

セラミックス成形助剤としてのセルロースナノファイバーの脱脂性評価

材料・素材技術グループ 高石 大吾、荒川 裕也
知恵産業推進グループ 稲田 博文

要旨

セラミックスの製造工程において、脱脂工程は不可欠なプロセスだが、長時間かつ大きなエネルギーを要することや、二酸化炭素が排出されるなどの課題を有する。バイオマス原料であるTEMPO酸化セルロースナノファイバー(TOCN)は、新たなセラミックス成形用バインダーとして期待されており、この新規バインダーを用いた脱脂工程の効率化のための基礎的データを構築することを目的として熱分析を行った。TG-DTA測定の結果、各TOCNの発熱反応や重量減少挙動は異なり、脱脂工程の加熱パターンは各成分に合わせて最適化する必要があることが示唆された。

キーワード：セルロースナノファイバー、セラミックス、バインダー、脱脂、熱分析、TG-DTA

1. 緒言

セラミックスは、エネルギー、自動車、エレクトロニクス、環境分野など、現代社会と科学技術を支えるキーマテリアルである。セラミックスは金属やプラスチックと比較して非常に硬く、加工が困難であるため、焼結前のニア・ネット・シェイプ(可能な限り最終製品に近い形状に成形すること)が必要であり、そのため種々の粉末成形技術が開発されてきた。粉末成形プロセスでは、セラミックス原料粉末と水等の溶媒や添加物と混合することによって可塑性や保形性を付与する。スラリーや混練物の均質性及び分散安定性が製品の品質・特性に大きく影響するため、分散剤やバインダーといった有機成形助剤はきわめて重要な役割を果たしている^{1, 2)}。したがって、セラミックスの高機能化及び高信頼性化を実現するために、新たな成形助剤の適用は有効な手段の一つである。

近年注目されているバイオマス素材であるセルロースナノファイバー(CNF)は、ユニークな特徴を持ち、セラミックス粉末成形プロセスへ応用することで、これまでに抱える課題に対してブレイクスルーを生む可能性を秘めている。またバイオマス原料であるCNFの活用は、カーボンニュートラルの観点からもセラミックス製造における環境負荷低減に資するものと期待される。京都市産業技術研究所のファインセラミックス分野では、TEMPO酸化セルロースナノファイバー(TOCN)の有する特徴的な性質に着目し、これをセラミックス粉末成形の成形助剤として適用した場合の効果を明らかにすることを目的として研究開発を行ってきた³⁻⁶⁾。その結果、TOCNは鑄込成形や押出成形に使用されている一般的な成形助剤と同様に、他の成形助剤と共存しても使用可能

であり、セラミックス製品の今後の生産性向上、高機能化、高信頼性化に有効であることが示唆されている。

一般的に、新しい成形助剤をセラミックスの製造工程に適用する場合には、成形工程の調整とともに、高温で焼成する前の脱脂工程の最適化が解決すべき重要な課題として挙げられている⁷⁾。脱脂工程とは、セラミックスを成形する際には必要不可欠であるが最終製品には不要であるバインダー等の有機成形助剤を成形体から除去するプロセスである。セラミックスの製造において脱脂は重要な工程だが、長時間を要しエネルギー消費が大きいという課題がある。また脱脂中にバインダーと大気中の酸素との発熱反応により急激にバインダーがガス化することによって、成形体の変形や割れといった欠陥の発生を引き起こす場合がある。成形体の割れや欠け等の欠陥を生じさせることなく、できるだけ速やかにバインダーが除去されるように、脱脂工程を効率化するためには、加熱プログラムパターンの最適化が有効とされる。しかし、これら脱脂条件については、実際には現場の経験で決められることが多く、またその情報もノウハウとして扱われているため、系統的な実験データとして外部にはほとんど公開されることがない。したがって、セラミックスの脱脂工程を設計するための基礎的なデータを取得することによって、バインダー成分の熱分解特性を理解することが必要不可欠である。通常、バインダー成分の熱分解特性を調べる場合は、TG-DTA(熱重量一示差熱分析)が用いられる。これは、昇温に伴う物質の重量変化と温度変化を同時に測定することができる装置である。また、従来の熱分析では一定の昇温速度において測定していたが、近年、試料の重量変化率に応じて温度制

御を行うことが可能なダイナミックTG-DTAによる測定も行われており、脱脂工程の最適化においてこの測定手法の有効性が議論されている⁸⁾。

本研究では、セラミックス成形用バインダーとしての観点からTOCNについて熱分析測定を行うことで、脱脂工程の最適化に向けた知見を得ることを目的とした。また、一般的なセラミックス用バインダーに対するダイナミックTG-DTA測定法の適用について検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

熱分析用試料は、これまでセラミックスバインダーとしての実効性が示されているTOCNであるレオクリスタ（第一工業製薬（株））を使用した。レオクリスタは現在複数のグレードが上市されているが、今回は標準グレードI-2SX、極性溶剤配合グレードI-2AX、及び短繊維グレードI-2SXSを用いた。また、ダイナミックTG-DTA用の試料として一般的なセラミックス成形用バインダーであるポリビニルアルコール（PVA、完全けん化型PVA-500、和光一級）を選択した。各試料は、通常、水に分散された状態であるため、大気中、40℃で24時間以上乾燥し、フィルム状にしたものを適当な大きさに切断して、熱分析用試料とした。

2.2 TG-DTA測定

熱分析測定には、リガク Thermo plus EVO2 TG-DTA Smart Loader (TG 8120) を用いた。測定用容器はアルミナ製容器（外寸φ5 mm×t5 mm）を使用し、試料重量は約10mg、参照試料としてアルミナ粉末10 mgを使用した。測定条件はそれぞれ次の通りとした。通常のTG-DTA測定については、昇温速度5℃/min、大気雰囲気中で800℃まで加熱した。温度制御測定であるダイナミックTG-DTAにおいては、室温から100℃までは5℃/min、バインダー成分が分解する100～700℃の範囲は減量率0.003%/sとなるように昇温速度をプログラム制御した。バインダー分解完了後の700～1000℃は5℃/minとした。

3. 実験結果及び考察

3.1 TG-DTA測定結果

図1～3にレオクリスタ（I-2SX、I-2AX、I-2SXS）のTG-DTA測定結果を示す。通常品であるI-2SX及び通常品の短繊維化品であるI-2SXSは同様に、200℃から360℃付近にかけてTGが大きく減少し、700℃までに約

90%重量減少した。DTA曲線の形状からどちらの試料も、360℃、530-560℃、620-650℃の3つの温度範囲で酸化による発熱反応を示す点では同様の傾向であったが、最も発熱する温度域が異なることが分かる。I-2SXのDTA曲線は535℃付近で大きな発熱反応を示したが、I-2SXSの方は626℃付近で大きな発熱反応を示した。一方、I-2AXは550℃でほぼ100%の重量減少となり、DTA曲線の発熱反応は、206℃、460-490℃付近で観測された。各TOCNの分子量や分子構造、及び表面の官能基等の差異によって、熱分解反応の観測される温度域が異なることが推察される。以上の結果から、脱脂工程の加熱プログラムはそれぞれのバインダー成分に合わせて調整する必要があることが示唆された。

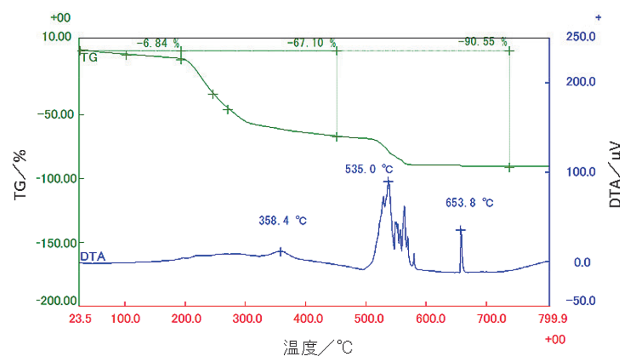


図1 I-2SXのTG-DTA測定結果

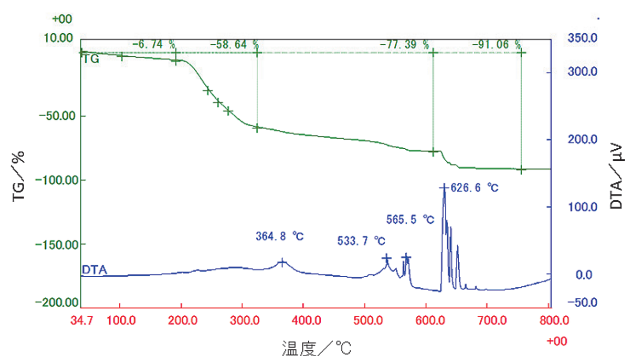


図2 I-2SXSのTG-DTA測定結果

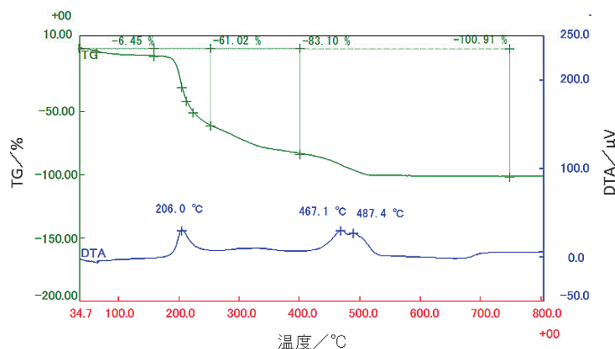


図3 I-2AXのTG-DTA測定結果

図4に、各TOCNのTG曲線を比較して示す。いずれの試料も200℃付近から急激に重量減少が起きるが、I-2AXの方が明らかに低い温度から分解が進行し、約550℃ではほぼ分解が完了することが分かった。I-2SX及びI-2SXSは10%の残渣が観測されたが、これはTOCNを調製する際にセルロースをTEMPO触媒酸化することでセルロースマイクロフィブリル表面に導入されるカルボキシル基(カルボン酸ナトリウム)由来のNa系成分の存在に起因すると考えられる⁹⁾。

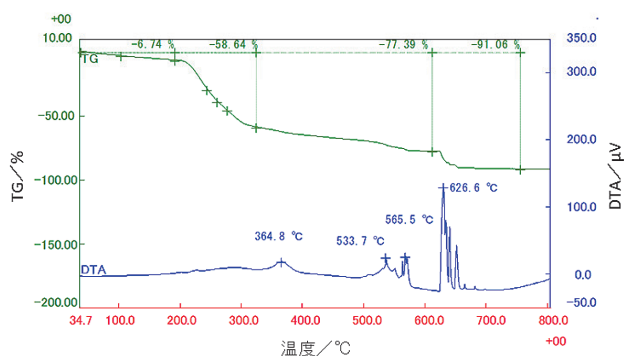


図4 TOCNの熱分解挙動(TG)の比較
青：I-2SX、赤：I-2AX、緑：I-2SXA

3.2 ダイナミックTG-DTA

図5にPVAの通常のTG-DTA測定結果の結果を示す。250℃で重量減少が大きくなり、466℃で熱分解による発熱反応が観測された。このデータを参考にするだけでは、経験的な脱脂プログラムの設定に留まらざるを得ない。図6のダイナミックTG-DTA測定結果を見ると、TGを一定の減少率とした場合の時間に対する温度曲線(TEMP: 赤い曲線)が得られていることが分かる。つまり、得られた温度曲線を参考にして脱脂工程に効果的なより詳細な加熱パターンを設定することができる。ダイナミックTG-DTA測定法を活用することで、均一にバインダー成分が除去される加熱パターンを見出すことが可能となるので、急激な発熱や分解ガスによる欠陥の発生を抑制しつつ、脱脂工程を効率化・最適化することが期待できる。本手法を応用することで、CNFを活用した、高性能を維持しつつ効率的で環境負荷に配慮したセラミックス製造技術の開発につながることが期待される。

4. 結言

セラミックス成形助剤としてセルロースナノファイバー(TOCN)を適用した場合の脱脂工程の最適化、効率化のための基礎データの取得を目的として、熱分析を

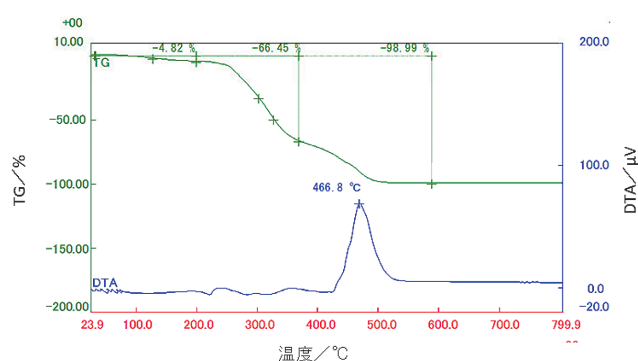


図5 PVAのTG-DTA測定結果

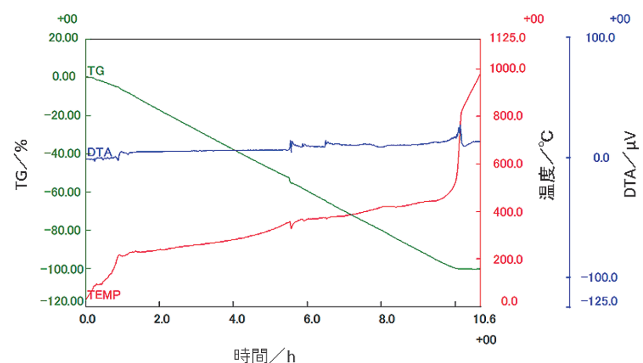


図6 PVAのダイナミックTG-DTA測定結果

行った。グレードの異なるTOCNでは、発熱反応の挙動と重量減少の進行が異なることが明らかとなった。脱脂工程の加熱プログラムはそれぞれの成分に合わせて最適化する必要があることが示唆された。またダイナミックTG-DTA測定法は、脱脂工程の最適化に有効な手法であることが示唆された。

文献

- 1) 齊藤勝義：“ファインセラミックス・金属粉体成形用バインダ類の基礎と応用技術”，p.11, アイピーシー(1988).
- 2) 齊藤勝義他：“助剤でこんなに変わるセラミックス”，p.17, (株)ティー・アイ・シー(2003).
- 3) 高石大吾他：(地独)京都市産業技術研究所研究報告, No.8, p.60-62 (2018).
- 4) 特許第6847413.
- 5) 特開2019-131427.
- 6) 高石大吾他：粉体工学会誌, 56, 573-578 (2019).
- 7) 川村知栄：セラミックス, 53, No. 1, p.3 (2018).
- 8) 有井忠：セラミックス, 53, No. 1, p.4-8 (2018).
- 9) 後居洋介, 齋藤継之, 磯貝明：J. Fiber Sci. Technol., 74(1), p.24-29 (2018).