微細気孔性シリカ多孔体の製造法

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)

Production Method of Porous Silica 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 production technique of porous compacts of ceramics containing fine pores have been developed. The mixtures of silica ultrafine particles (pre-treated with solvents) and liquid paraffin were pressed under 300 kg/cm^2 and then fired at 800°C – 920°C , and the characteristics of the compacts obtained were measured. Mixtures of ultrafine silica which was pre-treated by colloidal solution of silica and liquid paraffin of large quantities gave porous compacts containing fine pores. Better results were obtained when 1-18 % colloidal silica was added in pre-treatment and the firing temperature was about 850°C . Apparent porosity was 60-80 % for the obtained compacts. The mean pore diameter was $0.04 \mu\text{m}$ for the compacts fired at 800°C , which remained virtually with increasing firing temperature, but decreased with increasing content of colloidal silica. Specific surface area was $130 \text{ m}^2/\text{g}$ for the compacts fired at 850°C , and decreased with an increase both in temperature and content of colloidal silica, respectively.

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

Key-words : Forming of ultrafine powder, Porous compact, Pore size distribution, Ultrafine silica

1. 緒 言

著者らは前報¹⁾において、アルミナ超微粉体に対し多孔化に関する媒液蒸発法を適用し、微細気孔性多孔体を製造し、その結果を報告した。この方法は単純に言えば、セラミックス超微粉体と多量の媒液（流動パラフィン）とを混合し、湿式加圧成形し焼成して、媒液を蒸発させることにより、焼成体内に無数のサブミクロン気孔を形成させる技術である。この多孔化技術を、アルミナ以外のセラミックスに対し拡張するに当たって考慮すべきことは、セラミックス超微粉体の、媒液中への分散、凝集などの挙動である。セラミックス超微粉体は、その種類、製造法の相違、あるいは粒子生成過程の相違によって独自の挙動をとると考えられるからである。

媒液蒸発法における重要なポイントの一つは、原料粉体に対する前処理剤の選定であり、もう一つは成形用媒液の選定である。前処理剤と成形用媒液をそれぞれ複数選定できれば、それらの組み合わせは多数に達する。ある特定の組み合わせが、与えられたセラミックスに対し適当であれば、多孔化が実現できるであろう。本実験では、超微粉シリカの成形において、成形用媒液は前報のままとし、前処理剤の種類を変えた。その結果、コロイド溶液状シリカを前処理剤に、流動パラフィンを成形用媒液に選定した場合、気孔率 78 % に達する微細気孔性シリカ多孔体の製造が可能になったので報告する。

2. 実験方法

2.1 原料

2.1.1 シリカ超微粉体²⁾

シリカ超微粉体としては、気相分解法により製造したシリカ（西独，デグサ アエロジル-200）を用いた。その 1 次粒子の平均径は 12 nm，BET 法による比表面積は $200 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ ，シリカ含有率は 99.8 wt % 以上とされている。

2.1.2 原料の前処理

原料超微粉体と下記の媒液とを混合し、乾燥してから粉碎した。この工程を前処理と呼ぶ。前処理用の媒液として、水、コロイド溶液状シリカ、エタノール、n-ヘキサン及びベンゼンを選んだ。

コロイド溶液状シリカは、日産化学スノーテックス“30”及び“O”[シリカ含有量は、それぞれ 30.5，20.5 wt %，アルカリ (Na_2O) 含有率の上限はそれぞれ 0.6 及び 0.04 wt %，粒子径 10~20 nm]を用いた。スノーテックスの含有率は、原料超微粉体に対し、約 1 wt % から 65 wt %（ドライベース）まで変化させた。

エタノールなどの試薬は、特級又は 1 級品をそのまま用いた。

2.2 成形用媒液

前報では¹⁾、アルミナ超微粉体に対し流動パラフィン

(昭和シェル石油オンジナオイル, 40°Cにおける粘度は14 sSt)を成形用媒液として用いて好結果を得た。このため、本実験においても同じものを使用した。

2.3 成形及び焼成

前処理を終えた所定量のシリカ超微粉体と流動パラフィンとを混合し, 300 kg/cm²の圧力で成形した。圧力保持は1分間とした。試料の大きさは前処理剤により変動し, 2×5×0.8~1.7 cmとなった。成形には1軸加圧成形機を用いた。加圧速度は約20 kg/sとした。

成形体はエレマ電気炉を用い大気中で焼成した。焼成に当たり, 室温から300°Cまでの昇温速度は約10°C/hとし, 300°Cから上限温度までについては, 約70°C/hとした。上限温度は800~1100°Cで, 全焼成時間は一律に48時間である。

2.4 測定

焼成を終えた試料について, 焼成収縮率, 見掛け気孔率, 曲げ強さ, 気孔径分布及び比表面積を測定し, 更にX線回折によって結晶相の変化を調べた。見掛け気孔率の測定は, セラミックスを対象とする通常の方法によった。また, 曲げ強さの測定は3点曲げ法により, 支点間距離を30 mmに, 荷重速度を0.5 mm/minに固定した場合に測定される, 破壊荷重をもとに計算により求めた。測定には島津製作所オートグラフIS 2000を用いた。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, 圧力値から気孔径への換算において用いる水銀のパラメーターは, 接触角140°, 表面張力480 dyn/cmである³⁾。X線回折装置はリガクRAD-2型を用いた。X線源はCuK α 線であり, 測定条件は管球電圧40 kV, 管球電流20 mA, 走査速度2°2 θ /min, カウントフルスケール2000 cps, チャート速度20 mm/minとした。

3. 結果と考察

3.1 前処理剤の選択

入手したままの, かさ高いシリカ超微粉体を加圧するとラミネーションが入りやすく, たとえラミネーションが見いだされなくても, 焼成により亀裂が入りやすい。また, アルミナ超微粉体の場合¹⁾に倣い, 原料を水で前処理した後, 流動パラフィンを添加してから成形, 焼成しても, 成形体には亀裂が発生しやすかった。

本実験では, 焼成亀裂の防止を目的に, 新たな前処理剤を選択使用した。前処理の効果は, 原料のかさ密度の増大となって現れた。結果の一部を表1に示す。

上記のように処理した原料に対し, 流動パラフィンを添加(流動パラフィンの量は, シリカ10 gに対し5~15 ccとした)成形し, 850°Cに焼成したところ, スノーテックスで前処理した場合を除き, 焼結体は亀裂を生じ

あるいは変形した。この結果と表1との比較において, 原料のかさ密度の増大が必ずしも焼成亀裂の防止に直結しないことが分かる。以下の実験では, スノーテックスで処理した原料を使用した。

3.2 前処理による成形用媒液の適量の変化

図1には, 前処理のために添加したスノーテックス“30”の量と, 前処理済みの原料に対し添加した流動パラフィンの適量(添加量が少ないと, 成形体にはラミネーションが発生し, 添加量が多いと, 加圧成形中に流動パラフィンまたはシリカー流動パラフィン系スラリーが金型外に浸出する。このためトライ・アンド・エラーにより適量を求めた)との関係を示した。図に見られるように, 前処理の工程で添加したスノーテックスの量が増大するに従い, 流動パラフィンの量は減少した。この結果は, スノーテックスによる前処理によって, 原料超微粉シリカの比表面積が見掛け上減少したことを意味する¹⁾。添加した流動パラフィンが減少することは, グリーン成形体から流動パラフィンを除去したと仮定した場合の気孔率の減少を示唆するものであり, 焼成後の気孔率はスノーテックスの添加量の増大とともに減少すると予想される。

Table 1. Bulk density of ultrafine silica after pre-treatment with various solvents.

Solvents	Bulk density (g/cm ³)
---	0.05※
n-Hexan	0.10
Ethanol	0.10
Benzene	0.12
Snowtex “O”	0.17
Water	0.18
Snowtex “30”	0.20

※ Before pre-treatment

Fig. 1. Relation of the volume percentage of liquid paraffin in the green compacts to give maximal porosity and the weight percentage of the pretreating agent of Snowtex for ultrafine silica.

Fig. 2. Effect of added Snowtex "30" on the firing shrinkage at various temperatures.

Fig. 3. Effect of added Snowtex "30" on the apparent porosity at various temperatures.

スノーテックス“O”で前処理した場合にも、上記とほぼ同様な結果が得られた。

3.3 スノーテックスの含有率と焼成収縮率

図2に見られるように、原料の前処理のために添加したスノーテックス“30”の量が増大するに従って、加圧成形体の各温度における焼成収縮率は一般に増大した。

なお、収縮率が10%を超えるかあるいは焼成温度が950°Cを超える場合は、試料に亀裂が発生するか、変形することが多かった。スノーテックス“O”を添加した場合も同様な傾向を示したが、同一含有率で比較して、一般に収縮率が小さかった。

スノーテックス“30”中のシリカとスノーテックス“O”中のシリカの1次粒子の大きさは、共に10~20 nmであるのに対し、主原料シリカの1次粒子の大きさは12 nmでほぼ等しい。にもかかわらず、スノーテックス“30”はスノーテックス“O”に比較して、焼結促進の効果が大きかった。スノーテックス“30”と“O”との差はアルカリ (Na_2O) 含有率であり、従って収縮率の大部分は、スノーテックス中のアルカリに起因すると考えられる。

3.4 スノーテックスの含有率と気孔率との関係

図3にはスノーテックス“30”含有率と焼結体の気孔率との関係を示した。図に見られるように、各温度において含有率の増加とともに、気孔率はほぼ直線的に減少

した。スノーテックス含有率の増大は、3.2節、3.3節に述べたように、流動パラフィンの添加量を減少させ、焼成収縮率を増大させたから、この結果は当然である。

焼成温度が850°Cの場合、スノーテックス“30”の含有率1~18 wt%において、亀裂のない、気孔率60~80%の多孔体が得られた。同様にスノーテックス“O”の場合は、含有率45 wt%以下において60~78%の気孔率を示す多孔体が得られた。

3.5 スノーテックスの含有率と曲げ強さとの関係

図4に見られるように、スノーテックス“30”の量が増大するに従って、曲げ強さは増大する。ただし、焼成温度が800°Cの場合は、スノーテックスの効果は著しく小さい。これは、アルカリとシリカとの反応が不十分であることを示している。また、図5においても、スノーテックス“O”の含有率の増加するに従って、曲げ強さは増大したが、図4における、スノーテックス“30”の場合と比較すると、850°Cでは、絶対値は1/10以下である。なおこの場合、920°Cでは含有率30%以上にお

Fig. 4. Effect of added Snowtex "30" on the bending strength at various temperatures.

Fig. 5. Effect of added Snowtex "O" on the bending strength at various temperatures.

いて、曲げ強さが低下したが、この原因として微細な亀裂の存在が考えられる。

3.6 気孔径分布⁴⁾

3.6.1 気孔径分布と焼成温度との関係

図6には一例として、スノーテックス“30”含有率2.7 wt%，焼成温度820°Cの場合の気孔径分布を示した。気孔径は12 μm 以下に分布し、約0.03 μm にピークが見られる。図7には920°Cにおける気孔径分布を示した。分布は820°Cの場合とほとんど変わっていない。

気孔を円筒状と仮定したうえで、平均気孔径⁴⁾を算出し、図8に示した。820°~920°Cにおける平均気孔径は、約0.04 μm で微細であり、かつ、焼成温度によってはほとんど変わらなかった。この結果は、 γ -アルミナ超微粉体から得られた成形体の場合の、焼成温度の上昇に伴う気孔径の分裂¹⁾と対照的である。 γ -アルミナ成形体中の気孔径の分裂は、結晶相の変化の結果であったが、本実験のように、気孔径の分裂が見られない場合は、原料超微粉体の結晶相にも大きな変化がないと考えられる。この点を確認するため、X線回折により結晶相を調べた。

Fig. 6. Pore size distribution of the compacts containing 2.7 wt % of Snowtex “30” fired at 820°C.

Fig. 7. Pore size distribution of the compacts containing 2.7 wt % of Snowtex “30” fired at 920°C.

結果は図9に見られるように、焼成体を構成するシリカは800°~920°C間においてアモルファスであり、X線図形に大きな変化は見られず、出発原料と比較してもほとんど変わっていない。

3.6.2 気孔径分布とスノーテックス含有率との関係

図10に見られるように、850°Cに焼成された試料の平均気孔径はスノーテックス“30”含有率の増加するに従い、単調にわずかに減少した。図11には850°Cに焼成された試料を例にとり、各サイズの気孔の積算存在率とスノーテックス“30”含有率との関係を示した。スノーテックス含有率が增大するにつれて、0.1 μm 以下の気

Fig. 8. Relation between firing temperature and pore diameter of the compacts.

Fig. 9. X-ray diffraction patterns of the ultrafine silica as received, fired at 820° and 920°C.

Fig. 10. Dependence of the mean pore diameter of the compacts fired at 850°C on the content of Snowtex “30”.

Fig. 11. Relations between content of Snowtex added to ultrafine silica and pore volumes at various pore diameters for the compacts fired at 850°C.

Fig. 12. Dependence of the specific surface area of the compacts on the firing temperature.

Fig. 13. Dependence of the specific surface area of the fired compacts on the content of Snowtex "30".

孔の存在率が增大したのが目立つ。

3.7 比表面積⁴⁾

図12に見られるように、焼結体の比表面積は焼成温度の上昇するにつれて減少したが、スノーテックス“30”含有率 2.7 wt % の場合を例にとれば、800°及び

850°Cにおいてそれぞれ 170, 130 m²/g を示し、比表面積の絶対値はなお高水準にある。

図13には各温度における焼結体の比表面積を、スノーテックス“30”含有率の関数として示した。図に見られるように、比表面積はスノーテックス含有率が増加するに従って、単調に減少した。

4. 結 論

シリカ超微粉体に対し、多孔化に関する媒液蒸発法を適用し、次の結果を得た。

(1) 水、エタノール、n-ヘキサン及びベンゼンを前処理剤とし、流動パラフィン成形用媒液とする組み合わせでは、亀裂のない多孔体は得られず、コロイド溶液状シリカ(スノーテックス)を前処理剤とし、流動パラフィン成形用媒液とする組み合わせにより、亀裂のない微細気孔性多孔体が得られた。スノーテックス“30”含有率を 1~18 wt % に変動させることにより、気孔率は 60~80 % に調節できた。

(2) 多孔体内部に形成された気孔径は、12 μm 以下に分布し、約 0.03 μm にピークが測定された。平均気孔径ならびにピーク気孔径は、焼成温度の上昇によってほとんど変化しなかったが、スノーテックス含有率の増大するに従って縮小した。

(3) 多孔体の比表面積は、焼成温度の上昇、スノーテックス含有率の増大するに従って減少した。ただし、焼成温度 850°C、スノーテックス“30”含有率 2.7 wt % においてなお 130 m²/g を示した。

(4) 多孔体の焼成収縮率を支配したのは、スノーテックス中のアルカリであり、シリカはわずかしかなかった。

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 和子博士並びにガラス・セラミック材料部主任研究官・植月倫夫氏からは、貴重な助言を頂いた。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) 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, セラミックス論文誌, **96**, 831-36 (1988).
- 2) 加藤昭夫, 明石和夫, “化学総説 No. 48”, “超微粒子—科学と応用”, 学会出版センター (1985) pp.17-45.
- 3) H. L. Ritter and L. C. Drake, *Ind. Eng. Chem. Anal.*, **17**, 782-86 (1945).
- 4) 近藤連一編著, “多孔材料”, 技報堂 (1986) pp.8-43.