

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 3 月 31 日現在

機関番号：13903
 研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2010～2011
 課題番号：22710074
 研究課題名（和文）マイクロ波局所反応場制御による革新的低環境負荷プロセスの開発
 研究課題名（英文）Developments of Innovative Environmental-friendly process using Local Selective Reaction Control through the Microwave Technique
 研究代表者
 白井 孝（SHIRAI TAKASHI）
 名古屋工業大学・工学研究科・准教授
 研究者番号：30571426

研究成果の概要（和文）：本研究開発の知見から、市販セラミックス粉体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ため、粉体表面に存在する非晶質層を利用する手法では、再現性と強度発現の観点から改善が必要ということがわかった。そこで粉体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、適用範囲も広がると考えた。本研究開発では、メカノケミカル効果による表面活性現象を利用した表面処理を行い、粉体表面状態を変化させ、その後の成形体特性の比較を行った。まず遊星ボールミル時の条件（回転数、ボール径、時間等）を検討し、効率よく粉体を活性化できる最適条件を検討した。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を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：We developed a novel ceramic forming process by surface hydration of particles through microwave irradiation. In this process, irradiating a green body with microwaves enhances the hydration reaction between water and particle surfaces, creating surface aluminum trihydroxides structure of adjacent particles that bind together tightly. The key point of improvement in binding strength on this process was enhancement of surface hydration reaction. In this research, we investigated that effects of mechanical surface treatment on the microwave absorption properties of alumina powder surfaces. The dielectric loss of alumina powder was increased by the surface treatment using planetary ball mill, as a result, the microwave absorption of surface treatment powders was carried out effectively. It was considered that treated powders surface was heated locally and it is thought that a hydration reaction of powder surfaces was promoted and mechanical property of green body was improved.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計			

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学、環境技術・環境材料

キーワード：環境負荷低減技術

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

1. 研究開始当初の背景

セラミックス製造は、部材製造の際、高温で且つ長時間の焼成が必要とされるため、単位製品あたりの消費エネルギーが大きく、また製造工程中においては二酸化炭素等の温室効果ガスを大量に排出するなど、環境に対する影響は大きい。セラミックスの製造プロセスにおいて、原料粉末を所望の形状に成形する際、その成形体の保形性を維持するために、多量の有機物がバインダー（結合剤）として用いられている。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。また製造プロセス中における温室効果ガスの排出は、現状、生産コストとしてはカウントされないが、昨今の世界的な動きから鑑みれば、炭素税の導入や製品への温室効果ガスの排出量の表示義務付けなどの方向に向かうことは必至であり、コスト面での負担からも抜本的な改善が求められている。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。これらの背景から、我々の研究グループでは内部加熱や選択的加熱など様々な特徴を持ち、効率的なエネルギー投入が可能で、且つ省エネルギー効果も期待できるマイクロ波技術に着目し、マイクロ波により生じる電磁場環境の特異な反応場を、セラミックス製造プロセスに有効利用する技術の開発を進めてきた。

マイクロ波技術を利用した湿式成形体への急速乾燥法としての有用性を検討する中で、乾燥工程に要する時間を大幅に短縮すると同時に、乾燥時に生じる欠陥を劇的に低減するプロセスであることを学術的に立証した [Shirai et al., J. Am. Ceram. Soc., 91, 2367-2370, (2008)]。これらの研究の過程において、マイクロ波加熱時にある種の条件下で、鑄込み成形体中の水分とセラミックス粉体表面の水和反応が劇的に促進されることを見出した。この現象を利用して、成形体中の粒子界面に水和物を生成させ結合剤とすることで、有機バインダーを用いることなく強固な成形体を作製するという着想に至った。

2. 研究の目的

本提案では、特にマイクロ波照射による界面反応促進現象について、表面科学的なアプロ

ーチによる発現メカニズム及び物理現象の解明を中心に研究を推進する。マイクロ波による反応促進効果を粒子接合技術、基材接合技術、界面被覆技術等に应用する事により、局所的選択反応場制御に基づく革新的低環境負荷プロセスの確立を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、マイクロ波照射による反応促進効果の発現メカニズムの解明を、表面科学、界面化学的アプローチにより、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を通じて研究を推進する。具体的には、マイクロ波照射時における反応過程の直接観察手法の確立、発熱挙動の解析といった研究項目に対して、表面科学的、結晶学的、分光学的等、様々な見地、手法を駆使して学術的解明を図り、ナノスケールでの物性制御をバルク体としての機能性付与やマクロ物性制御へと繋げていく。更に得られた技術的知見は「局所反応場制御による革新的低環境負荷プロセス」の基礎技術シーズとし、技術イノベーションの創出と新たな研究領域の開拓を目指す。

初年度は、マイクロ波照射効果の解明について検討する。そのために、以下の項目に関する研究を行う。これらを局所反応場制御による革新的低環境負荷プロセスの基礎技術とする。具体的には、マイクロ波照射時における反応過程の観察及び、発熱挙動の解析を行う。

(1) 局所反応の in-situ 観察技術の開発
マイクロ波照射時における反応過程を in-situ 観察することで、反応促進メカニズムの解明を目指す。サファイア単結晶基板と水との界面に、購入予定の 2.45 GHz シングルモードマイクロ波加熱装置によりマイクロ波を照射し、その際の水和反応過程を FT-IR(ATR)法を用いたその場観察により評価し、その反応速度評価や、反応過程の解明、さらに反応場の影響について検討する。

(2) 局所発熱過程の定量化技術の開発
スイープジェネレータ、空洞共振器およびネットワークアナライザを用い、空洞共振摂動法による誘電率温度特性評価システムを構築し、水和物の誘電率温度特性測定や、水和物のマイクロ波加熱特性の評価を行う。また得られた知見を基に、マイクロ波加熱シミュレーションを行い、局所発熱過程の定量化及び、その反応メカニズムについて、検討する。

前年度得られた、マイクロ波照射時における

反応過程の観察および発熱挙動の解析に関する研究の知見に基づいて、本年度は、粒子接合の大型成形体への適用を踏まえたバインダーレス成形の開発について検討する。また、基材同士の接合への適用や非加圧接合の可能性を検討し、ステレオフィブリック手法への展開を目指す。さらに有機バルク体への無機被覆についての検討を行い、新たな研究展開や地球環境保全を目指した次世代産業技術の創生について模索する。

(3) 粒子接合の大型成形体への適用の検討バインダーを用いることなく粒子同士の接合により大型成形体を作製しようとした際、問題となるのがその接合強度である。すなわちメートル級部材の自重を支えられる界面強度の達成が不可欠となる。そこで重要になるのが反応層の厚さ制御である。マイクロ波照射時における水和反応は粒子表面に存在する非晶質層において生じる。そこで、遊星ボールミルによるメカノケミカル効果を利用して、粒子表面を活性化し、さらに非晶質層の状態、厚みを変化させることにより、水和反応層の厚さ制御を行い、必要十分な界面強度の付与について検討する。

4. 研究成果

(1) 水和反応に適した表面状態の作製とその評価手法の確立

これまでの研究知見から、市販セラミックス粉体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ため、粉体表面に存在する非晶質層を利用する手法では、再現性と強度発現の観点から改善が必要ということがわかった。そこで粉体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、適用範囲も広がると考えた。本研究開発では、メカノケミカル効果による表面活性現象を利用した表面処理を行い、粉体表面状態を変化させ、その後の成形体特性の比較を行った。まず遊星ボールミル時の条件(回転数、ボール径、時間等)を検討し、効率よく粉体を活性化できる最適条件を検討した。

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1のように表面近傍原子の配位状態が乱れ($Al^{VI} \rightarrow Al^V, Al^{VI}$)、配位欠陥部(coordinationally 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2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。この水分子の吸着挙動に着目し、粉体活性度評価に利用した。

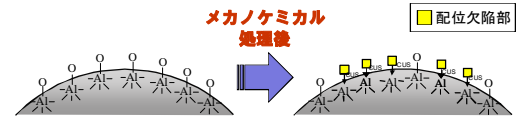


図1: メカノケミカル処理後のアルミナ粉体表面状態

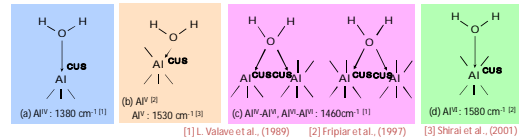


図2: アルミナ表面上の水分子吸着状態

図3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、 $200^{\circ}C$ 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。

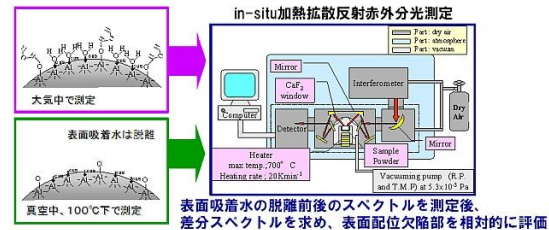


図3: in-situ 加熱拡散反射赤外分光測定法を利用した粉体表面の配位欠陥部評価法

図4に大気下及び真空加熱下でのDRIFTスペクトルを示す。粉体試料としては、種々のメカノケミカル条件で処理した粉体のうち、各条件下で最も強度が発現した試料(回転数: 250rpm、ミリング時間: 40min、ボール径: 5mm)及び、強度が最も低かった試料(回転数: 100rpm、ミリング時間: 10min、ボール径: 1mm)を用いた。図中、黒色のスペクトルが大気下にて測定したもので、赤色のスペクトルが真空加熱下にて測定したものである。これら各粉体試料の大気中及び真空加熱中で測定したスペクトルより差分スペクトルを求め、原料粉体(すなわち未処理粉体)と比較することで、活性化条件と表面状態の関係について検討を行った。

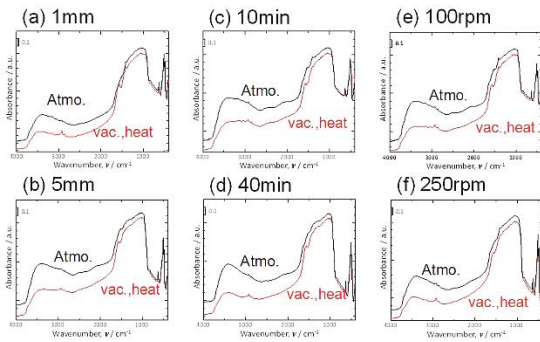


図 4：大気下及び真空加熱下での DRI FT スペクトル

図 5 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、 1640cm^{-1} ：物理吸着水、 1580cm^{-1} ：Al IV 上の吸着水、 1530cm^{-1} ：Al V 上の吸着水、 1460cm^{-1} ：Al IV-Al VI、Al VI-Al VI 上の吸着水、 1380cm^{-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 6 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 V 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。これらの結果より、メカノケミカル処理による表面活性を定量的に評価できることを確認した。そこで、本手法による評価結果を基にメカノケミカル処理条件を設定し、種々の表面状態を作製した後、マイクロ波の吸収特性並びに粒子結合強度に及ぼす表面処理条件（メカノケミカル条件）の影響について検討を行った。

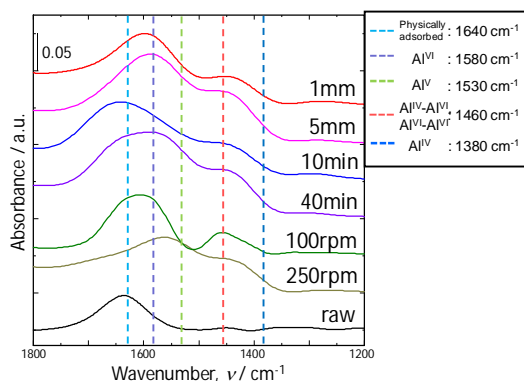


図 5：得られた OH 変角吸収帯における差分スペクトル

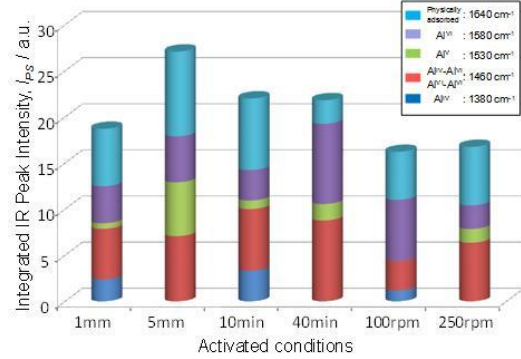


図 6：メカノケミカルによる活性処理後の粉体表面状態

(2) メカノケミカル処理粉体のマイクロ波吸収及びその成形体特性について

(1) の結果より、メカノケミカル処理による表面活性を定量的に評価できることを確認した。そこで、本手法による評価結果を基にメカノケミカル処理条件を設定し、種々の表面状態を作製した後、マイクロ波の吸収特性並びに粒子結合強度に及ぼす表面処理条件（メカノケミカル条件）の影響について検討を行った。

原料粉末には平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の市販高純度 α アルミナ粉末 (AA-04、株住友化学) を用いた。通常、市販の高純度 α アルミナはそのほとんどが粒度調整のため、その製造工程中に自由粉砕工程が含まれる。そのため粉末表面の結晶構造は乱れ、非晶質に近い構造となっている。そこで本研究ではメカノケミカル処理の効果を見るために、製造工程中に粉砕工程を経ない粉体をあえて選択した。なお、今回使用した粉体は 200 時間の熱水和処理及び、30 分のマイクロ波加熱では表面水和が進行しないことを前実験により確認している。スラリー濃度が 40vol% 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。また粉砕工程が及ぼす水和挙動への影響を調べるため、遊星ボールミル装置 (Pulverisette-6、Fritsch、アルミナ製ポット及び $\phi 10\text{mm}$ アルミナボール) により 5 時間、乾式にてミリング処理を行い、処理粉体を作成後、同様に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 、15 分間マイクロ波を照射した。成形体乾燥後、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 (Spectrum GX, Perkin Elmer Japan) にて評価した。またスweepジェネレータ、空洞共振器およびネットワークアナライザを用い、空洞共振摂動法による誘電率温度特性評価システムを構築し、水和物の誘電率温度特性測定や、水和物のマイクロ波加熱特性の評価を行った。

図7に表面処理粉体にマイクロ波を照射した後のIRスペクトルを示す。図より、Bayerite、Gibbsite、Nordstranditeに起因するピークが確認でき、各種水和物が混在して生成していることがわかる。図8に表面処理及びマイクロ波加熱が水和促進効果に及ぼす結果を示す。図より、表面処理とマイクロ波加熱の組み合わせが最も水和が進行していることがわかる。このようにメカノケミカル処理により、水和しやすい表面を形成することができ、その処理粉体を用いることでマイクロ波加熱による水和反応が促進されることわかった。

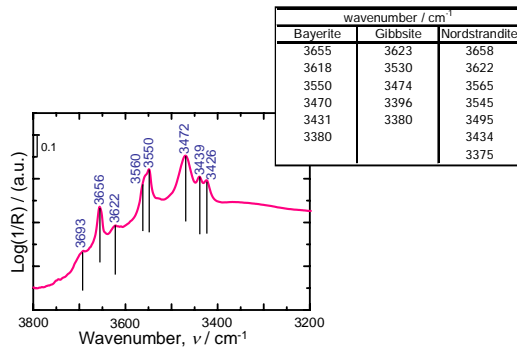


図7：表面処理粉体にマイクロ波を照射した後のIRスペクトル

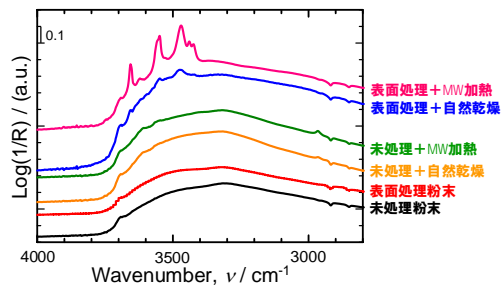


図8：表面処理及びマイクロ波加熱が水和促進に及ぼす影響

次に空洞共振摂動法による誘電率温度特性評価システムにより、メカノケミカル効果を利用した表面処理が及ぼす誘電損率に及ぼす影響について検討を行った。図9にその結果を示す。結果より、表面処理時間を長くするに従い、粉体の誘電損率が向上し、15時間の表面処理により、高マイクロ波吸収体として知られる水よりもその値が高くなること

がわかった。これらの結果から、表面処理により粉体の誘電損率を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。

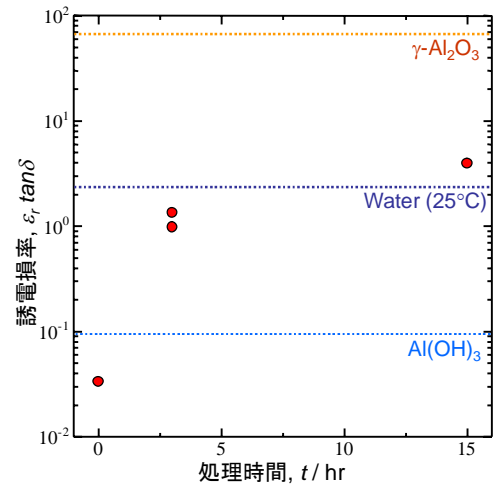


図9：メカノケミカル効果を利用した表面処理が及ぼす誘電損率に及ぼす影響

図10に表面処理が及ぼすマイクロ波による水和反応への影響を示す。図より、処理時間が長くなるに従い、水和物に起因するピーク強度が増加していることがわかる。図11に図9及び図10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、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。

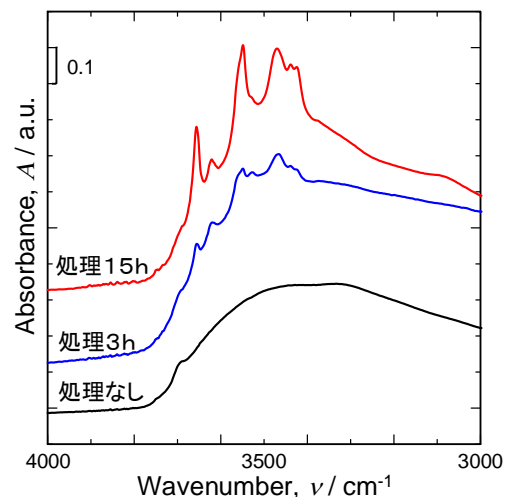


図10：表面処理が及ぼすマイクロ波による水和反応への影響

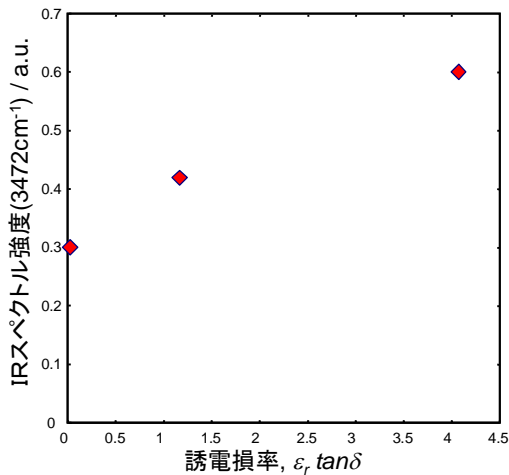


図 1 1 : 誘電損率とマイクロ波水和反応の関係

得られた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 (AF-IS, 株式会社津製作所) 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。

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

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 12 に各処理成形体の機械的強度を示す。結果よりメカノケミカル処理粉体にマイクロ波加熱処理を行った成形体の強度が最も高く、未処理粉体の約 10 倍の強度を発現し、2.65MPa の値を示した。この値は目標値である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)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 75cm 程度の大型部材への適用には十分な値であり、一定の成果が得られたものと考えている。

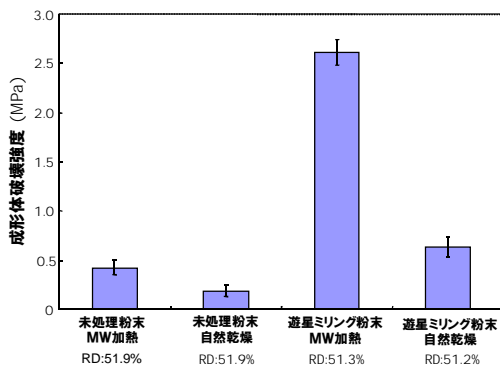


図 1 2 : 各処理成形体の機械的強度

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- 1) T. Shirai: J. Soc. Powder Technol. Japan, 49, 4, (2012) in press.
- 2) T. Shirai, C. Takai, M. Fuji: J. Soc. Powder Technol. Japan, 49, 5, (2012) in press.
- 3) T. Shirai, M. Fuji: TAIKABUTSU, 64, 6, (2012) in press.
- 4) A. Eiad-ua, T. Shirai, H. Watanabe, M. Fuji, K. Orito and M. Takahashi: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 58 (2011) 91-96
- 5) A. Eiad-ua, T. Shirai, H. Watanabe, M. Fuji, K. Orito and M. Takahashi: Ceram. Trans., 219 (2010) 129-135.
- 6) A. Eiad-ua, T. Shirai, T. Kato, K. Orito, H. Watanabe, M. Fuji and M. Takahashi: J. Ceram. Soc. Japan, 118 (2010) 745-748.

[学会発表] (計 5 件)

- 1) 白井孝, 高井千加, 藤正督, 粉体工学会, 2011 年度粉体工学会春期研究報告会, 2011 年 5 月 24 日, 東京
- 5) 白井孝, Eiad-ua Apiluck, 高井千加, 藤正督, 粉体粉末冶金協会, 2011 年粉体粉末冶金春季大会, 2011 年 6 月 1 日, 東京
- 6) J. Li, T. Shirai, M. Fuji, F. Wang, M. Takahashi, ISIMME-6 2011, 2011 年 6 月 8 日, Beijing
- 7) J. Li, T. Shirai, M. Fuji, M. Takahashi, 東海若手セラミスト懇話会, 2011 年 7 月 1 日, 愛知
- 8) T. Shirai, M. Fuji, 13th ISEPD2012, 2012 年 1 月 8 日, Gulin, China

6. 研究組織

(1) 研究代表者

白井 孝 (SHIRAI TAKASHI)

名古屋工業大学・工学研究科・准教授

研究者番号: 30571426