

# 無焼成固化 セラミックスの開発

Development of Non-sintering Solidified Ceramics

Key-words : Solidification, Non-firing, Forming, Shaping, Molding

## 藤 正 督

Masayoshi FUJI

(Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology)

### 1. はじめに

人類は豊かな生活を送るために種々発明工夫を積み重ねてきた。ジェームズ・ワットによる蒸気機関は、大規模な工場制機械工業という産業革命をもたらした。生産能力を大幅に向上させあらゆる産業の革新とつながったことは説明の必要がないであろう。これにより、1人あたりの国内総生産（GDP）が増大し始めた。本来人間が持つ生産能力を超えたと言っても良いかもしれない。この産業革命が近年重要な国際的な枠組みの基準となっている。2015年12月にフランス・パリで開催された国連気候変動枠組条約第21回締約国会議（COP21）で成立した気候変動におけるパリ協定である。「世界の平均気温上昇を産業革命前と比較して、2℃より充分低く保ち、1.5℃に抑える努力を追求する。」が協定の軸である。セラミックス製造における温室効果ガスの二酸化炭素換算総排出量の約60%が焼成工程から排出される<sup>1),2)</sup>。「パリ協定」の目指す世界の実現にはセラミックスの焼成プロセスが大きな問題になることは自明であろう。一方で、焼き物であるセラミックスにおいて焼成プロセスは必要不可欠である。

前述した様に、パリ協定が目指す脱炭素あるいはカーボンニュートラルな世界においてセラミックス製造を再考することが必要である。これには幾つかの方向性があると思われる。まずはこれまでの焼成したセラミックスが必要なかどうか？例えば高温耐火物は他に代替えるのは難しいであろう。このように焼成をともなうセラミックスが必須である場合には現状路線を維持せざるを得ないであろう。ただし、製造時に排出される二酸化炭素はコストに反映される。焼成時のエネルギー使用にともなう二酸化炭素排出量もコストに反映される。すでに世界では二酸化炭素のトレーディングマーケットが始動しており、二酸化炭素排出に対す

る課税も始まっている。

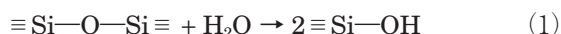
材料的には高性能化により少ない量で効果が得られることを考える方向もある。焼成のエネルギー源を再生可能エネルギーや、水素にするなどのエネルギーリソースの転換への技術開発と言う方向もある。イメージしやすい様に高温耐火物を例にしたが、焼成をともなうセラミックスには同じような問題が潜在しているといえる。

これら従来の改善の延長線ではなく、ドラスチックな温室効果ガス排出を減量できる、あるいは排出しない工夫を模索する方向もある。その一つに室温固化や低温固化という考え方がある。近年多くの報告があるコールドシンタリング<sup>3),4)</sup>をはじめ、従来からあるセメントやジオポリマーなども研究が盛んになっている。当研究グループでは焼結工程を経ないセラミックス固化体、いわゆる「無焼成セラミックス」<sup>5)~9)</sup>の研究を行っている。本技術は、窯業原料粉の表面を摩砕し化学活性を得て固化する方法である。高温や高圧を必要としないことから省エネ、低コスト、温室効果ガス排出量削減効果など環境に優しいものづくりと言う観点から注目頂いている。ただし、すべての焼成セラミックスを代替えるような方法では無い。本稿では、無焼成セラミックスの概要、セラミックス原料の表面活性化のメカニズムや応用研究の一部の成果について説明する。

### 2. 無焼成セラミックス

固相焼結では熱エネルギーにより粒子間にネックが生成し濃度勾配により物質が移動する。その結果、物質は空孔へ拡散し成形体の緻密化へ繋がる。無焼成セラミックスは焼成工程を必要としない。それゆえ、熱エネルギーに依存しないで粒子間結合可能な方法を考える必要がある。この答えは一つでは無いが、その内の一つについて下記に示す。

セラミックスの原料となる粉体表面は内部に対し結合の連続性が切断されており、結合は不飽和な状態であるため過剰なエネルギーを有している。また、液体の表面と違って、固体ではエネルギー状態の異なったサイトが隣接して存在していても表面拡散や移動によって表面エネルギーの均一化が生じにくい。そのため、表面の過剰なエネルギーを小さくしようと物理的、化学的緩和や吸着が起これ、それらによって表面は安定化している。例えば、シリカ粒子の表面は式1のように大気中の水蒸気が化学吸着し、表面水酸基を生成することは良く知られている<sup>10)</sup>。



もし原料の表面を緩和前の状態に戻すことができれば高い活性が得られ、粒子同士が結合するための大きな駆動力になると考えた<sup>5)~9)</sup>。概念を図1に示す。固体を粉碎し、細かくすると新しい化学的あるいは物理化学的特性もたらしことができると古くから知られている<sup>11)</sup>。物質に衝撃、粉碎、摩砕等の機械的エネルギーを作用させると、物質は活性化する。例えば機械的エネルギーによる相変化は古くから知られた現象である<sup>12),13)</sup>。また、過粉碎、粉碎限界といった現象もこの活性化で説明できる場合もある<sup>14)</sup>。このような方法で物質を活性化する現象を機械的活性（メカニカルアクティベーション）といい、無焼成固化体作製の基本的な考え方である。例えば、遊星ボールミルを使えば粉体に大きなエネルギーを作用させ粉碎・破砕による新生面を作ることができ高い活性が得られ無焼成セラミックスを得ることができる<sup>6)</sup>。この場合、遊星ボールミルによる活性化は粒子全体に起きる。あるいは粉碎により原料が砕かれれば投入したエネルギーは破壊に消費される。すなわち粒子間反応に必要な活性を得る以上の無駄なエネルギーを投与していると言える。粒子間が反応すれば良いので、活性化は原料粒

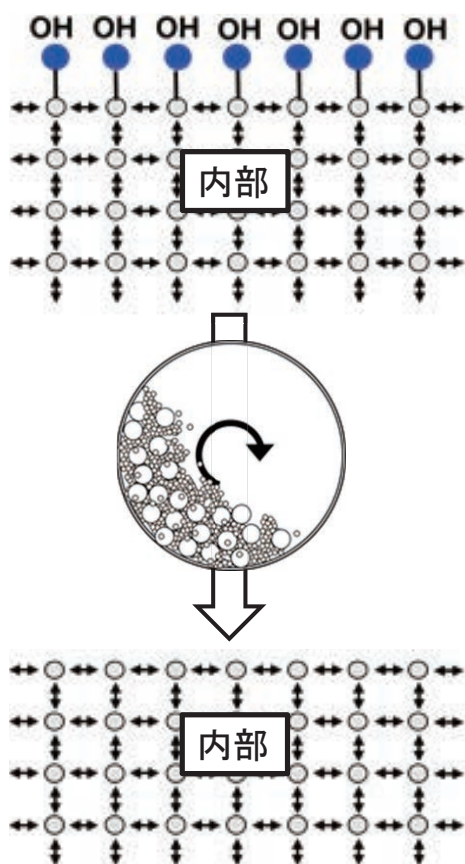


図1 緩和表面をメカノケミカル表面活性化処理により理想的な活性表面に戻すイメージ

子の表面だけに起きれば良い。したがって、エネルギーは表面のみを摩砕する程度で良いと思われる。転動ボールミルでは条件を選べば粉体に小さなエネルギーを与えることにより粉碎や破砕を伴わない表面摩砕のみを付加することができる。この操作を我々はメカノケミカル表面活性化とよんでいる。この程度の処理で無焼成セラミックスを得るための表面活性が得られる<sup>5),9)</sup>。

メカノケミカル表面活性化の考え方について述べたが、実際に活性化の度合いを示さなければならない。モデル粒子としてシリカを用いて、転動ミルの時間を変化させ粉碎が起らない条件でメカノケミカル表面活性化処理の度合いが異なるさまざまな粉体を準備した。次に、各試料に対し水蒸気吸着量を測定した。図2からわかるようにミリング時間が増加するに伴い、水蒸気吸着量も増え、ミリング開始後12時間で飽和した<sup>5)</sup>。ミリング処理していない原料シリカも表面水酸基を持つが、ミリングによるメカノケミカル表面活性化処理を施すことにより表面水酸基が増加したと思われる。このように水蒸気吸着量をメカノケミカル表面活性化の指標とすることができる。ご興味のある方は Nakashima らの論文<sup>5),7)</sup>を参照いただきたい。

実際の表面活性は最表面層だけで起きているわけではないと考えている。最表面部分はその構造が乱れ前述したように表面水酸基密度が上がる。実際には機械的メカノケミカル表面活性化では表面層から何層あるいは何十層にも渡って構造を乱していると思われる。水蒸気がアクセスできない様な位置ならば活性が保たれると思われる。前述した様にメカノケミカル表面活性化後に起きる化学的緩和現象で表面水酸基密度が上がることと関係していると考えているが、実証はできていない。ただし、これは実際に無焼成固化の実験をしていて、その活性が日、週、月の単位で保たれることと感覚的には一致している。例えば、シリカの場合、

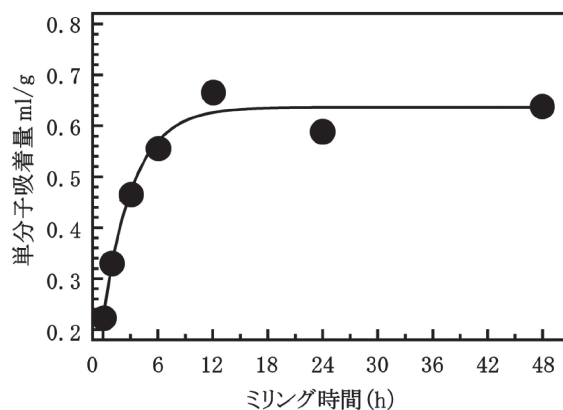
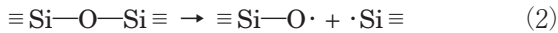


図2 ミリング時間と水の単分子吸着量の関係



式2のように構造が乱れていると考えられる。



この予測からメカノケミカル表面活性化処理の時間とそれにより引き起こされるラジカル生成量の関係を電子スピン共鳴法 (ESR: Electron Spin Resonance) で測定した。その結果、メカノケミカル表面活性化の時間とラジカル生成量に関係が有ることがわかった。また、そのラジカルは十分加熱しないと失活しないことから、安定で長寿命であることがわかった。今後はESRによる定量が機械的活性の主力となると期待している。

興味のある方はR-Khosroshahiらの論文<sup>8)</sup>をご参照いただきたい。少し脱線するがもう少し表面近傍の事について説明を加えておきたい。シリカの表面は表面水酸基が存在し、その表面密度とタイプが吸着や粒子間付着など粉体物性に影響する<sup>10)</sup>。今回のESRによるラジカル量の評価は、その最表面の下部に対するキャラクタリゼーションである。金属材料でいう加工変性層に相当すると考えている。化学結合が部分断絶した部分に存在するラジカルが長期に存在することが示された。これらは吸着や粒子の付着にも影響するだろうし、溶出、誘電率、屈折などの光学特性さらには帯電などにも影響するのではないと思われる。これまで同じようなシリカでも物性が違うことが説明できなかったが、ESRでのラジカル評価の事例が増えれば色々な謎が解明できるのではないかと期待している。さらに材料的には高いエントロピー状態を作れることから、これまでになく物性を引き出すことができるかもしれないと考えている<sup>15)~20)</sup>。話を無焼成固化に戻す。メカノケミカル表面活性化で得られた表面活性層が溶解し粒子間に再析出することで固化体が得られている。粉体原料のトラブルの元で知られている粒子間固結現象<sup>15)</sup>が成形体全体に起きていると思われる。強度メカニズムにご興味のある方はR-Khosroshahiらの論文<sup>9)</sup>をご参照いただきたい。

### 3. 無焼成セラミックスの応用展開

本技術はエネルギーおよび環境負荷の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のメリットがある。一部製品化の例はあるが、まだまだ未完の技術である。以下に成果の一端を紹介したい。

3Dプリンターの種類に熱溶解積層式 (FDM: fused deposition modeling) がある。フィラメントと呼ばれる線状熱可塑性プラスチックをプリンターヘッドから加熱しながら押し出し積層造形する。フィラメントの代わりに無焼成セラミックス原料を可塑体として押し出す

ことで、セラミックス成形が可能である。この場合、乾燥収縮を避けるために可塑体の粒子濃度を上げる必要があるが、濃度を上げると粘度があがり流動性が低下し、押し出し不能となる。一方で押し出し機構の小型化が必要で押し出し圧力も確保できない。このトレードオフの関係にどう折り合いを付けるかが開発のポイントになる。近年、装置および材料の開発パートナー企業を得て上記の問題もほぼ解決してきた。皆様に使っていただける日も近いと感じている。図3に本法で成形した例を示す。

最後に、まだ議論するほどのデータはないが皆様の無焼成セラミックスの複合化への想像が膨らむような写真を示しておきたい。樹脂製光ファイバーを包埋した無焼成セラミックスのオブジェを図4に示す。有機物との複合の可能性と、熱に弱い物質との複合が可能



図3 押し出し3Dプリンターで成形した無焼成セラミックス



図4 樹脂製光ファイバを内包した光のオブジェ

であることを示している。その他カーボンナノチューブ (CNT)<sup>21), 22)</sup> や低融点合金<sup>23)</sup> との複合化なども検討している。

#### 4. まとめ

無焼成固化はまだ未開拓で種々の可能性がある。この方法で何を作るか、何を作るのに向いているかを探っている。そのためには多くの皆様に触って頂くことが重要だと思い、無焼成セラミックス原料の販売を手がけるベンチャーも起業している。また、現状でも共同研究あるいはプロジェクト研究で応用展開は大きく広がっている。多くの皆様のご協力を報い、ご期待に応えられる成果が挙げられるよう最大限の努力をしているところである。

**謝 辞** 本研究の一部は、科学技術振興機構研究成果展開事業研究成果最適展開支援プログラム (A-STEP) ステージ I 産業ニーズ対応タイプ「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」、平成 28-30 年度知の拠点あいち重点研究プロジェクト (II 期)「モノづくりを支える先進材料・加工技術開発プロジェクト」、平成 26, 27 年度ぎふ革新センター運営協議会共同研究助成事業「セラミックス 3D 造形に関する研究開発」の援助により実施した。ここに記して感謝申し上げる。

#### 文 献

- 1) 蔵島吉彦, セラミックス基盤工学研究センター年報, 3, 37 (2003).
- 2) 半澤 茂, セラミックス基盤工学研究センター年報, 9, 33 (2009).
- 3) J. Guo, H. Guo, A. Baker, M. Lanagan, E. Kupp, G. Messing and C. Randall, *Angew. Chem.*, **55**, 11457 (2016).
- 4) H. Guo, A. Baker, J. Guo and C. Randall, *J. Am. Ceram. Soc.*, **99**, 3489 (2016).
- 5) Y. Nakashima, H. R-Khosroshahi, C. Takai and M. Fuji, *Adv. Powder Technol.*, **29**, 1900 (2018).
- 6) Y. Nakashima, H. R-Khosroshahi, H. Ishida, C. Takai and M. Fuji, *Adv. Powder Technol.*, **30**, 461 (2019).
- 7) Y. Nakashima, H. R-Khosroshahi, C. Takai and M. Fuji, *Adv. Powder Technol.*, **30**, 1160 (2019).
- 8) H. R-Khosroshahi, T. Sato and M. Fuji, *Adv. Powder Technol.*, **31**, 2020 (2020).
- 9) H. R-Khosroshahi, H. Ishida and M. Fuji, *Adv. Powder*

*Technol.*, **31**, 4672 (2020).

- 10) 藤 正督, 粉体工学会誌, **40**, 355 (2003).
- 11) 久保輝一郎, 色材, **14**, 706 (1972).
- 12) G. Simmons and P. Bell, *Science*, **139**, 1197 (1963).
- 13) 新井康夫, 「セラミックスの材料化学」大日本図書, 日本 p.68.
- 14) B. Béke, 浅井信義, 粉体工学研究会誌, **13**, 276 (1976).
- 15) 近沢正敏, 中島 涉, 金澤孝文, 粉体工学研究会誌, **14**, 18 (1977).
- 16) H. R-Khosroshahi, K. Edalati, M. Hirayama, H. Emami, M. Arita, M. Yamauchi, H. Hagiwara, S. Ida, T. Ishihara, E. Akiba, Z. Horita and M. Fuji, *ACS Catal.*, **6**, 5103 (2016).
- 17) S. Akrami, M. Watanabe, T.-H. Ling, T. Ishihara, M. Arita, M. Fuji and K. Edalati, *Appl. Catal. B*, **298**, 120566 (2021).
- 18) P. Edalati, A. Mohammadi, Y. Tang, R. Floriano, M. Fuji and K. Edalati, *Mater. Lett.*, **302**, 130368 (2021).
- 19) P. Edalati, X.-F. Shen, M. Watanabe, T. Ishihara, M. Arita, M. Fuji and K. Edalati, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 15076 (2021).
- 20) S. Akrami, P. Edalati, M. Fuji and K. Edalati, *Mater. Sci. Eng. R. Rep.*, **146**, 100644 (2021).
- 21) B. Peng, C. Takai, H. R-Khosroshahi, M. Sabbah El Din El Salmawy and M. Fuji, *Adv. Powder Technol.*, **29**, 1865 (2018).
- 22) B. Peng, C. Takai, H. R-Khosroshahi and M. Fuji, *Adv. Powder Technol.*, **29**, 2091 (2018).
- 23) 増田圭汰, H. Razavi-Khosroshahi, 藤 正督, 粉体および粉末冶金, **67**, 343 (2020)

#### 筆 者 紹 介

藤 正督 (ふじ まさよし)



1991 年 東京都立大学大学院工学研究科修士課程修了, 同年東京都立大学工学部工業化学科助手, 2002 年名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター助教授, 2007 年名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター教授, 2012 年から名古屋工業大学工学部及び先進セラミックス研究センター教授, 現在に至る。専門は粉体工学, 界面化学, 材料科学。2013 年文部科学大臣表彰科学技術賞, 2014 年日本セラミックス協会学術賞, 2018 年無機マテリアル学会学術賞。また, 2016 年には合同会社 F-Plan を設立し, 無焼成セラミックス技術の産業普及にも注力している。ちなみに顔写真の背景は無焼成セラミックタイルである。  
[連絡先] 〒507-0033 岐阜県多治見市本町 3 丁目 101 番地の 1 クリスタルプラザ 4F 名古屋工業大学先進セラミックス研究センター多治見駅前地区  
E-mail : fuji@nitech.ac.jp