

昇華性気孔形成剤を用いた多孔質アルミナの作製

知恵産業推進グループ 稲田 博文
材料・素材技術グループ 荒川 裕也、高石 大吾
核融合科学研究所 高山 定次

要旨

多孔質セラミックスは、その特有の構造によって様々な機能性を示し、工業や科学分野で広く利用されている。本研究では、昇華性気孔形成剤を用いた多孔質高純度アルミナを宇宙マイクロ波背景放射（CMB）偏光観測装置用の軽量光学部材として活用することを目指し、その作製を試みた。成形体の脱脂条件（昇温速度）は、熱分析により原材料の熱分解挙動を調べた結果から、昇温速度10℃/hと決定した。アルミナ顆粒と昇華性気孔形成剤の組成を変えることで、焼成体の密度や気孔率が変化し、多孔質アルミナの気孔率を15～45%まで制御可能であることが示された。

キーワード：昇華性気孔形成剤、多孔質アルミナ、多孔体、メラミンシアヌレート、プレス成形

1. 緒言

空隙、細孔を含む材料の総称である多孔質材料・多孔体の一つである多孔質セラミックスは、意図的に気孔を残すことによって、様々な機能性が付与され、さまざまな工業分野や化学分野で幅広い応用されている^{1)、2)、3)}。多孔質セラミックスは、優れたセラミックス特性に加え、無数の気孔を有する構造によって軽量化が図れるとともに、音や振動の吸収性能等を向上させることができる。また、その高い表面積と相まって、優れた触媒担体や吸着材、複合材料の基材としての機能を発揮する。そのため、触媒反応やガスの吸着・分離、さらには医療用途やエネルギー変換などの幅広い応用が可能である。

アルミナは、酸化アルミニウム的一种であり、高い耐熱性と化学的安定性を持ち、耐摩耗性にも優れているため、さまざまな産業分野で重要な役割を果たしている。耐火物、耐火レンガ、耐火セメント、そしてセラミックス部品などに広く使用されている。また、表面が滑らかで硬いため、研磨剤や研磨砥石としても利用されている。さらに、アルミナは高い絶縁性を示すため、電子部品や電気絶縁体としても広く適用されており、さまざまな産業分野で重要な役割を果たしている。

著者らは、多孔質高純度アルミナを宇宙マイクロ波背景放射（Cosmic Microwave Background：CMB）偏光観測装置用の軽量光学素子として活用することを目指して研究を行っている（JSPS 科研費 JP18H04360）。CMB 偏光観測装置は、宇宙背景放射から微弱な偏光信号を検出し、初期宇宙を解析する装置である。地上の観測実験ではアルミナがレンズやフィルター材料としてすでに採用

されている。アルミナの利点はミリ波での誘電損失が小さく、また熱伝導率が高いため、極低温で用いる光学部材としては最適である。

一方、将来の衛星計画 LiteBIRD 計画では、人工衛星打ち上げ重量の制限から軽量かつ打ち上げ時の加速に耐えられる強度を両立する軽量光学素子の開発及びその大型化が求められている。そのため、ミリ波光学素子として用いられるアルミナの軽量化が必要となる。

そこで我々は、軽量化のために、アルミナの多孔質化を行うこととした。また、大型化に対応するために、直径1 を超える製品が製造されているビトリファイド（ガラス）砥石製造技術^{4)、5)}を参考に、昇華性気孔形成剤を用いた多孔質アルミナの作製を試みたので報告する。

2. 実験方法

2.1 アルミナ顆粒及び昇華性気孔形成剤

多孔質アルミナ作製の原料として、市販のアルミナ顆粒（AKP-50M、丸美陶業）を用いた。本顆粒は、99.99%の高純度アルミナ粉末をスプレードライヤー造粒によって顆粒化された原料である。成形後の強度付与のため、5%程度の有機系成形助剤が添加されている。昇華性気孔形成剤として、メラミンシアヌレート（MC-6000、日華化成、以下MC）を用いた。MCは燃焼時に不活性分解物を生成することから、難燃剤として使用されている。また、ビトリファイド砥石の気孔形成剤としても使用されている。MCは昇華性を示すことから、脱脂時の成形体破壊を防止することが期待される。アルミナ顆粒及びMCの熱分解挙動を調べるために、示差熱-熱

重量同時測定 (TG-DTA) により評価した。

2.2 多孔質アルミナの作製方法

アルミナ顆粒100 gに、MCを0、20、40及び80 gの重量比でそれぞれ加え、乾式ボールミル混合により、アルミナ顆粒MC複合粉末を作製した。作製した複合粉末をプレス成形することで成形体を得た。得られた成形体を昇温速度10℃/hで500℃まで昇温し、その後、100℃/hの速度で1000℃まで昇温し3時間保持後、炉内で放冷することで仮焼体を得た。仮焼体を300℃/hの速度で1000℃まで昇温し、その後、100℃/hの速度で1575℃まで昇温し3時間保持後、200℃/hの速度で室温まで冷却することで、焼成体を得た。得られた成形体、仮焼体及び焼成体の外寸及び吸水試験（水中重量法）を測定することで、密度及び気孔率を評価した。

3. 実験結果

3.1 アルミナ顆粒及び気孔形成剤の熱分析

図1に、アルミナ顆粒の示差熱-熱重量同時測定 (TG-DTA) の結果を示す。昇温速度は、5℃/min (300℃/h) である。図中緑の線が、TG曲線で、温度に対する重量変化である。温度が高くなるに従い、重量減少した。特に、200℃弱及び325℃付近で、急な重量減少を示した。図中青の線がDTA曲線である。急な重量減少を示した温度域で、上に凸の2つの発熱ピークが観測された。特に、200℃弱のピークはシャープなピークであった。TG-DTA測定において、TG曲線が減量し、DTA曲線が発熱を示す場合は、燃焼反応が生じていると解釈できることから、アルミナ顆粒中に含まれる有機物が、昇温に伴い燃焼していることが分かった。さらにDTA曲線において、熱分解温度の異なる複数のピークが観察されたことから、複数の有機物が顆粒中に含まれていることが示唆された。アルミナ顆粒中に含まれる有機物は、成形体に必要な強度を付与する役割がある。一方、その有機物は成形体焼成時に分解しガスとなって系外に排出され、その反応が急激に生じると、最悪の場合、成形体が崩壊する。成形体の崩壊を防ぐには、緩やかに燃焼反応を生じさせる昇温速度条件の最適化を図る必要がある。

図2に、気孔形成剤のTG-DTA結果を示す。昇温速度は、5℃/min (300℃/h) である。図中緑の線が、TG曲線で、温度に対する重量変化である。重量減少は、300℃弱から始まり、420℃付近の温度でほぼ100%に達した。図中青の線がDTA曲線である。重量減少を示した

た温度域で、下に凸の吸熱ピークを示した。TG曲線が減量し、DTA曲線が発熱を示す場合は、昇華もしくは蒸発の反応が生じていると解釈できることから、今回用いた気孔形成剤は、昇温速度5℃/minにおいて、300℃弱から昇華反応が進行する材料であることが分かった。

昇温速度5℃/minの熱分析の結果から、アルミナ顆粒においては、200℃から500℃の温度域で重量減少が生じており、MCにおいては、300℃から420℃の温度範囲で重量減少が生じていることが分かった。この温度域での熱処理条件を最適化することで、成形体を崩壊させずに脱脂することが可能となることが示唆された。特に、アルミナ顆粒の重量減少が開始する温度域である200℃の付近では、急激な発熱反応が生じていることから、この温度域での熱処理条件を最適化することが必要となる。そこで、熱処理速度を変化させて熱分析測定を行った。

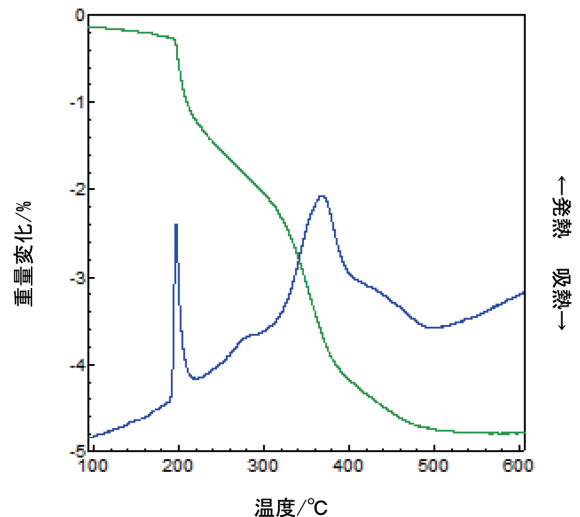


図1 アルミナ顆粒のTG-DTA測定

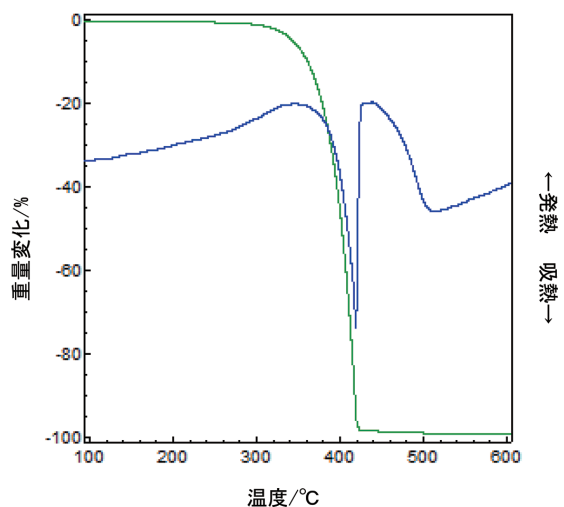


図2 メラミンシアヌレートのTG-DTA測定

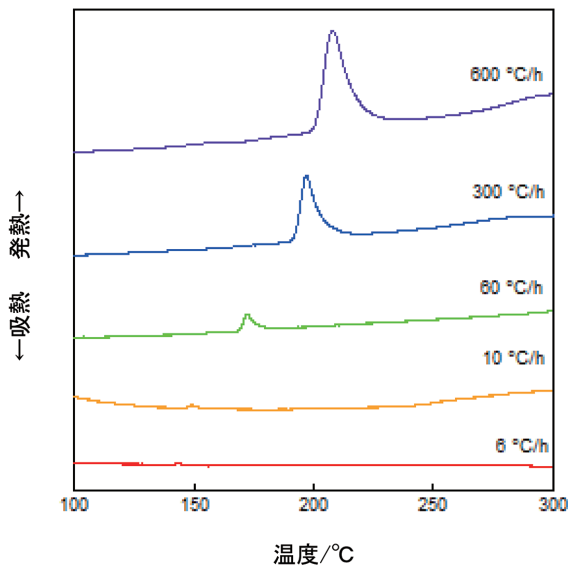


図3 各種昇温速度で測定したアルミナ顆粒DTAカーブ

図3に、昇温速度を、6°C/hから600°C/hと変化させてDTA測定したアルミナ顆粒の結果を示す。昇温速度が遅くなるにしたがい、上に凸のピークが小さくなり、またピークの位置も低温側にシフトした。昇温速度が10°C/h以下の試料においては、ピークが小さくなった。

TG-DTA測定では一般的に、昇温速度が速くなるほど、ピークが大きくなりピークが高温側にシフトする。その現象は、示差熱分析(DTA)は、基準物質とともに試料を加熱したときの両者の温度差の変化を評価することに起因する。よって、生じる温度差が小さくなれば、検出されるピークも小さくなる。ピークが小さくなるほど燃焼反応が緩やかに生じていると解釈できる。昇温速度を10°C/h以下の試料においては、発熱ピークが小さく、燃焼反応が緩やかに生じていることが示唆された。

我々は経験的に、厚みが5 mmの成形体であれば、300°C/hの昇温速度で焼成しても、成形体が崩壊しないことを確認している。一方、50 mmを超えると100°C/

hの昇温速度でも、試料が割れるなどの不具合が生じる可能性がある。実際のセラミックス製造現場では、焼成工程が生産効率低下の原因となる。そこで生産性を高めるために、最適な焼成条件を見出すことが有効である。具体的には、急激な燃焼反応が生じる温度域では低速で昇温し、そうでない温度域では速く昇温することが基本となる。昇温条件を検討する際には、リアルタイムで測定可能なTG-DTA測定が有用であると言える。今回は、TG-DTA測定の結果から、成形体の脱脂速度を10°C/hとした。

3.2 気孔形成剤の量がアルミナ多孔質体の気孔率に与える影響

表1に成形体、仮焼体及び焼成体のかさ密度及び気孔率を示す。かさ密度は、外寸から求めた体積と測定した重量から算出した。気孔率は、アルミナの真密度を4.0として求めた。

MCの含有量が増加するに従い、成形体のかさ密度が低下した。MCの真密度は1.5 mLであり、アルミナの真密度よりも低いため、MC含有量が増加するに従い、その密度は低下する。仮焼体(1000°C焼成)では、MCが脱脂時に除去された分だけ重量が減少することから、MC含有量に対応して、そのかさ密度は低下した。MCを含まない仮焼体の気孔率は42%であった。この値は、一般的なプレス成形体の気孔率と同様であった。アルミナ顆粒を用いることで、成形時に高充填され、かさ密度が大きくなる。その結果、仮焼体の気孔率も低くなった。MC含有量が増加するに従い、仮焼体の気孔率は増大した。焼成体のかさ密度は、仮焼体よりも増大するものの、MC含有量が増加するに従い低下した。焼成体の気孔率は、MC含有量が増加するに従い増大した。焼成体のかさ密度は仮焼体よりも大きく、焼成体の気孔率は仮焼体よりも低い値を示した。これは、焼成収縮により試料の

表1 外寸から求めたかさ密度及び気孔率

	MC含有量 (mass%)	成形体密度 (g/mL)	仮焼体密度 (g/mL)	仮焼体気孔率 (%)	焼成体かさ密度 (g/mL)	焼成体気孔率 (%)
MC0	0	2.37	2.30	42.45	3.92	1.89
MC20	16.7	2.21	1.81	54.73	3.40	15.07
MC40	28.6	1.99	1.43	64.29	2.78	30.47
MC80	44.4	1.85	1.12	72.09	2.21	44.65

体積が減少したためである。

表2に収縮率及び吸水試験から求めたかさ密度及び見かけ気孔率を示す。仮焼体の収縮率は、成形体に対する収縮率であり、その収縮率はMC含有量の増加に従い増大した。焼成体の収縮率は仮焼体に対する収縮率であり、その収縮率は、仮焼体と同様にMC含有量の増加に従い増大した。

吸水試験から求めた焼成体のかさ密度は、外寸から求めたかさ密度と近い値を示した。MCの含有量が増加するに従い、焼成体の見かけ気孔率は、増大するものの、外寸から求めた気孔率よりも低い値を示した。気孔には、開気孔と閉気孔がある。開気孔は、多孔体内部に存在する開いた空間であり、外部と内部が連通する。一方、閉気孔は、多孔体内部に存在する完全に閉じられた空間である。外寸から求めた気孔率は、閉気孔と開気孔の和であるに対して、吸水試験から求めた見かけ気孔率は、開気孔のみの値となる。よって、その差から、閉気孔を計算することができる。一般的に、気孔率が大きくなるほど、気孔は外部と連通しやすくなるため、閉気孔の割合（閉気孔 / (閉気孔 + 開気孔)）は低下する。MCを添加していないMC0では、100%閉気孔であるのに対して、MC添加量が増大するに従い、その割合は低下し、MC40においては、約16%であった。

以上の結果から、高純度アルミナ顆粒に昇華性気孔形成剤を複合することで、最大気孔率45%まで制御可能な高純度多孔質アルミナが得られることがわかった。

今回の実験では、多孔質アルミナの作製に昇華性気孔形成剤が適用可能であるかを検討した。今後、より大型の多孔質材料を作製するためには、アルミナ粉末と昇華性気孔形成剤粉末からなる成形用原料のさらなる均一化が必要であると考えている。プレス成形用のアルミナ顆粒は、溶媒に各種の成形助剤とアルミナ粉末を分散させ、スプレードライヤー造粒によって作製される。本検

討では、アルミナ顆粒に昇華性気孔形成剤の粉末を乾式混合するプロセスにて実験を進めた。一般的に湿式造粒法で製造された顆粒は、乾式造粒法に比べて、形状や粒子径が均一であることから、アルミナ粉末と昇華性気孔形成剤粉末をより均一に複合化させるには、造粒段階のスラリーに昇華性気孔形成剤の粉末を混合させ、気孔形成剤を含むアルミナ顆粒を作製することが有効と考えられる。また、その際には、スラリー設計のための成形助剤の最適化等が併せて必要になる。

4. まとめ

アルミナ顆粒および気孔形成剤の熱分析により、アルミナ顆粒中に含まれる有機物が昇温に伴い燃焼することが確認された。また、昇温速度を変化させた実験では、昇温速度が遅くなるほど燃焼反応が緩やかに生じ、ピークが小さくなる傾向が観察された。昇温速度が10℃/hよりも小さい場合、発熱ピークの検出が困難であった。これに基づき、成形体の焼成時には、急激な燃焼反応が起こる温度域では低速で昇温し、それ以外の温度域では速く昇温することが推奨される。気孔形成剤のTG-DTA結果から、使用された気孔形成剤が300℃強から昇華反応を示すことが明らかとなった。

気孔形成剤の量を変えたアルミナ顆粒MC複合成形体から、多孔質アルミナを作製した。アルミナ・気孔形成剤の量が多孔質アルミナの、かさ密度や気孔率に与える影響を検討した結果、MC含有量の増加に伴い成形体のかさ密度が低下し、その仮焼体及び焼成体の気孔率が増大することが確認された。昇華性気孔形成剤の量を変えることで、15%から45%まで気孔率を制御可能な高純度多孔質アルミナの作製が可能であることが示された。今後の課題として、成形用原料のさらなる均一化やスラリー設計の改善が挙げられる。

表2 収縮率及び吸水試験から求めた密度及び気孔率

	仮焼体 収縮率 (%)	焼成体 収縮率 (%)	焼成体 かさ密度 (g/mL)	焼成体 見かけ気孔率 (%)
MC0	0.55	16.26	3.92	0.00
MC20	0.86	18.98	3.42	8.15
MC40	1.15	19.68	2.79	25.66
MC80	2.65	21.26	2.26	39.18

5. 謝辞

本研究は、科研費 研究領域：なぜ宇宙は加速するのか? - 徹底的究明と将来への挑戦、の新学術領域研究(研究領域提案型)：18H04360「セラミックス焼成技術に応用したミリ波光学素子の開発」の支援によって実施された。

文献

- 1) 鈴木義和：“セラミックス科学”, p.229, 講談社(2023).
- 2) 田中 諭：セラミックス, 57,394(2022).
- 3) 大司 達樹：セラミックス, 45,784 (2010).
- 4) 特許3018388
多孔質ビトリファイド砥石の製造方法
- 5) 井上 孝二：セラミックス, 43,666 (2008).