

非酸化物系ケイ素基セラミックス多孔体の
開発とその応用に関する研究

**Study for Development of Non-oxide Silicon-based
Porous Ceramics and the Applications**

2016年9月

樋本伊織

目 次

第1章 緒論.....	1
1.1 はじめに.....	1
1.2 非酸化物系ケイ素基セラミックス.....	2
1.3 元素戦略に基づく低温焼成技術の確立.....	2
1.4 窒化ケイ素セラミックス.....	3
1.5 炭化ケイ素セラミックス.....	5
1.6 Si-SiC セラミックス.....	7
1.7 多孔質セラミックス.....	8
1.8 多孔質セラミックスの分類.....	9
1.9 薄肉化と多孔質化によるセラミックス部材の軽量化.....	11
1.10 スラリープロセスの適用によるニアネット成形技術の確立.....	11
1.10.1 スリップキャスト法.....	12
1.10.2 ゲルキャスト法.....	13
1.11 本研究の目的.....	15
参考文献.....	18
第2章 中空構造を有する Si ₃ N ₄ 多孔体の開発.....	20
2.1 はじめに.....	20
2.2 球状容器と五角中空ユニットの設計.....	21
2.3 実験方法.....	24
2.3.1 伝熱解析による中空ユニットの背面構造に関する検討.....	24
2.3.2 伝熱解析による中空ユニットの側壁構造に関する検討.....	26
2.3.3 窒化ケイ素製五角中空ユニットのニアネット成形.....	27
2.3.4 窒化ケイ素製中空ユニットの断熱性の評価.....	31
2.3.5 無機繊維シートを用いたニアネット接着技術の検討.....	33
2.3.6 小型球状容器の作製と保温性の評価.....	34
2.4 結果.....	35
2.4.1 伝熱解析による中空ユニットの背面構造に関する検討.....	35
2.4.2 伝熱解析による中空ユニットの側壁構造に関する検討.....	45
2.4.3 ムライト粉末の含有量とスラリーの粘性.....	55
2.4.4 低熱伝導性の多孔質窒化ケイ素材料の開発.....	58
2.4.5 窒化ケイ素製中空ユニットのニアネット成形.....	60
2.4.6 窒化ケイ素製五角中空ユニットにおける熱制御手法と単体重量.....	62

2.4.7	中空ユニットの断熱性評価	64
2.4.8	伝熱抑制手法の効果	66
2.4.9	中空ユニットの背面構造に関する検討	68
2.4.10	中空ユニットの熱制御構造	69
2.4.11	従来材質との比較	70
2.4.12	無機繊維シートを用いたニアネット接着技術の検討	71
2.4.13	小型球状容器の作製と保温性の評価	73
2.5	まとめ	77
	参考文献	79
第3章	中空構造を有する Si_3N_4 多孔体の破壊挙動解析	81
3.1	はじめに	81
3.2	中空ユニットの高機能化とその応用による内壁部の機能分離	82
3.3	実験方法	83
3.3.1	チタン酸アルミニウム製五角中空ユニットのニアネット成形	83
3.3.2	ATユニットの断熱性評価	84
3.3.3	球状容器の解析モデルと内壁部の構成	85
3.3.4	伝熱解析	87
3.3.5	熱応力解析	91
3.4	結果	91
3.4.1	チタン酸アルミニウムの特性	91
3.4.2	ATユニットのニアネット成形と熱特性の評価	92
3.4.3	伝熱解析	95
3.4.4	中空ユニットおよび内壁部の熱制御構造	99
3.4.5	熱応力解析	100
3.4.6	伝熱解析と熱応力解析による総合評価	103
3.5	まとめ	104
	参考文献	106
第4章	異方性三次元網目構造を有する Si-SiC 多孔体の開発	108
4.1	はじめに	108
4.2	実験方法	110
4.2.1	使用原料	110
4.2.2	SiC-C スラリーの調製と Si-SiC 多孔体の作製	111
4.2.3	SiC-C スラリーおよび Si-SiC 多孔体の評価方法	112
4.3	結果及び考察	114
4.3.1	分散剤の添加量	114
4.3.2	SiC-C スラリーの粉体体積率と粘性	115

4.3.3	樹脂の添加量	116
4.3.4	反応触媒の添加量とスラリーの固化挙動	117
4.3.5	スラリーの粉体体積率と SiC-C 骨格 (成形体) の品質	121
4.3.6	熱分解挙動	123
4.3.7	Si-SiC 多孔体の形態評価	124
4.3.8	異方性三次元網目構造	130
4.3.9	Si-SiC 多孔体の物性および機械的特性	131
4.4	まとめ	132
	参考文献	134
第 5 章	異方性三次元網目構造を有する Si-SiC 多孔体の破壊挙動解析	135
5.1	はじめに	135
5.2	実験方法	137
5.2.1	使用原料	137
5.2.2	Si-SiC 多孔体の作製	137
5.2.3	物理的・化学的特性の評価方法	138
5.2.4	機械的特性の評価方法	138
5.3	結果及び考察	140
5.3.1	Si-SiC 多孔体の特性に対する圧縮比の影響	140
5.3.2	Si-SiC 多孔体の荷重変位曲線	144
5.3.3	破壊挙動の統計的解析	151
5.3.4	ハイスピードカメラによる破壊挙動のその場観察	156
5.3.5	X 線 CT による破壊前後の微構造観察	171
5.4	まとめ	178
	参考文献	180
第 6 章	結論	181
	今後の課題と展望	184
	参考文献	186
	論文目録	187

第1章 緒論

1.1 はじめに

一般にセラミックスは、金属および有機材料（プラスチック等）に比べて耐熱性、耐食性および耐摩耗性等、優れた特徴を有する材料である。地球環境問題やエネルギー問題が深刻化する中で、セラミックスの特性の多様化と高度化ならびにそれらを活かすことのできる技術開発に対するニーズは益々高まっており、課題の抽出とその解決に向けた不断の努力が不可欠である。

石油危機を契機として、1970年代初頭から米国、ドイツにおいて国家プロジェクトとして、セラミックスに関する大規模な研究が進められた。日本では、やや遅れ1978年から「高効率ガスタービンの研究開発」、1981年から「ファインセラミックスの研究開発」、そして1994年から「シナジーセラミックスの研究開発¹⁾」がそれぞれ国家プロジェクトとして産官学一体となって進められた。これらのプロジェクトを通じて、緻密質セラミックスを中心に、破壊靱性や耐熱強度は飛躍的に改善され、その機能は多様化し、また信頼性確保に向けた設計に関する基盤の構築が行われた。こうして材料機能や利用技術は進展を遂げ、その成果は自動車用グロープラグやベアリングをはじめとする各種摺動部品、ターボチャージャーとして実用化され、市場に定着していった。その後、応用対象を産業用大型部材に絞り、小型のセラミックス部材（ユニット）を精密プロセスで成形し、立体的に組み上げて大型化するステレオフィブリック造形技術が北²⁾によって提唱され、その後2009年～2013年、経済産業省が推進する国家プロジェクトの「革新的省エネセラミックス製造技術開発³⁾」の中で実施された。

このように、セラミックスの有効活用に向けた様々な取り組みがなされ一定の成果を挙げてきたが、それ以上にセラミックスに対する期待は大きいこともあり、大型高温構造部材を含め、期待通りの実用化が進んだとは言い難いのが現状である。

こうした大型高温構造部材への展開が遅れた背景には大きく二つの理由が挙げられる。まず一つ目は、コストパフォーマンスが不十分ということである。セラミックスが高純度の原料を使用し、その成形、焼成、加工と多段階の製造プロセスを経ること、また原料粉末を高温で焼結する必要があることから多くの熱エネルギーを消費すること、そしてセラミックス焼結体が高硬度かつ脆性のため難加工性であることに由来して高コストとなる。二つ目は、脆性材料であるセラミックスの宿命ともいべき破壊に対する信頼性が不十分という点にある。すなわち、高信頼性セラミックス材料の低コスト製造技術およびセラミックス材料の信頼性評価技術が十分確立されていない。

以上、ここ半世紀におけるセラミックス製造技術開発の経緯を振り返ると、今後のさらなるセラミックスの普及に向けて「低コスト化」および「信頼性の向上」が大きな課題である⁴⁾。これらの課題を解決しうる具体的な戦略として、セラミックスの場合、金属の様な

汎用的な応用展開を目指すのではなく、ある程度対象を絞り、必要な材料ならびにプロセスの開発を行うことが重要である。すなわち、必要な構造制御と、それを実現するためのプロセス開発を行うとともに、使用方法に応じた信頼性確保のための設計を行うことが必要と考えた。また、希少な元素を使用せず、いわゆる普遍的（ユビキタス）な元素で構成し、価格もできるだけ安価なものを使用し、低温焼結技術、ニアネット成形技術、信頼性評価技術等の開発による、製造工程全体の合理化、簡素化による省エネルギーや効率化が要望されている。技術的課題として、ニアネット成形技術および低温焼結技術は共通して、粉体の分散・凝集制御技術を基盤とする主原料と焼結助剤の均一分散と均一成形成が重要となる。また、セラミックスは脆性材料であり、金属材料の設計手法の適用には限界があるため、信頼性を統計的に評価する手法の確立が求められている。

1.2 非酸化物系ケイ素基セラミックス

セラミックスは主にシリカ (SiO_2)、アルミナ (Al_2O_3)、ムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、マグネシア (MgO)、ジルコニア (ZrO_2) 等の酸化物系と窒化ケイ素 (Si_3N_4)、炭化ケイ素 (SiC) 等の非酸化物系に分類されるが、いずれも普遍的な元素を主成分としており、プラスチック等と比べ、環境対応型の材料として注目されている。元素の普遍性を知るには地表から海水面下 10 マイルまでの元素の割合を岩石圏、水圏、気圏の三つの領域の値の合計で求めたクラーク数が知られている⁵⁾。 Si_3N_4 や SiC などの非酸化物系ケイ素基セラミックスは、クラーク数が高いケイ素 (Si) や窒素 (N)、炭素 (C) を主成分とし、共有結合性が高いため、酸化物系セラミックスと比べて高温強度や靱性、そして耐熱衝撃性等に優れ、特に熱機関の高温化による熱効率向上を目標とし、最も可能性のある材料として期待されている。しかし、 Si_3N_4 や SiC は難焼結性であるため、優れた特性を引き出すために、焼結助剤としてイットリア (Y_2O_3) に代表される希土類元素の酸化物を添加し、 2000°C 前後の高温で焼成して焼結させる必要がある^{6,7)}。

1.3 元素戦略に基づく低温焼成技術の確立

元素戦略は希少資源などの持続可能性に対する制約を克服するための備蓄やリサイクルなどの取り組みの中でも中長期的な視点に立った先行的取り組みである⁵⁾。金属元素は近年の世界的な経済規模の拡大の中で、資源偏在、需要の急速な増大、価格の高騰、枯渇の危惧などの供給不安定要因が急速に高まっており、持続可能な活用が問われている。地球全体の元素組成は地震波などの研究から推定されており、鉄 (34.63%)、酸素 (29.50%) に次いでケイ素 (15.20%) は三番目に多く存在する元素である。元素の地殻存在度を **Fig. 1-1** に示す。地殻存在度は Si が 1,000,000、Al が 305,300 であるのに対し、Y はわずか 38 である。

セラミックスの特性は焼結反応によって決定されるので、焼成温度を大幅に下げることが難しいが、従来、焼結助剤に用いられてきた希土類元素を元素戦略に基づき普遍的な元素に代替することは資源問題に対する抜本的なアプローチといえる。さらに普遍的な元素

を用いて全く異なる原理で低温焼成技術を確立することができれば、焼成に必要なエネルギーを大幅に削減できるとともに、中長期的な視点から環境対応型のセラミックスを製造することができる。

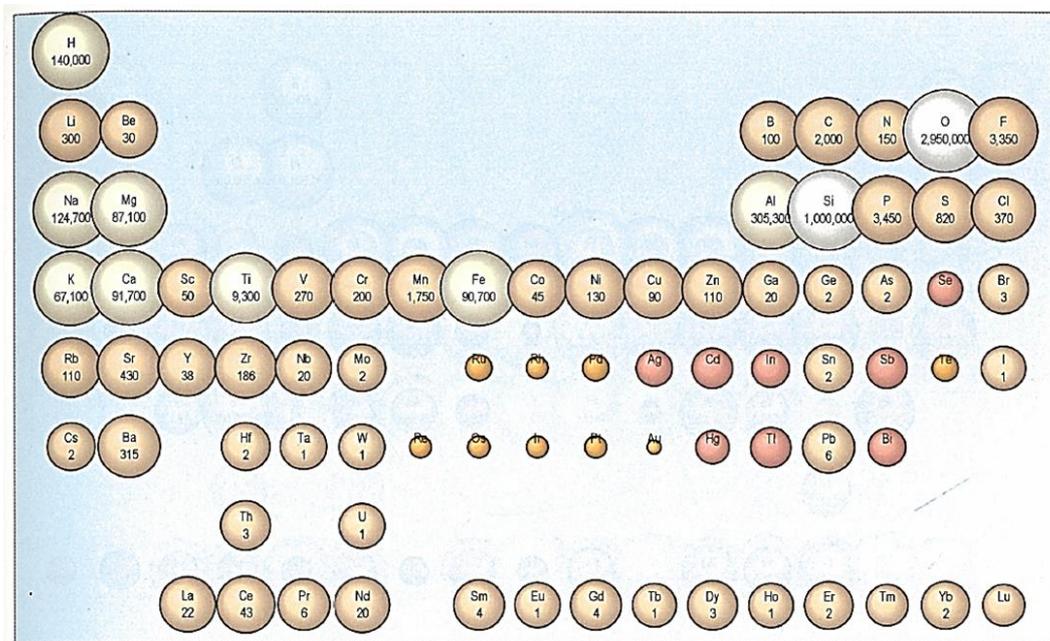


Fig. 1-1 元素の地殻存在度⁵⁾

1.4 窒化ケイ素セラミックス

Si_3N_4 は強い共有結合性を示し、結晶構造は SiN_4 を構造ユニットとし、六方晶で α 型と β 型の 2 種類の多形が存在する (Fig. 1-2)。理論密度はそれぞれ 3.184 g/cm^3 、 3.187 g/cm^3 である。このような結晶構造と強固な共有結合性によって Si_3N_4 は優れた機械的特性・熱的特性を有する。

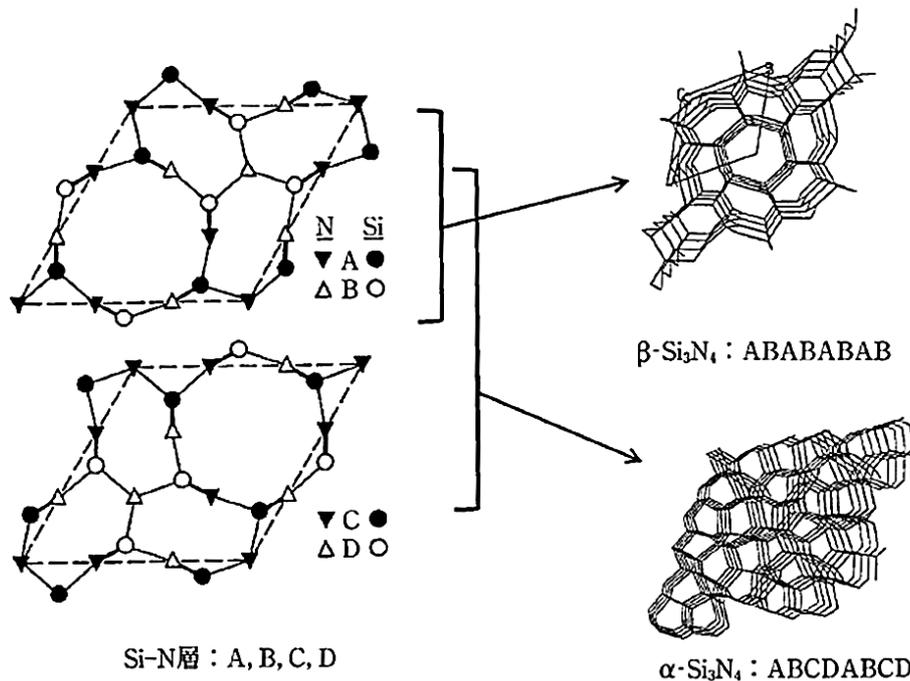


Fig. 1-2 Si₃N₄の結晶構造⁶⁾

Si₃N₄は1970年代にいくつかの優れた焼結助剤が見出されたのを契機として、その諸特性は焼結助剤の種類と量に依存して大きく左右され、特に、Y₂O₃に代表される希土類元素の酸化物の添加が特性向上に大きな影響を及ぼすことが明らかになっている。本格的なSi₃N₄セラミックスの開発は1955年のCollinsら⁸⁾による多孔質な反応焼結Si₃N₄に始まる。1961年にDeeleyら⁹⁾はSi₃N₄-MgO系のホットプレスによってはじめて緻密な焼結体を作製した。次いでSi₃N₄-Y₂O₃系、Si₃N₄-Y₂O₃-Al₂O₃系が米屋、拓殖ら^{10,11)}によって報告され、今日のSi₃N₄セラミックスの標準的な組成となっている。

Si₃N₄は耐熱性、耐食性、低熱膨張性、高熱伝導性、耐熱衝撃性、高温強度、破壊靱性、耐摩耗性、耐薬品性などに優れるため、エンジン部材をはじめとする高温構造用セラミックス（エンジニアリングセラミックス）として研究されてきた。日本国内ではグロープラグがエンジン部材として最初に実用化され、その後ガスタービン、金属溶湯部材などへと応用分野が拡大した。一方、Si₃N₄は原料が高価であり、難焼結性、難削性のために焼成、加工コストが高いため、特性を低下させることなく製造コストを低減することが重要な課題である。

Si₃N₄の各種焼結法をFig. 1-3に示す。Si₃N₄セラミックスの低コスト化のため、安価な原料を用いた低温焼結技術に関する研究が進められた。そのうちのひとつがSi粉末を出発原料とする反応焼結法である。反応焼結法はSi粉末の成形体をN₂中、1450°C程度で焼成して窒化させることによってSi₃N₄焼結体を得る方法である(3Si+2N₂→Si₃N₄)。安価なSi粉末を

原料とし、低温で焼結することができるため製造コストを下げる事ができる。また Si の窒化により体積が増加するが、増加分は粒子間に吸収されるため成形体の寸法はほぼ維持され、焼結収縮がほとんど無い。そのため、最終製品に近い形状の成形体を焼成し、ほぼ無加工で最終製品を得るニアネット成形が可能である。焼結体の相対密度は 75-85% に留まるため、焼結体は多孔質である。

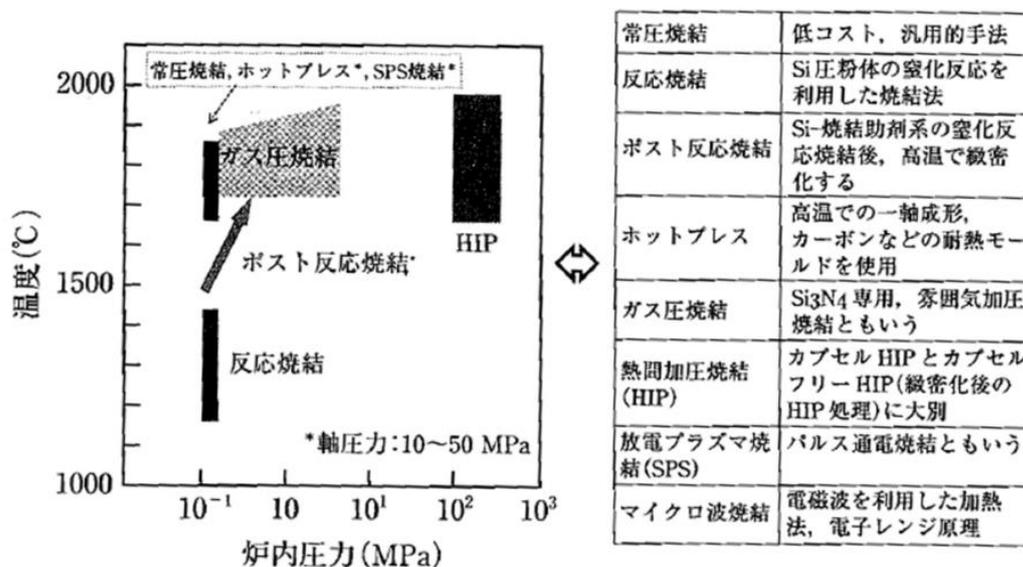


Fig. 1-3 Si₃N₄ の各種焼結法⁶⁾

1.5 炭化ケイ素セラミックス

SiC は耐熱性、耐酸化性、高強度、高硬度、耐摩耗性、化学的安定性に優れ、熱的・機械的構造材料として、各種窯炉焼成用部材、熱交換器、触媒担体、フィルター、メカニカルシール等に使用されており、ガスタービンのような高温構造用セラミックスとしての研究も進められている。

SiC 結晶の基本単位は Si と C からなる正四面体である。この四面体の並び方で 3C (立方晶)、6H (六方晶)、15R (菱面体晶) 等の多形が現れる。多形のうち 3C を β 型、それ以外の非等軸晶をすべて α 型と呼んでいる (Fig. 1-4)。

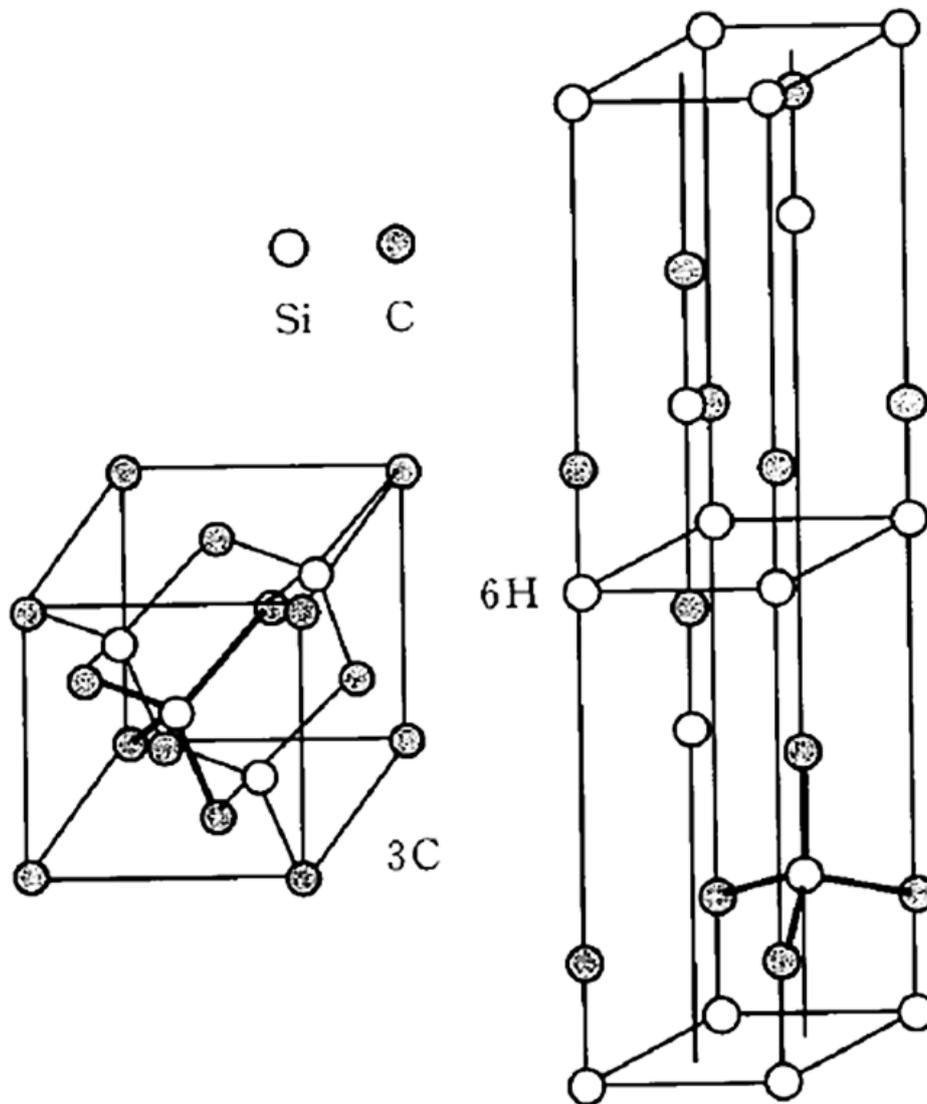


Fig. 1-4 SiC の単位格子 ⁷⁾

酸化物の添加によって緻密な SiC が得られた例は 1956 年に Alliegro ら ¹²⁾による、Al₂O₃ 添加ホットプレスに関する報告がある。その後 1975 年になって Lange らにより SiC の緻密化が添加 Al₂O₃ と不純物 SiO₂ や他の金属不純物との反応により形成された液相によって進行することが報告 ^{13, 14)}されて以来、常圧焼結を可能とする助剤の研究が行なわれ、Al₂O₃ ¹⁵⁾、Al₂O₃-Y₂O₃ ¹⁶⁾等が報告されている。また、1975 年に米国 GE 社の Prochazka ¹⁷⁾は β-SiC の微粉末に少量の B と C を添加して 2040°C で焼結し、固相拡散により常圧で緻密化させることに成功した。

一方、1960~70 年代に Popper ら ¹⁸⁾により、SiC と C の混合成形体に熔融した Si を高温で含浸し反応焼結 (Si+C→SiC) により得られる SiC 焼結体が開発された。反応焼結 SiC は

未反応 Si や残留気孔を含むため強度はあまり高くないが、焼結時に収縮しないためニアネット成形性に優れ、大型部品や複雑形状品を寸法精度良く製造することができる。

1.6 Si-SiC セラミックス

Si-SiC は SiC と C の混合成形体に高温で溶融した金属 Si を含浸し、Si と C を反応させて SiC を生成することにより残留気孔を含む Si-SiC 多孔体が得られ、さらに残留気孔を Si で充填することにより Si-SiC 緻密体を得ることもできる。Si-SiC の製造工程を **Fig. 1-5** に示す。焼成工程では SiC 粒子の粒成長により寸法収縮は起こらず、20%前後の気孔が残る。Si 含浸工程では焼成工程で得られた気孔に Si を含浸させて緻密化する。現在は、SiC-C 成形体と金属 Si を、金属 Si の融点である 1410℃以上で保持し、毛細管現象を利用して溶融金属 Si を浸透させる方法が主流である。Si-SiC は焼結時に収縮しないため、ニアネット成形性に優れ、SiC 緻密体と同等の強度と高熱伝導性を有する複合材料である。

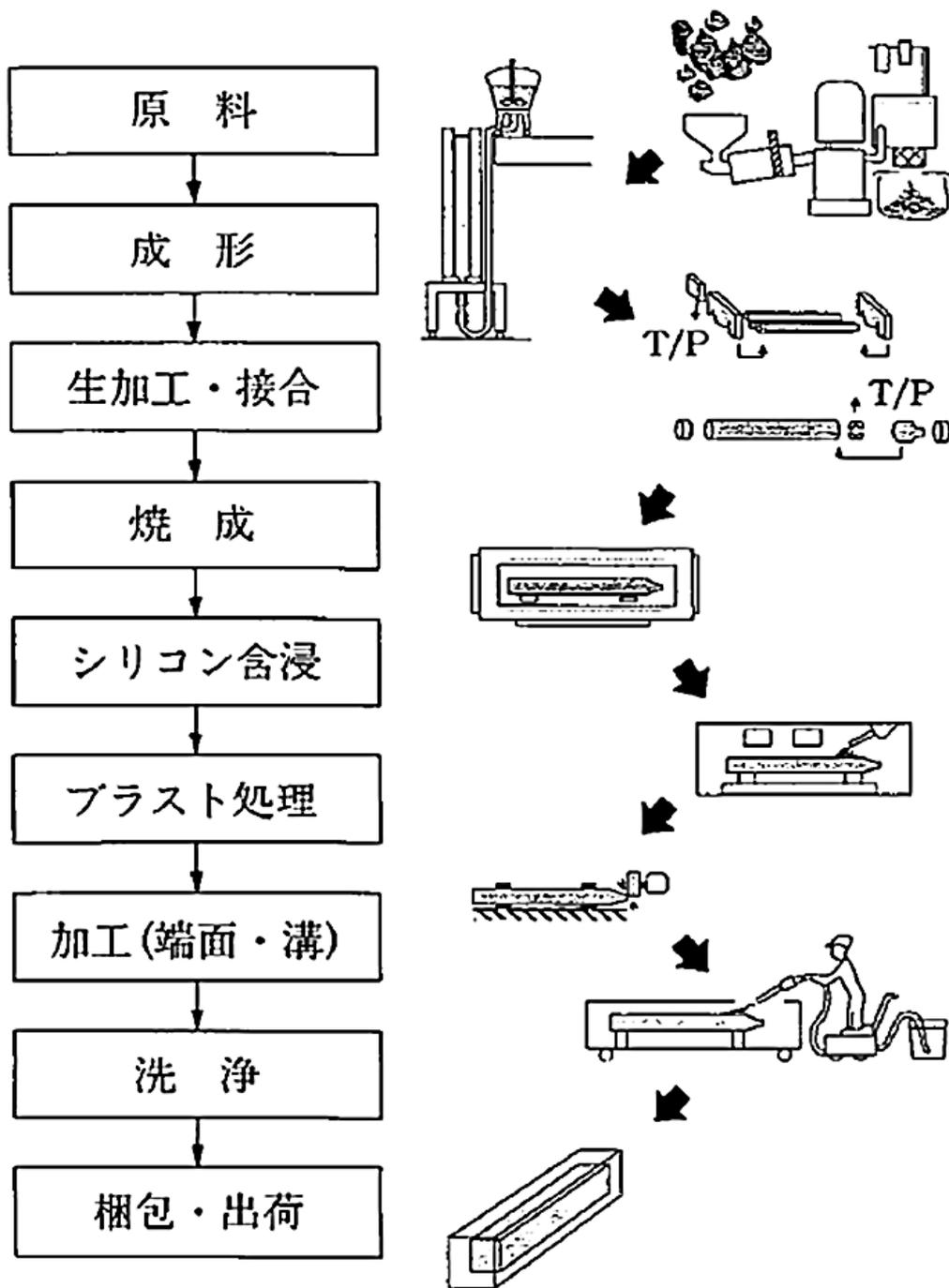


Fig. 1-5 Si-SiC の製造工程 ⁷⁾

1.7 多孔質セラミックス

多孔質セラミックスは材料中に気孔を含むため、同形状の緻密質セラミックスに比べ軽量・低熱容量であり、セラミックス多孔体は省資源・省エネルギーで製造可能である。また、その気孔構造により、耐熱性、耐食性、耐反応性、耐薬品性、耐摩耗性などのセラミ

ックスの性質と、断熱性、通気性、あるいは分離、吸着といった緻密体には無い機能を併せ持つ。そのため、近年、地球環境問題やエネルギー問題を解決するキーマテリアルとなり得る材料として注目を集めている。産業用途においては断熱材、熱交換器あるいはフィルターや触媒担体などの高温機能部材として広範囲に使用されており、セラミックスの応用分野が拡大する中で、緻密質セラミックスに加え、多孔質セラミックスが各種の機能部品として応用されるようになってきた。

例えば、自動車用のディーゼルパーティキュレートフィルター（DPF）にはハニカム構造を有するSiC多孔体およびSi-SiC多孔体が多く用いられている¹⁹⁾。このSiC-DPFは低融点の焼結助剤を含まないため、耐熱性に優れ、高熱伝導率であり、熱の放散に有利であるが、難焼結性でもあるため、2000℃以上の高温焼成が必要となり、コスト高となる。一方、Si-SiC-DPFでは低融点（1415℃）の金属Siを含むため、耐熱性は劣るが、SiCの欠点である耐熱衝撃性が改善するとともに、焼成温度の大幅な低減（焼成温度約1300℃）を実現した。SiCおよびSi-SiCはいずれも耐熱性、耐食性に優れ、高い熱伝導率を有する材料であるが、PM（Particulate Matter）を燃焼させて除去する際に、急に高温に曝されるため、熱衝撃による破壊を防止する必要がある。

このように高温部材として使用されるセラミックス多孔体は常温での機械的強度に加え、高温での耐熱性および耐熱衝撃性においても高い信頼性が要求される。これまでセラミックス多孔体はそもそも低強度であるとみなされ、機械的強度や信頼性についてはあまり重視されてこなかった。しかし、今後、機械的強度を定量的に評価し、信頼性の高い部材設計の指針を確立していくことは一層重要な課題となっている。

1.8 多孔質セラミックスの分類

気孔の種類は外部と連通した開気孔と外部と遮断された閉気孔に大別され、さらに開気孔には貫通孔と非貫通孔がある（Fig. 1-6）^{20,21)}。閉気孔は断熱材などに適する一方、貫通孔は通気性を有し、フィルターなどに適している。気孔の大きさはIUPAC（International Union of Pure and Applied Chemistry）で20 Å以下をマイクロポア、20–500 Åをメソポア、500 Å以上をマクロポアとする分類が提唱されている²⁰⁾。代表的なセラミックス多孔体とその気孔径をFig. 1-7に示す²¹⁾。

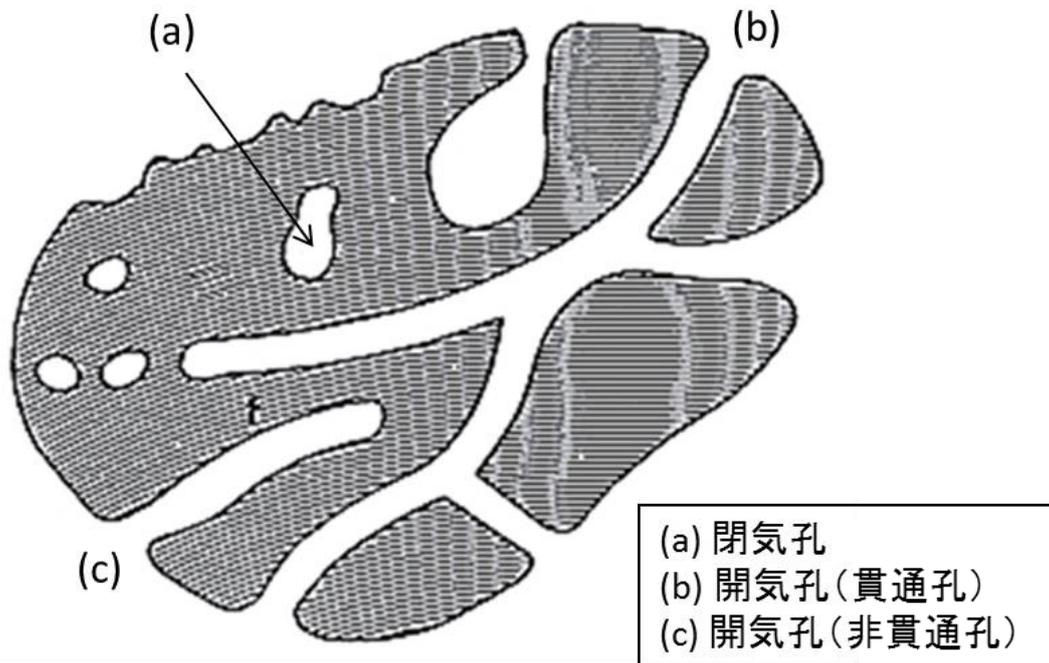


Fig. 1-6 気孔の種類²⁰⁾

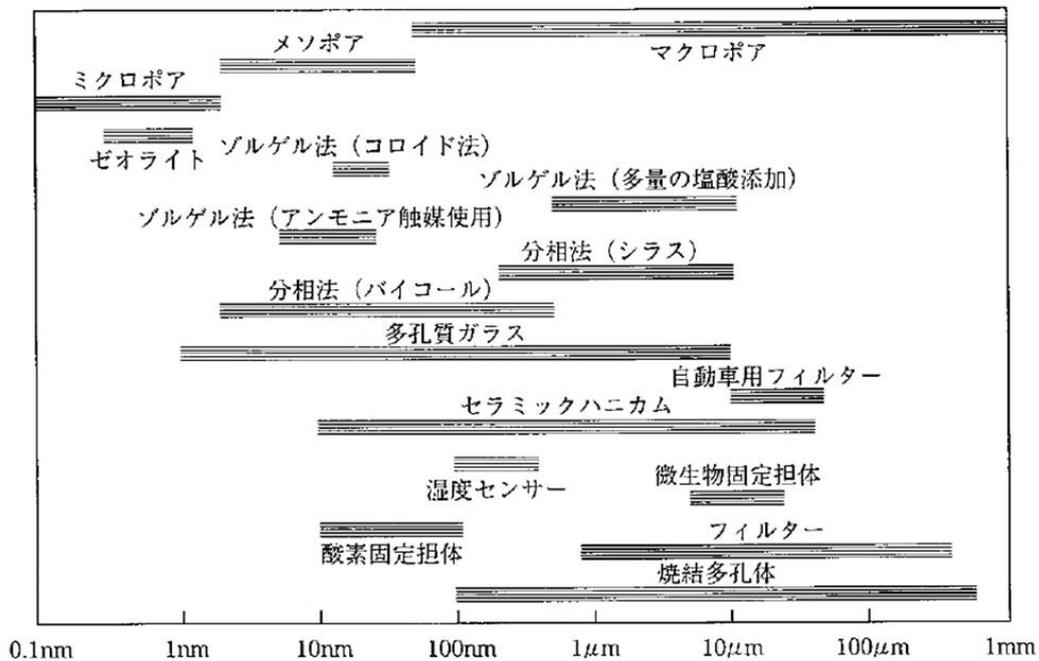


Fig. 1-7 代表的なセラミックス多孔体の気孔径²¹⁾

一般に、多孔質セラミックスの製法はレプリカ法、テンプレート法およびダイレクトフォーミング法が知られている^{22, 23)}。レプリカ法は三次元網目構造を有する可燃性のテンプレ

レートセラミックスラリーに浸漬し、テンプレートの表面をスラリーで被覆することによってテンプレートと同様の三次元網目構造を有する多孔体を得る方法である。テンプレートとしてスポンジ状のウレタン発泡体（ウレタンフォーム）を用いることが多い。テンプレート法はセラミックスのマトリックス中に分散させた可燃性テンプレートを焼失させることによって多孔体を得る方法である。レプリカ法ではテンプレートのポジティブな形態の気孔が形成されるのに対し、テンプレート法ではテンプレートのネガティブな形態の気孔が形成される。ダイレクトフォーミング法はセラミックスラリーに気体を導入して気泡を形成し、硬化させることによって多孔体を得る方法である。

特に、レプリカ法により得られる SiC 多孔体は三次元網目構造を形成する骨格の芯部がテンプレートの焼失によって空洞となるため、強度が低い問題があった。そこで骨格の芯部（空洞部）および表層の気孔（SiC の粒界）に金属 Si を熔融含浸することにより、気孔率が 1% 以下の緻密な骨格を有する Si-SiC 多孔体を作製することができる²⁴⁻²⁶。

1.9 薄肉化と多孔質化によるセラミックス部材の軽量化

食器用陶磁器を例に、セラミックス材料技術における軽量化の手法を述べる²⁷。国内で生産されている食器用磁気曲げ強度は 60–120 MPa 程度である。磁器の強化方法として原料の微粒子化とアルミナの添加が知られている。まず、磁器の強度は石英の粒子径に極めて敏感であり、30 μm 以上の石英粒子は磁器強度を著しく低下させる。そこで、石英の粒子径を数 μm に制御すると 180 MPa 程度に強化することができる。

次に、アルミナを添加すると強度は向上するが密度が高くなり（1.18 倍）、重くなるため、以下の二つの軽量化対策が検討された。(1) 薄肉化：薄くした分軽くなるが、強度が低下する。薄肉化と強度には以下の関係がある。密度 ρ の板状試験片（厚さ $t \times$ 幅 $w \times$ 長さ w ）が曲げ応力によって破壊する荷重を P 、支点間距離を L とすると、試験片の曲げ強度は $\sigma = 3PL/2wt^2$ 、質量は $W = \rho tw^2$ である。重量が同じで材質の異なる試験片の場合、曲げ応力の比は $P_2/P_1 = (\sigma_2/\rho_2^2)/(\sigma_1/\rho_1^2)$ となる。すなわち、食器の重量を変えずに破壊荷重を二倍にするには $\sigma_2/\sigma_1 = 2 \times (1.18)^2 = 2.8$ となり、曲げ強度を 2.8 倍にする必要がある。(2) 多孔質化：アルミナを添加した高強度磁器に気孔形成材としてでんぷんを添加して均一微細な気孔を形成し、高強度を維持しつつ軽量化を図る方法が検討された。これにより、通常磁器のかさ密度は約 2.4 g/cm^3 であったのに対し、気孔率 20% 程度、かさ密度 2.34 g/cm^3 、曲げ強度 136 MPa の比較的軽量で高強度な磁器が得られている。このように、セラミックス部材の軽量化には、材料の高強度化と部材の薄肉化および多孔質化が有効である。

1.10 スラリープロセスの適用によるニアネット成形技術の確立

各種の産業分野における高温構造用セラミックス部材は大型から小型まで多種多様であり、しかも複雑形状で寸法精度が要求される製品が多い。製造プロセスにおける加工コストの低減を図るには、成形の段階で最終的な製品に近い形状の成形体を高精度に得ること

ができ、実質的に加工不要となるニアネット成形技術の確立が不可欠である。このような成形方法として、スリップキャスト法およびゲルキャスト法が検討されてきた。いずれも流動性の高いスラリーを用いた製法であり、形状自由度が高く、大型な装置が不要であるため、複雑形状品や大型品への適用範囲が広い。

1.10.1 スリップキャスト法

スリップキャスト法（泥漿鑄込み製法）はスラリー（泥漿）を石膏型に流し込み、着肉させて成形する方法であり、複雑形状品や大型品の成形が可能、設備が安価といった特長を有している²⁸⁾。特に、排泥鑄込み製法は型にスラリーを流し込み、ある時間放置して石膏型に着肉させた後、未着肉のスラリーを流し出すことにより、中空構造を有する成形体を得ることができる。排泥鑄込み製法の工程を **Fig. 1-8** に示す。スラリーは以下の特性が重要となる。①粉体体積率が高い。②流動性が良い。③スラリーが適正な速さで石膏型に着肉し、肉厚を精密に制御できる。④脱型後の成形体が十分な強度を有する。一方、濾過の作用により着肉するため、成形体に密度分布が生じやすいことに留意する必要がある。

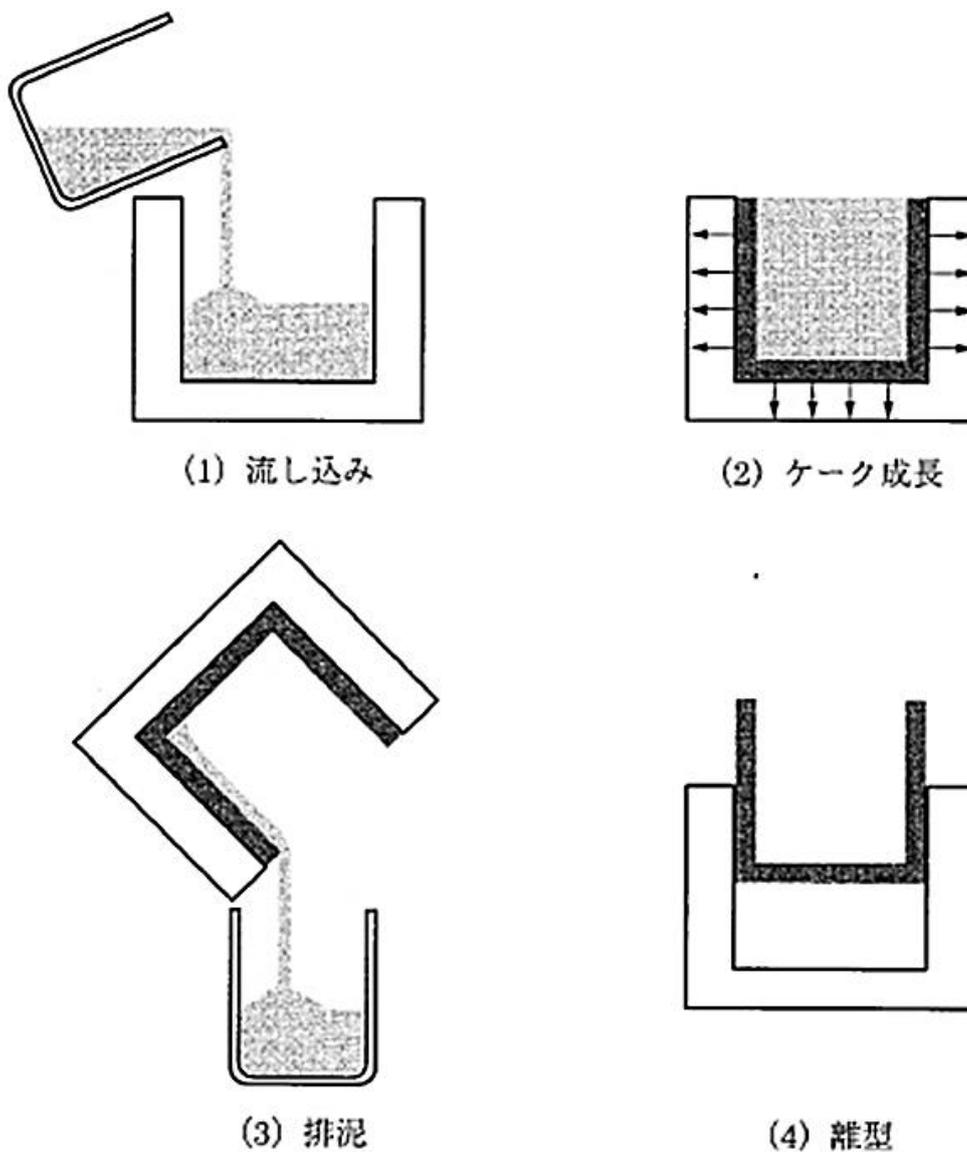


Fig. 1-8 排泥鑄込み製法の工程²⁹⁾

1.10.2. ゲルキャスト法

セラミックス製品の製造における課題として加工コストの低減が挙げられ、その対策としてニアネット成形技術が注目される中で、ゲルキャスト法が検討されてきた^{30, 31)}。ゲルキャスト法の製法を Fig. 1-9 に示す。スリップキャスト法では流動過程と固化過程が同時進行するために成形体に欠陥や密度分布を生じやすいという難点がある。これに対し、ゲルキャスト法は非吸水性の鑄型に流し込んだスラリーを物理化学的、あるいは化学的手法で固化させる方法である。例えば、分散媒としてモノマー溶液を用いて調整したスラリーを鑄型に流し込み、モノマーの重合反応により架橋ポリマーを形成させ、セラミックス粒子のゲル湿潤成形体を得ることができる。スラリーはセラミックス粉末、分散媒、分散剤、

モノマー、重合開始剤、重合触媒等により構成され、水系が主流である。重合開始までの誘導時間は開始剤や触媒の添加量、反応温度によって制御される。重合完了後の成形体は粒子間に分散媒を含んだ湿潤ゲル成形体である。したがって成形体が均質であり、焼成収縮が等方的に起き、焼成変形が小さいため、ニアネット成形に適する。ただし急激に乾燥するとき裂や変形を生じるので、欠陥を生じさせない迅速な乾燥法の開発が課題である。ゲルキャスト法の特徴を以下に整理する。① 鋳込み時は低粘性スラリー状態、成形体取り出し時は湿潤ゲル状態であり、流動（賦形）過程と固化（保形）過程が分離した成形法である。② 成形体中の粒子充填構造は極めて均質となり、複雑形状品のニアネット成形が可能である。③ スラリーの固化時間は反応温度、触媒添加量、開始剤添加量等により制御することができる。④ 成形鋳型として高分子樹脂、金属型等が利用でき、均質構造であるので焼成収縮が等方的に進み、欠陥の少ない焼成体を得られる。⑤ 架橋ポリマーで成形体強度は確保され、乾燥・脱脂工程での変形が緩和される。

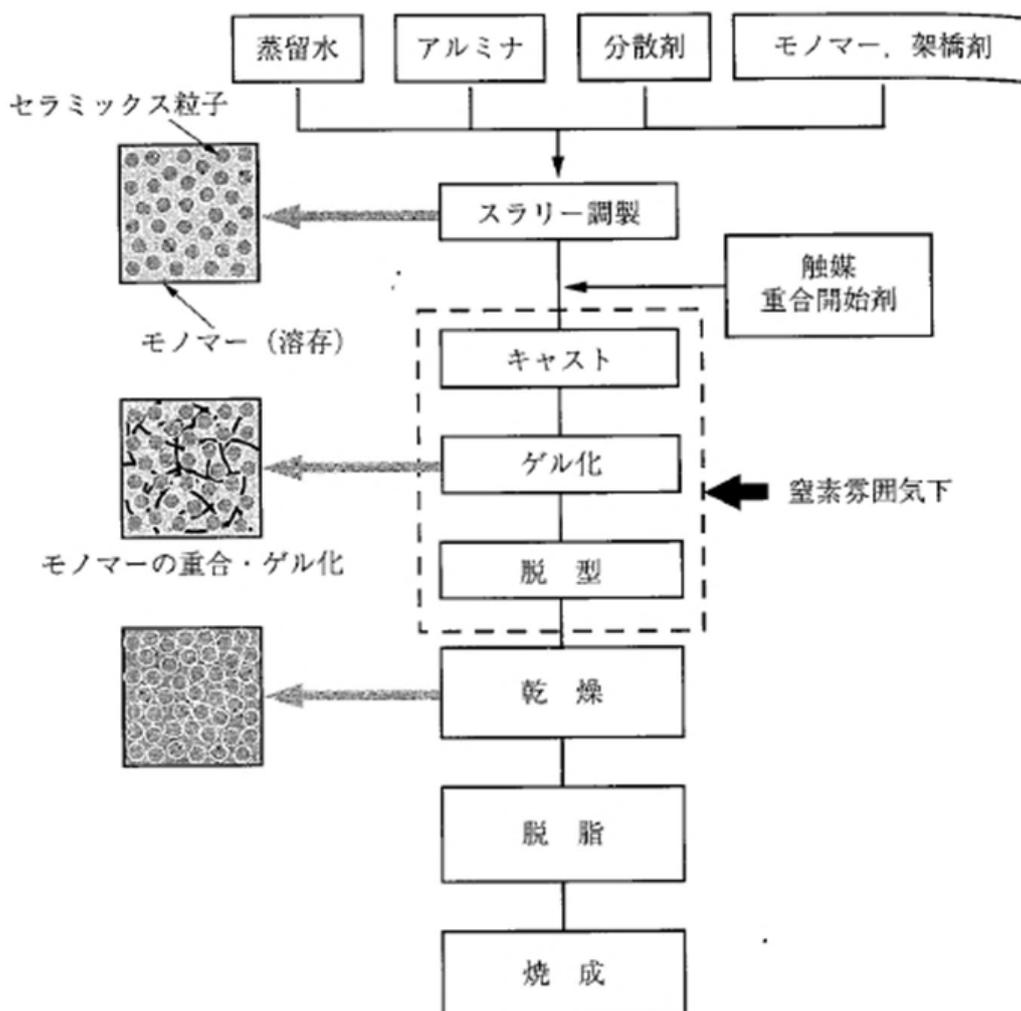


Fig. 1-9 ゲルキャスト法の工程³⁰⁾

1.11 本研究の目的

セラミックス高温部材の製造から使用、廃棄に至るライフサイクルにおいて、一貫して合理化を行い、省資源、省エネルギーおよび環境負荷低減に資する材料および部材を開発するとともに、その製造プロセスを確立する。そのため元素戦略に基づき、希少元素を使用することなく、普遍的な元素で構成された原料および焼結助剤を用い、スリップキャスト法やゲルキャスト法といったスラリープロセスによるニアネット成形技術、ならびに固体間の反応を利用した低温焼結技術により、新たな非酸化物系ケイ素基セラミックス多孔体とその製造プロセスを開発する。また、その応用により、製造業において使用される各種高温用途セラミックス部材の中空構造化、薄肉化および高气孔率化によって低熱容量化と熱制御による高機能化を図り、高温産業における熱効率および生産効率の向上に貢献する (Fig. 1-10)。また、開発したセラミックス多孔体について有限要素法や統計的手法に基づく破壊挙動の解析を行い、定量的あるいは確率論的な強度・信頼性の評価方法の確立ならびに信頼性の高い部材設計の指針となる基盤技術の構築に貢献することを目的とする。

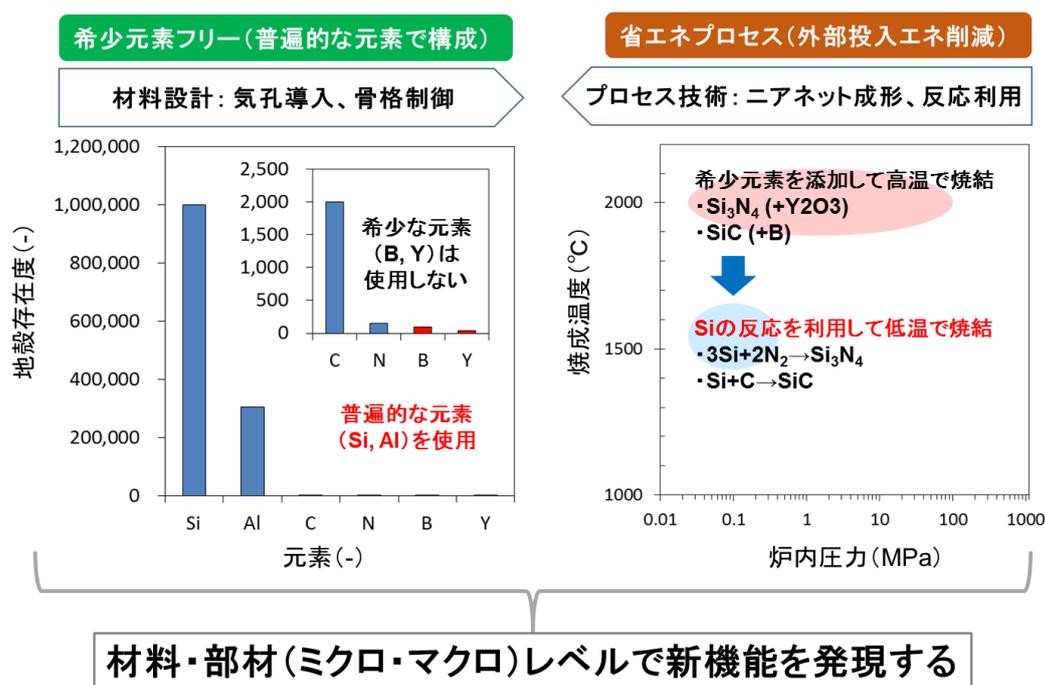


Fig. 1-10 元素戦略と省エネルギーを考慮したセラミックス製造技術の開発

これらの目的を達成するために、本論文は以下の構成とした。

第1章 緒論

本研究の背景と課題を明らかにするとともに、目的ならびに意義を述べた。

第2章 中空構造を有する Si_3N_4 多孔体の開発

アルミ溶湯搬送容器を一例とする高温断熱部材の熱容量低減と断熱性向上を目的とし、焼結助剤として希少元素を使用することなく、普遍的な元素である Si および Al で構成されるムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) やアルミナ (Al_2O_3) を用い、Si の窒化反応を利用した 1450°C 程度の低温焼成での反応焼結法により気孔率 18% 程度の多孔質 Si_3N_4 セラミックスを開発した。水と反応する Si および Si_3N_4 粉末の水系スラリーを用いたスリップキャスト法および上記反応焼結法といった形状賦与の自由度の高い製法により、焼成体の加工を行うことなく、中空構造を有する Si_3N_4 製部材（中空ユニット）を高精度にニアネットで作製した。中空ユニットを構成単位とし、高精度に立体的に組み上げて一体化する製法により、実用容器の 1/4 スケール（直径 250 mm 程度）の球状断熱部材を作製し、保温性に関する評価を行った。

第3章 中空構造を有する Si_3N_4 多孔体の破壊挙動解析

第2章で開発した Si_3N_4 製中空ユニットで内壁部を構成した実用容器の 1/4 スケールの球状断熱部材を設計し、アルミ溶湯搬送工程を想定した伝熱解析に基づき、中空ユニットに発生する熱応力および放熱量を解析し、球状断熱部材の信頼性および断熱性に関する評価を行った。また Si_3N_4 に比べ、高熱反射性および低熱伝導性を有し、断熱性に優れる反面、低強度なチタン酸アルミニウムを用いて同ユニットを作製し、熱特性および機械的特性の異なる二種類の中空ユニットの組み合わせ構造による球状断熱部材を設計し、上記伝熱解析に基づき、球状断熱部材の信頼性と保温性向上の両立を試みた。

第4章 異方性三次元網目構造を有する Si-SiC 多孔体の開発

小型電子部品の焼成に使用される薄肉の敷板（厚さ 2 mm 程度）を一例とする工業炉用部材の熱容量低減と均熱性の向上を目的とし、サブミクロンの SiC 超微粉および C ナノ粒子を有機溶剤に分散させたスラリーを用いたゲルキャスト法をレプリカ法に適用し、 1500°C 程度の低温焼成での熔融金属 Si 含浸および反応焼結法により、Si-SiC 骨格の細径化による骨格レベルでの熱容量低減および三次元網目構造の微細化を試みた。また、上記ゲルキャスト法において柔軟かつ熱硬化性の樹脂を硬化剤に用い、レプリカ法、ゲルキャスト法および熱プレス法を統合した一軸加圧製法により、異方性三次元網目構造を有する気孔率 70–95% 程度の Si-SiC 多孔体を開発した。

第5章 異方性三次元網目構造を有する Si-SiC 多孔体の破壊挙動解析

第4章で開発した一軸加圧製法において圧縮比を 1–3 まで変化させ、気孔率 70–95% 程度で異なる気孔率を有する Si-SiC 多孔体を作製し、それぞれ曲げ強さ試験を行い、気孔率と強度の関係について検討するとともに、ワイブル分布を用いた統計的解析による強度・信頼性の評価を試み、緻密質セラミックスと同様の統計的解析手法の、本開発材料への適用可能性を検討した。また、ハイスピードカメラを用いて曲げ強さ試験における破壊挙動

のその場観察を行い、X線 CT を用いて曲げ試験片の内部構造の非破壊検査を行い、本開発材料の曲げ強さ試験における破壊挙動の解明を試みた。

第 6 章 結論

本論文の全体を総括し、得られた成果に関する結論ならびに今後の課題について述べた。

参考文献

- 1) “シナジーセラミックスⅡ —材料基盤技術と要素技術—”, 独立行政法人 産業技術総合研究所 シナジーマテリアル研究センター編, 技報堂出版, 東京 (2004).
- 2) Hideki KITA *et al.*, “Handbook of Advanced Ceramics”, 2nd Edition, Elsevier, Amsterdam (2012) pp. 245-266.
- 3) “ステレオファブリック造形技術 —国家プロジェクト「革新的省エネセラミックス製造技術開発」の成果とマネジメント—”, ステレオファブリック技術研究組合, 東京 (非売品) (2012).
- 4) “最新技術 Si₃N₄ は今… —Si₃N₄ の基礎から応用まで—”, 社団法人日本ファインセラミックス協会, 東京 (1996).
- 5) “元素戦略アウトルック (材料と全面代替戦略～NIMS における取り組みからその可能性を探る～)”, 独立行政法人物質・材料研究機構, つくば.
- 6) “窒化ケイ素系セラミック新材料 —最近の展開—”, 日本学術振興会, 高温セラミック材料第 124 委員会, 内田老鶴圃, 東京 (2009) pp. 414-419.
- 7) “SiC 系セラミック新材料 —最近の展開—”, 日本学術振興会, 先進セラミック材料第 124 委員会, 内田老鶴圃, 東京 (2001).
- 8) J. F. Cokkings and R. W. Gerby, *J. Mert.*, **7**, 612-613 (1955).
- 9) G. G. Deeley, J. M. Herbert and N. C. Moore, *Powder Metall.*, **8**, 145-151 (1961).
- 10) K. Komeya and F. Noda, *1974 SAE Transaction*, 1030-1036 (1974).
- 11) A. Tsuge, K. Nishida and M. Komatsu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** [7-8], 323-326 (1975).
- 12) R. A. Alliegro, *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**, 386 (1956).
- 13) F. F. Lange, *J. Mater. Sci.*, **10**, 314 (1975).
- 14) S. C. Singhal and F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 433 (1975).
- 15) K. Suzuki, *Reports. Res. Lab., Asahi Glass Co., Ltd.*, **36**, 25 (1986).
- 16) M. Omori and H. Takai, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 773 (1993).
- 17) S. Prochazka, “Special Ceramics 6 (Brit. Ceram. Res. Associ. Stoke-on Trent UK)”, (1975) p.171.
- 18) C. W. Forrest *et al.*, “Special Ceramics 5” (Brit. Ceram. Res. Associ. Stoke-on Trent UK)”, (1972) p.99.
- 19) “「多孔質ファインセラミックス」の産業技術の系統化 (技術の系統化調査報告 第 12 集), 国立科学博物館 (2008) pp.163-208.
- 20) J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing and K. K. Unger, *Pure and Applied Chemistry*, **66** [8], 1739-1758 (1994).
- 21) “粉体工学叢書 第 6 巻 (粉体の成形)”, 日刊工業新聞社, 東京 (2009) p. 161.
- 22) A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervoort and L. J. Gauckler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** [6],

- 1771–1789 (2006).
- 23) J. H. Eom, Y. W. Kim and S. Raju, *J. Asian Ceramic Soc.*, **1**, 220–242 (2013).
 - 24) G. Standke and J. Adler, *Proc. Intern. Conf. on Porous Ceramic Materials*, Oct. 20-21, Oud Sint-Jan, Bruges, (2005).
 - 25) S. Gianella, D. Gaia and A. Ortona, *Adv. Eng. Mater.*, **14** [12], 1074-1081 (2012).
 - 26) D. Boettge, G. Standke, A. Fuessel and J. Adler, *J. Mater. Res.*, **28** [17], 2220–2233 (2013).
 - 27) “構造用ファインセラミックス製造技術の動向調査 (平成 11 年度調査報告書, JITEM I -GIFU-9901)”, 株式会社超高温材料研究所 岐阜研究所 研究部 (2000), pp. 133-137.
 - 28) “セラミックプロセッシング (セラミックサイエンスシリーズ 8)”, 技報堂出版, 東京 (1985).
 - 29) “粉体工学叢書 第 6 卷 (粉体の成形)”, 日刊工業新聞社, 東京 (2009) p. 92.
 - 30) “粉体工学叢書 第 6 卷 (粉体の成形)”, 日刊工業新聞社, 東京 (2009) p. 151.
 - 31) Japanese Patent Examined Publication No. 2008-183566.

第2章 中空構造を有する Si₃N₄ 多孔体の開発

2.1 はじめに

アルミニウム（以下、アルミと略す）製品のリサイクルシステム¹⁾において、アルミスクラップ材は二次合金メーカーで溶解された後、インゴットとして鑄造部品メーカーに供給され、次に鑄造部品メーカーで再溶解された後、鑄造され、アルミ製品となる。ここで、二次合金メーカーから鑄造部品メーカーまで、熔融アルミ（溶湯）の状態で搬送する方式によれば、鑄造部品メーカーにおける再溶解プロセスを省略できるため、エネルギー効率および生産性が大きく向上することが期待されている。本方式で使用されるアルミ溶湯搬送容器（溶湯1トン用）は円筒状（外径1m、高さ1m程度）で、溶湯と接触する内壁部はキャストブルと呼ばれる不定形耐火物（厚さ30–100mm程度）で形成される中実構造であり、その背面には断熱材層が設けられ、鉄皮を外表面とする構造である^{2,3)}。しかし、同構造では①内壁部の断熱性が低いため、外表面からの放熱が大きく、搬送中に溶湯温度が低下するため、より高温での溶湯保持あるいは追加熱が必要となり、余分な熱エネルギーを消費する、②内壁部の熱容量が大きいため、受湯前の容器の予熱効率が悪く、燃料消費量が多い、また容器自体が重い（1.5トン程度）ため搬送効率が悪い、③内壁部の機械的特性（強度、耐摩耗性）が低いため、内壁部の破損により溶湯に異物が混入する、といった課題がある。

そこで、容器の断熱性向上および熱容量低減を目的とし、高強度、低熱伝導性およびアルミ溶湯に対する難濡れ性等の優れた特性を有するセラミックス材料の適用により、内壁部がセラミックス中空部材で構成された球状容器の作製を試みた⁴⁻¹⁴⁾。内壁部の中空部材化により、中実構造に比べ、容器の内表面側から外表面側への熱伝導面積を低減できるとともに、重量を低減することができる。また、中空部材の内部空間における空気の熱伝導率は固体に比べ極小である。次に、球体は体積当りの表面積が最小であり、内容積が一定の場合、容器の球状化により容器の外表面積および体積は最小となるため、容器の放熱面積および重量を最小化することができる。したがって本容器は、従来の容器に比べ、断熱性向上による高い保温性と飛躍的な軽量化が期待される。キャストブルでは材料の粒度構成が粗く低強度のため薄肉な中空部材化は困難であり、そのため、粒度構成が微細で高強度なセラミックス材料を用いる必要がある。しかし、このような大型・複雑形状の中空部材を作製するには、製造プロセスにおける形状賦与の自由度を高める必要があるが、従来の一体型のセラミックス成形技術では実現が困難である。そこで、まず、所望の大型・複雑形状部材を分割して構成単位となる小型の中空部材（以下、中空ユニット）を設計し、次に、高精度で作製した中空ユニットを立体的に組み立てて一体化するブロック工法¹⁵⁾により、最終的に所望の中空部材が得られる新規なセラミックス製造技術の開発を目的とした。

窒化ケイ素（Si₃N₄）セラミックスは高強度で耐熱衝撃性に優れ、アルミ溶湯に対し、難

濡れ性を有するため、アルミの溶解・鋳造工程において、注湯用ラドルや浸漬型溶解保持炉用ヒーターチューブなど、溶湯と直接接触する部材への適用が進んでいる¹⁾。そこで、中空ユニットの材質として Si_3N_4 を選定した。しかし、緻密な Si_3N_4 セラミックスは高熱伝導性（例えば、気孔率 0%、熱伝導率 $56 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ (25°C)) でもあり、高温断熱部材への適用は不向きと考えられる。 Si_3N_4 セラミックスの熱伝導率は焼結体に存在する気孔、粒界ガラス相の量や特性さらには粒内の構造欠陥により影響される。また、 Si_3N_4 セラミックスはアルミナ (Al_2O_3) やイットリア (Y_2O_3) などの酸化物を焼結助剤とする液相焼結により製造されるため、焼結中に生成した融液は粒界相（ガラス相）として焼結体中に残留し、この粒界ガラス相はアモルファス構造であり、熱伝導率は極めて低いため、粒界ガラス相の熱伝導率への影響は大きい。また、 Si_3N_4 では固溶酸素量が多いほど熱伝導率が低下する。これは結晶格子中において、窒素位置への酸素の固溶により、結晶格子の Si 位置に空孔が生じ、結晶の熱伝導率を大きく低下させるためと考えられる。

また、 Si_3N_4 粉末の合成法として知られる直接窒化法では、金属ケイ素 (Si) 粉末と窒素 (N_2) ガスを Si の融点付近で反応させ、 Si_3N_4 粒子を得ることができる。同様に、 Si_3N_4 セラミックスの製造方法として知られる反応焼結法は Si 粉末の成形体を N_2 雰囲気中で Si の融点付近である $1250\text{--}1450^\circ\text{C}$ で加熱して窒化させることで Si_3N_4 焼結体を得ることができる。Si の窒化に伴い、約 22% の体積膨張を生じるが、これにより気孔が塞がれ、緻密化が進むとともに、得られる Si_3N_4 焼結体の寸法は Si 成形体とほぼ同等となるため、ニアネットでは Si_3N_4 焼結体を得ることができる。このような反応焼結による Si_3N_4 (Reaction-bonding silicon nitride, RBSN) は、緻密化の度合いによって、気孔が残留するため（例えば、気孔率 18%）、比較的、軽量で熱伝導率が低い（例えば、比重 2.2–2.5、熱伝導率 $10 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ）。

そこで、本研究では、①Si 粉末に酸化物系焼結助剤としてムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) およびアルミナ (Al_2O_3) を相当量添加した混合粉末を反応焼結により窒化させて、 Si_3N_4 粒界にガラス相を残留させ、酸素を固溶させるとともに、②反応焼結において緻密化の度合いを制御することにより残留気孔を導入することにより、低熱伝導性と高強度を両立しうる Si_3N_4 多孔体の開発を試みた。また、Si 粉末スラリーを用いたスリップキャスト法および反応焼結による高いニアネット成形性を利用し、 Si_3N_4 製中空ユニットをほぼ無加工で作製することを試みた。次に、従来のキャストブル材質との比較により、 Si_3N_4 製中空ユニットの断熱性および重量に関する評価を行なった。また、同ユニットを立体的に組み上げて実用容器の 1/4 スケール（直径 250 mm 程度）の球状容器を作製し、従来のキャストブル材質で作製した同スケールの円筒状容器との比較により、球状容器の保温性および重量に関する評価を行った。

2.2 球状容器と五角中空ユニットの設計

1 トンのアルミ溶湯の収容を想定して設計した外径 1 m の球状容器の垂直断面を模式的に Fig. 2-1 に示す^{16, 17)}。内壁部はセラミックス製の中空ユニットで構成された中空構造であり、

その背面には断熱材層が設けられ、鉄皮を外表面とする構造である。このような球状容器の特性を実証するため、実用サイズの 1/4 スケールの球状の内壁部材（外径 250 mm、内径 184 mm、厚さ 33 mm）を設計した。中空ユニットの形状は球体を五角六十面体に見立てて幾何学的に 60 等分して得られる五角形状とした。すなわち、球状の断熱部は同一形状の 60 個の五角中空ユニットで構成される。中空ユニット同士の接着部の厚さを 2 mm、セラミックス壁の肉厚を 3 mm とした場合の中空ユニットの形状を **Fig. 2-2** に示す。なお、中空ユニットが完全に密閉されていると、高温使用時に内部空間において空気や水分が膨張し、危険であるため、中空ユニットの背面には直径 20 mm の円形の開口部を設けている。

ここで、容器の内壁部における伝熱の形態は、従来の中実構造では内壁部の全体において容器の内表面側から外表面側へ、一様に熱伝導が生じるのに対し、中空部材化によれば、熱伝導面積は中空ユニットのセラミックス部のみとなり、大幅に低減することができる。一方、中空ユニットの内部空間では内表面側から外表面側への放射および対流による伝熱が生じるため、これらの抑制は重要な課題となる。

そこで、伝熱形態の制御により中空ユニットの構造を最適化するため、以下の検討を行う。まず、①中空ユニットの背面に開口部を設け、背面における熱伝導の抑制および放熱面積の低減を図る。次に、②中空ユニットの側面に開口部を設けることにより、側面における熱伝導の抑制を図る。さらに、③中空ユニットの内部空間への軽量断熱材の充填および内部空間における底面への低熱放射材の設置による内部空間における放射および対流による伝熱の抑制を図る。なお、①および②の手法によれば中空ユニットの重量は低減するが、③の手法により中空ユニット全体の重量は増加する。このように、①～③の組み合わせにより、中空ユニットの断熱性向上と熱容量低減の両立が可能となる熱制御構造を明らかにすることを目的とする。

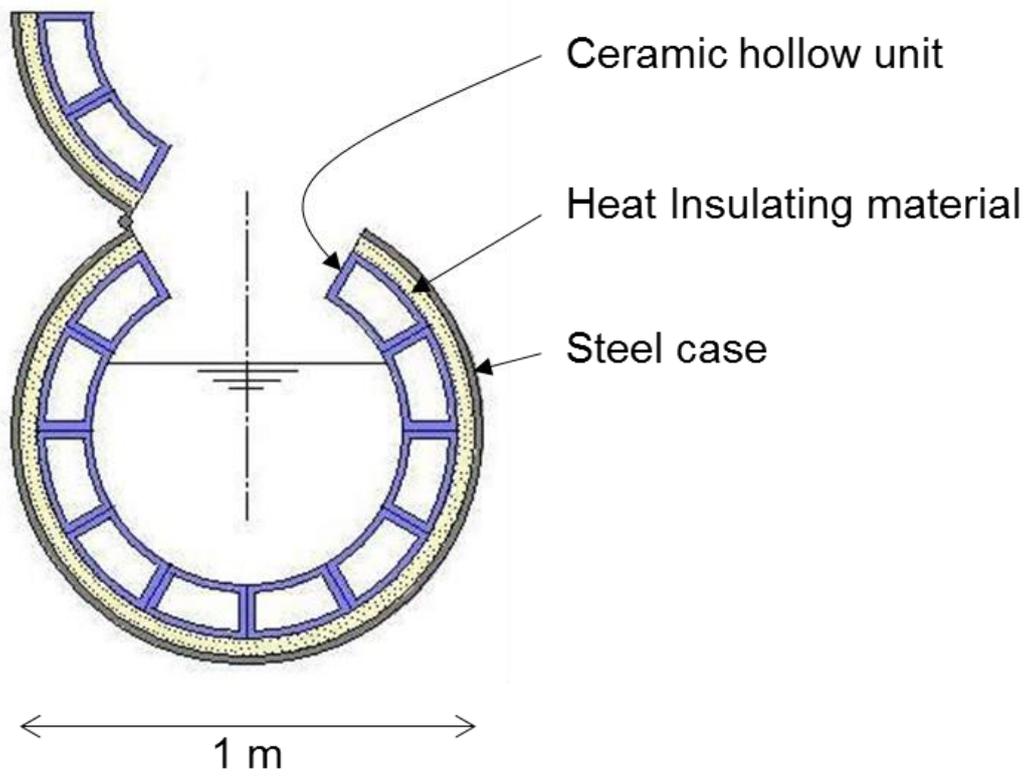


Fig. 2-1 セラミックス中空ユニットで内壁部を構成した球状容器の垂直断面

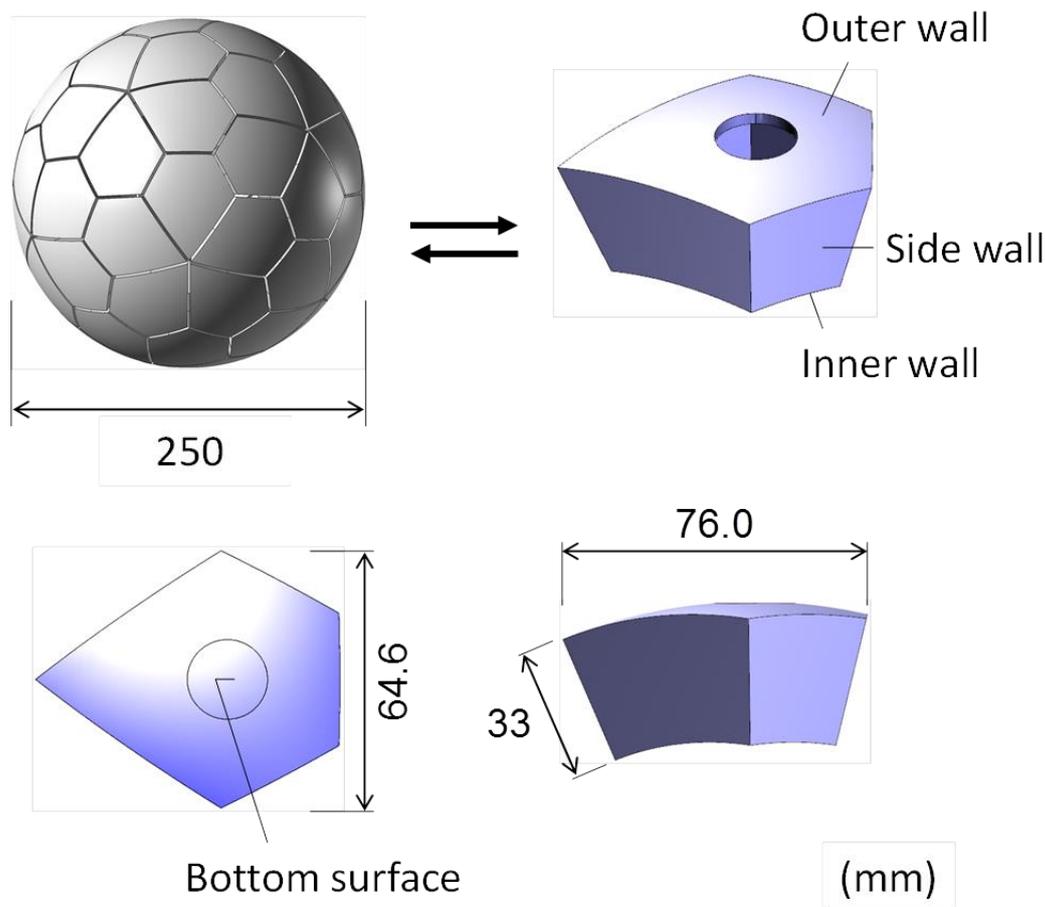


Fig. 2-2 球を幾何学的に 60 等分した形状の五角中空ユニット

2.3 実験方法

2.3.1 伝熱解析による中空ユニットの背面構造に関する検討

汎用の伝熱解析ソフトを用いて、容器の内壁部が窒化ケイ素製五角中空ユニットで構成された 1/4 スケールの球状容器に内容積の 79.9% に相当するアルミ溶湯を収容した状態を想定して解析モデルを作成し、中空ユニットの背面における温度分布および放熱量を解析した。また、背面の外周部に直径 10 mm の開口部を 7 箇所設けた形状（背面形状 1）および背面の中央部に直径 20 mm の開口部を 1 箇所設けた形状（背面形状 2）について同様に解析を行い、開口部の有無および形状による影響を調査した。中空ユニット（背面形状 1）を左右対称に 2 分割した解析モデルを **Fig. 2-3 (a)** に示す。中空ユニットにおけるセラミックスの熱伝導率は、実際にアルミ溶湯部材に使用されている Si_3N_4 緻密体を想定し、 $20 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ とした。ただし、中空ユニットの内部空間における伝熱は対流のみ考慮し、放射は考慮していない。次に、中空ユニット（背面形状 2）について、セラミックスの熱伝導率を変化させて解析を行い、放熱量に対する熱伝導率の影響を調査した。アルミ溶湯の温度は 720°C 、外気温は 25°C の定常状態とした。各モデルの背面は断熱材層（熱伝導率 $0.1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、厚さ

12.5 mm) とし、外気への熱伝達率は $10 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ とした。ただし、鉄皮は熱伝導率が高く、薄肉のため、ほとんど放熱量に影響しないものとみなし、モデル化していない。

一方、球状容器と同等の内容積を有する従来の円筒状容器について、キャストブルで形成された同スケールの円筒状の内壁部(外径 241.4 mm、外壁高さ 200.9 mm、内径 175.4 mm、内壁高さ 134.9 mm、壁厚さ 33 mm) を左右対称に 2 分割した解析モデルを **Fig. 2-3 (b)** に示す。内径と内壁高さの比率は実用容器の一例に準じて設計した。キャストブルの熱伝導率は、実際に内壁部に使用されているアルミナ・シリカ ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) 質および炭化ケイ素 (SiC) 質を想定し、それぞれ $1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ および $11 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の 2 水準とした。なお、 500°C における熱伝導率の実測値は、それぞれ $2.17 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ および $11.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ であったが、中空ユニットにとって、より厳しい条件とした。その他の解析条件は中空ユニットの場合と同様とした。

次に、汎用の構造解析ソフトを用いて、同解析モデルを使用し、容器の内容積の 79.9% に相当するアルミ溶湯(比重 2.70) を収容した状態の内壁部の最底部を想定し、中空ユニットの内壁面に 3.47 kPa の荷重を負荷した場合の中空ユニットに発生する応力を解析した。なお、溶湯の最大深さは 131 mm であり、荷重は溶湯の比重および最大深さの積より求めた。さらに伝熱解析で得られた温度分布を負荷し、熱応力を解析した。解析条件を **Fig. 2-4** に示す。中空ユニットの側壁方向(球の周方向)は拘束とし、背面方向(球の径方向)は非拘束とした。セラミックスの諸物性は実際にアルミ溶湯部材に使用されている Si_3N_4 緻密体を想定し、ヤング率は 250 GPa 、ポアソン比は 0.17 および線膨張係数は $4.2\times 10^{-6} /\text{K}$ とした。

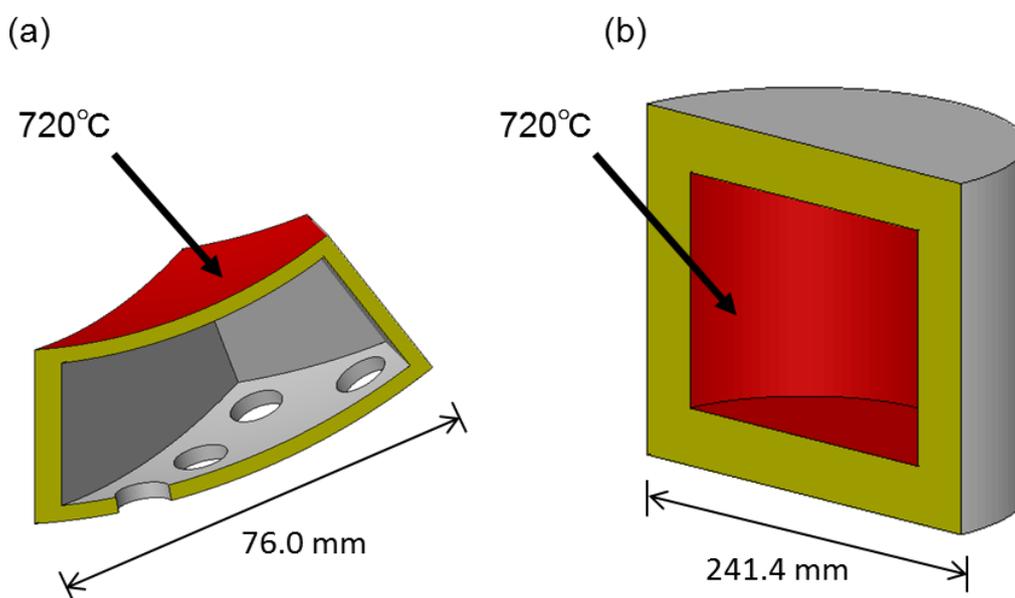


Fig. 2-3 伝熱解析に使用したモデル. (a) セラミックス製五角中空ユニット, (b) キャスタブルで形成された円筒状の内壁部

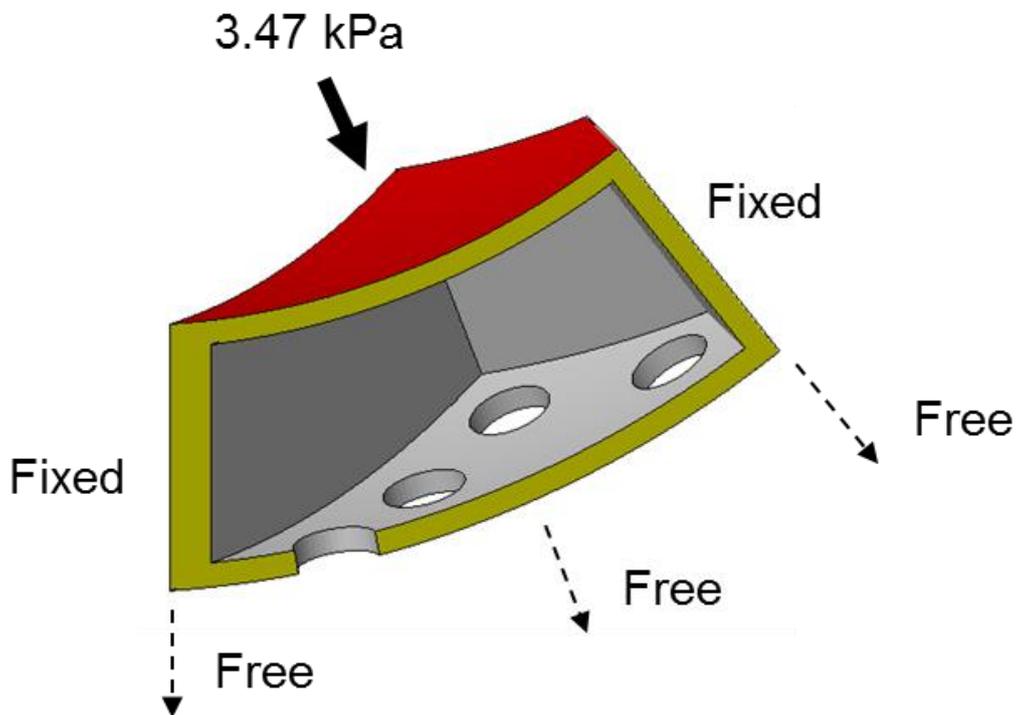


Fig. 2-4 熱応力解析の条件

2.3.2 伝熱解析による中空ユニットの側壁構造に関する検討

中空ユニット（背面形状 1）について、側壁形状(a) 開口部の無い形状、ならびに円形の開口部を設けた 3 形状（側壁形状(b) 格子、(c) 千鳥、(d) 一個）を設計した。開口率（側壁の総面積に対する開口部の総面積の割合）は 3 形状で統一し、7%、14%、21%の 3 水準とした。開口率 21%の場合の各解析モデルを Fig. 2-5 に示す^{18 19}。各モデルについて同様に伝熱解析を行い、開口部の有無、形状および開口率による断熱性への影響を調査した。

次に、背面形状 2、側壁形状(a)および(b)（開口率 21%）の中空ユニットについて同様に解析を行った。また、セラミックスの熱伝導率を変化させた場合の放熱量に対する熱伝導率の影響を調査した。

次に、同解析モデルを使用し、中空ユニット（背面形状 1）の側壁形状(a)–(d)について発生応力を解析した。

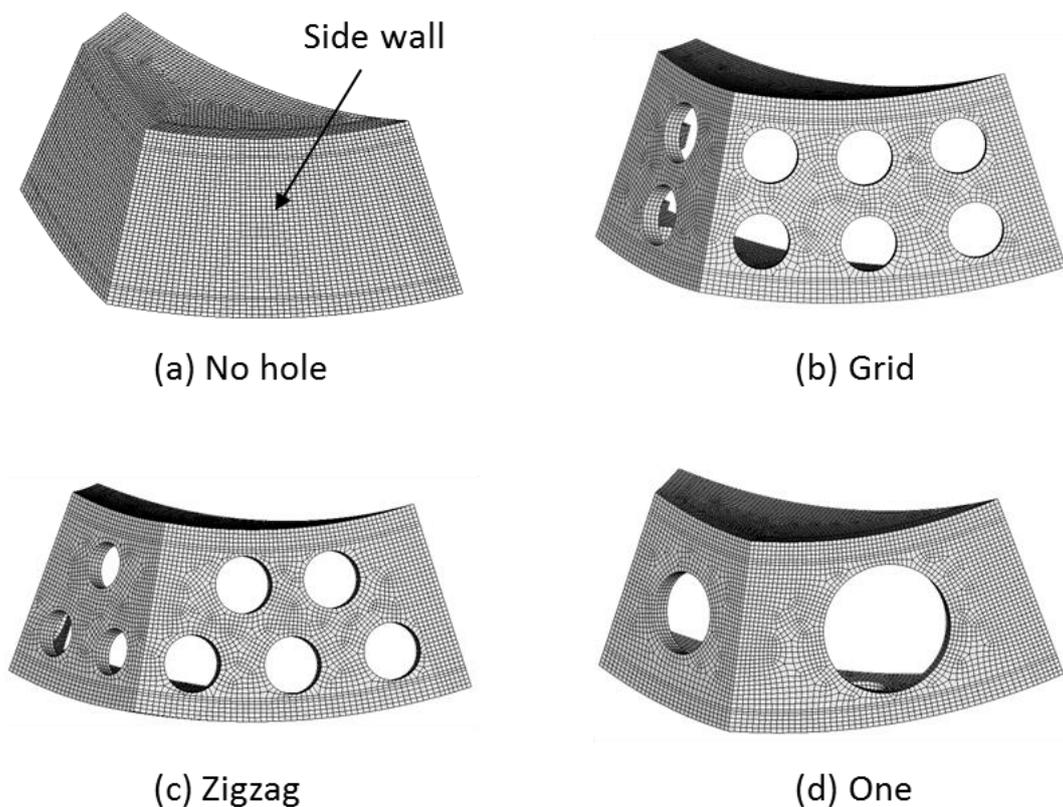


Fig. 2-5 五角中空ユニットの側壁形状. (a) 開口部無し, (b) 格子, (c) 千鳥, (d) 一個

2.3.3 窒化ケイ素製五角中空ユニットのニアネット成形

主原料として平均粒径 $5.5 \mu\text{m}$ の Si 粉末および平均粒径 $4.3 \mu\text{m}$ の Si_3N_4 粉末を使用し、普遍的な元素である Si と Al により構成される焼結助剤として平均粒径 $0.8 \mu\text{m}$ のムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 粉末および平均粒径 $0.4 \mu\text{m}$ のアルミナ (Al_2O_3) 粉末を使用した。酸化物粉末用の水系分散剤としてポリカルボン酸混合物を使用した。使用した原料の詳細を Table 2-1 に示す。

次に、スラリーの組成を Table 2-2 に示す。また、スリップキャスト法および反応焼結法のフローチャートを Fig. 2-6 に示す。所定量の Si 粉末、 Si_3N_4 粉末、ムライト粉末、 Al_2O_3 粉末、分散剤、イオン交換水およびアルミナボールをそれぞれポリプロピレン製ポットに入れ、12 時間以上ボールミル混合し、水系 Si 粉末スラリーを調製した。回転羽根ミキサーを用いてスラリーを減圧脱泡した後、五角ユニットを型取った石膏型に流し込んで成形した。

Table 2-1 使用した原料の詳細

Components	Code	D50 (μm)
Silicon nitride powder	Denka, SN-7	4.3
Mullite powder	Kyoritsu Materials, KM101	0.8
Alumina powder	Showa Denko, AL160SG4	0.4
Silicon powder	Yamaishi Kinzoku, #600	5.5 \pm 2.5
Dispersant	Towa Gosei, A6114	—
Organic binder	Wako, polyvinyl alcohol (PVA)	—

Table 2-2 スラリーの組成

Components	Composition (wt%)
Silicon powder	46.6
Silicon nitride powder	20.6
Mullite powder	8.3
Alumina powder	1.6
Dispersant	0.4
Organic binder	0.4
Water	22.2
Total	100.0

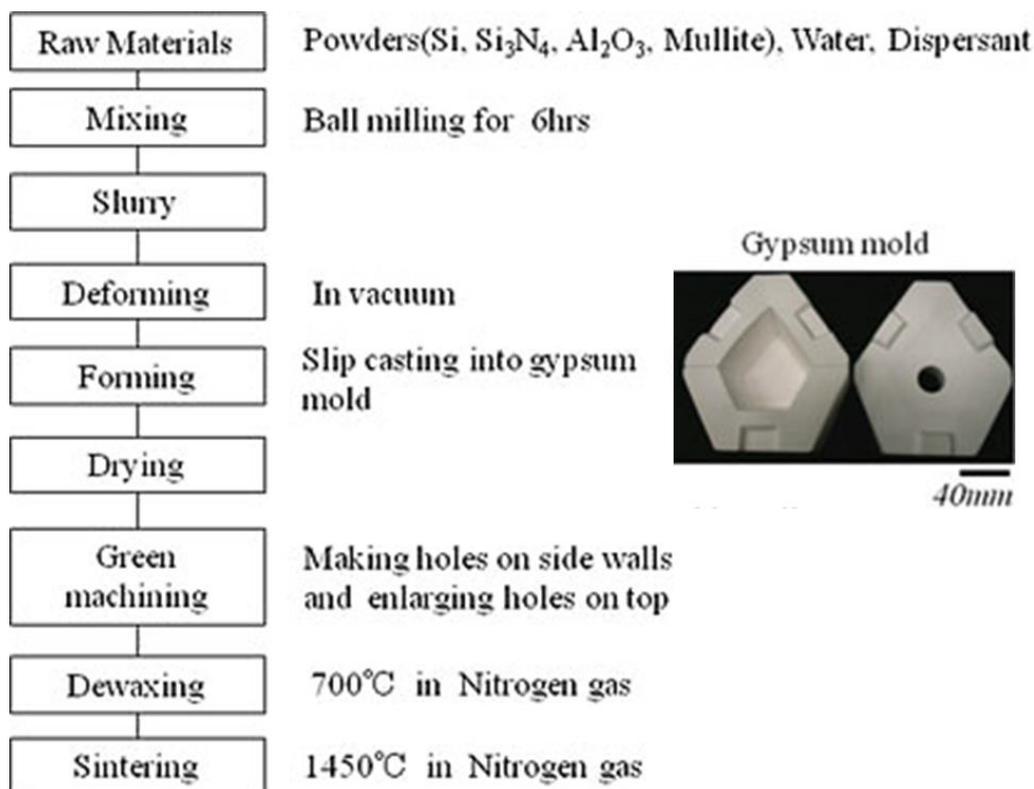


Fig. 2-6 水系 Si スラリーを用いたスリップキャスト法および反応焼結法の工程

石膏型の、中空ユニットの背面の中央部に当たる部分に直径 20 mm の円形の鑄込み口を設けた。鑄込み口よりスラリーを注入し、所定時間着肉させた後、石膏型を反転して鑄込み口より未固化スラリーを排出した。その後、脱型して五角中空ユニットの Si 粉末成形体を得た。背面の中央部に形成された鑄込み口は、そのまま開口部とした。得られた成形体は常温～100°Cで乾燥後、窒素雰囲気中、1450°Cで反応焼結を行い、Si₃N₄製の五角中空ユニットを得た。以下、本試料を S1 と記す。

Si 粉末成形体を窒素化した後、さらに高温で焼結させるポスト焼結では、1650°C以上で Si₃N₄の分解が顕著となるため、N₂雰囲気中、9気圧でガス圧加圧しながら 1900°C程度で焼結させる必要がある。一方、1400°C以下では Si の窒化が十分促進されず、Si が残存し、焼結不足により強度が発現しない。そこで、あらかじめ焼成温度に関する検討を行い、常圧の N₂ 雰囲気中、1450°C以上であれば Si が残存することなく、十分窒化することを確認しており、できるだけ低温で焼成することとした。

得られた焼結体について、JIS R 2205: 1992 に準じてアルキメデス法により、かさ比重および見掛気孔率（閉気孔容積を除く開気孔容積の割合）を測定した。500°Cにおける熱伝導率、室温曲げ強度、800°Cにおける高温曲げ強度を測定した。熱伝導率の測定は JIS R 1611 に準じ、窒素雰囲気中で行った。室温曲げ強度および高温曲げ強度の測定はそれぞれ JIS R 1601、JIS R 1604 に準じ、4点曲げ試験を行った。また、800°Cにおけるヤング率およびポア

ソン比は JIS R 1605 に準じ、曲げ共振法で行い、線膨張係数は JIS R 1618 に準じて測定した。

また、作製した中空ユニットについて汎用の非接触光学式三次元デジタイザを用いて三次元寸法測定を行い、ニアネット成形性の評価を行った。

次に、S1 の側壁に円形の開口部を設けた中空ユニットを設計した。側壁の開口部は開口率 21%、格子配置とし、計 18 箇所である。側壁の大きな面および小さな面における開口部はそれぞれ直径 9.18 mm および直径 10.06 mm の円形とし、隣り合う開口部同士の間隔は 4.02 mm とした。側壁の開口部は Si 粉末成形体を 100°C で乾燥後、生加工により形成した。加工後、窒素雰囲気中、1450°C で反応焼結を行い、側壁に開口部を有する Si_3N_4 製の五角中空ユニットを得た。以下、本試料を S2 と記す。

次に、石膏型に直径 40 mm の円形の鑄込み口を設け、背面の中央部の開口部を直径 40 mm とし、側壁に、S2 と同様の開口部を設けた Si_3N_4 製の五角中空ユニットを得た。以下、本試料を S3 と記す。なお、各試料における背面の開口部は直径の異なる同心円である。S2 および S3 の形状をそれぞれ Fig. 2-7 に示す^{20, 21)}。

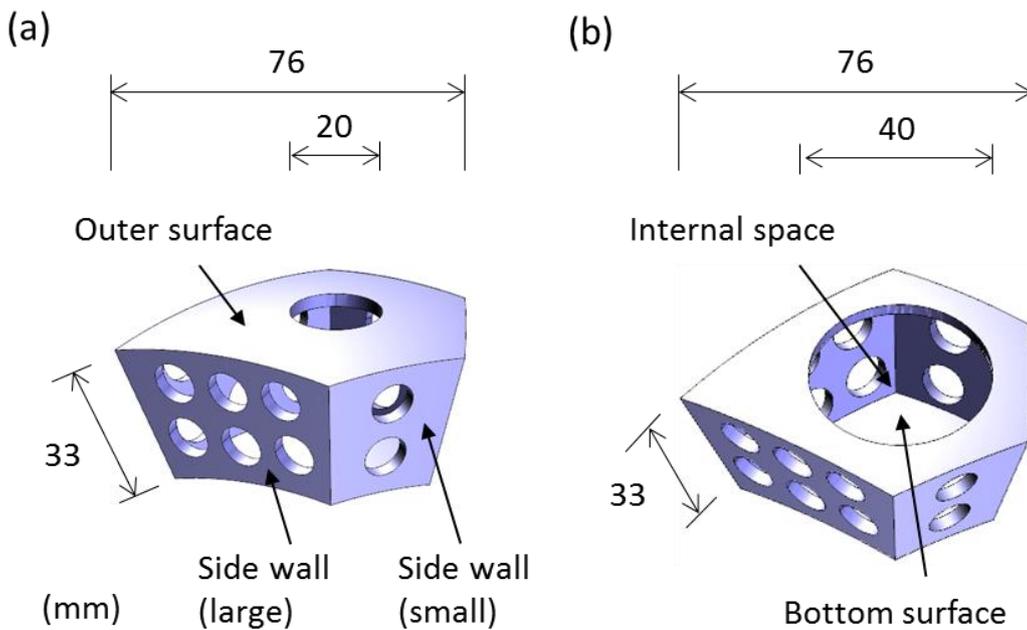


Fig. 2-7 側壁に直径 10 mm の開口部を有する五角中空ユニット.
背面における開口部が, (a) 直径 20 mm, (b) 直径 40 mm の場合

次に、中空ユニットの内部空間における放射および対流による伝熱の抑制を目的とし、S2 および S3 の内部空間に、断熱材としてアルミナ・シリカ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) 質のセラミックファイバー (かさ密度 0.1 g/cm^3 、500°C における熱伝導率 $0.1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) をそれぞれ充填した。以下、本試料をそれぞれ S4、S5 と記す。

ここで、底面からの放射による伝熱量は底面の放射率に比例するため、底面における低放射率材の敷設あるいは低放射率被膜の形成により、底面からの放射による伝熱の抑制を試みた。一般に、金属はセラミックスに比べ放射率が低く、例えば、鋼の磨いた面は放射率 0.144–0.377、耐火レンガは放射率 0.80–0.90 である。そこで、S3 の内部空間における底面に、低熱放射材として厚さ 0.02 mm のステンレス (SUS304) 箔を、底面と同形状に加工して敷設した。以下、本試料を S6 と記す。さらに、低熱放射材と軽量断熱材の併用による効果を検証するため、S3 の底面にステンレス箔を敷設し (S6)、次いで内部空間にアルミナ・シリカ質のセラミックファイバーを充填した。以下、本試料を S7 と記す。

2.3.4 窒化ケイ素製中空ユニットの断熱性の評価

五角中空ユニットは新規に設計した形状および構造であるため、汎用の評価装置を用いて断熱性を評価することができない。そこで、五角ユニットの断熱性は独自に作製した評価装置を用いて評価を行った。実験装置の模式図を Fig. 2-8 に示す。熱伝導率 $0.1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の断熱材を用いて外気から断熱された内径 80 mm の円筒状の空間を形成し、この空間を、五角ユニット (評価試料) および同断熱材を用いて、隙間無く上下に隔てた。五角ユニットは底面を下向きにして設置し、加熱面とした。五角ユニットの下部空間に電熱ヒーターを設置し、電熱ヒーターの消費電力量は消費電力計により測定した。アルミ溶湯の casting 温度を想定し、五角ユニットの加熱面の表面温度が $600\text{--}750^\circ\text{C}$ となる定常状態を形成するように加熱し、加熱面と非加熱面 (背面) における表面温度と表面近傍の雰囲気温度を K 熱電対で測定した。K 熱電対の位置は装置に固定し、いずれの試料も同じ位置で表面温度を測定した。加熱面と非加熱面の表面温度の差が一定となる状態を定常状態とし、この定常状態を 1 時間維持したときの消費電力量 E を測定した。

ただし、試料 S4、S5 および S7 は内部空間にセラミックファイバーを充填しており、背面の表面温度は Si_3N_4 部分とセラミックファイバー部分でそれぞれ異なることが考えられるため、表面温度 (T_{out}) は、K 熱電対によりそれぞれ一箇所ずつ測定した。 Si_3N_4 部分の表面温度は五角中空ユニットが左右対称となる二等分線上において開口部周辺のうち鋭角部側で計測し、セラミックファイバー部分の表面温度は開口部の中心部で計測した。

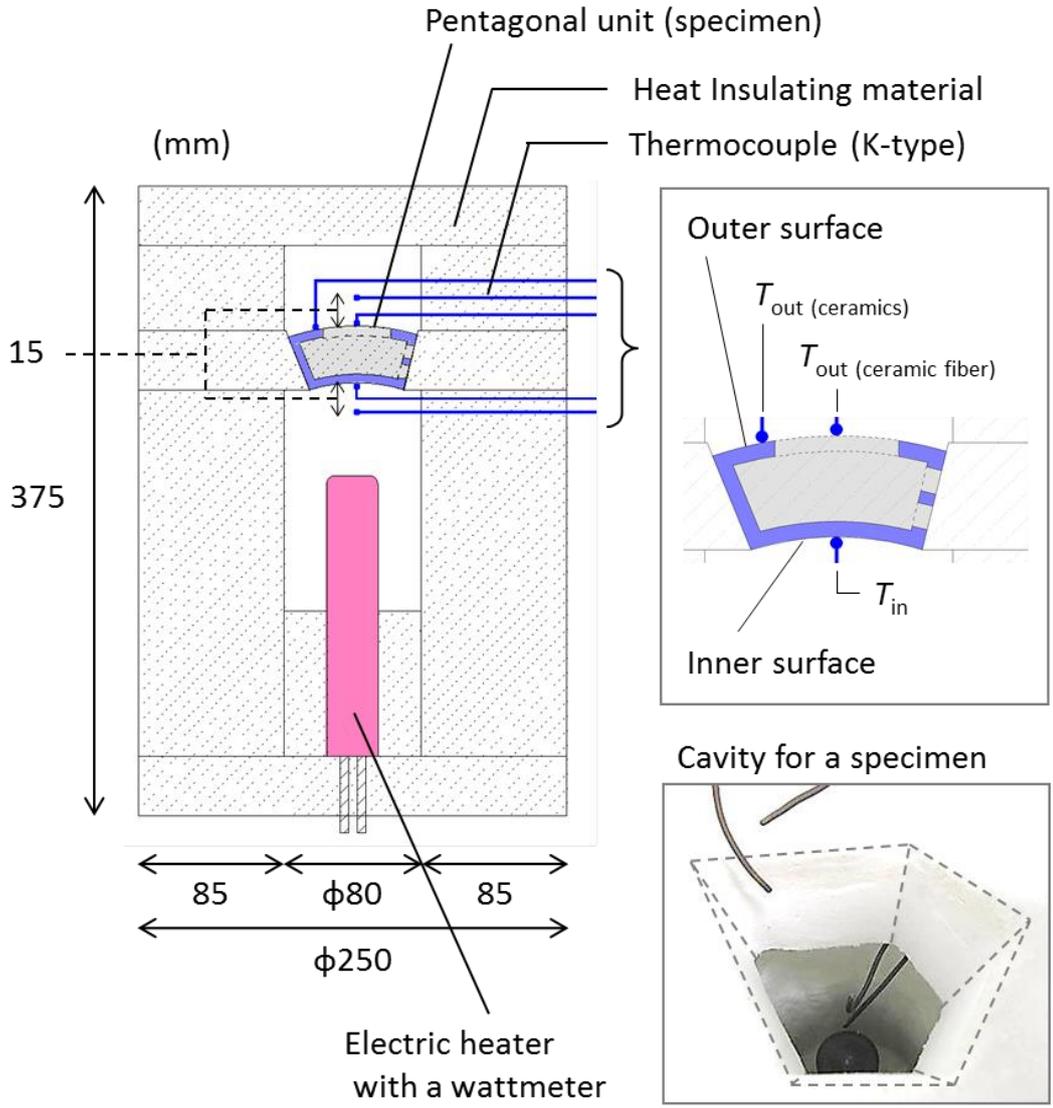


Fig. 2-8 五角ユニットの断熱性評価装置

次に、消費電力量 E から五角ユニットを通過した熱量 Q_{unit} への換算方法を示す。熱伝導率 λ の材質からなる内半径 r_1 、外半径 r_2 の球状壁では、内壁面温度 T_1 、外壁面温度 T_2 ($T_1 > T_2$) のとき、球状壁を熱伝導で移動する単位時間あたりの熱量 Q_{sphere} は式(1)で表される。五角ユニットは球状壁を 60 等分した形状であるから、五角ユニットが中実で、熱伝導率 λ が既知の場合、加熱面温度 T_1 、非加熱面温度 T_2 ($T_1 > T_2$) のとき、五角中実ユニットを熱伝導で移動する単位時間あたりの熱量 Q_{unit} は Q_{sphere} の 1/60 とみなすことができ、式(2)で表される。

本実験では、熱伝導率 $11.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の炭化ケイ素 (SiC) 質キャストブルで作製した五角中実ユニットを用いて上記の定常状態を形成し、加熱面と非加熱面の表面温度から、式(1)および式(2)より熱量 Q_{unit} を算出し、この定常状態を 1 時間維持したときの消費電力量 E から、式(3)より本装置における変換定数 a を決定した。変換定数 a は全ての評価試料におい

て同一の値を使用し、各試料についてそれぞれ消費電力量 E から、式(3)より、熱量 Q_{unit} を算出した。

$$Q_{\text{sphere}} = \frac{4\pi\lambda(T_1 - T_2)}{\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}} \quad (1)$$

$$Q_{\text{unit}} = \frac{Q_{\text{sphere}}}{60} \quad (2)$$

$$Q_{\text{unit}} = aE \quad (3)$$

[記号の説明]

Q_{sphere}	球状壁を熱伝導で移動する単位時間あたりの熱量 (W)
λ	熱伝導率 (W/m·K)
T_1, T_2	球状壁の内壁面温度および外壁面温度 ($T_1 > T_2$) (°C)
r_1, r_2	球状壁の内半径および外半径 ($r_2 > r_1$) (m)
Q_{unit}	五角中実ユニットを熱伝導で移動する単位時間あたりの熱量 (W)
a	本装置における消費電力から熱量への変換定数 (-)
E	消費電力 (W)

次に、熱伝導率が既知の緻密質材料として、熱伝導率 11.5 W/m·K の炭化ケイ素 (SiC) 質キャストブル、熱伝導率 2.17 W/m·K のアルミナ・シリカ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) 質キャストブルおよび熱伝導率 0.35 W/m·K のアルミナ・シリカ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) 質の断熱れんがでそれぞれ五角中実ユニットを作製し、比較試料とした。以下、各試料をそれぞれ R1、R2 および R3 と記す。各熱伝導率は、両キャストブルについては 500°C、断熱れんがについては 350°C における実測値である。なお、比較試料に用いたキャストブルは実際にアルミ溶湯と接触する容器の内壁部に使用されている材料から選定したが、断熱れんがは通常、溶湯接触部には用いられない。

本装置を用いて、構造の異なる 7 種類の五角中空ユニット (S1-S7) および熱伝導率の異なる 3 種類の五角中実ユニット (R1-R3) についてそれぞれ測定を行い、熱伝導率が既知の中実材料との相対比較による Si_3N_4 製五角中空ユニットの断熱性評価を行った。

2.3.5 無機繊維シートを用いたニアネット接着技術の検討

小型の中空ユニットを立体的に組み上げて、大型複雑形状部材を高精度に作製するためには、中空ユニット同士を設計に指定された精度で接着する技術が重要である。そこで、あらかじめ所定の厚さに成形された、低弾性な同無機繊維シートをスペーサーに用いて中空ユニット同士を接着することを考えた。接着部の寸法精度とアルミ溶湯に対するシール性を検証するため、以下の実験を行った。

アルミ溶湯に対する耐食性を考慮し、無機繊維シートはアルミナ・シリカ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)

質とした。アルミナ (Al_2O_3) 粉末 (昭和電工㈱製、AL-160SG-4) をアルミナゾル (日産化学工業㈱製、AS-520) に分散させたスラリーをバインダーとし、厚さ 1mm の無機繊維シート (イソライト工業㈱製、1260 ペーパーS) を二枚貼り合わせ、 Si_3N_4 の試験片 (接着面 20 mm × 10 mm、厚さ 8 mm) 同士を接着して、設計厚さ 2 mm の接着部を形成した。試験片を 800°C で焼成後、得られた接着部について SEM 観察を行い、厚さを測定した。次に、アルミ溶湯の注湯等に使用される小型容器の底部に、試験片を接着部が溶湯に接するようにアルミナ・シリカ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) 質のキャストブルを用いて埋設し、約 12 kg (深さ約 100 mm) の溶湯に浸漬した。受湯、浸漬 (1 時間)、排出を 3 回繰り返して計 3 時間浸漬後、試験片の状態を確認した。

2.3.6 小型球状容器の作製と保温性の評価

無機繊維シートを用いた接着材により 60 個の Si_3N_4 製五角中空ユニットを立体的に組み上げ、小型の中空構造の球状容器の内壁部 (直径 250 mm) を作製した。中空ユニットの構造は、内部空間が中空 (Type A)、および内部空間にセラミックファイバーを充填 (Type B) の二種類を作製した。また、比較体として、 SiC キャスタブルを用いて同等の内容積を有する中実構造の円筒状容器の内壁部を作製した。次に、内壁部の背面に厚さ 20 mm のアルミナ・シリカ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) 質の断熱材 (熱伝導率 0.1 W/m·K) をそれぞれ配設した。両小型容器の構成ならびに保温性試験方法を模式的に Fig. 2-9 に示す。

アルミ溶湯搬送工程において、受湯前に、ガスバーナーを用いて容器の内部から内壁部を溶湯温度相当に予熱し、受湯後は、約 1 時間、溶湯を保持、搬送し、このとき、容器の外表面から外気への放熱によってアルミ溶湯が自然冷却され、溶湯温度が低下する。このような工程を想定し、本試験では蓄熱体として 530°C に加熱した直径 1 mm のアルミナ (Al_2O_3) 製のビーズを容器に投入し、蓄熱体の投入と排出を繰り返して容器を内側から加熱した。次いで 530°C に加熱した蓄熱体を容器に投入後、約 1 時間、常温で静置して自然冷却したときの蓄熱材の温度を測定した。

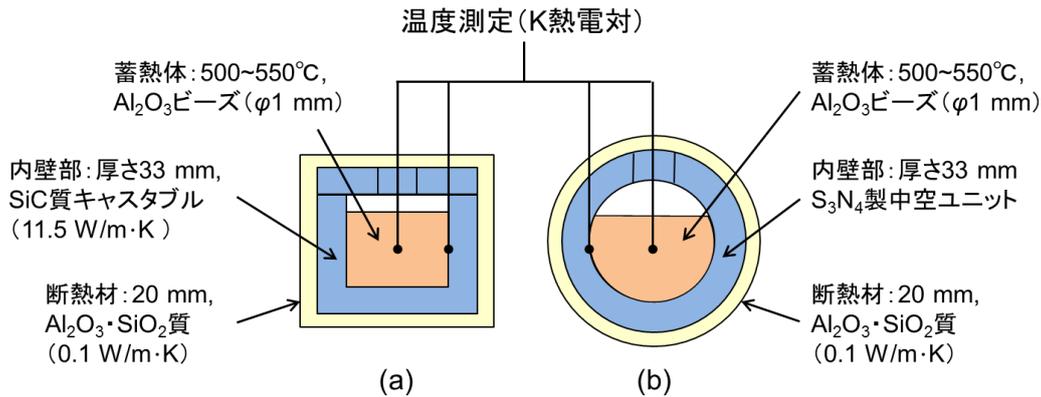


Fig. 2-9 実用の 1/4 スケールの小型容器の保温性評価方法.

(a) 従来容器, (b) 開発容器

2.4 結果

2.4.1 伝熱解析による中空ユニットの背面構造に関する検討

各内壁部材の温度分布および背面における最低温度を Fig. 2-10 (a)–(e)に、放熱量を Fig. 2-11 に示す。ただし、五角中空ユニット 1 個あたりの放熱量を球状容器の外表面における放熱量に換算した値を示した。まず、中空ユニット (a) 開口部無し、(b) 背面形状 2、(c) 背面形状 1 および (e) キャスタブルの熱伝導率が 11 W/m·K の円筒状内壁部の比較を行なった。中空ユニットの背面における最低温度はいずれも 691–695°C (平均 693°C) であるのに対し、円筒状内壁部の背面における最低温度は 703°C であり、球状容器の外表面における放熱量はいずれも 384–390 W (平均 386 W) であるのに対し、円筒状容器の外表面における放熱量は 492 W であった。すなわち、キャストブルの熱伝導率が 11 W/m·K の場合、背面における最低温度が平均 10°C 低く、放熱量が平均 21.5% 低減した。したがって、中空ユニットはキャストブルに比べ断熱性が高いと言える。一方、キャストブルの熱伝導率が 1 W/m·K の場合、中空ユニットの背面における最低温度が円筒状内壁部に比べ平均 141°C 高いにもかかわらず、円筒状容器の外表面における放熱量は平均 8% 低減した。これは中空ユニットのほうがキャストブルに比べ断熱性が低いものの、容器の球状化により放熱面積が低減したため、放熱量が低減した可能性がある。なお、同モデルでは、球状化により容器の放熱面積は 19.5% 低減する。

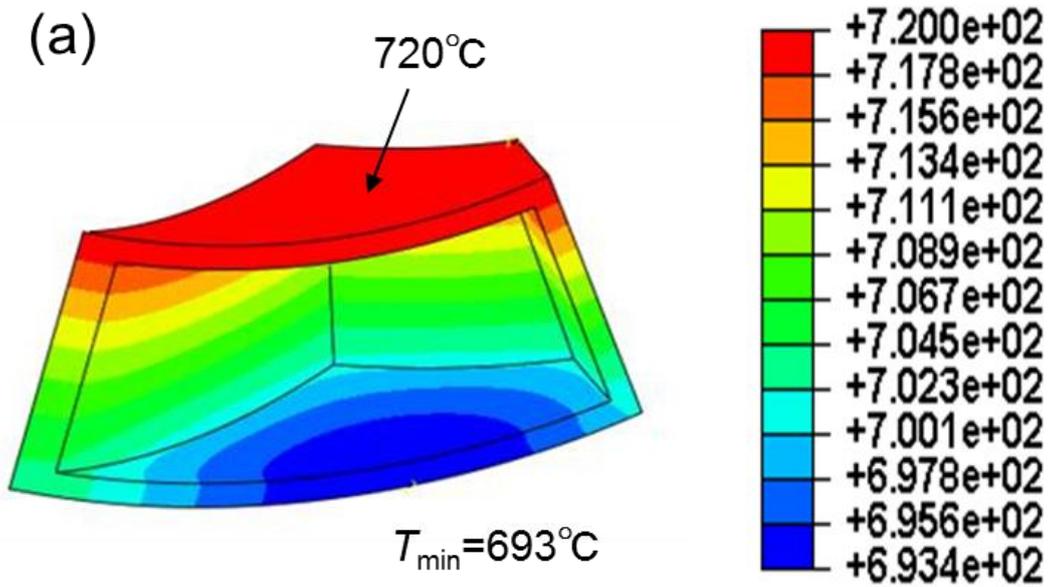


Fig. 2-10 (a) 内壁部材の温度分布および背面における最低温度 (T_{\min}).
背面に開口部の無い五角中空ユニットの場合

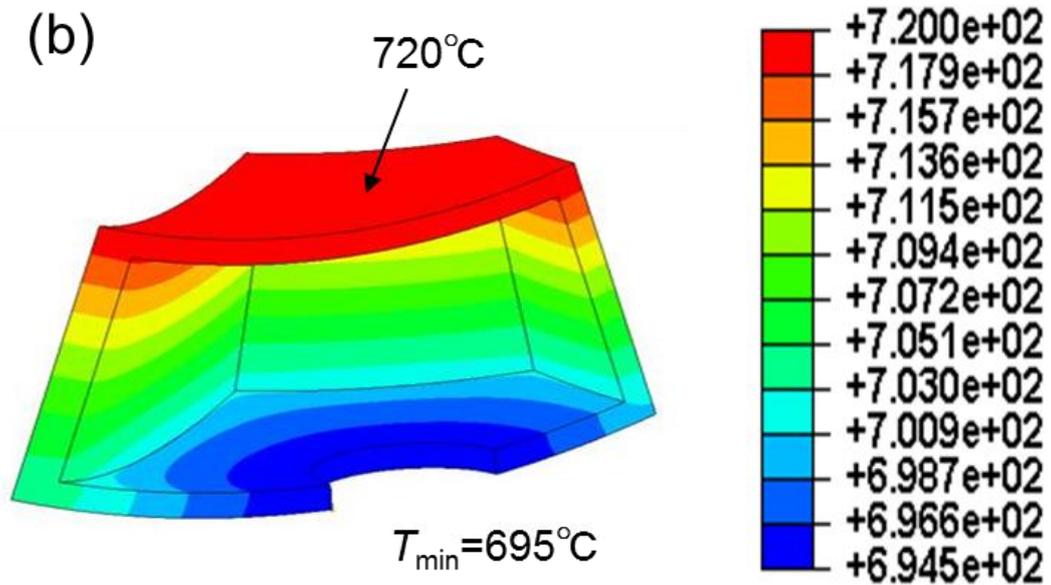


Fig. 2-10 (b) 内壁部材の温度分布および背面における最低温度 (T_{\min}).
背面形状2の五角中空ユニットの場合

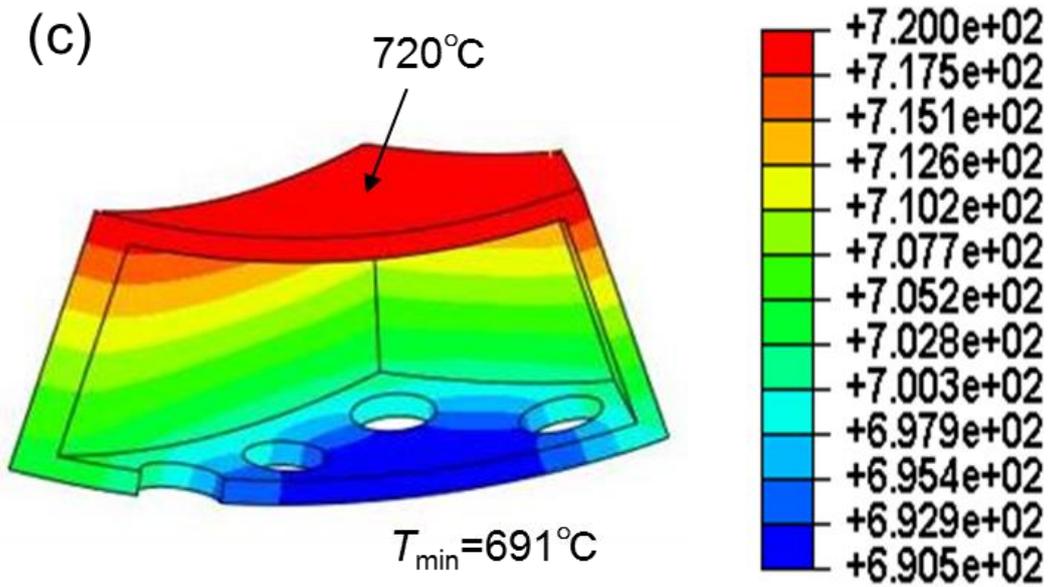


Fig. 2-10 (c) 内壁部材の温度分布および背面における最低温度 (T_{\min}).
背面形状 1 の五角中空ユニットの場合

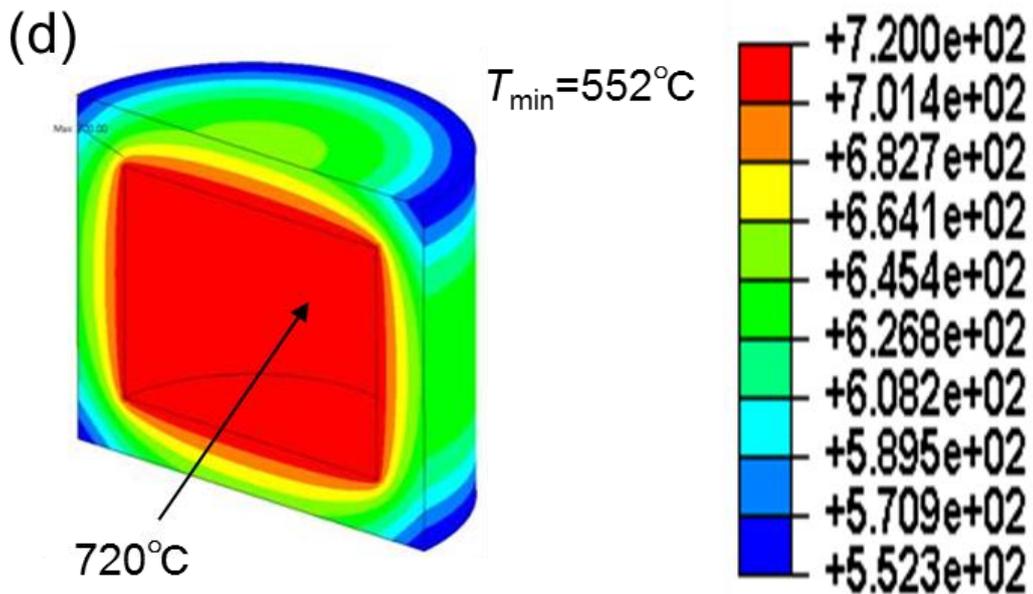


Fig. 2-10 (d) 内壁部材の温度分布および背面における最低温度 (T_{\min}).
キャストブルの熱伝導率が $1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の円筒状内壁部の場合

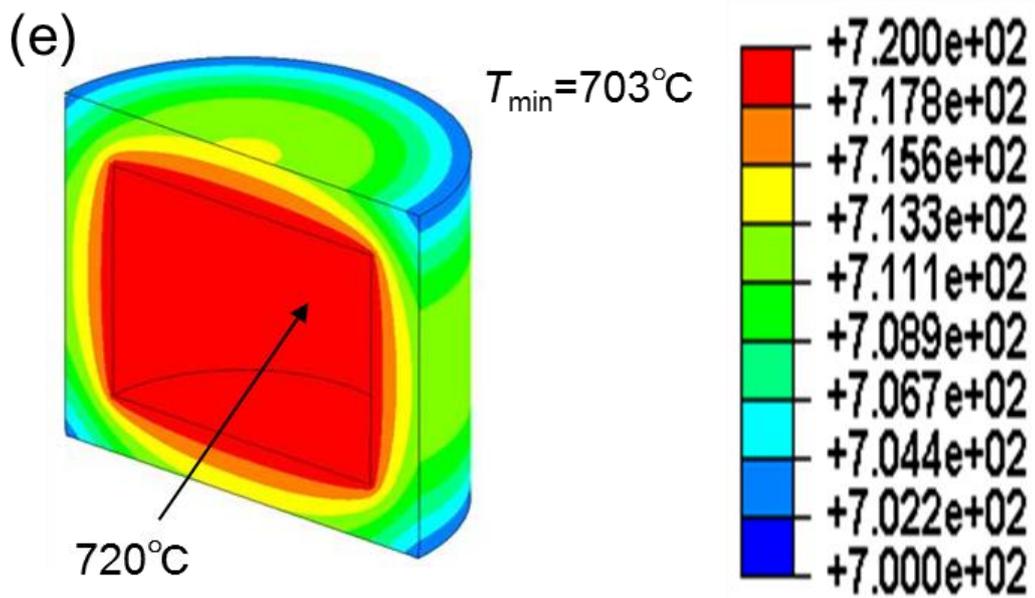


Fig. 2-10 (e) 内壁部材の温度分布および背面における最低温度 (T_{\min}).
 キャスタブルの熱伝導率が $11 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の円筒状内壁部の場合

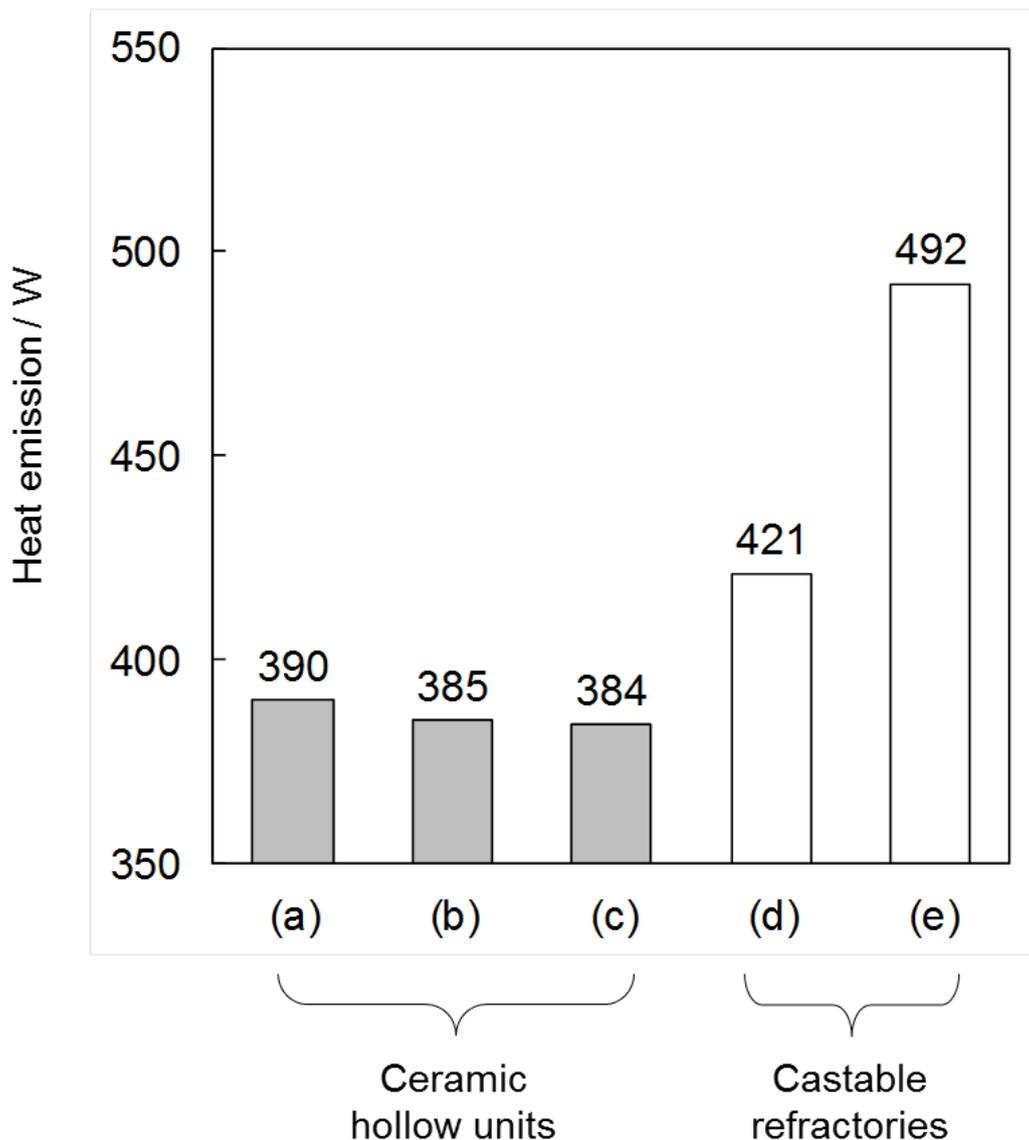


Fig. 2-11 容器一個あたりの放熱量. (a)–(c) 五角中空ユニットで内壁部を構成した球状容器. (d),(e) キャスタブルで内壁部を形成した円筒状容器

ただし、本解析では中空ユニットの内部空間における放射を考慮していないが、実際は中空ユニットの底面から背面への放射による伝熱が生じる。ここで、表面積 A_1 、絶対温度 T_1 、放射率 ϵ_1 の内球と、表面積 A_2 、絶対温度 T_2 ($T_1 > T_2$)、放射率 ϵ_2 の外球からなる同心球において、内球面上における放射による熱流束 q は式(4)で表される。 σ はステファン・ボルツマン定数で $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$ である。 F は修正形態係数と呼ばれ、このような同心球の場合、式(5)で表される。

$$q = \sigma F (T_1^4 - T_2^4) \quad (4)$$

$$F = \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{A_1}{A_2} \left(\frac{1}{\varepsilon_2} - 1 \right)} \quad (5)$$

[記号の説明]

q	熱流束 (W/m ²)
σ	ステファン・ボルツマン定数 (W/m ² ・K ⁴)
F	修正形態係数 (-)
T_1, T_2	同心球における内球および外球の絶対温度 ($T_1 > T_2$) (K)
$\varepsilon_1, \varepsilon_2$	同心球における内球および外球の放射率 (-)
A_1, A_2	同心球における内球および外球の面積 ($A_2 > A_1$) (m ²)

中空ユニットの底面と背面を、それぞれ同心球における内球面と外球面とみなし、伝熱解析により得られた中空ユニットの温度分布を基に、中空ユニットの内部空間における放射による伝熱量を計算した。放射率はセラミックスの材質に固有の値である。例えば、放射率を 0.20、0.10 と仮定し、伝熱解析により得られた放熱量に、放射による伝熱量を加えた結果、キャストブルの熱伝導率が 11 W/m・K の場合、球状容器の放熱量は円筒状容器に比べ、それぞれ 3.6% および 12.9% 低減するとの計算結果を得た。

次に、(b) 背面形状 2 の中空ユニットの背面における最低温度は 695°C であるのに対し、(a) 開口部無しでは 693°C であった。また、(b) 背面形状 2 の放熱量は 385 W であるのに対し、(a) 開口部無しでは 390 W であった。すなわち、(b) 背面形状 2 は開口部を設けたことにより、背面における最低温度がわずかに上昇したにもかかわらず、放熱量が約 1.3% 低減した。ここで、中空ユニットにおいて熱伝導のみを考えると、熱は底面から背面に向かって側壁を伝導し、次いで背面の端部から中央部に向かって伝導するため、背面の中央部が最も低温になると考えられる。したがって、背面の中央部に開口部を設置した場合、最低温度は中央部よりも端部側に示されるため、最低温度が高い値を示したと考えられる。一方、放熱量が低減したのは開口部の設置により放熱面積が低減したためと考えられるが、開口部の設置による放熱面積の低減率は約 9.6% であるにもかかわらず、放熱量は約 1.3% しか低減していない。これは、解析モデルにおいて中空ユニットの背面全面に熱伝導率 0.1 W/m・K の断熱材を密着させた状態であり、容器の放熱面積が等しくなるため、開口部による寄与率が低下したことが考えられる。

次に、(c) 背面形状 1 の中空ユニットの背面における最低温度は 691°C であり、放熱量は 384 W であった。すなわち、(c) 背面形状 1 は開口部を設けたことにより、背面における最低温度が他の中空ユニットに比べ、最も低くなり、(a) 開口部無しに比べ、放熱量が約 1.5% 低減した。背面における温度分布を比較すると、熱は背面の端部から中央部に向かって伝導するため、背面の中央部が最も低温になっているが、(a) および (b) では、温度分布形状は同心円状であるのに対し、(c) では開口部の周辺で温度分布形状が変化しており、最低温

度域の輪郭線は隣り合う開口部間の midpoint 付近で背面の中央部側に凸の放物線状となっている。すなわち、隣り合う開口部間の midpoint 付近に比べ、開口部の周辺では熱伝導が抑制されていることが示された。ここで、フーリエの法則により、固体内部の熱伝導による伝熱量は熱が流れる方向に垂直な断面積に比例する。したがって、中空ユニットの背面における開口部の設置により、熱伝導面積を低減し、伝熱量を低減することができる。また、流体において、流れに垂直に置かれた円柱の背後には止水領域あるいはカルマン渦が形成され、円柱の周辺に乱流境界層が形成されることが知られている²²⁾。止水領域では流速は極めて小さく、カルマン渦や乱流境界層では流れは一方向的でない。したがって、中空ユニットの背面における開口部の周辺では、熱伝導は一方向的でなく、あるいは熱伝導が極めて小さい領域が形成される可能性がある。これらのことから、背面の端部に開口部を設置した場合、開口部により局所的に熱伝導が抑制され、温度分布形状が変化したため、最低温度が低下したと考えられる。なお、(c) 背面形状 1 では、開口部の設置による放熱面積の低減率は(a) 開口部無しに比べ、約 16.8%である。

次に、(b) 背面形状 2 について、セラミックスの熱伝導率を変化させた場合の球状容器の放熱量を **Fig. 2-12** に示す。セラミックスの熱伝導率が高くなるにしたがって放熱量は増加したが、低熱伝導領域 (1–5 W/m·K) では放熱量に対する熱伝導率の影響が大きく、高熱伝導領域 (5–20 W/m·K) では影響が小さくなることがわかった。

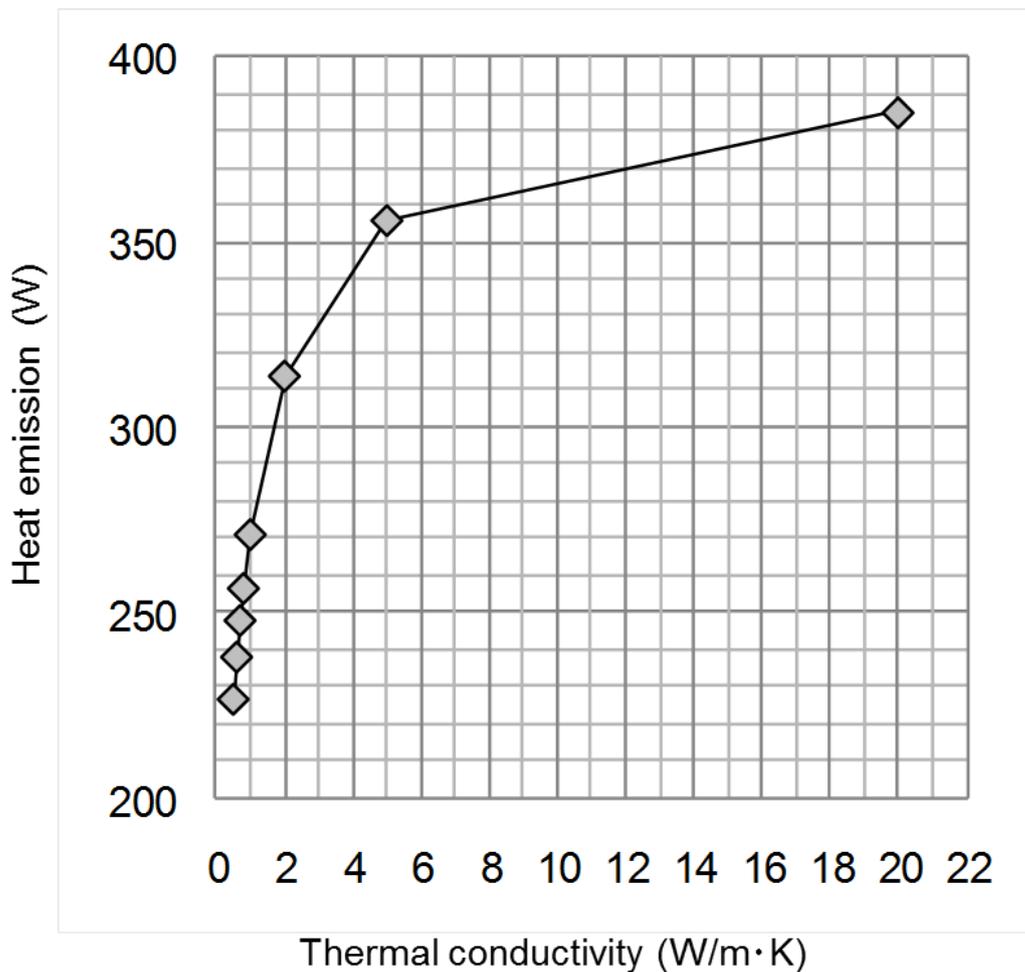


Fig. 2-12 セラミックスの熱伝導率と球状容器の放熱量

ここで、熱伝導率 λ 、厚さ δ の断熱壁を i 層重ねた多層断熱壁を伝導する熱流束 q は式(6)で表され、“ δ_i/λ_i ”の値が最も大きい部分の影響が支配的となる。すなわち、本解析モデルにおいて、セラミックスが高熱伝導領域にあるとき、中空ユニットの背面全面に密着させた熱伝導率 $0.1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の断熱材が放熱量に対して支配的であり、セラミックスが低熱伝導領域になるほど、放熱量に対する中空ユニットの寄与率は高くなると考えられる。

セラミックスおよびキャストブルの熱伝導率がそれぞれ $20 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ および $11 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の場合、球状容器は円筒状容器に比べ放熱量が低減する可能性を見出した。同時に、中空ユニットの背面構造に関する以下の知見を得た。①背面に開口部を設けることにより、セラミックス壁の熱伝導を抑制できる。②背面に開口部を設けることにより、放熱面積を低減し、放熱量を低減することができる。③開口部の配置により、温度分布を制御することができ、背面の最低温度を低下させることができる。

$$q = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{\delta_i}{\lambda_i}} (T_1 - T_{n+1}) \quad (6)$$

[記号の説明]

q	熱流束 (W/m ²)
δ_i	i 層目の断熱壁の厚さ (m)
λ_i	i 層目の断熱壁の熱伝導率 (W/m·K)
T_1, T_{n+1}	1 層目および $n+1$ 層目の断熱壁の温度 ($T_1 > T_{n+1}$) (°C)

次に、各モデルにおける最大主応力と最小主応力の発生箇所および値を記したミーゼス応力分布を **Fig. 2-13 (a), (b)** に示す。(a) 開口部無しでは、最大主応力は背面の端部に引張応力が集中し、最小主応力は中空ユニットの底面と側壁との境界部に圧縮応力が集中した。ミーゼス応力の最大値は最小主応力と同じ部分に示された。一方、(b) 背面形状 1 では、最大主応力は開口部の周辺のうち、背面の中央部側に引張応力が集中し、最小主応力は(a) 開口部無しのとときと同様であった。ミーゼス応力の最大値は最大主応力と同じ部分に示された。これらの発生応力は分布荷重に加え、中空ユニットの温度分布によるセラミックスの熱膨張差に起因する。ここで、中空ユニットの底面および側壁は背面よりも高温であり、熱膨張が大きい。中空ユニットの背面方向（球の径方向）は非拘束としたため、側壁は背面方向に膨張し、より低温で熱膨張の小さい背面に引張応力が発生したと考えられる。一方、中空ユニットの側壁方向（球の周方向）は拘束としたため、より高温となり熱膨張が大きくなる底面に圧縮応力が発生したと考えられる。いずれの背面形状の場合も、中空ユニットの底面または背面と、側壁との境界部、および背面の端部に応力が集中することがわかった。

Min. Principal: - 36.3 MPa (Compressive)

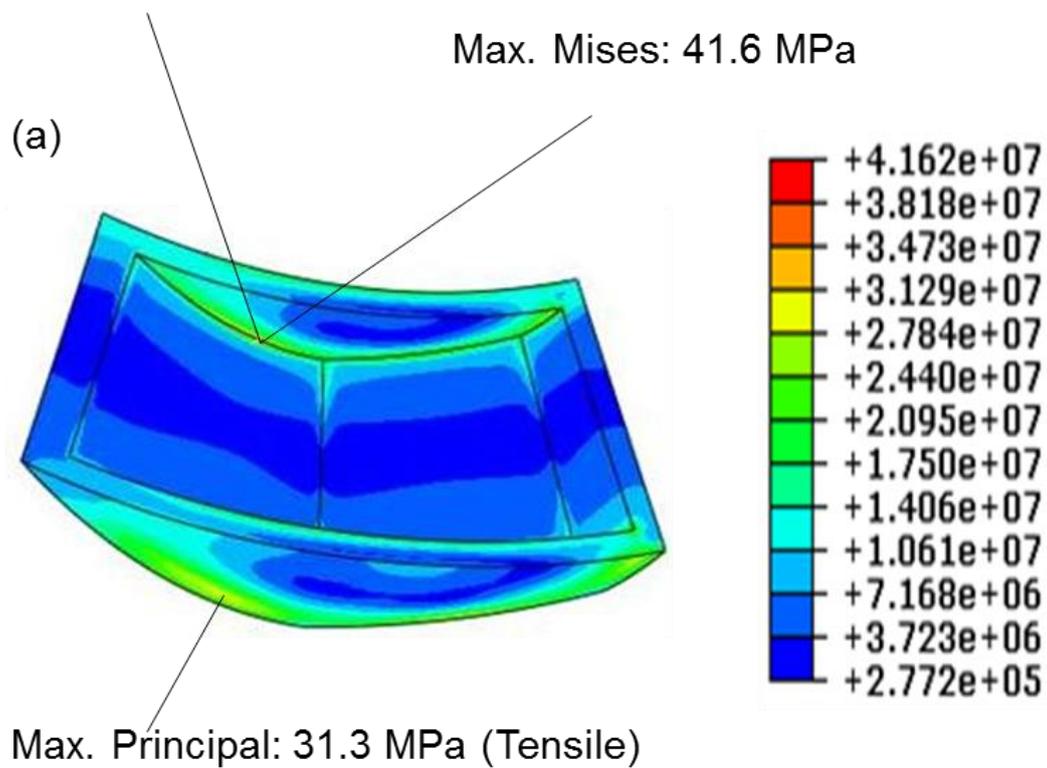


Fig. 2-13 (a) 五角中空ユニットにおけるミーゼス応力分布.
背面開口部無しの場合

Min. Principal: - 32.7 MPa (Compressive)

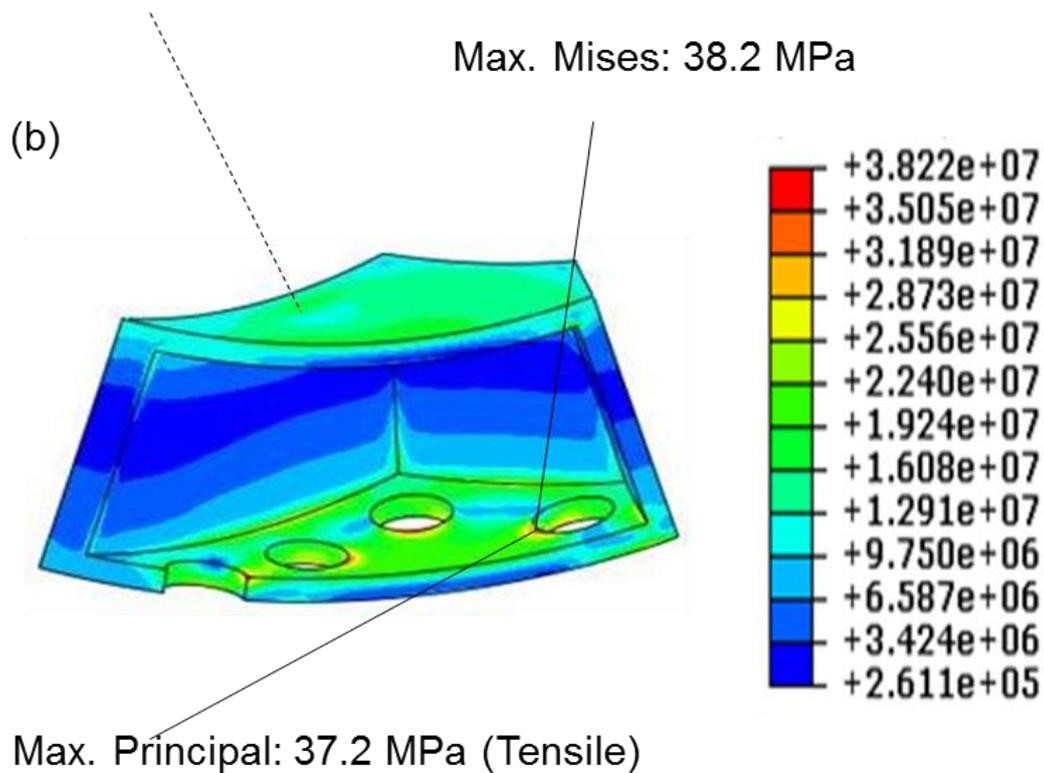


Fig. 2-13 (b) 五角中空ユニットにおけるミーゼス応力分布。
背面形状 1 の場合

2.4.2 伝熱解析による中空ユニットの側壁構造に関する検討

背面形状 1 の各モデルについて、開口率 21% のときの、中空ユニットの温度分布および背面における最低温度を Fig. 2-14 (a)–(c) に示す。また、中空ユニットの背面における放熱量から換算した球状容器の外表面における放熱量を Fig. 2-15 に示す。側壁に円形の開口部を設けた中空ユニット(a)–(c)は開口部無し (Fig. 2-10 (c) 参照) に比べ、開口率 7%、14%、21% のすべての水準、およびすべての配置において背面における最低温度が低下し、放熱量が低減した。すなわち、側壁に開口部を設けることにより、中空ユニットの断熱性が向上した。開口率が高いほど放熱量が低減したが、配置による明確な差は認められなかった。ここで、二元配置法により放熱量に対する開口率および配置の寄与率をそれぞれ求めた結果、開口率は 99.89%、配置は 0.01% (誤差は 0.10%) となり、開口率による影響が支配的であることがわかった。

開口部無しの場合、中空ユニットの背面における最低温度は 691°C であるのに対し、開口率 21% のとき、側壁に円形の開口部を設けた中空ユニット(b)–(d)ではいずれも 680.5–680.8°C (平均 680.7°C) であった。また、(a) 側壁開口部無しの場合、放熱量は 384.5 W で

あるのに対し、開口率 21% のとき、側壁に円形の開口部を設けた中空ユニット(b)–(d)ではいずれも 378.8–378.9 W (平均 378.8 W) であった。すなわち、開口率 21% のとき、側壁に開口部を設けた中空ユニットは(a) 側壁開口部無しに比べ、背面における最低温度が平均 9.8°C 低下し、放熱量が平均 1.5% 低減した。

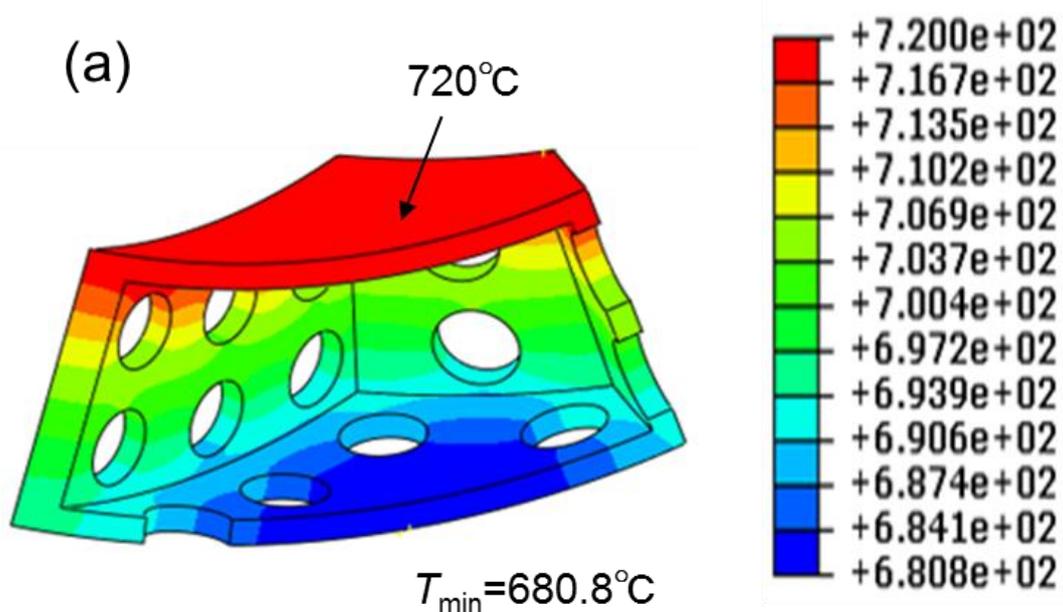


Fig. 2-14 (a) 五角中空ユニットの温度分布および背面における最低温度 (T_{\min}).
側壁形状: (a) 格子 (開口率 21%) の場合

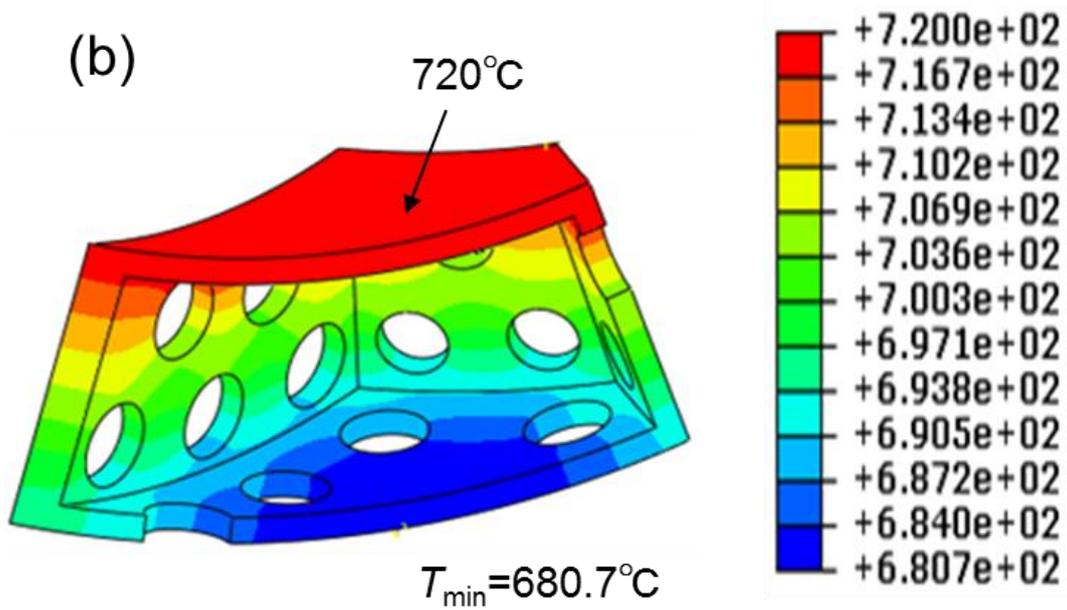


Fig. 2-14 (b) 五角中空ユニットの温度分布および背面における最低温度 (T_{\min}).
側壁形状: (b) 千鳥 (開口率 21%) の場合

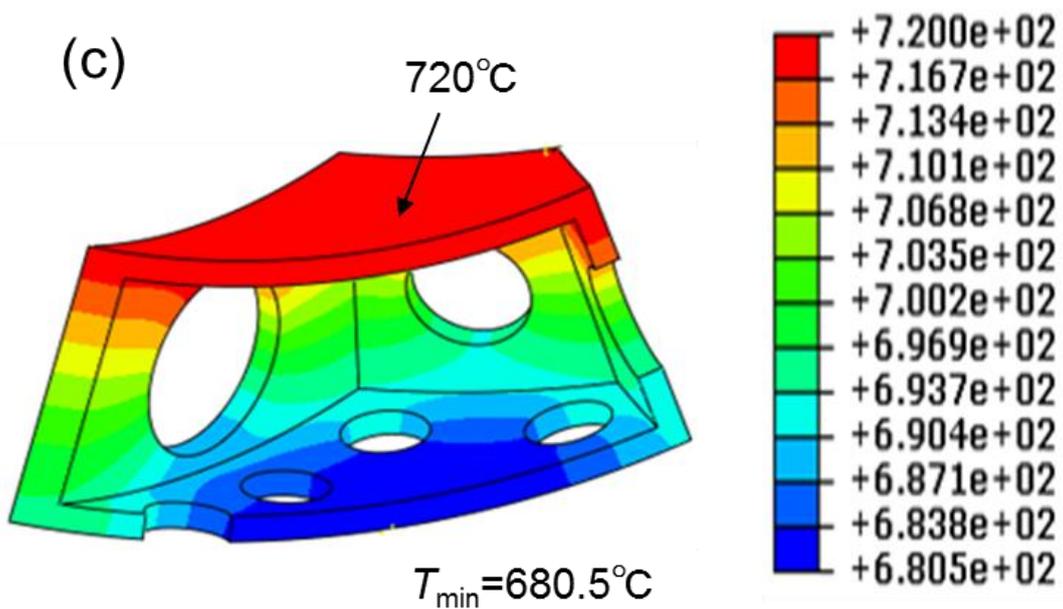


Fig. 2-14 (c) 五角中空ユニットの温度分布および背面における最低温度 (T_{\min}).
側壁形状: (c) 一個 (開口率 21%) の場合

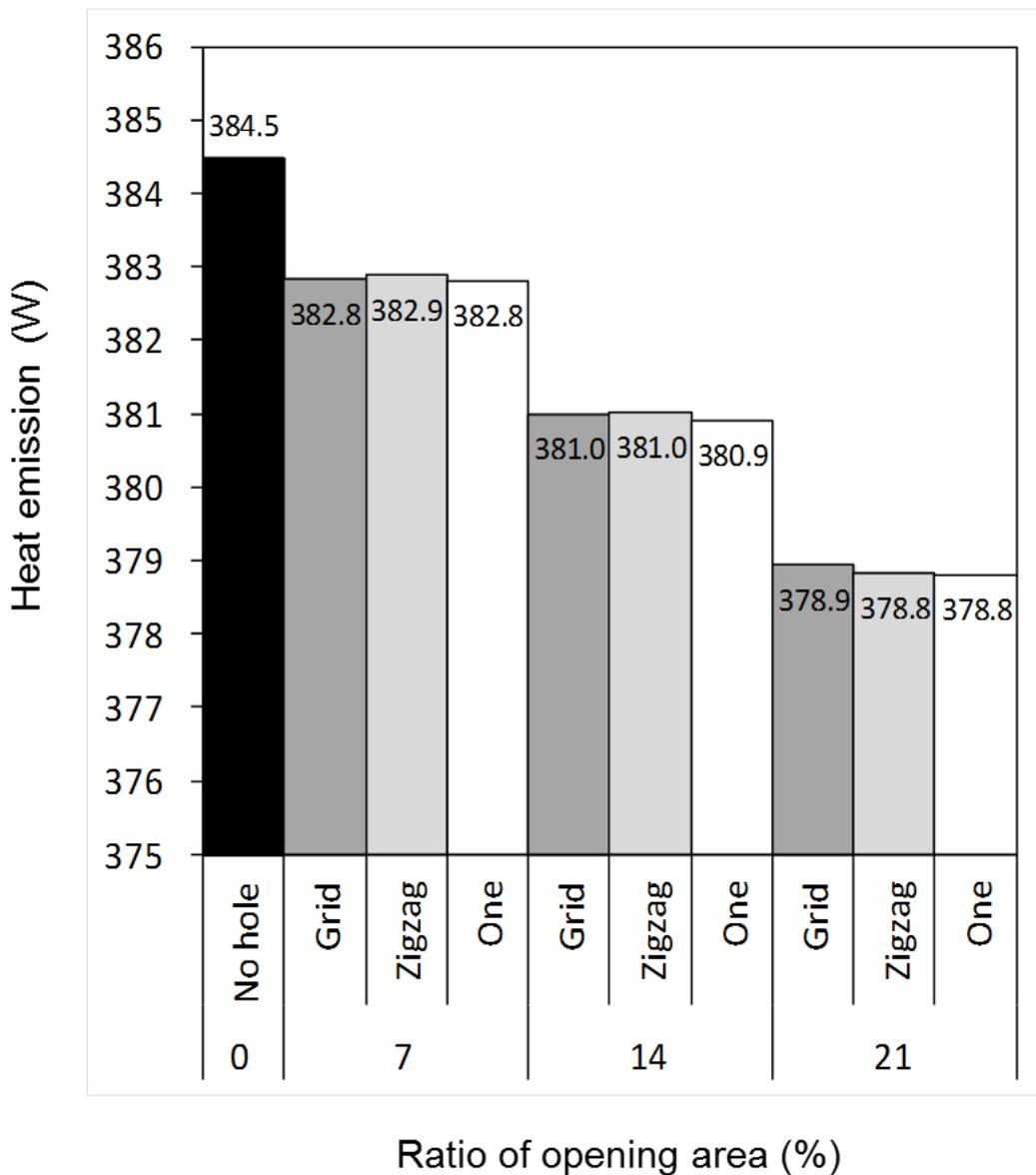


Fig. 2-15 球状容器一個あたりの放熱量

次に、背面形状 2 の各モデルについて、側壁形状(a) 開口部無し、および(b) 格子（開口率 21%）、さらに、(b) についてセラミックスの熱伝導率を $1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ としたモデル(c) の温度分布および背面における最低温度を Fig. 2-16 (a)–(c) に示す。背面形状 1 のときと同様に、側壁形状(b) は(a) 開口部無しに比べ、背面における最低温度が 10.1°C 低下した。また、セラミックスの熱伝導率に関わらず放熱量が低減した。中空ユニットにおいて、熱伝導のみを考えると、熱は底面から背面に向かって側壁を伝導する。側壁における温度分布を比較すると、(a) 開口部無しの場合、その分布形状は平行線状であるのに対し、側壁形状(b) では側壁の開口部の周辺で分布形状が変化しており、その輪郭線は隣り合う開口部間の中点

付近で背面側に凸の放物線状となっている。すなわち、隣り合う開口部間の midpoint 付近に比べ、開口部の周辺では熱伝導が抑制されていることが示された。さらに、(c) ではセラミックスの熱伝導率を低下させたことにより温度勾配が大きくなったため、背面側の側壁の開口部の下部に局所的な低温度域が明示された。これは、開口部の周辺における熱伝導は一方的でなく、特に、伝熱方向に対する開口部の背後では熱伝導が極めて小さい領域が形成されていることを示している。また、フーリエの法則により、固体内部の熱伝導による伝熱量は熱が流れる方向に直角な断面積に比例する。したがって、中空ユニットの側壁に開口部を設けることにより、熱伝導方向に垂直な断面積において、開口部の見掛けの断面積の積分値に相当する熱伝導面積が低減するため局所的に熱伝導が抑制され、また、開口率が高いほど熱伝導面積が低減するため背面における最低温度が低下し、放熱量が低減したと考えられる。

ただし、本解析では中空ユニットの内部空間における放射を考慮していないが、実際は中空ユニットの底面から背面への放射による伝熱が生じる。放射率はセラミックスの材質に固有の値である。例えば、放射率を 0.20、0.10 と仮定し、伝熱解析により得られた放熱量に、放射による伝熱量を加えた結果、背面形状 2 の場合、側壁形状(b) は(a) 開口部無しに比べ、球状容器の放熱量はそれぞれ 6.1% および 2.5% 増大するとの計算結果を得た。これは、式(4)より、放射による伝熱量は中空ユニットの背面温度が低下するほど増大するためと考えられる。中空ユニットの側壁に開口部を設けることにより、背面温度が低下する一方で、内部空間における放射による伝熱量は増大することが示唆された。

(a)

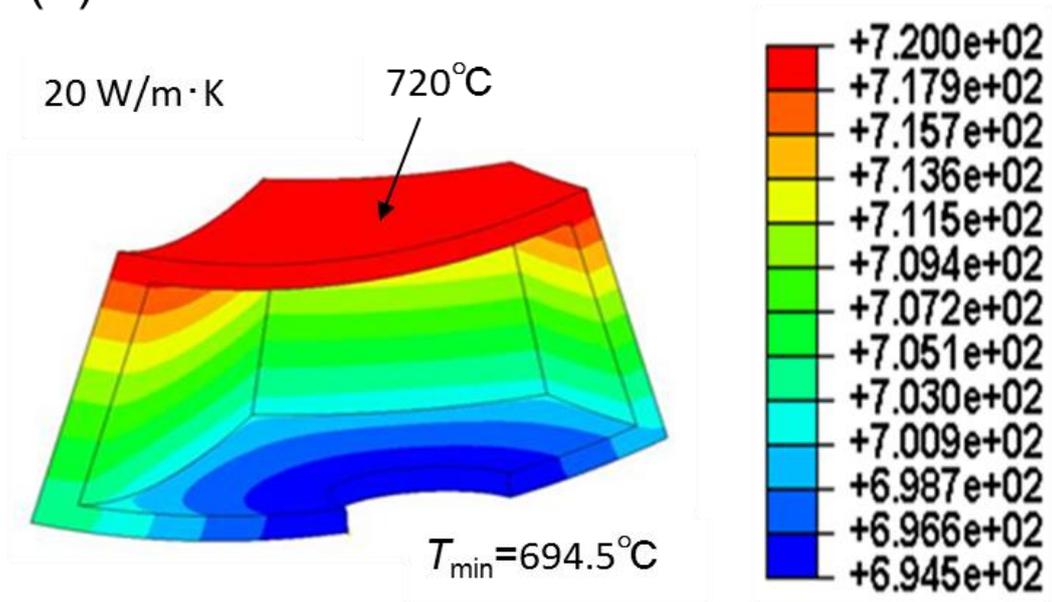


Fig. 2-16 (a) 五角中空ユニットの温度分布と背面における最低温度 (T_{\min}).

側壁形状: (a) 開口部無し, 熱伝導率: 20 W/m·K の場合

(b)

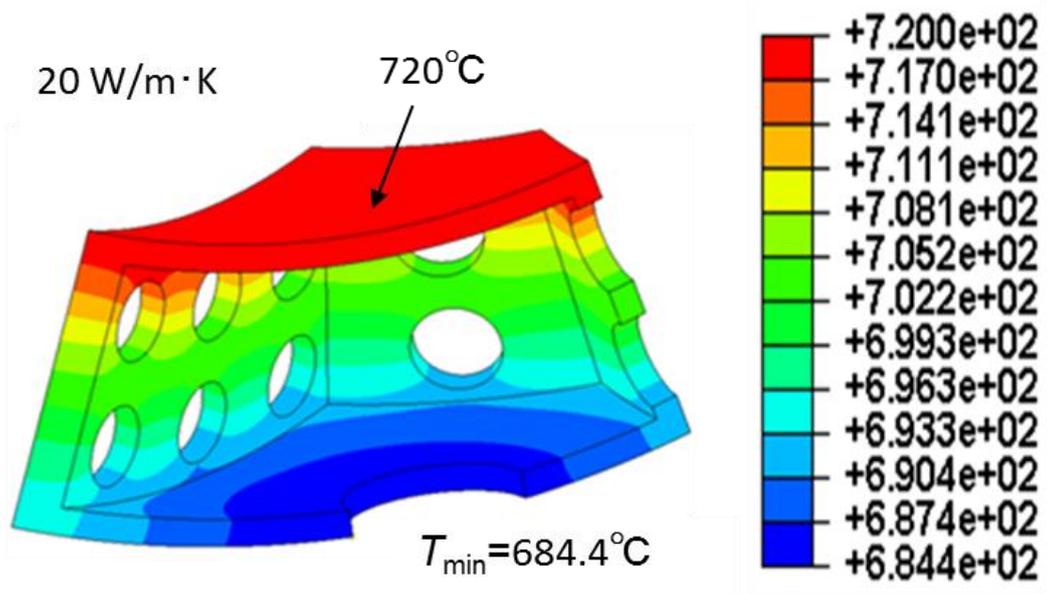


Fig. 2-16 (b) 五角中空ユニットの温度分布と背面における最低温度 (T_{\min}).

側壁形状: (b) 格子 (開口率 21%), 熱伝導率: 20 W/m·K の場合

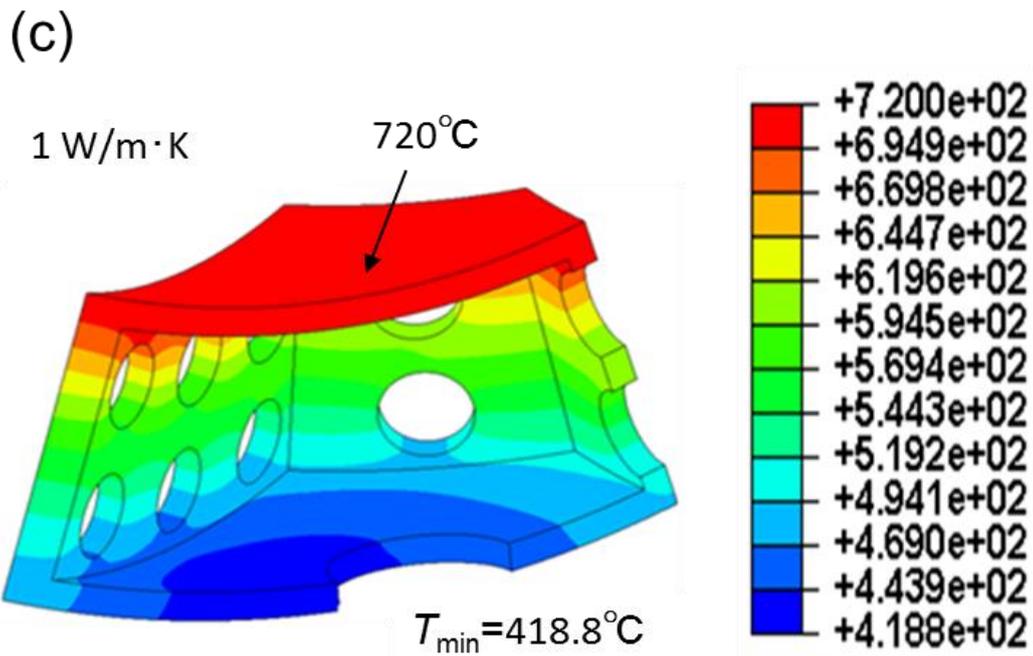


Fig. 2-16 (c) 五角中空ユニットの温度分布と背面における最低温度 (T_{\min}).

側壁形状: (b) 格子 (開口率 21%), 熱伝導率 1 W/m·K の場合

次に、各モデルの最大主応力と最小主応力の発生箇所および値を記したミーゼス応力分布を **Fig. 2-17 (a)–(d)** に示す。また、ミーゼス応力の最大値を **Fig. 2-18** に示す。(a) 開口部無しでは、最大主応力は中空ユニットの背面における開口部の周辺のうち、背面の中央部側に引張応力が集中した。最小主応力は中空ユニットの底面と側壁との境界部に圧縮応力が集中した。ミーゼス応力の最大値は最大主応力と同じ部分に示された。中空ユニットの側壁に円形の開口部を設けたことにより、発生応力はいずれも増大し、開口率が高いほど、ミーゼス応力の最大値は増大した。開口率が同じであれば、側壁形状(b) 格子のとき、ミーゼス応力の最大値が最も小さかった。応力発生箇所は(a) 開口部無しのとときと同様の傾向となった。中空ユニットの底面は側壁や背面に比べ高温であり、膨張が大きい、側壁方向 (球の周方向) は拘束としたため、底面と側壁との境界部に圧縮応力が発生する。一方、背面方向 (球の径方向) は非拘束としたため、側壁は背面方向に膨張するが、背面は側壁に比べ低温であり、膨張が小さいため、側壁と背面との境界部に引張応力が発生する。したがって、側壁に開口部を設けることにより、背面における最低温度が低下するほど、熱膨張差が大きくなるため、発生応力が増大したと考えられる。また、中空ユニットの背面における開口部周辺のうち、背面の中央部側に引張応力が集中したのは、側壁の開口部周辺と同様に、伝熱方向に対し、開口部の背後に局部的に低温度域が形成されたためと考えられる。

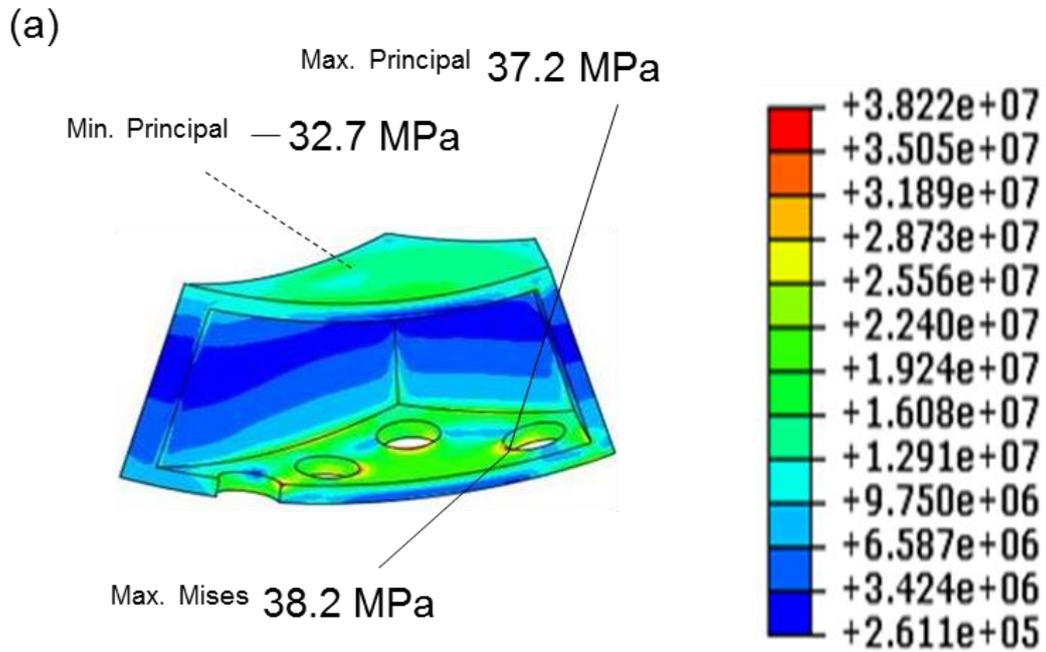


Fig. 2-17 (a) 五角中空ユニットにおけるミーゼス応力分布。
側壁形状(a): 開口部無しの場合

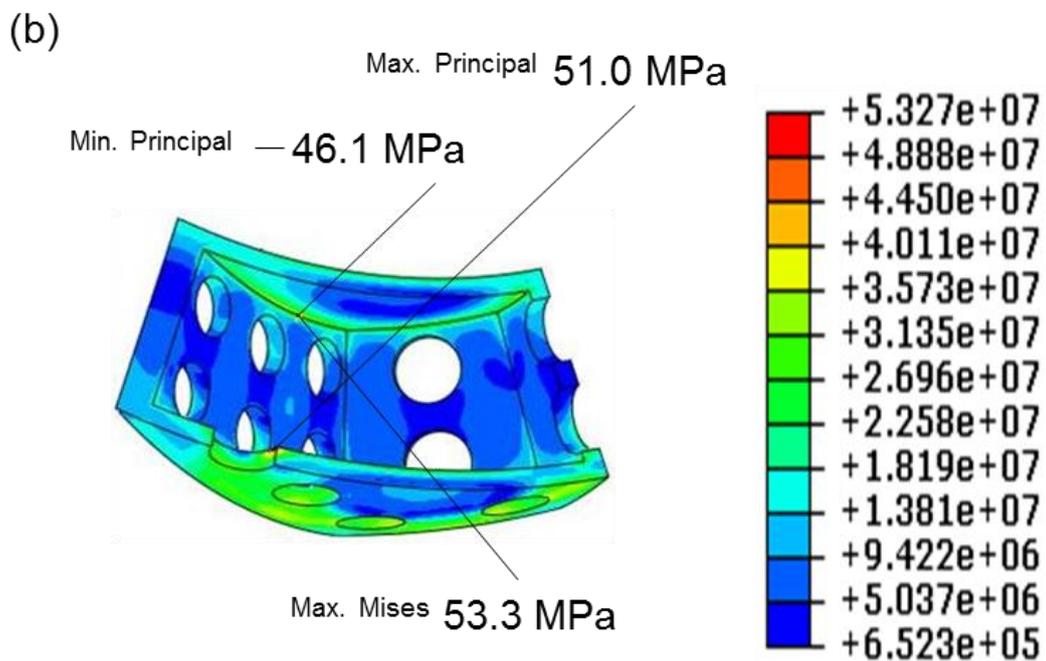


Fig. 2-17 (b) 五角中空ユニットにおけるミーゼス応力分布。
側壁形状(b): 格子（開口率 21%）の場合

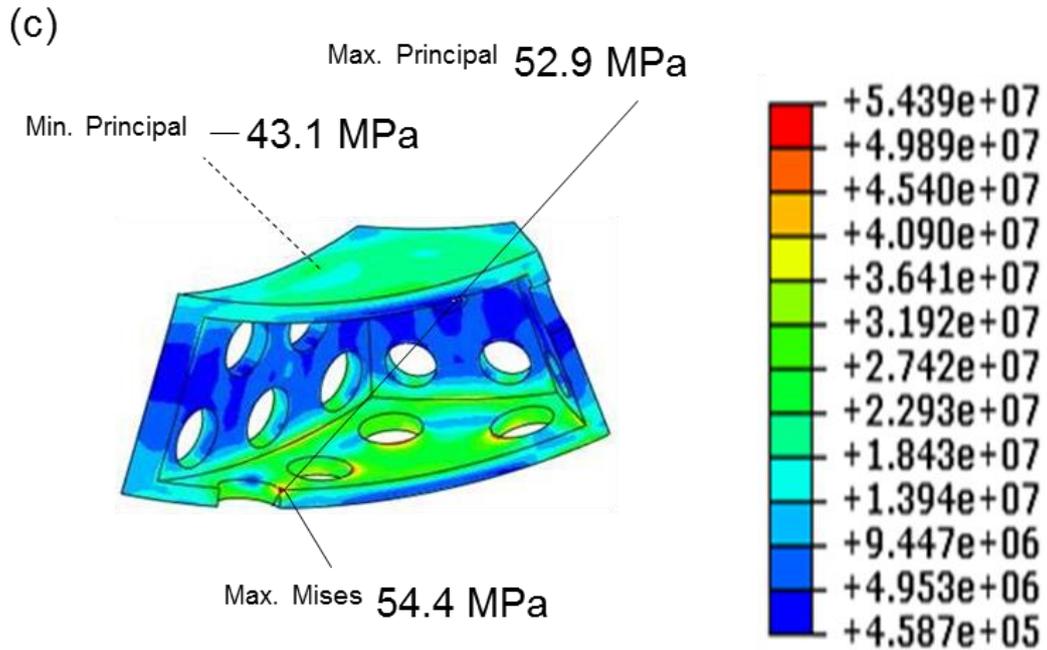


Fig. 2-17 (c) 五角中空ユニットにおけるミーゼス応力分布。
側壁形状(c): 千鳥（開口率 21%）の場合

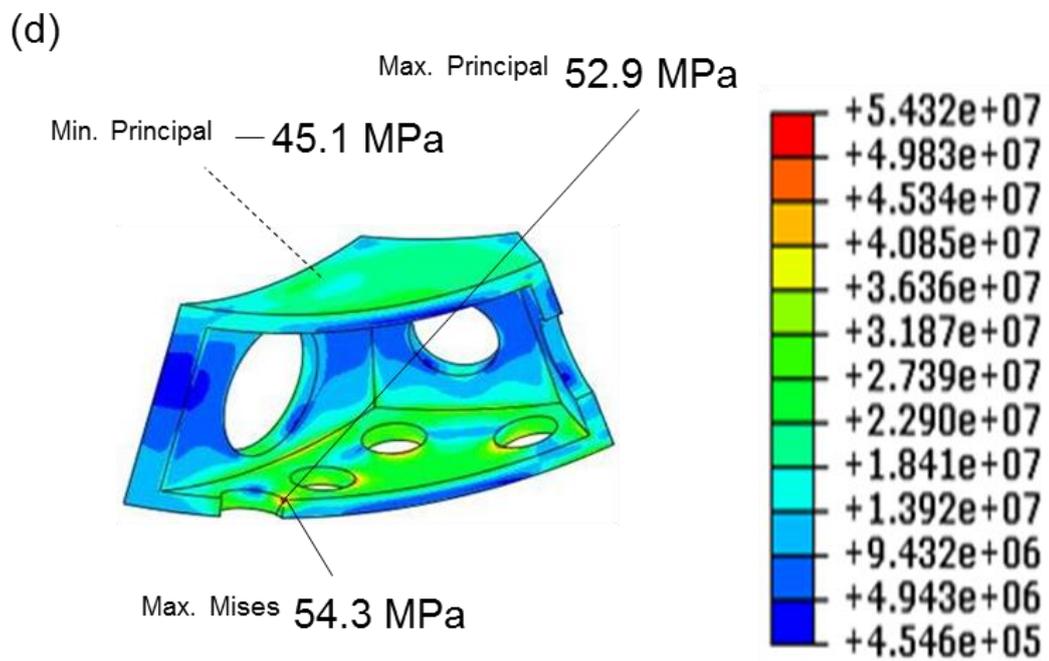


Fig. 2-17 (d) 五角中空ユニットにおけるミーゼス応力分布。
側壁形状(d): 一個（開口率 21%）の場合

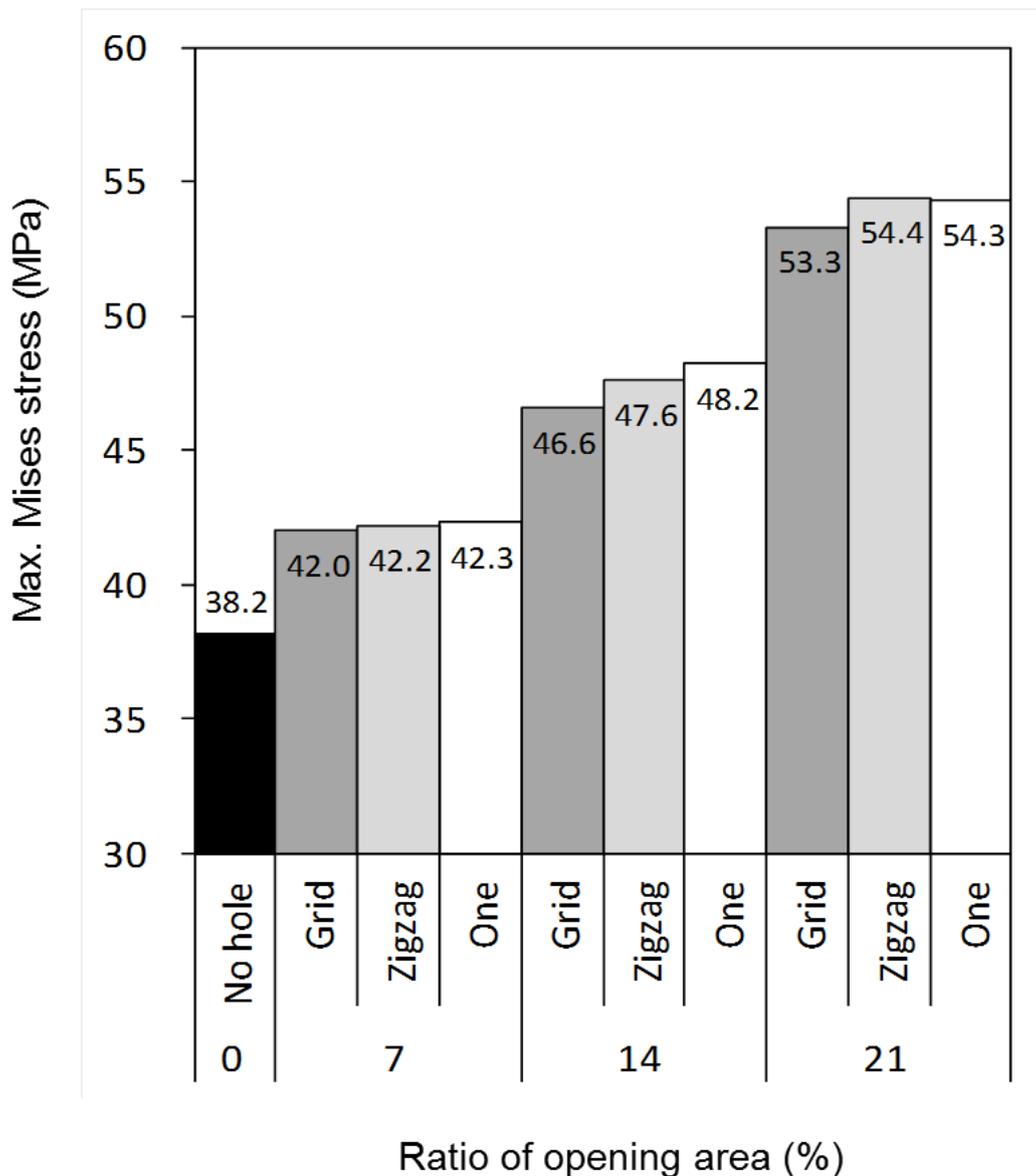


Fig. 2-18 五角中空ユニットにおけるミーゼス応力の最大値

2.4.3 ムライト粉末の含有量とスラリーの粘性

スラリーの粘性に対するムライト粉末の含有量の影響を Fig. 2-19 に示す。ムライト粉末の含有量が 0–1 wt% の場合、原料粉末が凝集し、スラリーは流動性が無く、非常に高い粘性を示したのに対し、1–2 wt% の場合、バラつきはあるものの、スラリーの粘性は急激に低下し、2 wt% 以上の場合、スラリーは安定的に低粘性となり、良好な流動性を示した。

水系スラリープロセスでは、主原料の Si_3N_4 、 Si 粉末とアルミナ、イットリアなどの酸化物系焼結助剤の粉末を水中で、均一に分散させることが必要である。水中では Si_3N_4 は表面で酸化し、水中には NH_4OH の生成などが起こる。 Si_3N_4 の等電点は $\text{pH} = 5\text{--}6$ 程度であるの

に対し、酸化物系焼結助剤（例えばアルミナ、イットリアなど）の等電点は $\text{pH} = 9\text{--}10$ 程度であるため、 NH_4OH の生成により弱アルカリ性 ($\text{pH} = 8\text{--}10$) となった水中では、 Si_3N_4 の表面は負に帯電し、酸化物系焼結助剤はわずかに正に帯電する²³⁾。その結果、単に Si_3N_4 と酸化物系焼結助剤を水中で混合すると、ヘテロ凝集が起きるため、スラリーの流動性を得ることができない。一般に、このようなヘテロ凝集を抑制するためには pH 調整だけでは困難であるため、高分子分散剤などを添加して粒子表面に吸着させることにより、①粒子表面の電位による静電反発効果、②高分子のループトレイン構造による立体障害効果、③これらの組み合わせによる静電立体障害効果により、粒子同士の直接接触による凝集を防止する必要がある。

スラリーの pH はムライトの含有量により大きく変動することは無く、含有量が 1 vol% 以上ではわずかに pH が高くなる傾向が認められたものの、いずれも、 $\text{pH} = 7\text{--}8$ の弱アルカリ性であった。分散剤に用いたポリカルボン酸はアルカリ性の水中では COOH 基の H^+ イオンがほぼ解離し、負に帯電する。アルカリ性の水中では酸化物系焼結助剤はほぼ等電点に近いが、若干、正に帯電するため、 Si_3N_4 に比べ、ポリカルボン酸分散剤の飽和吸着量が多く、分散剤が十分吸着した酸化物粒子の静電立体障害効果が窒化ケイ素および Si 粉末の分散を促進し、また酸化物粒子の量が多いほど、分散効果が高いことが考えられる。このことから、本来、反応焼結における焼結助剤であり、低熱伝導性の固溶酸素源として、 Si_3N_4 への低熱伝導化の目的で添加したムライト粉末は、水系スラリープロセスにおいて、ムライト添加量の増加とともに Si_3N_4 およびムライト粉末のヘテロ凝集を抑制し、 Si_3N_4 の分散を促進させる効果を有することが分かった。すなわち、ムライトの含有量が 2 wt% 以上のとき、安定した分散効果を得られることが明らかとなった。

次に、その分散のメカニズムを考察するため、同分散剤を用いて Si 粉末とムライト粉末のみを水に分散させてスラリーを調製した。ムライト粉末を 1.2 vol% 以上添加した場合、スラリーの粘性が大きく低下した。一方、分散剤を添加しなかった場合、ムライト粉末の添加のみでは、 Si 粒子の凝集により、強固な沈澱層が形成され、ムライト粉末による分散効果は認められなかった。ここで、 Si 粉末とムライト粉末の体積率の比および各粉末の平均粒子径より、それぞれの粒子の個数を算出した。スラリーの粘性に対するムライト粉末の添加量、すなわち Si 粒子とムライト粒子の個数比の影響を **Fig. 2-20** に示す。この結果から、 Si 粒子とムライト粒子の個数比が 1 : 1 付近で、スラリーの粘性が大きく低下したことが分かる。すなわち、高分子分散剤が表面に吸着したムライト粒子が Si 粉末間にほぼ 1 : 1 で入り込むことによって、ムライト粒子が Si 粉末の分散を促し、安定した分散効果を得られることが明らかとなった。

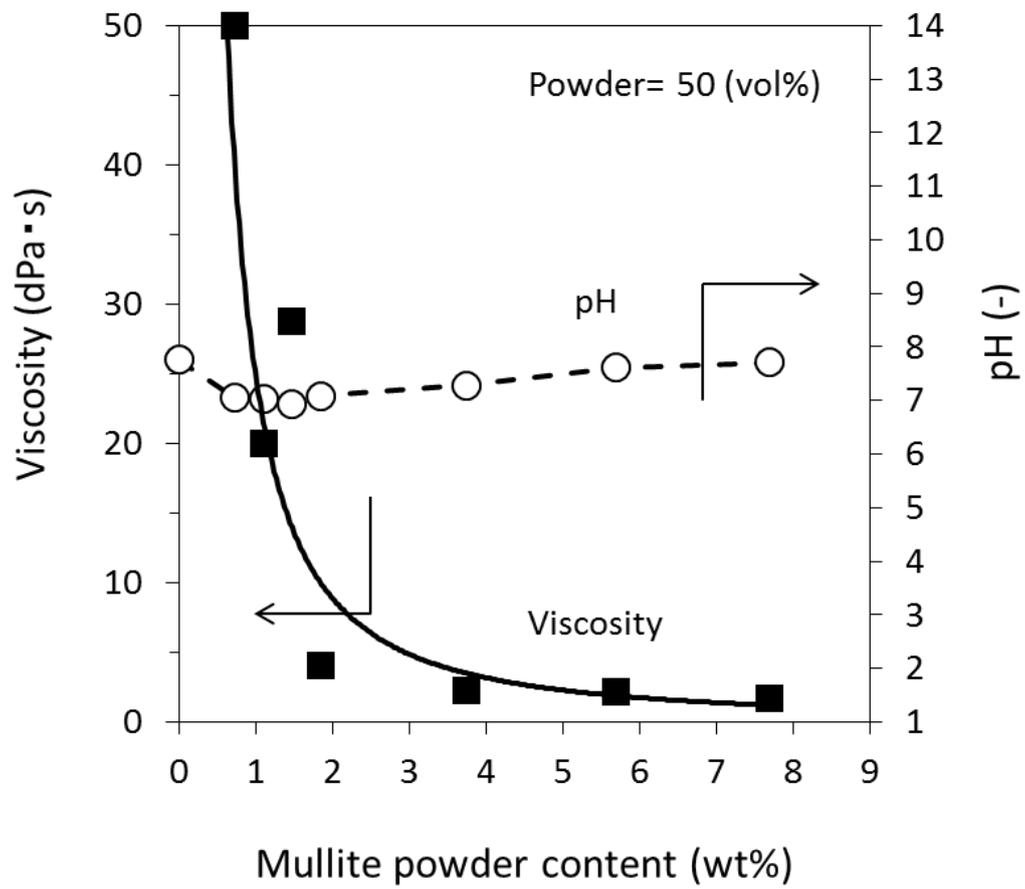


Fig. 2-19 スラリーの粘性に対するムライト粉末の含有量の影響

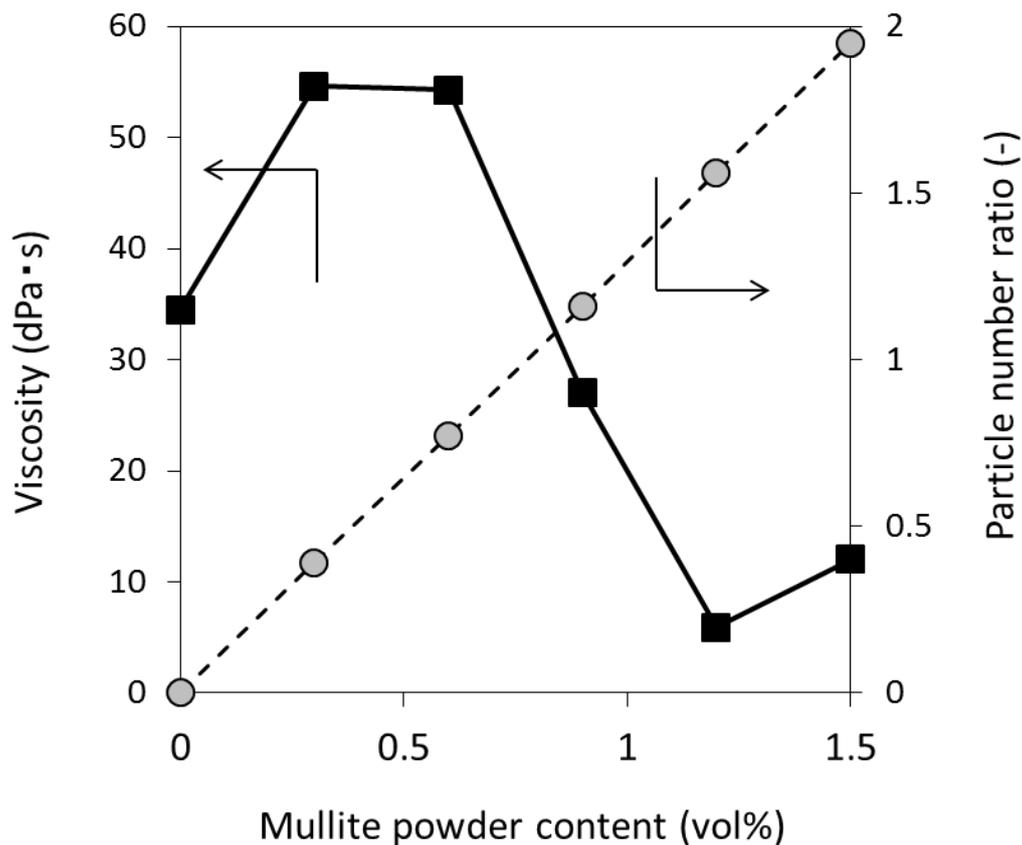


Fig. 2-20 スラリーの粘性に対する Si 粒子およびムライト粒子の個数比の影響

2.4.4 低熱伝導性の多孔質窒化ケイ素材料の開発

開発した Si_3N_4 焼結体の微構造 (SEM 観察像) を Fig. 2-21 に示す。また、物性および機械的特性を Table 2-3 に示す^{10, 11)}。反応焼結プロセスにおける焼結進行度の制御により、気孔径 10 μm 程度の気孔が均一に分散した多孔質な微構造を得た。かさ比重は 2.52、見掛気孔率は 18% であった。また、500°C における熱伝導率は 6.45 $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 、室温曲げ強度 170 MPa、800°C における高温曲げ強度 169 MPa であった。

本 Si_3N_4 材料は低熱伝導性、鋳込み成形性、ニアネット成形性などの向上を目的として新規に開発した材料であるため、上述の伝熱解析で想定した実用の Si_3N_4 材料とは諸物性が異なる。例えば、熱伝導率は想定値 20 $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ に比べ、6.45 $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ と大幅に低減した。一方、セラミックス材質の熱伝導率が低い場合、中空ユニットの背面における最低温度の低下により底面との熱膨張差が大きくなり、発生応力が増大する可能性があることに留意する必要がある。

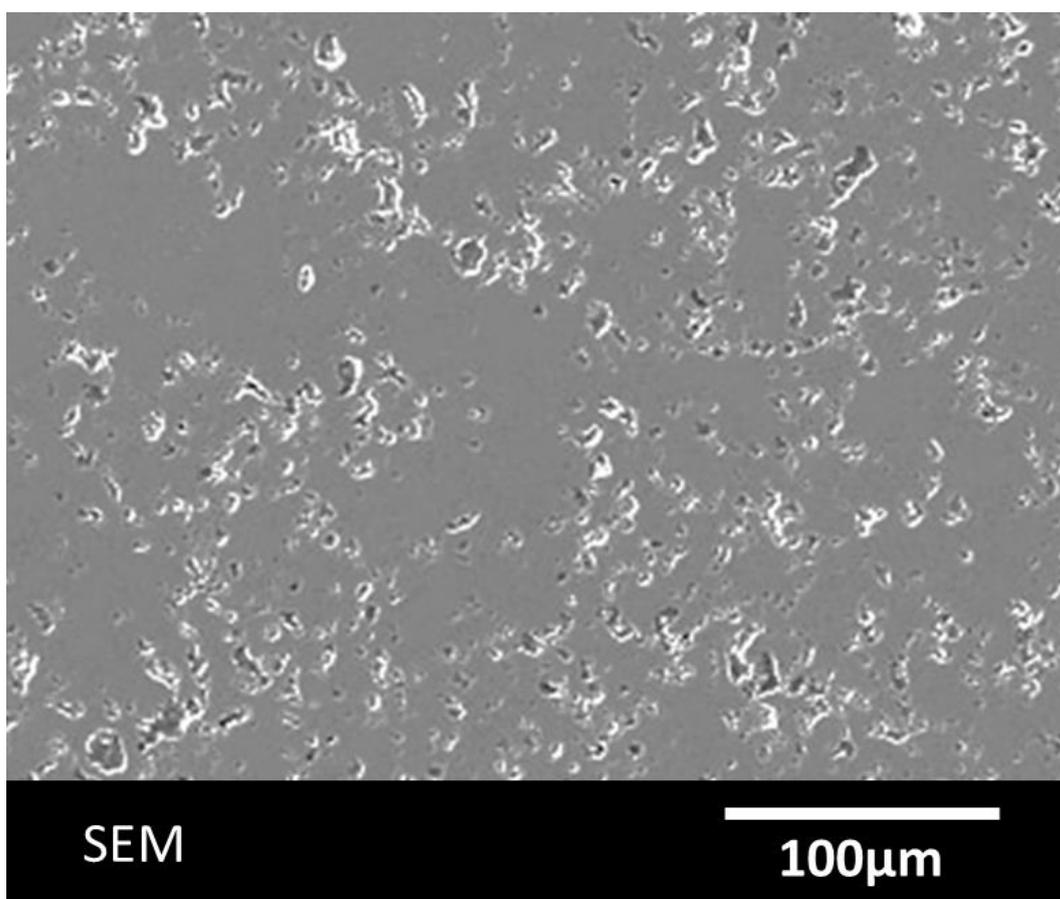


Fig. 2-21 開発した低熱伝導性 Si_3N_4 多孔体の微構造

Table 2-3 開発した低熱伝導性 Si_3N_4 多孔体の特性

Items	Units	Conditions	Values
Four-point bending strength	(MPa)	R.T.*	170
		800°C	169
Bulk density	(-)	R.T.*	2.52
Apparent porosity	(%)	R.T.*	18
Thermal conductivity	(W/m·K)	R.T.*	8.08
		500°C	6.45
		800°C	6.23
Young's modulus	(GPa)	R.T.*	126
		500°C	126
		800°C	124
Thermal expansion coefficient	$\times 10^{-6}$ (/K)	30–800°C	2.7

*R.T.: Room temperature

2.4.5 窒化ケイ素製中空ユニットのニアネット成形

スリップキャスト法における着肉時間と成形体の肉厚との関係を Fig. 2-22 に示す。着肉時間が長いほど肉厚が厚くなることが分かった。また、肉厚の実測値をプロットして得られた近似式より、着肉時間 7-8 min のとき、設計した肉厚 3 mm の成形体を得ることができた。このことから、着肉時間は 7.5 min として成形を行った。

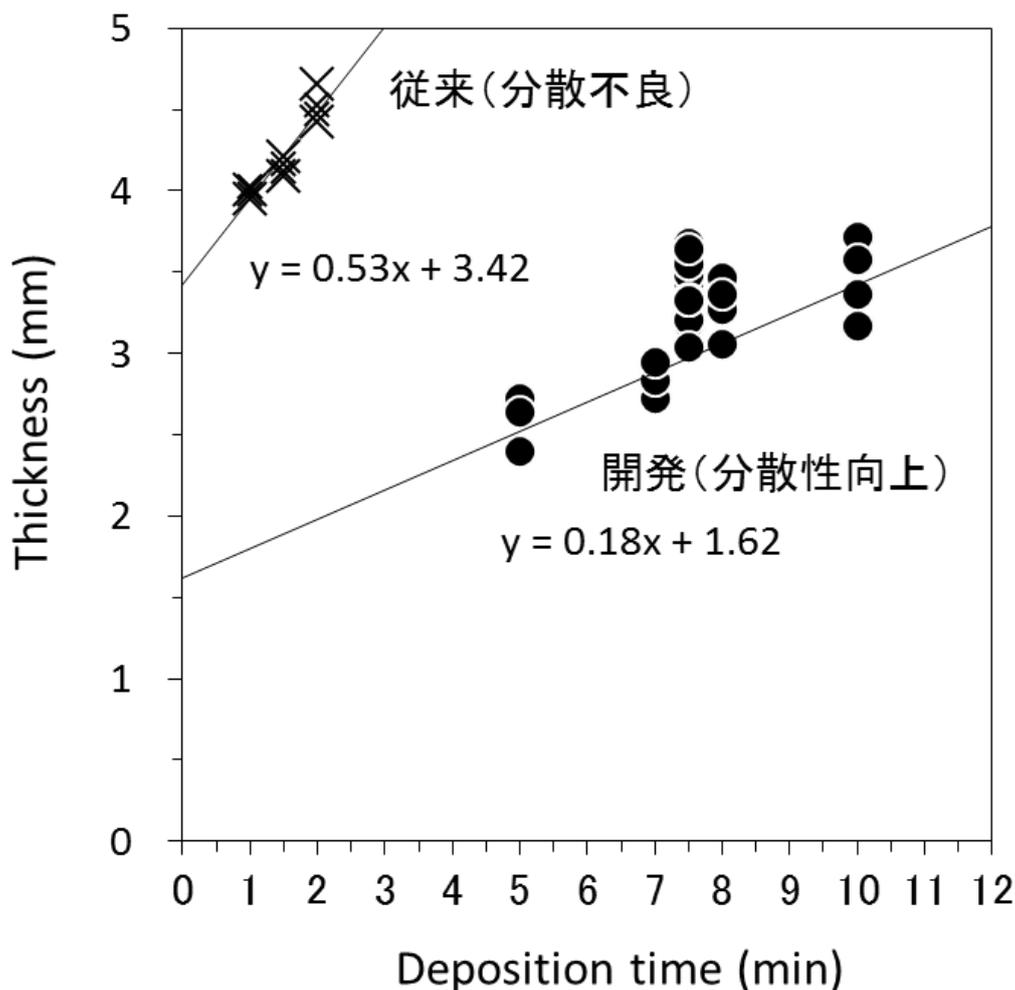


Fig. 2-22 成形体の肉厚と着肉時間の関係

次に、中空ユニットの焼成体 (S1) の外観を Fig. 2-23 に示す。また、非接触光学式三次元デジタイザを用いて、中空ユニットの三次元寸法測定を行い、得られた誤差分布を Fig. 2-24 に示す。これは設計値 (CAD 値) と測定値との寸法誤差を色分布で示している。この結果から、作製した中空ユニットの寸法誤差は ± 0.2 mm 以下であることがわかった。寸法誤差の最大値は中空ユニットの主要面のうち、容器の内表面に現れ、 $+0.16$ mm の局所的な変形を検出した。原因として、石膏型の繰り返し使用による偏摩耗あるいは焼結時の下垂

が考えられる。このように成形から焼成に至る作製プロセスにおける変形挙動を三次元的に解析し、得られた結果を再度プロセスに反映するサイクルを繰り返すことにより、さらに高精度なニアネット成形が可能となる。反応焼結により得られた本 Si_3N_4 材料は焼結による収縮が小さいためニアネット成形に適するが、同手法は焼結による収縮が大きい材料を用いる場合にも有効であると考えられる。

このように、水系 Si 粉末スラリーのスリップキャスト法および反応焼結法により、設計に指定された精度、形状の Si_3N_4 製五角中空ユニットを無加工で作製することが可能となった。小型の中空ユニットを組み立てて大型複雑形状の部材を得る製造プロセスにおいて、成形および焼結による収縮や変形を三次元的に制御する高精度ニアネット成形技術により、実質的に無加工で中空ユニットを作製することは、製造プロセスにおける省資源、省エネルギーによる生産性向上とコスト低減の観点から重要である。



Fig. 2-23 スリップキャスト法および反応焼結法により無加工で作製した Si_3N_4 製五角中空ユニット（肉厚 3 mm）の外観

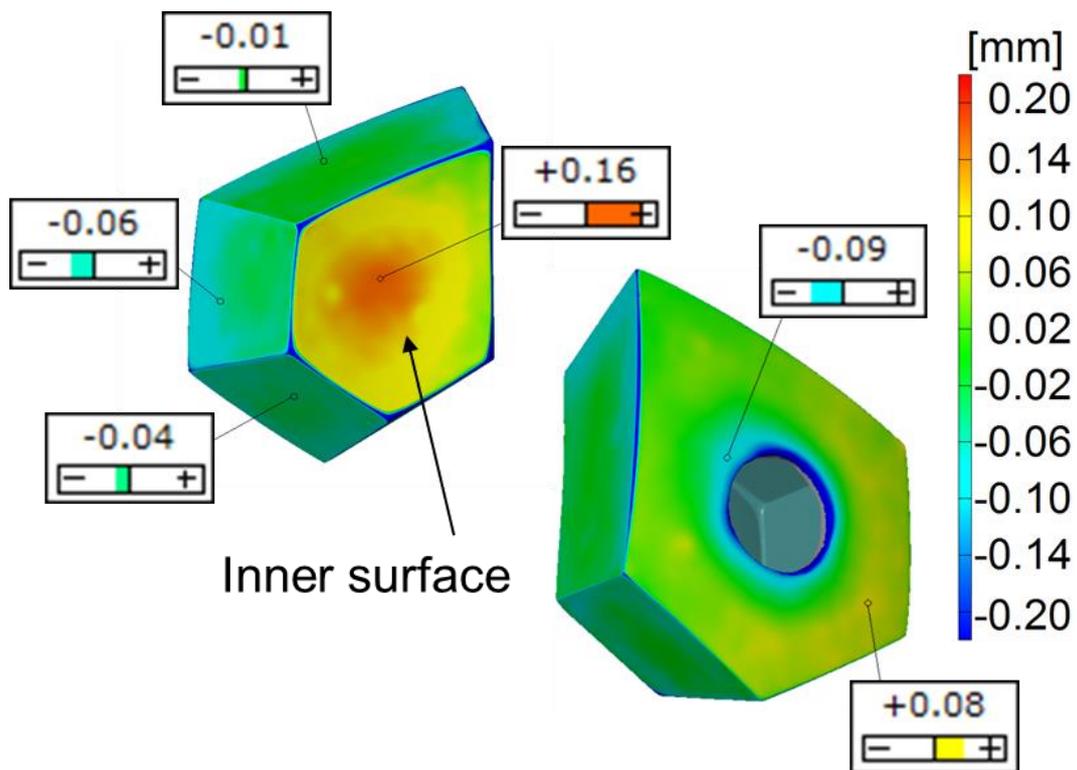


Fig. 2-24 非接触光学式三次元デジタイザにより得られた寸法誤差分布

2.4.6 窒化ケイ素製五角中空ユニットにおける熱制御手法と単体重量

成形体の生加工により側壁に開口部を設けた各種中空ユニットの焼成体（S2、S3、S5 および S6）の外観を Fig. 2-25 に示す。なお、S4 および S6 の外観は S5 と類似であるため省略した。

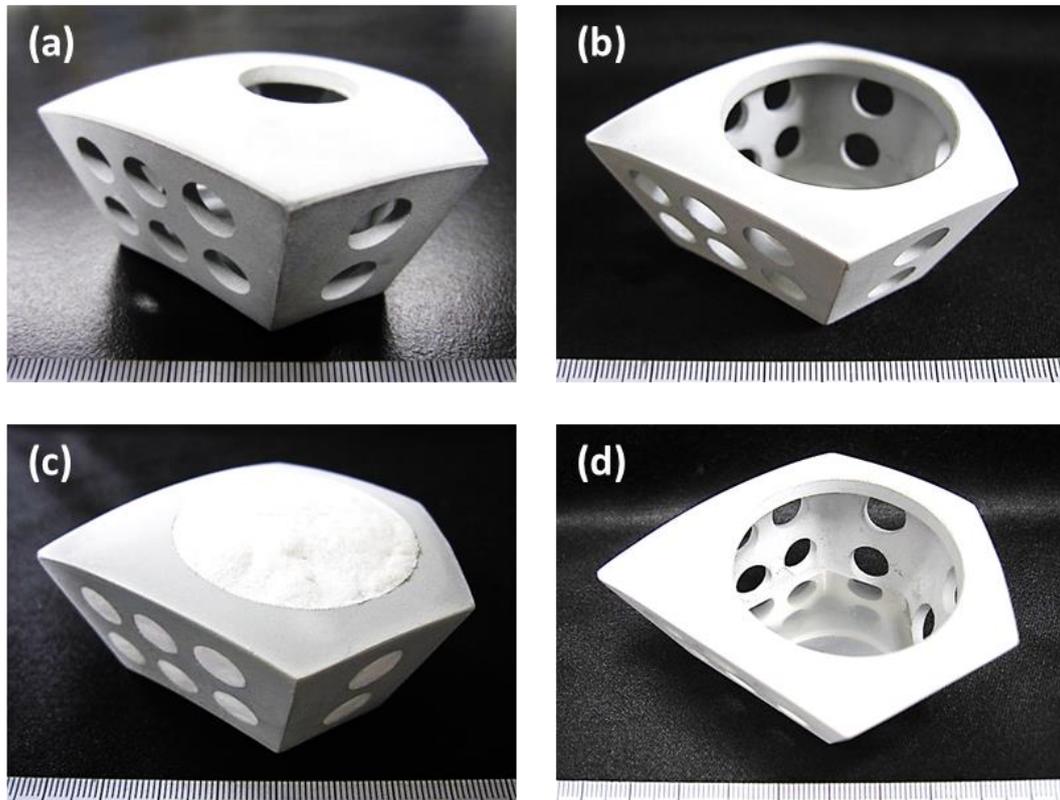


Fig. 2-25 各種熱制御手法を適用した Si_3N_4 製五角中空ユニットの外観.

- (a) 側壁の開口 (S2), (b) 背面開口部の拡大 (S3),
- (c) 内部空間にセラミックファイバーを充填 (S5),
- (d) 内部空間における底面にステンレス箔を敷設 (S6)

S1 (開口部無し) に比べ、S2 は側壁の開口により中空ユニットの重量が 9.5 g (13.0%) 低減した。中空ユニット一個当たりの側壁の開口部の総体積に相当する重量は約 9.6 g であるので、ほぼ設計に近い重量が低減した。また、S2 の焼結体について、側壁の開口部の直径およびその間隔について寸法測定を行なった結果、設計値と測定値との誤差は、開口部の間隔において最大 0.08% (0.003 mm) であった。一般に、セラミックス材料の生加工では、焼結による収縮を考慮して加工する必要があるが、反応焼結法による本 Si_3N_4 材料は焼結収縮がほとんど無いため、生加工における寸法制御は比較的容易である。これにより、難加工性である Si_3N_4 焼結体の加工が不要となるため、製造プロセスにおける負荷を軽減することができる。

S3 は背面の開口部の直径を 20 mm から 40 mm に拡大することにより、S2 に比べ、中空ユニットの重量が 8.4 g (13.2%) 低減し、S1 に比べ、中空ユニット一個当たりの重量が合計 17.9 g (24.5%) 低減した。

S5 では、S3 の内部空間 (側壁および背面の開口部を含む) にアルミナ・シリカ質のセラ

ミックファイバーを 19.4 g (かさ密度は 0.35 g/cm³) 充填した。これによりユニット 1 個あたりの重量 (単体重量) は増加するが、S5 は S2 に比べ、背面の開口部の拡大により、8.4 g 低減したため、最終的に単体重量は 11.0 g (17.3%) 増加した。

S6 では、S3 の底面へのステンレス箔の敷設により単体重量は 0.2 g 増加したが、S6 は S2 に比べ、背面の開口部の拡大により 8.4 g 低減し、最終的に単体重量は 8.2 g (12.9%) 低減した。

S7 では、ステンレス箔およびセラミックファイバーの併用により、単体重量は合計 19.6 g 増加したが、S7 は S2 に比べ、背面の開口部の拡大により 8.4 g 低減し、最終的に単体重量は 11.2 g (17.6%) 増加した。

2.4.7 中空ユニットの断熱性評価

各五角ユニットの断熱性は熱通過率の比較により行った。ここで、面積 A 、厚さ δ の断熱壁により温度 T_1 の高温流体と温度 T_2 ($T_1 > T_2$) の低温流体が隔てられている一次元の定常状態において、断熱壁を介して高温流体から低温流体へ伝わる単位時間当たりの熱量 Q は式(7)、(8)より、式(9)で表される。熱は高温流体から断熱壁へ熱伝達率 h_1 で伝わり、断熱壁の内部は熱伝導率 λ で伝わり、断熱壁から低温流体へ熱伝達率 h_2 で伝わる。このような熱伝達および熱伝導を総括して熱通過と呼び、 k を熱通過率と呼ぶ。

$$Q = qA \quad (7)$$

$$q = k(T_1 - T_2) \quad (8)$$

$$k = \frac{1}{\frac{1}{h_1} + \sum \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{h_2}} \quad (9)$$

$$Q = k(T_1 - T_2)A \quad (10)$$

[記号の説明]

Q	断熱壁を通過する単位時間あたりの熱量 (W)
q	熱流束 (W/m ²)
A	断熱壁の面積 (m ²)
k	熱通過率 (W/m ² ·K)
T_1, T_2	高温流体および低温流体の温度 ($T_1 > T_2$) (°C)
h_1, h_2	流体と断熱壁との熱伝達率 (W/m ² ·K)
δ	断熱壁の厚さ (m)
λ	断熱壁の熱伝導率 (W/m·K)

五角ユニットを通過する単位時間あたりの熱量を Q_{unit} 、熱通過率を k_{unit} 、伝熱面積を A 、加熱面近傍の雰囲気温度を $T_{\text{air-in}}$ 、加熱面の表面温度を T_{in} 、非加熱面近傍の雰囲気温度を $T_{\text{air-out}}$ 、表面温度を T_{out} とすると、式(10)より、 Q_{unit} は式(11)で表され、 k_{unit} は式(12)で表される。ここで、アルミ溶湯を収容した容器において、溶湯と接触した内表面では、内表面近傍の雰囲気温度と表面温度は等しいと考えることができる。そこで、加熱面では近傍の雰囲気温度 $T_{\text{air-in}}$ の代わりに表面温度 T_{in} を用いて、式(13)および式(14)より、より実用的な熱通過率 k'_{unit} を求めることができる。

$$Q_{\text{unit}} = k_{\text{unit}} (T_{\text{air-in}} - T_{\text{air-out}}) A \quad (11)$$

$$k_{\text{unit}} = \frac{Q_{\text{unit}}}{(T_{\text{air-in}} - T_{\text{air-out}}) A} \quad (12)$$

$$Q_{\text{unit}} = k'_{\text{unit}} (T_{\text{in}} - T_{\text{air-out}}) A \quad (13)$$

$$k'_{\text{unit}} = \frac{Q_{\text{unit}}}{(T_{\text{in}} - T_{\text{air-out}}) A} \quad (14)$$

[記号の説明]

Q_{unit}	五角ユニットを通過する単位時間あたりの熱量 (W)
k_{unit}	五角ユニットの熱通過率 ($\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$)
$T_{\text{air-in}}$	五角ユニットの加熱面近傍の雰囲気温度 ($^{\circ}\text{C}$)
$T_{\text{air-out}}$	五角ユニットの非加熱面近傍の雰囲気温度 ($^{\circ}\text{C}$)
A	五角ユニットの伝熱面積 (m^2)
k'_{unit}	五角ユニットのより実用的な熱通過率 ($\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$)
T_{in}	五角ユニットの加熱面の表面温度 ($^{\circ}\text{C}$)

各五角ユニットの加熱面の表面温度が $600\text{--}750^{\circ}\text{C}$ となる定常状態を形成したときの加熱面における表面温度 T_{in} 、非加熱面（背面）における表面温度 T_{out} と表面近傍の雰囲気温度 $T_{\text{air-out}}$ および、この定常状態を 1 時間維持したときの消費電力量 E を測定し、式(14)より、各試料の熱通過率 k'_{unit} を求めた。次に、熱伝導率 $11.5 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ の SiC 質キャストブル製の五角中実ユニット（試料 R1）を標準試料（指数 100）とし、各試料の熱通過率 k'_{unit} をそれぞれ指数化した。五角ユニットの形状は同一であるため、指数による比較において伝熱面積 A は定数とみなすことができる。次に、各試料の単体重量についても、同様に、試料 R1 を標準試料（指数 100）とし、各試料の重量をそれぞれ指数化した。各試料の熱通過率および重量の指数をそれぞれ **Fig. 2-26** に示す。伝熱量は熱通過率に比例するため、五角ユニットの熱通過率が低いほど伝熱量は小さく、断熱性が高い。すなわち、アルミ溶湯搬送容器の断熱性向上と低熱容量化（軽量化）の観点から、五角ユニットの熱通過率指数および重量指数が小さい（図中左下）ほど望ましい。

ここで、従来の円筒状容器では、内壁部（キャストブル層）の破損による溶湯への異物

混入を防止するため、高強度、耐摩耗性、耐スポーリング性を有する SiC 質キャストブルが使用されているが、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 質キャストブル等、その他のキャストブルに比べ、熱伝導率が高く、断熱性が不十分であった。このような観点から、より高強度で断熱性の高いセラミックス中空ユニットを用いて内壁部を構成することにより、容器の特性が向上すると考え、試料 R1 を標準試料とした。

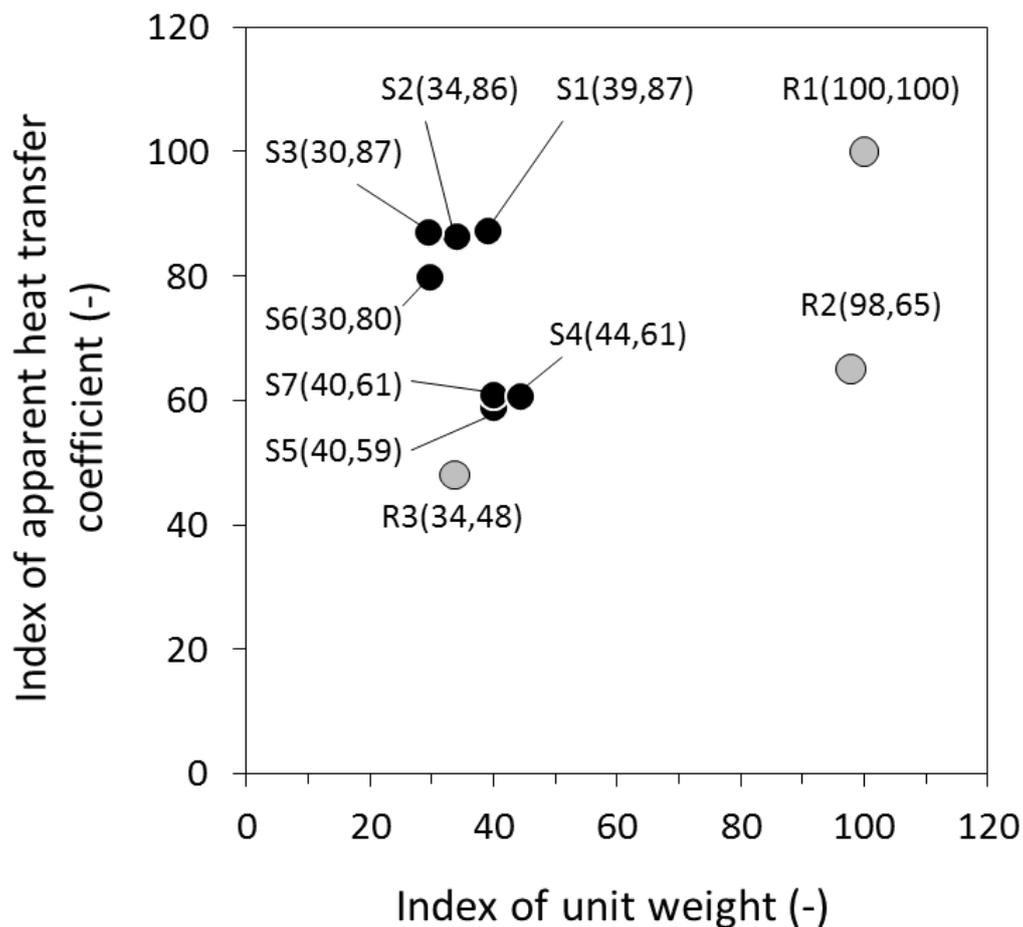


Fig. 2-26 開発した Si_3N_4 製五角中空ユニットの断熱性と重量

2.4.8 伝熱抑制手法の効果

試料 S2 は S1 に比べ、加熱面における表面温度 T_{in} と非加熱面における表面温度 T_{out} との差が 14°C 大きく、消費電力量は小さい値を示した。これにより S2 は S1 に比べ、熱通過率が 1.9% 低減し、なおかつ重量が 13% 低減した。これは中空ユニットの側壁に円形の開口部を設けることにより、側壁の熱伝導が抑制されたことを示している。すなわち、側壁に開口部を設けることにより、五角中空ユニットの断熱性が向上し、なおかつ重量が低減することがわかった。ただし、S2 は S1 に比べ、非加熱面における表面温度 T_{out} と表面近傍の雰

囲気温度 $T_{\text{air-out}}$ との差が 12°C 小さかった。これは、中空ユニットと密着した実験装置（断熱材）の熱が側壁の開口部から中空ユニットの内部空間に流入し、背面の開口部から流出したことが考えられる。また、S2 は R1 に比べ、熱通過率が 14% 低減し、なおかつ重量が 66% 低減した。一方、R2 に比べ、重量は 65% 低減したが、熱通過率は 32% 増大した。すなわち、熱伝導率 $11.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の SiC 質キャストブルに比べ、断熱性が高く軽量であるが、熱伝導率 $2.17 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 質キャストブルに比べ、断熱性が低いことがわかった。実際にこのような中空ユニットを用いて球状容器の内壁部を構成した場合、側壁に開口部を設け、中空ユニットの熱通過率が 1.9% 低減することによって容器の放熱量が低減し、溶湯温度の低下が明らかに抑制されるとは考えにくい。内壁部の重量は 13% 低減するため、予熱に必要な熱エネルギーの消費量の低減が期待される。他に中空ユニットの重量を低減する手法としてセラミックス壁をさらに薄肉化する方法もあるが、強度が著しく低下するおそれがある。側壁に開口部を設ける本手法によれば、肉厚を変えずに中空ユニットを軽量化することができ、実用サイズへのスケールアップに伴い、セラミックスの厚肉化が不可欠となる場合においても有効である。

試料 S3 は S2 に比べ、背面の開口部の拡大により、重量指数が 4 ポイント低下したが、熱通過率指数は 1 ポイント増加した。これは背面の開口部が小さい場合、中空ユニットの底面からの放射および対流の一部は背面によって遮られるのに対し、開口部の拡大によって、その分、放射および対流が遮られなくなるため、S3 において実質的に断熱に寄与するのは肉厚 3mm の底面のみと考えられる。このことから、中空ユニットの内部空間が中空の場合、背面の開口部を拡大することにより、断熱性が低下することがわかった。

試料 S5 は S3 に比べ、重量指数は 10 ポイント増加したが、熱通過率指数が 28 ポイント低下した。これはセラミックファイバーの充填により、中空ユニットの底面からの対流による伝熱が抑制されたことが考えられる。ここで、セラミックファイバーにおける伝熱の形態は空隙部での放射、空気の伝導、およびファイバーの伝導に大別され、空気の対流は考慮しない。放射は温度の異なる二つの表面が空間を隔てて向き合う場合に、電磁波の形で熱が移動する現象であるため、中空ユニットの内部空間において、底面と内部空間を隔てて向き合う背面との温度差に起因する放射による伝熱は、セラミックファイバーの充填により、底面と密接するセラミックファイバーとの温度差に起因することとなるが、密接しているため温度差は極めて小さく、放射による伝熱量は著しく低減すると考えられる。このことから、中空ユニットの内部空間へのセラミックファイバーの充填は、断熱性の向上に有効である。これにより、S2 に比べ、重量指数は 6 ポイント増加したが、熱通過率指数が 27 ポイント低下した。中空ユニットの背面の開口部を拡大し、中空ユニット自体の重量を低減した上で、セラミックファイバーを充填する手法により、熱通過率を低減するとともに、重量の増加が抑制された。

試料 S6 は S3 に比べ、重量指数は変わらず、熱通過率指数が 10 ポイント低下した。これは、中空ユニットの底面からの放射による伝熱量は底面の放射率に比例するため、ステン

レス箔の設置により底面の放射率が低下し、放射による伝熱が抑制されたためと考えられる。このように、底面へのステンレス箔の設置により、試料の重量をほとんど増加させることなく、熱通過率を低減することが可能となった。ただし、S5 に比べ、熱通過率の低減量が小さいことがわかった。

試料 S7 は S5 に比べ、さらなる熱通過率指数の低下は認められなかった。これは、セラミックファイバーの充填により中空ユニットの内部空間における放射による伝熱量は著しく低減するため、ステンレス箔による放射の抑制効果は実質的に寄与しないことが考えられる。そこで、二元配置法により、熱通過率に対するセラミックファイバーおよびステンレス箔の寄与率を求めた結果、セラミックファイバーは 88.8%、ステンレス箔は 3.2%、交互作用は 6.9% (誤差は 1.1%) となった。すなわち、セラミックファイバーによる効果が支配的であり、ステンレス箔による効果は小さいことが認められた。このように、内部空間にセラミックファイバーを充填する場合、底面へのステンレス箔の併用は必ずしも有効でないことがわかった。

中空ユニットの内部空間における伝熱抑制手法として、内部空間へのセラミックファイバーの充填が有効であることが明らかとなった。ここで、中空ユニットの側壁に開口部を設け、熱伝導を抑制することにより、背面温度は低下するが、その結果、中空ユニットの底面および背面の温度差が大きくなるため、内部空間における放射による伝熱量が増大する可能性がある。したがって、ステンレス箔などの低熱放射材による手法に比べ、セラミックファイバーなどの軽量断熱材による伝熱抑制手法のほうが、より効果的であると考えられる。

2.4.9 中空ユニットの背面構造に関する検討

試料 S4 および S5 の比較により、背面構造による影響を検証した。S4 は S2 に比べ、熱通過率指数が 25 ポイント低下したが、重量指数は 10 ポイント増加した。このように、背面の開口部の大きさによらず、試料 S4 においても内部空間へのセラミックファイバーの充填により、熱通過率が低下した。次に、試料 S5 は S4 に比べ、熱通過率指数が 2 ポイント低下し、重量指数が 4 ポイント低下した。内部空間が中空の場合、背面の開口部の拡大により、熱通過率が增大したのに対し (S2<S4)、内部空間にセラミックファイバーを充填した場合、背面の開口部の拡大により、熱通過率が低下することがわかった (S5<S3)。

ここで、試料 S4 および S5 について、加熱開始による昇温時および上記の定常状態を形成したときの、背面における Si₃N₄ 部分およびセラミックファイバー部分の表面温度 (T_{out}) を比較した。昇温時はいずれも Si₃N₄ 部分のほうがセラミックファイバー部分よりも昇温が早く、加熱開始から定常状態にかけて、終始、Si₃N₄ 部分のほうがセラミックファイバー部分よりも高い温度を示した。S5 の場合、加熱開始直後の 10 分間における昇温速度は、Si₃N₄ 部分は 2.8°C/min、セラミックファイバー部分は 1.1°C/min であった。次に、定常状態において、Si₃N₄ 部分およびセラミックファイバー部分の表面温度および温度差を比較すると、S4

の場合、加熱面における表面温度 (T_m) が 702.9°C のとき、 Si_3N_4 部分およびセラミックファイバー部分はそれぞれ 342.0°C および 335.0°C (温度差は 7.0°C) であったのに対し、S5 の場合、加熱面における表面温度 (T_m) が 703.8°C のとき、 Si_3N_4 部分およびセラミックファイバー部分はそれぞれ 347.7°C および 316.0°C (温度差は 31.7°C) であり、S5 では S4 に比べ、セラミックファイバー部分の表面温度が 19.0°C 低下した。

伝熱解析により、内部空間における放射を考慮しない場合、中空ユニットの背面における温度は背面の端部から中央部に向かって同心円状に低下し、中央部が最も低温になったため、熱は背面の端部から中央部へ伝導することが考えられる。したがって、背面の中央部に円形の開口部を設け、開口部に相当する Si_3N_4 部分を低熱伝導性のセラミックファイバーに置換することにより背面中央部の温度を局所的に低下させ、さらに、開口部の拡大により、より広範囲に低下させることができると考えられる。

容器の放熱量は外表面から外気への放射と対流による伝熱量の和で表され、いずれも外表面と外気との温度差に比例するため、外気温が一定の場合、容器外表面の温度が低いほど容器の放熱量は低減する。すなわち、断熱材層および鉄皮の条件が一定の場合、中空ユニット (内壁部) の背面温度が低いほど容器の放熱量は低減する。したがって、中空ユニットの背面に可能な限り大面積な開口部を設け、 Si_3N_4 の部分をセラミックファイバーに置換することにより、中空ユニットの背面温度が局所的かつ広範囲に低下し、容器の放熱量を低減することが可能となる。さらに、セラミックファイバーは Si_3N_4 に比べ、かさ密度が低いため、本手法はユニットの低熱容量化 (軽量化) の点においても有効である。

2.4.10 中空ユニットの熱制御構造

試料 S1 および S5 について、中空ユニットにおける伝熱経路を模式的に Fig. 2-27 に示す。S1 の場合、(a) 底面の熱は背面に向かって側壁を伝導し、次いで、(b) 背面の端部から中央部に向かって伝導する。(c) 内部空間では、底面から背面に向かって放射および対流により伝熱が生じる。一方、S5 の場合、(a') 底面から背面への側壁における伝導は、 Si_3N_4 部分は熱伝導率 6.45 W/m·K で伝導するが、開口部 (セラミックファイバー部分) は熱伝導率 0.1 W/m·K で伝導するため、側壁における伝導が抑制される。同様に、(b') 背面の端部から中央部への伝導は、 Si_3N_4 部分は熱伝導率 6.45 W/m·K で伝導するが、開口部 (セラミックファイバー部分) は熱伝導率 0.1 W/m·K で伝導するため、背面における伝導が抑制される。(c') 内部空間では、放射および対流による伝熱はセラミックファイバーの充填により抑制され、セラミックファイバーの熱伝導率 0.1 W/m·K で伝導する。

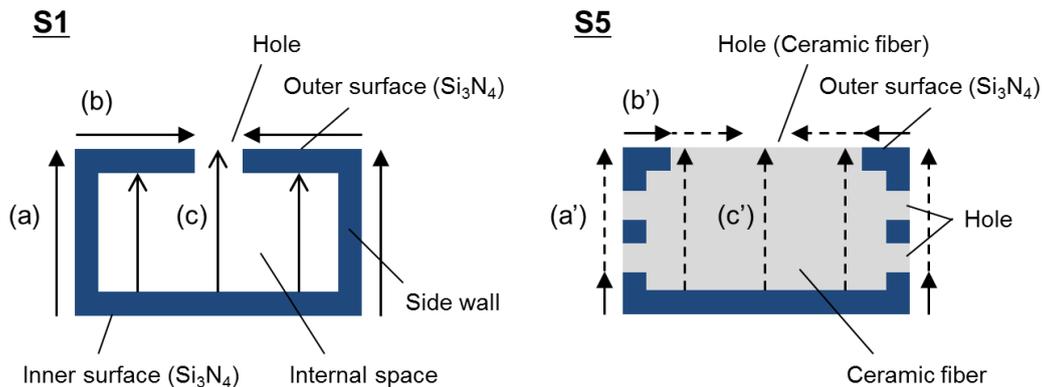


Fig. 2-27 中空ユニットの熱制御構造

2.4.11 従来材質との比較

試料 S1 は熱伝導率 $11.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の試料 R1 に比べ、熱通過率が 13% 低減し、重量が 61% 低減した。一方、熱伝導率 $2.17 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の試料 R2 に比べ、重量は 60% 低減したが、熱通過率は 34% 増大した。また、熱伝導率 $0.35 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の試料 R3 に比べ、熱通過率は 81% 増大し、重量は 15% 増大した。五角ユニット同士の熱通過率の比較により、 Si_3N_4 製中空ユニットは熱伝導率 $11.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の SiC 質キャストブルに比べ、断熱性が高く、なおかつ重量が低減するが、熱伝導率 $2.17 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 質キャストブルに比べ、軽量性に優れるが、断熱性が低いことがわかった。

一方、試料 S5 は S1 に比べ、重量が 2.6% 増加したが、熱通過率が 32% 低減した。また、R1 に比べ、熱通過率が 41% 低減し、重量が 60% 低減した。さらに、試料 R2 に比べ、熱通過率が 9% 低減し、重量が 59% 低減した。このことから、S5 は熱伝導率 $11.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の SiC 質キャストブルおよび熱伝導率 $2.17 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 質キャストブルに比べ、断熱性が向上し、軽量であることが明らかとなった。中空ユニットの断熱性向上と熱容量低減に関する種々の検討を行った結果、以下の知見が得られた。①中空ユニットの背面に開口部を設けることにより、背面における熱伝導が抑制され、背面温度が低下するとともに放熱面積が低減した。②中空ユニットの側壁に開口部を設けることにより、側壁における熱伝導が抑制された。③中空ユニットの内部空間に軽量断熱材を充填することにより、内部空間における放射および対流による伝熱が抑制された。④中空ユニットの内部空間に軽量断熱材を充填し、背面に可能な限り大面積な開口部を設けたことにより、ユニットの背面温度が局所的かつ広範囲に低下した。

ここで、容器の球状化による効果を考える。上記の 1/4 スケールの球状の内壁部（外径 250 mm、内径 184 mm、厚さ 33 mm）の場合、同等の内容積を有する円筒状の内壁部（外径 241.4 mm、外壁高さ 200.9 mm、内径 175.4 mm、内壁高さ 134.9 mm、厚さ 33 mm）に比べ、外表面積は 19.5% 低減し、体積は 17.1% 低減する。すなわち、伝熱量は伝熱面積に比例するため、容器の球状化により、同一材質であっても放熱量は 19.5% 低減し、重量は 17.1% 低減

する。したがって、 Si_3N_4 製五角中空ユニット化による断熱性向上と軽量化 (Fig. 2-26 参照)、さらには球状化による相乗効果により、内壁部の内外の温度差が等しい場合、試料 S5 で構成された球状の内壁部は熱伝導率 $11.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の SiC 質キャストブルで形成された同等の内容積を有する円筒状の容器部材に比べ、放熱量が 52% 低減し、なおかつ重量が 66% 低減するとの試算結果を得た。

2.4.12 無機繊維シートを用いたニアネット接着技術の検討

接着部の SEM 観察像を Fig. 2-28 に示す。 Si_3N_4 基材同士は 2 枚の無機繊維シート ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) を介して接着されており、基材と無機繊維シートの界面および、無機繊維シート同士の界面は、アルミナ (Al_2O_3) で接着されていることが確認された。このとき、形成された接着部の厚さは 1.6–2.1 mm であった。最小値は設計値 2 mm に対し 0.4 mm 小さく、これはバインダーに用いたアルミナスラリーの乾燥による収縮が生じたためと考えられる。次に、アルミ溶湯に浸漬後の接着部の外観を Fig. 2-29 に示す。接着部にアルミ溶湯の侵入は認められず、初期使用における溶湯シール性を確認した。

アルミ溶湯搬送容器では、接着部は溶湯シール性、耐食性の他、中空ユニットの熱膨張や衝撃による発生応力を吸収し得る低弾性あるいは変形に対する復元性が要求される。二枚以上の柔軟な無機繊維シートを複数枚、圧縮し、積層する本手法によれば、無機繊維シートを一枚のみ使用する場合に比べ、接着部において単位体積あたりの無機繊維密度が向上するため、接着部の溶湯シール性および復元力の向上が期待される。また、同無機繊維は、一般に、軽量断熱材として使用されており、容器の軽量化と断熱性向上においても有利である。また、本接着方法はモルタル等による強固な接着と異なり、弱接着となるため、大型部材が局所的に損耗した場合、全体を廃棄するのではなく、損耗部分のみ中空ユニットを取り外して交換することによって部材のリペア性が向上し、部材のメンテナンスにおける省資源、省力化が期待できる。ただし、接着部の厚さの高精度化が課題であり、無機繊維シートの厚さの設計、バインダーの乾燥収縮制御および接着圧力等の検討によるニアネット接着技術を確立する必要がある。

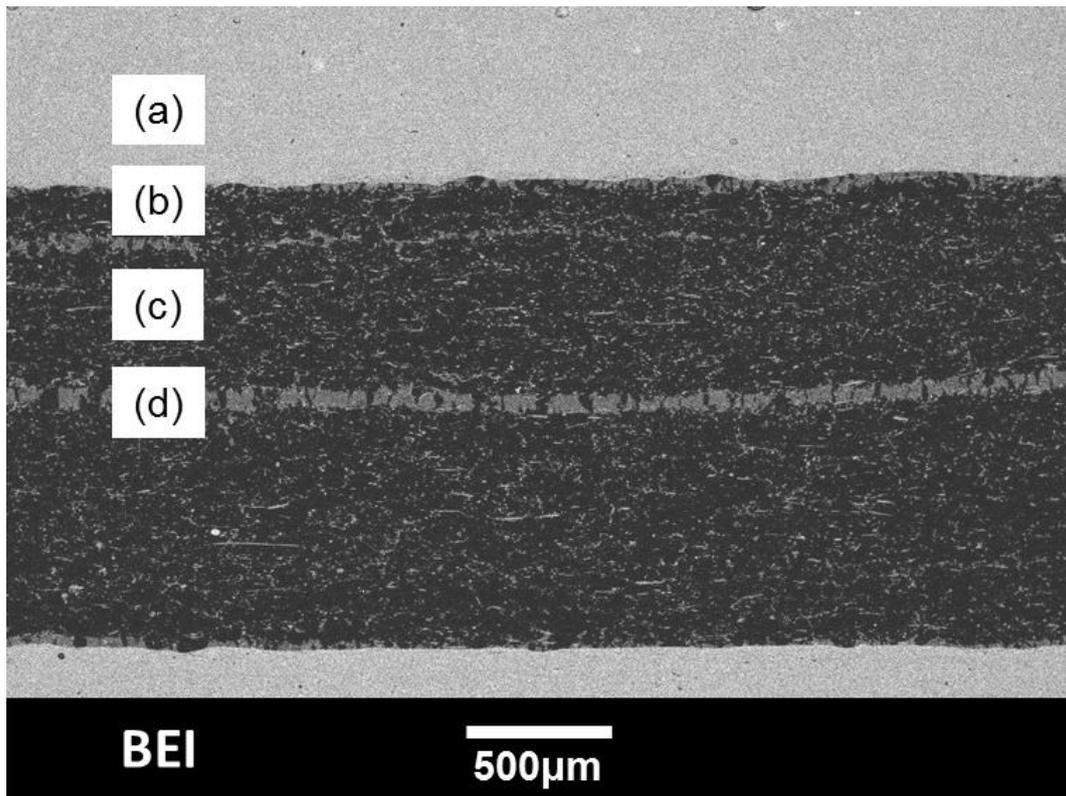


Fig. 2-28 無機繊維シートを用いた接着部の微構造.
(a) 基材, (b) 基材と無機繊維シートの接着面,
(c) 無機繊維シート, (d) 無機繊維シート同士の接着面

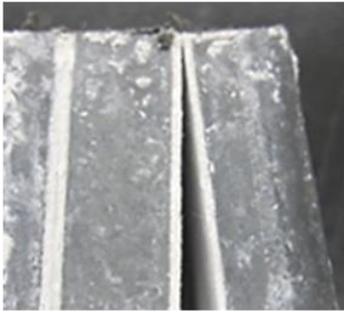
(a)		(b)
溶湯接触面 ↓ 	溶湯接触面 ↓ 	溶湯接触面 ↓ 
強制剥離可能		強制剥離不可

Fig. 2-29 アルミ溶湯に浸漬後の接着部の外観.

(a) 無機繊維シートによる接着部, (b) 従来のモルタルによる接着部

2.4.13 小型球状容器の作製と保温性の評価

S_3N_4 製五角中空ユニットを立体的に組み上げて作製した小型球状容器 (開発容器、Type A) の概観を Fig. 2-30 に示す。また、内部空間にセラミックファイバーを充填した S_3N_4 製五角中空ユニットで内壁部を構成した小型球状容器 (開発容器、Type B)、および同等の内容積を有する SiC 質キャストブルで内壁部を形成した小型円筒状容器 (従来容器) の外観をそれぞれ Fig. 2-31 に示す。また、各容器の重量および寸法を Table 2-4 に示す。開発容器(a)、(b)は従来容器に比べ、内壁部の重量がそれぞれ 64%、59%低減した。

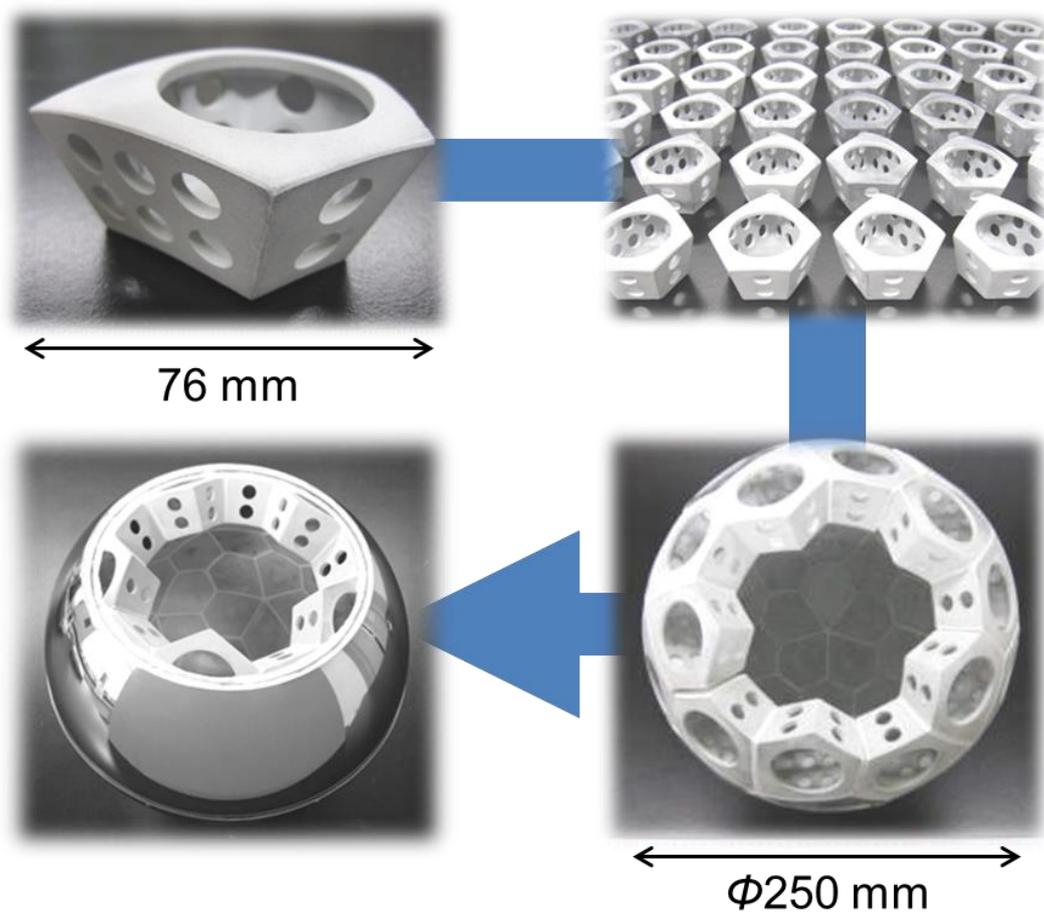


Fig.2-30 S_3N_4 製五角中空ユニットで内壁部を構成した小型球状容器 (開発容器: Type A)

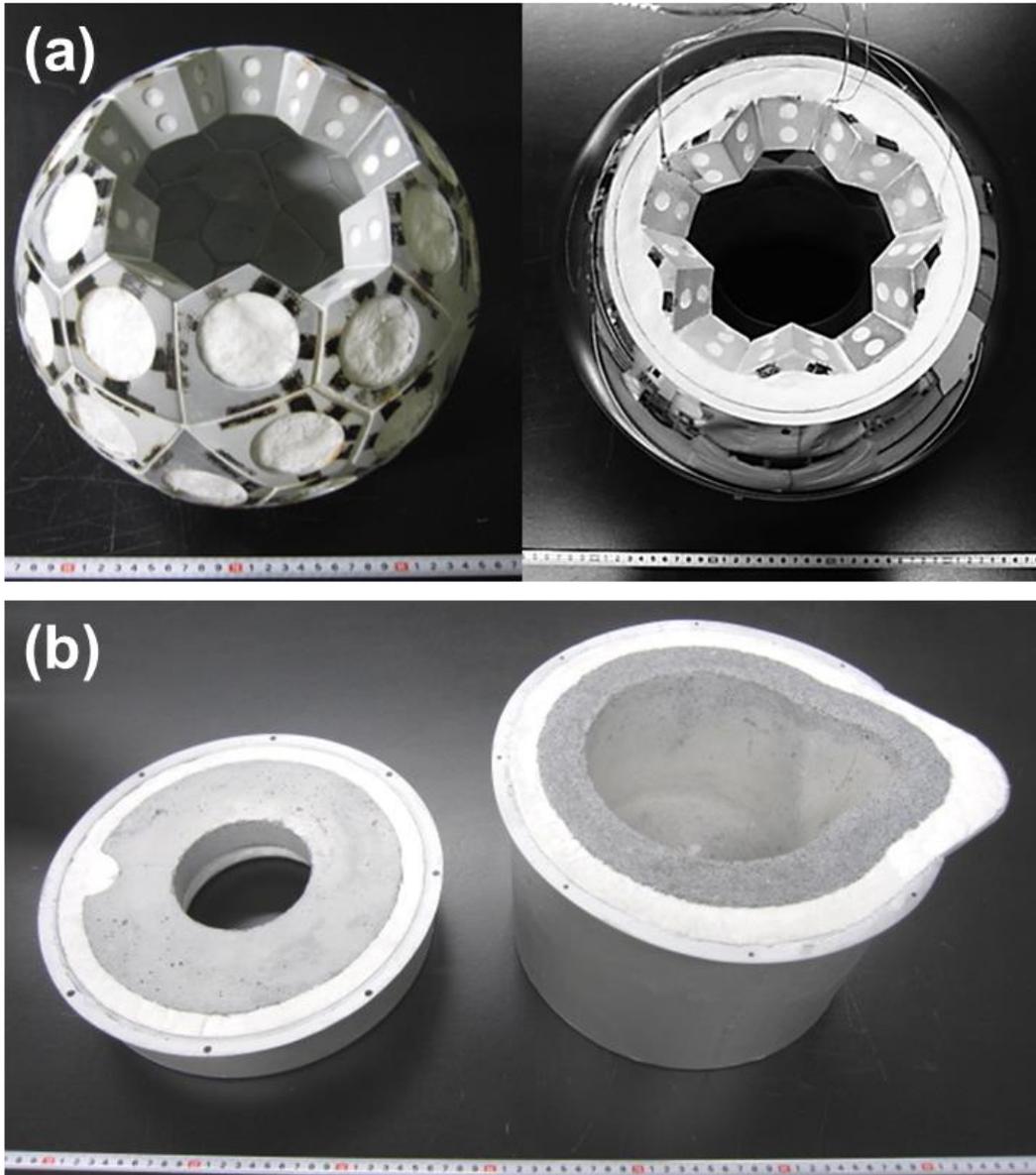


Fig. 2-31 作製した小型容器の外観.
(a) 開発容器: Type B, (b) 従来容器

Table 2-4 小型容器の内壁部の仕様

Type	Structure	Material	Inner	Mass	Size*
			volume		
			(cm ³)	(kg)	(mm)
Newly developed (Type A)	Integration of 60 units, sphericl	Si ₃ N ₄ hollow unit	276	5.3	O.D. 232, H.194, T. 33
Newly developed (Type B)		Si ₃ N ₄ hollow unit with filled ceramic fiber	276	6.1	O. D. 250, I. D. 184, T. 33
Conventional	Monolithic, cylindrical	SiC castable	276	15	

*Size: O.D.: Outer diameter, H: height, T: thickness, I.D.: Inner diameter of each inner wall

予熱した各容器の内部に、530°Cに加熱した粒状蓄熱体（アルミナビーズ）を投入後、1時間自然冷却したときの、冷却時間と蓄熱体の温度変化を **Fig. 2-32** に示す。従来容器における蓄熱体の温度低下量は 123°Cであったのに対し、開発容器(a)、(b)における蓄熱体の温度低下量はそれぞれ 89°C、84°Cであった。すなわち、開発容器(a)、(b)は同等の内容積を有する従来容器に比べ、蓄熱体の温度低下量がそれぞれ 28%、32%低減した。開発容器(a)に比べ、開発容器(b)のほうが蓄熱体の温度低下量が小さく、これは中空ユニットの内部空間に充填したセラミックファイバーによる断熱性向上効果と考えられる。

以上、開発容器は、同等の内容積を有する従来容器に比べ、軽量かつ保温性が向上したことを明らかにした²⁴⁾。

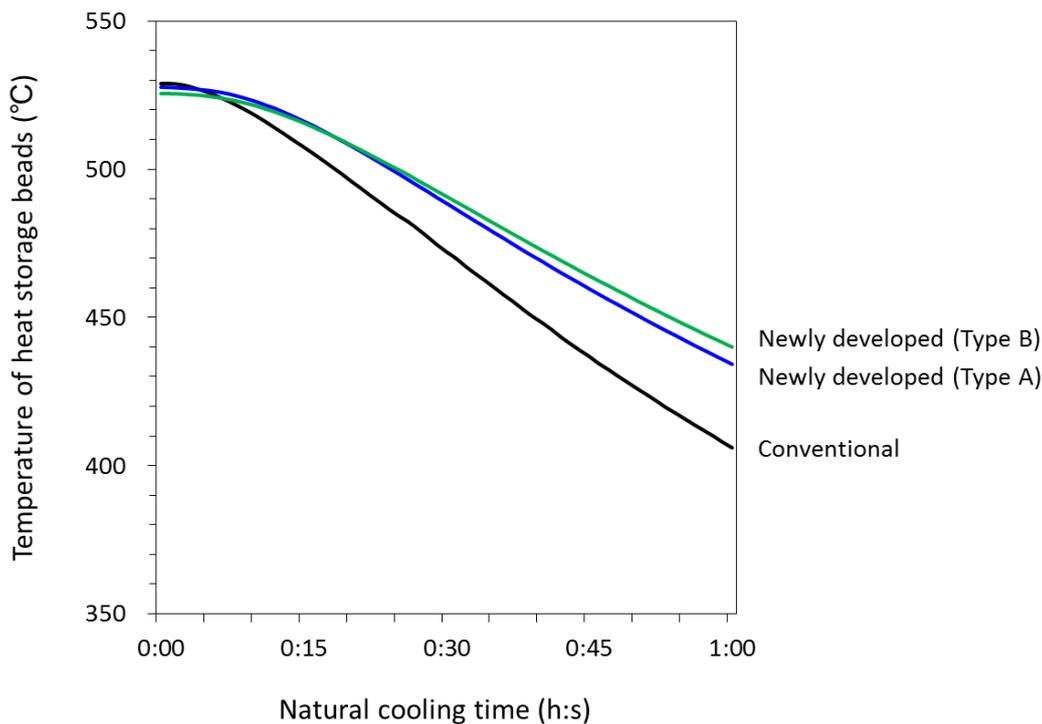


Fig. 2-32 自然冷却による小型容器内の蓄熱体の温度変化

2.5 まとめ

高温断熱部材への適用を想定し、ムライトを酸化物系焼結助剤とする Si 粉末の反応焼結法により、熱伝導率 $6.8 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、気孔率 18% の低熱伝導性の多孔質 Si_3N_4 材料を開発した。また、水と反応する非酸化物系粉末 (Si、 Si_3N_4) と等電点の異なる酸化物系焼結助剤 ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 、 Al_2O_3) を均一に分散させた水系 Si 粉末スラリーを調製し、スリップキャスト法および反応焼結法により、中空構造を有する Si_3N_4 製多孔体 (中空ユニット) をニアネット成形した。次いで、中空ユニットの断熱性向上と熱容量低減 (軽量化) を目的とし、伝熱解析に基づき、熱制御構造を有する中空ユニットの検討を行い、設計、試作および評価を行った結果、断熱性向上および熱容量低減 (軽量化) の両立が可能となる構造を明らかにした。開発した Si_3N_4 製五角中空ユニットは、熱伝導率 $11.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の SiC 質キャストブルに比べ、熱通過率が 41% 低下し、重量が 60% 低減すること、また、熱伝導率 $2.17 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 質キャストブルに比べ、熱通過率が 9% 低下し、重量が 59% 低減することを確認した。同ユニットを用いて球状容器を構成することにより、アルミ溶湯搬送容器の断熱性向上と大幅な熱容量低減 (軽量化) を実現し、アルミリサイクルシステムにおける熱効率および生産性の向上に貢献し得る可能性を見出した。

本研究において得られた結果を要約すると以下の通りである。

1. ムライト粉末を酸化物系焼結助剤とする Si 粉末の反応焼結法により、熱伝導率 $6.8 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、気孔率 18% の低熱伝導性の多孔質 Si_3N_4 材料を開発した。

2. ムライト粉末の含有量が 2 wt% 以上のとき、水系スラリーの粘性が著しく低下し、良好な分散効果が得られた。
3. Si_3N_4 製五角中空ユニットの背面および側壁に円形の開口部を設けることにより、開口部周辺における熱伝導が抑制された。
4. Si_3N_4 製五角中空ユニットの内部空間に軽量断熱材としてセラミックファイバーを充填することにより、放射および対流による伝熱が抑制され、また、背面の開口部を拡大することにより、背面温度が局所的かつ広範囲に低下した。
5. 伝熱の形態に基づき背面における温度分布を制御し、設計、作製した Si_3N_4 製五角中空ユニットは熱伝導率 $11.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の SiC 質キャストブルに比べ、熱通過率が 41% 低減し、重量が 60% 低減し、熱伝導率 $2.17 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 質キャストブルに比べ、熱通過率が 9% 低減し、重量が 59% 低減した。

参考文献

- 1) “窒化ケイ素系セラミック新材料 —最近の展開—”, 日本学術振興会, 高温セラミック材料第 124 委員会, 内田老鶴圃, 東京 (2009) pp. 414-419.
- 2) Japanese Patent Examined Publication No. 1992-6464 (1992).
- 3) Japanese Patent Registration No. 3325256 (2002).
- 4) I. Himoto, T. Nagaoka and H. Kita, *3rd International Congress on Ceramics (ICC3)*, Nov. 14-18, Osaka, Japan, (2010).
- 5) 北 英紀, 日向秀樹, 近藤直樹, 樋本伊織, 日本セラミックス協会年会 (静岡大学) 講演予稿集, Mar. 16-18, Shizuoka, Japan, (2011) p. 353.
- 6) 北 英紀, 日向秀樹, 近藤直樹, 樋本伊織, 日本エネルギー学会大会 (関西大学) 講演要旨集, 20, Aug. 9-10, Osaka, Japan, (2011) pp. 352-353.
- 7) 北 英紀, 樋本伊織, 日本セラミックス協会, 第 24 回秋季シンポジウム (北海道大学) 講演予稿集, Sep. 7-9, Hokkaido, Japan, (2011) p. 118.
- 8) “ステレオファブリック造形技術 国家プロジェクト「革新的省エネセラミックス製造技術開発」の成果とマネジメント”, ステレオファブリック技術研究組合, 東京 (非売品), pp.152-163 (2012).
- 9) H. Kita, *Ceramics Japan*, Ceramic society of Japan, **48** [8], 584-589 (2013).
- 10) Japanese Patent Registration No. 5529641 (2014).
- 11) H. Kita, I. Himoto and S. Yamashita, *Ceramics Japan*, Ceramic society of Japan, **49** [8], 680-685 (2014).
- 12) H. Kita, I. Himoto and S. Yamashita, “Energetic Aspects of Green Ceramic Processing, in book: Green and Sustainable Manufacturing of Advanced Material”, Elsevier, Amsterdam (2016) pp. 77-98.
- 13) H. Kita, I. Himoto, S. Yamashita and N. Kobayashi, *11th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications*, Jun. 14-19, Vancouver, BC, Canada, (2015).
- 14) 北 英紀, 樋本 伊織, 山下 誠司, 化学工学会, 第47回秋季大会 (北海道大学), Sep. 9-11, Hokkaido, Japan, (2015).
- 15) H. Kita, H. Hyuga and N. Kondo, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **28**, 1079-1083 (2008).
- 16) I. Himoto and H. Kita, *Taikabutsu*, **63** [11] 580-588 (2011).
- 17) I. Himoto and H. Kita, *J. Technical Association of Refractories, Japan*, **33** [3] 183-192 (2013).
- 18) I. Himoto and H. Kita, *Taikabutsu*, **64** [4] 158-167 (2012).
- 19) I. Himoto and H. Kita, *J. Technical Association of Refractories, Japan*, **33** [4] 225-235 (2013).
- 20) I. Himoto and H. Kita, *Taikabutsu*, **64** [6] 258-267 (2012).
- 21) I. Himoto and H. Kita, *J. Technical Association of Refractories, Japan*, **34** [1] 19-29 (2014).
- 22) 北山直方, “図解 伝熱工学の学び方”, オーム社, 東京 (1982) p. 181.

- 23) “窒化ケイ素系セラミック新材料 —最近の展開—”, 日本学術振興会, 高温セラミック材料第 124 委員会, 内田老鶴圃, 東京 (2009) pp. 180-184.
- 24) H. Kita and I. Himoto, *Int'l. J. Applied Ceram. Tech.*, **9** [4] 666-676 (2012).

第3章 中空構造を有する Si_3N_4 多孔体の破壊挙動解析

3.1 はじめに

現在、アルミニウム（以下、アルミと略す）製品のリサイクルシステム¹⁾に使用されているアルミ溶湯搬送容器は直径1 m、高さ1 m程度の円筒状で、溶湯と接する容器の内壁部は厚さ30–100 mm程度のキャストブルで形成された層であり、その背面は断熱材、外表面は鉄皮を配した三層構造である^{2,3)}。しかし同構造では、①内壁部の熱容量が大きいため、受湯前の予熱における熱エネルギー消費が多く、時間がかかる、②内壁部の断熱性が不十分であり、外表面からの放熱が大きいため、溶湯搬送中に溶湯の温度低下が大きい、といった問題があった。

そこで、本研究では、窒化ケイ素 (Si_3N_4) 製セラミックス製の中空部材を構成単位（ユニット）としたブロック工法により内壁部を構成した球状容器の開発に着手した^{4,5)}。高強度かつ耐食性に優れた Si_3N_4 を用いて軽量かつ高い断熱性を有するユニットを作製し、これらを組み立てて容器内壁部を構成することにより、本開発容器は従来容器に比べ飛躍的な軽量化と保温性向上が期待される。また本開発容器の適用によりアルミ製品製造における熱効率向上による省エネルギーならびに品質、生産性の向上が期待される。

第2章では、元素戦略に基づき、普遍的な元素である Si および Al で構成されるムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) を焼結助剤とし、Si 粉末の水系スラリーを用いたスリップキャスト法および 1450°C での反応焼結により低熱伝導性の多孔質 Si_3N_4 材料を開発するとともに、実質的に無加工で五角中空ユニットの作製を行った^{6,7)}。次いで、中空ユニットの側壁および背面に開口部を設けることにより、側壁および背面における熱伝導を抑制し^{8,9)}、中空ユニットの内部空間にセラミックファイバーを充填することにより、内部空間における放射および対流による伝熱を抑制した^{10,11)}。開発した Si_3N_4 製五角中空ユニットは従来の内壁部に使用される熱伝導率 $11.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の炭化ケイ素 (SiC) 質キャストブルに比べ、重量を指標とする熱容量が60%低減し、熱通過率を指標とする断熱性が41%向上したことを明らかにした。さらに同 Si_3N_4 製五角中空ユニットを組み立てて内壁部を構成した実用容器の1/4スケール（直径250 mm程度）の球状容器は同等の内容積を有する SiC 質キャストブルで内壁部を形成した円筒状容器に比べ、容器内に保持した蓄熱体の温度低下量が小さく、軽量かつ保温性に優れることを明らかにした¹²⁻²²⁾。

本章では、アルミ溶湯搬送容器の内壁部への応用を想定し、伝熱解析に基づき、開発した Si_3N_4 製五角中空ユニットならびに同ユニットで構成した球状容器の内壁部の破壊挙動を解析した。また、球状容器のさらなる保温性の向上を目的とし、セラミックス製中空ユニットの材質として、新たにチタン酸アルミニウム (Al_2TiO_5 、以下、AT) の適用を検討した。ATは低熱伝導性、高熱反射性を有し、断熱性に優れ、かつアルミ溶湯に難濡れ性を有するため、アルミ溶湯部材に用いられるが、機械的強度が低いため、負荷がかかる部位への適

用には制約がある^{23, 24)}。そこで、 Si_3N_4 製中空ユニットおよび AT 製中空ユニットを組み合わせて内壁部を構成した球状容器を設計し、3D モデルを用いて伝熱解析および熱応力解析を行い、容器の信頼性および保温性の両立が可能となる内壁部の構成に関する検討を行った。

3.2 中空ユニットの高機能化とその応用による内壁部の機能分離

1 トンのアルミ溶湯を収容することを想定して設計した球状容器（外径 1 m 程度）の内壁部はセラミックス製中空ユニットを組み上げて構成され、その背面は断熱材層、外表面は鉄皮を配した三層構造である。このような新規な構造を有する球状容器について中空ユニットおよび内壁部の破壊挙動ならびに断熱性を評価するため、実用サイズの 1/4 スケールの球状容器を設計した。内壁部および中空ユニットの形状を **Fig. 3-1** に示す²⁵⁾。内壁部は球状（外径 240 mm、内径 174 mm、厚さ 33 mm）であり、中空ユニットは直径 240 mm の球体を五角六十面体に近似して幾何学的に 60 等分した五角形状である。すなわち内壁部は単一形状の 60 個のユニットで構成される。第 2 章で得られた知見に基づき、五角中空ユニットの側壁には直径 10mm の円形の開口部が格子状に計 18 箇所、背面には直径 40 mm の円形の開口部が 1 箇所設けてある。図示していないが、側壁および背面の開口部を含む内部空間にはセラミックファイバーを充填する。中空ユニットのセラミックス壁の肉厚は 3 mm とした。また、中空ユニット同士は実用のアルミナ・シリカ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) 質モルタルで接着することとし、接着部の厚さは 2 mm とした。内壁部の背面に配する断熱材層および鉄皮の厚さはそれぞれ 25 mm、2 mm とした。

アルミ溶湯を収容した容器の内壁部において溶湯接触部と溶湯非接触部とでは機械的または熱的に要求される機能が異なることに着目した。溶湯接触部では溶湯の荷重を受けるため高強度が要求される。溶湯と内壁部は直接密着しており、溶湯から内壁部に熱伝導が生じる。一方、非接触部では溶湯の荷重を受けない分、必要強度は比較的低くても良い。溶湯表面と内壁部は空間を隔てて対向しているため、溶湯から内壁部に放射および対流による熱伝達が生じる。そこで、容器の信頼性と保温性を両立するため、溶湯接触部は高強度な Si_3N_4 製中空ユニットで構成し、非接触部は比較的low強度ではあるものの高熱反射性および低熱伝導性を有し、断熱性に優れる AT 製中空ユニットで構成することとした。

単一形状のユニットを構成単位とした本ブロック工法によれば、このように機械的あるいは熱的に特定の機能に特化した異なる種類のユニットを組み合わせ、部位ごとに異なる機能を備えた新規な機能を有する内壁部を容易に作製することができるため、容器の信頼性および保温性の両立が実現可能と考えた²⁶⁾。

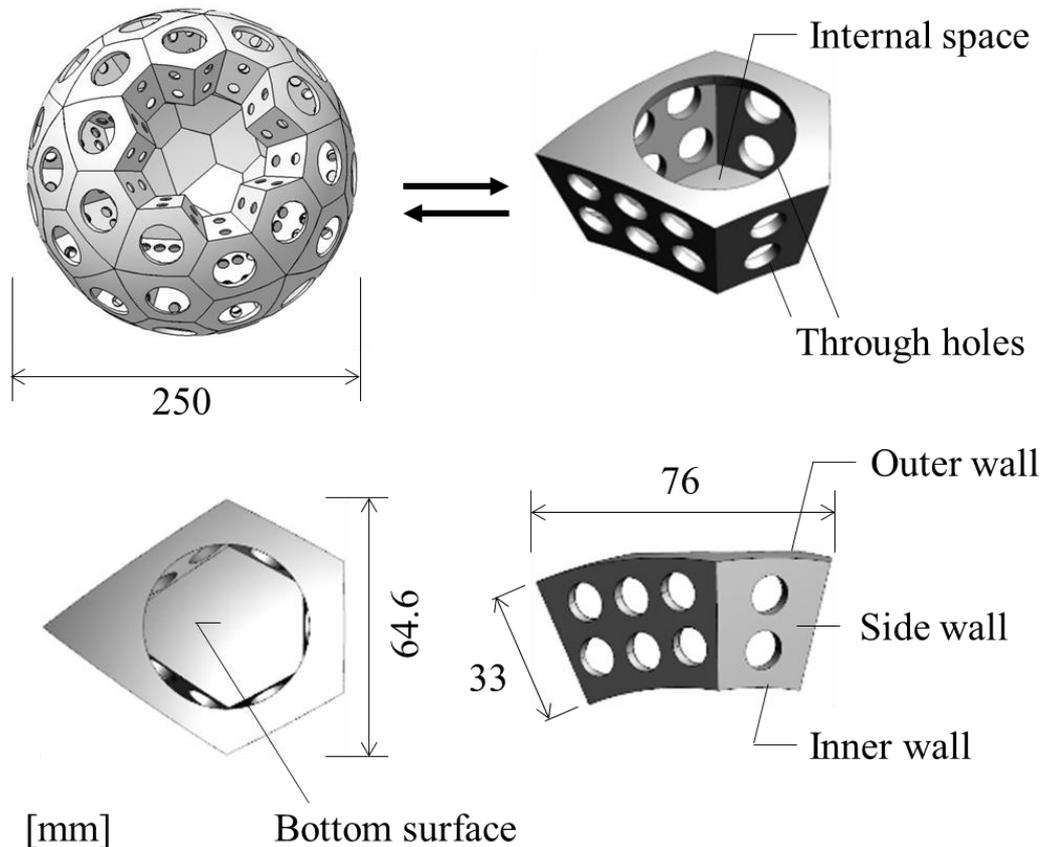


Fig. 3-1 球状の内壁部と五角中空ユニットの形状

3.3 実験方法

3.3.1 チタン酸アルミニウム製五角中空ユニットのニアネット成形

アルミナ (Al_2O_3) 粉末およびチタニア (TiO_2) 粉末を、ボールミルを用いてモル比 1 : 1 で湿式混合し、乾燥後、大気雰囲気中、 1550°C で 1 時間焼成して反応焼結 ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{TiO}_5$) により得られた AT 粉末に、焼結助剤として SiO_2 粉末を数% 添加した AT 原料粉末をポリカルボン酸系分散剤を用いて水に分散させてスラリーを調製した。五角ユニットを型取った石膏型 (ユニットの背面中央部に相当) に 1 箇所設けた直径 40 mm の鑄込み口よりスラリーを注入し、肉厚 3 mm となるように所定時間着肉させた後、未固化スラリーを排出して AT の中空成形体を得た。鑄込み口はそのまま直径 40 mm の開口部とした。成形体を常温 $\sim 100^\circ\text{C}$ で乾燥後、生加工により側壁に直径 10 mm の円形の開口部を計 18 箇所設けた後、大気雰囲気中、 1550°C で焼成し、AT 製の中空ユニットを得た。

ここで、AT は RBSN と異なり、焼結時に収縮を伴う材料である。収縮率を考慮せず、割掛け (割掛け = 型の寸法 / 製品の寸法) を 1 とした石膏型を用いて作製した AT ユニットは 6% 程度の焼結収縮 (長さ方向に 6.5%、幅方向に 5.5%) により、設計値に比べ、4–5 mm 小さかった。そこで、非接触光学式三次元デジタイザを用いて三次元寸法測定を行い、得

られた寸法データを用いて焼結収縮挙動を三次元的に解析し、五角中空ユニットの長さ方向、幅方向および厚さ方向にそれぞれ割掛けを反映させて再度、石膏型を作製した。本工程を繰り返し、焼結収縮を伴う AT ユニットの高精度なニアネット成形・焼結を試みた。

次いで中空ユニットの内部空間にアルミナ・シリカ質のセラミックファイバー（かさ密度 0.1 g/cm^3 、 500°C における熱伝導率 $0.1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ）を充填した。以下、本試料を AT ユニットと記す。なお、第 2 章では同様に、金属ケイ素（Si）粉末を水に分散させたスラリーを用いて Si 粉末の中空ユニットを成形し、窒素雰囲気中、 1450°C で焼成して反応焼結（ $3\text{Si}+2\text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$ ）により、 Si_3N_4 製の中空ユニットを作製し、内部空間にセラミックファイバーを充填した。以下、本試料を RBSN ユニットと記す。

得られた AT 焼結体について、JIS R 1693-2 に準じて $500\text{--}800^\circ\text{C}$ における反射率を測定し、JIS R 1611 に準じて常温～ 800°C における熱伝導率を測定した。また、JIS R 1601 および JIS R 1604 に準じて室温および高温曲げ強度を測定した。

3.3.2 AT ユニットの断熱性評価

第 2 章 (Fig. 2-8) に記載の五角ユニットの断熱性評価装置を使用し、AT ユニットの断熱性評価を行った。アルミ溶湯温度を想定し、ユニットの加熱面（底面）の表面温度が $600\text{--}750^\circ\text{C}$ となる定常状態を形成するように加熱したときの加熱面および非加熱面（背面）における表面温度および表面近傍の雰囲気温度を K 熱電対で各 1 箇所計測した。表面温度はユニットが左右対称となる二等分線上、各面の中央付近で計測し、表面近傍の雰囲気温度は各面から上下に各 15 mm 離れた箇所で計測した。中空ユニットの背面における表面温度は開口部周辺のうち鋭角部側で計測した。加熱面および非加熱面における表面温度差が一定となる状態を定常状態とし、この定常状態を 1 時間維持したときの消費電力量 E を計測した。

本装置における消費電力量 E からユニットを通過した熱量 Q_{unit} への換算方法を示す。熱伝導率 λ の材質からなる内半径 r_1 、外半径 r_2 の球状壁において内壁面温度 T_1 、外壁面温度 T_2 ($T_1 > T_2$) のとき、球状壁を熱伝導で移動する単位時間当りの熱量 Q_{sphere} とすると、中空ユニットは球状壁を 60 等分した形状であるから熱伝導率 λ の中実の五角ユニットの場合、ユニットを熱伝導で移動する単位時間当りの熱量 Q_{unit} は Q_{sphere} の $1/60$ とみなすことができる。本実験では、熱伝導率 $11.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の炭化ケイ素（SiC）質キャストブルからなる中実ユニットを標準試料とし、上記の定常状態を形成したときの加熱面および非加熱面における表面温度から、熱量 Q_{unit} を求め、この定常状態を 1 時間維持したときの消費電力量 E から、式(1)より本装置における変換定数 a を求めた。変換定数 a および消費電力量 E から、AT 中空ユニットを通過した熱量 Q_{unit} を算出した。

ここで、面積 A 、厚さ δ の断熱壁により温度 T_1 の高温流体と温度 T_2 ($T_1 > T_2$) の低温流体が隔てられている一次元の定常状態において、断熱壁を介して高温流体から低温流体へ伝わる単位時間あたりの熱量 Q は式(2)で表される。断熱壁を通過する熱伝達および熱伝導を

総括して熱通過と呼び、 k を熱通過率と呼ぶ。アルミ溶湯を収容した容器において、溶湯と接触した内壁面では、内壁面近傍の雰囲気温度と表面温度は等しいと考えることができる。そこで、ユニットの加熱面では近傍の雰囲気温度 $T_{\text{air-in}}$ の代わりに表面温度 T_{in} を用い、非加熱面では近傍の雰囲気温度 $T_{\text{air-out}}$ を用いて、式(3)より、より実用的な熱通過率 k'_{unit} を求めることができる。

次に、ATユニットと、第2章で測定を行ったRBSNユニット、熱伝導率 $11.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ のSiC質キャストブル（以下、試料R1）、熱伝導率 $2.17 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 質キャストブル（以下、試料R2）および熱伝導率 $0.35 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の断熱れんが（以下、試料R3）製の五角中実ユニットとの熱通過率 k'_{unit} を比較した。各熱伝導率は、キャストブルは 500°C 、断熱れんがは 350°C における実測値である。キャストブルは実際に容器内壁部に使用されている材質から選定したが、通常、断熱れんがは容器の内壁部には用いられない。

$$Q_{\text{unit}} = aE \quad (1)$$

$$Q = k(T_1 - T_2)A \quad (2)$$

$$k'_{\text{unit}} = \frac{Q_{\text{unit}}}{(T_{\text{in}} - T_{\text{air-out}})A_{\text{unit}}} \quad (3)$$

[記号の説明]

Q_{unit}	五角ユニットを通過する単位時間あたりの熱量 (W)
a	本装置における消費電力から熱量への変換定数 (-)
E	消費電力 (W)
Q	断熱壁を通過する単位時間あたりの熱量 (W)
k	断熱壁の熱通過率 ($\text{W/m}^2\cdot\text{K}$)
T_1, T_2	高温流体および低温流体の温度 ($T_1 > T_2$) ($^\circ\text{C}$)
A	断熱壁の伝熱面積 (m^2)
k'_{unit}	五角ユニットのより実用的な熱通過率 ($\text{W/m}^2\cdot\text{K}$)
Q_{unit}	五角ユニットを通過する単位時間あたりの熱量 (W)
T_{in}	五角ユニットの加熱面の表面温度 ($^\circ\text{C}$)
$T_{\text{air-out}}$	五角ユニットの非加熱面近傍の雰囲気温度 ($^\circ\text{C}$)
A_{unit}	五角ユニットの伝熱面積 (m^2)

3.3.3 球状容器の解析モデルと内壁部の構成

実用サイズの 1/4 スケールの球状容器に内容積の 80% に相当するアルミ溶湯を収容した状態を想定し、汎用の FEM (Finite Element Method) 解析ソフトを用いて 3D モデルを作成した。球状容器の垂直断面図を Fig. 3-2 に示す。伝熱解析と熱応力解析でそれぞれ異なる 3D モデルを用いた。内壁部および中空ユニットの 3D モデルをそれぞれ Fig. 3-3 に示す。伝熱解析では中空ユニットの側壁に設けた円形の開口部は解析負荷低減のため四角形で表現した²⁷⁾。熱応力解析では、発生応力に影響しないと考えられる内部空間に充填したセラミッ

クファイバー、鉄皮およびアルミ溶湯は解析対象から除外した。これにより解析負荷が低減したため、中空ユニットの側壁に設けた円形の開口部は円形のままモデル化した。

これらの3Dモデルを用いて、内壁部の構成が異なる以下のCase 1-4について解析を行った。Case 1：60個全てRBSNユニットで構成、Case 2：60個全てATユニットで構成、Case 3：溶湯非接触部に相当する上部15個はATユニット、溶湯接触部に相当する残り45個はRBSNユニットで構成、Case 4：Case 3の構成においてATユニットの容器内壁面に熱反射膜を形成した場合を仮想し、ATユニットの内壁面における反射率を0.80とした。

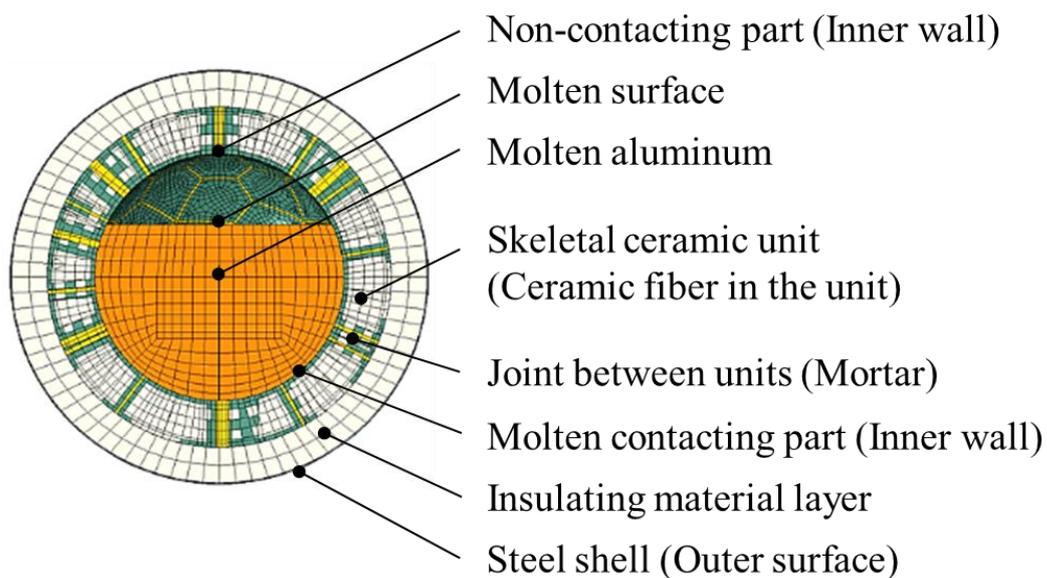


Fig. 3-2 実用の1/4スケールの球状容器の垂直断面図

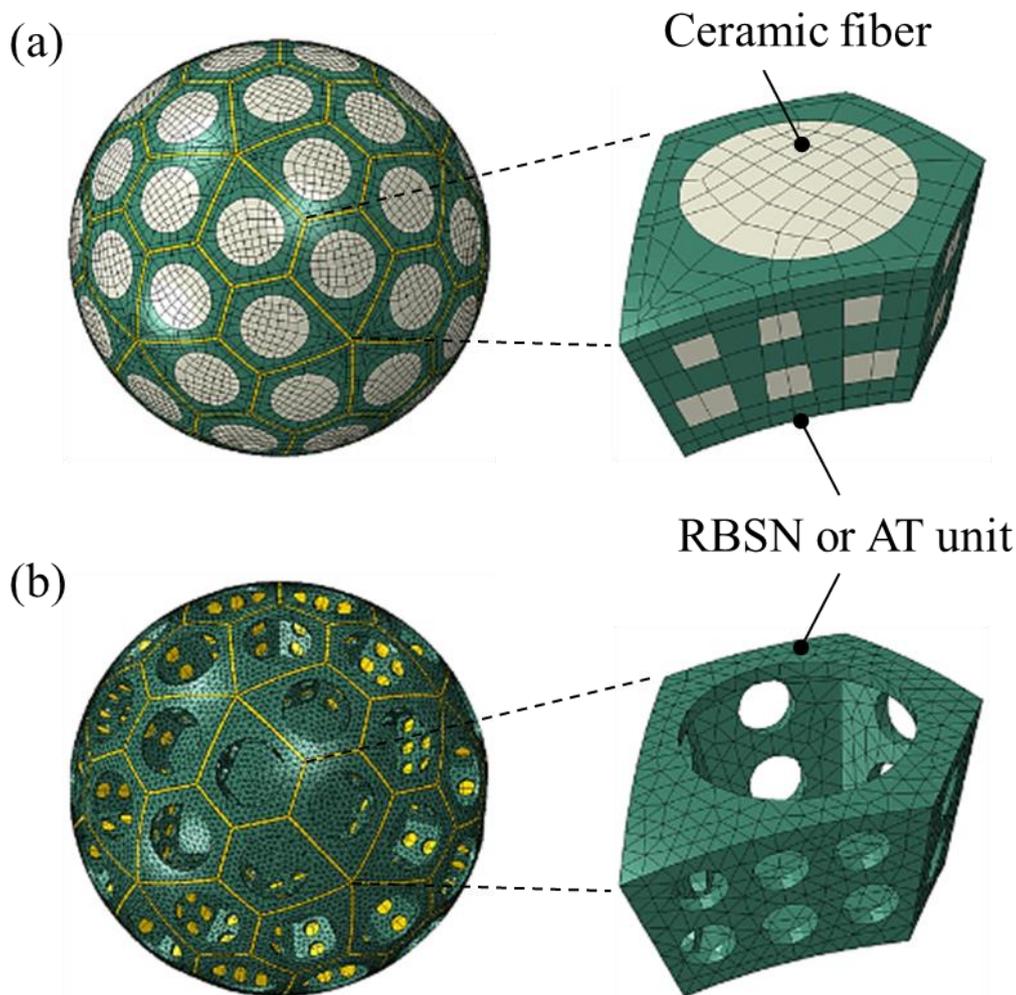


Fig. 3-3 内壁部および五角中空ユニットの解析モデル。

(a) 伝熱解析に使用したモデル, (b) 熱応力解析に使用したモデル

3.3.4 伝熱解析

アルミ溶湯搬送工程において、受湯前に、ガスバーナーを用いて容器の内部から内壁部を溶湯温度相当に予熱し、受湯後は、約 1 時間、溶湯を保持、搬送し、このとき、容器の外表面から外気への放熱によってアルミ溶湯が自然冷却され、温度が低下する。このような工程を想定し、本解析では、予熱工程 (STEP 1) およびそれに続く、自然冷却過程 (STEP 2) の二段階の非定常解析を行った。STEP 1 では、初期条件として容器の全領域を 27°C とした。次いで、予熱完了時を想定し、溶湯温度 (容器内の温度) を 720°C に固定した定常状態における容器の放熱量を計算した。容器の外表面から外気 (27°C) への放熱は、熱放射 (鉄皮の放射率 : 0.38) および自然対流 (熱伝達係数 : 10 W/m²·K) による。一方、溶湯表面など高温物体の表面では熱放射による熱移動が支配的になるため、溶湯表面からの放熱量は放射熱量のみ計算した。溶湯表面の放射熱量は、溶湯および溶湯非接触面の放射率、

温度および形態係数を用いて、溶湯表面と溶湯非接触面で形成される空洞部分における熱交換量を計算することができる。なお、形態係数は 3D モデルから自動的に計算される²⁸⁾。

続く STEP 2 では初期条件として STEP 1 により得られた定常状態（溶湯温度 720°C）における温度分布を使用した。次いで、1 時間（3600 秒）、溶湯温度を非拘束としたときの溶湯温度および容器の放熱量を計算した。容器の外表面から外気（27°C）への放熱は、STEP 1 と同様に、熱放射（鉄皮の放射率：0.38）および自然対流（熱伝達係数：10 W/m²・K）による。なお、中空ユニットおよび各付帯部材の物性値は温度依存性を反映させた。伝熱解析条件ならびに解析に使用した付帯部材の特性値をそれぞれ **Table 3-1**、**Table 3-2** に示す。

上記方法により STEP 1 では溶湯温度 720°C の定常状態における、①容器の放熱量および、②空洞部分における溶湯表面の放熱量を計算した。STEP 2 では自然冷却開始から 3600 秒間の、③容器の積算放熱量、④空洞部分における溶湯表面の積算放射熱量および、⑤溶湯温度（低下量）を計算した。

Table 3-1 伝熱解析条件

		The 1st step		The 2nd step	
		Molten contacting part	Non contacting part	Molten contacting part	Non contacting part
Initial condition	Ceramic unit, ceramic fiber, insulating material layer and steel shell	27°C		Steady state at the end of the first step	
	Molten inside	720°C		Conduction	
Boundary condition	Molten surface to ceramic unit surface	Conduction, switching thermal conductivities	Radiation	Conduction, switching thermal conductivities	Radiation
	Ceramic unit surface to ceramic fiber surface	Conduction, switching thermal conductivities			
	Ceramic unit (and ceramic fiber) surface to steel shell surface	Conduction, switching thermal conductivities			
	Steel shell surface (outer surface) to the ambient air	Convection and radiation			
	Ambient air	27°C			

Table 3-2 伝熱解析に使用した付帯部材の特性値

		Temperature (°C)	Mortar	Insulating material
Bulk density	(-)	R.T.	1.57	0.096
Heat reflectivity (Heat emissivity)	(-)	600	0.32 (0.68)	0.15 (0.85)
		700	0.36 (0.64)	
		800	0.39 (0.61)	
Thermal conductivity	(W/(m·K))	R.T.	1.94	0.07
		500	1.21	0.10
		800	0.96	0.16
Coefficient of thermal expansion	×10 ⁻⁶ (/K)	R.T.–800	7.0	0.0 (Elastic Rubber)
Modulus of elasticity	(GPa)	R.T.	2.43	0.005
		500	2.73	(Elastic Rubber)
Poisson's ratio	(-)	R.T.	0.15	0.49
		500	0.23	(Elastic Rubber)
Specific heat	(kJ/(kg·K))	R.T.	0.78	1.05
		500	1.06	
		800	1.07	
		Temperature [°C]	Molten aluminum (ADC12)	Steel shell (SS400)
Bulk density	(-)	2.70	R.T.	7.86
Heat reflectivity (Heat emissivity)	(-)	-	0.93 (0.07)	0.62 (0.38)
Thermal conductivity	(W/(m·K))	-	92.0	51.6
Specific heat	(kJ/(kg·K))	27	0.96	0.47
		510 ^{*1}	0.96	
		515 ^{*1}	6.62	
		580 ^{*2}	6.92	
		585 ^{*2}	1.26	
720	1.26			

Solidus line^{*1}: 510–515 (°C), liquidus line^{*2}: 580–585 (°C). Latent heat of solidification: 396 (kJ/kg)
(Pure aluminum)

3.3.5 熱応力解析

伝熱解析 (STEP 1 および 2) において、溶湯荷重ならびに温度分布に起因する熱応力によって、中空ユニット (内壁部) に発生する応力を計算した。STEP 1 では初期条件として容器の全領域を変位無しとし、境界条件として内壁部の背面に配する断熱材層の外表面のうち容器の高さ方向の中心 (赤道部) 以下で変位を拘束した。内壁部の溶湯接触面には溶湯荷重 ($N = \rho \cdot g \cdot h$ 、 ρ : 溶湯密度、 g : 重力加速度、 h : 溶湯の深さ) を負荷した。さらに伝熱解析で得られた定常状態における温度分布を全領域に負荷した。

続く STEP 2 では STEP 1 により得られた温度分布を初期条件とし、伝熱解析で得られた非定常状態における温度分布を全領域に負荷した。溶湯荷重は定常解析と同様である。

上記方法により STEP 1 および 2 を通じ、溶湯温度 720°C の定常状態および自然冷却開始から 3600 秒間の中空ユニット (内壁部) に発生する最大主応力およびその発生箇所を計算した。

3.4 結果

3.4.1 チタン酸アルミニウムの特性

AT 焼結体の諸物性の実測値、ならびに比較のため、RBSN 焼結体の諸物性の実測値を Table 3-3 に示す。AT は RBSN に比べ、600–800°C における全反射率が平均 4 倍高く、常温～800°C における熱伝導率が平均 85% 低い。このため、AT ユニットで内壁部における溶湯非接触部を構成することにより、溶湯表面からの放熱量の低減が期待される。一方、AT は RBSN に比べ、常温～800°C における曲げ強度が平均 78% 低いいため、溶湯接触部のように負荷がかかる部位への適用には制約がある。ただし、AT は RBSN に比べ、800°C における熱膨張係数が平均 89% 小さく、常温～800°C における弾性率が平均 70% 低い。これは AT が熱膨張に異方性を有することに起因して、粒界に多数のマイクロクラックが形成されているためである²⁴⁾。マイクロクラックの閉塞により発生応力に対し容易に変形し、見掛けの熱膨張係数が小さいため、AT は高い耐熱衝撃性を有する。

Table 3-3 AT 焼結体および RBSN 焼結体の特性 (実測値)

		Temperature (°C)	RBSN	AT
Bulk density	(-)	R.T.*	2.52	2.89
Heat emissivity, ε (Heat reflectivity, $(1 - \varepsilon)$)	(-)	600	0.89 (0.11)	0.57 (0.43)
		700	0.88 (0.12)	0.53 (0.47)
		800	0.88 (0.12)	0.49 (0.51)
Thermal conductivity	(W/(m·K))	R.T.*	8.08	1.21
		500	6.45	1.03
		800	6.23	0.89
Modulus of rupture	(MPa)	R.T.*	170	40
		800	169	35
Coefficient of thermal expansion	$\times 10^{-6}$ (/K)	R.T.* to 800	2.7	0.3
Modulus of elasticity	(GPa)	R.T.*	126	45
		500	126	26
		800	124	39
Poisson's ratio	(-)	R.T.*	0.22	0.13
		500	0.23	0.06
		800	0.23	0.09
Specific heat	(kJ/(kg K))	R.T.*	0.77	0.71
		500	1.16	0.95
		800	1.34	0.91

R.T.*: Room temperature

3.4.2 AT ユニットのニアネット成形と熱特性の評価

作製した AT ユニットの外観を、(A) 内部空間が中空の場合および、(B) 内部空間にセラミックファイバーを充填した場合について、それぞれ Fig. 3-4 に示す。

次に、非接触光学式三次元デジタイザを用いて AT ユニットの三次元寸法測定を行い、得られた寸法誤差分布を Fig. 3-5 に示す。ノギス等の測定機器を用いた従来の方法により割掛けを設定した(a) (割掛け: $x, y, z = 1.055, 1.053, 1.058$) の場合、寸法は全体的に 0.5–1.5 mm 小さかった。これに対し、得られた三次元寸法データを用いて焼結収縮挙動を解析し、割掛けを設定した(b) (割掛け: $x, y, z = 1.067, 1.067, 1.045$) の場合、主要面の寸法はいずれも $\pm 0.2\text{mm}$ 以下となり、寸法精度が大きく向上した。このように、焼結収縮を伴う AT ユニットのニアネット成形・焼結により、寸法面において実質的に無加工で、高精度に作製することができた。

ATはRBSNに比べ、かさ比重が14.7%高いため、内部空間が中空の場合、ATユニットの単体重量はRBSNユニットに比べ約14.7%増加し、内部空間にセラミックファイバーを充填した場合、約10.9%増加した。

次に、ATユニットの熱通過率 k'_{unit} を測定し、試料R1を標準試料（指数100）として単体重量および熱通過率 k'_{unit} を指数化した。従来容器では内壁部（キャストブル層）の破損による溶湯への異物混入を防止するため高強度、耐摩耗性および耐熱衝撃性を有するSiC質キャストブルが使用されているが、熱伝導率が高く断熱性が不十分であるため標準試料とした。ATユニットおよび第2章で作製および評価を実施したRBSNユニット、従来材質として試料R1、R2およびR3の重量（熱容量）指数および熱通過率指数をFig. 3-6に示す。容器の軽量化（熱容量低減）と断熱性向上の観点から、図中左下ほど望ましい。

ATユニットはRBSNユニットに比べ、熱通過率が6.8%低下した。これはRBSNに比べATの熱反射率が高く、熱伝導率が低いためと考えられる。本実験装置では電熱ヒーターを用いてユニットの容器内壁面を加熱しており、電熱ヒーターからユニットへの熱伝達は溶湯表面から内壁面における溶湯非接触部への熱伝達と同様に熱放射が支配的である。この結果から、溶湯非接触部をATユニットで構成することにより溶湯表面から内壁面への放射伝熱および内壁面から外表面への熱伝導の抑制が期待される。

また、ATユニットはR1に比べ、単体重量が56%低減し、熱通過率が45%低減しており、軽量（低熱容量）かつ高い断熱性を有することがわかった。

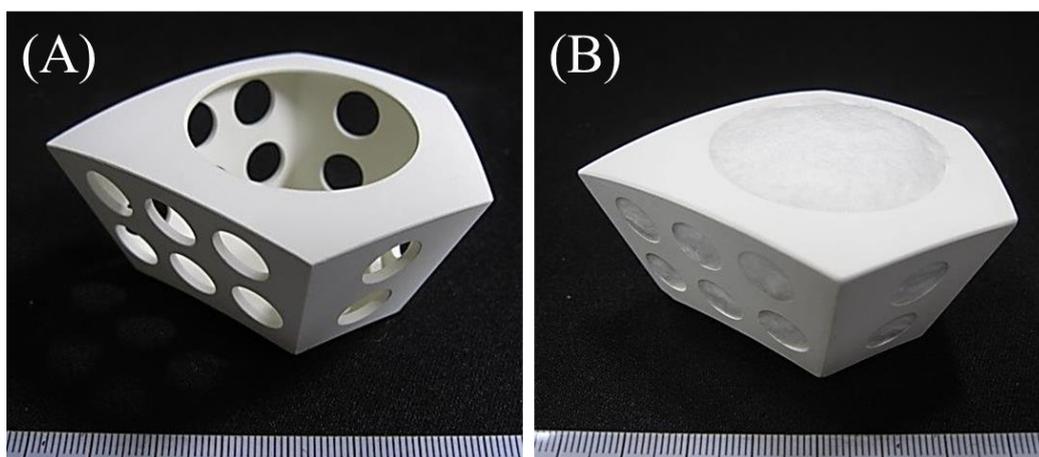


Fig. 3-4 ATユニットの外観。(A) 内部空間が中空の場合、
(B) 内部空間にセラミックファイバーを充填した場合

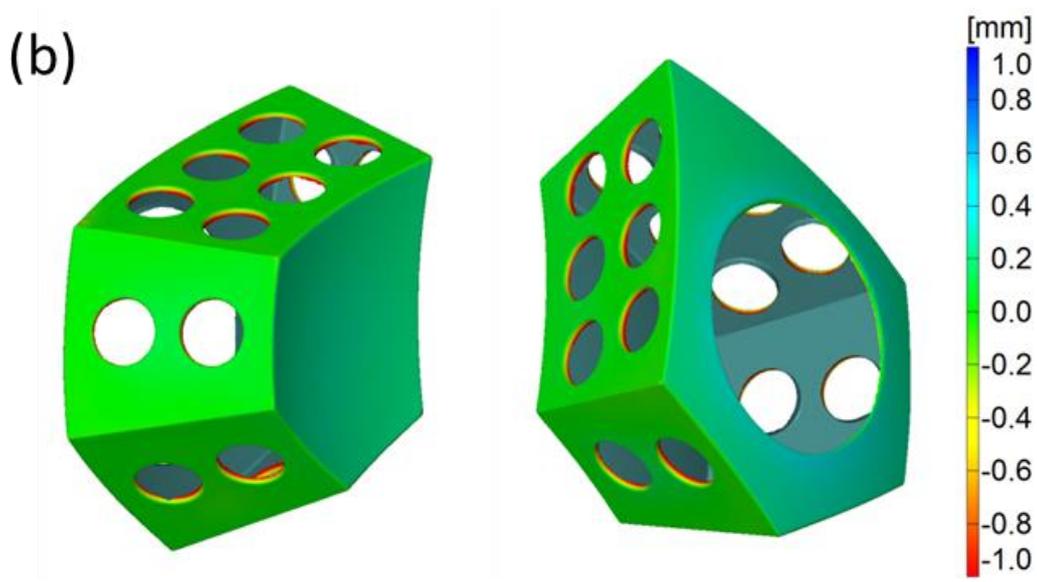
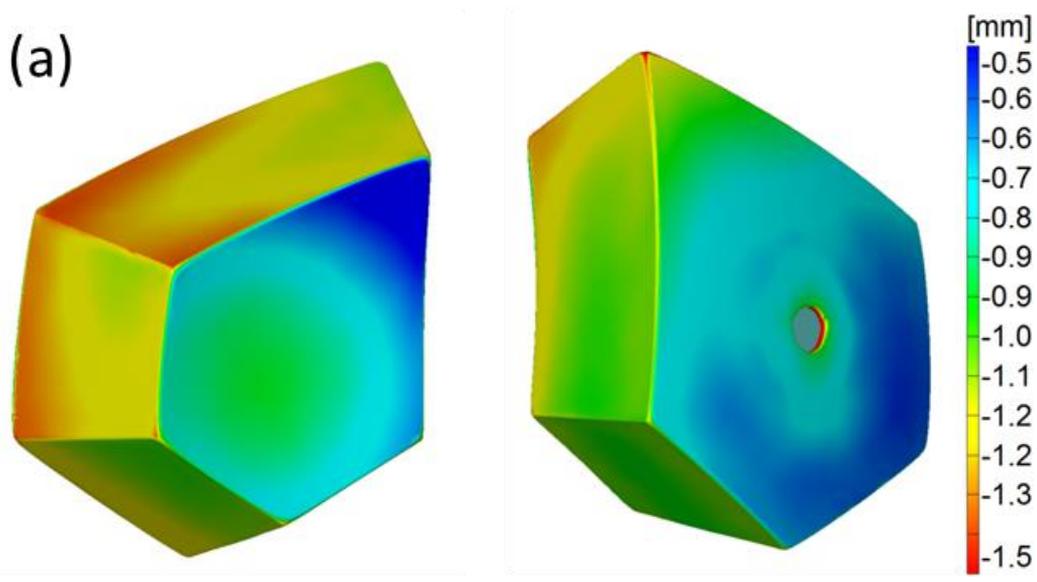


Fig. 3-5 非接触光学式三次元デジタイザによる AT ユニットの寸法誤差分布.

(a) 微調整前, (b) 微調整後

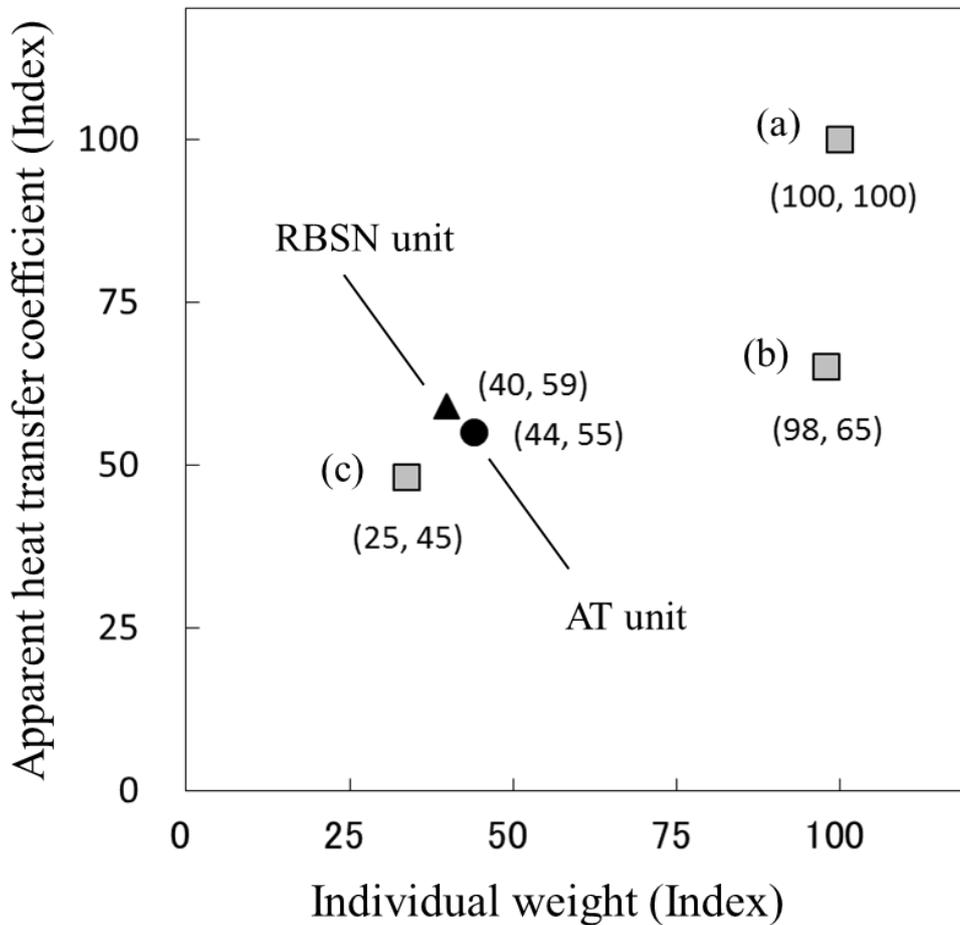


Fig. 3-6 ATユニット (Type B) とRBSNユニット (Type B) および従来材料の比較.
 従来材料: (a) R1 (11.5 W/m²·K), (b) R2 (2.17 W/m²·K), (c) R3 (0.35 W/m²·K)

3.4.3 伝熱解析

二段階の非定常解析 (STEP 1, 2) の結果を **Table 3-4** にまとめて示す。アルミ溶湯温度 720°C、外気温 27°Cの定常状態 (STEP 1) では、球状容器の放熱量は AT ユニットのみに構成された Case 2 が最も少なく、RBSN ユニットのみに構成された Case 1 が最も多かった。溶湯非接触部を AT ユニットで構成した Case 3 および Case 4 (AT の仮想反射率 0.80) はほぼ同等であり、いずれも Case 1 に比べ、放熱量が 5.5%低減した。溶湯表面の放射熱量は容器の放熱量と同様に Case 1 が最も多かったが、容器の放熱量と異なり、次いで Case 2、Case 3 の順に少なくなり、Case 4 が最も少なかった。Case 3 では溶湯表面の放熱量が Case 1 に比べ 17%低減し、Case 4 では Case 1 に比べ 59%低減した。容器の放熱量に対する溶湯表面の放射熱量の割合 ("R/E") は Case 2 が最も高く、容器の放熱量と溶湯表面の放射熱量に相関性は認められなかった。

次に、容器の外表面から外気への放熱によって 3600 秒間自然冷却した非定常状態 (STEP 2)

における容器の積算放熱量は、STEP 1と同様に Case 2 が最も少なく、Case 1 が最も多かった。Case 3 および Case 4 はほぼ同等であったが、Case 4 の方がわずかに少なく、いずれも Case 1 に比べ合計放熱量が 4.5% 低減した。一方、溶湯表面の積算放射熱量は容器の積算放熱量と異なり、Case 2 が最も多く、次いで Case 1、Case 3 の順に少なくなり、Case 4 が最も少なかった。Case 3 および Case 4 では Case 1 に比べ、溶湯表面の積算放射熱量がそれぞれ 6.5%、12.9% 低減した。容器の積算放熱量に対する溶湯表面の積算放射熱量の割合（“total R/E”）は、STEP 1と同様に Case 2 が最も高く、容器の積算放熱量と溶湯表面の積算放射熱量に相関性は認められなかった。

次に、溶湯温度低下量を比較すると Case 2 が最も小さく、次いで Case 4、Case 3 の順に大きくなり、Case 1 が最も大きかった。Case 3、Case 4 では Case 1 に比べ溶湯温度低下量がそれぞれ 1°C、2°C 低減した。

以上の結果から、AT ユニットで溶湯非接触部を構成し、さらに容器内壁面に高反射率の熱反射材等を施すことにより、STEP 1, 2 を通じて、容器の放熱量は低減するが、かえって溶湯表面の放射熱量は増加することがわかった。ただし、溶湯表面の放射熱量は容器の放熱量に対し著しく小さいため、容器の放熱量への影響は極めて小さいことが考えられる。このことから、AT ユニットの高温反射性ではなく、主に低熱伝導性によって、容器の断熱性が向上し、溶湯温度低下が抑制されたことが考えられる。

Table 3-4 伝熱解析結果

			Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
Constituent of the inner wall	Material and heat reflectivity of the non-contacting part (at 700°C)	(-)	RBSN	AT	AT	AT
		(-)	0.12	0.47	0.47	0.80 (Virtual)
	Material of the molten contacting part	(-)	RBSN	AT	RBSN	RBSN
Results in the 1st step	Quantity of heat emission from the steel shell	(W)	360	269	340	340
	Quantity of heat radiation from molten surface	(mW)	71	69	59	29
	Ratio of quantity of the heat radiation to the heat emission (“R/E”)	(%)	0.020	0.026	0.017	0.009
Results in the 2nd step	Total quantity of heat emission from the steel shell	(kJ)	1206	928	1152	1151
	Total quantity of heat radiation from the molten surface	(kJ)	31	48	29	27
	Ratio of total quantity of the heat radiation to the heat emission (“total R/E”)	(%)	2.6	5.2	2.5	2.3
	Temperature at the central point of the molten surface (after 3600 s)	(°C)	624	639	625	625
	The minimum value of the molten temperature (after 3600 s)	(°C)	621	637	622	623
	The maximum value of temperature drop of the molten (after 3600 s)	(°C)	99	83	98	97

ここで、STEP 1 における“R/E”に比べ、STEP 2 における“total R/E”は 100 倍以上に増加しており、容器の積算放熱量に対する溶湯表面の積算放射熱量の影響が大きくなっている。また、STEP 1 における溶湯表面の放射熱量は、Case 3、4 では Case 1 に比べ、それぞれ 16.9%、59.2% 低減したのに対し、STEP 2 における溶湯表面の積算放射熱量は、それぞれ 6.5%、12.9% しか低減していない。

一般に、それぞれ放射率 ε_i 、 ε_j 、面積 A_i 、 A_j 、絶対温度 T_i 、 T_j の二面間（距離 R_{ij} 、頂角 φ_i 、 φ_j ）において、単位時間あたりの放射による熱伝達量 Q_{ij} は式(4)で表わされる²⁹⁾。 σ は

ステファン・ボルツマン定数であり、 $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$ である。 F_{ij} は形態係数であり、式(5)で表わされる³⁰⁾。

すなわち、溶湯表面の放射熱量は溶湯表面と溶湯非接触部の放射率および絶対温度の四乗差に比例し、この温度差はSTEP1において最も小さく、STEP2では自然冷却により時間経過とともに温度差は徐々に拡大する。これに伴って溶湯表面の放射熱量は増大し、容器の積算放熱量に対する割合はSTEP1に比べ増加したことが考えられる。

$$Q_{ij} = \frac{\sigma(T_i^4 - T_j^4)}{\frac{1-\varepsilon_i}{\varepsilon_i A_i} + \frac{1}{A_i F_{ij}} + \frac{1-\varepsilon_j}{\varepsilon_j A_j}} \quad (4)$$

$$F_{ij} = \frac{1}{A_i} \int_{A_i} \int_{A_j} \frac{\cos \varphi_i \cos \varphi_j}{\pi R_{ij}^2} dA_i dA_j \quad (5)$$

[記号の説明]

Q_{ij}	二面間における放射による単位時間あたりの熱伝達量 (W)
σ	ステファン・ボルツマン定数 ($\text{W/m}^2 \cdot \text{K}^4$)
T_i, T_j	二面の絶対温度 ($T_i > T_j$) (K)
$\varepsilon_i, \varepsilon_j$	二面の放射率 (-)
A_i, A_j	二面の面積 (m^2)
F_{ij}	二面間の形態係数 (-)
φ_i, φ_j	二面間の頂角 (-)
R_{ij}	二面間の距離 (m)

次に、STEP2では溶湯表面の積算放射熱量はCase2が際立って多い。自然冷却開始から3600秒後の溶湯表面（中心部）の温度はCase2が最も高く、次いでCase3、4が同等であり、Case1が最も低かった。ここで、自然冷却開始から3600秒後までの、(1) 溶湯温度、(2) 溶湯非接触部（内壁面の天頂部）の温度、(3) 溶湯表面の放射熱量の変化をFig. 3-7に示す。Case2では、溶湯温度は最も高い水準で推移するが、溶湯非接触部の温度は最も低い水準で推移することが分かる。したがって、Case2の溶湯表面の放射熱量が他に比べ際立って多いのは、溶湯温度低下が小さいのに対し、溶湯非接触部の温度低下が大きく、溶湯表面と溶湯非接触部との温度差が最も大きくなるためと考えられる。これは、Case1、3および4では溶湯表面の外周部がRBSNユニットで構成されているため、溶湯非接触部は、RBSNユニットを介して、RBSN部分において熱伝導率 $6.45 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ (500°C) で溶湯から熱供給されるのに対し、Case2では、ATユニットを介して、AT部分において熱伝導率 $1.03 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ (500°C) となるため、上記熱供給が抑制されるためと考えられる。これは中空ユニットにおいて内部空間が中空の場合、側壁に開口部を設けることにより、側壁における熱伝導を抑制すると、背面温度は低下するが、そのため、温度差の拡大によって、結果的に内部空間におけ

る放射伝熱量が増大する可能性があるのと同様である。

以上、Case 3はCase 1に比べ、溶湯非接触部をATユニットで構成することにより、STEP 1における容器の放熱量および溶湯表面の放射熱量がそれぞれ5.5%、17%低減した。また、STEP 2における容器の積算放熱量および溶湯表面の積算放射熱量がそれぞれ4.5%、6.5%低減した。その結果、自然冷却開始から3600秒後の溶湯温度低下量が1°C低減した。

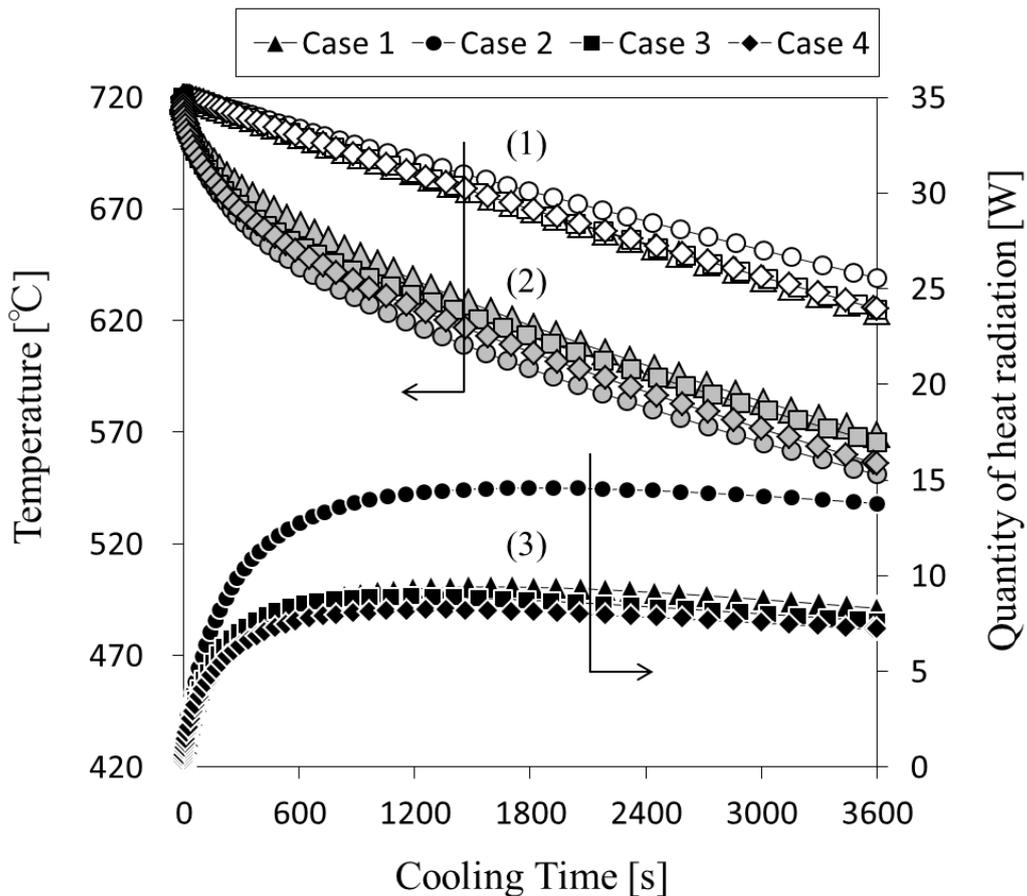


Fig. 3-7 自然冷却開始後3600秒間における変化.

- (1) 溶湯表面の温度, (2) 溶湯非接触部の温度,
- (3) 溶湯表面の放射熱量

3.4.4 中空ユニットおよび内壁部の熱制御構造

Case 1およびCase 3について、自然冷却開始から1800秒後の容器の垂直断面における温度分布および内壁部の背面における熱流束分布をFig. 3-8に示す。Case 1ではRBSNユニットの背面において、開口部を設け、局所的にRBSNをセラミックファイバーに置換することによって、内壁部の背面において、セラミックファイバー部分では局所的に背面温度が低下し、熱流束が低減した。さらに、Case 3では溶湯非接触部においてRBSNユニットを

ATユニットに置換することによって、溶湯非接触部では溶湯接触部に比べ、さらに背面温度が低下し、熱流束が低減した。

容器の放熱量は外表面から外気への放射と対流による伝熱量の和で表され³¹⁾、それぞれ外表面と外気との温度差またはその四乗差に比例するため、外気温が一定であれば、外表面の温度が低いほど容器の放熱量は低減する。すなわち、断熱材層および鉄皮の条件が一定であれば、内壁部の背面温度が低いほど容器の放熱量は低減する。

したがって、特性の異なる二種類の中空ユニットを組み合わせて内壁部を構成し、内壁部の温度分布および背面における熱流束を制御することによって、内壁部の背面温度を局部的に低下させ、容器の放熱量を低減することが可能となる。

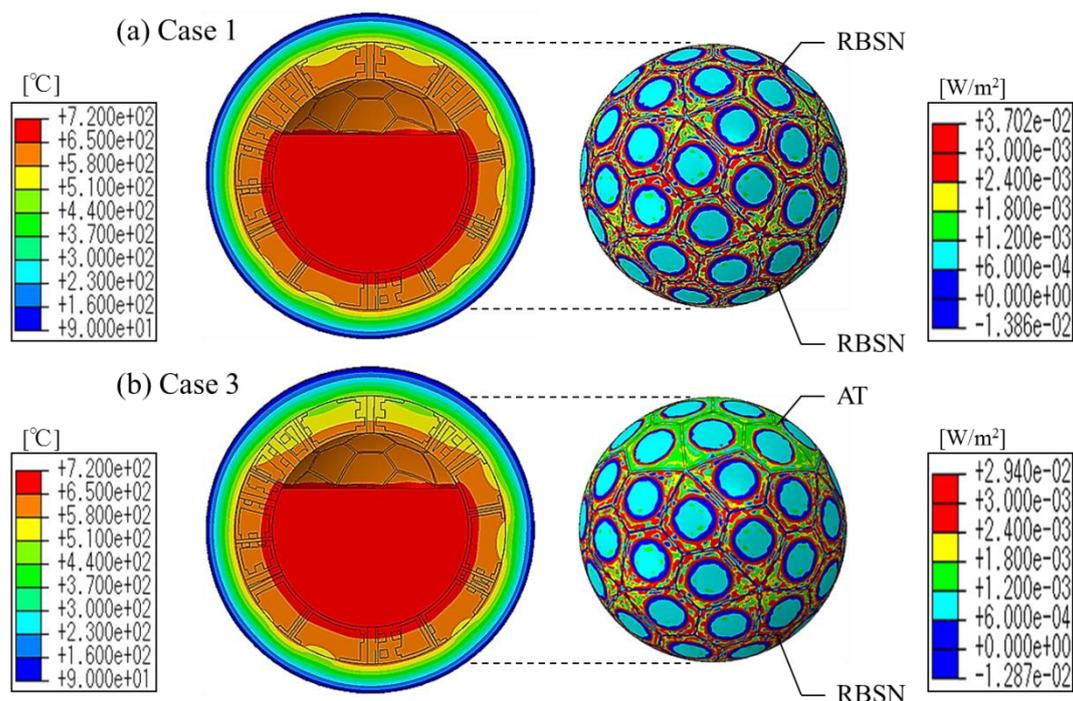


Fig. 3-8 自然冷却開始から 1800 秒後の容器の垂直断面における温度分布および内壁部の背面における熱流束分布. (a) Case 1 の場合, (b) Case 2 の場合

3.4.5 熱応力解析

溶湯温度 720°C の定常状態から自然冷却開始後 3600 秒間の内壁部に発生した最大主応力の変化を **Fig. 3-9** に示す。ただし、Case 4 については Case 3 とほぼ同等であったため省略した。また、Case 2 および Case 3 について、最大主応力の最大値を示した時点における最大主応力の分布を **Fig. 3-10** に示す。いずれも定常状態 (0 秒後) から自然冷却開始直後にかけて最大主応力が大きく変化した。これは冷却に伴い、高温部分と低温部分とで熱膨張係数に差が生じるためである。

RBSN ユニットのみで構成された Case 1 は発生応力が最も小さく、終始、RBSN の強度 (169 MPa) に比べ十分低い水準で推移したため、破壊が生じる可能性は低いといえる。これは、RBSN は AT に比べ熱伝導率が高く、内壁部における温度差が小さいためと考えられる。ただし、このため容器の放熱量は最も多かった。一方、AT ユニットのみで構成された Case 2 では、終始 AT の強度 (40 MPa) を超える最大主応力が発生した。その発生箇所はユニットの鋭角部であり、5 個のユニットの鋭角部が集中する 12 箇所全て、同様に応力が集中した。すなわち、Case 2 では溶湯接触部を含む内壁部全体で破壊が生じる可能性が高い。Case 3 では、Case 1、2 に比べ、終始、最大主応力の最大値が際立って高く、その発生箇所は溶湯接触部と溶湯非接触部の境界、すなわち RBSN ユニットと AT ユニットの境界を構成する AT ユニットの鋭角部および境界側の側壁であった。これは境界部分を境に RBSN ユニットと AT ユニットの温度分布が急激に変化する上、RBSN ユニットと AT ユニットとで熱膨張係数が異なるためであり、さらにこれらのユニット同士はモルタルで接着されているためと考えられる。ただし、Case 3 では Case 2 と異なり、AT の強度を超える最大主応力の発生箇所は溶湯非接触部との境界に限定されており、溶湯接触部における発生応力は RBSN の強度に比べ十分低い水準で推移した。すなわち、Case 3 では溶湯接触部で破壊が生じる可能性は低いといえる。

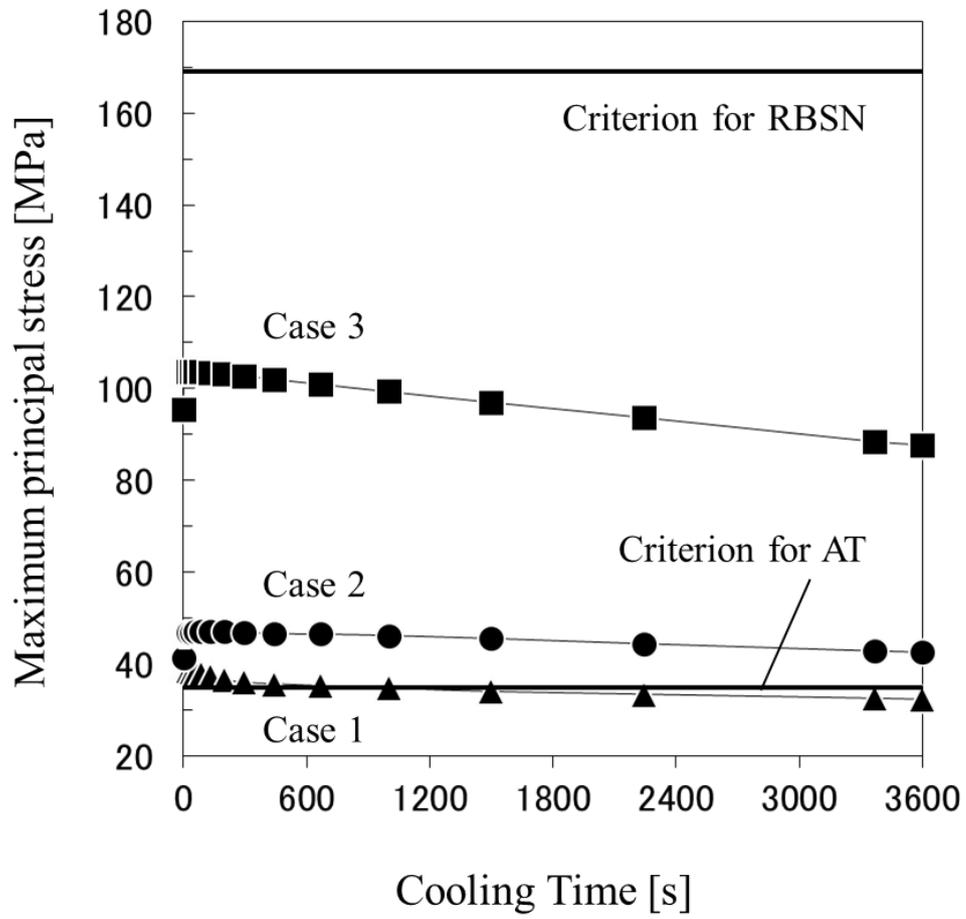


Fig. 3-9 冷却開始から 3600 秒間における内壁部に発生した最大主応力の変化

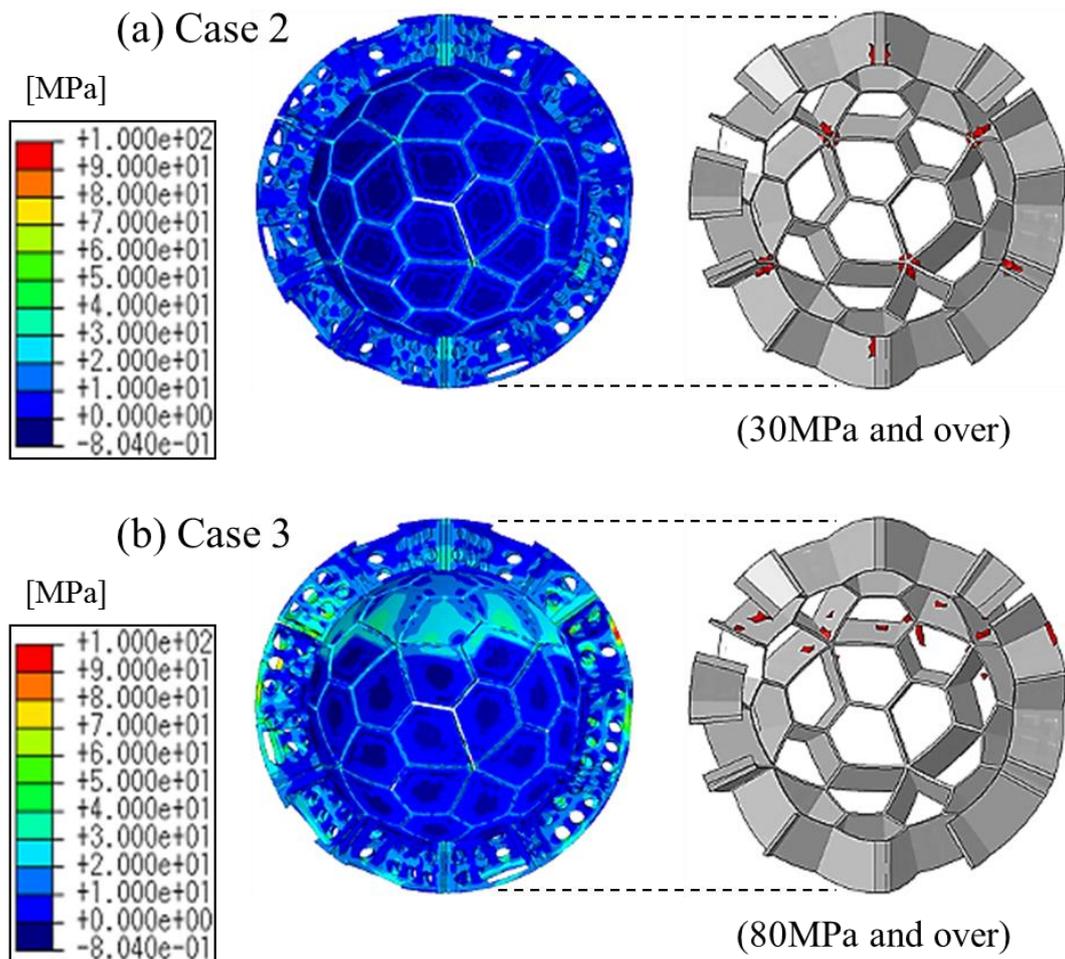


Fig. 3-10 最大主応力の最大値を示した時点における最大主応力の分布

以上、Case 3 では最大主応力の最大値が際立って高くなったが、その発生箇所は溶湯接触部と溶湯非接触部の境界部に限定された。最大主応力を低減する手法として、溶湯接触部と溶湯非接触部の境界部において、RBSN ユニットと AT ユニートを一体化しないことが重要である。例えば、開閉可能な蓋部を AT ユニットで構成するといった設計上の工夫が重要となる。また、ユニットの鋭角部に R 加工を施すといった、中空ユニットの信頼性を向上させる設計技術の確立が重要である。

3.5.6 伝熱解析と熱応力解析による総合評価

Case 3 は Case 1 および Case 2 に比べ、最善の構造であると考えられる。Case 1 では、RBSN の高熱伝導性および高強度のため、内壁部に発生する応力は最も小さく、破壊が生じる可能性は低いが、容器の放熱量は最も多かった。Case 2 では容器の放熱量は最も少なかったが、溶湯接触部を含む容器の全体において、AT の強度を超える応力が発生した。また、AT ユニートは RBSN ユニートに比べ、熱反射性が高いにも関わらず、溶湯表面の外周部を構成す

る AT ユニットの介して、溶湯から溶湯非接触部への熱供給が抑制されるため、溶湯表面における放射熱が増大する可能性が示された。

これに対し、Case 3 では、溶湯表面の外周部を構成する RBSN ユニットによって溶湯から溶湯非接触部へ熱供給されるため、溶湯表面と溶湯非接触部との温度差が小さく、溶湯非接触部を構成する AT ユニットの高温反射性によって、Case 1、2 に比べ、溶湯表面における放射熱が抑制された。AT ユニットの低温反射性にもより、溶湯非接触部は溶湯接触部に比べ、背面における温度および熱流束が低下し、その結果、Case 1 に比べ、溶湯温度低下量を 1°C 低減することができた。また、発生する応力は、溶湯接触部と溶湯非接触部の境界に限られ、溶湯接触部における最大主応力は RBSN の強度に比べ、十分低いため、Case 2 に比べ、溶湯接触部の信頼性が高いといえる。

3.5 まとめ

AT ユニットの従来容器に使用される熱伝導率 11.5 W/m・K の SiC 質キャストブルに比べ、重量（熱容量）および熱通過率がそれぞれ 56%、45% 低減し、RBSN ユニットに比べ、重量（熱容量）が 10.9% 増加したが、熱通過率が 6.8% 低減することを明らかにした。

伝熱解析の結果、溶湯接触部を RBSN ユニットで構成し、溶湯非接触部を AT ユニットで構成した球状容器は RBSN ユニットのみに構成した場合に比べ、溶湯非接触部の背面における温度および熱流束が低下したため、自然冷却における容器の積算放熱量が 4.5% 低減し、その結果、溶湯温度低下量が 1°C 低減することを明らかにした。

熱応力解析の結果、上記組み合わせによる球状容器は AT ユニットのみに構成した場合に比べ、溶湯接触部に破壊が生じる可能性が低減し、容器の信頼性が向上した。

以上、AT ユニットおよび RBSN ユニットのよう、それぞれ異なる特性を賦与したユニットを組み上げて、一体化する製法により、アルミ溶湯搬送容器の信頼性と保温性の両立を実現し、アルミリサイクルシステムにおける熱効率および生産性の向上に貢献できる可能性を見出した。

本研究において得られた結果を要約すると以下の通りである。

1. Al_2O_3 および TiO_2 粉末を分散させたスラリーを用いたスリップキャストおよび SiO_2 粉末を焼結助剤とした 1500°C における反応焼結法により、 Al_2TiO_5 製五角中空ユニットのニアネット成形技術を確立した。
2. Al_2TiO_5 製五角中空ユニットは Si_3N_4 製五角中空ユニットに比べ、重量（熱容量）が 10.9% 増加したが、熱通過率が 6.8% 低減した。
3. 実用の 1/4 スケールの球状容器の内壁部を Si_3N_4 製五角中空ユニットのみに構成した場合、発生する応力は Si_3N_4 の強度に比べ、低い水準で推移したが、容器の放熱量が多かった。
4. 内壁部を Al_2TiO_5 製五角中空ユニットのみに構成した場合、 Si_3N_4 製五角中空ユニットのみに構成した場合に比べ、容器の放熱量は低減したが、溶湯接触部を含む内壁部全体

に、 Al_2TiO_5 の強度を超える応力が発生した。

5. 溶湯接触部を Si_3N_4 製五角中空ユニットで構成し、溶湯非接触部を Al_2TiO_5 製五角中空ユニットで構成することにより、 Si_3N_4 製五角中空ユニットのみで構成した場合に比べ、溶湯接触部の信頼性を維持したまま、容器の放熱量が 4.5% 低減し、その結果、1 時間の自然冷却による溶湯温度低下量が 1°C 低減した。

参考文献

- 1) “窒化ケイ素系セラミック新材料 —最近の展開—”, 日本学術振興会, 高温セラミック材料第 124 委員会, 内田老鶴圃, 東京 (2009) pp. 414-419.
- 2) Japanese Patent Examined Publication No. 1992-6464 (1992).
- 3) Japanese Patent Registration No. 3325256 (2002).
- 4) H. Kita, H. Hyuga and N. Kondo, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **28** 1079-1083 (2008).
- 5) I. Himoto, T. Nagaoka and H. Kita, *3rd International Congress on Ceramics (ICC3)*, Nov. 14-18, Osaka, Japan, (2010).
- 6) I. Himoto and H. Kita, *Taikabutsu*, **63** [11] 580-588 (2011).
- 7) I. Himoto and H. Kita, *J. Technical Association of Refractories, Japan*, **33** [3] 183-192 (2013).
- 8) I. Himoto and H. Kita, *Taikabutsu*, **64** [4] 158-167 (2012).
- 9) I. Himoto and H. Kita, *J. Technical Association of Refractories, Japan*, **33** [4] 225-235 (2013).
- 10) I. Himoto and H. Kita, *Taikabutsu*, **64** [6] 258-267 (2012).
- 11) I. Himoto and H. Kita, *J. Technical Association of Refractories, Japan*, **34** [1] 19-29 (2014).
- 12) H. Kita and I. Himoto, *Int'l. J. Applied Ceram. Tech.*, **9** [4] 666-676 (2012).
- 13) 北 英紀, 日向秀樹, 近藤直樹, 樋本伊織, 日本セラミックス協会年会 (静岡大学) 講演予稿集, Mar. 16-18, Shizuoka, Japan, (2011) p. 353.
- 14) 北 英紀, 日向秀樹, 近藤直樹, 樋本伊織, 日本エネルギー学会大会 (関西大学) 講演要旨集, 20, Aug. 9-10, Osaka, Japan, (2011) pp. 352-353.
- 15) 北 英紀, 樋本伊織, 日本セラミックス協会, 第 24 回秋季シンポジウム (北海道大学) 講演予稿集, Sep. 7-9, Hokkaido, Japan, (2011) p. 118.
- 16) “ステレオフィブリック造形技術 国家プロジェクト「革新的省エネセラミックス製造技術開発」の成果とマネジメント—”, ステレオフィブリック技術研究組合, 東京 (非売品), pp.152-163 (2012).
- 17) H. Kita, *Ceramics Japan*, Ceramic society of Japan, **48** [8], 584-589 (2013).
- 18) H. Kita, I. Himoto and S. Yamashita, *Ceramics Japan*, Ceramic society of Japan, **49** [8], 680-685 (2014).
- 19) Japanese Patent Registration No. 5529641 (2014).
- 20) H. Kita, I. Himoto and S. Yamashita, “Exergetic Aspects of Green Ceramic Processing, in book: Green and Sustainable Manufacturing of Advanced Material”, Elsevier, Amsterdam (2016) pp. 77-98.
- 21) H. Kita, I. Himoto, S. Yamashita and N. Kobayashi, *11th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications*, Jun. 14-19, Vancouver, BC, Canada, (2015).
- 22) 北 英紀, 樋本 伊織, 山下 誠司, 化学工学会, 第 47 回秋季大会 (北海道大学), Sep. 9-11, Hokkaido, Japan, (2015).

- 23) Japanese Patent Registration No.3096814 (2000).
- 24) Japanese Patent Registration No.5397888 (2013).
- 25) I. Himoto, S. Yamashita and H. Kita, *J.Chemical Engineering of Japan*, (In press).
- 26) Japanese Patent Examined Publication No. 2015-196171 (2015).
- 27) 横堀 勉, 堀野直治, “電子機器設計者のための放熱技術入門”, 日刊工業新聞社, 東京 (2011) pp. 153-161.
- 28) Abaqus Theory Manual, 2.11 Heat transfer,
(https://things.maths.cam.ac.uk/computing/software/abaqus_docs/docs/v6.12/books/stm/default.htm) (Accessed: Mar. 2, 2016).
- 29) Incropera, F. P. and D. P. DeWitt, “Fundamentals of heat and mass transfer”, 5th ed., John Wiley and Sons, Inc., Hoboken (2002) p. 811.
- 30) Incropera, F. P. and D. P. DeWitt, “Fundamentals of heat and mass transfer”, 5th ed., John Wiley and Sons, Inc., Hoboken (2002) p. 791.
- 31) 「セラミックファイバと断熱施工編集委員会」編, “新版 セラミックファイバと断熱施工”, 省エネルギーセンター, 東京 (2007) pp. 92-94.

第4章 異方性三次元網目構造を有する Si-SiC 多孔体の開発

4.1 はじめに

近年、国内のエネルギー消費の4割以上を産業部門が占め、そのうち9割を製造業が占めており¹⁾、製造業における省エネルギーの要求は益々加速している。セラミックス製品の製造においても消費電力の大きい焼成工程において、熱効率および生産効率の向上を目的として急速昇温および急速冷却による工程時間の短縮（迅速焼成）に取り組んでいる。このとき、被焼成品（製品）を載置するための棚板や支柱など、窯道具と呼ばれる高温部材の熱容量は被焼成品と同等かそれ以上に大きいため、エネルギー消費が増大し、昇温の律速となる。よって薄肉化や多孔質化による窯道具の熱容量低減は熱効率と生産効率の向上に有効な手段である。例えば、携帯電話等に使用される積層セラミックコンデンサ等、小型電子部品の焼成工程では板状の敷板（以下、セッター）に被焼成品を載せて、炉入口から炉内にローラーで搬送して焼成を行っている。従来、アルミナ (Al_2O_3)、ムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、ジルコニア (ZrO_2) 等の酸化物系セラミックス製で、幅 150 mm×150 mm、厚さ 5-10 mm 程度のセッターが使用され²⁾、その熱容量は被焼成品の数倍から数十倍にもなる。材料の熱特性や機械的特性が改善されれば、薄肉化が可能となり低熱容量化と熱伝導性の向上が期待できる。しかし、従来、それらを満足させる材料はなかった。

そこで、筆者らは高強度、高熱伝導性および低熱膨張性を有し、耐熱衝撃性や耐クリープ性に優れる非酸化物系ケイ素基セラミックスに着目し、緻密質（気孔率 1%以下）な炭化ケイ素 (SiC) や金属シリコン含浸炭化ケイ素 (Si-SiC) を用いて、厚さを 2 mm 程度まで薄肉化したセッターを開発し、その実用化に取り組んできた³⁾。ローラー搬送炉では、熱源のヒーターは被焼成品を載せたセッターが通過するローラーの下部に設置されることがある⁴⁾。このとき、ヒーターから被焼成品への伝熱の形態は、緻密質なセッターの場合、①ヒーターからの放射は被焼成品に到達する前にセッターに吸収され、②セッターの内部において下面から上面への熱伝導が生じ、③セッターの上面から被焼成品への熱伝達が生じる。したがって、高熱伝導性の SiC や Si-SiC を用いてセッターを薄肉化することにより、熱容量が低減するとともに、セッターの内部における熱伝導が促進され、また熱伝導距離が短縮されることによって、上下面の温度差が低減する。これにより、セッターおよび被焼成品の温度追従性および均熱性が向上し、高速ローラー搬送による急速昇温・急速冷却が可能となると同時に、製品の品質安定化にもつながるため、熱効率および生産効率の向上が期待される。ただし、セラミックスは脆性材料であるため、セッターの薄肉化と迅速焼成化に伴い、搬送や熱衝撃により一気に破壊（割れなど）に至るため、さらなる薄肉化には課題が多い。

一方、多孔質セラミックスは材料中に気孔を含むため、同形状、厚さの緻密質セラミックスに比べ、低熱容量である。気孔の種類は外部と連通した開気孔と外部と遮断された閉

気孔に大別され、開気孔には貫通孔と非貫通孔がある⁵⁾。閉気孔は断熱材などに適する一方、貫通孔は熱交換器などに適する。そこで、スポンジ状の三次元網目構造により見掛けの貫通孔（マクロポア⁶⁾）を有する高気孔率な多孔質セラミックスの応用により、セッターの大幅な熱容量低減を試みた。このような構造とすることにより、ヒーターから被焼成品への伝熱の形態は、①ヒーターからの放射はセッターによって完全に遮断されることなく、その一部は直接被焼成品に到達し、②セッターの内部において、骨格部における熱伝導に加え、気孔部では放射および対流による熱伝達が生じることが考えられ、セッターの温度追従性および均熱性の大幅な向上が期待される。

三次元網目構造を有する多孔質セラミックスの製法として、一般にレプリカ法が知られている^{6,7)}。レプリカ法はウレタン発泡体（ウレタンフォーム）などの三次元網目構造を有する可燃性のテンプレートのスラリーに浸漬し、テンプレートの表面をスラリーで被覆した後、テンプレートを焼失させることによって、テンプレートと同様の三次元網目構造を有するセラミックス多孔体を得る方法である。また、レプリカ法においてスラリーを固化させる方法として、アクリルアミドを硬化剤とするゲルキャスト法を統合した製法が知られている⁸⁾。ただし、レプリカ法により得られるセラミックス多孔体は、骨格の芯部がテンプレートの焼失によって空洞となるため、強度が低い問題があった。そこで、SiC 多孔体において、SiC 骨格の芯部（空洞部）および表層の細孔（SiC-C 粒界）に金属シリコン（Si）を溶解含浸する LSI 法（Liquid silicon infiltration）⁹⁾により、骨格を気孔率が 1% 以下の緻密な Si-SiC とすることにより強度を向上させた Si-SiC 多孔体の実用化が進んでいる。従来材の一例として骨格径が 0.6–0.9 mm 程度で三次元網目構造により形成される気孔径（セル径）が数ミリオーダーの Si-SiC 多孔体¹⁰⁻¹²⁾が挙げられるが、気孔構造が粗大なため、上記厚さ 2 mm 程度のセッター用途への応用は困難であった。

そこで、本研究では、セッターの薄肉化と同様に、Si-SiC の高強度化により、Si-SiC 骨格を限界まで細径化し、骨格レベルで熱容量の低減を図るとともに、三次元網目構造を微細化することにより、厚さ 2 mm 程度のセッター用途への応用を試みた。具体的な方策として、以下の二段階の工程からなる新規製法を考案した¹³⁾。(1) 主原料として、サブマイクロオーダーの SiC 超微粉および焼結助剤としてナノオーダーの C 超微粉を用いることとし、テンプレートとして微細な三次元網目構造（骨格径 0.08 mm、気孔径 0.4 mm 程度）を有するウレタンフォームを用いて、ウレタン骨格表面への SiC-C 薄膜形成により、微細な三次元網目構造を有する SiC-C 多孔体を成形する。次いで、(2) SiC-C 多孔体を厚さ方向に一軸加圧し、三次元網目構造に異方性を賦与することにより、最終的に得られる Si-SiC 多孔体の薄肉化と高強度化の両立を試みた。薄膜形成工程では、SiC および C 超微粉を高濃度に分散させた SiC-C スラリーを、塗料等に利用される柔軟なウレタン樹脂を用いて硬化させる新規なゲルキャスト法を確立する。さらに一軸加圧工程では、除荷（脱型）後、テンプレートの反発弾性による成形体の破損を防ぐ必要があることから、上記ゲルキャスト法において、特に、熱硬化性のウレタン樹脂を硬化剤とする熱プレス法を確立する。このように、

レプリカ法を基に、柔軟かつ熱硬化性のウレタン樹脂を硬化剤とするゲルキャスト法と熱プレス法の統合による新規製法を確立する。本製法では、微細な SiC、C 超微粉の均質分散によるスラリーの高濃度化と流動性の確保、および均質分散状態を維持したままスラリーを固化させる技術が重要となる。

そこで、本章ではスラリーの粉体体積率 (Powder volume concentration, PVC) の最適化を図り、固化開始時間に影響する因子を明らかにするとともに、三次元網目構造への異方性の賦与が Si-SiC 多孔体の物性や強度に与える影響を明らかにすることを目的とした。

4.2 実験方法

4.2.1 使用原料

工程のフローチャートを **Fig. 4-1** に示す¹⁴⁾。スラリーの主原料として平均粒径 1 μm の SiC 粉末を、焼結助剤として平均粒径 24 nm の C 粉末を、それぞれ市販品を使用した。分散媒としてジメチルグルタレート二塩基酸エステルを、分散剤としてポリエーテルエステル酸混合物を、それぞれ市販品を使用した。分散剤はカーボンブラックの分散に用いられる製品群より選定した。組成的には数千から数万の理論分子量を持ち、分散媒中において単分子または数分子の集合体としてミセル状の分子構造をとるものと考えられる。また、スラリーを固化させるための硬化剤として、ヘキサメチレンジイソシアネートを、反応触媒として N,N-ジメチルアミノヘキサノールを、それぞれ市販品を使用した。また、可燃性のテンプレートとして、市販のポリエーテル系ポリウレタンフォーム (かさ密度 0.02 g/cm^3) を使用した。

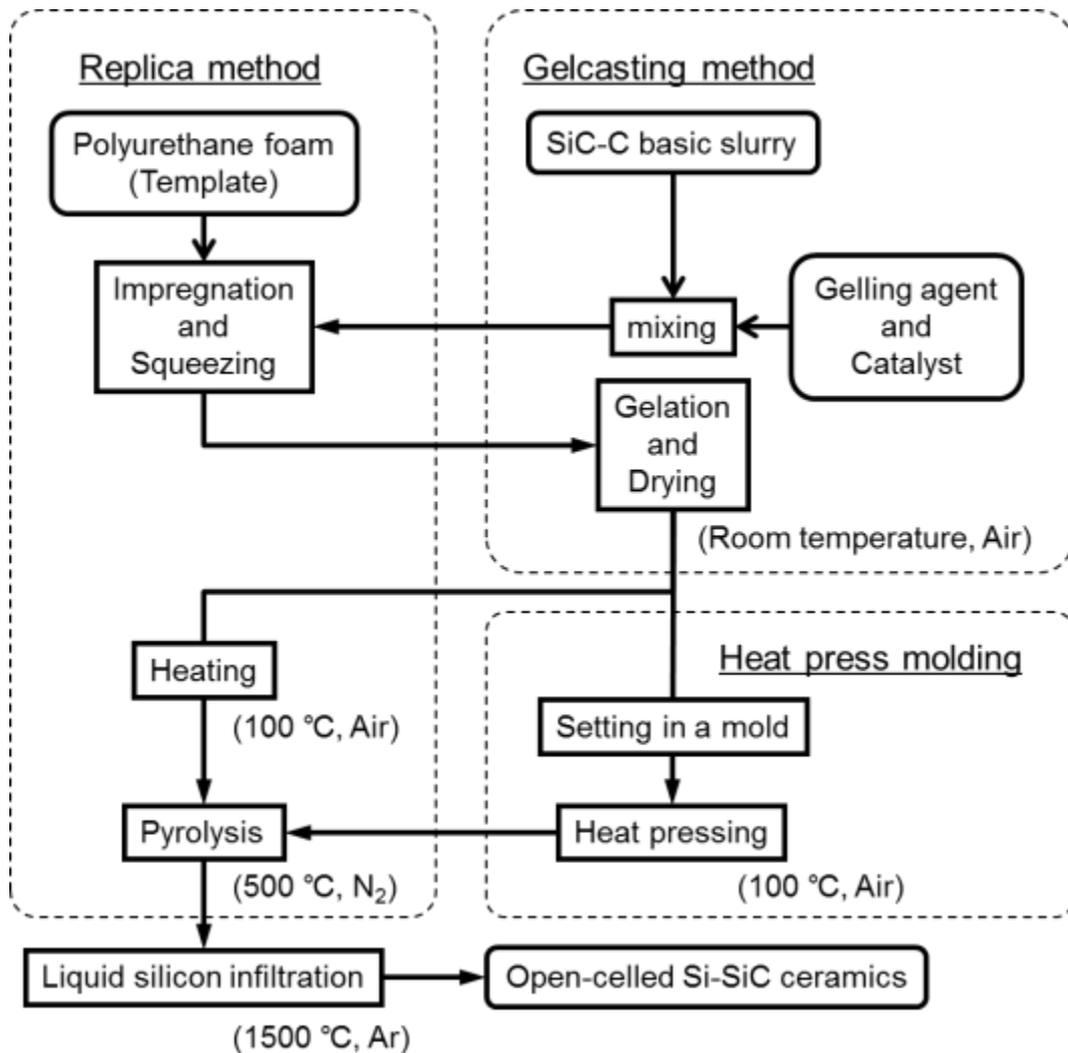


Fig. 4-1 レプリカ法，ゲルキャスト法および熱プレス法を統合した製法のフローチャート

4.2.2 SiC-C スラリーの調製と Si-SiC 多孔体の作製

SiC-C スラリーの組成を Table 4-1 に示す。SiC 粉末、C 粉末、分散媒、分散剤をポリプロピレン製ポットに入れ、テフロン製ボールを用いて12時間以上ボールミル混合して SiC-C スラリー（基本スラリー）を調整した。このとき、分散媒の添加量を変えて、粉体体積率が異なる3種類の基本スラリー（PVC=0.45, 0.46, 0.48）をそれぞれ調製した。得られた SiC-C スラリーに触媒の添加量を3水準で変えて添加し、自転・公転ミキサー（株式会社シンキー製、AR-100）で2.5分混合・脱泡した後、硬化剤の添加量を3水準で変えて添加し、再度、2.5分混合・脱泡した。

次に、テンプレートとして厚さ6mmのウレタンフォーム（幅150mm×150mm）を SiC-C スラリーに浸漬してウレタン骨格の表面にスラリーを付着させた後、ウレタンフォームの空隙がスラリーで閉塞しないように、余剰スラリーを除去した。次いで、大気中、室温で

静置してスラリーをゲル化させて湿潤成形体を得た後、100℃で 12 時間乾燥して分散媒を除去し、厚さ 6 mm の乾燥体を得た。一方、厚さ 12 mm のウレタンフォーム（幅 150 mm×150 mm）をテンプレートとし、同様の方法で厚さ 12 mm の湿潤成形体を得た後、成形体の厚さが 6 mm（圧縮比 2）（圧縮比=テンプレートの厚さ/成形体の厚さ）となるように型を用いて一軸加圧したまま 100℃で 12 時間乾燥して、厚さ 6 mm の乾燥体を得た（熱プレス法）。

得られた乾燥体をそれぞれ窒素（N₂）雰囲気中、500℃で 1 時間加熱して、ウレタンフォームおよびスラリーに含まれる硬化剤等、可燃性添加物を熱分解した後、乾燥体の上面に塊状の金属 Si を載せ、アルゴン（Ar）雰囲気中、1500℃で 1 時間加熱し、毛細現象により空隙を閉塞することなく、SiC-C 骨格の芯部および表層部の細孔に金属 Si を溶融合浸させた。

Table 4-1 SiC-C スラリーの組成

PVC* of each basic slurry			0.48	0.46	0.45
Basic slurry	Substance		Amount (vol%)		
	Ceramic powder	SiC	46.6	44.9	43.3
C		1.6	1.5	1.5	
Dispersion medium		38.4	40.6	42.7	
Dispersing agent		13.4	12.9	12.4	
Gelling additive	Substance		Amount added to basic slurry (wt%)		
	Gelling agent		1.1 / 2.2 / 3.3		
	Catalyst		0.5 / 1.0 / 1.5		

*PVC: Powder volume concentration

4.2.3 SiC-C スラリーおよび Si-SiC 多孔体の評価方法

SiC-C スラリーの調製に先立ち、主原料である SiC 粉末に対する分散剤の適正添加量を検討するため、所定の粉体体積率（PVC=0.54）となるように SiC 粉末と分散媒を混合した SiC スラリーを調製し、SiC 粉末に対し、10–30 vol%の分散剤を添加して、ポットミルで 12 時間混合後、スラリーの粘性を測定した。スラリーの粘性は B 型回転粘度計（英弘精機(株)製、DV3TLV）を用いて測定した。せん断速度は 0.22 s⁻¹（1 rpm）とし、室温は 22℃とした。

SiC-C スラリーへの樹脂の適正添加量を決定するため、スラリーをカップ中で固化させた湿潤成形体の表面状態をデジタルマイクロスコープ（(株)キーエンス製、VHX-5000）で観察した。SiC-C スラリーの適正粉体体積率は、SiC-C 骨格の湿潤成形体をデジタルマイクロスコープで観察し、①SiC-C 骨格の欠陥発生率および②テンプレートのウレタン骨格径と SiC-C 骨格径との相関係数により評価した。

SiC-C スラリーの固化挙動を解析するため、B 型回転粘度計を用いて、反応触媒および硬化剤を添加・混合後のスラリーの経時的な粘性の変化を観察した。粘性が急激に上昇し始める時間を固化開始時間とし、スラリーの固化開始時間に対する反応触媒の添加量と PVC の影響を検討した。

レプリカ法ではテンプレートの熱分解時に骨格芯部の焼失や発生する蒸気によって骨格表層の SiC-C 層にクラックを生じやすく、SiC-C 層の薄膜化においては特に注意を要する。そこで、テンプレートを使用せずに SiC-C スラリーを固化させて乾燥した SiC-C 乾燥体と、テンプレートに用いたウレタンフォームについて、N₂ 雰囲気以示差熱・熱重量同時測定 (TG-DTA) を行い、それぞれ熱分解挙動を解析した。

Si-SiC 多孔体の形態評価は以下の方法で行った。まず、走査型電子顕微鏡 (SEM) (日本電子(株)製、JSM-5600) を用いて微構造観察を行い、骨格径、骨格長さおよび空隙径 (セル径) を測定した。次に、Si-SiC 骨格の破片をエポキシ樹脂に埋設して Si-SiC 骨格の軸方向に垂直な断面を研磨後、断面を SEM で観察し、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) により骨格の表層部および芯部の元素を分析した。また、骨格の垂直断面の組成像から骨格表層の厚さおよび各部の寸法を測定し、骨格断面の二次元モデルを作成した。また、デジタルマイクロスコープを用いて Si-SiC 多孔体を垂直視野および水平視野からそれぞれ微構造を観察した。

Si-SiC 多孔体の物性評価は以下の方法で行った。得られた Si-SiC 多孔体 (幅 150 mm×150 mm、厚さ 6 mm) から試験片 (6 mm×8 mm×70 mm) を各 10 本切り出し、試験片の重量と寸法から、かさ密度 (g/cm³) を算出した。次に、JIS R 2011: 2007 (炭素及び炭化けい素含有耐火物の化学分析方法) に準拠して、化学成分として SiC、Free Si および Free C の含有量を測定し、化学組成から、Si-SiC 骨格の理論密度を算出した。Si-SiC 多孔体の空隙率は、かさ密度と理論密度の比から式(1)より算出した¹⁵⁾。また、Si-SiC 骨格の見掛気孔率 (閉気孔容積を除く開気孔容積の割合) は水銀圧入法により測定し、Si-SiC 多孔体の比表面積は BET 法により測定した。

$$\text{空隙率} = ((\text{理論密度} - \text{かさ密度}) / \text{理論密度}) \times 100 \quad (1)$$

Si-SiC 多孔体の機械的特性評価は以下の方法で行った。曲げ強度は、JIS R 1664: 2004 (ファインセラミックス多孔体の曲げ強さ試験方法) および JIS R 1601: 2008 (ファインセラミックスの室温曲げ強さ試験方法) に準拠し、試験片 (6 mm×8 mm×70 mm) を用いて、三点曲げ試験 (下部支点間距離: 60 mm) により測定した。圧縮強度は SUS 製の円柱圧子 (直径 20 mm×高さ 20 mm)¹⁰⁾ を用いて測定した。

Si-SiC 骨格の表層部は緻密質の Si-SiC で形成されている。そこで、Si-SiC 骨格の特性についてより詳細に調査するため、以下の方法で Si-SiC 緻密体を作製し、その特性を測定した。テンプレートを使用せずに SiC-C スラリーを固化させて乾燥した後、金属 Si を溶融含浸させて、Si-SiC 緻密体を作製した。同緻密体の物性は、JIS R 2205: 1992 (耐火れんがの見掛気孔率・吸水率・比重の測定方法) に準拠してアルキメデス法により測定した。曲げ強度は、JIS R 1601: 2008 に準拠して、試験片 (3 mm×4 mm×40 mm) を用いて 4 点曲げ試験により測定した。また、JIS R 1611: 2010 (ファインセラミックスのフラッシュ法による熱拡

散率・比熱容量・熱伝導率の測定方法) に準拠して熱伝導率を測定した。

4.3 結果及び考察

4.3.1 分散剤の添加量

ゲルキャスト法はセラミック粉末を分散媒に分散させたスラリーを分散媒を含んだ状態で固化させる方法であるため、乾燥により成形体を破壊することなく分散媒を除去する必要があることから、スラリーは十分高濃度でなくてはならない。一方、レプリカ法において、微細なウレタン骨格をスラリーで被覆し、空隙を閉塞させることなく余剰なスラリーを除去する必要があることから、スラリーは高い流動性を有する必要がある。

SiC スラリーの粘性に対する分散剤の添加量の影響を **Fig. 4-2** に示す。分散剤の添加量が SiC 粉末に対し 20 vol% 以下の場合、SiC 粉末は良好に分散せず、スラリーはほとんど流動しなかったが、20 vol% より多く添加した場合、スラリーの粘性が急激に低下し、良好な流動性を示した。したがって、分散剤の適正添加量は SiC 粉末に対し、20–30 vol% であると考えられる。

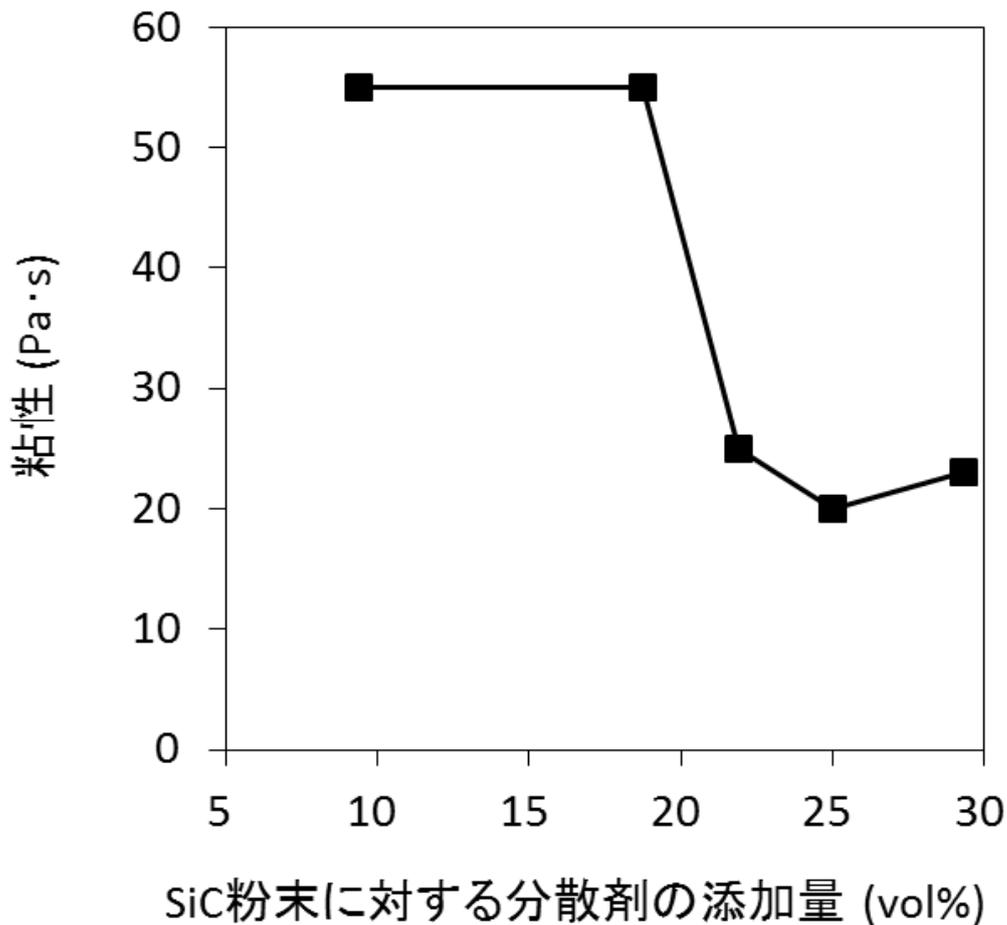


Fig. 4-2 SiC スラリーの粘性に対する分散剤の添加量の影響

4.3.2 SiC-C スラリーの粉体体積率と粘性

次に、SiC-C スラリーの粘性に対する粉体体積率（PVC）の影響を Fig. 4-3 に示す。PVC=0.45 以下では、PVC の増加とともにスラリーの粘性は緩やかに高くなったが、PVC=0.45 以上では、スラリーの粘性は急激に高くなった。さらに PVC=0.48 を超えるとスラリーの粘性は 20 Pa·s を超え、流動性が著しく低下した。このように SiC-C スラリーの粘性は PVC がわずかに 0.45–0.48 の間でも変動すると、大きく影響を受けることが分かった。そこで、以下、PVC=0.45、0.46、0.48 の 3 種類のスラリーを用いてそれぞれ成形を行い、最適な PVC を検討する。

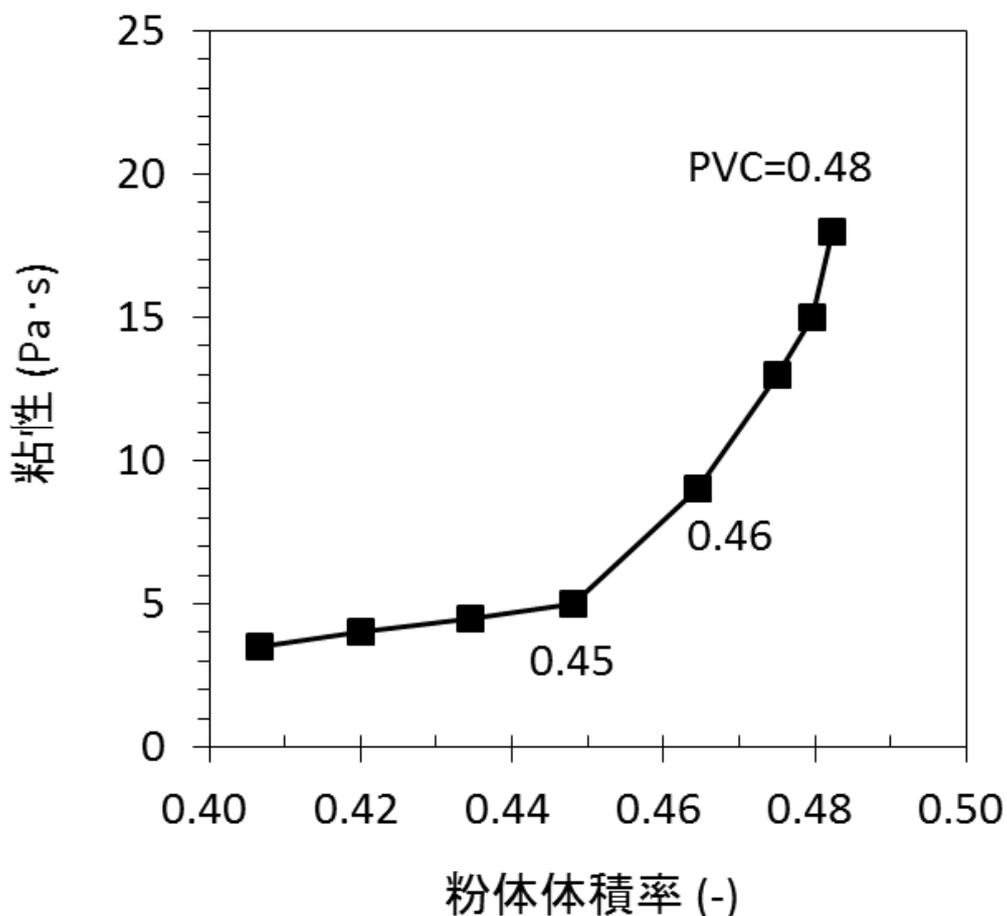


Fig. 4-3 SiC-C スラリーの粘性に対する粉体体積率 (PVC) の影響

4.3.3 樹脂の添加量

樹脂の添加量を 1.1–3.3 wt% で、反応触媒の添加量を 0.5–1.5 wt% でそれぞれ変化させて湿潤成形体の表面を観察した。一例として、反応触媒の添加量を 1.5 wt% として樹脂の添加量を 1.1–3.3 wt% で変化させたときの湿潤成形体の表面の観察像を Fig. 4-4 に示す。触媒の添加量に関わらず、樹脂の添加量が多いほど湿潤成形体の表面に窪みが発生し、樹脂の添加量が 3.3 wt% のとき、窪みが顕著となった。窪みを拡大して観察した結果、直径 800 μm 程度の窪みの底部には長さ 400 μm 程度の裂け目が生じていた。そこで、樹脂と触媒のみを混合した結果、樹脂の添加量が多いほど発泡が生じ、樹脂の添加量が 3.3 wt% のとき、発泡が顕著となった。一方、樹脂の添加量が 1.1wt% のとき、発泡はほとんど認められなかったが、十分固化しないことがあった。したがって、樹脂の添加量は 2.2 wt% とした。

ウレタン樹脂はポリイソシアネートのイソシアネート基 ($-\text{N}=\text{CO}$) とポリオールの水酸基 (アルコール基) ($-\text{R}-\text{OH}$) の付加重合によってウレタン結合 ($\text{R}-\text{NH}-\text{COOR}'$) を形成することにより合成される。一方、ポリイソシアネートと反応する活性水素を有する化合物にはポリオール、水、ポリアミンなどがあり、これらとの反応速度はポ

リアミン>水>ポリオールの順に速い。ポリイソシアネートとポリオールの反応過程にポリアミンや水が存在すると、ポリオールとの反応と同時にポリアミンや水との反応が起き、アミンと二酸化炭素が生成するため、発泡が生じる¹⁶⁾。

このことから、上記湿潤成形体では樹脂添加量の増加とともに、ウレタン結合反応と同時に、余剰のイソシアネートと反応触媒に起因して副反応により二酸化炭素が発生し、成形体表面の窪みはその発泡痕と考えられる。

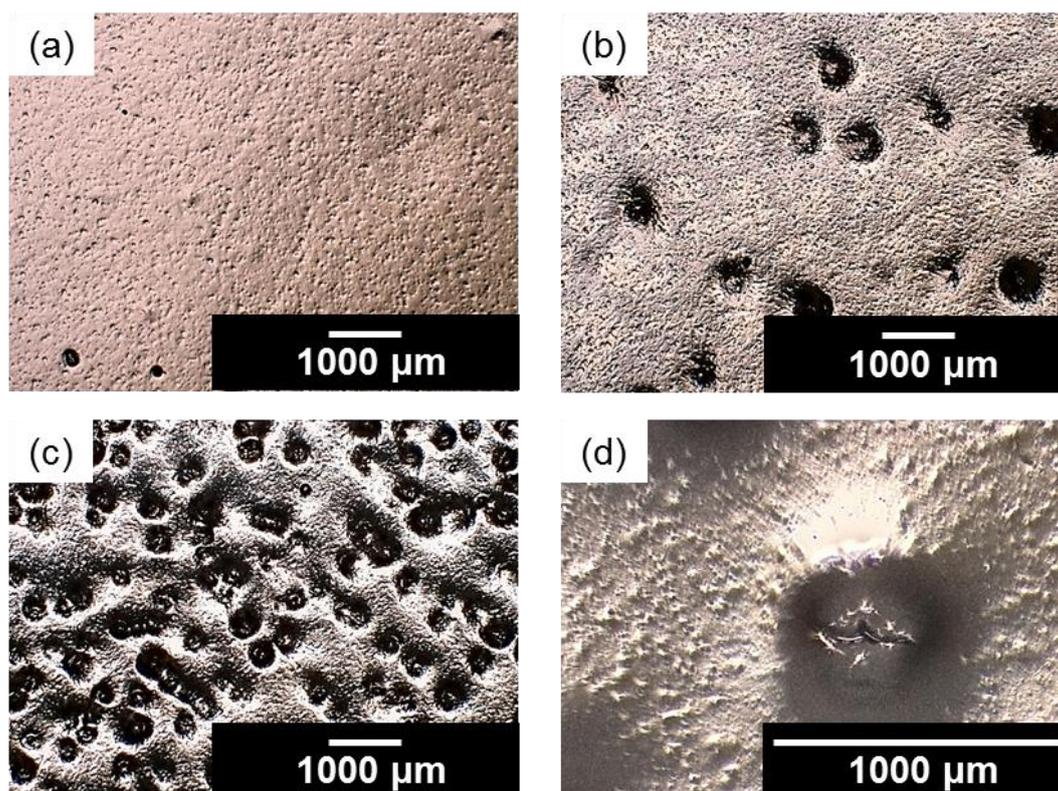


Fig. 4-4 樹脂の添加量による湿潤成形体の表面状態の変化.

樹脂の添加量: (a) 1.1 wt %, (b) 2.2 wt%, (c) 3.3 wt%.

(d): (c)の窪みの拡大像

4.3.4 反応触媒の添加量とスラリーの固化挙動

スラリーの経時的な粘性の変化に対する粉体体積率 (PVC) および反応触媒の添加量の影響を Fig. 4-5 (a)に、次いで粘性変化量を時間で微分した粘性変化速度に対する PVC および反応触媒の添加量の影響を Fig. 4-5 (b)に示す。いずれのスラリーも、触媒および硬化剤を添加・混合した時点から粘性が徐々に上昇しはじめ、ある時点以後、急激に上昇し、最終的に流動性を失った。これは硬化剤と反応触媒および分散媒の反応によりゲル化（固化）が開始したためと考えられる。次に、固化開始時間を定量化するため、粘性変化速度が最初に 10 Pa·s/min および 20 Pa·s/min となる時間を固化開始時間とした。各スラリーの固化開

始時間を **Table 4-2** に示す。また、二元配置法を用いて固化開始時間に対する粉体体積率と反応触媒の添加量の影響を分析した分散分析表を **Table 4-3** に示す。これらの結果から、反応触媒の添加量が多いほど固化開始時間が短くなり、触媒の添加量が支配的(寄与率 98.3%)であるのに対し、粉体体積率はほとんど影響しない(寄与率 0.04%)ことが明らかとなった。ただし、粉体体積率が高い場合 (PVC=0.48)、固化開始後の粘性変化速度が比較的小さかった。これは粉体体積率が高いほど、粉体同士の接近により、粉体同士の摩擦や固定が起きやすく、また近接した粒子間で高分子の移動が制約される¹⁷⁾などの影響により、硬化剤による本来の固化挙動が粘性の変化に反映されにくいためと考えられる。

このように、反応触媒の添加量を変えることにより、固化開始時間をおよそ 20–120 min の間で制御可能となった。レプリカ法では、テンプレートの大きさや空隙径、骨格の比表面積等により、スラリーの含浸および余剰スラリーの除去工程の所要時間が変動する。例えば、本試作では所要時間はおよそ 30–60 min であった。そこで、45–61 min で固化を開始させるため、以下、触媒の添加量は 1.0 w%とした。

本製法によれば、スラリーの浸漬工程において、スラリーは良好な流動性を維持しているため、ウレタン骨格の表層を容易に被覆でき、触媒添加量により固化開始時間を任意に制御できるため、余剰スラリーの除去後は速やかに流動性が失われて、スラリーの垂れ等による Si-SiC 層の肉厚のバラつきを抑制することができる。

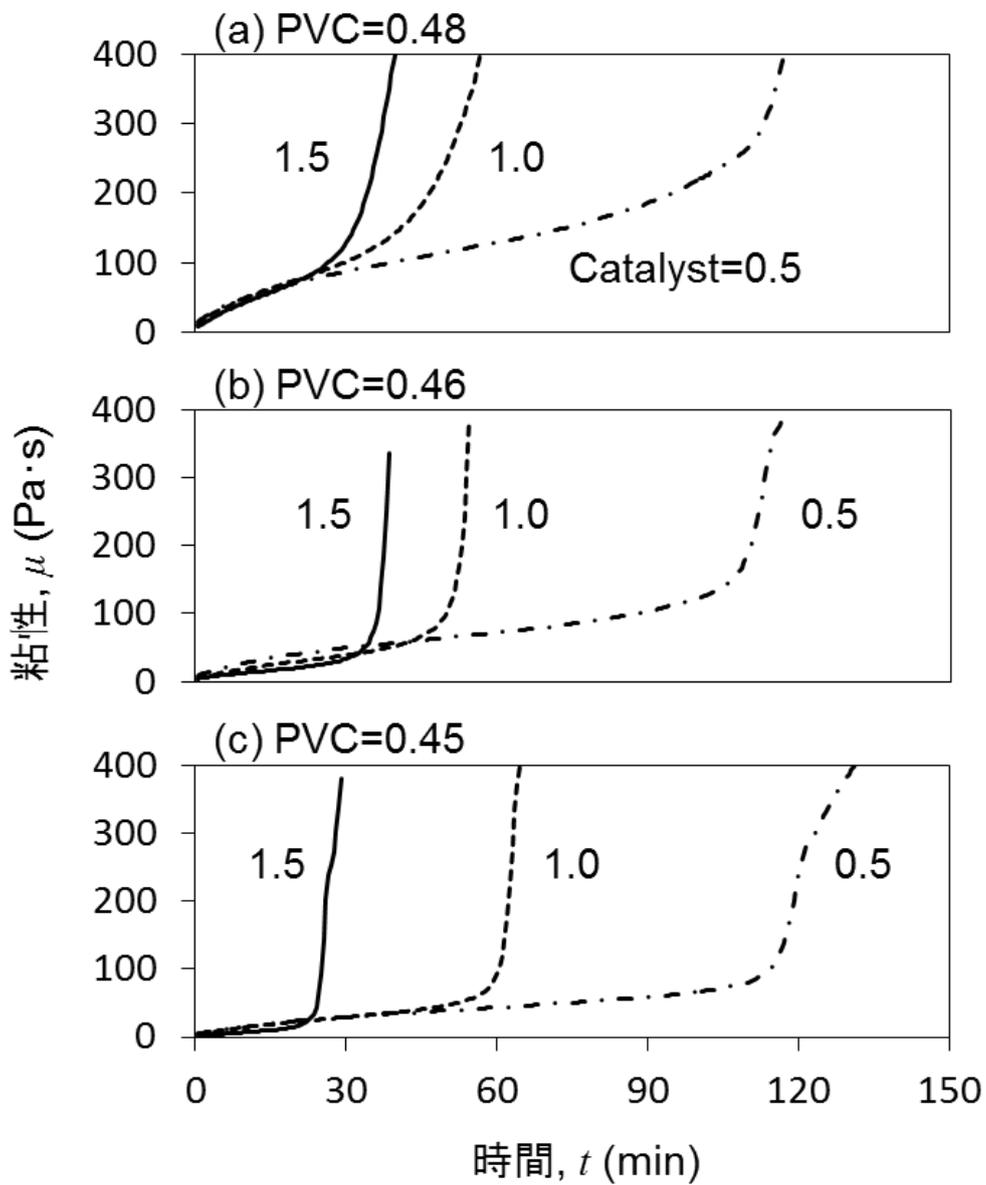


Fig. 4-5 (a) スラリーの経時的な粘性の変化に対する粉体体積率 (PVC) および反応触媒の添加量の影響

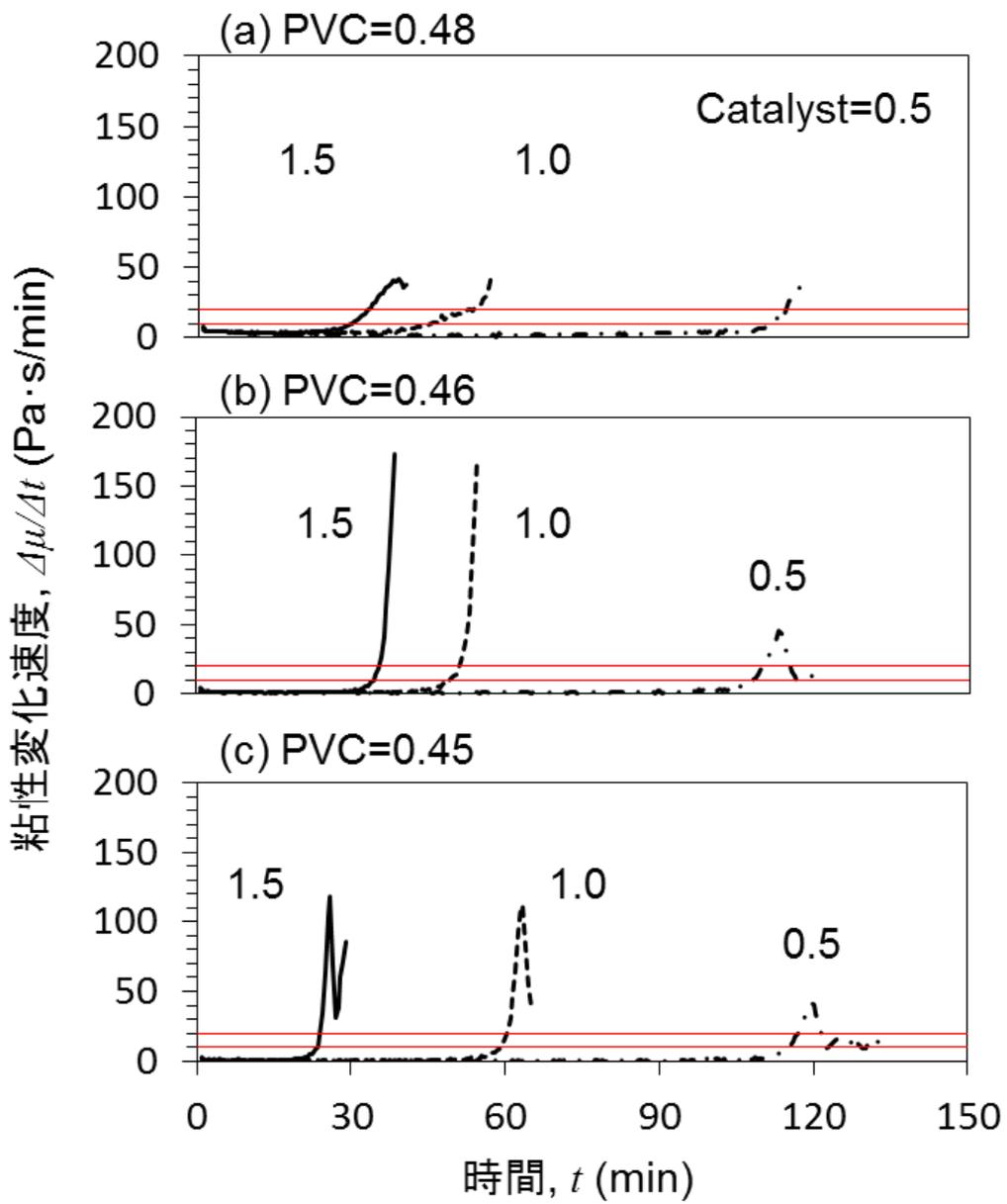


Fig. 4-5 (b) 経時的な粘性変化速度の変化に対する粉体体積率 (PVC) および反応触媒の添加量の影響

Table 4-2 各条件におけるスラリーの固化開始時間

Catalyst dosage (wt%)	Criteria (Pa·s/min)	Powder volume concentration		
		0.48	0.46	0.45
0.5	10	112	108	115
	20	114	111	117
1.0	10	45	49	59
	20	53	51	61
1.5	10	30	35	24
	20	33	36	25

Table 4-3 固化開始時間に対する各因子の影響度

Source of variation	Sum of Squares	Degrees of freedom	Variance	F-ratio	P-value	Contribution (%)
Catalyst dosage	21753	2	10876	2122	9.2×10^{-13}	98.3
Powder volume concentration	19	2	9	2	0.22	0.04
Interaction	302	4	76	15	5.5×10^{-4}	1.3
Error	46	9	5	-	-	0.4
Total	22120	17	-	-	-	100

4.3.5 スラリーの粉体体積率と SiC-C 骨格（成形体）の品質

粉体体積率の異なるスラリーを用いて試作した各成形体の微構造のデジタルマイクロスコープによる観察像を **Fig. 4-6** に示す。粉体体積率が低い場合 ((c), (d) PVC=0.45)、SiC-C 骨格にクラック等による破損が目立った。観察像から各成形体について、それぞれ 100 本の SiC-C 骨格についてクラック等による破損の有無を観察し、破損率を算出した。また、見掛けの骨格径を測定し、SiC-C 骨格径とテンプレートに用いたウレタン骨格径との相関性を検討した。骨格の破損率および骨格径の相関係数に対する粉体体積率の影響を **Fig. 4-7** に示す。骨格の破損率は、粉体体積率が高いほど低下し、PVC=0.45 に比べ、PVC=0.48 では破損率がほぼ半減した。一方、骨格径の相関係数は、粉体体積率による明確な影響は無く、いずれも 0.90 以上となった。したがって、PVC=0.48 のとき、骨格の破損率が低く、テンプレートと形態的に相関性の高い SiC-C 骨格を形成が可能となる。この結果から、以下、粉体体積率は PVC=0.48 とした。以上の検討により得られた知見に基づいて最終的に決定した SiC-C スラリーの組成を **Table 4-4** に示す。

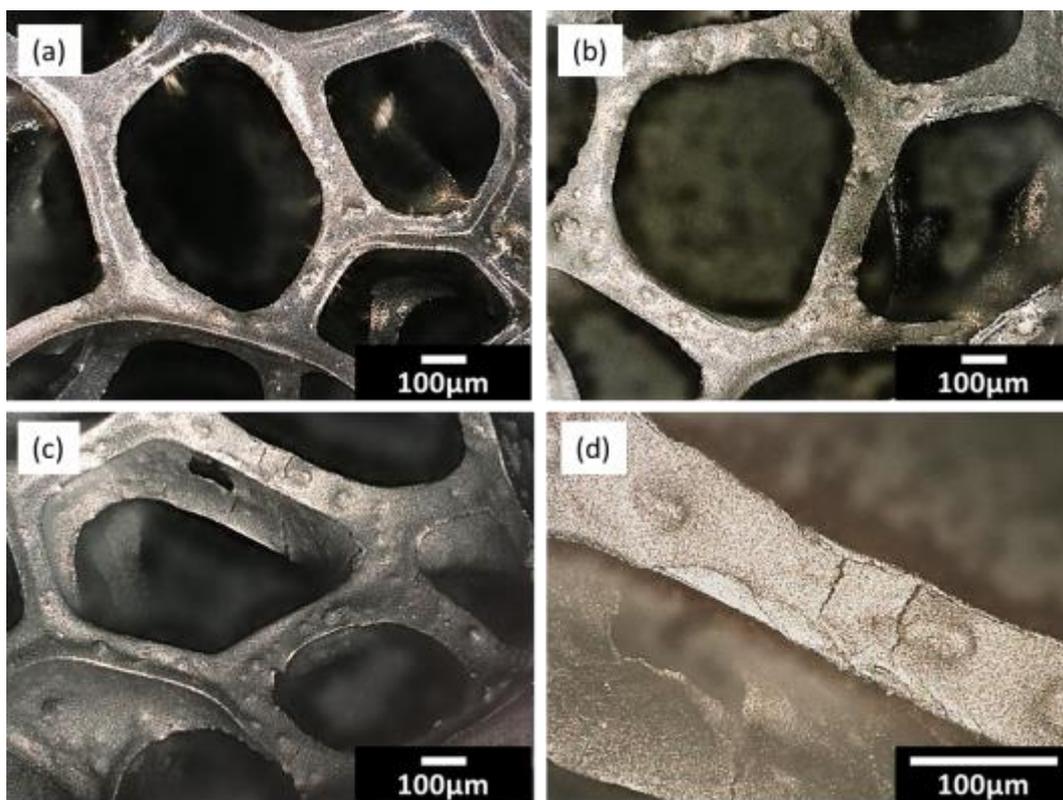


Fig. 4-6 スラリーの粉体体積率による各 SiC-C 骨格（成形体）の微構造の変化.

(a) PVC=0.48, (b) PVC=0.46, (c) PVC=0.45.

(d): (c)における破損した SiC-C 骨格の拡大像

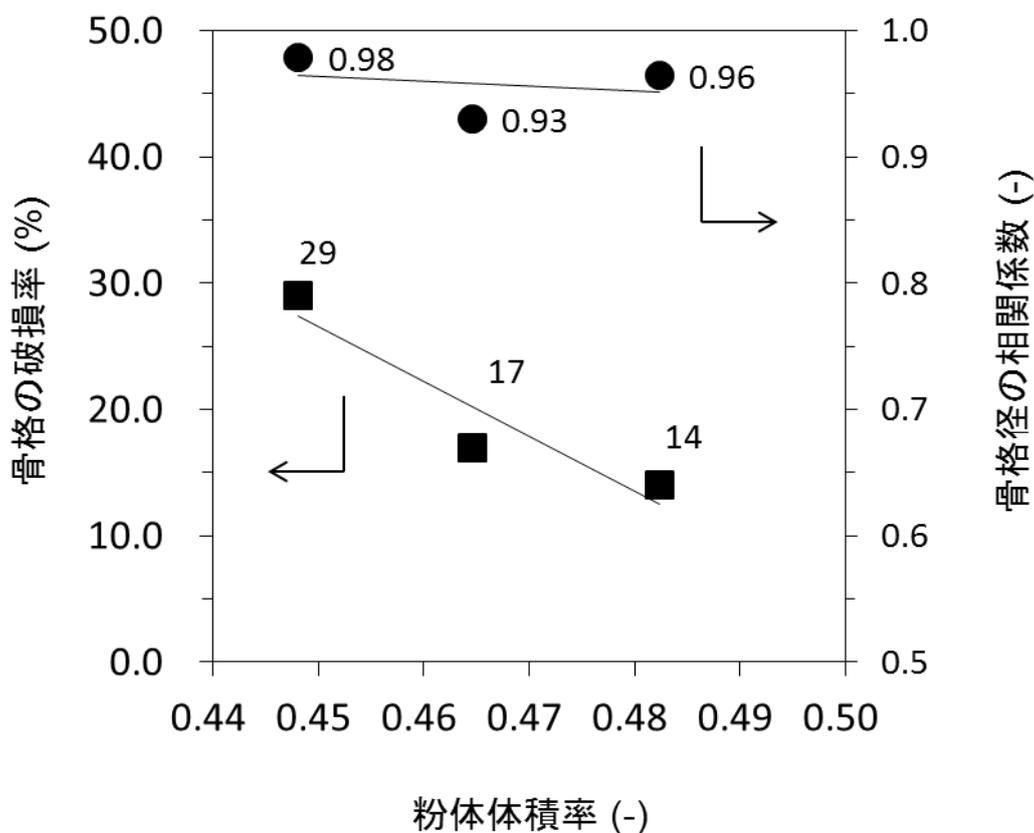


Fig. 4-7 骨格の破損率および骨格径の相関係数に対する粉体体積率の影響

Table 4-4 最終的に決定した SiC-C スラリーの組成

Substance	Amount (vol%)	
	Basic slurry	Gelling slurry
Ceramic powder	SiC	46.6
	C	1.6
Dispersion medium	38.4	36.1
Dispersing agent	13.4	12.6
Gelling agent	—	3.7
Catalyst	—	2.2
Powder volume concentration, PVC	0.48	0.45

4.3.6 熱分解挙動

SiC-C スラリーを固化させた SiC-C 乾燥体およびテンプレートに用いたウレタンフォームの N₂ 雰囲気中における TG-DTA の結果を Fig. 4-8 に示す。ウレタンフォームは 304°C、388°C で 2 段階の重量減少が生じ、SiC-C 乾燥体は 377°C 付近で 1 段階の重量減少が生じた。すなわち、ウレタンフォームが予備的に 30% 程度が熱分解した後、SiC-C 層の粒界のウレタン樹脂が熱分解を開始し、粒界にほぼ通気孔が形成された後、ウレタンフォームが本格的に残り 70% 程度が熱分解を開始することが示された。このように硬化剤にテンプレート (ウ

レタンフォーム) とほぼ同質のウレタン樹脂を用いてテンプレートと SiC-C 層の熱分解挙動を制御することによって、熱分解工程における SiC-C 層の破損を抑制できる可能性がある。

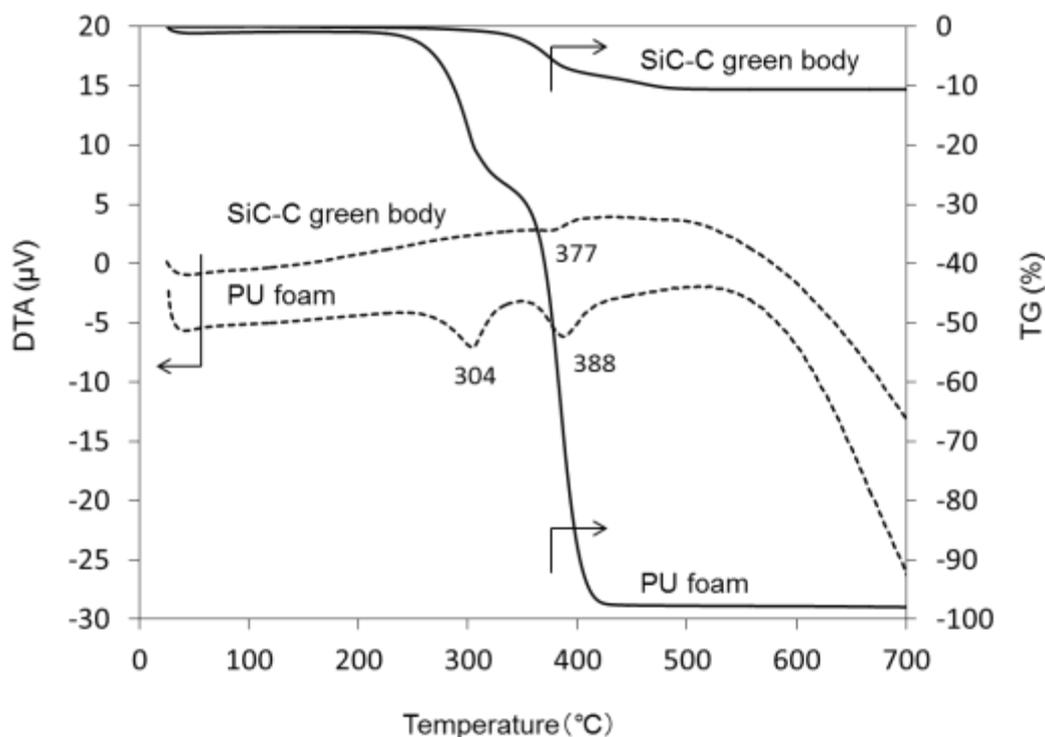


Fig. 4-8 SiC-C 乾燥体およびウレタンフォームの熱分解挙動

4.3.7 Si-SiC 多孔体の形態評価

一軸圧縮せずに作製した Si-SiC 多孔体 (以下、本試料を S1 と記す) の SEM による微構造の二次電子像 (SEI) および骨格断面の組成像 (BEI) を Fig. 4-9 に示す。SEI を用いて、見掛けの骨格径および三次元網目構造により形成される空隙径 (セル径) を測定した。骨格径および空隙径の分布をそれぞれ Fig. 4-10 (a) および Fig. 4-10 (b) に示す。骨格径は平均 85 μm 、標準偏差 19 であり、均一な骨格が形成されていた。一方、空隙径は、テンプレートに用いたウレタンフォームに起因して、平均 443 μm 、標準偏差 126 であり、骨格径に比べ幅広い分布を示した。次に、骨格の軸方向に対し垂直な断面の元素分布を Fig. 4-11 に示す。開発した骨格の垂直断面は、従来の円形の骨格断面に比べ、余剰な表層の面積が除去されており、概略三角形を示していた。骨格の表層は Si と C で構成されており、骨格の芯部は LSI 法による溶融 Si 含浸によって、ほぼ Si で構成されている。いずれも成形から焼成工程におけるクラック等欠陥はほとんど認められず、緻密な組織を示していた。

組成像を用いて、骨格の垂直断面における骨格表層および芯部の各寸法を測定した。次に、概略三角形の骨格断面における三辺の midpoint における骨格表層の厚さを測定した。その

分布を **Fig. 4-12** に示す。骨格表層の厚さは正規分布ではなく、主に 11–60 μm の範囲で連続的なパレート分布を示した。また、ほぼ半数が 11–20 μm であり、平均値は 23 μm であった。これらの寸法測定値を用いて作成した骨格断面の二次元モデルを **Fig. 4-13** に示す。

サブミクロンおよびナノオーダーまで微細化した SiC、C 超微粉を用いて十分な流動性を有し、かつ十分濃厚化されたスラリーを調整することにより、熱分解および熔融金属シリコンの含浸工程においても、破損することなく、平均厚さ 23 μm の Si-SiC 薄膜を、形成することが可能となった。

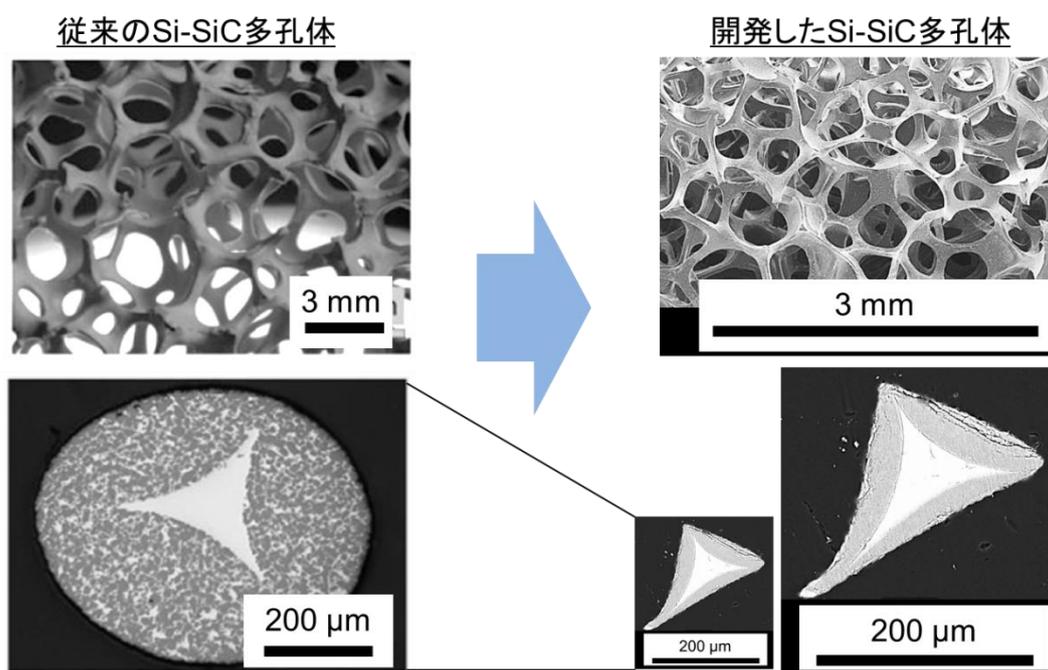


Fig. 4-9 開発した Si-SiC 多孔体 (S1) の微構造
(従来の Si-SiC 多孔体の一例¹²⁾との比較)

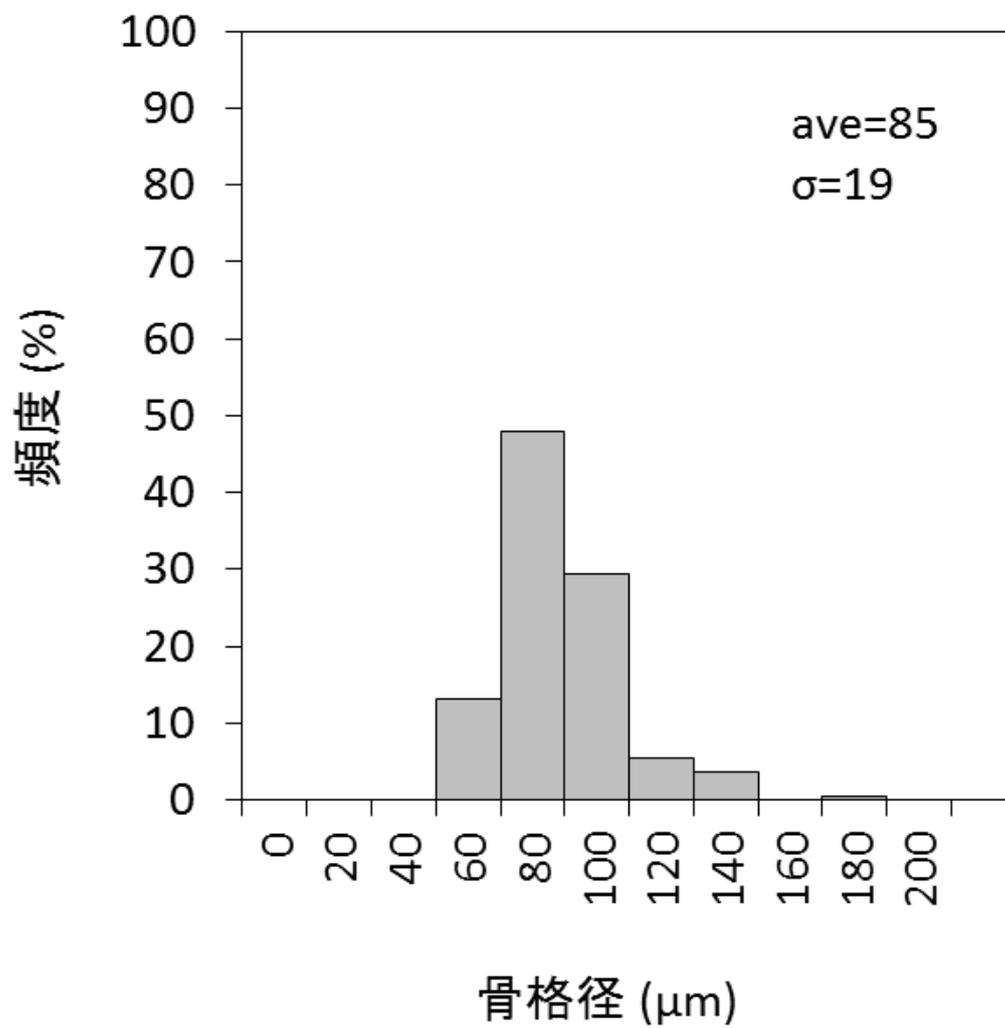


Fig. 4-10 (a) 開発した Si-SiC 多孔体 (S1) の骨格径の頻度分布

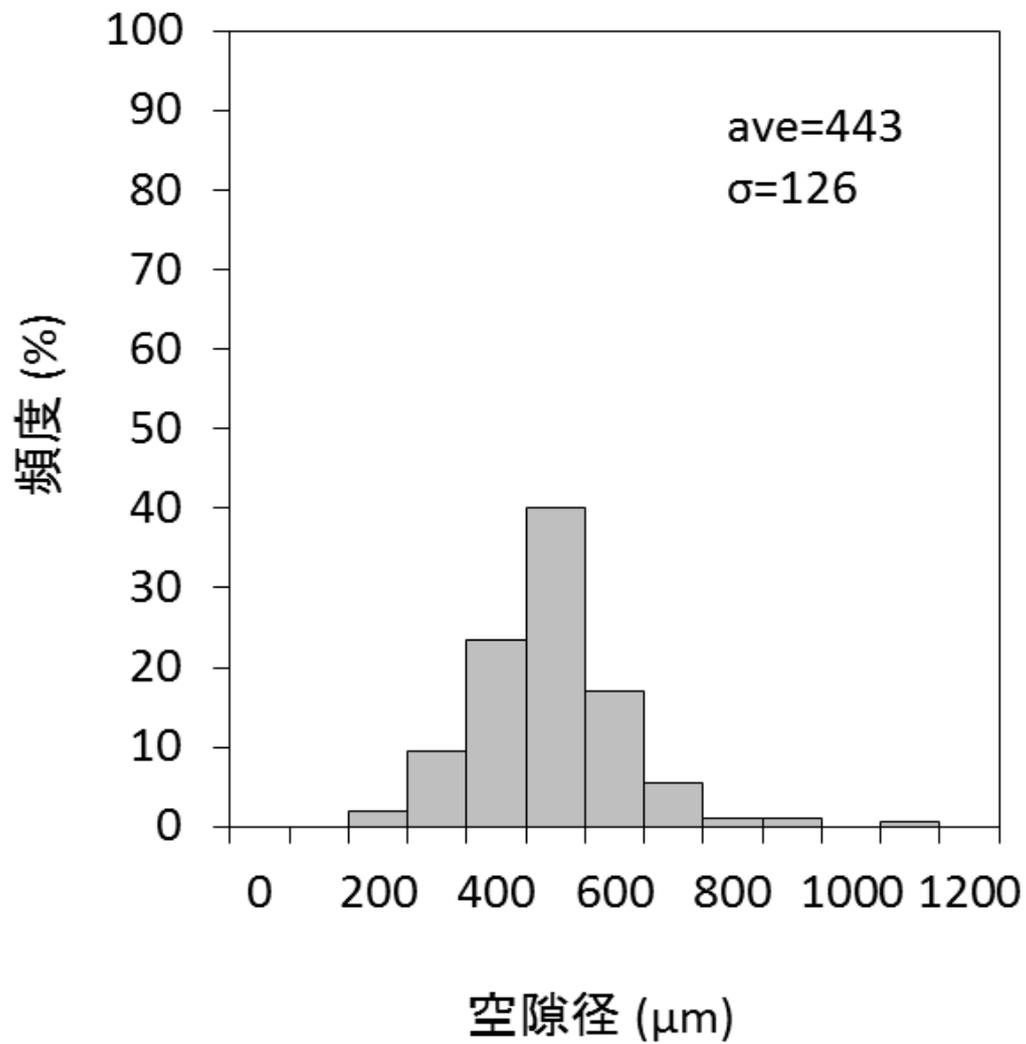


Fig. 4-10 (b) 開発した Si-SiC 多孔体 (S1) の空隙径 (セル径) の頻度分布

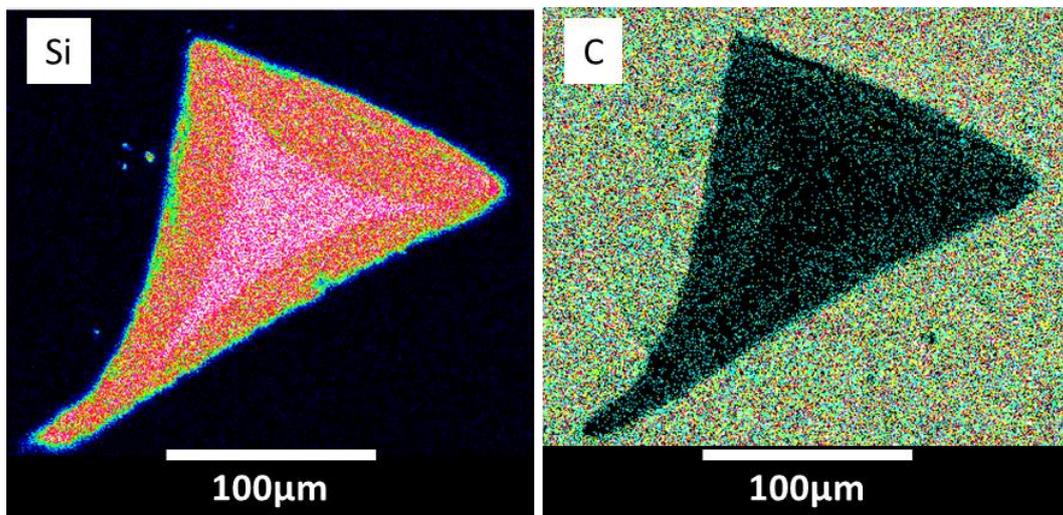


Fig. 4-11 骨格の軸方向に対し垂直な断面元素分布

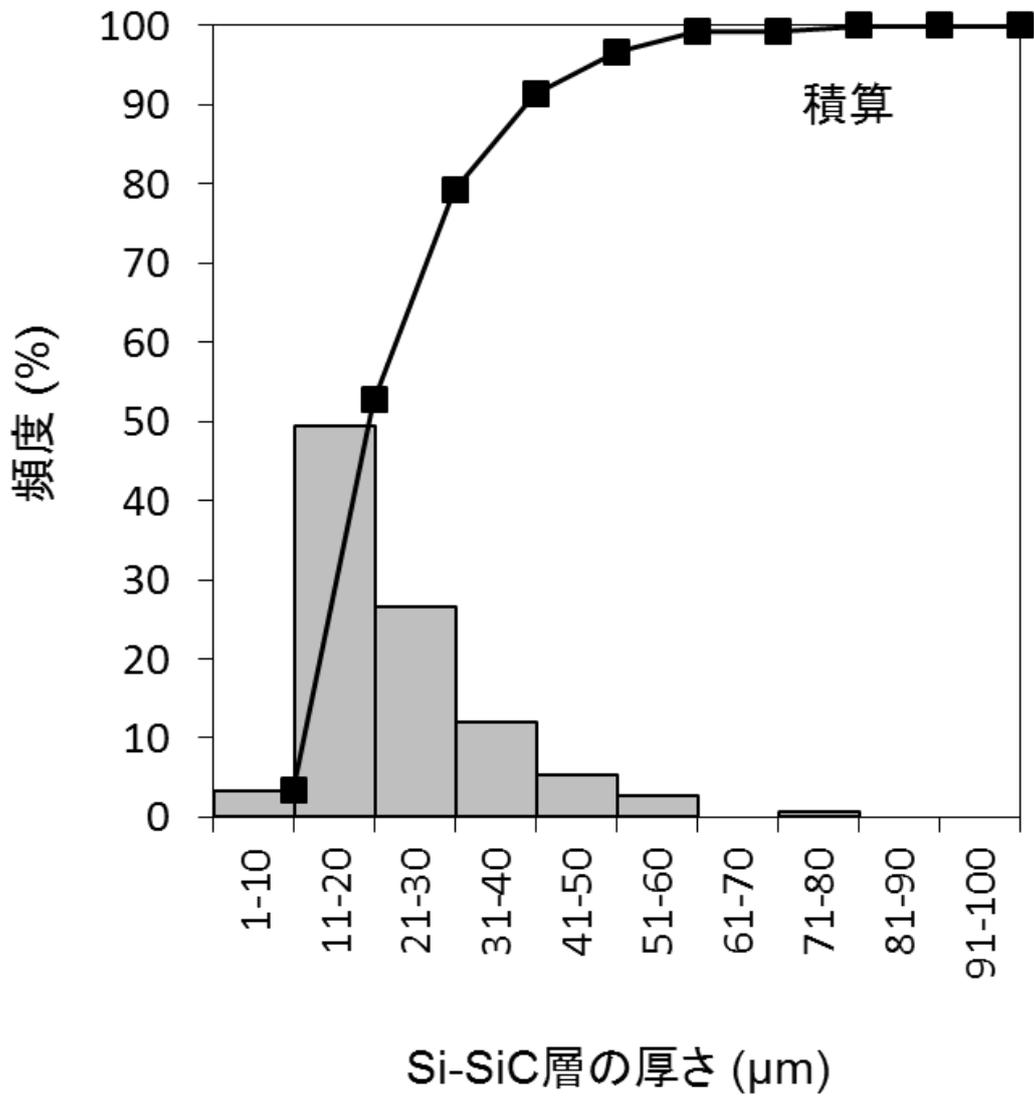


Fig. 4-12 骨格断面の三辺の midpoint における骨格表層の厚さ

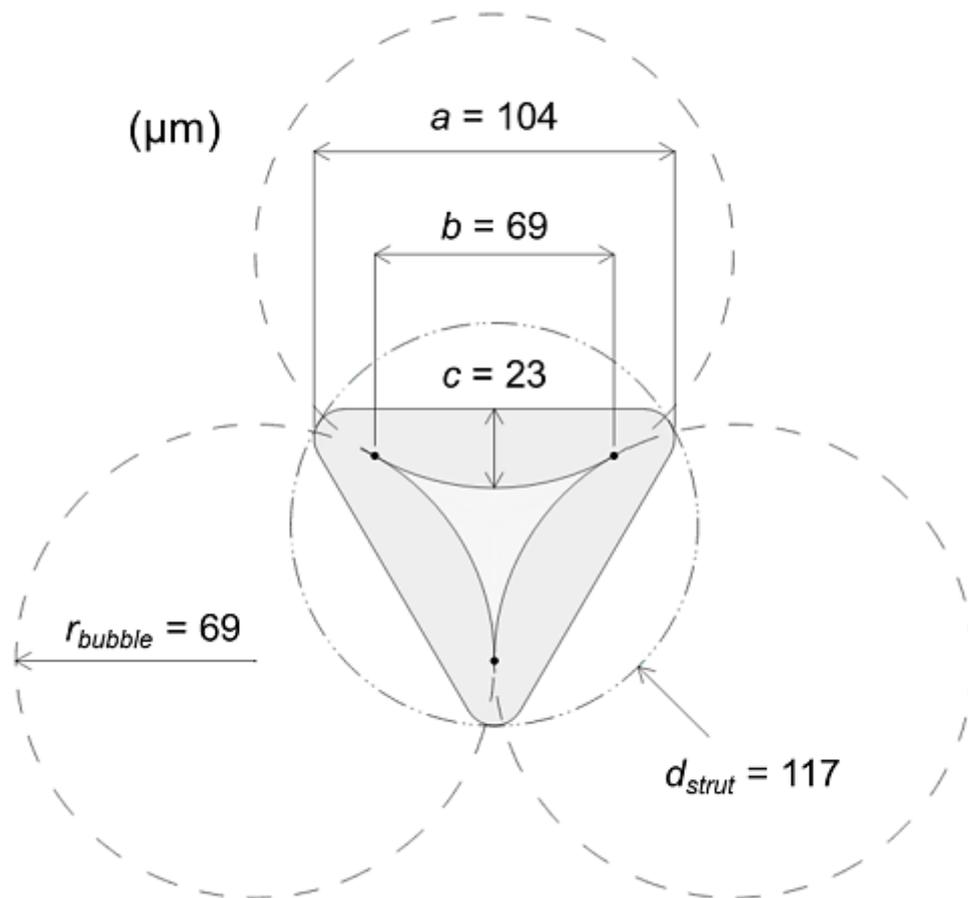


Fig. 4-13 形態学的手法により作成した骨格断面の二次元モデル

4.3.8 異方性三次元網目構造

熱プレスによる一軸加圧成形(圧縮比2)により作製した板状の Si-SiC 多孔体(幅 150 mm × 150 mm、厚さ 6 mm) (以下、本試料を S2 と記す) の概観およびデジタルマイクロスコープによる微構造の観察像を Fig. 4-14 に示す。板の上面(垂直視野)から観察した微構造は Si-SiC 骨格はテンプレートに用いたウレタンフォームと同様の形態の一般的な三次元網目構造を示した。一方、板の側面(水平視野)から観察した微構造は骨格が厚さ方向に一軸圧縮され、撓み変形が生じていた。水平視野において撓み変形を生じた Si-SiC 骨格を拡大して観察した結果、一軸加圧または加圧解放時の反発によるクラック等の破損は認められなかった。このように、レプリカ法を基に柔軟かつ熱硬化性のウレタン樹脂を硬化剤に用いたゲルキャスト法および熱プレス法を統合した新規製法により、三次元網目構造に異方性を有する Si-SiC 多孔体のニアネット成形が可能となった。

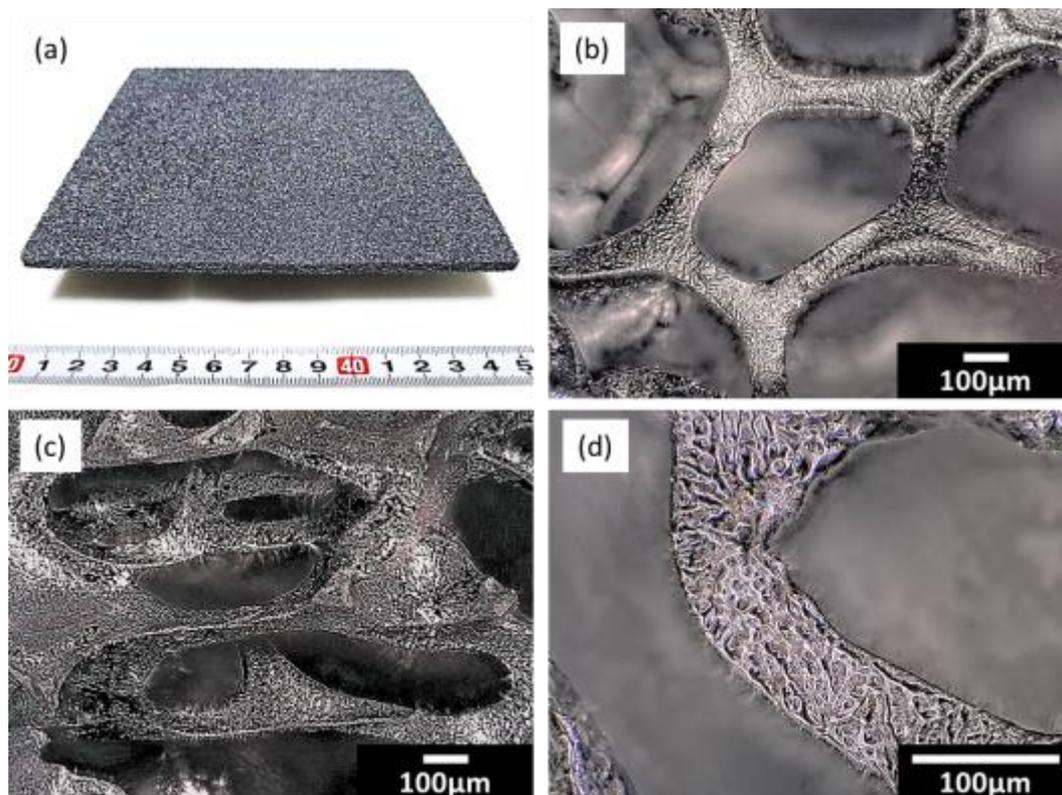


Fig. 4-14 異方性三次元網目構造を有する Si-SiC 多孔体 (幅 150 mm×150 mm, 厚さ 6 mm).
 (a) 概観, (b) 垂直視野の微構造, (c) 水平視野の微構造,
 (d) 破損することなく変形した Si-SiC 骨格の拡大像

4.3.9 Si-SiC 多孔体の物性および機械的特性

作製した Si-SiC 多孔体 S1、S2 について、それぞれ物性および機械的特性を **Table 4-5** に示す。また、比較のため、テンプレートを用いずに SiC-C スラリーを固化させて作製した Si-SiC 緻密体 S3 について、併記した。Si-SiC 多孔体 S1、S2 はそれぞれ、空隙率が 91.6%、83.5%であり、いずれも 80%以上の空隙率を示した。一軸加圧により、S2 は S1 に比べ、空隙率が低下したが、曲げ強度が約 2 倍向上し、圧縮強度は約 15 倍となり、機械的強度が大きく向上した。三次元網目構造を形成する Si-SiC 骨格の見掛気孔率は 0.89%であり、S3 と同様に、Si-SiC 緻密体となっていた。

次に、S1、S2 および従来の Si-SiC 多孔体の一例¹¹⁾との特性値の比較を **Table 4-6** に示す。従来材の骨格径は 0.9 mm であるのに対し、S1、S2 の骨格径は 8.4×10^{-2} mm であり、Si-SiC 骨格を 10 分の 1 オーダーで細径化した。空隙率は、いずれも従来とほぼ同水準であった。S1 は曲げ強度、圧縮強度とも従来材に比べ低い値を示したが、S2 は一軸加圧成形により、S1 に比べ、機械的特性が向上し、曲げ強度、圧縮強度とも従来材と同等以上の値を示した。

Table 4-5 作製した Si-SiC 多孔体および Si-SiC 緻密体の特性

			Fabricated porous Si-SiC		Dense Si-SiC
			S1	S2	S3
Chemical composition	SiC	(%)	57.2	55.6	61.3
	Free Si	(%)	38.6	42.0	38.5
	Free C	(%)	0.04	0.02	0.03
Theoretical density		(-)	2.86	2.83	2.87
Bulk density		(g/cm ³)	0.24	0.47	2.78 (-)
Total porosity		(%)	91.6	83.5	3.14
Apparent porosity		(%)	0.89 (strut)	0.89 (strut)	0.68
Bending strength		(MPa)	2.2	4.3	343
Compressive strength		(MPa)	0.2	3.1	-
Specific surface area		(m ² /g)	0.25	0.23	-
Elastic modulus		(GPa)	-	-	272
Thermal conductivity		(W/m·K)	-	-	78

Table 4-6 作製した Si-SiC 多孔体と従来の Si-SiC 多孔体との比較

			Fabricated porous Si-SiC		Conventional material ⁽¹⁾
			S1	S2	
Bulk density		(g/cm ³)	0.24	0.47	0.32
Total porosity		(%)	91.6	83.5	87
Specific surface area		(m ² /g)	2.5 × 10 ⁻¹	2.3 × 10 ⁻¹	1.7 × 10 ⁻³
Average strut diameter		(mm)	8.4 × 10 ⁻²	8.4 × 10 ⁻²	0.9
Bending strength		(MPa)	2.2	4.3	4
Compressive strength		(MPa)	0.2	3.1	2.5

4.4 まとめ

サブミクロンおよびナノオーダーの SiC、C 超微粉を有機溶剤に高濃度に分散させたスラリーおよび柔軟かつ熱硬化性のウレタン樹脂を硬化剤に用いた新規なゲルキャスト法を開発した。レプリカ法を基に、本ゲルキャスト法と熱プレス法による一軸加圧により、微細な骨格断面で構成される三次元骨格構造を有する通気性高気孔率材料を開発した。同等の気孔率を有する従来材に比べ微細化され、高い強度を有する。本製法の適用により、通気性を有し、軽量の薄肉な板状製品が可能となった。さらに、賦形性の高い本製法により複雑形状製品への適用が期待される^{18,19)}。

本研究において得られた結果を要約すると以下の通りである。

1. レプリカ法を基に、柔軟かつ熱硬化性のウレタン樹脂を硬化剤とするゲルキャスト法と熱プレス法を統合した新規製法により、異方性三次元網目構造を有する Si-SiC 多孔体のニアネット成形技術を確立した。
2. SiC-C スラリーの固化開始時間に対し、触媒添加量が支配的な因子であり、粉体体積率

の影響は軽微であることを明らかにした。

3. SiC-C スラリーの粉体体積率が 0.48 のとき、SiC-C 骨格（成形体）の破損率が低減することを明らかにした。
4. 柔軟かつ熱硬化性の SiC-C 骨格は熱プレス法による一軸加圧によって破損を生じることなく撓み変形することを確認した。
5. 熱プレス法による一軸加圧によって Si-SiC 多孔体の薄肉化と高強度化を両立できる可能性を見出した。

参考文献

- 1) “平成24年度エネルギーに関する年次報告 (エネルギー白書2013)”, 資源エネルギー庁, (<http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2013html/2-1-2.html>) (Accessed: Jul. 1, 2016).
- 2) <http://www.asuzac-ceramics.jp/products/products3.htm> (Accessed: Jul. 1, 2016).
- 3) <http://www.ngk.co.jp/product/industrial/fireproof/newsic.html> (Accessed: Jul. 1, 2016).
- 4) Japanese Patent Examined Publication No. 2010-236797 (2010).
- 5) J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing and K. K. Unger, *Pure and Applied Chemistry*, **66** [8], 1739–1758 (1994).
- 6) A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervoort and L. J. Gauckler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** [6], pp.1771–1789 (2006).
- 7) J. H. Eom, Y. W. Kim and S. Raju, *J. Asian Ceramic Soc.*, **1**, pp.220–242 (2013).
- 8) H.R. Ramay, M. Zhang, *Biomaterials*, **24**, 3293–3302 (2003).
- 9) M. Patel, K. Saurabh, V V B. Prasad and J Subrahmanyam, *Bull. Mater. Sci.*, **35** [1], 63-73 (2012).
- 10) G. Standke and J. Adler, *Proc. Intern. Conf. on Porous Ceramic Materials*, Oct. 20-21, Oud Sint-Jan, Bruges, (2005).
- 11) S. Gianella, D. Gaia and A. Ortona, *Adv. Eng. Mater.*, **14** [12], 1074-1081 (2012).
- 12) D. Boettge, G. Standke, A. Fuessel and J. Adler, *J. Mater. Res.*, **28** [17], 2220–2233 (2013).
- 13) Japanese Patent Examined Publication No. 2014-210697 (2014).
- 14) I. Himoto, S. Yamashita and H. Kita, *Advanced Powder Technology*, **27** [3], 948-958 (2016).
- 15) K. Jono, M. Fuji and M. Takahashi, *J. Ceram. soc. Jpn., Supplement 112-1, PacRim5 Special Issue*, **112** [5] S138-S143 (2004).
- 16) http://sekigin.jp/03corro/03protect/01pro_paint/pro_paint03/paint03_05.html (Accessed: Jul. 1, 2016).
- 17) “粉体工学叢書 第4巻 (液相中の粒子分散・凝集と分離操作)”, 日刊工業新聞社, 東京 (2009) pp. 31-33.
- 18) 日刊工業新聞, Dec. 15, (2014).
- 19) 樋本伊織, 山川 治, *FC Report*, Japan fine ceramics association, **34** [3], 111-115 (2016).

第5章 異方性三次元網目構造を有するSi-SiC多孔体の破壊挙動解析

5.1 はじめに

第4章では、異方性三次元網目構造を有する新規なSi-SiC多孔体のプロセスや微細組織について述べた¹⁾。本章では同開発材の各種産業用部材への応用に向け、設計の指針となる強度や信頼性の評価結果を詳述するとともに、その破壊挙動を解明することを目的とする。

近年、セラミックスの応用分野が拡大する中で、優れた機械的特性を有するセラミックス緻密体に加え、省エネルギーや環境問題に対応しうるキーマテリアルとして、セラミックス多孔体が各種の機能部品として使われるようになってきた。これはセラミックス多孔体が耐熱性、耐食性および耐摩耗性に優れ、制御された気孔構造が高い比表面積や効率的な選択性を有するからである。例えば、ディーゼルパーティキュレートフィルター（Diesel Particulate Filter, DPF）にはハニカム構造を有するSiC多孔体およびSi-SiC多孔体が多く用いられている²⁾。SiCやSi-SiCは耐熱性、耐食性に優れ、高い熱伝導率を有する材料であるが、PMを燃焼させて除去する場合、短時間で高温に曝されるため、熱衝撃による破壊を防止する必要がある。このように高温部材に使用されるセラミックス多孔体には強度だけではなく、熱的特性も含めた統合的な特性としての耐熱性や耐熱衝撃性においても高い信頼性が要求される。

これまで耐火れんがに代表されるようにセラミックス多孔体は低強度であることを前提として原則的に圧縮応力が生じるような設計が行われ、そのため曲げ試験による機械的強度や信頼性に関する研究例は緻密体に比べてはるかに少ない。しかしながら、今後、高性能なセラミックス多孔体の適用拡大を図るためには、緻密体と同様に、曲げ試験による機械的強度を定量的あるいは統計的に評価し、信頼性の高い部材設計の指針を確立していくことが一層重要になると考えた。

一般にセラミックスは脆性のため、ある欠陥の近傍に限界を超えた応力が生じると、その欠陥を起点とし、一気に亀裂が進展し破壊に至るという問題がある。そのため、セラミックスを重要な構造部品や機械部品に適用することは困難であったが、セラミックスの破壊に関する研究が急速に進み、破壊力学や統計的解析方法に基づき、実際の使用における破壊確率や寿命をある程度正確に予測できるようになってきた。これにより、セラミックスの信頼性が向上しつつある³⁻⁷⁾。

セラミックス緻密体の機械的強度の評価方法はJIS R 1601: 2008（ファインセラミックスの室温曲げ強さ試験方法）が、曲げ強さデータの統計的解析方法はJIS R 1625: 2010（ファインセラミックスの強さデータのワイブル統計解析法）がそれぞれ規格化されている。脆性材料では、試験片に曲げ荷重を負荷すると、ある箇所でき裂が発生し、一気に進展して巨視的な全断面破壊に至る（脆性破壊）。このとき得られた最大荷重（破壊荷重）から曲げ強さデータを算出し、縦軸 $\ln \ln (1-F)^{-1}$ 、横軸 $\ln \sigma$ に目盛られたグラフに曲げ強さデータを

プロットすることにより、ワイブル分布（ワイブルプロット）が得られる。ここで、 F は累積破壊確率、 σ は曲げ強さである。ワイブル分布において確率密度関数の形状を決めるパラメータを形状母数といい、この値が大きいほど曲げ強さの分布の広がり小さく、信頼性が高いといえる。

一方、セラミックス多孔体の機械的強度の評価方法は JIS R 1664: 2004（ファインセラミックス多孔体の曲げ強さ試験方法）が規格化されたものの、気孔率、気孔径など、気孔形態が多様であり、そのため機械的特性は大きく異なる。気孔形態と強度特性との関係が明確でないため、曲げ強さデータの統計的解析方法については十分確立されていない。ワイブル統計解析方法は初期の欠陥寸法分布が曲げ試験中に変化せず、その中の最弱欠陥を破壊源として一気に破壊が起こる、いわゆる最弱リンク説に基づいている。すなわち破壊原因が一種類であることを前提にしているが、セラミックス多孔体の場合、気孔形態により破壊挙動が様々である上、一気に破壊が起こらず、ダメージの累積により最終破断に至ることがある。すなわち曲げ試験中に組織や欠陥寸法分布が刻々と変化することが考えられ、破壊源の同定が難しい。したがって、セラミックス多孔体の強度、信頼性が最弱リンク説に基づくワイブル分布に従うかどうかは個々に検討する必要がある。

通常、セラミックス緻密体の曲げ試験において荷重変位曲線は線形を示す。しかし、セラミックス多孔体の圧縮試験では最弱欠陥から破壊が進行しても、すぐには全断面破壊には至らず、損傷をある程度累積した後、脆性破壊する場合があります、このとき荷重変位曲線は最終破断前に非線形性が現れる⁷⁾。このような場合でも、最終的に多孔体が巨視的に脆性破壊し、最大荷重（破壊荷重）による曲げ強さデータがワイブル分布に従うのであれば、ワイブル統計解析方法を適用できる可能性がある。

セラミックス多孔体の曲げ試験における破壊挙動は、次の3種類に分類することができる。①線形弾性変形により荷重変位曲線は線形性を示し、最終的に脆性破壊する。10%程度の低気孔率の場合に多く、緻密体と類似の破壊挙動である。微視的な累積損傷があっても巨視的に荷重変位曲線に非線形性が現れなければ、ワイブル統計解析を適用できる。②線形弾性変形の後、荷重変位曲線に非線形性が現れ、最終的に脆性破壊する。破壊荷重と非線形性が現れる荷重は相関性が高いためワイブル統計解析を適用できる。③線形弾性変形の後、巨視的な累積損傷が起こり、荷重変位曲線に非線形性が現れながら、徐々に荷重が低下し、最終破断に至る。圧縮試験と類似の破壊挙動であり、曲げ試験では、上部支点および下部支点の周辺で圧縮座屈が起きていることが考えられる。

したがって、低気孔率のセラミックス多孔体ではその強度は緻密質セラミックスからの類推によってワイブル分布に従う可能性があるが、高気孔率あるいはその中間のセラミックス多孔体は巨視的な損傷累積によって最終破断に至る場合、その最終破断時の強度をワイブル分布に従うかどうかは不明である。気孔率30-70%の多孔質セラミックスでは破壊挙動およびそのメカニズムに関するいくつかの報告がある⁸⁻¹⁰⁾。高橋らは、気孔率35%のアルミナ多孔体は従来のワイブル分布で整理できないとして、マルコフ過程を提案した¹¹⁾。S.

Meille らは気孔率 35-75%のアルミナ多孔体の破壊のメカニズムを示した¹²⁾。

本章では、第 2 章で開発したレプリカ法、ゲルキャスト法および熱プレス法を統合した製法により作製した三次元網目構造を有する Si-SiC 多孔体について、熱プレス法における圧縮比を任意に変化させることにより作製した、気孔率の異なる五種類の多孔体について曲げ強さ試験を行い、気孔率や気孔形態と強度および破壊挙動の関係性を明らかにすることを目的とした。

本 Si-SiC 多孔体は新規に開発した材料であり、過去の実績が少ないため、曲げ強さデータの収集と統計的整理を行い、設計の指針となる信頼性評価技術を確立することを目的とする。それぞれ多数本の曲げ強度試験を実施し、熱プレス法における圧縮比、すなわち三次元網目構造の異方性と強度の関係について検討を行う。

5.2 実験方法

5.2.1 使用原料

スラリーの主原料として平均粒径 1 μm の SiC 粉末を、焼結助剤として平均粒径 24 nm の C 粉末を、いずれも市販品を使用した。分散媒としてジメチルグルタレートの二塩基酸エステルを、分散剤としてポリエーテルエステル酸混合物を、いずれも市販品を使用した。また、スラリーを固化させるために、硬化剤として、ヘキサメチレンジイソシアネートを、反応触媒として N,N-ジメチルアミノヘキサノールを、いずれも市販品を使用した。また、可燃性のテンプレートとして、市販のポリエーテル系ポリウレタンフォーム（かさ密度 0.02 g/cm^3 ）を使用した。

5.2.2 Si-SiC 多孔体の作製

SiC-C スラリーの組成を Table 5-1 に示す。SiC 粉末、C 粉末、分散媒、分散剤をポリプロピレン製ポットに入れ、テフロン製ボールを用いて 12 時間以上ボールミル混合して SiC-C スラリーを調整した。得られた SiC-C スラリーに触媒を添加し、自転・公転ミキサー（株式会社シンキー製、AR-100）で 2.5 分脱泡した後、硬化剤を添加し、再度、2.5 分脱泡した。

次に、厚さ 6 mm、9 mm、12 mm、15 mm および 18 mm のウレタンフォーム（幅 150 mm \times 150 mm）をそれぞれテンプレートとし、スラリーに浸漬してウレタン骨格の表面にスラリーを付着させた後、ウレタンフォームの空隙がスラリーで閉塞しないように、余剰スラリーを除去した。次いで、大気中、室温で静置してスラリーをゲル化させて湿潤成形体を得た後、常温で 12 時間乾燥してそれぞれ厚さの異なる成形体を得た。得られた成形体のうち、厚さ 6 mm の成形体はそのまま大気中、100°C で 12 時間乾燥して、分散媒を除去し、150 mm \times 150 mm \times 厚さ 6 mm の乾燥体を得た。一方、その他の厚さ 9–18 mm の 4 種類の湿潤成形体については、厚さ 6 mm の型を用いて圧縮比=1.5、2、2.5、3（圧縮比=テンプレートの厚さ/圧縮後の成形体の厚さ）となるように成形体を一軸加圧したまま 100°C で 12 時間乾燥して、厚さ 6mm の乾燥体を得た。以下、便宜上、圧縮無しの場合を圧縮比 1 と記す。

乾燥体を N₂ 雰囲気中、500°C で 1 時間加熱して、ウレタンフォームおよびスラリー中の硬化剤等、可燃性添加物の熱分解を行った後、乾燥体の上面に塊状の金属 Si を載せ、Ar 雰囲気中、1500°C で 1 時間加熱して金属 Si を溶融合浸させた。金属 Si は毛細現象により乾燥体の空隙を閉塞させることなく SiC-C 骨格の芯部および表層の気孔に浸透して Si-SiC 骨格が形成され、最終的に三次元網目構造を有する Si-SiC 多孔体（焼成体）が得られた。

得られた 5 種類の焼成体（幅 150×150 mm、厚さ 6 mm）から、JIS R 1664: 2004 に準拠し、厚さ 6 mm×幅 8 mm×長さ 70 mm の試験片を各 30 本、計 150 本を機械加工により切り出した。また、比較のため、同スラリーを用いて、ウレタンフォームを使用せずに固化させて成形し、Si-SiC 緻密体を作製し、JIS R 1601: 2008 に準拠し、厚さ 3 mm×幅 4 mm×長さ 40 mm の試験片を 30 本、機械加工により切り出した。

Table 5-1 SiC-C スラリーの組成

Substance	Amount (vol%)		
	Basic slurry	Gelling slurry	
Ceramic powder	SiC	46.6	43.8
	C	1.6	1.5
Dispersion medium	38.4	36.1	
Dispersing agent	13.4	12.6	
Gelling agent	-	3.7	
Catalyst	-	2.2	
Powder volume concentration, PVC	0.48	0.45	

5.2.3 物理的・化学的特性の評価方法

得られた焼成体（幅 150 mm×150 mm、厚さ 6 mm）から試験片（6 mm×8 mm×70 mm）を各 10 本切り出し、試験片の寸法と重量から、かさ密度を算出した。次に、JIS R 2011（炭素及び炭化けい素含有耐火物の化学分析方法）に準拠し、化学成分として SiC、Free Si および Free C の含有量を測定し、化学組成比から、Si-SiC 骨格の理論密度を算出した。焼成体の空隙率は、かさ密度と理論密度の比から式(1)より算出した¹³⁾。Si-SiC 骨格の見掛気孔率（閉気孔容積を除く開気孔容積の割合）は水銀圧入法により測定した。

$$\text{空隙率} = ((\text{理論密度} - \text{かさ密度}) / \text{理論密度}) \times 100 \quad (1)$$

5.2.4 機械的特性の評価方法

Si-SiC 多孔体の曲げ強度は、JIS R 1664: 2004（ファインセラミックス多孔体の曲げ強度試験方法）および JIS R 1601: 2008（ファインセラミックスの室温曲げ強度試験方法）に準拠して、試験片（厚さ 6 mm×幅 8 mm×長さ 70 mm）を用いて、3 点曲げ試験（下部支点間距離：60 mm）により測定した。試験治具については、JIS R 1664: 2004 では上部支点間距離が 30 mm、下部支点間距離が 60 mm の 4 点曲げ試験が規定されているが、JIS R 1601: 2008

では試験片（厚さ 3 mm×幅 4 mm×長さ 40 mm）を用い、試験治具については上部支点間距離が 10 mm、外部支点間距離が 30 mm の 4 点曲げ試験の他に、外部支点間距離が 30 mm の 3 点曲げ試験が規定されている。ここで、4 点曲げでは上部支点の片当りにより、破壊位置が上部支点間で不均一となることが懸念されたため、また、4 点曲げ強さのほうが 3 点曲げ強さよりも小さくなる傾向があることから、JIS R1664: 2004 では規定されていないが、上記 3 点曲げ試験を実施した。試験片および試験治具の概観をそれぞれ Fig. 5-1、Fig. 5-2 に示す。比較のための Si-SiC 緻密体の曲げ試験は JIS R 1601: 2008 に準拠して厚さ 3 mm×幅 4 mm×長さ 40 mm の試験片を用いて内部支点間距離 10 mm、外部支点間距離 30 mm の 4 点曲げにより測定した。

各試料の曲げ試験において、ひずみゲージ用センサ（株共和電業製、PCD-300）を用いてそれぞれ荷重変位曲線を作成すると同時に、ハイスピードカメラ（株フォトン製、FASTCAM Mini AX200）を用いて、曲げ試験のその場観察を行った。次いで、3D テスティング評価ソフト（丸紅情報システムズ株製、GOM Correlate）を用いてハイスピードカメラで撮影した画像の解析を行い、荷重負荷によって試験片に発生する歪み分布を測定した。また、このとき鏡を用いて下面を観察した。また、マイクロフォーカス X 線 CT（株島津製作所製、SMX-100CT）を用いて曲げ試験前後の試験片中央部（上部支点の下部）の微構造の内部組織を非破壊で観察した。

Test piece: 6 × 8 × 70 (mm)

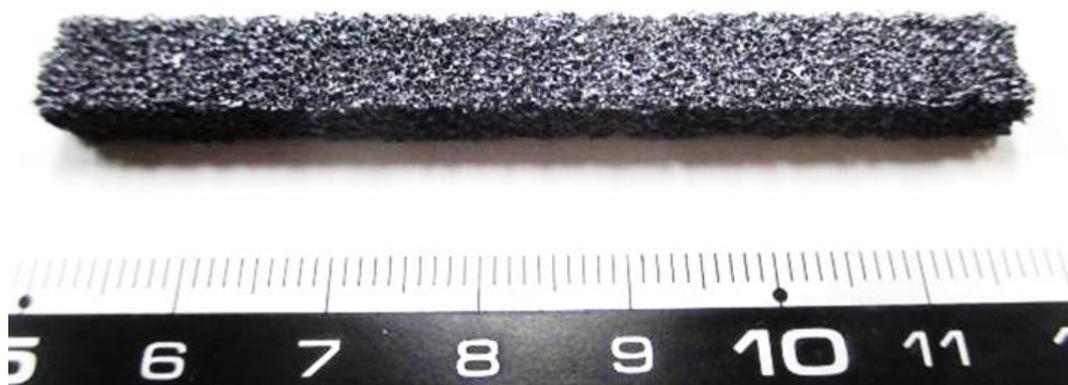


Fig. 5-1 JIS R 1664 に準拠した Si-SiC 多孔体の曲げ試験片

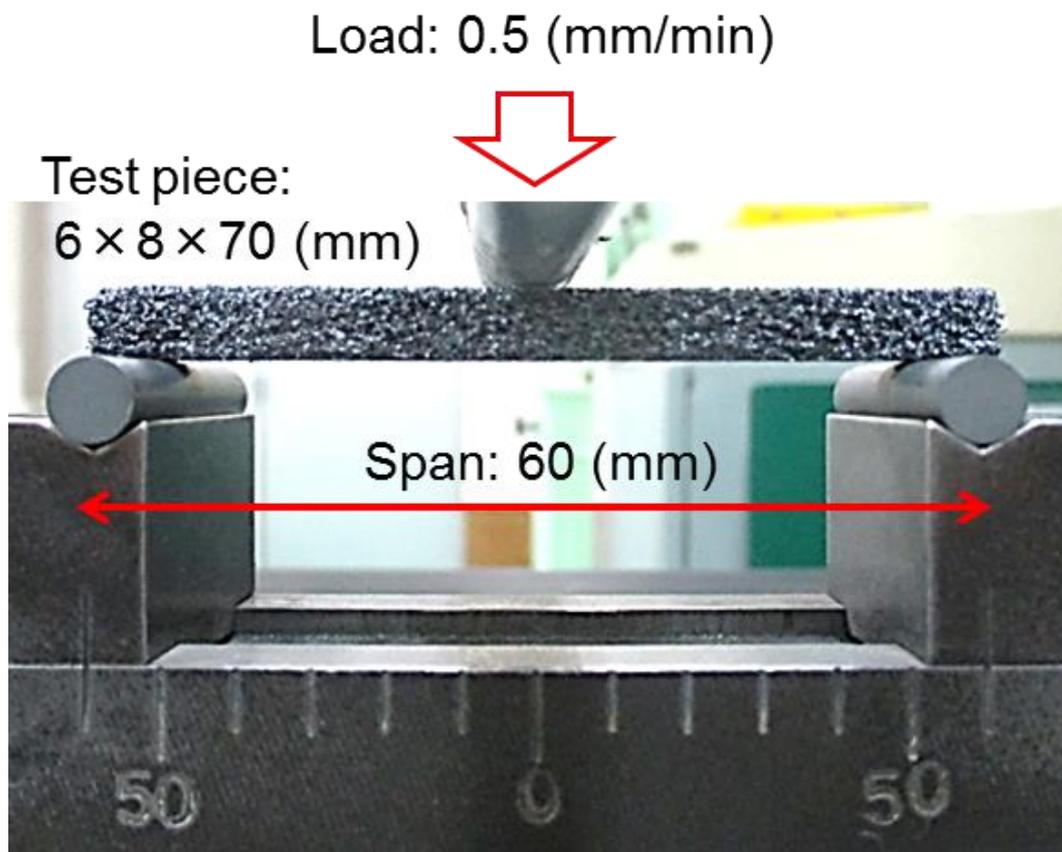


Fig. 5-2 JIS R 1664 および JIS R 1601 に準拠した 3 点曲げ試験用治具

5.3 結果及び考察

5.3.1 Si-SiC 多孔体の特性に対する圧縮比の影響

Si-SiC 多孔体のかさ密度および空隙率に対する圧縮比の影響を Fig. 5-3 に示す。圧縮比が高いほどかさ密度は増加し、空隙率は低下した。Si-SiC 多孔体の曲げ強度に対する圧縮率の影響を Fig. 5-4 に示す。圧縮比が高いほど多孔体の曲げ強度は増加した。

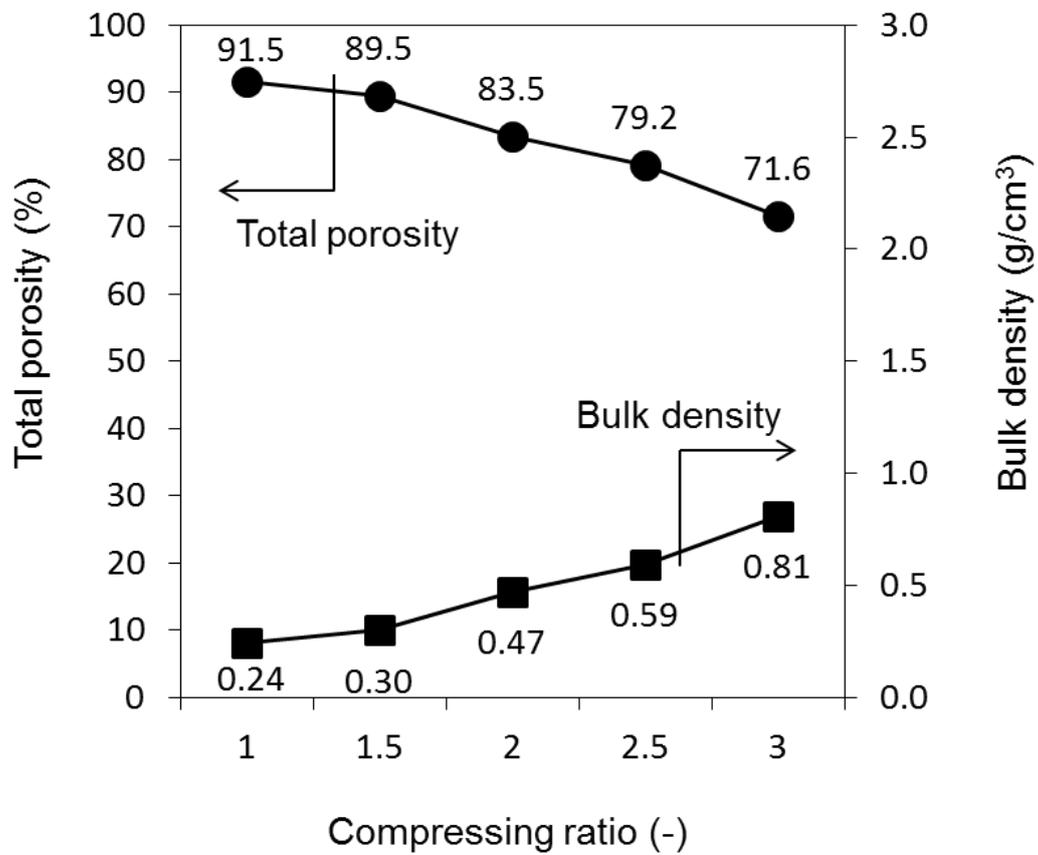


Fig. 5-3 Si-SiC 多孔体の空隙率およびかさ密度に対する圧縮比の影響

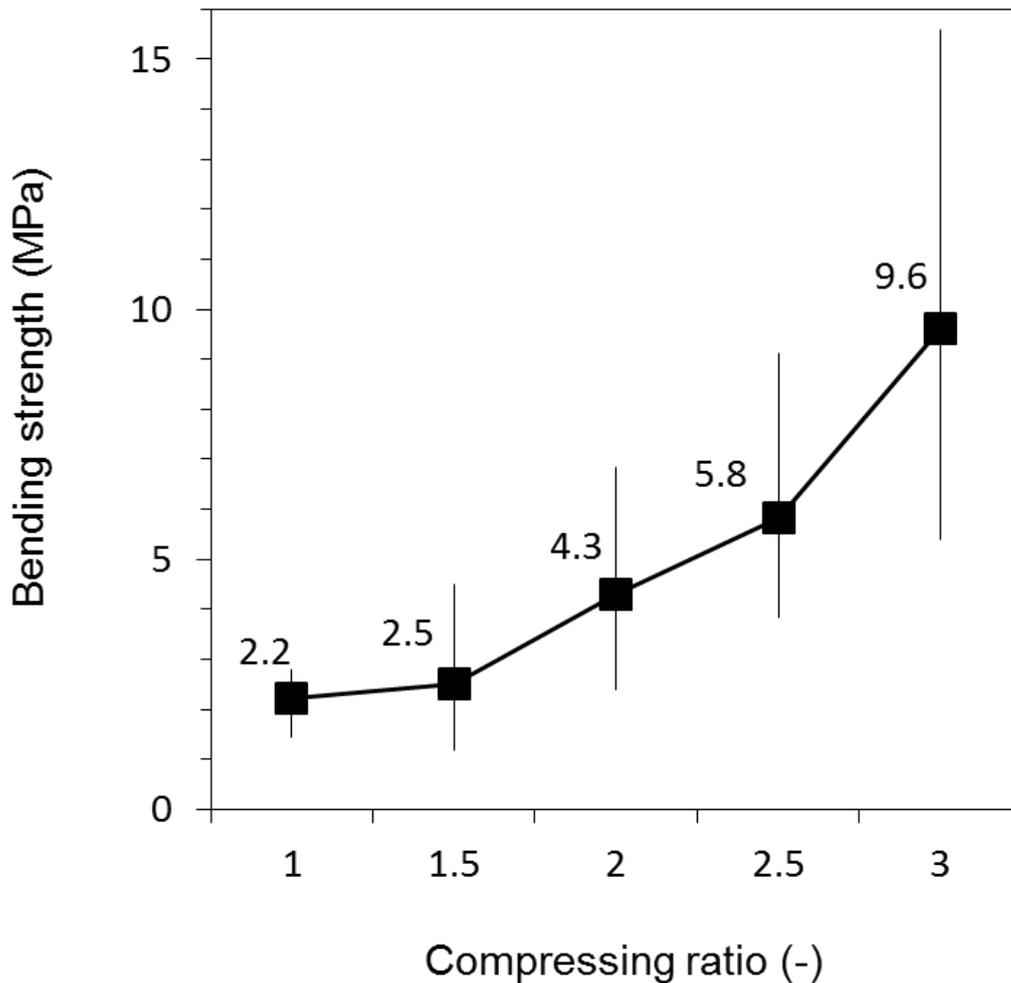


Fig. 5-4 Si-SiC 多孔体の曲げ強度に対する圧縮比の影響

材料中に存在する気孔は荷重を支える有効断面積を減少させ、弾性率を低下させたり、破壊源となることがあり、機械的強度の低下に対する影響は大きい。気孔率と強度の関係について、Duckworth は次式(2)を示しており、実験結果から b は材料や気孔径に依存しない定数であり、概ね $b = 7$ になったとしているが¹⁴⁾、その他に $b = 2.3-5$ までの値が多いとの報告もある¹⁵⁾。式(2)では気孔率 $P = 1$ に近づいても有限の強度を示すこともあり、他にもいくつか強度と気孔率の関係式が提案されているが¹⁶⁾、一般的には指数関数が成り立つとして式(2)が受け入れられている。

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-bP) \quad (2)$$

[記号の説明]

σ	多孔体の強度 (MPa)
σ_0	緻密体 ($P=0$) の強度 (MPa)
b	定数 (-)
P	気孔率 (0-1 の変数) (-)

ここで、 σ_0 に同スラリーを用いて作製した Si-SiC 緻密体の曲げ強度 (350 MPa) を当てはめ、各空隙率における Si-SiC 多孔体の曲げ強度をプロットした結果を **Fig. 5-5 (a), (b)**に示す。実験結果は $4 < b < 7$ のとき、式(2)の曲線上によく当てはまった。すなわち本 Si-SiC 多孔体は、特に 70%以上の高気孔率領域において、定数 $b=4$ 以下となる他の多孔質セラミックスに比べ、気孔率の増加による強度の低下が比較的緩やかとなる傾向が示された。

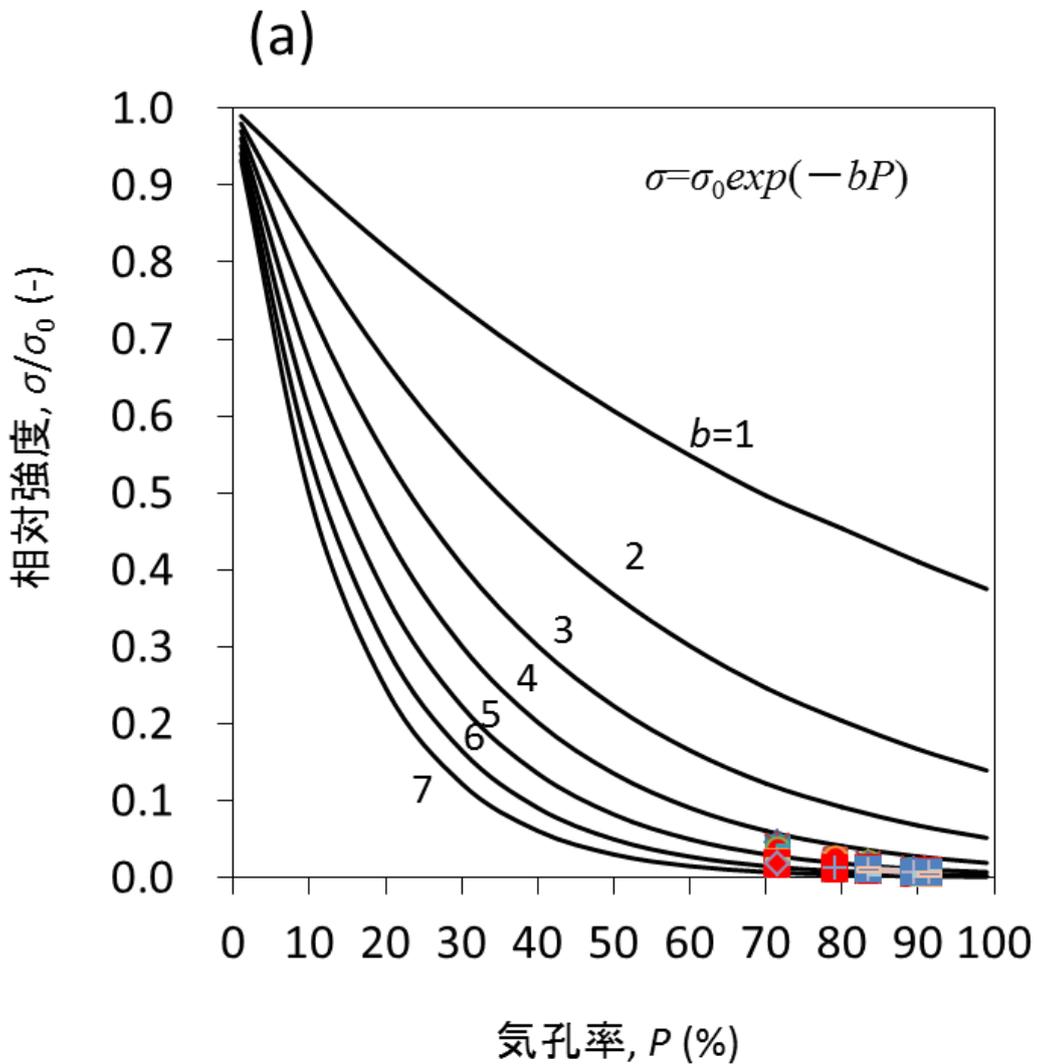


Fig. 5-5 (a) Si-SiC 多孔体の曲げ強度に対する気孔率の影響.

$P = 0-100\%$ の表示

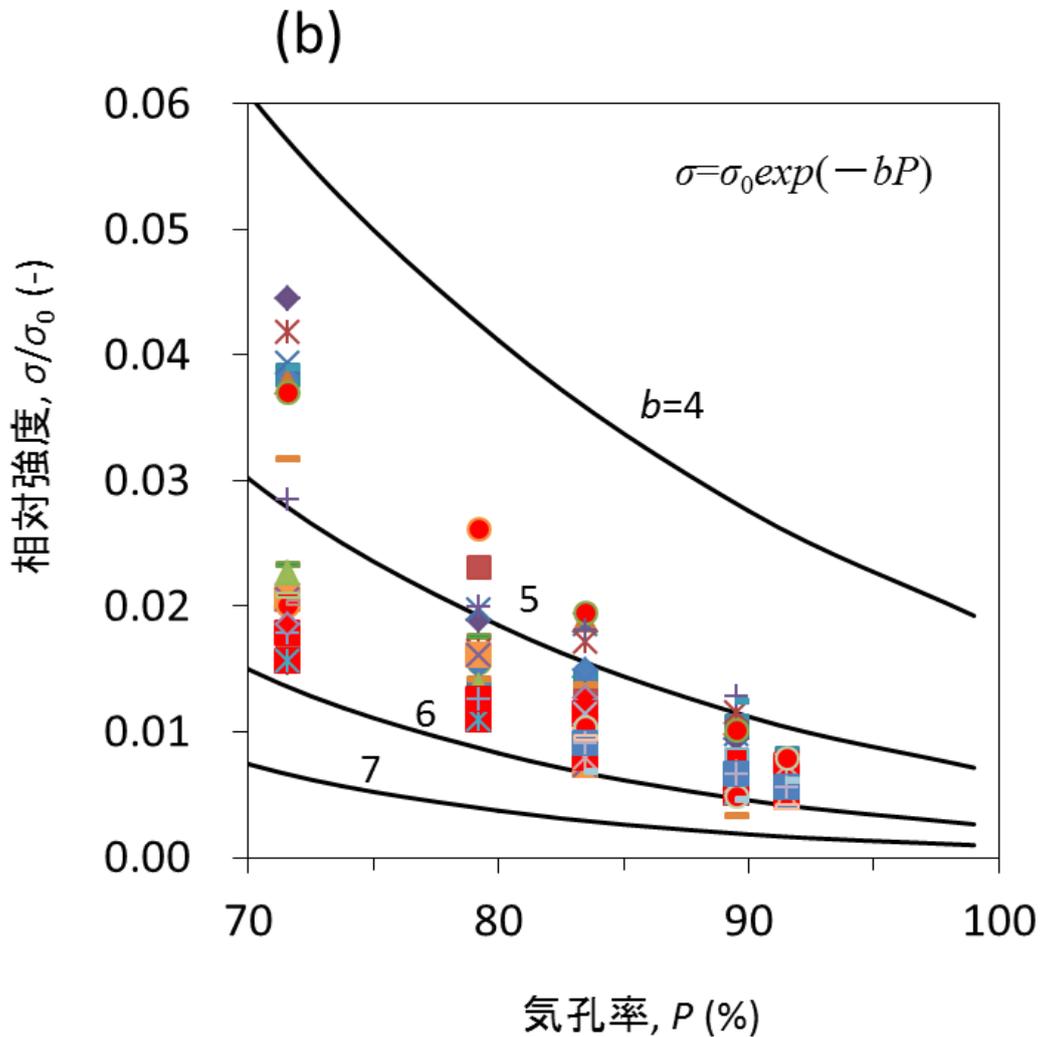


Fig. 5-5 (b) Si-SiC 多孔体の曲げ強度に対する気孔率の影響.
 $P = 70\text{--}100\%$ の範囲の拡大表示

5.3.2 Si-SiC 多孔体の荷重変位曲線

五種類の Si-SiC 多孔体の荷重変位曲線を Fig. 5-6 (a)–(e) に、Si-SiC 緻密体の荷重変位曲線を Fig. 5-6 (f) にそれぞれ示す。Si-SiC 緻密体は一般によく知られるとおり、荷重変位曲線に線形性を示した後、最大荷重 (破壊荷重) により、突然、最終破断が発生した (脆性破壊)。一方、Si-SiC 多孔体では、荷重変位曲線の一部に非線形性が現れ、他に類のない特徴的な鋸刃状の複数のピークを示した¹⁷⁻²⁰⁾。圧縮比が高いほど、破壊荷重は大きくなった。このことから、Si-SiC 多孔体では Si-SiC 骨格の段階的な破壊の累積の結果、最終破断に至ることが考えられる。しかしながら、既往の研究において、このようなピークを示す多孔体の報告はこれまでに無く、曲げ試験の進行 (変位の増加) に伴って、損傷していない健全な Si-SiC 骨格は減少するはずであるにもかかわらず、最大荷重が鋸刃状を示しながら段階的に上昇

する理由は明らかになっていない。そのため、このような特長的な破壊挙動を示す多孔体においてクラックがどのように発生し、進展して最終的な破壊に至るのかを解明する必要がある。

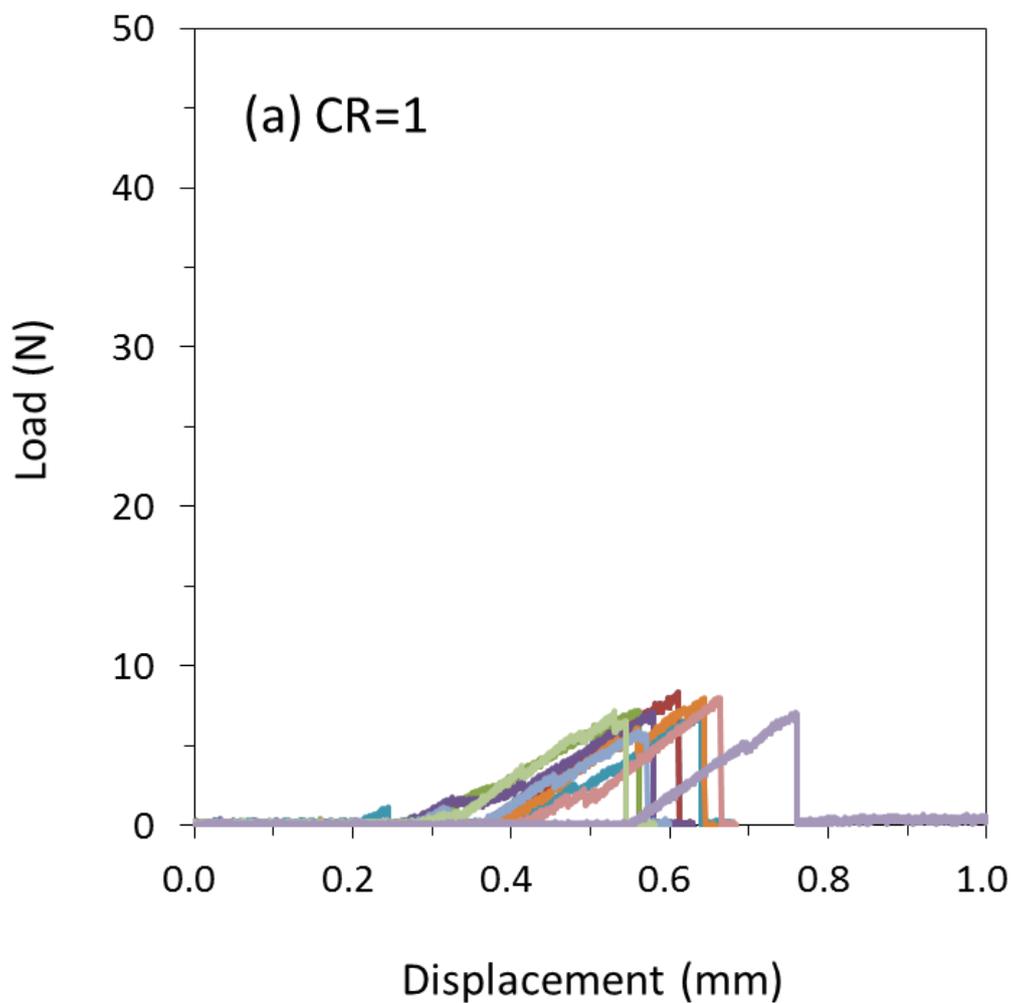


Fig. 5-6 (a) Si-SiC 多孔体の荷重変位曲線.
熱プレス法における圧縮比 1 (CR=1)

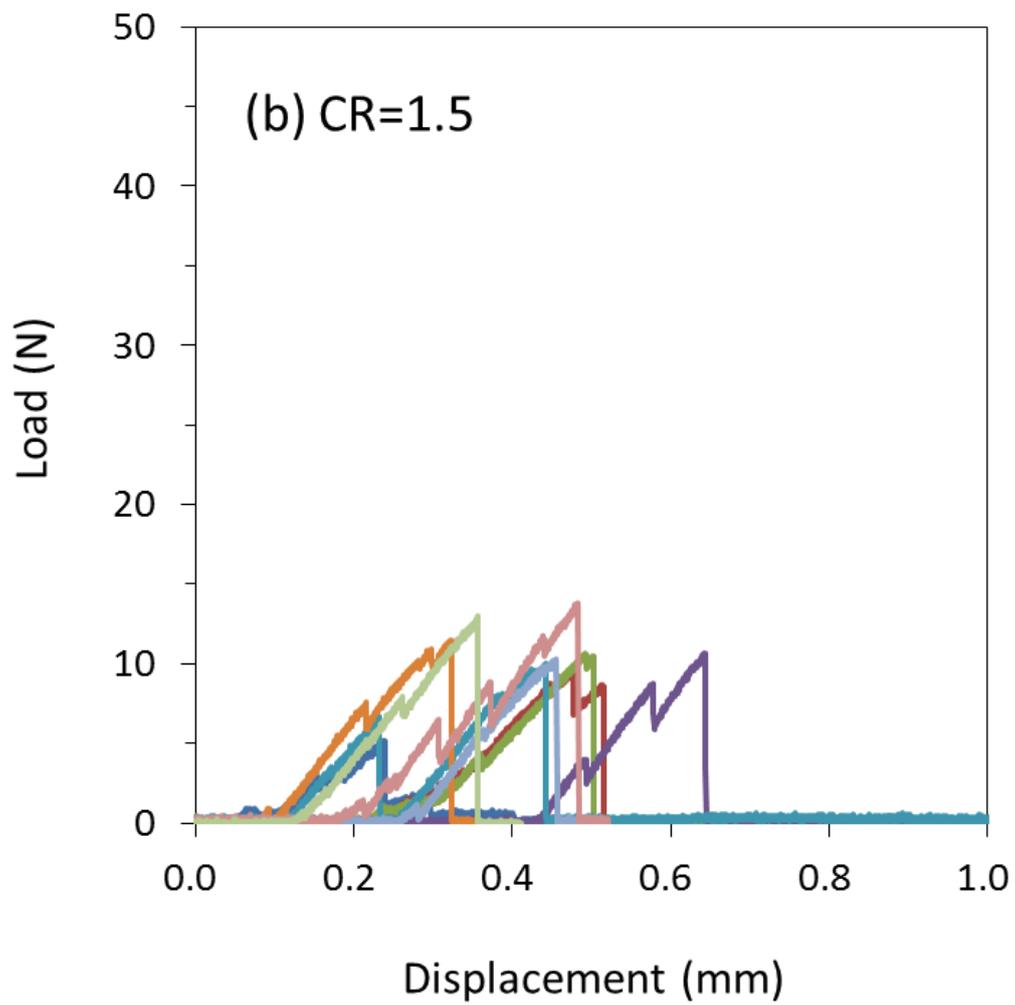


Fig. 5-6 (b) Si-SiC 多孔体の荷重変位曲線.
熱プレス法における圧縮比 1.5 (CR=1.5)

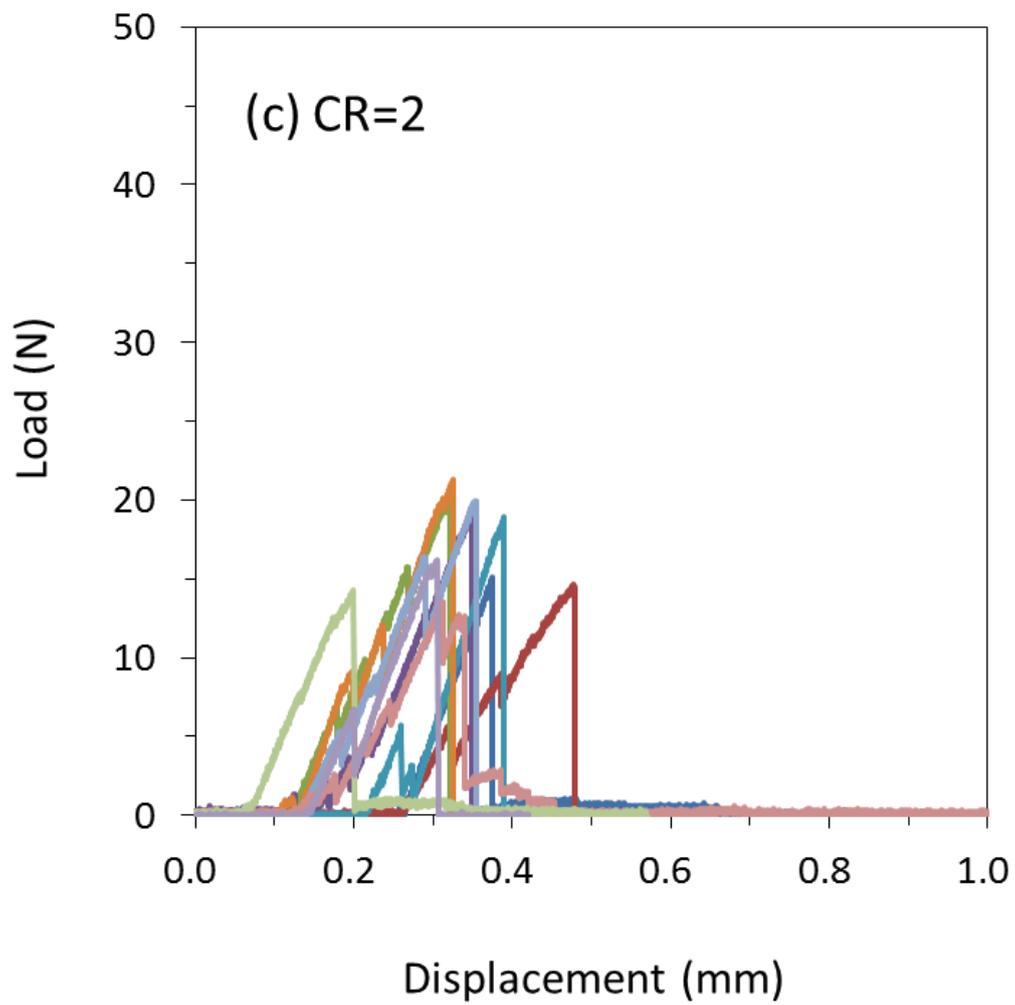


Fig. 5-6 (c) Si-SiC 多孔体の荷重変位曲線.
熱プレス法における圧縮比 2 (CR=2)

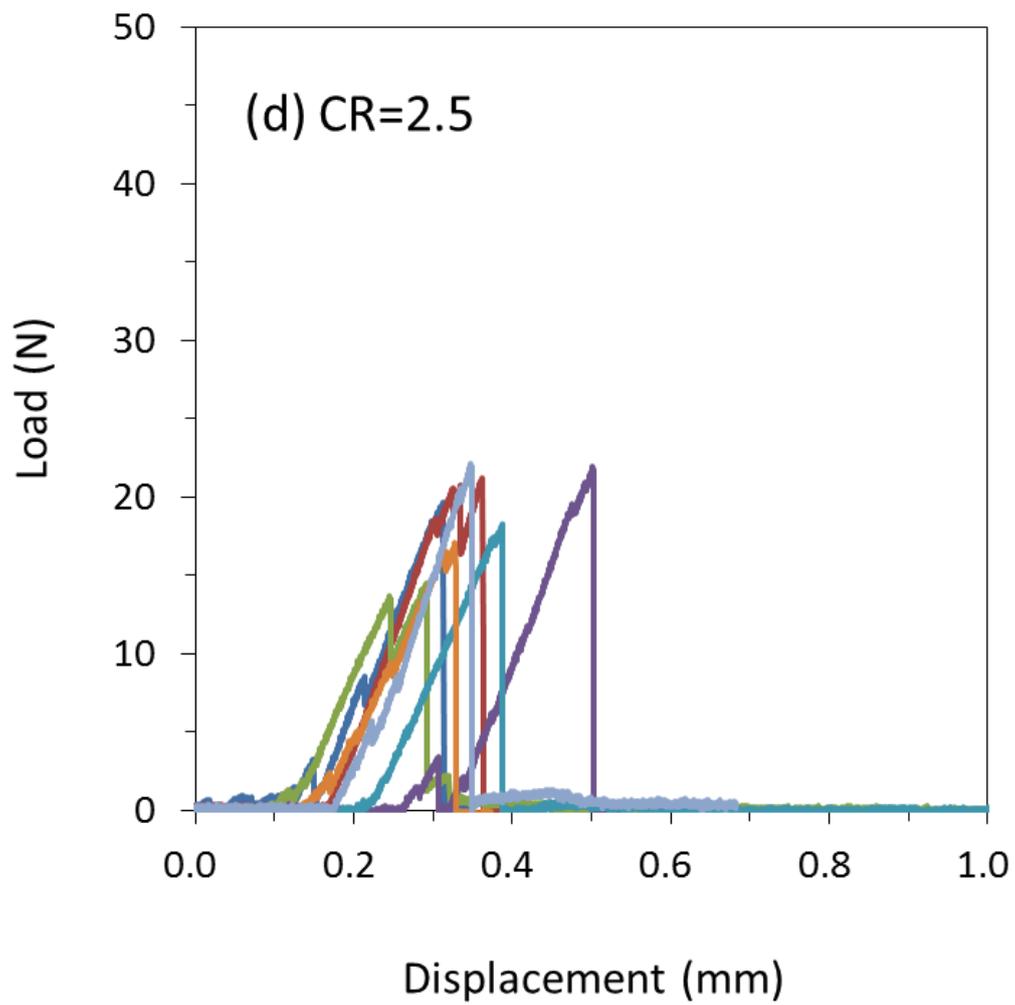


Fig. 5-6 (d) Si-SiC 多孔体の荷重変位曲線.
熱プレス法における圧縮比 2.5 (CR=2.5)

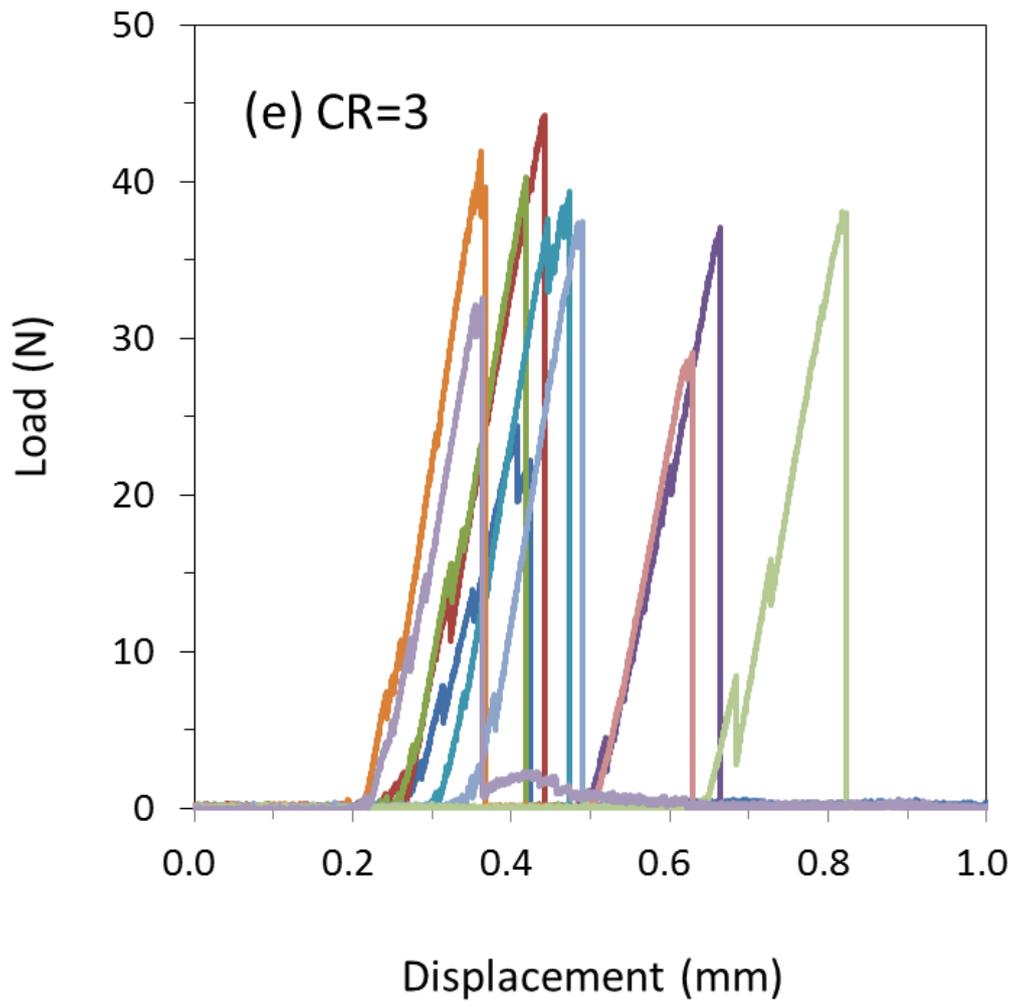


Fig. 5-6 (e) Si-SiC 多孔体の荷重変位曲線.
熱プレス法における圧縮比 3 (CR=3)

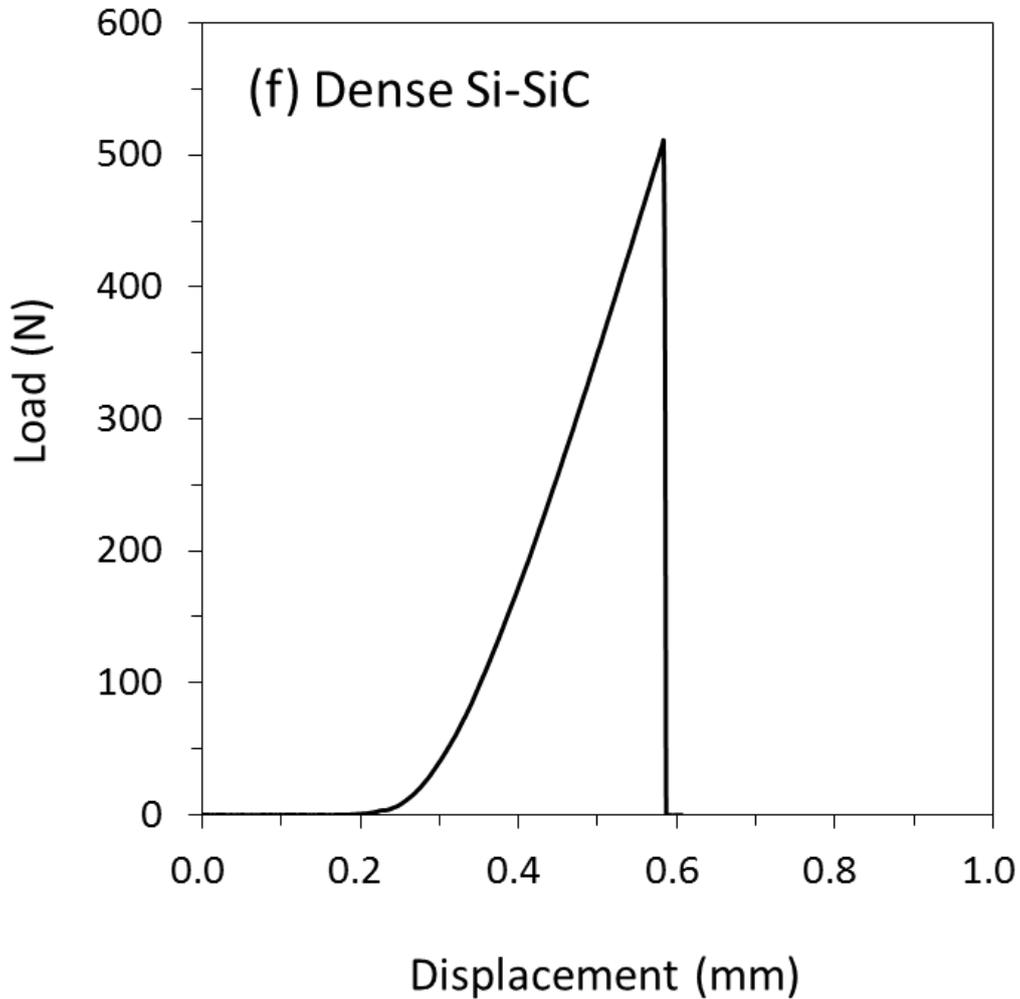


Fig. 5-6 (f) Si-SiC 緻密体の荷重変位曲線.

一般に、セラミックス緻密体のような弾性体では、き裂が破壊の起点となり、き裂縁に生じるプロセスゾーン寸法はき裂および弾性体に比べてはるかに小さく（小規模プロセスゾーン）、き裂縁から十分離れた部位での応力／歪み関係は線形である。き裂近傍の応力／歪みは外部荷重または変位に比例するパラメータである応力拡大係数 K により一意的に記述できる。破壊は小規模プロセスゾーンが成り立つ線形領域で生じ、外部荷重または外部変位の増大により、応力拡大係数 K がある臨界値、臨界応力拡大係数 K_c まで増加すると、き裂は進展を開始する。すなわち、平衡き裂に対する臨界荷重と臨界変位（応力と歪み）はこの臨界応力拡大係数 K_c （破壊靱性値）により規定される。破壊靱性値は材料固有の物性値であるため、構造部材の強度設計や寿命予測に用いることができる。

臨界応力拡大係数 K_c は、き裂縁の応力状態が平面応力であるか平面ひずみであるかに強く依存しているため、き裂抵抗性を表す物性値とはならないが、弾性体の厚みがある程度

以上になり、平面ひずみ状態になると、その厚さに依存しなくなるため、平面ひずみ K_c は試験片形状に依存しない物性値としての破壊抵抗性パラメータとなる。この物性値としての K_c を K_{Ic} と表現し、これを破壊靱性値として定義する。 K_{Ic} は種々の応力状態に対する K_c の中で最も小さな値を持つため、構造部材の設計に K_{Ic} を用いることは安全側の設計となる。 K_{Ic} の添え字 I は破壊のモードを表しており、き裂縁の降伏領域が小規模の場合、任意のき裂変形モードが三種類のモード、すなわち開口モード（モード I）、面内せん断モード（モード II）、面外せん断モード（モード III）を用いて表現できる。セラミックスのような脆性破壊材料では引張り破壊が重要であり、もっぱらモード I（開口モード）に注目する。

5.3.3 破壊挙動の統計的解析

各圧縮比について、荷重変位曲線の鋸刃状のピーク情報（荷重、変位）のみをプロットした分布を近似線および回帰分析によって求めた決定係数 R^2 とともに Fig. 5-7 (a)–(e) に示す。決定係数 R^2 は 1 に近いほど相関性が高い。いずれも分布は右肩上がりの線形性を示し、圧縮比が高いほど R^2 が高くなった。最終破断が起きるまでの変位は圧縮比が高いほど徐々に減少した。このことから、圧縮比が低い試料ほど、高強度な Si-SiC 骨格で形成された三次元網目構造は撓み変形に対する許容性を有し、圧縮比が高いほど、鉛直方向の単位断面積あたりの骨格密度が増加し、この撓み変形に対する許容性は減少し、緻密体の挙動に近くなることが考えられる。

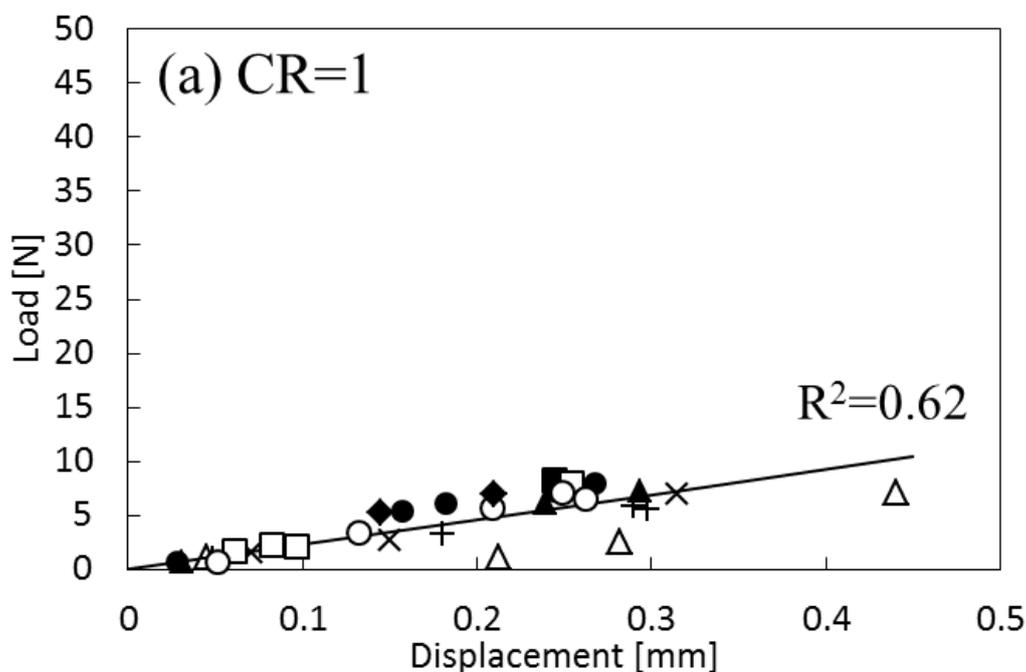


Fig. 5-7 (a) 荷重変位曲線における鋸刃状ピークの分布. 圧縮比 1 (CR=1)

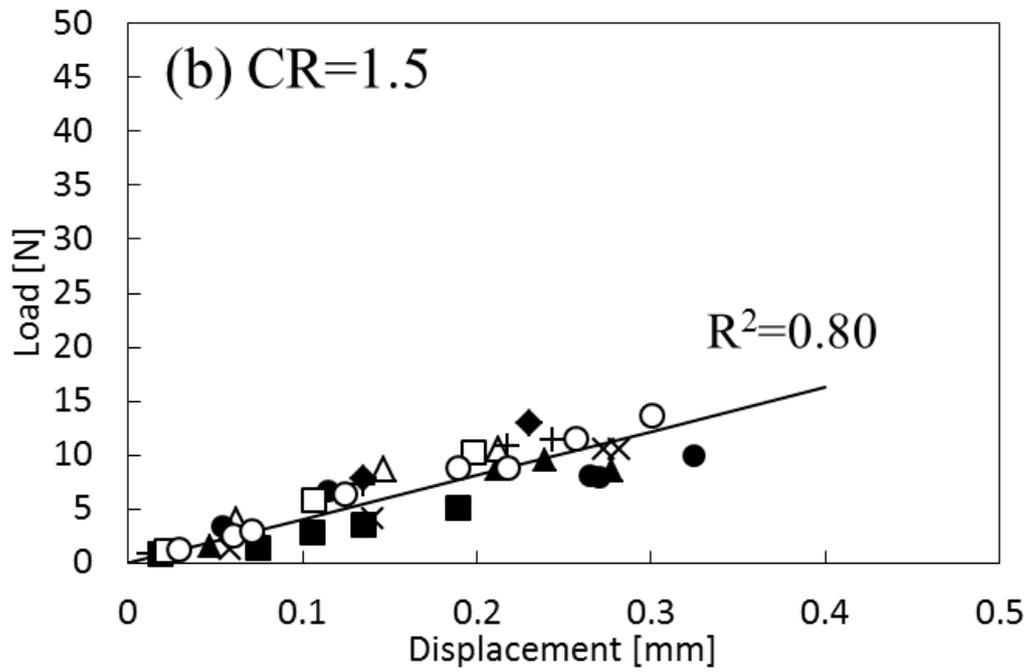


Fig. 5-7 (b) 荷重変位曲線における鋸刃状ピークの分布. 圧縮比 1.5 (CR=1.5)

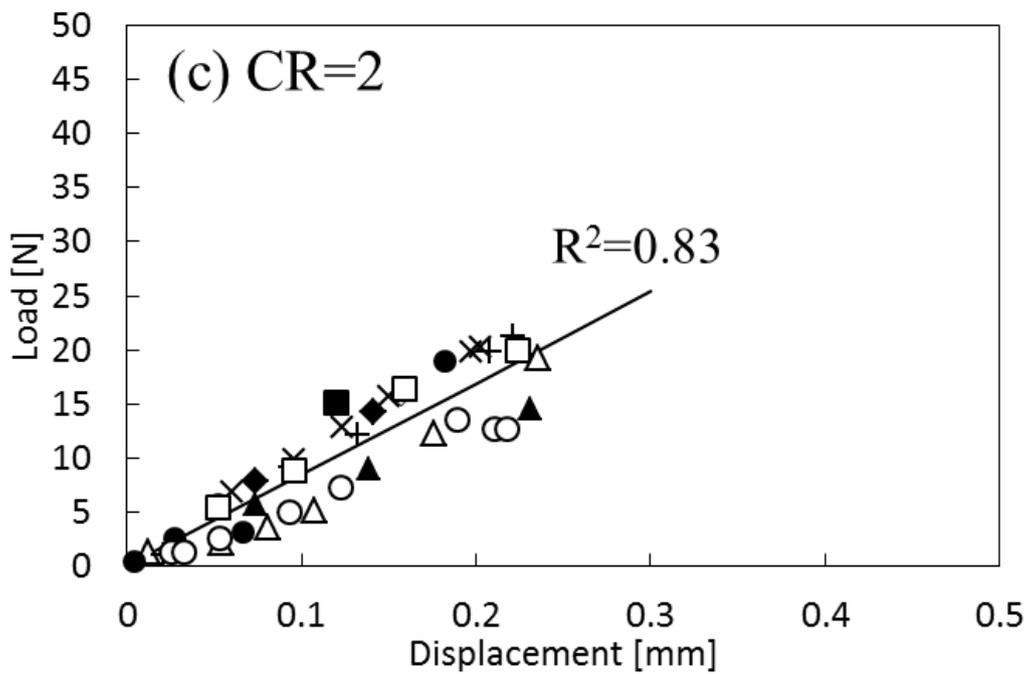


Fig. 5-7 (c) 荷重変位曲線における鋸刃状ピークの分布. 圧縮比 2 (CR=2)

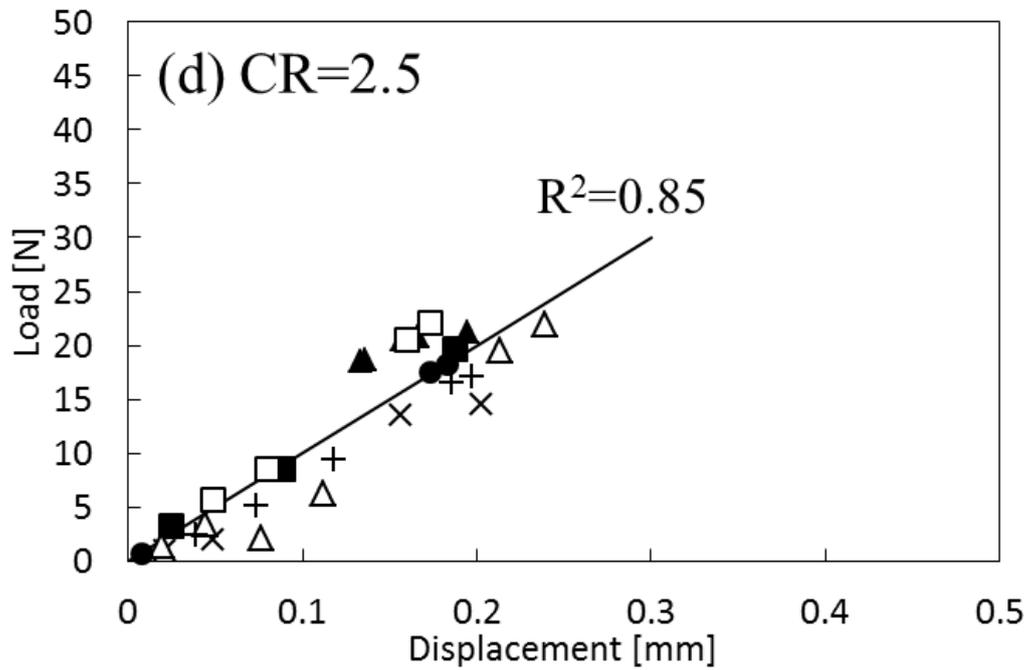


Fig. 5-7 (d) 荷重変位曲線における鋸刃状ピークの分布. 圧縮比 2.5 (CR=2.5)

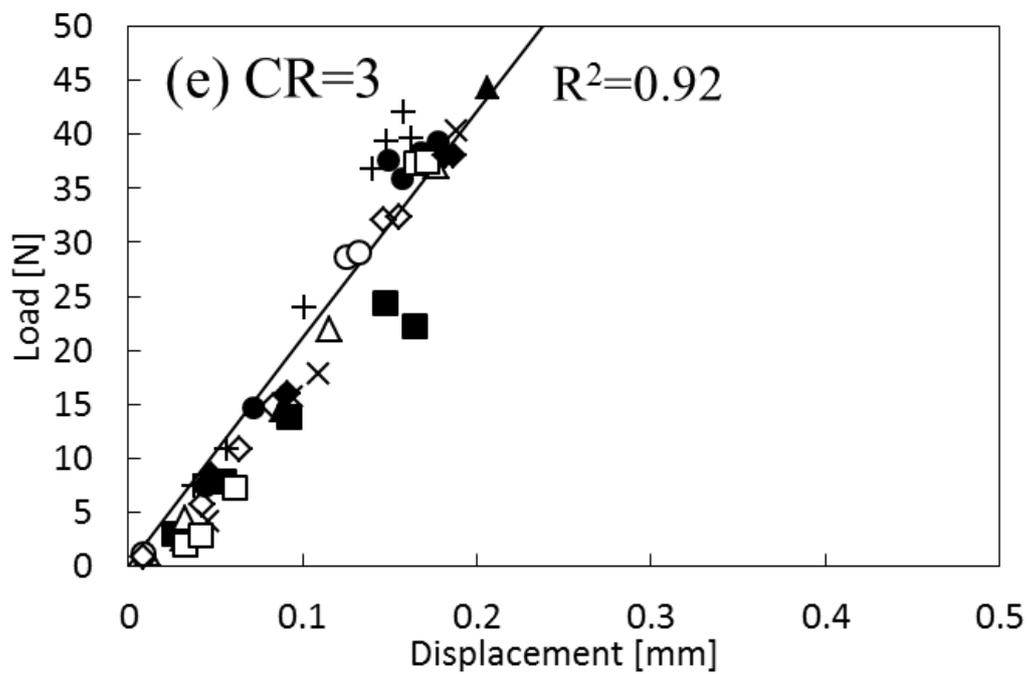


Fig. 5-7 (e) 荷重変位曲線における鋸刃状ピークの分布. 圧縮比 3 (CR=3)

また、各圧縮比の場合の、鋸刃状ピークの数と第1ピークと最終破断ピークに関するワイブル係数を **Table 5-2** に示す。圧縮比 2.5 を除き、圧縮比が高いほど、ピーク個数が多くなる緩やかな傾向が認められた。これは、試験片の垂直断面あたりの骨格密度が高いためと考えられる。第1ピークのワイブル係数と圧縮比との相関性は認められなかったが、最終破断ピークのワイブル係数は、圧縮比 2.5 を除き、圧縮比が高いほど低くなる緩やかな傾向が認められた。次に、圧縮比 1 および 3 のときの、第1ピークから最終破断ピークまでの各ピークについて、ワイブルプロットをそれぞれ **Fig. 5-8 (a), (b)** に示す。圧縮比 1 のとき、第1、第2および第3ピークは、ワイブル分布に従っていないか、またはワイブル係数（近似線の傾き）が小さいのに対し、最終破断ピークはワイブル分布に従い、第1～第3ピークに比べ、高いワイブル係数を示した。圧縮比 3 のとき、第1～第3ピークのワイブルプロットは圧縮比 1 に比べ、バラつきが小さかったが、圧縮比 1 と同様に、最終破断ピークはワイブル分布に従い、第1～第3ピークに比べ、高いワイブル係数を示した。したがって、圧縮比が高い方が、段階的なき裂の発生および進展は均一に進行したことが考えられる。

このことから、Si-SiC 多孔体は撓み変形の進行に伴い、微小な Si-SiC 骨格の脆性破壊が累積して最終破断に至ることが考えられる。これらの破壊挙動は従来のセラミックス緻密体と全く異なっている。鋸刃状ピークの初期ピークは単一の破壊源による緻密体の脆性破壊と異なり、多孔体における離散的な微視的破壊であるためワイブル係数が低いのに対し、最終破断は多孔体全体における巨視的な脆性破壊とみなし、緻密体と同様に、最弱リンク説に基づくワイブル理論で説明できる可能性がある。ただし、複雑な三次元網目構造のため、破壊の起点の予測は困難である。

Table 5-2 鋸刃状ピークの数と第1ピークと最終破断ピークに関するワイブル係数

Compression ratio, CR	Average number of peaks	Weibull modulus, m	
		The 1st peak	The last peak
1	3.4	1.39	8.89
1.5	4.3	1.27	7.07
2	4.3	0.97	6.01
2.5	4.9	0.91	6.88
3	4.8	1.25	5.33

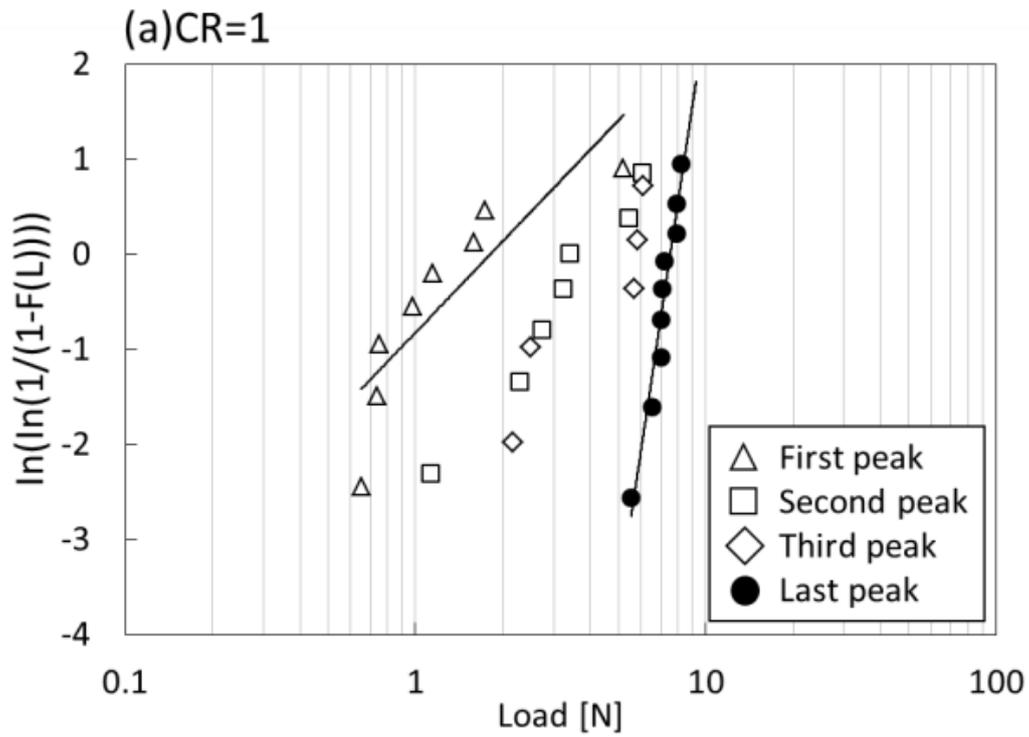


Fig. 5-8 (a) 各ピークのワイブルプロット. 圧縮比 1 (CR=1)

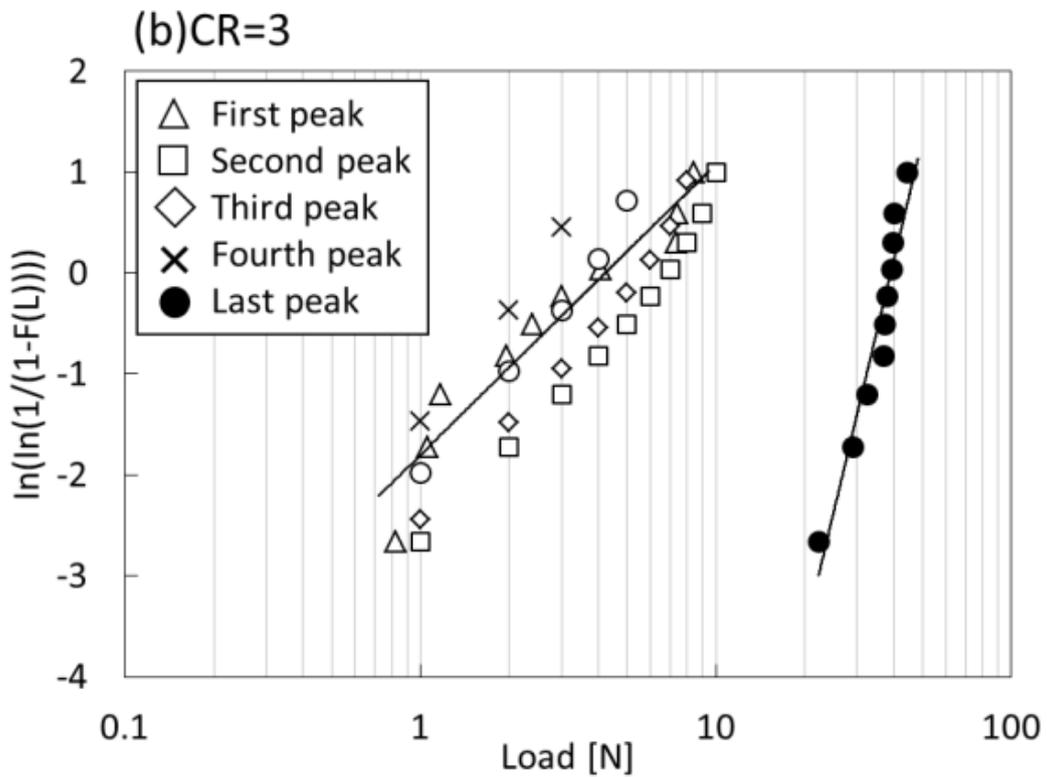


Fig. 5-8 (b) 各ピークのワイブルプロット. 圧縮比 3 (CR=3)

5.3.4 ハイスピードカメラによる破壊挙動のその場観察

圧縮率2の試料について、荷重変位曲線を取得しながら3点曲げ試験を行い、ハイスピードカメラを用いて、最終破断が起きる瞬間をその場観察した。荷重変位曲線と観察画像は時系列で関連付けることができる。このときの荷重変位曲線を Fig. 5-9 に、最終破断の挙動を Fig. 5-10 (a)–(d)に示す。負荷開始から最初のピークが出現以降、最終破断が開始するまで、外観上、明らかな破壊は認められなかったが、Si-SiC 骨格の細かい破片の落下が認められた。次いで、荷重の進行により試験片中央部が下向きに凸に変形し、中央部の底面の開口破断が開始した。次いで中央部底面から上面に向かって破断が進行し、最終的に完全に破断した。すなわち、Si-SiC 多孔体は巨視的には緻密体の脆性破壊と類似の開口モードによる破壊挙動を示した。この見掛け上の撓み変形は、離散的な Si-SiC 骨格の破損によって、生じたことが考えられる。

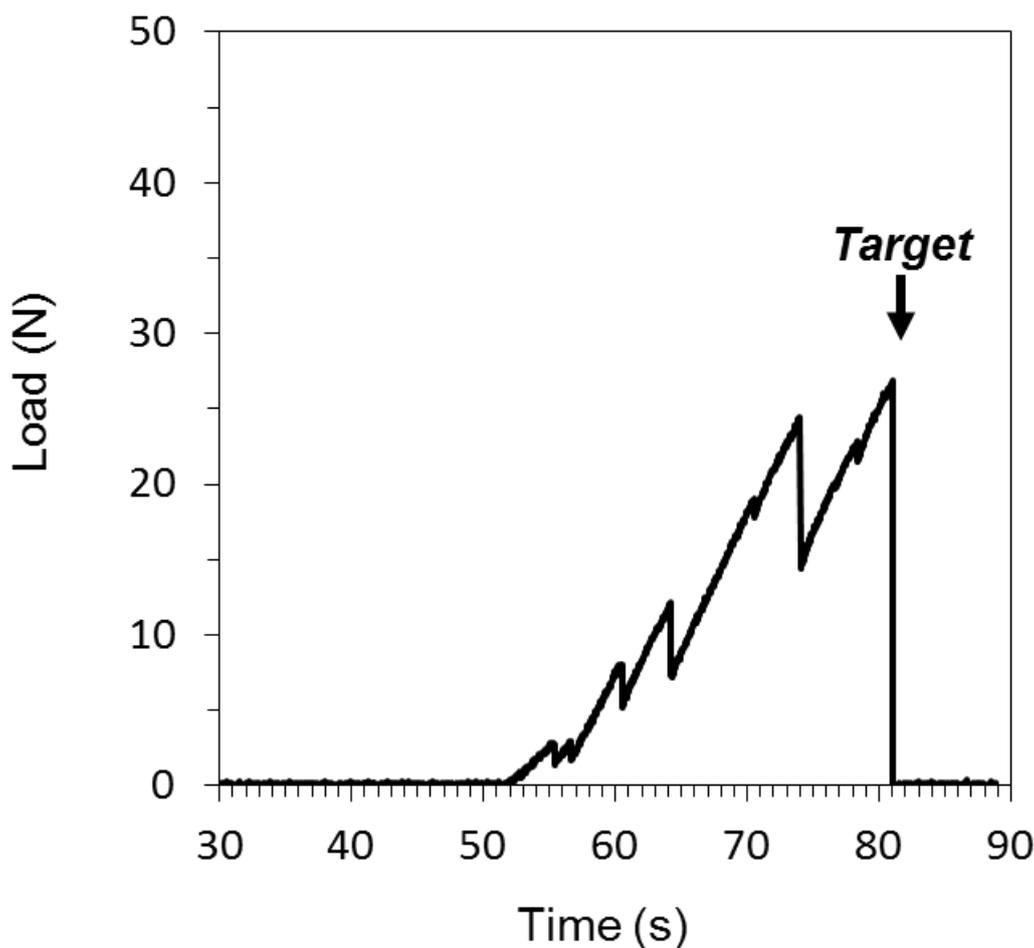


Fig. 5-9 ハイスピードカメラでその場観察した時の荷重変位曲線

(a)

試験片
の側面 →

試験片
の下面
(鏡面) →

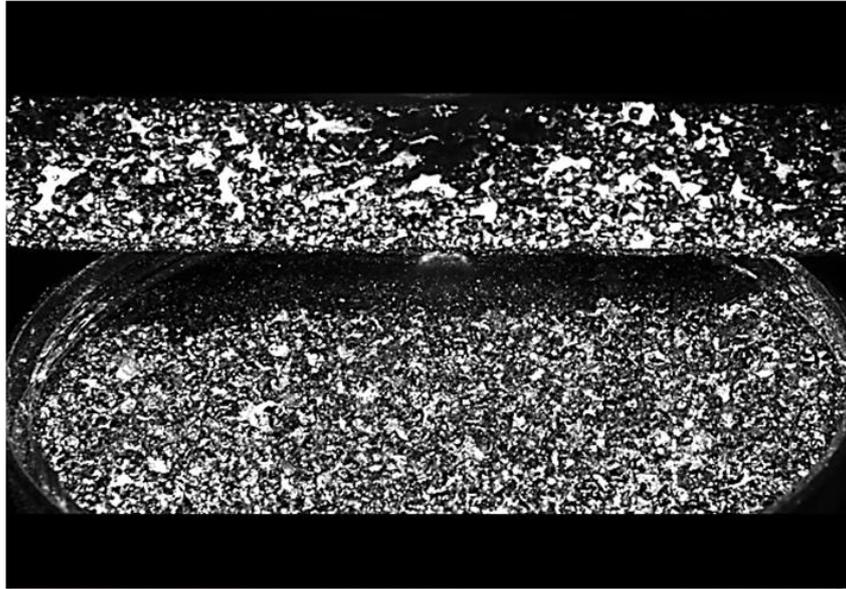


Fig. 5-10 (a) 最終破断の挙動. 負荷開始前

(b)

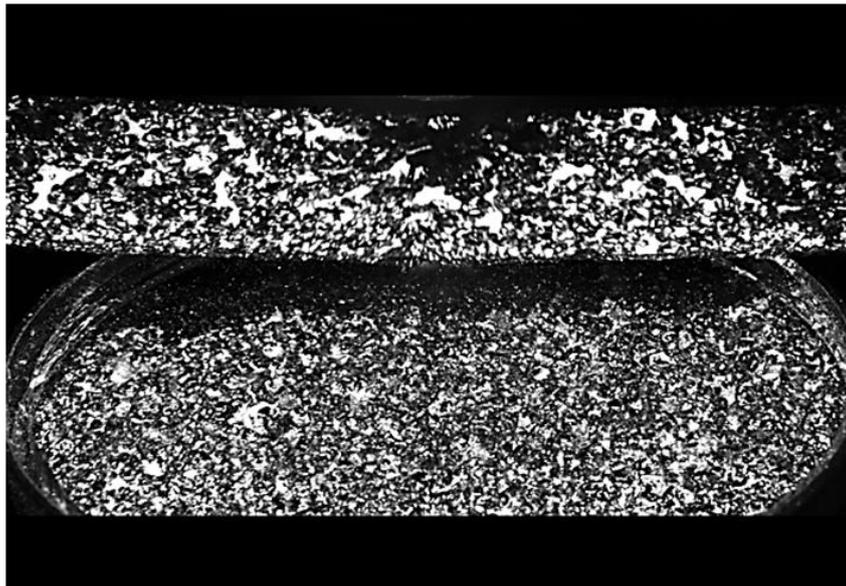


Fig. 5-10 (b) 最終破断の挙動. 見掛け上の撓み変形が発生

(c)

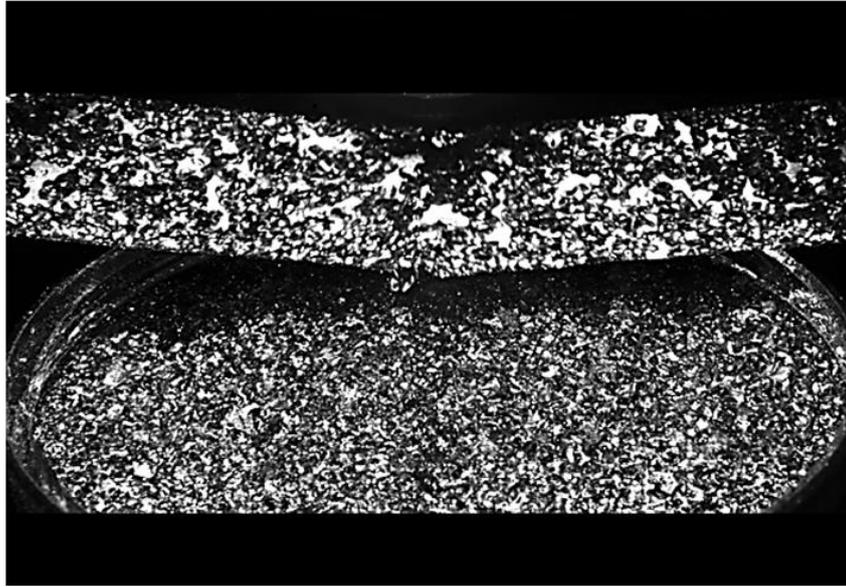


Fig. 5-10 (c) 最終破断の挙動. 開口モードによる破壊が開始

(d)

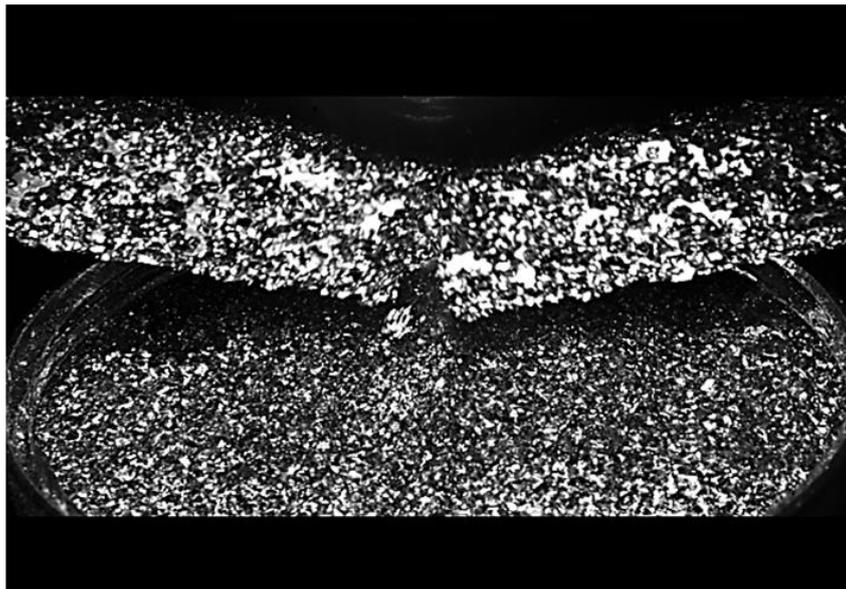


Fig. 5-10 (d) 最終破断の挙動. 巨視的な全断面破壊

次に、ハイスピードカメラを用いて観察した負荷開始直後から最終破断までの、その場観察像について、画像解析ソフトを用いて、試験片の側面および下面におけるひずみ分布を作成した。試験片の観察像に対し、ひずみ解析用のメッシュを生成した解析範囲を **Fig. 5-11** に示す。なお、上部支点の下部は試験片が破損しているのではなく、負荷開始時点での支点の接触によるひずみへの影響を排除するために、解析範囲から除去した。負荷開始直後から最終破断までのひずみ分布を時系列で **Fig. 5-12 (a)–(h)** に示す。まず、(a) 負荷開始

直後 (0 秒後) は、試験片の上面において、上部支点による圧縮により、ひずみが生じた。このとき、試験片の側面および下面では、明確なひずみは発生していない。(b) 負荷開始から 6 秒後、試験片側面の下部に局部的に明確なひずみが生じた。また、側面および下面の全体に、離散的にひずみが発生した。(c) 負荷開始から 12 秒後、試験片の上面において、上部支点による圧縮により、ひずみが増大した。(d) 負荷開始から 40 秒後、試験片の側面および下面の全体に、離散的なひずみが増大し、(e) 負荷開始から 50 秒後、試験片の側面および下面の全体に、離散的なひずみが明確に現れた。(f)、(g) 負荷開始から 60-70 秒後、離散的なひずみが増大し、(h) 負荷開始から 80 秒後、試験片下面の中央部に一部チップングによる Si-SiC 骨格の脱落が生じた後、最終的に、試験片の下面から開孔により完全に破断した。

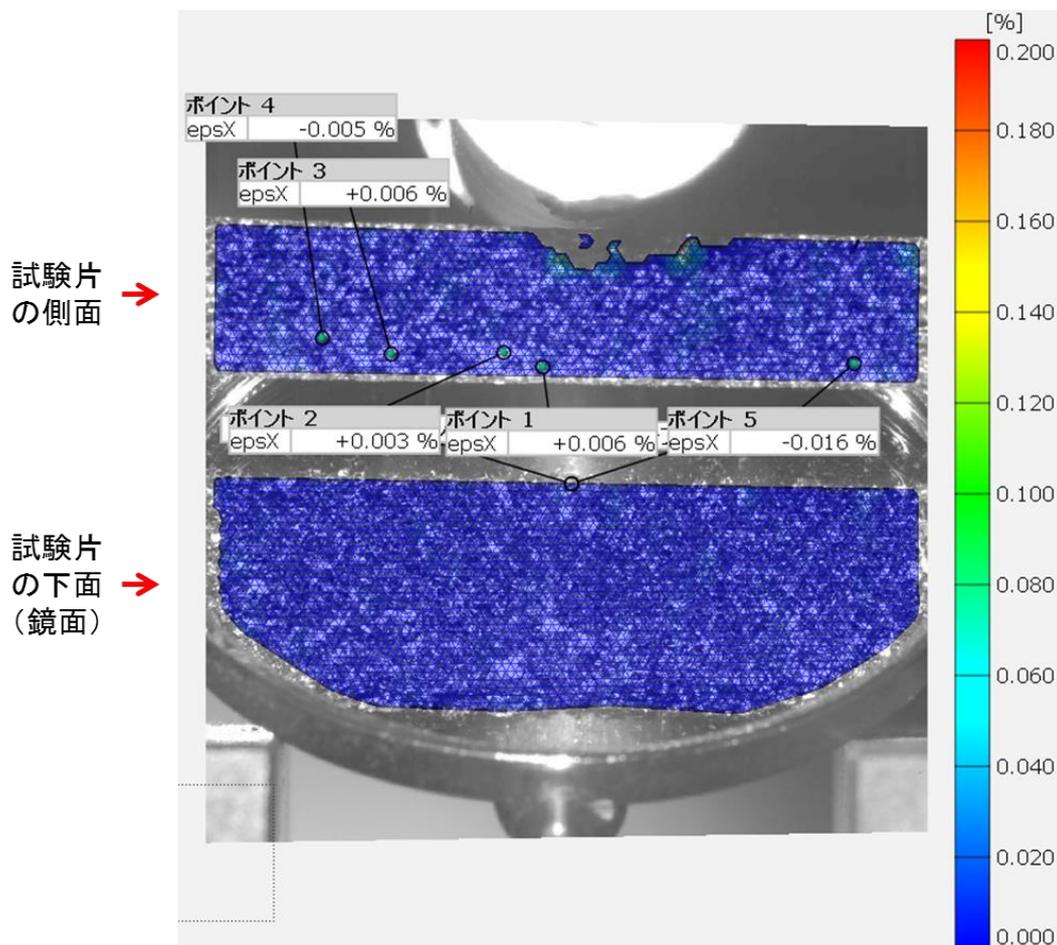


Fig. 5-11 試験片の観察像に対し、メッシュを生成した解析範囲

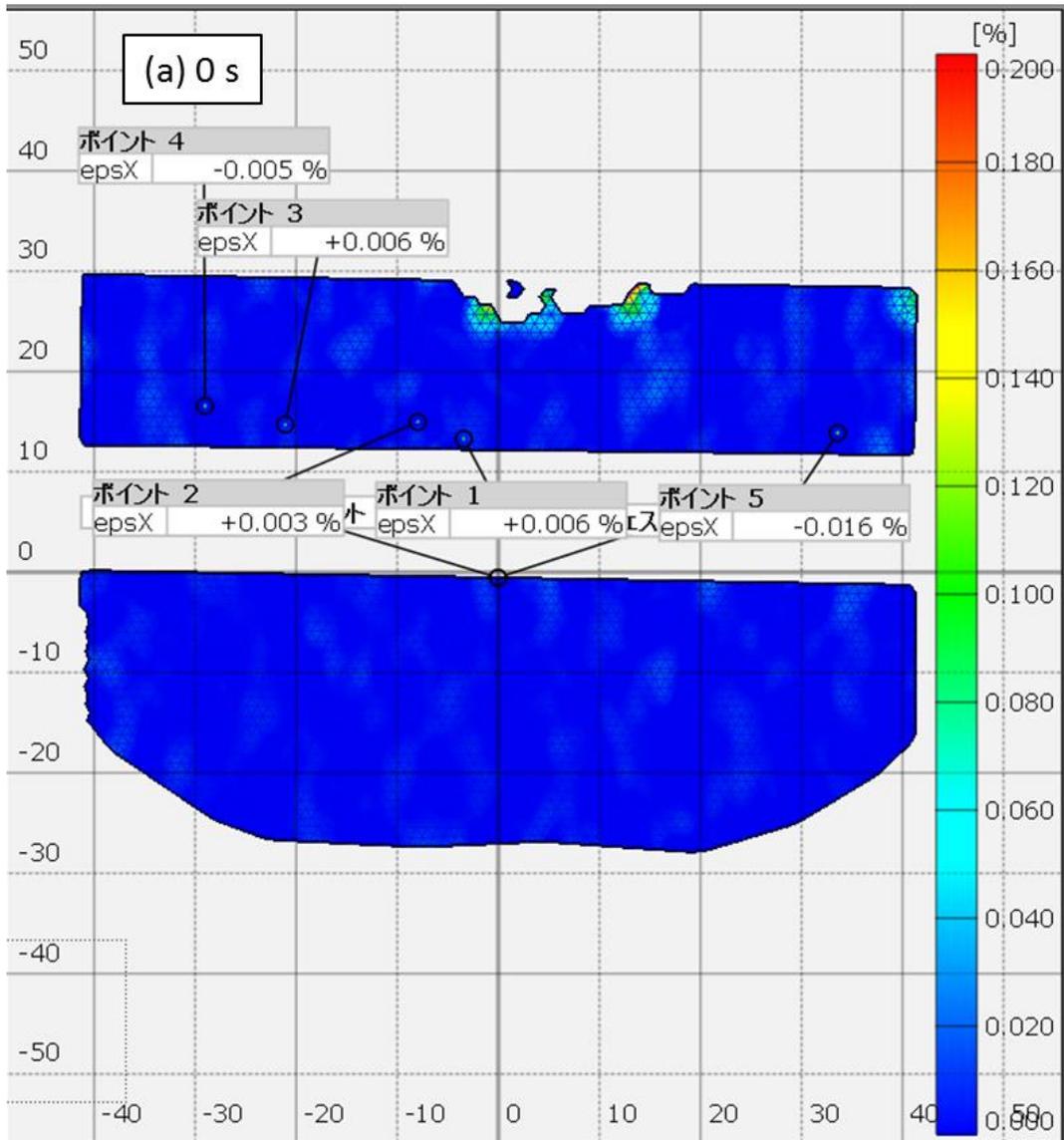


Fig. 5-12 (a) 試験片におけるひずみ分布. 負荷開始直後 (0 秒後)

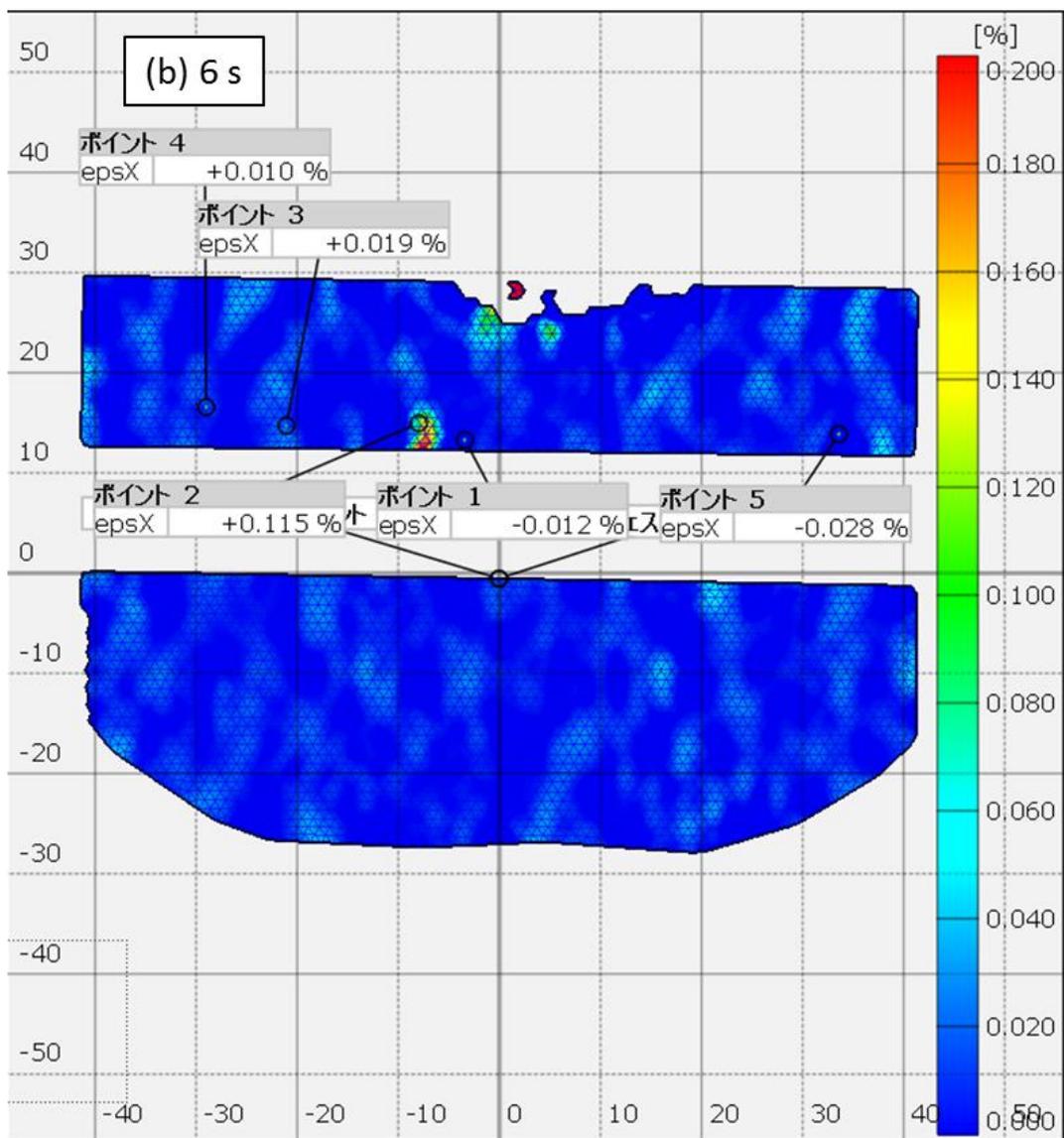


Fig. 5-12 (b) 試験片におけるひずみ分布. 負荷開始から 6 秒後

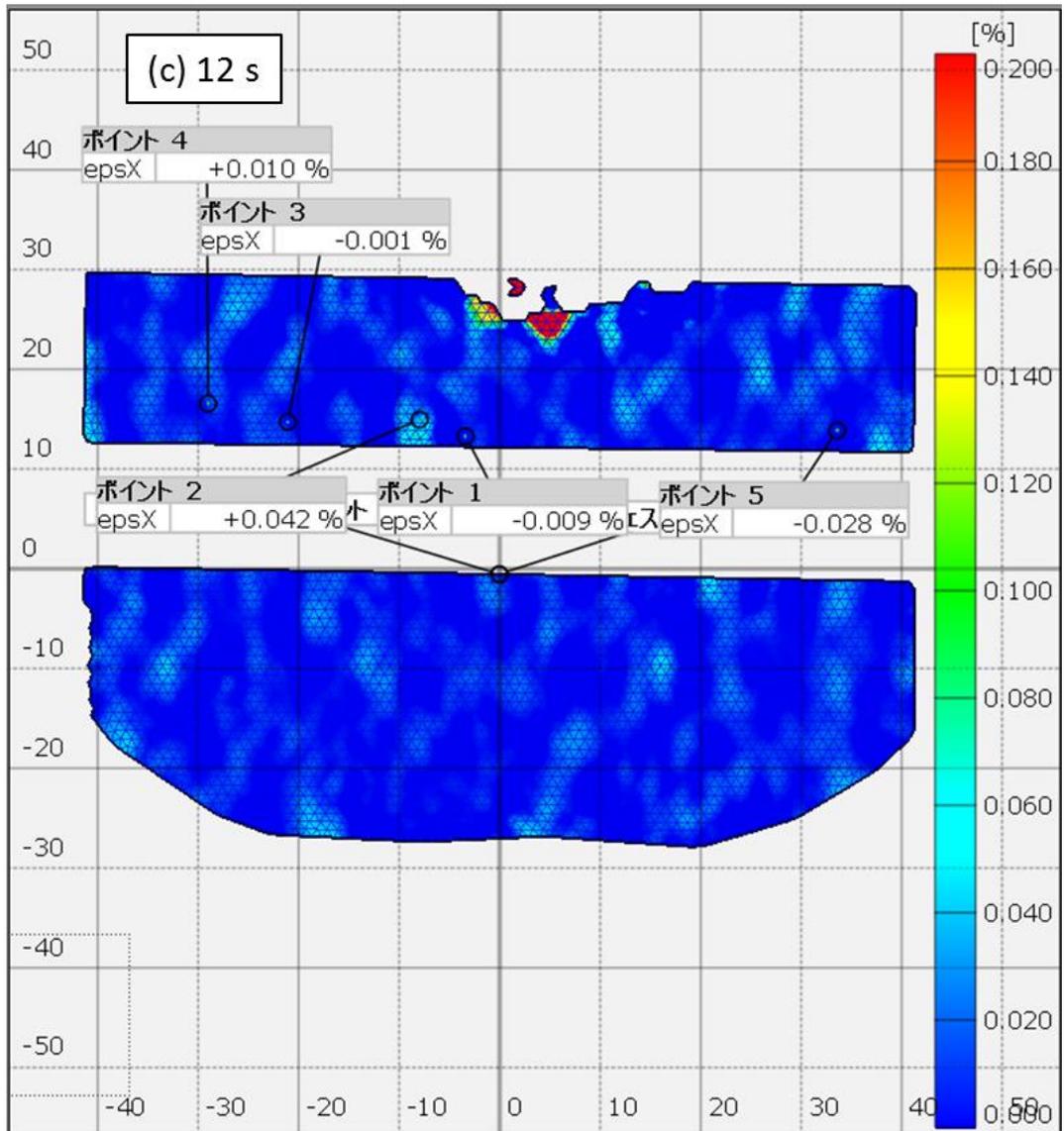


Fig. 5-12 (c) 試験片におけるひずみ分布. 負荷開始から 12 秒後

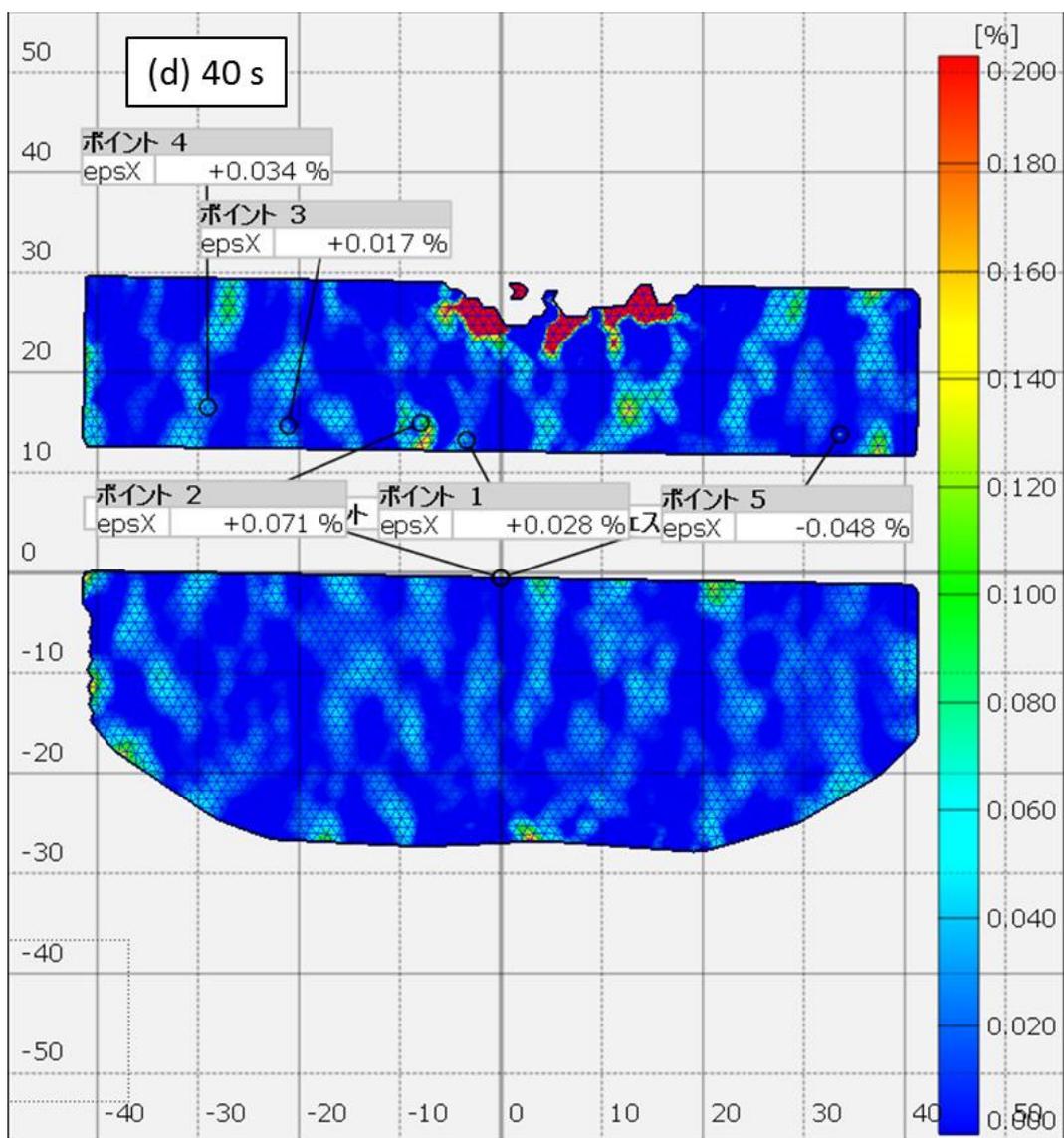


Fig. 5-12 (d) 試験片におけるひずみ分布. 負荷開始から 40 秒後

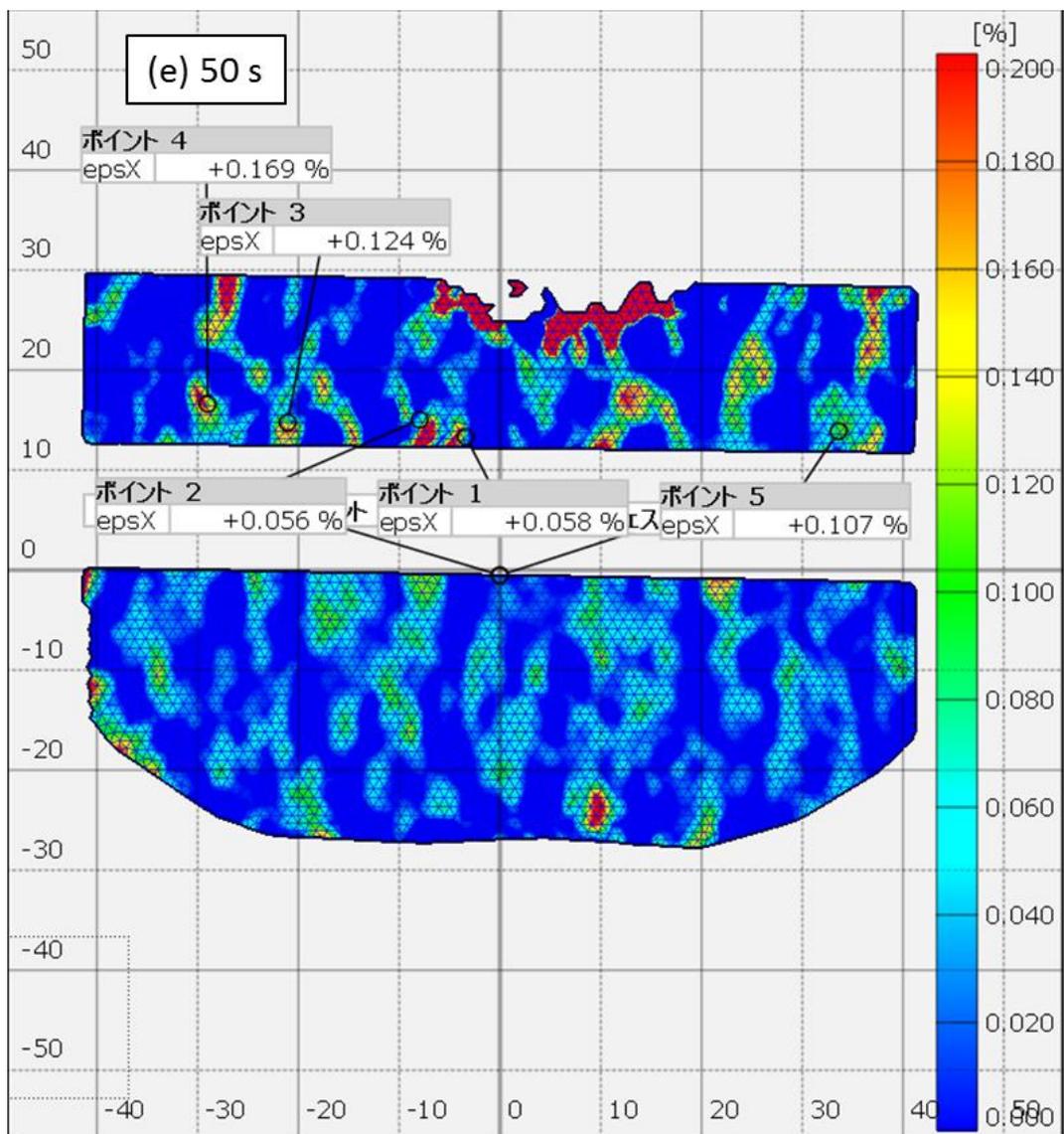


Fig. 5-12 (e) 試験片におけるひずみ分布. 負荷開始から 50 秒後

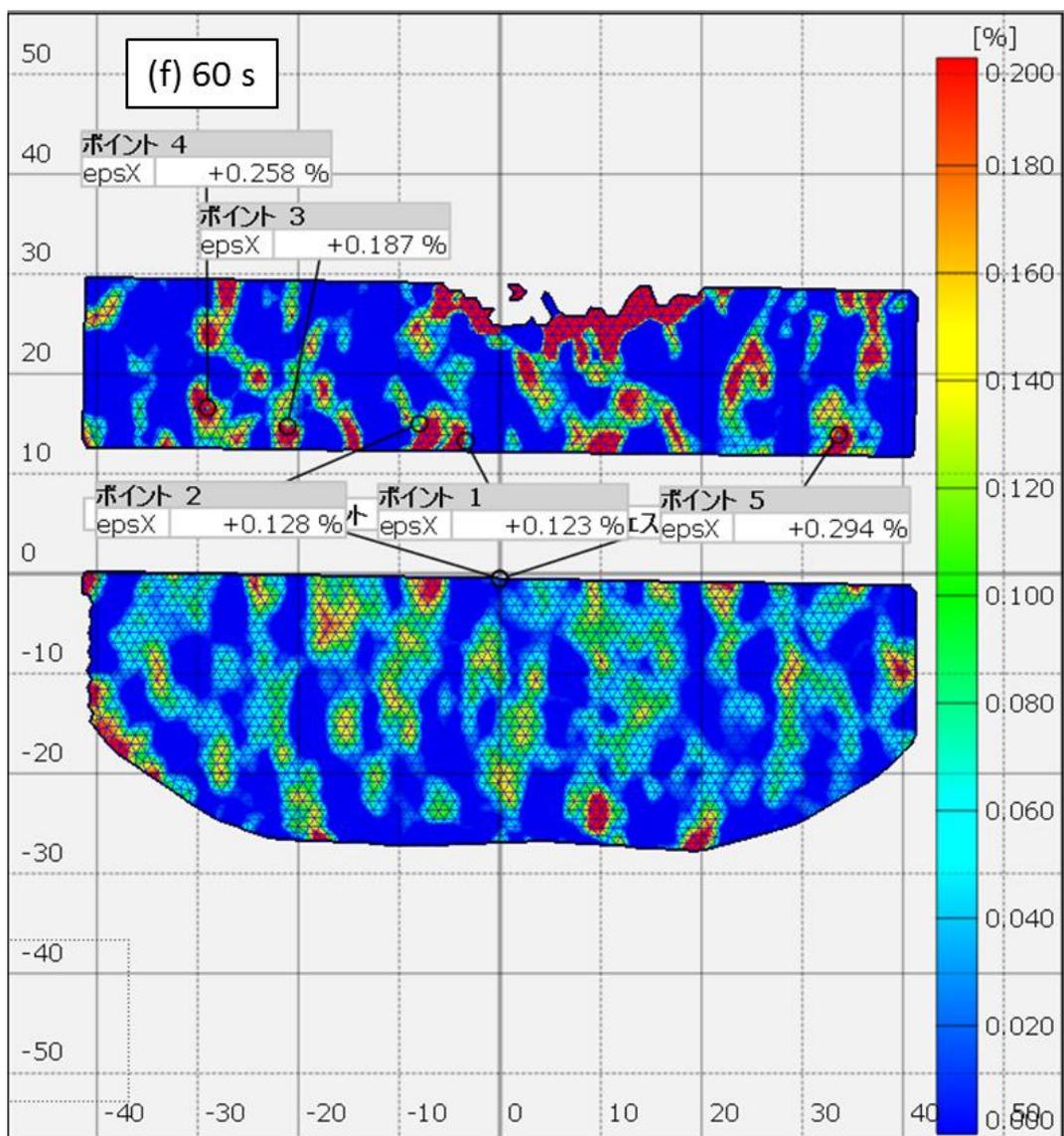


Fig. 5-12 (f) 試験片におけるひずみ分布. 負荷開始から 60 秒後

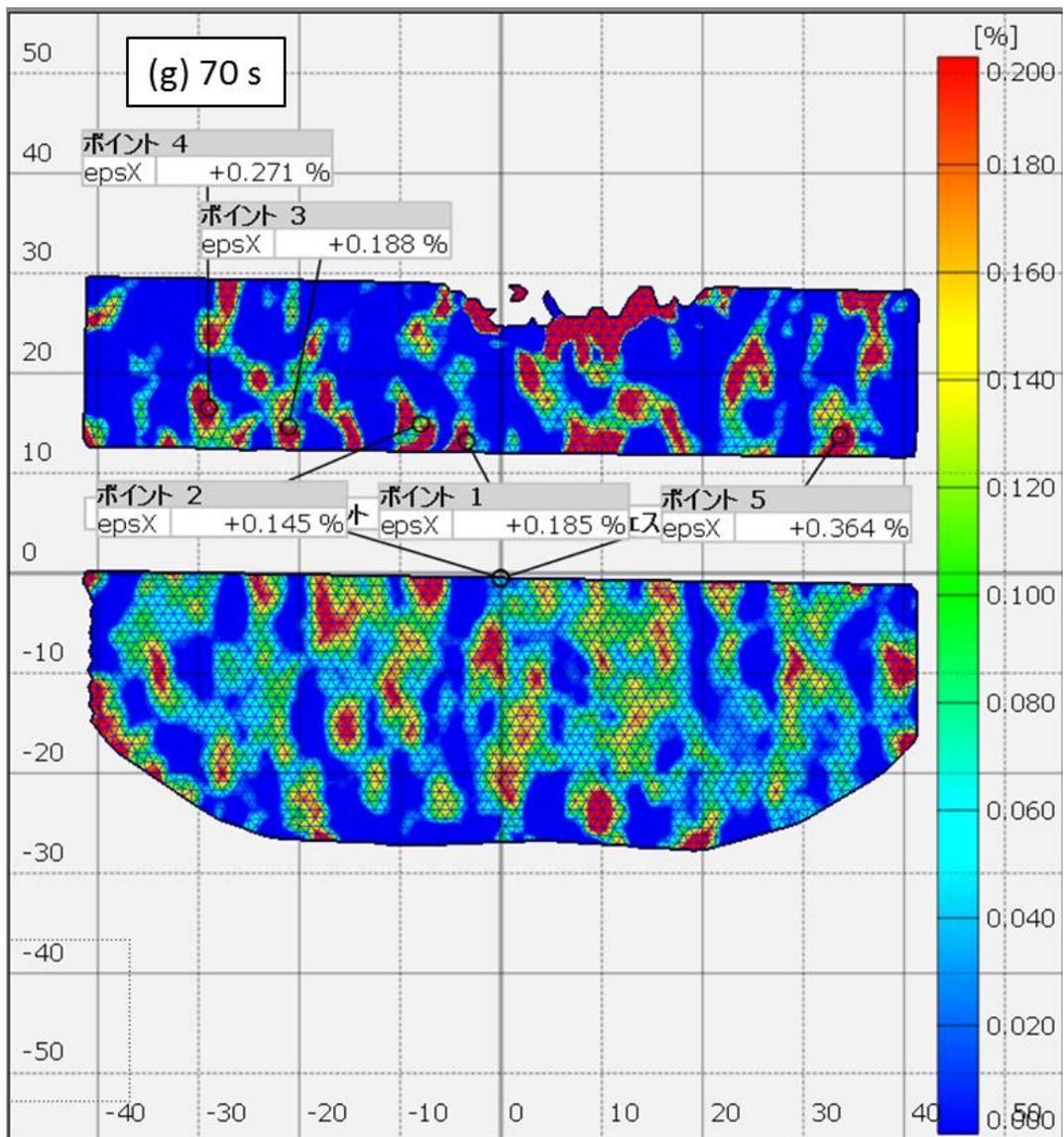


Fig. 5-12 (g) 試験片におけるひずみ分布. 負荷開始から 70 秒後

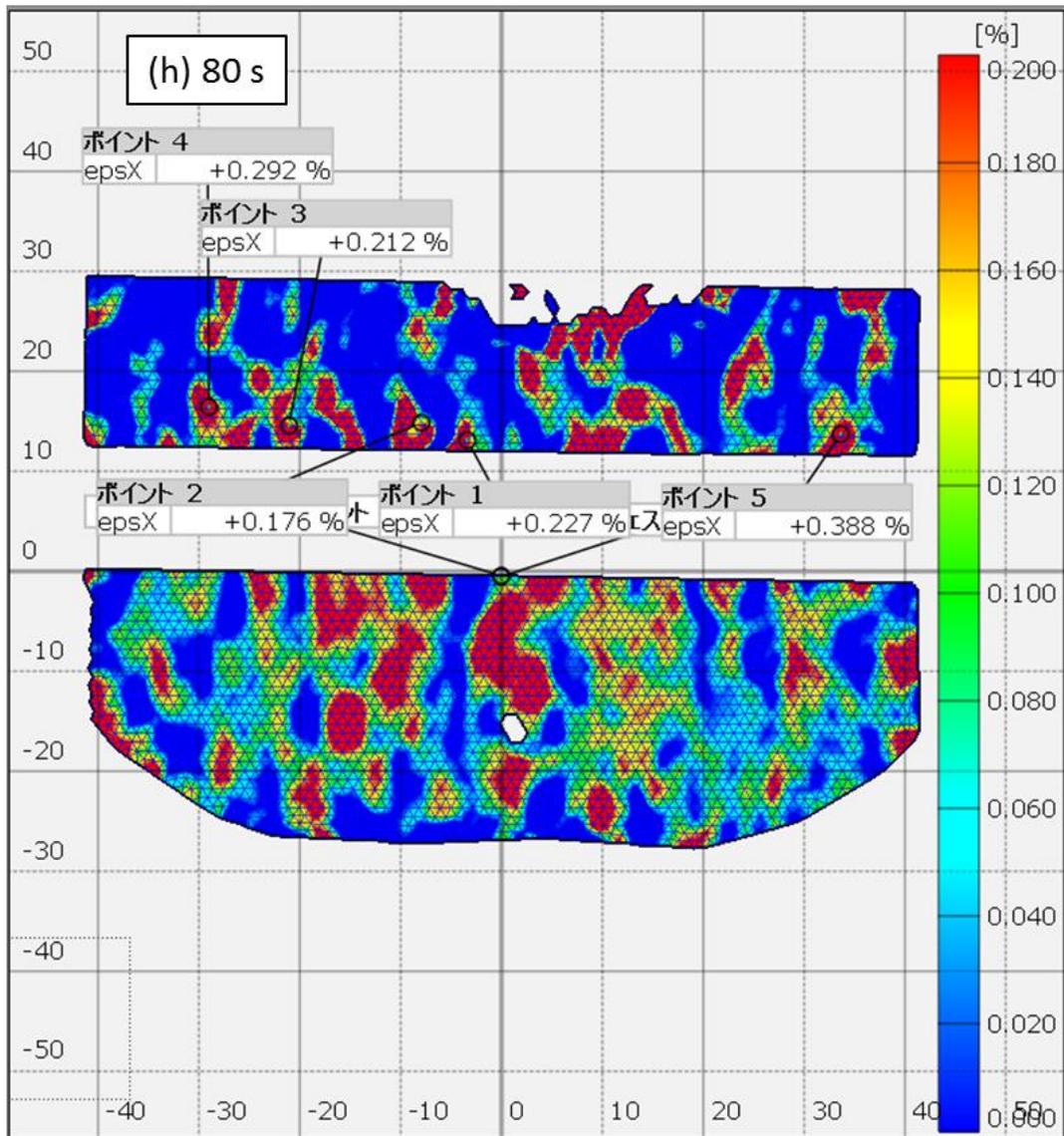


Fig. 5-12 (h) 試験片におけるひずみ分布. 負荷開始から 80 秒後

また、ひずみが発生した測定ポイント 1-5 を選択し、各測定ポイントにおける、時間経過とひずみ量の関係を Fig. 5-13 (a)-(d) に示す。測定ポイント 2 以外の 4 箇所では、負荷開始から 35-40 秒後に、ひずみ量がほぼ同時に、急激に上昇した。ここで、最もひずみ量が大きかったポイント 5 に注目し、荷重/時間曲線 (Fig. 5-9) と、ひずみ量/時間曲線 (Fig. 5-13 (e)) を比較すると、例えば、負荷開始から 55 分後あるいは 75 分後に荷重が鋸刃状のピークを示すとほぼ同時に、ひずみが段階的な挙動を示すといった高い相関性が得られた。これは、Si-SiC 骨格が局所的に破損することで、ひずみが解消したことが考えられる。一方、ポイント 2 では、負荷開始から 5-10 秒後にひずみ量がピークを示しており、他に先行して局所的にひずみが生じた後、ひずみが解消した。また、この箇所では負荷開始から 35-40 秒後以降も複数のピークを示しており、局所的なひずみの発生と解消を繰り返した。

これらのことから、Si-SiC 多孔体の曲げ試験におけるひずみの発生は離散的であり、最終的に破断する箇所とは異なる箇所にも、局所的にひずみが発生した。これは、一般的な緻密体の曲げ試験において、試験片の下面の中央付近で、欠陥などのある一箇所に応力が集中してき裂が発生し、そこから直線的にき裂が進展して一気に最終破断に至る脆性破壊とは全く異なる。

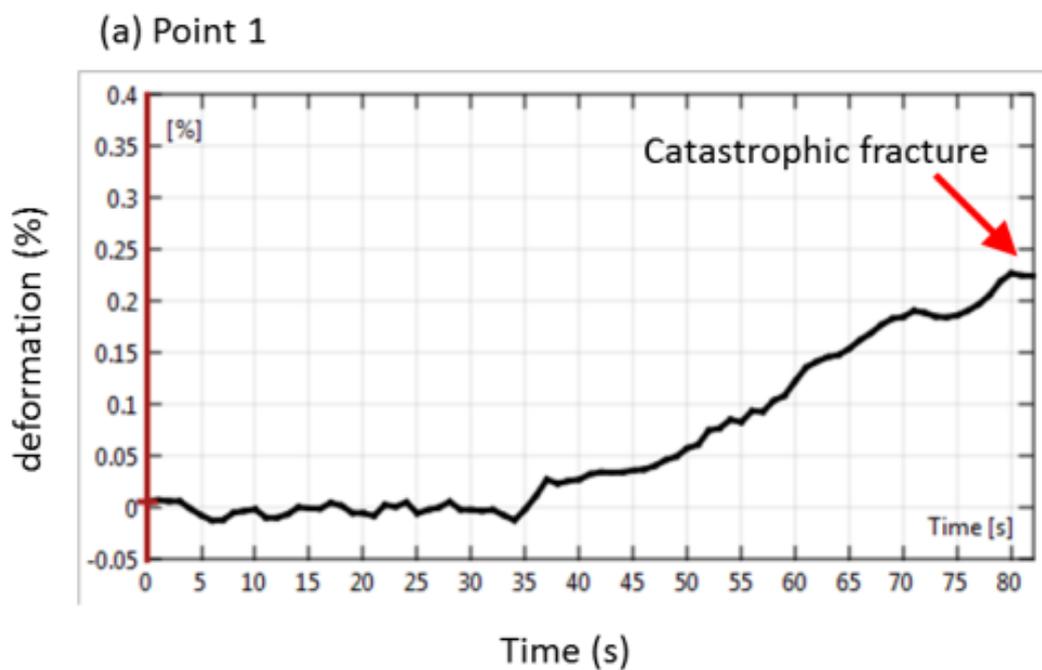


Fig. 5-13 (a) 時間経過とひずみ量の関係. 測定ポイント 1

(b) Point 2

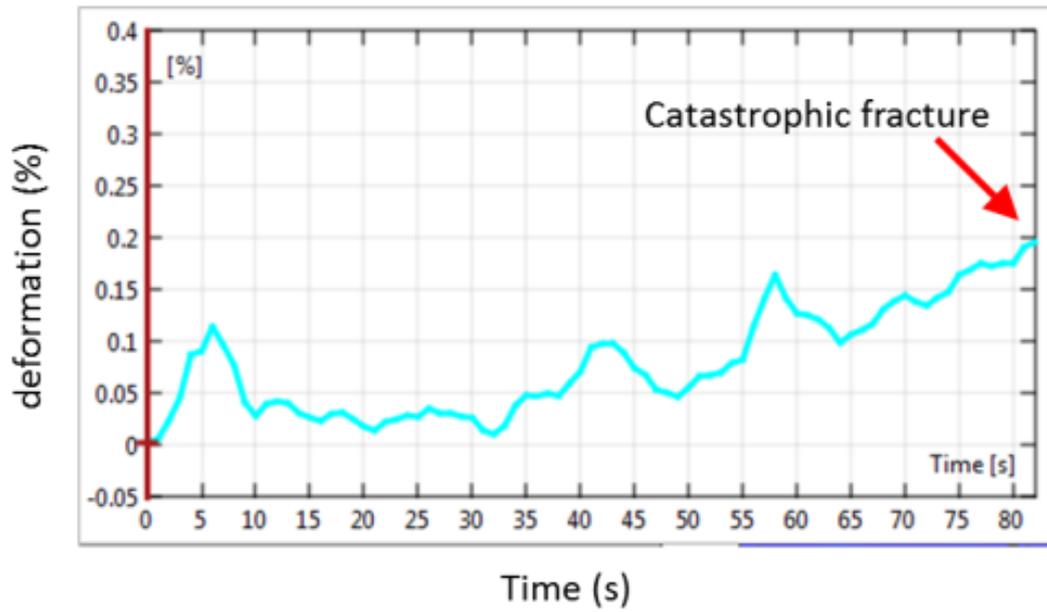


Fig. 5-13 (b) 時間経過とひずみ量の関係. 測定ポイント 2

(c) Point 3

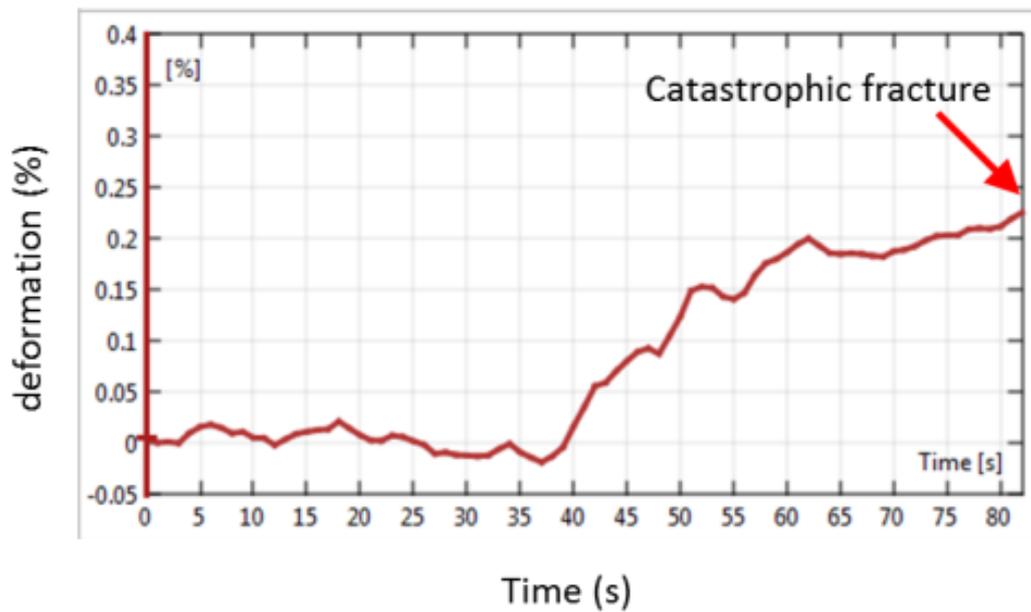


Fig. 5-13 (c) 時間経過とひずみ量の関係. 測定ポイント 3

(d) Point 4

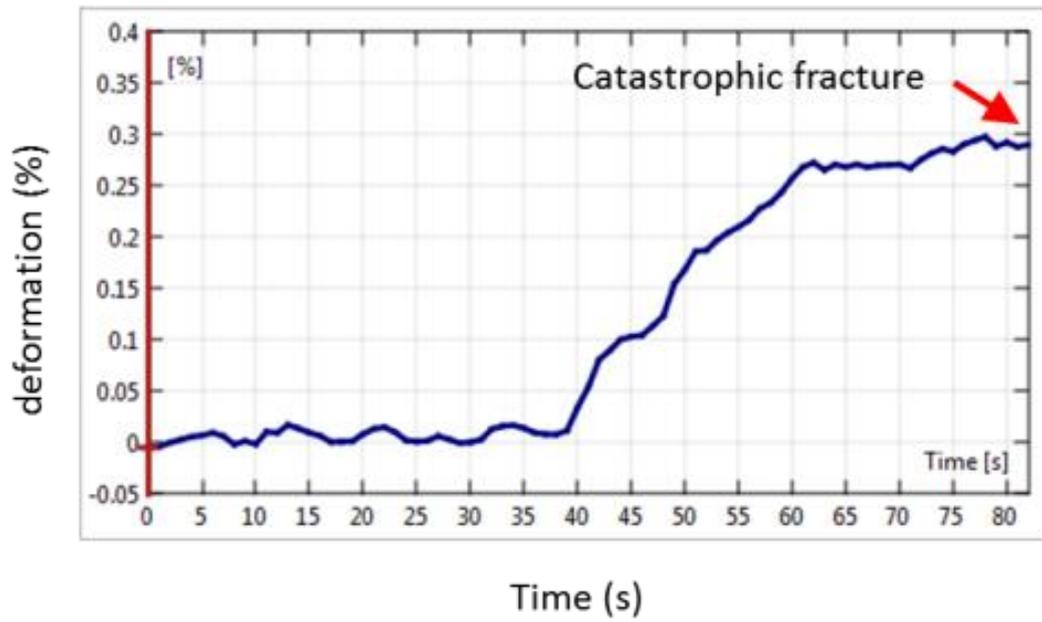


Fig. 5-13 (d) 時間経過とひずみ量の関係. 測定ポイント 4

(e) Point 5

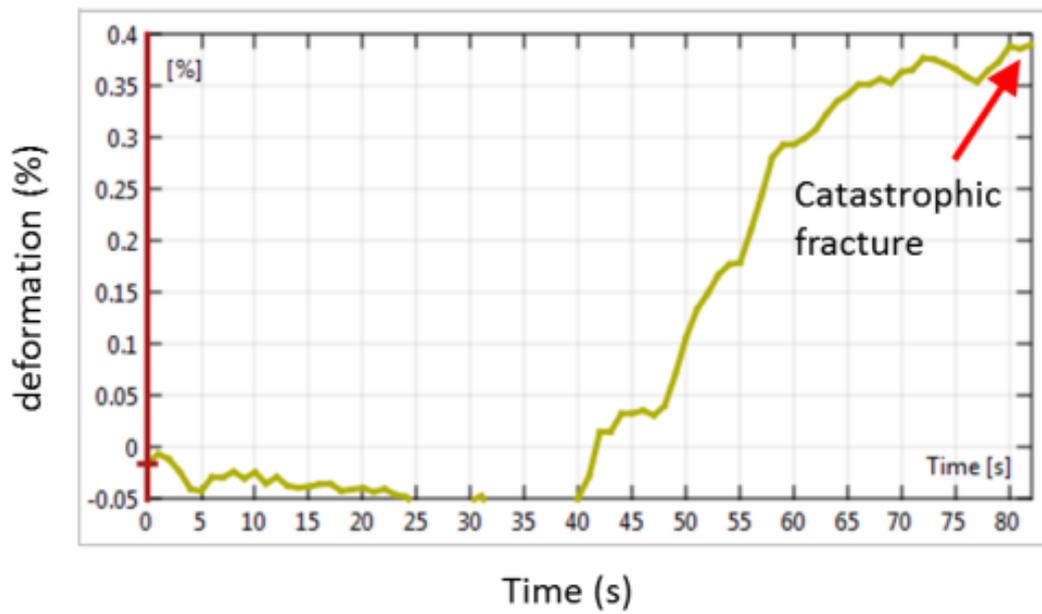


Fig. 5-13 (e) 時間経過とひずみ量の関係. 測定ポイント 5

5.3.5 X線CTによる破壊前後の微構造観察

荷重変位曲線を取得しながら Si-SiC 多孔体 (圧縮比 2.5) の曲げ試験を行い、荷重変位曲線に鋸刃状のピークが現れた直後に、最終破断に至る前に一度除荷する手法により、荷重変位曲線に鋸刃状のピークが現れる前後および最終破断の前後で、同一の試験片につき、マイクロフォーカス X 線 CT 装置 (榊島津製作所製、SMX-100CT) を用いて、試験片の中央部 (上部支点の下部) について、内部の微構造観察を行った。本装置では、X 線を上下方向に走査させて、試験片に水平な断面画像を得ることにより、試験片内部の三次元網目構造を観察することができる。撮影領域を Fig. 5-14 に示す。次に、断面画像を Fig. 5-15 に示す。(a) 荷重開始前は破損していなかった 3 箇所 of Si-SiC 骨格のうち、(b) 第 2 ピーク発現後、1 箇所が破損していた。(c) 最終破断後は、第 2 ピーク発現後に破損した箇所の付近で生じ、また、第 2 ピーク発現後は破損していなかった 2 箇所の Si-SiC 骨格が破断した。すなわち、最終破断箇所以外にも離散的な Si-SiC 骨格の破損箇所が確認され、上記ハイスピードカメラによるその場観察結果と同様の結果を得た。このことから、Si-SiC 多孔体は曲げ試験において、初期は局所的な Si-SiC 骨格の破壊が生じるが、これらのき裂が累積し、進展して最終破断に至るのではなく、最終破断箇所とは離れた箇所においても離散的な Si-SiC 骨格の破壊が生じることが明らかとなった。ただし、第 2 ピーク出現後に離散的に破壊が起きた箇所の付近で最終破断が起きたことから、鋸刃状のピークのデータを統計的に解析する手法によれば、最終破断を予測できる可能性がある。

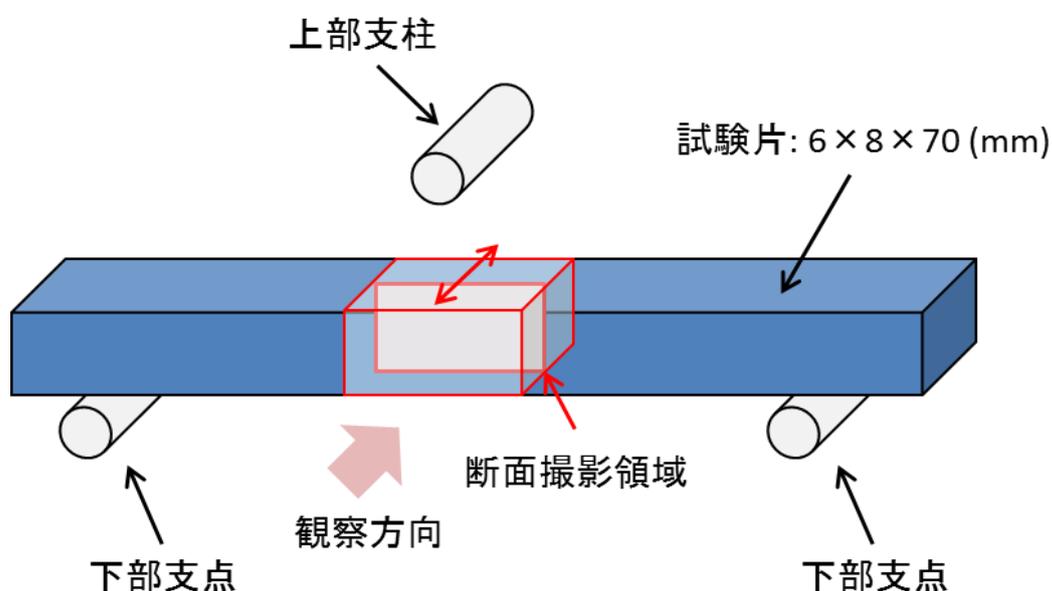


Fig. 5-14 X 線 CT による観察領域 (試験片の側面側から観察)

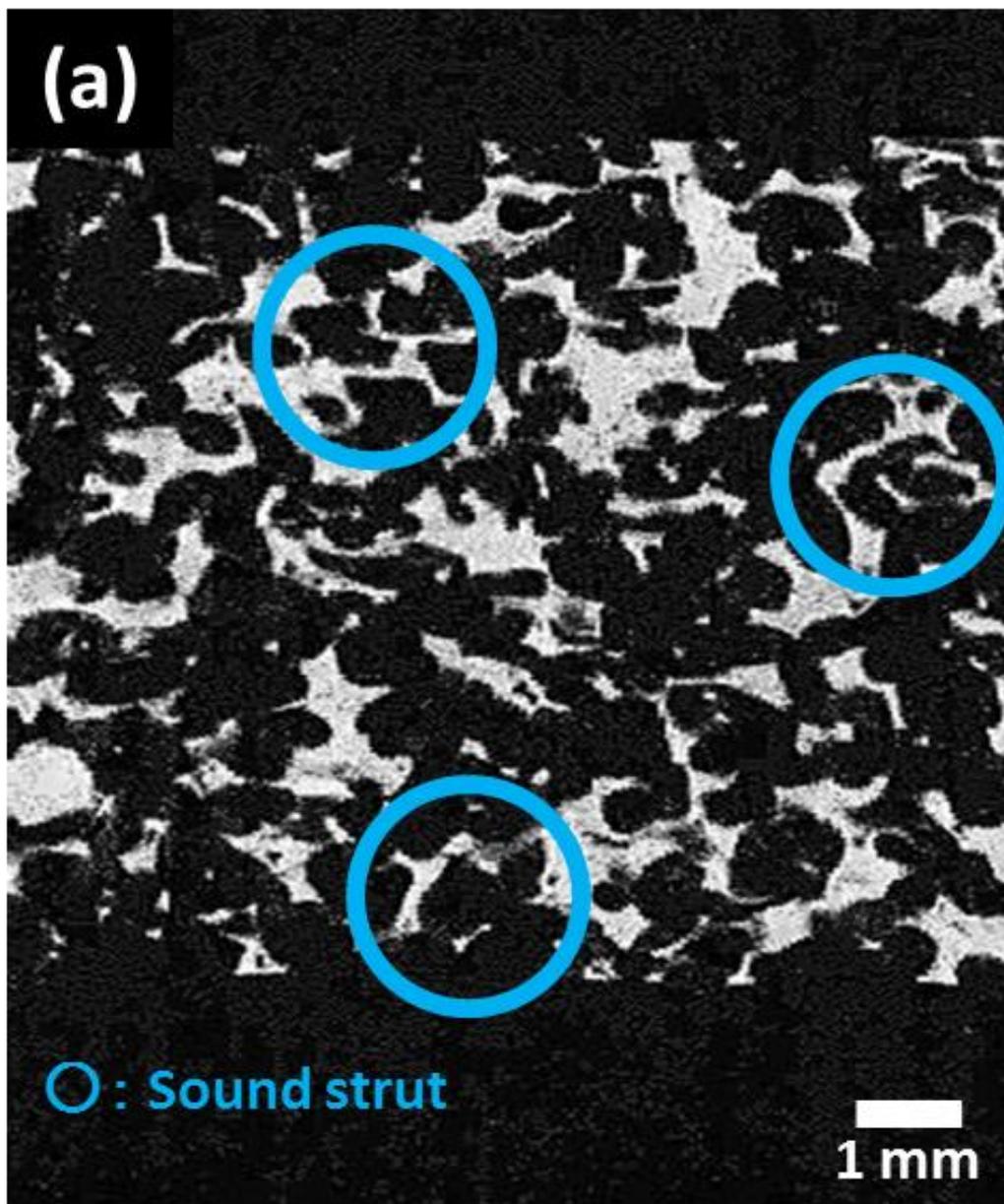


Fig. 5-15 (a) X線CTによる観察画像（負荷開始前）

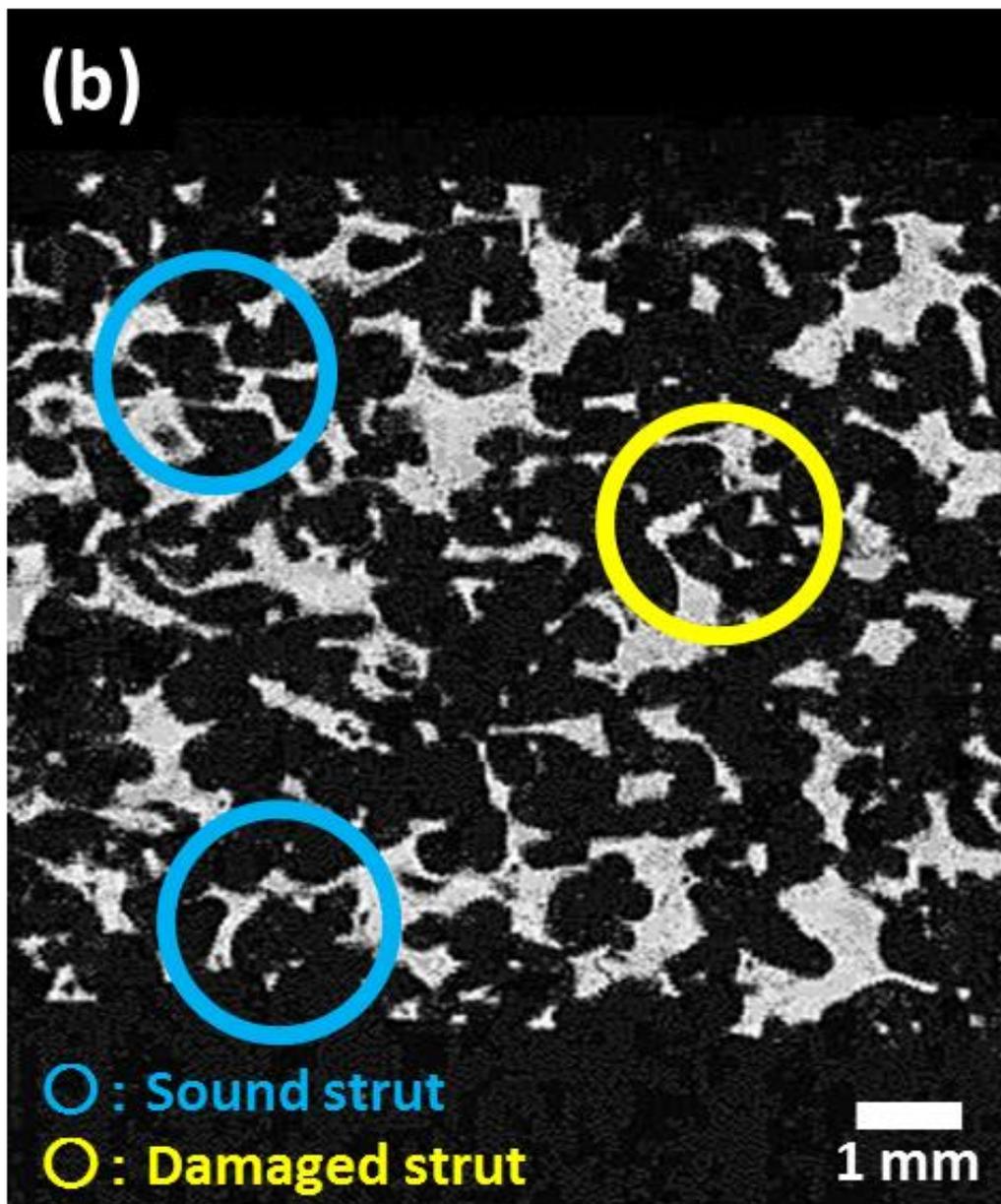


Fig. 5-15 (b) X線CTによる観察画像（2番目のピーク出現後）

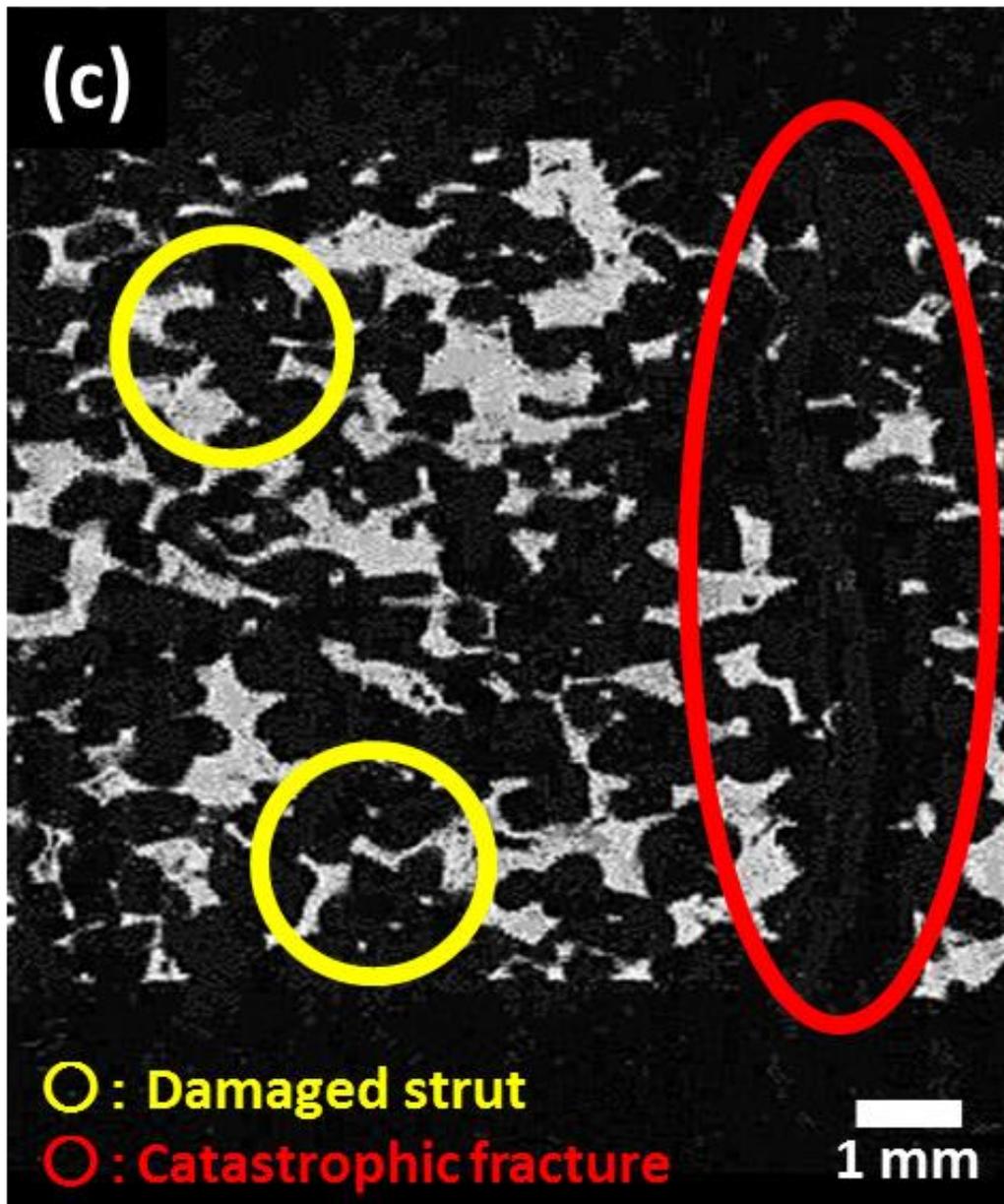


Fig. 5-15 (c) X線CTによる観察画像（最終破断後）

次に、荷重変位曲線に第1ピークが出現した直後に除荷し、最終破断に至っていない試験片（圧縮比2）を準備した。荷重変位曲線を Fig. 5-16 に示す。マイクロフォーカス X 線 CT 装置（榊島津製作所製、SMX-160LT）を用いて、この試験片の中央部（上部支点の下部）について、内部の微構造観察を行った。本装置では、X 線を上下方向に走査させ、試験片に水平な断面画像を得ることにより、内部の三次元網目構造を観察することができる。撮影領域を Fig. 5-17 に示す。断面画像の一例を Fig. 5-18 に示す。また、試験片の下面から上面への高さ位置と Si-SiC 骨格の破損個所の関係を Fig. 5-19 に示す。試験片の下段（0-2 mm）、

中段 (2-4 mm) に比べ、試験片の上段 (4-6 mm) に骨格破損個所が多いことがわかった。このことから、荷重変位曲線の初期に現れた鋸刃状のピークは主に、上部支点の近傍で局所的な破壊が起きており、このモードは見掛け上、圧縮座屈あるいは上部支点の付近のみをプロセスゾーンとする局所的な曲げ応力による破壊であることが考えられる。またこの結果は、ハイスピードカメラにより得られたひずみ分布 (Fig. 5-12 (c)、(d)など) と一致した。

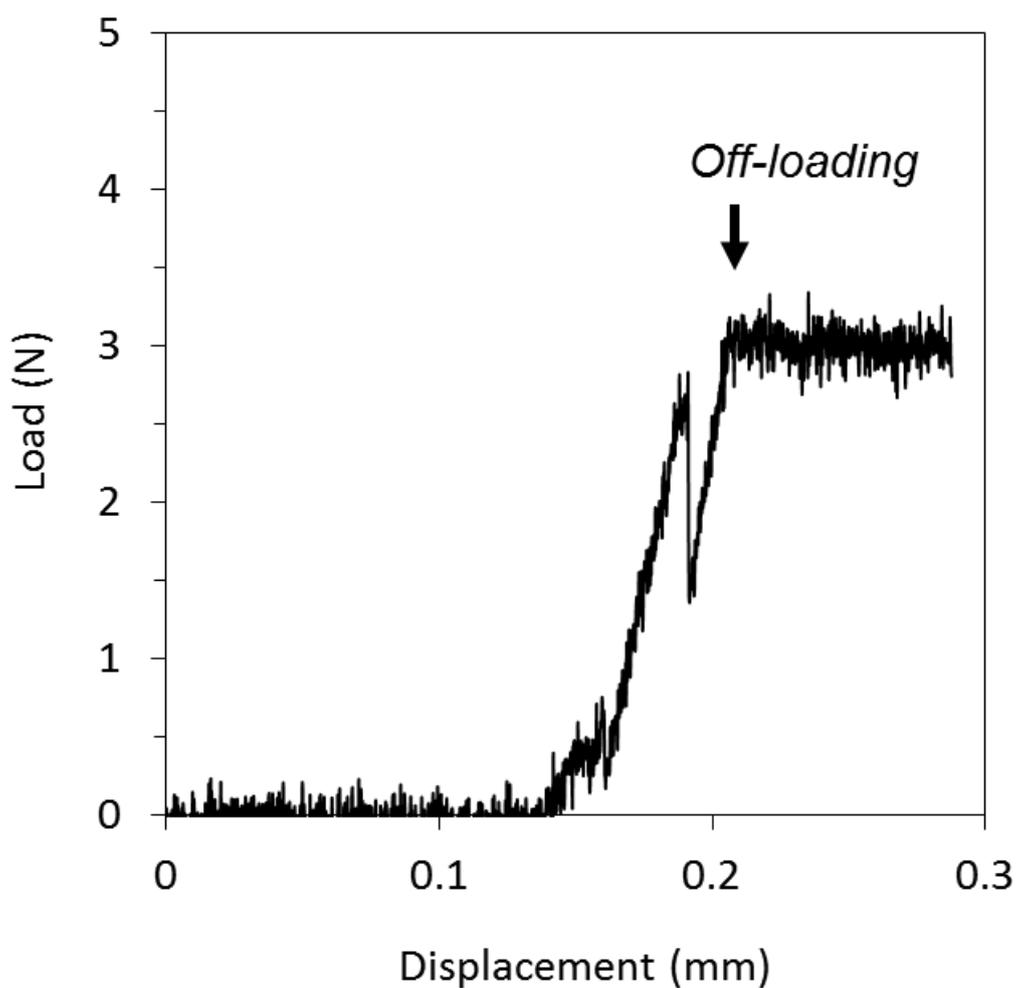


Fig. 5-16 荷重変位曲線に第1ピークが出現した直後に除荷したときの荷重変位曲線

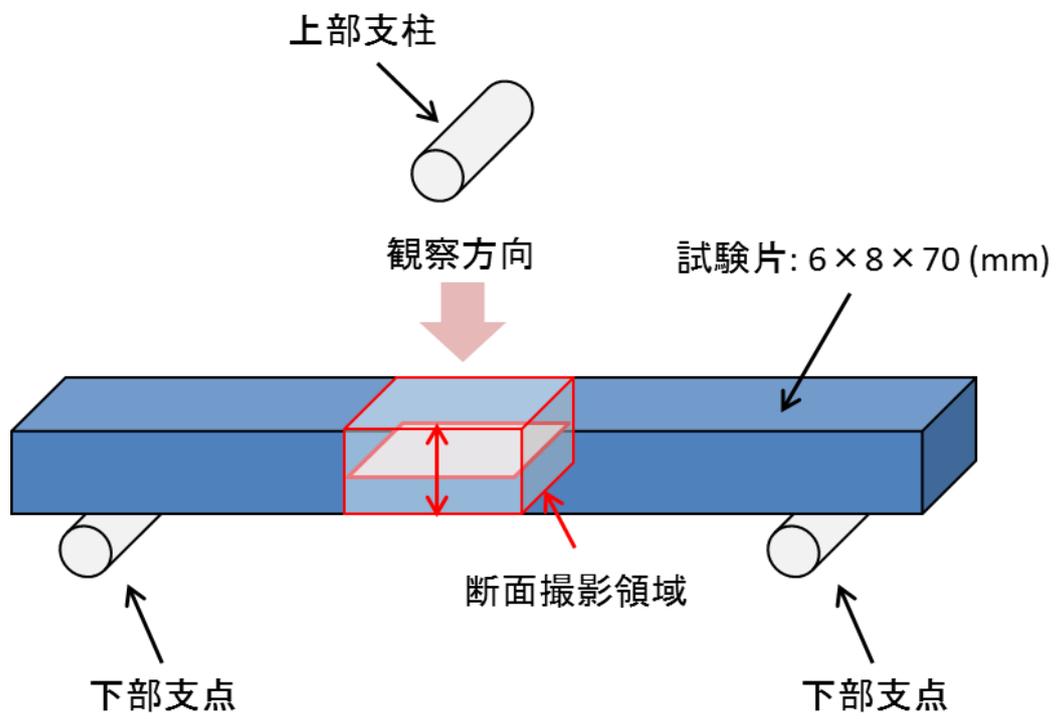


Fig. 5-17 X線CTによる観察領域（試験片の上面側から観察）

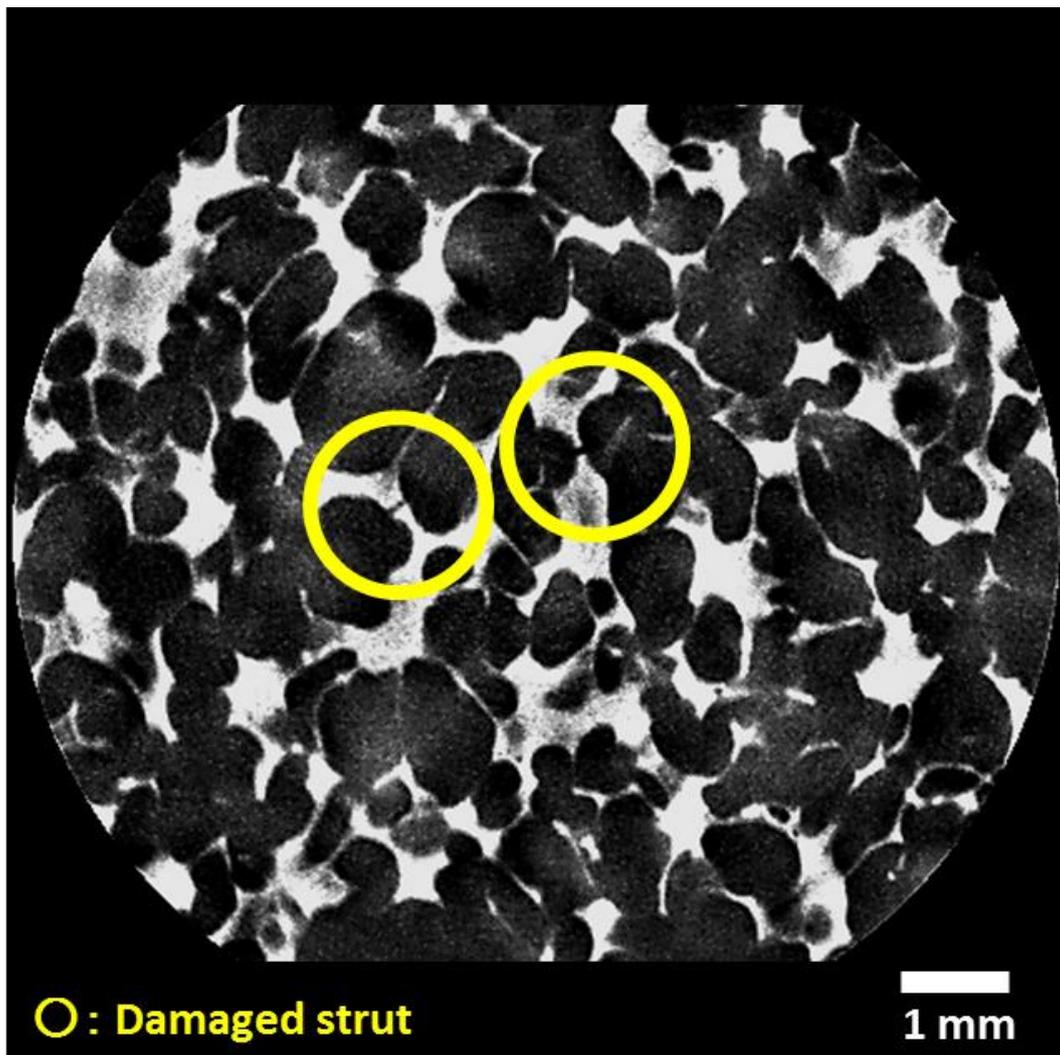


Fig. 5-18 第1ピークが出現後の試験片に発生したクラック.
(試験片の下面からの高さ 4.4 mm)

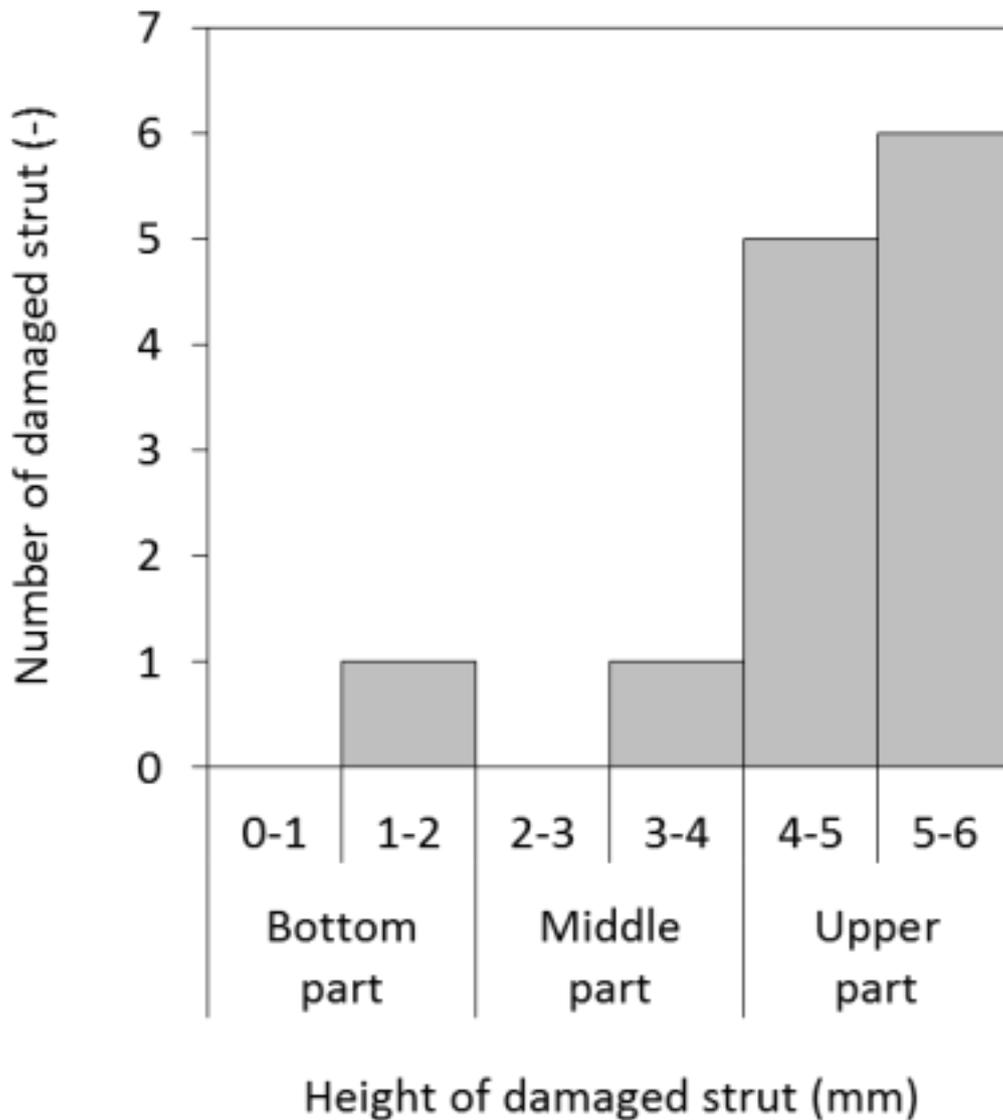


Fig. 5-19 試験片の下面からの高さ位置と Si-SiC 骨格の破損数の関係

5.4 まとめ

圧縮比を変えて一軸加圧成形して作製した骨格に異方性を有し、気孔率を 70–90% の範囲で変動させて作製した Si-SC 多孔体の曲げ試験における破壊挙動の解析を行った。各種試料の荷重変位曲線は緻密体と異なり、非線形性を示し、鋸刃状のピークを示した。Si-SiC 材料の曲げ試験において、まず、上部支点の下部で圧縮座屈あるいは上部支点の付近のみをプロセスゾーンとする局所的な曲げ応力により、離散的な Si-SiC 骨格の破壊が生じ、その都度、ひずみが解消するため、荷重変位曲線に鋸刃状のピークが現れることが考えられる。さらに荷重、変位の増大により、三点曲げのモードが、上部支点下部周辺のみをプロセスゾーンとするモードから、Si-SiC 多孔体全体をプロセスゾーンとするモードに切り替わるた

め、曲げ試験の進行とともに健全な Si-SiC 骨格部が減少するにもかかわらず、鋸刃状ピークの最大荷重は上昇するものと考えられる。離散的にひずみが発生する箇所ではそれぞれ独立して局所的な Si-SiC 骨格の破損が発生するが、これらの累積とは別に、最終的に、ある応力、変位を超えたところで、緻密体と類似の開口モードによる巨視的な脆性破壊によって、最終破断が生じることが考えられる。

特徴的な鋸刃状ピークに代表される、これらの離散的な破壊挙動は従来のセラミックス多孔体の破壊モデルとは全く異なる。しかしながら、Si-SiC 多孔体の最終破断は巨視的にはセラミックス緻密体の開口モードによる脆性破壊に類似であることから、最弱リンクモデルに基づくワイブル分布で整理できる可能性がある。

本研究で得られた成果を要約すると以下の通りである。

1. Si-SiC 多孔体は曲げ試験において荷重変位曲線は非線形性を示し、鋸刃状のピークを示した。
2. 曲げ試験において、初期には上部支柱周辺で圧縮座屈あるいは局所的な曲げ応力、ひずみ変形が発生し、離散的なひずみ、微小な Si-SiC 骨格の破損が発生し、最終的に Si-SiC 全体をプロセスゾーンとする曲げ応力により、緻密体に類似の開口モードによる最終破断が生じた。
3. 荷重変位曲線の鋸刃状のピーク出現後、最終破断が起きる前の試料の組織は試料の下段、中段に比べ、上段に破損が多く認められた。
4. 圧縮比が高いほど、初期ピーク以降、最終破断に至る前の各ピークのワイブルプロットは良くフィットし、破壊が均一かつ段階的に進行した。
5. Si-SiC 多孔体の破壊挙動は、最終破断に至るまでに離散的な微小破壊を伴い、これらの微小破壊は従来のセラミックス多孔体の破壊モデルとは全く異なるが、最終破断は巨視的に脆性破壊に類似であるため、統計学上はワイブル分布で整理できる可能性がある。

参考文献

- 1) I. Himoto, S. Yamashita and H. Kita, *Advanced Powder Technology*, **27** [3], 948-958 (2016).
- 2) “「多孔質ファインセラミックス」の産業技術の系統化 (技術の系統化調査報告 第12集), 国立科学博物館 (2008) pp.163-208.
- 3) 吉田啓悟ら, 日本機械学会論文集 (A編), **72** [722], 1511 (2006) pp.87-93.
- 4) 田中啓介ら, 日本機械学会 2006 年度年次大会講演論文集 (1), Sep. 18-22, Kumamoto, Japan, (2006) pp. 203-204.
- 5) 安田公一ら, 日本機械学会 2009 年度年次大会講演論文集 (1), Sep. 13-16, Morioka, Japan, (2009) pp. 307-308.
- 6) 御崎智之ら, 日本機械学会 2010 年度年次大会講演論文集 (1), Sep. 5-8, Nagoya, Japan, (2010) pp. 291-292.
- 7) K. Yasuda, T. Shiota and Y. Matsuo, *Reliability engineering association of Japan*, **30** [8], 652-659 (2008).
- 8) I. C. van den Born and A. Santen, *Physical review B*, **43** [4], 3794-3796 (1991).
- 9) S. C. Nanjangud, R. Brezny, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** [1], 266-268 (1995).
- 10) J.M. Villora, P. Callejas, M.F. Barba and C. Baudin, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **24**, 589-594 (2004).
- 11) S. Matsuda and M. Takahashi, *Engineering Fracture Mechanics*, **77**, 2601-2609 (2010).
- 12) S. Meille et al., *J. Euro. Ceram. Soc.*, **32**, 3959-3967 (2012).
- 13) K. Jono, M. Fuji and M. Takahashi, *J. Ceram. soc. Jpn., Supplement 112-1, PacRim5 Special Issue*, **112** [5] S138-S143 (2004).
- 14) W. Duckworth, *J. Am. Ceram. Soc.*, **36** [2], 68 (1953).
- 15) “セラミック先端材料—強度と微構造—”, 社団法人 日本セラミックス協会編, オーム社, 東京 (1991) p. 244
- 16) 横田俊幸ら, 化学工学論文集, **25** [1], 126-129 (1999).
- 17) I. Himoto, A. Nakashima, S. Yamashita and H. Kita, *5th Int'l Conf. on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials and the 51st Summer Symposium on Powder Technology (ICCCI2015)*, Jul. 6-10, Kurashiki, Japan, (2015).
- 18) I. Himoto, A. Nakashima, S. Yamashita and H. Kita, *International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics (ATEM'15)*, Oct. 4-8, Toyohashi, Japan, (2015).
- 19) 中島綾衣梨, 山下誠司, 北 英紀, 化学工学会 第 80 年会 (芝浦工業大学), Mar. 19-21, Tokyo, Japan, (2015).
- 20) 天川絢介, 樋本伊織, 山下誠司, 北 英紀, 化学工学会 第 81 年会 (関西大学), Mar. 11-15, Osaka, Japan, (2016).

第6章 結論

資源・エネルギー問題や地球環境問題の深刻化により、他の材料には無い優れた特性と多様な機能を活かしたセラミックス製品に対する社会的ニーズはますます高まっており、実用化と普及に向けた不断の努力が不可欠である。しかしながら、セラミックスは原料粉末の成形、焼成、加工と多段階の製造プロセスを経ることによる高コスト化が指摘されており、特に、原料粉末を高温で焼結する必要があることから多くの熱エネルギーを消費する焼成技術の問題がある。またセラミックス焼結体が高硬度かつ脆性であることによる難削性など加工技術および破壊に対する信頼性評価技術の問題がある。

このようにセラミックス製造技術における「低コスト化」および「信頼性の向上」は重要な課題であり、これらの課題を解決し得る具体的な方策として、ニアネット成形技術、低温焼結技術、信頼性評価技術等の開発による、製造工程全体を通じた合理化、簡素化による省エネルギーや生産効率向上が要望されている。技術的課題として、ニアネット成形技術および低温焼結技術は共通して、粉体の分散・凝集制御技術を基盤とする主原料と焼結助剤の均一分散と均一成形成が重要となる。

本研究では省資源、省エネルギーおよび環境負荷低減の観点から、元素戦略上、有意な元素であるケイ素を主成分とし、普遍的な元素で構成された焼結助剤を用いて二種類の非酸化物系ケイ素基セラミックス多孔体を開発し、それぞれスリップキャスト法やゲルキャスト法といったスラリープロセスによるニアネット成形技術および低温焼結技術に基づき、省資源かつ省エネルギー、すなわち低コストで生産効率が高い製造プロセスを確立した。

また、熔融金属の搬送工程や工業炉における焼成工程といった、特にエネルギー消費の大きい産業分野での応用を想定し、多孔体化による熱容量低減および熱効率向上によって資源・エネルギー消費の大幅削減が期待される生産部材を応用対象とし、セラミックス部材の中空構造化、薄肉化および高气孔率化によって低熱容量化と軽量化を図った。また、開発したセラミックス多孔体について有限要素法や統計的手法に基づく破壊挙動の解析を行い、定量的あるいは確率論的な強度・信頼性の評価方法の確立ならびに信頼性の高い部材設計の指針となる基盤技術の構築に関する検討・考察を行った。

以下に、各章をまとめ、本研究を総括する。

第1章 緒論

本研究の背景と課題を明らかにするとともに、目的ならびに意義を述べた。

第2章 中空構造を有する Si_3N_4 多孔体の開発

焼結助剤として普遍的な元素である Si および Al で構成されるムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)

やアルミナ (Al_2O_3) を用いて 1450°C 程度の低温焼成による反応焼結法により気孔率 18% 程度の多孔質 Si_3N_4 セラミックスを開発した。アルミ溶湯搬送容器の内壁部への応用を想定し、中空構造を有する Si_3N_4 製部材 (中空ユニット) をスリップキャスト法によりニアネットで作製した。

本章で得られた結果を要約すると以下のとおりである。

1. ムライト粉末を焼結助剤とする Si 粉末の反応焼結法により、熱伝導率 $6.8 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の低熱伝導性を有する気孔率 18% の多孔質 Si_3N_4 材料を開発した。
2. ムライト粉末の含有体積率が 2 wt% 以上のとき、すなわち Si 粒子とムライト粒子の個数比が 1 : 1 のとき、スラリーの粘性が著しく低下し、良好な分散効果が得られた。
3. Si_3N_4 製五角中空ユニットの背面および側壁に円形の開口部を設けることにより、開口部周辺における熱伝導が抑制され、内部空間に軽量断熱材としてセラミックファイバーを充填することにより、放射および対流による伝熱が抑制された。また、背面の開口部を拡大することにより、背面温度が局所的かつ広範囲に低下した。
4. 背面における温度分布を制御した Si_3N_4 製五角中空ユニットは熱伝導率 $11.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の SiC 質キャストブルに比べ、熱通過率が 41% 低減し、重量が 60% 低減し、熱伝導率 $2.17 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 質キャストブルに比べ、熱通過率が 9% 低減し、重量が 59% 低減した。
5. 開発容器は同等の内容積を有する従来容器に比べ、蓄熱体の重量が 59–64%、温度低下量が 28–32% 低減し、軽量かつ保温性が向上したことを明らかにした。

第 3 章 中空構造を有する Si_3N_4 多孔体の破壊挙動解析

第 2 章で設計した熱制御構造を有する中空ユニットをチタン酸アルミニウム (Al_2TiO_5) で作製し、評価を行った。同ユニットは同構造の Si_3N_4 製ユニットに比べ重量が 10.9% 増加したが、熱通過率が 6.8% 低下した。溶湯接触部を Si_3N_4 製ユニットで構成し、溶湯非接触部を Al_2TiO_5 ユニットで構成した球状容器を設計し、伝熱解析を行った結果、同構成の球状容器は Si_3N_4 製のみで構成した球状容器に比べ、溶湯非接触部の背面における熱流束の制御により、溶湯非接触部の背面温度が低下し、容器の合計放熱量が 4.5% 低減した。また熱応力解析の結果、上記組み合わせにより構成した球状容器は Al_2TiO_5 ユニットのみで構成した球状容器に比べ、溶湯接触部の信頼性が向上した。 Al_2TiO_5 ユニットおよび Si_3N_4 ユニットの組み合わせで容器内壁部を構成することにより、アルミ溶湯搬送容器の保温性と信頼性の両立を実現し、アルミリサイクルシステムにおける熱効率および生産性の向上に資する可能性を見出した。

本章で得られた結果を要約すると以下のとおりである。

1. シリカ粉末を焼結助剤とするアルミナおよびチタニア粉末の反応焼結法により 1500°C 焼成により Al_2TiO_5 製中空ユニットを、焼成体を加工することなく作製した。
2. Al_2TiO_5 製中空ユニットは Si_3N_4 製中空ユニットに比べ、単体重量が 10.9% 増大したが、

熱通過率が 6.7%低減した。

3. Al_2TiO_5 製中空ユニットのみで容器の内壁部を構成した場合、中空ユニットの鋭角部に応力が集中し、溶湯接触部を含む内壁部全体で破壊が起きる可能性が示された。
4. 内壁部のうち溶湯非接触部を Si_3N_4 製中空ユニットから Al_2TiO_5 製ユニットに置換することにより溶湯接触部の信頼性を確保したまま、容器の放熱量が 4.5%低減し、その結果、溶湯の 1 時間後の温度低下が 1°C 小さくなった。
5. 溶湯表面から溶湯非接触部への放射による伝熱を抑制する目的で、熱反射率の高い Al_2TiO_5 製中空ユニットで溶湯非接触部を構成したにも関わらず、溶湯から溶湯非接触部への熱伝導が抑制されたために溶湯非接触部の温度が低下し、その結果、溶湯表面からの放射による伝熱量が増加した。

第 4 章 異方性三次元網目構造を有する Si-SiC 多孔体の開発

小型電子部品の焼成に使用される薄肉の敷板（厚さ 2 mm 程度）を一例とする工業炉用部材の熱容量低減と均熱性の向上を目的とし、サブミクロンの SiC 超微粉および C ナノ粒子を有機溶剤に分散させたスラリーを用いたゲルキャスト法をレプリカ法に適用し、 1500°C 程度の低温焼成での熔融金属 Si 含浸および反応焼結法により、Si-SiC 骨格の細径化による骨格レベルでの熱容量低減および三次元網目構造の微細化を試みた。また、上記ゲルキャスト法において柔軟かつ熱硬化性の樹脂を硬化剤に用い、レプリカ法、ゲルキャスト法および熱プレス法を統合した一軸加圧製法により、異方性三次元網目構造を有する気孔率 70–95% 程度の Si-SiC 多孔体を開発した。本開発材料は同等の気孔率を有する従来材に比べ微細化され、高い強度を有しており、通気性を有し、軽量な薄肉な板状製品が可能となった。さらに、賦形性の高い本製法により複雑形状製品への応用が期待される。

本章で得られた結果を要約すると以下のとおりである。

1. 柔軟かつ熱硬化性のウレタン樹脂を硬化剤とする新規なゲルキャスト法を確立した。
2. 固化開始時間に対し、触媒添加量が支配的であることを明らかにした。
3. SiC-C スラリーの粉体体積率が 0.46 以上のとき、骨格の破損率が低減することを明らかにした。
4. 柔軟な SiC-C 骨格は一軸圧縮により破損を生じることなく撓み変形することを確認した。
5. 熱プレス法によって Si-SiC 多孔体の強度が向上し、薄肉かつ高強度できる可能性を見出した。

第 5 章 異方性三次元網目構造を有する Si-SiC 多孔体の破壊挙動解析

第 4 章で作製した Si-SiC 多孔体について曲げ強さにおける破壊挙動の解析を行い、強度および信頼性の評価を行った。圧縮比を変えて一軸加圧成形して作製した気孔率を 70–95% の範囲で変化させて作製した Si-SC 多孔体の曲げ試験における破壊挙動の解析を行った。各

種試料の荷重変位曲線は緻密体と異なり、非線形性を示し、特徴的な鋸刃状のピークを示した。Si-SiC 材料の曲げ試験において、まず、上部支点の下部で圧縮座屈あるいは上部支点の近傍のみの微小領域における局所的な曲げ応力により、離散的な Si-SiC 骨格の破壊が生じ、その都度、ひずみが解消することによって、荷重変位曲線に鋸刃状のピークが現れることが考えられる。さらに荷重、変位の進行により、曲げ応力の範囲が、上部支点近傍のみの微小領域から Si-SiC 多孔体全体に拡大するため、曲げ試験の進行とともに健全な Si-SiC 骨格部が減少するにもかかわらず、鋸刃状ピークの最大荷重が上昇することが考えられる。離散的にひずみが発生する箇所はそれぞれ独立して局所的な Si-SiC 骨格の破壊が発生するが、これらの累積とは別に、最終的に、ある応力・変位を超えたところで、緻密体に類似の開口モードによる巨視的な脆性破壊によって、最終破断が生じることが考えられる。

Si-SiC 多孔体の最終破断は巨視的にはセラミックス緻密体の開口モードによる脆性破壊に類似であることから、最弱リンクモデルに基づくワイブル分布で整理できる可能性があるが、特徴的な鋸刃状ピークに象徴されるように、これらの離散的な破壊挙動は従来のセラミックス多孔体の破壊モデルとは全く異なる。

本章で得られた結果を要約すると以下のとおりである。

1. Si-SiC 多孔体は曲げ試験において荷重変位曲線は非線形性を示し、鋸刃状のピークを示した。
2. 曲げ試験において、初期には上部支柱周辺で圧縮座屈あるいは局所的な曲げ応力、ひずみ変形が発生し、離散的なひずみ、微小な Si-SiC 骨格の破損が発生し、最終的に Si-SiC 全体をプロセスゾーンとする曲げ応力により、緻密体に類似の開口モードによる最終破断が生じた。
3. 荷重変位曲線の鋸刃状のピーク出現後、最終破断が起きる前の試料の組織は試料の下段、中段に比べ、上段に破損が多く認められた。
4. 圧縮比が高いほど、初期ピーク以降、最終破断に至る前の各ピークのワイブルプロットは良くフィットし、破壊が均一かつ段階的に進行した。
5. Si-SiC 多孔体の破壊挙動は、最終破断は巨視的に脆性破壊に類似であるため、統計学上はワイブル分布で整理できる可能性があるが、最終破断に至るまでに離散的な微小破壊を伴い、これらの微小破壊は従来のセラミックス多孔体の破壊モデルとは全く異なっており、破断に至る経緯については従来の最弱環モデルで十分説明できるとは言えない。

今後の課題と展望

3. 1 1 震災以降は特に、民生、運輸、製造分野におけるエネルギー消費の大幅な削減が求められている。特に製造分野は国内全体のエネルギーの約 43%が消費され、セクター別では最も高い割合となっている¹⁾。また製造分野では、工業炉等で生じる高温廃熱が多く、省エネルギー化のためには、こうした熱の無駄を省き、またその有効活用に資する部材開発が必要であり、こうした部材の応用により、新たな生産システムや装置へと展開するこ

とが期待されている。

本研究を通じて、元素戦略に基づき普遍的な元素のみで構成される Si_3N_4 と Si-SiC の二種類の非酸化物系ケイ素基セラミックス多孔体を開発した。いずれも主原料は Si 、 Si_3N_4 、 SiC であり、焼結助剤は従来使用されている Y_2O_3 に代表される希土類元素の酸化物は使用せず、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ や Al_2O_3 で代替した。また、大型の装置を必要とせず、形状自由度の高いスラリープロセスにより、それぞれスリップキャスト法およびゲルキャスト法によるニアネット成形技術を確立した。

その結果、実質的に無加工で中空ユニットを成形でき、それらを立体的に組み上げて外形 1m の大型の高温断熱部材を低環境負荷かつ低コストで作製できる環境対応型セラミックス製造技術を確立に目途が立った。

開発材の応用対象の一つとして想定しているアルミ溶湯搬送容器の現行品では、その内壁部に SiC 質あるいは $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 質キャストブルが使用されている。これらの断熱性は不十分であるものの、開発材料に比べ安価であって、ユーザーにとってイニシャルの投資が少ないというメリットがある。今後の実用化・普及に向けて、開発部材の性能向上はもちろん、製造コストの更なる低減が必要である。また、部材の製造から実際の使用、廃棄に至るライフサイクル全体での環境負荷低減および熱効率向上、すなわち環境価値をユーザーに定量的に示していくことも重要である。具体的には、製造時における資源消費、耐久性も加味したメンテナンスに関わるエネルギー消費、あるいは使用、廃棄時におけるエネルギー資源消費などである。

上記搬送容器以外では現在、焼却炉や工場の未利用廃熱を、エリスリトール等を潜熱蓄熱材として搬送する熱輸送システムに関する研究が盛んに行われているが、エリスリトールの融点は約 121°C であり、その適用温度域は 200°C 以下に留まる²⁻¹³⁾。本研究による開発容器は、今後はアルミ溶湯を高温蓄熱材とする 700°C 程度の温度域の熱輸送容器としての応用も可能と考えられ、熱輸送システムにおける熱効率向上に資することが期待される。

一方、本開発の Si-SiC 多孔体は成形時の欠陥を抑制できるスラリーの粉体体積率を明らかにし、一軸加圧による骨格密度向上により、多孔体としてのマクロな機械的強度は向上したものの、 Si-SiC 骨格 1 本 1 本は脆性で非常に破損しやすいため、次世代小型電子部品の今後一層の微小化に伴い、小型電子部品の焼成用治具として供した際に、製品群への不純物として混入が懸念されるため、骨格 1 本をミクロな Si-SiC 焼結体 (あるいは Si と SiC の複合材料) として強度・信頼性を評価する手法の確立に取り組む。本 Si-SiC 多孔体は高熱伝導率な三次元網目構造を有しており、ミクロな熱輸送ネットワークを形成しているとも見られる。本 Si-SiC 多孔体をエリスリトール等の蓄熱材に浸漬するかあるいは蓄熱材の担体とすることにより、熱輸送ネットワークとしての応用も可能と考えられ、熱輸送システムにおける熱効率向上に資することが期待される。

参考文献

- 1) 資源エネルギー庁, 「平成24年度エネルギーに関する年次報告」(エネルギー白書2013), <http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2013html/2-1-2.html> (Accessed: Jul. 24, 2016).
- 2) S. Shiizaki, H. Lameyama and I. Nagashima, *J. Chemical engineering of Japan*, **34** [11], 1449-1454 (2001).
- 3) 新エネルギー・産業技術総合開発機構, 「バイオマス資源の有効利用のための熱輸送システムの研究開発」, (<http://www.nedo.go.jp/content/100110066.pdf>)(Accessed: Jul. 7, 2016).
- 4) 高橋和雄ら, 環境工学総合シンポジウム講演論文集 2005, Jul. 7-8, Muroran, Japan, (2005), pp. 207-209.
- 5) 河合 篤ら, 環境工学総合シンポジウム講演論文集 2006, Jun. 29-Jul. 1, Kanazawa, Japan, (2006), pp.181-183.
- 6) 東 康夫, 神戸製鋼技報 **56** [1] 75 (2006)
- 7) K. Takahashi et al, *Kobe steel engineering reports*, **56** [2], 10-14 (2006).
- 8) 高橋和雄ら, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2007 講演論文集, Nov. 23-24, Kyoto, Japan, (2007).
- 9) 開澤昭英ら, 化学工学会第 72 年会, Mar. 19-21, Kyoto, Japan, (2007).
- 10) 主藤祐功ら, 化学工学会第 75 年会, Mar. 18-20, Kagoshima, Japan, (2010).
- 11) Japanese patent resistration No. 4494375 (2010).
- 12) 稲垣照美ら, 化学工学論文集, **38** [4], 263-271 (2012).
- 13) <https://www.sanki.co.jp/product/thc/mechanism/> (Accessed: Jul. 4, 2016).

論文目録

論文題目	公表の方法及び時期	著者
I. 学会誌等 原著論文		
1 Development of Insulated Containers Constructed with Ceramic Hollow Units for Transferring Molten Aluminum - (I) : Designing and Evaluation of Units- (第2章に記載)	Journal of the Technical Association of Refractories, Japan, Vol.33, No.3, pp.183-192 (2013)	<u>Iori HIMOTO,</u> Hideki KITA
2 Development of Insulated Containers Constructed with Ceramic Hollow Units for Transferring Molten Aluminum - (II) : Study on Design of Sidewall of Units (第2章に記載)	Journal of the Technical Association of Refractories, Japan, Vol.33, No.4, pp.225-235 (2013)	<u>Iori HIMOTO,</u> Hideki KITA
3 Development of Insulated Containers Constructed with Ceramic Hollow Units for Transferring Molten Aluminum III Suppression of Heat Transmission inside Unit (第2章に記載)	Journal of the Technical Association of Refractories, Japan, Vol.34, No.1, pp.19-29 (2014)	<u>Iori HIMOTO,</u> Hideki KITA
4 Heat Press Molding of Open-celled Porous Si-SiC Ceramics Consisting of Skeletal Strut via Gelcasting with Flexible and Thermosetting Polyurethane Resin (第4章に記載)	Advanced Powder Technology, Vol.27, No.3, pp.948-958 (2016)	<u>Iori HIMOTO,</u> Seiji YAMASHITA, Hideki KITA

<p>5 Design of Heat Emission Controlled Spherical Container Constructed with Skeletal Ceramic Units Based on Heat Transfer Analysis (第3章に記載)</p> <p>共著論文</p>	<p>Journal of Chemical Engineering of Japan, (in press)</p>	<p><u>Iori HIMOTO</u>, Seiji YAMASHITA, Hideki KITA</p>
<p>1 Development of a Large-sized Heat Transfer Container Based on Ceramic Integration (第2章に記載)</p>	<p>International Journal of Applied Ceramic Technology, Vol.9, No.4, pp.666-676 (2012)</p>	<p>Hideki KITA, <u>Iori HIMOTO</u></p>
<p>II. 国際会議</p>		
<p>1 Development of Insulated and Lightened Furnace Equipments for Molten Aluminum by Stereo Fabric Modelling Technology</p>	<p>3rd International Congress on Ceramics, November 14-18, Osaka (Japan), (2010), (CD-ROM)</p>	<p><u>Iori HIMOTO</u>, Takaaki NAGAOKA, Hideki KITA</p>
<p>2 Fracture Analysis of Si-SiC Porous Ceramics with Skeletal Structure</p>	<p>The 5th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials and the 51st Summer Symposium on Powder Technology, July 7-10, Kurashiki (Japan), p.120 (2015)</p>	<p><u>Iori HIMOTO</u>, Airi NAKASHIMA, Seiji YAMASHITA, Hideki KITA</p>
<p>3 Statistical Fracture Analysis of Si-SiC Porous Ceramics with Skeletal Structure</p>	<p>International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics 2015, October 4-8, Toyohashi (Japan), p.148 (2015)</p>	<p><u>Iori HIMOTO</u>, Airi NAKASHIMA, Seiji YAMASHITA, Hideki KITA</p>

<p>III. その他</p> <p>特許</p>		
<p>1 特開 2012-000650 (容器) , 特許第 5529641 号</p>	<p>出願日 : 2010 年 6 月 17 日 登録日 : 2014 年 4 月 25 日</p>	<p><u>樋本伊織</u>, 木下寿治, 山川 治, 北 英紀, 近藤直樹, その他 1 名</p>
<p>2 特開 2014-210697 (複合耐火物お よび複合耐火物の製造方法)</p>	<p>出願日 : 2014 年 3 月 18 日</p>	<p><u>樋本伊織</u>, 木下寿治</p>
<p>3 特開 2015-196171 (容器)</p>	<p>出願日 : 2014 年 3 月 31 日</p>	<p><u>樋本伊織</u>, 木下寿治, 堀田幹則, 北 英紀, 近藤直樹</p>
<p>参考文献</p>		
<p>1 Si₃N₄ 結合 SiC セラミックスの酸 化に及ぼす酸素分圧の影響</p>	<p>日本セラミックス協会 2011 年 年 会 , March 16-18, Hamamatsu (Japan), (2011), 講演予稿集, p.325</p>	<p>和田匡史, 柏木一美, 北岡諭, <u>樋本伊織</u>, 木下寿治</p>
<p>2 エクセルギー概念の部材開発へ の適用 (事例研究 : 熱輸送用大 型容器の開発)</p>	<p>日本セラミックス協会 2011 年 年 会 , March 16-18, Hamamatsu (Japan), (2011), 講演予稿集, p.353</p>	<p>北 英紀, 日向秀樹, 近藤直樹, <u>樋本伊織</u></p>
<p>3 エクセルギー概念の部材開発へ の適用</p>	<p>第 20 回日本エネルギー学会 大会 , August 9-10, Suita (Japan), (2011), 講演要旨集, Vol.20, pp.352-353</p>	<p>北 英紀, 日向秀樹, 近藤直樹, <u>樋本伊織</u></p>

<p>4 ステレオファブリック造形による省エクセルギー型熱輸送容器の開発</p>	<p>日本セラミックス協会第 24 回 秋 季 シ ン ポ ジ ウ ム , September 7-9, Sapporo (Japan), (2011), 講演予稿集, p.118</p>	<p>北 英紀, <u>樋本伊織</u></p>
<p>5 ステレオファブリック造形技術－国家プロジェクト「革新的省エネセラミックス製造技術開発」の成果とマネジメント－</p>	<p>編者・発行者：ステレオファブリック技術研究組合, 東京（非売品）(2012) pp152-163</p>	<p><u>樋本伊織</u>, 北 英紀, その他 (共著)</p>
<p>6 幾何学的側面からの熱制御容器の設計 "Design of Heat Emission Controlled Container Based on Geometry"</p>	<p>Ceramics Japan, Ceramic society of Japan, Vol.49, No. 8, pp.680-685 (2014)</p>	<p>北英紀, <u>樋本伊織</u>, 山下誠司</p>
<p>7 Thermal Management Technologies using Ceramic Members with Hollow Structure</p>	<p>11th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications, June 14-19, Vancouver, BC (Canada), (2015)</p>	<p>Hideki KITA, <u>Iori HIMOTO</u>, Seiji YAMASHITA, Noriyuki KOBAYASHI</p>
<p>8 Exergetic Aspects of Green Ceramic Processing</p>	<p>M. Singh, T. Ohji and R. Asthana, "Green and Sustainable Manufacturing of Advanced Material", Elsevier, Amsterdam (2015) pp.77-98</p>	<p>Hideki KITA, <u>Iori HIMOTO</u>, Seiji YAMASHITA</p>
<p>9 溶湯搬送用セラミック断熱コンテナの開発</p>	<p>化学工学会, 第 47 回秋季大会, September 9-11, Sapporo (Japan), (2015)</p>	<p>北 英紀, <u>樋本伊織</u>, 山下誠司</p>

<p>10 メタポーラスセラミック構造体の破壊事象の時系列解析</p>	<p>化学工学会，第 81 年会， March 13-15, Suita (Japan), (2016)</p>	<p>天川絢介， <u>樋本伊織</u>， 山下誠司， 北 英紀</p>
<p>11 三次元網目構造を有する Si-SiC セラミックス多孔体の開発</p>	<p>FC Report, Japan fine ceramics association, Vol.34, No.3, pp.111-115 (2016)</p>	<p><u>樋本伊織</u>， 山川 治</p>

謝 辞

本研究を進めるにあたり、多大なるご指導とご鞭撻を賜りました名古屋大学 大学院工学研究科 エネルギー理工学専攻 北 英紀 教授に厚く御礼申し上げます。また、多大なご指導とご助言を賜りました名古屋大学 大学院工学研究科 物質制御工学専攻 山下誠司 助教に深く感謝の意を表します。本論文をまとめるにあたり、査読していただくとともに貴重なご指導とご助言を賜りました名古屋大学 大学院工学研究科 物質制御工学専攻 薩摩 篤教授、マテリアル理工学専攻 小橋 眞 教授、化学・生物工学専攻 山本徹也 准教授に厚く感謝の意を表します。また、多大なご助力を賜りました名古屋大学 大学院工学研究科 エネルギー理工学専攻 窪田光宏 助教に深く感謝の意を表します。また、共同研究者として数々のご助言とご助力を頂きました 中島綾衣梨 氏と 天川絢介 氏をはじめ、北研究室の皆様へ感謝の意を表します。

そして、NGK アドレック株式会社に入社以来、ご指導とご鞭撻を賜り、社会人でありながら学生となることを認めて頂きました 山川 治 常務取締役（博士）、木下寿治 開発部部长、古宮山常夫 技術部部长ならびに 安部文夫 前社長に厚く感謝の意を表します。また、業務との兼ね合いの中で、本研究の遂行にあたり、数々のご助言とご助力を頂きました 中西泰久 博士と 伊藤貴志 氏をはじめ、職員の皆様へ感謝の意を表します。

また、炭化ケイ素セラミックスの製造技術に関し、岐阜県セラミックス研究所 尾畑成造 博士に貴重なご助言とご助力を頂きました。ここに厚く感謝の意を表します。

最後に、今日に至るまで、常に励まし、支えてくれた家族に心から感謝いたします。