

平成 2 5 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「高温クリーン過熱水蒸気による低環境負荷型高速脱脂技術の開発」

研究開発成果等報告書概要版

平成 2 6 年 3 月

委託者 中部経済産業局

委託先 一般財団法人 ファインセラミックスセンター

目 次

第1章	研究開発の概要	1
1-1	研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2	研究体制	3
1-3	成果概要	6
1-4	当該研究開発の連絡窓口	7
第2章	高温過熱水蒸気生成装置の開発	8
2-1	高温過熱水蒸気生成装置の設計・製造	8
2-2	高温過熱水蒸気生成装置の動作試験	9
第3章	高温過熱水蒸気処理炉の開発	10
3-1	高温過熱水蒸気処理炉の設計	10
3-2	高温過熱水蒸気装置の構成および外観	10
3-3	高温過熱水蒸気処理炉の動作試験	12
第4章	脱脂評価技術の確立	13
4-1	脱脂評価手法の調査	13
第5章	セラミックス成形体の脱脂技術の開発	14
5-1	脱脂条件の検討	14
5-2	高速脱脂技術の確立	17
第6章	過熱水蒸気の高機能化	18
6-1	ATセラミックス製配管の気密性評価	18
6-2	マイクロ波照射によるOHラジカル生成検討	19
第7章	波及効果検討	20
7-1	過熱水蒸気処理技術の新規用途展開の可能性検討	20
第8章	プロジェクトの管理・運営	20
8-1	進捗・物品管理	20
8-2	研究開発委員会の開催	20
第9章	全体総括	21
9-1	複数年の研究開発成果	21
9-2	研究開発後の課題・事業化展開	21

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1-1-1 研究開発の背景

ファインセラミックスを用いた機器部品は、自動車、情報機器・家電等、我が国の基幹産業を支えるコア部品として多用されているだけでなく、半導体製造装置、鑄造用治工具等、最終製品を製造する機器部品にも使用されている。これらの部品を作るためには、始めに原料粉末と成形助剤（有機物）を均一混合させたもので“形”をつくる工程が必要となる。成形助剤は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、製造過程で完全に除去しなければならない。この除去工程が“脱脂”である。

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極めて長時間となる。例えば、有機物が完全に除去される温度を 700°C とすると、通常品の場合はこの温度まで加熱するのに 20h 以上、厚肉品や積層品の場合は 50h 以上の時間が必要である。その結果として、バッチ式の脱脂・焼成炉の場合は、炉の占有率が大幅に増大することになるため、生産効率低下の大きな要因となっている。また、連続式炉の場合は、炉長全体の脱脂工程に占める長さが約 $1/2$ となり、工場のダウンサイジング化を困難なものにしている。すなわち、脱脂工程が、高い製造コストと熱エネルギー消費の増大をもたらしている。さらに、セラミックスの脱脂には極めて高度な技術やノウハウ（経験と勘）を必要とし、中小企業がこの分野に参入する際の大きな障壁にもなっている。（図 1-1-1-1 参照）

これまでに、我々は、遷移金属ペロブスカイト型酸化物 $[(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3 : \text{LSM}]$ をヒータに用いて、誘導加熱（IH）方式により、 800°C の過熱水蒸気の生成が可能な試作機を開発してきた。この試作機は、i) 水から 100°C 超の飽和水蒸気を生成する汎用ボイラと、ii) この蒸気を LSM ヒータ搭載部に導入し、IH 方式にてヒータを加熱し 800°C の過熱水蒸気を生成する部分から構成される。また、ヒータ搭載部の保護管に、耐熱衝撃性に優れるチタン酸アルミニウムセラミックス ($\text{Al}_2\text{TiO}_5 : \text{AT}$) を採用することで、装置の起動停止に伴う急峻な温度変化にも耐えうる構造にしている。LSM や AT は共に高温の過熱水蒸気に対する耐食性にも優れることから、従来では困難であった高温のクリーン過熱水蒸気を生成することが可能である。

高い信頼性が要求されるセラミックス部品には部品性能のバラツキを限界まで小さくする製造プロセスが求められる。そのためには、脱脂後のセラミックス成形体の状態を一定にする必要がある。IH 方式で生成した高温のクリーン過熱水蒸気による脱脂は、成形体の汚染を抑え、厳密な温度制御が可能であることから、非常に有効な処理法であるといえる。

そこで、本研究では、高温のクリーン過熱水蒸気を生成し、それを用いてセラミックス成形体を高速脱脂する低環境負荷型の熱処理技術を開発する。

従来技術：脱脂工程における課題

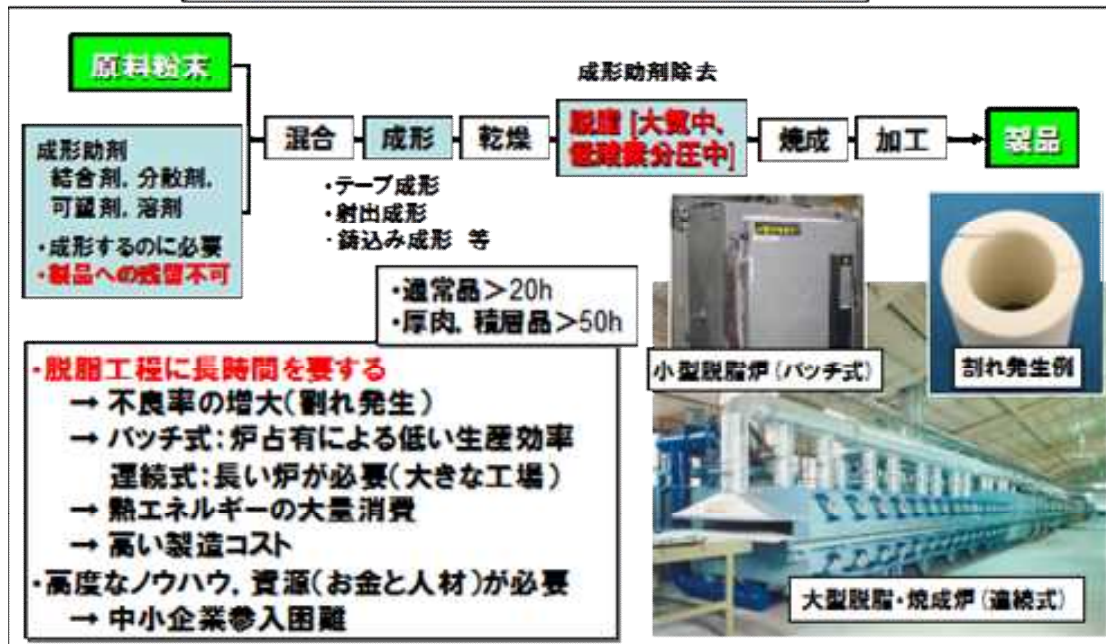


図 1-1-1-1 脱脂工程における課題

1-1-2 研究の目的及び目標

自動車、電気機器等に使用されるセラミックス部品においては、さらなるコスト低減と低環境負荷型の製造プロセスが切望されている。本研究では、その中でも特に長時間の熱処理を要する脱脂工程に着目し、誘導加熱方式により生成した高温のクリーン過熱水蒸気を用いて高速で脱脂する技術を開発する。これにより、生産効率の飛躍的向上と不良率の低減によるコスト削減、省エネ化による地球環境に優しい製造が可能になる。

開発目標値を以下に示す。

- ・高温過熱水蒸気生成装置
装置出口温度 800℃以上、蒸気量 20kg/h 以上
- ・高温過熱水蒸気処理炉
500×500×300mm の処理室内雰囲気均一性を確保し、処理室内温度 700±5℃を達成する。なお、この処理室内容積は中小企業等において広く使用される汎用のバッチ式脱脂炉のサイズと同等である。
- ・開発した装置を用いて脱脂に要する時間が従来比の 1/10 以下であることを検証する。
また、開発目標に対する実施結果を表 1-1-2-1 に纏める。全ての開発目標を達成した。

表 1-1-2-1 研究開発目標値と達成値

項目	開発目標値	達成値	達成度
脱脂に要する時間 (脱脂温度における 保持終了まで ^{*1)})	従来比 1/10 以下	モデル試料 ^{*1} ：従来比 1/15 過熱水蒸気脱脂：3h 大気脱脂：45h 大型試料 ^{*2} ：従来比約 1/12 過熱水蒸気脱脂：17h 大気脱脂：203h	○
脱脂炉	過熱水蒸気生成装置 ・ 出口温度：800℃以上 ・ 蒸気量：20kg/h 以上	・ 出口温度：800℃以上を達成 ・ 蒸気量：20kg/h 以上を達成	○
	処理室（バッチ式小型炉と同等） ・ 内容積：500×500×300mm ・ 温度：700±5℃	・ 内容積：600×500×500mm ・ 温度：700±5℃を達成	○

*1) 700℃×1h で実施

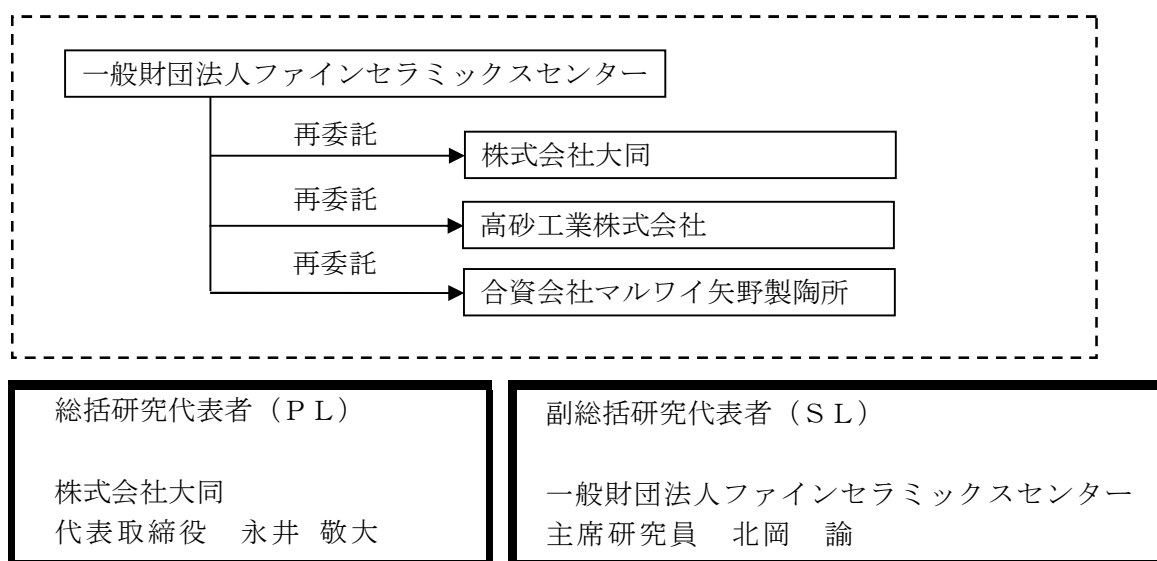
*2) 原料粉末：アルミナ粉末（純度 99.5%、成形助剤 5.7wt%）、試料サイズ：30×30×30mm

*3) 原料粉末：アルミナ粉末（純度 92%、成形助剤 3.2wt%）、試料サイズ：φ 120×120(H)mm

1-2 研究体制

1-2-1 研究組織及び管理体制

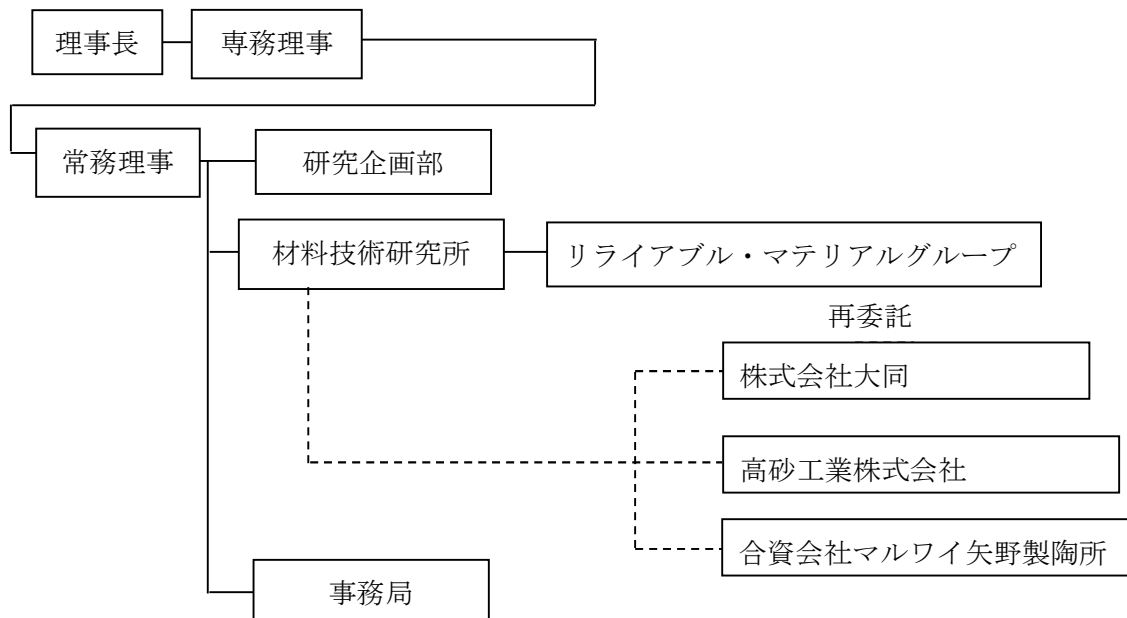
(1) 研究組織（全体）



(2) 管理体制

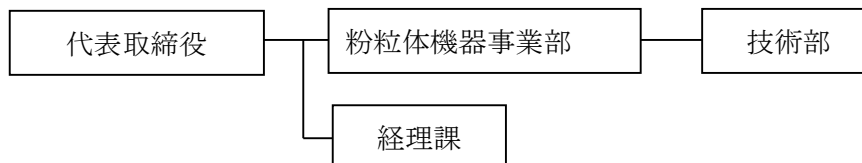
① 事業管理機関

一般財団法人ファインセラミックスセンター

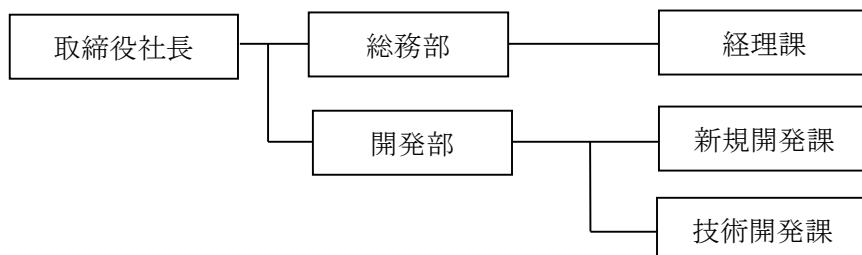


② 再委託先

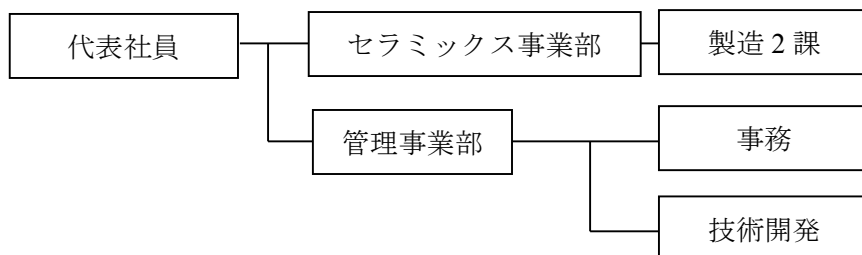
株式会社大同



高砂工業株式会社



合資会社マルワイ矢野製陶所



1-2-2 管理員及び研究員

(1) 事業管理機関

一般財団法人ファインセラミックスセンター
研究員

氏 名	所属・役職
北岡 諭	材料技術研究所 リライアブル・マテリアルグループ 主席研究員
河合 和彦	材料技術研究所 リライアブル・マテリアルグループ 上級研究員補
和田 匡史	材料技術研究所 リライアブル・マテリアルグループ 上級研究員補
林 一美	材料技術研究所 リライアブル・マテリアルグループ 上級技師補

管理員

氏 名	所属・役職
北岡 諭	材料技術研究所 リライアブル・マテリアルグループ 主席研究員
河合 和彦	材料技術研究所 リライアブル・マテリアルグループ 上級研究員補
和田 匡史	材料技術研究所 リライアブル・マテリアルグループ 上級研究員補
林 一美	材料技術研究所 リライアブル・マテリアルグループ 上級技師補

(2) 再委託先

研究員

株式会社大同

氏 名	所属・役職
永井 敬大	代表取締役
森川 弘人	粉流体機器事業部 部長
細川 辰也	技術部

高砂工業株式会社

氏 名	所属・役職
鈴木 基晴	開発部新規開発課 課長
中村 寿樹	開発部新規開発課
鈴木 司	開発部技術開発課 主任

合資会社マルワイ矢野製陶所

氏 名	所属・役職
矢野 仁	代表社員
高嶋 伸悦	セラミックス事業部 製造2課 課長
平原 達也	管理事業部 技術開発 課長

1－3 成果概要

1-3-1 高温過熱水蒸気生成装置の開発

高温過熱水蒸気生成装置は、LSM ヒータを誘導加熱により高温にしたものに飽和水蒸気を接触させ、熱交換することにより高温の過熱水蒸気を生成させる方式で開発を進めた。また、飽和水蒸気生成ラインとして、水道水用とイオン交換水用の2系統を製作した。

開発した高温過熱水蒸気生成装置の動作試験を実施し、開発目標値である出口温度800℃以上、蒸気量 20kg/h 以上を達成した。

1-3-2 高温過熱水蒸気処理炉の開発

高温過熱水蒸気処理炉は、炉内寸法を 500(L)×600(W)×500(H)mm にすることにより、開発目標値である 500×500×300mm 以上の炉内容量を確保した。処理炉内に電気ヒータを備えており、過熱水蒸気と電気ヒータを併用した加熱・温度制御が可能である。

高温過熱水蒸気生成装置と電気ヒータを同時に使用し、高温過熱水蒸気処理炉の動作確認を実施した結果、10℃/min の昇温ができることを確認した。また、700℃で1時間保持した際の処理室内の温度は最大値が 705℃、最小値が 700℃となり、開発目標値である処理室内温度 700±5℃を達成した。

1-3-3 脱脂評価技術の確立

既存の高温過熱水蒸気生成装置（試作機）を用いて、アルミナ成形体サンプルの脱脂とその後の評価を実施した結果、脱脂評価手法として、成形体の残留炭素量の定量と浸透探傷法による焼結体表面／内面き裂の検出が有効であることがわかった。

1-3-4 セラミックス成形体の脱脂技術の開発

本研究で開発した高温過熱水蒸気処理炉を用いて、アルミナモデル成形体（試料サイズ：30×30×30mm）の脱脂挙動を評価した。過熱水蒸気脱脂では、脱脂後もアルミナ成形体内に炭素が少量残留するが、その後、大気中で焼成することにより、き裂のない焼結体を得ることができた。また、棚板を多段積みとしてサンプル数を増加した場合においても十分脱脂が可能であり、焼結体に割れは発生しなかった。

一方、大気中での脱脂が困難とされる大型試料（試料サイズ：φ120×120(H)mm）について、過熱水蒸気による高速脱脂処理の可能性について検討した。

過熱水蒸気脱脂処理により、脱脂に要する時間はモデル成形体および大型試料ともに通常の大気脱脂処理と比較して 1/10 以下となり、開発目標値を達成した。

1-3-5 過熱水蒸気の高機能化

LSM ヒータを搭載する配管には、耐熱衝撃性に優れる AT セラミックスを採用しているが、結晶単位の粒界き裂がバルク内全体に存在していることから、粒界き裂の間隙を介して大気中の酸素が流入することが懸念される。また、この粒界き裂は温度上昇に伴い閉塞／修復することから、温度によって気密性も異なることが予想される。そこで、AT セラミックス配管と同材の AT 薄片を、酸素ポテンシャル勾配下に曝すことにより、AT 薄片を介した酸素透過性に及ぼす温度の影響を精密に評価し、AT セラミックス配管の気密性能を明らかにするとともに、開発装置に反映させた。

OH ラジカルは酸化作用が強く、脱脂工程においてサンプル中に残留する炭素をより低温で効果的に除去することが期待できることから、過熱水蒸気流中にマイクロ波を照射することで OH ラジカルを生成させることが可能かを調査した。その結果、OH ラジカルの存在寿命は非常に短く、処理室内に OH ラジカルを安定的に存在させ、脱脂を促進することは困難であることがわかった。

1-3-6 波及効果検討

川下企業のニーズに適用できるかどうか試験を実施した。また、新規用途展開として、炭素繊維強化プラスチックの樹脂分解と繊維抽出等について検討した。

1 - 4 当該研究開発の連絡窓口

事業管理者

一般財団法人ファインセラミックスセンター

材料技術研究所 リライアブルマテリアル G 河合 和彦 E-mail : k_kawai@jfcc.or.jp

TEL : 052-871-3500 FAX : 052-871-3599

第2章 高温過熱水蒸気生成装置の開発

2-1 高温過熱水蒸気生成装置の設計・製造

高温過熱水蒸気生成装置は、LSM ヒータを誘導加熱により高温にしたものに飽和水蒸気を接触させ、熱交換することにより高温の過熱水蒸気を生成させる方式で開発を進めた。図 2-1-1 に高温過熱水蒸気生成装置の構成図を示す。

従来の試作機においては蒸気量が 15kg/h であったため、誘導コイルの改良と LSM ヒータの増量を実施した。なお、LSM ヒータを搭載する配管には、耐熱衝撃性に優れた AT セラミックスを採用した。また、LSM ヒータを誘導加熱する際、高周波電源および誘導コイルの発熱が大きいことから、サーモクーラによる冷却を行った。

飽和水蒸気の生成ラインとして、水道水用に加えて、水道水中に含まれるナトリウムや塩素等の不純物イオンが成形体中に混入すると部品性能に悪影響を及ぼす可能性があることから、それらを除いたイオン交換水用との 2 系統を製作した。生成した飽和水蒸気は、圧力調節ラインを介して、所定の圧力および容量の水蒸気が供給可能となるようにした。

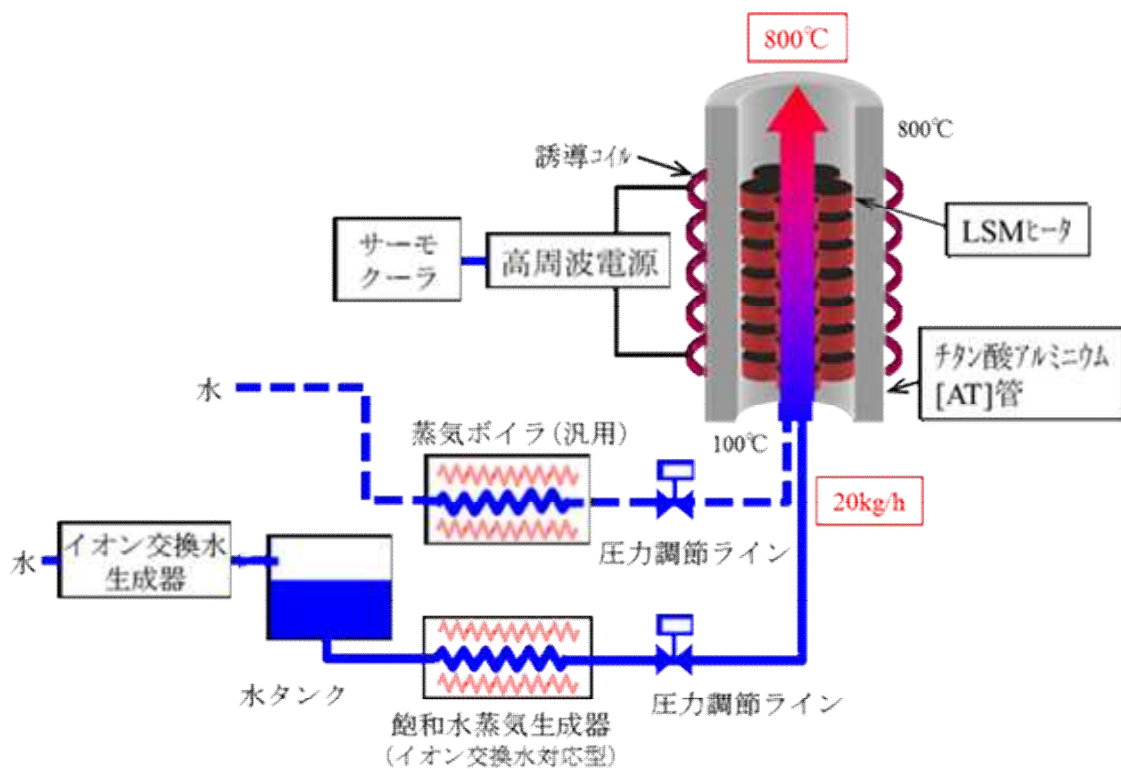


図 2-1-1 高温過熱水蒸気生成装置の構成図

2-2 高温過熱水蒸気生成装置の動作試験

開発した高温過熱水蒸気生成装置の動作試験を実施した。図2-2-1に動作試験の様子を、図2-2-2に動作試験結果を示す。高温過熱水蒸気生成装置の開発目標値である蒸気温度800℃以上、蒸気量20kg/h以上を達成した。

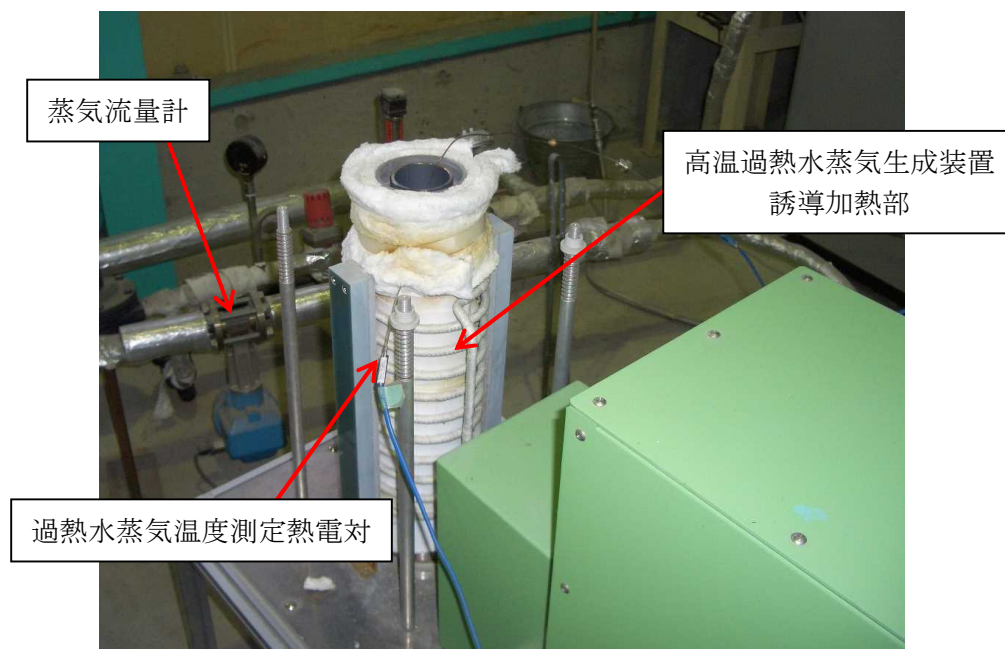


図 2-2-1 高温過熱水蒸気生成装置の動作試験の様子

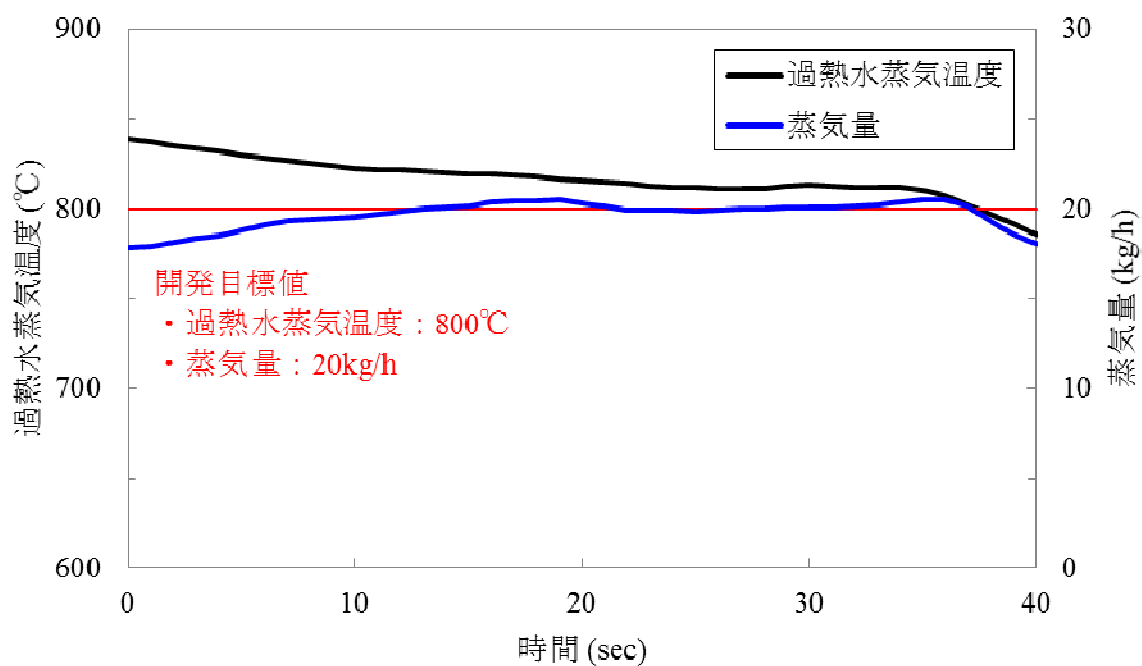


図 2-2-2 高温過熱水蒸気生成装置動作試験結果

第3章 高温過熱水蒸気処理炉の開発

3-1 高温過熱水蒸気処理炉の設計

高温過熱水蒸気炉の設計仕様を表 3-1-1 に示す。処理炉内の寸法を 500(L)×600(W)×500(H)mm にすることにより、開発目標である 500×500×300mm 以上の容量を確保した。処理炉内に電気ヒータを備えており、過熱水蒸気と電気ヒータを併用した加熱・温度制御が可能である。また、電気ヒータのみを用いて、予熱が可能な仕様とした。

表 3-1-1 高温過熱水蒸気処理炉の設計仕様

1.	炉型	バッチ式ドアキルン
2.	炉内寸法	500(L)mm×600(W)mm×500(H)mm 約 0.15m ³
3.	棚板寸法	320mm×320mm×15～20(t)mm
4.	排気方式	強制排気
5.	温度制御	プログラム調節計による温度制御
6.	過熱水蒸気生成方式	高周波インバータ式
7.	稼動時間	バッチ運転
8.	処理温度	700℃
9.	処理雰囲気	過熱水蒸気＋雰囲気ガス
10.	熱源	過熱水蒸気＋電気ヒータ

3-2 高温過熱水蒸気処理炉の構成および外観

過熱水蒸気処理炉の構成を図 3-2-1 に示す。

装置前段には、第2章で開発した高温過熱水蒸気生成装置を配置した。なお、水道水用の蒸気ボイラおよびイオン交換水用の飽和水蒸気生成器の前に備わっている水タンクに不活性ガスで曝気することで、使用する水の溶存酸素濃度を調整することが可能である。さらに、各種雰囲気ガスを導入することで、過熱水蒸気の酸素分圧が制御可能な仕様とした。

続いて処理室は、3-1で設計に基づいて製造し、電気ヒータを併用することで、処理室内を均一かつ精密に温度制御できる仕様とした。

処理室の後段には、脱脂の際に発生する排ガスを燃焼し脱臭するためのガスバーナーと、バーナー用の送風機および燃焼ガスユニットを設置した。

図 3-2-2 に開発した高温過熱水蒸気処理炉の外観を示す。

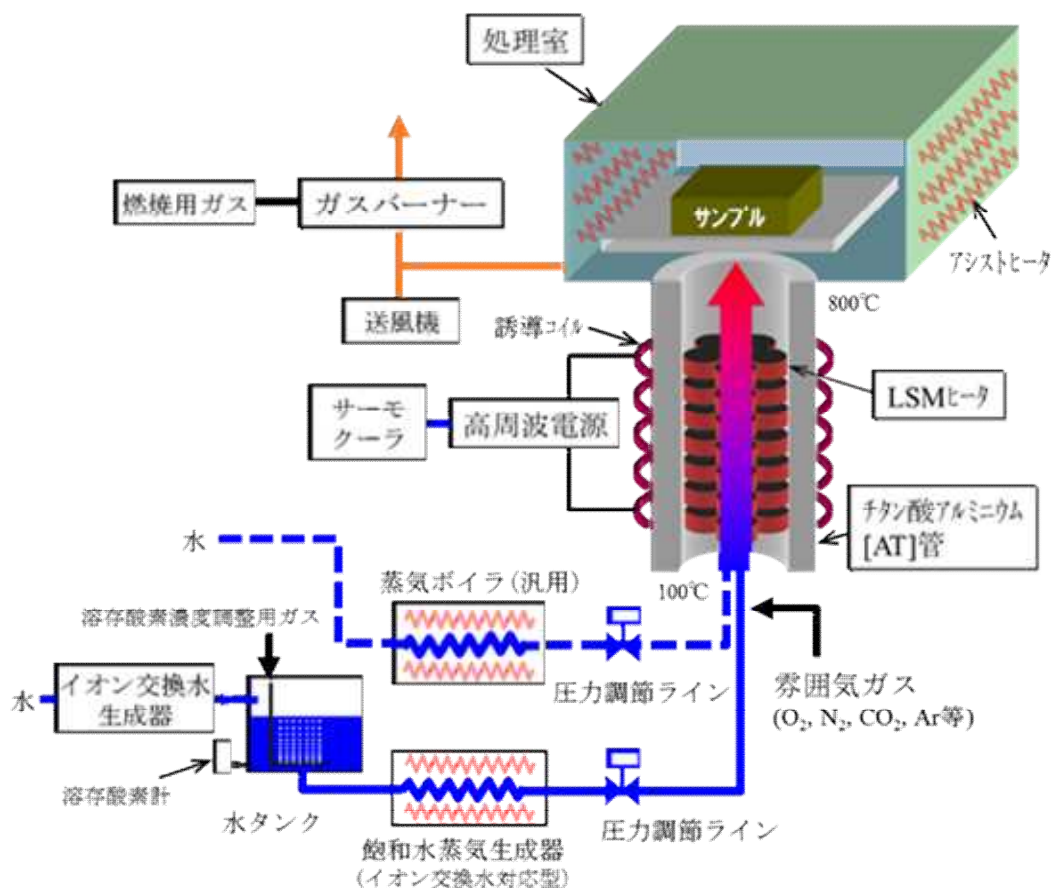


図 3-2-1 過熱水蒸気処理炉の構成

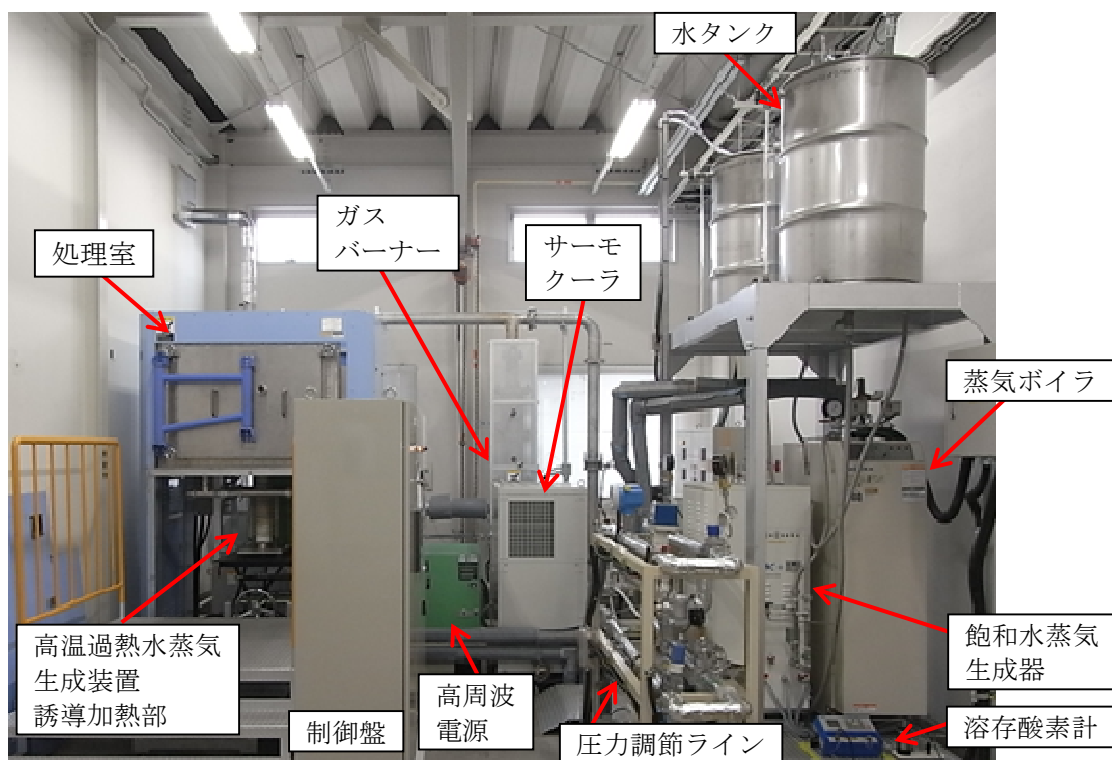


図 3-2-2 過熱水蒸気処理炉の外観

3-3 高温過熱水蒸気処理炉の動作試験

過熱水蒸気発生装置と電気ヒータを併用して、高温過熱水蒸気処理炉の動作確認を実施した。試験結果を図 3-3-1 に示す。あらかじめ電気ヒータで 200℃に予熱し、過熱水蒸気と電気ヒータで 10℃/min の昇温ができることを確認した。また、700℃×1h 保持後の温度は最大値が 705℃で最小値が 700℃であり、開発目標値である処理室内温度 $700 \pm 5^\circ\text{C}$ を達成した。

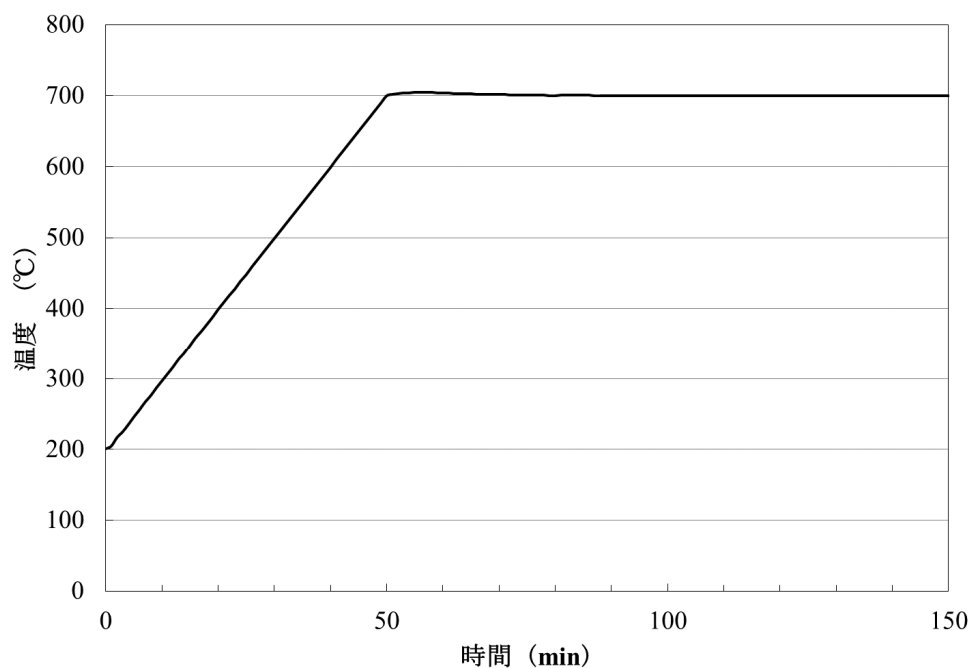


図 3-3-1 過熱水蒸気と電気ヒータの昇温結果

第4章 脱脂評価手法の確立

4-1 脱脂評価手法の調査

既存の高温過熱水蒸気生成装置（試作機）を用いて、アルミナ成形体の脱脂と各種評価を行った。

表 4-1-1 に評価に用いたアルミナ成形体（予備検討用アルミナ成形体）の仕様を示す。なお、過熱水蒸気処理条件は、昇温速度 10℃/min、処理温度 700℃、保持時間 1h とした（高速脱脂処理条件）。また、比較として、大気中にて通常の脱脂処理条件と高速脱脂処理条件で成形体の脱脂処理を行った。

脱脂後のアルミナ成形体の評価として、質量、かさ密度、気孔率、水分量、成形体比熱、残留炭素量の分析を実施した。さらに、脱脂後の成形体を焼結温度 1600℃、保持時間 2h の大気中で焼結し、密度測定を行うとともに、外観目視および浸透探傷法*による焼結体表面／内面のき裂等の確認を実施した。その結果、アルミナ成形体の脱脂挙動を評価する上で、成形体の残留炭素量の分析と浸透探傷法による焼結体表面/内面のき裂の検出が有効であることがわかった。

表 4-1-2 にアルミナ成形体の脱脂後の炭素除去率と焼結後の外観（浸透探傷試験結果）を示す。大気中において高速脱脂した場合は、後工程の焼成時にき裂（表面き裂、内部き裂）が発生しやすいが、過熱水蒸気中で脱脂することによりき裂の生成を抑制できることを実証できた。

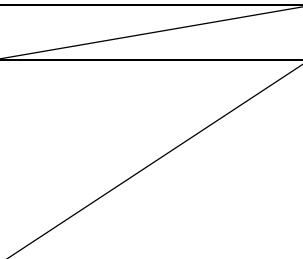
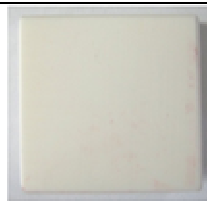
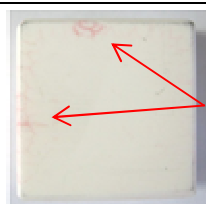
一方で、より肉厚の成形体を脱脂した場合には、たとえ過熱水蒸気といえども内部き裂が発生することが懸念される。したがって、以降の開発した高温過熱水蒸気処理炉を用いて脱脂挙動を評価するにあたっては、成形体厚さを 15mm から 30mm に厚くして評価することとした。

*：浸透探傷法は、赤色や蛍光の浸透性の良い検査液を用いて、表面のき裂、ブローホールなどを検出する非破壊検査方法である。金属、非金属を問わず、表面に開口したき裂（傷）であれば検出できるため広く利用されている。

表 4-1-1 予備検討用アルミナ成形体の仕様

アルミナ粉末純度	99.5%
成形助剤	PVA 系、5.7wt%
成形方法	一軸プレス＋CIP

表 4-1-2 予備検討用アルミナ成形体の脱脂後の炭素除去率と焼結後の外観

雰囲気	評価項目	通常脱脂処理	高速脱脂処理 (昇温：10℃/min)
過熱水 蒸気	炭素除去率		96.5%
	焼結体 外 観		
	き裂の有無		無
大 気	炭素除去率	99.0%	99.1%
	焼結体 外 観		
	き裂の有無	無	有

脱脂条件：700℃×1h

焼成条件：1600℃×2h（大気）

第5章 セラミックス成形体の脱脂技術の開発

5-1 脱脂条件の検討

開発した高温過熱水蒸気処理装置を用いて、アルミナ成形体の脱脂挙動を評価した。

表 5-1-1 にアルミナ成形体（モデル成形体）の仕様を示す。なお、過熱水蒸気処理における昇温速度は 10℃/min とした（高速脱脂処理条件）。また、比較として、大気中にて通常の脱脂処理条件と高速脱脂処理条件で成形体の脱脂処理を行った。

表 5-1-2 にアルミナモデル成形体の脱脂に及ぼす過熱水蒸気処理温度の影響を示す。処理温度の上昇に伴い脱脂後の炭素除去率は増加し、短時間で残留炭素を除去することが可能であった。脱脂処理後、モデル成形体内部には炭素が少量残留するが、その後の大気雰囲気下における焼成後もき裂のない焼結体を得ることができた。

表 5-1-3 にモデル成形体を過熱水蒸気脱脂および通常大気脱脂した場合の脱脂処理時間（室温から 700℃×1 時間の保持が終了するまでの時間）を示す。過熱水蒸気脱脂に要する時間は、通常の大気脱脂と比較して 1/15 であり、開発目標値である通常大気脱脂の 1/10 以下を達成できた。

次に、アルミナモデル成形体の過熱水蒸気中における脱脂挙動を明らかにするため、アルミナ造粒粉末について、水蒸気中の TG-DSC 測定を行った。その結果を図 5-1-1～2 に示す。乾燥 Ar 中の測定結果（図 5-1-1）より、成形助剤の熱分解に起因していると考えられ

る3つの発熱ピークの存在が確認できる。一方、加湿 Ar 中の測定結果（図 5-1-2）からは、310℃付近と 500℃付近に吸熱ピークが確認された。これは、加湿により発熱反応から吸熱反応に変化したことを意味しており、通常の大気脱脂時に生じる発熱反応の連鎖に起因した熱暴走による成形助剤成分由来の熱分解生成ガスの大量発生が抑制されるとともに、成形体にかかる熱衝撃が緩和されると推察される。その結果として、過熱水蒸気中では脱脂による成形体の破壊が抑制され、昇温速度が速い脱脂条件で処理した場合も焼結体中の割れの発生が抑えられたものと考えられる。

表 5-1-1 アルミナモデル成形体サンプルの仕様

寸 法	30×30×30mm
アルミナ粉末純度	99.5%
成形助剤	PVA 系、5.7wt%
成形方法	一軸プレス＋CIP

表 5-1-2 アルミナ成形体の脱脂に及ぼす処理温度の影響

脱脂雰囲気	過熱水蒸気			
処理温度	500℃	600℃	700℃	800℃
炭素除去率	91.4%	91.7%	94.4%	99.3%
焼結体 外 観				
き裂の有無	無	無	無	無

焼成条件：1600℃×2h（大気）

表 5-1-3 アルミナ成形体の脱脂時間

脱脂雰囲気	脱脂に要する時間 （保持終了まで）
過熱水蒸気	3h
大気（通常）	45h

脱脂条件：700℃×1h

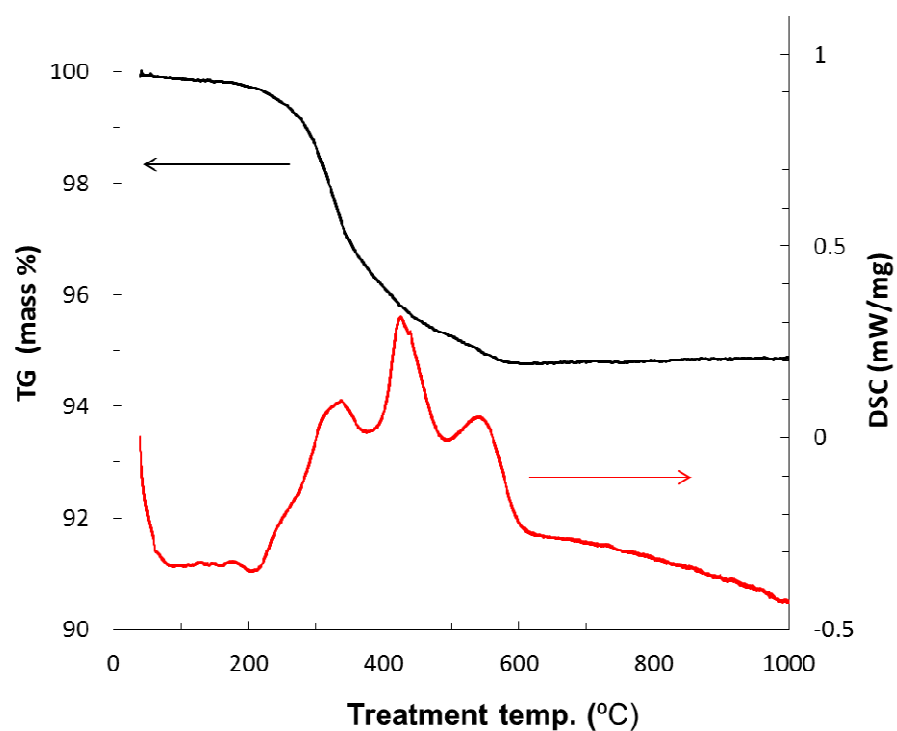


図 5-1-1 アルミナ造粒粉末の TG-DSC (乾燥 Ar、昇温 10°C/min)

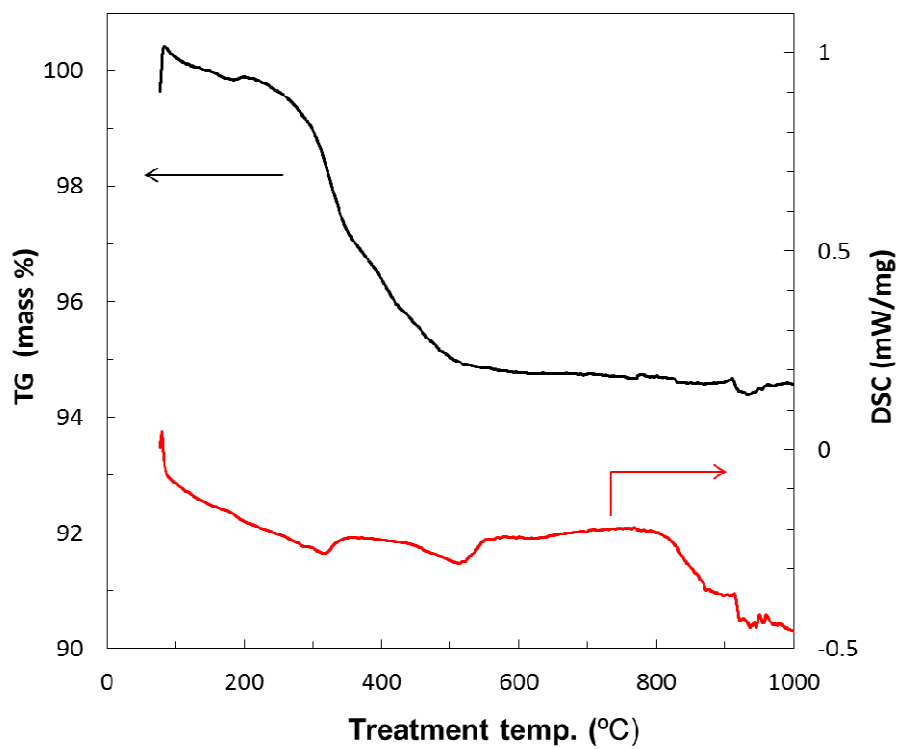


図 5-1-2 アルミナ造粒粉末の TG-DSC (加湿 Ar(H₂O=45vol%)、昇温 10°C/min)

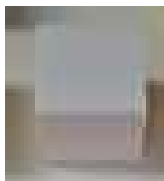
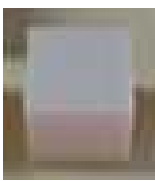
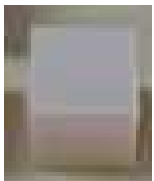
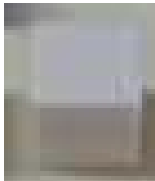
5-2 高速脱脂技術の確立

5-2-1 セラミックス成形体サンプルの多段積み脱脂

セラミックス成形体サンプルの過熱水蒸気処理による脱脂量を増加させるため、多段積み処理を検討した。前項で得られた過熱水蒸気脱脂条件をもとに、サンプル数を通常の 4 倍（棚板の 4 段積み）とし過熱水蒸気脱脂を行った。セラミックス成形体サンプルの仕様および処理条件は前項 5-1 と同じとした。

表 5-2-1-1 にアルミナ成形体の脱脂に及ぼす多段積みの影響を示す。上段から下段に向け炭素除去率はわずかに減少するが、多段積みによる焼結体への影響（き裂の発生）は認められなかった。

表 5-2-1-1 アルミナモデル成形体の過熱水蒸気脱脂に及ぼす多段積みの影響

脱脂雰囲気	過熱水蒸気			
試料位置 (段数)	4 段目 (上)	3 段目	2 段目	1 段目 (下)
炭素除去率	95.4%	95.0%	94.4%	93.7%
焼結体 外 観				
き裂の有無	無	無	無	無

脱脂条件：700℃×1h

焼成条件：1600℃×2h（大気）

5-2-2 大型試料の高速過熱水蒸気脱脂

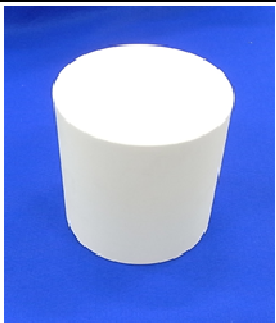
大気中での脱脂が困難とされる大型試料に対する過熱水蒸気による高速脱脂処理の可能性について検討した。

表 5-2-2-1 に大型試料の仕様を示す。過熱水蒸気による脱脂処理条件を最適化した結果、き裂のない焼結体を得られる条件として、処理時間（室温から 700℃×1 時間の保持が終了するまでの時間）を 17h まで低減できることが明らかになった。これは通常の大気脱脂（203h）と比較すると約 1/12 であり、開発目標値である通常大気脱脂の 1/10 以下を達成できた。表 5-2-2-2 に、各条件で脱脂した大型試料の焼結後の外観を示す。

表 5-2-2-1 大型試料の仕様

寸 法	φ 120×120(H)mm
アルミナ粉末純度	92.0%
成形助剤	PVA 系、3.2wt%
成形方法	一軸プレス＋CIP

表 5-2-2-2 大型試料の焼結後の外観

雰囲気	評価項目	通常脱脂処理 (脱脂時間：203h)	高速脱脂処理 (脱脂時間：17h)
過熱水 蒸気	焼結体 外 観		
	き裂の有無		無
大 気	焼結体 外 観		
	き裂の有無	無	有

脱脂条件：700℃×1h

第6章 過熱水蒸気の高機能化

6-1 AT セラミックス製配管の気密性評価

電子デバイス（積層コンデンサ、半導体多層基板、センサー等）に使用されるセラミックス部品を製造する場合、金属配線を含むセラミックス成形体の脱脂を必要とする。この場合、金属配線の酸化による導通不良を抑制し、かつ、成形体内の有機物由来の残留炭素を除去することが求められる。そのため、一部のセラミックス部品においては、過熱水蒸気中の平衡酸素分圧を厳密に制御した処理を必要とする。

LSM ヒータを搭載する配管には、耐熱衝撃性に優れる AT セラミックスを採用している。AT セラミックスの耐熱衝撃性は、AT 結晶の熱膨張係数の異方性により、焼成後の冷却過程において結晶単位の粒界き裂がバルク内全体に形成することで発現する。したがって、粒界き裂の間隙を介して AT セラミックス配管内に大気中の酸素が流入することが懸念される。また、AT セラミックスの粒界き裂は温度上昇に伴い閉塞／修復することが知られていることから、ヒータ加熱時の AT 配管下部（低温域）と上部（高温域）とでは粒界き裂の開閉状態が大きく異なり、その結果として、気密性も異なることが予想される。

そこで、AT セラミックス配管と同材の AT 薄片を、酸素ポテンシャル勾配下に曝すことにより、AT 薄片を介した酸素透過性に及ぼす温度の影響を精密に評価し、AT セラミックス管内への H₂O 供給と管壁からの酸素透過の結果として予測される管内の酸素分圧を算出した。

結果を図 6-1-1 に示す。AT 管壁の肉厚を 20mm まで厚くすると、低温でも数 Pa レベルの酸素分圧に保てることがわかる。一方、通常の水道水等には 8000 μ g/l 前後の酸素が溶存しており、このような水を用いて生成した過熱水蒸気の平衡酸素分圧は、熱力学平衡計算の結果、室温から 800 $^{\circ}$ C にわたって数 Pa レベルで推移することが明らかになった。したがって、広範な温度域で酸素分圧を数 Pa レベル以下に保持するためには、AT セラミックス管の肉厚を 20mm 以上にすることが望ましいと考えられ、開発装置に反映させた。

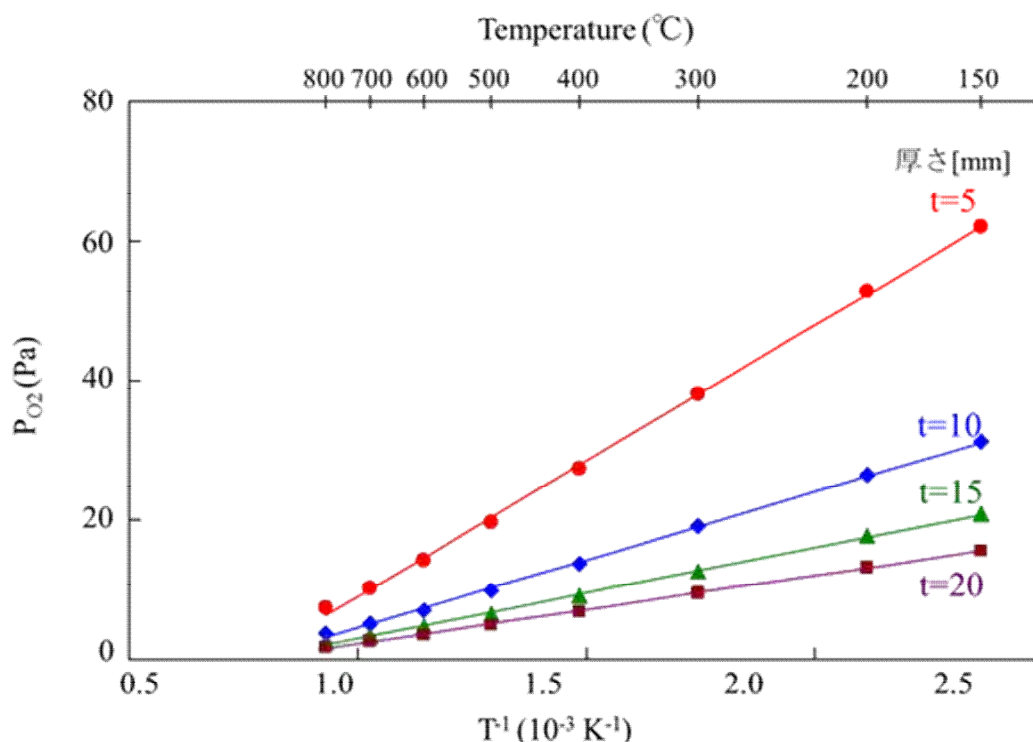


図 6-1-1 過熱水蒸気システムにおける AT セラミックス管壁からの空気透過の影響

6-2 マイクロ波照射による OH ラジカル生成検討

OH ラジカルは酸化作用が強いため、脱脂工程においてサンプル中に残留する炭素をより低温で効果的に除去することが期待される。そこで、マイクロ波整合器を用いて、過熱水蒸気流中にマイクロ波を照射し、プラズマを発生させることにより OH ラジカルを生成させることが可能かを調査した。

試験の結果、過熱水蒸気中にマイクロ波プラズマを照射することにより、OH ラジカルが生成することを確認できた。しかし、OH ラジカルの存在寿命は非常に短く、処理室内に OH ラジカルを安定的に存続させて脱脂をすることは困難であることがわかった。

第7章 波及効果検討

7-1 過熱水蒸気処理技術の新規用途展開の可能性検討

川下企業のニーズに適用できるかどうか試験を実施した。また、大幅な需要拡大が見込まれる炭素繊維強化プラスチック（CFRP）について、過熱水蒸気処理による樹脂分解と繊維抽出を検討した。

第8章 プロジェクトの管理・運営

8-1 進捗・物品管理

進捗管理として研究開発委員会のほかに、研究進捗打合せを2月に1回のペースで実施し、各参画機関の進捗状況を確認した。

導入機械装置の発注および検収管理を実施した。

8-2 研究開発委員会の開催

研究開発委員会を各年2回開催し、アドバイザー出席のもと活発な議論を行った。

平成23年度

第1回研究開発委員会 平成23年9月13日（火）

第2回研究開発委員会 平成24年3月9日（金）

平成24年度

第1回研究開発委員会 平成24年8月29日（水）

第2回研究開発委員会 平成25年3月5日（金）

平成25年度

第1回研究開発委員会 平成25年8月23日（金）

第2回研究開発委員会 平成26年2月19日（水）

第9章 全体総括

9-1 複数年の研究開発成果

本研究開発は、高温のクリーン過熱水蒸気を用いて高速脱脂可能な低環境負荷型の簡便な熱処理技術を開発するために三ヶ年研究計画で取り組んできた。当初の目標に対する実施結果を表 9-1-1 に纏める。全ての開発目標を達成した。

また、熱重量分析の結果、加湿により成形助剤分解時の発熱反応が吸熱反応に変化することが明らかになった。過熱水蒸気中では、通常大気脱脂時に生じる発熱反応の連鎖に起因した熱暴走による成形助剤成分由来の熱分解生成ガスの大量発生を抑制するとともに、成形体にかかる熱衝撃が緩和されるものと推察される。その結果、過熱水蒸気中では脱脂による成形体の破壊が抑制され、昇温速度が速い脱脂条件でも焼結体の割れの発生が抑えられたものと考えられる。

表 9-1-1 研究開発目標値と達成値

項目	開発目標値	達成値	達成度
脱脂に要する時間 (脱脂温度における 保持終了まで*1)	従来比 1/10 以下	モデル試料*1：従来比 1/15 過熱水蒸気脱脂：3h 大気脱脂：45h 大型試料*2：従来比約 1/12 過熱水蒸気脱脂：17h 大気脱脂：203h	○
脱脂炉	過熱水蒸気生成装置 ・ 出口温度：800℃以上 ・ 蒸気量：20kg/h 以上	・ 出口温度：800℃以上を達成 ・ 蒸気量：20kg/h 以上を達成	○
	処理室（バッチ式小型炉と同等） ・ 内容積：500×500×300mm ・ 温度：700±5℃	・ 内容積：600×500×500mm ・ 温度：700±5℃を達成	○

*1) 700℃×1h で実施

*2) 原料粉末：アルミナ粉末（純度 99.5%、成形助剤 5.7wt%）、試料サイズ：30×30×30mm

*3) 原料粉末：アルミナ粉末（純度 92%、成形助剤 3.2wt%）、試料サイズ：φ 120×120H mm

9-2 研究開発後の課題・事業化展開

本研究開発の成果から高温過熱水蒸気による脱脂条件および高速脱脂効果は、試料の種類・形状により大きく異なることが判明した。そこで、本研究開発で得られた高温過熱水蒸気による高速脱脂効果を川下企業に PR するとともに、川下企業のニーズ毎に脱脂条件の最適化を行うことにより過熱水蒸気脱脂技術の事業化を図る。



この印刷物は、印刷用の紙へ
リサイクルできます。