

機関番号：12608
 研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2009～2010
 課題番号：21750204
 研究課題名（和文） その場結晶成長・粒子配向を利用した排ガス浄化用セラミック多孔材の材料開発
 研究課題名（英文） Development of porous ceramics for exhaust gas purification based on in-situ crystal growth and grain orientation
 研究代表者
 吉田 克己（YOSHIDA KATSUMI）
 東京工業大学・原子炉工学研究所・助教
 研究者番号：20337710

研究成果の概要（和文）：異方性のある結晶構造を有し、耐食性、熱的・機械的特性に優れたムライト及び炭化ケイ素を候補材として、焼成中あるいは熱処理中において、気孔内部や焼結体表面等の焼成面での「その場」結晶成長やその配向・形態制御により、排ガス浄化用フィルターへの応用を目指した高性能セラミック多孔材の創製に関する基礎的研究を行ったところ、気孔径分布が制御された特異な微構造を有するムライト及び炭化ケイ素多孔材の創製に成功した。

研究成果の概要（英文）：Mullite and silicon carbide that have an anisotropic crystal structure and show high corrosion resistance, thermal and mechanical properties were selected as candidate materials, and fundamental studies on the development of high performance porous ceramics for exhaust gas filter based on in-situ crystal growth, grain orientation and morphology control on the wall of pores and the surface of the sintered body in porous ceramics during sintering or heat-treatment were performed. As a result, high performance porous mullite and silicon carbide with a unique morphology and relatively homogeneous pore-size distribution were successfully achieved.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：結晶成長、構造・機能材料、セラミックス、環境材料、多孔体

1. 研究開始当初の背景

現在、セラミックスの利用形態として多孔体が注目されている。セラミック多孔材は、断熱材や耐火物として古くから利用されているが、近年では水素等のガス分離膜、排ガス浄化フィルター、水質浄化用フィルター、吸着材、リチウム電池電極、生体硬組織代替材料等への応用が期待されており、セラミック多孔材の重要性が年々増している。なかでも、自動車用または産業機械用排ガス浄化

フィルターは、腐食環境（排ガス）及び高温環境下で使用されるため、現在のところ、コーディエライトや炭化ケイ素が用いられている。国内外において、排ガス規制が年々強化されており、排ガス浄化フィルターの重要性が増していることから、従来材と比較して、耐久性、耐食性や熱的・機械的特性、捕集効率に優れ、気孔径制御された高性能セラミック多孔材の開発が望まれている。

2. 研究の目的

本研究では、異方性のある結晶構造を有し、耐食性、熱的・機械的特性に優れるムライト及び炭化ケイ素を候補材として、焼成中あるいは熱処理中において、気孔内部や焼結体表面等の焼成面での「その場」結晶成長やその配向・形態制御により、排ガス浄化用フィルターへの応用を目指した高性能セラミック多孔材の創製に関する基礎的研究を行った。平成 21 年度は、ムライト及び炭化ケイ素に関して、焼結性向上及び気孔形成の観点から気孔径制御手法について検討するとともに、これらの結晶成長・配向制御に関して検討した。平成 22 年度は、これらの候補材に関して、「その場」結晶成長・粒子配向制御に関する基礎研究をさらに進めるとともに、焼成面での「その場」結晶成長・粒子配向制御したセラミック多孔材の創製、キャラクターゼーション及び特性評価を行い、プロセス及び微構造の最適化を図った。

3. 研究の方法

「ムライトの「その場」結晶成長・粒子配向制御の基礎的研究およびその多孔体の創製」について、以下の研究を行った。

(1) 「その場」結晶成長・粒子配向制御したムライトセラミックの作製

ムライト粉末に、酸化鉄 (Fe_2O_3) を 0~11 wt% 添加し、混合した粉末を原料粉末とした。混合粉末を成形後、1300°C~1600°C、大気中で常圧焼結した。

(2) 「その場」結晶成長・粒子配向制御したムライト多孔体の作製

ムライト粉末に、酸化鉄を 0 または 6 wt% 添加し、混合した粉末を原料粉末とした。原料粉末に、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) の球状粒子 (粒径: 30 μm ~90 μm) を造孔材として添加した。混合粉末を成形後、1600°C、大気中で常圧焼結した。さらに、酸化鉄被覆 PMMA 粒子を作製し、この粒子を造孔材としてムライト粉末に添加し、ムライト多孔体を作製した。また、酸化鉄とムライト粉末を混合し、1400°C、大気中で熱処理することにより得られた鉄固溶ムライト粉末と PMMA 粒子とを混合した粉末を原料として、1600°C、大気中で常圧焼結した。

(3) 「その場」結晶成長・粒子配向制御したムライトセラミック及びその多孔体の評価

(1) 及び (2) で得られた焼結体について、アルキメデス法によるかさ密度及び開気孔率の測定、X線回折による結晶相の同定及び格子定数の測定、走査型電子顕微鏡による微構造観察、水銀圧入法による気孔径分布の測

定、レーザーフラッシュ法による室温での熱伝導率の測定、超音波パルス法による弾性率の測定、水中急冷による熱衝撃前後の 3 点曲げ強度の測定を行った。

「炭化ケイ素の「その場」結晶成長・粒子配向制御の基礎的研究およびその多孔体の創製」について、以下の研究を行った。

(4) 「その場」結晶成長・粒子配向制御した炭化ケイ素セラミックの作製

β 型炭化ケイ素粉末に、焼結助剤としてホウ素、炭素及びアルミニウムを添加した。アルミニウム源として、金属アルミニウム粉末または硝酸アルミニウムを用いた。ホウ素及び炭素の添加量は固定し、アルミニウム添加量を 0~2 wt% とした。得られた混合粉末を成形後、2150°C、アルゴンフロー中、30 分間常圧焼結した。

(5) 「その場」結晶成長・粒子配向制御した炭化ケイ素多孔体の作製

(4) の組成で混合した粉末に、造孔材として球状 PMMA 粒子を添加した。成形体を大気中、400°C で脱脂した後、2150°C、アルゴンフロー中、30 分間常圧焼結した。

(6) 「その場」結晶成長・粒子配向制御した炭化ケイ素セラミック及びその多孔体の評価

(4) 及び (5) で得られた焼結体について、アルキメデス法によるかさ密度及び開気孔率の測定、X線回折による結晶相の同定、走査型電子顕微鏡による微構造観察、水銀圧入法による気孔径分布の測定、レーザーフラッシュ法による室温での熱伝導率の測定、超音波パルス法による弾性率の測定、室温における圧縮強度の測定を行った。

4. 研究成果

「ムライトの「その場」結晶成長・粒子配向制御の基礎的研究およびその多孔体の創製」について得られた成果を以下に示す。

(1) 酸化鉄を添加していないムライト焼結体では、柱状粒子の発達は見られなかったが、ムライト粉末に酸化鉄を 1~11 wt% 添加し、常圧焼結したところ、酸化鉄の添加により焼結性が著しく向上し、柱状粒子が発達した組織となった (図 1)。X線回折による結晶相の同定及び格子定数測定の結果から、添加した鉄はムライト結晶内に固溶していることを明らかにした。また、酸化鉄添加ムライトの粒成長及び焼結挙動を検討したところ、鉄はムライト結晶構造内に固溶するが、添加した酸化鉄の一部は原料中に含まれるシリカと反応して液相を生成し、ムライトの粒成長及び焼結を促進するものと考えられた。

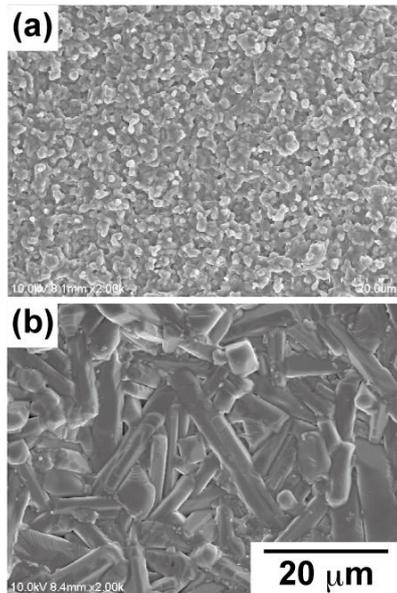


図1 大気中、1600°Cで常圧焼結したムライトセラミックスの微構造のSEM写真
(a)酸化鉄無添加、(b)酸化鉄6 wt%添加

(2) 酸化鉄無添加ムライトセラミックス及び酸化鉄添加(6 wt%)ムライトセラミックスの熱伝導率を測定したところ、酸化鉄添加の有無及び焼結時間によらず、室温での熱伝導率には大きな差は見られなかった。ムライト柱状粒子の成長は熱伝導率の向上に寄与するが、柱状粒子間隙に形成される気孔及びムライト結晶構造内への鉄の固溶が熱伝導率の上昇を妨げた要因と考えられた。また、水中急冷法により熱衝撃試験を行ったところ、 $\Delta T=200^\circ\text{C}$ までは熱衝撃の影響はほとんどなく、熱衝撃前の曲げ強度を維持していた。

(3) (1)の系について、PMMAの球状粒子を造孔材として用い、ムライト多孔体を作製したところ、多孔体骨格内部でムライトの柱状粒子が発達した微構造を有していた。また、酸化鉄添加による焼結性の向上に伴い、用いる造孔材の粒径を変えることにより、気孔径を制御することが可能であることを見出した。

(4) 本研究で得られた知見に基づき、特異構造を有するムライト多孔体の作製について検討したところ、ムライト原料粉末に酸化鉄被覆PMMA粒子を気孔形成材として添加する、あるいはあらかじめ鉄固溶ムライト粉末を合成し、この粉末を原料として用いることにより、特異構造を有するムライト多孔体の作製に成功した。

「炭化ケイ素の「その場」結晶成長・粒子配

向制御の基礎的研究およびその多孔体の創製」について得られた成果を以下に示す。

(5) 炭化ケイ素粉末に、アルミニウム、ホウ素及び炭素を焼結助剤として添加し、2150°Cで常圧焼結したところ、アルミニウムの添加量の増加に伴い、炭化ケイ素の板状粒子が成長した。特にアルミニウム源として硝酸アルミニウムを用いることにより、少ない添加量で炭化ケイ素の板状粒子が成長することを明らかにした。

(6) (5)の系について、PMMAの球状粒子を造孔材として用い、炭化ケイ素多孔体を作製したところ、開気孔率が33~57%であった。得られた炭化ケイ素多孔体の圧縮強度は13~67 MPaであり、これらの値は気孔率と微構造に強く依存した。また、超音波パルス法により求めた炭化ケイ素多孔体の弾性率は140~250 GPaであった。さらに、室温での熱伝導率を測定したところ、3~24 W/m·Kであり、気孔率だけではなく、炭化ケイ素板状粒子の成長及び添加したアルミニウムの炭化ケイ素結晶構造内への固溶も炭化ケイ素多孔体の熱伝導率に強く影響を及ぼすことを明らかにした。

(7) 得られた炭化ケイ素多孔体の微構造を走査型電子顕微鏡により観察したところ、アルミニウム源として金属アルミニウム粉末(A1量0.10 wt%)を用いた場合は、炭化ケイ素の板状粒子は成長しているものの、気孔内部に突出している粒子は少なかった(図2(a))。しかしながら、アルミニウム源として硝酸アルミニウム(A1量0.10 wt%)を用いた場合には、炭化ケイ素の板状粒子が大きく成長し、気孔内部及び焼結体表面上に突出した特異な微構造を有する炭化ケイ素多孔体が得られた(図2(b))。これらの多孔体の比表面積を窒素ガス吸着法により測定したところ、アルミニウム源として、金属アルミニウムあるいは硝酸アルミニウムを用いた場合、それぞれ0.55 m²/g及び0.73 m²/gであり、硝酸アルミニウムをアルミニウム源として作製した炭化ケイ素多孔体の方が高い比表面積を示した。

(8) アルミニウム源として硝酸アルミニウム(A1量0.10 wt%)を用いた炭化ケイ素多孔体の気孔径分布を水銀圧入法により評価したところ、気孔径分布は2極化しており、小さい気孔径は板状粒子間の隙間、大きな気孔径は造孔材により形成された気孔であることがわかった(図3)。

以上の成果から、その場結晶成長・粒子配向制御したムライト及び炭化ケイ素多孔体

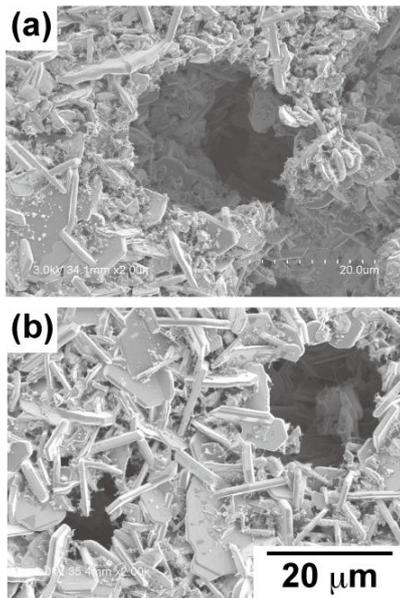


図2 アルミニウム、ホウ素及び炭素を焼結助剤として添加して作製した炭化ケイ素多孔体の微構造
(a)金属アルミニウム粉末、(b)硝酸アルミニウム (Al量: 0.10 wt%)

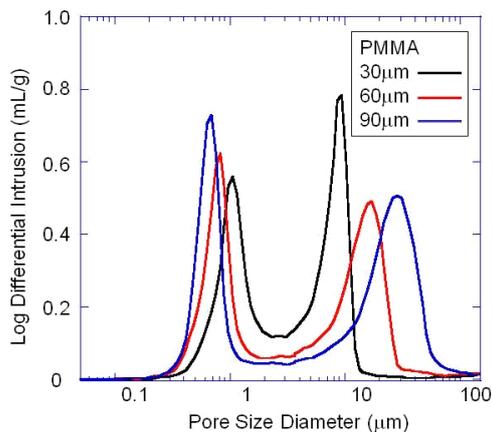


図3 アルミニウム源として硝酸アルミニウム (Al量 0.10 wt%) を添加して作製した炭化ケイ素多孔体の気孔径分布 (造孔材の粒径; 30、60、90 μm)

の創製に関して基礎的知見を得ることができ、気孔径分布が制御された特異な微構造を有するムライト及び炭化ケイ素多孔材の創製に成功した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

① Katsumi Yoshida, Hideki Hyuga, Naoki

Kondo, Hideki Kita, “Synthesis of Precursor for Fibrous Mullite Powder by Alkoxide Hydrolysis Method,” *Mater. Sci. Eng. B*, 173, 66–71, 2010, 査読有り

② Katsumi Yoshida, Akihiko Kawasumi, Kazuaki Hashimoto, Yoshitomo Toda, Masamitsu Imai, Toyohiko Yano, “Fabrication of Three-Dimensional Al₂O₃/YAG Composites Using Porous Al₂O₃ Ceramics Prepared by α-Al₂O₃ Powder and Their Mechanical Properties,” *High Temperature Ceramic Materials and Composites (Proc. 7th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HT-CMC7))*, 492–497, 2010, 査読有り

③ Katsumi Yoshida, Akihiko Kawasumi, Kazuaki Hashimoto, Yoshitomo Toda, Masamitsu Imai, Toyohiko Yano, “Fabrication and Mechanical Properties of Three-Dimensional Al₂O₃/YAG Composites Using Hollow Spherical Al₂O₃ Powder Prepared by Spray・Pyrolysis・Method,” *High Temperature Ceramic Materials and Composites (Proc. 7th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HT-CMC7))*, 485–491, 2010, 査読有り

[学会発表] (計11件)

① ○ 吉田克己、「環境・エネルギー分野への応用を目指した炭化ケイ素系セラミック材料の開発」、第33回ナノセラミックスセンターセミナー (NIMS)、2010年12月27日、つくば

② ○ Katsumi Yoshida, Chin-Chet See, Masamitsu Imai, Toyohiko Yano, “Fabrication of Porous Silicon Carbide Ceramics Based on In-Situ Grain Growth,” 3rd International Congress of Ceramics (ICC3), November 17, 2010, Osaka, Japan

③ ○ 吉田克己、シーチンチュット、今井雅三、矢野豊彦、「その場粒成長を利用した炭化ケイ素多孔体の作製と評価」、第1回セラミックスエンジニアリングワークショップ、2010年11月14日、大阪

④ ○ Katsumi Yoshida, Akihiko Kawasumi, Kazuaki Hashimoto, Yoshitomo Toda, Masamitsu Imai, Toyohiko Yano, “Fabrication and Mechanical Properties of Three-Dimensional Al₂O₃/YAG Composites Using Hollow Spherical Al₂O₃ Powder Prepared by Spray・Pyrolysis・Method,” 7th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HT-CMC7), September 21, 2010, Bayreuth, Germany

⑤ ○ Katsumi Yoshida, Akihiko Kawasumi, Kazuaki Hashimoto, Yoshitomo Toda, Masamitsu Imai, Toyohiko Yano, “Fabrication of Three-Dimensional Al₂O₃/YAG Composites Using Porous Al₂O₃ Ceramics Prepared by α -Al₂O₃ Powder and Their Mechanical Properties,” 7th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HT-CMC7), September 20, 2010, Bayreuth, Germany

⑥ シーチンチェット、○吉田克己、今井雅三、矢野豊彦、「粒成長を利用した炭化ケイ素多孔体の作製とその熱的・機械的特性」、日本セラミックス協会 2010 年年会、2010 年 3 月 24 日、東京

⑦ ○ Katsumi Yoshida, Chin-Chet See, Toyohiko Yano, “Fabrication of Porous Silicon Carbide Using In-Situ Crystal Growth,” 34th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, January 26, 2010, Daytona Beach, USA

⑧ ○ シーチンチェット、吉田克己、矢野豊彦、今井雅三、「炭化ケイ素の粒成長に及ぼすアルミニウム系焼結助剤の添加形態の影響」、日本セラミックス協会第 22 回秋季シンポジウム、2009 年 9 月 17 日、松山

⑨ ○ 吉田克己、日向秀樹、近藤直樹、北英紀、「アルコキシド加水分解法による針状ムライト前駆体の生成機構および熱処理による形態変化」、日本セラミックス協会第 22 回秋季シンポジウム、2009 年 9 月 16 日、松山

⑩ ○ Katsumi Yoshida, Toyohiko Yano, Hideki Hyuga, Hideki Kita, “Sintering Behavior of Mullite Ceramics with Spinel Addition and Their Microstructural Change with Sintering Temperature,” The International Conference and Exhibition on Materials and Austceram 2009 (MA2009), July 1, 2009, Queensland, Australia

⑪ ○ Katsumi Yoshida, Hideki Hyuga, Naoki Kondo, Hideki Kita, “Synthesis of Precursor for Fibrous Mullite Powder by Alkoxide Hydrolysis Method,” 3rd International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC3), June 17, 2009, Yokohama, Japan

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉田 克己 (YOSHIDA KATSUMI)

東京工業大学・原子炉工学研究所・助教

研究者番号：20337710