

高分子／無機複合化によるセラミックス繊維の開発

後藤康夫，奈倉正宣，大越豊

信州大学 繊維学部 繊維システム工学科

1. 緒言

無機塩法を用いたセラミックス繊維の製造がその簡便さから工業的に広く用いられている。これまで、無機塩法により主としてアルミナ繊維を製造する目的でポリ水酸化アルミニウムゾルに多糖類をバインダーとして加え、繊維や膜の製造について検討してきた。その結果、メチルセルロース(MC)がバインダーとして良好であることを見出し、透明なアルミナ膜や繊維を作製した。また、MCとTiO₂ナノ粒子とのナノコンポジットを前駆体とした場合、窒化チタン(TiN)や炭化チタン(TiC)の低温合成に有効であることを見出した。この原因は、TiO₂の粒子サイズが小さいこと、並びにTiO₂粒子表面の水酸基とMCの水酸基が水素結合して、強く結びついていることが原因として考えられた。

本研究で取り上げている非酸化物系セラミックスのTiNやTiCは、高硬度、高融点、高温強度、低密度等の特性に優れ、エンジニアリングセラミックスとして高い価値を有する。従来、これらは、薄膜や粉体の形態で利用されてきたが、繊維化することによって、さらにその価値が高くなると考えられる。これまでの研究では、金属アルコキシドを出発原料とするゾルゲル法を利用して作製された高分子前駆体から、TiN、TiC繊維の作製が試みられてきたが、SEMレベルで見ても、明らかに不均一で、十分な強度を有したものが作られたとは言い難かった。またゾルゲル法は、加水分解に影響されやすく、反応制御も容易でない。そこで今回の研究では、多糖類+TiO₂ナノ粒子をナノレベルで混合させた前駆体繊維を利用して、均一なTiNおよびTiC繊維を作製することを目的として検討を行った。

2. 実験方法

粒径5nmの酸化チタン粒子が分散したゾル(日産化学工業(株)製)にヒドロキシエチルセル

ロース(HEC)水溶液を種々の割合で混合した水溶液を、エタノール中に吐出することによって湿式紡糸を行い、前駆体繊維を得た。これを、反応性ガス雰囲気下で、1000℃以上で焼成することによって、TiN、TiC繊維の作製を行った。

3. 結果と考察

アルミナ繊維作製の際に使用したMCを使用したところ、TiO₂粒子との混合液の湿式紡糸で得られた前駆体繊維は、きれいなものにならなかった。これに対して、HECを使用した場合には、均一な前駆体繊維が得られた。ただし、このように均一な繊維のできるTiO₂とHECの組成は、重量比[TiO₂]/[HEC]=4~10の範囲であった。図1には、一例として、[TiO₂]/[HEC]=6の前駆体繊維を示した。HECを使用すると均一な前駆体繊維が可能であった理由に関しては、MCと比較し、HECがTiO₂粒子表面の水酸基と、より強い水素結合をするためだと考えられた。実際、HECとTiO₂の混合溶液は、高い粘度を示し、特にHECの割合が高い場合には、溶液がゲル化した。

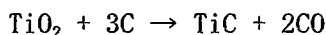


Fig.1 SEM image for the precursor fiber of TiO₂+HEC. ([TiO₂]/[HEC]=6)

この前駆体繊維を用いて、アンモニアガス気流下、1200℃で3時間焼成した結果、金色のTiN繊維が作製できた。この際、NH₃は、TiO₂

から酸素を引き離す還元剤、および TiN の生成に必要な窒素源の役割を担うことが明らかとなった。作製した TiN 繊維の SEM 像を図 2 に示した。この図から分かるように、焼成して得られた繊維は、図 1 の前駆体繊維の形態をそのまま保持していた。この結果より、HEC は、バインダーとしての特性に優れていることが分かった。また、TiN 繊維の作製可能温度を検討した結果、1100°C 以上であることが判明した。一般的に工業レベルで大量に生産されている TiN の合成温度は、反応性の高い金属 Ti を用いても 1200°C 程度であることから、本研究における TiN の合成温度は、非常に低温であると言える。

次に、TiC 繊維の作製を試みた。前駆体繊維 ($[\text{TiO}_2]/[\text{HEC}]=7$) を、Ar 気流下、1300°C で 3 時間焼成することによって、TiC が生成するかを調べた。この際、HEC の熱分解により生じたカーボンが TiO_2 の還元剤、および TiC 生成のための炭素源の役割を担うことを期待している。 TiO_2 1mol に対して、カーボンが 3mol 存在する場合、下記の反応(炭素還元法)が進行し、TiC が生成する。



得られた試料の XRD パターンを、図 3 (a) に示した。いずれの回折ピークも、 TiO_2 (○) あるいは TiO_2 が還元されて生成したチタンの低級酸化物(Δ)に帰属されるものであり、TiC の生成は確認できなかった。すなわち、HEC の熱分解によって生じるカーボン量は、TiC の生成には不十分である。そこで、次に、カーボンの不足を補うために、 CH_4 を通じながら、焼成を行い、TiC の生成を試みた。その結果、TiC (●) の生成が確認された(図 3 (b))。しかしながら、Ti の低級酸化物に帰属される回折線が残っていることから、本研究の焼成条件では、反応が完全には進行しないことが分かった。そこで、カーボンより還元力が強いと期待される H_2 ガスを、 CH_4 とともに流して、焼成を試みた。その結果、図 3 (c) に示すように、TiC の回折ピークのみが観察され、TiC 繊維が作製できたことが明らかとなった。また、得られた繊維の SEM 写真を図 4 に示したが、Ar や CH_4 中で焼成した繊維は不均一であったが、 CH_4+H_2 下で焼成した繊維は、表面に目立った割れもなく、内部も緻密であることが分かる。このことから、 CH_4+H_2 中で焼成すると、均一な TiC 繊維が得られることが判明した。TiC 繊維の生成温度を調べたところ、1100°C 以上であった。この

生成温度は、工業レベルで製造されている TiC の生成温度 1700-2100°C と比較して非常に低い温度であった。

低い生成温度で TiN や TiC が作製できた理由については、 TiO_2 が非常にサイズの小さい粒子であるため、反応活性が高いこと、並びに比表面積が非常に大きく、個々の粒子は、 NH_3 や CH_4 等の反応性ガスと接触しやすくなったためと推定している。

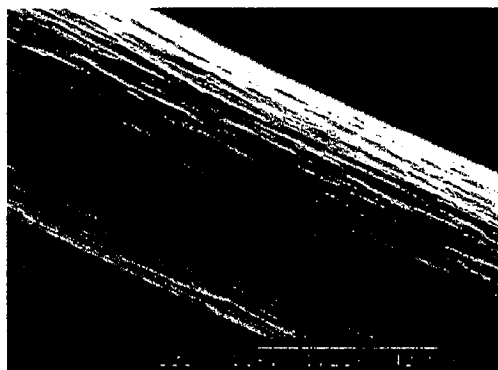


Fig.2 SEM image for the TiO_2+HEC fiber ($[\text{TiO}_2]/[\text{HEC}]=6$) heated at 1200°C for 3h in NH_3 .

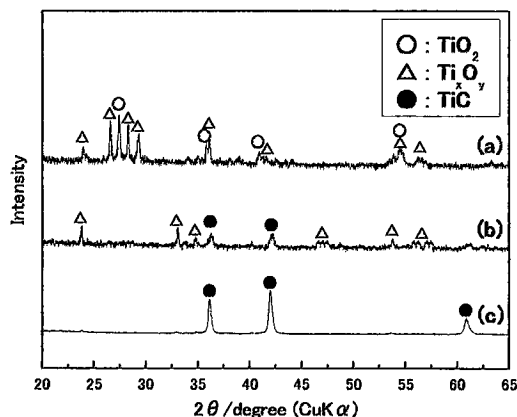


Fig.3 XRD patterns for the TiO_2+HEC fibers ($[\text{TiO}_2]/[\text{HEC}]=7$) heated at 1300°C for 3h in Ar(a), CH_4 (b), and CH_4+H_2 (c).

4. 結論

TiO_2 と HEC をナノレベルで混合した前駆体繊維を使用し、反応性ガス雰囲気下で焼成することによって、均一な TiN, TiC 繊維が作製できた。また TiN, TiC の生成温度は、従来の工業的な製造温度と比較して、かなり低い温度であるため、低温合成プロセスとして省エネルギーの観点から有用であると考えられる。