

称号及び氏名 博士（工学） 福田 匡洋

学位授与の日付 平成 27 年 3 月 31 日

論文名 「低熱膨張性添加チタン酸アルミニウムの合成と応用」

論文審査委員 主査 高橋 雅英  
副査 中平 敦  
副査 松岡 雅也

## 論文要旨

2013年、中国における粒子状物質(PM)による広範囲に及ぶ深刻な大気汚染が発生したことを契機に、日本への越境大気汚染が大きく報道されて社会的な話題となった。土壌粒子、火山灰、野焼きの煙、土砂破砕による粉塵、ボイラー、焼却炉などからの煤煙、自動車、船舶、建設機械などからの排気ガスなどが、PMの発生源として考えられている。特に、自動車、船舶、建設機械などからの排気ガスについては、ガソリンエンジン、ディーゼルエンジンから排出される煤が含まれる。ディーゼルエンジンから排出されるPM量は、ガソリンエンジンよりも三桁多いとされ、より深刻な問題となっている。一方、ディーゼル車はガソリン車と比べて燃料効率の良いことから、その販売台数はバス・トラックを除いたとしても、年々伸びている。2013年に1100万台販売され、2020年には1700万台以上になる見込みであり、排気ガスとして排出されるPMは相当な量になると予想されている。

近年、環境問題に対する意識の高まりから、世界各国で排ガス規制が強化されている。なかでも欧州では、世界で最も厳しい規制の一つである『Euro6』が2014年9月から導入され、ディーゼル車に、排気ガスに含まれるPMを捕集するためのディーゼル車用排気ガス微粒子除去フィルタ(DPF)の標準装備が義務付けられた。順次、商用車やオフロード車にも対象車種が拡大される見込みである。

DPFに捕集できるPMの堆積量は用いられる材料の特性により決まっている。PMを燃焼させる際に、PM堆積量の多い部位では1000℃以上となる。そのため、局所的にセンチメートルあたり数百度にも達する急峻な温度傾斜が生じ、DPFに用いられる材料には耐熱性だけでなく、耐熱衝撃性も要求される。DPFの材料にはこれまで炭化珪素とコーディエライトが広く用いられている。炭化珪素は、高強度、高熱伝導率であるが、線熱膨張係数が大きく、耐熱衝撃性に劣る。また、大気中では800℃以上で酸化が始まるため、使用条件に注意しなければならない。コーディエライトは、線熱膨張係数が小さく、耐熱衝撃性に優れるが、融点が1450℃

であり、1300°Cで軟化する。また1000°C以上で長時間使用することはできないことが知られている。自動車などの内燃機関から排出されるPMの限界堆積量を増やすことができれば、噴きつける燃料の量を減らすことができ、燃費の著しい向上に繋がる。一方で、DPFで捕集する一回のPMの堆積量を増やすと、PMを燃焼させる際の急激な温度勾配に耐えきれずDPFが破損する問題がある。このことから、より熱伝導率の高い、または、より耐熱衝撃性に優れたDPF材料の開発が急務である。

次世代DPF材料として、炭化珪素よりも耐熱衝撃性に優れ、コージュライトよりも耐火度が高く、線熱膨張係数の小さなチタン酸アルミニウム(AT)が注目されている。ATは1860°Cに融点を持ち、線熱膨張係数も小さいことから耐熱衝撃性に優れる特性を有する。しかしながら、強度が低く、焼結性が悪い。また、800°Cから1280°Cの範囲で数時間保持するとルチル(TiO<sub>2</sub>)とコランダム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)に熱分解する。これらの致命的な欠点があるため、ATは広く実用化されるには至っていない。ATの特性を改善するために、例えばSi、Mg、Zrを含む化合物などの添加が試みられたが、耐熱衝撃性を維持しながら上記の欠点を克服したATセラミックスはこれまで実現されていなかった。このことは、単なる化学修飾のみではATセラミックスを実用レベルまで改善することが困難なことを示唆している。

本研究では、ATの添加物組成を最適化するとともに、焼成過程を最適化することにより、ナノ構造制御まで踏み込んだ材料設計を行い、実用レベルの機械特性と熱的特性を有する添加ATセラミックスの実現を目的とし本研究を遂行した。

第1章では、ここまで述べた研究の背景を詳細に解説するとともに、本研究の目的を示した。

第2章では、長石を添加したAT(f-AT)を合成した。まず、f-AT焼結体の構造について調べた。(K<sub>0.4</sub>Na<sub>0.6</sub>)AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>で表される長石の融点は1130°Cであり、ATの生成温度は1380°Cである。つまり、f-ATはATの生成温度よりも低い温度で融解する長石を添加することで、無添加ATやこれまで融点の高い添加物を添加したATの生成反応と異なり、長石が融解した液相下でATの生成が起こる。液相焼結の結果、f-ATは従来のATと比べてより緻密に焼結するということがわかった。次に、得られたf-ATの物性について調べた。f-ATは従来のATと同様の低い熱膨張係数を有しながら、より大きな機械的強度を有することがわかった。最後にf-ATの熱分解耐性について調べた。ATは熱分解温度域(800-1280°C)において長時間の熱処理を行うとルチル(TiO<sub>2</sub>)とコランダム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)に熱分解する。そこで、無添加ATとf-ATについて、ATの熱分解温度域での熱処理時間とATの残存率の関係を調べた。無添加ATにおいては2~6時間程で熱分解が進み、処理温度における平衡状態となるが、f-ATは長石の添加効果により熱分解耐性が著しく向上することがわかった。

第3章では、SiO<sub>2</sub>添加ATを合成した。第2章でSiを主成分の一つとして含む長石を添加したAT焼成体が緻密に焼結し、ATの高融点、低熱膨張性という長所を保持しつつ、従来のATと比較して高い機械強度、優れた熱安定性を有するなどの優れた物性を示すことを報告した。長石の熔融による液相焼結による焼結性の向上に加えて、長石成分がATに部分固溶することによる格子の安定化が特性向上の原因であると考えられるため、第3章ではATに様々な割合で長石の主成分の一つであるSiO<sub>2</sub>を添加し、得られた焼成体の構造・物性とSiO<sub>2</sub>添加の関係を解明し、Siの部分固溶がATの特性向上に寄与していることを明らかにした。

第4章では、長石を添加したチタン酸アルミニウムマグネシウム(f-MAT)を合成した。耐熱衝撃性に優れたATと同じ擬ブルッカイト構造をもつ化合物にMgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(MT)がある。MTは熱分解しない化合物であるが、熱膨張係数が $5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と大きく、耐熱衝撃性に乏しい。これまで

(1-x)Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-xMgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(0 < x < 1)からなる AT-MT 固溶体を合成することで熱的安定性を損なうことなく熱膨張係数を下げる試みが行われてきた。しかしながら、AT-MT 固溶体であっても、1200℃～1400℃で数百時間以上保持した場合、必ず熱分解することが知られていた。本研究では、AT-MT 固溶体に注目し、粒成長を抑制するために長石を添加した長石添加 AT-MT 焼結体の研究を行った結果、熱分解の起こらない最適な x 値を見出し、熱分解しない長石添加 AT-MT 固溶体である f-MAT の合成に成功した。無添加 AT、f-AT および f-MAT について、AT の熱分解速度が最も速い 1100℃で保持した時の熱処理時間と AT の残存率の関係を調べた。無添加 AT は長くとも 6 時間程度で完全に熱分解し、f-AT では 40 時間程度で完全分解する。それに対して、f-MAT は少なくとも 300 時間保持しても熱分解は全く観察されなかった。

第 5 章では、第 1 章から第 4 章までの総括と添加 AT セラミックスの応用について記した。長石添加 AT である f-AT は、液相焼結を利用した化学組成、微細構造制御により、優れた焼結性、高い破壊強度、無添加 AT より優れた熱分解耐性などを有することがわかってきた。これらの特性は、長石中の Si が AT 生成時に、AT 結晶粒の表面の Al と置換し、安定な AT 結晶粒を形成すること、微量の残存ガラス相が高温強度を低下させることなく強度向上に寄与していることによる。また、長石添加 AT-MT である f-MAT は無添加 AT のもつ致命的な欠点である熱分解特性を材料設計から見直すことで熱分解しない特性を発現できた全く新しい AT 系焼結体である。これらの特性向上は、微量元素の添加という化学修飾を結晶粒表面のみで実現したこと、粒成長を抑制し焼結性を向上したことなどの、化学的・物理的修飾により実現された。無添加 AT は焼結性の悪さ、破壊強度の低さにより実用材料としての地位を確立していないが、f-AT や f-MAT は様々な高温材料分野で、AT 系セラミックスの応用を促進することが期待される。

## 審査結果の要旨

近年、高温度領域における急熱急冷を伴う過酷な使用環境に耐える耐火物の研究開発が急務となってきた。とりわけ 1000℃を超える熱衝撃に耐える材料は限られる。チタン酸アルミニウム(AT)は融点が 1860℃であり、線熱膨張係数が極めて小さく、当該環境に耐える低熱膨張性材料として有望であったが、焼結性が悪く、緻密に焼結できないこと、800℃から 1280℃の温度域で熱分解することの理由で、広く実用化されるには至っていない。本論文は、AT の高融点、低熱膨張性を維持しながら、緻密焼結と耐熱分解性の著しい改善を同時に実現した AT の合成に成功しており、今後、高温度領域における耐火物の応用に大きな進展が期待できる。

低熱膨張性添加チタン酸アルミニウムの研究成果は以下の通りである。

- (1)長石を添加した AT は、長石が融解することにより、AT の生成が液相焼結条件で進行する。その結果、従来の AT と同様の低い熱膨張係数を有しながら、従来の AT の機械的強度よりも大きく、緻密に焼結し、熱分解耐性が著しく向上することを見いだした。
- (2)長石の熔融による液相焼結による焼結性の向上に加えて、長石成分が AT に部分固溶することによる格子の安定化が特性向上の原因であると考えられるため、AT に様々な割合で

長石の主成分の一つである  $\text{SiO}_2$  を添加し、得られた焼成体の構造・物性と  $\text{SiO}_2$  添加の関係を解明した。

- (3) 粒成長を抑制するために長石を添加したチタン酸アルミニウムマグネシウムの合成を行い、熱分解の起こらない最適な固溶割合によって配合されたチタン酸アルミニウムマグネシウム固溶体の合成に成功した。

長石を添加した AT の合成は、長石中の Si が AT 生成時に、AT 結晶粒の表面の Al と置換し、安定な AT 結晶粒を形成すること、微量の残存ガラス相が高温強度を低下させることなく強度向上に寄与したことにより成し得た。また長石添加チタン酸アルミニウムマグネシウムは無添加 AT のもつ致命的な欠点である熱分解特性を材料設計から見直すことで熱分解しない特性を発現できた全く新しい AT 系焼結体である。

これらの特性向上は、微量元素の添加という化学修飾を結晶粒表面のみで実現したこと、粒成長を抑制し焼結性を向上したことなどの、化学的・物理的修飾により実現されたものであり、AT 系焼結体の応用を促進することが期待される。また、本研究結果はマテリアル工学の立場から有益な結果を提供するものであり、基礎科学だけではなく、産業応用上も重要であり、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。