受賞記念講演

水熱反応による酸化物微結晶合成と焼結*

宗 宮 重 行**

Shigeyuki Somiya: Preparation and Sintering of Ultra-Fine Oxide Powders by Hydrothermal Reactions.

Ultra-fine oxide powders can be prepared by hydrothermal oxydation, crystallization etc.

Dense bodies with ultra-fine grains are made by hydrothermal reaction sintering.

(Received March 2, 1984)

I ま え が き

高温高圧の水あるいは水溶液の関与する反応を水熱反応、又は熱水反応と称している。この水熱反応を利用したの酸化物微結晶合成は、第1回水熱反応国際会議が横浜で開催されて、Battelle Memorial Institute の Dr. Edgel P. Stambaugh¹⁾、東京工業大学工業材料研究所付属水熱合成材料実験施設の研究発表²⁾が行われてから、極めて注目を集めて来た。

水熱反応による酸化物微結晶の作成法の分類をすると、Table 1 のようになる。これらの実例は Table 2 のようであり、水熱下で作成された酸化物粉末は Stambaugh の報告¹⁾等と研究室の研究とを組合せると、Table 3 のようになる。

II 実 験 方 法

金や白金等の貴金属カプセル中に一端を溶封し、固体と純水あるいは水溶液を入れ、他端を開封のまま、ある

いは溶封し、テストチューブ型の水熱合成装置、あるいはアルゴンガスを用いたガス圧装置中に入れて、一定温度、一定圧力で所定の時間保持し、冷却後カプセルを破壊して粉末を得る。焼結体を得る時はカプセルの両端を溶接して実験する。

使用した純水は、蒸留した水をイオン交換器に通し、更に石英製蒸留装置で再蒸留した水を使用した。又、できるだけ新しく製造した純水を使用した。

III 結果の実例—微粒の作成

3.1. 酸化鉄³⁾

酸化鉄には Magnetite, Hematite, Wüstite とあり、い

Table 2 水熱条件下の粉末作成方法 (実例)。

水 熱 酸 化 法 (Hydrothermal Oxidation)	$\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2$ $\text{Cr} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2$ $\text{Zr} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrO}_2 + \text{H}_2$ $\text{Hf} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HfO}_2 + \text{H}_2$
水 熱 沈 澱 法 (Hydrothermal Precipitation)	$\text{KF} + \text{MnCl}_2 \rightarrow \text{KMnF}_3$ $\text{KF} + \text{CoCl}_2 \rightarrow \text{KCoF}_3$
水 熱 合 成 法 (Hydrothermal Synthesis)	$\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{NdP}_3\text{O}_{14}$ $\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (水酸3パタイト) $\rightarrow \text{AlPO}_4$ (ベルリナイト) $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SrCl}_2 \rightarrow (\text{La}, \text{Sr})\text{FeO}_3$
水 熱 分 解 法 (Hydrothermal Decomposition)	$\text{FeTiO}_3 \rightarrow \text{Fe-Oxide} + \text{TiO}_2$ $\text{FeTiO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2 \quad n=4.6$
水熱結晶化法 (Hydrothermal Crystallization)	$\text{Hydrous ceria} \rightarrow \text{CeO}_2$ $\text{Hydrous zirconia} \rightarrow \text{M-ZrO}_2$ T-ZrO_2

* 昭和58年5月本協会春季大会にて発表、昭和59年3月2日受理

** 東京工業大学工業材料研究所、新素材セラミックス実験施設、〒227 横浜市緑区長津田4259

Table 1 水熱条件下の粉末作成方法。

水 熱 酸 化 法 (Hydrothermal Oxidation)	金属が高温高圧の純水、水溶液、有機溶媒と反応して、新しい化合物を得る方法
水 熱 沈 澱 法 (Hydrothermal Precipitation)	水熱条件下で沈澱生成反応を行い、新しい化合物を得る方法
水 熱 合 成 法 (Hydrothermal Synthesis)	水熱条件下において二種以上の原料を反応させて化合物を得る方法
水 熱 分 解 法 (Hydrothermal Decomposition)	水熱条件下で化合物を分解させ、有用な化合物を得る方法
水熱結晶化法 (Hydrothermal Crystallization)	水熱条件下において、ゾル・ゲル等の非晶質物質を結晶化させ、結晶質物質を得る方法

Table 3 水熱条件下で作成された粉末.

ZrO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂ -HfO ₂	BaFe ₁₂ O ₁₉
HfO ₂	Cr ₂ O ₃	SiO ₂ -ZrO ₂	CaSiO ₃
Fe ₃ O ₄	CrO ₂	UO ₂ -ThO ₂	CaZrO ₃
Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	LaCrO ₃
MnO ₂	Nb ₂ O ₅	Al ₂ O ₃ -TiO ₂	(La·Sr)CrO ₃
UO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃ -HfO ₂	KMF M = Co, Mn, Fe
			AlPO ₄
			NdP ₄ O ₁₄
			NdPO ₄
			PbTiO ₃

□ は研究室で実験した例

いずれも水熱合成下で生成する。

純 Fe 粉を純水、水溶液と共にカプセル内で加熱、加圧すると条件により Wüstite, Magnetite が生成する。

250~500°C, 10 m NaOH, 98 MPa 1日で, Fig. 1 に示すような単結晶微粒が生成する。濃度が 3 m から 10 m に増大するに従って結晶の形態がきっちりと来て、更に結晶面もはっきりとして来る。650°C 以上, 98 MPa では Wüstite が得られる。

3.2. ジルコニア^{4,5)}

3.2.1. 水熱酸化法

金属 Zr 粉末を水と反応させると ZrO₂ ができる。400°C, 100 MPa, 3 時間でジルコニア金属粒子の表面に亀裂

Fig. 1 酸化鉄単結晶微粒 500°C, 98 MPa, 24時間 10 m NaOH 金属と NaOH 溶液との反応による。平野, 宗宮 (1976)

が入り、更に長時間加熱、加圧すると、もっと深い大きな亀裂ができ、段々表面が剝離して行く。Fig. 2 の金属 Zr 粉末は 10~30 μm の大きさであり、少し亀裂が入り、パン状に膨脹した粒が Fig. 3 である。

98 MPa, 3 時間の各種温度における反応を Fig. 4 に示した。200°C では金属 Zr, 水素化物の回折線が認められ、単斜型 ZrO₂ は認められていない。300°C になると単斜型 ZrO₂ の生成が認められるようになり、金属 Zr, 水素化物が存在する。400°C 以上になると単斜型 ZrO₂ のみが存在するようになる。

Fig. 2 出発物質の Zr 金属粉末。吉村, 宗宮 (1981)

Fig. 3 300°C, 98 MPa, 3 時間後の水と反応後の金属 Zr 粒。吉村, 宗宮 (1981)

Fig. 4 金属 Zr と水との 98 MPa 3 時間の各種温度における反応生成物。吉村, 宗宮 (1982)

金属 Zr 粉末と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とを混合して加熱, 加圧すると, 100 MPa, 3 h の 500°C, 600°C では反応して等軸型 ZrO_2 粒が生成しないが, 700°C では等軸型 ZrO_2 , CaZrO_3 , が生成する. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液を使用しても, NH_4NO_3 溶液でも等軸型 ZrO_2 粒が生成する. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液による等軸型 ZrO_2 の格子定数は $a=0.507\sim0.510$ nm, $\text{NH}_4(\text{NO}_3)_2$ 溶液の等軸型 ZrO_2 の格子定数は $a=0.508$ nm であった. 粒の大きさは X 線法によると 18 nm であったが, 時には 200 nm のような大きな粒が生成している.

3.2.2. 水熱結晶化法

ZrCl_4 溶液と 3N NH_4Cl とから含水ジルコニアを沈澱させ濾過し, 蒸留水中に分散させて再び濾過, 洗浄し, アンモニアを完全に除去した後, 空气中 120°C で 48 時間乾燥させて非晶質の $\text{ZrO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を得た. 蒸留水の他に KF 8 wt%, NaOH 30 wt%, KBr 10 wt%, LiCl 7.15 30 wt% の水溶液を用いて 100 MPa, 200~600°C, 24 h 加熱, 加圧した.

生成した ZrO_2 粒子の大きさは Table 4 に示した. 水熱処理温度によって粒の大きさは 500°C までは, ほとんど変化せず, それ以上の温度では急激に増大する. 又, Fig. 5 に TEM による写真を示した. 約 20 nm の大きさで凝集しておらず, 粒度分布も狭く, 組成の調製も可能で, 理想的な粉末に近づいている.

Table 4 100 MPa, 24 h, 200~300°C における水熱結晶化法により生成した単斜型, 正方型粒 ZrO_2 の大きさ. 谷, 吉村, 宗宮 (1983)

鉍化剤	温度	Tet. ZrO_2	Mon. ZrO_2
KF (8 wt%)	200	—	16 nm
KF (8 wt%)	300	—	20 nm
KF (8 wt%)	400	—	23 nm
KF (8 wt%)	500	—	23 nm
KF (8 wt%)	550	—	73 nm
KF (8 wt%)	600	—	~120 nm
NaOH (30 wt%)	300	—	40 nm
H_2O	300	15 nm	17 nm
LiCl (15 wt%)	300	15 nm	19 nm
KBr (10 wt%)	300	13 nm	15 nm

Fig. 5 透過型定顕写真による単斜型 ZrO_2 含水ジルコニウム塩と KF 8 wt% 溶液とを 100 MPa, 500°C にて 24 時間反応させた場合. 谷, 吉村, 宗宮 (1891)

正方型 ZrO_2 が生成するのは純水, LiCl, KBr などの鉍化剤を使用した時であり, 単斜型 ZrO_2 と共存している. 正方型 ZrO_2 の生成については, この相が準安定相であり, 出発物質の構造に依存しているので, トポタキティック反応によって再配列して生成することを明らかにした.

最近, 単斜型 ZrO_2 の製造について秩父セメント株式会社が水熱結晶化法による企業化に乗り出し, 徐々に成果をあげつつあり, より低温, 低圧で製造しつつある.

3.3. Al_2O_3 ⁹⁾

金属 Al 粉末と水との反応によって, 100 MPa, 3 時間の各種温度での生成物を Table 5 に示した. 開放系と密封系では開放系の方が $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成が密封系より良好であり, 密封系の場合は水の出入がなく, Al, $\text{K}_1\text{-Al}_2\text{O}_3$ などの存在が認められる. SEM の写真を Fig. 6 に示した. 開放系 500°C では 1 μm 位の Al_2O_3 粒が生成し, 600°C では 1 μm 位の小さい粒子と約 20 μm に近い大きな六角板状粒子と 2 種存在していた.

反応は,

(密封系)

(7) で生成した H_2O と

Table 5 Al と H_2O との水熱酸化法による 100 MPa, 3 h の各種温度における生成物. 吉村, 菊川, 宗宮 (1983)

開放系 (X 線回折法による強度)		密封系 (X 線回折法による強度)	
200	Al(vs) + $\alpha\text{-AlOOH(w)}$	Al(vs) + $\gamma\text{-AlOOH(w)}$	
300	Al(s) + $\alpha\text{-AlOOH(m)}$	$\gamma\text{-AlOOH(s)}$ + Al(m)	
400	$\alpha\text{-AlOOH(vs)}$ + Al(w)	$\gamma\text{-AlOOH(s)}$ + Al(m)	
500	$\alpha\text{-AlOOH(vs)}$ + Al(w)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ + Al(m) + $\text{K}_1\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{w})$	
600	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{vs})$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ + Al(m) + $\text{K}_1\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{w})$	
700	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{fs})$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ + Al(m) + $\text{K}_1\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{w})$	

vs: very strong, s: strong, m: medium, w: weak

Fig. 6 100 MPa, 3 h 後の金属 Al 粉末の各種温度における SEM 写真。水熱酸化法の実例。

(a) 出発物質の Al 粉末, (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 400°C, (e) 500°C, (f) 600°C, (g) 700°C
吉村, 菊川, 宗宮 (1983)

となる。密封系の場合には Al は完全に酸化され難い。反応途中で γ , δ , θ - Al_2O_3 は認められなかった。

3.4. Al_2O_3 - ZrO_2 ⁴⁾

Al と Zr とで融解して ZrAl_3 と Zr_5Al_3 の合金を作成して水熱酸化法で Al_2O_3 - ZrO_2 微粒混合物を作成すると, ZrAl_3 は 400°C, 500°C ではほとんど重量増加反応が進行せず, 600°C 以上で進む。 Zr_5Al_3 は 400°C で重量増加せず 500°C, 2 時間位から重量増が進行して行く。結晶子径の大きさは Table 6 に示した。

TEM による観察では Al_2O_3 と ZrO_2 の微粒が極めて均一によく混合していることがよく分かる。しかし α - Al_2O_3 粒については, 混合粉体とまじって最大 4 μm 位まで成長した粒も存在していた。Al-Zr 合金より作成した Al_2O_3 - ZrO_2 混合微粒は, Al あるいは Zr 単味の酸化

物粒より 10-30 nm 位の微粒と小さくなるのが大きな特徴である。

3.5. HfO_2 ⁷⁾

金属 Zr チップと水との反応が進行するにつれて金属 Hf チップの表面に亀裂が入り, 温度, 時間が增大するにつれてその亀裂が益々大きくなり, 水素化物の生成, 水素化物の分解と共にチップは分割され, 細分割されて微粒が生成する (Fig. 7)。100 MPa, 3 h と一定の時, 各温度における生成成分の様子を Fig. 8 に示した。

この反応は

Fig. 7 (A) 出発原料の Hf 金属片, (B) Hf チップから生成した単斜型 HfO_2 700°C, 100 MPa, 3 h.
虎谷, 吉村, 宗宮 (1982)

Table 6 Al-Zr 合金の水熱酸化法による Al_2O_3 - ZrO_2 粒の X 線法による結晶子径, 吉村, 菊川, 宗宮 (1983)

出発物質	温度 (°C)	反応生成物	X線法による結晶子径 (nm)
Zr	250-700	m- ZrO_2	25- 27
Al	100-500	γ - AlOOH	110-200
	500-700	α - Al_2O_3	
ZrAl_3	600-700	m- ZrO_2	15- 20
		t- ZrO_2	9- 12
		α - Al_2O_3	27- 35
Zr_5Al_3	500-700	m- ZrO_2	15- 24
		t- ZrO_2	10- 12
		α - Al_2O_3	28- 35

Fig. 8 100 MPa, 3 h の各種温度における金属 Hf と高温高压水との反応。虎谷, 吉村, 宗宮 (1983)

となって ZrO_2 の微粒が生成する。400°C では水素化物生成が未だ殆んど認められないが、500°C では大部分が水素化物である。600°C になると HfO_2 が主要生成物となる。結晶子の大きさは Fig. 9 に示した。X線的には極めて微粒である。

3.6. $\text{HfO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ⁸⁾

HfO_2 の単斜型-正方形は ZrO_2 よりも高温と言われている。その点 ZrO_2 より高温で転移するので、価格が高価であるが利用価値が多いと思う。Hf と Al の HfAl_3 , $\text{HfAl}_3 + 4\text{Al}$ 量組成の合金を融解によって作成し、400~700°C, 100 MPa, 3 h で水熱酸化させる。

開放系における反応は HfAl_3 の場合、 $\alpha\text{-AlOOH}$, 未同定相 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, HfO_2 が生成し、 $\text{HfAl}_3 + 4\text{Al}$ 合金の場合 $\alpha\text{-AlOOH}$, $\text{K}_1\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, HfO_2 が生成する。600°C まで出発物質の合金が未反応に残っているが、700°C になると反応が全て進行し、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, HfO_2 の微粒のよく混合した混合物が得られる。 ZrO_2 微粒の大き

Fig. 9 100 MPa 3 時間後に生成した HfO_2 結晶子の大きさ, Hf の水熱酸化法による (密閉法)。虎谷, 吉村, 宗宮 (1983)

さは X 線法, TEM 法共に 10-20 nm であり, 凝集していない。 Zr-Al 合金でみられたように, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ はかなり大きいのが存在するようになる。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は $\text{Al-H}_2\text{O}$ の場合と $\text{HfAl}_3\text{-H}_2\text{O}$ の場合には 150 nm よりはるかに大きく, $\text{HfAl}_3\text{-H}_2\text{O}$ の場合には 60-90 nm であり, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒の大きさは出発物質によって異なることを明らかにした。

IV 結果の実例——焼結体の作成⁹⁾

4.1 水熱反応焼結 Hydrothermal Reaction Sintering とは

金属粉末を水熱下で加熱酸化させ、微粒を作成すると同時に焼結体を作成する, あるいは水熱条件下で反応を起こさせてその後そのまま焼結体を得る方法を水熱反応焼結法と称している。ここでは特に酸化反応を利用した反応焼結法について記述したい。この方法の特徴は Table 7 の通りである。

機構的には

- 1) 金属と高温高压水溶液との反応による酸化物微粒子の生成
- 2) カプセルからの気体の排出
- 3) 酸化物微粒子の等方圧加圧下における焼結と, 3 過程が含まれている。

水熱反応焼結における種々の要因 (出発物質の純度, 粒度, 水あるいは溶液の量, 反応温度, 圧力, 期間など) の影響は, 多岐に渡っており, 必ずしも全て解明されていない。しかしながら本法は, 上述のような優れた特徴を有し, 特に出発物質よりも小さい微粒で焼結できて, 通常法では作成し難い高密度焼結体を作成しうるので興味がある方法である。

4.2. 単斜型 ZrO_2 水熱反応焼結体

安定化されていない純ジルコニア (単斜ジルコニア) の高密度焼結体を得るのは一般に困難である。なぜならば, 純ジルコニアは 1100°C 付近に, 単斜⇌正方の結晶転移があり, 大きな体積変化を伴うので, 高温で焼結した試料は冷却時に亀裂が入ったら, 破壊してしまうことが多いからである。この為に, 加圧したまま転移温度付近で温度を上下させる熱間加圧成形法や, 真空中で焼結

Table 7 水熱反応焼結法による焼結体の特徴。

- 1) 低温度で焼結できる。省エネルギーの方法である。
- 2) 高温で転移, 分解, 蒸発, など起こす物質も焼結できる。
- 3) 微細な均一粒子から成る焼結体ができる。
- 4) 純粋な焼結体を作成できる。
- 5) 等方的焼結体を作成できる。
- 6) 高密度焼結体を作成できる。
- 7) 高温で転移, 分解などを起こす物質の低温型の焼結体を得られる。
- 8) 高温で蒸気圧の高い物質の焼結体を得られる。

Fig. 10 1000 °C, 98 MPa, 3 h $H_2O/Zr=1.7$ の条件下で作成された単斜型 ZrO_2 水熱反応焼結体の破断面 SEM 写真. $d=5.85 \text{ g/cm}^3$, 吉村, 宗宮 (1980)

Fig. 11 水熱反応焼結法による酸化クロム焼結体の破断面 SEM 写真. $d=5.28 \text{ g/cm}^3$, 0.01 $MHNO_3$, 100 MPa 1000 °C, 3 h 充填率16%. 宗宮, 吉村, 金井 (1982)

した酸素欠損ジルコニア焼結体の再酸化法などの特殊な方法によってのみ、単斜ジルコニアの高密度焼結体を作成されている。しかしながら、これらの方法は、いずれにせよ 1170°C の転移温度を通過しているため、亀裂の発生を完全に回避してはいないものと考えられる。これに対して、水熱反応焼結法は低温であるため、本質的に亀裂の無い試料が得られる。

カプセル内には 400~700°C の範囲内で ZrO_2 微粒と水素が共存するが、700°C 以上になると、水素が容易に Pt 壁中の拡散によってカプセル外に排出されるようになり、カプセル内の ZrO_2 微粒は外圧によって等方的に圧縮されることによって焼結を始める。

Fig. 10 に高密度試料の破断面の写真を示した。出発物質の 10-30 μm の大きさの粒が 1-3 μm の大きさに分割して極めて小さい粒子になっていることが分かる。

4.3 クロミアの水熱反応焼結

この反応を利用し、高密度 Cr_2O_3 焼結体を作成されたと報告した。ジルコニウムの場合と異なり、クロムと水との反応は高温、98 MPa 下 700°C 以上で起こり、又、反応速度が遅く、粒子内部に未反応クロムが残存することが多かった。

特に、純水を用いた場合は、1000°C, 98 MPa, 3 時間

Table 8 酸化物の水熱反応焼結.

材 質	酸化物生成範囲			溶 液	温 度 (°C)	圧 力 (MPa)	時 間 (h)	出発物質 の大きさ μm	焼 結 体 の 粒 の 大 き さ μm	相対密度 (%)	焼結開始 温 度 (°C)
	圧力範囲 MPa	温度 (°C)	圧 力 (MPa)								
Wüstite “FeO”	49~490	650	98	Pure water	900		24				
Magnetite “Fe ₃ O ₄ ”	~196	250	98	10 m NaOH KOH NH ₄ Cl	550	98	over 1				
Chromia “Cr ₂ O ₃ ”	~ 98 ~693	500	98	Pure water	1000	98	3	50	10±3	>99.2	
					850	98	3	50		>99	
				Pure water	1000	100	3	20~40		>90	
				0.01 m HCl							
				0.01 m HNO ₃	1000	100	3	20~40	2-3	~95	
					1100	100	3	20~40	2-3	~95	
					1400	100	3	20~40	30~40	~95	
Monoclinic Zirconia “Mon.-ZrO ₂ ”	98~686	300	98	Pure water	1000	98	3	1~20	0.1~3	>95	700
Monoclinic Hafnia “Mon.-HfO ₂ ”				Pure water	900	10		0.2×0.2 average (mm)		92	900
					1000			73 nm			
					1200	100		average		94	
								89 nm			
								0.2~0.5			
						100		average		94	
								110 nm			
								0.5~1.0			
LaCrO ₃		700	100	Pure water	1000~1400	100	3				

Table 9 水熱プロセスの利点.

高品質化
高性能化
高純度化
高反応速度化
高分散性
形状制御
環境浄化
省エネルギー化
反応の低温化
資源有効利用化
製造装置の空間縮小化
新物質の製品化
有機物、無機物の複合材料化
新しい機能(新しい用途)を持つ物質の製品化

の反応でわずか2~6%のクロミアしか生成しない場合さえ観察された。しかしながら、純水のかわりに稀薄なHCl, HNO₃などの酸溶液を使用すると反応速度は大きくなり、再現性ある結果が得られた。

このようにして得られた高密度焼結体の破断面のSEM写真をFig. 11に示す。クロミアの水熱反応焼結に及ぼす温度、圧力、時間、出発原料の純度、粒度あるいは溶液の効果などは複雑である。

4.4 HfO₂

HfチップとH₂Oとの反応によって発生した水素が900°C以上でPt膜を通して拡散し、100 MPa, 1000°C以上でMon. HfO₂の焼結体を得られる。ZrO₂と同様、極めて微粒より成立っている。1000°Cで0.2~0.5 μm, 1200°Cで0.5~1.0 μmの大きさである。

4.5 LaCrO₃ その他

Table 8に我々の研究室の結果を示した。いろいろな材質の水熱反応焼結が試みられている。

V 水熱プロセスの特徴

Table 9に示すように種々の利点がある。

謝 辞

本論文は、平野真一教授(現名古屋大学)、吉村昌弘助教授、虎谷秀穂博士、伊藤秀一氏(現新発田労働基準監督所)、谷英治博士(現九州工業技術試験所)、柳沢和道氏(現高知大学理学部)、金井秀之氏(現東芝㈱)、宋慎泰氏(現北京鉄鋼研究総院)、山崎憲五氏(現ウシオ電

機㈱)、藤井和隆氏(現日本電気㈱)、中沢敏彦氏(現近庄化学㈱)、菊川信也氏(現旭硝子㈱)、山沢和人氏(現TDK㈱)、鈴木松郎氏、山口敏彦氏(大日本インキ化学工業㈱)、金光振氏、大平弘之氏、伏井康人氏等の実験結果をまとめたものである。又、図・写真の転載を許可して頂いたAmerican Ceramic Society、窯業協会、材料科学学会、などに厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) E. P. Stambaugh and J. F. Miller: *Proc. Int. Symp. Hydrothermal Reactions*, 宗宮編, 学術文献普及会, (1983), 859.
- 2) 多数の報告が *Proc. Int. Symp. Hydrothermal Reactions*, 宗宮編 (1983), pp 965, にある.
- 3) ④ 平野, 宗宮: 第12回窯業基礎討論会要旨集, (1979), 34.
- ⑤ S. Hirano and S. Sōmiya: Fourth International Conference on Crystal Growth, 1974 Collected abstracts, 683.
- ⑥ 平野, 宗宮: 窯業協会年会要旨集, (1974), 116.
- 4) ④ M. Yoshimura and S. Sōmiya: 5 R.T.C. on Sintering, Sept. (1981) Sintering-Theory and Practice, Proceedings of 5th Round Table Conf. ed. by D. Kolar, S. Pejovnik and M. M. Ristic, Elsevier Pub. Co., (1982), 417.
- ⑤ M. Yoshimura and S. Sōmiya: *Advances in Ceramics* 3, Am. Ceram. Soc. Ed. by A. H. Heuer and L. W. Hobbs, (1980), 455.
- ⑥ M. Yoshimura, S. Kikugawa and S. Sōmiya: *Proc. High Pressure in Research and Industry*, 8th AIRA-PT Conference, 2 Ed. by C. M. Backman, T. Johansson and L. Tengner, (1982), 793.
- 5) ④ E. Tani, M. Yoshimura and S. Sōmiya: *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** [12] (1981), C-181.
- ⑤ E. Toni, M. Yoshimura and S. Sōmiya: *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** [1], (1983), 11.
- ⑥ 吉村, 宗宮: ジルコニアセラミックス I 宗宮編, 内田老鶴園, (1983), 45.
- 6) 吉村, 菊川, 宗宮: 粉体および粉末冶金, **30** [5], (1983), 207.
- 7) ④ H. Toraya, M. Yoshimura and S. Sōmiya: *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** [5], (1982).
- ⑤ E. Toraya, M. Yoshimura and S. Sōmiya: *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** [2], (1982), 148.
- ⑥ 宗宮, 吉村, 虎谷: ジルコニアセラミックス I, 宗宮編, 内田老鶴園 (1983), 61.
- 8) H. Toraya, M. Yoshimura and S. Sōmiya: *Advances in Ceramics*, **11**, Am. Ceram. Soc. in Printing.
- 9) ④ S. Hirano and S. Sōmiya: *J. Am. Ceram. Soc.*, **59** [11/12], (1976), 534.
- ⑤ S. Sōmiya, M. Yoshimura and H. Kanai: 材料科学, **19** (1982), 176.