

## テーラーメイド細孔構造を有する多孔質セラミックスの開発研究 窒化ケイ素多孔体作成用焼結助剤の検討

機能材料工学専攻・北山幹人、太田能生

### (目的)

窒化ケイ素セラミックスは、原料粉末である $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ が液相焼結中相転移し、針状の $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶がインターロックした微細組織を発達させるため、強度、靱性、耐摩耗性、耐食性に極めて優れた材料として知られている。その微細組織を生かした細孔構造を持つ多孔質組織を実現することにより、高強度、耐衝撃性を有し、透過性能に優れた多孔質窒化ケイ素は、精密(限外)ろ過フィルターへの応用が期待されている。

一般に、凹凸のある表面構造であり、さらに、内部細孔を有しかつ細孔が互いに貫通しているような多孔質材料には生物膜の付着形成が良好であることが知られており、上記の窒化ケイ素セラミックスの微細組織は、本目的に最適であると思われる。本研究の目的は、多孔質窒化ケイ素のナノ細孔により微生物を担持し、さらに、マイクロ細孔を設け液透過性を改善したナノ-マイクロ細孔構造を有する新規な多孔質組織を実現することにある。本材料は、平成20年度より、好気性、嫌気性細菌コンソーシアムを担持した「バイオフィルター」の多孔体に用いられ、九州地方の地場産業である焼酎産業から排出される高粘度、高COD廃液の処理へ最適化(テーラーメイド)される予定である。

前述のように、窒化ケイ素セラミックスは液相焼結で作成されるが、 $\alpha$ - $\beta$ 相転移が起こる1600以上の高温では、同時に焼結が進行することは避けられない。そのため、多量の有機バインダーを熱分解させることにより多孔体を作成するという従来の方法では、十分な気孔率を有する多孔体を作成できない可能性がある。その場合は、 $\alpha$ - $\beta$ 相転移は進行させるが、その後の焼結をストップさせるような新規の焼結助剤の探索が必要となる。本年度は、まず、従来の方法による窒化ケイ素多孔体の作成を試み、

次に、多孔体作成に適した新規な焼結助剤の探索を行う。

### (実験)

#### 1. 有機バインダー熱分解法の検討

市販の $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 微粉末 E-10(宇部興産社製、比表面積  $10.9 \text{ m}^2/\text{g}$ )に対して10 mol%のMgO微粉末を添加したものを焼結体の組成とした。本組成に0、30、40、60 vol%のスターチを有機バインダーとして添加し、メタノールを溶媒として窒化ケイ素製遊星ボールミルで1 h 混合後、溶媒をロータリーエバポレーターで除去し、110で2 h 乾燥した。混合粉末を60 Me'のナイロン篩で解砕し、37.5 MPaで一軸成型後、空气中500-2 hの熱処理を行うことで有機バインダーを除去し、0.5 MPa窒素雰囲気下、1800-1 h 焼成を行った。得られた焼結体は、アルキメデス法により密度を決定し、X線回折による相同定、走査型電子顕微鏡(SEM)観察を行った。

#### 2. 焼結を阻害する新規な焼結助剤の探索

市販の $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 微粉末 E-10の90 mol%に対して、表1に示した組成の焼結助剤(BaOのみBaCO<sub>3</sub>の形で添加)10 mol%を添加し、メタノールを溶媒として窒化ケイ素製遊星ボールミルで1 h 混合後、溶媒をロータリーエバポレーターで除去し、110で2 h 乾燥した。混合粉末を60 Me'のナイロン篩で解砕し、10 MPaで一軸成型、100 MPaで静水圧プレス後、1.0 MPa窒素雰囲気下、6/minの昇温速度でゆっくり昇温し、1850-2 h 焼成を行った。得られた焼結体の分析は、同上である。

表1. 焼結体の組成

No.	$\text{Si}_3\text{N}_4$	MgO	BaO	$\text{Yb}_2\text{O}_3$	Starch
	mol%				vol%
1	90	10	0	0	0
2	90	10	0	0	30
3	90	10	0	0	40
4	90	10	0	0	60
5	90	3	7	0	0
6	90	0	7	3	0
7	90	0	5	5	0
8	90	4	1	5	0
9	90	6	1	3	0

## 〈結果と考察〉

### 1. 有機バインダー熱分解法の検討

スターチを添加していない焼結体の気孔率は17.8%であり、スターチの粒子径は他の無機化合物の粒子径(サブミクロン)よりはるかに大きい(数十ミクロン)ため、焼結が進行しなければ添加したスターチの体積分率が加わった気孔率になるはずであり、これを理論気孔率とする。図1は、スターチの添加量と、理論気孔率、並びに、実測気孔率の関係を示す。図より明らかなように、実測気孔率は理論気孔率より遥かに小さく、このことは焼結が進行したことを意味する。しかし、今回用いた焼成温度以下では、 $\alpha$ - $\beta$ 相転移が完全に進行しないため、一般的に窒化ケイ素の焼結に用いられるMgOは、多孔体作成には適さないことが分かった。

### 2. 焼結を阻害する新規な焼結助剤の探索

上記の結論をふまえ、次に、焼成中に熱分解してガスを発生する化合物を添加することを試みた。 $\text{BaCO}_3$ は炭酸塩の中で最も熱分解し難い化合物であり、 $\text{CO}_2$ の解離圧は1421で1 atmである。したがって、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 表面に存在する $\text{SiO}_2$ と焼結助剤が反応して液相が生成する高温で熱分解が進行するため、焼結体内部にガス圧が生じ、焼結を阻害できる可能性がある。図2は、BaOの添加量と気孔率の関係を示す。1850 という高温の焼成温度にもかかわらず、その他の助剤の添加量によらずBaOの添

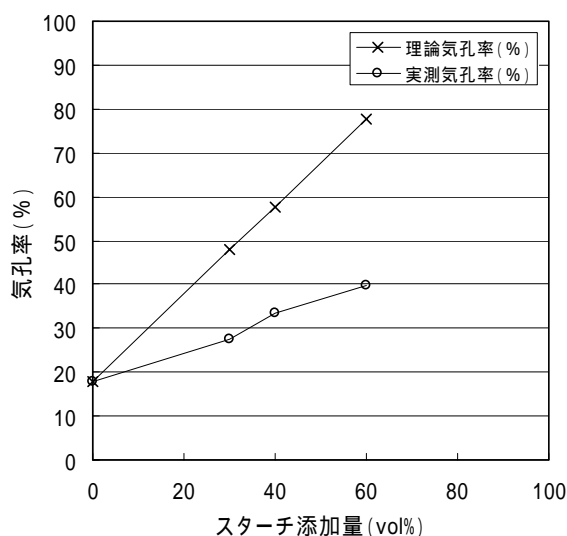


図1. スターチ添加量と多孔体気孔率の関係

加量が多いほど気孔率は大きくなっていることが分かる。写真1は、試料 No. 5 (気孔率 43.9%) の破断面のSEM写真であるが、針状の $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶がインターロックした多孔体の微細組織が観察される。また、その気孔径は、サブミクロンオーダーであり、微生物を担持するのに適していると思われる。今後、本方法でさらに高気孔率化を図り、強度測定を行う計画である。

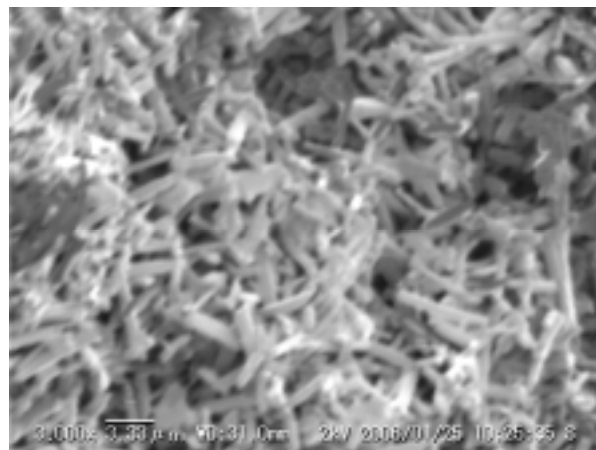


写真1.  $\text{BaCO}_3$ を添加して焼成した $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 焼結体 (気孔率 43.9%) の破断面

## 〈結論〉

一般に窒化ケイ素の焼結に用いられるMgOは、多孔体を作成するための焼結助剤としては適さないが、 $\text{BaCO}_3$ は高温で熱分解するため、焼結体内部にガス圧が生じて焼結を阻害でき、窒化ケイ素多孔体作成に適した助剤であることが見出された。

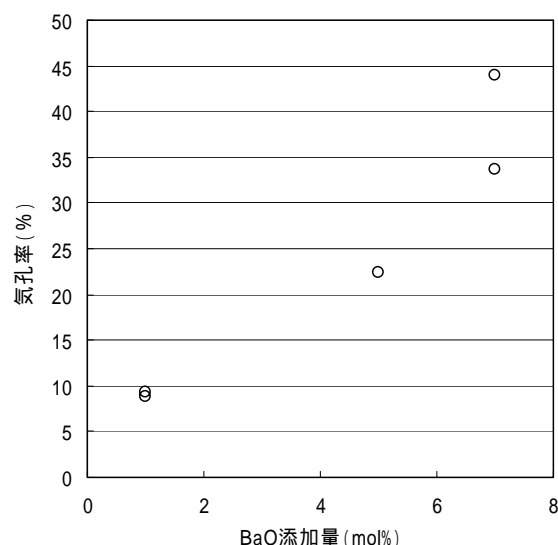


図2. BaOの添加量と気孔率の関係