

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-177693

(P2005-177693A)

(43) 公開日 平成17年7月7日(2005.7.7)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
B O 1 D 39/20	B O 1 D 39/20	4 D O 1 9
B O 1 D 39/00	B O 1 D 39/00	B
C O 4 B 41/85	C O 4 B 41/85	C

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-425485 (P2003-425485)	(71) 出願人	000006633 京セラ株式会社 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
(22) 出願日	平成15年12月22日(2003.12.22)	(72) 発明者	上舞 純哉 鹿児島県川内市高城町1810番地 京セラ株式会社鹿児島川内工場内
		Fターム(参考)	4D019 AA01 AA03 BA05 BB07 BC20 BD01 CA03 CB06

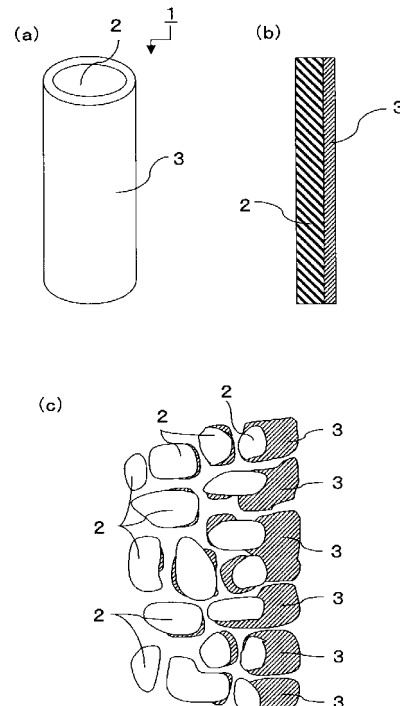
(54) 【発明の名称】 フィルタ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 腐食性の液体若しくは蒸気に接する箇所に用いるフィルタにおいて、強度劣化や細孔径の変化等が生じやすく、またフィルタから溶出した成分が液若しくは気体と反応して水酸化物を形成して析出しやすいため、細孔を塞いでしまうといった課題があった。

【解決手段】 セラミック多孔質体2の少なくとも一表面にY₂O₃を主成分とする耐食膜3を形成してなるフィルタ1であって、前記耐食膜3のX線回折におけるセラミック多孔質体2成分と耐食膜3成分であるY元素との反応生成物の最高結晶ピークにおける強度値をY₂O₃の最高結晶ピーク値における強度値で除した値を0.1以下とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

セラミック多孔質体の少なくとも一表面に Y_2O_3 を主成分とする耐食膜を形成してなるフィルタであって、前記耐食膜のX線回折におけるセラミック多孔質体成分と耐食膜成分であるY元素との反応生成物の最高結晶ピークにおける強度値を Y_2O_3 の最高結晶ピーク値における強度値で除した値が0.1以下であることを特徴とするフィルタ。

【請求項2】

前記X線回折による Y_2O_3 の最高結晶ピークの半価幅を 1.3° 以下としたことを特徴とする請求項1に記載のフィルタ。

【請求項3】

前記セラミック多孔質体の平均細孔径が $0.05 \sim 80 \mu m$ 、気孔率が $10 \sim 70\%$ であることを特徴とする請求項1または2に記載のフィルタ。

【請求項4】

請求項1～3の何れかに記載のフィルタの製造方法であって、前記セラミック多孔質体の一表面に、Yを主成分とするゾル液の膜を形成した後、 $500 \sim 1200$ で熱処理することによって耐食膜を形成することを特徴とするフィルタの製造方法。

【請求項5】

前記セラミック多孔質体をゾル液に浸漬するかまたはセラミック多孔質体に塗布することにより、厚み $0.1 \sim 2.5 \mu m$ のゾル液の膜を形成後、 $500 \sim 1200$ で熱処理する工程を繰り返すことによって所定厚みの耐食膜を形成することを特徴とする請求項4

10

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セラミック多孔質体に耐食膜を形成したフィルタ及びその製造方法に関するもので、特に、腐食性の液体や気体などに接する場所で有効に用いられるものである。

【背景技術】

【0002】

近年、セラミック多孔質体は、固体、液体、気体をそれぞれ分離するための各種フィルタに用いられており、同様の用途に用いられる有機高分子膜と比較して、耐熱性、耐食性、耐久性、耐圧性、物理的強度に優れていることが知られている。

30

【0003】

しかし、例えば、アルミナセラミックスなどで作製された前記セラミック多孔質体においては、アルカリ性を示す液や蒸気に長時間曝されると、アルミナセラミックス中に含まれるSi成分、Ca成分等が溶出し、液や蒸気の成分と反応して水酸化物を形成し、前記液中若しくは蒸気中に析出し、前記セラミック多孔質体の持つ細孔を塞いでしまうといった課題があった。また、アルカリ性の液や蒸気に長時間曝されてSi成分、Ca成分等の溶出した箇所は強度が劣化したり、細孔径が拡大するなどの課題があった。

【0004】

例えば、特許文献1には、通気フィルタとして使用する際に、セラミック多孔質支持体と、 $1nm$ 以下の細孔径が全細孔容積の 80% 以上占めるセラミック層とからなるセラミック複合部材が開示されているが、前記セラミック複合部材内に侵入した腐食性の液や蒸気が、セラミック複合部材を浸食し、信頼性を低下させること、または前記アルミナセラミックスのようにSi成分、Ca成分が溶出して液や蒸気と反応して形成された水酸化物が細孔を塞いでしまうことや、Si成分、Ca成分が溶出した箇所の強度劣化、細孔径の拡大などが現実に懸念されている。

40

【0005】

このため、アルカリ性に調整されたインクのような液体の場合には、分野は違うが、特許文献2に示すように、アルミナセラミックス中のアルミナ以外の SiO_2 、 CaO 、および MgO を含有し、その含有量を所望の範囲とすることによって、耐食性の劣る結晶が

50

析出することを防止し、前記アルミナセラミックス中のガラス成分がインク中へ溶出することを防ぐ方法が示されている。

【0006】

また、特許文献3には、アルミナまたはアルミナ化合物を含有するセラミック焼結体中のNaの量が Na_2O 換算で0.5重量%以下とすることによってインクの凝集を防止する方法が記載されている。

【0007】

最近ではシリカやアルミナセラミックス等にかわり、耐食性に優れた部材として、フッ素系や塩素系などのハロゲン系腐食性ガス雰囲気下で、プラズマに曝される表面を周期律表第3a族元素の酸化物またはフッ化物により形成することが提案されているとともに、一方では、従来から用いていた部材を基材として、それに耐食膜や耐食層を形成することにより、従来の部材の特性を生かし、その耐食性を改善しようという提案がなされている。

10

【0008】

このような提案として、特許文献4に示すように、基材をアルミナとし、その表面にイットリウム・アルミニウム・ガーネット($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、以下YAGと称す)層を形成させたセラミック部材が提案されている。

【0009】

また、特許文献5ではセラミック基材表面に周期律表第2族あるいは第3族元素の少なくとも1種を主成分とする焼結体からなる耐食膜を、基材と耐食膜との反応層を介して接

20

【0010】

このような耐食性部材を作成する方法として、先ず基材成分となる原料を例えば、金型プレス成形により一定の圧力で押圧して、基材成形体を形成し、次に前記基材成形体上に耐食材用原料を充填するとともにこれを一定の圧力で押圧して基材成形体上に耐食材成形体を形成し、複合成形体を得る。しかる後、大気雰囲気中で約1500～1750で焼成する。アルミナからなる基材表面にYAGまたは Y_2O_3 層を形成する際は耐食膜と基材との間に基材成分と耐食膜成分が反応することにより生成される YAlO_3 、 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 等からなる相互拡散層が存在し、この相互拡散層によって耐食膜は基材に強固に固着されるようになっている。

30

【特許文献1】特開平11-216303号公報

【特許文献2】特開2001-179968号公報

【特許文献3】特開2003-1822号公報

【特許文献4】特開2002-87894号公報

【特許文献5】特開2002-192655号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかしながら、近年ではセラミック多孔質体の使用される箇所の多様化により、それに伴って接する液体若しくは蒸気も多様化しているのが現状で、とくに腐食性の液体若しくは蒸気に接する箇所においては、上記セラミック多孔質体の強度劣化や細孔径の変化、あるいは溶出した成分が液若しくは気体と反応して、水酸化物を形成して析出したり、前記液体や蒸気に存在する異物などによって、細孔を塞いでしまうといった課題があった。

40

【0012】

そのために、強アルカリ性の液体、例えば水酸化ナトリウム溶液を用いて、前記セラミック多孔質体の表面に析出した水酸化物や異物を溶解させ、目詰まりを解消させる薬液洗浄法が一般的に用いられるのであるが、この薬液洗浄法を用いると、セラミック中に固溶しているNaやCaが溶けだして細孔径が変化し、それまで阻止していた異物を通過させてしまったり、逆に水酸化物を生成して細孔を塞いでしまい通水性能を低下させてしまうなど、更には機械的強度が低下し、前記セラミック多孔質体を破壊してしまうなどの問

50

題があった。

【0013】

また、使用する液体がインクであるような場合、分野は違うが、特許文献3に示すように、アルミナまたはアルミナ化合物を含有するセラミック焼結体中のNaの量を Na_2O 換算で0.5重量%以下とすることによってインクの凝集を防止する方法が記載されているが、このような特許文献3に示す技術を用いたとしても、特許文献1に示すような、セラミック多孔質体の持つ細孔径が小さいものが要求されるようになると、わずかのNaの量でできる液の凝集が細孔を塞いでしまうという同様の問題が発生していた。

【0014】

また、特許文献4や特許文献5に示す方法においては、前述のような基材成分と耐食膜成分の化合物からなる相互拡散層を有する耐食性部材では、相互拡散層の厚みが $20\mu m$ 以上となり、この相互拡散層の断面を観察すると、化合物としては不安定な傾斜層となっているため、耐食膜の厚みが $20\mu m$ 以上の場合には十分に耐食性を有する部材を得ることができるが、厚み $20\mu m$ 以下のような薄い耐食膜を形成する場合には、耐食膜の殆どが前記基材成分と耐食膜成分との反応により生成される相互拡散層で構成され、耐食性が低下してしまうという問題を有している。

10

【0015】

このような厚み $20\mu m$ 以下の薄い耐食膜を形成し、高温で熱処理したものは、相互拡散層が厚くなり、耐食部材の表面のX線回折における基材成分と耐食膜成分であるY元素との反応生成物の最高結晶ピークにおける強度値と、 Y_2O_3 の最高結晶ピークにおける強度値の比が0.1を超え、上述したとおり耐食膜の耐食性が低下する。

20

【0016】

また、Si元素を含むセラミックスからなる基材に、周期律表第2族あるいは第3族元素の少なくとも1種を主成分とするYAGまたは Y_2O_3 からなり、厚みが $20\mu m$ 以下の薄い耐食膜を形成した場合、基材成分であるSiと耐食膜成分であるY元素の酸化物である $Y_2Si_2O_7$ （ダイシリケート）等の反応生成物が生成されるが、高温熱処理による拡散が大きいため、化合物としては不安定な傾斜層となり、耐食性が低下するといった問題があった。

【課題を解決するための手段】

【0017】

したがって、本発明のフィルタは、セラミック多孔質体の少なくとも一表面に Y_2O_3 を主成分とする耐食膜を形成してなるフィルタであって、前記耐食膜のX線回折におけるセラミック多孔質体成分と耐食膜成分であるY元素との反応生成物の最高結晶ピークにおける強度値を Y_2O_3 の最高結晶ピーク値における強度値で除した値が0.1以下であることを特徴としている。

30

【0018】

また、本発明のフィルタは前記X線回折による Y_2O_3 の最高結晶ピークの半価幅を 1.3° 以下としたことを特徴としている。

【0019】

さらに、本発明のフィルタは前記セラミック多孔質体の平均細孔径が $0.05\sim 80\mu m$ 、気孔率が $10\sim 70\%$ であることを特徴としている。

40

【0020】

そして、本発明のフィルタの製造方法は、前記セラミック多孔質体の一表面に、Yを主成分とするゾル液の膜を形成した後、 $500\sim 1200$ で熱処理することによって耐食膜を形成することを特徴としている。

【0021】

加えて、本発明のフィルタの製造方法は、前記セラミック多孔質体をゾル液に浸漬するかまたはセラミック多孔質体に塗布することにより、厚み $0.1\sim 2.5\mu m$ のゾル液の膜を形成後、 $500\sim 1200$ で熱処理する工程を繰り返すことによって所定厚みの耐食膜を形成することを特徴としている。

50

【発明の効果】

【0022】

本発明のフィルタは、セラミック多孔質体の少なくとも一表面に Y_2O_3 を主成分とする耐食膜を形成して、前記耐食膜のX線回折におけるセラミック多孔質体成分と耐食膜成分であるY元素との反応生成物の最高結晶ピークにおける強度値を Y_2O_3 の最高結晶ピーク値における強度値で除した値が0.1以下としていることから、セラミック多孔質体の成分と耐食膜成分であるY元素との反応生成物が極めて少なく、耐食膜表面の殆どが Y_2O_3 で覆われることとなり高い耐食性を有する。

【0023】

また、本発明のフィルタは、前記X線回折による Y_2O_3 の最高結晶ピークの半価幅を 1.3° 以下とすることによって、より高い耐食性を示す Y_2O_3 耐食膜を得ることができる。

【0024】

さらに、本発明のフィルタは前記セラミック多孔質体の平均細孔径が $0.05 \sim 80 \mu m$ 、気孔率が $10 \sim 70\%$ とすることによって、各細孔が連通して各種フィルタとして好適に用いることができる。

【0025】

そして、本発明のフィルタの製造方法によれば、前記セラミック多孔質体の一表面に、Yを主成分とするゾル液の膜を形成した後、 $500 \sim 1200$ で熱処理することによって、セラミック多孔質体の成分と耐食膜成分との化合物からなる相互拡散層を少なくして耐食性を高めた耐食膜を得ることができる。

【0026】

加えて、本発明のフィルタの製造方法であるセラミック多孔質体をゾル液に浸漬するかまたはセラミック多孔質体に塗布することにより、厚み $0.1 \sim 2.5 \mu m$ のゾル液の膜を形成後、 $500 \sim 1200$ で熱処理する工程を繰り返すことによって、 $20 \mu m$ 以下の薄い耐食膜を形成することができ、熱処理の際に耐食膜が収縮して表面に割れを発生することを防止することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

次に、本発明を実施するための最良の形態をろ過用フィルタを例に説明する。

【0028】

図1(a)は本発明のフィルタを用いたろ過用フィルタの斜視図、(b)は同図(a)のX-X線における断面図、(c)は同図(b)を拡大した部分拡大断面図を示す。

【0029】

ろ過用フィルタ1は、両端が開口した円筒状をなし、複数の細孔を有するセラミック多孔質体2と、その表面に耐食膜3とを備えてなり、ここでは外周面側に耐食膜3を形成してある。

【0030】

そして、このようなろ過用フィルタ1は、図2に示すようなろ過用モジュールにおけるろ過用フィルタ1として有効に用いることができる。図2は本発明のろ過用フィルタ1を用いたろ過用モジュール8の一部を破断した斜視図を示すものである。

【0031】

このろ過用モジュール8は、封止された円筒状の内部が中空のモジュール本体7の外周部に入液口5を設けるとともに、モジュール本体7の中心軸に平行に、一方端をシリコン栓4で封止し、他方端を出液口6として開口した図1に示するろ過用フィルタ1のシリコン栓4側を内部に挿入して固定し、前記出液口6側をモジュール本体7の外部となるように設定して構成してある。

【0032】

このろ過用モジュール8を用いて液体をろ過するには、入液口5より液体を流入させるとモジュール本体7内部が液体で充填されるとともに、ろ過用フィルタ1の細孔を通過し

10

20

30

40

50

て、前記ろ過用フィルタ 1 内部の中空部を通して、出液口 6 からろ過した液体が出液する仕組みとなっている。このとき、前記ろ過用フィルタ 1 の細孔径を適宜選択すれば、入液した液体から各種のろ過物質を分離することができるようにしてある。

【0033】

そして、図 1、図 2 に示す本発明のろ過用フィルタ 1 は、セラミック多孔質体 2 の表面に耐食膜 3 を備えてなることから、セラミック多孔質体 2 が腐食性の液体や蒸気によって強度劣化や細孔径の変化を起こすことなく、さらには溶出した成分が液体や気体と反応して、水酸化物を形成して析出し、細孔径を塞いでしまうといった問題を防止することができる。また、腐食性の強い物質を含有した液体などのろ過に有効に用いることができるとともに、例えば、上述のろ過用フィルタ 1 を用いて水を処理する場合、長時間ろ過を続けて固着した異物が除去できなくなった場合においても、水酸化ナトリウム溶液などで、ろ過用フィルタ 1 表面の異物を溶解させ、目詰まりを解消させる薬液洗浄法を採用することができるのである。

10

【0034】

ここで、本発明のろ過用フィルタ 1 における耐食膜 3 は、 Y_2O_3 を主成分とし、耐食膜 3 の X 線回折におけるセラミック多孔質体 2 成分と耐食膜 3 成分である Y 元素との反応生成物の最高結晶ピークにおける強度値を Y_2O_3 の最高結晶ピーク値における強度値で除した値（以下、単に強度比という）が 0.1 以下に特定される。

【0035】

前記強度比が 0.1 以下であると、セラミック多孔質体 2 成分と耐食膜 3 成分である Y 元素との反応生成物が極めて少なく、耐食膜 3 表面の殆どが Y_2O_3 結晶で覆われていることとなり高い耐食性を有するからである。

20

【0036】

なお、上記耐食膜 3 表面にセラミック多孔質体 2 成分と耐食膜 3 成分である Y 元素との反応生成物は耐食膜 3 の一部として生成するため、耐食性を向上させるためには生成されないことがより好ましい。

【0037】

この場合、耐食膜の表面は Y_2O_3 結晶のみで構成されるため、X 線回折における反応生成物のピークは検出されず、 Y_2O_3 の最高結晶ピーク強度値との強度比は 0 となることがより好適である。

30

【0038】

一方、強度比が 0.1 以上になると、反応生成物は、不安定な傾斜層の領域が大きくなり緻密な膜が得られず、耐食膜 3 の表面に多数の気孔が存在することとなり、前述の腐食性の液体や蒸気に接する表面積が増加し、耐食性が低下するからである。

【0039】

図 3 に本発明の一例として、セラミック多孔質体 2 を窒化珪素セラミックスによって形成し、その表面に形成した厚さ約 $10\ \mu\text{m}$ の Y_2O_3 の耐食膜の表面を X 線回折した際の結晶ピークのスペクトル図を示す。

【0040】

なお、図 3 は Y_2O_3 等の結晶により回折された X 線強度を回折図形の形で記録したスペクトル図であり、縦軸はピーク強度、横軸は耐食膜 3 表面への X 線入射角度を 2θ としたときの 2θ の角度を示している。

40

【0041】

また、前記 X 線回折は、入射角度を $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ として測定し、測定装置としては理学社製の RINT1400V 型を用いている。

【0042】

図 3 中、 Y_2O_3 が Si_3N_4 、 Si_3N_4 がセラミック多孔質体 2 の窒化珪素の Si 元素と耐食膜 3 の Y 元素との反応生成物である $Y_2Si_2O_7$ の結晶ピークを表している。

【0043】

図 3 において $2\theta = 29^\circ$ 付近に Y_2O_3 の最高結晶ピークがあり、また $Y_2Si_2O_7$

50

7 の最高結晶ピークが $2\theta = 32^\circ \sim 33^\circ$ 間に存在している。そして、それら $Y_2Si_2O_7$ の強度比は 0.1 以下となる。

【0044】

この強度比の制御は、通常、焼成温度、時間にてなされる。

【0045】

さらに本発明では、上記 $2\theta = 32 \sim 33^\circ$ 間に存在する $Y_2Si_2O_7$ の強度比が 0 となるのがより好適である。

【0046】

このように Y_2O_3 からなる耐食膜 3 の表面の X 線回折における反応生成物の強度比を 0.1 以下とできるのはその製法に特徴を有しており、詳細を後述するが、セラミック多孔質体 2 表面に耐食膜 3 を形成する際に、Y からなるゾル液を用いて形成することにより得ることができる。

【0047】

なお、上記反応生成物とは、セラミック多孔質体 2 成分が窒化珪素又は炭化珪素である場合には主に $Y_2Si_2O_7$ があげられ、アルミナである場合には $YAG (Y_3Al_5O_{12})$ 、 $YAP (YAlO_3)$ 、 $YAM (Y_4Al_2O_9)$ があげられ、Y 元素とセラミック多孔質体 2 成分の両者を有する化学式で表されるものである。

【0048】

そして、前記アルミナについては、その反応生成物を列記したが、実際には、前記の反応生成物を生じることは少なく、発生したとしてもわずかである。

【0049】

さらに、セラミック多孔質体 2 がジルコニアである場合には、反応生成物は生成することがないため、強度比は 0 となる。

【0050】

また、耐食膜 3 は、上述の X 線回折における Y_2O_3 の最高結晶ピークにおける半価幅を 1.3 以下とすることが好ましい。

【0051】

この半価幅が 1.3 より大きくなると、耐食膜 3 が十分に結晶化せず不安定で、緻密な膜が得られにくくなるために、耐食性が低下する。

【0052】

なお、上記半価幅とは、 $2\theta = 29^\circ$ 付近の Y_2O_3 の最高結晶ピーク強度から、X 線回折における回折角度読み取り方法のうち半価幅中点法を用いて求めた中点位置のピーク幅 (2θ) を示しており、図 3 での半価幅は 0.6° である。

【0053】

また、前記耐食膜 3 の厚みは、 $0.1 \sim 2.0 \mu m$ とすることが好ましく、セラミック多孔質体 2 の複雑な形状のものについてもコーティングが可能となり、さらに $1.0 \mu m$ 以下であればより微細な形状にもコーティング可能で、さらにはセラミック多孔質体 2 の細孔径が $0.5 \mu m$ を超える場合、且つコーティング厚みが $0.2 \mu m$ 未満であれば、気孔の表面までもコーティング可能となりより好適である。

【0054】

さらに、前記耐食膜 3 は、その平均結晶粒径が $0.01 \mu m$ 以下であることが好ましく、耐食膜 3 を形成するセラミック多孔質体 2 の気孔が耐食膜 3 によって埋まることを防止することができる。

このような耐食膜 3 を形成するセラミック多孔質体 1 は、アルミナ、コージエライト、ムライト、窒化珪素、炭化珪素、ジルコニア等様々なセラミックスを用いることができる。特に、アルミナは製作が容易であり、比較的安価であることから、前記セラミック多孔質体 2 として広範囲に適用することができる。また、前記各セラミック多孔質体 2 の機械的特性等を生かすことにより、ろ過用フィルタ 1 として必要な機械的特性を得ることができる。

【0055】

10

20

30

40

50

また、前記セラミック多孔質体 2 は、各細孔が連通していることが重要であり、その平均細孔径は、 $0.05\ \mu\text{m} \sim 80\ \mu\text{m}$ 、気孔率が $10 \sim 70\%$ とすることが好ましい。結晶間の空壁を利用して連通させることができ、耐食膜 3 によって細孔が遮断されることもなく、且つ機械的強度も付与することができる。

【0056】

前記平均細孔径が $0.05\ \mu\text{m}$ より小さいと、耐食膜 3 を形成する際に、細孔を遮断してしまう恐れがあり、平均細孔径が $80\ \mu\text{m}$ より大きいと、表面に形成する耐食膜 3 がセラミック多孔質体 1 の細孔内深くまで入り込み耐食膜 3 の表面状態が不均一になり、耐食膜が接触や振動で破損しやすくなるので好ましくない。

【0057】

さらに、平均細孔径の範囲としては、強度、気孔の連通、耐食膜 3 の形成の機能を同時に発揮するためにも $0.1 \sim 10\ \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0058】

またさらに、上記平均細孔径が $1\ \mu\text{m}$ 未満であれば水処理用フィルタとして、平均細孔径が $50\ \mu\text{m}$ 以下であればパティキュレートフィルタとして、平均細孔径が $1\ \mu\text{m} \sim 70\ \mu\text{m}$ であれば通気フィルタとして用いることができる。

【0059】

なお、セラミック多孔質体 1 の平均細孔径は水銀圧入法を用いて測定した値である。

【0060】

またセラミック多孔質体 2 の気孔率が 10% より小さいと、細孔が連通しにくく、 70% より大きくなると、機械的強度を付与することができるため、ハンドリングが容易にできるため、気効率は $10\% \sim 70\%$ の範囲であることが好ましい。

【0061】

なお、このようなセラミック多孔質体 2 を得るには、予め、有機物を添加して焼成する方法や、セラミック多孔質体 2 が焼結する温度よりも低い温度で焼成するという一般的なセラミック多孔質体の製造方法で容易に作製できる。

【0062】

また、詳細を後述するように耐食膜 3 を形成する方法として、ゾル液を塗布する方法を用いて、ゾル液に浸漬させた後、真空雰囲気中で脱気する方法や、ゾル液に浸漬させた後、通気させてから焼成したり、更には、予め、ゾル液に有機物を添加して焼成する方法などで細孔の遮断を防止することができる。

【0063】

ここで、上述のろ過用フィルタ 1 の製造方法を説明する。

【0064】

まず、セラミック多孔質体 2 として、平均結晶粒子径 $1.0\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ のセラミックス原料を用いて、金型プレス成形や押出し成形、射出成形などの一般的な成形方法を用いて所要の形状に成形し、焼成を行う。

【0065】

セラミック多孔質体 2 として、前述のように予め有機物を添加する方法や、多孔質体が焼結する温度よりも低い温度で焼成するという一般的なセラミック多孔質体の製造方法で容易に作製できる。また、一般的に知られている、原料粉末の粒径が大きいほど細孔径が大きくなることを利用して細孔径を調整することができ、予め添加する有機物の粒子径によって細孔径を調整することもできる。また、セラミック多孔質体 2 の焼結する温度を調整することで所望の値とすることができる。

【0066】

そして、このセラミック多孔質体 2 の表面に耐食膜 3 を形成するため、Y からなるゾル液を塗布する。塗布方法としては、セラミック多孔質体 2 を Y からなるゾル液に浸漬し、引き上げることにより塗布するディップコーティング法が好ましく、あらゆる形状のセラミック多孔質体 2 においても対応可能であり、コスト等の面からもより好適であるが、他にも、一般的な塗布方法であるスプレー法や刷毛等による塗工法、さらには転写法などを

10

20

30

40

50

用いて塗工する方法も適用することができる。

【0067】

そして、ゾル液を塗布後、真空雰囲気中で脱気したり、遠心分離などで余分なゾル液を除去することにより細孔を塞ぐことなくコーティングすることができる。

【0068】

また、使用するゾル液については Y_2O_3 換算濃度3~10重量%水溶液を用いることがより好適であり、ゾル液中の Y_2O_3 純度については95重量%以上が良い。またpH(水素イオン濃度指数)については、7より大きくアルカリ性を有している。

【0069】

次いで、ゾル液を表面に塗布させたセラミック多孔質体2に熱処理を施す。熱処理温度は Y_2O_3 が結晶化し始める500 からセラミック多孔質体2成分と Y_2O_3 成分の反応が少ない1200 までの温度で実施することが好ましいが、反応層を少なくし耐食性を高めるためには500~1000 で熱処理するのがより好適である。

10

【0070】

上述のように500~1200 という低温度域で熱処理を行うという点において従来技術と異なり、低温で熱処理することでセラミック多孔質体2成分と耐食膜3である Y_2O_3 成分、特にY元素との反応を抑えることができ、0.1~20 μm 以下の膜厚とした場合にも緻密であり、かつ反応生成物が耐食膜3表面に現れることを防止できるため、高い耐食性を有する Y_2O_3 のみで耐食膜3を構成することができ、高い耐食性を付与することができる。

20

【0071】

また、上記セラミック多孔質体2の表面にゾル液を塗布する前に予め700 ~1000 の温度域で熱処理しておくことが好ましい。

【0072】

この熱処理によってセラミック多孔質体2の表面に付着している有機物の除去を行い、また酸化膜を形成することで、ゾル液との濡れ性が向上し、均一塗布させることが可能となる。

【0073】

さらに、より好適な耐食膜3の形成方法として、セラミック多孔質体2の表面に上記ゾル液を用いて0.1~2.5 μm 以下の薄い膜を形成した後、500~1200 、より好適には500~1000 の温度で熱処理する工程を繰り返し、0.1~20 μm の厚みの耐食膜3を形成することにより、熱処理の際に耐食膜3が収縮し耐食膜3の表面に発生する割れを防止する方法を適用することも可能である。

30

【0074】

このようにして得られたる過用フィルタ1は、反応生成物が極めて少なく、耐食膜3表面のほとんどが Y_2O_3 結晶で覆われることとなり高い耐食性を有するものとなる。

【0075】

また、本発明のフィルタは、上述の実施形態に限定されるものでなく、その要旨を逸脱しない範囲であれば種々変更をしてもよいことは言うまでもなく、上述の実施形態では、過用フィルタ1の例を用いて説明したが、この過用フィルタ1に限定されるものではなく、通気フィルタなどの他のフィルタにも適用でき、本発明の範囲に含まれるものである。加えて、本発明は、フィルタをそのまま使用する例で説明したが、本発明のフィルタをベースに、さらに耐食性を有した無機系あるいは有機系の耐食膜または撥水膜を形成して用いても良く、いずれも本発明の範疇に含まれるものである。

40

【実施例1】

【0076】

以下、本発明の実施例を具体的に説明する。

【0077】

先ず、図1に示すようなる過用フィルタ1を作製する。

【0078】

50

セラミック多孔質体として、長さ40mm、直径20mm、厚さ2mmの窒化珪素セラミックス、及びアルミナセラミックスからなる円筒体を作製した。この時の平均細孔径は0.5 μ m、気孔率は40%である。このセラミック多孔質体を得るために、平均結晶粒子径が3 μ mの原料粉末を用いて押し出し成形を行い、窒化珪素セラミックスについては真空雰囲気中で1000~1500の温度範囲で、アルミナセラミックスについては酸化雰囲気中で800~1300の温度範囲でそれぞれ焼成を行った。

【0079】

また、耐食膜としてYからなるゾル液として、Y(OH)₃のゾル液を準備した。それらテストピースをY(OH)₃ゾル液に浸漬し引き上げるディップコーティング法を用いて、Y(OH)₃ゾル液(Y₂O₃換算濃度5.5重量%水溶液)を1 μ mの厚さとなるようセラミック多孔質体表面に塗布した。

10

【0080】

その後、約100の温度でセラミック多孔質体に塗布したY(OH)₃ゾル液の溶媒を蒸発・乾燥させ、500~1700の温度で熱処理する工程を繰り返し、セラミック多孔質体上に耐食膜を10 μ mの厚みで形成し、表1に示す試料No.1~13を作製した。

【0081】

比較例として、上記と同形状のY₂O₃焼結体、並びにSi₃N₄焼結体であって、耐食膜を有しない試料No.14、15を準備した。

【0082】

そして各試料のXRD分析を実施して、それぞれのセラミック多孔質体成分とY₂O₃耐食膜のY元素との反応生成物であるY₂Si₂O₇等強度比(表1ではピーク強度比と記載)、Y₂O₃の最高結晶ピークにおける半価幅を測定した。

20

【0083】

さらに、作製した試料の耐食膜の表面を双眼顕微鏡で観察し、表面の状態を確認し、クラックの有無、表面の荒れ方を調査した。

【0084】

また、各試料の耐食性を測定するため、各フィルタ試料を作製した後、図2に示すようなろ過用モジュールを作製した。そして、このろ過用モジュールの通水テストを行い、この後、ろ過用モジュール8内に10重量%の苛性ソーダ溶液を充填し、24時間放置した後、再度純水による通水テストを行い、純水の通水量が変化しなかったものを耐食性が優良であるとして、通水量の増加率が2%以下のものを耐食性が良好として、5%以下のものを耐食性はやや劣るが使用可として、それを超えるものは耐食性が劣り使用不可として×としてそれぞれ評価した。

30

【0085】

なお、通水テストは入水口から純水を充填し、加圧して通水差圧が1MPaで一定になるように設定し、出水口から出てくるろ過水の通水量の変化を測定して通水量の増加率を評価した。

【0086】

表1にその結果を示す。

40

【表 1】

試料No.	セラミック基材 の材質	耐食膜厚み (μm)	ピーク強度比	半価幅 ($^{\circ}$)	熱処理温度 ($^{\circ}\text{C}$)	耐食膜の 表面状態	耐食性
1	Si_3N_4	10	0.082	2.62	500	可	Δ
2	Si_3N_4	10	0.030	1.24	500	良好	\bigcirc
3	Si_3N_4	10	0.013	0.59	700	良好	\bigcirc
4	Si_3N_4	10	0.005	0.34	1000	良好	\bigcirc
5	Si_3N_4	10	0.090	1.31	1200	可	Δ
*6	Si_3N_4	10	0.110	3.50	1300	不可	\times
*7	Si_3N_4	10	Y_2O_3 ピーク無し	—	1500	不可	\times
*8	Si_3N_4	10	Y_2O_3 ピーク無し	—	1700	不可	\times
9	Al_2O_3	10	0.0010	2.89	300	良好	\bigcirc
10	Al_2O_3	10	0.0005	1.30	500	優	\odot
11	Al_2O_3	10	0.0003	0.55	700	優	\odot
12	Al_2O_3	10	0.0001	0.35	1000	優	\odot
13	Al_2O_3	10	0.0019	0.31	1200	良好	\bigcirc
(比較例)14	Y_2O_3 焼結体	なし	—	0.25	—	優	\odot
(比較例)15	Si_3N_4 焼結体	なし	—	—	—	不可	\times

*印は本発明の範囲外を示す

10

【0087】

表1の結果から明らかなように、セラミック多孔質体にゾル液を塗布した後、500～1200の熱処理を施した試料(No.1～5)は、ピーク強度比について、セラミック多孔質体の Si_3N_4 と Y_2O_3 の反応生成物が少なく0.1以下となり、耐食性が優

20

【0088】

特に、熱処理温度を500～1000とした試料(No.2～4)は、 Y_2O_3 が十分に結晶化し緻密化しており良好であり、より耐食性に優れることが判った。

【0089】

熱処理温度の低い試料(No.1)は、 Y_2O_3 の結晶化が不十分であったために、比較例の Si_3N_4 焼結体のみ耐食膜のない試料(No.15)を上回る耐食性を有しているが、半価幅が良好でないため、試料(No.2～4)と比較すると体積減少率がわずかに大きい。

【0090】

さらに、熱処理温度の高い試料(No.5)は、 Si_3N_4 焼結体のみ耐食膜のない試料(No.15)より耐食性は上回るものの、耐食膜の面粗さがやや粗く、耐食性は可であるため、試料(No.2～4)と比較すると体積減少率がわずかに大きい。

30

【0091】

これに対し、熱処理温度の高い試料(No.6)は、ピーク強度比が0.1を越えることから、 Si_3N_4 とY元素の反応生成物が多くなり、耐食性に劣る結果であった。

【0092】

また、さらに熱処理温度の高い試料(No.7,8)は、 Y_2O_3 耐食膜のほとんどが基材の Si_3N_4 とY元素の反応生成物となっており、 Y_2O_3 単独のピークが存在しておらず、ピーク強度比が算出できなかった。そのため、耐食性は試料(No.1～5)と

40

【0093】

また、アルゴンによる逆スパッタによるエッチングを実施した結果、 Si_3N_4 焼結体は、 Y_2O_3 焼結体の耐食性と比較して10倍以上のエッチングレート、また、従来法で膜厚を $1\mu\text{m}$ としたものでも7倍のエッチングレートとなり、耐食性の低いものであった。

【0094】

さらに、試料No.9～13において、上述の試験をセラミック多孔質体をアルミナ(Al_2O_3)として実施した。

【0095】

50

その結果、 Y_2O_3 の Y 元素と基材であるアルミナ (Al_2O_3) との反応生成物は検出が認められたもののわずかであり、しかも Si_3N_4 を基材として実施した上述の試験結果と同じ傾向を示すことが確認された。

【0096】

特に、熱処理温度が 500 ~ 1000 の試料 (No. 10 ~ 12) は、比較例である Y_2O_3 焼結体からなる試料 (No. 14) と比べても、耐食性はやや劣るものの遜色のない結果であった。

【実施例 2】

【0097】

さらに、実施例 1 と同様の試料を作製するにおいて、セラミック多孔質体の材質をアルミナセラミックスとし、 Y_2O_3 を主成分とするゾル液を前記セラミック多孔質体に 1 回のゾル液膜厚みを表 2 に示すように種々変更して、塗布し、耐食膜の厚みやピーク強度比、半価幅を測定するとともに、実施例 1 と同様な評価を行った。なお、備考欄に特記事項を記載した。

【0098】

その結果を表 2 に示す。

【表 2】

試料 No.	セラミック基材の材質	ゾル液膜厚み (μm)	耐食膜厚み (μm)	ピーク強度比	半価幅 ($^\circ$)	熱処理温度 ($^\circ C$)	耐食性	備考
16	Al_2O_3	0.05	0.05	0.0004	0.60	700	Δ	
17	Al_2O_3	0.05	0.1	0.0005	0.60	700	\circ	
18	Al_2O_3	0.05	10	0.0003	0.50	700	\odot	
19	Al_2O_3	0.1	0.1	0.0003	0.60	700	\odot	
20	Al_2O_3	0.1	10	0.0003	0.55	700	\odot	
21	Al_2O_3	0.1	20	0.0003	0.55	700	\odot	
22	Al_2O_3	0.1	25	0.0005	0.60	700	\odot	膜厚み不均一
23	Al_2O_3	1	1	0.0003	0.60	700	\odot	
24	Al_2O_3	1	5	0.0003	0.60	700	\odot	
25	Al_2O_3	1	10	0.0500	1.32	1500	Δ	
26	Al_2O_3	1	20	0.0003	0.50	700	\odot	
27	Al_2O_3	1	25	0.0005	0.60	700	\odot	膜厚み不均一
28	Al_2O_3	2.5	10	0.0003	0.50	700	\odot	
29	Al_2O_3	2.5	20	0.0003	0.55	700	\odot	
30	Al_2O_3	3	10	0.0003	0.50	700	Δ	クラック発生

【0099】

表 2 から明らかなように、ゾル液をセラミック多孔質体に塗布する 1 回の厚みが 0.1 ~ 2.5 μm で塗布し、熱処理温度を 700 とした試料 (No. 19 ~ 24、26 ~ 29) は、いずれもピーク強度比が 0.1 以下となり、半価幅も 1.3 $^\circ$ 以下となり、耐食性は優れたものであった。

【0100】

熱処理温度が 1500 と高い試料 (No. 25) は、半価幅が 1.3 を越えたために、重量変化が生じたものの耐食性は使用可のであった。

【0101】

また、ゾル液 1 回の塗布する膜厚が 0.05 μm の試料 (No. 16 ~ 18) は、耐食性は使用可能なであるものの、現実的にゾル液 1 回の塗布する膜厚が薄い膜であることから、生産性が劣るとい問題がある。

【0102】

一方、ゾル液 1 回の膜厚を 3 μm とした試料 (No. 30) は、耐食性は使用可のであるが若干のクラックの発生が見られた。

【0103】

以上の結果から、本発明のフィルタとしては、ピーク強度比が 0.1 以下であることが必要であり、半価幅が 1.3 $^\circ$ 以下であることが好適であり、製造方法においては、ゾル液膜厚を 0.1 ~ 2.5 μm とし、500 ~ 1200 で熱処理することが好適であるこ

とがわかった。

【図面の簡単な説明】

【0104】

【図1】(a)は本発明のフィルタを用いたろ過フィルタの斜視図、(b)は同図(a)の部分断面図、(c)は同図(b)の拡大断面図である。

【図2】本発明のフィルタを用いたろ過フィルタを組み込んだろ過モジュールの一部を破断した斜視図である。

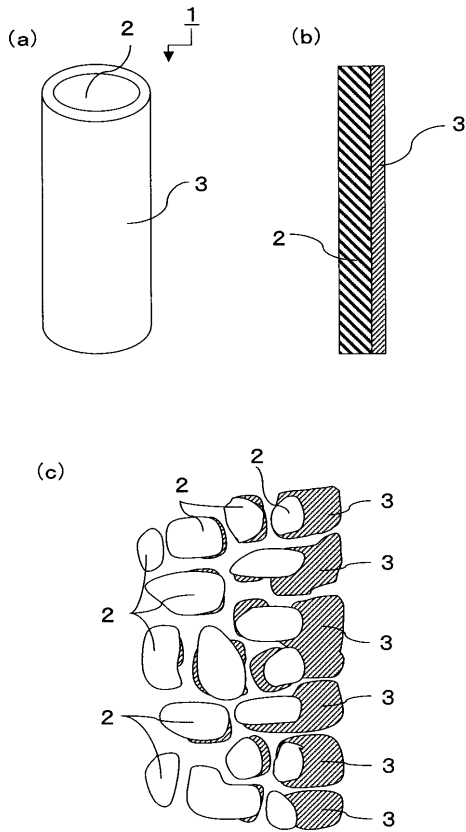
【図3】本発明のフィルタのX線回折における結晶ピークを示すスペクトル図である。

【符号の説明】

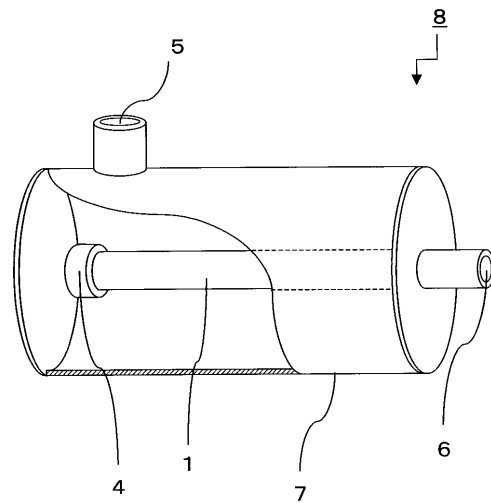
【0105】

- 1 ろ過フィルタ
- 2 セラミック多孔質体
- 3 耐食膜
- 4 シリコン栓
- 5 入水口
- 6 出水口
- 7 モジュール本体
- 8 ろ過モジュール

【図1】



【図2】



【図3】

