氏　名	西　尾　俊　幸（にしお　としゆき）
学位(専攻分野)	博　士　（工　学）
学位記番号	博　乙　第　28　号
学位授与の日付	平成 6 年 11 月 28 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文題目	溶液法及び融液法による酸化物セラミックス繊維の合成に関する研究
審査委員	（主査）教授 木島弍倫
	教授 梶原莞爾　教授 木村良晴　科学技術庁無機材質研究所長 藤木良規

論文内容の要旨

本論文は，溶液法及び融液法を基本とし、多成分系であっても容易に溶液が作製でき、さらに曳糸性発現が容易である溶液系を合成するための方法を提供（第 2 章～第 7 章）するとともにウィスカー合成に対する新たな方法及び新規ウィスカーの合成（第 8 章）について検討したものである。

第 1 章　緒言

多結晶連続セラミックス繊維及びウィスカーの合成方法等本研究に関連した背景と現状における問題点を述べ、さらに本研究の意義を述べている。

第 2 章　曳糸性発現の制御と溶液構造

アルミナ前駆体繊維の合成に関し、溶液組成と安定した曳糸性の発現という点に焦点を絞り議論を行った。結果として、調液後濃縮による濃度制御だけで曳糸性の制御が可能である溶液組成を確認した。また、4 配位 Al_{13}^{7+} ポリカチオンが減少し 6 配位 Al ポリマーが増大することが曳糸性を発現させる上で重要であり、クエン酸はさらにそれを助長する効果を有することを ^{27}Al-NMR 測定及び SAXS 測定より確認した。

第 3 章　多座配位有機酸量の曳糸性発現に対する効果

クエン酸の量と安定した曳糸性発現の関係に焦点を絞り議論を行った。得られた溶液は、有機酸量が従来法に比べ少量であっても安定な曳糸性が発現することを確認した。

第 4 章　金属化合物原料の曳糸性発現に対する効果

金属アルコキシドの使用に替え、原料コスト低減のための一方法として金属を用いた系に焦点を絞り、アルミナ前駆体繊維の合成に関し議論を行った。金属を原料として用いた場合も濃度制御により安定した曳糸性を発現する溶液が形成できることを確認した。

第 5 章　構成元素の均一混合性の効果

Al、Si 二成分系であるムライト繊維の作製及び構成元素の混和性に関し議論を行った。得られた前駆体繊維における Al 及び Si の混和性は完全な状態ではないがかなり高いことがわかった。従ってこの前駆体より均一性の高いムライト繊維が得られることが確認できた。

第 6 章　酸化物繊維結晶化速度の溶液組成による制御の検討

アルミナ及びムライトを対象材料とし、合成法及び出発組成の違いがいかに結晶化の速度論に影響を与えるかという観点より議論を行った。合成法及び出発組成の違いは、結晶成長の様式に対しては影響を及ぼさないものの、ゲルを構成する元素構造及びその集合状況・大きさに起因し、結晶核の生成及び結晶の成長に大きく影響を及ぼすことを確認した。

第７章　多成分系への応用

$Na_{1-x}Ti_{2+x}Al_{5-x}O_{12}$(x=0.2) 系連続繊維及び YBa_2Cu_3Oy 系超伝導連続繊維の作製につき議論を行った。いずれの場合も固相反応法に比べ低温で目的相を得ることができ、有機酸量及び前駆体繊維の乾燥前処理条件を最適化することにより緻密な繊維が得られることを確認した。

第８章　ウィスカーの合成

過剰量の Na_2O を含む固相法による $Na_{1-x}Ti_{2+x}Al_{5-x}O_{12}$ 系ウィスカーの作製方法を提案し、その反応機構を明らかにした。また、フラックス法により $A_xMg_x/_2Ti_{2-x}/_2O_4$(A=K、Rb、Cs) 鱗片状単結晶及び Ba 及び Sr を固溶化させた六チタン酸カリウム (K、Ba)$_2Ti_6O_{13}$ 及び (K、Sr)$_2Ti_6O_{13}$ を新たに合成すると共に、その反応経路を明らかにした。

第９章　総括

本研究全般を要約し、結論を述べている。

論文審査の結果の要旨

本研究は、まず、連続セラミックス繊維の作製に関し、①粘度制御が容易であり、曳糸性発現が容易であると共に安定している溶液系であり、②構成金属元素に対する有機成分量が少ない溶液系であり、③安価な原料から作製される溶液系であり、④多成分系であっても偏析すること無く溶液が安定であり、構成元素が分子あるいは原子レベルで混和した均一な構造を有する溶液系であり、⑤多成分系であっても容易に溶液が作製でき、さらに容易に曳糸性発現が可能な溶液系であることの各要件を満足する方法として、新たに考案した多座配位有機酸を用いる溶液法を主とし、一元素系としてアルミナを、二元素系としてムライトを、また、多成分系として $Na_{1-x}Ti_{2+x}Al_{5-x}O_{12}$ (x=0.2) 系及び $YBa_2Cu_3O_y$ 系を対象材料とし、その作製方法を確立している。その際曳糸性の発現と構成元素の溶液中での構造を、NMR 測定及び SAXS 測定より得られた結果から関連付けを行い、有用な結果を得ている。また、溶液作製過程が構成元素の混和性に影響をおよぼし、更に、得られた前駆体繊維における構成元素の混和性が熱分解挙動及び結晶化速度に影響をおよぼすことを明らかにしている。また、多成分系においても本法系を用いることによる低温合成を明らかにしている。この様な一連の研究を通じ、本研究により開発された方法が広範な材料に適用できる点も非常に重要である。

次にウィスカーの作製に関しては、組成の一部が液相を形成することを特徴とする固相反応によるウィスカーの合成に関する新たな方法を開発しており、アスベスト代替材料としてコスト面で $Na_{1-x}Ti_{2+x}Al_{5-x}O_{12}$ (x=0.2) 系ウィスカーが使用できる可能性が生まれ、大きな期待が寄せられる貴重な結果が得られている。また、フラックス法を用いた新たなウィスカーの合成が報告されており、この点においても大きな期待が寄せられる内容のものである。

本論文作成の基盤となった内容は、レフェリーシステムの確立した学術論文誌に、12報（内訳：英文２報を含め筆頭者の論文９報)、プロシーディング３報、関連特許12件が公表されている。

以上の検討結果より、合成方法に関しては新規性及び創造性が十分認められるばかりでなく、学術面にも貢献していることが認められ、更に本研究の成果は工学的に応用が可能であり、無機繊維の合成法として価値の高いものである。従って、本論文は、本学の学位を授与するに十分な内容を有していると結論する。