

異方形状ジルコニア微結晶の 合成に関する研究

1989

李 春 廷

異方形状ジルコニア微結晶の 合成に関する研究

平成元年

李 春 廷

目 次

	頁
第1章 緒論	
1.1 はじめに	4
1.2 従来の研究	6
1.2.1 ジルコニア微結晶の合成	6
1.2.2 異方形状微結晶の合成と応用	10
1.3 本研究の目的と経過	12
第2章 薄板状含硫酸ジルコニア微結晶の水熱合成 およびその結晶構造	
2.1 緒言	15
2.2 実験方法	15
2.2.1 試料の調製	15
2.2.2 測定	16
2.3 結果と考察	17
2.3.1 含硫酸ジルコニアの生成条件	17
2.3.2 含硫酸ジルコニアの生成プロセス	21
1) 生成率の時間的变化	
2) 生成物形態の時間的变化	
2.3.3 含硫酸ジルコニアの結晶成長および種結晶の効果	26
2.3.4 無水含硫酸ジルコニアの結晶構造	28
1) 電子顕微鏡観察	
2) 無水物の粉末X線回折	
3) 無水物の結晶構造	
2.4 結言	34

第3章 含硫酸ジルコニアからの薄板状ジルコニア微結晶の合成

3.1 緒言	37
3.2 実験方法	37
3.2.1 試料の調製	37
3.2.2 測定	38
3.3 結果と考察	38
3.3.1 含硫酸ジルコニアの熱変化とジルコニアの生成	38
3.3.2 アルカリ溶液処理および薄板状ジルコニア微結晶の合成	45
1) アルカリ溶液処理	
2) アルカリ処理物の熱変化および薄板状ジルコニア 微結晶の生成	
3.3.3 薄板状ジルコニア固溶体微結晶の合成	51
1) ジルコニア固溶体微結晶の生成	
2) 薄板状ジルコニア固溶体粒子の結晶状態	
3) ジルコニア固溶体微結晶の固溶量について	
3.4 結言	57

第4章 繊維状ジルコニア微結晶の水熱合成

4.1 緒言	58
4.2 実験方法	58
4.2.1 試料の調製	58
4.2.2 測定	59
4.3 結果と考察	59
4.3.1 生成物の種類に及ぼす生成条件の影響	59
4.3.2 生成粒子の形態および結晶方位	62
4.3.3 硫酸マグネシウムの添加効果	64
4.4 結言	66

第5章 異方形状ジルコニア微結晶のセラミック コーティングへの応用	
5.1 緒言	67
5.2 実験方法	67
5.2.1 試料の調製	67
5.2.2 コーティング膜の作製	68
5.2.3 測定	68
5.3 結果と考察	68
5.3.1 コーティング膜の生成および性状	68
5.3.2 コーティング膜の加熱変化	71
5.4 結言	75
第6章 総括	76
引用文献	79
著者発表の研究論文	87
謝辞	88

第一章 「緒 論」

1.1 はじめに

セラミックスの起源は土器であり、陶磁器、耐火物などの従来の窯業製品は、天然の原料を粉砕、成形し、焼き固められている。しかし、最近工業技術のめざましい進展にともなって、材料としてのセラミックスの品質の改良、新しい材料の開発が強く要望され、将来の大型フロンティア技術である宇宙開発、核融合なども極限条件に耐えるセラミック材料の開発を必要としている。

セラミックスの性質に対しては、一般に原子の種類と配列だけでなく、結晶の配列状態も重要な役割を果たしている。すなわち、多結晶体であるセラミックスの製造にとっては、微細構造を制御することが特に重要である。したがって、高性能のニューセラミックスは、高純度の人工原料を用い、必要に応じて適当な添加物を加えて、よく制御されたプロセスを経て作られる。GE 社による透明な焼結体 "lucalox" (微量の MgO を添加した高純度、高密度アルミナ焼結体) および Sandia 研究所により開発された透明な圧電体 "PLZT" ($\text{Pb}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ に La_2O_3 を少量添加したもの) などはその典型的なものと言えよう¹⁻⁴⁾。

セラミックス材料としてのジルコニアも同じような発展の道を辿ってきた。ジルコニアは融点が約 2680°C で、単斜、正方、立方の三つの結晶構造が存在し、古くから耐火物、断熱材料として利用されている⁵⁻⁷⁾。一般には、 1000°C 付近で起こる単斜晶—正方晶転移に伴う約 4.6% の大きな体積変化があるため、ち密な焼結体は冷却時に生じる亀裂によって破壊されるので、 CaO 、 MgO 、 Y_2O_3 など、イオン半径が Zr のそれに近く、原子価が小さい陽イオンの酸化物を加えた固溶体セラミックスが安定化ジルコニアとして広く使用されてきた。また、安定化剤の添加により、結晶中に酸素空孔が形成され、酸素イオン伝導体となるため、酸素センサー^{8,9)}、酸素ポンプ¹⁰⁾、燃料電池¹¹⁾ などにも応用されている。これに対し、Garvie らの有名な論文 —— Ceramic Steel?¹²⁾ が発表されて以来、正方晶を一部残した部分安定化ジルコニアが、応力場における亀裂先端で起こる正方晶から単斜晶へのマルテンサイト変態のため、高強度、高じん性をもつことが明ら

かになり^{13,14)}，それ以来，ジルコニアによるセラミックスの高じん化に関する研究が盛んに行われ，高純度微粒子の使用および微細構造の設計により，非常に大きな強度，じん性値が得られている¹⁵⁻¹⁸⁾．ジルコニアはこの他にも，その優れた熱的，機械的性質を生かし，高温構造材料¹⁹⁾，研磨剤²⁰⁾，発熱体²¹⁾，人工宝石²²⁾，触媒²³⁾等の分野で使用されている．

金属と異なり，セラミックスは粉体を出発原料としている．従って，製品の性能には原料の化学的性質のほかに，粉体としての性質が影響する．焼結体の持ついろいろなキャラクターを制御することによって初めて，セラミックスの性能が決定されるが，この微細構造の制御には出発原料であるセラミック粉体が重要な役割を果たしている．表 1-1 にセラミックス製造プロセスで問題となる粉体の基本的な性質を示す．

表 1-1. セラミック粉体の性質²⁴⁾

物理	粒子の性質	結晶子の大きさ・配向 大きさと分布 形状・構造 密度 付着力・凝集力 表面の性質
	粉体の性質	かさ密度 充填構造・圧縮性 流動性・安息角 吸液量
化学		組成（純度・不純物） 結晶構造 欠陥 表面活性・吸着ガス

粒子，粉体の性質として，化学的性質ならびに例えば結晶子の大きさ，配向，粒子の大きさ，分布，形状，凝集状態等の物理的性質について盛んに研究されてきた²⁵⁾．粒子の形状に関していえば，良い焼結体となる前提の成形体が，できるだけ密に，均一に充填されるために，表面が滑らかな真球状が最も良いとされている²⁶⁾．一方，ある種の焼結体では，単結晶のような性質の異方性が求められ，結晶粒子の配向による配向性多結晶体セラミックスが必要である²⁷⁾．このような配向性セラミックスの製造法として，蒸着，CVDなどの方法もあるが，異形状微粒子を配向焼結させることも有力な方法である．しかし，ジルコニアについては，江副らはジルコニウム塩の加水分解により生成した高分散の短棒状ジルコニア微結晶のゾルを用いて，ゾルーゲル法によって配向性ジルコニア薄膜を調製したが²⁸⁾，意識的に異形状ジルコニア微結晶を合成して研究した例は見あたらない．

1.2 従来の研究

1.2.1 ジルコニア微粒子の合成

微粒子の製造法については，粗粒子を機械的に粉砕することによって微粒子化する方法と原子またはイオンから核形成・成長過程を経て粒子を作り上げる方法がある．機械的な粉砕では衝撃，摩擦，せん断，圧縮などの形で外力が原料に加えられる．しかしながら，この方法は一般的に微粒子の大きさに限度があり（ $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粒子を効率良く得るのが難しい），粒度分布が不均一で，しかも粉砕時に不純物が導入される欠点がある．一方，後者は高純度で粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粒子の製造が容易であり，と同時に粒子形状，粒径分布，結晶性，凝集状態などの制御も可能であるため，セラミックスの高性能化，高品質化のための原料調製法として脚光を浴びている．この方法には，固相，気相および液相からの微粒子の生成が考えられる．これらのうち，液相からの合成は実験室的にも工業的にも最も広く用いられている．これらの方法によるジルコニア（ ZrO_2 ）微粒子の合成に関する報告が極めて多く，以下のようにまとめることができる．

1) 固相法

固相法には幾つかの方法が考えられるが、ここでいう固相法は主に熱分解法を意味する。山内らは、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Zr}(\text{OH})_4$ を熱分解して、加熱温度、処理時間により、 $0.01 \mu\text{m}$ - 数 μm の ZrO_2 粒子が生成すると報告している²⁹⁾。

熱分解によって粉体を得る時、どの塩を使うべきかの判断が難しい。村瀬らは水酸化物、塩化物、硝酸塩、シュウ酸塩、酢酸塩、キレート、水和ジルコニアなどを加熱することによる ZrO_2 の結晶化、転移等について、詳しく研究した³⁰⁻³²⁾。生成粒子は一般に見かけ上数十 nm の結晶子の凝集からなっている。

熱分解法では、原料粉体（母塩）と生成粒子の形態に密接な関係があり、最初の母塩の形をある程度残した、いわゆる形骸粒子が生成しやすい。通常、固相原料自体が不均一で、その大きさ、分布、形状、凝集などが直接影響するほか、加熱時に微細粒子の焼結、凝集化も起こるので、生成粉体の調製、制御が一般に困難である。

2) 気相法

気相法は成分蒸気の凝集や気体成分の化学反応によって固体粒子を析出させる方法で、蒸気凝集法と気相反応法に大別される。気相法による ZrO_2 粒子の合成はこれまでいろいろと研究されている。 ZrSiO_4 粉末をプラズマ中を通過させることにより、 ZrO_2 を作ることはよく知られている。Mazdiyasni らはアルコキシドの気相熱分解により、粒径が 2-30 nm、その 80% までは 10 nm の ZrO_2 粉体を得た³³⁾。また、Mcpherson らはジルコニウム塩をプラズマ炎中で処理し、150 nm ぐらいの正方晶 ZrO_2 微粒子³⁴⁾、Hori は、30-60 nm の微粒子³⁵⁾を得ている。Suyama らは ZrCl_4 の蒸気を O_2 または N_2 中で 1100-1250°C で加熱処理することにより、40-250 nm の球状および正方形の正方晶 ZrO_2 微粒子を合成した³⁶⁾。

気相法の特徴として、1) 数十 ~ 数百 nm の微粒子 2) 狭い粒径分布 3) 凝集が少ない 4) 高純度 5) 生成条件により種々の形態の微粒子が得られるなどが挙げられるが、出発物質として、揮発性化合物を使用し、多くは大気中で

不安定で、取り扱いに不便であり、装置が大がかりで、微粒子の捕集が困難という欠点がある。

3) 液相法

液相法には融液法と溶液法があるが、前者は目的とする物質の融液を微小液滴として冷却固化させる方法で、後者は金属塩および金属水酸化物などの液中濃度を溶解度積以上に高め、過飽和状態から析出させる方法である。気相法と同様に精製原料を使用することにより、高純度の微粒子を得ることができる。気相法および固相法に比べて、1) 組成均一 2) 工業的にはコストが低い 3) 粒子表面が活性 4) 粒度、粒形、粒径分布などの粉体特性に多様性をもたらすことが可能などの利点がある。 ZrO_2 微粒子を液相から合成する研究が多く行われている。

① アルコキシド法

アルコキシド (alkoxide) は、アルコールの水酸基の水素を金属元素で置換した化合物の総称である。ジルコニウムのアルコキシドが水に接触すると、急激に加水分解して水酸化物あるいは含水酸化物に変化することを利用するものである。アルコキシドをベンゼン、イソプロパノールなどの有機溶媒中に溶解し、これに水を加えて、アルコキシドを加水分解させ、生成した水和ジルコニアのゾルを洗浄、乾燥、仮焼することによって、 ZrO_2 微粒子を得る。

Fegley らは Zr と Y のアルコキシドの加水分解、熱分解により、約 200 nm の球状の ZrO_2 および Y 固溶の ZrO_2 粒子を生成させた³⁷⁾。また、水/アルコール比、溶媒で希釈する度合、温度などの条件をコントロールすることにより、Ikemoto らは約 700-800 nm の単分散の球状粒子を得ている³⁸⁾。

アルコキシド法は、1) 高純度 2) 均一の化学組成比 3) 100 nm 以上の球状粒子などの特徴があるが、原料アルコキシドが比較的高価であり、生成粒子の乾燥などの後処理で凝集塊を形成しやすいなどの難点がある。

② 加水分解および水熱処理法

Clearfield は 1 mol/L の $ZrOCl_2$ 水溶液にアンモニアを加え、液の pH を 1-2.5 に調製し、それを数十時間還流しつつ加熱し、水和ジルコニアゾルを得て

いる³⁹⁾。Alexander ら⁴⁰⁾および Scott⁴¹⁾は、水熱条件下の加水分解によって ZrO_2 を生成させている。Sarcimen は硝酸ジルコニウムを使用し、150-240°C の温度で 6 時間の水熱処理を行い、単斜晶 ZrO_2 を得ている。その微粒子は 150°C 処理では約 24.3 nm、180°C の処理では約 172.2 nm で処理温度の上昇と共に結晶性が向上した⁴²⁾。

村瀬らは、0.01-1.8 mol/L の ZrOCl_2 水溶液を常圧下で 100°C で加熱処理して単斜晶の微結晶が合成できることを示し、0.01 mol/L の ZrOCl_2 濃度の溶液から、1×20 nm の粒子、0.1 mol/L からは数 nm の超微結晶からなる約 100 nm の正形状粒子、0.3 mol/L からはやや丸味を帯びた 200 nm 程度の粒子など様々な形状の単斜晶 ZrO_2 微結晶を生成させている⁴³⁾。江副らは更に高濃度領域での ZrOCl_2 の加水分解について、加熱温度、濃度と生成 ZrO_2 微結晶の関係などを研究し、4 mol/L の ZrOCl_2 水溶液の 200°C 処理では、約 10×5 nm の短棒状微結晶を合成した⁴⁴⁾。また、加藤らは ZrOCl_2 加水分解における ZrO_2 粒子の生成に及ぼす共存イオン、特に Cl^- の効果を調べ、 Cl^- の存在により、生成 ZrO_2 の一次粒子が小さくなり、二次粒子が大きくなることを明らかにした⁴⁵⁾。

一方、ジルコニウム塩の水溶液からアンモニア水などを添加して、無定形水和ジルコニアを沈澱させ、それを加熱または水熱処理による ZrO_2 微粒子の合成も研究されている。Crucean らは pH 4-10 あるいは pH 9 の硝酸ジルコニウム水溶液から水和ジルコニアを沈澱させ、それを 120°C で乾燥させた結果を報告している⁴⁶⁾。村瀬らは HCl , HNO_3 の水溶液中、100°C での処理で pH 1.0 の場合単斜晶 ZrO_2 、pH 1.4 の場合は単斜晶および正方晶 ZrO_2 を生成し、それ以上では非晶質のままであることを示した³²⁾。Mitsuhashi らは純水中、215-245°C の処理で正方晶の 20-200 nm の微粒子を生成させ⁴⁷⁾、また、Nishizawa らは NaOH 溶液中の処理で 120°C で立方晶微粒子を、300°C 以上で 150×30 nm の棒状の単斜晶 ZrO_2 微粒子を生成させた⁴⁸⁾。更に、Tani らは KF , LiCl , KBr などの水溶液中の 100 MPa、200-600°C、24 時間の処理によって、 KF 溶液中 200°C の処理で粒径 16 nm の単斜晶 ZrO_2 微粒子、また、 LiCl 溶液中 300°C の処理で 19 nm の単斜晶 ZrO_2 微粒子と 15 nm の正方晶 ZrO_2 微粒子を生成させている⁴⁹⁾。

安定化剤の共存下では Haberkorn は ZrCl_4 , YCl_3 の溶液から, NH_4OH 水により共沈させ, その共沈物および仮焼物について研究した⁵⁰⁾. また, Zr と Ca の共沈水酸化物の水熱処理においては, 220°C , 6 時間では約 11 nm の Ca の固溶した ZrO_2 微粒子を生成したが, 温度が 260°C 以上に上げると単斜晶の微粒子が一部に生成した. Burkin らは Zr と Y の共沈水酸化物の 190°C , 1 時間の処理で約 150 nm の Y の固溶した微粒子を生成させた⁵¹⁾.

加藤らは Zr と Y または Ca との共沈水酸化物を低温長時間水熱処理して, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 系では 97°C という極めて低い温度で一辺の長さが 6-12 nm の立方体の形状を持つ固溶体 ZrO_2 微粒子を生成させた. また, CaO-ZrO_2 系において, 150°C の水熱処理で更に微細な ZrO_2 粒子を得ている⁵²⁾.

さらに Zr 金属を純水中で 400°C 以上, 100 MPa の条件下でいわゆる水熱酸化法により平均粒径 24 nm の単斜晶 ZrO_2 微粒子を合成した報告がある⁵³⁾. また, 純水の代わりに Ca を含む水溶液を用い, 単斜晶 ZrO_2 に加え, 立方晶 ZrO_2 微粒子も生成させている⁵⁴⁾.

1.2.2 異形状微結晶の合成と応用

異形状を持つ粒子の有用性は古くから認識されている. 例えばウイスキー (ひげ結晶) は強度が結晶としての理論値に近いことが見いだされ, ウイスキーで強化した複合材料が広く応用されている⁵⁵⁾.

異形状微結晶は磁性材料の分野において広く応用されている. 例えば, 磁気テープの磁性体として, 初期では酸化鉄の微粉末が用いられたが, 応力などにより磁気特性が変化するなどの不都合が生じ, この点を改善するため, 針状のガンマフェライト ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) や二酸化クロム (CrO_2) が用いられるようになった. このような針状粒子をテープの面内に平行に塗布したものでは磁化方向がテープの面内にあることから, 面内磁気記録と呼ばれている. しかし, 面内磁気記録は記録密度が高くなるほど, お互いの磁化が反発し合い, ある程度以上に高密度化することが困難である. これに対して, 最近, 六角板状のバリウムフェライトの微結晶が合成され, それを用いることにより, 更に高密度に記録できる

わゆる垂直磁気記録が実現された⁵⁶⁾。また、異方形状フェライト微結晶を用いて、配向性フェライト焼結体も合成され、従来の多結晶フェライトにない優れた機械的、磁気的特性を示すことが明らかになった⁵⁷⁾。

強誘電性セラミックスの分野においても、単結晶に近い誘電性および圧電性が求められ、粒子配向セラミックスが注目され、研究されている。岡崎らは単結晶の電気機械結合係数が 90% にも達する SbSOI をホットプレスし、粒子配向したインゴットを得ている⁵⁸⁾。その後、PLZT や Bi-層状化合物、タングステンブロンズ型結晶でも粒子配向が行われ、異方性について報告された⁵⁹⁻⁶²⁾。高度に粒子配向した $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ セラミックスでは、D-E ヒステリシス曲線は、分極軸に垂直に電界を印加しても、単なる直線となるが、分極軸方向に印加すると、典型的な強誘電性のヒステリシス曲線を描く。

異方形状微結晶による粒子配向セラミックスは熱膨張の異方性を示す。構造材料の分野では、コーディエライト質ハニカムセラミックスの製造においてはコーディエライトの配向焼結体の異方性が巧みに利用されている⁶³⁾。すなわち、主原料のカオリンや滑石が板状結晶であるため、ハニカムセラミックスが押し出し成形される際、粘土の c 方向がハニカムの壁に垂直になるように配向し、これらの原料から、 $C_{\text{cordierite}} \perp C_{\text{kaolinite}}$ の方位関係が保たれるため、コーディエライトの低熱膨張を示す c 軸方向の熱膨張が大きく寄与し、ハニカムの押し出し方向の熱膨張係数を $0.56 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下の極めて小さい値にすることに成功している。また、粒子配向セラミックスの機械的性質、光学的性質の異方性に関する研究もなされている。この他、例えばイオン伝導体⁶⁴⁾についても異方形状微結晶による配向セラミックスの応用が研究されている。

異方形状微結晶の合成には、一般的に結晶の異方成長を促進する合成法が必要であり、気相又は液相が利用される²⁷⁾。気相合成では、各種の金属酸化物、炭化物、窒化物などのウイスキーが得られている。液相合成には、フラックス法および水熱法が一般的に使われている。

フラックス法では、Chazono らは Bi_2O_3 と TiO_2 に等量の硫酸塩 ($0.635 \text{Li}_2\text{SO}_4 - 0.365 \text{Na}_2\text{SO}_4$) を加え、約 $5 \mu\text{m}$ 程度の板状 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を得ている⁶⁵⁾。

また、アルカリ金属塩に BaCO_3 と FeOOH を入れ、 1000°C での加熱処理することにより、 $1\text{--}1.5\ \mu\text{m}$ の板状バリウムフェライトを得ている⁵⁶⁾。しかし、フラックス法では、粒径の小さいサブミクロンの粒子を合成することが困難である。

水熱合成法は合成条件の制御、コスト、大量生産の面からだけでなく、生成粒子が微細で、有望な方法であると考えられる。Kiyama らは Fe^{3+} および Ba^{2+} を溶解した $\text{pH} > 11$ 以上のアルカリ溶液をオートクレーブ中で 100°C 以上 374°C 以下の温度に加熱し、バリウムフェライト粒子の合成を研究した。温度、アルカリ濃度などをコントロールすることにより、粒径の制御も可能であることを明らかにした⁶⁶⁾。

異方形状ジルコニア微粒子の合成に関する研究報告はいままでほとんど見当たらないが、村瀬らは ZrOCl_2 の加水分解による一次超微粒子の凝集体粒子を $\text{Zr}(\text{OH})_4$ とともに KOH 水溶液中で加熱処理し、一次超微粒子が一方向に配列している $150 \times 250\ \text{nm}$ の長方形凝集粒子を合成している⁶⁷⁾。

1.3 本研究の目的と経過

1.3.1 目的

ジルコニアセラミックスの原料粉体としては、微細で、球状または等方形状、均一粒径の微粒子が研究され、製造されている。一方、ジルコニアのセラミックコーティング、繊維および薄膜の製造並びに配向性セラミックスまたはジルコニアを含む化合物の配向焼結体の調製には、針状、板状といった異方形状をもつジルコニア微粒子は特徴を発揮することが期待できる。これらの異方形状粒子は、押し出し成形、加圧成形あるいはドクターブレード成形などの成形段階で、外部応力により機械的に配向充填され、焼結される。しかしながら、これらの形状のジルコニア粒子の製造に関する研究は極めて少ない。

本研究は高性能を持つ特殊なジルコニアファインセラミックスの原料粉末として有用と思われる異方形状ジルコニア微結晶の合成を目的とするもので、更にこのような異方形状ジルコニア微粒子の応用の可能性についても検討する。

1.3.2 経過

異方形状 ZrO_2 微結晶の合成法として、気相法、フラックス法、水熱合成法などが考えられるが、コスト、大量生産、特に生成粒子が微細である面から、水熱法が優れていると思われる。 ZrO_2 微粒子の水熱合成、特に工業的処理が比較的容易な 250°C 以下の低温度の水熱条件下での合成に関する研究報告を検討し、異方形状微結晶の合成を目的として、 $\text{ZrO}(\text{CO}_3) - \text{H}_2\text{SO}_4$ 系を取り上げ、その加水分解生成物がある条件下で六角板状の化合物となることに着目し、この化合物の生成条件、化学組成、生成プロセス、結晶成長、性質、結晶構造などを検討した。

$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 水溶液が薄いとき、室温においても加水分解するが、結晶性生成物は 150°C 以上で始めて生成する。特に H_2SO_4 濃度が 1.5 mol/L 以上の溶液を 220°C 以上の温度で処理すると、六角板状の、化学組成が $\text{Zr}_3\text{O}_5\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に相当するいわゆる含硫酸ジルコニア微結晶（以下 ZOS と略記）が生成する。この ZOS 微結晶の生成過程を検討した結果： H_2SO_4 濃度が低いとき、ZOS の化学組成に非常に近い結晶性の低い類似物が生成過程の初期に急激な加水分解反応によって生成し、この類似物は H_2SO_4 溶液中で準安定であり、時間と共に含硫酸ジルコニアに再結晶するが、 H_2SO_4 濃度が高いときには ZOS 微結晶は核形成—成長機構によって生成する。ZOS 微結晶の平均粒径が溶液中の Zr 濃度にほとんど依存せず、 H_2SO_4 濃度の増大にしたがって大きくなり、種結晶を導入することによって、更に成長させることができる。ZOS 微結晶は層面に垂直に 6 回または 3 回対称軸が存在し、六方格子を仮定すれば、 $a = 0.632 \text{ nm}$ である。ZOS の性質などから、無水物の基本構造モデルとして立方晶 ZrO_2 の (111) 網面と同じ 2 枚の Zr 網面の両側に歪んだ SO_4 四面体が配位すると提案した。このモデルに基づく回折強度の計算値は粉末 X 線回折による実測値によく一致する。（第 2 章）

ZOS 化合物はアスペクト比の大きい板状粒子であり、 ZrO_2 の含有率が高いことから、薄板状 ZrO_2 微結晶の先駆体としての応用が期待でき、そこで、この ZOS 微結晶からの薄板状 ZrO_2 微結晶の合成を検討した。ZOS は空气中 600°C 以下で層間水を失い、 650°C から脱硫酸し、準安定正方晶あるいは単斜晶 ZrO_2 の形態粒子となる。更に、この ZOS 化合物を KOH 水溶液中 100°C で処理することにより層状構造ならびに薄片状形態を維持したまま硫酸根含有量を小さくすること

ができ、それを空气中 700°C で加熱処理することによって薄板状のジルコニア粒子を得られることを明らかにした。また、含硫酸ジルコニア微結晶を Ca, Mg の水酸化物と共沈し、この共沈物を仮焼することにより、安定化立方晶 ZrO_2 薄板状微結晶も合成できる。得られた立方晶 ZrO_2 と先駆体 ZOS 微結晶との方位関係、固溶体微結晶の固溶量の制御、加熱にともなう板状微結晶の形態変化などについて検討した。(第3章)

また、 H_2SO_4 濃度が 0.5 mol/L 以下では、ZOS は最終的な安定相ではなく、処理時間とともに単斜晶 ZrO_2 に結晶化するが、生成する ZrO_2 微粒子の形態は非常に興味深い長方形状および束状であった。従って、次にこの束状 ZrO_2 の生成条件、形態、生成機構ならびに硫酸マグネシウムの添加効果などを検討した。生成条件によって、長さ 0.3-1.3 μm 、幅 0.1-0.2 μm の ZrO_2 粒子が得られた。長方形状粒子の長手方向およびそれに垂直な方向はそれぞれ c 軸および b 軸、束状粒子の長手方向は c 軸に当たる。また、硫酸マグネシウムの存在により、 ZrO_2 微粒子の結晶化が完了するのに必要な時間は著しく短縮され、生成するほとんど全ての粒子は束状となることが明らかとなった。(第4章)

最後に、以上に合成した異方形状 ZrO_2 微粒子の応用の可能性について検討した。薄板状をした ZrO_2 微粒子は特にセラミックコーティングの原料に適していることが分かった。塗布法を用いて、ガラス、金属、アルミナなどの基板材料に対し、板状 ZrO_2 粒子が配向して付着し、加熱においてもクラックの発生を示さなかった。この方法は材料の形状に対する制限がなく、 ZrO_2 コーティングの新しい調製法となる可能性を示した。(第5章)

第2章 「含硫酸ジルコニア微結晶の水熱合成およびその結晶構造」

2.1 緒言

ジルコニウム塩の内、 ZrOCl_2 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ の水溶液は、加熱処理により ZrO_2 微粒子が生成し^{39, 41, 42)}、その生成速度、形、大きさなどに及ぼす加水分解条件の影響⁴³⁾、鉍化剤^{48, 49)}、共存イオン⁴⁵⁾の効果などについてすでに報告されている。しかし、 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 水溶液については、その加水分解に関し、 100°C 以下の低い温度では硫酸根を含む非結晶質のジルコニウム塩基性塩が生成し、それを熱分解することにより ZrO_2 微粒子が得られることが知られている^{68, 69)}ものの、 100°C 以上の温度での加水分解物、熱処理生成物およびそれらのセラミックスへの応用などについて調べた報告はほとんど見あたらない。

本研究では $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ の水溶液の加水分解について検討し、 200°C 以上で水熱処理することにより、アスペクト比の大きい含硫酸イオン化合物微結晶を合成することができた。この化合物は後述するように ZrO_2 の含有率が非常に高く、いわゆる硫酸ジルコニルと異なり、むしろ含硫酸ジルコニアと呼ぶべきものであり、薄板状 ZrO_2 の先駆体として応用できると思われる。ここで、まず、 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 水溶液からの生成物の種類、生成条件などを調べ、特にこの含硫酸ジルコニア微結晶の生成プロセス、結晶成長などについて検討した。

更に合成された含硫酸ジルコニア化合物は極めて微細であるが、その結晶構造を明らかにすることは化合物の性質および薄板状 ZrO_2 の生成などの理解に不可欠と思われるので、本研究では、先ず合成条件を選択することにより、六角板状をじた比較的結晶性の良い化合物微結晶を合成し、その無水物に対し、比較的精密な X 線回折データ、化合物の化学組成およびその他の実験結果を基礎に結晶構造モデルを導き、それから計算した X 線回折強度と実測値を比較、検討した。

2.2 実験方法

2.2.1 試料の調製

炭酸ジルコニル ($\text{ZrOCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 第一希元素) を所定量の 6N 濃度に調節し

た H_2SO_4 水溶液中に攪はんしながら溶解し、溶液がほぼ透明になった後、蒸留水を加え、所定の濃度にした。以下、溶液組成を Zr^{4+} イオンおよび H_2SO_4 の濃度を用いて、例えば、 Zr^{4+} 0.1 mol/L, H_2SO_4 0.2 mol/L の場合、ZS(0.1/0.2) として、表示する。得られた溶液 15 ml を、図 2-1 に示すような、ステンレス製の容器に納めたテフロン製容器（三愛科学、容積 25 ml）に入れ、密封後、所定温度に保持した恒温槽内に静置した。また、加熱処理温度が 97°C の場合には、使用簡単のためビーカーを用い、上部をラップで気密に覆い、恒温槽中での水分の蒸発を防いだ。所定時間熱処理すると白色沈澱が生成するので、これを口過し、口液を生成率の測定に用い、口紙上の残渣を生成物の試料とした。

結晶構造を研究するための試料は ZrOCO_3 0.5 mol/L, H_2SO_4 1.5 mol/L に濃度調節した溶液を 240°C で 7 日間水熱処理して合成した。生成物は蒸留水で洗浄後、 60°C で乾燥して試料とした。

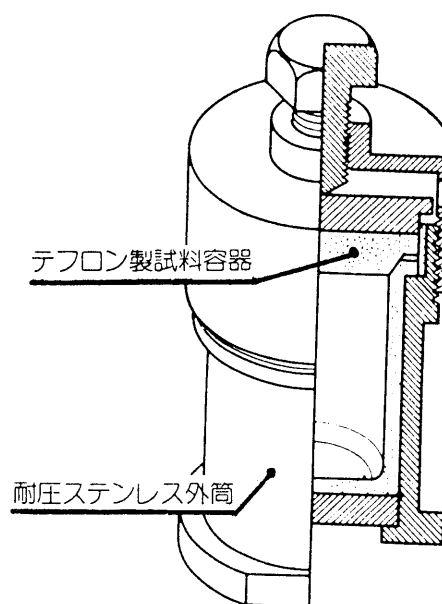


図 2-1. 高压用反応分解容器。

2.2.2 測定

1) 生成率

種々の条件における析出物の生成率は、口液中の Zr 量から逆算した。すなわち、口液に少過剰の 28% のアンモニア水を加え、Zr を水酸化物として沈降させ、口過後、約 800°C で加熱分解して ZrO_2 とした。この ZrO_2 の量をそれぞれの熱処理条件における未反応量とし、出発原料中の Zr をすべて ZrO_2 としたときの量との差をそれぞれの生成量として、生成率を 100% 表示で求めた。

2) 化学分析

乾燥粉末を 1000°C で熱処理し、生成する ZrO_2 の量から Zr の含有量を計算した。試料中 SO_4^{2-} の化学的定量は次の方法によった。まず、試料粉末 0.5-1.0 g を 6N KOH 溶液中に加え、2.2.1 と同様にしてテフロン容器中 200°C , 1 昼夜水熱処理を行った。この処理により、試料は単斜晶 ZrO_2 に変化し、 SO_4^{2-} は溶液中に溶出するので、 ZrO_2 微粒子をろ別後、 BaCl_2 により BaSO_4 を重量法⁷⁰⁾で求め、 SO_4^{2-} 量を概算した。

3) X線回折

各処理条件における析出物の同定は粉末X線回折 ($\text{CuK}\alpha$, Ni-filter, Geigerflex-Rad 1B, 理学電機) により行った。結晶子径は粉末X線回折図形の半価幅と Scherrer の式⁷¹⁾から求めた。ZOS の (001) および (300) ピークの半価幅について Warren の式⁷¹⁾と 1500°C で 2 時間焼成した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の半価幅を用いて補正した。面間隔および格子定数の測定は $\text{CuK}\alpha$ 線, 40KV-20mA, 走査速度 0.5°/min の条件とし、内部標準としてシリコン粉末を用いた。

回折ピークの相対強度の測定は、含硫酸ジルコニアが薄板状粒子であるため、極めて配向しやすく、通常の方法では十分にランダムな粉末回折強度比が得られない。本実験では、試料粉末と樹脂を丁寧に混ぜ合わせたものを、固化後、ダイヤモンドペーストで研磨し、その研磨面に対してX線回折を行った。測定は $\text{CuK}\alpha$ 線 (Ni フィルター) を用い、ステップスキャン法 (ステップ 0.02°, 各ステップ 20 sec. 計数し、5°-90° まで) により行い、回折強度は各回折ピークの面積から求めた。

4) 電子顕微鏡観察

生成物の形態と大きさは透過型電子顕微鏡 (日本電子製, JEM-200A, 加速電圧 200 kV) により観察した。

2.3 結果と考察

2.3.1 含硫酸ジルコニアの生成条件

$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ の水溶液が薄いときには室温においても加水分解反応が起こり、白色の沈澱が生成する。 $\text{ZrOCO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 系における 100°C 以下の温度での加水分解

領域を図 2-2 に示す。ZrOCO₃ と H₂SO₄ とのモル比率および溶液濃度によって、加水分解を始める温度や白濁の程度が違うが、一般的に濃度が低いほど、ZrOCO₃ と H₂SO₄ との比率が高いほど、加水分解が起こりやすく、特にこの比率は 0.5 以下になると、100°C 以下では加水分解が起こらなかった。これらの低温における加水分解生成物はいずれも X 線的に非晶質のものであり、室温で容易に酸性溶液中に溶ける。また、化学分析の結果では、組成は硫酸含有量が多く、例えば 97°C での加水分解生成物は ZrO₂/SO₃ 比がほぼ 1/1 であった。

結晶性生成物は 150°C 以上で始めて生成する。水熱処理温度および H₂SO₄ の濃度条件に従い、数種の異なる結晶相が生成した。

240°C で 3 日間熱処理して得られた代表的な結晶性生成物の X 線回折図形を図 2-3 に示す。ZS(0.1/0.2) では、生成物は単斜 ZrO₂ 微結晶粒子 (図 2-3(a)) であり、ZS(0.5/1.0) では、生成物の X 線回折図形の主な回折ピークが立方晶あるいは正方晶 ZrO₂ のそれに近い位置にあることが分かる。低角度 (2θ = 7.5°

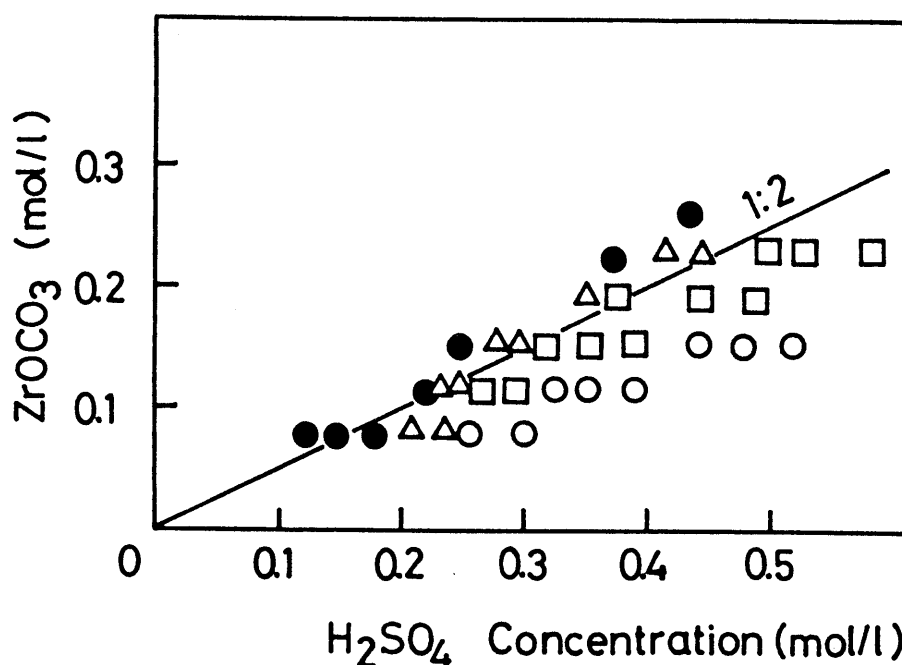


図 2-2. ZrOCO₃-H₂SO₄ 系における 100°C 以下の温度での加水分解領域。

- 室温, 30 分間 沈澱生成, △ 室温, 1 日 沈澱生成,
- 97°C, 30 分間 無反応, ○ 97°C, 1 日 無反応。

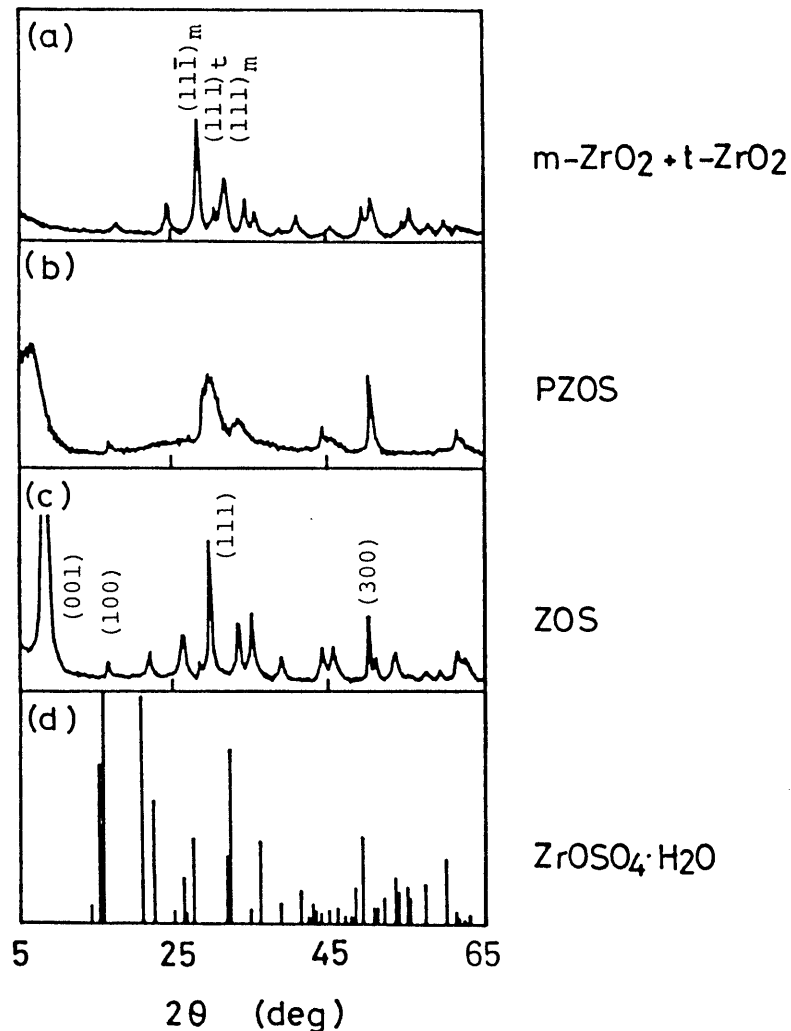


図 2-3. $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 溶液から、 240°C 3 日間水熱処理して得られた生成物の X 線回折図形。

(a) $\text{ZS}(0.1/0.2)$, (b) $\text{ZS}(0.2/0.4)$, (c) $\text{ZS}(0.5/1.0)$,
(d) $\text{ZS}(1.5/3.0)$.

付近)のピークは層状構造を示すものである。この回折図形は JCPDS カードになく、新しい化合物あるいは未知の結晶構造を持つ化合物であると思われる。 $\text{ZS}(0.2/0.4)$ の組成の生成物の X 線回折図形(図 2-3(b))は(図 2-3(c))のそれと似ているが、回折線がブロードで、低角度のピークが更に低角側に位置しており、層間距離が大きいことを示す。

化学分析によると、図 2-3(c)に示す板状微結晶化合物の化学組成は ZrO_2 と SO_3 とのモル比率はほぼ 3:1 であり、化学組成式は $\text{Zr}_3\text{O}_5\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に相当する(以下、この化合物を含硫酸ジルコニアと称し、ZOS と略記する)。一方、図

2-3(b) に示す生成物の組成も硫酸の含有率がわずかに大きいだけで、ZOS に非常に近かったので、この生成物は層面方向では ZOS とほとんど同一であるが、層間の開いた c 軸方向に秩序性の低い ZOS 類似物と思われる。以下この生成物を ZOS と区別して PZOS と記す。H₂SO₄ 濃度が 2.5 mol/L 以上になると、ZOS と全く別種の、肉眼でも観察できるほどの大きさ数百 μm の単結晶粒子が生成し、化学分析によれば、これは ZrOSO₄・H₂O に相当する化学組成を持つ。その X 線回折ピークは極めて多く鋭いため、図 2-3(d) ではその観察ピークの強度のみを示した。

ZrCO₃ と H₂SO₄ との混合比を 1:2 と一定にし、濃度および処理温度を変えて、3 日間の水熱処理を行った場合の、温度および濃度に対する生成物の関係は図 2-4 に示すようである。H₂SO₄ 濃度が低いときの領域 I では、生成物は単斜晶 ZrO₂ または単斜晶 ZrO₂ + 正方晶 ZrO₂ 微粒子であり、領域 II では PZOS が生成した。領域 III は ZOS 微結晶の生成、領域 V は ZrOSO₄・H₂O 単結晶粒子の生成を示す。また、領域 IV では、領域 III および V での生成物の混合物が得られ、斜線領域

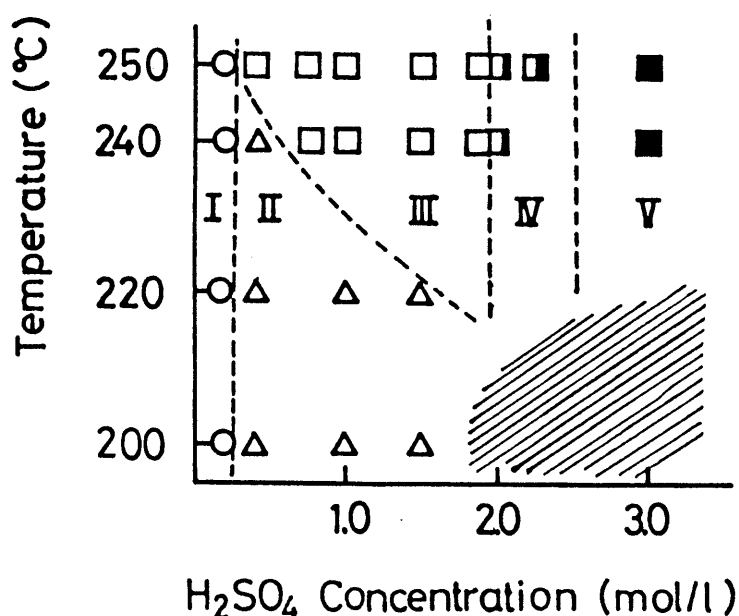


図 2-4. Zr(SO₄)₂ 溶液からの水熱処理生成物 (3 日間) の生成領域。

○ m-ZrO₂ + t-ZrO₂, △ PZOS, □ ZOS, ■ ZrOSO₄・H₂O,
 ▣ ZOS + ZrOSO₄・H₂O.

からは生成相は認められなかった。

ZrO_2 と H_2SO_4 の比を 1:2 とし、濃度の異なる各溶液を 200°C, 220°C, 240°C および 250°C, 3 日間の水熱処理を行った場合での生成率と濃度の関係を図 2-5 に示す。200°C では、生成率は H_2SO_4 濃度の増大とともに低くなり、 H_2SO_4 濃度が 2.0 mol/L 以上では 3 日間の水熱処理で、生成物は認められず、処理液はほとんど透明なものであった。250°C において、各組成とも、生成はほぼ完了し、100% 近い生成率を示した。しかしながら 240°C では、両側の H_2SO_4 濃度組成で 100% 近い生成率を示したのに対し、 H_2SO_4 濃度 1.0 mol/L 組成では、生成率はわずか 40% 程度であり、凹形の曲線となっていることが注目される。

2.3.2 含硫酸ジルコニアの生成プロセス

1) 生成率の時間的变化

図 2-5 に示す 240°C での生成率曲線は興味深いもので、溶液組成に対する生成挙動の違いについて調べる必要がある。ZS(0.2/0.4); ZS(0.5/1.0) および

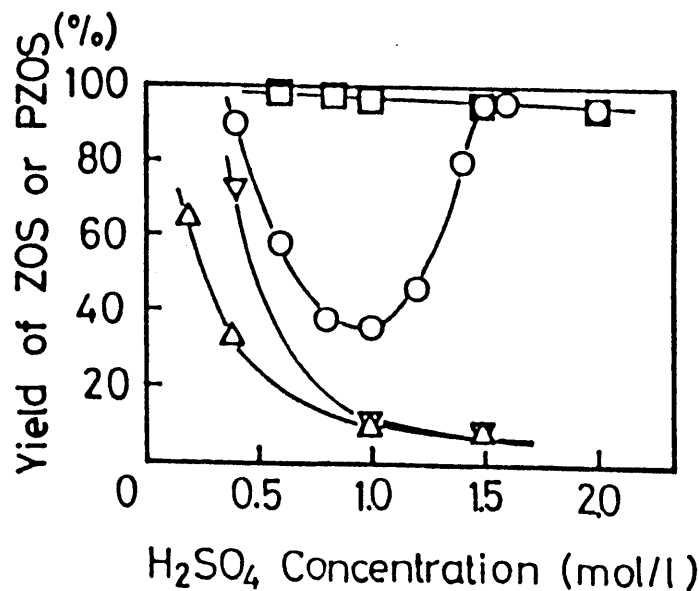


図 2-5. $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 溶液を 3 日間水熱処理して得られた ZOS または PZOS の生成率曲線。

△ 200°C, ▽ 220°C, ○ 240°C, □ 250°C.

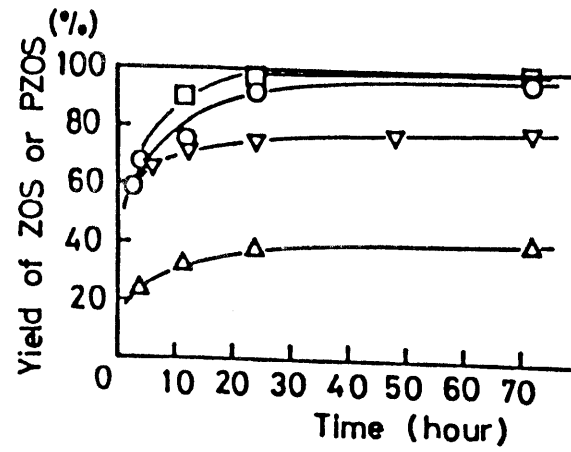
ZS(0.75/1.5) の三つの代表的な溶液組成の各温度での生成率の時間的変化をを図 2-6 の(a), (b) および (c) に示す。

ZS(0.2/0.4) の組成 (a) では、いずれの温度においても反応は初期に非常に速く、200°C、220°C では、十数時間以内に反応は定常状態に近くなり、それ以後生成率は非常にゆっくりしか増加しなかった。この定常状態に近い生成率は温度の関数であり、240°C 以上の水熱温度では反応は短時間で完了した。ZS(0.5/1.0) の溶液組成 (b) では、220°C 以下の温度では反応が進まず、3 日でも生成率はわずか数パーセントであった。図 2-6(a) と異なり、更に高い温度においても、生成率は時間とともにおおそ直線的に増加する。ZS(0.75/1.5) 組成 (c) では、220°C 以下では、(b) の場合とよく似ており、生成率はさらにわずかであったが、240°C、250°C の水熱温度では、最初の数時間で生成率が低いものの、それから生成率は急激に増大して S 字曲線を示し、1 日程度で生成率が 100% 近くに達した。なお、生成率の時間的変化が図の (a)(b)(c) のいずれの型となるかは、主として溶液中の H_2SO_4 濃度に依存し、 ZrOCl_2 の含有率にほとんど依存しない。一例として、図 2-6(c) に示すように、ZS(0.5/1.5) 組成の生成率変化は ZS(0.75/1.5) 組成のそれとほぼ同じで、ZS(0.5/1.0) 組成のそれとは全く異なっている。

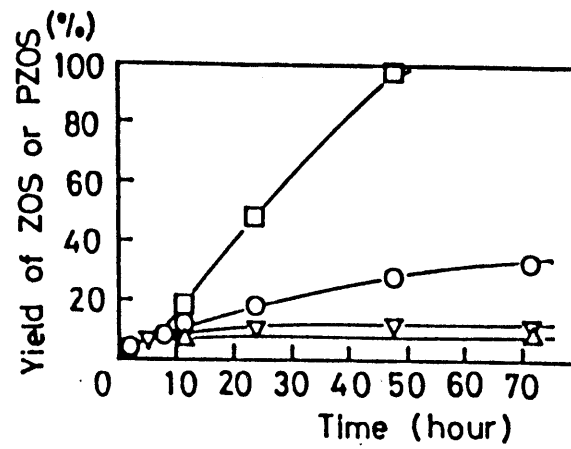
2) 生成物形態の時間的変化

200°C では溶液濃度に関係なく、生成物は極めて薄いフレーク状微結晶の凝集物であり、X 線的には PZOS に相当していた。この温度では、溶液中の H_2SO_4 濃度が 1.0 mol/L 以上になると、生成物中に初めて六角形をした ZOS 微粒子が認められた。

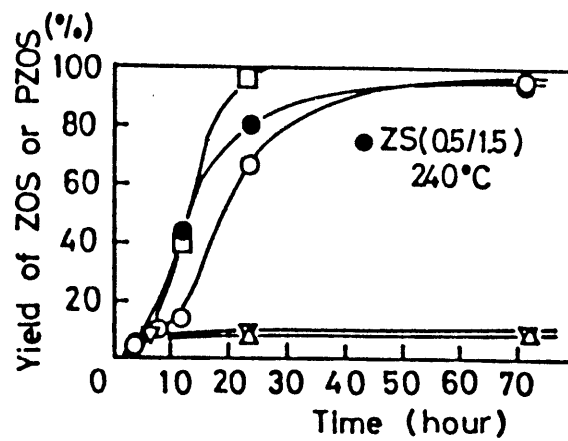
ZS(0.2/0.4)、ZS(0.5/1.0) および ZS(0.75/1.5) の三つの代表的な溶液組成からの、240°C における水熱処理時間を変えた場合の、生成物の電子顕微鏡写真を図 2-7 に示す。短時間(4 時間)では、粒子形態はいずれも PZOS の特徴を持ち、極めて薄いフレーク状の凝集体である。しかし、高濃度条件 ZS(0.75/1.5) では、図 2-6(c) に示すようにその生成量は極めて少なく、六角板状微結晶の混



(a) ZS(0.2/0.4)



(b) ZS(0.5/1.0)



(c) ZS(0.75/1.5)

図 2-6. ZOS または PZOS の生成率の水熱処理時間に伴う変化.

Δ 200°C, ▽ 220°C, ○ 240°C, □ 250°C.

在も認められた。

時間が長くなるにつれて、ZS(0.2/0.4) では、生成相の形態にはほとんど変化がないが、3 日での生成物には少量の板状孤立粒子 (ZOS) が存在する。しかし、ZS(0.5/1.0) 組成では、12 時間でかなりの量の板状孤立粒子が存在し、3 日

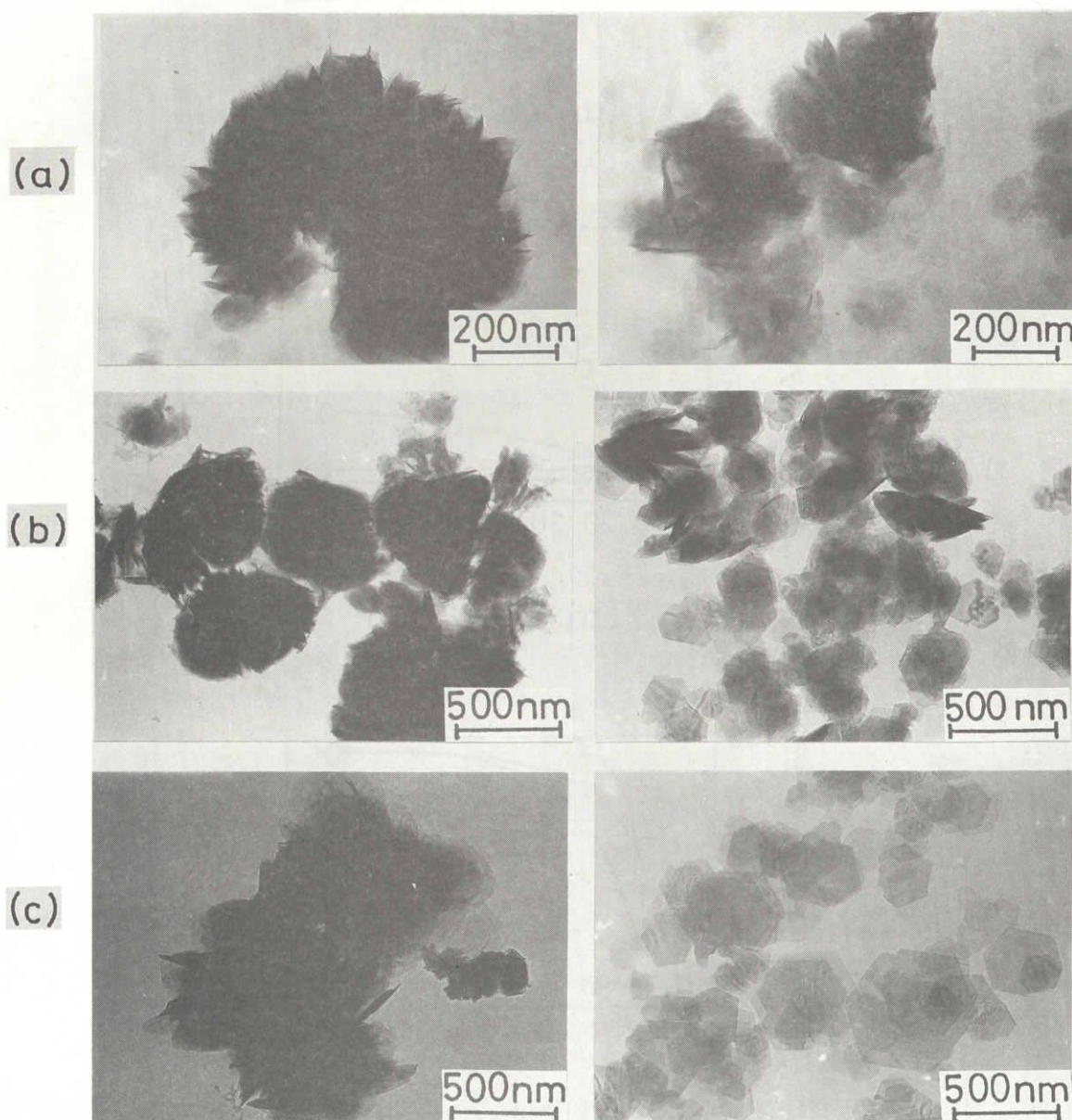


図 2-7. 240°C, 4 時間及び 3 日間水熱処理して得られた生成物の電子顕微鏡写真.

の生成物はほとんど板状粒子からなっている。 H_2SO_4 濃度の更に高い ZS(0.75/1.5) の組成では、12 時間の生成物はすでにほとんど板状粒子からなっており、3 日の生成物はすべて六角板状 ZOS 粒子である。

図 2-8 に 240°C における上記の結果を模式的に示す。各溶液組成から、最初に PZOS が生成し、ある程度時間が経つと、孤立板状 ZOS 粒子が生成する。この時間は H_2SO_4 濃度が高いほど短く、更に処理時間が長くなると、ZOS 板状粒子の割合が大きくなり、最終的にすべて六角板状粒子になる。

図 2-8 と比較すると、図 2-6(a) および図 2-6(b), (c) の短時間生成物は PZOS に対応し、図 2-6(b) 特に (c) の十数時間以後は六角板状 ZOS 粒子の生成及び成長に対応することが分かる。

PZOS は生成過程の初期において急激な加水分解反応によって生成し、この生成はおそらく溶液中のイオン錯体との構造上の類似性に関連すると思われる。一般に 4 価金属塩の加水分解は酸の低濃度化によって促進されることが知られており⁴⁵⁾、PZOS の生成も処理温度が高いほど、 H_2SO_4 濃度が高いほど、高い生成率を示し、 H_2SO_4 濃度 0.4 mol/L 組成の 240°C 以上の処理温度ではほぼ 100% 近

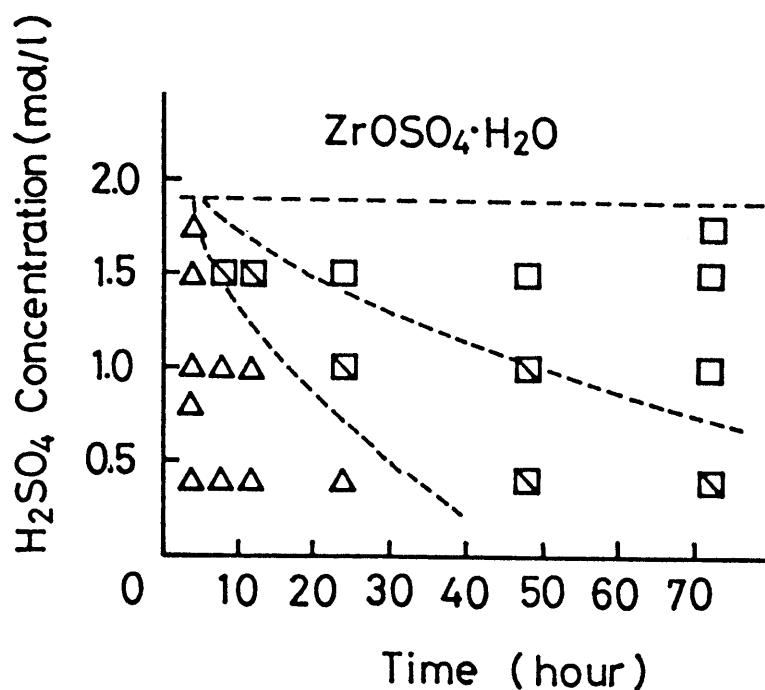


図 2-8. 240°C における生成物形態の時間的变化。

△ PZOS, □ ZOS, ◻ PZOS + ZOS.

くに達してしまう。しかしながら、この PZOS は H_2SO_4 溶液中で完全に安定なものではなく、長時間の水熱処理後には孤立板状の ZOS 微結晶に変化する。

高い H_2SO_4 濃度条件での六角板状 ZOS 微結晶は図 5(c) の S 字曲線からも分かるようにいわゆる核形成-成長機構により生成すると考えられる。温度、 H_2SO_4 濃度が高いほど、結晶成長速度が大きいことは微結晶 ZOS の溶解度が温度や H_2SO_4 濃度が高いほど大きいことに関連すると思われる。

2.3.3 含硫酸ジルコニアの結晶成長および種結晶の効果

前述したように生成条件、特に H_2SO_4 濃度条件によって、PZOS または ZOS が生成した。PZOS または ZOS 微結晶の X 線回折図形の低角度のピークの半価幅および位置から、厚み方向の結晶子径および層間距離が求められ、溶液中の H_2SO_4 濃度との間に、図 2-9 に示す関係がある。 H_2SO_4 の濃度が高くなるにつれて、結晶子径は大きくなり、層間距離は小さくなることが分かる。また、X 線回折図の (300) および (100) に相当するピークの半価幅から測定された板の面及び厚み方向の見かけの結晶子径の処理時間に伴う変化を図 2-10 に示す。いずれの方向においても、 H_2SO_4 濃度が高いほど、結晶子径が大きく、結晶性の高いことを示す。

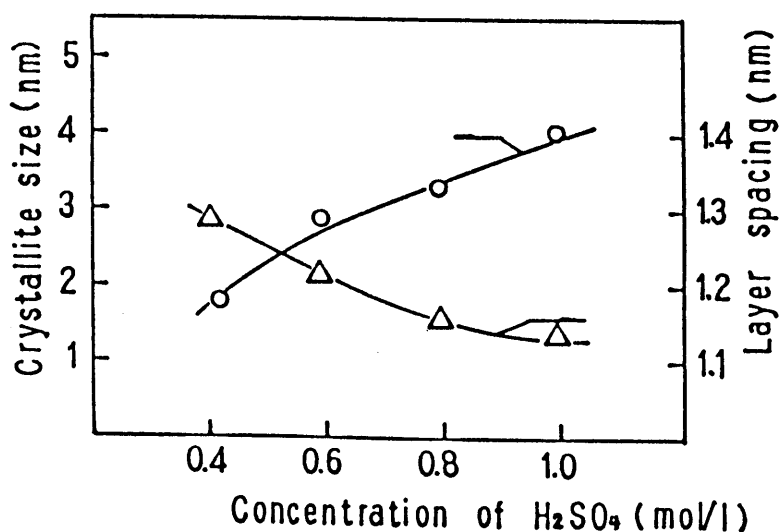


図 2-9. 生成物の結晶子径及び層間距離の H_2SO_4 濃度への依存性。

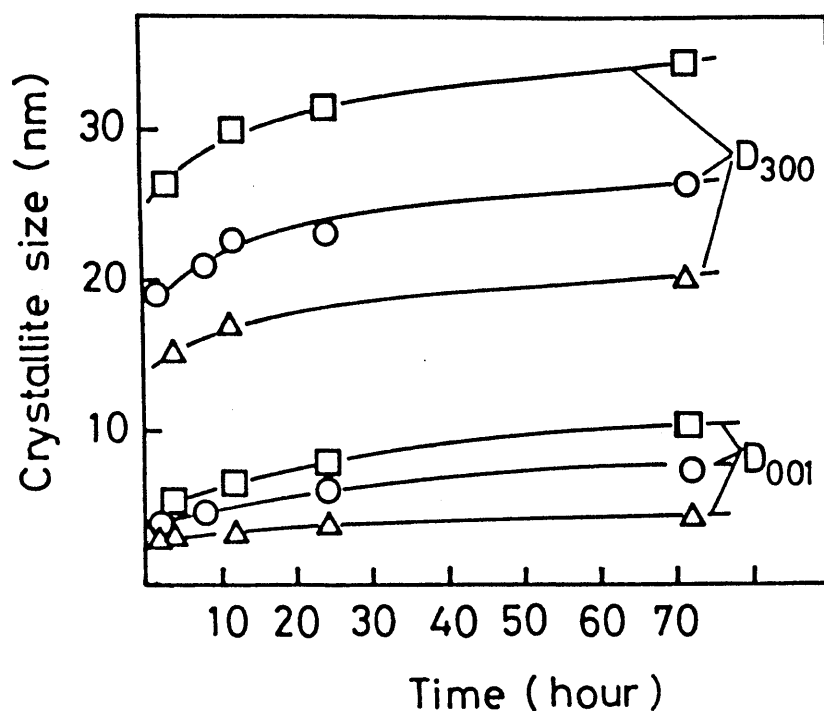


図 2-10. 生成物の見かけの結晶子径の時間的变化 (240°C) .

△ ZS(0.2/0.4), ○ ZS(0.5/1.0), □ ZS(0.75/1.5).

250°C, 3 日間処理後における粒径と溶液中の H_2SO_4 濃度との関係を図 2-11 に示す. PZOS を経由する ZS(0.2/0.4) 組成での生成 ZOS 微結晶は約 0.1 μm 程度で, H_2SO_4 濃度の増大に伴い, 平均粒径が大きくなり, 1.5 mol/L 以上では 0.25 μm 程度になっている. このことは, H_2SO_4 濃度が大きくなるにつれて, PZOS の生成量の少ないこと, また, 前述したように ZOS 微結晶の溶解度が高くなるとすれば, 核形成が困難となるとして, 説明することができよう. また, ZS (0.5/1.0) 組成の場合には, 粒径のばらつきが大きい, これは図 2-6 に示すように反応終了まで必要な時間が長いことに関係があると考えられる. なお, ZOS 微結晶の平均粒径は溶液中の Zr 濃度にほとんど依存しなかった.

ZOS 微結晶を更に大きく成長させるためには, 核形成の制御あるいは反応母液の補充などが考えられる. しかしながら, H_2SO_4 濃度を 2.0 mol/L 以上大きくすると, $\text{ZrOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が生成してしまうため, 本研究では H_2SO_4 濃度をそれより

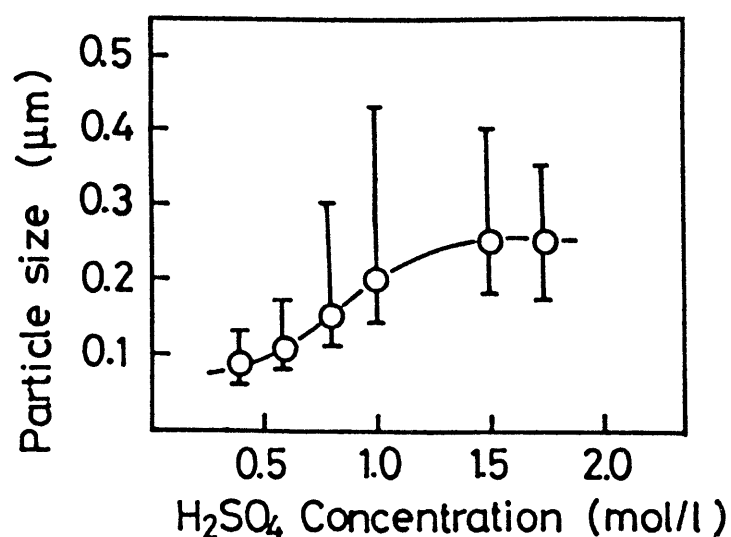


図 2-11. ZrO₂ 微結晶の平均粒径の H₂SO₄ 濃度への依存性.

低くし、また、核形成を抑えるため、Zr 濃度を ZS(0.85/1.75) の場合より低くした ZS(0.6/1.75) 組成を用いて種結晶による成長を試みた。

ZS(0.6/1.75) 組成の溶液を 250°C, 2 日間熱処理し、生成物の 1/5 を取り出して種結晶とし、同じ組成の溶液を補充し、同様に熱処理した。種結晶が溶液からの沈降分離することを防ぐため、試料容器を恒温槽内の回転装置にセットし、非常にゆっくり (2 rpm) 回転し攪はんさせた。以上の手順を繰り返して得られた生成物の電子顕微鏡写真を図 2-12 に示す。図から明らかなように、生成物の平均粒径は、1 回目の約 0.25 μm (a) に対し、2 回目は約 0.4 μm (b), 3 回目は約 0.6 μm (c) 程度に粒子が成長していることが分かる。0.3 μm ぐらいの小さい粒子もいくらか混在するが、成長回数を増やせば、更に大きい ZrO₂ 微結晶の合成も可能であると思われる。

2.3.4 無水含硫酸ジルコニアの結晶構造

1) 電子顕微鏡観察

六角板状粒子の辺の間の角度は 120° であり、板面に垂直に入射した電子線の回折図形は六方対称を示す (図 2-13(a)) ことから、結晶は六方晶系あるいは

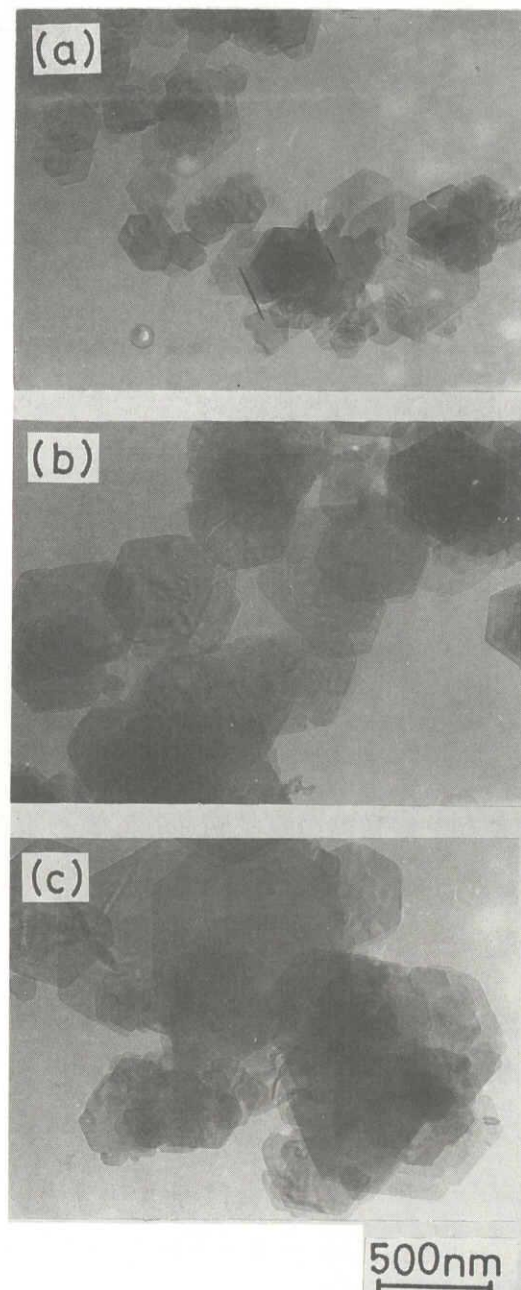


図 2-12. ZOS の結晶成長に及ぼす種結晶の効果.

(a) 出発微結晶 (ZS(0.6/1.75), 250°C 2 日間),

(b) 2 回成長, (c) 3 回成長.

擬六方晶系に属すると思われる。板面に垂直な方向および板の側面から入射した電子線の回折図形を図 2-13 (a), (b) に示す。この網目パターンの指数づけは一般的に構造が不明の場合 X 線と同様、困難であり、六方晶系とした場合でも、

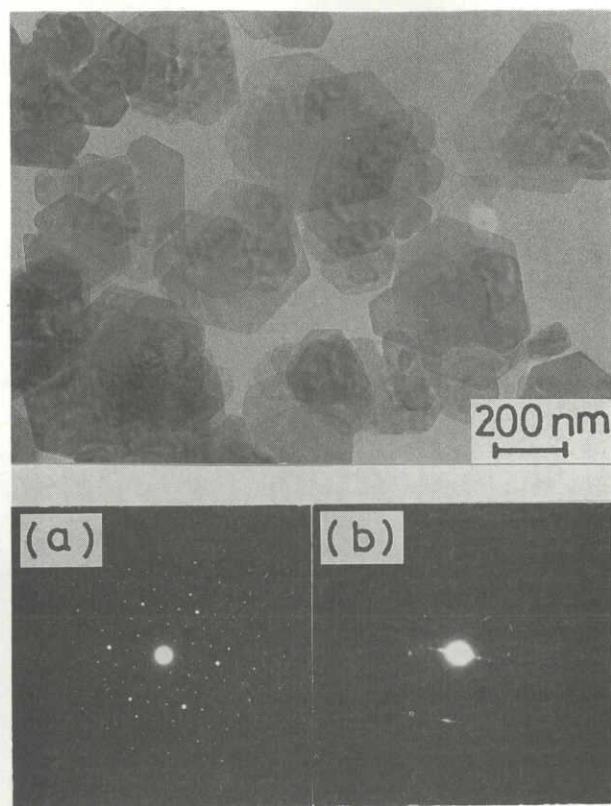


図 2-13. ZOS 微結晶の電子顕微鏡写真および電子線回折図形。

(a) 板面に垂直, (b) 板面に平行。

$a \cdot c^*$, $[hh2\bar{h}0] \cdot c^*$ などの主要な逆格子面に対して検討する必要がある⁷²⁾。しかし, ZOS 結晶は微細かつ 10 nm 以下の極めて薄い板状であり, 回折図形に対する結晶外形の効果⁷³⁾もあり, 測定が困難でこのような観察はできなかった。図 2-13 に示す回折図形の一番内側の斑点をそれぞれ $(10\bar{1}0)$, (0001) とすれば, 格子定数 $a_0=0.63$ nm, $c_0=1.01$ nm が求められるので, 本研究では, 以下これを基本格子として議論を進める。

六角板状粒子の高解像度電子顕微鏡写真を図 2-14 に示す。板面の辺に沿った格子縞の間隔が 0.54 nm (図 2-14(a))であることから, 板状粒子の辺は $\{10\bar{1}0\}$ 面に相当する。板の側面からは電子線回折による c 軸長の結果に一致する約 1.01 nm 間隔の格子縞が観察され (図 2-14(b)), 板状結晶の各一枚は幾つかの層から構成されることが分かる。また, 板面には, 面間隔が 0.32 nm, つまり, $\{11\bar{2}0\}$ 面に相当する格子縞も観察される。

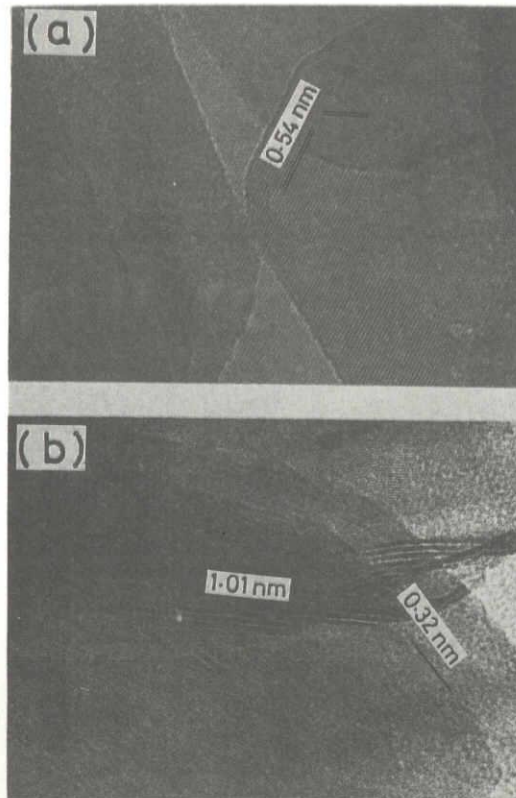


図 2-14. ZOS 微結晶の高解像度電子顕微鏡写真.

(a) $(10\bar{1}0)$ 面, (b) (0001) 及び $(11\bar{2}0)$ 面.

2) 無水物の粉末 X 線回折

無水物の粉末回折図形に対し, 六方晶系に属するとの仮定から, 電子線回折の結果を参考に, 各回折ピークの指数付けを行った. 最小自乗法により求めた無水物の格子定数は $a_0 = 0.6311 \text{ nm}$, $c_0 = 1.025_0 \text{ nm}$ であった. 各回折ピークの面間隔の実測値および上の値を用いて得られた計算値を表 2-1 に比較して示す. X 線回折によって実測された回折線において, $d = 0.4097 \text{ nm}$ の回折ピークおよびその高次反射と思われる $d = 0.2056 \text{ nm}$ の回折ピークを含む数本の回折ピークの指数付けはできなかった. これらの回折線は混在する異種結晶によるものと考えられる. また, 実測の d_{0001} と最小自乗法による $c_0 = 1.025_0 \text{ nm}$ との違いは低角度での精密測定の難しさのほか, 後述するように無水物に吸水性があり, d_{0001} の位置がわずかの水の存在に影響されやすいためと思われる.

試料の X 線回折図形の一般的な特徴は, (0001) 回折ピークが非常にブロードで, $(hki0)$ の回折ピークが鋭いことである. このことは化合物微結晶の c 軸方向

表 2-1. 無水 ZOS の X 線回折データ.

h k l	d _{obs}	d _{cal}	I _{obs}	I _{cal}	h k l	d _{obs}	d _{cal}	I _{obs}	I _{cal}
0 0 1	1.0513	1.0250	100	100	2 2 2	0.1507	0.1508	17.6	{7.5
1 0 0	0.5411	0.5466	2.1	1.5	1 1 6		0.1502		{5.8
0 0 2		0.5125		4.4	3 0 4	0.1487	0.1485	10.6	11.3
1 0 1		0.4283		4.5	2 2 3	0.1434	0.1433	3.9	2.9
	0.4097		11.1			0.1410		1.6	
1 0 2		0.3739		3.5	2 2 4	0.1337	0.1344	7.4	{4.5
0 0 3	0.3424	0.3417	17.7	18.2	1 1 7		0.1328		{4.0
1 1 0	0.3159	0.3156	5.1	8.2	2 2 5	0.1249	0.1250	9.1	{6.4
1 1 1	0.3020	0.3016	70.4	64.2	3 0 6		0.1246		{2.3
1 0 3		0.2897		1.2	1 4 0		0.1193		0.5
1 1 2	0.2690	0.2687	28.3	29.4	1 1 8	0.1187	0.1187	4.4	{4.7
0 0 4	0.2564	0.2563	11.8	11.9	1 4 1		0.1185		{7.2
1 1 3	0.2320	0.2318	12.1	14.0	1 4 2	0.1161	0.1162	6.5	{6.4
	0.2056		16.3		2 2 6		0.1159		{2.7
1 1 4	0.1993	0.1989	22.3	22.1	3 0 7	0.1140	0.1141	2.4	2.5
3 0 0	0.1823	0.1822	29.2	26.7	1 4 3	0.1126	0.1126	2.4	3.0
3 0 1	0.1796	0.1794	8.7	10.4					
1 1 5	0.1718	0.1719	14.4	{19.5					
3 0 2		0.1717		{1.9					
0 0 6		0.1708		0.7					
3 0 3	0.1608	0.1608	5.9	12.7					
2 2 0		0.1578		1.1					
2 2 1	0.1560	0.1560	6.4	8.2					

の厚みが 10 nm 以下の極めて薄い板状の形態に対応している。粘土の配向方法としてよく用いられる遠心分離法⁷⁴⁾により平板状の配向試料片を作製したが、この平面に対する粉末 X 線回折図形では、(0001) およびその高次反射が非常に強くなり、一般の (hkil) 反射はほとんど消失した。

3) 無水物の結晶構造

60°C で乾燥した ZOS 化合物の真密度は 4.12 g/cm³ であり、化学組成および格子定数 $a_0 = 0.6311$ nm, $c_0 = 1.0250$ nm から、 $Z = 2$ が求められる。また、この ZOS 化合物は六方対称の層状構造であり、化合物中の Zr と SO_4^{2-} とのモル比は 3:1 などのことから、無水物結晶構造の基本構造として、二枚の Zr

の網面の両側に Zr 1 個当たり $1/3$ 個の SO_4^{2-} イオンが三方対称に配位する構造が最も妥当と思われる。また c 軸長が $1.025a$ nm であるので、この方向に充填できる酸素の層の数が六つ以上にならないことを考えると、両側にある SO_4^{2-} 基は酸素四面体の三角形の底面を層の外側に向け、内側の一つの酸素は Zr と共有し、底面の三つの酸素は三回対称を保ちながら、Zr イオンに配位するであろう。微結晶は溶液から合成されているので、微結晶の板の二つの板面での性質が同一であると仮定でき、また立方晶 ZrO_2 中の酸素の積み重ねを考えると、基本構造中に対称中心があると思われる。このような構造モデルに存在する対称要素および X 線回折図形、電子線回折図形に対して検討し最も合理的な空間群として $\text{C}_{3h} - \text{P}\bar{3}$ が考えられる。

このモデルでは、一番外側の酸素を除いたすべての原子の X, Y 座標は完全に決定されている。外側の酸素を除くすべての酸素の層間距離が等しい X とし、 SO_4 四面体の歪みを考慮して、Zr と共有する酸素との S-O 距離を r 、底面の酸素との S-O 距離を r' 、この二種の結合のなす結合角を α とすれば、すべての原子座標を決めることができる。 X, r, r', α にイオン半径などから推測された値を代入し、構造因子を算出した。このようにして求めた X 線回折強度の計算値と実測値との間の信頼度因子を $R = \sum |I_{obs} - I_{calc}| / \sum I_{obs}$ とした場合、 $X = 0.146$, $r = 0.144$, $r' = 0.160$, $\alpha = 105^\circ$ のとき、 $R = 0.169$ であった。計算した強度値を実測値と比較して表 2-1 に示す。なお、このとき計算に用いた原子の位置パラメーターを表 2-2 に示す。信頼度因子から言えば、決して小さくないが、ZOS は微細であり、しかも配向しやすく、正確な回折強度を得るのが困難であることを考えると、かなり良い一致であり、提案された結晶構造モデルはほぼ妥当のものと言えよう。

提案された無水物の結晶構造モデルの $(01\bar{1}0)$ 面および (0001) 面への投影図を図 2-15 に示す。基本構造の中に二次元的に配置した立方晶 ZrO_2 の (111) 網面と同じ二枚の Zr 網面の両側に SO_4^{2-} 基が存在し、 SO_4^{2-} 四面体の底面の酸素がそれぞれ内側の Zr に配位する。Zr は 8 配位であるが、一番外側の層の酸素との結合距離が他より長く、立方晶 ZrO_2 と比べると全体として c 軸方向にわ

表 2-2. 構造因子計算に用いた原子パラメーター.

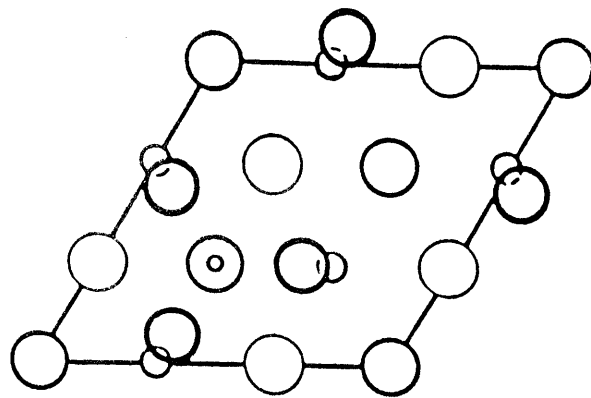
	Point position	X	Y	Z
Zr	(g)	0.667	0.000	0.646
S	(d)	0.667	0.333	0.863
O1	(c)	0.000	0.000	0.719
O2	(d)	0.667	0.333	0.719
O3	(d)	0.333	0.667	0.719
O4	(g)	0.333	0.000	0.573
O5	(g)	0.416	0.333	0.904

ずかに伸びている.

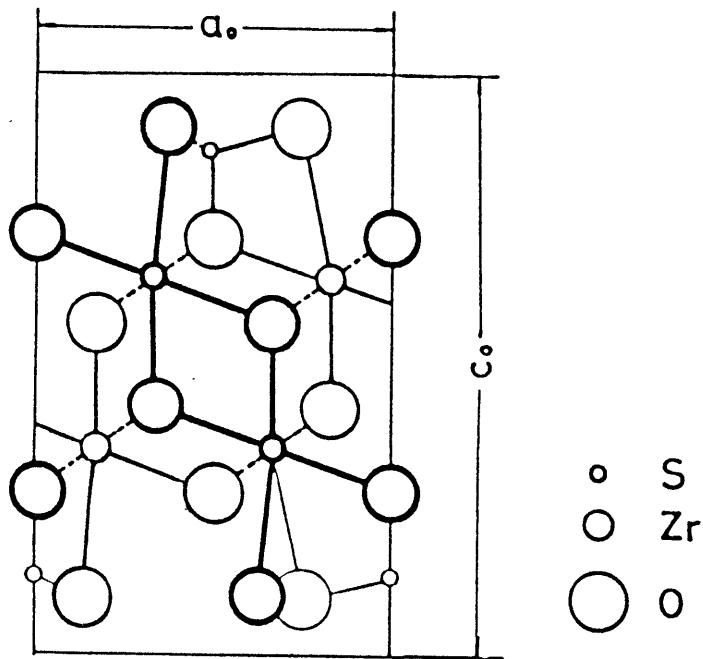
2.4 結言

$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ の水溶液を, $200 - 250^\circ\text{C}$ において水熱処理した. 処理時間に伴う生成物の種類, 形態, 生成率などの変化を調べ, 含硫酸ジルコニア (ZOS, $\text{Zr}_3\text{O}_5\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 微結晶の生成プロセスおよび結晶成長について検討した. 更に ZOS 微結晶の性質, 電子顕微鏡観察の結果などを基礎に, 結晶構造モデルを導き, それから, 粉末 X 線回折によりその妥当性を検討した. その結果を以下にまとめる.

- 1) $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 水溶液の組成および水熱処理条件に従い, ZrO_2 微粒子, ZOS 微結晶, 結晶性の低い ZOS 類似相 (PZOS と記す) および $\text{ZrOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 単結晶粒子が生成し, それぞれの生成領域を明らかにした.
- 2) PZOS は低温または反応の初期で加水分解反応により生成し, その生成率は H_2SO_4 濃度の減少と共に増大する.
- 3) PZOS は更に高い温度または高い H_2SO_4 濃度条件下では準安定であり, 時間と共に六角板状 ZOS 微結晶へと変化する.
- 4) ZOS 微結晶は核形成—成長機構によって生成すると思われ, 生成微結晶の粒径は溶液中の H_2SO_4 の濃度が高くなるにつれて大きくなるが, 溶液中の Zr



(a)



(b)

図 2-14. 無水含硫酸ジルコニアの結晶構造モデル.

- (a) (0001) 面への投影図 ; ———, ——— と ——— はそれぞれ
 $Z=0.904$, 0.719 と 0.573 ,
- (b) (01 $\bar{1}$ 0) 面への投影図 ; ———, ——— と ——— はそれぞれ
 $X=1.000$, 0.667 と 0.333 .

の濃度にはほとんど依存しない。

5) 種結晶を導入することにより、より大きい粒径を持つ ZOS 微結晶が得られた。水熱条件、溶液組成、種の量、種結晶による成長の繰り返し回数などを制御することにより、ZOS 微結晶を更に成長させることができる。

6) ZOS は六方格子または擬六方格子をもち、無水物の結晶格子は $a_0 = 0.6311 \text{ nm}$, $c_0 = 1.0250 \text{ nm}$, $Z=2$ である。空間群として、 $C_{3i}-P\bar{3}$ が最も合理的であると思われる。

7) 無水物の基本構造モデルは立方晶 ZrO_2 の (111) 網面と同じ二枚の Zr 網面の両側に 歪んだ SO_4^{2-} 四面体が配位する。このモデルに基づく回折強度の計算値は粉末 X 線回折による実測値に良く一致する。

第3章 「含硫酸ジルコニアからの薄板状ジルコニア微結晶の合成」

3.1 緒言

$\text{ZrOCO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 系から合成された含硫酸ジルコニア微結晶は第2章で述べたようにアスペクト比の大きい薄板状微結晶であり，しかも ZrO_2 の含有量が高いので，薄板状 ZrO_2 微結晶の先駆体としての使用が期待できる．ここでは，まずこの含硫酸ジルコニアの加熱変化および熱分解して生成するジルコニア微結晶の微構造などを調べた．そして，より完全な薄板状ジルコニア微結晶を合成する目的として，この含硫酸ジルコニア微結晶を KOH などのアルカリ溶液で処理し，このようなアルカリ性溶液中における構造，組成，形態などの変化，アルカリ処理物の熱変化，生成ジルコニアの微構造などについて検討した．更に，安定化ジルコニアの薄板状微結晶の合成を目的として，含硫酸ジルコニア微結晶を Ca および Mg などの水酸化物と共沈し，その共沈物の熱変化，固溶体 ZrO_2 微結晶の生成，生成微結晶と先駆体との方位関係，固溶量などについて検討した．

3.2 実験方法

3.2.1 試料の調製

1) 含硫酸ジルコニア微結晶

含硫酸ジルコニア微結晶は第2章で述べたのと同じ方法で調製した．含硫酸ジルコニアの熱分解挙動に対する結晶性の影響を調べるため， $\text{ZS}(0.2/0.4)$ ， $\text{ZS}(0.5/1.0)$ および $\text{ZS}(0.75/1.5)$ の溶液組成を用いて， 200°C および 240°C で数種類の結晶性の異なる微結晶を合成した．後述するアルカリ処理および共沈に用いられた含硫酸ジルコニア微結晶は溶液組成 $\text{ZS}(0.75/1.5)$ から 240°C で5日間水熱処理して合成した．

2) アルカリ処理

含硫酸ジルコニア微結晶を各濃度の KOH などの溶液に超音波分散させ，オートクレーブにより， 200°C までの各温度において，所定の時間保持した．生成物は蒸留水を用いて洗浄し， 60°C で乾燥させた．

3) 水酸化物との共沈

含硫酸ジルコニア微結晶を CaCl_2 および MgCl_2 の水溶液に分散させ、 CaCl_2 の場合には KOH 溶液、 MgCl_2 の場合に NH_4OH 溶液を加えることにより共沈させた。共沈物は洗浄後、 60°C で乾燥させた。

3.2.2 測定

生成物の同定は理学電機製 X 線回折装置を用い、粉末法により $\text{CuK}\alpha$ 線、 $35\text{KV} - 15\text{mA}$ ，走査速度 1 または $2^\circ/\text{min}$ の測定条件で行った。試料の配向をなるべく避けるため、試料はホルダーに軽く押し込む程度で測定した。生成物の加熱変化を調べる高温 X 線回折の場合は JDX-1S 型粉末 X 線装置を用い、試料を直接試料加熱台（日本電子 DX-GOH-V）上に装着し、 $\text{CuK}\alpha$ 線，走査速度 $2^\circ/\text{min}$ ，昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ， $5^\circ - 10^\circ$ または $25^\circ - 35^\circ$ の範囲内において室温から 1000°C まで測定を行った。

生成物の粒子の大きさ及び形態は透過型電子顕微鏡により観察した。用いた装置は日本電子製 JEM-200CX 型で、加速電圧が 200KV であった。また、示差熱分析は理学電機製 TAS-1000 DTA 装置を用い、標準物質を $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，昇温速度を $10^\circ\text{C}/\text{min}$ として空気中で行った。熱重量分析は自製の装置を用いた。

3.3 結果と考察

3.3.1 含硫酸ジルコニアの熱変化とジルコニアの生成

含硫酸ジルコニアの加熱変化を調べるために調製した三種類の結晶性の異なる試料の電子顕微鏡写真を図 3-1 に示す。(a) は薄板状というよりも更に小さい薄片状粒子の集合に近い円盤状であり、(b) はより大きな薄片状微結晶である。そして、(c) は大きさ $0.3 - 0.5\ \mu\text{m}$ のきれいな六角板状 ZOS 微結晶粒子である。

図 3-2 にこの三種の試料の、 ZrO_2 含有量を基準にした TG および DTA 曲線を示す。試料の生成条件により約 300°C までの脱水による重量減は大きく変化するが、 600°C からの重量減はすべてほぼ同じとなった。図中、(b) と (c) は (a) より脱硫酸温度が高く、脱硫酸温度範囲が狭い。これは各試料の結晶性と対応す

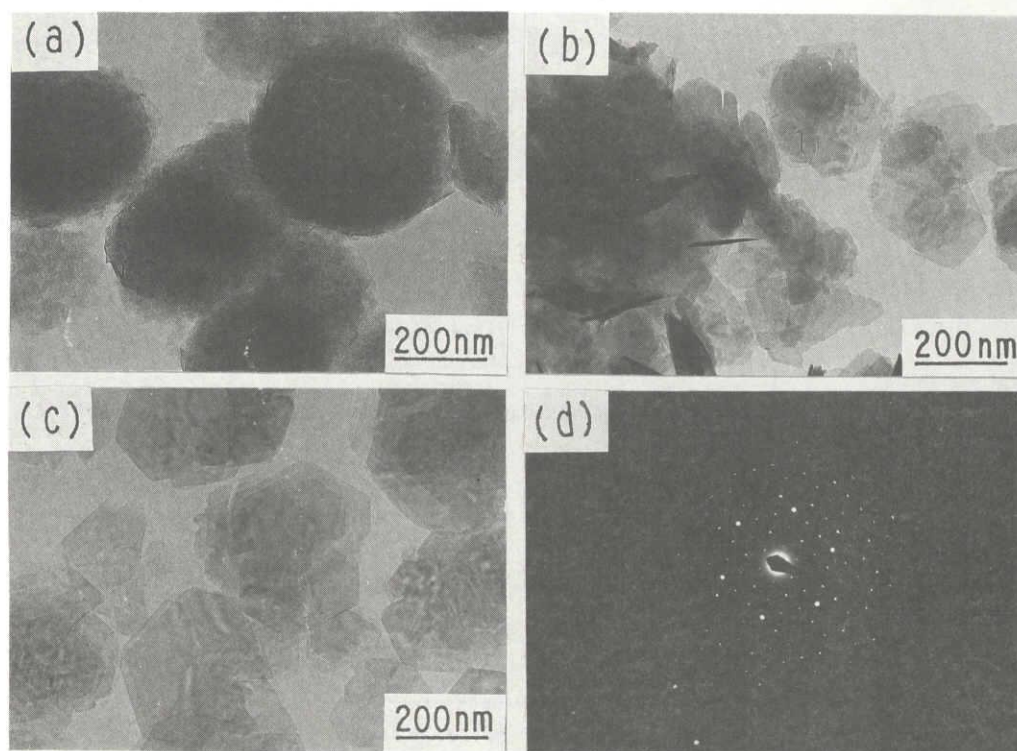


図 3-1. 結晶性の異なる試料の電子顕微鏡写真.

(a) ZS(0.1/0.2), 200°C, (b) ZS(0.5/1.0), 200°C,
(c) ZS(0.5/1.0), 240°C, (d) (c) 試料の電子線回折図形.

るものである。各試料の脱水、脱硫の量を、化学分析の結果とともに、熱分解後生成する ZrO_2 の重量を基準としてモル比で表 3-1 に示す。DTA 曲線では約 300°C までの脱水および約 650°C からの脱硫による吸熱ピークが観察される。

含硫酸ジルコニアの (001) 回折線の半価幅から求めた見かけの結晶子径の加熱にともなう変化を図 3-3 に示す。見かけの結晶子径は必ずしも結晶の成長のみを反映せず、欠陥や歪みの減少を含むものであるが、200°C で合成した試料では加熱処理温度の上昇とともに徐々に増大する。220°C で合成した六角板状試料の見かけの結晶子径は 200°C まで急激に増大し、その後ほとんど変化しなかった。この低温での結晶子径の急激な増大は図 3-1(c) に見られるように六角板状の結晶が方位を揃えて重なり合っていることに関連づけられるであろう。

図 3-1 に示した各試料を、種々の温度で 1 時間加熱処理を行った場合の生成物の低角度のピークから求めた層間距離の変化を図 3-4 に示す。含硫酸ジルコニ

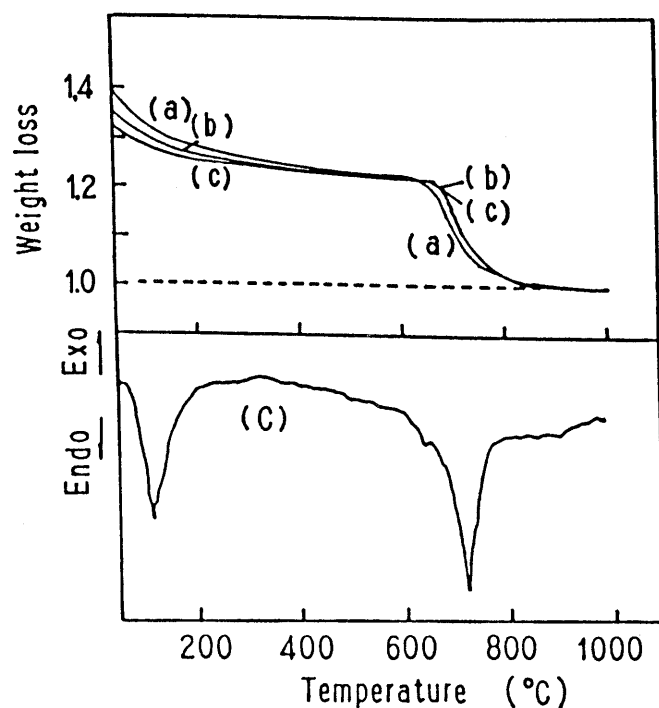


図 3-2. 結晶性の異なる試料（図 3-1 に対応）
の TG および DTA 曲線．

表 3-1. 結晶性の異なる試料（図 3-1 に対応）の
化学分析及び熱重量分析の結果．

Sample		ZrO ₂	SO ₃	H ₂ O
(a)	Chem. Ana.	1.00	0.380	
	T. G.	1.00	0.334	1.23
(b)	T. G.	1.00	0.322	1.07
(c)	Chem. Ana.	1.00	0.322	
	T. G.	1.00	0.319	0.94

アの層間距離，つまり（001）面間隔は生成条件により異なり，結晶性の違いを反映する．しかし，この層間距離は空気中での加熱処理によってすべて，次第に減

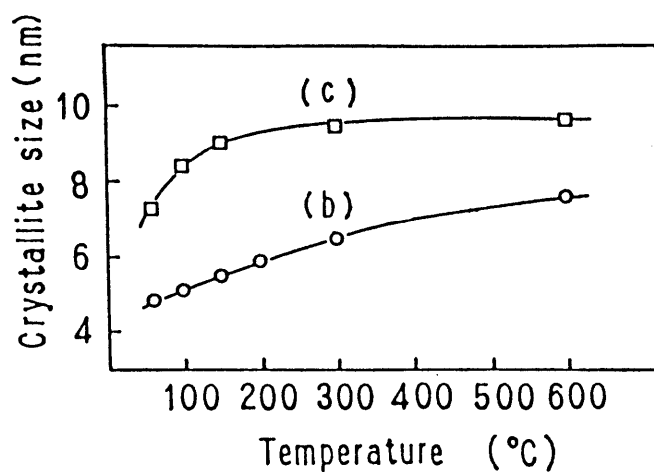


図 3-3. 加熱に伴う見かけの結晶子径の変化.

((b) と (c) は図 3-1 に対応)

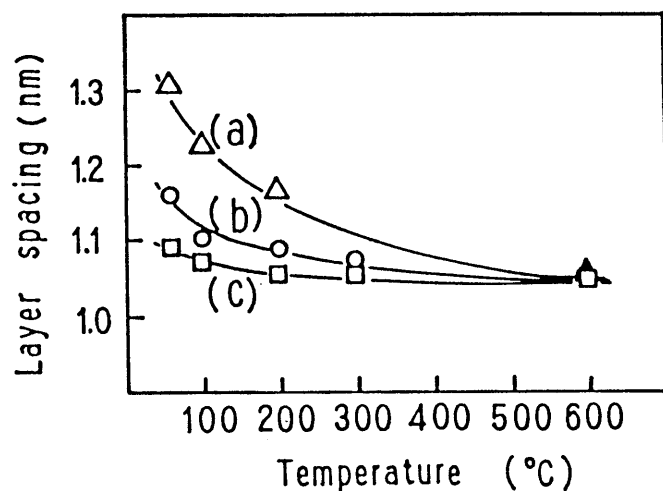


図 3-4. 加熱に伴う層間距離の変化.

(試料は図 3-1 に対応)

少して一定値になる傾向がある。各試料とも層間距離は約 600°C で、ほぼ一定値 1.048 nm になった。この結果は各試料の水の含有量および脱水過程とよく対応し、ある程度の水が層間水として存在すると考えられる。そして層状化合物は合成時に、結晶性が高いほど、層間水の含有量が少なく、また加熱処理によっても結晶性が増すとともに層間水が減少することが分かる。

しかし、一旦 600°C で脱水処理した試料は非常に吸水しやすく、と同時に c 軸方向の周期つまり層間距離が大きくなり、いわゆる膨潤作用があると思われる。図 3-5 に示すように 600°C で処理したものでは、回折ピークが約 $2\theta = 8.4^{\circ}$ ($d = 1.037 \text{ nm}$) となっているが、空气中に放置すると、約 $2\theta = 6.8^{\circ}$ で新たに一つのピークが現れる。また、脱水した試料に水を付けると、回折ピークが約 6.8° ($d = 1.319 \text{ nm}$) まで下がり、この層間距離の差が約 0.282 nm であり、一つの水の層 (約 0.3 nm とされている) に対応する。吸水後の X 線回折図形は全体としてくずれており、これは吸水後の層状構造の c 軸方向の積み重ねの乱れを反映したものと思われる。

含硫酸ジルコニアの熱分解プロセスを調べるため、高温 X 線回折を行い、その結果を図 3-6 に示す。 600°C までは回折図形の低角度のピークが高角度の側へ移り、脱水過程に対応するが、回折図形全体としてはほとんど変化しなかった。しかし、TG で示す脱硫酸温度 650°C 付近では ZOS 化合物が正方晶 ZrO_2 に変化し、 700°C でほとんど正方晶のみとなった。温度が更に高くなると、低角度のピークは完全に消失し、約 800°C において正方晶から単斜晶への転移が観察される。

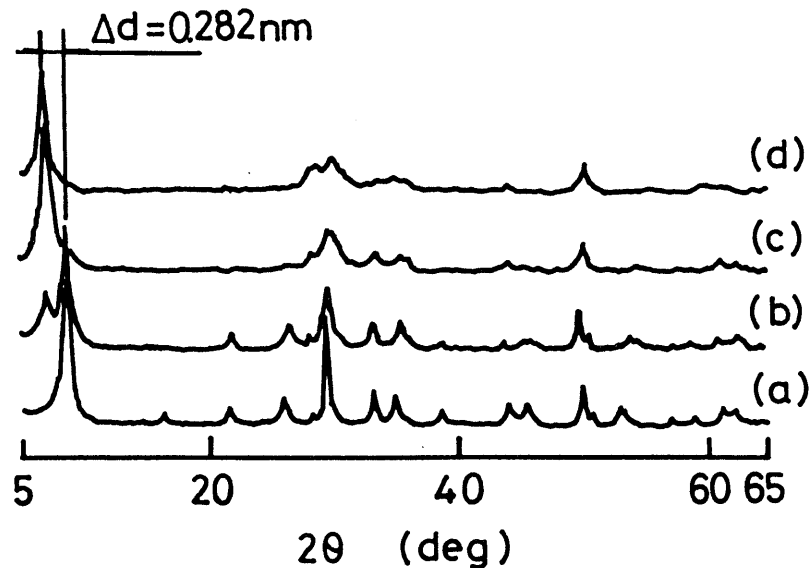


図 3-5. 無水含硫酸ジルコニアの吸湿による X 線回折図形の変化。

- (a) 無水物 (600°C 2 時間), (b) 空气中, 2 時間,
(c) 空气中, 1 日, (d) 水に付ける。

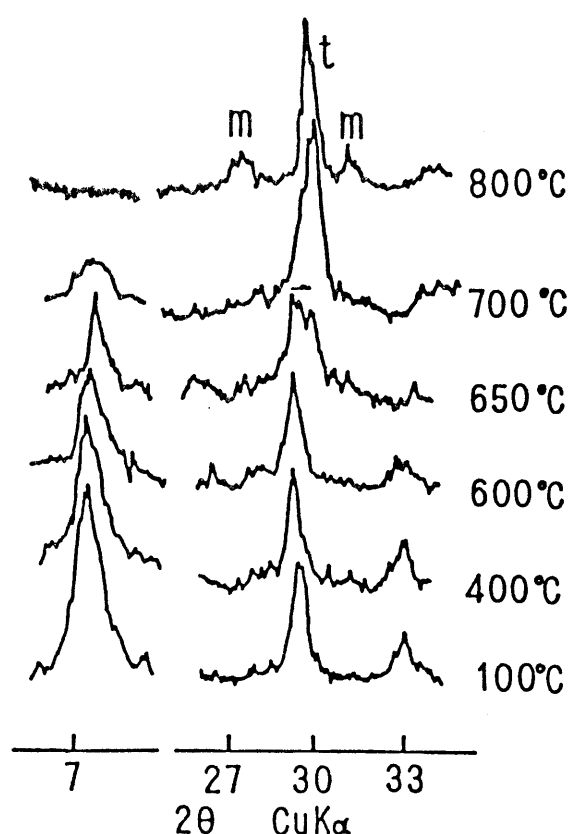


図 3-6. ZrO₂ 微結晶の高温 X 線回折の測定結果.

準安定正方晶 ZrO₂ の存在については、種々の説があるが、Garvie の表面エネルギー説は最も一般的であり、⁷⁵⁻⁷⁷⁾ 加熱による粒成長のため、単斜晶 ZrO₂ に転移すると考えられる。Garvie によれば、準安定正方晶として存在できる臨界粒子径は約 30 nm である⁷⁵⁾。本研究において、残留する正方晶は空気中で見かけの結晶子径が約十数 nm で単斜晶に転移したと考えられ、いくらか小さい臨界粒子径となっている。また正方晶から単斜晶への転移に関し、正方晶の臨界粒子径が空気中では真空中より小さく、それは空気中に存在する H₂O の効果であるとする報告^{78, 79)}があるが、本研究の結果は微量の残留硫酸イオンの影響を受けている可能性がある。

空気中で一定時間加熱処理を行った場合の分解生成物は、650°C, 0.5 時間では X 線的な見かけの結晶子径が約 10 nm のほとんど正方晶のみの ZrO₂ であったが、660°C, 1 時間では既に半分以上単斜晶に転移し、700°C, 1 時間では単斜晶

のみであった。また比較のために
行った真空熱分解処理では、660
°C、1 時間で正方晶約 60%、700
°C、1 時間でも正方晶が約 40% 残
っており、空气中で処理した場合
より正方から単斜への転移が遅れ
る傾向が認められる。

空气中での脱硫分解処理の前
後における試料の微構造の変化を
中位の結晶性の試料（図 3-1(b)
に相当）に対する電子顕微鏡写真
によって図 3-7 に示す。600°C、
2 時間処理したもの（1）はほとん
ど未処理のものと変化がなかった
が、700°C、1 時間の処理物（2）
は先駆体の形状を残した形骸粒子
で、その一次粒子の大きさは約十
数 nm である。更に高い温度で処
理した試料では、粒成長と凝集が
進み、800°C、2 時間処理した試料
（3）では約 20 nm に近い一次粒子
が連結していることが観察される。
しかし、図から分かるように、薄
板状粒子が重なっていない部分
（A）では二次形骸粒子の形状を特
徴づける組織はほとんど形成され
ず、きれいな薄板状を残している。

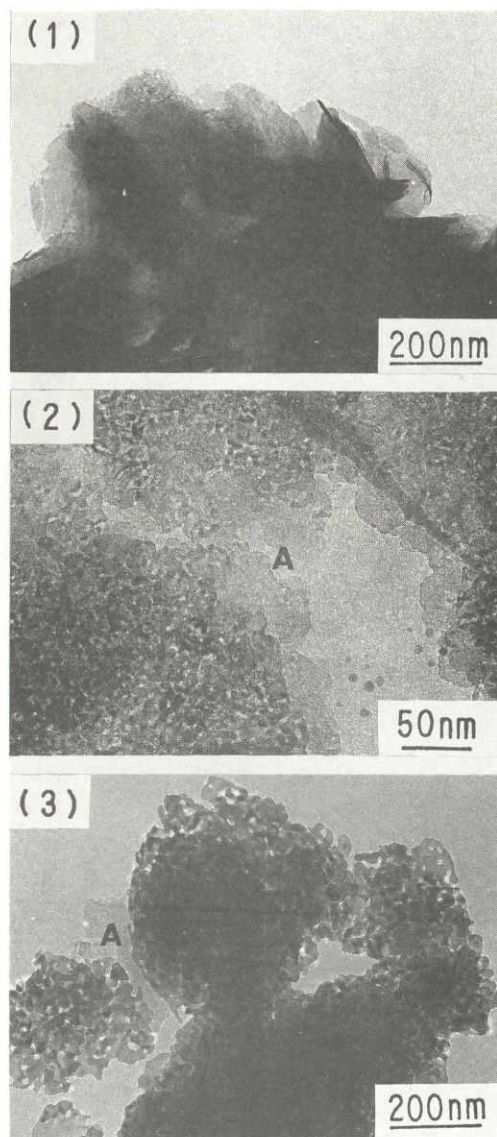


図 3-7. 仮焼試料の電子顕微鏡写真。

（試料は図 3-1(b) に対応）

(1) 600°C 2 時間、

(2) 700°C 1 時間、

(3) 800°C 2 時間。

3.3.2 アルカリ溶液処理および薄板状ジルコニア微結晶の合成

1) アルカリ溶液処理

前述したように、含硫酸ジルコニア化合物は層状構造を持ち、粘土鉱物と非常に似たような脱水または吸水挙動を示す。一方、多くの粘土鉱物はイオン交換性を示すことがよく知られており³⁰⁾、本実験では、ZOS 微結晶に対し、アルカリ溶液処理を加えた場合の構造、組成および形態の変化を調べた。1N の KOH 溶液中に分散させ、各温度において一日間処理して得られた生成物の X 線回折図形を図 3-8 に示す。室温の処理においても含硫酸ジルコニアの X 線回折図形に変化が見られ、低角度のピークが更に低角側へ移り、層間距離が大きくなったことを示す。しかし、ZOS 微結晶の層面に垂直に入射した電子線回折図形は処理前とほとんど同じであり、すなわち、アルカリイオンが層間に入り、層間距離を広げるが、層面方向にはほとんど影響しないことを意味する。100°C 以上の温度では、出発含硫酸ジルコニアは単斜晶あるいは正方晶 ZrO_2 に分解した。97°C および 200°C において一日処理して得られた生成物の電子顕微鏡写真は図 3-9 に示す。低温処理物はきれいな六角板状であり、処理前と同じ形状を示す。200°C において

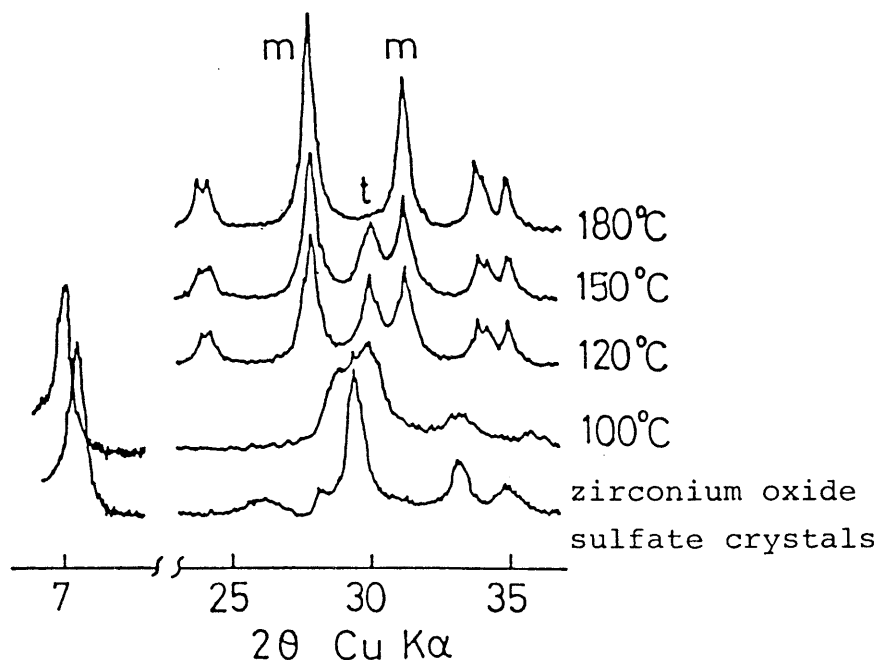


図 3-8. ZOS 微結晶を、1N の KOH 溶液中で各温度 1 日間処理して得られた生成物の X 線回折図形。

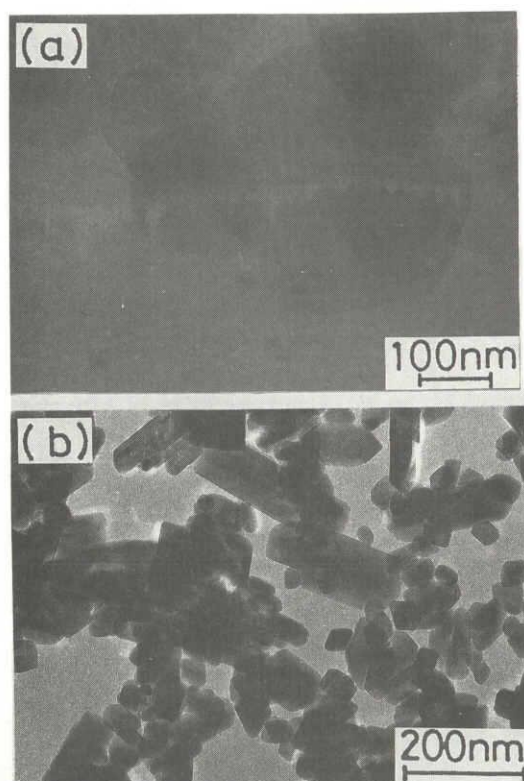


図 3-9. ZOS 微結晶を，1N の KOH 溶液中で 1 日間処理して得られた生成物の電子顕微鏡写真。
(a) 97°C, (b) 200°C.

化合物はすべて分解し， $0.05 \mu\text{m}$ 程度の単斜晶 ZrO_2 粒子となっている。この単斜晶 ZrO_2 粒子は不規則な形状でありながら，やや一方向に延びていることが分かる。

一方， 100°C 以下の温度においてアルカリ処理後の処理液を分析したところ，ZOS 微結晶中の SO_4^{2-} イオンが一部分溶出していることが分かった。アルカリの種類，濃度，処理時間，処理温度について調べたが，溶出量はアルカリの濃度，処理時間にほとんど関係なく，アルカリイオンの種類に依存し，また処理温度が高いほど溶出量が多くなる傾向にある。各処理条件下での SO_4^{2-} イオンの溶出量は表 3-2 に示すようである。また，アルカリ性溶液で処理した ZOS 化合物を更に HCl 処理を加えると，X線回折図形はほぼ完全に元の ZOS の形に戻り，層間に入ったアルカリイオンが水素イオンにより，再置換されたことを示す。この方

表 3-2. アルカリ溶液処理による ZOS からの SO_4^{2-} -イオン溶出量.

処理液	濃度	温度	時間	SO_3 量 (wt%)	全体の割合 (%)
蒸留水		R.T.	2d	0.0	0.0
		97°C	2d	0.0	0.0
NaOH	0.1N	R.T	2d	2.7	15.8
	1N	R.T.	2d	3.0	17.5
		60°C	2d	3.4	19.9
		97°C	1d	4.5	26.3
			2d	5.0	29.2
NH_4OH	1N	97°C	2d	2.8	16.4
			4d	3.0	17.5
KOH	1N	97°C	2d	4.5	26.3

法を用いて原子吸光分析により, Na^+ , K^+ イオンについて分析した結果, イオンの量はほぼ ZOS 微結晶中に存在する硫酸イオンと釣り合う程度の量であった.

2) アルカリ処理物の熱変化および薄板状ジルコニア微結晶の生成

図 3-10 に 1N KOH 溶液で処理して得られた生成物の TG, DTA 曲線を未処理の ZOS 微結晶のそれと比較して示す. 650°C 以上における重量減は出発含硫酸ジルコニアと比較すると, 非常に少ない. この重量減の減少は 3.3.2 の 1) に述べた硫酸イオン含有量の減少並びに層間での K^+ の存在が原因であることが明らかである. DTA 曲線では出発含硫酸ジルコニアには脱硫による大きな重量減に対応して一つの大きな吸熱ピークがあるが, アルカリ処理物の場合 700°C 付近に一つシャープな発熱ピークが観察される. 高温 X 線回折により, この発熱ピークは立方晶または正方晶 ZrO_2 の結晶化に対応する.

空气中で 1 時間熱処理した KOH 処理生成物の X 線回折図形には 600°C まで

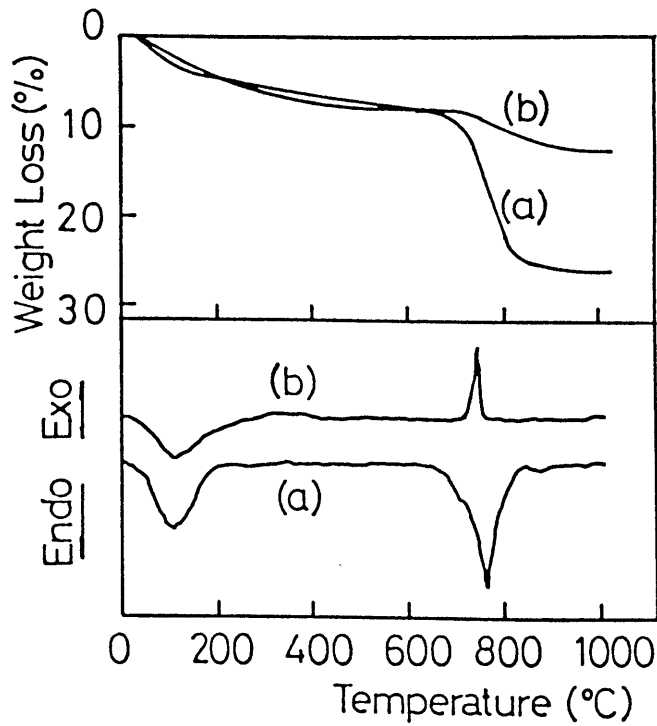


図 3-10. TG および DTA の測定結果.

(a) ZOS,

(b) 1N KOH による処理生成物 (97°C, 5 日間).

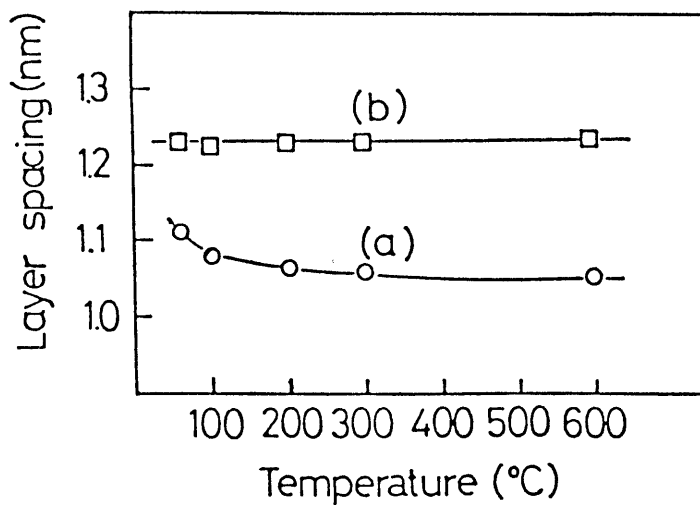


図 3-11. 加熱に伴う層間距離の変化.

(a) ZOS, (b) KOH 処理生成物.

はほとんど変化がなかった. KOH 処理物の低角度のピークの位置から計算した層間距離の加熱に伴う変化を含硫酸ジルコニアのそれと比較して図 3-11 に示す.

600°C までの温度の上昇に伴い、出発化合物の層間距離は 1.11 nm から一定値 1.05 nm までに減少したが、KOH 溶液の処理物は変化がなく、1.23 nm のままであった。

図 3-12 は、空气中で 1 時間仮焼処理した後の試料中の ZrO_2 の見かけの結晶子径および正方晶 ZrO_2 の割合を示す。700°C の加熱処理では、含硫酸ジルコニアは単斜晶 ZrO_2 に変化したのに対し、KOH 処理した試料は 85% の正方晶および 15% の単斜晶の混合相となっており、この割合が 950°C まではほとんど変化しなかった。この正方晶 ZrO_2 は 950°C から単斜晶に転移しはじめ、1100°C ではほとんど完全に転移した。また、KOH 処理物からの正方晶 ZrO_2 の結晶子径の温度に伴う増大は出発化合物からの単斜晶 ZrO_2 の結晶子径の増大より遅いことが分かる。この 950°C という比較的高い温度まで存在する準安定正方晶 ZrO_2 は KOH 処理物の層間に存在する K^+ イオンに関連づけられると思われる。しかし、X 線回折図形に ZrO_2 以外の生成相は認められず、熱重量分析では脱硫が少ないことから、 K^+ と SO_4^{2-} などがガラス質のものを生成したと考えられ、このガラス相の存在は正方晶 ZrO_2 をより高温まで準安定させ、と同時に ZrO_2 相の結晶成長を妨げたものと思われる。700°C での加熱処理生成物を H_2O で洗浄すると、準安定正方晶 ZrO_2 が単斜晶 ZrO_2 に転移した。

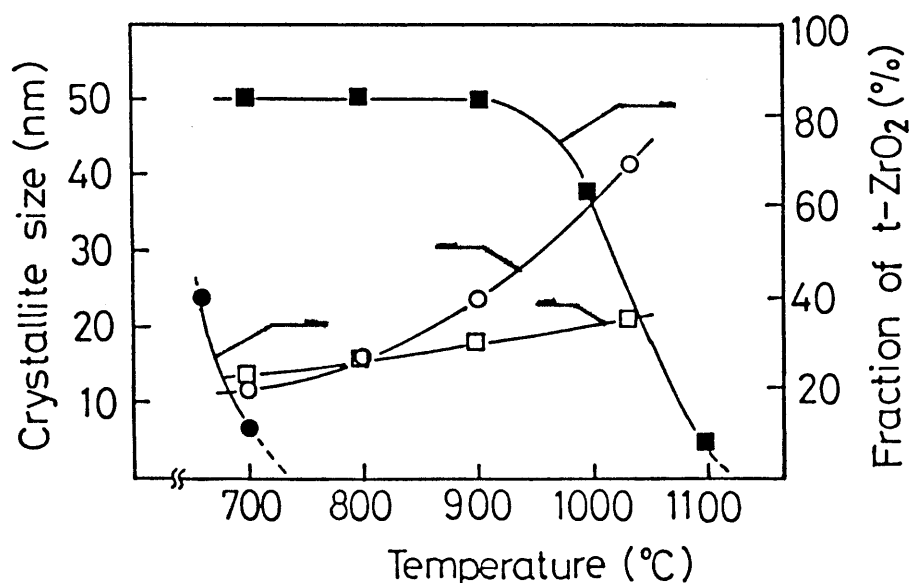


図 3-12. 仮焼温度に伴う見かけの結晶子径および正方晶の占める比率の変化。

(○, ●) ZOS, (□, ■) KOH 処理生成物。

含硫酸ジルコニアおよびアルカリ処理物を700°C, 1 時間仮焼して得られた ZrO_2 の電子顕微鏡写真を図 3-13 に示す。含硫酸ジルコニアからは先駆体の形状を残した約 13 nm の非常に小さい一次粒子からなる形骸粒子 (a) が得られた。しかし, 1N KOH (b) および 1N NaOH (c) 溶液で処理した ZOS 化合物から生成した ZrO_2 粒子は板面にいくらかクラックが観察されるが, 先駆体と同じような薄板状粒子であることが分かる。図 3-13(d) は (c) に示す試料の一枚の板状粒子に対する電子線回折図形で, $(11\bar{1})$ あるいは (111) に配向した $m\text{-ZrO}_2$ であることが分かる。回折図形の円周方向にストリークが観察され, クラックの発生などによる配向のゆらぎを示す。更に高い仮焼温度においては粒成長及び凝集が進むにもかかわらず, 1000°C においても孤立した板状粒子が観察される。

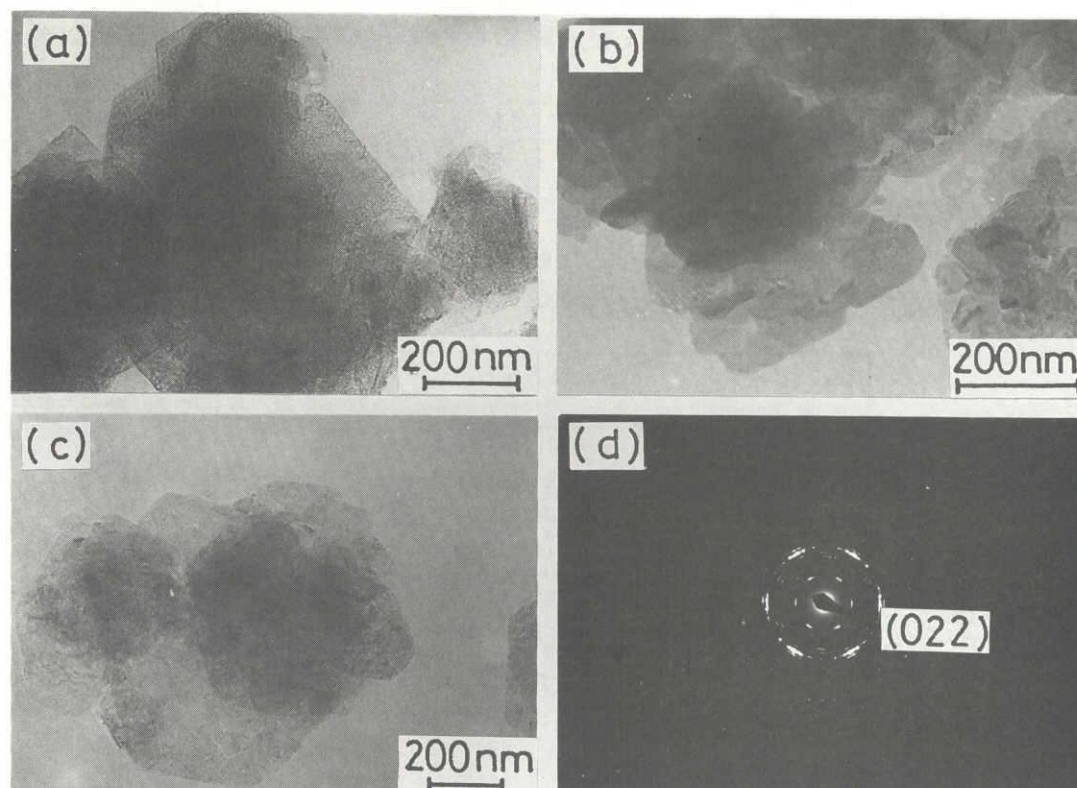


図 3-13. 700°C, 1 時間熱処理して得られた ZrO_2 微結晶の電子顕微鏡写真.

- (a) ZOS, (b) 1N KOH 処理,
(c) 1N NaOH 処理, (d) (c) 試料の電子線回折図形.

3.3.3 薄板状ジルコニア固溶体微結晶の合成

1) ジルコニア固溶体微結晶の生成

モル比 1:5 の含硫酸ジルコニアと Ca(OH)_2 および Mg(OH)_2 との共沈物を各温度において、1 時間加熱処理した。生成物の X 線回折図形をそれぞれ図 3-14, 3-15 に示す。ZOS - Ca(OH)_2 系では、 600°C において含硫酸ジルコニアの $2\theta = 7.5^\circ$ 付近の回折ピークが僅かに残っているが、 650°C 以上では完全に消失した。 $650 - 700^\circ\text{C}$ の温度範囲における生成物は立方晶 ZrO_2 、 CaO および CaSO_4 であった。 750°C 以上では、立方晶 ZrO_2 の量が温度の上昇と共に減少し、 CaZrO_3 の生成量が増加した。 $650^\circ\text{C} - 750^\circ\text{C}$ の温度範囲内で仮焼して得られた生成物を HCl 溶液で処理すると、 CaO および CaSO_4 が溶解し、立方晶 ZrO_2 の単一相が得られた。一方、ZOS - Mg(OH)_2 共沈物では、ZOS - Ca(OH)_2 と同様、 600°C において含硫酸ジルコニアが残っていたが、 700°C では完全に分解して、立方晶 ZrO_2 が生成した。 900°C 以上では、この立方晶 ZrO_2 が単斜晶 ZrO_2 へ転移し始め、 1000°C では、単斜晶の割合が約 80% となった。また、 $700 - 800^\circ\text{C}$ の温度範囲内で仮焼したものを HCl 溶液で処理することにより、立方晶 ZrO_2 の単一相が得られた。通常、 MgO が ZrO_2 へ固溶するのは 1400°C 以上であることが知られており⁸¹⁾、本実験で 700°C において固溶が起こるのは ZOS が分解して生成し

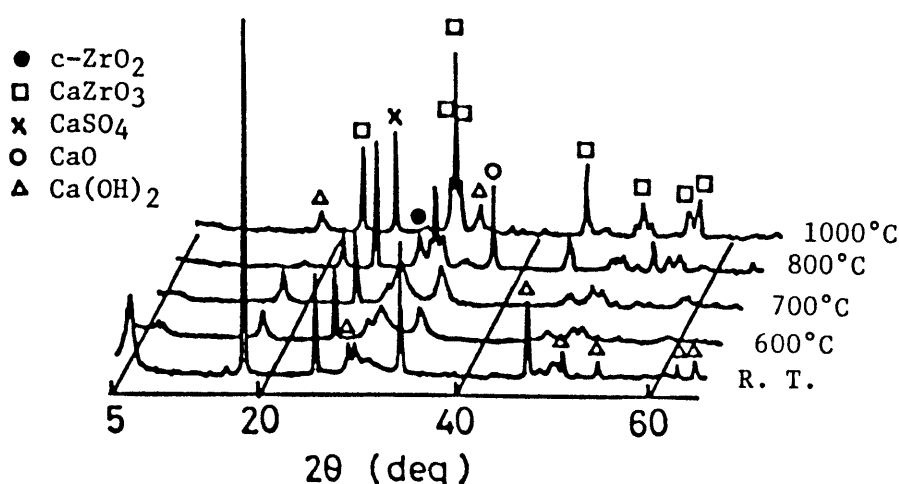


図 3-14. ZOS - Ca(OH)_2 共沈物を、各温度、1 時間仮焼した試料の X 線回折図形。

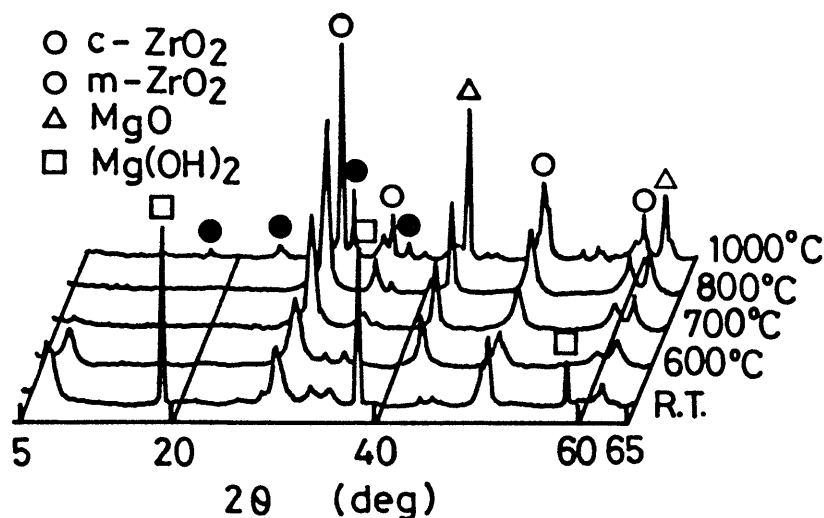


図 3-15. ZOS - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 共沈物を，各温度，1 時間
仮焼した試料の X 線回折図形．

た ZrO_2 粒子は極めて薄いためであると思われる．

2) 薄板状ジルコニア固溶体粒子の結晶状態

生成した立方晶 ZrO_2 微結晶の電子顕微鏡写真を図 3-16 に示す．立方晶 ZrO_2 微結晶は先駆体化合物と同じ六角板状粒子であり，電子顕微鏡で観察するかぎり，二次形態粒子を裏付ける微組織が形成されていない．一枚の板状結晶に対する電子線回折図形は CaO 安定化 ZrO_2 微結晶の場合を一例として含硫酸ジルコニアと比較して図 3-17 に示す．立方晶 ZrO_2 板状結晶は単結晶の回折スポットを示し，すなわち，板状粒子の各一枚が単結晶か，超微粒子が完全に配向して形成する不完全単結晶であると考えられる⁸²⁾．更に，図 3-17 から分かるように，ZOS 微結晶の $\{30\bar{3}0\}$ の回折斑点が生成した立方晶 ZrO_2 の $\{220\}$ の回折斑点と完全に重なり，結晶の方位も一致することから，化合物が分解するとき，結晶方位を保ちながら，トポタキシャルに ZrO_2 が生成することが明らかである．この方位関係は $(0001)_{\text{ZOS}} \parallel (111)_{\text{c-ZrO}_2}$ および $[10\bar{1}0]_{\text{ZOS}} \parallel [110]_{\text{c-ZrO}_2}$ である．

このような立方晶 ZrO_2 微結晶をさらに高い温度で仮焼しても，その薄板状

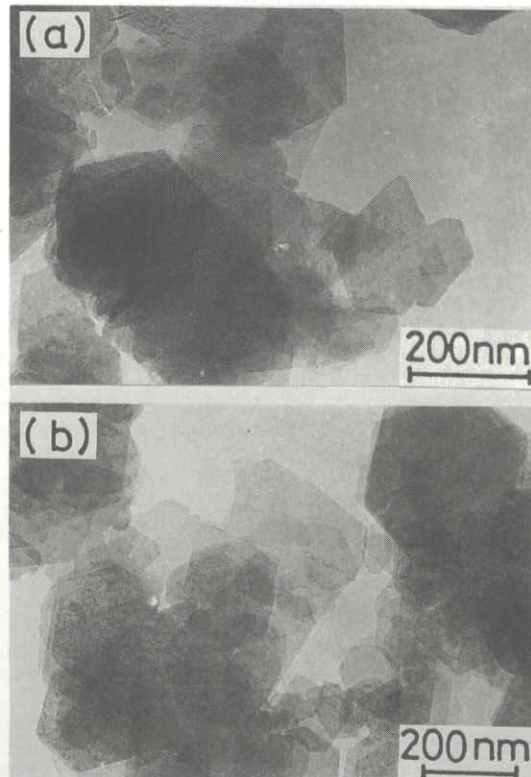


図 3-16. ZrO_2 固溶体微結晶の電子顕微鏡写真.

(a) $\text{CaO} - \text{ZrO}_2$, (b) $\text{MgO} - \text{ZrO}_2$.

の形態が消失しない。図 3-18 に示すように、 800°C で仮焼した CaO 安定化 ZrO_2 微結晶は粒子形態にほとんど変化が認められなかった。 1000°C で仮焼したものは板状粒子の辺が表面積の減少の結果として丸くなったが、板状の形状が保持されている。

3) ジルコニア固溶体微結晶の固溶量について

薄板状 ZrO_2 固溶体微結晶の応用の面から考えると、その固溶量の制御が必要である。単一相 ZrO_2 固溶体微結晶の生成温度範囲が極めて狭く、本研究では、ZOS 微結晶と水酸化物との共沈比率の固溶量に及ぼす影響について立方晶 ZrO_2 の (111) 面間隔の変化を測定することにより、検討した。

含硫酸ジルコニアと $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ とを所定の比率で共沈させ、 700°C ,

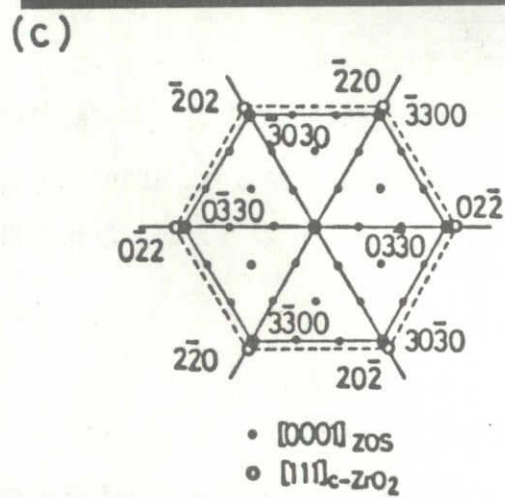
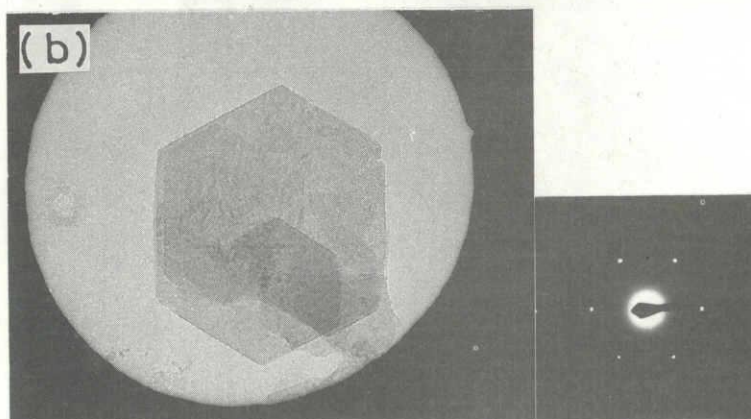
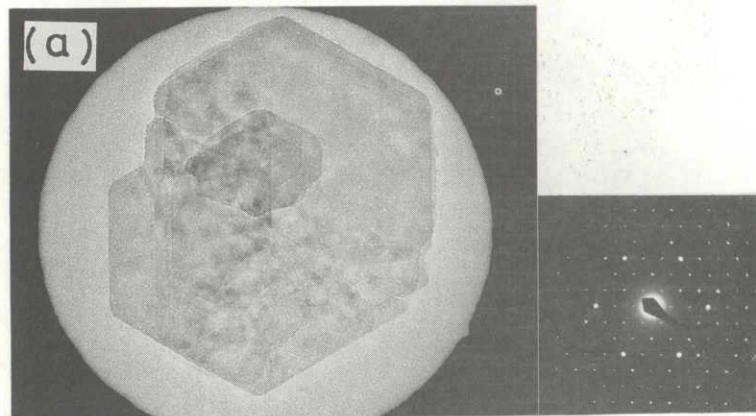


図 3-17. ZrO_2 固溶体と ZrO_2 との方位関係.

(a) ZrO_2 微結晶, (b) CaO 安定化 ZrO_2 微結晶,
 (c) 方位関係.

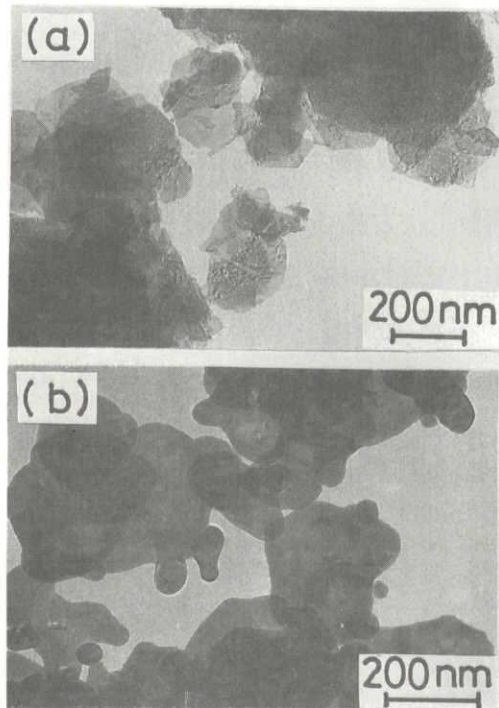


図 3-18. 加熱処理に伴う CaO 安定化 ZrO_2 微結晶の形態変化.
(a) 800°C 1 時間, (b) 1000°C 1 時間.

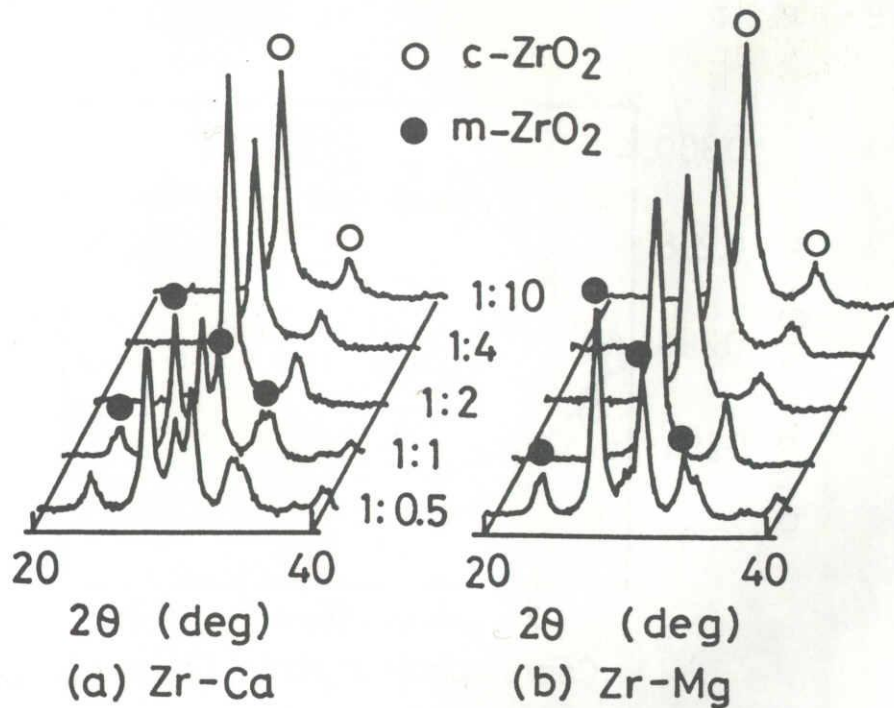


図 3-19. $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ と ZrO_2 との共沈比率が変化した時の共沈物を 700°C, 1 時間仮焼して HCl 処理後の X 線回折図形.

1 時間仮焼したときの生成相の変化を調べた。HCl 処理した後の X 線回折図形を図 3-19 に示す。ZOS - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 系では、 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{ZOS}$ 比率が 0.5 あるいは 1.0 のとき、仮焼生成物は単斜晶および正方晶の混合物であった。共沈比率が 2 以上の場合では、立方晶のみが生成した。ZOS - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ では、 $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{ZOS}$ 比率が 1.0 以上では立方晶 ZrO_2 の単一相となった。立方晶（または正方晶） ZrO_2 の(111)面の面間隔と共沈比率との関係を図 3-20 に示す。 CaO 固溶 ZrO_2 の(111)面間隔が共沈比率の大きくなるにつれて増大し、共沈比率が 4 以上になると、ほとんど一定になった。この(111)面間隔は 700°C における長時間処理、または HCl 処理に対し、変化を示さなかった。 MgO 固溶 ZrO_2 の場合、(111)面間隔が共沈比率の増大に伴い小さくなり、この比率が 4 以上になると、ほぼ一定値となった。また、 MgO 固溶 ZrO_2 の場合、HCl 処理により、 d_{111} 値は僅かに大きくなった。これは、固溶していた MgO が HCl 処理により、溶出したためと思われる。低温における格子面間隔は歪みや水の含有量に影響されやすく⁸³⁾、(111)面間隔から直接 CaO や MgO の固溶量を推定できない。しかし、図に示す面間隔の連続的な変化は固溶量が共沈比率ならびに仮焼条件によって制御可能であることを示唆する。

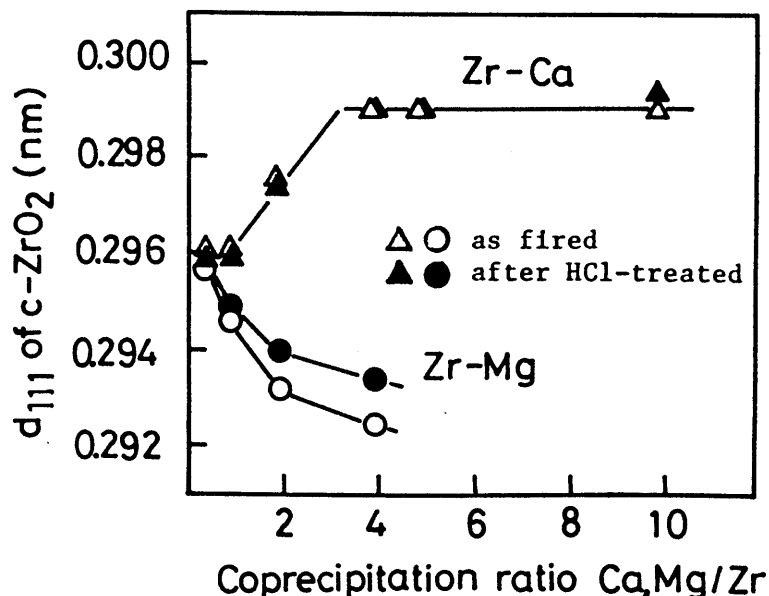


図 3-20. 共沈比率に伴う立方晶 ZrO_2 の (111) 面間隔の変化。

3.4 結言

含硫酸ジルコニア微結晶を先駆体とする薄板状 ZrO_2 微結晶の合成について、1) 加熱分解による生成、2) アルカリ処理して、その処理物からの生成、3) 過剰量の水酸化物との共沈物からの生成などを検討し、以下の結果を得た。

1) 化合物微結晶は空气中で 600°C 以下で層間水を失い、層間距離が一定値 1.048 nm となる。更に、含硫酸ジルコニアは 650°C から脱硫し、先駆体の形状を残した準安定正方晶あるいは単斜晶 ZrO_2 の形骸粒子となる。

2) 含硫酸ジルコニア微結晶を、 KOH または NaOH 溶液で処理すると、 100°C 以上では含硫酸ジルコニアが分解して ZrO_2 微粒子になるが、 100°C 以下ではX線回折図形および形態にはほとんど変化がなかったが、その化学組成、熱挙動には大きな変化を示した。

3) アルカリ処理物を加熱分解して得られた ZrO_2 微結晶は未処理物からの分解物と比較すると、より完全な薄板状粒子であり、板状粒子の板面に垂直な方向は単斜晶 ZrO_2 の $(11\bar{1})$ 方向であった。

4) 含硫酸ジルコニア微結晶を過剰量の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ との共沈物をそれぞれ $650\text{--}700^\circ\text{C}$ および $700\text{--}800^\circ\text{C}$ の温度範囲内で加熱分解し、そして HCl 処理することにより、立方晶 ZrO_2 の単一相が得られた。

5) この立方晶 ZrO_2 は六角板状粒子であり、単結晶の電子線回折図形を示す。しかも先駆体 ZOS 微結晶と一定の結晶学的方位関係があり、この方位関係は $(0001)_{\text{ZOS}} \parallel (111)_{\text{c-ZrO}_2}$ および $[10\bar{1}0]_{\text{ZOS}} \parallel [110]_{\text{c-ZrO}_2}$ であった。

6) 安定化 ZrO_2 微結晶中の CaO 、 MgO の固溶量は、共沈比率並びに焼成条件などの選択により制御可能であることを示した。

第4章 「繊維状ジルコニア微結晶の水熱合成」

4.1 緒言

ジルコニウムの塩水溶液の加水分解により，ジルコニア粒子が生成することがよく知られており， ZrOCl_2 または $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ の加水分解並びに生成ジルコニア微粒子について盛んに研究された^{39, 42, 43}）。ジルコニウムの硫酸塩水溶液に関しては，ジルコニウムの硫酸抽出液を水熱処理すると単斜晶 ZrO_2 が生成することが知られているが，生成条件の詳細および生成する ZrO_2 粒子の形態や大きさについては明らかでなかった⁴¹）。

本研究においては，第2章では $\text{ZrOCl}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 系の加水分解条件，生成物，特に含硫酸ジルコニアの生成プロセス，結晶成長について検討したが， H_2SO_4 濃度の低い溶液組成からは単斜晶または正方晶 ZrO_2 微粒子が生成することを明らかにした。また，このような ZrO_2 微粒子の形態を調べたところ，一定の条件下では，特に MgSO_4 または $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ が共存する場合では，繊維状をした単斜晶 ZrO_2 微粒子が得られることが分かった。本章では， H_2SO_4 濃度の低い（0.5 mol/L 以下）ジルコニウムを含有する硫酸酸性溶液を水熱処理し，生成物の種類，生成粒子の形態および結晶方位を調べ，特に繊維状単斜晶 ZrO_2 粒子の生成機構， MgSO_4 添加の効果を検討した。

4.2 実験方法

4.2.1 試料の調製

試薬炭酸ジルコニルおよび試薬特級硫酸を用いて，所定濃度のジルコニウムおよび硫酸イオンを含む溶液を調製した。また添加物の影響を調べるために，これらの溶液に種々の量の MgSO_4 を添加した溶液を調製した。得られた溶液を，ステンレス製耐熱容器の中に納めたテフロン製容器に入れ，密封後，種々の温度の恒温槽内に所定時間静置した。得られた生成物を遠心分離，水洗の操作を繰り返して洗浄、分離し，一部電子顕微鏡観察用のものを除き，乾燥させた。各試料は調製に用いた溶液の組成によって，例えば Zr および H_2SO_4 が 0.1 および 0.2

mol/L の場合 ZS(0.1/0.2) のように表わし、添加物として MgSO_4 を加えた場合はその濃度も付け加え、例えば 0.3 mol/L の場合、ZS(0.1/0.2) Mg 0.3 のように表示する。

4.2.2 測定

生成物の種類は $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた粉末 X 線回折により同定した。生成粒子の形態、大きさおよび結晶方位は透過型電子顕微鏡を用いて検討した。

4.3 結果と考察

4.3.1 生成物の種類に及ぼす生成条件の影響

出発溶液中の Zr 濃度を 0.1 mol/L とし、 H_2SO_4 濃度を 0.1-0.5 mol/L の種々の値となるように調製した溶液を、 250°C で 99 時間水熱処理して得られた生成物の X 線回折図形を図 4-1 示す。試料 ZS(0.1/0.1) および試料 ZS(0.1/0.2) からは単斜晶 ZrO_2 および少量の正方晶 ZrO_2 が生成した。試料 ZS(0.1/0.3) および試料 ZS(0.1/0.5) からは第 2 章で述べた含硫酸ジルコニア (ZOS) とともに単斜晶 ZrO_2 が認められる。ZOS 微結晶の量は H_2SO_4 濃度の高い後者の方が多いたことが分かる。

これらの試料の生成粒子の電子顕微鏡写真を図 4-2 に示す。試料 ZS(0.1/0.1) では、長さ 0.3-0.5 μm 、幅 0.1-0.2 μm の細長い板状粒子と一辺 0.03 μm 程度の正方形または立方体状の超微粒子が観察される。前者は単斜晶 ZrO_2 、後者は正方晶 ZrO_2 であると思われる。試料 ZS(0.1/0.2) では、長さ 1-1.3 μm 幅 0.1-0.2 μm の大きさの一方向に伸びた粒子となっており、図上では区別しにくいコントラストの異なる 2 種類の粒子、すなわち、(1) で示したきわめて薄い粒子と (2) で示した濃く、明瞭にみえる束状粒子が認められる。 H_2SO_4 濃度のより高い試料 ZS(0.1/0.3) および試料 ZS(0.1/0.5) では、このような粒子の他に六角形の薄板状粒子が多量に存在する。この薄板状粒子の形態は ZOS と同一であり、X 線回折の結果に一致する。

Zr および H_2SO_4 の濃度がそれぞれ 0.1 mol/L および 0.2 mol/L の溶液に

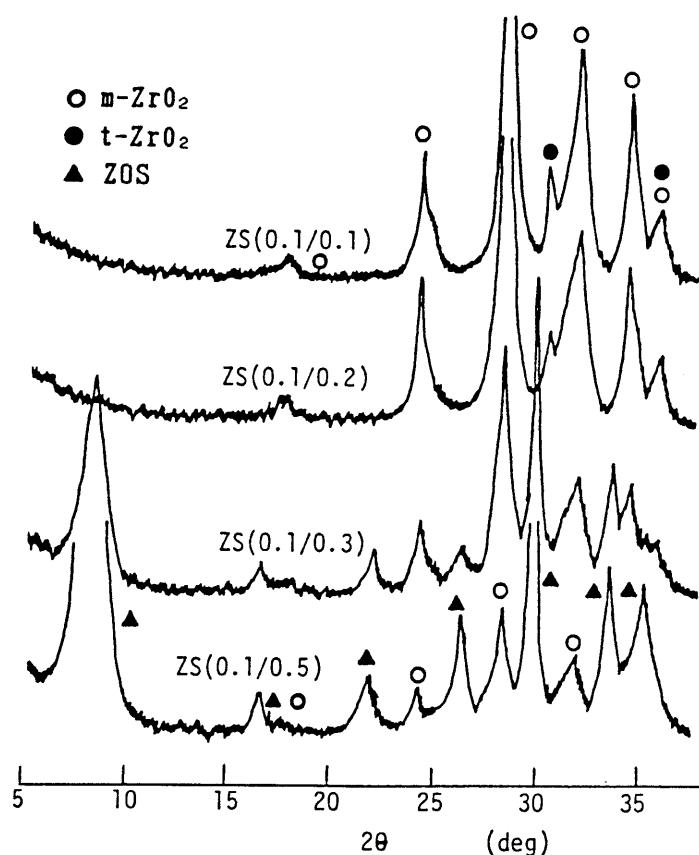


図 4-1. 250°C, 99 時間水熱処理して得られた生成物の
X線回折図形.

ついて 250°C で種々の時間水熱処理して、生成物の種類と処理時間の関係を調べた。種々の処理時間後の生成物のX線回折図形を図 4-3 に示す。5 時間処理後の生成物のX線回折図形は、ZrS₂ の回折図形に極めてよく似ているが、各ピークが幅広く、また、最も低角のピークがより低い 6° 付近にあり、いわゆる第2章で述べた ZrS₂ の結晶性の低い類似物 (PZrS₂) に相当すると思われる。24 時間処理後にはZrS₂ の他に単斜晶 ZrO₂ のピークが現れる。以後、処理時間と共に、単斜晶 ZrO₂ の強度が増加し、PZrS₂ の回折強度が減少した。処理時間に伴う生成粒子の形態変化を図 4-4 に示す。5 時間処理後の生成粒子は直径 0.2-0.5 μm の球状に近い形の塊状粒子である。24 時間処理後には、塊状粒子が極めて少なくなり、代わって、多数の微小な六角形板状粒子と長さ 0.2-0.8 μm の細長い粒子が

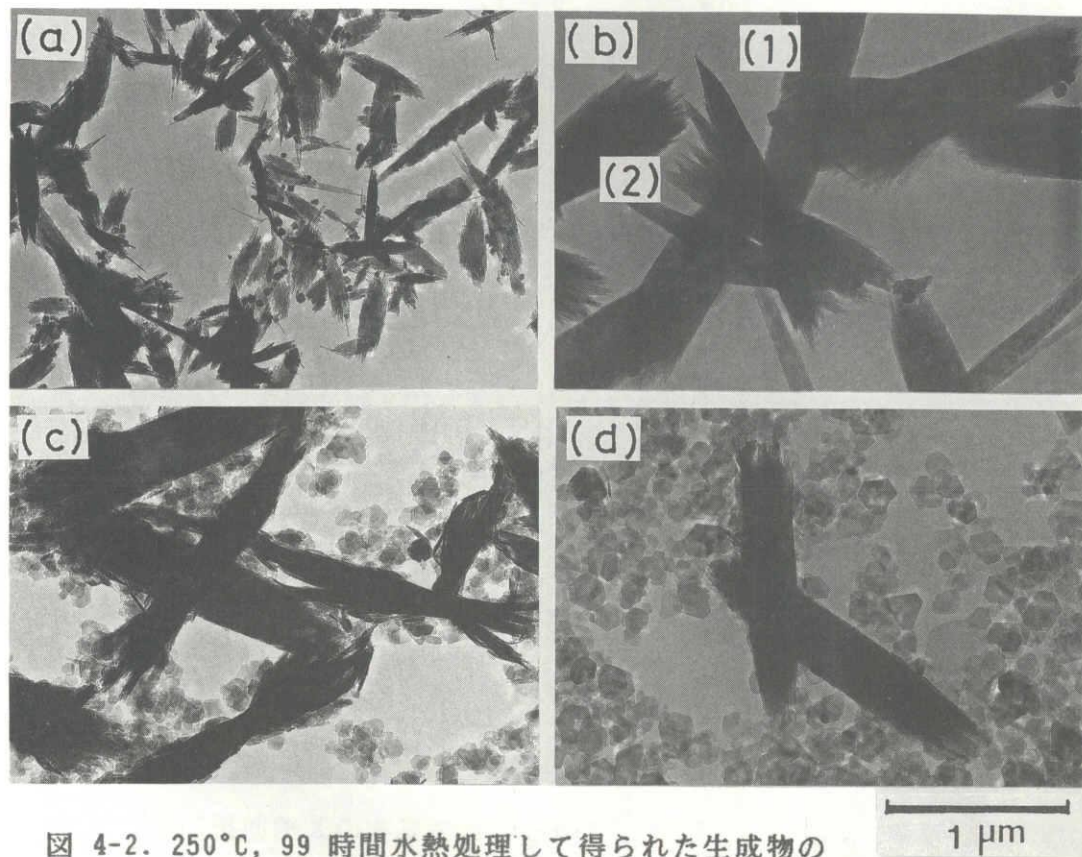


図 4-2. 250°C, 99 時間水熱処理して得られた生成物の
電子顕微鏡写真.

(a) ZS(0.1/0.1), (b) ZS(0.1/0.2),
(c) ZS(0.1/0.3), (d) ZS(0.1/0.5).

認められる。制限視野回折によれば、前者は ZOS であり、後者は単斜晶 ZrO_2 である。以後、処理時間と共に六角板状粒子は頂点が丸みを帯びると共に溶解し、細長い単斜晶 ZrO_2 粒子が成長する。72 時間の処理生成物では単斜晶 ZrO_2 粒子のみとなった。

水熱処理温度を 200°C とした場合でも、長時間、例えば 986 時間の水熱処理を行えば、生成物は図 4-2 に示した試料 ZS(0.1/0.2) と同様の薄板状粒子および束状粒子であった。したがって、 H_2SO_4 濃度の低いジルコニウムの硫酸酸性溶液を水熱処理すると、まず、PZOS が生成し、そして ZOS の板状粒子が結晶化するが、最終的には単斜晶 ZrO_2 の薄板状粒子および束状粒子になることが明ら

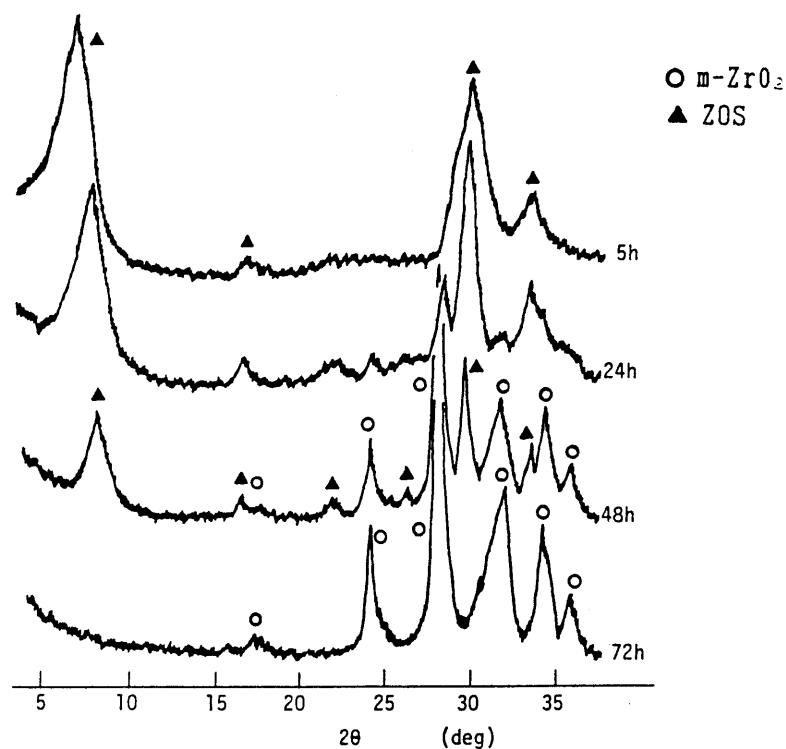


図 4-3. ZS(0.1/0.2) 組成から，250°C 所定時間水熱
処理して得られた生成物のX線回折図形。

かになった．すなわち， H_2SO_4 濃度の低い溶液組成からは，PZOS，ZOS とともに準
安定的に生成したものであると考えられる．

4.3.2 生成粒子の形態および結晶方位

硫酸ジルコニウム水溶液の水熱処理により生成した単斜晶 ZrO_2 粒子は図 4-2 に示した試料 ZS(0.1/0.2) に認められたように，きわめて薄い粒子と厚い束状粒子であった．それぞれの粒子の特徴を示す高倍率電顕像および制限視野回折像を図 4-5(a) および (b) に示す．(a) は長方形のきわめて薄い粒子であり，長手方向の先端は幅 10 nm に細く割れている．図中円形で囲んだ部分の制限視野回折像は単結晶の N パターンであり，図中矢印で示した方向に逆格子軸を向けた単斜晶 ZrO_2 に対応する．したがって，この粒子の長軸および短軸方向はそれぞれ c 軸および b 軸に当たる．また，各回折スポットにストリークは認められない．

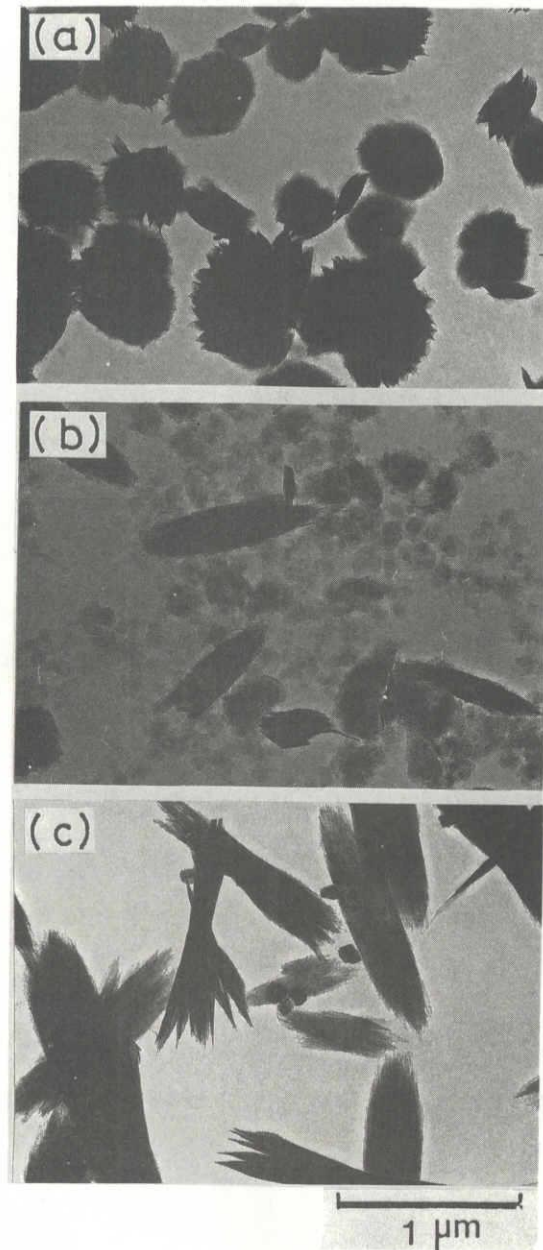


図 4-4. ZS(0.1/0.2) 組成から，250°C 所定時間水熱
処理して得られた生成物の電子顕微鏡写真．
(a) 5 時間，(b) 24 時間，(c) 72 時間．

同図 (b) に示す粒子は (a) に比べると，像のコントラストが強く，より黒く見え，多数の，細長い繊維状または薄い板状と思われる微小結晶からなる束状粒子である．しかし，回折スポットは円周方向にストリークが認められるので，微小

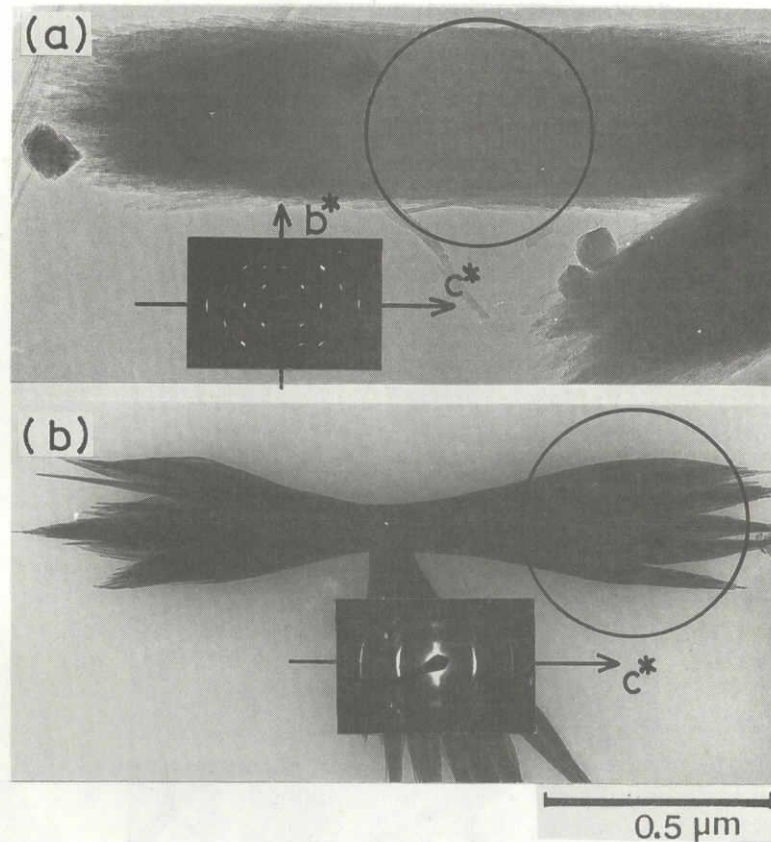


図 4-5. 繊維状単斜晶 ZrO_2 粒子の種類および結晶方位.

(a) 薄板状長方形粒子, (b) 束状粒子.

結晶の配向にゆらぎがあると考えられる. 長軸方向は, 制限視野回折図形から, c 軸方向に当たる.

4.3.3 硫酸マグネシウムの添加効果

Zr および H_2SO_4 の濃度をそれぞれ 0.25 および 0.5 mol/L とした溶液に, MgSO_4 をその濃度が 0.3 mol/L となるように添加して, 200°C で水熱処理した場合の生成物の X 線回折図形を図 4-6 に示す. 最初に $2\theta = 6^\circ$ 付近に幅広いピークを有する層状構造の化合物が生成し (4 時間), その化合物の減少と共に単斜晶 ZrO_2 が生成し始め (24 時間), そして, その量が処理時間とともに増加する (104 時間). この傾向は MgSO_4 を添加しない場合とほぼ同一であるが, 以下のように MgSO_4 を添加しない場合と異なる点がある. まず, 単斜晶 ZrO_2 が生成す

る前に存在する層状化合物の $2\theta = 30^\circ$ 付近のX線回折図形は、 MgSO_4 を添加しない場合では1本のピークを示すのに対し、 MgSO_4 を添加した場合は2本のピークを示して単斜晶 ZrO_2 の回折図形に近い。そして、単斜晶 ZrO_2 の生成が完了するのに要する時間は、例えば 200°C の水熱処理において、 MgSO_4 を添加しない場合の約 900 時間に比べ、 MgSO_4 が存在するときは約 100 時間で、きわめて短い。また、電顕観察によれば、 MgSO_4 を添加すると、生成する単斜晶 ZrO_2 粒子が小さく、その形態は大部分の粒子が束状である。

以上の観察結果から、単斜晶 ZrO_2 粒子の生成過程および MgSO_4 の添加効果は次のように考えられる。出発溶液中に MgSO_4 が存在するか否かにかかわらず、最初に層状構造の化合物が生成する。しかし、この化合物は比較的不安定で、再び溶解し、代わって安定な単斜晶 ZrO_2 が生成する。ここで、 MgSO_4 が存在する場合に生成した層状構造の化合物はより不安定であって、速やかに溶解し、単斜晶 ZrO_2 の生成速度は MgSO_4 の存在しない場合より、大きくなったものと思われる。

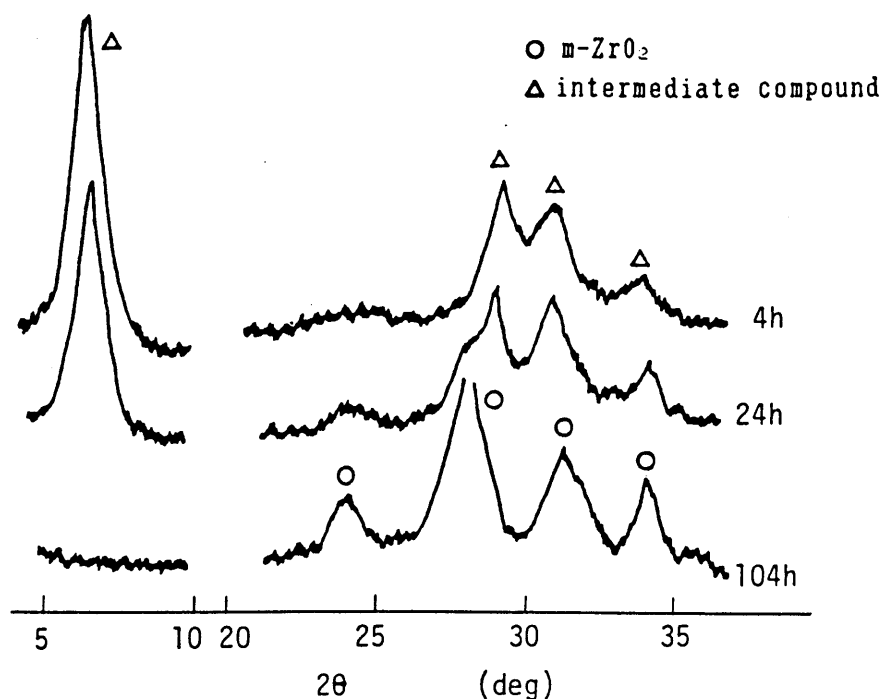


図 4-6. ZS(0.25/0.5)Mg0.5 からの、 200°C 所定時間の水熱生成物のX線回折図形。

4.4 結言

ジルコニウムイオンを含有する硫酸酸性水溶液を水熱処理し，生成する ZrO_2 微粒子の形状，粒形および結晶方位，さらに硫酸マグネシウムの添加効果などを調べ，繊維状 ZrO_2 の生成機構について検討し，以下の結論を得た．

1) 200°C および 250°C の水熱処理により，まず含硫酸ジルコニアまたはその結晶性の低い類似物が生成するが，これらは時間と共に溶解し，最終的に単斜晶 ZrO_2 が結晶化する．

2) 生成する ZrO_2 微粒子の形態は薄い長方形状および束状で，大きさは生成条件により，長さ $0.3\text{--}1.3\ \mu\text{m}$ ，幅 $0.1\text{--}0.2\ \mu\text{m}$ であった．

3) 長方形状粒子の長手方向およびそれに垂直な方向はそれぞれ c 軸および b 軸，束状粒子の長手方向は c 軸に当たる．

4) 硫酸マグネシウムの存在により， ZrO_2 微粒子の結晶化が完了するのに必要な時間は著しく短縮され，生成する粒子の形態はほとんど束状のものであった．

第5章 「異形状ジルコニア微結晶のセラミックコーティングへの応用」

5.1 緒言

各種の金属，合金，黒鉛などは酸化物，炭化物，窒化物などのセラミックス材料で被覆すると，エロージョンに強い，耐酸化性などの優れた性質をもつようになる．このようなセラミックスによる被覆技術は最近非常に大きな関心が寄せられている⁸⁴⁾．一方，ジルコニアは高融点，低熱伝導率，耐摩耗性であり，更に部分安定化ジルコニアの正方晶から単斜晶へのマルテンサイト転移による高強度，高じん性などの優れた特性を有し，コーティングの材料として有望視され，特に熱コーティング（TBC, Thermal Barrier Coating）の材料として盛んに研究されている⁸⁵⁻⁸⁷⁾．

ジルコニアの被覆方法としてはいままでCVD，PVD，溶射の三つが主体をなしており，塗布法はほとんど用いられていないが，コストの低さ，被コーティング材料の形状に対する制限を受けないなどの点から，塗布法は有力な方法と思われる．通常の微粒子ゾルでは，乾燥や焼成でクラックが入り易く，極めて薄いコーティングしか得られない⁸⁸⁾．微粒子が異形状，特に薄板状粒子の場合には，粒子が配向して付着するため，クラックは発生しにくいことが期待できる．ここでは，前章で合成した含硫酸ジルコニア微結晶，薄板状 ZrO_2 固溶体微結晶を用いて，ガラス，金属およびアルミナ基板へのコーティングの可能性について検討し，コーティング膜の微構造などを調べた．

5.2 実験方法

5.2.1 試料の調製

含硫酸ジルコニア（ZOS）は第2章と同じ方法で $\text{ZS}(0.75/1.5)$ 組成の溶液を 240°C ，3日間水熱処理して合成した．薄板状 CaO 安定化 ZrO_2 微結晶は3.3.3で述べた方法，すなわち，ZOS微結晶をモル比1:4の割合で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と共沈し，共沈物を 700°C 1時間焼成した後， HCl 処理を加えることによって合成した．得られた微結晶ゾルを，pH値を6ぐらいに調節し，一定の濃度まで濃縮

して、出発試料ゾルとした。また、コーティング膜の密度改良を目的として、これらの微結晶ゾルに、別に合成した高分散 ZrO_2 微結晶ゾルを一部添加混合したものも用いた。この高分散 ZrO_2 微結晶ゾルは 4 mol/L の ZrOCl_2 溶液を 200 °C 5 日間水熱処理し、洗浄することにより調製した。 Y_2O_3 安定化 ZrO_2 コーティング膜の作製には、ZOS ゾルと YCl_3 の溶液を所定の割合に混合したゾル溶液を用いた。

5.2.2 コーティング膜の作製

コーティングの基体物質として、洗浄で脱脂したソーダガラス棒 (4 mmφ), Ni-Cr 線 (1.2 mmφ) およびアルミナ基板を用いた。基体にゾル混合物をディップ法によって塗布し、乾燥させた。コーティング膜のグリーン密度をより高くするため、一部の試料は遠心分離により基板へ付着させた (8000 r.p.m., 半径 8 cm)。

5.2.3 測定

生成相の同定は粉末 X 線回折によって行った。コーティング膜の膜厚、表面状態、微構造などは走査型電子顕微鏡によって調べた。

5.3 結果と考察

5.3.1 コーティング膜の生成および性状

各濃度に調製した ZOS ゾルをガラス棒に塗布して得られたコーティング膜の厚さとゾル濃度の関係を図 5-1 に示す。ゾル濃度が 0.25 mol/L 以下では、ガラスに付着したゾル溶液が流れるため、均一なコーティング膜が得られなかった。0.25 - 0.8 mol/L の濃度範囲内では、コーティング膜の厚さがゾル濃度の増加とともにほぼ直線的に増加し、ディップ一回を行うことによって、1.5 μm から十数 μm のコーティング膜が得られた。ゾル濃度は 1.0 mol/L 以上になると、ゾルの流動性が失われ、ゲルに近い状態になり、ディップ法によるコーティングはできなかった。ガラス以外の基体材料、Ni-Cr 線、アルミナ基板に対しては、コ

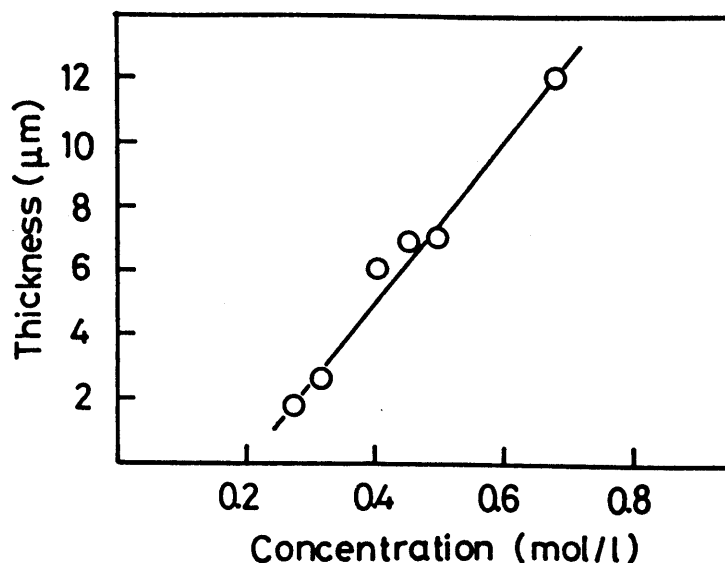


図 5-1. コーティング膜の厚さとゾル濃度の関係.

ーティング膜の厚さの値はガラスと僅かに違うが，図 5-1 と同じ傾向を示した．

コーティング膜の表面に対する X 線回折の結果から，回折図形に粒子の配向性が見られ，特にゾル濃度の低い試料では，ZOS の (00L) 反射のみが強く現れ，ほかの反射がほとんど消失した．このことは，ZOS の板状粒子の板面が基体表面に平行に配列していることを意味する．ガラス基板および Ni-Cr 線上のコーティング膜の電子顕微鏡写真を図 5-2 に示す．図から分かるように，コーティング膜の表面だけでなく，膜全体を通して，ZOS 微結晶が基板に配向して付着している．また，図 5-2(a) のゾル濃度の低い試料と比べると，図 5-2(b) に示す高濃度の試料では配向度が低いことが分かる．図 5-2(c) に Ni-Cr 線上のコーティング膜の表面の微組織を示し，図 5-2(d) の Ni-Cr 線を曲げた部分のコーティング膜の断面から，ガラス基板上と同じように ZOS 粒子が配向していることが観察できる．

コーティング膜の電子顕微鏡写真から，ZOS 粒子が板状であるため，互いに完全に平行して配向していない部分には空隙が生じ，このようなコーティング膜をち密に焼結することは困難であると思われる．本研究では幾つかの方法による膜のグリーン密度の向上を試みた．まず，外力による膜内の配向度の向上が考えられ，粘土の配向にも用いられている遠心分離法を用いた⁷⁴⁾．また，板状 ZOS

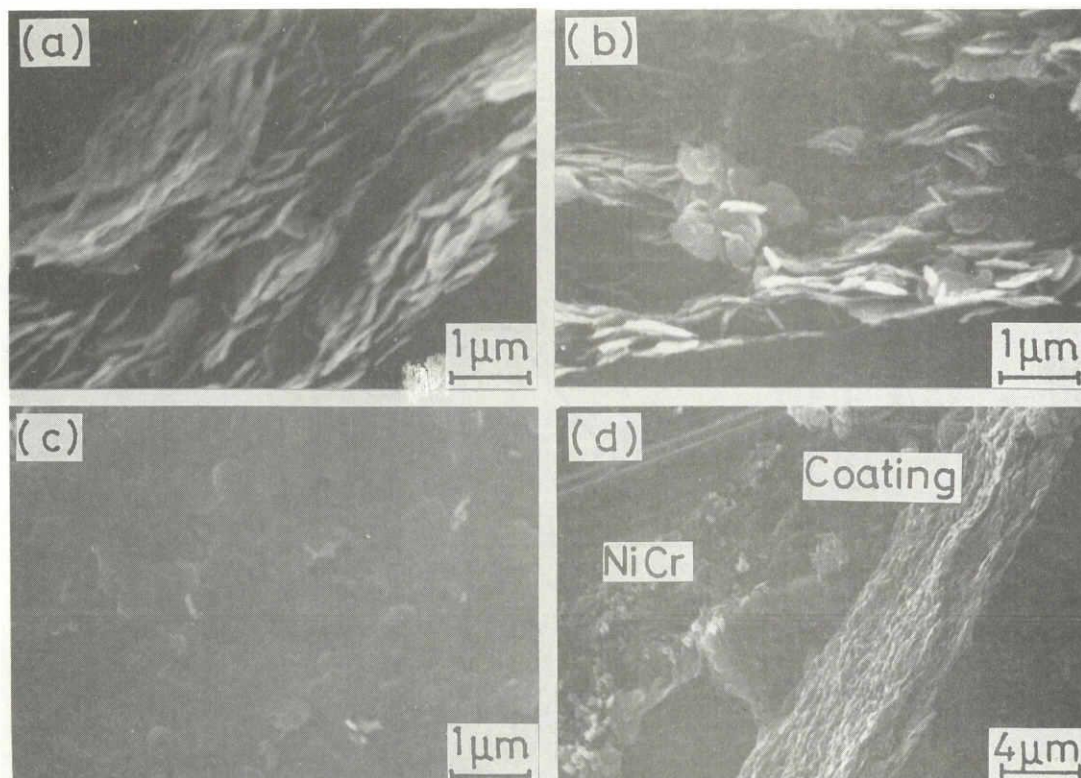


図 5-2. コーティング膜の電子顕微鏡写真.

- (a) ガラス, 0.4 mol/L, (b) ガラス, 0.8 mol/L,
 (c) Ni-Cr 線, 0.4 mol/L, 表面,
 (d) Ni-Cr 線, 0.4 mol/L, 断面.

粒子の間の空隙を更に小さい ZrO_2 微粒子により, 満たす方法も考えられるので, 本研究室で合成された大きさ 10 nm 以下の高分散 ZrO_2 微粒子のゾルを調製し, 所定の割合で ZOS ゾルと混合し, 所定の濃度まで濃縮したゾルを用いた.

図 5-3(b) に示すように, 高分散 ZrO_2 を 50% 添加した混合ゾルから得られたコーティング膜は遠心分離法の場合 (a) と同様, 緻密な微組織が得られた. しかし, 高分散ゾルの添加量が多くなると, ゾルの流動性が増し, ZOS と高分散 ZrO_2 とのモル比が 1:1 以上では, 均一なコーティング膜が得られなかった.

薄板状 CaO 安定化 ZrO_2 微結晶を用いた場合, ディップ法では, ZOS 微結晶と似たようなコーティング膜が得られたが, 配向度はいくらか低いものとなった. 遠心分離法による CaO 安定化 ZrO_2 微結晶の沈降膜には, まったく配向が見られなかった. この ZOS 微結晶との違いは二種類の結晶の密度, 平坦さ, 硬さなどの

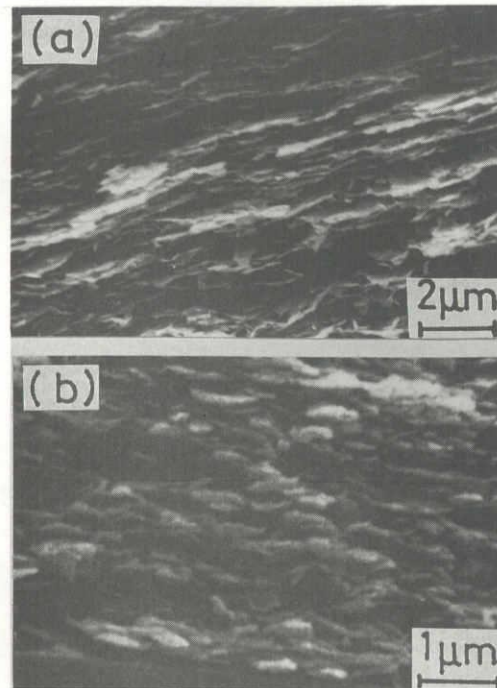


図 5-3. 遠心分離法 (a) および ZrO_2 微粒子の含浸 (b) によるコーティング膜の微構造。

違いから説明できると思われる。3.3.1 で述べたように、ZOS 微結晶ゾルでは幾つかの ZOS 微結晶が完全に方位を揃えて重なり合い、一つより大きなクラスターを作り、このクラスターはより大きな板状結晶のように振舞い、配向しやすいと思われる。しかし、ディップ法による CaO 安定化 ZrO_2 コーティング膜を基板表面に垂直にプレスすることにより、比較的良好に配向し、密に充填したコーティング膜が得られた。この破断面を遠心分離法によるものと比較して図 5-4 に示す。

5.3.2 コーティング膜の加熱変化

アルミナ基板上的 ZOS および CaO 安定化 ZrO_2 微結晶の配向コーティング膜を各温度において 1 時間焼成して得られた試料の X 線回折図形を図 5-5 に示す。ZOS 膜はよく配向しており、(00L) 反射のみを示した。ZOS 微結晶は 650°C で脱硫酸し、準安定正方晶 ZrO_2 を経て、単斜晶 ZrO_2 に変化する。配向膜の X 線

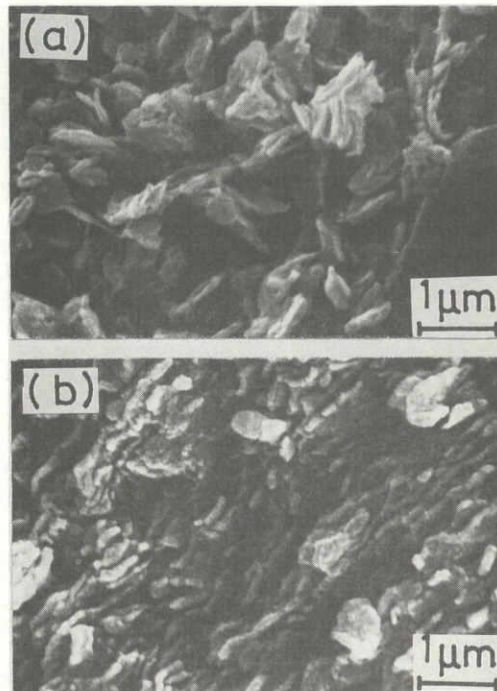


図 5-4. CaO 安定化 ZrO_2 コーティング膜の破断面の電子顕微鏡写真.

(a) 遠心分離法, (b) ディップ法, プレス.

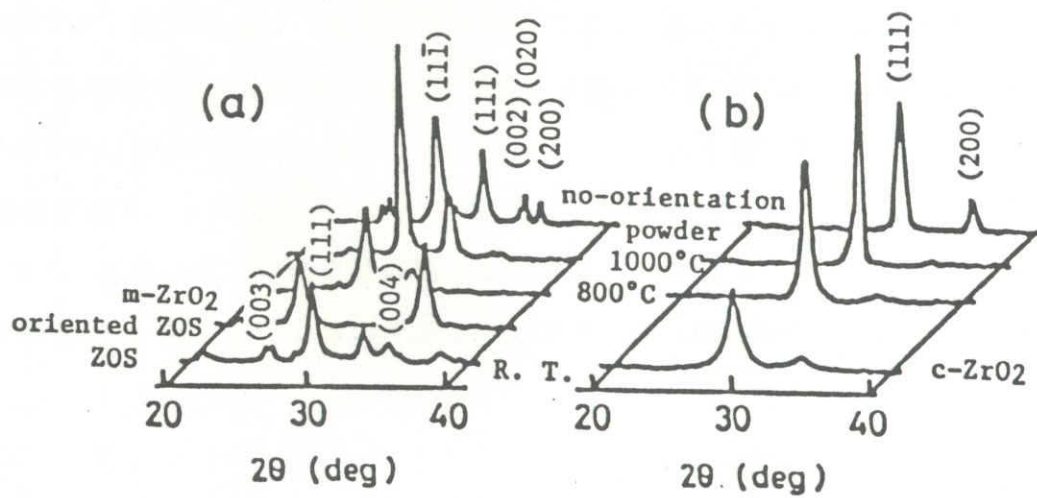


図 5-5. 各温度 1 時間焼成したコーティング膜の X 線回折図形.

(a) ZrO_2 , (b) CaO 安定化 ZrO_2 .

回折図形から，単斜晶 ZrO_2 は $(11\bar{1})$ 配向を示し，分解過程における方位関係は $(001)_{\text{ZOS}} - (111)_{\text{t-ZrO}_2} - (11\bar{1})_{\text{n-ZrO}_2}$ であると思われる．このことは第2章で述べた ZOS の結晶構造から理解できる．CaO 安定化 ZrO_2 のコーティング膜からは，あまり完全ではないが，立方晶 ZrO_2 の (111) 配向を示す．ZOS ゾルに YCl_3 の溶液を混合したものを用い，同様に塗布して得られたコーティング膜について，焼成温度が 650°C までは配向した ZOS の X 線回折図形であったが，ZOS の分解と同時に， Y_2O_3 の仕組み比に応じて，部分安定化 ZrO_2 ，安定化 ZrO_2 のコーティング膜が得られることを確認した．

Ni-Cr 線，アルミナ基板に塗布したコーティング膜は加熱焼成してもクラックの発生が認められなかった．Ni-Cr 線に，ZOS ゾルおよび 25 mol% 高分散 ZrO_2 微結晶を含む ZOS ゾル（いずれも 6 mol% Y_2O_3 添加）を塗布して得られたコーティング膜を，CO 雰囲気中， 1000°C 1 時間焼成した試料の表面の電子顕微鏡写真を図 5-6 に示す．いずれも，クラックが観察されず，高分散 ZrO_2 ゾルを

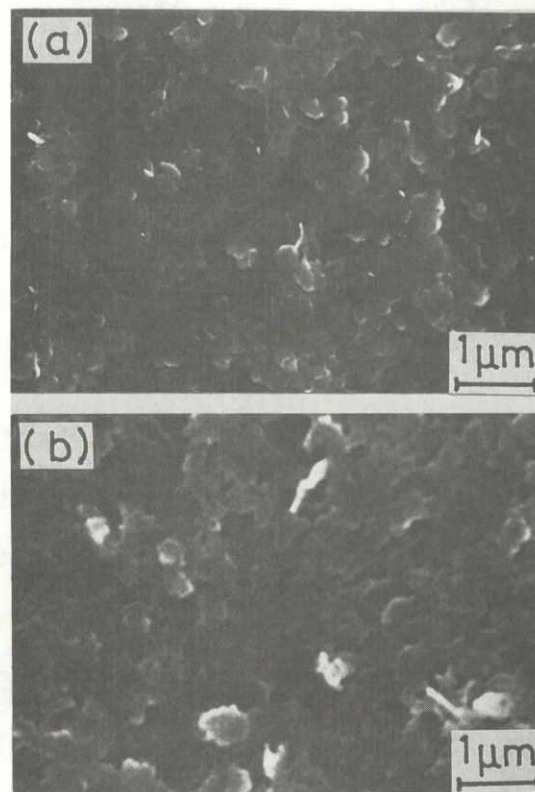


図 5-6. Ni-Cr 線上の ZrO_2 (6 mol% Y_2O_3) コーティング膜の電子顕微鏡写真．(CO 雰囲気， 1000°C 1 時間)
(a) ZOS, (b) ZOS + 25 mol% 高分散 ZrO_2 .

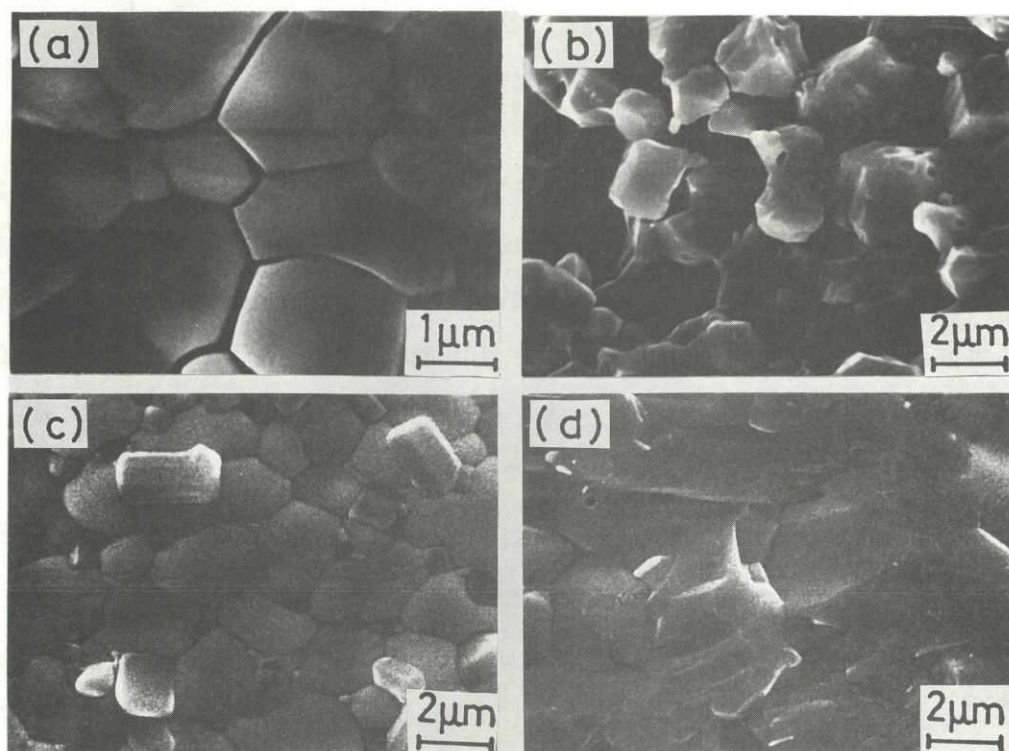


図 5-7. 高温で焼成した ZOS および CaO 安定化 ZrO_2 のコーティング膜の電子顕微鏡写真.

- (a) 表面, ZOS, 1400°C 1 時間,
- (b) 断面, ZOS, 1400°C , 1 時間,
- (c) 表面, CaO 安定化 ZrO_2 , 1500°C 2 時間,
- (d) 断面, CaO 安定化 ZrO_2 , 1500°C 2 時間.

含有するコーティング膜はより焼結が進んでいるように思われる。高温で焼成した ZOS および CaO 安定化 ZrO_2 のコーティング膜の電子顕微鏡写真を図 5-7 に示す。(a) と (b) はそれぞれ ZOS コーティング膜を 1400°C , 1 時間焼成した試料の表面と破断面である。気孔およびクラックが観察され、このクラックは冷却時の正方晶—単斜晶転移の体積変化によるものと思われる。(c) および (d) は CaO 安定化 ZrO_2 膜を 1500°C , 2 時間焼成した試料の表面と破断面を示し、非常に密に焼結していることが分かる。

5.4 結言

異方形状 ZrO_2 微結晶の応用の一例として、塗布法によるセラミックコーティングの原料としての応用の可能性について検討し、以下の結果を得た。

1) ZOS ゾルの濃度は 0.25-1.0 mol/L 範囲内では、ガラス、Ni-Cr 線、アルミナ基板に対し、 $1\mu\text{m}$ - 十数 μm の均質なコーティング膜が得られた。

2) 板状微結晶が基体表面に平行に配向して付着しており、出発ゾルの濃度が高くなるにつれて、配向度が低くなった。

3) 遠心分離または高分散 ZrO_2 微粒子の含浸により、コーティング膜のグリーン密度を高めることができる。

4) ZOS コーティング膜は 650°C 以上で分解し、 $(11\bar{1})$ 配向の単斜晶 ZrO_2 膜が得られ、また、 YCl_3 を加えたゾルからは安定化 ZrO_2 コーティング膜の作製も可能である。 CaO 安定化 ZrO_2 薄板状微結晶を用いた場合のコーティング膜にも、立方晶 ZrO_2 の (111) 配向が見られた。

5) コーティング膜が加熱においても、クラックの発生が認められず、またち密に焼結することも可能であることを示した。

第6章 「総 括」

ジルコニアセラミックスの原料粉体として微細で、球状または等方形状、均一粒径の微粒子が研究され、製造されている。一方、ジルコニアのセラミックコーティング、繊維および薄膜の製造並びに配向性セラミックスまたはジルコニア化合物の焼結体の調製には、針状、板状といった異方形状をもつジルコニア微粒子は特徴を発揮することが期待できる。しかしながら、これらの形状のジルコニア粒子の製造に関する研究は極めて少ない。

本研究は高性能を持つ特殊なジルコニアファインセラミックスの原料粉末として有用と思われる異方形状ジルコニア微結晶の合成を目的とするもので、まず、 $\text{ZrO}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 系の各温度下での加水分解生成物、とくに含硫酸ジルコニアの生成プロセス、結晶成長、性質、熱分解挙動、結晶構造などを検討し、それを先駆体としてジルコニア薄板状微結晶の合成を試みた。更にこのような異方形状ジルコニア微粒子の応用の可能性についても検討した。本論文の内容は以下の6章からなっている。

第1章では、ジルコニア微結晶の合成、異方形状微粒子の合成と応用に関する従来の研究を概観し、異方形状ジルコニア微結晶の必要性、本研究の目的と経過を述べた。

第2章では、薄板状含硫酸ジルコニア微結晶の合成条件、生成プロセス、結晶構造を明らかにした。 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 水溶液が薄いときに室温においても加水分解するが、結晶性生成物は 150°C 以上で始めて生成する。特に H_2SO_4 濃度が 1.5 mol/L 以上の溶液を 220°C 以上の温度で処理すると、六角板状の、化学組成が $\text{Zr}_3\text{O}_5\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に相当するいわゆる含硫酸ジルコニア微結晶（以下 ZOS）が生成する。この ZOS 微結晶の生成過程を検討した結果： H_2SO_4 濃度が低いとき、ZOS の化学組成に非常に近い結晶性の低い類似物が生成過程の初期に急激な加水分解反応によって生成し、この類似物は H_2SO_4 溶液中で準安定であり、時間と共に含

硫酸ジルコニアに再結晶するが； H_2SO_4 濃度が高いときには ZOS 微結晶は核形成・成長機構によって生成する。ZOS 微結晶の平均粒径が溶液中の Zr 濃度にほとんど依存せず、 H_2SO_4 濃度の増大にしたがって大きくなり、種結晶を導入することによって、更に成長させることができる。ZOS 微結晶は層面に垂直に 6 回または 3 回対称軸が存在し、六方格子を仮定すれば、 $a = 0.632 \text{ nm}$ である。ZOS の性質などから、無水物の基本構造モデルとして立方晶 ZrO_2 の (111) 網面と同じ 2 枚の Zr 網面の両側に歪んだ SO_4 四面体が配位すると提案した。このモデルに基づく回折強度の計算値は粉末 X 線回折による実測値によく一致する。

第 3 章では含硫酸ジルコニアを先駆体とする薄板状ジルコニア微結晶の合成について検討した。化合物は空气中 600°C 以下で層間水を失い、更に 650°C から脱硫し、薄板状をした準安定正方晶あるいは単斜晶 ZrO_2 の形骸粒子となる。更に、この ZOS 化合物はイオン交換性を示し、 KOH 水溶液中 100°C で処理することにより層状構造ならびに薄板状の形態を維持したまま、硫酸根含有量を小さくすることができ、それを空气中 700°C で加熱処理することによって薄板状のジルコニア粒子を得ることができることを明らかにした。また、含硫酸ジルコニア微結晶を Ca 、 Mg の水酸化物と共沈し、この共沈物を仮焼することにより、薄板状ジルコニア固溶体微結晶も合成できる。この薄板状ジルコニア固溶体微結晶は単結晶の電子線回折図形を示し、先駆体含硫酸ジルコニアと一定の結晶学的方位関係があり、この方位関係は $(0001)_{\text{ZOS}} \parallel (111)_{\text{c-ZrO}_2}$ および $[10\bar{1}0]_{\text{ZOS}} \parallel [110]_{\text{c-ZrO}_2}$ であることを明らかにした。また、固溶体微結晶の固溶量の制御、加熱に伴う板状微結晶の形態変化などについても検討した。

第 4 章では水熱条件下での繊維状ジルコニア微結晶の生成条件および形態などを調べた。 H_2SO_4 濃度が 0.5 mol/L 以下では、ZOS は最終的な安定相ではなく、処理時間とともに単斜晶 ZrO_2 に結晶化する。生成する ZrO_2 微粒子の形態は非常に興味深い長形状および束状であり、大きさは生成条件によって長さ $0.3\text{--}1.3 \mu\text{m}$ 、幅 $0.1\text{--}0.2 \mu\text{m}$ である。長形状粒子の長手方向およびそれに垂直な方

向はそれぞれc軸およびb軸，束状粒子の長手方向はc軸に当たる．また，硫酸マグネシウムの存在により， ZrO_2 微粒子の結晶化が完了するのに必要な時間は著しく短縮され，生成するほとんど全ての粒子は束状である．

第5章では，以上に合成した異方形状 ZrO_2 微粒子の応用の可能性について検討した．薄板状をしたジルコニア微粒子は特にセラミックコーティングの原料に適していることが分かった．塗布法を用いて，ガラス，金属，アルミナなどの基板材料に対し，板状 ZrO_2 粒子が配向して付着し，加熱においてもクラックの発生を示さなかった．この方法は材料の形状に対する制限がなく，ジルコニアコーティングの新しい調製法となる可能性を示した．

第6章では，本研究によって得た結果を要約した．

引用文献

- 1) 小泉光恵, 島田昌彦, "透明セラミックスとその透光性", セラミックス, 8 [8] 571-77 (1973).
- 2) R.L.Coble, "Transparent A_2O_3 and Method of Preparation", U. S. Pat. 3026210 (1962); Chem. Abstr. 56 [11] 12560 (1962); Am. Ceram. Soc. Bull., 38 [10] 507 (1959).
- 3) G.H.Haertling and C.E.Land, "Hot-Pressed (Pb,La)(Zr,Ti) O_3 Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Applications", J. Am. Ceram. Soc., 54 [1] 1-11 (1971).
- 4) G.S.Snow, "Fabrication of transparent Electrooptic PLZT Ceramics by Atmosphere Sintering", J. Am. Ceram. Soc., 56 [2] 91-96 (1973).
- 5) R.Stevens, "An Introduction to Zirconia", Magnesium Elektron (1983).
- 6) E.C.Subbarao, "Zirconia — An Overview", A.H.Heuer and L.W. Hobbs 編, Advances in Ceramics vol. 3, p.1-24, Am. Ceram. Soc., Inc., (1981).
- 7) 吉本文平, 耐火物工学, 技報堂 (1962).
- 8) 斎藤安俊, "安定化ジルコニアの電気伝導と酸素センサー", 宗宮重行編, ジルコニアセラミックス 1, p.109-25, 内田老鶴圃 (1983).
- 9) E.M.Logothetis, "Zr O_2 Oxygen Sensors in Automotive Applications", 文献 6), p.388-405.
- 10) 吉田文男, "ジルコニア酸素ポンプ", セラミックス, 20 [3] 183-89 (1985).
- 11) H.S.Isaacs, "Zirconia Fuel Cells and Electrolyzers", 文献 6), p.406-18.
- 12) R:C.Garvie, R.H.Hannink and R.T.Pascoe, "Ceramic Steel ?", Nature, 258, 703-04 (1975).

- 13) D.L.Porter and A.H.Heuer, "Mechanisms of Toughening Partially Stabilized Zirconia (PSZ)", J. Am. Ceram. Soc., 60 [3-4] 183-84 (1977).
- 14) D.L.Porter, A.G.Evans and A.H.Heuer, "Transformation Toughening in Partially Stabilized Zirconia (PSZ)", Acta Metall., 27 [2] 1649-54 (1979).
- 15) N.Claussen and M.Ruhle, "Design of Transformation-Toughened Ceramics", 文献 6), p.137-63.
- 16) N.Claussen, "Microstructural Design of Zirconia-Toughened Ceramics (ZTC), N.Claussen, M.Ruhle and A.H.Heuer 編, Advances in Ceramics vol. 12, p.325-51, Am. Ceram. Soc., Inc., (1984).
- 17) 佐藤次雄, 島田昌彦, "ジルコニアによるセラミックスの強じん化", セラミックス, 21 [7] 613-20 (1986).
- 18) 吉村昌弘, 宗宮重行, "ジルコニア強化セラミックスのミクロ構造の設計", セラミックス, 21 [2] 126-34 (1986).
- 19) 河波利夫, "高じん性ジルコニア", セラミックス, 20 [6] 518-23 (1985).
- 20) F.Farnworth, S.L.Jones and I.McAlpine, "The Production, Properties and Uses of Zirconium Chemicals", p.248-84, Speciality Inorganic Chemicals.
- 21) A.M.Anthony, "High Temperature Refractory Applications of Zirconia", 文献 3), p.437-54.
- 22) 中住譲秀, "合成宝石としてのキュービックジルコニア", セラミックス, 17 [6] 451-53 (1982).
- 23) 大塚潔, 横山清一郎, 森川陽, "安定化ジルコニアを応用したメタンの酸化カップリング反応", 宗宮重行, 吉村昌弘編, ジルコニアセラミックス5, p.31-38, 内田老鶴圃 (1985).
- 24) 山口喬, 柳田博明編, セラミックプロセッシング, 技報堂, p.21 (1985).

- 25) 山口喬, "ニューセラミックス原料粉体", セラミックス, 17 [10] 804-09 (1982).
- 26) 鈴木弘茂, "総論 — セラミック原料粉末への要求", セラミックス, 22 [1] 3-7 (1987).
- 27) 加藤悦朗, "原料の調製と配合", 斉藤肇監修, ファインセラミックスの活用, p.12-23, 大河出版 (1986).
- 28) 江副正信, "ジルコニアおよびチタニア微結晶の液相合成とゾルゲル多結晶薄膜の調製", 学位論文, 名古屋工業大学工学部 (1988).
- 29) 山内夫明, 尾崎俊郎, 松本秀夫, "ジルコニア系焼結体の研究(第一報)", 名古屋工業技術試験所報告, 17 [1・2] 21-31 (1968).
- 30) 村瀬嘉夫, 加藤悦朗, 松本秀夫, "出発物質の異なる低温型ジルコニアの結晶化と転移", 日本化学会誌, 1972 [12] 2329-36 (1972).
- 31) 村瀬嘉夫, 加藤悦朗, "製造履歴の異なる単斜酸化ジルコニウム(N)の格子ひずみについて", 日本化学会誌, 1976 [9] 1381-86 (1976).
- 32) 村瀬嘉夫, 加藤悦朗, "酸化ジルコニウムの結晶化に及ぼす原料水酸化物熟成の効果", 日本化学会誌, 1978 [3] 367-71 (1978).
- 33) K.S.Mazdiyasni, C.T.Lynch and J.S.Smith, "Preparation of Ultra-High-Purity Submicron Refractory Oxides", J. Am. Ceram. Soc., 48 [7] 372-75 (1965).
- 34) R. McPherson, B.V.Shafer and A. Ming Wong, "Zirconia-Zirconia Ceramics Prepared from Plasma Dissociated Zircon", J. Am. Ceram. Soc., 67 [4] C57-58.
- 35) S.Hori, "ZrO₂ and ZrO₂-Containing Ultrafine Powders by Chemical Vapor Deposition Method", 文献 8), p.21-28 (1983).
- 36) Y.Suyama, T.Mizobe and A.Kato, "ZrO₂ Powders Produced by Vapor Phase Reaction", Ceramurgia International, 3 [4] 141-46 (1977).
- 37) B.Fegley, P.White and H.K.Bowen, "Processing and Characterization of ZrO₂ and Y-Doped ZrO₂ Powders", Am. Ceram. Soc. Bull., 64 [8] 1115-

- 20 (1985).
- 38) T.Ikemoto, N.Mizotani, M.Kato and Y.Mitarai, "Synthesis of Monodispersed Zirconia Fine Particles", 窯業協会誌, 93 [9] 585-86 (1985).
- 39) A. Clearfield, "Crystalline Hydrous Zirconia", Inorg. Chem., 3, 146-48 (1964).
- 40) G. B. Alexander and J. Bugosh, "Concentrated Zirconia and Hafnia Aquasols and Their Preparation", U.S. Pat., 2984628 (1961).
- 41) T.R.Scott, "Hydrolysis of Acid Leach Liquors at Elevated Temperatures", M.E.Wadsworth and F.T.Davis 編, Unit Processes in Hydrometallurgy, p.169-82, Gordon and Breach, New York (1964).
- 42) H.Saricimen, "Characterization of Zirconia Powders Prepared by High Temperature Hydrolysis", Powder Tech., 27 [1] 23-28 (1980).
- 43) 村瀬嘉夫, 加藤悦朗, 平野正典, "ZrOCl₂ の加水分解による単斜 ZrO₂ 超微粒子の生成", 窯業協会誌, 92 [2], 64-70 (1984).
- 44) 江副正信, 村瀬嘉夫, 大門啓志, 加藤悦朗, "ゾルゲル法による単斜ジルコニア多結晶薄膜の生成と熱変化", 窯業協会誌, 94 [8] 823-26 (1986).
- 45) 加藤悦朗, 江副正信, 近藤正保, 村瀬嘉夫, 的場香磁, "塩化物共存加水分解による ZrO₂ 凝集粒子の粒径制御とその焼結" 窯業協会誌, 95 [10] 984-90 (1987).
- 46) E.Crucean and B.Rand, "Calcination of Zirconia Gels", Trans. J. Brit. Ceram. Soc., 78 [3] 58-64 (1979).
- 47) T.Mitsuhasi, M.Ichihara and U.Tatsuke, "Characterization and Stabilization of Metastable Tetragonal ZrO₂", J. Am. Ceram. Soc., 57 [2] 97-101 (1974).
- 48) H.Nishizawa, N.Yamazaki, K.Matsuoka and H.Mitsushio, "Crystallization and Transformation of Zirconia under Hydrothermal Conditions", J. Am. Ceram. Soc., 57 [7] 343-46 (1982).

- 49) E.Tani, M.Yoshimura and S.Somiya, "Formation of Ultrafine Tetragonal ZrO_2 Powder under Hydrothermal Conditions", J. Am. Ceram. Soc., 66 [1] 11-14 (1983).
- 50) K.Haberko, "Characterizatics and Sintering Behavior of Zirconia Ultrafine Powders", Ceramurgia Int., 5 [4] (1979).
- 51) A.R.Burkin, H.Saricimen and B.C.H.Steele, "Preparation of Yittria Stabilized Zirconia Powders by High Temperature Hydrolysis", Trans. J. Brit. Ceram. Soc., 79 [4] 105-108 (1980).
- 52) 加藤悦朗, 江副正信, 大門啓志, 近藤正保, "水溶液中でのジルコニア固溶体超微結晶の合成とゾルゲル薄膜への応用", 日本セラミックス協会学術論文誌, 96 [1] 80-84 (1988).
- 53) M.Yoshimura and S.Somiya, "Fabrication of Dense, Nonstabilized ZrO_2 Ceramics by Hydrothermal Reaction Sintering", Am. Ceram. Soc. Bull., 59 [2] 246 (1980).
- 54) 吉村昌弘, 宗宮重行, "水熱法によるジルコニア微粉末の作製", 文献 8), p.45-60 (1983).
- 55) 田中稔, 庭野一久, 岡康民, 湊哲則, "SiC, Si_3N_4 ウィスカーとその応用", セラミックス, 19 [3] 188-93 (1984).
- 56) 小池吉康, 久保修, "垂直磁気記録用バリウムフェライト粒子", セラミックス, 18 [10] 839-45 (1983).
- 57) 広田健, 広田栄一, "配向性フェライト焼結体の合成", セラミックス, 18 [3] 190-97 (1983).
- 58) 岡崎清, 黒河, "ホットプレス $SbSOI$ 多結晶体の電氣的性質", 防大理工学研究報告, 7 [1] 1-25 (1969).
- 59) H.Igarasi, K.Matsunaga, T.Taniai and K.Okazaki, "Dielectric and Piezoelectric Properties of Grain-Oriented $PbBi_2Nb_2O_9$ Ceramics", Am. Ceram. Soc. Bull., 57 [9] 815-17 (1978).
- 60) Y. Nakamura, H.Iragashi, T.Taniai and K.Okazaki, "Grain Orientation

- Effects on Strength in $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ", Am. Ceram. Soc. Bull., 58 [9] 853-55(1979).
- 61) K. Nagata et al., Proc. FMA-2, 251 (1979).
- 62) 五十嵐秀二, 永田邦裕, "粒子配向した強誘電体セラミックス", セラミックス, 18 [3] 198-204 (1983).
- 63) 宇田川重和, 井川博行, "低膨張セラミックス(熱膨張と結晶構造)", セラミックス, 14 [11] 967-976 (1979).
- 64) 西川友三, 西田俊彦, 後藤泰弘, "ギブサイトと炭酸ナトリウムのトポタキシャル反応によって作成した配向性 β -アルミナ焼結体", 窯業協会誌, 86 [9] 404-11 (1978).
- 65) H.Chazono, T.Kimura and T.Yamaguchi, "Fabrication of Grain-Oriented $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ceramics by Normal Sintering I. Tape casting and Sintering", 窯業協会誌, 93 [9] 485-90 (1985).
- 66) M. Kiyama, "Conditions for the Formation of Compounds Consisting of BaO and Fe_2O_3 from Aqueous Suspensions", Chem. Soc. Bull. Japan, 49 [7] 1855-60 (1976).
- 67) 村瀬嘉夫, 加藤悦朗, "水溶液中での ZrO_2 凝集粒子の異方成長", 窯業協会誌, 93 [3] 159-61 (1985).
- 68) 阿部秀来, 村島弘明, 岡 紀六, 戸石光輝, "酸化ジルコニウム微粉末の製造法", 公開特許公報(A), 昭 59-111922 (1984).
- 69) A. A. Grizik, L. G. Nechamkin, I. F. Poletayev and M. N. Butova, The Third International Conference on Science and Technology of Zirconia, Tokyo, September 1986.
- 70) 長島弘三, 富田功, "分析化学", 裳華房, p.103-06 (1984).
- 71) H. P. Klug and L. E. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures", John Wiley & Sons, Inc., New York (1954).
- 72) 安達公一, 石原信一, 岡田正和, 小野昭成, 田辺良美, 岡本晴夫, "電子顕微鏡利用の基礎", 共立, p328-34 (1975).

- 73) *ibid*, p335-38.
- 74) 井上圭吉, セラミックス, "粘土粒子配向試片の作製法", 12 [12], 1030 (1977).
- 75) R.C.Garvie, "The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect", *J. Phys. Chem.*, 69 [4] 1238-43 (1965).
- 76) E.D.Whitney, "Kinetics and Mechanism of the Transition of Metastable Tetragonal to Monoclinic Zirconia", *Trans. Faraday Soc.*, 61 [9] 1991-2000 (1965).
- 77) J.E.Bailey, D.Lewis, Z.M.Librant and L.J.Porter, "Phase Transformations in Milled Zirconia", *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 71 [1] 25-30 (1972).
- 78) Y.Murase and E.Kato, "Role of Water Vapor in Crystallite Growth and Tetragonal-Monoclinic Phase Transformation of ZrO_2 ", *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 [3] 196-200 (1983).
- 79) Y.Murase, E.Kato and K.Daimon, "Stability of ZrO_2 Phases in Ultrafine ZrO_2 - Al_2O_3 Mixtures", *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 [2] 83-87 (1986).
- 80) 日本粘土学会編, 粘土ハンドブック, 技報堂, p.94-124 (1966).
- 81) 安藤健, 大石行理, " ZrO_2 固溶体系の相平衡と成分イオンの拡散", セラミックス, 17 [6] 412-21 (1982).
- 82) M.G.Kim, U.Dahmen and A.W.Searcy, "Structural Transformations in the Decompositions of $Mg(OH)_2$ and $MgCO_3$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 [3] 146-54 (1987).
- 83) 村瀬嘉夫, 西川文茂, 大門啓志, 加藤悦朗, "安定化剤と接触する ZrO_2 超微粒子の低温での単斜-正方転移", 窯業協会誌, 95 [4] 423-28 (1987).
- 84) 杉山幸三, "セラミックコーティング技術の進歩", セラミックス, 16 [3] 155-162 (1981).
- 85) 霜鳥一三, 鈴木隆夫, "セラミックしゃ熱コーティング - ガスタービン翼へ

の応用を中心として—”，セラミックス，16 [3] 163-69 (1981).

- 86) A.S.Grot and J.K.Martyn, "Behavior of Plasma-Sprayed Ceramic Thermal-Barrier Coatings for Gas Turbine Applications", Am. Ceram. Soc. Bull., 60 [8] 807-11 (1981).
- 87) S.Stecura, "Two-Layer Thermal-Barrier Systems for Ni-Al-Mo Alloy and Effects of Alloy Thermal Expansion on System Life", Am. Ceram. Soc. Bull., 61 [2] 256-62 (1982).
- 88) 根岸明, "塗膜熱分解法によるジルコニア薄膜の作製", 窯業協会誌, 93 [9] 90-95 (1985).

著者発表の研究論文

本論文における所在

1. 硫酸ジルコニア微結晶の生成プロセスと結晶成長 第2章
李 春廷・山井 巖・加藤悦朗
日本セラミックス協会学術論文誌, 97 [2], 印刷中.
2. 無水含硫酸ジルコニアの結晶構造 第2章
李 春廷, 大門啓志, 村瀬嘉夫, 加藤悦朗,
日本セラミックス協会学術論文誌, 96 [10], 980-84 (1988).
3. 薄片状含硫酸ジルコニア微結晶の合成と熱変化 第2章
李 春廷, 加藤悦朗, 大門啓志, 村瀬嘉夫, 第3章
窯業協会誌, 95 [5], 509-14 (1987).
4. Preparation of Platelike Zirconia Crystals 第3章
Etsuro Kato, Chunting Li and Yoshio Murase
Proceedings of the Third International Conference
on the Science and Technology of Zirconia
(September, 1986) 印刷中.
5. Synthesis and Sintering of Platelike CaO-Stabilized 第3章
ZrO₂ Crystals
Etsuro Kato and Chunting Li
Proceedings of the International Symposium &
Exhibition on the Science and Technology of
Sintering (November 1987) 印刷中.
6. Formation of Elongated monoclinic ZrO₂ Particles under 第4章
Hydrothermal Conditions
Chunting LI, Iwao YAMAI, Yoshio MURASE and Etsuro KATO
J. Am. Ceram. Soc. 投稿中.

謝辞

本研究にあたり、御懇篤な御指導、御鞭撻を賜りました名古屋工業大学窯業技術研究施設山井巖教授、愛知工業大学応用化学科加藤悦朗教授（名古屋工業大学名誉教授）に深く感謝致します。

また、実験に際して有益な助言および御協力を頂きました名古屋工業大学山口明良助教授、大門啓志助手ならびに高温材料研究室の方々に対し感謝の意を表します。更に、透過型電子顕微鏡観察において御協力を頂きました名古屋工業技術試験所村瀬嘉夫氏に対し心より御礼申し上げます。

平成元年 1 月 李 春廷