

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—ナノマイクロ細孔構造を有する窒化ケイ素多孔体の開発—

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 α - Si_3N_4 が液相焼結中相転移し、針状の β - Si_3N_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、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。

平成17年度は、多孔体作成に適した新規な焼結助剤の探索を行った。 BaCO_3 は、焼結助剤が反応して液相が生じ始める1400°C以上の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することができ、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。得られた多孔体は、 β - Si_3N_4 針状結晶が絡み合ったナノ細孔構造を有する微細組織が観察された。本年度は、本助剤を用いた多孔体に、さらに、マイクロ細孔を設ける方法を検討したので、その結果を報告する。

《実験》

市販の α - Si_3N_4 微粉末E-10の90 mol%に対して、 BaO 、 MgO をそれぞれ7 mol%、3 mol% (BaO のみ BaCO_3 の形で添加)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2 h混合後、溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。110°Cで2 h乾燥後、混合粉末を60 Me'のナイロン篩で解砕した。10のポリエチレン(PE)ポットに、5 mm ϕ の Al_2O_3 ボール300 g、上記の混合粉75 g、ポリビニルブチラール(PVB)樹脂15 g、可塑剤としてアジピン酸ジオクチル(DOA)5 g、溶媒としてブタノール115 mlを加えて12 h混合後、真空脱泡した。

マイクロ細孔を設けるために今回試みた方法をFig. 1に模式的に示す。市販の塗工機(井元製作所製IMC-7000型)のガラス板上に0.1 mm厚のテフロンシートを敷き(①)、ベーカーアプリーケーター(井元製作所製BAP-3、塗布幅100 mm)を用いて、得られたペーストを250 μm 厚の塗膜とした(②)。1 h静置乾燥後、得られた塗膜上に100 Me'のPEメッシュシートを固定し(③)、上記ペーストを同様な条件で再度コーティング後(④)、72 h静置乾燥した。得られたシートをテフロンシートから剥がし、28 \times 52 mmの大きさに切断後(⑤)、所定の枚数を向きを揃えて重ね、同寸法の金型に投入し120°Cで1 h加熱後、10 MPaの圧力でシートを圧着した(⑥)。金型を放冷後圧着した成型体を取り出し、大気中、12 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ の昇温速度でゆっくり昇温することにより脱バインダーを行い、さらに500°Cまで昇温して残留炭素を分解した。BN製るつぼ中、得られた成型体を1.0 MPa窒素雰囲気下、6°C/minでゆっくり昇温し、1850°C-2 hの条件で焼成した。

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線回折により結晶相の同定を行った。また、Fig. 2に示すように、重ねたシートを上から見た方向(A)と横から見た方向(B)の両方から微構造を観察するために、焼結体をダイヤモンドブレードを用いて切断後、金コーティングを施し、走査型電子顕微鏡(SEM)観察を行った。

《結果と考察》

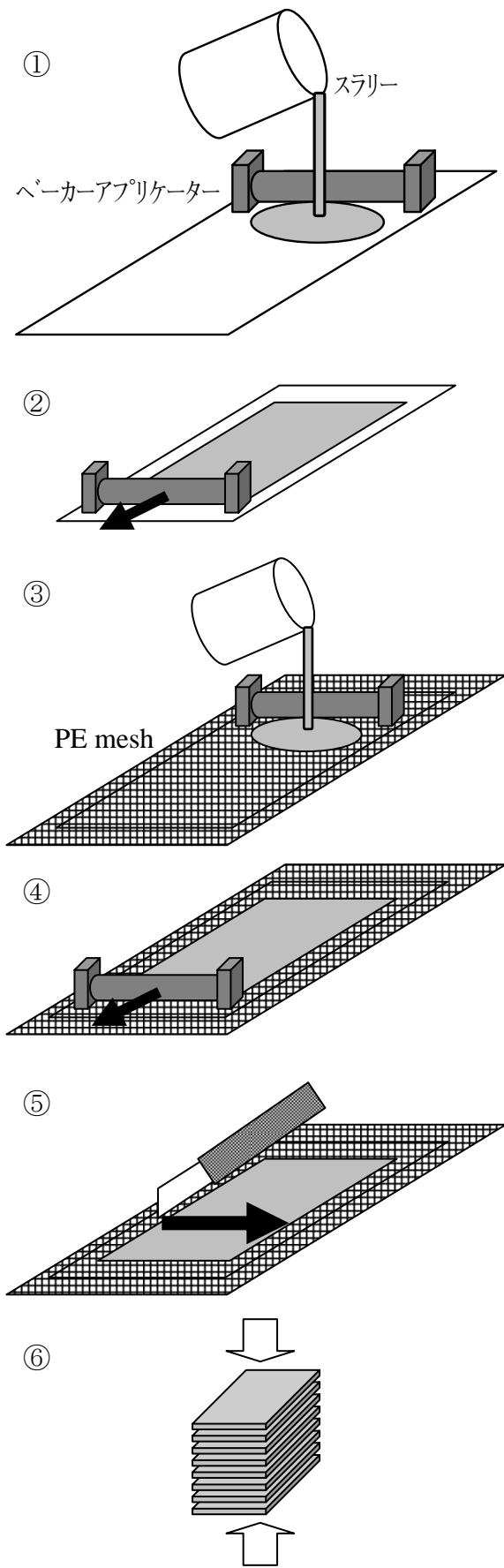


Fig. 1: Schematics of the procedures of sheet-forming and sheet-stacking.

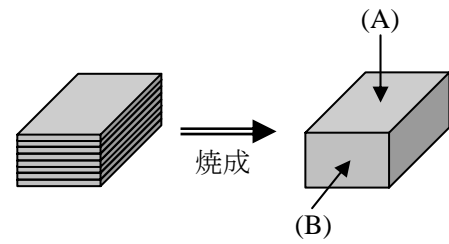


Fig. 2: Directions for SEM observation

Fig. 3 (A)と(B)は、積層シートを圧着後、脱バインダーを行い、1850°C-2 h で焼成した試料を Fig. 2 に示す(A)と(B)のそれぞれの方向から電子顕微鏡で観察した微構造を示す。図から明らかなように、窒化ケイ素内部には、PE メッシュを除いた跡が明瞭に観察され、本手法により細孔径が 100 μm 程度の貫通気孔を有する窒化ケイ素多孔体を作成することに成功したことが確認された。また、細孔内には、微生物を担持し易い窒化ケイ素の針状結晶がよく発達しており、その間隙は 1 μm 内外であることから、本研究の目的であるナノ-マイクロ細孔構造を得ることができたことが判る。

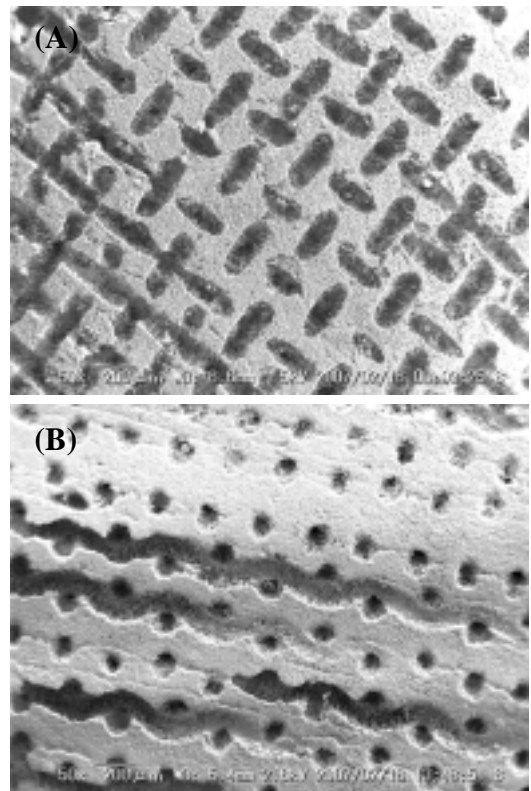


Fig. 3: Microstructures of porous Si_3N_4 with nano- and micro-pore structures. (A) and (B) are observed from the direction (A) and (B), respectively.