

氏 名	むら かつ ひろ ひに 村 上 裕 彦
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学位授与年月日	平成 4 年 10 月 14 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 61 年 3 月 大阪大学大学院工学研究科原子力工学 専攻前期課程修了
学 位 論 文 題 目	科学液相法による微粒子セラミックスの作製と その応用に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 斎藤 好民 東北大学教授 渡邊 龍三 東北大学教授 深瀬 哲郎 東北大学教授 阿部 勝憲 東北大学助教授 小池 洋二

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

最近のセラミックス研究の進展は著しく、従来のセラミックスの短所を改良し、長所をより向上させたファインセラミックスの開発は、金属材料では得られなかった新しい特性（高耐熱性、高電気絶縁性、あるいは光学的機構）をもつ材料を登場させた。このようなファインセラミックスの製造は、現在、コストの問題に由来して少なくとも工業的には乾式法が主流である。しかし、乾式法の場合、よく制御しても得られる粒子径は数 μm 程度であり、緻密な焼結体を作製する方法としては最適な方法であるとは言いがたい。

化学液相法による微粒子の合成技術は、その焼成温度を下げる、あるいは組成構造の均一性を向上させるという合成上の長所を有しているばかりではなく、合成された微粒子セラミックスに新たな機能性を発現させる、あるいは機能性を容易に付加し得る技術である。

本研究は、このような特徴をもつ化学液相法を用い、微粒子セラミックスの合成とその応用という観点から行なった種々の研究結果をまとめたものである。

第 2 章 高温ガス炉用微粒子燃料の作製

二酸化ウランの研究では、高温ガス炉が直面している金属 FP (Fission Products) のとじこめと、今後問題になると思われる高燃焼時の FP 放出の低減化を目標に、燃料自身に FP を保持する

機能,あるいはFPの拡散障壁となるような機能を試作し,通常の微粒子燃料作製技術を確立した。さらに,上述した目的を達成するため二つの新型微粒子燃料の作製方法を確立した。一つめは,被覆粒子内圧上昇やアメーバ効果の原因になる炭酸ガスの発生を抑制するため,燃料に酸素ゲッター材としてSiCやZrCを添加した添加物入り微粒子燃料である。同時に,この添加物入り微粒子燃料は,FP放出やPd腐食の抑制効果という機能も期待できる。二つめは,燃料からのFP放出を低減させることを目的に,粒子燃料の結晶粒を粗大化させた大結晶粒径微粒子燃料である。この大結晶粒径燃料を作製する研究は,現在の軽水炉燃料でも種々の方法が試みられているが,いずれの方法とも経済的に実用化される見込みは少ない。本研究では,二酸化ウランの不定比性の出現によるウラン金属の拡散係数の増加に注目し,大結晶粒径微粒子燃料の作製方法を提案,実証した。特に,本研究では確立した粒径粗大化の手法は,現状の軽水炉燃料にも応用できるものである。

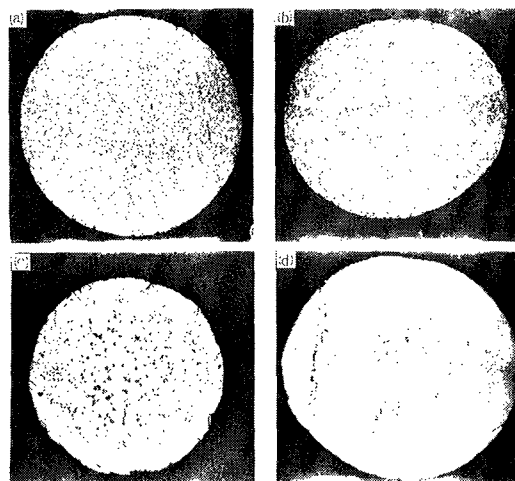


図1 大結晶粒径燃料の断面写真
(a): 出発物質, (b): 1100°C処理,
(c): 1200°C処理, (d): 1400°C処理

第3章 超微粒子準安定正方晶ジルコニア

本章では,セラミックスの焼結体の中でも超微粒子の特性をうまく活用した強靱性ジルコニアの相変態機構の解明を試みた。ジルコニアの相変態は,典型的な応力誘起マルテンサイト変態と考えられているが,一方,酸素拡散を伴う相変態と考える研究報告もある。また,準安定正方晶ジルコニアの成因も,異なる二説により説明されている。本章では,準安定相である正方晶ジルコニアについて相変態におよぼす結晶子サイズと雰囲気の影響を調べ,準安定相の安定性を表面自由エネルギーを導入することにより,報告されている二つの相変態機構と準安定正方晶の成因を明確にした。また正方晶と単斜晶の安定領域を温度と結晶子サイズの関数として提案した。

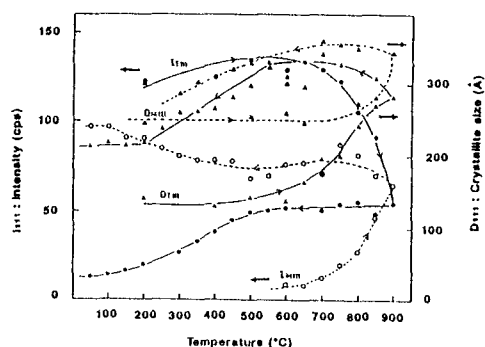


図2 ZrO₂の相変態に伴うX線回折強度と結晶子サイズの変化

第4章 Y系超電導微粒子の低温合成

本章では、Y系超電導体の低温という観点から、化学液相法の特徴を明らかにした。すなわち、化学液相法の特徴である低温合成の困難さは、有機物が混入する化学液相法にとって、炭酸塩の生成に起因する高い熱分解温度にあると結論した。そこで、本章では、炭酸塩を経由しない超電導体の合成法の確立を目指し、反応系内に硝酸基を導入することにより、従来850~900°Cで合成されていた123相を650°Cという低温で合成することに成功した。この結果として、123相の超微粒子を得ることに成功した。

一方、Y系超電導体としては、当初、 $T_c=90\text{K}$ の123相のみが知られていたが、薄膜中の欠陥として、247相や124相が見いだされ、それに続く高压酸素下での123相の安定性研究により124相が単相化され、 T_c は80K級と低いながらも酸素の出入りがなく熱的に安定であるという実用上重要な性質が発見された。しかしながら、247相についてはその単相化が困難であることから、その正確な超電導特性さえ明らかではない。このような状況のもと、結晶構造の複雑さから、247相および

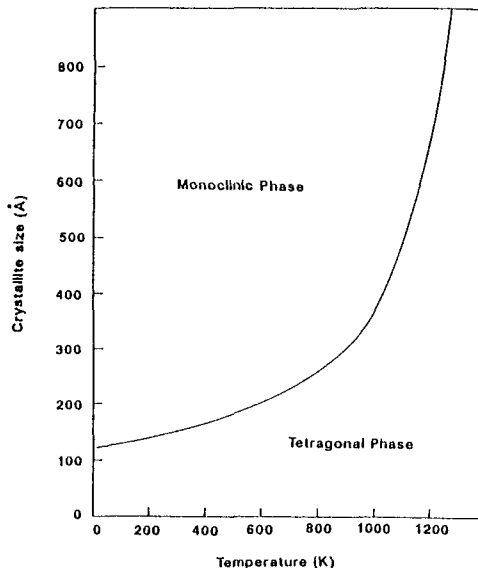


図3 結晶子サイズと相転移温度の関係



図4 123相粉末のTEM写真

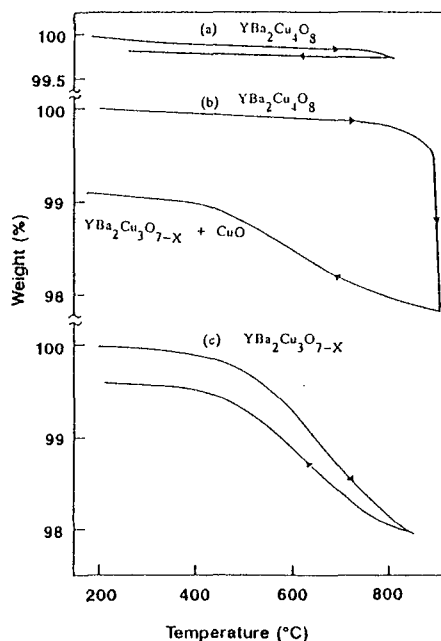


図5 123相と124相の熱安定性 (TG曲線)

124相が123相に比べ低温で安定な相であると判断し、本章で開発した低温合成法により両相の常圧下合成に成功し、さらに、両相の超電導特性を明らかにした。

第5章 Y系超微粒子による応用研究1 — Y系平衡状態図の作製 —

第4章で合成した三種類のY系超電導体の相間関係を示したY系平衡状態図の研究は、高圧装置を利用した高圧の状態図が二三報告されているに

すぎない。また、報告されている状態図においても、報告者により境界温度に100°C程度の差が見られるのが現状である。この原因は、固相法による247相と124相の合成の困難さにある。そこで、本章では第4章（低温合成法）の成果をもとに、基礎的応用例として三種類のY系超電導体の相間関数を

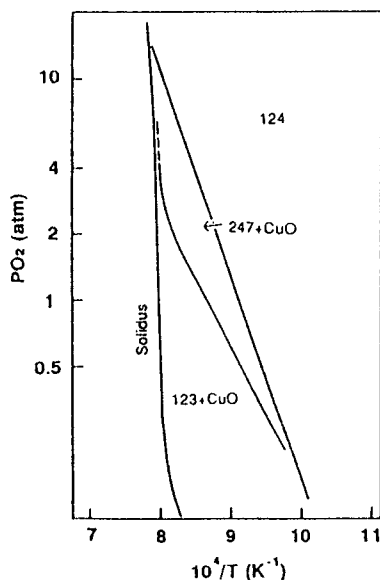


図7 P-T (124組成) 平衡状態図

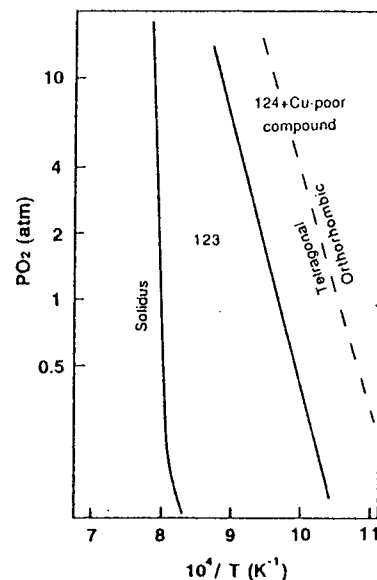


図8 P-T (123組成) 平衡状態図

表す平衡状態図の作製を行なった。その結果、従来の124組成でのP-T平衡状態図に加え、初めて123組成でのP-T平衡状態図を提案し、いずれの状態図においても同圧力下で高温側から123相、247相そして124相の順に安定相が変化していることを確認した。さらに、123組成でのP-T平衡状態図をもとに、123超電導相が安定相であることを示した。

第6章 Y系超微粒子による応用研究2 — 超電導厚膜配線技術の開発 —

本章では、超微粒子合成の成果をもとに、工学的応用例として超微粒子のもつ優れた焼結性、安定性、高純度などの特徴を活かした超電導厚膜作製プロセスの確立に取り組んだ。厚膜作製法として、印刷法、ドクターブレード法、溶射法などが検討されている。しかしながら、印刷法やドクター

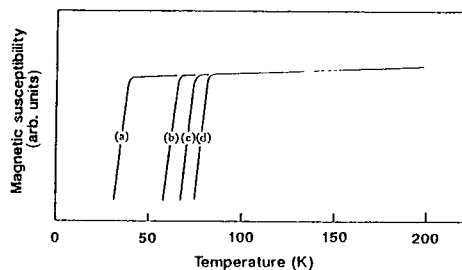


図6 種々の温度からクエンチした247相の超電導特性
(a) : 870°C, (b) : 600°C, (c) : 500°C, (d) : 400°C, 300°Cおよび炉冷

ブレード法は、粘結剤やペースト剤などの不純物の混入が避けられず、超電導微粒子自身をうまく活用した方法とは言いがたい。本研究で利用したガスデポジション法は、本来、金属蒸発させて超微粒子を生成し、生成した超微粒子をガス気流とその圧力で搬送・堆積させるユニークな超微粒子の取り扱い方法である。しかし、この手法を利用した多成分系では、組成ずれなどの問題が生じる。そこで、本章では、液相法で作製した微粒子をそのまま利用し、超電導厚膜の作製を試みた。その結果、銀基板を用いることにより、 $J_c=2300\text{A}/\text{cm}^2$ と優れた厚膜作製を可能にした。さらに、銀基板の効果と超微粒子の効果を熱力学的に考察し、低融点化合物の生成の可能性と微粒子の融点降下の程度を示した。

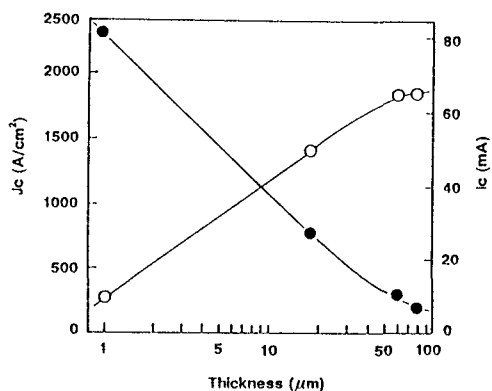


図9 I_c , J_c の膜厚依存性 (○: I_c , ●: J_c)

第7章 結 論

本研究で得られた主要な成果を下記に示す。

○高温ガス炉用微粒子燃料について

- ①微粒子燃料の作製とその利用方法について詳細に検討し、他の炉型における粒子燃料の利用方法(実例)とその価値を明確にした。
- ②日本の高温ガス炉燃料の開発は、その実績からSNAM法に決定した。このことを受け、SNAM法による UO_2 微粒子燃料の作製条件(粒子径, 真球度, U濃縮度)の作製を可能にするSNAM法の改良研究を進めた。その結果、実用可能な真球度をもった高密度微粒子燃料の作製方法を確立した。
- ③高燃焼度化に伴う被覆粒子内上昇やアメルバ効果の原因になるCOガス発生, および、低濃縮ウランの利用に伴って生じるAgやPd腐食問題を解決するため、酸素ゲッター材入り微粒子燃料の作製条件を確立した。
- ④FP放出の低減化を目的に、大結晶粒径微粒子燃料の作製方法の確立をその方針とし、種々の作製方法を検討, 比較し、二酸化ウランの不定比性を利用した大結晶粒径微粒子燃焼の作製方法を初めて提案, 実証した。

○準安定正方晶ジルコニアの相変態について

- ①ジルコニアの相変態におよぼす結晶子サイズの影響を調べるため、高温からの冷却過程における相変態を測定した。この結果、相変態が時間に依存しない非熱活性なマルテンサイト型変態であることを確認した。また、この研究では、動力学的生成説(活性化エネルギー障壁説)では説明困難である現象, すなわち、高温領域で相変態しないで低温領域で相変態が生じる現象を確認し、

熱力学的安定化説で用いられる臨界粒子径の存在を示した。さらに、この臨界粒子径が、温度の上昇に伴い大きくなることを示唆した。

- ②相変態に与える雰囲気の影響を調べるため、真空中での相変態測定を行なった。この結果、真空中では相変態が生じないことを確認し、さらにその原因が真空による粒成長抑制効果にあることを明らかにした。この結果は、①の結果と同様に、動力学的生成説では説明困難であり、臨界粒子径の存在を示すものといえる。また、この真空中での効果は、不定比 ZrO_{2-x} の出現によるものと推測した。
- ③準安定正方晶の成因は動力学的生成説と熱力学的安定化説の二説により説明され、生成した正方晶の安定性は熱力学的安定化説により説明できることを示した。
- ④熱力学的計算により正方晶ジルコニアの安定領域を、結晶子サイズと温度の関数として初めて提案した。

○Y系酸化物超電導体について

- ①化学液相法によるY系超電導体の合成法を詳細に検討し、従来 850°C 以上の高温で合成していた123相を、 650°C という低温で合成することに成功した。
- ②低温合成法により今まで高圧安定相と考えられていた247組と124相を常圧下で合成することに成功した。
- ③124相は123相に比べ、 800°C 以下の温度で非常に安定であることを確認した。
- ④247相に及ぼすアニール温度の影響を調べ、247相の超電導特性を明らかにした。その結果、247相は123相と247相の両相の特徴を有すること、 T_c の最高値は124相と同等の80K級であることがわかった。
- ⑤T-C平衡状態図を提案し、3種類のY系超電導体の相間関係として、同圧力下においては高温側から123相、247相、124相の順になっていることを明らかにした。
- ⑥P-T平衡状態図を提案し、各相境界線が従来の状態図に比べ、 $50\sim 80^{\circ}\text{C}$ 程度も低温側にシフトすること示した。
- ⑦124グループのP-T平衡状態図から、123組成に過剰のCuOを含んでいる場合、4気圧以上で123相が、また、10気圧以上で123および247相が合成できないことを示した。この結果、10気圧以上の高圧下では、124相を液相から直接合成できることを提案した。
- ⑧初めて123組成のP-T平衡状態図を提案し、123超電導体(斜方晶)が準安定相であることを示した。
- ⑨ガスデポジション法による124厚膜の作製を試みたが、優れた124厚膜の作製は、124相の低温安定性から非常に困難であることを明らかにした。
- ⑩銀基板を用いることにより、優れた($J_c = 2300\text{A}/\text{cm}^2$)厚膜を作製できることを示した。
- ⑪ガスデポジション法に用いる基板として、セラミックス基板に比べ、銀基板が適していることを明らかにした。この原因は、微粒子の銀基板上への良好な付着性と液相を介した焼結にあると推測し、銀基板の融点降下の程度を熱力学的に評価した。

最後に、本研究の成果が、ファインセラミックスの作製プロセスの技術的・化学的要素の向上をもたらすとともに、さまざまな微粒子セラミックス合成技術の今後の発展に寄与し得るものであり、また、従来の乾式技術において欠落していた基礎研究技術の領域を埋め、機能性の付加、機能性発現機構の解明、新物質合成による相間関係と相安定性の研究といった種々の問題を明らかにした工学的意義を強調したい。

審査結果の要旨

ファインセラミックスの製造は、現在、コストの問題に由来して少なくとも工業的には乾式法が主流であるが、より高性能・多機能なセラミックスの製造法として化学液相法に多くの期待がかけられている。特に、化学液相法による微粒子合成技術は、その焼成温度を下げる、組成構造の均一性を向上させる、あるいは新たな機能性を発現させ得る技術として注目されている。

本論文は、このような特徴をもつ化学液相法を用い、微粒子セラミックスの合成とその応用という観点から行なった種々の研究結果を取りまとめたもので、全編7章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の技術的・歴史的背景を述べ、本研究の目的を明らかにしている。

第2章では、高温ガス炉用微粒子燃料作製法の開発の経緯が取りまとめられており、特に、高性能新型微粒子の作製方法が提案、試作されたことは注目に値する。

第3章では、ジルコニアの相変態におよぼす結晶子サイズと雰囲気の影響を調べ、表面自由エネルギーを導入することにより、準安定相の相変態機構とその成因が明確にされている。なお、本研究では、各相の安定領域を結晶子サイズの関数として提案されており、実際の合成及び実用上、極めて有用である。

第4章では、Y系超電導体の合成において、炭酸塩を経由しない合成法が確立され、従来の合成温度を低温化（約200℃）するのに成功している。また、従来、高圧装置を用いて作製されていた247相や124相が常圧下合成することに成功し、実用及び工学上、重要な知見を得ている。

第5章では、第4章の成果をもとに、三種類のY系超電導体の相間関係を表す平衡状態図が提案され、合成及び熱力学的な観点から高く評価される。

第6章では、工学的応用例として超微粒子の特徴を活かした超電導厚膜作製が試みられ、銀基板の有効性が示されている。

第7章は、結論である。

以上要するに本論文は、化学液相法による超微粒子セラミックスの合成技術が、従来の乾式技術において欠落していた基礎研究技術の領域を埋め、機能性の付加、機能性発現機構の解明、新物質合成による相間関係と相安定性の研究といった種々の研究手段に成り得ることを示すとともに、幾つかの重要な知見を得たものであって、応用物理学ならびに関連する工業の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。