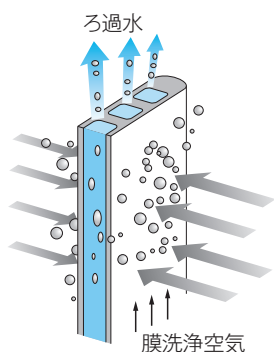


セラミックスの技術開発

土屋 達 Toru Tsuchiya
加藤直樹 Naoki Kato

キーワード 地球環境, セラミック製造技術, 粉体技術, 機能性材料, 材料開発, 膜分離, 水処理技術

概要



セラミック平膜による水処理

当社は、セラミック技術を応用して、酸化亜鉛型ギャップレス避雷器・窒素酸化物（NO_x）分解装置・燃料電池・ゼオライト膜などの製品を生み出してきた。近年では、物理的・化学的に安定であるセラミックの特長を生かしたセラミック平膜を製品化している。セラミック平膜は、物理的な強度を持つ基材と、水中の固形分を分離する膜材の二層構造から成る。基材と膜材という異なる特性を併せ持つセラミック平膜の製造プロセスは、セラミックスの細孔及び焼結性制御技術を駆使することで実現した。このようなセラミック平膜を高品質で製造する技術によって、社会インフラである水処理膜に要求されるろ過性能と安定供給を両立している。

1 まえがき

当社は、お客様からの要望や社会的課題に対し、様々な機能を有するセラミックス製品を提案してきた。本稿では、当社のセラミック技術の沿革と、昨今の「水」が抱える課題を解決するため自社開発したセラミック平膜を中心にセラミックス技術を紹介する。


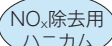





2 当社セラミック技術の沿革

2015年にCOP21で採択された「パリ協定」に基づき、我が国は温室効果ガスの排出量を2013年から26%削減することを目標に掲げている。従来の化石燃料消費社会を見直し、いわゆる「環境に優しい技術」が世界的に注目されている。セラミックスは、成分や結晶構造などを制御することで、エネルギー

変換や触媒などの様々な機能性を付与できる。当社でも、1980年代の酸化亜鉛形ギャップレス避雷器に用いられる酸化亜鉛素子を開発して以来、セラミック技術を応用した製品を生み出してきた。

第1図に当社のセラミックスに関する技術開発と主な事業・製品を示す。1990年代に入り大気汚染による環境問題への関心が高まる中、発電用ディーゼルエンジンの窒素酸化物（NO_x）を除去する排ガス脱硝装置の触媒開発に着手した。2000年にはハニカム型触媒の開発に成功し、除去効率に優れた排ガス脱硝装置を製品化した。還元剤に臭気などの取り扱いに課題があったアンモニアを噴霧する方式から尿素気化方式に改良した。

また、1994年からは、ゼロ・エミッション（廃棄物ゼロ）技術として注目され始めていた燃料電池の開発を開始した。業務用・産業用といった中大規模な領域をターゲットとして、燃料電池の中でも最も

主な技術	主な事業・製品
1980年～酸化亜鉛素子	エネルギー  NO _x 除去用ハニカム  ソレスタ(避雷器) 
1990年～脱硝触媒	環境  固体電解質(SOFC) 
1995年～燃料電池	
2005年～ガス分離膜 低温脱硝	
2008年～ゼオライト膜	
2012年～セラミック平膜	

第1図 当社のセラミックに関する技術開発と主な事業・製品

当社では様々な用途のセラミックスを開発しており、要素技術が蓄積されている。

発電効率が高い固体酸化物型燃料電池(SOFC)の開発にいち早く取り組んだ。運転温度に1000℃以上を必要とする酸化ジルコニウム(ZrO₂)系の従来材料に対し、酸化セリウム(CeO₂)系材料を電解質として用いることで、800℃という低温で運転でき、省エネに加えて構成部材の選択肢を広げた。

さらに1999年にはこれに派生し、燃料の精製・貯蔵を目的に汚泥消化ガスやバイオガスからの二酸化炭素の分離を検討した。メタンを濃縮するためのセラミック製ガス分離膜を開発し、2003年には、開発したガス分離装置とマイクロガスタービンや小形燃料電池を組み合わせ、下水処理場や養豚場で発電検証実験を行った。また2003年から、メタンからプラスチックの原料であるベンゼンを生み出すMTB(Methane To Benzene)触媒技術を開発した。基礎研究ながら10%以上の高収率で1000時間以上連続運転ができることを示し、当時化石燃料の枯渇が懸念されたことを背景に、海外の大手石油メーカから問い合わせがあり注目を集めた。

2008年には、ゼオライトの材料技術を発展させ、使用済み有機溶剤を脱水し、再利用可能な濃度まで濃縮するゼオライト分離膜を開発した。ゼオライトはAl(アルミニウム)・Si(ケイ素)・Na(ナトリウム)・O(酸素)を主成分とする結晶で、成分比や結晶構造によって0.2～1nm程度の孔を形成することができる。この孔を利用して、分子サイズが異なる

有機溶剤と水を選択的に分離できるため、従来技術では困難であった高濃度濃縮・省エネルギー化を実現し、2011年には量産化技術を確立させた。

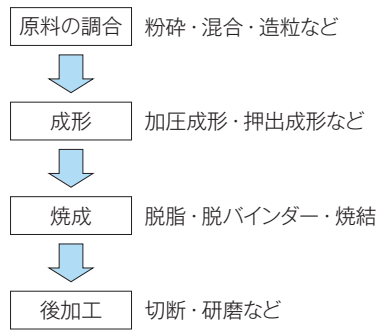
これらセラミックス製品の開発で、当社が培ってきた、成形・焼成・製膜技術などの製造ノウハウとセラミックス特有の分析技術を結集することで、水処理用のセラミック平膜を開発し、2012年に当社の名古屋事業所に量産設備を構築した。セラミック平膜は、公称孔径0.1μmの水処理用精密ろ過(MF)膜である。セラミックスは物理的な強度が高く、化学的に安定であることから、多種の薬品が混在する石油化学系排水や、硬い固形分を多く含む切削・研磨排水へ適用できる。また、高い耐久性・耐薬品性から劣化が少なく、長寿命を特長とする製品である。現在国内外を問わず、公共上下水や工業排水など様々なシーンで活躍している。

3 セラミックスの基礎

3.1 セラミックスとは

材料は、一般的に金属・プラスチック・セラミックスに大別される。セラミックスは、金属元素と非金属元素の共有結合又はイオン結合による化合物で、その種類は極めて多い。代表的なセラミック材料として、酸化アルミニウム(Al₂O₃:以下、アルミナ)・ZrO₂・窒化ケイ素(Si₃N₄)・炭化ケイ素(SiC)などが挙げられる。その用途は、天然鉱物を原料とした陶磁器から、機械的強度を生かした構造体、絶縁性やエネルギー変換などの機能性を有する電子セラミックスまで多岐にわたる。同種のセラミックスでも、目的に応じて微量元素の添加や微細構造の制御によって新たな機能性を付与できる。当社の酸化亜鉛ギャップレス避雷器は、酸化亜鉛の半導体の特性を応用した例である。

また、セラミックスは緻密体と多孔体に分類できる。緻密体は機械的強度に優れており、構造体や耐磨耗材などに用いられる。一方で、多孔体はセラミックの内部に大小様々な孔を持ち、強度は緻密体と比較して劣るものの、軽量・断熱・吸音・吸着などの機能を持たせることができる。セラミック平膜



第2図 一般的なセラミックスの製造プロセスフロー図

セラミックスは多段階のプロセスを経て製造される。

は、多孔質アルミナの細孔サイズを制御し、水中の固形分を除去する機能を付与している。

3.2 セラミックスの製造

セラミックスの製造工程は、一般的に粉碎・混合による原料の調合、製品の形を作る成形、成形体を高温で焼き固める焼成、切断・研磨などの後加工という4工程から成る。第2図に一般的なセラミックスの製造プロセスフロー図を示す。原料の調合は、原料の粒子径・粒度分布・成分などを調製する工程で、製品の材料特性や品質に大きく影響する。次の成形工程は、製品の形状や用途に合わせて選択される。成形の方式には、加圧成形法・射出成形法・押出成形法などがある。食器などを作る陶芸のろくろもセラミックスの成形方式の一種である。そして、成形体は焼成炉に投入され、原料の融点に近い高温で焼成される。セラミック平膜も前述のプロセスによって製造され、量産性と製品品質が両立できるように、様々なノウハウに基づいて設計されている。

4 セラミック平膜の製造・制御技術

4.1 セラミック平膜に求められる要素

第3図にセラミック平膜の外観を、第1表に仕様を示す。セラミック部分、止水・集水のための樹脂部分、両部分をつなぐ接着部分の三つの部材から構成される。セラミック部分は、物理的な強度を有する基材と、水中の固形分を分離するための膜材の



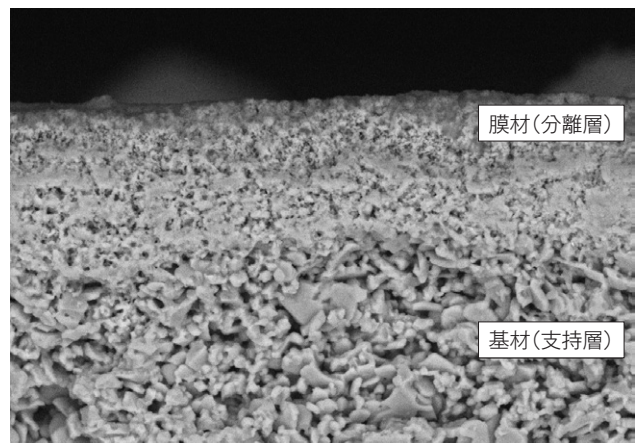
第3図 セラミック平膜外観

セラミック平膜の外観を示す。

第1表 セラミック平膜仕様

セラミック平膜の仕様を示す。

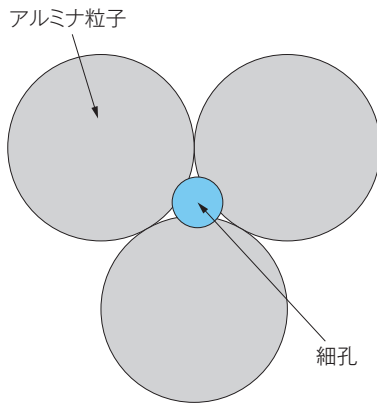
項目	仕様
膜種類	精密ろ過膜 (MF膜)・平膜
原材料	アルミナ
公称孔径	0.1μm
外形寸法	W281 × H1046 × T12mm
質量 (乾燥)	1.8kg
膜面積	0.5m ²



第4図 セラミック平膜断面の電子顕微鏡画像

セラミック平膜は、物理的な強度を有する基材 (下部) と水中の固形分を分離するための膜材 (上部) の二層構造である。

二層構造から成る。このセラミック平膜を複数枚収納したユニットを汚水中に浸漬し、ポンプで吸引して清澄なる過水を得る。第4図にセラミック平膜断面の電子顕微鏡画像を示す。基材・膜材ともアルミナを主成分とし、数種類の原料から製品の形状である中空平板の構造を成形し、焼成工程で焼き固めら



第5図 セラミック多孔体の細孔イメージ

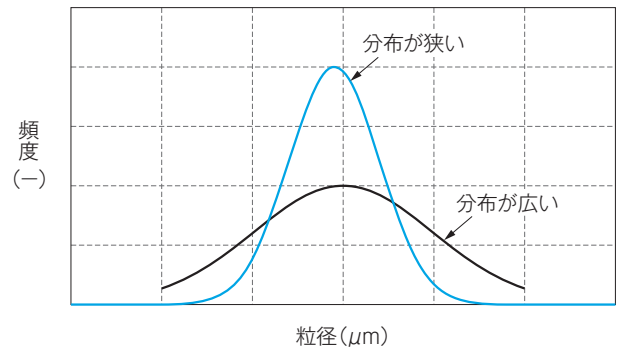
セラミックスの細孔径は、構成粒子同士の隙間を指す。セラミック平膜では、この細孔が $0.1\mu\text{m}$ の濁質を除去できるように設計されている。

れることで、高い強度を持つセラミック平膜となる。

一般に、水処理膜は水中の固形分を分離する一方で、ろ過運転の継続によって、膜表面と細孔内部には流路の閉塞が生じる。閉塞の速度は原水の状態や運転条件などによって大きく左右され、膜の種類や状態によっても異なる。運転による膜の閉塞速度が小さい良好な膜を作るためには、細孔設計と制御が必要となる。また、浄水場などで用いられる場合、膜の破損は、設備停止や断水などにつながり、インフラへの影響が大きい。そのため、多孔質でありながら膜の強度も担保する必要がある。また、大規模な処理施設では、数万枚規模のセラミック平膜を使用するため、前述したような高品質な製品を大量生産する必要がある。このようにセラミック平膜の生産プロセスは、膜の性能を決める微細構造の制御と量産性を両立が必要となる。

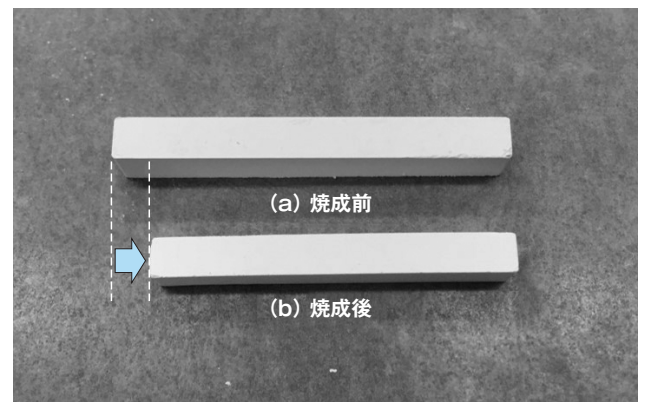
4.2 細孔径分布制御

第5図にセラミック多孔体の細孔イメージを示す。セラミック平膜の分離機能を担う膜材は細かな細孔を持つ多孔質で、細孔径は $0.1\mu\text{m}$ の大きさに制御されている。ここでいう細孔とは、膜材を構成する粒子間の三次元的な隙間のことである。幾何学的に粒子が形成する隙間の大きさは粒子径に比例するため、細孔径制御には原料径を制御することが重要となる。セラミック原料粉末は用途に応じて、合成・粉碎・分級などの方法による様々な大きさの粉



第6図 セラミック原料の粒度分布

セラミックスの細孔径は、構成粒子同士の隙間を指す。セラミック平膜では、この細孔が $0.1\mu\text{m}$ の濁質を除去できるように設計されている。



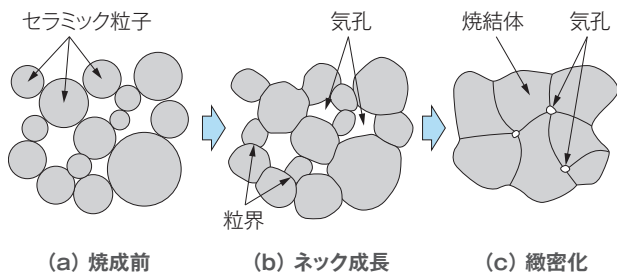
第7図 焼成前後のセラミックスの寸法変化

セラミックスの寸法は (a) 焼成前と (b) 焼成後で変化している。

末が製造され流通している。第6図にセラミック原料の粒度分布を示す。原料粉末の大きさは統計的な粒度分布で評価される。粒子径の代表値は、粒子を大きさ順に並べた際の中央値であるメディアン径で表されることが多い。しかし、メディアン径が同じであっても、粒子の分布が非対称であったり、幅が広がったりと様々である。したがって、それぞれの原料を用いたときの細孔の大きさは、一つに定まらず分布を持つことになる。セラミック平膜はこのような原料粉末から、高精度にろ過できる膜材を形成している。

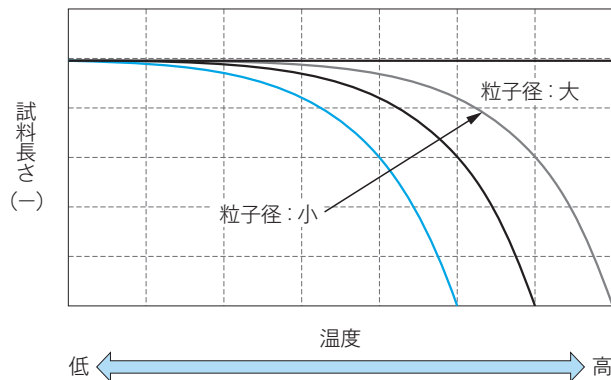
4.3 焼結性制御

第7図に焼成前後のセラミックスの寸法変化を示す。セラミック製品の最も重要な製造工程が焼成



第8図 昇温条件によるセラミックスの微構造変化

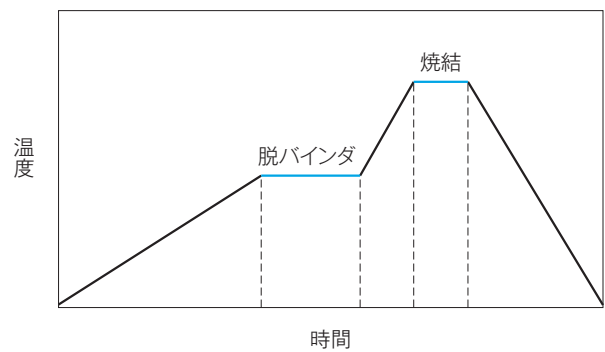
セラミックスを構成する (a) 焼成前の個々の粒子は、温度上昇に伴い、(b) ネック成長を経て (c) 緻密化する。



第9図 セラミック原料の熱収縮曲線

セラミック粒子の焼結のしやすさは、粒子径に依存する。温度上昇によってある温度から急速に収縮が始まること分かる。

工程である。セラミックスは焼成前後で大きさが変化する。外見だけではなく、ミクロの視点でも焼成によって微細構造が変化している。第8図に昇温条件によるセラミックスの微構造変化を示す。変化を時系列に並べると以下のとおりとなる。(a) 個々に隣接するセラミック粒子は、温度上昇によって融点に近づく。(b) 粒子表面の自由エネルギーを緩和するために粒子同士が結合し(ネック成長)、更に温度を上げると (c) 粒子同士が完全に一つとなる(緻密化)。この過程で、粒子の隙間の空気が抜け、セラミックは収縮し緻密化する。焼成工程でも、原料の粒子径は重要な因子となる。第9図に種々の粒子径を持つ原料の温度を徐々に上昇させた時のセラミック原料の熱収縮曲線を示す。粒子径が細かい原料の方が、低温で収縮・緻密化が始まること分かる。そのため、セラミックスを焼成する温度制御が重要となる。



第10図 セラミック製品の焼成プログラム

セラミックスの焼成プログラムは、低温でバインダを消成し、最高温度で焼結する二段階の工程で構成している。

4.4 焼結プログラムの設計

セラミック製品の焼成工程では、低い温度から徐々に温度を上げている。その理由は、急激な温度上昇による製品の膨張と焼結時の収縮で製品が割れてしまうことを防ぐためである。また、成形の方式によっては、成形過程で成形性や保形性を向上させるためにバインダなどを添加することがあり、これらの成分を低温領域で焼き飛ばす必要もある。焼成の温度プログラムは、セラミックスの焼結とともに添加されたバインダ成分の除去に適していなければならない。第10図にセラミック製品の焼成プログラムを示す。バインダ成分の焼失温度である300～800℃で長時間保持し、次に緻密化を進行させる高温で再び保持する。このプログラムの形は、セラミック自体の焼結特性、製品に含まれるバインダの種類や含有量に応じて設計している。当社のセラミック平膜は、特性の異なる基材と膜材が共存した状態で焼成されることで強固な二層構造となる。これを実現するために、二種のセラミックスのどちらにも適したプログラムが必要であり、前項まで述べたセラミック原料の粒子径や微量成分、バインダ及び助剤成分の配合比率などのノウハウで最適な焼成プログラムを設計している。

5 むすび

セラミックスは種類が豊富で、様々な機能性を付与することができる優れた材料である。一方でセラ

ミックスの特性は、原料の成分や状態だけではなく、成形や焼成条件に大きな影響を受ける。そのため、高品質な製品を提供できるよう研究・開発にまい進している。

今後も当社のセラミック技術を、水環境やエネルギー問題の解決に役立てていく所存である。

・本論文に記載されている会社名・製品名などは、それぞれの会社の商標又は登録商標である。

《執筆者紹介》



土屋 達
Toru Tsuchiya
セラミック膜製造部
セラミック平膜の研究開発に従事



加藤直樹
Naoki Kato
セラミック膜製造部
セラミック平膜の研究開発に従事
