

バンノ ヒロキ

氏 名 坂野 広樹

学 位 の 種 類 博士（工学）

学 位 記 番 号 博第1110号

学位授与の日付 平成30年3月26日

学位授与の条件 学位規則第4条第1項該当 課程博士

学 位 論 文 題 目 X線粉末回折データからの結晶構造と微細組織の解析を基軸とする
無機材料設計
(Inorganic materials design based on crystal-structure and
microtexture analyses from X-ray powder diffraction data)

論文審査委員	主 査	教授	福田 功一郎
		准教授	浅香 透
		准教授	籠宮 功

論文内容の要旨

本論文は、セラミックス材料の結晶構造と組織を解析するための強力なツールである X 線粉末回折法を用いて、原子配列に不規則性を有する一連の無機化合物（ストロンチウムサルフォアルミネートとゲルマン酸ランタンオキシapatite、及び5種類のサイアロン・アロンポリタイポイド化合物）の結晶構造と組織を解析し、その結果を基にした材料設計の指針を結晶学的見地から議論したものであり、下記の全9章から構成される。

第1章は序論であり、X 線粉末回折法の結晶構造と組織の解析に関する有効性を概説すると共に、本論文の目的と構成について述べている。

第2章では、ビーライト・イーリマイトセメントクリンカーの主要な構成鉱物であるイーリマイト ($\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$) の類縁化合物であるストロンチウムサルフォアルミネート ($\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$) に関し、結晶構造と相転移挙動を解明した。示差熱分析の結果から、降温過程の相転移温度 (= 524 K) が、昇温過程で起こる逆転移の開始温度 (= 519 K) よりも高いことを確認した。熱ヒステリシス (= -5 K) が負であることから、熱弾性的な相転移であることが示唆された。573 K における結晶構造を初めて解明し、空間群 $I23$ ($Z=2$) に属する立方晶系の構造モデルを報告した。直接法で初期構造モデルを導出し、リートベルト法と最大エントロピー法に基づくパターンフィッティング (MPF) 法で3次元電子密度分

布を求めたところ、 $[\text{SO}_4]$ 四面体を形成する O 原子の位置に不規則性が認められた。298 K における結晶構造を、直接法で初期構造モデルを導出し、リートベルト法と MPF 法で原子位置等を精密化した。空間群 $Pcc2$ ($Z = 4$) に属する当該結晶構造は、 $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$ の低温相と同型であった。 $\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$ と $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$ の単位格子体積を比較すると、前者の方が約 7% 大きい。 $[\text{Al}_6\text{O}_{18}]$ 六員環が形成する籠状構造を比較すると、前者の Al-O-Al 角が増大しており、その結果として籠状骨格構造が膨張することを解明した。

第 3 章では、 $[\text{GeO}+1/2\text{O}_2]$ ガスと La_2GeO_5 のランダム配向多結晶体の間で起こる気相-固相反応拡散法でゲルマン酸ランタンオキシアパタイト (LGO) の一軸配向多結晶体を作製し、一軸配向組織を回折法で評価した。反応拡散法では従来の配向手法とは全く異なるメカニズムで一軸配向化が進行するため、その速度論的考察が求められていた。配向多結晶体のロットゲーリングファクター (f_{00l}) の値は、生成条件に関わらず 0.94 から 0.99 の範囲でほぼ一定であった。 648 cm^{-1} 付近のラマンシフトから、LGO 結晶中に $[\text{GeO}_5]$ 多面体の存在が示唆され、不規則構造モデルの妥当性が裏付けられた。生成した配向多結晶体の厚み (l/m) は、加熱温度 (T/K) と保持時間 (t/s) を用いて関係式 $l = [\exp(-1.502 \times 10^4/T - 5.233)] \times t^{1/2}$ で表されることから、成長速度は GeO_2 成分の体積拡散によって律速される。ケイ酸ランタンオキシアパタイト (LSO) の固相-固相反応拡散と比較すると、LGO 配向多結晶体の 1748K での生成速度は、LSO 配向多結晶体の約 3 倍であることが確認できた。

第 4 章から第 8 章では、高温構造材料や新規蛍光体母体としての応用が期待される 5 種類のサイアロン (SiAlON)・アロン (AlON) ポリタイポイド化合物を合成し、それらの構造不規則性を解明した。各章で解析した化合物は 20H-AION ($\text{Al}_{10}\text{O}_3\text{N}_8$, 第 4 章)、15H-SiAlON ($\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$, 第 5 章)、27R-SiAlON ($x \sim 1.9$ の $\text{Si}_{3-x}\text{Al}_{6+x}\text{O}_x\text{N}_{10-x}$, 第 6 章)、8H-SiAlON ($x \sim 2.2$ の $\text{Si}_{3-x}\text{Al}_{1+x}\text{O}_x\text{N}_{5-x}$, 第 7 章)、12H-SiAlON ($\text{SiAl}_5\text{O}_2\text{N}_5$, 第 8 章) である。これらの粉末試料を作製し、リートベルト法と MPF 法で初期構造モデルに依存しない 3 次元電子密度分布を求めたところ、全ての結晶構造は対称中心の存在する空間群 $R\bar{3}m$ (15R-SiAlON と 27R-SiAlON) または $P6_3/mmc$ (20H-AION と 8H-SiAlON、12H-SiAlON) に属していた。さらに、各構造モデルにおける $[\text{MO}_4]$ 四面体 ($M = \text{Al}$ または (Si, Al)) において、一部の M 原子位置が二つに分割されており、原子位置の不規則性が確認された。すなわち、局所的な原子配列は対称中心が存在しない空間群 ($R\bar{3}m$ または $P6_3mc$) に属すること、さらに実際の結晶粒子は、互いに双晶の関係にあるナノサイズの分域構造によって構成されることが示唆された。単位胞中に存在する $[\text{MO}_6]$ 八面体層と $[\text{MO}_4]$ 四面体層の枚数を、それぞれ n_o と n_t とすれば、 $n_o/(n_o+n_t)$ の値は当該ポリタイポイド化合物における八面体層の存在割合に対応する。この値と a 軸長及び $c/(n_o+n_t)$ の値の間に、線形関係が成立することを初めて見出した。

第 9 章では、当該研究で得られた結果を基にして、材料設計の指針を結晶学的見地から包括的に議論することで本論文の成果を総括した。

論文審査結果の要旨

本論文は、X線粉末回折法で原子配列に不規則性を有する一連の無機化合物（ストロンチウムサルフォアルミネートとゲルマン酸ランタンオキシapatite、及び5種類のサイアロン・アロンポリタイポイド化合物）の結晶構造と組織を解析し、その結果を基にした材料設計の指針を結晶学的見地から考察したものである。

第1章では、結晶性セラミックス材料の不規則構造が特性や性能に及ぼす影響を概説し、その解明にX線粉末回折法による結晶性構造解析が有効である理由について解説している。

第2章では、ビーライト・イーリマイトセメントクリンカーの主要な構成鉱物であるイーリマイト ($\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$) の類縁化合物であるストロンチウムサルフォアルミネート ($\text{Sr}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$) に関し、結晶構造と相転移挙動を調査している。示差熱分析で降温過程の相転移温度と昇温過程で起こる逆転移の開始温度を決定し、熱弾性的な相転移であることを示している。573 Kにおける立方晶系の構造モデルを決定し、Sr原子と $[\text{SO}_4]$ 四面体を形成するO原子の位置に不規則性を発見している。298 Kにおける結晶構造は $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$ の低温相と同型であることを示している。解明した構造モデルの考察から $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{O}_{12}]\text{SO}_4$ の構造モデルにおける籠状骨格構造が、 $[\text{Al}_6\text{O}_{18}]$ 六員環内部の空間を占有するカチオンの有効イオン半径に応じて柔軟に変化する可能性を示している。これらの成果はビーライト・イーリマイトセメントクリンカーに導入可能な新規元素の可能性を示しており、学術的だけでなく実用的にも価値が認められる。

第3章では、 $[\text{GeO}+1/2\text{O}_2]$ ガスと La_2GeO_5 のランダム配向多結晶体の間で起こる気相-固相反応拡散法によるゲルマン酸ランタンオキシapatite (LGO) 多結晶体の一軸配向化メカニズムを調査し、その速度論を考察している。X線回折法で結晶方位を調査し、LGO配向多結晶体のロットゲーリングファクターが生成条件に依存せず常に高い値を示すことを報告している。また、顕微ラマン分光法でLGO結晶中の $[\text{GeO}_5]$ 多面体の存在を確認している。最終的には、生成した配向多結晶体の厚みを加熱温度と保持時間を用いた関係式で表すことに成功し、成長速度が GeO_2 成分の体積拡散によって律速されることを示している。配向多結晶体の化学組成制御に関する知見を得ており、今後の材料設計の指針を提案している。

第4章から第8章では、高温構造材料や新規蛍光体母体としての応用が期待される5種類のサイアロン・アロンポリタイポイド化合物の構造不規則性を解明している。具体的には、当該粉末試料の作製に成功し、結晶構造中の原子位置の不規則性を発見することで、実際の結晶粒子は互いに双晶の関係にあるナノサイズの分域構造から構成されることを提案している。単位胞中の $[\text{MO}_6]$ 八面体層と $[\text{MO}_4]$ 四面体層の枚数（それぞれ n_o と n_t ）から定義される八面体層の存在割合 ($n_o/(n_o+n_t)$) が、 a 軸長及び $c/(n_o+n_t)$ 値と線形関係にあることを定量的に示し、原子配列が未決定のポリタイポイド化合物群に関し、それらの格子定数を予測している。ナノサイズの分域構造に着目し、一連のポリタイポイド化合物が濃度消光の影響を低減可能な蛍光体母体として有望であることを示している。これらの成果は当該化合物の高機能化に資する知見として、今後の活用が期待される。

第9章では、本論文で解析された機能性セラミックスの不規則構造や組織を結晶学的見地から考察し、今後の材料設計の指針を提案している。

以上、本論文は今後の応用が期待される一連の無機化合物について、不規則構造や組織形成メカニズムを解明し、その結果から材料開発に資する重要な知見を得ており、学術的に高い価値を有している。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として十分に価値があるものと認められる。