

研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラム
産業ニーズ対応タイプ 完了報告書(公開版)概要

技術テーマ:セラミックスの高機能化と製造プロセス革新

研究課題名:無焼成セラミックスプロセスの解析とそれに基づく革新的材料の創生

プロジェクトリーダー

機関名 :名古屋工業大学

氏名 :藤 正督

1. 研究の目的

セラミックス製造におけるエネルギーの半分以上を消費する焼成工程が不要な無焼成セラミックスは、エネルギー的観点からのみでなく、難焼結性セラミックスの固化、ポリマーや金属との複合化など革新的プロセスとなる可能性が高い。名古屋工業大が保有する原料の表面摩砕による活性化を用いる無焼成固化法は近年注目されている。無焼成固化プロセスの概要を図1に示す。

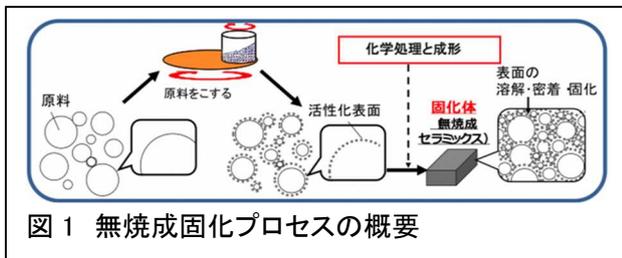


図1 無焼成固化プロセスの概要

この技術を広く産業に普及するには、生産プロセス条件を含め設計できるレベルに技術に底上げする必要があります。この解析には評価技術を駆使して挑む。図2に示すように、分子オーダーからバルク体までの各段階での強度発現機構を想定し、これらの単独の作用や相乗効果を整理することが重要である。すなわち、原料の表面レベル、原料の粒子間レベル、バルク体(固化成形体)レベルの階層的評価を行う。固化反応の誘起には摩砕による表面活性化が必要で表面レベルでの活性の評価が必須である。無焼成固化では焼結反応が無いので、原料の一部或いは全部が溶解或いは反応し原料粒子界面をつないでいるので粒子間レベルの評価が必要となる。粒子間をつなぐ液体架橋形成液体は微粒子が含まれているので複雑な現象となるが、強度発現の鍵を握っている。また、粒子間結合が全体でおこることによりバルク体を得るが、気孔の有無や不均質性、大気孔の存在が破壊元となり、粒子間結合からは考えられない低い強度になることが予想される。従って、バルク体中の気孔の検討も必要である。特に粒子間レベルでの現象が無焼成固化体の強度を決めている可能性が高い。強度の高い無焼成固化体は、粉体工学的には硬い凝集体ができる状態に相当すると考えているからである。すなわち、粒子間の液体が反応および乾燥時に液体架橋力で収縮し、これが固体架橋と変わり残留内部応力を残した状態で固化することで高い強度を得ていると推測している。よって、この部分は強度発現の肝となるので、実験的評価の付着力測定結果をシミュレーションでも再現することで、原料の溶解量、強固な固体架橋を得るための粒度分布、反応および乾燥条件について検討できるようにし、材料および製造プロセス条件の支援ツールとすることを目標とする。以上のことをモデル粒子で行い、最終的には無焼成固化

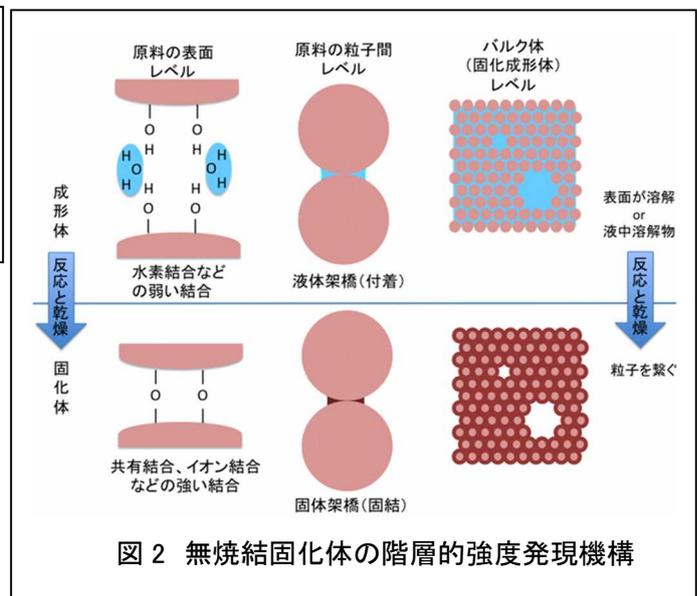


図2 無焼結固化体の階層的強度発現機構

法で期待される、機能的には有用だが、難焼結性粉体の固化、これまでの焼成工程を経るセラミックスでは複合が難しかった金属やポリマーなどの低融点物質との複合化を行い、基礎研究の有用性を実証することで、本プロセスに興味を持つ企業への普及の起爆剤としたい。企業へのアピール企業及び企業からの情報収集には「産学共創の場」を利用したい。

2. 研究成果の創出状況

マイルストーン	達成状況
①原料の表面レベルでの評価 CP1:モデル原料において、メカノケミカル表面活性前後の表面活性指標をプロトコルを含めて確立する。(平成 29 年度末)	活性化の指標として $f = \text{水蒸気吸着量} / \text{窒素吸着量}$ を定義し、 f が大きいほど高い活性が得られることが判明した。また電子スピン共鳴(EPR)測定で表面活性が評価でき、表面活性は 400°Cで 3 時間(室温から合計8時間)加熱しても不活性状態には戻らなかった。シリカ以外の酸化物も表面活性が確認できそうである。
①原料の表面レベルでの評価 CP2:メカノケミカル表面活性前後のモデルを構築、粒子間付着力計算可能なモデルを構築できていること。(平成 30 年度末)	実験から予想される原料表面に近いモデルが作製できた。このモデルからラジカルの存在が示唆され定量されるに至った。実験から予想される原料表面は熟知した者だけが理解できる時代を終わらせた。また、表面原子オーダーから粒子間への簡便な計算移行を示すことができた。
②原料の粒子間レベルでの評価 CP3:モデル粒子を用いて、メカノケミカル表面活性前後の粒子間相互作用の測定を行い、その関係を整理しシミュレーションへデータを提供できること。(平成 30 年度末)	微小粒子圧壊力測定装置を開発し、無焼成原料の粒子間レベルでの強度を評価できることが明らかとなった。また、これらのデータを整理してシミュレーションにデータ提供を行った。
②原料の粒子間レベルでの評価 CP6:モデル粒子を用いた、メカノケミカル表面活性前後の粒子間相互作用の測定と対比可能なシミュレーションモデルを構築する。(令和 2 年度末)	分子動力学計算において、シリカ界面に存在する水分子の無焼成固化における役割について明らかにすることができた。 また、原子レベルより大きなマイクロレベルでの粒子間相互作用を模擬する方法を検討し、実現象の再現に有効な方法を見出すことができた。
③バルク体レベルの評価 CP4:モデル粒子を用いて作製した固化体の強度とメカノケミカル表面活性のレベルを整理する。その結果を実材料系の強度解明の基礎に使用する。(平成 30 年度末)	無焼成固化体のバルク体レベルでの評価を行い固化体の強度とメカノケミカル表面活性のレベルを整理するとともにその結果を実材料系の強度解明の基礎に使用した。また、バルク体の強度に影響を及ぼす因子(メカノケミカル時間・一軸成形圧力・反応溶液濃度・養生時間)を検討し、最適な成形・固化条件を決定した。
③バルク体レベルの評価 CP5:無焼成セラミックスの破壊源を特定、製造プロセスとの関係を示す。固化方法の異なる無焼成セラミックスに対するトップデータの調	異なる粒径のアルミノケイ酸塩及びシリカを使用して、気孔率を制御した無焼成セラミックスの作製を行った。成形圧力を増大させることで平均圧縮強度 160MPa といった高強度の無焼成固化体の作製が可能となった。また、プレス圧を

<p>査を行い、本研究との比較を行う。(平成 30 年度末)</p>	<p>増大させることで気孔率が減少していることから強度増加には気孔率低下が重要な要素であることを確認した。この値は従来の無焼成固化体であるセメント、ジオポリマーと比較しても十分な強度を有していることから新規技術としての有用なものであることが確認できた。また、強度増大のための指針としても有用であると思われる。</p>
<p>④有用材料の固化 CP7: 焼成工程をへると得ることが難しい、難焼結性物質および複合材料の固化条件を少なくとも2試料分実施していること。(令和 2 年度末)</p>	<p>難焼結性物質(SiC)および複合材料(低融点合金・CNF)の固化条件検討を完了。</p>
<p>④有用材料の固化 CP8: 無焼成固化体の複合材料の破壊メカニズムを把握する。複合則的に強度や靱性が向上するかどうかを確認し、無焼成固化複合材料設計指針を得ていること。特に表面改質など界面構造の点から整理する。(令和 2 年度末)</p>	<p>繊維強化した無焼成固化体を作製し、その強度や添加した繊維の分散状態を評価した。その結果、より微細な繊維を分散させることで粒子間の固着を阻害せず複合化できることが分かった。ただし、強度の大幅な増加は見られなかった。これは添加する順序や方法に起因するものと考えられる。繊維を添加することで圧縮時の固化体のひずみ量が増加することから、繊維添加による弾性特性付与の可能性が示唆された。</p>

3. 今後の展開

(1)提案活動

「産学共創の場」などを通して、多くの企業との共同研究等のコネクション作りができたので、これらをさらに伸ばしていきたい。セラミックス産業にこだわらず無焼成という技術のオリジナリティを発揮できる製品のアイデア発掘や性格の異なる企業(原料、製造、プラント)を組織して具体的な製品を造るためのコンソーシアムを構築し JST や NEDO プロジェクトに提案できるようにしたい。

(2)成果の整理

プロジェクトリーダーである名古屋工業大学を中心に、関西大学、岐阜県セラミックス研究センター、岐阜大学が連携し、シリカ以外の材料や組み合わせにおいて摩砕や固化工程の再現や、焼成・無焼性の力学挙動の違いに関する知見やシミュレーションに関する知見を蓄積していく予定である。

(3)技術の普及

各機関において、基礎研究を積み重ね学界発表や論文発表により本技術の優位性を啓蒙・普及していくとともに技術相談等を通じて各企業との連携を図り無焼成セラミックス・複合化セラミックスの研究拠点になれるように研鑽を積んでいく。

以上