

マイクロバルーンを用いた多孔質セラミックスの形成と特性

Synthesis of Impermeable Porous Ceramics by Mixing Ceramic Hollow Micro Spheres

田中 寿郎・奥谷 英司・西川 崇*

Toshiro TANAKA, Eiji OKUTANI and Takashi NISHIKAWA*

We have studied the production method of porous ceramics with densely dispersed closed pores with some 10 micrometer spheres in diameter for an ultra light-weight pottery and an electrical and mechanical application. The closed pores were formed by mixing ceramic hollow micro spheres with the ceramic raw material. The material of the hollow ceramic spheres and sintering condition were optimized with relation to the ceramic body. We succeeded to make 45% closed pores with spherical shape into the pottery bodies without any open pore. The flexural strength and the thermal conductivity of these porous ceramics are also discussed.

Key words: Hollow Ceramics, Porosity, Density, Flexural strength, Thermal conductivity, Traditional ceramics

1. はじめに

セラミックス材料の製造では、通常粉末原料を連続した固体材料とするための焼成プロセスが不可欠である。焼成中に原料固体が反応を起こし、原料と異なった結晶構造や物質へと変化するものや、組成や結晶構造は変化せずとも組織変化をもたらすものなどあり、焼成によりセラミックスは結晶相やそのモフォロジーに多種多様な変化をもたらす。その結果、多様な特性を備えた材料となる。このように、焼結プロセスはセラミックスの合成プロセスで重要であり、多くの研究がなされてきている。今までその多くは、如何に内部に残留するに気孔を減少させ、理想的な密度を持った材料とするかという点に力点が置かれてきた。セラミックス中に気孔が存在すると、材料強度の低下、光の透明性の低下、など、本来の材料の特性を損なうことが多い。誘電率やヤング率なども変化し、所期の特性を満たさなくなる。さらに、焼成プロセスで気孔が形成された場合には、焼成後如何にして孔を塞ぐかについて、研究が進んでいる。

一方、われわれが行っている研究は、このような従来の研究とは異なり、セラミックス中に如何に気孔を作り出すかという研究である。われわれは、偶然出来上がる気孔ではなく、気孔の大きさ、形状、分布、などを制御してセラミックス中に自由に気孔を形成する技術の開発を目指している。

セラミックス中に気孔を形成させる方法には、焼成中に炭酸ガスや水素などのガスを放出し、いわゆる発泡させ、気孔を形成させる方法や、でんぷんや合成樹脂のような有機物をセラミックス原料に

*松山市文京町3番愛媛大学工学部機能材料工学科

*Department of Materials Science and Engineering, Ehime University, Matsuyama, Japan, E-mail: ttanaka@chg.ehime-u.ac.jp

あらかじめ混合しておき、焼成中にその部分を燃焼させ気孔を形成させる方法が主に行われている。

これらの方法を用いると比較的簡便に気孔を形成できる。しかし、気孔の形状や分布、体積などを制御することはほとんど困難である。大きさ、形状や分布、体積を制御しながら気孔を形成させるために、われわれはあらかじめセラミックス中空体を原料粉中に混入させ、焼成することにより、気孔を形成させる方法を用いた。セラミックス中空体を用いて多孔質セラミックスを形成させる場合の問題点とこの方法により形成させた多孔質セラミックス特性について伝統的な陶磁器を例として研究した結果を紹介する。

2. マイクロバルーンを用いた気孔の形成

気孔を形成させる目的でセラミックス母材中にセラミックスマイクロバルーンを混合させ焼成させる場合、セラミックス母材の焼成温度とマイクロバルーンの軟化温度や融点との差異、セラミックス母材とマイクロバルーンの組成の違いが、気孔形成に大きく影響する。典型的な磁器素地（標準焼成温度 1260℃）に軟化点が約 900℃のガラス質マイクロバルーンと、1400℃以上のアルミナ質マイクロカプセルと混入させ、母相の焼成温度である 1260℃で焼成した場合についてその違いを示す。

気孔を形成するために用いたガラス質マイクロカプセルはシラスと呼ばれる火山灰を急速加熱して発砲させた多胞体で球に近いが様々な形状をしている。アルミナ質の中空体は、石炭火力発電所の石炭灰から分離されるフライアッシュバルーンである。フライアッシュバルーンは、比較的粒径の揃った球形をしている。これらマイクロバルーンを図 1 に示す。また、磁器素地とマイクロバルーンの組成を表 1 に示す。組成上の特徴は、シラスバルーンは磁器素地の組成に近く、フライアッシュバルーンにはアルカリ成分が含まれていないことである。平均粒径が約 40 μm のマイクロバルーンを平均粒径 14 μm の磁器素地に体積比で 57% 添加し、1260℃で焼成し多孔質セラミックスを作成した。その破断面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を図 2 に示す。混合量はともに約 57% であり大差ない。SEM 写真を見る限り、フライアッシュバルーンの場合にはきれいに球形をした気孔が高密度に分布していることが分かる。それに比較し、シラスバルーンを混合した磁器素地は、楕円形をした大きさの不揃いな気孔が、それほど高密度には分布していないことが分かる。マイクロバルーンの特性的違いが、焼成後の気孔体積の変化と、気孔形状の変化に影響することが分かる。それぞれの中空セラミックスが形成する気孔体積を定量的に評価するために、混合量に対するかさ密度の変化を図 3 に示す。

軟化点の低いシラスバルーンを用いた場合、添加量が増加すると気孔の体積も増加する、50%以上になると気孔の総量が飽和し、それ以上気孔を作り出すことができない。それに対して、融点の高いフライアッシュバルーンの場合には、添加量に比例して飽和せずに気孔が形成できることがわかる。一方、セラミックスを水に浸した場合の吸水量を測定すると、シラスバルーンの場合には水を吸わないが、フライアッシュバルーンの場合にはバルーンの添加量が増えるほど、吸水量が増加する。つまり、閉気孔が同時に形成されていることがわかる。これらの事実より、約 50%までは、マイクロバルーンは磁器素地の中に分布して閉気孔を形成する。その際、軟化点が低いマイクロバルーンの場合には閉気孔は磁器素地の焼成収縮率とほぼ同じ率で収縮することになる。さらに添加量を増加させ 50%以上になると、融点の低いバルーン同士が接触するようになる。その結果、焼成でバルーンの融合が起こり、気孔が減少することにより、焼成体中の気孔が減少する。その結果、気孔量が飽和することになる。実際に、SEM 観察を行うと、マイクロバルーンの融合に伴う気孔径が 100 μm を超える楕円形や不定形をした気孔が観察される。また、焼成収縮率もマイクロバルーンを添加することにより、増加す

マイクロバルーンを用いた多孔質セラミックスの形成と特性

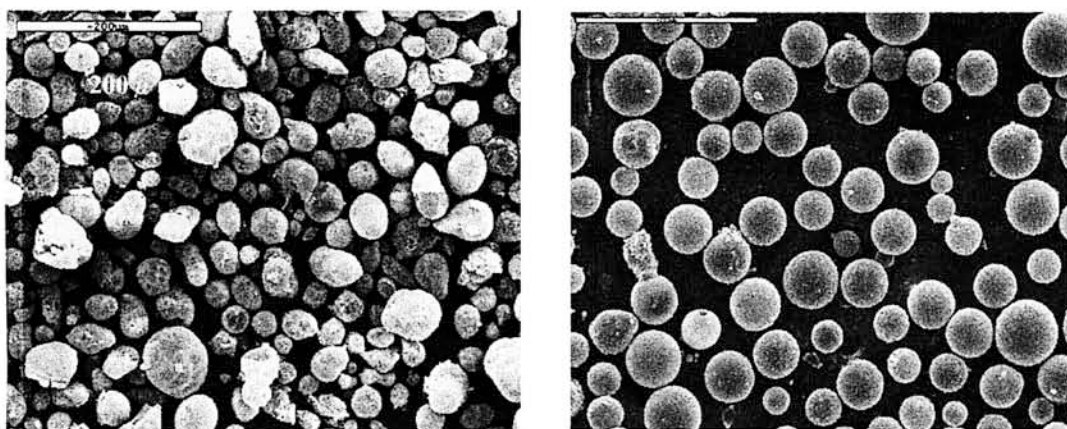


図1 シラスバルーン(左)とフライアッシュバルーン(右)のSEM像

表1 磁器素地とマイクロバルーンの組成

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Ig.loss
Pottery	70.9	17.9	0.44	0.14	0.16	0.48	2.52	0.17	4.78
Shirasu-ball	76.6	12.4	2.4	-	2.4	4.6	1.8	-	-
Flyash-ballo	59.7	38.3	0.4	0.2	1.09	-	-	-	0.3

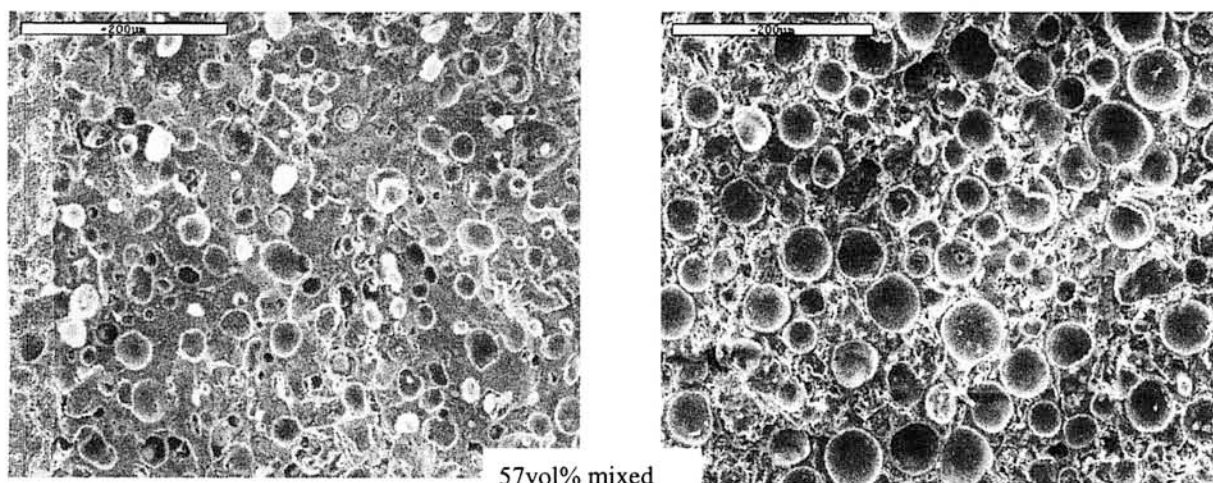


図2(a) ガラス質バルーンを57vol%混合したセラミックスの破断面
 b) フライアッシュバルーンを57%混合したセラミックスの破断面

る。

一方、フライアッシュバルーンの場合には融点が焼成温度より高いために、磁器素地の焼成温度では気孔自体の収縮は起きないので、気孔体積の減少もなくまた、シラスバルーンに見られたようなバルーン同士の融合も起きない。このことは、焼成収縮率がマイクロバルーンの添加とともに、減少していくことから理解できる。そのために、気孔体積は単純に添加量に比例して増加する。しかし、フライアッシュバルーンはフラックス成分をまったく含んでいないために、周囲の磁器素地部分から、

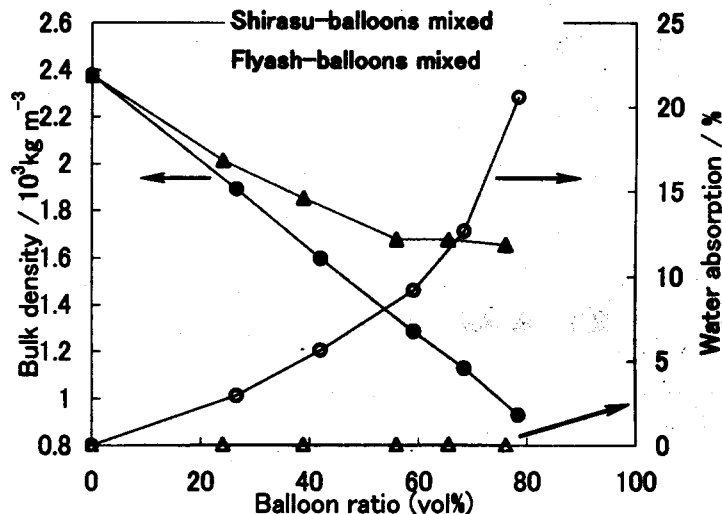


図3 マイクロバルーン添加量と気孔体積、吸水率との関係

フラックス成分を吸収する。その結果、バルーン周囲は1260℃の焼成温度では十分な焼成が行われず、素焼き状態となるために、開気孔が残留し、水を吸うようになる。これを防ぐためには、フライアッシュに吸収されるアルカリ成分と同量のアルカリ成分を、補充することにより、開気孔の形成を抑制することができる。なお、添加量が50%以上で吸水率が急増するのは、マイクロカプセル量が磁器素地に比較して多いために、マイクロカプセルの隙間を磁器素地が十分に満たしていないために、マイクロバルーン間に新たに開気孔が発生することに起因している。

3. 多孔質セラミックスの曲げ強度

添加するマイクロバルーンの材質、粒径などが、強度に与える影響について多孔質セラミックスの強度を4点曲げ試験を行い評価した。

図4には、1260℃で焼成した試料のかさ密度と曲げ強度との関係について示す。混合率が50vol%以下ではシラスバルーン、フライアッシュバルーンのいずれにおいても、かさ密度の低下に対してバルーンの種類にほとんど関係なく、同程度の強度の低下を示していることが分かる。一方、50vol%以上では、強度はバルーンの種類に依存する。また、同図には参考までにほぼ同じ程度の粒子径をもつ合成樹脂製マイクロバルーンを混合した場合の強度を示す。合成樹脂製バルーンは約300℃で焼失しその跡に気孔を作る。この場合の曲げ強度は、かさ密度の低下に対して強度の低下が大きい。合成樹脂製バルーンは焼成中に焼失し、陶磁器素地内には単なる空孔が残存しているため、シラスバルーンやフライアッシュバルーンの殻部分は曲げ強度低下を抑制するのに重要な役割を果たしていると考えられる。なお、強度はバルーンの種類が数 μm ~数十 μm 程度の違いにはほとんど影響されない。

マイクロバルーンを用いた多孔質セラミックスの形成と特性

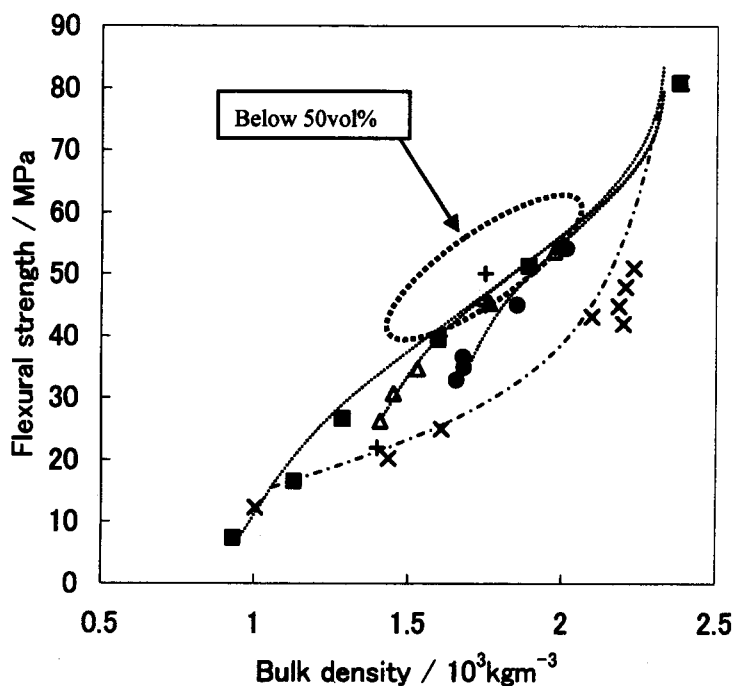


図4.1260°Cで焼成した試料のかさ密度に対する曲げ強度.

- (●) シラスバルーン混合. (△) シラスバルーンとフライアッシュバルーンの複合 (1:2).
- (■) フライアッシュバルーン混合. (×) 合成樹脂製バルーン混合.

4. 断熱性

セラミックス中に気孔を形成すると、断熱性の向上が期待できる。2相分散系の熱伝導率 K は、マトリックスの熱伝導率を K_A 、分散相の熱伝導率を K_B 、分散相の体積分率を V_P と置くと、熱伝導率を表す表式は幾つか知られているが、そのうち代表的なものを示す。

$$K = \frac{2(1-V_P) + (1+2V_P) \cdot \frac{K_B}{K_A}}{(2+V_P) + (1-V_P) \cdot \frac{K_B}{K_A}} K_A \quad (1)$$

$$K = \frac{(1-V_P^{2/3}) + V_P^{2/3} \cdot \frac{K_B}{K_A}}{(1-V_P^{2/3} + V_P) + (V_P^{2/3} - V_P) \cdot \frac{K_B}{K_A}} K_A \quad (2)$$

田中 寿郎・奥谷 英司・西川 崇

$$K = 1 - V_P^{1/3} + \frac{V_P^{1/3}}{1 + \left(\frac{K_A}{K_B} - 1\right) \cdot V_P^{1/3}} K_A \quad (3)$$

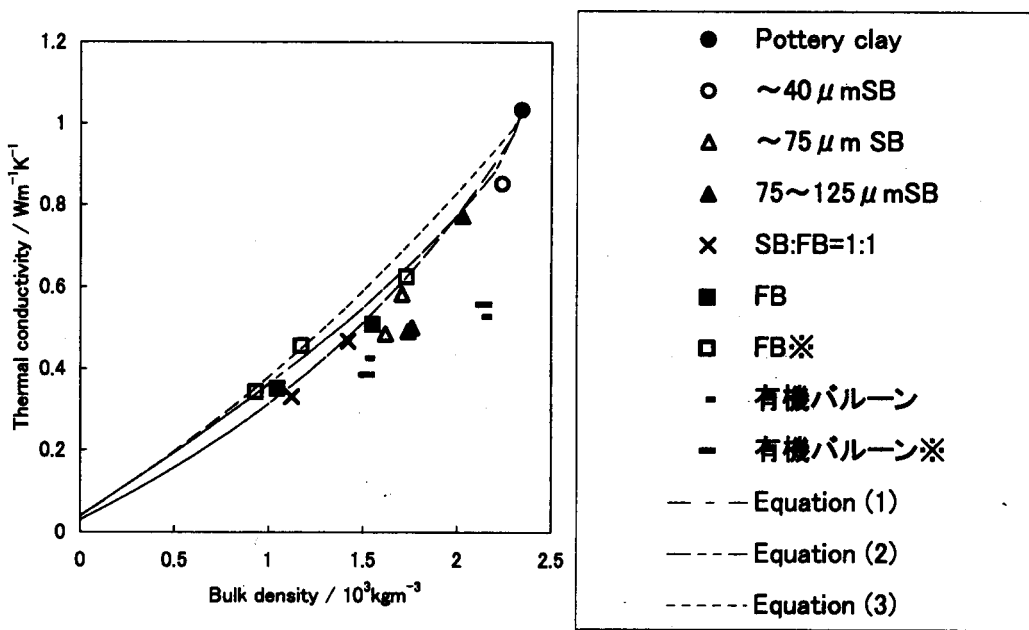


図5 様々なバルーンを添加した軽量陶磁器と熱伝導率の変化

式 (1) は Eucken 用いたもので、A 相中に球状の B 相が希薄に分散している体系の電気抵抗について Maxwell が導いた式と等価である。式 (2) は Russell が空孔 (B 相) が媒質 (A 相) の中に同径の立方体として整列している系の熱伝導率を表現し、熱伝導率が空孔の大きさに依存するとした式である。式 (3) は、国井によって導かれたもので、熱流に面内での空孔の面占積率および熱流方向に沿った空孔の線占積率に熱伝導率が依存するとしたものである。

セラミックス中空体と有機質球体を混合し気孔を形成した試料の熱伝導率の測定結果と、式 (1) ~ (3) 式をこの系に適応させた場合の計算値を図 5 に示す。このとき、マトリックスの熱伝導率 K_A は、陶磁器素地の実測値である $1.04 \text{ (Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$ を、分散相の熱伝導率 K_B は空気の熱伝導率 $0.04 \text{ (Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$ を、分散相の体積分率 V_P は陶磁器素地の焼成体の真密度 ρ_0 と、バルーンを混合した試料のかさ密度 ρ_c を用いて、 $V_P = \rho_0 / \rho_c$ とした。図からわかるように、気孔を含んだセラミックスは、密度の減少とともに熱伝導率が低下するが、熱伝導率の低下は気孔形成に用いたマイクロバルーンの種類に依存することがわかる。たとえば、シラスバルーンを混合した試料は陶磁器素地の熱伝導率に比較して最大約 50%、フライアッシュバルーンを混合した試料で最大約 70% それぞれ低下した。また、式 (1) ~ (3) の計算値と実験値を比較すると、シラスバルーンを混合した試料の場合、かさ密度に対して熱伝導率の低下が計算値よりも大きく、バルーンの種類が多くなるほど計算値からのずれも大きくなる傾向があ

マイクロバルーンを用いた多孔質セラミックスの形成と特性

る。一方、フライアッシュバルーンを混合した試料は、かさ密度に対する熱伝導率の低下が計算値よりもわずかに小さい。これらのことは、シラスバルーンは陶磁器素地に比べて比較的小さい熱伝導率を持つガラス相を多く含み、フライアッシュバルーンは陶磁器素地比べて熱伝導率の高いアルミナ質を多く含むためであると考えられる。なお、シラスバルーンとフライアッシュバルーンとを複合添加した試料のかさ密度に対する熱伝導率の値はそれぞれを単独に混合した試料の値の間にあることが確認出来る。SEMの観察結果から平均気孔径は30~120 μm であるが、この程度の気孔径の違いは、熱伝導率にほとんど影響しない。また、合成樹脂バルーンを混合した試料は、かさ密度の低下に比較して大きく減少し、シラスバルーンやフライアッシュバルーンと同程度の密度で比較した時、最大で約30%の断熱性が向上している。合成樹脂バルーンを混合した試料は、気孔の壁面がシラスバルーンやフライアッシュバルーンを混合した試料のように滑らかではなく凹凸が激しいことが分かる。そのため、滑らかな表面に比べて熱伝導パスが長くなるので熱伝導率が大きく減少したものと推測される。したがって、気孔内面状態が熱伝導に大きく影響があると考えられる。

5. まとめ

マイクロバルーンを用いて、ミクロン程度の気孔をセラミックス中に形成する方法と曲げ強度と断熱性について、磁器素地を例として研究した結果について述べた。以上をまとめると、①セラミックスマイクロバルーンを用いて気孔を形成する場合、マイクロバルーンの軟化点や融点と母相の焼成温度、組成(特にフラックス成分)の調整が重要であること。②曲げ強度は開気孔と閉気孔のかかわらず、気孔率の増加により弱くなり、強化のために新たな工夫が必要であること。③断熱性は気孔体積に比例して向上しているが、気孔内面の平滑性が悪くなると、断熱性がさらに向上する傾向が見えること。形状や分散の制御は今後の課題である。

参考文献

- [1] 奥谷英司； 博士学位論文 2003年3月 愛媛大学
- [2]. 奥谷英司、西川崇、田中寿郎、宮谷和雄；
Journal of the Ceramics Society of Japan 110[7] 688-692 (2002).
- [3] 奥谷英司、田中寿郎、西川崇、宮谷和雄、定岡芳彦； Journal of the Ceramics Society of Japan 111[5] 333-338 (2003).
- [4] Eiji Okutani, Toshiro Tanaka, Takashi Nishikawa; Proceedings of the 27th Annual Conference on Advanced Ceramics and Composites (to be published from American Ceramics Society)