

Wang, Z.C., Dupas-Bruzek, C., and Karato, S., 1999. High temperature creep of an orthorhombic perovskite-YAlO₃. Phys. Earth Planet. Inter., 110: 51-69.

工学博士宗宮重行氏の「無機材料の合成におけるハイドロサーマル反応とその応用に関する研究」に対する授賞審査要旨

天然の鉱物を合成しようとする試みは一八五〇年頃よりなされ実験が行われて来た。そのため耐熱鋼、耐熱金属のC-F-Ni鋼、C-F-Ni-W合金、C-F-Co-Mo-Ni合金などの金属の開発、モレーイ型、改良ブリッジマン型、タートル型などの高温に耐える高压容器の研究が行われ、高温高压下の鉱物合成、相平衡の研究、水晶の育成、セメント化合物の水和研究等が実施されたが、無機材料の合成に応用する研究はほとんどなされていなかった。

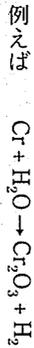
宗宮重行氏は酸化物による相平衡、高温高压状態の水共存下の無機化学反応、すなわちハイドロサーマル反応に関する基礎研究より出発し、1500°C、一万気圧までの高温高压下の実験を可能にする装置を開発作製して、金属酸化物の新しい焼結方法を発見した。この方法を無機材料の原料として好適な超微粒子の製造方法に発展させ、無機合成化学の新領域を開拓した。

I. 金属のハイドロサーマル酸化法による超微粒酸化物焼結体の作製

例えば $10 \sim 30 \mu\text{m}$ の Zr 金属粉末を 300°C 、 1000 気圧程度の高温高圧の水と Pt 管のなかで反応させると、金属粒の表面に亀裂が入り、その亀裂が発達して微粒となり、また H_2O が分解して発生する O_2 と結合し、 30mm 以下の微粒酸化物となる。 H_2 は 800°C と温度が高くなると、Pt 管の壁を通して飛散し、Pt 管は高温等方高圧下の状態にあるため、生成した酸化物は固化して焼結体となる。焼結体の粒の大きさは $3\mu\text{m}$ 程度である。このハイドロサーマル酸化法の研究は、アメリカ MIT の故 Coble 教授により比較的大きな出発粒から微粒焼結体の得られる三事例の一つに数えられ、広く世界的に宗宮氏の業績が認められている。

宗宮氏はまた高温高圧水による金属のハイドロサーマル酸化法は、

(a) 直接酸化型



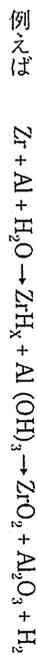
(b) 水酸化物経由型



(c) 水素化物経由型



(d) 混合型 (a)、(b)、(c) の三型のうちの二型以上の混合型である。



と四大別されることを明らかにした。これらの方法では、始めの金属粒から小さい微粒の酸化物粒が生成し、この微粒酸化物が成分の拡散により、焼結、固化、粒成長するが、微粒のため一般の焼結温度よりも低い焼結温度で焼結する。例えば ZrO_2 の場合、 1000 気圧下で焼結温度が 800°C であるため、単斜型 ZrO_2 焼結体を得られる。 ZrO_2 は 1170°C で単斜型から正方形への転移があり、従来の高い焼結温度では単斜型の焼結体は得られなかったが、このハイドロサーマル酸化法により始めて単斜型の焼結体を得られるようになった。同氏は、Zr のほか Fe、Cr、Hf、Al などの酸化物についても、数 μm の微粒から成る高密度焼結体を得ている。

II. ハイドロサーマル電気化学的方法による酸化物の合成

BaTiO_3 を BaCO_3 、 TiO_2 から空气中で合成しようとするとき、 1300°C 以上の高温を必要とし、反応生成物は温度に応じ複雑に変化する。宗宮氏は、ハイドロサーマル電気化学的方法により、高圧の容器内で例えば BaCl_2 或いは $\text{Ba}(\text{OH})_2$ の溶液中に Pt 板と Pt 板を置いて $10 \sim 100\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流を流すと、 200°C 、一時間位で BaTiO_3 の膜、或いは粒が Pt 板上に生成することを見出した。空気中の合成温度よりも低い温度で合成出来るのがハイドロサーマル電気化

学的方法の特徴であり、同氏は、 ZrO_2 、 TiO_2 などこの方法で作製している。

Ⅲ. ハイドロサーマル法によるセラミックスの侵食

セラミックスを自動車の部品として使用すると、セラミックスが高温の水蒸気と反応し性能が劣化する。このセラミックスの劣化の研究をハイドロサーマル法により実施し、 SiC 、 Si_3N_4 、 ZrN 、 ZrC などのセラミックスが高温高圧の水と反応すると、これらのセラミックスが分解することを明らかにした。この結果は、従来極めて安定と考えられていた窒化物、炭化物セラミックスが、水蒸気存在下の過酷な条件下では必ずしも安定でないことを示したもので、新素材セラミックスの分野に大きな衝撃を与えた。

Ⅳ. ハイドロサーマル法による超微粒子の合成

粒径が $0.1\mu m$ 以下で、粒度分布が狭く、球状で凝集の少ない微粒子は、高品質のセラミックスを得るために欠かせない原料である。宗宮氏はこの目的にかなう超微粒子の合成を達成するため、ハイドロサーマル酸化法、ハイドロサーマル結晶化法、ハイドロサーマル沈殿法などによって、結晶性に優れた非凝集性の微粒子から成る ZrO_2 、 HfO_2 、 Al_2O_3 、ムライトなどの単一または均一ドープ粉体の合成

に成功しており、ジルコニア粒の企業化が試みられている。(図1、図2)。

以上の研究のうち、I、II、IIIは宗宮の科学、IVは宗宮の技術といわれ国際的に高く評価されている。

V. ハイドロサーマル条件下における相平衡の達成と平衡状態図の作成
宗宮氏はハイドロサーマル反応の基礎となる研究として、 ZrO_2 含有系、 MgO 含有系、リン酸塩系、フッ化物系などについて相平衡を明らかにした。特に固相反応法ではほとんど平衡状態を達成することができない ZrO_2 - CeO_2 系、 SrF_2 - YF_3 系などの平衡状態を、ハイドロサーマル反応により初めて達成したばかりでなく、同氏の作成した多数の相平衡図は、国際的にこの分野における一つの基準となっている。

宗宮氏は国内外の招待講演のほか、国際会議の顧問、国際学術誌の編集委員の経験も多い。また、諸外国の学術雑誌及び単行本の専門書に多数同氏の論文が引用されている。以上の研究業績により、同氏はドイツ連邦共和国功労章一等十字勲章、紫綬褒章をはじめ、アメリカ Materials Research Society Award、日本化学会賞など内外の賞を受賞したほか、海外の五学会の名誉会員である。

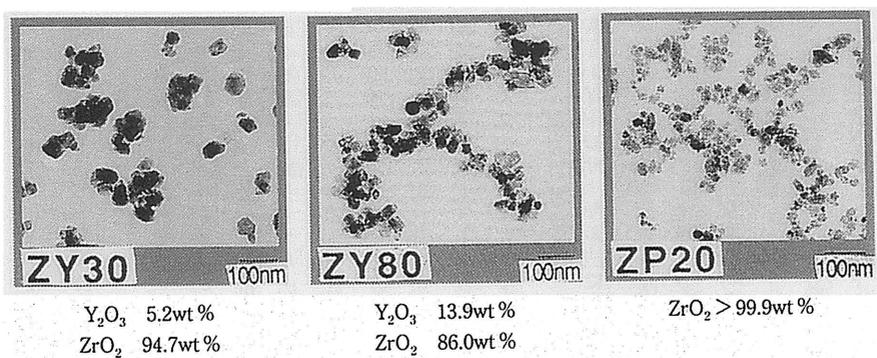


図1 ハイドロサーマル均一沈殿法によって作製された ZrO_2 粒で、 Y_2O_3 の含有量が異なる。粒一つ一つが小さく、単結晶であることがよくわかる。

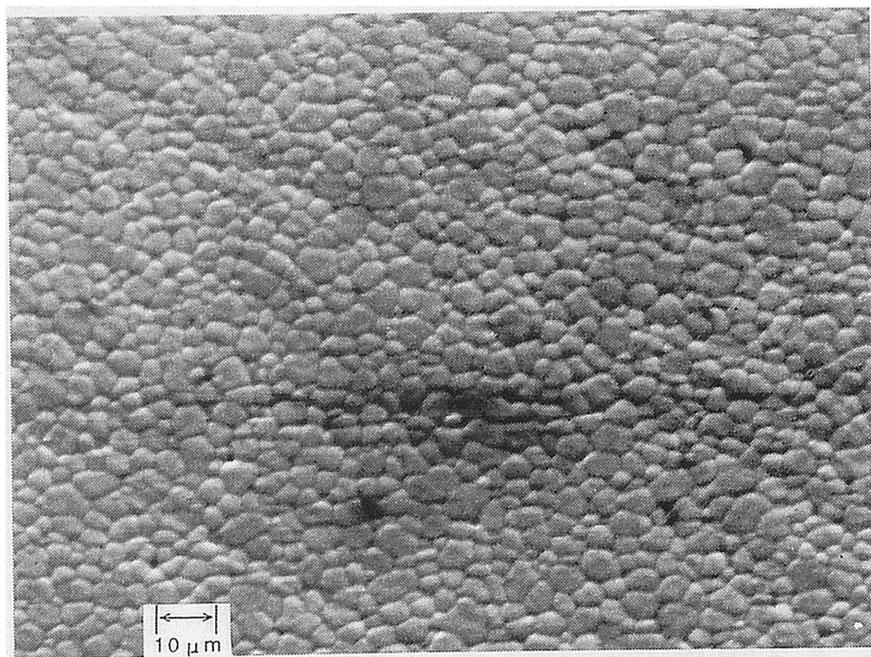


図2 ハイドロサーマル均一沈殿法で作製された ZrO_2 粒を $1400^\circ C$ 、1時間で焼結させた ZrO_2 焼結体のSEM写真で、 $3\mu m$ 以下の緻密粒の焼結体となっていることがわかる。

出願論文(下)

1. 宗宮重行¹、平野源一¹、福田保¹、沢田豊久¹、10,000kg/cm²最高1500°C#
での内熱式高圧高温焼成設計上の諸問題への応用例¹、高圧サマ¹、10[6]12
頁、pp. 16-27 (1973).
2. S. Hirano, K. Nakamura, S. Sōmiya. Graphitization of carbon in presence
of calcium compounds under hydrothermal condition by use of high gas
pressure apparatus. Proceedings of the Fourth International Conference
on High Pressure, Kyoto, 1974, pp. 418-423 (1975).
3. K. Nakamura, S. Hirano, S. Sōmiya. Hydrothermal growth of brucite
crystals. J. Am. Ceram. Soc., 58[7-8], pp. 349-350 (1975).
4. S. Hirano, S. Sōmiya. Hydrothermal reaction sintering of pure Cr₂O₃. J.
Am. Ceram. Soc., 59[12], 534(1976).
5. S. Hirano, S. Sōmiya. Hydrothermal crystal growth of magnetite in the
presence of hydrogen. J. Crystal Growth, 35, pp. 273-278 (1976).
6. M. Yoshimura, S. Sōmiya. Fabrication of dense, nonstabilized ZrO₂
ceramics by hydrothermal reaction sintering. Am. Ceram. Soc. Bull., 59,
246 (1980).
7. E. Tani, M. Yoshimura, S. Sōmiya. Hydrothermal preparation of ultrafine
monoclinic ZrO₂ powder. J. Am. Ceram. Soc., 64, C-181 (1981).
8. M. Yoshimura, S. Sōmiya. Hydrothermal reaction sintering of monoclinic
zirconia. Adv. in Ceramics, 3, pp. 455-463 (1981).
9. M. Yoshimura, S. Sōmiya. Fire zirconia powders by hydrothermal
processing. Report of Res. Lab. of Eng. Materials, Tokyo Inst. Tech., 9,
pp. 53-62 (1984).
10. 宗宮重行¹、水熱反応による酸化物微結晶合成と焼結¹、粉体および粉末
冶金¹、31, pp. 253-259 (1984).
11. H. Toraya, M. Yoshimura, S. Sōmiya. Preparation of mixed fine Al₂O₃-
H₂O₂ powders by hydrothermal oxidation. Adv. in Ceramics, 12, pp. 806-
815 (1984).
12. M. Yoshimura, T. Hiyuga, S. Sōmiya. Dissolution and reaction of yttria
stabilized zirconia crystal in hydrothermal solutions. J. Am. Ceram. Soc.,
69, pp. 583-584 (1986).
13. M. Yoshimura, J. Kase, S. Sōmiya. Oxidation of Si₃N₄ and SiC by high
temperature-high pressure water vapor. Ceramic Materials and
Components for Eng., pp. 526-536 (1986).
14. S. Sōmiya, M. Yoshimura, H. Toraya, Y. Fushii. Cubic Eu-doped hafnia
ultrafine particles crystallized under hydrothermal conditions. Z. Anorg.
Allg. Chem., 540-541, pp. 251-258 (1986).
15. 宗宮重行¹、大平弘之¹、宗宮重行¹、金風雄雄¹の水熱酸化反応¹、窯業・セラ
ミクス¹、94, pp. 1186-1189 (1986).
16. S. Sōmiya, M. Yoshimura, Z. Nakai, K. Hishimura, T. Kumaki.
Microstructure development of hydrothermal powders and ceramics.
Ceramic Microstructure '86, Eds. J.A. Pask and A. G. Evans. Plenum
Press, pp. 465-474 (1987).
17. S.E. Yoo, M. Yoshimura, S. Sōmiya. Preparation of BaTiO₃ powders by
hydrothermal anodic oxidation method. MRS Int. Mtg. on Adv. Mats., 3,
pp. 157-164 (1989).
18. M. Yoshimura, S. Sōmiya. Enhanced oxidation of Si₃N₄ and SiC by high
temperature high pressure water. MRS Int. Mtg. on Adv. Mats., 4, pp. 271-
281 (1989).
19. M. Yoshimura, S.E. Yoo, S. Sōmiya. ZrO₂ formation by anodic oxidation of
Zr metal under hydrothermal conditions. Report of Res. Lab. of Eng.
Materials, Tokyo Inst. Tech., 14, pp. 21-32 (1989).
20. S.E. Yoo, M. Yoshimura, S. Sōmiya. Direct preparation of BaTiO₃ powder
from titanium metal by anodic oxidation under hydrothermal conditions.

- J. Mat. Sci. Letter, 8, pp. 530-532 (1989).
21. M. Yoshimura, M. Hayakawa, S. Sōmiya. Reactions between ZrC or ZrN powder and high temperature-high pressure water. MRS Int. Mtg. on Adv. Mats., 4, pp. 313-318 (1989).
 22. M. Yoshimura, N. Kubodera, T. Noma, S. Sōmiya. Synthesis of Bar-ferrite fine particle by hydrothermal attrition mixing. J. Ceram. Soc. Japan, International Ed., 97, pp. 14-19 (1989).
 23. S. Sōmiya, K. Asaga, T. Hayashi. Hydrothermal ceramic very fine powders-overview. 1st China-MRS Meeting, Peking, June 22 (1990).
 24. S. Sōmiya, T. Akiba, Z. Nakai, K. Hishimura, Y. Kumaki, Y. Suwa. Hydrothermal ZrO₂ powders. J. Aust. Ceram. Soc., 26, pp. 171-175 (1990).
 25. S. Sōmiya. Hydrothermal processing of ceramics overview. Ceramics Today-Tomorrow Ceramics, Ed. P. Vincenzini, pp. 997-1004 (1991).
 26. S. Sōmiya, T. Kumaki, K. Hishinuma, Z. Nakai, T. Akiba, Y. Suwa. Hydrothermal precipitation of ZrO₂ powder. Prog. Cryst. Growth and Charact., 21, pp. 195-198 (1990).
 27. S. Sōmiya. Powders: hydrothermal preparation. Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials (Ed. R.J. Brook), Pergamon Press, Oxford, pp. 975-977 (1991).
 28. S. Sōmiya, K. Hishinuma, T. Akiba. Hydrothermal growth of ceramic powders. IUMRS-ICA94 MRS-Taiwan, pp. 623-633 (1995).
 29. S. Sōmiya, T. Murakami, S. Ochiai, M. Inoue, K. Hishinuma, T. Akiba. Hydrothermal zirconia. Fabrication and characterization of advanced materials. Proc. Third IUMRS-ICA-95, pp. 219-225 (1995).
 30. S. Sōmiya, K. Hishinuma, T. Akiba. A new materials processing-Hydrothermal processing. Bull. Materials Soc., 18(6), pp. 811-818 (1995).
 31. S. Sōmiya, K. Hishinuma, T. Akiba. Zirconia fine powder by hydrothermal process. Advanced Ceramics for Structural and Tribological Applications

(Eds. H.M. Hawthorne and T. Troczynski), pp. 61-67 (1995).
 水素結合 高圧水酸化 難溶・難溶材料

参考文献

1. S. Sōmiya (Ed.). Proceedings of the 1st International Symposium on Hydrothermal Reactions. Gakujutsu Bunkai Fukyukai, pp. 965 (1983).
2. 水素結合 高圧水酸化 難溶・難溶材料 I, pp. 117 (1986); II, pp. 120 (1986); III, pp. 90 (1987). 水素結合 高圧水酸化
3. S. Sōmiya (Ed.). Hydrothermal reactions in materials science and engineering-overview of research in Japan. Elsevier Applied Science Publishers, UK, pp. 505 (1988).
4. 水素結合 高圧水酸化 難溶・難溶材料 R. Roy (Eds.), Trans. MRS-Japan, Vol. 19B, Frontiers in materials science and engineering. Elsevier Science B.V., pp. 595-1135 (1994).
 水素結合 高圧水酸化