

学 位 論 文 題 名

ジルコニア系、ハフニア系およびチタニア系酸化物の
結晶成長法に関する研究

学位論文内容の要旨

ジルコニア、ハフニアおよびチタニアは、いずれも高融点を有する酸化物であり無機材料の主要な構成酸化物である。これらの酸化物は、他の金属酸化物と固溶体または複酸化物を形成することにより、イオン導電体、誘導体などとしての機能を発現することができる。最近では希土類酸化物との複酸化物において、希土類の種類による特性の変化に関心が持たれている。それらの特性の評価のために単結晶が必要とされるが、このような結晶の育成では、熱歪がなく組成的にも均質な結晶が得られるフラックス法が優れている。しかしながら、例えば酸素イオン導電体である希土類酸化物を固溶した安定化ジルコニアやハフニア結晶のフラックス成長に関する研究は、これまでに行われていなかった。また、希土類チタネートのうち、誘導体として関心が持たれているペロブスカイト型 $R_{2/3}TiO_3$ の単結晶はこれまでに合成されていなかった。

本研究では、まず、これらの固溶体または複酸化物の結晶をフラックス法で育成することを試みた。安定化ジルコニア結晶を育成するために多種にわたるフラックスを用いて検討した結果、 $KF-Na_2B_4O_7$ 系フラックスを用いた蒸発法により目的の結晶相を成長させることが可能であることを見出した。つぎに、この系のフラックスを用いて出発組成、反応温度等を検討することにより、種々の安定化ハフニアおよび希土類チタネート結晶の育成条件を明らかにした。チタニア系についてはアルカリとの複酸化物結晶についても研究した。これらのフラックス蒸発法による結晶成長の研究過程において、フッ化物系の融液からは結晶原料のフッ化物が蒸発することが認められた。このフッ化物の蒸発に着目し、フッ化物系融液の上方において気相反応により複酸化物単結晶を析出させ、その結晶成長法について研究した。この方法によりジルコニア系およびチタニア系結晶を成長させた。すなわち本研究は融液の組成を調整することにより、融液中および融液上方の気相からの結晶成長を試みたものである。

本論文は8章より成り、以下に各章の要約を述べる。

第1章では、まず、ジルコニア系、ハフニア系およびチタニア系酸化物の特徴および用途につ

いて概説し、つぎに、本研究において検討した結晶育成方法の特色について述べた。

第2章では、安定化ジルコニアおよび安定化ハフニア結晶の、おもに $\text{KF-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系フラックスを用いた蒸発法による成長について述べた。これらの高融点を持つ固溶体単結晶を、融点よりも極めて低い約1000℃において成長させることができた。種々の希土類酸化物を用いて系統的に実験を行った結果、 $\text{ZrO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$ 系では希土類のイオン半径が Sm^{3+} 以下の場合、すなわち $\text{ZrO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{-Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{-Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{-Yb}_2\text{O}_3$ および $\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系でホタル石型方立晶安定化ジルコニア固溶体単結晶が成長した。また、 $\text{HfO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$ 系においては、 Gd^{3+} 以下の希土類で安定化ハフニア結晶が成長した。立方晶固溶体単結晶の格子定数の測定値から、希土類酸化物の固溶量は結晶原料の組成に依存せず一定で、ジルコニアでは約18mole %、ハフニアでは約20mole %であることを見出した。

第3章では、フッ化物融液を用いて、イットリア安定化ジルコニア結晶を気相から成長させる方法について述べた。 Na_2ZrF_4 融液から ZrF_4 が蒸発種として発生し、これが空気中の水分により加水分解してジルコニア結晶が析出することを見出した。結晶成長に好ましくない高温における速い ZrF_4 の蒸発速度は、原料に ZrO_2 粉末を加えることにより抑制した。

第4章では、誘電的性質において関心のもたれる希土類チタネート結晶の $\text{KF-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系フラックスを用いた蒸発法による成長について述べた。原料酸化物の組成比 ($\text{R}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) を変えた場合においても、一定組成の希土類チタネートが成長したが、成長結晶の組成よりも TiO_2 過剰の原料を用いたときに結晶は大きく成長した。生成結晶相は、用いた希土類酸化物の種類、すなわち、希土類のイオン半径に依存して異なった。希土類酸化物が La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Gd_2O_3 の場合にはペロブスカイト型 $\text{R}_{2/3}\text{TiO}_3$ 結晶が、 Dy_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 の場合はパイロクロア型 $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 結晶が成長した。とくに、ペロブスカイト型希土類チタネート単結晶はこれまでに結晶としては得られていなかったものであり、本研究において初めて成長させることができた。これらの生成結晶について誘電率の温度および周波数依存性を測定した。その結果、固相反応により合成された粉体試料よりも誘電率の温度依存性が小さいなど応用面で興味ある特性が見出された。

第5章では、人工鉱物繊維として知られる六チタン酸カリウム ($\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) のホウ酸塩系フラックスおよびモリブデン酸塩系フラックスからの成長について述べた。ホウ酸塩系フラックスを用いた場合には、 $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系に Na_2O を加えることにより長繊維が育成できることを示した。また、モリブデン酸塩系フラックスについては、 K_2MoO_4 に少量の Li_2O の添加することにより、 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ が飛躍的に長繊維化することを見出した。

第6章では、フッ化物融液を用いてルチル針状晶を気相から成長させる方法について述べた。原料に Na_2TiF_6 を用いて空気中で加熱することより、原料融液の上方に発生する気相種の加水分解が起り、極めて容易に数cmのルチル針状晶が得られた。結晶成長速度は大きく、最大で $0.5\text{mm}/\text{min}$ であった。さらに、粉末の TiO_2 を Na_2TiF_6 に加えることにより、チタン酸ナトリウムの生成を抑えることが可能であることを見出し、これにより結晶の形態が改善され、また、針状晶の合成条件の範囲を広めることができた。

第7章では、フッ化物融液を用いてチタン酸カリウム繊維状晶を気相から成長させる方法について述べた。 K_2TiF_6 および $\text{KF}-\text{TiO}_2$ 系混合融液から発生するフッ化物蒸気と空気中の水分とを反応させることにより、従来行われていなかった気相からのチタン酸カリウム繊維状晶の成長が可能であることを見出した。 K_2TiF_6 融液上方には、 $1.3\text{mm}/\text{min}$ 以上の成長速度で最長20mmの $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 繊維状晶が成長した。一方、 $\text{KF}-\text{TiO}_2$ 混合融液の場合には、 KF （液相）と TiO_2 （固相）の反応により、 K_2TiF_6 融液の場合よりも緩やかにチタンフッ化物蒸気が発生するため、より細くしなやかな繊維状晶が得られた。また、原料組成を調整することにより、カリウム分の多い $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 繊維も成長させることができた。

第8章は本論文の総括である。本研究の成果について要約した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 小 平 紘 平

副 査 教 授 稲 垣 道 夫

副 査 教 授 古 市 隆三郎

高融点を有する金属酸化物は、他の金属酸化物と固溶体、複酸化物などを形成し材料として多くの機能を発現する。それらの特性評価には単結晶が必要とされているが、熱歪がなく組成的にも均質な結晶育成に関する研究はこれまでに行われていなかった。

本論文は、高融点を有するジルコニア、ハフニア及びチタニア系固溶体または複酸化物単結晶の成長法を確立し、それらの結晶について結晶学的に考察した結果をまとめたものである。本論文は全8章から成り立っている。

第1章はジルコニア、ハフニアおよびチタニア系酸化物の特徴および用途について概説すると

ともに単結晶の必要性を論じ、本研究において検討した結晶育成法の特徴について述べている。

第2章では安定化ジルコニアおよび安定化ハフニア単結晶について、おもに $\text{KF-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系フラックスを用いた蒸発法による成長について述べている。これらの高融点を持つ固溶体単結晶は $\text{ZrO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{-Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{-Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{-Yb}_2\text{O}_2$ および $\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系でホタル石型立方晶安定化ジルコニア固溶体単結晶が成長している。また、 $\text{HfO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$ 系においても、安定化ハフニア結晶が成長している。これらの固溶体単結晶中への希土類酸化物の固溶量はジルコニアでは約 18mole % 及びハフニアでは約 20mole % であると結論している。

第3章では、フッ化物融液を用いて、イットリア安定化ジルコニア結晶が気相から成長させる方法を述べている。すなわち Na_2ZrF_4 を融液から ZrF_4 を蒸気種として発生させ、これを空気中の水分で加水分解すると、ジルコニア単結晶が得られることを見いだしている。

第4章では、誘導的性質において関心が持たれている希土類タチタネート単結晶を得るために、 $\text{KF-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系フラックスを用いた蒸発法による成長について述べている。生成結晶相は、希土類酸化物が La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 および Gd_2O_2 の場合にはペロブスカイト型 $\text{R}_{2/3}\text{TiO}_3$ 結晶が、 Dy_2O_3 、 Er_2O_3 および Yb_2O_3 の場合はパイロクロア型 $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 結晶が成長している。とくに、ペロブスカイト型希土類タチタネート単結晶はこれまでに結晶としては得られていないものであり、本研究において初めて成長したことを述べている。これらの結晶は、固相反応によって合成された粉末試料よりも誘電率の温度依存性は小さく、応用面などで興味ある特性があることを論じている。

第5章では、人工鉱物繊維として知られている六チタン酸カリウム ($\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) が $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系に Na_2O を加えることによって、長繊維として成長し、また K_2MoO_4 に少量の Li_2O を添加すると飛躍的に長繊維化することを述べている。

第6章では、フッ化物融液を用いてルチル針状晶を気相から成長させる方法について述べている。原料の Na_2TiF_6 を空気中で加熱すると、原料融液上に発生した気相種は加水分解し、容易に数センチメートルのルチル針状晶になることを明らかにしている。さらに、粉末の TiO_2 を加えると、チタン酸ナトリウムの生成を抑え結晶が大きくなるとともに、その合成条件の範囲が広がられることを論じている。

第7章では、フッ化物融液を用いてチタン酸カリウム繊維状晶を気相から成長させる方法を述べている。 K_2TiF_6 および KF-TiO_2 系混合融液から発生するフッ化物蒸気と空気中の水分が反応し、気相からチタン酸カリウム繊維の成長が可能であることを見だしている。また、 KF-TiO_2 系混合融液の場合には、 KF (液相) と TiO_2 (固相) の反応により穏やかにチタンフッ化

物蒸気が発生するため、 K_2TiF_6 融液の場合より細かく弾力性のある繊維状晶が得られている。さらに、原料組成を調整すると、カリウム分の多い $K_2Ti_4O_9$ 繊維も成長することを述べている。

第9章は、本論文の結論であり、高融点酸化物の単結晶の成長法に新しい知見を与えるとともに、この方法は広範囲に適用可能であることを論じている。

これを要するに、著者は、高融点酸化物単結晶の成長法を確立し、金属酸化物固溶体および複酸化物の結晶成長に寄与するところ大である。よって、著者は、博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。