

傾斜気孔構造を有する多孔質セラミックスの作製

真弓 悠*, 新島聖治*

Preparation for Porous Ceramics with Gradient Porous Structure

Yutaka MAYUMI and Seiji NIJIMA

Key words: Gradient Pore-size Distribution, Thermal Conductivity, Porous Ceramic

1. はじめに

かつて、スペースシャトルにおいてタイルの剥離という問題があった。これは機体表面の耐熱タイル-金属複合材料において¹⁾、機体表面の耐熱タイルと金属機体とで熱膨張率が大きく異なるため、高温条件で接合界面において熱応力が発生し、この熱応力が接着強度より大きくなったためであった。この問題を解決するため、金属から耐熱タイルへと組成を連続的に変化させることで、熱膨張率が大きい金属からそれが小さい耐熱タイルへ連続的に変化させた傾斜機能材料が開発された。このような傾斜機能材料は、単体材料や複合材料では克服が困難であった課題を解決するため、部材材料のみならず人口歯根等の生体用材料等でも研究されている。

しかしながら、傾斜機能材料は異種素材の組み合わせのものが多く、組成を連続的に変化させることにより熱応力等を緩和しているが、接合界面が存在するため、完全に除去できるわけではない。そのため、この接合界面を起因とする熱衝撃特性や機械的強度の低下等の課題がある。

そこで本研究では、異種素材を組み合わせるのではなく、単一素材から成る接合界面のない傾斜機能材料を開発することを目的とし²⁾、造孔剤の含有率を変えたセラミックス粉末を積層プレス成形することにより³⁾、傾斜構造を有する多孔質セラミックスの作製を試みた。

2. 実験方法

2. 1 試料粉末の調製

セラミックス材料として、市販の半磁器素地を使用した。半磁器素地は 70 °C で 24 時間乾燥後、粉碎し、250 μm 以下に分級した粉末を用いた。この半磁器素地と造孔剤としてデンプン（平均粒径 45 μm）を用いて、図 1 のフローに従い、造孔剤含有率がそれぞれ内割で 5, 10, 15, 20 wt.% となるように混合したものをセラミックス粉末とした。

2. 2 単体セラミックス材料と傾斜セラミックス材料のプレス品作製

プレス品の作製は図 1 のフロー内において「積

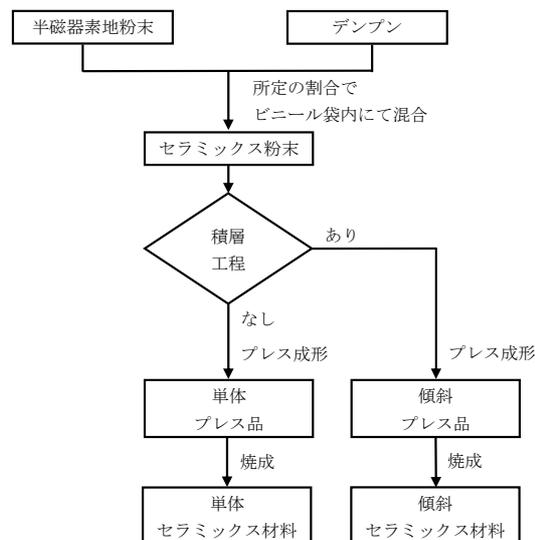


図 1 単体セラミックス材料及び傾斜セラミックス材料の作製フロー図

* 窯業研究室

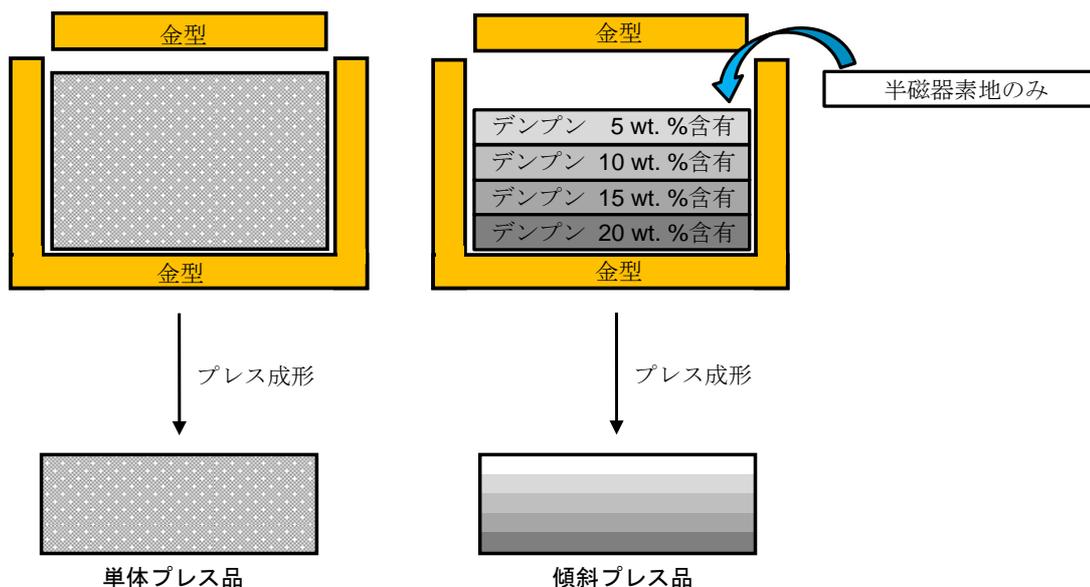


図2 プレス成形による単体プレス品と傾斜プレス品の作製方法

層なし」, 「積層あり」の2方法に分かれる. 図2のように単体セラミックス材料は「積層なし」, 傾斜セラミックス材料は「積層あり」という工程を経て, プレス圧約 33 MPa でともに板状(熱伝導率測定用試料: 約 ϕ 65 mm \times 4 mm, 3点曲げ強度試験用試料: 約 15 mm \times 60 mm \times 4 mm) にプレス成形した. なお「積層あり」という工程は, 図2に示すように半磁器素地の層上に造孔剤含有率(内割) 5, 10, 15, 20 wt.%各層を順に積層させる手順であり, 各層の質量は「積層なし」の場合の1/5の質量とした. 得られた成形体を 1160 $^{\circ}$ C で焼成した. なお焼成プログラムは, 800 $^{\circ}$ C まで 200 $^{\circ}$ C/h, 1000 $^{\circ}$ C まで 100 $^{\circ}$ C/h, 1160 $^{\circ}$ C まで 60 $^{\circ}$ C/h で昇温させ, 1160 $^{\circ}$ C で1時間保持した後, 炉内放冷した.

2. 3 試料の特性評価

得られた試料の内, 単体セラミックス材料については熱伝導率測定, かさ密度, 吸水率, 3点曲げ強度試験を行い, 傾斜セラミックス材料については3点曲げ強度試験, 試料断面の SEM 観察を行った.

熱伝導率測定については, 試料を 10 mm \times 10 mm \times 2 mm 程度の大きさに切り出し, カーボン塗布したものを測定試料とした. この測定試料の熱伝導率測定については非定常法であるフラッシュ法を採用し, 熱拡散率及び比熱容量はキセノンフラッシュ光を用いて測定し, 次式(1)により熱伝

導率を算出した⁴⁾. なお, 熱拡散率の測定値については3回測定した平均値を採用した⁵⁾.

$$K = a \times C_p \times \rho \quad (1)$$

(K は熱伝導率(W/m \cdot K), a は熱拡散率(m²/s), C_p は比熱容量(J/K \cdot kg), ρ はかさ密度(kg/m³))

3点曲げ強度試験については高温強度試験機(ミネベア(株)AL-100KNB)を用いて, クロスヘッド速度 0.5 mm/min, 支持ロッド間スパン 30 mm の条件で行った⁶⁾.

試料断面の観察については走査型電子顕微鏡(SEM, S-3200N(株)日立製作所製)を用いて, 観察を行った.

3. 実験結果と考察

3. 1 単体セラミックス材料

単体セラミックス材料における造孔剤添加量と熱伝導率の関係を図3に示す. 造孔剤添加量増加に伴い熱伝導率は低下した. これは造孔剤添加量増加に伴いセラミックス材料内部に気孔が増え, 熱伝導率が低い空気層が増えたためであると考えられる. このことは図4に示すように, 造孔剤添加量増加に伴い, かさ密度の低下及び吸水率の増大が生じるという結果から明らかである.

また, 単体セラミックス材料における造孔剤添加量と3点曲げ強度の関係を図5に示す. 造孔剤添加量増加に伴い3点曲げ強度は低下した. これは造孔剤添加量増加に伴い, セラミックス内部に徐々

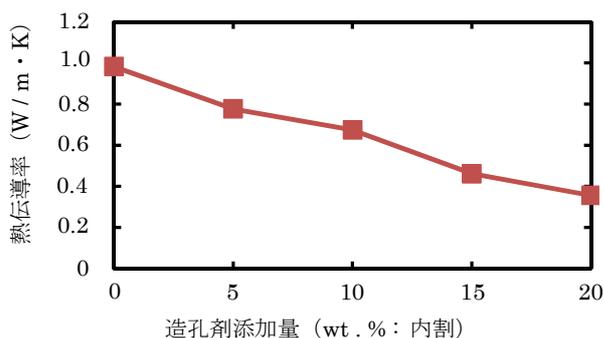


図3 単体セラミックス材料における造孔剤添加量と熱伝導率との関係

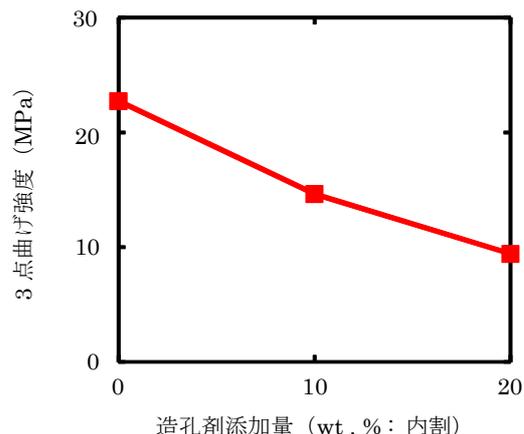


図5 単体セラミックス材料における造孔剤添加量と3点曲げ強度との関係

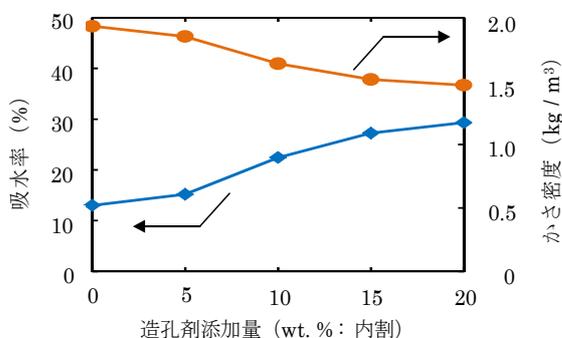


図4 単体セラミックス材料における造孔剤添加量と吸水率及びかさ密度との関係

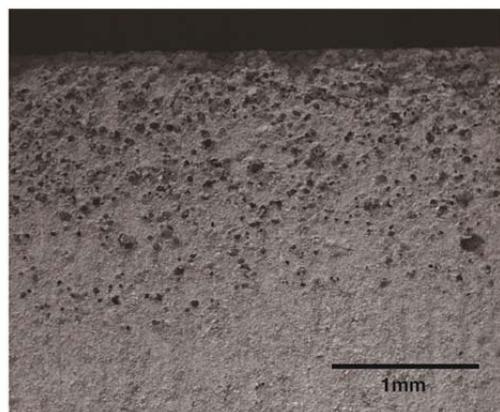


図6 傾斜セラミックス材料断面のSEM写真

に気孔が増えたためであると考えられる。

3. 2 傾斜セラミックス材料

傾斜セラミックス材料の断面 SEM 写真を図 6 に示す。この写真より、半磁器素地層から造孔剤添加最大量 (20 wt.%) で構成される試料端まで接合界面が存在しないことがわかる。さらに、半磁器素地層から造孔剤添加最大量で構成される試料端に向かって、徐々に気孔量が増加し、連続的な傾斜がついていることが窺える。

また、傾斜セラミックス材料における造孔剤添加量と 3 点曲げ強度の関係を図 7 に示す。まず、半磁器素地側から荷重をかけたとき、その 3 点曲げ強度は単体セラミックス材料の内、造孔剤添加量 (内割) 20 wt.% である試料とほぼ同等であり、10 MPa 以下の低い値であった。これについては、接合界面を起点とするクラックが発生することは

ないが、クラックの伸展が発生し強度が低下したことが原因ではないかと推察される。一方、造孔剤添加最大量 (内割) 20 wt.% で構成される端側から荷重をかけたとき、その 3 点曲げ強度の大きさは半磁器素地の単体材料と比べてほぼ同程度であり、約 21 MPa であった。この理由は、作製した傾斜セラミックス材料に接合界面が存在しないため、接合界面を起点とするクラックが発生することがなく、さらにクラックの伸展も抑えられたことにより、大きな強度の低下につながらなかったためであると考えられる。

4. まとめ

異種素材を組み合わせるのではなく、単一素材から成る接合界面のない傾斜機能材料を開発することを目的として実験を行った。半磁器素地及び

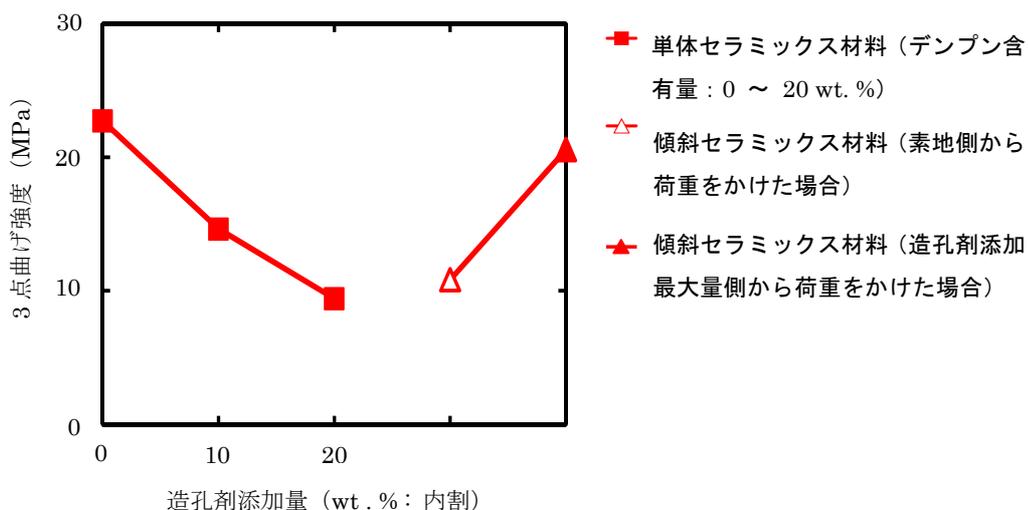


図 7 3 点曲げ強度における単体セラミックス材料と傾斜セラミックス材料との比較

造孔剤としてデンプンを用いてプレス成形し、その後焼成することで、接合界面のない傾斜構造を有する多孔質セラミックスが得られた。

また 3 点曲げ強度については、得られた傾斜セラミックス材料に対して、造孔剤添加最大量（内割）20 wt.%で構成される端側から荷重をかけたとき、その 3 点曲げ強度の大きさは半磁器素地の単体材料と比べてほぼ同程度であった。

謝辞

熱伝導率測定については、岐阜県セラミックス研究所の尾畑成造氏に測定して頂いた。ここに記して深謝する。

参考文献

1) 由井浩：“初歩から学ぶ複合材料”。株式会社工

業調査会，p53-87 (1997)

2) 小松和臈ほか：“セラミックス材料科学入門”。株式会社内田老鶴圃，p568-598 (1983)

3) 上村誠一ほか：“傾斜機能材料の基礎と応用”。株式会社コロナ社，p4-30 (2014)

4) 沼尻治彦ほか：“キセノンフラッシュアナライザーによる熱拡散率測定信頼性の信頼性”。平成 25 年度地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター研究成果発表会要旨集，品質強化

5) 日本工業規格 JIS R 1611：“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”。財団法人日本規格協会 (2010)

6) 日本工業規格 JIS A 1509-4：“セラミックタイル試験法-第 4 部：曲げ破壊荷重及び曲げ強度の測定方法”。財団法人日本規格協会 (2014)