研 究

多孔質アルミナセラミックスの機械的特性

大原 泰源^{☆1}, 中別府哲也^{☆1}, 田中 伸一^{☆1}
 四方 良一^{☆1}, 神原 雄三^{☆2}, 山崎 雄右^{☆2}
 三木 康夫^{☆2}

^{☆1} 大阪セメント(株)新材料研究部, 〒597 貝塚市二色中町8-1.

^{☆2} (株)ヨータイ新材料研究部, 〒597 貝塚市二色中町8-1.

Mechanical Properties of Porous Alumina Ceramics

Taigen Ohara^{☆1}, Tetsuya Nakabeppu^{☆1}, Shin-ichi Tanaka^{☆1}
 Ryoichi Shikata^{☆1}, Yuzo Kanbara^{☆2}
 Yusuke Yamasaki^{☆2} and Yasuo Miki^{☆2}

^{☆1} Advanced Material Research Laboratory, Osaka Cement Co., Ltd., 8-1 Nishiki Naka-machi, Kaizuka 597.

^{☆2} Research & Development Laboratories, Yotai Refractories Co., Ltd., 8-1 Nishiki Naka-machi, Kaizuka 597.

Received December 3, 1993

Porous alumina ceramics having a sandwich panel structure which consists of a porous layer sandwiched in the two thin high-density layers were prepared by the solid casting method using an alumina slip added air foam. Mechanical properties of the porous alumina ceramics with porosity of 10 to 80% were measured. The average bending strengths showed the higher values, e.g., 100MPa at 40% porosity and 20MPa at 75% porosity, as compared with customary porous alumina ceramics. The bending strength decrease of the porous alumina ceramics with porosity was not so high as an empirical equation by Coble and Kingery. It was considered that the enhancement of bending strength resulted in the existence of high-density layers at surface of porous alumina ceramics.

1 緒言

アルミナセラミックスは、機械的特性と耐熱性に優れ、エンジニアリングセラミックスとして広く利用されてきた。近年、アルミナセラミックスを種々の方法により意図的に多孔化し、軽量化、断熱性の付与、低熱容量化、および内部空隙の利用などを行い、断熱材、炉材、焼成用道具材、触媒担体、フィルター、吸着材等、新たな用途展開が模索されてい

る。しかしながら、30%を越えるような高い気孔率を有する多孔質アルミナセラミックスでは、強度の低下が著しく、強度をあまり必要としない用途に限られている。この多孔質アルミナセラミックスの機械的性質については、CobleとKingery¹⁾が曲げ強度について、Ryshkewitch²⁾が圧縮強度について報告しているが、気孔率50%を超える多孔質アルミナセラミックスについての報告はほとんど見られない。こ

れは、50%以上の高い気孔率を有する多孔質アルミナセラミックスの成形が難しかったこと、またそのような多孔体では、強度が極端に小さく、評価が難しかったことによると考えられる。そこで本研究では、アルミナセラミックスの軽量化と高強度化を同時に満足させることを目的とし、成形体表面に成形体の厚さに対して十分薄い緻密質層を有し、内部が多孔質層から成る、サンドイッチパネル構造を持つ多孔質アルミナセラミックスを作製し、その成形体の特性、特に気孔率と強度の関係を検討した。

2 実験方法

2.1 試料の作製

実験に用いたアルミナ原料は、昭和電工製の易焼結性アルミナ (AL-160SG-4; 化学組成 Al_2O_3 99.9 wt%, MgO 0.05wt%; 平均粒子径 $0.7\mu\text{m}$) を使用した。このアルミナ粉末と水を3:1の割合で混合して5kgとした後、解膠剤とバインダーを添加し、ボールミルで20時間混合し、アルミナスラリーを作製した。このスラリーに、蛋白系起泡剤を用い、所定のスラリー比重となるように気泡を混合し、気泡導入スラリーを調製する。これを石膏型内に流し込み、十分脱水固化することにより、成形体 ($180\text{mm}\times 160\text{mm}\times 5\text{mm}$) を得た。成形体は室温で十分乾燥した後、 1500°C で2時間焼成した。

2.2 キャラクタリゼーション

得られた焼結体の断面構造および微構造観察は、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡 (SEM: JSM-5400) を用いた。作製した多孔質アルミナセラミックスの機械的性質は三点曲げ強度試験により評価した。この時、用いた強度試験片は、焼結体 (4mm厚) をダイヤモンドカッターで $40\text{mm}\times 4\text{mm}\times 4\text{mm}$ に加工し、

Fig.1のように表面緻密質層を有する面を各々圧縮、引っ張り面に配置し、島津製作所製万能試験機 (AG-20kDN) を使用し、スパン長さ30mm、クロスヘッド速度0.5mm/minで荷重を加え、破壊強度を求めた。

3 結果および考察

3.1 成形

従来、サンドイッチパネル構造を有するセラミックスは、多孔質セラミックス焼結体の表面に、所望の厚さとなるようにスラリー状のセラミックス粉末を塗布し、再焼成することにより作製されてきた。しかしながら、この方法ではセラミックス粉末と多孔質セラミックス焼結体の焼成収縮が不均一であるため、十分な焼結性が得られ難く、その結果、表面緻密質層の強度という点で問題があった。そこで本研究では、素地の段階で表面緻密質層と多孔質層を同時に一体成形することを目的とし、アルミナスラリー中に気泡を混合した気泡導入スラリーを用いた固形鑄込み法により、サンドイッチパネル構造を有する多孔質アルミナセラミックスの作製を試みた。その結果、多孔質層の両面に緻密質層を有する、気孔率10-80%の成形体を得られた。

3.2 多孔質セラミックスの構造と見かけの気孔率

焼結後、得られた成形体の見かけ気孔率をTable. 1に示す。気孔率が25, 46, および67%の試験片の断面光学顕微鏡写真をPhoto. 1(a), (b), および(c)に各々示す。各試験片ともに、内部に多数の球形気孔が導入されており、また表面には気孔を含まない緻密質層が形成されていた。気孔の大きさは、気孔率の増加とともに大きくなっている。これは、アルミナ粉末スラリー中の気泡の安定性によるものと考えられる。また、いずれの成形体においても、気孔径

Fig.1 Schematic illustration of bending test in this study.

Table 1 Bulk density and porosity of the sintered bodies.

bulk density(g/cm^3)	porosity(%)
3.65 ± 0.05	8 ± 1
2.99 ± 0.04	25 ± 1
2.15 ± 0.02	46 ± 1
1.52 ± 0.20	62 ± 5
0.83 ± 0.10	79 ± 3

Photo.1 Optical micrographs of the sectional view of the samples having (a)25%, (b)46% and (c)67% porosity, respectively.

は表面近くから中心部に近い程大きくなる傾向を示しており、これはスラリーの着肉過程における気泡の成長が原因と考えられる。

Photo. 2(a), (b)に気孔率 25, 80%の試験片の断面SEM写真を示す。各試験片の粒子径は、およそ1-3 μ mであり、気孔率の違いによる粒子間結合と粒成長の度合いの変化は認められなかった。

3.3 三点曲げ強度

作製した試験片の三点曲げ強度と気孔率の関係を、Fig. 2に示す。測定は各気孔率につき、15本ずつ行った。曲げ強度は気孔率が増加するに伴い、徐々に減少し、気孔率40%で約100MPa、75%の高気孔率にお

Photo.2 Scanning electron micrographs of the sections of the samples having (a)25% and (b)80% porosity.

Fig.2 Change in bending strength with porosity of the samples (solid lines), and an empirical functions determined by Coble and Kingery¹⁾(broken lines).

いても約20MPaという高い値を示した。一方、図中の破線は、CobleとKingery¹⁾が求めた多孔質アルミナセラミックスの四点曲げ強度 σ (p. s. i.) と気孔率 p の関係を示す経験式から、単位換算をして求めた値である。

$$0.6p = \exp \{-\sigma/8000(1-p)\}$$

この経験式によれば気孔率が0-20%で急激に強度が低下するのに対し、今回得られた試験片の曲げ強度の気孔率依存性は、非常に緩やかであった。試験方法が異なるため、曲げ強度の値を単純に比較することはできないが、試験条件による差異を考慮しても、今回作製したサンドイッチ構造を有する多孔質アル

Fig.3 Effect of high-density layers on bending strength. Open and solid circles show the strengths of the samples, having high-density layers, and grinded away high-density layers, respectively.

ミナセラミックスは高い強度を示していると言える。これは、アルミナの粒子径が小さいこと、成形体中に存在する気孔の形状が球形であること、および成形体表面に剛性の高い緻密質層を有することに起因すると考えられる。

表面緻密質層の曲げ強度への影響を調べるため、表面緻密質層を有する試験片と、表面研削により表面緻密質層を削除した気孔率75-80% (研削後) の試験片の曲げ強度を測定し、Fig. 3に示した。図から明らかなように気孔率75-80%において、表面緻密質層を有する試験片の方が、およそ5MPa高い値を示し、表面緻密質層が曲げ強度の増大に寄与していることが認められた。Fig. 4に気孔率75-80%の試験片の強度と表面緻密質層の厚さとの関係を示す。緻密質層の厚さが大きくなるに伴い、曲げ強度は増加する傾向にあり、これらの成形体がサンドイッチ構造体としての特性を有している³⁾ ことが分かる。

Fig.4 Bending strength vs thickness of high-density layer of the samples with 75-80% porosity.

4 まとめ

表面に緻密質層を有する気孔率10-80%の多孔質アルミナセラミックスを作製し、機械的特性を評価した結果、以下の知見を得た。

- (1) 表面に緻密質層を有する多孔質アルミナセラミックスが、鑄込み成形法により得られる。
- (2) 気孔率の増加に伴う曲げ強度の低下は、従来の多孔質セラミックスと比較して、緩やかであった。
- (3) 表面緻密質層の寄与により、高い曲げ強度を示す。
- (4) 同じ気孔率の焼結体の曲げ強度は、表面緻密質層の厚さが増す程、大きくなる。

文献

- 1) R. L. Coble, W. D. Kingery: J. Am. Ceram. Soc., **39** (1956) 377.
- 2) E. Ryshkewitch: J. Am. Ceram. Soc., **36** (1953) 65.
- 3) L. J. Gibson, M. F. Ashby: CELLULAR SOLIDS-Structure & Properties, Chapter 9.