

平成 31 年 4 月 23 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06728

研究課題名(和文)多孔質セラミックスの強度、ヤング率、熱膨張係数、熱伝導度の理論的及び実験的解析

研究課題名(英文) Theoretical and Experimental Analyses of Strength, Young's modulus, Thermal Expansion Coefficient and Thermal Conductivity of Porous Ceramics

研究代表者

平田 好洋 (HIRATA, Yoshihiro)

鹿児島大学・理工学域工学系・教授

研究者番号：80145458

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：多孔質セラミックスの力学特性と熱物性に及ぼす気孔率の影響について、理論的及び実験的解析を行った。アルミナ(Al_2O_3)、ムライト($3Al_2O_3-2SiO_2$)、イットリア安定化ジルコニア(YSZ, $Y_0.15Zr_{0.85}O_{1.93}$)、炭化ケイ素(SiC)の圧縮強度、ヤング率、熱伝導度は気孔率の増加に伴い低下した。一方、熱膨張係数は気孔率によらず一定であり、緻密焼結体の値と等しかった。これらの実験結果は、研究代表者が提案した開気孔あるいは閉気孔を含む構造モデルに対して誘導された圧縮強度、ヤング率、熱伝導度、熱膨張係数の理論式とよく一致した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究グループでは、触媒担体やフィルターなどの多方面で用いられている多孔質セラミックスの強度、ヤング率、熱膨張係数、熱伝導度について、初期焼結モデルと立方体介在物粒子を含む二相系構造モデルからそれらの理論式を構築することに成功した。それらの理論式とアルミナ(Al_2O_3)、ムライト($3Al_2O_3-2SiO_2$)、イットリア安定化ジルコニア(YSZ, $Y_0.15Zr_{0.85}O_{1.93}$)、炭化ケイ素(SiC)の多孔体を用いた実験結果を比較したところ、よく一致することが明らかとなった。これにより、多孔体の物性と構造の関係に対する理論的解釈が大きく前進することとなった。

研究成果の概要(英文)：The mechanical and thermal properties of porous ceramics were examined theoretically and experimentally for alumina (Al_2O_3), mullite ($3Al_2O_3-2SiO_2$), yttria-stabilized zirconia (YSZ, $Y_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.93}$) and silicon carbide (SiC) as a function of porosity. The compressive strength, Young's modulus and thermal conductivity of the porous oxides (Al_2O_3 , $3Al_2O_3-SiO_2$, YSZ) or porous nonoxide (SiC) decreased with increasing porosity. On the other hand, the thermal expansion coefficient was independent of porosity, and agreed with the value for a dense ceramics with 0% porosity. These experimental results were well explained by the theoretical equations of mechanical and thermal properties derived for the microstructures with open or closed pores.

研究分野：無機材料・物性

キーワード：セラミックス 多孔体 開気孔 閉気孔 圧縮強度 ヤング率 熱伝導度 熱膨張係数

2. 研究の目的

本研究室では、多孔質セラミックスの強度、ヤング率、熱膨張係数、熱伝導度について、初期焼結モデルと立方体介在物粒子を含む二相系構造モデルからそれらの理論式を構築することに成功した。それらの理論式とアルミナ (Al_2O_3)、ムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、イットリア安定化ジルコニア (YSZ, $\text{Y}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.93}$)、炭化ケイ素 (SiC) の多孔体を用いた実験値の比較を行うことが本研究の目的である。一致の度合を検証することにより、多孔体の物性と構造の関係に対する理論的解釈が大きく前進する。

3. 研究の方法

アルミナ粉体 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、比表面積相当径 156 nm (AKP50)、210 nm (AKP30)、351 nm (AKP20) 住友化学社製)、イットリア粉体 (Y_2O_3 、比表面積相当径 79.5 nm)、シリカ粉体 (SiO_2 、比表面積相当径 26 nm)、イットリア安定化ジルコニア粉体 (8 mol% Y_2O_3 -92 mol% ZrO_2 (YSZ)、比表面積相当径 88 nm、TZ-8Y 東ソー社製)、ムライト粉体 (71.46% Al_2O_3 、28.13% SiO_2 、0.30% ZrO_2 、0.10% TiO_2 、粒径 1.5 μm 、秩父セメント社製)、炭化ケイ素粉体 ($\alpha\text{-SiC}$ 、0.80 wt% SiO_2 、0.45 wt% C、比表面積 15.9 m^2/g 、メディアン径 800 nm、密度 3.21 g/m^3 、屋久島電工社製) を用いてセラミックス多孔体を作製した。アルミナ粉体または YSZ 粉体を pH 3 に調整した水溶液に固体量 10 vol% で分散させ、上方脱水型加圧ろ過装置を用いて 19 MPa で脱水、固化した。成形体を 100 で 24 時間乾燥した後、700-1600 で 1-4 時間焼結し、アルミナ及び YSZ 多孔体を作製した。ムライト粉体を pH 3 または pH 7 に調整した水溶液に固体量 30 vol% で分散させ、石こう板上で固化、成形した。成形体を 1500-1600°C で 1-3 時間焼結し、ムライト多孔体を作製した。炭化ケイ素粉体にアルミナ イットリア シリカ系の酸化物助剤を 4-50 mass% 添加し、pH 5 に調整した水溶液に分散させ、石こう板上で固化、成形した。成形体を 1250-1950°C、30-39 MPa、Ar 雰囲気下で 2 時間、加圧焼結し、炭化ケイ素 - 酸化物助剤系の多孔体を作製した。ムライト粉体と炭化ケイ素粉体を体積比 60 : 40、70 : 30、80 : 20 で混合し、pH 5 に調整した水溶液に固体量 30 vol% で分散させた。サスペンションを石こう板上で固化、成形した。成形体をアルゴン雰囲気中、1350-1550°C で 2 時間、加圧焼結した。

得られた多孔体の密度をアルキメデス法で測定した。比表面積を Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法で測定した。微構造を EPMA (日本電子製 JXA-8230) で観察した。圧縮強度の測定は直方体 (約 5×4×5 mm) に切出した試料で行った。クロスヘッドスピードは 0.05 又は 0.5 mm/min であった。圧縮方向のひずみは試料の側面に貼られたひずみゲージで測定した。焼結条件毎に 3-5 個の試料を測定した。熱膨張係数は熱機械分析装置を用いて熱膨張係数を 100-800°C で測定した。熱伝導度は岡山セラミックス技術振興財団に依頼し、レーザーフラッシュ法で測定した。

4. 研究成果

(1) 開気孔モデル (1式) を用いたヤング率及び熱膨張係数の表現

(1) 式中の σ_0 は、緻密焼結体の強度 ($\sigma(\text{dense})$) と 1 つの粒子をとり囲み破壊する粒界面数 (n_f) を用いて (8) 式のように定義される。

表 1 開気孔モデルにおける多孔体のヤング率 (E_p) と破断ひずみ (ε_p)

条件	E_p	ε_p
A	$E(\text{dense}) \left(\frac{n_f(\text{porous})}{n_f(\text{dense})} \right) \frac{f(p)}{F}$	$\varepsilon(\text{dense})$
B	$E(\text{dense}) \left(\frac{n_f(\text{porous})}{n_f(\text{dense})} \right)$	$\varepsilon(\text{dense}) \frac{f(p)}{F}$
C	$E(\text{dense}) \frac{f(p)}{F}$	$\varepsilon(\text{dense}) \left(\frac{n_f(\text{porous})}{n_f(\text{dense})} \right)$
D	$E(\text{dense}) f(p)$	$\varepsilon(\text{dense}) \left(\frac{n_f(\text{porous})}{n_f(\text{dense})} \right) \frac{1}{F}$
E	$E(\text{dense})$	$\varepsilon(\text{dense}) \left(\frac{n_f(\text{porous})}{n_f(\text{dense})} \right) \frac{f(p)}{F}$

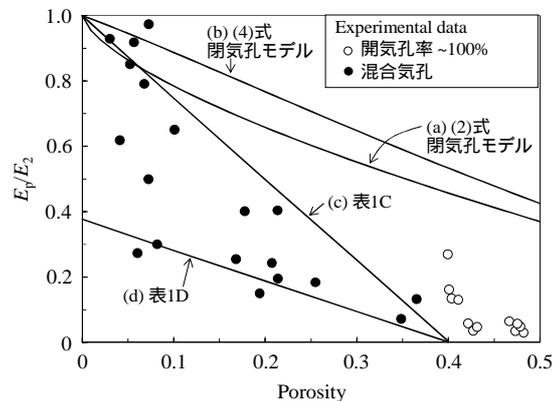


図 4 アルミナ多孔体と緻密体のヤング率の比 (E_p/E_2) の気孔率依存性

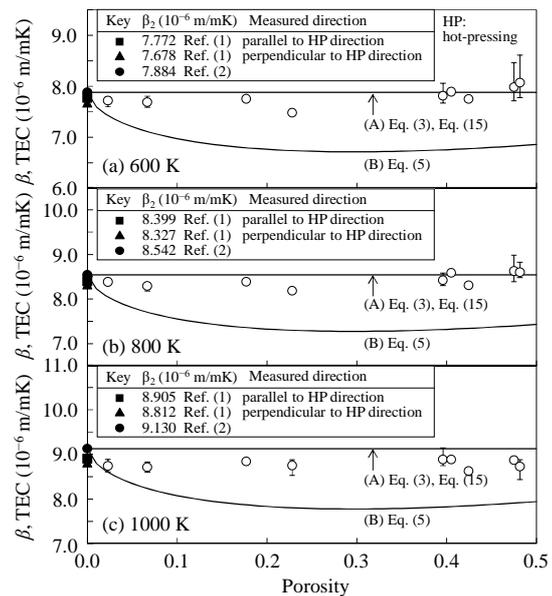


図 5 アルミナ多孔体の熱膨張係数の気孔率依存性 (Ref. 1: Hirata et al., Ceram. Inter. 42 (2016) 17067-17073. Ref. 2: Touloukian et al., Thermophysical Properties of Matter: Thermal Expansion, Nonmetallic Solids, Plenum, New York, 1977, pp. 176.)

$$\sigma_0 = \sigma(\text{dense}) \frac{n_f}{2} \quad (8)$$

また、多孔体の応力とひずみに線形性を仮定すると、多孔体のヤング率 (E_p) と破断ひずみ (ε_p) は(9)式で表され、表 1 に示す 5 通りの組み合わせが可能である。

$$E_p \varepsilon_p = E(\text{dense}) \left(\frac{n_f(\text{porous})}{n_f(\text{dense})} \right) \left(\frac{f(p)}{F} \right) \varepsilon(\text{dense}) \quad (9)$$

ここで、 $f(p)$ は粒界面積 ($\pi r^2(N/V)^{2/3}$) であり、 F は緻密体の $f(p)$ 値である。 $f(p)$ 値は(10)式で示される。

$$f(p) = 3.046 \frac{(2p - 2p^2)D^{2/3}}{(4 - 3np^2 + np^3)^{2/3}} \quad (10)$$

p は収縮した粒子間距離 (h) の焼結中の粒子半径 (r) に対する比 (h/r)、 D は相対密度、 n は粒子配位数である。 p 値は線収縮率 (q) を測定することで(11)式から求められる。

$$q = p \left(\frac{4}{4 - 3np^2 + np^3} \right)^{1/3} \quad (11)$$

一方で、 E と β はそれぞれ次式で定義される。

$$E = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} \right)_p \quad (12)$$

$$\beta = \frac{\left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_p}{L_0} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p \quad (13)$$

ここで L_0 は室温での試料長さである。したがって、 E と β の関係は次式となる。

$$\beta E = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p \quad (14)$$

(14)式に表 1 の C または D のヤング率の関係を代入すると、多孔体の熱膨張係数は緻密体のそれと一致することになる。

$$\beta_p = \beta_2 \quad (15)$$

(2) アルミナ多孔体の圧縮強度、ヤング率、熱膨張係数

40% 以下の気孔率を有するアルミナ多孔体では開気孔と閉気孔が共存する。一方で、40% 以上の気孔率ではすべてが開気孔である。図 4 はアルミナ多孔体のヤング率と気孔率の関係を示す。ヤング率は気孔率の減少に伴い増加し、気孔率 10% 付近で急激に増加した。気孔率が 0-10% のとき、ヤング率は閉気孔モデルの計算値 (2) と (4) 式) または開気孔モデルの計算値 (表 1 の C) とよく一致した。10-50% の気孔率では測定値は開気孔モデルの計算値 (表 1 の C と D) の範囲に存在した。図 5 はアルミナ多孔体の熱膨張係数と気孔率の関係を示す。熱膨張係数はいずれの温度においても気孔率に依存せず、(3)式または(15)式の関係を示した。

(3) YSZ 多孔体の圧縮強度、ヤング率、熱伝導度

図 6 に YSZ 多孔体の圧縮強度、ヤング率、破断ひずみについて粒界面積 ($f(p)$) との関係を示す。圧縮強度は $f(p)$ 値の増加に伴い線形的に増加した。緻密体の圧縮強度は 1633 MPa の平均

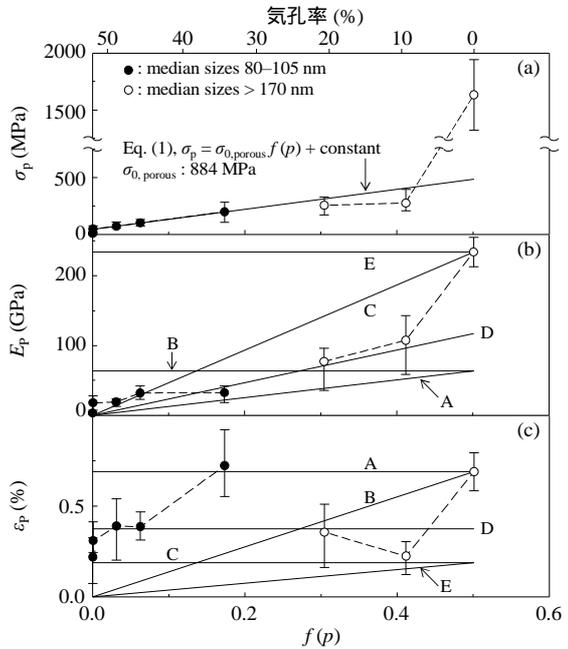


図 6 YSZ 多孔体の (a) 圧縮強度、(b) ヤング率、(c) 破断ひずみと粒界面積の関係 (表 1 参照)

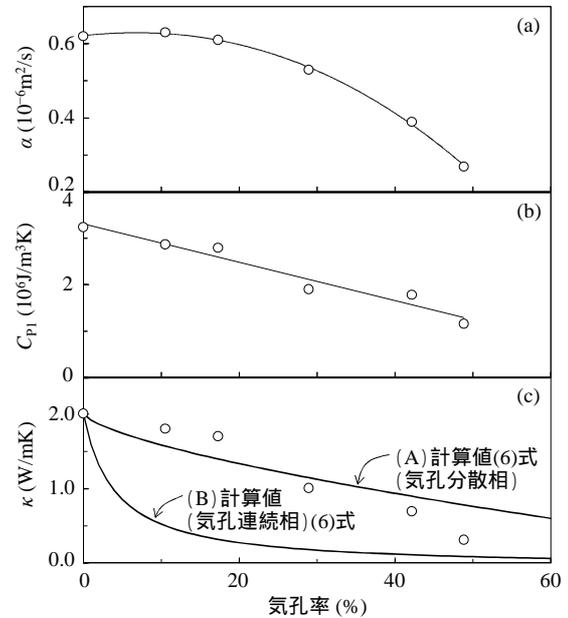


図 7 YSZ 多孔体の (a) 熱拡散率 (α) (b) 定圧比熱 (C_{p1}) (c) 熱伝導度 ($\kappa = C_{p1}\alpha$) と気孔率の関係

表 2 SiC 酸化物助剤系の熱伝導度の計算に用いた構造モデル

モデル	連続相(2)	分散相(1)	分散相(3)
A	oxide	pore	SiC
B	oxide	SiC	pore
C	SiC	pore	oxide
D	SiC	oxide	pore
E	pore	SiC	oxide
F	pore	oxide	SiC

値を示した。(9)式の n_f 値は多孔体で 1.08、緻密体で 3.99 であった。多孔体のヤング率は表 1 の D の計算値と一致した。緻密体でヤング率は急激に増加した。これらの傾向はアルミナ多孔体のヤング率と同様であった。破断ひずみは表 1 の A と C の計算値の間でばらついた。図 7 に熱拡散率、定圧比熱、熱伝導度の気孔率依存性を示す。熱拡散率は気孔率 20% まで一定であり、その後、気孔率の増加に伴い低下した。比熱は気孔率の増加に伴い低下した。熱伝導度は熱拡散率と定圧比熱の積で表される。熱伝導度を(6)式の計算値と比較した。気孔率 30% まで気孔分散相 - YSZ 連続相の計算値とよく一致し、その後、気孔率の増加に伴い YSZ 分散相 - 気孔連続相の計算値に近づいた。

(4) 炭化ケイ素 - 酸化物助剤 - 気孔からなる三相系の熱伝導度

三相系の熱伝導度 κ_b は次式で表される。

$$\kappa_b = \kappa_a - \kappa_a V_3^{2/3} \left[1 - \frac{1}{1 - V_3^{1/3}(1 - \kappa_a/\kappa_3)} \right] \quad (16)$$

ここで、 κ_a は二相系の熱伝導度であり、次式で表される。

$$\kappa_a = \kappa_2 - \kappa_2 V_a^{2/3} \left[1 - \frac{1}{1 - V_a^{1/3}(1 - \kappa_2/\kappa_1)} \right] \quad (17)$$

ここで、二相系の構造は連続相と分散相からなり、 κ_1 と κ_2 は分散相と連続相の熱伝導度、 V_a は分散相の体積割合 ($V_1/(V_1+V_2)$) を表す。三相系の構造は上記の二相系構造を連続相とし、新たに分散相(熱伝導度 κ_3 、体積割合 V_3) を含む構造である。図 8 は表 2 の 6 つの構造から計算された熱伝導度を示す。計算値はモデル構造が $E \approx F < A < B < C \approx D$ の順に大きくなった。Al₂O₃-Y₂O₃-SiO₂系酸化物助剤を 50 mass% 含む SiC (S サンプル) で測定された熱伝導度は、相対密度 65% のとき A 構造の計算値と一致し、相対密度 85-98% のとき B 構造と一致した。気孔量の減少にともない、連続相内の分散相は変化することが示された。

(5) ムライト 炭化ケイ素 気孔の三相系のヤング率と熱伝導度

応力 - ひずみの関係は相対密度 65% のとき線形を示し、相対密度 81% のとき下に凸の非線形となり、相対密度 95% では上に凸の非線形となった。非線形の応力 - ひずみ曲線のヤング率はひずみの関数となり、ひずみが大きくなると一定値に収束した。収束したヤング率を図 9 に示した。ムライト : 炭化ケイ素の体積比は 8 : 2 と 6 : 4 である。ヤング率は気孔率が 20% から 35% に増加すると大きく減少した。気孔率が 20% 以下のとき、ヤング率は(2)式、(4)式、表 1 の C 式の値に近く、開気孔モデルと閉気孔モデルの理論式で表された。気孔率 35% では、ヤング率は表 1 の D 式の値に近く、開気孔モデルで表された。

図 10 に気孔率 12.8% のムライト 炭化ケイ素系多孔体の熱伝導度の実測値と計算値の比較を示す。ムライト : 炭化

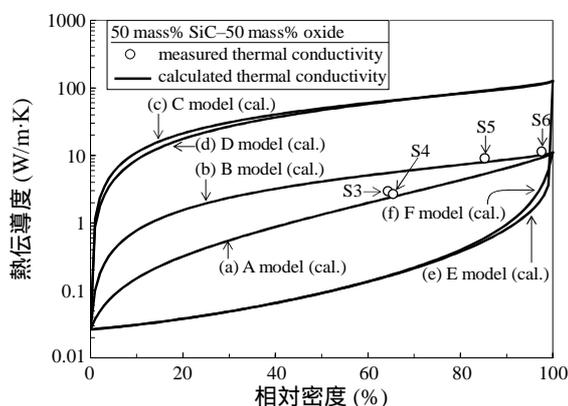


図 8 炭化ケイ素 - 酸化物助剤 - 気孔からなる三相系の熱伝導度の実測値と計算値の比較

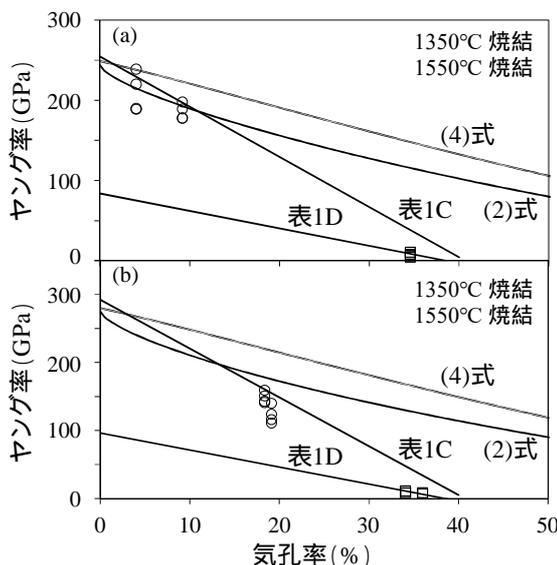


図 9 ムライト - 炭化ケイ素 - 気孔からなる三相系のヤング率の気孔率依存性 (ムライト : 炭化ケイ素体積比 8 : 2 (a)、6 : 4 (b))

表 3 ムライト 炭化ケイ素 気孔系の熱伝導度の計算に用いた構造モデル

モデル	連続相(2)	分散相(1)	分散相(3)
No. 1	ムライト	SiC	気孔
No. 2	ムライト	気孔	SiC
No. 3	ムライト	-	SiC-気孔
No. 4	SiC	気孔	ムライト

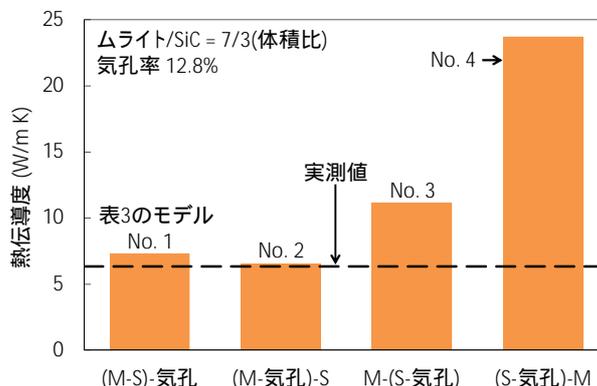


図 10 ムライト - 炭化ケイ素 - 気孔からなる三相系の熱伝導度の実測値 (点線) と計算値 (棒の値) の比較

ケイ素体積比は 7 : 3 であった。表 3 の 4 つのモデルの熱伝導度を(16)式で計算した。計算にはムライト 5.43 W/(m・K)、SiC 127 W/(m・K)、気孔 0.0265 W/(m・K)の熱伝導度を用いた。実測値は計算値のモデル No. 1 と No. 2 に近かった。ムライト：炭化ケイ素体積比が 6 : 4、気孔率が 25.0 % の多孔体でも同様の傾向を示した。この結果は EPMA による構造観察の結果と一致した。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 9 件)

T. Shimonosono, T. Ueno, Y. Hirata, Mechanical and thermal properties of porous yttria-stabilized zirconia, Journal of Asian Ceramic Societies, 査読有, Vol. 7, 2019, pp. 20-30. DOI: 10.1080/21870764.2018.1547248

Y. Hirata, Y. Kinoshita, T. Shimonosono, T. Chaen, Theoretical and experimental analyses of thermal properties of porous polycrystalline mullite, Ceramics International, 査読有, Vol. 43, 2017, pp. 9973-9978. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.05.009

Y. Hirata, K. Takehara, T. Shimonosono, Analyses of Young's modulus and thermal expansion coefficient of sintered porous alumina compacts, 査読有, Ceramics International, Vol. 43, 2017, pp. 12321-12327. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.06.095

Y. Hirata, H. Shirai, R. Ando, Y. Matsumoto, T. Shimonosono, Theoretical and experimental analyses of relationship between processing and thermal conductivity of SiC with oxide additives, Ceramics International, 査読有, Vol. 42, 2016, pp. 13612-13624. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.05.156
他 5 件

〔学会発表〕(計 2 2 件)

下之蘭太郎、上野拓哉、平田好洋、イットリア安定化ジルコニア多孔体の力学特性と熱物性、日本セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム、2018 年

Yoshihiro Hirata, Thermal Properties of Polycrystalline Alumina and Mullite, The 6th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials and the 54th Summer Symposium on Powder Technology、2018 年

平田好洋、金属、セラミックス、複合材料の熱伝導度、熱衝撃、熱膨張係数の解析、日本セラミックス協会 2018 年年会、2018 年

平田好洋、木下裕介、下之蘭太郎、茶園知大、多孔質ムライト多結晶体の熱物性の理論的及び実験的解析、日本セラミックス協会第 30 回秋季シンポジウム、2017 年

平田好洋、金属とセラミックスの熱衝撃と熱膨張係数の理論的及び実験的解析、日本鉄鋼協会特殊鋼部会、2017 年

Yoshihiro Hirata, Hideyuki Shirai, Ryo Ando, Yukako Matsumoto, Taro Shimonosono, Theoretical and Experimental Analyses of Relationship between Processing and Thermal Conductivity of SiC with Oxide Additives, 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 12), including Glass & Optical Materials Division Meeting (GOMD 2017), 2017 年

Yoshihiro Hirata, Theoretical prediction of compressive strength, Young's modulus and strain at fracture of sintered porous alumina compacts, 13th International Conference on Ceramic Processing Science, 2016 年
他 15 件

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：鮫島 宗一郎

ローマ字氏名：SAMESHIMA, Soichiro

所属研究機関名：鹿児島大学

部局名：理工学域工学系

職名：准教授

研究者番号(8桁)：00274861

研究分担者氏名：下之蘭 太郎

ローマ字氏名：SHIMONOSONO, Taro

所属研究機関名：鹿児島大学

部局名：理工学域工学系

職名：助教

研究者番号(8桁)：80586610