



高温酸性ガス回収材の開発

- 高温腐食の防止とダイオキシン生成の抑制 -

セラミックス応用部環境セラミックス研究室長 鈴木憲司

今日、燃焼廃ガスに含まれる塩化水素、イオウ酸化物、窒素酸化物等の酸性ガスが環境負荷の原因物質として懸念されている。産業廃棄物や都市ごみ等を燃やす焼却炉、金属スクラップ再生メーカー等で使用される溶融炉等では、酸性ガスが大量に発生する。酸性ガスはプラント材を腐食させる原因物質であり、腐食によるプラントの短寿命化やそれによる製品コストの引き上げは製品の競争力低下を招くことから大きな問題となっている。また、高温廃ガスからの熱回収はエネルギー有効利用の観点から重要であるが、比較的低温領域での熱回収に留まっている。それは酸性ガスが熱交換器を腐食させ、その程度は高温領域で激しいことによる。このことから高温における酸性ガス除去技術の確立が求められている。一方、一部の焼却炉や溶融炉等の廃ガス中に猛毒のダイオキシン類が高濃度で含まれていることが判明し、その対策技術の確立が切望されている。ダイオキシン類の生成抑制対策の一つに、廃ガスから塩素供給源の塩化水素をダイオキシン類生成温度の300より高い温度で除去することが挙げられる。今日、燃焼廃ガスに含まれる塩化水素の回収には主に消石灰が用いられているが、その回収は150～200程度の比較的低温領域で行われている。したがって、消石灰を使用する塩化水素回収システムではプラント材や熱交換器等の高温腐食、ダイオキシン類生成の抑制は解決されない。こうした状況下、燃焼廃ガスから高温で酸性ガスを回収・除去する高温酸性ガス回収材の開発が待たれている。

最近、当所ではアルカリ造岩鉱物のハイドロソー

ダライト $\{Na_8(AlSiO_4)_6(OH)_2\}$ が500～800の高温で塩化水素と反応し、ソーダライト $\{Na_8(AlSiO_4)_6Cl_2\}$ に変化する反応を見出した。ソーダライト中の塩素イオンは800でも安定に存在し、水にも溶出ししない。この発見は、ハイドロソーダライトが塩化水素を高温で回収・固定化する高温酸性ガス回収材になり得る可能性を示唆している。こうした可能性を現実のものにするためには、ハイドロソーダライトの大量合成法の確立と低コスト化、回収材としての最適な形状の決定とその成型法の確立、ソーダライトをハイドロソーダライトに再生するリサイクル技術の確立、ハイドロソーダライトを用いた高温酸性ガス回収システムの決定、さらにはより高い温度での使用を可能にする耐熱性の向上法等、未だ多くのクリアしなければならない高いハードルが存在する。

本年度、セラミックス製造メーカー、プラント製造メーカー、分析機器メーカーの9社から構成される「高温酸性ガス固定化技術研究組合」が結成され、当所と高温酸性ガス回収材の開発と高温酸性ガス回収プラントの製造を目指した共同研究が開始された。研究開始後1年経過した今日、ハイドロソーダライトの製造法及び性能評価、ソーダライトの再生法、耐熱性向上法等に関するラボレベルの研究が終了し、テストプラントに移行する前段階の研究に入った。今後、ミニプラントによる各種のテストを終え、テストプラントによる実用化研究を行う予定である。

六方晶 Y 型フェライト 電波吸収体の開発

Pat.Pend.

セラミックス応用部加工技術研究室 小田喜一

フェライトの電波吸収体応用は、スピネル型フェライトの透磁率の周波数分散特性を利用し、薄型で高帯域の吸収体を作る技術に端を発しており、VHF および UHF 周波数領域のテレビゴースト対策用吸収体として広く使用されている。また、マイクロ波周波数領域でもレーダ偽造防止用などで使用される。しかし、複素透磁率の虚部の存在により薄型の吸収体の実現されるが、動作周波数帯域は狭い。これはマイクロ波周波数では“スネーク限界（周波数が高くなるにつれて複素透磁率の値が小さくなる）”により複素透磁率の実部がほぼ 1 になるためである。一方、通信技術の発達は、マイクロ波、さらにはミリ波で性能の良い平坦表面形状で薄型の電波吸収体を必要としている。これは、急速な発展が予想される高度道路交通システム（ITS）や構内情報通信網（LAN）が 6GHz あるいは将来 60GHz 帯の周波数で計画されているような事情と符合するものである。電波吸収体用材料として、六方晶フェライトはスネーク限界を破るフェライトとしてマイクロ波用として、あるいは大きな内部異方性磁場を利用したミリ波用として期待できる材料である。しかしながら、この種のフェライト系では、M-, Y-, Z-, W-型など構造が異なる結晶相が存在し、数多くの複雑な組成の固溶体を形成し、結晶粒子形態および配向性などを含む構造敏感な性質を現わす。そのために、安定した材料作製が難しく電波吸収体用としての優位性を発揮させるに至っていないのが現状であった。

このような状況に対し、セラミックス応用部加工技術研究室ではベンチャー中小企業支援型競争特別研究「マイクロ波/ミリ波電波吸収体の開発」を提

案し、ベンチャー企業と共同研究を進めてきた。

図 1 に Ni₂Y フェライト焼結体、Co₂Y フェライト焼結体及び Ni₂Y 型ゴムフェライトの 45MHz ~ 20GHz 域での複素透磁率(μ)と複素誘電率(ϵ)の実測値を用いて、背面短絡単層モデルについて、吸収量を計算で求めた結果を示す。Ni₂Y フェライト焼結体は 3.2mm の整合厚さで 4.3GHz の整合周波数、バンド幅は約 0.5GHz となる。Co₂Y フェライト焼結体は 1.5mm の整合厚さで 12GHz の整合周波数、バンド幅(-20dB での帯域)は約 1GHz となることが示される。これらは比帯域幅にして 10% 前後であり従来のスピネル型のフェライトより優位な点はより薄い点である。Ni₂Y ゴムフェライトでは整合厚さ 3.85mm で 6.7GHz の整合周波数となり、バンド幅 2.1GHz (比帯域幅 30%) を示している。

図 2 には、 μ' のフラット領域での Ni₂Y 焼結体の同調性をシミュレーション結果として示す。整合厚さを 3, 4, 5, 6, 7mm と厚くすると、整合周波数は 4.6, 3.6, 2.8, 2.3, 1.9GHz と低くなり、吸収曲線は低周波数側に平行移動していくことが示される。従って、同調は吸収体の厚さを変えることで可能なが分かる。

以上のように、六方晶フェライトについて種々検討した結果、Y 型フェライトは電波吸収体用材料として有力候補であることが分かった。現在、薄型化、同調性並びに高帯域化をめざし、試作並びに粉末冶金的に制御可能な分散特性について検討を進めており、マイクロ波領域での電波吸収体の開発が期待できる。

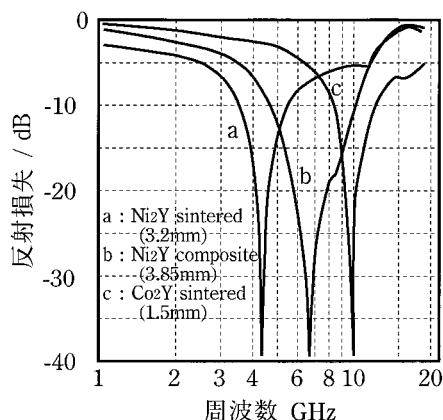


図 1 1 ~ 20GHz における六方晶 Y 型フェライトの電波吸収特性のシミュレーション結果。

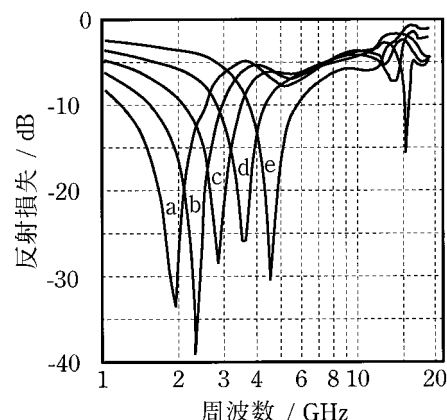


図 2 1 ~ 20GHz における Ni₂Y 型フェライト電波吸収体の厚さを変化させた場合の吸収特性のシミュレーション結果。吸収体の厚さ:a=3mm, b=4mm, c=5mm, d=6mm, e=7mm.

超軽量マグネシウムセル 構造材料の開発

材料プロセス部非平衡プロセス研究室 阪口康司

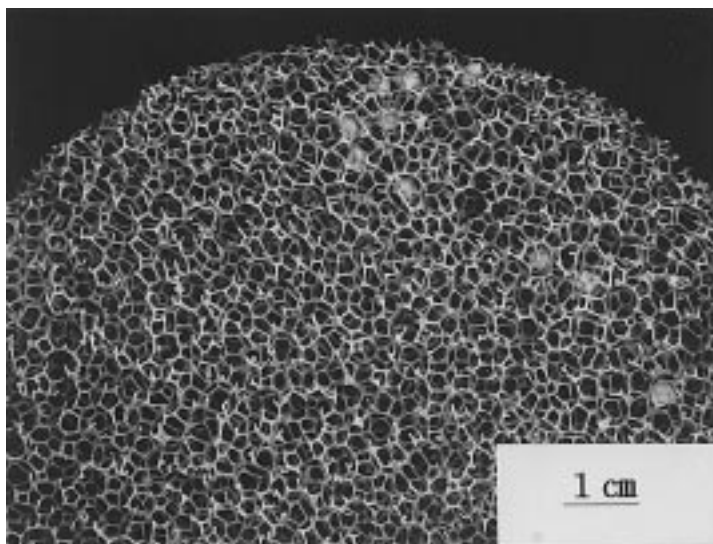


図 開発したマグネシウムセル構造体

物質の多孔質性は人間生活に不可欠なものであり、木材、骨などの自然物や衣料、クッションなどの人工物など、我々の周囲は多孔質物質で溢れているといっても過言ではない。これは、多孔質材料が通常材料と比較してきわめて軽量であることの他に、変形能、エネルギー吸収性、断熱性に優れているからである。しかし、プラスチック製品を代表とする実用化されている多孔質材料は、おおむね耐熱性が低く、比強度も充分とはいえない。

マグネシウム(Mg)は、プラスチック製品に匹敵する低密度な金属材料であり、単位比強度当たりの製造エネルギーがプラスチック製品と比べて大変低く、リサイクルも容易であることから、低環境負荷社会における工業用多孔質材料素材として理想的なものである。しかしMgは、その結晶構造(最密六方晶)に基づいて圧延、曲げなどの加工性に難がある一方、大気中高温において発火の危険性があり、取り扱いに注意を要するため、軽量・高強度といった工業材料としての優れた特長が生かされていない。現在、Mgの生産量の80%以上が、アルミニウム合金への添加用、鉄の脱硫、あるいは鑄鉄の黒鉛球状化剤などの、いわば化学薬品として用いられている。

材料プロセス部非平衡プロセス研究室は、機能性材料研究室と共同研究を行い、最も軽い実用構造用金属であるMg合金(AZ91)の三次元オープンセル構

造体(図)の開発に成功した。製造方法は、まず発泡ウレタンに石こうを流し込み、発泡ウレタンのセル構造体を利用した石こう鑄型を作製し、その後、鑄枠内を減圧(160mmHg以下)してMg合金溶湯を鑄込む減圧鑄造法を応用したものである。開発したセル構造体は、隣接するセル構造同士の境界面が開いているオープンセル構造体(空隙(くうげき)率約97%)であり、最大セル主寸法3.8~5.7mm、かさ密度は0.049g/cm³と水の20分の1以下であった。圧縮特性を調べたところ、降伏応力は0.1MPa、セルの最大変形能は56%であった。すなわち、比較的小さな力で変形が開始し、変形量の増加に伴う変形抵抗の増加が小さく、変形量がかなり大きくなるまでその状態が維持されることが分かった。これは衝撃吸収特性が優れていることを示すものである。

Mg合金による多孔質構造体は、これまでプラスチック製多孔質材料の適用が困難であった高温下での利用が可能であり、自動車や航空機などのエネルギー吸収材などを初めとする種々の部材に応用が可能である。

今後は、衝撃荷重下での機械的特性、また断熱性やダンピング特性などの機能特性を評価するとともに、セル構造自体の最適化を行い、より高性能なMgセル構造材料の創製技術の開発を行っていく予定である。

ファインセラミックス中の 非金属元素の分析技術の確立

化学部計測化学研究室 森川 久

ファインセラミックスを特徴づけている高強度、高硬度、耐熱性、耐食性、電気絶縁性などの諸特性は、その中に含まれる不純物の種類と量に密接に関係している。材料設計の見地から、これらの諸特性を最大限に発現させるため、あるいは、その特性値を制御するためには、化学的なキャラクタリゼーションのひとつとして不純物分析が重要である。上記の諸特性の発現に関わるのは金属元素だけではなく、非金属元素が及ぼす影響も小さくはないと指摘されている。しかし、これまでのセラミックスの不純物分析は主として金属元素を対象とて行われており、非金属元素の分析はほとんど行われていなかった。

化学部計測化学研究室では、全元素の包括的な不純物分析を指向して、その一環として、セラミックス中の非金属元素の分析技術の確立に関する研究を進めている。今回、炭化ケイ素粉末中のフッ素、塩素、臭素およびイオウの4元素の分析技術を確立した。

炭化ケイ素中の代表的な非金属不純物元素として、遊離炭素とフッ素や塩素といったハロゲンやイオウが挙げられるが、従来、ハロゲン及びイオウの分析技術は確立されておらず、その確立が強く望まれていた。炭化ケイ素中においてハロゲン及びイオウは遊離の状態ではなく、化合物として強固な結合を形成していることから、これらの元素の炭化ケイ素マトリックスからの効果的な抽出法と高感度で測定するための測定法について種々検討した。その結果、抽出法としては熱加水分解法が、測定法としてはイオンクロマトグラフ法がそれぞれ最適である

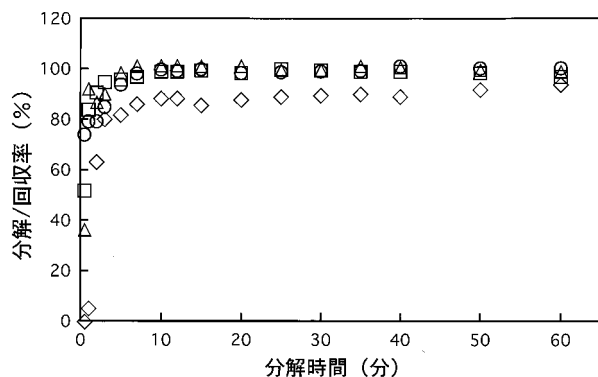


図1 分解時間と分解/回収率の関係(モデル試料)
反応管温度: 1000
F⁻, Cl⁻, Br⁻, SO₄²⁻

表1 市販の炭化ケイ素粉末試料の分析結果(μg/g)

試料	フッ素	塩素	臭素	イオウ
市販品A	21±3	9±1	<1	8±1
市販品B	12±1	8±1	<1	8±1
市販品C	5±1	27±19	<1	140±3
市販品D	1±1	4±2	<1	3±1
市販品E	790±10	56±2	4±2	17±1
市販品F	210±10	31±2	5±1	11±1
市販品G	470±10	43±2	<1	77±7
市販品H	600±10	3±1	<1	230±23

A~D: 従来品 E, F: 現用品(型) G, H: 現用品(型)

ことを見出した。熱加水分解法は、高温下において試料を水蒸気と反応させることによって、熱分解と加水分解を同時に行う試料分解法である。試料中に含まれるハロゲンやイオウは、熱加水分解反応により気体成分となって試料から分離される。分離されたフッ素、塩素、臭素及びイオウの各元素は、アルカリ捕集液中に、それぞれ、F⁻、Cl⁻、Br⁻及びSO₄²⁻として分離・回収される。この溶液中のそれぞれのイオン種は、イオンクロマトグラフにより12分以内に定量される。

試料の分析に先立って、これら4つのイオン種の塩類を用いたモデル試料について、分解温度1000における分解時間と各元素の分解/回収率の関係について検討した。その結果、図に示すように、分解時間7分以上で、F⁻、Cl⁻、Br⁻は97~101%、SO₄²⁻は86~94%の分解/回収率であった。表に、分解温度1000、分解時間20分の条件における市販の炭化ケイ素粉末試料の分析結果を示す。ハロゲン及びイオウの含有量は、別途求められている金属元素不純物量とは相反する傾向にあり、従前の金属不純物が多く含まれる低純度品や研削材用の粉末中には少なく、現用の高純度品中には多いことが分かった。この結果から、炭化ケイ素の場合、ハロゲンやイオウ等の非金属不純物は、原料に由来するよりも、調整や洗浄などの製造工程に由来するものであることが示唆された。

熱加水分解法とイオンクロマトグラフ法を組み合わせた炭化ケイ素粉末中のハロゲンとイオウの簡便かつ高感度な分析技術を確立した。今後は、他のファインセラミックス粉末中のハロゲン及びイオウの分析技術を確立するために、本法のより一層の高度化について研究を進める予定である。

広報

誌上 発表 (2月)

題名	Fatigue-Free PZT-Based Nanocomposites
掲載誌名	Key Engineering Materials Vol.161 p.431~p.434 1999
キーワード	疲労, チタン酸ジルコン酸鉛, ナノコンポジット, ナノ粒子
発表者	黄海鎮, 鳥山素弘, 山東睦夫, 田島健一, 新原皓一 ² (¹ ファインセラミックス技術研究組合)(² 大阪大学)
題名	高クリープ抵抗を有する酸化物系ナノコンポジット
掲載誌名	高温学会誌 Vol.25 No.1 p.13~p.20 1999
キーワード	クリープ, 酸化物, ナノコンポジット高温
発表者	大司達樹, 新原皓一 ¹ (¹ 大阪大学)
題名	鋳鉄中の球状黒鉛中心に観察される輝点組織の光学理論による解析
掲載誌名	鋳造工学 Vol.71 No.1 p.22~p.27 1999
キーワード	球状黒鉛, 光学顕微鏡検査, 一軸光学結晶異方性
発表者	小竹茂夫 ¹ , 鈴木泰之 ¹ , 妹尾允史 ¹ , 西尾敏幸, 山田康雄(¹ 三重大学)
題名	Preparation of Optically Active Trifluoromethylated (3-Indolyl) Thiocarboxylic Acids, Novel Plant Growth Regulators, Through Lipase-Catalyzed Enantioselective Hydrolysis
掲載誌名	Journal of Fermentation and Bioengineering Vol.87 No.1 p.76~p.81 1999
キーワード	Lipase, Enantioselective, Hydrolysis
発表者	加藤且也, 田中聡子 ¹ , 藤井省造 ² , 片山正人, 木本博(¹ 科学技術特別研究員)(² 元職員)
題名	28GHz Microwave Sintering for High Performance PZT-Based Nanocomposites
掲載誌名	Key Engineering Materials Vol.161 p.505~p.508 1999
キーワード	マイクロ波焼結, チタン酸ジルコン酸鉛, ナノコンポジット, ナノ粒子
発表者	田島健一 ¹ , 黄海鎮, 山東睦夫, 新原皓一 ² (¹ ファインセラミックス技術研究組合)(² 大阪大学)
題名	Ceramic Nanocomposites with Perovskite-Type Ferroelectric Dispersoid
掲載誌名	Key Engineering Materials Vol.161 p.509~p.512 1999
キーワード	ナノコンポジット, ペロブスカイト, 第2相, チタン酸バリウム
発表者	永井徹 ¹ , 黄海鎮, 山東睦夫, 新原皓一 ² (¹ ファインセラミックス技術研究組合)(² 大阪大学)
題名	Synthesis of Nanograined ZrO ₂ -Based Composites by Chemical Processing and Pulse Electric Current Sintering
掲載誌名	Materials Letters Vol.38 p.18~p.21 1999
キーワード	ナノコンポジット, ケミカルプロセス, パルス電流駆動焼結, 3y-ZrO ₂ , Al ₂ O ₃
発表者	吉村雅司 ¹ , 大司達樹, 山東睦夫, Y.H.Cgoa ² , 関野徹 ² , 新原皓一 ² (¹ ファインセラミックス技術研究組合)(² 大阪大学)
題名	Process and Properties of Fiber-Reinforced Ceramic Matrix Composites with Function of Fracture Detection
掲載誌名	Key Engineering Materials Vol.161 p.121~p.124 1999
キーワード	リン酸ランタン, ファイバ強化セラミックス基コンポジット, 破壊検知
発表者	浅山雅弘 ¹ , 山東睦夫, 新原皓一 ² (¹ ファインセラミックス技術研究組合)(² 大阪大学)
題名	Simultaneous Determination of Common Mono- and Divalent Cations in Natural Water Samples by Conductimetric Detection Ion Chromatography with an Unmodified Silica Gel Column and Oxalic Acid/18-Crown-6 as Eluent
掲載誌名	Analytica Chimica Acta Vol.381 p.265~p.273 1999
キーワード	導電率検出イオンクロマトグラフィー, クラウンエーテル, 未修飾シリカゲル, 陽イオン, 環境水
発表者	太田一徳, 田中一彦
題名	Modelling of Infiltration of Molten Metal in Fibrous Preform by Centrifugal Force
掲載誌名	Acta Materialia Vol.43 No.3 p.841~p.852 1999
キーワード	MMC, 遠心力, 含侵メカニズム, 繊維プリフォーム, 熔融金属
発表者	西田義則, 大平五郎(¹ 東北大学)

研究発表

口頭 発表 (2月)

題目	超塑性・粒界の分子動力学
発表者	小川 浩
発表会名	東北工業技術研究所講演会
題目	Forming and Sintering of Alumina with Hydraulic Inorganic Binder
発表者	長岡孝明, 岩本雄二 ¹ , 菊田浩一 ² , 平野真一 ² (¹ ファインセラミックス研究所)(² 名古屋大学)
発表会名	The Third International Symposium on Synergy Ceramics
題目	"Special Boundaries" in Highly Anisotropic Silicon Nitride
発表者	M.E.Brito, 渡利広司, 平尾喜代司, 鳥山素弘
発表会名	The Third International Symposium on Synergy Ceramics
題目	Nucleation-Rate Control for Hot-Working of Silicon Oxynitride Based Ceramics
発表者	大橋優喜
発表会名	The Third International Symposium on Synergy Ceramics
題目	Processing and Mechanical Properties of Silicon Nitride Ceramics with Controlled Microstructure
発表者	平尾喜代司, M.E.Brito, 手島博幸 ¹ , 今村寿之 ² (¹ シナジーセラミックス研究所)(² 日立金属(株))
発表会名	The Third International Symposium on Synergy Ceramics
題目	Elucidation of the Mechanism of Synergy Effect of Properties - Grain Size Dependence of R-Curve Behavior -
発表者	阪口修司
発表会名	The Third International Symposium on Synergy Ceramics
題目	Synthesis of Inorganica Salts and Inorganic-Organic Composite using Chemical Action of Organic Radicals
発表者	横川善之, 永田夫久江
発表会名	The Third International Symposium on Synergy Ceramics
題目	Nano-Structure Processing - Sol-Gel Derived Al ₂ O ₃ Fiber Dispersed with Fine YAG Particles -
発表者	砥綿篤哉, 黄海鎮, 山東睦夫, 新原皓一 ¹ (¹ 大阪大学)
発表会名	The Third International Symposium on Synergy Ceramics
題目	High Reliability PZT Nanocomposites Dispersed with Fine Metal Particle
発表者	黄海鎮, 田島健一 ¹ , 山東睦夫, 新原皓一 ² (¹ ファインセラミックス技術研究組合)(² 大阪大学)
発表会名	The Third International Symposium on Synergy Ceramics
題目	Synergistic Improvement of Time-Dependent Mechanical Properties for Ceramic-Based Nanocomposite
発表者	大司達樹
発表会名	The Third International Symposium on Synergy Ceramics
題目	アバタイト粒子を圧入することによるチタン合金の表面改質
発表者	野浪 亨, 園田 勉, 神谷 晶, 埜田博史, 長沼勝義, 亀山哲也
発表会名	平成10年度生命工学研究総合推進会議 ニューバイオ技術討論会合同研究発表会
題目	タイト・ジャンクションを構成する新しいタンパク質rDLG4
発表者	稲垣英利, 前田純夫, 齋藤隆雄
発表会名	平成10年度生命工学研究総合推進会議 ニューバイオ技術討論会合同研究発表会
題目	ラット・ミトコンドリア転写因子r-mtTFA遺伝子の単離
発表者	稲垣英利, 前田純夫, 齋藤隆雄
発表会名	平成10年度生命工学研究総合推進会議 ニューバイオ技術討論会合同研究発表会

公開特許情報

国内登録

登録番号 登録日 出願番号	名称 / 発明者
特 2852221 * H 10.11.13 特願平 7-315169	微粉消石灰の製造方法 / 鈴木憲司 外 3名
特 2852406 H 10.11.20 特願平 5-226589	高強度高圧型窒化硼素・金属 複合焼結体及びその製造法 / 吉田晴男 外 2名
特 2852407 H 10.11.20 特願平 5-226590	高強度ダイヤモンド・金属複 合焼結体及びその製造法 / 桑 正市 外 2名
特 2857745 H 10.12.4 特願平 8-61733	¹⁹ F-NMRを用いた生体イメージ のための新規なフッ素含有化合物 / 小野泰蔵 外 4名
特 2857751 H 10.12.4 特願平 8-305756	鋳鉄系高密度粉末焼結体の製 造法 / 安江和夫
特 2860393 H 10.12.11 特願平 4-109192	被覆高圧型窒化硼素含有高硬度 高密度複合焼結体及びその製造法 / 吉田晴男 外 2名
特 2860394 H 10.12.11 特願平 4-109193	被覆ダイヤモンド含有高密度 高硬度複合体及びその製造法 / 桑 正市 外 2名

* 共同出願

産学官連携推進委員会報告

平成 11 年 1 月 28 日(木) 当所において平成 11 年
度名古屋工業技術研究所産学官連携推進委員会が開催された。

この委員会は、当地域における産業界や学会の有識者により構成され、当所における産学官連携のあり方について広く議論し、共同研究、効果的な成果、移転の進め方等の指導・助言を行うことを目的に設置された。

当所では、委員会で出された意見をもとに、更なる産学官連携を推し進める。



お知らせ

研修会報告

国際協力事業団主催による「製鋼における省エネルギーリサイクル技術」に係る研修の一環として、当所に研修会開催の依頼があり、平成 11 年 1 月 27 日(木) 海外研修生 7 名を迎え、講義並びに研究室見学を行った。



ご案内

技術指導・相談

当所において得られた特許を含めた研究成果、ノウハウ等が広く利用されることを目的に、民間企業、公共機関、大学等に対して、研究協力も含めて技術指導を行っています。

また技術相談については、各種の相談を電話、FAX、文書、面談等により応じております。



お問い合わせ 産学官連携推進センター
E-mail:kouryuu@nirin.go.jp

発行所  工業技術院 名古屋工業技術研究所

本 所: 〒462-8510 名古屋市北区平手町1-1 TEL

瀬戸分室: 〒489-0884 瀬戸市西茨町110番地 TEL(0561)82-2141-2

U R L <http://www.nirin.go.jp/>

編集発行 総務部業務課

印刷 マツモト印刷株式会社