

THESIS

Development of Mullite Ceramics for Ultra-high Temperature Structural Materials
by Transition Liquid Phase Sintering

遷移的液相焼結法による超高温構造材料としての
ムライトセラミックスの創製

2021年6月

静岡大学

大学院自然科学系教育部

光・ナノ物質機能専攻

熊澤 猛

目次

第1章 緒言

1.1. 背景	1
1.2. ムライトとムライトセラミックスの研究動向	2
1.3. 高純度ムライトセラミックス	3
1.3.1. 高純度ムライトセラミックス用原料粉末の調整	3
1.3.2. 高純度ムライトセラミックスの焼結性と微構造	5
1.3.3. 高純度ムライトセラミックスの機械的特性	5
1.4. 難焼結材料のち密化と高温高強度化	6
1.4.1. 液相焼結	6
1.4.2. 液相焼結後の熱処理による機械的特性の改善	7
1.4.3. 遷移的液相焼結法	7
1.5. 本研究の目的	8
1.6. 本論文の構成	9
Appendix 本論文で使用した用語の定義	10
引用文献	12
図・表	16

第2章 高純度ムライトセラミックスの焼結性、微構造及び機械的特性に及ぼすプロセス因子の検討

2.1. はじめに	26
2.2. 粉末の調製方法	27
2.2.1. シリカ-アルミナ比	27
2.2.2. 中間相の量の異なる前駆体	27
2.2.2.1. 目的とした組成 化学量論組成	27
2.2.2.2. 目的とした組成 アルミナ含有量 74 wt%組成	28
2.3. 評価方法	29
2.3.1. 焼結性の評価	29
2.3.2. 粉末評価と格子定数から算出したアルミナ含有量	30
2.3.3. 微構造評価	30
2.3.4. 機械的特性評価	31
2.4. 結果と考察	31
2.4.1. 焼結性、微構造及び機械的特性に及ぼす前駆体のシリカ-アルミナ比の影響	31
2.4.1.1. 焼結性、微構造	31
2.4.1.2. 機械的特性	33
2.4.2. ムライトセラミックスの微構造及び機械的特性に及ぼす熱処理条件の影響	35

2.4.3. 調製方法の異なる前駆体の焼結性及び機械的特性	36
2.4.3.1. 化学量論組成粉末の焼結性	36
2.4.3.2. アルミナ含有量 74 wt%組成粉末の焼結性	37
2.4.3.3. 調製方法の異なるセラミックスの機械的特性	39
2.5. まとめ	40
引用文献	41
図・表	44
第3章 高純度ムライトセラミックスの粒界ガラス相の結晶化の効果	
3.1. はじめに	84
3.2. 実験方法	85
3.3. 結果と考察	86
3.3.1. 粒界ガラス相の結晶化に及ぼす熱処理条件の影響	86
3.3.2. 室温での機械的特性に及ぼす熱膨張係数のミスマッチの影響	88
3.3.3. 高温強度に及ぼす粒界相のクリストバライト化の影響	89
3.4. まとめ	90
引用文献	91
図・表	94
第4章 遷移的液相焼結法による高温高強度ムライトセラミックス	
4.1. はじめに	111
4.2. 実験方法	112
4.3. 結果と考察	113
4.3.1. 遷移的液相焼結に及ぼすアルミナとシリカ添加の効果	113
4.3.2. 焼結性と高温での抗折強度に及ぼすアルミナ添加の影響	115
4.4. まとめ	117
引用文献	117
図・表	120
第5章 総括	
5.1. 結論	132
5.2. 本研究の意義・今後の展望	134
本論文に関連した著者の発表論文	135
謝辞	136

第1章 緒言

1.1. 背景

セラミックスは汎用的な金属材料と比較して密度が低く、融点が高く、低い熱伝導性と小さい熱膨張係数を示す[01]。この様な特徴から、金属材料やプラスチックに代表される有機材料では使用できない高温での工業用材料として、幅広く使用されている[02]。本論文では優れた高温構造材料の創製を目指している。高温で高い強度を示すセラミックスであるための必要条件として米屋ら[03]は、次の様な5つの条件を報告している。なお、アンダーライン部は追記した。

- 1) 高温で降伏点が存在しない共有結合性の強い化合物であること
- 2) セラミックスの強度は相対密度に比例するため、焼結体密度が理論密度に近いこと
- 3) 脆性破壊の起点となる傷のサイズが小さくなるため、結晶粒径が小さく分布が均一であること
- 4) クラックディフレクションなどにより破壊靱性値を大きくするため、粒子形状に異方性があること
- 5) 高温での塑性変形を抑制するため、結晶粒間に存在する粒界相の耐熱性が高いこと

現在、高温で用いられている代表的なセラミックスは、窒化ケイ素セラミックス (以後 Si_3N_4 セラミックスと略)、炭化ケイ素セラミックス (以後 SiC セラミックスと略) である。これらは、米屋らが示した必要条件に合致している。ところが、 Si_3N_4 セラミックスや SiC セラミックスは高温酸化雰囲気で使用できない。そのため、酸化物セラミックス系のシリカ (SiO_2) とアルミナ (Al_2O_3) の化合物であるムライトセラミックスは、酸化雰囲気でも使用可能な高温構造材料としての開発が望まれている。しかし、ムライトセラミックスをさらに超高温構造材料として用いるためには、次の様な課題がある。すなわち、ムライトセラミックスは出発原料として用いる天然原料に含有するアルカリやアルカリ土類金属酸化物等の不純物の影響により、高温での強度が低下しやすい[04]。

また、すでに述べた高温構造材料として汎用的に用いられている Si_3N_4 セラミックスにおいても、焼結助剤として用いた酸化物の添加の影響により高温で強度が顕著に低下する傾向を示す[05]。これらの課題の対策として、 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上の高温や反応性の高い物質が共存する過酷な条件下で用いられる高温構造材料には、主に SiC セラミックスが使用されてきた[06]。しかし、 SiC セラミックスにおいても、大気中 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上での高温では酸化反応が進む。これまでの報告例[07,08]では、 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ で長時間加熱することにより表面の酸化反応は進み、 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ では急激に表面から酸化反応が進んで表面に SiO_2 の酸化層が形成される。これにより、近接する部材との融着や反応などを生じることが課題である。

そのため、大気中で酸化の心配がないセラミックスつまり酸化物セラミックスにおいて、 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 以上の高温で使用可能な高温構造材料として実用化が期待された。しかし、出発原料に天然原料を用いている従来のムライトセラミックスは、 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 付近で強度低下が顕著であった。そこで、ムライトセラミックスを高純度化することによる高温強度の改善が試みられ、**図 1-1** に示す様に高温においても SiC セラミックスに匹敵、若しくはそれ以上の機械的特性を示すことが報告された[09]。そして、高純度ムライトセラミックスの高温構造材料への応用に関する研究開発が積極的に行われる様になってきた[10-12]。しかし、高純度化しただけのムライトセラミックスは、 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 以上での強度低下とともに焼結性に劣るという課題を有していた。

1.2. ムライトとムライトセラミックスの研究動向

ムライトは、セラミックス辞典[13]によれば陶磁器や耐火物の重要な構成鉱物で、シリカ (SiO_2) とアルミナ (Al_2O_3) の常圧下で唯一安定な化合物として記載されている。化学組成は $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$ で表される。大部分の組成は $x=0.25$ (すなわち $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, 71.8 wt% Al_2O_3 ; 化学量論組成のムライト) から $x=0.4$ ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, 77.2 wt% Al_2O_3 ; 通称シリマナイト) の間に入ると定義されている。また、その結晶構造は斜方晶系で、構造は基本的にシリマナイトと同じ固溶体であり、粉末 X 線回折パターンも類似している。天然には希少な鉱物であり、カオリナイトなどの粘土鉱物の加熱によって生成し、顕微鏡下で長柱状の結晶として認められる。また、ムライトセラミックスはムライトを主結晶とするセラミックスの総称として示され、特殊磁器 (ムライト磁器) の高品質化したものとみることができる。本論文では、ムライトセラミックスはムライトを主結晶とするセラミックスの総称として定義し、アルミナ含有量が 71.8 wt% のムライトを化学量論組成ムライトと表す。

ムライトを構成するシリカとアルミナは、**図 1-2** に示す様に地殻を構成する主要な物質の酸化物[14] である。陶磁器を製造する過程において、シリカとアルミナを主成分とするカオリナイトなどの粘土鉱物を加熱することにより生成することが知られている。そして、ムライトは明治時代の後期 1900 年代から我が国の輸出の主力商品[15]であった陶磁器の重要な構成相であり、様々な工業製品に応用されてきた。Bowen らの詳細な研究[16]により、ムライトはシリマナイトと異なる構造であることが示された。この報告以降、ムライトに関する基礎から応用への研究[17]が積極的に行われ、我が国においても**表 1-1** に示す様に当時の産業政策に対応したムライトに関する研究が進められた。粘土製品の研究ではムライトの熱的性質[18]に関する研究、近藤ら[19]によるムライト磁器の系統的な研究がなされてきた。

以上の様に、シリカ-アルミナ系では、ムライトの化学量論性やその結晶構造について多くの議論があり[20]、これまでに様々な状態図が示されてきた。ムライトの固溶領域を示した代表的な状態図の例として、**図 1-3** に示す様に 1959 年 Nature に発表された Aramaki らの状態図[21]がよく知られている。その後、1975 年 Aksay らによりムライトの固溶領域は、アルミナ含有量 60 mol% ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) を中心にアルミナ含有量が 58.47~62.65 mol%であることを示した状態図[22]が発表されている。さらに、1987 年には**図 1-4** に示す様に、Klug らによりムライトの固溶領域が高温でアルミナ側にシフトする状態図[23]が提案された。そして、2011 年 Lambotte らにより高温でのムライトの固溶領域がアルミナ側にシフトすることが示され、Klug らの提案を裏付ける状態図[24]として報告された。本論文では、ムライトの固溶領域は Klug らの状態図を引用し、ムライト固溶領域は高温でアルミナ側にシフトするとした。

ムライトセラミックスは状態図からわかる様に比較的高い融点 (一例として、1890 °C[23]) を有し、酸化物としては共有結合性が強く高温でも拡散速度が遅い[25]。そのため、天然原料を用いたムライト磁器は高温での機械的特性の優れた材料[26]として知られ、古くは耐火物やろつぼ等に、そして現在では窯業製品の主要な成分として知られている[17,27]。しかし、主要な出発原料に天然鉱物を用いてきたため、前節で述べた様に内在する不純物により高温での機械的特性が低下する傾向がある[04]。そのため、ムライトセラミックスは高温構造材料として使用される範囲が限定されていた。

これらの課題を解消するために、ムライトセラミックスに関する研究が積極的に行われ、近年では高温構造材料として、あるいは高い断熱特性を示す多孔体や触媒担体等の幅広い分野への展開が進められてきた。タイトルに「ムライト」が含まれている論文をデータベース (Web of Science) を用いて発表

年毎の件数で調べた結果を図 1-5 に示す。ムライトに関連する論文数は 2010 年以降も増加の傾向を示していることが分かる。直近の論文発表件数では、ムライトの研究が活発に行われた 1980 年代後半と比較して約 2 倍である。ムライトは現在でも積極的に研究が進められ、工業用の材料として期待されている。

次節では、大気中 1300 °C 以上の高温でも高い機械的特性が期待できる高純度のムライトセラミックスについての調査結果を述べた後、代表的な研究事例と本研究との関連を示す。そして、高温高強度セラミックスの必要条件である焼結性、微構造及び機械的特性に及ぼす組成（シリカ-アルミナ比）、熱処理条件や原料粉末の調製方法等のプロセス因子の影響と課題を既往研究から検討した結果を述べる。

1.3. 高純度ムライトセラミックス

Mazdiyasni ら[28]は、高純度の原料粉末を用いて、1450 °C でホットプレスして作製したち密な化学量論組成ムライトセラミックスが、高いかさ密度 ($3.15\sim 3.16\text{ g/cm}^3$) を示すと報告した。得られたち密なムライトセラミックスの室温における強度は、4 点曲げ法で $39\times 10^3\text{ psi}$ (約 270 MPa) と高い値を示した。その後 Dokko ら[09]は、Mazdiyasni らが作製したムライト原料粉末を用いてホットプレスで試料を作製した。圧縮法により 1500 °C でのムライトセラミックスの機械的特性すなわち応力とひずみの関係性を評価した。その結果、ホットプレス法で作製したち密な化学量論組成ムライトセラミックスは、高温で SiC セラミックスに匹敵する優れた機械的特性を示した。しかし、この実験に用いられたホットプレスによる加圧焼結法は、工業的な製造方法としては最適な方法ではないため、常圧焼結による作製方法が幅広く研究された。そして、常圧焼結法により高密度な高純度ムライトセラミックスを得るための微細なムライトセラミックス用原料粉末に関する研究も多く報告された。次項にこれらの概要を示す。

1.3.1. 高純度ムライトセラミックス用原料粉末の調製

高純度ムライトセラミックス用原料粉末の研究は、古くから様々な手法を用いて粉末の調製が試みられてきた。ムライト原料粉末の調製に関する優れた総説がいくつか報告されている。1990 年に Sacks ら[29]は、ムライトセラミックス用原料粉末の調製技術を詳細にまとめた。その総説では、酸化物を混合する方法、溶液中で微細な粉末の混合を可能にするゾル混合法、さらに化学的溶液法や気相法を用いた粉末の調製方法などを報告した。ほぼ同じ時期に Okada ら[30]は、当時最も積極的にムライトの研究が行われていた日本におけるムライトの調製方法に関する総説を発表している。また、Cividnces ら[31]はゾル-ゲル法により調製したムライトセラミックスについての総説を報告している。

代表的な高純度ムライトセラミックス用原料粉末の調製例について、以下にまとめた。はじめに、高純度のシリカ源とアルミナ源の粉末を混合して調製される原料粉末を用いたムライトセラミックスの焼結は簡便なプロセスであり、多くの論文が報告されている。シリカ源としては、石英粉末や熔融シリカ、あるいは気相法によるヒュームドシリカなど種々の原料が用いられている。アルミナ源としては水酸化アルミニウムやベーマイト、あるいは α 相のコランダムなどが用いられている。しかし、いずれの組み合わせにおいてもち密化するためには高温での焼成が必要であるとともに、未反応成分としてコランダムやクリストバライト化したシリカ、あるいは非晶質化したガラス相などの残存が多く報告された[32]。

Schneider らのグループ[33]は $1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の粒度を有する石英とサブミクロンの α -アルミナを混合し、

加熱によるムライト化の反応プロセスを TEM により詳細に検討し、非常に興味ある報告をした。すなわち、図 1-6 に示す様にムライト化反応は石英粒子表面が液相化してアルミナ粒子を溶融する。その後、液相中にアルミナが約 4 mol% 以上溶融した場合に、ムライトの析出が生じることを明らかにした。つまり、シリカとアルミナから生成するムライトは、シリカを主相とする液相の生成後液相へのアルミナの溶融を経由する 2 段階で反応が進行することを示した。

そのため、微細な粉末を得るために、有機金属化合物を使用したムライトセラミックス用原料粉末を調製する試みは古くからなされてきた。山田ら[34]は、シリコンとアルミニウムのエチルエステルをそれぞれの出発原料として用い、pH を調整することにより共沈ゲルを調製した場合、アルミナ-シリカ・スピネル (以後 Al-Si スピネルと略) と呼ばれる中間相を経由して 1200 °C 以上で急激にムライト化することを報告した。その後、有機金属化合物を出発原料に用いたムライトセラミックス用原料粉末に関する報告は多くなされた。しかし、シリコンとアルミニウムの代表的な有機金属化合物である金属アルコキシドは、金属の種類により加水分解速度が大きく異なる。このことから、分子レベルでの均質性を実現できないため、組成の均質なムライト前駆体は得られていないと予想された。そこで鈴木ら[35]は、加水分解速度の遅いケイ酸エチルを部分的に加水分解させ、アルミニウムアルコキシドの側鎖基を部分的に置換することで反応速度を制御した。そして、分子レベルで均質なムライト前駆体を得るを試み、均質性に優れた原料粉末の可能性を広げた。

微細なムライト前駆体を得る方法として、ゾル状のシリカ源とアルミナ源を溶液中で混合する方法、つまりナノレベルでの混合が可能なコロイド混合法を用いたムライトセラミックス用原料粉末の報告も多くなされてきた。一例として、コロイダルシリカを出発原料にして調製されたシリカゾルと γ -アルミナを用いて調製されたベーマイトゾルを混合し、pH を制御することによりゲル化させた。これを乾燥粉碎後に仮焼等の処理をして調製した粉末では、コロイド混合法であっても結晶相をほぼムライト単相にするために 1400 °C という高温での熱処理が必要であることが報告された[36]。

さらに、高純度ムライトセラミックス用の原料粉末を調製するための出発原料として、シリコンとアルミニウムの金属塩、シリコンの有機金属化合物とアルミニウムの金属塩などの多くの組み合わせが試みられた。また、調製プロセスにおいても様々な手法が研究されてきた。Kanzaki ら[10]は、ケイ酸エチルと硝酸アルミニウムの混合溶液を調製し、噴霧熱分解法と呼ばれる加熱された電気炉中に混合溶液を噴霧し、非晶質の前駆体を調製した。その前駆体粉末は、980 °C 付近の再加熱で非晶質からムライトに中間相を経由することなく結晶化することを示した。また、Okada ら[37]はケイ酸エチルと硝酸アルミニウムを出発原料に用い、ゲル化する条件を厳密に制御した場合に、条件によりムライト化反応が異なることを示した。そして、ムライト化反応の過程で出現する中間相である Al-Si スピネルの定量を行い、得られた中間相がアルミナに少量のシリカが反応した化合物 ($\text{SiO}_2 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$) であるとした。

以上の様に、高純度ムライトセラミックス用の原料粉末は様々な手法で調製され、調製方法によりムライト化反応の過程や得られるムライト結晶などが異なると報告された。この傾向は、混合の度合いがナノレベルでも見かけ上直接ムライトの結晶化や、アルミナを主成分とする中間相が生成することがあることを示している。また、シリカリッチ組成の非晶質相が共存して高温でアルミナ成分をある一定以上溶解した場合にムライト化することを示唆している。つまり、中間相や最初に結晶化するムライト相の組成が、焼結性やその結果得られる焼結体の微構造に影響する。結果として、高純度ムライトセラミックスの機械的特性に大きな影響を及ぼす可能性があると考えられた。

1.3.2. 高純度ムライトセラミックスの焼結性と微構造

高純度ムライトセラミックスの焼結に関する研究は、古くから行われてきた。Sacks ら[38]は、 α -石英を構成相とするシリカフローと α -アルミナの粉末を混合、仮焼粉碎して調製した粉末を用いて 1700 °C で焼成し、シリカ-アルミナ比が焼結性に及ぼす影響について検討した。その結果、アルミナ含有量 60 wt% のシリカリッチ組成の原料粉末を用いた試料では、相対密度 95% 以上であった。一方、化学量論組成よりアルミナが多い組成では、アルミナ含有量に関わらず相対密度 85% 程度であった。

平田ら[39]は、金属アルコキシドを出発原料に用い、アルミナ含有量 76.3 wt% のシリカ-アルミナ粉末を調製した後に成形し、試料を 1600 °C で 2 時間焼成した場合、相対密度 99% 以上のち密なムライトセラミックスが得られると報告した。これは、液相が生成しにくい原料粉末を用いた場合にも適度な不均質な状態があれば、液相が試料全体に生成してち密化する可能性があることを示している。また、濱野ら[40]は金属アルコキシドを出発原料に用い、バッチ組成として化学量論組成でムライト前駆体を調製し、前駆体の仮焼条件がムライトの焼結性に及ぼす影響を調べた。その結果、前駆体がムライト化する 1200 °C 以上で仮焼した場合、ムライト化した粉末をち密化するためには 1780 °C の高温での焼成が必要である。また、仮焼条件を最適化できた場合には、状態図から液相の生成が期待できる 1780 °C での焼成で相対密度 99% のち密な焼結体が得られることを示した。

さらに、液相が焼結性に関与する影響として、焼結後のムライトセラミックス中のムライト粒子の形状については以下のような報告がある。すなわち、Sacks ら[38]は焼結中に液相が生成した場合には、ムライト粒子は柱状に成長することを示した。一方、芦塚ら[41]は、相対密度 95% 程度にち密化したアルミナ含有量 74 wt% のムライト単相組成やアルミナリッチ組成におけるムライト粒子は、等軸状であることを示した。そして、芦塚ら[41]は、TEM により液相の生成が少なかったと思われるムライト単相組成のセラミックスの粒界観察から、三重点付近のムライト粒子の二面角は約 120° であることを示した。すなわち、液相生成量が少ない場合には、液相は主に三重点に残存してその他の粒界にはガラス相が少ないことを示した。これらのことから、ムライトセラミックスの微構造がシリカ-アルミナ比に起因する構成相、つまり焼結過程で粒界に生成する液相量とその生成する場所により影響されることが示唆された。しかし前項で示した様に、ムライトセラミックス用の原料粉末は調製方法によりムライト化反応の過程が異なり、焼結過程で生成する液相の量や分布が大きな影響を受ける。これに加え、原料粉末はムライトとアルミナ含有量が異なる中間相の生成などにより焼結性や微構造が大きく異なり、機械的特性への影響も大きいと予測された。次の項では原料粉末による機械的特性（抗折強度、クリープ抵抗性、ひずみ速度）について述べる。

1.3.3. 高純度ムライトセラミックスの機械的特性

Mah ら[42]は、金属アルコキシドを出発原料に用い、ホットプレスにてち密化したアルミナ含有量 73.6 wt% のムライトセラミックスの高温での抗折強度が、1400 °C では 140 MPa、1500 °C では 145 MPa と室温強度よりやや高い値を示すことを報告した。Kanzaki ら[10]は、噴霧熱分解法により化学量論組成のムライト前駆体を調製し、仮焼・粉碎処理した粉末を常圧下 1650 °C で 4 時間焼成することにより、相対密度 95% 程度のち密な高純度ムライトセラミックスを作製した。このムライトセラミックスの抗折強度は、図 1-7 に示す様に室温から 1300 °C の温度範囲では約 360 MPa、1400 °C ではやや低下する傾向を示したが、約 320 MPa と高い強度を示すことを明らかにした。Ohira ら[12]は、ゾル-ゲル法で調製

された市販の化学量論組成ムライト粉末を用い、常圧下 1650~1750 °Cで焼成し、得られた焼結体の抗折強度を室温から 1600 °Cまで評価した。この結果を図 1-8 に示した。いずれの焼成条件で作製した試料においても高温での強度低下が認められ、1500 °Cにおける抗折強度は室温強度の約 60%の 220~240MPa に低下した。焼成温度の違いによる影響はなかった。さらに、1725 °Cで焼成した試料は、1600 °Cでの強度測定時に大きく塑性変形が発生し、強度低下を示した。この様にムライトセラミックスの高温強度は、用いる原料粉末の調製方法すなわち組成の均質性や焼成条件による液相の生成量や分布の均質性の影響を受けることが分かる。しかしながら、これらの影響を系統的に調べた研究例はない。

一方、ムライトセラミックスの時間依存破壊挙動であるクリープ抵抗性の評価については、比較的簡便に測定が可能な曲げ法を用いた多くの報告がされている。Lessing ら[43]は金属アルコキンドを出発原料として調製した粉末を用い、ホットプレス法でち密なムライトセラミックスを作製した。得られた試料を用い、4点曲げ法により 1450 °Cまでの温度範囲で高純度のアルミナセラミックスとクリープ抵抗性の比較を行った。その結果、粒界相にガラス相の少ないムライトセラミックスのひずみ速度は、アルミナセラミックスと比べて一桁遅いことを明らかにした。また、芦塚ら[44]はシリカ-アルミナ比を制御することにより、ムライト+ガラス相、ムライト単相、ムライト+コランダム相の3種類の異なる構成相から成るムライトセラミックスを作製し、それらのひずみ速度を4点曲げ法により測定した。その結果得られたひずみ速度は、ムライト単相 < ムライト+コランダム相 < ムライト+ガラス相の順に速くなり、ムライト単相組成のセラミックスが最も小さいひずみ速度であることを明らかにした。

1.4. 難焼結材料のち密化と高温高強度化

高純度ムライトセラミックスは、共有結合性が強いので高温での機械的特性に優れている。しかし、ムライトは共有結合性が強いので、その焼結性は劣る。そのため初期の研究[42]では、ホットプレスを用いて加熱時に加圧することで、ち密なムライトセラミックスを作製していた。難焼結材料の常圧下におけるち密化は加熱するだけでは容易に達成できないため、焼成時に液相を生成する焼結助剤等の添加という加熱以外の条件を複合的に用いることが行われてきた[45,46]。以下の項では、難焼結性のムライトセラミックスのち密化を実現するための焼結方法について、他の難焼結性材料の場合を含めて代表的な事例を紹介する。そして、液相焼結によりち密化したセラミックスの課題である高温での高強度化を試みた具体例を示す。

1.4.1. 液相焼結

難焼結材料をち密化するための方法の一つとして、液相焼結法がある。液相焼結法は、焼成時に液相を生成する焼結助剤を添加することにより、ち密化を図る方法として広く用いられている。この方法は 1900 年から 1930 年にかけて炭化物材料の切削工具への応用において積極的に開発が進められ、現在の液相焼結技術へと急速に発展した。そして、現在でも汎用的に使用されている鉄、ニッケル、コバルトで炭化物を結合した材料の焼結方法が液相焼結の最初の例といわれている[47]。

セラミックスにおいても液相焼結法は比較的低温で加熱するだけで粒子同士が結合するため、難焼結性材料の焼結やより低温でち密化させたい場合に幅広く用いられている方法である。ムライトセラミックスにおいても液相焼結が行われている。例えば、誘電特性の優れたち密なムライト基板を低温で作製するために、化学量論組成ムライト粉末にマグネシア (MgO) を 5 wt%添加することにより、1500 °C

でち密化が可能であると報告されている[48]。一方、難焼結材料として知られている窒化ケイ素では、1850 °C以上の高温で加熱すると分解・昇華するため、常圧下では比較的低温でち密化させる必要がある。そのため Tsuge ら[49]は、窒化ケイ素にイットリア (Y_2O_3) を添加し 1750~1850 °Cで液相焼結することで、ち密な Si_3N_4 セラミックスが得られることを報告している。

液相焼結法では難焼結材料を容易にち密化することが可能である。しかし、焼結後にセラミックスの粒界には焼結中に生成した液相がガラス相等の低融点物質として残存する。これにより、高温での機械的特性は著しく低下することが、高温構造材料への液相焼結の応用には大きな課題である[03]。

1.4.2. 液相焼結後の熱処理による機械的特性の改善

液相焼結法を用いてち密化したセラミックスの課題である高温での機械的特性の低下を改善するため、液相焼結により作製したセラミックスを熱処理することが行われた。つまり、熱処理により粒界相を結晶化し高温強度を改善する方法は、 Si_3N_4 セラミックスで多く行われてきた[50]。アルミナとイットリアを添加して常圧焼結した Si_3N_4 セラミックスの粒界ガラス相は、1250 °Cで72 時間熱処理することにより化合物 ($3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$) として結晶化させることで、高温強度が改善する。また、粒界相を結晶化した Si_3N_4 セラミックスの 1300 °Cにおける強度は、室温強度に匹敵する高い値を示すことが報告されている。

一方、ムライトセラミックスにおいて、シリカリッチ組成ムライトセラミックスの粒界に残存するガラス相は、大気中で高温加熱することによりクリストバライトに結晶化することが報告されている[51]。また、内部まで完全にクリストバライト化していないムライトセラミックスは、内部に大きな歪によるき裂が発生すると報告されている[52]。そのため、機械的特性に対する結晶化の方法を最適化することは非常に重要と考える。

1.4.3. 遷移的液相焼結法

液相焼結法の課題を改善するため、液相を焼成時に拡散促進のための駆動力として一時的に生成させ、ち密化後に液相(非晶質相)を結晶質の物質に変化させる方法、いわゆる遷移的液相焼結法の研究[47]が試みられてきた。 Si_3N_4 セラミックスではイットリア (Y_2O_3) を 5 wt%添加した原料粉末を成形、予備焼結後ホットプレスでち密化することにより、粒界ガラス相を Si_3N_4 と Y_2O_3 の化合物に結晶化する方法が試みられた。その結果、結晶化していない試料と比較して、室温から 1300 °Cの高温で相対的に高い強度を示すことが報告された[53]。

さらに、窒化ケイ素にアルミナ (Al_2O_3) と窒化アルミニウム (AIN) , または窒化ケイ素にシリカ (SiO_2) と窒化アルミニウム (AIN) を混合した原料粉末を 1750~1850 °Cで焼成すると、昇温過程で液相を生成する。生成した液相に窒化ケイ素成分が溶融及び反応してサイアロン ($SiAlON$) と呼ばれる窒化ケイ素の固溶体が析出し、ち密化と同時に液相の結晶相への変換が進行すると報告された[54]。つまり、添加物が窒化ケイ素の一部と反応して遷移的な液相を生成し、液相がち密化を促進した後に固溶反応が進行して、液相は焼結後にサイアロンとして析出する。そして、サイアロンの生成により、高温特性を低下させる残存ガラス相を減少させ、優れた高温特性を示すとされている[55]。また、サイアロンは酸窒化ケイ素化合物であることから、 Si_3N_4 セラミックスの課題である 1200 °C以上における酸化抵抗性を著しく改善する効果がある。そのため、非鉄金属の生産工程で必要不可欠なセラミックスの一つとして、

現在幅広く使用されている。

ムライトへの遷移的液相焼結法の応用については、高性能なムライトセラミックスを作製するためのいくつかの報告がされている。Sacks ら[56]は、微細なアルミナ粒子の表面にシリカをコーティングした複合粒子を調製し、これを焼結した。その結果、これらの原料粒子を成形した試料は、昇温過程で表面にコーティングされたシリカの粘性流動により拡散が促進され、低温でち密化が可能であった。その後、高温で熱処理することによりシリカとアルミナとのムライト化反応を進め、ち密なムライトセラミックスの作製が可能となることを報告した。また、Xue ら[57]は、微細なアルミナとシリカのそれぞれの粉末を化学量論組成となる様に混合後、硝酸リチウムを微量添加して原料粉末を作製した。これを、成形後 1320 °C で焼成してち密で微細な粒子から構成されるムライト含有焼結体を作製した。これらの焼結体は 1350 °C 前後の温度で超塑性加工が可能であり、さらに高温の 1650 °C で熱処理することによりほぼ完全にムライト化することを明らかにした。そして、この焼結体の機械的特性は、室温での抗折強度が 275 MPa、1400 °C での抗折強度は 100 MPa に低下すると報告された。つまり、未だ遷移的液相焼結法で機械的特性の優れたムライトセラミックスを作製するプロセスは開発されていない。

1.5. 本研究の目的

高純度ムライトセラミックスは、容易に入手できるシリカとアルミナから構成されている材料である。そして、ムライトセラミックスは酸化物であり、酸素が存在する大気中の高温下でも安定である。これに加え、高温まで強度低下の少ない材料を作製できる可能性があることから、大気中で使用する高温構造材料として期待されている。しかしながら、その実用化を妨げる要因として、焼成温度を高温にする必要があることや、高温焼結により生成した液相がガラス相として残存して 1400 °C 以上での強度が著しく低下するという課題を有している。そこで本研究では、大気中 1400 °C 以上での機械的特性の低下が少なく、ち密で残存するガラス相が少ないムライトセラミックスを、工業的に応用可能な常圧で焼結させるための基礎的な知見を得ることを第一の目的とする。そして、得られた知見から、液相の生成が期待できるシリカリッチ組成の原料を用い、ち密で高温での機械特性の優れたムライトセラミックスの創製を試みる。これを実現するための手法の一つとして、液相焼結により生成した残存ガラス相を焼結後の熱処理 (ポストアニーリング) により結晶化して、高温での強度低下の抑制を試みる。さらに、優れた高温での機械特性を実現する方法として、新規な遷移的液相焼結法による高性能な高温構造材料としてのムライトセラミックスを作製するプロセスを確立することを目指した。そして、上記の目的を実現するための本研究における具体的な数値目標を下記の通りに設定した。

数値目標

項目	目標数値	条件
相対密度	$\geq 97\%$	常圧焼結法
抗折強度	$\geq 300\text{ MPa}$	大気中：室温～1500 °C

なお、室温から 1500 °C における目標とした抗折強度値は、代表的な構造材料であるアルミナセラミックスの室温における平均的な強度値とした[58]。

1.6. 本論文の構成

本研究の目的を達成するために、高純度ムライトセラミックスの焼結や微構造及び機械的特性に及ぼす原料の組成（シリカ-アルミナ比）や調製方法の影響を最初に第2章で検討した。そして、本研究の目的である焼結性に優れ、高温での強度低下の少ないムライトセラミックスを得るにあたり、解決すべき課題を明確化した。第3章では、得られた結果を解析し、焼成時に液相を生成する組成の原料粉末を用いてち密化した後に、残存するガラス相を熱処理によりクリストバライト化することによる高温強度の改善を試みた。最後に第4章で、遷移的液相焼結法を用い焼成時に生成した液相を焼結後にムライト化する条件を確立し、超高温構造材料としての高純度ムライトセラミックスの創製を目指した。

本論文の構成は、以下に示す内容とした (図 1-9)。

第1章「緒言」では、ムライトセラミックスを研究することの意義を述べた後、先行研究・論文の内容からムライトに関するこれまでの基本的な特性について詳細な解析を行った。そして、高温で優れた機械的特性を示す高純度ムライトセラミックスの原料粉末の調製から機械的特性についての考察をした。さらに、難焼結材料のち密化に関する研究事例を調査し、本研究で採用した液相を一時的に活用する手法である遷移的液相焼結法の妥当性を考察した。最後に、本研究の目的及び本論文の構成を示した。

第2章「高純度ムライトセラミックスの焼結性、微構造及び機械的特性に及ぼすプロセス因子の検討」では、以下の項目について検討を行った。そして、本研究の目的を達成するための手法の妥当性について検討した。

1) 原料粉末の焼結性について

- ・非晶質から直接ムライト化する噴霧熱分解法により調製した粉末を用い、焼結性に及ぼす組成（シリカ-アルミナ比）の影響を詳細に検討した。
- ・原料粉末の調製方法に起因する非晶質からムライト化反応の過程で生成する中間相の生成温度と中間相の量の異なる粉末を用い、化学量論組成と焼成温度 1650 °C でムライト単相を示すアルミナ含有量 74 wt% 組成における原料粉末の焼結性に及ぼすムライト化反応の影響を調べた。

2) ムライトセラミックスの微構造及び機械的特性

- ・組成、調製方法及び熱処理条件が微構造と機械的特性に及ぼす影響について調べた。

第3章「高純度ムライトセラミックスの粒界ガラス相の結晶化の効果」では、シリカリッチなムライト原料粉末を用い、焼結性に及ぼすシリカ-アルミナ比の影響について詳細な検討を行った。そして、作製したシリカリッチムライトセラミックスの粒界に存在するガラス相をクリストバライト化するための熱処理条件の検討を行った。得られた高純度ムライトセラミックスの粒界相の結晶化が、機械的特性に及ぼす影響を考察した。さらに、クリストバライト化した高純度ムライトセラミックスの 1400 °C での高温強度への効果を検証した。

第4章「遷移的液相焼結法による高温高強度ムライトセラミックス」では、アルミナ含有量の異なるアルコキシド由来の比較的均質なムライト前駆体に、微細なシリカとアルミナをそれぞれ添加して化

学量論組成近傍の粉末を調製した。これらの粉末を成形して作製した試料の焼結性及びムライト化反応に及ぼす添加物とその添加量の影響を調べた。そして、化学量論組成近傍の原料粉末に微量のアルミナを均一に添加し、ムライトの固溶領域近傍組成に制御することによるち密化への影響を調べた。そして、微細なアルミナを添加してムライト化することによる 1500 °Cでの強度の改善を試みた結果を述べた。

第5章「総括」では、第2章から第4章までを総括し、本研究をまとめた。

Appendix 本論文で使用した用語の定義

本論文で使用した粉末の状態を示す用語を下記に定義する。また、本論文で使用した主な一般的な技術用語を下記に示し、定義は日本セラミックス協会編「セラミックス辞典」[13]から引用した。

出発原料

前駆体を作製するために用いた物質や材料。例えば、硝酸アルミニウムなど。

前駆体

出発原料を用いて作製した粉末やメーカーから支給された粉末を示し、焼結実験に用いるために仮焼や粉砕等を行う前段階の粉末等を示す。

原料粉末

前駆体を焼結実験等に用いるために仮焼や粉砕等を行った粉末を示す。

ムライト (mullite)

原産地スコットランドの Mull 島にちなんで名付けられた希産の鉱物。化学組成は $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$ で表され、大部分の組成は $x=0.25$ (すなわち $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2:71.8 \text{ wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$) から $x=0.4$ ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2:77.2 \text{ wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$) の間に入る。斜方晶系で、構造は基本的にシリマナイトと同じであり、粉末回折図形もよく似ている。カオリナイトなどの粘土鉱物の加熱によって生成し、顕微鏡下で長柱状の結晶として認められる。陶磁器や耐火物の構成鉱物として重要である。

ムライト固溶体 (mullite solid solution)

ムライトのシリカ-アルミナ比が変化してもムライトの結晶構造が保たれ、第2成分が存在しない状態。本論文ではムライト固溶体領域でのムライトセラミックスをムライト単相セラミックスと表記している。

ムライトセラミックス (mullite ceramics)

ムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) を主結晶とするセラミックスで、ムライト磁器とよばれる特殊磁器の高品質化したものとみることができる。すなわち、本論文では、ムライトセラミックスはムライトを主結晶とするセラミックスの総称とした。

アルミナ (alumina)

酸化アルミニウム (Al_2O_3) の総称で、多くの多型をもつ。唯一の安定相は α -アルミナである。 α -アルミナの事をコランダム (corundum) と呼ぶことがある。

液相 (liquid phase)

相としての液体のこと。液相の構造は無定形、分子間力は弱く、外力に対して容易に変形 (粘性流動) する。すなわち、本論文ではシリカリッチムライトの粒界に存在する第2相で高温では液相、低温では

ガラス相を示している。

化学量論性 (stoichiometric)

水や二酸化炭素の様に、構成元素が簡単な整数比からなる化合物，すなわち定比例の法則に従っている化合物。

キセロゲル (xerogel)

安定な低粒子濃度ゲルから液体をとり除いた非常に多孔質の固体。

クリストバライト (cristobalite)

シリカ (SiO₂) の多形の一つ。低温型 (α) と高温型 (β) がある。

ゲル (gel)

コロイド分散系が系全体として流動性を失った状態をいう。

コロイド (colloid)

10³~10⁹個の原子集団，大きさにして1~500nm程度の物質，あるいはそれを均質媒質中へ分散した系をコロイドとよんでいる。

焼結 (sintering)

狭義の定義：2個またはそれ以上の粉末粒子が，その系におけるどの成分の融点よりも低い温度で加熱することだけで結合する現象。

広義の定義：2個またはそれ以上の粉末が結合する現象。

また，圧粉体系のもつ全表面エネルギーが，粒界エネルギーに変化することにより安定な状態へと移る現象。

焼結性 (sinterability)

焼結のしやすさを示す性質。焼結性を上げるには，(1) 微粉化すること，(2) 造粒すること，(3) 粉末粒度分布を調整すること，(4) アスペクト比を下げること，(5) 高純度化することなどである。

シリカ (silica)

化学式 SiO₂ で示される物質群の総称。ケイ酸ともいう。高温や高圧下で構造の異なった多くの多形に変化する。

石英 (quartz)

シリカの代表的な同質多形の一つ。低温型 (α-石英) と高温型 (β-石英) がある。1250~1400 °Cでクリストバライトに転移するとされる。

セラミック (ceramic)

アメリカでは，ceramic は ceramics の単数形，または無機の，非金属の，を意味する形容詞である。わが国でも，セラミック工具，セラミック繊維などの様に，“セラミックスの”，“セラミックスを用いた”，の意味で形容詞的に使われることが多い。

セラミックス (ceramics)

主に人為的熱処理によりつくられた非金属無機質固体材料，窯業製品，窯業，すなわち窯を用いた高温処理により陶磁器などを製造する技術や科学のことをいうこともある。土器の製造プロセスによって得られたものを示すギリシャ語のケラミコス (keramikos) を語源とする。主に天然のケイ酸塩鉱物を原料とする陶磁器，耐火物，セメント，ガラスなど古くからあるものは，古典的セラミックス，伝統的セラミックスともいわれる。ケイ酸塩以外の各種金属酸化物や非酸化物を原料に，機械的，熱的，電磁気光

学的機能などを有する新しい材料がつくられる様になり、ニューセラミックス、ファインセラミックスなどと称される。工業的用途に使われる焼結体で、主構成物質が明瞭で特徴的な場合、その物質名をつけて、アルミナセラミックス、チタニアセラミックスなどと呼ぶ。

遷移 (transition) [59]

(ある位置・状態・段階・主題・概念などから他への) 移り変わり, 移動, 推移, 変化, 変遷; 変転 [過渡] 期, 変わり目。

遷移的液相焼結 (transition liquid phase sintering)

粒界物質が焼結時には液相として存在し、熱処理や冷却過程を経由することにより液相がガラス相としてではなく、結晶もしくは他の化合物に変化する焼結のメカニズム。

ゾル (sol)

コロイド分散系で系の流動性に注目したときの系のよび方で、系が十分な流動性をもつ状態をいう。

ゾル-ゲル法 (sol-gel process)

液体中に微細なコロイド粒子が分散したゾルから、コロイド粒子の凝集、凝結により流動性の消失したゲルを経て、セラミックスやガラスを作製する方法。

粒界 (grain boundary)

多結晶物質を構成する結晶粒から互いに接してつくる境界をいう。隣接する結晶粒の対応する方位のなす角により、小角粒界と大角粒界に分けられる。粒界は化学組成、結晶構造、電荷分布などが著しく異なり、それがセラミックスの性質に著しく影響を与えていることが多い。

引用文献

- [01] 米屋 勝利, "セラミックス基礎工学講座 機械的性質とセラミックス(24)", セラミックス, 13, 52-57 (1978).
- [02] 山本 登, "ファインセラミックスの現状と将来", 日本機械学会誌, 88, 260-266 (1985).
- [03] 米屋 勝利, 戸田 堯三, 講座小委員会, "セラミックス基礎工学講座 機械的性質とセラミックス (26)", セラミックス, 13, 234-239 (1978).
- [04] 大西 宏司, 河波 利夫, 中平 敦, 新原 皓一, "ムライトセラミックスの微細構造と機械的性質", 日本セラミックス協会学術論文誌, 98, 541-547 (1990).
- [05] 高坂 祥二, "窒化ケイ素セラミックスの構造部材としての応用の歴史", セラミックス, 47, 7-11 (2012).
- [06] 井関 孝善, "総論 耐過酷環境材料としての炭化ケイ素", セラミックス, 31, 551-554 (1996).
- [07] G. Ervin, Jr., "Oxidation Behavior of Silicon Carbide", Journal of the American Ceramic Society, 41, 347-352 (1958).
- [08] 長谷川 安利, 広田 和士, "シリコンセラミックスの耐酸化性", セラミックス, 18, 580-585 (1983).
- [09] P. Dokko, J. Pask, K. Mazdiyasi, "High-Temperature Mechanical Properties of Mullite Under Compression", Journal of the American Ceramic Society, 60, 150-155 (1977).
- [10] S. Kanzaki, H. Tabata, T. Kumazawa, S. Ohta, "Sintering and Mechanical Properties of Stoichiometric Mullite", Journal of the American Ceramic Society, 68, C6-C7 (1985).
- [11] M. Mizuno, "Microstructure, Microchemistry, and Flexural Strength of Mullite Ceramics", Journal of the

- American Ceramic Society, 74, 3017-3022 (1991).
- [12] H. Ohira, M. G. M. U. Ismail, Y. Yamamoto, T. Akiba, S. Somiya, "Mechanical Properties of High Purity Mullite at Elevated Temperatures", *Journal of the European Ceramic Society*, 16, 225-229 (1996).
- [13] 日本セラミック協会編, 『セラミックス辞典 (第2版)』, 日本セラミックス協会 (2002).
- [14] 高橋 正樹, 長谷川 有希絵, 津久井 雅志, 根本 靖彦, "富士火山におけるマグマ供給系の進化 : 全岩化学組成の視点から", *火山*, 36, 281-296 (1991).
- [15] 永井 精一郎, "輸出陶磁器の動向", *窯業協會誌*, 62, 543-548 (1954).
- [16] N. Bowen, J. Greig, "THE SYSTEM: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ", *Journal of the American Ceramic Society*, 7, 238-254 (1924).
- [17] H. Wilson, "THE ALUMINA-SILICA SYSTEM AND ITS RELATION TO CERAMIC ENGINEERING", *Journal of the American Ceramic Society*, 14, 152-159 (1931).
- [18] 吉岡 藤作, "粘土製品の可逆熱膨脹性に就て (第六報) 粘土の可逆熱膨脹性", *大日本窯業協會雜誌*, 36, 567-576 (1928).
- [19] 近藤 清治, 鈴木 信一, 佐藤 三平, "ムライト磁器の研究 (第1報)", *大日本窯業協會雜誌*, 48, 261-271 (1940).
- [20] 中川 善兵衛, "ムライトの化学量論組成と課題", *セラミックデータブック 1991*, 91-100, 工業製品技術協会 (1991).
- [21] S. Aramaki, R. Roy, "Revised equilibrium diagram for the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ", *Nature*, 184, 631-632 (1959).
- [22] I. Aksay, J. Pask, "Stable and Metastable Equilibria in the System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ", *Journal of the American Ceramic Society*, 58, 507-512 (1975).
- [23] F. Klug, S. Prochazka, R. Doremus, "Alumina-Silica Phase Diagram in the Mullite Region", *Journal of the American Ceramic Society*, 70, 750-759 (1987).
- [24] G. Lambotte, P. Chartrand, "Thermodynamic Evaluation and Optimization of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-AlF}_3\text{-SiF}_4$ Reciprocal System Using the Modified Quasichemical Model", *Journal of the American Ceramic Society*, 94, 4000-4008 (2011).
- [25] Y. Ikuma, E. Shimada, S. Sakano, M. Oishi, M. Yokoyama, Z. Nakagawa, "Oxygen self-diffusion in cylindrical single-crystal mullite", *J. Electrochem. Soc.*, 146, 4672-4675 (1999).
- [26] C. Hulse, J. Pask, "Analysis of deformation of a fireclay refractory", *Journal of the American Ceramic Society*, 49, 312-318 (1966).
- [27] J. Kreglo, W. Smothers, "Creep characteristics of selected high-alumina brick", *Journal of Metals*, 19, 20-22 (1967).
- [28] K. Mazdiyasi, L. Brown, "Synthesis and Mechanical Properties of Stoichiometric Aluminum Silicate (Mullite)", *Journal of the American Ceramic Society*, 55, 548-552 (1972).
- [29] M. Sacks, H. Lee, J. Pask, "A Review of Powder Preparation Methods and Densification Procedures For Fabricating High Density Mullite", pp. 167-207 in *Ceramics Transactions, Vol. 6, Mullite and Mullite Matrix Composites*. Edited by S. Somiya, R. F. Davis, and J. A. Pask. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990.
- [30] K. Okada, N. Otsuka, S. Somiya, "Review of Mullite Synthesis Routes in Japan", *Ceramic Bull.*, 70, 1633-

- 1640 (1991).
- [31] L. Cividanes, T. Campos, L. Rodrigues, D. Brunelli, G. Thim, "Review of mullite synthesis routes by sol-gel method", *J So-Gel Sci., Technol.*, 55, 111-125 (2010).
 - [32] Y. Nurishi, J. Pask, "Sintering of α -Al₂O₃-Amorphous Silica Compacts", *Ceramics International*, 8, 57-59 (1982).
 - [33] M. Schmucker, W. Albers, H. Schneider, "Mullite Formation by Reaction Sintering of Quarts and α -Al₂O₃ - A TEM Study -", *Journal of the European Ceramic Society*, 14, 511-515 (1994).
 - [34] 山田 久夫, 木村 脩七, "アルミナ-シリカゲルの共沈物並びにその高温相変化", *窯業協会誌*, 70, 87-93 (1962).
 - [35] 鈴木 久男, 友清 芳二, 陶山 容子, 斎藤 肇, "金属アルコキシドからの化学量論組成ムライト超微粉体の合成", *日本セラミックス協会学術論文誌*, 96, 67-73 (1988).
 - [36] M. Ismail, Z. Nakai, S. Somiya, "Microstructure and Mechanical Properties of Mullite Prepared by the Sol-Gel Method", *Journal of the American Ceramic Society*, 70, C7-C8 (1987).
 - [37] K. Okada, N. Otsuka, "Characterization of the Spinel Phase from SiO₂-Al₂O₃ Xerogels the Formation Process of Mullite", *Journal of the American Ceramic Society*, 69, 652-656 (1985).
 - [38] M. Sacks, J. Pask, "Sintering of Mullite-Containing Materials: I, Effect of Composition", *Journal of the American Ceramic Society*, 65, 65-70 (1982).
 - [39] 平田 好洋, 南園 広志, 島田 欣二, "金属アルコキシドからの SiO₂-Al₂O₃ 微粉体の焼結性", *窯業協会誌* 93, 475-478 (1985).
 - [40] 濱野 健也, 佐藤 隆, 中川 善兵衛, "共沈法により調製したムライト粉末の性質と焼成体の微構造", *窯業協会誌*, 94, 818-822 (1986).
 - [41] 芦塚 正博, 本田 武史, 窪田 吉孝, "ムライトセラミックスのクリープ変形速度に対する粒径の影響", *日本セラミックス協会学術論文誌*, 99, 292-295 (1991).
 - [42] Tai-il Mah, K. Mazdianasni, "Mechanical Properties of Mullite", *Journal of the American Ceramic Society*, 66, 699-703 (1983).
 - [43] P. Lessing, R. Gordon, K. Mazdianasni, "Creep of Polycrystalline Mullite", *Journal of the American Ceramic Society*, 58, 149 (1975).
 - [44] 芦塚 正博, 本田 武史, 窪田 吉孝, "ムライトセラミックスのクリープ", *日本セラミックス協会学術論文誌*, 97, 662-668 (1989)
 - [45] 山口 喬, "緻密化への道", *セラミックス*, 22, 460-466 (1987).
 - [46] 松原 秀彰, "セラミックス系材料の焼結と粒成長の理論的研究", *セラミックス*, 30, 385-394 (1995).
 - [47] R. M. Grman, "Liquid Phase Sintering" 守吉 祐介ら訳, 内田老鶴圃 (1985)
 - [48] 橋本 薫, 丹羽 紘一, "ムライト基板に対する MgO の添加効果", *窯業協会誌*, 95, 1037-1039 (1987).
 - [49] A. Tsuge, H. Kudo, K. Komeya, "Reaction of Si₃N₄ and Y₂O₃ in Hot-Pressing", *Journal of the American Ceramic Society*, 57, 269-270 (1974).
 - [50] T. Hayashi, H. Munakata, H. Suzuki, H. Saito, "Pressureless sintering of Si₃N₄ with Y₂O₃ and Al₂O₃", *Journal of Materials Science*, 21, 3501-3508 (1986).
 - [51] 佐藤 隆, 沢辺 佳成, 大矢 豊, 菅井 幹夫, 中川 善兵衛, "シリカ過剰ムライトセラミックス中の

- ガラス相の結晶化挙動", 日本セラミックス協会学術論文誌, 107, 838-843 (1999).
- [52] T. Sato, Y. Sawabe, Y. Ohya, M. Sugai, and Z. Nakagawa, "Cracking in a Cristobalite-Containing Mullite Body during Cooling", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 108, 345-349 (2000).
- [53] A. Tsuge, K. Nishida, M. Komatsu, "Effect of Crystallizing the Grain-Boundary Glass Phase on the High-Temperature Strength of Hot-Pressed Si_3N_4 Containing Y_2O_3 ", *Journal of the American Ceramic Society*, 58, 323-326 (1975).
- [54] K. Jack, "Review Sialons and related nitrogen ceramics", *Journal of Materials Science*, 11, 1135-1158 (1976).
- [55] 三友 護, "サイアロンにおける材料開発", *日本金属学会会報*, 24, 790-796 (1985).
- [56] M. Sacks, N. Bozkurt, G. Scheiffele, "Fabrication of Mullite and Mullite-Matrix Composites by Transient Viscous Sintering of Composite Powders", *Journal of the American Ceramic Society*, 74, 2428-2437 (1991).
- [57] L. Xue, I. Chen, "Fabrication of Mullite Body Using Superplastic Transient Phase", *Journal of the American Ceramic Society*, 75, 1085-1091 (1992).
- [58] 河野 高顕, 吉田 義雄, 土田 陽一郎, "アルミナ系セラミックスの強度に及ぼす純度の影響について", *日本機械学会論文集(A編)*, 52, 1282-1285 (1986).
- [59] ランダムハウス第2版編集委員会編, 『ランダムハウス英和大辞典(第2版)』, 小学館 (1993).

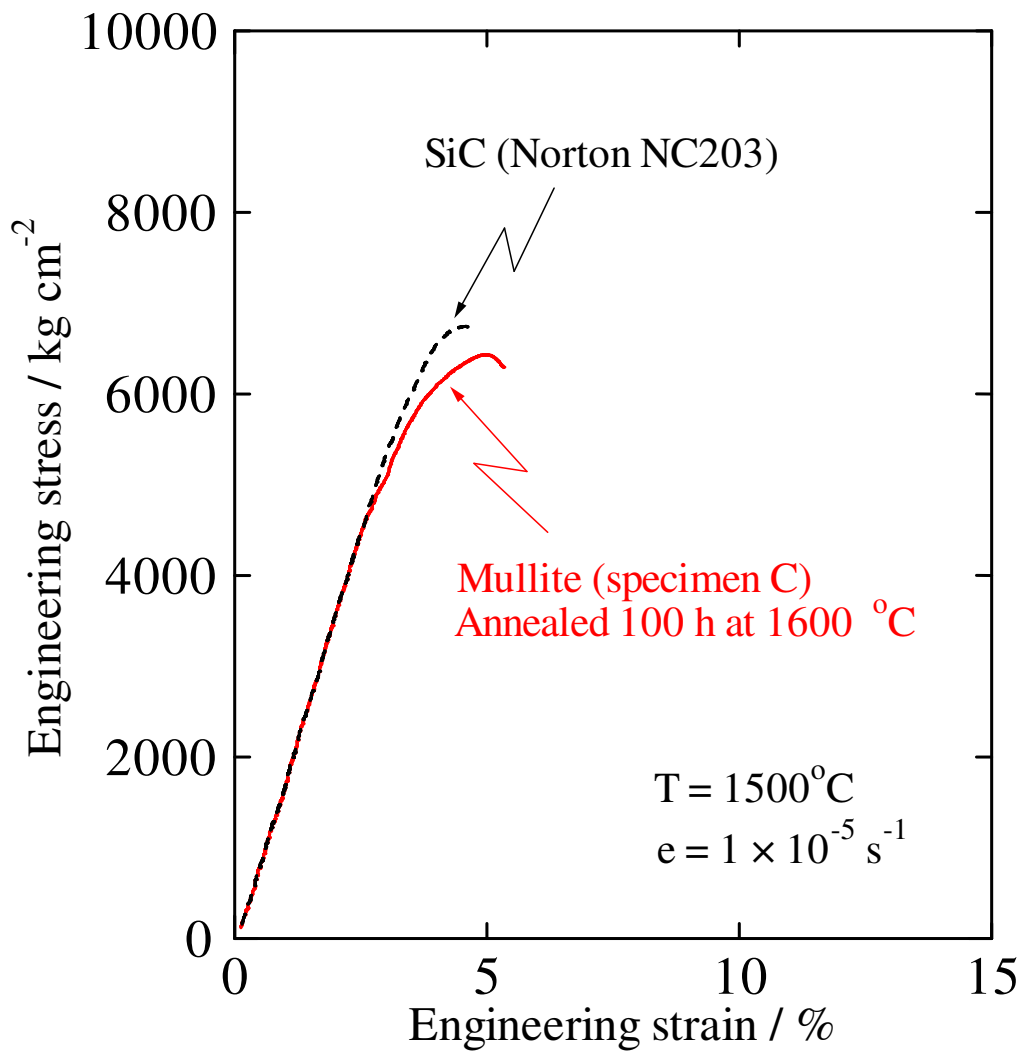


図 1-1 高純度ムライトセラミックスの圧縮法による応力-ひずみ曲線
(引用文献 [09])

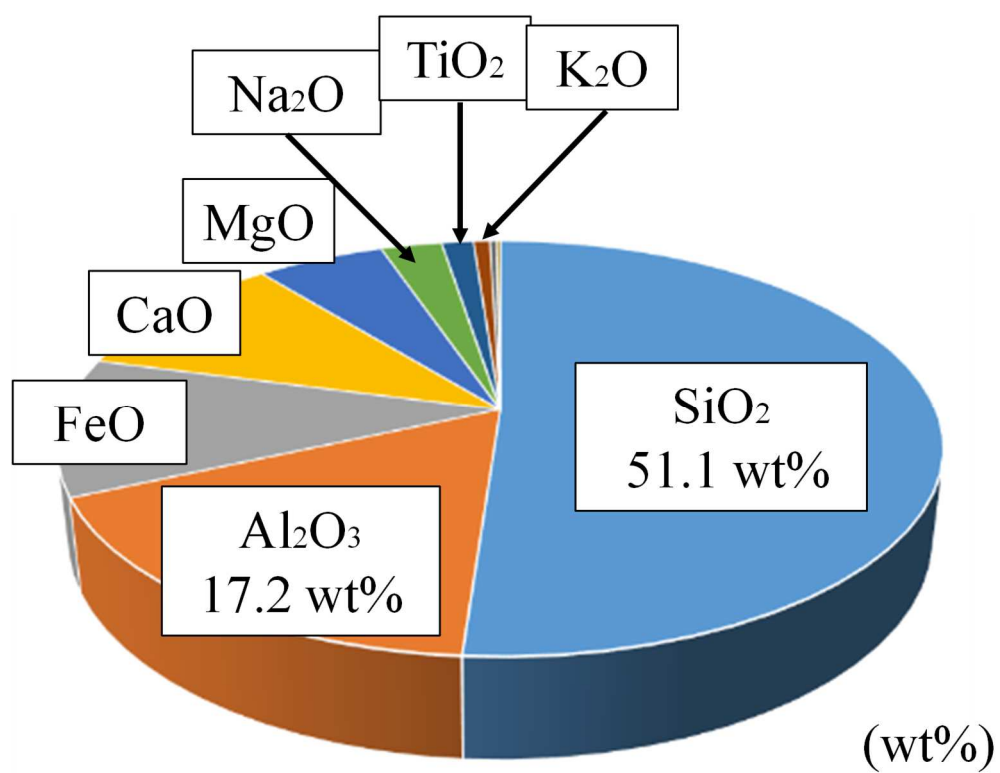


図 1-2 富士山から採取した代表的な玄武岩の化学組成 (引用文献[14])

表 1-1 大正末期から昭和初期における出来事とムライトに関する研究

西暦	和暦	出来事	著者名(筆頭)	タイトル
1914	大正 3	第一次世界大戦 勃発		
1918	7	第一次世界大戦 終結		
1920	9	戦後恐慌		
1923	12	関東大震災		
1924	13		N. L. Bowen[16]	The System: Al ₂ O ₃ -SiO ₂
1928	昭和 3		吉岡 藤作[18]	粘土製品の可逆熱膨脹性に就て
1930	5	昭和恐慌		
1931	6	満州事変	H. Wilson[17]	The Alumina-Silica system and its Relation to Ceramic Engineering
1932	7	五・一五事件		
1936	11	二・二六事件		
1938	13			
1940	15		近藤 清治[19]	ムライト磁器の研究
1941	16	太平洋戦争 勃発		
1945	20	太平洋戦争 終結		
1950	25	朝鮮戦争 勃発		
1951	26	サンフランシスコ講和会議		
1953	28	朝鮮戦争 終結		

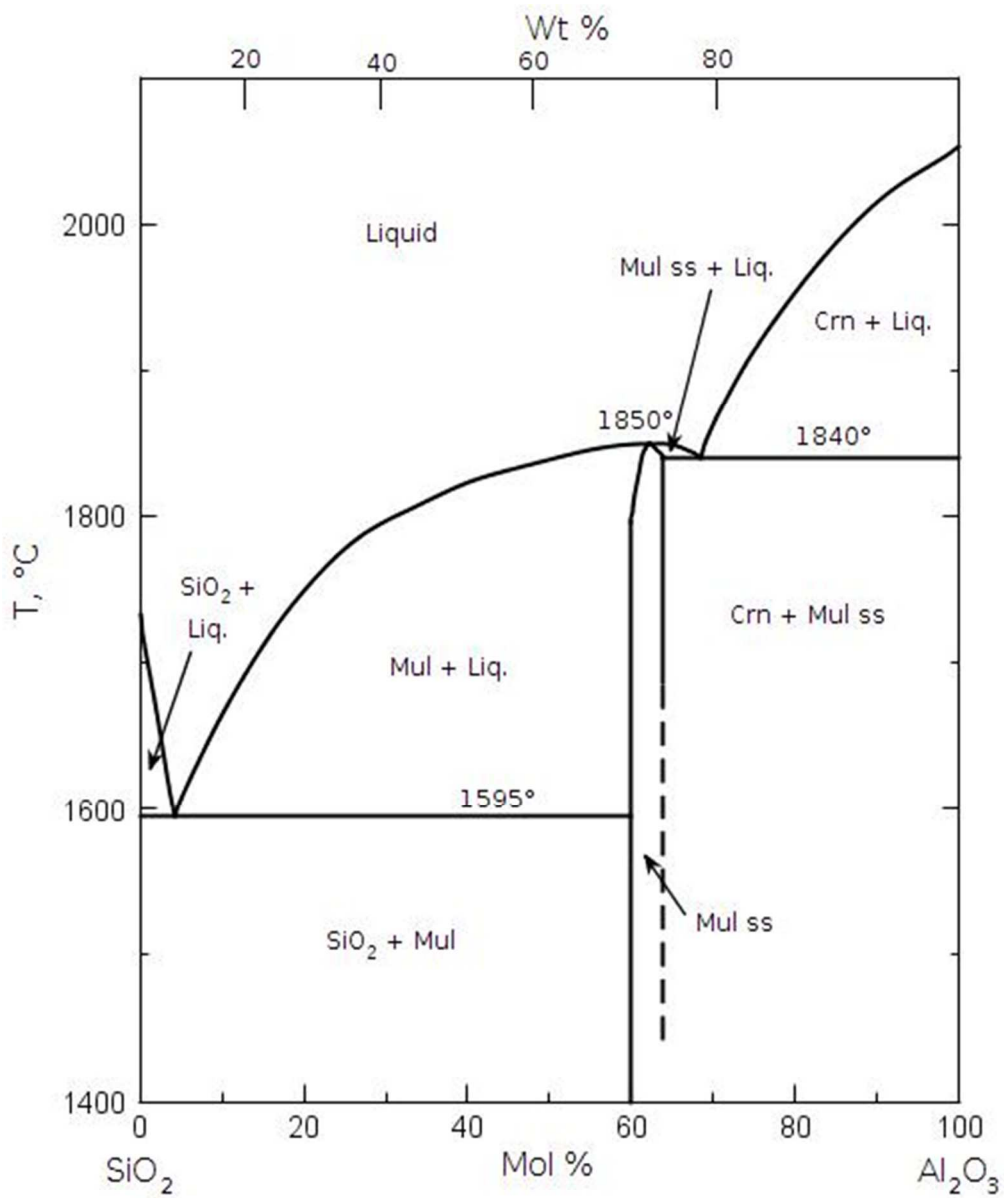


図 1-3 Aramaki らのシリカ-アルミナ状態図 (引用文献[21])

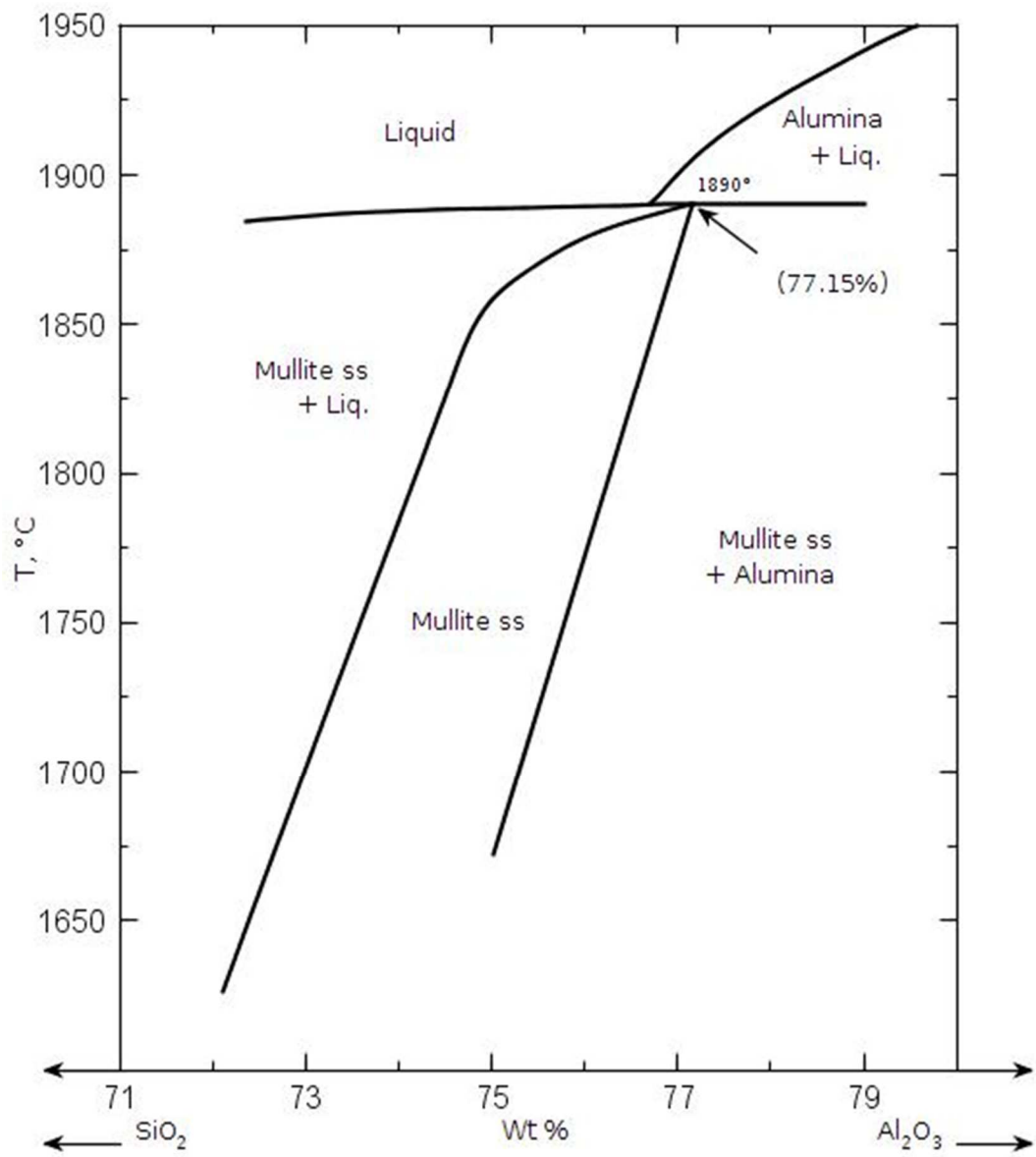


図 1-4 Klug らのシリカ-アルミナ状態図 (引用文献[23])

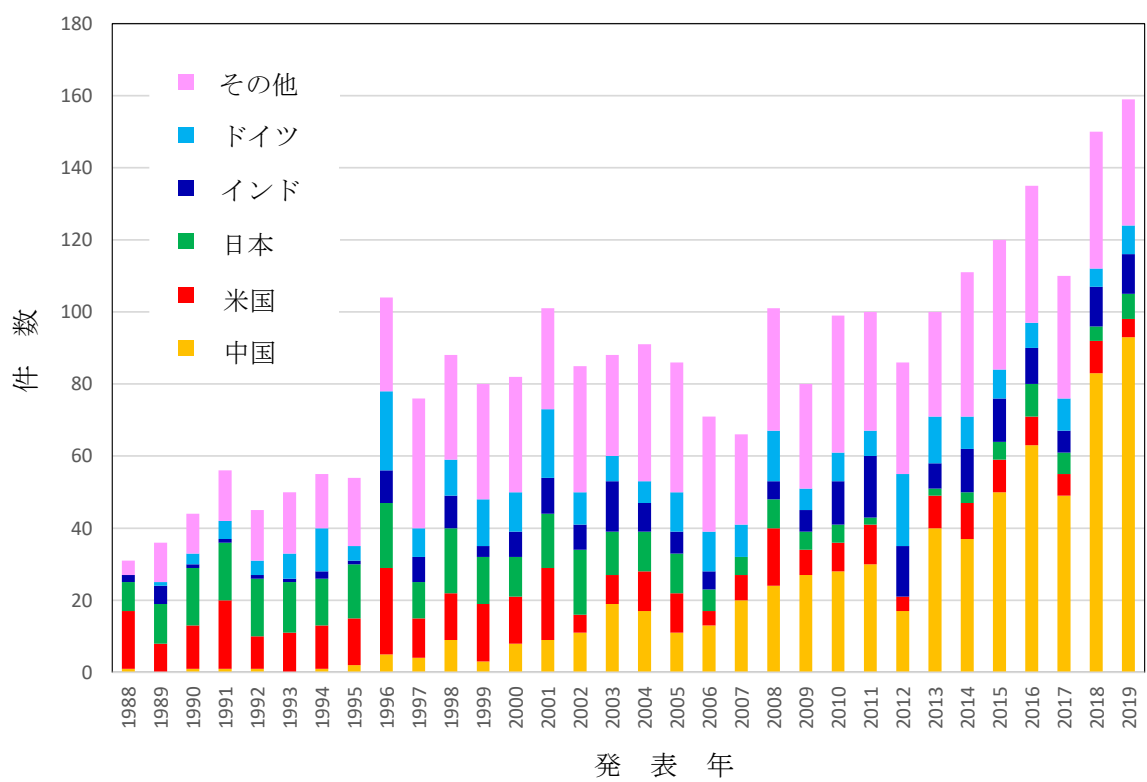


図 1-5 ムライト関連の発表論文数（1988年～2019年）データベース：Web of Science

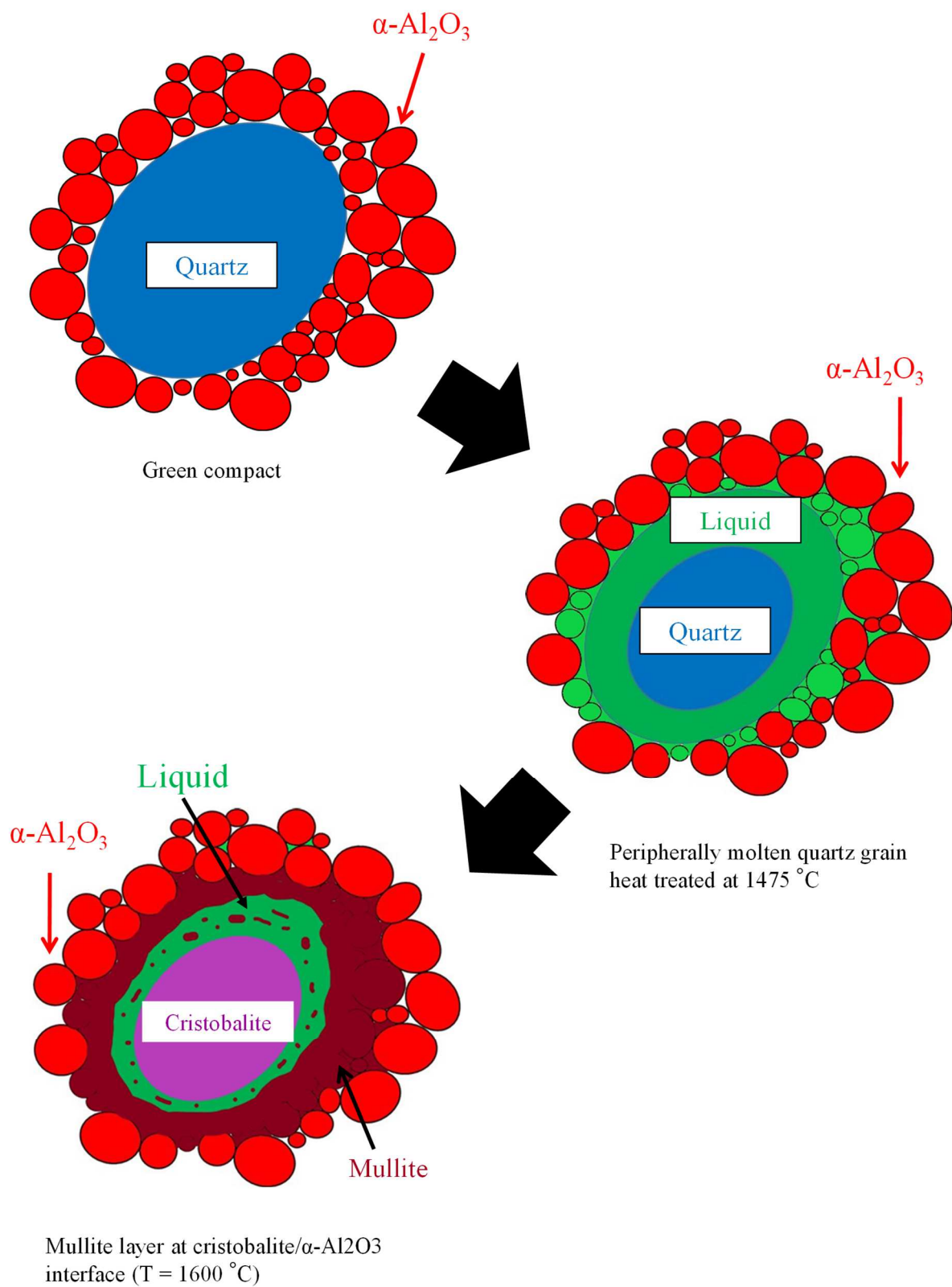


図 1-6 石英と α -アルミナのムライト化反応プロセス (引用文献 [33])

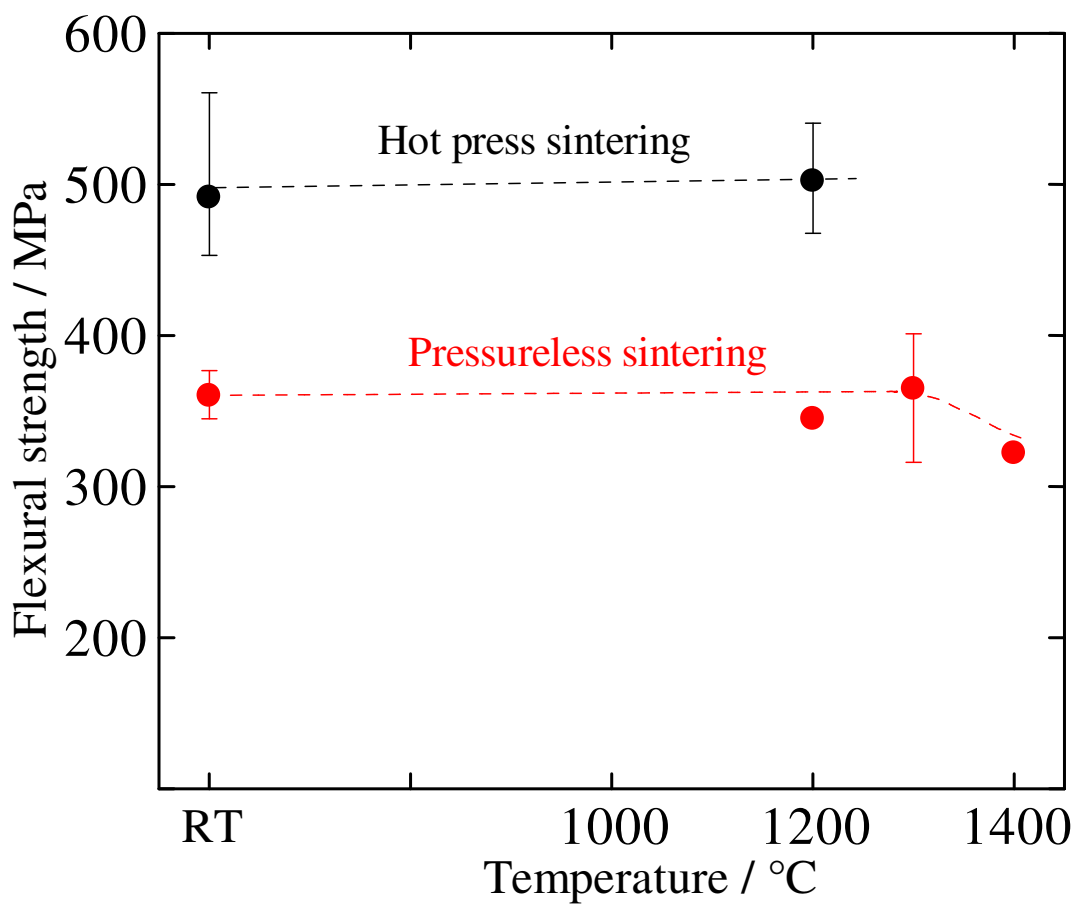


図 1-7 噴霧熱分解法により作製した化学量論組成ムライトセラミックスの抗折強度の温度依存性 (引用文献[10])

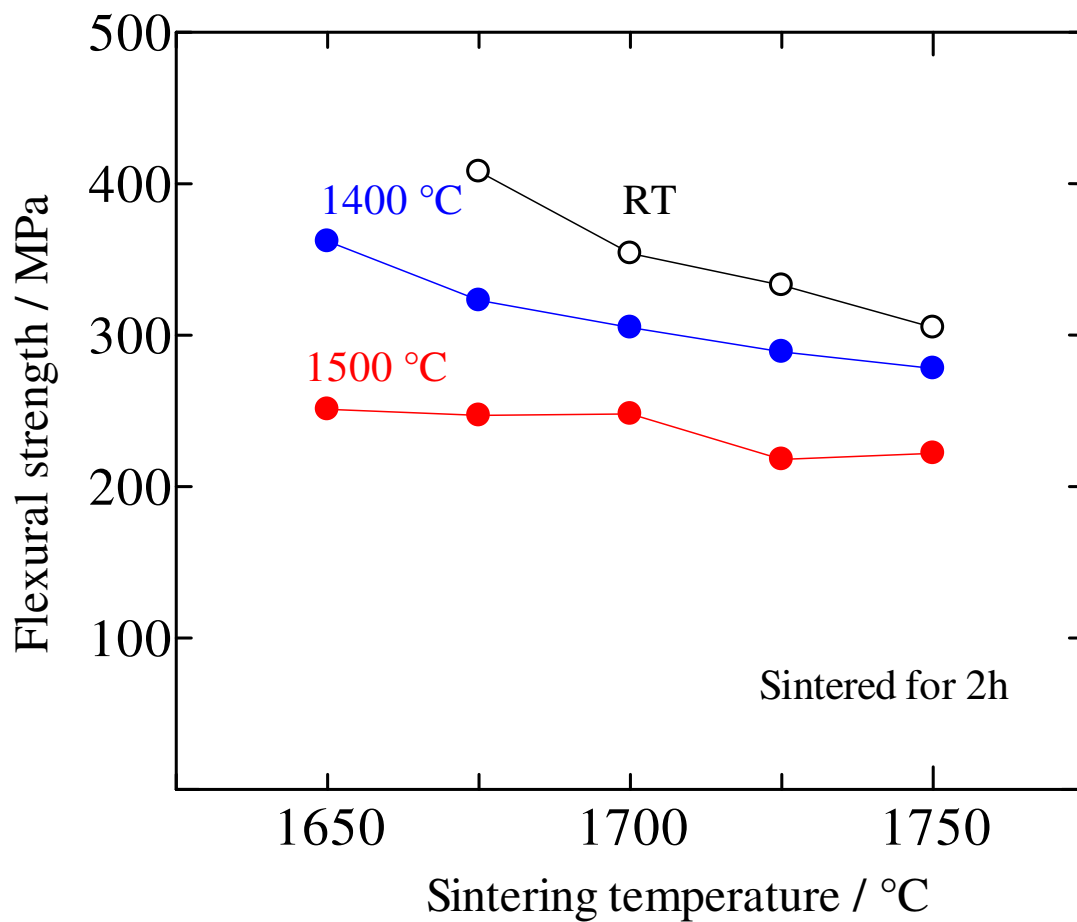


図 1-8 市販のムライトセラミックスの抗折強度に及ぼす焼成温度の影響 (引用文献[12])

題目：遷移的液相焼結法による超高温構造材料としてのムライトセラミックスの創製

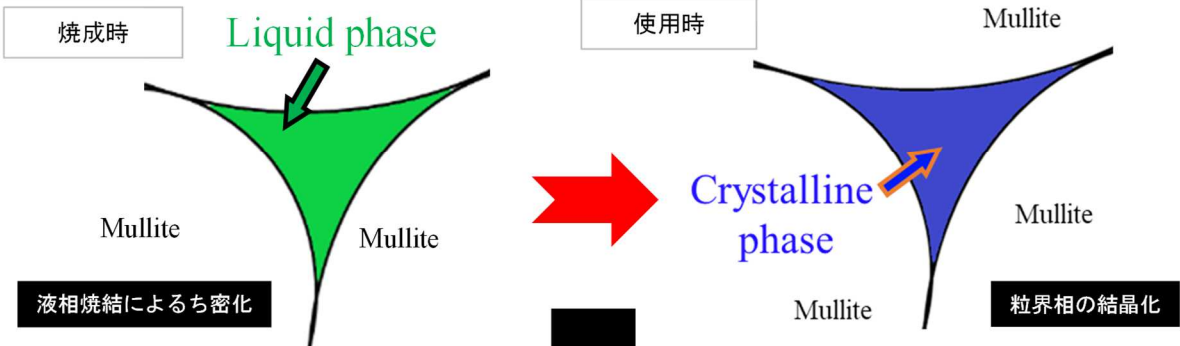
第1章 研究の背景・目的

第2章 高純度ムライトセラミックスの焼結性、微構造及び機械的特性に及ぼすプロセス因子の検討

シリカ-アルミナ比
共晶温度以上の熱処理条件
調製方法の異なる前駆体



提案



第3章 高純度ムライトセラミックスの粒界ガラス相の結晶化の効果

第4章 遷移的液相焼結法による高温高強度ムライトセラミックス

第5章 総括

図 1-9 本論文の構成

第2章 高純度ムライトセラミックスの焼結性、微構造及び機械的特性に及ぼすプロセス因子の影響

2.1. はじめに

前章の 1.3.2. で述べた様に、高純度ムライトセラミックスの焼結性に及ぼすシリカ-アルミナ比の影響は大きい。Sacks ら[01]は、石英と α -アルミナの微細な粉末を用いてムライトセラミックスの焼結挙動を調べた。ボールミルで原料を混合し 1700 °C で 8 時間仮焼、粉碎して焼結用粉末を作製した。その結果、化学量論組成 (アルミナ含有量 71.8 wt%) よりシリカリッチ組成領域では、1700 °C で 12 時間の焼成により相対密度 95% 程度にち密化した。そして、粒界にフィルム状の薄い液相が生成することによりち密化が促進されると報告している。また、アルミナ含有量 75 wt% よりアルミナリッチ組成の原料粉末の焼結性は、シリカリッチ組成と比較して劣ることを示した。これらの結果もまた、ムライトセラミックスの焼結性がシリカ-アルミナ比により大きく影響されることを示している。さらに、アルミナリッチ組成のムライトセラミックスは、完全なち密化が高温での焼結でも困難であるのに対して、シリカリッチ組成では液相の生成により比較的低温でのち密化が可能であることが示された。しかし、出発原料にムライト単相の酸化物粉末を用いていないことや、1700 °C の焼成中に未反応物やムライトから液相が生成されている可能性がある。このことから、原料の調製方法やその組成及び均質性が、焼結性や焼結体の機械的特性に大きな影響を及ぼすと予想される。しかしながら、Rodrigo ら[02]や Hori ら[03]らは、高純度ムライトセラミックスの機械的特性に及ぼすシリカ-アルミナ比や原料粉末の影響について報告しているが、詳細な検討はされていない。さらに、Huang ら[04]は、高純度ムライトセラミックスの熱処理温度とムライト粒子の形態の変化について報告しているが、ムライト粒子の形態が機械的特性に及ぼす影響は報告していない。

そこで、はじめに非晶質のムライト前駆体が 980 °C 付近でムライト化する噴霧熱分解法[05]により調製した比較的組成が均質と思われる原料粉末を用いて、焼結性、微構造及び機械的特性に及ぼすシリカ-アルミナ比の影響を調べた。次に、シリカ-アルミナ系では、1595 °C 付近に共晶温度[06]が存在すると言われているため、噴霧熱分解法で調製した化学量論組成ムライト原料粉末を共晶温度以下でホットプレスを用いてち密な焼結体を作製した。そして、共晶温度以上での加熱により生成する液相がムライトセラミックスの微構造や機械的特性に及ぼす影響を調べた。さらに、前章で示した様にムライトセラミックス用原料粉末は、調製方法によって Al-Si スピネルと呼ばれる中間相[07]の生成が認められ、これらの中間相はムライトとアルミナ含有量が異なると報告[08]されている。そこで、ムライトセラミックスの焼結性、微構造及び機械的特性に及ぼす前駆体からムライトに結晶化する過程に生成する中間相の影響について調べた。中間相の生成に伴う最も大きな影響が液相の生成であると考えられることから、1650 °C でムライト+液相を生成する組成である化学量論組成と、ムライト単相であるアルミナ含有量 74 wt% の組成を実験に用いた。つまり、ムライト化反応の過程で生成する中間相の生成量が異なる前駆体を用い、原料粉末の調製方法による焼結性や得られた焼結体への機械的特性に及ぼす影響を詳細に検討した。そして、これらの結果より、本研究の目的であるち密化が容易であり高温で強度低下の少ないムライトセラミックスを作製するために、最適なプロセッシングの条件探索を目指した。

2.2. 粉末の調製方法

2.2.1. シリカ-アルミナ比

シリカ-アルミナ比の焼結性、微構造及び機械的特性に対する影響を調べるために、噴霧熱分解法 [05]で前駆体を調製した。出発原料はアルミナ源としてキシダ化学製特級試薬の硝酸アルミニウム 9 水和物 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、シリカ源として和光純薬製特級試薬のオルトケイ酸エチル ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) を用いた。これらの出発原料を目的とするシリカ-アルミナ比となる様に秤量し、メタノールと水混合溶媒 (1 : 1 体積比) に酸化物換算して 0.2 mol/L となる様に溶解し混合溶液を調製した。これらの混合溶液を炉内温度 300 °C以上に設定した装置に、空気ならびに補助空気を 1 気圧、流量 10 L/min で噴霧した。その際、混合溶液の流量は 5 ml/min で行った。図 2-1 に、噴霧熱分解装置の炉内温度と得られた前駆体の比表面積の関係を示す。熱分解温度 450 °C以上で調製することにより、比表面積の値が上昇しほぼ一定となったことから用いた塩が分解したと考える。この結果より、溶液投入量の変化による炉内温度の変動を軽減し、塩の分解を考慮して炉内温度を 650 °Cとした。得られた粉末は 950 °Cで 1 時間仮焼することによりムライト化後、メタノールと窒化ケイ素ボールを媒体としてナイロン樹脂ライニング振動ミルで 80 時間湿式粉碎し、40~50 °Cで乾燥した。得られた粉体は水分や残留有機物を除去、熱分解するために 600 °Cで 1 時間熱処理して焼結用の原料粉末とした。調製したシリカ-アルミナ比を表 2-1 に示す。サンプル名の SP は噴霧熱分解法で作製した粉末を意味し、数字は目的としたアルミナ含有量 (重量%) を表している。

2.2.2. 中間相の量の異なる前駆体

前駆体の調製方法に起因するムライトとアルミナ含有量の異なる中間相の生成は、高温でムライトの粒界に生成する液相の量に最も大きな影響を及ぼすと考えられる。そこで、アルミナ含有量は高温でムライトと液相を生成する化学量論組成 (アルミナ含有量 71.8 wt%) とムライト単相が期待できるアルミナ含有量 74 wt%とした。

2.2.2.1. 目的とした組成 化学量論組成

実験に用いた化学量論組成の前駆体は、アルミニウムとシリコンのアルコキシド、シリコンのアルコキシドと硝酸アルミニウムをそれぞれ出発原料とする北興化学工業製粉末を用いた。サンプル名は前述と同様に目的としたアルミナ含有量を示し a, b, c は調製方法を示す。前駆体の主な特徴は、Al-Si スピネルの生成量が少なく 980 °C付近でムライトが生成する 71.8a 前駆体、Al-Si スピネルが生成後ムライト化し 71.8a と出発原料が同じ 71.8b, 結晶相の変化が 71.8b と同様で上述した噴霧熱分解法と同じ出発原料を用いた 71.8c である。

原料粉末の調製方法はそれぞれ以下の通りである [09]。71.8a 前駆体は、アルミニウムイソプロポキシド ($\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$) のベンゼン溶液 (濃度 1 mol/L) とオルトケイ酸テトラメチル ($\text{Si}(\text{OMe})_4$: TMOS) のベンゼン溶液 (濃度 2 mol/L) をアルミナとシリカのモル比が 3 対 2 (Al : Si = 6 : 2) となる様に混合した。つぎに、この混合溶液 1 L に特別な pH 調整をすることなくメタノール 750 ml と蒸留水 1500 ml の混合溶液にすばやく攪拌混合し、70~80 °Cで 3 時間加熱還流後ろ過して沈殿物を回収した。その沈殿物を 80 °Cで乾燥して 71.8a 前駆体を得た。

71.8b 前駆体の作製手順は、前述のアルミニウムとシリコンのアルコキシドのベンゼン混合溶液に

メタノール 750 ml と pH 10 に調整されたアンモニア水 1500 ml を加え、攪拌後に 71.8a 前駆体と同様に加熱還流、ろ過、乾燥した。71.8a 前駆体と 71.8b 前駆体の調製方法の違いは、加水分解触媒にアンモニア水を用いたか否かである。アンモニア水を用いた 71.8b 前駆体は 71.8a 前駆体と比較して、TMOS の加水分解と重縮合が促進されていると推測された。

また、比較のために調製した 71.8c 前駆体は、メタノール 50 wt% と蒸留水 50 wt% の混合溶媒中に硝酸アルミニウム ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) を 1 mol/L、オルトケイ酸テトラエチル ($\text{Si}(\text{OEt})_4$) を 2 mol/L とする様に溶解した。そして、これらの二液をアルミナとシリカの目的とする組成比 (モル比 $\text{Al} : \text{Si} = 6 : 2$) とする様に混合した。この酸性を示す混合溶液 1 L をメタノール 750 ml, pH 10 に調整されたアンモニア水 1500 ml の混合溶液に添加後攪拌した。その後、71.8a と 71.8b 同様の条件で加熱還流後、沈殿物をろ過、乾燥して 71.8c 前駆体を得た。つまり、71.8c 前駆体の調製条件が 71.8a 及び 71.8b と異なる点は、出発原料が異なること、シリコンのアルコキシドの加水分解を強酸の硝酸塩溶液中で行っていることである。

この様な手法で調製したムライト前駆体は、いずれも粉末 X 線回折では非晶質であった。これらの粉末の室温から 1350 °C までの示差熱分析結果を図 2-2 に示す。いずれの粉体も 500 °C 以下では、前駆体調製時に残存した水分や有機物の分解等による吸熱あるいは発熱ピークが観察された。しかし、500 °C より高温では、71.8a 前駆体の場合 980 °C 付近にのみ発熱ピークが認められ、71.8b と 71.8c 前駆体では 980 °C 付近と 1250 °C 付近の 2 か所に発熱ピークが観察された。これらの発熱反応の前後で急冷して、粉末 X 線回折により結晶相の同定を行った。71.8a 前駆体では、980 °C 付近の発熱ピークは非晶質からムライトと微量の Al-Si スピネルと呼ばれる中間相への結晶化に対応するピークであることがわかった。

一方、71.8b 前駆体と 71.8c 前駆体では、980 °C 付近の発熱ピークが非晶質から中間相である Al-Si スピネル相の結晶化、1250 °C 付近の発熱ピークは中間相からムライトへの結晶化に相当すると思われた。用いた前駆体は、ムライト単相化する温度が異なった。そして、仮焼後粉末の比表面積は図 2-3 に示す様に 71.8b と 71.8c では高温まで高い値を示した。そのため、焼結体の評価に用いた原料粉末の仮焼は、比表面積がほぼ同じ値を示す 71.8a 前駆体で 950 °C 1 時間、71.8b と 71.8c 前駆体は 1450 °C 1 時間とした。そして、仮焼粉末は粉末同士の凝集が顕著であるため、窒化ケイ素セラミックス製のボールとエタノールを用いて仮焼後の粉末を振動ミル (中央化工機製) で粉碎した。表 2-2 に仮焼条件、仮焼粉碎後の粉末のアルミナ含有量、比表面積を示す。仮焼粉碎後の粉末の組成はいずれも目的とした化学量論組成であるアルミナ含有量が 71.8 wt% に近い値を示し、比表面積は 28.5~35.8 m^2/g であった。

2.2.2.2. 目的とした組成 アルミナ含有量 74 wt% 組成

実験に用いた高温でムライト単相を示すアルミナ含有量 74 wt% 組成前駆体は、表 2-3 に示す北興化学工業製の 5 種類の粉末を用いた。サンプル名の 74 は目的としたアルミナ含有量 74 wt% を示し、調製方法を示す a, b, c, d, e を組合せて表す。74a 前駆体は、アルミニウムイソプロポキシドとシリコンメトキシドの混合溶液を pH 調整していない蒸留水で、74b 前駆体は同一の混合溶液をアンモニア水でそれぞれ加水分解して調製されたものである。74c 前駆体は硝酸アルミニウムとシリコンエトキシドの混合溶液をアンモニア水で共沈して得られた粉末で、74d 前駆体は 74a 前駆体及び 74b 前駆体と同じ出発原料のアルコキシドを個別に加水分解して作製したゾルを混合乾燥して得たものである。74e 前駆

体は、アルミニウムイソプロポキシドとシリコンメトキシドをそれぞれ加水分解後乾燥して 800 °C で仮焼を行い酸化物とした。そして、それぞれの酸化物を秤量後メタノール中ボールミルで 8 時間混合して調製されたものである。

前駆体の差動型示差熱天秤 (ThermoPlus2 TG8120, 理学電機製) による熱反応の結果を図 2-4 に示す。加熱による前駆体の熱反応は 74a~74c 前駆体いずれもほぼ同様な変化を示し、発熱反応は 980 °C 付近と 1250~1300 °C に認められた。74d 前駆体の熱反応は 1280 °C 付近, 74e 前駆体では 1350 °C 付近のみ発熱と思われるピークが観察された。これらの発熱ピーク前後で急冷した試料, 及び粉末を成形後 1650 °C で保持時間を変えて加熱後急冷した試料の X 線回折による結晶相の変化を図 2-5 に示す。74a 前駆体における 980 °C の発熱はスピネル相とムライトの生成に伴うのに対し, 74b と 74c 前駆体の 980 °C 付近の発熱はスピネル相の生成にともなうものであった。さらに, 1250~1300 °C の発熱後の 74a, 74b 及び 74c 前駆体はいずれもムライトのみが同定された。上述した様に, アルコキシドを蒸留水で加水分解した化学量論組成ムライト前駆体 (71.8a) では, 980 °C 付近の発熱は非晶質からほぼムライト相への結晶化に対応した。ところが, 74a 前駆体は同じ pH 調整を行わずに加水分解したにも関わらず, X 線的にスピネル相がかなり強く認められた。74d 前駆体の加熱による結晶相の変化は 1000 °C 以上でスピネル相が同定され, 1300 °C 付近以上でムライトが認められた。この様に, 中間相を生成する傾向は, アルミナ含有量 74 wt% 組成でも化学量論組成と同様であった。

一方, 酸化物粉末を混合して作製した 74e 前駆体では, 1350 °C までアルミナの γ 相及び θ 相のみが認められ, 1350 °C 以上でコランダム, クリストバライト及びムライトが同定された。また, 74e で認められたコランダムは 1650 °C で 4 時間まで残存するのに対して, クリストバライトは 1600 °C 以上で X 線的には消失した。シリカ-アルミナ系状態図[06]より共晶温度は 1595 °C であることから, クリストバライトは 1600 °C 以上で溶融し冷却時にガラス化したことにより X 線的に消失したと考える。

高温でガラス相の存在しないアルミナ含有量 74 wt% 組成粉末の焼結性は, わずかなシリカ-アルミナ比の差により顕著に影響を受けると考えられる。そのため, 実験では組成がほぼ等しく, 加熱による結晶相の変化が大きく異なる 74a, 74d, 74e それぞれの前駆体を用いた。そして, ムライト前駆体は調製方法によってはムライトに結晶化する際に急激な体積収縮を生じるため, 仮焼を行った。焼結性の比較に仮焼粉碎した粉末を用いた。仮焼条件は酸化物混合粉末のムライト化反応が進み, 経験的に比較的良好な成形性を示す比表面積である 20~30 m²/g が得られる 1450 °C で 1 時間とした。仮焼粉末は粉末同士の凝集が顕著であるため, 原料粉末は窒化ケイ素セラミック製のボールとエタノールを用いて仮焼後粉末を振動ミル (中央化工機製) で粉碎して調製した。

2.3. 評価方法

2.3.1. 焼結性の評価

焼結性の評価は, 調製した原料粉末を 30 MPa の圧力で予備成形後, 200 MPa の静水圧で直径 16 mm 厚さ 2 mm の円板状試片に成形した試料を用いて行った。焼成は大気中常圧下で 10 °C/min の速度で昇温し, 1570~1650 °C で 0.5~16 時間保持の条件で行った。成形体焼成時の収縮率測定は, 大気中 10 °C/min で 1650 °C まで昇温し 4 時間保持して, 高純度アルミナセラミックスを標準試料に用いた示差式高精度熱膨張計 (DRC-1 及び TMA-HT, 理学電機製) を用いて行った。成形体のかさ密度は成形体寸法と重量より算出し, 焼結体のかさ密度は, 水を用いたアルキメデス法により計測した。測定したか

さ密度とアルミナ含有量に対応する理論密度から、相対密度を算出した。本研究で用いたアルミナ含有量の異なるムライトセラミックスの理論密度は、佐藤ら[10]によって報告されている方法に準拠して算出した。つまり、化学量論組成ムライトの理論密度を 3.17 g/cm^3 、粒界に存在するガラス相をシリカガラスと見なし、その理論密度を 2.20 g/cm^3 、アルミナを高純度アルミナとして理論密度を 3.98 g/cm^3 とした。そして、化学量論組成ムライトセラミックスはムライト粒界に存在する第2成分が存在しないと仮定し、それぞれの組成の理論密度は見積もられる第2相の量とムライト量から算出した。

2.3.2. 粉末評価と格子定数から算出したアルミナ含有量

粉末の比表面積は、 N_2 吸着による BET 法 (ソーフトマチック 1800, カルロエルバ製) により計測した。それぞれの前駆体の加熱による結晶相の変化は、差動型示差熱天秤と電気炉を用いて大気中で加熱し、粉末 X 線回折装置 (RINT-2100HK/PC, 理学電機製) により同定した。ムライトの格子定数は、粉末 X 線回折装置により硝酸鉛またはシリコンを内部標準として、ムライトの (171) から (081) の 10本のピークを用いて最小二乗法により算出した。アルミナ含有量は蛍光 X 線分析装置 (ZSX, 理学電機製) を使用し、不純物の定性、定量分析はプラズマ発光分光分析装置 (ICPS2000, 島津製作所製) で測定した。

ムライトの格子定数はシリカ-アルミナ比により変化することが古くから知られている[11]。Cameron [12]はアルミナ含有量の異なる試料のデータを整理し、ムライトの格子定数である a 軸値は、b 軸値や c 軸値に比較してムライトのアルミナ含有量の増加とともに大きくなることを示し、ほぼ直線関係にあることを示した。さらに、Ban ら[13]はリートベルト法を用いてムライトの結晶構造を決定し、アルミナ含有量を算出した。そして、得られたムライト中のアルミナ含有量とその格子定数 a 軸値の関係性を精密に示し、格子定数 a 軸値からアルミナ含有量を見積もることが可能な式を提案した。

$$\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{mol } \%) = 1443 (\text{length of a axis}) - 1028.06$$

本実験では、Ban らの式を用いてムライトの格子定数からムライトのアルミナ含有量を見積もった。

2.3.3. 微構造評価

ムライトの粒径や粒子形状の観察は、鏡面に仕上げた研磨面を 1500°C で 15 分間熱処理した熱エッチング面で行った。ムライトの粒界に存在するガラス相の形骸の観察は、ガラス相を溶出する条件であるフッ化水素酸 1%水溶液中 0°C で 24 時間処理した試料を用いて行った[14]。微構造観察は、日本電子製 T200 及び T300 型走査型電子顕微鏡を用いて行った。ムライトの粒界観察及び化学分析は、薄片化した試料を用い日本電子製透過型分析電子顕微鏡 JEM2000FX で観察し、EELS (Electron Energy Loss Spectrum) で元素分析を行った。

ムライト粒子の形状評価は、熱エッチング面の SEM 写真を三谷産業製 WinROOF により平均粒径及びアスペクト比を測定した。ムライト粒子の異方性評価には、形状係数 F (Shape factor F) と呼ばれている面積加重アスペクト比法[04,15]を採用した。

$$F = \sum_i A_i * R_i / AT$$

A_i は粒子の面積, R_i は粒子のアスペクト比, AT は観察した粒子の総面積を示す。

2.3.4. 機械的特性評価

成形体を 1650 °C で 4 時間焼成して約 5×30×40 mm の焼結体を作製し、得られた焼結体から直方体形状の試片を切り出した。各面を #400 のダイヤモンド砥石で研削加工後、エッジを丸め、最終的に JISR1601 形状の 3×4×36 mm の抗折強度試験片を作製した。また、破壊靱性値測定用試験片は、抗折強度試験片の 4 mm 方向を厚さ方向とし、試料の中央にダイヤモンドブレードで幅 0.1 mm、深さ 1 mm のノッチを導入し作製した。

抗折強度評価は室温から 1400 °C の温度範囲で行い、3 点曲げ法によりクロスヘッド速度 0.5 mm/min で各点 3 本以上測定した。また、破壊靱性値は Single Edge Notched Beam 法により行い、上部スパン 10 mm 下部スパン 30 mm の 4 点曲げ法にてクロスヘッド速度 0.05 mm/min で行い、Brown らの式[16]により算出した。抗折強度と破壊靱性については、いずれも島津製作所製オートグラフ DCS-2000 を用い大気中で測定した。

弾性率と内部摩擦の評価は、上記条件で作製した焼結体を 2×10×100 mm の試験片に加工し、大気中室温から 1400 °C の温度範囲を動的共鳴法[17]で測定した。高温でのクリープ抵抗性の評価は、5×20×100 mm のプレートの両サイドをドッグボーン状に加工し中央部に 20 mm 間隔で約 5 mm の突起を付与した試験片を用い、大気中 1400 °C で引張法により行い、変位読み取りは光学的装置 (4100, Zimmer OHG 製) を使用した[18]。

2.4. 結果と考察

2.4.1. 焼結性、微構造及び機械的特性に及ぼす前駆体のシリカ-アルミナ比の影響

2.4.1.1. 焼結性、微構造

実験に用いた噴霧熱分解法により調製したシリカ-アルミナ比の異なる前駆体の蛍光 X 線分析による化学組成を表 2-1 に示す。表中に示す 71.8SP は、目的としたアルミナ含有量が 71.8 wt%，68SP はアルミナ含有量が 68 wt% を表し、SP は噴霧熱分解法で調製した粉末を示す。化学組成の分析結果は、いずれも目的とする組成近傍のアルミナ含有量であった。これらの試料のうち 68SP、71.8SP 及び 78SP の前駆体についてそれぞれの示差熱分析結果を図 2-6 に示す。各組成の前駆体は非晶質であり、昇温することにより 980 °C 付近にシャープな発熱が認められた。それ以上の温度では大きな変化は認められなかった。この発熱反応の前後の粉末を急冷して粉末 X 線回折法により結晶相を簡易的に同定したところ、いずれの組成でも発熱ピーク前では非晶質、発熱ピーク後ではムライトであった。図 2-7 に噴霧熱分解法により調製した化学量論組成 (アルミナ含有量 71.8 wt%) の噴霧後の前駆体と、950 °C 1 時間仮焼しムライト化後に粉砕して調製した粉末の TEM 写真を示す。前駆体粉末はスケルトン構造を有した 0.5~1 μm 程度の球状に近い粒子であるのに対して、仮焼粉砕後の粉末は一部スケルトン構造が残存する 0.2~0.5 μm 程度の微細なフレーク状の粒子であった。

アルミナ含有量の異なる 60SP から 78SP 前駆体を 950 °C で 1 時間仮焼し、粉砕した原料粉末を 200 MPa で静水圧成形し、1650 °C で 4 時間焼成して得られた焼結体の相対密度を図 2-8 に示す。化学量論組成の 71.8SP では相対密度 95.7% と比較的高い密度を示した。シリカ-アルミナ比が焼結後の密度に及ぼす影響は顕著であった。すなわち、71.8SP に比べ、シリカリッチ組成の 60SP から 68SP の相対密度はほぼ 100% であった。一方、71.8SP よりアルミナリッチ組成のムライトセラミックスの密度は、アルミナ含有量の増加とともに緩やかに低下する傾向を示した。

図 2-9 に 1650 °C で 4 時間焼成して得られた 68SP, 71.8SP, 74SP 及び 78SP を研磨後に熱エッチングした面 (1500 °C 20 分処理) の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。68SP と 71.8SP では、柱状に成長したムライト粒子と等軸状の非常に微細な粒子から成る Bimodal 構造の微構造であった。一方、74SP のムライト粒子の形状は等方的な粒形を示しており、78SP セラミックスでは粒界にムライトと異なる形状の第 2 相が見られた。この第 2 相は、粉末 X 線回折の結果よりコランダムと思われた。

ムライト粒子の粒界を詳細に観察するために、1650 °C で 4 時間焼成して得られた 68SP, 71.8SP, 74SP 及び 78SP のムライトセラミックスを薄片化し粒界を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した結果を図 2-10 に示す。シリカリッチ組成の 68SP と化学量論組成である 71.8SP では、ムライト粒子の三重点 (矢印) にガラス相と思われる粒界相が認められた。粒界にガラス相の存在する組成のムライト粒子のエッジ形状は液相が存在したときに見られる丸みを持った粒界が観察された。74SP のムライト粒子の粒界は、約 120° の角度を示す三重点が観察され、ガラス相や他の成分の存在は認められなかった。78SP のムライトの粒界には、TEM においてもコランダムと思われるムライトと異なる形状を有する粒子が観察された。

焼結性に及ぼすシリカ-アルミナ比の影響を考察するために、図 2-11 に Klug らの提案した状態図 [19] にシリカ-アルミナ比の異なる試料を 1650 °C で焼成したムライトセラミックスの相対密度 (図 2-8) を重ねて示した。Klug らの状態図では、1650 °C におけるムライトの固溶域は、アルミナ含有量が 72.4 wt% から 74.8 wt% と見積もられる。ムライト固溶域におけるムライトセラミックスの密度は、アルミナ含有量の増加とともに低下する傾向にある。さらに今回の実験の範囲では、アルミナが増加してコランダムがムライトと共存する組成で、相対密度に及ぼす組成の影響は認められなかった。この傾向は、これまで報告されてきた論文と同様であり、本研究の前駆体調製方法でも焼結中に液相が生成しない組成ではち密化が困難になることを確認した。

一方、アルミナ含有量が固溶域の下限値である 72.4 wt% よりシリカリッチ組成では、ムライトセラミックスの密度は原料中のシリカ量の増加、すなわち焼結中の液相の生成量の増加とともに高くなった。今回行った実験の範囲では、図 2-7 に示した様に微細な穴を有している粉末を用いて相対密度 98% 以上のち密なムライトセラミックスを常圧焼結で得るには、68SP よりシリカリッチの原料粉末を用いることが必要であると考えられる。

シリカ-アルミナ比は図 2-9 に示した様に、焼結中のムライトの粒成長に大きな影響を及ぼす。そこで、図 2-12 に 1650 °C で 4 時間焼成したムライトセラミックスのムライトの平均粒径と異方性の尺度を示す形状係数 F 値のアルミナ含有量との関係を示した。これにより、シリカ過剰量や組成の均質性が焼結後の微構造に及ぼす影響を半定量的に見積もることを試みた。ここで、コランダムが粒界に存在する 78SP では、ムライトのみを測定した。焼成時に液相を生成する組成領域では、ムライトの平均粒径はアルミナ含有量 73 wt% 以上のアルミナリッチ組成と比較して小さく、粒子の異方性を示す形状係数 F は大きい値を示した。

一方、ムライト固溶域内である 73 wt% から固溶上限を僅かに超えた 75 wt% 組成の範囲のムライトセラミックスは、アルミナ含有量の増加とともにムライトの平均粒径は増加し、形状係数 F は小さい値を示した。さらに、アルミナ含有量の増加した 78SP のムライト粒子は 74SP と比較して平均粒径は小さい値を示し、形状係数 F も僅かに大きい値を示した。この変化はムライトの粒界に存在するコランダムの影響が考えられるが、現時点では明らかな原因を特定できていない。以上の結果から、前駆体のシ

リカ-アルミナ比は、1650℃で4時間焼成して作製したムライトセラミックスの平均粒径には影響が比較的小さいのに対して、ムライト粒子の異方性には影響が大きいことがわかった。つまり、ムライト粒子の形状を観察することにより、焼成中のムライトの粒界に生成する液相の存在を推測できる可能性が高いと考えられる。

ムライトの粒界に存在するガラス相の化学組成は、高温でのガラス相の粘性に影響する。そのため、高温で低粘性を示すガラス相を内在しているムライトセラミックスは、低温で塑性変形を生じ機械的特性を低下させると予想される。そこで、**図 2-13** に、1650℃で4時間焼成して得られたアルミナ含有量 70 wt% (70SP) のムライトセラミックスを薄片化し、透過型分析電子顕微鏡で粒界近傍付近を観察、EELS (Electron Energy Loss Spectrum) でガラス相の定性分析を行った結果を示す。電子線回折により A は非晶質、B、C、D はそれぞれ結晶質と同定され、非晶質相がムライトの粒界に存在していることが観察された。非晶質である A は、EELS による分析ではシリコンと酸素からなることが示された。これらの結果から、シリカリッチ組成では焼成時にほぼシリカからなる高い粘性を有する液相が生成すると考えられる。そのため、高い相対密度のムライトセラミックスを得るには、ある程度の液相が均一に生成することが必要であると推測する。さらに、焼成中に粒界に存在する液相の粘性が非常に高いことから、ムライト結晶の共有結合性が比較的強く、拡散速度が遅く、シリカリッチ組成の粒成長は遅かったと考える。

2.4.1.2. 機械的特性

アルミナ含有量が 60SP から 78SP の組成を有する原料粉末を用いて 1650℃で4時間焼成したムライトセラミックスの室温と、1300℃での抗折強度のアルミナ含有量依存性を**図 2-14** に示す。66SP から 78SP の組成領域で、ムライトセラミックスの室温強度は組成に関わらずいずれも約 350 MPa とほぼ同じ値であった。これに対して 64SP よりシリカリッチ組成では、シリカ含有量の増加とともに室温強度が低下する傾向を示した。一方、1300℃での抗折強度は 74SP よりアルミナリッチ組成のムライトセラミックスで室温強度より低くなる。これに対して、74SP よりシリカに富む組成のムライトセラミックスではシリカ含有量の増加に伴い 66SP 組成まで直線的に強度が高くなる傾向にあった。66SP の 1300℃での強度は、室温強度の約 1.4 倍の 590 MPa を示した。さらにシリカ含有量が増加すると、室温強度と同様に高温強度は若干低下する傾向が見られた。しかし、60SP の 1300℃での強度は 550 MPa と室温の約 2 倍を示した。

この様に、室温と 1300℃での強度の傾向はシリカ-アルミナ比により大きな影響を受けることが分かった。そこで、代表的な組成の 68SP、71.8SP、74SP、78SP それぞれのムライトセラミックスについて、室温から 1400℃までの抗折強度を測定し、その変化を**図 2-15** に示した。焼成後にムライト単相となる 74SP は、温度の上昇によりゆるやかに強度が低下する。これに対して、ムライトとガラス相の共存する 71.8SP よりシリカリッチ組成のムライトセラミックスでは、いずれの組成においてもその強度は 1300℃まで温度とともに増加する傾向を示した。特にガラス相の多い 68SP では、1200℃から 1300℃にかけて急激な強度上昇が認められた。また、ガラス相の存在する組成では、いずれの場合でも 1400℃で著しく強度が低下し、シリカ含有量が高いほど大きく低下していた。これらの結果から、ムライトセラミックスの高温における抗折強度の傾向は、ガラス相を含まないムライト単相である 74SP 組成を含むアルミナリッチ組成と、ガラス相を含む組成で大きく異なることが明らかとなった。つまり、この傾

向はムライトセラミックスの高温での機械的特性は、ムライトの粒界に存在する第2相の材質とその存在量に依存するといえる。

図 2-16 に図 2-15 で用いた 68SP, 71.8SP, 74SP, 78SP それぞれのムライトセラミックスの、室温から 1400 °Cにおける弾性率と内部摩擦の変化を示す。いずれの試料においても、弾性率は温度上昇とともに低下する傾向を示すことが分かった。内部摩擦の温度による変化は、ガラス相を含むムライトセラミックスの場合 1400 °Cで大きくなる傾向を示した。一方、ムライト単相及びコランダムが共存するムライトセラミックスの場合は内部摩擦の上昇は僅かであった。

これらの傾向から、ガラス相を含まない組成における高温での抗析強度の低下については、内部き裂 α や破壊エネルギー γ を一定と仮定した場合に強度が弾性率の低下とともに低下する、という Griffith の脆性破壊理論[20]により説明可能である。ガラス相を含む組成のムライトセラミックスの抗析強度は温度によって大きく変化しており、いずれも 1300 °C付近までは温度の上昇とともに高くなる傾向を示している。この理由を考察するために、室温、1300 °C、1400 °Cにおける 68SP の抗析強度測定時に得られる応力とひずみの関係、各温度での破断面の SEM 写真を図 2-17 に示す。室温では脆性破壊特有のほぼ直線的な応力-ひずみ曲線を示すのに対し、1300 °Cでは負荷応力に対してひずみが遅れる傾向を示した。さらに高温の 1400 °Cでは塑性変形を伴って破壊した。Mah ら[21]は、シリカ-アルミナ系セラミックスの高温での破壊のメカニズムは、ガラス相が存在する場合には応力緩和やクラック先端の鈍化が生じていることを報告している。したがって、上記の結果と図 2-16 に示した内部摩擦の変化から、高温での破壊のメカニズムの変化は、Mah ら[21]の指摘の様に 1300 °Cでは応力緩和により強度が上昇した。そして、1400 °Cではガラス相の軟化により強度が低下したと考えられる。

時間破壊 (クリープ) に及ぼすシリカ-アルミナ比の影響を調べるために、図 2-15 で用いた 68SP, 71.8SP, 74SP, 78SP それぞれのムライトセラミックスの 1400 °Cにおける応力とクリープ速度の関係を図 2-18 に示す。試料のシリカ-アルミナ比がクリープ速度に及ぼす影響は、以下のように説明できる。すなわち、71.8SP よりシリカリッチ側の組成領域では多くのガラス相を内在するため、68SP では早い変形速度を示した。一方、ムライト単相である 74SP では、ムライト粒子の粒界にコランダムが残存する 78SP 組成と比較してクリープ速度が遅い。一方、74SP 及び 78SP のクリープ速度は、いずれもガラス相の存在するシリカリッチ組成の試料より遅いという結果を示した。負荷応力が 40 MPa の場合に 68SP と 74SP を比較すると、68SP が約 5 倍早く変形していることから、クリープ速度にガラス相の影響は大きいことがわかった。

図 2-19 に、64SP から 78SP の組成範囲におけるムライトセラミックスの室温と 1300 °Cでの破壊靱性値の変化を示す。組成が異なるムライトセラミックスの破壊靱性値の変化は、図 2-14 に示した抗析強度の変化とほぼ同様の傾向を示した。すなわち、ガラス相が残存する化学量論組成よりシリカリッチ組成ムライトセラミックスの 1300 °Cにおける破壊靱性値は、室温より高い値を示した。この原因としては、ガラス相の存在する組成ではガラス相中での応力緩和や、ガラス相とムライト粒子の界面でムライト粒子の引き抜き効果が影響していると思われた。

以上から、ムライトセラミックスの機械的特性に及ぼすシリカ-アルミナ比の影響は、ガラス相の存在する組成領域とガラス相の存在しない組成領域により異なる傾向を示すことが分かった。本研究の組成範囲では、ガラス相が存在する組成のムライトセラミックスでは 1300 °Cまでの高温で応力緩和とクラック先端の鈍化により強度が高くなる傾向を示した。さらに高温の 1400 °Cでは、ガラス相の粘性低

下により抗折強度が 1300 °C の強度より低下し、ほぼ室温強度と同じ値を示した。一方、ガラス相の残存しない組成では、抗折強度及び破壊靱性値はいずれも温度の上昇とともに低下することが分かった。また、この様に粒界にガラス相が存在する組成領域でガラス相の粘性が高温で急激に低下しない様に制御することで、高温における機械的特性低下の少ないムライトセラミックスが得られると思われた。つまり、ムライトセラミックスの高温での機械的特性は、ムライトの粒界相に大きく依存しガラス相の量やその性質を制御することにより、高温で機械的特性に優れたセラミックスを創製できると期待される。

2.4.2. ムライトセラミックスの微構造及び機械的特性に及ぼす熱処理条件の影響

ムライトセラミックスの焼結性は、図 2-11 に示した様に焼成中に生成する液相の存在とその量に大きく依存する。またシリカリッチ組成では、液相の存在によりムライトセラミックス中のムライト粒子は柱状に異常粒成長することが示された (図 2-9) 。さらに、ガラス相の存在するムライトセラミックスの高温での機械的特性は 1400 °C で低下することが明らかになった。そこで、ムライトセラミックスの微構造及び機械的特性に及ぼす液相の影響を詳細に調べるために、前項で調製した噴霧熱分解法経由の化学量論組成ムライト 71.8SP を用いた。焼成はシリカ-アルミナ系における共晶温度 (1595 °C) [06] 以下である 1500 °C でホットプレスを用い、ち密なムライトセラミックスを作製した。この様にして得られたムライトセラミックスの結晶相を X 線回折により同定した結果、ムライト相のみであった。アルキメデス法で測定したかさ密度から算出した相対密度は、99.8% にち密化していた。そして、この試料を用いて熱処理条件の違いが微構造、密度及び機械的特性に及ぼす影響を調べた。

図 2-20 に、1500 °C でホットプレスにより作製したムライトセラミックス (As-HPed) をさらに大気中 1600, 1630, 1650 °C で各 1 時間熱処理した試料の熱エッチング面の SEM 写真を示す。1500 °C でホットプレスした場合 (As-HPed) ムライト粒子の形状は、Huang ら[04]が示した様に比較的等軸状で揃った粒子から構成され、その粒径は 0.5 μm 以下の微細な粒子であった。すなわち液相が介在することなくち密化したものと思われる。1600 °C で 1 時間熱処理したものでは、僅かに柱状に成長したムライト粒子も確認された。また、1630 °C で 1 時間熱処理したものでは、長辺が 2 μm 以上に成長した柱状のムライト粒子が認められた。1650 °C で熱処理することによりムライト粒子は柱状に大きく異常粒成長し、微細な粒子との Bimodal な微構造を示した。

ムライト粒子の熱処理温度による異方性の変化を調べるために、それぞれの試料におけるムライト粒子の形状係数 F を算出し、熱処理温度による形状係数 F の変化を図 2-21 に示した。ムライト粒子は 1570 °C までの熱処理では形状係数 F は約 1.5 であり、熱処理による変化は認められなかった。これに対し 1600 °C 以上の熱処理でムライト粒子の形状係数 F は次第に大きくなり、さらに熱処理温度の上昇とともに形状係数 F は大きな値を示した。ここで、形状係数 F は 1 のときに短辺と長辺の値が等しく、 F 値の増加とともに短辺と長辺の差が大きくなる。つまり、形状係数 F が大きくなることは、いわゆる柱状に成長していることを示している。すなわち、共晶温度以上の 1600 °C 以上では熱処理温度の上昇とともに液相が生成し、液相の存在によりムライト粒子は柱状に成長したといえる。ここで、熱履歴が共晶温度以下の試料におけるムライト粒子の形状係数 F は 1 に近いと予測したが約 1.5 であり、図 2-20 に示した未処理試料 (As-HPed) の SEM 写真においても僅かに柱状の粒子が観察された。低温 (1000 °C 以下) で結晶化したムライトのアルミナ含有量は、Okada ら[22]は約 66 mol% とアルミナリッチ組成で

あると報告した。つまり、噴霧熱分解法を用いて調製した化学量論組成のムライト粉末は、今回の実験条件では非晶質でフリーのシリカリッチ相が存在し、ムライトの微構造に影響を及ぼしていると推察される。

さらに、1600℃で保持時間を変えて熱処理を行ったところ、**図 2-22** に示す様に 2 時間以上の処理時間でムライト粒子の成長が顕著に見られた。そして、熱処理時間を 8 時間とすることにより、ムライトセラミックスの微構造は柱状に大きく成長したムライト粒子と、微細な粒子からなる Bimodal な構造を示した。また、熱処理条件を 1600℃で 8 時間保持したムライトの微構造は、**図 2-9** に示した常圧焼結で得られた 71.8SP の微構造と非常に類似であった。**図 2-23** に、1600℃で 1~8 時間保持して得られた試料の平均粒径とかさ密度の変化を示す。ムライトの平均粒径は、2 時間以上の熱処理により増加する傾向を示した。かさ密度は、熱処理時間とともに緩やかに低下する傾向を示した。**図 2-22** に示した様に、ムライト粒子が柱状に異常粒成長することで局所的に気孔が生成し、かさ密度の低下を招いたと考えられる。この結果は、Adabifiroozjaei ら[23]が指摘している様に、液相の存在によりムライト粒子は柱状に異常粒成長し、条件によっては気孔の生成とともにかさ密度のわずかな低下を招くことがわかった。つまり、ムライト粒子の形状を観察することにより、焼成中ムライト粒界に生成する液相の存在を推測できる可能性が高いと考えられる。

ここで、ムライトの粒成長による機械的特性の低下が予想されることから、**図 2-24** に 1600℃で 1~8 時間熱処理して作製した試料の室温における抗折強度と弾性率を示す。ムライトの粒径による室温における強度及び弾性率への影響は小さく、1600℃で 2 時間熱処理した試料で僅かに強度が高い値を示した。多結晶セラミックスの強度は、粒径や粒界相により影響される傾向が知られている。しかし、今回行った粒径の変化や生成したガラス相の量の範囲では、強度や弾性率への影響は見られなかった。

2.4.3. 調製方法の異なる前駆体の焼結性及び機械的特性

2.4.3.1. 化学量論組成粉末の焼結性

図 2-25 に、調製方法の異なる前駆体を仮焼後粉碎して調製された 71.8a, 71.8b 及び 71.8c の原料粉末を成形し、1570~1650℃の範囲で各 4 時間保持した場合のかさ密度の変化を示す。作製した成形体のかさ密度は 71.8a が 1.52 g/cm³, 71.8b が 1.51 g/cm³, 71.8c が 1.53 g/cm³ とほぼ同じ値であった。71.8b と 71.8c の試料は、71.8a と比較して明らかに低温でち密化が進み 1630℃4 時間でほぼ 3.12 g/cm³ と相対密度 98%以上の高い値を示した。一方、71.8a は、原料粉末の比表面積が 71.8b や 71.8c とほぼ同じ値を示したが、1650℃4 時間保持の条件であっても 3.08 g/cm³ 相対密度は約 97%であった。

次に、**図 2-26** に 1650℃までの昇温時及び 1650℃で保持した時の収縮率の変化を示す。これらの昇温時の収縮率の変化は、1450℃付近から収縮し始めて 1550℃以上で急速に収縮した。この顕著な収縮は、調製した何れの原料粉末においても共晶温度以上で液相の生成により、粒子の再配列と成長が急激に進行したためと考える[06]。さらに、1650℃で保持することにより、71.8b と 71.8c の収縮はほぼ終了したのに対して、71.8a は 1650℃での保持中も緩やかに収縮が進んだ。これは 71.8a は 71.8b や 71.8c と比較して 1650℃でも収縮を伴う焼結が完了していないことを示している。おそらく、71.8a は再配列とち密化に長時間高温で保持する必要であったと予測される。

これらの結果と**図 2-27** に示した焼結体の微構造観察より、次の様に考察する。熱エッチング面の観察では、71.8b 中のムライト粒子は 71.8a のムライト粒子より若干大きく成長している。化学エッチン

グ面の観察では、粒界に存在するガラス相の量はエッチングによりガラスが溶出して形成されたクサビ状の穴（以後エッチピットと記載）の数と大きさにより、71.8bの方が71.8aより多く観察された。この結果から、調製方法の違いにより生成する中間相のAl-Siスピネルに伴うシリカリッチ非晶質相の生成量の差により、ムライトの粒成長が異なると予想される。そして、71.8aの1650℃保持では、収縮を伴う焼結ステージであるのに対して、71.8bと71.8cは粒子成長が観察される焼結ステージの終期状態であると言える。そのため、図2-25に示した様に低温でち密化が可能であったと考えられる。

次に前駆体の調製方法により高温で生成する液相の生成量の差を、ムライトの格子定数の変化から調べた。図2-28に1630℃で2時間、16時間焼成して得られたムライト焼結体の格子定数a軸値から、Banらの式[13]により算出したアルミナ含有量の変化を示す。本研究で用いた原料粉末のアルミナ含有量はほぼ同じであるにも関わらず、焼成時間2時間、16時間でいずれもムライト中のアルミナ含有量は71.8a < 71.8b < 71.8cの順序で高い値を示した。このような変化は、前駆体の調製方法に起因する組成の均質性による中間相の生成あるいは焼結中の液相生成量に大きく関係している。つまり、ムライト化する前に化学量論組成よりアルミナリッチ組成の中間相を経由する71.8b、71.8c前駆体は焼成中に液相が比較的多く生成した。そのためち密化がすすみ、結果として焼結後粒界に主にシリカからなるガラス相が多く残存したと思われる。そして、ムライト粒子中に含まれるアルミナ含有量が高い値を示したと考えられる。また、焼成時間が長いほど格子定数a値は増加し、粒界のガラス相が増加している。このことは、状態図にしたがって長時間の焼成中に分解熔融反応により粒界に液相が生成し、ち密化が促進されていることを裏付けている。

ここで、前駆体の調製方法によるムライト化反応の焼結挙動への影響について考察を行う。71.8a前駆体は、蒸留水を用いて激しく攪拌して加水分解反応を行っている。一方、71.8b前駆体はアンモニア水を用いて加水分解を行い、71.8c前駆体は水溶液中で酸性を示す硝酸アルミニウムを出発原料に用いている。さらに、シリカ源として用いたシリコンアルコキシドは、71.8aと71.8bそれぞれの前駆体はオルトケイ酸テトラメチル、71.8c前駆体はオルトケイ酸テトラエチルである。そして、いずれの組み合わせにおいても、加水分解に多量の水を用いている。鈴木らの報告[24]によれば、シリコンアルコキシドの加水分解時のpHにより形成するオリゴマーの状態が異なることを示している。71.8a前駆体は加水分解に用いた蒸留水はおそらく大気中のCO₂が溶解[25]しており、加水分解時に激しく攪拌していることから、弱酸性領域での加水分解であったと考える。そのため、生成するオリゴマーの重合度が小さく、短い繊維状の加水分解したシリカ前駆体は絡み合っていると考える。そして、加水分解されたアルミナ前駆体は水酸化物となってシリカ前駆体に多核錯体のように吸着している状態となる。そのため高温での急速熱処理により4配位となる状態を経ることなくムライト化したためにγ-Al₂O₃に類似した中間相の生成量が少なかったと考えられる。一方、71.8bと71.8cそれぞれの前駆体はアルカリ触媒を用いていることから、シリカ前駆体は単分散粒子に近い状態で加水分解された。そして、シリカ粒子とアルミナ前駆体は分離された状態であることにより、高温でムライト化したと予想される。

2.4.3.2. アルミナ含有量74 wt%組成粉末の焼結性

焼結性の評価に用いた仮焼、粉碎後の原料粉末のX線回折による結晶相の同定結果は、アルコキシドを混合後蒸留水で加水分解した74aとアルコキシドをゾル化後混合作製した74dではムライト単相であった。一方、アルコキシドをそれぞれ加水分解後乾燥し、800℃で仮焼した酸化物粉末を混合して

作製した 74e は、ムライトの他にコランダムとクリストバライトが同定された。これらの結果から、74e は 74a や 74d 比較して、前駆体の調製方法に起因する組成の均質性が劣ると言える。粉末の比表面積は、74a が $29.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、74d が $22.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 、74e が $18.9 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

この原料粉末を成形後、 1650°C で 4 時間焼成した時の収縮速度の変化を図 2-29 に示す。74a と 74d の成形体は 1550°C 付近から急激に収縮速度が増加し、 1650°C で 20 分の保持により収縮がほぼ終了した。一方、74e 成形体の収縮速度の変化は 74a、74d の成形体と比較して高温側の 1600°C 付近で急激に速くなり、 1650°C の保持においても僅かに収縮が進行していることがわかる。得られた焼結体のかさ密度は 74a が $3.15 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、74d が $3.14 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、そして酸化物混合により作製した 74e は $3.09 \text{ g}/\text{cm}^3$ と焼結性に調製方法の影響が僅かに認められた。

図 2-30 に室温から 1650°C まで 4 時間の温度範囲で収縮挙動を測定した 74a、74d、74e の研磨後熱エッチング面の SEM 観察結果を示す。ムライト粒子の形状はいずれも等軸状であり、粒径はほぼ同じであった。74a と 74d のそれぞれのムライトセラミックス中に存在する気孔は、ほとんど粒界に存在した。一方、かさ密度の低かった 74e は、74a や 74d よりも多くの気孔が観察され、気孔の一部は粒内に存在した。この結果から、74e は 74a や 74d と比較して高温で急激にち密化と粒成長が進んだと考えられる。そこで、TEM を用いてそれぞれの試料の粒界を詳細に観察した。しかし、いずれの試料においてもムライトの粒界三重点付近に、ガラス相等の粒界相の存在は認められなかった。つまり、74e 前駆体は混合後に仮焼しさらに粉砕することで、酸化物の混合であっても 1650°C で保持することによりガラス相の残存しないムライトセラミックスが得られることがわかった。この結果は、組成の不均質により焼成中に粒界に残存するシリカとアルミナは、 1650°C であれば反応してムライト化することを示している。つまり、混合条件等のプロセスを制御することにより、遷移的液相焼結法の実現の可能性が期待できる。

また、酸化物粉末を混合して調製した原料粉末を用いた 74e は、 1650°C の焼成で 30 分間保持まではコランダムが同定されたため、組成の不均質性が高いと考えられる。そこで、 1650°C で 4 時間焼成した 74a と 74e のムライト粒子のアルミナ含有量を TEM 付属のエネルギー分散型 X 線分光器 (EDS) により分析した。分析位置は 30 個の粒子に対して各粒子の中央で行った。得られた情報を Cliff らの式 [26] により処理し、アルミナ含有量を算出した。図 2-31 に 74a と 74e それぞれの試料について、ムライト粒子のアルミナ含有量の分布を示す。74a と 74e のアルミナ含有量は、いずれも蛍光 X 線により得られたバルク体の組成値である約 74 wt% を中心にほぼ同じ組成分布であった。この結果は、粒界にガラス相やコランダムが存在する確率がほとんどないアルミナ含有量 74 wt% 組成に対して、共晶温度 (1595°C [06]) 以上の高温で焼結した場合、ち密化挙動に対する前駆体の微視的な組成の不均質性の影響は少ないことを示している。

これらの結果から、アルミナ含有量 74 wt% 組成における焼結性に及ぼす前駆体調製方法の影響は、調製方法に起因する前駆体中の組成の微視的な不均質性によるものであるとわかった。しかし、焼成後の構成相はいずれもムライト単相であった。そのため、ムライトの粒界にガラス相を生成する化学量論組成と比較して、前駆体の調製方法に起因する均質性の影響は小さいと考えられる。また、酸化物混合の 74e 前駆体は、仮焼後の構成相や焼成中に生成する液相の量や分布が異なる。そして、74e の原料粉末は他の前駆体から作製した原料粉末に比べて焼結性が劣る結果となった。そこで、これを確認するために、残存するコランダムとクリストバライトが高温での焼結性に及ぼす影響について考察した。

図 2-32 に 74e 前駆体を 1500 °C で 1~72 時間仮焼した時の粉末中のクリストバライトとコランダムの X 線回折による回折強度の変化を示す。いずれのピークも仮焼時間の増加とともに強度の低下を示した。この結果は、1500 °C の仮焼中においても保持時間とともにムライト化反応が進んでいることを示しており、焼成時に生成する液相の量を抑制できる可能性が予想される。そこで、1500 °C で 1 時間、72 時間仮焼した後に粉砕し、1 μm 以下の粒径になる様に分級した原料粉末の平均粒径、収縮挙動の比較及び焼結後の相対密度を図 2-33 に示す。分級は仮焼時間による粉砕効果への影響を軽減するために行った。仮焼時間の違いは、残留するコランダムとクリストバライト量の差によるものであった。72 時間仮焼した原料粉末を用いた成形体の最大収縮速度を示すピーク温度は、1 時間仮焼した粉末を用いた成形体より低温側に僅かにシフトすることが認められた。また、相対密度を比較したところ、72 時間仮焼した場合の方が大きく、先に示した 74a や 74d と同程度の 97.2% (3.12 g/cm³) までち密化させることが可能であった。

一般に、焼成時に生成する液相や第 2 相粒子の存在は焼結性に影響を及ぼし、液相が存在すると焼結性が促進される。これに対して、固相焼結に対する第 2 相粒子の存在は、焼結を阻害することが知られている[27,28]。前述した様に、ムライトの焼結時にクリストバライトが存在すると、クリストバライトは共晶温度を超えると液相を生成し、ち密化を促進すると考えられる。しかし、コランダムの存在はち密化を阻害し、相対密度で約 94% であった。本結果では、酸化物を混合して調製した前駆体であっても、長時間仮焼することによりムライト化反応が進み、残存するコランダムの量を低減した原料粉末を用いることにより高密度化が可能であった。

つまり、先に示した 74a 及び 74d と酸化物を混合して作製した 74e の焼結性の差は、ち密化過程で残留するコランダムやクリストバライトの量に依存していると考えられる。また、72 時間仮焼して微粉砕した原料粉末を用いることで、高密度ムライトセラミックスが得られた。このことから、酸化物混合合法でもシリカとアルミナの混合の程度を最適化することで、他の方法により調製された原料粉末と同様に高温焼成で高い密度を実現できることが示唆された。

2.4.3.3. 調製方法の異なるセラミックスの機械的特性

2.3.3.1. で作製した調製方法が異なる化学量論組成ムライト前駆体を用い、1650 °C で 4 時間焼成して得られたムライトセラミックス (71.8a, 71.8b) の抗折強度の温度依存性を図 2-34 に示す。室温における強度は前駆体の焼結性すなわち焼結後の密度に依存しており、ち密化した 71.8b の方が高い値を示した。一方、1300 °C での強度の傾向は、いずれのムライトセラミックスにおいても室温強度に比較して高い値を示し、強度の上昇はガラス相が多く認められた 71.8b が顕著であった。さらに高温である 1400 °C での抗折強度は、いずれのムライトセラミックスも 1300 °C での強度と比較して低下した。その傾向はガラス相の残存量が少ない 71.8a は 1400 °C においても比較的高い強度を維持していた。このことは、ムライトセラミックス中の粒界ガラス相の量が少量であったことから、高温強度に反映された結果であると考えられる。

つぎに、2.3.3.2. で作製したガラス相の存在しないムライトセラミックスの高温での機械的特性に及ぼす前駆体の調製方法の影響を調べた。図 2-35 に、1650 °C で 4 時間焼成した 74a, 74d, 74e の室温から 1500 °C までの抗折強度の変化を示す。ムライトセラミックスの室温強度は、前駆体の調製方法によりわずかの差が認められた。つまり、かさ密度が最も低い値を示した 74e の強度が最も低い値を示し

た。しかし、いずれのムライトセラミックスも 1300 °Cでの抗折強度が約 220 MPa と室温強度の 50%に低下し、その後 1500 °Cまでほぼ同じ値であった。したがって 1300 °Cから 1500 °Cの温度では、前駆体の調製方法の高温強度への影響はほとんど認められないと思われた。

化学量論組成ムライトセラミックスでは、前駆体の調製方法に起因するシリカとアルミナの均質性の程度によるガラス相の生成量の差は、機械的特性に大きな影響を与える。つまり、ガラス相の多い試料ほど密化が促進される。しかし、ガラス相の量の増加は高温での強度低下を誘発する。ところが、高温でムライト単相を示すアルミナ含有量 74 wt%のムライトセラミックスは、1500 °Cでの抗折強度評価においても塑性変形を伴わずに破壊し、前駆体の調製方法による影響は認められなかった。これらの結果から、ムライトセラミックスの高温での機械的特性はガラス相の影響が最も顕著であった。そして、高温で室温強度と同レベルの高い強度を示すムライトセラミックスを作製するためには、ムライトの粒界相を制御する必要があると予想された。

以上のことから、前駆体の調製方法に起因する組成の均質性の違いにより、焼成過程で生成する液相量が異なる。その結果、液相生成量の多い原料粉末の焼結性は優れている。しかし、粒界に残存するガラス相が増加するため、高温での機械特性は低下すると予想される。一方、原料粉末の調製条件を最適化することにより、酸化物を混合する系であつても密化が可能であつた。さらに、残存する液相とアルミナは焼成中に反応可能であつたことから、遷移的液相焼結法の応用が期待される。つまり、焼結性を向上させる適量の液相を均一に生成するような前駆体の調製方法と、その後の熱処理による粒界相の設計を最適化することにより、易焼結性と高温機械特性の改善を実現できると考えられる。

2.5. まとめ

ムライトセラミックスの焼結性、微構造及び機械的特性に及ぼすシリカ-アルミナ比や前駆体の調製方法及び共晶温度以上での熱処理条件の影響について調べ、ち密で高温での機械的特性の優れたムライトセラミックスを作製するための基礎的な知見を得た。

- 1) 化学量論組成ムライトよりシリカリッチ組成ムライトでは、液相の生成によりち密化が促進され、焼結体の相対密度は液相の量に依存した。1650 °Cでの焼成において、アルミナ含有量 68 wt%よりシリカリッチ組成ムライトセラミックスの相対密度は、約 99%以上の値を示した。
- 2) 1650 °Cでの焼成において、液相の生成しない組成のムライトセラミックスの相対密度は、95%以下であつた。アルミナ含有量 75 wt%以上のムライトセラミックスの相対密度は約 93%以下であつた。
- 3) 組成の不均質性やシリカ-アルミナ比によって液相が生成するムライトセラミックスの微構造は、1650 °Cでの焼成において、ムライト粒子は柱状に大きく異常粒成長するとともに、微細なムライト粒子からなる Bimodal 構造を示した。
- 4) 1650 °Cでの焼成において、ムライト単相であるアルミナ含有量 74 wt%組成よりアルミナリッチ組成をもつムライト粒子の形状は等軸状を示した。
- 5) 液相が生成する組成のムライトの粒界相は非晶質であり、その化学組成はほぼシリコンと酸素で構成されるガラス相であつた。
- 6) 本研究で用いた化学量論組成ムライト前駆体から作製した原料粉末の焼結性は、ムライト化の過程で中間相が生成する粉末が優れていた。この理由は、組成の均質性の差により高温で液相が生成し、生成した液相によりち密化が進行し易かつたためであると考えられる。

- 7) アルミナ含有量 74 wt%組成では、プロセス条件を最適化することにより前駆体の調製方法による焼結性の差は小さかった。
- 8) 酸化物を均質に混合して調製されたアルミナ含有量 74 wt%組成の微細な前駆体では、1650 °Cで加熱した場合に残存していたコランダムが比較的容易にガラス相と反応してムライト化反応が進んだ。すなわち、前駆体の調製方法の最適化により遷移的液相焼結の実現が期待される。
- 9) ムライトセラミックスの機械的特性は、粒界に残存するガラス相の有無により大きく異なった。また、ガラス相の存在しないムライト単相組成及びムライトの粒界にコランダムの存在する組成では、抗折強度、破壊靱性値、弾性率は温度の上昇とともに単調に低下する傾向を示した。
- 10) ガラス相の存在するムライトセラミックスの抗折強度、破壊靱性値は、本実験で行った組成では1300 °Cまではいずれも室温より高温の方が優れていた。
- 11) 高温での機械的特性は、ガラス相の増加とともに一定の組成範囲で向上し、68SP ムライトセラミックスの1300 °Cの抗折強度は室温の約 1.6 倍の 550 MPa で破壊靱性値は 4.70 MPa/m^{1/2}であった。
- 12) 噴霧熱分解法で調製した前駆体を用いて作製したガラス相の残存するムライトセラミックスの1400 °Cにおける抗折強度は、1300 °Cよりも低下する傾向を示した。
- 13) 少量のガラス相の存在によりムライトセラミックスへの高温下での応力の負荷は緩和されるとともに、ガラス相中でのき裂先端の鈍化、いわゆるき裂のヒーリングにより高い強度を示すと思われた。
- 14) アルミナ含有量 74 wt%組成における前駆体調製方法の違いが焼結体の高温での機械的特性に及ぼす影響は小さく、本研究の実験範囲内では1500 °Cで室温強度の50%程度であった。

以上から、本研究の目的である比較的容易な条件でち密化し、1400 °C以上の高温で強度低下の少ないムライトセラミックスを創製するために第2章で得られた基礎的知見と、本研究の最終目的を達成するためのムライトセラミックスの粒界設計方法を図 2-36 に示す。そして、これらを実現するための具体的な戦略を以下に示す。

① 高純度ムライトセラミックスの粒界ガラス相の結晶化の効果 (図 2-37)

シリカリッチ組成のムライトセラミックス前駆体を用い、ち密なムライトセラミックスを作製する。その後、ムライトの粒界に残存するガラス相を高温で熱処理することによりクリストバライトへの結晶化を図る。そして、この様にして得られたムライトセラミックスの高温での機械的特性を評価するとともに、体積変化を伴うクリストバライトの $\alpha \leftrightarrow \beta$ 相転移による特徴的な膨張係数[29]のムライトセラミックスへの影響を調べる。

② 遷移的液相焼結法による理想的なムライトセラミックスの創製

僅かにシリカリッチ組成の前駆体を用い、これに適量のアルミナを均一に添加することを試みる。液相によるち密化を実現した後、残存する液相と添加したアルミナの反応により粒界相のムライト化を図る。そして、添加物がムライトセラミックスの焼結性と高温での機械的特性への影響を調べ、ち密で1500 °Cの高温における機械的特性への効果を検証する。

引用文献

- [01] M. D. Sacks and J. A. Pask, "Sintering of Mullite-Containing Materials: I, Effect of Composition", Journal

- of the American Ceramic Society 65, 65-70 (1982).
- [02] P. Rodrigo, P. Boch, "High purity mullite ceramics by reaction sintering", International Journal of High Technology Ceramics, 1, 3-30, 1985.
- [03] S. Hori and R. Kurita, "Characterization and Sintering of Al_2O_3 - SiO_2 Powders Formed By Chemical Vapor Deposition", pp. 311-322 in Ceramics Transactions, Vol. 6, Mullite and Mullite Matrix Composites. Edited by S. Somiya, R. F. Davis, and J. A. Pask. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990.
- [04] T. Huang, M. Rahaman, T. Mah, T. Parthasarathay, "Anisotropic Grain Growth and Microstructural Evolution of Dense Mullite above 1550 °C", Journal of the American Ceramic Society, 83, 204-210 (2000).
- [05] S. Kanzaki, H. Tabata, T. Kumazawa and S. Ohta, "Sintering and Mechanical Properties of Stoichiometric Mullite", Journal of the American Ceramic Society, 68, C6-C7 (1985).
- [06] S. Aramaki and R. Roy, "Revised equilibrium diagram for the system Al_2O_3 - SiO_2 ", Nature, 184, 631-632 (1959).
- [07] 山田 久夫, 木村 脩七, "アルミナ-シリカゲルの共沈物並びにその高温相変化", 窯業協会誌 70, 87-93 (1962).
- [08] K. Okada, N. Otsuka, "Characterization of the Spinel Phase from SiO_2 - Al_2O_3 Xerogels the Formation Process of Mullite", Journal of the American Ceramic Society, 69, 652-656 (1986).
- [09] S. Mitachi, M. Matsuzawa, K. Kaneko, S. Kanzaki, H. Tabata, "Characterization of SiO_2 - Al_2O_3 Powders Prepared From Metal Alkoxides", pp. 275-286 in Ceramics Transactions, Vol. 6, Mullite and Mullite Matrix Composites. Edited by S. Somiya, R. F. Davis, and J. A. Pask. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990.
- [10] 佐藤 隆, 沢辺 佳成, 大矢 豊, 菅井 幹夫, 中川 善兵衛, "シリカ過剰ムライトセラミックス中のガラス相の結晶化挙動", 日本セラミックス協会学術論文誌, 107, 838-843 (1999).
- [11] T. Horibe, S. Kuwabara, "Thermo-Analytical Investigation of Phase Equilibria in the Al_2O_3 - SiO_2 System", Bulletin of the Chemical Society of Japan, 40, 972-982 (1967).
- [12] W. Cameron, "Composition and Cell Dimensions of Mullite", American Ceramic Society Bulletin, 56, 1003-1007 (1977).
- [13] T. Ban, K. Okada, "Structure Refinement of Mullite by the Rietveld Method and a New Method for Estimation of Chemical Composition", Journal of the American Ceramic Society, 75, 227-230 (1992).
- [14] 郭 存濟, 中川 善兵衛, 浜野 健也, "ゾル混合物の乾燥方法によるムライトの生成過程及び焼結体の組織に及ぼす影響", 窯業協会誌, 94, 583-589 (1986).
- [15] B.W. Kibbel, A.H. Heuer, "Anisometric shape factors for ceramic microstructures", Journal of the American Ceramic Society, 72, 517-519 (1989).
- [16] W. F. Brown Jr. and J. E. Srawley, "Plane-strain crack-toughness testing of high-strength materials", ASTM, STP 410, 1967.
- [17] 阪口 修司, 若井 史博, 松野 外男, "高強度セラミックスの高温弾性特性", 窯業協会誌, 95, 476-479 (1987).
- [18] T. Ohji, Y. Yamauchi, "Long-Term Tensile Creep Testing for Advanced Ceramics", Journal of the American Ceramic Society, 75, 2304-2307 (1992).

- [19] F. J. Klug, S. Prochazka, and R.H. Doremus, "Alumina-Silica Phase Diagram in the Mullite Region", *Journal of the American Ceramic Society*, 70, 750-759 (1987).
- [20] A. Griffith, "The phenomenon of rupture and flow in solids", *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A221, 163-168 (1920).
- [21] T. Mah, K. Mazdiyasi, "Mechanical Properties of Mullite", *Journal of the American Ceramic Society*, 66, 699-703 (1983).
- [22] K. Okada, N. Otsuka, "Change in Chemical Composition of Mullite Formed from $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ Xerogel During the Formation Process", *Journal of the American Ceramic Society*, 70, C245-C247 (1987).
- [23] E. Adabifiroozjaei, J. Hart, P. Koshy, D. Mitchell, "Mullite-glass and mullite-mullite interfaces: Analysis by molecular dynamics (MD) simulation and high-resolution TEM", *Journal of the American Ceramic Society*, 101, 428-439 (2018).
- [24] 鈴木 久男, "アルコキシド法による機能性ナノ粒子の合成と物性制御", *粉体および粉末冶金*, 67, 323-333 (2020).
- [25] 山中 弘次, "超純水と機能水", *分析化学*, 59, 265-272 (2010).
- [26] G. Cliff, G. Lorimer, "The Quantitative Analysis of Thin Specimens", *Journal of Microscopy*, 103, 203-207 (1975).
- [27] C. Hsueh, A. Evans, R. Mcmeeking, "Influence of Multiple Heterogeneities on Sintering Rates", *Journal of the American Ceramic Society*, 69, C64-C66 (1986).
- [28] G. Scherera, "Sintering with Rigid Inclusions", *Journal of the American Ceramic Society*, 70, 719-725 (1987).
- [29] T. Sato, Y. Sawabe, Y. Ohya, M. Sugai, Z. Nakagawa, "Cracking in a Cristobalite-Containing Mullite Body during Cooling", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 108, 345-349 (2000).

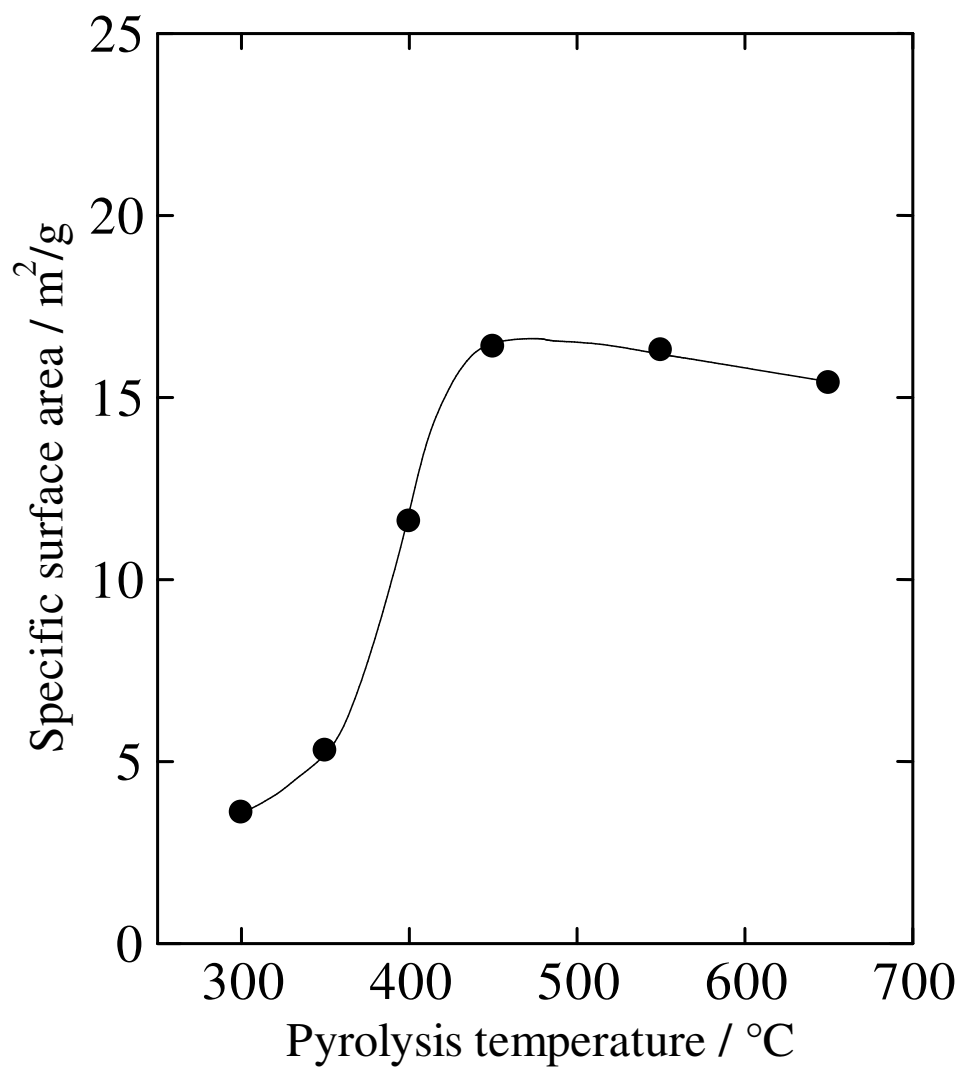


図 2-1 前駆体の比表面積に及ぼす噴霧熱分解温度の影響

表 2-1 噴霧熱分解法により作製したムライト粉末の組成分析値

Sample	Al ₂ O ₃ (wt%)	SiO ₂ (wt%)	Al ₂ O ₃ (mol%)	SiO ₂ (mol%)
60SP	60.0	40.0	46.9	53.1
64SP	64.1	35.9	51.3	48.7
68SP	67.8	32.2	55.4	44.6
70SP	70.3	29.7	58.2	41.8
71.8SP	72.1	27.9	60.4	39.6
74SP	74.3	25.7	63.0	37.0
75SP	74.9	25.1	63.8	36.2
78Sp	77.8	22.2	67.4	32.6

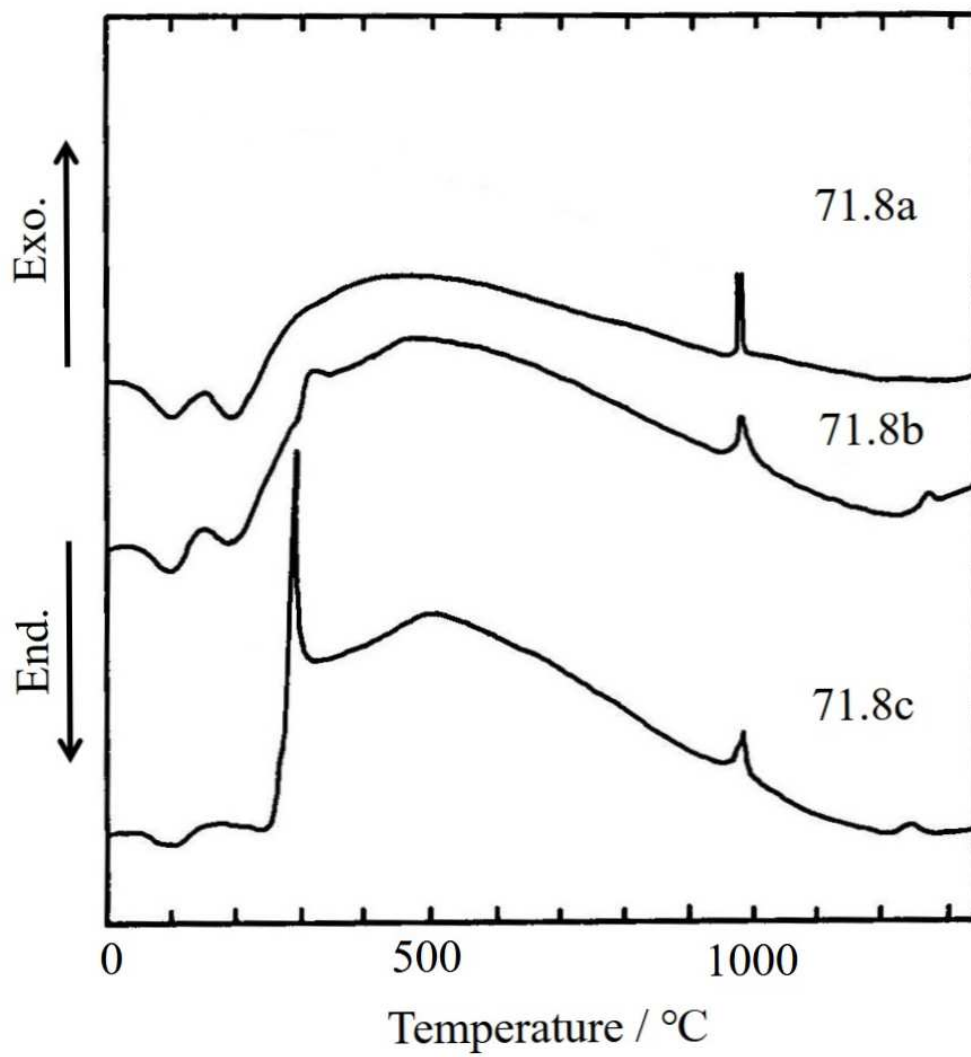


図 2-2 調製方法の異なる化学量論組成ムライト前駆体の DTA 曲線

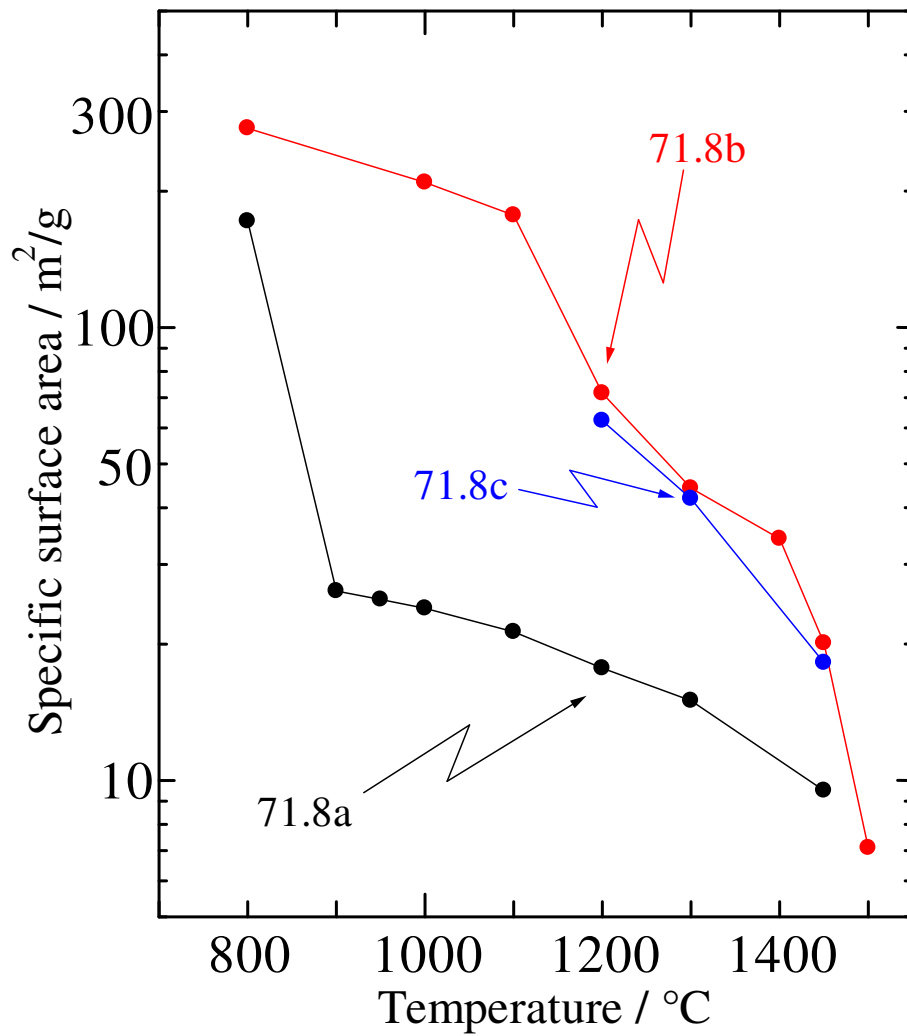


図 2-3 調製方法の異なる化学量論組成ムライト前駆体の仮焼温度による比表面積の変化

表 2-2 調製方法の異なる化学量論組成ムライト粉末の仮焼条件・
アルミナ含有量・比表面積

Sample	Calcination	Al ₂ O ₃ content	Surface area
71.8a	950°C 1H	71.6 wt%	35.8 m ² /g
71.8b	1450°C	71.5	33.9
71.8c	1450°C	71.5	28.5

表 2-3 アルミナ含有量 74 wt%組成前駆体の作製フロー

Sample	Synthesis method	Al ₂ O ₃ content
74a	Al(OPr ⁱ) ₃ + Si(OMe) ₄ \longrightarrow Hydrolysis (H ₂ O)	73.9 wt%
74b	Al(OPr ⁱ) ₃ + Si(OMe) ₄ \longrightarrow Hydrolysis (H ₂ O, NH ₄ OH)	74.6 wt%
74c	Al(NO ₃) ₃ + Si(OEt) ₄ \longrightarrow Co-precipitation (H ₂ O, NH ₄ OH)	73.6 wt%
74d	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 20px;"> <p>Al(OPrⁱ)₃ Hydrolysis (H₂O, NH₄OH)</p> <p>Si(OMe)₄ Hydrolysis (H₂O, NH₄OH)</p> </div> <div style="border-left: 1px solid black; border-right: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black; width: 40px; height: 40px; margin-right: 10px;"></div> <div style="margin-left: 10px;"> <p>\longrightarrow Mixing</p> </div> </div>	74.0 wt%
74e	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p>Al(OPrⁱ)₃</p> <p>↓</p> <p>Hydrolysis</p> <p>↓</p> <p>Calcination</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>Si(OMe)₄</p> <p>↓</p> <p>Hydrolysis</p> <p>↓</p> <p>Calcination</p> </div> </div> <p style="text-align: center; margin-top: 20px;">\longrightarrow Mixing</p>	73.8 wt%

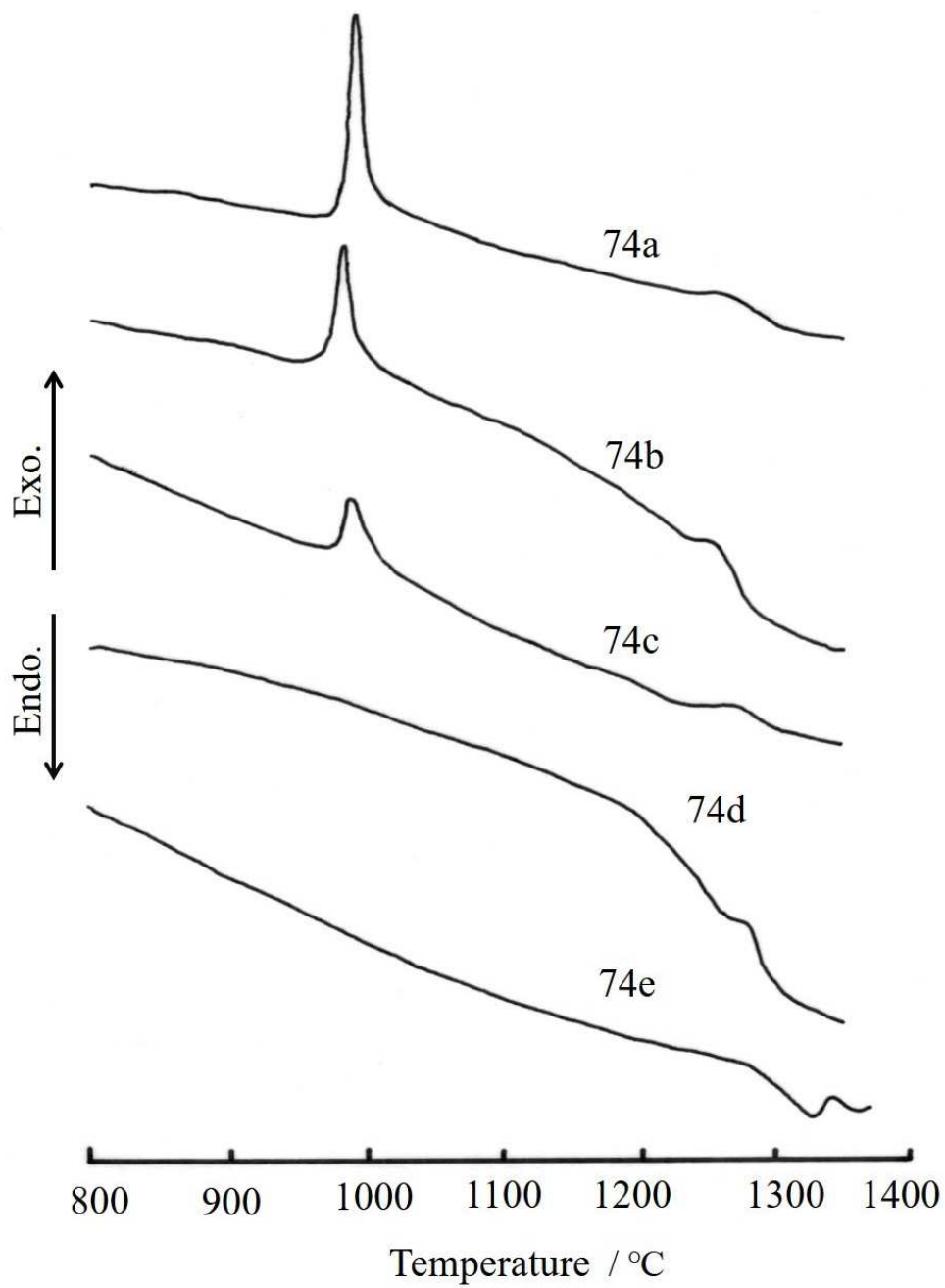


図 2-4 調製方法の異なるアルミナ含有量 74 wt%組成ムライト前駆体の熱分析

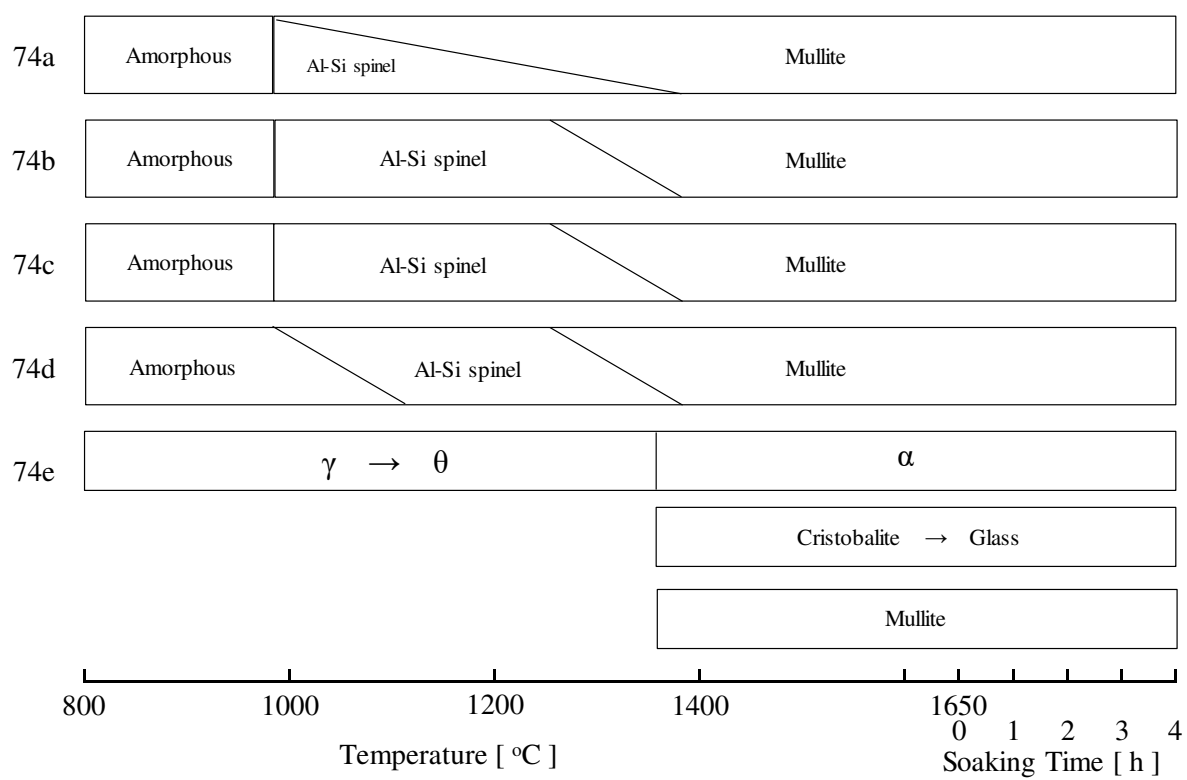


図 2-5 アルミナ含有量 74 wt%組成前駆体の加熱による結晶相の変化

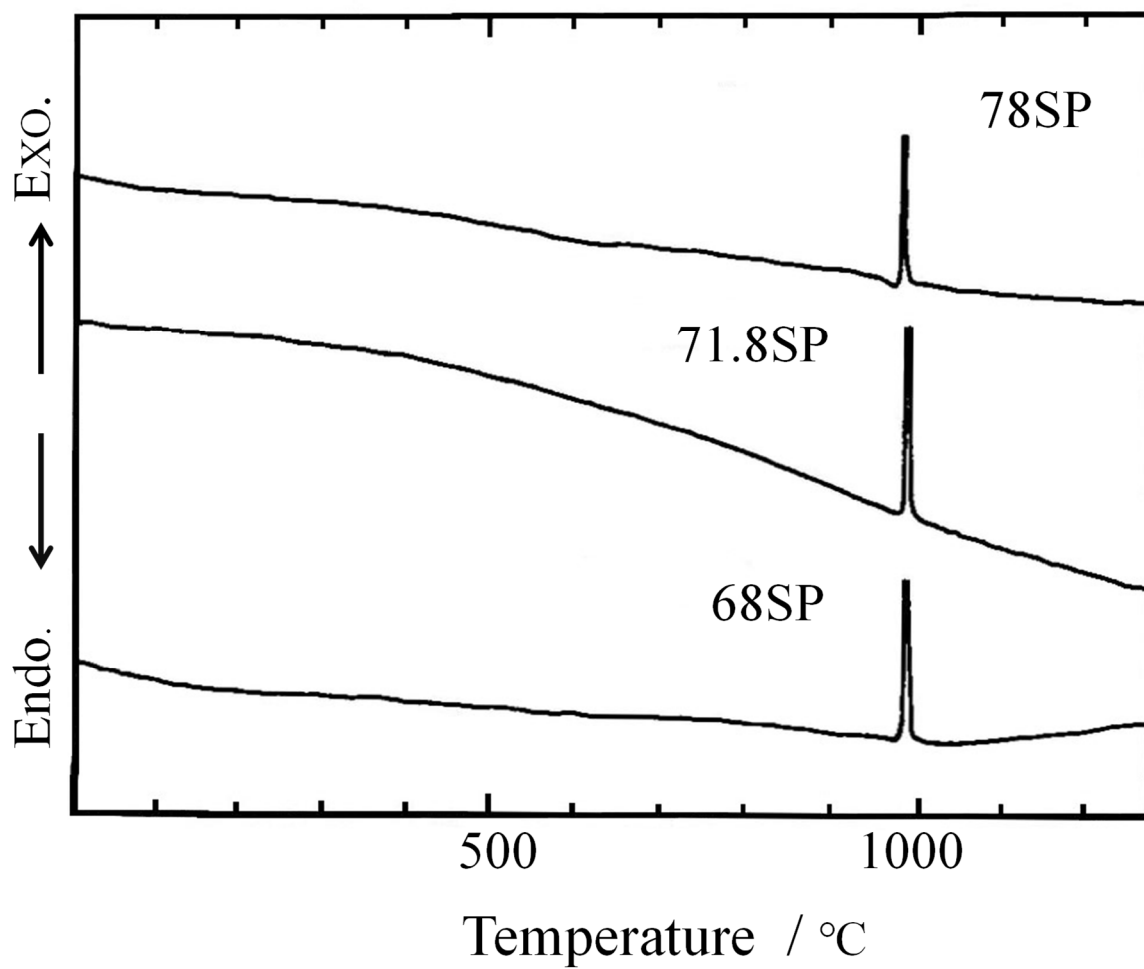


図 2-6 噴霧熱分解法により作製した前駆体の DTA 曲線

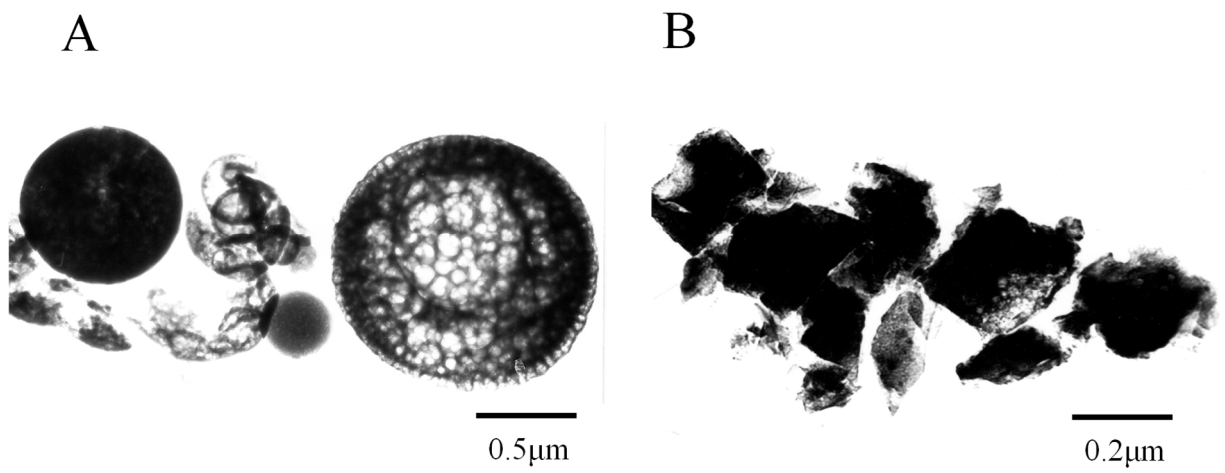


図 2-7 噴霧熱分解法により作製した 71.8SP 粉末の TEM 写真
A : 前駆体(噴霧熱分解後), B : 950 °C 1 時間仮焼・粉碎後

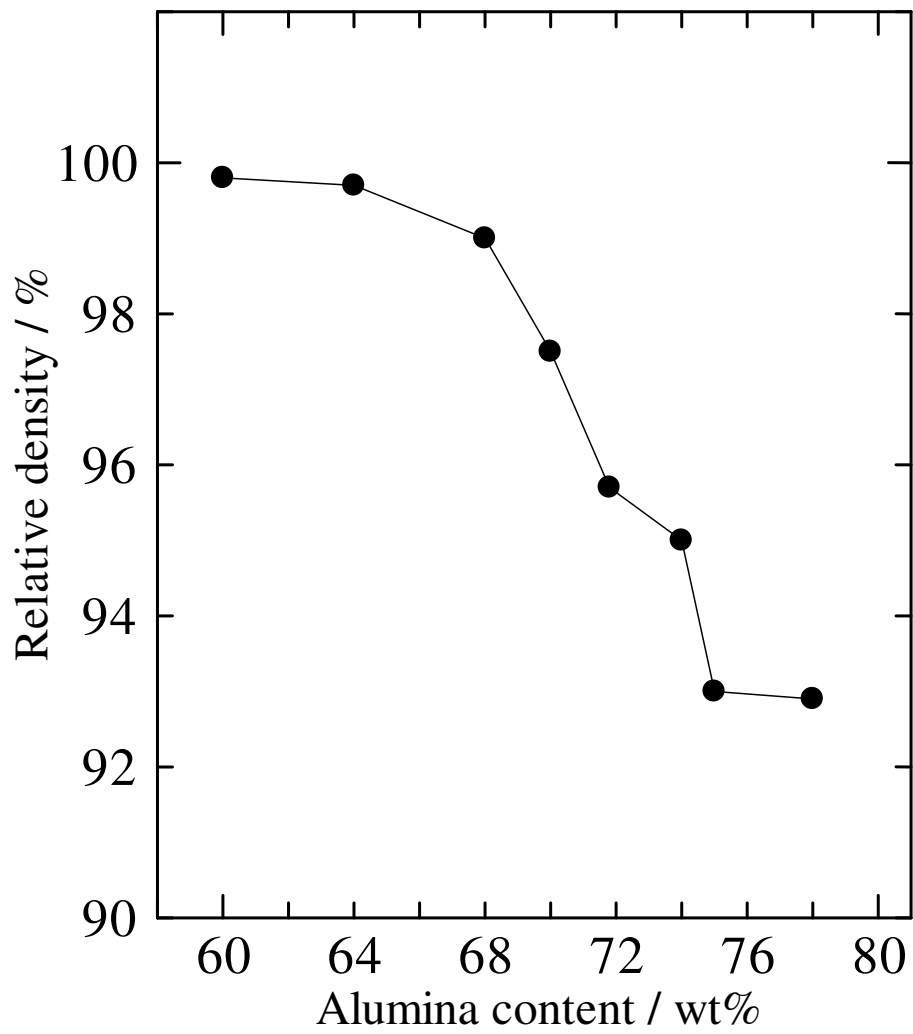


図 2-8 アルミナ含有量と相対密度 (焼成条件 1650 °C 4 時間)

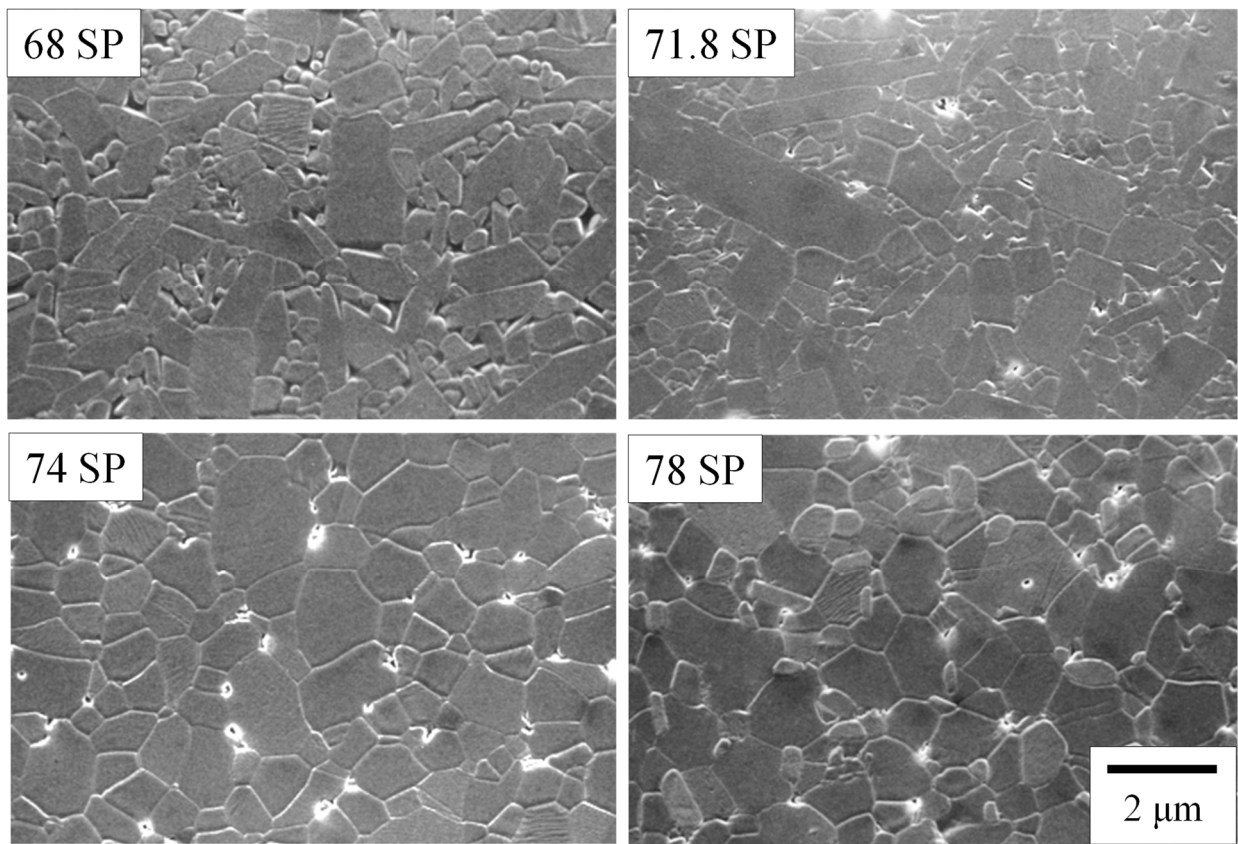


図 2-9 アルミナ含有量の異なるムライトセラミックスの SEM 写真 (熱エッチング面)
(焼成条件 1650 °C 4 時間)

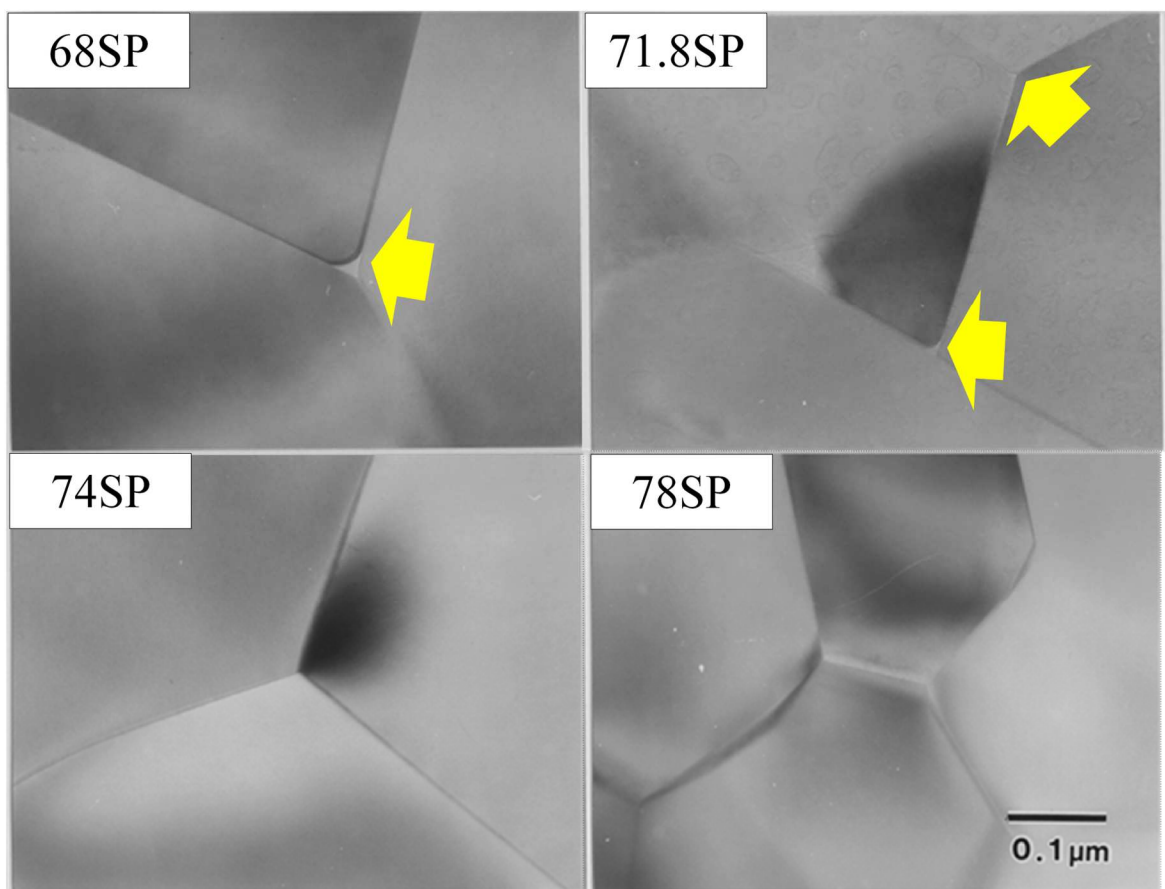


図 2-10 アルミナ含有量の異なるムライトセラミックスの粒界近傍の TEM 写真
(焼成条件 1650 °C 4 時間)

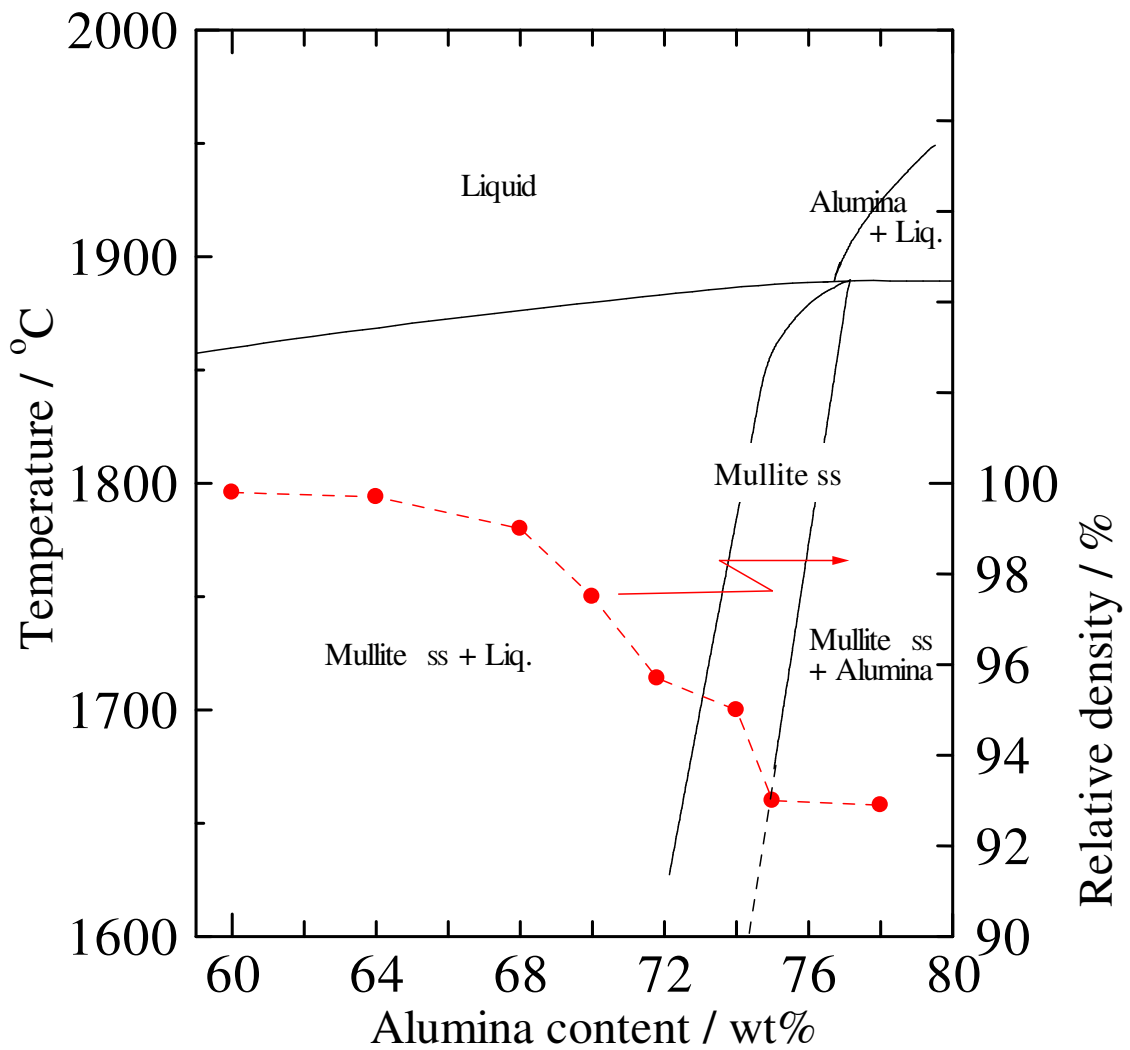


図 2-11 予想される構成相と相対密度の関係(状態図：引用文献[19])
(焼成条件 1650 °C 4 時間)

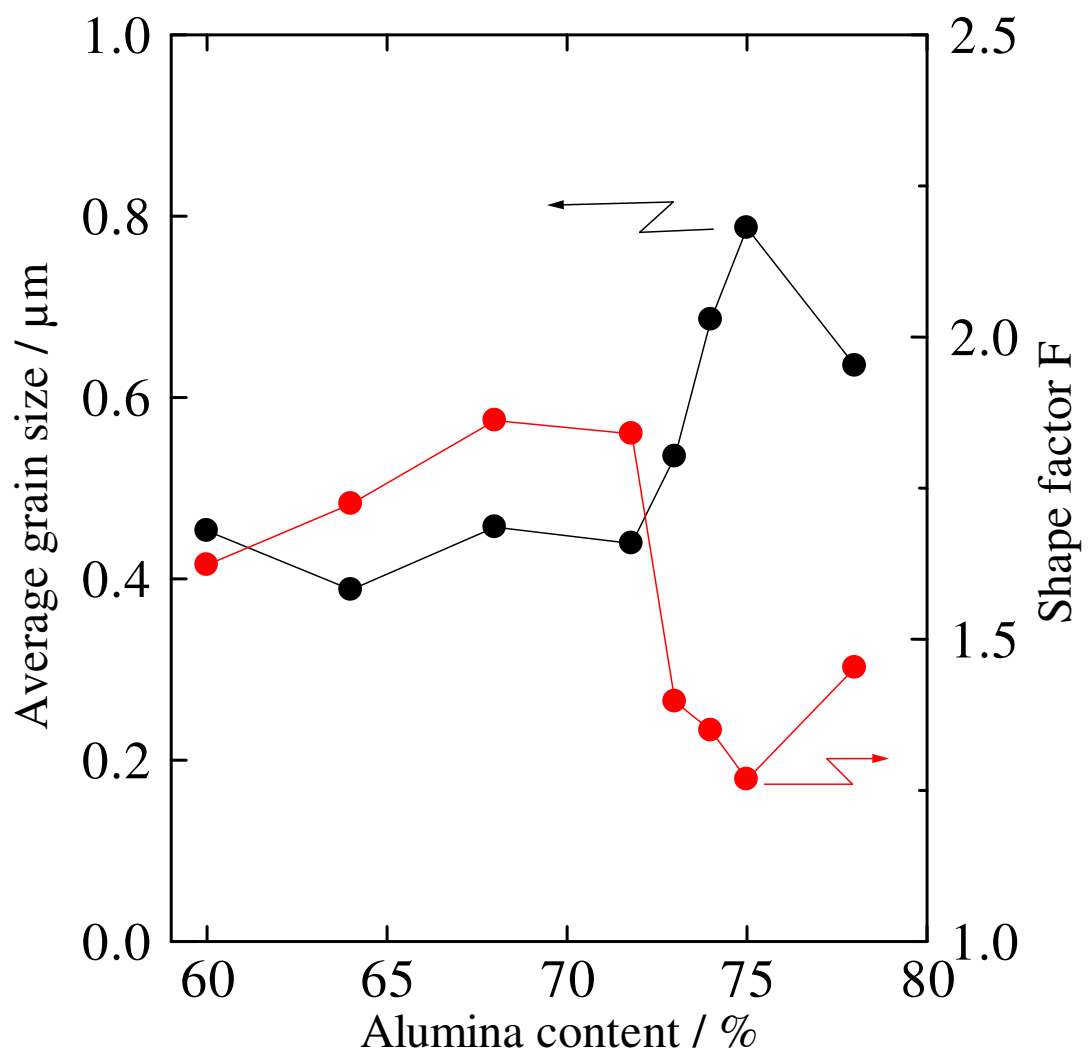


図 2-12 ムライトセラミックスの平均粒径と形状係数 F に及ぼすアルミナ含有量の影響
(焼成条件 1650°C 4 時間)

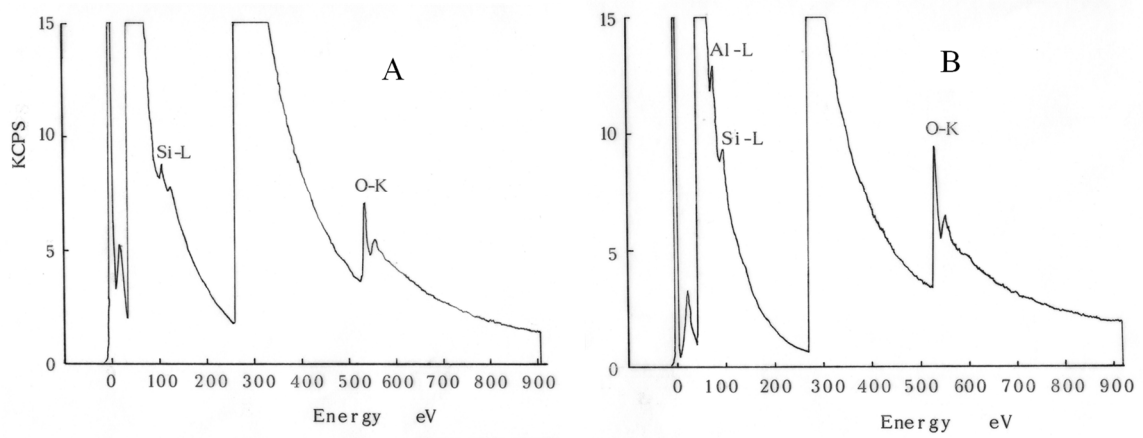
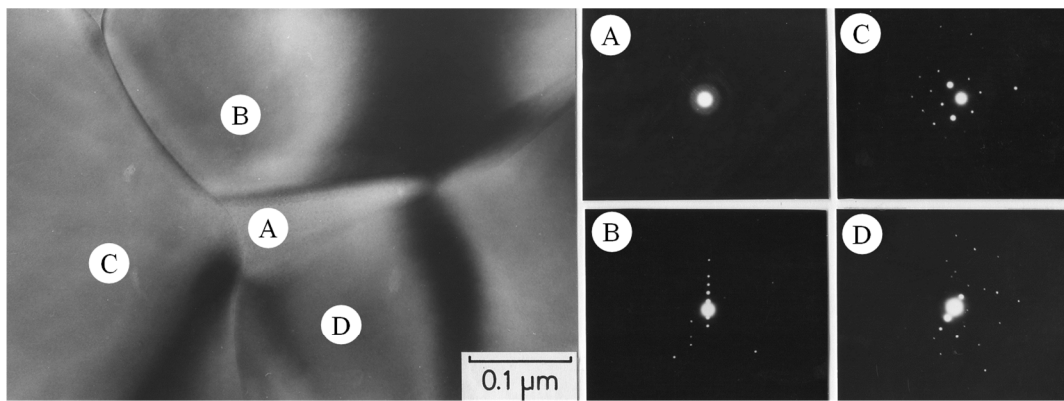


図 2-13 ムライトセラミックス (70SP) の粒界近傍の TEM 写真と EELS による粒界分析

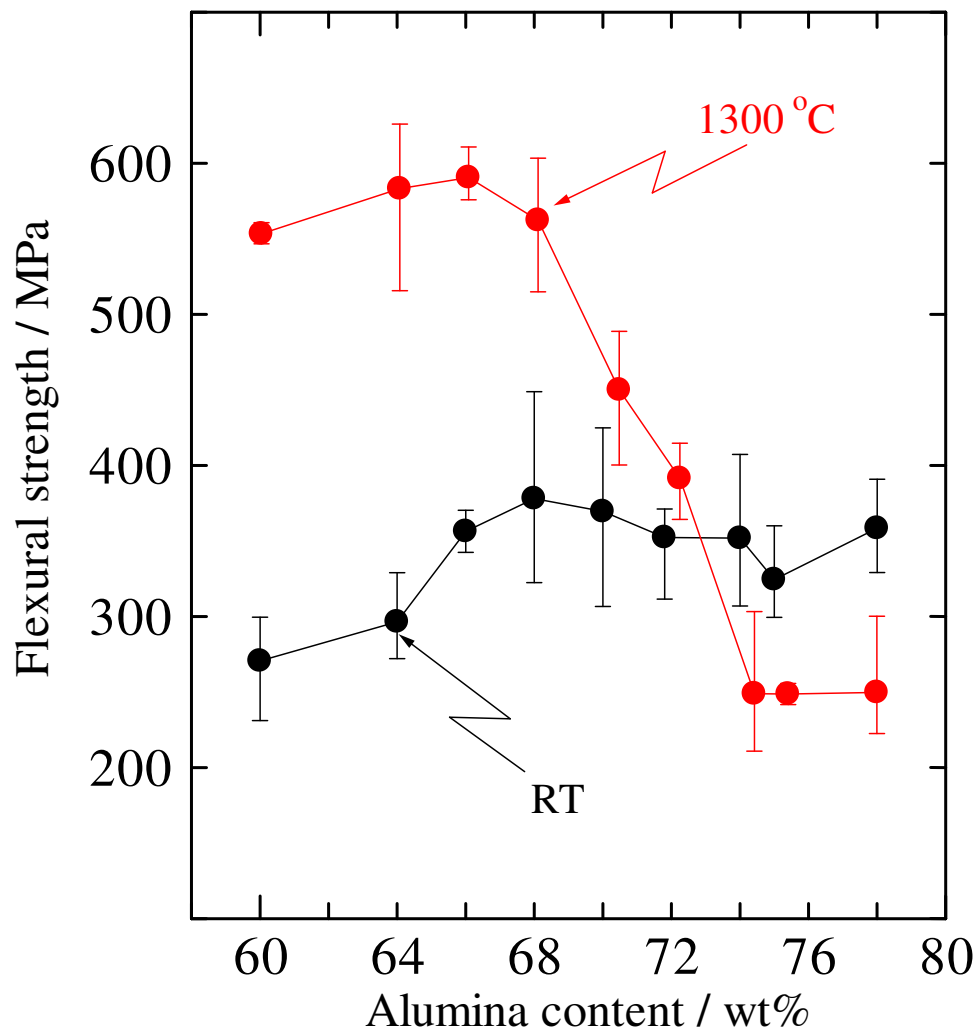


図 2-14 ムライトセラミックスの室温及び 1300°Cにおける抗折強度とシリカ-アルミナ比の関係 (焼成温度 1650 °C 4 時間)

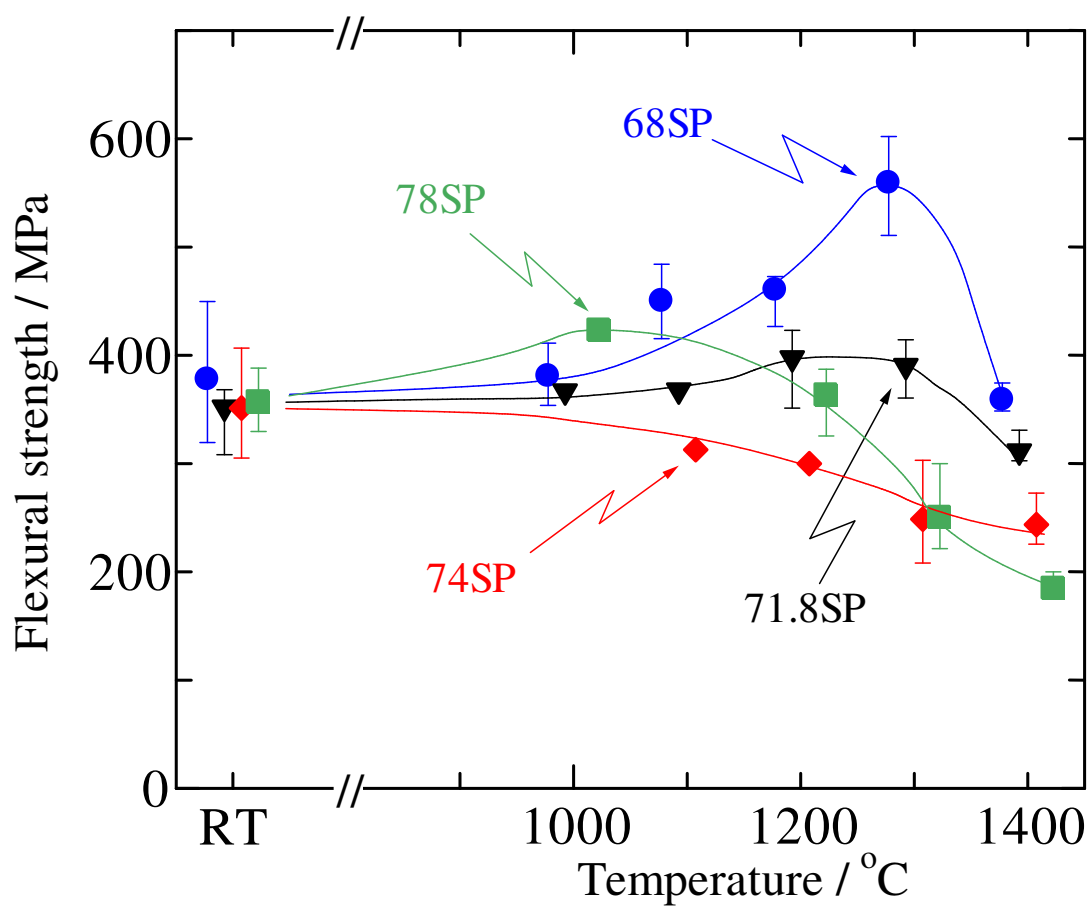


図 2-15 シリカ-アルミナ比の異なるムライトセラミックスの抗折強度の温度依存性 (焼成条件 1650 °C 4 時間)

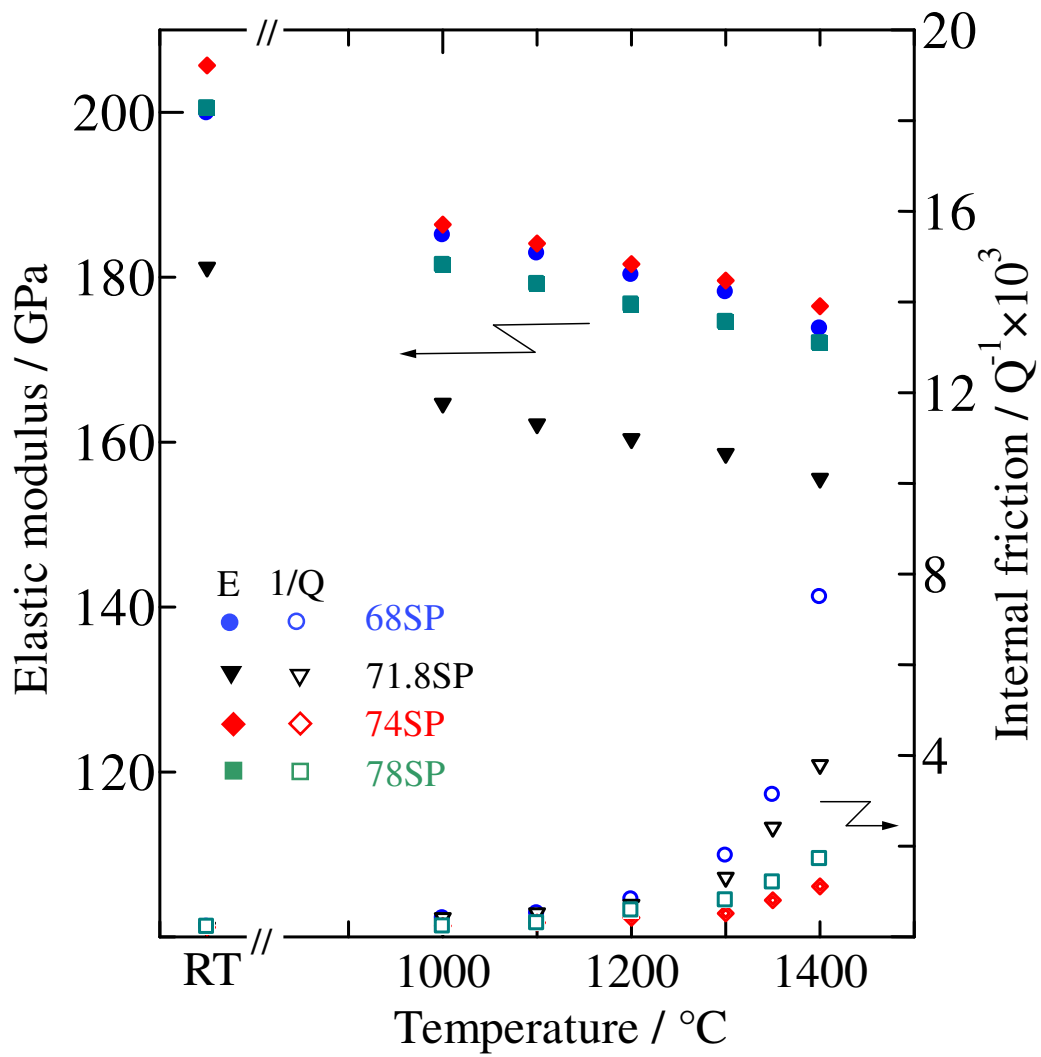


図 2-16 シリカ-アルミナ比の異なるムライトセラミックスの弾性率と内部摩擦の温度依存性 (焼成条件 1650 °C 4 時間)

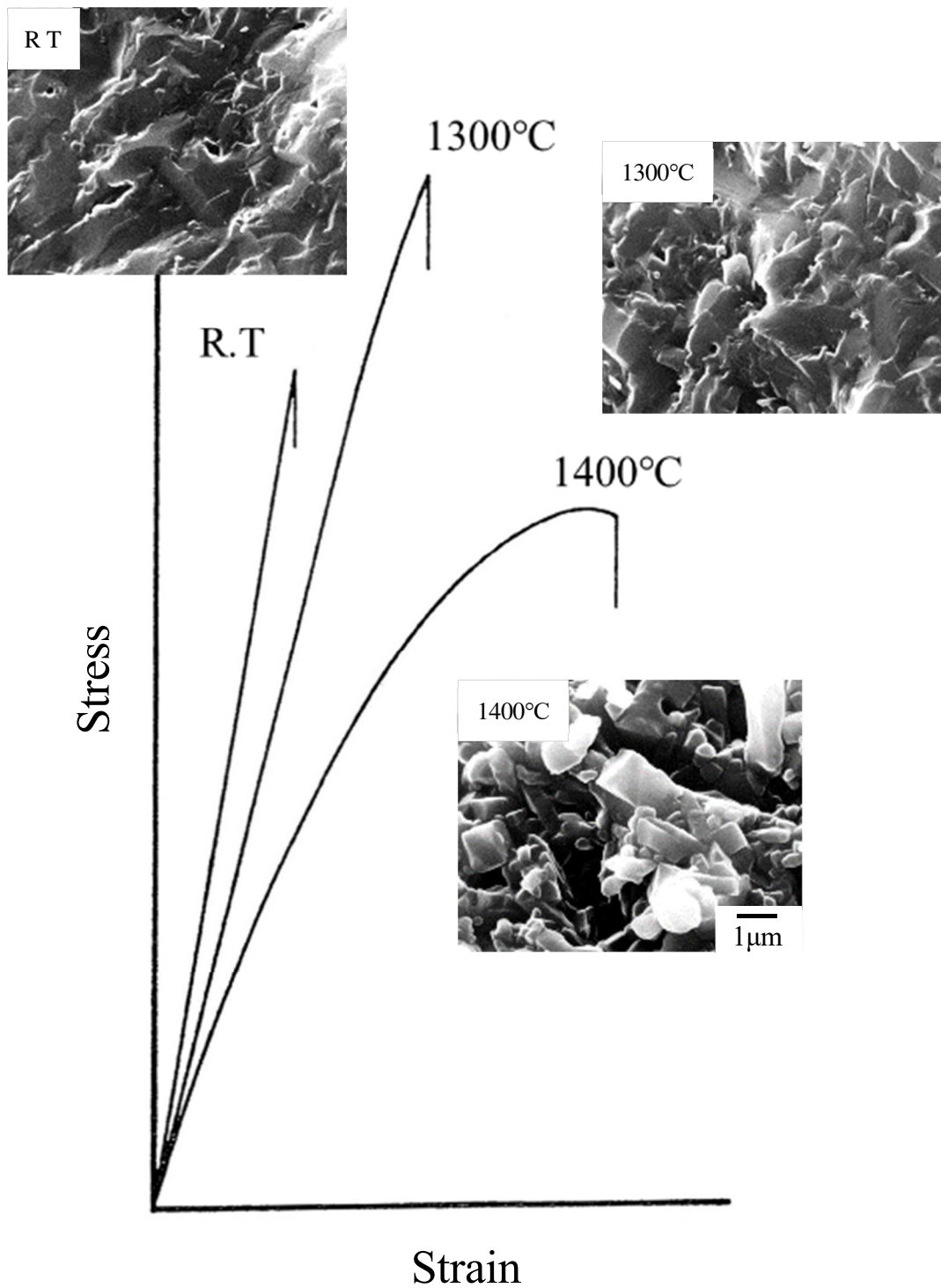


図 2-17 ムライトセラミックス (68SP) の応力-ひずみ曲線のイメージ図と破面の SEM 写真

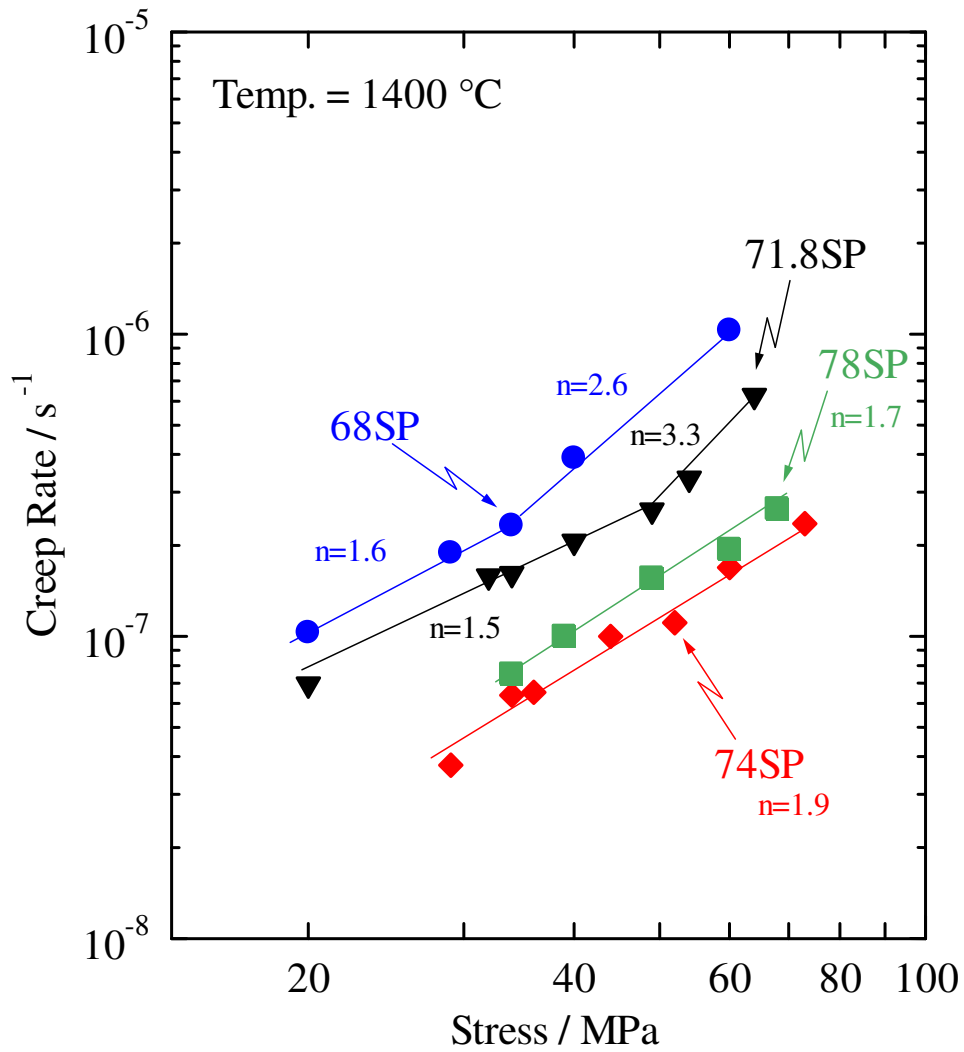


図 2-18 1400°Cにおけるムライトセラミックスの応力とクリープ速度
(焼成条件 1650 °C 4 時間)

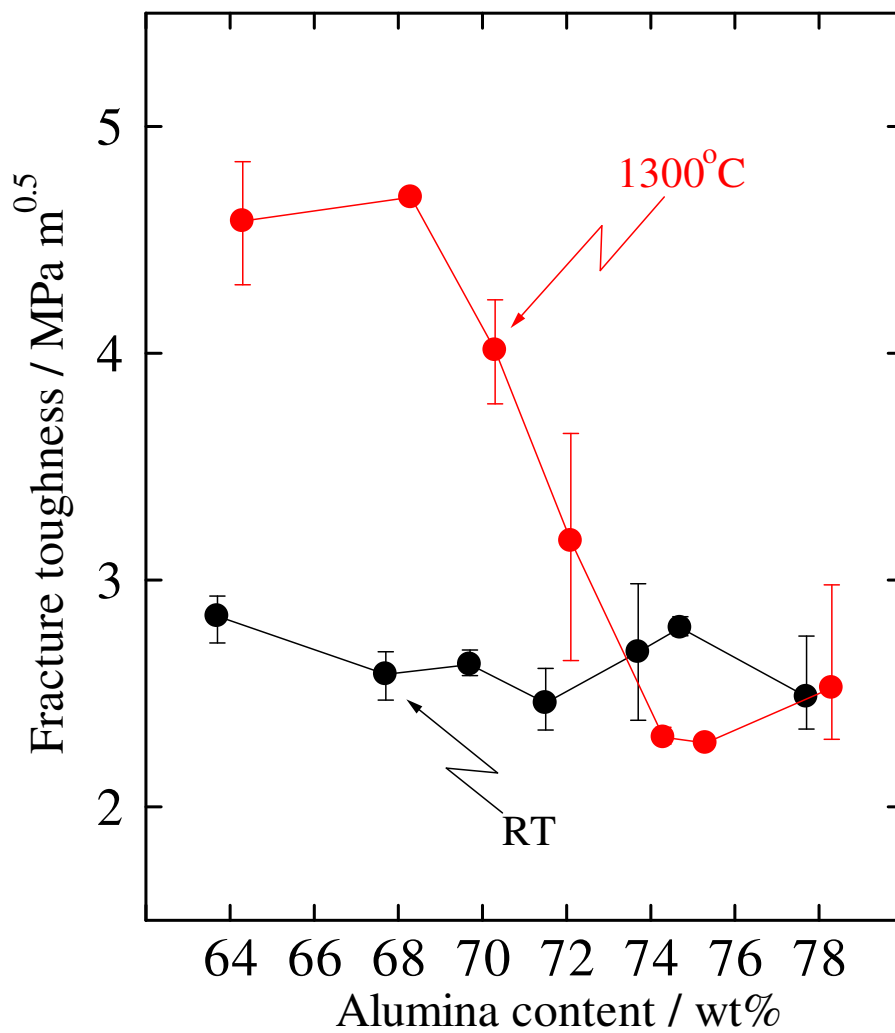


図 2-19 ムライトセラミックスの室温と 1300°Cにおける破壊靱性値とシリカ-アルミナ比の関係 (焼成条件 1650 °C 4 時間)

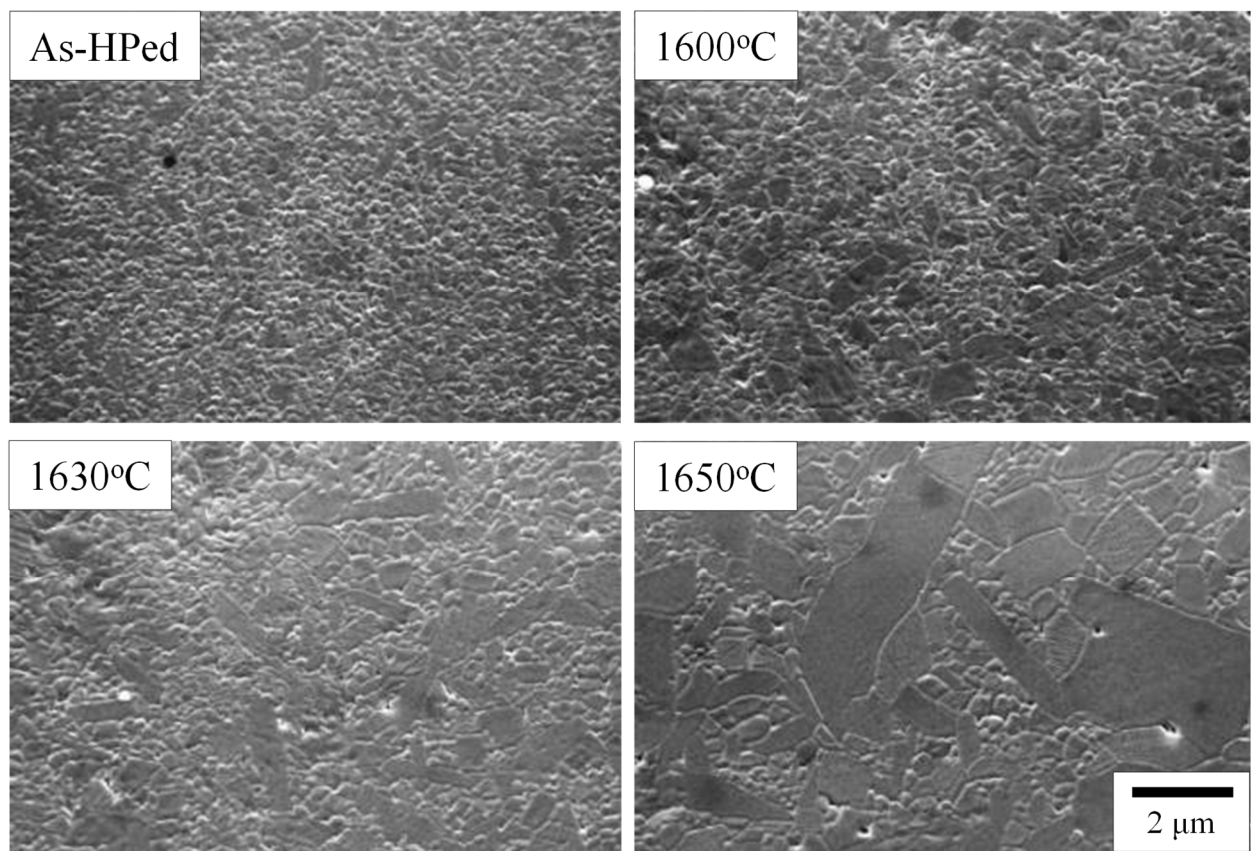


図 2-20 ホットプレス (1500 °C) して作製した化学量論組成ムライトセラミックスの熱処理温度による微構造の変化 (熱処理時間 1 時間)

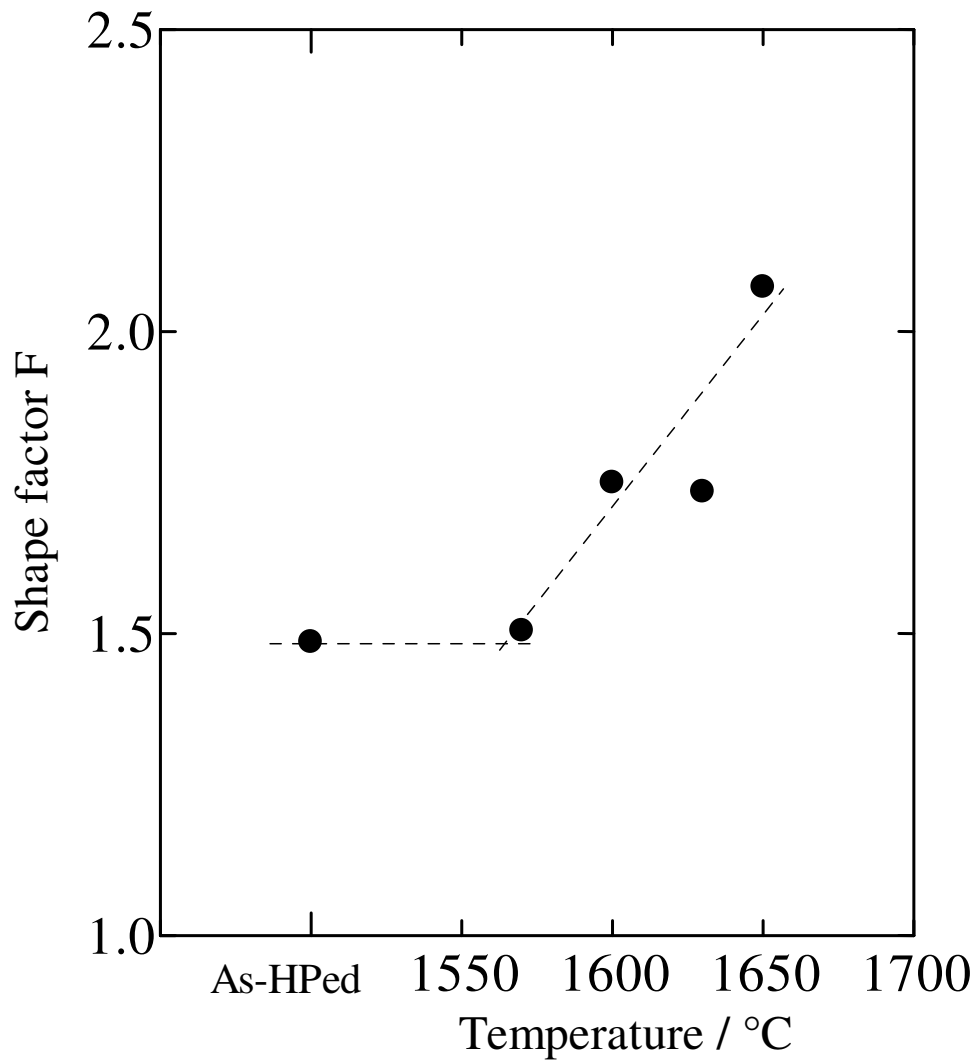


図 2-21 ホットプレス (1500 °C) して作製した化学量論組成ムライトセラミックスの熱処理温度によるムライト粒子の形状係数 F の変化 (熱処理時間 1 時間)

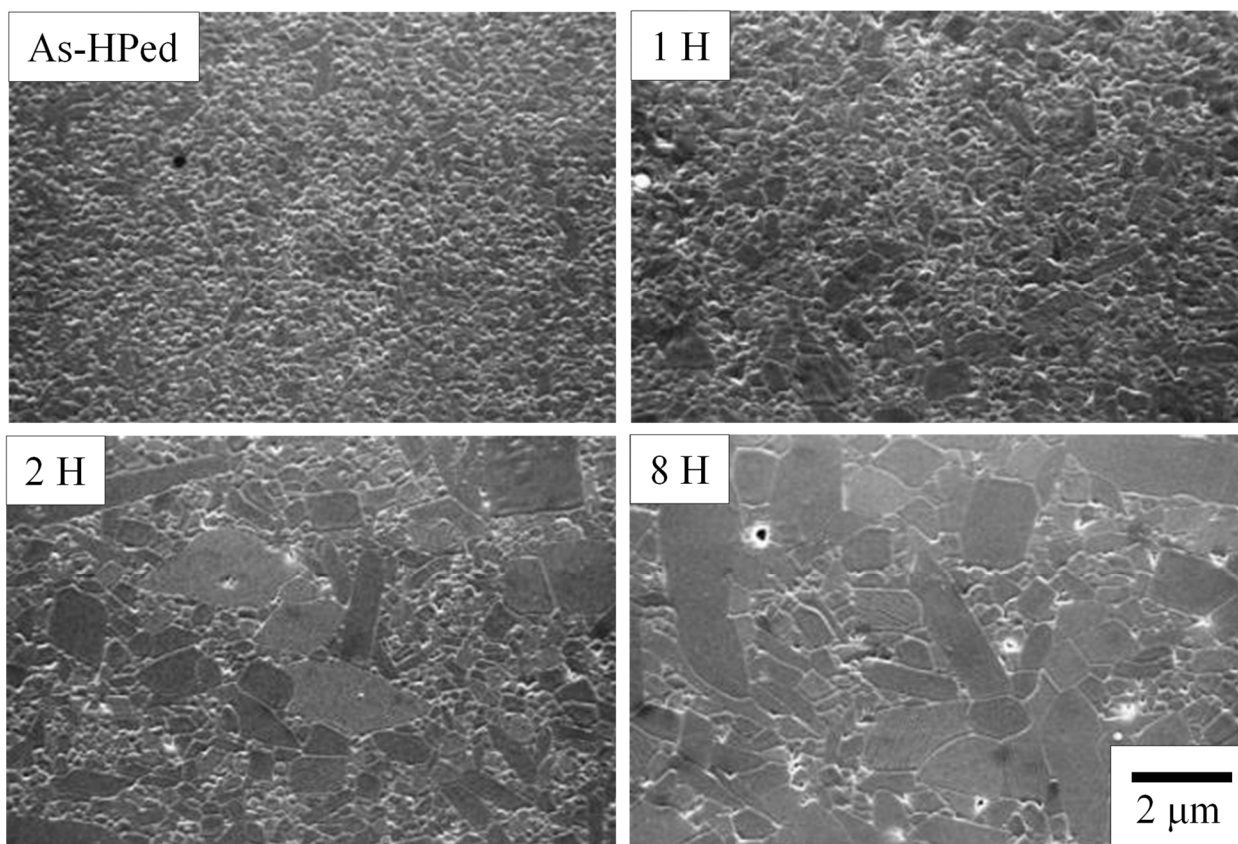


図 2-22 ホットプレス(1500 °C)して作製した化学量論組成ムライトセラミックスの熱処理時間による微構造の変化 (熱処理温度 1600 °C)

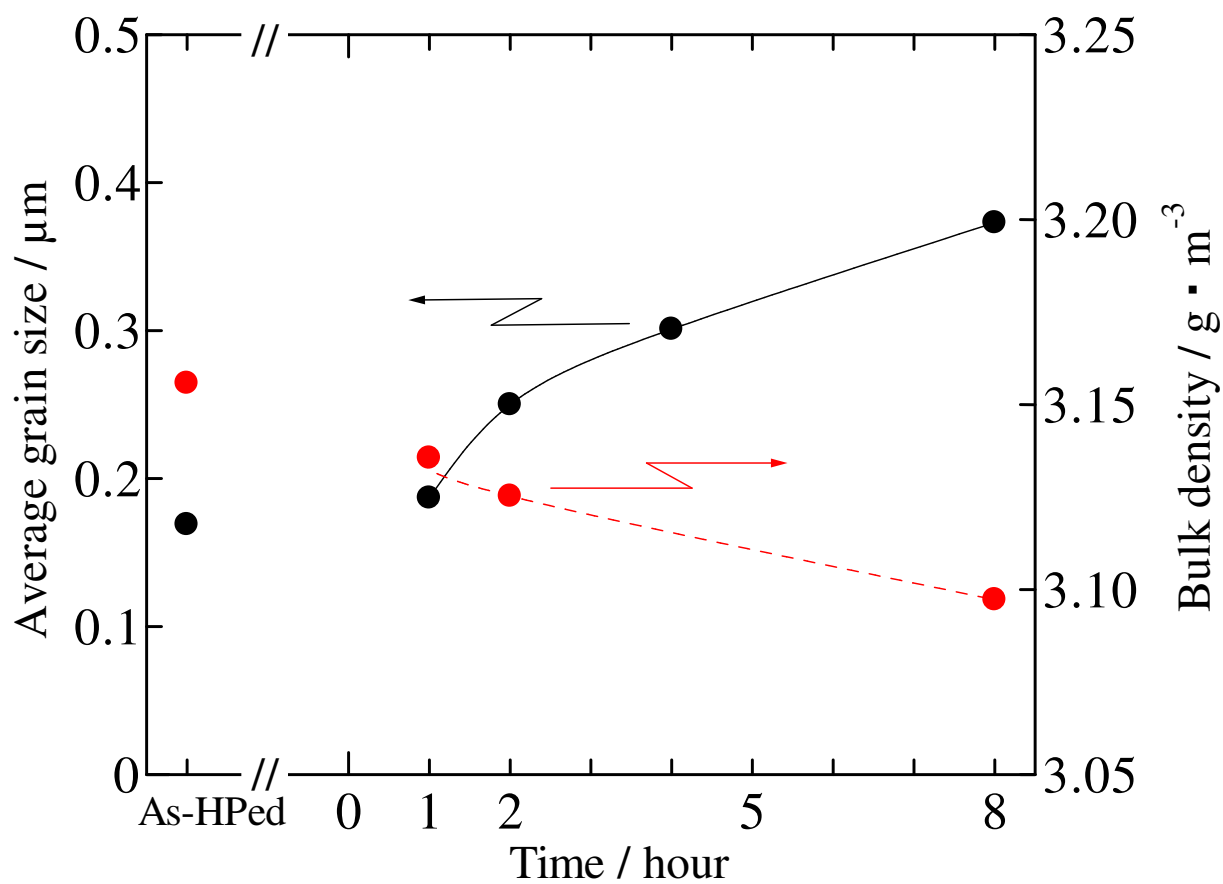


図 2-23 化学量論組成ムライトセラミックスの熱処理時間による平均粒径と
かさ密度の変化 (熱処理温度 1600 °C)

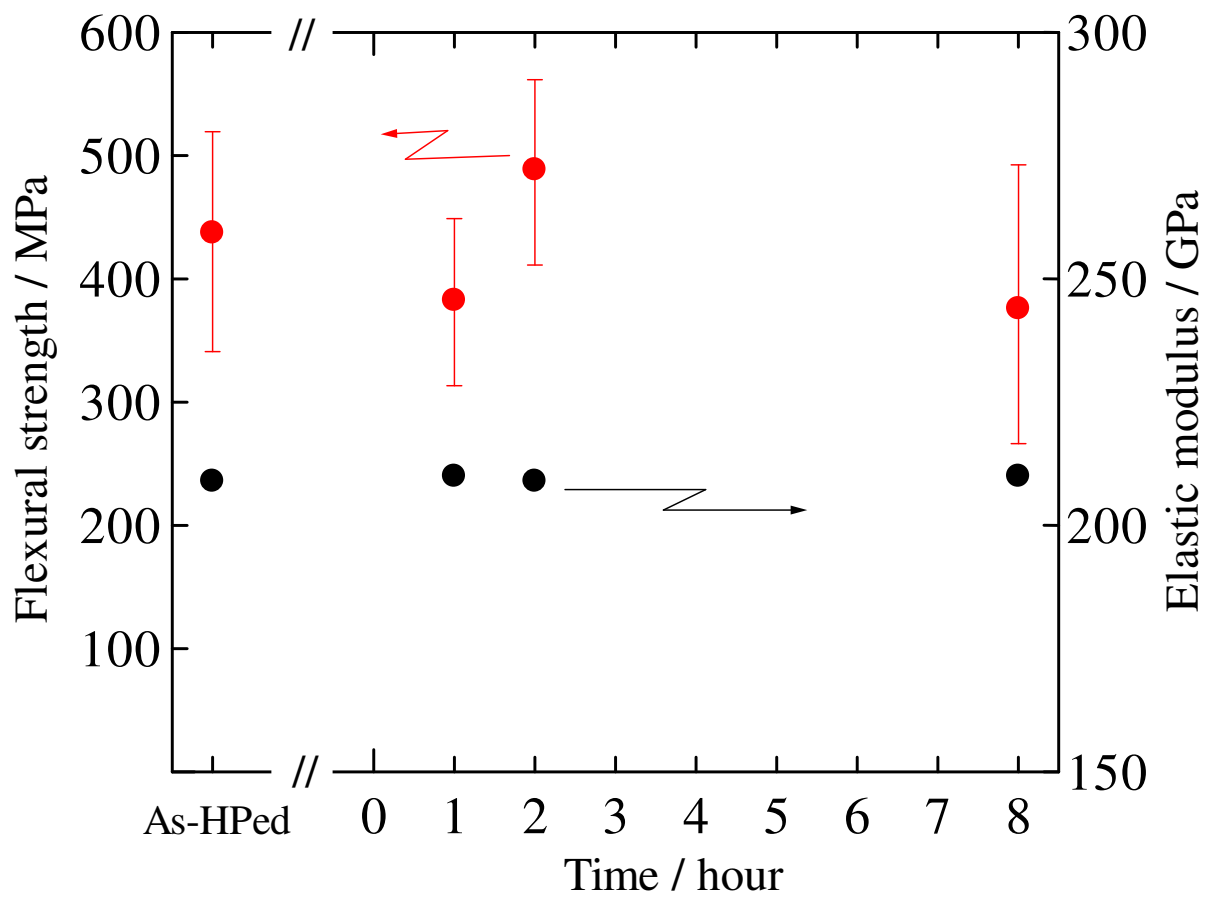


図 2-24 化学量論組成ムライトセラミックスの熱処理時間による抗折強度と弾性率の変化 (熱処理温度 1600 °C)

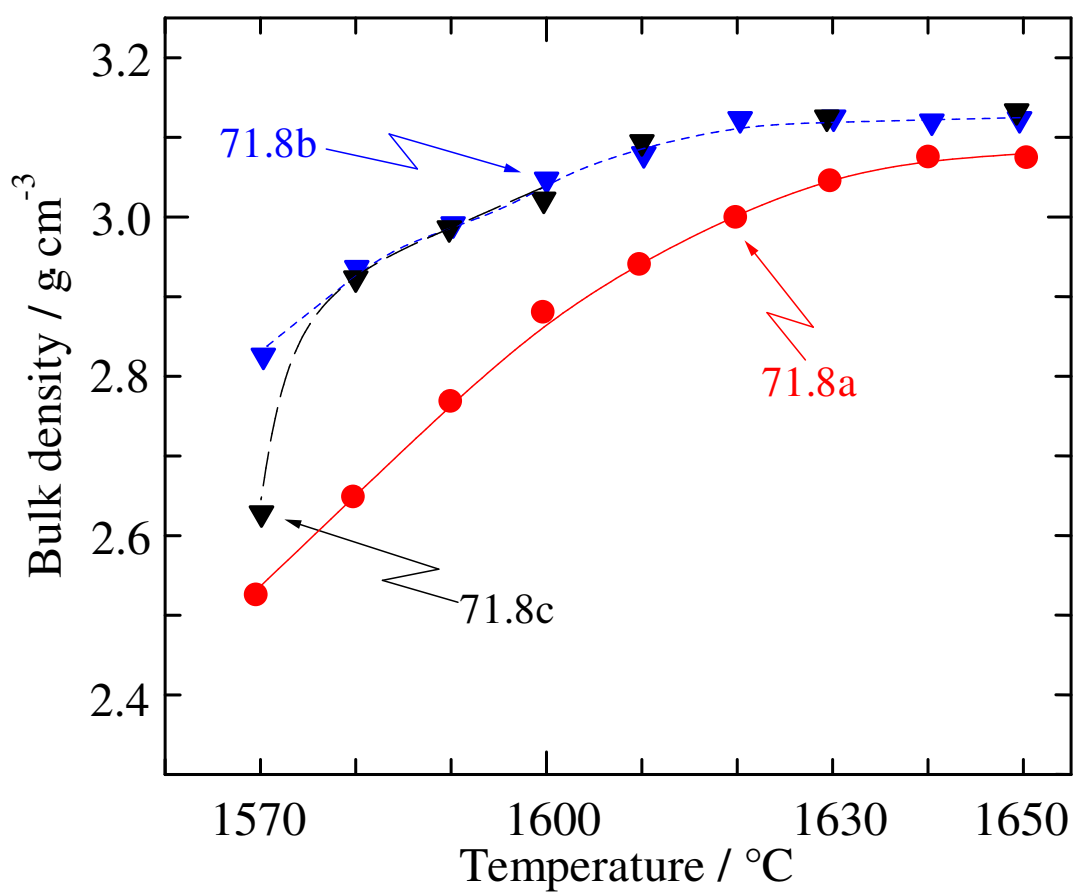


図 2-25 調製方法の異なる化学量論組成ムライト粉末の焼成温度とかさ密度の関係
(焼成時間 各 4 時間)

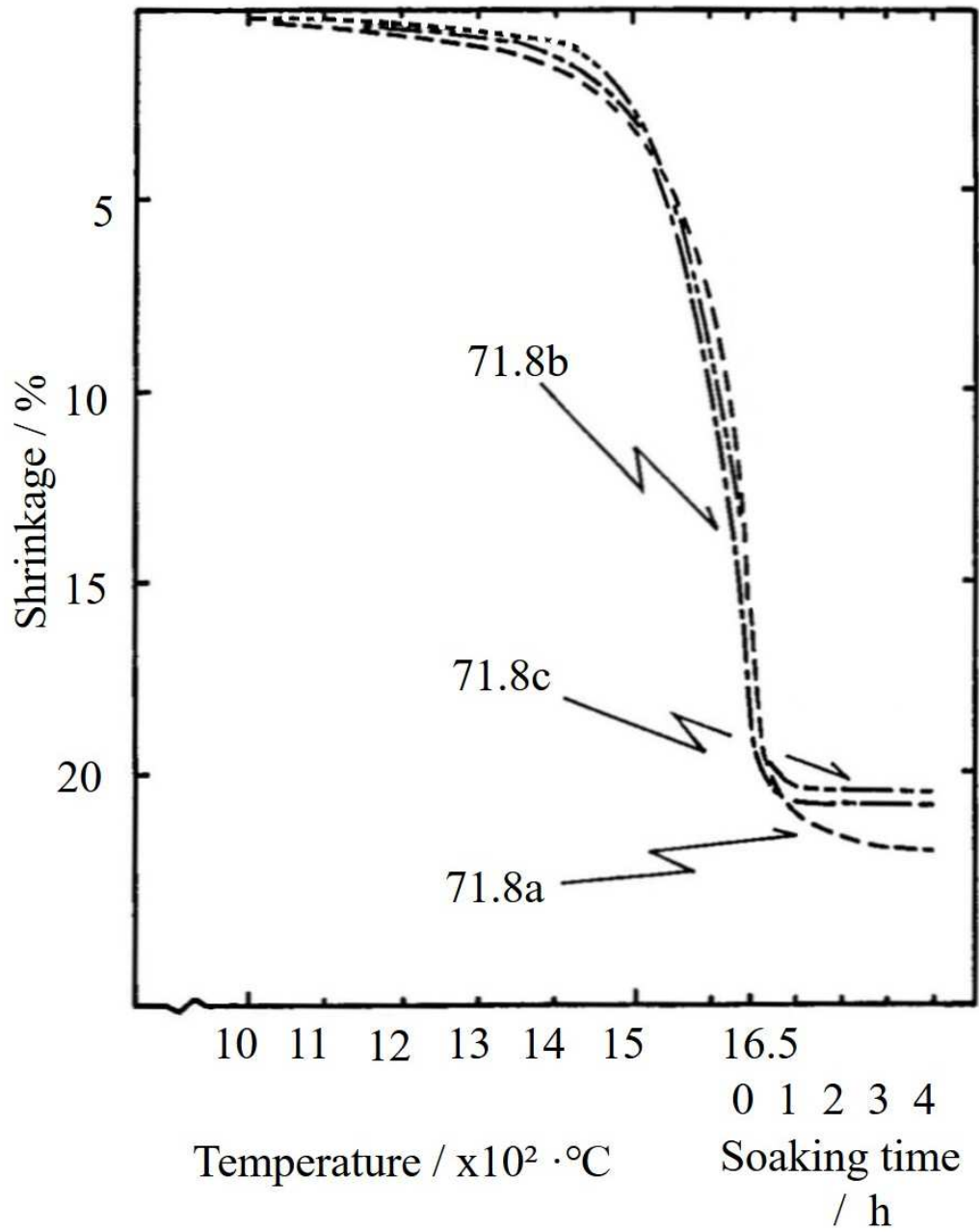


図 2-26 調製方法の異なる化学量論組成ムライト原料粉末を用いて作製した成形体の昇温収縮曲線

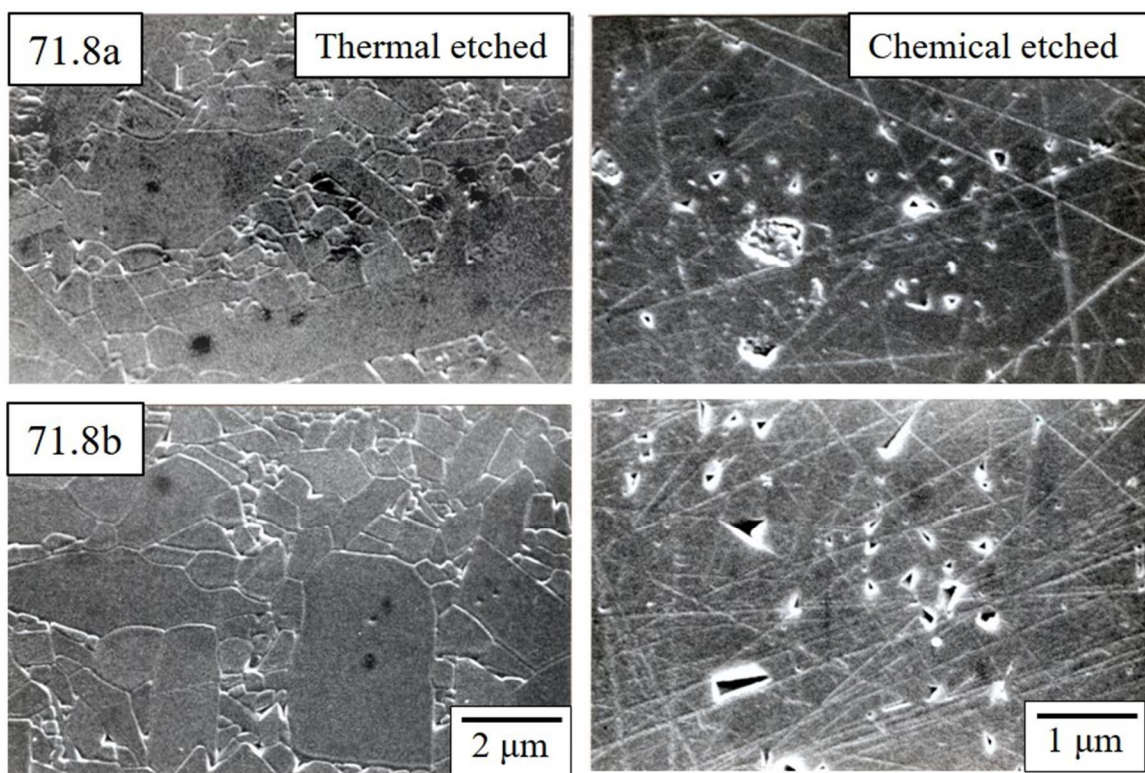


図 2-27 調製方法の異なる化学量論組成ムライトセラミックスの SEM 写真
(焼成条件 1650 °C 4 時間)

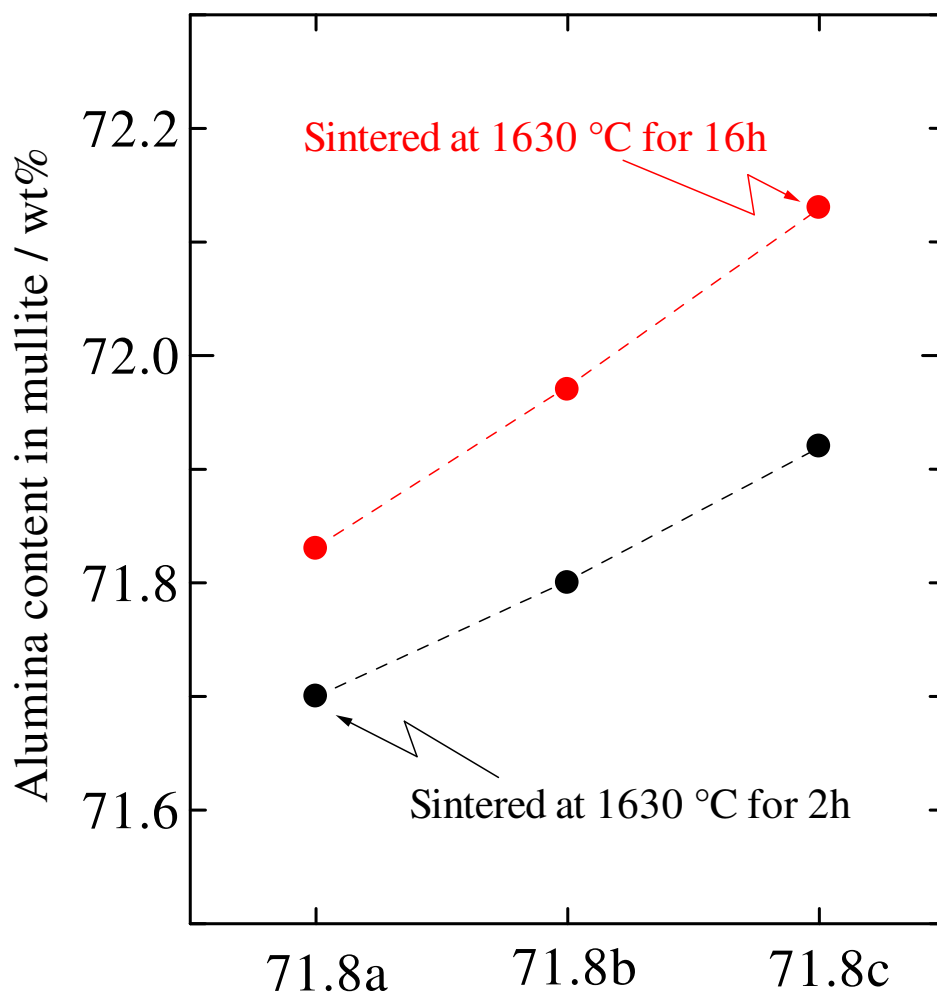


図 2-28 調製方法の異なる化学量論組成ムライトの焼成時間による格子定数の変化

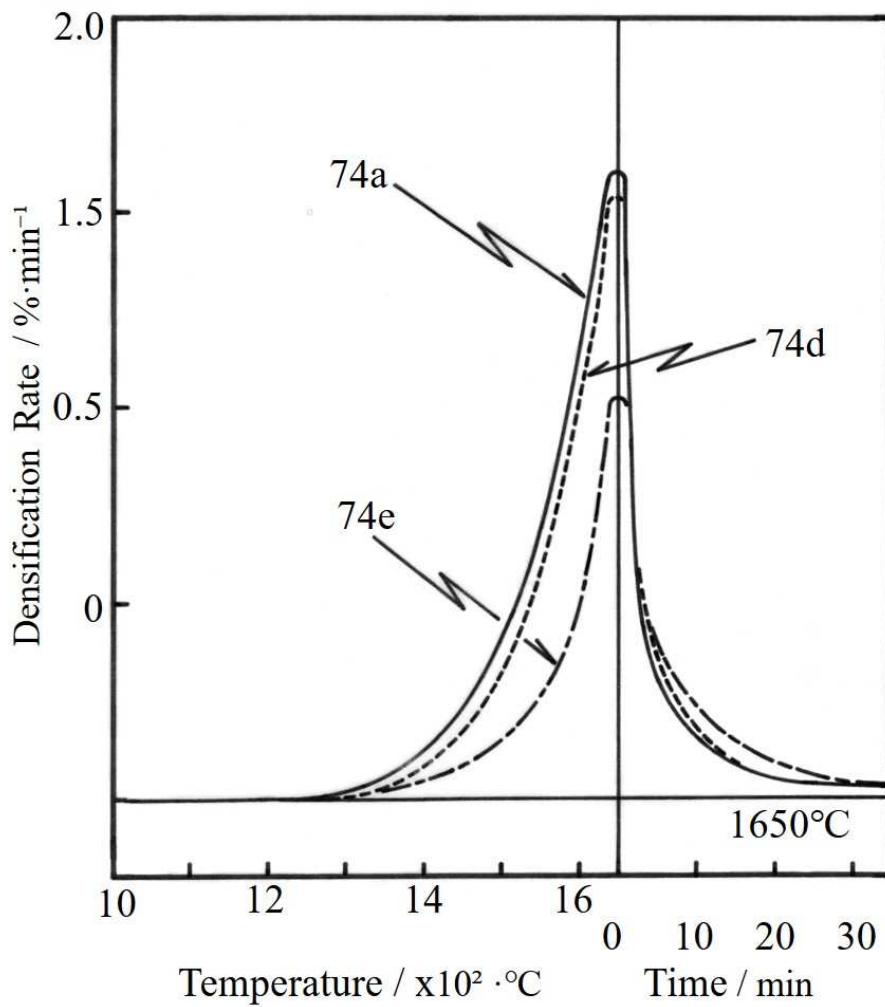


図 2-29 調製方法の異なるアルミナ含有量 74 wt%組成原料粉末の熱収縮速度

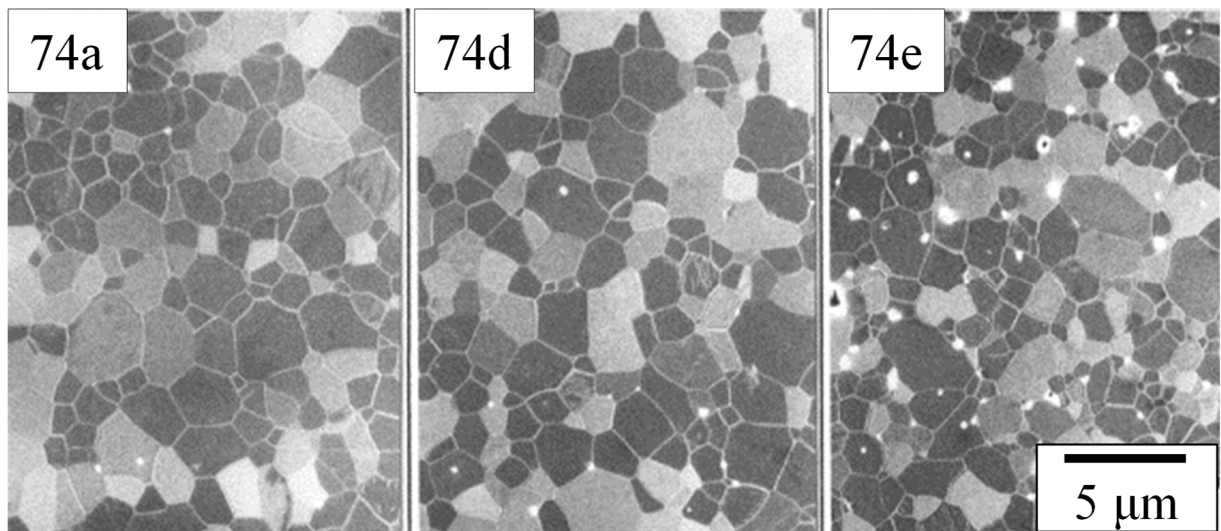


図 2-30 調製方法の異なるアルミナ含有量 74 wt%組成ムライトセラミックスのSEM写真
(焼成条件 1650 °C 4 時間)

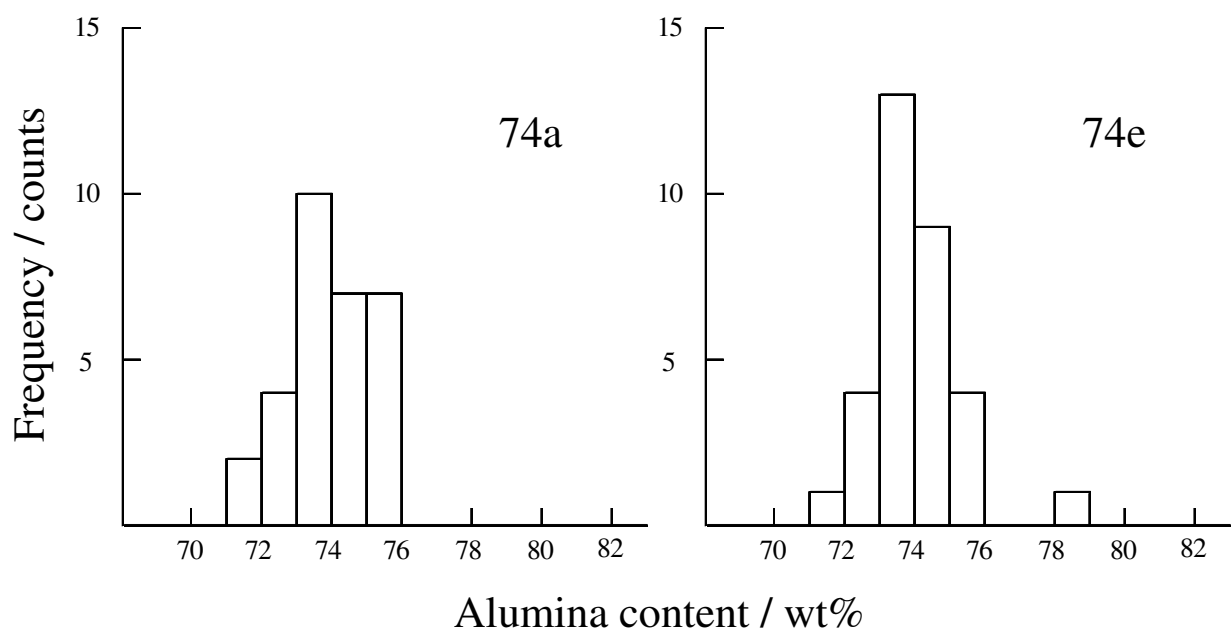


図 2-31 調製方法の異なるアルミナ含有量 74 wt%組成ムライトセラミックスのムライト粒子のアルミナ含有量 (焼成条件 1650 °C 4 時間)

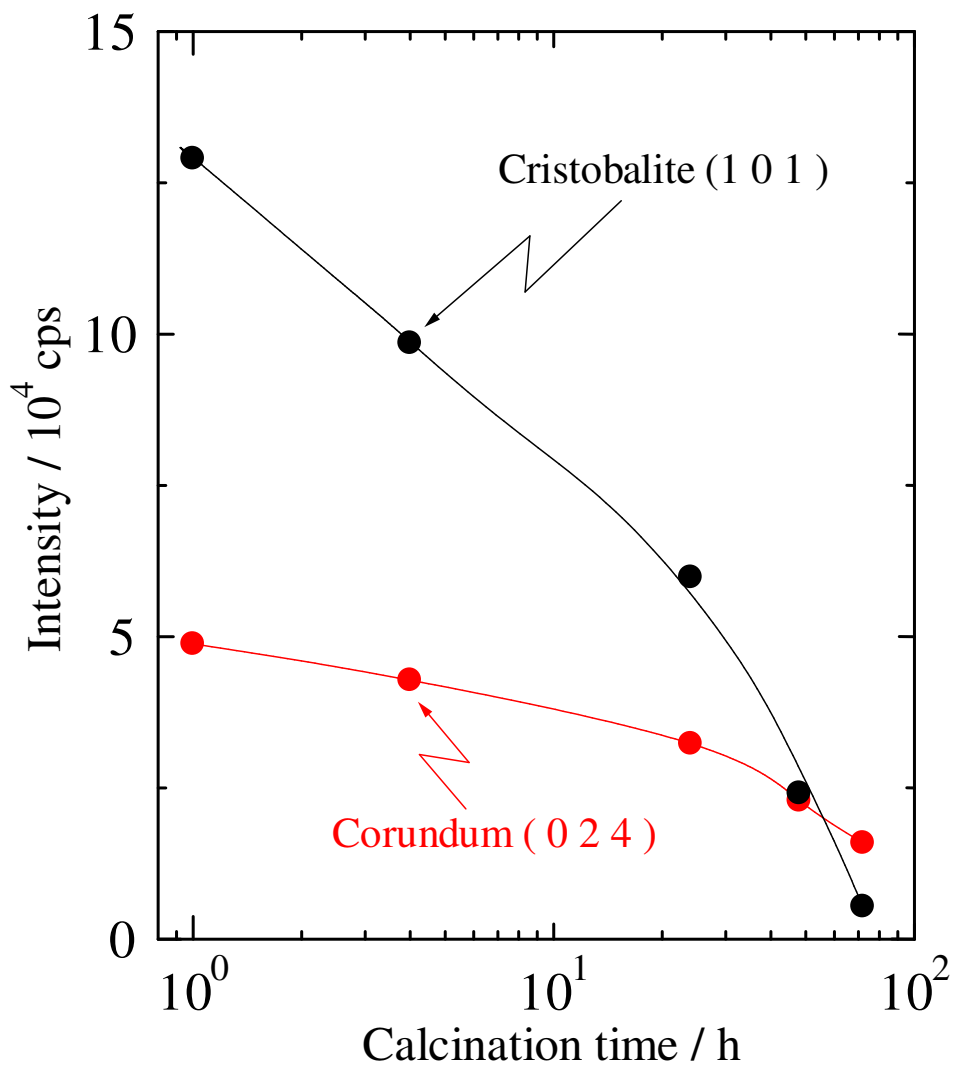


図 2-32 仮焼時間(1500 °C)におけるクリストバライトとコランダムとのピーク強度変化

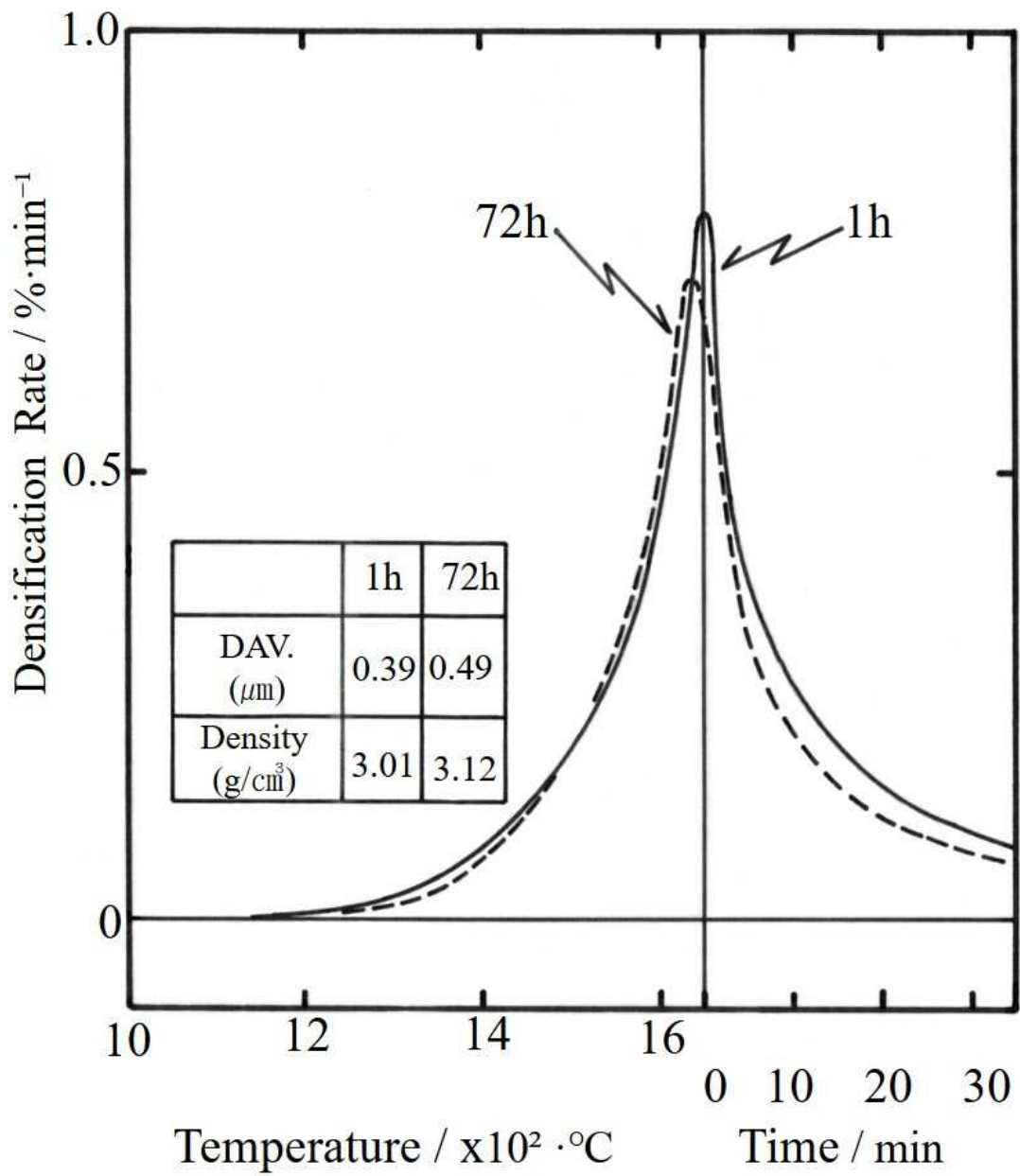


図 2-33 酸化物混合によるアルミナ含有量 74 wt%組成原料粉末(74e)の収縮速度と相対密度に及ぼす 1500 °Cでの仮焼時間の影響

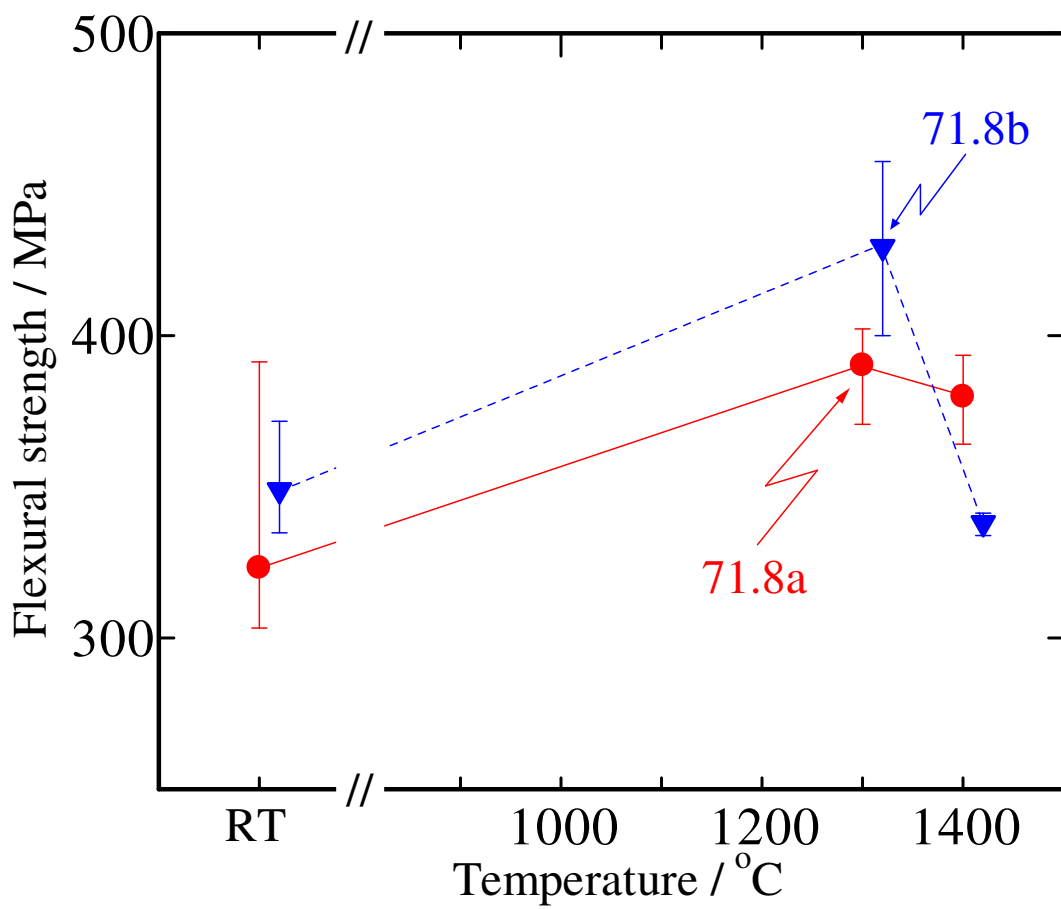


図 2-34 調製方法の異なる化学量論組成ムライトセラミックスの抗折強度の温度依存性 (焼成条件 1650 °C 4 時間)

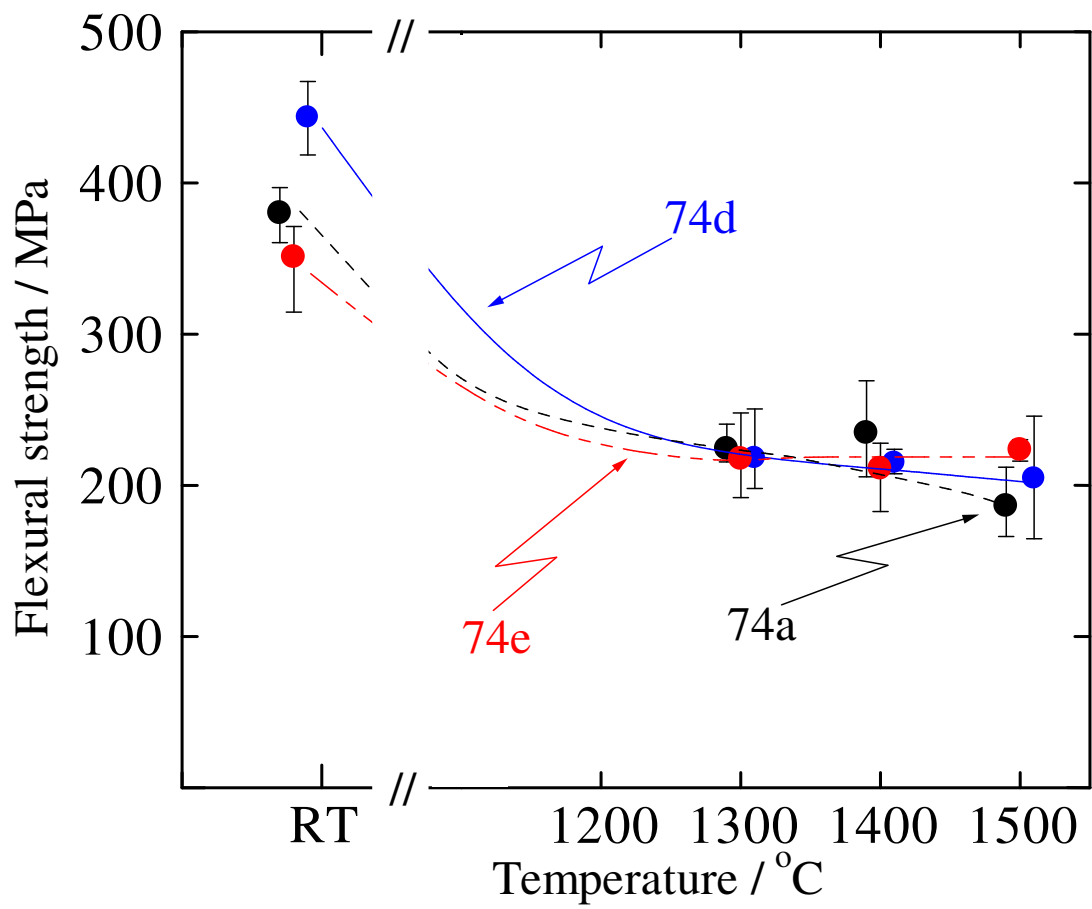
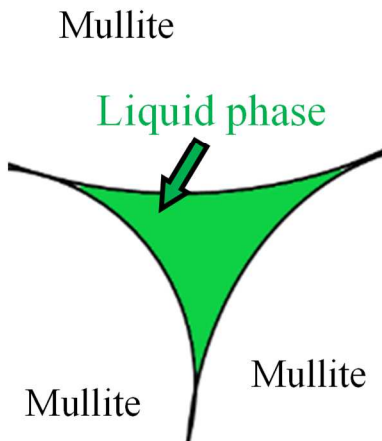


図 2-35 調製方法の異なるアルミナ含有量 74 wt%組成ムライトセラミックスの抗折強度の温度依存性 (焼成条件 1650 °C 4 時間)

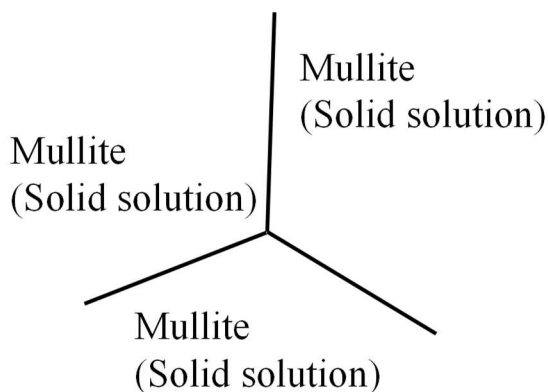
第2章で得られた知見

ムライト + 液(ガラス)相



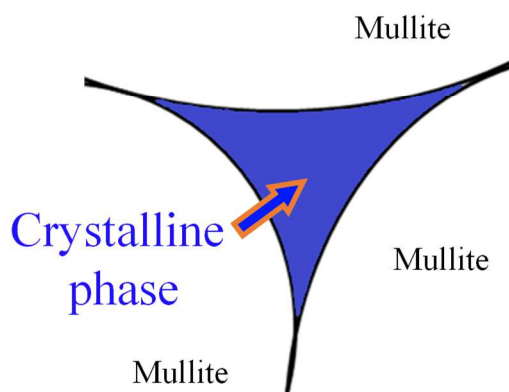
焼結性 優れている
 機械的特性(即時破壊)
 室温 300MPa以上
 1400°C 300MPa以上
 1500°C 300MPa以下の可能性
 機械的特性(クリープ抵抗性)
 1400°C 変形速度 大きい

ムライト単相



焼結性 劣っている
 機械的特性(即時破壊)
 室温 300MPa以上
 1400°C 300MPa以下
 1500°C 300MPa以下
 機械的特性(クリープ抵抗性)
 1400°C 変形速度 小さい

提案(第3章+第4章)



焼成時 液相焼結
 処理後 結晶化によるガラス相の減容

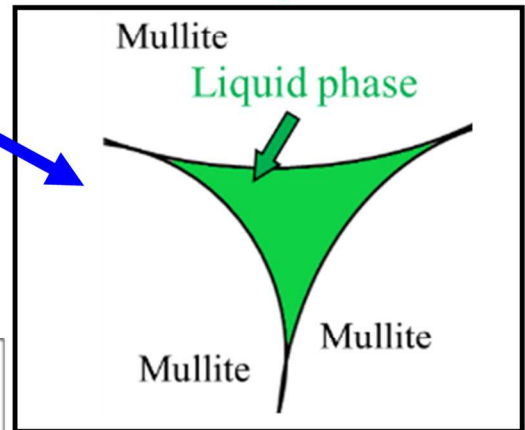
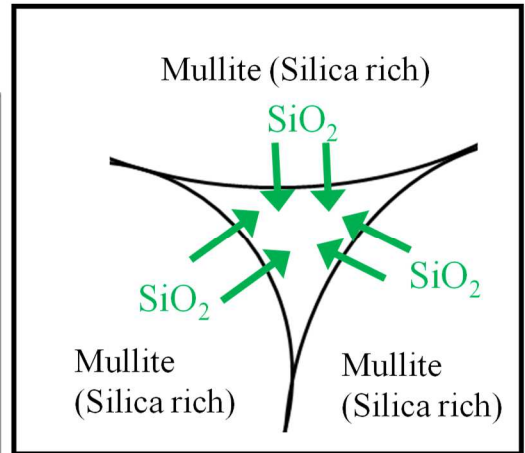
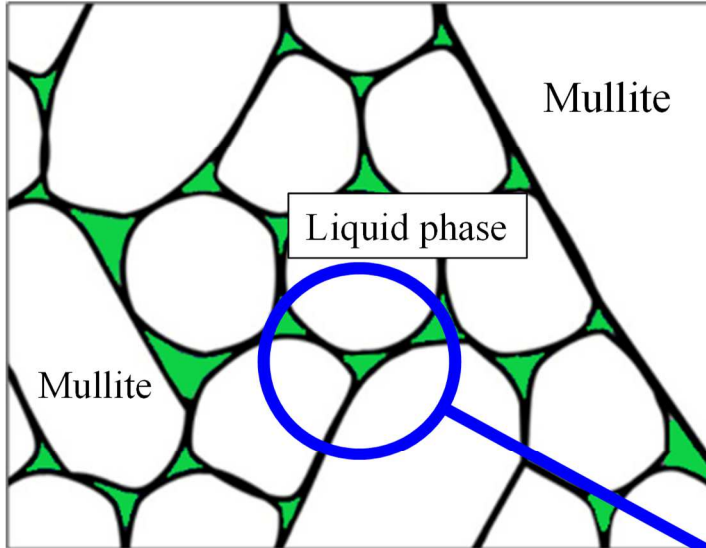
ガラス相のクリストバライト化
 遷移的液相焼結

数値目標
 相対密度 $\geq 97\%$
 抗折強度 $\geq 300 \text{ MPa (RT} \sim 1500^\circ\text{C)}$

図 2-36 第2章で得られた知見と提案内容のイメージ図

シリカリッチムライト

焼成時：液相焼結



焼成後：熱処理によるクリストバライト化

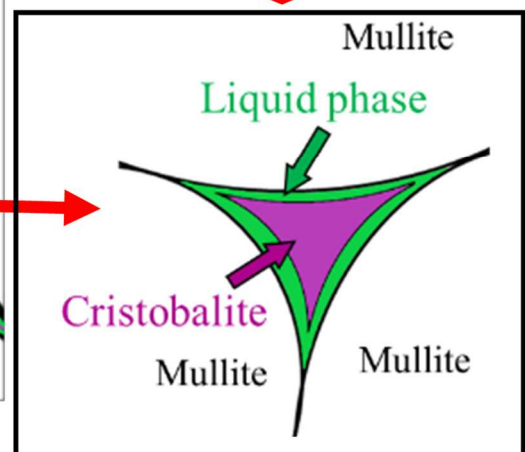
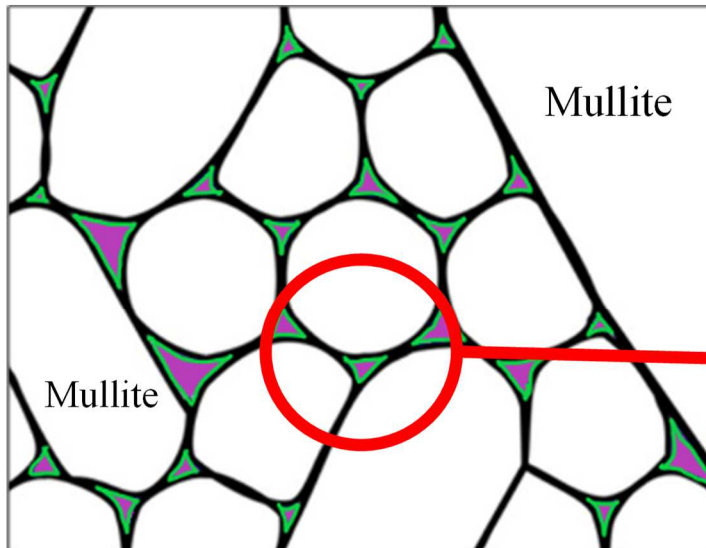


図 2-37 高純度ムライトセラミックスの粒界ガラス相の結晶化のイメージ図

第3章 高純度ムライトセラミックスの粒界ガラス相の結晶化の効果

3.1. はじめに

ムライトセラミックスの焼結性と高温での機械的特性は、前章で述べた様にシリカ-アルミナ比に大きく依存する。シリカリッチ組成では焼結性に優れ、1300 °Cで即時破壊挙動である抗折強度は室温より高く、それ以上の温度では急激に低下する。一方、高温でムライト単相となる組成及びアルミナリッチ組成ではシリカリッチ組成と比較して焼結性に劣り、抗折強度は温度の上昇とともに緩やかに低下する傾向を示す。シリカリッチ組成が焼結性に優れる理由は、焼成中に高温で過剰のシリカが液相を生成し、その液相によりムライトセラミックスのち密化を促進するためである。しかし、シリカリッチ組成では焼結後に粒界にガラス相が残存し、温度の上昇とともにその粒界ガラス相による応力緩和の影響で強度の上昇が見られるが、さらなる高温ではガラス相の粘性低下により機械的特性の低下を誘発するという課題を有している。

高温での強度低下は、酸化物を焼結助剤[01-03]に用いてち密化した Si_3N_4 セラミックスにおいても大きな課題であった。そのため、この課題を解決するために様々な研究が行われた。Mitomo ら[04]は、窒化ケイ素に5 wt%のイットリアと2 wt%のアルミナを加え、高温において液相によるち密化後に粒界ガラス相を結晶化することを示した。そして、高温で高い機械的特性を示す Si_3N_4 セラミックスが得られることを報告している。一方、 SiC セラミックスにおいても窒化アルミニウムと希土類酸化物を添加することにより、液相焼結でち密な SiC セラミックスが得られることが示された[05]。そして、得られたち密な SiC セラミックスを熱処理することにより粒界相は結晶化し、不活性ガス中であれば高温で強度低下の少ない SiC セラミックスが得られることを示した[06]。

高純度ムライトセラミックスにおいても、焼結を促進し高温で強度への影響の少ない添加物の検討が多くなされた。代表的な例として、マグネシアの添加[07]や高融点の化合物の生成が期待できる希土類酸化物を添加する例[08-13]が報告された。森ら[09]は、硝酸アルミニウム水溶液とシリカゾルの混合物にイットリアゾルを添加し中和共沈法により粉末を調製し、得られた粉末の焼結性とその機械的特性を調べた。イットリアの添加によりムライトセラミックスのち密化が可能であるとともに、添加したイットリアとムライトが反応し、ガラス相の生成が認められた。そして、このガラス相は1400 °Cで10時間熱処理をすること[14]により結晶化し、1300 °Cの高温まで約200 MPaの室温強度を維持することを報告した。さらに、三田村ら[10]は様々な希土類酸化物 (Y_2O_3 , Er_2O_3 , Sm_2O_3 , La_2O_3 , CeO_2) を市販のムライト粉末に添加し焼結性への影響を調べた。いずれも希土類酸化物を適量添加することにより、ムライトセラミックスはち密化が可能であった。X線回折では、 Y_2O_3 と Sm_2O_3 を5 wt%, Er_2O_3 を10 wt%添加して1500 °Cで焼成した試料の結晶相はムライト、主に希土類とシリカの化合物が同定された。一方、10 wt%の La_2O_3 添加したムライトでは回折パターンから、ムライトと α -アルミナとともにガラス相の存在が考えられた。 CeO_2 の5 wt%添加では化合物の同定はできなかった。イットリアを0.5 wt%添加したムライトセラミックスは、高い密度を有し1200 °Cまで300 MPa以上の強度を示している。しかし、1300 °Cでの強度を無添加の場合と比較すると、低下することが報告された。この様に、焼結助剤として希少な希土類酸化物等のムライトへの添加は焼結性を促進するが、高温での機械的特性を低下させる。

シリカとアルミナ以外の成分を添加していない高純度ムライトの、粒界に残存するガラス相の結晶

化に関する試みがなされた。佐藤ら[15]は、1500℃で加熱することにより、粒界ガラス相のクリストバライト化が可能であると報告した。そして、ガラス相のクリストバライト化は、試料表面から内部に熱処理時間に比例して進行することを明らかにした。焼結性の優れたシリカリッチ組成の粉末を用いて、ち密なムライトセラミックスを作製し加熱処理を行う。すなわち、希少な物質を添加することなく、高温での強度低下をもたらすムライト粒界ガラス相の量を減少させることが可能であると考えられる。

さらに、Raj[16]の熱力学的な考察によれば、狭い粒界にガラス相が残存する場合、ガラス相の結晶化は完全には進まない可能性がある。つまり、ムライトの粒界に存在するガラス相を結晶化しても、狭い粒界に僅かにガラス相が残存する可能性がある。また Kim ら[17]は、微量の第 2 成分により粒界を制御し狭い粒界中に微量のガラス相を残存させることにより、高温での SiC セラミックスの高強度化を実現している。これらのことから、ムライト単相セラミックスは、高温においても脆性破壊し緩やかな強度の低下が見られる。一方、ガラス相の存在するムライトセラミックスは、ガラス相を結晶化することにより微量のガラス相が残存し、ムライトセラミックスにおいても高温で高い強度を示すことが期待される。

そこで本章では、第 2 章のまとめで報告した様に、高い焼結性が期待されるシリカリッチ組成のムライト粉末を原料粉末として用い、より低温でち密なムライトセラミックスを得るプロセスの確立を目指した。さらに、得られたムライトセラミックス中の粒界ガラス相の結晶化を試み、熱処理により高温での機械特性に優れたムライトセラミックスの微構造設計を試みた。また、ムライトよりも熱膨張係数が高く $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 相転移に伴う大きな体積変化を示すクリストバライト相[18]の粒界での結晶化が、ムライトセラミックスの機械的特性に及ぼす影響を調べた。

3.2. 実験方法

シリコンとアルミニウムの金属アルコキシドを混合し、アンモニアで加水分解後乾燥し、800℃で仮焼したアルミナ含有率 60, 64, 68, 71.8 wt% のムライト前駆体 (北興化学工業製) を用いた。これらの粉体を 1450℃で 1 時間仮焼し、非晶質粉末をムライトに結晶化させた。得られた粉体を、ナイロン樹脂をライニングしたポットに入れ、直径 4 mm の窒化ケイ素製ビーズを入れたアトリションミル (S-01S, 日本コークス工業製) を用いてメタノール中で粉碎した。そして、得られた粉末を金型で一軸加圧した後、200 MPa で等方静水圧プレスして成形し、大気中で電気炉にて昇温速度 10℃/min で 1450～1690℃に昇温した後 4 時間保持した。

次に、得られた焼結体 (おおよそ 40×30×5 mm³) を短冊形状に切断し、#600 ダイヤモンドホイールで表面を研削して面取りを行い、3×4×38 mm³ の強度試験片を作製した。抗折強度試験は、JIS R1601 規格に則り行った。ムライトの粒界に残存するガラス相のクリストバライトへの結晶化は、炉内の不純物の影響を受けない様に試験片を白金製の容器に入れて行った[19]。熱処理条件は大気中で 5℃/min の条件で昇温し 1500℃で 48, 72, 96, 120, 240, 360 時間熱処理を行い、熱処理後の試料はヒータ電源をオフにした炉内で冷却した。

成形に用いた粉碎後の原料粉末の比表面積は、吸着ガスとして窒素を用いた Brunauer–Emmett–Teller 法 (ソープトマチック 1800, カルロエルバ製) により計測した。焼結体のかさ密度は、JISR1634 規格 (ファインセラミックスの密度及び見掛けの気孔率の試験方法) に基づき、蒸留水を置換液としてアルキメデス法により算出した。また、測定したかさ密度と理論密度から、組成の異なる試料の相対密度を

算出した。本研究で用いたアルミナ含有量の異なるムライトセラミックスの理論密度は、第2章で述べた佐藤ら[15]によって報告されている方法により算出した。原料粉末及び焼結体の結晶相の同定は、X線回折装置 (RINT-2100HK/PC, 理学電機製) を用いて行った。また、原料粉末のアルミナ含有量及びシリカ含有量は、蛍光 X 線分析装置 (ZSX3070, 理学電機製) を用いて測定した。熱処理して得られたムライトセラミックス中のクリストバライトの結晶子径は、XRD パターンから Scherrer の式[20]を用いて算出した。

ムライトセラミックスの微構造は、走査型電子顕微鏡 (SEM, JEM-T300, 日本電子製) を用いて観察した。観察に用いた試料は、鏡面研磨した表面を 1500 °C で 20 分間熱エッチングする方法と 1%HF 水溶液中 0 °C で 24 時間含侵する化学エッチングする方法で作製した[21]。さらに、0.1 mm 程度まで薄くした試験片をイオンミリングによりさらに薄くした後、透過型電子顕微鏡 (TEM, JEM-4000FX, 日本電子製) を用いてムライトの粒界相を観察した。

焼結体の熱膨張係数は、熱機械分析装置 (TMA-HT, リガク製) を用いて、大気中で室温から 1000 °C まで測定した。また、抗折強度評価は万能試験機 (DCS-2000, 島津製作所製) を用いて 3 点曲げ法により変位速度 (クロスヘッド速度) 0.5 mm/min にて 3 点以上の試験片を用いて行った。室温での破壊靱性は、4 点曲げ法によるシェブロンノッチビーム法を用いて測定し、Munz らにより提案された式[22]を用いて算出した。

3.3. 結果と考察

3.3.1. 粒界ガラス相の結晶化に及ぼす熱処理条件の影響

表 3-1 に、成形に使用した粉末のアルミナ含有量、比表面積及び粉末の形状を球と仮定して、比表面積から算出した粒径を示す。表 3-1 のサンプル名はアルミナ含有量を表しており、例えば、60A はアルミナ含有量がおおよそ 60 wt% の試料を意味する。成形に用いた粉末の比表面積は、77~103 nm であり、微細であることを示している。しかし、粉末の比表面積はアルミナ含有量の増加に伴って徐々に大きい値を示した。このことから、今回仮焼条件とした 1450 °C という比較的低い温度であっても、アルミナ含有量が増加することにより粉末の粒成長が阻害されていると思われる。

1450~1690 °C で 4 時間焼成して作製した試料の相対密度に及ぼす組成の影響を図 3-1 に示す。その結果、シリカに富む組成ほど低温でち密化が進んでいた。また、相対密度の最高値を示す温度は、シリカ含有量が多い組成ほど低温側にシフトした。この図に示す様に、60A はおおよそ 1550 °C、64A はおおよそ 1600 °C で最も高い密度を示している。一方、71.8A 組成で高い密度が得られる温度は 1650 °C であった。ち密化挙動の組成依存性については、60A は 1550 °C、64A は 1600 °C にてそれぞれ相対密度がおおよそ 100% に至り、71.8A では 1650 °C の焼成条件で 98.0% であった。それぞれの組成において最も高い密度を示す温度以上での焼成は、いずれにおいてもガラス相の増加により密度の低下を招いたと考えられる[23]。この様に、シリカ-アルミナ系の焼結挙動は、シリカ含有量を増加させることで顕著に改善された。ち密化挙動のシリカ-アルミナ組成の影響は、以前に報告した結果[23]と一致していた。

図 3-2 に、1650 °C で 4 時間焼成して得られた相対密度 99.3% を示す 60A ムライトセラミックスを、鏡面に研磨加工した表面とそのセラミックスの熱エッチング面及び化学エッチング面の SEM 写真を示す。鏡面加工した表面の SEM 写真より、ムライトセラミックス中には僅かに気孔が認められた。熱エッチング面ではムライト粒子の粒界が識別できるとともに、ムライト粒子の 3 重点に多くの凹みが認め

られた。化学エッチング面では、エッチングによりガラスが溶出して形成されたクサビ状の穴[21]、いわゆるエッチピットが観察され、熱エッチング面で見られた凹みと類似の分布を示した。これらのことから、熱エッチング面で見られた凹みは、熱エッチングによりムライト粒子の粒界が表面拡散により grain boundary grooving[24]し、粒界に存在するガラス相が見かけ上凹んでいるように観察されたと考える。1650 °Cで4 時間焼成して作製した 60A, 64A, 68A, 71.8A 焼結体を研磨後に熱エッチングした面を図 3-3、化学エッチングした面の代表的な SEM 写真を図 3-4 に示す。熱エッチング面の観察結果から、ムライト粒子はシリカ-アルミナ比に大きく依存することなく成長してほぼ同じ大きさで、一部が柱状に成長していることがわかった。そして、図 3-4 で観察されたエッチピットの量により、シリカ含有量の増加に伴ってガラス相の量は飛躍的に増加していることがわかる。

60A ムライトセラミックスを 1650 °Cで焼成してち密化し、1500 °Cで0~240 時間熱処理した試料の XRD パターンを図 3-5 に示す。熱処理することにより、非晶質相に由来する $2\theta = 20^\circ$ 付近のブロードなピークは消失し、48 時間以上で熱処理したすべてのセラミックスにおいてクリストバライトが確認された。クリストバライトの回折強度は、120 時間までの熱処理時間の増加とともに増加した。そして、240 時間保持しても 120 時間熱処理した試料と回折強度から見積もられるクリストバライトの量はほぼ同じであった。また、熱処理によるムライトのピーク位置と回折強度は、すべての試料でほぼ同じであった。これは、1500 °Cの熱処理では、ムライト結晶の組成がほとんど変化していないことを示している[25]。1500 °Cで120 時間熱処理したシリカ-アルミナ比の異なる 64A, 68A, 71.8A ムライトセラミックスが含有するクリストバライトの量は、図 3-6 に示す様にシリカ含有量の減少に伴って減少していた。今回の実験範囲では、1500 °Cで120 時間熱処理後の 71.8A は、ムライト粒界に少量のガラス相が存在するにもかかわらず、クリストバライトは同定されなかった。

図 3-7 に 60A ムライトセラミックスを 1500 °Cで120~360 時間熱処理して作製した試料で同定されたクリストバライトの結晶子径を、市販の高純度シリカガラス (シリカ含有量 99.99 wt%) を 1500 °Cで120 時間熱処理して作製した試料の結晶子径とともに示した。ムライトの粒界に析出したクリストバライトの結晶子径は、熱処理時間に関係なく 35 nm 程度であったのに対し、高純度の市販シリカガラスの結晶サイズは 52 nm であった。この結果より、熱処理により析出したクリストバライトはナノサイズの微細な粒子であることがわかった。1500 °Cで120 時間熱処理した 60A のムライト粒界を透過電子顕微鏡で観察した結果を図 3-8 に示す。図 3-5 に示した 60A の XRD パターンの熱処理時間による変化から、120 時間以上の熱処理によりムライトの粒界に存在するガラス相は、ほぼ結晶化してクリストバライトになっていることが示唆された。Raj[16]は、熱力学的解析を用いて、いくつかのアルミニウム結晶中の小さな領域に存在するアモルファス相の結晶化を研究した。そして、粒界に存在する非晶質相の結晶化は粒界面間の角度に依存しており、結晶化し難い部分があることを報告している。さらに、Clark[26]は粒界ガラス相の結晶化挙動の研究で、残存するガラス相の存在を明らかにした。これらの先行報告[15,26,27]から、本研究での TEM 観察における粒界ガラス相は、ナノサイズのクリストバライトとガラス相の2つの相から構成されている可能性があると考えられる。以上の結果から、ムライト中に析出したクリストバライトは、Sato ら[18]が報告した格子定数の精密測定の結果が示す様に引張応力下にあると思われる。そして、X 線回折から算出した結晶子径は、TEM で直接観察された結晶サイズとは若干異なる値を示す可能性があると考えられる。

3.3.2. 室温での機械的特性に及ぼす熱膨張係数のミスマッチの影響

図 3-9 に 1650 °C で 4 時間焼成して得られた 60A ムライトセラミックスとこのセラミックスを、1500 °C で 120 時間熱処理を行った試料の室温から 1000 °C までの熱膨張率の変化を示す。熱処理前の試料の熱膨張率の変化はほぼ直線的であるのに対し、熱処理を行い粒界にクリストバライトが結晶化した試料の熱膨張挙動は特異的な変化を示した。つまり、ムライトとクリストバライトからなる試料は、室温から 280 °C 付近まで熱処理をしていないセラミックスと比較して大きく膨張した。そして、約 280 °C 付近より高温では膨張率の変化は小さくなり、熱処理前の試料とその傾きはほぼ同じであった。このような変化は、クリストバライトが α 相から β 相へと転移するのに伴う挙動であり、高温では熱処理後のセラミックス中に圧縮応力が残留している可能性があると考えられる[28]。このような場合には、セラミックスの機械的特性の向上が期待される[29,30]。

また、第二相を含むセラミックスの破壊靱性は、マトリックスの熱膨張係数と第二相の熱膨張係数の差に起因する残留応力の影響を受けることが知られている[31]。本研究で作製したムライトセラミックスは、熱処理前がムライトとシリカガラスの複合材料で、熱処理後はムライトとクリストバライトの複合材料と考えることができる。図 3-9 において、熱処理後の 60A ムライトセラミックスの熱膨張率の変化には、体積変化を伴うクリストバライトの相転移の影響があると考えられる。そのため、このような体積変化は熱サイクルに応じて残留応力が増大する。結果として、得られるムライトセラミックスの機械的特性に影響を与える可能性がある。つまり、室温から 1000 °C までのシリカガラスの熱膨張係数は $5.5 \times 10^{-7} / \text{K}$ とムライトの熱膨張係数 ($5.3 \times 10^{-6} / \text{K}$) よりも一桁小さいのに対し、クリストバライトの熱膨張係数は $1.9 \times 10^{-5} / \text{K}$ とムライトの熱膨張率よりも高い[28]。そこで、熱処理をした試料の機械的特性に及ぼす室温から 1000 °C までの熱サイクルの影響を調べた。

図 3-10 は、1500 °C で 120 時間熱処理した 60A ムライトセラミックスを用い、室温から 500 °C、室温から 1000 °C までの加熱冷却をそれぞれ 10 回繰り返した試料の室温における抗折強度と破壊靱性値を示した。残留応力の機械的特性への影響は大きいと予想した。しかし、この結果からは、室温から 500 °C での加熱冷却したムライトセラミックスの強度が僅かに低下したが、熱処理後の粒界相を結晶化した 60A ムライトセラミックスの室温における抗折強度と破壊靱性値に及ぼす熱履歴の顕著な影響はみられなかった。図 3-11 に、Sato らの計算データ[18]を用いて 1500 °C から室温まで冷却した場合のムライト及びクリストバライトの線熱膨張・収縮挙動と図 3-9 で示した熱処理をした 60A ムライトセラミックスの熱膨張率の変化を示す。それにより、熱処理後の機械的特性に及ぼす残留応力の影響を検討した。加熱時のクリストバライトの転移に伴うセラミックスの体積変化は、約 5.6% の体積収縮となる[18]。しかし、実測した熱処理を行って得られた 60A ムライトセラミックスの体積変化はクリストバライトの変化と比較して小さい。さらに、熱処理時に残存するガラス相での応力緩和により、クリストバライトの体積変化による残留応力はゼロとなることが予想される。そして、1500 °C から室温までの冷却過程では、高温相から低温相への相転移が観察される温度 (おおよそ 250 °C) までは、クリストバライトに圧縮応力が発生する。クリストバライトは相転移により急速に収縮し、ムライト相に存在する残留応力を緩和する。そして、最終的には残留応力を引張から圧縮に僅かに変化させる。しかし、セラミックスに存在する残留応力は、セラミックスの機械的特性に影響を与えるような大きさのき裂を誘発することはなく、破壊靱性値にも大きな影響を与えなかった。また、熱処理後の試料の室温での破壊靱性値をシェブロンノッチビーム法で測定したところ、本研究で作製したアルミナ含有量 64~74 wt% のム

ライトセラミックスの破壊靱性値とほぼ同じであった[32]。つまり、再加熱・冷却した試料の機械的特性に及ぼす熱履歴の影響は軽微であることがわかった。

この結果は、以下の理由により説明できる。まず、小林ら[33]が報告している様に、クリストバライトの大きさがナノメータサイズと微細であることにより、バルクの機械的特性への影響は軽微であると考えられる。そして、実験に用いた試料は断面積が $3 \times 4 \text{ mm}^2$ と小さいため、膨張係数のミスマッチの影響が小さいと考える。また、中尾ら[34]は、ムライト-SiC 複合材料の場合、ビッカース圧子を打ち込むことにより導入された $100 \sim 200 \text{ }\mu\text{m}$ サイズのき裂は、大気中 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上に加熱することにより治癒すると報告している。これらにより、ムライトの粒界に存在するガラス相をクリストバライト化することによる室温における抗折強度や、破壊靱性に及ぼす熱膨張のミスマッチによる影響は小さいと言える。以上のことから、本研究で作製した非常に微細なクリストバライトを粒界相に含むムライトセラミックスでは、熱サイクルの繰り返される環境での使用においても、機械的特性が低下する等の悪影響は小さいと推測される。

3.3.3. 高温強度に及ぼす粒界相のクリストバライト化の影響

図 3-12 に、 $1650 \text{ }^\circ\text{C}$ で 4 時間焼成することにより作製した 60A ムライトセラミックスと、このセラミックスを $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ で 120 時間熱処理を行ったセラミックスの室温から $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ における抗折強度の変化を示す。比較のために、 $1650 \text{ }^\circ\text{C}$ で 4 時間焼成して作製した化学量論組成ムライトである 71.8A の高温における抗折強度の変化を示す。熱処理を行っていない 60A ムライトセラミックスの強度は温度依存性が強く、室温強度が約 320 MPa で温度の上昇とともに増加傾向を示し、 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ で 370 MPa 、 $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ では 600 MPa に達した。すなわち、 $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ では室温での強度の約 2 倍であった。しかし、 $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ における強度は、室温強度より低い 270 MPa と急激に低下した。一方、60A を $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ で 120 時間熱処理した試料の強度は、室温と $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ では未処理の試料とほぼ同じ強度を示した。 $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ における強度は室温強度より高い値を示したが、未処理の試料と比較するとその増加の程度は低いレベルであった。 $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ での強度は未処理の試料が急激に低下したのに対して、熱処理した試料では 410 MPa と室温強度より高い値を示した。そして、未処理試料で観察されたような急激な低下は認められなかった。60A を $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ で 120 時間熱処理したセラミックスの高温での強度変化は、71.8A と比較して $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ と $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ のいずれの場合も高い値を示した。つまり、60A を熱処理した試料に残存するガラス相は、71.8A に存在するガラス相の量と存在する場所や状態が異なる可能性を示唆している。

シリカリッチ組成のムライトセラミックスの高温における機械的特性は、粒界ガラス相の量が大きな影響を与えられと考えられる。図 3-13 に、アルミナ含有量と熱処理の有無による $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ における抗折強度への影響を示す。未処理試料の $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ における抗折強度は、アルミナ含有量の減少とともに低下する傾向を示し、60A の強度は最も高い値を示した 68A の約 70% 以下であった。一方、 $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ で 120 時間熱処理を行った試料の $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ における強度は、アルミナ含有量の減少とともに僅かに増加する傾向を示した。そして、熱処理を行った 60A の強度は 71.8A と比較して約 20% 高い値であった。この結果は、適切な熱処理を行いムライトの粒界に存在するガラス相をクリストバライト化することによる粒界設計が、より優れた高温構造用セラミックスの開発に有用であることを示している。

図 3-14 に、シリカリッチ組成である 60A ムライトセラミックスの未処理試料と、 $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ で 120 時間熱処理した試料の室温と $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ で強度評価を行った時の破面の SEM 写真を示す。室温での強度評

価で得られた破面では熱処理の影響は小さく、いずれも凹凸の少ない破面を示していた。一方、1400 °Cでの破面では熱処理の影響が顕著に見られ、未処理試料の破面ではムライト粒子が引き抜かれた様な凹凸が観察されたのに対して、熱処理を行った試料の破面では室温の破面に近い比較的凹凸の少ない破面を示していた。

熱処理によるガラス相のクリストバライト化による高温での機械的特性に及ぼす影響を調べた。図 3-15 は、アルミナ含有量の異なる 60A と 68A ムライトセラミックスの 1400 °Cで得られた応力-ひずみ曲線を、熱処理の前後で比較した結果を示す。未処理の試料では塑性変形を伴って破壊しており、変形量はアルミナ含有量の少ない試料ほど大きかった。熱処理した試料では、60A と 68A いずれも塑性変形の量は著しく減少し、ほぼ直線的に脆性破壊した。また、熱処理を行った 60A ムライトセラミックスの低応力下での応力-ひずみ曲線の傾きは、未処理の 68A ムライトセラミックスとほぼ同じであることから、60A 中に残存するガラス相の結晶化の効果があったと推測される。

ガラス相を含むムライトセラミックスの高温強度は、粒界ガラス相の量によって劇的に変化することが報告[35]されている。ガラス含有ムライトセラミックスの熱処理による粒界ガラス相の結晶化は、高温における抗折強度の改善に極めて高い効果を示すことが明確になった。そして、図 3-12 に示す様に、1400 °Cで未処理の 60A ムライトセラミックスの強度は、粒界ガラス相の粘性低下にともなう大きな塑性変形により室温強度より低い値を示す。そのため、その粒界ガラス相をクリストバライトに結晶化させることで、ムライトセラミックスの高温における塑性変形が抑制され、高い抗折強度を示したと言える。そして、図 3-12 の結果は、シリカを多く含む組成のムライトセラミックスを用いて粒界を結晶化することにより、クリープなどの時間依存破壊特性を改善できることを示唆している。

3.4. まとめ

本章では、高い焼結性が期待されるシリカリッチ組成のムライト原料粉末を用いることにより、ち密なムライトセラミックスを作製できることを示した。そして、課題である高温での強度低下を改善するために、熱処理を行うことでムライトの粒界を設計した。本章の主な結論は以下の通りである。

- 1) シリカリッチ原料粉末の使用により、ムライトセラミックスは低温でほぼ完全にち密化が可能であった。
- 2) 高密度化後のムライト粒界に存在するガラス相は、1500 °Cでの熱処理によりクリストバライトへ結晶化した。析出したクリストバライト粒子は非常に微細であった。
- 3) ムライト粒界に析出したクリストバライトは、室温での機械的特性には大きな影響を及ぼさなかった。
- 4) シリカを含むムライトセラミックスの高温での抗折強度は、ガラス相の結晶化によって大幅に改善された。すなわち、粒界中のガラス相の結晶化は、1400 °Cまで抗折強度の低下を抑制した。

これらの結果は、シリカリッチ組成のムライト原料粉末を用いることで、希少な希土類酸化物等を添加することなく比較的容易にち密化を実現できることを示している。そして、ち密なムライトセラミックスの粒界に残存するガラス相を高温で熱処理し、クリストバライトに結晶化することで高温での強度低下の抑制が可能となる。さらに、低温でち密化が可能であるため、エネルギー消費量の抑制等環境に配慮した高性能構造用セラミックスを開発するための強力な手段になり得ることを示している。

しかし、本章で示した方法は熱処理時間が比較的長時間必要であることから、第2章のまとめで示した目的を達成するためのムライトセラミックスの粒界設計の構想及びこれまでに得られた知見から、以下の方策を示す。

遷移的液相焼結法による高温高強度ムライトセラミックス (図 3-16)

シリカ-アルミナ比の異なる前駆体を用い、化学量論組成近傍となる様に微細なシリカ、アルミナをそれぞれ添加して調製し、添加物の焼結性及びムライト化反応を調べ、組合せの最適化を図る。そして、焼成の初期から中間の段階では液相を生成させることで密化を促進する。終期の焼成過程において、残存する液相とムライト化する添加物の特定、及びその量の最適化を図る。そして、高温での強度を低下の要因であるガラス相を焼成中にムライト化が進む方法の確立を試みる。さらに、ムライト粒界では Raj[16]が指摘した様に、ガラス相の結晶化が完全に進まないことを利用して、微量のガラス相をムライトの粒界に残存させ、微量のガラス相による応力緩和により高温での強度低下を抑制することを検証する。

引用文献

- [01] S. Wild, P. Grievson, K. H. Jack, and M. I. Latimer; pp. 377-384 in Special Ceramics 5. Edited by P. Popper. British Ceramic Research Association, Stoke-on-Trent, 1972.
- [02] G. E. Gazza, "Hot-Pressed Si_3N_4 ", Journal of the American Ceramic Society, 56, 662 (1973).
- [03] A. Tsuge, K. Nishida and M. Komatsu, "Effect of Crystallizing the Grain-Boundary Glass Phase on the High-Temperature Strength of Hot-Pressed Si_3N_4 Containing Y_2O_3 ", Journal of the American Ceramic Society, 58, 323-326 (1975).
- [04] M. Mitomo and K. Mizuno, "Sintering Behavior of Si_3N_4 with Y_2O_3 and Al_2O_3 Addition", Yogyo-kyokai-shi, 94, 96-101 (1986).
- [05] Y. Kim, M. Mitomo, and T. Nishimura, "High-Temperature Strength of Liquid-Phase-Sintered SiC with AlN and Re_2O_3 (RE = Y, Yb)", Journal of the American Ceramic Society, 85, 1007-1009 (2002).
- [06] H. Choi, Y. Kim, M. Mitomo, T. Nishimura, J. Lee, and D. Kim, "Intergranular glassy phase free SiC ceramics retains strength at 1500 °C", Scripta Mater., 50, 1203-1207 (2004).
- [07] 橋本 薫, 丹羽 紘一, "ムライト基板に対する MgO の添加効果", 窯業協会誌, 95, 1037-1039 (1987)
- [08] 牛房 信之, 荻原 寛, "ムライト-IIIa 族酸化物系材料の検討", 日本セラミックス協会学術論文誌, 97, 690-698 (1989).
- [09] 森 利之, 小杉 直樹, 石川 芳光, 窪田 吉孝, "イットリア添加ムライト焼結体の微構造と機械的特性", 日本セラミックス協会学術論文誌, 98, 1307-1312 (1990).
- [10] 三田村 孝, 小林 秀彦, 石橋 昇, 秋葉 徳二, "ムライトの焼結特性に及ぼす希土類酸化物添加の影響", 日本セラミックス協会学術論文誌, 99, 351-356 (1991).
- [11] 黄 啓祥, 方 徳揚, "ムライトの焼結及び微構造に及ぼす Y_2O_3 添加の影響 (第1報) -相変化と焼結性", 日本セラミックス協会学術論文誌, 100, 1159-1164 (1992).
- [12] J. She, P. Mechnich, M. Schmucker, H. Schneider, "Reaction-bonding behavior of mullite ceramics with Y_2O_3 addition", Journal of the European Ceramic Society, 22, 323-328 (2002).
- [13] P.M. Souto, R.R. Menezes, R.H.G.A. Kiminami, "Effect of Y_2O_3 additive on conventional and microwave

- sintering of mullite", *Ceramics International*, 37, 241-248 (2011).
- [14] T. Hayashi, H. Munakata, H. Suzuki and H. Saito, "Pressureless sintering of Si_3N_4 with Y_2O_3 and Al_2O_3 ", *Journal of Materials Science*, 21, 3501-3508 (1986).
- [15] 佐藤 隆, 沢辺 佳成, 大矢 豊, 菅井 幹夫, 中川 善兵衛, "シリカ過剰ムライトセラミックス中のガラス相の結晶化挙動", *日本セラミックス協会学術論文誌*, 107, 838-843 (1999).
- [16] R. Raj, "Morphology and Stability of the Glass Phase in Glass Ceramic Systems", *Journal of the American Ceramic Society*, 64, 245-248 (1981)
- [17] Y. Kim, S. H. Jang, T. Nishimura, S. Choi, and S. Kim, "Microstructure and high-temperature strength of silicon carbide with 2000 ppm yttria", *Journal of the European Ceramic Society*, 37, 4449-4455 (2017).
- [18] T. Sato, Y. Sawabe, Y. Ohya, M. Sugai, and Z. Nakagawa, "Cracking in a Cristobalite-Containing Mullite Body during Cooling", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 108, 345-349 (2000).
- [19] S. Hayashi, T. Sato, Y. Ohya, Z. Nakagawa, "Influence of Na_2O contamination on changing the cristobalite phase into amorphous in mullite ceramics with excess silica", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 116, 788-791 (2008).
- [20] P. Scherrer, "Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen", *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*, 26, 98-100 (1918).
- [21] 郭 存濟, 中川 善兵衛, 浜野 健也, "ゾル混合物の乾燥方法によるムライトの生成過程及び焼結体の組織に及ぼす影響", *窯業協会誌*, 94, 583-589 (1986).
- [22] D. Munz, R. T. Bubsey, and J. L. Shannon Jr., "Fracture Toughness Determination of Al_2O_3 Using Four-Point-Bend Specimens with Straight-Through and Chevron Notches", *Journal of the American Ceramic Society*, 63, 300-305 (1980).
- [23] 熊澤 猛, 神崎 修三, 浅海 順治, 阿部 修実, 田端 英世, "噴霧熱分解により合成したシリカ-アルミナ粉末の焼結性", *窯業協会誌*, 94, 485-490 (1986).
- [24] 日本化学会編, 『化学総説 No.9 固体の関与する無機反応』, p. 43-45 株式会社学会出版センター (1975).
- [25] T. Ban, K. Okada, "Structure Refinement of Mullite by the Rietveld Method and a New Method for Estimation of Chemical Composition", *Journal of the American Ceramic Society*, 75, 227-230 (1992).
- [26] D. R. Clarke, "On the Equilibrium Thickness of Intergranular Glass Phases in Ceramic Materials", *Journal of the American Ceramic Society*, 70, 15-22 (1987).
- [27] R. Raj, "Premelting at triple grain junctions", *Acta Metallurgica et Materialia*, 38, 1413-1416 (1990).
- [28] D. Taylor, "Thermal expansion. IV: Binary oxides with the silica structures", *Transactions and journal of the British Ceramic Society*, 83, 129-134 (1984).
- [29] F. F. Lange, "Fracture Mechanics of Ceramics", vol. 2, R. C. Bradt et al., eds., pp. 599-612 (1974) Plenum Press, New York.
- [30] R. R. Tummala and A. L. Friedberg, "Strength of Glass-Crystal Composites", *Journal of the American Ceramic Society*, 52, 228-229 (1969).
- [31] N. Claussen, J. Steeb, and R. F. Pabst, "Effect of Induced Microcracking on the Fracture Toughness of Ceramics", *Ceramic Bulletin*, 56, 559-562 (1977).

- [32] 熊澤 猛, 太田 滋俊, 田端 英世, 神崎 修三, "ムライト-SiC ウィスカー複合セラミックスの機械的性質", 日本セラミックス協会学術論文誌, 97, 895-902 (1989).
- [33] 小林 雄一, 大平 修, 磯山 博文, "クリストバライトの生成がアルミナ強化磁器の強度に及ぼす影響", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 111, 122-125 (2003).
- [34] 中尾 航, 長田 俊郎, 山根 一哉, 高橋 宏治, 安藤 柱, "アルミナ/炭化ケイ素粒子/炭化ケイ素ウィスカーマルチコンポジットの亀裂治癒機構", 日本金属学会誌, 69, 663-666 (2005).
- [35] 熊澤 猛, 神崎 修三, 太田 滋俊, 田端 英世, "シリカ-アルミナセラミックスの機械的性質に及ぼす化学組成の影響", 日本セラミックス協会学術論文誌, 96, 85-91 (1988).

表 3-1 実験に用いたムライトの原料粉末の特性

Sample	Alumina content	Specific surface area	Particle diameter
	wt %	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	nm
60A	60.4	19.3	103.0
64A	63.8	20.6	95.2
68A	67.9	23.5	82.1
71.8A	71.7	24.6	77.4

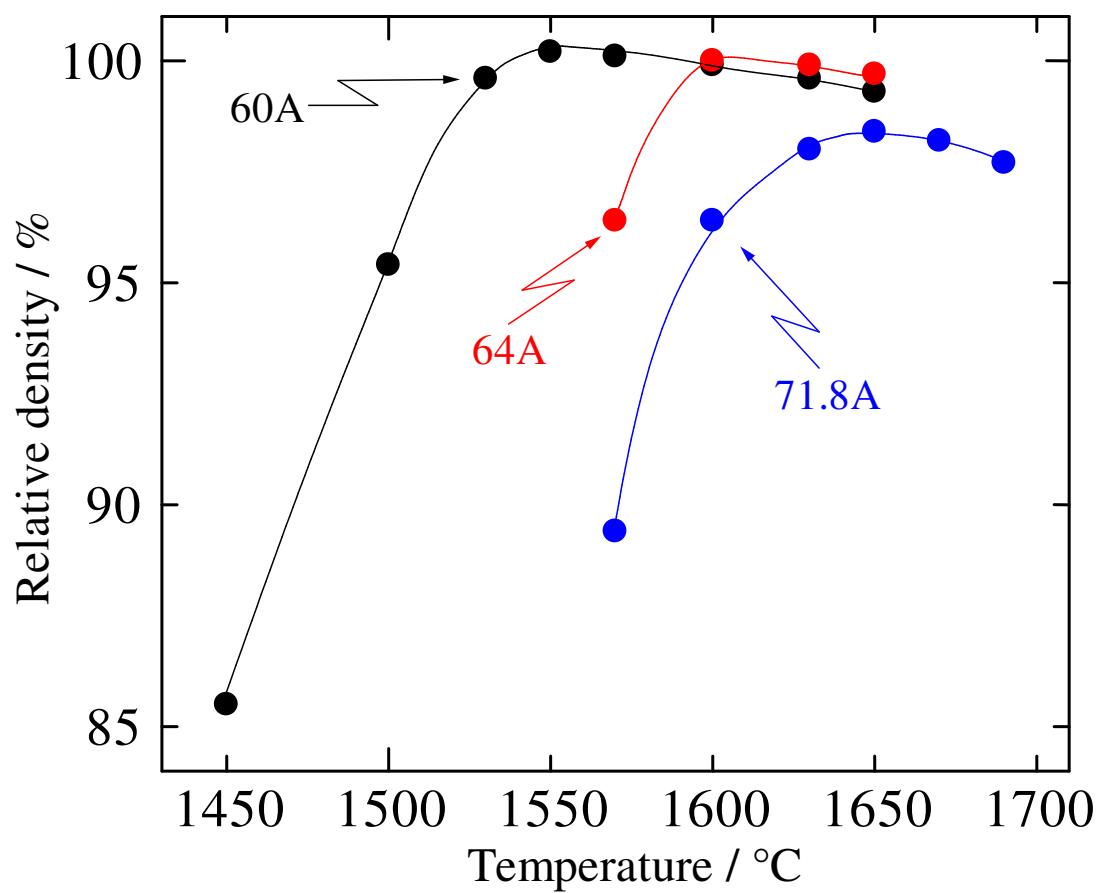


図 3-1 ムライトセラミックスの焼成温度と相対密度 (焼成時間 4 時間)

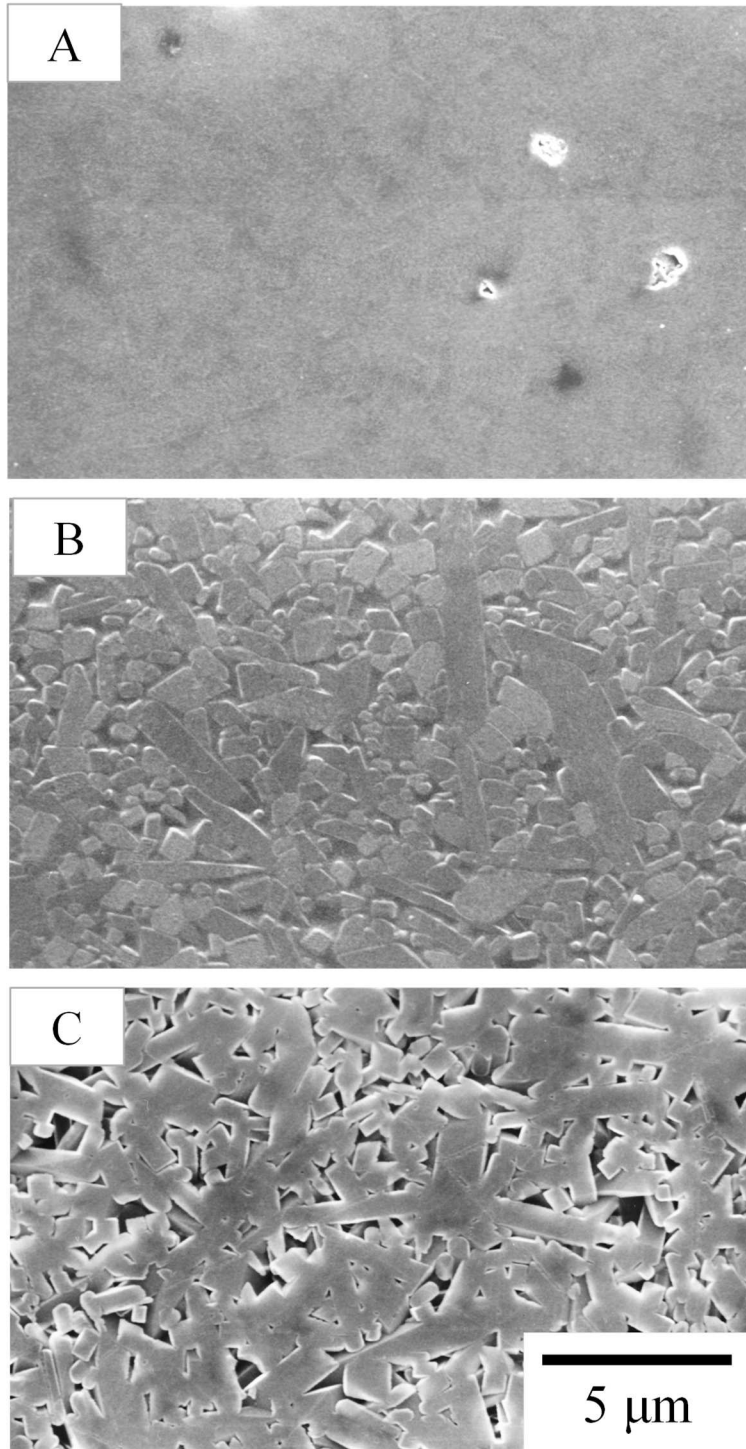


図 3-2 60A ムライトセラミックス(焼成条件 1650 °C 4 時間)の SEM 写真
A: 研磨面, B: 熱エッチング面, C: 化学エッチング面

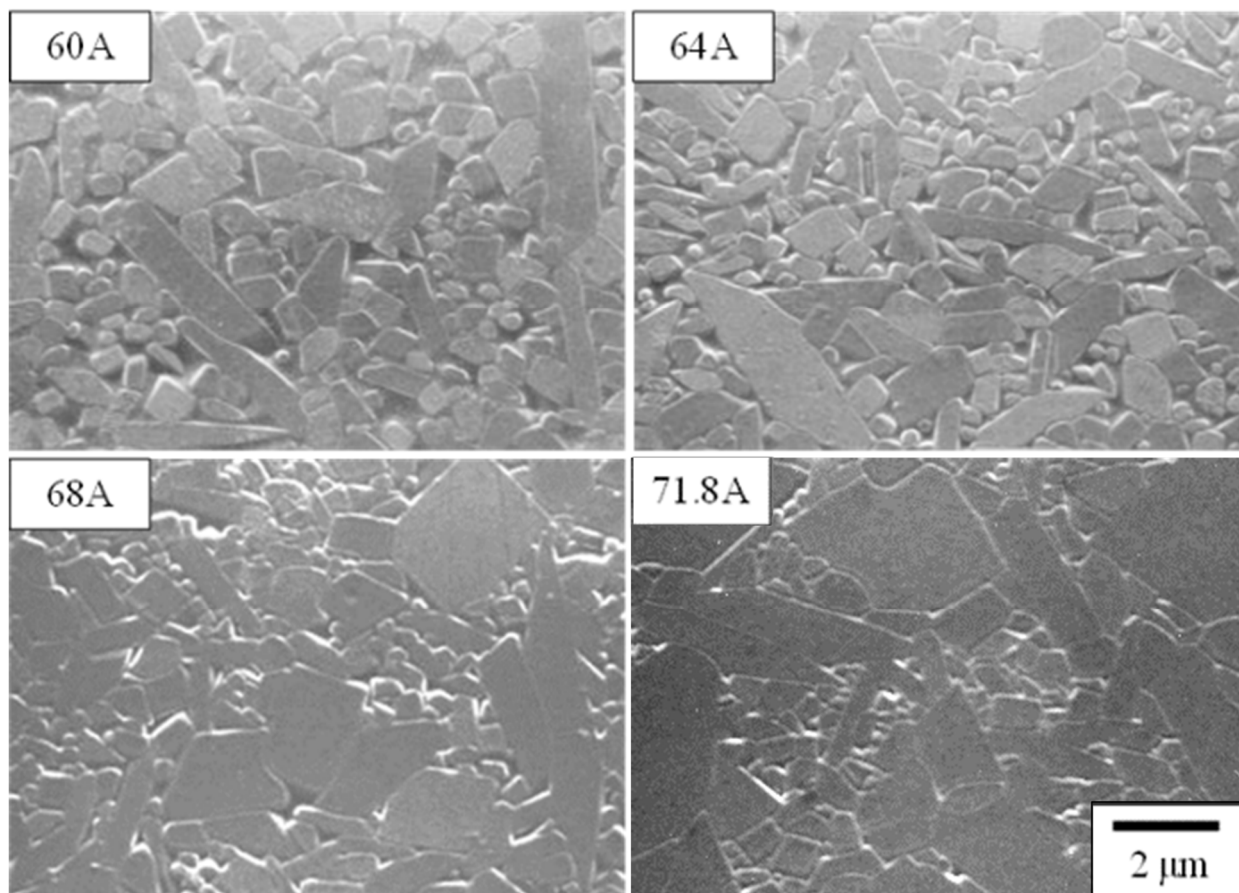


図 3-3 シリカリッチムライトセラミックス（焼成条件 1650 °C 4 時間）の SEM 写真（熱エッチング面）

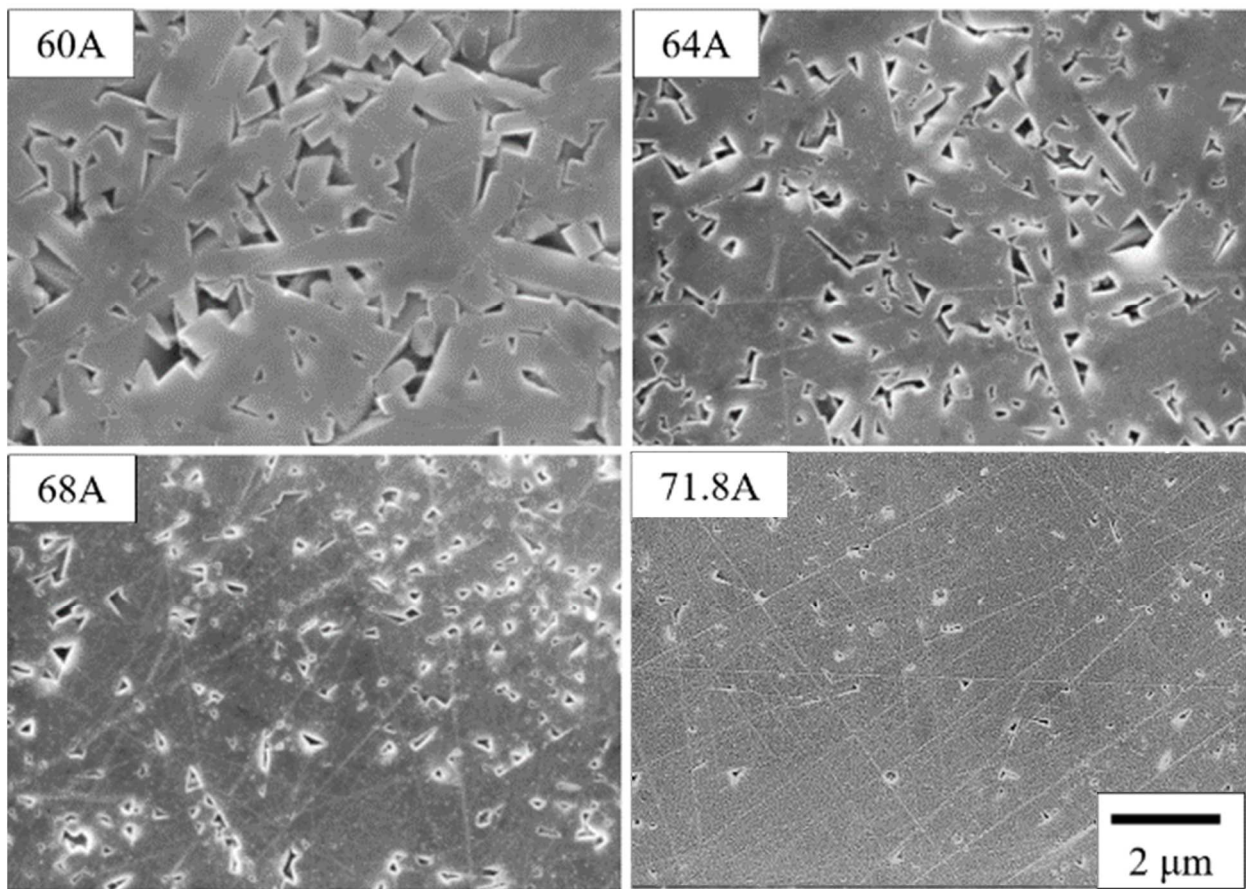


図 3-4 シリカリッチムライトセラミックス（焼成条件 1650 °C 4 時間）の SEM 写真（化学エッチング面）

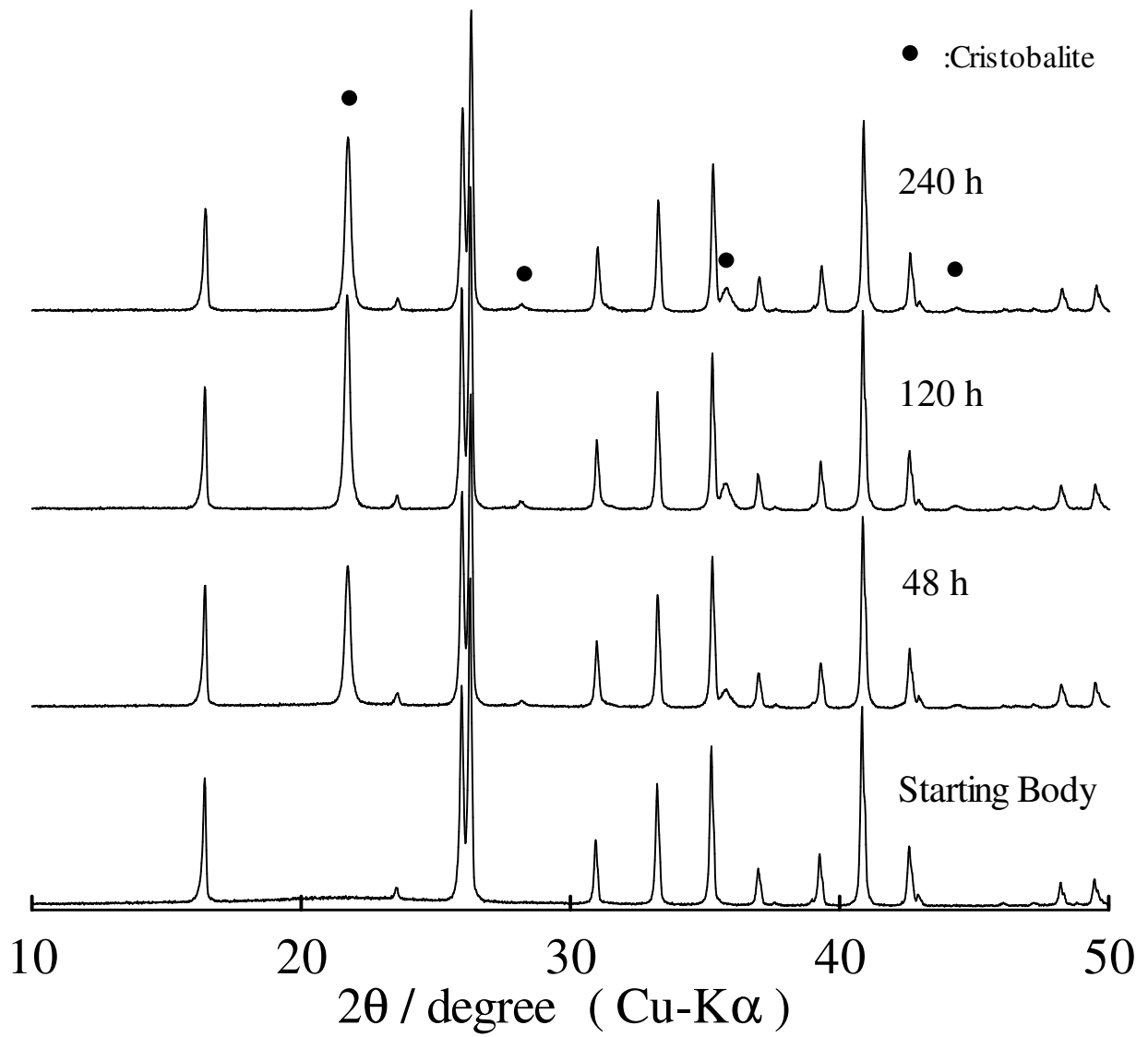


図 3-5 60A ムライトセラミックスの熱処理時間と X 線回折パターン (熱処理温度 1500 °C)

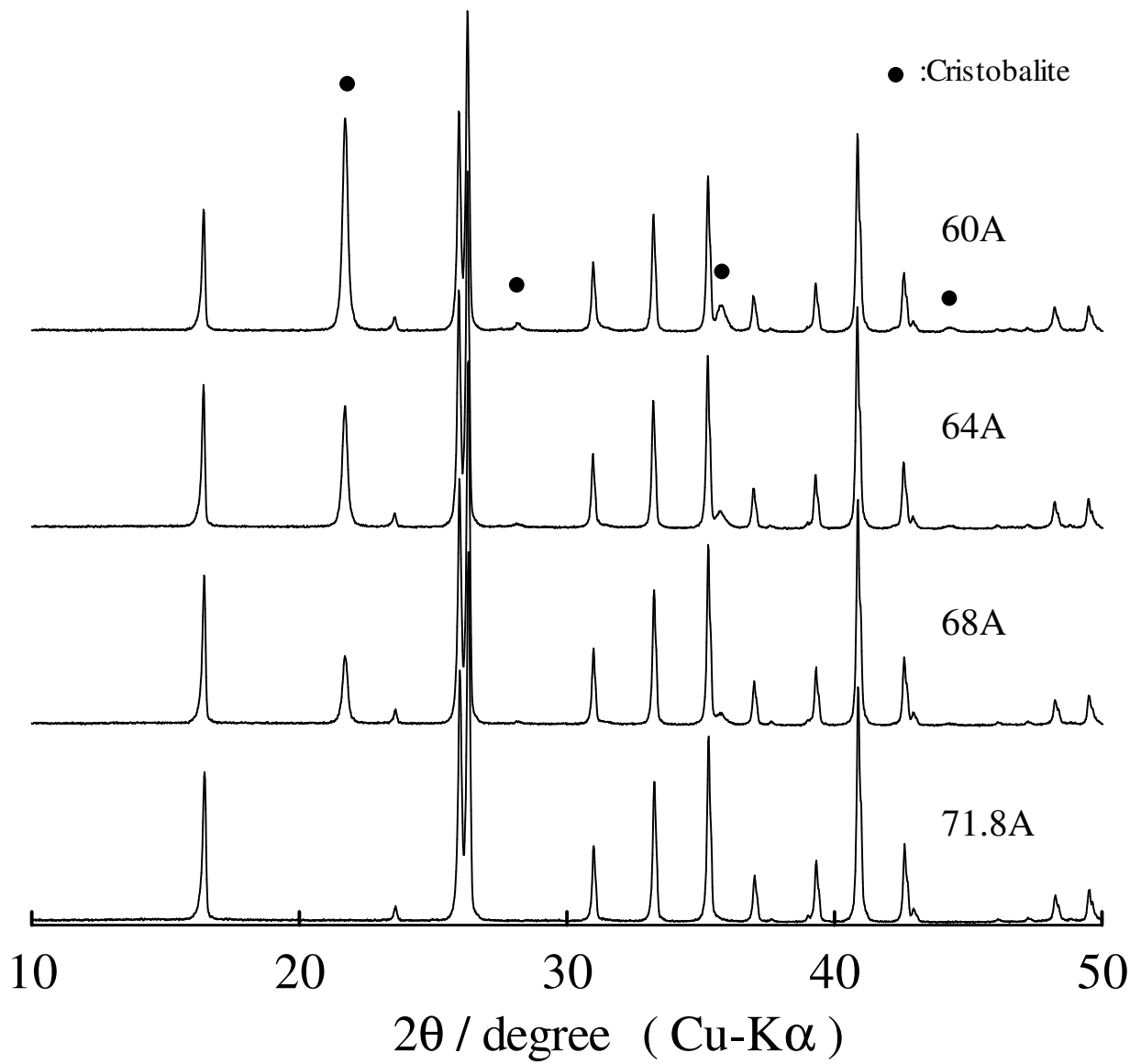


図 3-6 シリカ-アルミナ比の異なるムライトセラミックスの熱処理後の X 線回折パターン
(熱処理条件 1500 °C 120 時間)

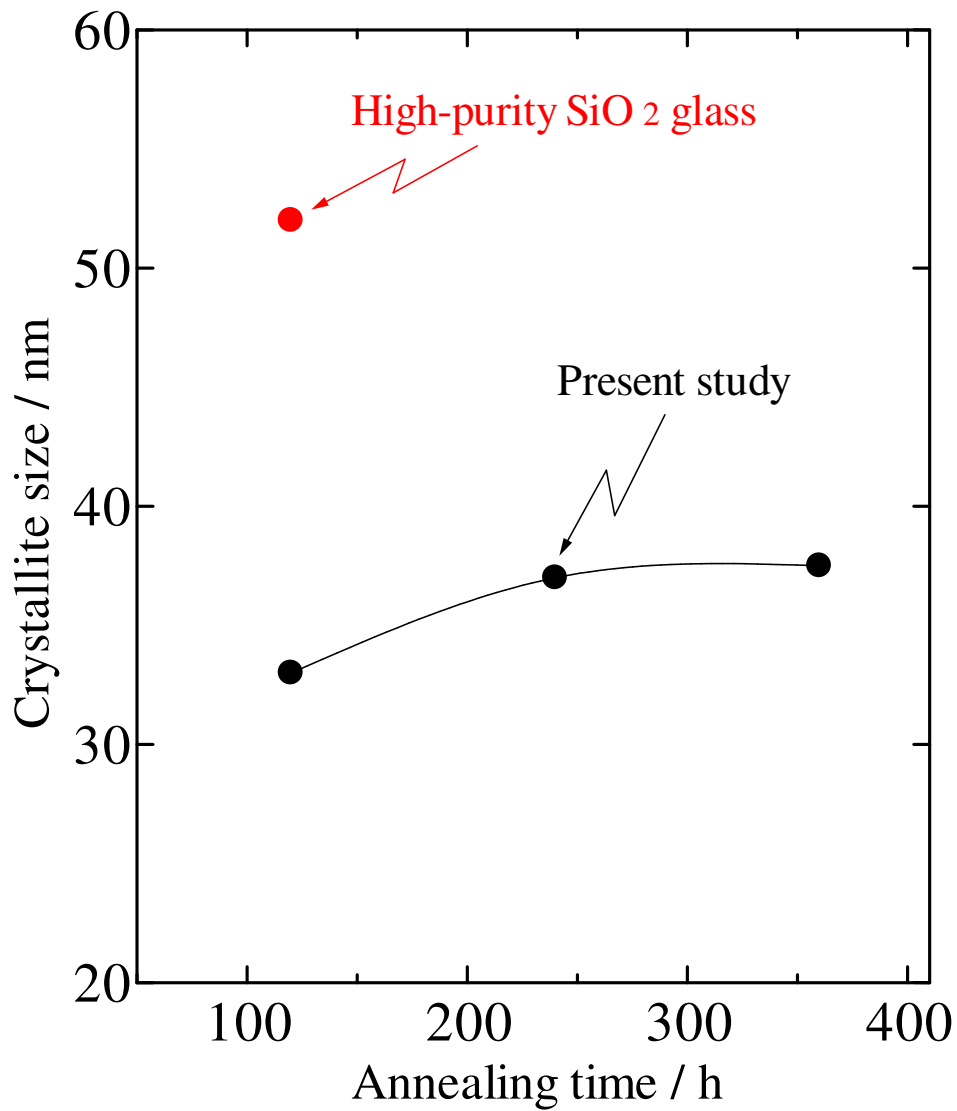


図 3-7 60A ムライトセラミックス中のクリストバライトの結晶子径の熱処理時間の影響 (熱処理温度 1500 °C)

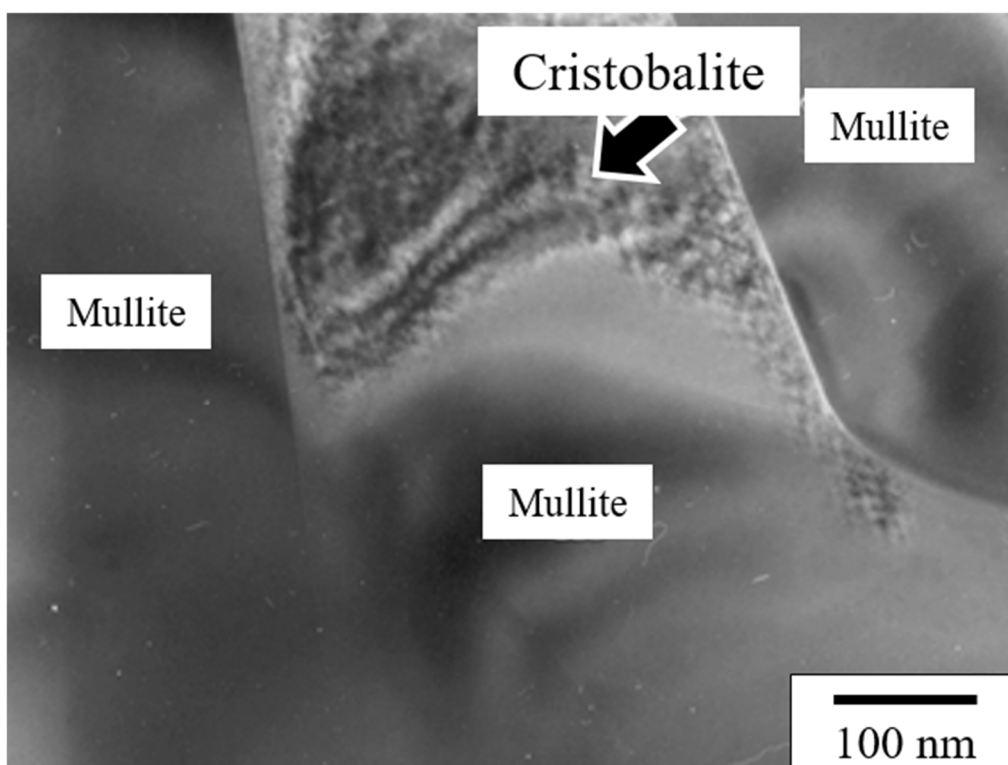


図 3-8 熱処理後の 60A ムライトセラミックスの粒界の TEM 写真
(熱処理条件 1500 °C 120 時間)

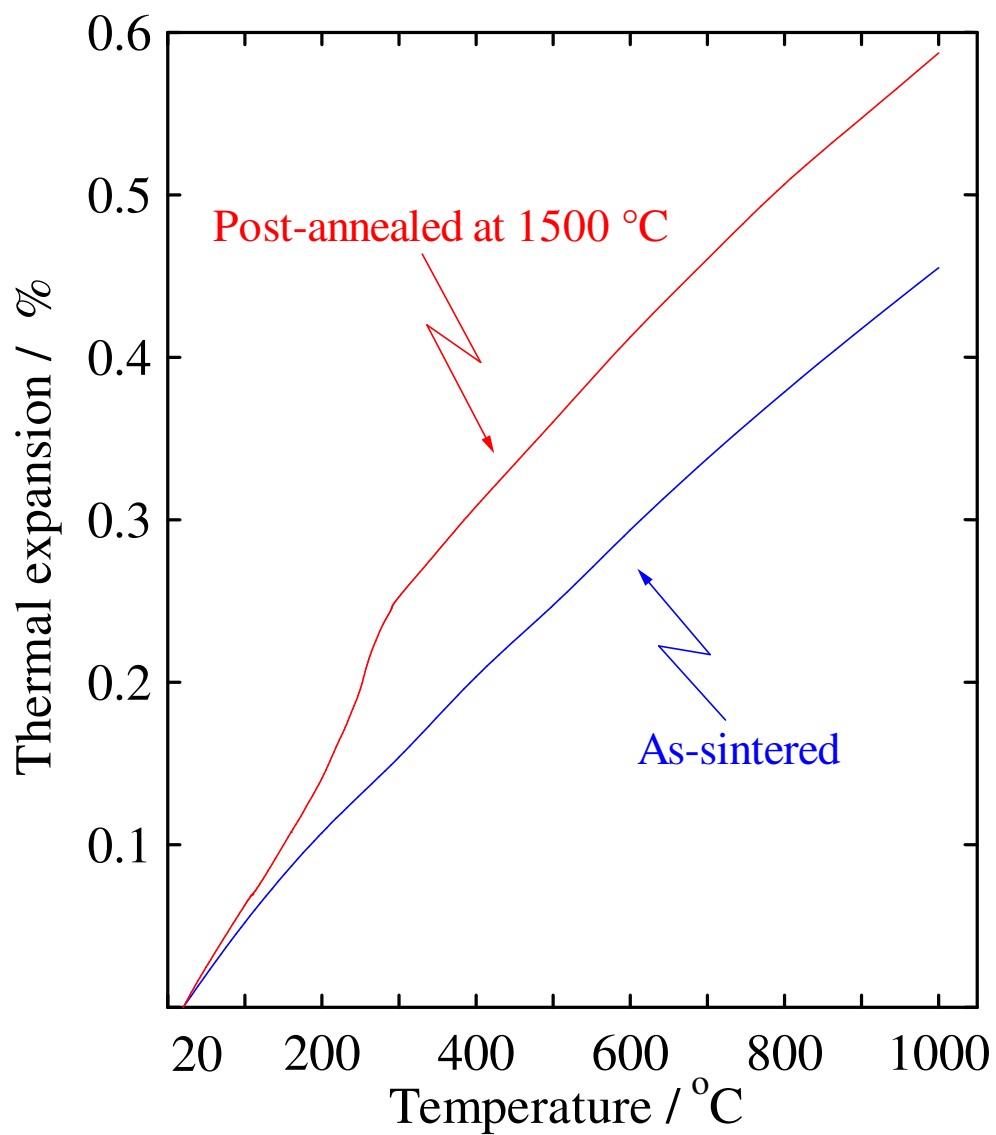


図 3-9 60A ムライトセラミックスの線熱膨張率の変化に及ぼす
クリストバライト化の影響 (熱処理条件 1500 °C 120 時間)

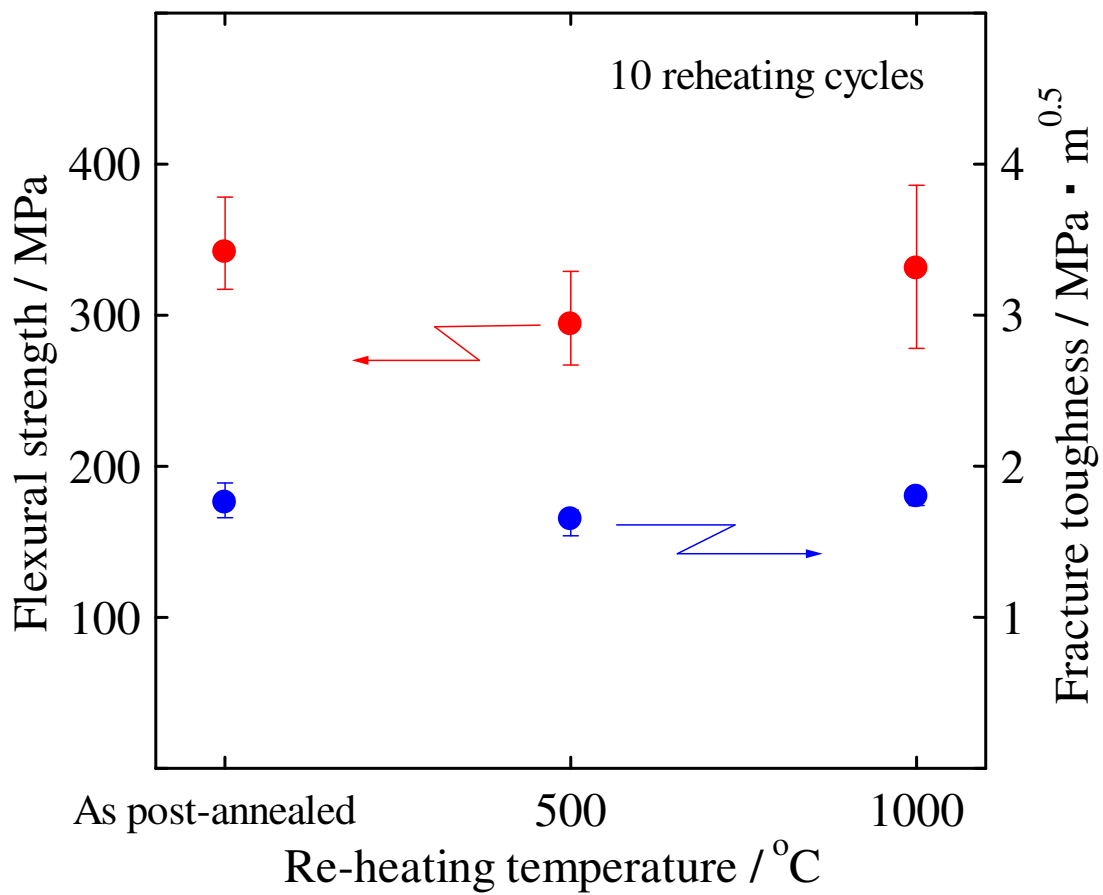


図 3-10 クリストバライト化した 60A ムライトセラミックスの加熱-冷却サイクルの機械的特性への影響 (熱処理条件 1500 °C 120 時間)

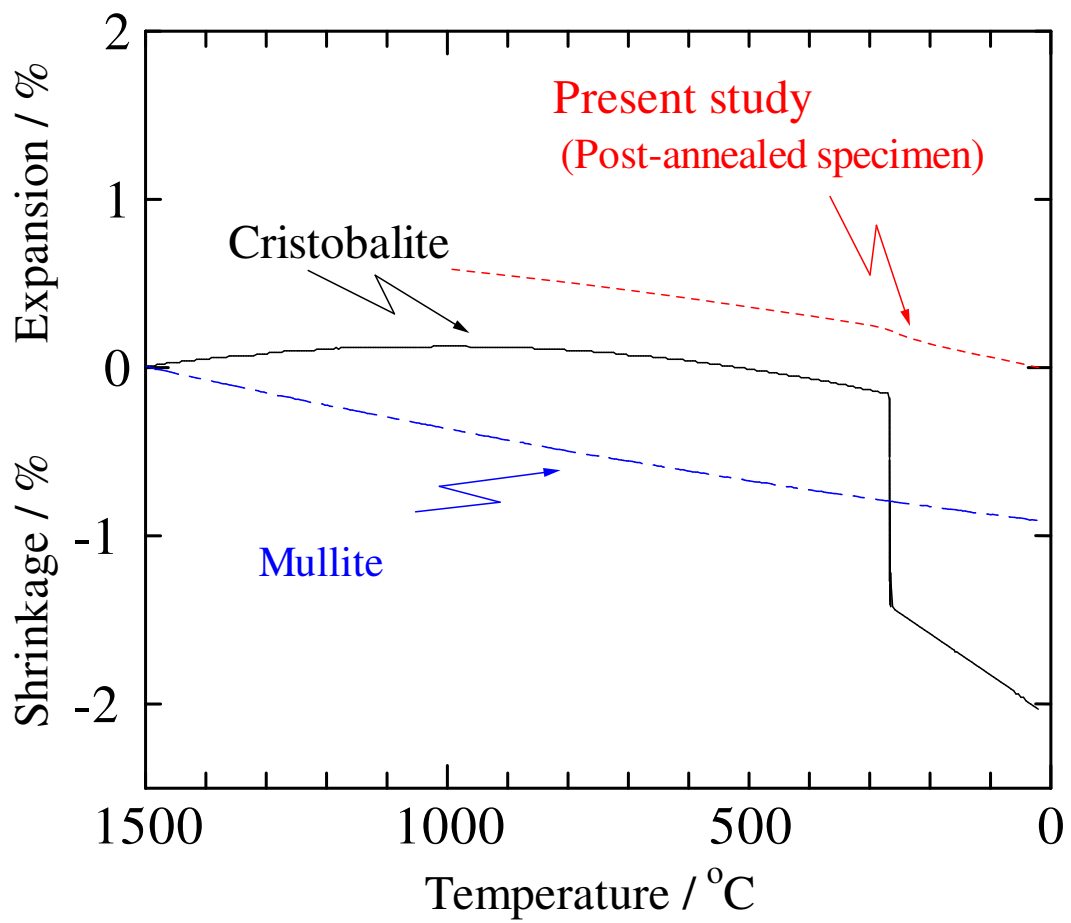


図 3-11 クリソバライト及びムライトセラミックスとクリソバライト化した60A ムライトセラミックスの熱膨張収縮の比較

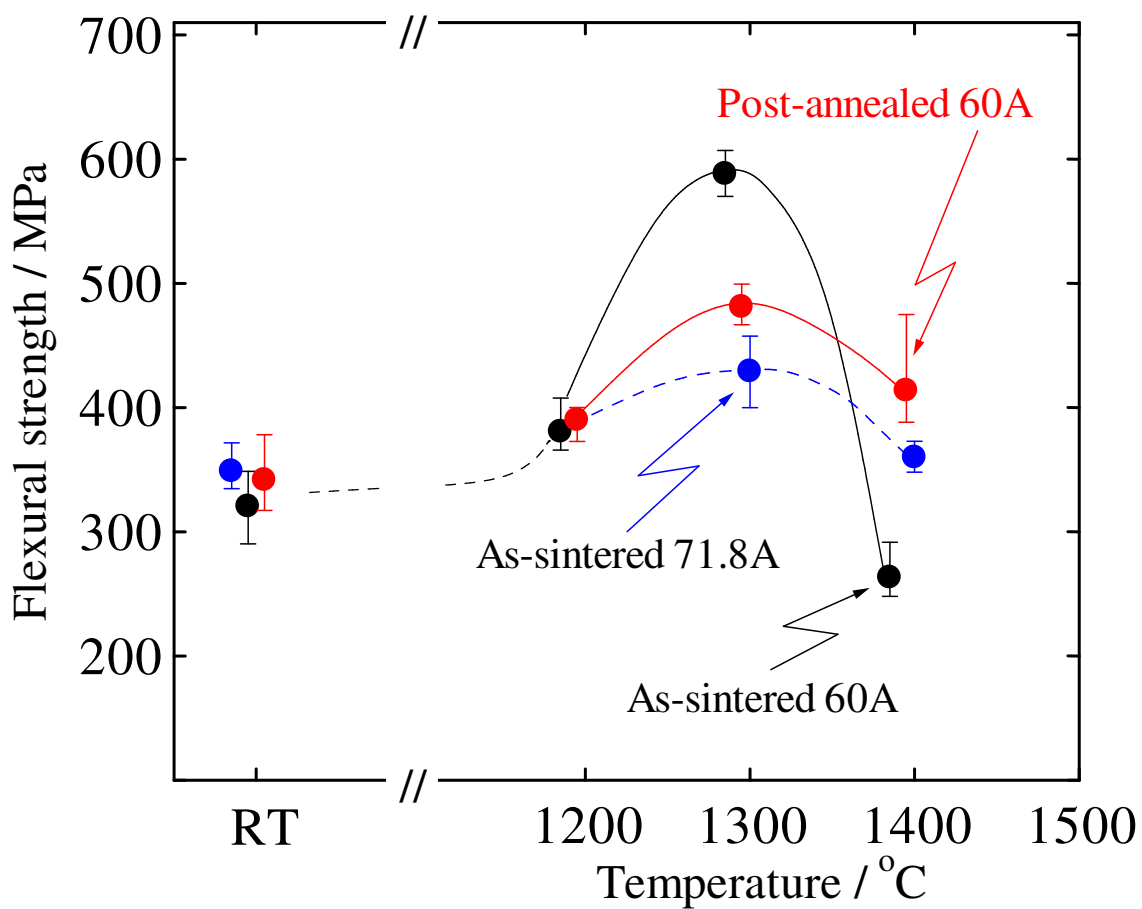


図 3-12 クリストバライト化したムライトセラミックスの抗折強度の温度依存性
(熱処理条件 1500 °C 120 時間)

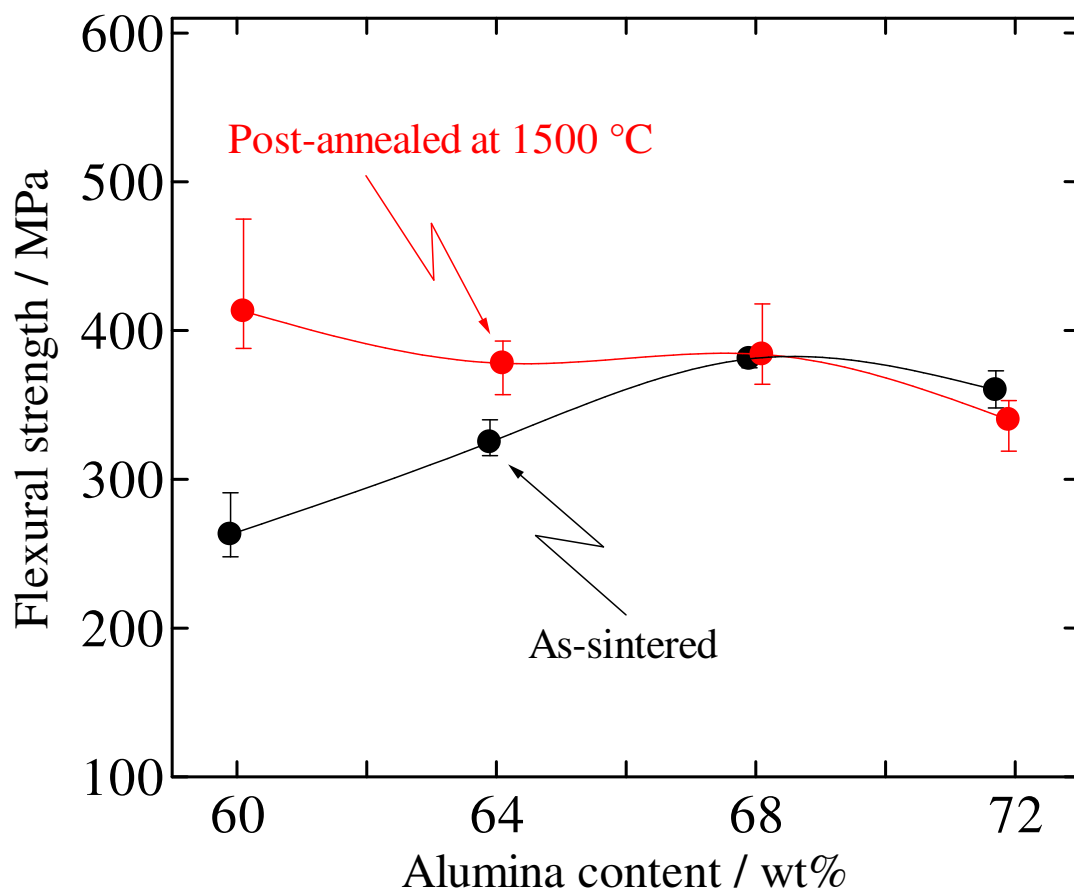


図 3-13 クリストバライト化したムライトセラミックスの 1400°Cに
おける抗折強度の組成依存性 (熱処理条件 1500 °C 120 時間)

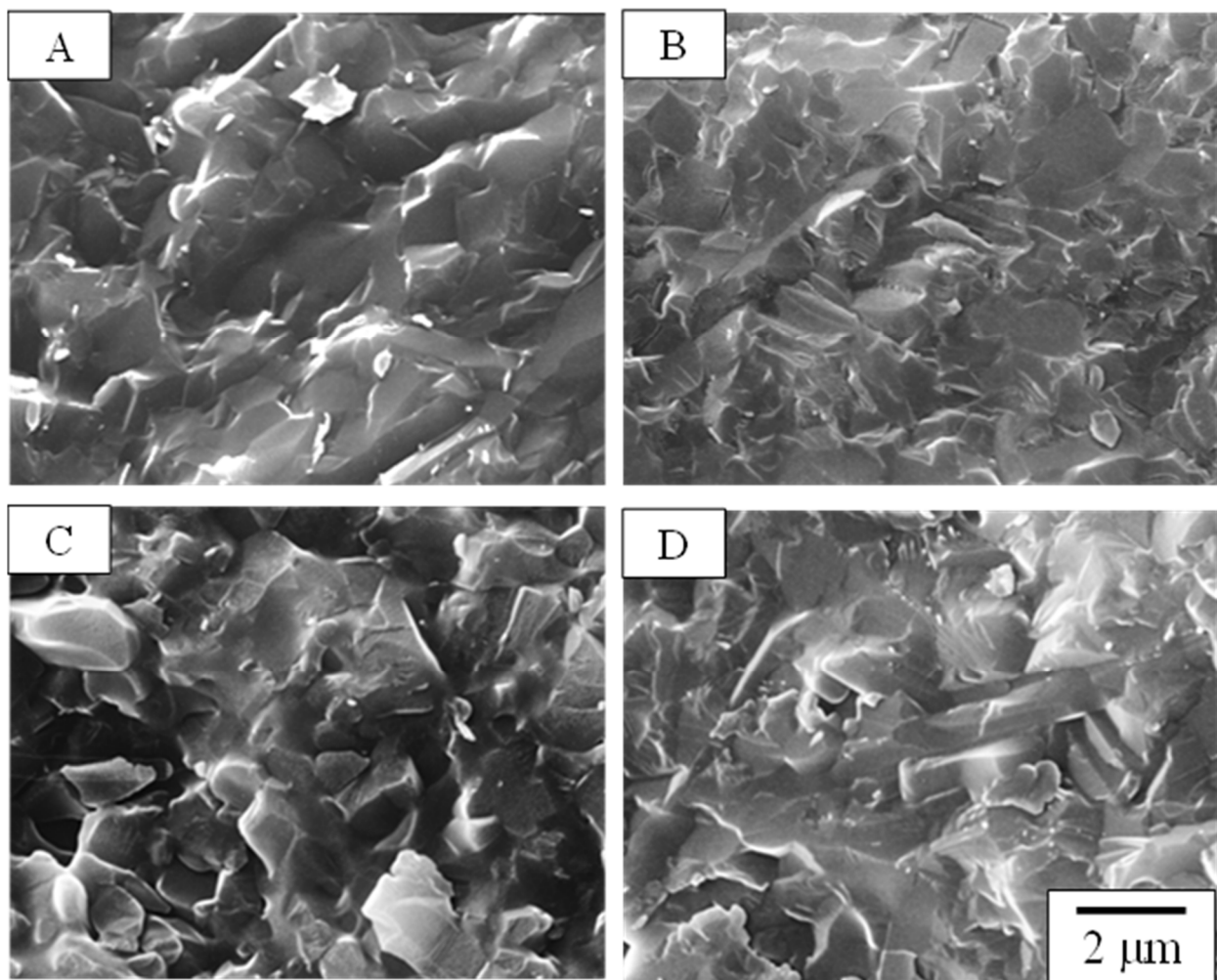


図 3-14 室温と 1400 °Cにおける 60A ムライトセラミックスの抗折強度評価後の破面の SEM 写真
A: 未処理, 強度評価-室温, B: 熱処理条件 1500 °C 120 時間, 強度評価-室温
C: 未処理, 強度評価-1400 °C, D: 熱処理条件 1500 °C 120 時間, 強度評価-1400 °C

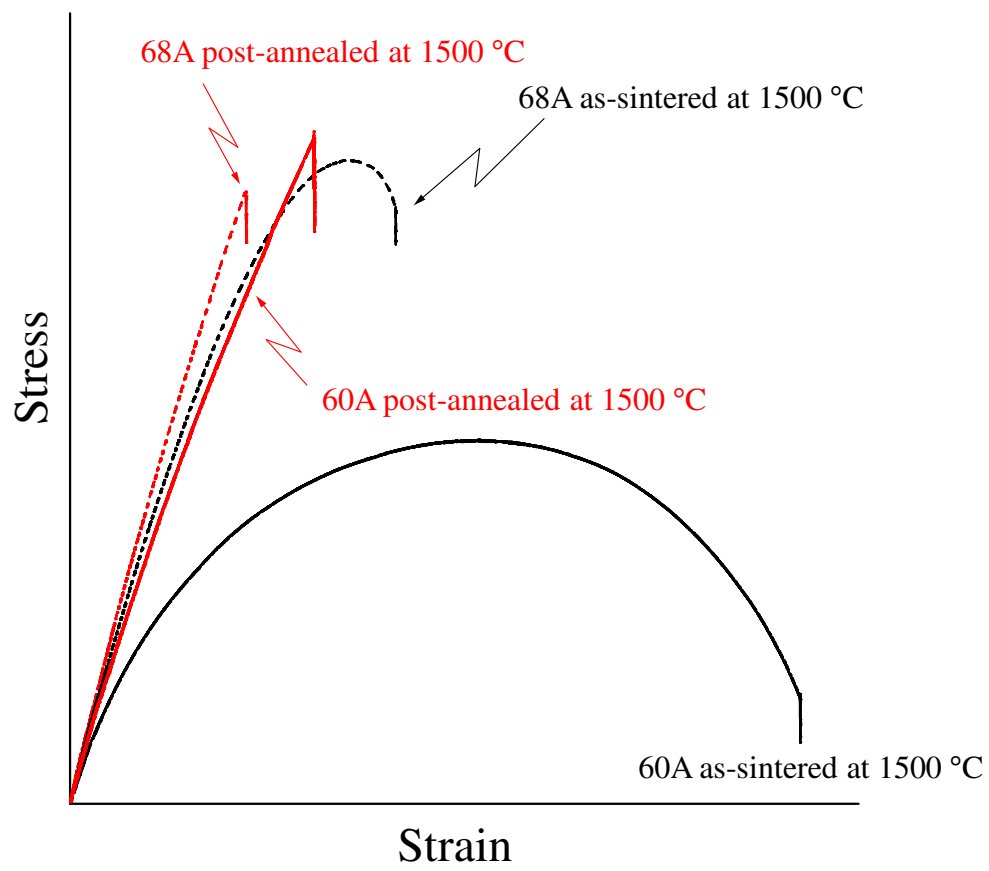


図 3-15 クリストバライト化による高温での応力ひずみ曲線のイメージ

第4章

シリカリッチムライト組成 + Al_2O_3 添加

ムライト単一組成 + SiO_2 添加

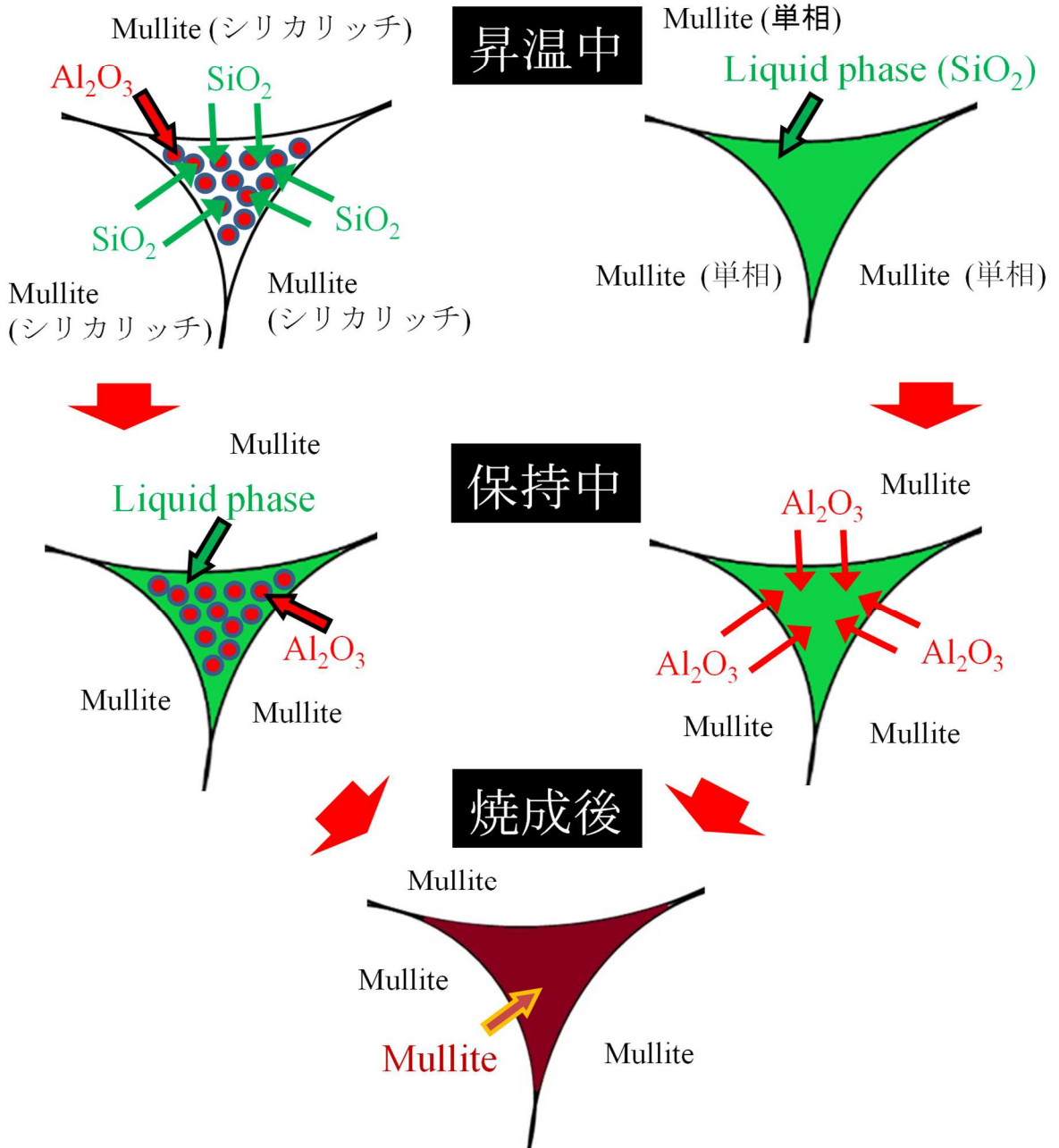


図 3-16 遷移的液相焼結法による高温高強度ムライトセラミックスのイメージ図

第4章 遷移的液相焼結法による高温高強度ムライトセラミックス

4.1. はじめに

前章では、シリカリッチ組成ムライトを原料粉末として用いることで、相対密度 99%以上のち密なムライトセラミックスの作製が可能であることを述べた。そして、ち密なシリカリッチ組成ムライトを大気中で熱処理して粒界に存在するガラス相をクリストバライトに結晶化し、高温での機械的特性の低下を抑制することが可能であることを示した。

ムライトの粒界に存在するガラス相の結晶化は試料表面から内部に向かって進行し、その結晶化速度は遅い。そして、断面積 $3 \times 4 \text{ mm}^2$ の強度試験片では内部まで完全に結晶化させるには、96 時間以上の時間が必要であると報告されている[01]。さらに、ガラス相から結晶化したクリストバライトは、微量の Na_2O などのアルカリ金属不純物の存在により再度ガラス化することが知られている[02]。そのため、シリカリッチ組成粉末を用いてち密化したムライトセラミックスの残存ガラス相を熱処理によりクリストバライト化するには、長時間制御された雰囲気での熱処理が必要になるという課題を有している。Sato ら[03]は、ムライトとクリストバライトから成る複合セラミックスは内部にクリストバライト化していない領域が残存すると、結晶化した領域と非晶質の領域の界面にラテラルクラックが発生することを報告している。これらの現象はムライトセラミックスの機械的特性を低下させるとともに、材料としての信頼性を著しく阻害する可能性がある。そのため厳密なプロセス制御が不可欠になることを示唆している。

同様の課題は、難焼結材料である窒化ケイ素でも実用化を図るための大きな障害となっていた。 Si_3N_4 セラミックスは、 Y_2O_3 を添加することにより焼成中に液相が生成する[04]。その後熱処理を行い窒化ケイ素とイットリアの化合物に結晶化させることで、高温における機械的特性の改善が試みられてきた[05]。しかし、その熱処理の条件として長時間の加熱が必要であった[06]。そのため、窒化ケイ素では AlN と Al_2O_3 を添加した系で焼成時に一時的に液相を生成する。その後添加物が窒化ケイ素に固溶することにより、残存する液相に起因するガラス相の量を著しく低減させた SiAlON と呼ばれる材料の開発に成功した[07]。その当時の SiAlON セラミックスの研究については、多くの解説書[08-12]に詳細に示されている様に、様々な添加物に関する焼結性、高温での機械的特性の改善等の優れた成果が報告された[13]。ほぼ同時期に、焼成工程において一時的に液相を生成させる遷移的液相焼結法は、粉末冶金の分野における難焼結材料をち密化する方法の一つとして検討が進められた。そして、Fe 系焼結材料への応用が試みられ、優れた特性を示すち密な焼結体を得ることに成功してきた[14,15]。

ムライトセラミックスに遷移的液相焼結法を用いた試みは、Sacks ら[16]により報告された。微細なアルミナ粒子の表面に非晶質シリカをコーティングした複合粉末を調製し、この粉末を成形してシリカ-アルミナの共晶温度以下である $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ で焼成すると、開気孔率がほぼ 0% で高密度の焼結体を得られた。また、平尾ら[17]は γ -アルミナとコロイダルシリカを原料としてムライト前駆体の成形体を作製し、ムライトの生成が認められない温度領域で高い水蒸気分圧下で焼結するとち密化できることを示した。さらに、低温で高密度なムライトセラミックスを作製できる可能性を示した。また、不純物を含有するフライアッシュの加工粉末と石英にアルミナを添加した混合粉末を成形し、室温で高い圧縮強度を示すムライト多孔体の作製例が報告されている[18]。この報告では、低温で主にシリカから成る液相を生成させる手法を用いて、アルミナとのムライト化反応と液相の減少を同時に試みた。

遷移的液相焼結法を用いて作製したムライトセラミックスの高温での機械的特性に関する報告は少ないが, Xue ら[19]による酸化リチウムを微量 (0.8 wt%) 添加した系が知られている。この報告では, 酸化リチウムにより低温で液相を生成させ微細な粒子からなるムライト前駆体のち密な焼結体を作製し, 1350 °Cで超塑性加工が可能であることを示した。そして, ち密化した試料を 1650 °Cでムライト化した試験片を作製して高温での機械的特性を評価したところ, 残存するガラス相の存在により 1400 °Cで 100 MPa 以下に低下したという結果を示している。

この様に, 遷移的液相焼結法を用いて作製したムライトセラミックスは低温でち密化することは可能ではあるが, 高温で優れた機械的特性を実現した報告例はない。そこで本章では, ムライトと添加物を組み合わせることにより, 遷移的液相焼結法の可能性を検討した。そして, ち密で高温での強度低下を抑制する応力緩和機構の発現が可能なプロセッシングとして, 焼結中にち密化後の粒界に残存するガラス相をムライト化する粒界設計を試みた。実験に用いた組成は, アルミナ含有量の異なるムライト粉末にシリカまたはアルミナを添加して, 粒界に僅かにガラス相が生成すると期待される化学量論組成近傍の組成を選択した。さらに, 焼成プロセスを最適化して得られたムライトセラミックスの 1500 °Cにおける抗折強度を評価し, 本研究の妥当性を検証した。

4.2. 実験方法

実験で使用したムライト非晶質前駆体は, 金属アルコキシドを出発原料とした北興化学工業製粉末である。非晶質前駆体に含有する不純物は 0.01 wt%以下であり, 粉末の特性は表 4-1 に示す様に, 非常に微細で比表面積が大きい粉末である。添加剤として用いた粉末の結晶構造はアルミナが γ タイプ, シリカは非晶質であった。なお, 表 4-1 中のサンプル名は, ムライト前駆体のアルミナ含有量を用いて略記したもので, 例えば, 64A は約 64 wt%のアルミナを含有する試料を意味する。

Klug らによって提案されたシリカ-アルミナ状態図[20]に基づいて, 焼成温度である 1650 °Cにおけるムライト固溶領域は, アルミナ含有量 72.4~74.8 wt%の範囲にあると推定した。つまり, アルミナ含有量が 71.8 wt%である粉末の化学量論組成のムライトは, 1650 °Cで焼成することによりアルミナリッチなムライトと液相から構成されることになる。焼成後に微量のガラス相が残存する様に, シリカリッチムライト前駆体またはアルミナリッチムライト前駆体にアルミナまたはシリカを添加し, 混合して化学量論組成ムライトとなる様に粉末を調製した (表 4-2)。なお, 表 4-2 に用いたサンプル名は, ムライト前駆体のアルミナ含有量と添加剤の組み合わせを用いて略記している。表 4-2 の 1 行目に記載の 71.8A(64A+22.3Al)は, ムライト前駆体 64A にアルミナ粉末を 22.3 wt%混合して, 総アルミナ含有量が化学量論組成 (71.8 wt%アルミナ) になる様に調製した粉末を意味する。

これらの粉末の焼結挙動から, 得られたムライトセラミックスの高温強度に及ぼすアルミナ含有量や, 焼結後の粒界に残存するガラス相, また添加したアルミナ粒子の影響をさらに詳細に調べた。表 4-2 に記載の粉末の焼結挙動と添加剤との反応結果から, アルミナ含有量 71.3 wt%のムライト前駆体に微細なアルミナ粉末を添加し, アルミナ含有量 72.0, 72.5, 73.1 wt%の混合粉末を調製した (表 4-3)。なお, 表 4-3 には Klug のシリカ-アルミナ状態図[20]を用いて, 調製後のアルミナ含有量から推定される構成相を示した。ムライト前駆体 71.3A にアルミナ粉末を 2.4 wt%混合して総アルミナ含有量が 72.0 wt%になる様に調製された粉末は, 72.0A(71.3A+2.4Al)と表記した。

これらの混合粉体は, 図 4-1 に示す手順で調製し, メタノール中でナイロン樹脂製ポットと直径 10

mm, 高さ 10 mm の窒化ケイ素製ボールからなる振動ミル (B-1, 中央化工機製) を用いて 6 時間混合し, 80 °C で乾燥した。さらに, 調製した粉末を 1250 °C で 1 時間仮焼し, ムライト前駆体と添加した粉末との反応を進めた。その後, メタノールを用いて振動ミルで 50 時間粉碎し, 粉末中の組成の均一性を高めるとともに, 仮焼により凝集した粉末の微細化を図った。比較のために, ムライト前駆体を 1250 °C で仮焼し, 無添加試料用の原料粉末として 50 時間粉碎処理を行い調製した。

得られた原料粉末を金型により一軸加圧した後 200 MPa の等方圧で加圧して, 成形体を作製した。得られた成形体は, 大気中で電気炉を用い昇温速度 10 °C/min として 1650 °C で 4 時間保持した。そして, 得られた焼結体 (寸法: 約 40×30×5 mm) を短冊形状に切断し, #600 ダイヤモンドホイールで表面を研削後エッジの面取りすることにより, 3×4×38 mm の JISR1601 の抗折強度用試験片を作製した。

かさ密度は, JISR1634 (ファインセラミックスの密度及び見掛けの気孔率の試験方法) に準じて, 蒸留水中で真空脱気後アルキメデス法により測定した。測定したかさ密度と理論密度から, 組成の異なる試料の相対密度を算出した。本研究で焼結したアルミナ含有量の異なるムライトセラミックスの理論密度は, 佐藤らによって報告されている方法[01]により算出した。粉末の比表面積は, 吸着ガスとして窒素を用いた BET 法 (ソープトマチック 1800, カルロエルバ製) により計測した。実験に用いた粉末と焼結体の結晶相は, X 線回折装置 (XRD; RAD-2B, 理学電機製) を用いて同定した。また, 粉末のアルミナとシリカの含有量は, 蛍光 X 線 (3070, 理学電機製) を用いて測定した。

焼結体の微構造観察は, 走査型電子顕微鏡 (SEM; JEM-T300, 日本電子製) を用いて行った。観察に用いた試料は, それぞれの試料表面を鏡面に研磨後, ムライトの粒界が観察可能な 1500 °C で 20 分間熱エッチングしたものである。ムライトの粒界に存在するガラス相を確認するために, 粒界に存在するガラス相を選択的に溶出する条件である 1 wt% HF 溶液中 0 °C で 24 時間処理を行った試料を観察した [21]。観察したムライト粒子の形状は, コンピュータ画像処理ソフトウェア (WinROOF2018, 三谷産業製) を用いて観察した。ムライト粒子の異方性の指標は, 第 2 章で説明したように形状因子 F と呼ばれる面積加重アスペクト比を用いて, 以下の式により算出した。

$$F = \sum_i A_i * R_i / AT$$

A_i は粒子の面積, R_i は粒子のアスペクト比, AT は観察した粒子の総面積を示す [22,23]。機械的特性は室温 (約 20 °C) から大気中 1500 °C までの温度範囲で, 3 点曲げによる抗折強度を万能試験機 (DCS-2000, 島津製作所製) により変位速度 (クロスヘッド速度) 0.5 mm/min で測定した。

4.3. 結果と考察

4.3.1. 遷移的液相焼結に及ぼすアルミナとシリカ添加の効果

原料に用いた粉碎後の粉末のアルミナ含有量と比表面積を表 4-2 に示す。粉末の比表面積は 71.8A(64A+22.3Al) 粉末を除いておおよそ 30 m²/g であった。最も比表面積が小さかった 71.8A(64A+22.3Al) 粉末の粒径は, 比表面積から球形近似して算出したところ, 粒径は約 90 nm と微細な粉末であった。 γ -アルミナを添加した出発混合粉末の結晶相は, X 線回折によりムライトと α -アルミナであることが確認された。一方, シリカを添加した粉末ではムライト相のみが同定された。粉末は混合後 1250 °C で仮焼しているため, 平尾ら [17] が報告したように添加した γ -アルミナは α 相に変化したのに対し, シリカは結晶化せずに非晶質状態であり, X 線的にはムライト単相であったと考えられる。

これらの粉末を成形し 1650 °C で 4 時間焼成することにより、得られた試料の相対密度に及ぼす添加量の影響を図 4-2 に示す。比較のため、同一条件で焼成した添加物を加えていないムライト前駆体を用いて作製した試料の相対密度を図中の○で示した。XRD 分析の結果、焼成体の結晶相はムライトのみが同定された。シリカまたはアルミナを添加した試料の相対密度は、無添加の化学量論組成である試料の密度と比較してほぼ同等か、それ以上に高い密度を示した。また、アルミナを添加した試料の密度は、添加量の増加に伴って僅かではあるが増加した。

添加したシリカまたはアルミナのムライトとの反応過程を調べるために、研磨後に化学エッチングを行った 71.8A(64A+22.3Al)及び 71.8A(74A+2.8S)と、無添加の 64A と 74A の代表的な SEM 写真を図 4-3 に示す。シリカリッチ組成である 64A を用いた試料は、ガラス相が存在していたことを示すエッチピットが多く存在していた。それに対し、アルミナを添加した 71.8A(64A+22.3Al)のムライト粒子の粒界には、エッチピットの存在が僅かに観察される程度であった。焼成温度 1650 °C ではムライト単相組成である 74A では、ガラス相の存在は認められない。しかし、シリカを添加した 71.8A(74A+2.8S)試料表面では、エッチピットが多く観察された。この結果は、ムライト単相組成前駆体へのシリカの添加は、ムライト化反応が今回の実験条件では十分に進まなかったことを示している。一方、シリカを多く含むムライト前駆体へのアルミナ添加は、焼結を阻害することなくムライトの粒界に生成するガラス相と添加したアルミナとのムライト化反応が進み、ガラス相の量を減少させることが期待できると思われた。

アルミナ含有量の異なる無添加粉末と、これらの粉末にそれぞれ化学量論組成になる様にアルミナまたはシリカを添加した粉末を用いて成形体を作製した。そして、1650 °C で 4 時間焼成した試料の熱エッチング処理を行った表面の SEM 写真を図 4-4 に示す。無添加のシリカリッチ組成ムライトセラミックスの微構造は、柱状に大きく成長した粒子と微細な粒子から構成されていた。これらの粉末にアルミナを添加して作製した 71.8A(64A+22.3Al)及び 71.8A(69A+8.7Al)試料の微構造は、無添加試料と同様に柱状に成長した粒子と微細な粒子から成る Bimodal な粒子構成であった。しかし、アルミナを添加することにより焼成中のムライト粒子の異常粒成長は抑制され、その微構造は等軸状粒子で構成されていた。さらに、71.8A(64A+22.3Al)試料は、局所的に 0.5~1 µm 程度の欠陥が多数観察された。一方、ムライト単相組成[24]である 74A 粉末にシリカを添加した 71.8A (74A+2.8S)の試料は、同組成の無添加試料が等軸状のムライト粒子から構成されているのに対して、柱状に大きく成長した粒子と細粒からなる Bimodal 構造であり、その粒径の差は、無添加の 64A より大きかった。この変化は図 4-3 で示した様に、ムライト単相組成前駆体へのシリカの添加は、今回の焼成条件であっても液相が十分にムライト化反応せず、ガラス相として残存した。それにより柱状に異常粒成長し、Bimodal 構造を形成したと思われる。

この結果は、アルミナ含有量の異なるムライト前駆体にアルミナやシリカを添加して調製した化学量論組成ムライト粉末の焼成中の反応が異なることを示している。シリカを多く含む組成の前駆体にアルミナを添加した場合は、今回の焼成温度でムライトから析出したシリカと反応して組成が異なるアルミナリッチムライトに結晶化したと予想される。一方、ムライト単相組成前駆体 (74A) へのシリカ添加により生成したムライトは、生成速度が遅いか、反応性が低いと予想された。そのため、高温でのムライトの粒界にガラス相が存在すると、Adabifiroozjaci ら[25]による分子動力学シミュレーションで示された様に、ムライト粒子が大きな柱状に成長すると考えられる。

石英粒子と微細な α -アルミナとのムライト化反応は、石英の表面に液相が生成し、液相へのアルミナの溶解後にムライトの核生成によって進行することが、Schmucker ら[26]によって報告されている。

また、Saruhan ら[27]は、結晶構造の異なる 2 種類のシリカと α -アルミナの異なる温度での熱処理とムライト化を研究し、1625 °C以上で高いムライト化率を示すことを明らかにした。これらの研究結果から、シリカリッチのムライト前駆体にアルミナを添加すると、以下に示すような現象が生じていると推測した。すなわち、昇温時にフリーのシリカが存在することにより共晶温度以上で液相が生成し、急速なムライト化は起こらないが生成した液相がち密化を促進する。そして、生成した液相にアルミナがある濃度以上に溶解することにより、ムライトが液相から析出してムライト化反応が進行する。結果として、ムライトの生成により液相が減少する。つまり、シリカリッチムライト前駆体にアルミナを添加し最適な焼成プロセスを選択することで、液相焼結を介してムライトをち密化させることができると考える。そして、添加したアルミナと焼成中に生成した液相を反応させてムライトを結晶化させることで、ガラス相の体積を減少させることができると期待する。

4.3.2. 焼結性と高温での抗折強度に及ぼすアルミナ添加の影響

ムライトと僅かにガラス相が共存する 71.3A 組成前駆体にアルミナを添加して調製したアルミナ含有量 72.0, 72.5, 73.0 wt%粉末 (表 4-3) を用いて作製した成形体を、1650 °Cで 4 時間焼成して作製した試料のアルミナ含有量と相対密度の関係を図 4-5 に示す。破線が示すのは、金属アルコキシドを用いて調製したムライト前駆体を仮焼粉碎した原料粉末から成形体を作製し、同一条件で焼成して得られた試料のアルミナ含有量とその相対密度[28]である。得られた焼結体の結晶相は、X 線回析によりムライト単相であった。しかし、Klug の状態図によれば、72.0A(71.3A+2.4Al)試料は僅かに液相を生成する領域であり、この組成からシリカリッチ組成のムライトセラミックスは、ムライトの粒界にガラス相が存在すると予想された[20]。そして、ムライト前駆体へのアルミナの添加は、焼結性を阻害すると考えられた。しかし、今回の実験条件では、アルミナを添加することによりち密化を促進する傾向を示し、約 6%のアルミナ添加では 98.7%と高い相対密度を示した。また、2.4 wt%のアルミナ添加により、相対密度が約 99%と高密度の高純度ムライトセラミックスが得られることがわかった。

少量のアルミナ添加によるムライトセラミックスの微構造への影響を調べるために、71.3A, 72.0A(71.3A+2.4Al), 72.5A(71.3A+4.2Al), 73.1A(71.3A+6.3Al)焼成体の熱エッチング面の SEM 写真を図 4-6 に示す。アルミナを添加していない 71.3A 焼成体では、シリカリッチ組成ムライト特有の柱状のムライト粒と小さな等軸状のムライト粒からなる Bimodal な粒度分布を有する微構造が観察され、液相の存在が推測された[24]。一方、アルミナを添加した試料のムライト粒子の形状は、アルミナ添加量の増加とともに柱状粒子から等軸状粒子へと変化する傾向が見られた。また、71.3A 試験片では粒界に多数の気孔が観察された。しかし、アルミナを添加することにより気孔が減少する傾向が見られ、相対密度の増加と相関が見られた。

図 4-7 は、アルミナの含有量による平均粒径と、異方性形状係数 F の変化を示したものである。形状係数 $F=1$ は短径と長径が等しい完全な等軸状の粒子であることを意味し、F 値が高いほどアスペクト比の高い柱状粒子の比率が高いことを示している。アルミナ添加によるムライト粒子の平均粒径の変化は、増加する傾向が見られた。一方、形状係数 F のアルミナ添加による変化は、僅かではあるが減少する傾向を示した。ムライト粒子の形状は、共晶温度以上でち密化した試料ではアルミナ含有量に依存し、液相の生成するシリカリッチ組成では前項で示した様に大きく成長した柱状粒子と微細な等軸状の粒子から成る。それに対して、ムライト固溶領域の組成以上のアルミナ含有量を有するムライトセラミッ

クスのムライト粒子は等軸状である[24]。すなわち、共晶温度以上で焼成し、ち密なムライト粒子の形状が柱状であれば焼成時に液相が存在していた可能性があり、等軸状であれば液相はほとんど存在しないと予想される。このことから、本研究で作製した焼成時に液相の生成が予想されるムライト前駆体へのアルミナの添加は、ムライト粒子が柱状に成長する前に粒界に存在する液相と反応してムライト化し、液相の量を減少させていると判断することができる。そして、アルミナの添加により、ムライト粒子は柱状に大きく成長することが抑制され、相対密度が約 99%と高い値を示したと考えられる[29]。

図 4-8 に 1650 °C で 4 時間焼成して得られた 71.3A, 72.0A(71.3A+2.4Al), 73.1A(71.3A+4.2Al)試験片の室温 (約 20 °C) から 1500 °C までの抗折強度の温度依存性を示す。室温強度は、アルミナの添加及び添加量にかかわらずいずれも約 390 MPa であった。一方、高温での強度の変化は、異なる傾向を示した。アルミナを添加していない 71.3A の高温強度の挙動は、温度の上昇とともに高くなる傾向を示し、1300 °C で 430 MPa であった。さらに高温では低下する傾向を示し、1400 °C で 380 MPa, 1500 °C で 240 MPa であった。アルミナを添加した試料では、アルミナの添加量により高温での強度変化の傾向が異なった。アルミナを 6.3 wt% 添加した 73.1A(71.3A+6.3Al)は、高温では室温 (約 20 °C) での強度より低い値を示すとともに、温度の上昇に伴って徐々に強度が低下した。一方、アルミナを 2.4 wt% 添加して総アルミナ含有量を 72.0 wt% に調製した 72.0A(71.3A+2.4Al)では、1400 °C までの温度範囲ではほぼ室温強度と同じ値を示した。そして、1500 °C での強度は 320 MPa と室温強度と比較しても僅かな低下しかさなかった。この値は、これまで報告されているムライトの 1500 °C での高温強度[30]と比較して極めて高い値である。

これらの結果は、ムライト粒界に残存するガラス相の量がアルミナの添加量によって変化し、高温での応力緩和に影響を与えている可能性を示唆している。つまり、図 4-6 に示した様に 1300 °C での強度が室温強度より高い値を示した 71.3A のムライト粒子は、ガラス相が存在する組成特有の柱状粒子が観察されたことから、ガラス相の存在による応力緩和により高い強度を示したと考えられる。一方、73.1A(71.3A+6.3Al)はアルミナを添加することによりムライト粒界のガラス相の量が減少し、アルミナ含有量 73.1 wt% ではムライト単相組成の 74A と同様に、温度の上昇とともに緩やかに強度が低下したと考えられる。1500 °C まで高い強度を示した 72.0A(71.3A+2.4Al)組成の試料は、アルミナの添加により残存するガラス相の量を適切に制御できたと予想する。そして、ガラス相量の最適化は高温での強度低下に直結する塑性変形を抑制し、より高温での応力緩和機構の発現可能な量に最適化されたと推定される。

図 4-9 に 1500 °C で強度評価後の 71.3A, 72.0A(71.3A+2.4Al), そして 73.1A(71.3A+6.3Al)試料の代表的な破面の SEM 写真を示す。1500 °C で著しく強度が低下した 71.3A 試料の破面は、多数のムライト粒が引き抜かれた状態であった。これに対して、温度上昇に伴い緩やかな強度低下を示した 73.1A(71.3A+6.3Al)は、粒界破壊特有の破面を示していた。一方、1500 °C での強度低下が少なかった 72.0A(71.3A+2.4Al)試料の破面は、高温でも凹凸が少なく脆性破壊を起こしており、粒内破壊により破断したことがわかった。

この結果と、アルミナ添加によるムライト粒子の形態が柱状から等軸状に変化したことから、アルミナを添加することにより粒界ガラス相は減少したと考えられる。そして、Klug らが提案した状態図 [20]より、73.1A(71.3A+6.3Al)試料は粒界ガラス相の存在しない微構造を示し、72.0A(71.3A+2.4Al)試料はムライトとごく少量の液相から構成される微構造であり、高温での強度の変化と良く一致していた。

したがって、残存する少量のガラス相は、1500℃でも応力緩和層として機能すると考えられる。そして、72.0A(71.3A+2.4Al)試料では高温での強度低下が少ない粒内破壊機構により破壊が生じ、1500℃の高温でも高強度を維持したと考える。この様に、残存するガラス相の最小化とアルミナの適切な添加は、遷移的液相焼結のための鍵となるプロセスパラメータであるといえる。そして、これらの最適化により高温(1500℃付近)で優れた強度を示すムライトセラミックスを実現することが可能であると結論づけることができる。さらに、この遷移的液相焼結法は、従来の方法と比較して簡便な方法である。それとともに伝統的な手法を変更することなく、大気中で1500℃という非常に高い温度でも優れた機械的特性を有するムライトセラミックスを製造するためのキーテクノロジーであると考えられる。

4.4. まとめ

化学量論組成近傍組成を有する高純度ムライトセラミックスの粒界を設計する遷移的液相焼結法を提案し、容易にち密化が可能であることを示した。そして、工業的に有用で、大気中で優れた機械的特性を示す優れたプロセッシングの開発を試み、以下の結論を得た。

- 1)シリカリッチ組成のムライト前駆体にアルミナ微粉末を添加することで、高温でのち密化を阻害することなくムライト化の促進が可能であった。
- 2)高温でムライト単相となるアルミナ含有量 74 wt%組成前駆体にシリカを添加すると、ムライトは異常粒成長を伴いち密化し、一部のシリカはムライト粒界にガラス相として残存した。
- 3)作製した焼結体の高温強度は、アルミナの添加量によって異なる挙動を示した。
- 4)僅かにシリカを多く含むムライト前駆体に加えるアルミナの添加量を最適化することにより、相対密度 99%程度の高い密度と大気中 1500℃で約 320 MPa の強度という優れた高温での機械的特性を実現できた。これは、焼結後の粒界相を最適設計したことで、高温でも典型的な脆性破壊を実現したことによる。

これらの結果から、高純度ムライトセラミックスの焼結性は、焼成中に液相を生成するシリカを豊富に含むムライト粉末に適量のアルミナを添加することで改善できることがわかった。また、ムライト前駆体に少量の微細なアルミナを添加することで、焼結後の残存ガラス相の量を低減することができ、大気中 1500℃の高温であっても優れた高温機械的特性を得ることができた。したがって、提案した遷移的液相焼結法は、エネルギーを多く消費する長時間の熱処理などを用いることのない環境に配慮した焼結プロセスであり、超高温で優れた特性を示す高温構造材料の創製に有効な方法であるといえる。

引用文献

- [01] 佐藤 隆, 沢辺 佳成, 大矢 豊, 菅井 幹夫, 中川 善兵衛, "シリカ過剰ムライトセラミックス中のガラス相の結晶化挙動", 日本セラミックス協会学術論文誌, 107, 838-843 (1999).
- [02] S. Hayashi, T. Sato, Y. Ohya, Z. Nakagawa, "Influence of Na₂O contamination on changing the cristobalite phase into amorphous in mullite ceramics with excess silica", Journal of the Ceramic Society of Japan, 116, 788-791 (2008).
- [03] T. Sato, Y. Sawabe, Y. Ohya, M. Sugai, and Z. Nakagawa, "Cracking in a Cristobalite-Containing Mullite Body during Cooling", Journal of the Ceramic Society of Japan, 108, 345-349 (2000).
- [04] A. Tsuge, H. Kudo, K. Komeya, "Reaction of Si₃N₄ and Y₂O₃ in Hot-Pressing", Journal of the American

- Ceramic Society, 57, 269-270 (1974).
- [05] A. Tsuge, K. Nishida, M. Komatsu, "Effect of Crystallizing the Grain-Boundary Glass Phase on the High-Temperature Strength of Hot-Pressed Si_3N_4 Containing Y_2O_3 ", Journal of the American Ceramic Society, 58, 323-326 (1975).
- [06] T. Hayashi, H. Munakata, H. Suzuki, H. Saito, "Pressureless sintering of Si_3N_4 with Y_2O_3 and Al_2O_3 ", Journal of Materials Science, 21, 3501-3508 (1986).
- [07] K. Jack, "Review Sialons and related nitrogen ceramics", Journal of Materials Science, 11, 1135-1158 (1976).
- [08] 三友 讓, "解説 サイアロンにおける材料開発", 日本金属学会会報, 24, 790-796 (1985).
- [09] 上垣外 修己, 小山陽一, "サイアロン", セラミックス, 20, 512-518 (1985).
- [10] 右京 良雄, "解説・展望 複合サイアロン", 豊田中央研究所 R&D レビュー, 27, 13-22 (1992).
- [11] 米屋 勝利, "解説 セラミック材料", 日本ロボット学会誌, 13, 172-175 (1995).
- [12] 三友 讓, "セラミックスレビュー 窒化ケイ素とサイアロンの発展", セラミックス, 38, 668-685 (2003).
- [13] K. Yabuta, H. Nishio, K. Uematsu, "Effect of phase composition on the mechanical properties of hot isostatically pressed SiAlON Ceramics", Journal of the American Ceramic Society, 74, 884-886 (1991).
- [14] 三浦 秀士, 徳永 洋一, "鉄-燐混合圧粉体の焼結過程及び気孔の球状化機構について", 粉体及び粉末冶金, 32, 145-151 (1985).
- [15] 小澤 正義, 木村 博史, 桃野 正, 片山 博, "遷移的液相焼結法による Al-4.5%Cu 合金の製造", 軽金属, 46, 171-176 (1996).
- [16] M. Sacks, N. Bozkurt, G. Scheiffele, "Fabrication of Mullite and Mullite-Matrix Composites by Transient Viscous Sintering of Composite Powders", Journal of the American Ceramic Society, 74, 2428-2437 (1991).
- [17] 平尾 喜代司, 安岡 正喜, 神崎 修三, "ムライトの粘性流動焼結に及ぼす水蒸気分圧の影響", 日本セラミックス協会学術論文誌, 103, 1172-1176 (1995).
- [18] F. Zhao, T. Ge, J. Gao, L. Chen, X. Liu, "Transient liquid phase diffusion process for porous mullite ceramics with excellent mechanical properties", Ceramics International, 44, 19123-19130 (2018).
- [19] L. Xue, I. Chen, "Fabrication of Mullite Body Using Superplastic Transient Phase", Journal of the American Ceramic Society, 75, 1085-1091 (1992).
- [20] F. Klug, S. Prochazka, R. Doremus, "Alumina-silica phase diagram in the mullite region", Journal of the American Ceramic Society, 70, 750-759 (1987).
- [21] 郭 存濟, 中川 善兵衛, 浜野 健也, "ゾル混合物の乾燥方法によるムライトの生成過程及び焼結体の組織に及ぼす影響", 窯業協会誌, 94, 583-589 (1986).
- [22] B.W. Kibbel, A.H. Heuer, "Anisometric shape factors for ceramic microstructures", Journal of the American Ceramic Society, 72, 517-519 (1989).
- [23] T. Huang, M.N. Rahaman, Tai-il Mah, T.A. Parthasarathay, "Anisotropic grain growth and microstructural evolution of dense mullite above 1550 °C", Journal of the American Ceramic Society, 83, 204-210 (2000).
- [24] 熊澤 猛, 神崎 修三, 浅海 順治, 阿部 修実, 田端 英世, "噴霧熱分解により合成したシリカ-アルミナ粉末の焼結性 - 化学組成の影響 -", 窯業協会誌, 94, 485-490 (1986).
- [25] E. Adabifiroozjaei, J.N. Hart, P. Koshy, D.R.G. Mitchell, C.C. Sorrell, "Mullite-glass and mullite-mullite

- interfaces: Analysis by molecular dynamics (MD) simulation and high-resolution TEM", *Journal of the American Ceramic Society*, 101, 428-439 (2018).
- [26] M. Schmucker, W. Albers, H. Schneider, "Mullite formation by reaction sintering of Quartz and α -Al₂O₃ – A TEM study -", *Journal of the European Ceramic Society*, 14, 511-515 (1994).
- [27] B. Saruhan, W. Albers, H. Schneider, W.A. Kaysser, "Reaction and sintering mechanisms of mullite in the systems cristobalite/ α -Al₂O₃ and amorphous SiO₂/ α -Al₂O₃", *Journal of the European Ceramic Society*, 16, 1075-1081 (1996).
- [28] S. Mitachi, M. Matsuzawa, K. Kaneko, S. Kanzaki, H. Tabata, "Characterization of SiO₂-Al₂O₃ Powders Prepared From Metal Alkoxides", "Ceramic Transaction", Vol. 6, Ed. by American Ceramic Society Inc., pp. 275-286 (1990).
- [29] 熊澤 猛, 太田 滋俊, 長岡 孝明, 安岡 正喜, 神崎 修三, "シリカ-アルミナセラミックス(アルミナ含有量 74wt%)の焼結性と機械的性質に及ぼす原料粉末特性の影響", *日本セラミックス協会学術論文誌*, 99, 1228-1233 (1991).
- [30] H. Ohira, M.G.M.U. Ismail, Y. Yamamoto, T. Akiba, S. Somiya, "Mechanical properties of high purity mullite at elevated temperatures", *Journal of the European Ceramic Society*, 16, 225-229 (1996).

表 4-1 実験に用いた前駆体の化学組成と比表面積

Sample	Composition	Specific surface area m ² /g
S	99.9 wt % SiO ₂	177
64A	63.7 wt % Al ₂ O ₃	170
69A	69.1 wt % Al ₂ O ₃	196
71.3A	71.3 wt % Al ₂ O ₃	215
74A	73.9 wt % Al ₂ O ₃	223
Al	99.9 wt % Al ₂ O ₃	157

表 4-2 シリカ/アルミナを添加した粉末の添加量と仮焼粉碎後の比表面積

Sample	Mullite precursor	Alumina wt%	Silica wt%	Specific surface area m ² /g
71.8A(64A+22.3Al)	64A	22.3	-	22.6
71.8A(69A+8.7Al)	69A	8.7	-	28.7
72.0A(71.3A+2.4Al)	71.3A	2.4	-	32.6
71.8A(74A+2.8S)	74A	-	2.8	29.2

表 4-3 アルミナを添加した粉末のアルミナ含有量と予想される構成相

Sample	Mullite precursor wt%	Alumina wt%	Alumina content wt%	Estimated phase at 1650 °C
71.3A	100.0	0.0	71.3	Mullite + Liquid
72.0A(71.3A+2.4Al)	97.6	2.4	72.0	Mullite + Liquid
72.5A(71.3A+4.2Al)	95.8	4.2	72.5	Mullite
73.1A(71.3A+6.3Al)	93.7	6.3	73.1	Mullite

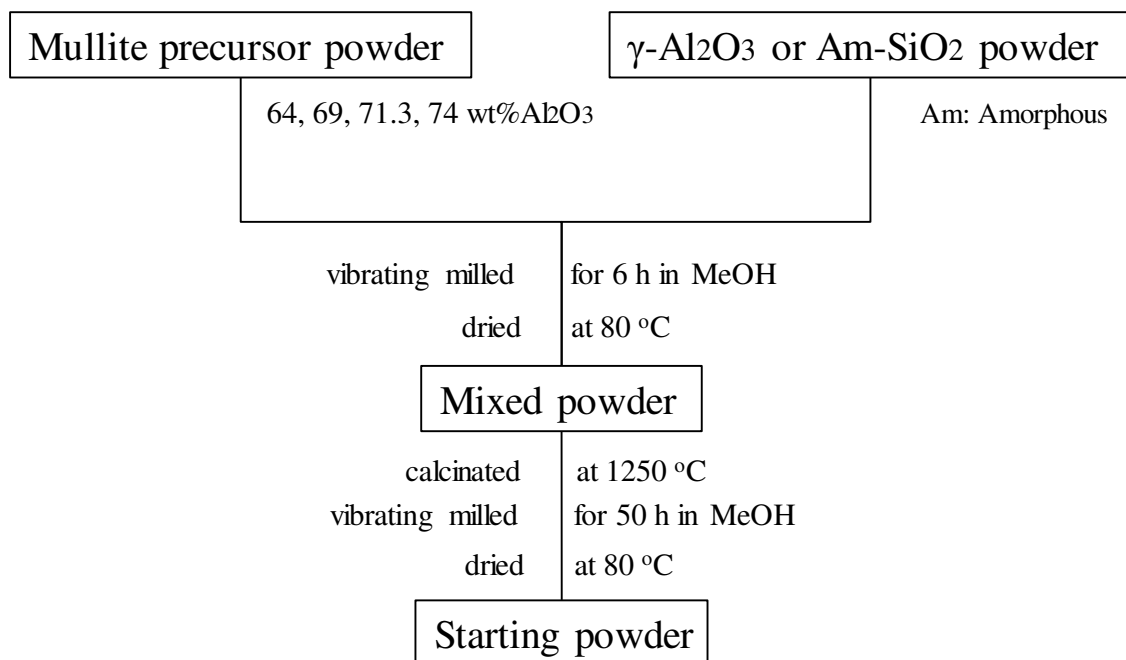


図 4-1 粉末の調製フロー

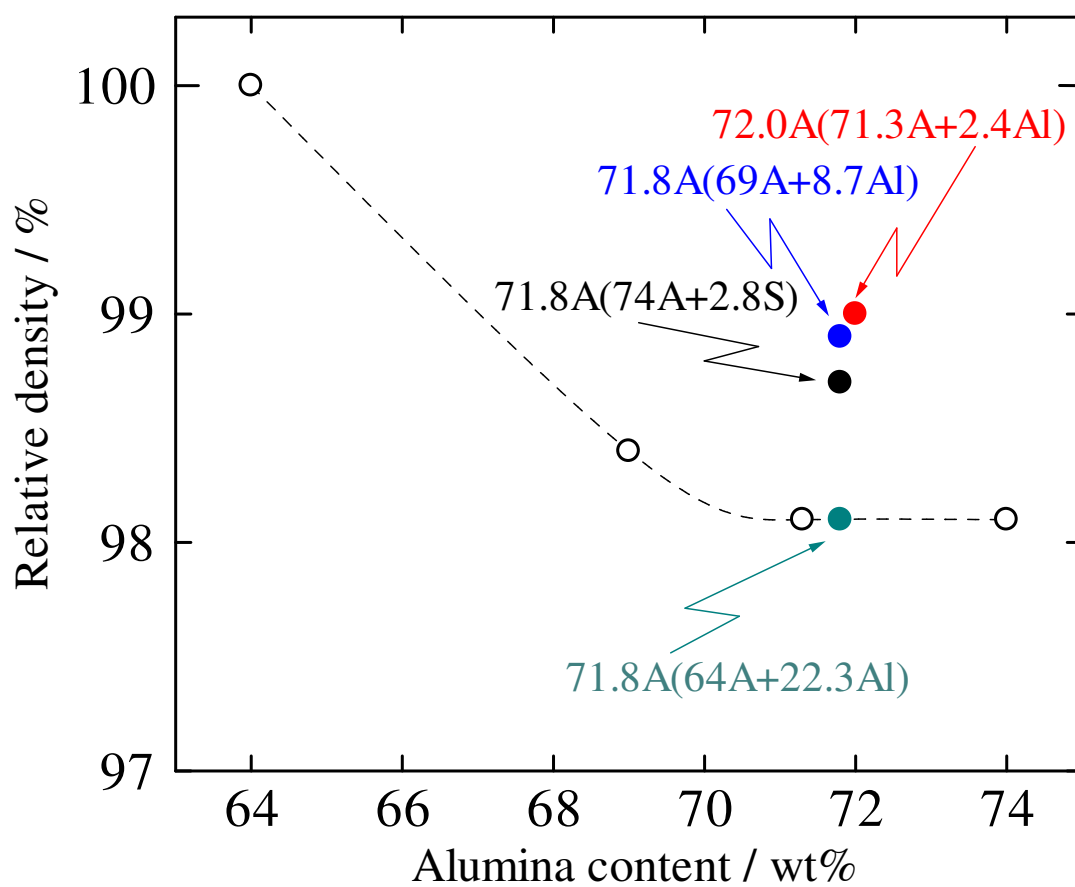


図 4-2 化学量論組成近傍におけるシリカ/アルミナ添加によるアルミナ含有量と相対密度 (焼成条件 1650 °C 4 時間)

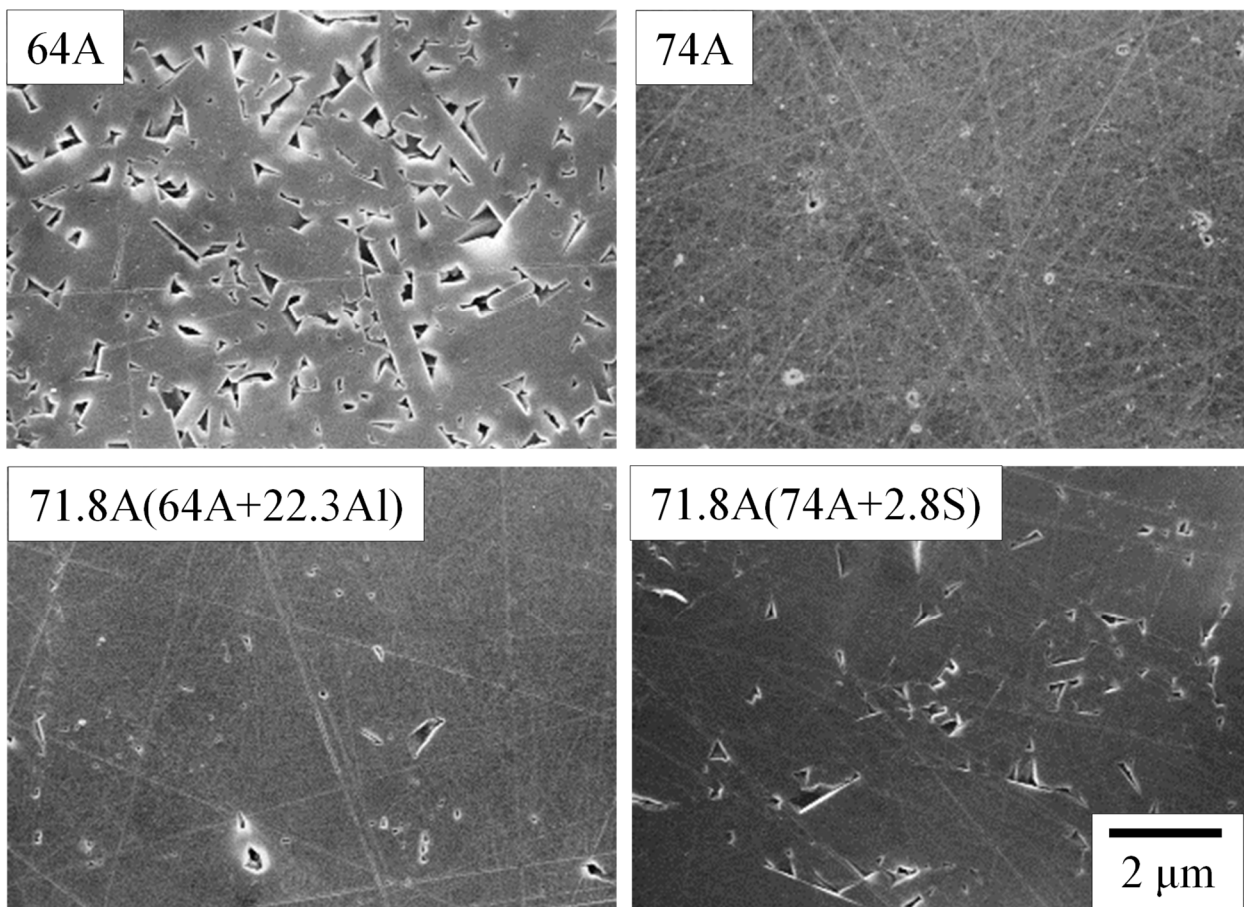


図 4-3 シリカ/アルミナ添加による化学量論組成近傍ムライトセラミックスの SEM 写真(化学エッチング面) (焼成条件 1650 °C 4 時間)

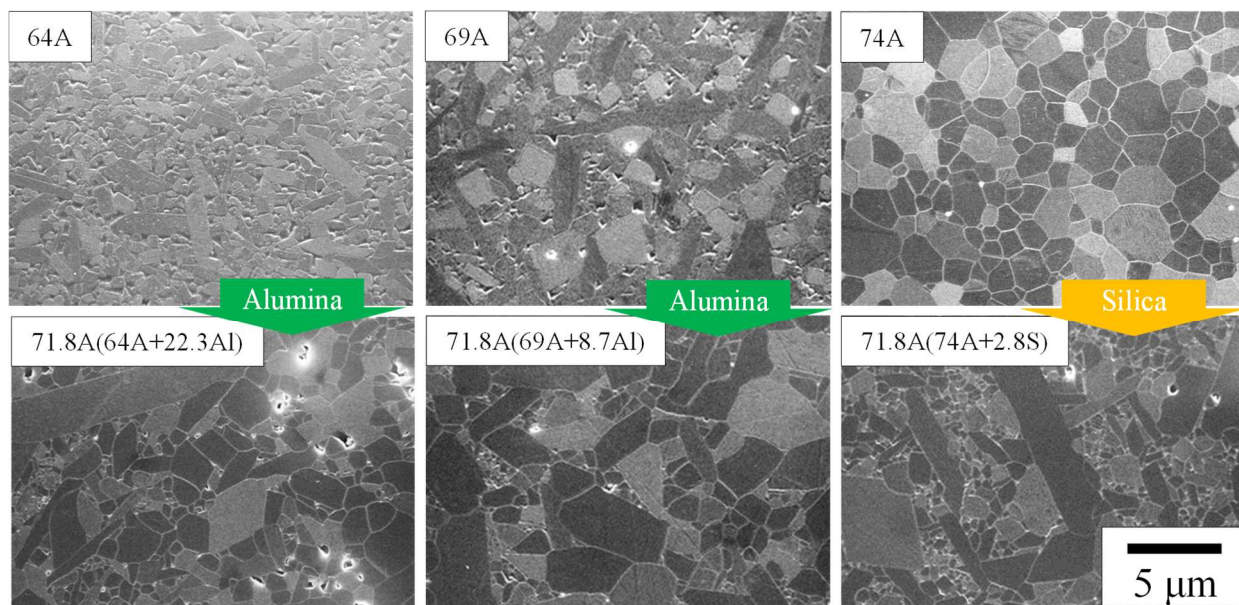


図 4-4 シリカ/アルミナ添加による化学量論組成近傍ムライトセラミックスの微構造変化の SEM 写真(熱エッチング面) (焼成条件 1650 °C 4 時間)

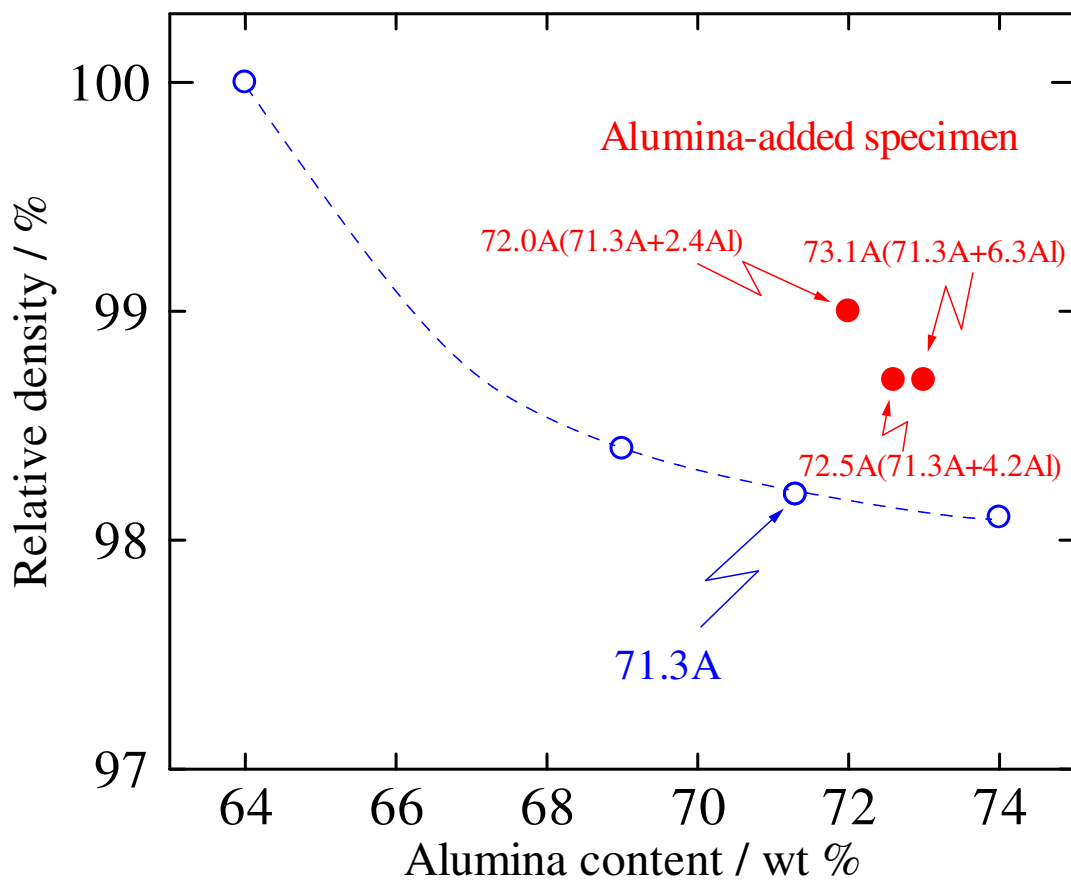


図 4-5 アルミナ添加による化学量論組成近傍ムライトセラミックスの
 相対密度の変化 (焼成条件 1650 °C 4 時間)

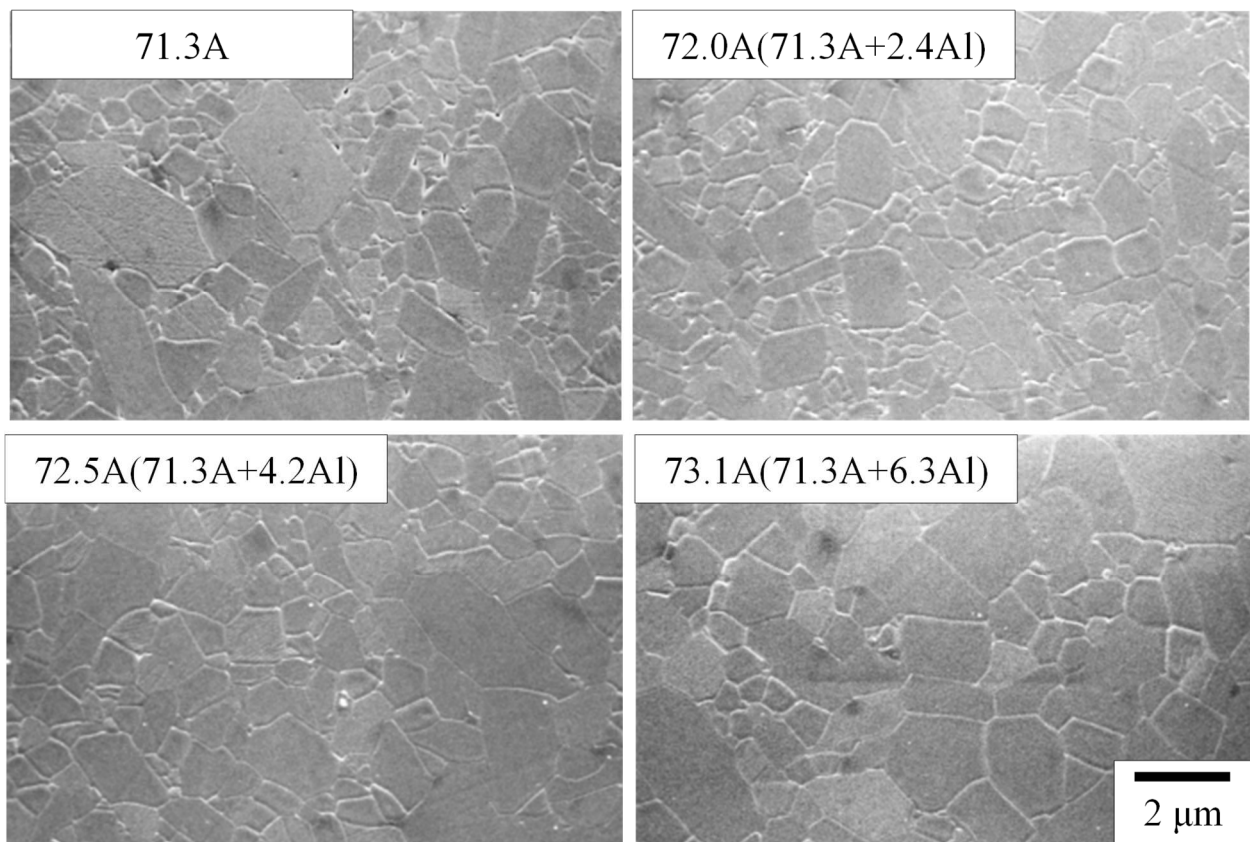


図 4-6 アルミナ添加による化学量論組成近傍ムライトセラミックスの微構造変化
(焼成条件 1650 °C 4 時間)

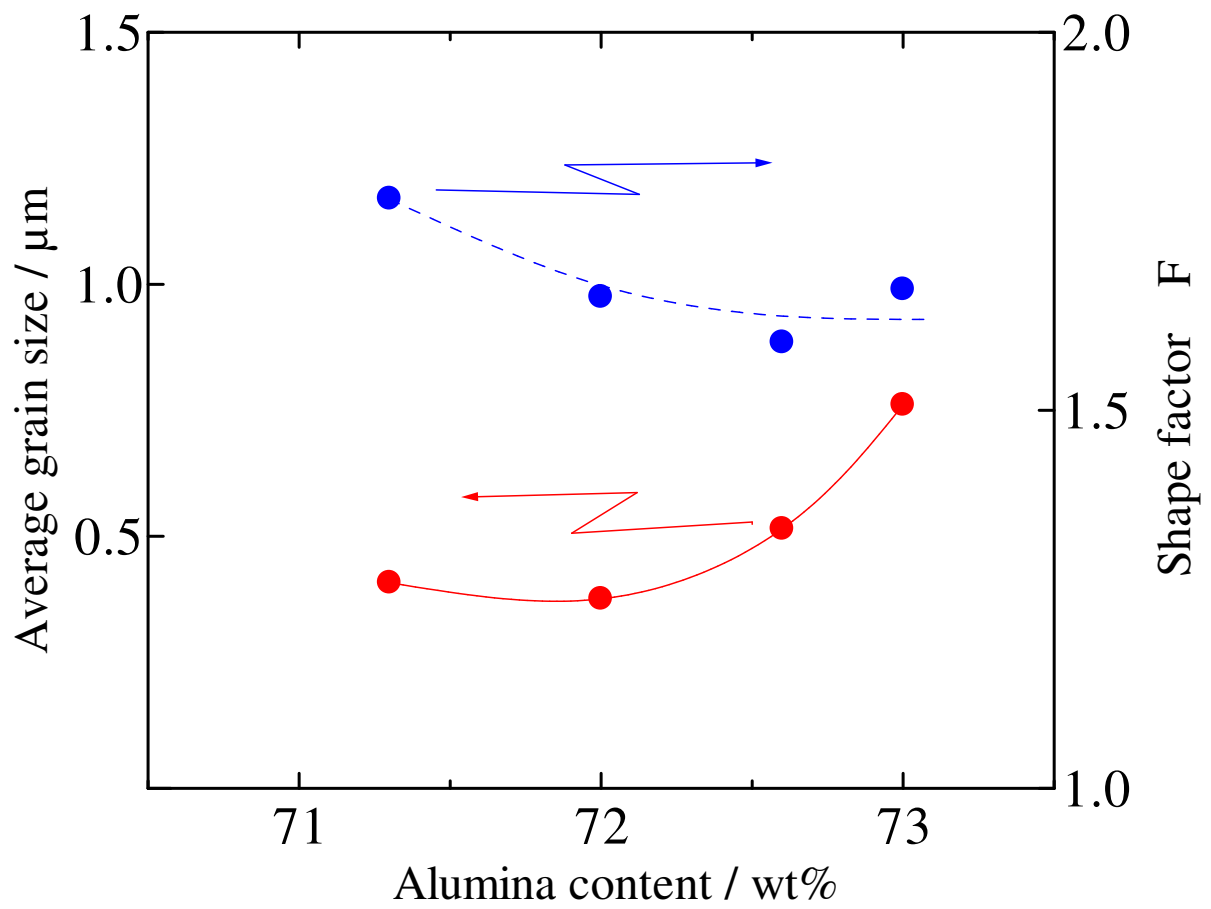


図 4-7 アルミナ添加による化学量論組成近傍ムライトセラミックスの平均粒径と形状係数 F の変化

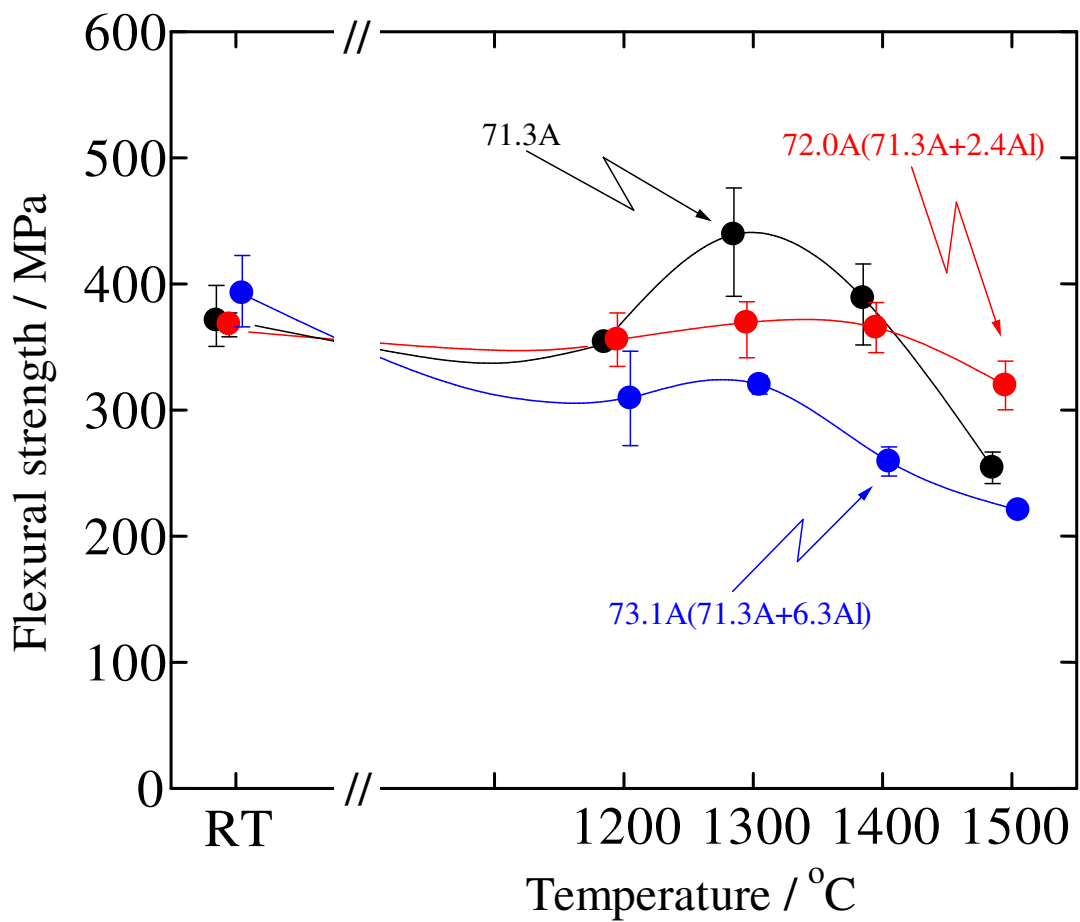


図 4-8 アルミナ添加による化学量論組成近傍ムライトセラミックスの抗折強度の温度依存性

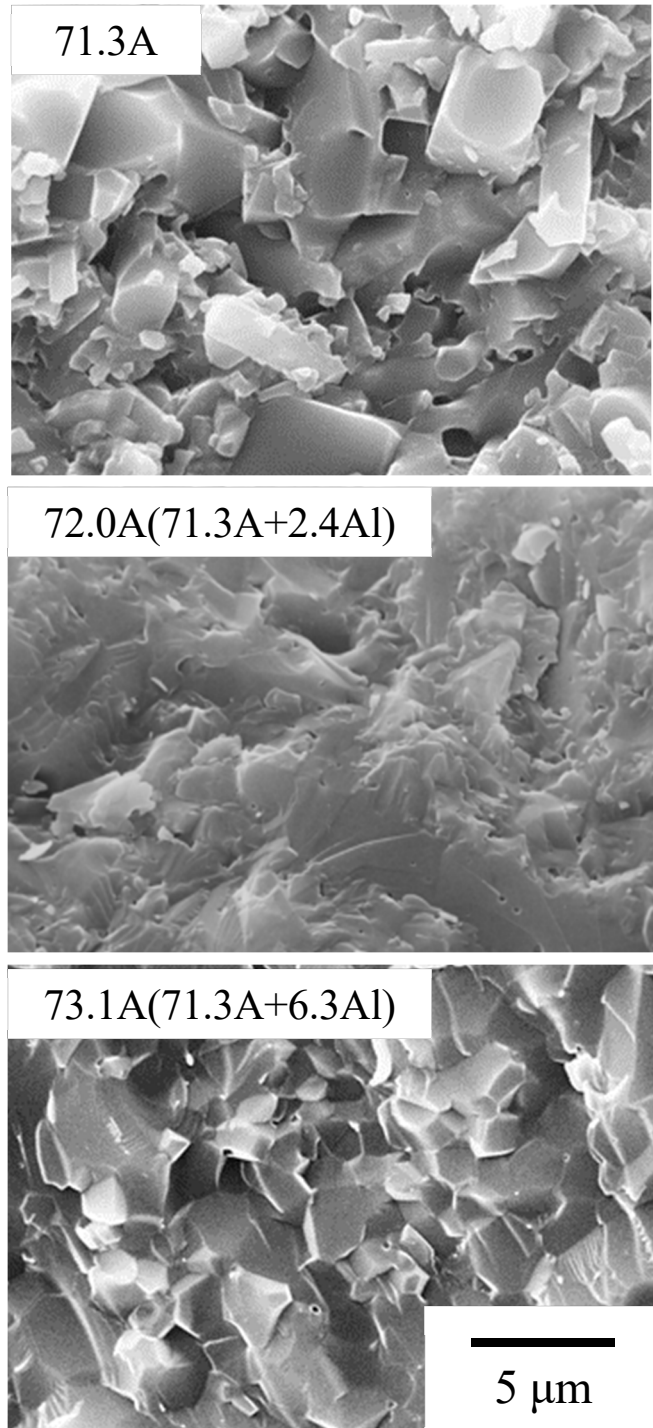


図 4-9 アルミナ添加による化学量論組成近傍ムライトセラミックスの代表的な破面（強度評価温度 1500 °C）

第5章 総括

5.1. 結論

高純度ムライトセラミックスは、比較的容易に入手できるシリカとアルミナから構成されている酸化物の構造材料であり、酸素が存在する大気中の高温で安定である。そして、ムライトは共有結合性が強く、高温まで強度低下の少ない材料である。このことから、大気中で使用する高温構造材料として期待されている。しかしながら、その実用化の障害となる要因として、①焼成温度を高温にする必要がある、②1400℃以上で強度が著しく低下する、という課題を有している。そこで本研究の目的は、高密度で大気中1400℃以上の温度条件下で機械的特性に優れたムライトセラミックスを作製するための基礎的な知見を得ることとした。そして、工業的に応用可能な製造プロセスを開発することを目指した。その手法として、焼成時に焼結を促進する液相を制御することによりち密化を図り、その液相を焼結後に減少させる遷移的液相焼結法を提案した。さらにプロセス因子を最適化することで、優れた高温構造材料としてのムライトセラミックスを創製する最適条件を探索した。その結果、本研究ではムライトセラミックスを液相の生成によりち密化を図り、その後添加したアルミナと液相の反応を連続的に進めることにより残存するガラス相の量を軽減し、1500℃での超高温で高い強度を示すことを明らかにした。本研究において、各章で以下のような結論を得た。

第1章「緒言」では、本研究の背景としてのムライトセラミックスを研究することの意義を述べた。そして、これまで報告されている高温構造材料の基本的な特性とそれらの応用についてまとめた。また、高温構造材料におけるムライトの位置づけや他の材料との比較をすることにより、ムライトセラミックスの課題を明確にした。そして、高温で優れた機械的特性を示す高純度ムライトセラミックスの原料粉末の調製から、機械的特性についての既往の研究内容について詳細に示した。さらに、難焼結材料のち密化に関する研究事例を紹介した。本研究で採用した液相をち密化後結晶化する方法や液相を一時的に活用してち密化し、その後焼成中に反応等によりガラス相を結晶化する手法である遷移的液相焼結法のこれまでの事例を示した。最後に、上記内容を踏まえて本研究の目的及び本論文の構成を示した。

第2章「高純度ムライトセラミックスの焼結性、微構造及び機械的特性に及ぼすプロセス因子の検討」では、高純度ムライトセラミックスの焼結性に及ぼす組成（シリカ-アルミナ比）の影響を検討した。用いた原料粉末は、非晶質から中間相を生成しないで980℃付近でムライト化する噴霧熱分解法で調製した。そして、焼結性に及ぼす原料粉末の調製方法の影響の検討については、非晶質からの中間相の生成温度や中間相の生成量の異なる粉末を用いた。調べた組成は、化学量論組成と高温でムライト単相であるアルミナ含有量74 wt%組成の2条件で詳細に行った。さらに、微構造と機械的特性に及ぼすプロセス因子の影響は、組成と調製方法及び熱処理条件について調べた。その結果、焼結性、微構造及び機械的特性に及ぼすプロセス因子について、以下の知見を得た。そして、得られた知見をもとに、ち密で高温での機械的特性の優れたムライトセラミックスを作製するための可能性を導いた。

✓ 焼結性

- 1) 化学量論組成ムライトセラミックスに比べてシリカリッチ組成ムライトの焼結性は、液相の生成によりち密化が促進し、ち密化の程度は液相の量に依存した。

- 2) 1650 °Cでの焼成において、ムライト単相組成及びアルミナリッチ組成をもつムライトの焼結性は、液相が生成するムライトセラミックスより劣っていた。
- 3) 本研究で用いた化学量論組成ムライト原料粉末の焼結性は、ムライト化の過程で中間相が生成する粉末が優れていた。この理由は、組成の均質性の差により高温で液相が生成し、生成した液相により密化したためであると考えられる。
- 4) 焼成温度でムライト単相組成であるアルミナ含有量 74 wt%組成では、粉末の仮焼や粉碎条件を最適化することにより原料調製方法による焼結性の差は小さく、中間相の影響も小さかった。

✓微構造

- 1) ムライトの微構造はアルミナ含有量に起因する第 2 相の存在に依存し、液相の生成する組成では共晶温度以上の熱処理により液相が生成して、ムライト粒子は柱状に異常粒成長した。
- 2) 1650 °Cでの焼成において、ムライト単相組成及びアルミナリッチ組成のムライト粒子は等軸状を示した。
- 3) 液相が生成する組成のムライト粒界相は非晶質であり、ほぼシリコンと酸素で構成されるガラス相であった。

✓機械的特性

- 1) ムライトセラミックスの機械的特性は、粒界に存在するガラス相の有無により大きく異なった。また、ガラス相の存在しないムライト単相組成及びアルミナリッチ組成では、抗折強度、破壊靱性値、弾性率は温度の上昇とともに低下する傾向を示した。
- 2) ガラス相の存在するムライトセラミックスの抗折強度、破壊靱性値は、いずれの組成でも 1300 °Cまでは室温より高い機械的特性を示した。
- 3) 高温での機械的特性はガラス相の増加とともに一定の組成範囲で向上し、アルミナ含有量 68 wt%のムライトセラミックスでは、1300 °Cの抗折強度は室温の約 1.6 倍の 550 MPa、破壊靱性値は 4.7 MPa/m^{1/2}であった。
- 4) ガラス相を内在するムライトセラミックスの 1400 °Cにおける抗折強度は、1300 °Cよりも低下する傾向を示した。
- 5) 少量のガラス相の存在によりムライトセラミックスへの高温での応力の負荷は緩和されるとともに、ガラス相中でのき裂先端の鈍化により高い強度を示した。
- 6) ムライト単相組成における原料調製方法の高温での機械的特性への影響は小さく、本研究の実験範囲では 1500 °Cでの強度は室温強度の 50%程度であった。

第 3 章「高純度ムライトセラミックスの粒界ガラス相の結晶化の効果」では、シリカリッチのムライト原料粉末を用い、焼結性に及ぼすシリカ-アルミナ比の影響について詳細な評価を行った。そして、シリカリッチ組成のムライト原料粉末が、低温で高い焼結性を示すことを明らかにした。次に、作製したシリカリッチムライトセラミックスの粒界に存在するガラス相をクリストバライト化するための熱処理条件を検討した。その結果、1500 °Cで 120 時間熱処理を行った試料はき裂もなく、得られたクリストバライトは数十 nm サイズであることを示した。さらに、ムライトセラミックス中のクリストバライト粒子の体積変化を伴う $\alpha \leftrightarrow \beta$ 相転移の影響を調べ、粒界ガラス相のクリストバライト化の機械的特性に及ぼす効果を調べた。そしてクリストバライト化が作製したムライトセラミックスの機械的特性に

悪影響を及ぼさないことを明らかにした。その結果、ムライトセラミックスを焼結後に熱処理して粒界相をクリストバライト化することにより、1400℃までの高温強度に優れたムライトコンポジットセラミックスを創製する新規なプロセスを開発した。

第4章「遷移的液相焼結法による高温高強度ムライトセラミックス」では、出発原料としてシリカ-アルミナ含有量の異なる化学量論組成近傍の前駆体に、微細なシリカやアルミナを添加して組成を最適化した。そして、組成や添加物の違いによる焼結性やムライト化反応に及ぼす影響を詳細に調べた。また、シリカリッチ組成前駆体へのアルミナ添加が、ち密化と液相のムライト化反応をともに促進することが確認できた。さらに、化学量論組成近傍の原料粉末にアルミナを添加し、ムライト単相組成より僅かにシリカリッチ側の組成に制御することにより、高密度で1500℃での強度低下の少ないムライトセラミックスを得られることが明らかになった。すなわち、本研究で提案した新規な遷移的液相焼結法により、高温構造材料として優れた特性の高純度ムライトセラミックスの創製が可能であることを明らかにした。

第5章では、第2章から第4章までを総括し、本研究の結論と本研究の意義・今後の展望を示した。

5.2. 本研究の意義・今後の展望

本研究の目的は、ムライトセラミックスをち密化し、大気中で1400℃以上の高温で高い抗折強度を示すムライトセラミックスを得ること、そして新規な遷移的液相焼結法を提案した。ち密化を図るために、焼成時に相当量の液相が生成するシリカ-アルミナ比の粉末を用いて高密度のムライトセラミックスを調製した。そして、ムライト粒界ガラス相をクリストバライトに結晶化することにより強度低下を招くガラス相を低減し、高温で高い強度を得ることを示した。さらに、焼成時に僅かに液相が生成する化学量論組成近傍の粉末にアルミナを添加することにより、液相を高度に制御することを試みた。つまり、液相の生成によりち密化を図り、その後に添加したアルミナと液相の反応を連続的に進めることにより残存するガラス相の量を軽減し、高温での高い強度を示すことを明らかにした。

提案したプロセスは Si_3N_4 セラミックスや SiC セラミックスと比較して、汎用的な原料を用いることで目的を達成することが可能であった。また、 Si_3N_4 セラミックスや SiC セラミックスと比較してムライトセラミックスは、低温で大気中の焼成が可能であるため環境に配慮した材料である。さらに、ムライトセラミックスは酸化物であることから、大気中1500℃以上の高温でも安定な材料である利点を有している。そのため、提案したプロセスにより作製したムライトセラミックスは、工学的に有望視される材料であるといえる。また、本研究で有用性が示された遷移的液相焼結法は、高温で使用が期待されている難焼結性セラミックスの製造プロセスとしても高い可能性を有している。

しかし、本研究では焼成中の液相の生成、その液相による焼結挙動への効果、液相と添加したアルミナとの反応、残存する液相に起因するガラス相の量の測定などの直接的な観察結果を得るに至っていない。これらの現象の詳細な解明は、学術的にも本研究の成果を産業上使用可能な材料に展開するうえで必要不可欠であると考えられる。さらに、本研究で開発した新規プロセスを工業的に実用化するためには、出発原料に含まれる不純物や生成するガラス相の量を制御できる普遍的なプロセスまで進展するための対策が今後の課題であると言える。

従来から窯業製品の重要な構成相として使用されてきたムライトを高純度化し、比較的省エネルギーで密化するプロセスの開発は、高温で高い機械的特性を示す高純度ムライトセラミックスの創製の実現を可能にする。そして、この様にして開発された高純度ムライトセラミックスは、今後高温で利用されるち密で高強度である構造用材料だけではなく、高性能な断熱材等の様々な部材へ応用範囲の拡大が期待される。

本論文に関連した著者の発表論文

第2章

- 1) 熊澤 猛, 神崎 修三, 浅海 順治, 阿部 修実, 田端 英世, "噴霧熱分解により合成したシリカ-アルミナ粉末の焼結性", 窯業協会誌, 94, 485-490 (1986).
- 2) 熊澤 猛, 神崎 修三, 太田 滋俊, 田端 英世, "シリカ-アルミナセラミックスの機械的特性に及ぼす化学組成の影響", 日本セラミックス協会学術論文誌, 96, 85-91 (1988).
- 3) T. Kumazawa, S. Ohta, S. Kanzaki, S. Sakaguchi, and H. Tabata, "Elastic Properties of Mullite Ceramics at Elevated Temperature", Journal Materials Science Letters, 8, 47-48 (1989).
- 4) 熊澤 猛, 太田 滋俊, 長岡 孝明, 安岡 正喜, 神崎 修三, "シリカ-アルミナセラミックス(アルミナ含有量 74wt%)の焼結性と機械的性質に及ぼす原料粉末特性の影響", 日本セラミックス協会学術論文誌, 99, 1228-1233 (1991).
- 5) 熊澤 猛, 尾関 文仁, 鈴木 久男, "化学量論組成原料粉体からのムライトセラミックスの焼結性と機械的特性に及ぼす前駆体調製プロセスの影響", 粉体工学会誌, 56, 519-525 (2019).

第3章

- 6) T. Kumazawa and H. Suzuki, "Improvement in sinterability and high-temperature mechanical properties by grain boundary design for high purity mullite ceramics: Crystallization of grain-boundary glassy phase", Journal of the Ceramic Society of Japan, 128, 685-692 (2020).

第4章

- 7) T. Kumazawa, H. Suzuki, "Transient Liquid Phase Sintering of High-Purity Mullite for High-Temperature Structural Ceramics", Ceramics International, 47, 12381-12388 (2021).

謝辞

本論文をまとめるにあたり、研究の方向づけから詳細に至るまでご指導ご助言を賜った静岡大学 鈴木 久男教授 (現名誉教授) 及び脇谷 尚樹教授に心から感謝申し上げます。また、本論文の審査への対応や貴重なご意見等を賜りました静岡大学 符 徳勝教授, 島村 佳伸教授, 坂元 尚紀准教授に厚く御礼申し上げます。

本研究の基礎部分の研究では、産業技術総合研究所中部センター 元所長 神崎 修三博士にご指導いただきました。深く感謝申し上げます。また、セラミックスの粒成長及び高温でのセラミックスの変形に関して、産業技術総合研究所 マルチマテリアル研究部門 前部門長 吉澤 友一博士より貴重なご助言をいただきました。ここに謹んで謝意を捧げます。

本研究の実施及び静岡大学大学院への入学に深い理解と論文作成のために様々なご配慮をいただいた美濃窯業株式会社 代表取締役社長 太田 滋俊博士, 取締役専務執行役員 中島 正也氏, 役員の皆様に深く感謝申し上げます。さらに、美濃窯業株式会社 技術研究所 元所長の土屋 芳樹氏, 関根 圭人博士, とともに実験で汗をかいた徳永 浩三氏, 水野 克久氏並びに社内関係者の皆様には様々なご協力と貴重なご助言をいただき、心から御礼申し上げます。

最後に、これまであたたかく見守り、様々な支援をしてくれた妻 幸子に心より感謝します。

熊澤 猛