

マイクロ波技術による低環境負荷型セラミックスプロセスの研究開発

名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター

白井 孝

1. はじめに

セラミックスの製造プロセスにおいて、原料粉体を所望の形状に成形する際、その保形性付与のため、多量の有機物をバインダー（結合剤）として用いる。しかし、これら成形体中の有機バインダーは、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、多量のエネルギーを消費するとともに長い工程時間を要するため、セラミックス部材の生産効率の悪化の一因となっている。さらに有機物起因となる二酸化炭素や有害ガスの発生による地球温暖化や大気汚染への影響が問題となる。このようにセラミックス産業においては、有機バインダー使用量の低減化が二酸化炭素排出の削減につながるため、有機物を使わずに粒子同士の強固な結合が得られ、保形性を有するセラミックス成形プロセスの開発が望まれている。

我々はマイクロ波加熱により、鑄込み成形体中の水分とアルミナ粉末表面の水和反応を促進し、表面水和物生成過程をコントロールできる事を見出した。この技術を利用して、アルミナ粉末界面にアルミナ水和物もしくは水酸化アルミニウムを生成させ、粉末同士の強固に結合させる事に成功した^(1, 2)。しかし市販のアルミナ粉末はその製造方法によって表面状態が異なり、それに起因して水和挙動に差異が生じる^(3, 4)。そのため粉末を簡便な表面処理等の後工程により水和しやすい表面状態を作る事ができれば、本手法がより扱いやすくなり、適用範囲も広がる。これまでに、市販セラミックス粉体に遊星ボールミルを用いた機械的表面処理を加えることで、水和反応が促進し成形体強度を向上させることができたが⁽⁵⁾、表面処理条件が適しておらず、実用に耐えうる成形体強度は得られていない。

本研究では、遊星ボールミル時の処理条件を見直し、好適な遊星ボールミル処理条件により得られた表面処理粉体のマイクロ波吸収特性とその水和特性、さらに作製した成形体の機械的特性について検討を行った。

2. 本開発プロセスのコンセプト

今回の対象試料である酸化アルミニウム（アルミナ）は、一般的に水酸化アルミニウム等の前駆体を 1200℃以上の高温で焼成した後、乾式にて自由粉碎、閉塞粉碎し粒度調整される^(6, 7)。そのため、粉末表面の結晶状態は内部と異なり非常に荒れており、大気中の水蒸気等により水和され、アルミナ水和物に似た表面層を形成する^(8, 9)。生成したアルミナ水和物は特に粉末界面に多く存在し、粉末同士の結合させ、強固な凝集体を生成する事が知られている⁽⁹⁾。

我々はこのアルミナ粉末の凝集機構に着目し、粉末表面における水和過程をコントロールする事ができれば、アルミナ水和物を粉末界面に介在させ、セラミックス成形時における結合材として作用させる事ができるのではないかと考えた。

これまでに α アルミナ粉末における水分子との相互作用、または水和反応については多々報告されており⁽¹⁰⁻¹²⁾、下式の過程で水和が徐々に進行していく。





この水和反応を促進するためには、熱水蒸気圧下で数十時間程度の処理が必要であり^(13, 14)、セラミックス成形工程に適用するためには更なる水和反応時間の短縮化が必要となる。そこで我々は短時間合成、反応条件の緩和など様々な効果が期待できるマイクロ波加熱に着目した。極性分子である水はマイクロ波を吸収しやすく、得たエネルギーを分子運動と近傍分子との衝突により放出し、自分自身と最近接分子を局所的に加熱するため、水分子が関与する水和反応は、マイクロ波加熱により飛躍的にその反応速度を促進する事ができるのではないかと考えた。

すなわち本開発プロセスのコンセプトは、湿式成形体中の水分と粒子表面層の水和反応をマイクロ波加熱により促進し、粒子間界面に水和物もしくは水酸化物を生成させ、粒子同士を強固に結合するバインダーレス成形技術である。

3. 実験方法

原料粉体には平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の市販高純度 α アルミナ粉体 (AA-04、(株)住友化学) を用いた。機械的表面処理は遊星ボールミル装置 (Pulverisette-5、Fritsch、ジルコニア製ポット及びジルコニアボール) を用いた。処理条件については、前報告の条件 (ボール径 $\phi 10$ 、回転数 300rpm、処理時間 5h)⁽⁵⁾ では、付与エネルギーが過剰すぎて粉体表面への処理が効率よく行えていなかった。また粉体同士の凝集も強く成形性へも悪影響が生じ、結果、成形体強度も低減したと考えられる⁽⁵⁾。そのため本研究では、使用するボール径、回転数を前実験の結果より見直し、回転数 250rpm、ボール径 5mm の一定条件下で、ミリング時間を 0.5、1、3 時間と変え、ミリング条件の異なる処理粉体を作製した。得られた処理粉体を用い、空洞共振摂動法による誘電率測定装置 (CP481 (2.45GHz)、(株)関東電子応用開発) を用い、処理粉体の誘電損率 ($\epsilon_r \cdot \tan \delta$) を測定し、マイクロ波加熱特性の評価を行った。さらに、処理粉体をスラリー濃度が 20vol% となるように、蒸留水と混合した後、脱泡コンディショニングミキサー (AR-250、(株)シンキー) により 10 分間処理し、スラリーを作製した。各々のスラリーを石膏型 ($\phi 20 \times 30\text{mm}$) に鋳込み、成形体の厚みが約 5mm になるよう、時間調整後、排泥処理を行った。脱型前に鋳込み成形体をマイクロ波加熱炉 (MWK-B3.0、2.45GHz、高砂工業(株)) により $80 \pm 3^\circ\text{C}$ 、昇温速度 2K/min 、30 分間マイクロ波を照射した。成形体を乾燥後、水和反応がどの程度進行したか、拡散反射フーリエ赤外分光 (FT/IR6200、日本分光(株)) にて評価した。

成形体の強度を圧裂引張り試験法⁽⁵⁾により評価した。精密万能試験機 (AF-IS、(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 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。

$$S_t = \frac{2P}{\pi dl} \quad (3)$$

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。

4. 結果および考察

空洞共振摂動法による誘電率測定装置を用い、遊星ボールミルによる表面処理が及ぼす誘電損率への影響について検討を行った。Fig. 1にその結果を示す。既存の報告より、アルミナを含むセラミックス材料全般は誘電損率が低く、特に 2.45GHz 帯のマイクロ波照射では吸収効率が低いため、加熱するのが難しいことが知られている⁽¹⁵⁾。一方、極性分子である水はマイクロ波を吸収しやすく、得たエネルギーを分子運動と近傍分子との衝突により放出し、自分自身と最近接分子を局所的に加熱する。そのためマイクロ波加熱によるアルミナ粉体表面の水和反応ならびに表面水和物生成には、アルミナ粉体界面近傍の水分子の影響が大きいとこれまで報告してきた⁽¹⁶⁾。しかし本実験において、処理前粉体の誘電損率は 0.033 と低い値であったが、遊星ボールミルによる表面処理後の粉体試料における誘電損率は劇的に向上し、1 時間の処理では高マイクロ波吸収体として知られる水と同程度の誘電損率を示した。これらの結果より、遊星ボールミルによる表面処理によりアルミナ粉体の誘電損率を向上、制御することができ、結果マイクロ波吸収効率を向上させることができることがわかった。

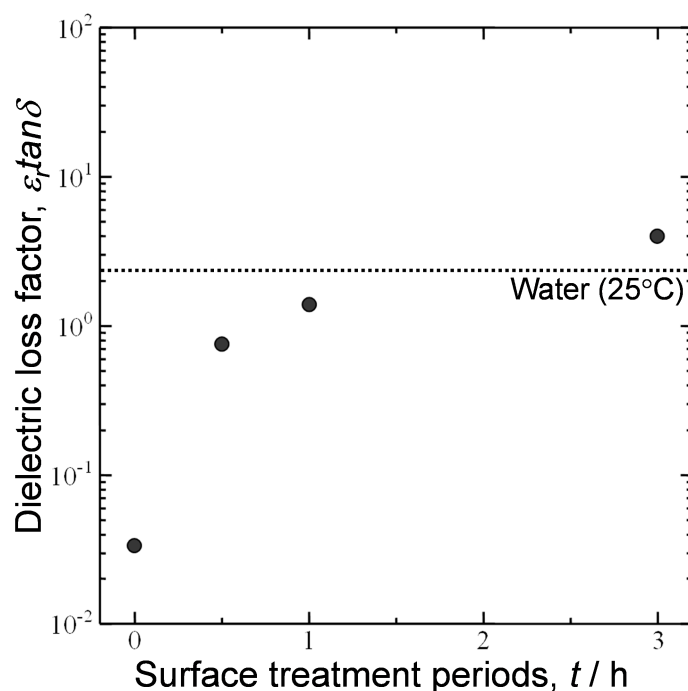


Fig. 1: 空洞共振摂動法による誘電損率評価結果

次に遊星ボールミルによる表面処理が及ぼすマイクロ波によるアルミナ粉体表面の水和反応への影響について検討を行った。Fig. 2に各種処理後の IR スペクトルを示す。図より、処理時間が長くなるに従い、IR スペクトルにおいて特徴的な幾多のピークが出現していることが分かる。特に 1 時間表面処理した粉体試料の IR スペクトルにおいては、それらの出現ピークがより顕著に現れている。Table1 にこれまでに報告されている各種水酸化アルミニウム（バイヤライト、ギブサイト、ノードストライト）の主ピーク波数⁽¹⁷⁾を示すが、Fig. 2 のピーク位置と Table1 に示した各種水酸化アルミニウムの主ピーク波数がほぼ一致することから、これらの特徴的な幾多のピークは水酸化アルミニウムに起因するピークであり、粉体表面に水和物が形成されたことがわかる。

Fig. 3に Fig. 1 及び Fig. 2 より得られた結果をまとめた誘電損率とマイクロ波水和反

応の関係について示す。結果より、誘電損率が向上するに従い、水酸化アルミニウム (Bayerite、Gibbsite) に起因する 3472cm^{-1} の IR スペクトル強度が向上していることから、マイクロ波照射による水和反応効果（現象）は特異な反応ではなく、マイクロ波吸収による発熱エネルギーに起因する反応促進効果であることが推測された。さらにこれら反応促進効果はアルミナ粉体界面近傍の水分子のみがもたらすものではなく、表面処理により向上した粉体自身の高い誘電損率により、マイクロ波吸収が効果的に行われ、結果、粉体表面近傍が局所的に加熱され、水和反応が促進されたものと考えられる。今後は、表面処理により変化した粉体表面状態とマイクロ波吸収との関係について検討を行う必要がある。

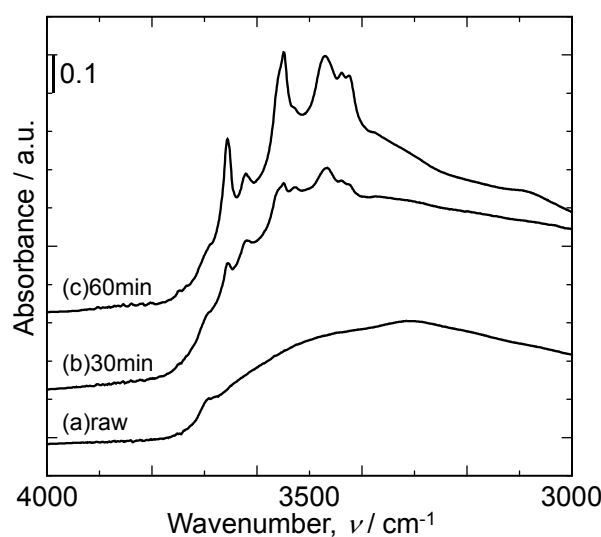


Fig. 2: 遊星ボールミルによる表面処理後の IR スペクトル

Table 1: 各種水酸化アルミニウムの主ピーク波数

wavenumber / cm^{-1}		
Bayerite	Gibbsite	Nordstrandite
3655	3623	3658
3618	3530	3622
3550	3474	3565
3470	3396	3545
3431	3380	3495
3380		3434
		3375

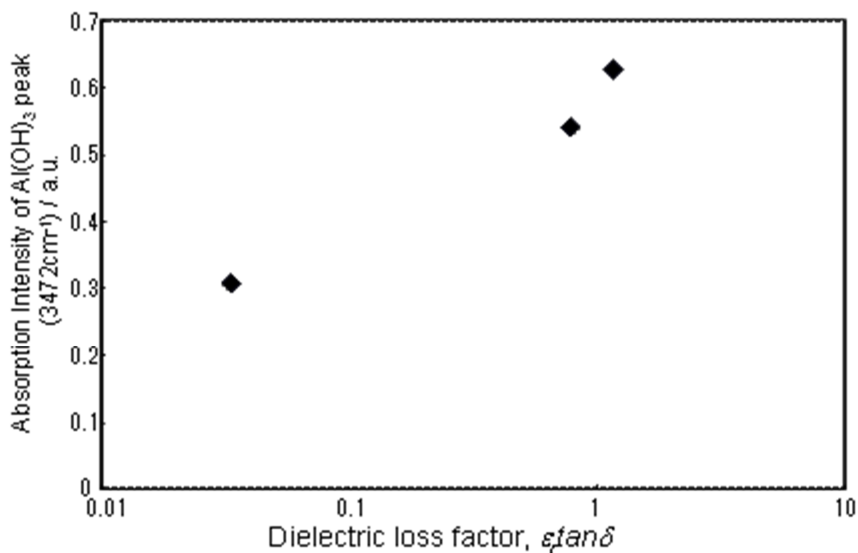


Fig. 3: 誘電損率とマイクロ波水和反応の関係

Fig. 4 に各処理成形体の機械的特性（引張り強度）を示す。結果より 60min 表面処理を行った粉体を用いた成形体が最も引張り強度が高く、未処理粉体の約 9 倍の強度を発現した。また参考データとして、前報告⁽⁵⁾（ボール径 $\phi 10$ 、回転数 300rpm、処理時間 5h）において得られた成形体の機械的特性結果も Fig. 4 に示したが、今回の結果は前回の処理粉体と比べても 4 倍程度の強度を発現したことから、今回の表面処理条件が効果的に強度発現に寄与したものと考えられる。今回得られた結果は、メートル級大型成形体の自重を支えられるだけの成形体強度に Unwin の安全率（煉瓦、石材:20）を参考、考慮した場合の値である 3.5MPa には及ばないものの、約 30cm 程度の部材への適用には十分な値であった。

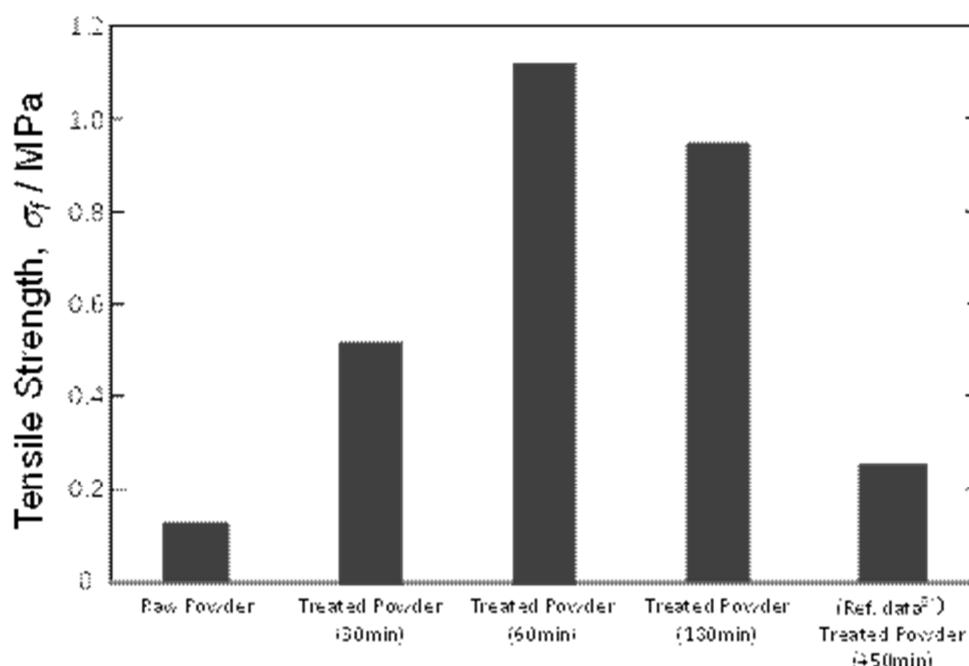


Fig. 4: 各処理成形体の機械的特性（引張り強度）

5. 結論

本研究では、遊星ボールミル時の処理条件を見直し、好適な遊星ボールミル処理条件により得られた表面処理粉体のマイクロ波吸収特性とその水和特性、さらに作製した成形体の機械的特性について検討を行い、以下の結論を得た。

（１） 遊星ボールミルによる表面処理によりアルミナ粉体の誘電損率を向上、制御することができ、結果マイクロ波吸収効率を向上させることができたことがわかった。

（２） マイクロ波照射による水和反応効果（現象）は特異な反応ではなく、マイクロ波吸収による発熱エネルギーに起因する反応促進効果であると推察される。さらにこれら反応促進効果はアルミナ粉体界面近傍の水分子のみがもたらすものではなく、表面処理により向上した粉体自身の高い誘電損率により、マイクロ波吸収が効果的に行われ、結果、粉体表面近傍が局所的に加熱され、水和反応が促進されたものと考えられる。

（３） 今回得られた機械的特性は未処理粉体の約 9 倍の強度を発現し、これらの値は Unwin の安全率（煉瓦、石材:20）を参考、考慮した場合、約 30cm 程度の部材への適用には十分な値であることがわかった。

6. 謝辞

本研究は 2011 年度 JFE21 世紀財団技術研究助成によって行われたものであり、ここに感謝の意を表す。

7. 参考文献

- [1] M. Yasuoka, T. Shirai, K. Watari: J. P. Patent, No.2006-308660 (2006).
- [2] T. Shirai, M. Yasuoka and K. Watari: “Binder-Free Forming of Alumina Ceramics by Microwave-Assisted Hydration Reaction”, J. Am. Ceram Soc., 90, 4026-4029 (2007).
- [3] T. Shirai, C. Ishizaki and K. Ishizaki: “Effect of the Manufacturing Process on the Water Surface Adsorption of High-Purity Al₂O₃ Powders”, Interceram, 50, 176-181 (2001).
- [4] T. Shirai, J. W. Li, K. Matsumaru, C. Ishizaki and K. Ishizaki: “Surface Hydration States of Commercial High Purity Al₂O₃ Powders Evaluated by Temperature Programmed Desorption Mass Spectrometry and Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy”, Sci. and Tech. of Adv. Mat., 6, 123-128 (2005).
- [5] T. Shirai, M. Yasuoka Y. Kinemuchi, Y. Hotta and K. Watari: “Binderless Shaping of Ceramics through the Hydration Reaction on Powder Surfaces”, J. Japan. Soc. Powder Powder Metallurgy, 55, 423-427 (2008)
- [6] S. Iijima: “Ultra-Fine Spherical Particles of Alumina: Electron Microscopy of Crystal Structure and Surface Morphology at Atomic Resolution”, Jpn. J. Appl. Phys., 23 [6], (1984) 347-350.
- [7] Y. Takeuchi, H. Umezaki and H. Kadokura: “High Purity Alumina Derived from Aluminum Alkoxide”, Sumitomokagaku, 1993-I, (1993) 4-14.
- [8] P. Raharjo, C. Ishizaki and K. Ishizaki: “Surface Hydration States of High Purity Al₂O₃ Powders”, J. Ceram. Soc. Japan, 108 (2000) 449-455.
- [9] C. Ishizaki, P. Raharjo, K. Sato and K. Ishizaki: “Mechanism of Hard Agglomerate Formation in a High Purity Sub-micron Alumina Powder”, J. Ceram. Soc. Japan, 109 (2001) 16-22.
- [10] C. Morterra, G. Ghiotti, E. Garrone and F. Boccuzzi: “Infrared Spectroscopic Characterization of the γ -Alumina Surface”, J. Chem. Soc., 72 (1976) 2722-2734.
- [11] M. A. Schildbach and A. V. Hamza: “Clean and Water-covered Sapphire (1102) Surfaces”, Surface Science, 282 (1993) 306-322.
- [12] J. W. Elam, C. E. Nelson, M. A. Cameron, M. A. Tolbert and S. M. George: “Adsorption of H₂O on a Single-Crystal Al₂O₃ (0001) Surface”, J. Phys. Chem. B, 102 (1998) 7008-7015.
- [13] T. Shirai, C. Ishizaki and K. Ishizaki: “Effects of Manufacturing Processes on Hydration Ability of High Purity Al₂O₃ Powders”, J. Ceram. Soc. Japan, 114 (2006) 286-289.
- [14] T. Shirai: “Surface Characterization Techniques for Ceramics Powder”, Materia Japan, 45 (2006) 131-134 [in Japanese].
- [15] T. Koshijima: “Microhakanetugizyutusuusei”, NTS, pp.124-143 (1994)
- [16] T. Koshijima, “Microhakanetugizyutusuusei”, NTS, pp.4-14 (1994)
- [17] R. S. Alwitt: “Aluminium - Water Systems”, in Oxides and Oxide Films vol. 4, eds. J. W. Diggle and A. K. Vijh, Marcel Dekker, NY, pp.169-250 (1976).