ゾルーゲル法によるガラス繊維への セラミックスコーティング

荻原 隆*, 小形 信男*, 永田 憲史**, 坂本 好明**, 重倉 裕光***

Ceramic Coating on the Glass Fiber by Sol-Gel Method

Takashi Ogihara*, Nobuo Ogata*, Yoshiaki Sakamoto**, Norifumi Nagata**, Yuko Sigeokura***

Abstract

Alumina ceramics precursor was coated on the glass fibers by sol-gel method using metal alkoxide solution. The optimum coating condition for the concentration of metal alkoxide and silane coupling agent make it possible to uniformly coat alumina precursor film on the glass fiber. The organic contents in alumina precursor on the glass fiber increased with the concentration of metal alkoxide. The addition of silane coupling agent led adhesive force between glass fiber and ceramics precursor films to be higher. The alkali-resistance, heat-resistance and tensile strength of ceramics precursor coating glass fibers were superior to original glass fiber. The surface of glass fiber was eroded by curing in NaOH aqueous solution at 40°C. However, the morphology of fiber coated by alumina precursor was retained in NaOH aqueous solution. The crack on the surface of glass fiber was formed by heating at 800°C, but, the crack was not observed in the glass fiber coated by alumina precursor. The tensile strength of glass fiber and alumina precursor coating fiber was 60×10^3 and 80×10^3 kgf/cm², respectively. The tensile strength of glass fiber and alumina precursor coating fiber increased with the concentration of silane coupling agent.

(Received Jan. 5, 1997)

(Accepted for Publication July 7, 1998)

1. 緒 言

ガラス繊維強化複合材料として繊維強化プラスチック (ERP) は有名であり、プラスチックの強化を目的として、自動車、建材、家電製品などへ利用されている。一方、セメントや石膏などをマトリックスとする無機系材料の強化にもガラス繊維は用いられ、繊維強化コンクリート、石膏ボード、セメント板などの構造材料へ利用されている。ガラス繊維は弾性率、強度および寸法安定性が高く、さらに、耐熱性や耐薬品性にも優れているという特徴を有するものの¹⁾、摩擦や屈曲に弱く、シリカ成分を含んでいるため、耐アルカリ性に劣ることが指摘されている。例えば、ガラス繊維強化コンクリート (GRC) の場合²⁻⁴⁾、高アルカリ環境下では、ガラス繊維中の

シリカ成分が徐々に溶出し、ガラス繊維表面でシリカとアルカリとの反応によりガラス繊維の劣化や消失が起こる。その結果、マトリックスであるコンクリートとの間でクラックや気孔が発生し、コンクリートの破壊原因になる。

GRCのようにガラス繊維を無機系構造材料の強化材とする場合、いかにして耐アルカリ性を向上させられるかが、今後のこの材料に対する課題となる。そこで、本研究はガラス繊維表面にセラミックスコーティングを施し、上記の問題が改善できるかを検討した。繊維へのセラミックスコーティングにはゾルーゲル法⁵⁻⁹⁾を用いた。この方法は低温でセラミックス前駆体を合成することが可能であり、繊維のような形状へも容易にコーティングできることが知られている。

*会員, Member, 福井大学, Fukui University, Bunkyo, Fukui, **建材テクノ研究所, BTL Co. Ltd., Oosaku, Sakura, ***東京理科大学, Science University of Tokyo, Yamazaki, Noda

- 本研究の目的を要約すると、
- (1)ゾーゲル法によりガラス繊維にセラミックスコーティングする。
 - (2)コーティングにおける溶液調製条件を検討する。
 - (3)コーティング繊維の熱的、化学的および力学特性について検討する。
- となる。

2. 実験方法

2.1 コーティング溶液の調製

セラミックスコーティングにはゾーゲル法を利用した。原料の金属アルコキシドにはアルミニウムセカンダリーブトキシド (Al (sec-OC₄H₉)₃, 分子量 246.32, 武生ファインケミカル製, 以下, ASBD と略す) を用い, 有機溶媒には 2-メトキシエタノール (ナカライテスク製) を用いた。カップリング剤にはシラン系カップリング剤 (レグリスドキシプロピルメチルエトキシラン, 信越化学工業製, KBM-403, 以下, SICA と略す) を用いた。

溶液調製手順を Fig. 1 に示す。ASBD は室温で 2-メトキシエタノールに溶解し, 80℃で数時間還流処理した。還流後, 溶液を室温まで冷却し, これに

Fig. 1 Schematic diagram for the preparation of alkoxide solution

Fig. 2 Schematic diagram of coating process and mechanism

SICA を添加した。添加後, 室温で 2 時間反応させた。ここで, ASBD の濃度は 0.1mol/dm³ から 0.5 mol/dm³ の範囲とし, SICA の添加濃度は 1wt% から 5wt% の範囲とした。

2.2 コーティング方法

ゾーゲル法によるコーティングおよびその原理を Fig. 2 に示す。図のように調製したコーティング溶液にガラス繊維 (日本電気硝子製 E ガラス, ER 2310, ロービング) を浸漬し, 手で引き上げた。引き上げられたガラス繊維には多孔質膜が生成する⁶⁾。このコーティング操作を数回繰り返すことにより, 繊維束の周辺と中央部のコーティングを均一にし, また, 気孔のない緻密なコーティング膜を得た。最終的に 200℃で熱処理すると, 膜からの有機溶媒が蒸発してアルミナ膜が得られる (本研究で得られた膜は非晶質のアルミナ前駆体であるが, 便宜上, この膜をアルミナ膜と呼ぶ)。

2.3 コーティング繊維の評価

コーティング状態の観察には SEM (S-800, 日立製作所) を用いた。繊維中の有機成分の同定および定量には, DTA-TG (PTC-10, リガク) を用いた。測定は大気中, 室温から 900℃までの範囲で行った。強度は引張り試験機 (テントシロン型引張り試験機, 東洋ボールドウィン製, UTM-III-100S) により評価した。ガラス繊維ロービング (繊維長 15cm, 重量 0.2g) は数本束ね, その両端と紙を接着し, 試験

機のつかみに固定した。測定は常温で行い、クロスヘッドスピードは40mm/min、ゲージ長は50mmとし、破断が確認されるまで測定し、その応力—歪み曲線から引張り強度を求めた。測定は5回行い、その平均から求めた。耐熱性は繊維を800℃で2時間加熱処理し、繊維表面の変化をSEM観察して評価した。繊維の耐アルカリ性は、NaOH水溶液中にガラス繊維およびコーティングした繊維を浸漬し、繊維形態および表面状態をSEM観察して評価した。NaOH水溶液の濃度は0.5mol/dm³とし、40℃で30日間養生した。

3. 結果および考察

3.1 コーティング状態

ガラス繊維およびアルミナ膜をコーティングした繊維の代表的なSEM写真をFig. 3に示す。ここで、コーティングは0.1mol/dm³のコーティング溶液(SICA 3wt%)を3回浸漬したものである。コーティングした繊維表面はガラス繊維と同様に滑らかで、均一にコーティングされていることがわかる。コーティングにおける溶液濃度の最適範囲をTable 1に示す。SICAを添加しない場合、アルミナ膜は剥離した。これは、ガラス繊維とASBDの結合力が弱いために熱処理中に剥離したものと考えられる。また、ASBD濃度が高くなるとガラス繊維へのアルミナの膜厚が厚くなりすぎてしまい、熱処理中にアルミナ膜から多量の有機物が揮発・分解して、剥離やクラックが発生するものと考えられる。Fig. 3におけるコーティング繊維のDTA-TG曲線をFig. 4に示す。DTA-TGからコーティング繊維では300℃付近に有機物の分解による発熱ピークおよびそれに伴う重量減少が見られた。ガラス繊維では300℃付近に発熱ピークが見られないことから、繊維にASBDがコーティングされていることがわかった。ASBD濃度と有機物の揮発量との関係をFig. 5に示す。ASBD濃度の増加に伴い、揮発量も増加した。このことは濃度とともにガラス繊維中のASBD含有量が多くなっていることを示唆しており、このことから、ASBD濃度とともにアルミナの膜厚も増加していることが考えられる。

3.2 耐熱性

熱処理後のガラス繊維およびアルミナ膜をコーティングした繊維の耐熱性を比較検討した。ここで、

Fig. 3 SEM photographs of glass fiber (a) and alumina precursor coating fiber (b)

Table 1 Effect of reagent concentration on the coating of glass fiber

	Si coupling agent (wt%)			
	0	1	3	5
ASBD				
0.1M	×	×	●	●
0.3M	×	●	●	●
0.5M	×	●	●	×

●:Uniform coating
×:No uniform coating

Fig. 4 DTA-TG curves of glass fiber and alumina precursor coating fiber

コーティングは0.3mol/dm³のコーティング溶液(SICA 3wt%)を3回浸漬したものである。800℃で熱処理したガラス繊維およびコーティング繊維のSEM写真をFig. 6に示す。600℃までは、ガラス繊維の表面状態に変化は見られなかった。しかしなが

Fig. 5 Relation between organic contents and silane coupling agent

Fig. 6 SEM photographs of glass fiber (a) and alumina precursor coating fiber (b) after firing at 800°C

ら、800°Cではガラス繊維の表面にクラックが見られる。Fig. 4におけるガラス繊維のDTA-TG曲線から800°C付近にブロードな吸熱ピークおよびそれに伴う重量減少が見られた。これはガラス繊維表面からシリカ成分が融解したことによるものであると

考えられる。一方、コーティング繊維では熱処理前と同様な表面状態を維持しており、コーティングにより繊維の耐熱性は向上していることがわかる。ゾルゲル法によるアルミナ前駆体は熱処理によりアルミナへ結晶化^{10,11)}することが知られており、この方法でも熱処理によりガラス繊維表面のアルミナ膜は γ -アルミナへ結晶化しているものと考えられるが、繊維中に含まれるアルミナ含有量が少ないためにX線解析からは確認できなかった。800°Cで熱処理した場合、膜中のSICAは分解してシリカが生成するものの、膜中に含まれる量が僅かなために、分解に伴うアルミナ膜の剥離は見られなかった。これは、熱処理によりアルミナ膜とガラス繊維との界面での固相反応により、結合が維持されているものと考えられる。

3.3 耐アルカリ性

ガラス繊維およびコーティング繊維の耐アルカリ性を評価するために、NaOH水溶液に浸漬後の繊維の劣化状態、反応生成物の形状およびコーティング効果について検討した。その結果をFig. 7に示す。ここで、コーティングは0.1mol/dm³のコーティング溶液（SICA 3wt%）を3回浸漬したものである。Fig. 3におけるガラス繊維と比較すると、7日後のガラス繊維の表面には、NaOHとの反応により生成したと考えられる針状や板状の結晶が見られ、その

Fig. 7 SEM photographs of glass fiber (a), (b) and alumina precursor coating fiber (c), (d) after curing in NaOH aqueous solution at 40°C

浸食もかなり進み、繊維の形態も維持していない。これは水溶液中の Na イオンがガラス繊維へ速く拡散していき、繊維との界面で繊維中のシリカ成分との反応が起こり、針状または板状の結晶が生成したものと考えられる。一方、コーティングした繊維では、7日後も繊維表面は均一、かつ、滑らかであり、浸漬前 (Fig. 3) の形状を維持している。30日後の変化を見ると、ガラス繊維では NaOH との反応による繊維の劣化がさらに進行し、亀裂も見られるが、コーティングした繊維では表面が僅かに荒れているものの、劣化は進行していない。

以上から、ガラス繊維にアルミナなどのセラミックス膜をコーティングすることにより、ガラス繊維への Na イオンの拡散をかなり制御することができ、耐アルカリ性は著しく向上することが明らかとなった。

3.4 力学特性

セラミックスをコーティングするに伴いガラス繊維の強度がどの程度向上したかを検討した。引張り試験から求めたガラス繊維およびコーティングした繊維の応力-歪み曲線を Fig. 8 にそれぞれ示す。ここで、コーティングは 0.3mol/dm^3 のコーティング溶液を3回浸漬したものである。図より引張り強度は、ガラス繊維より向上していることがわかる。アルミナ膜はガラス繊維より強度が高いので、引張り強度が向上したものと考えられる。また、SICA 濃度に伴いコーティングした繊維の強度は増加する傾向にあることがわかる。これは、SICA の添加によりアルミナ膜とガラス繊維との密着性が良くなるためであると考えられる。ガラス繊維およびコーティングした繊維における耐アルカリ試験後の引張り強度の変化を Fig. 9 に示す、図からガラス繊維およびコーティングした繊維の引張り強度はいずれも NaOH 水溶液への浸漬日数と共に強度が低下していることがわかる。しかしながら、ガラス繊維とコーティングした繊維の引張り強度の減少傾向を比較すると、コーティングした繊維の方がいずれの日数でも引張り強度の高いことがわかる。このようにガラス繊維にアルミナをコーティングすることで、アルカリ成分の拡散を抑制し、強度の向上につながったものと考えられる。

4. 結 言

ゾル-ゲル法によりガラス繊維にアルミナ膜をコ

Fig. 8 Stress-strain curves of glass fiber and coating fiber

Fig. 9 Change of tensile strength after curing in NaOH aqueous solution at 40°C

ーティングし、その最適条件およびコーティングによるガラス繊維の補強効果について研究した結果、以下の知見が得られた。

(1) ASBD 濃度

コーティング溶液の濃度に最適範囲がある。溶液濃度が高くなるに従いコーティング膜が厚くなり、膜中の有機溶媒の急激な蒸発によりクラックが発生し、剥離する傾向が見られた。

(2) SICA の添加効果

カップリング剤を添加することにより、ガラス繊維からコーティング膜の剥離が改善された。カップリング剤濃度が高いほど、コーティング効果がある。これは、カップリング剤によりコーティング膜とガラス繊維との接合力が強化されたことによる。

(3) 耐アルカリ性

コーティングより耐アルカリ性が著しく向上した。ガラス繊維ではシリカ成分との反応が起こり、繊維表面が変化したのに対し、コーティングした繊維ではその反応が抑制され、繊維形態を維持していた。

(4) 耐熱性

コーティングによりガラス繊維の耐熱性が向上した。ガラス繊維では熱処理により表面にクラックが多数発生し、繊維が劣化したのに対し、コーティングにより繊維の劣化を抑制することができた。

(5) 引張り強度

コーティングにより引張り強度が向上し、カップリング剤濃度が高いほど、その効果は著しいことがわかった。

以上の結果から、金属アルコキシド溶液のコーティング処理でアルミナ膜を形成したガラス繊維をGRCに利用すると、従来のGRCに比べて、アルカリ環境下におけるガラス繊維の劣化を抑制し、かつ、繊維とセメントの密着性を向上させることができる。これによりGRCの強度を長期に渡り持続す

ることが可能となり、強度的信頼性がさらに向上するものと考えられる。

謝 辞

本研究は社団法人セメント協会・研究所の援助を受けて行われた。ここに、深く感謝する。

文 献

- 1) 太田博紀；セラミックス，19，858 (1984)
- 2) 勝木太，魚本健人；コンクリート工学年次論文報告集，16，1179 (1994)
- 3) 魚本健人，勝木太；土木学会論文集 No. 490/V-23，167 (1994)
- 4) 魚本健人；コンクリート工学，33，31 (1995)
- 5) 作花済夫；“ゾルーゲル法の科学”，p17，アグネ承風社 (1998)
- 6) C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau ; J. Non-Cryst. Solid, 121, 31 (1991)
- 7) 竹田博光；“セラミックスコーティング”，p1，日刊工業新聞社 (1988)
- 8) C. J. Brinker, C. F. Frye, J. Hurd and C. S. Ashley ; Thin Solid Films, 201, 97 (1991)
- 9) 作花済夫；表面，32，212 (1994)
- 10) 内橋弘枝，峠登，南努；日本セラミックス協会学術論文誌，97，396 (1989)
- 11) R. Nass and H. Schmidt ; J. Non-Cryst. Solid, 121, 329 (1990)