

北海道工業開発試験所報告

REPORTS OF THE GOVERNMENT INDUSTRIAL
DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

第39号

昭和61年3月

目 次

— (総説) —

多孔体の細孔構造に関する研究.....(1)

山本 光義, S.Parkash, 鈴木 良和, 小谷川 毅

— (技術報告) —

形状記憶合金を使用した低公害スパイクタイヤ.....(24)

広木 栄三, 鈴木 良和, 窪田 大, 後藤藤太郎

— (技術報告) —

SBR入りアスファルトの剝離試験.....(31)

広木 栄三

工業技術院

北海道工業開発試験所

多孔体の細孔構造に関する研究

山本 光義,* S. Parkash,

鈴木 良和, 小谷川 毅

**Research Council of Alberta*

目 次

はじめに	2・4・2 水銀圧入法
1. 緒言	2・4・3 全細孔容積
2. 実験方法	2・5 走査型電顕
2・1 多孔体の調製法	2・6 不純物の定量
2・1・1 酸化亜鉛一酸化鉄	3. 結果および考察
2・1・2 アルミナ	3・1 酸化亜鉛一酸化鉄系
2・1・3 無定形アルミナを用いた形骸細孔	3・2 アルミナ系
2・1・4 還元鉄	3・3 酸化鉄系
2・2 X線回折	3・4 細孔の制御法
2・3 比表面積	4. 結論
2・4 細孔径分布	5. 参考文献
2・4・1 ガス吸着法	あとがき

はじめに

多孔体は、分子篩、触媒、セラミックス、各種吸着剤等に利用されている工業的に重要な物質である。しかし、ゼオライト等を除いたこれら多孔物質の細孔構造についての検討は十分なものとは思われない。まして、細孔構造を制御し、思い通りの細孔を作り出すことは、ある種の例を除いて、ほとんど不可能に近いと捉えるのが現状であろう。

我々は各種の金属酸化物触媒を取扱う中で、触媒調製法と細孔構造との関係にも関心を持っていたので、研究の一端をその方にも向けてきた。その結果は、*Bull. Chem. Soc. Japan*, 47, 954(1974), *Applied Catal.*, 1, 185 (1981), *Metallurgical Trans.*, 12B, 691(1981), *Fuel Processing Tech.*, 5, 203 (1982), 日本化学会(函館)要旨集, A22(1983), 日特願58-34254, に既発表であるが、ここでは、これら既発表の結果を総括し、多孔体に関する今後の研究の一助にしたいと考えている。

1. 緒 言

多孔体の細孔構造はそれ自身が独立して存在するものではなく、固体-固体間の空げきとして形成せられるものである。よって、細孔の大きさ、形、容積は固体の粒子径、形、配列等によって一義的に決められるものである。換言すれば、固体の粒子径、形の制御ができて始めて、その配列に工夫を加えることができ、ひいては、それが細孔の制御に結びつくことになるのであろう。今日、粉体の粒子径を制御する方法は種々、提案されているが、必ずしも普遍性を備えているとは思えない。まして、オングストローム単位の空間を確実に制御できる細孔制御法はゼオライトにみられるような結晶間の空げきの細孔の例をおいて他には多くの例をみない。

ここでは、従来から行われている共沈法や混練法によって得られた多孔体の細孔構造を調べると共に、焼結過程での多孔性の変化を追跡し、多孔体の調製法と細孔構造との関連を調べ、これらの

方法によって得られる細孔構造の生成機構についての知見に基づいて細孔構造制御法への糸口を見出そうとした。

対象とした多孔体は、アルミナと酸化鉄および酸化鉄／酸化亜鉛で、まず、これらの調製法と細孔構造との関連を調べ、次いで、酸化鉄系多孔体については水素および一酸化炭素還元を行って還元による焼結過程を調べ、アルミナについては細孔径制御法の1つの試みを行ったので、これらの結果をまとめてみた。

2. 実験方法

2.1 多孔体の調製法

2.1.1 酸化亜鉛／酸化鉄

硝酸亜鉛および硝酸第2鉄を脱イオン水に溶解し、これに14%アンモニア水を加えて沈でんを完結させる。得られた沈でんをろ過し、十分に水洗してケーキを得る。これを110°Cで1夜乾燥すると水酸化物となる。これを400°Cで3時間、電気炉中で焼成すると酸化物となる。

多孔体試料の調製法にはつぎの3種の方法を用いた。酸化物と酸化物とを混合し、圧縮成型する方法、酸化物と水酸化物とを混練し、押出し成型する方法、両者の共沈でんを押出し成型する方法の3種の方法によって5種の試料を調製した。なお、酸化亜鉛／酸化鉄のモル比は2に固定した。

i) 圧縮成型法

両者の酸化物をらいいかく拌機によって十分に混合し、その粉末混合物を錠剤成型機で直径3 mm、高さ2.5~3.0mmの円筒型に成型した。成型圧力は150kg/cm²で、この試料をA(O—O)と表示する。

ii) 混練—押出し成型法

1モルの酸化鉄と2モルの炭酸亜鉛を混合し、これに71gの脱イオン水を加えたのち混練機にて50°C、6時間、十分に混練してペーストを得る。このペーストを押出し成型機にて直径3 mmのワイヤー状に成型した。これを試料B(CO₃—O)とした。

1モルの酸化亜鉛と1モルの水酸化第2鉄を混合し、これに67gの脱イオン水を加えたのち前述の方法でペーストを得、ワイヤー状に成型した。これを試料C(O—OH)とした。

1モルの炭酸亜鉛と1モルの水酸化第2鉄とを混合し、これに85gの脱イオン水を加え、前述と同じ方法にてワイヤー状に成型した。これを試料D(CO₃—OH)とした。

iii) 共沈—押出し成型法

ここで得た共沈でんは2.1.1項に示したのと同じ方法で得たものであるが、沈でん完結時のpHは6.85であった。得られたケーキはワイヤー状に押出し成型した。これを試料E(OH—OH)とした。

以上5つの方法で得られた錠剤とワイヤーは、一旦、150°Cで10~12時間乾燥させられたのち、管状炉中で乾燥空気気流中で500°C、600°C、700°C、800°Cで3時間、それぞれ焼成された。これらは冷却後、空气中で12~14メッシュに粉碎して試料とした。

2.1.2 アルミナ

アルミナ原料として、アルミニウムの硝酸塩、塩化物、臭化物、硫酸塩、イソプロポキシ塩、アルミン酸ナトリウムを用い、これに尿素又はアンモニアを加える沈でん法と熱分解法とによって所定のアルミナを得た。

i) アンモニア沈でん法

Al₂O₃(Cl—NH₃):

200gのAlCl₃・6H₂Oを1 lの脱イオン水に溶解せしめ、これに28%アンモニア水250ccを一気に加えてかく拌する。これにイオン交換水を追加して全量を2 lにした。この溶液のpHは8であった。これを十分にかく拌したのち、1日放置して沈でんを熟成してからろ過し、6 lの温イオン交換水で洗浄してケーキを得た。このケーキを110°Cで2日間乾燥したのち、550°Cで10時間電気炉中で焼成してアルミナ試料を得た。

Al₂O₃(NO₃—NH₃):

100gのAl(NO₃)₃・9H₂Oを2 lの脱イオン水に溶解せしめ、28%アンモニア水を一気に加えてpHを10.4に調整した。これを90°Cに加温して2時間かく拌を続けた。室温に冷却後、1夜放置してからろ過、水洗してケーキを得、これを一旦、160°Cで1夜乾燥後、550°Cで10時間電気炉で焼成

して試料のアルミナを得た。

$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SO}_4-\text{NH}_3)$:

450g の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\sim 18\text{H}_2\text{O}$ を 2 l の脱イオン水に溶解せしめ、これに 2.5 l の 2N-アンモニア水を、かく拌しつつ、一気に加えると pH は 8.4 となった。この沈でんをろ過し温イオン交換水で洗浄したが、塩化バリウム水溶液によって検出するろ過中の硫酸根は、約 1 ヶ月間連続して行った水洗によってようやく消滅し、水洗を完了した。

ii) 尿素沈でん法

$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cl}-\text{U})$:

100g の $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と 250g の尿素とを混合し 2 l の脱イオン水に溶解せしめる。この溶液を水浴上で 90~100°C の温度で加熱を続けていると、約 1 時間後に溶液が白濁しはじめ、約 2 時間後に沈でんが完結する。その後も約 2 時間くらい加熱を続けアンモニアガスの発生がなくなったことを確かめてから 1 日放置する。この時の pH は 7 であった。これをろ過し、6 l の脱イオン水にて水洗して白色のケーキを得る。これを一旦、110°C で 24 時間乾燥後、電気炉中で 550°C、10 時間焼成して所定のアルミナを得た。

$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{NO}_3-\text{U})$:

100g の $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ に 300g の尿素を加え、これを 2 l の脱イオン水に溶解せしめる。これを前述と同じ方法で沈でんを完結させた。その時の pH は 8.9 であった。得られた沈でんをろ過し、18 l の脱イオン水で洗浄後、一旦、120°C で 1 日間乾燥したのち 550°C で 10 時間焼成してアルミナを得た。

$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Br}-\text{U})$:

100g の $\text{AlBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ に 200g の尿素を加え、これを 2 l の脱イオン水に溶解せしめる。これを前述と同じ方法で沈でんを完結せしめた。その時、pH は 7.0 であった。得られた沈でんを 4 l の脱イオン水で洗浄し、ケーキは 90°C、1 日間乾燥した。その後の処理は前述と同じである。

$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SO}_4-\text{U})$:

100g の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\sim 18\text{H}_2\text{O}$ に 250g の尿素を加えてこれを 2 l の脱イオン水に溶解せしめ

る。以下は同様の方法で沈でんを完結したが、pH は 7.3 であった。沈でんは 20 l の脱イオン水で洗浄されたが、最初の 4 l の脱イオン水での洗浄ですでにろ液中の硫酸根は検出されなかった。この結果は $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SO}_4-\text{NH}_3)$ の場合とは著しく異っている。以下、120°C で乾燥した以外は前述と同じ方法によってアルミナを得た。

iii) 炭酸ガス分解法

$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Na}-\text{Al}-\text{CO}_2)$:

200g の NaAlO_2 ($\text{Al}/\text{NaOH}=0.78$) を 3 l の脱イオン水に溶解したのち不溶解分をろ過して除去した。このろ液に直ちに炭酸ガスをバブルさせると白沈が折出し始めた。この状態を 2 日間継続して沈でん完結させた。沈でんの洗浄には 20 l の温イオン交換水を用い、乾燥は 120°C、1 日間、焼成は前述の方法に準じた。

iv) 熱分解法

$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{isoPr}-\text{P})$:

原料のアルミニウムイソプロポキシドは 3 回減圧蒸留して b. p. 130°C 留分を 300cc 分留した。これを 5 l の脱イオン水中に滴下させて加水分解を行うと溶液中に次第に白沈が生成し始める。沈でん完結後、ろ過、水洗を繰り返し、一旦 120°C で 1 日間乾燥したのち、電気炉中 550°C で 10 時間焼成して所定のアルミナとした。

$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{NO}_3-\text{P})$:

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ をルツボに入れ、550°C で 15 時間焼成して所定のアルミナを得た。この時、昇温速度は 9°/min. に設定した。

$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cl}-\text{P})$:

上述と同様の方法にて $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を熱分解させた。

2・1・3 無定形アルミナを用いた形骸細孔¹⁵⁾

前述で調整した $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SO}_4-\text{U})$ は 700°C 焼成後でも X 線回折で明確な回折線を示さず、無定形アルミナであることが知られたので、このようなアルミナの特徴を利用して新しい細孔を創り出す方法を試みた。

すなわち、 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SO}_4-\text{U})$ に 1~20wt.% のホウ酸水溶液を含浸させ、これを 550°C で焼成する。

その後この試料をソックスレー抽出器に移し、約10時間熱水抽出を行う。これを抽出器から取り出し、再び、200°Cで乾燥したのち、550°Cで3時間再焼成する。この方法による形骸細孔の生成プロセスは、最初にあった細孔にホウ酸が含浸し、これが焼成によって熔融して細孔を満す。この時、ホウ酸の集合の仕方によってどのような細孔が生まれるのかが決まるものと思われる。試料を冷却後、ホウ酸を熱水抽出すると、その跡に、最初にあった細孔とは異った細孔が生成した。

この方法はホウ酸以外に、苛性アルカリ等も適用でき、添加する物質によって特徴的な細孔が生成した。

2・1・4 還元鉄

i) 沈でん法

(I) 試薬特級の純鉄50gと金属銅0.15gとを1.5lの6N-硝酸に溶解させた。

(II) 362gの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ と0.57gの $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ とを1.5lの脱イオン水に溶解させた。

(III) 59.4gの $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ・161.5gの $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と0.57gの $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ との3者を混合して1.5lの脱イオン水に溶解させた。

(IV) 242.2gの $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と0.57gの $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ とを1.5lの脱イオン水に溶解させた。

以上4種の水溶液を、いずれも、75~80°Cに加温し、これに計算値の15%増のアンモニア水を一度に加えて沈でんを作った。この時、溶液のpHは6.5に調整された。得られた沈でんをろ過し、十分に水洗し、ろ液から塩素イオンが検出されないことを硝酸銀水溶液にて検知したのち水洗を停止した。得られたケーキに0.1M- K_2CO_3 水溶液の23ccを加え、十分に混練したのち、105°Cで24時間乾燥し、これを0.15~0.5mm径に粉碎して試料とした。この試料の元素比、Fe : Cu : Kは100 : 0.3 : 0.4である。

ii) 混合法

(Fe_2O_3) : 工業用の純ヘマタイト (純度 : 99.9%) の微粉末 (-325メッシュ) を用いた。

(SiO_2) : 前述の(Fe_2O_3)に5 wt.%の無定形 SiO_2 (純度 : 99.8%以上) を混合したもの。

($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) : 同様に、(Fe_2O_3)に5 wt.%の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (純度 : 97%以上) を混合したもの。

($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) : 同様に、(Fe_2O_3)に5 wt.%の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (純度 : 99.9%以上) を混合したもの。

(Dempo) : インド産の鉄鉱石 (60~100メッシュ) を比較試験の試料として加えた。

以上、(Dempo)を除く4種の試料は1.5kg/cm²の圧力で12.8φ×2.5mmの円筒型に成型し、電気炉中で6時間、1,100°Cで焼成した。

2・2 X線回折法¹⁾

X線回折装置は理学電機製、Geigerflex X線回折装置を用い、 Al_2O_3 の場合にはCu-K α 線を用い、 Fe_2O_3 の場合にはFe-K α 線を用いた。また、結晶の大きさを求める場合にはScherrerの方法を用い、回折線幅を4cm/1°(2 θ)に拡大して測定した。

2・3 比表面積

比表面積は液体窒素温度における窒素ガスの吸着等温線をBET式で解折して求めた。BET式には無限層式と有限層式とが定義されている²⁾。前者は吸着ガスの吸着層が数層を越えるような細孔半径を持つ多孔質試料に適用され、後者にはそれより小さい細孔半径を持つものに適用される。ここでは有限層式を適用しなければならない試料も多くみられた。

2・4 細孔全分布

多孔質試料の細孔半径が100Å以下のマイクロ細孔径分布の測定のためにはガス吸着法が適しており、それ以上の細孔径分布の測定には水銀圧入法が適用されることが多い。

2・4・1 ガス吸着法

窒素ガスによる吸着脱離等温線は島津製作所“Digisorb 2500-11”により求め、細孔径分布は、得られた脱離等温線を用いたBJH法³⁾によって解折した。この方法の基礎式は、

$$V_s - V = \int_{r_p}^{\infty} \pi(r-t)^2 L(x) dr \dots\dots\dots (1)$$

ここで、

V_s ; 飽和圧力下での吸着量 (cc, STP/g)
 V ; 平衡圧Pにおける吸着量 (cc, STP/g)

- r ; 細孔半径(Å)
- t ; 吸着層の厚さ(Å)
- L(x)dr ; 全細孔の長さ(Å)
- rp ; 毛管凝縮により満される最大細孔半径(Å)

この式を変形し数値積分して細孔径分布曲線を求めることができる。その具体的手順は成書に準じた。⁴⁾

2.4.2 水銀圧入法

測定装置は Micromeritics 社製の水銀ポロシメーターを用い、細孔半径75Å以上の細孔径分布を求めた。水銀を細孔内に圧入するには水銀の表面張力による抗力に等しい圧力を加え、これが平衡状態にあるとき、つぎの基礎式が成立する。

$$\pi r^2 P = -2\pi r \sigma \cos \theta$$

$$rP = 2\sigma \cos \theta \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、

- r ; 細孔半径(Å)
- σ ; 水銀の表面張力(480 dyne/cm)
- P ; 圧入する水銀の圧力(kg/cm²)
- θ ; 水銀と試料との接触角

ただし、θについては多くの金属酸化物について使用されている値(140°)を用いた。

2.4.3 全細孔容積

全細孔容積はヘリウム置換法で得られる真密度と水銀置換法で得られるみかけ密度を用いるヘリウム-水銀置換法によって求めた。その基礎式は、

$$Vg = (1/\rho_p - 1/\rho_t) \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、

- Vg ; 全細孔容積(cc/g)
- ρ_p ; みかけ密度(g/cc)
- ρ_t ; 真密度(g/cc)

なお、みかけ密度は120 KPa(900 Torr)を測定圧と定めて測定した。

2.5 走査型電顕

走査型電顕は日本電子製“TSM-50A 走査型電子顕微鏡”を用い、試料の形、粒子径および粒界を観察した。

2.6 不純物の定量

試料中の不純物である塩素および臭素イオンは蛍光X線分析によって定量した。ナトリウムイオンの量は原子吸光分析により、硫酸イオンの量は化学分析により、硫酸バリウムとして定量した。

3. 結果および考察

3.1 酸化亜鉛-酸化鉄系⁵⁾

この系の組成は ZnO : Fe₂O₃ = 2 : 1 である。これを500~800°Cの間で焼成した場合、酸化亜鉛と酸化鉄との固相反応の起ることが予想される。Table 1にはこれらの試料のX線回折の結果を示した。この結果から明らかなように固相反応によ

Table 1 Crystalline sizes of ZnO-Fe₂O₃ catalyst in several preparations

Catalyst symbol (Zn-Fe)	Calcination (°C)	Crystalline sizes (Å)		
		ZnFe ₂ O ₄	ZnO	Fe ₂ O ₃
O-O	500	367	547	249
	600	405	684	467
	700	544	628	-
	800	609	684	-
CO ₃ -O	500	-	243	346
	600	398	261	539
	700	462	305	619
	800	820	627	-
O-OH	500	155	596	-
	600	424	627	-
	700	557	644	-
	800	661	684	-
CO ₃ -OH	500	340	254	-
	600	358	313	-
	700	634	393	-
	800	735	547	-
OH-OH	500	169	208	-
	600	347	255	-
	700	702	460	-
	800	772	562	-

って亜鉛フェライトが生成したので、この表には新しく生成した亜鉛フェライトと共に過剰の酸化亜鉛と未反応の酸化鉄の結晶の大きさをまとめた。

結晶サイズは焼成温度の上昇につれて大きく成長した。その傾向は共沈法による(OH-OH)系に

において最も著しく、圧縮成型法による(O-O)系において最も小さかった。その他、特徴的なことは(CO₃-O)系で亜鉛フェライトが生成する固相反応が最も起り難かったことである。この原因が原料に用いた炭酸亜鉛に帰因しているとも考えられるが、これは同じ炭酸亜鉛を原料に用いた(CO₃-OH)系と対比した場合、明確な説明ができなかった。恐らく、もう一つの原料である酸化鉄と水酸化鉄との粒子径の相違に依るものであろうと推測している。しかし、一旦、生成した亜鉛フェライトと過剰の酸化亜鉛のシンタリングの傾向は非常に類似している。

Table 2には全細孔容積、表面積等、細孔構造に

Table 2 Pore structure of ZnO-Fe₂O₃ catalyst in several preparations

Catalyst symbol (Zn-Fe)	Calcination (°C)	Total pore volume (cm ³ /g)	Surface area (m ² /g)	Pore radius (Å)
O-O	500	0.265	9.4	610
	600	0.294	7.5	710
	700	0.276	5.8	960
	800	0.192	5.3	1300
CO ₃ -O	500	0.442	35.0	150
	600	0.418	18.8	250
	700	0.373	15.0	290
	800	0.308	5.5	700
O-OH	500	0.190	40.4	80
	600	0.190	14.4	270
	700	0.170	8.2	380
	800	0.110	5.6	390
CO ₃ -OH	500	0.189	21.2	135
	600	0.203	19.6	140
	700	0.152	5.3	380
	800	0.100	2.3	700
OH-OH	500	0.134	36.6	85
	600	0.126	12.6	175
	700	0.058	3.3	215
	800	0.013	-	-

かかわる結果をまとめたが、この表に示した細孔半径はBJH法による細孔径分布から求めたものである。

焼成温度の上昇につれて全細孔容積と表面積は漸減した。この傾向は多孔体が焼結してゆく過程

で典型的に現れる現象である。すなわち、多孔体を形成する固体の粒子径が小さければ、その粒子間の空げきである細孔も小さい。この状態は表面積の増大ならびに細孔容積の増大を招く。反対に、その粒子径が成長してゆくと、その空げきは大きくなる。このことは表面積の減少となって現れる。Table 2はその傾向を良く表している。

次いで、各試料の細孔径分布について調べた。Fig. 1には(O-O)系の結果を示した。Table 1に

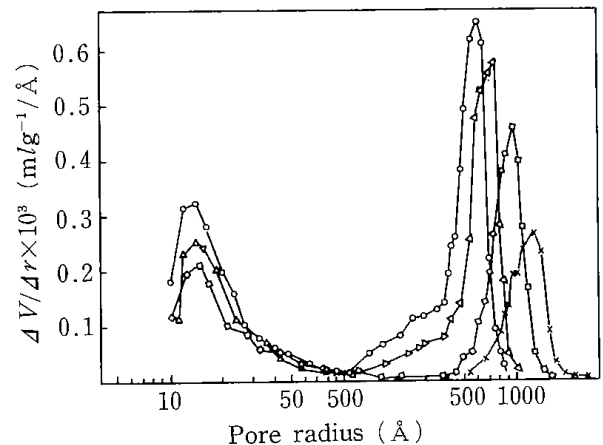
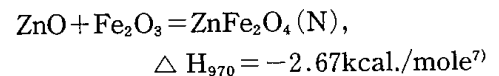


Fig. 1 Pore distribution of catalyst (A) (-○-) at 500°C, (-△-) at 600°C, (-□-) at 700°C, (-×-) at 800°C.

示したように、この試料には酸化亜鉛、亜鉛フェライトの他に未反応の酸化鉄を含んでいた。その量は、500°C焼成の試料で23wt.%, 600°C焼成の場合でも、まだ、5 wt.%もあった。酸化亜鉛と酸化鉄との固相反応は645°Cで起ることを示差熱分析によって確めてあった。⁶⁾



ここで、

(N); 正スピネル

この結果からすると、700°C焼成での未反応酸化鉄の消失は固相反応が完了したことを示唆するものである。細孔径分布は、500°C焼成の試料でも既に、610 Åと十分に大きな細孔径であったため、その後の高温焼成によってもあまり大きく変化しなかった。その理由は、この系の出発原料は共に、十分大きな粒径を有する酸化物であったため、固相反応も起り難かったし、生成した亜鉛フェライ

ト自身も十分に結晶成長していたことが Fig.1の
ような傾向をもたらしたと考えている。

Fig.2には(CO₃-O)系の細孔径分布曲線を示し

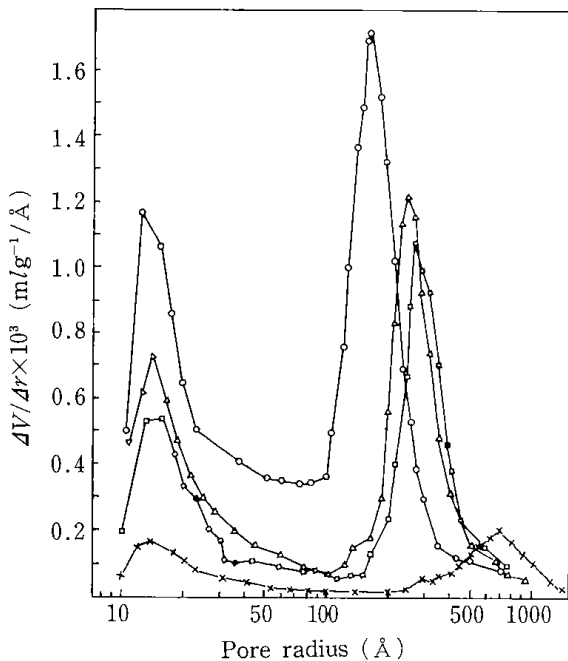


Fig. 5 Pore distribution of catalyst (B)
(-○-) at 500°C, (-△-) at 600°C,
(-□-) at 700°C, (-×-) at 800°C.

た。この系の結果は非常に特異であった。すなわち、亜鉛フェライトは、500°C 焼成の試料には全く含まれず、600°C 焼成の試料において11wt.%しか生成せず、加えて、700°C 焼成によっても、なお、酸化鉄が24wt.%も残存していた。細孔径分布曲線にもここで述べた特異な組成分布の結果が反映されている。つまり、亜鉛フェライトが未生成の試料では原料の亜鉛成分は未だ炭酸塩で、酸化物に変化していない。そのため、マイクロ細孔(15 Å)の生成率は非常に大きく、マクロ細孔径もあまり大きくなっていない。これに対して、800°C 焼成の試料ではその成分は酸化亜鉛と亜鉛フェライトの2成分で、固相反応は既に完結し、生成粒子の成長も始まっているため、マクロ細孔の著しい拡大が起っている。この間の領域となる600°Cと700°C 焼成の試料は酸化物の生成と固相反応の進行による亜鉛フェライトの生成とが同時に起っている領域で生成したものとするのが妥当である。そのためマイクロ細孔の消失はあまり著しくない。

Fig.3には(O-OH)系の細孔径分布図を示した。この系では500°C 焼成によって亜鉛フェライ

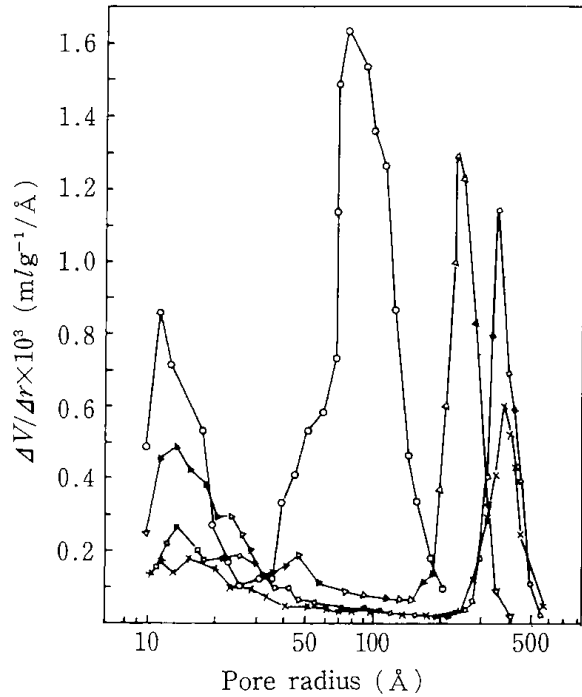


Fig. 3 Pore distribution of catalyst (C)
(-○-) at 500°C, (-△-) at 600°C,
(-□-) at 700°C, (-×-) at 800°C.

トを生成する固相反応が終了してしまっている。この結果からすると、この固相反応は酸化物よりは水酸化物において、より高活性だと考えられる。細孔径分布曲線を見ると、500°C 焼成の試料でも22%のマイクロ細孔(14 Å)が残存した。さらに、マクロ細孔は、5種の試料の中で最も小さい径(80 Å)を示したことが特徴的である。このことは水酸化物の脱水によって生成する酸化物が最も小

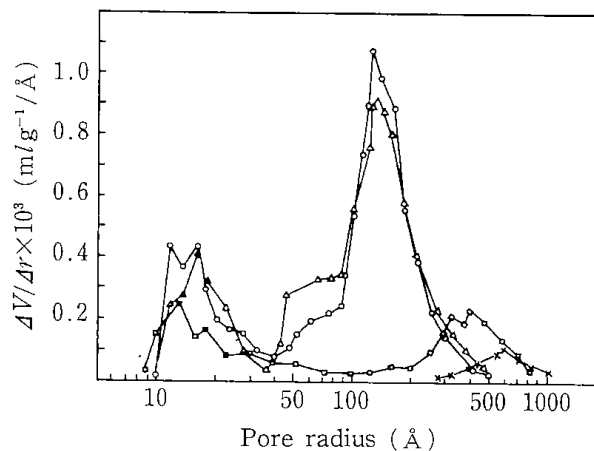


Fig. 4 Pore distribution of catalyst (D)
(-○-) at 500°C, (-△-) at 600°C,
(-□-) at 700°C, (-×-) at 800°C.

さい粒径を持つことを示唆するものである。Table 1に示した X 線回折分析の結果でも、生成した亜鉛フェライトの粒径が最も小さかったことを示しており、前述の考察を支持している。

Fig. 4には(CO₃-OH)系の細孔分布曲線を示した。この系では原料に酸化物を含まないため原料の脱炭酸、脱水過程を経て酸化物が生成される点が特徴的である。X 線回折ではいずれの試料においても酸化鉄が検出されなかった。この点は同じ炭酸亜鉛を用いた(CO₃-O)系と対照的で、亜鉛フェライトの生成は酸化鉄の粒径が大きく影響を及ぼすと結論できよう。細孔分布曲線を見ると、500と600°C焼成の試料にはほとんど差がみられなかった。すなわち、結晶サイズは135 Åと140 Å、マイクロ細孔の比率も35.1%と34.8%と全く優位差はみられなかった。しかし、焼成温度を700°Cから800°Cに上昇させると亜鉛フェライトの結晶径は380 Åから700 Åに急激に増大し、同時に、マイクロ細孔の比率も8%から0%に激減した。

Fig.5には(OH-OH)系の細孔分布曲線を示し

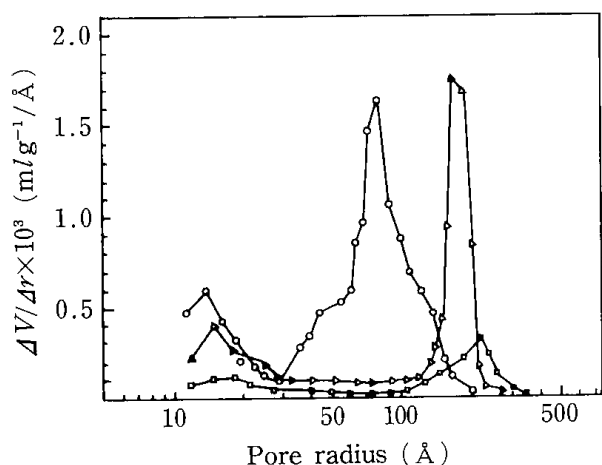


Fig. 5 Pore distribution of catalyst (E)
(-○-) at 500°C, (-△-) at 600°C,
(-□-) at 700°C.

た。この系の原料は共に水酸化物であり、共沈でん法によって調製されているため最も粒径の小さい酸化物同志の固相反応が進行したと考えられる。Table 2に示したように、亜鉛フェライトの結晶径は、700°C焼成の試料において、なお、215 Åと最も小さかった。しかし、焼結は急激で、焼成温度をさらに100°C上昇させて800°Cにすると粒径は極端に成長したため、測定不能となった。このような変化に伴って細孔径分布も変化した。す

なわち、800°C焼成の試料にはもはや多孔性はみられなかった。その理由は、この系の原料は共に水酸化物であるため、これから得られる酸化物の粒径が非常に小さいことに加えて、共沈でん法で調製された試料であるため、粒径が均一であったことがこのような結果を与えたものと理解している。

以上の結果を要約すると次のようになる。

ここでの結果は、細孔径は固体の粒径に支配される、といることを明確に示している。よって、このような系で固体の粒径を制御しようとする場合、焼結を起さない系を選択しなければならない。この目的に沿う方法にはセラミック化や異種物質を狭雑させて結晶成長を妨げる方法等が考えられるが、問題は、そのような処理によって望ましい表面やバルクの物性が得られるか、という点にある。

ここで示した試料は以上のことを示唆する点で興味ある系であろう。

3.2 アルミナ系⁸⁾

Table 3にはここで調製した11種類のアルミナの細孔構造を表す物性をまとめた。この表の中で特異なことは、出発原料が同じ硫酸アルミニウムであっても沈でん剤にアンモニア水を用いた場合と尿素を用いた場合とは全く異なったアルミナが生成した、ということである。すなわち、アンモニアを沈でん剤としたアルミナ(SO₄-NH₃)は550°Cの焼成によってγ-アルミナとなり、その表面積も市販のγ-アルミナのそれに類似していた。これに対して、尿素を沈でん剤として得たアルミナ(SO₄-U)のX線回折図は特定の回折線を示さず、無定形アルミナで、この傾向は焼成温度を700°Cに上げてても変らなかった。しかし、焼成温度を850°C以上に上昇させるとγ-アルミナの回折線が現れ、表面積も上昇した。¹⁵⁾このように特異な相違をもたらす原因は不純物の共存によるものと推測した。すなわち、尿素沈でん法では、ろ液中に硫酸根が検出されなくなるまでに要した洗浄水は僅かに、4 lであったのに対して、アンモニア沈でん法では、洗浄に約1ヶ月を要したことからも両者の相違は推測できよう。不純物の化学分析の結果、(SO₄-U)には約8%の硫黄が残存しており、その形態は硫酸アルミニウムであることを

Table 3 Pore dimensions of aluminas from various preparation

Al_2O_3	S_{BET} /m ² g ⁻¹	Pore vol. /cm ³ g ⁻¹	Particle ^a size/ μ m	Crystal structure	Crystallite ^b size/ \AA	Amount of impurity/wt%
SO ₄ -U	—	—	1.7	amor.	—	S: 8.0
Cl-U	158.4	0.669	15.5	γ	69	Cl: 2.5
Br-U	260.1	2.092	1.0	γ	65	Br: 0.4
NO ₃ -U	158.4	1.739	19.6	γ	65	—
Cl-NH ₃	229.6	0.434	14.5	γ	40	Cl: 0.6
NO ₃ -NH ₃	295.1	0.955	8.7	γ	72	—
SO ₄ -NH ₃	254	0.901	31.6	γ	71	S: 0.9
isoPr-P	264.3	0.674	12.4	γ	55	—
NO ₃ -P	134.0	0.188	30.6	amor.	—	—
Cl-P	66.1	1.266	12.3	X	—	Cl: 2.5
Na-Al-CO ₂	239.9	0.651	2.4	r	65	Na: 1.8

a; by scanning electron microscopy

b; by X-ray diffraction on D₄₀₀

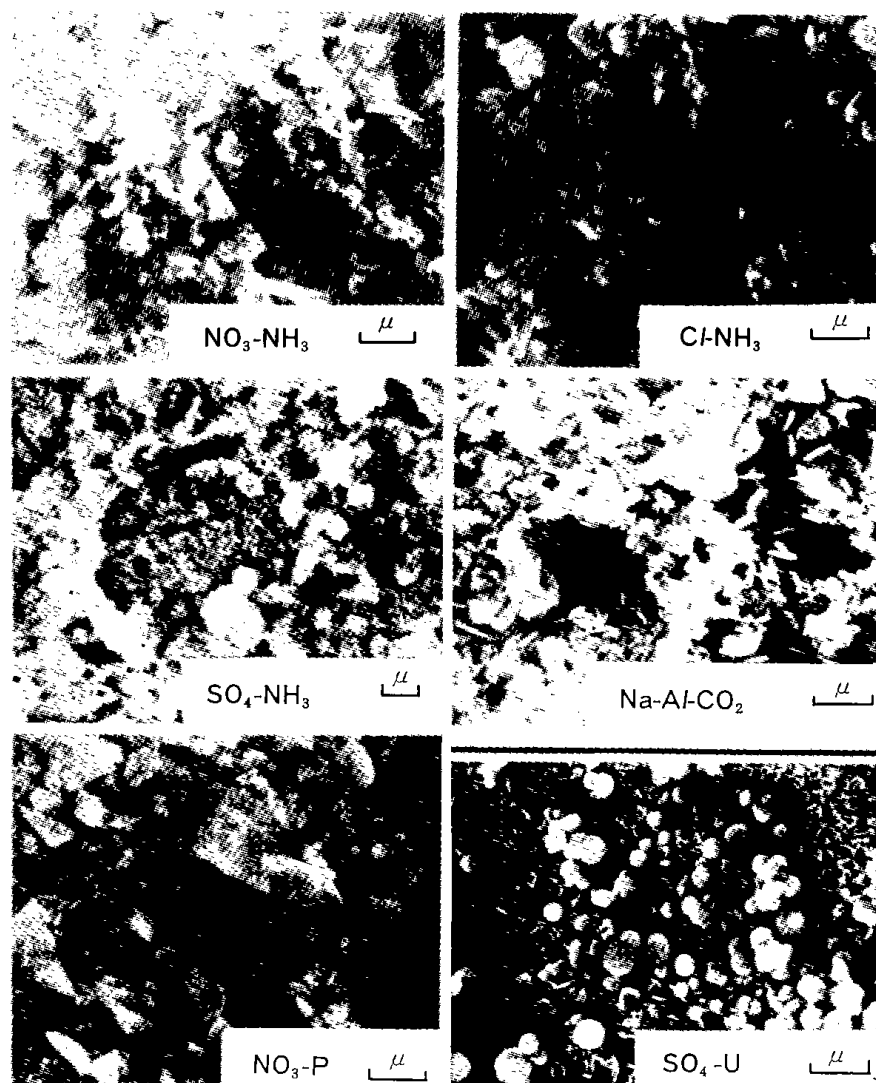


Photo. 1 Scanning electron micrographs of aluminas having a single pore-size system

赤外分光法にて確認した。これに対して(SO₄-NH₃)では、化学分析によっても、赤外分光によっても硫酸根は検出されなかった。

先述した Al₂O₃(SO₄-U)と Al₂O₃(SO₄-NH₃)との X 線回折による結晶構造の相違は共存する硫酸アルミニウムの何らかの作用に寄因するものと考えざるを得ない。その作用を考えるために焼成した全てのアルミナ試料の走査電顕写真をとり Photo 1と2に示した。この中では熱分解法で調製した Al₂O₃(Cl-P), (NO₃-P), (isoPr-P)の3種が最も良く結晶化していることをその結晶

形や結晶径によって知ることができるが、ここでも(SO₄-U)だけは他とは全く異っていた。すなわち、粒子の形は球状であり、粒子径も非常に小さく、かつ、比較的均一であることにおいて特異である。特に、粒子の形状が球状であることはアルミナの結晶形ではみられない。とすれば、共存した硫酸アルミニウムの何らかの作用によって影響されたのであろう。硫酸アルミニウムの熱分析を行うと、153°C, 308°C および863°C に明確に3本の吸熱ピークが現れ、これらに対応する TGA 曲線はいずれも重量減少を示した。この TGA-

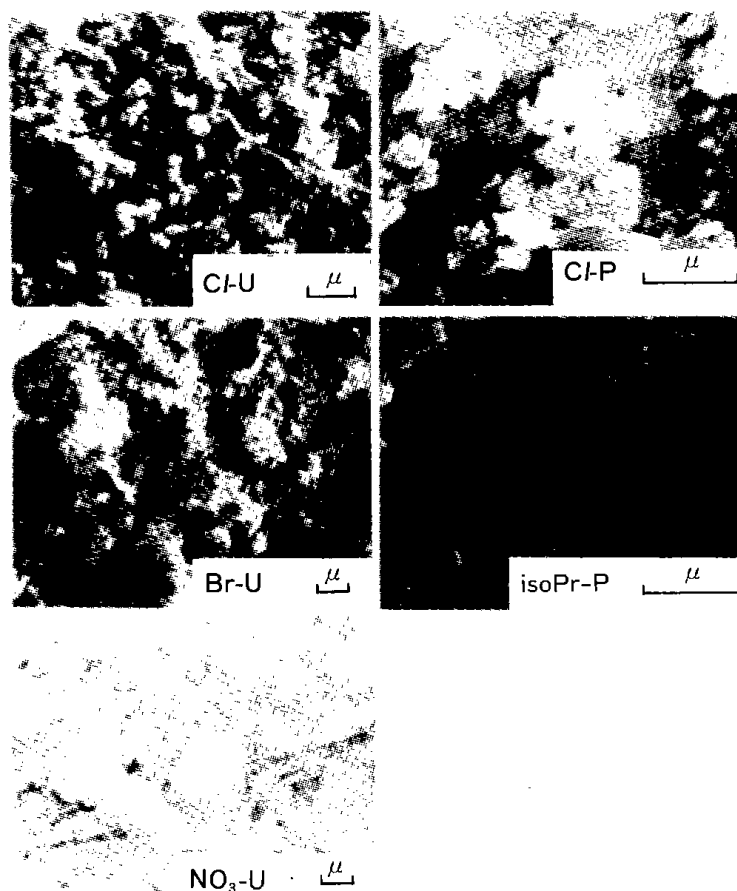
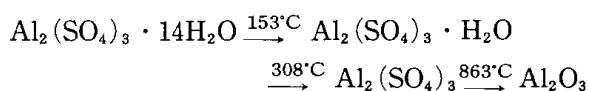


Photo. 2 Scanning electron micrographs of aluminas having a double pore-size system

DTA 曲線の結果はつぎの反応が起ったことを示している。



Al₂O₃(SO₄-U)は550°Cで焼成されているので共存した硫酸アルミニウムの形態は Al₂(SO₄)₃であることが明らかとなった。しかし、この Al₂O₃を850°C以上の高温で焼成すると、次第に結晶化が

進み、X線回折図はブロードながらγ-Al₂O₃の回折線を示すようになる。850°Cという焼成温度は先きの熱分析の結果を参考にすると硫酸アルミニウムの分解温度と一致する。このことは、(SO₄-U)が示した特異な粒子形や無定形構造は共存する硫酸アルミニウムによってもたらされたものと結論できよう。しかし、共存する硫酸アルミニウムがどのように作用していたのか、については十分な検討は行えなかった。

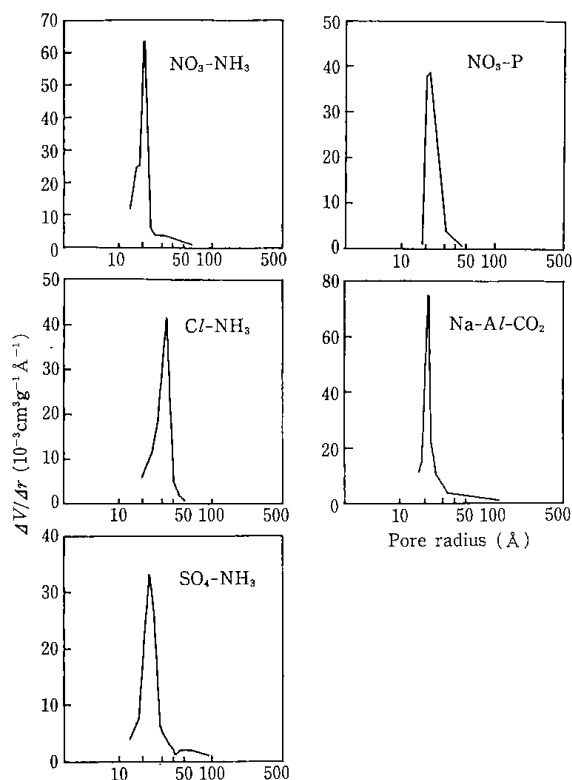


Fig. 6 Pore-size distributions of a single pore-size system.

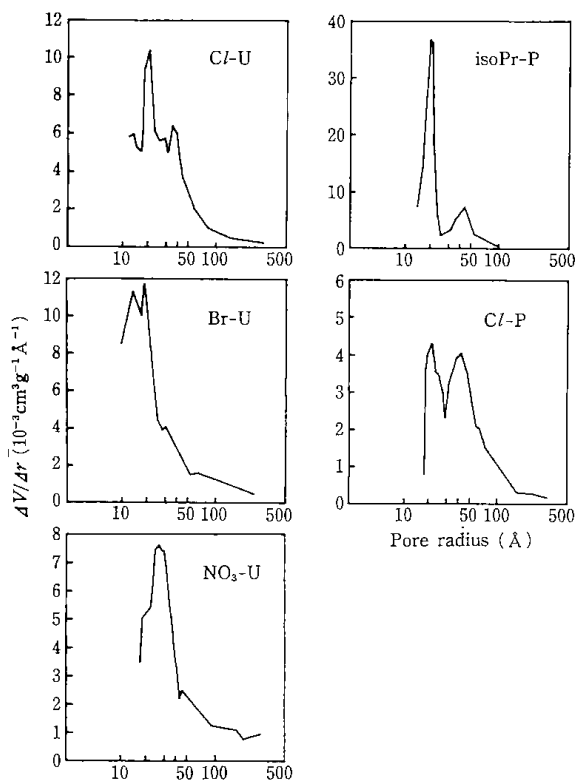


Fig. 7 Pore-size distributions of a double pore-size system.

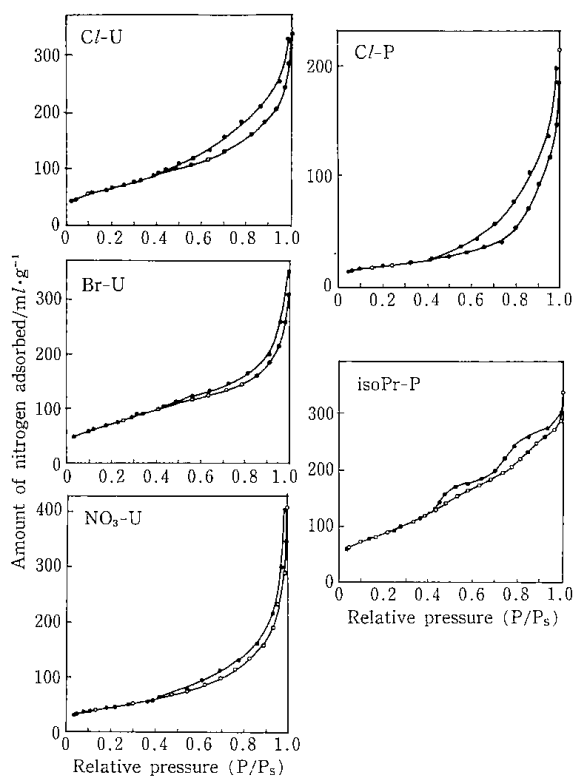


Fig. 8 Hysteresis loops of a double pore-size system. Open circles, adsorption; solid circles, desorption.

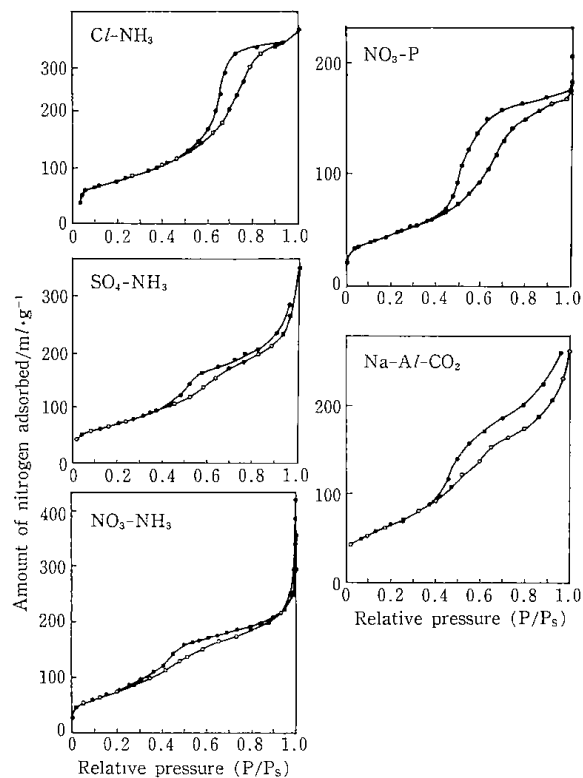


Fig. 9 Hysteresis loops of a single pore-size system. Open circles, adsorption; solid circles, desorption.

Figs. 6と7に、極端に小さい表面積を示した($\text{SO}_4\text{-U}$)を除く全ての試料の細孔分布曲線をまとめた。これらの結果を良く観察すると2種類の細孔径分布に大別される。その1つはFig. 6に示したように1つの細孔径分布を持つものであり、他の1つはFig. 7に示したようにいくつもの複雑な細孔径分布を持つものである。細孔は粒子間の空げきからなることからすると両者の相違は粒子径分布の相違でもあり、調製法の相違でもある。そこで、両者の結果を調製法との関係から考察すると、沈でん法で得たアルミナのうち、沈でん剤にアンモニアを用いた場合のアルミナは全てFig. 6に分類され、尿素を沈でん剤に用いた場合は複雑な細孔径分布を示すFig. 7に分類されている。尿素沈でん法は分析化学において均一沈でん法と呼ばれている方法であるが、細孔径分布曲線から推測される粒子径分布はアンモニア沈でん法で得たアルミナの方がより均一であるといえる。加えて、Table 3に示した共存する不純物も尿素沈でん法で得たアルミナの方により多く含まれていたことからすると、ここでの試料に関する限り、アンモニア沈でん法の方がより均質なアルミナを得る方法といえる。

Figs. 8と9には窒素ガスによる吸着等温線を示した。前者はFig. 6に示した試料に、後者はFig. 7に示した試料に対応させてある。これらの結果から、de Boerらが行ったヒステリシスループから細孔の形を推測すること⁹⁾を試み調製法と細孔の形との関連を検討した。Fig. 9に分類されているアンモニア沈でん法で得たアルミナのヒステリシスループは全てE型に分類される。すなわち、吸着等温線は相対圧の上昇につれて滑らかに上昇するが、脱離等温線は中圧部で急激に変化している。

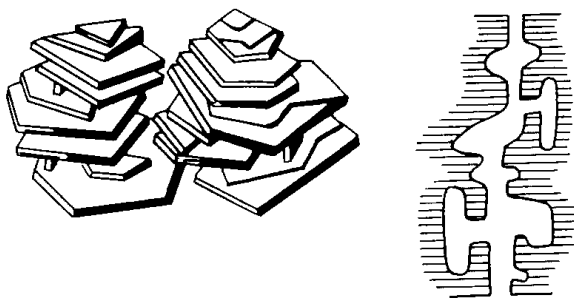


Fig. 10 Schematic model of pores between cubic particles.

これは加圧時には吸着ガスは圧力増加に応じて順次吸着量を増すものの、圧力を低下させた場合には、ある特定の圧力において大量の吸着ガスの脱離する現象を示すもので、これはインク壺形のように異った径の細孔が連結していることに帰因して起るものである。この急激な脱離現象が起る相対圧とその脱離量は異径細孔のそれぞれの径とその長さに依存する。この結果を、マクロ的ではあるが、走査電顕写真で観察した結晶形とあわせてみると、アンモニア沈でん法で得たアルミナは、Fig. 10に示したように大きさと型の異なる結晶の空げきに生成した細孔であると結論した。

これに対して尿素沈でん法で得たアルミナのヒステリシスループはFig. 8に示したように非常に狭く、その形を特定することはできない。このような形はいくつもの型のヒステリシスループが混在している場合にみられる。走査電顕写真によれば形を特定することはできないが、比較的細かい粒

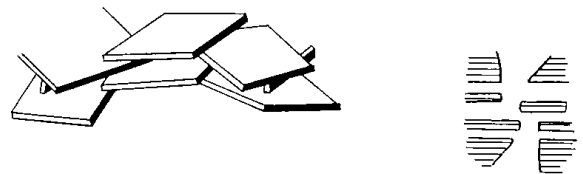


Fig. 11 Schematic model of slit-shaped pores.

子から成っていることが観察され、両者は一致した結果を示唆していよう。このような場合の細孔の形は単純な円筒形と近似するのが妥当とされている。

他の1つの調製法である分解法には熱分解法と炭酸ガス分解法とがある。熱分解法によるアルミナのうち(isoPr-P)と(Cl-P)のヒステリシスループはB型に分類し、($\text{NO}_3\text{-P}$)と(Na-Al-CO_2)のそれはAおよびB型と分類した。B型ヒステリシスは板状結晶の空げきに生じた細孔によくみられる型で、Fig. 11にそのモデル図を示した。この結論は走査電顕像でも明確に知ることができる。Fig. 10に示した細孔とFig. 11に示した細孔の根本的な相違は前者の細孔はその一端が閉じているのに対し後者の場合は両端共に開放されている点にある。そのことはFigs. 8と9に示した吸着脱離等温線の相対圧が1、つまり、飽和蒸気圧の附近でヒステリシスループが閉じているか開いているかによって判断できる。つまり、細孔が

Fig.11に示したような両端が開放されている場合、吸着ガスの毛管凝縮が起こり得ないことに帰因してヒステリシスループが開かれるからである。しかし、一端が閉じた細孔であれば、細孔の形にかかわらず毛管凝縮が起るため飽和蒸気圧附近で必ずヒステリシスループは閉じなければならないからである。

熱分解法で得られた(NO₃-P)のみがそのヒス

テリシスループがA型と分類された。これまで述べてきた分解法のうち炭酸ガス分解法はアルミン酸ソーダを炭酸ガスで中和する方法であるため終局のところはアンモニア法や尿素法と同じくアルミナゲルを経由する方法であるからアルミナの生成温度は沈でん剤によって左右されない。しかし、熱分解法の場合は出発原料の分解温度が異なるため、仮りに、焼成温度を統一しても、結晶の成長


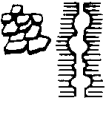


	$Al(OH)_3 \xrightarrow{\text{calcined}} Al_2O_3 \xrightarrow{\text{fine}} Al_2O_3 \xrightarrow{\text{aging}} Al_2O_3 \xrightarrow{\text{cubic}} Al_2O_3 \xrightarrow{\text{aging}} Al_2O_3 \xrightarrow{\text{plate}} Al_2O_3 \xrightarrow{\text{aging}} Al_2O_3$				
U-method	SO ₄ (amor.)	Cl(comb.) Br(comb.) NO ₃ (comb.)			
NH ₃ -method			Cl(E)	NO ₃ (B) SO ₄ (B)	
Pyrolysis				iso-Pr(B)	NO ₃ (A) Cl(A/B)
CO ₂ -method					CO ₂ (B/E)
Shape of pores		combination 	type-E 	type-B 	type-A 
	() Shows the shape of pore by de Boer's classification.				

Fig. 12 Scheme on a relationship between the preparation and the pore structure of aluminas.

には大きな差が生じる。熱分解法で得た3種のアルミナに生じた細孔の形の相違はこのような原因によるものと考えられる。Fig. 12にはここで用いた全てのアルミナの細孔の形、結晶の形と調製法との関係をまとめた。この図は結晶成長は熱分解法が最も速く、アンモニア沈でん法、尿素沈でん法がこれに続き、特徴点は尿素沈でん法では調製法におけるアニオンの影響はほとんどなく、いずれの場合も最も小さい結晶のアルミナを生成したことを示している。

3.3 酸化鉄系

ここでは酸化鉄の還元過程における細孔構造の変化を追跡することによって触媒反応や粉末冶金における還元鉄の焼結機構を解明しようとした。

3.3.1 水素還元による細孔構造の変化¹⁰⁾

試料は(Fe₂O₃), (α-Al₂O₃), (γ-Al₂O₃)および(SiO₂)の未焼成試料 Green および1,100°Cに焼成した試料 Indurated である。Table 4には(Fe₂O₃)に混合した異種酸化物の物性値を示し、Table 5には未焼成および焼成試料の物性値をまとめた。Table 5で明らかなように未焼成試料は多孔質であり、中でも(γ-Al₂O₃)は最も多孔質で、混合した異種酸化物の影響を大きく受けているが、これを焼成すると表面積や細孔容積は激減し、混合した酸化物の影響はほとんど無くなった。このように多孔性をなくした試料を水素還元したときの結果を Fig. 13に示した。未焼成試料はいずれも400°C以下の低い温度から還元が進行し、500°Cですでに90%の還元率に達した。これに対して焼

Table 4 Characteristics of Foreign Oxide Powders in Hematite Compact

Sample	Composition(Pct)					Density(g/cm ³)		Specific Surface Area(m ² /g)	
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	HCl	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	True	Apparent	Surface	Average Size(μm)
Amorphous SiO ₂	< 0.05	>99.8	<0.025	<0.003	0.03	(2.2)	0.13	198	0.012
γ-Al ₂ O ₃	>97	< 0.1	<0.5	<0.2	<0.1	(3.5)	0.16	111	0.020
α-Al ₂ O ₃	99.9					3.9	0.70	15	2.0

Table 5 Porous Properties of Compacts

Sample	Specific Surface Area(m ² /g)	Total Pore Volume(cm ³ /g)	Density(g/cm ³)		
			True	Apparent	
Green	Pure Fe ₂ O ₃	6.05	0.137	5.21	3.04
	+ 5 wt pct α-Al ₂ O ₃	6.53	0.148	5.15	2.92
	+ 5 wt pct γ-Al ₂ O ₃	10.5	0.143	5.19	2.98
Indurated	Pure Fe ₂ O ₃	—	0.001	5.25	5.24
	+ 5 wt pct γ-Al ₂ O ₃	—	—	5.11	5.16
	+ 5 wt pct amorphous SiO ₂	—	—	4.79	4.93

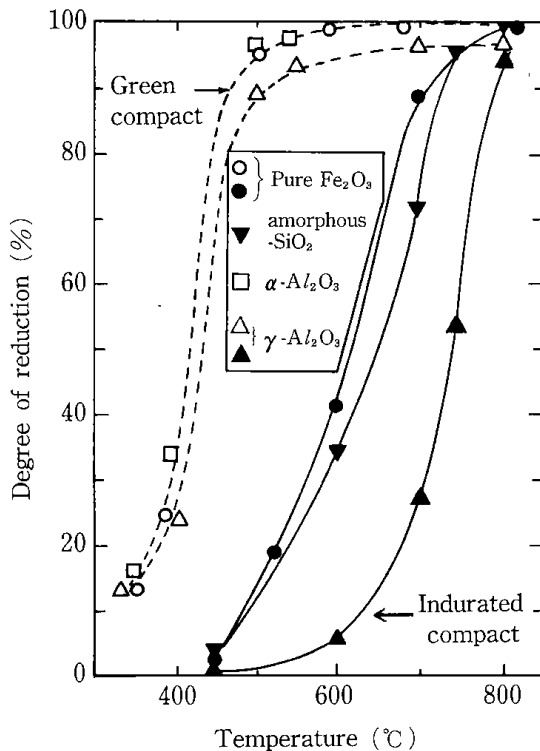


Fig. 13 Reduction degree of green and indurated hematite compacts containing foreign oxides.

成試料では、未焼成試料より100°C以上高い450°C附近から還元が始まり、未焼成試料の場合と同じ90%の還元率に達するには還元温度を750°C以上に高めなければならなかった。このような著しい還元特性の相違は試料中の水素ガスの拡散の難易性と深くかかわっている。つまり、多孔体である未焼成試料の場合、水素ガスは容易に粒子中に拡散できるとともに、還元反応によって生成した水の脱離も容易にさせることが反応を促進させている。これは拡散モデル的な反応機構で進行していると理解される。これに対して焼成試料の場合には多孔性を失っているため、水素ガスは試料の多表面で還元反応を起して次第に内部へ進行するというコアモデルの機構で還元が進行していると考えられることができる。この様子を走査電顕像によって観察した。Photo3と4には還元率の異った走査電顕像をまとめた。Photo3に示した未焼成試料の場合、還元率が0%(a)、85%(b)、100%(c)と変化しても走査電顕像に大きな変化は起らなかった。しかし、焼成試料の結果を示したPhoto4の場合、還元率が42%(b)の場合には明らかにコア像が観察されたが、還元率を100%(c)とした場合、(b)でみられたコアは消失し、代って還元前より多孔質となった像(c)が観察できる。これらの結果はFig.13の結果に基づいた考察を支持するもので

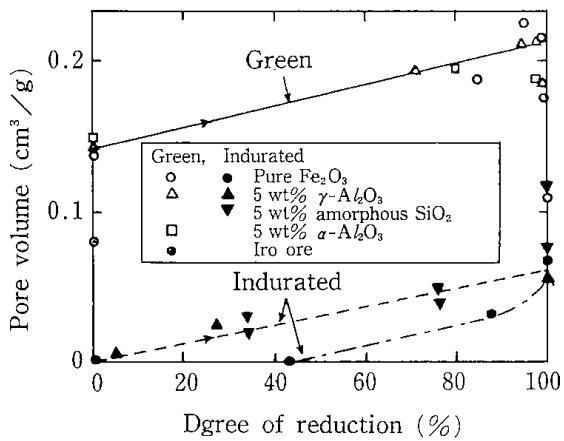


Fig. 14 Change in total pore volume of green and indurated hematite compacts containing foreign oxides during reduction in H_2 .

あろう。

次いで、還元過程における細孔構造の変化について調べた。Fig. 14には還元過程における細孔容積の変化を示し、Fig. 15にはその表面積の変化を示した。焼成および未焼成試料の細孔容積は還元率が高くなるにつれて徐々に増加し、還元率が100%に近くなると試料によってこの傾向は変化した。すなわち、未焼成試料の細孔容積は逆に、急激に減少したが、焼成試料は少し増加し両者の気孔率はほぼ一致して還元が終了した。この傾向はPhoto 3と4の比較にても観察することができる。例えば、Photo 4において、ほとんど気孔を観察できなかった試料(a)に還元によって次第に気孔が生じ(b)てゆく様子が観察できる。これに対して、Photo 3においては、(a)にみられる不均一な粒子

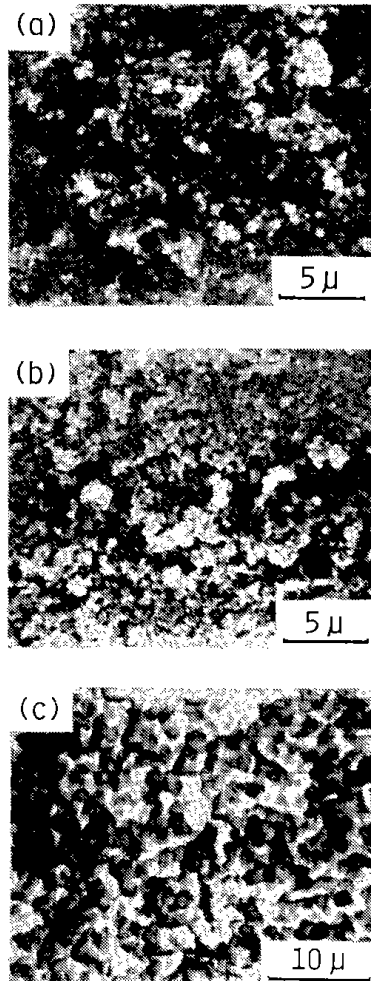


Photo. 3 Scanning-electron micrographs of cross section of green hematite compacts (a) raw of green hematite compact, (b) reduced the compact up to 450°C, (c) up to 800°C

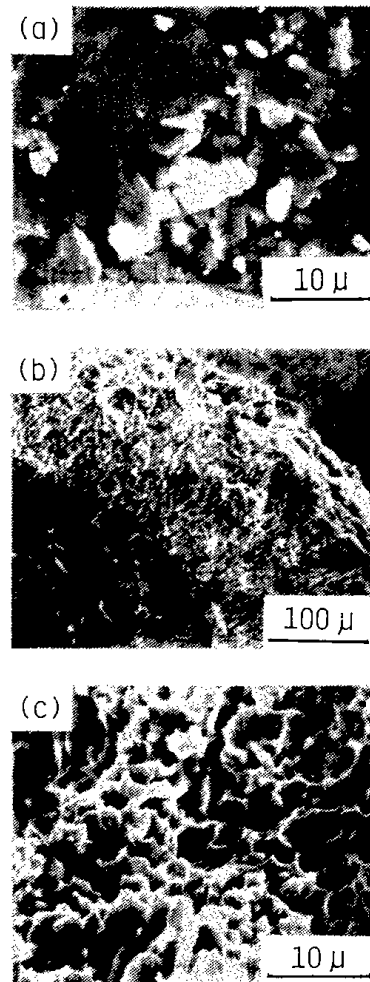


Photo. 4 Scanning-electron micrographs of cross section of indurated hematite compacts (a) raw of indurated hematite compact, (b) reduced the compact up to 600°C, (c) up to 850°C.

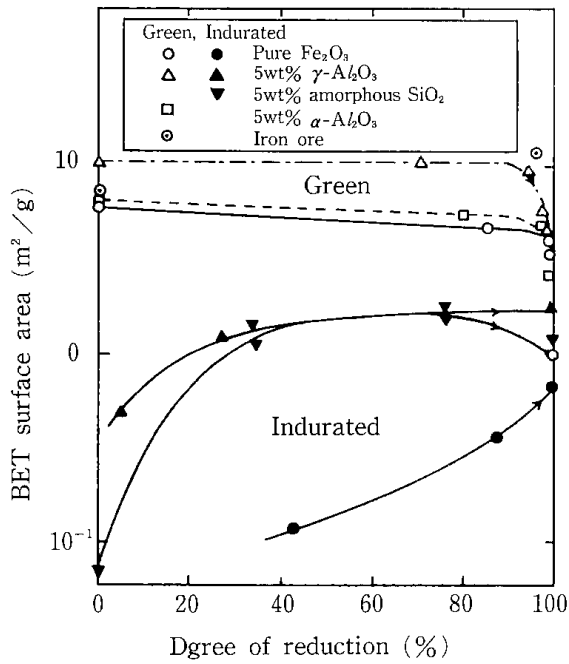


Fig. 15 Change in specific surface area of green and indurated hematite containing foreign oxides during reduction in H_2 .

分布の間に存在する大きな気孔が減少し、さらに還元が進むにつれて粒径が成長し均一化する様子(c)が観察できる。このように、末焼成試料では還元過程で粒子の凝集と成長が起り、焼成試料では試料の表面から内部へ気孔が進入して細孔容積の増加が起るのである。このことは Fig. 15 に示した表面積の変化を追跡した結果とあわせて考えるとよく理解できる。

細孔構造の詳細は細孔径分布によって知ることができる。Fig. 16には還元率の異なる未焼成試料の細孔径分布の変化を示した。 (Fe_2O_3) の場合、還元温度の上昇につれて細孔半径は徐々に増大するが、還元温度が $800^\circ C$ になると急激に増大し、その分布はブロードなものに変化した。この傾向は異種酸化物を混合した試料にもみられた。このことは、還元率が100%に近くなると、換言すれば、還元鉄を $800^\circ C$ 以上の還元雰囲気にとくと容易に焼結が起って粒径が増大するため、表面積が減少し、細孔容積が増加したのだと理解できる。この結果をモデル化し Fig. 17 にまとめた。すなわち、状態(a)は未還元の状態を表し、還元率が90%近くまで進行すると表面積は減少するが細孔容積は増加する状態(b)を生じる。この状態は還元が進行したことによって鉄粒子が成長し粒界が減少する。

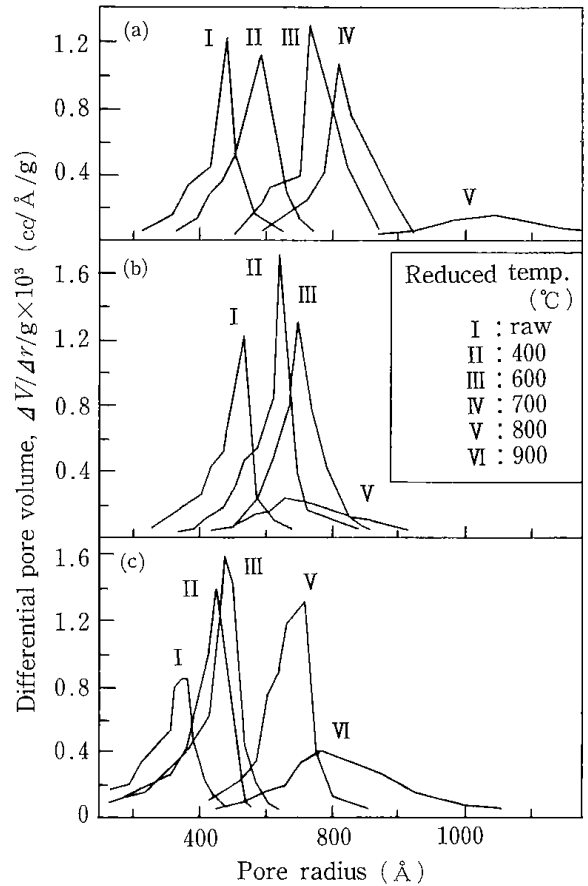


Fig. 16 Change in pore size distribution of green hematite compact containing α -alumina or γ -alumina reduced in H_2 : (a) pure Fe_2O_3 ; (b) 5wt pct α - Al_2O_3 ; (c) 5wt pct γ - Al_2O_3 .

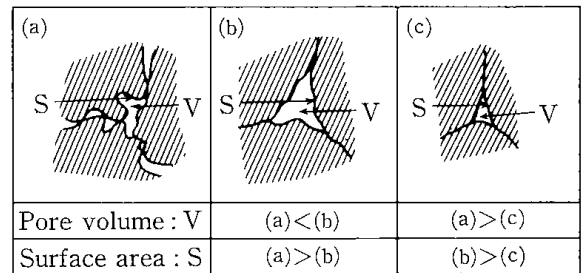


Fig. 17 A model of pore-variation by reduction of green hematite compact: (a) before reduction; (b) 90 pct reduction; (c) over 95 pct reduction.

その結果、大きい粒子間の空けきとして細孔径が増大し、細孔容積も増加したことを示唆している。さらに還元が進行すると焼結が起り、状態(c)となる。この状態は、さらに粒径の成長が起った結果ほとんど気孔を消失したことを示している。

同様の現象が焼成試料についても起っている。この試料は1,100°Cで焼成されているため還元前の気孔率はほとんど零に近い。しかし、還元の影響につれて次第に気孔率は高まってゆく。しかし、還元率が100%近く、換言すれば、試料のほとんどが還元鉄となると急激な焼結が起った。この傾向は先述した末焼成試料の場合と非常に類似している。ここで興味あることは還元率を100%近くにまで高めた場合、両者の気孔率は試料の前処理方法に依存せずにはほぼ同じになる、という点である。

3.3.2 一酸化炭素還元による細孔構造の変化

4つの試料を調製したが、それらのX線回折結果は、試料(III)がマグヘマイトであった他は、他の3試料は全て無定形マグネタイト構造であった。これらの試料を次のように前処理した。

- A) He 気流中, 270°Cで27時間焼成。
- B) CO 気流中(50ml/min.), 270°Cで27時間還元。
- C) B 処理に引き続いて, H₂ 気流中(50ml/min.) 270°Cで27時間還元。

Table 6 Effect of various treatment on surface and on the distribution of total pore volume

Sample symbol	Treatment	S _{BET} (m ² /g)	Pore volume(cc/g)			
			V _T Σ	V ₁ >150 Å	V ₂ 6/150 Å	V ₃ < 6 Å
I	Fresh	234	0.422	0.112	0.268	0.042
	A.270°C, He	178	0.678	0.250	0.342	0.086
	B.270°C, CO	37	0.557	0.288	0.255	0.014
	C.270°C, CO, H ₂	10	0.507	0.255	0.240	0.012
	D.270°C, CO, H ₂ , CO/H ₂	18	0.602	0.310	0.260	0.032
II	Fresh	227	0.468	0.128	0.185	0.155
	A.270°C, He	175	0.718	0.274	0.227	0.217
	B.270°C, CO	43	0.586	0.042	0.162	0.380
	C.270°C, CO, H ₂	12	0.496	0.036	0.160	0.300
III	Fresh	85	0.773	0.052	0.432	0.289
	A.270°C, He	80	0.957	0.399	0.370	0.187
	B.270°C, CO	24	0.810	0.040	0.310	0.460
	C.270°C, CO, H ₂	19	0.730	0.040	0.280	0.410
	D.270°C, CO, H ₂ , CO/H ₂ O	20	0.864	0.040	0.324	0.500
IV	Fresh	198	0.731	0.048	0.500	0.183
	A.270°C, He	153	0.880	0.268	0.494	0.117
	B.270°C, CO	14	0.937	0.032	0.422	0.483

- D) C 処理に引続いて, CO/H₂O(3/1)混合ガスを250°C, 6.2kg/cm²の圧力下で24時間接触させる。

Table 6にはそれぞれの試料の前処理後の表面積と細孔容積の変化をまとめた。ここで、細孔容積を細孔径に対応させて表示したが、その方法は文献に準じた。^{12,13)}すなわち、V_TはHe-Hg法によって求められる全細孔容積、V₁は水銀ポロメーターで求められた150 Å以上の半径を持つマクロ

細孔、V₂は吸着等温式を用い Kelvin 式で求められる半径6~150 Åの細孔、V₃はV_Tとの差(V_T=V₁+V₂+V₃)で求められる半径6 Åより小さいミクロ細孔を表す。

4つの試料のいずれもが還元によって著しい表面積の低下と細孔容積の増加を起こしている。この傾向は前項の水素還元によっても観察され、Fig. 17に示した状態(a)から(b)への変化によるものと見なすことができる。さらに詳細に調べる

と、無定形ヘマタイトである試料(I), (II)および(IV)の還元による表面積の低下率は極めて類似しているが、細孔容積の分布は著しく異っている。すなわち、いずれの試料も還元によって全細孔容積が増加したが、試料(I)の場合はマクロ細孔(V_1)の寄与が最も大きかったのに対して、試料(II)と(IV)の場合はマイクロ細孔(V_3)の増加が V_T の増加に大きく寄与している。この相違は前処理以前の試料の粒径分布の相違に寄因するものと考えられる。一般に焼結の起こる過程では最近傍の粒界が消失し、つまり、マイクロ細孔が消失して粒径が増大する。このことが表面積の減少、残された細孔径の増大そして細孔容積の増加をもたらす。さらに焼結が進むと表面積も細孔容積も減少することになる。試料(I)は S_{BET} や V_T ならび V_1 の変化の傾向からして、いま述べた焼結過程を経たものと思えるが、試料(II)と(IV)の変化はこの過程では説明できない。つまり、一般的な傾向としてはマイクロ細孔の増大は表面積の増加に結びつくはずであるが、これらの試料の場合は逆に表面積が減少しているからである。この原因を考えるためには細孔の形を考慮しなければならないだろう。細孔の形を調べるときは円筒型からのズレによって判断するのが最も容易である。円筒型細孔の場合、半径を r とし、全細孔容積と表面積との間にはつぎの関係が成立する。

$$r = 2V_T / S_{BET}$$

試料(II)と(IV)にはこの関係は当てはまらない。つまり、円筒型からのズレが大きいことを示唆していることになる。そこで、もし細孔がFig. 10に示したような異なった半径をもつ連なった細孔であったとすれば、焼結によって小さい方の細孔

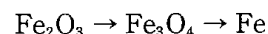
Table 7 Effect of various treatments on surface areas and crystallite sizes of catalyst (III)

Treatment	BET surface area (m ² /g)	C _m ystallite size (Å)
A 270°, He	80	104
B 270°, CO	24	—
C 270°, CO H ₂	19	—
D 250°, CO/H ₂ O, CO and H ₂	20	407
270°, CO; He/H ₂ O	44	355

が消失してもそれより少し大きい細孔がマイクロ細孔に縮小してゆくことによって相対的にマイクロ細孔が増加するような結果を与えることは可能であると考えられる。つまり、試料(II)と(IV)は幅広い粒径分布を与える調製法であると結論されよう。

試料(III)はさらに顕著なマイクロ細孔の増加を起している。中でも、前処理 A から CO 還元による前処理 B を行った後の細孔容積分布の変化は V_3 の増加において著しい。この理由も先述した試料(II)と(IV)の場合と類似と考えられる。

試料(III)は調製時にはマグヘマイト結晶形であったことは既に述べたが、これを A → D へと前処理を進めた場合の状態の変化を Table 7 にまとめた。この中で前処理 B を行った試料の組成は Fe₃O₄ (23.9%), Fe_xC (Fe₃C として計算して、68.9%) 遊離炭素 (7.2%) であったことを X 線回折と元素分析によって確めた。しかし、結晶サイズを求めることは困難であった。前項での水素還元による焼結過程の状態変化は、下記のように明瞭であったが、CO 還元の場合はカーバイド種、



遊離炭素に加えてカルボニル種の生成も予想される非常に複雑な還元過程を経て進行するため細孔構造の詳細な変化を検討することは困難であった。

3・4 細孔の制御法

細孔の制御法は触媒関係のみならずエレクトロニクス関連材料やセラミックス材料等に加えて新しい機能性材料開発の成否を左右する重要な技術となってきた。しかるに、現段階では細孔の大きさやその形を意のままに制御することは極めて困難な状態である。これまで行われてきた最も簡便な制御法は焼成温度を変えることによってその温度における粒子の成長の度合いを制御し、それを細孔の制御に結びつけようとする方法であるが、この方法では大きく表面積を変えてしまう上に、焼成温度の相違によって表面酸素濃度や表面水酸濃度の分布状態の変化等、諸物性の変化を伴うため必ずしも普遍的な方法とは言い難い。

これまで試みられた細孔径制御法は大きく3つの方法に分類されよう¹⁴⁾。その1つはゼオライトのような多孔性無機結晶体や層間化合物のように

材料の性質そのものを利用する方法。その2は粉碎などによって粒径分布を制御したり¹⁶⁾, pH スウィング法によって一次粒子の粒径を制御し¹⁷⁾, その後, これを焼成して制御された細孔を得ようとする方法。その3は成形前に誠料に各種添加物を加えて焼成することによってその添加物を試料中に効率良く分散させたのち, その添加物を焼成したり, 抽出したりして取り除き, その跡に形骸孔を残そうとする方法¹⁵⁾, である。

これらの方法を検討してみると, 前二者は直接に細孔を制御する方法ではなく, 細孔を形成する粒子の形, 大きさやその分布を制御し, 間接的に, その空げきである細孔を制御しようとする方法で, これは一次粒子に基づいて形成される細孔ととらえることができる。これに対してその3の方法は, 一次粒子とは無関係に得られる細孔であるという点が特徴的である。

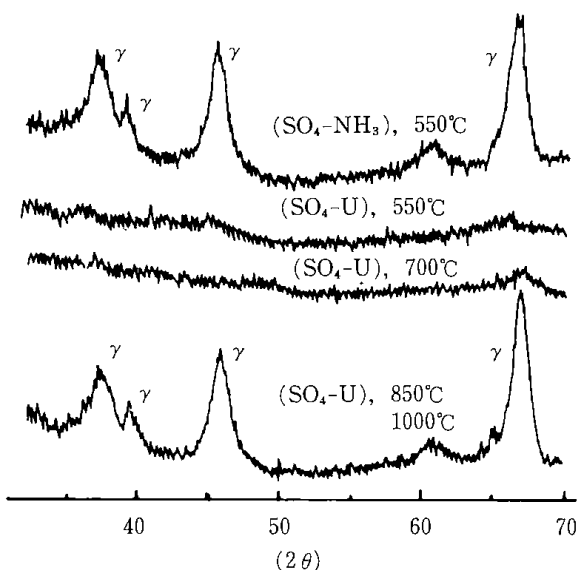


Fig. 18 X-ray diffraction patterns of Al_2O_3

ここでは3・2項で得た(SO_4-U)が700°C 焼成によっても X 線回折図は無定形を示したという特徴点を利用して, これに形骸細孔を作り出す方法を検討した。

尿素沈でん法によって硫酸アルミニウムから得たアルミナ(SO_4-U)は Fig.18 に示したように 700°C 焼成によっても無定形であり, 850°C を越えて始めて γ -アルミナに結晶化する。これは同じ硫酸アルミニウムをアンモニア沈でん法で得た(SO_4-NH_3)と比較するとその特異性が良く理解できる。その理由は3・2項に述べた通りであるが, 試料が無定形であることは1次粒子に基づく細孔は生成していないことになる。そこで, この試料にホウ酸を含浸させて, これを一旦乾燥させたのち, 550°C で3時間焼成する。この温度はホウ酸の融点(160°C)を越えているため試料の空げきに分散していたホウ酸は熔融し, 次第にアニールする。これをソックスレー抽出器を用いて熱水抽出し, 再び550°C で焼成する。ホウ酸に代って苛性ソーダを用い同様の方法で形骸細孔を作ることも試みた。

Fig. 19にはこれらの試料の表面積(S_{BET})および細孔容積(V_g)と共に細孔分布曲線を示した。この図から知られるように, オリジナル試料の細孔は約22Åに最も大きな分布を示していたが, これに5%のホウ酸を含浸させた場合, S_{BET} は6.5倍に, V_g は約2倍に増加した。さらに興味あることはオリジナル試料の約22Åの細孔は消失し, 代って, 10Å以下に新しい細孔が生成したことである。これは V_g の増加より S_{BET} の増加が大きいことから考えてもオリジナル試料には存在しなかったより小さい細孔の生成が予測されたこととも一致し

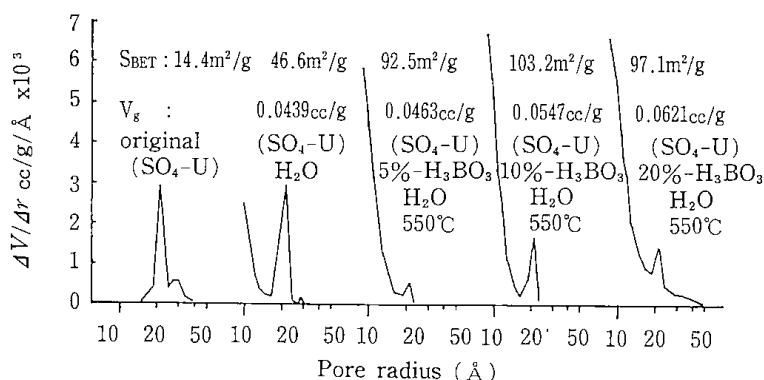


Fig. 19 Pore size distribution of Al_2O_3 modified with H_3BO_3

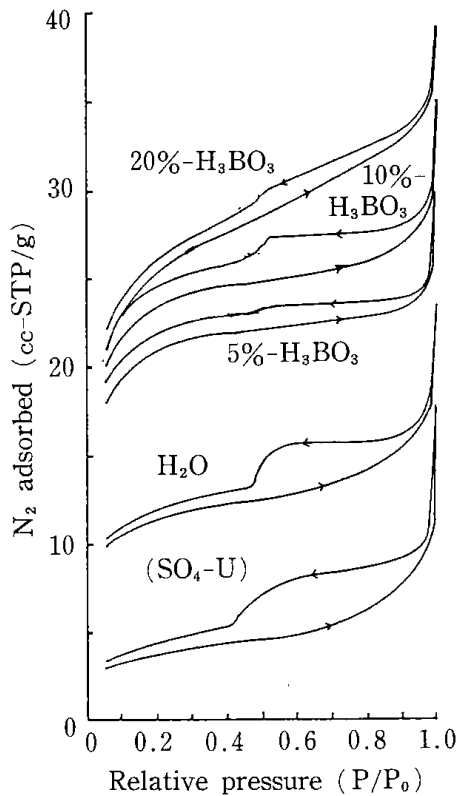


Fig. 20 Adsorption-desorption isotherms of Al_2O_3 modified with H_3BO_3

ている。ホウ酸含浸量を増加させてゆくと S_{BET} , V_g は共に増加したが、含浸率が20%になるとそれらの増加は停止し平衡になった。

次いで、生成した形骸細孔の形を調べる目的で窒素ガスによる吸脱着等温線を測定し、Fig.20に示した。この結果も非常に特異である。すなわち、オリジナル試料の細孔はそのヒステリシスループの形から、異った半径を持つ円筒形細孔と同

定されるが、形骸細孔の等温線は低圧部で大部分の吸着が起ってしまうラングミュア型の吸着等温線に近くなり、加えて、そのヒステリシスループも幅が狭く、滑らかである。このことは細孔径は非常に小さく、かつ、細孔壁のスムージングが進んで、より単純な円筒型細孔に近くなったと考えるのが妥当であろう。さらに、より小さくなったその細孔径を求める必要がある。これまで用いてきた細孔径分布測定法、BJH法では半径が15Å以下の微小な細孔径を求めることはできない。そこで、異った分子径を持つ化合物の分子篩効果を利用してこの微小な細孔径を求めた。

Fig. 21にはホウ酸含浸量を変えた場合の形骸細孔の分子篩効果を示した。n-ヘキサン/i-オクタンと p-キシレン/m-キシレンの分離に関する分子篩効果はほとんどみられなかった。このことは、生成した形骸細孔はこれらいずれの分子径よりも大きいことを示唆している。そこで、ベンゼン/1, 3, 5-トリメチルベンゼンの分離を試みた。ホウ酸含浸量が5%以下の場合には分子篩効果はあまり顕著でなかった。このことは、恐らく、十分な量の形骸細孔が生成していなかったものと思われる。それはホウ酸含浸量が5%以上になると明らかな分子篩効果が現れたことから理解される。この結果から考えると形骸細孔の直径はベンゼンより大きくトリメチルベンゼンより小さいことになり、その大きさは直径で約9Åであると結論される。

次いで、ホウ酸以外の添加物について検討した。形骸細孔を作るための添加物は焼成温度で溶解し、溶媒、望ましくは水に溶解する安定な化合物

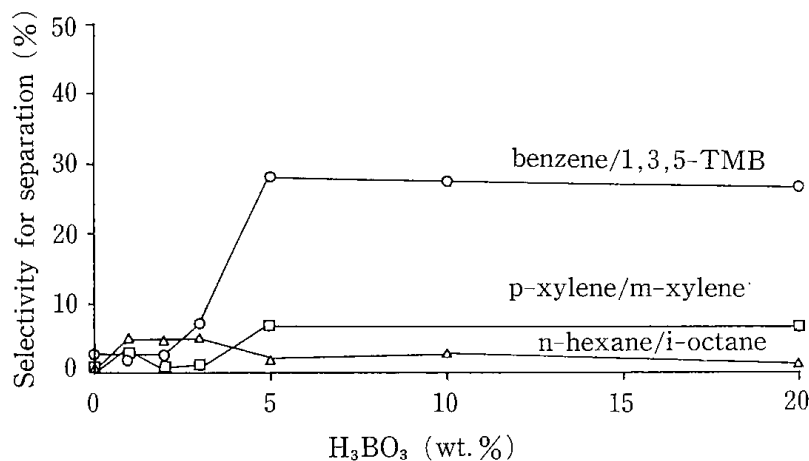


Fig. 21 Molecular sieve effect of modified Al_2O_3

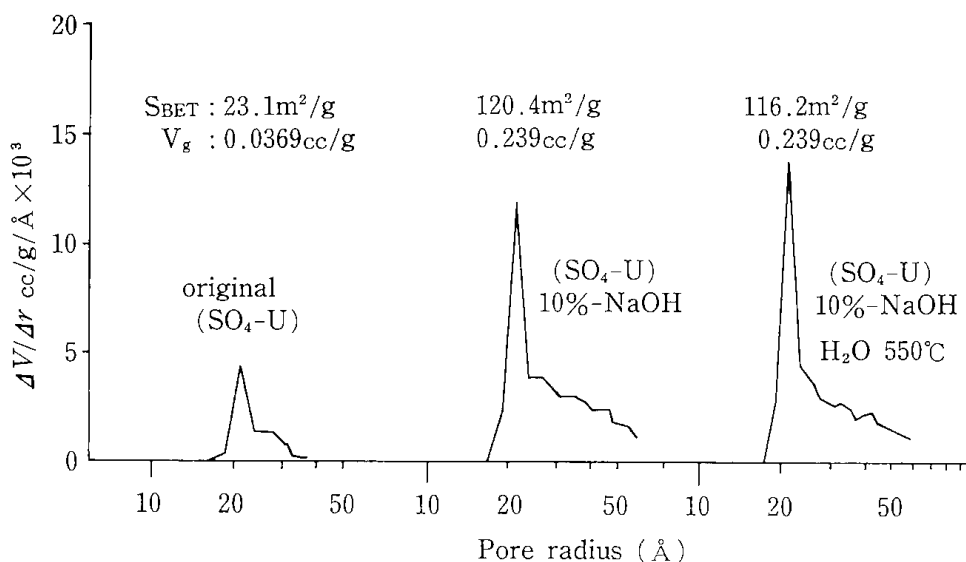


Fig. 22 Pore size distribution of Al_2O_3 modified with NaOH

が対象となる。この観点から苛性ソーダを選択し、これまで述べてきたホウ酸の場合と同じ手法で形骸細孔を作ることを試みた。

Fig. 22にその結果を示した。この場合、生成した細孔はオリジナル試料と同じか、又は、それより大きい場合細孔径分布はよりブロードになった。また、 S_{BET} と V_g は共に数倍に拡大していることもあわせて考えると、含浸した苛性ソーダはその周囲の細孔壁を溶解し、細孔を拡大させたものと理解される。

4. 結 論

3種の金属酸化物、酸化亜鉛-酸化鉄、アルミナ、酸化鉄、について、それぞれの細孔構造に与える焼成温度、調製法、水素や一酸化炭素ガスによる還元の影響を調べた。その結果、細孔構造は結晶や粒子の形や大きさによって一義的に影響されることを知った。換言すれば、結晶や粒子の形や大きさを制御することができれば、その集合体の空きである細孔を制御する途が開けるとも言える。しかしながら、その粒子径制御が非常に困難であるため細孔構造の制御も困難であるのが現状であろう。

近年、ZSM-5ゼオライトの粒子径制御法¹⁶⁾やアルミナの粒子径制御^{16,17)}が提案されている。前者は、水熱合成時にテトラメチルアミンやチトラプロピルアミン等の共存させる有機物の量を調整したり、結晶成長時に溶液を高速でかく拌することによって細かい結晶を作り出す方法で、例えば、回転数を1,000r.p.m.にすると結晶粒

子径を1~100 μ に制御できるといわれている。後者の例は、機械的に試料を微粉碎し、これを焼結して細孔径を制御しようとするもので、例えば、アルミナを粒径150 μ 以下に粉碎してから焼結すれば、生成する細孔の97%以上が1,000Å以下になると述べられている。湿式法の場合は、アルミナゲル生成時のpHを8~12の弱アルカリ性とすることによって生成する擬ペーマイト結晶粒子径を40~80Åに制御でき、これを焼結したアルミナの細孔の98.6%は600Å以下の径を持つようになる等である。

このように結晶粒子径を制御して、その結果として細孔径を制御しようとする試みは広く行われるようになった。しかし、もう一つの制御法である、形骸細孔を作る方法はあまり例がない。これは多孔質ガラスを作る方法として知られている方法であるが、添加物に工夫を加えることによって普遍性の高い細孔径制御法となり得るかもしれないと期待している。

あとがき

多孔体の細孔構造の解析について基礎的な検討を行いその上に立って細孔の制御法を見出したいという意図を持って固体触媒の調製法の研究を進めてきたが、固体粒子の挙動は非常に複雑であった。例えば、細孔径制御のための粒径分布を制御しようとする場合、単に粉碎、混合、焼結などの単位操作を組み合わせても目的は達成されない。そこには必ず別のアイデアが必要であることを痛感した。

幸いにして、700°Cという高温焼成によっても無定形を示すアルミナを得たので、これを素材にした形態細孔の形成を試みることができた。今後はこの手法を拡張して細孔制御に1つの途が開ければ、と願っている。

5. 参考文献

- 1) "Cullity, X-sen Kaiseki Yoron", rev. by N. Koda and G. Matsumura, Agne, 101 (1973)
- 2) L. G. Joyner, E. B. Weinberger and C. W. Montgomery, J. Am. Chem. Soc., 67, 2182 (1945)
- 3) E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda, J. Am. chem. Soc., 73, 373 (1951)
- 4) 「触媒工学講座」, 4巻, 75, 他人書館(1973)
- 5) T. Kotanigawa and M. Yamamoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 654 (1974)
- 6) T. Kotanigawa, M. Yamamoto, K. Shinokawa and Y. Yoshida, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 6961 (1971)
- 7) A. Navrotsky and O. J. Kleppa, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 479 (1968)
- 8) T. Kotanigawa, M. Yamamoto, M. Utida, H. Hattori, and K. Tanabe, Appl. Catal., 1, 185 (1981)
- 9) J. H. de Boer, "Structure and Properties of Porous Materials", 68, 1958, Butterworth
- 10) Y. Suzuki, M. Yamamoto, T. Kotanigawa and K. Nishida, Metallurgical Trans., 12 B, 692 (1981)
- 11) S. Parkash, T. Kotanigawa and S. K. Chakrabartty, Fuel Processing Tech., 5, 203 (1982)
- 12) H. Gan, S. P. Nandi and P. L. Walker Jr., Fuel 51, 272 (1972)
- 13) O. P. Mahajan and P. L. Walker Jr., "Analytical Methods for coal and coal products" vol. 1, chapter IV, academic Press, New York
- 14) 小沼和彦, 触媒, 27, 73 (1985)
- 15) 特開昭 58-034254・山本光義, 小谷川毅, 日化(夏季), 函館(1983)
- 16) 特開昭 55-95
- 19) 特開昭 56-35893
- 18) 特開昭 56-54222

A Study on Pore Structures of Porous Materials

by Mitsuyoshi YAMAMOTO, Sat PARKASH*
Yoshikazu SUZUKI, and Takeshi KOTANIGAWA

**Research Council of Alberta*

Porous materials such as zeolites, solid catalysts, ceramics, and other adsorptives are industrially important substances. It is, therefore, essential to determine the pore structures such as surface areas, pore volumes, pore size distributions, and shape of pores. However, it seems that their pore structures except for some zeolites have not been sufficiently investigated. There could be possible reasons that as pores are voids between particles, particle sizes and shape of particles must be controlled to form intentional pore structures. But this field is not so advanced, despite facts that industry requires more than the three methods available at present—mechanical crush, pH swing, and skeletonized methods.

We have studied various reactions on solid catalysts and tried to analyze pore structures and sintering processes of the catalysts. Accordingly, we believe that changes of the pore structures must be followed under various conditions before the formation of intentional pore structures are attempted. Here, we describe the sintering process of ZnO-Fe₂O₃ complex oxides prepared by 5 methods, the pore structures and the shape of pores of aluminas prepared by 11 methods, the sintering process of metallic iron during reduction with hydrogen and carbon monoxide, and finally, application of the skeletonized method to form the alumina with intentional pores of 9 Å in diameter.

形状記憶合金を使用した低公害スパイクタイヤ (ドラム型走行試験機による耐久性試験)

広木 栄三, 鈴木 良和, 窪田 大, 後藤藤太郎

1. 結 言

我が国の積雪寒冷地域における自動車は、安全確保のためスパイクタイヤを装着して走行している¹⁾。一方、道路の状態は冬期間の幹線道路や積雪期の前後で舗装面が露出している割合が多くなっている。このような露出舗装面上をスパイクタイヤを装着した自動車が走行すると、路面の摩耗や破壊が起こり²⁾、路面の管理の上で、大きな経済的損失を招いている³⁾。さらに路面の摩耗によって生ずる車粉公害は生活環境を悪化させており、早急な防止対策が望まれている⁴⁾。

一般に自動車が舗装面を走行するとき、スパイクタイヤに発生する熱でタイヤ及びスパイクピンの温度は上昇する。一方、氷雪路面では、その冷却作用でタイヤとスパイクピンの温度は下降する。著者らは、この温度差で変形する形状記憶合金を用いて氷雪路面を走行する時にスパイクピンの突出力及び突出寸法が大きく、露出舗装路面を走行する時に小さくなるようなスパイクタイヤを考案した⁵⁾。

本報告では、このような考えで試作した低公害スパイクピンをタイヤに装着し、ドラム走行試験機を用いて走行試験を行ったので、その結果について報告する。

2. 実験装置及び方法

2・1 ドラム走行試験機

走行試験に用いたのは Photo. 1に示すドラムタイプの耐久走行試験機で、回転ドラムは直径600m/mで外周に500m/m幅のタイヤ走行面がある。試験タイヤはこの走行面に油圧方式で50~500kgの垂直荷重をかけ、速度を10~80km/hの範囲で連続的に設定できるようになっている。

2・2・1 形状記憶合金作動機

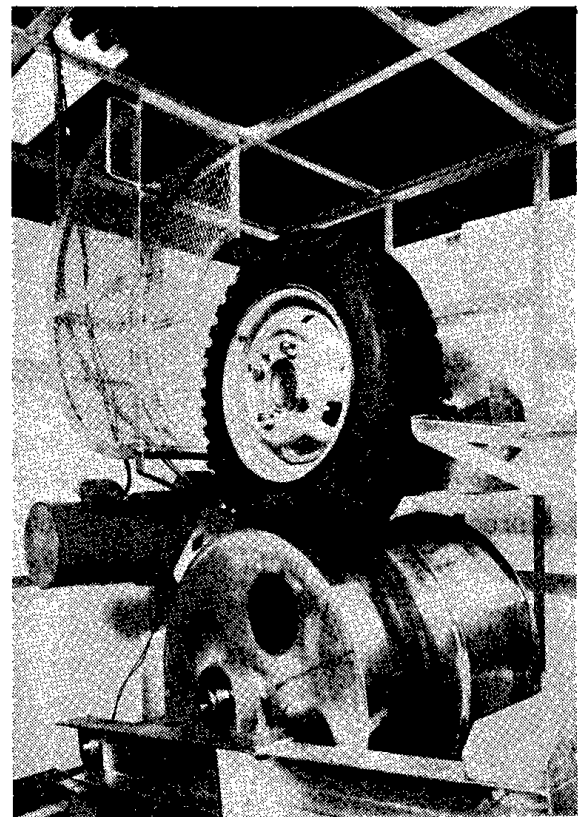


Photo. 1

形状記憶合金作動材は、古河電工(株)製ニッケルチタン系形状記憶合金の直径2.5m/m線材を用いた。その特性をカタログから引用して Table. 1に示す。これを外径11.5m/m、ピッチ2.5m/mのコイル状に巻き、温度500°C、時間30分間で熱処理してコイルバネを作成した。これを2巻バネに切り取り、グラインダーで成型加工後、治具で固定して450°C~500°Cの温度で30~60分間加熱処理後、水中焼入で記憶処理を行った。

2・2・2 スパイクピン本体

スパイクピン本体は市販されているカシメ型スパイクピンを同じ材質と方法で作ったものであ

Table 1 形状記憶 NT 合金の諸特性

形状記憶の NT 合金の物理的特性

密度	6.4~6.5	$g \cdot cm^3$
融点	1240~1310	$^{\circ}C$
比熱	6~8	$cal \cdot mol^{-1} \cdot ^{\circ}C$ (変態熱を除く)
線膨張係数	10	$10^6 \cdot ^{\circ}C^{-1}$ (記憶効果を除く)
熱起電力	マルテンサイト用 5.5~7.5 オーステナイト用 8~13	$10^6 V \cdot ^{\circ}C^{-1}$
熱伝導率	0.05 (R.T)	$cal (cm \cdot ^{\circ}C \cdot s)^{-1}$
比抵抗	50~110	$\mu\Omega \cdot cm$

古回形状記憶 NT 合金の機械的特性

引張強さ	70~110	$kg \cdot mm^2$ (記憶処理材)
	130~200	$kg \cdot mm^2$ (未記憶処理材)
降伏強さ	5~20	$kg \cdot mm^2$ (マルテンサイト用)
	10~60	$kg \cdot mm^2$ (オーステナイト用)
伸び	20~60	%

る。これを600°Cに加熱して先端に超鋼チップを打ち込み、先端部を平らにしドラム走行面の損傷を軽減させた。

2.3 供試スパイクタイヤ

スパイクピンの埋め込まれていないブリジストン(株)製バイアススパイクタイヤ6.15-13-4 PRの既存スパイクピン穴底部に直径6 m/m深さ4 m/m円柱形の穴と、穴底に直径15m/mの円形の切り込みを入れてスパイクピン穴とした。一方、形状記憶合金作動材をスパイクピン本体フランジ上部に設置したものを作り、これを Fig. 1に示すようにスパイクピン穴に埋め込んだ。

2.4 形状記憶合金の温度一荷重測定

Fig. 2に温度一荷重測定装置の概要を示す。荷

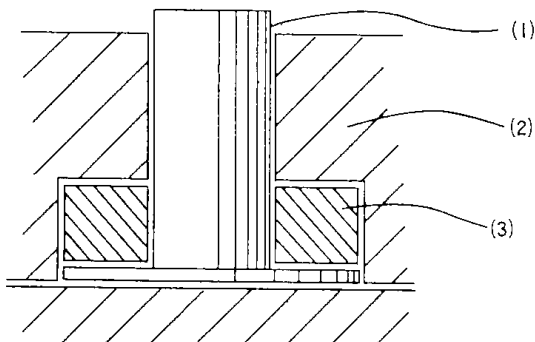


Fig. 1 形状記憶合金製スパイクピンのタイヤ埋め込み状態

1. スパイクピン本体
2. タイヤ
3. 形状記憶合金作動材

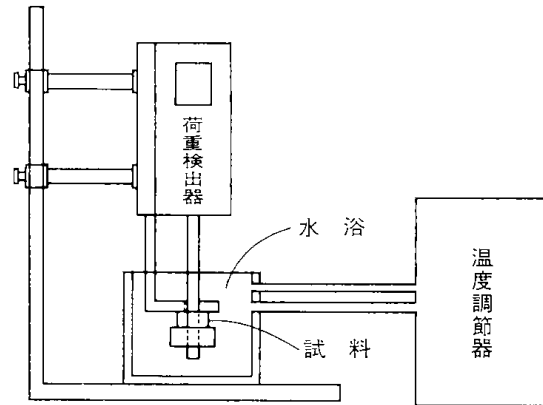


Fig. 2 温度一荷重測定装置

重測定はアイコーエンジニアリング(株)製7020-AE-20型の小型荷重測定器(最小目盛10g)に試料固定架台を取り付けて行った。

試料温度の設定には、小松一ヤマト(株)製クールニックス式恒温水槽 CTE-120型を用いた。測定に際し、形状記憶合金作動機を試料固定台に取り付け、再現性を良くするため0°Cで1 kgの密着荷重をかけ、ひずみ量一定の状態に固定し70°Cの恒温水槽に入れて温度を上げ、再び0°Cの恒温水槽に入れ1 kg密着荷重に調節した。試験温度範囲は0°C~70°C間で昇降温度速度を2°C/minで測定した。また恒温水槽の温度調節及び荷重測定の精度はそれぞれ±0.1°Cおよび±10gであった。

2.5.1 スパイクピン突出寸法及び突出力の測定

スパイクピンは、タイヤゴムの中に打ち込まれているため、スパイクピンの突出寸法及び突出力はトレッド表面から見た状態では正しく測定できない。そこで、まず木板(厚さ30m/m)に発泡スチロール板(厚さ30m/m)を張り付けた測定板を作った。この測定板をタイヤとドラム走行面の間に、発泡スチロール面をタイヤトレッド側にして入れ、350kgの荷重をかける回転させた。スパイクピン突出寸法はデジタルデプスゲージを用いて測った。突出力は、携帯用の小型荷重測定器でスパイクピン先端をタイヤトレッド表面まで押し込んだ時の荷重値とした。

2・5・2 スパイクピン及びタイヤトレッド温度の測定

トレッド表面温度は、理化工業(株)製のDP-100C型温度計にST-23型表面測定用熱電対を用いて停止直後の値を測定した。スパイクピン温度はTB-16型(D1.6m/m)の熱電対をスパイクピン底部に差し込んで測定した。

2・5・3 スパイクピン作動材と温度設定

形状記憶合金には、ニッケルチタン系と銅系がある。スパイクタイヤの過酷な使用条件に耐えるためには高価であるが、熱サイクル疲労及び振動疲労、耐久性ならびに発生応力の優れたニッケルチタン系を使用した。

スパイクピン温度は、タイヤ構造、スパイクピン突出寸法、走行条件、気温、路面状態などによって決される。しかし、現有のドラム走行試験機では、気温及びドラム表面温度を自由に設定できないので冬期間の実走行条件を再現するのは困難である。室温17~22°Cでタイヤ垂直荷重350kg、40 km/hの走行条件になるとスパイクピン平衡温度は58°C~63°C、ドラム表面温度は15~20°Cになる。この温度範囲でスパイクタイヤのスパイクピン突出状態や耐久性等を試験するためにスパイクピン作動温度を、その中間温度の30~35°Cとした。したがってこの作動温度を得るため形状記憶合金の記憶処理条件は500°C、30分間熱処理後、水中焼入れとした。その温度-荷重ヒステリシス曲線を Fig. 3に示す。A 曲線は昇温時、B 曲線は降温時である。ヒステリシス温度は、形状記憶合金の温度が25°C~35°Cで一番小さく10°Cである。また勾配(荷重/温度)も A 曲線では35°C 附近、B 曲線では25°C 附近で大きい。

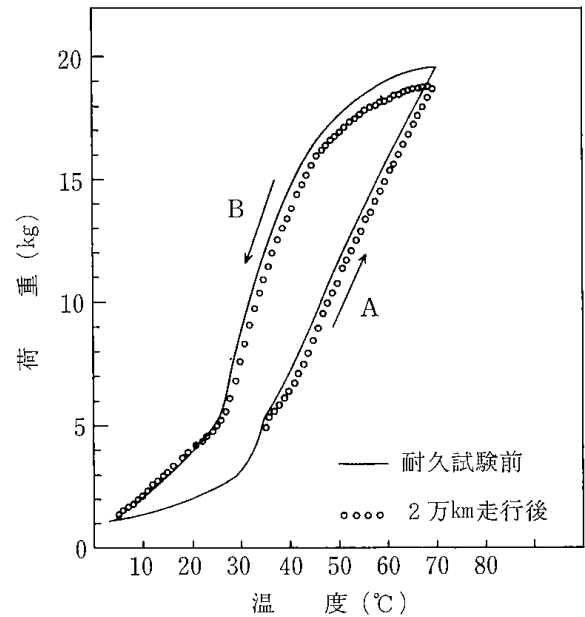


Fig. 3 形状記憶合金作動材の荷重-温度曲線

3. 実験結果と考察

3・1・1 スパイクピンとタイヤの温度

耐久試験前の供試スパイクタイヤをドラム走行試験機で走行させ、スパイクピン温度とタイヤトレッド表面温度を測定した。その結果を Fig. 4に

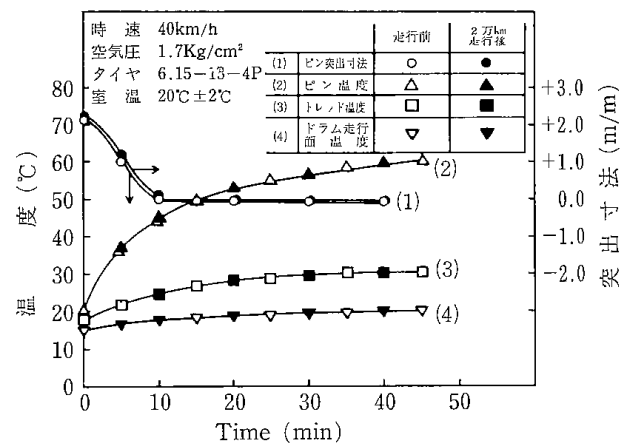


Fig. 4 スパイクピン温度-突出寸法-走行時間の関係

示す。スパイクピン温度は走行開始後5分間で37°Cとなる。この間の上昇温度幅は約20°Cであった。1時間走行すると約62°Cになり、それ以上温度は上昇しなくなる。この温度はタイヤとスパイクピンの発熱量と外部に放散する熱量が等しくなる平衡温度である。この時の室温も17°Cから5°C上昇し22°Cとなった。したがって平衡状態でのスパイクピンと室温間の温度差は40°Cであった。

トレッド表面温度は徐々に温度が上がり約1時

間で平衡状態に達し、平衡温度は31°Cで、室温との温度差は9°Cであった。

ドラム走行面温度は、走行開始時で15°Cと室温より2°C低く、1時間走行後でも17°Cで2°Cの上昇に止まった。これらの結果から次のことが考えられる。

- (1) スパイクピンの温度は、走行開始後、比較的急速に上昇し、時間とともに昇温速度が減少するが、その理由は次のように考えられる。スパイクピン突出部は回転するドラム走行面によって衝撃振動を受けるが、その振動幅や振動力は、スパイクピン突出寸法の大きい走行開始直後ほど大きい。スパイクピンとタイヤゴム摩擦熱、スパイクピン周囲のゴム変形によるヒステリシスロスによる発熱も大きくなるため温度が上がる。
- (2) タイヤトレッド温度は、タイヤ内部温度より約30°C低くなった。この原因の一つは、トレッドで発生した熱が温度の低いドラム走行面及び空気と直接に接触しているため、熱が容易に吸収拡散されるためである。
- (3) タイヤ内部温度は高い。これはタイヤがドラム走行面で接地荷重を受けて繰り返されるゴム変形によるヒステリシスロスにより発熱するが、ゴムの熱伝導性が悪いので発生した熱は内部に蓄積され、温度が高くなると考えられる。

また、ドラム走行試験機で20,000km 走行させた供試スパイクタイヤについても同じ走行試験を行ったが、スパイクピンとタイヤトレッド表面温度の特性はほぼ同じであった。

3・1・2 スパイクピンの温度と突出寸法及び突出力

耐久走行試験前のスパイクピンと20,000kmドラム走行試験機で回転走行させたスパイクピン突出寸法及び突出力を測定して、回転走行時間による劣化について調べた。その結果を Figs. 4～5 に示す。

この図からみられるように、耐久走行試験前と20,000km 走行後のスパイクピン突出寸法及び突出力に明らかな差は認められなかった。すなわち、走行前後のタイヤとも、走行0分で突出寸法は2.0～2.3m/m、突出力は26kg～33kgの範囲にあり、走行5分間でスパイクピン温度は37°C、突出寸法は、0.8～1.1m/m、で突出力(荷重)は24～27kg

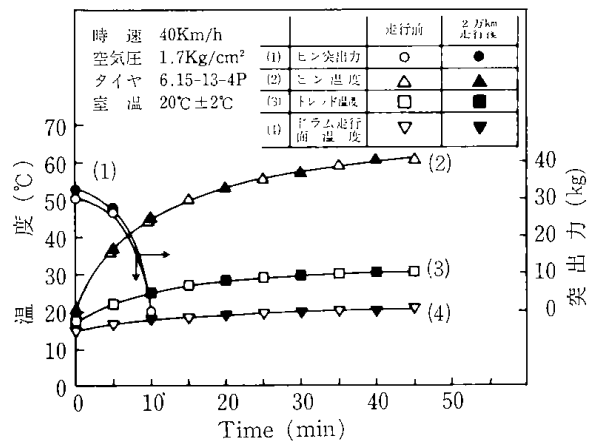
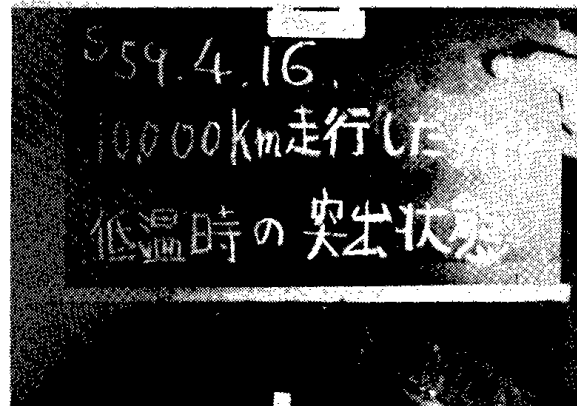


Fig. 5 スパイクピン温度—突出力—走行時走行時間の関係

であった。走行10分間でスパイクピン温度は45°Cに上昇し、その時のスパイクピン先端は、トレッド表面とほぼ同じ高さまで引込み、突出寸法及び

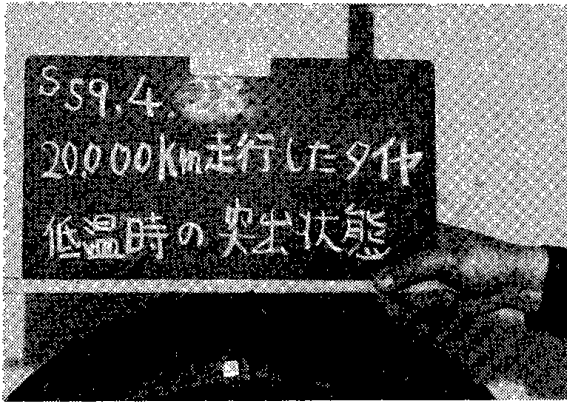


スパイクピン温度 15 °C
 " " 突出寸法 2.4 ㎞
 " " 突出力 31 kg

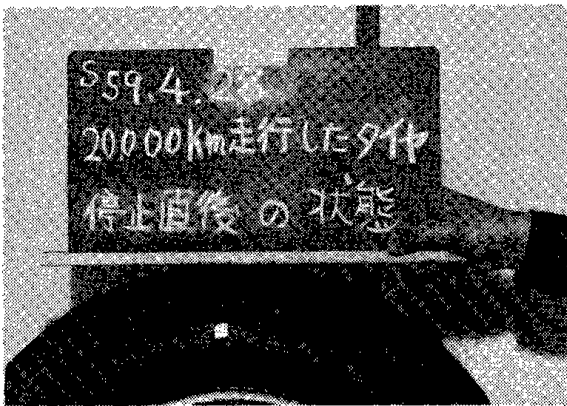


スパイクピン温度 60°C
 " " 突出寸法 —
 " " 突出力 —

Photo. 2 スパイクピン突出状態



スパイクピン温度 15℃
 // // 突出寸法 2.1 μm
 // // 突出力 28 kg



スパイクピン温度 60℃
 // // 突出寸法 —
 // // 突出力 —

Photo. 3 スパイクピンの突出状態

突出力は零となった。これらの事実は少なくとも本報告の実験条件下で20,000kmの走行後もスパイクピンが十分な耐久性を有していることを示し

ている。

3・1・3 スパイクピン作動状態

供試スパイクタイヤの高温時と低温時でのスパイクピン作動状態について、ドラム走行試験機で10,000km走行のものと20,000km走行のものをPhoto. 2及び3にそれぞれ示す。いずれも低温度時にはスパイクピン先端が突き出ている。高温時にはトレッド面まで引込んでいる。従って、上記走行試験中においてもスパイクピンが設定温度になると作動することを確認した。

3・2・2 タイヤスパイクピン作動材の摩耗

供試スパイクタイヤの摩耗結果をTable. 3に示す。タイヤトレッド摩耗は、20,000km走行で0.4 m/mであった。このようにタイヤトレッド摩耗量が少ないのは、タイヤに回転負荷トルクがほとんどなかったこと、ブレーキ操作もなかったこと、走行面が鉄で滑らかだったため等であると考えられる。

スパイクピンの摩耗は、20,000km走行で0.16 m/m程度であった。これは走行状態でスパイクピン先端がタイヤトレッド表面とほぼ同じ高さまで引込んでいるため、ドラム走行面での衝撃力が小さいからである。

スパイクピンシャンクの摩耗は、シャンク中間部から先端部にかけて0.09~0.12m/mで平均0.11m/mであった。

形状記憶合金作動材の摩耗量は重量で6.9mgで、総重量に対して0.45%であった。この摩耗量に対応している箇所については、寸法測定で測ることができなかった。

しかし、表面状態から調べるとタイヤゴムの接触側だけが研磨された光沢があり、他所にはなか

Table 2 スパイクピン作製条件と走行条件

タイヤ	バイヤススパイクタイヤ
スパイクピン	カシメ型スパイクピンを600℃に加熱して先端超鋼チップを打ち込んで用いた。
スパイクピン作動材	ニッケル-チタン形状記憶合金製作動材を500℃30分記憶処理
空気圧	1.7kg/cm ²
速度	40kg/h
垂直荷重	350kg
回転負荷トルク	なし

Table 3 供試スパイクタイヤの摩耗

	走行前	2万km走行	摩耗量
スパイクピン長さ(m/m)	20.50	20.34	0.16
スパイクピンシャンク径(m/m)	5.65	5.54	0.11
スパイクピン重量(g)	4.3560	4.3190	0.0370
形状記憶合金作動材(g)	1.5402	1.5333	0.0069
トレッドゴム(m/m)	13.1	12.7	0.4

ったため、摩耗箇所は主としてタイヤゴムとの接触側と推定される。

3・3 形状記憶合金作動の疲労

20,000km 走行した場、タイヤの回転数は 1.1×10^7 回である。スパイクピン作動材もその振動数で振動するが、振幅を直接測定することはできなかった。しかし、スパイクピンが引込んだ連続状態であることとゴム弾性体による振動吸収が大きいことから考え小さい値であると推定される。この走行疲労条件における形状記憶合金作動材ヒステリシス曲線は先に Fig. 3に示したとおりであり昇温時では 35°C 、降温時では 25°C 以上の温度に多少の劣化がみられる。しかし温度で $1 \sim 2^\circ\text{C}$ 、荷重で $0.4 \sim 0.6\text{kg}$ 程度で余り大きな変化ではなかった。

4. 結 論

形状記憶合金を用い、自動的に露出舗装路面ではスパイクピンが引込み、積雪路面では突出する低公害スパイクタイヤを考案し、ドラム型走行試験機で20,000kmまで走行試験を行った。その結果をまとめると、次の通りである。

(1) 試作したスパイクピンは、タイヤの温度が低い時は突出しているが、走行速度 40km/h で

走行すると約10分で自動的にスパイクピンが引込むことが確認された。

(2) 試作したスパイクピンの性能は20,000kmの走行試験の後も維持され、引込み及び突出に十分な可逆性のあることが分かった。

参 考 文 献

1. 久保 宏, 土木試験所月報No.365, P.3, 1983年10月.
2. 久保 宏, 熊谷茂樹, 山西信雄, 小笠原章, 大類和昭, 土木試験所月報No.359, P.2, 1983年4月.
3. 北海道弁護士会連合会, 札幌弁護士会, 「車粉砂漠からの出口を求めて」スパイクタイヤを考えるシンポジウム (昭和59年12月), P.15
4. 札幌市スパイクタイヤ問題対策会議「車粉スパイクタイヤ問題について」, 札幌市(昭和60年2月)
5. 国内特許出願中 スパイクタイヤ, 58-107357
外国特許出願中 スパイクタイヤ, PCT, JP83/00443.

Low-Pollution Spike Tires Utilizing Shape Memory Alloy
(Some Durability Test Results Using Drum Type Running Test Machine)

by Eizo HIROKI, Yoshikazu SUZUKI, Hiroshi KUBOTA and Totaro GOTO

In snowy and cold areas such as the Hokkaido and Tohoku (northeast) districts, spiked tires are used in order to ensure traffic safety during winter. However they wear pavement surface, causing serious damage to roads and resulting in dust pollution. To solve this problem we are developing a new type spike tire utilizing a shape memory alloy. Temperature of tires of a car changes depending on the road condition whether the road is snow-free or snow-covered. The new tire can automatically control extrusion and retraction of the spike pins responding to its temperature by the temperature sensitive action of the shape memory alloy mechanism. As the results of indoor tests it is confirmed that the spikes extruded properly under in low temperature condition (i. e., on snow covered road surface), and retracted under high temperature condition (i. e., on snow-free road surface). It was also ascertained that the durability of the tires was sufficient while the spikes were in the retracted position.

SBR入りアスファルトの剝離試験

広 木 栄 三

1. 緒 言

アスファルトの大部分は、道路舗装用バインダーや建築物の防水関連材に利用されている。それは粘着性、水密性が優れているためである。しかし、低温で脆く高温で流動し易い等、感温性に欠点がある。⁽¹⁾

モーターゼーションの発展に伴って重車輛が増加したため、路面が荷重と温度により塑性流動を起こして、輪だちができ⁽²⁾⁽³⁾安全走行上問題になっている。また、寒冷地道路においては、スパイクタイヤおよびタイヤチェーンによる舗装路面の摩耗を軽減する目的で、粗骨材を高配合した舗装が行なわれている⁽⁴⁾⁽⁵⁾が舗装用バインダーとしての高強度、耐久性が求められている。

アスファルトにゴムを添加すると、感温性では、流動抵抗、低温脆化および軟化点の向上、レオロジカルな特性の面では、把握力、粘着力、伸度および弾性が改善⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾れるが、剝離性についての評価はまだ明らかにされていないため、耐久性の上で問題となっている。

本研究では、SBR(スチレン-ブタジエンゴム)入りアスファルトを作成して水雰囲気中におけるドラム回転式剝離試験および落下衝撃式剝離試験を行い、その剝離性について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

2.1.1 SBR アスファルト濃度の調整

Table 1 SBR ラテックスの性状

組 成	スチレン-ブタジエン共重合体のエマルジョン
pH	9.5
粒子のチャージ	アニオン
平均粒子径	約0.05 μ m
ラテックス比重	25 $^{\circ}$ C-0.98
全 固 形 分	50%

添加用SBRラテックスは、Table 1に示す性状のものである。また、アスファルトは、アジア石油(株)の針入度80-100舗装用ストレートアスファルトを使用した。その一般性状をTable 2に示す。

ゴムアスファルト濃度の調製は、以下の方法で行った。アスファルト200gをステンレスビーカーに入れ、電気式ホットプレートで120 $^{\circ}$ Cまで加熱後、攪拌しながらSBRラテックスを徐々に添加した。添加後、試料が充分混合するように昇温し三枚羽プロペラ式攪拌機により回転速度300回/minで3分間攪拌し塗膜用試料とした。

Table 2 ストレートアスファルトの性状

針 入 度 (25 $^{\circ}$ C)	80~100
軟 化 点 ($^{\circ}$ C)	46
伸 度 (cm)	100以上
蒸 発 量 (%)	0.2
四塩化炭素可溶分(%)	99.5以上
引 火 点 ($^{\circ}$ C)	315

2.1.2 塗膜試験体

塗膜試験の被膜材料はベアリング球(直径3mm)を使用した。丸底フラスコ(1,000cc)にベアリング球500gを入れて四塩化炭素液で充分洗浄

後、電気乾燥器で150°Cに加熱乾燥して、ストレートアスファルトまたはSBRアスファルトを80mg添加し攪拌しながら球に塗膜を形成し塗膜試験体を作成した。なお、ベアリング球同志の接触点における接着や剥離の影響を小さくするため、できるだけ薄塗膜とした。なお、作成した塗膜試験体は、1~3°Cの冷蔵庫に保持した。

2.2 ドラム回転型摩耗剥離試験

Fig.1にドラム回転型摩耗剥離装置の概略図を示す。3個の攪拌用ステージを120°角の位置に取

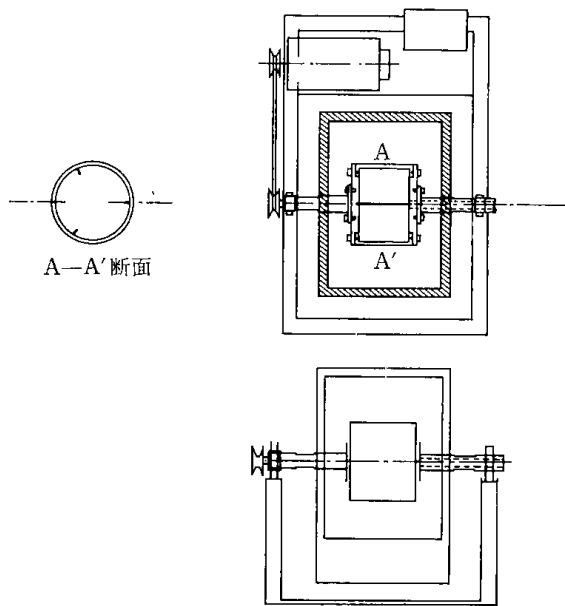


Fig. 1 ドラム回転型摩耗剥離試験装置

り付けたアルミ製ドラム回転体(内径170mm×長さ1300mm)の中に塗膜試験体10g, ガラス球(直径3mm)500g, 摩耗剥離雰囲気用蒸留水100gを入れて密閉後、恒温水槽に浸して設定温度に保ち、ドラム回転速度20回/minで摩耗試験を行なった。

2.3 落下式剥離試験

Fig.2に落下式剥離試験装置の概略図を示す。長さ1100mm, 内径50mmの亚克力パイプの中に長さ1300mm, 内径30mm亚克力パイプを差し込み、両端で同心円に固定して二重パイプ構造としパイプ間隙のジャケットに熱媒体(温度精度±0.3°C)を循環させて剥離温度の設定を行った。落下距離は900mmとし内側の亚克力パイプの両端にステンレス製衝撃ステージ(直径29mm, 長さ80mm)を設けた。この両衝撃ステージ間に塗膜試験体20個, ベアリング球40個, 蒸留水6

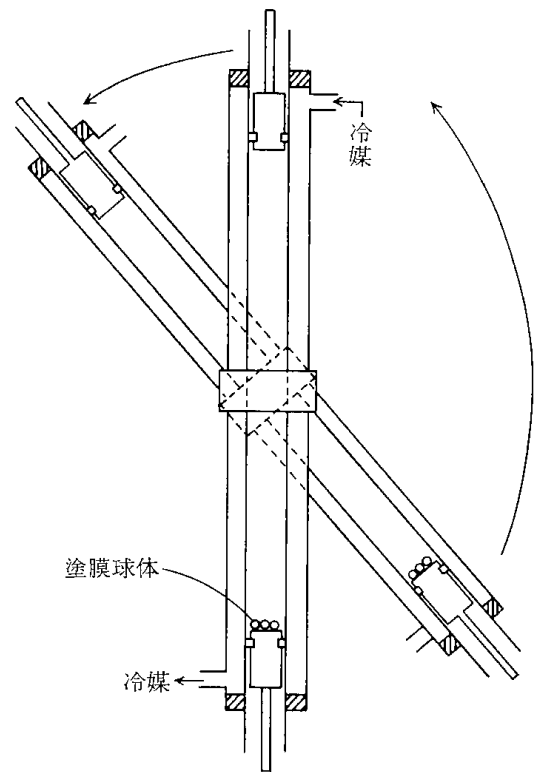


Fig. 2 落下式剥離試験装置

ccを入れて、手動で180°反復を繰り返して、落下式剥離試験を行った。

2.4 塗膜量の分析

剥離試験を行った塗膜試験体をビーカーに入れて、蒸留水で洗浄し、デシケーター内で24時間乾燥した。これを四塩化炭素液に浸漬して未剥離の塗膜を溶かし、紫外分光分析器(HITACHI, PERKIN-ELMER-131)で分析した。紫外吸収の測定条件およびアスファルトの検量線を Fig.3に示す。

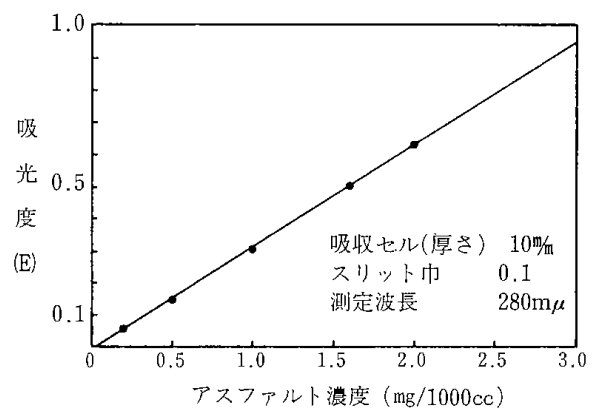


Fig. 3 ストレートアスファルトの検量線

3. 実験結果と考察

3.1 ドラム回転型摩耗剥離試験

3.1.1 ゴム濃度の影響

ストレートアスファルト及びSBRを3, 6, 10 wt.%添加したゴムアスファルト塗膜試験体について、水霧囲気中でドラム回転摩耗剥離を行った結果を Fig. 4に示す。図中の摩耗剥離曲線の勾配は、

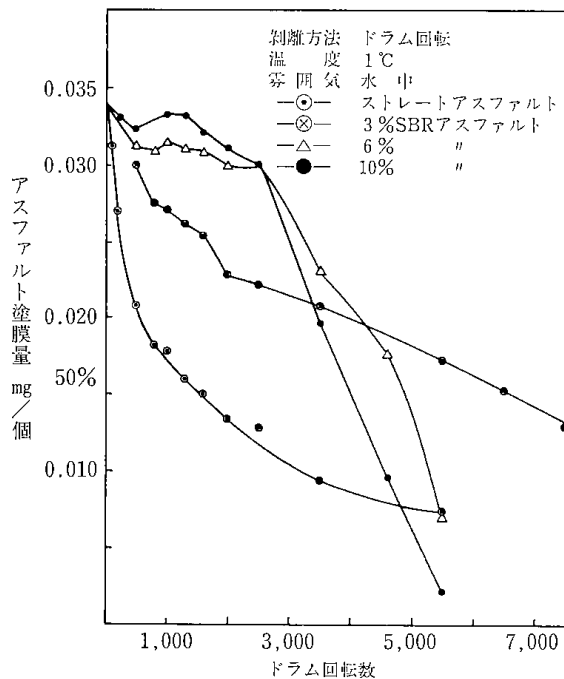


Fig. 4 アスファルトのドラム回転型摩耗剥離曲線

ドラムが単位量回転した時に摩耗剥離したアスファルト量の割合を表わす。

ストレートアスファルトの摩耗剥離曲線の勾配は、回転数が増加するほど小さくなり、試験初期ほど剥離しやすい。また、50%摩耗剥離するドラム回転数は1,100回であった。

ストレートアスファルトにSBRを添加すると摩耗剥離曲線は、しだいに直線的になると共に勾配が急に変る変曲点が認められ、50%摩耗剥離するドラム回転数が増加し、耐摩耗剥離性が向上した。3% SBRアスファルトの場合は、ドラム回転数が750および2,000回附近に変曲点があり、ストレートアスファルトに比べて大幅に摩耗剥離しにくくなり、50%摩耗剥離するドラム回転数は6,100回と最大値を示した。6%および10% SBRアスファルトの場合は、ドラム回転数2,500回附近に変曲点があり、0~2,500回までの摩耗剥離曲線の勾配は3% SBRアスファルトに比べて大幅に小さ

く、3% SBRアスファルトより更に耐摩耗剥離性が向上した。しかし2,500回以上になると摩耗剥離が直線的に急激に進行し、50%摩耗剥離するドラム回転数は、6% SBRアスファルトで4,800回、10% SBRアスファルトで3,800回となりストレートアスファルトに比べて大幅に改善されるが、3% SBRアスファルトより低下した。

以上のことをまとめると次のようになる。

1. ストレートアスファルトは、初期摩耗剥離が大きい。
2. ストレートアスファルトにSBRを添加すると初期の耐摩耗剥離性及び50%剥離が向上する。特にSBRゴム濃度を5~10wt.%まで増加すると、初期の耐摩耗剥離性が大幅に向上する。しかし、変曲点をすぎると急速に剥離が進行する。
3. 3% SBRアスファルトの摩耗剥離曲線の初期(0~2,000回転)の勾配は5~10wt.%のものより大きいものの、その後の変化は少なく5,500~7,500回転での耐久性は最も良かった。

3.2 落下式剥離試験

3.2.1 ゴム濃度の影響

ストレートアスファルト及びSBRを0, 3, 6, 10wt.%添加したSBRアスファルト塗膜試験体について水霧囲気中で1°C, 5°Cおよび10°Cの各温度で落下式剥離試験を行った結果を Fig. 5~Fig. 7に示す。

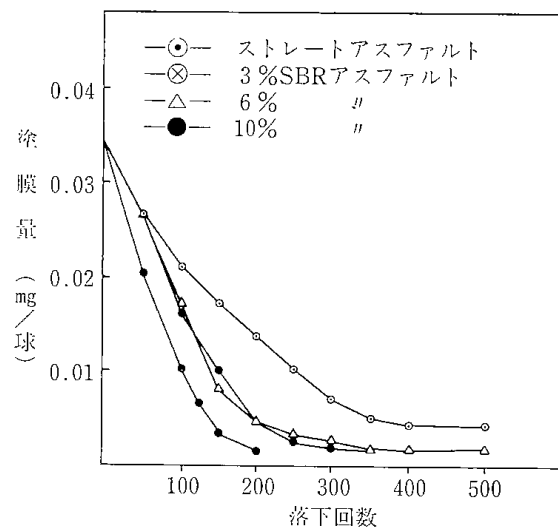


Fig. 5 アスファルトの落下式剥離曲線 (剥離温度1°C)

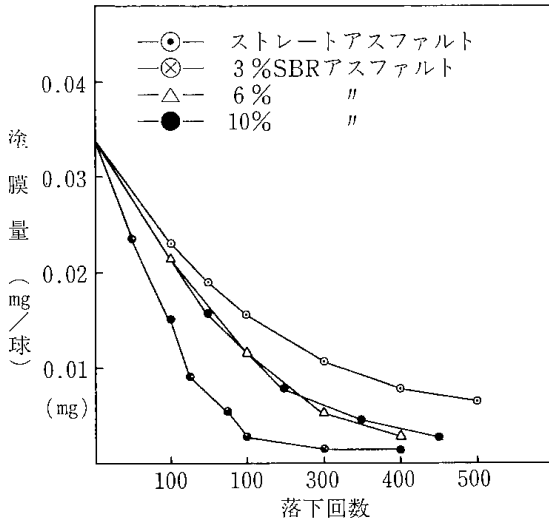


Fig. 6 アスファルトの落下式剥離曲線 (剥離温度5℃)

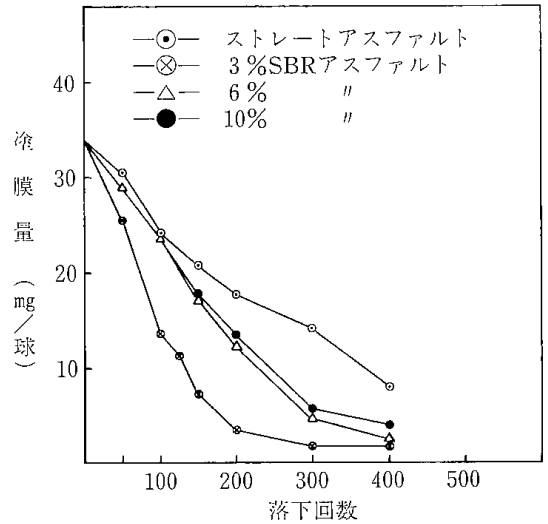


Fig. 7 アスファルトの落下式剥離曲線 (剥離温度10℃)

- (1) 剥離温度1℃の場合：ストレートアスファルトでは50%剥離する落下回数は、155回、90%剥離する落下回数は500回以上で最も衝撃剥離しにくかった。3% SBR アスファルトでは、50%剥離する落下回数は65回、90%剥離する落下回数は155回で激しく衝撃剥離し、最低値を示した。6%及び10% SBR アスファルトはほぼ同じ傾向を示し、50%および90%剥離する落下回数は、それぞれ約100回、約190回で3% SBR アスファルトより耐衝撃剥離が向上するがストレートアスファルトよりかなり低下した。
- (2) 剥離温度5℃および10℃の場合：ゴム濃度差による相対的關係は、1℃の場合と同じ傾向で、3% SBR アスファルトが最も衝撃剥離しやすく、ストレートアスファルトが最も耐衝撃剥離性が良く、6%および10% SBR アスファルトが、その中間であった。

3.2.2 温度の影響

ストレートアスファルトの剥離温度1℃～5℃および10℃における衝撃剥離曲線を Fig. 8に示す。10℃、5℃、1℃と低温になるにしたがって剥離し易くなり、耐衝撃剥離性が低下した。

3%、6%および10% SBR アスファルトの剥離温度1℃～5℃、および10℃における衝撃剥離曲線を Fig. 9～Fig. 11に示す。

3% SBR アスファルトは、剥離温度5℃および10℃ではほぼ同じであるが、剥離温度1℃の低温になるとやや剥離しやすくなった。

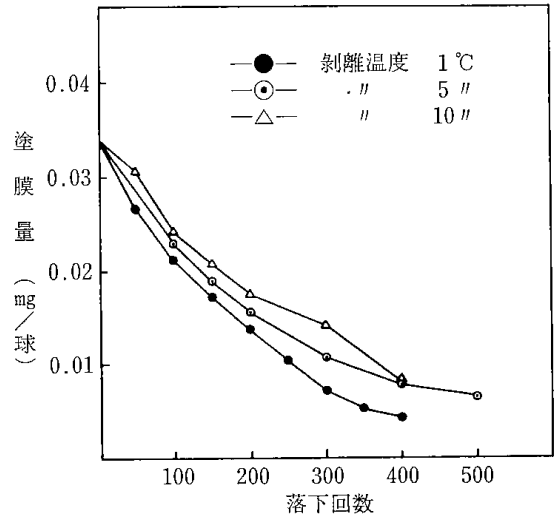


Fig. 8 ストレートアスファルトの落下式剥離曲線 (水霧囲気)

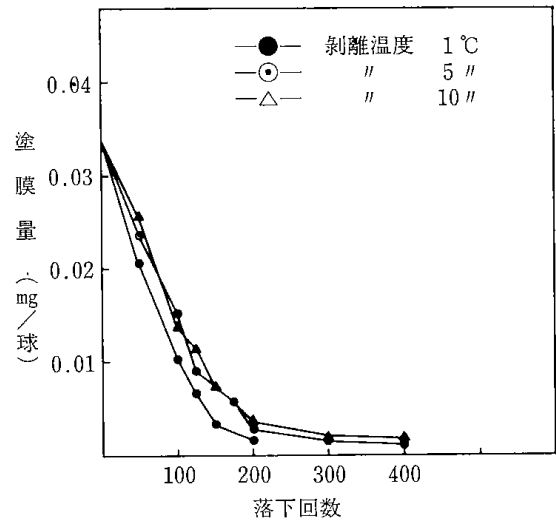


Fig. 9 3% SBR ゴムアスファルトの落下式剥離曲線 (水霧囲気)

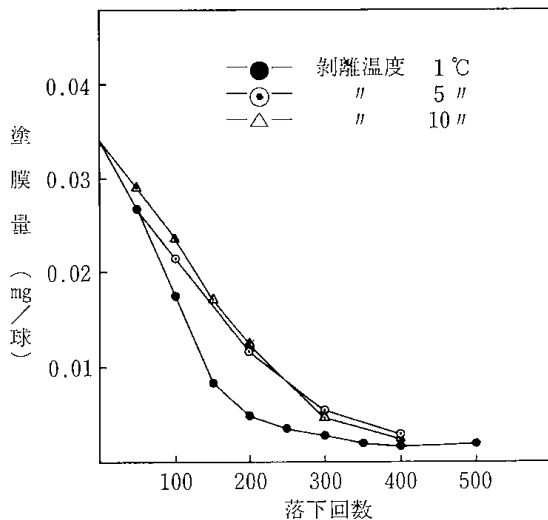


Fig. 10 6% SBR ゴムアスファルトの落下式剥離曲線 (水霧雰囲気)

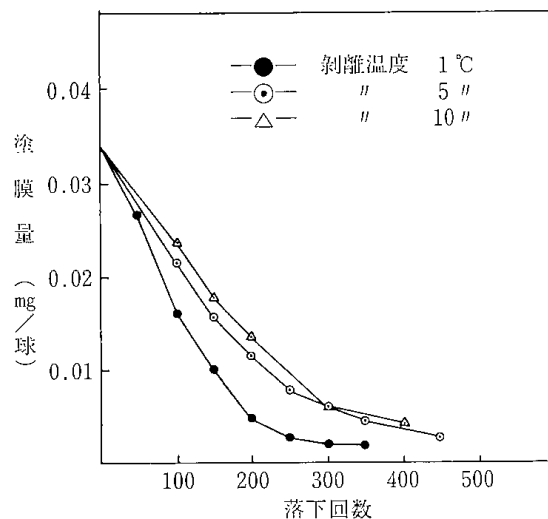


Fig. 11 10% SBR ゴムアスファルトの落下式剥離曲線 (水霧雰囲気)

6% SBR アスファルトは、剥離温度 5°C および 10°C では、3% SBR アスファルトの場合のように温度の影響がなかったが、剥離温度で 1°C では明らかに剥離しやすくなり温度の影響が認められる。

10% SBR アスファルトは、6% SBR アスファルトと全く同じ傾向であった。

以上のことからストレートアスファルトおよび SBR アスファルトの耐衝撃剥離性は剥離温度によって異なり、低温になるほど低下することが認められる。

4. 結 論

ストレートアスファルトおよび SBR ゴムアス

ファルト塗膜の剥離性について、ドラム回転型摩耗剥離試験及び落下式剥離試験を行った。得られた結果は次のとおりである。

- (1) ストレートアスファルトは摩耗剥離が最大、衝撃剥離が最小であった。
- (2) 3% SBR アスファルトは、摩耗剥離が最小、衝撃剥離が最大であった。
- (3) 6% 及び 10% SBR アスファルトは、初期の摩耗剥離が小さく最も剥離しにくい塗膜であるが、剥離が進行しはじめると、急速に剥離した。一方、衝撃剥離性は、SBR 濃度 10% と 6% とには差がなかった。なお、SBR 濃度を 10% 以上増加してもストレートアスファルトより衝撃剥離性が改善されないものと推定される。
- (4) ストレートアスファルトに SBR を添加すると耐衝撃剥離性が低下する。
- (5) 耐剥離性は、雰囲気、温度によって異なり、低温になるほど低下する。
- (6) 耐剥離性は摩耗によるものと、衝撃によるものでは逆の結果になり大きな差があるため、いずれか一方の試験による耐久性の判定は避けるべきである。

参 考 文 献

1. 大田健二, 杉本理恵, 上原康史, アスファルト Vol.18 No.103, 4~11, 1975.
2. 松井正弘, 小川紀生, 鶴窪広洋, 第11回日本道路会議論文集, No.301, 127~128, 1973.
3. 山田敏照, 村上茂, 第12回日本道路会議論文集, No.429, 199~200, 1975.
4. 松尾徹郎, Vol. , No.11, 16~20, 1971.
5. 上田長年, 小川孝雄, 日本道路公団試験所報告, 昭和46, 123~134, 1971, 昭和47, 117~126, 1972, 昭和48, 93~98, 1973.
6. 中島昭雄, 笠原篤, 菅原照雄, 道路, No.6, 67~73, 1973
7. 斉藤茂, アスファルト, Vol.13, No.76, 12~19, 1970.
8. 金野諒二, Vol.25, 417~420, 1972.

Adhesion Test of Asphalt Containing SBR

by Eizo HIROKI

The adhesion of asphalt containing SBR was investigated using the following method: first, asphalt containing SBR was applied to bearing balls; then adhesion, at various temperatures in a wet environment, was measured with a rotary-type friction & abrasion tester as well as with a drop-type impact-adhesion tester.

The results indicated that the addition of SBR latex to straight asphalt greatly improved the adhesion under friction and abrasion; however, the impact adhesion decreased.

北海道工業開発試験所報告
第 39 号

昭和61年 3月20日 印刷
昭和61年 3月20日 発行

発行所 工業技術院北海道工業開発試験所
札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号
電話 011 (851) 0 1 5 1
印刷所 正文舎印刷株式会社
札幌市白石区菊水2条1丁目4番27号
電話 011 (811) 7 1 5 1

**REPORTS OF
THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT
LABORATORY, HOKKAIDO**

No.39 Mar. 1986

Contents

— (Review) —

A Study on Pore Structures of Porous Materials (1)

Mithuyoshi Yamamoto, S.Parkash,
Yoshikazu Suzuki, Takeshi Kotanigawa

— (Technical Report) —

Low-Pollution Spike Tires Utilizing Shape Memory Alloy (24)

Eizo Hiroki, Yoshikazu Suzuki, Hiroshi Kubota, Totaro Goto

— (Technical Report) —

Adhesion Test of Asphalt Containing SBR (31)

Eizo Hiroki

Published by

The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido
2-Jo 17-Chome, Tsukisamu-Higashi, Toyohira-ku, Sapporo, Japan