

商用ポリマースポンジ（発泡スチロール）を鋳型として使った サンドイッチ構造の芯材料としての多孔質セラミックの作製

The Fabrication of Porous Porcelain Using Commercially Available Polymeric Sponge Template as Core Materials for Sandwich Structures Fabrication

Mohd Al Amin Muhamad Nor^a, Hazizan Md. Akil^b and Zainal Arifin Ahmad^{b*}

^aDepartment of Chemical Sciences, Faculty of Science and Technology, Universiti Malaysia Terengganu

^bSchool of Materials and Mineral Resources Engineering, Engineering Campus, Universiti Sains Malaysia

要旨 環境技術として触媒コンバータ、ディーゼル粉じんフィルター、多孔質生体材料、固体酸化燃料電池及びサンドイッチ構造の軽量芯材などにまで拡がりつつあるセラミックス発泡体応用への要求を満たすために、その工学応用における重要性が特性制御されたセラミックス発泡体を生産する技術開発を先導している。本研究では商用ポリマーフォーム（発泡スチロール）を鋳型材料として用いることで、特性制御されたセラミックス発泡体を作製した。できたセラミックス発泡体の微細構造が鋳型材料の複製になっていることがSEM観察によって明らかになり、セラミックススラリーの固形分率及び鋳型の密度を様々に変えることによって、それらが多孔質セラミックスの微細構造に及ぼす効果を確認した。固形分率が増加すると共に、孔（pores）の量、及びサイズは減少し、胞（cell）壁は厚くなる。これらの変化はアルキメデス法によって測定される多孔性（porosity）及び密度によって決まる。セラミックス固形分率が20から45%へと増加するに従って、多孔性は82%から12%へと減少し、密度は0.40から1.99 g/cm³に増加した。さらに曲げ強度が0.59から14.20 MPaにまで増加するという結果が得られた。特性制御可能なセラミックス発泡体をこのように単純で比較的安価な製造法でうまく作ることができた。低密度の多孔質セラミックスはサンドイッチ構造の芯材としての新たな候補材として適していると思われる。

キーワード：多孔質セラミックス、高分子フォーム複製、固形分率、高分子フォーム鋳型、サンドイッチ構造作製

1. 緒言

セラミック発泡体は膜、吸湿剤、窯道具、触媒コンバータとして、およびサンドイッチ構造体の芯材料として使用される可能性を持つ新しい種類の材料である^{1,2}。セラミック発泡体はレプリカ法をはじめとして発泡法やゲルキャスト法などの様々な手法で作られる^{3~5}。中でも最もポピュラーな方法としての高分子フォーム複製法は1963年にSchwartzwalder dan Somers⁶によって特許化された。この製造法は開孔高分子フォームをセラミックスラリーでコーティングし、焼結過程で高分子フォームを燃やしてしまうことによって元の高分子フォームからセラミック発泡体の構造複製を作る方法である。

サンドイッチ構造は高い曲げ耐力をもつ軽量構造を開発するためには最適かつ条件設定の調節が可能なために工学分野で広く用いられる。サンドイッチ構造とは二つの薄く硬い側面と厚くて低密度の芯材料を接着剤で接合したものである。結果として優れた曲げ耐力、軽量かつ優れた諸特性をもつ材料が得られる。側面材料は面内負荷に対する耐性を、芯材料

は、全構造が曲げやたわみ負荷に効果的に耐えるように慣性モーメントを増加させる。このことによって荷重制限の厳しい、例えば飛行機や携帯機器への応用にこのようなサンドイッチパネルが使われる。通常は高分子フォームや金属発泡体がサンドイッチ構造体の芯材として使われる。しかしこれらは高温での使用にはあまり適さない。例えば現在商用化されているサンドイッチ構造芯材は400°C以下の温度で軟化し、圧縮強さを殆ど失ってしまう⁷。セラミック発泡体は他の商用化されている発泡体に比べ、優れた熱特性、化学薬品に対する耐性を持ち、発火や燃焼することなく、高温に耐えることができるという利点を有する。

本稿では包装や家庭産業で型材として広く使われている比較的安価な商用高分子スポンジ（発泡スチロール）を使って様々な性質を持つ一連の多孔質セラミックスの製造を試みた。この研究では、作製したセラミック発泡体の性質に及ぼす型材の密度の効果と注入するセラミック固体注入の量の効果に注目する。こうして作製した多孔質セラミックスはサンドイッチ構造の芯材として使われる。多孔質セラミックス芯材は高温（1000°C以上）に耐えるので、このようなサンドイッチパネルやパーティション壁は部屋や建物の良い延焼防止材として使われる可能性を有している。

^b 14300 Nibong Tebal, Pulau Pinang, Malaysia

* E-mail: zainal@eng.usm.my

2009年12月20日受付

2. 材料と方法

2.1 多孔質セラミックスの作製

高分子フォーム（鋳型材）Pexafoam Sdn. Bhd 社から購入した。これから曲げ実験のためには25 mm × 50 mm × 100 mmの試験片を切り出した。セラミックス粉は粘土（ボールクレイ）、石英、カオリン、長石をそれぞれ10, 30, 40, 20重量%で混ぜ合わせて独自に作製した。セラミックススラリーは蒸留水を溶媒として20から45重量%の固形分率で調合した。鋳型のスラリー浸潤過程の前に、内部にたまった空気を抜くために鋳型フォームの圧縮処理を行った。押し出した高分子フォームはスラリーが十分に型に浸透するように、スラリー中に5分間つけておいた。余分なスラリーは取り除き、スラリーを含んだ鋳型フォームを50–60°Cの炉内で72時間乾燥させ、更に100°Cで1時間乾燥させた。そうした試料をガス炉の中で5°C/分で加熱し、1250°Cで2時間焼結させた。多孔質セラミックスの密度と孔隙率（多孔性 porosity）をアルキメデス法で測定し、機械特性はインストロン型試験機を用いクロスヘッド速度0.5 mm/min. で曲げ試験（ASTM C1161-94⁸⁾）を行うことで決定した。組織観察を走査電子顕微鏡 FESEM SUPRA 35VP を用いて行った。

2.2 サンドイッチ構造作製

サンドイッチ構造はアルミ製6063側面板（0.5 mm厚）と45%固形分率で作製した多孔質セラミックス芯材をエポキシ樹脂で接着して作った。幅22 mm × 厚さ14 mmで160, 210, 260, 310, 360 mmの異なる長さの試料を作り、剪断剛性AG, 剛性率G, 曲げ剛性Dなどのサンドイッチ構造の特性

を決定するための3点曲げ試験を150, 200, 250, 350 mmの異なる荷重点間隔で行った。試料はインストロン型試験機に装着し、10 mm/min.の可動クロスヘッド速度で荷重をかけた。

3. 結果と考察

3.1 高分子フォーム鋳型の微細構造

密度16.9, 25.2, 37.8 kg/m³の高分子鋳型のSEM像をそれぞれ図1に示す。各鋳型は球状あるいは多角形状の胞から成っている。鋳型の密度が16.9から37.8 kg/m³へと増加するにつれて胞サイズ及び閉じた胞の数が減少し、胞壁の厚さが増加する。図1(c)に示すように、密度変化は多角形から球状へと変わる胞形状の変化をももたらす。さらに薄い膜構造の形成も観察され、胞構造を覆う窓として振る舞い、より閉じた胞構造を形成する。しかしながら胞サイズ、形状及びその分布はすべての鋳型密度においてかなり均一である。

3.2 多孔質セラミックスの微細構造

多孔質セラミックスの微細構造は鋳型の密度によって、特に高固形分率（45重量%）の場合に、図2に示すように大きく影響を受ける。図2(a)に示すように、16.9 kg/m³の低鋳型密度では、胞が互いにくっつきあっていることが明瞭に観察される。我々の前の論文⁹⁾で議論したように、これはスラリーの高い粘性のためで、特に低鋳型密度では高分子フォームを十分に鋳型を覆うことができなかつたためである。低い鋳型密度の場合は、胞壁をくっつけてしまう浸潤過程の後では、胞の形の保持に対して比較的弱い構造を持っている。他方、高い鋳型密度（37.8 kg/m³）の場合は、その胞構造を保っているように見えるが、胞壁は図2(c)に示す

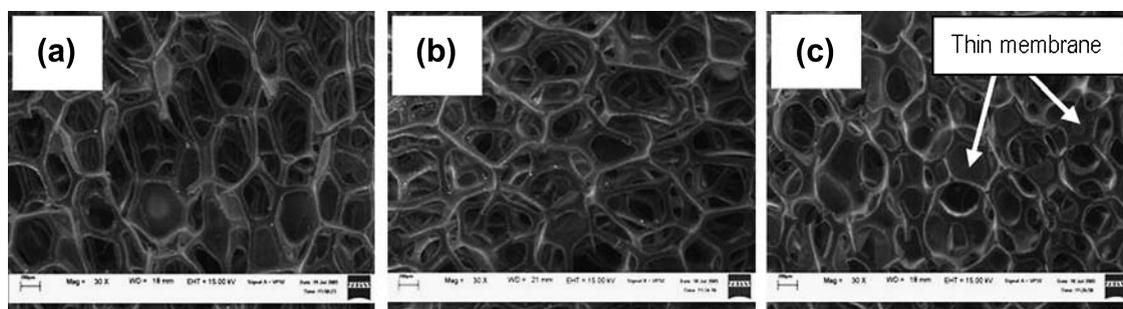


図1 異なる密度を持つ高分子フォーム鋳型のSEM像；(a) 16.9, (b) 25.2, (c) 37.8 kg/m³

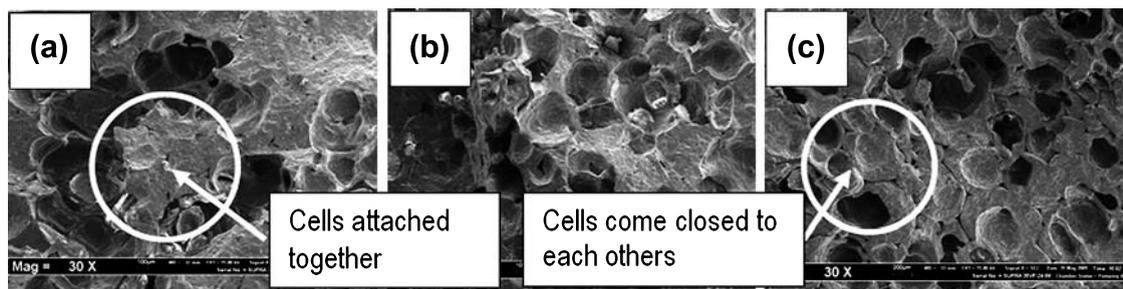


図2 異なる密度を持つ高分子フォーム鋳型を使って作製されたセラミックス発泡体の微細構造に対する高固体負荷（45重量%）の効果；(a) 16.9, (b) 25.2, (c) 37.8 kg/m³

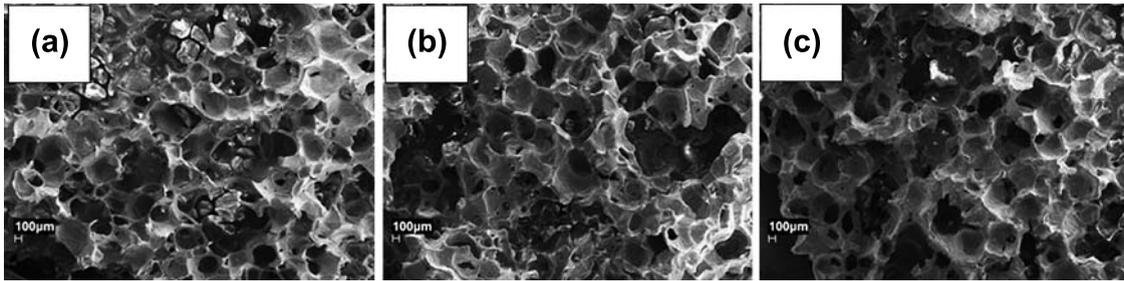


図3 異なる密度を持つ高分子フォーム鋳型を使って作製されたセラミックス発泡体の微細構造に対する低固体負荷（20重量%）の効果；(a) 16.9, (b) 25.2, (c) 37.8 kg/m³

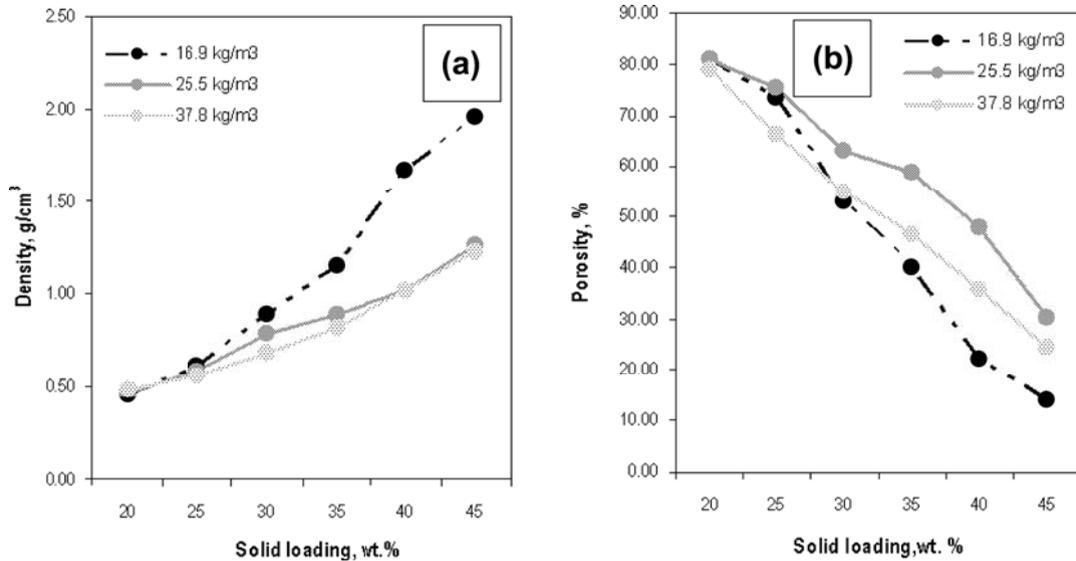


図4 高分子フォームの密度及びセラミックス固体負荷量と多孔質セラミックスの (a) 密度及び (b) 多孔性 (porosity) との関係。

ように凝集している。これも厚いスラリーが高分子フォームを不均一に覆うためであろう。不均一なコーティングによって特に鋳型の内壁へのコーティングが不均一になる。このようなスラリーによる不均一コーティングが焼結後の構造内壁に空隙や孔を作ることになり、以前の論文¹⁰⁾で議論したようにセラミックス発泡体の強度を低下させる原因となる。

しかしながら図3に示すように20重量%の低い固体分率では各鋳型密度に対して多孔質セラミックスの微細構造に目立った変化は見られない。SEM像は、セラミックス発泡体が開胞と閉胞を持った鋳型をうまく複製していることを示している。図3(c)は薄膜構造が多孔質セラミックスの閉胞に転換することによってより密集した胞構造になっていることを示している。

3.3 密度と多孔性

図4(a)に示すように、どの鋳型密度に対してもスラリー中の固体分率の増加に伴い多孔質セラミックス試料の密度は皆大きくなっている。図4(b)に示すように、密度が増加するにつれて多孔性は減少することが期待される。また固体分率が20から45%に増えるにつれて、密度は0.40から1.99 g/cm³に増加するが、多孔性は82%から12%へと減少する。

3.4 曲げ強度

密度変化に対する同様の傾向がセラミックス発泡体の曲げ強度に対しても観察される。図5に示すように曲げ強度は固体分率の増加と共に大きくなっている。これと同時に作製されたセラミックス発泡体は多孔性が減少している。このこ

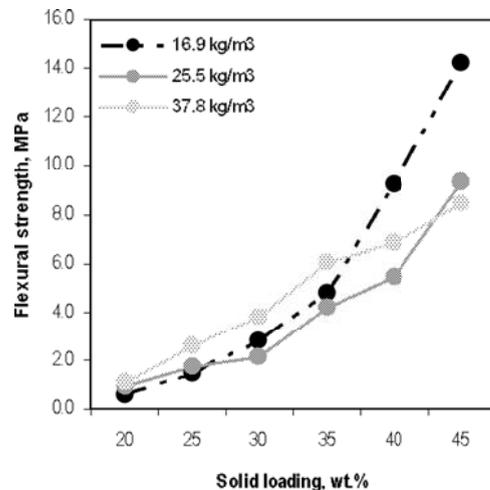


図5 高分子フォームの密度及びセラミックス固体負荷量と多孔質セラミックスの曲げ強さとの関係。

とはセラミックス発泡体の強度が、荷重を支える構造壁内の面積に依存していることから予測される。これらの壁内領域周辺のセラミックス粒子がより密に詰まると荷重面積を効果的に増やすように働き、セラミックス発泡体の強度を増加させる。

3.5 サンドイッチ構造の組み立て

曲げ荷重下でのセラミックス発泡体芯をもつサンドイッチ構造の破壊は、図6に示すように主に芯材の剪断クラックによる。このような破壊はより弱い発泡体やハニカム芯材において共通して見られる¹¹⁾。

異なる荷重点間隔で測定したセラミックス発泡体芯サンドイッチ構造の剪断剛性 AG 、剛性率 G 、曲げ剛性 D はVomir¹²⁾による理論に基づいて計算した。その結果サンドイッチ構造の AG 、 G 、 D はそれぞれ6097.6 N、19.7 GPa、及び74.4 Nとなり、高分子フォーム芯材の値と同程度となった。

4. 結 論

比較的安価で商用の高分子フォームを鋳型として使ってセラミックス発泡体を作ることに成功した。セラミックス発泡体の特性は製造時のスラリー中の固形分率と高分子フォーム鋳型の密度に大きく影響されることがわかった。高分子複製法はセラミック発泡体の作製に対して応用範囲の広い方法である。この方法によって簡単な条件調節によって所望の特性を持ったセラミックス発泡体を作製することが可能である。



図6 曲げ加重負荷下でのセラミックス発泡体芯サンドイッチ構造の芯材の剪断破壊。

低密度多孔質セラミックスはサンドイッチ構造を構成する芯材候補として使われるのに適している。剪断剛性 AG 、剛性率 G 、及び曲げ剛性 D はそれぞれ6097.6 N、19.7 GPa、及び74.4 Nと評価され、高分子フォームを芯材として使った場合と同程度であった。

謝 辞

本研究はマレーシア理科大学、マレーシア大学テレンガス及びマレーシア建設工業開発委員会の財政援助を受けた。ここに感謝の意を表す。

文 献

- 1) Saggio-Woyansky, J. and Scott, C.E.: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 71(11), 1674-1682 (1999)
- 2) Brezny, R. and Green, D.J.: *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(5), 1061-1065 (1991)
- 3) Colombo, P. and Modesti, M.: *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 573-578 (1999)
- 4) Montanaro, L., Jorand, Y., Fantozzi, G. and Negro, A.: *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, 1339-1350 (1998)
- 5) Sepulveda, P. and Binner, J.G.P.: *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19(12), 2059-2066 (1999)
- 6) Schwartzwalder, K. and Somers, A.V.: U.S. Pat. No. 3090094 (1963)
- 7) Papakonstantinou, C.G.: High temperature structural sandwich panels, PhD. Thesis, State University of New Jersey, New Jersey (2003)
- 8) ASTM C1161-94.: Vol. 15(01). 1996
- 9) Nor, M.A.M., Akil, H.M. and Ahmad, Z.A.: *Sci Sintering*, 41, 319-327 (1999)
- 10) Nor, M.A.M., Hong, L.C., Ahmad, Z.A. and Akil, H.M.: *J. Mater Proc. Technol.*, 207, 235-239 (2008)
- 11) Bitzer, T.: Honeycomb Technology. London, U.K. Chapman & Hall (1997)
- 12) Volmir, A.S.: A translation of flexible plate and shells. Affdl-TR-66-216 (1967)