

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, 藤村健作, 小池幹夫, 大越豊, 奈倉正宣

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。昨年度は、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。

今年度は、非酸化物系セラミックスである金属炭化物や窒化物を繊維化することを目的とし、MCと金属酸化物ゾルからなる前駆体より、チタンやジルコニウムの炭化物・窒化物(TiC, TiN, ZrC, ZrN)を作製する条件について種々の検討を行った。チタンやジルコニウムの炭化物・窒化物は高硬度、高融点、高温強度、低密度等の特性に優れ、繊維材料としても価値が高いと考えられる。

2. 実験方法

金属炭化物・窒化物の生成条件の検討は、フィルム試料にて行った。TiC, TiN 並びに ZrC, ZrN を得るための前駆体には、それぞれ酸化チタンゾルおよび酸化ジルコニウムゾル(いずれも日産化学工業(株)製)に MC 水溶液をバインダとして加えたキャストフィルムを使用した。この際、MC は金属酸化物に対する還元剤および炭化物生成時の炭素源の役割を担う。炭化物および窒化物は、各前駆体フィルムをそれぞれ Ar および N₂ 下で焼成することにより作製した。焼成は 800°C-1500°C までの種々の温度で行った。

3. 結果と考察

MC 水溶液と各金属酸化物ゾルを混合した際、時間の経過とともに混合溶液がゲル化した。これは、金属酸化物粒子が MC の架橋点として働くため、それぞれの間に相互作用が存在することを意味している。そのため前駆体フィルム中では、各金属酸化物微粒子が MC に保護されて状態になっており、粒子同士の凝集が抑制されていると考えられる。実際、いずれの前駆体フィルムもかなり透明性が高かった。

図 1 には、混合比 TiO₂/MC=1/4.6(wt/wt) のフィルムを各温度で焼成した試料の広角 X 線回折の結果である。焼成は、Ar 気流中、昇温速度 10°C/min で上昇させ、各温度で 2 時間保持することにより行った。

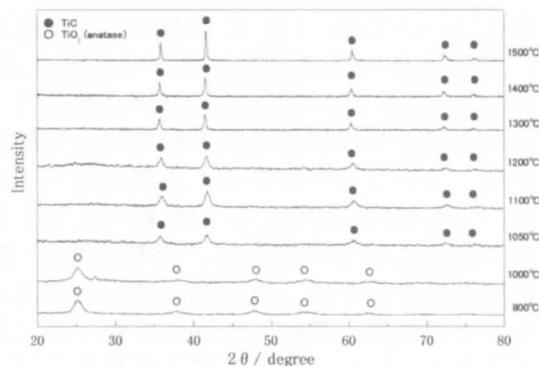


Fig.1 XRD patterns of TiO₂/MC films heat-treated at various temperatures for 3 hours under Ar flow.

図より、1050°C以上の焼成温度でTiCの生成が確認された。金属炭化物・窒化物の製造は、炭素による金属酸化物の炭化、窒化(Carbothermal Reduction法)が最も一般的な方法である。最近の論文では、例えばSwiftら¹⁾が、プロピレンの熱分解により生じる炭素を酸化チタン粒子上にコートした後、熱処理してTiCを生成する方法を報告しており、1300°Cという低温で合成できる有用性を述べている。しかしながら、本研究で得られた結果から、彼らの方法よりさらに250°Cも低温で炭化チタンが作製できることが明らかとな

った。低い生成温度でTiCが作製できた理由については、以下のように推定している。本実験に供した酸化チタンは酸素雰囲気下では、700°C以上で結晶型がアナターゼからルチルへの転移が起こるが、Ar下MCに保護された状態では、酸化チタンの結晶型は図1から分かるように1000°Cにおいてもアナターゼを保ったままである。アナターゼは、ルチルより活性の高いために、より低温で炭化反応が進行したのではないかと考えている。本研究の結果は、TiCの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。

炭化ジルコニウムにおいても、その生成温度は1400°C以上であり、TiCよりかなり高い温度ではあるが、酸化ジルコニウムを炭化物へと変換することができた。生成に高温を要した理由はZr-Oの結合エネルギーが、Ti-Oに比べて大きいためである。

またTiNやZrNについても、N₂気流下、それぞれ1000°Cおよび1100°Cで3時間保持することにより生成した。またいずれの試料も電気伝導性を示した。図2には、混合比TiO₂/MC=1/1(wt/wt)(a)および1/3(wt/wt)(b)のフィルムを1500°Cで3時間焼成することにより作製したTiNフィルムの断面のSEM像を示した。前駆体中の炭素(MC)量の小さな(a)の試料については、TiNに特徴的な黄金色を示し、割断面からも高い焼結性がうかがえる。一方、MCを多く含んだ(b)の試料は黒色で、断面の様子より球状粒子が多数見られ、焼結性が高くないことがわかる。また結晶サイズについても(b)の試料は(a)の試料の1/5しかなかった。これらの理由は、前駆体中のMCの添加量が多いため、焼成後の残炭量が高くなり、その結果、残留した炭素が粒子間に存在するため、TiNの焼結や結晶成長を妨げていると考えられる。TiNに見られた金属酸化物とMCの混合比の焼成物に与える影響は、ZrNやTiC、ZrCにおいても同様の傾向を示した。

4. 結論

本研究に使用した前駆体はチタンやジルコニウムの炭化物・窒化物を低温で合成でき、また前駆体中のMCの組成が作製したセラミックスの焼結性に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。

今後は、前駆体繊維を作製し、各種非酸化物系セラミック繊維を作製していく予定である。

1) G. A. Swift *et. al.*, *J. Mater. Sci.*, 34, 3083 (1999).

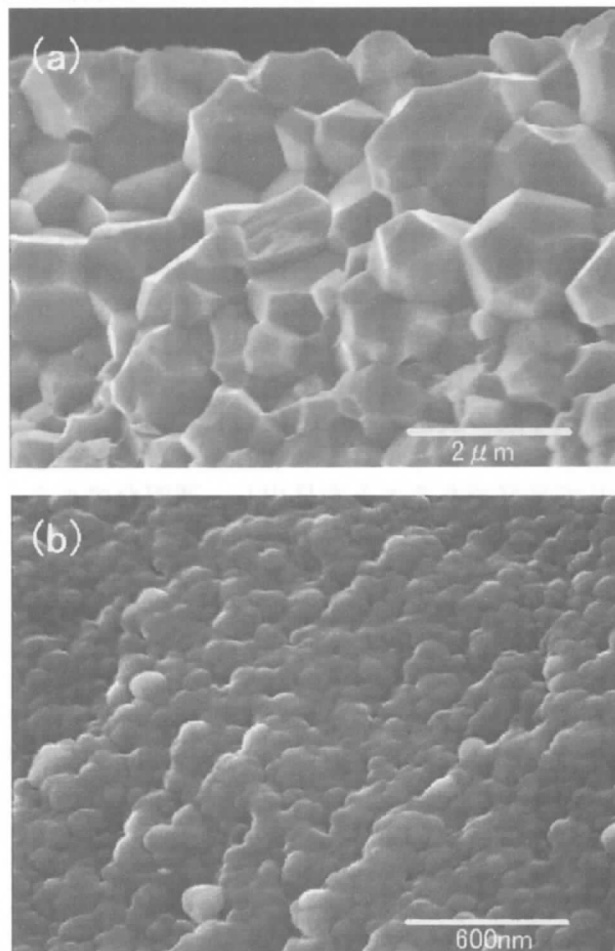


Fig.2 SEM images of fractured cross-section of TiN prepared from (a)TiO₂/MC=1/1(wt/wt) and (b)TiO₂/MC=1/3(wt/wt).