

細孔径分布傾斜層を有する多孔質セラミックス材料の開発

真弓 悠*, 新島聖治*

Development of Functional Multilayer Ceramics with Gradient Porous Structure

Yutaka MAYUMI and Seiji NIJIMA

In this study, functional multilayer ceramics with gradient porous structures were fabricated by laminating of semi-porcelain powders added various amount of starches. The flexural strength of multilayer ceramics developed was higher than that of porous ceramics which had equivalent pore volume dispersed uniformly, in case of loading from the side with higher porosity. These obtained results indicate the enhancement of flexural strength for porous ceramics.

Key words: Gradient Structure, Functional Ceramics, Graded Porous Material, Flexural Strength, Thermal Conductivity

1. はじめに

多孔質セラミックスは細孔を多く含むことを活かし、軽量材、断熱材、耐火物、防音材、フィルター等として利用されている。一般的に、多孔質材料（ここでは、均一に細孔が分散した材料を前提とする）は細孔量の増加に伴って機械的強度が低下することが知られており¹⁾、軽量化と機械的強度維持の両立は容易ではない。そこで、軽量化と機械的強度維持という相反する特性を併せ持つ材料開発のためのアイデアとして、我々は傾斜機能材料に着目した。

傾斜機能材料とは、一般的に異種素材を組み合わせたものが多く、もともとスペースシャトルにおけるタイルの剥離問題の解決方法として考案されたものである。この剥離の原因は、機体表面の耐熱タイル-金属複合材料において²⁾、耐熱タイルと金属機体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る。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、構造材料のみならず人口歯根等の生体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。

これまでに当研究室では、単一素材から成る接合界面のない傾斜機能材料の開発を目的として³⁾、造孔剤添加割合の異なるセラミックス試料粉末を積層プレス成形することにより⁴⁾、細孔径分布が傾斜した構造を有する多孔質セラミックス（以下、傾斜機能試料）の作製について検討してきた⁵⁾。本研究では、造孔剤のメジアン径（以下、本報告では単に粒径と表す）、セラミックス材料に対する造孔剤の添加割合を変化させた試料および傾斜構造の異なる試料を作製し、細孔のサイズが種々の物性に与える影響を調査した。また併せて、傾斜構造の異なる

* 窯業研究室

試料の曲げ強度について、荷重方向の違いによる影響を調査したので報告する。

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、四日市萬古焼で広く使用されている半磁器坏土を選定した。半磁器坏土を70°Cで24時間乾燥後、粉碎し、250 μm以下に分級した粉末(粒径約8 μm)を実験に用いた。この半磁器坏土粉末と造孔剤として粒径の異なる3種類のでんぶん(粒径：約15 μm, 45 μm, 75 μm)を用いて、図1のフローに従い、造孔剤がそれぞれ7.5, 15, 22.5, 30 vol%となるようによく混合したもの(以下、造孔剤添加割合7.5, 15, 22.5, 30 vol%)を試料粉末とした。

2. 2 単体試料および傾斜機能試料のプレス成形体の作製

プレス成形体の作製は図1のフロー内において「積層なし」、「積層あり」の2方法に分かれる。図1のように単体試料は「積層なし」、傾斜機能試料は「積層あり」という工程を経て、プレス圧約30 MPaとともに板状(熱伝導率測定用試料：約φ65 mm×4 mm, 3点曲げ強度試験用試料：約6 mm×60 mm×4 mm)に乾式プレス成形した。ここで、「積層あり」という工程は2パターンで行った。

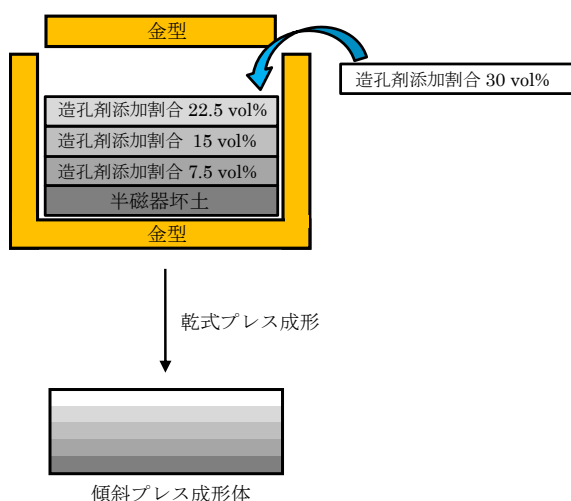


図2 乾式プレス成形による同一粒径の造孔剤を用いた(造孔剤添加割合を変化させた)傾斜プレス成形体の作製方法

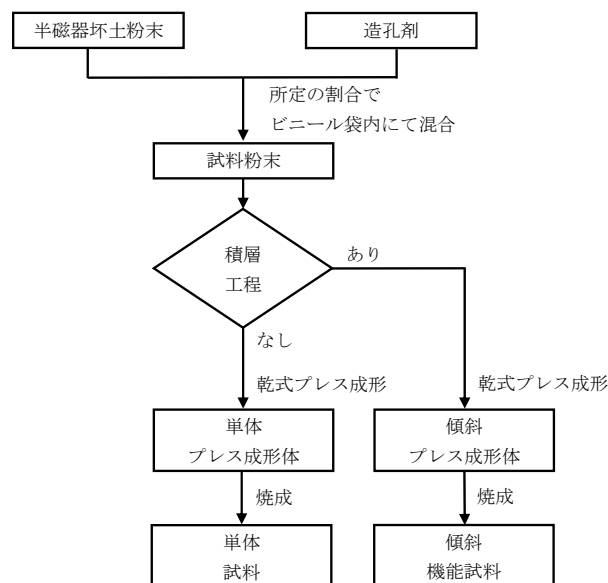


図1 単体試料および傾斜機能試料の作製フロー

一方は図2に示すように、同一種類の造孔剤による造孔剤添加割合7.5, 15, 22.5, 30 vol%の各層を半磁器坏土層の上に順次積層させる手順である。他方は図3に示すように、各種造孔剤添加割合7.5 vol%の層を半磁器坏土層の上に順次積層させる手順である。なお、造孔剤添加割合の異なる各層の厚みは、後述する熱伝導率測定用試料および3点曲げ強度試験用試料において、5等分の厚みとなるようにした。得られた各プレス成形体を1160°Cで焼成した。焼成プログラムは200°C

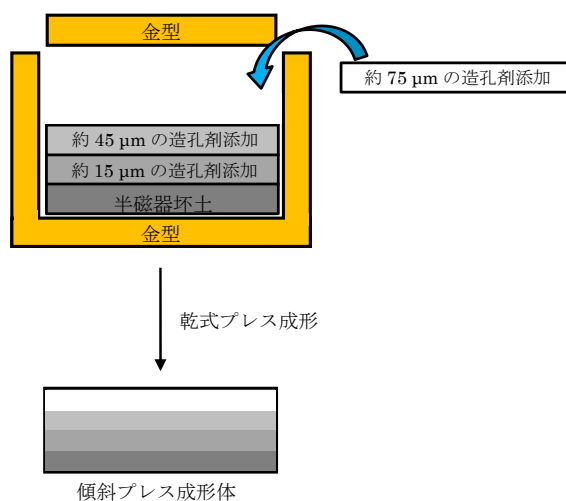


図3 乾式プレス成形による粒径の異なる各種造孔剤を用いた(造孔剤添加割合7.5 vol%の各層からなる)傾斜プレス成形体の作製方法

まで 60 °C/h, 600 °C まで 30 °C/h, 1160 °C まで 60 °C/h で昇温させ, 1160 °C で 1 h 保持した後, 炉内放冷した。

2. 3 試料の特性評価

各試料について, かさ密度測定, SEM 観察, 熱伝導率測定および 3 点曲げ強度試験を行った。

SEM 観察は, 走査型電子顕微鏡 (SEM, (株) 日立製作所 S-3200N) を用いて, 試料断面の観察を行った。

熱伝導率測定は, 試料を約 10 × 10 × 2 mm の大きさに切り出し, カーボン塗布したものを熱伝導率測定用試料とした。この測定用試料の熱伝導率測定は, 非定常法であるフラッシュ法を採用し, 熱伝導率測定装置 (光源: キセノンフラッシュ光, NETZSCH 社製 LFA447) を用いて熱拡散率および比熱容量を測定し, 熱伝導率を次式(1)により算出した⁶⁾。なお, 熱拡散率は 3 回測定した値の平均値を採用した⁷⁾。

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

(K は熱伝導率(W/m・K), a は熱拡散率(m²/s), C_p は比熱容量(J/K・kg), ρ はかさ密度(g/cm³))

3 点曲げ強度試験は, 試料片の稜を JIS R 1601 記載範囲内になるようにサンドペーパーで削り⁸⁾, 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 の条件下で行った⁹⁾。なお, 3 点曲げ強度は 10 試料の平均値を採用した。

3. 結果と考察

3. 1 単体試料

各種単体試料における造孔剤添加割合とかさ密度の関係を図 4 に示す。すべての単体試料のかさ密度は, 造孔剤添加割合の増加に伴って低下した。次に, 各種単体試料における造孔剤添加割合と 3 点曲げ強度の関係を図 5 に示す。すべての単体試料は造孔剤添加割合の増加に伴って, 3 点曲げ強度は低下した。これらの結果は, 造孔剤添加割合の増加に伴い, 試料内部に徐々に細孔が増えたため, 高密度体から徐々に多孔質体へと変化したためであると考えられる。このことは, 図 6 に示す各種単体試料の断面の SEM 写真と合致する。また, 図 7 に示すように試料には, 添加した各造孔剤の粒径 (約 15 μm, 45 μm, 75 μm) と同等なサイズの細孔が多く存在することを確認した。こ

のことから, 本実験で添加した造孔剤が生み出す細孔のサイズは, 焼成過程において大きな変化を伴わず, 試料内部に残存すると考えられる。また, 造孔剤添加割合が少ない領域では, 添加した造孔剤の径が大きい試料ほど高強度であった。

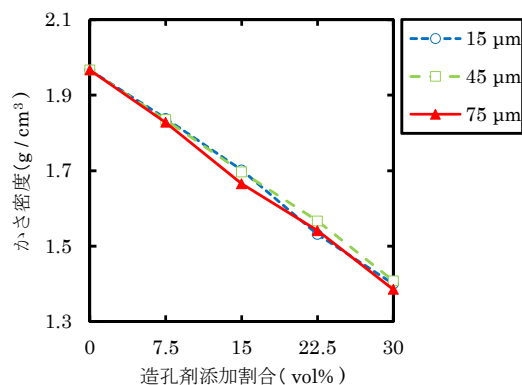


図 4 単体試料における粒径の異なる各種造孔剤添加割合とかさ密度の関係

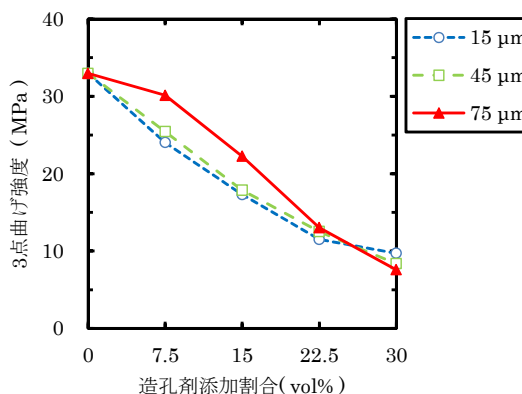
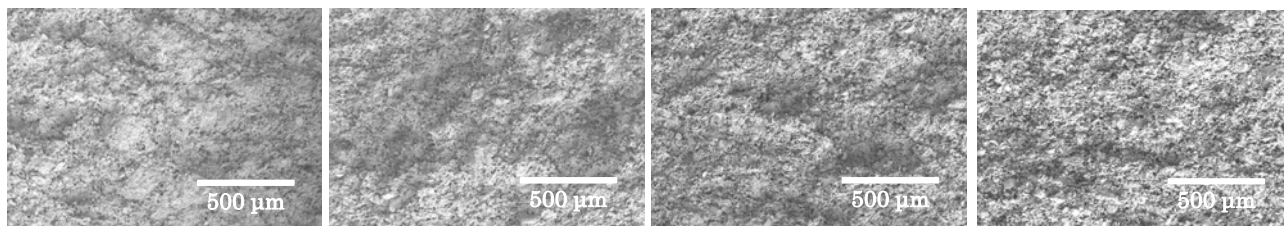
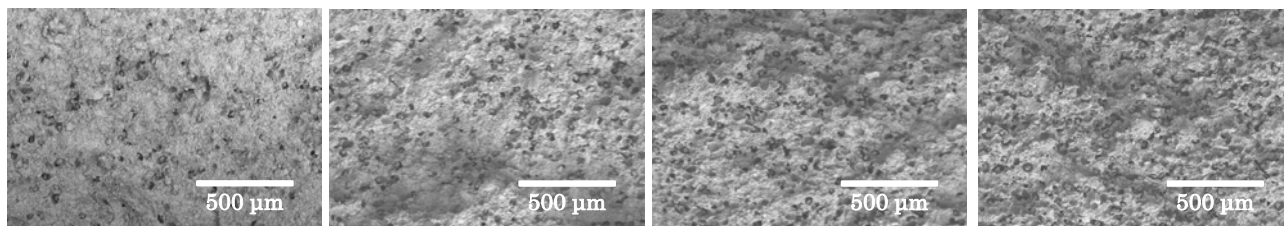


図 5 単体試料における粒径の異なる各種造孔剤添加割合と 3 点曲げ強度の関係

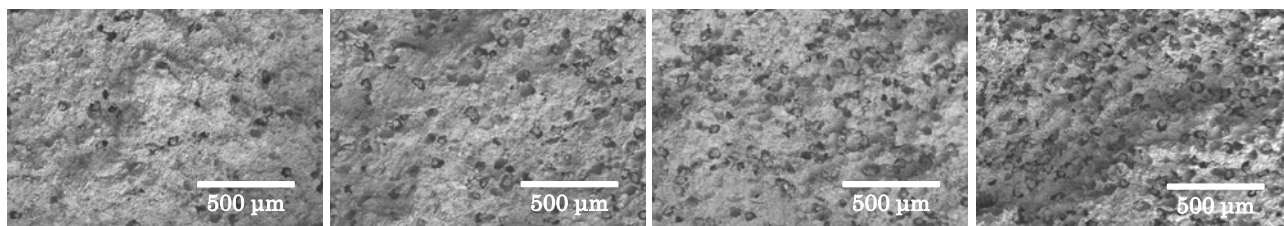
次に, 各種単体試料における造孔剤添加割合と熱伝導率の関係を図 8 に示す。すべての単体試料は造孔剤添加割合の増加に伴って, 熱伝導率は低下した。これは造孔剤添加割合の増加に伴って, 試料内部に徐々に細孔が増えたため, 熱伝導率の低い空気層が増加したためであると考えられる。このことは SEM 写真, かさ密度測定結果と合致する。なお, 各種造孔剤の粒径の差が熱伝導率に与える影響に差は見受けられたものの, 本実験の範囲内では, その関係は明らかにはならなかった。



a) 造孔剤(粒径約 15 μm)を用いた単体試料断面 (左から造孔剤添加割合 7.5 vol%, 15 vol%, 22.5 vol%, 30 vol%)



b) 造孔剤(粒径約 45 μm)を用いた単体試料断面 (左から造孔剤添加割合 7.5 vol%, 15 vol%, 22.5 vol%, 30 vol%)



c) 造孔剤(粒径約 75 μm)を用いた単体試料断面 (左から造孔剤添加割合 7.5 vol%, 15 vol%, 22.5 vol%, 30 vol%)

図 6 粒径の異なる各種造孔剤添加割合の単体試料断面の SEM 写真

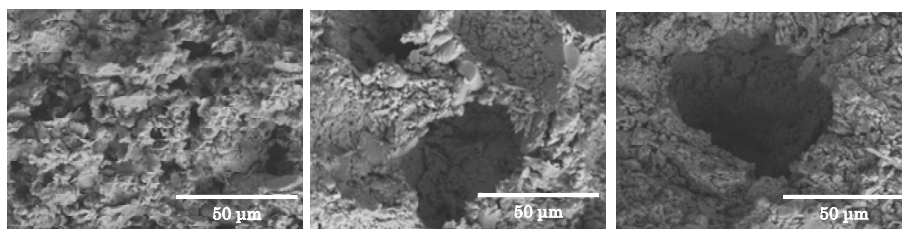


図 7 粒径の異なる各種造孔剤を用いた試料断面の SEM 写真(左から造孔剤の粒径約 15 μm, 45 μm, 75 μm)

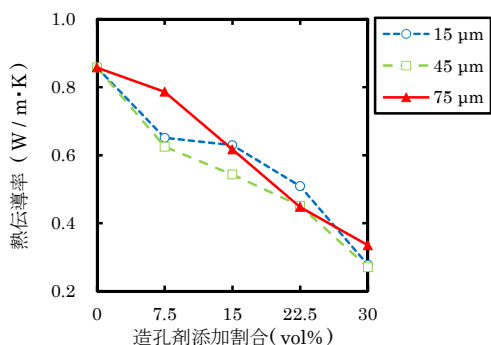


図 8 単体試料における粒径の異なる各種造孔剤添加割合と熱伝導率の関係

3. 2 傾斜機能試料（同一種類の造孔剤添加割合の差による細孔量の傾斜付与）

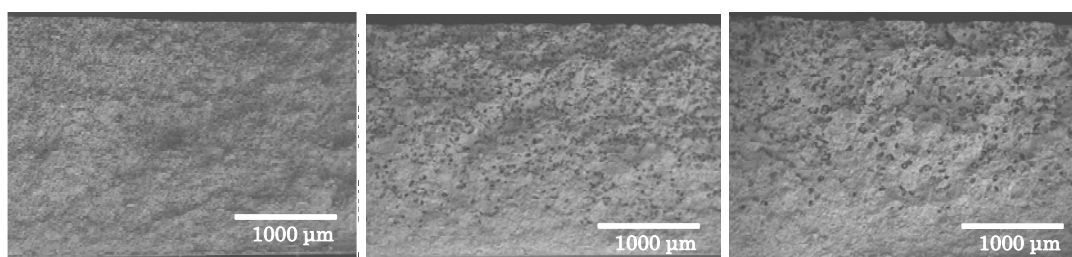
まず、同一種類の造孔剤を用いた傾斜機能試料の有する細孔の割合は、それぞれ造孔剤添加割合 15 vol%である各種単体試料と同等である。これは、表 1 に示すかさ密度測定結果からも推察できる。

また、同一種類の造孔剤を用いた傾斜機能試料の断面の SEM 写真を図 9 a)および b)に示す。こ

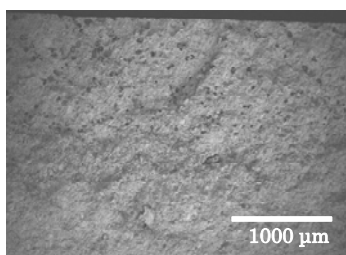
の写真から、半磁器素地層から造孔剤添加割合最大の層で構成される試料端に向かって、徐々に細孔が増加し、細孔分布に傾斜がついていることが確認できた。また、すべての傾斜機能試料は、半磁器素地層から造孔剤添加割合最大（造孔剤添加割合 30 vol%）の層で構成される試料端まで接合界面が存在しないことがわかる。さらに、本研究で作製した試料には、添加した各造孔剤の粒径（約 15 μm, 45 μm, 75 μm）と同等なサイズの細孔を多く確認した。このことから、単体試料と同様に、造孔剤により試料内へ細孔が導入できたと考えられる。これらの結果から、単一素材から成る接合界面のない傾斜機能材料の開発に成功した。

表 1 各造孔剤添加割合 15 vol%である単体試料と同一種類の造孔剤を用いた傾斜機能試料とのかさ密度 (g/cm³) の比較

試料の種類	造孔剤の粒径 (μm)		
	15	45	75
単体試料	1.70	1.70	1.67
傾斜機能試料	1.73	1.73	1.72



a) 同一粒径の造孔剤を用いた各種傾斜機能試料断面
(用いた造孔剤の粒径は左から約 15 μm, 45 μm, 75 μm)



b) 各種粒径の異なる造孔剤を用いた傾斜機能試料断面

図 9 各種傾斜機能試料断面の SEM 写真

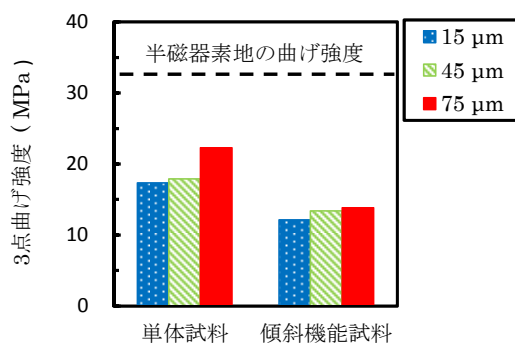
次に、各種粒径の異なる造孔剤を用いた傾斜機能試料と、同じ細孔量である造孔剤添加割合 15 vol%の各種単体試料との 3 点曲げ強度の関係を、図 10 a)および b)に示す。まず、半磁器素地層を上面にして 3 点曲げ強度試験を行った場合、その 3 点曲げ強度は造孔剤添加割合 15 vol%である各種単体試料よりも低いものであった。これは、3 点曲げ試験を行った際、低密度な多孔質層に引っ張り応力がかかったためであると考えられる。これに対して、造孔剤添加割合最大の層を上面にして 3 点曲げ強度試験を行った場合、その 3 点曲げ強度は造孔剤添加割合 15 vol%である各種単体試料よりも高いものであった。特に、造孔剤の粒径が約 15 μm および 45 μm である傾斜機能試料は、各種単体試料より 20 %以上も高強度であった。これは、3 点曲げ試験を行った際、比較的高密度な半磁器素地層に引っ張り応力がかかったためであると考えられる。さらに、傾斜機能試料に接合界面がないことから、積層に伴う曲げ強度の大きな低下はなかったと考えられる。

また、各種粒径の異なる造孔剤を用いた傾斜機能試料および同じ細孔量である造孔剤添加割合 15 vol%の各種単体試料の熱伝導率測定結果を図 11 に示す。半磁器素地層側から加熱した場合の熱伝導率は単体試料と同等であった。これは、造孔剤添加により、試料内部に多くの細孔が導入されたためであると考えられる。この結果から、本研究で作製した試料における熱伝導率は、その構造にはあまり影響されず、主に細孔量に影響されると考えられる。

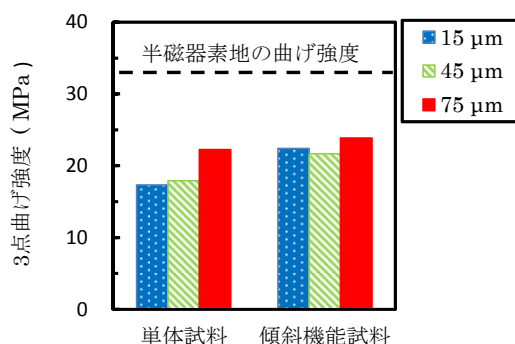
以上より、同じ細孔量の試料で比較した場合、均一に細孔が分散した多孔質材料よりも機械的強度が高い傾斜機能材料の開発に成功した。また、この傾斜機能材料は均一に細孔が分散した多孔質材料と同等な熱伝導率であった。

3. 3 傾斜機能試料（粒径の異なる造孔剤による細孔径の傾斜付与）

まず、各種粒径の異なる造孔剤を用いた傾斜機能試料は、各種単体試料と単純比較はできないが、半磁器素地層と 3 種類の造孔剤添加割合 7.5 vol%の層（粒径がそれぞれ約 15 μm, 45 μm, 75 μm である造孔剤を含む層）を等厚で有していることから、この試料が有する細孔量は、造孔剤添加割合が 5.63 vol% ($(0 + 7.5 + 7.5 + 7.5) / 4 = 5.63$)



a) 半磁器素地層を上面にした場合



b) 造孔剤添加割合最大の層を上面にした場合

図 10 同一粒径の造孔剤を用いた傾斜機能試料と同じ細孔量である造孔剤添加割合 15 vol%の各種単体試料との 3 点曲げ強度の関係

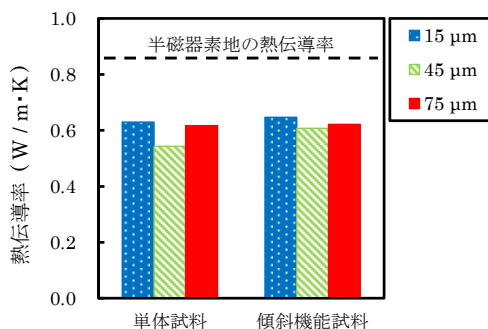


図 11 同一粒径の造孔剤を用いた傾斜機能試料と同じ細孔量である造孔剤添加割合 15 vol%の各種単体試料との熱伝導率測定結果の関係（ただし、傾斜機能試料は半磁器素地層から加熱した場合）

である単体試料に相当すると考えられる。実際、この傾斜機能試料のかさ密度は 1.85 g/cm³であり、

図 4 に示すかさ密度測定結果において 5.63 vol% の添加割合に相当するかさ密度 1.86 g/cm³ と同等の数値であった。

次に、図 12 に示すように、粒径が約 75 μm である造孔剤の添加割合 7.5 vol% の層を上面にして 3 点曲げ強度試験を行った場合、3 点曲げ強度は造孔剤を含まない半磁器素地試料より約 6 % 低下したものの、30 MPa 以上の比較的高い強度であった。これは前述した同一種類の造孔剤を用いた傾斜機能試料と同様に、3 点曲げ試験の際、比較的高密度な半磁器素地層に引っ張り応力がかかったためであると考えられ、さらに、傾斜機能試料

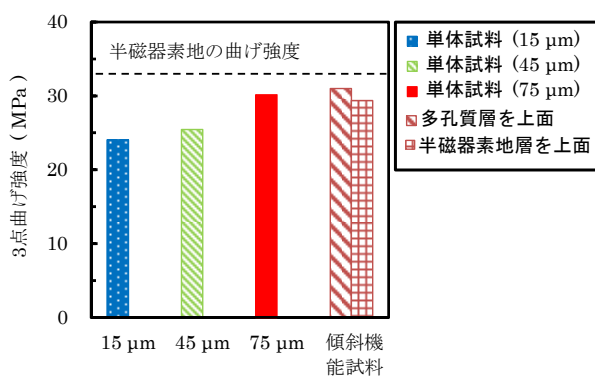


図 12 各種粒径の異なる造孔剤を用いた傾斜機能試料と造孔剤添加割合 7.5 vol% の各種単体試料単体試料および半磁器素地単体試料との 3 点曲げ強度の関係

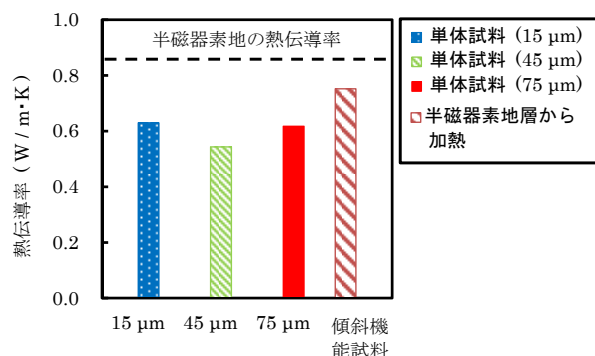


図 13 各種粒径の異なる造孔剤を用いた傾斜機能試料と造孔剤添加割合 7.5 vol% の各種単体試料単体試料および半磁器素地単体試料との熱伝導率(半磁器素地層から加熱した場合) の関係

に接合界面がないことから、積層に伴う曲げ強度の大きな低下はなかったと考えられる。

また、図 13 に示すように、半磁器素地層側から加熱した場合の熱伝導率は、造孔剤を含まない半磁器素地試料より約 12 % 低かった。これは、造孔剤添加により、試料内部に多くの細孔が導入されたためであると考えられる。

以上より、半磁器素地試料と比較すると 3 点曲げ強度は若干低くなるものの、比較的高熱伝導率の低い材料の開発に成功した。

4. まとめ

本研究で作製した単体試料および傾斜機能試料には、添加した各造孔剤の粒径と同等サイズの細孔を多く確認した。

単体試料は造孔剤添加割合の増加に伴って、かさ密度、3 点曲げ強度、熱伝導率は低下した。

傾斜機能試料には、接合界面がなく、単一素材から成る接合界面のない傾斜機能材料の開発に成功した。また、同一種類の造孔剤を用いた傾斜機能試料と、同じ細孔量である単体試料を比較した場合、傾斜機能試料の熱伝導率は単体試料と同等で、曲げ強度は単体試料よりも高強度であった。また、粒径の異なる造孔剤を用いた傾斜機能試料は、半磁器素地試料よりもわずかに低強度であったものの、比較的低熱伝導率な材料となった。

謝辞

本研究の一部は、公益財団法人岡三加藤文化振興財団の平成 27 年度研究助成事業「細孔径分布を連続的に変化させた傾斜機能を有する多層セラミックスの開発」において行った。また、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試料調製方法等をご教授頂き、岐阜県工業技術研究所の水谷予志生氏に測定等して頂いた。ここに記して深謝する。

参考文献

- 1) E. Ryshkewitch: "Compression strength of porous sintered alumina and zirconia 9th Communication to Ceramography". J. Am. Ceram. Soc., 36, p65-68 (1953)
- 2) 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)

- 3) 小松和臧ほか：“セラミックス材料科学入門”. 株式会社内田老鶴圃, p568-598 (1983)
- 4) 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)
- 5) 真弓悠ほか：“傾斜気孔構造を有する多孔質セラミックスの作製”. 三重県工業研究所研究報告, 39, p93-96 (2015)
- 6) 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
- 7) 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)
- 8) 日本工業規格 JIS R 1601：“ファインセラミックスの室温曲げ強さ試験方法”. 財団法人日本規格協会(2008)
- 9) 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)