Zr·Al 複合有機金属化合物噴霧乾燥粉体からの ZrO₂-Al₂O₃ 多孔質セラミックスの作製

吉松 英之・三浦 嘉也*・尾坂 明義*・矢吹 達美・川崎 仁士

(岡山県工業技術センター, 700 岡山市伊福町 4-3-18
*岡山大学工学部精密応用化学科, 700 岡山市津島中 3-1-1)

Preparation of ZrO₂-Al₂O₃ Porous Ceramics from Spray-Dried Powder of Zr-Al Metallo-Organic Compound

Hideyuki YOSHIMATSU, Yoshinari MIURA*, Akiyoshi OSAKA*, Tatsumi YABUKI
and Hitoshi KAWASAKI

(Industrial Technology Center of Okayama Prefecture, 4-3-18, Ifuku-cho, Okayama-shi 700)
*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Okayama University,
3-1-1, Tsushima Naka, Okayama-shi 700

A Zr-Al metallo-organic compound was spray-dried and calcined in air to form ZrO₂-Al₂O₃ hollow particles. The particles were sintered to prepare ZrO₂-Al₂O₃ porous composites. The concentration of the starting solution of spray-drying affected the particle size of the calcined powder and the bulk density of sintered porous ceramics. The porous ceramics have a high fraction of tetragonal ZrO₂ and high bending strength, 100 MPa. [Received April 14, 1989; Accepted August 22, 1989]

Key-words : Zr-Al metallo-organic compound, Spray-drying, Hollow particles, Porous ceramics, ZrO₂-Al₂O₃, Bending strength

1. 緒 言

多孔質セラミックスは耐熱性や化学的安定性が高いなどの特徴を有し、断熱材、フィルター、微生物固定担体など幅広い分野に利用されている。多孔質ガラスは主に分相・溶解法やゾルゲル法で作製されているが、多結晶質セラミックスで形成されている多孔質セラミックスは主に粉末成形体の焼結によって作製される。これらは一般に水酸化物や炭酸塩を 500°~600°C で仮焼したものを成形し、1000°C 以上で焼結させる¹⁾。実際の精密濾過や限外濾過用のアルミナ質のフィルターでは見掛け気孔率 35% 前後、耐圧強度 3~10 MPa、使用温度 1300°C 以下の性能である²⁾。この多孔質体の作製においては、焼結温度を高くすると多孔質体の強度は高くなるものの、ち密になり十分な気孔率が得られない。一方、焼結温度が低ければ気孔容積は確保できるものの強度が得られない。もし、高い気孔率を保ったまま、ち密化を進行できれば、その強度や使用温度を高めることができ、その用途は更に広がると考えられる。

また、高強度、高靱性材料として期待されている ZrO₂-Al₂O₃ 系セラミックス³⁾では Al₂O₃ マトリックス中の ZrO₂ 粒が細かく、かつ均一に分散していれば、その強度は高まると言われている⁴⁾。著者らは先に、出発原料に Zr·Al 複合有機金属化合物 (以後、ジルコアルミネートと称する) を用いることにより、微細で均一に分

散した ZrO₂ 粒を有する ZrO₂-Al₂O₃ 系粉末を調製してきた^{5), 6)}。本研究では、このジルコアルミネートから ZrO₂-Al₂O₃ 中空粉末を調製し、その粉末の中空を保ったまま焼結させることにより、高耐熱性、高強度多孔質セラミックスの作製を試みた。

2. 実 験

2.1 ZrO₂-Al₂O₃ 粉末の調製

出発原料には有機基に (CH₂)₁₂CH₃ を持つジルコアルミネート (商品名 CAVCO MOD F; Cavedon Chemical Co., Inc. 製⁷⁾; 以後、ZAF と称する) を使用した。この有機物は通常約 20% アルコール系溶液で市販されている。そして乾燥粉末は約 65 wt% の有機質を含有しており、熱分解させると Al₂O₃ 84 vol%, ZrO₂ 16 vol% の ZrO₂-Al₂O₃ 系粉末となる⁵⁾。

市販の ZAF をエチルアルコールを用いて希釈し、1~20% の濃度の溶液を調製した。これらの溶液を約 80°C の大気中にスプレードライ (ヤマト科学製バルビスミニスプレー: 乾燥チェンバー高さ約 60 cm) し、有機質粉末を調製し、更に、100°C で溶媒を完全に除去するまで乾燥した。得られた有機質粉末を大気中 5°C/min で昇温し、800°C で 2 時間仮焼して、有機成分を熱分解させ、ZrO₂-Al₂O₃ 複合粉末を調製した。各粉末の粒径分布を遠心沈降法 (堀場製作所製 CAPA 500)

により、細孔径分布を水銀圧入法（島津製作所製ポアサイザー）によって測定した。粉末の比表面積は連続流動法（湯浅アイオニクス製モノソープ）で測定した。この方法は、 N_2 と He の混合ガスを試料に流し、試料を冷却して N_2 を吸着させ、その吸着量から表面積を算出するものである。また、走査型電子顕微鏡（SEM；日本電子製）を用いて粉末の粒径、形状を観察した。

2.2 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 多孔質体の作製

$\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末に成形用バインダーとしてポリビニルアルコールを 2 wt% 添加し、0.3 g を径 10 mm のペレットに 50 MPa で一軸加圧成形後、等方静水圧（CIP）により 200 MPa で成形した。そして、このペレットを大気中、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、 $1500^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C}$ の所定の温度で 2 時間焼結させ、 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 多孔質体を作製した。

多孔質体のかさ密度と見掛け気孔率をアルキメデス法で測定し、相対密度や開気孔率（開気孔容積／全気孔容積＝見掛け気孔率／（ $100 - \text{相対密度}$ ））を決定した。この際、多孔質体の真密度は $4.3 \text{ g}/\text{cm}^3$ （ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と正方晶 ZrO_2 の理論密度から算出）とした。また、水銀圧入法による細孔径分布の測定を行い、更に、多孔質体の破断面を SEM で観察した。多孔質体中の ZrO_2 の正方晶含有率（ V_t ）は次式を用いて計算した⁸⁾。

$$X_m = \frac{I_m(11\bar{1}) + I_m(111)}{I_t(111) + I_m(11\bar{1}) + I_m(111)} \quad (1)$$

$$V_t = \left(1 - \frac{1.311 X_m}{1 + 0.311 X_m}\right) \times 100$$

$$= \left(\frac{1 - X_m}{1 + 0.311 X_m}\right) \times 100 (\%) \quad (2)$$

Fig. 1. Particle size distributions of the $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite powders prepared from the 1, 4 and 20% ethyl alcohol solutions of zircoaluminate, ZAF, calcined at 800°C for 2h.

ここで、 $I_t(111)$, $I_m(11\bar{1})$, $I_m(111)$ はそれぞれ正方晶及び単斜晶の (111), (11 $\bar{1}$) 面の X 線強度を示す。また、この $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末 1 g を $5 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ の形状に成形しペレットと同様の条件で焼結させ、その室温曲げ強度を測定した。測定条件は JIS R 1601 に準拠したが、表面研磨は行っていない。

3. 結 果

3.1 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末の性質

図 1 に溶液濃度 1, 4, 20% から調製した各無機質粉末（ 800°C , 2h 仮焼後）の粒径分布を示す（以後、溶液濃度 1% から調製した粉末や後述の多孔質体を 1% 粉末も

Fig. 2. Scanning electron micrographs of the $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite powders prepared from the (a) 1, (b) 4 and (c) 20% ethyl alcohol solutions of zircoaluminate, ZAF, calcined at 800°C for 2h.

しくは1% 試料と呼び、他の濃度のももこれに準ずる). 1, 4% 粉末では1~2 μm が最も多く、2~3 μm が次いで多いが、1% 粉末の1~2 μm は50% 以上を占めており、4% 粉末よりも比率が高い。20% 粉末では2~3 μm の粒子が最も多く、次いで3~4 μm が多い。1, 4, 20% 粉末の2 μm 以下はそれぞれ66%, 43%, 17% である。このように、スプレードライ時の溶液濃度が低くなるに従い、粒子は細かく、かつその分布はシャープになる傾向にある。

1, 4, 20% 粉末 (800°C, 2h 仮焼後) の SEM 写真を図2に示す。1, 4, 20% 粉末の粒径はそれぞれ約0.5~2 μm , 0.5~3 μm , 2~5 μm の粒子が多く観察され、スプレードライ時の溶液濃度が高くなるに従い、粒径は大きくなっている。これは図1の粒径分布の結果とほぼ一致する。4, 20% 粉末ではほとんどの粒子がへこみを持っている。一方、1% 粉末ではへこみの数は少ない。このように、ZAF の溶液をスプレードライ、仮焼して得られる粉末はへこみを持っていることから、その粒子の内

部は気孔を持っており、中空粒子と推定される。

1~20% 粉末 (800°C, 2h 仮焼後) の比表面積を図3に示している。いずれの粉末も100 m^2/g 以上の比表面積を有し、その中でも2% 粉末が最も高い値を示した。4, 20% 粉末 (800°C, 2h 仮焼後) の細孔径分布曲線を図4に示す。これらの粉末では0.6~2 μm 付近に0.5~0.7 cm^3/g の圧入容積を示した。この領域では4% 粉末の方が孔は小さく、粒子の大きさとほぼ一致することから、この空孔は粉末の一次粒子の隙間と考えられる。4% 粉末ではこれより細かい領域には圧入容積は示していないが、20% 粉末には直径6 nm に2 cm^3/g 以上の圧入容積を示した。これらの粉末の比表面積と細孔径分布の結果については考察において議論する。

3.2 多孔質体の性質

(1) かさ密度と細孔径分布

焼結前の成形体のかさ密度はいずれの試料もほぼ1.2

Fig. 3. Specific surface area of the $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite powders as a function of the concentration of the starting solution of zircoaluminate, ZAF, calcined at 800°C for 2h.

Fig. 4. Pore size distributions of the $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite powders prepared from the 4 and 20% ethyl alcohol solutions of zircoaluminate, ZAF, calcined at 800°C for 2h.

Fig. 5. Change in the bulk density of the $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ porous composites prepared from the 1-20% alcohol solutions of ZAF with sintering temperature.

Fig. 6. Change in the fraction of the open pore volume in the total pore volume of the $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ porous composites prepared from the 1, 4 and 20% alcohol solutions of ZAF with sintering temperature.

g/cm^3 (相対密度 33%) であった。通常の $1\sim 5\ \mu\text{m}$ の Al_2O_3 粉末の CIP 成形体の相対密度は 50~60% であるので、この成形密度は大変低い。各濃度から調製した $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末を焼結させた多孔質体のかさ密度と多孔質中の開気孔率 (開気孔容積/全気孔容積) をそれぞれ図 5, 図 6 に示す。1500°C では $2.3\sim 2.6\ \text{g/cm}^3$ (相対密度 53~60%) の多孔質焼結体を得られた。これは通常のセラミックスの成形密度に匹敵する密度である。4, 20% 試料については、1600°C 以下では $2.8\ \text{g/cm}^3$ 以下で、ち密化はあまり進行しないが、1650°C になると $3.5\sim 3.8\ \text{g/cm}^3$ とかさ密度は急上昇する。2% 試料では、

焼結温度の上昇に伴い、ほぼ直線的にかさ密度は高くなっている。1% 試料の場合、1500~1600°C では焼結温度が高くなるに従い、かさ密度は直線的に高くなり、1650°C ではち密化は緩慢となる。これは 4, 20% 試料とは逆の焼結パターンであり、通常のセラミックスの焼結に近い挙動である。このように、溶液濃度によって焼結曲線は異なっている。同じ焼結温度で比較すると、溶液濃度の高い方がかさ密度は低くなっており、濃度の低い方がち密化しやすい。開気孔率はいずれの試料も 1500~1600°C では 80% 以上と大部分開気孔で占められているが、焼結の進んだ 1650°C では、開気孔の割合が高く

Fig. 7. Scanning electron micrographs of the $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ porous composites prepared from the (a) 1, (b) 4 and (c) 20% alcohol solutions of ZAF. They were sintered at 1500°C for 2h.

Fig. 8. Scanning electron micrographs of the $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ porous composites prepared from the (a) 1, (b) 4 and (c) 20% alcohol solutions of ZAF. They were sintered at 1600°C for 2h.

なっている。その場合において、溶液濃度の高い試料の方が開気孔率はより高い。このように、本実験条件下でのスプレードライの溶液濃度が4%以上の試料については1600°Cまで密化は進行しないことが分かった。このことからこの多孔質体は高温においても長時間気孔を保つことが期待できる。

図7, 図8は1, 4, 20%粉末をそれぞれ1500°C及び1600°Cで焼結させた多孔質体の破面のSEM写真を示したものである。1500°Cではいずれの試料も気孔が多く見られ、図5のかき密度の結果と一致している。特に、20%試料は原料粉末の殻がそのままの形で残っているのが観察され、原料粉末は中空粒子であり、かつ、中空粒子がその中空構造を保ったまま多孔質体として焼結していることが確認できる。この中空気孔の大きさは4~7 μm である。また、各多孔質体中のマトリックスには ZrO_2 と思われる分散粒が観察される。その大きさは0.2~0.5 μm である。1600°Cでは気孔は依然存在するものの、1500°Cに比べればマトリックスの粒成長が進行しており、特に、1%試料は大きな気孔は見られない。しかし、20%試料は依然として中空粒子の殻が観察され、その殻の一部が開いている。また、 ZrO_2 と思われる分散粒も0.5~1 μm の大きさとなり、1500°Cよりも成長している。このように、多孔質体の破面観察から、ジルコアルミネートをスプレードライ、仮焼した粉末を焼結することにより、中空気孔を保持した多孔質体が作製でき、そのマトリックスには微細な ZrO_2 粒が分散していることが分かった。

図9に4, 20%粉末を1500°Cで焼結させた多孔質体の細孔径分布曲線を示している。昇圧曲線ではいずれも0.2~0.6 μm の細孔が全細孔容積のほとんどを占めており、4%試料の細孔は20%試料よりわずかに小さい。これらの多孔質体の降圧曲線は昇圧曲線と一致せず、その細孔はインクボトル型であると思われる。

(2) ZrO_2 の正方晶含有率と曲げ強度

図10は各多孔質体の ZrO_2 の正方晶含有率 V_t を示したものである。1500~1600°Cではいずれの溶液濃度でも V_t 値は70%以上となり、正方晶 ZrO_2 が多く生成した。しかし、焼結温度が1650°Cまで上昇すると、各試料とも V_t は20%以下に激減し、単斜晶 ZrO_2 が多くなった。すべての温度域で、溶液濃度による V_t の差は特に見られなかった。

各溶液濃度から調製した粉末を1500°Cで焼結させた多孔質体の室温曲げ強度を図11に示す。平均強度は溶液濃度に関係なく、約100 MPaとなった。市販のアルミナの多孔質体(相対密度55~63%)の曲げ強度が約11~18 MPaであるので⁹⁾、この強度は極めて高いという。また、1600°Cで焼結した多孔質体(4%試料)の曲げ強度もほぼ100 MPaで、焼結温度が高くても強度

Fig. 9. Pore size distributions of the $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ porous composite prepared from the 4 and 20% ethyl alcohol solutions of ZAF. They were sintered at 1500°C for 2h.

Fig. 10. Change in the fraction of tetragonal ZrO_2 , V_t (Eq. (2)), for the $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ porous composites prepared from the 1, 4 and 20% alcohol solutions of ZAF with sintering temperature.

Fig. 11. Bending strength of the $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ porous composites sintered at 1500°C for 2h, plotted as a function of the concentration of the starting solution of zirconaluminate, ZAF. The number of tested pieces, n , is shown in the parentheses. The highest and lowest values of bending strength are indicated by the bars. The horizontal line is drawn as a guide for the eyes.

の向上は見られなかった。

4. 考 察

4.1 中空粉末の形成

加藤ら¹⁰⁾は金属塩の噴霧熱分解法による酸化物粒子の生成過程について、次のように述べている。加熱により噴霧液滴から溶媒が蒸発する過程において、液滴の分裂と収縮が起こり、引き続いて濃縮による金属塩層の生成、金属塩層の酸化物への熱分解が液滴表面から内部に向かって逐次起こる。そして、液滴の種類と濃度や噴霧熱分解条件によって、球状の粒子、中空粒子(殻の一部が壊れたものや壊れないもの)、中空粒子が粉々になったものなどが生成する。

ZAF をスプレードライすることにより調製した粉末は、へこみを有する、成形密度が低い、ち密化しにくい、多孔質中に中空構造を有する、などの結果から、中空粒子を形成していると考えられる。この中空粒子の形成は基本的には加藤ら¹⁰⁾の報告と同じ過程をたどると思われる。ただ、本研究の場合、原料が有機物である点と噴霧による溶媒の蒸発と熱分解による酸化物の形成は連続的には進行しない点異なる。ZAF はスプレードライにおいて、溶媒が蒸発し、収縮を伴いながら、ジルコアルミネートで構成される中空粉末を形成する。その際、殻は有機物であることから柔軟性が高く、室温になっても壊れずに中空の形状を保っている。しかし、捕集中に中空粒子の温度が低下するに伴い、内部気体体積が減少して、図2に見られるようなへこみが形成される。スプレードライ時の溶液濃度が低くなるに従い、中空粒子が細くなるのは、スプレー時の一滴中の ZAF の量が少なくなり、溶媒の蒸発時の液滴の収縮が大きくなるためである。仮焼時に有機質は熱分解されるが、中空の形状は保持され、図2のような中空粒子が得られる。

4.2 中空粒子の比表面積と細孔

図1や図2に示した粒子の大きさから比表面積の値を計算する。もし、外径 $2r_1$ 、内径 $2r_2$ 、密度 ρ の完全な中空球の場合、その比表面積 S (中空球の外表面と内面の表面積の和) は次式のように計算される。

$$S = \frac{3(r_1^2 + r_2^2)}{\rho(r_1^3 - r_2^3)} \quad (3)$$

例えば、密度 3.6 g/cm^3 (これらの粒子は非晶質であるため⁵⁾、その真密度は 3.6 g/cm^3 であった)、外径 $1 \mu\text{m}$ 、内径 $0.8 \mu\text{m}$ の中空粒子の比表面積は (3) 式から約 $5.6 \text{ m}^2/\text{g}$ と計算できる。しかし、図3に示す実測値 ($140 \sim 210 \text{ m}^2/\text{g}$) はその計算値よりも大きくはずれ、図1で示した $1 \sim 4 \mu\text{m}$ 粒径を考えると比表面積は極めて大きい。このことから、この粒子内には細孔が多く存在することが分かり、図4の20%粉末で 6 nm 径の細孔が観察されている。しかし、図3と図4からでは、比表面積

のより大きな4%粉末では細孔が観察されず、比表面積のより小さい20%粉末で細孔が観察できたことになり、比表面積と細孔分布の結果は矛盾する。今回の細孔径分布測定装置では直径 6 nm 以下の細孔は測定できないため、 6 nm 以下の細孔径分布については議論できない。しかし、ZAF のゲルから調製した $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 球形粒子の場合、比表面積が大きくなるに従い、 6 nm 以下の領域でより細かい細孔を有しているという結果を得ている¹¹⁾。そのことを考慮すると、比表面積のより大きい4%以下の溶液濃度の粉末では 6 nm 以下の細孔があるのではないと思われる。これらの細孔は仮焼時に有機成分の熱分解によって形成されるものである。そして、比表面積の結果から、形成される細孔の大きさやその容積はスプレードライ時の溶液濃度に依存すると推定される。溶液濃度と細孔径の関係については、現段階では分からない。しかし、ZAF のゲルを熱分解した粉末の細孔径分布が熱分解速度によって変化する結果¹¹⁾を考慮すると、この中空粒子の場合も溶液濃度が有機成分の熱分解挙動になんらかの影響を及ぼしているのかもしれない。

4.3 中空粒子の焼結

図5からZAFの4%以上の中空粉末は $1500^\circ \sim 1600^\circ\text{C}$ の焼成においても中空の形状を保ったまま焼結するが、 1650°C では中空を保てず、ち密化が進行することが分かる。一方、1, 2%試料の場合、焼結温度とともにち密化は進行した。これはこれらの粉末は他の粉末よりも中空殻が薄いため、焼結時に中空を保持できなかったものと思われる。また、図6の多孔質体は大部分開気孔を持つという結果、図7(c)、図8(c)のSEM写真の気孔の形状、図9の細孔径分布曲線での昇圧曲線と降圧曲線の不一致の結果などから、保持された中空はインクボトル型の開気孔になっていると考えられる。その大きさは中空粒子の大きさ(溶液濃度)によって異なるが、20%試料の場合、図7(c)から数 μm と観察される。このことから、図9の細孔径分布の昇圧曲線から測定された $0.2 \sim 0.6 \mu\text{m}$ の細孔は中空気孔にしては小さすぎるため、これは焼結によって生じた中空粒子間のネックの気孔や中空粒子の殻を破る気孔(例えば、中空粒子のくぼみ部分等に焼結時に生じる)と思われる。基本的には他の濃度の多孔質体も同様であると思われる。また、 1500°C 焼結の4%試料の比表面積は $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。このことは中空粉末に存在した 6 nm 以下の細孔が焼結によって消失したことを示す。

この多孔質体は原料に Zr・Al 複合有機金属化合物を用いているため、結晶構造としては $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のマトリックスに ZrO_2 粒が分散した形態をもっている。 ZrO_2 は本来、室温において単斜晶が安定であるが、室温においても正方晶で存在する場合がある¹²⁾。その正方晶 ZrO_2

安定性についてはいろいろな仮説が提唱されているが、動力学議論が比較的妥当とされている¹²⁾。ZrO₂ 分散 Al₂O₃ においては、正方晶 ZrO₂ の安定性はその粒径に依存しており、粒径がある臨界粒径以下であれば、室温においても正方晶の形態で存在する³⁾。Heuer ら¹³⁾はその臨界粒径は必ずしも定義できないものの、実験的には 0.6 μm 付近と報告している。図 7, 8 の SEM 写真から観察した多孔質体中の ZrO₂ 粒の径は 0.6 μm 以下のものが多く、Heuer らの報告とはほぼ一致している。焼結温度の上昇に伴う V_t の低下は臨界粒径以上に粒成長した ZrO₂ 粒が増加したためと考えられる。正方晶からの単斜晶への転移は数%体積膨張を伴うので、単斜晶 ZrO₂ の分散した Al₂O₃ にはマイクロクラックが存在する。これは靱性の向上には寄与するものの、強度低下を招く¹⁴⁾。それに対し、正方晶 ZrO₂ の分散した Al₂O₃ ではマイクロクラックと応力誘起変態の両者の寄与により、靱性のみならず、強度も向上すると言われている⁴⁾。今回作製した多孔質体では、例えば、1500°C で焼結した 4% 試料の焼結時の V_t は 84% (図 10) であったが、曲げ試験測定後の破面の V_t は 46% に低下した。このことは、Al₂O₃ 中に分散した正方晶 ZrO₂ が破壊時に応力誘起変態を起こし単斜晶に転移したことを示している。これらのことから、ジルコアルミネートの噴霧乾燥粉体から作製した ZrO₂-Al₂O₃ 多孔質体が高強度となった理由は、(1) その原料に微細な中空粉末を利用したため、1500°C 以上の高温でも気孔がつぶれず、かつマトリックス (中空粒子の殻) 自体の焼結が進行できたためと、(2) マトリックス中に分散した正方晶 ZrO₂ の寄与の 2 点が考えられる。

以上のように、本スプレードライの条件下においては溶液濃度 4% 以上、焼結温度 1500~1600°C の条件で、高強度多孔質セラミックスが作製でき、溶液濃度に応じ

てインクボトル型の細孔の大きさを制御できることが分かった。

5. 結 論

Zr・Al 複合有機金属化合物物をスプレードライ、熱分解して、中空粉末を調製し、それを成形、焼結させることにより、ZrO₂-Al₂O₃ 系の多孔質セラミックスを作製した。スプレードライ時の溶液濃度によって、得られた中空粉末の粒径は 0.5~数 μm に変化した。溶液濃度の高いものから作製した多孔質体は 1600°C の焼結においても中空気孔を保持した。しかし、溶液濃度の低い試料はち密化が進行した。これらの多孔質体の ZrO₂ の正方晶含有率は高く、その室温曲げ強度は 1500°C の焼結で 100 MPa と多孔質体としては高強度となった。

文 献

- 1) 作花清夫, セラミックス, 23, 702-06 (1988).
- 2) 加藤能久, セラミックス, 23, 726-30 (1988).
- 3) 吉村昌弘, 宗宮重行, セラミックス, 21, 126-34 (1986).
- 4) P.F. Becher, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64, 37-39 (1981).
- 5) H. Yoshimatsu, H. Kawasaki and A. Osaka, *J. Mater. Sci.*, 23, 332-36 (1988).
- 6) H. Yoshimatsu, T. Yabuki and H. Kawasaki, *J. Non-Cryst. Solids*, 100, 413-17 (1988).
- 7) Technical Catalogue, Cavedon Chemical Co., Inc., Woonsocket, Rhode Island, USA (1985).
- 8) H. Toraya, M. Yoshimura and S. Sōmiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, C119-21 (1984).
- 9) 日経ニューマテリアル, 1986年8月11日号, p.50, 表1.
- 10) 加藤昭夫, 徳永文博, 粉体および粉末冶金, 24, 219-22 (1977).
- 11) H. Yoshimatsu, Y. Miura, A. Osaka and H. Kawasaki, *Materials Letters*, 8, 123-26 (1989).
- 12) 堀 三郎, 吉村昌弘, 宗宮重行, “ジルコニアセラミックス 3”, 内田老鶴圃 (1985) pp.61-73.
- 13) A.H. Heuer, N. Claussen, W.M. Kriven and M. Rühle, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, 642-50 (1982).
- 14) N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 59, 49-51 (1976).