ウレタン系ラテックスバインダーを用いた ZrO₂ スラリーの一方向凍結成形による多孔体の作製[†]

糸井 公一* 塩見 治久**

Preparation of Porous ZrO₂ Ceramic by Unidirectional Freeze Casting of the Slurry Containing Urethane Latex Binder

by

Koichi ITOI* and Haruhisa SHIOMI**

ZrO₂ porous ceramic was prepared by a unidirectional freeze casting using aqueous slurries containing urethane latex binder. The effects of solid loading, binder content and cooling rate on the pore size distributions of sintered bodies were investigated by scanning electron microscopy and mercury intrusion porosimetry. Porous ZrO₂ ceramic with continuously long-ranged pore structure was obtained by the unidirectional freezing of the aqueous ZrO₂ slurry, followed by sublimation of ice and firing at 1400°C for 1h in air. The solid loading of the slurry scarcely affected the pore size of sintered bodies. However, the pore volume decreased and the thickness of pore wall increased with increasing solid content in the slurry. Binder content largely influenced the strength of green bodies. At low binder content, green bodies became weaker, and therefore many cracks were generated. The effect of cooling rate on the sintered body was small, but pore size decreased with increasing cooling rate. These results show that the pore size and volume can be controlled by modifying the cooling rate of the slurries and slurry concentration.

Key words : Freeze casting, Zirconia, Porous ceramic, Urethane latex binder, Pore size distribution, Pore structure

1 緒 言

セラミックスは硬さ、化学的安定性、耐熱性、耐摩耗性等の特徴を利用し、構造材料として幅広い分野で利用されている。^{1), 2)} 多孔質セラミックスは、こうしたセラミックス本来の特性に加え、細孔の特性を活用したフィルター、触媒担体、断熱材、吸着材などの構造機能融合材料として利用されている。^{3), 4)} これらの用途に合わせて細孔径の大きさを制御した多孔体が製造されている。

多孔体における気孔は、国際純正・応用化学連合(IUPAC)による命名に従えば、その気孔径 d に応じて、 $d > 50\text{nm}$ のマクロポア (macro-pores), $50\text{nm} > d > 2\text{nm}$ のメソポア (meso-pores), および $d < 2\text{nm}$ のミクロポア (micro-pores) の3つの種類に分けられる。マクロポアの細孔ではセラミックフィルターなどに、メソポアの細孔ではシリカゲルなどに、ミクロポアの細孔ではゼオライトなどに応用されている。各細孔区分によって、多孔体の作製方法も異なるため、その代表例を挙げる。まず、ミクロポアの細孔では自己組織化^{5), 6)} メソポアの細孔では陽極酸化法⁷⁾ マクロポアの範囲では部分焼結法⁸⁾ 型材含浸法⁹⁾ 発泡法¹⁰⁾ 気孔形成除去法¹¹⁾ などが挙げられる。

本実験で作成する多孔体の細孔径はマクロポアの細孔に属し、作製方法は気孔形成除去法に分類される。

気孔形成除去法は適当な気孔形成材をセラミックスの

成形体中に分散させ、焼結中もしくはその前に昇華、焼却などにより除去し、多孔体を得る方法である。気孔率は気孔形成材の量により比較的広い範囲で、簡便に調節することができる。気孔形成材には有機物¹²⁾ 無機物¹³⁾ 液状のもの^{14)~16)} を用いたものなどがある。液状のものをを用いる凍結成形法では、液体にアルコールやゲル状の物質を用いた研究もなされている。^{17)~19)} また、原料となるセラミックス粉末も Al₂O₃ や hydroxyapatite などの様々な材料で研究がなされている。^{20)~22)} 本実験では、気孔形成材は水であり、高気孔率体を低環境負荷で作製することができる。また、一方向から凍結させることによって連通性に優れた多孔体を得ることができる。

本実験では、ウレタン系ラテックスバインダーを含む、ZrO₂ スラリーを用いた、一方向凍結成形法により多孔体を作製し、スラリー中の固形分濃度、バインダー添加量、冷却方法の違いが、気孔率、微細構造、細孔径等の多孔体としての性質に、どのような影響を及ぼすかを検討した。

2 実 験

2・1 スラリーの作製方法

所定量のイオン交換水、ウレタン系ラテックスバインダー (ユケン工業(株), セラゲル DB-17, 固形分 40%), 高分子分散剤を 500ml プラスチックポットに加えた後、ジルコニア粉末 (住友大阪セメント(株), OZC-3YFA,

[†] 原稿受理 平成 24 年 10 月 17 日 Received Oct. 17, 2012 ©2013 The Society of Materials Science, Japan

* 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎, Dept. Chem. & Mater. Tech., Kyoto Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585

** 正 会 員 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎, Dept. Chem. & Mater. Tech., Kyoto Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585

16m²/g) を少量えながらジルコニアボール (φ5mm) を 500g 加え 20 時間ボールミル混合を行い, 100ml のスラリーを得た。

セラミックス粉末とバインダー中の固形分を合わせた量をスラリーの固形分濃度とし, 固形分濃度が 10, 15, 20vol% となるようにスラリーを調製した。また, スラリー固形分中のバインダーの体積 (V_{binder}) および, セラミック粉末の体積 ($V_{ceramics}$) より, 式 (1) を用い, 体積比率 (R) を求めた。

$$R = \frac{V_{binder}}{V_{ceramics} + V_{binder}} \quad \begin{matrix} V_{binder}: \text{バインダーの体積} \\ V_{ceramics}: \text{セラミックスの体積} \end{matrix} \quad (1)$$

R 値は 0.2, 0.3, 0.4 となるようにセラミックス粉末とバインダーの量を調整した。

2・2 焼結体作製

Fig. 1 に示す様な凍結槽を作製し, シリコンゴム型に流し込んだスラリーを下部から冷却し凍結させた。冷却速度を変化させるために, 冷却媒体に液体窒素とドライアイスを使用し, 金属板は厚さ 5mm の薄板と厚さ 10mm の厚板を使用した。

スラリーを凍結させる際に, スラリーの中心に熱電対を挿入し, 冷却開始から完全に凍結するまでのスラリーの温度変化を測定した。温度を測定する位置は, 試料の中心部分の底部から高さ 0, 1, 2cm の箇所とした。

作製した凍結体を, 凍結乾燥機 (FRD-51, 旭テクノグラス(株)) を用いて -50℃, 50Pa で 48 時間乾燥させた。

得られた乾燥体に対して, 脱脂炉 (KDF007EX, デンケン(株)) を用いて脱脂処理を行った。本実験で作成したスラリーでは, 固形分濃度が低く, 成形体の強度が低い。そのため, 有機物分解時の急激なガス発生, 温度変化によるクラックを防止するため, ゆっくりと時間をかけて行う必要がある。そこで, 昇温速度を 1℃/min とし, 300℃で 1 時間保持し, 成形体内のバインダーを燃焼させ除去した。

脱脂後の成形体を, 電気炉 (SUPER BURN SBH-2035, (株)モトヤマ)) を用いて昇温速度 200℃/h とし, 1400℃で 1 時間焼成し, 炉内放冷することで焼結体を得た。

2・3 試料評価

焼結体内部の微細構造を調べるために, SEM 観察 (FE-SEM S-800, 日立製作所(株)) を行った。多孔体の細孔径分布は, 水銀ポロシメーター (オートポアⅢ 9400, (株)島津製作所) を用いて測定をした。通常, 測定は多孔体の底部から 1.0 ~ 1.4cm の部分を, ダイヤモンドカッターを用いて切り出した試験片に対して行った。なお, 冷却面からの距離による細孔径分布の変化を観察する場合には, 多孔

Fig. 1 Schematic drawing of freeze casting system.

体の底部から 1.6 ~ 2.0cm の箇所を上部, 0.6 ~ 1.0cm の箇所を下部とし, 細孔径分布測定を行った。

3 結果および考察

3・1 固形分濃度の影響

Fig. 2 および, Fig. 3 に, $R = 0.4$ とし, スラリーの固形分濃度を 10, 15, 20vol% として作成した多孔体の細孔径分布測定の結果を示す。Fig. 2 から分かるように, 固形分濃度の低下に伴い, 細孔径分布は広がるが, 細孔径のピーク頂点の位置には大きな変化は見られなかった。また, Fig. 3 に示す様に, 固形分濃度の低下に伴い, 細孔容量が増加していた。

Fig. 4 (a), (b), (c) に凍結方向に対して平行な断面の SEM 観察結果を示す。今回測定したどの試料においても Fig. 4 に示す様な一方に細孔が連続した組織が多く見られた。また, 細孔幅の固形分濃度による変化は小さかったが, 細孔の数は 100μm 幅に固形分濃度 20vol% の試料では約 8 本, 15vol% の試料では約 12 本, 10vol% の試料では約 16 本となった。また, 細孔壁の厚さは, 固形分濃度 20vol% の試料では約 9μm, 15vol% の試料では約 6μm, 10vol% の試料では約 2μm となっていた。

Fig. 4 (d) に凍結方向に対して垂直な方向の焼結体破面の SEM 画像を示す。画像から分かるように, 方向の異なる層状の組織が存在していることが分かった。

これらの結果より, 固形分濃度が細孔の大きさに及ぼす影響は小さく, 細孔の数, すなわち細孔壁の厚みに影響を及ぼすことが分かった。これは冷却速度が一定の場合スラリー凍結時に形成される氷柱は, 固形分濃度によ

Fig. 2 Comparison of pore size distributions of sintered bodies obtaining from slurries of various solid loading.

Fig. 3 Comparison of cumulative pore volume of sintered bodies obtaining from slurries of various solid loading.

Fig. 4 SEM photographs of sintered bodies obtained from slurries of various solid loadings.

(a), (b), (c) : Parallel to the direction of cooling
(d) : Perpendicular to the direction of cooling

らず、ほぼ一定の太さを持ち、そのため細孔壁の厚みが変化することを示唆するものと考えられる。

3・2 バインダー添加量の影響

Fig. 5 および、Fig. 6 に固形分濃度を 10vol% とし、 $R = 0.2, 0.3, 0.4$ と変化させた試料の細孔径分布測定の結果を示す。

Fig. 5 から分かるように、 R 値が変化しても細孔径のピーク位置および、径の大きい側の分布には、大きな変化は認められなかったが、 R 値が大きくなるにつれ小さい径の細孔がわずかに増加することが分かった。また、Fig. 6 に示す様に、 R 値が増加するにつれ、細孔容積は増加した。

Fig. 7 (a),(b),(c)に凍結方向に対して平行方向の焼結体破面の SEM 画像を示す。これらの試料についても 3・1 節で述べたように一方向的な組織が観察され、 R 値が増加していくと、細孔壁中の亀裂は減少し、組織も連続したものになっていた。結果は示していないが、他の

Fig. 5 Comparison of pore size distributions of sintered bodies obtained from slurries of various R values.

Fig. 6 Comparison of cumulative pore volume of sintered bodies obtained from slurries of various R values.

Fig. 7 SEM photograph of sintered body obtained from slurry of variety R value.

(a) : $R = 0.4$, (b) : $R = 0.3$, (c) : $R = 0.2$

固形分濃度の試料についても R 値が変化すると同様の変化が見られた。

水が凍結する際に、スラリー中のバインダーおよびセラミックス粒子は不純物として排出され、氷柱間にバインダーとセラミックス粒子が偏析した相が形成される。この相は焼結後に細孔壁となるが、 R 値が高い場合には、バインダーの焼失に伴い細孔壁中に形成される細孔量が多くなる。そのため Fig. 6 に示す様に R 値の増加に伴い細孔容積は増加したものと考えられる。また、バインダーの焼失により形成される細孔の径は氷の消失により形成される細孔に比べ小さいと考えられる。

3・3 凍結体底部からの距離の影響

凍結体底部からの距離による細孔径分布の変化を調べるために、 R 値 = 0.3 とし、固形分濃度を变化させた試料の上部と下部の細孔径分布のグラフを Fig. 8 に、細孔容量のグラフを Fig. 9 に示す。

Fig. 8 から分かる様に、底部から同じ高さでの細孔径分布は、Fig. 2 と同じような傾向が見られたが、上部と

Fig. 8 Comparison of pore size distributions between upper and lower sides of sintered body.

Fig. 9 Comparison of cumulative pore volume between upper and lower sides of sintered body.

下部で比較すると、下部では細孔径のピーク頂点が細孔の大きさが小さい方向にシフトしていた。

また、Fig. 9 に示す様に、上部と下部を比較すると上部よりも下部の方が細孔容積は小さくなっていたが、固形分濃度が増加するにつれて上部と下部の差は小さくなっていた。

3・4 冷却速度の変化による影響

固形分濃度の変化による冷却速度の変化を調べるために、固形分濃度の最も低い 10vol% $R = 0.4$ 、固形分濃度の最も高い 20vol% $R = 0.3$ 、水のみのも三種について凍結完了までの底部からの各高さでの温度変化を測定した結果を Fig. 10 に示す。グラフから分かるように固形分濃度の異なる三つの試料での同一の高さでの温度変化には大きな差は無く、固形分濃度の変化は冷却速度には影響をおよぼさないことが分かった。しかし、異なる高さ

Fig. 10 Change in temperatures of slurry cooled by Liquid N_2 at different height from the bottom of the rubber mold.

の箇所を比較すると、凍結の瞬間と思われる 0°C 付近の冷却速度は試料底部からの距離が大きくなるにつれて遅くなっていた。

Fig. 11 に冷却速度を変化させるために固形分濃度 20vol% $R = 0.3$ のスラリーを用い、冷却方法を変化させた時の底面から 1cm の高さでのスラリー温度の時間変化を、Fig. 12 にそれぞれの冷却方法で作成した焼結体の細孔径分布のグラフを、Fig. 13 に細孔容量のグラフを示す。

Fig. 11 を見ると、薄板金属を用い液体窒素で冷却した場合のみ、冷却速度が速かった。次に Fig. 12, Fig. 13 を見ると、三つの試料で細孔容量の差はわずかであったが、細孔径のピークは最も冷却速度が速い薄板金属を用い液体窒素で冷却した試料のみが細孔径分布の頂点が細孔の

Fig. 11 Comparison of the change in the temperatures of slurries cooled by different method at the height of 1cm.

Fig. 12 Comparison of pore size distributions of sintered bodies obtaining by different freezing method.

Fig. 13 Comparison of cumulative pore volume of sintered bodies obtaining by different freezing method.

小さい方向へシフトしていることが分かった。このことから冷却速度が速くなると細孔の大きさが小さくなることが分かった。細孔径の大きさは氷の結晶の大きさに比例するため、冷却速度が変化すると生成する氷の結晶の大きさが変化し、細孔径が変化したものと考えられる。

以上の結果から考えると 3・3 節に述べた多孔体の底面からの高さ方向での組織の不均一性は、底面からの高さが異なる箇所での冷却速度の違いに起因するものと考えられる。

4 結 言

ウレタン系ラテックスバインダーを含む、 ZrO_2 スラリーを用いた、一方向凍結成形法により多孔体を作製した。成形体を作製する際の、スラリー中の固形分濃度、バインダー添加量、冷却方法の違いが、気孔率、微細構造、細孔径等の多孔体としての性質に、どのような影響を及ぼすかの検討を行った。その結果、以下の様な知見を得た。

(1) スラリー固形分中のバインダーの割合が減少すると多孔体の組織が潰れ、連続的な細孔組織が得られなかった。

(2) スラリー中の固形分濃度は、細孔径に及ぼす影響は小さいが、細孔容積に及ぼす影響は大きく、固形分濃度が増加するにつれて、細孔容積が減少した。

(3) スラリー冷却速度は、多孔体の細孔組織に影響を及ぼし、冷却速度が大きい程、細孔は小さくなった。細孔容積については、スラリー固形分濃度が高い場合には、冷却速度の影響は小さいが、固形分濃度が低い場合には、冷却速度が小さくなれば、細孔容積が大きくなる傾向が観察出来た。

(4) これらのことより、固形分濃度を制御することにより気孔率を、冷却速度を制御することにより細孔径をコントロールできることが分かった。

参 考 文 献

- 1) N. Shinya, "Jisedaikou zouzairyou nosaisinnngijyutu - Syakai Sangyou eno impact-", pp.175-181 (2008).
- 2) Sangyougijyutukennkyusyo Sensinseizouporosesuken kyubumon, "Ceramicsyousekikagijyutu", pp.167-210 (2009).
- 3) N. Hattori and S. yamanaka, "Takousei ceramics nokai hastu", pp.97-193 (2000).
- 4) "Bisaibussitokuukannosouseitonoouyou", pp.343-386 (2003).
- 5) Y. Nishio and M. Ozawa, "Formation of featured nanostructure in thermal stable La-doped alumina composite catalyst", Journal of Alloys and Compounds, Vol.488, pp.546-549 (2009).
- 6) Y. Nishio and M. Ozawa, "Preparation and properties of porous lanthanum doped alumina ceramic composites with self-organization", Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.117, pp.499-502 (2009).
- 7) R. Sone, "Kakusintekinatakousistuzairyou - Kukannwomotukinouseibussitunosousei", pp.83-86 (2010).
- 8) M. Fukushima, Y. Zhou, H. Miyazaki, Y. Yoshizawa, K. Hirao, Y. Iwamoto, S. Yamazaki and T. Nagano, "Microstructural characterization of porous silicon carbide membrane support with and without alumina additive", Journal of the American Ceramic Society, Vol.89, pp.1523-1529 (2006).
- 9) I.-K. Jun, J.-H. Song, W.-Y. Choi, Y.-H. Koh, H.-E. Kim and H.-W. Kim, "Porous hydroxyapatite scaffolds coated with bioactive apatite-wollastonite glass-ceramics", Journal of the American Ceramic Society, Vol.90, pp.2703-2708 (2007).
- 10) M. Fuji, T. Kato, F. Zhang and M. Takahashi, "Effects of surfactants on the microstructure and some intrinsic properties of porous building ceramics fabricated by gel casting", Ceramics International, 32, pp.797-802 (2006).
- 11) T. Ohji, "Seramik kusutakoutainosintenn", Ceramics, Vol.45, No.10, pp.787-789 (2010).
- 12) K. Okada, S. Uchiyama, T. Isobe, Y. Kameshima, A. Nakajima and T. Kurata, "Capillary rise properties of porous mullite ceramics prepared by an extrusion method using organic fibers as the pore former", Journal of the European Ceramic Society, Vol.29, pp.2491-2497 (2009).
- 13) M. Kamitakahara, C. Ohtsuki, G. Kawachi, D. Wang and K. Itou, "Preparation of hydroxyapatite porous ceramics with different porous structures using a hydrothermal treatment with different aqueous solutions", Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.116, pp.6-9 (2008).
- 14) S. Deville, E. Saiz, R. K. Nalla and A. P. Tomsia, "Freezing as a path to build complex composites", Science, Vol.311, pp.515-518 (2006).
- 15) S. Deville, E. Saiz and A. P. Tomsia, "Ice-templated porous alumina structures", Acta Materialia, Vol.55, pp.1965-1974 (2007).
- 16) M. Fukushima, M. Nakata and Y. Yoshizawa, "Fabrication and properties of ultra highly porous cordierite with oriented micrometer-sized cylindrical pores by gelation and freezing method", Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.116, pp.1322-1325 (2008).
- 17) M. Fukushima and Y. Yoshizawa, "Gerukatouketuhouniyorucyoukikouritutakoutai nokai hatu", Ceramics, Vol.45, No.10, pp.839-843 (2010).
- 18) L. Hu, C. Wang, Y. Huang, C. Sun, S. Lu and Z. Hu, "Control of pore channel size during freeze casting of porous YSZ ceramics with unidirectionally aligned channels using different freezing temperatures", Journal of the European Ceramic Society, Vol.30, pp.3389-3396 (2010).
- 19) Y. Zhang, L. Hu, J. Han and Z. Jiang, "Freeze casting of aqueous alumina slurries with glycerol for porous ceramics", Ceramics International, Vol.36, pp.617-621 (2010).
- 20) K. H. Zuo, Y. Zeng and D. Jiang, "Effect of polyvinyl alcohol additive on the pore structure and morphology of the freeze-cast hydroxyapatite ceramics", Materials Science and Engineering, C30, pp.283-287 (2010).
- 21) Y. Zhang, K. Zuo and Y. Zeng, "Effects of gelatin addition on the microstructure of freeze-cast porous hydroxyapatite ceramics", Ceramics International, Vol.35, pp.2151-2154 (2009).
- 22) L. Jing, K. Zuo, Z. Fuqiang, X. Chun, F. Yuanfei, D. Jiang and Y. Zeng, "The controllable microstructure of porous Al_2O_3 ceramics prepared via a novel freeze casting route", Ceramics International, Vol.36, pp.2499-2503 (2010).