HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	単分散球状η-Al2O3を用いたZnAl2O4生成反応のSEM観察
Author(s)	土田, 猛; 別役, 仁
Citation	北海道大學工學部研究報告, 149, 119-124
Issue Date	1990-02-28
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/42221
Type	bulletin (article)
File Information	149_119-124.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第149号（平成２年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University. No. 149 (1990)

単分散球状 η-Al_2O_3 を用いた $ZnAl_2O_4$ 生成反応の SEM 観察

土田　猛　別役　仁

（平成元年９月13日受理）

SEM Observation for the Reaction of Monodispersed, Spherical η-Al_2O_3 with ZnO

Takeshi TSUCHIDA and Hitoshi BETSUYAKU

(Received Sept. 13, 1989)

Abstract

The reaction behaviors of $ZnAl_2O_4$ formation between monodispersed, spherical η-Al_2O_3 (0.6 μm in size) and five sizes of ground ZnO particles (5～10, 10～20, 20～32, 32～45, 105～149μm) were observed with a scanning electron microscope (SEM). It has been found that the use of monodispersed, spherical η-Al_2O_3 particles was favorable for (I) obtaining useful information on the reaction mechanism, because of the ease of SEM observation for the size and fine structure of reaction particles and (II) forming monodispersed, spherical $ZnAl_2O_4$ particles.

1. 緒　　言

セラミックスの製造では，微細で均一な組織構造をもつ焼結体を再現性よく，かつ容易に製造することが重要である。一般に，焼結体の原料粉体に望まれる特性として，(1)粒子が小さいこと(2)粒子が球状あるいは等軸状であること(3)粒子の大きさの分布が狭いこと(4)純度，化学組成が均一であることが必要である[1]。微細で大きさの等しい粒子を，結晶における原子のように規則的に配列できればすべての気孔が類似の大きさをもち，理想的な構造をもった成形体が実現できるかもしれない。このような考え方からモデル粒子として単分散球状粒子を用いた焼結挙動の基礎研究が活発に行われている[2)3)]。

一方，単分散球状粒子を焼結ばかりでなく，固体間反応のモデル粒子として使用することも興味のあるテーマである。著者の１人はこれまで ZnO-Al_2O_3 系，CuO-Al_2O_3 系反応の反応速度論的および熱分析的検討，ならびに各種アルミナの反応性に関して系統的に研究を行ってきたが[4)-9)]，これら多分散粉体粒子からなる反応系の場合，反応の速度論的挙動と粒子の微細構造の変化との関連を議論することは難しく，粒径，形状の均一な，すなわち単分散粒子を用いたモデル実験の必要性を痛感してきた。今回，単分散球状アルミナの調製に成功したので[10)]，これを用いて ZnO との固体間反応を行い，反応挙動の SEM 観察から反応機構について検討した。

応用科学科　第６講座

2. 実 験 方 法

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$ 1×10^{-3}mol/l と $CO(NH_2)_2$ 1.5×10^{-1}mol/l 溶液の均一沈殿反応から調製された単分散球状アルミナ水和物[10] を空気中で 900℃，30 分間焼成して，単分散球状 η-Al_2O_3 を調製した。ZnO は，市販品（関東化学，特級）を空気中 1300℃，2 時間焼成したものを遊星型微粒粉砕機（FRITSCH，P-7）で 30 分間乾式粉砕し，続いて極微粉粒度測定器（昭和電工 Shodex ps）で 5～10，10～20，20～32，32～45 μm に分級した。105～149 μm の ZnO は 150～200 mesh ふるいで篩分した。η-Al_2O_3 と ZnO 各分級試料をモル比 1：1 で，メノウ乳鉢中でアセトンを加えて，約 20 分間湿式混合した。乾燥後，混合試料約 50 mg を磁性ボートにとり，横型電気炉中，800℃で 0，15，30，60，120 分間空気中で反応させた。反応時間 0 分は，試料を電気炉に挿入し，温度が回復した 3 分後とした。反応率(α)は ZnO の変化量から計算し求めた[7]。反応後の試料を NH_4Cl-NH_4OH 溶液にとかして未反応 ZnO を抽出し BT 指示薬，Al^{3+} イオンのマスキング剤としてトリエタノールアミンを数滴加え，0.01 M EDTA 標準溶液で滴定し求めた。

SEM，X 線回折の測定条件は前報[10] と同じである。ZnO-Al_2O_3 混合試料の反応前後の粒子表面の定性分析は EDAX 9100 エネルギー分散型 X 線回折装置を用いて行った。

3. 結 果 と 考 察

Fig. 1(a)は，単分散球状アルミナ水和物を 900℃で 30 分間焼成して得たアルミナ粒子の SEM 写真である。平均粒径 0.6μm の単分散球状アルミナ粒子が観察される。X 線回折の結果，η-Al_2O_3 であった。Fig. 1(b)～(f)は，それぞれ 5～10，10～20，20～32，32～45，105～149 μm の各粒度に分級された ZnO 粒子の SEM 写真である。比較的均一によく分級されていることがわかる。(d)，(e)から，粒子の焼結，pore の生成などが観察される。

Fig. 2 は，単分散球状 η-Al_2O_3 と各粒度の ZnO との混合試料を用いて，反応温度 800℃で測定した反応率（α）－時間（t）曲線である。最も大きな ZnO 粒子（105～149 μm）を用いた場合，反応率はやや小さい値を示すものの，全体的には ZnO 粒子の大きさによる影響はほとんど見られない。また，32～45 μm の ZnO 粒子をボールミルで 3 分間乾式粉砕した試料を用いて反応しても，未粉砕 ZnO の場合と，α～t 曲線にほとんど差は見られず，上記の結果と一致する。

Fig. 3 は，球状 η-Al_2O_3 粒子と ZnO（32～45 μm）との未反応試料の混合状態を観察した SEM 写真である。この場合のみ，試料をエタノール中で超音波分散せず，直接両面セロテープを用いて試料台上にのせた。32～45 μm の ZnO 粒子がより小さな球状 η-Al_2O_3 粒子(0.6 μm)でよく覆われている様子がよくわかる。

反応前後の ZnO 粒子表面の変化を正確に観察するためには，Fig. 3 に示したセロテープ使用による SEM 試料の調製は好ましくなく，それゆえ，アルコール中で超音波分散させて調製した。その結果，η-Al_2O_3 粒子が離脱して ZnO 粒子表面を直接観察することができた。Fig. 4 は，そのようにして調製した球状 η-Al_2O_3 と ZnO(5～10 μm)との混合試料の反応前後の SEM 写真である。反応前では（Fig. 4(a)），比較的なめらかな ZnO 粒子表面上に球状 η-Al_2O_3 粒子が接触している様子が見られる。Fig. 4(b)の 800℃で 30 分間反応させた試料（α=0.302）では，ZnO 粒子表面上に凹凸が現れ，さらに Fig. 4(c)の 120 分間反応試料(α=0.460)ではその凹凸はさらに顕著になった。一方，球状 η-Al_2O_3 粒子の大きさ，微細構造に明らかな変化は見られなかった。さらに，反応後，未反応 ZnO を抽出し除去すると，球状粒子の存在しか観察されなかった。これらの結果は

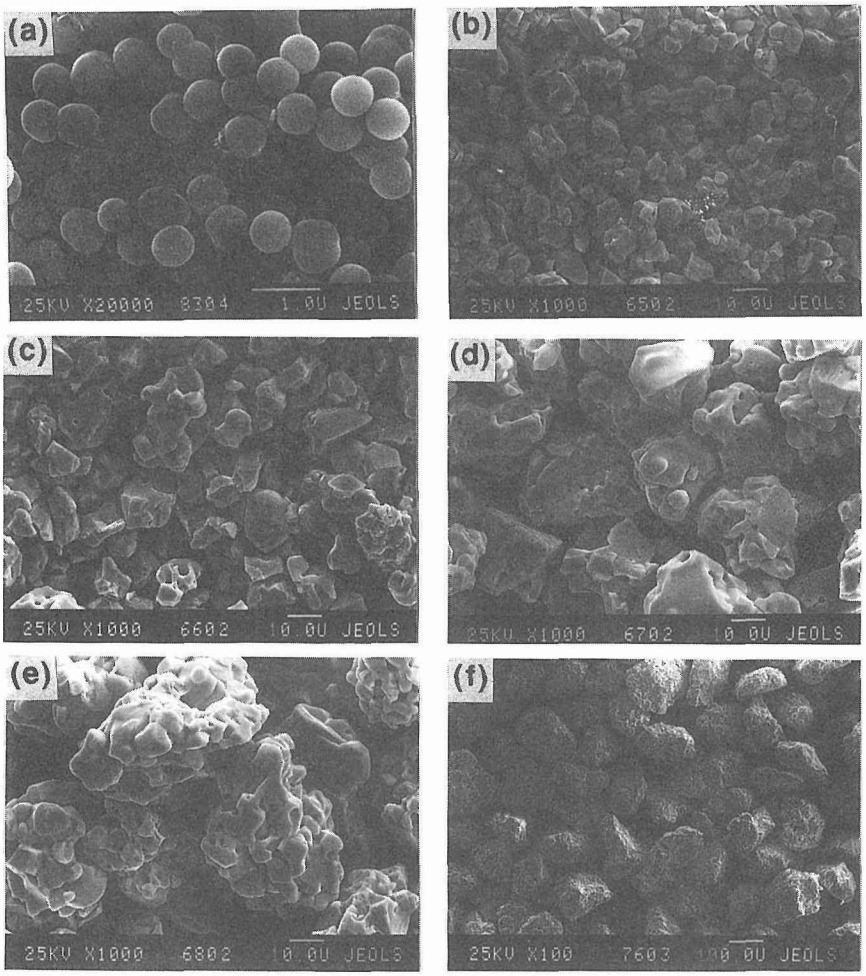

Fig. 1 Scanning electron micrographs of reactant oxides.
(a) monodispersed, spherical η-Al_2O_3, (b) ZnO(5～10μm), (c) ZnO(10～20μm), (d) ZnO(20～32μm), (e) ZnO(32～45μm), (f) ZnO(105～149μm)

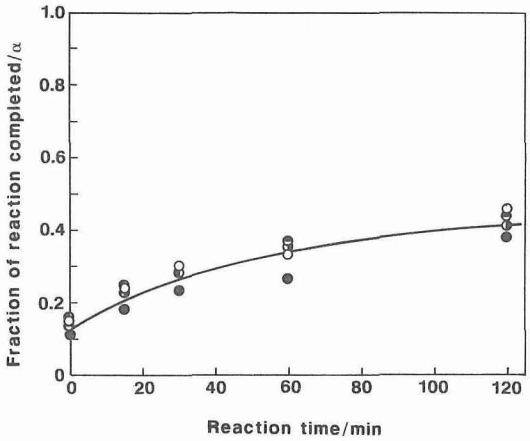

Fig. 2 Effect of particle size of ZnO on the reaction rate in ZnO-η-Al_2O_3 system.
○ : 5～10μm, ◑ : 10～20μm, ◐ : 20～32μm, ◓ : 32～45μm, ● : 105～149μm

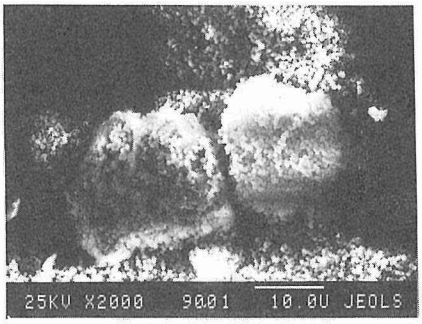

Fig. 3 Scanning electron micrograph for the mixture of ZnO (32～45 μm)-η-Al_2O_3 system. The sample was mounted on brass stubs with double-sided cellulose tape and coated with a sputter-deposited gold film.

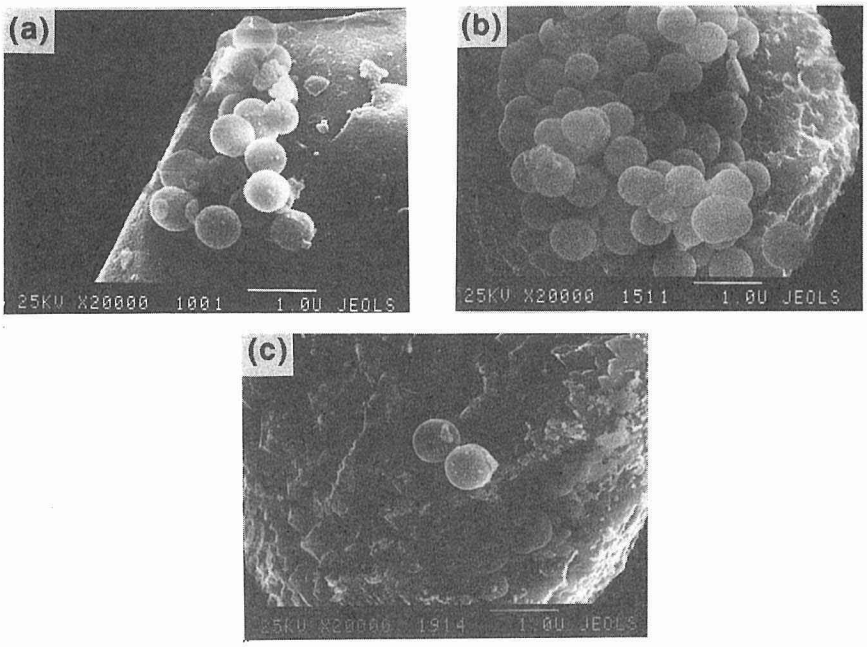

Fig. 4 Scanning electron micrographs for the mixture of ZnO (5～10μm)-η-Al_2O_3 system before and after the reaction.
(a) unreacted, (b) reacted at 800℃ for 30min (α=0.302),
(c) reacted at 800℃ for 120min (α=0.460)
The sample was dispersed in ethanol by ultrasonication, then placed on brass stubs, and coated with a sputter-deposited gold film.

ZnO 粒子表面より ZnO 成分が η-Al_2O_3 粒子へ拡散して凹凸化し，$ZnAl_2O_4$ 生成物が η-Al_2O_3 粒子表面上に生成することを示唆する。X 線回折の結果，反応率(α)の増加とともに $ZnAl_2O_4$(311) 回折線の半価巾は減少し，結晶性の増加が見られたが，ZnO 粒径依存性は示さなかった。

Fig. 5 は，球状 η-Al_2O_3 粒子と ZnO (10～20 μm) 粒子の混合試料を 800℃，120 分間反応させた後 (α=0.410) の SEM 写真（アルコール分散したもの）と写真上の A，B 点における EDX による Zn と Al の定性分析の結果を示したものである。長軸 14 μm 程度の大きさの ZnO 粒子表面

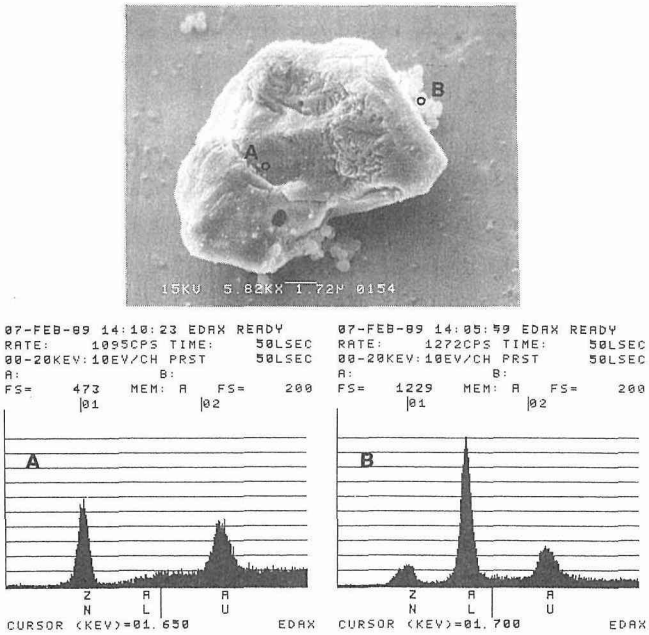

Fig. 5 Scanning electron micrograph for the mixture of ZnO (10～20μm)-η-Al_2O_3 system reacted at 800℃ for 120min (α=0.410), and EDX profiles taken from the point A on ZnO particle and the point B on η-Al_2O_3 particle.

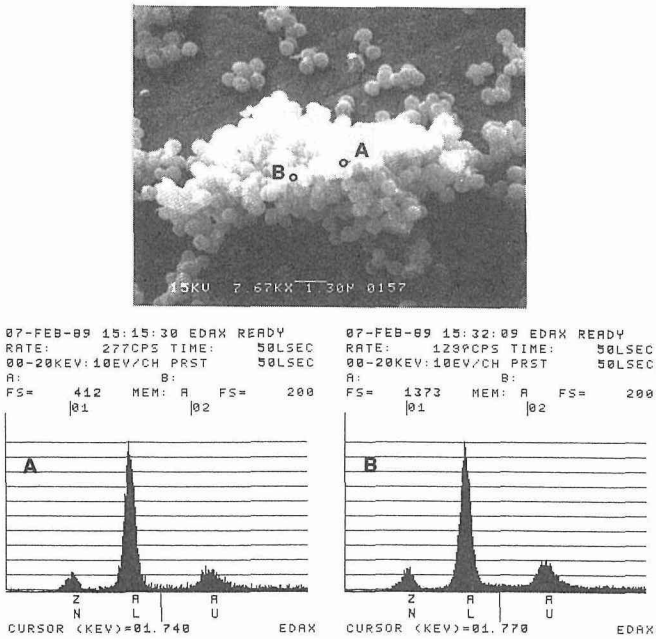

Fig. 6 Scanning electron micrograph of spherical η-Al_2O_3 particles obtained after removal of unreacted ZnO particle from the mixture shown in Fig. 5 by the dissolution with a NH_4Cl-NH_4OH solution, and EDX profiles taken from the points A and B.

上のA点では，Znのみが検出され，Alはほとんど存在しない。B点の球状η-Al_2O_3粒子表面ではAlの他にZnが検出されZn成分のη-Al_2O_3粒子表面への拡散が見られる。AuはSEM観察試料調製の際の金蒸着によるものである。

一方，Fig. 6は，上記反応後試料から未反応ZnOをNH_4Cl-NH_4OH溶液で抽出，除去した後，球状粒子表面について同様にEDXによって観察したものである。AおよびB点ともにZnとAlが検出されZn/Alの比は1～1.5/10で，Fig. 5のB点の場合とほとんど同じである。さらに，950℃で60分間反応させた試料（α=0.807）では，Zn/Al=2.2/10に増加した。

Fig. 5, 6の結果から，生成物$ZnAl_2O_4$は，ZnO側には生成せずη-Al_2O_3粒子表面上に生成することがわかった。このことはZnOが拡散成分であることを示す。ZnOが気相かまたは表面拡散でη-Al_2O_3粒子表面へ移動し，表面反応で$ZnAl_2O_4$を生成する。続いて，$ZnAl_2O_4$生成層中を反応物質が拡散し，ZnO/$ZnAl_2O_4$界面と$ZnAl_2O_4$/Al_2O_3界面で界面反応が起こり，$ZnAl_2O_4$層が成長する。$ZnAl_2O_4$生成速度がJanderの速度式に従うことから[4]，$ZnAl_2O_4$層を通る反応物質の拡散が律速になることが知られているが，その詳細な拡散機構については，Zn^{2+}, e^-とO_2の一方拡散か，あるいはZn^{2+}とAl^{3+}イオンの相互拡散かは実際のところ不明でさらに検討が必要である[8]。いずれにしても，上記の反応機構によると，反応速度はAl_2O_3の粒子径には依存するがZnOの粒子径には依存しないことになり，Fig. 2のα-t曲線において示されたZnO粒子径の影響がほとんど見られない結果を説明できるように見える。現在，単分散ZnO粒子の調製について検討中であり，Al_2O_3とZnOの単分散粒子同志の反応によって，粒径，粒子の微細構造の観察がさらに容易になり，より定量的な測定および議論が可能になるものと思われる。

4. 結　　論

単分散球状η-Al_2O_3粒子(平均粒径0.6 μm)を用いて，5～10, 10～20, 20～32, 32～45, 105～149 μmの各粒度に分級されたZnOとの$ZnAl_2O_4$生成反応を行い，反応挙動のSEM観察を行った。単分散球状η-Al_2O_3粒子を用いることによって，(I)粒径，粒子の微細構造のSEM観察が容易になり反応機構に関する情報が得られること，(II) 球状η-Al_2O_3粒子から，同様に単分散球状$ZnAl_2O_4$粒子を生成できるなどの利点があることがわかった。

参 考 文 献

1) 加藤昭夫，化学，41 (1986) 762
2) L. H. Edelson and A. M. Glaeser, J. Am. Ceram. Soc., 71 (1988) 225
3) D. J. Sordelet and M. Akinc, ibid., 71 (1988) 1148
4) T. Tsuchida, R. Furuichi and T. Ishii, Z. Anorg. Allg. Chem., 415 (1975) 175; 423 (1976) 180
5) T. Tsuchida, A. Sakata, R. Furuichi and T. Ishii, Thermochim. Acta., 43 (1981) 91; 78 (1984) 71
6) T. Tsuchida, T. Sukegawa, R. Furuichi and T. Ishii, Z. Physik. Chem. N. F., 141 (1984) 101
7) 土田 猛，松井邦人，石井忠雄，北大工学部研究報告，138 (1988) 53
8) T. Tsuchida, J. Am. Ceram. Soc., 71 (1988) C-404
9) T. Tsuchida, K. Matsui and T. Ishii, J. Mat. Sci., 24 (1989) 1925
10) 土田 猛，別役 仁，北大工学部研究報告，149 (1990) p. 111.