

「多孔質ファインセラミックス」の産業技術の系統化

3

Historical Development of Porous Fine Ceramics

金野 正幸 Masayuki Kaneno

■ 要旨

ファインセラミックスは電子・半導体、情報・通信、環境・エネルギー、自動車、医療・バイオなど現代の重点戦略分野の産業基盤を支える必須材料である。日本のファインセラミックス産業は生産額2兆円を超え、生産量、技術とも世界をリードしている。このことが、我が国の先端産業分野での高い競争力を可能にしているといっても過言でない。

ファインセラミックスは、材料、形状、用途、製法とも極めて広範囲にわたるため、今回の調査の対象を多孔質ファインセラミックスに絞った。主な理由は、多孔質ファインセラミックスは、近年の緊急な課題である地球環境問題に対応した材料として最も多く用いられているためである。

セラミックスの歴史は古く、瀬戸焼、有田焼などに始まる従来の陶磁器を中心とした伝統的セラミックス技術を継承して、近年のファインセラミックスへ進歩発展した。本調査ではこれらファインセラミックスの技術発展の経緯と産業の現状を世界と比較して概観した。ファインセラミックスが日米欧各国で組織的に開発着手されたのはわずか40年前のことであり、産業としての歴史は30年弱である。その間に我が国は上記の伝統的な技術継承、産官学の国家プロジェクト、メーカー間の高レベルの競争などにより、技術、生産量とも世界の頂点に立つことが可能となった。多孔質ファインセラミックスの技術発展と機能については、多孔質の構造と製造法・用途を中心に調査し、代表的な用途として、生産量が多く、社会的な影響力の大きい自動車排気ガス浄化用触媒担体（ハニカム）、ディーゼル自動車・エンジンから排出される黒鉛微粒子浄化用ディーゼル・パティキュレート・フィルター（DPF）、一般用途のセラミックフィルターの3用途を取り上げ、製造技術の開発史、事業化に到った経緯を調査・報告した。ハニカムは、今までに陶磁器製造技術で培ったセラミック焼成技術と新たに我が国独自に開発した低膨張材料と押出し製造法をコア・テクノロジーとして開発・事業化したものであり、現在では世界の約50%を生産している。DPFは、ハニカムで開発された押出し製造法とDPFに要求される性能の材料開発成功に基づき世界で初めて事業化したものであり、現在では世界の約80%以上を我が国が生産している（海外工場生産含む）といわれる。また、一般用途のセラミックフィルターは日本では戦前から下水処理の用途に広く用いられていたが、近年ではさらに高性能フィルターとしての開発が行われている。

多孔質を含むファインセラミックス産業が本格的に開発されてから約40年の間に、日本が世界をリードするまでに到った要因は、伝統的セラミックス技術の継承、民生用を対象とした国家プロジェクトなど産官学の連携、開発が旺盛な複数メーカーの競争、優れた品質管理・生産管理等である。しかし、近年の生産工場及び開発部署の海外移転に伴う国内技術の空洞化、ナノテクノロジーに代表される海外の大規模な国家プロジェクト等により、日本の優位性が脅かされており、今後ともその地位を維持するためには、産官学にわたるより一層のたゆまぬ開発努力が要求される。

■ Abstract

Fine ceramics is an essential material for present strategic industry, including electronics, semiconductors, information, telecommunication, environment, energy, automobile, medical, bioindustry and so on. Annual production of Japanese fine ceramic industry exceeds 2000 billion yen and Japan leads the world both in production and technology in this field. These fact enables the Japanese strong power in the frontier industry.

Since fine ceramics is broadened in extreme wide ranges in material, shape, application field and manufacturing method, the target of this survey is focused on porous fine ceramics. Because porous fine ceramics is used widely as a material corresponding to the global environmental problem which is the urgent issue.

Ceramics has a long history. Traditional ceramics representing by Seto and Arita wares have progressed and expanded into modern fine ceramics. This research surveys the development history and industrial situation of fine ceramics, comparing to the world.

In Japan, US and Europe, fine ceramics have undertook research and development only in 40 years and its industrial history is less than 30 years. In the meantime, Japan have reached to the top in the world both in production and technology by inheriting the above traditional ceramic technology, continuing the national project including industry, government and academy, and the high level competition between ceramic manufactures. Concerning the technological progress and property of porous ceramics, the structure, manufacturing method and application field are mainly surveyed. As typical applications of porous fine ceramics, a ceramic catalyst carrier for purifying automotive exhaust gas (honeycomb structure), diesel particulate filter (DPF) and ceramic filter are taken up, and their development and commercialization history are surveyed and summarized. Honeycomb structured catalyst carrier was developed by advancing the traditional ceramic technology and newly developed low expansion material and extrusion process as the core technology. Nowadays, approximately 50% of the world are produced in Japan. DPF was firstly developed and commercialized in the world by utilizing the extrusion process in honeycomb manufacture and developing the material required to DPF, and approximately 80% of the world are produced in Japan, including overseas factory production. As an other ceramic filter, a diffusion plate or tube has been used for sewage disposal since prewar periods, and recently more advanced filter is being developed such as hydrogen filtration and so on.

In 40 years since fine ceramics was developed, Japan could lead the world both in production and technology. The main factors are the inherit of the technology of traditional ceramics, the national project composing government, industry and academy, the high level competition between many ceramic manufacturers, who are positive in development, and the excellent quality control and production management. However, these Japanese advantage are recently being threatened by the hollowing of domestic technology accompanying with shifting production and developing branch overseas, foreign large projects such as nano-technology and so on. In order to maintain the Japanese advantages, further continuing and persistent efforts covering government, industry and academy are strongly required.

■ Profile

金野 正幸 Masayuki Kaneno

国立科学博物館産業技術史資料情報センター主任調査員

昭和42年 3月	東京大学工学部工業化学科大学院修士課程卒業
昭和42年 4月	日本ガイシ株式会社入社 中央研究所にて構造用セラミックス材料の研究開発に従事
平成 2 年 6月	環境装置事業部開発部長
平成 6 年 6月	研究開発本部開発企画部長
平成 9 年 9月	社団法人日本ファインセラミックス協会に出向 広報部長
平成14年 9月	同協会事務局長
平成16年 9月	財団法人中小企業基盤整備機構関東支部 チーフアドバイザー
平成18年 4月	愛知県環境部資源循環推進センター コーディネーター
平成19年 4月	国立科学博物館産業技術史資料情報センター 主任調査員

■ Contents

1. はじめに	163
2. ファインセラミックスの概要	164
3. ファインセラミックスの技術発展と高機能化...	168
4. 多孔質ファインセラミックス	183
5. 自動車排ガス浄化用触媒担体（ハニカム）	188
6. ディーゼル・パティキュレート・フィルター （DPF）	195
7. セラミックフィルター	200
8. 多孔質ファインセラミックス技術の系統化	204
9. 考察及びまとめ	206
多孔質ファインセラミックス登録候補一覧	208

1 | はじめに

ファインセラミックスは電子・半導体、情報・通信、環境・エネルギー、自動車、医療・バイオなど現代の重点戦略分野の産業基盤を支える必須材料である。日本のファインセラミックス産業は生産量、技術とも世界をリードしている。このことが、我が国の先端産業分野での高い競争力を可能にしているといっても過言でない。近年の我が国の先端産業の進歩発展は欧米の基盤技術に依存していると言われてきたが、ファインセラミックスの分野では、我が国から多くのシーズが発信している。その理由として、我が国には伝統的セラミックスである陶磁器の産地に世界的に優れた技術と業績を持つ有力なセラミックス専門メーカーが数多く存在することが挙げられる。これらの地区にはメーカーの他にも公的研究機関、大学研究機関など質量とも充実している。即ち、ファインセラミックス分野では、過去からの永年にわたる企業及び周辺の産官学にわたる関係者の努力が高い技術力、競争力をもたらしたといえる。

ファインセラミックスは、材料、形状、用途、製法とも極めて広範囲にわたるため、今回の調査の対象を多孔質ファインセラミックスに絞った。主な理由は、

多孔質ファインセラミックスは、近年の緊急な課題である地球環境問題に対応した材料として最も多く用いられているためである。

本調査報告では、第2章でセラミックスの歴史及び従来の伝統的セラミックスからファインセラミックスへ進歩発展した経緯を述べ、第3章ではファインセラミックスの技術発展と産業の現状を世界と比較して概観した。第4章では多孔質ファインセラミックスの技術発展と機能について、多孔質の構造と製造法・用途を中心に述べ、第5章以降では多孔質ファインセラミックスの代表的な用途として、生産量が多く、社会的な影響力の大きい自動車排気ガス浄化用触媒担体（ハニカム）、ディーゼル自動車・エンジンから排出される黒鉛微粒子浄化用ディーゼル・パティキュレート・フィルター（DPF）、一般用途のセラミックフィルターの3用途を取り上げ、製造技術の開発史、事業化に到った経緯を系統的に調査し、第8章では技術の系統化を行うとともに、第9章で考察とまとめを、最後に関連資料の所在確認を行い、登録資料候補を選定することとした。

2 | ファインセラミックスの概要

2.1 セラミックスの歴史

人類が最初に用いた材料は石器であった。旧石器時代には採集・狩猟が生業であり、打製石器が用いられ、その主な材料は黒曜石やフリントであった。新石器時代になると石器そのものが小型化していく。次に磨製石器が登場するが、これは打製石器をさらに研磨したもので、砥石により仕上げられている。この時代になると、生活文化も農耕へと変化し、利用範囲も石杵や石皿などへと広がっていった。しかし、石器は成形性に欠ける等の難点があり、容器（うつわ）として利用しにくいいため、青銅器、鉄器に取って代わられていった¹⁾。

石器時代の中ごろ、人類は粘土をツボ状に成形し、火を加えて容器として使えるようにした。これが土器

である。土器は成形加工しやすい利点を持つが、強度、吸水性に問題があり、BC3000年頃、エジプトにおいてうわぐすり（釉薬）を使った陶器の発明により吸水性の向上が図られた。さらに、BC2000年頃には同じエジプトで、灰釉を用いた陶器も作られ、釉薬に添加物を加えることにより陶器の彩色も可能となった。10世紀頃になると焼結の際に長石質を混入し、磁器が発明される。磁器は、日本では有田で1616年より、ドイツにおいてはマイセンで1709年より、製造されることになる。いわゆる有田焼、マイセンポーセレンである。図2.1、2.2、2.4に代表的な土器、陶器、磁器を示す²⁾。これら土器、陶器、磁器および純度のやや高い粘土を良く焼き固めたたく器（図2.3）などを総称して陶磁器とよばれる。表2.1に陶磁器の種類と特徴を示した³⁾。



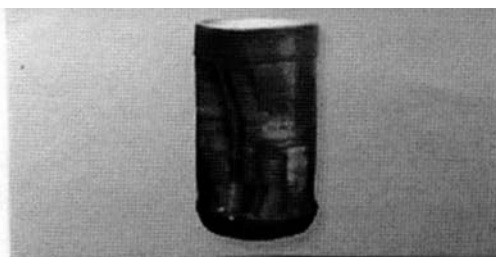
粘土を混練して成形し、低温（800℃前後）で焼いて作った素焼き状の容器である。縄文式土器、弥生式土器、紀元前6000年中近東出土品などがある。現在のものとしては、赤褐色の植木鉢や赤レンガ、こんろ、濾水器などがある。

図2.1 土器



土器より高温（1000—1250℃）で焼成されるが、吸水性があり、釉薬を施して使用される焼きものである。須恵器、楽焼、Maiolica, Delftwareなどがある。現在のものとしては、茶器や食器、花器、瓦など幅広く使われている。

図2.2 陶器



純度のやや高い粘土を原料とし、よく焼き締めた吸水性のない焼き物である。備前焼、信楽焼などがある。現在のものとしては、陶管や舗道レンガ、高級鉢、茶器などに使われている。

図2.3 たく器



純度の高い粘土（または陶石）に珪石、長石を混合、成形、焼成し、よく焼き締めた白色の焼きものである。色彩の豊かな釉薬が施される。隋、唐といった中国朝廷時代（7,8世紀）に発展し、世界に広まった。景德鎮、有田焼、瀬戸焼などがある。現在のものとしては、食器類や磚子、美術工芸品、外装タイルなど幅広く使われている。

図2.4 磁器

表2.1 陶磁器の種類と特徴

特 徴	磁 器	炻 器	陶 器	土 器
素地の性質	透明度	半透明	不透明	不透明
	打音	清音	濁音	濁音
	硬度(ナイフ)	傷つかず	傷つく	傷つく
	吸水度	吸わない	吸う	多量に吸う
破面	貝殻状	貝殻状	凸凹状	凸凹状
	白色	有色	白・有色	有色
ガラス分		多	少	無
釉薬	有	有・無	有	無
釉薬の貫入	無	無	有	—
焼成温度	1,200～1,450℃	1,000～1,300℃	1,100～1,300℃	550～900℃
起 源 (日本)	17世紀頃	5世紀頃	8世紀頃	約1万年前
用 途	食器、罽子、置物、理化学用など	花器、茶器、置物など	花器、茶器、置物など	埴輪、七輪、植木鉢、ホーロク、いぶし瓦、赤れんがなど
産 地 ・ 名 称	瀬戸焼、有田焼、九谷焼、美濃焼、砥部焼、清水焼、洪草焼、三川内焼、波佐見焼、出石焼	常滑焼、備前焼、信楽焼、伊賀焼、益子焼、相馬焼、四日市廣古焼	赤津焼、笠間焼、美濃焼、唐津焼、粟田焼、大樋焼、薩摩焼、萩焼	縄文土器、弥生式土器、土師器

(愛知県陶磁資料館のパンフレットから)

その後、加工性、耐熱性、耐食性、信頼性、その他多様な要求に応える優れた材料としてプラスチック、鉄系、非鉄系金属が開発される。

19世紀に入ると、陶磁器の電気絶縁性、化学的安定性が注目され、一部に実用化されるが、要求される条件も次第に厳しくなり、既存材料では要求に応えることが不可能となってきた。そのため、新素材が必要となり、精製された合成原料や人工原料が使用されることになる。このようなセラミックスの変遷は、岩石を加工していた時代を第1次石器時代と呼び、天然資源の粘土、鉱物、岩石を原料としてロクロや鋳込みによる成形を施し、焼き固めていた時代を第2次石器時代と呼び、現在の、精製された高純度原料を使用して制御された製造工程で得られた高性能セラミックス、即ちファインセラミックスの時代を第3次石器時代と称している。縄文土器、弥生土器などは第1次石器時代であり、陶磁器、耐火物（レンガ）、ガラス、セメント、石膏などは第2次石器時代の代表的な製品である。なお、粘土、鉱物、岩石などを焼き固めたものを、ギリシャ語で「Keramos」といい、これがセラミックス(Ceramics)の語源となっている。

1930年前後から、セラミックスの電磁気的特性が次第に明らかになり、これを利用した機能性ファインセラミックスは、第2次世界大戦以前から製造・利用され始めていた。強度や耐熱性を利用する構造用のファ

インセラミックスとしては、第2次世界大戦後の冷戦で、米国がレアメタルの確保に危機感を抱き、特殊鋼の代替材として新耐熱材料サーメットを開発したことに端を発すると言われている。

近年におけるファインセラミックスの技術発展史を表2.2に示すが³⁴⁾、1940年代まではドイツを中心にヨーロッパにおける研究が盛んであったが、第2次大戦後の1950年代から活発化した研究開発においては、むしろ日本や米国の方が熱心である。電磁気分野では、第2次大戦後に発見されたフェライトや強誘電性のチタン酸バリウム（チタバリ）の機能材料が、トランジスター発明以後の1950-1970年代にエレクトロニクスの発達とともに、磁性体、圧電体、コンデンサーとして応用が進んだ。また1950年代から進められていたガスタービンへのセラミックスの応用は、金属より優れた耐熱性による熱効率の向上が期待されるため、1970年代の石油ショック以降各国とも国家プロジェクトとして力を入れていた。ガスタービンへの応用は信頼性その他の理由で実現しなかったが、その結果、得られたファインセラミックスに関する基盤技術が、著しく進歩発展し、その後の自動車部品などへの用途などに開花している。

表2.2 ファインセラミックスの近代史

1930	アチソンによるSiCの発見 (1891)
	超硬合金 (WC-Co) 工業化に成功 (1926)
	ステアタイト (MgO・SiO ₂) の高周波絶縁磁器への利用 (1928)
1940	Cu-Zn及びCoフェライト磁石の発明 (1930)
	高純度アルミナ (>99.9%) 磁器製スパークプラグ (1931)
	TiO ₂ 磁器コンデンサの開発 (1933)
1950	BaTiO ₃ の強誘電特性の発見 (1943)
	SiC単結晶の半導体特性の研究 (1946)
1960	焼結アルミナ系工具の工業的利用 (1951)
	半導体性BaTiO ₃ によるPTC抵抗体の発明 (1954)
	GE社により人工ダイヤモンド合成に成功 (1955)
	透光性アルミナ (ルカロック) の開発に成功 (1959)
	AINをホットプレス焼結、以後ホットプレス技術の応用が進む (1960)
1970	光通信にガラスファイバーの検討 (1964)
	アルミナ製の人工骨、人工歯根、人工関節の動物実験始まる (1965)
	積層セラミックコンデンサの開発 (1967)
	ZnO磁器バリスタの開発 (1968)
	セラミック多層パッケージの生産開始 (1969)
1980	米でセラミックタービン材料、部品開発のため国防省の研究委託発足(1971)
	Sialonの研究が国際的に広がる (1974)
	低損失光通信用石英ガラスファイバーの開発 (1974)
	ポリカルボシランからSiCファイバーの製造に成功 (1975)
	部分安定化ジルコニア (PSZ) の強靱性は相変態との解釈 (1975)
	通産省のムーンライト計画で高効率ガスタービン技術がスタート、セラミックス部品の開発が取り入れられる (1978)
	ASEA社がSi ₃ N ₄ のHIP焼結法を発表 (1978)
	ディーゼルエンジンのセラミックス化実験で320時間の試運転に成功(1980)
	通産省の次世代産業基盤技術研究開発制度が発足、ファインセラミックスも対象となる (1981)
	Si ₃ N ₄ 製のグロープラグ、セラミック製ベアリングの開発 (1982)
	アパタイト製人工骨、人工歯根の製造技術が確立 (1983)
	セラミック製ターボチャージャーが市販車に実用化 (1985)
	セラミックスの超塑性現象を発見 (1985)
	セラミックス超電導体の開発競争 (1986～)
	通産省のムーンライト計画でセラミックガスタービンプロジェクトがスタート (1988)
	(現在に至る)

このようにして現在では、ファインセラミックスの持つ様々な機能を生かして電子材料や構造材料を初めとして広く使われており、近年では生体材料、光触媒、さらにはナノテクノロジーを使った新しい試みも活発に行われている。

さらに将来は、セラミックスの長所を生かし、欠点を補うために金属やプラスチックなどの他材料との複合化の方向も検討されるものと思われる。

2.2 ファインセラミックスとは

「ファインセラミックス (Fine Ceramics)」とは、日本では従来の陶磁器を中心とする「伝統的セラミックス (Traditional Ceramics)」に比較して、機能・特性が極めて優れているセラミックスのことを意味する。欧米ではAdvanced CeramicsあるいはHigh Performance Ceramics等と呼ばれる。ファイン (Fine) という意味は辞書によると、①品質の優良な、上等な、精製した、②立派な、優れた、③微細な、粒の細かい

……等がある。経済産業省によると、「ファインセラミックス」は次のように定義付けられている。

「セラミックスのもつ種々の機能のうち、特定の機能に着目して、それを最大限に発揮するよう、精製・調整された原料を用い、制御された化学組成をもち、材料の微細組織・形態などを制御して製造加工された合目的な、主として多数の結晶粒子が結合した微細構造をもつ無機材料」。

図2.5に伝統的セラミックスとファインセラミックスを比較した模式図を示した⁵⁾。また、両者の微細構造を比較するため、伝統的セラミックスの代表例として碍子を、ファインセラミックスの代表例として緻密質焼結アルミナの電子顕微鏡写真を示した⁶⁾。磁器質の碍子は、結晶粒子をガラス相が結合した構造で、結晶粒子の粒界が不明確なのに対して、緻密質焼結アルミナはアルミナ結晶が規則正しく結合しており、しかも結晶粒子の粒界がはっきり観察されるなど、微細構造が厳しく制御されていることが理解される。

原料	従来のセラミックス 天然原料 粘土 ケイ砂	人工原料 Al_2O_3 , SiC , ZrO_2 , Si_3N_4 , etc.
成形	石こう型・ 鋳込成形	液圧成形(ラバープレス)
焼成	燃焼窯 登り窯	熱間静水圧成形(HIP)
製品	陶磁器 れんが	ロケット等 タービン ブレード 核融合炉 自動車用エンジン
組織	釉薬(うわぐすり) 気孔 $\times 100$ 光学顕微鏡	電子顕微鏡 の領域 $\times 50,000$ 人工骨 機械用部品 (軸受)

図2.5 伝統的セラミックスとファインセラミックスの比較

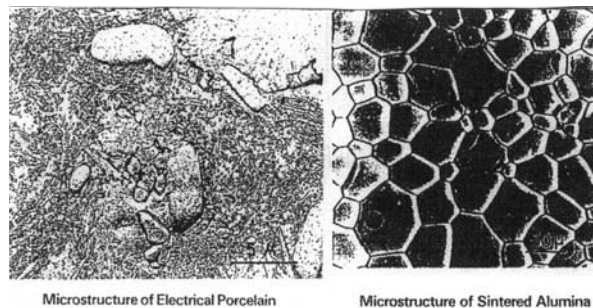


図2.6 硝子と焼結アルミナの微細構造比較

ファインセラミックスは、原料あるいは製造方法の相違により、多種多様な機能・特性を有し、形態も多結晶焼結体、単結晶、薄膜、繊維（ファイバー）等バラエティーに富んでいる。ファインセラミックスは、その機能と形態の組み合わせにより、多くの用途が考えられ、電磁氣的、熱的、機械的、化学的等多くの機能を利用して、日本の戦略産業を支える基盤材料としての位置を確保している。

<参考資料>

- 1) 柳田博明「ファイン・セラミックス」（ブルーバックス）p14（1982）
- 2) 京セラ：ホームページ「FINE CERAMICS WORLD」
- 3) 愛知県陶磁資料館のパンフレット
- 4) 通産省編「ファインセラミックスビジョン」p99（1990）
- 5) 通産省ファインセラミックス室編「ファインセラミックス」p4（1987）
- 6) 日本ガイシ研究資料より抜粋

3 | ファインセラミックスの技術発展と高機能化

わが国の近年の先端産業の進歩発展は欧米のシーズに依存してきたと言われてきたが、ファインセラミックス分野ではフェライト、誘電体、バリスター、炭素・炭化珪素繊維、窒化物（窒化ケイ素、窒化アルミニウム、サイアロン）など、わが国から多くのシーズが発信されている。このように、ファインセラミックスはわが国が世界をリードする分野であるが、このことは、わが国には京セラ、村田製作所、TDK、日本ガイシ、日本特殊陶業、ノリタケ、INAX、TOTO等世界的に優れた技術と業績を持つファインセラミックス専門メーカーが数多く存在することからも明らかである。すなわち、ファインセラミックス分野では、過去からの永年にわたる企業及び周辺の関係者の努力が高い競争力を持つ技術力・産業力を作り出したといえることができる。

3.1 ファインセラミックスの技術発展の歴史

ファインセラミックスの技術発展の歴史を展望すると¹⁾、フェライトの発明が1930年、アルミナが点火プラグとして実用化されたのが1931年、誘電体の発明が1940年代前半、透光性アルミナの開発が1950年代である。この1950年代を機に、新しいセラミックスすなわちファイ

ンセラミックス（当時はニューセラミックスといわれた）として多くの酸化物、非酸化物が登場し、日欧米を中心に活発な開発競争が進められた。そのような年代に、窒化アルミニウム (AlN)、窒化ケイ素 (Si_3N_4)、炭化ケイ素 (SiC)、サイアロン (Sialon) などの合成原料である非酸化物が新たに登場し、新材料として優れた熱的、機械的、化学的性質などが応用された。

米国では、1971年に窒化ケイ素 (Si_3N_4)、炭化ケイ素 (SiC) などのファインセラミックスを自動車用ならびに発電用のガスタービン部材に応用し、大幅な省エネルギーを図る試みが大規模な国家プロジェクトとして開始された。ドイツでも1973年に同様なプロジェクトが開始された。わが国では、1978年にムーンライト計画「高効率ガスタービン研究開発」の一部として「セラミック材料の適用可能性」が開始された。しかし、当時のファインセラミックスの技術レベルはガスタービンに適用できるレベルに到達していなかったことから、個々の要素技術に特化した研究開発プロジェクトが必要とのことで、1981年に「次世代ファインセラミックス」プロジェクトが開始され、その後「シナジーセラミックス」(1996-2003) と続き、今日に至っている。

表3.1にファインセラミックスの歴史的な変化と国家プロジェクトの役割を記す²⁾。

表3.1 ファインセラミックスの歴史的な変化と国家プロジェクトの役割

歴史的な区分	年代(年)	内 容	結果と成果	関係産官学
ファインセラミックスの萌芽期	1900-1980	1930年:アルミナ点火プラグ 1930年:フェライト 1940-43年:誘電体(BaTiO_3)	日本発達のシーズも多い	
ニューセラミックス科学・技術シーズ期	1930-1960	各種酸化物、非酸化物の出現。相反応、焼結、破壊等セラミックス科学の基礎理論	セラミックス科学技術の進歩発展	
セラミックスガスタービンプロジェクト(欧米)	米国 1971- ドイツ 1981-	Si_3N_4 、SiC、複合材料等を主要材料とするセラミックスガスタービンプロジェクト	機械材料としてのセラミックス研究に火をつけた	米国:DOE, DARPA ドイツ:****
高効率ガスタービン研究開発プロジェクト	1978-1981	コンバインドサイクルシステムのための高効率ガスタービンの研究開発、素材としてセラミックスの可能性を検討→まだ萌芽レベルであり部材化のための要素技術の向上が必要	セラミックス諸技術のレベルのミスマッチ	通産省、九工試、大工試、名工試、IHI、旭硝子、京セラ、NGK、東芝他
次世代ファインセラミックス研究開発プロジェクト	1981-1992	Si_3N_4 、SiC 材料種として、原料合成から成形、焼結、加工、接合、非破壊検査、設計・評価等の要素技術開発。信頼性目標にワイブる係数 $m>20$ を設定。部材対象はガスタービンとして設定	Si_3N_4 、SiC 材料の製造、評価等要素技術の進歩、材料の信頼性の向上に貢献	通産省、九工試、大工試、名工試、IHI、旭硝子、京セラ、NGK、東芝他
シナジーセラミックス研究開発プロジェクト	1996-2003	複数の階層(原子・分子、ナノ、ミクロ、マクロ)にまたがって、構造要素を同時に制御する高次構造制御技術。相反する特性の調和、新機能の創製を目指す。第2期は創出した新機能、新物質の出口に向けた応用展開。	新機能物質、広範囲の構造制御ノウハウの蓄積と新機能物質の創製、実用化展開	通産省、名工研(現産総研)、IHI、日立、京セラ、住友電工、NGK、東芝、東北大、横国大、名大、大阪大他

3.2 ファインセラミックスの製造技術進歩の概要

従来の酸化物中心の伝統的なセラミックスに比べ、ファインセラミックスは窒化ケイ素、炭化ケイ素、サイアロン等合成原料である非酸化物の登場により、材料の種類が増えるとともに、製造技術の進歩があり、その機能が飛躍的に拡大した。特に、従来のセラミックスが数十 μm 程度の粒子を焼結して作られていたのに対して、ファインセラミックスでは焼結体の粒子でも数 μ 程度まで小さくなったこと、寸法精度が向上したこと、薄膜、繊維状、微粒子などが製造可能になったこと、多孔体も細孔径制御が精密に行われるようになったことなど、ファインセラミックスの技術範囲が広がったことが特徴である。同じ材料でも形態が異なれば、機能が異なり、従って用途も異なり、拡大する。ファインセラミックス製造に必須な要素技術としては、材料技術、プロセス技術、設計技術、生産技術、ソフトウェア技術、分析評価技術などが挙げられる。具体的には、材料技術では優れた特性をもつ材料開発とともに用途に応じて選択可能な豊富な材料バリエーションが、プロセス技術では微細構造を制御する技術、最終製品に近い成形体を得るニアネット成形技術や大型部品などの成形技術、コストや環境に配慮した焼成技術、また機械部品として厳しい寸法精度が要求される精密加工技術が、設計技術ではセラミックスの特徴を生かし、脆性などの欠点をカバーする設計法の開発が、生産技術では高精度部品の低コスト大量生産技術が、ソフトウェア技術では脆性材料のファインセラミックスを応力集中の少ない利用法の開発が、分析評価技術では例えば非破壊検査技術や高精度測定技術の開発による信頼性向上が求められる。

ファインセラミックスを形態で分類すると、焼結体、単結晶、薄膜、多孔体、繊維（ファイバー）などに大別される。それぞれについて製造技術の発展の概要を述べる。

1) 焼結体

従来の伝統的セラミックスに対して、ファインセラミックスは、次の点で大きく異なる。

- ①原料が高純度で微粒子である、
- ②焼結助剤を添加しないか、添加しても焼結体本来の持つ優れた特性を損なわないような適切な助剤をできるだけ少量用いる、
- ③緻密化及び寸法精度、形状制御のための各種の成形法、焼成法、仕上げ加工法が多数開発され、要求される性能に応じた製法が適用されている、点などである。

製造工程毎の進歩発展は後述するが、ファインセラミックスは高温処理することが多く、エネルギー消費が多い。最近では、省エネルギー、低コスト化の目的で、焼結等熱処理の低温化を目指す傾向が強い。また、環境対策も重要な課題である。さらに、より緻密化・高性能化を目指して焼結雰囲気が多様化（真空、雰囲気加圧、ホットプレス、ホットアイソスタティックプレス、特定ガス雰囲気等）も行われている。

さらに、これら焼結体の非破壊検査法、特性測定技術の進歩が、品質の信頼性向上に大きく貢献しており、ファインセラミックスが多くの産業分野で安心して使用できる中核材料として応用されることを可能にしている。

2) 単結晶

単結晶は多結晶焼結体に比べ、均質で信頼性が高いが、所望の形状に結晶成長させにくいこと、加工しにくいこと、高弾性のため極めて脆性であることなどが欠点である。これらの欠点を克服するため、多くの単結晶成長法が開発され、例えばEFG法（edge-defined-film-growth）がある。これは種子結晶を引き上げる際に、毛管現象を用い、毛管の形状で結晶の形状を規定するものである。毛管形状としては、テープ、パイプ、フィラメント等がある。アルミナの場合では、テープ状のものはSOSデバイス（Silicon On Sapphire）の基板として、パイプ状のものは高圧ナトリウムランプの発光管として、フィラメント状のものは耐熱断熱材として応用され、優れた機能を発揮している。また水晶（単結晶 SiO_2 ）は精密な圧電素子として、単結晶シリコンは半導体素子として大量に用いられている。

3) 薄膜

現代の電子技術革新の中核となっている集積回路は、平面上にパターンを形成させて作るが、その基盤となっているのが薄膜技術である。電磁氣的機能のファインセラミックスは、集積回路と複合化（ハイブリッド）させて使用するとき、薄膜形状が望ましい。電子回路がますます小型化の方向に進んでいることも、薄膜化を促進している。また材料の特性は表面近くの構造に起因していることが多く、これらの特性を活用して触媒、センサー、熱電放射などに応用される。

薄膜の製造法は、気相を媒介するものが多い。特に、CVD（Chemical Vapor Deposition：化学蒸気気相法）とスパッタリング法がよく用いられる。CVD法は、目的とするセラミック膜の組成を含む反応ガス（気相）をキャリアガスにより反応管に移送し、基板上で反応ガスを分解析出させて膜をつくるものである。この方法により、アルミナ、窒化ケイ素、炭化ケイ素、窒化

アルミニウムなどの薄膜が作られている。反応ガスとしては塩化物がよく用いられ、キャリアガスとしては不活性なアルゴン、窒素などが用いられる。生成する薄膜は緻密で基板との密着性も良い。一方、スパッタリング法は膜を構成する組成をイオンのターゲットとし、気化させた物質を対極の基板上に析出させる。この製法はアルミナ、ジルコニア等の高融点物質の膜を作成可能なことが特徴である。

4) 多孔体

ファインセラミックスはそれぞれ形態に応じた機能を示すが、機能の中には濾過、透過分離、吸着、イオン交換など材料の空隙、空間がその役割を担うものがある。多孔体の機能には、多孔体そのものの持つ機能と、多孔体の細孔径が精密に制御されることによる機能がある。前者の機能は、軽量化、断熱、吸音、吸着などであり、後者の機能は濾過（選択的透過）、分離、選択的吸着、選択的イオン交換等である。前者の多孔体は、一般のセラミックス製造技術によって比較的容易に作ることができるが、後者の多孔体は細孔径を制御する技術が必要である。細孔径制御の技術は、細孔径の大きさによって異なる。第1の制御方法は、結晶構造が本質的に空隙を含有するものであり、ゼオライトが代表例である。細孔径は結晶構造に固有な数値によってきまり、細孔径を変化させるには、結晶構造の異なるゼオライトを用いる。この方法で数Åから数十Åの範囲の材料を選択できる。第2の細孔径制御方法は、水和物、炭化塩などの熱分解生成物を得る方法であり、数十Åから数百Åの径を持つ細孔が得られる。触媒担体として用いられるが、細孔径を均一に制御することは困難である。第3の方法は、ほうけい酸ガラスからのほう酸分の選択抽出である。ほうけい酸ガラスはけい酸に富む部分とほう酸に富む部分とが互いに三次元的に連続する形で分相している。この分相の大きさは熱処理条件によって異なるので、ほう酸分が抽出された後に生成する細孔径を制御することができることになる。この方法で、細孔径を15Å—2500Åに制御することが可能で、こうして得られた多孔体は固定化酵素担体、高温腐食性ガスのフィルターなどに用いられる。第4の方法は、押し出し成形による多チャンネルのセラミックフィルター製造法である。この方法は、ハニカム、DPFなど比較的大型のしかも多くの貫通孔を持つものに適した製法であり、数mm程度の大きな貫通孔と表面に現れる数μから数十μ程度の微細な孔の2重構造の細孔構造からなる。

第5の方法は、焼成中にセラミックス粒子の間に生じる空隙をフィルターとして利用するもので、原料粒

子の選択により細孔径を制御できる。一般的にセラミックフィルターと呼ばれるものの多くはこの方法で作成されている。

3.3 ファインセラミックスの高機能化

ファインセラミックスは電子・半導体、情報・通信、航空・宇宙、自動車・船舶、医療・バイオ、環境・エネルギー等多くの分野の産業基盤を支える重要な中核材料となっており、その用途は極めて広範囲に及ぶ。ファインセラミックの応用分野のツリーを図3.1³⁾に、分野別応用製品を表3.2に示す。

ファインセラミックスの分野別応用は、電磁気的特性を利用した分野が最大であるが、近年セラミックスの持つ優れた他の特性を活用して、応用分野が広範囲に拡大されており、例えば耐熱性、耐腐食性、耐熱衝撃性等を利用した自動車分野への応用⁴⁾（表3.3）、生体親和性、担体性などを利用した人工骨、人工歯根、人工関節、触媒担体などバイオ・医療・化学分野への適用、光照射による活性酸素を利用した光触媒の環境分野への応用などが増加しており、今後も更なる応用分野の拡大が期待されている。

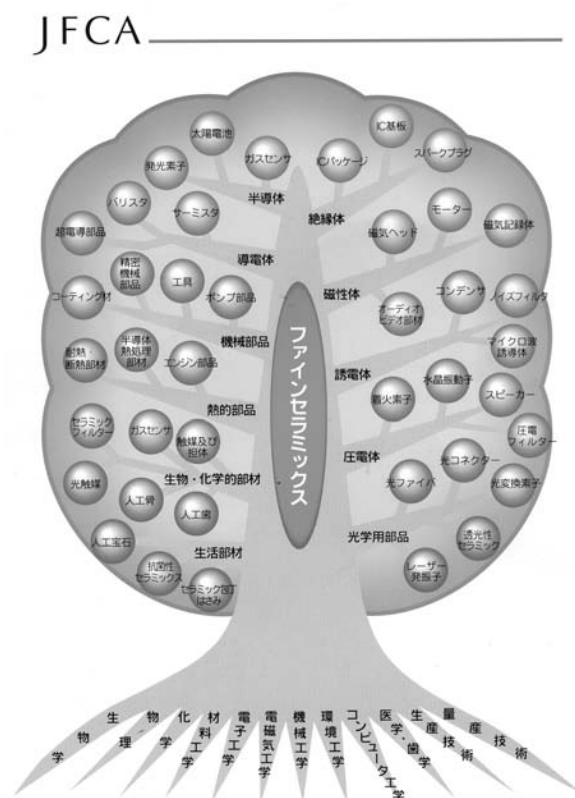


図3.1 ファインセラミックスの応用分野のツリー

表3.2 ファインセラミックスの応用製品

機能別	材料	用途(応用素子)
電磁気的機能	絶縁性 Al ₂ O ₃ 、BeO MgO・Al ₂ O ₃	集積回路基板(IC)、各種パッケージ
	半導性 SnO ₂ 、BaTiO ₃	サーミスタ、バリスタ、ガスセンサー 抵抗発熱体
	導電性 β-Al ₂ O ₃ PSZ(安定化ZrO ₂)	NaS電池 酸素センサー
	超導性 Y(La)/BaCuO系 BiSrCaCuO系 LaSrCuO系	超電導部材
	圧電性 Pb(Zr・Ti)O ₃ ZrO ₂ 、SiO ₂ 、水晶	発振子、着火素子、電波フィルター、圧電振動子 表面波デバイス、圧電トランス
	誘電性 BaTiO ₃ Bi ₂ O ₃ ・3SnO ₂	高容量キャパシタ
	焦電性 Pb(Zr・Ti)O ₃	赤外線検出素子(警報機等)
	電子放射性 LaB ₆	電子銃用陰極
	軟磁性 γ-Fe ₂ O ₃ (Zn・Mn)Fe ₂ O ₃	記憶演算素子、磁心、磁気ヘッド、フェライトコア
	硬磁性 SrO・6Fe ₂ O ₃	フェライト磁石
	蛍光性 GaP、GaAs Y ₂ O ₃ Eu	レーザーダイオード、発光ダイオード 蛍光体
	透光性 Al ₂ O ₃ 、SnO ₂ 、In ₂ O ₃	高圧ナトリウムランプ発光管、透明電極
光学的機能	偏光性 PLZT	透光圧電体
	導光性 SiO ₂	光ファイバー
	高硬度性 BN、TiC、SiC、Al ₂ O ₃	切削工具、と石、研磨剤
機械的機能	耐磨耗性 Si ₃ N ₄ 、Al ₂ O ₃ PSZ(部分安定化ジルコニア)	ベアリング、メカニカルシール、紡錘ノズル 粉砕機用メディア、レイナー
	高温強度性 Si ₃ N ₄ 、SiC	スパークプラグ、エンジン部材、コンプレッサー、タービン部材
熱的機能	耐熱性 ThO ₂	高温炉用部材
	断熱性 多孔質セラミックス	炉材用レンガ、軽量断熱材
	高温耐食性 PSZ、SiC、Si ₃ N ₄ 、Al ₂ O ₃	熱処理治具、半導体製造用部材
	触媒及び触媒担体性 コーゼライト、SiC、 SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、TiO ₂	ハニカム、DPF、固定化酵素担体、 光触媒
生化学的機能	高温耐食性 Al ₂ O ₃ 、アパタイト	人工骨、人工関節、人工歯根
生活・文化機能	各種	ゴルフクラブ、釣具、セラミック製楽器、包丁 宝石(単結晶)など

表3.3 実用化された自動車エンジン用セラミックス部品の例

部品名称	材料	自動車メーカー	セラミックスメーカー	車載時期	目的
グローブプラグ	窒化ケイ素	いすゞ自動車	京セラ	1981年	始動性の改善
		三菱自動車	京セラ	1983年	
		マツダ	京セラ	1985年	
		日産自動車	日本特殊陶業	1985年	
ホットプラグ	窒化ケイ素	トヨタ自動車	日本電産	1992年	燃費、始動性の改善 出力の向上 エミッション低減 低コスト化
		いすゞ自動車	京セラ	1983年~87年	
		トヨタ自動車	日本ガイシ	1984年~93年	
		マツダ	日本ガイシ	1986年~87年	
ロッカアーム	窒化ケイ素	三菱自動車	京セラ	1993年	耐摩耗、摩耗性向上
		日産自動車	日本ガイシ	1984年~88年	
		日産自動車	日本ガイシ	1987年~91年	
		日産自動車	日本特殊陶業	1988年~93年	
ポートライナ	チタン被アルミニウム	ボルシェ	ヘキスト	1985年	断熱による効率向上
		ランボルギーニ	ヘキスト	1989年	
ターボチャージャーロータ	窒化ケイ素	日産自動車	日本特殊陶業	1985年	ターボラグの解消
		日産自動車	日本ガイシ	1985年	
		いすゞ自動車	京セラ	1988年	
		トヨタ自動車	トヨタ自動車	1989年	
		トヨタ自動車	京セラ	1990年	
		キャタピラー	日本特殊陶業	1992年	
燃料インジェクターノズリング	窒化ケイ素	カミンズ	京セラ	1989年	耐摩耗性向上
カムローラ	窒化ケイ素	デトロイトディーゼル	京セラ	1992年	耐摩耗、摩耗性向上
タペット	窒化ケイ素	日産ディーゼル	日本特殊陶業	1993年	耐摩耗、摩耗性向上
排気制御弁	窒化ケイ素	トヨタ自動車	京セラ	1993年	シール性向上 軽量化、低コスト化
バルブ	窒化ケイ素	ベンツ	日本ガイシ	1997年	燃費改善
車軸ハブベアリング	窒化ケイ素	三菱自動車	京セラ・光洋精工	1998年	摩耗性向上によるブレーキの バック防止
ターボチャージャー用 ボールベアリング	窒化ケイ素	本田技研工業 ダイハツ工業	京セラ・光洋精工	1998年 1999年	応答性向上、耐久性向上 給油量削減

3.4 ファインセラミックスの生産量の推移

ファインセラミックスの生産額は、昭和57年以降毎年(社)日本ファインセラミックス協会が調査集約されている。その生産額推移を図3.2に示す⁵⁾。

これによると、平均すれば20年以上の長期にわたりファインセラミックス産業は増加傾向にある。日本経済の多くの分野が停滞していた時代にもファインセラミックス産業全体は着実に増加傾向にあったことは特筆に値する。これは、ファインセラミックス部材が極めて広範囲な産業分野に応用されているため、一部の

産業分野の景気動向に左右されにくい体質に基づくものと推定される。

表3.4に過去3年間の応用分野別の生産額推移を示す⁶⁾。この表から明らかなように、電磁気・光学用分野がファインセラミックス全体の60%以上を占めているが、その割合は徐々に減少しつつあり、他分野が着実に増加しつつある。

表3.5は代表的なファインセラミックス製品別の世界市場規模と日系メーカーシェアを示したものである⁷⁾。ファインセラミックス産業のほとんどの分野で日系メーカーが50%以上のシェアを占めており、特に電子部品のシェアが極めて高いのが特徴である。

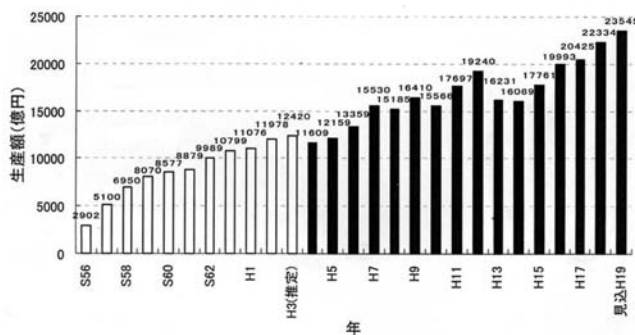


図3.2 ファインセラミックス部材の生産額推移

表3.4 ファインセラミックスの分野別生産額推移

	平成16年実績			平成17年実績			平成18年見込み		
	生産高	比率	前年比	生産高	比率	前年比	生産高	比率	前年比
電磁気・光学用	13,135.8	65.7%	108.5%	12,907.3	63.2%	98.3%	13,644.3	62.7%	105.7%
機械的	3,009.9	15.1%	105.6%	3,322.6	16.3%	110.4%	3,586.2	16.5%	107.9%
熱・半導体関連	1,766.5	8.8%	110.4%	1,941.5	9.5%	109.9%	2,104.8	9.7%	108.4%
化学、生体・生物・他	2,021.4	10.1%	106.7%	2,225.9	10.9%	110.1%	2,406.4	11.1%	108.1%
汎用及びその他	59.8	0.3%	118.8%	27.5	0.1%	46.0%	25.2	0.1%	91.8%
合 計	19,993.3	100.0%	110.5%	20,424.9	100.0%	102.2%	21,767.0	100.0%	106.6%

表3.5 製品別世界市場規模と日系メーカーシェア

市 場		世界市場規模	日系メーカーシェア
構造	半導体・液晶製造装置部品	800 億円	80%
	一般産業機械部品	2,000 億円	20%
	CMOS、CCD 用パッケージ	230 億円	100%
	光通信用パッケージ	70 億円	74%
	水晶・SAW フィルタ用パッケージ	400 億円	100%
	その他パッケージ	1,300 億円	100%
	パッケージ合計	2,000 億円	
	パワーモジュール基板	90 億円	80%
	セラミックコンデンサ	5,600 億円	80%
	圧電フィルター・発振子	700 億円	80%
電磁気的機能	自動車用酸素センサ	1,800 億円	67%
	フェライト	1,800 億円	67%
	自動車用触媒担体	1,000 億円	50%
	ディーゼルバティキュレートフィルター (DPF)	1,000 億円	80%
機能性	ガス分離膜	—	—

(注) DPF は 2007 年予測数値

3.5 日本のファインセラミックス産業の強み、弱み

日本のファインセラミックス産業は、技術、生産額とも世界をリードしているといわれている。ここでは他産業と比較した場合のファインセラミックス産業の特徴、及び海外ファインセラミックス産業と比較した場合の日本ファインセラミックス産業の強み、弱みについて述べる。

3-5-1 国内における他産業との比較

a) 優位性

- ・日本古来の伝統的セラミックスの技術・ノウハウを継承し、その技術的高度化が比較的容易である、
- ・資源が国内に豊富にある、
- ・環境面で地球にやさしい材料である、
- ・ファインセラミックスは他材料に比べて、劣化が少なく、長寿命のため、耐久性に優れる、
- ・研究機関・企業数が多く、国全体の技術ポテンシャルが高い、
- ・ISOのファインセラミックス分科会であるTC206を日本主導で立ち上げ、事務局である国際幹事を発足以来、日本が務めるなど国際標準化への貢献が大きい、

b) 課題

- ・研究開発・商品化に費用と時間がかかる、
- ・過去の実績が少ないため、素材材料特性と実用部品特性の対応が取りにくい、
- ・原材料、製品の標準化が遅れている（原料の種類が多く、非効率、高コスト）、
- ・材料データの系統的蓄積が不足している、
- ・設計基準が未整備、
- ・金属、プラスチックに比べて、製造工程が複雑で、多く、価格が相対的に高い、
- ・歴史が新しい故、信頼性が乏しいイメージがある、
- ・一般に硬く、脆いため加工性が悪く、高コストの原因の1つとなっている、
- ・成形、焼成等で装置の大型化が困難又は高コストで、大物製品には不向き、
- ・工業製品としての認知度が低く、信頼性に乏しい、

3-5-2 海外のファインセラミックス産業との比較

日本のファインセラミックス産業を海外のそれと比較した場合の強み、弱みは以下の通りである⁸⁾。

① 強み

- ・国の支援：産官学連携および国の研究開発プロジェクトが長期間継続していたため、実用化

までの期間が長いファインセラミックスのような素材産業に有利であった。しかも、日本の国家プロジェクトは欧米に比べ、民生用が主流であり、成果の早期実用化に有利であった。

- ・事業環境：レベルが高く競争力の強いユーザが国内にある。

ファインセラミックスの製造に必要な原料、設備、金型などの部品メーカーや加工メーカーが国内に多くあり、特に技術に優れた中小メーカーが下支えしている。高品質のユーティリティの安定供給が得られる。

- ・技術力：ノウハウの蓄積があり、製造技術力、生産技術力とも優れる。

品質管理、工程管理が厳しく行われており、製品への信頼性向上に貢献している。特性向上を図る材料開発力、高品質で高歩留りを確保するプロセス技術力、短期間で商品化する製品開発力が強い。

- ・人的資源：大学、工業高校に窯業（セラミックス）専攻の学科があり、専門教育を受けた人材など従業員のレベルが高く、経験豊かな技能者も多いなど人材の層が厚い。特に、古くからの伝統的セラミックス産地の高校には、必ず窯業工学科があり、優秀な技能者養成に効果があった。企業に対する帰属意識が強く、研究開発から現場への人的資源の移動が比較的スムーズに行われる。

- ・経営戦略：長期的視点で経営判断するため、開発に長期間要する素材産業のセラミックスに優位である。

将来性ある新事業として事業化への意欲が強い。

- ・製品：機能に優れ、信頼性が高く、他国に比べ価格も相対的に安い。

②弱み

- ・研究開発：基礎技術より応用技術を重視する傾向があるため、新事業を創出するような基盤的・革新的な技術開発に弱い。

競争の激しい民生用が中心であるため、企業がニーズ情報を出したがいらないため、産官学の連携が必ずしもスムーズに行かない。

市場が民需中心で宇宙・軍用の特殊分野

が少なく、その分野からの革新的技術開発へのインセンティブが少ない。

- ・事業環境：人件費及びユーティリティが高く、製品コストも高くなる。

バイオ関連では認証制度が厳しく、産業の発展が阻害されやすい。

- ・人材：学生の理系離れ、モノ作りに対する魅力の不足により、技術者・技能者の人材が不足気味、特に将来は大問題と危惧される。

ファインセラミックスは、金属、プラスチックと異なり、焼成という焼き固める工程により収縮するため、優れた特性をもちながら寸法精度や特性のバラツキなどが問題となり、永年実用化が遅れていた。また、金属、プラスチックのように熔融し、型に入れるということができないため、複雑な形状のものを作るのが困難であったが、成形技術の進歩により、徐々に複雑な形状のものが作られるようになってきている。

3.6 ファインセラミックスの製造技術発展

ファインセラミックスの製造技術は、基本的には従来の陶磁器などの伝統的セラミックスの製造技術を高度化したもので、セラミックスメーカー各社が永年培ってきた多くの様々な知識・ノウハウの蓄積を基にしたものである。これらの知識・ノウハウを用いてセラミックスメーカー各社が時代の要求する高機能化、高品質化、高信頼性の安価かつ高度化されたセラミックス製造プロセスを開発し、日本製造業の中核となる材料を提供することが可能となった。

本項ではファインセラミックスの製造プロセスを概観し、その中で進歩の著しい製造工程を説明する。図3.3にファインセラミックスの代表的な製造工程を示す。



図3.3 代表的なファインセラミックスの製造工程

3-6-1 原料調製技術

原料合成工程

(1) 原料合成技術

ファインセラミックスと伝統的セラミックスとの大きな差異の一つには、天然に産出する原料に人工的な処理をどの程度施しているかにある。それ故に、ファインセラミックスの研究は、出発原料粉末の合成研究、微細粉末（ファインパウダー）の研究から始まる、といっても過言でない。

高性能のファインセラミックス焼結体を得るために、原料に要求される一般的な特性は次のようにいわ

れている⁹⁾。

- ・微粒子であること、
- ・粒子の凝集がないこと、
- ・粒子分布が狭いこと（粒子径がそろっていること）
- ・異方性の小さい粒子形状（球状）であること、
- ・化学的に高純度であること、

これらの特性の必要性は焼結方法によっても異なるが、難焼結性の窒化物や炭化物の場合には、特に重要である。さらに高密度の焼結体を得るためには、高密度の成形体を得ることが好ましく、そのため成形性の良いことも必要条件である。ファインセラミックス製造用の原料粉末は、上記の条件を満足すべく気相、液相、固相の反応により合成され、必要により精製される。粒度の微粉化に関しては、大きな粒子を粉碎する方法と、最初から微粉末を合成する方法がある。

代表的なファインセラミックス粉末について、その合成方法の概要を述べる。

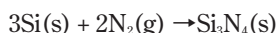
1) 窒化ケイ素 (Si_3N_4)

窒化ケイ素はディーゼル自動車のコモンレール、ターボチャージャーローター等自動車部品及びセラミックベアリングなど機械的強度、耐熱性、耐磨耗性などが要求される構造用セラミックスとして最も広く用いられている。窒化ケイ素の主要な国内メーカーは、宇部興産、電気化学工業、信越化学工業、太平洋セメントである¹⁰⁾。

窒化ケイ素粉末の合成法は次のとおりである。

①金属ケイ素の直接窒化法

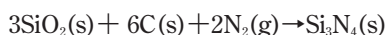
窒化ケイ素の合成法として最も一般的な方法であり、金属ケイ素を窒素またはアンモニア気流中で加熱することにより窒化ケイ素が得られる。



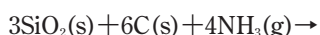
高純度で微細な窒化ケイ素粉末を得るためには、原料の金属ケイ素もできるだけ高純度で微細なものを使用する必要がある。

②シリカの還元窒化法

原料としてシリカと炭素の混合粉末及び窒素ガスを使用し、シリカを炭素により還元し、窒素ガスを気流中で窒化して窒化ケイ素を得る方法である。



窒素ガスの代わりにアンモニアガスを使用することもできる。

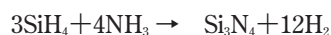
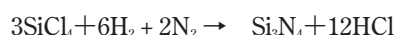


この方法は、高純度で微細なシリカ及び炭素粉末を安価に得やすく、またこの反応が吸熱反応である

ため、温度制御が容易であることから工業的にも有利な方法である。

③気相反応法

化学気相析出法（Chemical Vapor Deposition）とも呼ばれる方法で、原料ガスを高温で気相反応（分解）させ、粉末のほか、繊維（ウィスカー）、薄膜、バルク、単結晶などの様々な形態の非揮発性反応生成物を気相から析出させる製法である。粉末合成法としては、歴史が浅いが、半導体工業用の各種薄膜製造法としてはすでに確立され、広く利用されている。



④イミド分解法

四塩化ケイ素（ SiCl_4 ）とアンモニア（ NH_3 ）からシリコンイミド（ $\text{Si}(\text{NH})_2$ ）を合成し、これを熱分解して Si_3N_4 を得る方法である。

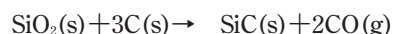


2) 炭化ケイ素（SiC）

炭化ケイ素は高硬度かつ耐熱性に優れているため、従来から耐火物用及び研削・研磨用材料として使用されていたが、近年ディーゼルエンジン排ガス浄化用DPFの材料として、最も注目されている。一方、電気素子としても、発熱体、アレスタ、バリスタなどに長く使われてきたが、1980年代以降の結晶成長技術の発展に伴い、高温、高線量下で働くバリスタ、青色発光ダイオード、高速ショットキーダイオード、MOS電界効果トランジスタなどにも使われるようになった。熱伝導率が高いので、他の半導体の基板としても重宝がられている。炭化ケイ素の国内主要メーカーは、イビデン、昭和電工、信越化学工業、太平洋ランダム、住友大阪セメント、屋久島電工、太平洋セメント、フジミインコーポレートである。炭化ケイ素の主な合成法は次の通りである。

① シリカ還元炭化法による α -SiCの合成（アチソン法）

1対の固定電極間に黒鉛粉を棒状に詰め、その周囲にケイ石（シリカ）とコークス（炭素）を配合した原料をセットする。これに通電して黒鉛粉のコア部に発生するジュール熱により温度を上昇させ、シリカの還元炭化を促進させ、炭化ケイ素を得る方法である。



黒鉛コアの周囲に円筒状の炭化ケイ素のインゴットが形成され、これを粉砕して、炭化ケイ素原料と

して用いている。

②金属ケイ素、一酸化ケイ素の炭化法



③気相反応法

ケイ素、炭素を含有するガスを高温で反応させ、炭化ケイ素を気相から粉末として析出させる。



④有機ポリマーの熱分解法

ポリカルボシランなどの有機ポリマーを1200～1500℃の温度で熱分解し、1 μ 以下の β -SiC微粉末を得る方法。コストが高く、大量生産には実用的でない。

3) アルミナ（ Al_2O_3 ）

アルミナはファインセラミックスの代表的な材料であり、IC基板、切削工具、高圧ナトリウムランプの発光管（透光性アルミナ）として広く用いられている。アルミナの国内メーカーは、昭和電工、住友化学、日軽金および出光マテリアルである。アルミナ粉末の合成法は、バイヤー法とアンモニウム明ばん熱分解法が最も一般的である。

①バイヤー法

ボーキサイト中の、酸化鉄、酸化チタン、シリカなどの不純物をアルカリ処理により赤泥として分離し、析出した水酸化アルミニウムを焼成して Al_2O_3 を得る。この方法で得たアルミナは、純度99.6%以上で平均粒径40～100 μ であり、必要によりさらに微粉砕されて、原料粉末に供される。

②アンモニウム明ばん熱分解法

アンモニウム明ばん（ $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ）を繰り返して再結晶させて得られた精製物を熱分解する方法。極めて高純度のアルミナが得られる。

4) ジルコニア（ ZrO_2 ）

ジルコニアは、高強度、高靱性、イオン伝導性を持つため、炉材などの高温構造体のほか、近年酸素センサーとして多用されている。ジルコニア粉末の国内メーカーは、東ソー、東レ、日本電工、住友大阪セメント、出光マテリアルである。ジルコニア粉末の主な製造法はジルコニウム塩水溶液（ $\text{ZrCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ）の加水分解及びジルコニウムアルコキシド（ $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ）の加水分解法である。

(2) 粉体処理

ファインセラミックスの機械的性質は、焼結体の結

晶粒、粒界、粒界相などの微構造や気孔率ばかりでなく、クラックや、巨大空洞、介在物などの欠陥や残留応力などと密接な関係があることが分かっている。焼結体の微構造や欠陥は、原料粉末の組成（純度、不純物の種類・含有量）、結晶構造、粒径・粒径分布、粒子形状、表面形状（化学的、物理的）などの一次粒子特性の影響を強く受ける。それと同時に粒子集合体の性質や分散系の性質も重要である。そのため、セラミックス原料は、原料調整としてしばしば粉砕処理が行われる。ファインセラミックスの場合は、サブミクロン領域の微粉砕が必要であり、表3.6のような微粉砕機により粉砕が行われている¹¹⁾。

表3.6 微粉砕機と粉砕機構

粉砕機種名	粉砕機名	粉砕機の構造と粉砕機構
ボールミル	回転ミル	回転円筒内に粉砕媒体としてボール、ロッドあるいはペブルなどを入れ、媒体の落下、転動によって粉砕、衝撃、摩擦。
	振動ミル	円筒またはトラフ状のミルに媒体（ボール、ロッド、ペブル）を入れ、振動を加えて粉砕、主に衝撃、せん断。
	遊星粉砕機	ポット状のミルに公転と自転の両方の運動を与えて粉砕、主に摩擦、一部衝撃。
媒体攪拌式粉砕機	塔式粉砕機	堅型円筒中に媒体（ボール、ペブル）を入れ、堅型スクリューで攪拌、衝撃、摩擦、分散。
	攪拌槽型	堅型円筒容器内に粉砕媒体、高速回転、攪拌棒、ディスクで強い運動。
	流通管型	堅型ないし横型の円筒容器にディスクあるいはピンつきのアームを入れ、ビーズ、ボールなどを強く攪拌。
	アニュラー型	二重円筒あるいは二重円錐の内筒の回転により、アニュラー状ミルの中でビーズを攪拌、粉砕、せん断、摩擦。
気流粉砕機	ジェット粉砕機	ジェット気流に粒子をまき込んで相互衝突により粉砕、衝撃、摩擦。

(3) 造粒

ファインセラミックスの製造プロセスにおいては、粉塵の飛散防止、流動性向上（成形性向上・充填密度向上）のため、造粒が行われる。

表3.7に各種造粒法と特徴を示す¹²⁾。

表3.7 各種造粒法と特徴

造粒形式	名称	造粒法概要	製品特性	備考
サイズ拡大	攪拌造粒	粉末を高速混合しながら、水を添加して凝集造粒する	不定形、粒度分布が広い 微細顆粒に適す	小～大量生産
	転動造粒	回転ドラム、振動板等で粉体を運動させながら、水をスプレーして凝集造粒する	不定形～球形、粒度大、分布も広い、比較的ソフト顆粒	種々方式あり 大量生産向
	流動造粒	1. 粉体層を空気中で流動化させ、その中にスプレーして凝集造粒する	多孔質、不定形、比容大 微細顆粒に適する	回分式が多い
		2. 粉体を気流中に分散させ、その中に水または蒸気をスプレーし、凝集造粒する	同上	連続大量生産向
	噴霧造粒	噴霧乾燥時に同時に造粒を行わせる	球形、微細顆粒、中空粒度分布、比較的狭い	スラリー液からの造粒
	押出し造粒	粉体を混練加湿し、この湿潤体をスクリーンあるいはダイスにより押出して造粒する	円柱状の形の揃った粒子、硬い顆粒、粒径大に適す	造粒時摩擦熱あり
サイズ縮小	破砕造粒	1. 湿潤体を解砕機に通して造粒する	不定形、ソフト顆粒、微細顆粒に適す	
		2. 粉末をローラーまたは打錠機で圧縮成形したものを解砕する		

3-6-2 混練工程

混練工程とは、原料と水分、バインダー等を加えて十分に「練り」、成形が自在でくっ付き易い混合物とするとともに、成形後は保形性の良い（形状を保つ）原料とする工程である。そのため、陶芸やパン作りなどのように原料粒子が一つ一つ滑りが良く、かつ粘りのある必要がある。原料に滑りや粘りを出すためには、粘土やバインダーが必須である。「練る」工程では、混ぜることで、均質に分散させた粘土やバインダー、水、その他の原料に力をかけてなじませ、さらに原料内の空気を抜いて、成形しやすいように一つの塊（かたまり）にする。粘土粒子の隙間やバインダーに水が入り込み、潤滑油のような働きをして、滑りを出すとともに、水を密着して粘りを出し、粉同士の摩擦力に打ち勝つ力が必要である。練り続けることで原料の硬さや粘り強さが変化するが、製品の成形方法に合わせた硬さと粘り強さのバランスをとるため、微妙な力加減と時間の調整が重要となる。バインダーが入ったセラミックス原料は、練り続けることで粒子同士の滑りやすさは上がるがバインダーがズタズタに切られて乾燥後の糊としての性能が落ち、割れてしまう。その対策として、現在では製品の大きさ、形状に応じて餅つき機のような小さなものから、周りから圧力をかけながら2軸の大きな羽根でかき回すものまで使い分けをする工夫が図られている。

図3.4に練る工程の模式図を示した¹³⁾。

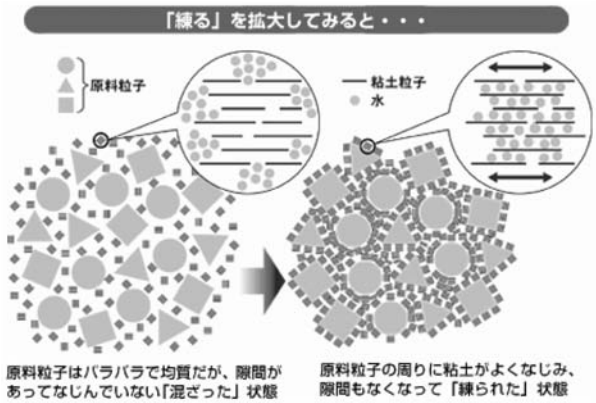


図3.4 「練る」工程の模式図

「練る」工程で重要なことは、成形時に型の形状に沿って形を変えられやすいくらい柔らかく、しかも成形後にその形を保持できるくらい硬い土にすることである。この「滑りやすい」と「粘り強い」の相反する特性のバランスが土の優劣を決定するが、数値化が難しく、従来は職人の触感に頼っていた。最近では、特殊な硬度計や各種のレオロジー測定などで、より科学的な分析が試みられている。

3-6-3 成形工程

セラミックスの成形には、押出し成形、射出成形、加圧成形、鋳込み成形など多くの方法があり、製品の材質、形状、大きさに応じて使い分けられている。

①押出し成形

押出し成形とは、原料に圧力をかけて金型（口金）から押し出すことで成形する方法である。断面形状を一定にすることができるので、棒状やパイプ状の製品を作るのに適している。ハニカム、DPF、セラミックフィルターなど多孔質セラミックスの多くがこの成形方法で製造されている。押出し成形では、曲がりや切れ、変形のない成形体を作るために、金型の中を流れる原料の速さを一定にすることが重要である。断面形状の場所によって原料の流れる速さが異なると断面形状は変形し、成形体は曲がる。その対策として、原料の密度、成分、特性を一定にして、製品に合わせた形状や材質を選び、それを金型に一定の速さで流すこと、これらを満足させて初めて高品質の製品を作ることが可能となる。図3.5に押出し成形の模式図を示した¹⁴⁾。

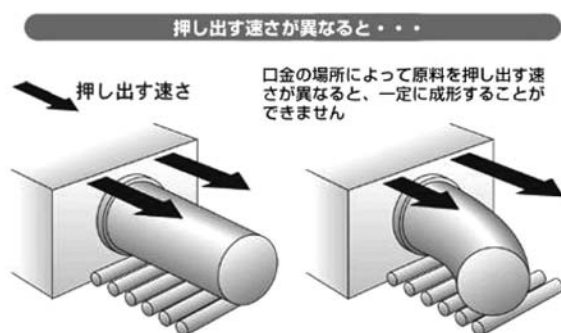


図3.5 押出し成形の模式図

押出し成形の生産性を上げる目的で、早く成形するため、押出す圧力を上げると摩擦による温度上昇で原料の特性が変化したり、装置や金型の磨耗が激しくなるなどの問題が生じる。また水分量を増やして原料を柔らかくすれば速く押し出すことが可能であるが、原料が柔らかすぎると成形体の強度が低下し、わずかの力で変形するため、取り扱い中に不良が発生しやすい。従って押出し成形では、小さい圧力で金型内を流れ（流動性）、金型の外ではある程度硬くて変形しにくい（保形性）原料が理想である。製品の多様化や高度化に伴って、より複雑で精密な成形が要求される傾向にあり、既存技術による成形が困難になってきており、原料の性質や金型内の土の流れをよく観察して評価することで、精密な口金の加工や成形に必要な装置を検討し、さらに進化した押出し成形技術の開発が進められている。

②鋳込み成形

鋳込み成形とはセラミックス原料に水を加えて流動性のあるスラリーを作り、それを石膏型等の型に流し込んで形づくる成形方法である。従来は、スラリーを石膏型や多孔質のプラスチック型に流し込んだ後、スラリー内の水分を型に吸水させて固める方法が主流であった。この成形方法では、吸水量に限界があるため、厚みのある製品の成形が難しいことや、セラミック粒子の密度分布がばらつきやすいため、乾燥や焼成工程で変形が起りやすく、複雑形状に仕上げるには機械加工が必要になるなど、多くの問題があった。

最近、複雑な形状のセラミックスを、簡単にしかも高精度に成形するために開発されたのが、ゲルキャスト成形である。これは温度変化や化学変化を利用してセラミックスラリーを型内で固化する方法である。金型にスラリーを流し込んで、そのまま固められるので、複雑な形状も型通りに成形でき、密度分布も均一で変形もない優れた成形方法である。図3.6にゲルキャスト成形の模式図を示した¹⁵⁾。

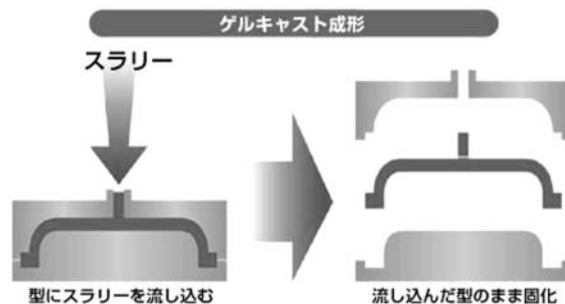


図3.6 ゲルキャスト成形

③フィルター成膜法

フィルター成膜は、異物を取り除くためにフィルター層を成膜することで、押出し成形後に焼成したレンコン状の基材に、水やセラミック粒子と有機高分子などからなるスラリーを流し込むと、基材の内壁にセラミック粒子の一粒一粒を整然と積み上げ、レンコン状の穴すべてに均一な厚さのフィルター層を作ることができる。スラリーに「とろみ」をつけることで、スラリー自身による成膜速度のコントロールが可能となり、均一成膜が可能となる。図3.7にフィルター成膜の模式図を示した¹⁶⁾。

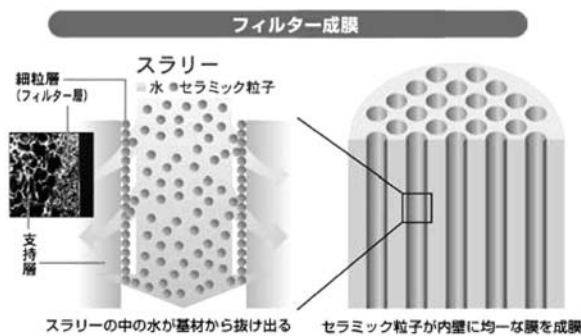


図3.7 フィルター成膜

鋳込み成形、ゲルキャスト成形、フィルター成膜などスラリーを使う成形方法では、スラリーを成形や製品にとって最適な状態にすることが最も重要である。このため、原料の粒度配合や水素イオン濃度の調整、分散剤の添加などを行い、濃度、粘性、粒子の凝集状態を徹底管理している。ゲルキャスト成形では乾燥、焼成時の収縮に大きく影響する水分を最小限に抑えつつ流動性を高め、フィルター成膜では適度な「とろみ」をつけている。

④射出成形

射出成形は一般的にプラスチックの成形に用いられている。セラミックスに応用する場合には、セラミック原料にプラスチックやロウのように高温で溶けて室温で固まるバインダー（樹脂）を一定の割合で混ぜ、高温で液状の原料とした後、型に流し込んで成形し、成形後、焼成の初期にバインダーを除去するものである。液状の原料を型に流すため、非常に複雑な形状の成形が可能で、また原料の硬化速度が速いことが特徴である。射出成形に用いるバインダー量はかなり多く、そのまま焼成すると割れるため、低温で時間をかけてバインダーを分解（脱脂）する必要がある。この時に、多量のCO₂を発生する問題が指摘されている。このCO₂対策の一つに、バインダーとして寒天を用いる試みが検討されている。寒天は水に溶かすことによりバインダーとしての性能を発揮し、しかも極めて少量の添加で成形可能であり、従って工程の短縮と同時にCO₂発生量の抑制、さらに寒天の原料が海藻という環境負荷の少ない原料であるという特徴もある。

⑤テープ成形

テープ成形は半導体素子、コンデンサーなど微小電子部品の製造法として最も一般的に用いられている製造法である。流動性のあるスラリー原料をブレードとベルトコンベア状のシートの隙間に通し、シートを一定の速度で送ることで、紙のように薄いテープ状に成形する。シートが連続的に成形できるため、量産性に優れ、多くの微小電子部品に適用されている。得られ

たセラミックテープに電極を印刷したものを重ね合わせて焼結し、切断して製品にしている。この製造法では、ある程度の粘性と速乾性を持ったスラリーを作るために、トルエンなどの有機化合物を溶剤として用いる場合が多いため、作業環境として好ましくなく、従って有機溶剤を水などに置き換える新しいプロセスが検討されている。

このように成形工程では、原料として柔らかくて成形しやすく、しかも成形後には保形性の良い粘り強さが要求され、そのためにはバインダーが添加されるため、そのバインダー量の減少、または寒天などの有機バインダーに代替する成形助剤の検討が課題である。

3-6-4 焼成工程

焼成工程とは、セラミックスの成形体を加熱することにより、隣り合う原料粒子が徐々に接着し、粒子間のすき間が小さくなると同時に全体が収縮する現象である。図3.9に焼成の模式図を示した¹⁷⁾。この現象は「焼き固め」、「焼結」ともいわれ、一般的には焼成温度が高いほど、また原料粒子が小さく、丸く、大きさがそろっているほど製品は緻密になり、硬くなる。焼成工程により、硬度、強度の他にも気孔率、電磁気的性質、熱的性質、他材料に対する耐性など様々な製品の特性が決定する。温度や時間、雰囲気などの焼成条件を組み合わせることで細かく制御し、それぞれの製品に最適な特性を作り出す。

1) 焼成工程の3段階

焼成工程は、図3.8に示すようにAからCにいたる3段階に分けられる¹⁷⁾。焼成中の成形体内部では図3.8のような現象が起きている¹⁸⁾。

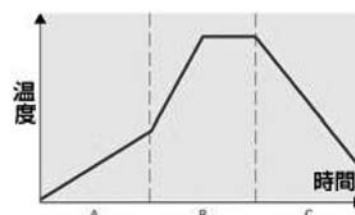


図3.8 焼成体内部の模式図

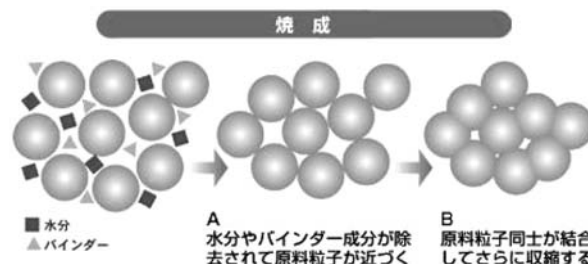


図3.9 焼成各段階の模式図

初めにA段階では、原料素地から水分や成形時に必要なバインダーなどを除去する。それによって原料粒子間の距離が近づき、収縮が起きる。このとき、成形体の表面と内部との温度差や収縮差ができると、切れたり、壊れたりするため、徐々に温度を上げて不良の発生を防ぐ必要がある。最高温度まで温度を上げるB工程は、製品の特性を決める最も重要な部分である。より高温にすることで、原料粒子同士が結合し、さらに収縮する。この昇温速度、最高温度、保持時間によって、製品の大きさや気孔率、耐熱性、強度などの特性が決定する。従って、この段階の焼成条件は製品にとって最も影響力が大きく、各社にとって焼成ノウハウの最大のポイントである。最後のC段階は、製品を冷却する段階で、ここでも原料素地によっては収縮が起きることもあり、注意深くそれぞれの製品に適した降温速度で温度を下げる必要がある。このように焼成工程では、製品に求められる特性を十分に踏まえ、テスト炉を使った実験などで最良の温度や昇温速度などの焼成条件を選び出した上で、最適な設備設計を行うことが重要である。

さらに最近では、高温焼成を必要とするセラミックスの製造において、低環境負荷を重視した設備設計が検討されている。エネルギー効率を上げるため、バーナー内部の蓄熱体に排気時の熱を蓄えて燃焼時に利用するリジェネバーナーもその一つである。各社は消費されるエネルギーや排出されるCO₂量をいかに減らすかを最重要課題として、更なる焼成技術の研究開発を進めている。

2) 最新の焼成技術

セラミックスの焼成技術は、品質向上のための「温度制御性」とコストダウンを図る「熱効率」に挑戦することで発展してきた。ハニカム等の焼成で用いられるトンネル窯を例に、焼成技術の進化を見る。

①「流し焚き」で排熱利用

トンネル窯は20世紀初めに欧米で完成したもので、図3.10のように窯入口から予熱帯、焼成帯、冷却帯で構成される¹⁹⁾。従来のトンネル窯の焼成方式は燃焼ガスの排熱を利用した「流し焚き」方式で、製品はトンネル空間を通過することで焼成される。「流し焚き」とは、焼成帯でバーナーを焚き、発生した燃焼ガスを予熱帯に流し、製品を加熱した後に窯入口付近で排気する方法である。日本ガイシでは、1928年にがいし用焼成炉として初めて「流し焚き」方式のトンネル窯が導入された。

②温度制御性と熱効率の両立

「流し焚き」では、昇温域の温度は最高温度域で発

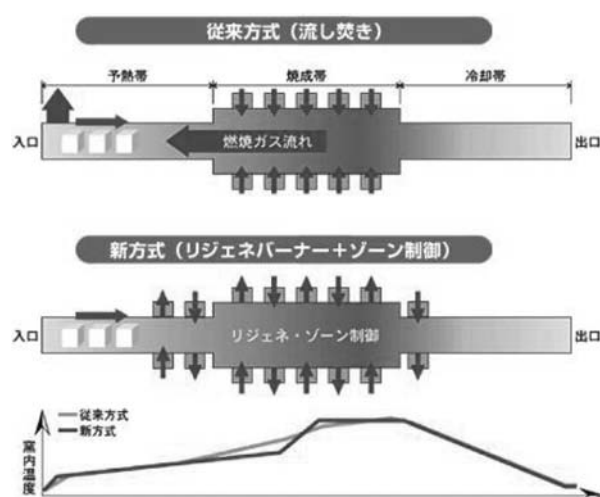


図3.10 トンネル窯の流し焚きとリジェネバーナー+ゾーン制御

生した燃焼ガスの熱量によって決まる。窯内は上下の温度差が発生しやすく、燃焼ガスの流れがさらにこの温度差を助長する。このため、温度を自在に制御したり、温度分布を均一にするには、大量の燃焼ガスを高温で排気したり、大量の空気を投入しなければならない。ハニカムなどファインセラミックス製品が高度化するにつれて、温度制御への要求が厳しくなっている。従来の「流し焚き」では、温度制御性を追及するほど本来の高い熱効率が低下するため、温度制御性と熱効率を両立させる新しい焼成技術の開発が不可欠である。

③新しい焼成技術

様々な試行錯誤を重ねてきた結果、2001年に「リジェネバーナー」と「ゾーン制御」の組み合わせによる革新的な焼成技術が完成した。「リジェネバーナー」は内部に備えた蓄熱体を通して、燃焼と排気の両方を行うバーナーである。燃焼と排気を周期的に切り替えることで、蓄熱体を介して燃焼ガスの排気熱を回収し、その熱で燃焼空気を予熱するものである。また「ゾーン制御」とは、予熱帯や焼成帯、冷却帯の各段階で発生した燃焼ガスを従来のように流さず、各段階内で排気することで、各段階での温度制御を独立して行う方法である。「ゾーン制御」と「リジェネバーナー」と組み合わせることで、排気する燃焼ガスの温度を再利用し、熱効率のさらなる向上を図っている。

この焼成技術の実現によって、新しいトンネル窯は温度制御性が飛躍的に向上し、焼成品質が大きく上がり、さらに焼成時間も短縮され、熱効率も大幅に向上した。

④排熱からエネルギーを製造

近年、地球環境問題への対応という意味で、焼成工程の効率化への要求はますます厳しくなってくる。今

後は窯の熱効率だけではなく、窯の排熱から他に利用可能なエネルギーを作る技術や低温焼結、自己燃焼焼結といった革新的なプロセスの開発が求められている。

3) その他の焼成技術

①低温焼結

セラミックスをできるだけ低温で作りたいという願望は昔からあり、オイルショック以降特に切実になってきた。低温焼結によるメリットは、直接的な燃料費の節約だけでなく、炉材、窯道具の損耗の減少、安価材料の使用可能など間接的にも多い。低温焼結の主要な方法としては、A：焼結助剤を添加する方法、B：加圧焼結方法、C：易焼結性粉末の使用などがある。

A：焼結助剤の添加により、粉体結晶内の空格子を増加させ、原子を拡散しやすくし、焼結速度を促進させたり、あるいは助剤添加により低温の液相が生じ、粘性流動機構により焼結促進効果がある。但しこの方法では、一般的に添加剤添加による高温特性の低下があるため、多少高温特性の低下があっても低温焼結したいときに採用される。

B：加圧効果にはホットプレス（HP）法とホットアイソスタティックプレス（HIP）法があり、どちらも高温、高圧条件下で焼結させる。高圧力が負荷されているため、比較的低温で焼結できる。HP法は1軸方向のみの高圧のため、単純形状のものに適用でき、HIP法はあらゆる方向からの高圧が負荷されるため、複雑形状のものが焼結可能である。詳細は後述する。

C：易焼結性粉末の使用は、焼結助剤添加による高温特性低下もなく、また加圧焼結のような特殊な装置も不要なため、理想的な焼結法であるが、多くの場合、易焼結粉末を得るために特別な処理を施すため、粉末が高価という欠点がある。

易焼結粉末を得る方法として、粉体製造履歴の適正化、特殊な粉体製造法の採用がある。例えば、前者では母塩の化学組成、仮焼条件、粉碎条件の厳密な制御等、後者ではアルコキシド法、共沈法、気相酸化法、噴霧熱分解法などによる粉末製造がある。いずれの方法も極めて精密な制御が要求され、結果として高価な粉末となる欠点がある。

②ホットプレス法

この方法は、型内に充填した粉末を一軸方向から加圧しながら加熱することにより、焼結する方法である。極めて高密度の焼結体を得られやすい反面、装置が高価、冷却に長時間必要、後加工が必要、生産性が低い、単純な形状のものしか得られない、など多くの欠点がある。高強度を要求されるセラミックバイト（工具）

などの製造に用いられるが、最近は難焼結性の非酸化物の焼結にも応用される。

③ホットアイソスタティックプレス（HIP）法

HIP法は、高压容器内にアルゴンなどの不活性ガスを媒体として、加圧しながら加熱する方法で、ホットプレス法に比べ等方圧を負荷するため、複雑形状の焼結が可能であり、しかも非常に高圧を負荷できるため、低温で焼結可能である。しかし、この方法は容器が極めて高価である点、媒体ガスが高価な点などの欠点があり、応用は限定的である。

④雰囲気焼結

大気雰囲気焼成では得られない高密度製品や、非酸化物の焼結に用いられる。大気中焼結では、成形体内に取り込まれた空気が焼成中に孔となって残りやすい。非常に緻密な焼結体を得るためには、粉末粒子の結晶格子中を拡散しやすい原子（例えば水素）の雰囲気中で焼成する事により、気孔の少ない焼結体を得ることが可能となる。また、自動車用セラミック部品に代表される構造部品に用いられる Si_3N_4 、 SiC などの非酸化物は高温で酸化されるので、窒素などの不活性ガス雰囲気中で焼結させる。

⑤マイクロ波による焼結

この焼成法は、電子レンジの原理でセラミックスを焼成するものである。被焼成体に直接マイクロ波により加熱できるため、従来の焼成法に比べ、急激な加熱が可能なこと、大型で肉厚のものが短時間で焼成できる。したがって、焼成コスト、焼成時間の大幅な低下が可能となる。但し、均一な加熱が困難なため、クラックが入りやすいなどの致命的な欠点があり、使用は制限されている。

3-6-5 加工工程

ファインセラミックスは一般に難加工性であり、しかも自動車用など構造用セラミックスとして用いる場合には、寸歩精度とともに良好な仕上げ面が要求される。そこで、ファインセラミックスの加工技術、特に精密加工技術の確立とその高能率化、低コスト化が材料の利用拡大を図るために必要不可欠である。しかし、この問題では材料の強度、靱性が改良されればされるほど、加工しにくくなるというジレンマがある。これを克服するためには、新しい視点に立った優れた加工技術が必要である。表3.8に加工のために与えるエネルギーの点から分類した代表的な加工方法と一般的特徴を示す²⁰⁾。

表3.8 加工方法の分類と特徴

供給エネルギーによる分類		特 徴	形 状	寸 法	表 面	形 状	複 雑	微 細	通 用
			精 度	精 度	粗 さ	賦 与 性	な 曲 面 の 仕 上 げ	加 工	可 能 な 材 料
力 学 的	砥粒加工	① 研 削	○	○	○	○			○
		② ホ ー ニ ン グ	○	△	○				○
		③ 超 仕 上			○				○
		④ 研 磨 布 紙 加 工		△	○	○	△		○
		⑤ パ レ ル 加 工			○		○		○
	散布砥粒による加工	⑥ ラ ッ ピ ン グ		○	○	△			○
		⑦ 超 音 波 加 工		△		○			△
		⑧ ポ リ シ ン グ			●				○
	自由砥粒による加工	⑨ 粘 弾 性 流 動 加 工			○		△		○
		⑩ プ ラ ス ト 加 工					○		○
化 学 的	単一刀具による加工	⑪ 切 削 加 工	△	△	△	○			
		⑫ 削 断							
	エッチング	⑬ エ ッ チ ン グ						△	
		⑭ 化 学 研 磨			○		○		
		⑮ フ ォ ト エ ッ チ ン グ						○	
	(電解研磨)	⑯ (電 解 研 磨)			○		○		
		⑰ 放 電 加 工				○		○	
		⑱ 電 子 ビ ー ム 加 工						○	●
	イオン加工	⑲ イ オ ン 加 工						○	○
		⑳ プ ラ ズ マ 加 工							○
光 学 的		㉑ レ ー ザ 加 工						○	●

1) 研削加工法

この方法は、外から力を加えて加工する方法で、セラミックスの最も代表的な加工技術の一つである。外周付近に多くの微細なダイヤモンドを取り付けた円盤（砥石）を回転させて使うことで、セラミックスを連続的に、かつ微細に削ることができる。この方法においては、砥石の選定は極めて重要であり、それによって加工性能、経済性等が大幅に変わる。砥石の主要素である砥粒（ダイヤモンド砥粒等）には破碎性やボンドとの付着性（砥粒表面の性状、金属コーティングなどで変化する）などによって、多くの種類があり、それぞれ適性が異なるから、加工対象物に対する適正な選択が重要である。

2) ドレッシング、ツルーイング技術

研削加工の進行につれて、砥粒の脱落、破碎、磨耗によって砥石の形状が変化するので、連続的または長時間に渡り精密加工をするためにはツルーイング（形直し）が必要である。また砥粒を適当に突出させ良好な切れ味を出すためにドレッシング（目立て）が必要である。ドレッシングの良・不良によって研削抵抗や砥石寿命などの研削性能が大きく変化するから、その技術は重要である。高靱性セラミックス等では特に砥粒磨耗が激しいから、その都度ドレッシングやツルーイングを行っては効率が悪いから、インプロセスドレッシングが用いられる。図3.11にインプロセスドレッシング概要を示す²¹⁾。

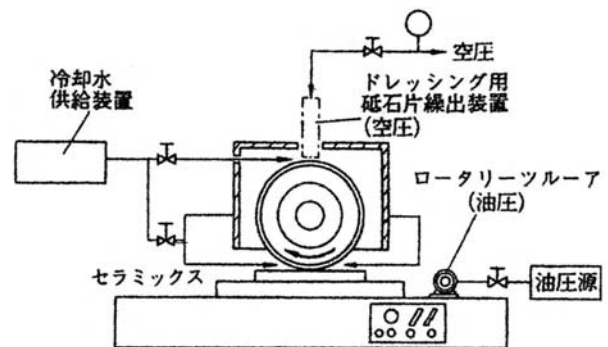


図3.11 インプロセスドレッシング

3) 高能率・高精度研削加工の検討

更なる高能率・高精度加工の目的のためには、種々の研究開発が行われている。研究開発の課題を次に示す²²⁾。

- ① 砥石の開発（高能率、高切れ味など）
- ② ドレッシング技術（電解、放電、インプロセスなど）
- ③ 複合加工技術（電気、超音波、レーザ加工などの組み合わせ）
- ④ セラミック加工用工作機械の開発（高靱性、高精度用）
- ⑤ 加工条件探索（検索条件、冷却方法など）

3-6-6 信頼性評価技術

1) 寿命予測と寿命保証技術²³⁾

一般にセラミックスは脆いため、ある限界を超えた応力がかかると、突然に破壊するという致命的な欠点が指摘されていた。しかもこの限界の応力が製品により

かなり異なり、安全な応力をどこに置いたらよいか不安であった。これらの理由により、セラミックス部品を重要な構造部品、機械部品に適用することは困難であった。しかし、最近セラミックスの破壊に関する研究が急速に進歩し、セラミックスの寿命をある程度正確に予測できるようになった。これにより、セラミックスを使う時の信頼性に関する障害が取り除かれつつある。また破壊力学を基礎として、実際の応力下で必要な寿命を保持するセラミックスのみを選別する寿命保証技術も進歩し、セラミックスの信頼性を高める上で大きく貢献している。

2) 非破壊試験

セラミックス部品の中に存在する欠陥（傷、空孔など）を非破壊で検出する技術が近年大幅に進歩し、部品の信頼性向上に大きく貢献している。

主な非破壊試験方法を列挙する²³⁾。

①放射線による方法

- ・ X線法
- ・ 電子線法

②超音波による方法

- ・ 超音波探傷法
- ・ 超音波顕微鏡
- ・ 光音響影像法
- ・ 電子線超音波顕微鏡
- ・ レーザ走査型超音波顕微鏡

③Acoustic Emission (AE)

④蛍光探傷法

3.7 「キャラクタライゼーション」概念の導入

ファインセラミックス材料が、近年工業材料として広く認められた背景には、「キャラクタライゼーション」の概念が導入された貢献が大き²²⁾、²³⁾。

キャラクタライゼーションとは、工業材料が次第に高性能化し、理論に近づいてきた段階で確立された比較的新しい概念である。この概念は米国のNational Academy of ScienceのMaterial Advisory Board (MAB)により1967年に刊行された“Characterization of Materials”に定義されている。それによれば、キャラクタライゼーションとは、「材料の組成と構造（欠陥を含む）の特徴を明らかにすることである。」つまり、①材料を調製するとき、②材料の性質を研究するとき、③材料をある目的に使用するとき、のそれぞれに対して重要な意味を持つ材料の組成と構造の特徴、そして材料を再現性良く生産するために必要十分な組成と構造の特徴について記述することである。図3.12

は、材料自体が原料及びプロセスによって、決定され、またその物性によって評価されるとはいえ、組成と構造が材料自体の最も本質的な要素であり、本来それによって物質の存在状態が規定されるものであることを示している。

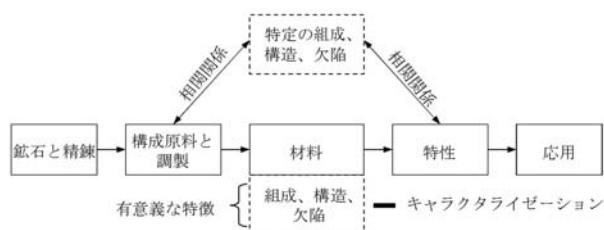


図3.12 キャラクタライゼーションの概念図

3.8 標準化と特許

日本のファインセラミックス産業が世界をリードしている要因の一つに産官学における標準化と特許について関心の高いことが挙げられる。ファインセラミックス産業は歴史が新しく、国は新産業創出における標準化の重要性に早くから気づき、各種のデータベースの構築、JIS、ISOの標準化に力を入れ、支援してきた。前述のように、ファインセラミックスは、同じ材料でも製造工程により特性が異なるため、ユーザーが安心して使うためには信頼性を挙げるのが必須である。そこで、国の支援の下に、業界団体の日本ファインセラミックス協会、学会の日本セラミックス協会、試験・研究機関であるファインセラミックスセンターを中心に、産官学の識者が集まって、標準化に関する調査・研究を計画的に進めてきており、現在では、ファインセラミックスに関するISOの原案は、日本から提案のものが60%を占めている。さらにファインセラミックスのISO分科会TC-206は日本が主導して立ち上げたものであり、事務局である国際幹事も発足以来、日本が務めており、このことが日本がこの分野で世界をリードしてきた要因の一つと考えられる。

特許に関しては、日本のメーカー間でお互いに開発競争にしのぎを削っており、専業メーカーの多さも手伝って、国際特許の出願数も世界一である。表3.9に1981年から1993年までの出願登録件数の国別割合を示した²⁴⁾。この期間はファインセラミックスの開発競争が最も激しかった頃であり、出願数の多寡がそのまま現在のファインセラミックス産業の趨勢に影響していると言っても過言でない。

表3.9 ファインセラミックスに関する特許出願登録の
国際比較（1981年～1993年）

国 名	出願登録件数の国別割合（％）	出願登録機関の数
日 本	39	495
米 国	32	297
西 独	14	98
仏 国	7	59
英 国	6	56
東 独	1	24
韓 国	0.1	3

注）（社）日本ファインセラミックス協会「無機新素材産業対策調査（平成10年3月）」

<参考資料>

- 1) 日本ファインセラミックス協会編「ファインセラミックス等無機材料技術開発に関わる産業ニーズ調査」p6, (2006)
- 2) 同上 p7, (2006)
- 3) 日本ファインセラミックス協会のカタログから抜粋
- 4) 日本ファインセラミックス協会編「平成18年度無機新素材産業技術対策調査（ファインセラミックス技術対策俯瞰調査研究）」p21, (2007)
- 5) 日本ファインセラミックス協会編「平成19年度ファインセラミックス産業動向調査」p9, (2007)
- 6) 日本ファインセラミックス協会編「平成18年度ファインセラミックス産業動向調査」p25, (2006)
- 7) 日本ファインセラミックス協会編「ファインセラミックス等無機材料技術開発に関わる産業ニーズ調査」p21, (2006)
- 8) NEDO, 日本ファインセラミックス協会編「平成11年度長期エネルギー技術戦略等に関する調査（ファインセラミックス技術分野）」p4, (2000)
- 9) 山口、柳田編「エンジニアリングセラミックス」（技報堂出版）p28, (1984)
- 10) テクノプラザ出版「ファインセラミックス・カタログ集'96」p16, (1996)
- 11) 山口、柳田編「エンジニアリングセラミックス」（技報堂出版）p42, (1984)
- 12) 山口、柳田編「エンジニアリングセラミックス」（技報堂出版）p47, (1984)
- 13) 日本ガイシ株式会社 Web Site, NGK セラミックアカデミー ものづくり講座 02「練る」
- 14) 日本ガイシ株式会社 Web Site, NGK セラミックアカデミー ものづくり講座 03「成形」第1回
- 15) 日本ガイシ株式会社 Web Site, NGK セラミックアカデミー ものづくり講座 04「成形」第2回
- 16) 日本ガイシ株式会社 Web Site, NGK セラミックアカデミー ものづくり講座 04「成形」第2回
- 17) 日本ガイシ株式会社 Web Site, NGK セラミックアカデミー ものづくり講座 06「焼成」第1回
- 18) 日本ガイシ株式会社 Web Site, NGK セラミックアカデミー ものづくり講座 06「焼成」第1回
- 19) 日本ガイシ株式会社 Web Site, NGK セラミックアカデミー ものづくり講座 07「焼成」第2回
- 20) 「セラミックス加工ハンドブック」p5, (1987)
- 21) 工業調査会編「ファインセラミックス成形・加工と接合技術」p67, (1989)
- 22) 斎藤進六編「応用物理」Vol.46, p265-270 (1977)
- 23) 中平光興「セラミックス」Vol.8, p274-279, (1973)
- 24) 日本機械工業連合会、日本ファインセラミックス協会編「我が国機械産業に資するファインセラミックス技術力及び技術シーズマップ作成」p88, (1999)

4 多孔質ファインセラミックス

多孔質ファインセラミックスは、多数の細孔を含有したファインセラミックスで、セラミックスの持つ耐熱性、高温強度、耐食性と多孔体の持つ分離、吸着、表面活性を併せ持つため、ろ過、拡散等のフィルターエレメント、触媒担体、吸着剤、断熱材、吸音体など、主に環境対策を中心とした材料として広範な用途がある。多孔体は、細孔容積、細孔形態、細孔径、比表面積等の細孔構造に特徴がある。すなわち通常の緻密な焼結体と比較し、細孔容積、比表面積が極めて大きく、それぞれ特有の細孔形態、細孔径を持っている。なお、多孔質の陶磁器は戦前から下水処理用の散気板、散気筒として利用されており¹⁾、今日でも用いられている。図4.1に日本で最も古くから製造している岩尾磁器工業の散気板、散気筒を示す²⁾。これは、 0.1μ 以上の気孔径を通過する空気中の酸素などにより、下水汚泥を浄化するものである。

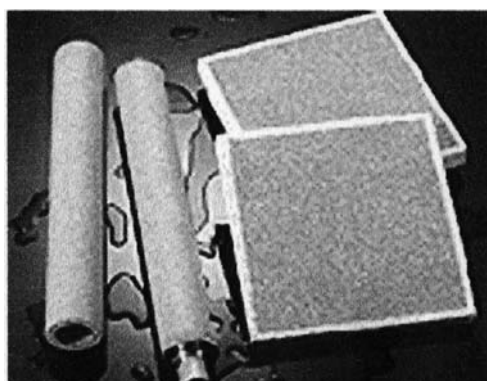


図4.1 散気板、散気筒の例

4.1 多孔質ファインセラミックスの種類と細孔特性

4-1-1 孔の径による種類

細孔については、その大きさにより、IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) で分類が提唱されており、 20Å 以下をマイクロポア、 $20\sim 500\text{Å}$ をメソポア、 500Å 以上をマクロポアと分類する方法が一般的である。多孔質ファインセラミックスの場合は、ゼオライト等に見られる骨材粒子内のマイクロポアと骨材粒子相互間に形成される空隙に由来するマクロポア、その中間のメソポアに分類される。図4.2に細孔径と対応する代表的な多孔質ファインセラミックス製品を示した³⁾。

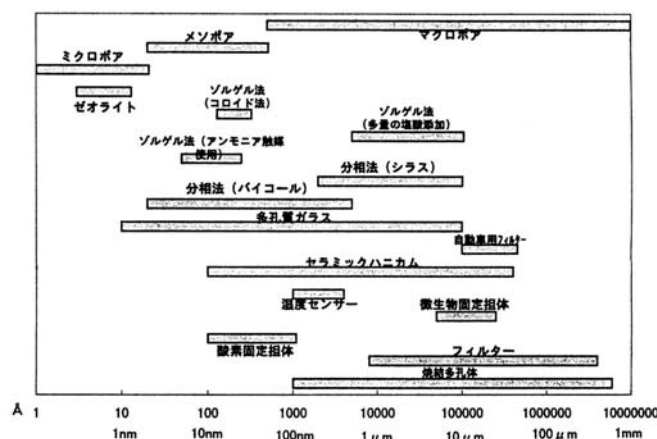


図4.2 細孔径と代表的な多孔質ファインセラミックス

4-1-2 細孔の構造

細孔は、図4.3に示すように開気孔と閉気孔に大別され、前者はさらに入り口があって出口を持たない非貫通孔と流体が通り抜けることができる貫通孔に分類される⁴⁾。多孔質ファインセラミックスに存在する細孔は、主として貫通孔であり、その細孔構造は、曲がりくねった多数の毛細管が三次元的に配列したモデルに単純化できる。細孔機能の利用として、開気孔は主として分級や濾過に、閉気孔は断熱や吸音に利用されている。

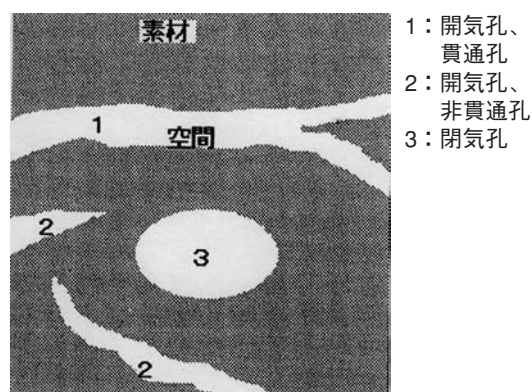


図4.3 閉気孔と開気孔の図

4-1-3 多孔体の主な材料

多孔質ファインセラミックスに用いられる主なセラミック材料および用途は次の通りである⁵⁾。

1) アルミナ (Al_2O_3)：硬度、耐熱性、耐磨耗性、耐食性、電気絶縁性などに優れるため、セラミックス材料として最も広く使用される材料で、多孔質アルミナはセラミックフィルターとして、また生体材料として広く利用されている。

2) シリカ (SiO_2) : 地殻を構成するものの中で最も多量に存在する鉱物であるが、多孔質シリカは、ゲル状態のシリカゲルが吸湿材として身近に使用されている。また多孔質ガラスとしてシリカガラスが分離膜等に利用されている。

3) ジルコニア (ZrO_2) : 融点が高く、熱伝導率も小さいという特長があるが、約1000℃付近で結晶構造が単斜晶から正方晶に変化し、その際の急激な体積変化のため、破壊する。それを防ぐため、安定化材を固容させた安定化ジルコニアが用いられる。安定化ジルコニアは酸素イオンのイオン伝導性があるため、多孔体として各種酸素センサーに、その他にもガス吸着体などにも応用されている。

4) チタニア (TiO_2) : 酸素濃度や水分吸着により、導電率が変化する性質を利用して、多孔質チタニアは自動車排ガス中の酸素を測定するセンサーや湿度センサーに応用されている。また、最近ではチタニアの光触媒としての機能を活用して、表面積を増加した多孔体として大気浄化、水質浄化などへの応用が活発に開発されつつある。

5) コージェライト ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) : 低熱膨張特性を活用してハニカム状に成形し、自動車排ガス浄化用触媒担体に大量に用いられている。他にも、ガスタービン用熱交換器、一般産業用脱臭装置や排煙脱硝装置などにも利用される。

6) ゼオライト (SiO_4 の四面体構造) : 組成的にケイ酸塩の1種で、構造の基本単位は $(\text{SiO}_4)^{4-}$ および $(\text{AlO}_4)^{5-}$ である。基本単位が4つの頂点酸素をそれぞれ隣の4つの基本単位と共有することにより、次々と3次的に連結して結晶構造を作り、連結の方法によって、様々な構造や空孔を持つゼオライトとなる。空孔の大きさは、0.4~0.8nmで、3次元構造の中に規則的に存在するため、分子レベルで物質を分ける「分子ふるい」としての機能を有する。

7) アパタイト (リン酸カルシウム) : 人体の骨、歯と基本的に同じ組成であるため、合成アパタイトは生体親和性、耐食性に優れ、多孔質アパタイトが人工歯、人工関節などの生体材料に使用されている。

8) 炭化ケイ素 (SiC) : 極めて硬く、耐熱性、耐食性に優れ、熱伝導率も高い。また、導電性もあり、従来も抵抗発熱体として利用されてきたが、最近では多孔体の細孔によりディーゼルエンジン排ガス中の黒鉛微粒子を捕囚するディーゼルパーティキュレートフィルターとして多く用いられている。

9) 窒化ケイ素 (Si_3N_4) : 窒化物の代表的なファインセラミックスであり、優れた高温強度、低熱膨張、耐

熱性及び多孔質を利用した様々な用途が検討されているが、大きな実用化には至っていない。

4-1-4 細孔特性

1) 細孔の形成

多孔質ファインセラミックスの細孔は、骨材粒子相互間に形成される空隙に由来するマクロポアとゼオライト等に見られる骨材粒子内のミクロポア、その中間のメソポアに分類される。一般に焼成過程で存在する細孔は、原料粒子相互間に存在する空隙に由来するマクロポアである。一方、水和物等を加熱分解すると母塩の残像が残り、脱水による空隙がミクロポアとなる。例えば、水酸化アルミニウムは、脱水後の空隙がミクロポアとなり、ゼオライトはかご状骨格の結晶粒子が脱水後にミクロポアとなる。ミクロポアを持つ結晶粒子を骨材とした多孔質ファインセラミックスは二様性の細孔構造となる。例えばハニカムセラミックスは、薄壁中の細孔をミクロポアとし、薄壁によって形成されるチャンネルをマクロポアとする二様性細孔構造を持つ多孔質ファインセラミックスである。

2) 細孔径

多孔質ファインセラミックスの細孔径では、平均細孔径、最大細孔径、細孔径分布が重要である。平均細孔径は、水銀圧入法、液体透過法で測定されるが、骨材粒子の粒子径が小さく、結合剤の量が多いほど平均細孔径は小さくなる。また骨材粒子の平均細孔径が同一であれば粒子径分布の広いほど、平均細孔径は小さくなる。

最大細孔径は、フィルターとして最も重要な特性で、捕捉される粒子の大きさは一般的には最大細孔径により決まる。しかし例外もある。例えば、細菌を炉別する場合、細菌の大きさが濾材の最大細孔径より大きくても柔軟性のため、通過することがあり、逆に堅く変形しにくい粒子を濾別する場合、液濾過で最大細孔径の約1/10、ガス濾過で約1/20までの粒子を完全に阻止できたとの報告もある。

ファインセラミックスの細孔径分布は、焼結体の特性としてある細孔径でピークを持ち、一様性の細孔構造となる。この場合、骨材の粒子径分布を均一化すると、細孔径分布はシャープになる。ミクロポアを持つ骨材粒子を用い、適正な条件で製造すると、細孔径分布は、大小二つの細孔径でそれぞれピークを持ち、二様性の細孔構造となる。触媒担体、吸着剤では、関与する流体の拡散速度を増大するため、ミクロポアとマクロポアが共存するよう細孔径分布を制御する場合がある。

3) 比表面積

比表面積とは、単位重量あたりの物質の表面積

(cm^2/g) のことで、セラミックフィルター特性の中でも、触媒や吸着などフィルター表面で機能する場合、最も重要な特性である。測定方法は、被測定物に窒素ガスを徐々に吸着させ、ガス圧力の変化に対する吸着量の変化をプロットして、表面のみに吸着したガス分子の吸着量から求める。比表面積を大きくするためには、平均細孔径の微細化、細孔容積（フィルター中の細孔の全容積）の増大を図ることである。

4.2 機能と用途

多孔質ファインセラミックスの機能と主な用途の概要を示す⁶⁾。

- 1) 低比重・軽量：孔によりセラミックス中に気体（一般には空気）が多く含まれることにより、低比重で軽量となる。主な用途は、軽量を利用した多孔性建材などである。
- 2) 断熱：多孔体中の孔に存在する期待（一般には空気）は、熱伝導率がセラミックスに比べ数桁小さいため、断熱効果が大きい。この断熱性能を利用して断熱レンガへ応用されている。
- 3) 吸音・消音：多孔体は孔径に応じた波長の音を吸収する吸音性能を持っている。これは孔内の気体（空気）が音響エネルギーを減衰させるためで、孔を閉気孔にすればさらに吸音性能は大きく向上する。この性質を利用して、セラミックス多孔体が高速道路の吸音材、また孔の密度や孔径をコントロールして、特定域の音の吸音率を調整した音響タイルがINAXから開発されている⁷⁾。
- 4) 物質保持・吸着：閉気孔の孔内に物質を保持し、外部との物質の濃度差により、適度に物質を放出・吸着を繰り返すもので、建材や保存容器などに好適な性質である。代表的な用途として、多孔質タイルがあり、部屋内の水分を調整する調湿機能を持っている。乾燥時には水分を放出し、湿度の高い時には吸湿する。INAXからソイルセラミックスとして生産販売されている⁸⁾。

5) 比表面積の増加：外部表面積に比べ、多孔体の比表面積は極めて大きく、特に表面積で化学、生物反応が起きる触媒やバイオリクターなどの担体として重要である。自動車排ガス浄化用触媒担体（ハニカム）は、耐熱性、低熱膨張性、比表面積の大きさを活用した例である。

6) 孔による物質の選択性：モレキュラーシーブ（分子篩）またはそれに準ずる気孔で、多孔体粒子の中で特定の分子を通過させ、その他のものの通過を阻止し、物質を分離、選択する機能である。分離・選択する対象は分子などの化学物質の他、細菌や微生物などの生体のケースがあり、生物関連分野で利用されている。

7) 物質の通過調整機能：多孔体の細孔径、孔の数、分布状況を調整して、対象物質のろ過を行うもので、一般のセラミックスフィルターがこれにあたる。気体、液体、固体のフィルトレーションに極めて広範囲に使用され、空気浄化、水質浄化など環境対策に最も期待される応用分野である。

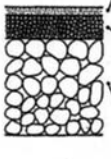
4.3 多孔質ファインセラミックスの製造法

4-3-1 マトリックス物質の粒子を結合させる方法

所定の大きさに揃えた粒子を成形し、焼成し、粒子間隙として空孔を形成させるもので、空隙率、細孔径など細孔特性は粒子の大きさと粒子の充填状態（パッキング）によって決まる。多孔質セラミックスの最も一般的な製法で、この製法によるフィルターが液体や気体のろ過膜、電解工業用隔膜などとして広く用いられている。なお、ろ過機能・効率を上げるため、フィルター内部の細孔径を徐々に変化させたセラミック膜も開発されている。本方法で得られたセラミック膜の断面構造を図4.4に示す。

4-3-2 製造工程で第2成分を除去する方法

製造工程で特定の成分を蒸発や溶出で除き、その後に空孔を形成させる方法で、代表的な例としてゾルー

セラミック膜の構造			
セラミック膜の構造		膜 厚	細 孔 径
	膜	分離膜層	0.005 μm (50 Å)
			0.05 μm (500 Å)
	中間層	成膜性向上	0.1~1 μm
	基 材	支持体	1 μm 以上

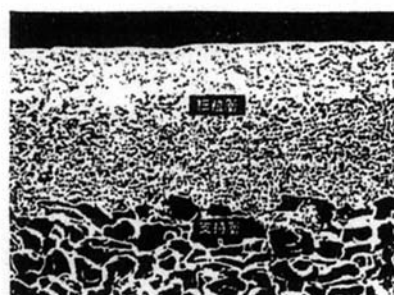


図4.4 セラミック膜の断面構造

ゲル法により得られたシリカゲルがある。ケイ酸ナトリウムに酸を加えて生成する $\text{Si}(\text{OH})_4$ モノマーの縮合により球状粒子を生成させ、さらにpHを調節して粒子を互いに連結させ、三次元網目構造のゲルを作成する。このゲルを加熱すると、三次元構造を保持したままで脱水して多孔質シリカとなる。

4-3-3 焼成発泡法

セラミック原料に発泡材や可燃性物質を混合し、これを焼成発泡させて多孔体を得る方法で、閉気孔を形成させやすいので、断熱材料に適した製法である。この製法の変形として、軟質ウレタンフォームのセル膜を除去した骨格構造（スコットフォーム）を作り、セラミック原料の泥しょうを含浸させた後、乾燥、焼成することにより、気孔率80-90%のセラミックフォームを得る方法がある。ブリヂストンはこの製法により、セラミックフォームを生産している。図4.5にセラミックフォームの断面を示す⁹⁾。

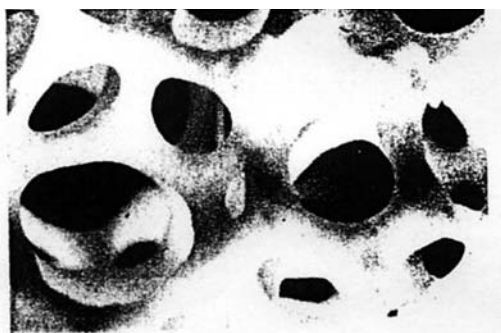


図 4.5 セラミックフォーム

4-3-4 結晶構造中に空孔を持つ物質

天然や人工鉱物の中には、その結晶構造に空孔を内蔵しているもの、一定の間隔で積層構造を持つものがある。これは一種のマイクロポアと考えられ、結晶そのものが多孔質セラミックスといえる。それらの空孔に他の化学種が出入りして化学反応を起こしたり、分離機能の役割を果たすことが多い。代表的な例としてゼオライトがあり、分子篩として使用されている。図4.6にゼオライトの模式図を示す¹⁰⁾。

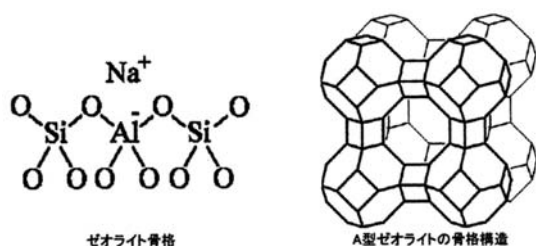


図4.6 ゼオライトの構造

4.4 ゼオライト

ゼオライトは18世紀にスウェーデンの学者によって、アイスランドで発見された。いわゆる「天然ゼオライト」である。ゼオライトは水晶のような結晶で、主にアルミニウム (Al) とケイ素 (Si) から構成されている。結晶は極めて小さく、また内部に微細な気孔を多数持っており、今までに組成、構造の異なるゼオライトが40種類以上発見されている。触媒・吸着機能に代表されるゼオライトの特徴をさらに活かすため、化学の知識・技術を駆使して製造されたのが「合成ゼオライト」である。工業的に製造されたゼオライトは天然ゼオライトに比べ、高機能であるが、コストが高いという欠点がある。そこで、第3のゼオライトとして「人工ゼオライト」が生まれた。これは石炭灰などの廃棄物を処理したもので、極めて低コストのため、吸着剤などとして注目されている。なお、この人工ゼオライトは愛媛大逸見彰男教授によって発見されたものである。石炭灰は、石炭に含まれていた無機質成分が燃焼後に残った酸化物からなっており、この無水物である石炭灰をアルカリ処理することで、ゼオライトとして結晶化させることに成功したものである。人工ゼオライトは、触媒機能、吸着機能の他に陽イオン交換機能がある。電気量が異なる陽イオンを担持することで、様々な型の人工ゼオライトが合成可能である。陽イオンの種類により、カルシウム型、ナトリウム型、マグネシウム型などといわれ、利用目的により水質浄化にはカルシウム型を、排気ガス浄化には鉄型が使われる。表4.1に天然ゼオライト、合成ゼオライト、人工ゼオライトの特徴を示した。

表4.1 各種ゼオライトの特徴

項目	活性炭	合成ゼオライト	天然ゼオライト	人工ゼオライト	フライアッシュ(参考)
粒子形状	不定形	球状・円柱	不定形	球状・他	球状・他
粒子径(μm)	原料による	0.1~	(粉碎必要)	5~100	1~200
細孔径(A)	20~800	3~ (造分け可能)	6~8	5~10	
比表面積(m ² /gr)	500~	400~	20~35	100~150	0.2~0.5
CEC(meq/100gr)	無	400~600	50~170	180~400	ほとんど無い
極性	無	有	有	有	
溶出pH	中性	コントロール可能	6~8	5~11	アルカリ(8~11)
吸湿能力(%)	種類による	50	20~40	20~50	小さい
吸油能力	種類による	1~2倍	0.5~0.7倍	1.3~1.5倍	小さい

<参考資料>

- 1) 「日本ガイシ75年史」 p338, (1995)
- 2) 岩尾磁器工業 カタログ「多孔質セラミックス」より抜粋
- 3) 「多孔性セラミックスの新展開」(東レエージェンシー出版) p5, (1998)
- 4) 同上 p6, (1998)
- 5) 同上 p8, (1998)
- 6) 同上 p16-17, (1998)
- 7) INAX 「音響タイルシステム」 カタログ
- 8) 国立科学博物館 Web Site, 国立化学博物館
産業技術の歴史「ソイルセラミックス」(INAX製)
資料No. 101210161003
- 9) ブリヂストン 「セラミックフォーム」 カタログより抜粋
- 10) 物質研ニュース No.4, p6, (1993)

5 | 自動車排ガス浄化用触媒担体（ハニカム）

自動車排ガス浄化用触媒担体は、自動車排ガス中の汚染物質である一酸化炭素（CO）、炭化水素（HC）、及び酸化窒素（NO_x）を浄化する触媒用の担体である。自動車排ガス浄化用触媒は今日では日・米・欧ほぼ全てのガソリン車に採用されているほか、最近ではディーゼル車の排気ガス対策も強く要求され、既に大型トラック用として実用化が始まっている。セラミックス製の触媒担体は、自動車以外にもボイラーなどの固定排出源からのNO_x処理用の触媒担体や、粉塵処理用のフィルターエレメントとしても応用が広がっている。この自動車排ガス浄化用担体市場発展の歴史は、1970年代に入り、欧米、日本で排気ガス規制が進んだことに端を発する。

5.1 社会の背景

昭和20年、米国カリフォルニア州で光化学スモッグが発生した。自動車の排気ガスによる公害は、この頃からすでに注目されていた。日本では昭和35年、当時の厚生省の手で、東京都内の大気汚染状況が初めて調査された。その後汚染が進むにつれて、排気ガス規制の動きは急速に高まっていった。

各国の自動車排ガス規制導入年および日・米・欧の

表5.1 自動車排ガス規制導入

国 名	規制開始年
USA	1973
JAPAN	1978
AUSTRALIA	1986
KOREA	1988
EUROPE	1988
BRAZIL	1991
TAIWAN	1992
MEXICO	1992
HONG KONG	1992
THAILAND	1993
ARGENTINA	1994
MALAYSIA	1995
CHILE	1995
INDIA	1996

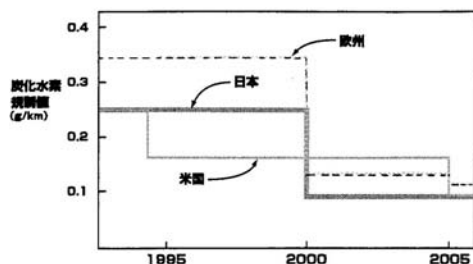


図5.1 日欧米の規制の強化

規制強化は表5.1¹⁾ 及び図5.1²⁾ の通りである。

いわゆる50年規制が制定されることが決まった40年代半ば、日本の自動車メーカーは一斉に排ガス対策に乗り出した。

当時、排ガス対策には、エンジンそのものを改良する方法と、触媒装置を取り付けて燃焼ガスを浄化する方法の2つが考えられた。エンジンそのものを改良する方法は、燃費が悪くなり、また48年のオイルショックの影響もあり、各社とも触媒装置の開発にウェイトをおくようになった。初期に採用された触媒は、CO及びHCを酸化する機能を有した酸化触媒であったが、その後、三元触媒といわれるCO及びHCの酸化とNO_xの還元を同時に行う機能を有する触媒が開発され、自動車排ガス対策は大きく前進した。

触媒装置の方式にも、触媒を担持する方法によって2通りの方式が考えられた。ハニカム（モノリス）型とペレット（粒状）型である。図5.2に両者の模式図を示す³⁾。ペレット型は、従来から化学工業用の触媒装置に使用されており、担体としての実績はすでにある程度確立されていた。ただ担体そのものが粒状のため、破壊の心配はないが、背圧が高いため、排ガスが通過しにくく、容積が大きい、重量も比較的重い、振動に伴う磨耗などが難点とされていた。一方、ハニカムは軽量で背圧が小さいという特徴がある反面、コストが高いという弱点を持っていた。このような背景を基に、自動車メーカー、セラミックスメーカーは、自動車排ガスの浄化用触媒担体として、ペレット型に対抗しうるコストの安いハニカムの開発に取り組むことになった。

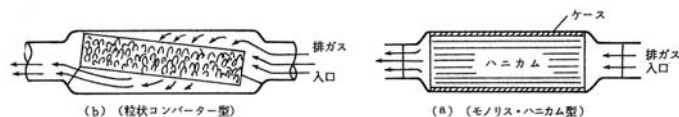


図5.2 ペレット型とハニカム型の略図



図5.3 自動車排ガス浄化用ハニカム⁴⁾

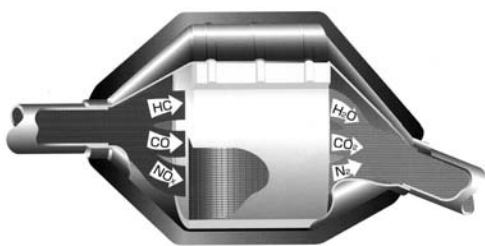


図5.4 自動車排気ガス浄化の仕組み⁵⁾

5.2 ハニカム誕生の歴史

自動車排ガス浄化用触媒担体としてのハニカムは、日米で各々独自に開発され、日本では日本ガイシが先行し、日本電装（現社名：デンソー）が続き、米国ではコーニングが事業化に成功した。今日では、この3社が世界市場をほぼ占有し、特に日本ガイシとコーニング両社で95%のシェアといわれている。ここでは、日本ガイシのケースを中心にハニカムの誕生から事業化にいたる開発経緯を述べ、ハニカムの技術発展を概観する⁶⁾。

昭和20（1945）年 アメリカ・カリフォルニア州で
光化学スモッグ発生

自動車排ガスによる公害が疑われる

昭和35（1960）年 日本・厚生省が都内の大気汚染
状況を調査

40年代半ば 厚生省が昭和50年に排ガス規制
制定を決定

自動車メーカー一斉に排ガス対策に取り組む。

①エンジンそのものの改良（CVCC、ロータリーエンジン等）

②触媒による排ガス浄化

①は燃費の悪さとオイルショックの影響で、②触媒方式の開発にウェイト。触媒方式は①ハニカム型と②ペレット型に大別。①は軽量、背気圧は小さいがコスト高、②は担体が粒状のため破壊の心配がないが、背気圧が高く、重量も比較的重い。

昭和46（1971）年 日本ガイシがハニカムの研究開発に着手⁷⁾

研究内容：①低熱膨張コーセラライト素地の開発

②ハニカム成形法の開発

この頃、世界では約20社がハニカムの研究開発を開始。

昭和47（1972）年 日本ガイシ押出し成形に成功し、試作品を国内自動車メーカーに提供するも評価せず。この頃、米国GM社はペレット型を採用

の方針でハニカムを評価されず。フォードはハニカム方式採用の方針。

昭和48（1973）年 ハニカム試作品を米触媒メーカーエンゲルハルト社に提供。

→ 熱衝撃性弱く、クラック発生したため、素地（材料）の耐熱衝撃性改良に取り組む。

昭和49（1974）年 低熱衝撃性改良品をフォード、エンゲルハルト両社に提供。

→ 評価テスト、テスト結果に基づく素地改良続く。

この頃、米コーニング社のハニカム評価される。

昭和50（1975）年 フォードからハニカム100万個の値段と納期の照会を受ける。

（フォードは最終的にハニカム方式採用を決定）
この頃ハニカム開発会社は米国3社と日本ガイシ、デンソーに絞られる。

GMを初めとする自動車メーカーの大半は、ペレット方式を採用することを決定。理由はハニカムの品質に対する低信頼性と供給会社が少ないこと。

昭和50（1975）年11月 フォードより年150万個の引合い。（社内にて事業化決定）

12月 サンプルテスト不合格。契約交渉中断。
低熱膨張素地の開発急務。

昭和51（1976）年1月 低熱膨張素地開発 →

フォードにてテスト合格⁸⁾

3月 ハニカム工場完成 量産開始3万個／月。

9月 フォードのProduction Validation合格

10月 フォードへ2万個出荷

昭和52（1977）年10月 フォードよりハニカムの薄壁化要求。（300 μ →150 μ ）

ハニカム工場拡大（12万個／月）

日本自動車メーカーもハニカム方式を採用。

昭和53（1978）年4月 薄壁化完成（原材料、押出し法の見直し、薄壁150 μ 生産開始）

昭和55（1980）年 日本電装（現社名：デンソー）がハニカムをトヨタに初めて納入。⁹⁾

昭和57（1982）年6月 フォードからQ-1賞受賞（品質管理の優秀工場として認知）

フォードの協力工場350社中16社に選ばれる。

昭和63（1988）年 ベルギーに生産子会社設立

昭和65（1990）年 米国に生産子会社設立

平成7（1995）年 ハニカム壁厚100 μ 生産開始

平成8（1996）年 インドネシアに生産子会社設立

平成11（1999）年 ハニカム壁厚75 μ および50 μ 生産開始

平成12（2000）年 南アフリカに生産子会社設立
 平成13（2001）年 中国に生産子会社設立
 平成15（2003）年 ポーランドに生産子会社設立
 平成19（2007）年 ハニカム生産累計10億個達成予定

図5.5に日本ガイシにて昭和51年8月に生産されたハニカム第1号の写真を、図5.6にフォードから受賞したQ-1の写真を示す。

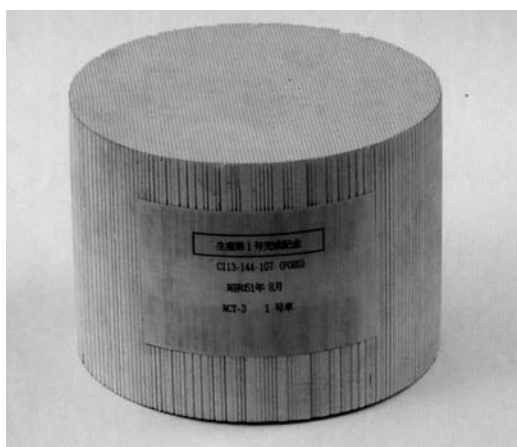


図5.5 日本ガイシのハニカム生産第1号



図5.6 フォードから受賞したQ-1賞

5.3 ハニカムの製造技術の発展

セラミックスは一般に耐熱性、耐食性に優れているが、自動車排ガス浄化用触媒担体として用いられるハニカムには、さらに自動車走行による、急激な温度変化、振動等に耐えるように、熱ストレスに耐える耐熱衝撃性が要求され、低熱膨張及び高温強度に優れたいくつかの材料が検討された。また構造的には表面に塗布した触媒層をこのような過酷な条件下で保持するためには多孔性であることが必要された。表5.2に代表的な耐熱性及び低熱膨張セラミックス材料の最高使用温度と熱膨張係数を示す¹⁰⁾。

表5.2 代表的な耐熱性及び低熱膨張セラミックス材料の特性

セラミックス材料	組成	最高使用温度℃	熱膨張係数 (室温～1000℃) $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
コーゼライト	$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	1350	1.1
アルミナ	Al_2O_3	1800	8.8
ムライト	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	1650	4.2
リチウム・アルミニウム シリケート	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	1300	0.6
アルミニウム チタネート	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$	1700	0.8

いずれの材料も1000℃以上で使用可能であるが、コーゼライトの熱膨張係数が極めて低く、この材料が激しい温度変化の加わる排ガス浄化用触媒担体に最適であり、また材料の安定性や原料の入手しやすさもあり、開発の対象となった。なお、表中のリチウム・アルミニウム・シリケート及びアルミニウム・チタネートも熱膨張係数は低いですが、前者は耐熱性、コストの点で、後者は高温で熱分解するため、対象とならなかった。

5-3-1 製造方法

ハニカムの製造方法を図5.7に示す¹¹⁾。基本的には、一般のファインセラミックスの製造法と同じであり、陶磁器など伝統的なセラミックスと一般のファインセラミックスに継承された多くの製造技術・ノウハウを活用している。原料の種類と粒度、成形方法、焼成条件によりハニカムの多孔特性は大きな影響を受ける。そのため製品の気孔率及び気孔径を精密にコントロールするための厳しい工程、品質管理が要求される。

ハニカム製造法の特徴としては、熱膨張をより低くするために材料組成の開発、押出し成形による多孔体の成形が可能になったこと及び、陶磁器製造で培われた焼成技術の高度化である。

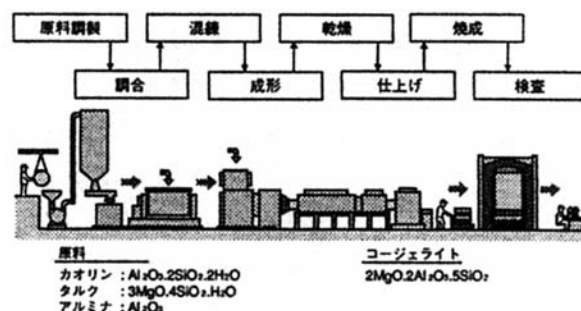


図5.7 ハニカムの製造工程

コーゼライトハニカムは、タルク、カオリン、アルミナを主要原料とし、これらを粉砕、分級して粒度調整した後、水とバインダー（結合剤）を加えて混練して胚土とし、押出し成形することにより、レンコン状のハニカム成形体を得る。原料混練、押出し成形は永年ガイシ製造で培ってきたセラミックスの製造技術を高度化したものである。ハニカム成形体は乾燥した後、両端を焼成後の収縮を見込んだ製品長さで切断さ

れ、その後約1400℃で焼成される。焼成段階で、原料のタルク、カオリン、アルミナが反応して、低熱膨張のコーゼライトとなる。焼成されたハニカム製品は、形状、寸法精度、重量などの検査を受け、合格品が出荷される。

5-3-2 材料の改良による耐熱衝撃性の向上

日本のメーカー（日本ガイシ、デンソー）が自動車排ガス浄化用触媒担体の開発に成功し、それがタイミング良く実用化されたのは、排ガス規制のスタート時に担体に適した低熱膨張の配向性コーゼライトというセラミック材料が開発されたことが大きい。排ガス浄化用触媒は、あらゆるエンジンの運転条件に曝されても、長期間触媒性能を維持する必要がある、セラミックス材料には高い耐熱性と耐熱衝撃性（素地の低熱膨張化）、機械的強度が要求される。

ハニカムに使用されるコーゼライト結晶は熱膨張係数に異方性があり、セラミックハニカムはこの異方性を利用し、低熱膨張化している。図5.8にコーゼライト結晶のa軸、c軸方向の熱膨張係数を示すが、c軸方向の熱膨張係数は負（マイナス）である。セラミックハニカムは真空土練（混練）されたあと、口金を通し、押出し成形されるが、その際、板状のカオリン原料は口金通過時のせん断力で、セル壁面と同じ方向に配向する。この現象を利用して低熱膨張コーゼライトの開発が可能となった。また低熱膨張特性の材料開発に当たっては、極めて精密な熱膨張特性の測定が要求され、熱膨張の小さい石英標準資料をスタンダードとする測定技術の習得が貢献した。この熱膨張が低い方向に軸がそろった材料開発は、日本ガイシの技術者が偶然発見した次の実験の成果といわれている。低熱膨張材料の開発実験中に、焼成後にコーゼライト素地となる原料粉末を粉碎していた時に、ある条件の粉碎方法によって、結晶の軸方向が一定の方向に揃う現象を見出した。まさに、偶然に見出したセレンディピティともいえるべき発見であり、この現象を利用して、ハニカム用低熱膨張コーゼライト材料は開発されたものである。偶然の発見を必然の技術にまで発展させた成果といえる。図5.9、図5.10に押出しハニカムの軸配向と、結晶の配向の様子を示す。

次の焼成過程では、コーゼライト結晶がカオリンを構成するカオリナイト結晶を基準に生成するため、負の熱膨張を示すc軸方向がハニカムの壁面に平行となって成長する。この結果、コーゼライトの低熱膨張成分は常にセル壁面内となり、ハニカム構造体の熱膨張には寄与しないセル壁厚み方向には高熱膨張成分

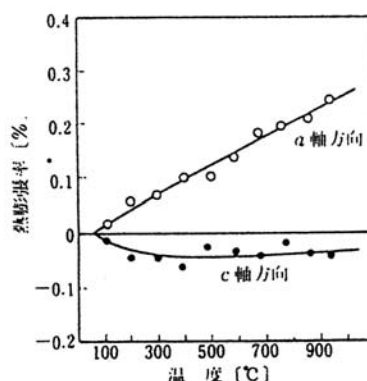


図5.8 コーゼライト結晶の熱膨張係数¹²⁾

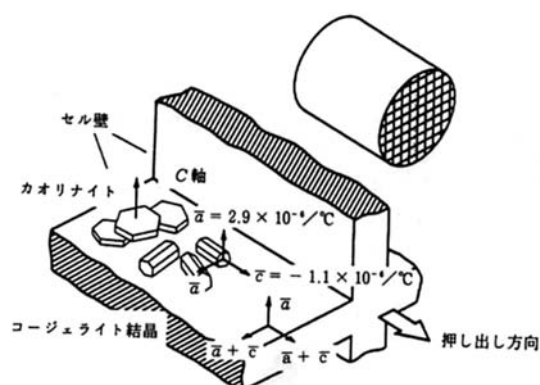


図5.9 押し出しハニカムの配向¹³⁾

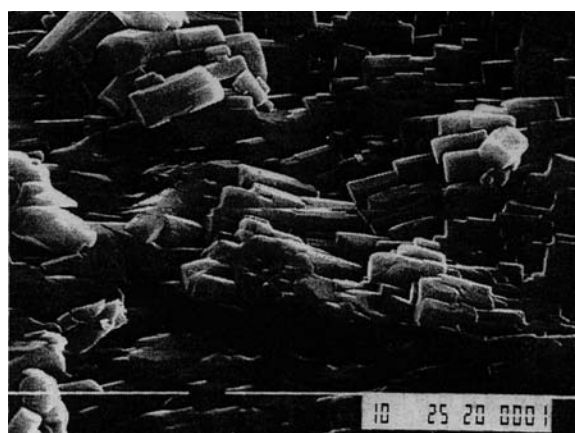


図5.10 コーゼライト結晶の配向¹⁴⁾

が向けられる。コーゼライト結晶をセル壁面内に配向させることにより、ハニカム構造体としてはコーゼライト結晶が無配向の場合よりも低い熱膨張を達成することができ、優れた耐熱衝撃性を示すことが可能となったわけである。軸配向したコーゼライト材料の開発に関しては、日本ガイシが日米欧に特許出願していたが、米コーニング社は低熱膨張コーゼライトとして先に特許出願しており、永年の特許交渉の末、昭和53年にクロスライセンス方式で技術提携するとともに、コーニング社と対等出資し、両社の製品を販売する会社として「エヌコア」を設立ことで合意した。

5-3-3 ハニカムの成形方法の開発

セラミックハニカムの成形は古くから種々の方法が使われている。主なものとして、コリュゲート法、エンボス法、ペーパーディッピング法、くし型パネル積層法、押し出し法などがある。これらの成形法が試みられた結果、セルの均一性や量産性、機械的強度などの理由で、最終的にはセラミックスの伝統的な成形方法である押し出し成形法が採用された。

図5.11、図5.12及び図5.13に押し出し法、コリュゲート法、エンボス法の模式図を示す¹⁵⁾。

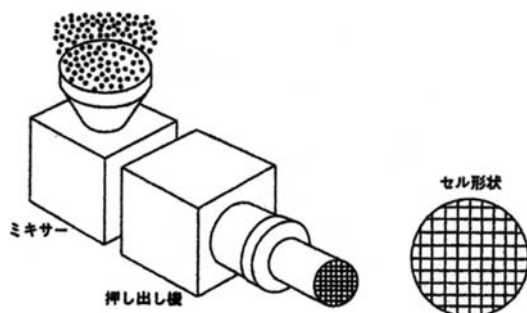


図5.11 押し出し法

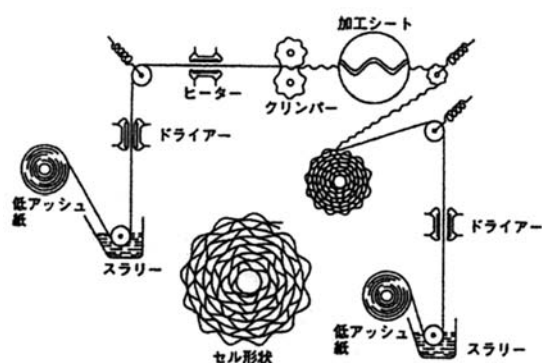


図5.12 コリュゲート法

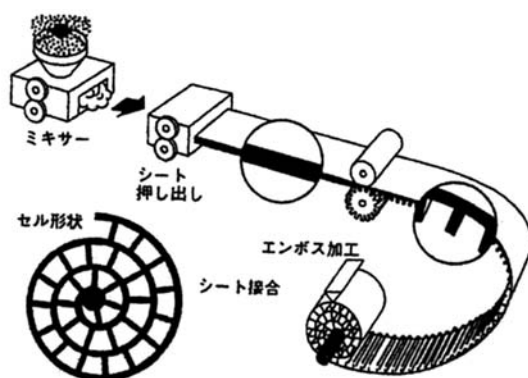


図5.13 エンボス法

押し出し成形法は通常10Mpa以上の圧力で、原料を口金（ダイス）という特殊な形状の金型を通して、押出すことで目的の形状に成形する。

日本ガイシの場合、ハニカムの製造方法は独自開発によるものであったが、海外にもいくつかの特許が存在

しており、1976年に英国社とライセンス契約を結ぶことで、特許問題を解決した。

1) 成形口金ダイス

ハニカム構造の押し出し成形は使用する口金に最大の特徴がある。図5.14に示すように、はい土は口金裏面の供給孔から入り、途中から出口側のハニカム構造を形成する溝（スリット）に入り、十文字に広がり、隣同士のはい土が圧着、合体して一体のハニカム構造になる¹⁶⁾。口金のスリットは、放電、研削等で加工され、裏孔の加工にはドリル等が用いられる。裏孔のドリル加工の場合、孔の深さと径の比が20を超え、孔数も数千穴となるため、高度の加工技術が要求される。また成形時の口金の変形を小さくする構造の検討など口金の構造設計も重要であり、CAE（Computer Aided Engineering）がその技術確立に役立てられている。

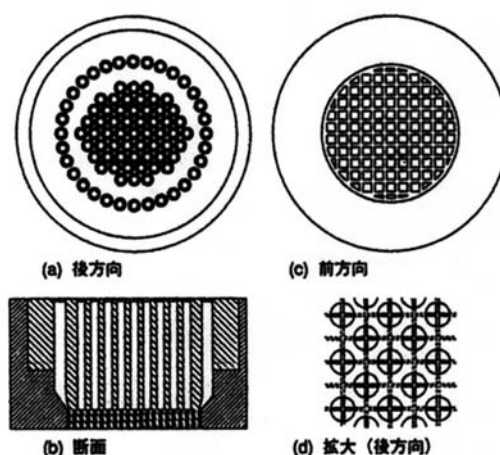


図5.14 ハニカム押し出しの機構（口金）

2) 押し出し成形

ハニカムの押し出し圧力はセル形状や製品寸法により異なるが、通常10Mpa以上が用いられる。成形はスクリュウ押し出し機による連続押し出しと油圧のプランジャー押し出し機によるバッチ式押し出し機が使われている。

5.4 薄壁ハニカムの開発

近年、自動車排気ガスの規制はますます厳しくなっており、これらの規制に対応するためには、触媒浄化性能の向上が不可欠である。現在、触媒浄化性能の向上には、より一層の薄壁化、高セル密度化、すなわち薄壁ハニカムの適用が主流となっている。これはハニカム構造体の薄壁化により重量が軽くなり、低熱容量化することによる触媒の早期暖機性向上（触媒が早く機能する性質）、また高セル密度化により高い幾何学的表面積が得られることによる触媒浄化性能の向上、

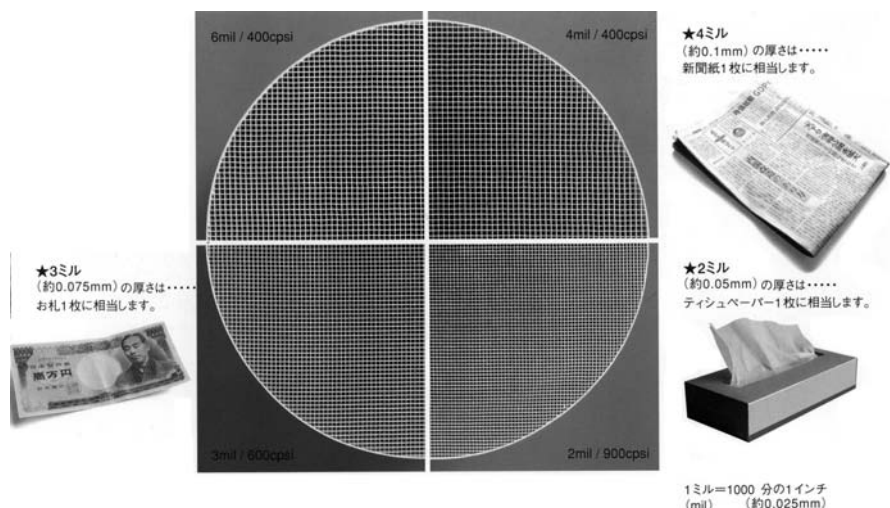


図5.15 薄壁ハニカムの変遷¹⁷⁾

さらに触媒コンバーターの容積縮小によるコストダウン等大きなメリットがあるからである。薄壁ハニカムは、従来の12ミル (300μ)、6ミル (150μ) ハニカムから、1995年に4ミル (100μ) ハニカムが量産開始されて以降、各メーカー間の競争が激しく、現在は3ミル (75μ)、2ミル (50μ) のハニカムまで薄壁化が急ピッチで進行している。2ミルハニカムの壁厚はティッシュペーパー1枚の厚さといわれる。薄壁化に際しての技術開発課題として、材料関連では原料銘柄の選定、素地組成の見直し、原料処理方法の開発を、生産技術開発では口金の製造技術開発から効率的な成形・乾燥システムの開発、コージェライトに最も適した焼成条件の設定などが挙げられる。これらの技術開発は各社のノウハウに属するもので、過去に培ってきたファインセラミックス技術の応用であり、日本企業の最も得意とするところである。特に押出し成形工程が重要で、ハニカムの壁厚が薄く、開口率が高くなれば、押出したハニカム成形体の形状が自重で歪みやすくなるため、成形に用いるはい土には、成形性に優れたレオロジー特性が要求される。即ち、成形流動性に優れ（押出し成形の時に粘度が低く）、かつ成形体の保形性に優れる（成形された後は粘度が高い）ことが要求される。薄壁化に対応した原料の微粒化も大きな課題である。成形に使用する口金はスリットの細幅、深溝加工、裏孔の小径、深孔加工が要求される。成形口金のスリット部と裏孔部は、はい土を均一速度で押出成形するために、数 μm から数十 μm の精度で製作することが要求されている。特に、高セル密度の口金の製作では、多数孔個所の小径、深孔加工を高精度で実現することが必要であり、高度な加工技術（研削加工、放電加工、レーザー加工等）が適用される。

図5.15に、薄壁ハニカムの変遷を、表5.3に薄壁ハニカムの特性を示す。

表5.3 薄壁ハニカムの特性¹⁸⁾

セル構造 mil/cpsi	12/300	6/400	4/400	4/600	3/600	2/900
壁厚 μm	300	150	100	100	75	50
セル数 セル/ cm^2	47	62	62	93	93	140
嵩密度 g/cm^3	0.60	0.40	0.25	0.30	0.25	0.20
表面積 cm^2/cm^3	20	30	30	35	35	45
生産開始年	1976	1979	1995	1996	1999	1999

注) mil: 1/1000inch cpsi: cells per square inch

<参考資料>

- 1) 日本ガイシ「ハニカムセラミックス」Ecologyカタログより抜粋
- 2) 日本ガイシ「ハニカムセラミックス」Ecologyカタログより抜粋
- 3) シーエムシー編「ファインセラミックス先端市場」p156
- 4) 日本ガイシ「自動車用セラミックス」カタログより抜粋
- 5) 日本ガイシ「自動車用セラミックス」カタログより抜粋
- 6) 日本機械工業会連合会、日本ファインセラミックス協会編「我が国の機械産業に資するファインセラミックス産業技術力及び技術シーズマップ作成」p88, (1999)
- 7) 「日本ガイシ75年史」p432, (1995) 及び「ハニカムの歴史-Human Document」(日本ガイシ編)
- 8) 「日本ガイシ75年史」p488, (1995)
- 9) 「83-84 ファインセラミックス産業年鑑」(矢野経

- 済研究所編) p128, (1983)
- 10) 日本セラミックス協会 第27回高温材料技術講習会資料 p2, (1995)
 - 11) 日本ガイシ「自動車用セラミックス」カタログより抜粋
 - 12) International Symposium on Fine Ceramics Arita '87 山本登講演予稿集より p82 (1987)
 - 13) 日本セラミックス協会 第27回高温材料技術講習会資料 p4 (1995)
 - 14) International Symposium on Fine Ceramics Arita '87 山本登講演予稿集より p82 (1987)
 - 15) 日本セラミックス協会 第27回高温材料技術講習会資料 p3, (1995)
 - 16) 日本セラミックス協会 第27回高温材料技術講習会資料 p3, (1995)
 - 17) 日本ガイシ「自動車用セラミックス」カタログより抜粋
 - 18) 日本ガイシ「自動車用セラミックス」カタログより抜粋

6 | ディーゼル・パティキュレート・フィルター (DPF)

6.1 社会の背景

CO₂排出が少なく環境に優しいディーゼルエンジンは、ガソリンエンジンに比較して、燃費が良好なため、バス、トラック、トラクターなど大型自動車には世界的に普及しており、欧州では普通自動車においてもガソリンエンジンとほぼ同数まで搭載されている。しかし、ディーゼルエンジンはガソリンエンジンに比べ、スス等の浮遊粒子状物質 (PM: Particulate Material) の排出やNO_xの排出が多く、各国においてディーゼル車に対するPM及びNO_xを対象とした規制が大幅に強化されつつある。規制で先行するEUでは2005年10月に「ユーロⅣ」が発効し、さらにより厳しい「ユーロⅤ」がトラック、バスでは2008年に、乗用車では2010年に制定することが決定されている。

こうした社会要請に対応するため、燃料、エンジンの改良並びに排気ガス後処理装置の技術開発が急テンポで進みつつある。現状では、PM低減には、ディーゼル・パティキュレート・フィルター (DPF) を採用する方策が最も有効であり、世界各国のディーゼル自動車メーカーともDPFを採用している。DPFはハニカム担体の両端面を交互に目封じし、排気ガスが壁内の気孔を通過する際に、排ガス中の微粒子をハニカムの多孔質壁面で濾しとる構造で、ウェールフローハニカムと呼ばれ、PMの大幅な低減には不可欠な要素技術と位置付けられている。DPFでPMを捕集する仕組みを図6.2に示す²⁾。

車の走行とともに、DPFの多孔質隔壁表面にPMは堆積し、その量に比例して圧力損失が増加する。その

まま圧力損失が増加すれば、エンジンの停止もあり得る。従って、DPFに堆積したPMは定期的に除去する必要がある、除去方法としては、エンジン燃料噴射量を増加することで、排気ガス温度を上昇させ、PMを燃焼させる再生方法が採用されている。近年DPFに酸化触媒を担持し、排気ガス温度を上昇させてPMの再生性能を向上させた後、処理するシステムが採用されており、この触媒によるPM燃焼性向上は、再生頻度の減少による燃費向上が期待されている。さらにPMの除去ばかりでなく、排気ガスのもう一つの成分であるNO_xも同時処理可能な高機能DPFシステムの開発も進んでいる。この方式は酸化触媒に加えて、NO_x吸蔵触媒も付加したシステムである。こうした多機能DPFでは触媒量が増加し、DPF材料の気孔詰まりが発生し、PM堆積圧力損失が増加しやすい。多機能触媒に対する気孔の最適化を進め、更なる低圧力損失化を志向する必要がある出てきており、高気孔率材料の検討が進められている。

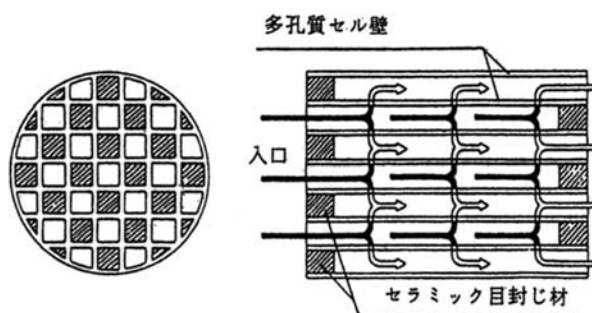


図6.2 DPFのPM捕集の仕組み

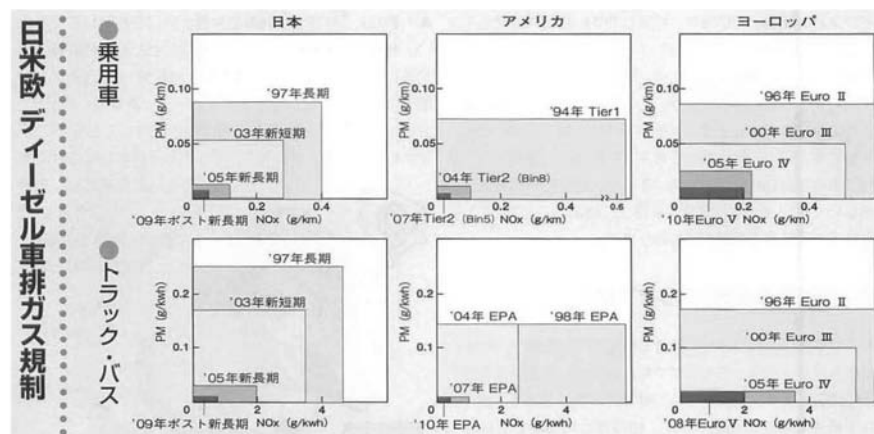


図6.1 日米欧のディーゼル車排ガス規制¹⁾

6.2 DPFの種類と製造技術

多孔質ファインセラミックスからなるDPF材料としては、現在炭化ケイ素（SiC）とコーゼライト（ $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ）が用いられている。両材質の特性比較は下表のとおりである³⁾。

DPF材料の比較

熱伝導率：	コーゼライト < 炭化ケイ素
熱膨張率：	コーゼライト < 炭化ケイ素
PM堆積限界：	コーゼライト < 炭化ケイ素
溶損温度：	コーゼライト < 炭化ケイ素
車載時強度：	コーゼライト < 炭化ケイ素
排気損失抵抗：	コーゼライト < 炭化ケイ素
製造コスト：	コーゼライト < 炭化ケイ素

SiC-DPFは高温に強いいため、PMが堆積限界に達したところを一気にまとめて燃焼させることができる。これは燃費に有利である。燃焼させるPM量が多ければ発熱量が多い。しかし、SiC-DPFは排気抵抗が大きいという欠点があるほか、熱膨張率が大きいため、一つの大きなハニカムとして製造すると、焼成中に熱膨張により割れやすい。それを防ぐため、いくつかのセグメントに分割し、それを接着して一つのDPFにしている。接着剤の部分は、PMを捕集するフィルターとしての役目を果たさないため、一体成形できるコーゼライトDPFより排気抵抗が大きく、かつ製造工数も増えるので、製造コストも高い。

両材料の特徴を活かして、長距離を安定して走行するトラックは、熱負荷の変動が少ないため、熱伝導率の小さく、コストの安価なコーゼライト製DPFが、発進・停止を繰り返す小型トラック、乗用車用は熱負荷が大きいため、熱伝導率の大きいSiC-DPFが用いられている。SiC-DPFとコーゼライト-DPFの概観を図

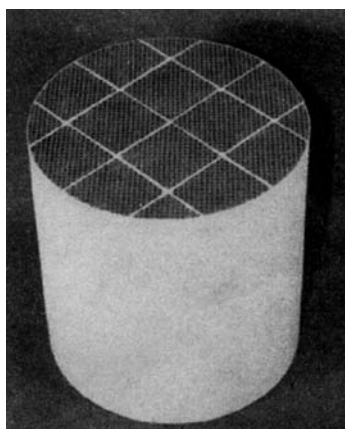


図6.3 SiC-DPF コーゼライト⁴⁾

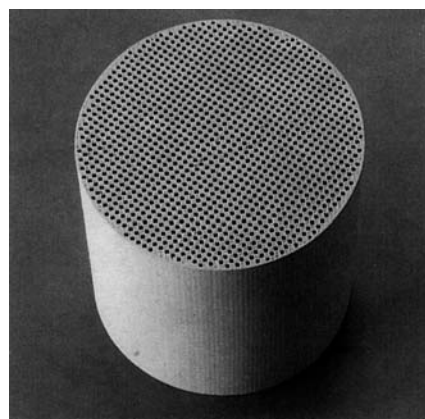


図6.4 コーゼライト-DPF⁵⁾

6.3及び図6.4に示す。SiC-DPFは分割したセグメントを接合したもの、コーゼライト-DPFは一体成形したものである。

6-2-1 SiC（炭化ケイ素）—DPF

SiC材料は耐熱性、耐食性に優れ、高い熱伝導率を有する材料であるが、難焼結材料でもあり、単独で焼結するには2000℃以上の高温焼成が必要である。しかもSiCは高温で容易に酸化されるため、非酸化性雰囲気中で焼成する必要がある。SiC-DPFのトップメーカーであるイビデンは、同社独自に開発した易焼結性 β -SiC粉末を用いて、SiC焼結体を作ること成功し、その製造技術を活用してSiC-DPFの事業化を世界ではじめて成功した。同社のSiC焼結体は、低融点の添加物を含まないSiC単味の構造体であり、耐熱性に優れ、高熱伝導率であり、熱の放散に有利である。これら耐熱性に優れるSiC焼結体を得る技術は、同社が揖斐川電工時代に永年培ってきたカーボン、カーバイドの技術が十分に活用されたものである。一方、コーゼライト-DPFで先行した日本ガイシはSiC-DPFの製造に当たり、2000℃以上の焼成ではコスト高となるため、Si金属とSiCの複合材料とする方式で焼成温度の大幅な低減（焼成温度約1300℃）を実現した。さらに複合材料化により、SiCの欠点である耐熱衝撃性を改善している。図6.5に再結晶SiC-DPFとSi結合SiC-DPFの構造と特徴を示す⁶⁾。

SiCは、熱膨張率が大きいため、急激な温度変化を受けると膨張・収縮が大きくなり、したがって耐熱衝撃性は本来弱い材料である。例えば、DPF内にたまった黒鉛微粒子を燃やして除去しようすると、燃焼時に急に高温にさらされ、熱膨張によるクラックが入る心配がある。この問題を解決したのは、ハニカムの断面サイズを小さく分割した基本ユニット（イビデンの場合、縦・横35mm角）の組み合わせにすることで熱

	Si結合SiC	再結晶SiC
構造		
特徴	●高耐熱衝撃性 ●気孔率、気孔径の最適化が容易	●高熱伝導率 - 一方 ●気孔率、気孔径制御が難しい ●脆性材料 - 高熱伝導率だが低PM堆積限界

図6.5 Si結合SiC-DPFと再結晶SiC-DPF

膨張の歪みを炭化ケイ素の限界内に収めた事による。標準的な基本ユニットの長さは各社で異なるが、例えばイビデンの場合は6インチ（約150mm）で、4角柱の穴が200セル（1平方インチ当たり）開いている。日本ガイシの場合も寸法は異なっても、基本ユニットを組み合わせる方式は基本的には同様な製造方法である¹⁰⁾。

SiC-DPFは、過去にも建設機械のディーゼルエンジンに一部で応用されていたが、本格的に自動車に採用されたのは、2000年春にフランスのプジョー・シトロエン（PSA）が排気量2.2Lの小型ディーゼルエンジンに搭載されたのが世界で初めてと言われる。その後、ユーロ規制の厳しいヨーロッパを中心に急速に拡大したのは前述の通りである。DPFの浄化性能は、JISによるディーゼルエンジン排ガス成分測定法によると粒子状黒鉛は100%、HC（炭化水素）は86%除去できるデータが得られている。DPFを搭載することは、エンジン排気系の圧力損失増加につながり、車の燃費を低下させることになる。こうした圧力損失増加は可能な限り小さくすることが望ましい。この課題解決に際して、DPFは多孔質材料の気孔特性とセル構造の最適化を進め、内部に存在する気孔が連通してセラミックス材料内部の流体透過性を確保している。

SiC-DPFの製造工程

SiC-DPFの製造工程を図6.6に示す⁷⁾。

イビデンは、同社が1970年代に独自に開発したSiC粉末を用いて、SiC焼結体の技術を完成させていた。この

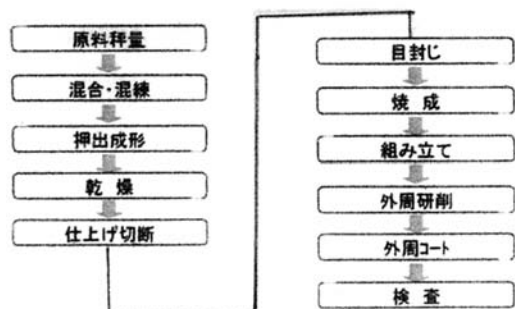


図6.6 SiC-DPFの製造工程

技術を活用して、1980年代にSiC-DPFの開発に着手した。当初は一体成形を試みていたが、押出し成形の困難さ、焼成中にクラックが発生するなどうまく行かなかった。SiCは、一般の酸化物系セラミックス材料に比べても可塑性に乏しく、押出し成形が難しい。そのため、成形性を改善するための有機バインダーの研究が重要である。またSiCは熱膨張率が比較的大きいため、焼成中やDPFとして使用中に急激な熱膨張・収縮によるクラックを防止するため、熱応力を低減させる必要があり、その目的で6章2節で述べた如く、小さなセグメントを接合した構造を採用したわけである。

SiC-DPFの製造は、原料として粒径の異なるSiC粉末、またはSi金属粉末とSiC粉末を水と有機バインダーを加えて混練した後、小さなセグメントを押出し成形し、目封じした後、再結晶SiCの場合は約2000℃で、金属SiとSiCの複合材料の場合は約1300℃で焼成する。焼成して得た小さなセグメントは接着剤で接合することにより、必要なサイズの一体型DPFを得る。

これら一連のSiC-DPFが日本で最初に開発に成功した理由は、下記の技術バリアを克服するために必要なコアテクノロジーの一部をすでに保有していたか、または新たに開発できたからである。

- 1) 易焼結性の炭化ケイ素原料粉末の開発と実用化、
 - 2) 熱膨張率の大きいSiC大型サイズの焼結体を得るため、小さく分割したセグメントを接着し、焼成時及びDPF使用時の熱膨張・収縮を接合部分で吸収する構造を新たに開発したこと、
 - 3) 可塑性の少ないSiC粉末の押出し成形に成功したこと、
- なお、多孔質ハニカムセラミックスの押出し成形技術は、5章で述べたように自動車排ガス浄化用ハニカムですでに開発されており、可塑性の乏しいSiC材料に押出し成形に適した可塑性を与える有機バインダーの研究・開発により成形可能となった。

再結晶SiC-DPFの場合は、低融点（1415℃）金属Siを含まないため、耐熱性に優れ、金属Si結合SiC-DPFの場合は、耐熱性は劣るが、耐熱衝撃性に優れるといった特徴がある。いずれもDPFとして有効に機能發揮している。

現在、SiC-DPFは主に欧州乗用車向けに用いられており、世界中のシェアをほぼ独占する日本メーカーの近年の生産量も急拡大している。

6-2-2 コージェライト-DPF

コージェライトは、ガソリン車排気ガス浄化用触媒担体の材料として、約5億個以上の生産実績を持つ耐熱衝撃性に優れた材料である。この材料を用いたDPFは

1990年代からすでにフォークリフト、市バス、建設機械等の用途に限定的に採用されており、最近規制強化の面から日米のトラックメーカーを主体として、採用が増加している⁸⁾。コージェライトは低熱膨張のため、耐熱衝撃性に優れており、SiC-DPFのように応力低減構造、すなわちセグメント化の必要がなく、一体成形による製造が可能である。従って、製造工程はSiC-DPFの製造工程のセグメントを接合する工程が省け、また焼成温度も1200-1300℃と低温度のため、低価格という優位性がある。製造工程としては、大型のハニカム製造工程に、目封じ工程が追加されたものである。

6章2節で述べたごとく、SiCとコージェライトのDPFは、車種により使い分けられている。SiC-DPFは耐熱性が高く、熱容量が大きいため、主に走行モードが不安定で乗用車向けに欧州を中心に採用されている。乗用車は様々な状況の走行に使用され、短距離走行の繰り返しでは黒鉛微粒子（スス）の堆積が多いため、耐熱性に優れたSiCが有利だからである。また、ススをできるだけ多く堆積できるようにSiC-DPFは大型にする傾向にある。一方、トラックは長距離走行が主体であり、排気ガスが高温となり、DPFも自然再生（ススの燃焼）するため、DPFに堆積するススも相対的に少なく、従って耐熱性、熱容量の比較的小さいコージェライト-DPFが用いられている。またコスト的

にも、コージェライトの方が有利であり、この点からもコスト重視のトラック、バスなど大型ディーゼル車への応用が中心である。

6-2-3 DPFの開発経緯

DPFがディーゼル自動車から排出される黒鉛微粒子の捕集装置として検討されたのは、わずか30年前のことである。その後、世界的な排出ガス規制の強化から研究開発が急ピッチで進められ、比較的短期間で開発し、事業化に成功し、今後とも更なる成長が期待される事業分野とみなされている。表6.1にDPFの開発経緯の概要を示した⁹⁾。

現在、乗用車用SiC-DPFの市場は日本が95%のシェアを占めており、バス・トラック用コージェライト-DPFの市場は日本が50%のシェアを持つといわれている。乗用車向けSiC-DPFとトラック・バス用コージェライト-DPFの生産比率は約5：1と圧倒的にSiC-DPFの方が多く、今後とも欧米日を中心に世界的なディーゼル乗用車の排出規制の強化が計画されているため、この比率の傾向は変わらないと思われる。

DPFの今後の技術的な課題は、いかにススを多く捕集するか、いかに圧力損失を低減するかであり、多孔体の細孔構造を最適に設計して、最適に制御することがセラミックスメーカーに要求される技術課題である。

表6.1 DPFの開発経緯

1974	イビデン	易焼結性SiC原料粉末の研究に着手
1985	イビデン	易焼結性SiC原料粉末「ベータランダム」の開発に成功、営業開始
1980年代	日米欧でDPFの開発に着手	・耐熱性、低熱膨張材料の開発（トラック・バス用：コージェライト）（乗用車用：SiC） ・大型品押出し成形、口封じ技術の開発 ・SiC-DPFを建設機械向けに適用開始
1991	コージェライト製DPF	量産開始 ¹⁰⁾ （トラック・バス用：日本ガイシ製）
1993	コージェライト製DPF	を米国バス用に納入開始
1998	日欧米でディーゼル乗用車	排出微粒子の規制制定される
2000	仏プジョーがSiC-DPF	を世界で初めて乗用車に採用（イビデン製）、イビデンがSiC-DPFの量産開始 その後、世界的に乗用車用SiC-DPFの搭載が急拡大
2001	イビデンは仏大手ガラスメーカーのサンゴバンと提携し、「イビデン DPFフランス」	を設立（2002年4月から生産開始）
2001	日本ガイシはSiC-DPF	を量産開始 ¹¹⁾
2004	イビデンは、ハンガリーに生産工場設立、日本ガイシはポーランドでSiC-DPF	の量産開始
2006	イビデンのSiC-DPF全世界の累計生産量500万個達成	日本ガイシのコージェライト-DPF累計生産量52万個、SiC-DPF累計出荷193万個
2007	日欧米の市場：600万個／年（約1000億円）	
2010	〃	：1200万個／年（約2500億円）と推定

6-2-4 DPFにおける日系メーカーの強みと弱み

現在、DPFを生産または研究開発しているメーカーは、下記のとおりである。

日本：イビデン（SiC）、日本ガイシ（SiC、コージェライト）、日立金属（コージェライト）、デンソー（コージェライト）、TYK（SiC）

海外：Corning（コージェライト）、Bosch（コージェライト）、Saint-Gobain（SiC）

現状では、乗用車用SiC-DPFは、イビデン（シェア50%）、日本ガイシ（45%）、Saint-Gobain（5%）、トラック・バス用コージェライト-DPFは、Corning（シェア50%）、日本ガイシ（45%）、デンソー・Bosch（5%）と言われており、日本の2社が圧倒的に優位にある¹²⁾。理由は、ハニカムで培ったセラミックスの細孔径に関する技術、自動車の排気系関連技術のノウハウ、自動車メーカーとの永年にわたるつながりがある。さらに、日系メーカーの特徴である層の厚い技術者・技能者等に基づく品質管理体制、生産体制、製品に対する高い信頼性、客先に対する柔軟な対応などがある。しかし近年、DPFの工場が電力コスト、人件費が安く、需要地に近い欧州や中国に建設されるケースが多い。例えば、イビデンはフランス、ハンガリーに、日本ガイシはポーランド、中国に海外拠点を建設済みである¹³⁾。この傾向はますます強まるものと思われ、長期的にみれば日本国内の技術競争力の低下が懸念される。

<参考資料>

- 1) 日本ガイシ社内報 みずほ 12月号より抜粋（2007）
- 2) 北川 潤 「工業材料」 Vol.38, No. 9, p51 （1990）
- 3) 丸山正明「日経メカニカル」12月号 pp.64-65（1999）
- 4) FCレポート Vol. 42, No. 6, p43 （2007）
- 5) TYKカタログ「SiC-DPF」、及び 日本ガイシカタログ「ディーゼル排気ガス用ハニカムセラミックス」より抜粋
- 6) 日本ガイシカタログ「ディーゼル排気ガス用ハニカムセラミックス」より抜粋
- 7) 「セラミックス」協会誌 Vol.42, No.6, p432（2007）
- 8) FCレポート Vol. 12, No.12, p316 （1998）
- 9) イビデン ホームページ「技術の変遷でみるイビデンの歴史」より抜粋
- 10) 「日本ガイシ75年史」 p573, （1995）
- 11) 日刊自動車新聞 2007年3月26日発行
- 12) 化学工業日報 2007年11月22日発行
- 13) 日本ファインセラミックス協会編「平成18年度無機新素材産業技術対策調査（ファインセラミックス技術対策俯瞰調査研究）」 p99, （2007）

7 セラミックフィルター

セラミックフィルターはセラミックスの持つ耐熱性、高強度、耐食性とフィルター機能の分離、ろ過などの特性を併せ持つものであり、近年特に大気、水質の浄化などの環境対策材料として最も期待されているものである。広義のセラミックフィルターとしては、下水処理用の陶磁器製散気板、散気筒も含まれるが、ここではファインセラミックス材料を用いて細孔制御されたものに限定した。フィルター材料として金属、プラスチックも一部に用いられており、コスト的には有利であるが、金属は耐熱性、耐食性の点で劣り、プラスチックは耐熱性、強度の点で問題があるため、用途が限定的である。従って、フィルター材料としては、セラミックスが最も広範囲に使用されており、今後ともさらに応用範囲が拡大するものと期待される。

セラミックフィルターに関する研究は、1940年代にウランの濃縮を目的として始まった。1980年代に入ると、UF膜（Ultra Filtration：限外ろ過膜）やMF膜（Micro Filtration：精密ろ過膜）といった広い範囲をカバーする分離膜が開発され、今日の水処理や食品分野、バイオ分野へと用途が拡大していった。現在では、さらに将来の水素社会に対応して、水素分離膜が国家プロジェクトで取り上げられるなど、ガス分離膜の開発が最大のテーマとなっている。

7.1 セラミックフィルターの構造

セラミックフィルターは、隣り合う原料粒子相互の空隙による空間を利用し、特定物質を分離するものであり、特定物質の通過や捕集をするためには、シャープな細孔径を必要とする。そのためには、原料粒子の粒径を制御し、細孔径を精密に制御することが重要である。細孔径を制御することにより、分離膜としての機能が向上する。図7.1に代表的なセラミックフィルターとしてアルミナフィルターの外観、膜断面を、図7.2にセラミックフィルターの細孔径と分離膜の関係を示す。図7.1に示すアルミナフィルターの場合、フィルター全体を支える基材部と、分離機能を持つ表面膜部とその中間に成膜性を向上させるための中間層の3層構造となっている。製法は、まず大きな粒子からなる基材部を成形、焼成し、その上に中間層を成形、焼成し、最後に分離膜にふさわしい粒子径の原料を成形、焼成を繰り返して、フィルターとしている。

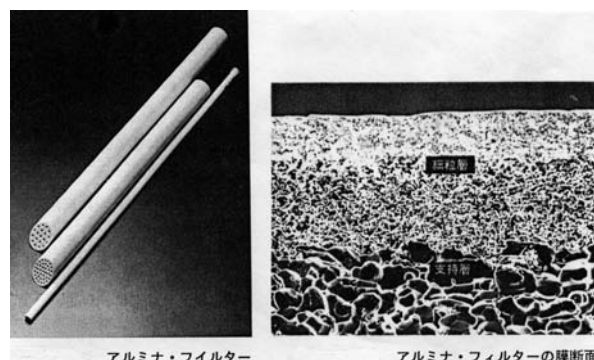


図7.1 アルミナフィルターの構造¹⁾

大きさ	10 ⁻¹ cm		10 ⁻² cm		10 ⁻³ cm		10 ⁻⁴ cm		10 ⁻⁵ cm		10 ⁻⁶ cm		10 ⁻⁷ cm				
孔径	1 Å	2	5	10 Å	2	5	100 Å	2	5	1000 Å	2	5	1 μ	2	5	10 μ	
分離対象	H ₂ (2.3) O ₂ (2.9) CO (3.1) H ₂ O (3.4)		Cl ⁻ OH ⁻ H ⁺ Na ⁺ Ca ²⁺		フルボ酸 シリカ類		フミン酸 各種ウイルス		コロイドシリカ		油エマルジョン		ラテックス		大腸菌 ブドウ状球菌		
膜分離法	逆浸透 (RO)					限外濾過 (UF)										精密濾過 (MF)	

図7.2 セラミックフィルターの細孔径と分離膜の関係²⁾

7.2 セラミックフィルターの材質と特性

フィルターの材料は、細孔特性とともに重要であり、また用途に応じて使い分けられている。表7.1に代表的な材質、細孔径、用途を示す³⁾。アルミナ（Al₂O₃）が最も一般的に使用されている。またフィルターの形状はレンコン状が最も多く、その用途に応じてパイプ（管）状、円板状等に成形される。

表7.1 セラミックフィルターの材質と特性

材 料	膜形態	細孔径 (μm)	用 途
Al ₂ O ₃	管レンコン 円平 板膜	0.004~ 15	・ビール、酒など飲・食品の生菌除去 ・半導体用ガスの濾過 ・バイオリクター関連処理 ・上・下水の水処理
ZrO ₂	管円板 レンコン	0.005~ 0.14	・熔融金属高温ガス用フィルター ・伝熱変換素子 ・接触反応充填剤 ・触媒担体、微生物担持体
TiO ₂	管レンコン	分画・分子量 2 ~ 15 万	
3Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂			
SiC	管 状	0.5	・低放射性廃棄物焼却装置用フィルター ・高温ガス用フィルタ
磁 器 質	管 状		・活性汚泥用脱気エレメント ・ガス拡散用散気筒

7.3 代表的なメーカーと製品例

表7.2にセラミックフィルターの代表的なメーカーと製品例を示す⁴⁾。セラミックスメーカーが中心であるが、その他にも広範囲な産業分野からの参入が見ら

表7.2 セラミックフィルターの代表的なメーカー

メーカー	フィルターの特徴	細孔径	主な用途
日本ガイシ	材料:アルミナ モノリス型と チューブラー型	0.1-5 μ	水処理用(工業用超純水) 飲食品の清澄化 (例)生貯蔵酒、ワイン、醤油、めんつゆ ミネラルウォーター、各種蛋白、各種醱酵 ブ羅斯の菌体分離 濃縮:機能性ポリマー、各種有機・無機微粒子
	材料:磁器		セラミック吸音パネル 低レベル放射性廃棄物焼却装置 産業用セラミックハニカムとして ・蓄熱式脱臭装置 ・蓄熱式バーナー装置 ・回転蓄熱式熱交換器 高温ガス中の異物除去 錆物用流体の粗濾過 散気板、散気筒
ノリタケ	材料:アルミナ		ガス分離膜 (燃料電池自動車用水素製造用分離膜) 半導体用排水処理 食品用精製・除菌 化学工業用分離・濃縮・精製 医薬用菌体の分離・濃縮など
	材料:ゼオライト 材料:不定形炭素含有	nmレベル	炭化水素分離、炭酸ガス分離、アルコール脱水 微生物を固定化:水の浄化用フィルター (風呂、魚水槽、河川など) バイオリアクター
東芝セラミック	材料:アルミナ	40 Å-5.0 μ	医薬品の菌体濾過 菌体の高濃度培養 食品の濃縮と濾過 高温ガス分離 半導体用ガスの濾過 工業薬品の濾過 水処理 バイオリアクター
INAX	材料:磁器 緻密質、スリット入り 緻密質、多孔質タイルの3種類の ユニットから成るシステム 材料:磁器		音響タイルシステム (音響特性が自在に設計可能)
			ソイルセラミックス (吸水、保水性あり、室内用の内装材として調湿性能)
日本特殊陶業	材料:Al ₂ O ₃ 、TiO ₂ SnO ₂ 系		湿度センサー
サイマレック	材料:TiO ₂ 、V ₂ O ₅ の酸化物半導体		湿度センサー
神戸製鋼所	材料:コーゼライト、SiC ムライト、アルミナ		溶融金属の濾過材(金属アルミ、銅、鋼) 伝熱促進用輻射材 触媒担体、微生物担体
黒崎播磨	材料:アルミナ、ジルコニア、サイアロン、SiC	10nm-10mm	触媒担体 吸音材 シャワープレート 真空吸着用プレート
岩尾磁器	材料:ゼオライト、ジルコニア、アルミナ、シリカ、	0.1 μ 以上	微生物固定化担体 (汚水処理、河川浄化、活魚水槽浄化用等)
	材料:ムライト、アルミナ		散気板、散気筒
デンソー	材料:ジルコニア		酸素センサー(固体電解質)
住友電気工業	材料:窒化珪素 DPF構造に特徴		液体分離など
ジャパンセラミックス			燃焼用バーナー
ブリジストン	アルミナ、ムライト、SiC等 ポリウレタンフォームにセラミックススラリを 含浸し、焼成したもの	0.9-5mm	高温ガスの濾過材 伝熱交換素子 触媒担体 消音材、散気体(デフューザー)
東海カーボン	材料:SiC		ガス、流体(酸など)の流体加熱 液体の気化用(直接加熱用)
成田製陶	ジルコニア 高気孔率球状セル構造		有害物質除去用分離フィルター
九州セラミックス	材料:アルミナ		水処理用 触媒担体 センサー基板 バイオリアクター、微生物担体
東燃	材料:シリカ・アルミナ など	30-300 Å	水素化脱硫触媒
クボタ	材料:アルミナ、ムライト	0.1-10 μ	中水、下水、浄化槽及び上水処理用
日本触媒化学	材料:チタニア・シリカ、		石油化学プロセス用触媒 吸着剤(排水中の重金属吸着、有機物除去) (ガス分離)
住友大阪セメント	ハイドロオキシアパタイト	50-300 μ	人工骨(インプラント)
多数	材料:チタニア		光触媒(有害物質気体、液体分解)
	材料:酸化錫		におい、香りセンサー

れ、また用途も極めて広範囲である。

表7.2に示すように、セラミックフィルターは、各種の水処理用フィルターとして多用され、さらにガス分離膜、食品・バイオ分野の濃縮に、セラミックスの耐熱性を利用した高温ガス集塵機などに用いられている。近年は水素分離膜への応用開発が盛んである。以下にセラミックフィルターのいくつかの応用例を示す。図7.3はアルミナフィルターを用いた浄水器であり⁵⁾、図7.4はアルミナフィルターを金属アルミニウム溶融中の介在物の除去に応用した例（製品名：ホワイトフィルター）⁶⁾、図7.5はコーゼライト製ハニカム構造のフィルターを高温集塵機に応用した例⁷⁾、図7.6はノリタケカンパニーリミテッド製のガス分離膜の例である。いずれも高比表面積、耐熱性を利用したセラミックフィルターである⁸⁾。ガス分離膜はナノよりさらに一桁小さなサイズの細孔をもち、ガス分子の大きさの違いを利用して分離するもので、他の分離法に比べてエネルギー消費の少ないプロセスとして期待されている。図7.7は光触媒セラミックフィルターで、ベースのセラミックフィルター表面に光触媒の酸化チタンをコーティングし、悪臭や細菌などの有害物質を分解するため、脱臭、除菌用に応用されている⁹⁾。従来の活性炭を用いたフィルターは、有害物質を吸着させて除去するため、飽和するが、光触媒は有害物質を二酸化炭素と水に分解するので、フィルターの寿命が長く、また水洗により繰り返し使用できるなどの特徴がある。



図7.3 アルミナフィルターを用いた浄水器

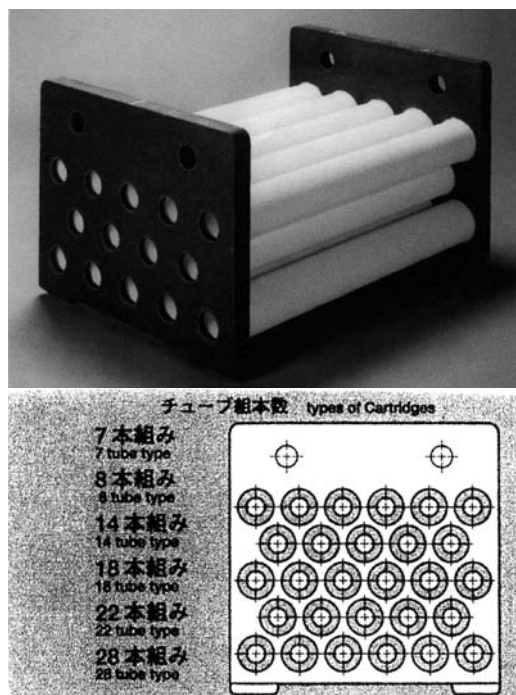


図7.4 アルミナフィルターを用いたホワイトフィルター

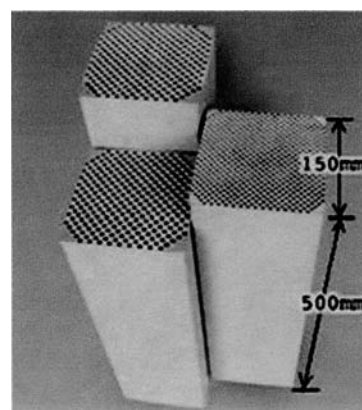
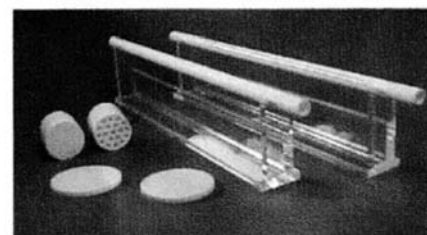
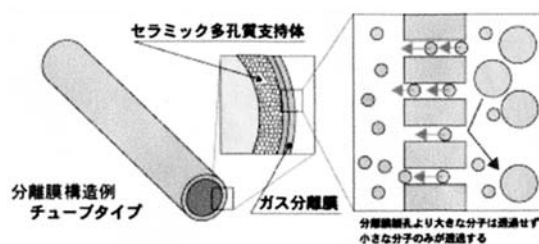


図7.5 高温集塵機



支持体材質：アルミナ等酸化物セラミック
窒素珪素等非酸化物セラミックス
分離膜材質：シリカ、ゼオライト、窒化珪素系等

図7.6 ガス分離膜

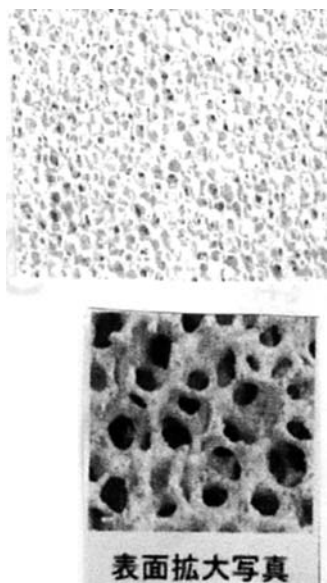


図7.7 光触媒フィルター

7.4 日系メーカーの強みと弱みと今後の課題

セラミックフィルターの特性を十分に活かすためには、フィルターそのものの特性が優れていることはもちろん、フィルターをモジュール化する技術も重要である。フィルター分野の中で、世界的にも今後最も重要と思われるガス分離膜について、要素技術別に日本と海外を比較検討すると、表7.3の通りである¹⁰⁾。

表7.3 ガス分離膜の要素技術別の国際比較

	膜素材技術	製膜技術	モジュール化技術	分離システム技術
日本	◎	◎	○	△
海外	○	△	○	◎

わが国は、ガス分離膜の開発を産官学連携で国家プロジェクトとして実施している他、主要なセラミック

メーカーも独自に開発しているのに対して、海外ではベンチャー企業を中心であり、現状では日本の優位性は保たれている。特に、セラミック材料（膜素材技術）の開発、それをフィルター（膜）に製造する技術（成膜技術）にも優れており、膜の性能では世界をリードしている。しかし、フィルター部材をモジュール化し、分離システムにまで仕上げる段階では、米欧も優れており、今後はセラミックフィルター分野で世界をリードするためには、この分離システムの構築が今後の課題である。そのためには、セラミックフィルターを製造するメーカーだけでなく、エンジニアリングメーカーとの共同開発が不可欠である。

なお、ガス分離膜の開発に参加しているメーカーは、ノリタケカンパニーリミテド、日本ガイシ、三井造船、物産ナノテク研究所などであり、大企業中心である。

<参考資料>

- 1) 日本ガイシ カタログ「セフィルト」より抜粋
- 2) 日本ガイシ カタログ「セフィルト」より抜粋
- 3) 日本ガイシ カタログ「セフィルト」より抜粋
- 4) 東レリサーチセンター編「多孔性セラミックスの新展開」 p5, (1998)
- 5) 日本ガイシ カタログ「セラミックフィルター浄水器 C1」
- 6) NGKアドレック カタログ「ホワイトフィルター」
- 7) NGKアドレック カタログ「高温集塵機」
- 8) ノリタケカンパニーリミテッド カタログ「ガス分離機」
- 9) 盛和工業株式会社 ホームページ「光触媒フィルター」より抜粋
- 10) 日本ファインセラミックス協会編「平成18年度無機新素材産業技術対策調査（ファインセラミックス技術対策俯瞰調査研究）」 p105, (2007)

8 | 多孔質ファインセラミックス技術の系統化

ファインセラミックス技術は、設計技術、原料調整技術、成形技術、乾燥技術、焼成技術、加工技術、接合技術、非破壊検査技術などの要素技術から成り立っている。これらの要素技術は陶磁器に代表される伝統的セラミックス技術の基盤の上に、さらに現代社会、特に情報・通信、環境・エネルギー等の分野から強い要請を受けて開発されたものであり、資源が乏しく、モノ作りによる高付加価値化を追求するわが国にとって、極めて相応しい技術領域である。多孔質ファインセラミックス技術は、このファインセラミックス技術の基盤の上に、さらに多孔体の製造技術、低熱膨張化技術を応用したものである。図8.1に多孔質ファインセラミックス技術の全体像と技術発展の推移を示した。

瀬戸焼や有田焼に代表される伝統的セラミックスは、原料混合、成形、焼成などの工程において、昔から日本独特の技術を有していた。例えば、原料混合に

おいては、粘土などの原料を調整する場合、原料中に空気の泡を取り込まないように菊練りという独特の混練方法が用いられていた。成形においては、ロクロ成形や石膏型を用いた鋳込み成形が古くから用いられていた。また焼成工程では、燃焼効率の良い登り窯が用いられていた。しかし、伝統的セラミックスは、性能、寸法精度などに限界があり、現代の情報・通信、環境・エネルギー分野への応用については、その厳しい要求仕様に応えることは、一部を除いてほとんど不可能であった。例えば、伝統的セラミックスは天然原料を用いているため、不純物が含まれ、従って、耐熱性、高温強度などの低下は避けられない。また、焼成後のセラミックスは焼成中の収縮のため、複雑形状のものは作りにくく、かつ寸法精度も悪い、さらに硬くて脆いというセラミックスの脆性のため、従来の砥石を用いた加工方法ではクラックが入りやすく、従って、伝統的セラミックスは工業材料としての用途は極めて限

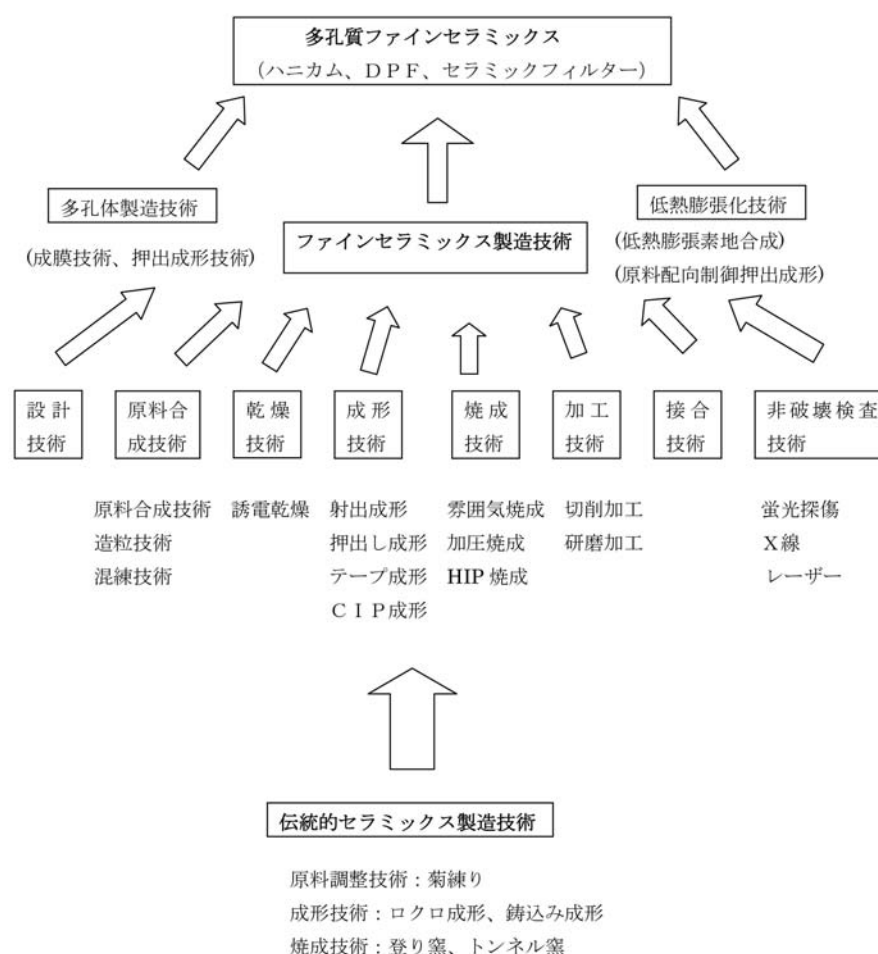


図8.1 多孔質ファインセラミックスの技術系統化

定的であった。

昭和40年代から始まったファインセラミックスブームにより、日米欧でファインセラミックスの開発競争が盛んになり、セラミックスの性能、信頼性が飛躍的に向上した。その結果、ファインセラミックスの優れた耐熱性、高温強度、耐食性などを活用して、従来の金属、プラスチックの性能限界を超えることを期待し、これらを代替する工業材料として、徐々に使用されるようになり、次第に認知されてきた。セラミックスは耐熱性、高温強度、耐食性などに優れる反面、脆性という致命的欠点があり、このことが特に構造材料としての用途の障害となっていた。その欠点を解決する手段として、微細で均一な粒径の高純度原料や非酸化物原料の合成技術、最終製品に近い形状に成形するニアネット成形技術、気孔のほとんどない焼結体を得る焼成技術、加工傷による性能低下をもたらさない加工技術など各工程の着実な改善、及びセラミックスの脆性を補う設計技術や製品中の微小なクラックを検出する

非破壊検査技術などの開発が製品の信頼性向上に大きく貢献し、これらの集積として今日のファインセラミックスの隆盛に至ったわけである。3章で述べた如く、日本のファインセラミックスが技術、生産量とも世界をリードしている要因を要約すると、古来から日本各地で継承された優れた陶磁器製造技術をベースに、昭和40年以降、モノ作り技術立国、特に材料技術を重視した国の支援の下に、産官学が一体となって開発に取り組み、基盤技術を確立し、さらに客先の厳しい要求に応えるため、多くのセラミック専門メーカーが高レベルの開発競争にしのぎを削って、高性能、低コスト、高信頼性のファインセラミックス部材の開発に成功した成果である。これら世界をリードするファインセラミックス製造技術の基盤の上に、多孔体を製造する技術、押出し成形等による低熱膨張化技術などをタイミングよく開発したことが、わが国がハニカム、DPF、セラミックフィルターなど多孔質ファインセラミックス事業の優位性をもたらしたものだといえる。

9 | 考察及びまとめ

日本古来の陶磁器を中心とした伝統的セラミックスの技術を継承・高度化し、現在の産業技術の発展に合わせて成長してきたファインセラミックスは、その優れた特性を活用して時代の要求に応じてきた。特に、金属、プラスチックに比べ優れている耐熱性、高温強度、耐食性などを利用して、従来は電気・電子・情報分野が主流であった応用分野が今後は21世紀の最も重要な分野である環境・エネルギー分野で、課題を解決する必須材料として位置付けられている。日本のファインセラミックス産業は、技術・生産量とも世界をリードしていると言われているが、その要因として次のことが挙げられる。

- 1) 日本古来の伝統的セラミックスの技術・ノウハウを継承し、その技術的な高度化に熱心なファインセラミックスメーカーの多くが、陶磁器など伝統的セラミックス産業の近くに立地していた。
- 2) セラミックス専門メーカーの数が多く、しかもメーカー間の競争が激しく、また自動車メーカーなどユーザーからのコスト、性能、信頼性、納期に対する要求が厳しかったため、事業化のためには技術の高度化が厳しく要求された。
- 3) 産官学連携および国の研究開発プロジェクトが継続していたため、実用化までの期間が長いファインセラミックスのような素材産業に有利であった。しかも、日本の国家プロジェクトは欧米に比べ、民生用が中心であり、成果の早期事業化に有利であった。
- 4) メーカー、国とも知的所有権(特許)、標準化に熱心であり、特に標準化に関して、国の政策として積極的にJIS、ISOに取り組んでいた。例えば、ISOのファインセラミックス分科会であるTC-206は日本が主導して立ち上げ、その国際幹事を発足以来、日本が務めている。また、ファインセラミックスに関するISO原案は、日本から提案のものが60%以上を占めている。
- 5) 日本の生産管理、品質管理は優れており、ファインセラミックス部材の信頼性の点で世界的な信用を得ている。
- 6) 多数の優秀な技術者、技能者がいた。東工大、名工大等の大学にセラミックスの科学と技術を専攻する窯業工学科や無機工学科があり、そこから多数の優秀な研究開発・技術者を輩出した。また、伝統的セラミックスメーカー近くの工業高校には、

必ず窯業を専攻する学科があり、多数の優秀な技能者を送り出し、ファインセラミックスの技術基盤を支えてきた。

- 7) セラミックスの製造に必要な設備や部品(精密金型等)のメーカー、セラミックス部材を加工するメーカーなど、日本には優秀な技術を持つ中小企業が多く存在し、ファインセラミックス産業を下支えしてきた。

これらの優れた背景の下に、本稿では多孔質ファインセラミックス製品についてその代表であるハニカム、DPFを中心に事業化にいたるブレイクスルー技術を探索した。ハニカムは世界のシェアの約50%を占め、DPFは世界の約90%を占めている。特にDPFに使用されるコーージェライト、SiCの2材料のうち、今後急激な成長が期待される乗用車用のSiC-DPFは日本が約95%のシェアを占めるなど、この分野の市場を圧倒的に占有している。

ハニカムの開発においては、極めて熱膨張の低いコーージェライト材料の開発、押出し成形法の開発を客先の厳しい要求に応じて短期間に成し遂げた。特に、材料の開発にあたっては、押出し方向に低熱膨張の軸を揃えるという特殊な現象を日本ガイシの技術者が偶然に見出したことに基づいており、セレンディピティともいふべき発見を元に、技術を完成させた。これも永年にわたり蓄積してきたセラミックス材料技術の経験・ノウハウに基づき、偶然の発見を必然の技術に導いている。また、低熱膨張材料の開発にあたっては、極めて精密な熱膨張特性の測定方法が要求され、セラミックスの熱特性の測定技術の進歩が貢献している。DPFの開発においては、世界のトップメーカーであるイビデンが永年にわたるカーバイド、カーボンの経験・ノウハウを活用して、易焼結性SiC粉末、及びそれを用いた焼結法を独自に開発していた。その上、ハニカムで開発した押出し成形技術の応用、及び熱膨張の比較的大きいSiCの熱応力を緩和するため、小さなセグメントを接合することにより、焼成時及びDPFとして使用時の熱衝撃を吸収する構造を開発したこと、などが技術革新として挙げられる。

しかし、近年は若者のモノ作り離れ、生産工場及び開発部門の海外進出が多く、そのため国内技術部門の空洞化、ナノテクノロジーに代表される海外の大規模な国家プロジェクト等により、日本の優位性は脅かさ

れており、今後ともその優位性を維持するためには、
産官学にわたる一層のたゆまぬ開発努力が要求される。

謝辞

今回の調査では多くの方々にご協力頂きました。特に下記の方々には、データの提供等で多くのご協力を頂きました。ここに深く感謝の意を表します。

日本ガイシ株式会社 酒井 均氏、阪井 博明氏、
 六分一正一氏、
日本ファインセラミックス協会 内藤 理氏、
 駒木 秀明氏、渡辺 正一氏
イビデン株式会社 伊藤 康隆氏

番号	名称	資料形態	所在地	製作者	製作年	選定理由
1	セラミックスハニカム触媒担体	展示	日本ガイシ	日本ガイシ	1976	セラミックハニカム国内生産第1号
2	Ford Q1 Preferred Quality Award(表彰盾)	保存	日本ガイシ	Ford Motor Co.	1982	のフォードから初めて品質保証された記念すべき受賞の盾
3	SiC-DPF(ディーゼル・パテイクキュレート・フィルター)	展示	イビデン	イビデン	2000	SiC製DPFとして、分割型フィルターの量産品の一つ
4	SiC-DPF-OS(八角+四角)タイプ	展示	イビデン	イビデン	2003	SiC製DPFとして、セル構造を改良し、ディーゼル車の長期走行を可能としたもの
5	SiC-DPF-触媒担体用	展示	イビデン	イビデン	2003	SiC製DPFとして、気孔構造を改良して触媒を担持でき、構造としたもの。ススの燃焼が容易となり、ディーゼル車への搭載が増加した。
6	ベータSiC粉末	展示	イビデン	イビデン	1985	国内最初のベータ型超微粉SiC粉末。SiC焼結の端緒となった
7	ホワイトフィルター	実体	NGKアドレック	NGKアドレック	1984	アルミナフィルターを溶融金属不純物除去に用いた代表例の一つ
8	セラレック	実体	NGKアドレック	NGKアドレック	1990	セラミックフィルターを高温集塵機に用いた代表例の一つ

国立科学博物館 技術の系統化調査報告 第12集

平成20(2008)年3月28日

- 編集 独立行政法人 国立科学博物館
産業技術史資料情報センター
(担当：コーディネイト・エディット 永田 宇征、エディット 大倉敏彦・久保田稔男)
- 発行 独立行政法人 国立科学博物館
〒110-8718 東京都台東区上野公園 7-20
TEL：03-3822-0111
- デザイン・印刷 株式会社ジェイ・スパーク