局所反応場制御による革新的セラミックスプロセスの開発

Development of Innovative Ceramics Process by Local Selective Reaction Controlling

11106

研究代表者 名古屋工業大学 若手研究イノベータ養成センター

テニユアトラック 准教授 白 井 孝 Takashi Shirai

Abstract

Functional ceramics were synthesized using ceramic powders activated by mechanochemical processing. The activated powders were dispersed in an alkali-containing solvent to dissolve the metallic ions at the powder surface and effect re-precipitation between the grains. The “non-firing ceramic process” afforded high-strength ceramic solids without the need for calcination. The key step in this technique is surface activation of the ceramic powders through mechanochemical processing. We investigated the bonding and activity of the atoms near the surface by spectroscopic analysis of desorption of the adsorbed water molecules, a convenient and quantitative method. The powder surface contained an increased number of uncoordinated defects after mechanochemical processing, and powders with high compact strength showed high activity and had high surface AlV content. Diffuse reflectance infrared Fourier transform measurements of the desorption of water molecules allowed for easy and rapid determination of differences in the surface activity, which was not possible when using alternative analysis methods.

研究目的

今日、伝統的な陶磁器（瓦・食器・タイル・衛生陶器・磚子等）からファインセラミックスまで、人類の生活に欠かすことのできない基盤材料、補完材料であるセラミックスであるが、その製造の際には、高温で且つ長時間の焼成が必要とされる。そのため、単位製品あたりの消費エネルギーが他材料と比べ非常に大きく、製造に伴うCO₂等の温室効果ガスの排出は多大である。経済産業省の統計資料によると、セラミックス製造時のエネルギー消費に伴うCO₂排出量は、年間300万トン以上にも及び、その数値はここ数年横ばい状態である。原料調合-成形-乾燥-焼成からなるセラミックス製造工程全体の中で、焼成のエネルギー

(CO₂) 負荷の比率は大きく、例えばタイル製造では全工程エネルギーの65%以上を焼成で消費されている。また市場のニーズとともに、使用する原料は天然原料から合成原料へ、かつ高純度化、微細化へと高度化し、従来のセラミックス原料である天然カオリンの可塑性、保形性に代わって、各種の有機結合剤（バインダー）、可塑剤を助剤として添加する事となり、有機物への依存度が高まっている。しかし成形体中の有機物は、焼成過程において加熱分解により取り除く（脱脂）必要があり、更なるエネルギー資源の使用とVOCガス排出に伴う環境悪化が社会問題となっている。

このように、現状のセラミックス製造において、「高温での焼成」と「有機物添加による保形性付与」は必

図1：メカノケミカル処理による粉体表面活性化とセラミックス固化体の作製プロセス

須であり、低炭素化社会実現に向けた抜本的な解決には全く至っておらず、革新的な技術開発が求められている。

本研究で我々が取り組んだ「局所反応場制御による革新的セラミックスプロセスの開発」は、粒子表面のキャラクタリゼーションを軸とした粒子特性の制御やナノスケールでの粒子表面設計により、メカノケミカル効果に伴うセラミックス粉体の表面活性挙動を制御し、伝統的な陶磁器全般を焼成することなく固化、強度発現させるものであり、長い人類の歴史の中で共通の認識である「セラミックス（陶磁器）は焼いて作るもの」という固定観念を根底から覆すゲームチェンジングかつチャレンジングな試みである。

ここで局所反応場制御による革新的省エネルギー型セラミックス創成の実現においてキーテクノロジーとなる、メカノケミカル効果による粉体の表面活性を利用した無焼成プロセス技術について説明する。図1に示すように、メカノケミカル（粒子摩砕）により表面を活性化した粒子は化学反応性が高いことを利用し、アルカリ等の溶媒と混合し表面層を溶出、溶解させ、これを残粒子間で再析出、固化させることにより、焼くことなく焼成セラミックス類似の固体（無焼成セラミックス）を得る技術である。成形法にもよるが、曲げ強度70MPaを上回るような強度（通常の陶磁器の2倍程度）を達成している。

本報告書ではセラミックス固化体のマトリックス部分の強度向上の検討について注力し、十分な強度を発現するセラミックス固化体作製のために必要なメカノケミカル条件の最適化について検討を行った。

研究成果の概要

①メカノケミカル処理前後の粉体表面活性度の定量化

本研究で取り組む無焼成プロセスによる電磁波吸収

体作製において、最も重要となるのがマトリックス粒子の表面活性化及びその定量化技術の開発である。これまでに、アルミナ粉体（市販品）を用いた模擬実験を行った。種々のメカノケミカル条件下で作製した粉体を用いて固化成形テストを行い、得られた固化体の強度、固化時間等への影響について調査した。さらに種々のメカノケミカル処理後の粉体のうち、最も固化体の強度が高かった粉体、すなわち最も活性度の高かった粉体の表面状態について検討を行った。

模擬試料として平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ のアルミナ粉体（AA-04、住友化学製）を用いた。メカノケミカル処理は遊星ボールミルにより行った。回転数、ミリング時間、ボール径等を変化させ、付与エネルギーの異なる活性粉体を作製した。得られた活性粉体はアルカリ成分が含まれる溶媒によりスラリー調整を行い、注型後、 25°C 、RH50%下にて固化させた。固化特性については、機械的強度、XRD測定、SEM観察等により評価した。また活性粉体の表面状態は拡散反射フーリエ赤外分光（DRIFT）法にて評価した。

図2に種々のメカノケミカル処理後の粉体のXRD回折パターンを示す。回転数が高くなる、ミリング時間が長くなるに従い、回折ピーク強度が低くなっており、ミリング処理により粉体の結晶構造が乱れてしていくことが分かる。一方、ボール径の違いによるXRD回折結果において、ボール径の大小と回折ピーク強度に相関性が見られなかった。ボール径の違いによりボールの重量に起因する付与エネルギー量の変化が考えられるが、今回のXRD結果に変化が見られなかった。これらの結果が、ボール径起因による付与エネルギーの最適条件の存在を意味することなのか、もしくは有効的なエネルギーの付与が行えていないのか等といった観点からの検討を行う必要がある。

成形体の強度を圧裂引張り試験法により評価した。精密万能試験機（AGS-G、株島津製作所）によりクロスヘッドスピード 0.1mm/sec 、サンプリングタイム

図2：各メカノケミカル処理後のXRD回折パターン

(a) 回転数の違い, (b) ミリング時間の違い, (c) ボール径の違い

0.05secの条件下で行った。破断時の荷重 P から、下式により破断した時の応力すなわち引張り強度を求めた。

$$S_t = \frac{2P}{\pi dl} \quad (1)$$

ここで P ：全荷重(N), d ：成形体直径(mm), l ：成形体厚み(mm)とする。

図3に圧裂引張り試験法により求めた成形体の引張り破壊強度の結果を示す。図3(a)は回転数、図3(b)はミリング時間、図3(c)はボール径、を種々の条件で変化させたものである。結果より、回転数の変化においては250rpmの試料が、ミリング時間の変化においては40minの試料が、ボール径の変化において

は5mmのものが、最も試料強度が高く、未処理試料に比べ2倍以上の強度が発現することが分かった。これらの結果より、メカノケミカル処理条件には最適条件が存在し、条件により得られる成形体の強度が変化することが分かった。

メカノケミカル処理後の成形体強度発現において、その粉体表面活性、すなわち粉体表面状態が非常に重要となる。そこで粉体活性度の評価法の確立について検討を行った。メカノケミカル処理後のアルミナ粉体の表面状態は、図4のように表面近傍原子の配位状態が乱れ ($\text{Al}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Al}^{\text{V}}, \text{Al}^{\text{VI}}$)、配位欠陥部 (coordinatively unsaturated site: CUS) が生成することが知られている。これら配位欠陥部は表面官能基として作用し、非常に活性度の高い状態で存在する。すなわち表面活性化である。メカノケミカル処理を大気中で行った場合、この配位欠陥部には大気中のガス分子 (H_2O , CO_2 等) が吸着する。図5にアルミナ表面における配位欠陥部上の水分子吸着状態を示す。この水分子の吸脱着挙動に着目し、粉体活性度評価に利用した。

図6にin-situ加熱拡散反射赤外分光(DRIFT)測定を利用した表面原子欠陥部の評価法の概念図を示す。粉体試料を大気中及び真空中、200℃加熱下にて、表面吸着水の脱離前後のスペクトルを測定後、差分スペクトルを求め、表面配位欠陥部を相対的に評価した。

図3：各種メカノケミカル条件と成形体強度

図4：メカノケミカル処理後のアルミナ粉体表面状態

図5：アルミナ表面上の水分子吸着状態

図6：in-situ加熱拡散反射赤外分光測定法を利用した粉体表面の配位欠陥部評価法

図7に得られた差分スペクトルのOH変角吸収帯を示す。破線で示したピーク位置は各種水分子吸着に起因するピークで、各々、 1640 cm^{-1} ：物理吸着水、 1580 cm^{-1} ： Al^{IV} 上の吸着水、 1530 cm^{-1} ： Al^{V} 上の吸着水、 1460 cm^{-1} ： $\text{Al}^{\text{IV}}\text{-Al}^{\text{VI}}$ 、 $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-Al}^{\text{VI}}$ 上の吸着水、 1380 cm^{-1} ： Al^{IV} 上の吸着水である。これら各ピークの強度を調べるためピーク分離を行いまとめたのが図8である。ここで表したピークは原料粉体（メカノケミ

カル未処理試料）と比較し、各ピークの増加量を表したものである。すなわちメカノケミカル処理後に表面に生成した表面原子配位欠陥部の量と言い換えることができる。図より、メカノケミカル処理後の粉体表面は無配位欠陥部が増加し、特に成形体強度が高い粉体の表面状態は Al^{IV} の割合が大きく、より粉体表面が活性化されていることが分かった。

図7：得られた差分スペクトルのOH変角吸収帯

図8：メカノケミカルによる活性化処理後の粉体表面状態