

博士学位論文

(内容の要旨及び論文審査の結果の要旨)

Masaki Katayama

氏名 片山 正貴
学位の種類 博士 (工学)
学位記番号 博 甲 第45号
学位授与 平成26年2月27日
学位授与条件 学位規定第3条第3項該当
論文題目 **Quantitative Analysis of Microstructure of Silicate Ceramics and its Relationship to Thermal Expansion Property**
(珪酸塩セラミックスの微構造の定量解析及び熱膨張特性との関係)
論文審査委員 (主査) 教授 小林雄一¹
(審査委員) 教授 中島 剛¹ 教授 平野正典¹ 教授 大澤善美¹

論文内容の要旨

Quantitative Analysis of Microstructure of Silicate Ceramics and its Relationship to Thermal Expansion Property

(珪酸塩セラミックスの微構造の定量解析及び熱膨張特性との関係)

コーディエライト ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) は六方晶系に属しており、その結晶構造に起因して a 軸には正の、 c 軸には負の熱膨張係数を示す熱膨張異方性結晶である。結晶格子の平均熱膨張係数は $1.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 程度を示すことが分かっている。コーディエライトセラミックスも一般的には結晶軸の平均値と同様の $1.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 程度の低い熱膨張係数を示すことが知られている。一方、板状珪酸塩を主原料として押し出し成形によって調製されるコーディエライトセラミックスは $1.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 以下の極めて低い熱膨張係数を有しており、自動車排気ガス浄化用触媒担体等の耐熱衝撃性が必要な用途に利用されている。この極めて低い熱膨張係数は熱膨張異方性によって発生するマクロクラックや結晶の優先配向によるものである。マクロクラックの発生には”ドメイン”と呼ばれる二次粒子が影響すると報告されているが、このドメイン構造が定量的に評価された例は極めて少なく、熱膨張特性との相関関係は明らかになっていない。また結晶の優先配向は原料のカオリナイトの配向性に起因するものと考えられてきたが、カオリンと同様の板状珪酸塩であるタルクの影響は検討されておらず、詳細な優先配向メカニズムも今まで検討されてこなかった。近年、室温付近で極めてゼロ熱膨張

に近い材料が半導体等の分野で求められており、無配向でマクロクラックフリーなコーディエライトセラミックスがこの用途への応用に期待されている。すなわち、用途に応じて熱膨張特性を任意に制御することが望まれている。これを達成するためには、顕著な低熱膨張性を示す要因を明らかにすることが必要不可欠である。

本論文は7章で構成されており、コーディエライトが光学異方性結晶である点を利用し、薄片の偏光顕微鏡観察によってコーディエライトのドメイン構造を観察した。コンピュータソフトによってその観察画像をデジタル解析することでドメイン構造を定量化し、熱膨張特性との相関関係を明らかにした。また板状珪酸塩がコーディエライト結晶の優先配向に及ぼす影響を詳細に検討した。さらに優先配向メカニズムを明らかにするため異なる原料の界面の加熱生成物やその配向性を検討した。

1章では、現代の科学技術の発展によって珪酸塩セラミックスとともにファインセラミックスが様々な分野で利用されるようになったことを記述した。また優れた特性を持つ珪酸塩セラミックスもファインセラミックスと同様に原料及びプロセスを厳密に制御することで特性がさらに向上した結果、様々な産業分野で利用されていることを記述した。それらの珪酸塩の中でもコーディエライトは極めて特徴的で優れた特性を有するため多くの研究者のターゲットになり、実用されていることを記述し、コーディエライトの特徴や様々な研究例から本研究の背景、動機、目的を記述した。

2章では、岩石中の結晶の同定に使用する偏光顕微鏡をコーディエライトセラミックスの微構造的特徴である二次粒子組織 (ドメイン構造) の観察に応用した。またそ

の偏光顕微鏡画像をデジタル解析することでドメインの大きさとその分布を定量的に評価できることを示した。またムライトセラミックスの一次粒子も電子顕微鏡画像のデジタル解析によって定量することができた。

3章では、アルミナゾル、シリカゾル及び微粒の水酸化マグネシウムから緻密なコーディエライト焼結体を調製し、その微構造と熱膨張特性の相関関係について検討した。酸化物ゾルの混合物は過渡的にスピネル、エンスタタイト、クリストバライト及びサフィリン等の中間相を生成するが、1300°C以上で焼成することによって α -コーディエライト単一相になった。酸化物ゾル混合物の成形体を1300°C以上で焼成することによって98%程度の相対密度を有する極めて緻密なコーディエライト焼結体を作製できた。緻密なコーディエライト焼結体は、サブミクロンの一次粒子が方位を揃えて並ぶ領域（ドメイン構造）を有していた。偏光顕微鏡による観察画像をデジタル解析することによってドメインを定量化した結果、焼結体のドメインサイズと熱膨張係数の間には相関関係が認められ、40 μm 以上の平均ドメインサイズを有するコーディエライト焼結体は熱膨張係数が結晶軸の平均値と同様の $1.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ から $0.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 程度に低下することがわかった。この顕著に低い熱膨張係数は粗大ドメイン間の熱膨張係数異方性を定量的に評価することによって、部分的マイクロクラック発生モデルとして説明することができた。

4章では、数種類のカオリン、大小様々なタルク及びアルミナゾルの混合粉末からコーディエライトセラミックスを調製し、使用したタルクの配向性と生成したコーディエライトの配向性を成形体及び焼結体の加圧表面をX線回折測定することによって検討した。3 μm 以上のタルクは大きな形状異方性を示すようになり、一軸加圧時にそのc軸が加圧面と垂直に選択配向することがわかった。組み合わせに用いたカオリンの粒子特性にも影響を受けるものの、生成したコーディエライトの結晶配向性はタルクが配向するのととも増加した。さらに使用したカオリンの形状異方性や結晶構造等の粒子特性の影響を除外するため、仮焼によって非晶質化した後に微粉碎したカオリンと粗大なタルクからコーディエライトを調製したところ、一軸加圧時に粗大なタルクは選択配向し、生成したコーディエライトも高い配向性を示した。この結果から、コーディエライトの優先配向はタルクの粒径及び配向性に起因することが明らかとなった。また5 μm 以下のカオリンと3 μm -5 μm のタルクを使用することによって95%程度の相対密度と85%の高い配向性 $[I_{110} / (I_{110} + I_{002})]$ を示す緻密で高配向したコーディエライト焼結体が作製できた。

5章では、カオリン及びタルクの仮焼物、もしくはカオリン及びタルクと同様の化学組成を有する酸化物ゾル混合物をそれぞれ異なる組成物成形体の表面にコーティン

グし、加熱時に成形体とコーティング層の相互拡散による生成物や、生成したコーディエライトの配向性を検討した。1200°C以上で熱処理すると、 Al^{3+} もしくは Mg^{2+} が加熱によって相互拡散することでコーティング層と成形体の界面にコーディエライト結晶が生成した。いずれの組み合わせでも、1345°C以下で熱処理すると、界面で生成したコーディエライトのc軸が積層界面と平行に優先配向した。この結果から、異なる組成物（ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ と $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$ ）の界面がコーディエライト結晶核の形成と成長を支配していることが示唆された。一方、1350°Cで熱処理した場合は、加熱による相互拡散の進行とともに表面層の組成が $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の最低共融点に到達した結果、界面付近に熔融液体が生成した。一度配向生成したコーディエライトはこの熔融液体に溶解しながら再析出し、その配向の方位が変化することがわかった。

6章では、比較的高純度のカオリンと数種類のアルミナの反応焼結によって、ムライト単相から成る緻密なセラミックスを調製した。アルミナと1 μm 以下に精製したカオリンの混合物は加熱反応性や焼結性が著しく向上した。アルミナの粒径がカオリンとの加熱反応に及ぼす影響を検討した結果、アルミナとカオリンの加熱反応過程で得られたセラミックスの微構造が使用するアルミナの粒径に依存して変化することが明らかとなった。ムライト組成に調整した精製カオリンとサブミクロンの微粒アルミナの混合物を1650°Cで1時間焼成することによって98%以上の相対密度を有する極めて緻密な焼結体が作製できた。また、その微構造はサブミクロンの微細で均一なムライト粒子から構成されていることが画像解析による定量評価から明らかになった。

7章では本研究の総括として各章で得られた結論をまとめて記述した。

論文審査結果の要旨

自動車排ガス浄化用触媒担体に利用されている押し出し成形によるコーディエライトセラミックスは極めて低い熱膨張係数を示すことが知られており、この低熱膨張性は熱膨張異方性によって発生するマイクロクラックや結晶の優先配向によるものであることが知られている。また、二次粒子組織であるドメイン構造がマイクロクラックの発生に影響を及ぼすことが分かっているが、電子顕微鏡による観察ではドメイン構造の定量評価は極めて困難である。一方、コーディエライト結晶の優先配向は原料の板状カオリナイトが成形時に配向することによるものと報告されており、カオリナイト以外の原料がコーディエライトの優先配向に及ぼす影響については検討されていない。近年、室温付近でゼロ熱膨張を示す材料が求められており、コーディエライトセラミックスをこの用途に応用するには熱膨張特性を任意に制御できる技術

が求められている。したがって顕著に低い低熱膨張性を示す要因の詳細を明らかにする必要がある。

本論文は、コーディエライトの光学異方性に着目し、鉱物学の分野で岩石中の結晶を同定するのに使用されている偏光顕微鏡をコーディエライトのドメイン構造観察に応用し、さらにコンピュータソフトウェアによってその観察画像をデジタル解析することでドメイン構造とマイクロクラックの相関関係を評価し、マイクロクラックによるコーディエライト焼結体の低熱膨張化を定量的に評価している。また原料である板状タルクの粒子径や配向性がコーディエライト結晶の優先配向に及ぼす影響や異なる原料の界面における加熱反応やコーディエライトの配向性を検討している。本論文は7章からなっており、各章の内容を下に記述する。

第1章では、研究の背景及び目的を諸言として記述している。

第2章では、岩石を構成する結晶の同定に使用する偏光顕微鏡をコーディエライトセラミックスのドメイン構造の観察に応用し、その画像をコンピュータソフトウェアによってデジタル解析することでドメインサイズとその分布を定量的に評価できることを見出している。また高強度珪酸塩であるムライトセラミックスの一次粒子も電子顕微鏡画像のデジタル解析によって定量できることも明らかにしている。

第3章では、アルミナゾル、シリカゾル及び微粒の水酸化マグネシウムから緻密なコーディエライト焼結体を得られ、 $40\mu\text{m}$ 以上のドメインを有するコーディエライト焼結体は熱膨張係数が一般的な値である $1.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ よりも著しく低い $0.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 程度を示すことを明らかにしている。ドメインの熱膨張異方性を定量的に評価することによって、この顕著に低い熱膨張性を部分マイクロクラック発生モデルとして提案している。

第4章では、原料である板状タルクの粒子径が生成するコーディエライトの配向性に及ぼす影響を検討し、 $3\mu\text{m}$ 以上の板状タルクは大きな形状異方性を示すようになるため一軸加圧時にその c 軸が加圧面と垂直に選択配向し、カオリン原料の配向性に関わらずコーディエライトの c 軸がタルクの c 軸と垂直に配向することを明らかにしている。さらに $5\mu\text{m}$ 以下のカオリンと $3\mu\text{m}$ - $5\mu\text{m}$ のタルクを使用することによって緻密で高配向したコーディエライト焼結体が作製できることも明らかにしている。

第5章では、カオリン及びタルクと同じ化学組成（それぞれ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ と $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$ ）を有するゾル混合粉末を異なる組成物の成形体にコーティングし、成形体とコーティング層の加熱による相互拡散挙動及び生成したコーディエライトの配向性を検討している。 1200°C 以上で熱処理することにより、 Al^{3+} 及び Mg^{2+} が相互拡散し、コーティング層と成形体の界面にはコーディエライト結晶が生成し、 1345°C 以下で熱処理した場合には、界面で生成したコーディエライトの c 軸が積層界面と平行に優先配向

することを確認している。異なる組成物の界面がコーディエライト結晶核の形成と成長を支配するためコーディエライト結晶が優先配向することを明らかにしている。一方、 1350°C で熱処理すると試料表面の化学組成が $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の最低共融点に到達するため界面付近に熔融液体が生成し、コーディエライトはこの熔融液体に溶解しながら再析出することでその配向性が変化することも見出している。

第6章では、比較的高純度なカオリンと数種類のアルミナの加熱反応の相違を検討している。 $1\mu\text{m}$ 以下に精製したカオリンを使用すると混合粉末の加熱反応性や焼結性が著しく向上することを見出している。またカオリンとの混合物の加熱反応過程や得られるセラミックスの微構造に対してアルミナの粒径が大きく影響する結果を得ている。サブミクロンの微粒アルミナを使用することによって 1650°C で1時間焼成すると98%以上の相対密度を有する極めて緻密な焼結体が作製でき、その微構造はサブミクロンの微細で均一なムライト粒子から構成されていることを画像解析による定量評価から明らかにしており、機械的強度も優れているものと期待できる。

第7章では、各章で得られた結論を総括している。

以上のように本研究では、偏光顕微鏡観察とコンピュータソフトウェアによるデジタル解析を利用したコーディエライトのドメインサイズの評価方法を見出し、コーディエライトの熱膨張特性とマイクロクラックの相関関係を定量的に説明している。さらにコーディエライト結晶の優先配向は異なる組成物の界面が結晶核の形成と成長を支配するためであることを明らかにしている。本研究で得られた各種の新しい知見は自動車排ガス浄化用コーディエライトハニカムセラミックスの耐熱衝撃性の向上に貢献することが期待でき、さらにゼロ熱膨張材料にコーディエライトを利用するための端緒を与えており、博士（工学）の学位論文として十分価値があるものと認められる。

(受理 平成26年3月19日)