

氏 名	はら 龍 雄
学位(専攻分野)	博 士 (学 術)
学 位 記 番 号	博 甲 第 59 号
学位授与の日付	平成 6 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科・専 攻	工芸科学研究科材料科学専攻
学 位 論 文 題 目	固体粒子複合ゾルゲル法の開発とその応用に関する基礎的研究
審 査 委 員	(主査) 教 授 大 田 陸 夫 教 授 中 村 雅 彦 教 授 木 島 式 倫

論 文 内 容 の 要 旨

ゾルゲル法は低温合成という長所をもつが、ゲル化反応に時間がかかることやガラス質材料を作製するとき乾燥や加熱によって体積収縮が起きることが欠点となっている。本研究ではこれらの欠点を補い、かつゾルゲル法の長所を生かした固体粒子複合ゾルゲル法を提案した。さらに固体粒子複合ゾルゲル法をガラスライニングの一部破損個所の補修法に適用し、その適合性を確かめた。固体粒子複合ゾルゲル法のプロセスで見出したゲル化の促進作用をモデル実験によって証明した。また Na_2O - ZrO_2 - SiO_2 系のゲル化領域およびゲルの熱的安定性に関する基礎的知見を得た。

第 1 章では Na_2O - ZrO_2 - SiO_2 系のゾルおよびゲルの乾燥過程における重量減少および体積収縮挙動を調べた。(1)ゲル化時間は ZrO_2 濃度が一定の場合、 Na_2O 濃度増加と共に短縮した。(2)乾燥終了時間は Na_2O 濃度の増加と共に短縮した。(3) ZrO_2 濃度一定の場合、 Na_2O 濃度の増大と共に乾燥時でクラック発生率は増加した。 Na_2O 濃度一定の場合、 ZrO_2 濃度の増大とともにクラック発生率は減少した。(4) Na_2O を含有しないゲルは乾燥の体積収縮は大きい、クラックは入りにくい。(5) Na_2O を含有するゲルは乾燥の体積収縮率は小さいが大きいクラックが入りやすい。以上の結果は Na_2O を含有しない組成ではゲルは線状分子からなっており、細孔分布が狭く、 Na_2O を含有する組成ではゲルが球状分子からなっており、細孔分布が広いからであると推論した。

第 2 章ではアルミナ粒子を複合させた Na_2O - ZrO_2 - SiO_2 系のゾルの静置に伴う体積変化およびゲルの乾燥収縮について調べた。(1)粒子複合ゾルのゲル化時間はゲル単独に比べて短縮するという新たな知見を得た。(2)粒子複合ゲルの乾燥収縮量はゲル単独のものに比べて非常に小さかった。これは複合ゲルの骨格構造が緻密に充填されたアルミナ粒子からなるためと思われる。(3)ゾルの重量減少およびゲルの乾燥重量減少は複合系とゲル単独では大きな違いはなかった。これはゲルの気孔率が複合体のそれより小さいためと考えた。以上の結果から体積収縮変化の少ないガラスまたはガラスセラミックスを作製するのに複合ゾルゲル法は汎用性があることが期待された。

第 3 章ではアルミナ複合ゾルゲル法の応用としてガラスライニングの部分的補修のプロセスを研究し、その適合性も評価した。(1) 300°C までの加熱によって体積収縮の非常に少ないアルミナ-ガラス複合体が生成した。ゾル液の含浸により緻密な補修ガラス層が作製できた。(2)粒子複合ガラスに対する塩酸水溶液中での気密性テスト、剛球落下法による密着性テスト、繰り返し加熱疲労テスト、耐熱衝撃テスト、耐食性テストなどはガラスライニングに対すると等しいかそれに近い結果を得られた。ガラスライニングに代わる粒子複合ガラスが低温で合成出来ることや 6 ヶ月の使用に耐えることが実証された。(3)ゲル単独では 300°C まで繰り返し加熱するとほとんど体積収縮は起こらなくなり、重量減少は 300°C までに 90% が完了

し、繰り返しの加熱ではほとんど起こらなかった。(4) $7\text{Na}_2\text{O}-6\text{ZrO}_2-87\text{SiO}_2$ 組成のゾルのゲル化時間はゾル単独の1時間からアルミナ粒子の複合ゾルの10分に短縮した。(5) 粒子複合ゾルゲル法のゲル化時間の短縮のメカニズムについて考察した。

第4章では複合ゾルゲル法ではゲル化時間が短縮する理由を明らかにするためのモデル実験を行った。(1) 重ね合わせた2枚の板(アルミナ板、スライドガラス板、およびテフロン板)の間に水を添加しないゾル液中でゲルが生成することを板の接着強度の上昇から推測した。アルミナおよびスライドガラス板の接着完了時間はそれぞれ1時間および1日であった。テフロン板は7日経過後も接着しなかった。(2) 300°C 熱処理したアルミナ板にはゲルが生成しにくい傾向が見られた。(3) 固体表面にゲル膜が優先的に生成することを光学顕微鏡、反射電子像観察および元素分析によって直接確認した。(4) アルミナやガラス板表面の $-\text{OH}$ 基の存在がゲル化を進行させる主原因と推測した。固体板間では遊離水が閉じ込められると考え、固体板間でのゲルの生成メカニズムについて考察した。

第5章では $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ 系のゲル化領域と熔融法によるガラス化領域を調べ、その熱的安定性を評価した。(1) X線回折によると $20\text{Na}_2\text{O}-10\text{ZrO}_2-70\text{SiO}_2$ 組成のゲルが 1200°C でもアモルファス状態を保ち、最も高い熱的安定性を示した。(2) DTA法によると $\text{Na}_2\text{O}=10$ モル%組成では SiO_2 を ZrO_2 で置換すると、 $\text{ZrO}_2=20$ モル%のとき結晶化ピーク温度は最高になった。(3) ゲルの定温熱処理によって析出した結晶相の解析からガラス中の SiO_4 4面体構造と ZrO_2 の結合形態を推測した。

論文審査の結果の要旨

固体粒子、例えばアルミナ粒子を、混合してゲル化させると乾燥や加熱で体積収縮の少ない複合セラミックスが短時間で生成することを示した。 300°C の低温におけるガラスライニングの補修法に応用し、機械的強度、化学的耐食性、熱的耐久性等の特性を満たすことも確かめることにより、固体粒子複合ゾルゲル法は成形精度を要する複合セラミックスの作製に広い適用性をもつことを見出している。一方、固体が存在するとゲル化時間が短縮するという新規な現象を見出し、モデル実験を通して、表面に $-\text{OH}$ 基や吸着水の存在するアルミナや市販ガラス板表面ではゲルが優先的に生成するが、 $-\text{OH}$ 基の少ないテフロン表面ではゲル化が生成しないことを証明した。この事実の発見は固体へのゾルゲルコーティング膜の形成に関する基礎知識として重要である。複合ゾルゲル法に関する研究からゲル化プロセスの応用と基礎についての新しい知見が得られたことは評価できると思われる。

以上の研究業績を総括的に評価した結果、これらの業績に対して博士(学術)の学位を授与することが出来るとの結論に達した。