.....
 原 著 論 文 (1)

ZrO₂-SiO₂ 系ゲル構造と加熱による析出結晶相の関係

管 野 善 則・鈴 木 正*

山梨大学教育学部化学教室 〒400 甲府市武田 4-4-37

* 福島県福島工業試験場 〒960-21 福島市佐倉下附の川 1-3

(1988年1月11日 受理)

Relation between the Gel Structure in the ZrO₂-SiO₂ System and the Phase Crystallized by Heating

Yoshinori KANNO and Tadashi SUZUKI*

Yamanashi University, Department of Chemistry
4-4-37, Takeda, Kofu-shi, 400

* Fukushima Prefectural Industrial Research Institute
1-3, Tsukenokawa Sakurashimo, Fukushima-shi, 960-21

(Received January 11, 1988)

The gel structure in the ZrO₂-SiO₂ system, produced by the sol-gel process and the ultrasonic spray pyrolysis method using a solution of ZrOCl₂·8 H₂O-Si(OC₂H₅)₄-C₂H₅OH-H₂O system (mother solution), was investigated in relation to the phase crystallized by heating, from the standing point of the surface and the interface of ZrO₂ and SiO₂. The siloxane polymer of compound system changed from linear to three dimensional type with an increase in the molar ratio 'r' of added H₂O. In this case, the crystallization temperature of SiO₂ increased and the transformation rate of T-to M-ZrO₂ decreased, due to the mutual 'block effect' of SiO₂ and ZrO₂. Without the block effect, T-ZrO₂ was converted utterly to M-ZrO₂. The strain energy caused by the crystallization of SiO₂ at the interface preserved the metastable T-ZrO₂. The morphology such as the dispersive state of two oxide components should be considered for the study on the transformation of ZrO₂. The spherical ZrO₂-SiO₂ system particles were successfully produced by the ultrasonic spray pyrolysis method from the mother solution which had been preliminarily hydrolyzed.

1. 緒 言

ZrOCl₂·8 H₂O-Si(OC₂H₅)₄ 系 (ZOC-TEOS 系と略記する), あるいは両者とも金属アルコキシドを用いたゾル・ゲル法による ZrO₂-SiO₂ 系ゲルの調製に関する研究は, ZrSiO₄ の合成¹⁻⁵⁾および ZrO₂-SiO₂ 系ガラスの作製^{6,7)}の観点から検討されている。しかし, ZOC-TEOS 系を用いて調製された ZrO₂-SiO₂ 系ゲルの構造と, その後の熱処理によって析出する ZrO₂, SiO₂ 結晶相との関係については不明な点が多い。また, TEOS は添加する水のモル比によって, 加水分解・重縮合により生成するシロキサンポリマー形態が種々変化することは明らかにされているが, ZOC との共存系におけるシロ

キサンポリマー形態については不明である。

ここでは, 水の添加量を変えることにより生成する種類の ZrO₂-SiO₂ 系ゲル体, および ZrO₂-SiO₂(1:1) 2元系化合物の熱処理による析出結晶相と温度との関係を ZrO₂, SiO₂ 単味の場合と比較しながら, 既応の文献も整理・統合し, 表面・界面の観点から考察する。

2. 実 験

2.1 ゾル・ゲル法

本実験で使用した原料は, 和光純薬工業製のオキシ塩化ジルコニウムとオルトケイ酸エチルである。ZOC を加温下でエタノール中に溶解し, 30 g/100 ml の濃度の溶液とした。この溶液を5サンプルに分け, マグネッ

クスターでかくはんしながら、それぞれに ZOC と等モルになる量の TEOS を加えた。これらの出発溶液に所定量の蒸留水（モル比 $r=12, 24, 48, 60$ ）をビュレットから滴下し、各溶液とも同一の回転速度で約 5 時間スターでかくはんした。得られた混合ゲルを室温で自然放置し、乾燥させた。乾燥体を軽く押しつぶして粉末化し、以下の熱処理および FT-IR 測定に供した。

2.2 ソル・ゲル粉の IR 測定および熱処理

熱処理は管状炉（シリコニット工業製）を用い、 CO_2 と H_2O を除去した清浄空気気流中で、昇温速度 $300^\circ\text{C}/\text{h}$ 、設定温度 1500°C で 2 時間行った。熱処理粉は理学電機ガイガーフレックスによる XRD 測定（Cu $K\alpha$ 線、加速電圧 30 kV 、電流 15 mA 、ゴニオ走査速度 $0.5^\circ/\text{min}$ ）に供し、 2θ が 28° から 32° に現われる正方晶 ZrO_2 と単斜晶 ZrO_2 の回折強度から次式により正方晶 ZrO_2 の定量を行った。

$$\text{正方晶-ZrO}_2 \text{ の存在割合} = \frac{I_{T(111)}}{I_{M(111)} + I_{M(111)} + I_{T(111)}}$$

ここで T は正方晶、 M は単斜晶、 $()$ は面指数、 I は積分強度を示す。

一方、比較のため ZrO_2 粉、 SiO_2 粉 単味もそれぞれ次のように加水分解させて得、 ZrO_2 - SiO_2 系と同様に熱処理した後 XRD 測定に供した。 ZrO_2 は ZOC のエタノール溶液から 10 ml 分取し、これに蒸留水 50 ml を加え、触媒として NH_4OH を添加し加水分解させて得た。 SiO_2 は $\text{TEOS-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ 系溶液（水のモル比 $r=3.1$ ）に触媒として HCl を微量添加し、加水分解・重縮合を進行させた。なお、本実験で使用しているエタノールは発水性のある TEOS と H_2O との相互溶媒としての役目を担うものである。

さらに、FT-IR（Digilab 社製）を用いて、光音響法により乾燥粉の赤外吸収スペクトルを測定した。

2.3 ミスト熱分解法

ゾル・ゲル法と同様に調製した ZOC- $\text{TEOS-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ からなる混合溶液に、さらに濃度調整、粘度調整のため溶液量の 4 倍量（水の添加モル比 $r=288$ ）の水を加え原液とした。原液をスターで十分にかくはんした後、超音波振動子によりミスト化し、窒素と少量の酸素を含むガスをキャリアとし、アスピレータで引きながら、それぞれ所定の温度（ $T_1=300^\circ\text{C}$ 、 $T_2=900^\circ\text{C}$ ）に保った炉（ F_1, F_2 ）に順次導入した。得られた粉末をメタノール中で捕集した。この際、捕集効率を上げるためにスターでかくはんし、液との接触時間を長くした。なお、キャリア流速は 0.5 l/min であり、層流で流れると仮定した時のミストの F_1, F_2 炉内における滞留時間は合わせて約 1 分程度とみられる。

2.4 ミスト熱分解粉の特性評価

捕集した粒子はメタノール中に懸濁させたまま超音波洗浄器により十分に分散させ、島津製作所製の沈降式 SA-CP3 型装置を使用して粒度分布を測定した。また捕集液を蒸発させ、得られた粒子の形状を日本電子製の SEM により観察し、さらに XRD により結晶相の同定を行った。一方、HF を用いた湿式法により生成粒子の化学分析をした。

3. 結果および考察

3.1 ZrO_2 - SiO_2 ソル・ゲル粉からの析出結晶相

熱処理して得られた粉末の XRD 測定では、水のモル比のいかに係わらず、 T -と M - ZrO_2 の結晶のみが析出しており、 ZrO_2 - SiO_2 二成分系のもは検出されなかった。しかし、水の添加モル比の違いにより T -と M - ZrO_2 の相対強度には変化がみられた。その様子を示したのが Fig. 1 である。水の添加モル比 r が増加するにつれて T - ZrO_2 の含有量が増し、 r が 12 と 24 の間において、その量が急増している。その後 r が 48, 60 と増加しても T - ZrO_2 の含有量の増加は認められない。

神谷ら⁸⁾によれば、 HCl 触媒存在下で TEOS の加水分解で重合させたシロキサンポリマーの形態は、加えた水のモル比 r が 2 で線状、20 以上で 3 次元あるいは球状に成長するとなっている。本研究では ZOC のエタノール溶液を用いており、酸性触媒下でシロキサンポリマーの成長をはかったと同様な効果となり、神谷らの報告のごとく、 r がおよそ 20 付近から 3 次元か球状にポリマー形態が変化した可能性が高い。それは Fig. 1 を以下のごとく解釈すると導き出せる。

ZOC のエタノール溶液が共存する系においても従来より報告されている TEOS の加水分解機構⁹⁾が適用され、水の添加モル比 r の小さな領域では、 Si-O 線状重合体が生成し、その回りに Zr^{4+} が弱く配位し、 r の増

Fig. 1 Variation of $I_{T(111)} / (I_{M(111)} + I_{T(111)})$ of powders calcined at 1500°C for 2 h plotted against the molar ratio, $r(\text{H}_2\text{O}/\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4)$.

大につれて、Si-O 3次元重合体が生成し、 Zr^{4+} はその3次元重合体の網目構造中に組み込まれる。このようにして固化したゲル体を加熱した場合、線状重合体の回りに配位した比較的自由度の高い Zr^{4+} は集合し易いものと考えられる。一方、3次元網目構造体に組み込まれた Zr^{4+} は自由度が低く、集合化が抑制されてしまうものと考えられる。元来が過剰表面エネルギーのために準安定正方晶を保っていた微結晶 ZrO_2 が凝集し、成長すれば表面エネルギーの減少をまねき、冷却過程に T → M- 相転移を引き起こし、結果的に Fig. 1 に示したように、 r の小さな領域において T- 相の減少をみるものと推察される。なお、シロキサンポリマー構造と T-, M- ZrO_2 の相対量の変化については、さらに 3.2 項で述べる。

次に、 r が 12, 24, 48 の場合につき、乾燥粉の IR 吸収スペクトルを示したのが Fig. 2 である。スペクトルの帰属法は前報³⁾に詳しいが、1254, 1072, 893, 720 cm^{-1} の吸収は Zr-O 結合に基づく種に帰属されるものである。一方、1200, 1090, 988, 868, 795, 728, 616 cm^{-1} の吸収は Si-O 結合に由来する種に帰属されるものである。

r が 12 のとき、Zr-O 結合に帰属されるピークは明瞭に認められるが、Si-O 結合に帰属されるピークは判別できない。しかし、 r が 24, 48 と増すにつれてスペクトル強度が増し、Si-O 結合に帰属されるピークが認められるようになる。これは水の添加量が増すにつれて、シロキサンポリマーが線状から3次元または球状に変化し、rigid なゲル体に成長していることを暗示している。また、Zr-O 結合は r の小さな領域で既に生成しており、Si-O 結合よりも優先的に形成されるものと推察される。

一方、野上⁹⁾は Si-O-Zr 結合に帰属される可能性の高い吸収が 1018 cm^{-1} に現われるとしている。しかし、Fig. 2 では確認できず、さらに XRD 測定で ZrO_2 - SiO_2 2成分系の結晶が析出していない点より、 ZrO_2 と SiO_2 はお互いに固溶しにくく、分相析出し易いものと考えられる。

一般に、T-相の安定性は ZrO_2 に固溶する安定化剤の種類と濃度、粒径、母相の弾性率等により大きく異なる。酒本¹⁰⁾は 50 SiO_2 ・38 CaO ・12 ZrO_2 組成に P_2O_5 を 5 モル添加したガラスを 900°C 以上で熱処理すると、Si に富んだ分相粒子の周囲から、結晶子径 30~35 nm の T- ZrO_2 が析出し、さらに 1070°C で 48 時間熱処理しても、T → M- 転移は認められないとしている。これには SiO_2 と ZrO_2 両相の境界層のひずみエネルギーが関与し、30~35 nm の T- 相を安定化させたものと考えられる。したがって、Fig. 1 においても T → M- 転

Fig. 2 Infrared spectra of dried powders (molar ratio $r=12, 24, 48$) without heat treatment.

移を生ずるのは比較的 SiO_2 から遠い距離にある ZrO_2 と思われる。

境界層のひずみエネルギーによる準安定 T- ZrO_2 の安定化に関する研究で、Heuer ら¹¹⁾は Al_2O_3 に分散した ZrO_2 における T- ZrO_2 の安定性について論じた。彼らは Al_2O_3 粒内に分散した T- ZrO_2 の方が、 Al_2O_3 粒間に分散したものより安定であるとしている。

野上⁶⁾は金属アルコキシドからのゾル・ゲル法で得た ZrO_2 - SiO_2 系ガラスの ZrO_2 転移に関する研究で、3 ZrO_2 ・2 SiO_2 は 1200°C, 5 時間の加熱で T- の他に少量の M- ZrO_2 , 8 時間で全て M- ZrO_2 であり、① ZrO_2 量の減少と共に T → M- 転移には長時間の加熱が必要であると述べている。また長時間加熱した試料にみられた M- は T- ZrO_2 が冷却中 (420~360°C) の狭い温度範囲で転移し、②その転移温度も加熱時間が長くなる程、高温側へ移行するとしている。ここで言う、① ZrO_2 量の減少は速度論的には頻度因子の減少、すなわち、加熱中における微結晶 T- ZrO_2 の凝集が起こりにくかったことを意味し、さらに②転移温度も加熱時間が長くなるにつれて高温側へ移行するのは、凝集により形成された ZrO_2 成長粒子の格子エネルギーの増大が相対的に過剰表面エネルギーに打ち勝ち、転移温度の上昇をみたものと推

察される。

陶山ら¹²⁾は、同じ IVa-IVb 族の組み合わせである TiO_2 のアナターゼ-ルチル転移に対する SiO_2 の抑制効果について検討し、転移抑制に対する SiO_2 の添加量や粒径、混合状態の影響を調べた。 SiO_2 は TiO_2 粒子表面を安定化して、 TiO_2 粒子の自由表面の核生成を抑制する作用と、 TiO_2 粒子間の接触率を低下させて、 TiO_2 粒子同志の接触点でのルチル核生成を減少させる役割をなすと述べている。結局、 ZrO_2 - SiO_2 系においても、過剰表面エネルギーにより、 T-ZrO_2 の結晶構造が安定化し、 ZrO_2 粒子の自由表面における結晶粒子の変形も起こりにくくなったのであろう。

以上の考察を基にして、Fig. 1 について再び議論すると次のように表現される。すなわち、 Si-O 3次元骨格構造中に組み込まれた ZrO_2 は、その Si-O ネットワーク結合の“ブロック効果”により、微結晶 T-ZrO_2 同志の接触率の低下をまねき、準安定 T-ZrO_2 のまま保たれ易く、 M- 化の進行が抑制されたと解釈される。また、 Si-O 3次元構造体の方が境界層のひずみエネルギー効果を及ぼし易く、 T- 相の安定化に寄与したことも容易に推察される。

3.2 ゾル・ゲルより得た ZrO_2 , SiO_2 粉の熱処理

ゾル・ゲル法により得られた ZrO_2 , SiO_2 単味粉の析出結晶相と温度との関係を **Table 1** に示す。ただし、**Table 1** には、説明の都合上、ゾル・ゲル法より得た ZrO_2 - SiO_2 (1:1) 二元系の場合についても、前報^{2,3)}より引用して併記した。

ZrO_2 単味粉の場合、 400°C で T- 相のみ、 500°C で $\text{T-} \rightarrow \text{M-}$ 化が進行しはじめ、 1500°C で全て M- 化していた。これは、 SiO_2 のブロック効果が存在しない場合、一方的に $\text{T-} \rightarrow \text{M-}$ 化が進行することを裏づけている。他方、 SiO_2 単味粉の場合、 1200°C において非晶

質、 1500°C で α -クリストバライトに結晶化していた。この場合にも混合系との比較から、 ZrO_2 のブロック効果により著しく SiO_2 の結晶化が抑制されていることがわかる。

さらに、 ZrO_2 - SiO_2 系ゲル構造と析出結晶相に関する知見を得るために、TEOS-ZOC 等モル溶液の溶媒として水⁵⁾あるいはエタノール^{2,3)}を用いた研究を比較検討する。水溶媒により形成されたゲル体は、 800°C 加熱でかろうじて $\text{T-} \rightarrow \text{M-}$ 化が生じ、また SiO_2 は 1350°C までは加熱することにより α -クリストバライト化していた⁵⁾。一方、エタノール溶媒の場合、**Table 1** に示したように 500°C 加熱で既に $\text{T-} \rightarrow \text{M-}$ 化が進行しており、また SiO_2 の結晶化は 900°C で生じていた。これらの比較から、① 300°C 以上の ZrO_2 の $\text{T-} \rightarrow \text{M-}$ 相転移温度の違い、② 450°C もの SiO_2 結晶化温度の違い、が挙げられる。しかし、①、②はシロキサンポリマー構造の差によって生じたことが容易に推察される。すなわち、①は Fig. 1 で示したように3次元状シロキサンポリマー構造中の網目に組み込まれた Zr^{4+} の自由度の低さが、準安定な微結晶 T-ZrO_2 の安定化に寄与し、結果的に $\text{T-} \rightarrow \text{M-}$ 化を抑えている。また、②は3次元骨格中に組み込まれた Zr-O 結合を保有するシロキサンポリマーは、 SiO_2 と ZrO_2 のお互いのブロック効果により自由度が低下し、微細な非晶質シリカの凝集が起きにくく、格子エネルギーの増大も望めず、結晶化の遅れが生じたためと考えられる。

3.3 ミスト熱分解粉

Fig. 3 に得られた粒子の粒度分布を示す。生成粒子は $2\mu\text{m}$ 程度がごく少量存在し、平均粒径は $1.1\mu\text{m}$ であり、多数の $0.5\mu\text{m}$ 以下のものから成り立っていた。また、粒度分布より算出した比表面積は $1.65 (\text{m}^2/\text{g})$ であった。

Table 1 Main phases of ZrO_2 , SiO_2 and ZrO_2 - SiO_2 (1:1) powders quenched from various temperatures.

Procedure	Temp. ($^\circ\text{C}$)	400	500	900	1200	1500
$\text{ZOC} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{OH}$	Z	T-	T-
			M-			M-
$\text{TEOS} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$	S				a-S	α -C
$\text{TEOS} + \text{ZOC} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^*$	Z		T- T- $\Leftarrow$ const. $\Rightarrow$ T-			
			M- M- $\Leftarrow$ const. $\Rightarrow$ M-			
	S		a-S	α -C		

$\text{ZOC} = \text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{TEOS} = \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Z} = \text{ZrO}_2$, $\text{S} = \text{SiO}_2$, $\text{T-} = \text{T-ZrO}_2$, $\text{M-} = \text{M-ZrO}_2$, $\text{a-S} = \text{amorphous Silica}$, $\alpha\text{-C} = \alpha\text{-Cristobalite}$, const. = constant

* literature 2), 3).

DIFFERENTIAL GRAPH

Fig. 3* Particle size distribution of $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (1:1) powders prepared by ultrasonic spray pyrolysis, lower furnace=300°C, higher furnace=900°C.

SEM による粒子形状観察の結果を Fig. 4 に示す。写真では大きな粒子として $2\mu\text{m}$ 程度のものが観測され、 $1\mu\text{m}$ 近傍の粒子が最も多く存在し、小さいものでは、 $0.1\mu\text{m}$ 以下の超微粒子も存在することがわかる。しかも粒径の大小にかかわらず、ほぼ真球状の粒子であり、さらに特徴的な点として微粒子表面層が滑らかな面を呈している。(本研究では粒子表面の凹凸を見るために SEM の加速電圧を 10 kV に低減している。)

一般にミスト、あるいは噴霧熱分解法により合成した微粒子は、表面層が凹凸に富む形状をなすとされている。また、超微粒子状の 1 次粒子が合体を起し、比較的球形に近い、非常に多孔性に富む 2 次粒子を形成したり、あるいは不規則形状の粒子の凝集体からなることが多く見受けられる。

全て真球状をなす微粒子の合成が、ミスト熱分解法により可能であった理由は、ミスト化される以前における TEOS の加水分解・重縮合の進行にある。なぜなら、加水分解せずに TEOS を気化し、気相酸化熱分解により合成した SiO_2 粉末は、大部分不規則形状をもつ凝集体であり、また合成粉末の DTA 測定より 1,200~1,350°C の間において吸熱ピークがみられ、この間に α -クリストバライト化することが報告されている¹³⁾。よって本研究で成功裡に真球状微粒子が得られたことは、TEOS の加水分解・重縮合の進行を裏づけている。

ここで真球状粒子が合成される理由について触れてみる。本研究では、ZOC-TEOS に対する水の添加モル比 r が 288 と大きく、シロキサンポリマーは比較的早く 3 次元あるいは球状重合体に成長すると考えられる。これらの重合体からなるミストからの酸化物粒子の合成は、

BAR=1μm

Fig. 4 SEM micrograph of $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (1:1) powders prepared by ultrasonic spray pyrolysis, lower furnace=300°C, higher furnace=900°C.

①溶剤の蒸発、②熱分解、③固化収縮の過程からなる。TEOS の重縮合では、それ自身の発水性のため、水はゲル体の外側に押しやられる傾向にあり、ゲル体内部の含水率は低いことが期待される。このことが、速やかな水分、アルコール分の蒸発を可能ならしめ、①が理想的に進行し、②あるいは③の過程における蒸発ガスによる生成粒子の破裂や損傷を防ぐことができたものと推察される。

一方、得られた粉末の XRD 測定では、非常にブロードな T-ZrO_2 の (111), (200) 面のピークのみが観測された。これは 3 次元網目構造中に組み込まれた ZrO_2 が加熱時間、約 1 分という非常に短い時間内に十分に移動することができず、微結晶のまま析出したと考えられる。また、化学分析によれば、合成粒子の Zr と Si の組成は等モルであり、 SiO_2 成分は非晶質の状態で存在しているものと考えられる。

ZrSiO_4 の合成^{2,3)}の観点から加筆すると、 SiO_2 の結晶化により生じた Hedvall 効果により、すなわち、結晶内の転移のエネルギーにより、 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 間の固体間反応が加速的に進行することが認められている。しかし、 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 系粒子内の ZrO_2 の転移エネルギーは、2 成分間の界面反応には与せず、あくまでも SiO_2 の界面状態が ZrSiO_4 合成の重要なポイントであると推察される。

4. 結 言

$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 系溶液からのゾル・ゲル法およびミスト熱分解法により得た $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (1:1) ゲル構造と加熱による析出結晶相の関係、並びに既述の文献で $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 系化合物からの加熱による析出結晶相に関する知見を整理して、 ZrO_2 と SiO_2

* Fig. 3 の測定で、粒子の密度、分散媒の密度・粘度は、それぞれ ZrSiO_4 の密度、メタノールの密度・粘度を用いた。実際の粒子は ZrSiO_4 結晶ではなく、さらに媒液もミスト熱分解法により生じた種々の成分を含有しており、メタノールの密度・粘度とは異なっているものと考えられる。したがって、縦軸の粒径の値は多少シフトするものと推察されるが、ここでは、大ざっぱな粒度分布を知るために敢えて測定を行った。

間の反応を表面・界面の観点から考案した。その結果、以下の事柄が推察された。

1) シロキサンポリマーは水のモル比 r が小さい場合、線状をなし、 r が 24 付近に達すると 3 次元形態に移行する。3 次元になるとポリマー骨格中に組み込まれた ZrO_2 の自由度はより一層制限され、微細な準安定 T- ZrO_2 が凝集して成長をなし、冷却過程に生ずる T $\rightarrow$ M- 転移反応が抑制される。 SiO_2 の“ブロック効果”が存在しない場合、準安定 T- ZrO_2 は加熱により全て M- 化する。逆に SiO_2 も 3 次元状骨格構造中に含まれている ZrO_2 のブロック効果により、結晶化温度が上昇する。

SiO_2 は結晶化により生じた ZrO_2 との境界層におけるひずみエネルギーのため、 ZrO_2 を準安定 T- 相のまま保ち、加熱により M- 化するのは SiO_2 から離れた位置にある T- ZrO_2 である。

2) ZrO_2 - SiO_2 混合系粉末の熱処理による ZrO_2 の T $\rightarrow$ M- 化に関する考察は、 ZrO_2 と SiO_2 の幾何学的位置関係、すなわち、粒内分散か、粒間分散か、あるいは、 ZrO_2 同志の接触率を考慮した上でなされるべきである。

3) あらかじめ 3 次元、あるいは球状重合体に成長したシロキサンポリマー中に Zr^{4+} を取り込んだゾルを超音波振動子によりミスト化し、連続的に乾燥、熱分解、

固化収縮の工程を経て、表面凹凸の少ない ZrO_2 - SiO_2 系真球状微粒子を製造することができる。

謝 辞 FT-IR 測定に御協力いただいた名古屋工業技術試験所 柘植明氏に謝意を表する。

文 献

- 1) 鈴木 正, 管野善則: 窯業協会誌 **95**, 1018 (1987).
- 2) 管野善則, 鈴木 正: 材料 **37**, 378 (1988).
- 3) 管野善則, 鈴木 正: 表面科学 **9**, 207 (1988).
- 4) Y. Kanno and T. Suzuki: J. Mater. Sci. (in press).
- 5) 門側幸宏, 山手 有: 窯業協会誌 **93**, 338 (1985).
- 6) 野上正行: 窯業協会誌 **95**, 145 (1987).
- 7) K. Kamiya, S. Sakka and Y. Tatemichi: J. Mater. Sci. **15**, 1765 (1980).
- 8) 神谷寛一, 横尾俊信, 作花済夫: 窯業協会誌 **92**, 242 (1984).
- 9) 野上正行, 守屋喜郎: 窯業協会誌 **85**, 59 (1977).
- 10) 酒本 修, 山根正之: 窯業協会誌 **94**, 550 (1986).
- 11) A. H. Heuer, N. Claussen, W. M. Kriven and M. Rühle: J. Am. Ceram. Soc. **65**, 642 (1982).
- 12) 陶山容子, 加藤昭夫: 窯業協会誌 **86**, 119 (1978).
- 13) 本庄孝子, 中西洋一郎, 進藤昭男: 窯業協会誌 **89**, 649 (1981).