

Title	低環境負荷微細孔材料作製の試み
Author(s)	田中, 敏宏; 鈴木, 賢紀; 平井, 信充
Citation	
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/26353">https://hdl.handle.net/11094/26353</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

## 14 低環境負荷微細孔材料作製の試み

田中敏宏\*<sup>1</sup>, 鈴木賢紀\*<sup>2</sup>, 平井信充\*<sup>3</sup>

### 14.1 緒言

材料の表面・界面は高反応性、吸着、濡れ性、表面張力などの特殊な機能を有しており、これらの特性を活用する一手段として微細孔材料は重要な役割を果たしている。特に、著者らは、材料の通常の生産ルートである動脈系材料プロセスから排出される付加価値の低い各種副生物、例えば鉄鋼プロセスや溶融ごみ処理プロセスからのスラグなどを高付加価値化する際に何が必要か? という命題を掲げ、研究活動の一課題としている。環境工学の分野においては次式の(1)式で定義されるエクセルギーを用いた物質や状態の付加価値の評価が行われており、エクセルギーが大きいほど付加価値が高いといわれている<sup>1)</sup>。

$$Exergy = \Delta H - T_0 \cdot \Delta S \quad (1)$$

ここで、 $\Delta H$ : エネルギー、 $\Delta S$ : エントロピー、 $T_0$ : 室温

例えば、スラグやガラスは、活性度が金属に比べて低い酸化物であり（エネルギーが低く）、かつ原子またはイオン状態において異種成分が混合しているために混合のエントロピーの非常に大きな状態にあるため、エクセルギーが非常に低い物質の代表格とされている。もはやこのような材料から付加価値の高いものを作るのは並大抵ではないが、図1に示すように、もし界面を導入し、微細孔などを有する材料を作ることができれば、不純物を含む空気や水を浄化させるためのフィルターなどに活用でき、“副生物”から“環境に寄与できる環境調和型材料”を創製でき

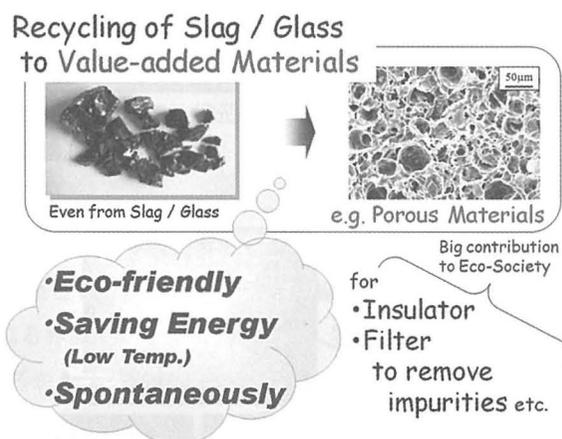


図1 低エクセルギーを有するスラグ・ガラスから微細孔材を作る概念

\*1 Toshihiro Tanaka 大阪大学大学院 工学研究科 マテリアル生産科学専攻 教授

\*2 Masanori Suzuki 大阪大学大学院 工学研究科 マテリアル生産科学専攻 助教

\*3 Nobumitsu Hirai 大阪大学大学院 工学研究科 マテリアル生産科学専攻 講師

ることになる<sup>1)</sup>。ただし、このような微細組織を例えばピンセットを利用して作ったのでは実用プロセスとして不適當である。そこで、物質の持つ「自発的」変化に起因する「自己組織化」によって微細組織を形成させることが重要となる。その際「表面・界面物性」が大きな役割を果たす。また、微細孔組織が生じた後、例えば、水などの液体が「毛細管現象」によって自発的に細孔内に入り、吸着や反応が生じることも期待できる。本節では、上記の酸化物や、ありふれた金属を対象とし、著者らがこれまで行ってきた「自発的界面現象」をできるかぎり利用した微細孔組織が関与する材料プロセスの事例をいくつか紹介する。

#### 14.2 表面微細孔組織の形成と特異拡張濡れ

鉄基板を空气中で酸化させた後、還元性雰囲気下で再加熱すると、表面の極近傍（例えば80 $\mu\text{m}$ 程度の厚さ）に図2のような微細孔組織が生成する<sup>2)</sup>。この試料の一端にFeとの相互溶解度が小さいCuなどの熔融金属を接触させると、その熔融金属が鉄基板の表面を広い範囲で自発的に濡れ広がる現象を著者らは発見した<sup>2,3)</sup>。複雑な形状をした材料の表面においてさえ、まるでめっきしたように広がることから著者らはこの現象を「特異拡張濡れ」と呼んでいる<sup>2,3)</sup>。上述の表面微細孔は互いに3次的に繋がっているため毛細管現象によって熔融金属が濡れ広がる。ただし「連続的に繋がった微細孔組織」がなぜ生じるのかについては、その詳細は十分にわかっていない。しかしながら3次的に繋がっていることは、例えば液体AgやCuを表面に特異拡張濡れさせて、その後、酸溶液で基板の鉄を溶解・除

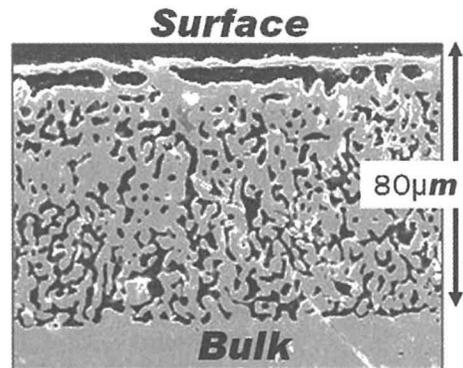


図2 鉄基板の酸化・還元によって基板表面近傍に生成した微細孔組織

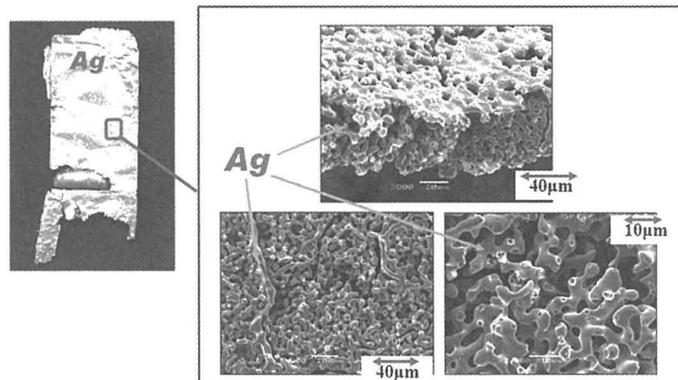


図3 固体鉄基板表面に生成した微細孔に浸透・拡張した銀を基板の酸溶解によって取り出した銀薄膜の微細孔組織

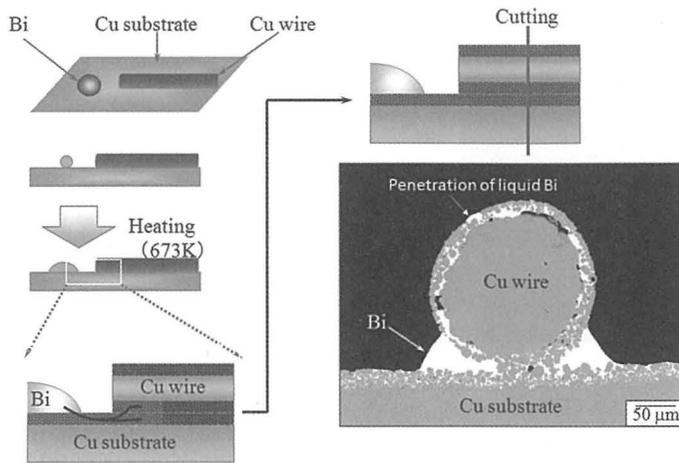


図4 表面微細孔組織を有する銅基板と銅線を液体Biの特異拡張濡れによって接合した際のプロセスの説明と得られた接合部の断面組織

去すると図3に示す薄膜が得られ、その微細組織が3次的に繋がった微細組織であることから確認できる<sup>2,3)</sup>。ここでAgの微細組織が鉄基板上の細孔であった部分に相当している。上記の一連の現象はすべて界面が関与する自発的現象である。

上述の特異拡張濡れは、例えば図4に示すように、金属同士の接合に利用できる。図4は表面微細孔を生成させたCuの基板と細線を図に示すようにに設置し、少し離れたところにBiを置いて昇温してBiを融解させると、液体Biが基板と細線の微細孔に浸透して濡れ広がり、基板と細線を接合している様子を示している。これにより、通常のはんだ付けでははんだ部分が接合材の周辺に肉盛りとして残るが、細線の断面図に示すように、予め表面ポーラス層を持った金属に特異拡張濡れを利用すると肉盛りのないはんだ付けが期待できる<sup>4,5)</sup>。この表面微細孔材は、その微細孔組織に潤滑剤を浸み込ませて、鍛造などの材料加工プロセスへ応用する試みもなされている<sup>6)</sup>。

### 14.3 ガラスの分相と微細孔材の熱力学データベースを利用した設計の試み

前述の例は金属を対象としているが、ガラスの場合には過冷却状態のガラスが2つの相に分離する「分相」と呼ばれる界面現象が知られている。特に「スピノーダル分解」が生じる場合には、2つの相がナノサイズからミクロンサイズで互いに絡み合った組織が生成する。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む系では片方の相を酸溶液で溶出、除去することができ、微細孔組織のガラス材ができることが知られている<sup>7-9)</sup>。著者らはスラグなどの多成分系物質から上記のスピノーダル分解とその後の微細孔材の創製を目指して、熱力学データベースを利用して多成分系酸化物材料において分相が生じる温度・組成域の予測ができるシステムの構築を進めている<sup>9-12)</sup>。この場合にも副生物などから不純物除去のための微細孔を有するフィルターなどの付加価値の高い材料を作製することを目標としている。SiO<sub>2</sub>-CaO-MgO-Na<sub>2</sub>O系におけるスピノーダル分解が生じる相領域の予測の一例

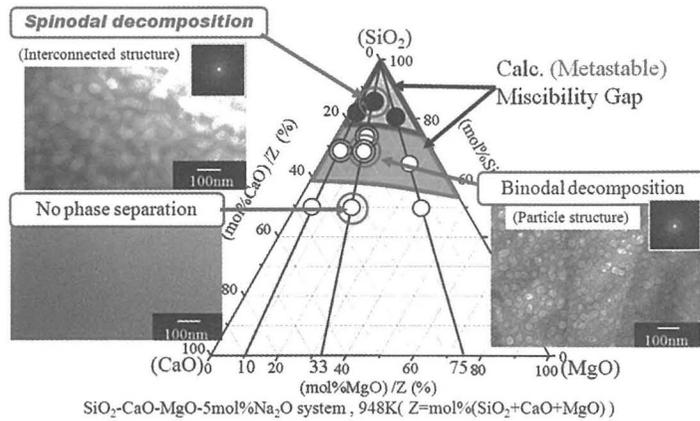


図5 SiO<sub>2</sub>-CaO-MgO-Na<sub>2</sub>O系において熱力学計算によって予測したスピノーダル分解領域とその領域で得られるガラスの微細組織

を図5に示す<sup>9)</sup>。予測した領域中の組成を有するガラスを熱処理し、予測した微細孔組織が得られることが確認できる。

#### 14.4 水熱反応を利用した微細孔材料の作製

上述の例では数百℃の熱処理温度が必要となるが、さらに低温でガラス材に微細孔組織を導入することによって廃ガラスからでもフィルターなどを作製できれば、不純物を含んだ水や空気などから不純物を除去することができ、環境負荷低減に貢献できる素材の作製が可能となる。ただし、低エネルギーかつ低環境負荷である手法を選択する必要がある。そこで著者らは「水熱反応」の応用に着目した。水熱反応は、図6のH<sub>2</sub>Oの平衡状態図に示すように、200℃前後の温度の高圧下の水を利用した反応であり、ガラス、酸化物などを容易に水に溶解させたり、逆にガラス内にH<sub>2</sub>Oを溶解させることができ、その反応場で新たな化合物の合成に利用されている手法である<sup>1)</sup>。図7はスラグやガラス粉末を200～350℃程度の低温で固化させるために山崎らが考案した水熱ホットプレスと呼ばれる装置である<sup>13)</sup>。アンピル内のピストン間に粉末試料を入れ、圧力を掛けながら200～350℃まで昇温すると30分程度でコンクリート程度の強度を持つセラミックス固化体が得られる<sup>1,14)</sup>。上記のようにして得られたスラグ粉末の固化体の微細孔構造を観察した結果、階層的な微細孔構造をこれらの試料は有していることがわかった。すなわち、図8に示すよ

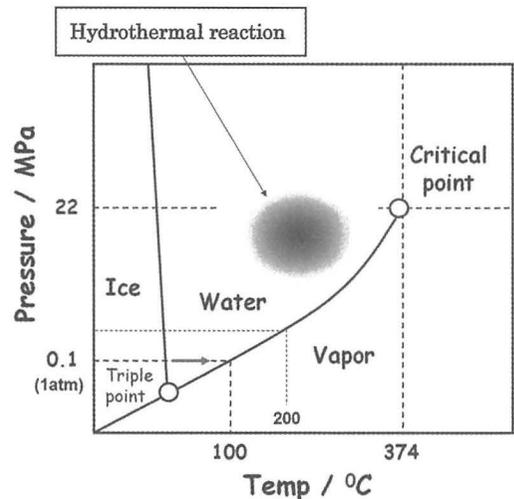


図6 H<sub>2</sub>Oの平衡状態図

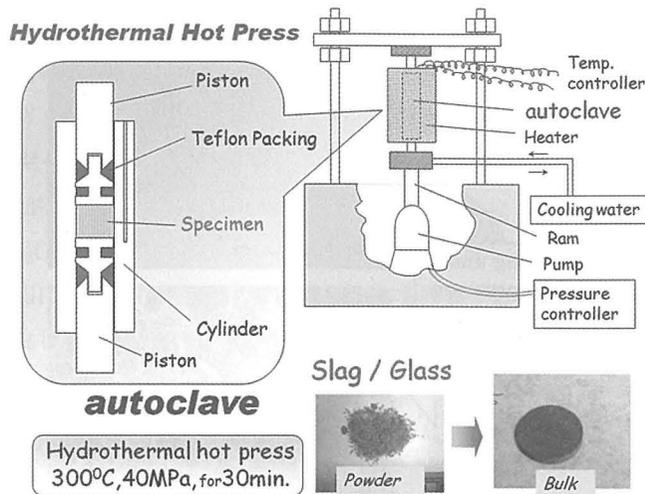


図7 水熱ホットプレス機の断面模式図と同機によってスラグ・ガラス粉から得られた固化体

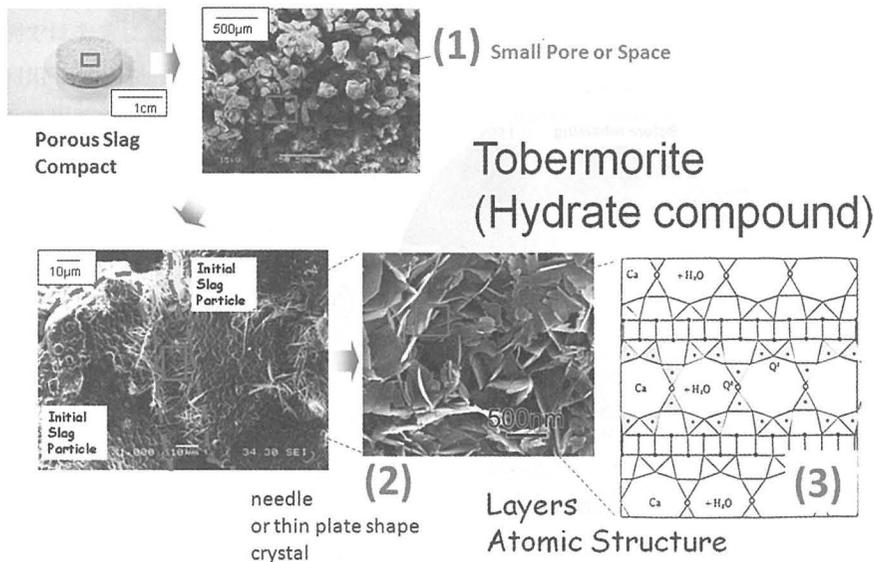


図8 水熱反応によって得られたスラグ粉の固化体中に存在する階層的微細孔組織

うに、数10~100ミクロンのスラグ粉末を固化すると、原料粒子間に原料粒子と同程度の間隙が存在する。これらの隙間には、トバモライトなどの針状、または面状の水和化合物が生成し、原料粒子を強く結合させている。これらの針状または面状化合物の間隔は1ミクロン程度である。さらにこれらの水和化合物は、構成イオンが層状に積み重なった原子構造を有しており、その層状構造内に、重金属などを置換することが知られている。すなわち、得られた固化体をフィルターとして用いて、汚水中の重金属の捕捉に利用できる可能性がある。

ガラスを水熱反応によって固化させた場合には、水中ガラスの微粒子は徐々にH<sub>2</sub>Oをガラス

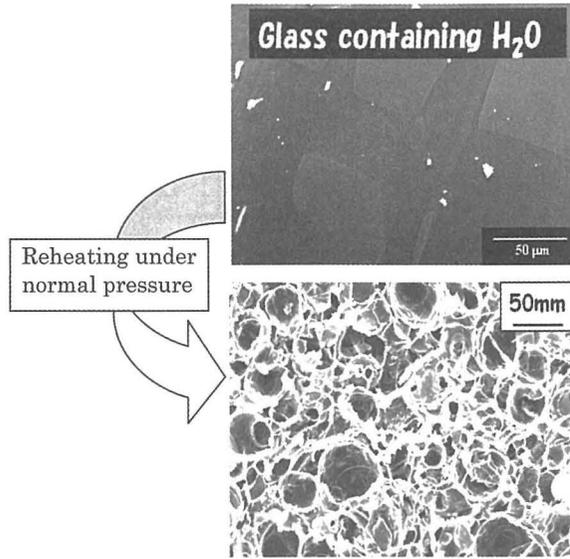


図9 H<sub>2</sub>O含有ガラスの常圧下での膨張によって得られた微細孔組織

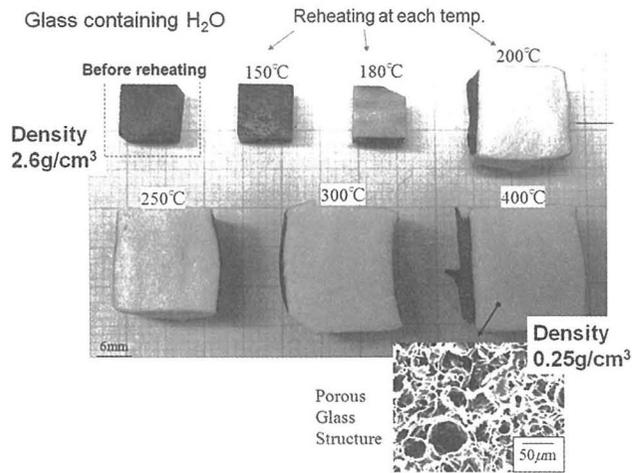


図10 H<sub>2</sub>O含有ガラスを種々の温度で再加熱した際の膨張の様子

中に溶解させながら H<sub>2</sub>O を含有したガラスとして固化する。著者らは、水熱反応を利用して H<sub>2</sub>O を含有したガラスを作製し、さらに H<sub>2</sub>O 含有ガラスを再加熱して含有している H<sub>2</sub>O を放出させて微細孔ガラスを作製することを試みた<sup>15-17)</sup>。この手法による発泡ガラスの作製は Yamasaki らによってすでに報告<sup>18)</sup>されているが、Yamasaki らは H<sub>2</sub>O 含有ガラスを 700°C まで加熱して発泡ガラスを得ている。しかしながら、水熱処理は 200°C 程度で可能であることから、H<sub>2</sub>O 放出過程も 200°C 程度で生じるガラスの設計と発泡ガラス創製の可能性を検討した。著者らはこれまでにガラスを水熱処理した場合には、ガラス中に約 10 mass% 程度の H<sub>2</sub>O を含有させることができ、その結果、ガラスから過冷却液体へ変態するガラス化温度が低下するとともに図 9

に示すように、昇温時にガラス化温度以上では含有されていた H<sub>2</sub>O が放出された後、細孔が多数生成することを明らかにした<sup>16,17)</sup>。H<sub>2</sub>O の放出はガラス転移温度付近から生じることがわかったので、より低いガラス転移温度を示すガラスを探索した結果、水熱処理による H<sub>2</sub>O 含有量とガラス転移温度の関係を見出し、特に SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラスではガラス転移温度が150℃程度に低下することが明らかとなった<sup>15)</sup>。そこで、水熱条件下において200℃程度の温度で SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系に H<sub>2</sub>O を約10 mass%含有させたガラスを作製し、次にこのガラスを大気圧下で加熱したところ図10に示すように膨張し、発泡ガラスを作製することができた。特にこの膨張性は容器に合わせて生じることがわかった。例えば、水熱ガラスをパイプ内で加熱するとそのガラスはパイプ内径に合わせて膨張する。これより、このパイプ内に不純物を含む水などを流し、フィルターとして利用できる可能性のあることを見出した<sup>16,17)</sup>。

#### 14.5 結言

本節では、著者らがこれまで行ってきた微細孔材料の作製例をいくつか紹介した。特に、これらの事例では非常に簡潔なプロセスを適用し、材料の持つ界面物性を活かした自発的微細孔形成過程を利用している。今後は本節で述べた水熱反応を活用して、植物を低温水熱処理によって炭化させた微細孔炭素材料の作製なども目指している。

#### 文 献

- 1) 田中敏宏, ふえらむ, *12*, 525 (2007)
- 2) N. Takahira, T. Tanaka, S. Hara and J. Lee, *Materials Transactions*, **46**, 3008 (2005)
- 3) 高平信幸, 田中敏宏, 熱物性, **20**, 70 (2006)
- 4) N. Takahira, T. Yoshikawa, T. Tanaka and L. Holappa, *Materials Transactions*, **48**, 2708 (2007)
- 5) N. Takahira, T. Yoshikawa, T. Tanaka and L. Holappa, *Materials Transactions*, **48**, 3126 (2007)
- 6) H. Utsunomiya, S. Kawajiri, N. Takahira, T. Sakai and T. Tanaka, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **11**, 1750 (2011)
- 7) 山根正之ほか編著, *ガラス工学ハンドブック*, 朝倉書店 (1999)
- 8) 中島忠夫, 黒木裕一, *日本化学会誌*, 1231 (1981)
- 9) M. Suzuki and T. Tanaka, *ISIJ International*, **46**, 1391 (2006)
- 10) M. Suzuki and T. Tanaka, *ISIJ International*, **48**, 407 (2008)
- 11) M. Suzuki and T. Tanaka, *ISIJ International*, **48**, 1524 (2008)
- 12) M. Suzuki and T. Tanaka, *ISIJ International*, **50**, 509 (2010)
- 13) *水熱科学ハンドブック*, 水熱科学ハンドブック編集委員会 (1997)

- 14) 平井信充, 前田壮一郎, 勝山茂, 田中敏宏, 鉄と鋼, **95**, 1 (2009)
- 15) M. Nakamoto, J. Lee and T. Tanaka, *ISIJ International*, **45**, 651 (2005)
- 16) S. Sato, T. Yoshikawa, T. Tanaka and J. Ikeda, *ISIJ International*, **48**, 245 (2008)
- 17) T. Yoshikawa, S. Sato and T. Tanaka, *ISIJ International*, **48**, 1322 (2008)
- 18) Z. Matamoros-Veloza, K. Yanagisawa, J. C. Rendon-Angeles and N. Yamasaki, *J. of Materials Science Letters*, **21**, 1855 (2002)