

放電プラズマ焼結法を用いた多孔質機能材料に関する研究(1)

宮城雄二、中村英二郎

1. はじめに

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。亜熱帯性気候に属している沖縄県では、その特有の気候風土を配慮した環境共生を目指し、住宅・住環境の分野で自然風・雨水等の利用、断熱効果や調湿効果等の提案や取り組みが行われ関心が高まっている。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ている。そして防汚・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。

一方、複合材料や傾斜機能材料、多孔質材料等の機能性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・異種材料接合等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。

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傾斜機能材料等の新材料開発を試み、沖縄型環境共生システムである自然風循環空調や雨水利用等の水循環利用における空気清浄・水浄化等の分野への活用を目標とする。そこで本年度は、光触媒機能をもつ酸化チタン粉末を用いて放電プラズマ焼結法によりアグリゲート型多孔質体を成形することを試み、いくつかの知見が得られたので以下に報告する。

2. 実験方法および実験条件

2.1 供試材料

無機系多孔材料に多く用いられているアグリゲート型多孔材料は、固体粒子が相互に接点で焼結固化してできている多孔材料である。そのアグリゲート型を成形するために先ず粒状酸化チタンを作製した。市販の酸化チタン粉末(平均粒径 $0.45 \mu\text{m}$) にバインダーとして PVA 5% 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°C で焼成した造粒体を篩い分けして $2 \sim 1.4\text{mm}$ 、 $1.4 \sim 1\text{mm}$ 、 $1 \sim 0.3\text{mm}$ の 3 粒径の粒状酸化チタンを得た。そしてその粒状酸化チタンを供試材料とした。

2.2 多孔質体の成形

粒径別に供試材料を外径 70mm、内径 30mm、高さ 60mm の成形型に図 1 の様に充填し、放電プラズマ焼

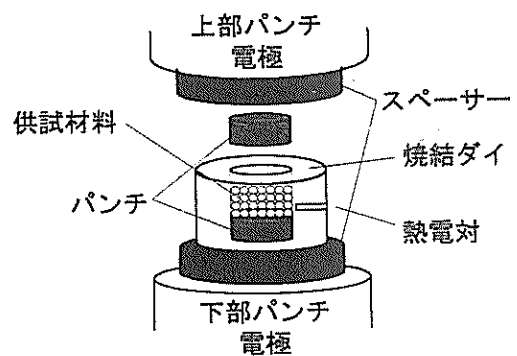


図 1 供試材料充填状況

表 1 成形条件

加熱温度	900、950、1000($^\circ\text{C}$)
加圧力	3 (kN)
真空度	6 (Pa)
保持時間	5 (min)

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。

2.3 成形体の評価

2.3.1 結晶構造

酸化チタンが光触媒機能を最も発揮するのはアナターゼ型結晶構造のときである。成形体の結晶型を X 線回折装置（島津製作所 XD-D1）を用いて Cu 管球、20mA-30kV、アルミ板粉末試料法にて測定した。

2.3.2 細孔構造に関する物性

多孔質材料の重要な特性である細孔構造に関する評価として下記の測定を行った。

(1) 組織観察

走査型電子顕微鏡（日本電子 JSM-6301F）により成形体の組織観察を行った。

(2) 見掛け気孔率、かさ比重

成形体の 110℃における乾燥重量を測定後、水置換法により成形体の水中重量と飽水重量を測定し、見掛け気孔率、かさ比重を算出した。

(3) 細孔分布

成形体の細孔分布を水銀圧入式細孔分布測定装置（島津製作所 ポアサイザー 9310）により測定した。

(4) 比表面積

成形体の比表面積を比表面積測定装置（島津製作所 フローソープ II 2300）により測定した。

2.3.3 物理的性質

成形体の物理的性質に関する評価として下記の測定を行った。

(1) 透水係数

成形体の透水係数を JIS A 1218 に準じて定水位透水試験法により測定した。

(2) 曲げ強さ

成形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、曲げ応力を算出した。

3. 実験結果および考察

3.1 多孔質体の成形

図 2 に放電プラズマ焼結機を用いて作製した酸化チタン多孔質成形体を示す。直径約 30mm、厚さ 5～6mm の円盤状の成形体を得られた。供試材料である粒状酸化チタンが相互に接点で焼結固化した状態の成形体であり、目的としたアグリゲート型多孔質体を成形することができた。

成形体は加熱温度上昇に伴い焼結による収縮を

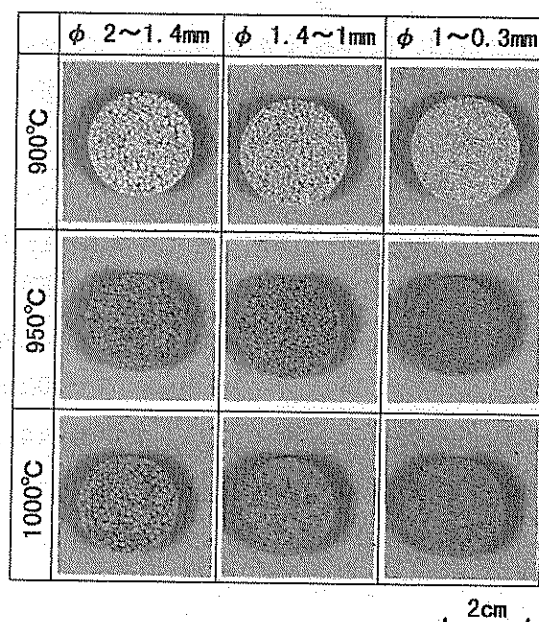


図 2 成形した多孔質体

起こしている。加熱温度 900 °C では直径約 2% 厚さ約 1%、加熱温度 950 °C 及び 1000 °C では直径約 12%、厚さ約 7% の収縮率である。

3.2 結晶構造

図 3 に各加熱温度成形体の X 線回折測定結果を示す。原料の酸化チタン粉末、供試材料 (800 °C 加熱粒状酸化チタン) 及び加熱温度 900 °C 成形体まではアナターゼ型の結晶型である。加熱温度 950 °C 成形体になるとルチル型の結晶型に変移してきておりアナターゼ型とルチル型が混在した状態になっている。加熱温度 1000 °C になると更にルチル型への変移が進んでいる。このことから放電プラズマ焼結において、酸化チタンは 900 °C から 950 °C の間でアナターゼ型からルチル型への結晶型の変移が始まると考えられる。

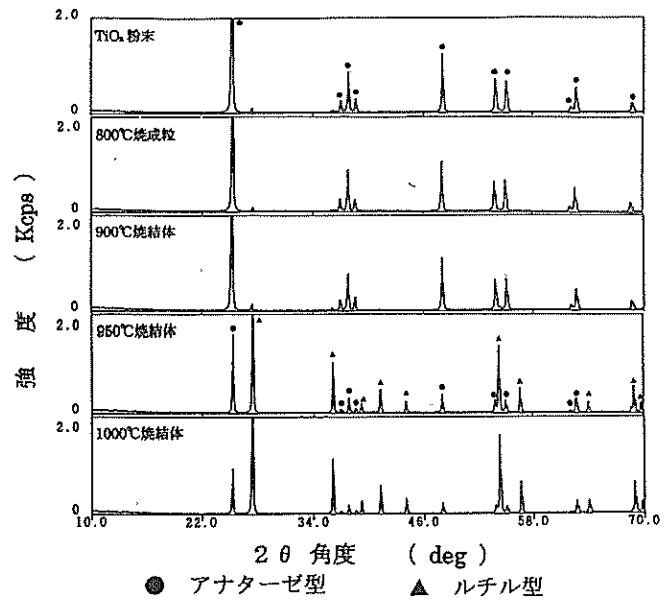


図 3 成形体の結晶型

3.3 細孔構造に関する物性

図 4 に各加熱温度成形体マイクロ組織の SEM 写真を示す。加熱温度 900 °C 成形体マイクロ組織は酸化チタン粉末粒子が相互に接点で焼結固化した状態で、粉末粒子の間に小孔が多数存在する構造になっている。加熱温度 950 °C 成形体マイクロ組織は粉末粒子の粒成長が始まり、成長粒と未成長粒が混在した構造になっている。加熱温度 1000 °C 成形体マイクロ組織になると更に粒成長が進み、成長粒が相互に接点で焼結固化した構造になり、粒間が大きくなった状態である。成形した多孔質体は、φ 0.3mm 以上の粒子によるアグリゲート型でその粒子は写真のような小孔があり、2 元空孔構造になっている。

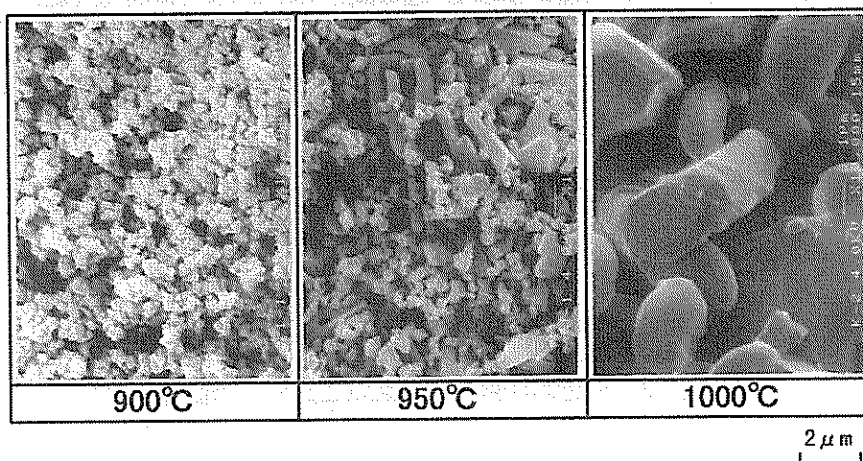


図 4 成形体マイクロ組織の SEM 写真

表 2 に成形体の細孔構造に関する物性値と図 5、6 に細孔分布を示す。見掛け気孔率は加熱温度 900 °C の場合約 70% あり、加熱温度 950 °C、1000 °C では約 55 ~ 60% と加熱温度上昇に伴い減少の傾向を示している。かさ比重は加熱温度 900 °C では 1.10 ~ 1.16 であり 950 °C では 1.64 ~

1.74、1000℃では 1.71 ~ 1.95 と加熱温度上昇に伴い増加の傾向を示す。

細孔分布は加熱温度上昇に伴い、メディアン径は 0.49 ~ 0.64、0.77 ~ 1.61、0.95 ~ 1.88 (μ m) と大きくなる傾向を示し、分布 (極大値の位置等) も径の大きな側へと移行している。逆に、全細孔容積は 0.56 ~ 0.64、0.29 ~ 0.36、0.21 ~ 0.38 (cc/g) と減少の傾向を示す。

比表面積は加熱温度 900℃では 5.80 ~ 6.12 (m²/g) だが、950℃では 0.9 ~ 1.62 (m²/g)、1000℃では 1.20 ~ 1.51 (m²/g) と加熱温度上昇に伴い小さくなっていく傾向にある。

これらのことは、マイクロ組織の SEM 写真で明らかになった加熱温度上昇に伴う酸化チタン粉末粒子の粒成長を裏付けており、加熱温度上昇により 2 元空孔構造の一つを担う粒状酸化チタン内部の小孔を減少させていると考えられる。

表 2 成形体の細孔構造に関する物性

加熱温度(°C)	粒径(mm)	見掛け気孔率(%)	かさ比重	全細孔容積(cc/g)	メディアン径(μ m)	比表面積(m ² /g)
900	2~1.4	69.3	1.15	0.57	0.49	5.84
	1.4~1	69.8	1.16	0.56	0.52	5.8
	1~0.3	70.1	1.1	0.64	0.64	6.12
950	2~1.4	55.2	1.74	0.29	1.61	0.9
	1.4~1	56.1	1.73	0.31	0.77	1.62
	1~0.3	59.3	1.64	0.36	1.38	1.4
1000	2~1.4	53.6	1.95	0.21	0.95	1.51
	1.4~1	56.7	1.81	0.31	1.3	1.36
	1~0.3	58.9	1.71	0.38	1.88	1.2

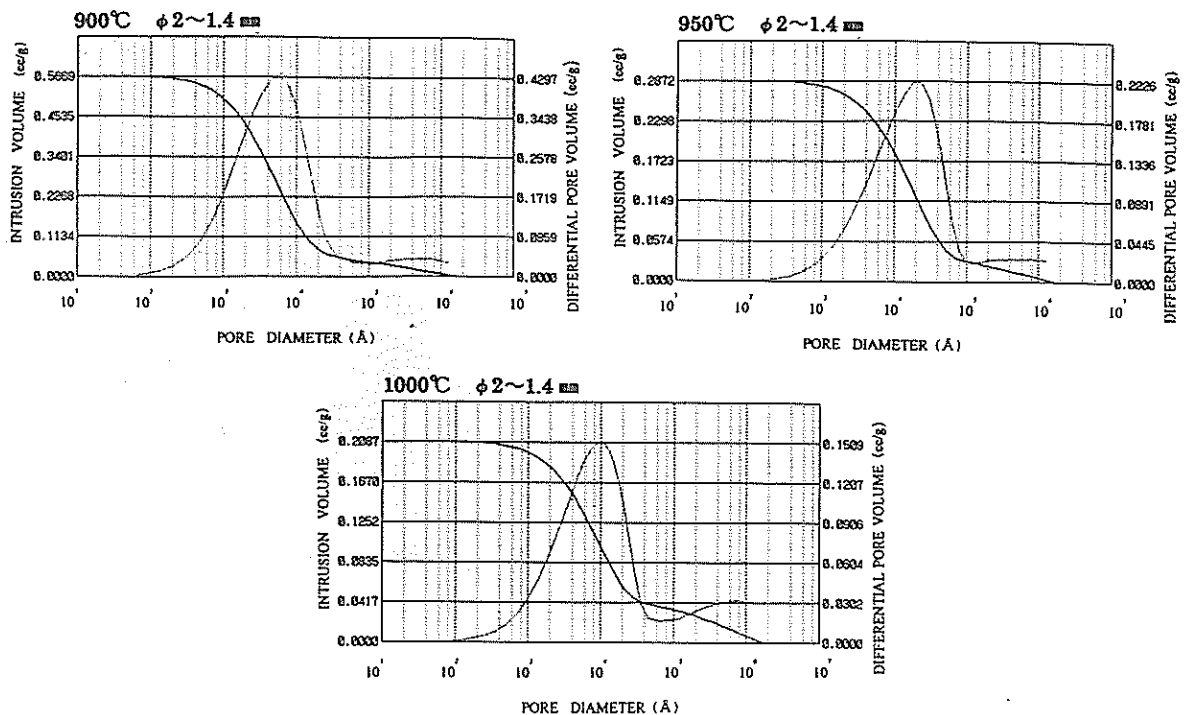


図 5 成形体の細孔分布 (φ2 ~ 1.4 mm)

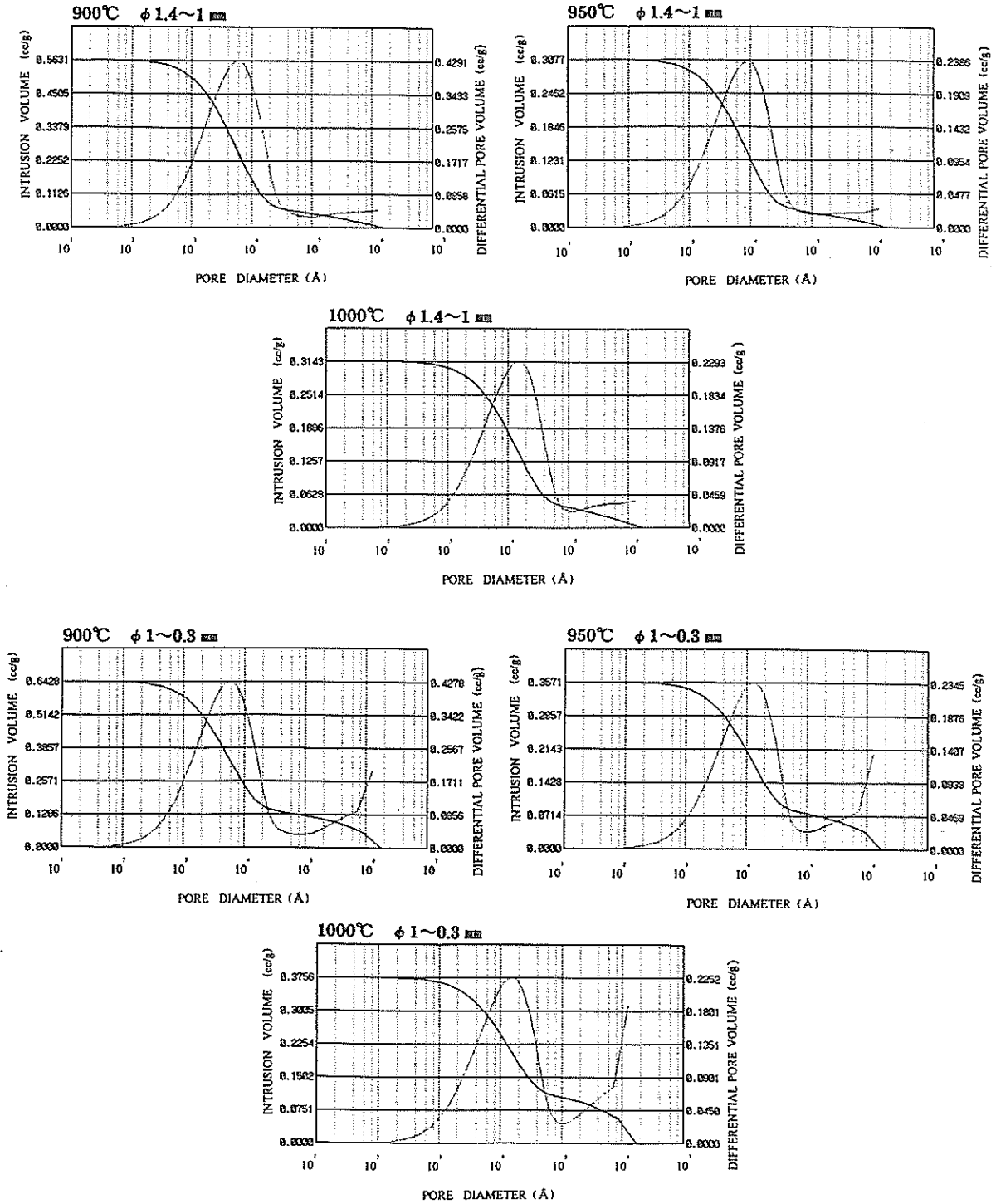


図 6 成形体の細孔分布 (φ1.4~1 mm、φ1~0.3 mm)

3.4 物理的性質

図 7 に成形体の水温 15 °C における透水係数測定結果を示す。粒状酸化チタンの粒径が小さくなるに伴い透水係数は下がる傾向を示し、加熱温度上昇に伴い透水係数は上がる傾向を示している。粒径による透水係数の差異は、粒状酸化チタン相互の間隙の大きさが影響を与えていると思われる。又、加熱温度による透水係数の差異は、粒成長により粉末粒子相互の間隙の容積が変化し比表面積が小さくなることが影響を与えていると思われる。加熱温度が 950 °C の場合は不規則な変化を示している。これは、酸化チタン粉末の粒成長が始まり未成長粒と成長粒が混在している組織構造が影響しているものと考えられる。

図 8 に成形体の曲げ強さの結果を示す。粒状酸化チタンの粒径が小さくなるに伴い曲げ応力値は大きくなる傾向を示し、加熱温度上昇に伴い曲げ応力値は大きくなる傾向を示している。又、加熱温度 900 °C の曲げ応力値は他の加熱温度に比べて小さい値を示している。このことより加熱温度 900 °C では焼結固化が比較的弱い状態であるということが伺える。改善策として、焼結時の保持時間や異種材料との複合化等を検討する必要性がある。加熱温度 950 °C の場合は透水係数結果と同様に不規則な変化を示している。これも混在した粒子の組織構造が影響を与えていると考えられる。

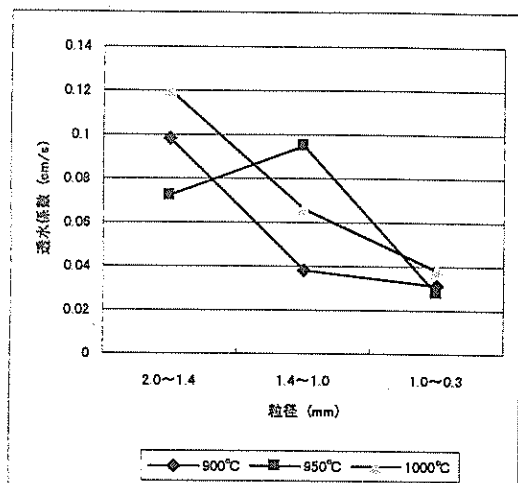


図 7 成形体の透水係数

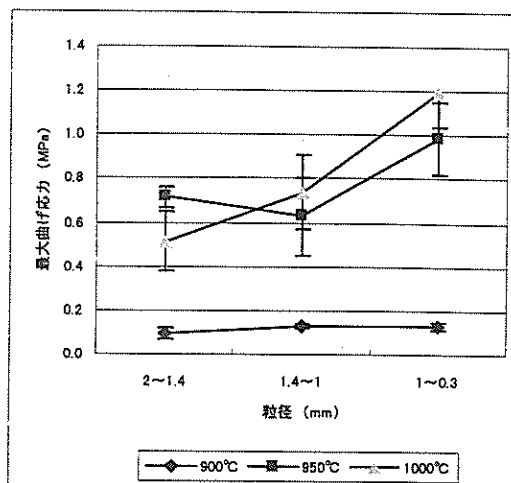


図 8 成形体の曲げ強さ
(エラーバー：標準偏差)

4. おわりに

光触媒機能を持つ酸化チタンを空気清浄・水浄化等の分野へ活用するため、放電プラズマ焼結法による多孔質体の成形を検討し以下の結果を得た。

- (1) 造粒した粒状酸化チタンを、放電プラズマ焼結機によりアグリゲート型多孔質体に成形することが可能であった。
- (2) 放電プラズマ焼結機において、酸化チタンは加熱温度 900 °C から 950 °C の間でアナターゼ型からルチル型への結晶型の変移が見られる。光触媒機能が高いアナターゼ型結晶を維持するには加熱温度 900 °C が望ましい。
- (3) 成形したアグリゲート型多孔質体は、粒状酸化チタン相互の間隙と酸化チタン粉末粒子相互の間隙による 2 元空孔構造を持つ。

(4) 成形体の細孔構造に関する物性値は加熱温度の影響を受ける傾向にある。加熱温度 900 °C において、見掛け気孔率約 70%、かさ比重約 1.2、全細孔容積約 0.6cc/g、比表面積約 6 m²/g と他の加熱温度に比較してより多孔質な状態を示す。

(5) 透水係数及び曲げ強さにおいては、加熱温度と粒状酸化チタンの粒径の影響を受ける傾向にある。透水係数においては加熱温度 1000 °C、粒径 2 ~ 1.4mm で最大値 0.12cm/s を示す。曲げ強さにおいては加熱温度 1000 °C、粒径 1 ~ 0.3mm で最大値 1.19MPa を示す。

今回成形した酸化チタン多孔質体は、結晶型及び細孔構造を考慮すると加熱温度は低い方がよく、透水係数及び曲げ強さから見ると加熱温度は高い方がよい。しかし研究目的を考慮すると、加熱温度 900 °C、粒径 1 ~ 0.3mm という成形条件が目的の材料として有効であると考えられる。今後、この成形条件下での透水係数及び曲げ強さ等の改善を図ることが必要である。また今後、酸化チタン成形体の光触媒機能評価を行う予定である。

参考文献

- 1) 神沢淳、架谷昌信、多孔材料ハンドブック、(株)アイピーシー、(1988)
- 2) 服部信、山中昭司、多孔性セラミックスの開発と応用Ⅱ、(株)シーエムシー、(1991)
- 3) 曾我直弘、初級セラミックス学、(株)アグネ、(1983)
- 4) 鴫田正雄、放電プラズマ焼結(SPS)システムの現状と将来性、住友石炭鉱業株式会社
P 1 - 5
- 5) 花城可英、照屋善義、沖工試研究報告第 20 号、P 39 - 44
- 6) 渡部俊也、砂田香矢乃、橋本和仁、無機マテリアル、Vol 6、Nov、P 532 - 540、
(1999)
- 7) 大島明、無機マテリアル、Vol 6、Nov、P 558 - 561、(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

TEL (098)929-0111

FAX (098)929-0115

URL : <http://www.pref.okinawa.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。