

平成30年度

戦略的基盤技術高度化・連携支援事業

戦略的基盤技術高度化支援事業

「窒化物セラミックスの高品質・低コストを実現する

循環型乾式ビーズミルを用いた原料粉体の新規粉碎技術の開発」

研究開発成果等報告書

平成31年3月

担当局 関東経済産業局

補助事業者 公益財団法人 栃木県産業振興センター

目次

| | |
|-----------------------|--------|
| 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 |
| 1-2 研究体制 | ・・・ 8 |
| (研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者) | |
| 1-3 成果概要 | ・・・ 10 |
| 1-4 当該研究開発の連絡窓口 | ・・・ 11 |
| 第2章 本論 | |
| 2-1 研究開発内容 | ・・・ 12 |
| 2-2 課題解決のための具体的研究開発内容 | ・・・ 13 |
| 2-3 研究開発の成果 | ・・・ 16 |
| 最終章 全体総括 | |
| 3-1 複数年の研究開発成果 | ・・・ 24 |
| 3-2 事業化展開 | ・・・ 25 |
| 3-3 まとめ | ・・・ 27 |

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

【研究開発の背景】

【1. 課題】

自動車・航空機分野では、高温高強度が必要なエンジン部材（ターボチャージャロータ、グローブラグなど）、排ガス処理部材（触媒担体ハニカム）や耐摩耗性が必要な機械部品（冷却水ポンプ用メカニカルシール）にセラミックス材料が使われている。

自動車・航空機の国際的な低価格競争の激化に伴い、これらセラミックス部材においても低コスト化が求められている。また、燃費規制強化に対応するため、高燃焼効率化により燃焼温度が上昇し、それに伴いエンジン部材などではより耐熱性や耐熱衝撃性が向上した高品質化も求められている。

自動車・航空機分野のニーズ：セラミックス部材の低コスト化と高品質化

【2. 窒化物セラミックスの特性と産業上の利用】

窒化物セラミックスは、ファインセラミックスの中でも表1に示すように、機械的特性や熱的特性などの材料特性のバランスが最も良い。

表1 主なセラミックス材料の物性値

※(株)NTK セラミック web サイトより

| 機械特性 | | 型番 | 密度 g/cm ³ | 弾性率 GPa | 曲げ強度 MPa | 硬度 GPa | 破壊靱性 MPa√m |
|---|---------|--------|-------------------------|------------|-------------|-----------|---------------|
| アルミナ (Al ₂ O ₃) | 標準品 | A9951 | 3.9 | 390 | 450 | 18 | 4 |
| アルミナ (Al ₂ O ₃) | 耐熱衝撃タイプ | A9951S | 3.9 | 370 | 220 | 16 | 7 |
| ジルコニア (ZrO ₂) | 標準品 | AYZ-3 | 6.0 | 200 | 1000 | 13 | 6 |
| 炭化ケイ素 (SiC) | 標準品 | - | 3.1 | 410 | 500 | 24 | 3 |
| 窒化ケイ素 (Si ₃ N ₄) | 標準品 | ASN-4 | 3.2 | 290 | 720 | 14 | 5 |
| 窒化アルミ (AlN) | 標準品 | - | 3.3 | 320 | 350 | 13 | 3 |

代表的な窒化物セラミックスである窒化ケイ素 (Si₃N₄) は、ケイ素の窒化物で、高い強度とねばり強さを合わせ持つ代表的な構造用セラミックスとして知られており、かつ耐熱衝撃抵抗性に優れ、溶融金属に比較的濡れ難い性質を持っている。

これらの特性を利用して自動車のエンジン部品などの内燃機関部品や溶接機のトーチノズルなど、特に過酷な加熱環境で使用される部品に活用されている。また、高い耐摩耗性と機械強度を利用してベアリング部品やシャフト、軸受けに使用されている。更には低発塵の効用を活用してクリーンな環境を要求される半導体製造装置の部品へと利用も進んでいる (図1)。

また、窒化アルミニウムは、高熱伝導率と電気絶縁性が高いセラミックスとして電子部品のヒートシンクなどに用いられている。最近では、ICなどの放熱基盤（高熱伝導率+高熱放射性+耐熱衝撃性）に応用されたり、またバンドギャップが約6.0Vと高く高絶縁材であることから、半導体として用いられ、LEDやレーザー素子の製作にも利用されている。

窒素、ケイ素、アルミニウム、酸素からなるサイアロン（SiAlON）は、溶融アルミニウムに対して、付きにくく離れやすい性質があるため、アルミニウム溶融用坩堝として使用されている。



図1 窒化ケイ素セラミックス部材

【3. 窒化物セラミックス製造の課題】

この様に優れた特性をもつ窒化物セラミックスであるが、平成26年度におけるセラミックス原料生産額の4.3%を占めるに過ぎない

（2015年ファインセラミックス産業動向調査：（一社）日本ファインセラミックス協会）。この理由として、窒化物セラミックス原料粉が高価格であることと、難焼結性である

ことがあげられる。主なセラミックスの試薬グレードの価格を表2に示す。

<焼結方法>

たとえば窒化ケイ素の焼結方法は、原料粉体を成形後、窒素などの不活性雰囲気において、1800℃以上で加熱し焼結させる。高熱伝導窒化ケイ素セラミックスの場合では、高純度な原料粉体を用いて2100℃以上の高温でガス圧焼結する必要がある。アルミナの焼結条件が大気中、1600～1700℃であることと比較すると、不活性ガスの使用と、高温焼結にエネルギーを要するため焼結コストが高くなる。

<原料粉末>

窒化ケイ素の理想的原料粉体は、既往の研究から次の要件が望まれている。

I 粒子径：0.5μm以下

窒化物に限らず、セラミックス焼結原料が大きいと粒子間の空隙が焼結によって埋まらず、図2に示すように緻密なセラミックスが得られない。窒化ケイ素の場合、0.5μm以上の粒子をほとんど含まないことが、緻密体を得るためには必要であると報告されている（特開平8-34603）。

表2 主なセラミックス粉体の価格

| 材料名 | 容量 | 価格 | メーカー |
|----------|-----|---------|------|
| | g | 円 | |
| アルミナ | 500 | 1,700 | 関東化学 |
| 炭化ケイ素 | 500 | 14,500 | 和光純薬 |
| 窒化ケイ素 | 500 | 85,000 | 関東化学 |
| 窒化アルミニウム | 500 | 110,000 | 関東化学 |

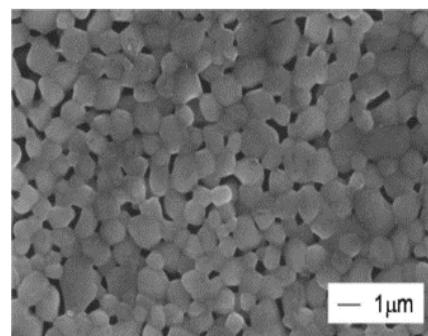


図2 粗粒子原料粉体によるセラミックス焼結体

II 粒子径範囲：0.1～0.35 μm の範囲が約 80vol%

原料粉体の粒径分布が不均一な場合、図3に示すように焼結中に一部の粒子が大きく成長（異常粒成長）し、強度低下をもたらすことが知られている。窒化ケイ素については、0.1～0.35 μm の粒径範囲が約 80vol%を占めることが望ましいと報告されている（特開平 8-34603）。

III 酸素含有量：2.5mass%以下

窒化物は表面酸化が避けられないが、過度の酸素含有は焼結体の強度を低下させることが知られている。窒化ケイ素の場合は、酸素含有量を 2.5mass%以下に抑える必要がある（セラミック工学ハンドブック第2版 [応用]（2002）p. 117）。

表3に市販されている、窒化ケイ素粉体の物性を示すが、粒径と粒径範囲において上記の要件を満たすものはない。

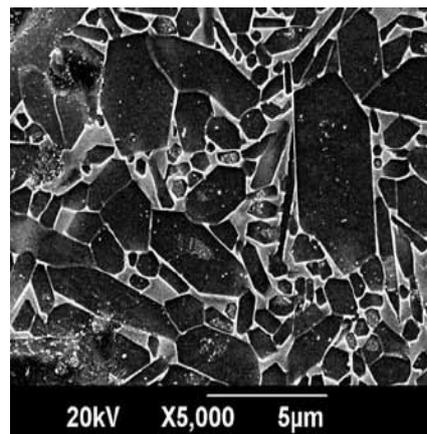


図3 窒化ケイ素焼結体における異常粒成長

表3 市販窒化ケイ素焼結用原料粉体の物性値

| 社名 | 規格 | 平均粒子径 d_{50} | 粒度範囲 | 酸素含有量 |
|---------|---------|-------------------|-------------------|---------|
| | | (μm) | (μm) | (mass%) |
| 宇部興産(株) | SN-E10 | 0.5 | 0.3-1.2 | 0.1 |
| デンカ(株) | SN-9FWS | 0.7 | — | 0.8 |
| (株)燃焼合成 | | 0.9 | 0.18-8.8 | — |

<窒化物セラミックス原料粉の価格>

従来の窒化物セラミックス原料粉体の製造方法は、図4に示すように粗粒原料を湿式粉碎→乾燥→解砕の3工程を必要としている。この製造工程は、次の理由により高コストとなっている。

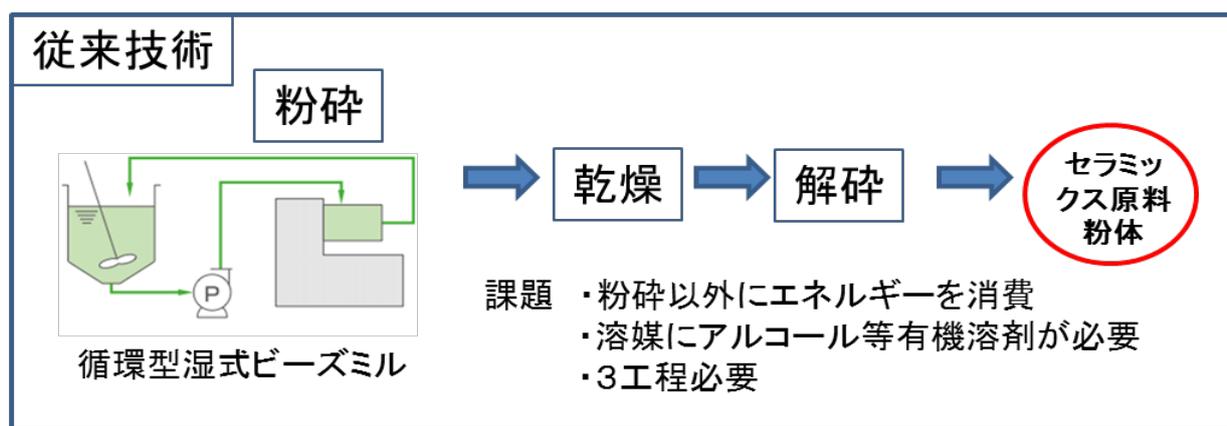


図4 窒化物セラミックス原料粉体製造の従来技術

I エネルギーと時間が必要

粉碎以外に乾燥と解砕にエネルギーと時間が必要となり、表4に示すように特に乾燥に大量のエネルギーと時間を必要としている。

表4 従来法と新規法の製造に係るエネルギーと時間の比較（粉碎機容量20L）

| 工程 | 循環型湿式粉碎法 | 循環型乾式粉碎法 |
|----|------------|-----------|
| 粉碎 | 50kW、2h | 80kW、3h |
| 乾燥 | 30kW、20h | — |
| 解砕 | 50kW、2h | — |
| 合計 | 800kWh、24h | 240kWh、3h |

II 湿式粉碎に有機溶媒が必要

窒化物は水を媒体として粉碎すると酸化するため、高額なアルコールや炭化水素系溶媒が必要となっている。この従来の粉碎工程のコストが、窒化物セラミックスの高価格の大きな要因となっている。

【4. 窒化物セラミックスに対する新たなニーズ】

窒化物セラミックスの低コスト化と高品質化が実現すれば、従来は他のセラミックスが用いられていた部材に対する窒化物セラミックス利用のニーズがある。その代表として、自動車の冷却水循環ポンプなど使用されるメカニカルシールがある。メカニカルシールは、ポンプなどの回転機械の動力を伝える軸部分（シャフト）に設置されるパッキン部品の一種で、その摺動面には現在、その高耐摩耗性から炭化ケイ素（SiC）セラミックスが利用されている（図5）。しかし、炭化ケイ素は、結晶の劈開性（割れやすさ）が高く、そのため焼結体（セラミックス部材）にしたとき、チッピング（欠け）しやすい欠点があり、メカニカルシールの信頼性を低くする要因となっている。耐摩耗性において、炭化ケイ素と同等の窒化ケイ素を用いれば、結晶の劈開性が炭化ケイ素より小さく、チッピングの可能性が低いため、信頼性の高いメカニカルシールとなる。

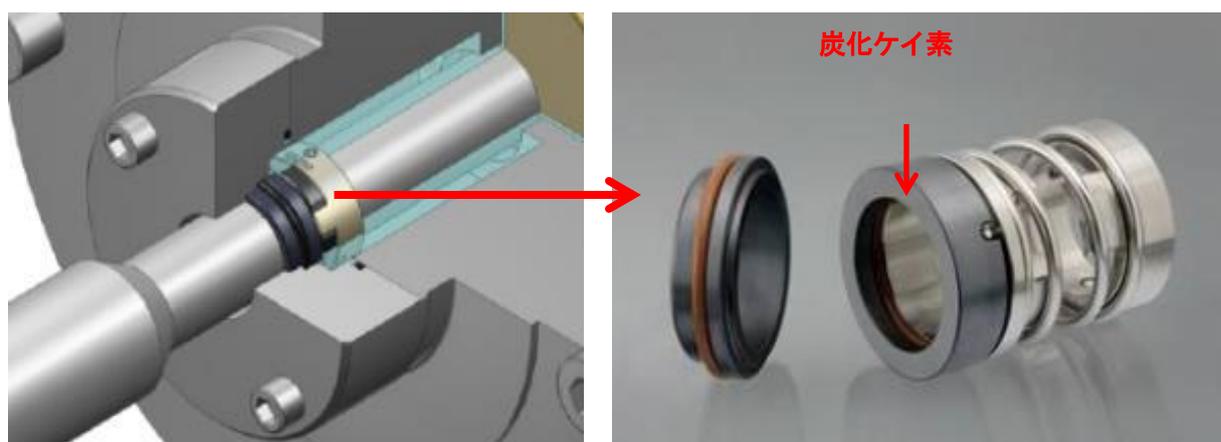


図5 ポンプ用メカニカルシール

【5. 研究開発動向】

自動車産業等からのニーズが高い窒化物セラミックス原料粉体の低コスト化の一つの方法として、粉碎方法を湿式法ではなく、乾式法とすれば、高額な溶媒を使用する必要が無く、それにより乾燥・解砕の2工程を省力することが出来る。窒化物セラミックス原料粉体の製造方法の新技术を図6に示した。

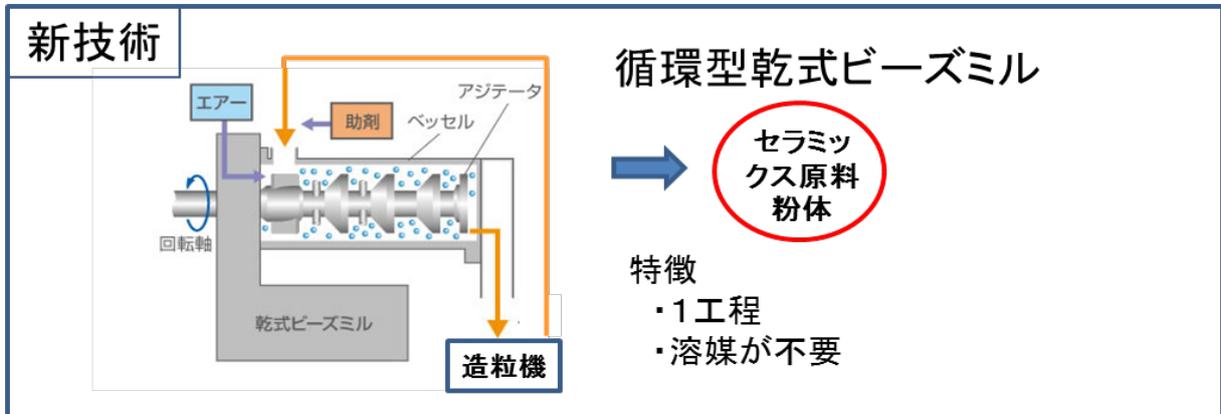


図6 窒化物セラミックス原料粉体製造の新技术

粉碎方法（装置）には、表5に示すような様々なものが実用的に用いられており、素材及び所望の粒径のよって使い分けられているが、窒化物セラミックス原料粉体に望まれているサブミクロンサイズの超微粉碎には、ビーズミルが適している。ビーズミルは、容器の中にビーズ（粉碎メディア）を充填し、粉碎室中央の回転軸を回転させることにより、ビーズに運動を与える。ここに粉体を送り込み、ビーズを衝突させることによって微粉碎・分散する（図7）。当社はビーズミルの開発・製造を35年に渡り行っており、湿式・乾式及びバッチ式・循環式など、用途に合わせた多様なビーズミルの開発実績があり、国内シェア30%を占めている。乾式粉碎機の開発においては、原料の粉碎室内での滞留時間が長く、かつ粉碎メディアの粉碎能力を十分に引き出し、効率よく原料の粉碎ができる横型乾式粉碎機を開発した（特開2007-319726）。その結果、数100 μ mの原料を1パスで数 μ mに粉碎することができるが、粒子は、10 μ m以下になると急激に凝集が強くなり、再凝集する課題が残されている。

表5 粉碎機の種類

| | | |
|-------|-------------------|--------|
| 粗 碎 機 | ジョークラッシャー | |
| | ジャイレトリークラッシャー | |
| | コーンクラッシャー | |
| | インパクト（ハンマー）クラッシャー | |
| 中 碎 機 | ロールクラッシャー | |
| | カッターミル | |
| | 自生粉碎機 | |
| | スタンプミル | |
| | 石臼型 | |
| | らいかい機 | |
| | リングミル | |
| 粉 碎 機 | 微 粉 碎 機 | ローラーミル |
| | | ジェットミル |
| | 高速回転粉碎機 | ハンマーミル |
| | | ピンミル |
| | | 回転ミル |
| | 容器駆動型ミル | 振動ミル |
| | | 遊星ミル |
| | | アトライター |
| 超微粉碎機 | 媒体攪拌ミル | ビーズミル |

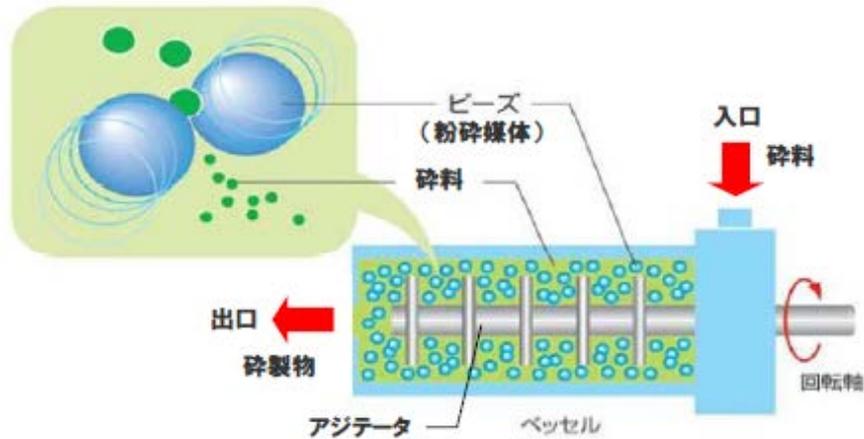


図7 ビーズミルの構造

【研究目的】

自動車、航空機等のエンジン部材や機械部材の高品質化と低コスト化のニーズを実現するための、窒化物セラミックス原料粉体の4つの課題

- ①高価格溶媒や乾燥工程を必要としない低価格な粉碎技術、
- ②粉体の表面酸化抑制、
- ③易焼結性を可能とするサブマイクロサイズ粒子、
- ④焼結時の異常粒成長を抑制する均一粒径分布、

を解決するシンプルな工程の循環型乾式ビーズミル粉碎機と酸化を抑制するマイルドな粉碎方法を開発し、粉碎コストを従来の1/3以下とする。さらに、得られた高品質・低コストな窒化物セラミックスによるメカニカルシールなどの新たな市場開拓を目指す。

【目標】

【1. 窒化物のサブマイクロサイズ粒子を作製する乾式粉碎方法の開発】

1) 微小ビーズ用乾式粉碎装置の開発

径 1mm 以下のビーズが運転可能な乾式ビーズミルを開発する。

図7に示すように、1mm 以下のビーズを用いれば焼結が容易なサブマイクロサイズに粉碎することが可能となり、窒化物セラミックスの低コスト化につながる。

2) 粉碎条件及び粉碎雰囲気による表面酸化抑制効果の検討

酸素含有量が 2.5mass%以下となる粉碎条件を確立する。

窒化物は表面酸化が避けられないが、既往の研究から、窒化ケイ素の場合は、酸素含有量 2.5mass%以上になると、焼結体の強度が低下させることが知られている。

(セラミック工学ハンドブック第2版 [応用] (2002) p. 117)

3) 粉碎粒子の酸化状態評価と酸化メカニズムの解明

酸素とケイ素の結合状態を明らかにし、酸化メカニズムを解明する。

【2. 均一粒度分布を可能とする乾式粉粒体自動循環システムの構築】

1) 粉体自動移送システムの構築

手動操作を必要としない、完全循環システムを構築する。

2) 乾式循環粉碎による均一粒径の実現

処理能力：1.0kg/hの循環システムを構築し、0.5 μ m以上の粒子：10vol%、粒度範囲：0.1～0.35 μ m（80vol%）を実現する。

湿式ビーズミルの処理能力1.5kg/hの3/2を実現する。乾式粉碎は、乾燥・解砕工程がないため、この処理能力でも、湿式より低コストが実現できる。

0.5 μ m以上の粒子をほとんど含まず、0.1～0.35 μ mの粒径範囲が約80vol%の均一粒径の窒化ケイ素は、焼結性が良いため、密度の高い焼結体の作製が可能となり、強度等の物性に優れた窒化物セラミックスが得られる。

【3. 窒化物の焼結特性評価と応用製品の開拓】

1) 窒化物の焼結特性評価

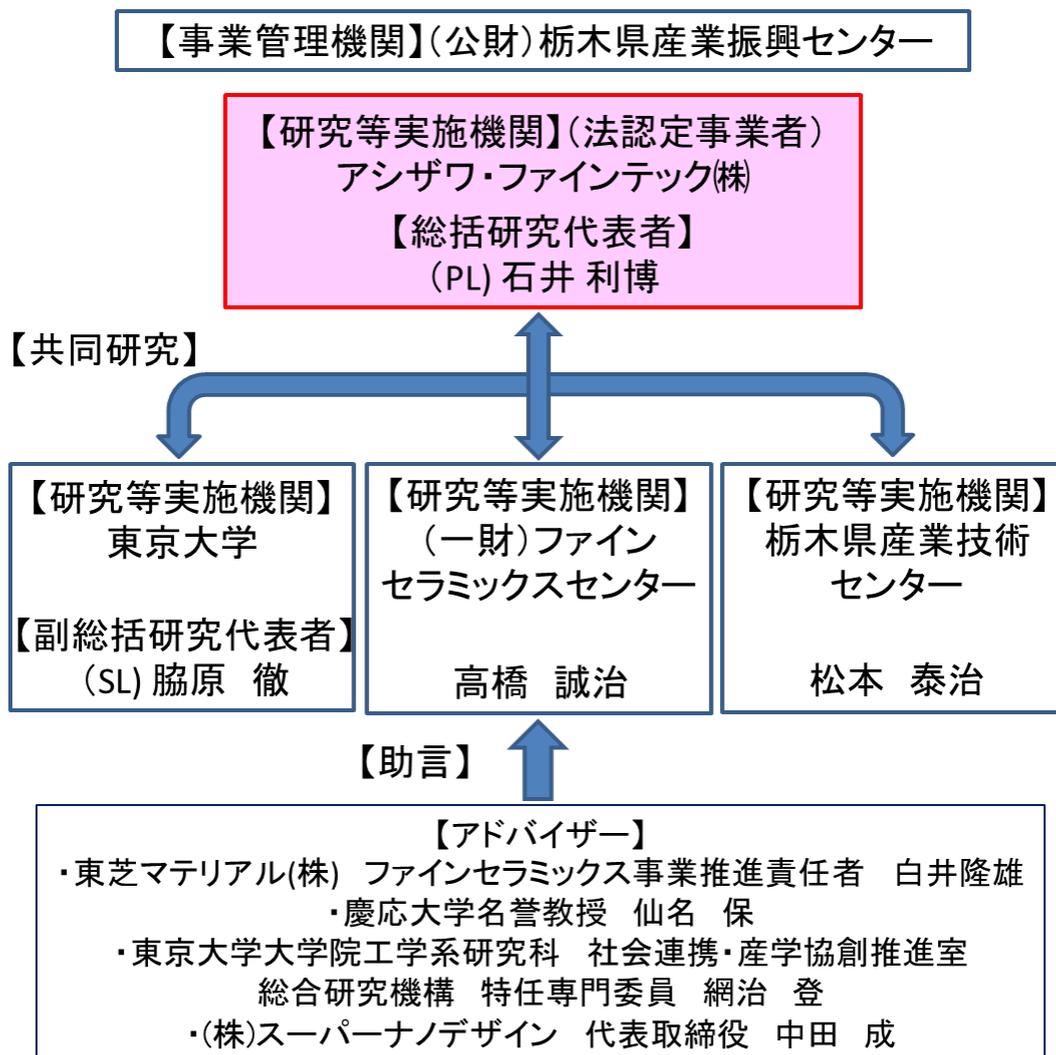
一般的な窒化ケイ素と同等の物性値を有する焼結体を作製する。

2) メカニカルシールの試作と評価

メカニカルシールの漏れ量3ml/hr以内を実現する。

現在のJIS B 2405「メカニカルシール通則」では、「メカニカルシールの性能は（1）漏れ量（2）摩耗量（3）トルクによって評価するが、これらの評価項目の値は製造者と使用者の当事者間で協定するものであり、規格などによって一律に規定することはできない。」となっているが、1993年改定以前のメカニカルシール通則で規定されていた漏れ量3ml/hrを目標とする。

1-2 研究体制



【事業監視機関 (補助事業者)】 公益財団法人栃木県産業振興センター

| 氏名 | 所属・役職 | 備考 |
|-------|--------------------------|----|
| 横塚 勝 | 産業振興部長兼ものづくり産業振興グループリーダー | |
| 永畑 由美 | ものづくり産業振興グループ 主査 | |
| 鈴木 光弘 | ものづくり産業振興グループ 主査 | |
| 吉原 正臣 | ものづくり産業振興グループ 主査 | |
| 田中 一弘 | ものづくり産業振興グループ 主事 | |
| 中村 邦佳 | 総務企画グループリーダー | |
| 関口 徹 | 総務企画グループ 主事 | |
| 嶋津 智章 | 総務企画グループ 主事 | |

【研究等実施機関（間接補助事業者）】アシザワ・ファインテック株式会社

| 氏名 | 所属・役職 | 備考 |
|--------|-----------------------|-------------|
| 石井 利博 | 微粒子技術研究所 主任研究員 | 総括研究代表者(PL) |
| 石川 剛 | 微粒子技術研究所所長 | |
| 萩原 直樹 | 微粒子技術研究所 主任研究員 | |
| 三橋 保洋 | 微粒子技術研究所 主任研究員 | |
| 田村 崇弘 | 微粒子技術研究所 研究員 | |
| 真崎 博 | 設計課 専任課長 | |
| 原田 香 | 生産管理課リーダー（兼務 製造課リーダー） | |
| 西山 智貴 | 生産管理課 サブリーダー | |
| 丹野 眞樹子 | 人事総務課 主任 | |
| 新井 貴則 | 人事総務課 専任課長 | |

【研究等実施機関（間接補助事業者）】国立大学法人東京大学

| 氏名 | 所属・役職 | 備考 |
|-------|---------------------------------------|--------------|
| 脇原 徹 | | 副総括研究代表者(PL) |
| 上村 紘子 | 東京大学工学系・情報理工学系等事務部財務課外部 資金チーム・一般職員 | |

【研究等実施機関（間接補助事業者）】一般財団法人ファインセラミックスセンター

| 氏名 | 所属・役職 | 備考 |
|-------|----------------|----|
| 高橋 誠治 | 環境材料グループ・グループ長 | |
| 大川 元 | 環境材料グループ・上級技師 | |

【研究等実施機関（間接補助事業者）】栃木県産業技術センター

| 氏名 | 所属・役職 | 備考 |
|-------|-------------------------|----|
| 諏訪 浩史 | 材料技術部 部長 | |
| 松本 泰治 | 材料技術部 無機材料研究室 特別研究員(TL) | |
| 山畑 雅之 | 材料技術部 無機材料研究室 技師 | |
| 相馬 宏之 | 機械電子技術部 機械加工研究室 主任研究員 | |
| 別井 保博 | 管理部 管理部長補佐 | |

【アドバイザー】

| 氏名 | 所属・役職 | 備考 |
|-------|-------------------------------------|----|
| 白井 隆雄 | 東芝マテリアル株式会社 取締役 | |
| 仙名 保 | | |
| 網治 登 | 東京大学大学院工学系研究科 社会連携・産学協創推進室 特任専門員 | |
| 中田 成 | 株式会社スーパーナノデザイン 代表取締役 | |

1-3 成果概要

| 研究課題 | 研究目標 | 研究開発の成果 |
|--------------------------------|---------------------------------|--|
| 【1-1】微小ビーズ用乾式粉砕装置の開発 | 径 1mm 以下のビーズが運転可能な乾式ビーズミルを開発する。 | 径 1mm 以下のビーズが運転可能な乾式ビーズミルが完成し、性能実験を実施した。 |
| 【1-2】粉砕条件及び粉砕雰囲気による表面酸化抑制効果の検討 | 酸素含有量が 2.5mass% 以下となる粉砕条件を確立する。 | 【1-1】の乾式ビーズミルでの粉砕雰囲気と粉砕条件を検討した結果、酸素含有量が 2.5mass% 以下となる雰囲気と粉砕条件を見出した。 窒化ケイ素中の酸素含有量の測定方法を確立した。 |
| 【1-3】粉砕粒子の酸化状態評価と酸化メカニズムの解明 | 酸素とケイ素の結合状態を明らかにし、酸化メカニズムを解明する。 | 【1-2】で検討した条件で粉砕した窒化ケイ素試料の形態及び表面におけるケイ素と酸素の結合状態及びミル材質からの不純物混入量を、走査型電子顕微鏡 (SEM)、赤外分光法 (FT-IR) などを用いて測定し評価した。 |
| 【2-1】粉体自動移送システムの構築 | 手動操作を必要としない、完全循環システムを構築する。 | 乾式ビーズミルから排出される粉砕粉体をビーズミルに再投入する粉体循環システムが完成し、手動操作を必要としない粉体自動移送システムも完成した。 |

| | | |
|-------------------------------|--|--|
| <p>【2-2】 乾式循環粉碎による均一粒径の実現</p> | <p>処理能力：1.0kg/hの循環システムを構築し、0.5μm以上の粒子：10vol%、粒度範囲：0.1~0.35μm（80vol%）を実現する。</p> | <p>粉碎条件などを検討し、乾式循環粉碎を行ったが、粒度測定による研究目標は未達であった。しかし、目標としたサンプルの粒子径分布や比表面積の値と比較するとより微細な粒子を得ることができた。</p> |
| <p>【3-1】 窒化物の焼結特性評価</p> | <p>一般的な窒化ケイ素と同等な物性値を有する焼結体を作製する。</p> | <p>【1-1】 および【2-1】の粉碎装置で粉碎した窒化ケイ素粉末の焼結体を作製し性能を評価した。市販の窒化ケイ素粒子と粉碎粉の焼結特性を評価した。</p> |
| <p>【3-2】 メカニカルシールの試作と評価</p> | <p>メカニカルシールの漏れ量3mL/hr以内を実現する。</p> | <p>粉碎した窒化ケイ素粉末で、メカニカルシールを作製し、特性を評価した結果、目標値は達成できた。しかし、メカニカルシールの材料としては適さないと判断した。</p> |

1-4 当該研究開発の連絡窓口

アシザワ・ファインテック株式会社 微粒子技術研究所

石井利博

TEL：047-453-8113

FAX：047-453-8377

E-mail：ishii@ashizawa.com

第2章 本論

2-1 研究開発内容

今回、研究開発する新たな技術は、図6に示す循環式乾式ビーズミル装置とそれを用いた窒化物セラミック原料粉体の粉碎技術である。この装置は、乾式であるため溶媒が必要なく、従来の湿式粉碎に必要であった「乾燥」と「解砕」の2工程が省略される。これにより、粉碎エネルギーと工程時間が大幅に短縮される。その結果、原料粉体の製造コストが大幅に削減でき、引いては川下企業ニーズである窒化物セラミックの低コスト化が実現できる。また、窒化物セラミックの理想的原料粉体の近い製品の製造が可能となり、窒化物セラミックの焼結温度及び焼結時間の短縮されることでも、低コストが図れる。さらには、理想的原料粉体から作製された窒化物セラミックは、強度や密度等の物性において従来製品より優れたものとなり、川下企業ニーズである窒化物セラミック部材の高品質化が図れる。

<新技術開発における技術的課題>

【1. 窒化物のサブミクロンサイズ粒子を作製する乾式粉碎方法の課題】

図8に湿式ビーズミルにおける、ビーズ径と粉碎粒子の粒径の関係を示す。サブミクロンサイズに粉碎するためには、1 mm以下のビーズを用い、かつ粉碎試料を数回ミルに通す(パス)することが必要である。しかるに、現在の乾式ビーズミルでは約3mmのビーズを用いてシングルミクロン程度までしか粉碎できない。これには次の二つの原因がある。

1) 粉碎された微粉体は、凝集し易く、粉碎室内室壁に付着して粉体層を形成し、大きなビーズでないと粒子にエネルギーが伝達されない。そのため、約3mm以上の大きなビーズを使用することになり粉碎確率が小さくなる。なお、湿式の場合は、粉体が溶媒中に混合しスラリー化することで粉体層の形成が抑制され小さいビーズでもエネルギーが伝達できる。

2) 小さいビーズはミルの回転力により、粉碎室内壁の周方向(一方向)に流れやすくなり、ビーズの接触確立が減少し、粉碎効率が著しく低下する。

また、乾式粉碎においても、大気中の酸素及び水蒸気により窒化物は、酸化することが報告されている(吉村ら、窯業協会誌, 94, p139 (1986))。原料粉体の酸化は、焼結性低下や焼結体の物性低下を引き起こす。

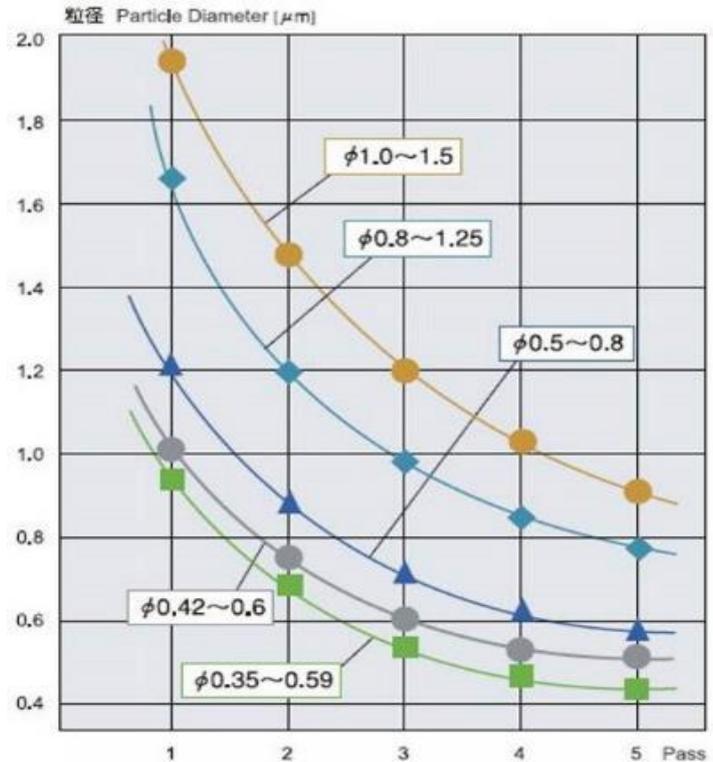


図8 湿式ビーズミルにおけるビーズ径と粉碎粒子の粒径の関係

【2. 均一粒度分布を可能とする乾式粉粒体自動循環システムの課題】

ビーズミルによるサブミクロンサイズへの粉碎と、均一粒度分布を実現するには、ミルを通過する回数(パス回数)を多くすると、粒径分布がある一定の大きさに収束して均一な粒径分布にできる(図9)。この循環式は現在、液体スラリーを用いた湿式のみで可能な方式である。湿式粉碎は溶媒と粉碎物がスラリー状で粘性が高いため、容易に循環することができ、パス回数を増やすことができる。一方、乾式粉碎は気体と粉碎物の混合体の粘性がほとんど無いため、気体と粉碎物が一体となって流動せず、これまで循環システムが構築されていない。パス回数を増やすには、手作業で粉碎物をビーズミルに投入する必要がある、粉碎が高コストとなる。

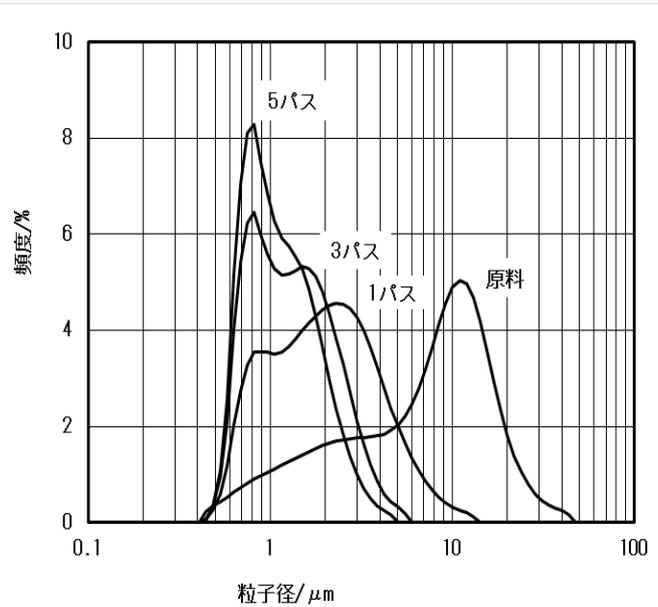


図9 パス回数が異なる場合の粒子径分布

【3. 窒化物セラミックスの新たな応用製品開拓の課題】

今回開発粉碎技術により、窒化物セラミックス原料粉体のシェアを獲得したとしても、上述のとおりセラミックス生産額の4.3%に過ぎない。本技術は、低コストかつ高品質な窒化物セラミックスの製造を可能とすることから、新たな応用製品を開拓し市場獲得する必要がある。

2-2 課題解決のための具体的研究開発内容

【1. 窒化物のサブミクロンサイズ粒子を作製する乾式粉碎方法の開発】

【1-1】微小ビーズ用乾式粉碎装置の開発

本研究では上記1)「粉体層形成」の課題に対し、粉碎室内に生じる粉体層の成形を抑制のため、これまでの乾式粉碎プロセスにはない新しい概念として粉碎室内に気体を送ることで粉碎室内部の粉体の滞留時間を短縮させ粉体層成形を抑制する。具体的には、当社特許技術である横型乾式ビーズミルに図10(a)に示すガス導入部を設け、気体を送ることを可能とする。滞留時間が短くなると1パスの粉碎効率が低下するが、パス回数を多くすることで、トータルの粉碎時間を確保する。また、2)「ビーズの周方向流」の課題に対し、小径ビーズ(1mm程度)を使用するため粉碎室周壁面に示すようなデフレクター※(1)機構を設けることで、粉体に最適なエネルギーを付加させることを可能するとともに、ビーズの回

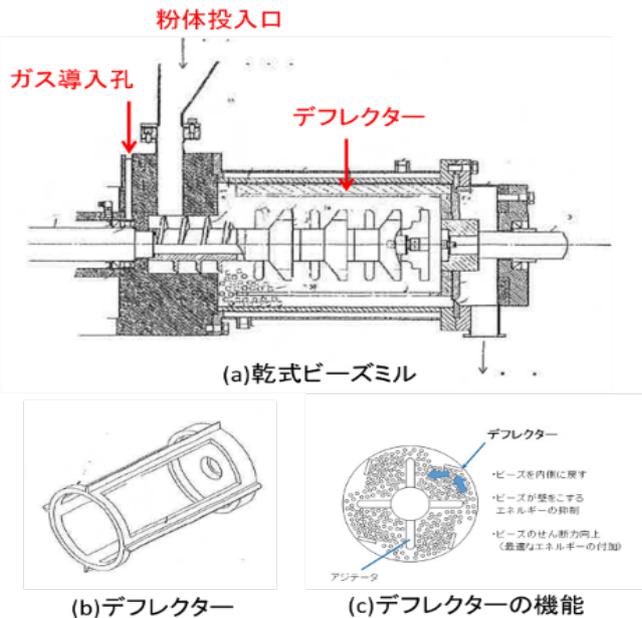


図10 微小ビーズ用乾式粉碎装置

転運動により消費する不要なエネルギー損失の抑制を図る。具体的には、図10(b)に示すような、デフレクターを粉砕タンク内側に設置し、図10(c)に示すように、粉砕室内壁を周回するビーズを内側へ、送り込む機構を開発する。循環運転は上記理由のほかに、粉砕室での滞留時間分布を均一化することができるので粒度分布をシャープにする効果を得ることができる。また、シミュレーションにより装置内のビーズの挙動や粉体の流れを解析し、最適な装置形状を把握することで、微小ビーズ用乾式粉砕装置の開発を効率的に行う。具体的には、熱流動解析ソフトウェアを使用し、離散化の手法として離散要素法(DEM)と粒子法(MPS)の連成解析をおこない、解析結果を装置設計へフィードバックする。

【1-2】 粉砕条件及び粉砕雰囲気による表面酸化抑制効果の検討

乾式粉砕における、大気中の酸素及び水蒸気による窒化物の酸化は、粉砕に消費されなかったエネルギーによるメカノケミカル反応によるものと考えられる。乾式ビーズミルを用いて、窒化ケイ素をモデル材料として、ビーズの材質・大きさや周速などの粉砕条件を変化させ酸素含有量に及ぼす影響を調べる。また、粉砕雰囲気をドライ空気やドライ窒素として、酸素や水蒸気の存在しない条件で粉砕し、粉砕効率と表面酸化に及ぼす雰囲気の影響を調べる。窒化物粉砕粒子の酸素含有量を、JIS R 1603「ファインセラミックス用窒化けい素微粉末の化学分析方法」の酸素の定量方法である「不活性ガス融解—赤外線吸収法」により定量する。具体的には、栃木県産業技術センターにおいて、当該 JIS に準拠した分析が可能な酸素・窒素・水素分析装置((株)堀場製作所 EMGA-930)を用いて測定する。モデル材料である窒化ケイ素の物理的特性を把握する。具体的には、パウダーテスターを使用し、粉砕前後の流動性、付着性、凝集性などの物性値を測定し、示差熱・熱重量同時測定装置を使用し、粒子の結晶化や酸化反応などの熱分析を行う。これらの結果を、【1-1】の装置設計へフィードバックする。

【1-3】 粉砕粒子の酸化状態評価と酸化メカニズムの解明

【1-2】で得られた窒化ケイ素の表面におけるケイ素と酸素の結合状態を、光電子X線分析装置(XPS)※(2)と走査型電子顕微鏡付属X線分析装置(EDX)※(3)を用いて調べ、粉砕エネルギーと粉砕雰囲気中の酸素分圧及び水蒸気量との関係を明らかにし、窒化ケイ素の表面酸化メカニズムを解明する。

これらの結果を【1-1】の装置設計及び【1-2】の粉砕条件へフィードバックする。

【2. 均一粒度分布を可能とする乾式粉粒体自動循環システムの構築】

【2-1】 粉体自動移送システムの構築

本研究では、【1-1】で開発する乾式ビーズミルから排出される粉砕粉体を自動的にビーズミルに再投入する粉体循環システムを構築する。図11にそのイメージを示す。この粉体循環システムは粉体の気体輸送システム、熱交換器(冷却機)などの組み合わせで構成される。それぞれの装置は次の目的で用いられる。

①気体輸送システム：多くの粉粒体に気体輸送(空気輸送)が用いられている。フライアッシュなど窒化物粒子に性質が近く、粒径が数ミクロンの粒子に対する空気輸送の条件を参考に、輸送管内圧が大気圧より高い“圧送式”により粉砕粒子を輸送する(森川ら、鉄と鋼、77巻、p480(1991))。なお、輸送気体には窒化物の酸化抑制可能な窒素ガス等の気体を選択する。

②熱交換機：輸送気体は、窒素ガスになることから、循環利用する必要がある。粉体-気体混合体は、粉砕などにより熱を帯びることから、熱交換機を用いて気体を冷却する。循環運転は上記理由のほかに、粉砕室での滞留時間分布を均一化することができるので粒度分布をシャープにする効果を得ることができる。また、粉砕時に発生する発熱を循環系の中で冷却することで温度コントロールができるなどの付

帯効果も期待できる。

【2-2】 乾式循環粉碎による均一粒径の実現

【2-1】で開発する循環システムと【1-2】の粉碎条件において、パス回数と、粒径範囲及び平均粒径の関係を明らかにし、窒化物の理想的原料粉体物性を実現する。

【3. 窒化物の焼結特性評価と応用製品の開拓】

【3-1】 窒化物の焼結特性評価

上記、1と2で得られた窒化物粉体原料と市販の原料を用いて、窒化物焼成用高温雰囲気炉を導入し、焼結体を作製し強度等の物性を比較評価する。

具体的には、ファインセラミックスセンター、東京大学において、JIS R1601「ファインセラミックスの室温曲げ強さ試験方法」、JIS R1602「ファインセラミックスの弾性率試験方法」、JIS R1606「ファインセラミックスの室温及び高温引張強さ試験方法」、JIS R1607「ファインセラミックスの室温破壊じん（靱）性試験方法」、JIS R1608「ファインセラミックスの圧縮強さ試験方法」、JIS R1610「ファインセラミックスの硬さ試験方法」などの試験方法により窒化物セラミックスの物性を測定する。

【3-2】 メカニカルシールの試作と評価

上記、【1】と【2】で得られた窒化物粉体原料と市販の原料を、導入予定の窒化物焼成用高温雰囲気炉により焼結後、メカニカルシールを作製し特性を比較評価する。

具体的には、JIS B2405 メカニカルシール通則に規定されている、「漏れ量」の測定方法である「1時間以上の連続運転中にメカニカルシールのシール端面及び二次シール部分から漏れた試験用シール流体の量を測定し、1時間当たりに換算して表す。」に従い評価する。

※専門用語等の解説

(1) デフレクター：「偏向させるもの」「逸らさせるもの」の意で、機械機構の吸排気装置においては、取り入れる／排出する流体の方向や勢いを制御するために用いられる。

(2) 光電子X線分析装置(XPS)：試料表面にX線を照射し、試料表面から放出される光電子の運動エネルギーを計測することで、試料表面を構成する元素の組成、化学結合状態を分析する手法。AlK α 線を用いるXPS装置では、一般に試料表面数nm以下に存在する元素の情報を得ることが出来る。また原子の価電荷(価数)や原子間の距離など、分析対象となる原子周囲の電子状態によって起こる結合エネルギーの変化(化学シフト)は、化学結合状態を比較的容易に識別可能である。

(3) 走査型電子顕微鏡付属X線分析装置(EDX)：電子線照射により発生する特性X線を検出し、エネルギーで分光することによって、元素分析や組成分析を行う手法。

循環型乾式ミル
(イメージ)

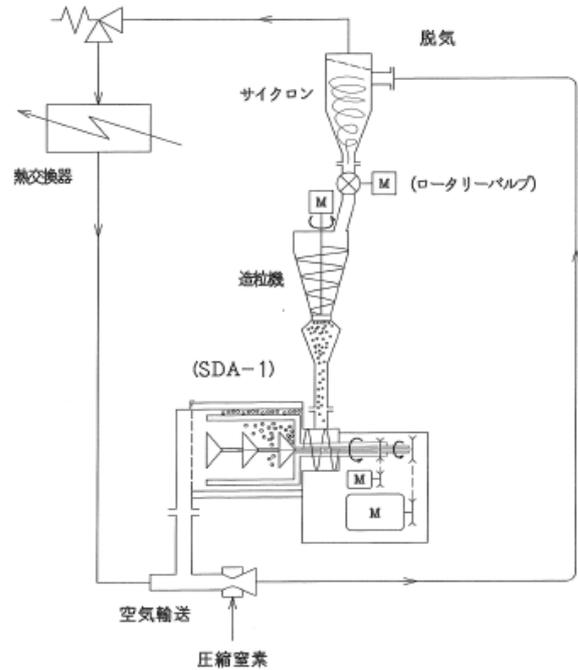


図11 循環式乾式ビーズミルのイメージ

2-3 研究開発の成果

【1. 窒化物のサブミクロンサイズ粒子を作製する乾式粉碎方法の開発】

【1-1】微小ビーズ用乾式粉碎装置の開発

目標：径 1mm 以下のビーズが運転可能な乾式ビーズミルを開発する。

[研究成果]

径 1mm 以下のビーズが運転可能な乾式ビーズミルの検討および設計を行い、微小ビーズ用乾式ビーズミルが完成した。図 1 2 に開発した乾式ビーズミルの外観を示した。この微小ビーズ用乾式ビーズミルにおいて、径 ϕ 1.0mm のビーズを使用し、粉碎性能と安定運転が可能か実験を行った結果、径 ϕ 1.0mm ビーズでも安定して運転することができた。

また、この微小ビーズ用乾式ビーズミルで、径 ϕ 0.8mm ビーズを使用し、運転安定性と粉碎性能を実験した。この結果、径 ϕ 0.8mm ビーズでも安定して運転することができた。粉碎性能においては、径 ϕ 0.8mm ビーズを使用することで径 ϕ 1.0mm ビーズよりも微細化が可能になることがわかった。図 1 3 にビーズ径の違いによる粒子径分布の比較を示した。



図 1 2 乾式ビーズミルの外観

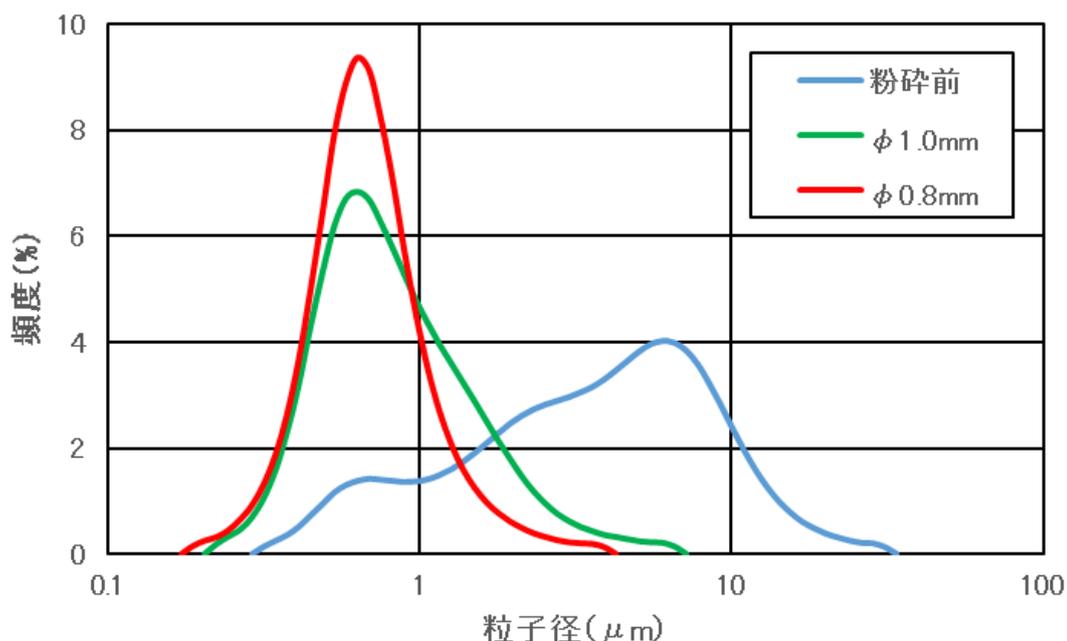


図 1 3 微小ビーズ用乾式粉碎装置でのビーズ径の違いによる粒子径分布の比較

【1-2】 粉碎条件及び粉碎雰囲気による表面酸化抑制効果の検討

目標：酸素含有量が 2.5mass%以下となる粉碎条件を確立する。

[研究成果]

【1-1】 の乾式ビーズミルでの粉碎雰囲気と粉碎条件を検討し、粉碎した試料を前年度確立した不活性ガス融解-赤外線吸収法による分析の結果、酸素含有量が 2.5mass%以下となる雰囲気と粉碎条件を見出した。また、微細化が進むと再凝集や付着などによる影響で安定した運転ができなくなる傾向があったが、粉碎助剤のエタノールを添加したことで、付着などの発生が抑制され、安定した運転ができた。図14に粉碎雰囲気の違いによる粒子径分布の比較、表6に粉碎試料の酸素含有量を示した。

表6 粉碎試料の酸素含有量

| 試料 | 酸素含有量 (mass%) |
|---------|---------------|
| 粉碎前 | 0.63 |
| 空気雰囲気粉碎 | 2.63 |
| 窒素雰囲気粉碎 | 2.22 |

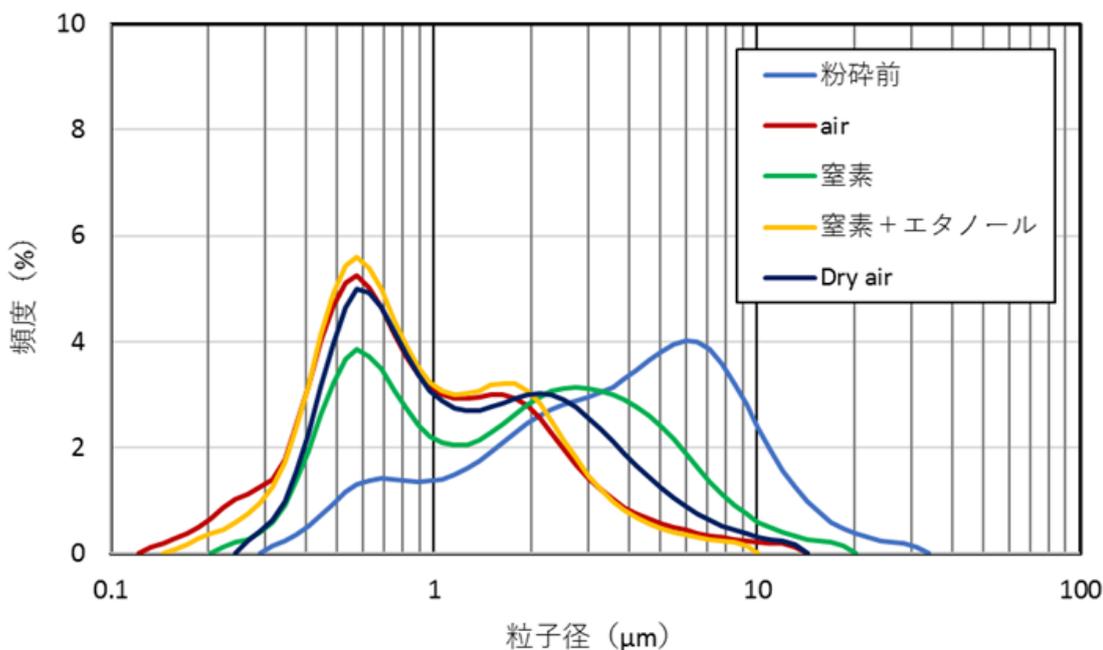


図14 粉碎雰囲気の違いによる粒子径分布の比較

【1-3】 粉碎粒子の酸化状態評価と酸化メカニズムの解明

目標：酸素とケイ素の結合状態を明らかにし、酸化メカニズムを解明する。

[研究成果]

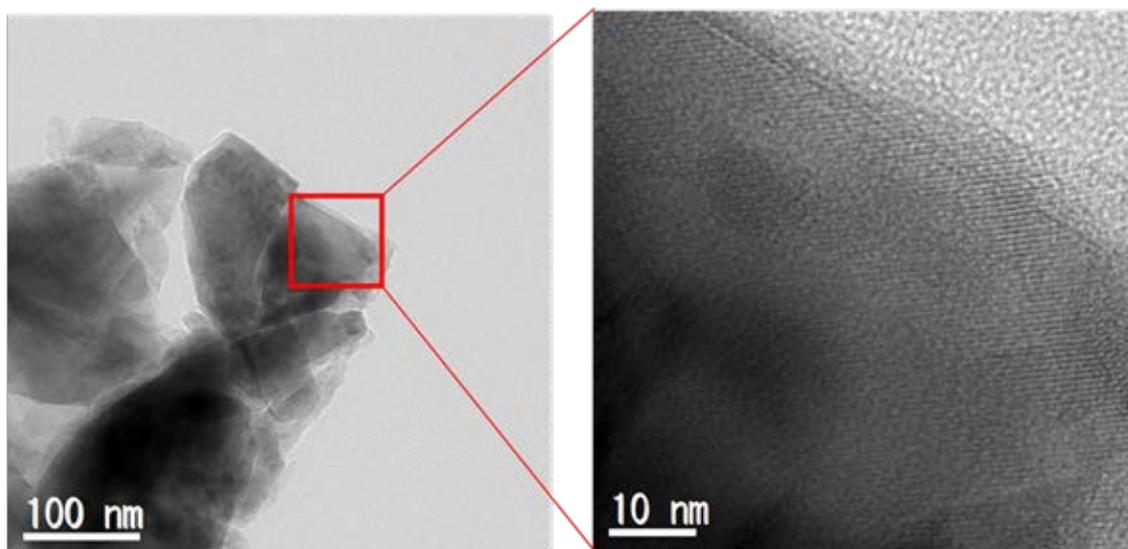
(1) 窒化ケイ素の酸化状態評価方法の確立

窒化ケイ素粉碎試料の形態及び表面におけるケイ素と酸素の結合状態を、透過型電子顕微鏡 (TEM)、赤外分光法 (FT-IR) などを用いて評価した結果、窒化ケイ素は粉碎ではほとんど酸化せず、酸素量の増大は主にビーズ (アルミナ) の混入によることが分った。図15に透過型電子顕微鏡像、図16に赤外分光スペクトルを示した。

(2) 窒化ケイ素の表面におけるケイ素と酸素の結合状態及びミル材質からの不純物混入量の評価

【1-2】で得られた窒化ケイ素の表面におけるケイ素と酸素の結合状態及びミル材質からの不純物混入量を、光電子X線分析装置(XPS)と走査型電子顕微鏡付属X線分析装置(EDX)を用いて調べた。これらの結果を【1-1】の装置設計及び【1-2】の粉碎条件へフィードバックした。

表7に粉碎によるミル材質からの不純物混入量を示した。ミル材質(ステンレス)及びビーズ材質(アルミナ)の主成分である、Fe、Cr、Alの粉碎物への混入量を、窒化ケイ素の主成分であるSiとの原子比で表した。乾式ビーズミルでの粉碎は、不純物の混入がわずかであることが分った。



粉碎粒子表面は窒化ケイ素の結晶構造を維持し酸化相は認められない

図15 透過型電子顕微鏡像

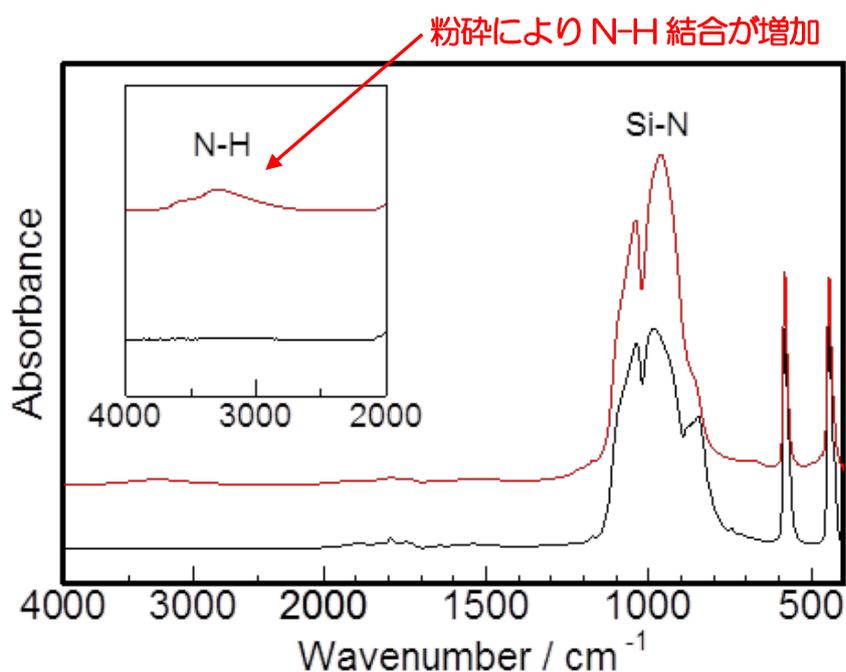


図16 赤外分光スペクトル

表7 粉砕によるミル材質からの不純物混入量

| 試料 | 粒子径 (μm) | Fe/Si(原子比) | Cr/Si(原子比) | Al/Si(原子比) |
|-------|--------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 粉砕前 | 3.67 | 4.8×10^{-4} | 1.5×10^{-4} | 2.9×10^{-3} |
| 粉砕試料※ | 0.84 | 6.3×10^{-4} | 2.1×10^{-4} | 1.0×10^{-2} |

※ 粉砕条件 ミル材質：ステンレス、ビーズ： $\Phi 1.5\text{mm}$ アルミナ、粉砕雰囲気：空気

【2. 均一粒度分布を可能とする乾式粉粒体自動循環システムの構築】

【2-1】粉体自動移送システムの構築

目標：手動操作を必要としない、完全循環システムを構築する。

[研究成果]

① 粉砕助剤をシステム内に投入するためのシステム完成。② 乾式粉粒体循環システムの再検討を行い、サンプリングや粉砕した粉体の回収システム完成。③ 完全自動化させるための制御方法（プログラム）完成。よって、①～③により、手動操作を必要としない、完全循環システムを構築した。また、輸送気体に、窒化物の酸化抑制可能な窒素ガスを使用した場合、システム内の酸素濃度が0.1mass%以下を達成した。

図17に粉体自動移送システムの外観を示した。



図17 粉体自動移送システムの外観

【2-2】乾式循環粉砕による均一粒径の実現

目標：処理能力：1.0kg/hの循環システムを構築し、 $0.5\mu\text{m}$ 以上の粒子：10vol%、粒度範囲： $0.1\sim 0.35\mu\text{m}$ （80vol%）を実現する。

[研究成果]

【2-1】で開発した循環システムと【1-2】の粉砕条件において、動力原単位と平均粒径の関係を明確にした。また、粒子径と形態の関係を走査型電子顕微鏡観察により明らかとした。図18にパス回数による粒子径分布の比較、図19に粉砕試料の走査型電子顕微鏡像、図20に粉体フィード量を変化させたときの動力原単位とメディアン径の関係、および、図21に粉体フィード量を変化させたときの動力原単位とメディアン径または比表面積の関係を示した。粒度測定では研究目標は未達であったが、目標としたサ

サンプルの粒子径分布や比表面積の値と比較するとより微細な粒子を得ることができた。

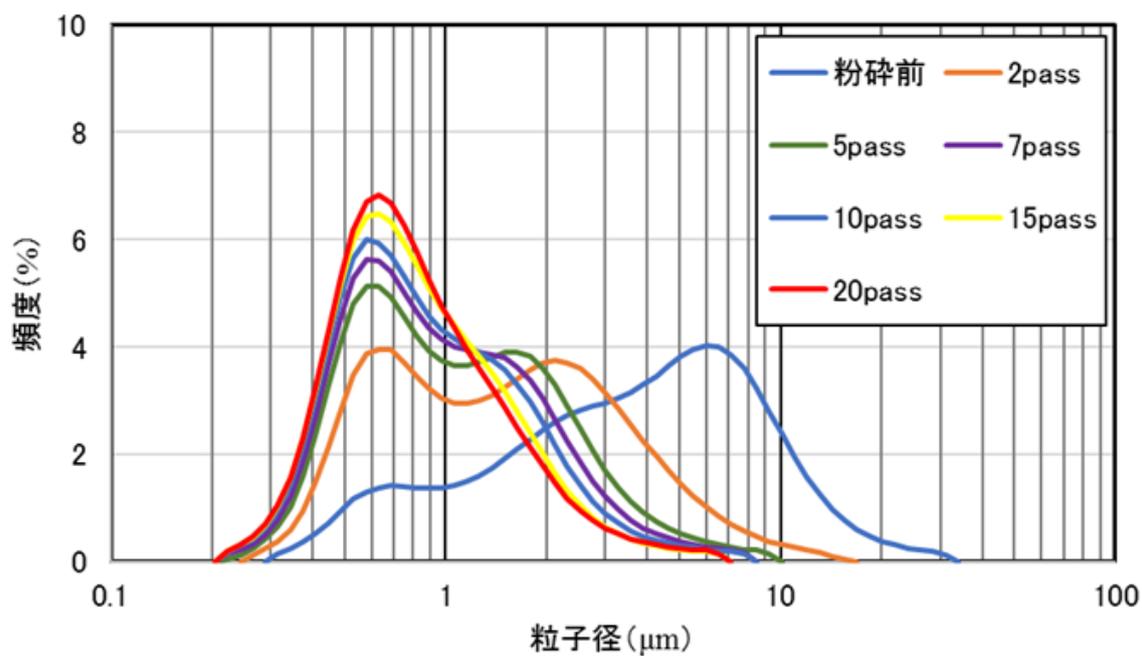


図18 パス回数による粒子径分布の比較

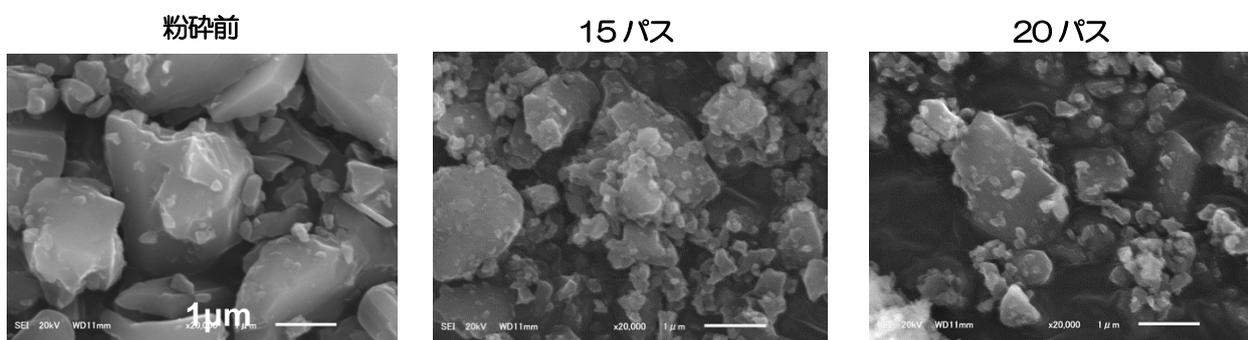


図19 粉碎試料の走査型電子顕微鏡像

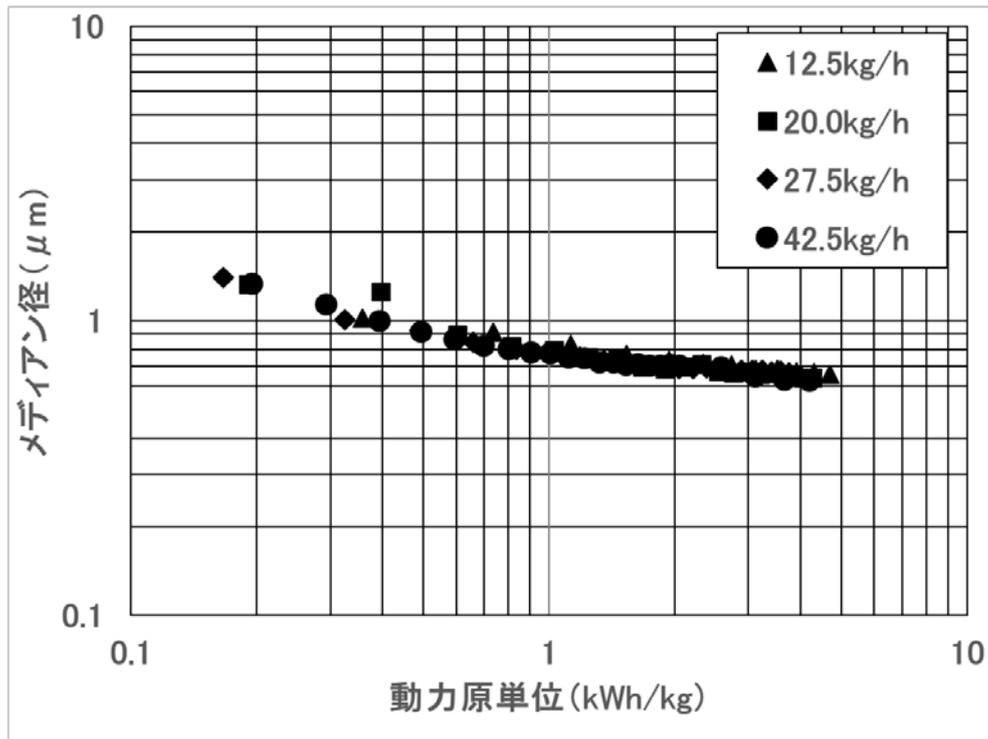


図20に粉体フィード量を変化させたときの動力原単位とメディアン径の関係

※粉砕条件 φ1.0mmアルミナビーズ、粉砕雰囲気：窒素雰囲気、粉砕助剤：エタノール

【3. 窒化物の焼結特性評価と応用製品の開拓】

【3-1】窒化物の焼結特性評価

目標：一般的な窒化ケイ素と同等の物性値を有する焼結体を作製する。

[研究成果]

(1) 窒化ケイ素の焼結方法の確立

窒化ケイ素の粉末特性が焼結特性に反映されるように合成フローを確立した。焼結助剤は粉砕過程がない沈殿析出法を用いて添加した。表8に添加物組成、表9に焼成条件、図21に窒化ケイ素焼結体の合成フローを示した。

(2) 窒化ケイ素粉末の焼結体の性能評価

【1-1】および【2-1】の粉砕装置で粉砕した窒化ケイ素粉末の焼結体を作製し性能を評価した。

得られた窒化物粉体原料と市販の焼結用ベンチマーク試料（SN-E10：宇部興産(株)製）の焼結体の強度等の物性を比較評価した。

具体的には、

JIS R1601 「ファインセラミックスの室温曲げ強さ試験方法」

JIS R1602 「ファインセラミックスの弾性率試験方法」

JIS R1607 「ファインセラミックスの室温破壊じん（靱）性試験方法」

JIS R1608 「ファインセラミックスの圧縮強さ試験方法」

JIS R1610 「ファインセラミックスの硬さ試験方法」

などの試験方法により、強度測定、密度、組織（SEM）、粒成長などの物性を測定した。

図22に窒化ケイ素焼結体の走査型電子顕微鏡像（密度 3.18g/cm³）を示した。

表8 添加物組成

| | 材料 | 重量(%) |
|-------|--------------------------------|-------|
| 焼結助剤 | Y ₂ O ₃ | 5 |
| | Al ₂ O ₃ | 2 |
| バインダー | パラフィン | 4 |

表9 焼成条件

| | |
|-------|-----------------------|
| 仮焼 | 350°C 12時間 空気 |
| 脱バインダ | 250°C12時間-500°C3時間 空気 |
| 焼成条件 | 1700°C 2時間 窒素(0.9MPa) |

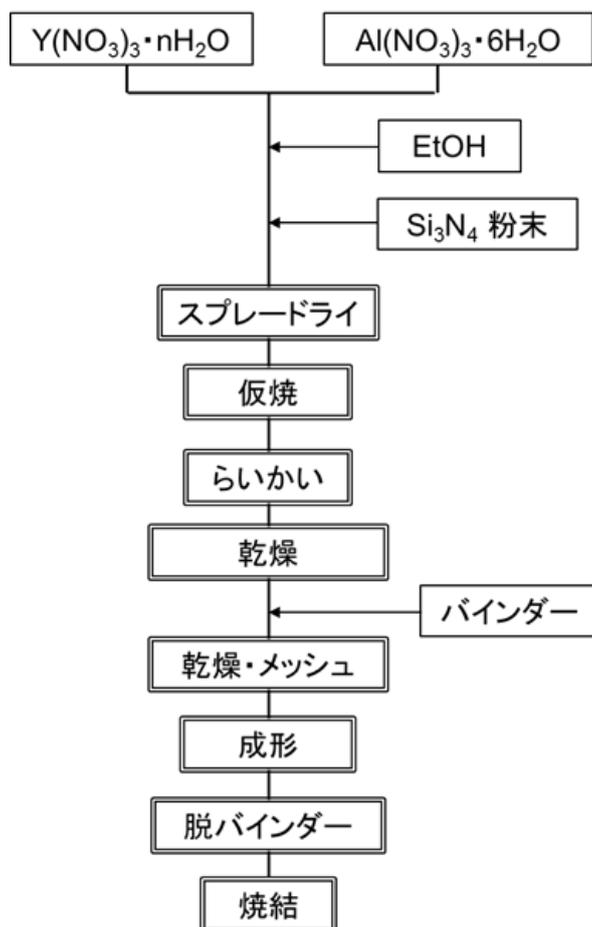


図21 窒化ケイ素焼結体の合成フロー

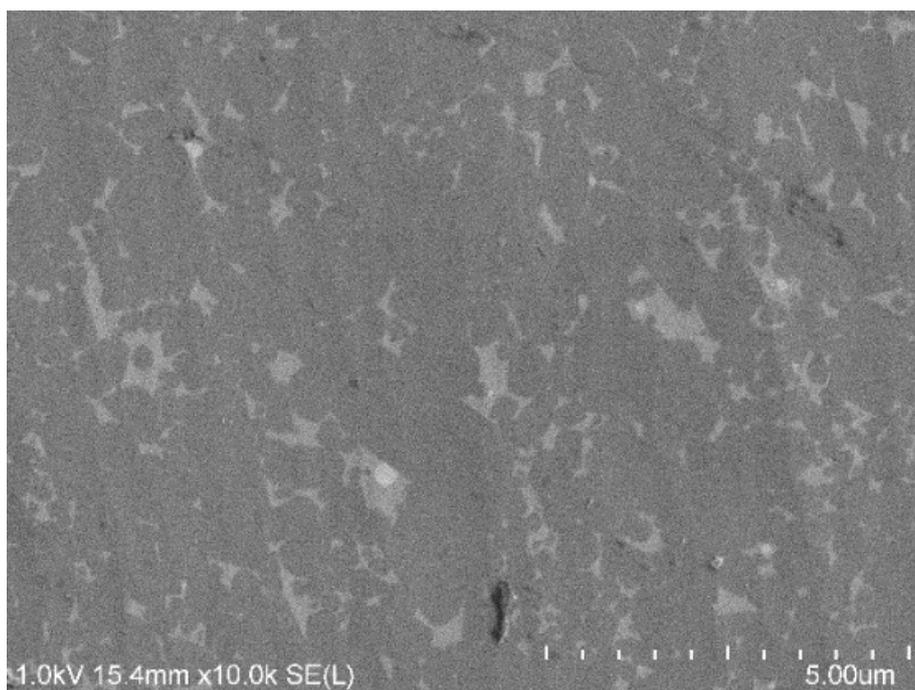


図22 窒化ケイ素焼結体の走査型電子顕微鏡像（密度 3.18g/cm^3 ）

【3-2】 メカニカルシールの試作と評価

目標：メカニカルシールの漏れ量 3 ml/hr 以内を実現する。

[研究成果]

【1-1】と【2-1】で得られた窒化物粉体原料を用いて、メカニカルシールを作製し特性を評価した。具体的には、JISB2405 メカニカルシール通則に規定されている、「漏れ量」の測定方法である「1時間以上の連続運転中にメカニカルシールのシール端面及び二次シール部分から漏れた試験用シール流体の量を測定し、1時間あたりに換算して表す。」に従った。

評価の結果、「漏れ量」の目標値は達成できたが、異音が発生したため、メカニカルシールの材料としては適さないと判断した。

最終章 全体総括

3-1 複数年の研究開発成果

【1. 窒化物のサブミクロンサイズ粒子を作製する乾式粉碎方法の開発】

【1-1】微小ビーズ用乾式粉碎装置の開発

平成28年度には径1mm以下のビーズが運転可能な乾式ビーズミルの検討および設計を行い、テスト機の手配を行った。平成29年度には径1mm以下のビーズが運転可能な乾式ビーズミルが完成し、性能実験を実施した結果、径1mm以下のビーズが運転可能な乾式ビーズミルを開発することができた。

【1-2】粉碎条件及び粉碎雰囲気による表面酸化抑制効果の検討

平成28年度には乾式ビーズミルのラボ機を使用し、ビーズ径を1.5mmとして、大気雰囲気での粉碎テストを実施した。また、JIS R 1603「ファインセラミックス用窒化けい素微粉末の化学分析方法」に規定されている「不活性ガス融解-赤外線吸収法」に準拠した酸素含有量測定法を酸素・窒素・水素分析装置（株）堀場製作所 EMGA-930）を用いて確立した。分析標準試料（JCRMRO06~008：日本セラミックス協会）を用いて、測定条件を決定した。平成29年度には【1-1】の乾式ビーズミルでの粉碎雰囲気と粉碎条件を検討し、粉碎した試料を前年度確立した不活性ガス融解-赤外線吸収法による分析の結果、酸素含有量が2.5mass%以下となる雰囲気と粉碎条件を見出した。

【1-3】粉碎粒子の酸化状態評価と酸化メカニズムの解明

平成28年度には窒化ケイ素粉碎試料の形態及び表面におけるケイ素と酸素の結合状態を、走査型電子顕微鏡（SEM）、赤外分光法（FT-IR）などを用いて測定し評価した。また、【1-2】で得られた窒化ケイ素の表面におけるケイ素と酸素の結合状態及びミル材質からの不純物混入量を、光電子X線分析装置（XPS）と走査型電子顕微鏡付属X線分析装置（EDX）を用いて調べた。これらの結果を【1-1】の装置設計及び【1-2】の粉碎条件へフィードバックした。平成29年度には窒化ケイ素粉碎試料の形態及び表面におけるケイ素と酸素の結合状態を、透過型電子顕微鏡（TEM）、赤外分光法（FT-IR）などを用いて評価した結果、窒化ケイ素は粉碎ではほとんど酸化せず、酸素量の増大は主にビーズ（アルミナ）の混入によることが分かった。

【2. 均一粒度分布を可能とする乾式粉粒体自動循環システムの構築】

【2-1】粉体自動移送システムの構築

平成28年度には手動操作を必要としない、完全循環システムを構築するための検討および設計を行い、テスト装置を構成する機器の手配を行った。平成29年度には乾式ビーズミルから排出される粉碎粉体をビーズミルに再投入する粉体循環システムが完成した。平成30年度には①粉碎助剤をシステム内に投入するためのシステム完成、②乾式粉粒体循環システムの再検討を行い、サンプリングや粉碎した粉体の回収システム完成。③完全自動化させるための制御方法（プログラム）完成。よって、①～③により、手動操作を必要としない、完全循環システムを構築した。また、輸送気体に、窒化物の酸化抑制可能な窒素ガスを使用した場合、システム内の酸素濃度が0.1mass%以下を達成した。

【2-2】乾式循環粉碎による均一粒径の実現

平成29年度には【2-1】で開発した循環システムと【1-2】の粉碎条件において、パス回数と粒径範囲及び平均粒径の関係を明確にした。また、【2-1】で開発した循環システムと【1-2】の粉碎条件における、粒子径と形態の関係を走査型電子顕微鏡観察により明らかとした。平成30年度には

【2-1】で開発した循環システムと【1-2】の粉碎条件において、動力原単位と平均粒子径の関係を明確にした。また、粒子径と形態の関係を走査型電子顕微鏡観察により明らかとした。

【3. 窒化物の焼結特性評価と応用製品の開拓】

【3-1】窒化物の焼結特性評価

平成28年度には窒化ケイ素の粉末特性が焼結特性に反映されるように合成フローを確立した。焼結助剤は粉碎過程がない沈殿析出法を用いて添加した。平成29年度には【1-1】および【2-1】の粉碎装置で粉碎した窒化ケイ素粉末の焼結体を作製し性能を評価した。得られた窒化物粉体原料と市販の焼結用ベンチマーク試料（SN-E10：宇部興産株製）の焼結体の強度等の物性を比較評価した。具体的には、JIS R1601「ファインセラミックスの室温曲げ強さ試験方法」、JIS R1602「ファインセラミックスの弾性率試験方法」、JIS R1607「ファインセラミックスの室温破壊じん（靱）性試験方法」、JIS R1608「ファインセラミックスの圧縮強さ試験方法」JIS R1610「ファインセラミックスの硬さ試験方法」、などの試験方法により、強度測定、密度、組織（SEM）、粒成長などの物性等を測定した。平成30年度には【1-1】および【2-1】の粉碎装置で粉碎した窒化ケイ素粉末の焼結体を作製し性能を評価した。市販の窒化ケイ素粒子と粉碎粉の焼結特性を評価した。

【3-2】メカニカルシールの試作と評価

平成29年度にはメカニカルシール形状、実験方法、メカニカルシールの作製、特性の評価について検討し、実施した。また、比較の基本となる市販の窒化ケイ素粉末を用いて、メカニカルシールを作製した。平成30年度には【1-1】と【2-1】で得られた窒化物粉体原料を用いて、メカニカルシールを作製し特性を評価した。評価の結果、「漏れ量」の目標値は達成できたが、異音が発生したため、メカニカルシールの材料としては適さないと判断した。

3-2 事業化展開

【研究開発成果に係る製品等】

1) メカニカルシール用窒化物セラミックス

自動車用ウォーターポンプ向けメカニカルシールは、現在炭化ケイ素が用いられているが、高い靱性を持つことから窒化ケイ素あるいはサイアロンの使用が期待されている。循環型乾式ミルにより製造された、焼結性に優れた原料粉末から高強度のサイアロンの作製が可能となることで、現状のメカニカルシール（ポンプ、液体処理装置用セラミックス）市場（表10）の獲得が期待できる。

表10 ポンプ、液体処理装置用セラミックスの生産額

| 年度 | 生産額（億円） |
|--------|---------|
| 平成24年度 | 41.6 |
| 平成25年度 | 46.2 |
| 平成26年度 | 47.6 |

（一財）日本ファインセラミックス協会「2015年ファインセラミックス産業動向調査」

2) パワーデバイス用窒化アルミニウムと窒化ケイ素

近年、パワーエレクトロニクスの進歩により、電力の変換と制御を高効率で行うパワーデバイスが、電車など輸送機器のモーター制御産業用ロボット用として急速に普及してきた。さらに、自動車動力の

ハイブリッド化、電気モーター化の流れが急速に進み高出力パワーモジュールの市場が急速に広がりつつある。

パワーモジュールは、数十から数百 kW の大電力の変換・制御を行うため、その回路基板には高い絶縁性、放熱性、耐熱性が要求される。窒化アルミニウム (AlN) 基板は約 200 W/(m・K) の高い熱伝導率を持ち、車載用インバーターなど出力密度の高いパワーモジュールの回路基板に使用されてきた。また、平成 23 年に産総研と電気化学工業㈱などが、177 W/(m・K) の高い熱伝導率の窒化ケイ素が開発されるなど、窒化ケイ素 (Si3N4) 基板材料として使用されている。しかし、パワーモジュールの出力密度は年々高くなっており、また、自動車などに搭載される場合、大きな温度変化にさらされ、さらに、接合部分には高い応力が発生するため、回路基板には高い熱伝導率に加えて優れた機械特性も強く求められるようになってきた。特に、窒化アルミニウムは、加水分解性があるため湿式粉碎が困難であり、焼結に適したシャープな粒子径分布をもつ、サブマイクロサイズ焼結原料粉の調製が容易ではない。その結果、緻密な焼結体を製造することが困難であり、強度等の性能及びコストの面で上記のニーズへの適応が難しくなっている。

開発した「循環型乾式ミル」は、焼結性に優れるシャープな粒子径分布をもつ、サブマイクロサイズの窒化アルミニウムと窒化ケイ素の焼結原料粉を製造できる。これらの原料からの焼結体は緻密で強度高いことが期待でき、上記、次世代パワーモジュール用基板として使用できる。

基板用窒化物セラミックスの生産額と輸出額を表 1 1 に示した。また、パワーデバイスの世界市場を図 2 3 に示した。基板の生産額は年約 4% ずつ、輸入額は年約 8% ずつ増加しており、パワーデバイス市場が次世代パワーデバイスの増加により急激に市場規模が拡大すると予測されていることから、基板用窒化物セラミックスの生産額と輸入額もさらに増加すると見込まれる。

表 1 1 基板セラミックスの生産額と輸出額

| 年度 | 生産額 (億円) | 輸出額 (億円) |
|--------|-------------|-------------|
| 平成24年度 | 1 6 2 3 . 2 | 9 3 5 . 9 |
| 平成25年度 | 1 8 4 7 . 4 | 1 1 2 6 . 4 |
| 平成26年度 | 1 9 6 2 . 5 | 1 1 8 0 . 5 |

(一財) 日本ファインセラミックス協会「2015年ファインセラミックス産業動向調査」



図 2 3 パワーデバイスの世界市場推移

【その他波及効果】

1) 電池電極用カーボン

リチウムイオン電池の負極材には、主に炭素系物質が使用されており、結晶質のグラファイトと、非晶質系のハードカーボンがある。現在主流のグラファイトは高容量化が限界に達している。また、HV車載用では、体積変化が小さく変質しにくいハードカーボンが主に使用されている。

ハードカーボンは、窒化物セラミックスと強度等の物性が異なることから、今後、循環型乾式ミルを、ハードカーボンの粉碎適した改良研究を行い、この分野でも循環型乾式ミルのシェア獲得を目指す。

リチウムイオン電池の世界市場は、2013年の5,670億円から2018年には9,285億円に増加すると予測されており、それに伴い負極材の市場規模も、2013年の673億円から2018年には1,120億円と倍増すると予測されている。

(株)富士経済：<https://www.fuji-keizai.co.jp/market/14059.html>)

【新たな事業展開】

今回はセラミックス等の無機物用装置を開発したが、乾式粉碎法は、高速気流中に原料を分散させながら、衝撃力を主体とした力を用いて微粒子の表面を微粒子で表面改質・複合化することも可能となる。核となる粒子（母粒子）表面への微粒子（子粒子）の固定化や成膜化し、粒子の表面改質や複合化を行う装置開発への展開を図ることにより、従来にはない新規材料の創製や食品や医薬品等の湿式粉碎に不向きな有機物用装置への応用展開が期待できる。

【成果に係る知的財産権等】

今回の研究開発において、知的財産権の出願および取得はないが、今後の追加研究開発により、特許権が必要と判断した場合は、出願し権利化する。また、論文などによる外部発表は行っていないが、今後の追加研究開発により、外部発表が可能と判断した場合は、論文などで発表する。

3-3 まとめ

今回研究開発した循環式乾式ビーズミルで得られる窒化物原料からは、従来品より高品質・低コストなセラミックス部材が製造可能となることから、自動車・航空機等の部材や電子部品などの高品質・低コスト化に繋がる。その結果、自動車、航空機、輸送機械や電化製品等の高性能化・小型化・低コスト化に寄与すると期待される。

今後は、窒化物原料以外にも、カーボンやその他の原料の粉碎を行い、再度、評価を行う。その結果を受け、装置の改良やその特許を出願する。その後、展示会への出展など、事業化に向けた販売戦略を検討し、ニーズを的確に反映した製品化や循環式乾式ビーズミルを用いた粉体の量産体制の整備を行う予定である。