

氏 名	ふじ 藤 吉 加 いち
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 242 号
学位授与の日付	平成13年3月26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	湿式化学法を利用したアルミナ系高温材料の製造 (主査)
審 査 委 員	教 授 石 田 信 伍 教 授 今村成一郎 教 授 大 田 陸 夫

論 文 内 容 の 要 旨

一般に、機能性セラミックスの材料の性能や性質はそれらを構成している材料の形態に大きく影響される。アルミナに関連した結晶粒子の形態が制御できれば、アルミナの用途はさらに拡大すると思われる。

そこで本論文は、主に水熱合成によるアルミナの前駆体のペーマイトの形態制御を試み、高温高压水におけるイオン種の組成やそれらの働きについて検討した。さらに、SiCセラミックスの耐酸化性を改善するために、湿式化学法を用いて多孔性SiCセラミックス表面にCaとAlを共添加する研究も行った。ここでは、機能の改善において、主に湿式化学法について議論した。

本論文は下記の第7章より構成されている。

第1章では、アルミニウム水酸化物および酸化物の水熱合成やそれらの用途について概括し、また普遍的な材料であるペーマイトを取り上げ、水熱合成における共存イオンの吸着及び錯体形成の影響による形態制御の可能性について検討した。

第2章では、水酸化アルミニウム（ギブサイト）と水酸化バリウムあるいは酢酸バリウムとの混合系の水熱処理により、ペーマイトの生成と同時にペーマイト層間への Ba^{2+} イオンのインターカレートを試みた。 Ba^{2+} イオンのペーマイト層間の H^+ との置換反応について格子定数と Ba^{2+} イオン濃度との関係を研究した。さらに、 Ba^{2+} イオンをインターカレートしたペーマイトの高温における相変化及び耐熱性についてX線回折、比表面積測定などにより評価し、燃焼触媒への利用の可能性について言及した。

第3章では、金属錯酸塩の共存下における、水熱合成による形態制御の可能性を実証することを試みた。比較的イオンサイズの小さいカチオンと Ac^- のイオン錯体、 MAc^+ は比較的安定である。これらのイオン錯体がペーマイトの各結晶面の吸着ブロッキングにより AlO_2^- の接近を妨げており、ブロッキングの程度が生成するペーマイト結晶の形態を制御するとの見解を得た。また、金属イオンとの錯体を作るアニオンとして OH^- 、ギ酸イオン、プロピオン酸イオン、硫酸イオン等についても調べ、吸着ブロッキングが形態制御に主要な役割を果たすことを確認した。

第4章では $Zn(Al, Fe)_2O_4$ 系スピネル化合物の水熱合成について記述した。それらのFe/Al比による生成物の色調を調べた。現在、無毒性の無機系黄色顔料は皆無であるが、個の物質はバナジウムやクロム系無機顔料と比較して鮮明さが無い理由についても考慮した。

第5章では、高温構造材料である炭化ケイ素セラミックス(SiC)の耐酸化性を改善するための方策を述べた。 $AlCl_3$ 及び $CaCl_2$ (Al/Caのモル比=1/2) 含有アルコール溶液にて多孔質SiC表面にAlとCaを均一に担持し、乾燥後、1400℃で加熱することにより、高耐酸化性シリカ膜をSiCセラミックス表面に生成させた。このシリカ膜の主成分は β -クリストバライトであり、 α -クリストバライトのような200～400℃の

温度範囲での $\beta \leftrightarrow \alpha$ 転移を示さなかった。Ca及びAlを共添加したSiCの高耐酸化性は加熱冷却を繰り返した後においても保持されており、その表面層の亀裂の生成が非常に少ないことから説明できた。

第6章では、ウイスキー状マグネシウムアルミニウムスピネルの合成法を述べた。その前駆体は酢酸マグネシウム水溶液中で、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ から水熱処理により合成したベーマイトであり、これをそのまま乾燥して酢酸マグネシウムを担持したものである。これらの混合物前駆体の加熱過程において、低温（450～500℃）でウイスキー状スピネルが生成した。この温度範囲でベーマイトの脱水とともにヘッドバル効果によってスピネルの生成が加速されたと推定した。

第7章では、これらの研究所を総活し、今後の研究の指針を述べた。

論文審査の結果の要旨

申請論文は、従来軽視されてきたセラミックス製造プロセスにおける湿式科学的手法の意義について、題材をアルミナ系高湿材料にシフトし、実験的に追求したものである。

ギブサイト、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ を金属酢酸塩(MAc_2)中で水熱処理すれば、Mのサイズの違いで平板状($\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$)や繊維状($\text{M}=\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}$)のベーマイト、 AlOOH 、が生成する。高純度のベーマイトを焼成した場合、1200℃で α -アルミナが生成して低表面積化する。しかし、例えば BaAc_2 溶液中の水熱合成では、生成したベーマイトには Ba^{2+} が吸蔵され、このベーマイトを1400度で焼成しても α -アルミナ化せず、高表面積の遷移アルミナの状態を保っていた。これは Ba^{2+} が Al^{3+} や O^{2-} の拡散を抑制したためと考えられる。 Ba^{2+} を吸蔵したベーマイトは高湿燃焼触媒の原料として利用できそうである。

生成したベーマイトの形状制御については、200℃熱水中のイオン種の濃度から MAc^+ 錯イオンの成長中のベーマイトへの吸着によって特定表面のみの成長が起こり形状制御されるとの機構を提出した。200℃熱水中の錯イオンの濃度分布を考察した論文は迄今なく、これは学術的価値が高いと判定できる。

繊維状ベーマイトに MgAc_2 を担持し、これを焼成することによって繊維状 MgAl_2O_4 スピネルの製造を試み、500℃という低い温度でスピネルの生成を認めた。これは実用という立場から価値ある成果と判定される。その他湿式化学的手法によるZn (Fe, Al) O_4 顔料の簡易合成およびSiC表面のシリカ保護膜の強化について述べてあるが、プロセス化学の立場から価値ある知見を見出している。

本論文の内容は、下記に示す5編の論文（2編公表、1編掲載可、2編審査中）より成っている。

1. K. Fujiyoshi, S. Ishida, "High-Temperature Behavior of Ba-Doped Boehmite Hydrothermally Prepared from $\text{Al}(\text{OH})_3$ and $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ", Korean J. ceram, 5 [4] 379-385 (1999)
2. K. Fujiyoshi, S. Ishida, N. Takeuchi, "Morphology and Thermal Stability of Boehmite Hydrothermally Synthesized in the Presense of Metal Acetates," J. Soc. Inorg. Mater. Jpn., 8, 204-12 (2001)
3. 竹内信行、藤吉加一、石田信伍、田中勝久、勝田信、"水熱合成によるスピネル系黄色顔料の合成" J. Soc. Inorg. Mater. Jpn., 投稿中
4. 藤吉加一、石田信伍、竹内信行、南里隼人、"カルシウムとアルミニウムイオンの共添加による炭化ケイ素の耐酸化性の向上," J. Soc. Inorg. Mater. Jpn., 7, 467-71 (2000)
5. 藤吉加一、石田信伍、竹内信行、南里隼人、"ギブサイトと酢酸マグネシウムからのウイスキー状スピネルの合成," 耐火物技術協会誌投稿中

以上の審査結果より、本論文は博士論文として十分な内容を具えていると判断される。