

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550225

研究課題名(和文) バイオキャストセラミックスの創製と多孔体への応用

研究課題名(英文) Synthesis of bio-cast ceramics and the application to porous materials

研究代表者

塩野 剛司 (Shiono, Takeshi)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・准教授

研究者番号：30178850

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：石炭や石油の枯渇資源からの炭素源ではなく、再生可能の木質材料を炭素源として用いて、木質材料の微細組織を活かした多孔質SiCセラミックスの作製を行った。木炭とSiとの反応は木質材料の組織に大きく依存し、維管束の直径の大きい組織を有する木材で、SiC化への応率は向上し、木質組織を活かしたSiC多孔体を作製することが可能であった。さらに炭素の粉末資源として木炭とカーボンブラックやグラファイトを比較し、その有用性を調査した結果、木炭は比較的大きな比表面積を有し、無定形炭素の結晶状態であることから、Siとの反応性が高いことが明らかになり、粉末炭素源としても有用であることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Porous SiC ceramics was prepared with charcoal as renewable carbon resource, not from drained source such as coal and petroleum oil, to utilize the microstructure of wood-based materials. The reactivity between C and Si depended on the microstructure of wood materials. The large fibrovascular bundle in wood enhanced the reactivity and successfully made a porous SiC material with the microstructure of wood materials. In order to investigate the availability of charcoal powder as carbon resource, charcoal, carbon black and graphite were investigated. Charcoal has higher reactivity with Si powder than other carbon, resulting in good porous materials, because it was amorphous and had high specific area. So charcoal was also recognized to be a useful resource of carbon as powder material.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：バイオキャスト 反応焼結 炭化ケイ素 多孔体 炭素

1. 研究開始当初の背景

近年、石油・石炭などの化石燃料の枯渇に伴うエネルギー問題や、地球温暖化などの環境問題が深刻化している。その対策として自然エネルギーの利用、循環型社会の構築が積極的に進められている。セラミックスにおいても、これらの課題への対応が望まれ、これらの問題を解決する可能性を持つ天然木質材料をテンプレートとして利用するセラミックス(バイオキャストセラミックス)の開発が期待されている。

炭化物に関する研究では竹や木質材料の炭化過程の研究と、それらの組織観察研究、固体炭素と液体シリコンの反応機構に関する研究が一時行われていた。特に日本においては主食である米の籾殻を出発原料に用いて、炭化ケイ素の合成に関する研究が1980年代に行われていたが、これらの研究は主に植物中のシリコンを利用して SiC 粉末の合成が目的で、木質材料の微細組織を積極的に利用しようとする研究はほとんどない。一方、海外ではヨーロッパ、特にドイツが中心にバイオキャストセラミックスの研究が盛んになりつつあるが、それらの研究はいずれもプロセス研究に終始し、材料物性の評価研究まで展開できた研究は極めて少ないのが現状である。また、最近ではナノ・メソオーダーの大きさの細孔を持ったセラミック多孔体が機能性材料として注目され、国内外で盛んに研究が進められている。

2. 研究の目的

本研究では、どのような微細組織を有した木質材料がバイオキャストセラミックスの合成に適しているのかを明らかにすることを最重点項目とする。また、機械的性質の評価においては、従来から均質化、ファイン化で成熟してきたセラミックス中に、木質材料が保持している成長組織の特徴を導入することが、その機械的性質の改善にどのような影響を及ぼしているのかについて解明する。さらに、粉末炭素源としての可能性も検討する。

生物体が自然に無機化されている例としては、化石や珪化木がある。また身近な存在として備炭や竹炭も無機炭化物であり、特異な吸着性能や環境浄化能力を発現している。しかしこれらの無機素材をファイン化させて、構造成・機能性セラミックス素材としての観点からの研究は、ほとんど行われていないのが現状である。本研究では炭化植物を無機原料とし、シリコンと反応させ、炭化ケイ素セラミックスとする。その際には、生物体の成長履歴を記憶した特有の組織体の合成を目指して、新たな特性発現の可能性を期待する。特に、生物資源を鋳型に用いるので、その多様性からいろいろな微細組織を有する材料ができる可能性があり、機能性材料としても期待できる。再生可能な生物資源を用いて工業材料を合成するのでバイオマスリサイクルによる循環型社会の一翼を担う可

能性があり、二酸化炭素の発生を抑制した環境にやさしい新しい製造プロセスになりうることを期待できる。また反応焼結を利用しているため通常の焼成温度に比べかなり低い温度で焼結を行うことができ、省エネルギーに大きく寄与できるものと確信している。

さらに、得られた特異な組織体の構造と物性向上、強度、弾性率などの機械的性質との関係を明らかにできれば、将来の新規多孔組織体の設計に重要な指針を与えることができ、本研究が学術的にも工学的にもたいへん重要なものになりうると確信する。

3. 研究の方法

(1) バイオキャストセラミックスのテンプレートとなる木炭およびその作製条件の調査

バイオキャストセラミックスの合成に適した組織を持つ木質材料の探索をするために、ラワン、桐、パルサなどの微細組織の異なる木材を、不活性雰囲気中、昇温速度 2 /min ~ 20 /min の条件で熱処理し、テンプレートの炭化条件を明らかにした。

(2) 炭化された木質材料の微細組織を活かしたケイ素化反応の確立

昇温速度 5 /min で熱処理条件で作製した木炭を 15 × 5 × 5 mm の直方体に加工し、C : Si = 1 : 1 (mol 比) になるように Si を秤量、Si 粉末が木炭を覆うようにアルミナ製ポットの中に入れ、管状炉内にて Ar ガス気流 (流量 100 ml/min) 中で、1450 °C、2 h の条件で、反応焼結を行った。この時、昇温速度 5 /min とした。作製された多孔体の微細組織を SEM で観察し、反応前の組織と比較、ケイ化反応の条件を検討した。

(3) 多孔質材料としての基本的な特性評価と組織観察

Si との反応は木炭の表面から成長方向に沿って Si が浸透し、ケイ化が進行すると分かっている。そこで、SiC 化した木炭を端面から成長方向に 0 mm、3 mm、7.5 mm 面で切断し、各面を XRD 分析により結晶相の同定を行った。また、各面での仮導管や木繊維に注目し、反応による微細構造の変化について SEM 観察し、Si の浸透の程度を調べた。さらに水銀ポロシメーターを用い、細孔径分布測定を行うことで、Si との反応前後における細孔径の変化について調べた。

(4) 炭素源としての木炭の有用性の調査と木炭粉末を利用した多孔体の作製

木質材料に由来する種々の炭素粉末を作製し、カーボンブラック、グラファイトなど、他の炭素源と、粒子径、比表面積などの粉体の基礎的物性を比較すると共に、Si との反応性を評価した。さらに、炭素粉末と Si 粉末の混合比を変化させ、SiC 多孔体の作製を行った。

4. 研究成果

(1) 木質構造を活かしたセラミックスの作製
木材の構造を活かしたSiCセラミックスの作製において、導管・木繊維の細孔が大きな木材を選択し、緩やかな昇温速度で炭化させた後、溶融合浸法を用いて溶融Siと反応させることにより以下の知見を得た。

5 /min以下の緩やかな昇温速度で木材を炭化させることにより、ラワン・キリ材は木炭になった後もその組織を保持していることが分かった。

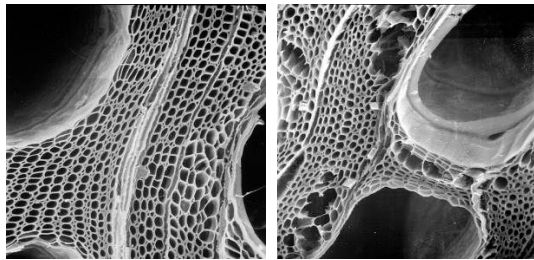


図1 ラワン材を昇温速度を変えて作製した木炭の微細組織。

図1は、ラワン材を昇温速度5 /min(左)、20 /min(右)で熱処理した木炭の微細組織である。昇温速度が20 /minでは導管の周囲などで多くの繊維部分で破損が起こっている様子が観察できた。10 /minでもラワンについては導管周囲での繊維部分の破損が観察できた。一方、5 /min以下でゆっくり炭化させた木材においては、組織を破損することなく、木材自身の組織を維持したままの木炭を得ることができた。また、キリ、バルサなど他の木材についても、同じ結果が得られた。

XRD分析とSEM観察の結果から、ラワン・キリの木炭はAr雰囲気中、1450 でSiを溶融合浸させ反応焼結を行うことにより、試験片内部にまでSiCが生成することが分かった。

図2は、長さ15mmのラワン材を炭化、ケイ化反応させた試験片を端面から順次XRD分析した結果である。試験片中心部(15mm)までSiCが生成していることが認められる。

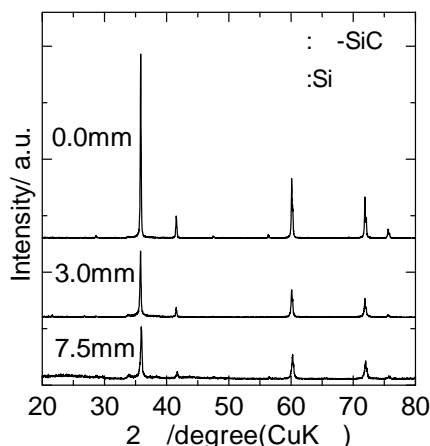


図2 ケイ化反応後の各部に結晶相。

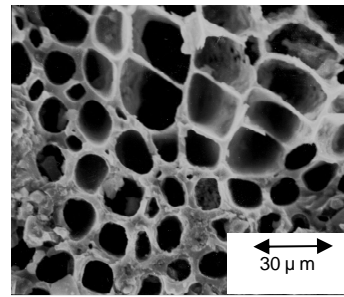


図3 ケイ化反応後の微細組織。

図3は、ケイ化反応後の微細組織をSEM観察した結果で、木質材料特有の構造がケイ化反応後も保持されていることが分かる。さらに、この試験片を大気中で熱処理し、未反応炭素を除去した後も、木材の構造を維持していることが明らかになった。すなわち、Si含浸法で、木質組織を活かしたバイオキャストセラミックスの作製が可能であることが明らかになった。

木炭のケイ化反応は、木質組織に大きく依存することが明らかになった。特に広葉樹の中でも大きな導管・木繊維直径を有するラワン、キリ、バルサをSiCセラミックスの鑄型として用いることで、竹や樫、クヌギを用いた場合よりも高い木炭の反応率を持ったSiCセラミックスを作製することができた。さらに木質組織が緻密な試料では、試料内部で未反応の炭素が多く存在することも明らかになった。

(2) 炭素源としての木炭の有用性の調査

木炭、カーボンブラック、グラファイトを出発原料に用いて、Siと反応させることにより、SiC多孔体を作製した。各種炭素源粉末の比表面積や結晶状態および得られたSiCの結晶状態を比較し、木炭の炭素源としての有用性を調査した結果、以下の知見を得た。

各種炭素源粉末の粒子径と比表面積の関係から、木炭は粒子内にも多孔質構造を有しており、SiとCのような固相-液相反応に有利であることが分かった。

表1 各種炭素粉末の基礎特性

試料	平均粒子径 /nm	比表面積 /m ² g ⁻¹
木炭	2831	65.3
カーボンブラック #3050B	50	50
カーボンブラック #4350B	50	38
グラファイト	5000	17.6

表1より、木炭の粒子径がカーボンブラックより大きいにもかかわらず、高い比表面積を有している。これは、木炭の粒子内部に木

質材料に特有の細孔が存在しているためだと判断でき、この細孔がSiとの反応に大きく寄与しているものと考えられる。

各種炭素源粉末の結晶状態をXRD分析により調査した結果、木炭はカーボンブラックよりも無定形炭素状態であることが確認された。

各種炭素源粉末を用いてSiCを作製すると、黒鉛化度の低い炭素源粉末ほど、反応後の寸法変化が少ないことが分かった。

炭素源に木炭を用いて作製したSiCの生成量や結晶化度が他の炭素源粉末を用いた場合に比べ優れていることが分かった。

図4は、各種炭素粉末とSi粉末を1450℃、不活性雰囲気中で反応させたときの生成反応物をXRD分析した結果である。図中の#4350Bと#3050Bは、カーボンブラックである。いずれの炭素源を用いてもSiCの生成は認められるが、木質材料を起源とした炭素を使って作製したSiCの回折強度一番強く、SiC生成に有効であることが分かる。さらに、この回折強度の強さは、原料の炭素源の結晶性に大きく関連していることが明らかになった。原料の炭素の結晶性は、木炭 < カーボンブラック (#3050B) < カーボンブラック (#4350B) < グラファイトの順で、結晶性の良い炭素源からは、結晶性の良いSiCを作製できない傾向が明らかになった。

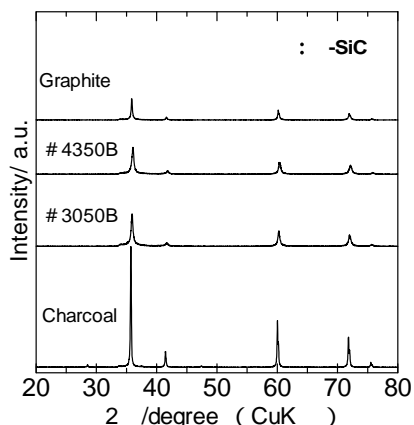


図4 種々の炭素粉末とシリコンとの反応性。

以上のように、木炭は従来用いられてきた炭素源に比べ、比表面積や反応性に優れており、SiC調整用の炭素源として有用であることが分かった。このことから、実際に反応焼結SiCを作製する手段として、炭素粉末を用いることが有効であると考えられた。

(3) 木炭粉末を利用した反応焼結多孔体の作製

木炭を炭素源粉末に用いた多孔質SiCを作製する際に、その焼結体の特性に木炭粉末の粒子径、成形圧、Siと木炭粉末の混合比がいかなる影響を及ぼすかを調査した結果、以下

の知見を得た。

反応焼結SiCの結晶化度については、炭素源に用いる木炭粉末が微細なほど向上することが分かった。しかし、微細な木炭粉末ほど成形性が悪化することから、櫟炭粉末を用いた場合には焼結特性の低下が見られた。

反応焼結SiCの焼結特性を向上させるために、CIP処理をSiC粉末の成形体に施すことで、その焼結特性が向上することが分かった。しかし、粗い木炭粉末を炭素源とした場合には、その焼結体に発汗現象が発生した。

反応焼結法で得られるSiCの細孔容積を更に高めるために、SiC原料粉末のSi/Cの混合比を化学量論組成から、炭素過剰(Si<C)にすることで更に大きな細孔容積を持った反応焼結SiCを作製できることが分かった。

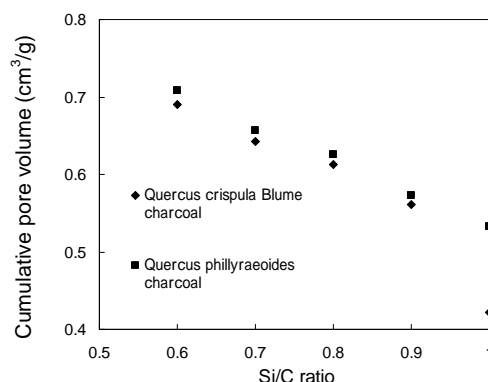


図5 Si/Cを変えて作製した多孔体の細孔積算。

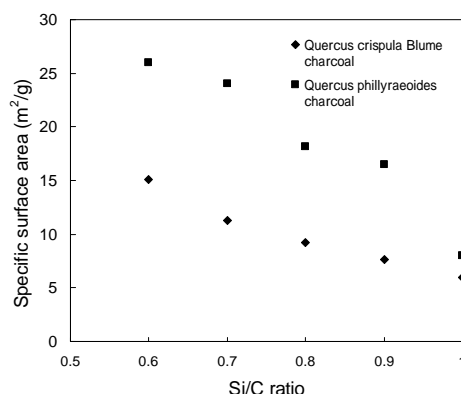


図6 Si/Cを変えて作製した多孔体の比表面積。

図5および図6は、Si粉末とC粉末の混合比を変化させ作製した多孔体の細孔の積算と比表面積である。SiC原料粉末中のSiの混合量を減少させていくことで、反応焼結SiCの細孔容積量と比表面積が増加していくことが分かる。また櫟炭由来のSiCはSi混合量が減少していくと櫟炭由来のSiCに比べ、わずかに細孔容積量が多いだけであるにも関わらずおよそ2倍

の比表面積を有していることが分かった。これは、細孔における細孔容積と比表面積の増加に起因しているものと判断できた。

以上のことから、反応焼結法からSiCを作製するにあたり、炭素源である木炭粉末の粒子径、成形圧、Si/Cの混合比を調整することでより、組織制御可能な多孔質なSiCが得られることが明らかになった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計 2 件)

水津良太・塩野剛司・岡本泰則、反応焼結を利用した SiC 多孔体の作製、日本セラミックス協会第 7 回関西支部学術講演会、平成 24 年 7 月 13 日、神戸大学
塩野剛司・星野浩志・三船有希・岡本泰則、木質組織を利用した SiC セラミックス作製、日本材料学会第 61 期学術講演会、平成 24 年 5 月 26 日、岡山大学

6. 研究組織

(1)研究代表者

塩野 剛司 (SHIONO Takeshi)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・准教授

研究者番号：3 0 1 7 8 8 5 0

(2)研究分担者 (OKAMOTO Tasunori)

岡本 泰則

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・教授

研究者番号：5 0 1 0 1 2 5 9

塩見 治久 (SHIOMI Haruhisa)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・准教授

研究者番号：6 0 2 1 5 9 5 2