

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。

平成18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。具体的

には、窒化ケイ素と焼結助剤を混合した粉体に、バインダーを添加してスラリーを作成後、コントロールコーターを用いてシート成型を行った。シート成型時にポリエチレン(PE)メッシュを重ね、得られたシートを必要枚数重ねて一軸プレスによって圧着した。本圧着体を、空气中 500°C で熱処理することにより、バインダー成分とPEメッシュを除いた後、窒素圧下、 1850°C -2hで焼成した。得られた焼結体には、PEメッシュを除いた跡である $100\mu\text{m}$ 程度の貫通気孔と、 β - Si_3N_4 針状結晶が絡み合っているナノ細孔を同時に有する微細組織が観察され、目的とするナノマイクロ細孔構造を有する窒化ケイ素多孔体を得ることに成功した。

さて、(1)式のグリフィスの脆性破壊理論に示す通り、 $100\mu\text{m}$ 程度のマイクロ細孔を窒化ケイ素多孔体に導入することにより欠陥サイズ($=2a$)が大きくなるため、破壊強度 σ_c が大きく低下する。

$$\sigma_c = Y \frac{K_c}{\sqrt{\pi a}} \quad (1)$$

本年度の第一の目的は、マイクロ細孔の導入による強度低下が実用上許容しうる程度であるかどうかを確認することにある。さらに、将来的に多孔体の細孔構造を最適化する必要があるため、窒化ケイ素原料微粉末の種類や焼成条件を変えた多孔体試料を作成し、その微構造と強度の関係を明らかにすることを第二の目的とする。

《実験》

市販の α - Si_3N_4 微粉末E-5、及び、E-10の90mol%に対して、BaO、MgOをそれぞれ7mol%、3mol%(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2h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2h乾燥後、混合粉末を60Me'のナイロン篩で解砕した。

得られた混合粉末を100MPaで静水圧プレス処理により成型後、1.0Mpa窒素圧下、 1850°C で0, 2, 4h焼成した。

さらに、同じ混合粉末を用いて、平成18年度開発

した手法により、ナノマイクロ細孔構造を有する窒化ケイ素多孔体を得た。シート成型→圧着プロセスの際、ポリエチレン網を内部に導入したシート(網有)と、していないシート(網無)を重ねる比率を 0:1, 1:3, 1:2, 1:1, 1:0 と変化させた成型体をそれぞれ作成し、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、気孔率を算出した。また、焼結体をダイヤモンドブレードを用いて 3 x 4 x 50 mm の試験片に加工し、3点曲げ強度試験を行った。さらに、試験後の試料については、その破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。

《結果と考察》

Table 1 は、今回作成した多孔体の作成条件、破壊強度 (MPa)、並びに、気孔率 (%) をまとめたものである。網有シートのみを積層して作成した多孔体 (1:0) は、Fig. 1 に示すように、層間の剥離が顕著であり、破壊強度も極めて低い値であった。この層間剥離は、積層後の脱バインダー過程でポリエチレン網が分解する際に起こったと考え、網有シート間に挿入する網無シートの数を 1:1, 1:2, 1:3 と増やしてみたところ、1:2 までは層間剥離が確認されたが、1:3 ではほとんど層間剥離が観察されなくなり、その結果、強度も 50 MPa を超える値となった。層間剥離等の大きな欠陥を有しない試料については、気孔率の測定を行った。Fig. 2 は、多孔体の気孔率と

破壊強度の関係を示すが、良い負の相関を示している。近似直線の外挿から、気孔率 0% での破壊強度が一般的な窒化ケイ素焼結体の 700~800 MPa に近い値となること、さらに、気孔率 50 % 以上では極めて強度が低くなり、実用的ではないことが予想される。現在、シート成型後、シート表面に大きな欠陥が発生する問題の解決法を模索中である。



Fig. 1. Appearance of a (1:0) porous body

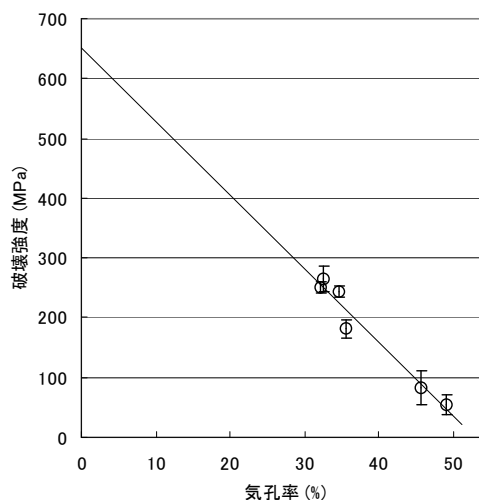


Fig. 2. Relationship between porosities and bending strengths of Si₃N₄ porous bodies.

Table 1: Fabrication methods, bending strengths and porosities of Si₃N₄ porous bodies.

原料	成型法	網有:網無	焼成条件	破壊強度(MPa)	偏差	気孔率(%)
E-10	CIP 成型	-	1850-0h	264	21	32.6
E-10	CIP 成型	-	1850-2h	244	10	34.7
E-10	CIP 成型	-	1850-4h	181	16	35.5
E-05	CIP 成型	-	1850-2h	251	10	32.1
E-10	シート成型	0:1	1850-2h	54	16	49.1
E-10	シート成型	1:3	1850-2h	82	28	45.7
E-10	シート成型	1:3*	1850-2h	58	7	-
E-10	シート成型	1:2	1850-2h	27	19	-
E-10	シート成型	1:1	1850-2h	28	27	-
E-10	シート成型	1:0	1850-2h	35	16	-