

放電プラズマ焼結法を用いた多孔質機能材料の成形技術に関する研究 (第2報)

宮城雄二、与座範弘

1 はじめに

複合材料や多孔質材料、傾斜機能材料等の材料開発分野において、従来の焼結法に比べ材料の試作・開発を容易に行える放電プラズマ焼結法が大きな期待を集めている。適用材料種が多く、短時間焼結・組成制御・異種材料接合などに大きな威力を発揮するこの焼結法により、色々な機能性材料の開発が見込まれている¹⁾。一方、近年の環境問題のクローズアップにより環境保全・浄化についての関心が高まり、周辺の自然環境と調和し健康で快適に生活できるようにする環境共生の考え方へと推移してきている。このような中、有機物を分解する光触媒機能が大きな注目を集め、防汚・防臭・水や空気の汚染物質の分解・曇り止めまで幅広い効果を持つと言われる光触媒の環境保全・浄化、環境共生への活用が期待されている。

これらのことを踏まえて、本研究は放電プラズマ焼結法を用いて光触媒機能を備えた多孔質材料または複合材料等の材料開発を試み、空気清浄・水浄化等の分野への活用を目標とする。本年度は、過年度に作製したアグリゲート型酸化チタン多孔質体について²⁾の光触媒機能に関する評価を行った。又、加熱温度900℃成形体における曲げ強さの改善も検討した。いくつかの知見が得られたので以下に報告する。

2 実験方法

2-1 光触媒機能に関する評価

過年度に作製したアグリゲート型酸化チタン多孔質体(成形条件:加熱温度900℃、950℃、1000℃、加圧力3KN、真空度6Pa、加熱温度保持時間5min)についての光触媒機能に関する評価として「光触媒製品の光触媒性能評価試験法I(暫定版)液相ガラス容器法/光触媒製品技術協議会」を参考にして、メチレンブルー水溶液(濃度10ppm、100ml)を深型シャーレ(外径90mm、高さ40mm、パイレックス製)に試験片と共に入れ、攪拌しながら紫外線(紫外線強度約1mw/cm²)を24hr照射し、水溶液の脱色の有無を調べた。同様に遮光時の測定も行った。図1に測定装置の概要を示す。脱色の有無は写真観察及び分光光度計(日本分光 UVIDEC-660)による波長650nm吸光度測定により評価した。

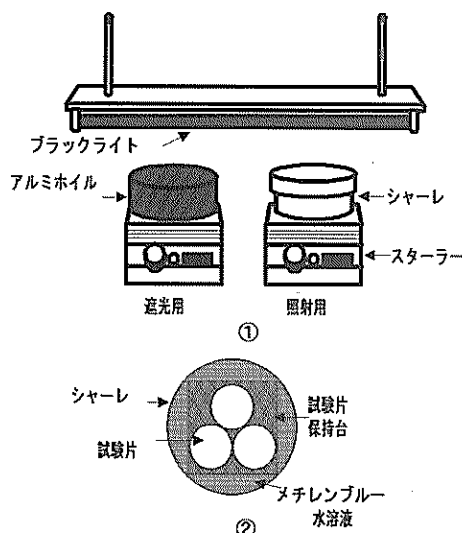


図1 メチレンブルー脱色試験の状況
①: 実験装置の概要 ②: シャーレ内部

2-2 曲げ強さの改善

2-2-1 供試材料

アナターゼ型酸化チタン粉末(平均粒径0.45μm)にバインダーとしてPVA5%水溶液を8wt%加えて皿型造粒機(東武製作所TB-G-6)を用いて回転数12rpm、傾斜角度40°で造粒した。自然乾燥後、800℃で焼成した造粒体を篩い分けして2~1.4mm、1.4~1mm、1~0.3mmの3粒径の粒状酸化チタンを作製し、供試材料とした。又、曲げ強さ向上を検討するため粒状酸化チタンとの複合化を図る材料として、放電プラズマ焼結機における焼結温度域が近く、抗菌作用があると言われている³⁾金属材料の銅(30~50meshの粒状)を供試材料とした。

2-2-2 多孔質体の成形

成形条件の変化により曲げ強さ向上を検討するため、粒径別に供試材料5.5mlを外径70mm、内径30mm、高さ60mmの成形型に充填し、放電プラズマ焼結機(住友石炭鉱業(株)SPS-1050)を用いて表1に示す成形条件により多孔質体を成形した。

表1 成形条件

	900	900
加熱温度(℃)	900	900
加圧力(kN)	3	3
真空度(Pa)	6	6
保持時間(min)	10	15

金属材料との複合化により曲げ強さ向上を検討するため図2のように粒径1~0.3mm粒状酸化チタンと粒状銅を型に充填し、加熱温度900℃、加圧力3KN、真空度6Pa、加熱温度保持時間5minの成形条件により放電プラズマ焼結機を用いて成形した。

2-2-3 曲げ強さの評価

作製した多孔質体の曲げ強さをオートグラフ（島津製作所 AGS-5KNG）を用いて3点曲げ法により測定した。スパン18mm、試験速度1.0mm/minの条件で最大荷重を測定後、最大曲げ応力を算出した。

3 実験結果及び考察

3-1 光触媒機能に関する評価

過年度に作製したアグリゲート型酸化チタン多孔質体を用いたメチレンブルー水溶液脱色試験の評価として行った波長650nmメチレンブルー水溶液の吸光度測定結果を表2に示す。加熱温度900℃成形体は、紫外線照射前のメチレンブルー水溶液の吸光度は1.44~1.49であるが、24hr照射後は0.003~0.015と吸光度が減少している。加熱温度950℃成形体の場合、照射前の吸光度は1.41~1.49で、24hr照射後は0.012~0.015、加熱温度1000℃成形体の場合、照射前の吸光度は1.29~1.69で、24hr照射後は0.014~0.015と吸光度が減少している。このことはいずれの成形体においても、メチレンブルー水溶液が脱色していることを示している。他方、同時に試験した遮光状態のメチレンブルー水溶液の吸光度においても加熱温度900℃では0.25~0.31、加熱温度950℃では0.53~1.05、加熱温度1000℃では1.06~1.40と照射状態と比べると低下の度合は小さいが減少している。これは、多孔質成形体の細孔によってメチレンブルーの色素が吸着され脱色されたものと考えられる。過年度の結果として、加熱温度の上昇に伴い成形体の見かけ気孔率や比表面積などが減少していく傾向が見られたが、それと連動して遮光状態での吸光度の減少幅が小さくなっている。それ故に、遮光状態の吸光度の減少には、成形体の細孔による色素の吸着が関わっていると考えられる。

これらのことから、紫外線照射状態では酸化チタンの光触媒機能と成形体の細孔による吸着によりメチレンブルー水溶液の脱色が行われたと考えられる。

ところで、酸化チタンはアナターゼ型結晶構造の方がルチル型結晶構造よりも高い光触媒機能を発揮するといわれている³⁾。過年度の研究において、加熱温度900℃成形体では結晶構造はアナターゼ型であり、加熱温度950℃成形体では結晶構造がルチル型に移り始め、加熱温度1000℃成形体では結晶構造はほぼルチル型になる

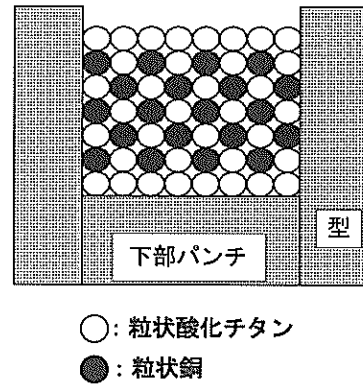


図2 複合化の供試材料充填状況

表2 650nm波長メチレンブルー水溶液の吸光度測定結果(1)

加熱温度 (°C)		照射前	照射 24hr後	遮光 24hr後
900	①	1.489	0.003	0.25
	②	1.444	0.007	0.305
	③	1.455	0.015	0.31
950	①	1.495	0.012	0.871
	②	1.487	0.013	0.534
	③	1.412	0.015	1.053
1000	①	1.292	0.014	1.065
	②	1.587	0.015	1.334
	③	1.689	0.014	1.404

①: 粒径2~1.4mm ②: 粒径1.4~1mm ③: 粒径1~0.3mm

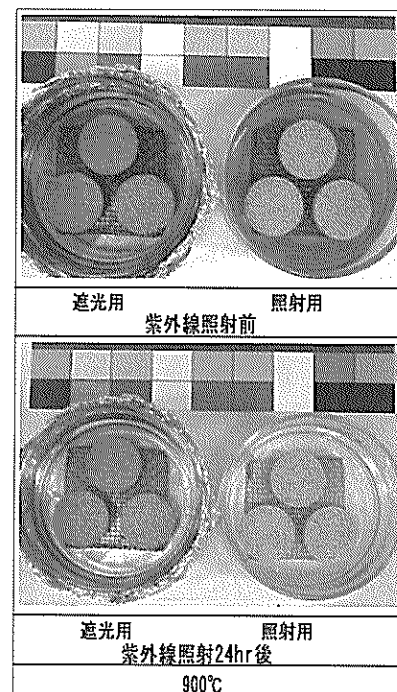


図3 メチレンブルー水溶液の脱色状況(1)

ことを確認した。しかし、表2においては結晶構造変移による光触媒機能の差が確認しづらい。そこで、成形体の紫外線照射前と24hr照射後の状況を図3及び4に示す。両図中の24hr照射後のシャーレを見ると、図4に示すルチル型結晶構造をもつ加熱温度1000℃成形体では成形体にメチレンブルーの色素が分解されずに残っているのが見られるが、図3に示すアナターゼ型結晶構造をもつ加熱温度900℃成形体では成形体にメチレンブルーの色素が残っているのは見られない。このことにより、アナターゼ型の結晶構造がルチル型よりも光触媒機能をより発揮するということが確認できた。

以上のことより、過年度に作製した酸化チタン多孔質体には、光触媒機能が備わっていることが確認できた。

3-2 曲げ強さの改善

3-2-1 作製した多孔質体

図5に作製した多孔質体を示す。図中(a)は成形条件の変化により曲げ強さ向上を検討するために、過年度は5minとした加熱温度保持時間を10min、15minと変化した成形体である。保持時間15minの成形体は10minの成形体に比べると収縮をおこなっているのが伺え、より焼き締まっていると思われる。図中(b)は金属材料との複合化により曲げ強さ向上を検討するために、粒状銅と粒状酸化チタンによる複合化を図った成形体である。型充填時の組成にはほぼ近い形で成形されていることが伺える。

3-2-2 曲げ強さの評価

図6に成形体の曲げ強さの結果を示す。過年度の結果である保持時間5minの最大曲げ応力値と比較すると、全体的に最大曲げ応力値は向上している。保持時間の増加に伴い最大曲げ応力値は大きくなる傾向を示している。又、酸化チタンと銅の複合化成形体の最大曲げ応力値は、保持時間5min、粒径1~0.3mmの酸化チタン成形体と比較すると向上している。更に図7に示す曲げ強さ測定後の成形体の破断の様子を見ると、酸化チタン成形体は力が加わった箇所で破断されているが、複合化成形体はひび割れをおこなってはいるが破断されていない。これは、複合層においての銅粒子間の結合が強く成形体の完全な破断を防いだと考える。これらのことより、保持時間の増加及び金属材料との複合化により加熱温度900℃での最大曲げ応力値の向上が一応得られたと思われる。又、同じ保持時間で最大曲げ応力値の向上が見られ、金属材料による結合力向上が伺える複合化成形体においては、保持時間や複合化組成の検討などにより更なる改善が期待できる。

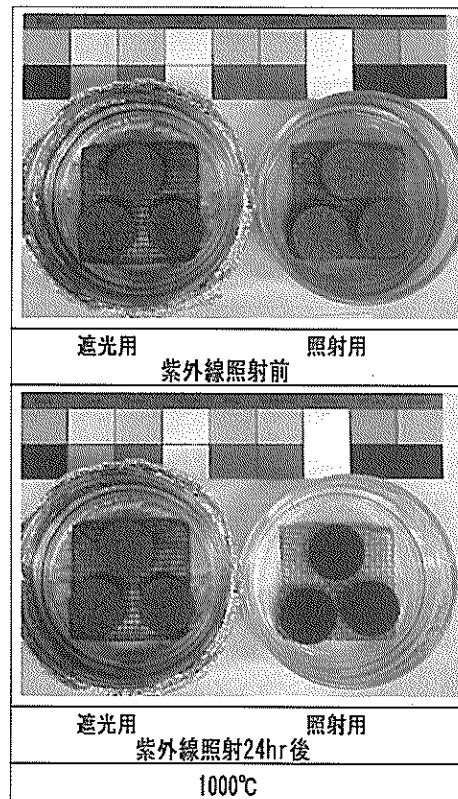
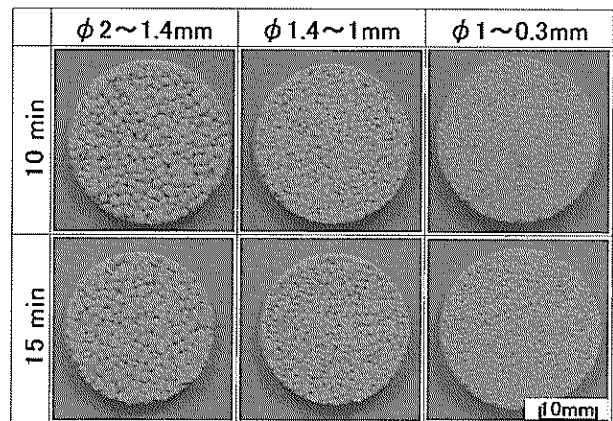
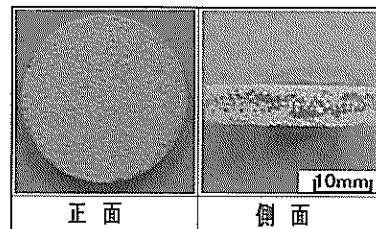


図4 メチレンブルー水溶液の脱色状況(2)



(a): 酸化チタン多孔質体



(b): 酸化チタン+銅の複合多孔質体

図5 作製した多孔質体

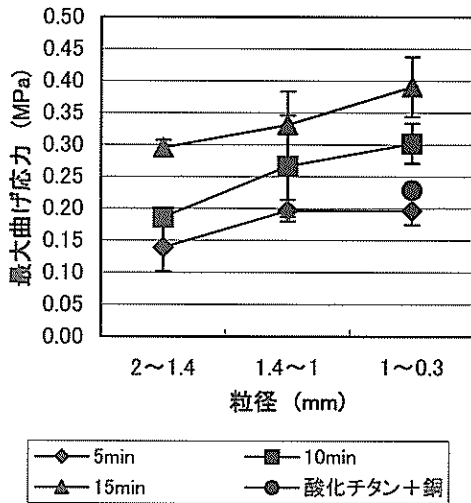


図6 成形体の曲げ強さ
誤差線は標準偏差を示す

3-2-3 光触媒機能評価

曲げ強さ向上の検討で成形した多孔質体を用いたメチレンブルー水溶液の脱色試験の評価として行った波長650nmメチレンブルー水溶液の吸光度測定結果を表3に示す。各成形体とも紫外線照射前に比べて照射24hr後の吸光度は減少している。表2に示した保持時間5minの加熱温度900℃成形体の結果とほぼ同じ傾向である。アナターゼ型酸化チタンの光触媒機能が備わっていることが伺える。

4 おわりに

作製したアグリゲート型の酸化チタン多孔質体について光触媒機能に関する評価及び加熱温度900℃成形体における曲げ強さの改善を検討し、以下の結果を得た。

- (1) メチレンブルー水溶液の脱色試験により、作製した酸化チタン多孔質体には光触媒機能が備わっていることが確認できた。又、酸化チタン多孔質体の細孔による吸着によってもメチレンブルー水溶液は脱色されることがわかった。
- (2) 加熱温度900℃多孔質体における曲げ強さの向上には、保持時間の増加が有効である。又、金属材料との複合化も有効である。

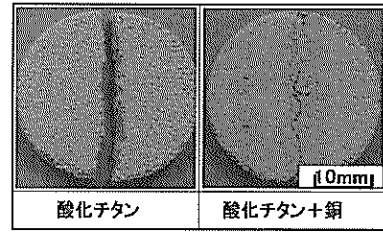


図7 成形体の破断状況

表3 650nm波長メチレンブルー水溶液の吸光度測定結果(2)

900℃ 保持時間(min)	照射前	照射 24hr後	
10	①	1.614	0.005
	②	1.614	0.005
	③	1.614	0.003
15	①	1.478	0.007
	②	1.478	0.003
	③	1.478	0.008
5 酸化チタン+銅	③	1.478	0.007

①: 粒径2~1.4mm ②: 粒径1.4~1mm ③: 粒径1~0.3mm

参考文献

- 1) 鴫田正雄 放電プラズマ焼結(SPS)システムの現状と将来性 住友石炭株式会社
- 2) 宮城雄二、中村英二郎 沖縄県工業技術センター研究報告第2号 pp.85-91 (2000)
- 3) 渡部俊也、砂田香矢乃、橋本和仁 無機マテリアル 6 pp.532-540 (1999)

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターにご連絡ください。