

氏 名	ワ ン ナ ゴ ン ア ス チ ャ ー Wannagon, Anucha
学位(専攻分野)	博 士 (学 術)
学 位 記 番 号	博 甲 第 217 号
学位授与の日付	平成12年 3 月 24 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	Fundamental Studies on High-temperature Amorphous Ceramics via Sol-gel Method
審 査 委 員	(主査) 教 授 大 田 陸 夫 教 授 西 田 俊 彦 教 授 石 田 信 伍

論 文 内 容 の 主 旨

アモルファス（無定形、非晶質）には溶融法によるガラス、ゾルゲル法によるゲル、スパッター法によるアモルファス膜、CVD法によるアモルファスなどが含まれる。アモルファス物質には結晶質と異なる種々の特性がそなわっており、固体素材の一つとして重要である。新規材料開発にとってもまた固体物理化学の面からもその本質解明はつよく求められているところである。その本質解明とはアモルファスの生成原理と構造の解明である。本論文の内容はアモルファスの生成原理を明らかにする目的で取り組んできた基礎研究の成果である。本研究では結晶質材料として認識されてきた TiO_2 、 ZrO_2 などを主成分として含む多成分系高温アモルファスセラミックスを対象とした。 TiO_2 や ZrO_2 が含まれる SiO_2 - TiO_2 - ZrO_2 系の材料は耐アルカリ性、低膨張性、耐熱性、機械的強度等に優れることが期待できる。アモルファスとして作製できたとすると上記のごとく優れた性質を有する材料となる可能性があるが、それらの性質は結晶質とかなり異なるとも予想される。まずはそのアモルファス形成能（ガラス形成能）または熱的安定性を知る必要がある。 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 とも高融点成分であり、融点法でアモルファス化（ガラス化）が困難である。本研究では主としてゾルゲル法を用いた。ゾルゲル法で作製した SiO_2 - TiO_2 - ZrO_2 系アモルファス（ゲル）の熱的安定性を調べ、アモルファス形成能を評価することとした。ゲルの生成反応、ゲルの微構造の観察、結晶化速度、結晶化温度等の測定を通して、熱的安定性と組成および構造との関係を系統的に研究した。

第1章では、ゾルゲル法、溶融法、スパッター法等による高温アモルファスセラミックスの作製と物性に関する既往の研究を概観した。ついで、本研究を推進するにあたって高温酸化物系のアモルファス形成能と熱的安定性の概念とその関連性を述べ、研究の目的を明らかにした。

第2章では、ゾルゲル法による SiO_2 - TiO_2 - ZrO_2 系および Na_2O - SiO_2 - TiO_2 - ZrO_2 系のゲルの作製について述べた。ゲルの作製はSi、Ti、Zr、Naなどの金属アルコキシドを用い、異なった条件（ H_2O と CH_3COOH の添加の有無）のもとで行い、結果を比較した。 SiO_2 リッチな組成で透明なバルクゲル、 TiO_2 、 ZrO_2 リッチな組成で乳白な粉末ゲルが生成した。ゲル化領域とゲル化時間（1日～14日）を決定した。50℃、3日間または200、400および600℃、1時間の熱処理を行い、アモルファス化領域の減少をX線回折法で追跡した。EDXによってゲル粒子の組成分析も行った。金属アルコキシドの加水分解反応に基づいて、ゲル生成に及ぼす作製条件の違いと Na_2O の添加の影響を考察した。

第3章では、異なった条件で作製されたゲルの形態（バルク状および粒子状）をSEMで観察した。形態と組成との関係および Na_2O 添加による形態変化を調べた。乳白ゲルがえられた組成には直径30 μm 以

下の小さい球状粒子が含まれており、 Na_2O 添加の系の乳白ゲルには直径が $10\mu\text{m}$ 以下の小さい粒子が含まれていた。組成分析 (EDX) の結果からゲル粒子の組成均一性を確認した。ゲル化途中のゲル粒子を採り、ゲル粒子の生成状態 (核形成や成長) をSEMで観察した。大きなゲル粒子の形成は微少な粒子の集合によって進行することが分かった。熱処理によるゲル粒子の結晶化および形態変化の様子をSEM観察で調べ、ゲル粒子は多孔体の中心部と緻密な表面層から成っていることを明らかにした。

第4章では、ゲルの結晶化温度 T_c をDTA曲線の発熱ピーク温度から決定した。相状態図から読みとった液相温度 T_L からゲルの熱的安定性を示す T_c/T_L 比の値を計算した。 SiO_2 の熱的安定性は高い (T_c/T_L 比 0.77) が、 TiO_2 および ZrO_2 ゲルの熱的安定性は低く、それぞれ0.3と0.23であった。 SiO_2 量の増加につれて T_c/T_L 比は高くなった。 TiO_2 と ZrO_2 が等量になる組成では熱的安定性が高くなることが明らかになった。作製条件の違いはゲルの熱的安定性に大きな違いは生じなかった。 SiO_2 - ZrO_2 系の同じ組成で作製したゲルとスパッター法によるアモルファス膜の T_c/T_L 比はほとんど同じであった。したがって熱的安定性およびアモルファス形成能は、系または組成によって決まる本質的な性質であると結論した。 Na_2O - SiO_2 - TiO_2 - ZrO_2 系の T_c は測定できたが、 T_c/T_L 比は決定できなかったものの、 Na_2O の添加は SiO_2 ゲルの熱的安定性を低下させ、 TiO_2 および ZrO_2 ゲルの熱的安定性を増加させることを見出した。析出結晶相をXRDで同定したところ、クリストバライト (SiO_2)、トリジマイト (SiO_2)、ルチル (TiO_2)、正方晶および単斜晶ジルコニア (ZrO_2)、 Na_2TiO_3 および ZrTiO_4 であった。その結晶構造とアモルファス構造単位が似ていると仮定し、アモルファスの構造を推測し、構造と熱的安定性およびアモルファス形成能の関係を考察した。

第5章では、本研究の結論をまとめた。アモルファス形成能が高い SiO_2 成分に対し、アモルファス形成能の低い TiO_2 や ZrO_2 を大量に含む SiO_2 - TiO_2 - ZrO_2 系には、 SiO_2 よりも高いアモルファス形成能 (T_c/T_L 比 0.86以上) を示す組成があることが明らかになったこと、 TiO_2 と ZrO_2 を等量含む組成域でアモルファス形成能が高くなること、および少量の Na_2O の添加は TiO_2 や ZrO_2 リッチ組成のアモルファス形成能を向上させることが判明した。

論文審査の結果の要旨

ガラス化領域またはガラス形成能に関する研究は古くから人々の関心をひきながら解決されていないテーマであるが、本研究ではガラス形成能の研究対象をガラスからアモルファス全般に広げ、ゾルゲル法の利点を活用してゲルの熱的安定性を測定することにより、高温アモルファスセラミックスのアモルファス形成能を定量的に評価することをこころみた。ガラス化形成能の低い高融点化合物からなる多成分系においても相乗的に高いアモルファス形成能が生まれること、およびこの手法を用いると多成分系のアモルファス形成能を予見できることなどを実証した本研究の学術的価値は高い。本論文は学位論文の内容として十分であると見なされる。研究成果は複数の学術論文誌に掲載済みまたは印刷中 (① J. Cer. Soc. Japan, 105[11], 940-946(1997), ② Mat. Res. Intn'l, 3[4], 210-215(1997), ③ Mat. Res. Intn'l, 5[1], 38-44(1999), ④ J. Sol-gel Sci. & Tech., 印刷中, ⑤ J. Mat. Sci., 印刷中)、4編が申請者が筆頭著者である。他に参考論文 Proc. 18th I. C. G., CD-RomE1: 25(1998)がある。