

(名古屋工業大学¹・リモージュ大学/SPCTS²) ○上野拳一朗¹・早川知克¹・J.Duclère²・M.Colas²・P.Thomas²

E-mail: hayatomo@nitech.ac.jp

【緒言】テルライト(TeO₂)系ガラスは、広い光学窓(400-3000nm)および低フォノンエネルギー(600-750cm⁻¹)を持ち、融点が低く化学的安定性が高い。また、高い屈折率(2.0以上)および3次非線形光学特性を有しており、これらの優れた特性から非線形光学デバイスへの応用が期待される材料である[1]。また、TeO₂系ガラスにGa₂O₃およびK₂Oを添加することでガラスの熱安定性が向上することが示唆されていることからファイバーレーザー等への応用が期待されている[2]。そこで本研究では2成分TeO₂-Ga₂O₃(TG)ガラス, 3成分TeO₂-K₂O-Ga₂O₃(TKG)ガラスおよびそれらにNd³⁺イオンを添加したガラスを作製し、熱特性やガラス構造, 光学特性を調査したので報告する。

【実験方法】熔融急冷法にて試料となる2成分(100-x)TeO₂-xGa₂O₃ ([TGx]と表記する)および3成分75TeO₂-12.5K₂O-12.5Ga₂O₃(TKG12.5)を作製した。初めに原料であるTeO₂, K₂O, Ga₂O₃を秤量, 混合し, Pt坩堝で850°C/1時間溶融した(15分毎に攪拌)。その後300°Cに温めた真鍮製鑄型に流し出し, 一旦室温まで放冷した後にそれぞれの試料のガラス転移温度(Tg)の10°C低い温度でアニールを行った。特性評価については示差走査熱量測定(DSC)で熱特性, ラマンスペクトルからガラス構造を評価し, Nd³⁺イオンを添加した試料についてはフォトルミネッセンス測定(PL)により蛍光特性を評価した。

【結果・考察】Fig.1(a)-(f)にTGxに対して行ったDSCの結果, Fig.2にTgと結晶化温度(Tc)をGa₂O₃量に対してプロットしたグラフを示す。TgおよびTcさらに, ガラスの熱安定性を表す $\Delta T = T_c - T_g$ はGa₂O₃量の増加と共に増加したことが分かった。TG25中のGa₂O₃の半分をK₂Oに置換した75TeO₂-12.5K₂O-12.5Ga₂O₃(TKG12.5)に対して行ったDSCの結果をFig.1(g)に示す。結晶化ピークが見られないことからK₂Oを共添加したことによってさらにガラスの熱安定性が向上したことが分かった。Table 1にラマンスペクトルから得られたガラス中の[TeO_n]構造の割合を示す。x=10以上のTGxにおいてGa添加と共に[TeO₄/GaO₄]および[Te-O-Te(Ga)]が増えたことにより連結性が増加し, 熱安定性が向上したと考えられる。一方, TKG12.5では[Te-O-Te(Ga)]の割合が約半分になり連結性が減少したが, 依然として[TeO₄/GaO₄]の割合が高いために結晶化が抑制されたと考えられる。Fig.3にNd³⁺添加TKG12.5ガラスの蛍光スペクトルを示す。Nd³⁺による⁴F_{3/2}→⁴I_{9/2}, ⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2}, ⁴F_{3/2}→⁴I_{13/2}の強い発光がそれぞれ900nm, 1060nm, 1340nm付近に観測され[3], 本ガラスはレーザー母材として有用であることが分かった。

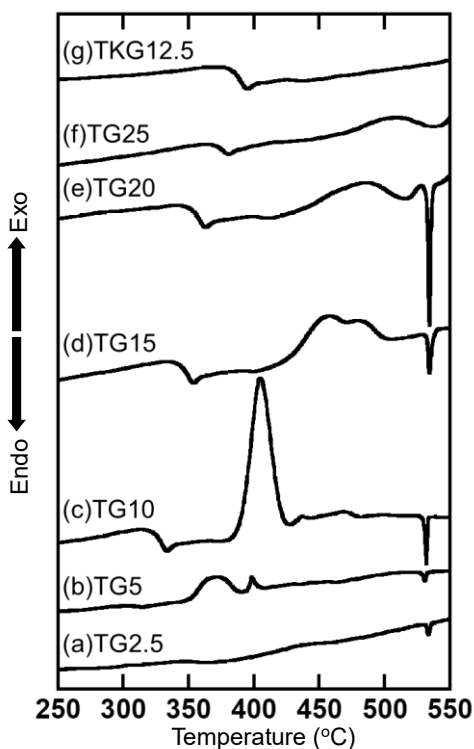


Fig.1 DSC curves of (a)-(f) TGx and (g) TKG12.5 glasses.

Table 1. Ratio of [TeO_n] unit structures and [Te-O-Te(Ga)].

Sample	TeO ₄ /GaO ₄ (%)	TeO ₃₊₁ (%)	TeO ₃ (%)	Te-O-Te(Ga) (%)
TG2.5	97.1	1.5	1.4	38.6
TG5	46.3	53.7	0	67.0
TG10	38.2	61.8	0	66.7
TG15	47.8	29.6	22.6	72.0
TG20	51.9	34.0	8.5	66.9
TG25	50.7	30.0	10.7	80.1
TKG12.5	64.3	35.7	0	35.8

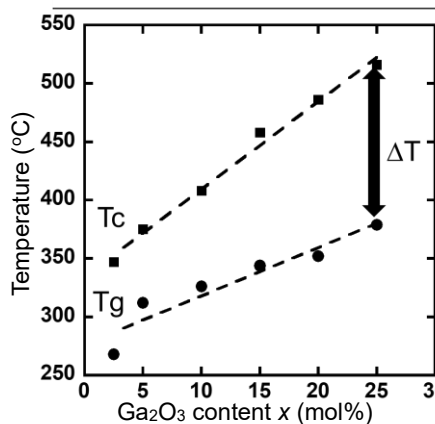


Fig.2 Glass transition temperature (Tg) and crystal temperature (Tc) of TGx as a function of Ga₂O₃ content x.

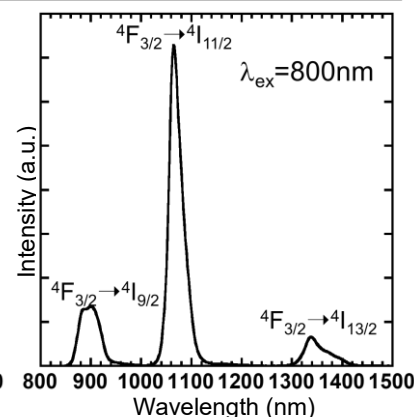


Fig.3 PL spectrum of Nd³⁺ doped TKG12.5.

【参考文献】 [1] N. Ghribi, M. Colas, et al., *J Alloy Compd.* **622** (2015) 333. [2] M. Colas, P. Charton, et al., *J. Mater. Chem.* **12** (2002) 2803. [3] N. Jaba, A. Kanoun, et al., *J. Phys.*, **12** (2000) 7303.

C17 セラミックス多孔体の組織と特性

(産総研 中部センター 構造材料研究部門¹) ○福島学¹・日向秀樹¹・吉澤友一¹

E-mail: manabu-fukushima@aist.go.jp

【はじめに】

本発表で概説する凍結乾燥とは、セラミックス原料粒子を分散させたゲル体、あるいは溶媒に分散させたスラリーを凍結、氷結晶(固相)の乾燥除去、焼結を経て高い気孔率のセラミックスを成形する手法である。一方向に配向させた氷(固相)を細孔源とするため連通性気孔や、氷晶(固相)の形状により組織制御が可能であり、超高気孔率化も簡便に行える製造プロセスである。形状付与によるセラミックス多孔質構造化技術と細孔機能との複合化についてエンジニアリングの視点から概説する。

【実験方法】

原料にムライトを用いて粉体含有量 5-10vol%となるように水系スラリーを調整した。ゲル化剤を溶解させたスラリーをゲル化させた後に-40~-80℃で凍結させた。凍結乾燥機にて凍結体を乾燥した後、乾燥体を焼結し高気孔率断熱材を得た。得られた断熱材は気孔率、組織観察、圧縮強度、熱伝導率を評価するとともに均質化法によるシミュレーションを行った。

【結果と考察】

図1に得られた断熱材の代表的な組織を示す。演者らの既報と同様に円筒に近いセルからなる組織が観察された。これらの気孔は氷結晶由来であり、凍結条件によっても調整することが可能であり、高温で凍結させた組織ほど粗大化し、低温ほど微細化していた。凍結温度と氷結晶サイズの関係を利用することで、様々な細孔径を有する多孔体を成形することが可能であった。図2にX線CTにより取得した三次元組織を示す。気孔が一方向に配向している様子が伺え、ミクロンサイズのセルからなるハニカムに似た構造が観察された。アルキメデス法により求めた気孔率を基に3次元立体像を直接ボクセルメッシュに変換を行った。このマイクロモデルを対象に均質化法により等価縦弾性率、等価熱伝導率を算出した。CADにより作成したマクロモデルに均質化法により得られた物性を与え、圧縮時、加熱時の挙動についても検討を行った。発表当日は実験値との比較についても説明する。

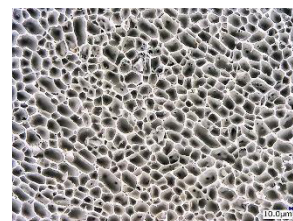


Fig.1 Microstructure

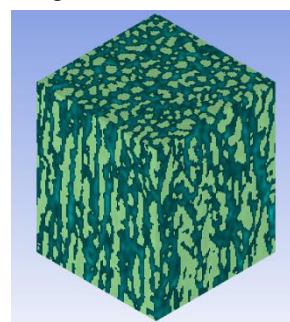


Fig.2 3D images

【参考文献】

福島ほか、J.Eur.Ceram.Soc., 2947-2953, 2016.

C18 超音波噴霧熱分解法による多孔質球状アルミナ粒子の合成とその特性

(一般財団法人ファインセラミックスセンター) ○高橋誠治・末廣智・大川元・木村禎一

E-mail: stakahashi@jfcc.or.jp

【目的】セラミックス多孔体は、断熱材、耐火物、遮音材として利用されるもの、貫通孔を利用した分離膜などに応用されるもの、吸着剤や触媒の担体として利用されるものなど様々な分野に応用されている。著者らはアルミナ多孔質球状粒子を用い高開気孔率で孔径がそろった多孔体を合成している。本報告では、多孔質球状粒子の特性と合成条件の関係について検討した結果を述べる。

【実験】アルミナ多孔質球状粒子は、以下の方法で合成した。原料溶液は $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ とクエン酸、アンモニア水を混合して原料溶液を得る。具体的には① $\text{Al}0.3\text{M}$ 、② $\text{Al}0.3\text{M} + \text{クエン酸 } 0.15\text{M}$ 、③ $\text{Al}0.3\text{M} + \text{クエン酸 } 0.6\text{M} + \text{アンモニア水 } 2\text{M}$ の溶液を用いた。超音波噴霧熱分解法で、原料溶液をミスト化し、 $200 - 400 - 600 - 800^\circ\text{C}$ の温度に保持した電気炉に導入して、乾燥、燃焼、結晶化の工程を経て、噴霧粒子を得た。その後、 900°C 、 1100°C 2時間空气中で熱処理することでアルミナ粒子

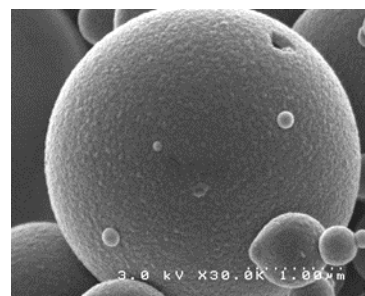


Fig. 1 SEM photos of particles calcined at 900°C for 2 hours using a solution ③.

を得た。X線粉末回折により相同定、BET法により比表面積を評価した。かさ密度は5mlのメスシリンダーに粉末を充填しタップして測定した。

【結果と考察】 900°C 焼成の粉末はすべて γ アルミナ単相であった。それに対し、 1100°C 焼成の粉末は主相が α 相であるが γ 相が残存していた。これらの粉末はいずれも球状であった (Fig.1)。 900°C 焼成粉末のうち試料③が $80\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積 (Fig.2)、 1100°C 焼成粉末では、試料①、②で $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上の高い比表面積を示すことがわかった。

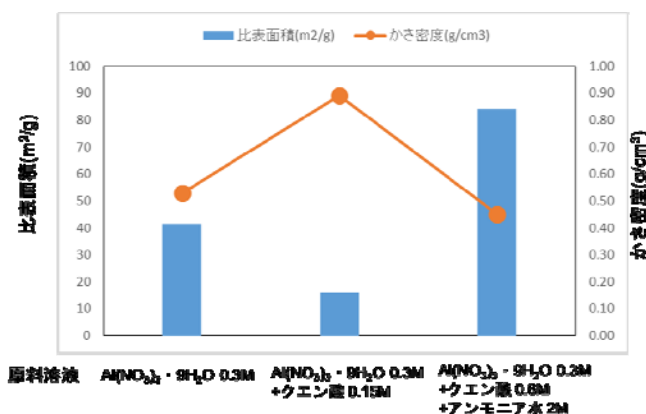


Fig.2 Specific surface area and tapped density of particles calcined at 900°C for 2 hours.

【謝辞】本研究成果の一部は、NEDO エネルギー・環境新技術先導プログラム「超精密原子配列制御型排ガス触媒の研究開発」の支援によって実施した。

C19 高温蒸発法によるアルミナ多孔体の作製と評価

(名古屋工業大学) ○武藤大夢・橋本忍・大幸裕介・本多沢雄・岩本雄二

E-mail: daimu-mutou@itc-cera.co.jp

【緒言】

近年の高温産業において、省エネもしくは製造コスト削減の観点から、断熱材料のニーズが高まっている。例えば鉄鋼業においては溶鋼を受ける部材として耐火レンガや耐火キャストブルが主に用いられるが、これらを構成する骨材を多孔質体とすることで断熱性が向上することはよく知られている。¹⁾

気孔率の高いアルミナ質多孔質体を作製するには板状粒子を出発原料とすることが有効である²⁾が、一方でアルミナ板状粒子は高価であり、耐火物原料としては不適である。そこで今回、水酸化アルミニウムにホウ酸と炭酸ナトリウムを意図的に加えて、それを高温で蒸発させることで高気孔率アルミナ多孔体を作製し、その特性を評価した。

【実験方法】

出発原料である水酸化アルミニウムに添加物としてホウ酸と炭酸ナトリウムを、造孔材兼固体潤滑剤として鱗状黒鉛を添加し、少量の水を加えて混合した。この場合添加物はB:Na=2:1となる比率とし、ホウ酸添加量で0.1~10%の範囲で調製した。混合した原料を100MPaの一軸加圧成形し、 $\phi 25\text{mm} \times h 50\text{mm}$ の円柱状成形体を得た。成形体は110°Cで12時間以上乾燥した後、電気炉にて600~1700°C、1時間焼成した。焼成雰囲気は大気中で、昇温速度は100°C/hとした。焼成後試料について、気孔率、圧縮強度、化学成分、構成鉱物、微構造等を評価した。

【結果と考察】

添加物を入れない場合、1700°Cで焼成した試料の気孔率は44.8%であった。一方でホウ酸を5%添加した場合は気孔率が62.5%まで増加した。各試料のSEM像を図1に示す。微構造を比較すると添加物を入れない場合は粒子が等方的に粒成長しているが、添加物を入れた場合は粒成長に異方性が生じ、板状粒子の形成が確認されている。

添加物であるホウ酸と炭酸ナトリウムの混合物は1600°C以下の温度で種々の液相を生成していると予想され、これらの液相の影響により水酸化アルミニウムから α -アルミナへの転移および板状粒子の形成が促進されたと考えられる。なお、添加物成分は1600°C以上で完全に焼失しており、純粋な α -アルミナの多孔体であることがXRDおよびXRFによって確認された。このように添加物高温蒸発法によって、板状アルミナ粒子で形成される高気孔率アルミナの多孔体が作製できた。

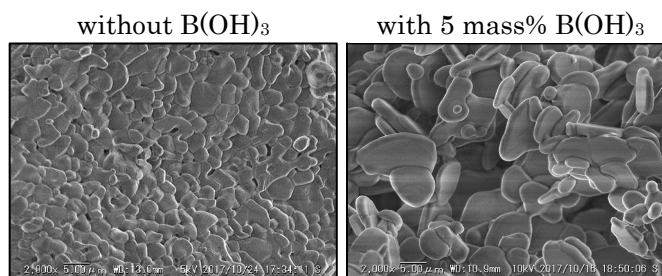


Fig.1 Changes in morphology of samples with and without 5 mass% B(OH)₃ at 1700°C.

【参考文献】

- 1) 耐火物技術協会編:耐火物手帳 改訂12版, 耐火物技術協会, (2015) 276-290
- 2) S. Honda, S. Hashimoto, S. Yase, Y. Daiko, Y. Iwamoto, Ceram. Int., 42 (2016) 13882-13887.