

氏名	にかいどう みつる 二階堂 満
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成14年4月10日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
最終学歴	昭和60年3月 長岡技術科学大学大学院工学研究科材料開発工学専攻 修士課程修了
学位論文題目	MgおよびAlを含むシリケート系セラミックスの合成に 及ぼす混合粉碎の影響
論文審査委員	主査 東北大学教授 齋藤 文良 東北大学教授 島田 昌彦 東北大学教授 佐藤 次雄

## 論文内容要旨

### 1. 本研究の背景と目的

高機能素材の開発過程では、常に製造プロセスの改良、最適化が求められる。その代表例は機能性セラミックス製造プロセスである。そこでは、微粒子粉体原料の調製、調製粉体の成形・加工、焼結などの工程があり、その中でも最終製品の機能を十分に引き出すには原料の選択とその調製法が重要となっている。機能性セラミックスの原料に要求される一般的な特性として、粒径とその分布、粒子形状などが挙げられるが、原料を粉碎で製造する場合は、メカノケミカル効果が無視できない。機能性セラミックスの原料としては、超微粉体を用いることが多く、ゾル・ゲル法や共沈法などの液相法による微粒子製造法の研究が盛んである一方、天然鉱石を原料の一部に選ぶ場合は、粉碎法が取り入れられる。天然鉱石を微粉碎する場合、乾式粉碎ではメカノケミカル効果の発現は大であるが、微粒子凝集が起こりやすい。一方、湿式ではメカノケミカル効果の発現は僅かであるが、微粒子が効率良く生成する。これらの粉碎様式によって反応性や焼結性が異なり、それが最終焼結体の特性にも大きく影響するが、粉碎様式によるメカノケミカル効果の発現の度合いや、その焼結体特性に及ぼす影響については系統的な検討例は少ない。

本論文では、MgおよびAlを含む天然鉱石を主原料とし、これに添加する物質の粒径を変化させ、それらを乾式と湿式で粉碎し、発現するメカノケミカル効果を制御してシリケート系セラミックスを焼結によって合成する場合の単一相生成時焼結体の密度と曲げ強度の向上に及ぼす混合粉碎効果・条件を実験的に明らかにすることを目的とした。

### 2. 各章の内容

第1章は、本研究の背景、過去の研究例を概説し、問題点の指摘と本研究の目的と内容の概要を述べた。すなわち、セラミックス製造プロセスにおける原料調製法の重要性を述べ、特に天然鉱石を原料とする場合、粉碎が取り入れられ、その操作過程でのメカノケミカル効果と原料粒径の最終

焼結体特性への影響を明確にする必要性を述べた。その上で、従来の研究例を概説した後、未着手事項を指摘し、本研究の意義、目的と各章の検討内容の概要を述べた。

第2章では、原料としてカオリナイトに水酸化アルミニウムを添加し、乾式で各原料を単独粉砕し混合した場合と、最初から混合粉砕した場合、また、乾式と湿式粉砕した場合の試料を調製し、これらを焼結してムライトセラミックスを合成した時の単一相焼結体の機械的特性に及ぼす粉砕効果について検討した。まず、乾式で原料を単独粉砕した後混合する場合と混合粉砕する場合を比較した結果では、後者の方が、ムライト単一相生成温度が低くなり、また、焼結体曲げ強度が大となることが確認された。これは、混合粉砕によって異種粉体の均一混合が達成され、また、発現するメカノケミカル効果と相まって活性粉体が得られたためと考察した。また、原料を短時間粉砕した場合は、その原料粒径が小さいほどムライト単一相生成温度は低くなるが、長時間粉砕では、原料粒径の影響は少なくなり、むしろ発現するメカノケミカル効果により単一相生成温度は低下することがわかった。ムライト単一相焼結体の密度および曲げ強度は、焼結温度のみならず、粉砕時間を増大させることによっても改善され、長時間粉砕後、1973 Kでの焼結では、密度が  $3.09 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  (相対密度 97.5 %)、曲げ強度 260 MPa となり、カオリン系原料から得られるムライトとしてはこれまでにない大きな値を得ることに成功した。また、ムライト単一相焼結体の熱膨張係数は、ほぼ一定値 ( $4.7 \sim 4.8 \times 10^{-6} / \text{K}$ ) で、高純度ムライトの過去の文献値とほぼ同程度となった。一方、水を媒体とした原料の湿式粉砕では、微粒子が生成するが、結晶構造変化に乏しく、焼結によるムライト単一相生成温度は、乾式粉砕に比較して必ずしも低くはならなかった。これらのことから原料粒径の大小に関わらず、ある程度長時間粉砕操作を継続するという条件では、湿式より乾式混合粉砕する方が、緻密で高強度なムライト単一相焼結体を得る上で優位であることがわかった。

第3章では、原料として、タルク-塩基性炭酸マグネシウム(MCB)系とタルク-酸化マグネシウム(MgO)系の2つの混合粉体系を用い、これらを乾式および湿式粉砕して焼結しフォルステライトセラミックスを合成する場合の単一相生成温度、焼結体密度、その曲げ強度に及ぼす原料の違いと粉砕効果について検討した。まず、乾式混合粉砕の実験において、未粉砕物ではどちらの系でも原料粒径が小さい程フォルステライト生成温度は低くなるが、長時間粉砕では原料粒径と単一相生成温度との相関性は無くなることがわかり、この点は第2章と同様である。一方、タルク-MCB系では、原料粉の結晶構造がメカノケミカル効果により無定形化しやすく、かつ組成の均一化が進行し、焼結過程ではフォルステライト生成温度が低減することがわかった。これに対してタルク-MgO系では、特にMgOの結晶が堅牢であり、無定形化しにくく、この結晶の外力に対する抵抗性が焼結時まで尾を引く。これを改善するには長時間粉砕する必要があるが、したがって、フォルステライト相を生成する上ではタルク-MCB系の方が有利といえる。さらに、タルク-MCB系で単独粉砕後に混合する場合と混合粉砕する場合を比較した結果、後者の方で無定形化しやすいことがわかった。MCBは粉砕によりなかなか無定形化しにくい物質であるが、タルクが共存すると、それが粉砕助剤として働き、MCBの構造を積極的に破壊し、これによって同物質は無定形化したものと考察した。また、タルク-MCB系に対する乾式と湿式での混合粉砕により、焼結後のフォルステライト相生成温度および単一相焼結体の曲げ強度は変化し、特に、乾式粉砕では原料混合物の無定形化が進行して凝集粒子を形成し活性となり、焼結時に固相反応が促進してフォルステライト単一相生成温度が低くなることがわかった。これに対して、湿式粉砕では原料は依然として結晶質のまま

あり、それらの焼結においては単一相生成温度は相対的に高い温度となった。単一相生成焼結体の曲げ強度は、乾式より湿式粉碎産物より得られたものの方が僅かに高いという結果になった。これは、乾式粉碎で発現するメカノケミカル効果が粉体活性を誘起し、それが焼結時の反応性向上をきたし、粒成長を起こしてクラックが発生したことによる。従って、これを防止するにはメカノケミカル活性の制御が必要であり、この点は今後の課題とした。いずれにしても乾式混合粉碎により発現するメカノケミカル効果は、焼結過程での固相反応を向上させる役割を果たすことが明確になった。

第4章では、カオリナイト、タルク、水酸化アルミニウムの3種類を原料粉体とし、乾式と湿式での混合粉碎を行い、それを焼結してコーディエライトセラミックスを合成する場合の単一相生成温度、焼結体密度と曲げ強度の向上に及ぼす粉碎効果・条件の探索を行った。まず、乾式混合粉碎では、原料の結晶構造変化が進行し、無定形化すると共に組成の均一化が促進することを明確にした。この粉体を焼結すると、 $\mu$ -コーディエライト相を経由して最終的には $\alpha$ -コーディエライト相が低温度で生成し、その焼結体密度は、未粉碎から得られる焼結体のそれより大となることを確認した。焼結体の曲げ強度は、各粉碎時間毎に、特定の焼結温度で最大値を示し、過度に焼結温度を上げるとクラックが発生し、曲げ強度が低下することを示した。したがって、この場合は適度な温度調節が重要であることを明らかにした。なお、焼結体の硬度測定結果も、密度測定結果の傾向と同様であることを確認し、また、 $\alpha$ -コーディエライト単一相焼結体の熱膨張係数も極めて小さいことを確認した。温度 1573 K での焼結では、クラック発生の問題は残るが、相対密度 94 %、ビッカース硬度 700、熱膨張係数  $0.6 \times 10^{-6} / \text{K}$  (298 K ~ 1173 K) という  $\alpha$ -コーディエライト特有の低熱膨張性を示すことを確認した。さらに、原料の微粒化法として、乾式と湿式粉碎を組み合わせた粉碎や湿式粉碎で良好となるが、微粒化した粉碎産物を用いるより、乾式混合粉碎によりメカノケミカル効果を発揮させた方が、 $\alpha$ -コーディエライト単一相生成温度が低くなり、その焼結体の機械的特性向上が望めることを実験的に明確にした。

第5章は、本論文の総括であり、各章で得られた結果を要約すると共に、今後の検討課題についても述べた。

**論文審査結果の要旨及び学力確認結果の要旨**

論文提出者氏名	二階堂 満
論文題目	Mg および Al を含むシリケート系セラミックスの合成に及ぼす混合粉砕の影響
論文審査及び 学力確認担当者	主査 教授 齋藤 文良          教授 島田 昌彦 教授 佐藤 次雄          教授

**論文審査結果の要旨**

高機能セラミックスの開発過程では、常に製造プロセスの改良、最適化が求められる。特に天然鉱石を原料の一部に選ぶ場合は、混合粉砕法が取り入れられ、乾式と湿式での粉砕など、その条件設定が最終製品特性の向上を目指す上で重要であるが、系統的な基礎データが不足している。本論文は、Mg および Al を含む天然鉱石を主原料とし、これに添加する物質の粒径を変化させ、それらを乾式と湿式で粉砕し、発現するメカノケミカル効果を制御してシリケート系セラミックスを焼結によって合成し、その単一相生成時の焼結体密度・曲げ強度の向上に及ぼす混合粉砕効果・条件を実験的に明らかにしたものであり、全編5章よりなる。

第1章は序論であり、関連する従来の研究を概観し、乾式と湿式での混合粉砕における課題を指摘しつつ、本研究の目的と意義を述べている。

第2章は、カオリナイトと水酸化アルミニウムからムライトを合成する場合の原料に対する単独粉砕と混合粉砕の効果の相違を実験的に示し、混合粉砕の優位性を明確にしている。これによって焼結体密度、曲げ強度が大となることを確認し、カオリナイトから得られるムライトとしてはこれまでにない大きな値を得ることに成功している。

第3章は、タルク-塩基性炭酸マグネシウム(MCB)系、タルク-酸化マグネシウム(MgO)系からフォステライトを合成する場合の原料の違いと混合粉砕効果について検討している。タルク-MgO系では、MgOの結晶が堅牢で、無定形化し難いのに対し、タルク-MCB系では、メカノケミカル効果によって焼結温度が低減し、合成が容易に達成できることを示し、その機構を解明している。また、タルクは反応物質のみならず粉砕助剤としての役割があることを示し、さらに、タルク-MCB系に対する乾式粉砕が湿式粉砕に比較して優れた特性を与えることを明確にしている。

第4章は、カオリナイト、タルク、水酸化アルミニウムからコーディエライトを合成する場合の乾式混合粉砕効果について検討している。原料の粉砕では結晶構造変化が進行し、焼結工程では、 $\mu$ -コーディエライト相を経由して最終的には $\alpha$ -コーディエライト相が低温度で生成するが、その焼結体の密度、曲げ強度に最大値があることを実験的に明らかにし、粉砕条件のみならず焼結温度を最適化する必要性を強調している。

第5章は結論である。

以上、要するに本論文は、天然鉱石を主原料とした機能性セラミックス合成に及ぼす混合粉砕効果を明確にしたものであり、地球工学、素材工学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。

**学力確認結果の要旨**

平成14年3月19日、審査委員ならびに関係教官出席のもとに、学力確認のための試問を行った結果、本人は地球工学、素材工学に関する十分な学力と研究指導能力を有することを確認した。

なお、英学術論文に対する理解力から見て、外国語に対する学力も十分であることを認めた。

## 論文審査結果の要旨

高機能セラミックスの開発過程では、常に製造プロセスの改良、最適化が求められる。特に天然鉱石を原料の一部に選ぶ場合は、混合粉砕法が取り入れられ、乾式と湿式での粉砕など、その条件設定が最終製品特性の向上を目指す上で重要であるが、系統的な基礎データが不足している。本論文は、MgおよびAlを含む天然鉱石を主原料とし、これに添加する物質の粒径を変化させ、それらを乾式と湿式で粉砕し、発現するメカノケミカル効果を制御してシリケート系セラミックスを焼結によって合成し、その単一相生成時の焼結体密度・曲げ強度の向上に及ぼす混合粉砕効果・条件を実験的に明らかにしたものであり、全編5章よりなる。

第1章は序論であり、関連する従来の研究を概観し、乾式と湿式での混合粉砕における課題を指摘しつつ、本研究の目的と意義を述べている。

第2章は、カオリナイトと水酸化アルミニウムからムライトを合成する場合の原料に対する単独粉砕と混合粉砕の効果の相違を実験的に示し、混合粉砕の優位性を明確にしている。これによって焼結体密度、曲げ強度が大となることを確認し、カオリナイトから得られるムライトとしてはこれまでにない大きな値を得ることに成功している。

第3章は、タルク-塩基性炭酸マグネシウム(MCB)系、タルク-酸化マグネシウム(MgO)系からフォルステライトを合成する場合の原料の違いと混合粉砕効果について検討している。タルク-MgO系では、MgOの結晶が堅牢で、無定形化し難いのにに対し、タルク-MCB系では、メカノケミカル効果によって焼結温度が低減し、合成が容易に達成できることを示し、その機構を解明している。また、タルクは反応物質のみならず粉砕助剤としての役割があることを示し、さらに、タルク-MCB系に対する乾式粉砕が湿式粉砕に比較して優れた特性を与えることを明確にしている。

第4章は、カオリナイト、タルク、水酸化アルミニウムからコーディエライトを合成する場合の乾式混合粉砕効果について検討している。原料の粉砕では結晶構造変化が進行し、焼結工程では、 $\mu$ -コーディエライト相を経由して最終的には $\alpha$ -コーディエライト相が低温度で生成するが、その焼結体の密度、曲げ強度に最大値があることを実験的に明らかにし、粉砕条件のみならず焼結温度を最適化する必要性を強調している。

第5章は結論である。

以上、要するに本論文は、天然鉱石を主原料とした機能性セラミックス合成に及ぼす混合粉砕効果を明確にしたものであり、地球工学、素材工学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。