

環境機能材料のものづくり高度化支援プロセスの開発

環境・機能材料科 狩野伸自・永石雅基
木須一正・増元秀子

要 約

吸着、触媒、抗菌などの機能性を持つ材料を利用して、各種多孔体の製造方法を検討した。材料が持つ機能性を損なわないようにするための、低温成形技術について検討を行った。骨材となる種々のアルミナ粉末と機能性材料等を混合し、熱処理して多孔体を作製した。この他、押出成形体や泡状多孔体等の作製方法も検討し、種々の多孔体を作製した。

キーワード：多孔体 機能性材料、押出成形、鋳込成形、過熱水蒸気

1. はじめに

当センターには、県内企業等よりさまざまな機能性材料を用いた製品開発の相談が多く寄せられている。その際、持ち込まれた機能性材料に応じた加工方法により、製品試作の支援を行ってきた。しかしながら、それぞれの機能性材料にあったものづくりプロセスが十分に活かされていないため、製品化に至る例は少なかった。一般に、機能性材料の能力は、加工される過程において、損なわれることが多い。材料設計やものづくりの要素技術¹⁾は多く研究されているが、これらの要素技術を、適正に組み合わせた一連のものづくりプロセスとして整備されていない状況である。したがって、本研究では、材料から製品化に至るものづくりプロセスを開発²⁾し、県内企業等への製品開発および新事業の創出を進めるため、機能性材料の低温成形について検討を行った。

2. 実験方法

2-1 原材料

各種アルミナ多孔体の作製にあたり、骨材としての原材料に、99.7%以上の純度を有したアルミナ粉末(不二製作所製：フジランダム WA-36, WA-120, WA-3000)

を選定した。結合剤としては、日硝マテリアル製 N ガラス粉末を用いた。可塑性原料としては、ユケン工業製 セラランダーYB-80W-2 や旭化成ケミカルズ製 セオラス FD-301、ニュージーランドカオリンを用いた。機能性材料として、シリカ表面に酸化チタンを被覆した粉末(以後、機能性素材)を用いた。

2-2 粒子径の異なるアルミナを用いた成形体の作製

フジランダム(WA-36: 425 μm ~500 μm , WA-120: 90 μm ~106 μm , WA-3000: 4 μm)と結合剤のNガラス粉末及び可塑性原料のセラランダーやセオラスを所定量混合した。表1に白色成形体作製のための配合を示す。各粉末を混合後、蒸留水を添加し、スラリー状態にした後、50 mm角のバランスディッシュにスラリーを流し込んだ。その後、乾燥機中75℃、60 min 乾燥した。得られた試料は電気炉に入れ、750℃、10 min 酸化焼成を行った。

表1 粒子径の異なるアルミナを用いた配合

試料	Al ₂ O ₃ (g)	ガラス (g)	セオラス (g)	蒸留水 (ml)
WA-36	90	10	0.5	20
WA-120	60	40	0.5	30
WA-3000	45	55	0.5	35

2-3 押出成形機を利用した成形体の作製

機能性素材と結合剤の N ガラス粉末および可塑性原料として、ニュージーランドカオリン粉末を所定量混合した。その後、蒸留水を添加して混練し、押出成形用の試料を得た。表 2 に成形体作製のための配合を示す。試料は、押出成形機 (imperica SP-150) のローラー部分に入れて、シート状の試料を作製した。得られたシート状の試料は、カット幅を調整して 2 mm、5 mm 幅とした。調製した試料は、乾燥機中 50 °C、24 hr 乾燥後、電気炉にて 750 °C、10 min 酸化焼成を行った。

表 2 押出成形用試料の配合

試料	機能性素材 (g)	ガラス (g)	NZカオリン (g)	蒸留水 (ml)
No1	45	55	10	30
No2	45	55	20	30
No3	45	55	30	40

2-4 鋳込成形法による泡状多孔体の作製

機能性素材と結合剤の N ガラス粉末および可塑性原料としてニュージーランドカオリン粉末を混合し、その後、寒天を添加した。さらに、蒸留水を添加し、80 °C、5 min 湯煎し、起泡剤 (エヌエムビー製: ファインフォーム707) や分散剤 (日本製紙製: パルブ KCフロック) を添加して、試料が泡立つまで、ハンドミキサーで混合した。混合した試料は、プラスチック製の型に流し込み、室温で 48 hr 乾燥した。乾燥した試料は、電気炉にて 750 °C、10 min 酸化焼成を行った。表 3 に鋳込成形用試料の配合を示す。

2-5 過熱水蒸気処理による針状結晶を有した試料の作製

機能性素材と普通ポルトランドセメント粉末 (太平洋セメント製) を所定量混合した後、起泡剤と蒸留水を添加してハンドミキサーで混合し、スラリー状の試料

を得た。その試料を、50 mm 角バランスディッシュ内に流し込み、室温で 24 hr 乾燥した。その後得られた試料 2.5 g を、50 ml のガラス容器に移し替え、テフロン製容器に蒸留水が 30 ml 入った容器内に置いた。その後、鉄製容器に入れた状態で乾燥機に入れて 200 °C、5 hr、24 hr、48 hr 熱処理を行った。表 4 に過熱水蒸気処理試料の配合等を示す。

2-6 成形体の特性評価

2-2 と 2-5 で作製した試料の破断面の微細構造は、走査型電子顕微鏡 (日本電子製: JSM-6300F) で観察した。また、2-2 で作製した試料の細孔径分布を確認するため、全自動細孔径分布測定装置 (ユアサイオニクス製: PoreMaster-60GT) で測定した。2-5 で作製した試料の結晶相を確認するため、X 線回折装置 (PANalytical 製: Empyrean) で測定を行った。

3. 結果及び考察

3-1 粒子径の異なるアルミナを利用して作製した成形体

表 1 の配合で作製した各種成形体を図 1 に示す。すべての試料において、大きなクラックもなく、白色の

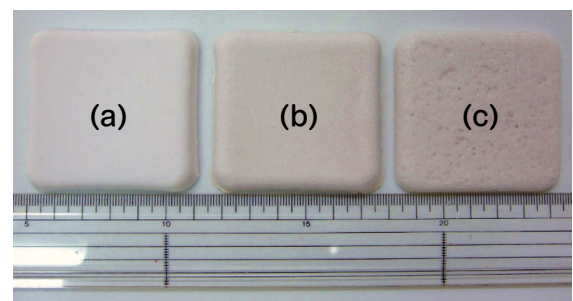


図 1 粒子径の異なるアルミナを利用して作製した試料
(a) 4 μm - Al_2O_3 (b) 90~106 μm - Al_2O_3
(c) 425~500 μm - Al_2O_3

表 3 鋳込成形用試料の配合

試料	機能性素材 (g)	ガラス (g)	NZカオリン (g)	起泡剤 (g)	寒天 (g)	分散剤 (g)	蒸留水 (ml)
No1	22.5	27.5	15	0.77	0.5	-	30
No2	22.5	27.5	15	0.77	0.5	-	30
No3	22.5	27.5	15	0.77	0.5	0.24	40

表 4 過熱水蒸気処理用試料の配合等

試料	機能性素材 (g)	普通ポルトランドセメント (g)	起泡剤 (g)	蒸留水 (ml)	時間 (h)
No1	45	55	0.77	60	5
No2	45	55	0.77	60	24
No3	45	55	0.77	60	48

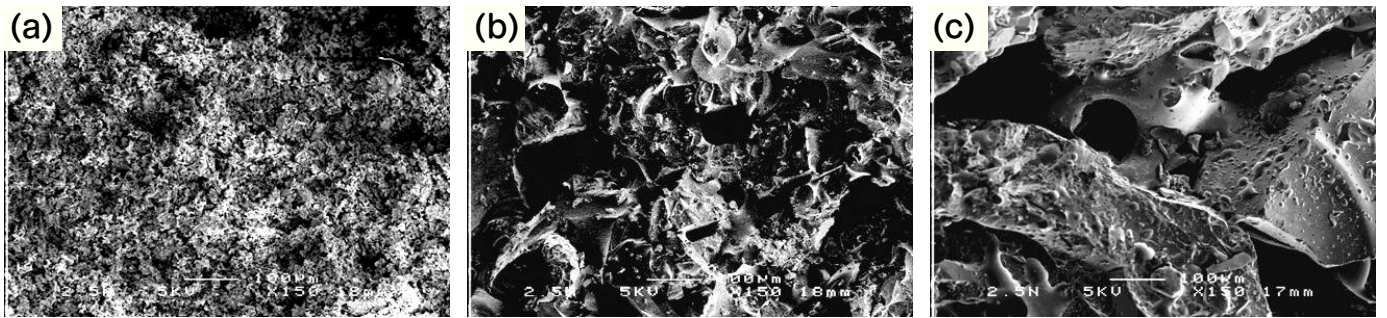


図2 粒子径の異なるアルミナを利用して作製した試料(破断面)の電子顕微鏡写真
 (a) 4 μm-Al₂O₃ (b) 90~106 μm-Al₂O₃ (c) 425~500 μm-Al₂O₃

成形体が得られた。しかしながら、最も大きな粒子径のアルミナ粉末を利用して作製すると、十分に焼結していない部分が一部観察された。これは、結合剤として添加したガラスの量が、骨材粒子(アルミナ)と比較して少なかったためと考えられた。

可塑剤としてセラムダーを添加して酸化焼成すると、すべての試料で黒色の成形体が得られた。これは、焼成後に残存したセラムダーに起因する有機物であると考えられた。一方、セオラスについては、セラムダーと比較して燃焼しやすい成分であったため、白色の成形体が得られたと考えられた。

粒子径の異なるアルミナを利用して作製した試料(破断面)の走査型電子顕微鏡写真を図2に示す。試料(a)は、最も細かい粒子径を持つアルミナを利用して成形し、酸化焼成後の試料で微細な細孔が観察された。一方、試料(c)は、試料(a)に比べて、焼成によって溶解したガラスと思われる部分とアルミナによって形成された大きな細孔が観察された。試料(b)は、他の試料に比べて、細孔が少なく、緻密な破断面であることがわかった。

各種アルミナ成形体の細孔径分布を図3に示す。(a)の試料は、10 μm位までの細孔径分布を持ち、およそ3 μmと7 μmにピークの山が観察され、最も多い細孔径はおよそ3 μmであることがわかった。全細孔容積は、0.237 cc/gを示した。(b)の試料は、10 μm位までの細孔径分布を持ち、およそ5 μmにピークの山が観察された。全細孔容積は、最も少ない0.002 cc/gを示し、他の試料よりも細孔容積の少ない成形体になっていることがわかった。(c)は、300 μm位までの細孔径分布を持ち、およそ100 μmにピークの山が観察された。全細孔容積は、0.13 cc/gを示した。

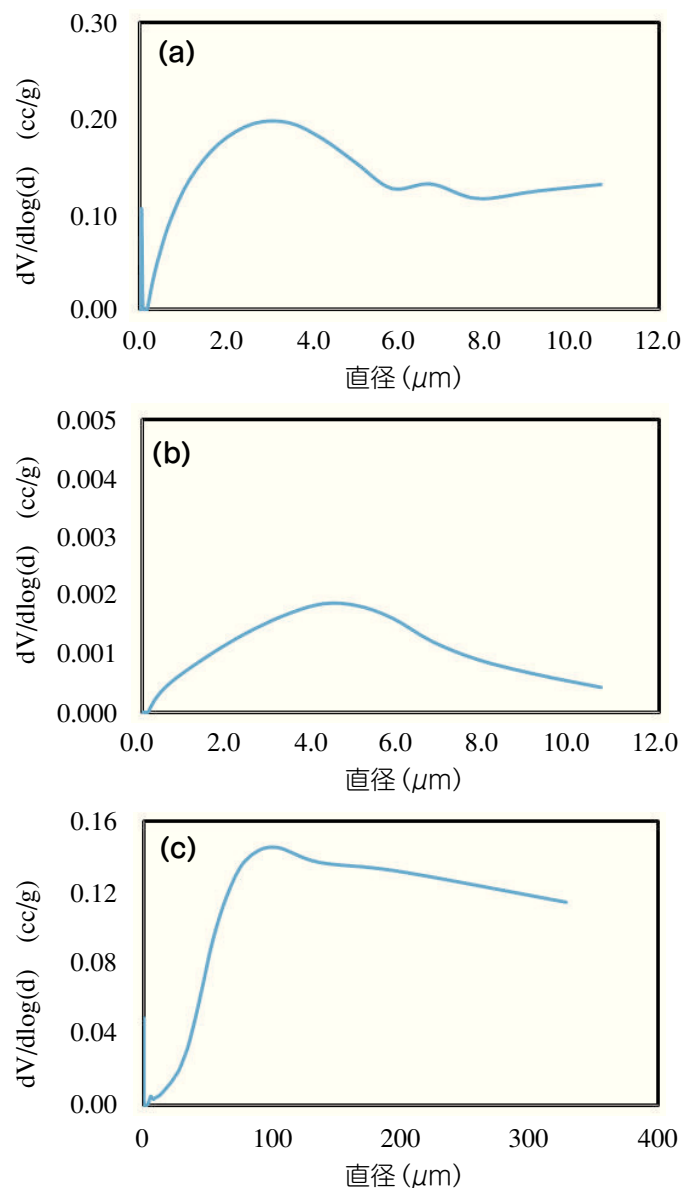


図3 粒子径の異なるアルミナを利用して作製した試料の細孔径分布
 (a) 4 μm-Al₂O₃ (b) 90~106 μm-Al₂O₃ (c) 425~500 μm-Al₂O₃

今回作製した条件では、大きな粒子径のアルミナを用いると、大きな細孔径をピークに持つ成形体が得られることがわかった。逆に小さな粒子径を持ったアルミナを用いると小さな細孔径をピークに持つ成形体を得られることがわかった。アルミナの粒子径が90~106 μm を用いると全細孔容積が最も小さくなることもわかった。

3-2 押出成形法を利用して作製した成形体

押出成形法で作製し、酸化焼成した試料を図4に示す。得られた成形体は、白色で直方体の形をしていた。シート出口幅を2mmで調製した試料は、一部変形した部分が見られたが、シート出口幅を5mmに調製した試料では、変形や割れのない試料が得られた。今回の作製条件では、試料(表2: No2)が最も作業性が良いこともわかった。

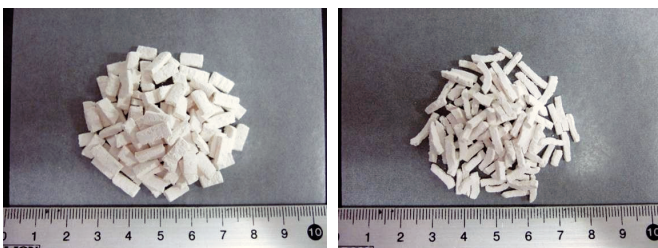


図4 押出成形法を利用して作製し、酸化焼成後の試料(左: 5 mm 幅, 右: 2 mm 幅)

3-3 鋳込成形法を利用して作製した成形体

表3で配合した試料のうち、No3の成形体を図5に示す。分散剤を添加したことで、試料表面に、より均一な泡が形成され、その状態を維持したままで固化することがわかった。No1とNo2の試料も酸化焼成後には、大きな亀裂もなく乾燥直後の形状を保持したままの状態が得られた。

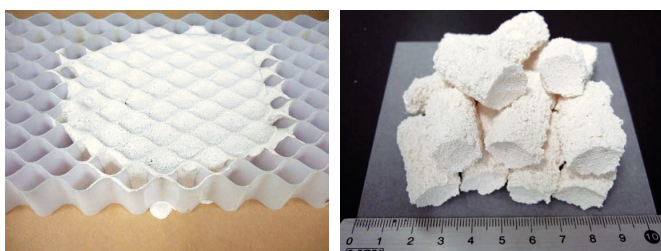


図5 鋳込み成形法を利用して作製した試料(左: 鋳込み直後, 右: 焼成後)

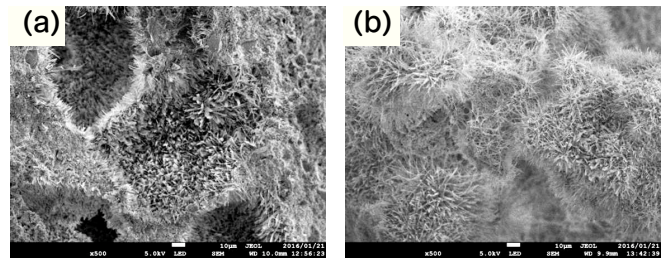


図6 乾燥機を利用して熱処理した試料の電子顕微鏡写真(a) 24 h 熱処理 (b) 48 h 熱処理

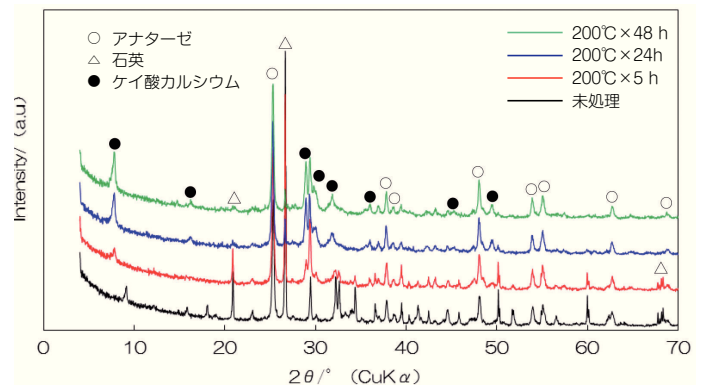


図7 未処理と過熱水蒸気処理した試料のXRDパターン

3-4 過熱水蒸気を利用して作製した成形体

表4で配合した試料のうち、No2とNo3の電子顕微鏡写真を図6に示す。2つの試料表面には、針状や板状の結晶が生成していることを確認した。生成している結晶相を特定するため、未処理の試料と過熱水蒸気処理した試料のX線回折測定を行った。その結果を図7に示す。未処理の試料を過熱水蒸気処理することで、新たにケイ酸カルシウムの結晶相が生成していることがわかった。

4. まとめ

機能性材料を利用した多孔体の低温成形を行い、種々の成形方法について検討を行った。結果をまとめると次のとおりである。

- (1) 粒子径の異なるアルミナに対して、それぞれ結合剤と可塑性原料および蒸留水を所定量添加することで、亀裂の無い白色の成形体を得られた。また、可塑性原料のセラダールを使用すると黒色の成形体を得られた。
- (2) 粒子径が4 μm のアルミナを利用すると、10 μm 以下の細孔径分布を持つ成形体を得られた。一方、粒子径が425~500 μm のアルミナを利用すると、300 μm 以下の細孔径分布を持つ成形体を得ら

れた。90~106 μm のアルミナを利用すると他の試料と比べて細孔容積の少ない成形体を得られた。

- (3) 押出成形法や鋳込成形法を利用して作製した成形体は、亀裂のない白色であった。
- (4) 200°Cで過熱水蒸気処理した試料表面には、針状又は板状のケイ酸カルシウムが生成することがわかった。

参考文献

- 1) セラミックス基礎工学研究センター (2005)
Vol.5, p33-40
- 2) 長崎県窯業技術センター 平成25年度業務報告
No.61, p22