

氏名	あわのまさのぶ 淡野正信
授与学位	博士（工学）
学位授与年月日	平成4年12月9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58年3月 北海道大学理学部地質学鉱物学科卒業
学位論文題目	複酸化物系セラミックス原料微粉体の液相合成 とメカノケミカル効果に関する研究
論文審査委員	東北大学教授 早稲田嘉夫 東北大学教授 中塚 勝人 東北大学教授 佐々木 弘 東北大学教授 齋藤 文良

## 論文内容要旨

セラミックスが実用素材としてその優位性を発現するためには、多くの解決すべき問題が存在している。その対応として、粉体合成－焼結プロセスの高度化が望まれている。そして、出発物質となるセラミックス粉体の特性は、その後の成形－焼結－加工というプロセスに大きな影響を及ぼす。すなわち、セラミックスの機能・構造特性の向上のためには、多結晶体組織における微細構造の制御が必要不可欠であるが、均質微粒子に代表される易焼結性原料粉体の利用によりこれが図られてきた。

均質微粒子粉体の合成プロセスについては、固相法、液相法、気相法に区分される多様な合成法の適用性が検討されており、特に、共沈法などの液相合成法や微粉碎プロセスが多用されているが、セラミックスの対象系によって合成に影響する諸要因が異なるため、各々についての最適化が図られている状況である。また、セラミックスの特性に要求される条件が高度化するに伴い、合成粉体の微細化、均質化、高純度化などの特性向上が必要とされており、最近では複合構造粒子の合成なども図られている。

一方、セラミックスでは従来からの単成分系に対して、以前から知られている複酸化物に加えて、特に機能性材料を中心としての特性向上を図るために多成分化が検討されてきた。多成分系においては単成分系に比べて一般に、合成粒子特性の中で組成の均質性の制御がより困難になる。例えば液相反応において、多成分系では各成分の同一条件での沈澱生成は起こりにくいので、沈澱反応の制御や複化合物前駆体の合成など高度な技術が必要になり、さらにこの条件が元素の種類によっても異なる。また、微粉碎における多成分系の挙動においても各成分間のメカノケミカル反応が生じ

ることが予想されることから、これらに対する現象論的な検討の蓄積が必要となっている。

このような観点から、本研究では多成分系としての複酸化物系セラミックスの作製プロセスにおいて、液相法による微粒子合成と、粉碎プロセスによる微粒子化の両面について検討を行ったものである。複酸化物系セラミックスの対象としては、PLZT、コーディエライト、酸化物超電導体（イットリウム系、ビスマス系）を取り上げ、液相合成法としては、共沈法、ゾルーゲル法、噴霧乾燥法・噴霧熱分解法を適用した。また、微粉碎プロセスが及ぼす影響を、合成段階と結晶化後のそれぞれについてメカノケミカル現象としての観点から検討した。さらに、酸化物超電導体（イットリウム系）における工学的応用として、微細結晶粒緻密焼結体の作製プロセスと、ナノ複合組織化による超電導特性の向上についての検討を行った。

## 第1章 序 論

本章では、微粒子合成プロセスの概要と複酸化物合成への適用及びその問題点、ならびに、セラミックスにおけるメカノケミストリー現象について概説した。そして本研究の目的と全体構成について述べた。

## 第2章 複酸化物系セラミックス微粉体の液相合成

本章では、PLZT、コーディエライト、酸化物超電導体を取り上げ、複酸化物系セラミックスの液相法による均質微粒子合成プロセスの検討を目的に、共沈法、ゾルーゲル法、噴霧乾燥法、噴霧熱分解法を用いての微粒子合成を試みた結果を述べた。

共沈法により PLZT の合成を行い、水酸化物前駆体沈澱の合成と有機溶媒（ブタノール）を用いた脱水により、10nmオーダーの一次粒子径を有する PLZT 前駆体粉体が合成されること、この粉体を焼成して合成した PLZT 粉体は低温焼結化と、それによる焼結組織の微細化及び透光性の向上が確認された。

ゾルーゲル法（コロイダルプロセッシング）によりコーディエライトの合成を行い、コーディエライト微粉体が得られること、得られた粉体を用いてコーディエライト焼結体の諸特性（熱膨張特性、誘電特性など）が向上すること、さらにこの合成法においてジルコニアの添加による複合化と特性向上が可能であることが明らかとなった。

噴霧乾燥法及び噴霧熱分解法により酸化物超電導体の合成を試みた。その結果、噴霧乾燥法における出発溶液の状態と焼成条件が超電導相微粒子生成過程に及ぼす影響を解明し、最適条件下での合成により、イットリウム系で粒子径0.05  $\mu\text{m}$ 程度の均質微粒子の合成が可能となった。ビスマス系でも前駆体の均質化を検討し、合成に要する時間を100分の1程度に短縮でき、粒子形状の制御が可能となることを明らかにした。また、噴霧熱分解法により超電導相の分散性の高い微粒子が直接合成されることが明らかとなった。

## 第3章 複酸化物系セラミックス微粉体の合成に及ぼすメカノケミカル効果

本章では、微粉碎による微粒子合成プロセスの検討を目的として、まず、複酸化物系セラミック

スの合成プロセスにおけるメカノケミカル反応，及びメカノケミカル反応機構について現状分析を行った後，PLZT，コーディエライト，酸化物超電導体について考察し，次の3点を明らかにした。

共沈法によるPLZTの合成過程において，前駆体ゲルの合成過程に微粉砕プロセスを適用すると，前駆体及び熱処理過程の結晶性及び粒子の凝集性に影響し，焼結過程では緻密焼結化に関する阻害要因となる。

ゾルーゲル法によりコーディエライトの合成過程において，前駆体ゲルの微粉砕による均質性の向上と反応性の増大により，焼成反応において結晶化が促進され，焼結特性も向上する。

噴霧乾燥法により合成されたイットリウム系酸化物超電導体の前駆体を微粉砕することにより，その後の熱分解－結晶化過程で超電導相及び未知相が生成し，逆に不均質性が生じる。なお，この分相過程と，微粉砕における均質性の向上や内部エネルギーの増大との関係に関する検討結果についても述べた。

#### 第4章 複酸化物系セラミックスの焼結に及ぼすメカノケミカル効果

本章では，複酸化物系セラミックスの焼結プロセスに及ぼすメカノケミカル効果の検討を目的として，現状分析を行った後，PLZT，コーディエライト，酸化物超電導体について考察し，次の4点を明らかにした。

PLZTの合成粉体を微粉砕した場合は，過粉砕挙動を示し粉体特性及び焼結密度の若干の低下をもたらす。

コーディエライトの合成粉体を微粉砕した場合，粉体の均質性の向上が認められ，また歪みエネルギーの増大が，単成分系の場合と同様に最終焼結密度の低下をもたらすことが明らかにされた。ただし，不均質性や内部エネルギーによる融点の変化と焼結性の変化に関する解明は不十分で，これは今後の課題である。

イットリウム系酸化物超電導体の場合は，微粉砕によるアモルファス化と結晶相の回復挙動が認められ，微粉砕プロセスによる粒子の微粒化が可能である。

一方，ビスマス系超電導体（高 $T_c$ 相）の場合は，結晶歪の蓄積が臨界値を超えるとアニール過程で類似結晶構造の低 $T_c$ 相へと結晶相転移を生じる。これは低 $T_c$ 相との比較などの結果から，歪エネルギーの蓄積状態における相安定条件の変化として理解される。

#### 第5章 イットリウム系酸化物超電導体の特性向上に及ぼす諸因子

本章では，酸化物超電導体の実用化における問題点の解決を目的に，前章までで述べた合成法を応用したバルク超電導体の製作について，均質微粒子の利用による緻密焼結体作製プロセスの検討と，ナノ複合化による超電導特性の向上について検討した。その結果，サブミクロン結晶粒緻密焼結体の作製条件を明らかにすると共に，ゾルーゲル法や微粉砕プロセスを応用して，超電導体マトリックス中へ常電導相を微細分散化させることによって磁束ピン止め特性などの超電導特性の向上を達成した。

## 第6章 結 論

本章では，本研究で得られた結果を総括した。

## 審査結果の要旨

セラミックスが実用化素材としてその優位性を発現するためには、出発物質となるセラミックス粉体の微細化、均質化、高純度化等を達成する合成プロセスの最適化が必要である。特に、多成分系ファインセラミックスにおいてはその機能・構造特性の向上を図る上で、多結晶体組織微細構造の制御が必要不可欠である。本論文は、複酸化物系セラミックスとしてPLZT、コーディエライト、酸化物超電導体を対象にし、液相法による原料微粒子の合成と、合成プロセスへの粉碎工程の導入がもたらすメカノケミカル効果が粉体特性並びに焼結体特性に及ぼす特徴を明らかにしたもので、全編6章より構成されている。

第1章は序論である。

第2章では、共沈法を用いてPLZT、ゾルーゲル法を用いてコーディエライト、噴霧乾燥法並びに噴霧熱分解法を用いて酸化物超電導体の原料微粒子をそれぞれ微細化・均質化した状態で合成する最適条件を明らかにし、それによって各セラミックス素材に望まれる組成および組織面における焼結体特性が向上することを確認している。

第3章は、複酸化物系セラミックスの合成に際し、前もって前駆体ゲルに対し粉碎操作を適用した場合に、メカノケミカル効果が合成粉体並びに焼結体の組織や特性に及ぼす特徴について述べている。粉碎操作は、特にPLZT、酸化物超電導体については阻害要因となるが、コーディエライトでは焼結特性が向上することを明らかにしている。

第4章は、複酸化物系セラミックスの合成粉体に対する微粉碎操作で生じるメカノケミカル効果が、焼結後の焼結体組織並びに特性に及ぼす影響について述べている。微粉碎操作は、PLZT、コーディエライトでは焼結密度を低下させること、また、酸化物超電導体については均質化は促進されるが、結晶相転移を生じる場合があることを指摘している。

第5章は、酸化物超電導体を対象として、均質微粒子の利用による緻密焼結体作製およびナノ複合化による超電導特性の向上について述べている。ゾルーゲル法並びに微粉碎プロセスを応用することにより合成したサブミクロン均質微粒子を用い、緻密焼結体を作製する条件を明らかにし、その結果を応用して、超電導体マトリックス中へ常電導相を微細分散化させて超電導特性の向上を図ることが可能なことを明らかにしている。

第6章は結論である。

以上、本論文は液相法による複酸化物系セラミックス原料微粉体の合成条件と、セラミックス合成プロセスにおける微粉碎工程導入に伴うメカノケミカル効果が最終製品に与える影響を明らかにしたものであり、資源工学、素材工学の分野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。