

# セラミックス製造の省エネプロセスの確立を目指して

## — 新規バインダー技術の開発 —

渡利 広司<sup>1\*</sup>、長岡 孝明<sup>2</sup>、佐藤 公泰<sup>2</sup>、堀田 裕司<sup>2</sup>

地球環境保全の観点から、セラミックス産業においても製造プロセスにおける投入エネルギーの削減が強く望まれている。本研究では、現在稼動しているセラミックスの製造プロセスを対象にした省エネプロセスについて検討を行った。研究開発にあたっては、既存プロセスへの適用、既存装置の利用、低コスト化、機能・特性の維持等の条件を設定した。適用可能なプロセス技術の検討および抽出により、セラミックスの製造プロセスの省エネ化には有機バインダー量の低減化もしくはゼロ化が極めて有効であり、その結果新規バインダー技術の開発を進めた。得られた知見は民間企業との共同研究を通じて既存生産ラインへ適用され、投入エネルギー量の大幅な削減に生かされている。

キーワード：セラミックス、製造、省エネ、バインダー、プロセス、水

## A strategy to reduce energy usage in ceramic fabrication

### – Novel binders and related processing technology –

Koji Watari<sup>1\*</sup>, Takaaki Nagaoka<sup>2</sup>, Kimiyasu Sato<sup>2</sup> and Yuji Hotta<sup>2</sup>

Because of serious global environmental problems, the ceramic industry has been concentrating on the reduction of energy usage during manufacturing. In this project, we have investigated low-energy processing techniques for ceramic components. Our research and development approach was carried out with the goal of realizing new ceramics that can be manufactured using conventional manufacturing processes and equipment at low-cost without significant degradation in material properties. After a careful investigation of possible technologies, we concluded that a decrease in the amount of organic binder is the most effective technique to promote low-energy processing, and have successfully developed a novel binder technology. Our technology and knowledge have contributed to greatly reduce the amount of energy required for ceramic fabrication through a collaborative research project with a private company.

Keywords: Ceramics, manufacturing, energy saving, binder, process, water

### 1 緒言

セラミックスは一般の産業機械分野はもとより、半導体・電子部品、電子機器、自動車、加工、環境、エネルギー、バイオ等さまざまな産業分野において広く普及し、金属材料や高分子材料と並んで産業を支える重要な部材として強く認知されている。

一方、セラミックス製造プロセスを環境負荷低減の観点から俯瞰すると、課題も見えてくる。国内では、セラミックス産業を含む産業部門がエネルギー消費起源の温室効果ガスの約4割を排出している。産業別の鉱工業生産指数当たりのエネルギー消費単位指数変化を比較すると、セラミックス産業を含む窯業土石産業は鉄鋼、化学、紙・パルプ産業に比較して約1.5倍と高い<sup>[1]</sup>。とりわけ、セラミックスの製造は省資源、省エネ、環境負荷を十分に考慮し

たプロセスとせず、高効率な製造を進める上で課題が多い。そのため、既存のセラミックス製造における省エネ化を促進するプロセス技術、さらには革新的な高効率製造プロセスの開発が急務である。

我々の研究グループは、これらの社会的背景のもと、セラミックスの省エネプロセスの開発を含む低環境負荷製造プロセスの構築を目的に研究開発を進めてきた。本稿では、既存のセラミックス製造プロセスを対象にした省エネプロセスの開発について、これに至った経緯、ならびにその成果について報告する。

### 2 既存製造プロセスの現状

セラミックスの製造は金属や高分子等の他材料の場合と比較して多品種少量生産でありながら、混合・分散、乾燥、

1 産業技術総合研究所 イノベーション推進室 〒305-8568 つくば市梅園1-1-1 中央第2、2 産業技術総合研究所 先進製造プロセス研究部門 〒463-8560 名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞 2266-98

1. Research and Innovation Promotion Office, AIST Tsukuba Central 2, Umezono1-1-1 Tsukuba 305-8568, Japan \*E-mail: koji-watari@aist.go.jp, 2. Advanced Manufacturing Research Institute, AIST Anagahora 2266-98, Shimo-shidami, Moriyama-ku, Nagoya 463-8560, Japan

Received original manuscript March 2,2009, Revisions received March 25,2009, Accepted March 27,2009

成形、脱脂、焼結といった多数の工程を必要とする。図1にセラミックス製造にかかわる各工程を示す。最初の工程は原料粉末および助剤等の出発原料にバインダーと溶媒を加え、それらを混合・分散する原料調製である。助剤はセラミックスの緻密化および機能発現を誘導する添加剤である。バインダーは粉体からなる成形体への形状付与とその強度維持の目的で使用される有機質の添加剤であり、加熱処理により分解し除去できる高分子系材料が一般に用いられている。その後、溶媒を蒸発させる乾燥、粉末に所定の形状を付与する成形、添加したバインダーを除去する脱脂、成形体を高温で焼き固める焼結を経てセラミックスを得る。これらの工程に加え、脱脂により発生するバインダー由来のガスは有害な成分を含むため、排ガス分解処理が製造ラインに付加される。

このように、セラミックスの製造は多数の工程で構成されるため、製造プロセスの開発は単なる一つの工程の技術開発にとどまらず、前後の工程さらには工程を遡って検討する必要がある。例えば粉末の成形性が極めて低い場合、原料粉末、バインダー、溶媒等の原料因子、さらには混合・分散および乾燥におけるプロセス制御因子を検討し、数多くの実験および試作品の作製と評価を通じて最適なプロセス条件を導き出す。そのため、セラミックスの製造には原料調製から焼結に至る幅広い知識と経験、これらに加えて各工程で高い技術力が不可欠である。我が国の製造現場は自らが問題を抽出し、それを解決していく過程で高い技術力を持った。その結果、日本メーカーのセラミックス製品は世界をリードする高い産業競争力を持つことに至った。しかしながら、この技術力はややもすればノウハウとしてブラックボックス化してしまい、工学的な検討がなされていない。さらには、既存の製造プロセスの幅広い技術発展を妨げ、生産技術を対象とした学術研究機関と生産現場との接点をますます遠くした。

### 3 省エネプロセス技術における死の谷

省エネプロセス技術を生産現場に導入するには超えなければならない「死の谷」が2つあると考えられる。すなわち、実用化のためには、既存技術と比べたときのコスト等にかかわる「経済的な死の谷」と、既存の製造ラインへの技術導入に関する「技術的な死の谷」である。

#### 3.1 経済的な死の谷

「経済的な死の谷」は技術導入に伴うコスト増である。絶えずコストの低減を目指している生産現場は、新規製造装置への投資に慎重である。従来成果を凌駕すると期待される技術への投資であっても既存プロセスをはずれる場合はなおさらである。そのため、開発する技術は既存プロセスに組み込まれ、既存製造装置が利用できることを前提として考える必要がある。また、製造ラインの多くは24時間体制で稼働しているため、軽微な変更で成果が得られることが求められる。

#### 3.2 技術的な死の谷

製造プロセスの省エネ化に関して数多くの要素技術が提案されている。しかしながら、その技術の多くは工程の複雑化、前後のプロセスとの連携の難しさ、作業性の低下、廃棄物および有害物の発生等の問題を生じる。また、省エネ化を目指すあまり、原料や既存製造ラインの大幅な変更を伴う。その結果、多くの開発技術がセラミックス製造現場で実用化されていない。

### 4 目標達成のシナリオ

開発技術が製造現場で有効に使われるには、上記に挙げた2つの「死の谷」を超える必要がある。「死の谷」を超えるには、開発する技術を既存製造ラインに採用されることを前提に検討することが重要である。生産システム全体の省エネ化を目指した場合、多数のプロセス因子が変動すると、その結果として工程が複雑になり、製造コストが大幅

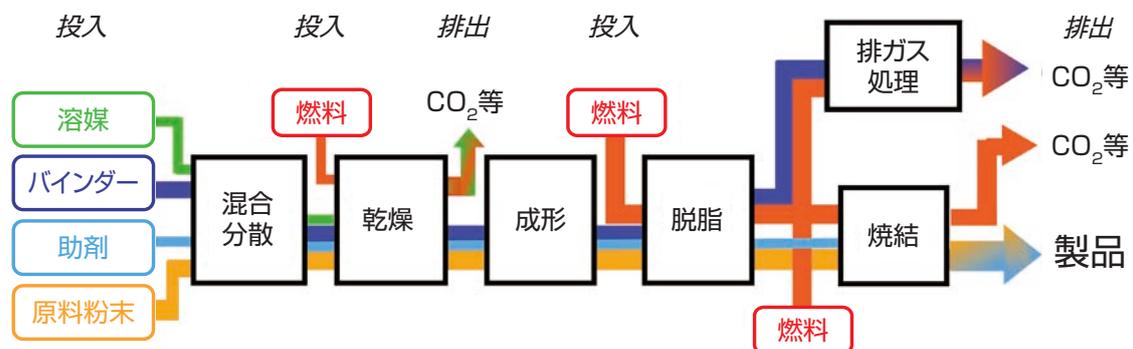


図1 セラミックス製造に関わる各工程と資源の流れ

に上昇する傾向にある。そのため、我々は多量なエネルギーを消費する工程に焦点を絞り、そのプロセス因子と消費エネルギーの関係を明らかにした。その結果をもとに、既存製造ラインに組み込むことができる要素技術を検討した。

#### 4.1 セラミックス製造に要する消費エネルギー

図1のセラミックス製造にかかわる工程に加え、資源投入および排出の流れも示す。さらに、各工程におけるエネルギー消費の割合を図2に示す。図2の結果から多量のエネルギーを消費するのは脱脂や排ガス分解処理、そして焼結といった工程である。これは、成形体中の有機バインダーの除去や排出されたガスの二酸化炭素や水蒸気等への転化、さらにはセラミックスの焼結には熱エネルギーが必要であること、しかもそのエネルギー効率が極めて低いことに起因する。そのため、熱エネルギー由来のエネルギー消費量の削減には、①各工程において高効率な焼成炉の利用、②焼結温度の低下による熱エネルギーの低減化、さらには、③脱脂や排ガス分解処理に起因する熱エネルギーの低減化を目指すことである。

#### 4.2 装置開発からのアプローチ

①については、例えばガス焼成炉を取り上げると、セラミックス成形体を1300℃で焼結するために必要なエネルギーは消費エネルギー全体の約2%である。残りのエネルギーは炉壁の加熱に約25%、炉壁からの熱損失に約17%が費やされ、さらに排ガスによる損失が50%以上を占める。そのため、高効率焼結を目指した焼成システムの開発等の早急な対応が必要であり、近年マイクロ波炉、高温排気をガスの回収に用いたりジェネ炉等が開発されている<sup>[2]</sup>。セラミックスの製造ラインの省エネ化には高効率焼結炉の開

発が極めて重要であるが、この問題は装置開発が主たる課題となるため目標達成のシナリオから除外した。

#### 4.3 焼結技術からのアプローチ

②の場合、その一つは低温焼結技術の開発により既存の焼結装置を使用して加熱に必要なエネルギー全体量を削減することである。セラミックスの低温焼結の促進には、ナノ粒子ハンドリング技術<sup>[3][4]</sup>、低融点助剤技術<sup>[5]</sup>、分散技術<sup>[6]</sup>、表面被覆技術（助剤と粒子の焼結反応を加速するための助剤を対象）、高密度成形技術等を駆使することが求められる。いずれの技術も低温焼結化に有効に働き、通常の焼結に比較して100～300℃低い焼成温度で緻密な焼結体を得ることが可能となる。しかしながら、ナノ粒子の添加による焼成後の大きな収縮やその収縮制御の難しさ、低融点助剤の添加による材料特性の変化や試料表面の汚染、高密度成形技術を用いることによる作業性の低下等の問題は完全に解決したとは言えない状況である。このため、焼結技術をベースとしたアプローチからは撤退した。

#### 4.4 バインダー技術からのアプローチ

③の方法が既存の有機バインダーの減量化さらにはゼロ化である。有機バインダーの添加は粉末成形体に複雑形状の付与と強度の向上を可能とする。しかしながら、有機バインダーはセラミックス原料粒子との親和性が低いため部分的なバインダー凝集を生じやすく、また粒子同士を結びつける力が弱い。このため、良好な成形性と成形後の形状保持のためには有機バインダーの多量の添加が必要である。バインダー量は対象とする成形体の大きさ、厚さ、形状、プロセス技術によって異なるが、一般的には乾式成形品の場合では5 wt%以下、シート成形品では10 wt%以上、複雑形状成形品では20 wt%以上添加される。しかし、成形後これらのバインダーは不要であるため、脱脂工程にて熱分解・気化され、成形体から除去される。バインダーとして使用される有機質は通常600℃程度の温度で加熱されガスとなる。バインダーの一部が粉末表面に灰分や炭素の状態で残留すると焼結性の低下の原因となるため、脱脂工程では精緻なプロセス制御が求められる。同時に、発生したガスは成形体およびシート内での気孔、剥離、反り等の構造欠陥の生成を引き起こすため、ゆっくりとした昇温速度が選択される<sup>[7]</sup>。ここで、バインダーが完全に除去される温度を600℃とすると、この温度に到達するまで昇温速度10℃/時間では60時間、30℃/時間では20時間の加熱が必要となる。さらには、保温時間および冷却時間を考慮すると脱脂に投入されるエネルギー量は極めて多くなる。

バインダーの熱分解によって発生するガスは有機物質

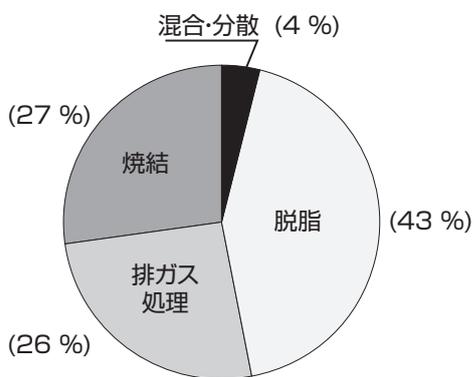


図2 各プロセスの消費エネルギー量の割合（いずれも研究室レベル、粉末合成に関わるエネルギー量は除く）  
アルミナ1 kgの焼結に要する消費エネルギー。有機バインダー添加量：10 mass%。脱脂工程：600℃ 1 h 保持（12℃/h）。排ガス処理工程：900℃ 保持。焼結工程：1400℃ 4 h 保持、（600℃/h）。脱脂工程と焼結工程には、6 KWの電気炉を使用。排ガス処理工程には、1.4 KWの電気炉を使用。

を含むことが知られており、そのため排出ガス分解工程として通常アフターバーナー等で二酸化炭素や水等の無害な物質に処理される。多くの有機物ガスの熱分解温度は600℃以上であり、アフターバーナーの温度を熱分解温度以上に設定すると、排ガスの熱分解に要するエネルギーは無視できないかなりの量である<sup>[8]</sup>。図1と図2に示すようにバインダーに関するエネルギー消費は非常に多い。何らかの技術開発により有機バインダーの使用量を低減することができると、脱脂および排ガス分解処理に要する熱エネルギー量の抑制が期待できる。そこで、我々は既存セラミックス製造プロセスの省エネ化を進めるために、バインダー技術からのアプローチを取ることとした。

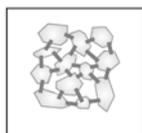
開発したバインダー技術が既存製造ラインを大幅に変更させては当初の目的からはずれてしまう。そのため、開発するバインダーに従来のバインダーとほぼ同じ機能を持たせることが重要である。このことから、高いバインダー機能を持ち、その使用量を低減できるバインダー技術についての検討を開始した。

## 5 開発技術と研究成果

### 5.1 キーテクノロジーの抽出

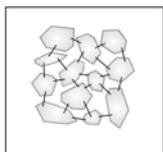
バインダーの機能を図3にまとめた。その機能は大きく2つに分かれる。第1は粒子同士を強固に結合させ、安定的に形状を維持することである（形状維持）。セラミックス成形体はある程度の強度を持つ必要がある。ひとたび与えられた形状を成形体の自重や生産現場でのハンドリングによる荷重に耐えて維持することは、バインダーの重要な機能の一つである。本機能を持つバインダーはセラミックス製のフィルムやシートさらには大物品の製造に生かされている。第2は、バインダーが粒子の塊に対して流動性と保形性を同時に付与すること（可塑性）である。つまり、原料粉末

#### 形状維持

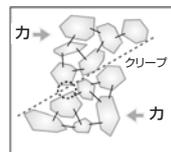


(1) 強固な結合

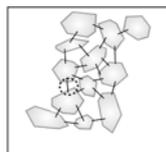
#### 可塑性付与(流動性、保形性)



(1) 弱い結合(保形性)



(2) 結合の切断(流動性)



(3) 再結合(保形性)

図3 バインダーの機能

とバインダーを混合した状態では粒子同士はバインダーを通じて弱い結合によりつながり、形状を維持する(保形性)。さらには、一定以上の力を加えるだけで変形を起こさせ(流動性)、力を解除した後もその形状が維持されることである(保形性)。可塑性は、特に押出成形や射出成形などの複雑形状品の生産において求められる機能である。

我々は有機物量の低減を目指しながら、形状維持および可塑性付与に関して高いバインダー機能を持つ材料について検討を進めた。さらには、バインダーの機能以外に(1) 安価、(2) 原料粉末と反応しない、(3) 水や溶媒に溶ける、(4) 分解揮発した後に灰分等が残らない、(5) 分解ガスは有害性および腐食性がない等の一般的なバインダーに求められる性質も充分考慮して、新規バインダー技術の開発を目指した。

### 5.2 反応バインダー技術

製造ラインで用いられる既存の有機バインダーと同じ機能を、ごくわずかな量の有機物に与えることで有機バインダー量を減量化する方策を我々は選択した。まず、「形状維持」の機能(図3)を最小限の有機物量で発現させることを目的として、新しいバインダー技術を開発した。すなわち、あらかじめセラミックス原料の粒子表面に、バインダーの役割を果たす反応性の高い有機分子を薄膜の状態で固定する。これらの粒子からなる集合体を所望の形状にした上で化学反応を励起する反応トリガー(外部刺激)を印加し、有機薄膜層の分子同士を相互に化学結合させ、粒子同士が強固に結合するセラミックス成形体を作製する。図4に、我々が進めた有機バインダー量の低減に関する技術の概念を示す。通常の方法と異なり、バインダー分子がセラミックス粒子間を化学結合で強固につないだ構造を得られるため、少量のバインダーで効率よく成形体の形状を維持できる。また、粒子表面に薄膜の状態ではバインダー分子が固定されているため、バインダーの部分的な凝集を防ぐことができ、有機バインダー量の減量化が可能となる。

この成形方法においては、粒子の集合体が所望の形状を

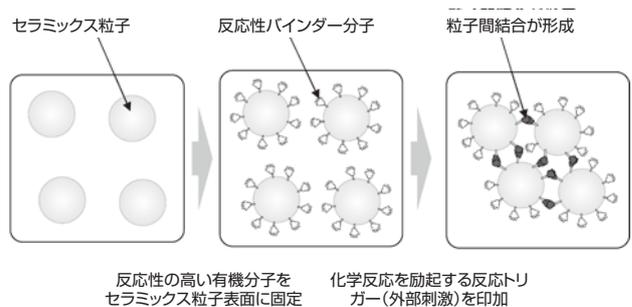


図4 有機バインダー量の低減のための有機分子の固定化と反応トリガーの印加

とる以前に粒子間に結合が生じることは望ましくない。そのため、外部からの刺激を反応トリガーとして用いることで任意の段階で化学結合を導入するという手法を採っている。反応トリガーとしては、電磁波（紫外線<sup>[9]</sup>、マイクロ波<sup>[10]</sup>）の照射、100℃での加熱<sup>[11]</sup>などを利用した。紫外線を反応トリガーとした場合、セラミックス粒子にアミノ基、フェニルアジド基を被覆することにより、強い粒子間結合を生じ、強固な成形体の作製に成功した<sup>[9]</sup>。マイクロ波に反応する有機物質については過去の報告を参照して実験を進めたが、我々はそれを実証することができなかった。そこで、マイクロ波を吸収する高誘電損失物質である水に着目し、水分を含む水溶性カルボジイミドをマイクロ波反応バインダーとして使用した。水溶性カルボジイミドを構成するオキシエチレン（ $-C_2H_4O-$ ）は親水性セグメントとなり、マイクロ波を吸収し、自己発熱する。一方、反応性セグメントのカルボジイミド（ $-N=C=N-$ ）は別の粒子の表面に存在するセグメントと強固に結合させる機能を持つ<sup>[10]</sup>。

紫外線反応バインダーはセラミックスシート等の成形に有効であったが、紫外線は波長が短いため大きな試料の場合内部まで到達しにくい欠点があった。一方、マイクロ波は紫外線に比較して長波長での照射が可能であるため、マイクロ波反応バインダーは大型の成形体の製造に有効であった。これらのバインダーにより作製したセラミックス成形体は有機物質を0.5 wt%程度しか含まず、通常の方法に比べ著しく少ない量の有機物質で成形体の形状を維持できる。当該技術は、我々がこれまで省エネプロセス実現のための要素技術で培った表面被覆技術および反応トリガー技術を応用したものである。

### 5.3 無機バインダー技術

次いで、我々は「可塑性付与」の機能（図3）を発現する有機バインダーのゼロ化を目指して、無機物質を利用する無機バインダー技術を検討した。まず、粘土鉱物が可塑性を有することに着目した。粘土鉱物の可塑性発現メカニズムは良く分かっていないが、①粒子表面に形成される水膜の作用、②粘土の層間化合物に起因する滑り等に関係すると考えられている。我々は①に注目し、水を保持できる無機物を検討した。すなわち、新規無機バインダーが保形性と流動性を付与するメカニズムを粘土鉱物の場合と同様に「粒子表面に形成される水膜の作用」と仮定し、材料系の絞り込みにあたっては、粒子表面-水間に相互作用があり、材料中に十分な水を保持できる材料に着目した。このうち、水和物は多量の水を化学的に含有し、さらには構成元素の化学結合に応じて多系をとる。そのため、水和物は各種のセラミックスに広く対応できると考えた。また、水和物の多くは安価であり、粘土鉱物に比べて純度が高

い利点がある。このように研究の開始は流動性と保形性を有する水和物材料技術がベースとなった。

“バインダーを制するものはセラミックスを制する”の言葉が存在し、セラミックスの製造プロセスではバインダー技術の重要性は極めて高い。そのため、バインダーの開発指針等はほとんど公表されない。また、バインダー機能は複雑な因子で構成されているため、それを物理的定量性で示すことは困難である。そのため、研究現場および生産現場では、例えば押出成形技術の検討にあたっては「最後は実機で押し出して判断する」状況である。そこで、研究の最初の段階ではバインダー機能（保形性と流動性）の定義を独自に決め、これを押出用治具から押し出される試料の挙動から評価した。この手法は保形性と流動性の相対的な評価と押し出された試料の観察からなるため、物理量の絶対的な評価とはかけ離れている。しかし、少量の試料で簡便に評価できるため、材料の絞り込みと最適条件の探索に非常に有効であった<sup>[12]</sup>。

無機バインダー技術の開発にあたっては、バインダー機能の評価技術をもとに、既存の有機バインダーおよび粘土鉱物と同じ可塑性挙動を示す無機材料を探索することにした。その結果、アルミナセラミックスの可塑性発現には水和物の一つである水硬性アルミナ（ $\rho$ -アルミナ）の添加が有効であることを見いだした。水硬性アルミナは水和反応によりアルミナ原料粒子表面に水和物粒子として析出し、その粒子は多量の水を含有し、高いバインダー機能を持つことを明らかにした。その結果、添加量によっては有機バインダーを用いずに図5に示すチューブ状のアルミナセラミックス部材を押出成形することに成功した<sup>[13]</sup>。さらには、他の水和物においても同様な効果が見られ、各種セラミックスでの可塑性の発現を確認した。

### 5.4 無機バインダー粒子表面の評価技術

前節で述べた無機バインダー開発は、その保形性・流動性が無機バインダー表面に存在する水膜によると仮定し

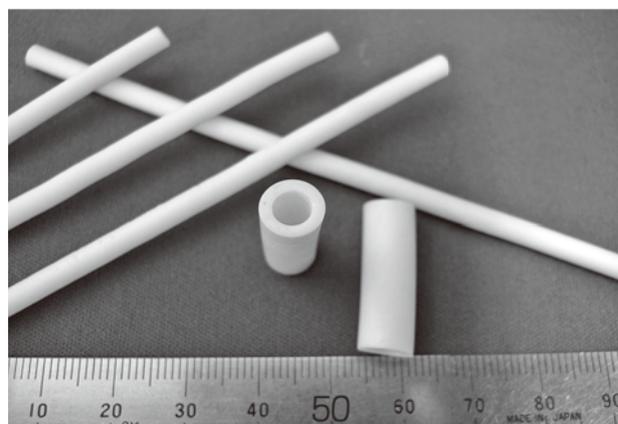


図5 無機バインダー技術で作製したアルミナセラミックス

て成功した。これを受けて我々は、無機バインダーによる可塑性発現メカニズムを以下のようなものと考えた。すなわち、無機バインダーに随伴する水の表面張力によってセラミックス粒子同士は緩やかな結合力を得るため、保形性が確保される。一方で、水膜がベアリングのように作用し、セラミックス粒子と無機バインダーの表面間に潤滑性が生じ、流動性が付与される。表面張力の作用は容易に理解されるが、潤滑性発現には実験的検証が必要である。そこで我々は、セラミックス粒子と無機バインダーの物質表面間に働く相互作用力を実測することを目指し、原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope: AFM）を用いた表面間相互作用力の計測技術をグループ内に確立した。

AFMは、試料とプローブの間の狭い領域に生ずる相互作用力をカンチレバー（力検出のための板ばね）の変位として検知する。元来は試料表面のモルフォロジー情報を得るための「顕微鏡」として用いるが、カンチレバー先端に所望の粒子を固定してプローブとすることで（コロイド・プローブ法）、粒子試料と平板試料の間の相互作用力を実際に計測することが可能である（図6）。この時、カンチレバーのたわみから平板試料に対して垂直方向の力（引力・斥力）を、カンチレバーのねじれから平板試料に対して平行な方向（横方向）の力を見積もることができる。我々は、無機バインダーとなる水硬性アルミナ粒子をカンチレバー先端に固定し、セラミックス粒子のモデル物質としてのアルミナ単結晶基板との相互作用力を測定した。無機バインダーがセラミックス表面との間に及ぼす相互作用力を評価することは、初めての試みであった。

測定の結果、無機バインダー粒子とアルミナ基板との間

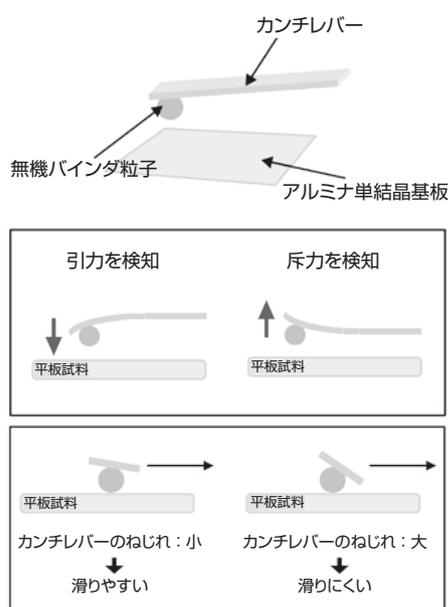


図6 表面間相互作用力の計測技術

に、一般的な静電的相互作用や van der Waals 力で説明できない斥力が計測された。これは水和斥力と呼ばれる相互作用力であると結論づけられた。高い親水性を有する物質が水中に置かれると、その表面上に水分子が水素結合により拘束・構造化された薄い層（水和層）が形成される。ここに別の表面が接近した時に生じる斥力が水和斥力である。また、表面間に水和斥力が観測された状態では、水和斥力が生じない（水和層がない）状態に比べて「滑り」やすい状態にあることが、横方向の相互作用力の計測から分かった<sup>[4]</sup>。

無機バインダー開発において仮定された水膜は、水和斥力の原因となる水和層として、その存在が確かめられた。また、水和層の存在が無機バインダーとセラミックス粒子間の潤滑性を高めるため、それにより流動性が発現することが示唆された。

## 6 考察

我々の研究の流れを図7にまとめた。これまで省エネプロセスの実現のための要素技術を我々も含めた多数の研究者が取り組み、数多くの知見を生み出してきた。これは第1種基礎研究に相当するもので、代表的な要素技術を図7左に示した。しかしながら、開発した要素技術の多くは既存製造プロセスとの連携性の不備、コストの増加等により「死の谷」に陥っている。本研究では、製造現場で使用されることを前提に条件の絞り込みを最初に進めた。その結果、「死の谷」に陥る技術的および経済的な問題が明確にされた。これらの問題を解決する研究開発は第2種基礎研究に相当する。

低温焼結技術の開発は材料プロセス研究では魅力的な研究分野である。低温焼結化には数多くのアプローチがあり、さまざまな方法での組み合わせにより、有効な省エネプロセスが構築できると考えた。しかしながら、低温焼結化の要素技術はいずれもセラミックスに対して大きな物質移動を伴うものであり、既存製造プロセスの条件を大きく変更させるものである。一方、開発したバインダー技術は（1）原料粉末の特性を大きく変質させない、（2）セラミックスに対して大きな物質移動を伴わない特徴を持つ。これにより、既存の製造プロセスの大きな変更を伴わず、省エネプロセスの構築ができると考え、研究課題の設定が明確になった。この研究の位置づけを考えた場合、研究テーマの見極めに相当すると考えられる。ただし、この見極めは「複雑さの中の単純さ」を見いだすものであり、長年培った知識と経験の上に成り立っている。

バインダー機能は原料粉末、溶媒およびバインダーの種類や量により著しく変化するため系統的な研究報告は極め

て少ない。また、最適な成形機能を付与するために複数のバインダーの組み合わせで使うことが多く、それぞれのバインダーの役割は複雑に絡み合う。そのため、バインダーの研究はセラミックスの研究開発において極めて重要な位置づけでありながら、科学的な検討はほとんどなされていなかった。そこで、我々が考えたのは、既存の有機バインダーと同様な機能を持たせながら、有機バインダー量の減量化もしくはゼロ化を目指すことだった。これらの条件を踏まえ、有機系および無機系バインダー技術の開発に取り組んだ。このことは、新規バインダー技術を開発するための技術の抽出である。

本研究を進めていくにつれ種々の条件が明らかになり、要素技術が錬磨されていった。また、無機バインダーによる可塑性発現に関する研究開発と AFM コロイド・プローブ法等を利用した粒子表面解析技術の研究開発を行うことにより、粒子表面—水との関係をマクロおよびミクロレベルから解析した。この結果からセラミックスの可塑性における水の役割の重要性、さらには含水量を増大させる無機バインダー種を選択の方向性が定量的に示され、有機バインダー量の低減化およびゼロ化に関する技術に対して科学的根拠からアプローチできた。これらの研究は第2種基礎研究の中の基礎・基盤研究に相当する。

可塑性を示す有機バインダー量の低減化およびゼロ化を目指した無機バインダーの研究の流れは、①バインダー評価技術の開発、②無機バインダーのプロセス研究、③水—粒子界面の研究、④無機バインダー技術を制御するプロセス因子の解明と移動した。その結果、水含有量の多い無機材料は可塑性発現の無機バインダーになることを明ら

かにした。これは、我々が進めている第2種基礎研究のアウトカムである。

粘土鉱物および無機バインダーにおける水の重要性をグループ内で議論することにより、マイクロ波に反応する有機物バインダーの候補として、水を含有する、つまり親水性を有する有機バインダーへとつながり、その結果マイクロ波反応バインダーの開発を誘導した。無機バインダーおよびマイクロ波反応バインダーにおいて水の役割は異なるが、バインダーという大きな概念では“水”は重要な共通キーワードとなった。

得られた成果およびその知見をもとに、共同研究を通じて大手材料メーカーで製品が実用化された。これらの研究は製品化技術研究に相当し、製造ラインで開発された技術の有効性を確認しながら開発が進んだ。

我々が開発したバインダーの利点は技術の優位性に加え、当該技術の導入に伴うコストが低いことである。反応性および無機バインダーは原料および助剤とともに溶媒に入れ、混合・分散させるため、新たな工程は付加されない。さらに、我々が使用したバインダーは他の用途で大量に使用されており、その材料コストは低い。

## 7 結果の評価および将来の展開

開発する技術は既存プロセスへの適用、既存装置の利用、低コスト化等といった社会・産業ニーズを満足させることを条件に研究を進めた結果、技術の境界条件さらには要素技術が明確にされ実用に耐えうる技術が開発できたと考えられる。コア技術の抽出は、一見複雑に絡まっている製造プロセスの中から「複雑さの中の単純さ」を見いだすこ

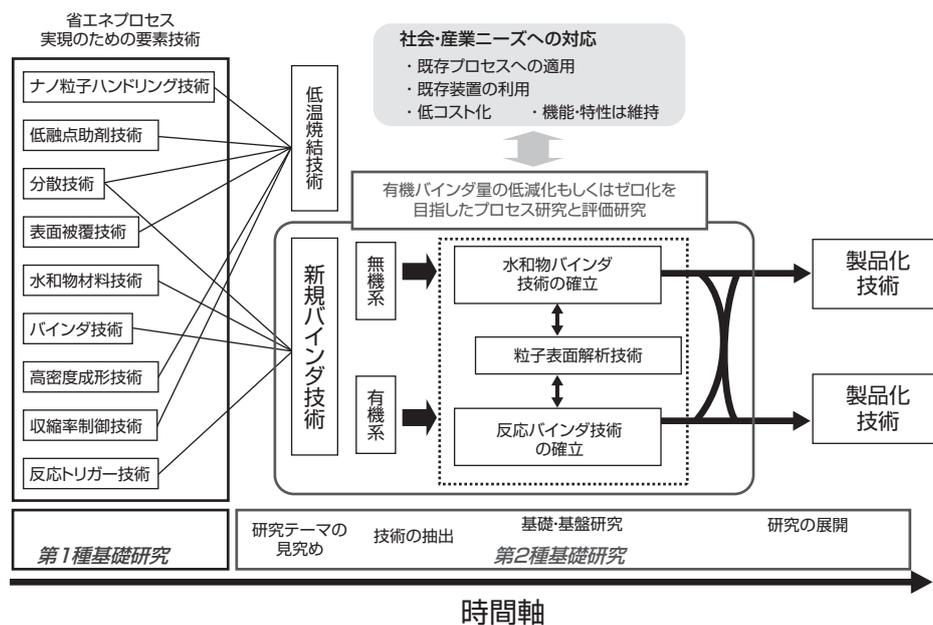


図7 既存のセラミックス製造工程における低環境負荷プロセスの構築と相互の関係

とである。研究開発の初期段階で、研究の境界条件および開発する技術のコアが分かっているのなら、研究資源を効率よく投入でき、研究開発の速度をかなり向上できる。しかし、製造プロセスは要素技術の集積と各技術間の連携により成り立っているため、コア技術の抽出に思った以上の時間がかかる。これらの問題を解決するには、早い段階で要素技術を体系化し、プロセスの連続性を確保するための課題とコア技術を抽出すべきであろう。これは、いわゆる産業展開の研究シナリオを作ることである。それにより、技術実用化にあたっての種々の課題が把握でき、さらにはそれらを解決できる処方案ができ、研究スピードを一段と増すことができると思う。

しかし、我々が得る民間企業の商品およびプロセスについての情報は断片的である。そのため、産業技術を目指すテーマによって、その分野で長年の経験と幅広い知識を持つ人材を確保し、対象とする課題および背景を十分に理解し、産業展開のシナリオを書きながら研究開発を進めることが重要であると認識する。

また、産業技術の公的研究機関に期待されるのは、何年たっても風化しない“普遍的な考え”だと思う。これは産総研が行う第2種基礎研究のアウトカムの一つだと考える。我々の研究では有機バインダー量の低減さらにはゼロ化という課題を設定したが、その問題の解決を通じてセラミックスの成形には原料粒子表面の水が強く影響をするという一般解を得た。製造現場から発生する研究課題に共同研究を通じて取り組む場合、個別企業への技術貢献や単発のサービスとなる場合が多いが、科学的な普遍性のある概念の構築を同時に考えることにより、第2種基礎研究のアウトカムは極めて意味あるものになる。

本研究の最終ターゲットは、有機バインダー量のゼロ化である。我々は無機バインダーを用いることにより単純な押出成形に成功した。この技術の完成により、脱脂と排ガス処理の工程を経ないでセラミックスの製造が可能となり、その結果二酸化炭素排出削減量は約70%となった(図2参照)。また、反応性バインダーもその量は通常プロセスのバインダー量に比較して1~2桁少ない量であるため、将来的には脱脂と排ガス処理の工程は必要がなくなることも考えられる。ここで見積もられる二酸化炭素排出削減量はセラミックス産業界にとってインパクトがある。ただし、部材の大きさおよび複雑形状度により、従来の有機バインダーの添加無しでは産業界の要求を応えることができないのが実状である。そのため、現状では開発したバインダー量に少量の有機バインダーを添加して成形する等の対応を進めている。

開発した技術は既存のセラミックスの生産プロセスに対応できることから、現在積極的に技術の普及を目指してい

る。我々は材料・プロセスをベースとして研究開発をこれまで進めてきたが、研究プロジェクトを通じて得た知見をもとに省エネ化を向上させる製造装置の開発も視野に入れ、研究開発を進めたいと考える。特に、材料・プロセスからの研究開発と製造装置からの研究開発の融合化を目指し、シナジー効果を誘導し、セラミックスプロセスの省エネ化に今後も貢献したい。

## 謝辞

本研究開発において、共同研究先の企業の研究者および技術者、さらには産総研の研究者などの多くの関係者の皆さまの御協力および御指導を頂いたことに深く感謝します。

## 参考文献

- [1] 日本経済エネルギー研究所, 経済産業省/EDMC推計, 62-13 (2003).
- [2] 渡利 広司: セラミックスの低エネルギープロセス技術の最近動向, *マテリアルインテグレーション*, 19, 2-9 (2006).
- [3] Y. Hotta, C. Duran, K. Sato, T. Nagaoka and K. Watari: Densification and grain growth in BaTiO<sub>3</sub> ceramics fabricated from nanopowders synthesized by ball-milling assisted hydrothermal reaction, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 28, 599-604 (2007).
- [4] J. Qiu, Y. Hotta, K. Watari and T. Mitsuishi: Enhancement of densification and thermal conductivity in AlN ceramics by addition of nano-sized particles, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, 377-80 (2006).
- [5] K. Watari, M. C. Valecillos, M. E. Brito, M. Toriyama and S. Kanzaki: Processing and thermal conductivity of aluminum nitride ceramics with concurrent addition of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO and Li<sub>2</sub>O, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 3103-8 (1996).
- [6] T. Isobe, Y. Hotta and K. Watari: Preparation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sheets from nano-sized particles by aqueous tape casting of wet-jet milled slurry, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 3720-24 (2007).
- [7] Y. Kinemuchi, R. Ito, H. Ishiguro, T. Tsugoshi and K. Watari: Binder burnout from layers of alumina ceramics under centrifugal force, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, 805-809 (2006).
- [8] 渡利広司, 佐藤公泰, 長岡孝明, 尾崎利彦: バインダープロセスと省エネ焼成技術, *新材料シリーズ, 環境対応型セラミックスの技術と応用*, 13-27 (2007).
- [9] K. Sato, Y. Hotta, T. Nagaoka, K. Watari, M. Asai and S. Kawasaki: Mutual linkage of particles in a ceramic green body through potoreactive organic binders, *J. Ceram. Soc. Japan*, 113, 687-691 (2005).
- [10] K. Sato, M. Kawai, Y. Hotta, T. Nagaoka and K. Watari: Production of ceramic green bodies using a microwave-reactive organic binder, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 1319-22 (2007).
- [11] C. Duran, K. Sato, Y. Hotta and K. Watari: Covalently connected particles in green bodies fabricated by tape casting, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 279-282 (2007).
- [12] T. Nagaoka, C. Duran, T. Isobe, Y. Hotta and K. Watari: Hydraulic alumina binder for extrusion of alumina ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 3998-4001 (2007).
- [13] T. Nagaoka, K. Sato, Y. Hotta, T. Tsugoshi and K. Watari: Extrusion of alumina ceramics with hydraulic

without organic additives, *J. Ceram. Soc. Japan*, 115, 191-94 (2007).

- [14] M. Polat, K.Sato, T.Nagaoka and K.Watari: Effect of pH and hydration on the normal and lateral interaction forces between alumina surfaces, *J. Colloid Interface Sci.*, 304, 378-387 (2006).

## 執筆者略歴

渡利 広司(わたり こうじ)

1990年3月長岡技術科学大学大学院工学研究科博士後期課程修了(工学博士取得)し、同年4月通産省工業技術院名古屋工業技術試験所入所。その後名古屋工業技術研究所を経て、2001年4月より産業技術総合研究所先進製造プロセス研究部門低環境負荷型焼結技術研究グループ長、2004年4月より先進焼結技術研究グループ長。現在、産業技術総合研究所イノベーション推進室総括企画主幹。その間1998～1999年ペンシルバニア州立大学(博士研究員)、1999～2000年通産省工業技術院研究開発課に在籍。2004年2月より長岡技術科学大学、2009年3月Gebze Institute of Technology(トルコ)において客員教授。日本セラミックス協会進歩賞(1997年)、永井科学技術財団学術賞(2002年)、American Ceramic Society, Richard M. Fulrath賞(2006年)、粉体・粉末冶金協会研究進歩賞(2007年)、異方性工学国際ワークショップ(トルコ)貢献賞(2008年)、大倉和親記念財団表彰(2008年)、日本セラミックス協会学術写真賞優秀賞(2009年)、Best Paper Award, Journal of the Ceramic Society of Japan(2009年)等を受賞。MRS Bulletin(2001年6月)、Journal of the Ceramics Society of Japan(2008年2、3月)等でGuest Editorを歴任。これまで、セラミックスのプロセス技術、反応場制御プロセス技術、高熱伝導率セラミックス等の研究開発に従事した。本研究では全体計画の立案と研究管理・運営および低温焼結技術を担当した。



長岡 孝明(ながおか たかあき)

1985年東北大学理学部卒業、日本セメント(株)(現太平洋セメント(株))勤務を経て1987年工業技術院名古屋工業技術試験所入所。次世代基盤技術研究プロジェクト等のプロジェクト研究に従事。その間1996～1998年ファイナセラミックス技術研究組合出向。2001年より産業技術総合研究所で無機バインダー技術の研究開発に従事、現在に至る。本研究では無機バインダー技術を担当した。



佐藤 公泰(さとう きみやす)

1997年東京大学大学院理学系研究科博士課程中退。同年科学技術庁無機材質研究所重点研究支援協力員。2000年科学技術振興事業団CREST研究員。2002年産業技術総合研究所入所。2008～2009年ストックホルム大学客員研究員。現在、産業技術総合研究所先進製造プロセス研究部門無機複合プラスチック研究グループに所属。博士(理学)。本研究では反応有機バインダー技術と無機・有機界面評価技術を担当した。



堀田 裕司(ほった ゆうじ)

1997年北海道大学大学院理学研究科博士課程を修了し、通産省工業技術院名古屋工業技術研究所(現産業技術総合研究所)に入所、2000～2001年(財)ファイナセラミックスセンターへ出向後、2001～2002年スウェーデン表面化学研究所(YK1)客員研究員。現

在、産業技術総合研究所先進製造プロセス研究部門無機複合プラスチック研究グループ長。ナノ粒子ハンドリング技術、セラミックス粒子の分散技術、成形プロセス技術等に関する研究に従事している。本研究では、ナノ粒子を用いた低温焼結技術を担当した。



## 査読者との議論

### 議論1 開発バインダーによる省エネ効果および二酸化炭素排出削減について

コメント・質問(村山 宣光:産総研先進製造プロセス研究部門)

有機バインダーの低減および無機バインダーの適用により、どの程度のエネルギー削減や二酸化炭素排出削減が達成できたのでしょうか、あるいは期待されるのでしょうか。

回答(渡利 広司)

無機バインダーを用いることにより、現在アルミナおよび窒化ケイ素セラミックスの単純な押出成形に成功しており、この場合製造にかかわる二酸化炭素排出削減量は約70%となります(図2参照)。実際の生産ラインでは、成形プロセスの違い、さらには部材の種類、大きさおよび複雑形状により、開発した反応性および無機バインダーの添加量は異なります。また、部材によって従来のバインダーを添加しないと成形できない場合があります。技術移転先企業からは大幅な二酸化炭素排出削減の効果があったと聞いておりますが、共同研究の制約上削減量の数値および技術内容の公開は控えさせていただきます。

今後、開発技術を広めるために、実機レベルでの部材のスペック(材料種、大きさ、形状等)に応じた必要なバインダー量を見積もり、その量に基づく二酸化炭素排出量およびその削減量等の関係を定量的に整理したいと思っています。

### 議論2 開発バインダー導入に伴うコストの増減について

コメント・質問(清水 敏美:産総研研究コーディネータ)

製造プロセスの省エネ化において、「経済的な死の谷」の観点から新規開発技術のコスト要因が重要であるという記述があります。反応性バインダーおよび無機バインダーの導入コストはいかがでしょうか。

回答(渡利 広司)

私たちが開発したバインダーの利点は技術の優位性に加え、当該技術の導入に伴うコストが低いという点です。反応性および無機バインダーは原料および助剤とともに溶媒に入れ、混合・分散させるため、新たな工程は付加されません。さらには、我々が使用したバインダーは他の用途で大量に使用されており、その材料コストは低く抑えることができます。

### 議論3 有機バインダーのゼロ化と無機バインダーとの関係について

コメント・質問(清水 敏美)

省エネ化プロセスの実現としての課題設定が、有機バインダーの減量化あるいはゼロ化とありますが、「ゼロ化=無機バインダーの導入」を意味するのでしょうか。

回答(渡利 広司)

ご指摘のとおりであり、無機バインダーの導入が有機バインダーのゼロ化、さらにはセラミックスの製造プロセスでの二酸化炭素排出量の大幅な削減につながります。

### 議論4 材料合成と評価技術との関係について

コメント・質問(村山 宣光)

無機バインダーの開発では、まず、バインダー評価技術の開発を行い、そのあと、無機バインダー開発を進めています。この研究の進め方は大変示唆に富んでいます。通常、材料プロセスの研究は、材料を開発した後、それを評価しますが、新しい機能を目指す研究では、その評価技術自体も自ら確立する必要があります。材料合成と評価との関係について、お考えをお聞かせください。

回答（長岡 孝明）

材料系の探索とその最適化による材料・プロセスの研究開発では、評価試験を数多く行う必要があります。しかしながら、本研究では二つの制約がありました。1点目はバインダー機能の評価方法が定まっていないこと。その結果、生産現場では「最後は実機で押し出して判断する」状況です。2点目は実機での評価には1回あたり多量（数百グラム）の試料を必要とすることです。生産現場では少量と感ぜられる量でも産総研では時間と労力を考えると容易ではありません。評価試験を数多く行わなければならない場合はなおさらです。そこで、押出成形を行うためのバインダー機能（保形性と流動性）の定義を独自に決め、最小限の試料量でバインダー機能を評価できる手法を開発しました。その結果、有望な試料の絞り込みを少量の試料で簡便かつ迅速に行うことができました。

新たな材料機能の探索、研究室レベルでの機能評価技術がない場合等、研究担当者は評価技術を自ら確立する必要があります。一見遠回りなようですが、評価技術の開発を一緒に進めることにより、研究者は発現する機能の意味を深く考え、評価者に近い視点で材料合成に取り組むことができます。さらには、自分たちが評価技術を蓄積することにより、開発した技術および材料は高度な知識の塊なり、独創性の高いものになると考えます。

#### 議論5 ノウハウ的な技術に対して科学のメスを入れることの意義について

コメント・質問（村山 宣光）

本研究は、バインダー技術というノウハウ的な技術に対して科学のメスを入れたと言えます。それにより、製造プロセスは進歩することは間違いありません。一方で、セラミックス分野で先行している企業のノウハウのオープン化により、それらの企業の競争力の低下をまねく可能性もあります。材料プロセス分野で、経験に頼っていた技術を科学することの意義について、考えをお聞かせください。

回答（渡利 広司）

査読者のご指摘のとおり、バインダー技術の基礎・基盤研究の取

り組みにより、企業の経験に頼っていた技術に対して科学的考察を入れることになり、逆に将来的には日本のセラミックス企業の競争力をそぐこととなります。そのため、研究リーダーとして発表する特許および論文の内容を吟味し、共同研究先には十分な説明を行い、了解を得た上で研究成果を公表しています。

経験に頼っていた技術を科学すること、つまり技術の科学的本質の把握、技術の体系化および重要因子の抽出は、研究のプロフェッショナルが集まる産総研のような公的研究機関のアウトカムとして極めて重要な意味を持ちます。また、産総研の役割として“死の谷”を科学的な観点と根拠で乗り越えることが求められており、経験に頼っていた技術を科学することにより適切な要素技術や代替技術を提供できると思います。

私たちの研究グループと共同研究した企業の多くは“基礎・基盤研究を通じての高付加価値製品の開発および生産効率の向上”を最終目的にし、その結果基礎・基盤研究に対する重要性を認識し、高い研究成果を求めてきました。これは、企業が経験に頼っていた技術を科学することにより、より良い製品を作ること、さらには生産効率を上げることを目指している意志の表れではないでしょうか。一方で、技術ノウハウは企業の貴重な財産であるため、その取り扱いには充分注意する必要があります。

#### 議論6 製造ラインの抜本的な変更を伴う革新的な材料プロセスの技術移転について

コメント・質問（村山 宣光）

著者らの言われる経済的な死の谷を越えるには、「開発する技術は既存プロセスに組み込まれ、既存製造装置が利用できることを前提とした技術開発」が効率的であることは間違いありません。一方で、製造ラインの抜本的な変更を伴う画期的な材料プロセスの技術移転というパターンもあります。後者の場合、例えば、産総研等の公的研究機関が試作ラインを持ち、製造を実証することが一つの方法だと考えます。この点について、ご意見をお聞かせください。

回答（渡利 広司）

民間企業の多くは製造ライン等の新規投資は躊躇します。そのため、その技術の重要性および波及効果を考え、産総研等の公的研究機関がプロトタイプ製造装置や製造ラインを立ち上げ、製造を実証することは大変意義のあることだと思います。ただ、かなりの投資の額になるために、代替技術の可能性、ユーザーおよび維持費の確保、キーマニケーションの抽出、市場動向の把握等ビジネスモデルの構築が新規投資を開始する前に必要かと思えます。