

Title	Synthesis and Evaluation of In-Situ Produced Oxide-Based Composites
Author(s)	孫, 恩海
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/43394">https://hdl.handle.net/11094/43394</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	孫 恩 海
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 16990 号
学位授与年月日	平成14年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科物質化学専攻
学位論文名	Synthesis and Evaluation of In-Situ Produced Oxide-Based Composites (自己複合化による酸化物系コンポジットの創製及び評価)
論文審査委員	(主査) 教授 新原 皓一
	(副査) 教授 甲斐 泰      教授 町田 憲一      教授 城田 靖彦 教授 野島 正朋      教授 小松 満男      教授 平尾 俊一 教授 大島 巧      教授 田川 精一

### 論文内容の要旨

本論文では、本来避けるべきである  $ZrSiO_4$  の生成反応を積極的に生かして、自己複合化させることにより、コーディエライト/ $ZrSiO_4$  複合体を作製し、コーディエライト本来の特性を損ねることなく、その焼結性と機械的特性の同時改善の達成に成功した。また、製造プロセスや材料設計に関して新しい基礎的な知見を得ることに成功した。本論文は以下の全6章から構成されている。

第1章では、本研究の背景、目的及び論文の構成について記した。

第2章では、粉末冶金的手法でコーディエライト/ $ZrSiO_4$  複合体を作製するための基礎研究として、 $ZrO_2$  の形態によるコーディエライトとの反応性の相違、また焼結条件が  $ZrSiO_4$  の生成に及ぼす影響を明らかにした。また、この手法で作製したコーディエライト/ $ZrO_2$  複合体の構造と特性を評価し、強靱化機構を解明した。

第3章では、 $ZrO_2$  の反応性を高めるため、市販のコーディエライト粉末にコロイダル法で  $ZrO_2$  ナノ粒子をコーティングする方法を検討し、コーディエライト/ $ZrO_2$  ナノコンポジット粉末の作製に成功した。

第4章では、コーディエライトと  $ZrO_2$  の反応を制御するために、報告されている固相反応モデルを用いて、コーディエライトと  $ZrO_2$  系における  $ZrSiO_4$  の生成機構を検討した。コーディエライトと  $ZrO_2$  の反応は核生成成長モデルで説明でき、AVRAMI の式に従うことを明らかにした。また、反応速度定数  $k$  は反応温度の上昇とともに増加し、その反応機構は isokinetic でないことがわかった。さらに時間指数  $m$  が低い値であることから反応初期で核生成のサイトが消滅し、それからの核成長は拡散律速であることを明らかにした。これらの結果から、第3章で作製した粉末は目的であるマイクロ/ナノ複合体の作製に適していることを明らかにした。

第5章では、自己複合化により、コーディエライト/ $ZrSiO_4$  複合体の作製に成功した。 $ZrSiO_4$  の生成と共にガラス相が生成し、このガラス相と  $ZrSiO_4$  が液相焼結を起こし緻密化が促進することを明らかにした。また、 $ZrO_2$  添加量と焼結温度を制御することで、コーディエライト/ $ZrSiO_4$  複合体の最高強度が単相コーディエライトの強度の2倍以上に達することを見出した。さらに本プロセスは、 $ZrO_2$  の少量添加でコーディエライト本来の特性の劣化を抑制すると共に、焼結性と機械的特性の大幅な改善を可能にするもので、これらの結果は、コーディエライトの用途拡大と共に、電子基板材料等への新しい展開も可能にすることを示した。

第6章では、本論文で得られた主な結果をまとめて示した。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、本来避けるべき焼結中の化学反応を積極的に利用する自己複合法で、コーディエライト/ $ZrO_2$ 混合粉末からコーディエライト/ $ZrSiO_4$ 複合体を作製し、コーディエライト本来の特性を損ねることなく、その焼結性と機械的特性の同時改善の達成、並びに製造プロセスや材料設計に関して新しい基礎的な知見を得ることを目的としている。主な結果を要約すると以下のとおりである。

(1)粉末冶金的手法で混合したコーディエライト/ $ZrO_2$ 粉末は低い反応性を示している。 $Y_2O_3$ 安定化剤を加えた  $t-ZrO_2$ を用いた場合は、 $SiO_2$ - $Y_2O_3$ 系の液相が生成するため、 $ZrSiO_4$ が容易に生成することを明らかにしている。また、低い昇温速度や高温で長時間の焼結は  $ZrSiO_4$ の生成反応に有利であることも示している。さらに、この手法を用いてコーディエライト/ $ZrO_2$ 複合体を作製し、 $ZrO_2$ 分散量が 6 vol%より小さい時は、コーディエライトの焼結性および機械的特性の改善は小さいことを明らかにしている。

(2) $ZrCl_4$ をジルコニウム源とし、コロイダルコーティング法により、10~30nmの微細な  $ZrO_2$ 粒子が均一に表面に生成したコーディエライト/ $ZrO_2$ ナノコンポジット粉末の作製に成功している。

(3)コーディエライトと  $ZrO_2$ の反応は核生成成長モデルで説明でき、AVRAMIの式に従うことを明らかにすると共に、反応速度定数  $k$  は反応温度の上昇と共に増加し、その反応機構は isokinetic でないこと、また、時間指数  $m$  が低い値であることから、反応初期で核生成のサイトが消耗され、それからの核成長は拡散律速であることを明らかにしている。

(4)自己複合化により、コーディエライト/ $ZrSiO_4$ ナノ/マイクロ複合体の作製に成功している。 $ZrSiO_4$ の生成と共にガラス相が生成し、これらの生成過程に、液相焼結を起こして、緻密化が促進されることを明らかにすると共に、 $ZrO_2$ 添加量と焼結温度を制御することで、複合材料の最高強度が単相材料の2倍以上の320MPaの値が達成出来ることを明らかにしている。また、本系における強靱化機構は  $ZrSiO_4$ 粒子による亀裂後方破面間での接触遮蔽機構であること解明し、 $ZrSiO_4$ が分散量が少量であるため、膨張係数及び誘電率などの特性の劣化が抑制できたことを示している。

以上のように、本論文は、逆転の発想から新しい自己複合化プロセスを提案すると共に、セラミックスの製造や材料設計に必要な多くの基礎的な知見を与えるもので、材料工学、複合材料工学の確立に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。