合体が抑えられる傾向があった。アルミナ水和物の被覆体からの分離生成は、尿素的加水分解速度が高い場合及び尿素濃度が高い場合にみられることが分かる。また、尿素的加水分解

Fig. 5. Effect of hydrolysis rate of urea and urea concentration on the degree of coalescence of coated SiC whisker and the degree of independent formation of alumina hydrate particles.

[SiC]=9.0 g/l, [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$]=0.075 mol/l,

stirring rate=170 rpm, $\text{pH}_f=7.0$.

Degree of coalescence: ○: 1, △: 2, □: 3.

Degree of independent formation of alumina hydrate particles is shown on each plot (N indicates the presence of partially uncoated whisker).

Fig. 6. Effect of stirring rate and reaction method on coalescence of precipitate.

[SiC]=9.0 g/l, $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]=0.075$ mol/l, $[\text{Urea}]=3.6$ mol/l, temp.=80°C, $\text{pH}_f=7.0$.

- (A) Batch reactor, stirring rate=100 rpm,
 (B) Batch reactor, stirring rate=170 rpm,
 (C) Batch reactor, stirring rate=1700 rpm,
 (D) Flow reactor, flow rate=3 l/min, diameter of reactor=6 mm.

解速度が低い場合や尿素濃度が低い場合に被覆が選択的に起こって不均一になっており、同一ウィスカーに、被覆されていない部分と厚い被覆の部分がみられた。

3.3 反応停止 pH の影響

反応を続けて、停止する pH (pH_f) を $\text{pH}_f=8.7$ と高くすると、被覆しているアルミナ水和物が擬ベーマイトへ結晶化し、SiC ウィスカーから分離した¹⁷⁾。したがって、尿素加水分解法では、被覆反応をアルミナ水和物が結晶化する前に停止することが重要である。

3.4 かくはん速度の影響

かくはん速度の影響を、かくはん器の回転数を変化させることにより調べた。その結果を図 6 に示す。上述の結果はかくはん器の回転数が 170 rpm の場合であるが、この場合に合体の評価値が 3 (図 6 (B)) であっても 1700 rpm の場合には合体の評価値が 1 (図 6 (C)) となり、激しいかくはんにより被覆体間の合体は著しく抑えられることが分かった。なお、図 6 に示した反応条件ではかくはん器の回転数を変化させても、被覆体から分離生成するアルミナ水和物はみられなかった。

3.5 フロー式反応装置の影響

内径 6 mm のガラス管内を反応溶液を循環させるフロー

Fig. 7. Calcined powder.

Calcination condition: 1200°C, 1 h.

Powder before calcination is shown in Fig. 2 (Degree 1).

式で被覆実験を行った。反応溶液の循環にはマグネットポンプを用い、液流量は 3 l/min で流速は 1.4 m/s、レイノルズ数は 2×10^3 である。フロー式の生成物を図 6 (D) に比較した。フロー式も合体が非常に少ない被覆体を与えた。この場合に生成物のアスペクト比が小さくなったのは反応液の循環に使用したポンプ中で SiC ウィスカーが折れたためと考えられる。循環機構の改善が必要であるが、フロー式は合体の少ない生成物を得るのに有効である。

3.6 被覆体の仮焼

[SiC]=9.0 g/l, $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]=0.075$ mol/l, $[\text{Urea}]=10.8$ mol/l, 反応温度 70°C, かくはん器回転数 170 rpm, $\text{pH}_f=7.0$ の条件で合成した粉体 (合体の評価値, 分離の評価値ともに 1 (図 2 (Degree 1))) を Ar 雰囲気中, 1200°C で 1 h 仮焼した (図 7)。図 7 に示すように仮焼粉体の形態は、被覆層のクラックの幅が広がったほかは仮焼前の粉体の形態とほとんど変わらず、仮焼中に被覆体間の合体や、アルミナの分離はほとんど起こらないことが分かった。このように、被覆の反応条件を適切に選択することによって、合体のほとんどないアルミナ被覆 SiC ウィスカーが得られることが分かった。

4. 考 察

4.1 アルミナ水和物被覆ウィスカーの合体

図 8 に、バッチ式反応法における生成物の形態の経時変

Fig. 8. Progression of alumina hydrate coating on SiC whisker. (Number on each photograph corresponds to the dot of same number on the pH curve, respectively.)

[SiC]=9.0 g/l, $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]=0.075 \text{ mol/l}$, [Urea]=1.8 mol/l, temp.=90°C, stirring rate=170 rpm.

化を示す。各写真の番号は、pH 曲線上の数字にそれぞれ対応している。反応が①を過ぎたあたりから反応溶液中でのウイスキー同士のプロキュレーションが少なくなった。これは、アルミナ水和物がウイスキー上に析出することによってその表面状態（あるいは表面電位）が変わったためと考えられる^{*1}。②の写真に示した生成物ではほとんど合体がみられないが、アルミナ水和物の析出は X 線微小分析装置 (XMA) により確認した。③から生成物の凝集・合体が徐々に激しくなってきた。⑤では生成物が塊状になっている。その後、塊状になった粒子上に更にアルミナ水和物が析出して、⑥のような生成物が得られる。また、フロー式反応では、被覆体間の合体が著しく抑えられた。これは、管内の反応溶液の流れが層流にちかく、被覆体同士の衝突の確率が低くなったためであると考えられる。これらの結果から、合体物は生成物が衝突・合体し、その上にアルミナ水和物が析出することにより生成すると考えられる。したがって、合体物の生成しやすさは、生成物の衝突頻度と合体の確率及びアルミナ水和物の析出速度と析出量によって支配されると考えられる。衝突時に合体する確率にはアルミナ水和物の厚さ、表面電荷が影響を及ぼすと考えられる。

*1 SiC 粉体及びウイスキーの等電点としては、3~7^{19),20)}の値が報告されている。本研究の HF で洗浄した SiC ウイスキーの実測値は 5 であった。一方、尿素を用いた均一沈殿法で析出したアルミナ水和物の等電点は 8.7²¹⁾、各種 SiO_2 の等電点は 2~4²²⁾である。

3.1節、3.2節及び3.4節の実験結果から、(1)激しいかくはんを行ったとき、(2)反応液の $[\text{SiC}]/[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ 比が高いとき、(3)尿素の加水分解速度が低いとき、(4)尿素濃度が高いときに生成物の合体が少なくなることが分かった。更に、図4、図5を全体的にみて、(5)アルミナ水和物の分離生成が著しいときには生成物の合体が減少する傾向が認められる。(1)のかくはん速度の効果については、かくはん速度が高くなると被覆体同士の衝突頻度は高くなるが、その一方で、強いかくはんによりもたらされる剪断応力やかくはん翼との衝突によって、新たなアルミナ水和物の析出による合体の前に、衝突・合体していた被覆体が分離し、その結果合体の確率が減少するためと考えられる。(2)は SiC の単位表面積当たりのアルミナ水和物の析出量の減少のためと考えられる。(3)については、尿素の加水分解速度が減少して、アルミナ水和物の析出速度が小さくなり、衝突後の合体の確率が小さくなるためと考えられる。(4)の尿素濃度の効果については、尿素濃度の増加によってアルミナ水和物の析出速度が増加するので、尿素の加水分解速度の効果からは合体が促進されると考えられるが、実測結果はその傾向を示していない。この原因には、尿素のアルミナ水和物表面への吸着効果による合体確率の減少が考えられる。

4.2 アルミナ水和物の分離生成

3.1節及び3.2節の結果からアルミナ水和物粒子の分離生成は、(1)SiC ウイスキー懸濁量が高いとき、(2)同じ SiC ウイスキー懸濁量では、硫酸アルミニウム濃度が低いとき、(3)反応温度が低いとき、及び(4)尿素濃度が低いときに抑制されることが分かった。アルミナ水和物の分離生成は、均一核生成によると考えられるので、アルミナ水和物の析出に利用できる固体表面積が小さいときや過飽和度が大きいときに著しくなる。(1)は析出できる固体表面積の増加、(2),(3),(4)はアルミナ水和物の析出に対する過飽和度の減少のためと考えられる。

また、反応温度の低下や尿素濃度の減少によって尿素の加水分解速度が非常に小さい場合、過飽和度が小さいために SiC ウイスキー上でのアルミナ水和物の析出が選択的に起こって被覆が不均一になっており、同一ウイスキーに被覆されていない部分と厚い被覆の部分がみられたものと考えられる。

5. 結 論

尿素を用いる均一沈殿法によって、SiC ウイスキーを懸濁した $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液から、アルミナ水和物による SiC ウイスキーの被覆が可能なが分かった。この被覆を行う際、被覆体間の合体を少なくするためには、反応条件として、①激しくかくはんすること、② $[\text{SiC}]/[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ 比を大きくすること、③アルミナ水和物の析出速度を低くすること、④尿素濃度を高くすることが有効であることが分かった。一方、被覆反応と同時にアルミナ水和物の分離生成が起こることもあるが、この分離生成は、① SiC 懸濁量が高いとき、② 硫酸アルミニウム濃度

が低いとき, ③ 尿素の加水分解速度が低いときに抑制されることが分かった。更に, アルミナ水和物の析出速度が非常に低い場合及び反応停止 pH が高い場合には被覆が不均一になった。

文 献

- 1) 平野眞一, 林 卓, 加藤千景, 粉体及び粉末冶金, **37**, 371-75 (1990).
- 2) H. Okumura, E. A. Barringer and H. K. Bowen, *J. Mater. Sci.*, **24**, 1867-80 (1989).
- 3) B. Fegley, Jr., E. A. Barringer and H. K. Bowen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C113-16 (1984).
- 4) 山東睦夫, 淡野正信, 上養義則, 桑原好孝, 粉体工学会誌, **27**, 170-73 (1990).
- 5) B. Fegley, Jr., P. White and H. K. Bowen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C60-62 (1985).
- 6) 高橋康隆, 知崎潤二, セラミックス論文誌, **96**, 240-46 (1988).
- 7) 雨宮政弘, 岸本幹雄, 端山文忠, 粉体及び粉末冶金, **35**, 183-88 (1988).
- 8) T. Ishikawa and E. Matijevic, *Langmuir*, **4**, 26-31 (1988).
- 9) 吉松英之, 尾坂明義, 三浦嘉也, 川崎仁士, セラミックス論文誌, **99**, 594-99 (1991).
- 10) 東 保男, 野上勝憲, 大島信男, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 646-51 (1992).
- 11) S. Kratochvil and E. Matijevic, *Adv. Ceram. Mater.*, **2**, 798-803 (1987).
- 12) A. K. Garg and E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.*, **126**, 243-49 (1988).
- 13) B. Aiken and E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.*, **126**, 645-49 (1988).
- 14) N. Kawahashi and E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.*, **138**, 534-43 (1990).
- 15) 金 秉官, 安井 至, 窯協, **95**, 442-49 (1987).
- 16) B. -K. Kim and I. Yasui, *J. Mater. Sci.*, **23**, 637-42 (1988).
- 17) H. Nakamura and A. Kato, *Ceramics International*, **18**, 201-06 (1992).
- 18) D. Kapolnek and L. C. De Jonghe, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **7**, 345-51 (1991).
- 19) M. D. Sacks, H.-W. Lee and O. E. Rojas, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 370-79 (1988).
- 20) E. Liden, L. Bergstrom, M. Persson and R. Carlsson, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **7**, 361-68 (1991).
- 21) 田中 敏, 永井秀明, 加藤昭夫, 日本化学会誌, **1991**, 1303-05 (1991).
- 22) R. O. James, "Advances in Ceramics, Vol. 21", Ed. by G. L. Messing, J. W. McCauley, K. S. Mazdizyasni and R. A. Haber, The Am. Ceram. Soc., Inc., Westerville, Ohio (1987) pp. 341-410.