

博士論文

セラミックス系多孔質ガス分離膜の
開発に関する研究

Development and Characterization of Gas Permselective
Porous Ceramic Membranes

名古屋工業大学

2022年

本多 沢 雄

目 次

第1章 序 論	1
1-1 研究背景	1
1-2 水素製造プロセスおよび二酸化炭素の回収利用	4
1-2-1 水蒸気改質反応による水素製造	4
1-2-2 光触媒反応による水からの水素製造と二酸化炭素の回収利用	4
1-3 セラミック系ガス分離膜	5
1-3-1 セラミック系ガス分離膜とその構成	5
1-3-2 分離活性層	6
1-3-2-1 シリカ系分離膜	6
1-3-2-2 無機有機ハイブリッド分離膜	6
1-3-2-3 ゼオライト分離膜	7
1-3-2-4 ベータ型ゼオライトの合成方法	7
1-3-3 多孔質支持体	9
1-3-3-1 多孔質支持体に求められる物性とその微構造設計	9
1-3-3-2 多孔質支持体用アルミナ多孔体	11
1-3-3-3 板状アルミナ粒子用いたカードハウス構造多孔体	13
1-4 本論文の研究目的と構成	14
参考文献	16
第2章 ドライゲルを用いたベータ型ゼオライトの結晶化挙動の解析	26
2-1 緒 言	26
2-2 ドライゲル直接加熱法による	
ベータ型ゼオライト結晶化の速度論解析	27
2-2-1 実験方法	27

2-2-2	結果と考察	27
2-2-2-1	結晶化に最適なドライゲル組成の検討	27
2-2-2-2	ドライゲル中の最適水分量および合成温度の検討	29
2-2-2-3	速度論的解析による結晶化挙動の調査	32
2-3	結言	41
	参考文献	42
第3章 多孔質支持体用アルミナ多孔体の微構造と特性評価		45
3-1	緒言	45
3-2	部分焼結アルミナ多孔体の熱機械物性および耐熱衝撃性評価	46
3-2-1	実験方法	46
3-2-2	結果と考察	51
3-2-2-1	機械的特性評価とその気孔率依存性	51
3-2-2-2	熱的特性評価とその温度および気孔率依存性	56
3-2-2-3	耐熱衝撃性評価とその気孔率、気孔径および温度依存性	58
3-3	部分焼結アルミナ多孔体の粒子ネッキングに着目した特性評価	63
3-3-1	実験方法	63
3-3-2	結果と考察	64
3-3-2-1	多孔体微構造および粒子ネッキングとガス透過特性	64
3-3-2-2	粒子ネッキングに着目した機械的および熱的特性評価	69
3-3-2-3	粒子ネッキング強化の耐熱衝撃性、支持体性能への効果	74
3-4	結言	77
	参考文献	78
第4章 板状粒子を用いた高気孔率アルミナ多孔体の微構造と特性評価		82
4-1	緒言	82
4-2	板状粒子アルミナ多孔体の酵母菌を用いた高気孔率化	83
4-2-1	実験方法	83
4-2-2	結果と考察	86

4-2-2-1	板状粒子形状および酵母菌添加量による気孔率の変化	86
4-2-2-2	板状粒子形状による気孔径分布の変化	87
4-2-2-3	板状粒子形状の多孔体熱伝導率への影響	89
4-3	板状粒子アルミナ多孔体の TEOS 処理での粒子間ネッキング強化	92
4-3-1	実験方法	93
4-3-2	結果と考察	93
4-3-2-1	TEOS 処理前後における多孔体の強度変化	93
4-3-2-2	TEOS 処理によるシリカ相生成とネッキング強化機構	95
4-3-2-3	TEOS 処理前後における多孔体の熱伝導率変化	98
4-4	結 言	99
	参考文献	100
第 5 章	板状粒子を用いた異方性アルミナ多孔体の微構造と特性評価	103
5-1	緒 言	103
5-2	板状粒子を用いた配向構造アルミナ多孔体の作製と異方性評価	105
5-2-1	実験方法	105
5-2-2	結果と考察	107
5-2-2-1	気孔率および配向構造の評価	107
5-2-2-2	XRD 測定による配向性評価	108
5-2-2-3	熱機械特性の異方性評価	111
5-2-2-4	異方物性の発現機構	113
5-3	高気孔率配向構造アルミナ多孔体の作製と物性の異方性評価	115
5-3-1	実験方法	115
5-3-2	結果と考察	116
5-3-2-1	気孔率、配向構造評価とガス透過特性の異方性	116
5-3-2-2	機械的特性の異方性	118
5-3-2-3	熱的特性の異方性	120
5-3-2-4	耐熱衝撃性の異方性とその発現機構	122
5-4	結 言	126
	参考文献	127

第6章 総括	130
本博士論文の構成論文リスト	133
有審査原著論文リスト	135
謝辞	150

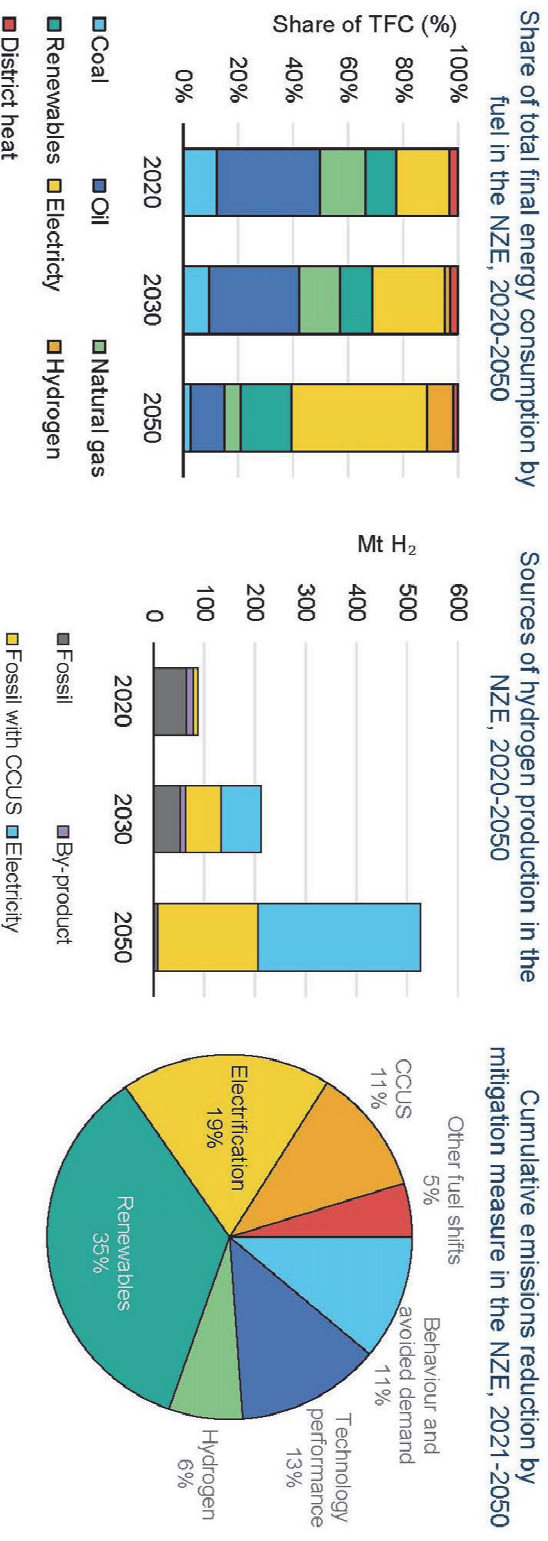
第1章 序 論

1-1 研究背景

近年、世界的な気候変動を背景として、日本においても異常高温、豪雨等が頻発し毎年のように甚大な被害が生じている。気候変動の一因として挙げられている二酸化炭素を主とした温室効果ガスの継続的な排出により、生態系にとって深刻かつ広範囲にわたり不可逆的な影響を生じる可能性が高まると言われている。その気候変動問題への対応として、世界的な取り組みが加速しており、日本においても2020年10月に、政府より「2050年カーボンニュートラル・脱炭素社会」の実現を目指すことが宣言され¹⁾、喫緊の課題として、中央政府と地方自治体が一体となり関連する法整備も含めて国家全体として対策を行うことが示された。図1-1は2050年カーボンニュートラル達成のためのグリーン成長戦略における「カーボンニュートラルの産業イメージ」（経済産業省HPより）の概念図である²⁾。このイメージにおけるエネルギー源としては、太陽光、風力、原子力の二酸化炭素排出を伴わない既存の発電システムの他に、水素源をメインとしたエネルギー供給と消費が一つの柱となっていることがわかる。その水素製造の拠点としては、石炭、天然ガスの水素化プラント、水の電気分解から水素を製造する水電解プラント、および高温ガス炉などがある。また、水素をエネルギー源として利用する側では、水素発電や、水素の直接燃焼や燃料電池として利用して動く、車、電車、航空機などが想定されている。二酸化炭素の生成抑制のためには石油や石炭等の炭素源を直接燃焼させてエネルギーを得ることが困難であるため、カーボンニュートラル社会を目指すには、炭素源に代わる水素源の利用を促進することが不可欠となる。図1-2は国際エネルギー機関（IEA）が示す2050年までの地球規模でのゼロエミッションシナリオにおける水素が担う役割を示している³⁾。このシナリオにおいても、水素由来のエネルギーがゼロエミッション達成の一翼として期待されており、2050年までに必要とされる水素供給量は2020年と比較して5倍以上であるとの推算が出ている。このように国内外において2050年を一つの目標として水素の製造および利用が飛躍的に増大することが予想される。



Fig. 1-1 Image of ‘Carbon-neutral industry’ by decarbonization society.
 Ministry of Economy, Trade and Industry of Japanese government.
<https://www.meti.go.jp/press/2020/12/20201225012/20201225012.html>
 (October 26th , 2021)



Notes: NZE = Net zero Emissions Scenario. TFC = total final energy consumption. CCUS = carbon capture, utilisation and storage. "Behaviour" refers to energy service demand changes linked to user decisions (e.g. heating temperature changes). "Avoided demand" refers to energy service demand changes from technology developments (e.g. digitalisation). "Other fuel shifts" refers to switching from coal and oil to natural gas, nuclear, hydropower, geothermal, concentrating solar power or marine energy. "Hydrogen" includes hydrogen and hydrogen-based fuels.
 Source: IEA (2021), [Net zero by 2050](#)

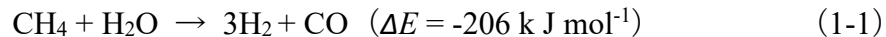
Fig. 1-2 The role of hydrogen in the Net zero Emissions by 2050 Scenario.
 Global Hydrogen Review 2021, International Energy Agency (IEA).
<https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2021>.
 (October 26th, 2021)

IEA. All rights reserved.

1-2 水素製造プロセスおよび二酸化炭素の回収利用

1-2-1 水蒸気改質反応による水素製造

水素製造方法における現在の主流は天然ガスの水蒸気改質^{4,6)}が工業的に確立されている。天然ガスの主成分であるメタン (CH₄) は、以下に示す反応にて水素 (H₂) 一酸化炭素 (CO) に変換される。



この反応は吸熱反応であるため、水蒸気改質反応は約 800 °C の高温中にて行われる。この反応ガス中の CO をさらに水蒸気 (H₂O) と以下のように反応させ、さらに水素と二酸化炭素 (CO₂) に変換するシフト反応を起こさせる。



高純度の水素は他の不純物ガスを分離することで得ることができる。副産物として二酸化炭素を生成するが、二酸化炭素の回収利用および貯留 (CCUS) により実質的には排出を抑えられる可能性がある^{3,7)}。

1-2-2 光触媒反応による水からの水素製造および二酸化炭素の回収利用

最近、水素製造の新たな手法の 1 つとして、ソーラー水素製造システムが研究されている。一つの例として、光電気化学 (Photoelectrochemical : PEC) 反応による水の分解からの水素製造があり、低い作動温度で高い変換効率を実現する光反応触媒を用いて、太陽光エネルギーから環境に優しく低コストで水素を得ることができる⁸⁻⁹⁾。太陽光下での光触媒による水の酸化還元反応により水素と酸素 (O₂) を同時に生成する。



このように CO や CO₂ などの副産物ガスは排出がされないため、水蒸気改質反応よりも有用性が高いといえる。ただし、水素と酸素が同時に発生するため、両者が爆発的に反応する危険性があり、分解後、即座に両者を分離する必要がある。また、分離ガスの雰囲気としては常温付近かつ水蒸気が共存するものとなる。このソーラー水素製造システムの実用化に向けた NEDO プロジェクト¹⁰⁾も行われており、そこでは得られた水素と工業的に排出された二酸化炭素とを合成触媒にて反応させメタノールを合成後、プラスチック原料等の基幹化学品である低級オレフィン類 (エチレン、プロピレン、ブテン等)

を製造するという、水素の製造および二酸化炭素の回収利用（CCUS）を同時に達成しうるプロセス研究を行っている。合成触媒により得られたオレフィンには各不飽和炭化水素の混合体であるため、目的の物質にそれぞれ分離させる必要がある。

以上のようにいずれの方法においても、水素単体および目的とするオレフィンを得るためには副産物からの分離が必須であり、これらを高効率で分離可能なセラミック系ガス分離膜が期待されている。

1-3 セラミック系ガス分離膜

1-3-1 セラミック系ガス分離膜とその構成

水素分離膜は、金属膜¹¹⁾、高分子膜¹²⁻¹³⁾ およびシリカ膜¹⁴⁻¹⁷⁾ などがあり、高密度である金属膜は、その表面への水素分子の解離吸着、バルク金属への原子状水素の溶解、反対表面からの水素分子の脱着および拡散にて分離される¹¹⁾。高分子膜は、アンモニアからの水素精製に商業的に使用されてきた¹³⁾。高密度な高分子膜を通る水素は、溶解拡散メカニズムによって透過するが、水素分離のためにより高温のガスを透過させることが困難である。セラミック系多孔質ガス分離膜は、優れた耐薬性と耐熱性を持っており、現在では高いガス分離性能を持った膜が開発されている。サブナノメートルオーダーで精密に制御されたマイクロポアを備えた多孔質セラミック膜は高い水素選択性を示す。一般的にセラミック系分離膜は図 1-3 に示すような構成となっている。最表面層には、ガス分離を担うマイクロポアを備えた活性な層からなる分離活性層、メソポーラスサイズの気孔をもつ中間層、および分離膜全体の強度および形状保持を担うマクロサイズ気孔をもつセラミック焼結多孔体の支持体である。図 1-3 のように支持体は体積あたりの有効膜面積やガス透過流路確保の都合により管状形状であることが多い。以下に分離活性層および多孔質支持体について詳しく述べる。

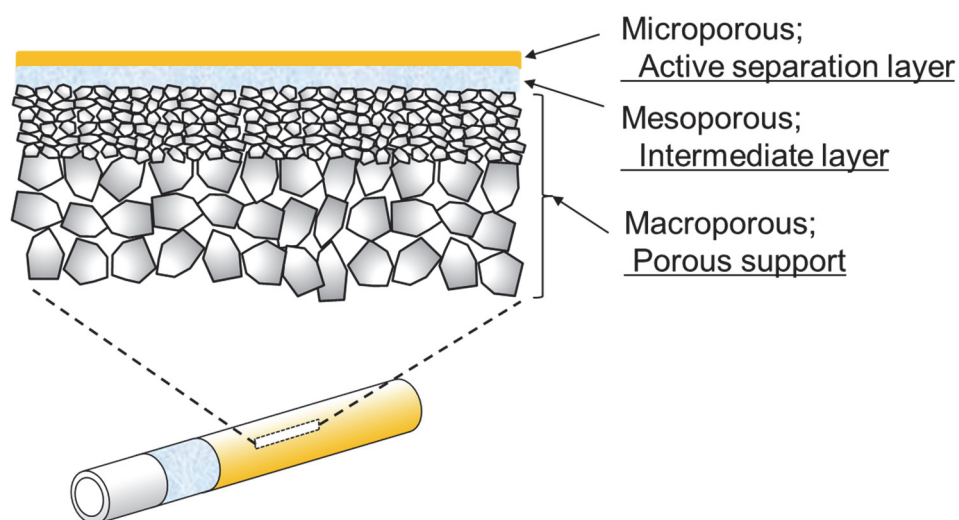


Fig. 1-3 Multi-layered structure of the gas permselective porous ceramic membranes.

1-3-2. 分離活性層

1-3-2-1 シリカ系分離膜

精密に制御されたマイクロポアをもつアモルファスシリカ (SiO_2) は、約 0.3 nm の微細孔を持つアモルファスシリカのネットワークで構成され、水素分離膜として研究開発されている。その水素選択透過性は、いわゆる分子ふるい効果によって達成されると考えられており、水素分子の動力学分子径が 0.289 nm であることを利用して、 0.3 nm の微細孔により水素より大きな分子径をもつガスを選択的に分離する¹⁴⁾。アモルファスシリカ膜はより高温において高い選択性と透過率を示す¹⁴⁻¹⁶⁾。ただし、膜表面に存在する Si-OH 基には水分子が吸着しやすく、室温で湿度の高いガスを分離する場合は、水の毛管凝縮およびシリカ細孔内での水の吸着によりパフォーマンスの低下が発生する¹⁹⁾。また、シリカ系分離膜において中間層として用いられる $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ においても同様の水の吸着の問題が指摘されている²⁰⁻²¹⁾。

1-3-2-2 無機有機ハイブリッド分離膜

アモルファスシリカ膜では、低温かつ湿度の高い条件下での水の吸着による分離性能の低下が課題となるが、最近、この弱点を克服する有機-無機ハ

イブリッド分離膜に注目が集まっている。水の吸着による分離性能の低下を抑えるために、疎水性を有する無機有機ハイブリッド材料を分離膜層として利用する、または $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中間層に修飾または含浸させて複合膜を作製する方法が行われており、水蒸気存在下での水素分離透過性能低下を抑制できることが報告されている²⁰⁻²²⁾。

1-3-2-3 ゼオライト分離膜

ゼオライトはその骨格構造中に存在する孔が 1 nm 以下の微細な細孔をもつ多孔質物質であり、この細孔径によってガスや流体の分離を行うことができる。ゼオライトは分子ふるい効果を有し膜化することで分離膜として高い性能を示す。ゼオライトには多くの多形が存在し細孔のサイズも異なっているため、それらを適切に選択することであらゆる分子の分離に広く対応できる。その中でより細孔径が大きく透過率の高いゼオライトにベータ型ゼオライトがあり、その単位胞の組成が $\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{64-n}\text{O}_{128}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($n < 7$) である正方晶系の合成ゼオライトである。また、骨格コードは*BEA と示され 2 種の類似した構造の多形の混晶であり、それぞれ BEA と BEB で示される。*BEA は 12 員環に由来する細孔をもち²³⁾、これらの細孔は骨格構造内で互いに三次元的に交差しているため、分子拡散性が高く、分離膜として優れた透過率を示すと期待できる。また、 Ag^+ を導入したベータ型ゼオライトにおいて優れたオレフィン選択分離性能を有することが報告されており²⁴⁾、CCUS におけるオレフィン合成時の分離膜として期待されている。ベータ型ゼオライト分離膜における分離性能向上のためには、ピンホールなどの無い緻密膜の作製が不可欠であるが、緻密なベータ型ゼオライト膜の作製は難しく報告例が少ない。この原因は、ベータ型ゼオライトが他のゼオライトと比較して特異な挙動を示し、詳細な結晶化メカニズムについて未だ十分な理解が得られていないためである。そのため、その結晶化メカニズムの解明により、適切な合成条件の設定が課題となっている²⁵⁾。

1-3-2-4 ベータ型ゼオライトの合成方法

ゼオライトの種類は Si / Al 比に応じて変化し、ベータ型ゼオライトは高い

Si 含有量領域で結晶化する。ゼオライトの合成には主に、有機構造規定剤 (OSDA) をテンプレートに使用する²⁶⁻³⁸⁾、もしくは種結晶を利用³⁹⁻⁴⁶⁾して行われる。また、合成法としては水熱合成法^{26-31,39-46)}やドライゲルコンバージョン (DGC) 法³²⁻³⁸⁾など、さまざまな合成方法とその結晶化メカニズムが報告されている。OSDA による合成の結晶化メカニズムは、ビルディングユニット理論に基づいて報告されている³⁰⁾。図 1-4 に示したように、原料中の Si および Al 種は液相にモノマーとして溶解し (a)、水熱処理中にこれらのモノマーがアルミノケイ酸塩ユニット (員環構造、ビルディングユニット) を形成しながら OSDA との緩い凝集を形成する (b)。次にアルミノケイ酸塩ユニット内の原子の再配列 (c) により、ゼオライトの骨格が徐々に形成されていく (d)。また、DGC 法による OSDA を用いた結晶化メカニズムについても

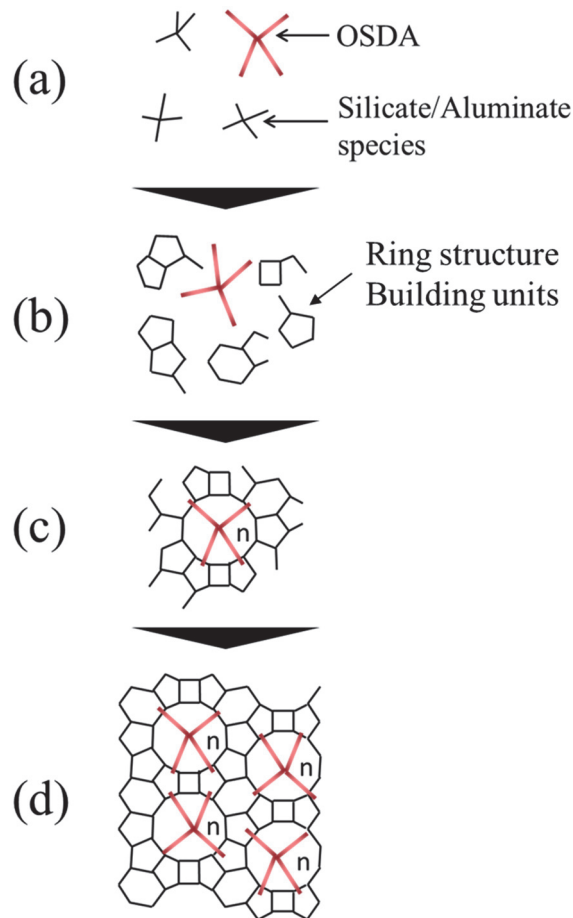


Fig. 1-4 Schematic of crystal growth model applied to the OSDA method³⁰⁾.

報告されており³⁵⁻³⁶⁾。過剰な水を含まない DGC 法においても特定の環状構造を持つアルミノケイ酸塩ユニットが形成され、これらのユニットの凝集によりゼオライトの骨格構造が徐々に変化することが報告された³⁷⁾。DGC 法では、多孔質支持体に原料ゲルを含浸させてドライゲル化・熱処理することにより、様々な形状の支持体上にゼオライト膜を形成することが可能でありセラミック分離膜作製に適しているといえる。得られたゼオライトの化学組成を広範囲に制御することができ、生成物の結晶化度が高く結晶化が短時間で進行することも有利である。DGC 法では、密閉容器に充填された水蒸気が、ドライゲルの細孔内での吸着/凝縮による Si および Al 種の部分溶出の反応場として機能する一方、過剰な水を使用した場合、結晶化は起こらず、これは OSDA の熱分解特性に関係していると報告されている³³⁾。

1-3-3 多孔質支持体

1-3-3-1 多孔質支持体に求められる物性とその微構造設計

一般に、多孔質支持体はサブミクロンサイズの微細な気孔径と比較的大きな気孔率（40～50%）を必要とするといわれている⁴⁷⁾。透過ガスの圧力損失を最小限に抑え透過量を最大化するためには、ガスの流路となる気孔量、すなわち気孔率と気孔径を増大させることが必要となる。しかし気孔量を増大させることで多孔質支持体の強度が低下していくため、多孔質支持体の本来の目的である分離膜全体の強度保持という役割が損なわれてしまう。このため、透過性能と強度の実用上のバランスをとるために、上記のような気孔率と気孔径をもつ多孔体が用いられているのが現状である。この欠点への対処として、図 1-3 に示すように円管の内面側をミクロンオーダーの大気孔径多孔体として透過性能を高め、外面（分離活性層側）をサブミクロンオーダーとして強度を保持する非対称型多孔質支持体も実用化されている。

多孔質支持体に要求される他の重要な物性としては耐熱衝撃性が挙げられる。水蒸気改質反応による水素製造プロセスは高温で行われるため、水素分離膜においても、高温ガス流入による急熱熱衝撃、予期せぬシステムの非常停止による急冷熱衝撃など様々な温度変化を受け、それによって大きな熱応力が発生し熱衝撃破壊を起こす可能性がある。よって多孔質支持体における

耐熱衝撃性の評価は、水素製造プロセスにおける高温ガス分離にセラミック分離膜を適用するために重要となるはずであるが、そのような耐熱衝撃性に着目した多孔質支持体の開発研究はほとんど行われていない。研究例が少ない理由の一つとして、熱衝撃破壊が多く材料物性が関与する非常に複雑な現象であることも挙げられる。耐熱衝撃性を表すパラメーターとしては Hasselman パラメーターがよく用いられる。Hasselman の熱衝撃破壊の統一理論⁴⁸⁾によれば、セラミックスの耐熱衝撃性である熱衝撃破壊抵抗は、熱衝撃の度合いを示すビオ数 β ($=hl/\lambda$, l は試料寸法、 h は熱伝達係数、 λ は熱伝導率) が大きい場合は R で、小さい場合は R' で表される。

$$R = \frac{\sigma(1-\nu)}{E\alpha} \quad R' = \frac{\sigma(1-\nu)\lambda}{E\alpha} \quad (1-4)$$

ここで、 E は弾性率、 ν はポアソン比、 α は線膨張係数、 σ は材料強度である。なおポアソン比は形状により無視できる場合が多い。これをみると α , E , ν が小さく、 σ と λ が大きいものほど熱衝撃破壊に強いことがわかる。このように、耐熱衝撃性はこれらの物性が関連する複雑な物性であり、特に多孔体では気孔率および気孔径によって各物性もそれぞれに変化するため、その定量的な評価はさらに複雑化することが予想される。

以上述べたように、多孔質支持体に求められる物性として、主に高いガス透過性および強度、耐熱衝撃性が挙げられ、これらは基本的には互いに二律背反となる物性であるため、単に気孔率または気孔径を増減させるなど、従来から行われている材料開発では両立が難しいものといえる。図 1-5 にセラミック多孔体の材料物性に影響を与えると考えられる微構造因子を示した。気孔形態に関するものでは気孔率、気孔径、気孔形状、粒子形態に関するものでは粒子粒径、粒子形状、粒子界面では粒界二次相、粒界ネッキングサイズが挙げられる。セラミック多孔体の開発研究において、一般的に行われ、任意に制御しやすい構造パラメーターは気孔形態である気孔率および気孔径である。その他のパラメーターは、使用した原料粒子や多孔体作製プロセスによって結果的に得られた形態を示したのみの場合がほとんどであり、特に粒子形状や粒界におけるパラメーターに着目した多孔体の研究はほとんど見られない。本論文ではこれらに着目した多孔体の開発評価を行い、気孔構造

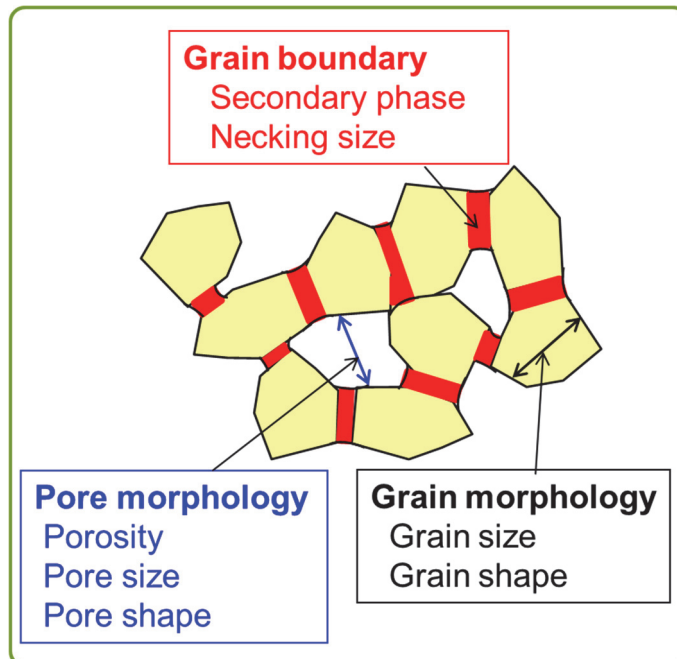


Fig. 1-5 Factors of porous microstructure on the properties of porous ceramics.

とともにそれらが多孔体物性に与える影響について研究を行う。

1-3-3-2 多孔質支持体用アルミナ多孔体

セラミック系多孔質ガス分離膜の多孔質支持体としては、アルミナ、ムライト、コーゼライト、炭化ケイ素等が開発されているが、耐熱性、化学的安定性、耐食性、コストの面からアルミナが主に研究開発されてきた。アルミナ多孔体自体は、フィルター材、断熱材等の様々な分野にて実用化されており、過去にも非常に多くの研究^{47,49-100)}が行われてきたが、多孔質支持体で必要とされるサブミクロンサイズの気孔径をもつアルミナ多孔体の開発研究例はあまり多くない。

アルミナ多孔体の作製方法は様々にあるが、気孔生成方法としては、主に図 1-6 に示したような部分焼結法および造孔剤添加法が挙げられる。部分焼結法は、原料となるアルミナ粒子のみを成形し、電気炉で焼結する際の温度および保持時間を調整することで多孔体を得る方法である。焼結の初期において粒子接触点にて粒子同士が接合した状態となり、その後の粒子同士の緻

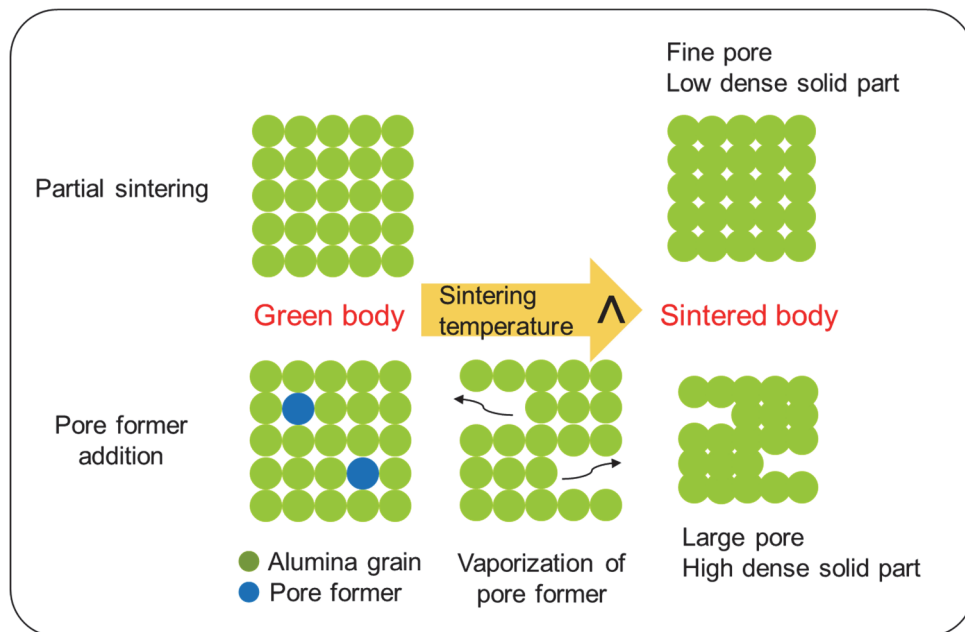


Fig. 1-6 Comparison of pore forming method on porous alumina.

密化が完了する前に焼結を終了させ残存した粒子間間隙を気孔とする。一般には緻密体を作製する焼結温度より低温で行われる。そのため粒子間間隙が連結した微細開気孔からなる多孔体となるが、一方、粒子間接合部の焼結が不十分で密度が低くなるため、強度や熱伝導率が低くなる。造孔剤添加法では、高温で蒸発する物質を造孔剤として添加して焼結する方法であり、数百度程度で造孔剤が蒸発することで、その蒸発ガスの流路痕が開気孔として得られる。焼結温度条件は緻密体とほぼ同様にできるため、固相部分は緻密化し同じ気孔率でも強度や熱伝導率は部分焼結法と比べて高くなる。ただし気孔径は造孔剤の大きさにほぼ等しくなることから、サブミクロンサイズの気孔を均一に生成することは難しい。造孔剤添加法は有機ポリマー造孔剤の蒸発時に出る有害ガスの問題があること、対して部分焼結法は焼結温度の調整のみで気孔率制御が可能であることから、多孔質支持体の工業的な焼結方法としては部分焼結法のニーズが高い。以上のことから部分焼結アルミナ多孔体の固相部分の物性を改善する新たな材料設計が必要とされている。

1-3-3-3 板状アルミナ粒子用いたカードハウス構造多孔体

高気孔率なアルミナ多孔体を得る手段として、図 1-7 に示すように板状のアルミナ粒子をランダム方向に配置してカードハウス構造に焼結する研究が報告されている^{52, 99-100)}。板状粒子をランダム方向に造粒した凝集体を調製、焼結することで 50%~80%程度の高気孔率なカードハウス構造多孔体を比較的容易に作製できる。板状アルミナ粒子は六角板状の高いアスペクト比を持ち、溶液¹⁰¹⁻¹⁰²⁾ もしくはフラックス¹⁰⁴⁻¹⁰⁵⁾ を用いた製造方法が報告されている。さらに、板状アルミナ粒子は工業的にも用いられており、様々な粒径およびアスペクト比のものが市販されている。

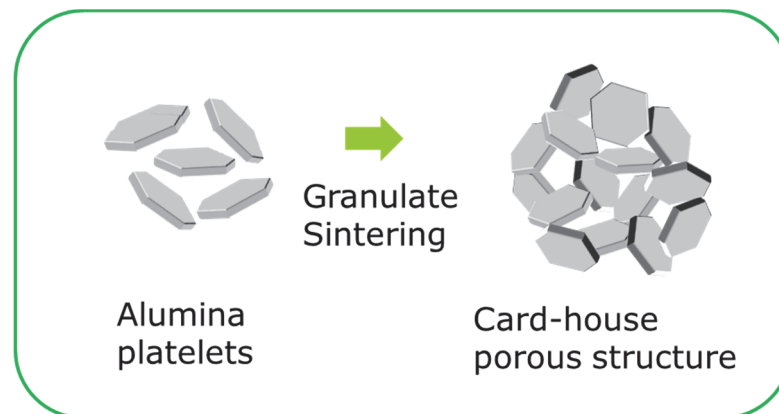


Fig. 1-7 Formation process of the card-house-like porous structure using platelets.

1-4 本論文の構成

本論文は以下の全六章にて構成される。

第1章は序論であり、昨今のセラミックス系ガス分離膜に対する用途や求められる性能について記述するとともに、分離膜の構造および用いられる多孔質材料について述べている。さらに分離活性層材料として用いられているベータ型ゼオライトの性質およびその合成方法について、また多孔質支持体であるアルミナ多孔体の作製法および必要とされる微細構造のパラメーターと特性について記述した。

第2章ではセラミック系分離膜として開発が進められているベータ型ゼオライトについてドライゲルを用いた結晶化挙動および結晶化に有利な構造の評価について新たな手法を用いた評価を行った。結晶化挙動については、リートベルト法による結晶化量の精密評価および Avrami 指数により速度論的に解析を行った。

第3章ではセラミック系分離膜の多孔質支持体に焦点を当て、実用化されている部分焼結アルミナ多孔体について、ガス透過特性、熱機械特性、耐熱衝撃性に関する評価法の研究および多孔体微細構造と物性との関連について研究を行った。特に、粒子間ネッキング面積の大きな多孔体微細構造とすることで、従来の多孔体では二律背反な特性となる、ガス透過性能および強度や耐熱衝撃性の変化について定量的に評価した。また、粒子間熱抵抗評価法を応用した解析により粒子間ネッキング面積の影響を定量的に評価する手法を試みた。

第4章では高ガス透過多孔質支持体の開発を目的として、板状アルミナ粒子を用いた高気孔アルミナ多孔体の作製と評価を行った。板状アルミナ粒子および造孔剤となる酵母菌を使用して、気孔率約70%のカードハウス構造をもつ高気孔率アルミナ多孔体の作製を試みた。粒径の大きく異なるの板状粒子を用いた多孔体を比較することで、その圧縮強度および熱伝導率の相違とその発現メカニズムについて考察した。また、板状粒子からなるカードハウス構造アルミナ多孔体の物性向上と目的として、多孔体に TEOS 処理による粒子間ネッキングの強化を行うことで、気孔径気孔率の減少を抑えつつ破壊強度および熱伝導率の向上を試み、その強化メカニズムを考察した。

第 5 章では、アルミナ多孔質支持体の新たな性能向上の手法として、板状アルミナ粒子配向構造により異方物性をもつアルミナ多孔体の作製と評価を行った。石膏型成形法および PECS により高い配向性をもつ配向構造アルミナ多孔体の作製を試み、配向構造多孔体の曲げ強度および熱伝導率の異方性を評価し、その異方性発現機構を配向構造から考察した。さらに、より高気孔率の配向構造多孔体を加圧力制御法 PECS により作製し、窒素ガス透過率、熱伝導率、曲げ強度、弾性率および熱膨張率の異方性を評価し、異方性の発現機構を配向構造によって同様に考察した。さらに熱衝撃強度の異方性についても評価し熱応力解析結果を用いてその発現機構を考察した。

第 6 章では本論文での成果および得られた知見について総括した。

参考文献

- 1) 「第百三回国会における菅内閣総理大臣所信表明演説」, 首相官邸ホームページ, 2020年10月26日
https://www.kantei.go.jp/jp/99_suga/statement/2020/1026shoshinhyomei.html
- 2) 「カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略」, 経済産業省ホームページ, 2020年12月
<https://www.meti.go.jp/press/2020/12/20201225012/20201225012.html>
- 3) ‘The role of hydrogen in the Net zero Emissions by 2050 Scenario’, Global Hydrogen Review 2021, Technology report Oct. 2021, International Energy Agency (IEA).
<https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2021>.
- 4) A.K. Prabhu, S.T. Oyama, Highly hydrogen selective ceramic membranes: Application to the transformation of greenhouse gases, *J. Memb. Sci.* 176 (2000) 233-248.
- 5) S. Kurungot, T. Yamaguchi, S. Nakao, Rh/ γ -Al₂O₃ catalytic layer integrated with sol – gel synthesized microporous silica membrane for compact membrane reactor applications, *Catal. Letters.* 86 (2003) 273-278.
- 6) K. Akamatsu, T. Murakami, T. Sugawara, R. Kikuchi, S. Nakao, Stable equilibrium shift of methane steam reforming in membrane reactors with hydrogen-selective silica membranes, *AIChE J.* 57 (2011) 1882-1888.
- 7) Hydrogen energy white paper 2015 by New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO), 2015.
<https://www.enecho.meti.go.jp/en/category/whitepaper/>
- 8) Q. Wang, T. Hisatomi, Q. Jia, H. Tokudome, M. Zhong, C. Wang, Z. Pan, T. Takata, M. Nakabayashi, N. Shibata, Y. Li, I.D. Sharp, A. Kudo, T. Yamada, K. Domen, Scalable water splitting on particulate photocatalyst sheets with a solar-to-hydrogen energy conversion efficiency exceeding 1%, *Nat. Mater.* 15 (2016) 611-615.
- 9) Y. Goto, T. Hisatomi, Q. Wang, T. Higashi, K. Ishikiriyama, T. Maeda, Y. Sakata, S. Okunaka, H. Tokudome, M. Katayama, S. Akiyama, H. Nishiyama, Y. Inoue,

- T. Takewaki, T. Setoyama, T. Minegishi, T. Takata, T. Yamada, K. Domen, A Particulate Photocatalyst Water-Splitting Panel for Large-Scale Solar Hydrogen Generation, *Joule* 2 (2018) 509-520.
- 10) 「二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発」, NEDO ホームページ事業紹介, (事業期間: 2014 年度~2021 年度)
https://www.nedo.go.jp/activities/EV_00296.html
 - 11) S. Yun, S. T. Oyama, Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review, *J. Memb. Sci.* 375 (2011) 28-45.
 - 12) S.T. Oyama, S.M. Stagg-Williams, *Inorganic, Polymeric and Composite Membranes: Structure, Function and Other Correlations*, Elsevier, Amsterdam, (2011).
 - 13) S. Sato, K. Nagai, Polymer Membranes with Hydrogen-Selective and Hydrogen-Rejective Properties, *Membrane* 30 (2005) 20-28.
 - 14) Y. Iwamoto, Precursors-Derived Ceramic Membranes for High-Temperature Separation of Hydrogen, *J. Ceram. Soc. Japan* 115 (2007) 947-954.
 - 15) Y. Iwamoto, K. Sato, T. Kato, T. Inada, Y. Kubo, A hydrogen-permselective amorphous silica membrane derived from polysilazane, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 257-264.
 - 16) T. Nagano, S. Fujisaki, K. Sato, K. Hataya, Y. Iwamoto, M. Nomura, S.-I. Nakao, Relationship between the mesoporous intermediate layer structure and the gas permeation property of an amorphous silica membrane synthesized by counter diffusion chemical vapor deposition, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 71-76.
 - 17) Y. Mise, S.J. Ahn, A. Takagaki, R. Kikuchi, S.T. Oyama, Fabrication and evaluation of trimethylmethoxysilane (TMMOS)-derived membranes for gas separation, *Membranes* 9 (2019) 123.
 - 18) S. T. Oyama, H. Aono, A. Takagaki, T. Sugawara, R. Kikuchi, Synthesis of silica membranes by chemical vapor deposition using a dimethyldimethoxysilane precursor, *Membranes* 10 (2020) 50.
 - 19) K. Tanaka, Y. Sakata, Present and Future Prospects of Hydrogen Production Process Constructed by the Combination of Photocatalytic H₂O Splitting and

- Membrane Separation Process, Membrane 36 (2011) 113-121.
- 20) M. Kubo, R. Mano, M. Kojima, K. Naniwa, Y. Daiko, S. Honda, E. Ionescu, S. Bernard, R. Riedel, Y. Iwamoto, Hydrogen Selective SiCH Inorganic-Organic Hybrid / γ -Al₂O₃ Composite Membranes, Membranes 10 (2020) 258.
 - 21) M. Kubo, M. Kojima, R. Mano, Y. Daiko, S. Honda, Y. Iwamoto, A hydrostable mesoporous γ -Al₂O₃ membrane modified with Si-C-H organic-inorganic hybrid derived from polycarbosilane, J. Membr. Sci. 598 (2020) 117799.
 - 22) M. Kubo, K. Okibayashi, M. Kojima, R. Mano, Y. Daiko, S. Honda, S. Bernard, Y. Iwamoto, Superhydrophobic polycarbosilane membranes for purification of solar hydrogen, Separation and Purification Technology 258 (2021) 117998.
 - 23) 小野嘉夫, “ゼオライトの科学と工学,” 講談社サイエンティフィック, (2000).
 - 24) M. Sakai, Y. Tsuzuki, N. Fujimaki, M. Matsukata, Olefin Recovery by *BEA-Type Zeolite Membrane: Affinity-Based Separation with Olefin-Ag⁺ Interaction, Chemistry - An Asian J., 16, (2021) 1101-05.
 - 25) B. Xie, J. Song, L. Ren, Y. Ji, J. Li, F. Xiao, Organotemplate-Free and Fast Route for Synthesizing Beta Zeolite, Chem. Mater. 20 (2008) 2007-2009.
 - 26) M. J. Eapen, K. S. N. Reddy, V. P. Shiralkar, Hydrothermal Crystallization of Zeolite Beta using Tetraethylammonium Bromide, Zeolites 14 (1994) 295-302.
 - 27) V. A. Tuan, L. L. Weber, J. L. Falconer, R. D. Noble, Synthesis of B-substituted Beta-Zeolite Membranes, Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 3019-21.
 - 28) Y. Kubota, T. Tatsumi, Recent Developments in Zeolite Science and Technology, J. Vac. Soc. Jpn. 49 (2006) 205-12.
 - 29) N. Hould, M. Haouas, V. Nikolakis, F. Taulelle, R. Lobo, Mechanisms of Quick Zeolite Beta Crystallization, Chem. Mater. 24 (2012) 3621-32.
 - 30) T. Ikuno, W. Chaikittisilp, Z. Liu, T. Iida, Y. Yanaba, T. Yoshikawa, et al. Structure-Directing Behaviors of Tetraethylammonium Cations Toward Zeolite Beta Revealed by the Evolution of Aluminosilicate Species Formed During the Crystallization Process, J. Am. Chem. Soc. 137 (2015) 14533-44.
 - 31) J. E. Schmidt, D. Fu, M. W. Deem, B. M. Weckhuysen, Template-Framework

- Interactions in Tetraethylammonium-Directed Zeolite Synthesis, *Angew. Chemie. Int.* 55 (2016) 16044-48.
- 32) T. Sano, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, H. Takaya, T. Mouri, M. Watanabe, Steaming of ZSM-5 Zeolite Film, *Zeolites* 12 (1992) 131-14.
- 33) M. Matsukata, M. Ogura, T. Osaki, P. R. H. P. Rao, M. Nomura, E. Kikuchi, Conversion of Dry Gel to Microporous Crystals in Gas Phase, *Top. Catal* 9 (1999) 77-92.
- 34) P. S. Niphadkar, N. P. Tangale, P. N. Joshi, S. V. Awate, Crystallization Kinetics of Sn-MFI Molecular Sieve Formation by Dry Gel Conversion Method, *Microporous Mesoporous Mater.* 182 (2013) 73-80.
- 35) Z. Kang, X. Zhang, H. Liu, J. Qiu, W. Han, K. L. Yeung, Factors Affecting the Formation of Sn-Beta Zeolites by Steam-Assisted Conversion Method, *Mater. Chem. Phys* 141 (2013) 519-29.
- 36) M. Matsukata, T. Osaki, M. Ogura, E. Kikuchi, Crystallization Behavior of Zeolite Beta during Steam-Assisted Crystallization of Dry Gel, *Microporous Mesoporous Mater.* 56 (2002) 1-10.
- 37) S. Inagaki, K. Nakatsuyama, Y. Saka, E. Kikuchi, S. Kohara, M. Matsukata, Elucidation of Medium-Range Structure in a Dry Gel-Forming *BEA-type Zeolite, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 10285-93.
- 38) S. Shimizu, Y. Kiyozumi, K. Maeda, F. Mizukami, G. P. Borbttly, R. M. Mihdlyi, et. al., Transformation of Intercalated Layered Silicates to Zeolites in the Solid State, *Adv. Mater.* 8 (1996) 759-62.
- 39) X. Lin, E. Kikuchi, M. Matsukata, Preparation of Mordenite Membranes on α -Alumina Tubular Supports for Pervaporation of Water-Isopropyl Alcohol Mixtures, *Chem. Commun.* 11 (2000) 957-8.
- 40) Y. Kamimura, W. Chaikittisilp, K. Itabashi, A. Shimojima, T. Okubo, Critical Factors in the Seed-Assisted Synthesis of Zeolite Beta and 'Green Beta' from OSDA-free Na^+ -Aluminosilicate Gels, *Chem. An. Asian. J.* 5 (2010) 2182-91.
- 41) Y. Kamimura, S. Tanahashi, K. Itabashi, A. Sugawara, T. Wakihara, A. Shimojima, et. al., Crystallization Behavior of Zeolite Beta in OSDA-Free,

- Seed-Assisted Synthesis, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 744-50.
- 42) K. Iyoki, K. Itabashi, T. Okubo, Progress in Seed-Assisted Synthesis of Zeolites without using Organic Structure-Directing Agents, *Microporous Mesoporous Mater.* 189 (2014) 22-30.
 - 43) B. Xie, J. Song, L. Ren, Y. Ji, J. Li, F. Xiao, Organotemplate-Free and Fast Route for Synthesizing Beta Zeolite, *Chem. Mater.* 20 (2008) 2007-09.
 - 44) G. Majano, L. Delmotte, V. Valtchev, S. Mintova, Al-Rich Zeolite Beta by Seeding in the Absence of Organic Template, *Chem. Mater.* 21 (2009) 4184-91.
 - 45) Q. Yu, Q. Zhang, J. Liu, C. Li, Q. Cui, Inductive Effect of Various Seeds on the Organic Template-Free Synthesis of Zeolite ZSM-5, *CrystEngComm.* 15 (2013) 7680-87.
 - 46) K. Itabashi, Y. Kamimura, K. Iyoki, A. Shimojima, T. Okubo, A Working Hypothesis for Broadening Framework Types of Zeolites in Seed-Assisted Synthesis without Organic Structure-Directing Agent, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 11542-49.
 - 47) R. Kojima, K. Sato, T. Nagano, Y. Iwamoto, Development of Fine Porous Alumina Capillaries by a Dry-Wet Spinning Method, *J. Ceram. Soc. Japan*, 114 (2006) 929-33.
 - 48) D. P. H. Hasselman, Unified Theory of Thermal Shock Fracture Initiation and Crack Propagation in Brittle Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 52 (1969) 600-04.
 - 49) T. Inada, N. Uno, T. Kato, Y. Iwamoto, Meso-Porous Alumina Capillary Tube as a Support for High-Temperature Gas Separation Membranes by Novel Pulse Sequential Anodic Oxidation Technique, *J. Mater. Res.* 20 (2005) 114–20.
 - 50) S. Honda, Y. Ogihara, T. Kishi, S. Hashimoto, Y. Iwamoto, Estimation of Thermal Shock Resistance of Fine Porous Alumina by Infrared Radiation Heating Method, *J. Ceram. Soc. Japan* 117 (2009)1208-15.
 - 51) S. Honda, P. Jia, Y. Daiko, S. Hashimoto, B. N. Ali, D. Smith, Y. Iwamoto, Gas Permeation and Thermo-mechanical Properties for Macroporous Alumina Focused on Necking Size at Grain Boundaries, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 00 (2021) 1-10.

- 52) S. Hashimoto, S. Horita, Y. Ito, H. Hirano, S. Honda, Y. Iwamoto, Synthesis and Mechanical Properties of Porous Alumina from Anisotropic Alumina Particles, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 635-39.
- 53) S. Honda, S. Hashimoto, Y. Ito, R. Hanai, H. Hirano, Y. Iwamoto, Improvement on Characteristics of Porous Alumina from Platelets using a TEOS Treatment, *Ceram. Int.* 39 (2013) 1265-70.
- 54) S. Honda, S. Hashimoto, S. Yase, Y. Daiko, Y. Iwamoto, Fabrication and thermal conductivity of highly porous alumina body from platelets with yeast fungi as a pore forming agent, *Ceram. Int.* 42 (2016) 13882-87.
- 55) T. Nishikawa, Y. Umehara, S. Honda, H. Awaji, Mechanical Properties of Porous Alumina at High Temperature, *J. Ceram. Soc. Japan Sup.* 112 (2004) S1405-07.
- 56) A. B. Latella, G. E. Mehtens, High Temperature Biaxial Strength of Porous Mullite-Alumina and Mullite-Zirconia Ceramics, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 5880-82.
- 57) J. Biggemann, M. Stumpf, T. Fey, Porous Alumina Ceramics with Multimodal Pore Size Distributions, *Materials* 14 (2021) 3294.
- 58) S. Honda, S. Hashimoto, S. Iwata, Y. Iwamoto, Anisotropic Properties of Highly Textured Porous Alumina Formed from Platelets, *Ceram. Int.* 42 (Jan. 2016) 1453-1458.
- 59) T. Isobe, Y. Kameshima, A. Nakajima, K. Okada, and Y. Hotta, Gas Permeability and Mechanical Properties of Porous Alumina Ceramics with Unidirectionally Aligned Pores, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 53-59.
- 60) R. M. Orenstein, D. J. Green, Thermal Shock Behavior of Open-Cell Ceramic Foams, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 1899-905.
- 61) V. R. Vedula, D. J. Green, J. R. Hellman, Thermal Shock Resistance of Ceramic Foams, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (2004) 649-56.
- 62) I. Zake-Tiluga, V. Svinka, R. Svinka, L. Grase. Thermal Shock Resistance of Porous Al₂O₃-Mullite Ceramics, *Ceram. Int.* 41 (2015) 11504-09.
- 63) C. Yuan, L. J. Vandeperre, R. J. Stearn, W. J. Clegg. The Effect of Porosity in Thermal Shock, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 4099-106.

- 64) T. Fukasawa, M. Ando, T. Ohji, S. Kanzaki, Synthesis of Porous Ceramics with Complex Pore Structure by Freeze-Dry Processing, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 230-32.
- 65) M. Fukushima, S. Tsuda, Y. Yoshizawa, Fabrication of Highly Porous Alumina Prepared by Gelation Freezing Route with Antifreeze Protein, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 1029-31.
- 66) Y. Tang, Q. Miao, S. Qiu, K. Zhao, L. Hu, Novel Freeze-Casting Fabrication of Aligned Lamellar Porous Alumina with a Centrosymmetric Structure, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 4077-82.
- 67) S. M. Miller, X. Xiao, K. T. Faber, Freeze-Cast Alumina Pore Networks: Effects of Freezing Conditions and Dispersion Medium, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 3595-605.
- 68) F. Sarhadi, M. S. Afarani, D. Mohebbi-Kalhari, M. Shayesteh, Fabrication of Alumina Porous Scaffolds with Aligned Oriented Pores for Bone Tissue Engineering Applications, *Appl. Phys. A* 122 (2016) 390.
- 69) Z. Zhang, X. Duan, B. Qiu, B. et al., Preparation and Anisotropic Properties of Textured Structural Ceramics: A review, *J. Adv. Ceram.* 8 (2019) 289-332.
- 70) Y. Nishimura, S. Hashimoto, S. Honda, Y. Iwamoto, Dielectric breakdown and Thermal Conductivity of Textured Alumina from Platelets, *J. Ceram. Soc. Japan* 118 (2010) 1032-37.
- 71) J. B. Austin, Thermal Expansion of Nonmetallic Crystals, *J. Am. Ceram. Soc.* 35 (1952) 243-53.
- 72) D. S. Smith, S. Fayette, S. Grandjean, C. Martin, R. Telle, T. Tonnessen, Thermal Resistance of Grain Boundaries in Alumina Ceramics and Refractories. *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 105-11.
- 73) D. S. Smith, F. Puech, B. Nait-Ali, A. Alzina, S. Honda, Grain Boundary Thermal Resistance and Finite Grain Size Effects for Heat Conduction Through Porous Polycrystalline Alumina, *Int. J. Heat and Mass Transfer* 121 (2018) 1273-80.
- 74) S. C. Nanjangud, R. Brezny, D. J. Green, Strength and Young's Modulus

- Behavior of a Partially Sintered Porous Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 266-68.
- 75) T. Nishikawa, Y. Umehara, S. Honda, H. Awaji, Mechanical Properties of Porous Alumina at High Temperature, *J. Ceram. Soc. Japan, Sup.* 112 (2004) S1405-07.
- 76) E. Ryshkewitch, Compression Strength of Porous Sintered Alumina and Zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* 36 (1953) 65-8.
- 77) L. J. Trostel Jr., Strength and Structure of Refractories as a Function of Pore Content, *J. Am. Ceram. Soc.* 45 (1962) 563-64.
- 78) T. Nishikawa, A. Nakashima, S. Honda, H. Awaji, Effects of Porosity and Pore Morphology on Mechanical Properties of Porous Alumina, *J. Soc. Mat. Sci., Japan* 50 (2001) 625-29.
- 79) T. Ostrowski, J. Rodel, Evolution of Mechanical Properties of Porous Alumina during Free Sintering and Hot Pressing, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 3080-86.
- 80) B. D. Flinn, R. K. Bordia, A. Zimmermann, J. Rodel, Evolution of Defect Size and Strength of Porous Alumina during Sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 2561-68.
- 81) R. M. Spriggs, Expression for Effect of Porosity on Elastic Modulus of Polycrystalline Refractory Materials, Particularly Aluminum Oxide, *J. Am. Ceram. Soc.* 44 (1961) 628-29.
- 82) F. P. Knudsen, Effect of Porosity on Young's Modulus of Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 45 (1962) 94-95.
- 83) Z. Zivcova, E. Gregorova, W. Pabst, D. S. Smith, A. Michot, C. Poulier, Thermal Conductivity of Porous Alumina Ceramics Prepared using Starch as a Pore-Forming Agent, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 347-53.
- 84) W. Birnbaum, C. Weinberger, V. Schill, S. Haffer, M. Tiemann, D. Kuckling, Synthesis of Mesoporous Alumina Through Photo Cross-Linked Poly (Dimethylacrylamide) Hydrogels, *Colloid and Polymer Science* 292 (2014) 3055-60.
- 85) L. Zhu, Y. Tang, M. Mao, Z. Wu, K. Zhao, Dendritic Porous Alumina with High Porosity by Directional Freeze Casting using a Binary Solution for Bacterial

- Removal, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41 (2021) 2775-81.
- 86) P. Alphonse, B. Faure, Synthesis of Highly Porous Alumina-Based Materials, *Microporous and Mesoporous Mater.* 181 (2013) 23-28.
- 87) X. Cui, S. Tang, H. Zhou, Mesoporous Alumina Materials Synthesized in Different Gel Templates, *Mater. Lett.* 98 (2013) 116-19.
- 88) T. Delbrücke, R. A. Gouvêa, M. L. Moreira, C. W. Raubach, J. A. Varela, E. Long, M. R. F. Gonçalves, S. Cava, Sintering of Porous Alumina Obtained by Biotemplate Fibers for Low Thermal Conductivity Applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 1087-92.
- 89) P. Chantam, V. Pavarajarn, Synthesis of Porous Alumina Assisted by Resorcinol-Formaldehyde Gel, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 2788-90.
- 90) K. Kamitani, T. Hyodo, Y. Shimizu, M. Egashira, Fabrication of Porous Alumina Ceramics Having Cell Windows with Controlled Size by PMMA Template Method, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 3602-09.
- 91) G. Xu, J. Li, H. Cui, Q. He, Z. Zhang, X. Zhang, Biotemplated Fabrication of Porous Alumina Ceramics with Controllable Pore Size using Bioactive Yeast as Pore-Forming Agent, *Ceram. Int.* 41 (2015) 7042-47.
- 92) T. Uhlířová, E. Gregorová, W. Pabst, V. Nečina, Preparation of Cellular Alumina Ceramics via Biological Foaming with Yeast and its Microstructural Characterization via Stereological Relations, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 187-96.
- 93) S. Li, C.-A. Wang, J. Zhou, Effect of Starch Addition on the Microstructure and Properties of Highly Porous Alumina Ceramics, *Ceram. Int.* 39 (2013) 8833-39.
- 94) X. J. Ding, J. Z. Zhang, R. D. Wang, C. D. Feng, Formation of Porous Alumina with Oriented Pores, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 411-14.
- 95) T. Nagaoka, T. Tsugoshi, Y. Hotta, K. Sato, K. Watari, Fabrication of Porous Alumina Ceramics by New Eco-friendly Process, *J. Ceram. Soc. Japan* 113 (2005) 87-91.
- 96) M. Nakata, K. Tanihata, S. Yamaguchi, K. Suganuma, Fabrication of Porous Alumina Sintered Bodies by a Gelate Freezing Method, *J. Ceram. Soc. Japan*

- 113 (2005) 712-715.
- 97) C. Voigt, E. Jäckel, C. G. Aneziris, J. Hubáľková, Spinel Coating on Alumina Foam Ceramics for Aluminum Filtration, *Adv. Eng. Mater.* 15 (2013) 1197-1205.
- 98) Y. W. Lo, W. C. J. Wei, C. H. Hsueh, Low Thermal Conductivity of Porous Al₂O₃ Foams for SOFC Insulation, *Mater. Chem. and Phys.* 129 (2011) 326-330.
- 99) D. Muto, S. Hashimoto, Y. Daiko, S. Honda, Y. Iwamoto, Growth Mechanism of House-of-Cards Aggregates of Alumina Platelets Containing Na₂O–B₂O₃–SiO₂ Glass Flux, *Ceram. Int.* 46 (2020) 9109-18.
- 100) D. Muto, S. Hashimoto, S. Honda, Y. Daiko, Y. Iwamoto, Characterization of Porous Alumina Bodies Fabricated by High-Temperature Evaporation of Boric Acid with Sodium Impurity, *Ceram. Int.* 44 (2018) 3678-83.
- 101) C. A. Shaklee, G. L. Messing, Growth of α -Al₂O₃ Platelets in the HF- γ -Al₂O₃ System, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 2977-84.
- 102) N. S. Bell, S.-B. Cho, J. H. Adair, Size Control of α -Alumina Particles Synthesized in 1,4-Butanediol Solution by α -Alumina and α -Hematite Seeding, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 1411-20.
- 103) K. Daimon and E. Kato, Morphology of Corundum Crystallized by Heating Mixture of η -Al₂O₃ and AlF₃, *J. Cryst. Growth.* 75 (1986) 348-52.
- 104) S. Hashimoto, A. Yamaguchi, Formation of Porous Aggregations Composed of Al₂O₃ Platelets using Potassium Sulfate Flux, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 335-39.
- 105) S. Hashimoto, A. Yamaguchi, Synthesis of α -Al₂O₃ Platelets using Sodium Sulfate Flux, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 4667-72.

第2章 ドライゲルを用いたベータ型ゼオライトの結晶化挙動の解析

2-1 緒言

1-3-2項で述べたように、ベータ型ゼオライトの結晶化の詳細なメカニズムはいまだ不明な点があり、その解明による適切な合成条件の設定が課題となっている。各合成法の比較において、水熱合成法^{1-6, 14-21)}に比べDGC法⁷⁻¹³⁾は非常に早い結晶化を示しており、その詳細なメカニズムの解明により合成方法の短時間化が期待される。DGC法の一つではあるが、反応系の水分量をさらに減少させた直接加熱法¹³⁾が報告されており、原料ゲルを乾燥させることによって得られたドライゲルに内の少量の吸着水で結晶化が進行する。過剰な溶媒水を除去することで、水熱合成法で起こるケイ素(Si)やアルミニウム(Al)などの構成元素の溶出を抑制し、得られたゼオライトの組成を広範囲に制御することができ、生成物の結晶化度が高く短時間で進行できる方法である。

2-2節では、直接加熱法を用いてベータ型ゼオライトを結晶化のメカニズムを検討した。ここでの検討は、従来行われてきた微構造観察からの結晶化メカニズムの推定とは異なり、原料組成、ドライゲル含水量および合成温度が結晶化量に与える影響を定量的に評価し、いわゆる速度論的解析により結晶成長のメカニズムを推定することを目的とした。OSDAとしてテトラエチルアンモニウムヒドロキシド(TEAOH)を使用する直接加熱法によってベータ型ゼオライトを合成し、リートベルト解析により合成時間に対する結晶化量を精密に求め、Avrami指数を用いて結晶化メカニズムを検討した。

2-2 ドライゲル直接加熱法によるベータ型ゼオライト結晶化の速度論解析

2-2-1 実験方法

使用した原料組成は、 $\text{Si} : \text{Al} : \text{Na} : \text{TEA}^+ = 100 : x : x + 2 : 33$ ($x = 1-10$) であり、アルミン酸ナトリウム (NaAlO_2 、キシダ化学)、TEAOH (35 wt% H_2O 、Aldrich)、および蒸留水をテフロン容器内で混合した。混合溶液にコロイダルシリカ溶液 (40 wt% H_2O 、LUDOX HS-40、Aldrich) を滴下し、1250 rpm で2時間攪拌して原料ゲルを調製した。60 °C で2日間加熱することによってドライゲルを得た。ドライゲル中の含水量を評価するために、乾燥中のゲル重量の変化を測定し、乾燥時間の調整によりドライゲルの含水量を 23~75 % の範囲で任意に変化させた。乾燥したゲルを乳鉢で粉砕して粉末サンプルとし、60 °C で40分間再度乾燥させて、粉砕操作中に吸着した水分を除去した。粉末サンプル 2 g をオートクレーブ容器 (HUT-100 三愛科学製：内径 34 mm、高さ 46mm) に水を加えずに密封し、直接加熱法により時間および温度をそれぞれ変化させて乾燥機内にて合成を行った。透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察は (JEM-2100F 日本電子製) を用いて加速電圧 200kV にて行い、合成生成物の XRD パターンは、X 線回折装置 (X'Pert PRO Alpha-1 パナリティカル製) を用いて $\text{CuK}\alpha_1$ 線 ($\lambda = 0.15406$ nm、40 kV、50 mA) とハイスピード検出器 (X'Celerator) にて測定した。リートベルト解析に使用した XRD パターンは、ステップサイズおよびステップ時間がそれぞれ 0.0042 秒と 167.2 秒の連続スキャンで測定した。

2-2-2 結果と考察

2-2-2-1 結晶化に最適なドライゲル組成の検討

結晶化度を評価するためのリートベルト解析に用いる XRD データを得るためには、ベータ型ゼオライトの十分な結晶相が得られ、かつベータ型以外のゼオライト相を含まない単相の試料を得ることが重要となる。そのため、まず直接加熱法におけるドライゲルの初期組成、合成時間、および温度による結晶化挙動について検討を行った。図 2-1 は、 $\text{Si} / \text{Al} = 10, 80, 100$ のゲル組成にて、165 °C 中 2、4、6、8、10、12 時間で合成した合成物の XRD パターンを示した。合成されたすべての生成物はベータ型ゼオライト単相のみが

結晶化していることが確認された。図 2-2 に示すように、その結晶化度を XRD ピークの規格化強度 (I_{302}) にて簡易的に見積もった。Si/Al=10 および 100 の組成における結晶化は合成開始後 4 時間と速く、Si / Al = 10 の結晶化度は 4 時間以降増加せず、Si / Al = 100 では 6 時間後にピークに達したが、Si / Al = 80 のサンプルの結晶化度は、6 時間後も徐々に上昇した。

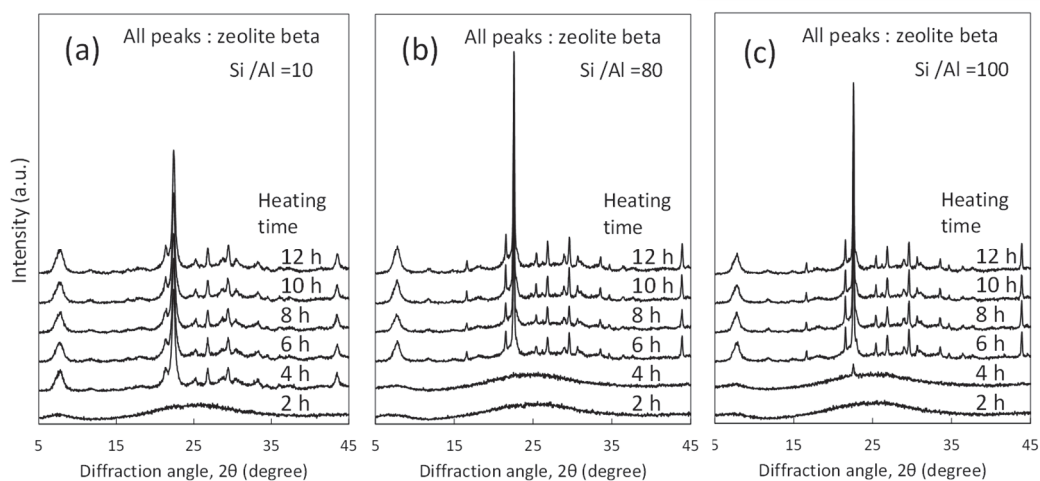


Fig. 2-1 XRD patterns of the products from dried gel obtained by direct heat treatment at 165 °C.

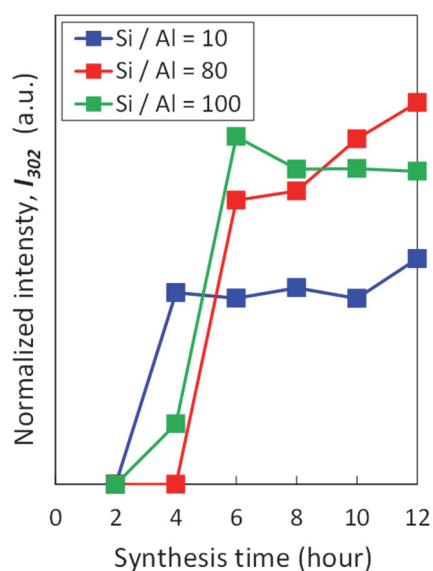


Fig. 2-2 Normalized intensity calculated from XRD patterns of zeolite beta synthesized from dried gel.

4 時間加熱後の各サンプル規格化強度に基づくと、 $\text{Si}/\text{Al} = 80$ の結晶化は他の 2 つの組成物の結晶化よりも遅かった。これらのサンプルの結晶化挙動とベータ型ゼオライトの水熱合成法における結晶化挙動の比較を図 2-3 に示した。水熱合成は直接加熱法と同じ原料を用いて行われ $\text{Si}/\text{Al} = 17.5$ である。乾燥時間を除いた合成時間のみを比較した場合、直接加熱法による初期結晶化は水熱合成よりも速かった。 $\text{Si}/\text{Al} = 100$ の 4 時間で合成された結晶化の初期段階の微細構造の TEM 観察結果を図 2-4 に示した。ベータ型ゼオライトの結晶が生成した箇所はドライゲル中に局在しており、結晶子サイズは広い分布を示していた。このように微細構造画像解析による結晶化の定量評価を行うことは困難であるため、結晶化の速度論的解析はリートベルト法を使用して実行することとした。3 つの組成の中で $\text{Si}/\text{Al} = 100$ が初期結晶化が早くかつ高い値を示したため、本組成での合成物を速度論解析用サンプルに用いることとした。

2-2-2-2 ドライゲル中の最適水分量および合成温度の検討

ドライゲルコンバージョン法でのゼオライトの結晶化は、合成中の反応容器内の水の量に応じて変化することが報告されている⁸⁾。直接加熱法は容器内に水を添加しない方法であるが、乾燥後のドライゲル中に存在する水分量が結晶化に影響を与える可能性があるため、ドライゲルの水分量を変化させて合成を行った。水分量は乾燥時間によって調整された。乾燥時間を制御することにより、23.3 %、26.7 %、35.8 %、41.9 %、58.4 %、66.7 %、75.7% の 7 つの含水率のゲルを調製しこれらのサンプルを用いてその後の 165 °C で 4 時間の合成実験を行った。急速な初期結晶化が水分含有量に依存するのか、それとも乾燥プロセスにおける初期構造配列の形成に依存するのかを調べるために、水分含有量が 26.7% まで乾燥したゲルに水を再度加えて調製したゲルも使用した。各乾燥ゲルを加熱して得られた生成物の XRD 結果を図 2-5 に、XRD 結果から計算した規格化強度 I_{302} と原料ゲル含水率の関係を図 2-6 に示した。含水率 75.7 % の原料ゲルでは結晶化はみられず、それ以外の含水率ではベータ型ゼオライト単相が結晶化した。乾燥時間で含水量を制御した場合では、ドライゲル中の含水率が減少する、つまり乾燥時間が長くなると結晶

化度が向上する傾向があった。

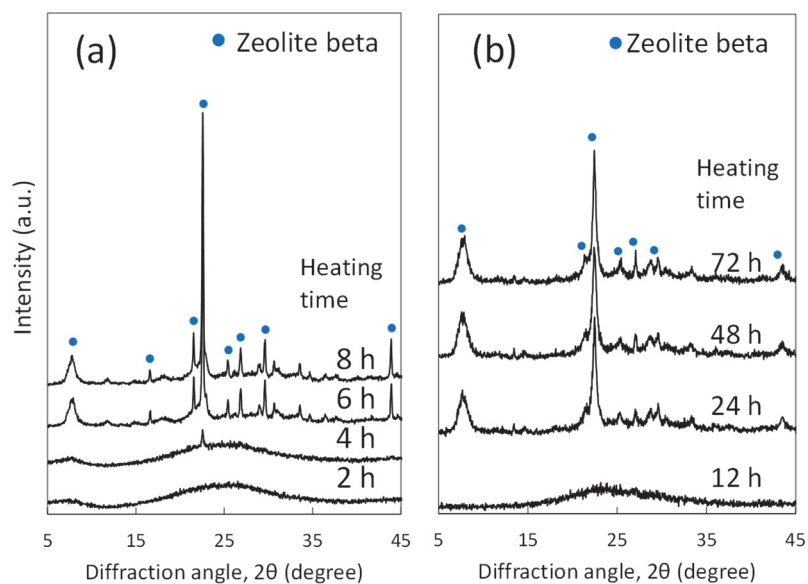


Fig. 2-3 XRD patterns of the products synthesized by (a) direct heating method (Gel composition: Si/Al = 100) and (b) hydrothermal synthesis (Gel composition: Si/Al = 17.5).

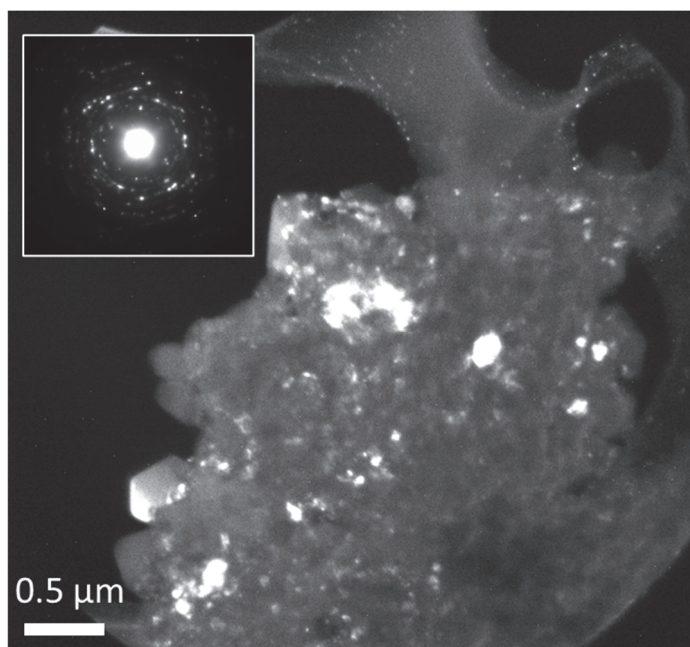


Fig. 2-4 Dark-field TEM image showing initial crystallization for sample following direct heating for 4 h. (inset) Selected-area electron diffraction pattern.

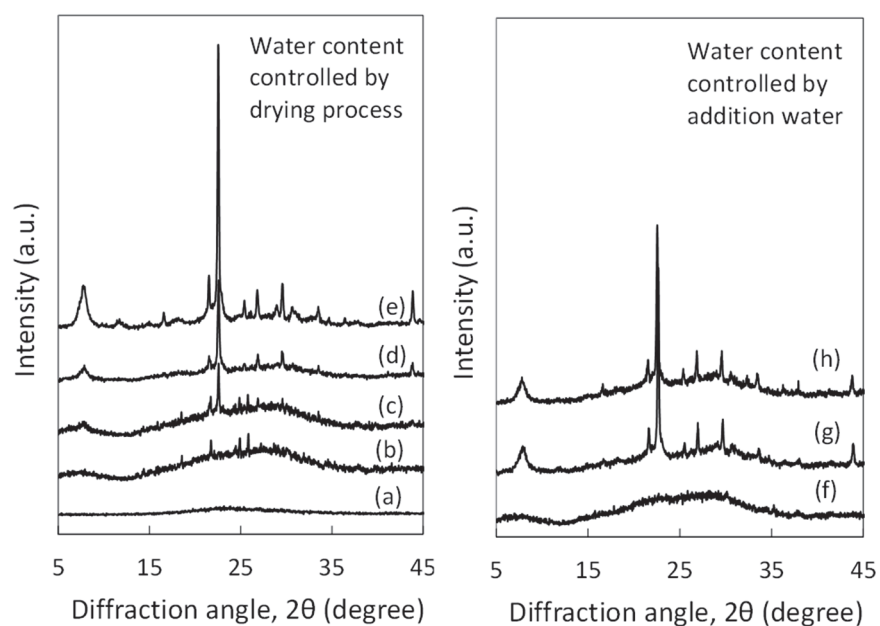


Fig. 2-5 XRD patterns showing effect of H₂O content of gel precursor obtained by direct heating at 165 °C for 4 h (H₂O content: (a) 75.7 %, (b) 66.7 %, (c) 58.4 %, (d) 41.9 %, (e) 26.7 %, (f) 75.9 %, (g) 66.1 %, and (h) 58.4 %).

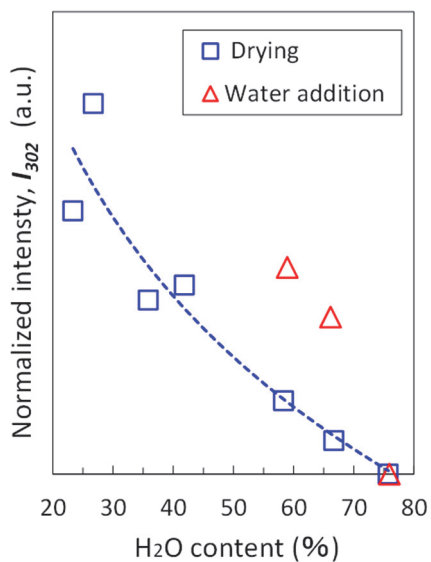


Fig. 2-6 Dependence of normalized XRD peak intensity for zeolite beta on the H₂O content of the gel precursor.

一方、水分を添加して含水率を制御した場合、(g) 66.1 %、(h) 58.4 %の方が (b) 66.7 %、(c) 58.4 %よりも結晶化度が高くなった。このことから、急速な結晶化はドライゲル中の水分含有量の減少だけでなく、乾燥プロセスにおけるドライゲル中の初期構造配列の形成によるものと示唆された。以下の直接加熱法では原料ゲルの含水率は 26.7 %を選択した。速度論的解析に使用される合成温度は、TG-MS 測定による TEAOH の熱分解挙動を調査することによって決定した。TEAOH 水溶液は約 90 °C で容易に熱分解されるが、ドライゲル中での TEAOH の熱分解温度は約 150 °C まで上昇する。これらの結果に基づいて、145、155、165、175 °C の 4 つの合成温度で行うこととした。

2-2-2-3 速度論的解析による結晶化挙動の調査

ベータ型ゼオライトの結晶化メカニズムを調査するために、Avrami-Erofe'ev の式を使用して速度論的分析を行った。

$$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n} = k(t - t_0) \quad (2-1)$$

ここで、 α は結晶化の速度、 t は加熱時間、 t_0 は結晶化曲線の誘導期間の長さであり実験データから得られる。 n は Avrami 指数、 k は反応速度定数であり、これらの値は結晶化プロセスにおける反応のモードと反応速度を表す。 n には、核生成速度、結晶子成長の次元および律速反応に関する情報が含まれており次の式で表される。

$$n = \beta + \frac{\lambda}{S} \quad (2-2)$$

ここで、 β は核形成の速度、 λ は結晶成長の次元を表し、 S は結晶化の律速反応を示す。Avrami 指数を構成する 3 つの要素についてそれぞれのモードと数値を表 2-1 にまとめた。ここでは TEM で観察されたようにドライゲルによって合成されたベータ型ゼオライトの結晶成長が三次元であったため $\lambda = 3$ を選択した。Avrami-Erofe'ev 式を使用した結晶化曲線の解析方法には、結晶化曲線の Sharp-Hancock プロットもしくはカーブフィッティング法の 2 つの方法がある。Sharp-Hancock プロットは式 (2-1) の両辺の自然対数を取り、

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = n \ln(t - t_0) + n \ln(k) \quad (2-3)$$

このプロットでは、 $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ と $\ln(t - t_0)$ の線形近似から n と k を直

Table 2-1 Values of three constants constituting the Avrami exponent, n .

$n = \beta + \frac{\lambda}{S}$		
β : Nucleation rate	λ : Dimensions of growth	S : Rate-determining step
Constant : 1	One dimensional : 1	Reaction control : 1
Instantaneous : 0	Two dimensional : 2	Diffusion control : 2
Deceleratory : 0~1	Three dimensional : 3	

接導出できるという利点がある。ただし、誘導期間 t_0 の長さが明確でない場合は適用が困難である^{9,22)}。カーブフィッティング法では、式 (2-1) の右辺を次のように変形し、

$$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n} = kt - kt_0 \quad (2-4)$$

$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$ と t の実験値をさまざまな n 値に対してプロットすることにより、線形性が最も高いプロットを与える n と k の値を採用する。 n と k は t_0 を考慮せずに加熱時間 t と結晶化度 α から直接取得できるため、この方法は速度論的パラメーターの解析に広く使用されている^{23,24)}。ドライゲルの直接加熱合成でのベータ型ゼオライト結晶化の活性化エネルギーは、合成温度を変化させたときの速度論的解析を使用することで導き出すことができ、合成温度 T と反応速度定数 k の関係は次式で表される。

$$k = A_c \exp(-E_{ac}/RT) \quad (2-5)$$

ここで、 A_c は頻度因子、 E_{ac} は結晶化の活性化エネルギーおよび R は気体定数である。活性化エネルギー E_{ac} は、 $\ln(k)$ および T^{-1} のアレニウスプロットの傾きから導き出すことができる²³⁾。

各合成物の結晶化度は、RIETAN-FP による XRD パターンのリートベルト解析から定量的に評価された²⁵⁾。ベータ型ゼオライトは、BEA と BEB の 2 つの多形で構成され、結晶構造モデルと原子座標は過去の報告を参照した²⁶⁾。合成物に内部標準試料²⁷⁾ として α -アルミナ (TM-DAR : 大明科学工業製) を 10 mass% 添加し、リートベルト精密解析によりベータ型ゼオライトの 2 つ

の多形と α -アルミナの結晶量を求めた。リートベルト法を用いた解析例を図 2-7 に示した。すべての分析における精密化パラメーターの範囲は、 $R_{wp} = 2.97-8.40$ 、 $R_e = 2.63-2.94$ および $S = 1.13-3.01$ であった。各合成温度においてリートベルト解析により得られたベータ型ゼオライト結晶化曲線を図 2-8 に示す。すべての曲線はシグモイド形状であり、結晶化メカニズムがすべての温度で同じであることを示唆している。これより Avrami-Erofe'ev 式を使用して速度論的解析を実行し、Avrami 指数 n と反応速度定数 k を算出した。165 °C と 175 °C では誘導期と結晶化の境界が特にあいまいであるため、正確な誘導期 t_0 を導出することは困難であった。図 2-9 は、反応速度定数 k と合成温度 T のアレニウスプロットを示した。ベータ型ゼオライトにおける結晶化の見かけの活性化エネルギーは 31 kJ / mol と計算され、ベータ型ゼオライトの水熱合成時の結晶成長で得られた 45.54 kJ / mol¹⁾ よりも低くなった。直接加熱法では水熱合成法よりも結晶化の活性化エネルギーが低いことも、早い結晶化の一因であることが示唆された。ベータ型ゼオライトの結晶子サイズの合成時間による変化を間接的に推定するために、図 2-10 に示すように、XRD データの [302] 反射ピークの半値幅 (FWHM) をピークのカーブフィッティングを用いて算出した。規格化された FWHM B_{nor} は $B_{nor} = B_{max} / B$ によって計算した。ここで B は各合成条件での FWHM であり、 B_{max} は最も結晶化度が高かった合成条件 175 °C、240 分での FWHM である。結晶子サイズと合成時間の関係は、図 2-8 の結晶化曲線と同様の傾向であった。結晶子サイズは、すべての合成温度において合成時間とともに増加し、特に、145 °C と 155 °C の合成温度では結晶化速度が明らかに変化した。図 2-11 は、規格化された FWHM と結晶化度の関係を示しており、すべての合成温度においてほぼ線形となり結晶成長は結晶化量とともに進行していることが示唆された。同じ結晶化量での比較を行うと、145 °C と 155 °C で得られた結晶子サイズは 165 °C と 175 °C で得られた結晶子サイズよりも小さかった。145 °C および 155 °C の合成では、より長い誘導期間中に多数の核形成が発生し、個々の微結晶のサイズが小さくなったことが示唆された。

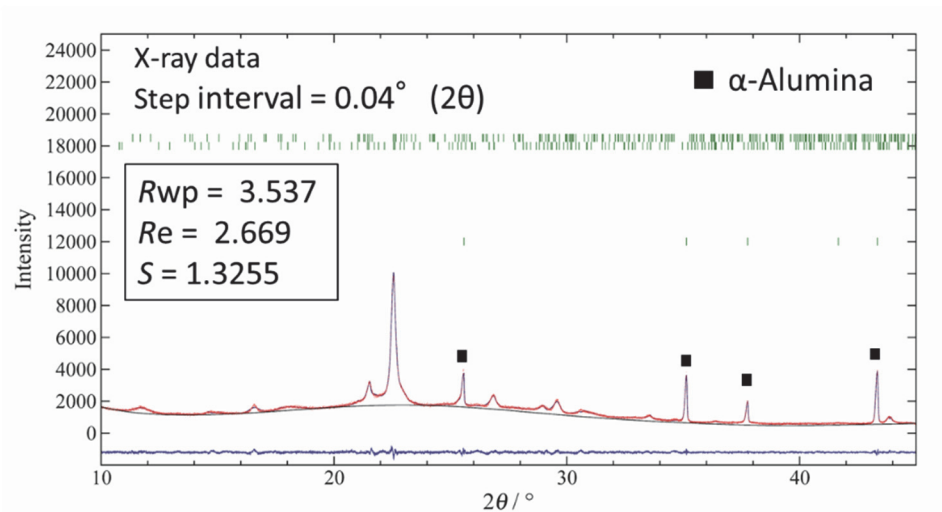


Fig. 2-7 Quantitative evaluation of zeolite beta crystallization by Rietveld method.

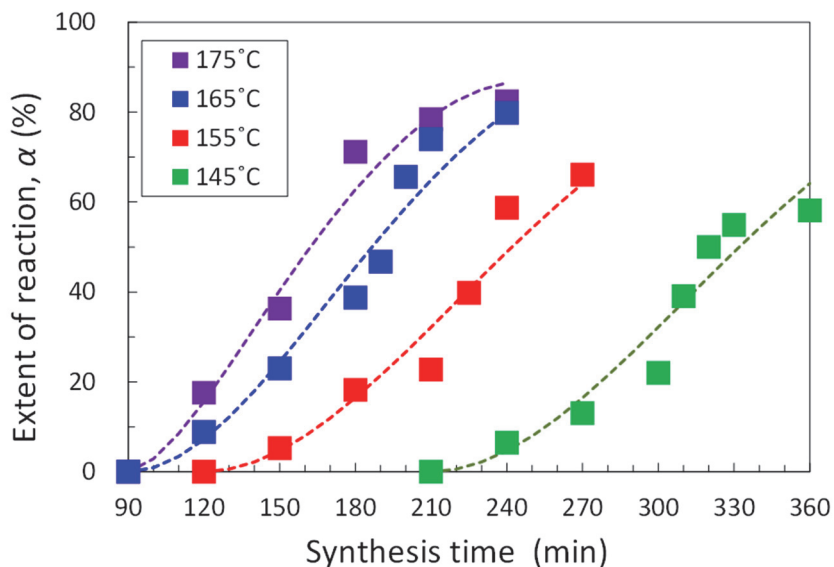


Fig. 2-8 Experimental results for zeolite beta crystallization and fitting results based on Avrami-Erofe'ev equation.

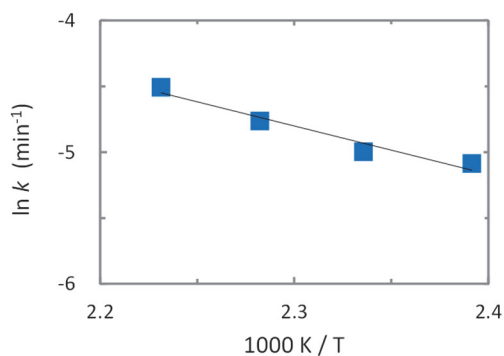


Fig. 2-9 Arrhenius plot of rate constant $\ln k$ against $1/T$.

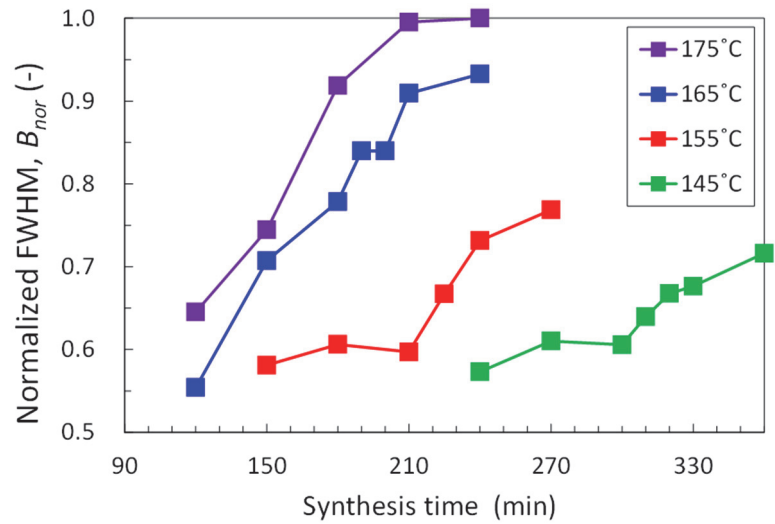


Fig. 2-10 Relative full width at half maximum (fwhm) of the [302] peak of the products synthesized with synthesis time (normalized by the fwhm at 175 °C for 240 min).

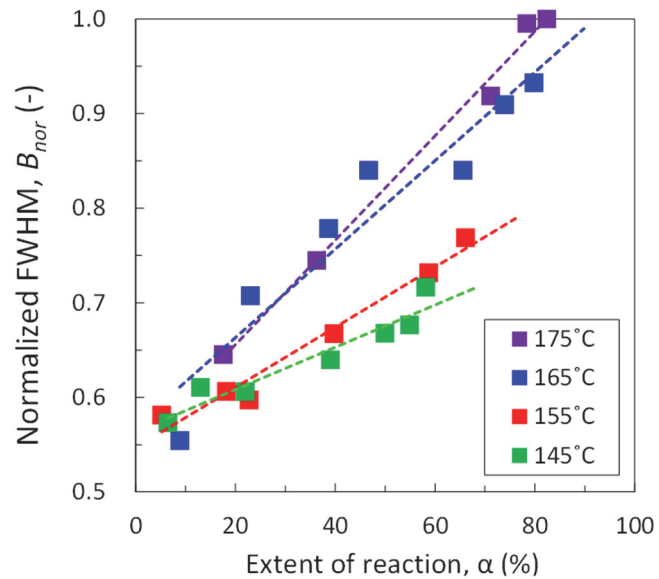


Fig. 2-11 Relation of relative fwhm of the [302] peak and progress of crystallization.

2-2-2-4. 速度論的解析によるベータ型ゼオライトの結晶化機構の推定

図 2-8 に示したように、式 (2-1) を使用してフィッティングを行った場合、実験値との差が見られ、145 °C または 155 °C などのより低い合成温度においてその差は顕著になる。特に、結晶化開始後の結晶化度が徐々に上昇する領域では、Avrami-Erofe'ev 式を使用してフィッティングさせることは困難であった。すなわち合成の全期間にわたり単一のメカニズムを使用して結晶化を解析する手法に問題があると示唆された。ここで、4 つの合成温度の結晶化曲線の最大となる勾配がほぼ同じであることから、合成温度に関係なく、この領域では共通の反応によって結晶化が進行したと考えた。そこで結晶化は結晶化曲線の傾きの変曲点によって分離された 3 つの異なるメカニズムによって進行したと仮定し、図 2-12 に示すように結晶化曲線を反応領域 I、II、III として定義した。この仮定に基づいて、各反応領域を Avrami-Erofe'ev 式を使用して速度論的解析を行い、それぞれの反応パラメーターを算出することで、ベータ型ゼオライト結晶化機構を定量的に評価することを試みた。得られた各合成温度での領域 I のパラメーターを表 2-2 に示した。Avrami 指数 n は合成温度に依存しておらず、反応のメカニズムが合成温度に関係なく広範囲に

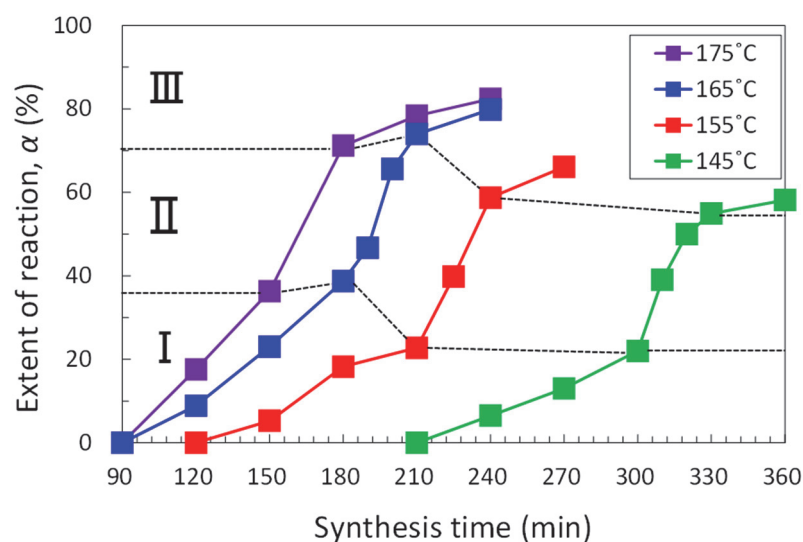


Fig. 2-12 Segmentation for the α - t curve for zeolite beta obtained from dried gel with the composition of Si / Al = 100, H₂O content 26.7 % by direct heat treatment.

Table 2-2 Kinetic parameters derived from Avrami-Erofe'ev's kinetic investigation for crystallization curves in regions I and II.

Region I	Heating temperature (°C)	Avrami exponent <i>n</i>	Rate constant <i>k</i> (h ⁻¹)
	175	1.26	0.5272
	165	2.27	0.5424
	155	1.34	0.2580
	145	0.89	0.0777

Region II	Heating temperature (°C)	Length of induction period <i>t</i> ₀ (min)	Avrami exponent <i>n</i>	Rate constant <i>k</i> (h ⁻¹)
	175	119	1.50	1.1333
	165	149	1.27	1.0057
	155	192	1.27	1.1183
	145	277	1.18	1.0187

わたってランダムに変化することを示している。一方、反応速度定数は温度とともに増加していた。この合成開始から結晶化度が徐々に上昇し始める期間を領域 I と定義した。この領域は一般的なシグモイド結晶化曲線では誘導期と呼ばれ、主に核形成挙動に関係する。速度論的解析により、この領域の主要な反応メカニズムはサンプル間でランダムに変化することが明らかとなった。TEM で観察されたベータ型ゼオライト微結晶のサイズと分布は均一ではなかった。ゼオライトの結晶化初期では、特定のタイプのビルディングユニットまたはシリケートリングが形成され、これらは結晶化に有利な初期配置を構成する。したがって、領域 I は原料ゲルの調製および乾燥時に形成される初期配置の不均一性が、主要な反応メカニズムおよびサンプル間の変動に影響したものと示唆された。各合成温度における領域 II のパラメーターを表 2-2 に示した。領域 II の速度論的解析は、式 (2-3) より Sharp-Hancock プロットを使用して実行した。175 °C での速度定数の値は、勾配を 2 点のみを使用して計算されたため、いくつかの誤差が含まれていることが予想される。

領域Ⅱのパラメーター n と k は、合成温度に関係なくほぼ同じ値を示した。これより領域Ⅱでは、結晶化がすべての合成温度で共通のメカニズムによって進行し、領域Ⅰでみられた不均一性は影響を及ぼさなかったことが示唆された。得られた n の値は約 1.2-1.5 であり、3次元結晶成長 ($\lambda=3$) の場合には $S=2$ となる。よって領域Ⅱでの結晶化の律速が拡散反応によって支配されていることが示唆された。R. Sprengard²⁸⁾ らは、 $n=1.5$ が特定の数の球状粒子が拡散律速で成長する反応に対応することを報告しており、本研究の結果とも一致している。これは OSDA やアルミノシリケート等のゼオライトのコンポーネントが、ドライゲル内に存在する水によって拡散する反応であり、図 2-6 に示した結晶化度の含水率依存性を反映していると考えられる。

領域Ⅲにおいては、すべての合成温度にて結晶化速度が減少し結晶化度が飽和することを示している。これは、単純に未結晶相の量の減少が原因と考えられるが、その場合、飽和する結晶化度は温度に依存しないことになる。しかし、飽和する結晶化度は 145 °C と 175 °C の合成温度で約 20%異なっており、他の結晶化速度の低下メカニズムである、TEAOH の熱分解、もしくはケイ酸塩骨格の脱水縮合反応がおきていることを示唆している。低下メカニズムをより詳細に調べるために、図 2-13 の温度プログラムに示すように領域Ⅲに相当する時間のみ合成温度を 200 °C に上げて合成を行った。領域Ⅲでの

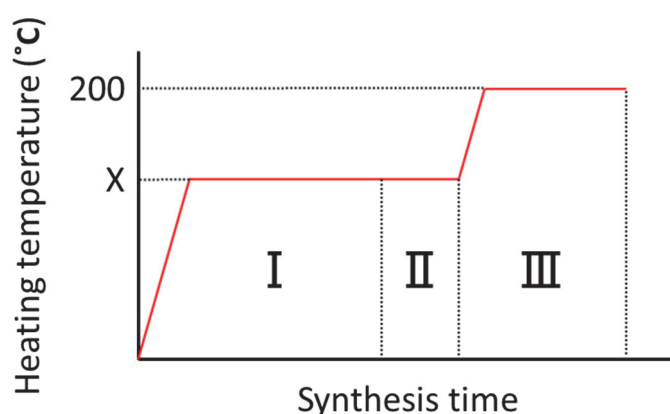


Fig.2-13 Schematic diagram of the heat-treatment condition for investigate crystallization mechanism in region III ($X = 145, 155$ and 175 °C).

合成温度の上昇による結晶化の変化を表 2-3 に示しており、各合成温度における結晶化度が上昇した。このことから領域Ⅲにおいて結晶化速度が遅くなる理由としては、より高温の合成で発生する可能性のある TEAOH の熱分解ではなく、175 °C 以下で脱水縮合反応が抑制され、ゼオライト骨格の形成がそれ以上進行しなくなることを示唆している。

Table 2-3 Change in crystallization caused by increase in synthesis temperature in region III.

Synthesis temperature	Constant	200 °C at region III
175 °C	82%	92%
155 °C	66%	79%
145 °C	65%	80%

2-3 結 言

直接加熱法により合成されたベータ型ゼオライトの結晶化挙動を調査した。合成後 2 時間という早期の結晶化が起こり、結晶化度は乾燥ゲル中の水分含有量の減少とともに向上する傾向が見られた。合成時間に伴う結晶成長は結晶化量の増加と比較的よく一致していた。Avrami-Erofe'ev の式を使用した結晶化曲線の速度論的解析により、以下の 3 つの結晶化メカニズムが合成時間の進行に伴い変化していることが示唆された。Ⅰ：ゼオライト骨格構成物の初期配置形成、Ⅱ：拡散律速反応下での結晶成長速度の増加、Ⅲ：脱水縮合反応の抑制による結晶成長速度の低下である。ベータ型ゼオライトの直接加熱法における結晶化の見かけの活性化エネルギーは 31 kJ/mol と計算され水熱合成の場合よりも低かった。以上のことからドライゲルでは乾燥プロセスにおいて結晶化に有利な局所構造が形成されていることが示唆された。

参考文献

- 1) M. J. Eapen, K. S. N. Reddy, V. P. Shiralkar, Hydrothermal Crystallization of Zeolite Beta using Tetraethylammonium Bromide, *Zeolites* 14 (1994) 295-302.
- 2) V. A. Tuan, L. L. Weber, J. L. Falconer, R. D. Noble, Synthesis of B-substituted Beta-Zeolite Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 3019-21.
- 3) Y. Kubota, T. Tatsumi, Recent Developments in Zeolite Science and Technology, *J. Vac. Soc. Jpn.* 49 (2006) 205-12.
- 4) N. Hould, M. Haouas, V. Nikolakis, F. Taulelle, R. Lobo, Mechanisms of Quick Zeolite Beta Crystallization, *Chem. Mater.* 24 (2012) 3621-32.
- 5) T. Ikuno, W. Chaikittisilp, Z. Liu, T. Iida, Y. Yanaba, T. Yoshikawa, et al. Structure-Directing Behaviors of Tetraethylammonium Cations Toward Zeolite Beta Revealed by the Evolution of Aluminosilicate Species Formed During the Crystallization Process, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 14533-44.
- 6) J. E. Schmidt, D. Fu, M. W. Deem, B. M. Weckhuysen, Template-Framework Interactions in Tetraethylammonium-Directed Zeolite Synthesis, *Angew. Chemie. Int.* 55 (2016) 16044-48.
- 7) T. Sano, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, H. Takaya, T. Mouri, M. Watanabe, Steaming of ZSM-5 Zeolite Film, *Zeolites* 12 (1992) 131-14.
- 8) M. Matsukata, M. Ogura, T. Osaki, P. R. H. P. Rao, M. Nomura, E. Kikuchi, Conversion of Dry Gel to Microporous Crystals in Gas Phase, *Top. Catal* 9 (1999) 77-92.
- 9) P. S. Niphadkar, N. P. Tangale, P. N. Joshi, S. V. Awate, Crystallization Kinetics of Sn-MFI Molecular Sieve Formation by Dry Gel Conversion Method, *Microporous Mesoporous Mater.* 182 (2013) 73-80.
- 10) Z. Kang, X. Zhang, H. Liu, J. Qiu, W. Han, K. L. Yeung, Factors Affecting the Formation of Sn-Beta Zeolites by Steam-Assisted Conversion Method, *Mater. Chem. Phys* 141 (2013) 519-29.
- 11) M. Matsukata, T. Osaki, M. Ogura, E. Kikuchi, Crystallization Behavior of Zeolite Beta during Steam-Assisted Crystallization of Dry Gel, *Microporous Mesoporous Mater.* 56 (2002) 1-10.

- 12) S. Inagaki, K. Nakatsuyama, Y. Saka, E. Kikuchi, S. Kohara, M. Matsukata, Elucidation of Medium-Range Structure in a Dry Gel-Forming *BEA-type Zeolite, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 10285-93.
- 13) S. Shimizu, Y. Kiyozumi, K. Maeda, F. Mizukami, G. P. Borbttly, R. M. Mihdlyi, et. al., Transformation of Intercalated Layered Silicates to Zeolites in the Solid State, *Adv. Mater.* 8 (1996) 759-62.
- 14) X. Lin, E. Kikuchi, M. Matsukata, Preparation of Mordenite Membranes on α -Alumina Tubular Supports for Pervaporation of Water-Isopropyl Alcohol Mixtures, *Chem. Commun.* 11 (2000) 957-8.
- 15) Y. Kamimura, W. Chaikittisilp, K. Itabashi, A. Shimojima, T. Okubo, Critical Factors in the Seed-Assisted Synthesis of Zeolite Beta and 'Green Beta' from OSDA-free Na⁺-Aluminosilicate Gels, *Chem. An. Asian. J.* 5 (2010) 2182-91.
- 16) Y. Kamimura, S. Tanahashi, K. Itabashi, A. Sugawara, T. Wakihara, A. Shimojima, et. al., Crystallization Behavior of Zeolite Beta in OSDA-Free, Seed-Assisted Synthesis, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 744-50.
- 17) K. Iyoki, K. Itabashi, T. Okubo, Progress in Seed-Assisted Synthesis of Zeolites without using Organic Structure-Directing Agents, *Microporous Mesoporous Mater.* 189 (2014) 22-30.
- 18) B. Xie, J. Song, L. Ren, Y. Ji, J. Li, F. Xiao, Organotemplate-Free and Fast Route for Synthesizing Beta Zeolite, *Chem. Mater.* 20 (2008) 2007-09.
- 19) G. Majano, L. Delmotte, V. Valtchev, S. Mintova, Al-Rich Zeolite Beta by Seeding in the Absence of Organic Template, *Chem. Mater.* 21 (2009) 4184-91.
- 20) Q. Yu, Q. Zhang, J. Liu, C. Li, Q. Cui, Inductive Effect of Various Seeds on the Organic Template-Free Synthesis of Zeolite ZSM-5, *CrystEngComm.* 15 (2013) 7680-87.
- 21) K. Itabashi, Y. Kamimura, K. Iyoki, A. Shimojima, T. Okubo, A Working Hypothesis for Broadening Framework Types of Zeolites in Seed-Assisted Synthesis without Organic Structure-Directing Agent, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 11542-49.
- 22) Z. P. Miladinović, J. Zakrzewska, B. T. Kovačević, J. M. Miladinović, In Situ

- ²⁷Al NMR Kinetic Investigation of Zeolite A Crystallization. *Microporous Mesoporous Mater.* 195 (2014) 131-42.
- 23) R. Riedel, M. Seher. Crystallization Behavior of Amorphous Silicon Nitride, *J. Eur. Ceram. Soc.* 7 (1991) 21-25.
- 24) M. Seher, J. Bill, F. Aldinger, R. Riedel, Crystallization Kinetics of Polysilazane-Derived Amorphous Silicon Nitride, *J. Cryst. Growth* 137 (1994) 452-56.
- 25) F. Izumi, K. Momma, Three-Dimensional Visualization in Powder Diffraction, *Solid State Phenom.* 130 (2007) 15-20.
- 26) J. M. Newsam, M. M. J. Treacy, W. T. Koetsier, C. B. D. Gruyter, Structural Characterization of Zeolite Beta, *Proc. Roy. Soc. Lond.* A420 (1998) 375-405.
- 27) R. Snellings, L. Machiels, G. Mertens, J. Elsen, Rietveld Refinement Strategy for Quantitative Phase Analysis of Partially Amorphous Zeolitized Tuffaceous Rocks, *Geol. Belgica.* 13 (2010) 183-96.
- 28) R. Sprengard, Titania-Activated Nucleation in Lithium-Aluminosilicate Glass Ceramics Investigated by Raman Spectroscopy. In: H. Bach, D. Krause, editors. *Analysis of the Composition and Structure of Glass and Glass Ceramics*, New York, Springer (1999) 366-79.

第3章 多孔質支持体用アルミナ多孔体の微構造と特性評価

3-1 緒言

セラミック系多孔質ガス分離膜の支持体材料として、アルミナ多孔体が開発研究されてきた¹⁾。さらに、実際の使用時に引き起こされる急激な温度変化によって生じる熱衝撃破壊に耐えうる高い耐熱衝撃性も併せて必要となる。一般に、セラミック多孔体の熱機械的特性は、気孔率または気孔径の増加とともに低下することが知られている²⁻¹⁰⁾。また、耐熱衝撃性評価の研究についても多くあり¹¹⁻¹⁷⁾、耐熱衝撃性は気孔率および気孔径で向上すると報告されている。ただし、これらの研究は、高気孔率 (> 50 %) または大きな気孔サイズ (> 1 μm) の多孔体を用いた急冷法によって実施されており多孔質支持体で用いられる多孔体とは異なっている。ここでは気孔径がサブミクロンサイズのアルミナ多孔体を用いて耐熱衝撃性を赤外線放射加熱 (IRH) 法で評価を行うこととした。このようにガス透過性と熱機械的特性との間にはトレードオフの関係があり、多孔質支持体としてアルミナ多孔体を開発する上では、破壊特性とガス透過性の適切なバランスをとりうる新しい気孔構造設計を確立することが重要となる。セラミック多孔体の機械的、熱的、熱衝撃特性をそれぞれ評価した報告は多くみられるが、セラミック多孔体のガス透過性と耐熱衝撃性を併せて評価し、その向上についての設計について報告するものはほとんどみられない。その設計指針の一つとして、多孔体中のアルミナ粒子間ネッキングサイズに注目をした。ここでは部分焼結法によって作製されたサブミクロンサイズの気孔径をもつアルミナ多孔体のガス透過特性および熱機械的特性を評価した。まず、3-2 節では部分焼結法で作製されたアルミナ多孔体の熱機械的物性、耐熱衝撃性評価法について研究を行い、気孔率に対する特性の変化について定量的に明らかにすることを目的とした。さらに3-3 節において粒子間ネッキングサイズが異なるアルミナ多孔体を作製して、ネッキングサイズの定量的な評価と、それが多孔体特性に及ぼす影響について検討を行い、多孔質支持体に最適な微細構造を明らかにすることを目的とした。

3-2 部分焼結アルミナ多孔体の熱機械物性および耐熱衝撃性評価

3-2-1 実験方法

各物性評価法および使用したアルミナ多孔体試験片サイズを表 3-1 に示す。キャピラリー（管状）形状の多孔体（CS）については、Kojima ら¹⁾ によって報告されたものを使用した。ただし管状形状とサイズが耐熱衝撃性やその他の特性評価に適していなかったため、ここでは粉末成形プロセスによってバルク試験片（PS）を製造した。CS と同様の方法にて作製された管状グリーン体を粉砕し、粉砕粉末を 60 メッシュのふるいに通した後、直径 20 または 50 mm の円盤状のダイを使用して一軸荷重（0.4 MPa）でプレスした。これらの円柱状サンプルを部分焼結法により 1423（PS14）、1523（PS15）、および 1623（PS16）K の温度で 30 分間大気中にて焼結した。焼結温度を変えることによりアルミナ多孔体の気孔率を制御した。同じ粉砕粉末を使用し、1423 K で焼結したシート成形プロセス（SS）によって異なる気孔径のアルミナ多孔体を作製した。

Table 3-1. Experimental conditions and specimen sizes in the measured properties.

Property	Sample name	Method	Temperature (K)	Specimen shape	Specimen size (mm)
Fracture strength	CS	Three-point bending (Lower span 30 mm)	R.T., 873, 1023	Cappillary	2.8x2.5x40 (outer x inner x length)
	PS	Three-point bending (Lower span 8 mm)	R.T.	Rectangular Bar	2x2x10
Fracture toughness	PS	SEVNB (Lower span 8 mm)	R.T.	Rectangular Bar	2x2x10 (Notch length 1.0)
Young's modulus	PS	Compression test with strain-gage	R.T.	Rectangular Bar	5x5x10
Thermal conductivity	PS	Laser flash	R.T., 473, 673, 873, 1023	Disk	$\phi 10 \times 1$
Thermal expansion coefficient	PS	Differential thermal expansion meter	R.T., 473, 673, 873, 1023	Rectangular Bar	5x5x10
Thermal shock resistance	PS, SS	Infrared radiation heating	R.T. (Initial temp.)	Disk	$\phi 37-40 (2r_{\theta}) \times 1.1 (H)$ ($c=2.0$)

各物性評価法は以下に示した方法によりそれぞれ評価した。緻密体アルミナの各物性値 σ_0 、 E_0 、 K_0 、および λ_s の値は過去の論文を参照した¹⁸⁾。気孔率はアルキメデス法によって次式を用いて計算した。

$$P_t = P_{op} + (1 - P_{op}) \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho} \right) \quad (3-1)$$

ここで、 P_t は総気孔率、 P_{op} は開気孔率、 ρ_a はみかけ密度、 ρ は理論密度である。平均気孔径は、水銀ポロシメータ（島津製作所製、PORE SIZER9320 および Micrometrics 製、AUOTPORE III）により評価した。

ガス透過性能は、窒素ガスを用いて定圧体積法により透過率 (Q_{N_2}) により測定した。円板状サンプルをシーラントで石英管ホルダーに固定し、自作したに加圧型ガス透過測定装置に入れ、窒素ガス供給側と透過側の圧力差 (ΔP) を固定し、透過ガスの窒素モル流量、 V_{N_2} (mol s^{-1}) は石鹼膜流量計で測定した。窒素透過率は次式によって算出される。

$$Q_{N_2} = \frac{V_{N_2}}{A(p^1 - p^2)} \quad (3-2)$$

ここで、 A (m^2) は膜面積、 p^1 (Pa) と p^2 (Pa) は、それぞれガス供給側および透過側の圧力である。

破壊強度、弾性率および破壊靱性は、電気炉を備えた万能試験機（インストロンジャパン製 Model5582）によって評価した。破壊強度試験法は、直方体状試験片を用いた 3 点および 4 点曲げの場合は JIS R1601¹⁹⁾ に基づいて行った。円管状試験片の曲げ試験強度 σ_c は次式にて計算した。

$$\sigma_c = \frac{8 D_2 L P_f}{\pi (D_2^4 - D_1^4)} \quad (3-3)$$

ここで、 P_f は破壊荷重、 D_2 は円管外径、 D_1 は内径および L は下部スパン長である。弾性率は、アルミナ製の押し棒に連結されたひずみゲージによって試験片の上部荷重点直下の変位量を測定し、3 点曲げ試験から得られた応力-ひずみ曲線の勾配を測定することによって JIS R1602²⁰⁾ に基づいて評価した。破壊靱性は試験片に V ノッチ予き裂を導入し SEVNB 法により評価した。V ノッチ先端の曲率半径は約 20 μm であり、破壊靱性は JIS R1607²¹⁾ に基づいて評価した。熱伝導率は JIS R1611²²⁾ に基づいてレーザーフラッシュ熱定

数分析装置（Netzsch 製 LFA427 およびアルバック理工製 TC-7000）で測定し、熱膨張係数は JIS R1618²³⁾ に基づいて示差熱膨張計（島津製作所製 TMA-50 およびリガク製 TMA8311）で測定した。多孔体の微細構造については走査型電子顕微鏡（SEM）（日本電子製 JSM-6360LV）で観察した。

多孔体の物性における気孔率依存性は様々なモデルが提案されており、本論文でも多数を参照している。これらの物性の中で、熱伝導率については本論文の中で繰り返し参照するためここでまとめて記述する。閉気孔からなる多孔体の熱伝導率のモデルについては Russel の式²⁴⁾ が提案されている。

$$\lambda = \lambda_s \frac{P^{2/3} + \kappa(1 - P^{2/3})}{P^{2/3} - P + \kappa(1 - P^{2/3} + P)} \quad \kappa = \frac{\lambda_s}{\lambda_f} \quad (3-4)$$

ここで、 λ_s は多孔体中の固相部分の熱伝導率、 λ_f は流体部分（空気）の熱伝導率、 P は気孔率である。また、開気孔からなる多孔体については、Effective medium percolation theory (EMPT)²⁵⁾ に基づいた以下の式が提案されている。

$$\lambda = \frac{1}{4} \left(\lambda_f(3P - 1) + \lambda_s(2 - 3P) + \left\{ [\lambda_f(3P - 1) + \lambda_s(2 - 3P)]^2 + 8 \cdot \lambda_s \cdot \lambda_f \right\}^{\frac{1}{2}} \right) \quad (3-5)$$

また、式 (3-5) を変形すると、以下の式 (3-6) より多孔体の熱伝導率測定値を用いて固相部分のみの熱伝導率 λ_s を算出できる。

$$\lambda_s = \frac{2\lambda^2 - \lambda\lambda_f(3P - 1)}{\lambda_f + \lambda[3(1 - P) - 1]} \quad (3-6)$$

多孔体の耐熱衝撃性は淡路ら²⁶⁻²⁹⁾ によって開発された赤外線放射加熱 (IRH) 法および熱衝撃パラメーターにより評価された。

図 3-1 に示すように、熱衝撃強度 R_{1c} 試験用に薄い円板状の試験片を、熱衝撃破壊靱性 R_{2c} 試験用には、円板試験片の外周部に V ノッチ（ノッチ長さ c を加工したものを使用した。2 つの熱電対を円板の中心から任意の位置でディスク表面に対称的に取り付け、破壊点での加熱効率と温度を推定できるようにした。赤外線吸収のために、円板両面の加熱領域（直径 $2a$ ）にグラファイトをコーティングした。IRH 法に使用した赤外線放射加熱装置（サーモ理工製 TH-4K）を図 3-2 に示す。加熱領域以外の赤外線照射と空気対流による放熱を防止するために、円板試験片の周囲を断熱ウールで覆った。赤外線は試

料の両側にある 2 つの赤外線ランプから、楕円体ミラーと石英棒を介して放射し、赤外線ランプに供給される電力が設定値に達した後、アルミニウムシャッターを開いてディスクの中心へ照射した。照射された赤外線による円板の中心と円周の温度差から発生する熱応力によって熱衝撃破壊が生じる。亀裂伝播の開始時間は、セラミックス製導波棒を介して試験片に接触させたアコースティックエミッション (AE) マイクにより測定した。

耐熱衝撃性を示す熱衝撃パラメーターは熱衝撃強度 R_{1c} および熱衝撃破壊靱性 R_{2c} が定義されており、物性値による計算値 (Calculated R_{1c} および R_{2c}) それぞれ以下の式となっている。

$$R_{1c} = \frac{\lambda \sigma_f}{E \alpha} \quad [\text{W} \cdot \text{m}^{-1}] \quad (3-7)$$

$$R_{2c} = \frac{\lambda K_{IC}}{E \alpha} \quad [\text{W} \cdot \text{m}^{-0.5}] \quad (3-8)$$

λ は熱伝導率、 σ_f は破壊強度、 K_{IC} は破壊靱性 E は弾性率、 α は熱膨張率である。式 (3-7) および (3-8) に赤外線放射加熱法における各試験条件を代入することで以下の実験値 (Experimental R_{1c} および R_{2c}) が得られる。

$$R_{1c} = S \frac{\eta \omega}{\pi H (a/r_0)^2} \quad [\text{W} \cdot \text{m}^{-1}] \quad (3-9)$$

$$R_{2c} = N_I \sqrt{\pi c} \frac{\eta \omega}{\pi H (a/r_0)^2} \quad [\text{W} \cdot \text{m}^{-0.5}] \quad (3-10)$$

η は加熱効率、 ω はランプへの供給電力、 H は円板試験片の厚さ、 a は加熱領域の半径、 r_0 は円板試験片の半径、 c はノッチ長さ、 S は無次元熱応力、 N_I は無次元応力拡大係数である。 S および N_I は加熱中の円板の過渡的な温度分布により計算される時間の関数であり、破壊時の値は AE により決定された破壊時刻により求められる。

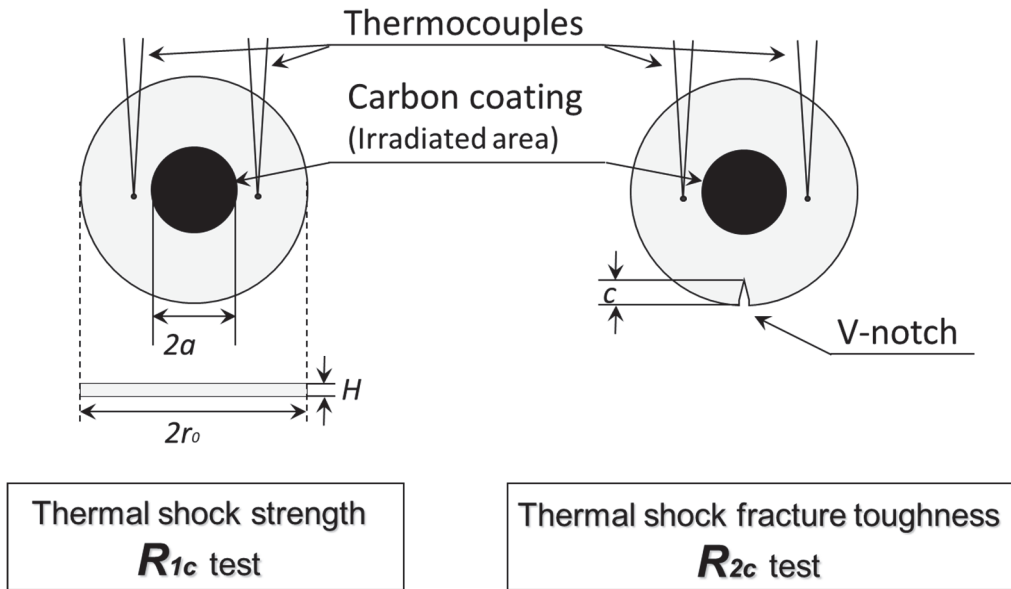


Fig. 3-1 Schematic diagram of disk specimens in infrared radiation heating method.

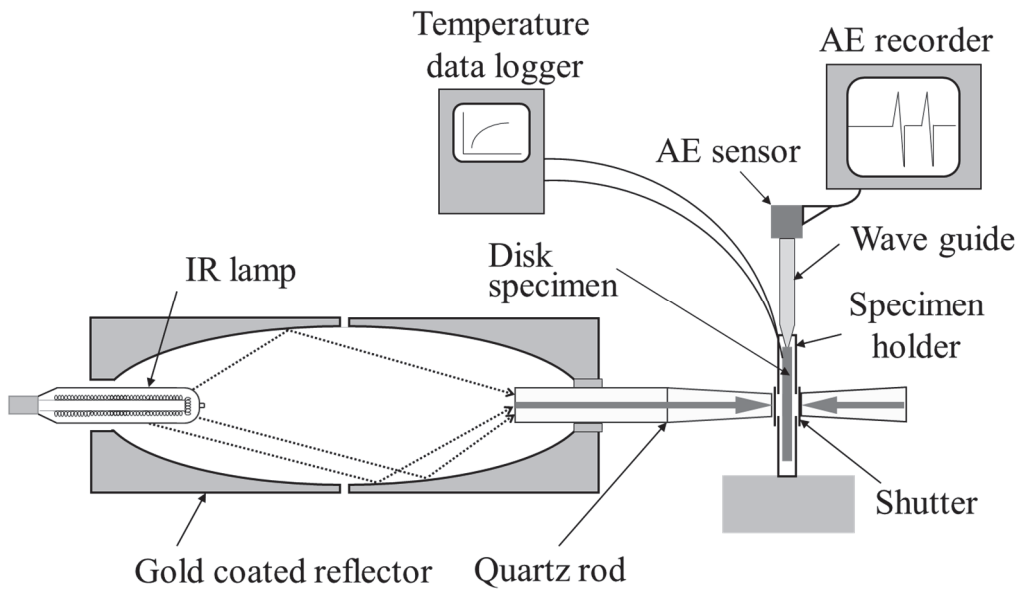


Fig. 3-2 Schematic diagram of thermal shock test by infrared radiation heating method.

3-2-2 結果と考察

3-2-2-1 機械的特性評価とその気孔率依存性

図 3-3 に作製されたアルミナ多孔体の気孔率と平均気孔径 (d) を示した。

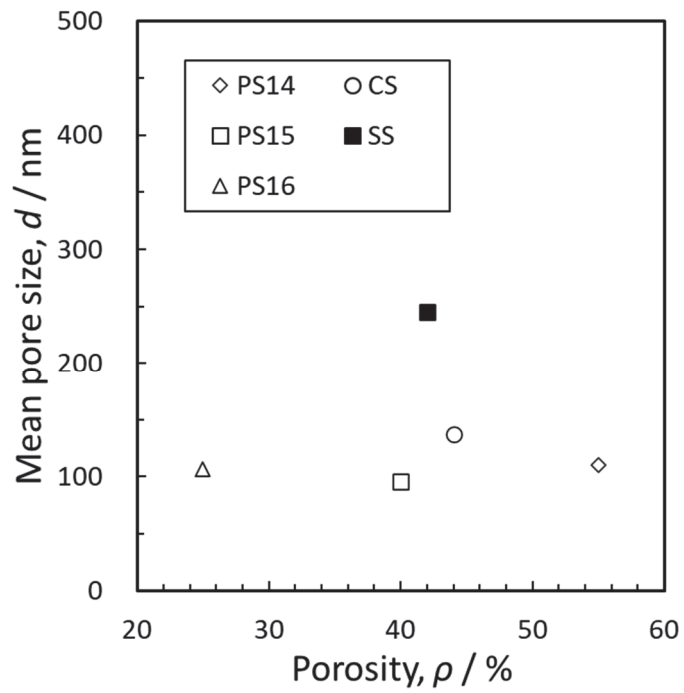


Fig.3-3 Porosity and mean pore sizes of tested porous alumina.

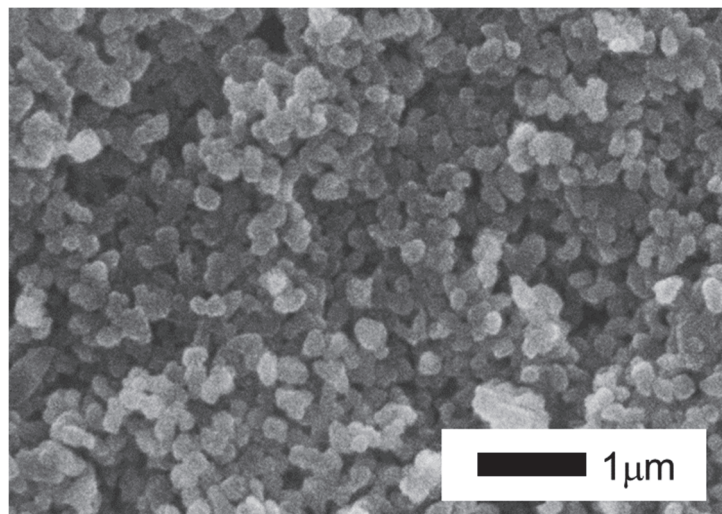


Fig. 3-4 SEM image of the as-sintered surface of porous alumina sample, PS14.

PS の気孔率は焼結温度の上昇とともに減少したが平均気孔径は PS シリーズ間でほぼ同じ (約 0.1 μm) であった。アルミナ多孔体物性に及ぼす気孔率の影響は、PS シリーズの比較により評価可能であり、一方、CS、SS、PS15 の気孔率はほぼ同じであるため、気孔径の影響を評価することができる。図 3-4 は PS14 における表面の典型的な SEM 画像を示しており、アルミナ粒子とその粒子間ネッキングの成長はみられなかった。

図 3-5 は、CS における 3 点曲げ強度 σ_c 温度依存性を示しており、温度の上昇とともにわずかに減少し 1073 K での強度は室温に比べて約 7 % 低下した。室温での破壊強度のワイブル係数 ($m=15.2$) は、同じ作製法の試験片を用いた他の研究における結果と一致し^{1), 30)}、破壊強度のばらつきは温度の上昇とともに増加する傾向であった。西川ら²⁾ は、アルミナ多孔体 (気孔率 40 %、気孔径 1.5-10 μm) では、1073 K の破壊強度が室温に比べて約 10% 低下したと報告している。この結果は破壊強度の温度依存性に対する気孔径の影響がそれほど大きくないことを示唆している。図 3-6 に PS、CS の気孔率と室温での曲げ強度の関係を示しており、強度は気孔率の増加とともに減少した。気孔率 (P) と破壊強度 (σ) の関係については多くの研究が行われており、次式が Ryshkewitch³¹⁾ と Knudsen³²⁾ によって提案されている。

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-bP) \quad (3-7)$$

ここで、 σ_0 は $P = 0$ での破壊強度、 b は片対数プロットの傾きから評価された定数である。PS の b (5.2) は、アルミナ多孔体の他の研究の b (5.1) と一致した³³⁾。Eudier は、マトリックスの最小断面積のモデルによって次の式を提案している³⁴⁾。

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - KP^{2/3}\right) \quad (3-8)$$

ここで、 $K = \pi (3/4\pi)^{2/3}$ である。2つの計算式による値と比較すると、実験値は式 (3-8) に一致しているように見える。部分焼結法によって製造されたサブミクロンの気孔径を有するアルミナ多孔体の破壊強度に関する他の研究においても式 (3-8) と一致している³⁵⁾。

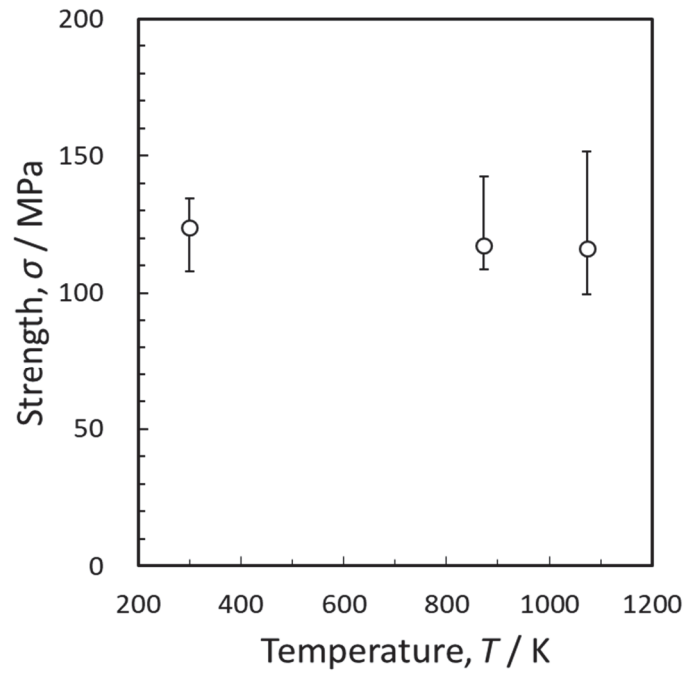


Fig.3-5 Temperature dependence of fracture strength in CS.

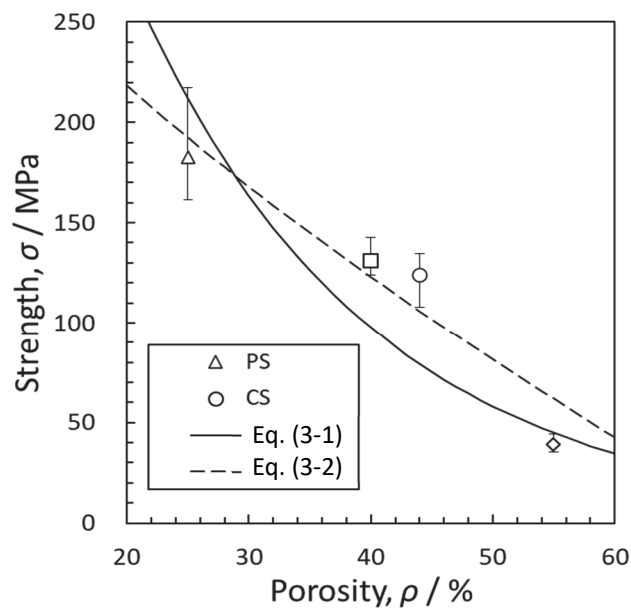


Fig.3-6 Porosity dependence of fracture strength in PS, and comparison with CS.

図 3-7 は、室温における PS の気孔率と弾性率 E の関係を示しており、破壊強度と同様に気孔率の増加とともに減少した。PS の弾性率は同じ気孔率でサブミクロン³⁵⁻³⁷⁾ またはミクロンオーダーの気孔サイズ^{3), 35)} を有するアルミナ多孔体とよく一致している。気孔率を弾性率の関係では次式が Spprigs³⁸⁾ と Knudsen³⁹⁾ によって提案されている。

$$E = E_0 \exp(-bP) \quad (3-9)$$

ここで、 E_0 は $P = 0$ での弾性率、 b は定数である。式から計算された PS の b (6.3) であり、サブミクロン (6.5)³⁵⁾ およびミクロン (4.0-4.3³⁵⁾, 4.0³⁹⁾ の気孔サイズを有する他のアルミナ多孔体と比較して、サブミクロンの気孔径を有するアルミナ多孔体の b 値は、ミクロンの気孔径のそれよりも高かった。この結果は高気孔率領域でサブミクロンの気孔サイズを持つアルミナ多孔体の弾性率が低いことに起因している。部分焼結法でのサブミクロン気孔サイズのアルミナ多孔体は、より低い焼結温度で焼結されるため、図 3-7 に示すように、アルミナ粒子のネック成長が不十分であり低い弾性率が現れることが報告されている³⁵⁾。部分焼結アルミナ多孔体の弾性率については次式が提案されている³⁶⁻³⁷⁾。

$$E = E_0 \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)^n \quad (3-10)$$

ここで、 E_0 は $P = 0$ での弾性率、 P_0 は試験片の成形時のグリーン体の気孔率 (PS で約 65%)、 n は定数である。PS の n (1.38) は、他の研究 (1.35)³⁶⁾ とほぼ一致する結果となった。図 3-8 は、室温での PS における気孔率と破壊靱性 K_{IC} の関係を示しており気孔率の増加とともに減少した。次式は、部分焼結アルミナ多孔体の破壊靱性と弾性率において提案されている³⁶⁻³⁷⁾。

$$K = K_0 \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)^n \quad (3-11)$$

ここで、 K_0 は $P = 0$ での破壊靱性であり PS の n (1.13) は、他の研究 (1.15) とほぼ一致した³⁶⁾。

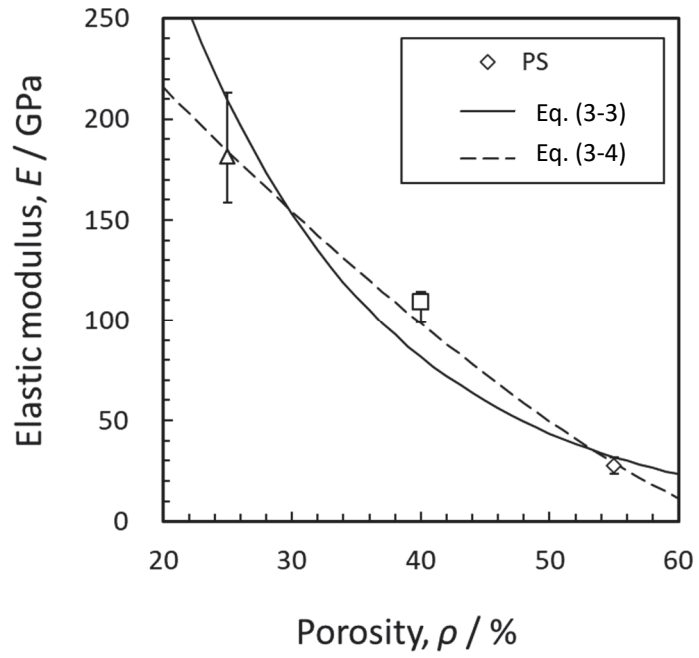


Fig.3-7 Porosity dependence of Elastic modulus in PS.

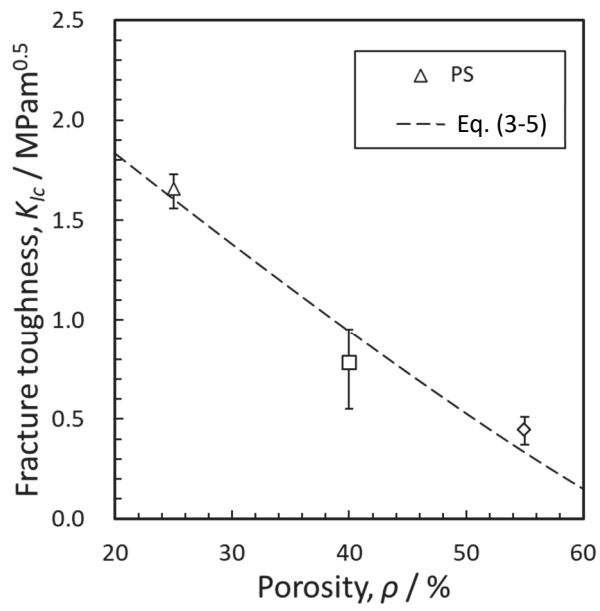


Fig.3-8 Porosity dependence of fracture toughness in PS.

3-2-2-2 熱的特性評価とその温度および気孔率依存性

図 3-9 は、PS における熱伝導率 λ の温度依存性を示した。熱伝導率は温度の上昇および気孔率の増加とともに減少した。式 (3-4) の Russel の式より計算した値 (実線) を図 3-9 の実験プロットと比較したが、これらの値は実験値と一致しなかった。本研究での熱伝導率は、これらの式や他の研究によって評価された値よりも明らかに低かった⁴⁰⁻⁴¹⁾。図 3-4 に示すように、部分焼結におけるアルミナ多孔体の固相部分は、緻密アルミナのそれよりも低いと考えられる。したがって、ここでは λ_s も気孔率 (焼結温度) に依存すると考え、緻密アルミナを用いて式 (3-4) で計算した値を λ_s に用いて計算の修正を行った。修正した値 (破線) は実験値とほぼ一致することがわかった。図 3-10 は、PS における熱膨張係数 α の温度依存性を示しており温度の上昇とともに増加した。他の物性と異なり、熱膨張率は気孔率によって変化はみられなかった。他の研究において気孔率 0.3 と 0.7 のアルミナ耐火物は同じ熱膨張係数を示しており⁴²⁾、この結果は、アルミナ多孔体の熱膨張が気孔率などの多孔体構造の影響を受けないことを示唆している。

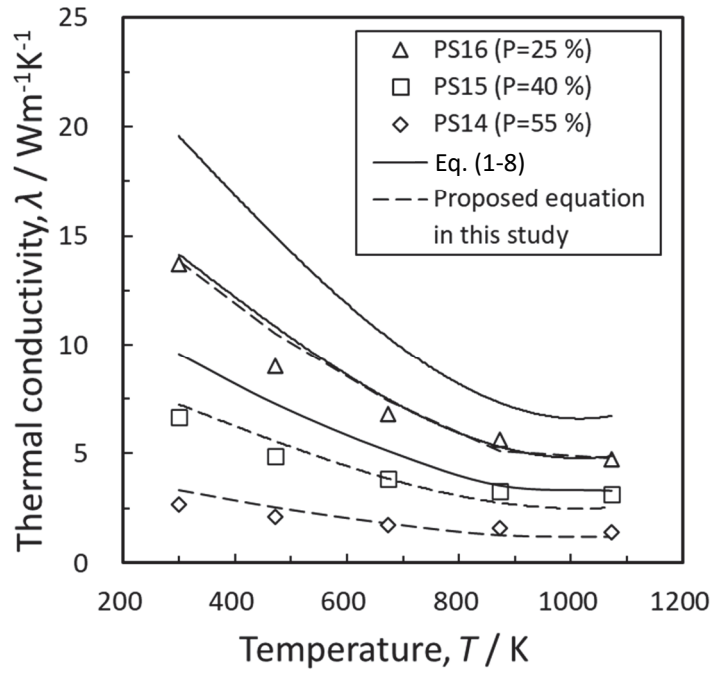


Fig.3-9 Temperature dependence of thermal conductivity in PS.

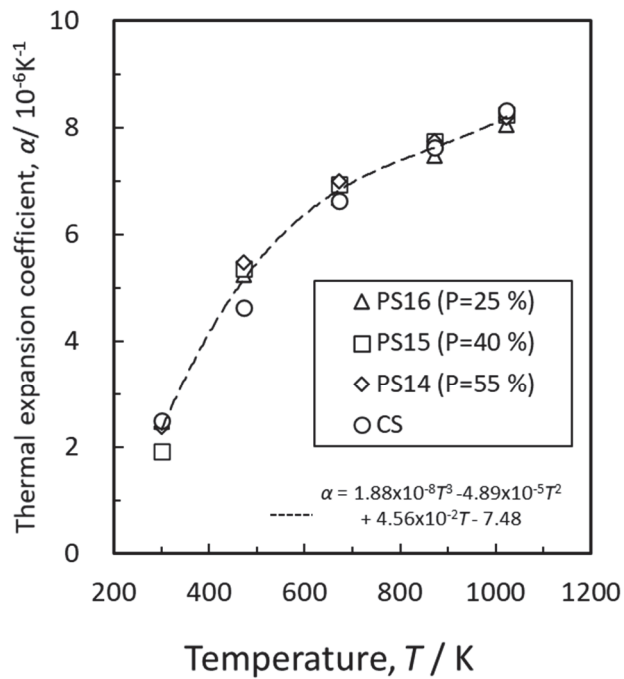


Fig.3-10 Temperature dependence of in thermal expansion coefficient in PS, and comparison with CS.

3-2-2-3 耐熱衝撃性評価とその気孔率、気孔径および温度依存性

熱衝撃強度試験後のアルミナ多孔体(PS)試験片の写真を図3-11に示した。円板端の内側2~3 mmで破壊が発生しており(矢印部)、ディスクの中心に向かって直線に亀裂が伝播した後分岐していた。この亀裂伝播のパターンは、緻密体セラミックスの熱衝撃試験でも観察されている¹⁸⁾。40%以上の気孔率の高い試験片では亀裂は分岐することなくディスクの反対側の端に向かって直線的に伝播した。熱衝撃試験で検出されたAE信号を図3-12に示す。加熱開始時間はシャッター音で決定し、加熱開始から1.85秒後に熱衝撃破壊のAE

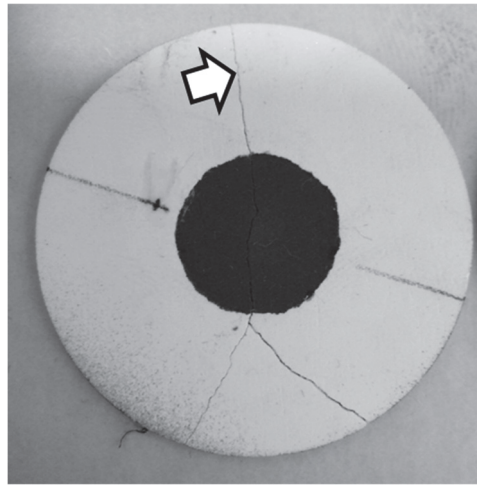


Fig. 3-11 Photograph of fractured specimen after thermal shock strength test.

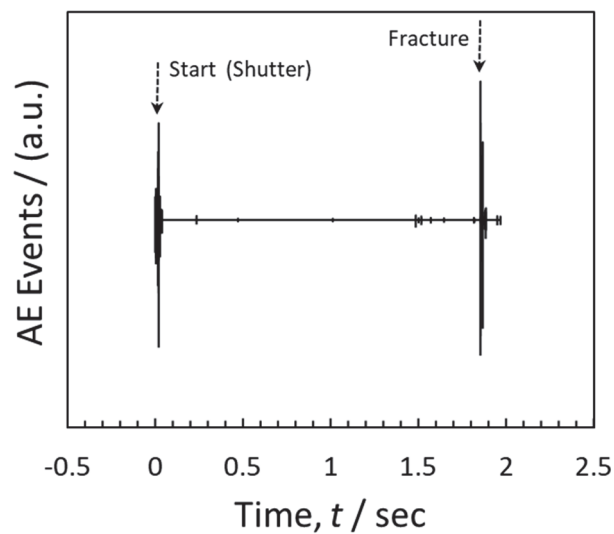


Fig. 3-12 AE signal of thermal shock test.

信号が明確に検出されている。水中急冷法において、AE の発生回数は熱衝撃試験後の亀裂の数または試験片の残存強度と相関しているが⁴³⁻⁴⁴⁾、IRH 法では、図 3-11 に示すように大きな亀裂進展が一度で伝播するため、各テストで AE 発生回数は変化しなかった。多孔体材料では、AE は気孔内の散乱によって容易に減衰するため、水中急冷法での熱衝撃破壊の AE は沸騰水のノイズ等により検出が困難であったが、IRH 法では、セラミック多孔体を用いた場合でも、ノイズの影響を受けずに AE を明確に検出することができた。破壊時刻の正確な測定により、熱応力解析と耐熱衝撃性の定量的評価が可能になるため、IRH 法は、セラミック多孔体の耐熱衝撃性に有効であることが示された。

図 3-13 は PS における R_{1c} の実験値および計算値の関係を示しており R_{1c} は気孔率の増加より減少した。気孔率の異なるすべての試験片について実験値と計算値はよく一致しており、アルミナ多孔体の熱衝撃強度は材料物性によっても評価することができる。図 3-14 は PS における R_{2c} の実験値および計算値の関係を示した。実験値は気孔率の増加とともに減少し、すべての気孔率で R_{1c} よりも大きなバラツキを示し、実験値は計算値との一致がみられないことがわかった。過去の緻密体セラミックを用いた研究では両者はよく一致しており¹⁸⁾、この不一致は多孔体を用いたことが原因であることが示唆された。 R_{2c} の実験値は PS14 ではよく一致しているが PS15 および PS16 で計算値よりも高かった。 R_{1c} では不一致が見られなかったため、熱衝撃試験片のノッチ先端の応力拡大係数の緩和により、応力拡大係数の臨界値を過大評価していることが示唆された。この緩和が気孔の存在によって引き起こされた場合、気孔分布の不均一性がより顕著になる気孔率の低い試験片では、応力拡大係数のより高いバラツキを示すと考えられる。さらに、熱衝撃試験の円板試験片の厚さは、SEVNB 破壊靱性試験片よりも薄かった。薄いディスクではノッチ形状が変形しやすく、この変形により応力拡大係数の緩和が促進される可能性がある。これらの影響は円板試験片の厚さを調整することで回避できるものと考えられる。

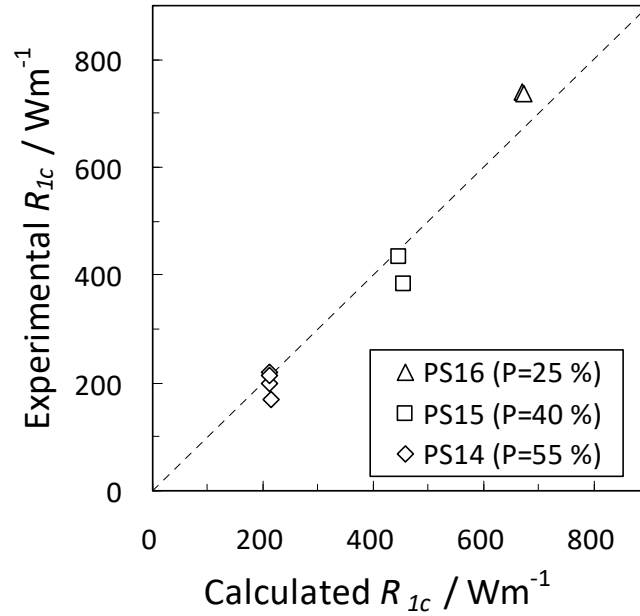


Fig.3-13 Comparison of experimental and calculated thermal shock strength in PS.

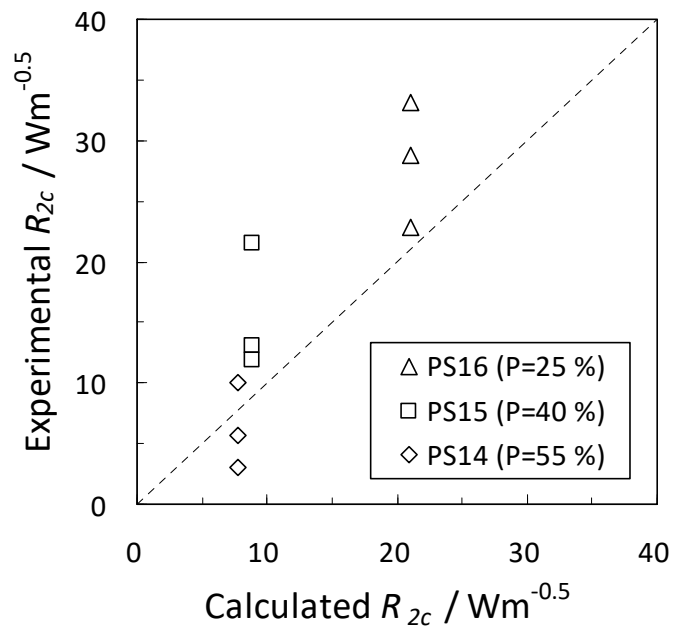


Fig.3-14 Comparison of experimental and calculated thermal shock fracture toughness in PS.

実験値と計算値がよく一致した熱衝撃強度の気孔率依存性について評価を行った。気孔率の増加によって弾性率 E 、破壊強度 σ 、および熱伝導率 λ は減少し熱膨張率 α は変化しないため、式 (3-7) より E の減少は熱衝撃強度を向上させるが、 σ および λ の減少はそれを低下させることが示唆される。図 3-15 は PS および SS における気孔率と R_{lc} の実験値の関係を示しており、PS よりも気孔径が大きい SS は、同様の気孔率を持つ PS15 よりも低い R_{lc} を示した。アルミナ多孔体の気孔径と破壊強度は、次式のような関係が報告されている³⁾⁴⁾。

$$\sigma_f \propto \frac{1}{\sqrt{d}} \quad (3-12)$$

したがって、破壊強度は気孔径が大きくなるにつれて低下するため、熱衝撃強度も気孔径の増加とともに減少することが考えられる。

管状形状のため熱衝撃試験ができない CS の熱衝撃強度を推定するために、各物性の気孔率依存性の式 (3-8)、(3-10)、および修正を行った式 (3-4)、さらに α の近似式を式 (3-7) に代入して、熱衝撃強度の気孔率依存式 (破線) を求めた。この気孔率依存式は PS の実験値と良好な一致を示し、CS の R_{lc} は $P=0.44$ で 377 W/m と予測できた。もし破壊強度を除いた材料物性が気孔径によって変化しないとすれば式 (3-12) から熱衝撃強度も $d^{0.5}$ に比例するため、CS の R_{lc} は 336 W/m と予測される。アルミナ緻密体の熱衝撃パラメータは以前の研究で評価されており R_{lc} が 3000 W/m 、 R_{2c} が $50 \text{ W/m}^{0.5}$ であった¹⁸⁾。本研究で作製された部分焼結によるサブミクロン気孔径アルミナ多孔体の耐熱衝撃性は、アルミナ緻密体の耐熱衝撃性よりも低いことが示唆された。図 3-16 は各物性値の温度依存性の近似式を式 (3-7) に代入して計算された R_{lc} の温度依存性を示しており、温度とともに λ が減少し、 α が増加するため、 R_{lc} は温度が上昇すると減少することが示唆された。例えば、水素ガス分離膜は $873 \sim 1073 \text{ K}$ の反応温度で使用されるため、実際の使用環境での熱衝撃強度は 1073 K とすれば PS14 では約 70 W/m まで減少することがわかる。他の物性と同様に、耐熱衝撃性についてもアルミナ多孔質支持体を実際に使用する温度で評価することが重要であり、本評価法を用いることでより精度の高い多孔体設計指針が得られるといえる。

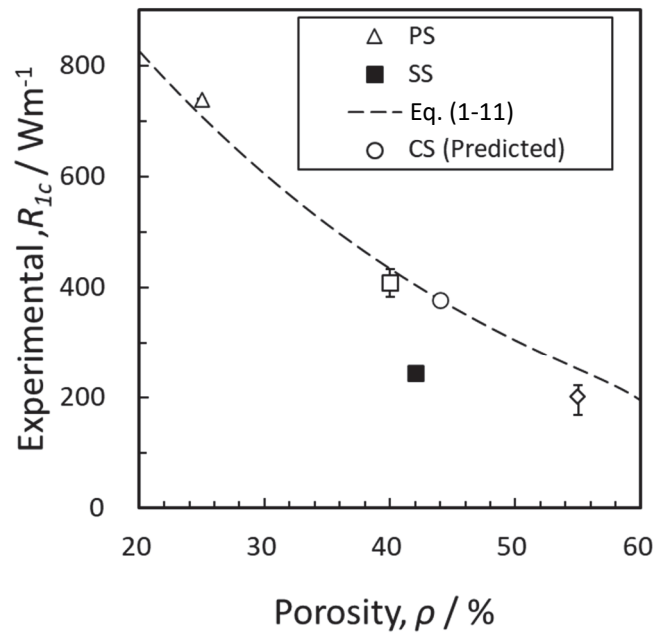


Fig.3-15 Porosity dependence of thermal shock strength in PS, and comparison with SS and predicted values of CS.

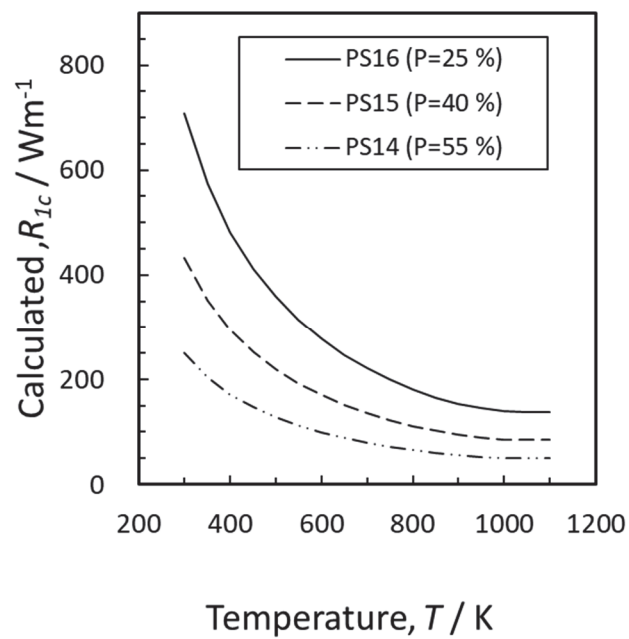


Fig.3-16 Temperature dependences of thermal shock strength in PS.

3-3. 部分焼結アルミナ多孔体の粒子ネッキングに着目した特性評価

3-3-1 実験方法

本研究に用いられたアルミナ多孔体は企業より提供され気孔径は $0.17 \mu\text{m}$ (PA-1) および $0.70 \mu\text{m}$ (PA-2) である。それぞれの気孔率は PA-1 では 23 % (P23)、32 % (P32)、38 % (P38)、42 % (P42)、45 % (P45) および PA-2 では 43 % (P43)、45 % (P45) である。部分焼結法により作製されており、助剤等はいずれも原料粒径および焼結温度を変えることにより気孔率と気孔径を系統的に制御している。平均気孔径および気孔率は、多孔体の微細構造は、SEM によって観察し、粒子サイズと粒子ネッキングサイズは、アルミナ多孔体の研磨面の SEM 顕微鏡写真から測定した。粒子サイズは切片法によって評価し、見かけの粒子間ネッキング断面積 S は、等大球形焼結モデルによって推定した。これは SEM 顕微鏡写真から直接測定されたアルミナ粒界長さ L を使用して、式 $S = \pi (L/2)^2$ によって計算した。これらの評価はすべての多孔体サンプルについて各 100 箇所について行った。表 3-2 に試験方法と試験片のサイズを示した。各物性は 3-2 節で示した方法にて評価した。

Table 3-2. Testing methods and specimen sizes for property measurements.

Property	Method	Specimen shape	Specimen size (mm)
Gas permeance	Differential pressure	Disk	$\phi 10 \times 1$
Fracture strength	Four-point bending	Rectangular bar	3 x 4 x 40
Young's modulus	Load-displacement (three-point bending)	Rectangular bar	3 x 4 x 40
Thermal conductivity	Laser flash	Disk	$\phi 10 \times 1$
Thermal expansion coefficient	Differential thermal expansion meter	Tubular	6 x 4 x 10 (outer x inner x length)
Thermal shock resistance	Infrared radiation heating	Disk	$\phi 40 \times 1$ (diameter x thickness)

3-3-2 結果と考察

3-3-2-1 多孔体微構造および粒子ネッキングとガス透過特性

図 3-17 に PA-1 および PA-2 アルミナ多孔体の気孔径分布を示した。PA-1 はいずれもモノモーダルな分布を示しており、結果として得られた平均気孔径は約 $0.17 \mu\text{m}$ であり、PA-2 はわずかにバイモーダルな分布を示し、平均気孔径は約 $0.70 \mu\text{m}$ であった。図 3-18 には焼結アルミナ多孔体サンプルの研磨面の典型的な SEM 画像を示しており、PA-1 の場合は気孔率の減少に伴い粒子サイズと粒子ネッキングサイズが増加しており、PA-1 と PA-2 を比較すると、PA-2 サンプルの粒子サイズと粒子ネッキングサイズが大きく見える。そこで PA-1 と PA-2 の粒子径の分布と粒子ネッキングサイズについて SEM から定量的に評価した。

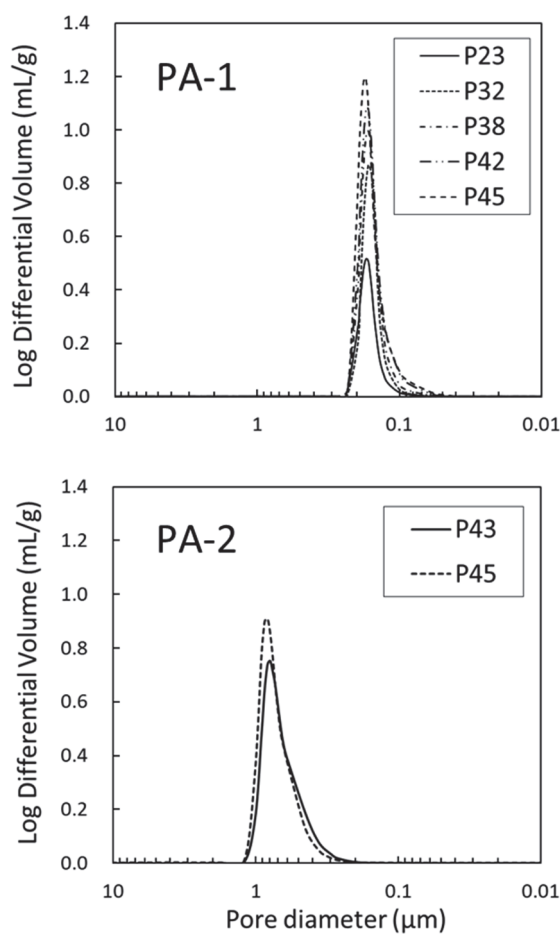
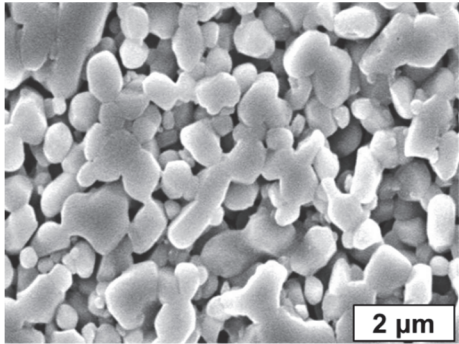
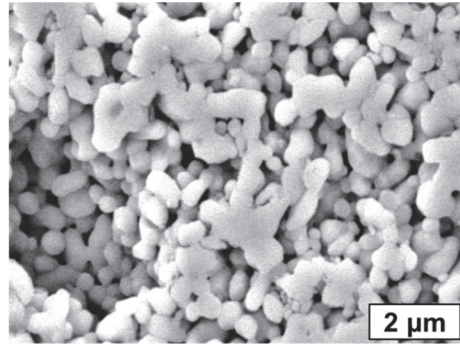


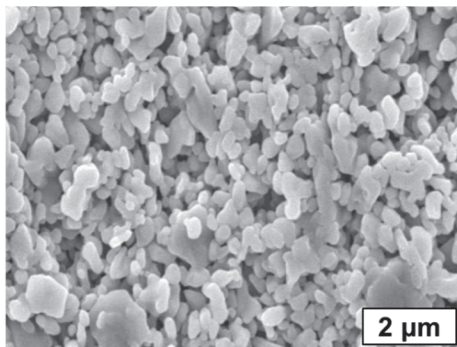
Fig. 3-17 Pore size distributions for PA-1 and PA-2 measured by mercury porosimeter.



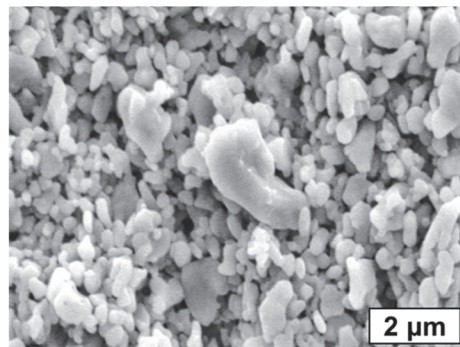
a) PA1-P23



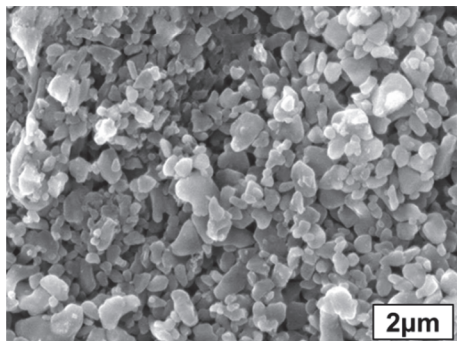
b) PA1-P32



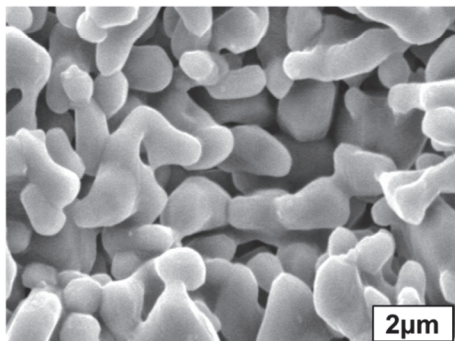
c) PA1-P38



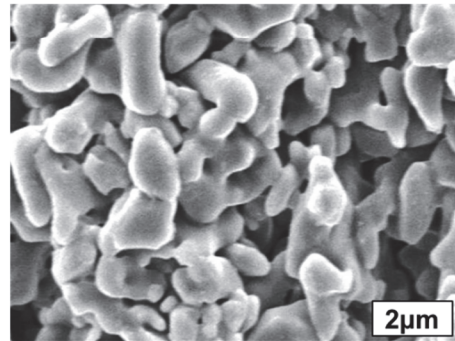
d) PA1-P42



e) PA1-P45



f) PA2-P43



g) PA2-P45

Fig. 3-18 SEM micrographs of the polished surface in PA-1 and PA-2.

図 3-19 は、PA-1 と PA-2 の平均粒子径と粒子間ネッキング断面積の評価結果を示した。PA-1 の粒径は気孔率の減少とともに増加したが、PA-2 の粒径はほぼ同じであった。同じ気孔率においては PA-2 の粒径は PA-1 よりも大きく、PA-1-P23 の粒径は PA-2 とほぼ同じとなった。PA-1 および PA-2 の粒界長さおよび粒子ネッキング断面積は、気孔率の減少とともに増加した。PA-2 の値は、PA-1 の値よりも大きく、たとえば PA-2-P45 の粒子間ネッキング断面積は PA-1-P45 の約 15 倍であった。

図 3-20 はアルミナ多孔体の窒素透過率を示した。両者とも気孔率の増加とともに増加し PA-2 の透過率は PA-1 よりも高い値を示し、たとえば PA-2-P45 のパーミアンスは PA-1-P45 の約 6.8 倍であった。透過率は気孔率と気孔サイズの増加とともに増加し^{1)-2), 4), 8)}、粘性流の式を使用して表すことができる。

$$Q = \rho \frac{d^2}{32\eta} \frac{(P_H + P_L)}{2RTL} \quad (3-13)$$

ここで、 Q は透過率、 ρ は気孔率、 d は気孔径、 η は窒素ガスの粘度、 P_H はガス供給側圧力、 P_L はガス透過側圧力、 R はガス定数、 T は温度、 L はサンプルの厚さを示す。式 (3-13) から算出された PA-2-P45 と PA-1-P45 の透過率の際は約 17 倍であり、実験値の差は計算された差よりも小さくなった。PA-2 の気孔径分布はバイモーダルであり、図 3-17 に示すように、モードの小さい気孔は PA-2 の透過率を低下させた可能性がある。式 (3-13) より、透過率は気孔径の 2 乗に比例するため、気孔率を増加させるよりも気孔径を大きくすることが、アルミナ多孔体のガス透過性能を高めるためのより効果的な手段であるといえる。

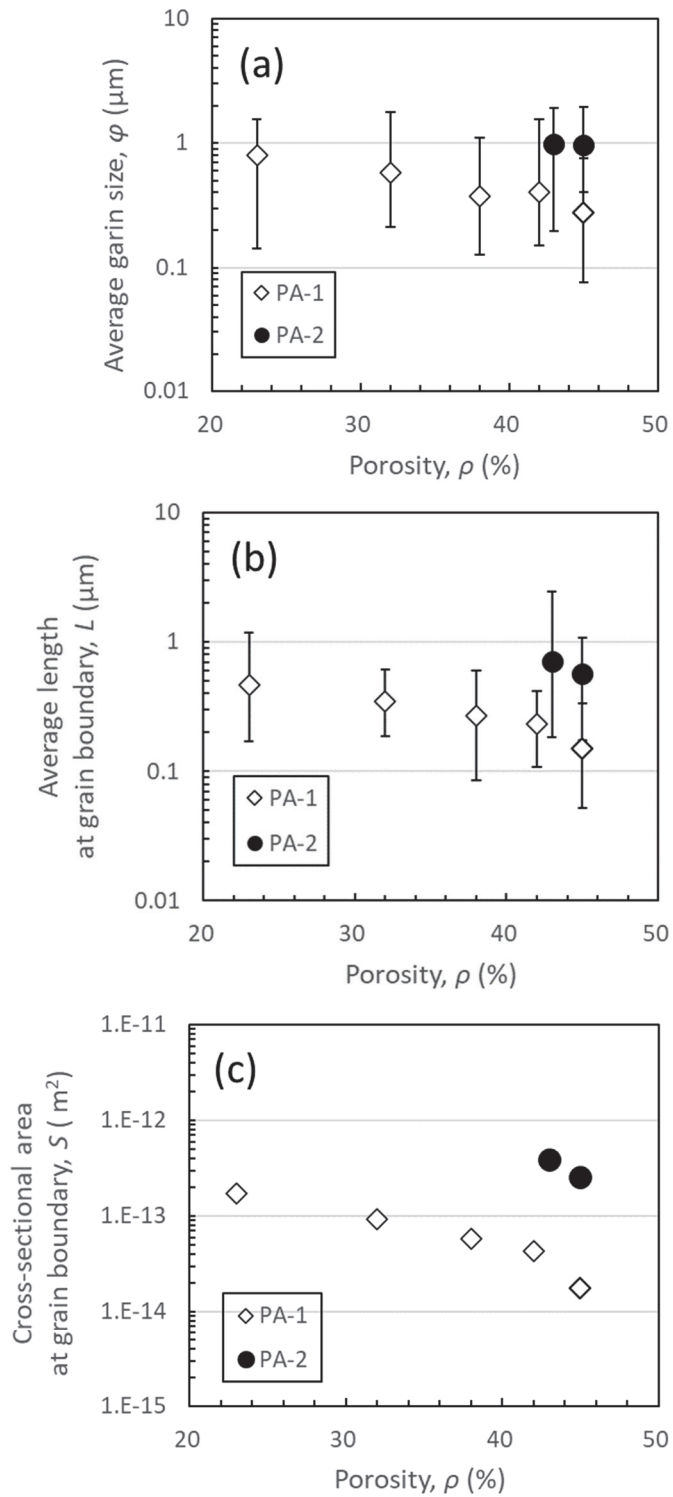


Fig. 3-19 Grain size and grain necking size for PA-1 and PA-2 evaluated from SEM micrographs for (a) average grain size, (b) average grain boundary length, and (c) grain necking cross-sectional area.

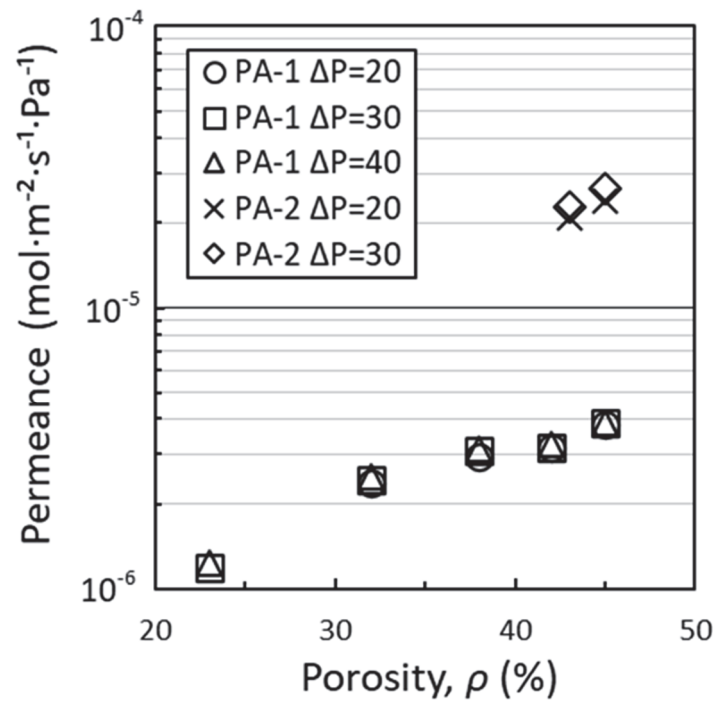


Fig. 3-20 Porosity dependence of nitrogen gas permeance for PA-1 and PA-2 under different pressures.

3-3-2-2 粒子ネッキングに着目した機械的および熱的特性評価

図 3-21 に 4 点曲げ試験で測定した気孔率と破壊強度の関係を示す。破壊強度は気孔率の増加とともに減少し、気孔率 40 %を超える PA-2 は PA-1 よりわずかに破壊強度が高かった。破壊強度は気孔径の増加とともに減少することが報告されており²⁻⁴⁾、式 (3-12) が用いられている。この関係より、同じ

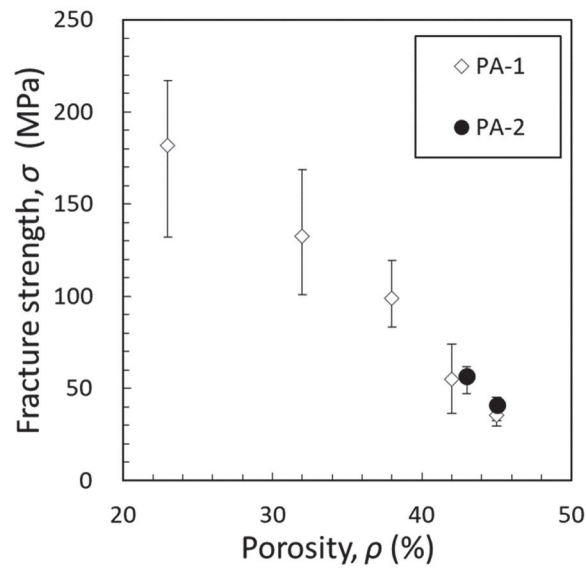


Fig. 3-21 Porosity dependence of four-point flexural strength for PA-1 and PA-2.

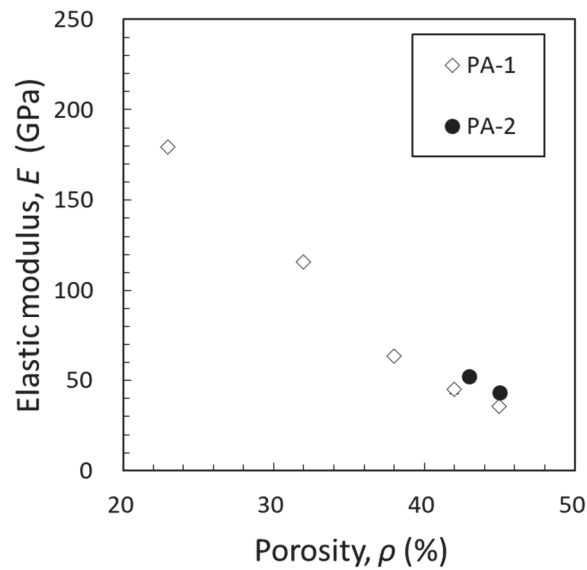


Fig. 3-22 Porosity dependence of elastic modulus for PA-1 and PA-2.

気孔率において PA-2 の破壊強度は、PA-1 の破壊強度の半分となるはずである。PA-2 は PA-1 よりも気孔径が大きいにもかかわらず、結晶粒のネッキングが大きいいため、PA-2 では破壊強度の低下が抑制されていることが示唆された。図 3-22 は気孔率と弾性率の関係を示しており、気孔率の増加とともに減少し、気孔率 40% を超える PA-2 においては PA-1 の弾性率よりも高かった。以上のように、粒子間ネッキングの増加は、大きな気孔径を有するアルミナ多孔体の機械的特性を高めるのに効果的であることが示唆された。

図 3-23 には室温でのアルミナ多孔体の気孔率と熱伝導率の関係を示した。熱伝導率は気孔率の増加とともに減少し、PA-2 の熱伝導率は同じ気孔率の PA-1 の熱伝導率よりも明らかに高い値を示した。式 (3-4) の Russel の式から計算された値（破線で表示）を実験データと比較したところ、実験値は計算された線よりはるかに低い値を示した。これは気孔の種類によることが報告されており⁴⁵⁾、立方体の閉気孔をモデルとしているが、図 3-18 の SEM 観察結果より本多孔体はほぼ開気孔となっている。開気孔をモデルとする多孔体の熱伝導率は、EMPT から式 (3-5) より計算することができる。式 (3-5) を

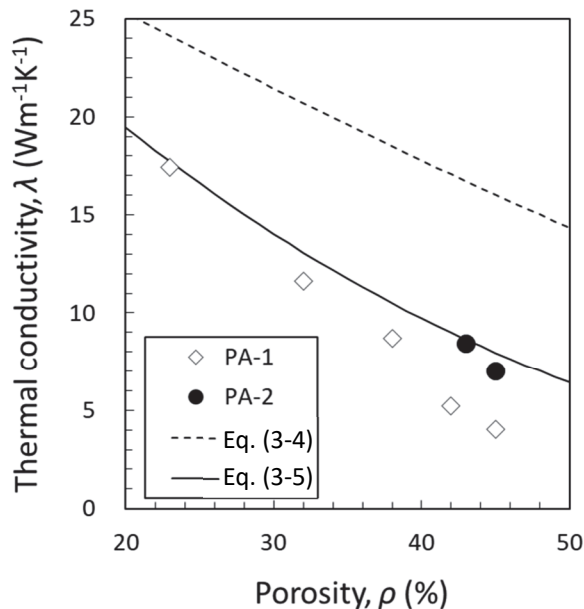


Fig. 3-23 Porosity dependence of thermal conductivity at room temperature for PA-1 and PA-2.

使用して計算された値を実線で示しており、実験値と比較的よく一致していることがわかる。ただ PA-1 シリーズの気孔率の大きなサンプルでのずれが見られるが、これは粒界での熱抵抗に起因する可能性が考えられる²⁴⁾。アルミナ多孔体の固相部分の熱伝導率 λ_s は、式 (3-6) を使用して計算することができ、 λ_s と粒子間ネッキング断面積との関係を図 3-24 に示した。PA-1 の λ_s はネッキングの増加に伴いほぼ直線的に増加しており、固相部分における多結晶体の粒子間接触による熱流路の増加が原因である可能性がある。PA-2 の λ_s は、同じ気孔率の PA-1 よりも高く、低気孔率の PA-1 とほぼ同等の値を示しており、粒子間ネッキングの熱伝導率への依存性は、PA-1 と PA-2 で異なっていることがわかる。粒子サイズの異なる多孔体の熱伝導率には、粒子間ネッキング面積の比較だけでは不十分であることが示唆された。そこで PA-2 の固相部分のより高い熱伝導率の原因を精査するために、粒界の熱抵抗と結晶粒径の寄与について検討した。Smith らは、多結晶体の熱伝導率の推定において、固相領域の粒界の熱抵抗を考慮に入れた次式を提案している⁴⁶⁻⁴⁷⁾。

$$\lambda_s^{-1} = \lambda_{grain}^{-1} + nR_{int}^* \quad (3-14)$$

ここで、 λ_{grain} は完全に緻密なアルミナの熱伝導率、 n は熱流が交差する単

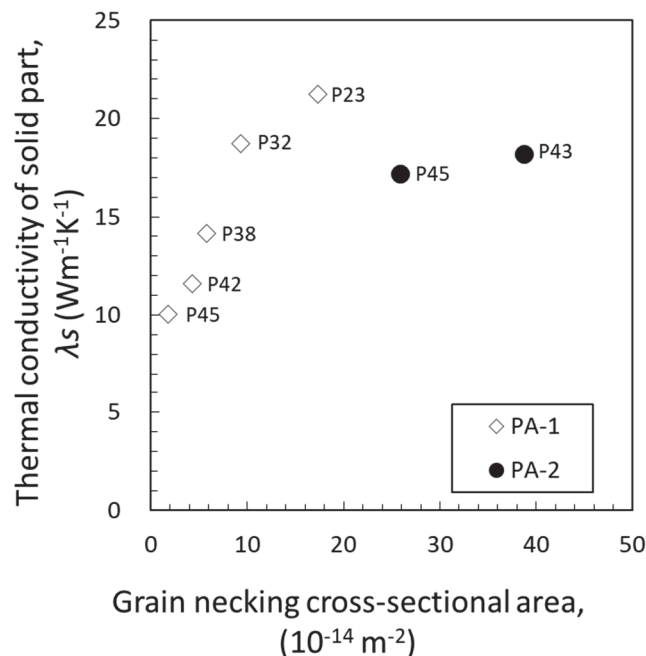


Fig. 3-24 Relationship between grain necking cross-sectional area and thermal conductivity of solid part.

位長さあたりの粒界の数、 R_{int}^* は粒子間界面の熱抵抗である。フォノン-フォノン散乱によって支配される温度範囲では次のように表すことができる。

$$\lambda_s^{-1} = aT + \frac{R_{int}^*}{\phi^*} \quad (3-15)$$

ここで、 a は定数、 T は温度 (K 単位)、 ϕ^* は平均粒子径である。式 (3-14) より、界面熱抵抗 R_{int}^* の値は図 3-25 に示す熱抵抗率 (λ_s^{-1}) と粒径の逆数 (n) のプロットの傾きから推定でき、その平均値は $1.9 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ KW}^{-1}$ となった。ただし、PA-1 ではより密度が高く大きな粒径のサンプルでは界面の熱抵抗が低下しており、より気孔率の高い PA-1-P42 および PA-2-P43, P45 を比較すると、粒子径に加えて別の要因が熱伝導率に影響を与えることを示唆している。そのため、各サンプルについて 373~1073 K の範囲で熱伝導率の温度依存性を測定し、 λ_s^{-1} と T のプロットを直線近似して $T=0 \text{ K}$ における切片に外挿することにより、式 (3-15) と平均粒子径の値を使用して各サンプルの R_{int}^* の値を評価することとした。図 3-26 は、PA-1 および PA-2 の界面熱抵抗 R_{int}^* を示しており、これらの平均値は図 3-25 の評価とよく一致していた。PA-1 の場

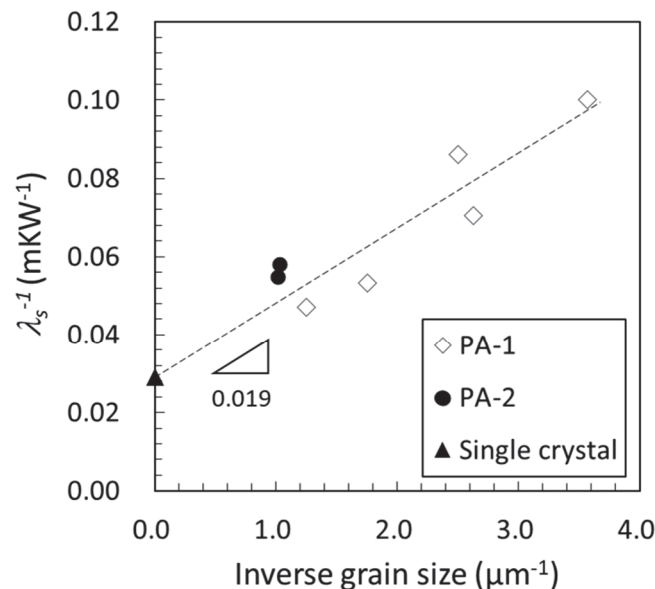


Fig. 3-25 Average interfacial thermal resistance derived from inverse grain size and inverse λ_s .

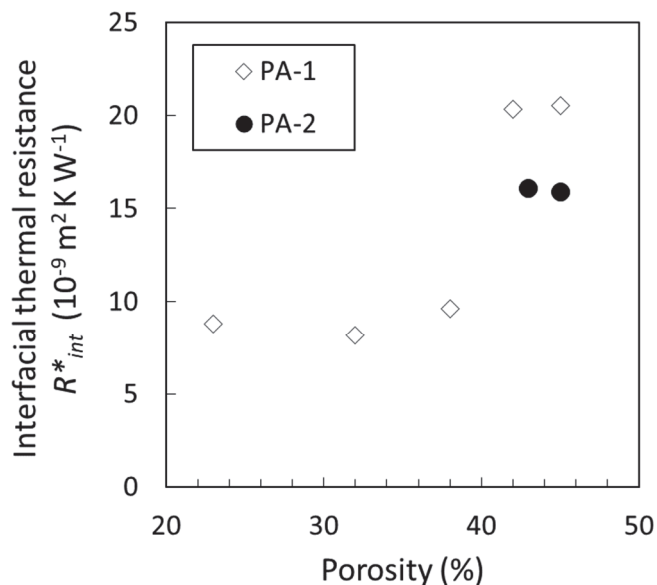


Fig. 3-26 Porosity dependence of interfacial thermal resistance for PA-1 and PA-2.

合、 R^*_{int} は粒径が小さく最も気孔率高いもので最も高く ($2 \times 10 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ KW}^{-1}$) 気孔率が 40 %未満のサンプルののでは半分に減少した。PA-2 では同じ気孔率の PA-1 よりも低い値を示しており、粒界での熱抵抗の減少が粒子間ネッキングサイズの増加に起因する可能性があり、PA-2 のように気孔率が高く気孔径が大きい多孔体の熱伝導率を改善するために有効であることが示唆された。図 3-27 に PA-1 と PA-2 の熱膨張係数 α の気孔率依存性を示した。他の物性とは異なり熱膨張係数は気孔率や気孔径への依存は見られなかった。過去の研究においても異なる気孔率のアルミナ多孔体の熱膨張係数はほぼ同じであり^{10), 42)}、アルミナ多孔体の熱膨張は気孔の微細構造や粒子間ネッキングの影響を受けないことがわかる。

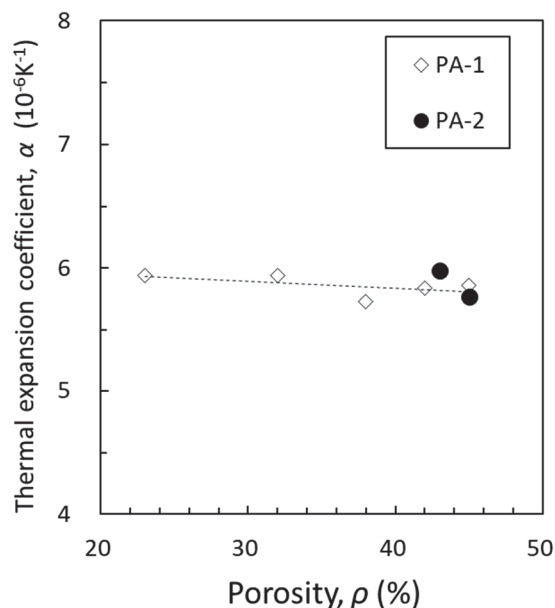


Fig. 3-27 Porosity dependence of thermal expansion coefficient for PA-1 and PA-2.

3-3-2-3 粒子ネッキング強化の耐熱衝撃性、支持体性能への効果

図 3-28 に IRH 法で評価した PA-1 および PA-2 の気孔率と熱衝撃強度の関係を示しており、アルミナ多孔体の熱衝撃強度は気孔率の増加とともに減少した。3-1 章において、熱衝撃強度の気孔率依存性は熱機械的特性に基づいて計算された熱衝撃強度とよく一致することを示した。ここでも図 3-29 に示すように PA-1 および PA-2 の熱衝撃強度は実験値と計算値がよく一致していることがわかる。したがって、それらの材料物性から推定することができる。気孔率の増加に伴う熱衝撃強度の低下は、破壊強度と熱伝導率の低下に起因している。PA-2 の熱衝撃強度は気孔率 40 %以上で PA-1 よりも高く、PA-2 は PA-1 の約 1.5 倍であった。図 3-28 に示すように、3-1 節において、気孔径が 0.10 および 0.25 μm のアルミナ多孔体の熱衝撃強度を評価しており¹⁰⁾、その結果と比較すると、PA-1 の気孔率依存性と 0.10 μm の結果はよく一致しているが 0.25 μm ではより低い値を示している。これは粒子間ネッキングを拡大せずに気孔径のみを大きくすると、熱衝撃強度低下してしまうことを示唆している。PA-2 では気孔径が大きくなったにもかかわらず粒子間ネッキング

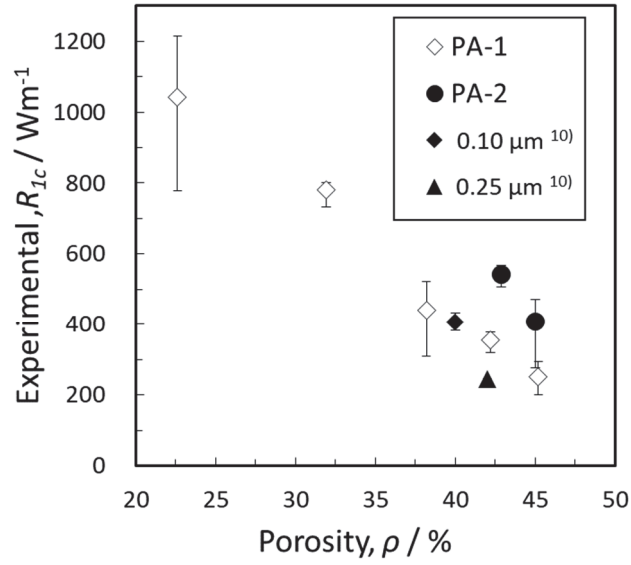


Fig. 3-28 Porosity dependence of thermal shock strength for PA-1, PA-2 and comparison with the previous data.

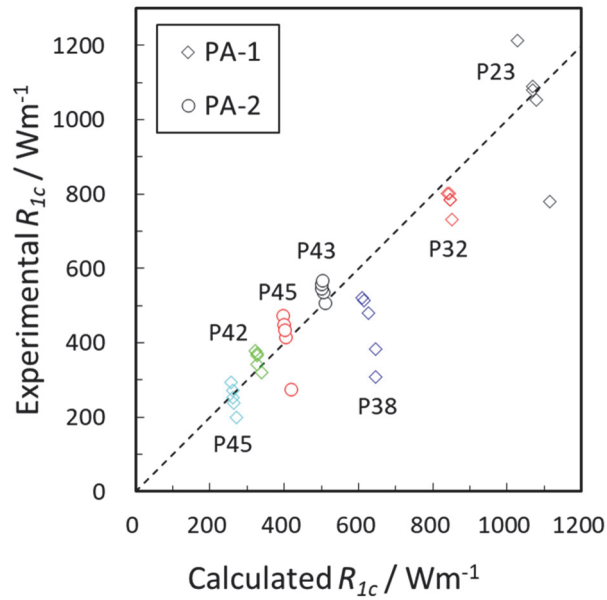


Fig.3-29 Relationship between experimental and calculated thermal shock strength.

の増加にともなう破壊強度の低下の抑制と熱伝導率の向上より熱衝撃強度が向上したものと考えられる。図 3-30 ではガス分離膜多孔質支持体の性能評価の例として、本研究で評価された多孔体の熱衝撃強度とガス透過率の関係を示した。一般に、多孔体を多孔質支持体に使用する場合は分離活性層や中間層のコーティングによって透過率が大きく低下するため、支持体単体では $10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 以上の透過率を有することが望ましい¹⁾。必要とされる熱衝撃強度は使用環境によって異なるが、もし 500 W m^{-1} が必要となる場合では、PA-2-P43 のみが性能を満たす多孔体となる。PA-1 と PA-2 との比較で明らかのように、気孔率や気孔径を小さくすることで耐熱衝撃性は向上するが透過率が不十分となってくる。このような二律背反を克服する手段として、PA-2 のように粒子間ネッキングを増大させることで、透過率を低下させることなく、耐熱衝撃性の低下を抑制、さらには改善できることが明らかとなった。

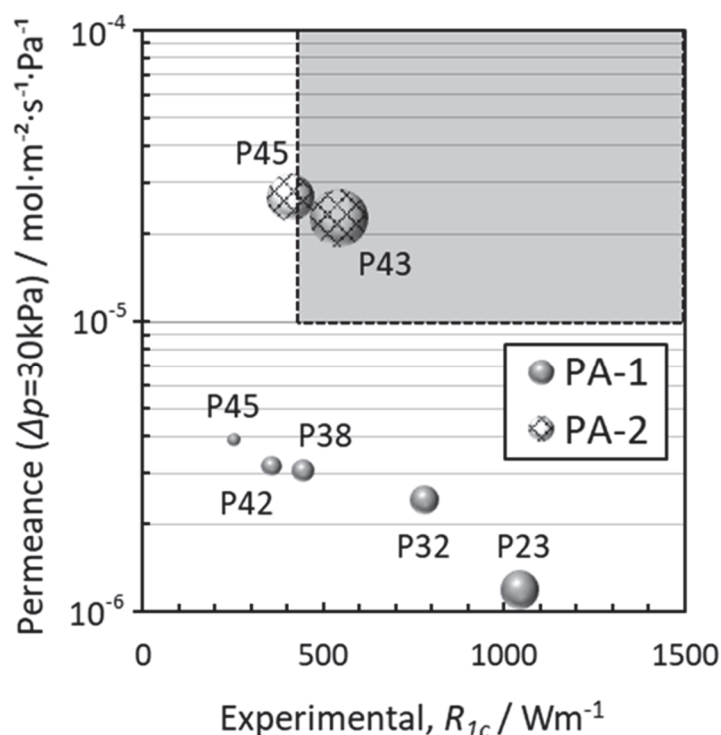


Fig.3-30 Relationship between thermal shock strength and permeance with different porous microstructure. (Size of plotted points represents grain necking cross-sectional area)

3-4. 結 言

多孔質支持体に用いられる、部分焼結法により作製されたアルミナ多孔体について熱機械的物性および耐熱衝撃性を赤外線加熱法により評価した。破壊強度は温度によって変化しなかったが、気孔率によって減少し、破壊靱性、弾性率、熱伝導率も気孔率とともに低下した。熱膨張係数は気孔の有無によって変化しなかった。アルミナ多孔体の赤外線法綾加熱法による熱衝撃試験は、明瞭な熱衝撃破壊を起こすことができ AE 測定によって破壊時刻も特定が可能であった。その耐熱衝撃性は実験的な熱衝撃パラメーターによって定量的に評価することができた、アルミナ多孔体の熱衝撃パラメーターは、緻密体アルミナよりも低く、破壊強度、破壊靱性、および熱伝導率の低下により気孔率の増加によって減少した。実験的な熱衝撃強度は、材料特性によって評価された計算値とよく一致した。このために、熱衝撃試験が困難な形状のサンプルにおいても熱衝撃強度の推定が可能であり、また、実際の使用温度での耐熱衝撃性についても推定が可能であった。

一方、アルミナ多孔体の粒子間ネッキングに着目した検討においてはネッキングサイズの異なる 2 種類のアルミナ多孔体を同様の手法にて評価を行った。結晶粒径と粒子間ネッキングサイズは SEM 観察より測定し、その相違を定量的に評価した。ガス透過性は、気孔率と気孔径サイズの増加とともに増加した。同じ気孔径の多孔体では、気孔率が高くなると、破壊強度、弾性率、熱伝導率、および熱衝撃強度が低下した。ただし、アルミナ粒子間のネッキングが大きな PA-2 は、気孔径が大きいにもかかわらず、PA-1 より優れた物性を示した。特に PA-2 の高い熱伝導率の原因については、界面熱抵抗による解析により、粒径と粒界ネッキングサイズの寄与を定量的に評価することができた。粒子間ネッキングを増大させることで、ガス透過率および破壊強度を低下させることなく、熱伝導率の向上により耐熱衝撃性の改善ができることを明らかとした。

参考文献

- 1) R. Kojima, K. Sato, T. Nagano, Y. Iwamoto, Development of Fine Porous Alumina Capillaries by a Dry-Wet Spinning Method, *J. Ceram. Soc. Japan*, 114 (2006) 929-33.
- 2) T. Nishikawa, Y. Umehara, S. Honda, H. Awaji, Mechanical Properties of Porous Alumina at High Temperature, *J. Ceram. Soc. Japan Sup.* 112 (2004) S1405-07.
- 3) M. Ashizuka, E. Ishida, T. Matsushita, M. Hisanaga, Elastic Modulus, Strength and Fracture Toughness of Alumina Ceramics Containing Pores, *J. Ceram. Soc. Japan* 110 (2002) 554-59.
- 4) T. Isobe, Y. Kameshima, A. Nakajima, K. Okada, and Y. Hotta, Gas Permeability and Mechanical Properties of Porous Alumina Ceramics with Unidirectionally Aligned Pores, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 53-59.
- 5) M. Singh, J. A. Salem, Mechanical Properties and Microstructure of Biomorphic Silicon Carbide Ceramics Fabricated from Wood Precursors, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 2709-17.
- 6) J. Sun, Z. Hu, J. Li, H. Zhang, C. C. Sun, Thermal and Mechanical Properties of Fibrous Zirconia Ceramics with Ultra-High Porosity, *Ceram. Int.* 40 (2014) 11787-93.
- 7) A. B. Latella, G. E. Mehtens, High Temperature Biaxial Strength of Porous Mullite-Alumina and Mullite-Zirconia Ceramics, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 5880-82.
- 8) L. Zhu, Y. Dong, S. Hampshire, S. Cerneaux, L. Winnubste, Waste-to-Resource Preparation of a Porous Ceramic Membrane Support Featuring Elongated Mullite Whiskers with Enhanced Porosity and Permeance, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 711-21.
- 9) S. Honda, S. Hashimoto, S. Iwata, Y. Iwamoto, Anisotropic Properties of Highly Textured Porous Alumina Formed from Platelets, *Ceram. Int.* 42 (2016) 1453-1458.
- 10) S. Honda, Y. Ogihara, T. Kishi, S. Hashimoto, Y. Iwamoto, Estimation of Thermal Shock Resistance of Fine Porous Alumina by Infrared Radiation Heating

- Method, J. Ceram. Soc. Japan 117 (2009)1208-15.
- 11) R. M. Orenstein, D. J. Green, Thermal Shock Behavior of Open-Cell Ceramic Foams, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 1899-905.
 - 12) V. R. Vedula, D. J. Green, J. R. Hellman, Thermal Shock Resistance of Ceramic Foams, J. Am. Ceram. Soc. 82 (2004) 649-56.
 - 13) J. She, T. Ohji, Z. Y. Deng. Thermal Shock Behavior of Porous Silicon Carbide Ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 85 (2002) 2125-27.
 - 14) C. Yuan, L. J. Vandeperre, R. J. Stearn, W. J. Clegg. The Effect of Porosity in Thermal Shock, J. Mater. Sci. 43 (2008) 4099-106.
 - 15) L. Shen, M. Liu, X. Liu, B. Li, Thermal Shock Resistance of the Porous Al₂O₃/ZrO₂ Ceramics Prepared by Gelcasting, Mater. Res. Bull. 42 (2007) 2048-56.
 - 16) I. Zake-Tiluga, V. Svinka, R. Svinka, L. Grase, Thermal Shock Resistance of Porous Al₂O₃-mullite Ceramics, Ceram. Int. 41 (2015) 11504-09.
 - 17) J. Liu, L. Huo, X. Zhang, B. Ren, Y. Li, Z. Zhang, J. Yang, Optimal Design on the High-Temperature Mechanical Properties of Porous Alumina Ceramics Based on Fractal Dimension Analysis, J. Adv. Ceram. 7 (2018) 89-98.
 - 18) S. Honda, T. Nishikawa, H. Awaji, N. Hirosaki, Y. Akimune, Ceram. Trans. 113 (2002) 127-32.
 - 19) 「ファインセラミックスの室温曲げ強さ試験方法」, 日本工業規格 (JIS) R1601.
 - 20) 「ファインセラミックスの弾性率試験方法」, 日本工業規格 (JIS) R1602.
 - 21) 「ファインセラミックスの. 室温破壊じん (靱) 性試験方法」, 日本工業規格 (JIS) R1607.
 - 22) 「ファインセラミックスのフラッシュ法による. 熱拡散率・比熱容量・熱伝導率の測定方法」, 日本工業規格 (JIS) R1611.
 - 23) 「ファインセラミックスの 熱機械分析による熱膨張の測定方法」, 日本工業規格 (JIS) R1618.
 - 24) H. W. Russel, Principles of Heat Flow in Porous Insulators, J. Am. Ceram.

- Soc. 18 (1935) 1-5.
- 25) R. Landauer, The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures, *J. Appl. Phys.* 23 (1952) 779-84.
 - 26) H. Awaji, T. Endo, Thermal Shock Fracture Testing for Float Glass by Infrared Radiation Technique, *J. Ceram. Soc. Japan* 103 (1995) 960-65.
 - 27) H. Awaji, Thermal Shock Fracture Toughness by Infrared Radiation Heating Technique, *JSME Ser A*, 62 (1996) 700-06
 - 28) H. Awaji, S. Honda, Y. Nishikawa, Thermal Shock Parameters of Ceramics Evaluated by Infrared Radiation Heating, *JSME Inter. J. Ser A* 40 (1997) 414-22.
 - 29) H. Awaji, Thermal Shock Testing for Ceramics, *J. Soc. Mat. Sci. Japan* 48 (1999) 1-9.
 - 30) S. C. Nanjangud, R. Brezny, D. J. Green, Strength and Young's Modulus Behavior of a Partially Sintered Porous Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 266-68.
 - 31) E. Ryshkewitch, Compression Strength of Porous Sintered Alumina and Zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* 36 (1953) 65-8.
 - 32) F. P. Knudsen, Dependence of Mechanical Strength of Brittle Polycrystalline Specimens on Porosity and Grain Size, *J. Am. Ceram. Soc.* 42 (1959) 376-87.
 - 33) L. J. Trostel Jr., Strength and Structure of Refractories as a Function of Pore Content, *J. Am. Ceram. Soc.* 45 (1962) 563-64.
 - 34) M. Eudier, The Mechanical Properties of Sintered Low-Alloy Steels, *Powder Metall.* 9 (1962) 278-90.
 - 35) T. Nishikawa, A. Nakashima, S. Honda, H. Awaji, Effects of Porosity and Pore Morphology on Mechanical Properties of Porous Alumina, *J. Soc. Mat. Sci., Japan* 50 (2001) 625-29.
 - 36) T. Ostrowski, J. Rodel, Evolution of Mechanical Properties of Porous Alumina during Free Sintering and Hot Pressing, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 3080-86.
 - 37) B. D. Flinn, R. K. Bordia, A. Zimmermann, J. Rodel, Evolution of Defect Size and Strength of Porous Alumina during Sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000)

2561-68.

- 38) R. M. Spriggs, Expression for Effect of Porosity on Elastic Modulus of Polycrystalline Refractory Materials, Particularly Aluminum Oxide, *J. Am. Ceram. Soc.* 44 (1961) 628-29.
- 39) F. P. Knudsen, Effect of Porosity on Young's Modulus of Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 45 (1962) 94-95.
- 40) H. W. Russel, Principles of Heat Flow in Porous Insulators, *J. Am. Ceram. Soc.* 18 (1935) 1-5.
- 41) Z. Zivcova, E. Gregorova, W. Pabst, D. S. Smith, A. Michot, C. Poulter, Thermal Conductivity of Porous Alumina Ceramics Prepared using Starch as a Pore-Forming Agent, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 347-53.
- 42) J. B. Austin, Thermal Expansion of Nonmetallic Crystals, *J. Am. Ceram. Soc.* 35 (1952) 243-53.
- 43) K. J. Konsztowicz, Crack Growth and Acoustic Emission in Ceramics During Thermal Shock, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 502-08.
- 44) F. Mignard, C. Olagnon, G. Fantozzi, Acoustic Emission Monitoring of Damage Evaluation in Ceramics Submitted to Thermal Shock, *J. Eur. Ceram. Soc.* 15 (1995) 651-53.
- 45) D. S. Smith, A. Alzina, J. Bourret, B. Nait-Ali, et. al., Thermal Conductivity of Porous Materials, *J. Mat. Res.* 28 (2013) 2260-72.
- 46) D. S. Smith, S. Fayette, S. Grandjean, C. Martin, R. Telle, T. Tonnessen, Thermal Resistance of Grain Boundaries in Alumina Ceramics and Refractories. *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 105-11.
- 47) D. S. Smith, F. Puech, B. Nait-Ali, A. Alzina, S. Honda, Grain Boundary Thermal Resistance and Finite Grain Size Effects for Heat Conduction Through Porous Polycrystalline Alumina, *Int. J. Heat and Mass Transfer* 121 (2018) 1273-80.

第4章 板状粒子を用いた高気孔率アルミナ多孔体の微構造と特性評価

4-1. 緒言

現在までに、より高い気孔率を持つアルミナ多孔体の作製の研究が多数行われてきた¹⁻⁹⁾。中でも近年では高い異方性形状を持つ板状粒子を使用して、気孔率の高いアルミナ多孔体を作製できることが報告されている¹⁰⁻¹³⁾。板状粒子を焼結すると、粒子が様々な方向にて接合しカードハウスのような構造を容易に形成して気孔率を容易に高めることができる。さらに、板状粒子アルミナ多孔体の機械的特性の改善は、化学溶液への浸漬と再加熱処理によって行われている¹⁰⁻¹²⁾。ただし、アルミナ多孔体の作製に使用された板状粒子の種類はいずれも1つのグレードのみであり、その粒径や形状等の変化がアルミナ多孔体の物性にどう影響するかはあまり明らかとなっていない。

4-2節では、様々な粒径、アスペクト比、凝集形態をもつ4種類の市販の板状粒子を使用した。板状粒子からのカードハウス構造の形成と高気孔率化を促進するために、数マイクロメートルのサイズの酵母菌を造孔剤として添加した。酵母菌は、アルミナを含むセラミック多孔体を作製するための気孔形成剤として使用されてきた¹⁴⁻¹⁷⁾が、板状粒子と酵母菌の組み合わせはまだ試みられていない。板状粒子の種類、酵母菌の添加量および焼成温度をパラメーターとして、作製された高気孔率多孔体の気孔率および気孔径と熱伝導率との関係性を評価することとした。

また、カードハウス構造をもつ板状粒子アルミナ多孔体では、その粒子形状から焼結時に粒子間ネッキングの接合および成長がおきにくく、強度や熱伝導率が低いと予想されるため、ネッキング部を集中的に強化できれば気孔量を減少させずに、強度および熱伝導率が向上をできるものと期待できる。

4-3節では、板状アルミナ粒子に造孔剤としてコーンスターチを添加してアルミナ多孔体を作製した。その多孔体に、TEOS（テトラエチルオルトシリケート）溶液を浸漬、乾燥、および再加熱の過程を繰り返し行うことにより、シリカ相もしくはムライト相を生成させることでネッキング部の強化を狙った。得られた複合アルミナ多孔体の気孔率、圧縮強度および熱伝導率を評価しそのXRD解析による相分析からその強化機構について考察した。

4-2. 板状粒子アルミナ多孔体の酵母菌を用いた高気孔率化

4-2-1. 実験方法

出発原料となる板状アルミナ粒子として市販の SERATH①、SERATH②、SERATH③（株式会社キンセイマテック製）の3種類および A11（日本軽金属株式会社製）を使用した。図 4-1 に4種類の粉末および酵母菌の SEM 観察結果およびその特性を表 4-1 に示した。図 4-2 にはアルミナ多孔体の高気孔率化のために板状粒子および酵母菌を使用してカードハウス構造を形成するためのプロセスの概略図を示した。まず、板状アルミナ粒子に対して 0～30 mass%の酵母菌を 40～60 mass%の蒸留水と混合し、800 rpm 回転の造粒機を用いて、数 mm から 1 cm サイズの球状の混合粒子粉体を作製した。混合粒子粉体を所定の形状に成形後、60 °C で1日間乾燥して 1400 または 1500 °C で2時間大気中焼成しアルミナ多孔体を得た。物性評価はアルミナ多孔体の密度、気孔率、気孔径および熱伝導率を測定した。

Table. 4-1 Chemical composition and properties of the four types of platelets.

		SERATH①	SERATH②	SERATH③	A11
Chemical Composition (%)	Al ₂ O ₃	98.9	99.1	99.7	99.6
	SiO ₂	0.08	0.12	0.17	0.02
	Na ₂ O	0.25	0.05	0.06	0.34
	Fe ₂ O ₃	0.02	0.03	0.04	0.01
	LOI	0	0	0	0.01
Average grain size (μm)		10	2	0.06	55 ^{*1}
Aspect ratio		25-30	45-55	5-15	3-6 ^{*2}

^{*1} Secondary grain ^{*2} Primary grain

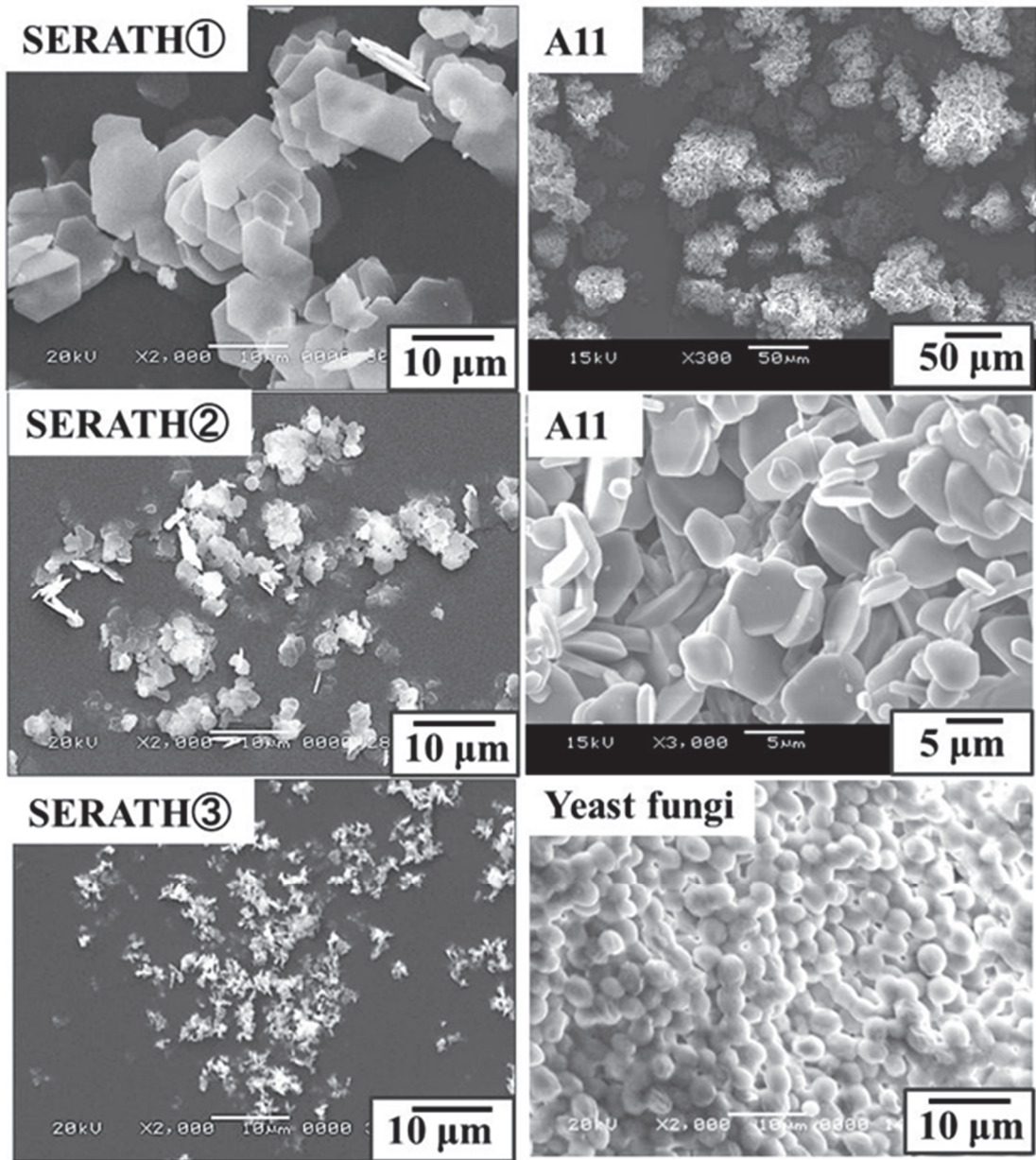


Fig. 4-1 SEM micrographs of the four types of alumina platelet particles and yeast fungi as a pore former.

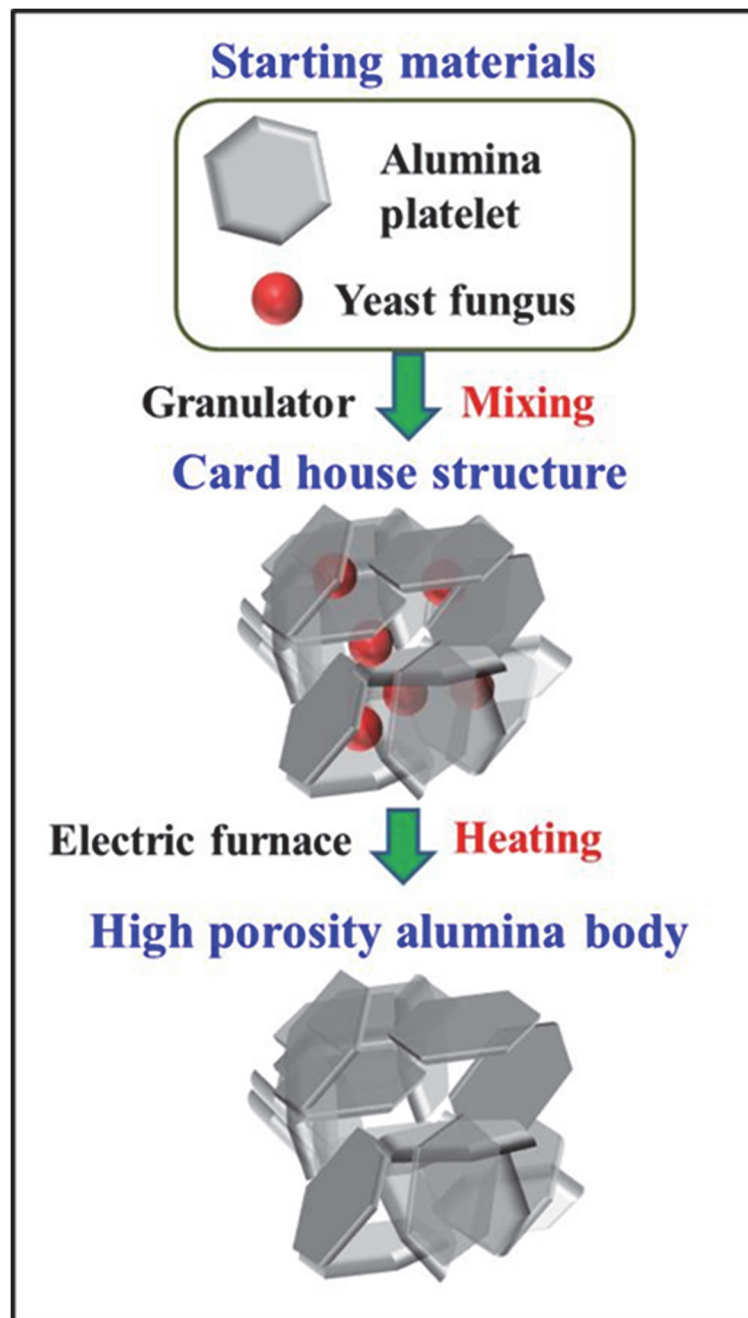


Fig. 4-2 Schematic diagram of the process used for the formation of the card house-like structure using platelets and yeast fungi to increase the porosity of the porous alumina after heating.

4-2-2 結果と考察

4-2-2-1 板状粒子形状および酵母菌添加量による気孔率の変化

図 4-3 は、4 種類の板状粒子で作製されたアルミナ多孔体の酵母菌の添加量に対する気孔率を示した。A11 を 1500 °C で焼結した場合、気孔率はすべてのサンプルの中で最も高かった。酵母菌を 30 mass% 添加した A11 では、得られた多孔体の気孔率は約 78 % となった。SERATH シリーズ (SERATH①-SERATH③) では、SERATH①の気孔率が他よりも高く、焼結温度による違いはみられなかった。SERATH③の微細板状粒子を使用した多孔体では、微細粒子による焼結促進のため高温で気孔率が顕著に低下した。図 4-4 は、A11 と酵母菌 10 mass% を用いた 1500 °C 焼成多孔体および SERATH①と酵母菌 20 mass% を用いた 1400 °C 焼成多孔体の SEM 写真を示した。両者の気孔率は共に約 72% であるが、A11 が造孔剤としての酵母菌の添加量が少ないにもかかわらず SERATH①と同等の気孔率となった理由は、微細な一次粒子からなる二次粒子凝集体間の部分的な焼結により、大きな連通気孔が形成されたものと示唆された。

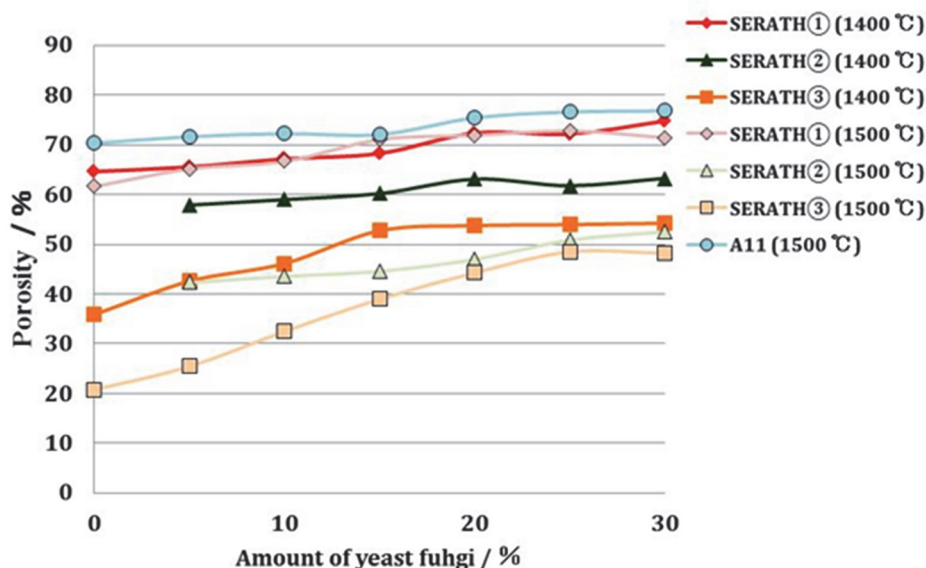


Fig. 4-3 Porosity of the porous alumina clinker bodies obtained with various alumina platelets, amounts of yeast fungi, and heating.

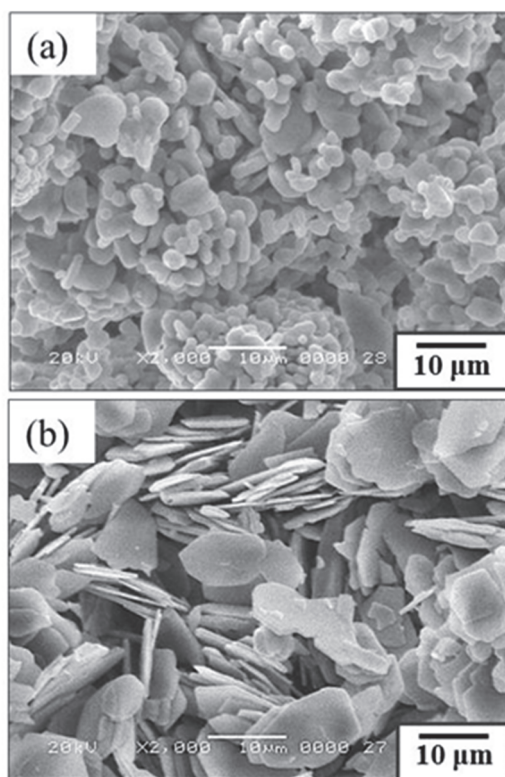


Fig. 4-4 SEM micrographs of (a) the porous alumina body derived from A11 with 10 mass% of yeast fungi after heating at 1500 °C for 2 h and (b) the porous body derived from SERATH① with 20 mass% after heating at 1400 °C for 2 h.

4-2-2-2 板状粒子形状による気孔径分布の変化

図 4-5 は 1400 °C 焼成の SERATH①と 1500 °C 焼成の A11 から得られたアルミナ多孔体の気孔径分布を示した。SERATH①に酵母菌が 0 および 20 mass% を添加した 1400 °C で焼成多孔体の気孔径は、それぞれ 2.3 および 3.0 μm であった。SERATH①の気孔径は市販の CA6 多孔体と同様であった。対して A11 に酵母菌を 0 および 10 mass% を添加した 1400 °C 焼成多孔体の気孔径は、それぞれ 15.0 および 12.1 μm となった。微構造観察結果より直径 55 μm の凝集体を有する A11 を出発粉末として使用した場合、部分焼結により凝集体が互

いに結合し、凝集粒子間において大きな気孔を形成することがわかった。しかし、微細板状粒子間に存在する小さな気孔（1~2 μm ）も確認でき、この小さな気孔が熱対流を低下させ熱伝導率に影響を与える可能性があるため、熱伝導率は SERATH①および A11 にて評価することとした。

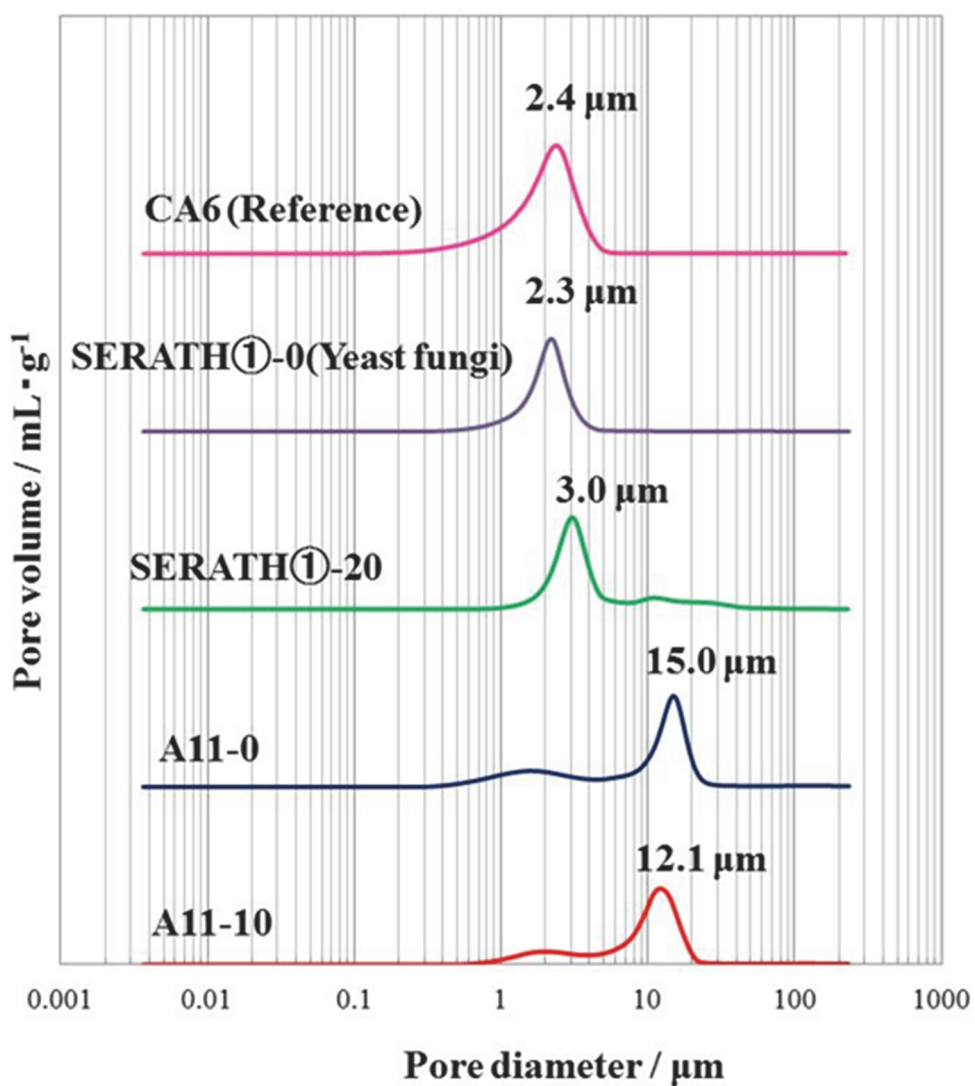


Fig. 4-5 Relationship between the pore volume and pore diameter of the porous alumina samples derived from SERATH ① after heating 1400 °C for 2 h and from A11 after heating at 1500 °C for 2 h.

4-2-2-3 板状粒子形状の多孔体熱伝導率への影響

一般に、セラミックスの熱伝導率は温度の上昇とともに低下するため、ここでは、A11 および SERATH①を用いて作製されたアルミナ多孔体の熱伝導率について図 4-6 に示したように室温から 300 °C までの範囲で評価した。いずれの多孔体においても熱伝導率は気孔率および測定温度の上昇とともに低下した。A11 の室温での熱伝導率は他の多孔体より高い値を示し、1500 °C で 2 時間焼成した多孔体の室温熱伝導率は図中破線で示されており、酵母菌 10 mass% 添加多孔体では気孔率 72 % で $0.86 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であった。また、SERATH①を用いて 1400 °C で 2 時間焼成された多孔体の室温熱伝導率は図中点線で示されており、酵母菌 20 mass% 添加多孔体では同じく気孔率 72 % で $0.50 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であった。板状アルミナ粒子のみから作られた均一なアルミナ多孔体の

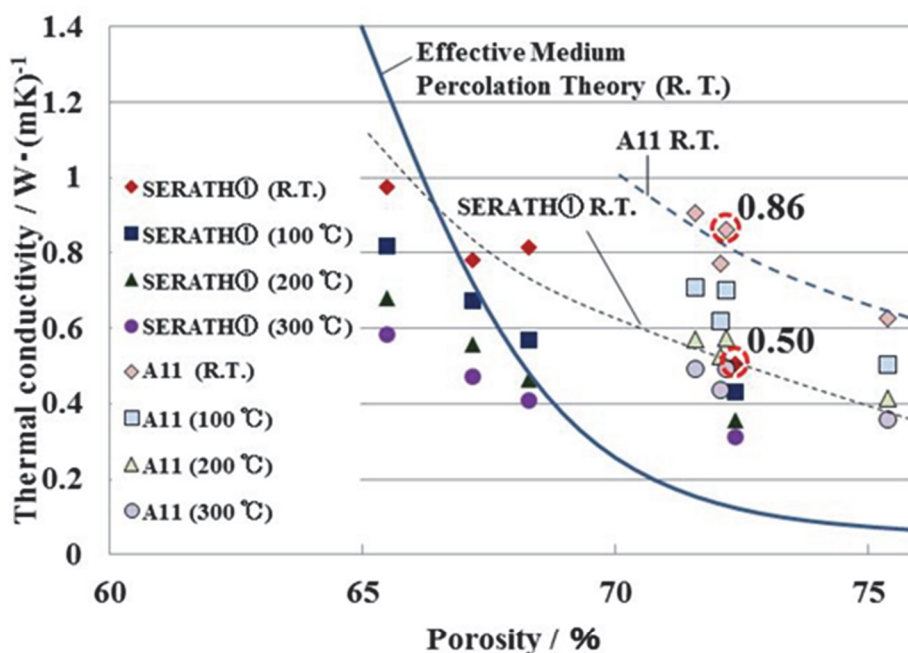
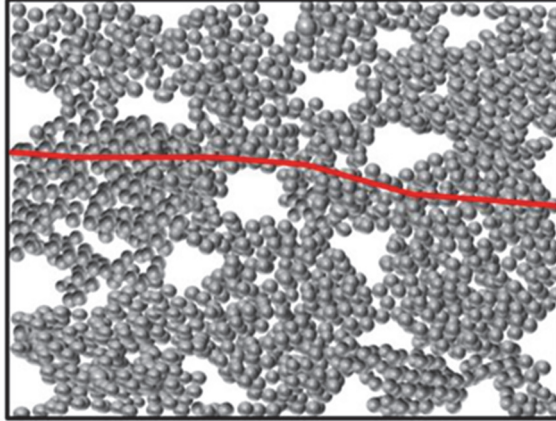


Fig. 4-6 Thermal conductivities at room temperature to 300 °C for porous alumina bodies derived from A11 and SERATH① with various porosities due to the different amounts of yeast fungi after heating at 1500 °C for 2 h and 1400 °C for 2 h, respectively.

熱伝導率は以前に検討しており¹⁰⁻¹³⁾、EMPTにより式(3-5)を用いてアルミナ多孔体の熱伝導率の気孔率依存性を計算することができる。図4-6にEMPT理論に基づいて計算された理想的な熱伝導率を実線で示しており、実験値に比較的よく一致していることがわかる。多孔体の熱伝導率を評価するためのさまざまな理論式が報告されているが¹⁸⁻²⁰⁾、これらの式に基づいて計算された熱伝導率の変化は、実験結果よりも大きな値をとる。したがって、EMPT理論による熱伝導率の計算は、板状粒子および酵母菌から作製された高气孔率アルミナ多孔体の熱伝導率の推定に有効であることが示唆された。図4-6で比較した原料粒子および作製方法の異なる多孔体はともに気孔率72%であるが、熱伝導率はそれぞれ0.86および0.50 W m⁻¹ K⁻¹と明らかに異なっていた。板状粒子の形状は異方性形状であり、焼結時に各板状粒子は薄いエッジ部分が互いに接合して粒子間ネッキングを形成する。そのため、SERATH①などの大きな板状粒子を使用すると、カードハウス構造となるため粒子間に形成されるネック部分が小さくなり熱伝導が低下することが考えられる。さらに、室温では放射伝熱の影響は無視できるため対流熱伝達は熱伝導に寄与せず、主に固相をパスとする伝導熱伝達によって支配される。図4-7の概略図に示すように、A11のように小さな板状粒子からなる凝集体が焼結して1つの多孔体を形成する場合、多孔体の熱伝達の経路が直線的となりSERATH①の経路長よりも短いことが示唆される。以上のことから、SERATH①に比べA11から得られるアルミナ多孔体の熱伝導率が増加したものと考えられる。一般に、等方性粒子を用いたアルミナ多孔体では粒径が増大とともに熱抵抗となる粒界の減少により熱伝導率が高くなる。しかし、板状粒子を使用したカードハウス構造多孔体の場合には、粒径が大きくなると固相部分の熱伝導パスの形状がより複雑化し経路長が増大するため同じ気孔率においても熱伝導率が低下する可能性が示唆された。

A11: $0.86 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$



SERATH①: $0.50 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

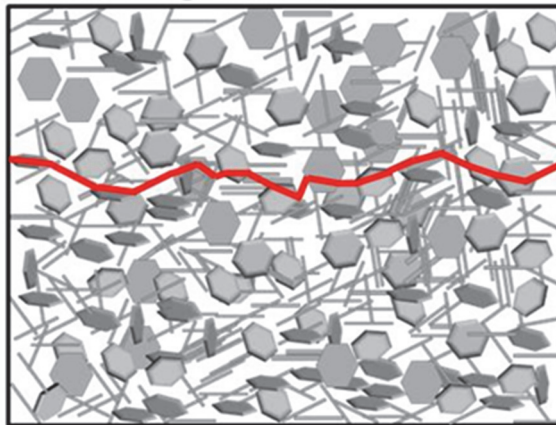


Fig. 4-7 Difference in the path length for conduction heat transfer in porous alumina derived from A11 and SERATH①.

4-3 板状粒子アルミナ多孔体の TEOS 処理での粒子間ネッキング強化

4-3-1 実験方法

使用した板状アルミナ粒子は市販品 (YFA05025; キンセイマテック株式会社) であり、アスペクト比と化学組成をそれぞれ図 4-8 と表 4-2 に示した。焼結添加剤として粒子径 $0.14\ \mu\text{m}$ の純度 99.9 % の微細アルミナ粒子を、また、造孔剤として直径 $10\ \mu\text{m}$ のコーンスターチを添加することで、板状粒子から高気孔率なカードハウス構造を形成することを目的とした。85 mass% の板状アルミナ粒子、5 mass% の微細アルミナ粒子、および 10 mass% のコーンスターチからなる混合物を、30 rpm の速度で 24 時間混合した。得られた粉末混合物を

Table 4-2 Aspect and chemical composition of the starting α -alumina platelets.

Average diameter	4.6 μm
Aspect ratio	5-10
Composition	%
Al_2O_3	99.2
SiO_2	0.06
Na_2O	0.23
Fe_2O_3	0.02

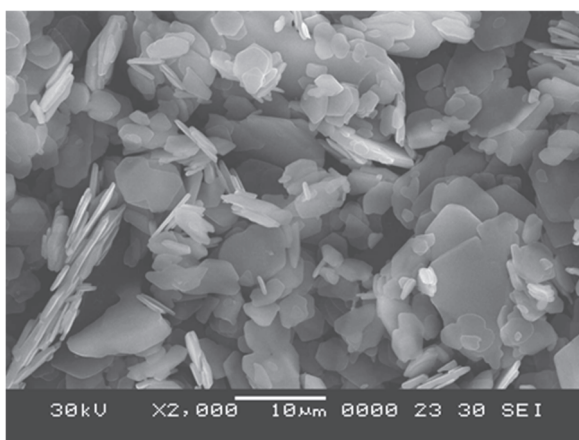


Fig.4-8 SEM micrograph of the α -alumina platelets.

1MPa で一軸プレスして $20 \times 20 \times 10 \text{ mm}^3$ の成形体を作製し、 $1200 \sim 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ で1時間大気中焼成することによりアルミナ多孔体を得た。焼成後のアルミナ多孔体を 16.69 g の TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$: tetraethyl orthosilicate)、23.15 g の $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、8.64 g の蒸留水および 3.33 mL の HNO_3 (1 mol/L) からなる TEOS 混合溶液に浸漬して真空中で 30 分間含浸し、 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ に加熱して加水分解反応によりアモルファスシリカゾルを沈殿させた。 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ で 24 時間乾燥した後、得られた成形体を $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ で 1 時間大気中にて再度加熱した。必要に応じてこのプロセスを繰り返した。結晶相を X 線回折装置、微細構造を走査型電子顕微鏡にて評価した。形成されたシリカ相の含有量を評価するために、シリカとアルミナのさまざまな比率に基づく検量線を、シリカの最も強い反射の積分強度を使用して作成した。シリカの結晶相がクリストバライトの場合には、市販の非晶質シリカを $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ で 1 時間加熱してクリストバライトを得た。圧縮強度は万能材料試験機、比熱および熱拡散率は示差走査熱量計およびレーザーフラッシュ装置にてそれぞれ測定し熱伝導率を計算した。

4-3-2 結果と考察

4-3-2-1 TEOS 処理前後における多孔体の強度変化

図 4-9 は、 $1200 \sim 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ で 1 時間焼成後のアルミ多孔体の気孔率と圧縮強度を示しており、気孔率は焼成温度の上昇とともに減少し、平均圧縮強度は向上した。 1200 および $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ にて焼結して得られた多孔体の気孔率はそれぞれ 75.5 および 71.0 % であり、それぞれの平均圧縮強度は 1.4 および 6.2 MPa であった。気孔率と強度のバランスを鑑みて $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ 焼成多孔体を用いて以降の実験を行った。高い気孔率を維持しながらアルミナ多孔体を強化するために TEOS 溶液浸漬とその後の再加熱処理を行った。これまで、アルミナ多孔体へのアルミニウムイソプロポキシド溶液および硝酸マグネシウム溶液処理が研究されており、得られた多孔体の機械的特性の改善が報告されている¹⁰⁾。図 4-10 には、TEOS 処理回数 (0~3 回) にともなう多孔体の気孔率および圧縮強度の変化をそれぞれ示している。TEOS 処理回数とともに、多孔質アルミナ体の気孔率は 72.3 % から 65.5 % にわずかに減少し、圧縮強度は大き

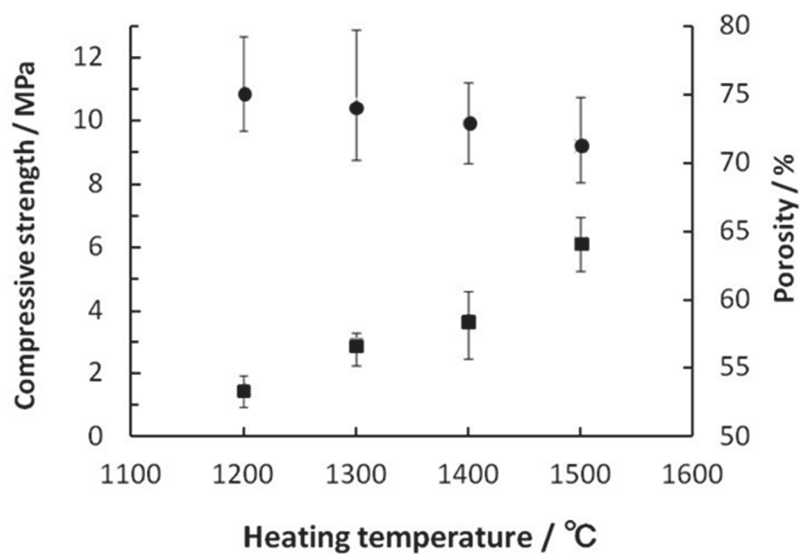


Fig.4-9 Changes in porosity and compressive strength of the fabricated porous alumina bodies after heating at 1200-1500°C for 1 h.

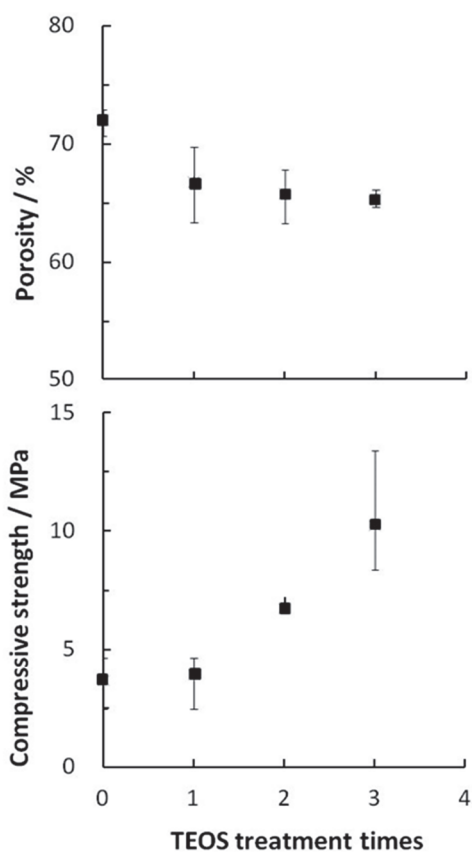
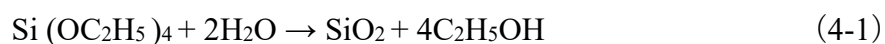


Fig.4-10 Change in porosity and compressive strength of the porous alumina body with TEOS treating time.

く増加した。TEOS 処理を 3 回行った多孔体の圧縮強度は 10.2 MPa に増加し、行わなかった 3.1 MPa に比べて 2.7 倍に向上した。このことから TEOS 処理によって高気孔率を維持したまま圧縮強度を改善できることが示唆された。

4-3-2-2 TEOS 処理によるシリカ相生成とネッキング強化機構

図 4-11 に TEOS 処理前 (a) および 3 回処理後 (b) の多孔体の SEM 写真を示しており、TEOS 処理後に板状アルミナ粒子表面に新たな析出相が観察された。TEOS 溶液を 70 °C に加熱することで加水分解反応により下記の反応によりアモルファスシリカゾルを調整できる²¹⁾。



析出相を調査するために TEOS 処理回数にともなう多孔体の結晶相の変化

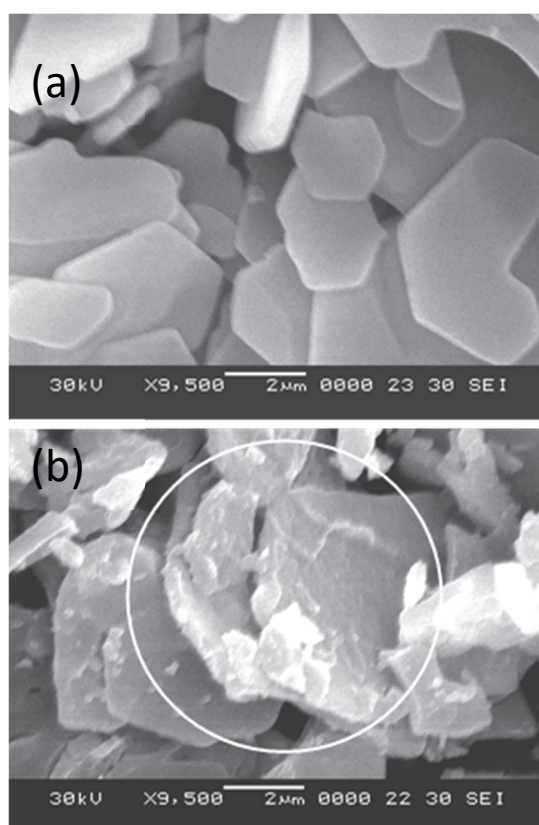


Fig.4-11 SEM photographs of the porous alumina before (a) and after three times of TEOS treatment (b).

について XRD 回折測定結果を図 4-12 (a) に示した。TEOS 処理前はアルミナ相単体であり 1 回処理後からクリストバライトの析出が確認され、アモルファスシリカがクリストバライト結晶相で析出していることがわかった。各処理回数でのクリストバライトの XRD ピークから、検量線を用いた定量分析結果を図 4-12 (b) に示した。その結果、クリストバライトの含有量は TEOS 処理回数とともに増加し、その質量比は 3 回の TEOS 処理後で約 55 mass% と推定された。ただし、クリストバライトの析出箇所はほぼ板状アルミナ粒子

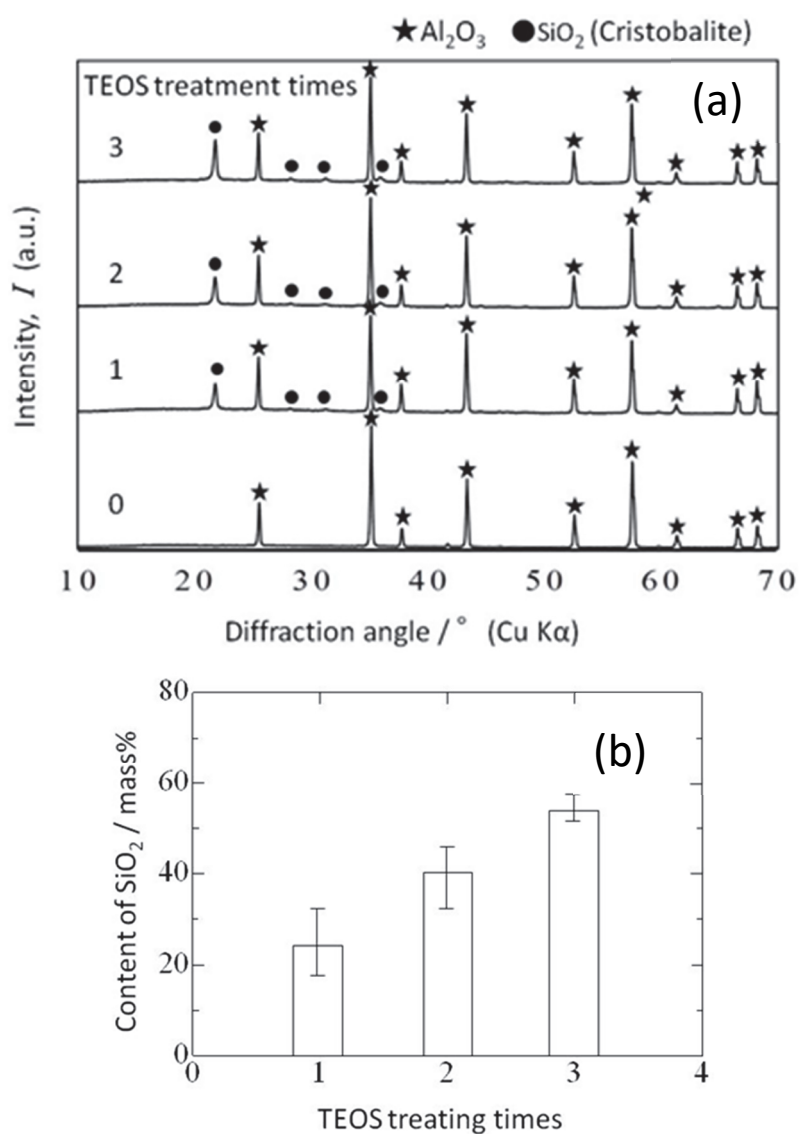


Fig.4-12 Changes of XRD patterns (a) and content of SiO₂ (cristobalite) in the porous alumina with the time of TEOS treating (b).

の最表面のみであるため、実際のクリストバライトの含有量は小さくなると考えられる。アルキメデス法を用いた TEOS 処理 3 回後の多孔体の密度測定結果より、新しく析出したクリストバライトは体積分率で 12.2 % と推定された。

図 4-13 に繰り返し TEOS 処理による強化メカニズムの概念図を示す。TEOS 溶液を 70 °C で加熱することで、加水分解によりアモルファスシリカゾルを調整できる。これを多孔体への浸漬処理後、再加熱すると板状粒子表面と粒子間の接触部分に残存したアモルファスシリカがクリストバライト結晶に変化する。シリカ相の共存下では、特に粒子間の接続部分でアルミナ相の物質移動が促進され、アルミナ相の粒子間ネッキングが形成されたと考えられる。アルミナおよびシリカ相が共存する場合には、高温にて複合相であるムライトが生成する可能性が高いが XRD 分析では検出されなかった。よって加熱冷却時のクリストバライトとアルミナの熱膨張値の不一致により、接続部を覆っているクリストバライト層は剥がれた可能性が示唆された。さらに TEOS 処理を繰り返し行くと、板状粒子間の接続部分も再び新たなシリカ相で覆われ、アルミナの物質移動が継続的に起こり、粒子間ネッキング部分のみを集中的に増大させていったため、わずかな気孔率の減少で大きな圧縮強度の改善が可能となったものと考えられる。つまり析出したシリカ相はこの強化サイクルにおいては焼結の助剤として機能したことが示唆された。

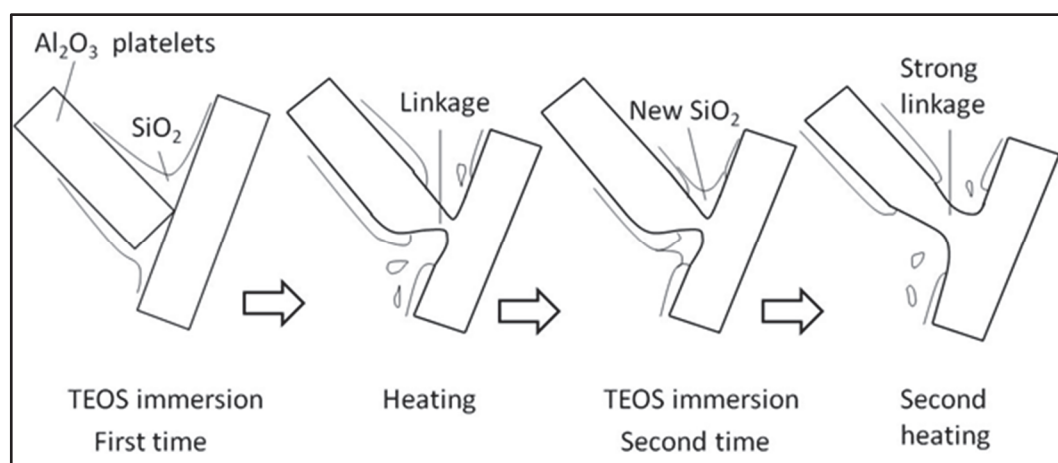


Fig.4-13 Schematic diagram of the strengthen mechanism of porous alumina by the TEOS treatment.

4-3-2-3 TEOS 処理前後における多孔体の熱伝導率変化

TEOS 処理回数による 300 °C までの多孔体の熱伝導率変化を図 4-14 に示す。温度上昇とともに板状アルミナ粒子の格子振動に基づくフォノン-フォノン相互作用の増加により熱伝導率は低下した²²⁾。室温においては TEOS 処理前の気孔率 72.3 % の多孔体の最も低い熱伝導率は $0.8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であり、TEOS 処理の回数とともに増加していった。熱伝導率の差は $1.1 \sim 1.3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であったため、TEOS 処理はアルミナ多孔体の熱伝導率にわずかな影響している。一般に、物質の熱伝導は (a) 材料の熱伝導、(b) 空気の対流熱伝達、および (c) 材料からの輻射熱伝達の 3 つの機構からなるが、対流と輻射は無視できる場合が多い。特に、ここで検討している気孔径は数マイクロメートルであるため対流は明らかに無視できる。さらに、Stefan-Boltzman の輻射の法則²³⁾によれば、輻射熱伝達は伝導熱伝達²⁴⁾と比較して無視できるといえ、本多孔体の熱伝達は伝導伝熱によって支配されるものと考えられる。これを踏まえて圧縮強度の場合と同じく図 4-13 から熱伝導率向上のメカニズムの考察を行う。作製された多孔体の熱伝導率は固相での熱伝導が主であるため、粒子接触部が少なくなる高気孔カードハウス構造をもつ多孔体では、粒子間の接触

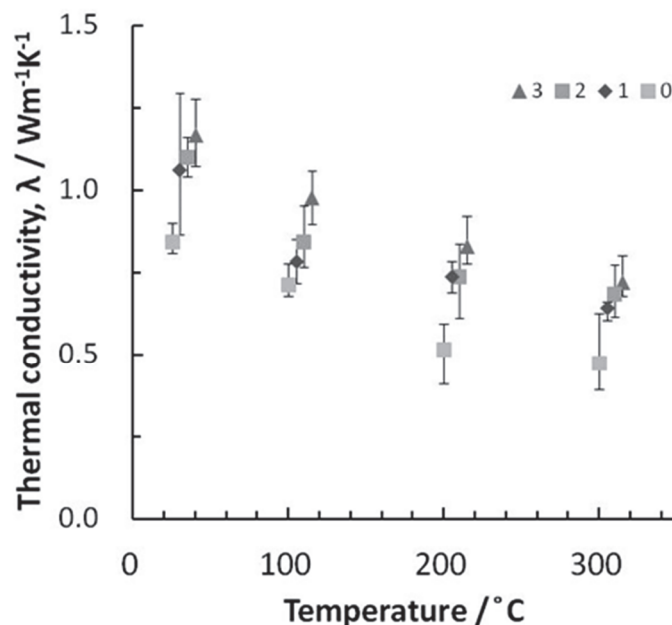


Fig.4-14 Changes in thermal conductivity of the porous alumina with the time of TEOS treatment until 300 °C

面積の大小が多孔体全体の熱伝導により顕著に影響すると考えられる。強度の向上と同様に TEOS 処理回数により粒子間ネッキング面積が増大したことで、熱伝導パスを増加させることになり、熱伝導が向上したものと考えられる。また、ネッキングの増大がシリカ相もしくはムライト相により行われた場合、これらの相はアルミナ相よりも熱伝導率が一桁程度低いため、このような熱伝導率向上はおきにくいものと考えられる。以上のようにアルミナ多孔体に TEOS を含浸処理させ加熱することで、板状粒子間ネッキング部においてアルミナ相での強化が行われ、気孔率および気孔径を大きく減少させずに熱伝導率および強度を向上させられることが明らかとなった。

4-4 結 言

さまざまなサイズとアスペクト比の板状アルミナ粒子を使用して高気孔率多孔体の作製を行った。カードハウス構造の形成とともにさらなる気孔率の増大を目指して、数マイクロメートルサイズの酵母菌を造孔剤として使用した。微細板状粒子の凝集体である A11 と 30 mass%の酵母菌を添加して 1500 °C にて 2 時間焼成されたアルミナ多孔体においては気孔率が 78%に達した。A11 に 10 mass%の酵母菌を添加して焼成された多孔体および、直径 10 μm、アスペクト比 25~30 の粗大板状粒子 (SERATH①) に 20 mass%の酵母菌を添加した多孔体はともに気孔率 72%を示したが、熱伝導率はそれぞれ 0.86 および 0.50 W m⁻¹ K⁻¹ となり SERATH①が低い値となった。この熱伝導率の相違は粒径およびアスペクト比の大きな SERATH①がより長い伝導熱伝達の経路長を持っているためであると示唆された。また、直径 5~10 μm、アスペクト比 5~10 の板状アルミナ粒子を使用してカードハウス構造多孔体を作製し、粒子間ネッキングの強化を目的として TEOS 処理を行った多孔体の気孔率と圧縮強度は、処理前と 3 回処理後においてそれぞれ 72.3 %で 3.8 MPa および 65.5%で 10.2MPa に、また熱伝導率はそれぞれ 0.8 および 1.2 W m⁻¹ K⁻¹ に向上した。XRD 解析結果から、添加した TEOS は熱処理によりクリストバライト相のみを形成しており、この相が板状粒子間ネッキング部のアルミナ相の拡散を促進する助剤の働きをすることで、ネッキング部が優先的に増大し、強度および熱伝導率が向上したことが示唆された。

参考文献

- 1) Y. Tang, S. Qiu, Q. Miao, C. Wu, Fabrication of Lamellar Porous Alumina with Axisymmetric Structure by Directional Solidification with Applied Electric and Magnetic Fields, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 1233-40.
- 2) W. Birnbaum, C. Weinberger, V. Schill, S. Haffer, M. Tiemann, D. Kuckling, Synthesis of Mesoporous Alumina Through Photo Cross-Linked Poly (Dimethylacrylamide) Hydrogels, *Colloid and Polymer Science* 292 (2014) 3055-60.
- 3) L. Zhu, Y. Tang, M. Mao, Z. Wu, K. Zhao, Dendritic Porous Alumina with High Porosity by Directional Freeze Casting using a Binary Solution for Bacterial Removal, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41 (2021) 2775-81.
- 4) P. Alphonse, B. Faure, Synthesis of Highly Porous Alumina-Based Materials, Microporous and Mesoporous Mater. 181 (2013) 23-28.
- 5) X. Cui, S. Tang, H. Zhou, Mesoporous Alumina Materials Synthesized in Different Gel Templates, *Mater. Lett.* 98 (2013) 116-19.
- 6) T. Delbrücke, R. A. Gouvêa, M. L. Moreira, C. W. Raubach, J. A. Varela, E. Long, M. R. F. Gonçalves, S. Cava, Sintering of Porous Alumina Obtained by Biotemplate Fibers for Low Thermal Conductivity Applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 1087-92.
- 7) P. Chantam, V. Pavarajarn, Synthesis of Porous Alumina Assisted by Resorcinol-Formaldehyde Gel, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 2788-90.
- 8) K. Kamitani, T. Hyodo, Y. Shimizu, M. Egashira, Fabrication of Porous Alumina Ceramics Having Cell Windows with Controlled Size by PMMA Template Method, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 3602-09.
- 9) S. Ono, Y. Masuo, Preparation of porous alumina using CO₂ laser firing of amorphous powder synthesized by chemical solution deposition, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 4367-69.
- 10) S. Hashimoto, S. Horita, Y. Ito, H. Hirano, S. Honda, Y. Iwamoto, Synthesis and Mechanical Properties of Porous Alumina from Anisotropic Alumina Particles, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 635-39.

- 11) S. Honda, S. Hashimoto, Y. Ito, R. Hanai, H. Hirano, Y. Iwamoto, Improvement on Characteristics of Porous Alumina from Platelets using a TEOS Treatment, *Ceram. Int.* 39 (2013) 1265-70.
- 12) S. Hashimoto, S. Honda, T. Hiramatsu, Y. Iwamoto, Fabrication of Porous Spinel (MgAl_2O_4) from Porous Alumina using a Template Method, *Ceram. Int.* 39 (2013) 2077-81.
- 13) S. Honda, S. Hashimoto, S. Iwata, Y. Iwamoto, Anisotropic Properties of Highly Textured Porous Alumina Formed from Platelets, *Ceram. Int.* 42 (Jan. 2016) 1453-1458.
- 14) G. Xu, J. Li, H. Cui, Q. He, Z. Zhang, X. Zhang, Biotemplated Fabrication of Porous Alumina Ceramics with Controllable Pore Size using Bioactive Yeast as Pore-Forming Agent, *Ceram. Int.* 41 (2015) 7042-47.
- 15) T. Uhlířová, E. Gregorová, W. Pabst, V. Nečina, Preparation of Cellular Alumina Ceramics via Biological Foaming with Yeast and its Microstructural Characterization via Stereological Relations, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 187-96.
- 16) G. Xu, Y. Ma, H. Cui, G. Ruan, Z. Zhang, H. Zhao, Preparation of Porous Mullite-Corundum Ceramics with Controlled Pore Size using Bioactive Yeast Pore Forming Agent, *Mater. Lett.* 116 (2014) 349-52.
- 17) W. Chi, D. Jiang, Z. Huang, S. Tan, Sintering Behavior of Porous SiC Ceramics, *Ceram. Int.* 30 (2004) 869-74.
- 18) T. Shimizu, K. Matsuura, H. Furue, K. Matsuzaki, Thermal Conductivity of High Porosity Alumina Refractory Bricks Made by a Slurry Gelation and Foaming Method, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 3429-35.
- 19) S. Li, C.-A. Wang, J. Zhou, Effect of Starch Addition on the Microstructure and Properties of Highly Porous Alumina Ceramics, *Ceram. Int.* 39 (2013) 8833-39.
- 20) B. Nait-Ali, K. Haberko, H. Vesteghem, J. Absi, D. S. Smith, Thermal Conductivity of Highly Porous Zirconia, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 3567-74.
- 21) S. Sakka, K. Kamiya, The Sol-Gel Transition in the Hydrolysis of Metal Alkoxides in Relation to the Formation of Glass Fibers and Films, *J. Non-Crystalline Solid*

48 (1982) 31-46.

- 22) D. S. Smith, S. Grandjean, J. Absi, S.Kadiebu, S. Fayette, Grain-boundary Thermal Resistance in Polycrystalline Oxides: Alumina, Tin Oxide and Magnesia, High temp. high press. 35/36 (2002) 93-99.
- 23) A. L. Loeb, Thermal Conductivity VIII - a Theory of Thermal Conductivity of Porous Materials, J. Am. Ceram. Soc. 37 (1954) 96-99.
- 24) Z. Zivcova, E. Gregorova, W. Pabst, D. S. Smith, A. Michot, C. Poulier, Thermal Conductivity of Porous Alumina Ceramics Prepared using Starch as a Pore-Forming Agent, J. Eur. Ceram. Soc. 29 (2009) 347-53.

第5章 板状粒子を用いた異方性アルミナ多孔体の微構造と特性評価

5-1 緒言

アルミナ多孔体を分離膜支持体¹⁻²⁾として使用するには、十分なガス透過性能とともに破壊強度と耐熱衝撃性も必要である。セラミック多孔体の機械的特性は、一般に気孔率および気孔径の増加とともに低下する³⁻¹²⁾。またセラミック多孔体の耐熱衝撃性についても多くの研究があり^{3-4), 13-17)}、サブミクロンサイズの気孔径をもつアルミナ多孔体では、気孔率および気孔径の増加により低下し、アルミナの熱機械的特性からその変化を推定することができた³⁻⁴⁾。このため高いガス透過率と十分な破壊抵抗（破壊強度、耐熱衝撃性等）のバランスを考慮したアルミナ多孔体の設計が必要となる。第3章および第4章ではアルミナ原料粒子の形態や粒子間ネッキングに着目して、多孔質支持体に適した微構造をもつ多孔体の開発および評価を行ってきた。ここでは異なるアプローチとして、異方性特性を備えた高度な配向構造をもつアルミナ多孔体を作製することを考えた。多孔質支持体は選択透過性ガス分離膜層のある方向へ可能な限り多くのガスを透過させることができればよい。したがって、多孔質支持体には等方的な透過性能は必要なく、分離膜層対して垂直な方向の透過率が高ければよい。実際、多孔質支持体として、高度に配向した構造を持つメソポーラス陽極酸化アルミナ多孔体が使用されている²⁾。もちろん配向構造とすることで破壊強度や耐熱衝撃性についても強弱の異方性が生じるが、実際の支持体使用環境において必要となる強度値をシミュレートすることができれば、分離膜モジュールの設計等によって、異方性物性を適切な方向で使用することも可能と考えられる。配向構造をもつアルミナ多孔体の機械的および熱的特性の異方性に関する研究には多くの報告がある^{11-12), 18-23)}。しかし、ガス透過性と耐熱衝撃性を同時に評価した報告はほとんどなく、特に耐熱衝撃性の異方性を定量的に評価した研究はまだ行われていない。5-2節ではまず、板状アルミナ粒子を使用し石膏型成形法によって板状粒子を配向させた成形体を作製し、パルス通電焼結法（PECS）によって焼結して配向多孔体構造を得られるかを検討した。PECSにおいては一軸加圧力を一定とし焼結温度を変化させることで気孔率を制御する「焼結温度制御法」で

行った。物性評価は曲げ強度と熱伝導率について一軸加圧力負荷方向に対して平行および垂直の2つの方向で評価し、その異方物性発現機構について考察した。5-3節では、配向構造多孔体のさらなる高気孔率化とガス透過特性および耐熱衝撃性の異方性評価を目的とした。5-2節と同様の方法で成形体を作製し PECS を行ったが、より高気孔率な多孔体を得るために、焼結温度を一定として、成形体体積量および加圧力を調整させることで気孔率を制御する「加圧力制御法」で行った。ここでは、ガス透過性、耐熱衝撃性、および耐熱衝撃性にかかわる機械的および熱的特性の異方性についてそれぞれ評価を行った。熱伝導率および耐熱衝撃性の異方性については、配向多孔体構造のモデル式および応力解析手法を用いてその発現機構を考察した。

5-2 板状粒子を用いた配向構造アルミナ多孔体の作製と異方性評価

5-2-1 実験方法

市販の板状アルミナ粒子（SERAF：YFA05025、キンセイマテック）を使用しました。板状粒子の形態と特性をそれぞれ図 5-1 と表 5-1 に示す。板状アルミナ粒子をポリビニルアルコール（PVA）溶液（7 mass%）および分散材としてポリカルボン酸アンモニウム塩アニオン（サンノプロコ、40%）と 100：100：1 の比率で混合してスラリーを作製した。スラリーを石膏ボード上に広げて、厚さ 1 mm の配向性グリーンシートを成形した。1 日乾燥後、直径 14 mm の円板ペレットに打ち抜き、ペレットを 800 °C にて 1 時間仮焼して有機バインダーを除去させた。仮焼ペレットをカーボンダイの中に積み重ね、ダイを直径 15 mm のパンチでプレスしてそのままパルス通電焼結装置（PECS）にて焼結をした。一軸加圧 30 MPa にて 1300～1650 °C で 5 分間焼結して直径 15 mm のアルミナ多孔体が得られた。アルミナ多孔体中の板状粒子の配向度は XRD 回折測定データから Lotgering 法を使用して評価した²⁴⁾。2×2×10 mm の長方形の試験片を切り出し曲げ強度を測定した。各試験条件に 3～5 個の試験片を使用した。熱伝導率はレーザーフラッシュ法を用いて評価した。

Table 5-1 Properties and chemical composition of the alumina platelets.

Average Grain size	4.6 μm
Average aspect ratio	15-20
Composition	mass %
Al_2O_3	99.2
Na_2O	0.23
SiO_2	0.06
Fe_2O_3	0.02

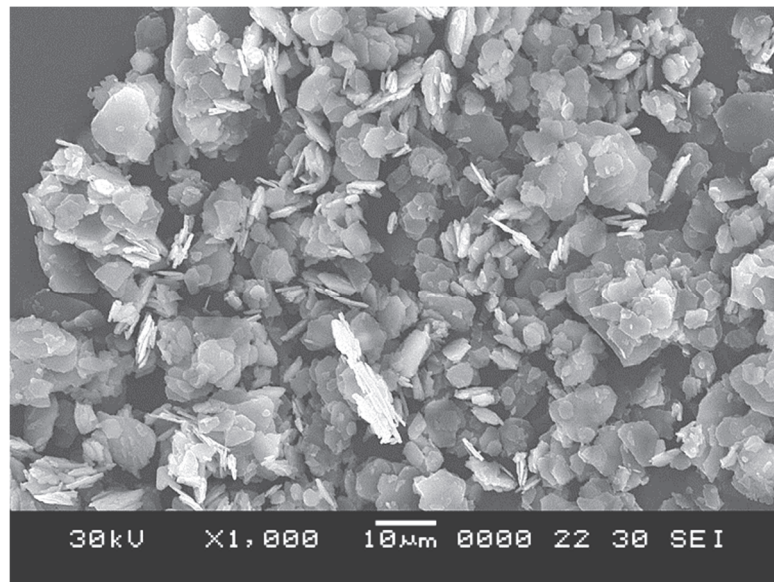


Fig.5-1 SEM micrograph of the alumina platelets.

5-2-2 結果と考察

5-2-2-1 気孔率および配向構造の評価

図 5-2 は得られた配向性アルミナ多孔体の焼結温度に対する相対密度を示しており、相対密度は焼結温度の上昇とともに増加した。1300 °C で焼結した場合には相対密度は 68 % であり 1650 °C では 99 % に達した。様々な温度で加熱した後、図 5-3 は、1300 および 1600 °C で焼結した多孔体の表面および断面の顕微鏡写真を示している。1300 °C の焼結体においては、個々の板状粒子を明確に区別することができ粒子間の焼結は進んでいないことがわかる。また断面観察からは粒子間の間隙にある気孔が一方向に配向性をもっていることが示唆された。一方、1600 °C においては粒子間の焼結が進行し、板状粒子が相互に接合しており気孔がほとんど見られない。ただし、板状粒子の概形は判別できるため粒成長までには至っていないことが示唆された。

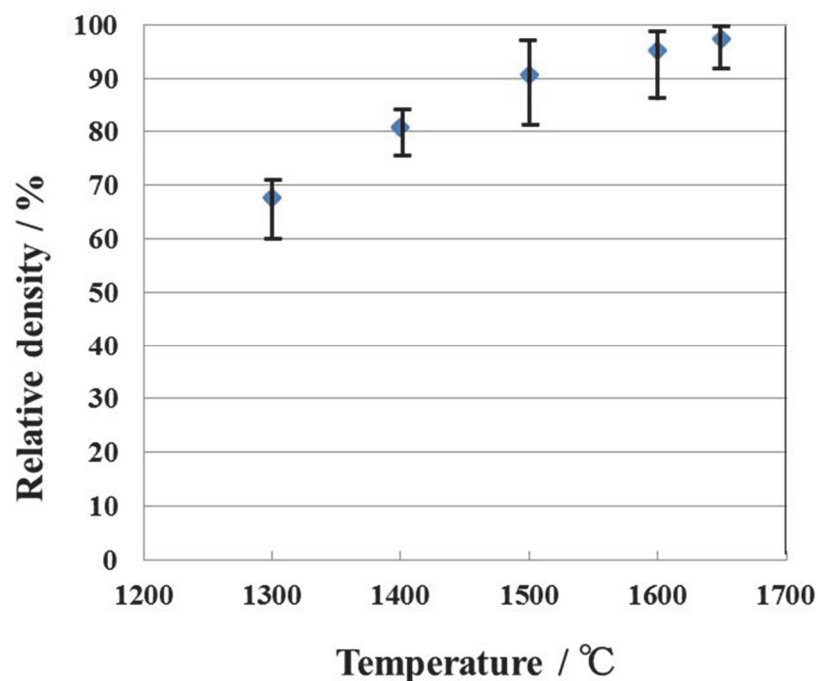


Fig.5-2 Relative density of platelet-derived alumina bodies vs. heating temperature.

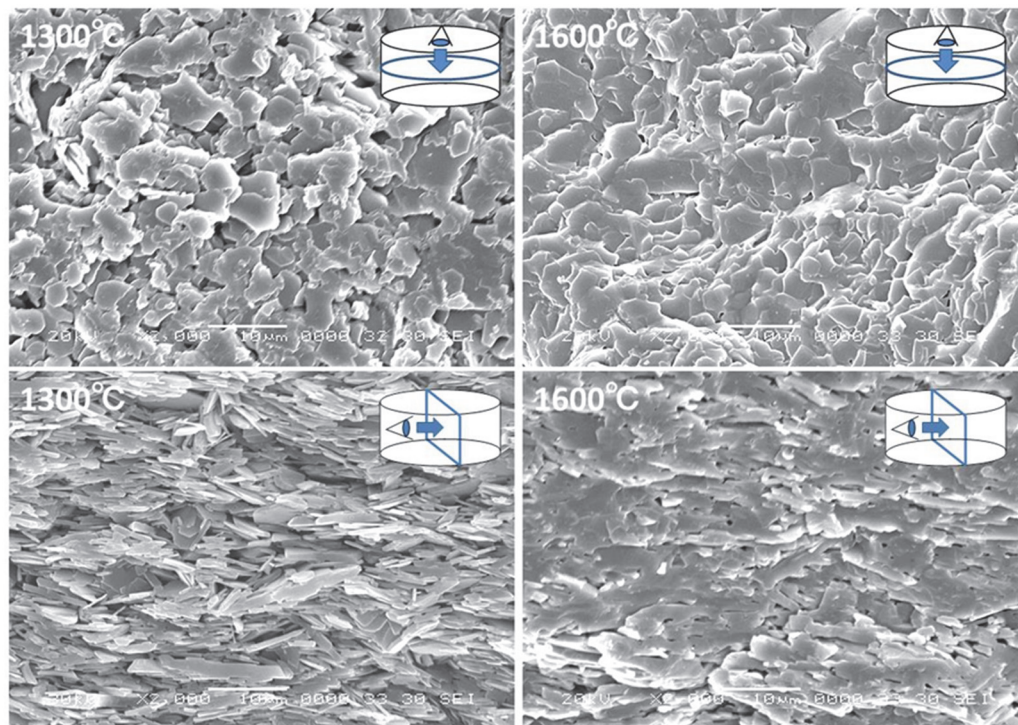


Fig.5-3 SEM microphotographs of the surfaces and cross-sections of porous alumina bodies after heating at 1300 and 1600 °C.

5-2-2-2 XRD 測定による配向性評価

図 5-4 は、1650 °C に加熱されたディスクアルミナサンプルの上部円形表面に X 線を照射したときに得られた X 線回折パターンと、強く検出される結晶面の概略図を示した。参考として等方性 α -アルミナ粉末の X 線回折パターンも併せて示した。等方性アルミナ粉末の回折ピークは典型的なパターンを示し、(1 0 4)、(1 1 6)、(1 1 3) などの結晶面からのピーク強度が高かった。対して 1650 °C 焼結体では六角形状の板状アルミナ粒子の典型的な面である (0 0 6) 面を除いて、(1 1 6)、(0 1 8)、(1 0 10) および (1 1 9) 面の回折ピークが焼結多孔体の上部表面から強く検出された。(1 1 6)、(0 1 8)、(1 0 8)、(1 0 10) および (1 1 9) 面は、わずかな傾斜のため同じ平面でのグループとして定義でき、図 5-4 に示すように (0 0 6) の結晶面との差は小さい。したがって、原料である板状アルミナ粒子がらせん状に成長した結晶の可能性はある。したがって、ここでは配向を示すパラメーターである Lotgering factor (f)

を、(006) 面のみでなく (116)、(018)、(108)、(1010)、および (119) 面も併せて評価することとした。一般に、 f は次式²⁴⁾を使用して計算できる。

$$f = \frac{\rho - \rho_0}{1 - \rho_0}, \quad (5-1)$$

ここで、 $\rho = \Sigma I(00l) / \Sigma I(hkl)$ および $\rho_0 = \Sigma I_0(00l) / \Sigma I_0(hkl)$ である。 ΣI はサンプルの上面または下面からの回折ピーク強度の合計であり、 ΣI_0 は配向性のない標準的な α -アルミナ粉末の回折ピーク強度の合計である。図 5-5 は、1300~1650 °C で焼結された多孔体の X 線回折パターンと配向度 f を示し

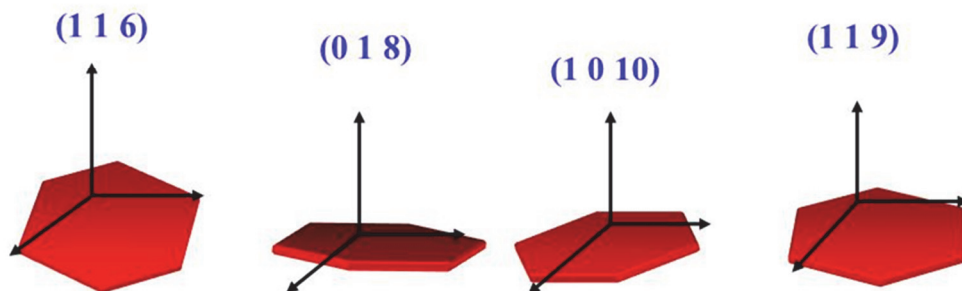
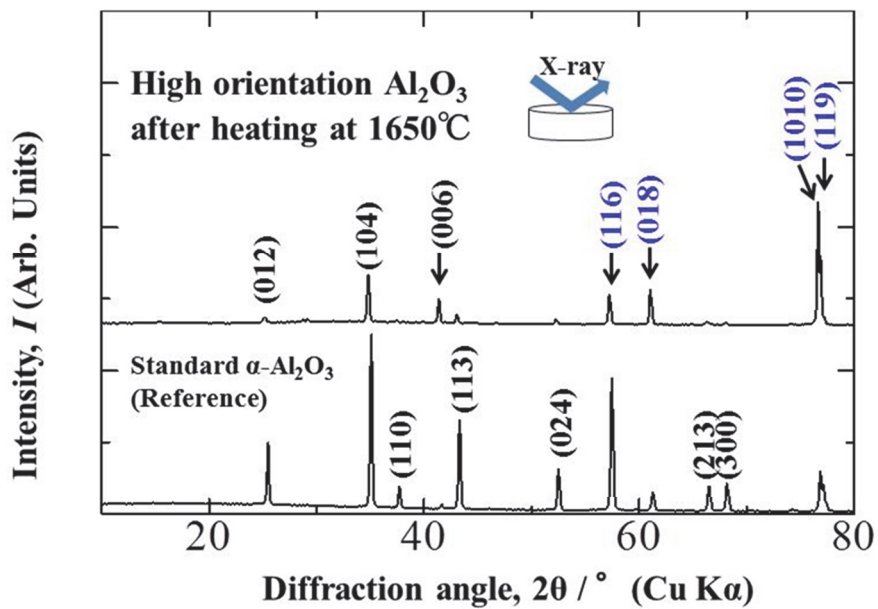


Fig.5-4 X-ray diffraction pattern obtained when X-rays irradiated the top or bottom circular surface of a disk alumina body sample heated at 1650 °C and schematic images of the strongly detected crystal planes.

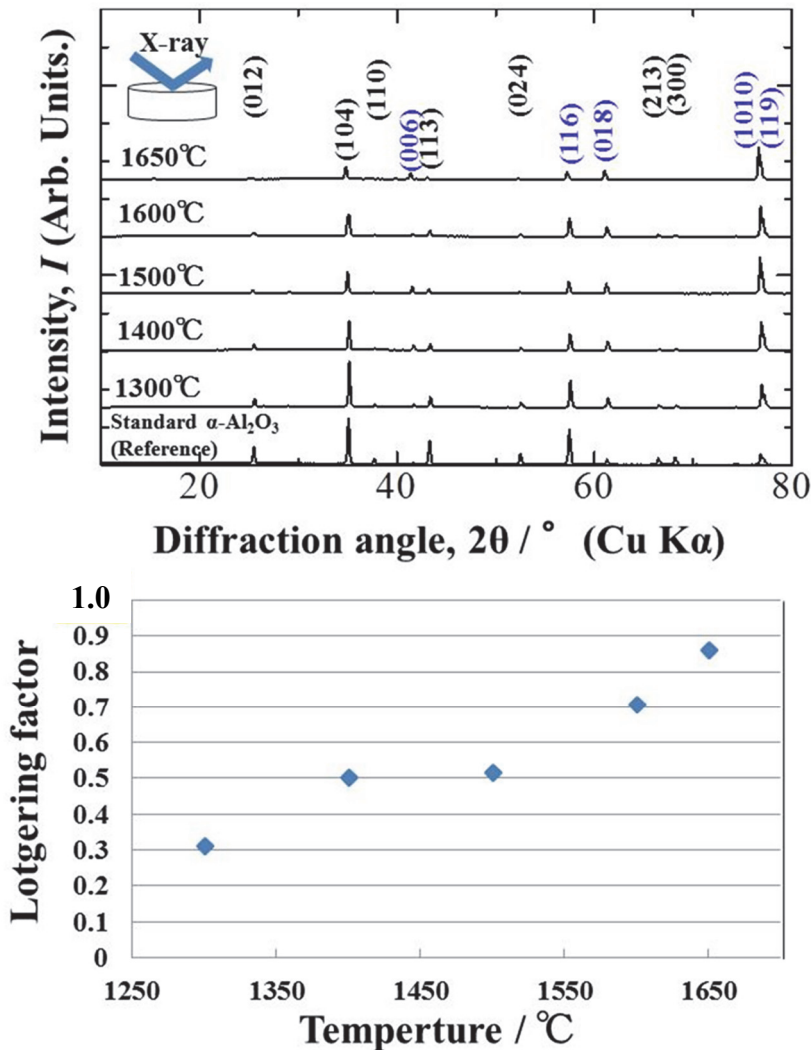


Fig.5-5 X-ray diffraction patterns obtained when X-rays irradiated the top or bottom circular surface of disk alumina bodies heated at 1300 to 1650 $^\circ\text{C}$ and their Lotgering factor.

た。1300 $^\circ\text{C}$ で焼結されたサンプルでは、この温度では焼結がほぼ進行しなかったため、板状アルミナ粒子の XRD パターンとほぼ同じであったが (018)、(1010) および (119) 面において α -アルミナのピークよりも高くなった。焼結温度の上昇に伴い (104) ピーク強度は減少したが、(1010) および (119) ピーク強度は焼結が進むにつれて増加した。その結果、配向度 f は焼結温度の上昇とともに増加し 1650 $^\circ\text{C}$ で 0.85 に達しており高い配向構造をもっていることがわかった。以上のことから本研究で行った板状粒子を用いた作

製プロセスにより、高い配向性をもつアルミナ多孔体の作製が可能であることが明らかとなった。

5-2-2-3 熱機械特性の異方性評価

図 5-6 にプレス方向に平行および垂直な配向アルミナ多孔体の 3 点曲げ強度と焼結温度の関係を示した。すべての焼結温度において平行方向のサンプルの曲げ強度は垂直方向の曲げ強度よりも高かった。さらに、1300 から 1400 °C の焼結温度上昇により曲げ強度が両方向で顕著に増加した。1300 °C 焼結体ではプレス方向に平行なサンプルの平均曲げ強度は 155 MPa、垂直方向は 49 MPa でありその差違は 3 倍に達した。1400 °C では、平行方向の平均曲げ強度は 404 MPa、垂直方向は 217 MPa にそれぞれ増加し、2 方向の曲げ強度の差は約 2 倍となった。1400 °C 以上での焼結温度では、平行および垂直の曲げ強度は両方向ともわずかに増加する傾向を示した。そして 1650 °C では、

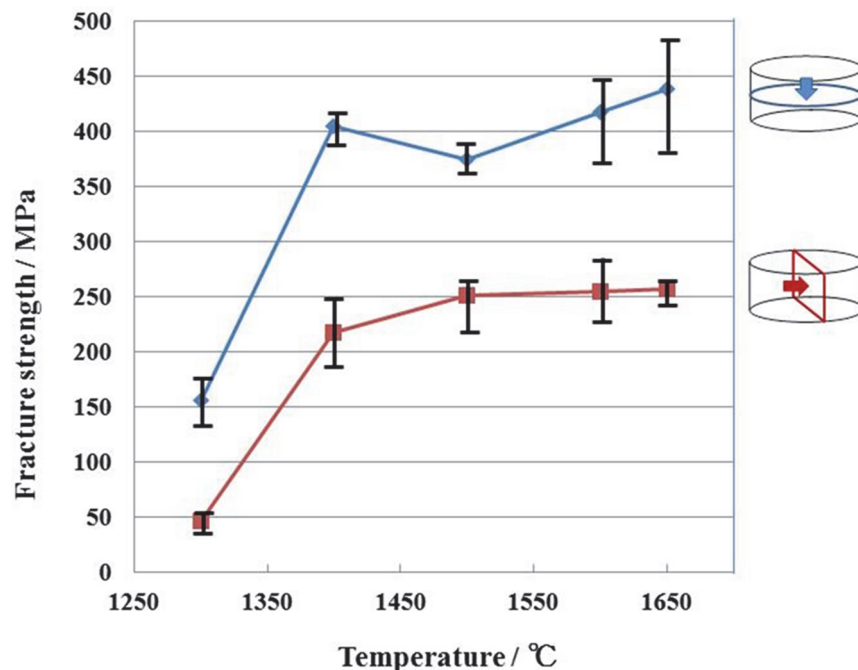


Fig.5-6 Three-point bending strength of the highly textured porous alumina bodies parallel and perpendicular to the pressing direction vs. heating temperature.

平行方向は 440 MPa、垂直方向は 255 MPa に達した。1400 から 1650 °C までにおいては、曲げ強度は平行方向にも垂直方向にもあまり増加しなかった。出発原料として使用された板状粒子は、もともと結晶化度が高く焼結反応性が低いため、粒子間でのネッキング成長が制限され、焼結温度の上昇のみでは機械的強度が改善しなかったものと考えられる。板状アルミナ粒子によって作製された配向性多孔体の曲げ強度は、緻密体アルミナの場合²⁵⁾と同様に粒子配向方向に対して異なる強度値を示した。この機械的特性のこの異方性については最後のセクションで考察する。

続いてプレス方向に平行および垂直な配向アルミナ多孔体の気孔率と熱伝導率の測定結果を図 5-7 示した。すべての気孔率において垂直方向の熱伝導率は平行方向よりも高かった。第 4 章において、板状アルミナ粒子から作られた配向性のないアルミナ多孔体熱伝導率を検討しており、EMPT に基づいて推定した熱伝導率とよく一致することを示した。ここでも同様に式 (3-5) により計算を行ったところ破線のようになり、気孔率依存性の傾きについて

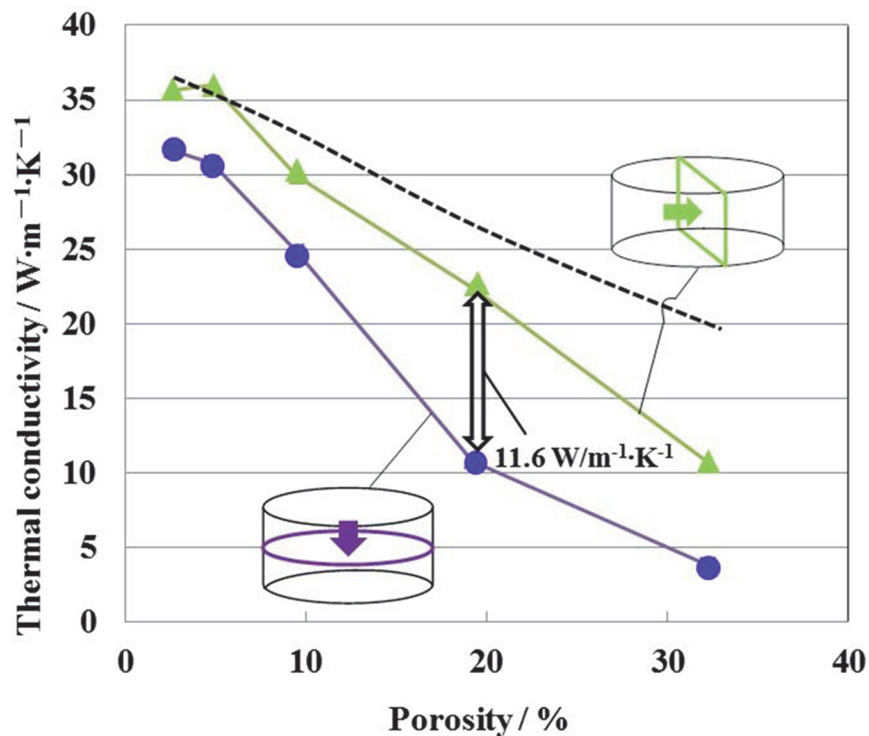


Fig.5-7 Changes in thermal conductivity of the textured porous alumina bodies parallel and perpendicular to the pressing direction vs. porosity.

はよく再現されている。しかし、その絶対値については両方向の中間の値を示さず垂直方向側に寄った値となった。実験データと理論をよりよく一致させるためには配向気孔の幾何学的要因などを補正するために、この熱伝導率式をさらに検討する必要があることが示唆された。気孔率が 19 % のとき平行方向および垂直方向の熱伝導率は、それぞれ 22.6 および $11.0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ となり、同じ多孔体の異なる方向の熱伝導率の差は約 2 倍に達することがわかった。

5-2-2-4 異方物性の発現機構

図 5-8 に板状粒子から作られた配向アルミナ多孔体の微細構造と、それらの機械的および熱的特性の異方性発現メカニズムの概略図を示した。破壊強度については、破壊時の亀裂の伝播は主に板状粒子間およびその接点などの接合強度の低い場所を進行すると予想され、平行方向ではその亀裂伝播経路が屈曲しやすく破壊エネルギーが消費されたため強度が高くなったものと考えられる。対照的に、垂直方向では、亀裂が粒界を進展する場合にはほぼ直線的に進行できるため強度が低くなったと考えられる。熱伝導に関しては、

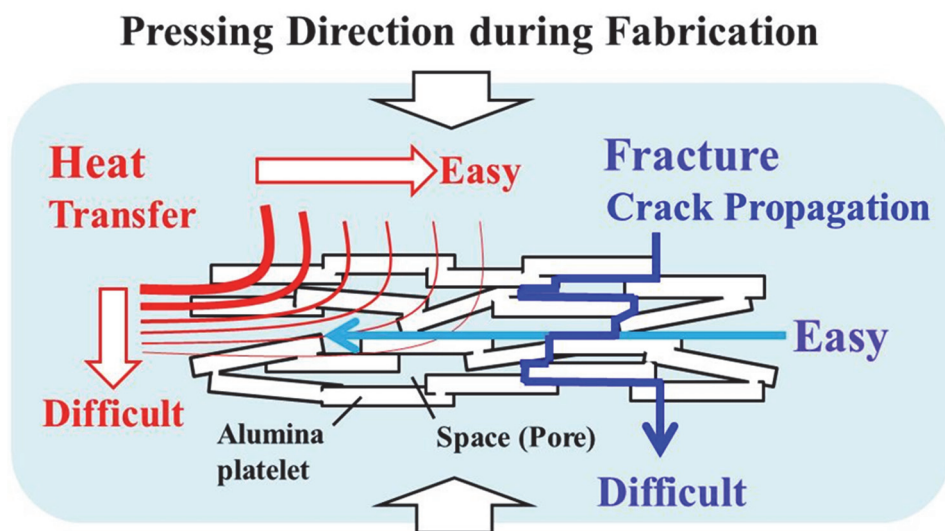


Fig.5-8 Schematic of micromorphology of a highly textured porous alumina body made from platelets and its expression of anisotropic mechanical and thermal properties.

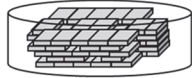
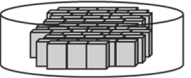
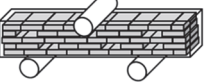
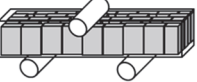
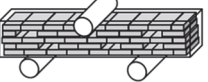
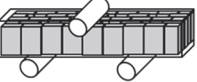


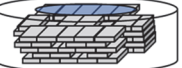

前に議論したように板状アルミナ粒子間の熱伝達のみを考慮すれば良い。垂直方向では、板状粒子が相互に接合され、熱伝導パスが連続的に形成されているが、平行方向では板状粒子間の接触点の数が少なく、かつ気孔との相互積層構造となるため熱伝導率が低くなったものと考えられる。以上のように板状アルミナ粒子によって高度に配向されたアルミナ多孔体が作製でき、熱的および機械的異方性を実現することができた。

5-3 高気孔率配向構造アルミナ多孔体の作製と物性の異方性評価

5-3-1 実験方法

まず、5-2 節と同様の方法にて板状アルミナ粒子を用いて配向性をもつ成形体を作製し PECS により多孔体を得た。PECS については 5-2 節と異なり、より高気孔率な多孔体の作製を目指して、焼結温度を 1450 °C で 10 分間と一定として、焼結ダイスへ入れる成形体量および焼結時の一軸加圧力を調整することにより気孔率を制御した。焼結ダイスのパンチの全長をダイの長さよりも短くすることで、焼結時の緻密化によりサンプルが一定の高さに収縮した後は、成形体に加圧力が印加されなくなるように工夫した。焼結サンプルの寸法（直径 20 mm、厚さ 20 mm）と気孔率を制御するために、カーボンダイに封入する成形体の体積と初期加圧（10~70 MPa）を調整した。以下、これを「加圧力制御法」と呼び、5-2 節で行った加圧力が一定で焼結温度により気孔率を変化させる方法を「焼結温度制御法」と呼ぶ。焼結多孔体は、一軸加圧

Table 5-2. Direction of characterizations and specimen sizes in the property measurements of the highly textured porous alumina.

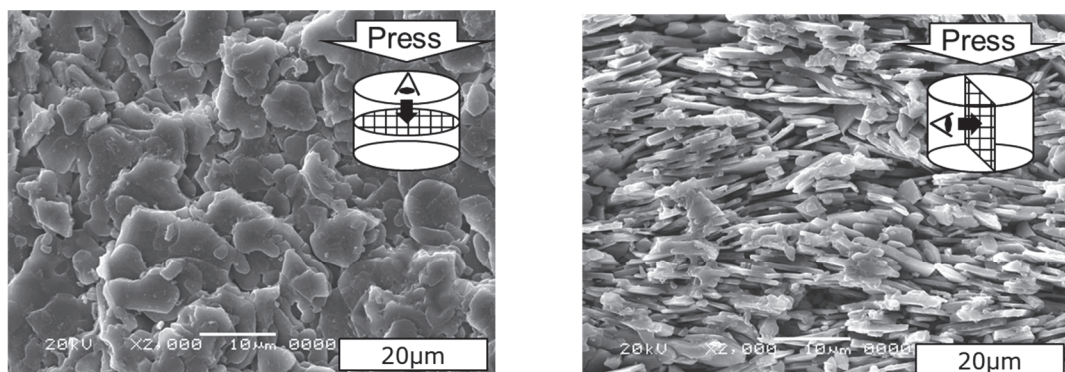
Property	Specimen size	Parallel	Perpendicular
Nitrogen permeance	φ 10 × 1 mm	Gas or heat flow ↓ 	Gas or heat flow ↓ 
Thermal conductivity			
Fracture strength	2 × 2 × 10 mm	↓ Load 	↓ Load 
Elastic modulus	1 × 4 × 10 mm		
Coefficient of thermal expansion	1 × 4 × 10 mm	↑ Expansion 	↑ Expansion 
Thermal shock strength	φ 20 × 0.8 mm Carbon coated area ● φ 7.5 mm	IR radiation ↓ 	IR radiation ↓ 

方向に平行な方向 (Parallel) および垂直な方向 (Perpendicular) についてそれぞれ物性を評価するために加工した。物性評価の方法、試験片のサイズ、および評価したときの方向について表 5-2 にまとめた。焼結後の密度は、浸漬媒体として水を使用するアルキメデス法によって測定して気孔率を算出し、配向微細構造は SEM 観察した。ガス透過性能は、窒素ガス透過率 (Q_{N_2}) を圧力差 ($\Delta P = p^1 - p^2$) 25 °C で 50 kPa に固定し式 (3-2) より算出した。その他の物性は 3-2 節に示した方法にて測定を行った。

5-3-2 結果と考察

5-3-2-1 気孔率、配向構造評価とガス透過特性の異方性

図 5-9 は、板状アルミナ粒子を用いて 1450 °C で PECS により焼結された気孔率 30 % のアルミナ多孔体を、一軸加圧力に対して平行 (a) および垂直 (b) 方向から観察した SEM 写真を示した。板状粒子はマトリックス内ではほぼ一方向に整列しており、石膏成形法と加圧 PECS によって、配向構造をもつアルミナ多孔体を作製することができた。気孔率は加圧力制御法により 3~50 % の範囲で変化させることができ、より高气孔率の多孔体を作製することに成功した。焼結温度制御法の場合、1300 °C の焼結温度で最大の気孔率は約 30%



(a)

(b)

Fig.5-9 SEM micrographs of the fabricated porous alumina body with porosity 30 % observed from the (a) parallel and (b) perpendicular directions along the uniaxial pressure.

までであり、これ以下の温度では焼結ほとんどおきず、多孔体が脆くなるため、より高気孔率の多孔体を製造できなかった。以上のことから加圧力制御による PECS 法が、難焼結性材料の高気孔率のセラミック多孔体を作製するための効果的な焼結法であることを示唆された。平行方向からの観察では、気孔率が 30 % であるにもかかわらず、アルミナ板状粒子間の気孔はほとんど存在しないように見えた。対照的に、垂直方向からは、板状粒子のエッジおよび気孔に相当する粒子間に存在するギャップがはっきりと観察された。図 5-10 は、配向アルミナ多孔体の平行および垂直方向の窒素透過率を示している。両方向の透過率は気孔率とともに増加した。垂直方向の透過率はすべての気孔率で平行方向よりも高かった。方向間の透過率の差は気孔率とともに減少したが、50%の気孔率では約 3 倍の差がみられた。気孔率 50%での垂直方向の Q_{N_2} は $6.2 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であり、等方性多孔体構造を持つ他のアルミナ多孔体よりも高い値となった^{1), 4)}。気孔率 10%での平行方向では、 $\Delta P = 50 \text{ kPa}$ で流量計の下限 (0.2 ml/min) を下回ったため平行方向の流量を検出できなかった。 $\Delta P = 100 \text{ kPa}$ のより高い圧力差にて検出できたが、 Q_{N_2} は非常に低く、 $7.2 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ となった。一方、垂直方向の Q_{N_2} は、 $\Delta P = 50 \text{ kPa}$ で $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であり、この Q_{N_2} の値は多孔質支持体と

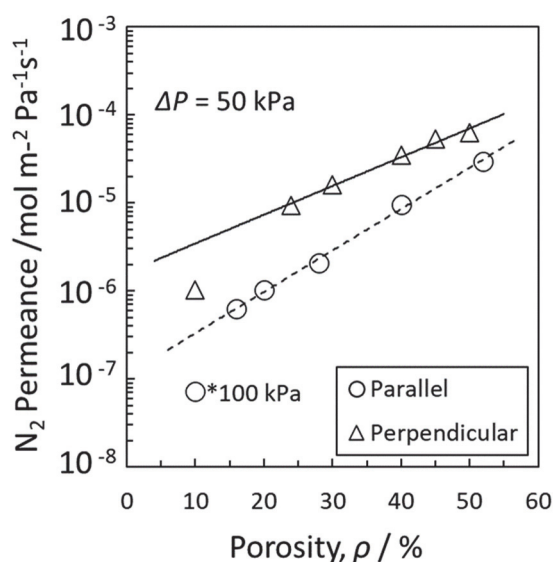


Fig.5-10 Nitrogen permeance of highly textured porous alumina measured for the different two directions.

して実用的な透過性能であることを示している。窒素ガスは気孔を透過するため、図 5-9 に示すように一方向に整列した板状粒子間の連結した間隙によって形成される直線状の気孔を通るガスの流れによって、垂直方向では低気孔率多孔体においても透過性能が向上したことが示唆された。

5-3-2-2 機械的特性の異方性

図 5-11 は、3 点曲げ試験法で測定された配向アルミナ多孔体の平行および垂直方向の破壊強度を示している。両方向の平均強度は気孔率の増加とともに減少し、平行方向の強度はすべての気孔率において垂直方向よりも高かった。この関係は、5-2 節における焼結温度制御法によって作製された多孔体の破壊強度と同様の結果であった。このことから、配向構造アルミナ多孔体の破壊強度の異方性は、亀裂伝播の経路の変化によって生じていることが示唆される。両方向の破壊強度の差は、気孔率の増加とともに増大し、気孔率 10 % で約 2 倍、50 % で 5 倍でとなった。両方向の気孔率依存性は指数関数で近似でき、他の一般的なアルミナ多孔体の破壊強度の気孔率依存性と同様であった。したがって、配向構造アルミナ多孔体の気孔率の増加に伴う強度の減少は、気孔容積の増加にのみ起因しており板状粒子間のネックング部の大きさ

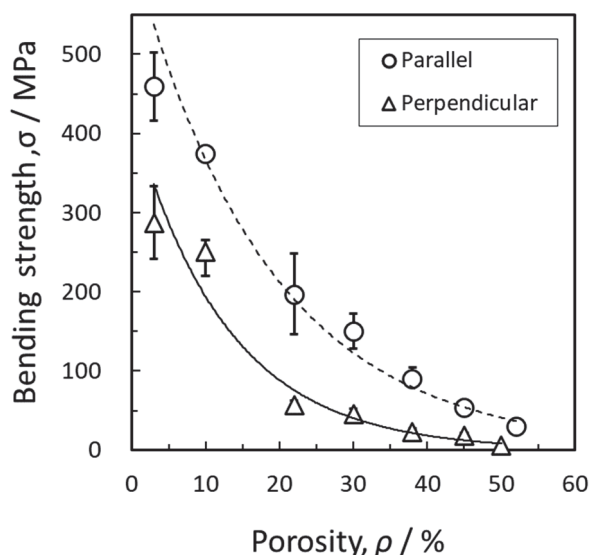


Fig.5-11 Three-point bending strength of highly textured porous alumina measured for the different two directions.

は、焼結温度と時間が同じであるため焼結されたすべてのサンプルで同等であることが示唆された。図 5-12 は、3 点曲げ試験の荷重-変位を使用して得られた、配向アルミナ多孔体の平行および垂直方向の弾性率を示している。破壊強度と同様に、両方向の弾性率は気孔率の増加とともに減少し、平行方向の弾性率はすべての気孔率において垂直方向よりも高くなった。垂直方向の弾性率は気孔率に対する指数関数で近似できるが、一方、平行方向では線形に変化している。気孔率が高くなるほど両方向の値の差が小さくなることから板状粒子同士の接合状態に起因して荷重変形能に相違があることが示唆された。

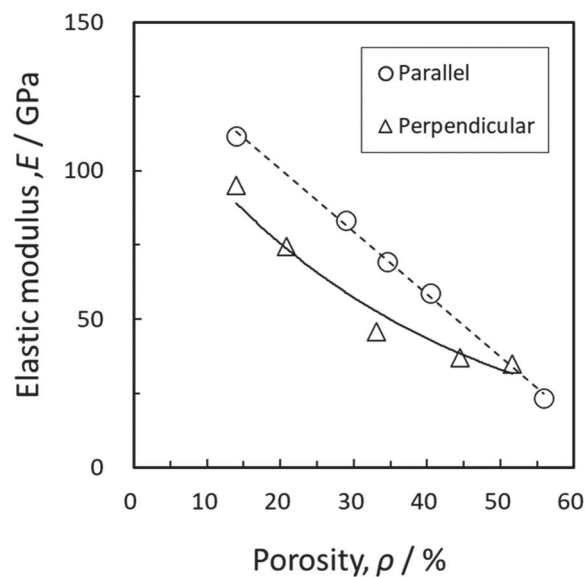


Fig.5-12 Elastic modulus of highly textured porous alumina measured for the different two directions.

5-3-2-3 熱的特性の異方性

図 5-13 は、室温から 600 °C までの示差熱膨張計を使用して測定された、配向アルミナ多孔体の平行および垂直方向の熱膨張係数を示している。両方向の熱膨張係数は気孔率に関係なくほぼ同じであり、他の物性とは異なり、平行方向と垂直方向の間に有意な差は観察されなかった。比較のために、標準試料として用いられる緻密体アルミナも同じ条件下で測定したところ、配向構造アルミナ多孔体とほぼ同じであった。過去の研究では異なる気孔率と気孔径のアルミナ多孔体は同じ熱膨張係数を示すことが報告されており^{3-4), 26)}、板状アルミナ粒子で作製された配向構造質アルミナ多孔体の熱膨張率も異方性を示さなかったものと考えられる。

図 5-14 は室温にて測定された、配向構造アルミナ多孔体の平行および垂直方向の熱伝導率を示している。両方向の熱伝導率は気孔率の増加とともに減少し、垂直方向の熱伝導率はすべての気孔率で平行方向の熱伝導率よりも高くなった。この関係は、5-2 節で示した焼結温度制御法で作製された多孔体で得られた関係と同様であった。気孔率が 3%の配向構造アルミナでは、気孔率が高い多孔体と比較して、垂直方向 ($34.3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) と平行方向 ($33.2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

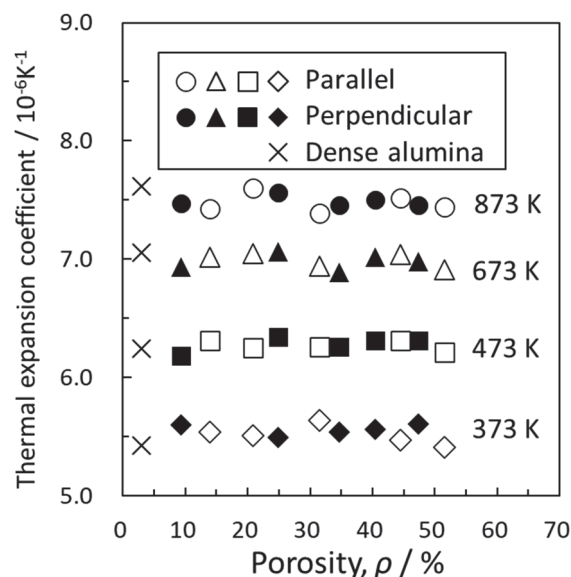


Fig.5-13 Coefficient of thermal expansion of highly textured porous alumina measured for the different two directions.

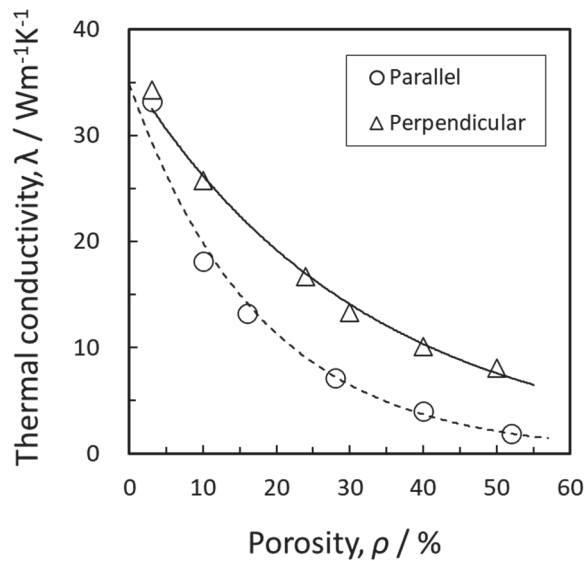


Fig.5-14 Thermal conductivity of highly textured porous alumina measured for the different two directions.

¹ K⁻¹) の差がほとんどなかった。このことから、配向構造アルミナの熱伝導率の異方性の理由は、板状アルミナ粒子自体の熱伝導率の異方性ではなく配向構造に由来することを示唆している。5-2 節では EMPT により配向構造多孔体の熱伝導率の気孔率依存性を検討し、依存性傾向は一致していたが、その絶対値については異方性を考慮できず理論式の適応に不十分な点がみられた。ここでは、3-3 節で行った多孔体熱伝導率への固相部分と気孔部分の寄与を求める解析方法²⁷⁻²⁸⁾を行うこととした。気孔の形状と方向を変化させた場合の熱伝導率の気孔率依存性は Schulz によって提案されている。楕円型気孔をモデルとしており、熱流に対して楕円気孔の長手方向の角度を α とすると、楕円気孔が長手方向に連結する開気孔多孔体の場合には以下の式²⁹⁾となる。

$$(1 - P)(\lambda - \lambda_s) \left[\frac{2(1 - \cos^2 \alpha)}{\lambda + \lambda_s} + \frac{\cos^2 \alpha}{\lambda} \right] = -P(2 - \cos^2 \alpha) \quad (5-2)$$

ここで、 λ は多孔体の熱伝導率、 λ_s は多孔体中の固相部分の熱伝導率、 P は気孔率である。ここでの α は 5-2 節での配向性評価の結果より、平行方向では 76.5° および垂直方向では 13.5° とした。まず、気孔率異なる配向多孔体についてその熱伝導率の温度依存性を 373~973 K の範囲で 100 K ごとに測定し

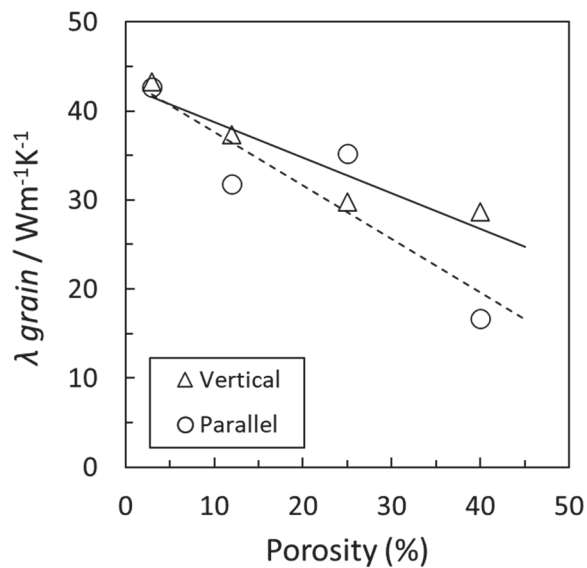


Fig.5-15 Estimated grain thermal conductivity in highly textured porous alumina.

た。測定結果より式 (5-2) を用いて λ_s を求め、 λ_s と式 (3-14) 式 (3-15) から図 5-15 に示したように室温における固相部分の粒子熱伝導率 λ_{grain} を得た。気孔部分の影響を除いた粒子自体の熱伝導率の気孔率依存性は両方向でほぼ一致することから、図 5-14 でみられた両方向での多孔体での熱伝導率の相違は、気孔の形状および方向の異方性によるものであることが示唆された。また、 λ_{grain} は粒径の増大により高くなる²⁸⁾ことから、低気孔率の多孔体においては焼結により板状粒子の粒径が増大している可能性が示唆された。

5-3-2-4 耐熱衝撃性の異方性とその発現機構

図 5-16 に、赤外線放射加熱法による熱衝撃試験で破壊した配向構造アルミナ多孔体の写真を示した。円板試験片の端から少し内側の位置で破壊が発生し、亀裂はディスクの中心に向かって直線的に伝播した後、分岐や屈曲を生じて破壊した。図 5-17 は配向構造アルミナ多孔体の平行および垂直方向の熱衝撃強度を示している。熱衝撃強度サンプルの作製が困難であったため、気孔率 10%の垂直方向の評価は行っていない。両方向の熱衝撃強度は気孔率の増加とともに減少し、平行方向の熱衝撃強度はすべての気孔率で垂直方向よりも高かった。両方向間の熱衝撃強度の差は、気孔率の増加とともに増大し

た。その差は気孔率 20 %で約 1.4 倍、50 %で 2.3 倍であった。実験的に評価した熱衝撃強度の気孔率依存性は、熱的および機械的特性に基づいて計算された熱衝撃強度とよく一致することを報告している³⁻⁴⁾したがって、配向構造アルミナ多孔体の熱衝撃強度の気孔率依存性も測定された材料物性から推定でき、気孔率の増加に伴う熱衝撃強度の低下は、破壊強度と熱伝導率の低下に起因していることが示唆された。次に熱衝撃強度の異方性の発現機構を検討するために、淡路ら³⁰⁾によって行われた、赤外線放射加熱における熱衝撃

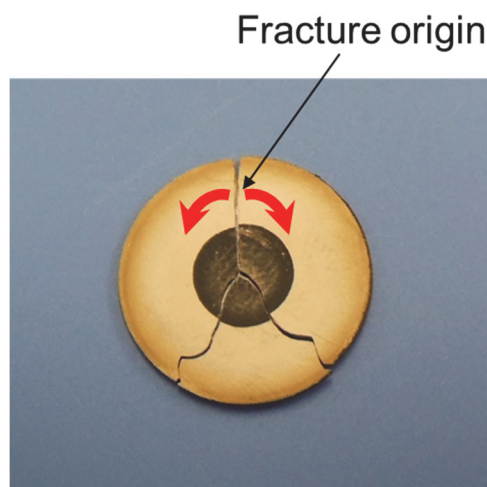


Fig.5-16 Fractured disk specimen after thermal shock test (perpendicular)

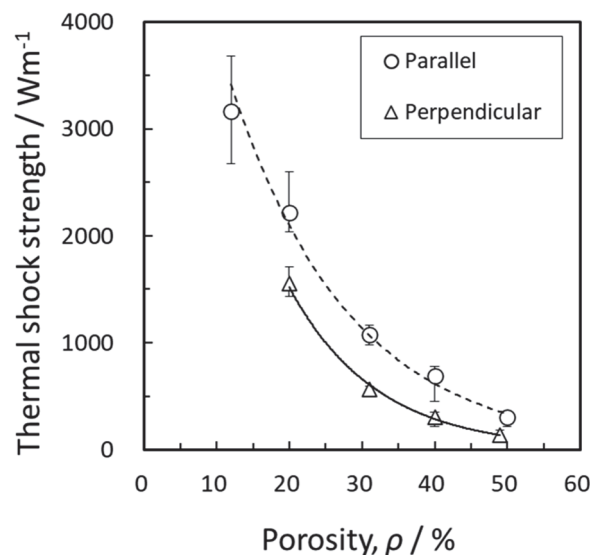


Fig.5-17 Thermal shock strength of highly textured porous alumina measured from two directions.

試験中の円板試験片内の温度と応力分布の解析を参考に計算を行った。本研究で評価された気孔率 32 %の配向構造アルミナ多孔体の熱的および機械的特性値をこの解析に使用した。図 5-18 は同じ加熱時間と電力で急熱された平行および垂直方向サンプルの温度と応力の分布の計算値を示している。平行方向試験片での円板中心と端部間の温度差は、半径方向の熱伝導率が高いため、垂直方向試験片のそれよりも小さくなっており、温度差によって生じる熱応力の最大値は垂直方向よりも平行方向の方が低くなった。したがって、引張強度が両方向で同じである場合、より熱応力の値が低い平行方向で熱衝撃破壊は発生しにくいことになる。実際には図 5-11 に示したように、曲げ強度が異方性を示しているため、引張強度は 2 方向で異なると考えられる。図 5-19 は、両方向において実際に破壊した条件下（時間、電力）における熱応力解析結果を示した。熱衝撃破壊が発生したときの平行方向に生じた最大引張熱応力は、垂直方向の約 2 倍であったと計算された。このことから、平行方向サンプルは垂直方向と比べ円板半径方向により高い引張強度を持っており、より高い熱応力が生じるまで破壊がおきなかったことを示している。以上の熱応力解析から、平行方向の高い熱衝撃強度は、その高い熱伝導率と引張強度に起因することが示唆された。

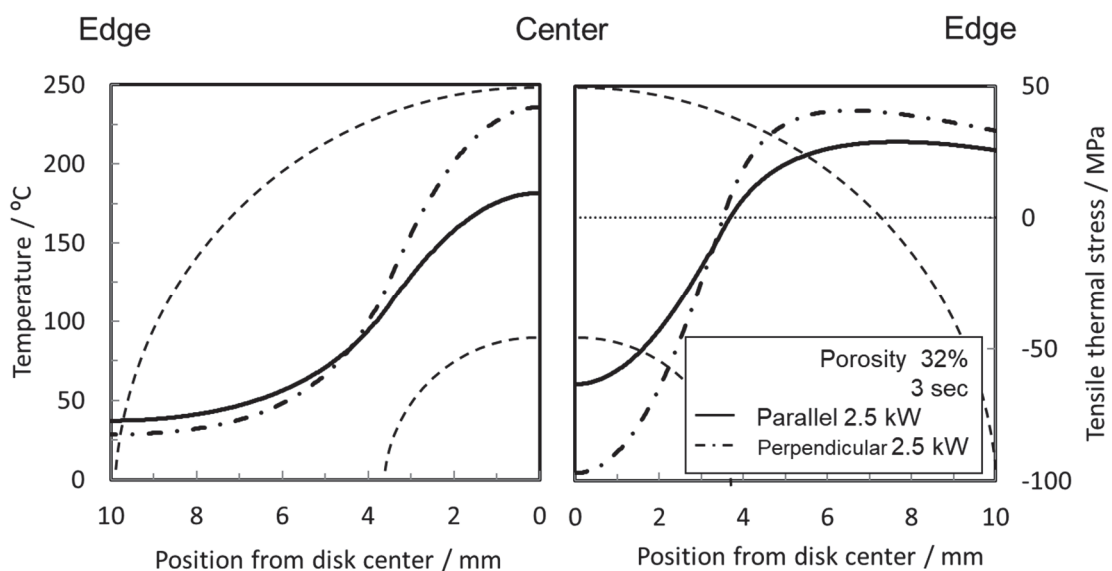


Fig.5-18 Analysis of temperature and thermal stress distributions during IRH test in same heating conditions.

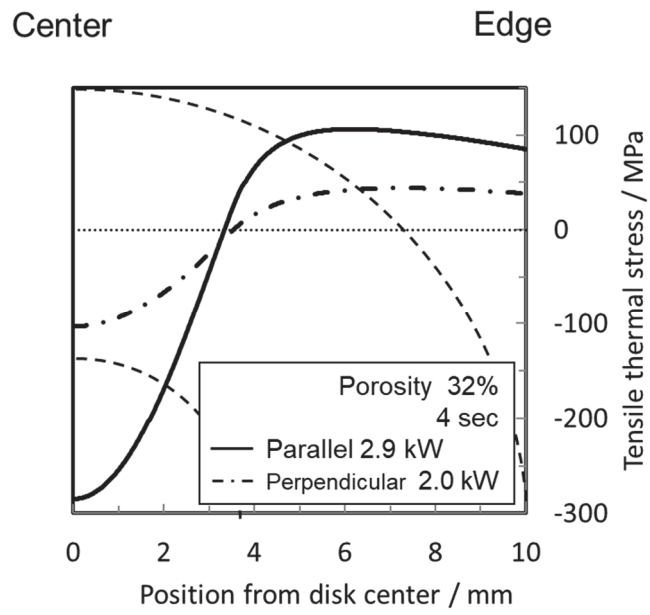


Fig.5-19 Analysis of thermal stress distributions during IRH test in real thermal shock fractured conditions.

5-4 結 言

板状アルミナ粒子を用い、石膏成形法および PECS により高い配向性をもつ配向構造アルミナ多孔体を作製することができた。焼結温度により気孔率が制御されて作製された多孔体の気孔率は最大で約 30 %であった。配向構造アルミナ多孔体の曲げ強度および熱伝導率は異方性を示し、一軸加圧方向に平行な曲げ強度は垂直な方向よりも高くなった。一方、熱伝導率はプレス方向に垂直な方向が平行方向より高くなった。両者の相違は気孔率によって変化するがいずれも約 2 倍の差を示した。異方性の発現機構は、板状粒子で構成される配向構造によって考察し、破壊強度においては亀裂進展の経路、熱伝導率では熱伝導パス連続性の相違に起因するものと結論づけた。より高气孔率多孔体の作製を目的とし、加圧力制御法によって PECS した配向構造多孔体の作製では気孔率 50%までの多孔体を得ることができた。一軸加圧力に対して垂直方向の窒素ガス透過率および熱伝導率は平行方向よりも高かった。荷重負荷方向が板状粒子に沿っている場合、曲げ強度および弾性率はより高くなった。異方性の発現機構は、板状粒子で構成される配向構造によって同様に考察することができた。平行方向の熱衝撃強度は垂直方向より高い値を示し、測定物性を用いた熱衝撃試験時の熱応力解析結果からその異方性は熱伝導率と破壊強度の異方性に起因していることが示唆された。

参考文献

- 1) R. Kojima, K. Sato, T. Nagano, Y. Iwamoto, Development of Fine Porous Alumina Capillaries by a Dry-Wet Spinning Method, *J. Ceram. Soc. Japan*, 114 (2006) 929-33.
- 2) T. Inada, N. Uno, T. Kato, Y. Iwamoto, Meso-Porous Alumina Capillary Tube as a Support for High-Temperature Gas Separation Membranes by Novel Pulse Sequential Anodic Oxidation Technique, *J. Mater. Res.* 20 (2005) 114–20.
- 3) S. Honda, Y. Ogihara, T. Kishi, S. Hashimoto, Y. Iwamoto, Estimation of Thermal Shock Resistance of Fine Porous Alumina by Infrared Radiation Heating Method, *J. Ceram. Soc. Japan*. 117 (Nov. 2009)1208-1215.
- 4) S. Honda, Y. Ogihara, T. Kishi, S. Hashimoto, Y. Iwamoto, Estimation of Thermal Shock Resistance of Fine Porous Alumina by Infrared Radiation Heating Method, *J. Ceram. Soc. Japan* 117 (2009)1208-15.
- 5) S. Hashimoto, S. Horita, Y. Ito, H. Hirano, S. Honda, Y. Iwamoto, Synthesis and Mechanical Properties of Porous Alumina from Anisotropic Alumina Particles, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 635-39.
- 6) S. Honda, S. Hashimoto, Y. Ito, R. Hanai, H. Hirano, Y. Iwamoto, Improvement on Characteristics of Porous Alumina from Platelets using a TEOS Treatment, *Ceram. Int.* 39 (2013) 1265-70.
- 7) T. Nishikawa, Y. Umehara, S. Honda, H. Awaji, Mechanical Properties of Porous Alumina at High Temperature, *J. Ceram. Soc. Japan Sup.* 112 (2004) S1405-07.
- 8) J. Sun, Z. Hu, J. Li, H. Zhang, C. C. Sun, Thermal and Mechanical Properties of Fibrous Zirconia Ceramics with Ultra-High Porosity, *Ceram. Int.* 40 (2014) 11787-93.
- 9) A. B. Latella, G. E. Mehtens. High Temperature Biaxial Strength of Porous Mullite-Alumina and Mullite-Zirconia Ceramics, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 5880-82.
- 10) J. Biggemann, M. Stumpf, T. Fey, Porous Alumina Ceramics with Multimodal Pore Size Distributions, *Materials* 14 (2021) 3294.
- 11) S. Honda, S. Hashimoto, S. Iwata, Y. Iwamoto, Anisotropic Properties of Highly

- Textured Porous Alumina Formed from Platelets, *Ceram. Int.* 42 (2016) 1453-1458.
- 12) T. Isobe, Y. Kameshima, A. Nakajima, K. Okada, and Y. Hotta, Gas Permeability and Mechanical Properties of Porous Alumina Ceramics with Unidirectionally Aligned Pores, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 53-59.
 - 13) R. M. Orenstein, D. J. Green, Thermal Shock Behavior of Open-Cell Ceramic Foams, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 1899-905.
 - 14) V. R. Vedula, D. J. Green, J. R. Hellman, Thermal Shock Resistance of Ceramic Foams, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (2004) 649-56.
 - 15) J. She, T. Ohji, Z. Y. Deng. Thermal Shock Behavior of Porous Silicon Carbide Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 2125-27.
 - 16) I. Zake-Tiluga, V. Svinka, R. Svinka, L. Grase, Thermal Shock Resistance of Porous Al₂O₃-mullite Ceramics, *Ceram. Int.* 41 (2015) 11504-09.
 - 17) C. Yuan, L. J. Vandeperre, R. J. Stearn, W. J. Clegg. The Effect of Porosity in Thermal Shock, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 4099-106.
 - 18) T. Fukasawa, M. Ando, T. Ohji, S. Kanzaki, Synthesis of Porous Ceramics with Complex Pore Structure by Freeze-Dry Processing, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 230-32.
 - 19) M. Fukushima, S. Tsuda, Y. Yoshizawa, Fabrication of Highly Porous Alumina Prepared by Gelation Freezing Route with Antifreeze Protein, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 1029-31.
 - 20) Y. Tang, Q. Miao, S. Qiu, K. Zhao, L. Hu, Novel Freeze-Casting Fabrication of Aligned Lamellar Porous Alumina with a Centrosymmetric Structure, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 4077-82.
 - 21) S. M. Miller, X. Xiao, K. T. Faber, Freeze-Cast Alumina Pore Networks: Effects of Freezing Conditions and Dispersion Medium, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 3595-605.
 - 22) F. Sarhadi, M. S. Afarani, D. Mohebbi-Kalhari, M. Shayesteh, Fabrication of Alumina Porous Scaffolds with Aligned Oriented Pores for Bone Tissue Engineering Applications, *Appl. Phys. A* 122 (2016) 390.

- 23) Z. Zhang, X. Duan, B. Qiu, B, et al., Preparation and Anisotropic Properties of Textured Structural Ceramics: A review, *J. Adv. Ceram.* 8 (2019) 289-332.
- 24) F. K. Lotgering, Topotactical Reactions with Ferromagnetic Oxides Having Hexagonal Crystal Structure-I, *J. Inorganic and Nucl. Chem.* 9 (1959) 113-23.
- 25) Y. Nishimura, S. Hashimoto, S. Honda, Y. Iwamoto, Dielectric breakdown and Thermal Conductivity of Textured Alumina from Platelets, *J. Ceram. Soc. Japan* 118 (2010) 1032-37.
- 26) J. B. Austin, Thermal Expansion of Nonmetallic Crystals, *J. Am. Ceram. Soc.* 35 (1952) 243-53.
- 27) D. S. Smith, S. Fayette, S. Grandjean, C. Martin, R. Telle, T. Tonnessen, Thermal Resistance of Grain Boundaries in Alumina Ceramics and Refractories. *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 105-11.
- 28) D. S. Smith, F. Puech, B. Nait-Ali, A. Alzina, S. Honda, Grain Boundary Thermal Resistance and Finite Grain Size Effects for Heat Conduction Through Porous Polycrystalline Alumina, *Int. J. Heat and Mass Transfer* 121 (2018) 1273-80.
- 29) B. Schulz, Thermal conductivity of porous and highly porous materials, *High Temp. - High Press.*, 13, (1981) 649-60.
- 30) H. Awaji, T. Takahashi, N. Yamamoto, T. Nishikawa, Analysis of Temperature / Stress Distributions in Thermal Shocked Ceramic Disks in Relation to Temperature-Dependent Properties, *J. Ceram. Soc. Japan*, 106 (1998) 358-62.

第6章 総括

本論文では、セラミックス系多孔質ガス分離膜の性能向上に向けた開発を目的として、その構成材料となる分離膜層および多孔質支持体に関する研究を行った。分離膜層として用いられているベータ型ゼオライトについて、数時間の合成で結晶化し、水熱合成法に比べ原料組成の変動が少ないと考えられるドライゲルを用いた合成の結晶化挙動、およびドライゲル乾燥プロセスにおける局所構造の変化についてその場観察し、早期に結晶化が起きるメカニズムを検討した。また、多孔質支持体として用いられているアルミナ多孔体について、多孔体微構造と多孔質支持体物性の関連について定量的に評価し、特に粒子間ネッキングの影響については新たな詳細に評価し、多孔質支持体として優れた性能を持つ多孔体微構造の設計指針について検討した。また、多孔質支持体の性能向上を目的として、板状アルミナ粒子を用いた多孔体を作製した。カードハウス構造による高气孔率化、および粒子間ネッキングの強化による性能向上について検討した。さらに板状アルミナ粒子を用いた配向構造多孔体を作製し、その異方性物性の評価およびその発現機構について検討した。

第2章では、直接加熱法により合成されたベータ型ゼオライトの結晶化挙動を調査した。合成後2時間という早期の結晶化が起こり、結晶化度は乾燥ゲル中の水分含有量の減少とともに向上する傾向が見られた。合成時間に伴う結晶成長は結晶化量の増加と比較的よく一致していた。Avrami-Erofe'evの式を使用した結晶化曲線の速度論的解析により、以下の3つの結晶化メカニズムが合成時間の進行に伴い変化していることが示唆された。Ⅰ：ゼオライト骨格構成物の初期配置形成、Ⅱ：拡散律速反応下での結晶成長速度の増加、Ⅲ：脱水縮合反応の抑制による結晶成長速度の低下である。ベータ型ゼオライトの直接加熱法における結晶化の見かけの活性化エネルギーは 31 kJ/mol と計算され水熱合成の場合よりも低かった。

第3章では、多孔質支持体に用いられる部分焼結法により作製されたアルミナ多孔体について熱機械的物性および耐熱衝撃性を赤外線加熱法により評価した。破壊強度、破壊靱性、弾性率、熱伝導率は気孔率とともに低下した。

熱膨張係数は気孔の有無によって変化しなかった。アルミナ多孔体の赤外線法放射加熱法による熱衝撃試験は、多孔体においても明瞭な熱衝撃破壊を起こすことができ AE 測定によって破壊時刻も特定が可能であった。その耐熱衝撃性は実験的な熱衝撃パラメーターによって定量的に評価することができ、気孔率の増加によって破壊強度、破壊靱性、および熱伝導率の低下することで減少することがわかった。実験的な熱衝撃強度は、材料特性によって評価された計算値とよく一致した。このため、熱衝撃試験が困難な形状のサンプルにおいても熱衝撃強度の推定が可能であり、また、実際の使用温度での耐熱衝撃性についても推定が可能であった。

また、アルミナ多孔体の粒子間ネッキングに着目した検討においてはネッキングサイズの異なる 2 種類のアルミナ多孔体を同様の手法にて評価を行った。結晶粒径と粒子間ネッキングサイズは SEM 観察より測定し、その相違を定量的に評価した。ガス透過性は、気孔率と気孔径サイズの増加とともに増加した。同じ気孔径の多孔体では、気孔率が高くなると、破壊強度、弾性率、熱伝導率、および熱衝撃強度が低下した。ただし、アルミナ粒子間のネッキングが大きな PA-2 は、気孔径が大きいにもかかわらず、PA-1 より優れた物性を示した。特に PA-2 の高い熱伝導率の原因については、界面熱抵抗による解析により、粒径と粒界ネッキングサイズの寄与を定量的に評価することができた。粒子間ネッキングを増大させることで、ガス透過率および破壊強度を低下させることなく、熱伝導率の向上により耐熱衝撃性の改善ができることを明らかとした。

第 4 章では、さまざまなサイズとアスペクト比の板状アルミナ粒子を使用して高気孔率多孔体の作製を行った。カードハウス構造の形成とともにさらなる気孔率の増大を目指して、数マイクロメートルサイズの酵母菌を造孔剤として使用した。微細板状粒子の凝集体である A11 と 30 mass%の酵母菌を添加して 1500 °C にて 2 時間焼成されたアルミナ多孔体においては気孔率が 78 %に達した。A11 に 10 mass%の酵母菌を添加して焼成された多孔体および、直径 10 μm 、アスペクト比 25~30 の粗大板状粒子 (SERATH^①) に 20 mass%の酵母菌を添加した多孔体はともに気孔率 72%を示したが、熱伝導率はそれぞれ 0.86 および 0.50 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ となり SERATH^①が低い値となった。

この熱伝導率の相違は粒径およびアスペクト比の大きな SERATH①がより長い伝導熱伝達の経路長を持っているためであると示唆された。また、直径 5～10 μm 、アスペクト比 5～10 の板状アルミナ粒子を使用にてカードハウス構造多孔体を作製し、粒子間ネッキングの強化を目的として TEOS 処理を行った多孔体の気孔率と圧縮強度は、処理前と 3 回処理後においてそれぞれ 72.3 % の 3.8 MPa および 65.5 % の 10.2 MPa に、また熱伝導率はそれぞれ 0.8 および $1.2\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ に向上した。XRD 解析結果から、添加した TEOS は熱処理によりクリストバライト相のみを形成しており、この相が板状粒子間ネッキング部のアルミナ相の拡散を促進する助剤の働きをすることで、ネッキング部が優先的に増大し、強度および熱伝導率が向上したことが示唆された。

第 5 章では、板状アルミナ粒子を用い、石膏型成形法および PECS により高い配向性をもつ配向構造アルミナ多孔体を作製することができた。焼結温度により気孔率が制御されて作製された多孔体の気孔率は最大で約 30 % であった。配向構造アルミナ多孔体の曲げ強度および熱伝導率は異方性を示し、一軸加圧方向に平行な曲げ強度は垂直な方向よりも高くなった。一方、熱伝導率はプレス方向に垂直な方向が平行方向より高くなった。両者の相違は気孔率によって変化するがいずれも約 2 倍の差を示した。異方性の発現機構は、板状粒子で構成される配向構造によって考察し、破壊強度においては亀裂進展の経路、熱伝導率では熱伝導パスの連続性の相違に起因するものと結論づけた。より高气孔率多孔体の作製を目的とし、加圧力制御法によって PECS した配向構造多孔体の作製では気孔率 50 % までの多孔体を得ることができた。一軸加圧力に対して垂直方向の窒素ガス透過率および熱伝導率は平行方向よりも高かった。荷重負荷方向が板状粒子に沿っている場合、曲げ強度および弾性率はより高くなった。異方性の発現機構は、板状粒子で構成される配向構造によって同様に考察することができ、熱伝導率の異方性は気孔の異方性によることが示唆された。平行方向の熱衝撃強度は垂直方向より高い値を示し、測定物性を用いた熱衝撃試験時の熱応力解析結果からその異方性は熱伝導率と破壊強度の異方性に起因していることが示唆された。

本博士論文の構成論文リスト

論文 1. (第 2 章)

Honda, S.; Nakashima, K.; Yoshida, T.; Daiko, Y.; Hashimoto, S.; Iwamoto Y.
Kinetic analysis of crystallization of zeolite beta synthesized by direct heating.
J. Am. Ceram. Soc., 2021, **104** 1178-1187.
<https://doi.org/10.1111/jace.17539>.

論文 2. (第 3 章)

Honda, S.; Ogihara, Y.; Kishi, T.; Hashimoto, S.; Iwamoto Y.
Estimation of thermal shock resistance of fine porous alumina by infrared radiation heating method.
J. Ceram. Soc. Japan, 2009, **117** 1208-1215.
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.117.1208>.

論文 3. (第 3 章)

Honda, S.; Jia, P.; Daiko, Y.; Hashimoto, S.; Nait-Ali, B.; Smith S. D.; Iwamoto Y.
Gas permeation and thermomechanical properties for macroporous alumina focused on necking size at grain boundaries.
Inter. J. Appl. Ceram. Tech., 2021, 1-10.
<https://doi.org/10.1111/ijac.13860>.

論文 4. (第 4 章)

Honda, S.; Hashimoto, S.; Yase, S.; Daiko, Y.; Iwamoto Y.
Fabrication and thermal conductivity of highly porous alumina body from platelets with yeast fungi as a pore forming agent.
Ceram. Inter., 2016, **42** 13882-13887.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.196>.

論文 5. (第 4 章)

Honda, S.; Hashimoto, S.; Ito, Y.; Hanai, R.; Hirano, H.; Iwamoto Y.

Improvement on characteristics of porous alumina from platelets using a TEOS treatment.

Ceram. Inter., 2013, **39** 1265-1270.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.057>.

論文 6. (第 5 章)

Honda, S.; Hashimoto, S.; Iwata, S.; Iwamoto Y.

Anisotropic properties of highly textured porous alumina formed from platelets.

Ceram. Inter., 2016, **42** 1453-1458.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.090>.

論文 7. (第 5 章)

Honda, S.; Hashimoto, S.; Nait-Ali, B.; Smith S. D.; Daiko Y.; Iwamoto Y.

Characterization of Anisotropic Properties of Highly Textured Porous Alumina Fabricated from Alumina Platelets. 執筆・投稿準備中

有審査原著論文リスト

(1) 第一著者論文リスト

1. Sawao Honda, Kazumasa Kimata, Shinobu Hashimoto, Yuji Iwamoto, Misuzu Yokoyama, Jun Shimano, Kenji Ukai, Yasunobu Mizutani, Strength and Thermal Shock Properties of Scandia-Doped Zirconia for Thin Electrolyte Sheet of Solid Oxide Fuel Cell, MATERIALS TRANSACTIONS, 50 (2009) 1743-1746.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.MF200901>
2. Sawao Honda, Takayuki Nagano, Kenji Kaneko, Hironori Kodama, Compressive deformation behavior of Al-doped β -SiC at elevated temperature, Journal of the European Ceramic Society, 22 (2002) 979-985.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00406-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00406-X)
3. Sawao HONDA, Tsutomu SUZUKI, Tadahiro NISHIKAWA, Hideo AWAJI, Yoshio AKIMUNE, Naoto HIROSAKI, Estimation of Thermal Shock Properties for Silicon Nitride Having High Thermal Conductivity, Journal of the Ceramic Society of Japan, 110 38-43 (2002).
<https://doi.org/10.2109/jcersj.110.38>
4. Sawao HONDA, Shuhei HAYAKAWA, Tadahiro NISHIKAWA and Hideo AWAJI, Water-Quench Thermal Shock Testing for Ceramic Disks, Journal of the Ceramic Society of Japan, 108 (2000) 166-171.
https://doi.org/10.2109/jcersj.108.1254_166
5. Sawao HONDA, Toshifumi TAKAHASHI, Syouji MOROOKA, Shaowei ZHANG, Tadahiro NISHIKAWA, Hideo AWAJI, Thermal Stress and Stress Intensity Factor Considering Temperature Dependent Material Properties -A Circular Disk under Constant Heat Flux-, Journal of the Society of Material Science Japan, 46 (1997) 1300-1305.
<https://doi.org/10.2472/jsms.46.1300>

(2) その他論文リスト

1. Y. Daiko, J. Kato, S. Honda, Y. Iwamoto, Determination of the activation volume for O^{2-} ion conduction of YSZ via single-sweeping of load by utilizing an electrochemical indenter, *J. Ceram. Soc. Japan*, 129 (2021) 616-618.
2. S. Tada, M.D. Mallmann, H. Takagi, J. Iihama, N. Asakuma, T. Asaka, Y. Daiko, S. Honda, R.K. Nishihora, R.A.F. Machado, S. Bernard, Y. Iwamoto, Low temperature in situ formation of cobalt in silicon nitride toward functional nitride nanocomposites, *Chem. Commun.*, 57 (2021) 2057-2060.
3. S. Tada, S. Ando, T. Asaka, Y. Daiko, S. Honda, S. Bernard, Y. Iwamoto, Hydrogen transport property of polymer-derived cobalt cation-doped amorphous silica, *Inorg. Chem. Front.*, 8 (2021) 90-99.
4. S.H. Jaafar, M.H.M. Zaid, K.A. Matori, S.H. A. Aziz, H.M. Kamari, S. Honda, Y. Iwamoto, Influence of calcination temperature on crystal growth and optical characteristics of Eu^{3+} doped ZnO/Zn_2SiO_4 composites fabricated via simple thermal treatment method, 11 (2021) 115.
5. S. Tada, N. Asakuma, S. Ando, T. Asaka, Y. Daiko, S. Honda, M. Haneda, S. Bernard, R. Riedel, Y. Iwamoto, Hydrogen chemisorption properties of novel metal-free inorganic compound: exploring Lewis acid-base AlN pair site formed in-situ within polymer-derived ceramics based on the silicon-aluminum-nitrogen-based system, *J. Mater. Chem. A*, 9 (2020) 2959-2969.
6. M. Kubo, K. Okibayash, M. Kojima, R. Mano, Y. Daiko, S. Honda, S. Bernard, Y. Iwamoto, Superhydrophobic polycarbosilane membranes for purification of solar hydrogen, *Sep. Purif. Technol.*, 258 (2021) 117998.
7. S. Tada, S. Saito, A. Mori, H. Mizuno, S. Ando, T. Asaka, Y. Daiko, S. Honda, S. Bernard, Y. Iwamoto, Reversible redox property of Co(III) in amorphous Co-doped $SiO_2/\gamma-Al_2O_3$ layered composites, *Materials*, 13 (2020), 5345.
8. Y. Daiko, H. Yanagida, S. Honda, Y. Iwamoto, Fluoride ion field emission from a ZBLAC glass emitter, *Solid State Ionics*, 353 (2020) 115400.
9. M. Kubo, R. Mano, M. Kojima, K. Naniwa, Y. Daiko, S. Honda, E. Ionescu, S. Bernard, R. Riedel, Y. Iwamoto, Hydrogen selective SiCH inorganic-organic

- hybrid γ -Al₂O₃ composite membranes, *Membranes*, 10 (2020) 258.
10. N. A. N. Hisham, M. H. M. Zaid, D. I. Saparuddin, S. A. Aziz, F. D. Muhammad, S. Honda, Y. Iwamoto, Crystal growth and mechanical properties of porous glass-ceramics derived from waste soda-lime-silica glass and clam shells, *J. Mater. Res. Tech.*, 9 (2020) 9295-9298.
 11. D. I. Saparuddin, N. A. N. Hisham, S. A. Aziz, K. A. Matori, S. Honda, Y. Iwamoto, M. H. M. Zaid, Effect of sintering temperature on the crystal growth, microstructure and mechanical strength of foam glass-ceramic from waste materials, *J. Mater. Res. Tech.*, 9 (2020) 5640-5647.
 12. M. R. Adam, M. H. D. Othman, S. H. S. A Kadir, M. N. M. Sokri, Z. S. Tai, Y. Iwamoto, M. Tanemura, S. Honda, M. H. Puteh, M. A. Rahman, J. Jaafar, Influence of the natural zeolite particle size toward the ammonia adsorption activity in ceramic hollow fiber membrane, *Membranes*, 10 (2020) 63.
 13. M. Kubo, M. Kojima, R. Mano, Y. Daiko, S. Honda, Y. Iwamoto, A hydrostable mesoporous gamma-Al₂O₃ membrane modified with Si-C-H organic-inorganic hybrid derived from polycarbosilane, *J. Membr. Sci.*, 598 (2020) 1177799.
 14. D. Muto, S. Hashimoto, Y. Daiko, S. Honda, Y. Iwamoto, Growth mechanism of house-of-cards aggregates of alumina platelets containing Na₂O–B₂O₃–SiO₂ glass flux, *Ceram. Int.*, 46 (2020) 9109-9118.
 15. D. Muto, S. Hashimoto, H. Kondo, Y. Daiko, S. Honda, Y. Iwamoto, Fabrication of highly isotropic porous alumina refractory clinkers consisting of platelets using a gelatin-sol, *J. Asian Ceram. Soc.*, 8 (2020) 265-276.
 16. N. Takahashi, S. Hashimoto, Y. Daiko, S. Honda, Y. Iwamoto, Fabrication and characterization of a novel lightweight adiabatic refractory composite consisting of alkaline earth silicate fibers and SiC particles, *Ceram. Int.*, 45 (2019) 23248-23255.
 17. S. K. Hubadillah, Md. H. D. Othman, S. H. S. A. Kadir, Md. R. Jamalludin, Z. Harun, Md. H. A. Aziz, M. A. Rahman, J. Jaafar, M. Nomura, S. Honda, Y. Iwamoto, H. Fansuri, Removal of As(III) and As(V) from water using green, silica-based ceramic hollow fiber membranes via direct contact membrane

- distillation, *RSC Adv.*, 9 (2019) 3367-3376.
18. D. Muto, S. Hashimoto, Y. Daiko, S. Honda, Y. Iwamoto, Characteristics of castables incorporating highly porous alumina aggregates fabricated by high-temperature evaporation method, *Ceram. Int.*, 45 (2019) 13509-13517.
 19. N. Takahashi, S. Hashimoto, N. Okamoto, S. Honda, Y. Daiko, Y. Iwamoto, Improvement in heat resistivity of alkaline earth silicate fiber boards by Al_4SiC_4 , *Int. J. Appl. Ceram. Technol. Coating*, 16 (2019) 2316-2321.
 20. Y. Daiko, J. Sumin, S. Honda, Y. Iwamoto, Dynamics of proton infiltration into binary $MO \cdot P_2O_5$ ($M = Ca, Sr$) phosphate glasses, *Solid State Ionics*, 35 (2019) 151-155.
 21. Y. Iwase, T. Fuchigami, Y. Horie, Y. Daiko, S. Honda, Y. Iwamoto, Formation and thermal behaviors of ternary silicon oxycarbides derived from silsesquioxane derivatives, *Materials*, 12 (2019) 1721.
 22. S. M. Jamil, Md. H. D. Othman, M. A. Rahman, J. Jaafar, A. F. Ismail, S. Honda and Y. Iwamoto, Properties and performance evaluation of dual-layer ceramic hollow fiber with modified electrolyte for MT-SOFC, *Renewable Energy*, 134 (2019) 1423-1433.
 23. N. Takahashi, S. Hashimoto, Y. Daiko, S. Honda, Y. Iwamoto, High-temperature shrinkage suppression in refractory ceramic fiber board using novel surface coating agent, *Ceram. Int.*, 44 (2018) 16725-16732.
 24. Y. Daiko, K. Segawa, K. Machida, H. Imataka, S. Honda, Y. Iwamoto, Palm-sized Ag^+ ion emission gun operated at room temperature and non-vacuum atmosphere, *Adv. Eng. Mater.*, 20 (2018) 1800198.
 25. Y. Daiko, Y. Oda, S. Honda, Y. Iwamoto, Void formation/elimination and viscoelastic response of polyphenylsilsesquioxane monolith, *Materials*, 11 (2018) 846.
 26. N. Sazali, W. N. W. Salleh, A. F. Ismail, N. H. Ismail, M. A. Mohamed, N. A. H. M. Nordin, M. N. M. M. Sokri, Y. Iwamoto, S. Honda, Retraction notice to “Enhanced gas separation performance using carbon membranes containing nanocrystalline cellulose and BTDA-TDI/MDI polyimide”, *Chem. Eng. Res.*

- and Design, 163 (2018) 262.
27. S. K. Hubadillah, M. H. D. Othman, A. F. Ismail, M. A. Rahman, J. Jaafar, Y. Iwamoto, S. Honda, M. I. H. M. Dzahir, M. Z. M. Yusop, Fabrication of low cost, green silica based ceramic hollow fibre membrane prepared from waste rice husk for water filtration application, *Ceram. Int.*, 44 (2018) 10498-10509.
 28. Y. Daiko, K. Segawa, S. Honda, Y. Iwamoto, Ag⁺ ion emission from a sharp Ag₂O-Al₂O₃-P₂O₅-SiO₂ glass-fiber emitter, *Solid State Ionics*, 322 (2018) 5-10.
 29. D. Muto, S. Hashimoto, S. Honda, Y. Daiko, Y. Iwamoto, Characterization of porous alumina bodies fabricated by high-temperature evaporation of boric acid with sodium impurity, *Ceram. Int.*, 44 (2018) 3678-3683.
 30. Y. Iwase, Y. Horie, Y. Daiko, S. Honda, Y. Iwamoto, Microporosity and CO₂ capture properties of amorphous silicon oxynitride derived from novel polyalkoxysilsesquiazanes, *Materials*, 11 (2018) 422.
 31. A. Ikesue, Y. L. Aung, T. Kamimura, S. Honda, Y. Iwamoto, Composite laser ceramic by advanced bonding technology, *Materials*, 11 (2018) 271.
 32. Y. Iwase, Y. Horie, Y. Daiko, S. Honda, Y. Iwamoto, Synthesis of a novel polyethoxysilsesquiazane and thermal conversion into ternary silicon oxynitride ceramics with enhanced thermal stability, *Materials*, 11 (2018) 139.
 33. D. S. Smith, F. Puech, B. Nait-Ali, A. Alzina, S. Honda, Grain boundary thermal resistance and finite grain size effects for heat conduction through porous polycrystalline alumina, *Int. J. Heat and Mass Transfer* 121 (2018) 1273-80.
 34. S. Hashimoto, T. Machino, K. Ando, Y. Daiko, S. Honda, Y. Iwamoto, Hot sulfuric acid-resistance of fly-ash-based geopolymer as a refractory material, *Constr. Build. Mater.*, 151 (2017) 714-719.
 35. Y. Daiko, S. Mizutani, K. Machida, H. Imataka, S. Honda, Y. Iwamoto, H⁺ emission under room temperature and non-vacuum atmosphere from a sol-gel-derived nanoporous emitter, *J. Sol Gel-Sci. Technol.*, 83 (2017) 252-258.
 36. Z. Mouline, K. Asai, Y. Daiko, S. Honda, S. Bernard, Y. Iwamoto, Amine-functionalized polycarbosilane hybrids for CO₂-selective membranes, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 37 (2017) 5213-5221.

37. S. Hashimoto, S. Kusawake, Y. Daiko, S. Honda, Y. Iwamoto, Fabrication of pure phase calcium carbonate hardened bodies as a means of creating novel geomimetic ceramics, *Constr. Build. Mater.*, 135 (2017) 405-410.
38. S. K. Hubadillah, M. H. D. Othman, Z. Harun, A.F. Ismail, Y. Iwamoto, S. Honda, M. A. Rahman, J. Jaafar, P. Gani, M. N. M. Sokri, Effect of fabrication parameters on physical properties of metakaolin-based ceramic hollow fibre membrane (CHFM), *Ceram. Int.*, 42 (2016) 15547-15558.
39. Z. Mouline, K. Asai, Y. Daiko, S. Honda, S. Bernard, Y. Iwamoto, Polymer-derived organoamine-functionalized amorphous silica materials for CO₂-selective membranes, *J. Ceram. Soc. Japan*, 124 (2016) 989-995.
40. S. Hashimoto, W. Shimoda, H. Takeda, Y. Daiko, S. Honda and Y. Iwamoto, Fabrication of slaked lime compacts (plaster) with high compressive strength using a warm press method, *Constr. Build. Mater.*, 110 (2016) 65-69.
41. M. N. M. Sokri, Y. Daiko, Z. Mouline, Y. Daiko, S. Honda, Y. Iwamoto, Formation of micro and mesoporous amorphous silica-based materials from single source precursors, *Inorganics*, 4 (2016) 5.
42. Y. Kang, B. Thuy, Y. Shimokawa, S. Sakaida, L. Miao, S. Tanemura, S. Honda, Y. Iwamoto, Relationship between Eu³⁺ substitution sites and photoluminescence properties of SrIn₂O₄:Eu³⁺ spinel phosphors, *J. Lumin.*, 169 (2016) 78-85.
43. S. Hashimoto, T. Machino, H. Takeda, Y. daiko, S. Honda, Y. Iwamoto, Antimicrobial activity of geopolymers ion-exchanged with copper ions, *Ceram. Int.*, 41 (2015) 13788-13792.
44. M. N. M. Sokri, T. Onishi, Y. Daiko, S. Honda, Y. Iwamoto, Hydrophobicity of amorphous silica-based inorganic-organic hybrid materials derived from perhydropolysilazane chemically modified with alcohols, *Microporous Mesoporous Mat.*, 215 (2015) 183-190.
45. M. N. M. Sokri, T. Onishi, Z. Mouline, Y. Daiko, S. Honda, Y. Iwamoto, Polymer-derived amorphous silica-based inorganic-organic hybrids having alkoxy groups: intermediates for synthesizing microporous amorphous silica

- materials, *J. Ceram. Soc., Japan*, 123 (2015) 732-736.
46. Z. Mouline, K. Asai, A. Kawai, K. Sekimoto, T. Onishi, Y. Daiko, S. Honda, Y. Iwamoto, Synthesis and characterization of organoamine-functionalized amorphous silica materials for CO₂-selective membranes, *J. Ceram. Soc., Japan*, 123 (2015) 779-784.
 47. S. Hashimoto, H. Takeda, S. Honda and Y. Iwamoto, Novel coloring of geopolymer products using a copper solution immersion method, *Constr. Build. Mater.*, 88 (2015) 143-148.
 48. S. Sakaida, Y. Shimokawa, T. Asaka, S. Honda, Y. Iwamoto, Synthesis and characterization of Eu³⁺ doped CaZrO₃-based perovskite type phosphors. Part I: Determination of the site occupied by Eu³⁺ using ALCHEMI technique, *Mater. Res. Bull.*, 67 (2015) 146-151.
 49. H. Q. Yang, L. Miao, C. Y. Liu, C. Li, S. Honda, Y. Iwamoto, R. Huang, S. Tanemura, A facile surfactant-assisted reflux method for the synthesis of single-crystalline Sb₂Te₃ nanostructures with enhanced thermoelectric performance, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7 (2015) 14263-14271.
 50. M. N. M. Sokri, Y. Daiko, S. Honda, Y. Iwamoto, Synthesis of microporous amorphous silica from perhydropolysilazane chemically modified with alcohol derivatives, *J. Ceram. Soc. Japan*, 123 (2015) 292-297.
 51. Y. Shimokawa, A. Fujiwara, E. Ionescu, G. Mera, S. Honda, Y. Iwamoto, R. Riedel, Formation of aluminum nitride from metal-organic precursors synthesized by reacting aluminum tri-chloride with bis(trimethylsilyl)carbodiimide, *J. Ceram. Soc. Japan*, 123 (2015) 106-113.
 52. Y. Shimokawa, S. Sakaida, S. Iwata, K. Inoue, S. Honda, Y. Iwamoto, Synthesis and characterization of Eu³⁺ doped CaZrO₃-based perovskite type phosphors. Part II: PL properties related to the two different dominant Eu³⁺ substitution sites, *J. Lumin.*, 157 (2015) 113-118.
 53. Y. Shimokawa, A. Fujiwara, E. Ionescu, G. Mera, S. Honda, Y. Iwamoto, R. Riedel, Synthesis and characterization of luminescent properties of ceramics derived from polysilylcarbodiimides, *J. Ceram. Soc. Japan*, 122 (2014) 895-901.

54. T. Isobe, M. Nishimura, S. Matsushita, S. Honda, Y. Iwamoto, A. Nakajima, Gas separation using Knudsen and surface diffusion II: Effects of surface modification of epoxy/porous SiO₂ composite, *J. Asian Ceram. Soc.*, 2 (2014) 190-194.
55. H. Takeda, S. Hashimoto, S. Honda, Y. Iwamoto, The coloring of geopolymers by the addition of copper compounds, *Ceram. Int.*, 40 (2014) 6503-6507.
56. H. Takeda, S. Hashimoto, H. Kanie, S. Honda, Y. Iwamoto, Fabrication and characterization of hardened bodies from Japanese volcanic ash using geopolymerization, *Ceram. Int.*, 40 (2014) 4071-4076.
57. H. Takeda, S. Hashimoto, H. Matsui, S. Honda and Y. Iwamoto, Rapid fabrication of highly dense geopolymers using a warm press method and their ability to absorb neutron irradiation, *Constr. Build. Mater.*, 50 (2014) 82-86.
58. K. Miyajima, T. Eda, B. N. Nair, S. Honda, Y. Iwamoto, Hydrothermal stability of hydrogen permselective amorphous silica membrane synthesized by counter diffusion chemical vapor deposition method, *J. Ceram. Soc. Japan*, 121 (2013) 992-998.
59. H. Takeda, S. Hashimoto, A. Yokoyama, S. Honda, Y. Iwamoto, Characterization of Zeolite in Zeolite-geopolymer Hybrid Bulk Materials Derived from Kaolinitic Clays, *Materials*, 6 (2013) 1767-1778.
60. M. Aoyama, Y. Amano, K. Inoue, S. Honda, S. Hashimoto, Y. Iwamoto, Synthesis and characterization of Mn-activated lithium aluminate red phosphors, *J. Lumin.*, 136 (2013) 411-414.
61. M. Aoyama, Y. Amano, K. Inoue, S. Honda, S. Hashimoto, Y. Iwamoto, Synthesis and characterization of lithium aluminate red phosphors, *J. Lumin.*, 135 (2013) 211-215.
62. S. Hashimoto, S. Honda, T. Hiramatsu, Y. Iwamoto, Fabrication and porous spinel (MgAl₂O₄) from porous alumina using a template method, *Ceram. Int.*, 39 (2013) 2077-2081.
63. S. Hashimoto, T. Umeda, K. Hirao, N. Kondo, H. Hyuga, Y. Zhou, S. Honda, Y. Iwamoto, Energy efficient synthesis of porous ZrO₂ with fine closed pores by

- microwave irradiation, *Mater. Let.*, 93 (2013) 293-296.
64. S. Hashimoto, T. Umeda, K. Hirao, N. Kondo, Y. Zhou, H. Hyuga, S. Honda, Y. Iwamoto, Fabrication and characterization of porous ZrO₂ with a high volume fraction of fine closed pores, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 33 (2013) 61-66.
 65. M. Aoyama, T. Hayakawa, S. Honda, Y. Iwamoto, Development zeolite-derived novel aluminosilicate phosphors, *J. Lumin.*, 132 (2012) 2603-2607.
 66. H. Takeda, S. Hashimoto, T. Iwata, S. Honda, Y. Iwamoto, Fabrication of bulk materials with zeolite from coal fly ash, *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, 14 (2012) 403-510.
 67. S. Hashimoto, N. Nishina, K. Hirao, Y. Zhou, H. Hyuga, S. Honda, Y. Iwamoto, Formation mechanism of Ti₂AlC under the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) mode, *Mater. Res. Bull.*, 47 (2012) 1164-1168.
 68. A. Ducastel, S. Hashimoto, T. Ishihara, S. Honda, Y. Iwamoto, Mechanical properties of Al₈B₄C₇ with alumina platelets, *J. Tech. Assoc. Refractories, Japan*, 31 (2011) 203-207.
 69. S. Hashimoto, S. Ohashi, K. Hirao, Y. Zhou, H. Hyuga, S. Honda, Y. Iwamoto, Mechanism for the formation of SiC by carbothermal reduction reaction using a microwave heating technique, *J. Ceram. Soc. Japan*, 119 (2011) 740-744.
 70. Y. Nishimura, S. Hashimoto, S. Honda, Y. Iwamoto, Dielectric breakdown and thermal conductivity of textured alumina from platelets, *J. Ceram. Soc. Japan*, 118 (2010) 1032-1037.
 71. S. Hashimoto, Y. Nishimura, H. Hirano, S. Honda, Y. Iwamoto, Microtexture control of alumina using anisotropic alumina particles, *Adv. in Sci. and Tech.*, 70 (2010) 82-90.
 72. H. Takeda, S. Hashimoto, S. Honda, Y. Iwamoto, In-situ formation of novel geopolymer-zeolite hybrid bulk materials from coal fly ash powder, *J. Ceram. Soc. Japan*, 118 (2010) 771-774.
 73. S. Hashimoto, S. Horita, Y. Ito, H. Horita, S. Honda, Y. Iwamoto, Synthesis and Mechanical Properties of Porous Alumina from Anisotropic Alumina, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 30 (2010) 635-639.

74. S. Hashimoto, K. Hattori, K. Inoue, A. Nakahashi, S. Honda, Y. Iwamoto, Self-flux synthesis and photoluminescent properties of LiAl_5O_8 , *Mater. Res. Bull.*, 44 (2009) 70-73.
75. S. Hashimoto, T. Ishihara, K. Inoue, S. Honda, Y. Iwamoto, S. Zhang, Synthesis and mechanical properties of $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$, *J. Ceram. Soc. Japan*, 117 (2009) 18-21.
76. S. Hashimoto, T. Asano, K. Inoue, S. Honda, Y. Iwamoto, S. Zhang, Sintering and mechanical properties of complex carbides in the Al-Si-C system, *J. Tech. Assoc. Refractories, Japan*, 29 (2009) 21-25.
77. S. Hashimoto, M. Takeuchi, K. Inoue, S. Honda, H. Awaji, K. Fukuda, Pressureless sintering and mechanical properties of titanium aluminum carbide, *Mater. Let.*, 62 (2008) 1480-1483.
78. S. Hashimoto, H. Takeda, A. Okuda, A. Kambayashi, S. Honda, Y. Iwamoto, K. Fukuda, Detoxification of industrial asbestos waste by low-temperature heating in a vacuum, *J. Ceram. Soc. Japan*, 116 (2008) 242-246.
79. S. Hashimoto, H. Takeda, A. Okuda, A. Kambayashi, S. Honda, H. Awaji, K. Fukuda, Detoxification of asbestos-containing building material waste and its application to cement product, *J. Ceram. Soc. Japan*, 115 (2007) 290-293.
80. H. Takeda, S. Hashimoto, A. Okuda, S. Honda, H. Awaji, K. Fukuda, Detoxification of sprayed amosite, *J. Ceram. Soc. Japan*, 115 (2007) 562-566.
81. S. Hashimoto, A. Okuda, A. Kambayashi, S. Honda, H. Awaji, K. Fukuda, Detoxification of sprayed crocidolite, *J. Ceram. Soc. Japan*, 114 (2006) 1150-1154.
82. U. Leela-adisorn, T. Matsunaga, S.-M. Choi, S. Honda, H. Awaji, Alumina-based nanocomposites fabricated by a novel soaking method, *Key Eng. Mater.*, 317-318 (2006) 607-610.
83. U. Leela-adisorn, S.-M. Choi, T. Matsunaga, S. Hashimoto, S. Honda, K. Hayakawa, H. Awaji, A. Yamaguchi, AlZrC_2 synthesis, *Ceram. Int.*, 32 (2006) 431-439.
84. U. Leela-adisorn, S.-M. Choi, S. Hashimoto, S. Honda, H. Awaji, K. Hayakawa, A. Yamaguchi, Sintering and characterization of $\text{Zr}_2\text{Al}_3\text{C}_5$ monolith, *Key Eng.*

- Mater., 317-318 (2006) 27-30.
85. S. Hashimoto, A. Okuda, A. Kambayashi, S. Honda, Y. Iwamoto, K. Fukuda, Evaluation of heated chrysotile using phase-contrast microscope, *J. Ceram. Soc. Japan*, 114 (2006) 716-718.
 86. K. Inoue, K. Fukuda, M. Fuji, S. Hashimoto, T. Hayakawa, S. Honda, M. Shoyama, Masashi, Y. Torii, Fabrication and cathode luminescence of partially MgO-substituted ZnO powders, *J. Ceram. Soc. Japan*, 114 (2006) 620-623.
 87. K. Sato, S. Honda, T. Nishikawa, H. Awaji, Fabrication of porous Ni-ZrO₂ for SOFC using NiO-ZrO₂ composite powders, *Key Eng. Mater.*, 317-318 (2006) 705-708.
 88. S.-M. Choi, U. Leela-adisorn, S. Honda, S. Hashimoto, H. Awaji, Effect of alpha-alumina as a seed in alumina/silicon carbide composites, *Key Eng. Mater.*, 317-318 (2006) 115-118.
 89. C-H Chen, S. Ishiguro, S. Honda, H. Awaji, Design and characterization of porosity gradient for the laminated alumina tubes, *Key Eng. Mater.*, 317-318 (2006) 601-606.
 90. S.-M. Choi, T. Matsunaga, S. H. Cheon, S. Honda, S. Hashimoto, H. Awaji, Fabrication of toughened alumina nanocomposites using γ -alumina powder, *Adv. Mater. Res.*, 11-12 (2006) 583-586.
 91. S. Hashimoto, S. Honda, H. Awaji, K. Fukuda, Detoxification of asbestos and asbestos-containing cement board, *Adv. Mater. Res.*, 11-12 (2006) 85-88.
 92. A. Yamuna, K. Tajiri, S. Honda, S. Hashimoto, H. Awaji, Processing and property evaluation of alumina aerogel based ceramic nanocomposites, *Key Eng. Mater.*, 317-318 (2006) 73-76.
 93. U. Leela-adisorn, S-M. Choi, N. Tera, T. Takeuchi, S. Honda, H. Awaji, K. Hayakawa, A. Yamaguchi, Sintering and mechanical properties of AlZrC₂, *J. Ceram. Soc. Japan*, 113 (2005) 188-190.
 94. C. H. Chen, K. Takita, S. Honda, H. Awaji, Fracture behavior of cylindrical porous alumina with pore gradient, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25 (2005) 385-391.
 95. C. H. Chen, S. Ishiguro, S. Honda, H. Awaji, Homogeneous alumina tube with

- controlled pore morphology, *Mater. Sci. and Eng., A*, 407 (2005) 167-173.
96. A. Yamuna, S. Honda, K. Sumita, M. Yanagihara, S. Hashimoto, H. Awaji, Synthesis, sintering and thermal shock resistance estimation of porous cordierite by IR heating technique, *Microporous and mesoporous Mater.*, 85 (2005) 169-175.
 97. C-H. Chen, K. Takita, S. Ishiguro, S. Honda, H. Awaji, Fabrication on porous alumina tube by centrifugal molding, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25 (2005) 3257-3264.
 98. G. Jin, M. Takeuchi, S. Honda, T. Nishikawa, H. Awaji, Properties of multilayered mullite/Mo functionally graded materials fabricated by powder metallurgy processing, *Mater. Chem. and Phys.* 89 (2005) 238-243.
 99. C. H. Chen, K. Takita, S. Ishiguro, S. Honda, H. Awaji, Fabrication and characterization of porous alumina tube with pore gradient, *Materials Science Forum*, 492-493 (2005) 755-758.
 100. S. Hashimoto, F. Sato, S. Honda, H. Awaji, K. Fukuda, Fabrication and mechanical properties of sintered leucite body, *J. Ceram. Soc. Japan*, 113 (2005) 488-490.
 101. S. Hashimoto, A. Yamaguchi, S. Honda, H. Awaji, K. Fukuda, Comminution of asbestos by a mechanical grinding in asbestos-containing cement board, *J. Ceram. Soc. Japan*, 113 (2005) 804-807.
 102. H. Tanaka, Y. Maki, K. Tuboi, S. Honda, T. Nishikawa, H. Awaji, Thermal stresses in porous materials under thermal shock by cooling medium-infiltration effect on thermal stress distributions-, *J. Ceram. Soc. Japan*, 112 (2004) 172-178.
 103. T. Nishikawa, Y. Umehara, S. Honda, H. Awaji, Mechanical properties of porous alumina at high temperature, *J. Ceram. Soc. Japan*, 112 (2004) S1405-S1407.
 104. G. Jin, M. Takeuchi, S. Honda, T. Nishikawa, H. Awaji, Thermal shock test on mullite/Mo FGM disks using an infrared radiation/water-flow technique, *J. Ceram. Soc. Japan*, 112 (2004) S286-S290.
 105. H. Tanaka, S. Honda, T. Nishikawa, H. Awaji, Thermal shock test for ceramics by a water-flow cooling method, *J. Ceram. Soc. Japan*, 112 (2004) S299-S304.
 106. C-H. Chen, S. Honda, T. Nishikawa, H. Awaji, A hollow cylinder of functionally

- gradient materials fabricated by centrifugal molding technique, *J. Ceram. Soc. Japan*, 111 (2003) 479-484.
107. S.-M. Choi, S. Honda, T. Nishikawa, H. Awaji, T. Sekino, K. Niihara, Strengthening mechanism in alumina matrix nanocomposites, *J. Soc. Mat. Sci., Japan*, 52 (2003) 1374-1378.
 108. G. Jin, T. Nishikawa, S. Honda, H. Awaji, Stress analysis in multilayered FGM plates under thermal shock, *Materials Science Forum* 423-425 (2003) 693-698.
 109. T. Nishikawa, D. Ogawa, S. Honda, H. Awaji, Mechanical and electrical properties of porous lanthanum strontium manganite at operating temperature, *J. Soc. Mat. Sci., Japan*, 52 (2003) 587-591.
 110. G. Jin, T. Nishikawa, S. Honda, H. Awaji, Stress analysis in multilayered FGM plates under thermal shock, *Functionally Graded Materials*, 7 (2002) 665-669.
 111. T. Nishikawa, S. Honda, H. Awaji, Characterization of cylindric porous ceramics prepared with centrifugal molding, *Ceramic Transactions*, 133 (2002) 171-176.
 112. R. Sivakumar, T. Nishikawa, S. Honda, H. Awaji, A Novel technique applied for fabricated alumina/zirconia continuous graded hollow cylinder, *J. Ceram. Soc. Japan*, 110 (2002) 472-475.
 113. R. Sivakumar, D. D. Jayaseelan, T. Nishikawa, S. Honda, H. Awaji, Mullite-molybdenum composites fabricated by pulse electric current sintering technique, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 7 (2001) 472-475.
 114. R. Sivakumar, D. D. Jayaseelan, T. Nishikawa, S. Honda, H. Awaji, Influence of MgO on microstructure and properties of mullite-Mo composite fabricated by pulse electric current sintering, *Ceram. Int.*, 27 (2001) 537-541.
 115. T. Nishikawa, A. Nakashima, S. Honda, H. Awaji, Effects of porosity and pore morphology on mechanical properties of porous alumina, *J. Soc. Mat. Sci., Japan*, 50 (2001) 625-629.
 116. H. Awaji, H. Takenaka, S. Honda, T. Nishikawa, Temperature/stress distributions in a stress-relief-type plate of functionally graded materials under thermal shock, *JSME International Journal*, 44 (2001) 37-44.
 117. H. Awaji, S. Yamamoto, S. Honda, T. Nishikawa, Static and cyclic stress-lifetime

- curves of ceramics, *J. Mater. Sci. Lett.*, 19 (2000) 713-715.
118. T. Nishikawa, A. Takano, S. Furukawa, S. Honda, H. Awaji, Preparation and properties of porous zirconia/nickel composite, *J. Soc. Mat. Sci., Japan*, 49 (2000) 606-610.
 119. K. Kaneko, S. Honda, T. Nagano, T. Saitoh, Analytical investigation of grain boundaries of compressive deformed Al-doped sintered β -SiC, *Mater. Sci. and Eng. A*, 285 (2000) 136-143.
 120. H. Awaji, T. Kato, S. Honda, T. Nishikawa, Criterion for combined mode I-II of brittle fracture, *J. Ceram. Soc. Japan*, 107 (1999) 918-924.
 121. H. Awaji, H. Takenaka, S. Honda, T. Nishikawa, Temperature distributions in a stress-relief-type plate of functionally graded material under thermal shock, *J. Ceram. Soc. Japan*, 107 (1999) 780-785.
 122. H. Awaji, S. Honda, T. Nishikawa, Statistical approach to strength degradation analysis during water quenching, *J. Ceram. Soc. Japan*, 106 (1998) 551-554.
 123. H. Awaji, T. Takahashi, N. Yamamoto, S. Honda, N. Hirosaki, Estimation of thermal shock fracture toughness of Si_3N_4 , *J. Ceram. Soc. Japan*, 106 (1998) 877-882.
 124. H. Awaji, S. Honda, Y. Nishikawa, Thermal Shock Parameters of ceramics evaluated by infrared radiation heating, *JSME Inter. J. Ser A* 40 (1997) 414-22.
 125. T. Nishikawa, S. Honda, W. Nitta, M. Takatsu, Effect of oxidation on fracture mechanical properties of isotropic graphite, *J. Soc. Mat. Sci., Japan*, 45 (1996) 609-613.
 126. T. Nishikawa, Y. Mizutani, S. Honda, M. Takatsu, Thermal stress analysis in ceramic disk subjected to thermal quenching, *J. Ceram. Soc. Japan*, 103 (1995) 923-928.

プロシーディングス

1. Sawao Honda, Shinobu Hashimoto, Hideo Awaji, Thermal Shock Testing of Ceramics for Circuit Substrates, Advanced Materials Research, 11-12 (2006) 31-34.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.11-12.31>
2. Sawao Honda, Hiroaki Tanaka, Hideo Awaji, Estimation of Thermal Shock Resistance by Infrared Radiation Heating and Water Flow Cooling Techniques, Key Engineering Materials, 317-318 (2006) 339-342.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.317-318.339>
3. Sawao Honda, Tadahiro Nishikawa, Hideo Awaji, Naoto Hirosaki, Yoshio Akimune, Estimation of Temperature Dependence of Thermal Shock Resistance by Infrared Radiation Technique, Ceramic Transactions, 133 (2002) 127-132.
<https://doi.org/10.1002/9781118371480.ch17>

謝 辞

本研究の遂行および論文の作成にあたり、直接のご指導とご助言を頂きました、名古屋工業大学 生命・応用化学専攻 環境セラミックス分野 岩本雄二 教授に心より感謝の意を表します。

本論文をご審査いただくとともに、貴重なご指導を頂きました 名古屋工業大学 橋本 忍 教授、岐阜大学 伴 隆幸 教授に厚く御礼を申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、様々なご助力および議論を頂きましたフランス・リモージュ大学の David S. Smith 教授および Doctor Benoit Nait-Ali、東和耐火工業株式会社 平野 博文 氏、名古屋工業大学 大幸 裕介 准教授、同 浅香 透 准教授に心より感謝申し上げます。

本研究を推進するにあたり、様々なサンプル作製および評価にご協力頂きました 名古屋工業大学ケミカルプロセス研究室卒業生 中嶋 健人 氏、吉田 健人 氏、松田 侑馬 氏、荻原 有騎 氏、岸 恒吾 氏、Jia Pengfei 氏、八瀬 静香 氏、伊藤 優太 氏、花井 竜太 氏、岩田 周也 氏に御礼と感謝を申し上げます。また、ケミカルプロセス研究室メンバーおよび学生諸兄に感謝いたします。

2022年1月

本多 沢雄