

高信頼性耐火物への制御した気孔導入が可能な超塑性発泡法の開発

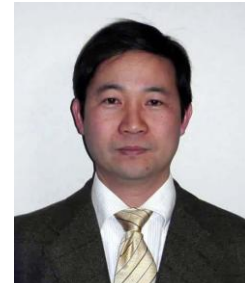
研究代表者

岸本 昭 岡山大学大学院自然科学研究科

共同研究者

林 秀考 岡山大学大学院自然科学研究科

寺西貴志 岡山大学大学院自然科学研究科



1. 研究の背景と達成目標

申請者は、耐火物として知られているジルコニアセラミックスを焼結後、超塑性変形を利用して焼結温度付近で、発泡体作製が可能であることを見出し、これを超塑性発泡法と名付けた (*Adv. Eng. Mater.*, 8[8] 708-711 (2006))。これまで焼結体では不可能であったパーコレーション限界を超える体積分率の閉気孔をセラミックス中に導入できる可能性が、我々の方法では示されつつあり、これまでは開気孔のみが利用されてきた多孔質セラミックスに新たな用途を与えると期待される。また超塑性発泡体では緻密なマトリックス中に閉気孔を選択的に導入することが可能となる。このためガス、音、熱などの遮断性が飛躍的に向上する。さらに、マトリックスの完全な緻密化後に気孔を導入しているため、気孔率増加に伴う強度低下の抑制も実証されつつある。本申請による研究は、以下の二点を中心としていた。

- 1) 気孔壁の緻密性を確保しつつ、気孔率を高めるような組成を得る。これを利用して高強度耐火断熱材を得る。この耐火断熱材はパーコレーション限界以上の気孔を導入しても、気密性を保ち、反応生成物(ガス)の流出を管理することができる。
- 2) 所望の三次元位置に、ドットあるいは連通した閉気孔を形成する技術を確立し、機能材料の局所特性の向上法の確立、セラミックスを流路とした高温溶融物の反応場形成を目指す。

2. 主な研究成果と社会、学術へのインパクト

- ① ジルコニア系セラミックにはランタンを添加することにより断熱性が向上することが知られている。ランタン添加系に超塑性発泡法を適用するために、作製時には混合物としてランタンが存在し、事後アニールにより固溶するという事後安定化法を開発した。この方法で作製した多孔体では、断熱性はほぼ同等で、機械強度が従来の多孔体の3倍であった。
- ② 超塑性発泡法で閉気孔を導入することで雰囲気に影響を受けない誘電体を得ることができた。アルミナ基誘電体の場合、スピネルを添加するとバルクの誘電率を低く維持し、気孔拡張により誘電率を低下させることができた。気孔形状変化を利用した荷重センサーの開発に道筋をつけることができた。酸化亜鉛に扁平気孔を導入した荷重センサーのプロトタイプは従来の100倍近い感度を示した。

3. 研究成果

断熱材として有効な添加物を加えた系が必ずしも作製し易いとは限らない。通常適用しづらい組成に超塑性発泡法を適用できるように手法を改良した。逆に作製し易さは同等でも、得られた多孔体の機能性が添加物に大きく影響を受ける場合がある。形態改変と添加物による相乗効果で機能が向上するような孔構造の導入を図った。

ジルコニア系セラミックにはランタンを添加することにより断熱性が向上することが知られている。ランタン添加系に超塑性発泡法を適用するために、作製時には混合物としてランタンが存在し、事後アニールにより固溶するという事後安定化法を開発した。つまり、作製時には正方晶部分安定化

ジルコニアと酸化ランタンの混合物であるため、結晶相・異物の存在により超塑性変形が維持され、事後アニールにより組成変形しにくい立方晶に転移し安定化する。この方法で作製した La-Y-共添加多孔体では、断熱性はほぼ同等で、機械強度が従来の多孔体の3倍であった。

超塑性発泡法で閉気孔を導入することで雰囲気に影響を受けない誘電体を得ることができた。アルミナ基誘電体の場合、スピネルを添加するとバルクの誘電率を低く保ったまま、気孔拡張により誘電率を更に低くすることができた。気孔形状変化を利用した荷重センサーの開発に道筋をつけることができた。酸化亜鉛に扁平気孔を導入した荷重センサーのプロトタイプは従来の100倍近い感度を示した。

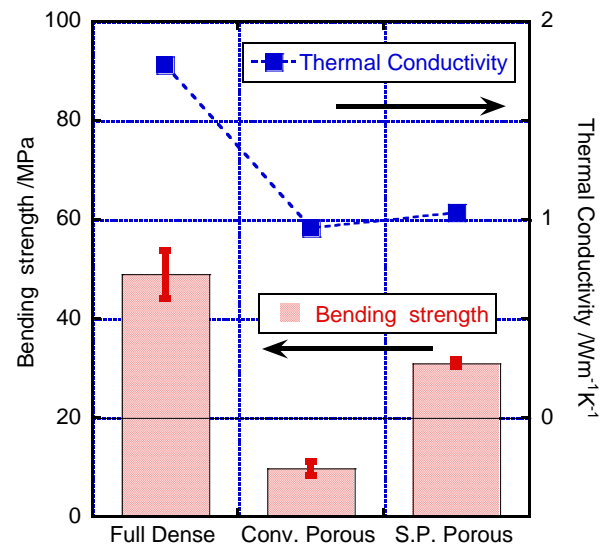


図 La-Y-共添加ジルコニア緻密体および多孔体の熱伝導率と曲げ強度。

4. 今後の展開

超塑性発泡法を改良した事後安定化法を用いることで、製造性と高温断熱材料として望ましい特性の多孔性セラミックスを作製することが出来た。また、従来の開気孔を主体とした多孔体ではなく、閉気孔を導入することで特性の向上が可能となり、新たな機能性を付与することができた。地場産業に密接に関係した高性能の炉材を提供するとともに、高温での圧力検知の可能性が示された。

5. 発表実績

- 1) A. Kishimoto, M. Okada, T. Teranishi and H. Hayashi, "Maintaining the mechanical strength of La-, Y- co-substituted zirconia porous ceramics through the superplastically foaming method", Mater. Sci. & Eng. A, 581, 98-103, (2013)
- 2) A. Kishimoto, "Superplastically foaming method for inclusion of closed pores in fully densified ceramics", J. Ceram. Soc. Jpn., 121[7]527-533(2013)
- 3) 岸本昭, 「超塑性発泡法による高気密多孔体の作製」, セラミックデータブック2013, 工業製品技術協会, 41, [95], 70-74, (2013)
- 4) 岸本昭, 「超塑性発泡法による高強度高温真空断熱材と応用展開」, 次世代真空断熱材の開発・評価と課題解決に向けた新技術, And Tech., [11], 76-83, (2013)
- 5) A. Kishimoto and H. Hayashi, "Superplastically foaming method to make closed pores inclusive porous ceramics", Mater. Sci. & Eng., IOP Conference Series, 18, 182002, (2012)
- 6) A. Kishimoto, "Superplastically foaming method to make closed pore inclusive rigid ceramics", 7th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics, Yokohara, Japan, (2013) 6.19-21, 2E-09 (invited)
- 7) A. Kishimoto, T. Teranishi, and H. Hayashi, "SUPERPLASTICALLY FOAMING METHOD FOR RELIABLE POROUS CERAMICS", ICSAM, (2012), Albi, France, 7.3-5
- 8) 岡田正典, 寺西貴志, 林秀考, 岸本昭, 「ジルコニア基超塑性発泡体の発泡後安定化の調査」, セラミックス基礎科学討論会, 仙台, 2013.1.9-10
- 9) 岡田正典, 寺西貴志, 林秀考, 岸本昭, 「超塑性発泡法を用いたジルコニア基セラミックスへの希土類元素熱伝導率におよぼす影響」, 粉体粉末冶金協会平成 24 年度春季大会, 京都・京都工芸繊維大学, 2012.5.22-24, 2-26A