微細気孔性アルミナ多孔体の製造法

関 八千穂・小瀬 三郎・児玉 皓雄・門田 正胤

小倉 透・谷本 一美・松原 一郎

(大阪工業技術試験所, 563 池田市緑丘 1-8-31)

Fabrication Method of Porous Alumina Compacts Containing Submicron Pores

Yachiho SEKI, Saburo KOSE, Teruo KODAMA, Masatane KADOTA, Toru OGURA,

Kazumi TANIMOTO and Ichiro MATSUBARA

(Government Industrial Research Institute, Osaka, 1-8-31, Midorigaoka, Ikeda-shi 563)

The purpose of the present investigation was to establish the production technique of porous compacts of ceramics containing fine pores. Alumina powders of various particle sizes blended with solvent were pressed under 300 kg/cm² and then fired at 1000°-1375°C, and the characteristics of the obtained compacts were measured. Combination of ultrafine alumina having primary particle diameter of 20 nm with liquid paraffin (viscosity at 40°C was 14 cSt, quantity was 3.5 times of the true volume of alumina) gave highly porous compacts containing fine pores. However the ultrafine alumina powder had to be pretreated by water to prevent cracking in firing. Porosity and specific surface area were 78% and 53 m²/g, respectively, for the compact fired at 1000°C, and 66% and 6 m²/g for that at 1350°C. Pore diameter in the compacts fired at 1000° and 1350°C were less than 12 μm and distributed having peaks at 0.03 and 0.26 μm, respectively.

[Received February 1, 1988 ; Accepted April 26, 1988]

Key-words : Forming of ultrafine powder, Porous compacts, Pore size distribution, Specific surface area

1. 緒 言

超微粒子製造法¹⁾の進歩に伴い、アルミナ、シリカ、チタニア、マグネシアなどのセラミックス超微粉体が入手できるようになった。これら超微粉体の利用技術はまだ未熟であり、特に加工して軽焼結体の形で利用する方法は、ほとんど手つかずの状態である²⁾。軽焼結体、特に多孔性軽焼結体は膨大な内部表面積を保有する新しい材料であり、触媒、電池電極、検知器、フィルター、気体貯蔵等への利用の可能性を秘めている³⁾。このため、超微粉体の成形法の確立は急務と言える。

従来の多孔体製造技術は、焼成工程で消失する有機系添加物又は基材が、連続相であるか否かにより、二つのタイプに大別できる。第1のタイプはスコットフォームを基材とし、これにセラミックス粉体をコーティングしてから焼成する方法⁴⁾、あるいはウレタンプレポリマーとセラミックスの混合物に、多量の水を添加したときの発泡反応を利用して多孔化する手法⁵⁾であり、第2のタイプはセラミックス粉体に有機系粉体を添加し、焼成する方法である。ただし、これらの方法は、セラミックス成形体を多孔化する方法ではあっても、微細気孔を導入する方法として適しているとは言えない。

本報では、微細気孔性セラミックス多孔体の製造を目的とする媒液蒸発法を提案する。微細気孔を導入するためには、本方法で原料は微粉体又は超微粉体とし、添加

物は液体とした。実験の結果、超微粉アルミナに対して、多量の成形用媒液が添加でき、焼成後、焼結体内に多量の気孔が形成され、また、気孔径が微細であることも明らかになったので報告する。

2. 実験方法

2.1 アルミナ

アルミナとしては、微粉体(平均粒径及びBET法による比表面積は、それぞれ2.5 μm, 0.4 μm及び3 m²/g, 6~7 m²/g: 昭和軽金属製)及び超微粉体を用いた。超微粉体は気相分解法により製造したアルミナ超微粉体(西独デグサ製)であり、その1次粒子の平均径は約20 nm, BET法による比表面積は100±15 m²/g, アルミナ含有率は99.6%以上である。

2.2 前処理

入手したままのアルミナ超微粉体は、かさ高く取り扱いに不便なため、いったん、水と混合し濃厚なスラリーとした後、乾燥し、乳鉢を用いて粉碎した。これにより、かさ密度は0.06 g/cm³から0.37 g/cm³に増大した。超微粉以外のアルミナは前処理をしなかった。

エタノール、ベンゼン、n-ヘキサンなどによる前処理によっても、かさ密度は増大した。しかしそれによって、本来の目的である亀裂のない成形体は得られなかった。

2.3 成形用媒液

成形用媒液としては水、メタン誘導体、ベンゼン誘導体、シクロパラフィン誘導体及びシリコン油の中から適宜選んだ。メタン誘導体としては、流動パラフィン、エタノール、ブタノール、オレイン酸、エチレングリコール及びグリセリンを、ベンゼン誘導体としてはキシレンを、シクロパラフィンとしてはシクロヘキサンを用いた。

流動パラフィンは、昭和シェル石油製オゾンナオイル（40°Cにおける粘度が14 cSt、食品添加物合格品）であり、シリコン油は、信越化学から恵与を受けたジメチルシリコン（KF-96）である。

2.4 成 形

所定量のアルミナと成形助剤とを混合したあと、一軸加圧式プレスを用いて、50～300 kg/cm²の圧力で1分間加圧して成形した。グリーン成形体の大きさは2×5×0.8～1.7 cmとした。

2.5 焼 成

グリーン成形体は、エレマ電気炉を用いて大気中で焼成した。昇温速度は、室温から300°Cまでを11°C/hとし、300°Cから焼成上限温度までを70°C/hとした。焼成の上限温度は1000～1375°Cとし、全焼成時間は48時間とした。

2.6 測 定

成形用媒液のうち流動パラフィンについて、熱天秤による加熱減量曲線をとった。熱天秤としては、リガク製TG 8110と同社製TASを組み合わせ使用した。試料の全重量が20 mgの場合の分解能は0.002 mgである。測定に当たり昇温速度を2°C/minとし、空気の組成に近い混合ガス（酸素20%、窒素80%）を付属の炉の中に毎分200 ml送り続けた。

2.5節のようにして焼成を終えた試料について、焼成収縮率、全気孔率、気孔径分布並びに比表面積を測定し、X線回折を行った。全気孔率は試料の外法寸法、重量、真比重を測定し算出した。気孔径分布と比表面積の測定にはカルロ・エルボのポロシメーター2000を用いた。水銀圧入圧力は0.1～1600気圧とし、圧力値から細孔径への換算において用いた水銀のパラメーターは、接触角140°、表面張力480 dyn/cmである⁶⁾。X線回折装置としては、リガク製RAD-2型X線回折計を用いた。X線はCuK α 線で、測定条件は管球電圧40 kV、管球電流20 mA、スキャン速度2°2 θ /min、カウントフルスケール2500及び10000 cps、チャート速度20 mm/minとした。

3. 結果と考察

3.1 成形用媒液の選択

グリーン体積、グリーン強度、焼成後の亀裂の有無などの面を考慮して、成形用媒液を探索した。表1にはアルミナ超微粉体10 gに対し、各種の媒液をアルミナ粒

子表面積1 m²当たり0.015～0.03 g添加して成形して、得られた試料の体積（ラミネーションが発生した場合を除く）を示した。添加量がこの範囲であっても、加圧に当たり系外に逃げる媒液の量には媒液の種類により差があり、グリーン成形体の体積は変動した。また、ラミネーションの発生する添加量の範囲も、媒液の種類により変化した。表に見られるように、グリーン成形体の体積は、シリコン油、シクロヘキサン、アルコール、流動パラフィンを用いて成形した場合において比較的大きかった。この結果は、原料粒子間あるいは原料粉体と媒液の相互作用⁷⁾の大小に関連があるものと考えられる。

グリーン強度が小さいと、得られたグリーン成形体の一部が欠け落ちた。欠け落ちる量の大小により媒液としての適否が判定できた。

グリーン成形体を1000°Cに焼成した時点で、シリコン油、グリセリン、エチレングリコール及び水を成形用媒液としてを添加した場合は、焼結体に亀裂が発生しやすかった。エタノール、キシレン及びシクロヘキサンの場合は、混合、成形工程において蒸発しやすく不便であり、オレイン酸の場合は、高気孔率の成形体を得られない。これに対し流動パラフィンとブタノールの場合

Table 1. Green volume of the compacts fabricated with various solvents without lamination (weight of alumina is 10g).

Solvent	Volume (ml)
Ethylene glycol	7
Oleic acid	5 ~ 8
Glycerin	7
Butanol	6 ~ 9
Xylene	6 ~ 9
Water	7
Silicone oil (KF-96)	6 ~ 10
Cyclo hexan	7 ~ 8
Ethanol	7 ~ 9
Liquid paraffin (14cSt/40°C)	7 ~ 12

Fig. 1. SEM photograph of alumina compact of ultra-fine powder fired at 1100°C.

は、混合などの工程における蒸発が少なく、表1にも見られるように添加量の幅が広く、焼成後の気孔率も高く、成形用媒液として適していた。特に流動パラフィン是最適と判断された。図1には、流動パラフィンを添加して成形し、1100°Cに焼成して得られた焼成体の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。

これらの結果をもとに、以下の実験では成形用媒液として流動パラフィンを使用した。

3.2 流動パラフィンの加熱減量曲線

原料アルミナ-流動パラフィン系成形体を焼成するに当たって、昇温速度の決定が必要となる。このため、熱天秤により流動パラフィンの加熱減量曲線を求めた。但し、流動パラフィンを直接、試料容器に取れば、加熱中に流動パラフィンが容器の壁をはい上がって逃げると考えられたので、原料アルミナとの混合物 (重量 20 mg) について加熱曲線を求め、図2に示した。この際、流動パラフィンの量は、全体の約12%になるようにした。この混合物はさらさらした粉末であった。

図から明らかなように、減量は100°C付近から始まり、300°Cで90%、400°Cで92%に達し、600°C以上で恒量となった。2.5節において300°Cまでを慎重に昇温するスケジュールを立てたのは、このような結果に基づいている。

Fig. 2. TG curve of liquid paraffin.

Fig. 3. Relation between the particle size of alumina and the amount of liquid paraffin.

3.3 原料粒子径と成形用媒液量との関係

図3には、粒子径の異なる原料アルミナに対し添加した流動パラフィンの添加量を示した。粒子径が大きい原料では、流動パラフィンの量は10 wt% (dry basis) 程度で少ないが、超微粉体の場合は68~93 wt% (体積比では2.6~3.6) に達した。しかし、これを原料粒子の表面積 1 m² 当たりの量に換算すると、超微粉体の場合の方がかえって少なかった。

3.4 原料粒子径と焼成体の気孔率との関係

種々の粒子径のアルミナに対し、3.3節の場合と同じように流動パラフィンを添加し、300 kg/cm²の圧力で成形、1375°Cに焼成した。その結果得られた、多孔体の全気孔率を図4に示した。図に明らかなように、粒子径が2.5~0.2 μm 付近までは、気孔率が低くかつ粒子径が小さくなるに従って、気孔率は更に低下した。これに対し粒子径が0.02 μmでは、気孔率は著しく高い。

粒子直径の逆数に対し焼結速度が依存することは既に知られており⁸⁾、図4において、粒子径が0.2 μm 以上については従来の考え方がそのまま当てはまる。しかし、粒子径が0.1 μm よりも著しく小さい場合には、前提条

Fig. 4. Correlation between the particle size of alumina and the total porosity of fired compacts.

Fig. 5. Pressure dependence of the total porosity of the fired compacts.

件が違うため適用することはできない。従来の理論は、粒子が密に充填していることを前提にして焼結を論じているからである。3.3節にも述べたように、本実験では、グリーン成形体における流動パラフィンの量が、体積比でアルミナの2.6～3.6倍に達するから、各粒子は密に接しているとは言えない。したがって、密に接していれば当然焼結する温度に加熱しても、焼結しない。

本研究の目的は、高気孔率の焼結体を得ることにあるから、以後の実験はすべて、成形用媒液を多く必要とする超微粉体を用いて行った。

3.5 気孔率の成形圧依存性

焼結体の気孔率の成形圧依存性を調べるため、アルミナ超微粉体10gと流動パラフィン8ml（流動パラフィンの量は体積比でアルミナの2.6倍）との混合物を、50～300 kg/cm²の圧力で成形し、1375°Cに焼成した。結果を図5に示した。図に見られるように、気孔率は圧力の増大と共にほぼ直線的に減少した。ただし、気孔率の低下率は小さく、圧力が100 kg/cm²増大するごとに約1.5%である。この結果は、成形圧を増大させるに従い、成形体外に逃げる流動パラフィンの量が僅かに増大することを意味する。

Fig. 6. Dependence of the firing shrinkage and the total porosity of the fired compacts on the firing temperature.

Fig. 7. Pore-size distribution of the alumina compact fired at 1000°C.

3.6 焼成収縮率の温度依存性

他の条件を一定に保ったうえで、焼成収縮率の温度依存性を測定した。実験に当たり、原料10gに対する成形用媒液の量を8mlに、圧力は300 kg/cm²に固定し、また焼成温度範囲は1000～1350°Cとした。結果を図6に示した。図に見られるように、収縮は980°C付近から始まる。収縮率を1200°Cまでの前半と1350°Cまでの後半とで比較すると、前半のほうが収縮率の温度依存性が大きい。

3.7 気孔率の焼成温度依存性

3.6節と同様にして得られた試料について気孔率を測定し、焼成温度の関数として図6に並記した。図に見られるように、気孔率は1000°Cにおいて約78%、1350°Cにおいてなお66%を示し、いずれにしても、高気孔率の焼結体が広い温度範囲において得られた。

3.8 気孔径分布

気孔径分布は図7～図11に示したように、焼成温度1000～1350°Cにおいて12 μm以下に分布した。焼成体内の気孔を、円筒状と仮定した場合の平均気孔径⁸⁾は、

Fig. 8. Pore-size distribution of the alumina compact fired at 1050°C.

Fig. 9. Pore-size distribution of the alumina compact fired at 1100°C.

1000°, 1200°, 1350°Cにおいて、それぞれ0.050, 0.26, 0.30 μm であった。1000°Cでは0.03 μm に鋭いピークを持つが、1050°Cにおいて0.03 μm と約0.1 μm の間に分裂し、1100°Cにおいては完全に0.03 μm と0.12 μm の二つのピークに分裂した。1200°Cでは小さい方の気孔径のピークが消え、大きい方の気孔径のピークが残った。また、残った気孔は焼成温度の上昇するに従ってわずかに成長した。

この結果は、従来の実験結果と異なる。一般には、焼成の過程で気孔径は大小二つのピークに分かれ、まず小さい方が気孔容積を減じ、ついで大きい方も、次第に気孔径を減じながら容積も減少する⁹⁾、とされているからである。これは、本実験に使用した原料が、超微粉体であること、気孔率が従来の実験に比較して著しく大きいことなどに起因すると考えられる。

3.9 気孔径の分布と結晶構造の変化

従来から、気孔の成長ないし消滅は、結晶構造の分解又は粒成長との関連において考察されてきた^{10), 11)}。本実験の場合、1000°C付近における結晶構造の変化との関

連を見いだすため、X線回折を行った。その結果を図12に示す。図に見られるように、1000°Cに焼成されたアルミナは γ 型であるが、1050°Cでは約30%に相当する α 型アルミナが生成し、1200°Cではほぼ完全に α 型アルミナに転移していた。これらの結果と3.8節の結果とを比較すると、結晶構造が γ 型から α 型に変わる温度は、気孔径分布において多数のピークが現われる温度と一致している。

3.10 比表面積⁹⁾及び気孔体積の温度依存性

比表面積は図13に示したように、1000°Cでは53 m^2/g を示したが、焼成温度の上昇するに従って急激に小さくなった。また、気孔体積もほぼ同様に減少した。

これらの結果は3.8節における、比較的小さい気孔の消滅に密接に関係していると考えられる。

4. 結 論

アルミナ超微粉体に対する加圧成形用媒液を創案し、また、得られた成形体の諸特性を測定し、次の結論に達した。

Fig. 10. Pore-size distribution of the alumina compact fired at 1200°C.

Fig. 11. Pore-size distribution of the alumina compact fired at 1350°C.

Fig. 12. Powder X-ray diffraction patterns of the compacts fired at 1000°, 1050°, 1100° and 1200°C.

○ : γ -alumina, ● : α -alumina

Fig. 13. Dependence of the specific surface area and the total pore volume on the firing temperature.

(1) アルミナ超微粉体の加圧成形において、成形用媒液として流動パラフィンを多量に(アルミナの真の体積の2.6~3.6倍)使用すれば、ラミネーションが少なく、保形性のよい成形体が得られる。

(2) グリーン成形体を焼成し、亀裂のない微細気孔性多孔体を得た。気孔径は $12\mu\text{m}$ 以下に分布し、その平均気孔径は 1000°C において $0.050\mu\text{m}$ であった。これは、グリーン成形体に多量に添加された、流動パラフィンに起因する。

(3) 1050°C において気孔径分布は、多数のピークに分かれ、並行して原料アルミナは γ 型から α 型へ転移した。 1200°C 以上では気孔径分布は単一のピークを示した。

(4) 焼成体の気孔率は、 1000°C において約78%、 1350°C において約66%で、また比表面積はそれぞれ53及び $6\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

(5) 焼成体の気孔率の成形圧依存性は小さく、 100 kg/cm^2 当たり約1.5%であった。

謝 辞 本研究をまとめるに当たり、大阪工業技術試験所有機機能材料部・林 和子博士からは、貴重な助言を頂いた。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) 加藤昭夫, 明石和夫, 化学総説 No. 4, “超微粒子—科学と応用”, 学会出版センター (1985) pp. 17-45.
- 2) 古井康郎, 杉本文雄, 特公昭 59-43433.
- 3) 和田伸彦, 工業材料, 31, 3-6 (1983).
- 4) 成宮恒彦, 坂田純二, 工業材料, 26, 57-61 (1978).
- 5) 福島繁義, 水野正晃, 古賀秀昭, 特開昭 56-145153.
- 6) H. L. Ritter and L. C. Drake, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 17, 782-86 (1945).
- 7) A. S. Michaels, “Ceramic Fabrication Processes (W. D. Kingery Editor)”, John Wiley & Sons, Inc., New York (1958) pp. 23-31.
- 8) W. D. Kingery, *ibid.*, pp. 131-43.
- 9) 近藤連一編著, “多孔材料”, 技報堂 (1986) pp. 8-43.
- 10) Z. Juhasz, *Tonind. Ztg. Keram. Rund.*, 86, 512-17 (1962).
- 11) W. D. Kingery and B. Francois, *J. Am. Ceram. Soc.*, 48, 546-47 (1965).