

(課程博士・様式7) (Doctoral qualification by coursework, Form 7)

学位論文要旨

Abstract of Doctoral Thesis

専攻： 光・ナノ物質機能

氏名： 熊澤 猛

Course : Optoelectronics and Nanostructure Science

Name : Kumazawa Takeshi

論文題目：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

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

論文要旨：

Abstract :

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構造材料であり、酸化物であることから酸素が存在する大気中の高温でも安定である。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ので、大気中でも使用可能な高温構造材料として期待されている。しかし、ち密化のために高温で焼成する必要があることから焼結後にガラス相が残存し、1400 °C 以上で強度が著しく低下するという課題を有している。そこで本研究では、大気中 1400 °C 以上の超高温下という過酷な条件でも機械的特性に優れたムライトセラミックスを作製することを目的とした。そして、プロセッシングの基礎的な知見を得た後に、高温機械特性を改善するために粒界構造の制御する新規な手法を提案した。さらに、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。すなわち、焼成時にち密化を促進する液相の生成量と均質性を制御することでち密化を図り、焼結後に液相による残存ガラス相を減少させる遷移的液相焼結法を提案した。また、プロセス因子を最適化することで、優れた超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ことに成功した。本論文は以下のような構成とした。

第1章では、本研究の背景としてムライトセラミックスを研究することの意義、報告されている高温構造材料の基本的な特性についてまとめた。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、高純度ムライトセラミックスの原料粉末の合成から機械的特性について、既往の研究内容をまとめて解析した。さらに、難焼結材料のち密化に関する研究事例を紹介し、遷移的液相焼結法の報告例を検討した。そして、本研究の目的及び本論文の構成を示した。

第2章では、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組成(シリカ-アルミナ比)、熱処理条件や原料粉末の合成方法の影響について調べた。その結果、焼成時の液相生成量やその均質性が焼結挙動に大きな影響を与えることを明らかにした。しかし、原料粉体の合成条件やその後のプロセス条件により焼結中の液相生成量が大きく異なるために、焼結後に残存するガラ

ス相や微構造が異なる。そして、得られた焼結体の機械的特性にも、これらの条件が大きな影響を与えることを明らかにした。以上の結果から、高温で機械特性が優れたムライトセラミックスの創製には 2 つの方法があると思われる、これらのプロセス条件を第 2 章の結果から推測して提案した。すなわち、シリカリッチ組成ムライトセラミックスの粒界を熱処理により結晶化させる方法、及びアルミナ又はシリカをムライト前駆体に微量添加し、焼成時に生成した液相を活用したち密化の促進とその後の添加物と残留する液相との高温での反応により粒界相をムライト化させる方法である。

第 3 章では、シリカリッチのムライト原料粉末を用いた場合に、低温でも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。そして、1500 °C で 120 時間熱処理を行うことにより、き裂もなく数十 nm サイズのクリストバライトが焼結後の粒界に生成していることを示した。さらに、この様に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粒子は、比較的高温で体積変化を伴う $\alpha \leftrightarrow \beta$ 相転移が生じるので、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か検討した。その結果、焼結後の長時間の熱処理で粒界相をクリストバライト化することで、1400 °C での高温強度に優れたムライ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 章では、化学量論組成近傍のシリカ-アルミナ含有量の異なる前駆体に、微細なシリカあるいはアルミナを添加して原料粉末を調製した。そして、これらの原料粉末の組成や添加物の違いによる焼結性、焼成中に生成する液相のムライト化反応に及ぼす影響を詳細に調べた。その結果、若干のシリカリッチ組成ムライト前駆体に微細なアルミナを均一に分散させた原料粉末では、ち密化とムライト化反応を伴って焼結中に促進することを確認した。さらに最適な原料組成を検討した結果、焼結温度における固溶領域のアルミナ下限値のアルミナ含有量 72.4 wt% (1650 °C) よりわずかにシリカリッチ側の組成に制御した原料粉末を用いることで、高密度で超高温 (1500 °C) でも強度低下の少ないムライトセラミックスを創製することに成功した。すなわち新規な遷移的液相焼結法の開発により、超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。

以上