

科学研究費補助金研究成果報告書

平成 22 年 3 月 13 日現在

研究種目：基盤研究 (C)
 研究期間：2006～2009
 課題番号：18560655
 研究課題名 (和文) 高次構造制御酸化多孔体の生成メカニズム解明と触媒担体としての応用
 研究課題名 (英文) Elucidation of porous ceramics formation via unidirectional solidification and its application for catalyst support

研究代表者
 上野 俊吉 (UENO SHUNKICHI)
 大阪大学・産業科学研究所・特任准教授
 研究者番号：60339801

研究成果の概要 (和文) : 気晶反応を利用した一方向凝固法により、一方向に気孔が配列したポーラスセラミックスが作製できる。全圧、水素分圧あるいは凝固速度などの実験条件を制御することにより、気孔率や気孔径、気孔の空間分布など気孔の形体を精密に制御できることを明らかにした。溶解原料に添加する成分の量と種類の影響を調べた結果、シリカを添加した場合には溶解度差が小さくなるものの気孔率が増加し、マグネシアを添加した場合は 1%H₂ の雰囲気下でも高気孔率のポーラスセラミックスを作製できることを明らかにした。さらには、カルシアとシリカを添加することにより、ガラス相を In-situ に形成させ、圧縮特性を改善できることを明らかにした。

研究成果の概要 (英文) : A porous ceramics with cylindrical pores can be fabricated by unidirectional solidification in hydrogen atmosphere. The pore morphologies, such as porosity, pores diameter and distribution of pores can be controlled by the experimental conditions, such as total pressure, hydrogen partial pressure and solidification rate. When silica component was added in feed rod, porous ceramics with high porosity was obtained. When magnesia was added in feed rod, porous ceramics with high porosity was obtained in 1%H₂ atmosphere. A glassy boundary phase was formed in the solidified sample during the unidirectional solidification when silica and calcia were added in feed rod and the compressive property of the sample was improved by the formation of the glassy phase.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	2,500,000	0	2,500,000
2007年度	500,000	150,000	650,000
2008年度	100,000	30,000	130,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,600,000	330,000	3,930,000

研究分野：無機材料・物性

科研費の分科・細目：無機工業材料

キーワード：セラミックス多孔体、一方向凝固

1. 研究開始当初の背景

セラミックス多孔体を微生物あるいは酵素の担体として応用する際は、細孔径の制御のみならず細孔径分布や細孔の形状も制御する必要がある。微細な気孔を形成させる手法としてはゾルゲル法などがあり、一方、細孔径分布を制御する手法としてはパルス通電焼結により助剤を飛ばす方法などがある。前者は気孔径がナノオーダーのセラミックス多孔体を作製するのに適した作製方法であり、後者は気孔径が数百ミクロンのセラミックス多孔体を作製するのに適した作製方法である。セラミックス多孔体を微生物や酵素の担体として応用するためには、10 ミクロン以下の気孔径が必要であり、微生物の生理活性を得るためには気孔径の精密制御が必要となる。収率を向上させるためには気孔率を高くすることが求められ、また、水などの透過性を考慮した気孔の形態制御が必要となる。したがって、(1) 気孔径を精密制御する手法と (2) 気孔率や気孔形態を制御する方法の2つを同時に達成し得る新規な高次構造制御セラミックス多孔体の作製プロセスを開発する必要がある。自然現象や化学反応を利用したプロセス、たとえば自己組織化や凝固における共晶反応では比較的簡単に構造の精密制御が達成される場合が多い。そこで本研究では、凝固における気晶反応(1つの液相が気相と固相に分離する反応)に注目した。

凝固法を利用した多孔体の作製に関する研究は、金属の分野で活発に展開され始めている。水素ガスの溶解度差を利用することにより方向性気孔を有する金属多孔体が得られている[1, 2]。しかし、酸化物に関しては、融点前後の水素溶解度など基礎となるデータが皆無であり、凝固法を用いたセラミックス多孔体の作製に関する研究は、現在のところ国内外で見出すことができない。高温で酸化物を焼結させることにより、共晶組織に類似した構造から多孔体を作製する研究開発は米国 NSF のプログラムとしてスタートしている[3]。しかしながら、米国でのプログラムは焼結による結晶粒の制御[4]を意図したものであり、本研究が目指す溶融凝固の手法とは異なる。

参考文献

[1] V. Shapovalov, MRS Bulletin XIX, 24-28 (1994).

[2] H. Nakajima, Cellular Metals and Polymers 2004, ed. R.F. Singer, 7-12.

[3] "The Processing of Highly Porous Ceramics by Analogy with Quasi-Regular Eutectic Structure", National Science Foundation

[4] I. Nettleship et al., J. Am. Ceram. Soc., 85, 1954-1960 (2003).

2. 研究の目的

本研究課題が解決しようとするのは、細孔径の制御と同時に細孔径分布や気孔形態も同時に制御し、かつ簡便な一方向凝固法で高次に構造が制御された酸化物多孔体を作製する新規なプロセスの開発にある。

具体的には、固相と液相におけるガスの溶解度差および凝固時におけるガス分子の拡散を利用し、一方向に凝固させることにより気孔と固相を協調成長させて、セラミックス多孔体を作製する手法を確立する。ガス種、ガス圧、凝固速度などの実験条件と形成される構造との関連を明らかにし、構造制御法を確立する。

代表的な酸化物であるアルミナおよびシリカに着目し、気孔形成のメカニズムを解明するとともに、細孔径および細孔径分布を制御する因子を明確にする。ガス分圧および全圧を自在に制御し得る一方向凝固装置を構築する。

3. 研究の方法

一方向凝固は、浮遊帯域溶融装置を用いて行った。楕円鏡内にある2つの焦点の片方にキセノンランプを配置し、もう片方の焦点で試料を溶融させる。溶融帯を安定化させる目的で、上下のシャフトは逆方向にそれぞれ20rpmで回転させた。凝固速度は56 $\mu\text{m/s}$ で一定とした。溶融帯域の幅が一定になるようにキセノンランプの出力を微調整しながら凝固を行った。雰囲気は、水素あるいは水素-アルゴン混合ガスを用いた。ただしノンポーラス材を作製する場合、アルゴン雰囲気下で凝固実験を行った。アルミナ原料棒は、純度4Nの焼結体を用いた。原料に含まれる不純物の影響を調べる目的で、アルミナにシリカ(SiO_2)、カルシア(CaO)を添加した原料棒を作製した。純度4Nのアルミナ粉末と添加粉末を所定のモル比に混合した後、加圧成型し、1273 Kで仮焼した。

上記の実験を可能にするため、浮遊帯域溶融装置は、系内が一定の水素圧力に保たれる

よう、ガス導入部とガス排出部に圧力制御弁を取り付けた。安全装置として水素ガスセンサーを装置に取り付け、また、軸すべりのストッパーを取り付ける改良を行った。

不純物の影響を詳しく調べる目的で、ニッケル酸化物 NiO 粉末を添加して Ni 金属の一方向凝固実験を行った。添加する NiO 粉末の粒径あるいは添加量と気孔形態の関係を調べた。また、気孔の成長メカニズムを解明する目的で、気孔形成に及ぼす強磁場の影響を調べた。

4. 研究成果

(1) 方向性気孔を有するポーラスアルミナの形成機構

図 1 に 0.8 MPa の 50% H_2 -Ar 雰囲気中で作製した試料の横断面(a)と縦断面(b)を示す。凝固方向に伸びた多数の気孔が形成することが分かる。水素分圧と全圧を変化させて作製した試料の横断面写真を用いて気孔率を計算した。気孔率を全圧および水素分圧に対してプロットした結果を図 2 に示す。全圧の増加とともに気孔率は減少する。気孔の形成が固液界面であると仮定すると、気孔内の圧力は液相を介して外圧に依存するため、全圧が高くなるとボイルの法則に従って気孔の体積が減少し、凝固材の気孔率が減少する。一方、水素分圧の増加とともに気孔率が増加する。アルミナ固相の水素溶解度はジューベツ則に従って水素分圧の 1/2 乗に比例することが分かっている。アルミナ融液の水素溶解度がジューベツ則に従い、かつ、融点において固相と液相の水素溶解度に差が生じると仮定すると、その差も水素分圧の 1/2 乗に比例した量となる。気孔の形成が融点における固相と液相の水素溶解度差に起因すると考えると、凝固材の気孔率も水素分圧の 1/2 乗に比例する。図 2(b) の実線は水素分圧の 1/2 乗に比例する関数であり、実測値をよくあらわしている。これらの結果から、ポーラスアルミナの気孔形成メカニズムとして、①気孔はアルミナの融点における固相と液相の水素溶解度差に基づいて形成され、②気孔率が外圧に依存することから、気孔は固液界面で形成され、一方向凝固の過程で一方向に伸びた気孔に成長することが分かる。このことは、実験条件である全圧や水素分圧を正確に制御することにより気孔率および気孔径を精密に制御し得ることを示唆する。

(2) 不純物の影響

融点における固相と液相の水素ガス溶解度差を利用してポーラスセラミックスを作製する方法では、気孔の形成が融液あるいは固相へのガス溶解度に依存するため、不純物が混入する場合、溶解度の変化あるいは気孔

の核生成サイトの変化などにより、気孔率および気孔形態が大きく変化することが予想される。そこで、シリカ、カルシアおよびマグネシアの添加効果を調べた。(シリカおよびアルカリ土類金属酸化物はアルミナバルクを作製するための焼結助材として広く用いられる成分である)。アルミナの原料にシリカを添加した場合、シリカの添加量とともに気孔率が増加し、66.7%シリカを添加した試料では、60%の気孔率を有するポーラスアルミナが作製できた。シリカを 15%添加した原料を用いて気孔率の全圧および水素分圧依存性を調べた結果、気孔率は全圧の増加とともに減少し、水素分圧の増加とともに増加することが分かった。この結果は高純度アルミナの場合と同じであるが、気孔率の水素分圧依存性は水素分圧の 1/2 乗から少しずれることから、気孔形成は水素溶解度差に基づくメカニズムと別の気孔形成メカニズムが同時に存在することが示唆された。カルシアを添加した場合、気孔の空間分布が均質化した。これは、融液の粘性変化に起因していると考えられる。マグネシアを添加した場合、10% H_2 の低い水素分圧下でも 30%の気孔率を有するポーラスセラミックスが作製できた。気孔率は全圧に依存せず、ほぼ一定であり、高純度アルミナの場合と大きく異なる。方向性気孔を有することから、主な気孔の形成メカニズムは高純度のもと同じであるがその他に別の気孔形成メカニズムも同時に存在すると考えられる。シリカを添加した場合もマグネシアを添加した場合も、凝固の段階で固相あるいは液相からの蒸発物が多く観察された。また、いずれの場合も、円柱状の気孔のほかにファセット状の気孔が多く観察された。このことから、シリカおよびマグネシアを添加した場合は、固相(凝固材)からのシリカ成分あるいはマグネシア成分の蒸発によっても気孔が形成すると示唆される。

一方、不純物が粉末固体の状態として融液に存在する場合、固相が気孔の形成核になり得ることが予想される。このことを確認する目的で、Ni 金属溶湯に NiO 粉末を添加して、水素雰囲気下で凝固実験を行った結果、気孔の数密度は添加した NiO 粉末とともに増加し、気孔長は短くなる結果を得た。このことは、不純物が融液中に存在した場合、気孔の生成核になり得ることを示唆する。

(3) ポーラスアルミナの圧縮特性改善

本研究の方法でポーラスセラミックスを作製する場合、気孔は固液界面で成長することが分かった。気孔形成メカニズムの詳細で、固相に取り込まれない過剰の水素原子が固液界面近傍の固相を拡散して気孔へ到達し、気孔が成長すると考えた場合、過飽和の水素原子を有する固相を得る目的で、凝固速度は

ある程度速くする必要があるので(本実験では 200 mm/h 以上)。凝固速度を速くすると、得られる凝固材は単結晶ではなく多結晶となるが、原料として高純度なものを用いると結晶粒界に粒界相が存在せず、非常にもろい凝固材となることが予想される。通常セラミックスの機械特性は粒界相の種類や量で制御されることから、本方法においても、凝固の過程で In-situ に粒界相を形成させることが望まれる。そこで、ガラス相として $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ 系を考え、原料に SiO_2 と CaO を添加して凝固実験を行った。結果、一方向凝固の過程で In-situ に粒界ガラス相が形成され、凝固材の圧縮強度が 10 倍高くなることが確認された。

以上の結果は、以下に示す論文として発表した。

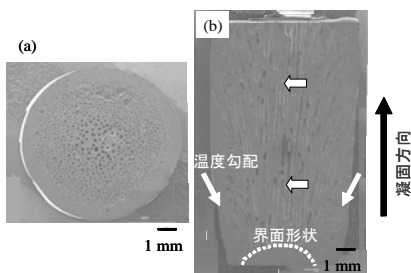


図 1

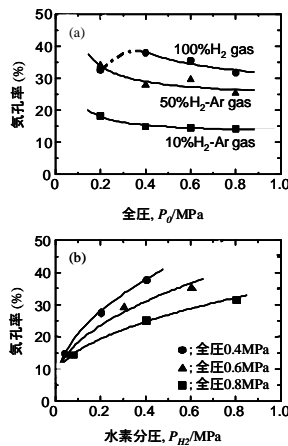


図 2

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 17 件)

- ① S. Ueno, H. Kobatake, H. Fukuyama, S. Awaji and H. Nakajima, Formation of Silicon Hollow Sphere via Electromagnetic Levitation Method under Static Magnetic Field in Hydrogen-Argon Mixed Gas, Materials Letters, 査読有, Vol. 63, No. 6-7, 2009,

602-604.

- ② S. Ueno, T. Akatsu and H. Nakajima, Fabrication of Porous Magnesium Spinel with Directional Pores by Unidirectional Solidification, Ceramics International, 査読有, Vol. 35, No. 6, 2009, 2469-2473.
- ③ S. Ueno, L.M. Lin and H. Nakajima, Effect of Silica on Formation of Porous Alumina during Unidirectional Solidification in Hydrogen Atmosphere, Materials Transactions, 査読有, Vol. 50, No. 8, 2009, 2011-2014.
- ④ S. Ueno, T. Akatsu and H. Nakajima, Fabrication of Porous Magnesium Spinel (MgAl_2O_4) with Cylindrical Pores by Unidirectional Solidification, Journal of Physics (Conference Series), 査読有, Vol. 165, 2009, 012069.
- ⑤ S. Ueno, H. Kobatake, H. Fukuyama, S. Awaji and H. Nakajima, Effects of Static Magnetic Field and Gas Atmosphere on Solidification of Silicon by Electromagnetic Levitation, Journal of Physics (Conference Series), 査読有, Vol. 165, 2009, 012020.
- ⑥ H. Onishi, S. Ueno, S.K. Hyun and H. Nakajima, Fabrication of Lotus-type Porous Cobalt and Silicon through Decomposition of Moisture, Metallurgical and Materials Transaction A, 査読有, Vol. 40A, 2009, 438-453.
- ⑦ 大西洋史, 上野俊吉, 中嶋英雄, 方向性気孔を有するポーラスニッケルの気孔形成に及ぼす NiO 粉末の添加効果, 日本金属学会誌, 査読有, Vol. 73, No. 8, 2009, 618-621.
- ⑧ 上野俊吉, 林礼明, 中嶋英雄, 一方向凝固法によって作製されるロータス型ポーラスセラミックス, まてりあ, 査読有, Vol. 47, No. 8, 2008, 399-405.
- ⑨ 上野俊吉, 林礼明, 中嶋英雄, ロータス型ポーラスアルミナの形成機構と気孔形成に及ぼす不純物の添加効果, 高温学会誌, 査読有, Vol. 34, No. 2, 2008, 51-55.
- ⑩ S. Ueno, L.M. Lin and H. Nakajima, Formation Mechanism of Porous Alumina with Oriented Cylindrical Pores Fabricated by Unidirectional Solidification, J. American Ceramics Society, 査読有, Vol. 91, No. 1, 2008, 223-226.
- ⑪ S. Ueno, L.M. Lin, H. Nakajima and E. Yasuda, Effects of Impurities on Formation Pores during Solidification for Porous Alumina and Its Compressive

- Strength, J. Ceramics Society of Japan, 査読有, Vol.116, No.1, 2008, 137-140.
- ⑫ S. Ueno, L.M. Lin and H. Nakajima, Effect of Impurities on Formation of Pores in Porous Alumina during Unidirectional Solidification, Materials Science Forum, 査読有, Vol.569, 2008, 313-316.
- ⑬ H. Onishi, S. Ueno and H. Nakajima, An Effect of Addition of NiO Powder on Pore Formation in Lotus-type Porous Nickel, Materials Transactions, 査読有, Vol.49, No. 11, 2008, 2670-2672.
- ⑭ L.M. Lin, S. Ueno and H. Nakajima, Fabrication of Lotus-type Porous Alumina with High Compressive Strength Using Unidirectional Solidification, Porous Metals and Metallic Foams, 査読有, 2007, 221-224.
- ⑮ S. Ueno, S.Y. Kim and H. Nakajima, Effect of Molten Temperature on the Formation of Lotus-type Porous Silicon during Unidirectional Solidification, Porous Metals and Metallic Foams, 査読有, 2007, 225-228.
- ⑯ S. Ueno, L.M. Lin, S.K. Hyun and H. Nakajima, Effect of Silica Additive on the Formation of Lotus-type Porous Alumina under Unidirectional Solidification, Materials Transactions, 査読有, Vol.47, No.9, 2006, 2167-2171.
- ⑰ S. Ueno, L.M. Lin, S.K. Hyun and H. Nakajima, Fabrication of Lotus-type Porous Alumina by Unidirectional Solidification, Porous Metals and Metal Foaming Technology, 査読有, 2006, 251-254.
- [学会発表] (計25件)
1. S. Ueno, H. Kobatake, H. Fukuyama, S. Awaji and H. Nakajima, Formation of Pore in Silicon by Solidification under a High Static Magnetic Field in Hydrogen-Argon Mixed Gas, 12th Sanken International Symposium, Jan 22, 2009, Osaka, Japan.
2. S. Ueno, H. Nakajima, H. Kobatake, H. Fukuyama and S. Awaji, Effect of Static Magnetic Field and Gas Atmosphere on Formation of Pores in Silicon during Solidification through Electromagnetic Levitation, 13th Sanken International Symposium, Jan 18, 2010, Osaka, Japan.
3. 上野俊吉, 小島秀和, 福山博之, 淡路智, 中嶋英雄, 水素ガス溶解度差によるシリコン中の気孔の形成に及ぼす静磁場の影響, 日本金属学会 2009 年秋期大会, 京都, 2009.9.15-17
4. 上野俊吉, 小島秀和, 福山博之, 淡路智, 中嶋英雄, シリコンの凝固に伴う気孔形成に及ぼす静磁場と水素分圧の影響, 高温学会 2009 年春季総合学術講演会, 大阪, 2009.5.27
5. 上野俊吉, 中嶋英雄, ロータス型ポーラスアルミナの気孔形成に及ぼす添加シリカの影響, 日本金属学会 2009 年春季大会, 東京, 2009.3.28-30
6. S. Ueno, T. Akatsu and H. Nakajima, Fabrication of Porous Magnesium Spinel with Cylindrical Pores by Unidirectional Solidification, International Conference on Advanced Structural and Functional Materials Design 2008, Nov 10-12, 2008, Osaka, Japan.
7. S. Ueno, H. Kobatake, H. Fukuyama, S. Awaji and H. Nakajima, Effects of Static Magnetic Field and Gas Atmosphere on Solidification of Silicon by Electromagnetic Levitation, International Conference on Advanced Structural and Functional Materials Design 2008, Nov 10-12, 2008, Osaka, Japan.
8. 上野俊吉, 中嶋英雄, 光学式浮遊帯域溶解法によるロータス型ポーラスアルミナの形成に及ぼす凝固速度の影響, 高温学会 2008 年秋季総合学術講演会, 大阪, 2008.12.5
9. 上野俊吉, 小島秀和, 福山博之, 淡路智, 中嶋英雄, 重畳磁場環境下におけるシリコン中の気孔の形成, 日本金属学会 2008 年秋期大会, 熊本, 2008.9.23-25
10. 上野俊吉, 中嶋英雄, マグネシア成分のガス化反応を利用したロータス型ポーラススピネルの作製, 日本金属学会 2008 年春期大会, 東京, 2008.3.26-28
11. 大西洋史, 上野俊吉, 中嶋英雄, ロータス型ポーラスニッケルの気孔形成に及ぼす添加粉末の影響, 日本金属学会 2008 年春期大会, 東京, 2008.3.26-28
12. 上野俊吉, 林礼明, 中嶋英雄, 一方凝固法による配向性気孔を有するポーラスセラミックスの作製, 日本セラミックス協会 2008 年年会, 長岡, 2008.3.20-22
13. S. Ueno, L.M. Lin and H. Nakajima, Effect of Impurities on Formation of Pores in Porous Alumina during Unidirectional Solidification, 9th

- International Symposium on Ecomaterials Processing & Design, Jan 11-14, 2008, Changwon, Korea.
14. 上野俊吉, 林礼明, 中嶋英雄, 一方向凝固法によるロータス型ポーラスアルミナの形成機構に及ぼす不純物の影響, 高温学会 2007 年秋季総合学術講演会, 大阪, 2007.12.7
 15. 上野俊吉, 林礼明, 中嶋英雄, 粒界相析出によるロータス型ポーラスアルミナの圧縮強度改善, 日本金属学会 2007 年秋期大会, 岐阜, 2007.9.19-21
 16. 大西洋史, 上野俊吉, 中嶋英雄, ロータス型ポーラスニッケルの気孔形成に及ぼす NiO 粉末の影響, 日本金属学会 2007 年秋期大会, 岐阜, 2007.9.19-21
 17. L.M. Lin, S. Ueno and H. Nakajima, Fabrication of Lotus-type Porous Alumina with High Compressive Strength Using Unidirectional Solidification, 5th International Conference on Porous Metals and Metallic Foams, Sep 5-7, 2007, Montreal, Canada.
 18. S. Ueno, S.Y. Kim and H. Nakajima, Effect of Molten Temperature on the Formation of Lotus-type Porous Silicon during Unidirectional Solidification, 5th International Conference on Porous Metals and Metallic Foams, Sep 5-7, 2007, Montreal, Canada.
 19. 上野俊吉, 林礼明, 玄丞均, 中嶋英雄, ロータスアルミナ形成に及ぼす水素圧の影響, 日本金属学会 2007 年春期大会, 千葉, 2007.3.27-29
 20. 大西洋史, 上野俊吉, 玄丞均, 中嶋英雄, 鋳型中に含まれた水分との反応を利用したロータス型ポーラス金属の作製, 日本金属学会 2007 年春期大会, 千葉, 2007.3.27-29
 21. S. Ueno and H. Nakajima, Fabrication of Lotus-type Porous Alumina by Unidirectional Solidification, 2nd Directionally Solidified Eutectic Ceramics Workshop, Dec 4-6, 2006, Kyoto, Japan.
 22. L.M. Lin, S. Ueno and H. Nakajima, Effect of Silica and Calcia Additives on Formation of Porous Alumina during Unidirectional Solidification, 2nd Directionally Solidified Eutectic Ceramics Workshop, Dec 4-6, 2006, Kyoto, Japan.
 23. 上野俊吉, 林礼明, 玄丞均, 中嶋英雄, 一方向凝固法によるポーラスアルミナの作製, 日本金属学会 2006 年秋期大会,

新潟, 2006.9.16-18

24. 林礼明, 上野俊吉, 中嶋英雄, 一方向凝固法によるアルミナ多孔体の構造形成に及ぼすカルシアの添加効果, 日本金属学会 2006 年秋期大会, 新潟, 2006.9.16-18
25. S. Ueno, S.K. Hyun and H. Nakajima, Fabrication of Lotus-type Porous Ceramics using Unidirectional Solidification Method, 11th International Ceramics Congress, Jun 4-9, 2006, Acireale, Italy.

〔図書〕(計1件)

- ① 上野俊吉, 中嶋英雄, "光学式浮遊帯域溶融法によるロータス型ポーラスアルミナ", ポーラス金属の作製と機能的特性, 日本鉄鋼協会編 (2007).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上野 俊吉 (UENO SHUNKICHI)

大阪大学・産業科学研究所・特任准教授
研究者番号: 60339801

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし