

ナノ粒子／繊維複合粒子による多孔質材料の作製と その特性評価

Development and Evaluation of Characteristics of Nanoporous Materials

大村 高弘^a, 阿部 勇美^a, 伊藤 泰男^a, 佐藤 和好^b, 阿部 浩也^b, 内藤 牧男^b

Takahiro Ohmura, Isami Abe, Yasuo Ito, Kazuyoshi Sato, Hiroya Abe, Makio Naito

Received 12 December 2008; Accepted 30 January 2009

It has been well-known that nanoporous materials show extremely low thermal conductivity, however, they do not retain stiffness enough to be processed into arbitrary shapes. Therefore, it is crucial to realize high thermal insulations as well as high strength. To cope with the problem, we have developed a high performance thermal insulation, which has enough strength to be processed into arbitrary shapes. First, nanoporous composites are prepared by direct bonding of ceramic fibers and nanoparticles. Then, the nanoporous materials are formed simply by dry pressing of the nanoporous composites with SiC particles. In this study, we evaluated the strength and thermal conductivity of the nanoporous materials in detail, and proposed the estimation equation for the thermal conductivity.

The nanoporous material had the bending strength over 0.8 MPa. The thermal conductivity was from about 0.023 to 0.04 W/(m·K) in the temperature range from 400 to 600°C. Furthermore, the thermal conductivity obtained by the proposed estimation equation agreed with the measurement result within an error of ±15%.

Keywords: Bending strength, Nanoporous composite, Thermal conductivity, Thermal insulation

1. 緒 言

近年、地球温暖化が世界的な規模の問題に発展し、各国とも廃熱量の規制、二酸化炭素の排出量を抑える等の取り組みを積極的に行うようになってきた。特に、工業炉や焼却炉、工場、ビル、家屋からの放熱は地球温暖化のみならず、省エネルギーの問題にも関連し、非常に注目されている。そこで、これらの熱源を断熱するということが最も重要な課題の一つとなり、断熱材のさらなる性能向上が期待されてきている。

1980年代から、Aerogel すなわち超微粒子状無水シリカを使った断熱材が注目されている。この材料は、ナノ粒子により内部に空気の平均自由行程よりも小さな空隙を形成するため、気体による伝熱を抑制することができ、非常に低い熱伝導率を実現できる。例えば、Fricke¹⁾ は、超低熱伝導材料として Aerogel を使った断熱材の伝熱メカニズムについて報告しており、主に住宅の壁やソーラーシステムへの応用を検討している。また、Nilsson²⁾ らは、透明断熱材を開発し、2枚のガラスの間に挟んで実用化を検討している。ただし、これらの断熱材の使用環境は室温レベルであり、また、強度が弱くガラスに挟むといった補強が必要である。同様に、100°C 以上の高温域でも超微粒子状無水シリカを使った断熱材が開発され、既に市場に出回っているものもあるが、高強度を必要とする任意形状の加工性には不向きなものが多い。

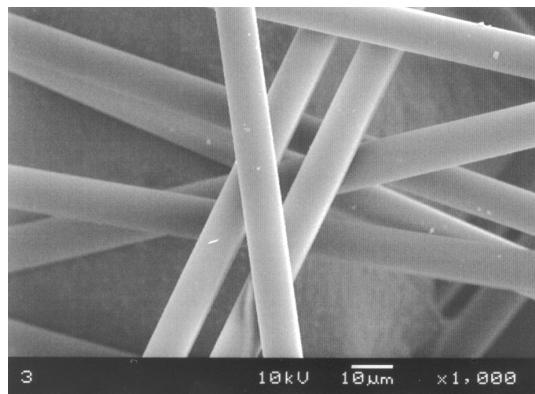
そこで筆者等は、100°C 以上の温度域を対象として、

a ニチアス(株) 浜松研究所
(〒431-2103 浜松市浜北区新都田1-8-1) TEL 053-428-6653
Hamamatsu Research Laboratory, NICHIAS Corp.
(1-8-1, Shin-Miyakoda, Kita-ku, Hamamatsu, Shizuoka 431-2103, Japan)

b 大阪大学 接合科学研究所
(〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘11-1) TEL 06-6879-8660
Joining and Welding Research Institute, Osaka University
(11-1, Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan)

Table 1 Chemical composition

Material	Compounding ratio (mass%)	Average diameter
Nanoporous composite	70	13 nm
SiC particle	20	2.5 μm
Ceramic fiber	10	11 μm



10 μm

Fig. 1 SEM image of ceramic fibers

繊維を超微粒子状無水シリカで覆うことで、広い温度範囲で低熱伝導を維持するとともに、加工性に優れた高強度な断熱材料の開発の検討を行った。その結果、機械的複合化⁶⁾により、繊維の表面にナノ粒子を多孔質状に被覆させたナノ粒子/繊維複合粒子の作製に成功した³⁾。さらに、複合粒子を前駆体として、乾式プレス成形により多孔質部材を作製し、加工性と低熱伝導率を両立させた断熱材料の開発が可能であることを示した^{4,5)}。

以上の結果を踏まえ、本研究では得られた多孔質部材の強度と熱伝導率の詳細な評価を行うとともに、断熱材料を実用化する上で重要な熱伝導率の推算式の検討を行った。

2. 実験装置および解析方法

2.1 試験体の作製

実験に使用した原料粉体の粒子径と配合割合を **Table 1** に示す。試験体を補強する目的で使用した繊維は、直径 11 μm のセラミック繊維であり、その組成比は SiO_2 65 mass%, Al_2O_3 25 mass%, その他 10 mass% である。また、炭化ケイ素粒子は、ふく射伝熱を抑制するために添加した。これら原料粉体を、既に報告している機械的複合化処理により混合分散させ

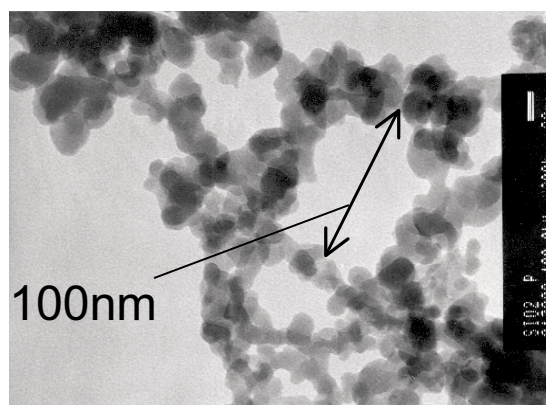
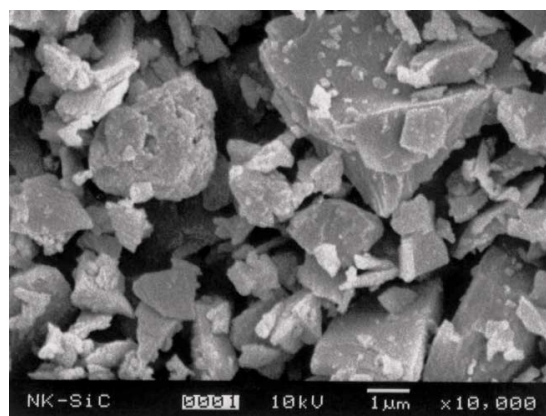


Fig. 2 TEM image of nanoparticles



1 μm

Fig. 3 SEM image of SiC

ることで、セラミック繊維表面にナノ粒子が複合化する^{4,5)}。複合化前の繊維の電子顕微鏡写真（倍率1000）を **Fig. 1** に示す。また、超微粒子状無水シリカの透過型電子顕微鏡写真（倍率200k）を **Fig. 2** に示す。Fig. 2より、超微粒子状無水シリカが、直径約7nmの1次粒子と、それらが作る直径数十～百ナノメートル程度のリング状凝集体を形成していることが観察される。さらに、**Fig. 3** に SiC 粒子の電子顕微鏡写真（倍率10k）を示す。

次に、得られた複合粒子集合体の乾式プレス成形を行った。試験体としてのナノ粒子構造体は、寸法 100 \times 150 mm, 厚さ 15 mm の板状に成形された。得られた成形体のかさ密度は、寸法と質量から算出した。

2.2 強度の測定

成形体から試験片寸法 30 mm \times 100 mm \times 15 mm を切り出し、3点曲げ試験を行った。応力印加速度は 1 mm/min, スパン間距離は 80 mm, 中央の荷重棒の先端径は 5R である。得られた破断強度から次式により、3点曲げ強度 σ を算出した。

$$\sigma = \frac{3 \times P \times s}{2 \times w \times d^2} \quad (1)$$

ここで、 σ ：曲げ強度 (MPa)、 P ：破断荷重 (N)、 s ：スパン間距離 (m)、 w ：試験片幅 (m)、 d ：試験片厚み (m) である。

2.3 熱伝導率の測定ならびに解析方法

周期加熱法^{7,8)}による熱拡散率測定装置を使用して熱拡散率を測定し、投下法による比熱測定装置⁹⁾から得られた比熱とかさ密度を使って熱伝導率を求めた。既に、繊維質断熱材の熱伝導率 λ を推定する式として、

$$\lambda = A\rho + \frac{B}{\rho}T^3 + \lambda_g \quad (2)$$

が提案されている¹⁰⁾。ここで、 ρ はかさ密度、 T は絶対温度、 λ_g は気体の熱伝導率、 A は固体を介した伝熱に寄与する係数、 B はふく射伝熱に寄与する係数である。

この推定式では、右辺の各項を固体、ふく射、気体に寄与する等価熱伝導率とし、その和が断熱材の熱伝導率であると仮定しているため、単に実験データから最小自乗法等を使って得られた近似式ではない。そのため、推定式を決定するにあたって使用したデータのかさ密度および温度等の範囲を超えた外挿の領域でも比較的良い推定が可能であることが、繊維質断熱材で示されている¹⁰⁾。ここでは、この推定式を本断熱材に適用した。

今回検討したナノ粒子構造体は、内部に数十～百ナノメートルサイズの空隙を持つ。そのため、そこに存在する空気平均自由行程は制限され、非常に小さな熱伝導率が実現されているものと考えられる。そこで、内部の空隙サイズが温度に依存しないと仮定すれば、空気平均自由行程も温度に依存しない定数となり、Eq. (2)を

$$\lambda = A\rho + \frac{B}{\rho}T^3 + \lambda_g = D + \frac{B}{\rho}T^3 \quad (3)$$

と変形できる。ここで、固体の熱伝導率も温度に対し一定であると仮定して、

$$D = A\rho + \lambda_g \quad (4)$$

とした。したがって、直接測定された試験体の熱伝導率 λ を絶対温度 T の3乗に対して直線近似し、その切片を D 、傾きを B/ρ としてこれらの係数を求めることができる。すなわち、まず、同一配合でかさ密度

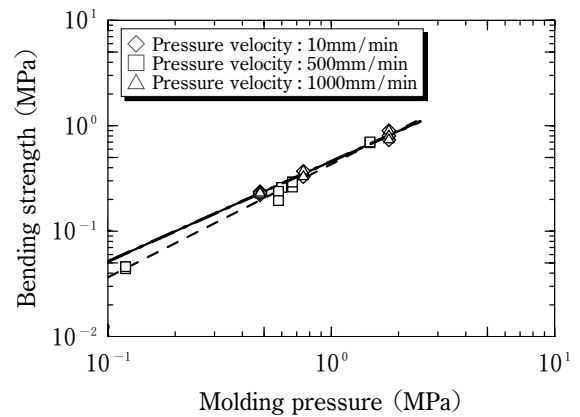


Fig. 4 Relation between three-point bending strength and molding pressure of the fibrous fumed silica compacts

のみを変えた試験体について熱伝導率を測定し、各かさ密度の試験体について Eq. (3)を得る。次に、係数 A および λ_g を求めるために、かさ密度 ρ に対する係数 D を直線近似し、その傾きを A 、切片を λ_g とする。同様に、かさ密度の逆数 $1/\rho$ に対する Eq. (3)の傾き B/ρ を原点を通る直線で近似して、その傾きを係数 B とする。

3. 実験結果および考察

3.1 曲げ強度と空隙率の関係

Fig. 4に、曲げ強度と成形時の圧力との関係を示す。曲げ強度は、図に記載する範囲内での印加速度には、ほとんど依存しないことが分かる。そこで、本研究で作製する試験体の成形時印加速度は、500 mm/minとした。

Fig. 5に、曲げ強度と空隙率の関係を示す。図より、多孔体や粉体層の強度と同様に、強度は試験体の空隙

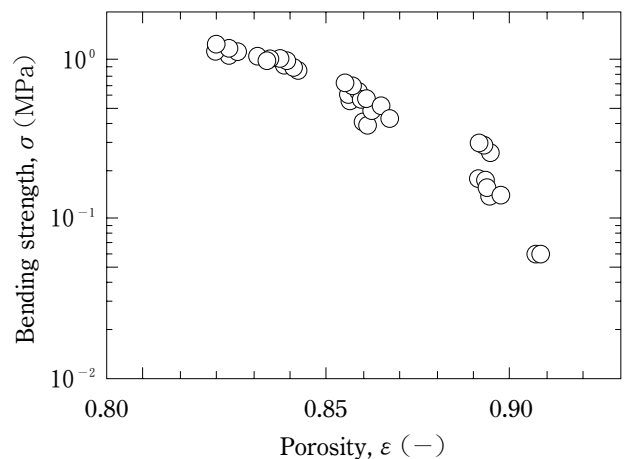


Fig. 5 Relation between three-point bending strength and porosity of the fibrous fumed silica compacts

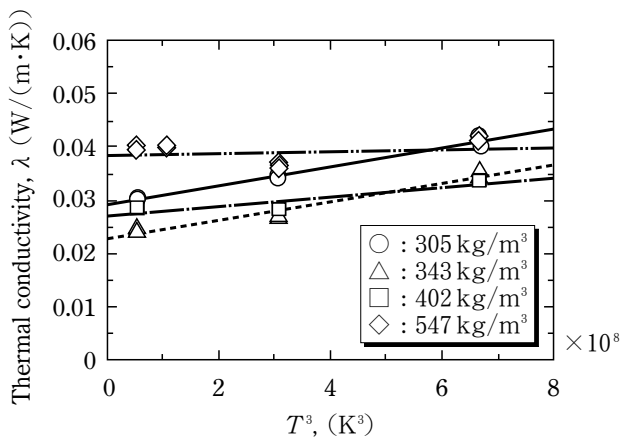


Fig. 6 Relation between third power of absolute temperature and thermal conductivity of the fibrous fumed silica compacts

率との関係で片対数紙上に整理できることが分かる。さらに、図より空隙率が0.87以上になると、空隙率の増加とともに曲げ強度の低下は、空隙率が0.87以下の場合に比べて著しくなる。このような傾向は、粉体が凝集構造を有している場合にも認められており、空隙率の減少とともに強度の弱い2次凝集構造がつぶれ、凝集体接触面での1次粒子接触点が増加するためであると考察されている¹¹⁾。したがって、今回作製された成形体内部において、緩い凝集構造を有している部分が、成形圧力の増加に伴いつぶれたことが原因の一つとして考えられる。

3.2 熱伝導率の測定結果と考察

ここでは、かさ密度 300~550 kg/m³ の範囲ではほぼ均等に四つの試験体を任意に選び、それらの熱伝導率から推定式を作成した。その推定結果と、300 kg/m³ 以下の試験体の熱伝導率測定結果とを比較した。

Fig. 6 に、各かさ密度の試験体に対する熱伝導率 λ を絶対温度 T の3乗に対してプロットした結果を示す。ここで、○、△、□、◇は、かさ密度 305, 343, 402, 547 kg/m³ の試験体の測定結果を示し、また、実線、破線、一点鎖線および二点鎖線は、それぞれの測定値を最小自乗近似した直線であり、それぞれ以下の式で近似した。

$$305 \text{ kg/m}^3 \quad \lambda = 1.78 \times 10^{-11} T^3 + 0.0293 \quad (5)$$

$$343 \text{ kg/m}^3 \quad \lambda = 1.74 \times 10^{-12} T^3 + 0.0228 \quad (6)$$

$$402 \text{ kg/m}^3 \quad \lambda = 8.88 \times 10^{-12} T^3 + 0.0273 \quad (7)$$

$$547 \text{ kg/m}^3 \quad \lambda = 1.96 \times 10^{-12} T^3 + 0.0385 \quad (8)$$

Fig. 7 に、かさ密度に対する **Fig. 6** の切片 D (Eqs. (5)~(8)) をプロットした結果を示す。ここで、実線は最小自乗近似により得られた直線であり、

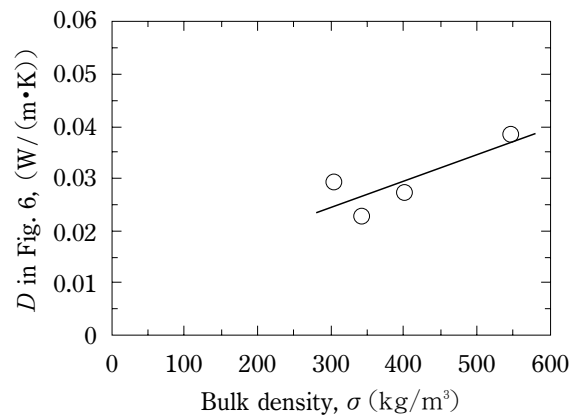


Fig. 7 Intercepts of each line in Fig. 6 vs. bulk density

$$D = 5.06 \times 10^{-5} \rho + 0.00926 \quad (9)$$

である。

従って、**Eq. (9)** より、

$$A = 5.06 \times 10^{-5} \text{ W} \cdot \text{m}^2 / (\text{kg} \cdot \text{K}) \quad (10)$$

$$\lambda_g = 9.26 \times 10^{-3} \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K}) \quad (11)$$

を得る。

Fig. 8 に、かさ密度の逆数に対する **Fig. 6** の傾き B/ρ (Eqs. (5)~(8)) をプロットした結果を示す。ここで、実線は最小自乗近似により得られた直線であり、

$$B/\rho = 4.68 \times 10^{-9} / \rho \quad (12)$$

である。従って、係数 B は、

$$B = 4.68 \times 10^{-9} \text{ W} \cdot \text{kg} / (\text{m}^4 \cdot \text{K}^4) \quad (13)$$

となる。

よって、今回のシリカ系ナノ粒子を使った場合の平均的な試験体の熱伝導率は、次式で表される。

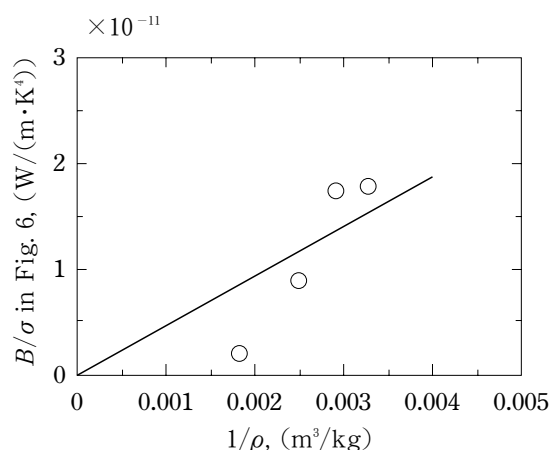


Fig. 8 Gradients of each line in Fig. 6 vs. reciprocal of bulk density

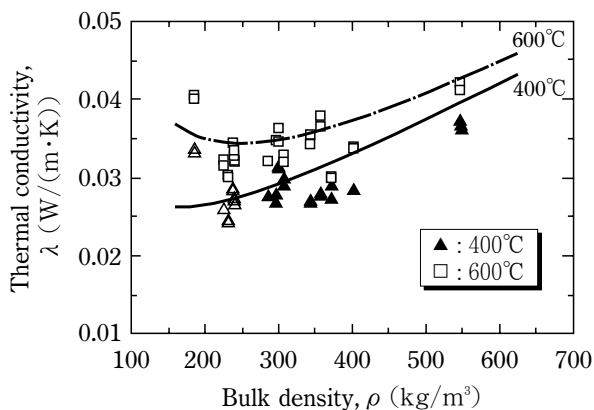


Fig. 9 Comparison of thermal conductivities between experimental and estimated results

$$\lambda = 5.06 \times 10^{-5} \rho + \frac{4.68 \times 10^{-9}}{\rho} T^3 + 9.26 \times 10^{-3} \quad (14)$$

推定式 Eq. (14) による熱伝導率推定結果と測定結果を 400 と 600°C で比較した。Fig. 9 に結果を示す。ここでは、各かさ密度の試験体に対し、各温度で2回の測定を行い、その結果をプロットした。▲と□が、それぞれ 400 と 600°C の測定結果であり、実線、一点鎖線がそれぞれ同温度の Eq. (14) を使った推定結果である。

Fig. 9 から、ほぼ同じかさ密度であっても、試験体により熱伝導率が、おおよそ ±10% の範囲でばらついているのが分かる。また、推定結果に対する測定結果の差異は、600°C の場合、372 kg/m³ で約 18% の差があったが、それ以外のかさ密度では最大で 15% 程度の差異であった。一方、400°C では、185 kg/m³ で約 28% の差異があったが、350 kg/m³ 以上では 6~11% 程度であり、その他のかさ密度では比較的良く一致した。

Fig. 9 から、ナノ粒子構造体の熱伝導率は、400~600°C の温度範囲でほぼ 0.023~0.04 W/(m·K) であり、温度に対する依存性が比較的lowく、また、かさ密

度が 200~300 kg/m³ のあたりに極小値を持つことが分かる。温度に対する熱伝導率の依存性が小さいのは、SiC 粒子によるふく射伝熱の抑制と、空気その平均自由行程よりも小さな空隙に閉じ込められている効果によるためと考えられる。また、熱伝導率に極小値が存在する原因は、かさ密度が小さいと、Eq. (14) の第 2 項に示すように、ふく射伝熱が活発になり熱伝導率を上昇させるが、かさ密度が大きくなると、ふく射伝熱が抑制される代わりに、固体伝熱 (Eq. (14) の第 1 項) が活発になるためと考えられる。

Fig. 5 より、ナノ粒子構造体の曲げ強度として 0.4 MPa 以上を必要とするならば、空隙率は 0.87 以下となり、これは、真密度を 2795 kg/m³ とすると、そのかさ密度が約 360 kg/m³ 以上となる。しかしながら、そのような高かさ密度になった場合でも、Fig. 9 より、熱伝導率はせいぜい 0.04 W/(m·K) 程度であり、十分な断熱性を有していることが分かる。

4. 結 言

機械的複合法を用いて作製した繊維表面にナノ粒子を被覆した複合粒子を前駆体として、乾式プレス成形により多孔質部材を試作し、その強度特性と熱伝導率を評価した結果、以下の結論を得た。

- 1) 繊維、ナノ粒子、炭化ケイ素微粒子から構成される多孔質部材の曲げ強度は、空隙率との関係で整理できた。
- 2) 作製した部材の熱伝導率を、固体、ふく射、気体による熱伝導率の和として表現することにより、熱伝導率の推定式を導いた。また、その推定式から得られた熱伝導率は、200 kg/m³ 以上において 400°C と 600°C で測定結果と約 15% 以内で一致した。

[謝辞] 本研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 「エネルギー使用合理化技術戦略的開発」により実施された。ここに記して謝意を表す。

Nomenclature

A : coefficient	(W·m²/(kg·K))	T : absolute temperature	(K)
B : coefficient	(W·kg/(m⁴·K⁴))	w : width of specimen	(m)
d : thickness of specimen	(m)	ε : porosity	(-)
P : breaking load	(N)	λ : thermal conductivity	(W/(m·K))
p : pressure	(Pa)	λ_g : thermal conductivity of still air	(W/(m·K))
s : distance between loading points in bending test apparatus	(mm)	ρ : bulk density	(kg/m³)
		σ : three-point bending strength	(MPa)

References

- 1) Fricke, J.: "Thermal Transport in Porous Superinsulations", *Aerogels Proceeding of the First International Symposium, Würzburg, Fed.* pp. 94-103 (1985)
- 2) Nilsson, O., Å. Fransson and O. Sandberg: "Thermal Properties of Silica Aerogel", *Aerogel Proceeding of the First International Symposium, Würzburg, Fed.* pp. 121-126 (1985)
- 3) Tahara, D., Y. Itoh, T. Ohmura, H. Abe and M. Naito: "Formation of Nanostructure Composites Using Advanced Mechanical Processing", *The First International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials, Kurashiki*, pp. 173-177 (2003)
- 4) Abe, H., I. Abe, K. Sato and M. Naito: "Dry Powder Processing of Fibrous Fumed Silica Compacts for Thermal Insulation", *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** [5], 1359-1361 (2005)
- 5) Abe, I., K. Sato, H. Abe and M. Naito: "Formation of Porous Fumed Silica Coating on the Surface of Glass Fibers by a Dry Mechanical Processing Technique", *Advanced Powder Technol.*, **19**, 311-320 (2008)
- 6) Naito, M., A. Kondo and T. Yokoyama: "Applications of Comminution Techniques for the Surface Modification of Powder Materials", *ISIJ International*, **33**, 915-924 (1993)
- 7) Ohmura, T., M. Tsuboi, M. Onodera and T. Tomimura: "Estimation of Plane Directional Thermal Conductivity of Fibrous Insulation", *Proc. of the Sixth ASME-JSME Thermal Engineering Joint Conference., TED-AJ03-1046* (2003)
- 8) Carslow, H. S. and J. C. Jaeger: "Conduction of Heat in Solid", *OXFORD SCIENCE PUBLICATIONS*, Second Edition, pp. 105-109 (1959)
- 9) Ohmura, T., M. Tsuboi, M. Onodera and T. Tomimura: "Specific Heat Measurement of High Temperature Thermal Insulations by Drop Calorimeter Method", *Int. J. Thermophysics.*, **24-2**, 559-575 (2002)
- 10) Ohmura, T., M. Tsuboi, M. Onodera and T. Tomimura: "Study on Effective Thermal Conductivity of Fibrous Insulation", *Reports of Institute of Advanced Material Study Kyushu University*, **16**, 13-17 (2002)
- 11) Tsubaki, J., K. Kato and G. Jimbo: "Effect of Agglomeration on Adhesion Force of Powder Bed", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **18**, 873-879 (1981)