

強度と弾力性を備えたバイオセラミックスの開発(第1報)

—セルロースナノファイバーとセラミックスの複合化—

浅倉秀一

Development of bioceramics with strength and elasticity (I)

— Composites of cellulose nanofibers and ceramics —

Shuichi ASAKURA

バイオセラミックスであるリン酸カルシウムと、工業用用途としても広く使われているアルミナについてセルロースナノファイバー(CNF)との複合化を行った。リン酸カルシウムには、CNFを約10 wt%添加することで曲げ強度は約40 MPaを示し、焼成してCNFを熱分解したリン酸カルシウムの試験片よりも高い靱性を示した。アルミナとの複合化に関しては、これまでの結合剤や可塑剤、潤滑剤等の成形助剤を一切加えずに、CNFの水分散液のみをアルミナの粉体と混合し、スラリーを湿式で加圧成形することで、割れや亀裂のない成形体が形成できた。CNFを約1 wt%または10 wt%添加して成形した短冊状の試験片、および1200℃で焼成した試験片の曲げ試験を行った結果、CNFの量が多いほど曲げ強度は向上した。さらに、焼成により緻密化することで曲げ強度は向上し、ひずみは小さくなる結果となった。しかしながら、耐摩耗性では、CNFを10 wt%添加し、焼成していない試験片では、アルミナ表面はほとんど摩耗せず、摩耗試験機の治具のSUS304ボールの方が摩耗し、試験片表面に付着していた。この試験片の表面構造は、焼結していないためアルミナ粒子の結合はないが、CNFのネットワークが形成されており、これによってアルミナの耐摩耗性が向上したと考えられる。

1. はじめに

セルロースナノファイバー(CNF)は、軽くて強度があるファイバー状の素材であるが、ガラス繊維や炭素繊維と異なり、水分散した状態が安定である。一方、セラミックスは水系のスラリーを原料とするものが多いため、従来の水系スラリーの水をCNF水分散液に置き換えれば、セラミックス原料とCNFの混合スラリーの作製が可能となる。また、CNFの高い増粘効果により水中では沈降しやすいセラミックス粒子が、CNF溶液中では沈降が起きにくく、高い分散性を示すようになる。成形方法については、プラスチックは原料の樹脂を溶融させて成形することが基本だが、セラミックスの場合は融点が2000℃を超えるものも多くあり、単独で射出成形することも、金属のように溶かして鋳造型に注いで成形することも一般的でない。伝統産業である陶磁器は、カオリンやセリサイトなどの天然の粘土に、石英、長石、水を混ぜることで塑性変形および成形が可能である。一方、リン酸カルシウム、アルミナ、ジルコニア、炭化ケイ素等のファインセラミックスの場合は、非可塑性原料であるため、水を加えただけでは成形は困難で、ポリビニルアルコールやカルボキシメチルセルロース、樹脂エマルジョン等の有機系結合剤、可塑剤、潤滑剤等の成形助剤を添加して成形が行われている¹⁾。成形後、1000℃を超える高温で焼成することで、これらの成形助剤は分解除去され、高い強度を持つセラミックス製品が形成される。

しかしながら、すべてのセラミックスにおいて高温焼成を行っている訳ではなく、硬くて脆い性質を持つセラミックスに靱性を持たすために、樹脂と複合したものは非焼成で

ある。また、成形助剤の脱脂および焼成における消費エネルギーは、全行程の中で大きな割合を占めるため、非焼成でも強度や靱性が発現できれば、省エネとなる。

そこで本稿では、バイオセラミックスであるリン酸カルシウムと、IC基板、エレクトロニクス用各種セラミックスに多く使用されているアルミナについて、CNFとの混合スラリーを原料にして、CNFの耐熱温度より低い100℃以下で成形を行った。成形品におけるCNFの添加量の違いや、焼成した場合の物性の変化について評価した。

2. 実験方法

2.1 スラリーの調整方法

スラリーの作製方法は、最初にCNFの約1 wt%水分散液(中越パルプ工業(株)製、広葉樹林由来の低解繊タイプまたは高解繊タイプ、CNF固形分約1 g)に純水を加えて家庭用ミキサーで2~3倍に希釈した。これは、原液のままでは粘度が高く、CNF同士が密に存在しているため、この後混合するリン酸カルシウムやアルミナ粒子がCNF間に入っていないと考えられるためである。リン酸カルシウムの場合は所定量の水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)粉末をCNF液と共にミキサーで攪拌したのち、ビーカーに移してスターラーで攪拌しながらリン酸(H_3PO_4)を少しずつビュレットを用いて添加して反応させ、リン酸カルシウムとCNFの混合スラリーを得た。アルミナの場合は、希釈したCNF液に少量の水で溶いたアルミナを加えてミキサーで攪拌した。これらの混合スラリー中に水の割合は95 wt%前後であり、水の割合を減らすために遠心分離処理を行った。混合ス

ラリーをガラス製遠沈管に入れ、2330 Xgの遠心力で、10分～30分処理し、2層に分かれた上澄みの水を捨てることで、水分量が約85～50 wt%に減少したラリーが得られた。

2.2 成形方法および評価方法

2.1で作製したラリーから成形するために、本研究では大きく2種類の方法で行った。一つは、ラリーからスプレードライによってセラミックスとCNFの複合粉体を形成した後、乾式で加圧成形をする方法である。もう一つは、ラリー状のものから湿式で加圧成形によって水を除去しながら成形する方法である。リン酸カルシウムに関して、乾式加圧成形および湿式加圧成形の一部は既報で報告済みである²⁾。本報では、最初にリン酸カルシウムについて、短冊状の金型を用いた曲げ試験片を作製した。遠心分離と熱乾燥により水分量を50 wt%前後まで減らした後、吸水性のある素焼き板の上で短冊状の型に充填した。100℃に保持した熱プレスで、金型に詰めたラリーを押さえの型で押しながら脱水をし、短冊状の試験片を作製した。アルミナについては、同様の短冊状の金型に加え、丸型の金型を用いて、湿式加圧成形を行った。また、セラミックスの成形に結合剤としてよく使われている、カルボキシメチルセルロース(CMC)やポリビニルアルコール(PVA)を加えて成形し、CNFの場合と比較した。

曲げ強度は、万能試験機(島津製作所製AG-10TB)を用いて0.5 mm/minの速度で3点曲げ試験を行い、最大強度を測定した。表面硬度は、マイクロビッカース硬度計(松沢精機製DMH-2型)を用いて測定した。

アルミナについては、CNFを約0.1、1、5、10 wt%添加した丸型試験片と、CNFを1、5、10 wt%添加した短冊状の試験片を作製した。さらに、CNFを1および10 wt%添加して成形した短冊状の試験片を、マッフル炉を用いて1200℃で焼成した。アルミナの焼結温度は、1500℃以上であるため、仮焼成レベルであるが、室温から5℃/minで1200℃まで昇温し、1200℃で3 h保持した後、徐冷した。

アルミナにCNFが1 wt%含まれた成形体を1000℃まで昇温させた時の熱的挙動は、示差熱・熱重量同時測定装置(Simultaneous DSC/TGA; TAインストルメント製SDT Q600)を用いて評価した。昇温速度は5℃/minとし、空気中でのCNFの熱分解挙動を調べた。

アルミナにCNFを1 wt%および10 wt%添加した短冊状試験片と、それぞれの割合のCNFが含まれていたものを1200℃で焼成した試験片について耐摩耗試験と曲げ試験を行い、比較した。耐摩耗試験は、表面摩擦試験機(新東科学製トライボギアTYPE38型)を用いて、走査台に両面テープで試験片を固定し、摩耗させる治具には10 ΦのSUS304製ボールを用いた。試験片にかかる垂直荷重を100 gf、走査速度1000 mm/sec、走査距離20 mmとし、30分間試験片の方を往復(約750往復)させて、摩擦抵抗力を測定した。

曲げ試験後の破断面やその他表面観察、摩擦試験後

の摩耗痕の観察は、電子線プローブマイクロアナライザー(EPMA; 日本電子製 JXA-8600S型)を用いた。

3. 結果と考察

3.1 リン酸カルシウムとCNFの複合体

図1(a)に示すようにCNFが10 wt%含まれる複合体は40 MPaの最大強度を示し、その時のひずみは1.7%であった。リン酸カルシウムのみでは、試験片の作製は困難であったため、次に10 wt%CNF入りの成形体を1050℃で2時間焼成して、CNFを完全に熱分解させた試験片を作製した。焼成後の試験片の重量はCNF分が減少し、寸法は約15%収縮した。この試験片の曲げ強度は41 MPaまで達したが、ひずみは0.4%であった(図1(b))。さらに、焼成した試験片では最大強度直後に二つに破断されるのに対し、CNFが含まれる焼成していない成形体では、ひびが入っても直ちに二つに破断されることはなかった。以上より、リン酸カルシウムにCNFを10 wt%複合化することで、非焼成でも焼成したリン酸カルシウムと同様の強度を示した。また、ひずみが大きくなったことから、靱性が大きく、かつ図1(c)の断面画像に見られるCNFのネットワークによって亀裂が進展しにくいセラミックスが形成された。リン酸カルシウムみのラリーでは曲げ試験片は成形できなかったのに対し、CNFを加えることで成形が可能であり、図1(d)の断面図から、焼成した試験片ではCNFは存在せず、リン酸カルシウムの粒子の融着が見られた。一方、比較としてCNF100 %の曲げ試験片も作製して曲げ強度試験を行った。中越パルプ製の10 wt%低解繊品(粘土状)を同様に型につめて加圧成形したものについて試験を行ったところ、157 MPaの最大強度を示し、その時のひずみは1.8%であった。強度は、CNFの解繊度や配向性、プレス強度によっても変わると思われるが、今回のリン酸カルシウムとCNFの複合体では、リン酸カルシウムが存在することでCNFのネットワーク構造

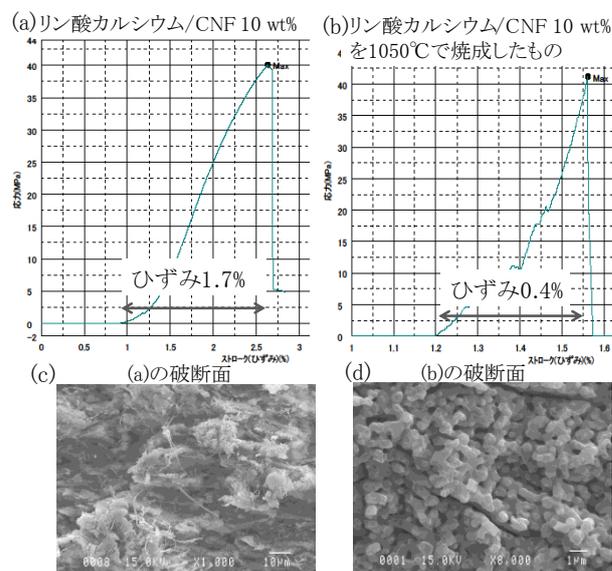


図1 曲げ試験結果と破断した断面のSEM画像

が緻密ではなくなり、その結果CNF間の水素結合力も弱くなることから、CNF100%の曲げ強度を上回ることはないと考えられる。CNFの割合を10 wt%から増やせば強度も増すと考えられるが、CNFの割合を増やすことで水分も多くなり、その分多くの水の処理が課題となる。

さらに、両者のビッカース硬さを測定したところ、CNF入りの非焼成のものはHvが23.1に対して、焼成したものは、Hvは90.9に約4倍上昇した。この結果、曲げ強度が高いが硬度は小さいことから、加工が容易なセラミックスの形成が可能になったと言える。

一方、ファインセラミックスの成形で成形助剤としてよく使われ、CNFと同じ多糖類であるCMCを10 wt%加えたリン酸カルシウム複合体を同様に作製した結果、脆く一体の成形体にならなかった。成形助剤も一般的には、結合剤、分散剤、潤滑剤、可塑性剤等数種類を組み合わせる必要がある、添加方法、混合方法にもノウハウがあることから、CNFと同様な方法でCMCを混ぜるだけでは良好な成形はできないと思われる³⁾。結合剤としてCNFを見ると、他の一般的なセラミックス用結合剤と異なり、ファイバー形状をしており、CNF間の水素結合によりネットワークを形成しているため、ひび割れにくく、亀裂も伸展しにくい成形体が形成可能であると言える。

3.2 アルミナとCNFの複合体

アルミナに対して、リン酸カルシウムと同様な方法でCNFを0、0.1、1、5、10 wt%加えて湿式加压成形を行った結果、CNFを全く加えずに成形すると、図2(a)のようにバラバラになり成形できなかった。一方、CNFを0.1 wt%加えると、図2(b)のように一部が欠けて、少し脆い成形体が形成された。さらに、1 wt%ではほぼ良好に成形できたが、エッジの部分がやや脆い成形体であった。5 wt%以上では、表面を研磨してもエッジが欠けることもなく、鏡面仕上げすることも可能であった。CNFが1 wt%と10 wt%含まれるアルミナ成形体の圧縮試験を行った結果、図3に示すようにCNFが1 wt%では、初期強度は低かったが、圧縮されるにつれて10 wt%と同様な挙動を示した。

通常ファインセラミックスの成形には数種類の成形助剤

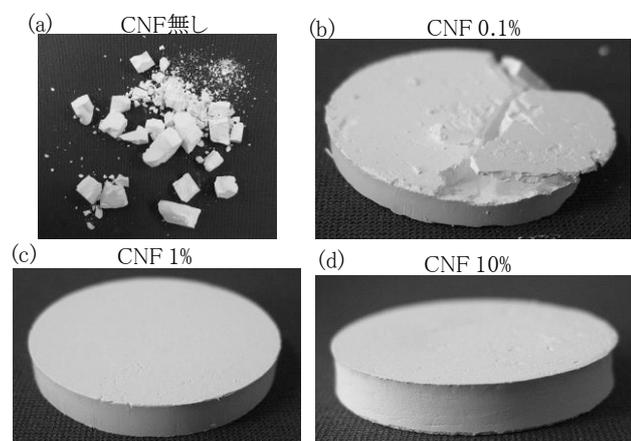


図2 CNFが、0、0.1、1、10 wt%含まれるアルミナ成形体

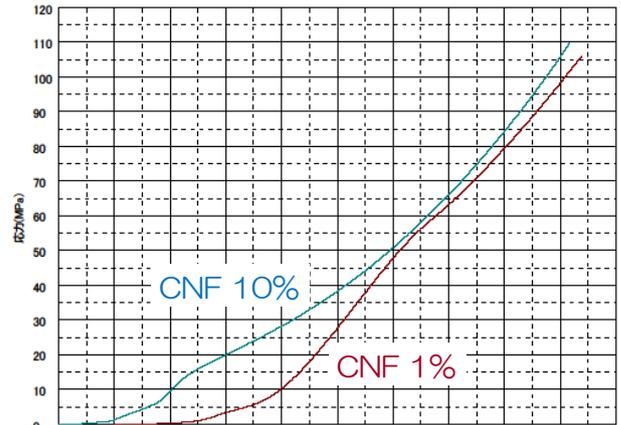


図3 CNFが1または10 wt%含まれるアルミナ成形体の圧縮試験結果

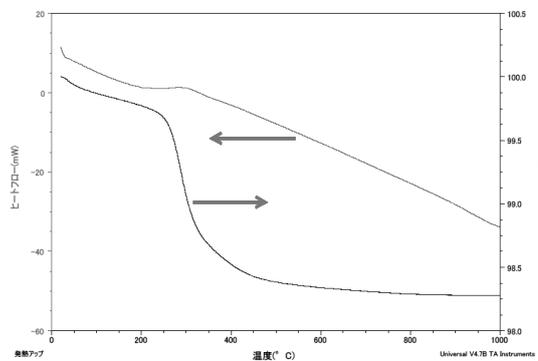


図4 CNFが1 wt%含まれるアルミナ成形体の熱分析結果

を加えるため、それらの熱分解挙動は複雑になり、昇温方法も多段階で時間もかかる¹⁾。アルミナにCNFを約1 wt%添加して成形したものについて、SDTで重量および熱量の変化を調べた結果を図4に示す。250°Cを過ぎたところからCNFの分解による重量減少が始まり、約500°Cまでにほぼ完了した。

CNFとの比較として、成形助剤としてよく使われているPVAを水に溶かしたものを10 wt%アルミナに加えて成形を行った。PVAは先述のCMCと同様に糊の成分であるため、スラリーはべとつき感があり、流動性が少なく、成形しづらい感触であった。このスラリーを丸型の金型にスラリーを詰めて成形すると、バラバラになることなく、成形できたが、短冊状の金型では50%以上が碎ける結果となった。

CNFを1 wt%添加して成形した短冊状の成形体の強度試験を行った結果、5.1 MPaの曲げ強度とひずみは0.17%を示したのに対し、CNFを10 wt%添加したものでは、強度は8倍以上の43.8 MPaまで上昇し、ひずみも1.48%となり、靱性が付与された。一方、CNFが1 wt%含まれる成形体を1200°Cで焼成し、CNFを完全に熱分解させた試験片は、寸法が約3.7%収縮した。この試験片を同様に曲げ試験を行った結果、25.7 MPaの強度と0.77%のひずみを示し、焼成していない試験片より、約5倍上昇した。また、CNFが10 wt%含まれる試験片を焼成した試験片は68.1 MPaの曲げ

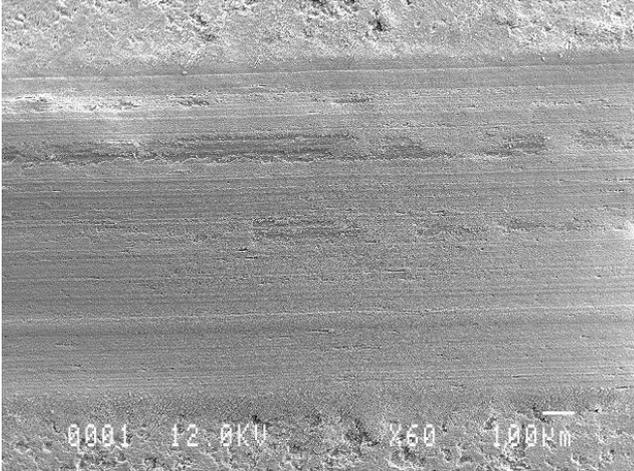


図5 CNFが10 wt%含まれるアルミナを焼成した試験片を摩耗試験した後の摩耗痕のSEM画像

強度と0.35%のひずみを示した。以上より、非焼成のアルミナについては、CNFの量が増すことでネットワーク構造により曲げ強度が向上し、焼成したアルミナは、緻密化されることで、CNFの強度よりセラミックスの持つ強度が上回ったと考えられる。従って、焼成体の高強度化には、成形する前のCNFを含んだ成形体を、欠陥なく均一な密度で成形することが重要である。また、焼成時にCNFが熱分解し、ガスが発生するため、CNFの長さや径、添加量によっても収縮率も変わり、多孔体構造の作製も可能になると考えられる。

次に、曲げ試験と同様の種類の試験片について、耐摩耗性を評価した。往復摩擦試験中の摩擦抵抗力および動摩擦係数に、それぞれの試験片間に大きな違いはなかった。しかしながら試験後の摩耗痕が、CNFが10 wt%含まれる試験片のみ黒くなり、摩耗層もほとんどでなかったのに対し、他の3種類の試験片では、試験直後は黒い摩耗痕が着いた後、アルミナが削れて、白い摩耗層が発生した。SEMで摩耗痕を観察した結果、CNFが1 wt%含まれている試験片および焼成したもの、さらにCNFが10 wt%含ま

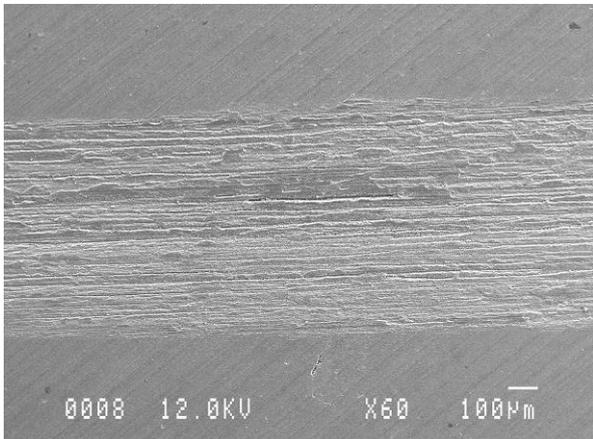


図6 CNFが10 wt%含まれるアルミナ試験片を摩耗試験した後の摩耗痕のSEM画像

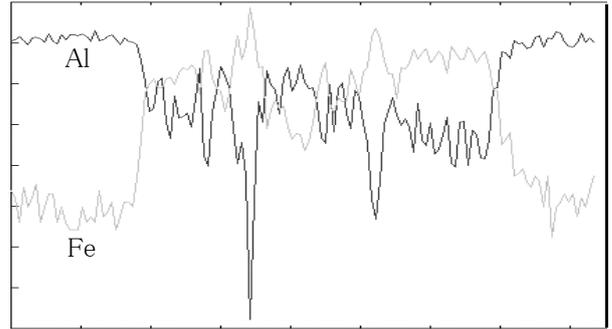


図7 CNFが10 wt%含まれるアルミナ試験片を摩耗試験した後の摩耗痕のライン分析結果

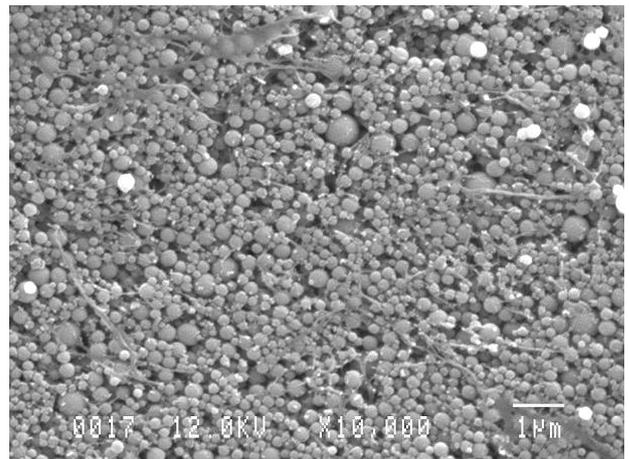


図8 CNFが10 wt%含まれるアルミナ試験片の表面SEM画像

れた試験片を焼成したものについては、図5のように表面が削られている様子が観察できたが、CNFが10 wt%含まれ、非焼成の試験片では図6のように摩耗痕の形状が異なった。そこで、摩耗痕の垂直方向にアルミと鉄元素についてライン分析を行った。

その結果図7のように、摩耗痕の部分でアルミ由来のピーク強度が減少し、鉄が検出された。これは、摩耗試験機

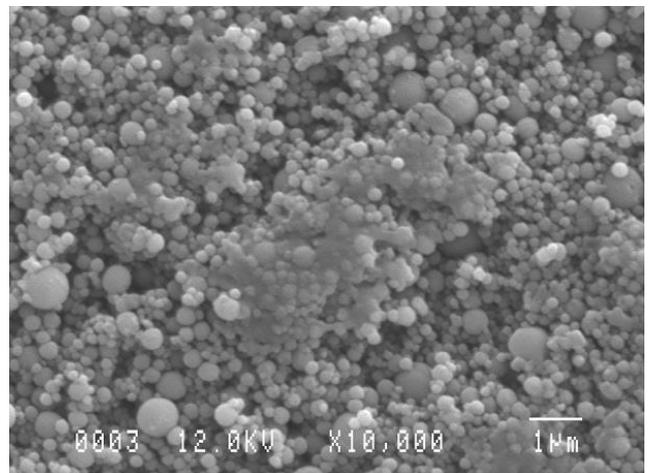


図9 CNFが10 wt%含まれるアルミナを焼成した試験片の表面SEM画像

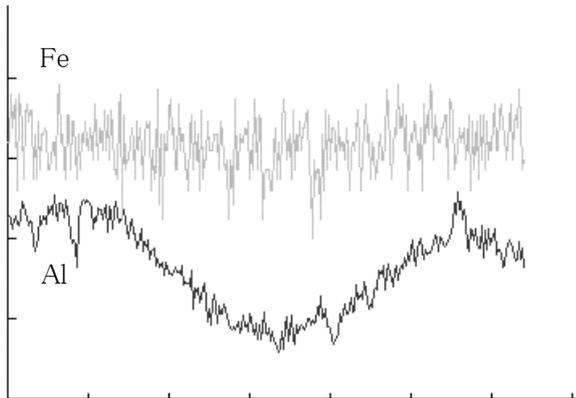


図10 CNFが10 wt%含まれるアルミナを焼成した試験片を摩耗試験した後の摩耗痕のライン分析結果

のSUS304のステンレスボールに由来し、摩耗試験により、ステンレスが摩耗し、アルミナとCNFの複合試験片表面に付着したと考えられる。この試験片の摩耗痕以外の表面をSEM観察した結果、図8のようにCNFのネットワークや所々にCNFの皮膜が見られた。焼成はしていないため、アルミナ同士の融着はないのに関わらず、アルミナ同士をつなぐCNFの結合力によって、ステンレスより摩耗しにくい表面になった。

また、CNFが10 wt%含まれた試験片を焼成した表面のSEM写真を図9に示す。最表面は一部アルミナ粒子が結合した様子が観察され、硬度が高いと思われるが、それが削れるまたは剥がれると内部は焼結が見られなかったことから、アルミナが摩耗していったと考えられる。実際この摩耗痕のライン分析をした結果、図10のように摩耗痕部分では、アルミナが削れることで、摩耗痕の外側のZ方向の測定点より、分析点が低くなっていることによりピーク強度が減少したが、鉄は全く検出されなかった。同様に、1 wt%CNFが含まれる試験片や同じ割合CNFが含まれたものを焼成した試験片では、摩耗痕のライン分析により鉄は検出されなかったが、アルミの強度の減少の割合を比較すると、焼結した試験片の方が摩耗痕が深いと考えられる。

以上のことから、曲げ強度が大きければ耐摩耗性もあるわけではなく、焼成によりCNFが含まれていないアルミナは、セラミックスの「硬くて脆い」という特徴が示すように摩耗されやすい結果となった。それに対して、CNFが表面に存在し、かつそれが形成するネットワークがアルミナ同士を強固に固定化することで、摩耗されにくい表面となった。しかしながら今回の焼成温度は、一般的に行われる1500℃以上の焼結温度より低い1200℃であったため、本研究で述べた現象は、アルミナの焼結状態によって変わる可能性がある。

4. まとめ

本稿では、リン酸カルシウムやアルミナに対して、CNFが補強材になることや、従来使用されていたセラミックス成形の成形助剤としても、CNFを用いることができることを述べた。工業用製品としてのアルミナでは、数百MPaの曲げ強度や、高い硬度が必要な場合は高温で焼結させる必要があるが、100 MPa以下の強度でも使用可能な場合は、従来の焼成工程が不要のため、大幅な省エネとなる。また、CNFは、増粘性やチクソ性を有するが、セラミックスとのスラリーを作製すると、CMCやPVA等の糊のような性質と異なり、流動性があり成形しやすい特徴を持っていた。さらに、ファイバー状の形状と強い水素結合によって非焼成セラミックスでも耐摩耗性を付与することが可能であることが分かった。焼成したアルミナも、焼成前の成形状態、CNFの種類や配合によっても、焼結状態および強度が変わると考えられるため、これらを解明することが今後の課題である。

【参考文献】

- 1) セラミックス編集委員会基礎工講座小委員会編，セラミックス製造プロセス—粉末調整と成形—，社団法人日本セラミックス協会，pp. 179, 1984
- 2) 浅倉秀一，岐阜県産業技術センター研究報告，No. 11，pp. 1-4, 2017
- 3) 助剤でこんなに変わるセラミックス，ティー・アイ・シー，pp. 492, 2013