

# セラミックスの超塑性を利用した閉気孔の三次元パターンニング

岡山大学大学院自然科学研究科

教授 岸本昭

(平成 20 年度一般研究開発助成 AF-2008008)

キーワード：セラミックス、超塑性、閉気孔

## 1. 研究の目的と背景

セラミックス多孔体とは、一般的にセラミックスの耐食性、高強度の特性を生かしつつ内部に気孔を導入することにより断熱性などの特性を付加した材料のことであり、断熱材、フィルター、触媒担体<sup>1)</sup>などに使用されている。従来、セラミックス多孔体は不完全焼結により作製されていた。焼結は気孔の排除を伴うため<sup>2)</sup>、高い気孔率を確保するためには、早い段階で焼結を中断する必要がある、強度や耐久性に問題があった。特に従来の発泡法では前駆体溶液中に気泡を導入し、固化後形成される粉体ネットワークを不完全焼結させるため、高い気孔率が期待できるが、粒子同士の結合力は非常に小さくなってしまふ。これに対し、本研究では、超塑性発泡法という方法を確立することに成功した<sup>3)4)</sup>。この方法は完全焼結後に焼成温度付近であらかじめ埋入しておいた発泡剤が気化し、その発生気体の圧力によってマトリックスが超塑性変形をおこし、閉気孔を作製することができる。つまり完全焼結した固体に気孔導入することができる。超塑性とは、一般的に融点より非常に低い温度（焼結温度程度）で多結晶体が巨大な伸びを示す現象と定義される<sup>5)</sup>。主な機構は“粒界すべり”や“原子の再配列”とされているが、まだ詳細なメカニズムの解明にはいたっていない。

Fig. 1 に超塑性発泡法による気孔形成過程の模式図を示す。発泡剤として SiC を用いた場合、発泡の際に発生するガスは、以下に示す、SiC の活性酸化反応により生じる SiO と CO であると考えられる。

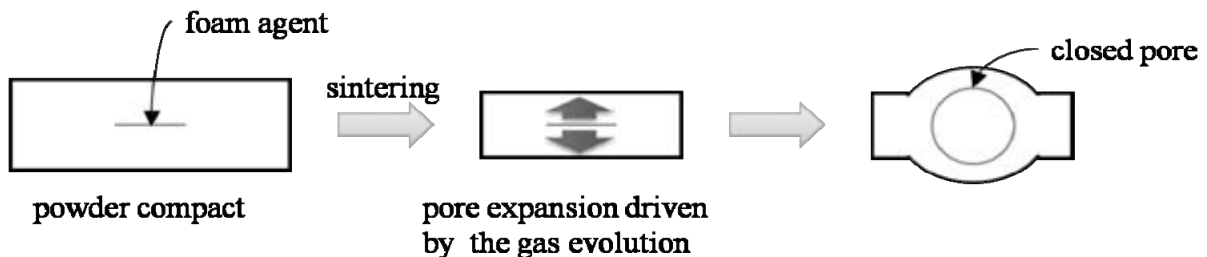
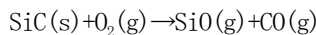


Fig.1 超塑性発泡法による気孔形成の模式図

超塑性発泡の特徴を以下にまとめる。

1. 焼結後に固相のまま気孔が導入される
2. 導入されるのは閉気孔であり、熱やガス、音などの遮断性が向上する
3. 気孔壁は密化しており、粒子間の結合力は強く、機械強度が大きい
4. 熔融発泡法で用いられる温度よりはるかに低い焼結温度で作製でき、熱処理時の金型が不要で簡便であるため、実用性の高い方法である
5. 発泡剤の位置と量により気孔の位置と大きさを制御できる可能性がある

本研究では、上記の特徴の中でも最後に挙げた特徴に着目し、まず制御された明瞭な C 字形などの閉気孔パターンを持つ焼結体の作製を行った。ついで点パターンの単一気孔における発泡剤位置と気孔形状との関係の評価し、さらに点パターンの気孔間相互関係から母体量と発泡剤濃度が変化したときの気孔形状特性を調査した。

## 2. 実験方法

### 2.1 発泡剤パターンの作製

発泡剤  $\alpha$ -SiC をマトリックス 3YSZ 圧粉体中にパターンニングするため、厚膜法にて作製した 3YSZ シート上に発泡剤の点パターン、または線画を形成した (Fig. 2(a))。点パターンおよび線画を再現性良く形成するために、銅板に所望のパターンを打ち抜いたステンシルを用い (Fig. 2(b))、発泡剤スラリーを流し込んで作製した。

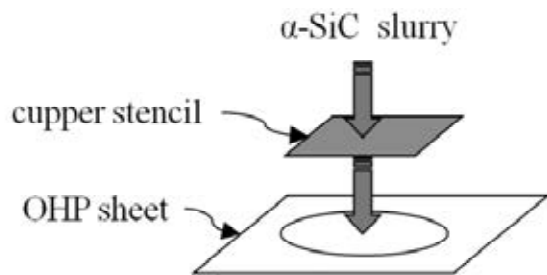


Fig.2(a) α-SiC パターンの作製

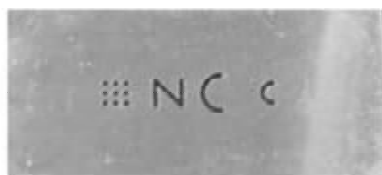


Fig.2(b) 銅版ステンシル

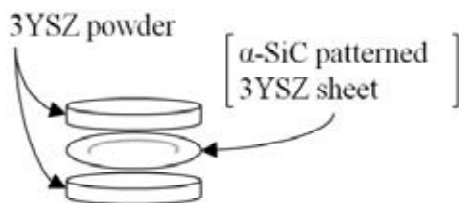


Fig.2(c) 一軸加圧時の圧粉体とパターンの関係

マトリックスおよび発泡剤スラリーを作製するため、メチルセルロース水溶液を調製した。まず、所定の濃度になるようにメチルセルロース水溶液と  $\alpha$ -SiC 粉末（屋久島電工, 0Y-15）を混合し、 $\alpha$ -SiC スラリーを作製した。また、メチルセルロース水溶液 6 g と 3YSZ 粉末（東ソー, TZ3P）0.12 g を混合したスラリーを薄く伸ばし、乾燥させて 3YSZ シートを作製した。その後 Fig. 2(a) に示したように 3YSZ シートを OHP シートに固定し、その上に銅板ステンシル（Fig. 2(b)）を置いた。そこに前述の  $\alpha$ -SiC スラリーをのせ、ガラス棒で伸展することにより、マトリックスと同一粉体から成るシート上に、発泡剤パターンを形成した。その後常温常圧に放置し自然乾燥させた。

## 2.2 焼結体の作製

まず始めに、3YSZ 粉末を母体として、上記で作製した発泡剤パターンを母体中央部に挟むようにして（Fig. 2(c)）一軸加圧（14 MPa, 1 min.）により成型した。ここで、混乱を避けるために、母体量を表す数値は、成型段階で発泡剤パターンを挟む片側の量を指すと決める。つまり、例えば“母体量 0.7 g”という表記の場合、実際に使用されている母体量は全体で“1.4 g”ということになる。その後脱脂を行い（500 °C, 10 min）、

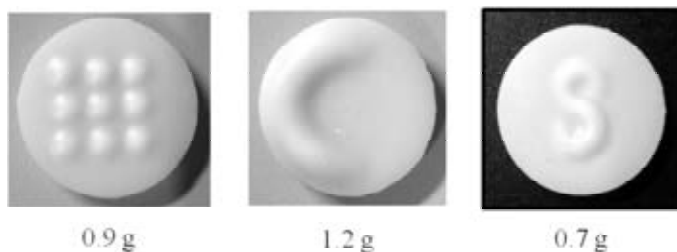


Fig.3(a) 各パターン形状における最適母体量

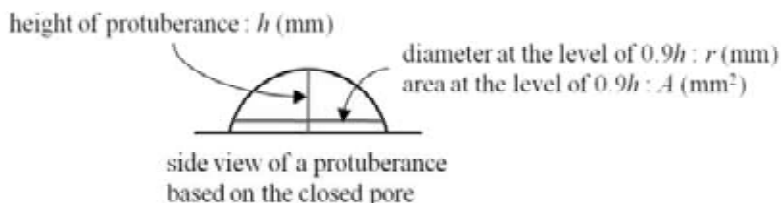


Fig.3(b) 開気孔に基づく突起の側面図

CIP（200 MPa, 1 min）、で再び成型をした後、高速昇温電気炉で焼結・及び発泡を行った（1600 °C, 8 h）。

## 3. 結果と考察

### 3.1 明瞭な突起パターンを持つ発泡体の作製

始めに、種々の条件（母体量、 $\alpha$ -SiC 濃度）を変えて、明瞭な突起パターンが作製できる条件を検討した。その結果、Fig. 3(a) に示したようにパターン形状によってそれぞれ異なる母体量のときに明瞭なパターンを作製することができた。このことから、発泡剤の形状を変えることで複雑な形状の開気孔（管通路）が作製可能であり、セラミックスを用いた高温反応場の形成などが可能になると考えられる。

### 3.2 明瞭な点発泡体を作製するときの、CIP 過程ならびに脱脂過程の必要性

次に、そういった明瞭な点発泡体を作製するときの、CIP 過程ならびに脱脂過程の必要性についての調査を行った。つまり、一般的に明瞭な点発泡体を作製するときの手順は、実験操作でも述べたが、まずパターンの作製を行い、その後一軸成型、脱脂、CIP、焼結という手順を踏む。その手順において、CIP あるいは脱脂を行わなかった場合、作製できる発泡体にどのような影響が出るのかを調査した。その結果、脱脂過程無し、CIP 過程無し、ともに点パターンは結合し、一つの大きな発泡体となった。つまりこのことから、孤立した点発泡体パターンを作製するには、脱脂及び CIP の過程が必要不可欠であることが分かった。パターンシートのメチルセルロースが脱脂や昇温途上に熱分解すると、当該部分の圧密が不十分となり、焼結後発泡ガスが入

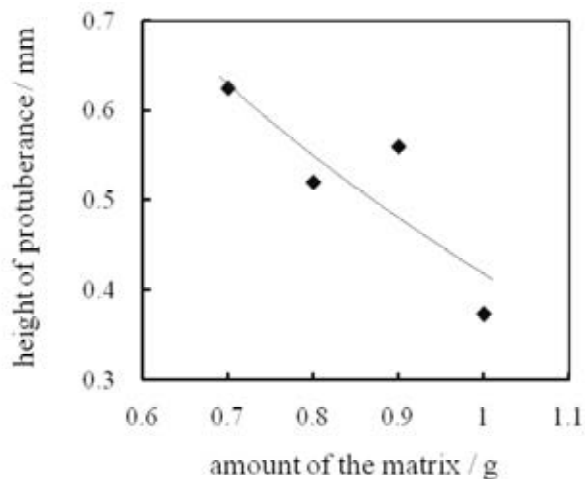


Fig.3(c) 母体量と発泡突起高さの関係

り込んだ結果気孔の連結を導くものと思われる。

### 3.3 点パターンの単一気孔における発泡剤の位置を変化させたときの発泡突起形状の評価

続いて、点パターンの単一気孔における発泡剤の位置を変化させた時の発泡突起形状の評価を行った。今回発泡剤は銅板ステンシルでパターンニングを行ったので、発泡体作製における  $\alpha$ -SiC 使用量は一定だと考えられる。このため、発泡量（ガス発生量）が一定になると仮定した。そして、発泡突起の高さ  $h$  (mm) と、 $0.9h$  部の半径  $r$  (mm)、 $0.9h$  部の円の面積  $A$  ( $\text{mm}^2$ ) を算出し (Fig. 3(b))、母体量との関係をグラフにまとめた。まず母体量と発泡突起高さの関係を Fig. 3(c) にまとめた。Fig. 3(c) を見ると、母体の厚みが増すにつれて、発泡突起高さが低くなることが分かった。

続いて、母体量と  $0.9h$  部の面積の関係を Fig. 3(d) にまとめた。Fig. 3(d) を見ると、母体の厚みが増すにつれて、面積が増加していくことが分かった。面積が増加していくということは、発泡突起の下端のその部分が徐々に広がっていくことを示している。

以上から、発泡量が一定と仮定したとき、母体内における発泡剤の位置によって発泡突起の形状が変化することが分かった。具体的には、同じ発泡ガス生成量でも発泡剤の表面からの距離が遠くなるほど、発泡突起の高さは低く、突起勾配も小さくなっている。

ここまでは、発泡剤外見の変化について述べてきたので、引き続き、発泡体を、突起頂点を通るように切断し断面観察を行うことで、内部に生成している閉気孔自体の形状についての調査を行った。ペレットを上下に押し広げて生成する断面がほぼ楕円の閉気孔において、ペレット面に垂直な径（縦の長さ）と、平行な径（横の長さ）を測定し、縦/横の値を算出した。そし

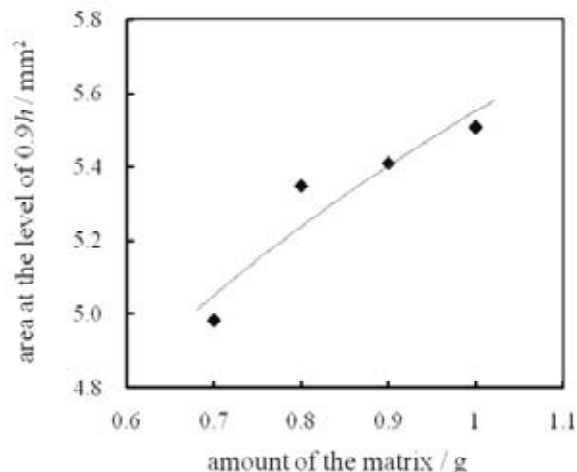


Fig.3(d) 母体量と  $0.9h$  部の面積の関係

てその値と母体量との関係を Fig. 3(e) にまとめた。グラフから、母体量が増加するにつれて閉気孔断面の形状は縦長の楕円から横長の楕円へと変化することが分かった。つまりこのことから発泡突起のみならず、閉気孔自体の形状も変化していることが分かった。

ここまで述べてきた単一気孔における発泡剤の位置に依存した閉気孔と発泡形状の変化についてまとめると、発泡剤が母体表面に近いと発泡突起の高さは低く、より不明瞭になっていき、内部に生成している閉気孔の形状は、発泡剤が母体表面に近いと縦長の楕円になり、発泡剤が母体表面から離れるにつれて真円を経て横長の楕円へとその形状を変えることが分かった。

今回は、円盤状母体中に、面上の発泡剤を導入したため、垂直方向と水平方向では発泡剤から母体表面までの距離、つまり気孔を拡張させるべき厚さが異なる。このため、気孔を拡張させる応力が全方位にわたって一定であったとしても、上下の母体量の増加に伴い、

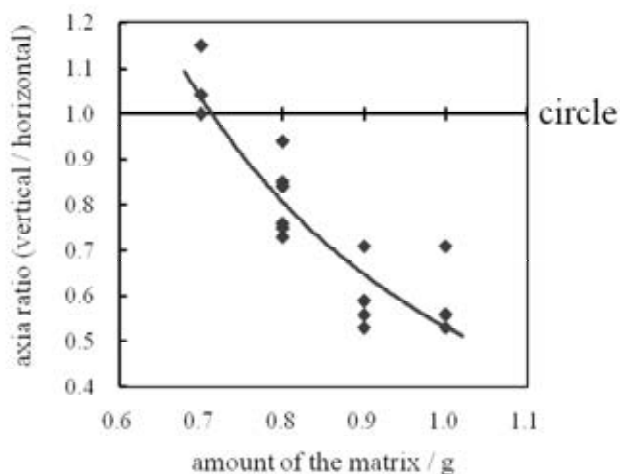


Fig.3(e) 縦横の値と母体量との関係

上下方向の拡張変位が小さくなったと考えられる。

### 3・4 点パターンにおいて、気孔間に相互作用が働くような位置関係にある場合の母体量と発泡剤濃度の変化に伴う気孔形状特性の調査

次に、点パターンにおいて、気孔間に相互作用が働くような位置関係にある場合の母体量と発泡剤濃度の変化に伴う気孔形状特性の調査を行った。母体量と $\alpha$ -SiC濃度の各種組み合わせにおいて発泡体を作製し、断面観察を行い、気孔形状を模式化したものを用いグラフにまとめた (Fig. 3(f))。

Fig. 3(f)を見ると、気孔形状は大きく三つのグループに分けることができ、それぞれ(1)(2)(3)と番号を付けて、以下、順番に説明していく。まず(1)のグループであるが、このグループの気孔断面は横長の楕円で、隣の気孔と結合した。これは、発泡ガス量に比べ、母体量が多いために気孔は上下方向よりも左右方向に広がり、結果隣の気孔と結合しやすくなったと考えられる。次に(2)のグループにおいて、気孔形状はほぼ真円となった。これは母体量と発泡ガス量とのバランスがよく、上下左右ほぼ均等に超塑性変形が起こったためであると考えられる。最後に(3)のグループにおいて、気孔形状は縦長の楕円となり、気孔同士の結合が生じた。これは、発泡ガス量は多いが、母体量が少ないため、上下方向に大きな超塑性変形が起こり、上下方向の大きな変形量に伴い左右方向の変形量も相対的に大きくなり、隣同士の気孔が結合してしまったと考えられる。

つまり、Fig. 3(f)から気孔形状と母体量・ $\alpha$ -SiC濃度との関係性が分かり、気孔形状の変化が一目で読み取れるので、気孔形状の制御に役立つと考えられる。気孔形状の変化について具体例を述べておく。 $\alpha$ -SiC

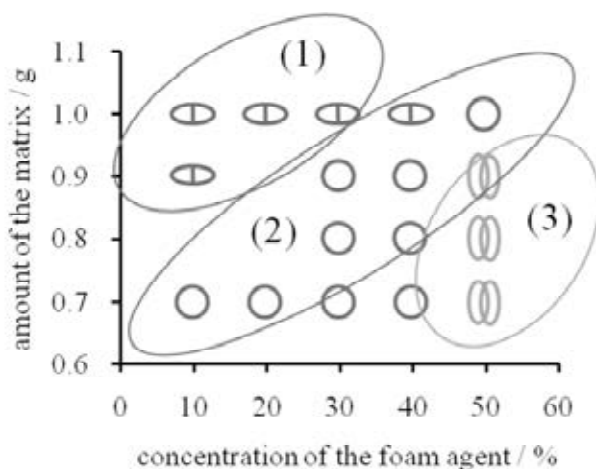


Fig.3(f) 発泡体断面観察における気孔形状変化

濃度 10 %, 母体量 0.7 g での気孔形状はほぼ真円である。その条件から母体量のみを増やしていくと気孔形状は横長の楕円へと変化し、ついには隣同士の気孔は結合してしまう。しかしながらその条件から今度は $\alpha$ -SiC濃度のみを増やしていくと、気孔形状は再び真円へと変化する。以上のような作業指針を積み重ねることで、ガス発生量と内部圧力変化、超塑性変形量を介して、一定母体中の発泡形状と生成する気孔形状との間に定量的関係が得られるものと期待される。

## 4. 結論

今回、それぞれ異なる最適母体量において点パターン、C字パターン、S字パターンの明瞭な発泡体を作製することに成功した。そして明瞭な点発泡体を作製するには、脱脂過程ならびにCIP過程が必要不可欠であることが分かった。点パターンの単一気孔における発泡剤の位置に伴う閉気孔と発泡形状の評価の結果、ガス発生量を一定と仮定したとき、母体内における発泡剤の位置によって発泡突起の形状が変化することが分かった。また、それに伴って、発泡突起のみならず、閉気孔自体の形状も変化していることが分かった。気孔間に相互関係が想定されるような点パターンにおける母体量と発泡剤濃度を変化させた時の、気孔形状特性の調査の結果から、母体量・ $\alpha$ -SiC濃度により、気孔形状や相互作用を制御しうることが分かった。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり公益財団法人天田金属加工機械技術振興財団から研究助成をいただきました。ここに、記して謝意を表します。

## 参考文献

- 1) 水田進・河本邦仁, 東京大学出版会, セラミック材料, 1986, 22—24
- 2) 飯泉新吾, 丸善株式会社, セラミックスの化学, 1982, 127—128
- 3) A. Kishimoto, T. Higashiwada, H. Asaoka and H. Hayashi: "The exploitation of superplasticity in the successful foaming of ceramics following sintering", *Adv. Eng. Mater.*, 2006, 8, 708—711
- 4) A. Kishimoto, M. Obata, K. Waku and H. Hayashi: "Mechanical and electrical properties of superplastically foamed titania based ceramics", *Ceram. Intern.*, in press
- 5) 佐藤政次, オーム社, セラミック先端材料, 1991, 178—1