

システム技術開発調査研究

14 - R - 1

生物資源活用型セラミックスの機械 システムへの適用に関する調査研究 報告書

要 旨

平成15年3月

財団法人 機械システム振興協会

委託先 株式会社 超高温材料研究所



この事業は、競輪の補助金を受けて実施したものです。

序

わが国経済の安定成長への推進にあたり、機械情報産業をめぐる経済的、社会的諸条件は急速な変化を見せており、社会生活における環境、防災、都市、住宅、福祉、教育等、直面する問題の解決を図るためには、技術開発力の強化に加えて、ますます多様化、高度化する社会的ニーズに適応する機械情報システムの研究開発が必要であります。

このような社会情勢に対応し、各方面の要請に応えるため、財団法人 機械システム振興協会では、日本自転車振興会から機械工業振興資金の交付を受けて、経済産業省のご指導のもとに、機械システムの開発等に関する補助事業、新機械システム普及促進補助事業等を実施しております。

特に、システム開発に関する事業を効果的に推進するためには、国内外における先端技術、あるいはシステム統合化技術に関する調査研究を先行して実施する必要がありますので、当協会に総合システム調査開発委員会（委員長 放送大学 教授 中島尚正氏）を設置し、同委員会のご指導のもとにシステム技術開発に関する調査研究事業を民間の調査機関等の協力を得て実施しております。

この「生物資源活用型セラミックスの機械システムへの適用に関する調査研究報告書」は、上記事業の一環として、当協会が株式会社 超高温材料研究所に委託して実施した調査研究の成果であります。

今後、機械情報産業に関する諸施策が展開されていくうえで、本調査研究の成果が一つの礎石として役立てば幸いです。

平成15年3月

財団法人 機械システム振興協会

はじめに

持続可能な 21 世紀社会の構築に向けての最も重要なキーワードは「環境」と「エネルギー」であり、それらに対して、材料、特に耐熱材料は極めて重要な関わりを持っております。

セラミックス材料は、金属材料、プラスチック材料と並ぶ 3 大材料の一つであり、耐熱性、耐食性、耐摩耗性等に優れた軽量高強度材料として知られております。近年、エネルギーの一層の高効率利用が求められる中で、セラミックス材料は「地球環境に優しい材料」として、21 世紀の環境問題、エネルギー問題等の地球規模の課題を解決する切り札的な材料として期待されております。

ファインセラミックスの市場規模は、2000 年に 1.9 兆円に達し、不況下にも拘わらず 2001 年もほぼ横這いと見込まれております。これらの市場の大半はいわゆる機能材料です。一方、1980 年代初めに 2 兆円規模と予測された構造用セラミックスの市場は約 5000 億円規模に過ぎません。この理由として、製品価格が高い、破壊に対する信頼性に乏しい、

加工が難しく形状対応に制約がある等が挙げられております。とりわけ、製品価格が高いことは、構造用セラミックスの需要拡大の大きな壁であり、低コスト化技術の開発は長年最重要課題と位置付けられておりますが、なかなか抜本的な解決策が見つからず、今日に至っております。

そこで、名古屋工業大学の太田敏孝教授が長年ご研究されてきました「珪化木の模倣による木材のセラミックス化に関する研究」をヒントに、大学、独立行政法人、公設研究所、企業等の学識経験者により「バイオ・キャスト・セラミックス(Bio-Cast Ceramics)調査委員会」を結成して、構造用セラミックスの低コスト化と適用拡大の可能性を調査研究する「生物資源活用型セラミックスの機械システムへの適用に関する調査研究」を実施しました。本調査報告書はその成果をまとめたものです。

本調査研究の成果が、関係各方面の参考資料にとどまらず、わが国のファインセラミックス産業の発展はもとより、構造用セラミックスをご利用頂く産業機械及びその他産業の発展にも大きな貢献を果たすものと期待しております。

末尾ながら、委員各位にはご多忙な本務にもかかわらず、絶大なるご協力を賜りました。ここに深甚の謝意を表します。また本調査研究の推進に際しましてご指導を賜りました経済産業省 産業技術環境局 技術振興課、並びに格別のご高配を賜りました財団法人 機械システム振興協会の関係各位に深甚の謝意を表します。

平成 15 年 3 月

株式会社 超高温材料研究所

目 次

序	i
はじめに	ii
目 次	iii
1 . 調査研究の目的	1
2 . 調査研究の実施体制	2
3 . 調査研究の内容	5
3 . 1 はじめに	6
3 . 1 . 1 低コストなセラミックス製造技術について	6
3 . 1 . 2 生物資源活用型セラミックスに関する文献・特許調査の概要 ...	9
3 . 2 生物資源を鋳型とするセラミックス製造技術に関する調査	14
3 . 3 生物資源活用型セラミックスの生産システムに関する調査	20
3 . 4 製品、及び機械システムの適用に関する調査	24
3 . 5 今後の研究課題と提言	28
3 . 5 . 1 今後の研究課題	28
3 . 5 . 2 提 言	33

1. 調査研究の目的

セラミックス材料は、金属材料、プラスチック材料と並ぶ3大構造材料の一つであり、耐熱性、耐食性、耐摩耗性等に優れた軽量高強度材料である。CO₂等の温室効果ガスによる地球温暖化問題やエネルギー問題等の21世紀の地球環境問題への対応として、燃焼温度やガスタービン入口温度などの高温化によるエネルギーの高効率利用が強く要求されており、セラミックスは不可欠な材料と期待されている。

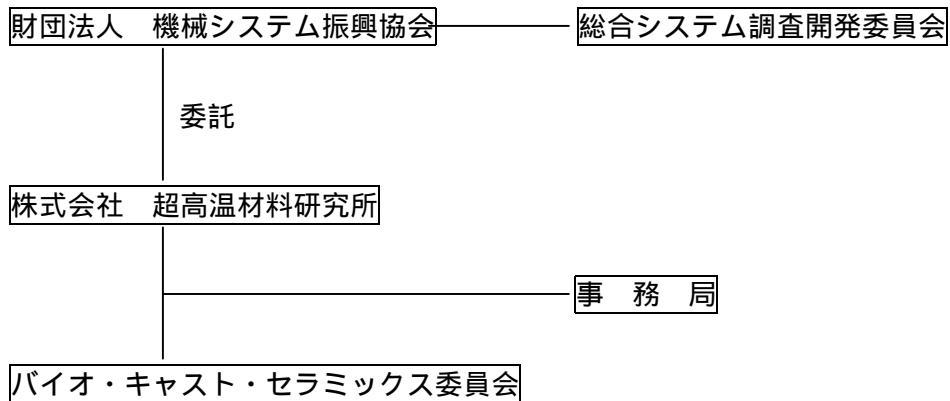
1980年代初めに構造用セラミックス市場は2兆円規模と大いに期待されたが、セラミックス材料は複雑形状品の製造や機械加工が難しく、製品価格が割高であるなどの理由から、他に代替材料の無い比較的高価な高機能性製品等に適用分野が限定され、2001年の生産額は約5,400億円に過ぎない。さらに、セラミックスには脆いという欠点があり、使用段階での破壊に対する信頼性に乏しいことが懸念されている。このような欠点を克服して実用材料とするために、セラミック繊維強化法や種々の組織制御法等が研究されているが、これらもセラミックス製品を高価格化している大きな要因の一つとなっている。

このような観点から、セラミックス材料では低コスト化プロセスの開発が最重要技術課題に挙げられている。しかし、原料粉末が高価、製造プロセスが複雑、焼結収縮が起これるので仕上げの機械加工が不可欠などの理由から、必ずしも革新的なプロセスの開発には至っていない。

本調査研究は、最近新たな製造プロセスとして、世界的に基礎研究が進みつつある木材等の生物資源を鋳型に用いたセラミックス成形プロセスとその適用に関するものである。この方法には、構造用セラミックスの製造コストを大幅に低減し、同時に脆性も改善できる可能性が秘められていると考えられ、構造用セラミックスの用途を格段に広げ、機械システムの大幅な変革をもたらすと期待される。そこで、本技術の可能性と生産システムに関する調査研究を行うと共に、当該セラミックスの機械システムへの適用に関する調査・検討を行う。

2 . 調査研究の実施体制

本調査研究は、財団法人 機械システム振興協会の委託を受け、株式会社 超高温材料研究所内に設置した「バイオ・キャスト・セラミックス(Bio-Cast Ceramics)委員会」が担当した。当委員会は、ファインセラミックスの製造技術、特性、応用等の分野に造詣の深い産学官の学識経験者で構成され、さらに事務局として株式会社 超高温材料研究所のスタッフ(研究員)を加えて運営された。



[備考] Bio-Cast Ceramics : 生物資源を鋳型に用いて製造するセラミックス

総合システム調査開発委員会委員名簿

(順不同・敬称略)

委員長	放送大学 教養学部 教授	中 島 尚 正
委 員	政策研究大学院大学 政策研究科 教授	藤 正 巖
委 員	東京工業大学大学院 総合理工学研究科 知能システム科学専攻 教授	廣 田 薫
委 員	東京大学大学院 工学系研究科 助教授	藤 岡 健 彦
委 員	独立行政法人 産業技術総合研究所 つくば東事務所 管理監	野 崎 武 敏
委 員	独立行政法人 産業技術総合研究所 つくば中央第2事業所 管理監	太 田 公 廣

バイオ・キャスト・セラミックス調査委員会委員名簿

(順不同・敬称略)

委員長	太田 敏孝	名古屋工業大学 セラミックス基盤工学研究センター 教授
委員	重松 幹二	岐阜大学 農学部 生物資源利用学科 助教授
委員	西田 俊彦	京都工芸繊維大学 工芸学部 物質工学科 教授
委員	横川 善之	(独)産業技術総合研究所 中部センター セラミックス研究部門 生体機能セラミックス研究グループ長
委員	前田 英司	(独)産業技術総合研究所 九州センター 基礎素材研究部門 セラミックス系複合材料研究グループ 主任研究員
委員	岩田 芳幸	岐阜県セラミックス技術研究所 研究開発部 専門研究員
委員	西尾 光司	川崎重工業(株) 技術研究所 材料研究部 機能材料グループ長(主管研究員)
委員	羽山 清寿	(株)TYK 先端材料研究所 所長
委員	伊藤 義康	(株)東芝 電力・産業システム技術開発センター 金属・セラミックス開発部 部長
委員	秋山 勝徳	三菱重工業(株) 先進技術開発センター 先進材料グループ 主任
研究員	田中 良平	(株)超高温材料研究所 技術顧問
研究員	堤 喜治	(株)超高温材料研究所 岐阜研究所 取締役所長
研究員 (事務局)	藤根 道彦	(株)超高温材料研究所 岐阜研究所 耐環境特性研究室 室長
研究員	山本 雅章	(株)超高温材料研究所 山口研究所 非金属材料研究室 室長
研究員	武田 文人	(株)超高温材料研究所 岐阜研究所 耐環境特性研究室 主任研究員

調査研究の内容

「バイオ・キャスト・セラミックス(Bio-Cast Ceramics)」は、本調査研究の内容を的確に表現するために委員会の名称として命名した造語であり、「木材等の生物資源、いわゆるバイオマスを鋳型に用いて製造するセラミックス製品」という意味である。

構造用セラミックスでは製品価格の低減に向けて、革新的プロセス開発の必要性が叫ばれて久しいが、未だそのようなプロセスは開発されていない。これはファインセラミックスの製造プロセスが複雑であり、かつ各製造工程でのノウハウの寄与が極めて大きいためと言われている。

本調査研究が対象とした新プロセスは、木材が長い年月をかけて石化した「珪化木」をヒントに、木材や紙等の生物資源を用いてセラミックスを成形しようとする革新的な技術である。この技術は最近世界的にも注目され、欧米などで多くの研究が活発に行われている。

この技術の特徴は、高純度で超微細なセラミックス原料粉末を必要とせず、多孔質セラミックスから緻密質セラミックスまで、幅広い特性を有する構造用セラミックス製品がニアネットに成形できる点にある。従って、構造用セラミックスの低コスト製造技術の一つとして期待できるだけでなく、再生可能な生物資源を用いて工業材料を製造するのでバイオマス・リサイクルの一環を構成できる可能性があり、さらに、CO₂発生量を抑制した環境に優しい革新的な製造プロセスであることなどが期待できる。

具体的な調査研究項目を以下に示す。

(1)生物資源を鋳型とするセラミックス製造技術の可能性に関する調査

木材等の生物資源原料、炭化技術、セラミックス化技術、加工技術、及び製品特性等に関する国内外の動向調査を行い、本技術の工業化の可能性を検討する。

(2)生物資源活用型セラミックスの生産システムに関する検討

多孔質セラミックス、緻密質セラミックスの生産システムに関して、それぞれのシステム条件の調査及びその最適化を検討する。

(3)製品、及び機械システムへの適用に関する調査

セラミックス製品の特性、形状等の調査結果を踏まえ、機械システムへの適用の可能性と課題を抽出する。

3.1 はじめに

3.1.1 低コストなセラミックス製造技術について

セラミックス材料は、金属、プラスチックと並ぶ3大構造材料の一つであり、耐熱性、耐食性、耐摩耗性等に優れた軽量高強度材料である。1980年代初めには、構造用セラミックス市場は2兆円規模と大いに期待されたが、2001年度で約5,400億円程度に過ぎない。このように当初の期待と現実が大きく異なった理由として、以下の項目が挙げられている。

製品が高価格

脆性材料であり、破壊に対する信頼性に乏しい

加工が困難であり、形状対応に制約がある

通商産業省(現 経済産業省)ファインセラミックス(以下、FCと略す)室が、1998年3月にFC産業懇談会(委員長：柳田博明東大名誉教授)の議論を取りまとめた。これにはFC産業の現状分析から可能性、課題、政策提言等が整理されている。表3.1-1はFCの材料開発、プロセス開発における重要課題である。プロセス開発の最重要課題として低コスト製造技術を挙げ、構造用FC材料が取り組むべき最大の技術課題として「コストの低減」と「信頼性の向上」を挙げている(表3.1-2参照)。更に、構造用FC材料の製造コストが高い原因と対策を、表3.1-3のように整理している。全体的には、構造用FCの製造価格を低減するためには、原材料価格の低減、製造工程の簡素化、品質保証費の低減を図る必要があると集約される。

また、産学官の英知を結集して国家的見地から産業技術戦略を策定するための基盤調査として、(社)日本ファインセラミックス協会が中心となり、ガラス分野を含めた産業技術戦略策定の調査が実施された。構造用FC分野における産業技術戦略調査項目は、循環型社会の構築、低コスト化と利用技術の確立、新規市場開拓の3項目を中心に調査が行われた。「低コスト化と利用技術の確立」では信頼性の向上、低コスト化、多機能化が中心課題となっている。

FC原料粉末価格を他の材料価格や製品価格と比較すると図3.1-1のようになる。量産FC製品の工場原価に占める原料費の比率は約20%であり、FC製品価格は原料価格の約10倍以上になると推定される。一般的には、製品価格 原料価格であるので、コスト的にFCが適用可能な製品は、ロケット、航空機、カメラ、ノートパソコン等の付加価値の極めて高いものに限定される。

FC材料は粒度分布を持つ粉末を処理し、最終的に焼き固めて製品化するので、製造プロセスの技術的・理論的解析が極めて困難であり、その結果、FC製造技術は「ノウハウの塊」となり、新規参入を極めて難しくしていると言われる。このようなFC材料を取り巻く環境を考慮すると、抜本的な低コスト製造プロセスの開発は急務な課題であるが、残念ながら、未だそのような革新的プロセスは開発されていない。

そこで、本調査研究では「木材等の生物資源をセラミックス化するプロセス」が、構造用セラミックスの低コスト製造技術の有力な候補となりうると考え、その技術的可能性と

表3.1-1 ファインセラミックスに関する重要課題

区分	分野	課題の内容
材料開発	電子材料	超微細加工、デバイス化技術、シリコテクノロジーとの整合、強誘電体による不揮発メモリーの実用化、高周波領域対応材料開発(マイクロ波・ミリ波利用通信技術、情報通信の超高速化、大容量化に対応)、光圧電素子等の光一貫システム材料開発、記憶材料開発、酸化物高温超電導材料開発、炭素系高機能材料開発、等
	環境材料	非鉛系誘電材料開発、極限環境や荷電子に強い電子デバイス開発、低温作動デバイス、酸化物 NOx 触媒、光触媒の開発、CO ₂ 対策(分離、固定)、リサイクル可能なセラミックスの開発。 環境保全材料(太陽電池、燃料電池等)、環境問題解決型材料(触媒、分離膜等)、環境調和型材料(自然分解材料等)、等
	エネルギー材料	ガスタービン用の高温高強度材料開発、熱電変換素子、太陽光発電(ソーラー)、燃料電池(固体電解質型、熔融炭酸塩型)、リチウムイオン電池、太陽電池、水素吸蔵合金、廃熱回収装置、ヒートシートの開発等、高効率遠赤外線放射セラミックス、高温超電導材料の応用等。
	構造材料	セラミックス基複合材料、表面加工(コーティング)技術、シージングセラミックス等の高靱性化材料、自己診断・調節・修復機能を有する知能材料、超耐摩耗・摩擦特性を有する炭素系高機能材料、熔融セラミックス法等による超高温高強度材料の開発、等。
	生体材料	人工関節、人工骨、人工歯に適したセラミックス材料開発、セラミックスと生体構成物質の相互作用、人工臓器、医薬除放剤、バイオセンサー、バイオリアクターへの応用、バイオミメティック法による新規高性能セラミックス、等。
プロセス技術	低コスト製造技術	低コスト原料技術、ニヤネット成形技術、複雑形状焼成技術等、製造工程各段階の横断的研究、革新的製造手法の開発、短納期生産技術、高信頼性量産技術、粒体・プロセス試験評価手法の開発、等
	省エネルギー技術	省エネルギー製造技術、ニヤネット成形技術、低温焼結技術、マイクロ波利用技術、等。
	その他	複合構造粒子の製造技術、粒体の分散・凝集制御技術、多層コーティング技術、新規粉末の製造技術(ゾル・ゲル法)、金属との接合技術、連続プロセス技術、原子・分子レベルでの制御技術、大型部材対応技術、等。
評価技術	信頼性向上技術	部材設計技術、寿命予測評価法、プロセス影響因子の抽出と評価法、高度非破壊検査技術、特殊環境下特性評価法、耐候性評価手法、超高周波電磁気特性評価法、標準物質開発、データベースの整備、等
	知的基盤整備(テクノインフラ)	試験・評価手法の開発整備(標準物質供給、電気・磁気・光学的特性、機械的熱的特性、化学的特性、生体用人工材料、粉体及び製造プロセス関連、設計手法、製品規格、データベース、等)

表3.1-2 構造用ファインセラミックス材料に関する課題

課題	取り組むべき内容
コストの低減	製造工程の合理化・簡素化(ニヤネット成形等に新技術開発)、試験・評価手法の標準化・規格化、等
信頼性の向上	繊維強化複合材料等の新材料開発、焼結工程を含まない革新的な製造プロセスの開発、信頼性を客観的に保証する試験・評価手法の確立、等
他材料(金属材料)との競合	ユーザーニーズの的確な把握(ユーザーとの協調)、ファインセラミックスの特性と限界、設計方法、試験・評価方法等の正確な情報の整備、等
市場が未成熟	実用化のための耐久性試験、実証試験等の整備、国支援が不可欠

適用の可能性について調査した。このプロセスは、木材が長い年月をかけて石化した「珪

化木」をヒントに、木材や紙等の生物資源を鋳型に用いてセラミックスを成形しようとする革新的な技術である。この技術は最近世界的にも注目されており、欧米などでは多くの基礎研究が活発に行われている。

この技術の特徴は、高純度で超微細なセラミックス原料粉末を必要とせず、多孔質から緻密質までの幅広い特性を有する構造用セラミックス製品がニアネットに成形できることである。従って、構造用セラミックスの低コスト製造技術の有力な候補になりうると期待される。さらに、再生可能な生物資源を用いて工業材料が製造できるので循環型社会構築の一翼を担いうる可能性があり、CO₂発生量を抑制した環境に優しい革新的なセラミックス製造技術としても期待できると思われる。

表3.1-3 ファインセラミックスの高コスト原因と対策

高コストの原因	対 策
製造プロセスが多段で複雑	製造工程の合理化・簡素化(ニアネット成形技術、低温焼結/無焼結技術、複雑形状品の焼成技術、スクラップ・リサイクル技術等)、短納期生産技術、プロセス全体の省エネ・効率化、等
品質管理費が高い	高信頼性量産技術、試験・評価方法の標準化・規格化、寿命予測評価法、等
市場規模が小さい	ユーザーとの共通言語の確立(ファインセラミックスの特性と限界、設計方法、試験・評価方法等の正確な情報の整備等)、国家プロジェクトによる技術開発の推進とデータ蓄積、等

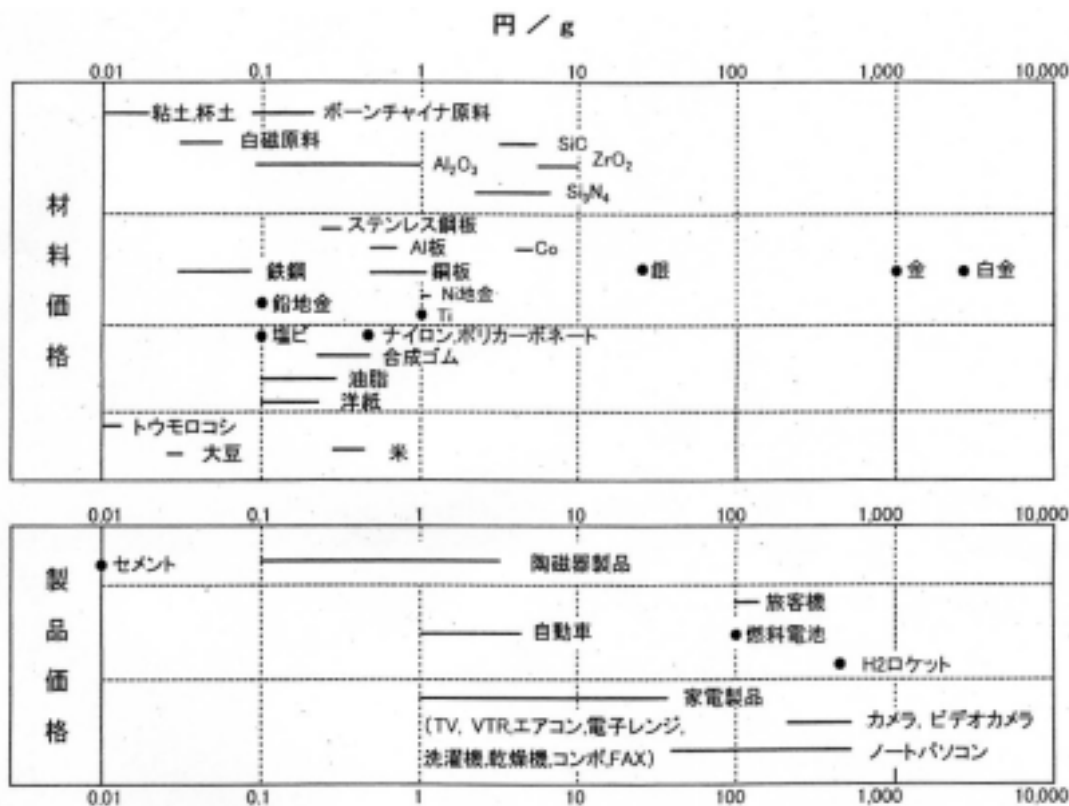


図3.1-1 各種素材、及び製品の価格マップ

3.1.2 生物資源活用型セラミックスに関する文献・特許調査の概要

(1) 製造技術の概要

生物資源のセラミックス化は、「もみ殻」から SiC を製造する研究が 1980 年代に既に行われている。しかし、これらの研究は主に SiC 原料粉末、或いはウイスカを製造することを目的としたものであり、本調査研究が対象としている生物資源を鑄型に活用してセラミックス製品を製造する技術（バイオ・キャスト技術）は、太田らの珪化木に関する研究が最初である。

生物資源のセラミックス化に関する文献調査結果の概要を表 3.1-4 に、生物資源の利用形態を表 3.1-5 に、国別、年別の論文数を表 3.1-6 に整理した。

日本は 1998 年以前の論文は比較的多いが、最近の論文発表件数は少ない。これに対して、欧米の論文発表件数は近年急増している。特に、スペインでは政府資金による研究促進が図られている。生物資源には、合板を含めた木材、紙・段ボール、植物系繊維等が利用されており、木材、紙・段ボール等を用いた研究では、鑄型としての利用が殆どである。これに対してもみ殻、やし殻では、これら素材中に含まれている SiO₂ 成分を利用した SiC 等のセラミックス原料の製造が主である。生物資源のセラミックス化の方法も、もみ殻、やし殻等のセラミックス化に用いられている熱分解法だけでなく、熔融シリコン含浸法、ゾルゲル法、CVI (Chemical Vapor Infiltration) 法を含んだ各種の気相法などの先端技術が駆使されている。最近の多くの研究では、木材等を炭化処理した炭素プリフォームを用いて、直接に最終形状品を製造する試み、すなわち、生物資源を鑄型としたセラミックス製造に関する研究が多い。

なお、本技術は青森県工業試験場が開発したウッドセラミックス(炭素材料の一種)とプロセス的には類似する点が多くある。炭素残存性の高い熱硬化性樹脂(フェノール樹脂、フラン樹脂、フルフリールアルコール樹脂等)をゆっくり硬化させ、次いで炭素化してガラス状炭素を生成させるので、炭化処理時の収縮率が小さくなり割れが発生しにくいという利点がある。気孔率も 40~60%程度と比較的低いので、高強度である。従って、この方法が本調査プロセスにおける炭素プリフォームの製造に利用できる可能性はある。しかし、このウッドセラミックスを金属 Si 或いはゾルゲル法等の SiO₂ で SiC 化する場合、反応は炭素との界面で起こるので炭素層は出来る限り薄い方が有利であり、気孔率の低減と炭素層の薄膜分散化の両立が可能かどうかの技術的検討が必要と思われる。

(2) 特許調査

国内特許については、特許庁ホームページを利用して調査した(平成 5 年公開以降)。炭化ケイ素に関する特許は 383 件あったが、木材等の生物資源を用いてセラミックスを製造する技術の特許は、特開 2001-226174「炭化ケイ素系耐熱性軽量多孔質構造材料の製造方法」(九州工業技術研究所)の 1 件のみであった。

一方、外国特許については研究論文が発表されている韓国、ドイツ、米国、スペインについて調査した。ドイツ Erlangen-Nuernberg 大学の Peter Greil、Heino Sieber、米国 NASA Grenn Research Center の Mrityunjay Singh、スペイン de Sevilla 大学の F.M. Varela-Feria らを中心とした調査では、本調査技術と関連する特許は見あたらなかった。しかし、

韓国には「Fabrication of The Non-Brittle High-Temperature Ceramics Using Charcoal」(KR267797)の特許があった。

(3) バイオキャスト技術の位置付け

最近、生物資源を鋳型として活用する研究が活発に行われている背景として、本プロセスには以下のような特徴がある。

表3.1-4 生物資源のセラミックス化に関する文献調査概要

原材料	前処理	セラミックス化技術	製品材質	研究機関例	文献
木 材	炭化処理	溶融 Si 含浸法	SiSiC	ドイツ、産総研九州センター、米国 NASA、スペイン(NASA との共研)	11,12,14,16,19,21,27-33,61
		金属 Si 粉末埋没 - 溶融含浸法	SiSiC	韓国(大阪大共研)、京都工繊大、米国	7,9,60
		気相浸透法(CVI)	多孔質 SiC	ドイツ	16,22,23,26
	無処理 or 炭化	ゾル含浸 - 還元法	多孔質 SiC 等	名工大、ドイツ、スイス	1-5,20,24
	無処理	ゾルゲル法 - 木材酸化除去法	多孔質 Oxide	名工大、ドイツ	6,8,25,33
紙、段ボール	無処理	ポリマー含浸 - 熱分解法	多孔質 SiC	ドイツ	15,17
		気相浸透法(CVI)	多孔質 SiC	愛知工業大	47,49
植物系繊維	成形 - 炭化	溶融 Si 含浸法	多孔質 SiSiC	ドイツ	13,18
		気相浸透法(CVI)	多孔質 SiC 等	愛知工業大、ドイツ、インド	13,46,48,52,53
籾殻、稲藁等	無処理	熱分解法(籾殻中 SiO ₂ 利用)	SiC, Si ₃ N ₄	北海道工試、九州工試、名工大、インド、スペイン、米国等	34-44,51,57-59
やし殻	無処理	熱分解法(やし殻中 SiO ₂ 利用)	SiC	インド	55,56
廃棄物	無処理	Si 廃棄物 + 家庭・農業廃棄物 - 混合 - 加熱	SiC	神奈川工大	50

[備考] CVI : Chemical Vapor Infiltration

表3.1-5 利用している生物資源

利用生物資源	原料 + 鋳型利用		原料に利用	
	日 本	外 国	日 本	外 国
木材(合板使用が1件有り)	8	21	0	0
紙、段ボール	2	2	0	0
植物系繊維(綿、麻、濾紙等)	2	2	0	2
籾殻	0	0	11	5
やし殻	0	0	0	2
廃棄物(家庭、農業/Si)	0	0	1	0
<合計>	12	25	12	9

[備考] 製品材質は主に SiC、一部は Oxide, Si₃N₄

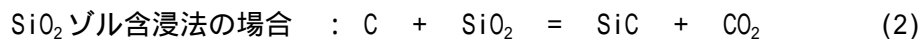
表 3.1-6 生物資源を鋳型に用いたセラミックスに関する主な文献数

国別(第1著者)	1998前	1999	2000	2001	2002	備考(原料)
日本	8		2		2	名工大(木)、愛知工業大(綿、濾紙)、 京都工繊大(木)
韓国		1				大阪大との共同研究(木)
ドイツ	3	3	2	3	4	Erlangen-Nuernberg大(木、合板、段 ボール、濾紙等)
米国				1	3	NASA(木)、Lehigh大
スイス				1	1	Metal Physic 工科大(木)
スペイン					3	Sevilla大(木)、NASAと共研
<合計>	11	4	4	5	13	

1) 環境に優しいプロセス

再生可能な生物資源を原料に用いており、しかも下記の例で明らかなように SiC 製造では生物起源の炭素 C がセラミックス中に 25~50%固定される。従って、本技術は CO₂ 発生量を抑制した工業材料製造プロセスであり、環境に優しい技術といえる。米国の Singh らは Eco-Ceramics と命名し、活発に研究を推進している。

[例] 木材の炭化処理の場合 : 炭素歩留まりは約 50%



2) 省エネルギーなセラミックス生産システム

高純度で微細 (<1 μm) なセラミックス原料粉末が不要である。

粉碎処理は粉末の表面エネルギーを増加する操作であり、セラミックス原料の微粉末化には多くのエネルギーが必要と言われている。一般に、(生成表面エネルギー) / (粉碎消費エネルギー) で表示される粉碎のエネルギー効率は高々 4~5%、小さい場合には 1%以下と言われている。しかも、高純度を保持するためには、粉碎装置材料からの汚染防止等の対策も必要である。

バイオ・キャスト法は、木材等を鋳型に用いることによりニアネット成形が可能であり、仕上げ加工費の削減も期待できる。図 3.1-2 は各種ニアネット成形技術の反応速度と温度との比較である。表 3.1-4 のプロセス(図 3.1-2 の太枠プロセス)は、いずれも比較的低温で反応速度が大きい傾向にある。

このように本調査研究のバイオ・キャスト法は、超微細な原料粉末を必要とせず、ニアネット成形が可能であることから、極めて省エネルギー的なプロセスといえる。

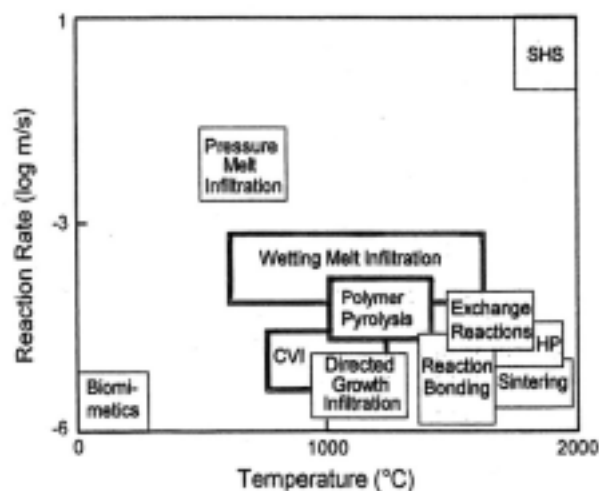


図3.1-2 セラミックスのニアネット成形技術における反応速度と温度との関係

3) 汎用性のある生産システム

図3.1-3に木炭を利用した複合材料生産システムのロードマップを示す。炭素と反応しやすいSi, Ti等の含浸によるSiC, TiCの製造の外にも、炭素と反応しないAl, Mg, Cu等の金属やセラミックス系ポリマーの含浸、或いは置換による酸化物の作製などで新しい金属基複合材料製品が作製できる可能性があるなど、多くの複合材料の生産システムへの展開が期待される。さらに、バルク材料ではないが木質原料の炭化物生成という点で、自己伝播高温合成法(Self-Propagating High Temperature Synthesis (SHS))による短時間でのTiCの生成も行われており、緻密質のものだけでなく、広く木質原料からのセラミックス合成への展開が期待される。

4) 多様な製品が製造可能なシステム

生物資源の多様性から多くの製品への展開が期待できる。特に、一方向性の気孔を持ったポーラス材料は、これまで押出成形などの限られた方法でしか生産できなかったが、バイオキャスト技術を用いれば比較的容易に製造できると期待される。

(4) 用途について

本技術により作製されるセラミックス製品の最大の特徴は、「一方向性の組織を持つ異方性材料」である点である。これは成長する木材等を鋳型として用いたことに起因する。一方向性の組織を持つセラミックス材料は、これまで押出成形によるハニカム製品等でのみ製造可能であった。しかし、木材、段ボール等の生物資源を活用すると、このような特徴のある製品が比較的容易に製造できると期待される。

具体的な用途開発として、軽量構造材料、高温材料、マシナブル・セラミックス、衝撃吸収材料、断熱材、音響材料、高温熱交換材料、フィルター(DPF、石炭燃焼用等)、触媒担体、エアレーター、生体材料(インプラント材料)、バイオリアクター、高温基板等への適用が期待されている。

多孔材料(ポラス・マテリアル)は、近年、機能材料としての用途開発が期待され、セラミックス系、金属系、有機物系等で幅広く研究開発が進められている。有機物系、セラミックス系では多くの構造材料、機能材料が開発されている。金属系の多孔質材料はこれまで比較的遅れていたが、衝撃エネルギー吸収材料として注目されている。なお、これらの多孔質材料の中で、一方向性組織を持つ材料は比較的少ない。

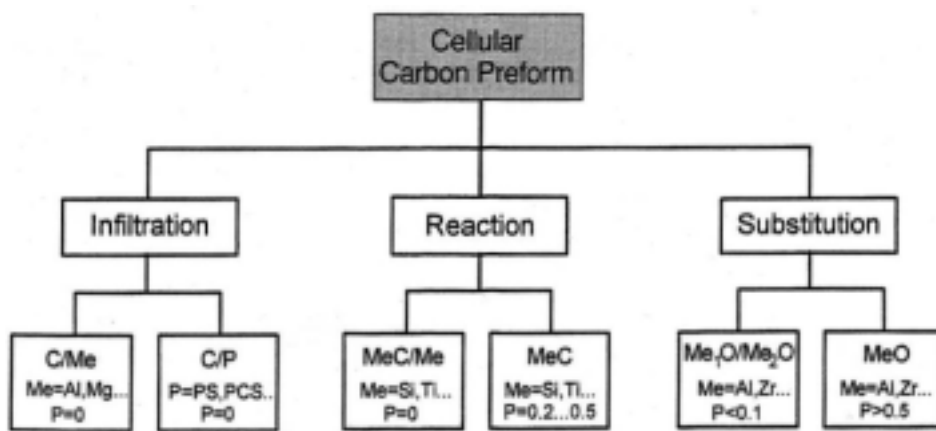


図3.1-3 木を熱分解した炭素プリフォームから複合材料作製へのロードマップ(P:気孔体)

3.2 生物資源を鋳型とするセラミックス製造技術の可能性に関する調査

バイオ・キャスト法は生物資源を鋳型として活用する新しいセラミックス製造技術である。製造技術に関する調査概要を表 3.2-1 に整理した。また、多孔質セラミックスの製造プロセスの例としてゾルゲル法による木材の SiC 化を図 3.2-1 に、緻密質セラミックスの例として溶融 Si 含浸法による木材からの Si-SiC 複合材料の製造プロセスの概要を図 3.2-2 に整理した。

木材等のバイオマスの SiC 化は、通常の SiC セラミックスの製造プロセスと比べて、炭素源が安価、成形が木材或いは木炭の段階で容易にできる、従来技術では作製できないような特異な多孔体構造を再現できる、さらに、炭素を固定化できるエコセラミックスであるなど、種々の優れた特徴がある。また、緻密質 SiC セラミックスの製造に関しては、溶融シリコンとの反応における未反応 Si 量を抑制するために、木材等の出発物質をウッドセラミックス化することにより解決できる可能性もあると期待される。

そこで、製造技術に関する主な特徴を以下に整理した。

(1) 低 CO₂ 発生・省エネルギー型の環境に優しい技術

バイオ・キャスト法は、再生可能な資源を原料として工業製品を製造する環境に調和した、環境に優しい技術(低 CO₂ 発生量)である。米国 NASA の M. Singh は本技術で製造されるセラミックスを Eco-Ceramics と命名し、米国内やスペインの大学と共同で基礎研究を展開しており、ドイツ、スイスの研究も同様の考え方で進められている。このように欧米において活発に研究が進められている背景には、世界のファインセラミックス市場の大半を日本が独占していることがあるように思われる。

バイオ・キャスト法による SiC 等の炭化物の製造の場合には、生物資源中の炭素 C の約 25~50%がセラミックス中に固定できるという特徴がある(SiC 等の炭化物以外の場合には、生物資源由来炭素の固定効果は無いが)。

地球温暖化防止対策として CO₂ 発生量の削減は急務な課題である。図 3.2-3 に示すように、わが国の 2000 年度の CO₂ 等の温室効果ガスの発生量は 13.32 億トである。2003 年秋頃には発効と予想される京都議定書に基づく削減比率は 2000 年度の CO₂ 排出量の約 13%にも達し、2010 年度には目標達成(1990 年度の排出量の 6%削減)が義務づけられている。一方、昨今の原子力発電所のトラブルで、CO₂ 発生量は 2002 年度で 2000 万トン増加(1990 年度基準で +1.62%)、2003 年度では 4000~5000 万トン増加(同じく +3.24~4.06%)と予想されている。

このような背景に基づいて、CO₂ の発生量抑制、分離・回収、固定に関する種々の技術開発が展開されている。SiC の需要量は、ファインセラミックス用としては数百トン/年程度、耐火物用としてはその数倍以上あると予想される。仮に 5000 トン/年の SiC 生産量があると仮定し、その全てがバイオマスから生産されるとすると、約 5500 トン/年の CO₂ が工業材料に固定されることとなる。化石燃料の燃焼により発生する CO₂ と比較すると微々たる数値ではあるが、絶対量としてはかなり大きな数量である。

一方、表 3.2-2 は窯業製品の製造に要するエネルギー量を、SiC セラミックス製造、本調査対象のバイオ・キャスト・セラミックスと比較したものである。なお、熱処理に要す

表 3.2-1 生物資源を鋳型とするセラミックス製造技術の可能性に関する調査

技術区分	調査内容	技術課題等
炭化処理技術	<p>木は成長するので異方性の高い材料である。針葉樹と広葉樹では組織構造が大きく異なり、広葉樹の方が高密度、高強度である。アカマツ、クリでは細胞が軸方向に平行ではない「らせん木理」が認められる。無酸素状態での加熱により、160-450 で熱分解、260-800 で木炭化、600-1800 で炭素化、1600-3000 で黒鉛化が起こる。木材中の炭素(含有率：約 50%)の約 50%が炭化時に気化ロスする。灰分(無機質)を含むので酸素は約 3%残存する。</p> <p>炭化時の収縮率が大きく、炭化温度の上昇により比表面積が増加する。収縮率は、長さ方向は約 20%で樹種の影響は小さいが、接線方向は約 40%、放射方向は約 30%で樹種の影響が大きい。このため表面割れや内部割れが起こりやすい。壁孔形状などマクロなハニカム構造は壊れずに収縮するが、細胞壁は破壊する。低速加熱ほど緻密な構造の木炭が得られる。高速加熱では組織構造が脆弱で炭素歩留まりが低下する。</p>	<p>炭化時の割れ抑制には、柁目板、或いは年輪の曲率半径を大きくするような木取りを考慮する必要がある。</p> <p>緻密な構造の木炭を高歩留まりで得るためには、炭化時の加熱速度を 1 /min 程度に小さくする必要がある。</p> <p>灰分として Na, K, Ca, Mg 等の酸化物が含まれているので、これらがセラミックスに及ぼす影響を考慮する必要がある。</p>
多孔質セラミックス製造技術	<p>製造技術には、ゾルゲル法、ゾル含浸法、ポリマー/フィラー(Si, Al)含浸法、ガス状 Si 含浸法、パルス CVI 法、CVI-R 法などが研究されており、原料には木材、紙・段ボール、濾紙・再生紙、脱脂綿、綿布等が利用されている。作製されているセラミックスは、SiC, TiO₂, -Al₂O₃, ムライト、ZrO₂, Si-Al-O-C 系、Si-Al-N-C 系等である。</p> <p>セラミックス化反応は炭素表面で起こるので、炭素層が厚い場合には反応率は低くなる。</p>	<p>収率向上には含浸 - 反応の繰り返し回数の増加が必要である。</p> <p>セラミックス化反応は炭素表面で起こり、SiC では -SiC 単相ゾルの浸透性は、ゾルの種類、木材の種類・切断方向・大きさ等に依存する。</p> <p>Si, Al 金属粉フィラーを添加すると紙・段ボールの収縮率は 3% 以下に低下でき、収縮率の低減には有効な手段である。</p>
ゾル含浸・レジン含浸技術	<p>ゾル含浸については、金属アルコキッド系ゾル液の調整と代表的な市販ゾルを紹介した。</p> <p>レジン含浸については、未充填部(ポイド)の発生を抑制するために、一般に、真空含浸法、或いは、真空加圧含浸法が採用されており、脱気とレジン含浸を減圧容器内で同時に行っている。超音波を用いて含浸効率を向上する方法も用いられている。</p> <p>ウッドセラミックスや強化プラスチック製造における樹脂含浸技術(真空パック法、モールドイングコンパウンド法、マット含浸法、レジンインジェクション法等)、含浸用樹脂(フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂)の性質や必要特性(低粘性、低蒸気圧、無溶剤化、濡れ性、短時間硬化、長ポットライフ)等について、その概要を紹介した。</p>	<p>天然材料の構造組織は多様であるので、素材に適したゾルやレジン樹脂の選定、及び含浸条件の最適化が必要である。</p> <p>ゾル、レジンの含浸操作は密閉容器内にて真空下で行われるので、最適の機械システムやプログラム条件の開発が不可欠である。</p>
溶融シリコン含浸による反応焼結技術	<p>SiC は航空宇宙分野、エネルギー分野で需要拡大が期待されるが、高強度・高靱性化と低コスト化が必要であり、溶融 Si 含浸による反応焼結プロセスが注目されている。この方法では低コスト化、高純度化、大型複雑形状品のニアネット焼結が可能である。</p> <p>SiC 粉末 + C 粉末の成形体を 1Pa 以下 1693K の金属 Si で反応焼結した試験結果を紹介した。C/SiC 比、SiC 粒径を変えて微構造、機械的・熱的特性を調査した所、C/SiC 比 0.4, SiC 粒径=1 μm の場合、遊離 Si=12%、遊離 Si 径 0.2 μm において、3 点曲げ強度は 1000MPa まで向上した。また、ヤング率=400GPa、破壊靱性値=3.3MPa·m^{1/2}、ビッカース硬さ=2000 であり、市販の常圧焼結 SiC とほぼ同等の特性を示した(市販の反応焼結 SiC よりも優れていた)。</p> <p>木炭、竹炭への溶融 Si 含浸の試験例も紹介した。炭の切り口に大きな菊割れ模様が認められるが、割れの無い部分から多様な形状の SiC を製造することは可能である。</p>	<p>反応焼結 SiC の機械的・熱的特性は、ミクロ組織、特に遊離 Si 相の大きさの影響を受けるので、使用条件に合ったミクロ組織の実現が重要な課題である。</p> <p>各種木質材料の炭のミクロ組織を明らかにし、用途に応じた炭の選択、炭の組織制御が必要である。</p>
木質原料由来緻密質セラミックスの製造技術	<p>環境に優しいプロセスであり、木材の種類、熱処理プロセス、Si 溶浸程度で種々の構造のものが得られる。機械的特性も既存の反応焼結材と遜色無く、異方性を生かした用途が期待できる。</p> <p>炭素プリフォーム(木炭等)の製造過程では、素材の異方的な収縮による割れ防止が重要であり、熱処理過程への十分な配慮が必要である。Si, Al 等のフィラー添加で収縮率が低減できる。</p> <p>製品特性は炭素プリフォームの組織構造(気孔率、気孔の大きさ等)と Si の含浸具合で殆ど決まる。</p>	<p>用途開発には、具体的な使用条件下での耐環境性の評価、及び表面特性の制御などの化学機能的側面の研究開発が必要である。</p> <p>Si 以外の Al, Mg 金属やセラミックス系ポリマーの含浸や自己伝播高温合成法(SHS)の活用など幅広いプロセス展開が可能である。</p>

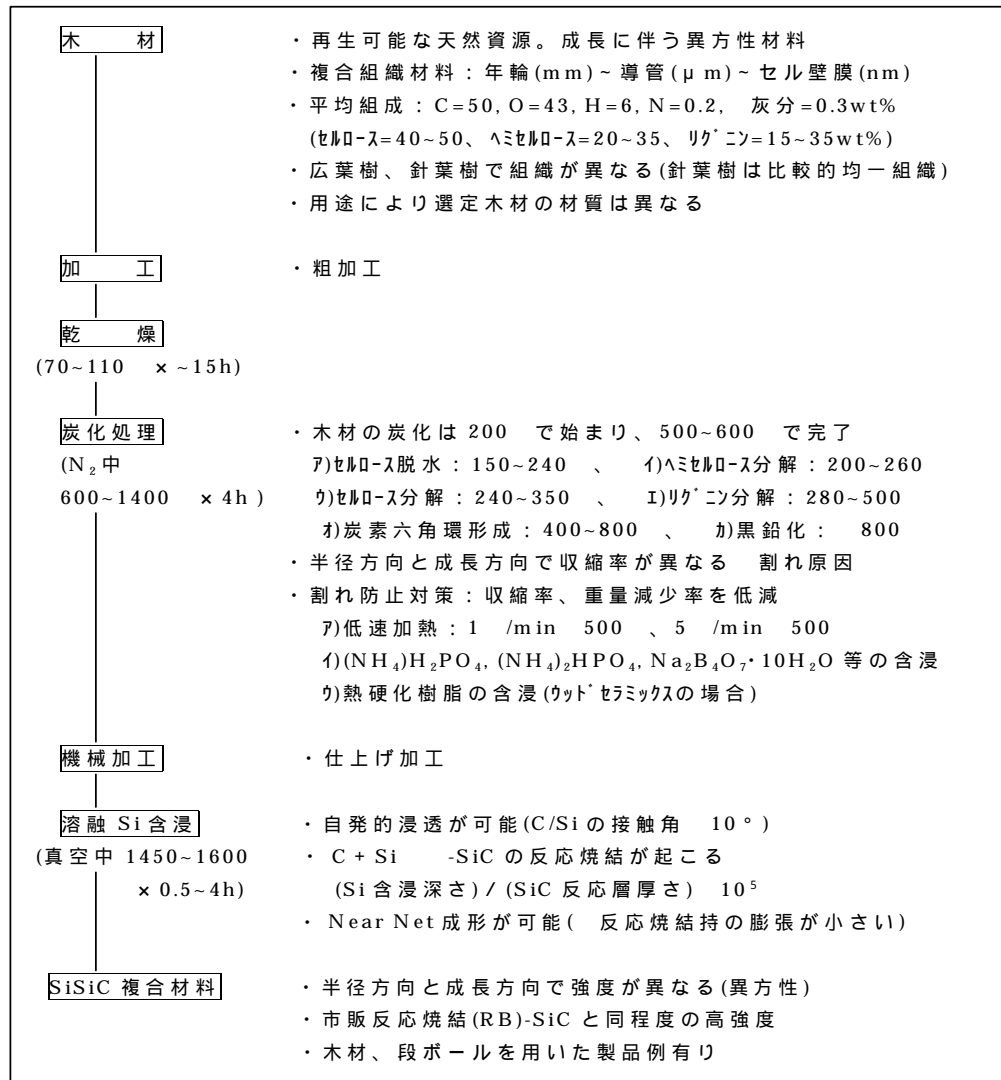


図 3 . 2 - 2 熔融 Si 含浸法による木材の緻密質 SiC 化の例

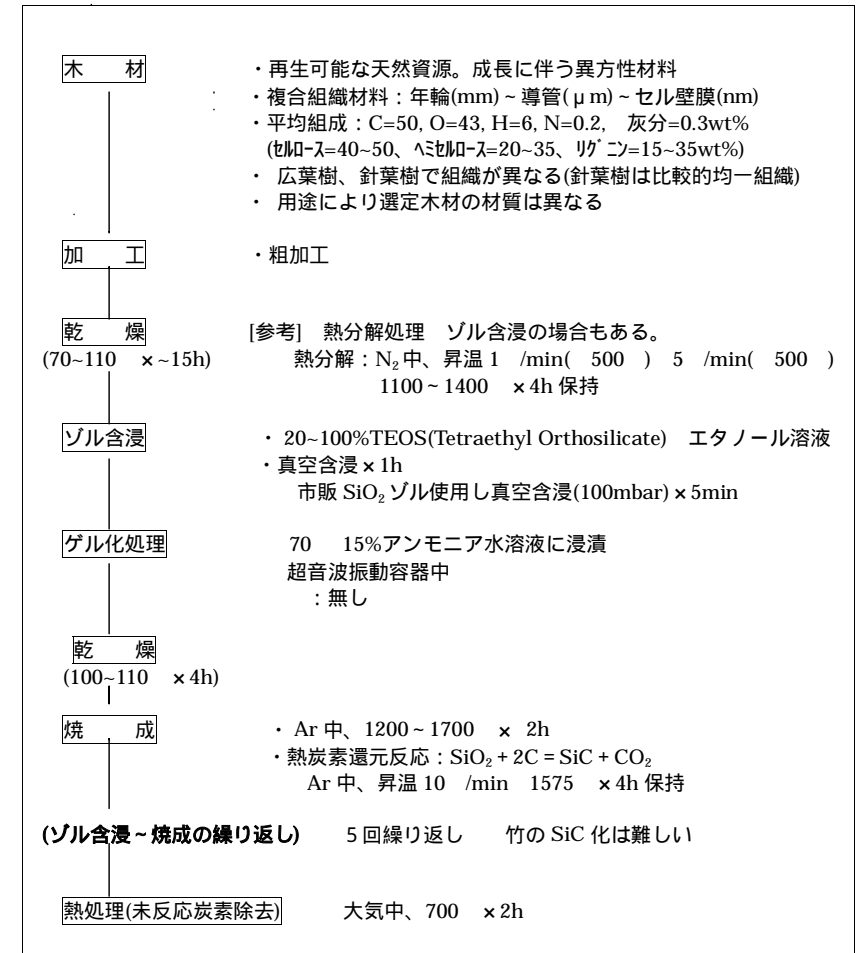


図 3 . 2 - 1 ソル・ゲル法による木材の多孔質 SiC 化の例

るエネルギーはタイル、衛生陶器に関する図 3.2-4 の工程値を用いた。

原料粉碎工程で極めて大きいエネルギーが必要とされている。ファインセラミックスの原料粉末は一般に $1\mu\text{m}$ 以下の粒子径であるので、所要粉碎エネルギーは 10^3kWh/ton ($=3,600\text{MJ/ton}$) 以上と推定される。これに対してバイオ・キャスト法では、原料として生物資源、Si 金属或いはゾル等を使用するので、ファインセラミックスで要求されるような高純度な超微粉末を必要とせず、極めて省エネルギーなプロセスと言える。

(2) 低コスト・省エネルギー型の製造技術

バイオ・キャスト法は、生物資源を鋳型にしてニアネット成形が可能と期待される革新的なセラミックス製造技術であり、非酸化物系だけでなく酸化物系セラミックスも製造可能という特徴がある。セラミックスの仕上げ加工費は製品形状により大幅に異なるものの平均で工場原価の 12%程度を占めており、これが省略できればかなり大きな省エネルギー、低コスト化が可能となる。

構造物セラミックスの需要が伸び悩んでいる最大の理由は、高コスト、高エネルギー消費、低信頼性にあるので、バイオ・キャスト法はこれらが一挙に解決できる可能性を秘めている。

ファインセラミックスの製造技術は、特殊なノウハウや設備の固まりであり、新規参入が極めて難しい分野であると言われている。一般的な製造工程によれば、粉末製造(混合、粉碎、ろ過、造粒、分級) 成形 熱処理(脱脂、焼成)等の設備が必要であり、更に、粉末の粒度調整、成形技術、焼成技術には製品に適した処理を行うためのノウハウが多くある。

これに対して、本調査研究のバイオ・キャスト法は、未だ大学等での基礎研究の段階ではあるが、熱分解処理、ゾル・レジンの含浸処理、熔融金属の含浸処理、及び機械加工等に新設備が必要であるものの、ファインセラミックスと比較すると工程が非常に単純で必要設備も少ないことが分かる。また、原料(木材、金属、ゾル・レジジン等)も比較的安いものが利用でき、ノウハウの蓄積をあまり多くを必要としないと推察されるなど、セラミックス製品の価格を大幅に低減できる多くの要素を含んでいる。

更に、炭化物製造の場合のように、木炭中炭素と金属 Si, Ti 等との反応により、反応焼結法 / 自己燃焼合成法(SHS)で炭化物を合成すれば、極めて省エネルギー的に焼結ができると期待される。

(3) 汎用性のある複合材料やセラミックスの製造技術

バイオ・キャスト技術では、緻密質セラミックスだけでなく、多孔質セラミックスや各種の複合材料の製造も可能である。マトリックス成分として、Si 以外に Al, Mg 金属やセラミックス系ポリマーの含浸、あるいは置換による酸化物の作製など、セラミックス基複合材料(CMC)、金属基複合材料(MMC)、プラスチック系複合材料等への展開が可能であり、新たな製品開発ができると期待される。

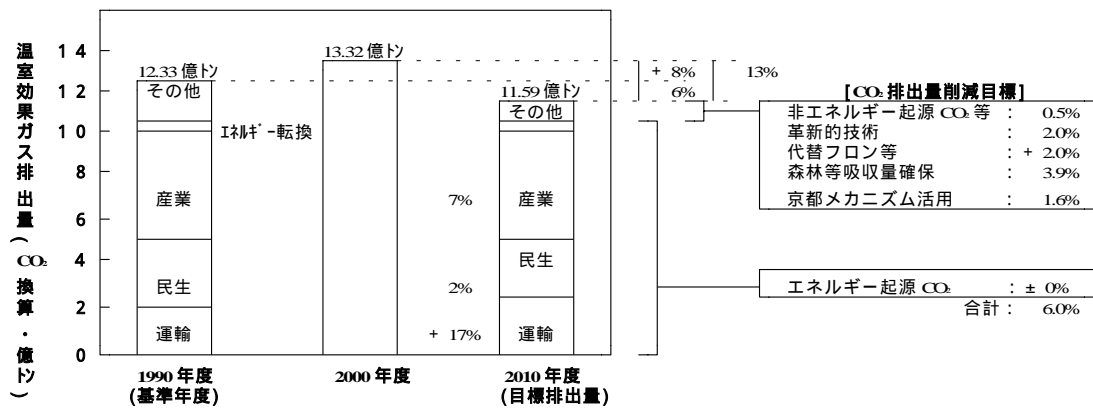


図3.2-3 日本のCO₂排出量の推移と目標

表3.2-2 セラミックス製品の製造に要するエネルギー例

(所要エネルギー：MJ/ton-製品)

製造工程	粉体製造工程				成形	熱処理 (脱脂・焼成)
	混合	粉砕	造粒	分級		
窯業製品 (基準)	13.0 (CaCO ₃ -NaCl系)	9.9~682.8 (3mm~10μm)	33.4 (CaCO ₃ の乾燥)	5.3~19.8 (50μm~5μm)	2.6~4.0 (真空押出)	8.0~17.0 (陶磁器:~1300)
SiCセラミックス	ほぼ同等	up: 1,000	ほぼ同等	up	up	大幅 up: ~2000
Bio-Cast SiSiC	不要	~10 (Si粉砕)	不要	大幅 down (Si用)	down	やや up: ~1500

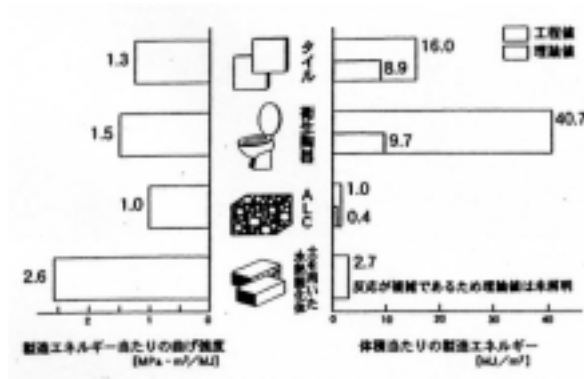


図3.2-4 窯業製品のエネルギー原単位

(4) 優れた諸特性値

バイオ・キャスト・セラミックスでは、木材等の生物資源のセル構造組織がほぼ転写されている。調査した文献での測定評価項目としては、構造用セラミックスへの適用という点で、機械的特性に関するものが多い傾向にあった。

Si-SiC 複合材料の曲げ強度は、市販の反応焼結 SiC とほぼ同等であり (~300MPa)、高温でも Si 融点(1410)付近までは強度低下は認められない。更に、SiC 粉末 + C 粉末成形品に Si 含浸をした反応焼結炭化ケイ素の機械的特性・熱的特性に関する実験的検討から、ミクロ組織、「特に遊離 Si 相の制御」が重要であり、微構造制御で遊離 Si 径 0.2 μ m とすれば曲げ強度は 1000MPa まで向上して、市販の常圧焼結品と同等なレベルまで強度向上が期待できることが明かとなった。これらの結果から、バイオ・キャスト・セラミックスにおいても微構造制御は極めて重要な技術課題であると考えられる。すなわち、バイオ・キャスト・セラミックスの機械的特性、熱的特性の向上のためには、使用条件にあったミクロ組織の実現が重要であり、そのためには、各種の木質材料から製造される木炭のミクロ組織を明かにするとともに、用途に応じた木炭の選択、あるいは木炭の組織制御が重要である。

なお、Si-SiC 複合材料では、30 μ m 以下の気孔径では Si が充填されていたが、それ以上の気孔径ではポアとなっていた。これは Si / C 間が極めて濡れやすいので、大きな気孔径では Si が抜け落ちたためと推察される。

一方、Si-SiC 複合材料を化学的処理、或いは熱処理すると、Si 相が除去できる。この方法を用いれば、木炭の表面構造を転写できる可能性があり、活性炭のような比表面積の大きい機能性セラミックスを製造することも可能と期待される。事実、ナノ構造を有するゼオライトハニカムへの適用例も報告されている。

(5) 多様性に富んだ応用品開発が可能

バイオ・キャスト法では、生物資源の持つ多様な組織が転写でき、年輪(mm) ~ 道管(μ m) ~ 細胞壁(nm)のミクロ/ナノ複合組織の再現が可能で、異方性を有する多孔質・緻密質セラミックスが製造できる可能性がある。また、従来押出成形等で製造されていた異方性セラミックスが容易に製造できると期待される。

生物資源、或いはその加工品は、一般に切り張り等の加工が容易であるので、種々の形状品のテンプレートが容易に作成できる。この形状品を鋳型に用いれば、多様性の有る応用製品の製造が可能と期待される。

3.3 生物資源活用型セラミックスの生産システムに関する検討

生物資源を活用した本調査技術(バイオ・キャスト法)は、木炭やウッドセラミックス等の製造プロセスにセラミックス化工程を追加したものと考えられる。そこで、両者の製造プロセスの比較を図 3.3-1 に整理し、併せてファインセラミックス製造プロセス、各種複合材料の製造プロセスも併記した。バイオ・キャスト法はファインセラミックスの製造プロセスよりも複合材料の製造プロセスに良く似ている。

生産システムに関する調査概要を表 3.3-1 に整理した。

(1) 多孔質セラミックスの生産システム(図 3.2-1 参照)

多孔質セラミックスは、機能を付与した構造用セラミックスとして近年活発に研究開発が行われており、セラミックスの用途として今後需要が拡大すると期待される。また、鋳型材には木質系以外にも多くの天然資源が利用されており、汎用性のあるセラミックス生産システムとして、今後の発展が期待される。

木材等の天然資源を鋳型に用いるバイオ・キャスト法は、特異な形状や構造体をニアネットに作製することが可能であり、成形エネルギーが削減できるという特徴がある。また、天然鋳型に製品の構成元素が含まれている場合(SiC 製造における C)には、原料調製工程も省略できる。さらに一層の省エネルギーを図るためには、通常最も製造エネルギーを必要とする熱処理工程の処理時間の短縮、処理温度の低減が必要である。

ゾル・ゲル法やポリマー含浸法等でセラミックス前駆体を含浸して多孔質セラミックスを製造する場合には、原料粉末を分散したスラリーの適用などにより、セラミックス化処理温度の低減が期待できる。

一方、溶融シリコン含浸 - 未反応シリコンの熱的 / 化学的除去による多孔質セラミックスの製造においては、その省エネルギー化の検討が重要である。鋳型材料を除去する場合を含めて、このような場合には、処理時間の大幅な短縮が可能なマイクロ波焼結やプラズマ焼結などの熱処理手法の最適化を検討する必要があると思われる。

(2) 緻密質セラミックス(図 3.2-2 参照)

バイオ・キャスト・セラミックスでは、まず生物体が有する構造組織を、できあがったセラミックス中に移植することが重要である。その上で緻密質セラミックスを製造するとすれば、現時点では生物体由来の骨組みセラミックスを作製し、残された空隙をセラミックスもしくは他の材料(金属や高分子)で充填することが考えられる。その際には C/C コンポジットに適用されるような、含浸 - 固化処理およびそれらの繰り返し操作等も適用できそうである。また 20 世紀後半に起こったセラミックス科学・技術の急激な進歩は、人工による原料粉末のファイン化・高純度化と、本稿でも簡単に触れた焼結プロセスの開発・改良によってもたらされた面が大きい。生物資源由来原料粉末の最適調整にも力を注ぐことは重要であろう。

バイオ・キャスト・セラミックスについても、最近になっていくつかの研究報告が蓄積されてきているが、そのデータはいずれもまだ断片的であり、全体を見渡しながら希望する方向の素材を開発する方向を見定めるには不十分である。それゆえ、従来プロセスを踏

表 3.3 - 1 生物資源活用型セラミックスの生産システムに関する原稿

区 分	調 査 内 容						技 術 課 題 等		
多孔質セラミックスの製造システム	既存の多孔質セラミックス製造別の必要エネルギー例を紹介し、バイオ・キャスト・セラミックスでの省エネルギーの可能性について言及した。本製法は、原料調整工程、成形工程が省略できる可能性を秘めており、省エネルギーなセラミックス製造技術として期待できる。また、エネルギーを最も多く必要とする熱処理工程も、システムの工夫・改善等により省エネルギー化できる可能性がある。 既存のセラミックス製造工程と必要エネルギー例は以下の通りである。なお、熱処理はエネルギー多消費工程であり、炉システムの改善、及び短時間処理装置(マイクロ波加熱、プラズマ放電)の開発が進められている。							一般に、セラミックス製造工程で最もエネルギーを消費するのは熱処理工程である。自己燃焼、自己硬化型の焼成レスなセラミックス製造システムの開発や、熱処理時間の短縮が可能なマイクロ波焼結法、プラズマ焼結法などの開発と最適化が研究されている。バイオ・キャスト法は少なくともこれらの既存技術と競合できる必要がある。 バイオ・キャスト法では、原料調整、成形等の工程が省略できるので省エネルギーが期待でき、木質系以外にも多くの天然資源が鋳型として利用されているので、汎用性のあるセラミックス生産システムとして期待できる。なお、鋳型材の除去には一般に熱処理、化学処理等が用いられているが、その際に収縮や構造の不均一化が起こる場合があり、注意を要する。	
	製造工程	粉 体 製 造					成 形		熱処理
	所要エネルギー (MJ/ton-製品)	13.0 (CaCO ₃ +NaCl)	9.9~682.8 (3mm~10μm)	-	33.4 (CaCO ₃ 乾燥)	9.9~19.8 (10~5μm)	2.6~4.0 (真空押出)		大きい
近年、多孔質材料が注目されており、多くの材料が製造されている。実例として、ゼオライトハニカム、ケイ酸カルシウム多孔体、バルーン、金属セル構造体等を挙げ、その特徴と製造プロセスを概説した。 天然資源を鋳型として用いる製法は、乾燥、造粒、分級、成形等に要するエネルギーが節約できるので、省エネルギー型プロセスであり、木質系以外にも最近多くの方法が研究されている。実例として、メソ多孔体(テンプレート：ブロックコポリマー、界面活性剤、エマルジョン、LB 膜等)、有機性基質制御型石灰化(骨、歯、爪、貝殻、サンゴ、真珠等)を応用した人工骨用アパタイト多孔体、珊瑚を原料とした ProOsteon 等を紹介した。									
緻密質セラミックスの生産システム	SiC を中心とした緻密質セラミックスの製造ポイントは、「焼結助剤の添加」、「焼結装置の開発(ガス圧焼結、HP、HIP)」に負う所が大きい。近年、短時間省エネルギー型緻密化プロセスとして「反応焼結法や自己燃焼焼結法」が注目されている。 生物由来炭素を炭素源とする主な利点は、「巨視的・微視的な生物の構造組織が活用できる」、「化石燃料と比較して灰分が低く、炭化材が反応性に富む」、「再生可能な資源であり、低コスト」の3点である。木炭に Si を含浸すると SiC-Si 系の緻密質複合材料が製造でき、機械的特性は未反応 Si の融点付近まで安定している。しかし、Si / 木炭間の反応では、その界面に SiC を生成して反応が停止するので、未反応の Si, C が芯部に残留する。 木炭を微粉砕して高密度成形体を作成し、これに気相法で Si 源を浸透すれば高密度 SiC が製造できる。また、木炭 + Si を微粉砕 - 均一混合して成形すれば、上記 のような反応の停止を防止でき、SiC の生成率向上が期待できる。更に、バイオ・キャスト法で作成した SiC 多孔体を粉砕すれば、既存のプロセスにてセラミックスを製造する場合の安価で反応性に富んだ出発原料として活用できる。 緻密質セラミックス製造におけるバイオキャスト・プロセスには、以下のような特徴が期待できる。 ・コスト低減が可能なプロセスで構成された生産システムである。 ・従来プロセスのノウハウが活用できる生産システムである。 ・天然素材由来ならではの特徴を備えたセラミックス製品の生産システムである。 ・広範で多角的な天然由来原料(木材だけでなく、竹、ススキ、わら、籾殻、貝殻、骨等を含む)が活用できる可能性を秘めている生産システムである。 バイオ由来の新しいナノ領域の科学技術への展開が期待できる。						生物体が有する構造組織を、セラミックス製品に移植する技術は極めて重要であるが、現状のデータは断片的であり、希望特性を有する素材が任意に製造できるまでには至っていない。 各種天然資源の有用性を明らかにし、所望特性を有する製品開発に適した製造・生産システムの構築が必要である。 生物体由来の骨組みセラミックスを活用した金属基や高分子基の複合材料の製造や、C/C 複合材料で適用されている含浸 - 固化及びその繰り返し操作等が適用できる可能性がある。 未反応 Si, C を取り除いたパイプ状 SiC 集合体に、樹脂や熔融金属を含浸すると、種々の SiC 基複合材料(SiC-Si-C-金属、SiC-Si-C-ポリマー、SiC-金属、SiC-ポリマー等)が製造できる可能性がある。これらには生物特有の成長履歴が記憶されているので、比強度、耐久性、破壊エネルギー等に優れた性質が付与される可能性がある。 天然資源由来粉末は安価で反応活性に富んでいるので、既存プロセスの原料粉末としての活用が期待できる。従って、このような粉末の最適調整技術を開発することも重要な課題である。 セラミックス価格の低減が可能な技術であり、左記 に挙げた項目の技術確立が望まれる。		

襲しても、各種資源の一連の有用性を明らかにし、その上で所望の製品開発に適した製造・生産システムの在り方について追求して行くことが必要と思われる。

以上のような考え方に基づいて、緻密質バイオ・キャスト・セラミックスの生産システムの流れを図3.3-2に整理した。

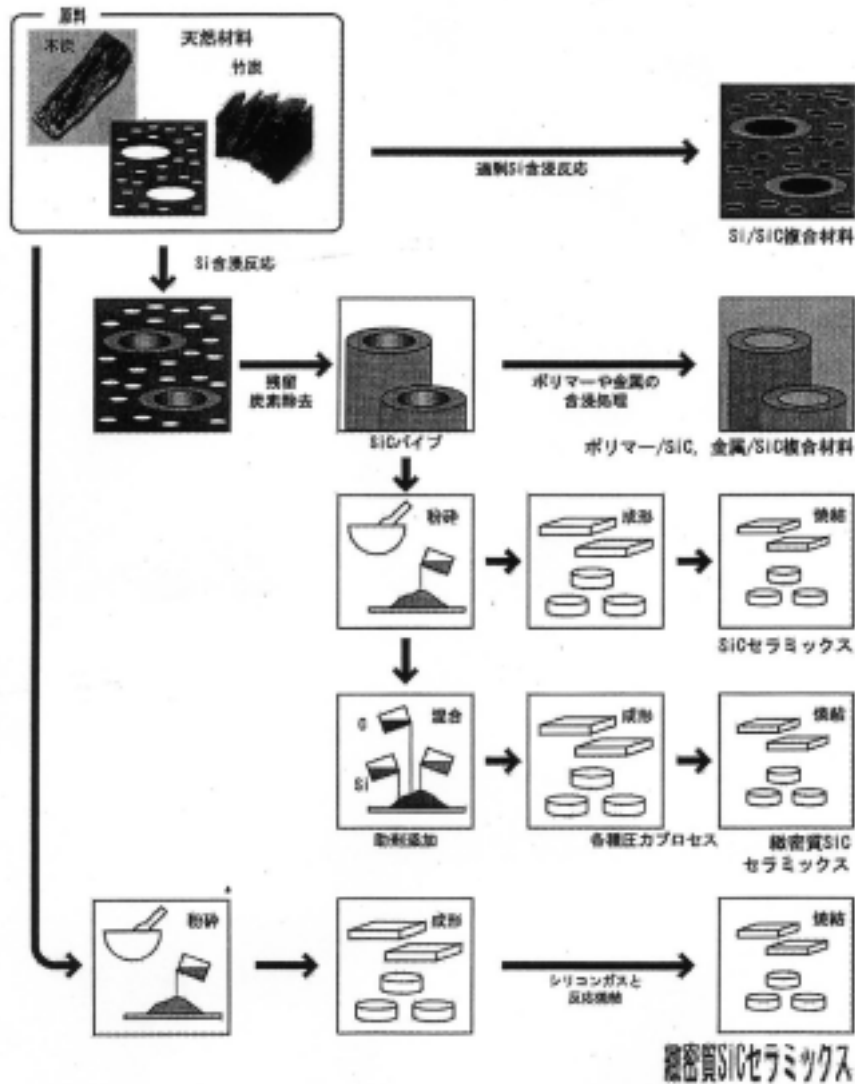


図3.3-2 緻密質バイオ・キャスト・セラミックスの生産システムの流れ

3.4 製品、及び機械システムへの適用に関する調査

製品、及び機械システムへの適用に関する調査概要を表3.4-1に整理した。また、バイオ・キャスト・セラミックスの用途例を表3.4-2にまとめた。

表3.4-3は既存のSiC系ファインセラミックスとバイオ・キャスト法で製造した緻密質SiSiC系複合材料の特性値との比較である。SiC系ファインセラミックスの特性値は最高レベルの値と思われる。バイオ・キャストSiSiC系複合材料では未反応Siが残留しているので、低融点、低密度、低硬度ではあるが、強度特性はファインセラミックスの下限レベルに位置している。図3.4-1は各種SiCの圧縮強度の比較であり、Eco-SiCがバイオ・キャスト法で製造したSiSiCである。常圧焼結SiC(図中のHexaloy)より強度は低いが、反応焼結SiC(図中のRB-SiC)とほぼ同等レベルの強度を示している。

このようにバイオ・キャスト・セラミックスは色々と優れた特性を有している。構造用セラミックスに現在最も求められているニーズは「機械的特性が従来材と同等以上で、低コスト化と高信頼性化」であり、バイオ・キャスト・セラミックスはこれらのニーズを満足する可能性を秘めていると期待される。

なお、調査した文献中に報告されている具体的な製品例は、図3.4-2の段ボールをSiC化したもの、図3.4-3の段ボールのロール巻き品をSi-Al-C-O化してもの、図3.4-4の木材をSiC化した円筒形状品の3種類であった。

バイオ・キャスト・セラミックスの最大の特徴は、木材等の天然資源が持っているセル構造組織が転写されていることである。そこで、この特徴を生かしたフィルター、触媒担体等の多孔質セラミックスの実用化が最も早道と考えられる。

表3.4-2 バイオ・キャスト・セラミックスの用途例

区 分	用 途 例
多孔質セラミックス	マシナブル・セラミックス、衝撃吸収材料、断熱材、音響材料、フィルター(DPF、石炭燃焼、有害・有毒物質吸着用等)、触媒担体(脱硝用、他)、エアレーター、生体材料(インプラント材料)、バイオリアクター、
緻密質セラミックス	軽量構造材料、高温材料、高温熱交換材料、高温基板、半導体・電子部品製造装置部材、
粗原料	ファインセラミックス用原料、セラミックス基・金属基複合材料用プリフォーム、排水性舗装施工用路盤材、

表3.4-1 製品および機械システムへの適用に関する調査

区 分	調 査 内 容	技 術 課 題 等
機械システムへの適用の期待 - 1	<p>ファインセラミックス部品生産額の推移を見ると、構造用セラミックス分野は殆ど伸びていない。生産額は未だ小さいが「環境・バイオ関連分野」の生産額の最近の伸びが注目されるので、この分野への適用の可能性について検討した。</p> <p>一般廃棄物(生活ごみ)処理施設への適用：ごみ焼却残さのリサイクル化プロセスへの適用として、排水性舗装施工用路盤材への適用について検討した。ごみ焼却残さを無害化・無毒化してスラリー化し、木質材料に含浸・乾燥・焼成すれば、開放気孔を持つポーラス材料が製造できる。なお、実用化には排水に適した気孔径・気孔径分布の検討、強度補強対策等の詳細な検討が必要であるが、廃棄物や間伐材が利用できる可能性があり、循環型社会の構築に適したプロセス及び材料であると考えられる。</p> <p>排出ガス浄化設備への適用：脱硝設備関連ではセラミックス部品として、ハニカム状のゼオライト担体にPtを担持した脱硝触媒が利用されている。バイオ・キャスト法で、設計仕様に基づく通気孔の安定制御や触媒担持の同時施工等の製造プロセスが開発できれば、低コストの利点を生かして適用の可能性は高い。</p> <p>廃液・排ガス処理設備への適用：各種の廃液処理施設では有害物質・有毒物質除去用の吸着フィルターが、高温排ガス用ではセラミックフィルターが用いられている。吸着物質によりフィルターの性能仕様は異なるが、設計仕様は厳しくなく、低コスト化が実現できればバイオ・キャスト・セラミックスの適用分野として最も期待できる分野である。</p>	<p>バイオ・キャスト・セラミックスの実用化には部品性能特性の制御技術(設計仕様を満足する技術)の開発、及び低コスト製造技術の確立が不可欠である。</p> <p>具体的には、排水性舗装施工用路盤材では排水性能と強度特性、排ガス浄化用の触媒担体では通気孔制御技術、廃液・排ガス用フィルターでは有害物質等の吸着除去特性等の設計仕様を満足させる制御技術の開発が重要である。</p>
機械システムへの適用の期待 - 2	<p>構造用ファインセラミックスの需要が拡大していない大きな原因として、高コスト、低信頼性、他材料との競合、市場の未成熟等が挙げられている。最近の特許出願状況を調査すると、応用分野よりも製造分野の方が出願件数が圧倒的に多く、未だ製造プロセスの研究が主力となっている傾向があり、用途開発が必ずしも十分とは言い切れない。</p> <p>構造材料用セラミックスに対する要求は「機械的特性が従来と同等以上で、低コスト・高信頼性の確保」にある。現状では基礎研究段階にあるバイオ・キャスト法にて、微構造制御等でこれに対応できる技術を開発すれば、機械システムへの応用は十分期待できる。</p> <p>低コスト化技術として、加工コスト低減のためのニアネット成形技術、高速焼結技術の開発などが望まれている。バイオ・キャスト法は原料が安く、ニアネット成形も実現可能な見込みであるので、製品の低コスト化が期待できる技術である。ただし、炭化プリフォーム作製時に発生する収縮割れの克服が不可欠であり、木炭等を粉砕してプレ原料とすることも含めて詳細に検討する必要がある。</p> <p>適用が期待される分野として、「半導体・電子部品製造装置部材・治具の製造：ポリッシングマシンプレート、ボンディング工具、真空・静電チャック等」、「セラミックス基複合材料製造用プリフォーム」、「新しい特性を有する金属基複合材料の創製」、「コーティング技術との融合による各種応用展開」等がある。</p>	<p>バイオ・キャスト法は、構造用セラミックスの低コスト化が実現できる可能性を秘めている。強度解析を初め様々なバックグラウンドを持つ研究者を多数投入して積極的に研究を展開すると共に、学会等の場でPRするなど、この分野の認知度を高める必要がある。</p> <p>近年の地球環境問題への対応に向けて、エネルギー有効利用・省エネルギー等の観点から、各分野におけるセラミックスの適用を政策的に推進することを検討する時期にきている。バイオ・キャスト・セラミックスは構造材料の需要拡大の起爆剤として期待できる。</p> <p>バイオ・キャスト法によるセラミックスの微構造制御技術、低コスト化技術、高信頼性保証技術等の製造技術の開発・実証が必要である。</p> <p>木材等を鋳型として用いるだけでなく、木炭粉末の利用も含めて、低コスト化や強度特性の向上等の構造材料にとって不可欠な要求特性の改善を、多角的に研究することが望まれる。</p>

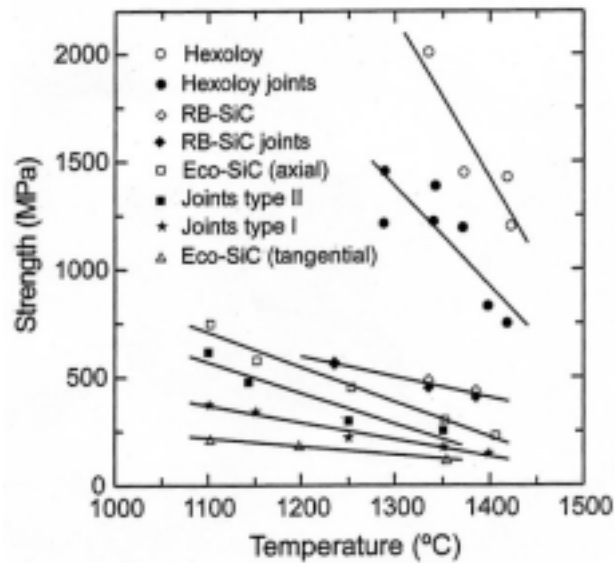


図 3 . 4 - 1 SiC 系セラミックスの強度比較

表 3 . 4 - 3 セラミックスの特性値比較

項目	単位	炭化ケイ素 SiC			Bio-Cast Si-SiC	
		反応焼結	常圧焼結	ホットプレス		
融点 [分解]		2,400	2,400	2,400	1410	
密度	g/cm ³	~ 3.10	3.08 ~ 3.21	3.1 ~ 3.26	2.02 ~ 2.80	
熱伝導率	W/mK	~ 270	42 ~ 146	60 ~ 80		
熱膨張係数	× 10 ⁻⁶ /K	~ 4.3	4.2 ~ 4.8	~ 5.0		
ヤング率	GPa	~ 470	380 ~ 480	450	306	
ポアソン比	-	~ 0.24	0.13 ~ 0.16	0.15		
曲げ強さ	RT ()	MPa	~ 530	390 ~ 870	640 ~ 770	213 ~ 333
	1200	MPa	~ 530	380 ~ 900		218
	1300	MPa		440 ~ 580		206 ~ 282
	1400	MPa		400 ~ 900	410	
	1500	MPa		300 ~ 640	780	
	1600	MPa		~ 940		
破壊靱性値	MPa·m ^{1/2}	~ 3.5	2.5 ~ 5.6	3 ~ 5	2.6 ~ 2.8	
臨界熱衝撃温度		300 ~ 450	300 ~ 600	450		
比熱	cal/g·°C		0.16 ~ 0.19	0.13		
硬度	GPa		23 ~ 28	23 ~ 26	10.2 ~ 21.5	
比抵抗	Ω·cm	10 ¹³	1 ~ 10 ⁹	0.04 ~ 10 ¹¹		
誘電率		40 ~ 45		6.5 ~ 10		
絶縁耐圧	MV/m	0.07				

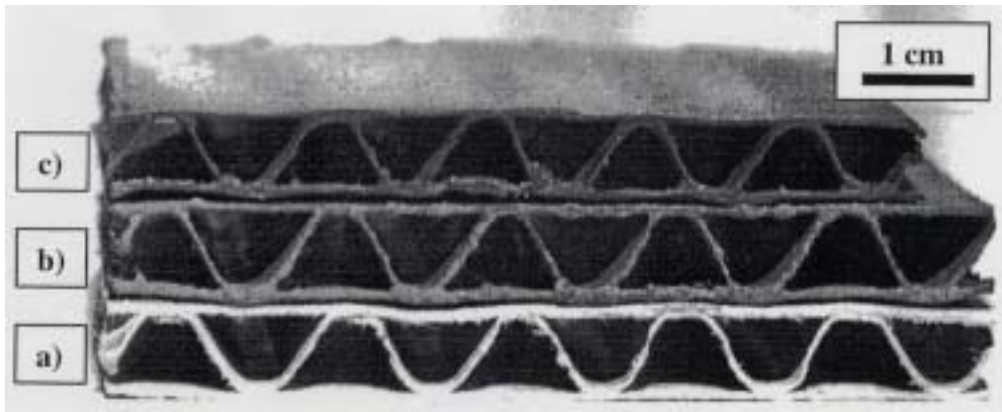


図3.4-2 ポリマー含有スラリー（フィラー：Al/Si = 50/50）含浸法
による段ボールのセラミックス化の例
a) 段ボール、b)スラリー含浸材、c)1400 ×4h 熱分解材

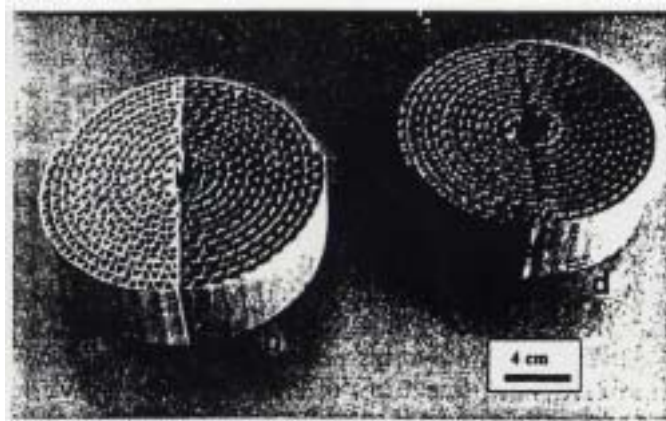


図3.4-3 ポリマー含有スラリー（フィラ：Si, Al, SiC）含浸法
により段ボールから作製した Si-Al-C-O系セラミックス



図3.4-4 木材から作製した SiSiC 系複合材料の製品例

3.5 今後の研究課題と提言

今後の研究課題と提言等を表 3.5-1 に整理した。以下にその概要を説明する。

3.5.1 今後の研究課題

(1) 生物資源の多様性・異方性の克服

工業材料では、一般に均質化が不可欠とされている。これに対して、生物資源は多様性に富んでおり、しかも成長に起因する異方性がある。従って、用途開発では、このような多様性や異方性が生かされる分野に限定される可能性が大きい。

一方、木材加工時に発生するおが屑(バイオマス)を成形すれば、木材の異方性は改善され、また、炭化処理した木炭を粉砕すれば、均質な原料とすることは可能である。

木材重量と炭化処理後の木炭重量との関係は、木材の種類により若干異なると考えられる。製品特性の制御技術を開発するためには、原料種類別に最適なテンプレート特性を明らかにする必要がある。多くの文献では、製品特性の向上には密度の小さい多孔質な木材を用いる方が良いとしている。しかし、これでは利用が進んでいない杉・桧等の間伐材やおが屑等のバイオマスの利用への適用は難しいので、木材の種類に適した熱分解条件、及びゾル・レジン含浸条件等の構築が不可欠である。

図 3.5-1 は棚橋らによる高圧水蒸気処理による杉板材の三次元曲げ加工の例である。木材をセラミックス化したものは、断面方法と成長方向とでかなりの強度差がある。宇宙往還機のノーズコーンやリーディングエッジのような構造体への適用に対しては、板材を予め曲げ加工してセラミックス化すれば、所要強度の確保は可能と思われる。但し、木材を高圧水蒸気処理するとセルが圧着されるので、木材 高圧水蒸気処理 炭化処理を行って気孔を生成した後に、ゾル含浸、溶融 Si 含浸等を行ってセラミックス化する必要があると思われる。

(2) 炭化処理時の収縮割れの防止

木材を原料に用いると、炭化処理時に接線方向約 40%、放射方向約 30%、軸方向約 20%の収縮が起きて、内部割れが発生する。従って、木材から工業用セラミックス製品を製造するためには、この割れ発生を防止する必要がある。割れ発生防止策と課題を表 3.5-2 に整理した。最も現実的な対策は、熱硬化樹脂、 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 等のリン酸塩系やホウ酸塩系無機物、木材の難燃化処理等に用いられる無機物系ゾルなどを予め含浸し、炭化処理時の収縮率(重量減少率)が大きい 500 以下の温度域を 1 /min 程度で低速加熱する方法である。

なお、木材の採取位置は、炭化処理時の収縮率の異方性だけでなく、ゾル・レジン等の含浸効率にも影響を及ぼすので、注意する必要がある。

(3) 生物由来炭素源中の不純物の影響

木材中には約 0.3%程度の灰分(無機物)が含まれており、熱分解処理した木炭ではこの量は数%程度まで上昇する。従って、木炭を鋳型として利用する場合、粉砕して利用する

表 3.5-1 技術課題・提言等の一覧表

調査項目	研究課題・提言等	
	研究課題	提言等
1. 生物資源を鋳型とするセラミックス製造技術の可能性に関する調査	<p>1. 生物資源のバラツキ(多様性、異方性)の克服 工業材料には一様化・均質化が不可欠であるが、生物資源は組織・組成等にバラツキがある。これを克服する技術を開発する必要がある。</p> <p>2. 炭化処理時の収縮割れの防止技術 木材の炭化処理時の収縮率は、接線方向約 40%、放線方向約 30%、軸方向約 20%で異方性があり、これに起因して素材が割れる。これを防止しないと大きな部材への適用は難しい。紙、段ボールではこのような問題は無いと思われる。</p> <p>3. 生物由来炭素源中の不純物の影響 木材は約 0.3wt%の灰分を含む。SiC 等のファインセラミックスでは不純物が悪影響を及ぼすので、その影響を明らかにする必要がある。</p> <p>4. セラミックス化反応場の制約 セラミックス化反応は、炭素表面で起こるので(溶融 Si 含浸法では Si/C 界面、ゾル含浸法ではゲル/C 界面)、低反応面積、低反応効率、低原料歩留まりが懸念される。これを克服する技術開発が必要である。</p> <p>5. セラミックス材料の低信頼性の改善 強度特性は市販の反応焼結 SiC と同等であるが、木材繊維を生かした破壊靱性値の向上は認められない。これでは低コスト化が実現できても、信頼性改善が不十分であり、需要拡大には限界がある。</p>	<p>1. バイオマス利用～製造技術～特性に関する系統的な基礎研究が必要 バイオマス：木材(廃材、間伐材を含む)、おが屑成形品、紙・段ボール、繊維・織物・古着等の活用のメリットとデメリット等。更に、炭化材(木炭等)の粉末原料への活用のメリット・デメリット等 原料別、用途別の特性制御が可能な製造技術の開発と最適化原料、製造技術と特性との関係の把握(不純物の影響を含む)</p> <p>2. 天然繊維によるセラミックスの信頼性向上技術の開発 セルロース繊維を炭素化する過程で、その六角環構造を変化させることなく一気に黒鉛化するような低温での結晶化技術を開発する必要がある(新触媒の開発)。 ポリマーの熱分解によって製造される炭素繊維、SiC 繊維では強度特性は向上しているため、新触媒の開発とナノテク技術の活用により不可能ではないと思われる。</p>
2. 生物資源活用型セラミックスの生産システムに関する検討	<p>1. 生産システムの構築が必要 研究されている製造技術は多様であるが、いずれも基礎的・断片的であり、この技術を即実用化することは難しい。用途に適した生産システムを構築する必要がある。</p> <p>2. 生産技術開発のためのデータベースが不足 生産システムを構築して最適なシステム設計を行うには、関連データが不足である。特に、木材の炭化工程での樹種別の収縮率データと割れ防止のための含浸剤の種類・含浸量との定量的なデータや、最終的な熱処理や溶融 Si 含浸後の寸法変化率等のデータは系統的にとる必要がある。</p>	<p>1. 生産システムの構築と用途別最適化及びデータベースの構築が必要 多孔質セラミックス：フィルター向け</p> <pre> graph LR A[木材・紙 段ボール] --> B[炭化処理] B --> C[ゾル含浸(フィラー有無)] C --> D[熱処理 (還元/酸化)] </pre> <p>緻密質セラミックス：航空機の軽量耐熱材料向け</p> <pre> graph LR E[木材] --> F[成形] G[おが屑] --> F F --> H["(レジン・ポリマー含浸)"] H --> I[炭化処理] I --> J[金属 Si 含浸] </pre>
3. 製品(形状、特性等)、及び機械システムへの適用に関する調査	<p>1. 製造可能な形状に制約があるのではないか? 試作例の報告は、木材からの同心円形状品、段ボールからの同心円形状品の 2 例のみである。木材では炭化時の割れ防止技術の開発が不可欠であるが、段ボールでは形状制約が有るとは考えにくい。</p> <p>2. 具体的な製品の製造技術が未開発 色々用途が挙げられているが、具体的に製品開発を目的とした製造技術は報告されておらず、基礎研究の印象が強い。</p> <p>3. 具体的な応用製品を対象とした特性データ不足</p>	<p>1. 需要拡大には「機械的特性等が現状レベルでの低コスト、高信頼性」の実証が不可欠である。</p> <p>2. 具体的な用途の客先仕様を満足する個別の製造技術の開発が必要 例： 低コスト軽量耐熱材料 フィルター 生体材料</p>

場合のいずれにおいても、既存のファインセラミックス原料並の高純度は期待できない。

灰分の組成は生物資源及び熱分解処理条件により異なるが、セルロース等がC, O, H化合物であることを考慮すると、熱分解後の灰分は基本的には酸化物と考えられる。その組成は、生物資源の種類によってかなり異なるが、基本的には、Na, K, Ca, Mg, Fe等の酸化物が主体である。これらの酸化物はセラミックスの焼結助剤に用いられており、プラス要素も認められている。

半導体製造設備部材に使用されているファインセラミックスでは、採用理由の一つに「高純度で汚染を起こさない」点が挙げられている。従って、灰分の影響は、開発製品によりプラス/マイナスの場合があるので、注意することが必要と思われる。

(4) セラミックス化反応場の制約

バイオ・キャスト法で非酸化物系セラミックスを合成する場合、セラミックス化反応は生物資源由来炭素と金属/ゲル等との界面で起こる。溶融Si含浸深さ SiC反応層厚さであるので、セラミックス化反応は界面近傍のみで起こっていると推察される。これでは反応面積が小さく、反応効率が限定され、原料歩留まりの向上が期待できない懸念がある。これを克服するためには、種々の検討が必要である。製品形状にもよるが、生物資源を直接利用するのではなく、炭化材を一度粉碎・成形した物を用いる方が効果的であるかもしれない。

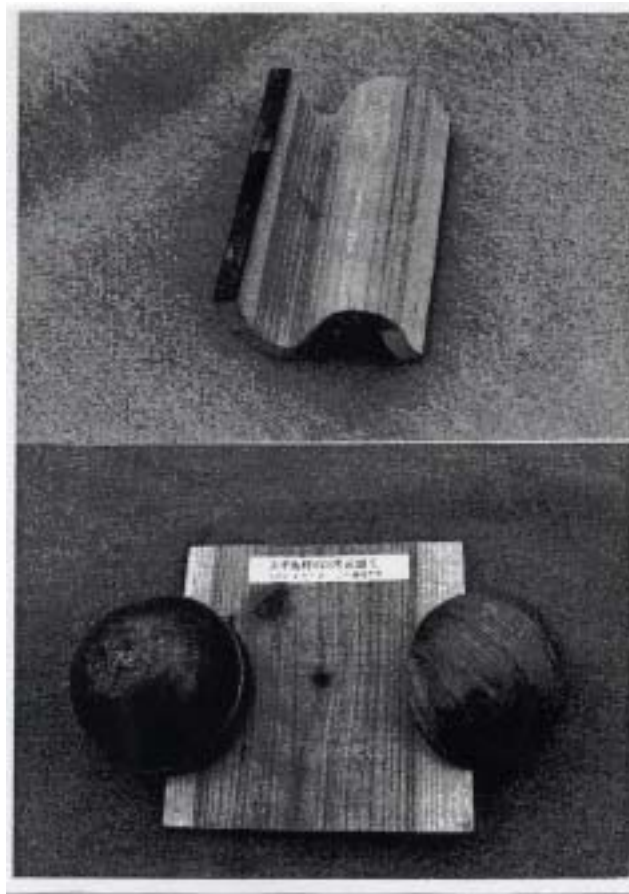


図3.5-1 杉板材の高圧水蒸気処理による3次元曲げ加工例

(5) 具体的な応用製品を対象とした特性データが不足

一言で「木質由来緻密質 SiC セラミックス」といっても、原料となる木材の種類、熱処理プロセス、Si の溶浸程度などを変えることにより、さまざまな構造のものが得られる。機械的特性において従来型の反応焼結 SiC に何の劣ることもなく、さらにその異方性から、用途が広がる可能性を秘めている。また、再生可能原料を使用する「環境に優しい」プロセスであるので、今後一層の展開が期待できる。

しかしながら、これまでの研究は大学等での基礎研究段階であり、製造条件と製品特性との関係を示すデータが極めて少なく、この技術を一気に実用化するには、かなり無理がある。応用製品を開発するためには、設計仕様特性を制御する製造条件の確立が必要であり、そのためのデータベース構築の研究が必要である。従って、温度・耐環境性などの具体的使用条件を十分検討し、その表面特性の制御などの化学機能的側面にも注目した研究開発を進めていくことにより、さらなる展開も可能になるとと思われる。

(6) セラミックス材料の低信頼性の改善が未達

溶融 Si 含浸法等で作製された Si-SiC 複合材料の破壊靱性値は、表 3.4-3 に示すように 2.6~2.8MPa・m^{1/2} である。これは既存の市販 SiC とほぼ同等であるが、実用化という面では小さい。バイオ・キャスト法では、表 3.5-3 に示すように、木材のセル構造組織の転写、炭素の有効活用は実現できているが、セルロース繊維による複合材料化、破壊靱性の向上は実現できていない。

構造用セラミックス材料の破壊に対する信頼性向上のためには、一般に炭素繊維、ガラス繊維、各種のセラミックス繊維を利用した複合材料化が研究開発されている。炭素繊維、SiC 繊維は、いずれも有機高分子化合物を熱分解処理して製造され、しかも繊維としての強度・靱性等の特性を発現している。生物資源の炭化処理工程で、セルロース繊維が炭素繊維化できるような技術が開発されれば、バイオ・キャスト・セラミックスの信頼性向上に役立つと思われる。

図 3.5-2 は木材の主成分であるセルロース、リグニン等の分子構造である。セルロース分子は一部に酸素原子が入った 6 角環構造を持っており、固相炭化により炭素繊維化は可能である。固相炭化は、炭化中固相を維持するために巨視的形狀の変化が小さいという特徴があるが、炭化処理中に揮発分が放出されるので、延伸や収縮によって緻密質になるか、或いは多孔質となる。

セルロースは 150~240 °C での脱水反応、次いでエーテル鎖、C-C 鎖切断反応が起こり、300 °C を過ぎるとカルボニル基を有する脂肪族化合物の混合物となる。400 °C 付近から芳香族化が進行して、芳香族クラスターを形成する。この間溶融は起こらず、減圧下でも類似のステップを経ることが知られている。セルロースの炭化により、炭素繊維(緻密質)やモレキュラーシーブカーボン(多孔質)を作製することができる。

黒鉛化触媒として多くの触媒が知られているので、セルロース繊維に触媒を添加し、引張/圧縮応力負荷下にて固相炭化して炭素繊維化する方法を研究する必要がある。問題は木材、紙・段ボール等のセルロース繊維に応力を負荷する方法にあると考えられる。

一方、ウッドセラミックスの焼成温度と見掛け密度、曲げヤング率、曲げ強さとの関係において、曲げヤング率と曲げ強さは 700 °C 付近から大きくなっており、これは芳香族構

造の成長に起因すると説明されている。しかし、1600 以上の超高温熱処理を行って結晶性を大きくしても、強度特性には大きな変化は認められない。これは、結晶化などによる内部構造の変化によって残留ひずみの蓄積やクラックが生じたためと考えられており、熱処理条件などにも更なる工夫が必要と推察される。

表3.5-2 木材の炭化処理工程での割れ発生防止方法

割れ発生防止対策	課題等
木取りの工夫、或いは予め割れを入れる	大径の木材を用いる必要があり、小径の間伐材への適用は難しい。
500 以下での加熱速度を 1 /min と小さくする	既存の木炭製造や P. Greil らの研究から必要条件である。
薬剤を含浸して収縮率を抑制する。 a) 熱硬化樹脂 (ウッドセラミックス) b) リン酸塩系、ホウ酸塩系無機物 c) 無機物系ゾル d) Si, Al 等のフィラー	a) ~ c) は既に実績があり、適用可能。 d) は紙・段ボール等へは適用可能であるが、木材へ適用するにはフィラーの粒径を 1 μ m 程度以下に小さくする必要がある。
おが屑成形品を用いる	木材の持つ異方性を犠牲にする。

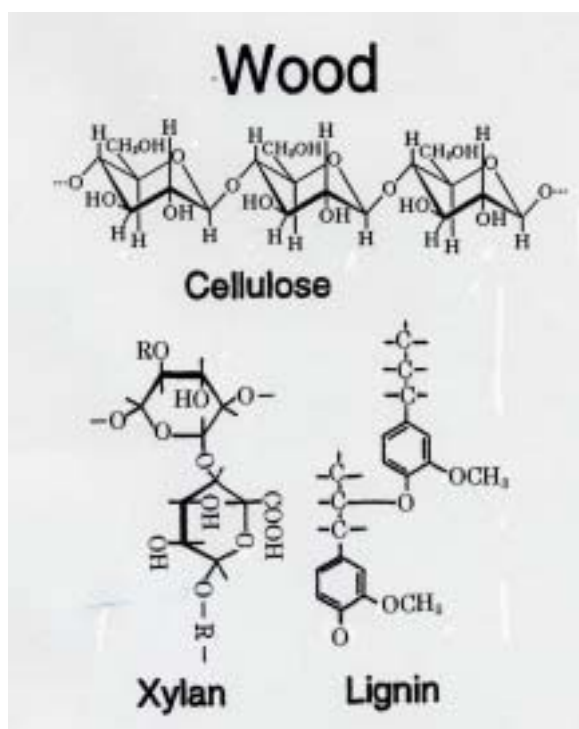


図3.5-2 木材主成分の分子構造

表3.5-3 木材のバイオ・キャスト・セラミックスへの転写

木材の保有する特性	バイオ・キャスト・セラミックスへの利用
異方性を有するセル構造組織	ナノ~ミクロンレベルでの組織転写が可能
炭素を主成分とする組成	還元剤として炭素を利用
セルロース繊維強化複合材料	(転写が実現されていない)
機械加工が容易	ニアネット成形との組合せで加工費の低減が可能

3.5.2 提言

バイオ・キャスト・セラミックスは未だ研究の歴史は浅いが、これまでに無いような特性の付与や低コスト化が期待される。現在検討されている主な応用分野もフィルターなどの用途に限定されている状況にあるので、構造材料用途を始めとした他の応用分野への検討を早急に行う必要がある。その中で多孔質性をうまく利用した組織制御と、ほぼ完全なる緻密化を目指したプロセスの改善を行う方法を同時に進め、低コストであってかつ構造材料として利用し易い強度特性を保持させる方策を多面的な研究する必要がある。

セラミックス構造材料の問題点をうまく解決することができれば、現状よりも大きな市場が控えていることは間違いない。バイオ・キャスト・セラミックスは、構造用セラミックス材料の市場拡大への起爆剤となる可能性を秘めていると期待される。

構造用セラミックスの機械システムへの適用の拡大を妨げている大きな要因は、性能よりも高いコストに尽きる。バイオ・キャスト・セラミックスではこの高コストを打破する可能性を秘めている。現在では、ごく少数の研究者のほとんどが、フィルター等の多孔質応用の機能性材料の観点からプロセスの研究を実施しているのが現状であるが、バイオ・キャスト・セラミックスを構造材料として検討するに際し、強度解析を始めとした様々なバックグラウンドを持つ研究者を多数投入する必要がある。さらに、この分野の認知度を高めるために学会等の場において大きくPRする必要もあると考える。

一方、近年の地球・環境問題の高まりに絡みエネルギー有効利用・省エネルギー等の観点から、各分野におけるセラミックスの適用を政策的に推進することを検討する時期に来ていると考えられる。

以上のように、バイオ・キャスト・セラミックスは多くの期待と課題を持っている。これを実用化技術へと発展させるには、国家プロジェクトにより総合的戦略的に押し進める必要があると思われる。

そこで、バイオ・キャスト・セラミックスの機械システムへの適用に向けての重要課題を以下に整理した。

(1) バイオマス - 製造条件 - 製品特性間の系統的なデータベースの構築

比較的高品質なバイオマスとして、木質系(廃木材、間伐材、おが屑等)、紙・段ボール系、繊維系(織物・古着等を含む)があり、それぞれ異なった優れた特性を有している。現状では、その多くがリサイクルと燃焼で処分されているので、これらをセラミックスとしてマテリアル・リサイクルすることが出来れば、低CO₂発生で環境に優しい低コストな製造プロセスと期待される。

(2) 天然繊維を活用したバイオ・キャスト・セラミックスの信頼性向上技術の開発

バイオ・キャスト・セラミックスの破壊に対する信頼性を向上させるためには、バイオマス中のセルロース繊維を炭素繊維化する技術を開発することが不可欠である。黒鉛化や炭素繊維化が容易に実施できる新触媒の探索、更にはバイオマスに応力を負荷する技術を開発して、炭化処理工程での炭素繊維化を実現することが望まれる。

(3) 具体的な製品での特性制御技術の開発と、低コスト製造システムの構築

バイオ・キャスト法で製造される緻密質セラミックス、多孔質セラミックスは、バイオマスのセル構造組織等が転写されるので、多くの優れた特性を保有すると期待される。これまでの研究では、具体的な製品開発を目標とした研究が行われておらず、バイオ・キャスト・セラミックスの保有する特性が必ずしも明らかにされていない。そこで、具体的な製品別の設計仕様制御技術を開発し、かつ低コストな生産システムを構築する必要がある。

(4) 木質系、紙質系、繊維系等の高品位バイオマス中炭素の固定化技術の開発

廃材・間伐材、おが屑等の木質系、紙・段ボール等の紙質系、廃繊維屑、古着等を含む繊維系バイオマスは、セルロース繊維を多く含む高品位のバイオマスである。これらは主に燃焼処分されており、最近ではバイオマス発電用原料として研究開発が進められている。これらの高品位バイオマスをセラミックス化して低コストのセラミックス系工業材料に適用すれば、CO₂発生量の抑制に寄与する。

禁無断転載

14 - R - 1

生物資源活用型セラミックスの機械システム
への適用に関する調査研究報告書 要旨

平成15年3月

作成 財団法人 機械システム振興協会
東京都港区三田一丁目4番28号
TEL: 03(3454)1311(代)

委託先 株式会社 超高温材料研究所
山口県宇部市大字沖宇部573番地の3
TEL: 0836(51)7007(代)