磁場を利用した一方向アルミナ貫通孔多孔体の作製

宮川直通・篠原伸広

旭硝子(株)中央研究所, 221-8735 横浜市神奈川区羽沢町 1150

Fabrication of Porous Alumina Ceramics with Uni-Directionally-Arranged Continuous Pores Using a Magnetic Field

Naomichi MIYAGAWA and Nobuhiro SHINOHARA

Research Center, Asahi Glass Co., Ltd., 1150, Hazawa-cho, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221-8735

In order to fabricate porous ceramics with uni-directionally-arranged continuous pores, alumina compacts containing nickel wires as a pore forming agent were prepared by casting the alumina slurry on the plaster mold, on which nickel wires were settled and uni-directionally arranged with applying a magnetic field. Acid-leaching the nickel wires and subsequent sintering the samples resulted in the formation of continuous and straight pores in dense alumina matrix. Size of continuous pores could be varied with using nickel wires with different size. Interval between pores could be controlled by coating the nickel wires with alumina prior to the arrangement in the magnetic field. Electrophoresis technique was useful to form a coated layer with controlled thickness.

[Received November 17, 1998; Accepted April 22, 1999]

Key-words : Porous ceramics, Alumina, Magnetic field, Uni-directionally-arranged continuous pore

1. 緒 言

セラミックス多孔体は、化学的安定性、高温での安定性という観点から、水質浄化フィルター、燃焼灰除去フィルターなどをはじめとして、有機、金属材料では使用することができない過酷な条件でのフィルター材料として幅広く使用されている。その作製方法は、多孔体の持つ細孔径、その形状により異なるが、いずれの多孔体もセラミックスマトリックス内部に3次元に不規則に細孔が分布した構造となっている。このような多孔体は、分離物の大きさと同程度の細孔径と分離後の気体が通気するための比較的高い気孔率を有する。しかし、この無秩序に配置された気孔を有する従来の多孔体は、内部の細孔自身あるいは内在する大きな気孔が破壊源¹⁾となるため高い強度を望むことは困難である。また、このような多孔体をフィルターとして使用すると、濾過物質が多孔体表面だけでなく微細なものはその内部にまで混入する。その濾過物は、濾過方向と逆方向の圧縮空気などにより除去、再生される(パルス逆洗方式)が、内部にまで進入した濾過物を完全に除去することは難しい。以上のような観点から高い強度と高い分離機能を持ち、かつ効率的に再生可能なフィルターが望まれる。そのフィルターとして図1に示すような緻密質マトリックス内に等間隔に同一の貫通孔が配向した多孔体が提案できる。このような多孔体は、全気孔が同一気孔径かつ開気孔であるためすべて濾過機能に寄与し、従来の同気孔率の多孔体と比較し、高い濾過性能が期待できる。また、この多孔体の持つ貫通孔の形状が円柱状であり、貫通孔以外のマトリックス領域は緻密な組織となっているため、気孔形状、マトリックスの組織を考えると、同気孔率の

3次元に細孔を持つ従来の多孔体と比較し高強度と高分離機能の両立の可能性²⁾がある。更に、物理濾過フィルターとして用いた場合、細孔が開気孔かつ直線上に配置しているため、圧縮空気による再生も効果的に働くことが期待できる。しかし、このような形態を持つ多孔体は金属アルミニウムの陽極酸化膜³⁾や気体分離膜⁴⁾のような熱に対し弱いもの、薄いもの^{9),10)}がほとんどであり、セラミックスの焼結体としての報告例¹²⁾はほとんどない。

このような観点から著者らは鉄、ニッケル粉末が磁場中において磁化、配向することに着目し、その金属粉末が磁化配向した状態にマトリックス原料を鋳込み成形し、熱処理後金属成分を酸処理除去することにより緻密質マトリックス内に一方に配向した多孔体作製の可能性を見いだした⁵⁾。本報では貫通孔形成材料に同種の金属繊維を用い、磁場中で配向させ、熱処理後、金属成分を除去する方法によって均一な細孔径の貫通孔を形成すると同時に、その貫通孔同士を高度に間隔制御するため、繊維に電気泳動法⁶⁾を用いて一定の厚さのマトリックス粉末を被着し、焼結後、マトリックス内に形成される貫通孔を等間隔に制御した一方向貫通孔多孔体の作製プロセスについて報告する。

2. 実験方法

2.1 金属繊維の被覆方法

金属繊維のマトリックス被覆試験には直径100 μm のニッケル、鉄繊維を用いた。これらの金属繊維を磁場中において等間隔に配置制御するため、マトリックス原料であるアルミナ粉末を電気泳動法により被着した。金属繊維の被覆に用いたアルミナスラリーの濃度は10 mass%とし、硝酸を添加しpHを4に調整した。そのスラリーに直流電源の負極側に接続した金属繊維と正極となる鉄棒を挿入し、印加電圧を5Vと30Vの2条件で被着試験を行った。各々の条件において浸漬時間に対し、形成される被覆層の厚さ、組織の変化を観察するため5s~1minと被着時間を変えた。その被覆した繊維について表面、断面の微細構造、被覆層の厚さを測定するため、走査型電子顕微鏡(SEM)観察を行った。

Fig. 1. Schematic illustration of the porous ceramics with uni-directionally-arranged continuous pores in the dense matrix.

2.2 多孔体の作製方法

図2に多孔体作製のフローチャートを示す。貫通孔形成のための金属繊維は、上記方法のうち印加電圧5Vの条件でアルミナ粉末の被着をした直径が50, 100 μm の2種類の繊維を用いた。この2種類の繊維には、100 μm の繊維上には100 μm 、50 μm の繊維には50 μm のアルミナ被覆層が形成されていた。この被覆した繊維を、5 mmほどの長さに切断し、図3に示すように内部にネオジウム磁石を埋め込んだセッコウ板上で磁場方向に配向させた。配向させた後、濃度が30 mass%のアルミナスラリーをセッコウ板の上に流し込み、乾燥後成形体を得た。その成形体は酸処理時の保形性と繊維とアルミナマトリックスの反応を抑制するため、800°C、アルゴン中で2 h 仮焼を行った。

Fig. 2. Experimental procedure.

Fig. 3. Schematic illustration of slip casting technique in the magnetic field.

行った。仮焼後、100°Cの塩酸中にその仮焼体を浸漬し、金属成分の除去を行った。その後水洗浄し、乾燥後、大気中1600°Cで2 h 保持し、焼結を行った。得られた成形体は内部の繊維の配置、仮焼後の成形体の外観を観察するため、光学顕微鏡を用いた。また、得られた焼結体の微細構造は、SEMによる観察を行った。

3. 結果及び考察

電気泳動法によりアルミナ粉末の被覆を行ったニッケル繊維を観察したところ、印加する電圧の条件によってニッケル表面に形成される被覆層に差が認められた。図4(a), (b)はニッケル繊維を印加電圧が5 V, 30 Vで浸漬時間を30 sと一定としてアルミナ粉末を被着した場合の繊維の外観を、図5は印加電圧5 Vで被覆した繊維の被覆層断面のSEM写真である。5 Vで被着した場合は、繊維全体にわたって均一な厚みでアルミナ被覆層が形成されている様子が観察された。その被覆層の厚みは50 μm 程度であり、滑らかな表面を持つ緻密な層が形成されている。また、その被覆層の断面を観察したところ図5に示されるように被覆層は内部に大きな空孔は見られずかなり緻密な組織となっていることが確認された。それに対し、30 Vで被覆した繊維は、被覆層の厚みが不均一でかつ表面の凹凸が激しく、その被覆層の各所においてクラックや空孔が存在する様子が認められた。

このように状態の異なる被覆層が形成された原因として、印加する電圧により粉体-繊維間に発生する電気的な引力の差が考えられる。粉体は水中ではイオンの吸着によって帯電する。本実験で使用している懸濁液は同一であるため、アルミナ粉体

Fig. 4. SEM photographs of Ni wire coated with alumina under two conditions ((a) 5 V, 30 s; (b) 30 V, 30 s).

Fig. 5. Cross section of the alumina layer on the surface of Ni wire under 5 V, 30 s condition.

表面の電荷の強さは同じと考えて良い。その場合、印加する電圧が大きいほど粉体-繊維間に働く電気的な引力も大きくなるため、急速に付着が進行することが予想される。すなわち印加電圧が5 Vの場合、緩やかに付着が進行するため、繊維全体にアルミナ粉末が均質に着肉され形成された被覆層が均質かつ緻密な組織となったものと考えられる。一方、30 Vで着肉した場合はニッケル繊維にアルミナ粉末が急速に付着したために不均一な膜となり、部分的に空孔やクラックが発生したものと推察される。また、本実験ではpHを4に調整し、アルミナ粉末がプラスに帯電する条件⁷⁾で、繊維を負極側に接続し、被着を行った。この場合、負極には粉末も引き寄せられると同時に、スラリー中の水素イオンも同時に引き寄せられ、水の電気分解と同様に電子を負極より与えられて水素ガスが発生することが考えられる。したがって、高い電圧で被着を行った際、電極より多くの水素ガスが発生した結果、そのガスが被覆層内に数多く空孔を残したとも考えられる。

図6に被覆層の各条件での浸漬時間に対する厚さの変化を示す。図に示されるようにいずれの条件においても浸漬時間が増加するに従い、形成される被覆層が厚くなる傾向が確認された。これは、浸漬時間が長くなるに従い、電気的な引力により接着される粉末量が増えたためと考えられる。また、被覆層の厚さは印加電圧の高い条件の方が短時間で層が厚くなる傾向が見られた。これは印加電圧が高いほど電極間の電場が強くな

Fig. 6. Relationship between time and thickness of alumina layer under two conditions (● 5 V, □ 30 V).

り、その結果、帯電した粉末に、より強い電気的引力が働き、急速に金属繊維に粉末が堆積したためと考えられる。この結果より、繊維上のマトリックス粉末の被覆層の厚さは、繊維のスラリー中への浸漬時間を変えることによって制御可能であることが示された。

本研究での多孔体作製プロセスは、マトリックス粉末を被覆した金属繊維を磁場中で配向させ、その空隙にあらかじめ用意したスラリーを充填して成形体を作製し、仮焼後、金属成分を酸処理除去、焼結し、多孔体を得る。この多孔体のマトリックスを緻密な組織とするためには、金属繊維上のマトリックス粉末の被覆で形成された成形体部分、鋳込み成形で形成される成形体部分、いずれも緻密で空孔や亀裂を含まない組織とする必要がある。図4(b)のように高い印加電圧で被覆した金属繊維上の被覆層には、表面、内部ともに多くの気孔や亀裂が存在した。多孔体作製にこの被覆繊維を用いると、鋳込み成形用のスラリーが、被覆層内部の空孔や表面のクラックの細部にまで充填されず、焼結後の多孔体に空孔、クラックとして残存してしまう。それに対し、低い印加電圧で被覆された金属繊維上の被覆層は緻密で空孔などの含まない組織となっているために、この繊維を用いて多孔体を作製すると、空孔やクラックのない多孔体となる。したがって、本研究での多孔体作製には低電圧条件で被覆した繊維を用いて検討を行った。また、一方向貫通孔多孔体の気孔率は、貫通孔形成材料である金属繊維同士の間隔により決定される。この金属繊維同士の間隔は、金属繊維上の被覆層の厚みで制御される。そのため、金属繊維上の被覆層の厚さの制御が気孔率制御のうえで重要な要素となる。本研究で採用した電気泳動法を用いた金属繊維被覆方法は、金属繊維のスラリー中への浸漬時間を変えることによって被覆層の厚さが制御可能と判明した。したがって、この繊維被覆方法で一方向貫通孔多孔体内の貫通孔同士の間隔が制御でき、最終的に気孔率を制御可能であることが示された。

図7は、100 μmのアルミナ被覆層を付着させた直径100 μmのニッケル繊維を使用し、磁場中においてその繊維を配向させ、スラリーを充填して作製した成形体の光学顕微鏡写真を示す。この図よりニッケル繊維が成形体中に互いに接触することなく、一方向に配向している様子が観察される。また被覆繊維間の空隙はすべて粉末が充填されており、これは、鋳込み成形時に使用したスラリーの濃度を低く調整したため、繊維間の細部にまでアルミナ粉末が充填された結果と考えられる。この得られた成形体をアルゴン中で仮焼後、塩酸により酸処理を行った。この仮焼段階で用いる繊維の材質により異なる現象が生じた。まず、鉄繊維を用いた場合、図8に示されるように、

Fig. 7. Photograph of the green body including arranged Ni wires.

Fig. 8. Photograph of the compact including Fe wire after calcined at 800°C in Air atmosphere.

アルゴン雰囲気にもかかわらずアルミナマトリックスと鉄繊維との界面が反応した結果変色しており、その変色領域は塩酸による酸処理では、容易に除去することはできなかった。それに対し、ニッケル繊維を用いた場合、仮焼後の界面は変色せず、ニッケル繊維は金属の状態のまま仮焼体内に存在した。そのニッケル繊維は塩酸で処理することによって、完全に除去することが可能であった。これは $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ の相図⁸⁾から、鉄の場合、界面において金属成分とアルミナマトリックスが界面で反応し、化学的に安定なスピネル (FeAl_2O_4) を生成したため変色した領域を除去できなかったものと思われる。それに対し

ニッケル繊維の場合、アルゴン雰囲気中では、その反応が抑制され¹¹⁾金属の状態で存在したため、完全に除去されたと考えられる。

図 9 (a), (b), 図 10 (a), (b) に貫通孔形成材料に $100\ \mu\text{m}$ と $50\ \mu\text{m}$ の 2 種類の直径のニッケル繊維を気孔形成材として用い、作製した多孔体の SEM 写真を示す。図に示されるように、磁場により配向したニッケル繊維により形成された円筒状の一方向貫通孔がほぼ等間隔かつ高密度で配置されている様子が観察される。試料内に形成された貫通孔の直径は $100\ \mu\text{m}$ の繊維を使用した場合およそ $80\ \mu\text{m}$ であり、 $50\ \mu\text{m}$ の繊維を用いた場合は $35\sim 40\ \mu\text{m}$ であった。また、写真からは貫通孔間のアルミナマトリックス中にクラックなどの欠陥は観察されず、被覆層から生成されたマトリックス部と、鋳込み成形によるマトリックス部の微細組織の差も明確には認められなかった。これは繊維表面の被覆層の観察からも分かるように、ニッケル繊維上に電気泳動法によって形成された被覆層が低い電圧条件で形成されたため、被覆層内部に空孔やクラックがなく、かつ鋳込み成形によるマトリックス部と同等の成形密度や組織を有していたためと考えられる。形成された貫通孔は繊維の直径に比べ若干小さい値を示しているが、これは焼結体の緻密化に伴う収縮によるものと思われる。おのおのの多孔体の貫通孔の間隔は、被覆層の厚みに対応して $100\ \mu\text{m}$ の繊維を用いた多孔体は $150\sim 200\ \mu\text{m}$ 程度の間隔で、 $50\ \mu\text{m}$ の繊維を用いたものは $80\sim 100\ \mu\text{m}$ 程度の間隔で配置されている。これは $100\ \mu\text{m}$ の繊維を用いて作製した多孔体の場合、貫通孔形成材料のニッケル金属繊維が、繊維表面に形成された $100\ \mu\text{m}$ 被覆層に

Fig. 9. SEM photographs of the sample using the wire with the diameter of $100\ \mu\text{m}$. (a) Low magnification, (b) High magnification.

Fig. 10. SEM photographs of the sample using the wire with the diameter of $50\ \mu\text{m}$. (a) Low magnification, (b) high magnification.

よって、成形、固化後150~200 μm 程度に制御され、その間隔を焼結後も保って配置されたためと考えられる。この結果から、気孔形成材料となるニッケル繊維の直径を変えることにより細孔径が制御でき、ニッケル繊維上に形成する被覆層の厚さにより貫通孔の間隔 (= 気孔率) が制御可能であることが裏付けられた。今回作製された多孔体が図11に示すように貫通孔が規則的に配置されたと考えた場合、気孔率 (P) は貫通孔の直径 ($2r$) とその被覆層の厚み (t) から以下の式に基づき算出することができる。

$$P = [(\pi r^2 / 2) / (r + t)^2 \cdot \tan(\pi/3)] \times 100 \quad (1)$$

この式をもとに算出した気孔率の値を表1に示す。この表から今回作製した多孔体の気孔率は80 μm の貫通孔の多孔体の場合、22%、40 μm の貫通孔の多孔体の場合、14.8%となることが分かる。従来のフィルター材料に使用される多孔体の気孔率は30~40%であり、それと比較すると今回得られた試料は若干低い値となっている。したがって、実際にフィルターとして

Fig. 11. Schematic illustration for calculation of the intervals between Ni wires.

Table 1. Calculated Porosities from Diameters and Intervals of Pores

Pore diameter (μm)	Interval (μm)	Porosity (%)
40	100	14.8
	80	20.2
	60	29
	40	45.3
80	160	20.2
	150	22
	120	29
	80	45.3

用いる場合には更に被覆層の厚みを薄くして作製することが必要と確認された。

4. 結 言

磁場を用いて成形体内に金属繊維を配向し、仮焼後、酸処理除去し、焼結を行うことにより一方向貫通孔多孔体が作製可能となった。この作製方法では特にマトリックスを限定することなく多孔体が作製可能である。また、得られる多孔体の気孔率は金属繊維に被覆するマトリックス粉末層の厚さにより制御でき、気孔径は用いる繊維の直径によって制御可能であることが分かった。現在市販されているニッケル繊維は直径25 μm が最小であるため、本方法では得られる多孔体の細孔径は20 μm が最小となる。たとえば、用途として考えられるディーゼルエンジン用のセラミックスフィルターの細孔径は平均でおよそ20 μm に制御されている。したがって、この作製プロセスから現在の物理汚過用のフィルターと同程度の細孔サイズの一方向多孔体は作製可能であることが分かる。現段階では得られる試料は大きさが5×5(mm)程度であるが、多孔体作製段階の鋳込成形での条件を適正化することによって更に大きな試料の作製が可能と考えている。

謝 辞 本研究は通商産業省工業技術院産業科学技術研究開発制度「シナジーセラミックスの研究開発」の一環としてファイナセラミックス技術組合が新エネルギー・産業技術総合開発機構により委託を受け、シナジーセラミックス研究体に属する著者らによって行われたものである。

文 献

- 1) E. Ryshkewitch, *J. Am. Ceram. Soc.*, **36**, 65-68 (1953).
- 2) S. D. Brown, R. B. Biddulph and P. D. Wilcox, *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 320-22 (1964).
- 3) Jpn. Kokoku Hei 6-37290.
- 4) S. Kondoh, K. Kikuta and S. Hirano, Proceedings of Annual Meeting of The Ceramic Society of Japan (1997) p. 396 [in Japanese].
- 5) Jpn. Tokugan Hei 8-290625.
- 6) H. Nishimori, M. Tatsumisago and T. Minami, *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**, 78-80 (1995).
- 7) A. Kitahara, K. Hurusawa, M. Ozaki and H. Ooshima, "Zeta Den-i," Saientesuto-sha (1997) p. 96 [in Japanese].
- 8) "Phase Diagrams for Ceramists," Ed. by E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie, Am Ceram. Soc. Inc., INC (1964) p. 43.
- 9) Jpn. Kokai Hei 6-56555.
- 10) Jpn. Kokai Hei 6-56556.
- 11) R. E. Krzizhanovskii and Z. Y. Schuterun, "Sankabutsu no Netsubutsuriteki Seishitsu," Nissotsuushin-sha (1975) p. 41 [in Japanese].
- 12) T. Ohta, M. Takahashi, T. Hibi, M. Ozawa; S. Suzuki and Y. Hikichi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 3409-11 (1995).
- 13) J. Rodel and A. M. Glaser, *J. Ceram. Soc. Japan*, **99**, 251-65 (1991).