

ゾル-ゲル法によるジルコニア含有ガラス

愛知工業大学 応用化学科 野上 正行

1. はじめに

ジルコニアは酸化物の中でも、特に、融点が高く耐熱性である。酸やアルカリにも優れた耐久性を示す。Y₂O₃やCaOなどで部分安定化した正方晶結晶を含むセラミックスは高強度・高靱性である。など特徴ある性質を有しており、新しいセラミックスとして巾広い分野で用いられている。一方、ガラスにおいても、結晶化ガラスや耐アルカリ性ガラス繊維など、いくつかのガラスの製造にジルコニアが使われている。結晶化ガラスの製造において、核形成剤として数%程度のZrO₂が用いられている。また、ガラス繊維には20 wt %程度のZrO₂が含有されている。ガラスの耐アルカリ性はZrO₂量に比例して向上していくので、より多くのZrO₂をガラスに導入すれば、耐アルカリ性に優れたものになるはずである。

しかし、ZrO₂はガラスの熔融温度を著しく上げるために、多量のZrO₂を含有したガラスの製造は容易ではない。実際的には20%程度が限界のようである。そして、この程度の量では、始めに述べたようなZrO₂の優れた性質を十分に引き出すのは無理である。

ガラスの作製法の新しい方法として提案されたゾル・ゲル法は、まず原料を室温に近い温度で反応させた後、加水分解反応でゲルにする。その後、融点よりかなり低い温度で加熱するだけでガラスが得られるというもので、今までの熔融法では出来なかったガラスを作り出すことが可能である。

本稿では、金属アルコキシドのゾル-ゲル法によって、新しいガラスが作られるという例として、多量のZrO₂を含有したZrO₂-SiO₂系ガラスを取り上げ、その作製方法と得られたガラスの性質について述べる。

2. ガラス生成過程

ゾル-ゲル法によるガラス生成過程の研究の多くは、Si(OCH₃)₄やSi(OC₂H₅)₄などのシリコンアルコキシドからのSiO₂ガラスについてのもので、その生成過程がほぼ明らかにされており、今では性能や形態の制御がかなり良くできるようになっている。一方、多成分系ガラスの生成については、研究例も未だそれほど多くはなく、統一的な手法が開発されている訳ではない。それは原料である金属アルコキシドの加水分解反応速度が大きく異なることにも原因している。加水分解速度の異なる金属アルコキシドを用いる場合には、加水分解速度の遅いものをあらかじめ加水分解した後、順次、速度の早いものを反応させて複合金属アルコキシドを合成するという方法が採られている。筆者は、Si(OC₂H₅)₄を塩酸触媒にして少量のH₂O(H₂O/Si(OC₂H₅)₄=1モル程度)で加水分解し、それにZr(OC₂H₅)₄を反応させている。得られた透明金属アルコキシド溶液を容器に移し、室内に放置しておく、数日でゲル化する。その後更に2-10日間程度乾燥した後、飽和水蒸気に曝し、加水分解を終了させる。

ゲルを加熱した時の形状、比表面積および重量の変化曲線を図1に示す。これらの変化は、シリカゲルの加熱にともなう変化と本質的に同じである。

乾燥しただけのゲルは、多量の水を含んだ多孔体である。100°C付近からゲルの細孔に含まれている吸着水が離脱する。温度の上昇にともない、細孔表面に化学的に吸着している水の揮発と、それにとまらぬ縮合反応や、ゲル分子内の脱水縮合反応も起こるようになる。反応の進展に応じて細孔が閉じ、ゲルは少しずつ収縮していく。このよ

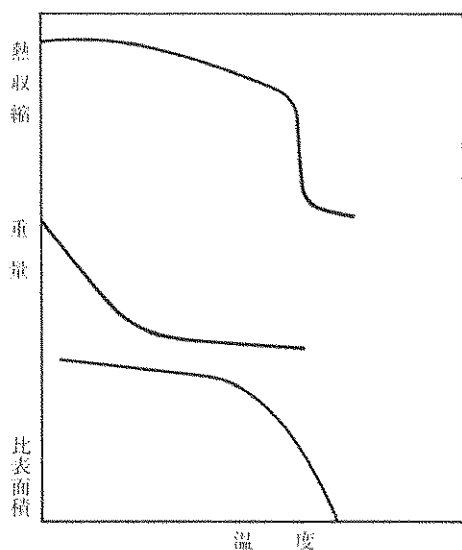


図1 ゲルの加熱にともなう特性変化

うな脱水縮合反応とともに、骨格構造も次第に強固なものになっていくが、多孔質としての形状に大きな変化がみられない。このような温度域で得られる多孔体を材料として利用することも可能である。

さらに温度を上げると、狭い温度範囲内でゲルは急激に収縮し、無孔化する。無孔化したものは通常の溶融法で作られるガラスとほとんど同じ性質を示す。

ガラスを作る立場にたてば、この無孔化処理で目的を達した訳であるが、もう少し高い温度まで加熱するとガラスの結晶化が起こる。析出する結晶は溶融ガラスの場合と同様、準安定相である場合が多い。結晶相を適当に制御することで結晶化ガラスとして応用を図ることもできる。そこで以下では、利用できる材料という立場から、多孔質

ガラス、無孔化ガラスおよび結晶化ガラスについて、その生成過程と性能制御について述べる。

〔多孔質ガラス〕

溶融法による多孔質ガラスの製造は、ガラスの分相現象を利用しており、コーニング社製# 7930 多孔質ガラスがよく知られている。これはほぼ SiO_2 に近い組成であり、耐熱、耐酸性に優れているが、アルカリ性溶液に対する耐久性はない。その他、 SiO_2 組成とは異なった組成の多孔質ガラスもいくつか作られているが、ガラスの分相現象を利用する限り、ガラス組成にある程度の制限があるし、また、その製造には多くの精密な制御を必要としている。

一方、ゾル-ゲル法は、その名前が示すように、ゲルそのものは多孔質であるので、利用する環境に耐えるだけの性能があれば材料として利用できよう。 ZrO_2 は、耐熱・耐酸性の他にも、特に耐アルカリ性に優れているので興味がある。

$3\text{ZrO} \cdot 7\text{SiO}_2$ 組成のものについて、それぞれの温度で加熱して得た多孔体の性質を表1に示す。温度の上昇とともに脱水縮合反応が起こるので、比表面積や細孔容積は徐々に小さくなっていく。かさ比重や硬度は無孔化したガラスにくらべて低い。これらの値は細孔の存在によるもので、骨格構造そのものの弱さを示すものではない。

図2に700°Cで加熱したものの細孔径分布を示す。細孔径が20~30 Åと非常に小さいものである。他の組成についてもその細孔特性は表2に示すように、組成の影響を受ける。

多孔質ガラスの耐アルカリ性を測定した。耐アルカリ性は2N-NaOH水溶液に浸し、その時の重量減少で評価した。図3は20°Cでの浸漬時間と侵食量との関係を示したものである。侵食量は

表1. それぞれの加熱温度で作った多孔体の特性

Temperature (°C)	Specific surface area (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Porosity (%)	Vickers hardness (GPa)	Bulk density (g/cm^3)	Apparent density (g/cm^3)
300	392	0.240	42.7	1.10	1.78	3.10
500	350	0.195	38.3	1.15	1.96	3.18
700	286	0.188	36.1	1.65	1.92	3.01
800	250	0.158	33.4	1.79	2.12	3.18
900	119	0.072	18.3	2.59	2.55	3.12
950	0	0	0	6.75	3.17	3.17

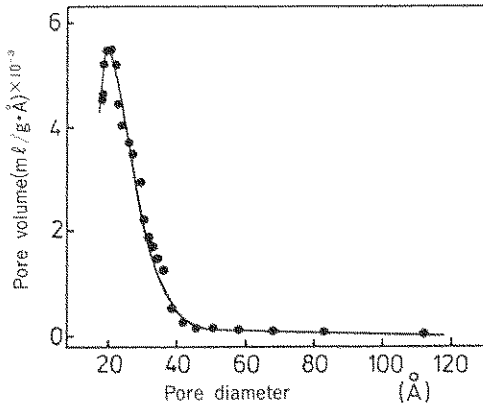


図2 700°Cで加熱した3ZrO₂·7SiO₂組成の細孔径分布

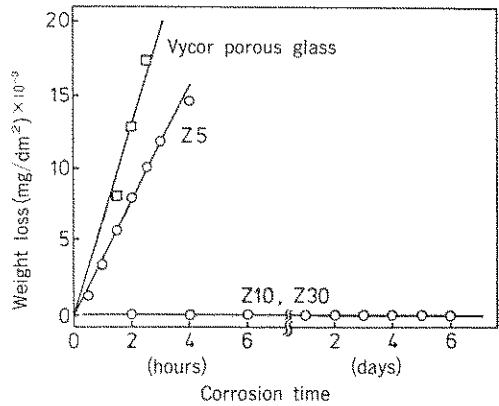


図3 ZrO₂-SiO₂系多孔体の耐アルカリ性

表2. ZrO₂-SiO₂系多孔体の特性

Sample	Temperature (°C)	Specific surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore diameter* (Å)
Z5	800	440	0.409	37
Z20	800	297	0.183	25
Z30	700	286	0.188	26
Z40	800	202	0.088	17
Z50	700	202	0.090	18
Vycor porous glass†		~200	~0.18	40

* calculated from the equation: 4(pore volume)/(specific surface area).

† Corning Glass Works, No. 7930

単位表面積に対する重量減少量 (mg/dm²) で表わしてある。SiO₂ 組成である# 7930 ガラスや 5ZrO₂·95SiO₂ 組成のものは溶出速度が非常に早く、5 mm 角程度の大きさの試料ではそれぞれ、5 時間あるいは 10 時間でほぼ完全に溶解してしまい、アルカリに対する耐久性が全く認められなかった。一方、10 モル%以上の ZrO₂ を含んだガラスは、数日間浸漬してもほとんど重量減少が起こらず、予想されたような耐アルカリ性に優れた多孔質ガラスが得られていることがわかる。

次に多量の ZrO₂ を含有したガラスの耐アルカリ性に及ぼす ZrO₂ 含有量の効果を調べるために、溶液温度を 90°C にして、重量減少量を測定した。侵食量は時間の増加とともに直線的に増加していき、侵食表面には Zr 濃度の高い皮膜が形成されているのが観察された。ただ、この層の形成がそれ以後の侵食を止めるような強い保護層になっているようには思われな。侵食機構を正しく理解

するためには、更に多くの実験データが必要である。実験結果のうちで、侵食量が 0.01 mg/dm² に達するのに要する浸食時間を求めた。それを ZrO₂ 量に対してプロットしたのが図 4 である。ZrO₂ 量の増加とともに耐アルカリ性が急激に向上していくのがわかる。

〔無孔化ガラス〕

多孔体は、850°C 付近で急激な収縮を起こして無孔化する。この無孔化には粘性流動が支配的に起っていると考えられている。いくつかの組成のものについて無孔化する温度と、それより高い温度で加熱して作ったガラスの密度、屈折率と硬度の値を表 3 に示す。密度、屈折率とも ZrO₂ 含有量の増加とともに大きくなっていき、加減律がほぼ成立している。加減律の成立から、ガラス中の Zr⁴⁺ イオンの酸素配位数は 7~8 と考えられるが、酸素 6 配位とする報告もあり、これについては今後の研究にまたねばならない。

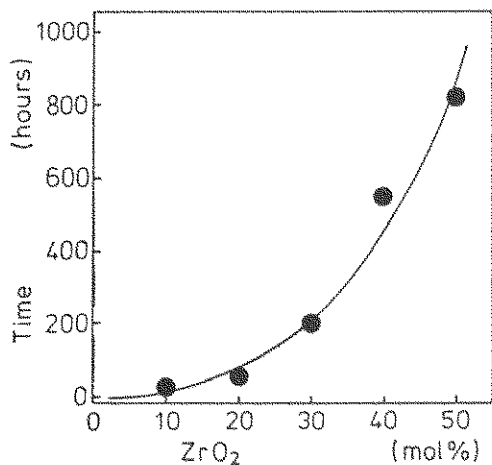


図4 ZrO₂-SiO₂系多孔体の耐アルカリ性

硬度も ZrO₂ 量の増加とともに高くなっていく。ZrO₂ を含有させることで、シリカガラスより硬度の高いガラスになることは興味深い。

〔結晶化ガラス〕

ガラスを高温で加熱すると結晶化するので結晶化ガラスとしての応用も考えられる。

ジルコニアは高強度、高靱性セラミックスとして広く利用されている酸化物であり、このようなジルコニアをガラス中に分散させたり析出させることができれば、ガラスに靱性をもたせることができるかと期待されよう。

ガラスの結晶化温度は示差熱分析 (DTA) 計で測定できる。それによると、900°C 前後で結晶化による発熱現象がみられる。結晶化温度は ZrO₂ の含有量が増加するとともに少しずつ低温側へ移行していく。

図5は結晶化温度の付近で加熱した試料のX線回折図である。低温では非晶質特有のハローパ

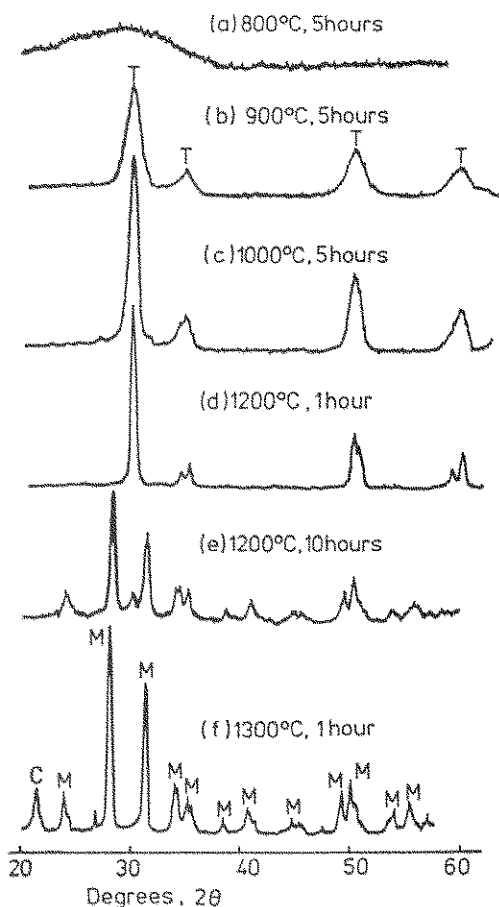


図5 3ZrO₂·2SiO₂結晶化ガラスのXRDパターン

ターンであり、900°C で析出した結晶は正方晶 (*t*-)ZrO₂ であった。*t*-ZrO₂ は準安定相で、溶融法で作られるガラスの結晶化の際にみられるものと同じである。後で述べるようにこの *t*-ZrO₂ 結晶の析出は、高靱性化に重要な役割をする。

900°C 付近での *t*-ZrO₂ の析出を DTA 測定で

表3. ZrO₂-SiO₂系無孔化ガラスの特性

Composition	Heating		Density (g/cm ³)	Refractive index (n _D)	Hardness (GPa)
	temperature	time (h)			
5ZrO ₂ ·95SiO ₂	1000°C	1	2.269	1.500	6.43
10ZrO ₂ ·90SiO ₂	950	1	2.445	1.525	6.50
20ZrO ₂ ·80SiO ₂	950	1	2.982	1.617	6.60
30ZrO ₂ ·70SiO ₂	950	1	3.170	1.685	6.75
40ZrO ₂ ·60SiO ₂	900	1	3.403	1.705	6.86
50ZrO ₂ ·50SiO ₂	900	1	3.961	1.865	7.26

詳しく検討したところ、結晶核はガラス中に均一に形成され、三次元的に成長していくこともわかった。結晶は温度の上昇とともに成長していく。図6に一例として、 $3\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$ 組成のものを1000~1200°Cで加熱した時の $t\text{-ZrO}_2$ 結晶径と時間の関係を示す。結晶径はX線回折パターンのピーク幅に対し、Scherrerの式から求めた値で示してある。一般には結晶子径は結晶の大きさに等しいと限らないが、図7の結晶化ガラスの透過型電子顕微鏡写真と比較したところ、両者の大きさはほぼ等しく、結晶子径で表わしていてもよいようである。またこのような温度域では、析出する結晶の体積分率は飽和に達しているので、結晶の成長は、小さな結晶が消滅し、大きな粒子が益々大きくなる。いわゆるOstward repening則に従うと考えられる。また、図6の成長速度の検討から、結晶は時間の1/3乗に比例して成長していく

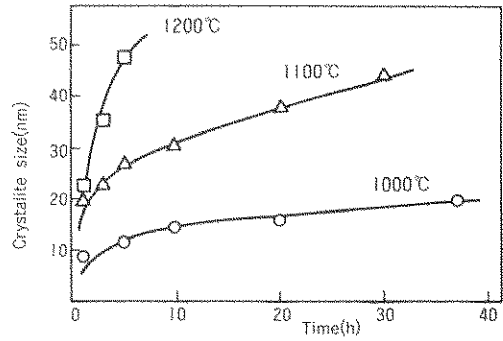


図6 $t\text{-ZrO}_2$ の結晶成長

こともわかった。

図5で、1300°Cで加熱(1200°Cでも長時間)した試料での結晶相は全て単斜晶($m\text{-ZrO}_2$)であった。 $m\text{-ZrO}_2$ は結晶化ガラスの靱性の低下につながる。 $m\text{-ZrO}_2$ の出現は、高温での熱処理で大きく成長した $t\text{-ZrO}_2$ が試料の冷却時に低温で安定な単斜晶に転移することによると予想された。そ

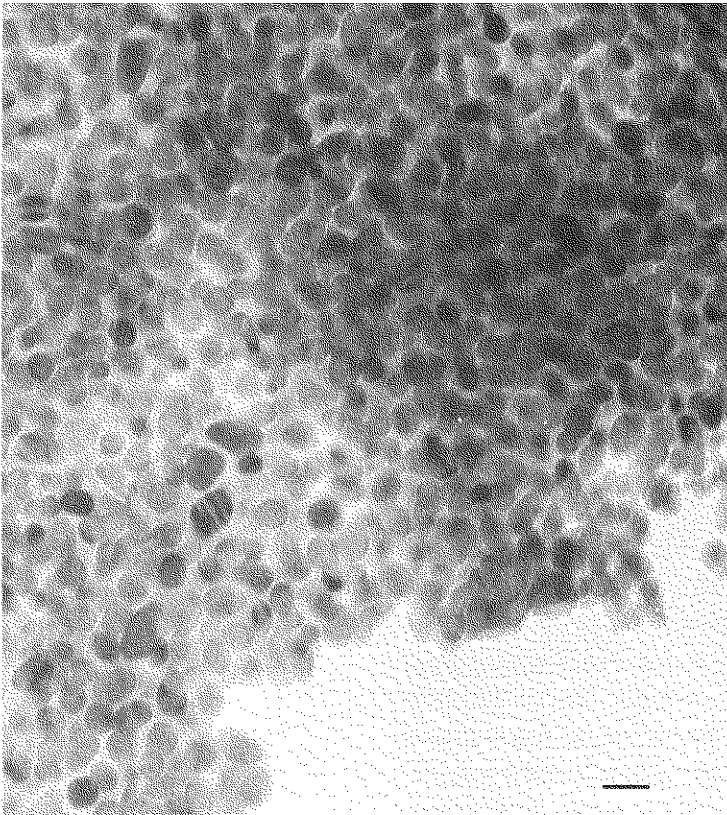


図7 結晶化ガラスのTEM写真
黒線の長さは100nm

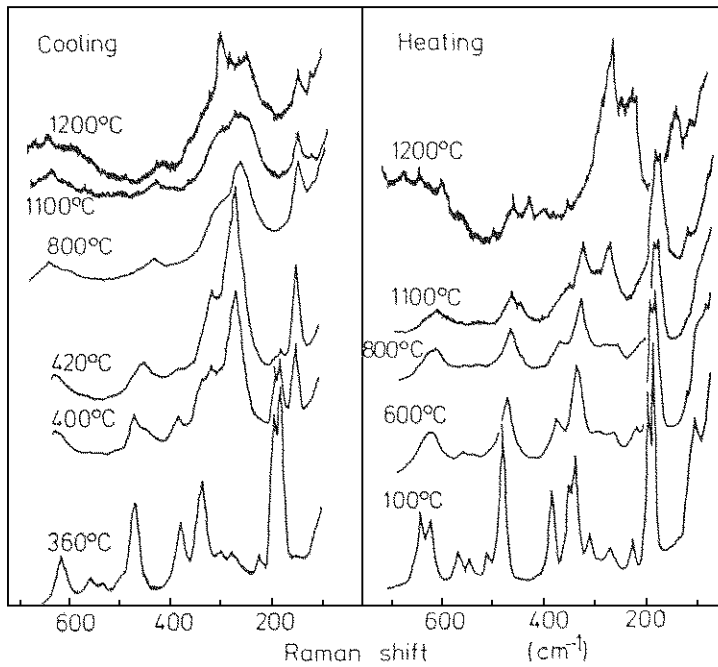


図8 冷却及び加熱時のラマンスペクトル

れを検討するために、ラマン分光器に炉を設置し、温度を変えながら、ラマンスペクトルを測定した。

図8は1200°Cで10時間加熱した試料を冷却しながら測定したもので、420°Cより高い温度でのスペクトルは t -ZrO₂に帰属されるものであった。そして360°Cでのそれは m -ZrO₂に帰属されているスペクトルであった。このことから400°C付近で $t \rightarrow m$ -ZrO₂結晶転移が起ったと考えられる。そして一旦、 m -ZrO₂に転移したものを加熱していくと、 m -ZrO₂から t -ZrO₂への転移は400°C付近ではなく、1200°C付近で起っている。

ラマンスペクトルのうち、145及び260 cm⁻¹と180及び190 cm⁻¹のラマン線はそれぞれ t -ZrO₂と m -ZrO₂に特有なものであるため、それらのピーク強度比から t 及び m -ZrO₂それぞれの存在割合を見積もることができる。3ZrO₂・2SiO₂組成のものについて、1200°Cで4、5、8及び10時間加熱した後の冷却時での t -ZrO₂の割合を図9に示す。 $t \rightarrow m$ -ZrO₂転移はかなり狭い温度範囲内で完了し、その転移温度も加熱時間が長くなる程、高温側へ移行している。 t -ZrO₂の割合が0.5に

なる温度をその転移温度とし、図8の中に示してある。一方、 m -ZrO₂の t -ZrO₂への転移は1100~1200°Cで起こり、加熱時間の影響を受けないようである(図には繁雑をさけるために10時間加熱したもののみを示している)。

ジルコニアセラミックスにおける $t \rightarrow m$ -ZrO₂転移については多くの報告がある。転移は結晶化学的な転移エネルギーの他に、結晶の大きさやマトリックスの存在に基づく界面エネルギーや歪みエネルギーの効果も大きいとされている。本系のZrO₂-SiO₂系結晶化ガラスにおけるZrO₂の $t \rightarrow$

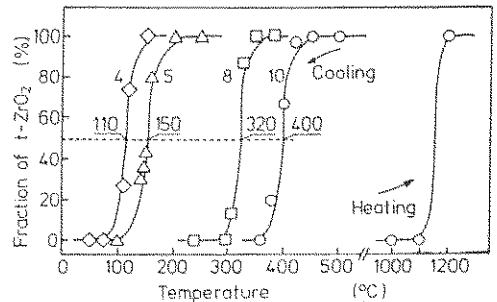


図9 ラマンスペクトルから求めた、 t -ZrO₂結晶の存在割合

m -ZrO₂ 転移温度は、結晶径やガラス組成すなわちシリカマトリックスの影響を強く受けているように思われる。析出する t -ZrO₂ 結晶の大きさは数十 nm と非常に小さく、また熱膨張係数の低い非晶質のシリカマトリックスとの間の歪みエネルギーの効果も見のがせない。

Garvie らによると、 $t \rightarrow m$ -ZrO₂ 転移にともなう自由エネルギーの変化 (ΔG_{t-m}) は次のように表わされる。

$$\Delta G_{t-m} = \frac{\pi}{6} D^3 \Delta F_{ch} + \frac{\pi}{2} D^2 \Sigma \Delta r + \frac{\pi}{6} D^3 \Sigma \Delta \epsilon$$

ここで D は結晶径である。 ΔF_{ch} は化学的なエネルギーで、拘束されていない自由粒子の転移温度を T_b (1448 K), 転移熱を q (2.82 J/m²) とすれば $\Delta F_{ch} = -q(1 - T_m/T_b)$ と書ける。また $\Sigma \Delta r$ は粒子界面や双晶界面に生じる界面エネルギーで、 $\Sigma \Delta \epsilon$ は転移にともなう体積変化やマトリックスとの間に入る応力による歪みエネルギーである。転移時には $\Delta G_{t-m} = 0$ であるので上式は

$$T_m/T_b = \frac{6\Sigma\Delta r}{q} \cdot \frac{1}{D} + \frac{q - \Sigma\Delta\epsilon}{q}$$

となり、転移温度と結晶径の逆数との間に直線関係がある。

ZrO₂-SiO₂ 系結晶化ガラスについても上式の関係がみられるかどうかを調べた。図 10 は ZrO₂ 含有量の異なる 3 つの組成について、 T_m/T_b と D との関係を示したものである。両者の間によい直線関係がみられ、Garvie の式を用いるのが妥当であると考えられる。転移温度は結晶径だけでなく、組成すなわち、シリカマトリッ

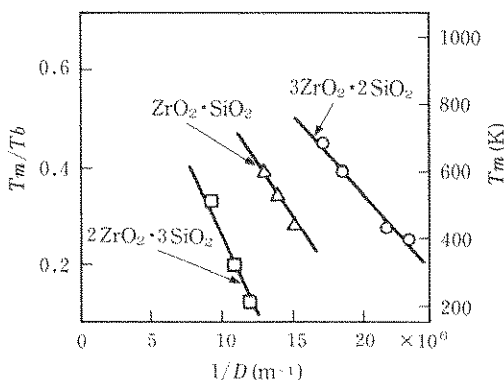


図10 $t \rightarrow m$ -ZrO₂ 転移温度の結晶径依存性

クスの影響を強く受け、SiO₂ 量の増加とともに転移の起こる結晶径は大きくなっていく。

結晶化ガラスの破壊靱性 (K_{Ic}) の評価は硬度計を用いて、試料表面に圧痕を打ち込み、圧痕の周りに発生するクラックの大きさを測定する方法によった。

図 11 に 3ZrO₂·2SiO₂ 組成を 1000~1200°C で加熱して結晶化させた時の K_{Ic} と加熱時間との関係を示す。加熱時間の増加とともに K_{Ic} が高く、また高温ほど短時間のうちに K_{Ic} が高くなっていく。しかし、1100 及び 1200°C での加熱では K_{Ic} がほぼ 5 MN/m^{3/2} に達した後、長時間加熱しても、逆に低下するだけであった。 t -ZrO₂ の析出と成長が靱性の向上に寄与していると考えられる。

t -ZrO₂ 系セラミックスの高靱性化の機構としては応力の加わったクラック先端での $t \rightarrow m$ -ZrO₂ 転移による応力緩和であるとされており、本系の試料についても、試料の破断面で m -ZrO₂ 転移が認められたことにより $t \rightarrow m$ -ZrO₂ 転移によってクラック伝播が阻止されるものと考えられる。

図 12 に ZrO₂ 含有量の異なる結晶化ガラスの破壊靱性値の結晶径依存性を示す。横軸は結晶径の 3 乗でプロットしてある。いずれの組成とも K_{Ic} は結晶径の 3 乗に比例して高くなり、また ZrO₂ 量の多い組成ほど小さい結晶径でも高い K_{Ic} を示す。

高温で長時間加熱すれば、 t -ZrO₂ はより大きくなるが、熱処理中に単斜晶に転移するので、結

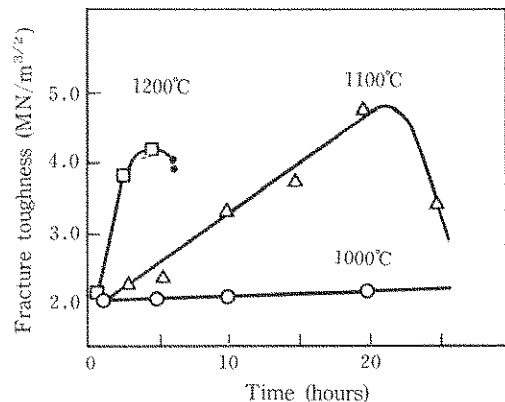


図11 K_{Ic} と加熱時間との関係

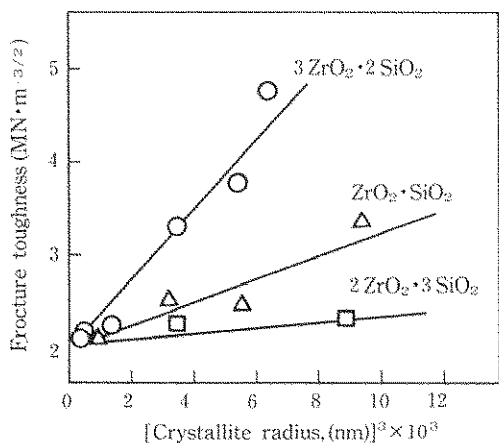


図12 組成の異なる結晶化ガラスの破壊靱性値

果的に K_{1c} の低いものになってしまう。図10と図12の結果から ZrO_2-SiO_2 系結晶化ガラスの K_{1c} の最大値を見積もることができ、いずれの組

成とも、ほぼ $5 MN/m^{3/2}$ の値であった。この値は元のガラスの3倍程度高いものである。

これらの結晶化ガラスの強度を3点曲げ法で測定したところ、300-450 MPaの値であった。全ての試料について未だ測定を終了していないので、断定できないが強度の高い結晶化ガラスになっていると期待できる。

強度や破壊靱性値をより高いものとするために、ガラス組成の探索や作製条件の最適化など検討すべき事項も未だ多く残されているが、多に可能性があると考えている。

〔著者紹介〕



野上 正行 (のがみ まさゆき)

昭和48年 名工大修士課程修了, 昭和48年 セントラル硝子, 昭和49年 大工試, 昭和62年 愛工大