

称号及び氏名 博士（工学） 中村 寿樹

学位授与の日付 令和3年3月31日

論文名 「過熱水蒸気によるセラミックスの高速脱脂プロセスに関する研究」

論文審査委員 主査 中平 敦
副査 瀧川 順庸
副査 金野 泰幸

論文要旨

セラミックス部材は我が国の基幹産業を支えるコア部品として多用されており、特にファインセラミックスの需要は電子材料や構造材料、医療材料などで増加している。そのような背景から、低コスト、低環境負荷でセラミックスを作製する技術が求められている。これらの部品を作るためには、初めに原料粉末と成形助剤(有機物)を混合して成形する工程が必要となる。成形助剤は成形には必要であるがセラミックス製品にとって不要なものであり、残留すると製品性能に悪影響を及ぼすため、製造過程で加熱によって除去される。この除去工程が脱脂である。こうした成形助剤成分を除去せずに焼結を行うと焼結の進行により粒子間空隙が閉気孔になった際に揮発して焼結体の破損や欠陥の原因となる。したがって、これらの有機成分を除去する脱脂工程は非常に重要なプロセスであり製品の歩留まりと品質に大きな影響を与える。従来の脱脂工程においては、成形助剤（有機物）の急激な熱分解とその後の酸化発泡に伴う割れを防止するため、非常に緩やかな昇温を要し20 h(昇温速度 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) ~ 200 h(昇温速度 $0.05^{\circ}\text{C}/\text{min}$)以上の極めて長時間の工程となる。そのため新規脱脂プロセスの開発による脱脂時間の短縮と生産効率の向上や排ガス処理炉の処理時間短縮によるエネルギーの削減などが求められている。

そこで、本研究では過熱水蒸気の特性に着目し、新規脱脂プロセスの構築のためのセラミックス成形体の高速脱脂プロセスの開発を目的とした。一般的なファインセラミックス材料であるアルミナを用いて高速脱脂の基礎検討を行ない、TG-DSC、ガスクロマトグラフィーなどを用い、従来の大気中の脱脂と比較しつつ過熱水蒸気中の脱脂挙動を調査し、過熱水蒸気中の脱脂挙動を明らかにした。

第1章では、本研究の背景と目的について述べた。

第2章では、PVAを主成分とする成形助剤を含有した厚肉アルミナCIP成形体を用いて、過熱水蒸気を利用した高速脱脂処理を検討した。アルミナ成形体は過熱水蒸気中で $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で高速脱脂処理した。過熱水蒸気中で高速脱脂処理したアルミナ成形体は脱脂処理温度の上昇にともなって炭素除去率が増加し、 800°C で処理することにより、成形助剤成分を除去することが可能であった。過熱水蒸気中で高速脱脂したアルミナ成形体は 1600°C で本焼成した。過熱水蒸気中で高速脱脂処理したアルミナ焼結体は割れのない緻密な焼結体を得られ、曲げ強度は従来の長時間脱脂した場合とほぼ同等であった。過熱水蒸気と同様の条件($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$)で大気脱脂して 1600°C で本焼成したアルミナ焼結体は、表面に多数の割れが確認された。以上の諸検討の結果から、過熱水蒸気を用いる脱脂プロセスにより、大気脱脂に比べ過熱水蒸気脱脂は脱脂処理時間を $1/10$ に短縮ができることが明らかになった。また、脱脂挙動の評価はアルミナ成形体原料を過熱水蒸気模擬雰囲気(加湿アルゴン)でTG-DSC分析することで実施した。過熱水蒸気模擬雰囲気の場合には、大気模擬雰囲気(乾燥空気)に比べて、発熱反応が大幅に抑制されることを確認した。さらに、過熱水蒸気中で成形助剤から発生するガス成分を過熱水蒸気模擬雰囲気により分析したところ、過熱水蒸気模擬雰囲気では、 CO_2 の発生が抑えられるとともに還元性ガスの発生量の増加が認められ、成形助剤の酸化発熱反応が抑制されることが示唆された。また、過熱水蒸気中では成形助剤の分解によって発生するガスの総量が低減していることが示唆された。以上の諸検討の結果から、過熱水蒸気処理は成形助剤成分の酸化による発熱反応に起因した局所的な急昇温による成形体内温度の不均一化が抑制され、熱分解生成ガスの大量発生を抑制するとともに、成形体に加わる熱衝撃を緩和する効果によって、過熱水蒸気中では高速昇温しながら脱脂しても成形体の割れの発生が抑えられることが明らかになった。

第3章では、過熱水蒸気量を $1\text{ kg/h}\sim 5\text{ kg/h}$ の間で変化させて厚肉アルミナ成形体の脱脂を行った。過熱水蒸気中で高速脱脂($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$)したアルミナ成形体の炭素除去率は過熱水蒸気処理温度が上昇するとともに増加していた。さらに、過熱水蒸気量が増加するとともに炭素除去率が増加した。 1600°C で本焼成したアルミナ焼結体の相対密度は 99.2% と高い値を得た。過熱水蒸気中で高速脱脂したアルミナ成形体は割れの発生は無く、過熱水蒸気量 1 kg/h で脱脂した場合でも、割れの無いアルミナ焼結体を得られることが分かった。曲げ強度は従来の大気中にて長時間脱脂した焼結体とほぼ同等であった。また、アルミナ成形体の中心温度を測定しながら脱脂を行い、アルミナ成形体の中心温度との差異を計測し過熱水蒸気による均熱効果を明らかにした。以上の諸検討の結果から、過熱水蒸気脱脂は大気脱脂や窒素脱脂と比べ短時間の脱脂により割れの無いアルミナ焼結体を得ることができるとを明らかにした。また工業的には、アルミナ成形体を過熱水蒸気で脱脂する際に過熱水蒸気量を減少させることにより生産コストを低減できる可能性および脱脂時間の短縮により排ガス処理コストを低減できる可能性が示唆された。

第4章では、アクリル系およびPVA系の成形助剤を含有したジルコニア造粒粉を過熱水蒸気、大気、窒素を模擬した雰囲気中でTG-TDAの分析を実施した。過熱水蒸気模擬雰囲気の場合には、大気模擬雰囲気に比べて、発熱反応が大幅に抑制されることを確認した。アクリル系およびPVA系の成形助剤を含有したジルコニア成形体を用いて、過熱水蒸気を利用した高速脱脂処理を検討した。ジルコニア成形体は過熱水蒸気中で $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で高速脱脂処理した。過熱水蒸気中で高速脱脂処理した場合は脱脂後に割れの発生はなかった。過熱水蒸気脱脂処理後のジルコニア成形体は 1500°C で本焼成を行ったところ、過熱水蒸気中で高速脱脂処理したすべてのジルコニア焼結体は割れのない緻密な焼結体を得られた。得られたジルコニア焼結体はビッカース硬度および破壊靱性値の測定を行った。測定結果は従来の大気中にて長時間脱脂した焼結体と同等の特性が得られた。以上の諸検討の結果から、ジルコニアでも過熱水蒸気中による脱脂処理時間短縮効果が明らかになった。また、過熱水蒸気脱脂プロセスは、アルミナだけではなくジルコニアなど様々なセラミックスに応用することができ、さらに成形助剤もPVAおよびアクリル系といった種々の成形助剤において脱脂の高速化が期待できる汎用性の高い技術と考えられる。

第5章では、セラミックス押出ハニカム成形体として、湿式成形プロセスで押出成形されたコ

ーディエライト押出成形体を過熱水蒸気中で高速脱脂処理した。過熱水蒸気中で昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で高速脱脂処理したコーディエライト押出成形体は脱脂後および焼成後に割れの発生はなかった。過熱水蒸気脱脂処理後の各コーディエライト押出成形体を 1420°C で本焼成した結果は、すべての焼結体で割れない緻密な焼結体が得られた。得られたコーディエライト押出焼結体は真密度、X線回折、SEMを測定した結果、従来の大気中にて長時間脱脂したコーディエライト押出焼結体とほぼ同等の特性が得られた。以上の諸検討の結果から、コーディエライト押出成形体についても過熱水蒸気中での脱脂は処理時間短縮によるコスト削減が期待できることを明らかにした。第2~4章で乾式成形体に対して過熱水蒸気による高速脱脂の有効性を示したが、本研究により乾式用成形および湿式用成形など種々の成形法において、過熱水蒸気による高速脱脂プロセスは極めて有効であることが明らかになった。

第6章では、本研究で得られた成果の総括および今後の展望を示した。

審査結果の要旨

本論文では、短時間で且つ高信頼性を実現する新規脱脂プロセスの確立を目指した。その結果、以下の成果が得られた。

- (1) 新規な過熱水蒸気炉の開発を行い、厚肉アルミナ成形体の脱脂挙動の評価を行った。その結果、過熱水蒸気による高速脱脂は従来の大気脱脂プロセスよりも10倍の速度で脱脂しても割れの発生は無く、物性も従来品と同等の強度が得られることを明らかにした。また、過熱水蒸気下で材料内部の温度測定及び過熱水蒸気を模した発熱・吸熱挙動を計測できる過熱水蒸気のための新規評価プロセスを確立し、過熱水蒸気模擬雰囲気において発熱反応の大幅抑制と分解ガス量が大幅に低減することが過熱水蒸気下での脱脂の高速化および高品質化をもたらすことを明らかにした。
- (2) 高速脱脂が困難な排ガス浄化用のハニカム状コーディエライト押出成形体を用いて過熱水蒸気脱脂のプロセスについて研究を行い、大型で複雑形状のハニカム状押出成形体の脱脂にも応用が可能であることを明らかにした。これにより従来プロセスより約10倍高速脱脂が可能であり、さらに焼結体での内部亀裂発生を抑制し、機械的性質に優れたハニカム焼結体が見出された。
- (3) 過熱水蒸気による脱脂プロセスは、乾式・湿式成形、押出成形など種々の成形プロセスに応用可能であり、大型・複雑形状部材において従来より1/10の短時間で高品質な脱脂を可能とすることを見出した。本成果により、高信頼性で且つコスト削減が可能な新規脱脂プロセスが実現でき、省エネルギーとCO₂削減が可能な環境負荷低減プロセスが確立できたことから、工学的に極めて重要な技術の開発に成功した。

以上の研究成果は、開発した新規過熱水蒸気脱脂がセラミックス製造において革新的なプロセスとなる可能性を明らかにしたものであり、特性改善および環境低負荷なプロセスの確立に繋がる重要な成果である。また、それらの知見はマテリアル工学の立場から有益な結果を提供するものである。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査および最終試験の結果から、博士(工学)の学位を授与することを適当と認める。