

# 液相法による $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ナノTiCコアシェル粒子の開発

山下 洋子<sup>\*1</sup> 牧野 晃久<sup>\*1</sup> 内山 直行<sup>\*1</sup> 原 勇介<sup>\*2</sup> 古賀 三井<sup>\*2</sup> 皆本 鋼輝<sup>\*2</sup>

## Development of the Nanosized Titanium Carbide/Alumina Particles with Core-shell Structure by Chemical Solution Process.

Yoko Yamashita, Teruhisa Makino, Naoyuki Uchiyama, Yusuke Hara, Mitsui Koga and Koki Minamoto

$\text{Al}_2\text{O}_3$ マトリックスにTiC粒子を分散させた $\text{Al}_2\text{O}_3$ -TiC焼結体は、切断時の耐チップング性、鏡面加工性、耐摩耗性や硬度に優れた特性をもっておりHDD用薄膜磁気ヘッド基板や切削工具に用いられている。焼結体の諸特性の向上には、分散粒子であるTiCの微粒化が効果的であり、ビルドアップ法によるTiCナノ粒子の合成技術の開発が望まれている。一方、ナノ粒子は強固な凝集体を形成しやすく、これを回避するためには分散相となるナノ粒子が母相となる粒子を被覆したコアシェル型粒子が有効である。本研究では、チタンアルコキシドと炭素源となるサリチル酸のキレート溶液をアルミナ粉末とボールミル混合し、乾燥および乾燥粉末の焼成を行うことで、約30nmのTiCナノ粒子が $\text{Al}_2\text{O}_3$ を被覆しているコアシェル型粒子が合成できたので報告する。

### 1 はじめに

炭化チタン(TiC)はセラミックスとの複合焼結体として用いられることが多く、とくに、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )との複合( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -TiC)焼結体は、切断時の耐チップング性、鏡面加工性、硬度や耐摩耗性に優れた特性をもっており、ハードディスクドライブ(HDD)用薄膜磁気ヘッド基板や切削工具として用いられている。これらの諸特性は、焼結体組織の結晶粒径の減少、特に分散粒子であるTiCの微粒化により向上することが知られている。焼結体組織の微粒化には、微細な原料粉末が必要不可欠である。TiCをはじめとした金属炭化物のナノ粉末は市販されておらず、機械粉碎による微粒化が行われてきた。しかしながら、硬度の高いTiC粉末を機械粉碎によりサブミクロン以下にすることは困難であるとともに、粉碎媒体によるコンタミが問題となっている。このため、ビルドアップ法による100nm以下のTiCナノ粒子合成技術の開発が望まれている。ビルドアップ法は、気相法と液相法に分類できる。気相法はナノ粒子合成に適しているが大量生産には不向きである。

液相法は気相法に比べると量産性が高い手法であり、金属ナノ粒子や金属炭化物ナノ粒子の研究は活発に行われている。一方、金属炭化物粒子の液相合成は完全炭化の難しさからSiCを除くと研究例が少なく、その殆どが炭素源としてフェノール樹脂等の高分子化合物

を使用している。我々は、より微細なナノ粒子合成を目指し、低分子有機化合物であるサリチル酸を炭素源として用いることにし、チタンアルコキシドとのキレート溶液(TiC前駆体溶液)を調製し、乾燥させた後に乾燥粉末を真空焼成することで、平均粒径が約35nmかつ化学量論比のTiC粒子を開発した<sup>1)</sup>。

一方、粒子径が小さくなると比表面積が増え凝集力は大きくなるため、ナノ粒子は強固な凝集体を形成しやすく、複合焼結体を作製するためには解砕する必要がある。しかしながら未解砕部分が残った粉末を用いた場合、焼結体中に凝集部分として残ることがある。これを回避するためには分散相となるナノ粒子が母相となる粒子を被覆したコアシェル型粒子の利用が効果的である。そこで、本研究では $\text{Al}_2\text{O}_3$ -TiCナノ粒子コアシェル型の粒子の合成を試み、より高分散な焼結体組織の作製技術を検討した。

### 2 研究, 実験方法

図1はTiCナノ粒子の作製方法を示したものである。炭素源となる有機化合物を2-メトキシエタノールに加えて攪拌溶解し、次いでチタンイソプロポキシドを加え、攪拌させて赤褐色のTiC前駆体溶液を調製した。焼成後の組成が $\text{Al}_2\text{O}_3$ :TiC=75:25wt%となるように前駆体溶液と市販の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末(平均粒径0.5 $\mu\text{m}$ )を秤量した後、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ボールを用いてボールミル混合を24時間施した。得られたスラリーを乾燥・粉碎した後、乾燥粉末を真空雰囲気下1400℃で4時間熱処理

\*1 化学繊維研究所

\*2 日本タングステン(株)

(焼成)した。加熱後の焼成粉末は、X線回折測定(XRD: Panalytical 製 X'Pert PRO MPD)により構成相を同定し、透過型分析電子顕微鏡(TEM: Philips 社製, TECNAI - 20)を用いて、加速電圧 200kV で構造を観察をした。

焼成粉末を用いて加熱加圧(ホットプレス)焼結した焼結体は、研磨処理した後に表面状態を走査型電子顕微鏡(SEM: 日本電子製 JSM-840F)で観察した。

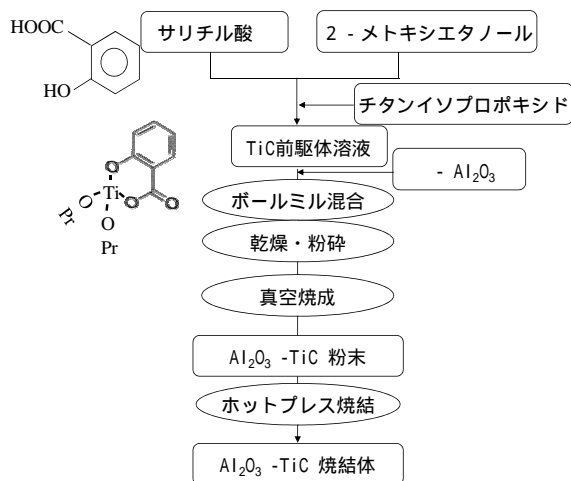


図1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC 粉末及び焼結体の作製方法

### 3 結果と考察

#### 3-1 焼成粉末の評価

TiC前駆体溶液と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をボールミル混合したスラリーは、乾燥作業中に相分離することはなく、良好な分散状態が得られていた。乾燥試料を乳鉢で粉碎した後、真空雰囲気下で1400℃かつ4時間焼成した試料のXRDパターンを図2に示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびTiCのみが検出され、TiC以外の金属Tiや酸化チタン等の結晶質の不純物は含まれておらず、強度比から算出されるTiC

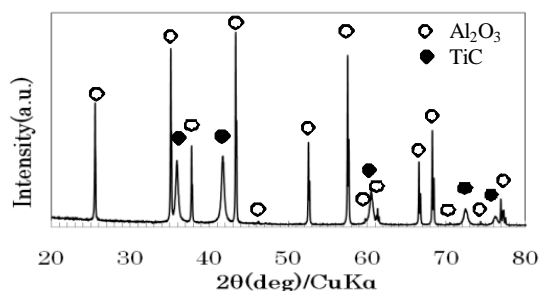


図2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC 粉末のXRD 測定結果

割合は、仕込み組成比と一致した。TiCは化学量論比以外の炭素欠陥や酸素を含みやすい化合物で、XRD測定結果を元に算出した格子定数と化学量論組成の関係が調べられている<sup>2)</sup>。本研究で得られたTiCの格子定数は4.327 Åで化学量論比の化合物ができていることが確認された。

図3に焼成粉末のTEM写真を示す。図3(a)から、約0.5 μmのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子の周りに最大粒子径が50nm以下の微細なTiC粒子が被覆したコアシェル型構造が観察された。比較のために、図3(b)に、ボールミル処理をせず、TiC前駆体溶液と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を攪拌機で混合したときの焼成粉末の写真を示す。攪拌だけではTiCの被覆率が低く、ボールミル処理によるメカノケミカル反応が効果的であることが明らかとなった。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とTiCの結合メカニズムについては、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の表面水酸基とチタンアルコキシドの加水分解重合反応によるAl-O-Ti結合が関与していると推定しており、アルコキシドがコアシェル構造の形成に寄与していると考えられる。

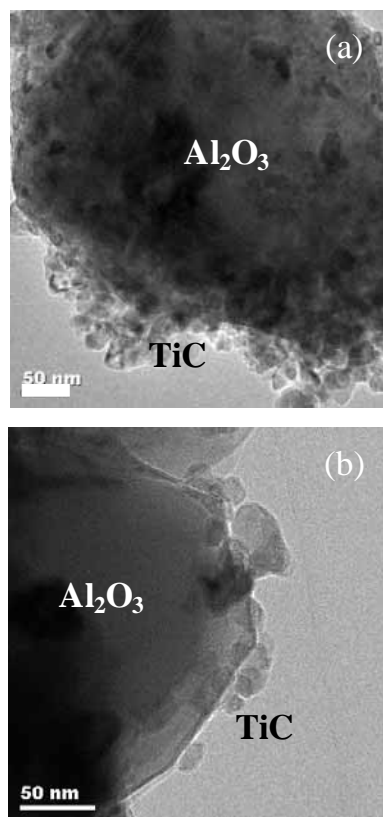


図3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC 粉末のTEM 写真  
(a)ボールミル混合  
(b)攪拌機混合

### 3-2 焼結体の評価

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC粉末を用いてホットプレス焼結を行って作製した焼結体試料を研磨し、表面のSEM写真を行った結果を図4(a)に示す。黒色部分がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相で、白色部分はTiC相である。相対密度が99%に到達し、TiC相が高分散した微細粒からなる焼結体組織が得られた。焼結が進むとコアシェル構造が確認できなくなったため、(a)に比べて低圧でホットプレス焼結した試料を作製した。焼結は十分に進行しておらず、相対密度は94.1%であった。研磨後の表面のSEM写真を図4(b)に示す。TEM写真に示したTiC粒子がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の周りを覆った構造が、焼結体全体で観察されていることから、コアシェル形成は一部だけでなく均等に起こっており、高分散な微細焼結体の形成に寄与していることが明らかとなった。

### 4 参考文献

- 1) 山下洋子 他3名：福岡県工業技術センター研究報告，No.17，pp.13-15 (2006)
- 2) ファインセラミックス辞典編集委員会：ファインセラミックス辞典，P.634，技報堂出版 (1987)

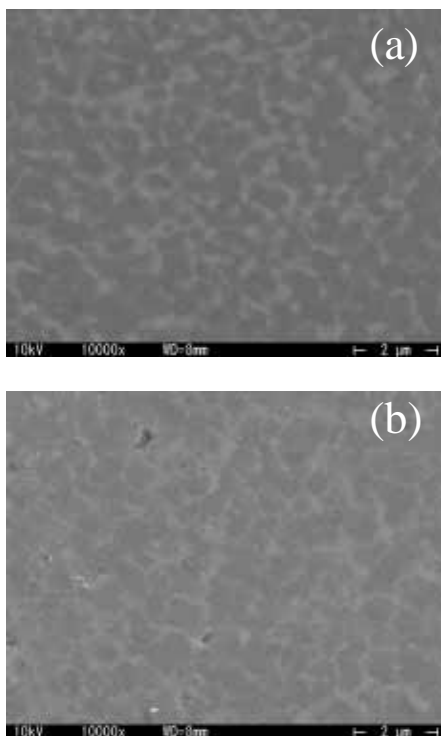


図4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC 焼結体の表面 SEM 写真

(a)相対密度 99%の焼結体

(b)低圧焼結による相対密度 94.1%の焼結体

### 謝辞

本研究の透過型電子顕微鏡観察は、文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクトの支援を受けて実施しました。