

単斜晶 ZrO_2 ウイスカの気相成長

江頭 誠・勝木宏昭・高月誠治・岩永 浩*

(長崎大学 工学部 材料工学科)
(*長崎大学 教養部 物理教室)

Vapor Phase Growth of Monoclinic ZrO_2 Whiskers

Makoto EGASHIRA, Hiroaki KATSUKI, Seiji TAKATSUKI and Hiroshi IWANAGA*

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Nagasaki University
1-14, Bunkyo-machi, Nagasaki-shi 852
* Faculty of Liberal Arts, Nagasaki University

Growth of ZrO_2 whiskers by the reaction of $ZrCl_4$ and O_2 or H_2O was examined at 1100°-1300°C. Only powder products were obtained at temperatures below 1200°C in both reaction systems. At 1250°-1300°C, however, monoclinic whiskers or needle crystals were produced. In $ZrCl_4-O_2$ system, the whiskers were grown on a mullite substrate together with flaky materials, brickly crystals and powder. Optimum conditions for the whisker growth were $ZrCl_4$ 1-3%, O_2 0.25-0.35%, and total flow rate of the reactant gas 40-60 cm³/min. The size of the whiskers was 0.1-2 μm in width and 10-100 μm in length. The growth axis was the <010> direction or perpendicular to the (104) plane. In $ZrCl_4-H_2O$ system, no whiskers were formed on the substrate, but needle crystals (whisker-like) and powder were obtained at the outlet of the reaction tube. The monoclinic needles were very minute, their dimension being 0.05-0.5 μm in width and 0.5-3 μm in length. The growth axis was the <010> direction or perpendicular to the (104), (113) or (211) plane. Optimum conditions were $ZrCl_4$ 2-5%, H_2O 3-4%, and total flow rate of the reactant 30-60 cm³/min. Electron microscopic observation revealed that the whiskers and the needles had no particles on the tops, suggesting that both of them grew by a VS mechanism.

[Received July 9, 1986]

Key-words : Zirconia, Whisker, Needle crystal, Monoclinic, Vapor phase growth, Zirconium tetrachloride, Oxygen, Water vapor, Growth mechanism, Morphology

1. 緒言

Al_2O_3 , SiC , Si_3N_4 などのセラミックスウイスカは、その優れた機械的強度、熱的、化学的安定性のために、各種複合材料の強化材として注目されている。従来よりウイスカは、その内部に構造欠陥や不純物を含みにくいため、理論強度に近い特性を持つと言われているが、原料や反応条件の制約のために、強化材として実際に利用されているものは少ない。現在、 SiC , Si_3N_4 ウイスカが物性、製造方法、価格の観点より強化材として広く利用されているが、他のセラミックスウイスカについても、新しい合成方法ならびに優れた特性が見いだされれば、強化材として利用できるものと期待できる。

高強度、高韌性セラミックスとして広く利用されている ZrO_2 の粉末の製造については、中和法、CVD 法、加水分解法¹⁾⁻⁷⁾などが多数報告されている。しかしながら ZrO_2 ウイスカについての報告はない。

本研究では、 $ZrCl_4-O_2$ 系および $ZrCl_4-H_2O$ 系からの ZrO_2 ウイスカの生成を試み、ウイスカ生成に及ぼす反応条件の影響、ウイスカの性状および成長機構について検討した。

2. 実験方法

ウイスカ生成実験は、図 1 のような流通反応装置を用いて行い、反応管には長さ 1 m、内径 2.5 cm の不透明石英管を用いた。これは H_2O 系の反応装置であるが、 O_2 系の場合には水蒸気供給器の代わりに単に N_2+O_2 混合ガスを流した。原料には $ZrCl_4$ (純度 99.8%) 粉末約 1 g を用い、250°~350°C の低温部で昇華させ、 N_2 をキャリアとして 1100°~1300°C に加熱したムライトポート基板上へ供給した。その反応部で、 $ZrCl_4$ の昇華部とは逆方向より導入した N_2 をキャリアとした O_2 または H_2O と反応させた。 $ZrCl_4$ と O_2 または H_2O をあらかじめ混合しなかったのは、1100°C 以下の低温部での反応を抑

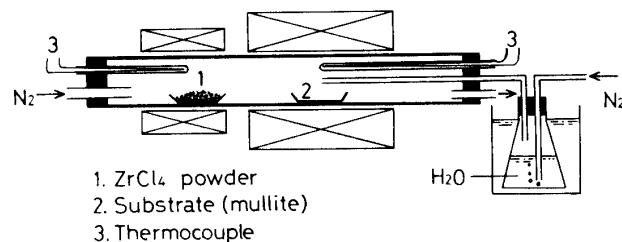


Fig. 1. Apparatus for ZrO_2 whisker growth in the $ZrCl_4-H_2O$ system.

えたかったためである。N₂の流量はZrCl₄昇華側、O₂およびH₂O供給側のどちらも15~100 cm³/minとし、1100~1300°Cでの反応時間は2~6時間とした。ZrCl₄の気相中での濃度は、反応終了後のZrCl₄の昇華による重量減少量より求めた。H₂O濃度は恒温槽温度、N₂流量を種々変えて調節した。その濃度は、流通ガス中のH₂Oを一定時間トラップし、その重量から求めた。ZrCl₄、O₂、H₂Oの濃度はそれぞれ0.4~7.0、0.05~0.7、1~9%の範囲で変えた。生成物の形態は走査型及び透過型電子顕微鏡で観察し、結晶構造はCu K α 線を用いる粉末法、デバイ・シェラー法X線回折および電子回折により調べた。

3. 結果と考察

3.1 ZrCl₄-O₂系からのウイスカーゲン

ZrCl₄、O₂およびN₂の濃度をそれぞれ0.5~5.0%，0.05~0.5%，96.7~98.8%，ガス総流量を35~200 cm³/minの範囲で変え、1100~1300°Cでウイスカーゲンの生成を調べた。1200°C以下ではムライトボート上に粒径1 μm以下の微粉末のZrO₂が析出するのみで、ウイスカーゲンの生成は認められなかった。1250~1300°Cでは、ZrCl₄、O₂濃度がそれぞれ約1.5、0.3%，総流量40~61 cm³/minのときに図2のような粒径0.1~1 μmの微

粉末（これは基板以外の部分にも生成した）、厚さ1 μm以下の薄片状物質、大きさが数μmの角柱状結晶、および図3のような幅0.1~2 μm、長さ10~100 μmのウイスカーゲンが基板上に生成した。ウイスカーゲンのアスペクト比（長さ/幅）はおおむね40~150であった。ウイスカーゲンは基板ばかりでなく薄片状物質の上にも密に生成し、放射状に成長しているものも認められた。微粉末（図2(a)）は電子回折の結果、単斜晶ZrO₂であり、角柱状結晶（図2(c)）もデバイ・シェラー法X線回折の結果（図2(d)）、単斜晶ZrO₂であった。しかし、薄片状物質については回折像が得られず同定できなかった。ウイスカーゲンについての電子回折図を図4に示すが、これらはすべて単斜晶であり、その成長方向は<010>方向、または(104)面に垂直な方向であった。

つぎに、ウイスカーゲン生成に及ぼすZrCl₄、O₂濃度の影響を1300°Cで調べた結果を図5に示す。この図には混合ガス総流量が異なるすべてのデータを載せたので、厳密にはZrCl₄、O₂濃度の影響を判断できないが、ウイスカーゲンはZrCl₄濃度1~3%，O₂濃度0.25~0.35%のときに生成しやすく、これ以外の条件では微粉末が生成しやすいことがわかった。なお、ウイスカーゲンが生成する場合の混合ガス総流量はすべて40~60 cm³/minであった。

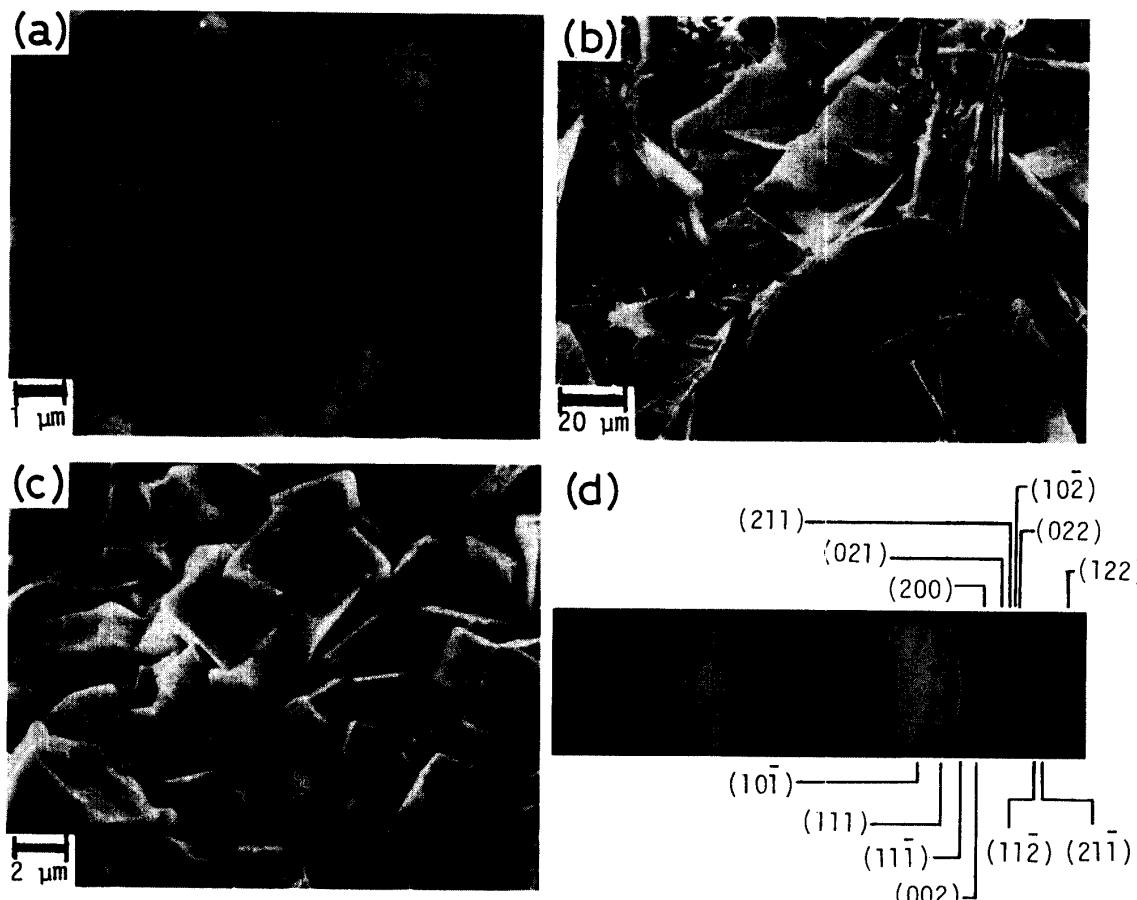


Fig. 2. Products from the ZrCl₄-O₂ system at 1300°C.

(a) Powder, (b) Flaky materials, (c) Bricky crystals, (d) X-ray diffraction of (c).

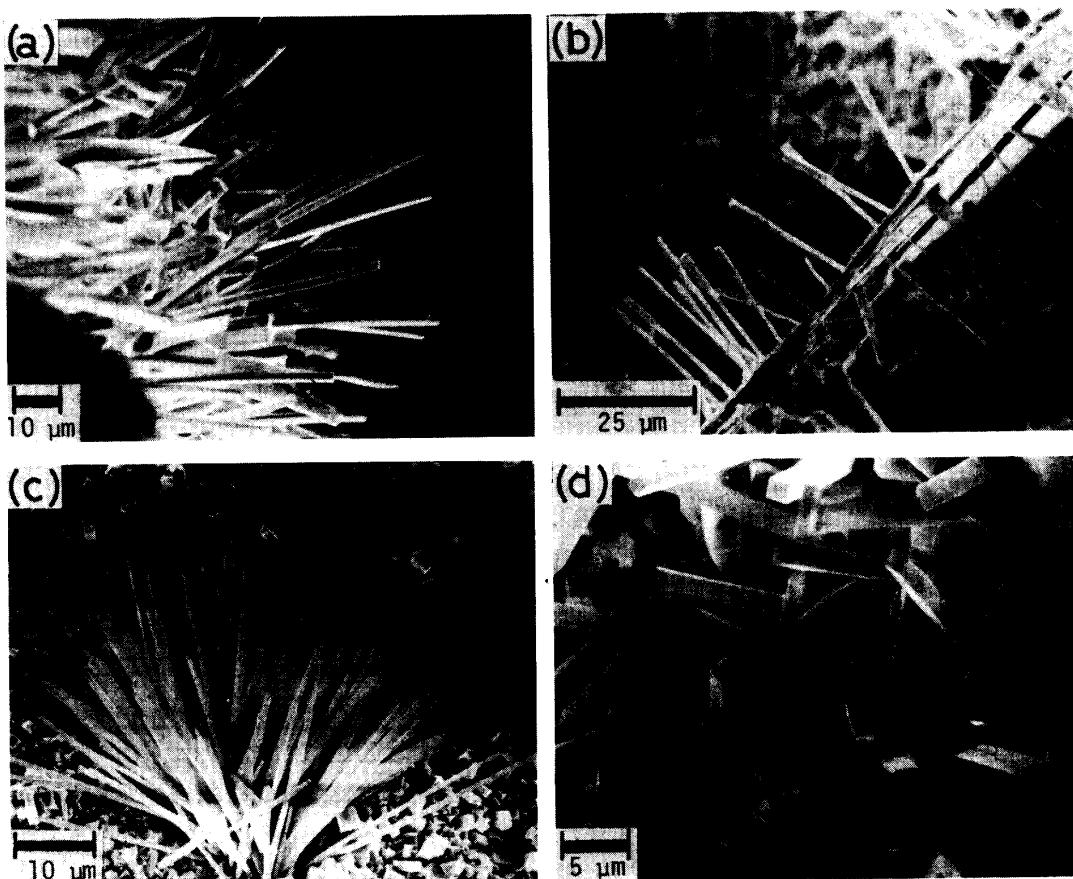


Fig. 3. Monoclinic ZrO_2 whiskers from the $\text{ZrCl}_4\text{-O}_2$ system at 1300°C.

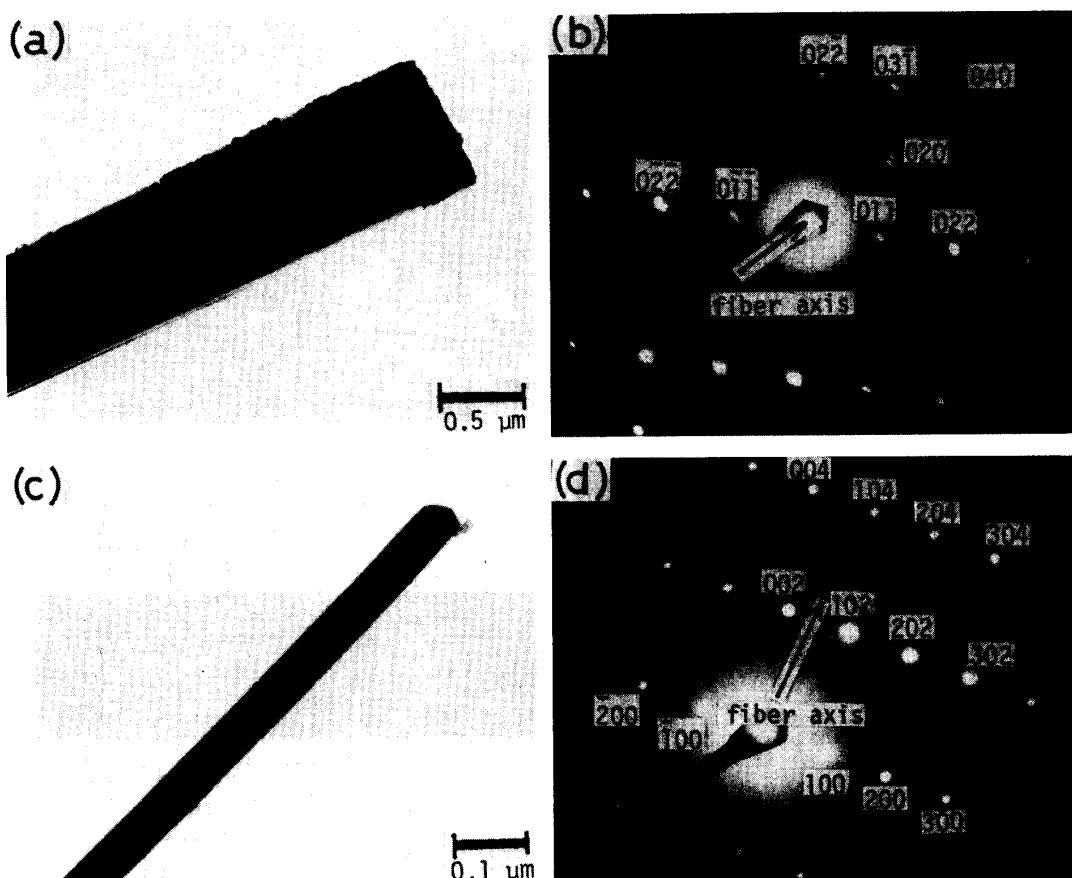


Fig. 4. Monoclinic ZrO_2 whiskers from the $\text{ZrCl}_4\text{-O}_2$ system at 1300°C.
Growth direction : (a) $\langle 010 \rangle$, (c) perpendicular to the (104) plane.

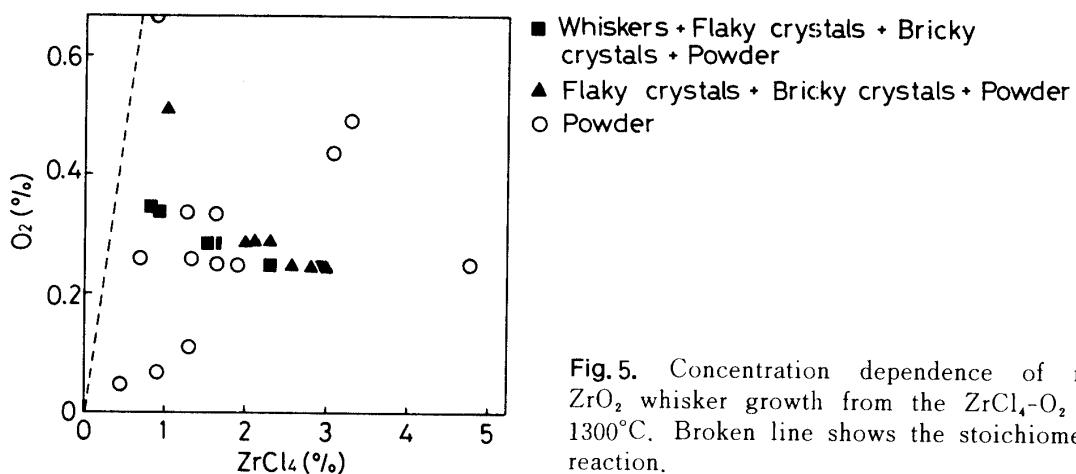


Fig. 5. Concentration dependence of monoclinic ZrO_2 whisker growth from the $\text{ZrCl}_4\text{-O}_2$ system at 1300°C. Broken line shows the stoichiometry of the reaction.

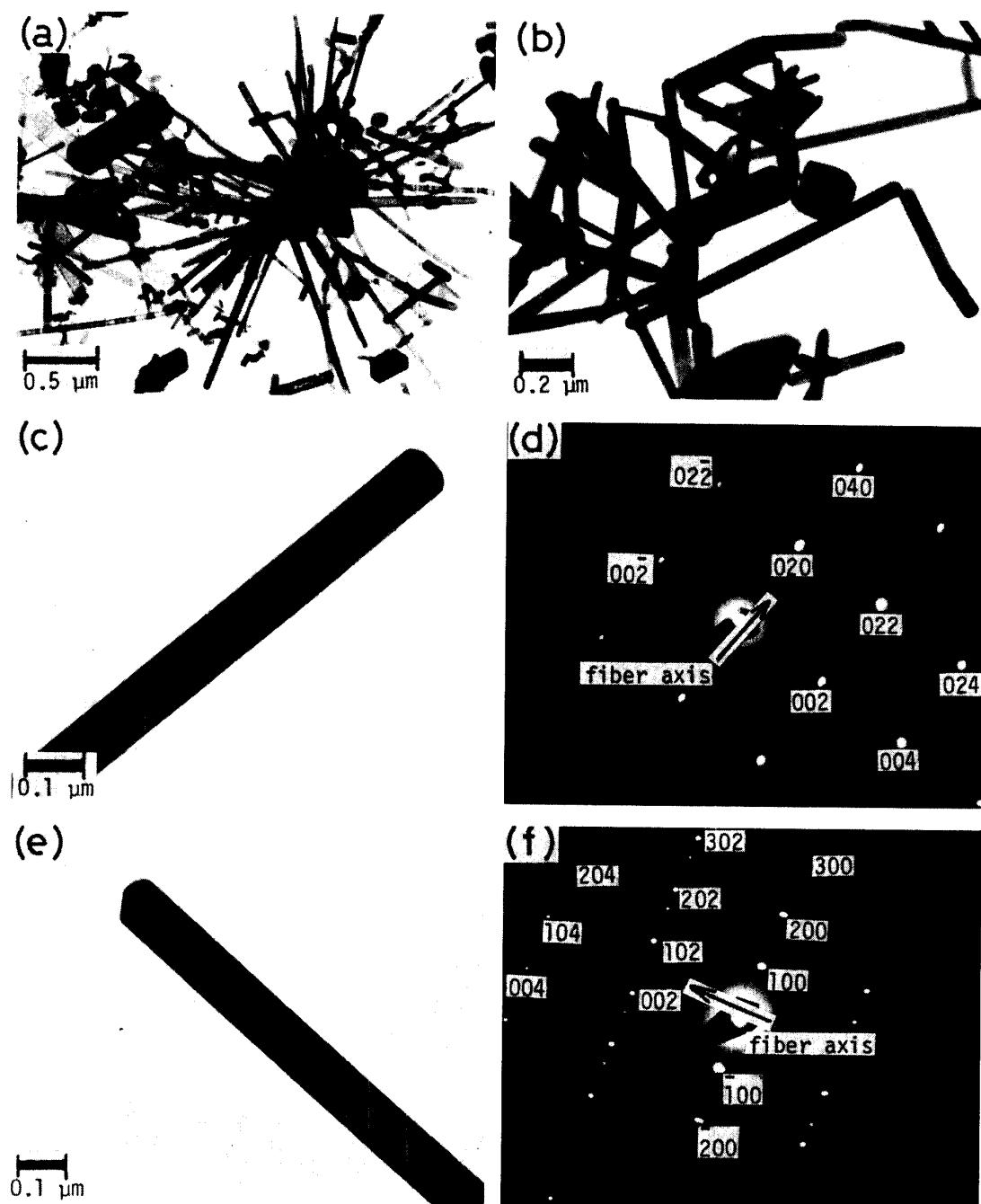


Fig. 6. Monoclinic ZrO_2 needle crystals from the $\text{ZrCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ system at 1300°C. Growth direction: (c) $\langle 010 \rangle$, (e) perpendicular to the (104) plane.

3.2 ZrCl₄-H₂O 系からのウイスカーレス

基板温度 1250°~1300°C でウイスカーレスを調べたが O₂ 系とは異なり、基板上には何も生成せず図 1 のガス排出部付近(100°~400°C)に白色綿状物質が析出した。この物質は図 6 のように微粉末と微小な針状結晶から成っていた。針状結晶の大きさは幅 0.05~0.5 μm, 長さ 0.5~3 μm のものがほとんどであり、O₂ 系とは形態が大きく異なる。針状結晶の中にはアスペクト比が 20 以上のものも相当あるので、これをウイスカーレスと呼んでもよいかもしれない。またこの系でも図 6(a) のように針状結晶が放射状に成長した状態のものもあった。電子回折の結果、この結晶は O₂ 系と同様単斜晶であり、その成長方向は <010> 方向、および (104) 面、(113) 面、(211) 面に垂直な方向であった。なお生成物の粉末法 X 線回折測定では、単斜晶のほかに正方晶ピークも現れたが、電子回折では正方晶の針状結晶は見いだせなかった。

つぎに、針状結晶(ウイスカーレス)の生成に及ぼす ZrCl₄, H₂O 濃度の影響について 1300°C で調べた結果を図 7 に示す。この図でも図 5 と同様、混合ガス総流量は一定ではないので厳密な議論はできないが、針状結晶の最適生成条件は、ZrCl₄, H₂O 濃度がそれぞれ 2~5%, 3~4% であり、混合ガスの総流量が 30~60 cm³/min であった。O₂ 系に比べて H₂O 分圧が高いときに、針状結晶の生成が認められた。

図 5, 7において、ウイスカーレスおよび針状結晶の生成に対して ZrCl₄, O₂, H₂O の濃度が化学量論線よりずれているのは、ZrCl₄ と O₂(H₂O) を互いに逆方向から供

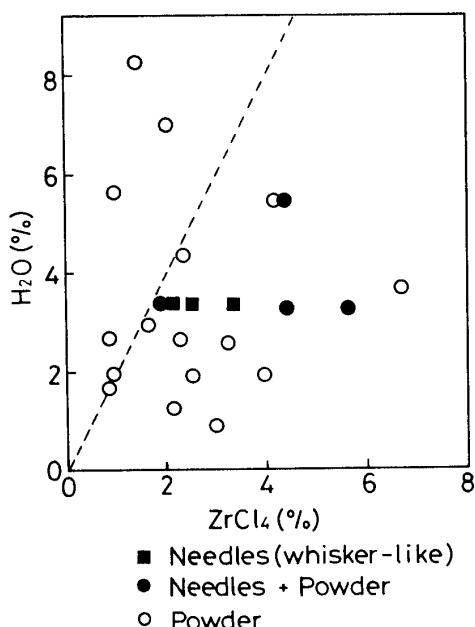


Fig. 7. Concentration dependence of monoclinic ZrO₂ needle crystals growth from the ZrCl₄-H₂O system at 1300°C. Broken line shows the stoichiometry of the reaction.

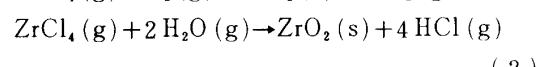
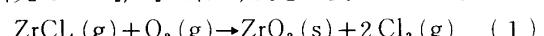
給したために原料ガスの混合状態が不均一になっていたためかもしれない。

3.3 ZrO₂ ウイスカーレスの成長機構

図 3, 6 のように両反応系で生成したウイスカーレス、あるいは針状結晶の先端には VLS 成長特有の液滴状粒子は存在しておらず、これらの結晶は VS 機構により成長しているものと推察される。

一般に、CVD 法による結晶成長においては、反応系の平衡定数 ($\log K_p$) の大小によって、微粉末が生成するかあるいは基板上へ薄膜、纖維状物質(ウイスカーレス)が生成するかが推定できる⁸⁾。つまり $\log K_p > 3$ の場合には気相中の均一核生成がおこりやすくなり、微粒子が生成しやすい。一方、 $\log K_p \leq 3$ であれば気相から基板や器壁などに核生成(不均一核生成)が起こりやすくなり、薄膜や纖維状物質の生成に至る。

本研究での O₂, H₂O 系で、反応は次のように示される。



熱力学データ⁹⁾によれば(1), (2)式の $\log K_p$ はウイスカーレス、針状結晶が生成した 1300°C でそれぞれ、O₂ 系が 3.8, H₂O 系が 6.9 である。したがって、O₂ 系の方が $\log K_p$ の値が 3 に近く、不均一核生成が起こる確率が H₂O 系に比べて高い。そのため、基板上での不均一核生成が起こりやすく、そこに気相中の ZrO₂ が選択的に析出して太くて長いウイスカーレスが生成したものと考えられる。一方、 $\log K_p$ が大きい H₂O 系では気相中の均一核生成が起こりやすくなり、それが気相中に浮遊したまま特定方向に成長して短い針状結晶となり、ガス排出部で微粒子とともに回収されたものと考えられる。H₂O 系での混合ガスの線速度は約 6~12 cm/min(反応管断面積 5 cm²) であり、1300°C の反応部からガス排出部まで約 1~2.5 分の滞留時間となる。したがって、ZrO₂ の気相中の滞留時間が短いために、短い針状結晶が生成しやすくなり、長いウイスカーレスの生成が困難となっているものと考えられる。

生成温度 1300°C での ZrO₂ の安定相は正方晶である。したがって得られた単斜晶 ZrO₂ ウイスカーレス、針状結晶は、冷却時に正方晶が転移したものと考えられるが、O₂ 系、H₂O 系いずれの場合にも、転移に伴うクラック等の発生はここで電子顕微鏡観察では認められなかつた。

4. 結 言

ZrCl₄ を O₂ または H₂O と 1100°~1300°C で反応させて ZrO₂ ウイスカーレスの合成を試み、以下のような結果を得た。

(1) ZrCl₄-O₂ 系では 1300°C で単斜晶 ZrO₂ ウイス

カ、微粉末、角柱状結晶および薄片状物質が基板上に生成した。ウイスカの最適生成条件は、 $ZrCl_4$ 濃度1~3%， O_2 濃度0.25~0.35%，混合ガス流量40~60cm³/minであった。ウイスカのサイズは幅0.1~2μm、長さ10~100μmでありその成長方向は<010>方向や(104)面に垂直な方向であった。

(2) $ZrCl_4$ -H₂O系では1300°Cで、幅0.05~0.5μm、長さ0.5~3μmの微小な針状の单斜晶 ZrO_2 と粒状物質がガス排出部に綿状に生成した。針状結晶(ウイスカ状)の最適生成条件は、 $ZrCl_4$ 濃度2~5%，H₂O濃度3~4%であり、混合ガス流量30~60cm³/minであった。針状結晶の成長方向は<010>方向、(104)面、(113)面、(211)面に垂直な方向であった。

(3) 反応の平衡定数の値を反映して、O₂系では不均一核生成がおこり、高アスペクト比ウイスカが基板上に生成し、一方H₂O系では均一核生成により微小な針状の ZrO_2 結晶が排ガス部に析出した。ウイスカあ

るいは針状結晶はVS機構により生成していると推察した。

文 献

- 1) 阿部 弘、川合 実、菅野隆志、鈴木恵一朗著(山口 喬、柳田博明編), セラミックスサイエンスシリーズ5, “エンジニアリングセラミックス”, 技報堂出版(1984) p. 40-41.
- 2) K. S. Mazdiyasni, C. T. Lynch and J. S. Smith, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 286-87 (1966).
- 3) Y. Suyama, T. Mizobe and A. Kato, *Ceramurgia Intern.*, **3**, 141-46 (1977).
- 4) 山田興一, 化学工業, **33**, 23-28 (1982).
- 5) 月館隆明, 津久間孝次, セラミックス, **17**, 816-22 (1982).
- 6) T. Mitsuhashi, M. Ichihara and U. Tatsuke, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 97-101 (1974).
- 7) R. C. Garvie, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1234-43 (1965).
- 8) 窯業協会編集委員会講座小委員会編, “セラミックスの製造プロセス—粉末調製と成形—”, 窯業協会(1984) p. 81-82.
- 9) I. Barin and O. Knacke, “Thermochemical Properties of Inorganic Substances”, Springer-Verlag (1973).