コロイド混合法により調製したムライト前駆体微粒子の液中ヘテロ凝集構造の解析

趙 庸翼・神谷秀博・鈴木能大・堀尾正勲・鈴木久男*

東京農工大学大学院生物システム応用化学研究科, 184-8588 小金井市中町 2-24-16
*静岡大学工学部物質工学科, 432 浜松市城北 3-5-1

Mobility and Size-Distribution Analyses of Hetero-Coagulated Structures of Colloidally Mixed Mullite Precursor Suspensions and Their Sinterability

Yong-Ick CHO, Hidehiro KAMIYA, Yoshio SUZUKI, Masayuki HORIO and Hisao SUZUKI*

Graduate School of Bio-Applications and System Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, 2-24-16, Nakamachi, Koganei-shi, Tokyo 184-8588

*Department of Materials Science, Shizuoka University, 3-5-1, Johoku, Hamamatsu-shi, Shizuoka 432

To control the hetero-coagulation structure of ultra-fine γ - Al_2O_3 and SiO_2 powders for mullite ceramics, hetero-coagulation structures under different pH conditions were investigated by focusing on electrophoretic mobility and aggregate size distribution in suspensions. A bimodal electrophoretic mobility distribution was observed when precursor powders were prepared by colloidal mixing processes at pH=9.5. Since each peak almost corresponded to the electrophoretic mobility of γ - Al_2O_3 and SiO_2 particles, hetero-coagulates were not formed in the suspension. In the case of pH=6.0, weak hetero-coagulates were generated in suspension. However, uniform mixing could not be attained and large coagulates were formed. On the other hand, narrow and single mode electrophoretic mobility distribution was observed after colloidal mixing at pH=4.4. It is concluded that the uniform hetero-coagulates for mullite precursor with the stoichiometric composition can be obtained. The change in structures of hetero-coagulates with pH conditions was analyzed by DLVO theory. Uniform and fine grained mullite ceramics were prepared from uniformly hetero-coagulated precursor powders mixed at pH=4.4.

[Received July 30, 1997; Accepted October 3, 1997]

Key-words : Hetero-coagulation, ξ -potential, Electrophoretic mobility, Mullite precursor

1. 緒 言

ムライトは耐熱性、耐高温クリープ特性に優れた材料であるが、優れた耐高温クリープ特性を示す $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 化学量論比が極めて狭い範囲にある^{1)~3)}。また、状態図からも分かるように混合が不均一であった場合異相が生成しやすく、耐クリープ特性等の低下¹⁾につながる。そして、このような優れた特性の化学量論組成高純度ムライトは難焼結性材料であり、液相生成温度以上の1650°C程度まで昇温しないと緻密化が困難である。高温での液相焼結では、異常粒成長により焼結体密度や強度が低下する等の問題がある。高純度ムライトの易焼結化には、分子設計的手法で化学量論組成に調製した前駆体超微粒子を用いる方法^{4)~9)}や γ - Al_2O_3 , SiO_2 超微粒子をヘテロ凝集させるコロイドプロセス^{10)~15)}などが検討されている。この中でコロイドプロセス法は合成条件の複雑な制御が不用であり、ムライト相生成温度以下の比較的低温でのアモルファスシリカの粘性流動焼結による緻密化の可能性があるなどの特徴がある。しかし、焼結時の緻密化挙動、焼結体組織などに影響すると予測されるコロイド粒子の凝集状態¹⁶⁾やヘテロ凝集状態¹⁷⁾の均一性等を定量的に評価し、焼結微構造との関係を検討した研究は少ない¹⁸⁾。

本研究では、 γ - Al_2O_3 と SiO_2 超微粒子のコロイド混合時の pH によるヘテロ凝集状態の変化をレーザードップラー法による電気泳動速度分布、及び遠心沈降法による凝集粒子径分布により評価し、ヘテロ凝集状態が焼結体微構造に及ぼす影響について考察した。

2. 実 験

原料微粒子は γ - Al_2O_3 微粒子 (大明化学工業製, TM-100,

比表面積 $S_w=134 \text{ m}^2/\text{g}$)、及び TEOS (テトラエトキシシラン) から合成した平均粒子径 30 nm の SiO_2 微粒子を用いた¹⁹⁾。ムライト化学量論組成になるように 10.0 g の γ - Al_2O_3 を 3.9 g の SiO_2 を含有するサスペンションに加え、固体濃度 12.6 vol% のスラリーを作製した。混合時の pH は、図 1 に示した γ - Al_2O_3 及び SiO_2 粒子の pH によるゼータ電位の変化から決定した。 γ - Al_2O_3 の等電点は pH=9~9.5 付近に、 SiO_2 の等電点は pH=3 付近にあり、ヘテロ凝集は $3 < \text{pH} < 9.5$ の範囲で起きると考えられる。そこで強いヘテロ凝集が起きにくい γ - Al_2O_3 粒子がほぼ等電点である pH=9.5、及びそれぞれの粒子が明確に正負逆の電荷となる pH=4.4, 6.0 となるようアンモニア水又は硝酸でスラリー pH を調整し、直径 3 mm のアルミナボールを用い 24h ボールミル混合を行った。スラリー中のヘテ

Fig. 1. Zeta-potentials of ultra-fine γ - Al_2O_3 and SiO_2 particles.

口凝集状態はレーザードップラー式電気泳動速度分布測定装置（大塚電子製，LZ-800）により，凝集粒子径は遠心沈降式粒子径分布測定装置（島津製作所製，SA-CP3）により評価した．ヘテロ凝集が起こる過程は pH=9.5 で混合したスラリーを用い pH を徐々に減少させて検討した．また，ヘテロ凝集体の安定性は pH=4.4 の条件で調製したスラリーにアンモニア水を加え pH を 9.5 まで増加させて検討した．pH=4.4, 6.0, 9.5 の条件でボールミル混合したスラリーを噴霧乾燥（ヤマト科学製，GB-22）し，内径 20 mm の金型で 50 MPa で一軸成形した後，1.0 GPa の等方高压成形（三菱重工工業製，MCT-100）を行った．この成形体を 20°C/min の速度で昇温し，1600°C で 2h 保持し焼結させた．得られた焼結体微構造を鏡面研磨後，熱エッチングして走査型電子顕微鏡（SEM；日本電子製，JSM-T100）による観察を行った．

3. 結果及び考察

3.1 電気泳動法によるヘテロ凝集状態の評価

pH=4.4, 6.0, 9.5 に調整した各スラリーを 24h ボールミルで混合した後，電気泳動速度分布を測定した結果を図 2 に示した．この図の横軸は静止帯上の粒子の電気泳動速度，縦軸は各泳動速度をもつ粒子の頻度分布である．図中の矢印は図 1 で

測定したゼータ電位の値から算出した各 pH での γ - Al_2O_3 及び SiO_2 の平均泳動速度である．pH=4.4 の条件で調製したスラリーの泳動速度分布は γ - Al_2O_3 と SiO_2 の中間的な位置に単一のピークが観察され，均一なヘテロ凝集状態となっていると考えられる．一方，pH=6.0 付近では γ - Al_2O_3 のピークに近い位置に強いピークが観察され， γ - Al_2O_3 と SiO_2 の中間の位置に小さなピークが存在する．この条件では化学量論組成の均一なヘテロ凝集が起きておらず， γ - Al_2O_3 又は SiO_2 のいずれかが過剰の凝集体を生成していると考えられる．pH=9.5 付近では SiO_2 及び γ - Al_2O_3 粒子とはほぼ等しい泳動速度を持つ二つのピークが観察される．したがって，この pH 条件では γ - Al_2O_3 と SiO_2 のヘテロ凝集がほとんど起きておらず， γ - Al_2O_3 と SiO_2 が分離していると考えられる．

次にヘテロ凝集過程を評価するため，pH=9.5 の条件でボールミル混合後，希硝酸を添加して pH を 9.5 から徐々に減少させ，所定の pH において 10 min かくはん後，電気泳動速度分布を求めた結果を図 3 に示した．pH を減少させると pH=9.5 のときに認められた SiO_2 及び γ - Al_2O_3 の位置に存在したピークはほとんど認められなかった．このことは，原料粒子が何らかのヘテロ凝集を起こしていることを示している．しかし，ピークは単一ではなく bimodal となっており，ヘテロ凝集状態

Fig. 2. Electrophoretic mobility distribution in γ - Al_2O_3 and SiO_2 suspension with a ball-milling at pH=4.4, 6.0 or 9.5.

Fig. 3. Effect of pH on electrophoretic mobility distribution of γ - Al_2O_3 and SiO_2 suspension ball-milled at pH=9.5 for 24h.

は均一でなく γ - Al_2O_3 , SiO_2 のいずれかが多くヘテロ凝集していることが予測される。pH=4.4まで下げると単一のピークに近づき均質なヘテロ凝集体を生成していると考えられる。

pH=9.5でボールミル混合した γ - Al_2O_3 / SiO_2 スラリーを泳動速度分布と同様に pH を 4.4 まで下げて凝集粒度分布を遠心沈降法で測定した結果を図 4 に示した。pH を 5.4 まで下げても凝集粒子径分布はほとんど変化しない。しかし pH=4.4 まで下げると凝集粒子径の分布が微粒子側へシフトしている。したがって、ヘテロ凝集体は pH=4 前後の条件が最も均一で細かい凝集体が得られることが示された。

次にこれまでの結果で最も良好なヘテロ凝集状態であると予測される pH=4.4 付近で 24h ボールミル混合を行ったスラリーにアンモニア水を添加し、pH=9.5 まで変化させて 10 min 混合し、ヘテロ凝集状態の安定性を検討した結果を図 5 に示した。pH=7.1 まで pH を変化させても分布は均一であり、 γ - Al_2O_3 と SiO_2 の中間的な位置にピークがあることから均質なヘテロ凝集体であると思われる。pH=8.2, 9.5 では bimodal な分布となるが、図 3 に示したような pH=9.5 でボールミル混合した場合の γ - Al_2O_3 と SiO_2 粒子の明確な分離は認められなかった。したがって、pH=7.1 以下の比較的低い pH で生成したヘテロ凝集は 10 min 程度のかくはん混合では分離し難い、比較強い凝集と考えられる。同様な方法で pH を調整して測定した凝集粒度分布を図 6 に示した。pH の上昇に従い凝集粒子径の増

Fig. 4. Effect of pH on aggregates size distribution in suspension prepared by a ball-milling at pH=9.5 for 24h.

Fig. 6. Aggregates size distribution in suspension prepared by a ball-milling at pH=4.4 for 24h.

加が観察され、特に pH=6.9 以上では pH=4.4 に比べ 10 倍以上の大きさをもつ凝集粒子に成長していることを示している。この結果から、いったん生成したヘテロ凝集体は比較的安定であるが、pH の変化により再凝集が発生することが認められた。

3.2 DLVO 理論に基づいたヘテロ凝集状態の解析

以上の pH 変化によるヘテロ凝集状態の変化を考察するため、異種粒子間の界面電気二重層による静電相互作用ポテンシャル (V_R) と van der Waals 力によるポテンシャル (V_A) の和 (V_T) を (1) 式より計算し、結果を図 7 に示した。

$$V_T = \frac{\epsilon d_{p1} d_{p2} (\Psi_1^2 + \Psi_2^2)}{8(d_{p1} + d_{p2})} \left[\frac{2\Psi_1\Psi_2}{(\Psi_1^2 + \Psi_2^2)} \times \ln \left\{ \frac{1 + \exp(-\kappa h)}{1 - \exp(-\kappa h)} \right\} + \ln \{1 - \exp(-2\kappa h)\} \right] - \frac{A d_{p1} d_{p2}}{12(d_{p1} + d_{p2})h} \quad (1)$$

この式は粒子の表面電位 (Ψ_1, Ψ_2)、粒子径 (d_{p1}, d_{p2}) が異なるヘテロ系で Poisson-Boltzmann 式を解いて得られる式で表面電位が比較的低い ($\Psi_1, \Psi_2 < 25$ mV)、Debye-Huckel の仮定を用い、表面電荷密度一定の条件で導いた式である²⁰⁾。また (1) 式は Poisson-Boltzmann 式の解析解を得るため、積分範囲を 2 粒子中心間を結んだ線付近の粒子表面に限定する Derjaguin の近似を用いている。

Fig. 5. Electrophoretic mobility distribution of γ - Al_2O_3 and SiO_2 suspension ball-milled at pH=4.4 for 24h.

Fig. 7. Total interaction potential curves between two identical sphere particles calculated from constant surface potential type DLVO model. (A) γ - Al_2O_3 and γ - Al_2O_3 , (B) SiO_2 and SiO_2 , (C) γ - Al_2O_3 and SiO_2 .

更に h は粒子表面間距離, A は Hamaker 定数, $1/\kappa$ は電気二重層の厚さを表し, κ は (2) 式で定義される.

$$\kappa = \sqrt{\frac{8\pi n Z^2 e^2}{\epsilon k T}} \quad (2)$$

ここで, n は対イオンの個数濃度, Z は対イオンの価数, e は電気素量, ϵ は溶液の誘電率, k は Boltzmann 定数, T は絶対温度である.

粒子の表面電位 Ψ_1 , Ψ_2 は溶液中の電位決定イオンの濃度によって決定されるが, 酸化物の場合は H^+ 又は OH^- が電位決定イオンとなり 25°C 水溶液では (3) 式の Nernst の式で与えられるとして計算した.

$$\Psi_i = \frac{2.3 k T}{e} (\text{pH}_{\text{O}_i} - \text{pH}) \quad (3)$$

ここで, pH_{O_i} は i 粒子の等電点であり, γ - Al_2O_3 では 9.0, SiO_2 では 3.0 を用いた. Nernst の式より求めた γ - Al_2O_3 と SiO_2 粒子の各 pH での表面電位は表 1 に一括して示した. 一般にポテンシャル障壁の大きさが kT の 10~20 倍以上あれば微粒子は分散し, それ以下では凝集を起すことが実験的²¹⁾にも, また Brownian dynamic 法を用いた計算機シミュレーションによっても確認されている²²⁾. Hogg らによると (1) 式は表面電位が 50~60 mV 以下の範囲であり大きな誤差を生じないとされている²⁰⁾. 表 1 の値はこの報告より高い表面電位となる条件もあるが, Debye-Huckel 近似を用いるとポテンシャル障壁を低く見積もる傾向があること²²⁾に留意しておけば粒子間の相互作用エネルギーによるヘテロ凝集の定性的予測は十分可能であると考えられる.

γ - Al_2O_3 同士のポテンシャルを示した図 7 (A) では, $\text{pH} = 4.4$ 付近でポテンシャル障壁は大きいものの, $\text{pH} \geq 6.0$ ではポテンシャル障壁は $10 kT$ より小さくなっていることから, γ - Al_2O_3 粒子は凝集することが予測される. SiO_2 粒子同士の結果を示した図 7 (B) では逆に $\text{pH} = 4.4$ 付近で静電ポテンシャルは低く静電反発力の作用は弱いことを示している. しかし, SiO_2 の場合には表面シラノール基に水素結合した水分子による水和斥力により等電点付近でもほとんど凝集しないことが報告されている²³⁾. したがって, 等電点付近でも粒子はそれほど激しく凝集しないと考えられる. また図 7 (C) の γ - Al_2O_3 と SiO_2 間のポテンシャルでは $\text{pH} = 4.4, 6.0$ の両粒子の電位が正負反対である場合, 引力側のみが働きヘテロ凝集は促進される. $\text{pH} = 9.5$ 付近では斥力側にポテンシャルが認められるが, そのポテンシャル障壁は $10 kT$ よりかなり低く, ヘテロ凝集が全く起こらないとは限らない.

この計算結果及び泳動速度分布, 凝集粒子径分布の測定結果

Table 1. Surface Potentials on γ - Al_2O_3 and SiO_2 Particles Calculated from Nernst Equation at $\text{pH} = 4.4, 6.0$ or 9.5

pH	surface potential $\Psi_{\text{O}_i} = 0.059 (\text{pH}_{\text{O}_i} - \text{pH})$	
	γ - Al_2O_3 ($d_p = 14\text{nm}$) [mV]	SiO_2 ($d_p = 30\text{nm}$) [mV]
4.4	271.4	-82.6
6.0	177	-177
9.5	-29.5	-383.5

$\text{pH}_{\text{O}_i} = 9.0$ (γ - Al_2O_3) $\text{pH}_{\text{O}_i} = 3.0$ (SiO_2)

から想定される pH によるヘテロ凝集状態の変化を図 8 に示した. $\text{pH} = 4.4$ 付近では SiO_2 がわずかに凝集しているものの, γ - Al_2O_3 は高い表面電位を維持するため比較的分散した状態で SiO_2 とヘテロ凝集している. γ - Al_2O_3 同士の凝集が起きず SiO_2 も水和斥力によりほとんど凝集しないため, 両粒子が比較的均一に混合されたヘテロ凝集体となる. また, ヘテロ凝集体同士の凝集はほとんど起こらず, 凝集粒子径は小さい. 一方, $\text{pH} = 6.0$ 付近になるとヘテロ凝集する前に γ - Al_2O_3 同士が凝集体を形成し, 分散している SiO_2 の間に大きな γ - Al_2O_3 凝集体が存在する. このため, γ - Al_2O_3 過剰のヘテロ凝集体となる. 余った SiO_2 は SiO_2 過剰の凝集体を生成し, 系全体として不均一な構造となる. $\text{pH} = 9.5$ 付近では, γ - Al_2O_3 の凝集体が生成し SiO_2 はヘテロ凝集をわずかに生成する可能性があるものの, ほとんど分離している状態と考えられる.

3.3 ヘテロ凝集体の顆粒体構造

$\text{pH} = 4.4, 6.0, 9.5$ の条件で調製した γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ スラリーを噴霧乾燥して得られた顆粒体内部の細孔径分布を水銀圧入法により測定した結果を図 9 に示した. 細孔径は $\text{pH} = 6.0, 9.5$,

Fig. 8. Illustration of hetero-coagulation structure with different pH conditions.

Fig. 9. Effect of pH during colloidal mixing process on pore size distributions of spray-dried granules.

4.4の順で減少している。また細孔体積も pH=4.4付近の場合が最も小さい。この結果から pH=4.4付近の場合は、均一であるとともに緻密な顆粒体になっていると考えられる。

3.4 焼結体微構造

ヘテロ凝集構造の pH による変化が微構造に及ぼす影響を検討するために SEM 観察を行い、その結果を図10に示した。各焼結体とも CIP 圧1.0 GPa の条件で成形し、1600°Cで2h 保持して焼結した。均一なヘテロ凝集体を得られる pH=4.4付近 (図10(A)) の場合には、焼結体微構造も比較的均一で結晶粒子径は1 μm 前後にはばそろっている。しかし、均一なヘテロ凝集の生成が困難な pH=9.5付近 (図10(C))、及び pH=4.4の場合に比べ均一性が劣ると考えられる pH=6.0付近 (図10(B)) の場合には不均一な異常粒成長が観察された。以上の結果よりヘテロ凝集状態は焼結体微構造に及ぼす影響が大きく、ヘテロ凝集の均質化と凝集体サイズの微細化が焼結体微構造の微細化、均質化に有効であることが確認された。

本報の泳動速度分布よりヘテロ凝集状態を推定する方法はムライト以外の各種コロイド混合系、焼結助剤等を添加する系など大半の異種粒子混合系で有効であると考えられる。

4. 結 論

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及び SiO_2 コロイド混合粒子の pH によるヘテロ凝集構造の変化が電気泳動速度分布及び遠心沈降法による凝集粒度分布から推定できた。特に、pH=4.4付近に設定し、24h ボールミル粉碎したコロイド混合系で最も均質なヘテロ凝集体を得

られた。このヘテロ凝集体は比較的高 pH 側に pH を調整してもヘテロ凝集した $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と SiO_2 が再分離せず、安定なヘテロ凝集体となっていることを確認した。前駆体のヘテロ凝集構造は、焼結体微構造の微細化と均一化にも影響し、コロイド混合の最適ヘテロ凝集条件は pH=4.4付近で達成できることを示した。

文 献

- 1) I. A. Aksay, D. Dabbs and M. Sarikaya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2343-58 (1991).
- 2) I. A. Aksay and J. A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 507-12 (1975).
- 3) J. A. Pask, *Ceram. Int.*, **9**, 107-13 (1983).
- 4) 鈴木久男, 友清芳二, 陶山容子, 斎藤 肇, セラミックス論文誌, **96**, 67-73 (1988).
- 5) B. E. Yoldas, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59**, 479-83 (1980).
- 6) K. Okada and N. Otsuka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, C245-47 (1987).
- 7) B. E. Yoldas and D. P. Partlow, *J. Mater. Sci.*, **23**, 1895-900 (1988).
- 8) J. C. Huling and G. L. Messing, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1725-29 (1989).
- 9) H. Kamiya, H. Suzuki, T. Ichikawa, Y. I. Cho and M. Horio, *J. Am. Ceram. Soc.* (1998) 印刷中.
- 10) D. X. Li and W. J. Thomson, *J. Mater. Res.*, **5**, 1963-69 (1990).
- 11) S. Rajendran, H. J. Rossell and J. V. Sanders, *J. Mater. Sci.*, **25**, 4462-71 (1990).
- 12) G. Klaussen, G. S. Fischman and J. L. Laughner, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, Vol. 11 (1990) pp. 1087-93.
- 13) J. C. Huling and G. L. Messing, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2374-81 (1991).
- 14) H. Kamiya, H. Suzuki, T. Ichikawa and G. Jimbo, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, Vol. 13 (1992) pp. 567-71.
- 15) Y. I. Cho, H. Kamiya, Y. Suzuki, H. Suzuki and M. Horio, *J. Eur. Ceram. Soc.* (1998) 印刷中.
- 16) K. Furusawa and C. Anzai, *Colloids Surfaces*, **63**, 103-11 (1992).
- 17) W. Y. Shin, W. H. Shin and I. A. Aksay, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 2587-91 (1996).
- 18) H. M. Jang and J. H. Moon, *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**, 633-41 (1994).
- 19) H. Kamiya, H. Suzuki, D. Kato and G. Jimbo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 54-64 (1993).
- 20) R. Hogg, T. W. Healy and D. W. Fuerstenau, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1638-51 (1966).
- 21) C. M. Bagnall, L. G. Howarth and P. F. James, *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 56-60 (1990).
- 22) H. Takano, H. Kamiya and M. Horio, *J. Am. Ceram. Soc.*, 投稿中.
- 23) H. Kamiya, M. Mitsui, S. Miyazawa, H. Takano and M. Horio, *J. Am. Ceram. Soc.*, 投稿中.

Fig. 10. SEM photographs of polished and thermally etched mullite ceramics sintered at 1600°C for 2h. (A) pH=4.4, (B) pH=6.0, (C) pH=9.5.