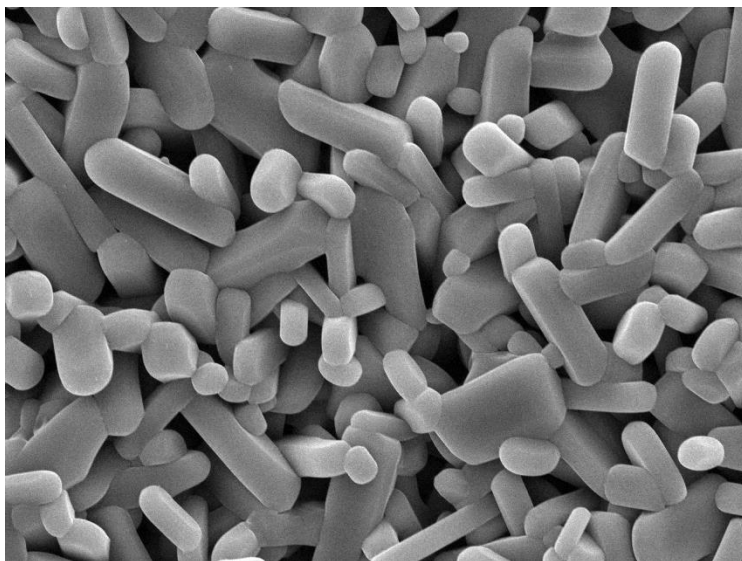


セラミックス材料工学入門

鈴木 義和



2016 年度 無機材料工学 テキスト

筑波大学応用理工学類

はじめに

本書は理工系学部の3、4年生、あるいは、学部とは別の分野に進学・就職し、セラミックス・無機材料関係の研究を始めることとなった大学院生・若手技術者を対象に、「セラミックス材料工学」を幅広い観点からわかりやすく解説することを目的に執筆されました。2016年現在、無機材料を専門とする学科は減少傾向にありますが、「セラミックス」および、より広い意味での「無機材料」の重要性はますます高まっており、従来よりも多くの学生が無機材料関連科目の履修を必要とするようになってきています。

本書は、15回／半年（週1コマ）の標準的な授業、およびその予習・復習に最適となるように15章構成にしてあります。また、解説と演習を交互に行うことで、30回／半年（週2コマ）や30回／通年（週1コマ）といった使い方も有効でしょう。本書を通じて、セラミックス・無機材料への理解を深めてください。

2016年10月

鈴木義和





…えっ、再履？
じゃ、もう半年
よろしく

目 次

1章 セラミックス概論.....	1
1.1 セラミックスと無機材料.....	1
1.2 ファインセラミックスとは.....	1
1.3 代表的なセラミックスとその用途.....	2
1.4 実際のセラミックス製品.....	3
1.5 工業原料の製造 アルミナを例に.....	5
1.6 代表的なセラミックス製造プロセス.....	7
1.7 演習	10
1章の参考資料	10
2章 セラミックスの化学と結晶構造	11
2.1 元素の周期表.....	11
2.2 s-ブロック元素.....	12
2.3 p-ブロック元素	14
2.4 d-ブロック元素	17
2.5 f-ブロック元素	17
2.6 結晶の安定性と Pauling の規則	18
2.7 イオン化エネルギーと電子親和力.....	18
2.8 電気陰性度とイオン半径.....	19
2.9 演習	19
2章の参考資料.....	19
3章 セラミックス原料鉱物.....	20
3.1 鉱物とは.....	20
3.2 元素鉱物.....	21
3.3 硫化物鉱物.....	22
3.4 ハロゲン化物鉱物.....	23
3.5 酸化物鉱物.....	23

3.6 ケイ酸塩鉱物.....	24
3.7 炭酸塩鉱物.....	25
3.8 硫酸塩鉱物.....	25
3.9 リン酸塩鉱物.....	26
3.10 演習.....	26
3章の参考資料.....	26
4章 粉体プロセス.....	27
4.1 粉末・粉体とは.....	27
4.2 セラミック粉体の特徴.....	28
4.3 セラミック粉体の構造.....	29
4.4 粉砕.....	29
4.5 乳鉢粉砕.....	30
4.6 ボールミル.....	31
4.7 造粒.....	32
4.8 演習.....	33
4章の参考資料.....	33
5章 液相プロセス.....	34
5.1 液相プロセスを用いた原料粉末の合成.....	34
5.2 沈殿法.....	35
5.3 加水分解法.....	35
5.4 水熱合成法.....	35
5.5 ゼル-ゲル法.....	36
5.6 液相プロセスを用いた薄膜作製.....	38
5.7 液相プロセスを用いたバルク体・ファイバーの作製.....	38
5.8 演習.....	39
5章の参考資料.....	39
6章 焼結プロセス.....	40
6.1 焼結の基礎.....	40
6.2 焼結に伴う物質移動.....	41
6.3 焼結過程.....	41

6.4 常圧焼結.....	42
6.5 ガス圧焼結.....	42
6.6 ホットプレス焼結.....	43
6.7 熱間静水圧加圧焼結.....	43
6.8 パルス通電加圧焼結.....	44
6.9 マイクロ波(ミリ波)焼結.....	45
6.10 反応焼結.....	45
6.11 演習.....	45
6章の参考資料.....	45
7章 単結晶育成・薄膜作製プロセス.....	46
7.1 種々の単結晶育成法.....	46
7.2 融液成長法.....	46
7.3 溶液成長法.....	49
7.4 気相成長法.....	49
7.5 種々の薄膜作製法.....	49
7.6 演習.....	51
7章の参考資料.....	51
8章 セラミックスの微構造.....	52
8.1 セラミックスの微構造.....	52
8.2 微構造観察.....	53
8.3 ソフトウェアを用いた微構造の定量評価.....	53
8.5 演習.....	55
8章の参考資料.....	55
9章 セラミックスの機械的特性.....	56
9.1 ヤング率.....	56
9.2 破壊強度.....	57
9.3 硬度.....	58
9.4 破壊靱性.....	59
9.5 演習.....	59
9章の参考資料.....	60

10章 セラミックスの電気特性.....	61
10.1 誘電性.....	61
10.2 圧電性.....	62
10.3 焦電性.....	63
10.4 強誘電性.....	63
10.5 電子伝導性とイオン伝導性.....	63
10.6 超伝導性.....	64
10.7 演習.....	64
10章の参考資料.....	64
11章 セラミックスの光学特性.....	66
11.1 透光性セラミックス.....	66
11.2 光ファイバー.....	67
11.3 蛍光体.....	68
11.4 演習.....	69
11章の参考資料.....	69
12章 セラミックスの熱的特性.....	70
12.1 融点.....	70
12.2 熱容量・比熱.....	71
12.3 熱膨張率.....	72
12.4 熱伝導率.....	72
12.5 熱衝撃抵抗.....	72
12.6 耐火物.....	72
12.7 演習.....	73
12章の参考資料.....	73
13章 セラミックス複合材料.....	74
13.1 セラミックス複合材料.....	74
13.2 繊維強化複合材料の実例.....	74
13.3 演習.....	75
13章の参考資料.....	75
14章 多孔質セラミックス.....	76

14.1 多孔質材料.....	76
14.2 多孔質セラミックスの実用例.....	77
14.3 演習	78
14 章の参考資料	78
15章 伝統的セラミックス	79
15.1 陶磁器とは.....	79
15.2 陶磁器の製造方法.....	79
15.3 ガラス	80
15.4 セメント.....	80
15.5 珪瑯(ほうろう).....	81
15 章の参考資料	81

1章 セラミックス概論

本書では、2章から14章までファインセラミックス(fine ceramics)¹を中心に取り上げ、15章では窯業建材(ceramic building materials)および伝統的セラミックス(traditional ceramics)等を取り上げます。

1.1 セラミックスと無機材料

まずは、用語の定義から始めましょう。ここまで、何度もでてきているセラミックス(ceramics)という用語ですが、岩波理化学辞典(第5版)では、「成形、焼成などの工程をへて得られる非金属無機材料をいう」、とされています。すなわち「多結晶性の非金属・無機・固体材料」のことを一般にセラミックスと呼ぶわけですが、ただ、セラミックス分野も拡張を続けており、単結晶やガラス、原料となる粉体等もセラミックスに含める場合も多く、この場合はセラミックス≡無機材料となります。この定義によれば、焼結黒鉛やダイヤモンドも広義のセラミックスに含まれます。しかし、溶液状態の無機原料をセラミックスと呼ぶことはほとんどありません²、カーボンナノチューブやグラフェン等のナノカーボンも通常はセラミックスには含めません(後述のファインセラミックスに含める、という考え方はあり得ます)。

セラミック(ceramic)と単数形にする場合は、名詞としてよりも、実際には形容詞として用いることが多いといえます。例えば、「セラミック材料」という書き方をしますが、正しい表記ながらも、やや古風な感じがします。現在では、「セラミックス材料科学」のように、「ス」まで含めて使われる場合が多いようです。歴史的に見れば、金属材料や有機材料よりかなり古くから使われているセラミックスですが、非金属(=金属ではない)、無機(=有機ではない)という定義はやや寂しい気がします。なお、セラミックス関連産業のことは、伝統的には「窯業」(ようぎょう)と呼ばれています。

1.2 ファインセラミックスとは

1993年(平成5年)には、ファインセラミックス関連用語(JIS-R1600)が制定され、以下

¹ ファインセラミックスは和製英語で、国際的にはアドバンスドセラミックス(advanced ceramics)と呼ばれることが多いとされているのですが、国内の研究者や関連企業がファインセラミックスと言い続けた結果、ファインセラミックスという用語も国際的に十分に通用するようになってきています。言葉は生き物です。

² それでも、「セラミックス原料」、と呼ぶことはあります。

のように「ファインセラミックス」が定義されています。

JIS-R1600:「ファインセラミックス」

目的の機能を十分に発現させるため、化学組成、微細組織、形状及び製造工程を精密に制御して製造したもので、主として非金属の無機物質から成るセラミックス

もともと、JIS は工業規格のため、分野が変われば対象とする範囲も変わってきますが、本書は理工学書であるため、この定義を採用しています。以下では、特に断らない限り、ファインセラミックスの意味でセラミックスを使います。

1.3 代表的なセラミックスとその用途

セラミックスは、その組成によって酸化物セラミックス(oxide ceramics)と非酸化物セラミックス(non-oxide ceramics)に大別されます。酸化物は単一の金属元素の酸化物からなる単酸化物(単純酸化物、single oxide)と複酸化物(複合酸化物、double oxide または multiple oxide)にさらに区分されます。非酸化物セラミックスの中には、窒化物(nitride)、炭化物(carbide)、ホウ化物(boride)、ケイ化物(silicide)などがさらに含まれます³。工学的な観点では、大気炉で焼成可能な(比較的安価な)酸化物と、雰囲気炉(あるいは真空炉)での焼成が必要な(高価な)非酸化物、と考えるよいでしょう⁴。

表 1.1 に代表的なセラミックスとその用途を示します。ここで、冒頭の Al_2O_3 は酸化アルミニウム(aluminum oxide)ですが、アルミナ(alumina)という慣用名が広く使われていますので、是非、そちらも覚えるようにして下さい。一般的にセラミックスは、高融点、高硬度、化学的安定性といった優れた性質を持つことから、過酷環境下での構造材料等に適しており、構造用セラミックス(engineering ceramics)としての応用が数多く開発されてきました。その一方で、電気的、磁氣的、光学的に優れた性能を発揮する場合も多く、機能性セラミックス(functional ceramics)としても広く活用されています。

表 1.1 代表的なセラミックスとその用途

	化学式	一般的な呼称	対応する天然鉱物	主な用途
--	-----	--------	----------	------

³ もちろん、複窒化物や複ホウ化物といった、より詳細な区分も可能ですがここでは割愛します。

⁴ ということは、「大気炉で焼成可能な、安価な非酸化物セラミックスの作製に成功」となれば、常識を覆した発明となるわけです。

酸化物	単酸化物	Al ₂ O ₃ ZrO ₂ MgO SiO ₂ TiO ₂ CeO ₂ ZnO SnO ₂ UO ₂	アルミナ (alumina) ジルコニア (zirconia) マグネシア (magnesia) シリカ (silica) 酸化チタン、チタニア 酸化セリウム、セリア 酸化亜鉛 酸化スズ 酸化ウラン、ウラニア	コランダム (corundum) ⁵ バデライト (baddeleyite) ペリクレーズ (periclas) 石英 (quartz) など多数 ルチル (rutile) アナターゼ (anatase) 錫石 (cassiterite)	高温材料、電子部品 高温材料、イオン伝導体 耐火物、塩基性触媒 光学材料、宝石 白色顔料 光触媒、色素増感太陽電池 ガラス研磨剤、光学膜 電子材料 (バリスタ) 透明導電膜 核燃料
	複酸化物	Na ₂ O・11Al ₂ O ₃ 3Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂ Y ₃ Al ₅ O ₁₂ BaTiO ₃ BaFe ₁₂ O ₁₉	β-アルミナ (β-alumina) ムライト (mullite) YAG チタン酸バリウム、BT バリウムヘキサフェライト	ムライト (mullite)	Na イオン伝導体 耐火物 レーザーホスト材料 誘電体、圧電体 永久磁石
非酸化物	元素	C C	黒鉛 (graphite) ダイヤモンド (diamond)	黒鉛 (graphite) ダイヤモンド (diamond)	電極、高温材料 切削工具、宝石
	窒化物	Si ₃ N ₄ TiN AlN SiAlON	窒化ケイ素 窒化チタン 窒化アルミニウム サイアロン		高温構造材料 切削工具、宝飾品 放熱絶縁材料 高温構造材料、蛍光体
	炭化物	SiC TiC W ₂ C, WC B ₄ C	炭化ケイ素 炭化チタン 炭化タングステン 炭化ホウ素	モアサナイト (moissanite)	研磨剤、高温用発熱体 切削工具、耐摩耗材 超硬工具、電極材料 原子炉制御材、耐摩耗材
	硼化物	TiB ₂ ZrB ₂ LaB ₆	ホウ化チタン ホウ化ジルコニウム ホウ化ランタン ⁶		超硬質材料 超硬質材料 高輝度電子源
	珪化物	MoSi ₂ ⁷ FeSi ₂ BaSi ₂	モリブデンシリサイド ⁸ 鉄シリサイド バリウムシリサイド		発熱体 熱電変換素子 化合物半導体

1.4 実際のセラミックス製品

それでは、実際にどのようなセラミックス製品が製造され活用されているか、実例を挙

⁵単結晶アルミナは、サファイア (sapphire) とも呼ばれます。天然鉱物のサファイアは Fe₂O₃ などの不純物を含みますが、合成品の単結晶は高純度のアルミナです。

⁶電子顕微鏡技術者を中心に、ラプロクとも呼ばれています。

⁷ケイ化モリブデンとも呼ばれます。なお、珪化物は「金属間化合物」としても分類されます。

げながら見ていきましょう。まずは、構造用セラミックスです。図 1.1 は窒化ケイ素 (silicon nitride) セラミックスを原料として作られたベアリングです。従来の軸受鋼製のベアリングに比べて、剛性、耐磨耗性、耐焼付け性、耐熱性に優れていることに加え、軽量化が可能となっています。これらにより、長寿命化や特殊環境下での利用が可能になりました。



図 1.1 ベアリング用窒化ケイ素セラミックス製品 (東芝マテリアル) (出典:セラミックス, 43 [8] 658 (2008).)

セラミックスの硬さを活かした切削工具なども、構造材料の代表例といえるでしょう。図 1.2 はその一例で、アルミナやアルミナ/炭化物複合材料、窒化ケイ素、サイアロン (窒化ケイ素にアルミナを添加した固溶体、 SiAlON) などが使われています。

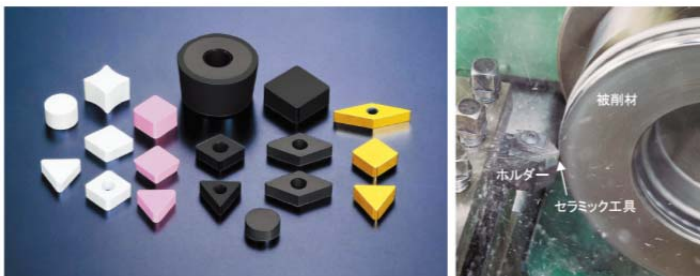


図 1.2 セラミック工具とホルダー (日本特殊陶業) (出典:セラミックス, 43 [8] 661 (2008).)

次に機能性セラミックスを見てみましょう。スマートフォンやタブレット型端末など、IT 機器の小型化・高性能化には目を見張るものがあります。その多くに機能性セラミックスが利

用されています。図 1.3 は圧電セラミックス(piezoelectric ceramics)を用いた、圧電セラミックススピーカの例です。従来の電磁式スピーカに比べて、格段の小型・軽量化が可能となり、低消費電力、非磁性などのメリットが生まれました。

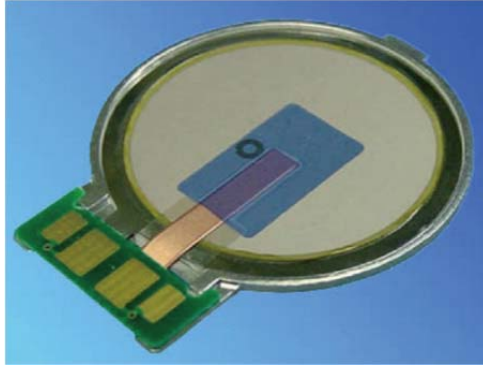


図 1.3 積層型セラミックススピーカ(太陽誘電) (出典:セラミックス, 42 [5] 396 (2007).)

また、セラミックスのもつ、優れた生体親和性をもちいて、人工骨補填材料への応用なども積極的にすすめられています(図 1.4)。

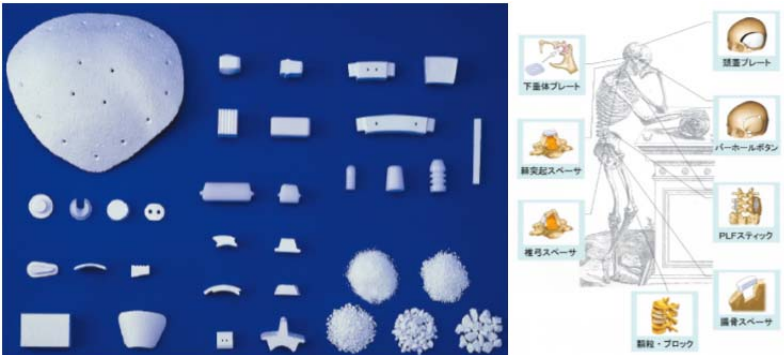


図 1.4 ハイドロキシアパタイトセラミックスを用いた人工骨補填材料(HOYA) (出典:セラミックス, 43 [11] 984 (2008).)

1.5 工業原料の製造 アルミナを例に

ここで、アルミナ(Al_2O_3)を実例に取り上げて、セラミックス原料の製造プロセスを追って

みましょう。実験室レベルでは、原料粉末として粒径がサブマイクロメートル以下の微細なアルミナ粉末を購入するところからスタートしますが、より高性能で焼結しやすい粉末を自ら合成する場合もあります⁹。工業レベルでも、セラミックス部品メーカーはアルミナ粉末を購入しますが、トン単位で取引されるため、実験室レベルに比べて重量あたり1/10~1/3程度の原料費となります。では、そのアルミナ粉末はどのように作られるのでしょうか。

アルミニウムのクラーク数 (Clarke number)¹⁰は 7.56 であり、酸素、ケイ素に次いで多く地表に存在し、その酸化物であるアルミナはシリカ (SiO₂) について多量に存在しています。工業的なアルミナ原料はボーキサイト (bauxite) および礫土頁岩 (ばんどけつがん、alumina shale) です。ボーキサイトは金属アルミニウムの原料として有名ですね。頁岩は聞きなれない言葉ですが、英語の「シェール」の方は聞いたことがあるかもしれません。石油成分や天然ガスなどの有機物を含む堆積岩の一種です。ボーキサイトは鉱石名ですが、これに含まれる主要鉱物は水和アルミナであり、ギブサイト (gibbsite, γ -Al(OH)₃)、ベーマイト (boehmite, γ -AlOOH) またはダイアスポア (diaspore, α -AlOOH) などです。不純物として種々の酸化鉄や SiO₂、TiO₂ を含むため、まずバイヤー法 (Bayer process) を用いて精製します。まずボーキサイトの鉱石を粉砕し、140°C から 250°C の加熱 NaOH 水溶液にて、アルミン酸ナトリウムとして溶解させます。ボーキサイト中のアルミナ以外の成分は溶解度が低いために、固相として分離が可能です¹¹。CO₂ ガスをバブリング (bubbling) する、あるいは Al(OH)₃ を種結晶として投入しながら冷却することにより、高純度化した Al(OH)₃ を得ることができます。最終的には、この水酸化アルミニウムを 1000°C 付近で焼成して水分を取り除き、熱力学的に安定な結晶相である α -Al₂O₃ を得ます。

ここまで、少し詳しくアルミナ原料の精製法を説明してきましたが、これには理由があります。固体物理の理論で取り扱う理想的な単結晶 Al₂O₃ (サファイア) とは異なり、焼結によって得られる多結晶アルミナは、原料の性質を色濃く受け継ぎます。原料粉末の不純物量と種類、粉末の形態や粒径、比表面積等によって最終的な製品の特性が大きく変化します。原料粉末の特性制御には、さまざまな困難が伴いますが、言い換えれば、それだけ最終製品の特性制御を可能とする自在性があるとも言えるでしょう。セラミックス原料について

⁹ 焼結性の良いもの (易焼結性といいますが)、高純度のものは、大体 10,000 円/kg 程度です。工業レベルでは、用途によって異なりますが、1,000~3,000 円/kg前後のものが使われます。

¹⁰ 地表下、約 16 km までの元素の割合を推定し、質量%で表したものです。

¹¹ 鉄を含む微粉であり、赤泥 (せきでい、red mud) と呼ばれる産業廃棄物です。

は、3 章で詳しく解説します。

1.6 代表的なセラミックス製造プロセス

セラミックスの製造プロセスについては、4～7 章で詳しく解説しますが、ここでは、代表的な製造プロセスについて紹介します。図 1.5 は、「セラミックスフィーバー」と呼ばれた時期である 1980 年代後半に確立されていた、標準的なセラミックス製造プロセスをまとめたものです。

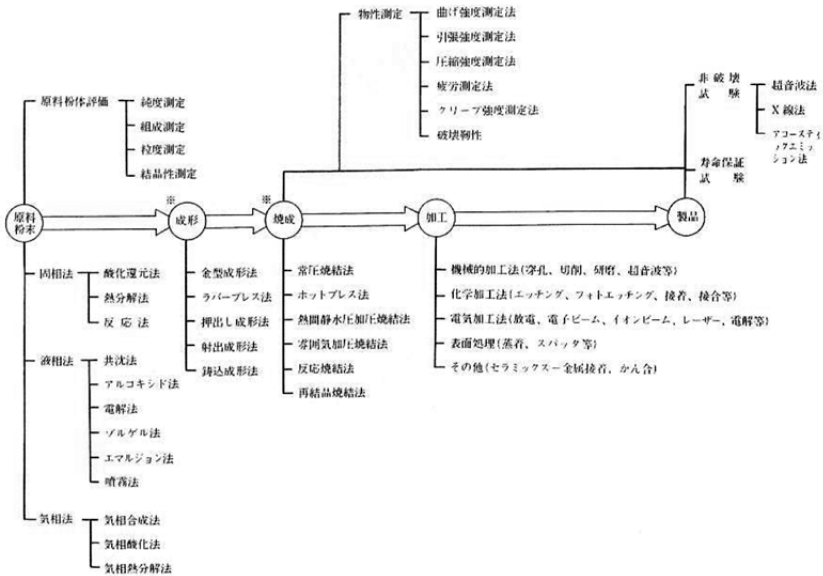


図 1.5 1980 年代前半の標準的ファインセラミックス製造プロセス (出典: ファインセラミックス基本問題懇談会報告書)

最近では、粉末冶金 (powder metallurgy) 的な焼結プロセスを経ずにバルクセラミックス (bulk ceramics) や薄膜セラミックス (ceramic thin films) を製造する方法も開発されていま

すが、やはり基本は、「原料粉末の調製¹²」、「成形¹³」、「焼成・焼結¹⁴」、「加工」、「製品検査」の工程となります。粉末原料がバルク状の固体へと変化する焼結の駆動力は、主に表面エネルギーの低下によるものです。粉末原料が細かければ細かいほど、バルク体よりも大きな表面エネルギーを持っているわけですから、焼結が起こりやすくなります。しかし、原料粉末の比表面積が大きいからと言って、必ずしも焼結性が良くなるわけではありません。微細すぎる粒子は凝集して固まり(2次粒子)を作りやすく、また、導電性のない粒子は静電気を帯びて流動性が低下し、成形しにくくなります。このため、焼結原料に適したサイズ(一般にサブミクロンから数ミクロン程度)の原料粉末を用いるとともに、工業プロセスでは、造粒(**granulation**)と呼ばれる流動性の良い主に球状の2次粒子を調製することがあります。

次に成形ですが、単純形状で、比較的サイズの小さい場合(数 mm～数 cm 程度)は、金型成形法が用いられます。より高密度な成形体を作るためには、粉末(あるいは予備成形体)をゴムやプラスチック製の袋に詰めて、静水圧を用いて等方的に加圧する、冷間静水圧成形法(**cold isostatic pressing (CIP)**)¹⁵が用いられます。最終製品が棒状で、生産効率を上げたい時には、押し出し成形法¹⁶が用いられます。プラスチック製品と同様の可塑性があり、連続的に多くの成形体を作る必要がある場合には、射出成形法が用いられることもあります。また、大型部材や複雑形状の部材を寸法精度良く作りたい場合には、スラリー(セラミックス粉末が液体中に均一かつ高密度に分散した泥状の混合物)を石膏製の型に流し込み、水分を型に吸わせることで成形する、鑄込み成形法も用いられます。

次に焼結ですが、酸化物セラミックスで雰囲気制御が不要の場合には、大気中での常圧

¹² 「調製」と「調整」は、専門家でもときどき間違えることがあるのですが、何かを作るとき(**preparation**)は調製、何かを整えるとき(**adjust, control**)は調整と覚えておくとうまいでしょう。原料粉末は「調製」されますが、粉末が分散した懸濁液の pH は「調整」されます。ほかにも、「作製」と「作成」などは使い分けが必要です。「サンプルの作製」、「発表スライドの作成」といった具合です。

¹³ 「成形」と「成型」も使い分けが難しい用語です。どちらも広く使われますが、「成形」(**shaping**)は、型の有無にかかわらず、形をつくるときに使われます。「成型」(**casting, molding, compacting**)は、型にはめて物を作ることで、流動性の高い液状のものからの成型には主に **cast** が、粉末状のものからの成型は **molding** や **compacting** が使われます。

¹⁴ 「焼成」(**firing**)と「焼結」(**sintering**)については、ほぼ同じ意味で使う場合と、使い分ける場合があります。焼成は、高温加熱によって焼いて固めるという意味で使われますが、必ずしも緻密化(高密度化)するわけではありません。焼結は、焼成よりもさらに緻密化する場合に用いられます。セラミックスの中でも分野によって用語の使い方が幾分こととなります。焼結を伴わない温度範囲での粉末の熱処理プロセスは、仮焼(かいしょう、**calcination**)と呼ばれます。本来は、煨焼と書きます。

¹⁵ ラバープレス法とも呼ばれます。

¹⁶ ソーセージやスパゲッティの麺を作るときの方法と同じです。セラミックスの製造の多くの部分は、食品加工に通じるものがあり、「料理が得意な人ほどセラミックス部材の作製がうまい」とも言われています。

焼結法が用いられます。雰囲気制御や加圧装置が不要なため、コストの点で有利です。高融点かつ共有結合性の高い、炭化ケイ素や窒化ケイ素など、緻密化させにくい材料の場合には、原料粉末を高強度炭素製の型枠に詰め、上下方向から加圧しながら焼結する、ホットプレス法 (hot-pressing, HP) が用いられます。炭素製の型が用いられること、また、非酸化物を主に焼結することから、通常、ホットプレス法は真空下あるいは不活性ガス雰囲気下で行われます。ホットプレス法では、円盤状や直方体状の単純な形状しか作ることができず、緻密化した後の加工に非常に手間とコストがかかるため、実際の工業プロセスではホットプレスの利用はあまり好まれません。しかし、高性能な材料がどうしても必要で、コストを上回るメリットがある場合には用いられます。なお、最近では、ホットプレス法を改良した、放電プラズマ焼結法 (spark plasma sintering, SPS) も広く研究されています。

熱間静水圧加圧焼結法 (hot isostatic pressing, HIP) は、粉末成形で説明した冷間静水圧加圧成形法を高温下に適用したもので、数 10 から 200 MPa 程度 (100 から 2000 気圧程度) の高圧をかけながら焼結を行うものです。圧力媒体にはアルゴンなどのガスが用いられます。ガス圧が比較的小さい場合は、雰囲気加圧焼結 (ガス圧焼結) とも呼ばれます。

このほか、最終製品の目的化合物の合成と焼結を、同じ加熱プロセス中で行う反応焼結法 (reactive sintering) などは、常圧焼結やホットプレス焼結など、種々の焼結法と組み合わせて用いられます。

セラミックスは一般に硬くて脆く、難加工性材料の典型といえるものです。人工ダイヤモンドを砥粒に使った機械加工が主に用いられますが、導電性のあるセラミックスの場合は、金属加工で用いられる放電加工法を用いることも可能です。後加工の工程をできるだけ減らすために、狙った最終形状になるように成形の段階で複雑形状を精密にデザインするニアネットシェーピング (near net shaping) も盛んになってきています。特に大型で複雑形状が必要な衛生陶器などでは、このニアネットシェーピングがますます高度化しています。

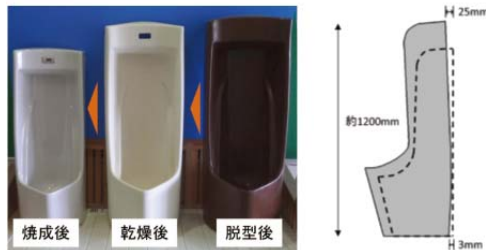


図 1.6 衛生陶器の焼成前後での形状推移。寸法変化を逆算して成形する(TOTO) (出典:セラミックス, 48 [8] 623 (2014).)

1.7 演習

問1 アルミナ精製に用いられるバイヤー法を簡単に説明してください(100字程度)。

問2 典型的なセラミックス製造プロセスはどのようなものですか。原料粉末から焼結体に至るまでのプロセスを簡単に説明してください(200字程度)。

1章の参考資料

- (1) ファインセラミックス事典編集委員会編、「ファインセラミックス事典」、技報堂出版 (1987).
- (2) 岡田 清、「セラミックス原料鉱物」、内田老鶴圃 (1990).
- (3) Büchenerら、「工業無機化学」、東京化学同人 (1989).
- (4) 日本セラミックス協会編、「これだけは知っておきたいファインセラミックスのすべて(第2版)」、日刊工業新聞社 (2005).
- (5) 掛川一幸、山村 博、植松敬三、守吉祐介、門間英毅、松田元秀、「機能性セラミックス化学」、朝倉書店 (2004).

2章 セラミックスの化学と結晶構造

無機材料の大きな特徴は、取り扱う元素の種類が豊富であることです。もちろん金属材料や有機材料でも多種の元素が用いられますが、無機材料では、「周期表の端から端までを使い尽くす」といっても過言ではありません¹⁷。2章では、まず、構成成分である元素を周期表の族ごとに俯瞰的に眺めてみます。その背景知識をもとにイオン性結晶(特に酸化物)を中心とする代表的なセラミックス材料の結晶構造を解説します。

2.1 元素の周期表

まずは、元素の周期表(periodic table)のおさらいです。元素を原子番号 Z の順に1族から18族として並べることで化学的性質が類似した元素が縦に並びます。

族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
周期	(1A)	(2A)	(3A)	(4A)	(5A)	(6A)	(7A)	(8)	(8)	(8)	(1B)	(2B)	(3B)	(4B)	(5B)	(6B)	(7B)	(0)
1	1H																	2He
2	3Li	4Be											5B	6C	7N	8O	9F	10Ne
3	11Na	12Mg											13Al	14Si	15P	16S	17Cl	18Ar
4	19K	20Ca	21Sc	22Ti	23V	24Cr	25Mn	26Fe	27Co	28Ni	29Cu	30Zn	31Ga	32Ge	33As	34Se	35Br	36Kr
5	37Rb	38Sr	39Y	40Zr	41Nb	42Mo	43Tc	44Ru	45Rh	46Pd	47Ag	48Cd	49In	50Sn	51Sb	52Te	53I	54Xe
6	55Cs	56Ba	57-71	72Hf	73Ta	74W	75Re	76Os	77Ir	78Pt	79Au	80Hg	81Tl	82Pb	83Bi	84Po	85At	86Rn
7	87Fr	88Ra	89-103															

p-ブロック元素
d-ブロック元素
s-ブロック元素
f-ブロック元素

ランタノイド	57La	58Ce	59Pr	60Nd	61Pm	62Sm	63Eu	64Gd	65Tb	66Dy	67Ho	68Er	69Tm	70Yb	71Lu
アクチノイド	89Ac	90Th	91Pa	92U	93Np	94Pu	95Am	96Cm	97Bk	98Cf	99Es	100Fm	101Md	102No	103Lr

図 2.1 元素の周期表(104番以降については省略しています)。セラミックス材料で使用頻度の低い元素および超ウラン元素は、文字をグレーにしてあります。

¹⁷ 東京工業大学名誉教授で、多くのセラミックス関連図書を執筆されているか藤誠軌(かとうまさのり)先生は、「先進セラミックス材料を汎元素材料(pan-elemental materials)と定義してはどうか」と提唱されています。

2.2 s-ブロック元素

周期表の1族と2族がs-ブロック元素と呼ばれます。化学的性質に重要な影響をもつ最外殻軌道に、1個電子が入ったものが1族、2個電子が入ったものが2族です。水素(hydrogen, H)は便宜的に1族に置かれていますが、その化学的性質はリチウム(lithium, Li)、ナトリウム(sodium¹⁸, Na)、カリウム(potassium, K)などのアルカリ金属(alkali metal)とは大きく異なります。ただ、電子を1つ失って1価の陽イオン(cation)を作りやすいという点ではアルカリ金属に近いと言えますので、多くの周期表ではこの位置に置かれています。セラミックス材料では、プロトン(水素イオン)伝導体などに使われています¹⁹。

1族のリチウム、ナトリウム、カリウムはそれぞれ1価の陽イオンになりやすく、LiOH、NaOH、KOHなどの塩基性(アルカリ性)化合物を作ります。塩基性は原子番号が大きくなるにつれて(周期が下になるにつれて)大きくなります²⁰。

Li⁺イオンは特にイオンのサイズが小さく、結晶中であっても比較的動きやすいことから、Liイオン電池として広く用いられています²¹。また、Na⁺イオンを選択的に通すベータアルミナ²²を用いたナトリウム硫黄電池も実用化されています。

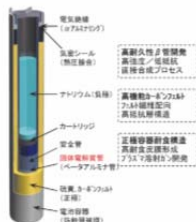


図 2.2 ナトリウム硫黄電池の単セル(日本ガイシ)。(出典:セラミックス, 42 [8] 613 (2007).)

Li₂O、Na₂O、K₂Oなどの酸化物も存在しますが、空気中の水分や二酸化炭素を吸収しやすいため、セラミックス原料としてはあまり用いられません。アルカリ金属酸化物を成分に

¹⁸ 日本人にとって、非常に間違えやすいのですが、ナトリウムは英語では sodium となります。カリウムは potassium です(綴りに s が 2 つあるのに要注意)。もともと日本の化学は主にドイツから取り入れられた経緯があり、日本語での元素の呼び方の多くがドイツ式のまま残されました。

¹⁹ 多結晶シリコン半導体中のダングリングボンド(結合に関与していない電子による結合手)をパッシベーション(終端化)する際などにも用いられます。

²⁰ すなわち、1価の陽イオンになる傾向がより強くなり、水溶液中では水酸化物イオン OH⁻を放出しやすくなります。

²¹ リチウム資源の制約から、その代替としてのナトリウムイオン電池も研究が進められています。

²² 実際には、純粋なアルミナではなく、Na₂O・11Al₂O₃ (β-alumina) あるいは Na₂O・5-7Al₂O₃ (β'-alumina) で表される複酸化物です。

含む複酸化物セラミックスを作るための原料としては、取扱い易さの点から、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 などの炭酸塩が広く用いられています。

酸化物以外では、フッ素 (fluorine, F)、塩素 (chlorine, Cl)、臭素 (bromine, Br)、ヨウ素 (iodine, I) などのハロゲンとの化合物 (ハロゲン化物, halide) が光学結晶やフラックス (flux)、単結晶を作るための低融点の融剤などに用いられています。

アルカリ金属のハロゲン化物は、陽イオンと陰イオン (anion) のイオン半径が近い場合は CsCl (cesium chloride) 構造²³、イオン半径の差が大きい場合は、NaCl (sodium chloride) 構造をとります (図 2.3-2.4²⁴)。CsCl 構造は、2 つの単純立方格子が重なりあったもの、NaCl 構造²⁵ は 2 つの面心立方格子が重なりあったものとして考えることができます²⁶。NaCl 構造はイオン半径の比が 0.41 から 0.73 の間のときに現れます。

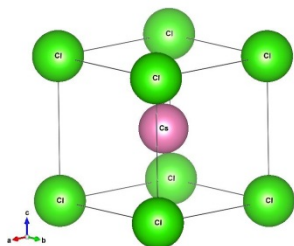


図 2.3 CsCl 構造 ($a=4.123 \text{ \AA}$)

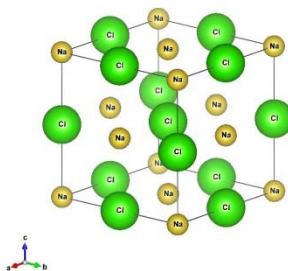


図 2.4 NaCl 構造 ($a=5.641 \text{ \AA}$)

次に2族ですが、ベリリウム (beryllium, Be) は2族の中では少し特殊で、無水物の場合は 2 価の陽イオンになるよりは、2 価の共有結合を作りやすく、後述の p-ブロック元素に少し似た性質を示します。金属 Be は、X 線管の窓にも使われていますが、猛毒のため取扱いに厳重な注意が必要です。酸化物は特殊用途で用いられることがあります。

マグネシウム (magnesium, Mg)、カルシウム (calcium, Ca)、ストロンチウム (strontium, Sr)、バリウム (barium, Ba)、ラジウム (radium, Ra) は 2 価の陽イオンになりやすく、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は弱

²³ 金属学の分野では、B2 構造とも呼ばれます。

²⁴ 門馬先生、泉先生による結晶描画フリーソフト VESTA Ver 3.21 を使って描いています (J. Appl. Cryst. 44, 1272-1276 (2011).) このソフトの使い方は、<https://staff.aist.go.jp/nomura-k/japanese/itscgallery.htm> のサイトで紹介されています。

²⁵ 金属学の分野では、B1 構造とも呼ばれます。

²⁶ このような部分的な格子を、副格子 (sublattice) と呼びます。

塩基性、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以降は強い塩基性を示します。カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウム の 4 元素は、アルカリ土類金属 (alkali-earth metal) と呼ばれ、互いに似た性質を示します²⁷。酸化物である MgO や CaO は、2 価のイオン結合をもつことからアルカリ金属と比べて酸素との結びつきが強く、高融点を示すことから耐火物セラミックス等に用いられます²⁸。また、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba はさまざまな複酸化物の構成元素として用いられています。例えば、ペロブスカイト²⁹ (perovskite) 構造をもつ BaTiO_3 等のセラミックスは、「機能性の宝庫」とも呼ばれる代表的な電子材料となります (詳細は 10 章で説明します)。単純酸化物および複酸化物セラミックスを作るための原料としては、アルカリ金属同様に、取扱い易さの点から MgCO_3 、 CaCO_3 、 BaCO_3 等の炭酸塩が多く用いられますが、アルカリ金属ほどは酸化物が不安定ではないため、 MgO 粉末や CaO 粉末も用いられることがあります。

2.3 p-ブロック元素

周期表の 13 族から 18 族までが p-ブロック元素と呼ばれます。13 族から 18 族は、p 軌道が順次満たされてゆき、p 電子の数が元素の性質を決めるうえで支配的となることから、このように呼ばれています。

13 族のうち、ホウ素 (boron, B) は非金属元素で、それ以外のアルミニウム (aluminum³⁰, Al)、ガリウム (gallium, Ga)、インジウム (indium, In)、タリウム (thallium, Tl) は金属元素です。このうち、Tl は毒性が強いため、取扱いには特別の注意が必要です。ホウ素は共有結合を作りやすく、化学結合の多様性から、ユニークな化合物群を形成します。特に、金属元素との化合物であるホウ化物 (boride) は、高温構造材料や種々の機能材料として応用されています。13 族元素のイオンの価数は主に 3 価であるため、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 In_2O_3 、 Tl_2O_3 などの酸化物を作りますが、Tl については 1 価が安定であるため、 Tl_2O という酸化物が存在します。

セラミックスとして特に重要な $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は、図 2.5 に示す結晶構造を持ちます³¹。コランダム (corundum) 構造とも呼ばれ、菱面体晶ですが、通常、六方晶として描かれるので、*a* 軸と *b*

²⁷ Be と Mg をアルカリ土類金属に含める場合もあります。

²⁸ MgO 、 CaO 、 BaO は NaCl 構造をとります。

²⁹ 化学やセラミックスの分野ではペロブスカイト、固体物理の分野では、ペロフスカイトと呼ばれます。物理の人は「濁りのない」綺麗なものが好きなのでしょうか、という冗談はさておき、由来はロシアの鉱物学者の名前ですので、ペロフスカイトの方が原音に近いようです。

³⁰ 米語綴りでは、aluminum、イギリス英語綴りでは aluminium となります。

³¹ Ga_2O_3 、 Cr_2O_3 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ などと同じ結晶構造です。

軸のなす角は 120 度です。この構造では、六方最密充填した酸素イオンが作る八面体空隙 (6 配位) の 2/3 を Al^{3+} イオンが占めています。

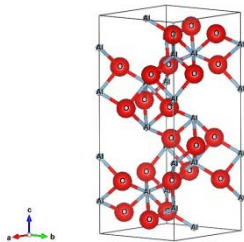


図 2.5 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 構造

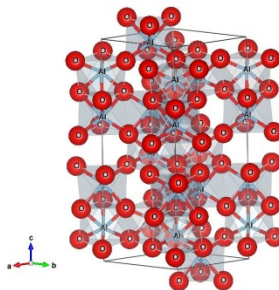


図 2.6 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 構造の配位多面体表示

14 族には、炭素(carbon, C)、ケイ素(silicon, Si)、ゲルマニウム(germanium, Ge)、スズ(tin, Sn)、鉛(lead, Pb)が並んでいます。炭素、ケイ素、ゲルマニウム、 α -スズ(13°C以下で安定相)はダイヤモンド(diamond)構造をとります³²。これは、これらの化合物中での共有結合が、四面体構造をもつ sp^3 混成軌道(hybridized orbital)をもつことに対応しています。

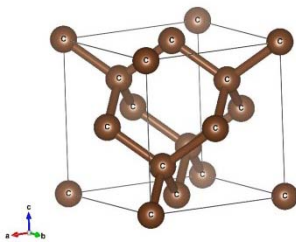


図 2.7 ダイヤモンド構造

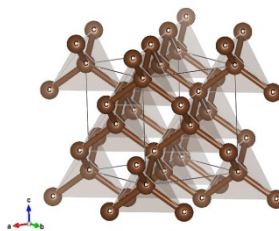


図 2.8 ダイヤモンド構造の配位多面体表示

酸化物としては SiO_2 、 GeO_2 、 SnO_2 などの酸化物に加え、 SnO や PbO などの 2 価の酸化物があります³³。スズ(II)化合物(酸化数 2 のスズ、 SnO など)は酸化されやすく、スズ(IV)

³² もちろん、炭素はこれ以外にもグラファイト構造やフラーレン、グラフェン、ナノチューブ構造もとります。

³³ 13 族の Tl 同様に、下の方の周期では酸化数の少ない酸化物がより安定になります。

化合物(酸化数4のスズ、 SnO_2 など)になりやすいという傾向があります。シリカ(SiO_2)は極めて多くの結晶構造をもちますが³⁴、代表的なものには、石英(quartz)やクリストバライト(cristobalite)などがあります。

14 族では、ダイヤモンド関連構造として、 ZnS に代表される立方晶の閃亜鉛鉱(zinc blende)構造があります。これは、 Zn の面心立方格子と、これから $1/4$, $1/4$, $1/4$ だけ移動させた S の面心立方格子を重ね合わせた構造です。代表的な高温構造材料である β - SiC や、III-V 化合物半導体である GaP 、 GaAs 、 InP 、 InAs 、II-VI 化合物半導体である CdS 、 CdSe 、 CdTe 、 ZnSe 、 ZnTe など多くの化合物が閃亜鉛鉱構造をもちます。また、 ZnS は六方晶のウルツ鉱構造(wurtzite)としても産出し、青色ダイオード材料としても有名な窒化ガリウム(GaN)などもウルツ鉱構造をとります。

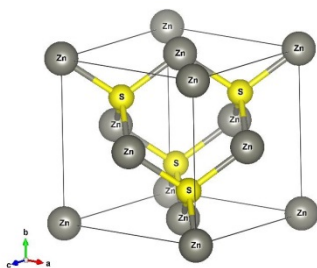


図 2.9 閃亜鉛鉱構造

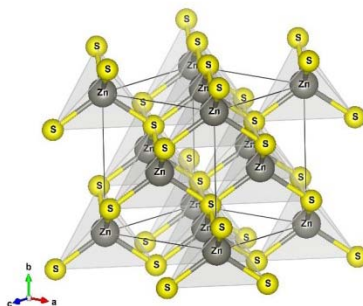


図 2.10 閃亜鉛鉱構造の配位多面体表示

15 族には窒素(nitrogen, N)、リン(phosphorus, P)、ヒ素(arsenic, As)、アンチモン(antimony, Sb)、ビスマス(bismuth, Bi)という、機能性セラミックスや化合物半導体には欠かせない元素が並びます。13 族と組み合わせた III-V 化合物半導体や、窒化ケイ素(silicon nitride, Si_3N_4)といった構造用セラミックスに用いられています。近年では、鉄系超伝導体フィーバーを受け、窒化物、リン化物、ヒ化物、アンチモン化物、ビスマス化物を総称して、ニクタイト(pnictide³⁵)と呼ばれることが多くなりました。

³⁴ それぞれの構造は、多形(polymorph)と呼ばれます

³⁵ p を発音しないことが多いですが、理化学辞典にはプニクチドという読みで登録されています。

16 族の元素は、カルコゲン(chalcogen)と呼ばれており、「造鉱石元素」を意味しています³⁶。酸化物(oxide)や硫化物(sulfide)は、種々の鉱石の主要成分となります。Se や Te は II-VI 化合物半導体として広く用いられています。

17 族の元素は、ハロゲン(halogen)と呼ばれており、ハロゲン化合物は色々な鉱石の成分となっています。特に 1 族との組み合わせで比較的低融点の化合物ができるため、単結晶合成の際の融剤(フラックス)として用いられています。

18 族は不活性ガスであるため、セラミックス材料そのものには使われませんが、極低温の寒剤(液体ヘリウム)、合成・焼結のための不活性雰囲気(アルゴンガス雰囲気)、比表面積測定のためのプローブ分子(クリプトン吸着)、光触媒機能測定のための光源(キセノンランプ)など、材料研究に欠かせない元素となっています。

2.4 d-ブロック元素

d-ブロック元素では、縦方向の族の類似性だけではなく、横方向の周期の類似性も顕著になります。とくに、8, 9, 10 族(旧 8 族)は、それぞれ似通った化学的性質をもっています。遷移元素(transition elements)と呼ばれることからわかるように、さまざまな価数の化学状態をとることから、触媒材料、酸化還元試薬などさまざまな機能性材料に活用されています。なお、12 族元素、すなわち亜鉛(zinc, Zn)、カドミウム(cadmium, Cd)、水銀(mercury, Hg)は d-ブロック元素ですが、d 軌道が 10 電子で満たされているために価数変動が起こりにくく(常に 2 価)、典型元素に分類されることもあります。結晶構造はあまりにも多岐にわたるため本章では詳細は割愛しますが、9 章以降の各論の部分で適宜解説します。

2.5 f-ブロック元素

f-ブロック元素のうちのランタノイド(原子番号 57 から 71)と、3 族のスカンジウム、イットリウムを合わせた計 17 元素を希土類元素(rare earth element)と呼びます。ランタノイドは、原子番号が大きくなるにつれてイオン半径や原子半径が少しずつ小さくなることから、機能性材料の特性チューニングに適しており、ランタノイドの微量添加による特性改善はセラミックス研究の定番となっています。

³⁶ 酸素はカルコゲンに含めないこともあります。

2.6 結晶の安定性と Pauling の規則

結晶構造解析ソフト RIETAN で著名な泉富士夫先生は、結晶の安定性についての 11 の基本的ルールを挙げておられます³⁷。このうち 1 から 5 が Pauling の規則に対応しています。以下、「11 のルール」を引用します。

1. Pauling の第 1 則：各陽イオンのまわりに、陰イオンが配位して多面体をつくる。その場合の陽イオン- 陰イオン間の距離はそれらの半径の和により、また陽イオンの配位数は陽イオンと陰イオンの半径比により決まる。
2. Pauling の第 2 則(静電原子価則)：安定な構造においては、陰イオンを取り囲むすべての隣接した陽イオンから陰イオンにとどく結合の総和が陰イオンのもつ電荷に等しい。すなわち安定な構造では、それぞれのイオンのもつ電荷が可能なかぎり最近傍のイオンのもつ逆の電荷によって中和されている。言い換えれば電気的なひずみが可能な最小体積に局限されることによって、静電的なポテンシャル・エネルギーが最低になっている。
3. Pauling の第 3 則：構造中での 2 個の陰イオン多面体に共通な稜、とくに共通な面の存在は、その構造を不安定にする。この効果は高い原子価と少ない配位数をもつ陽イオンにおいて大きく、とりわけ半径比がその多面体の安定度の最低値に近いときに大きい。
4. Pauling の第 4 則：違った種類の陽イオンを含む結晶では、高い原子価で少ない配位数をもつ陽イオンは、たがいにそのまわりの多面体を共有しない傾向がある。
5. Pauling の第 5 則：一つの結晶中では、本質的に違った種類の構成要素の数は少なくなる傾向がある。
6. 陰イオンのまわりの陽イオンの規則正しい配位は一般に起こらない。その理由は、一般に小さな陽イオンはたがいに接触することなく、そのイオン半径の和よりずっと離れているからである。
7. 固溶体ができるためには、同形は必要条件でも十分条件でもない。原子的置換を支配する要因は原子あるいはイオンの大きさであって、置換するイオンの電荷や化学的性質の類似は二義的な因子にすぎない。
8. 電荷の異なるイオンの原子的置換では、電気的中性を保つために、これに伴う置換あるいは酸化状態の変化が構造のどこかで同時に起きなければならない。
9. 固溶体においては、置換するイオンは構造に大きな歪を与えずに格子点を占めることができなければならない。イオン半径の差が小さいほうのイオンの 15%より小さければ、常温において広範囲における置換が期待できる。ただし温度が高くなると、置換の許容範囲は広がる。
10. イオンの電荷の差が 1 より大きく、しかも酸化状態が変わりうる原子が結晶中に含まれていないときは、たとえイオンの大きさが適当であっても、イオン置換はほとんどあるいはまったく起きない。このような置換に伴い電気的中和を保つのが困難になることが、理由の一つとして挙げられる。
11. あるイオンがそれと似た大きさをもつ別のイオンを置換できる程度には、元素の電気陰性度が重大な影響力をもっている。電気陰性度はその元素が共有結合を作りやすいかどうかを示す尺度にほかならない。

2.7 イオン化エネルギーと電子親和力

遊離した気体状の原子から、もっともゆるやかに結合している電子を取り除くのに必要

³⁷ 泉富士夫、「無機化合物の結晶構造の安定性と評価法」、京都工芸繊維大学講義資料(2003/7/24)
http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/rietan/fujiiozumi/rietan/crystallogr/inorg_comp.pdf

なエネルギーをイオン化エネルギー (ionization energy) と言います³⁸。1 個目、2 個目、3 個目の電子を除去するエネルギーをそれぞれ、第一、第二、第三イオン化エネルギーと呼びます。陽イオンになりやすいかどうかは、このイオン化エネルギーで定量的に判断できます。一方、中性の気体状原子に電子を付け加える最に放出されるエネルギーを電子親和力 (electron affinity) と呼びます。

2.8 電気陰性度とイオン半径

化合物中の原子が電子を引き付ける傾向を定量的に表したものが電気陰性度 (electronegativity) です。共有結合は電気陰性度の差が小さい原子間で、イオン結合は電気陰性度の差が大きい原子間で形成されます。

酸化物やハロゲン化物など、イオン性の高い結晶ではイオンを球体近似し、そのサイズを数値化して表すことができます。イオンの価数や配位数(周りを何個のイオンが取り囲んでいるか)によって数値が変動します。近年では、R.D. Shannon のイオン半径³⁹が良く使われています。Shannon のイオン半径が求められていない場合は、Pauling や Ahrens のイオン半径も用いられます。

2.9 演習

問 1 CsCl 構造と NaCl 構造を図示し、その違いを説明してください(100 字程度)。

問 2 閃亜鉛鉱構造について説明してください。(150 字程度)。

2章の参考資料

- (1) J. D. Lee, 「リー無機化学」、東京化学同人 (1982)。
- (2) Atkins, 「シュライバー・アトキンス無機化学(上)・(下)第4版」、東京化学同人(2008)。
- (3) F. S. ガラッソー, 「図解ファインセラミックスの結晶化学」(第3版)、アグネ技術センター (2002)。

³⁸ イオン化ポテンシャルとも呼ばれます。

³⁹ Acta Cryst., **A32**, 71 (1976)。

3章 セラミックス原料鉱物

1章ではセラミックス概論の一環として、ボーキサイトをバイヤー法で精製し、アルミナ粉末を得る方法を学びました。3章ではもう少し詳しくセラミックス原料鉱物について学びます。

3.1 鉱物とは

本章でも、用語の定義からはじめましょう。原料鉱物の「鉱物」(mineral)とは何でしょうか。岩波理化学辞典(第5版)では、「天体の地殻に産する非生物で、ほぼ均質で一定の化学的および物理的性質をもつ物質。ほとんどが結晶質の無機物。メタミクト状態 (metamict state)⁴⁰にある非晶質のもの、液体のもの(自然水銀)、こはくのように有機物の鉱物もある。主に化学組成、結晶化学的な分類がなされ、化学組成はケイ酸塩、炭酸塩、酸化物、硫化物などが多い。約4000種あるが、岩石を構成する造岩鉱物としてしばしば産出するものは約50種に限られている。毎年新鉱物種が発見されている。」と解説されています。

東京工業大学教授の岡田清先生は著書「セラミックス原料鉱物」の中で、もう少し端的な定義を与えられており、「自然界で生物が直接的な関係をもたない過程で生成した、物理的・化学的により均質で一定の化学式をもつ物質であり、無機物で常温・常圧のもとで結晶質の固体である」、としています。この定義は下記の米国結晶学会^{41,42}の定義にもほぼ対応しています。表3.1に鉱物中に含まれる主な構成元素を示します。

- (1) Naturally occurring
- (2) Stable at room temperature
- (3) Represented by a chemical formula
- (4) Usually abiogenic (not resulting from the activity of living organisms)
- (5) Ordered atomic arrangement

⁴⁰ こちらも、岩波理化学辞典(第5版)によれば、「放射性元素の鉱物、および非放射性元素を主成分とする鉱物に主成分元素の一部を放射性元素が置換して含まれているとき、放射壊変に伴う高い運動エネルギーをもつ α 粒子によって、鉱物の構造の破壊がおきる。この場合、外形はもとの結晶形を保ちながら、内部は光学的に等方、X線回折像はほぼ非晶質の特徴を示す。密度も変化する。この状態をメタミクト状態という。アパタイト、ジルコン、アラナイトなどの鉱物に多く見られる。メタミクト状態のジルコンは、加熱によって再びもとの構造を回復する。」とされています。

⁴¹ <http://www.minsocam.org/>

⁴² <http://www.minsocam.org/msa/DGTtxt/>

表 3.1 鉱物の無機化学的分類

分類	主な構成元素
元素鉱物	Au, Pt, Hg, C
硫化物鉱物	S, Fe, Cu, Pb, Zn, Hg, Sb, Ag
ヒ化物鉱物	As, Fe, Ni, Co, Cu, Ag
ハロゲン化物鉱物	Cl, F, Na, K
酸化物鉱物	O, Si, Ti, Fe, Mn, Zr
水酸化物鉱物	O, H, Al, Fe, Mn
ケイ酸塩鉱物	O, Si, Al, Fe, Mg, Ca, K, Na
炭酸塩鉱物	O, C, Mg, Ca
硫酸塩鉱物	O, S, Ca, Sr, Ba
硝酸塩鉱物	O, N, Na, K
ホウ酸塩鉱物	O, B, Mg, Ca
リン酸塩鉱物	O, P, Ca, Ce, Y, La, U

出典：岡田清「セラミックス原料鉱物」

やはり、クレーク数の大きい、酸素とケイ素が多く含まれていることが分かります。鉄やナトリウム、カリウムも多くの鉱物中に存在しています。定義のところでも挙げたように、放射性元素が微量含まれていると、メタミクト現象が生じて非晶質化 (amorphization) が起こることがあります。微量の不純物を完全に除去することは難しいため、電子材料等では特に純度の高い原料鉱物が必要となります。

化学組成が異なる単体あるいは化合物で、同じ結晶構造を持つ場合を同形 (isomorph) と呼びます。一方、同じ化学組成を持ちながら、異なる結晶構造を持つ場合を多形 (polymorph) と呼びます。多形のうち、原子層の積み重なり方のみが異なるものを多型⁴³ (polytype) と呼びます。

以下では、表 3.1 の区分に従って、セラミックス関連の重要鉱物を見ていきましょう。

3.2 元素鉱物

化学的に安定な元素である金 (Au) や白金 (Pt) は天然に産出します。セラミックスそのものではなく、電子材料用の電極や触媒材料などに用いられています。天然黒鉛 (graphite,

⁴³ ここでも、微妙な漢字の使い分けがありますね。

C)は耐火物、鋳物、電池用電極、潤滑剤等に利用されており、2013年には世界で年間119万トンが生産されています⁴⁴。結晶性の高い鱗片状黒鉛や塊状黒鉛、また結晶性がやや低い土状黒鉛が産出され、その生産のほとんどが中国(81万トン)、インド(16万トン)、ブラジル(10.5万トン)の3か国に集中しています。最大の生産地である中国では、約50～55万トンの鱗片状黒鉛が生産されており、その残りは土状黒鉛です。リチウムイオン電池用の電極材料として鱗片状黒鉛を球状黒鉛に加工する工場⁴⁵が稼働していますが、人件費の上昇によるコスト増や環境意識の変化などが徐々に現れてきています。また産出量は限られますが、天然ダイヤモンド(diamond, C)も元素鉱物です。表 3.1には記載されていませんが、硫黄(sulfur, S)なども元素鉱物として産出します。

3.3 硫化物鉱物

黄鉄鉱(Pyrite, FeS_2)をはじめ、銅、亜鉛、鉛、ニッケル、コバルトなどの硫化物が産出します。以前は硫黄の原料鉱物として黄鉄鉱が利用されていましたが⁴⁶、現在は石油や天然ガス中から硫黄を得る方法が主流となっています。



図 3.1 黄鉄鉱(pyrite)の結晶⁴⁷

⁴⁴ 石油天然ガス・金属鉱物資源機構、「鉱物資源マテリアルフロー」2014
http://mric.jogmec.go.jp/public/report/2015-03/27_201504_Gr.pdf

⁴⁵ フッ酸処理で、シリカ分等を溶解したのち、球形化処理を行います。

⁴⁶ 空気を遮断して黄鉄鉱を1200℃以上で加熱すると液体硫化鉄(II)となり硫黄が遊離します(Outokumpu法)

⁴⁷ 出典：<https://en.wikipedia.org/wiki/Pyrite>

3.4 ハロゲン化物鉱物

2章の結晶構造のところでも詳しく説明したハロゲン化物ですが、天然鉱物として岩塩(halite, NaCl)が産出します。NaCl構造をもつ化合物にはNaF、KCl、AgClなどがあります。岩塩はナトリウム源としてもっとも重要な鉱物で、ソーダ工業で大量に使用されています。

3.5 酸化物鉱物

1章でボーキサイトに含まれるギブサイトやダイアスポア等を説明しましたので、ここではそれ以外の鉱物に着目してみましょう。鉄-チタン系には多くの天然鉱物があります。2価の鉄イオンを含む鉱物は一般に不安定で、酸化されて3価の鉄イオンになる傾向があります。チタンは酸化物としては4価が安定で、3価のチタンは非常に不安定です。鉄、チタンともに単成分の酸化物が天然に産出しますが、鉄とチタンを両方含む複酸化物の状態でも多く産出します。金属鉄および酸化鉄の原料として、赤鉄鉱⁴⁸(hematite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)が広く用いられます。金属チタンおよび酸化チタンの原料としては、ルチル(rutile, TiO_2)が用いられますが、産出量に限りがあるため、鉄とチタンを含むイルメナイト(ilmenite, $\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$)や、鉄が固溶した TiO_2 であるルコクシン(leucoxene)⁴⁹もチタン原料として用いられます。

工業的に重要なセラミックスであるジルコニア(zirconia, ZrO_2)は、オーストラリア等で産出するジルコン(zircon, ZrSiO_4)を溶融(電融法)あるいは溶解(湿式法)し、 SiO_2 成分を除去することによって精製されています⁵⁰。

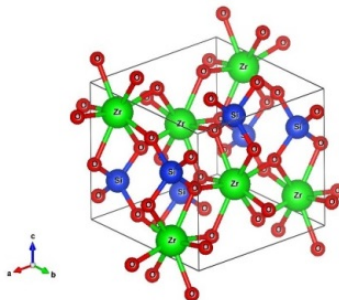


図 3.2 ジルコンの結晶構造。4 配位 SiO_4 (4 面体) と 8 配位 ZrO_8 (12 面体) で構成されます。

⁴⁸ ベンガラとも呼ばれます。弁柄の漢字が当てられています。インドの地名のベンガルに由来します。

⁴⁹ イルメナイトから鉄が風化によって溶出し、チタン分が増加することで生成します。 TiO_2 成分は70~93%程度のものがルコクシンと呼ばれます。

⁵⁰量は少ないですが、バッドレイ石(baddeleyite)も用いられます。

3.6 ケイ酸塩鉱物

非常に種類が多いのはケイ酸塩鉱物(silicate mineral)で、骨格構造に SiO_4 四面体や AlO_4 四面体が含まれます。ケイ素とアルミニウムを含むものをアルミノケイ酸塩(aluminosilicate)、ケイ素とホウ素を含むものはホウケイ酸塩(borosilicate)と呼ばれます。シリカ SiO_2 単成分の鉱物の場合は、シリカ鉱物(silica mineral)と呼ばれます。多くは石英(quartz)として産出します。石英のうち、特に無色透明で、結晶形態が自形⁵¹(idiomorphic, automorphic)に近いものを水晶(rock crystal)といいます(図 3.3)。温度・圧力の違いにより相変態し、低温型石英、高温型石英、クリストバライト(cristobalite)などの多形が存在します。高温型クリストバライト(図 3.4)は 1470°C 以上で安定ですが、それ以下の温度でも準安定状態で存在します。

高温型クリストバライトは、 SiO_4 四面体を一つのユニットとして扱くと、2章でみた閃亜鉛鉱構造に類似しています。すなわち、Si 原子が Zn 原子の位置を、また、 SiO_4 四面体が S 原子の位置を占めています。このように、原子団をひとつの原子のように考えることで、結晶構造の類似性を考えやすくなります。



図 3.3 天然水晶(石英)⁵²

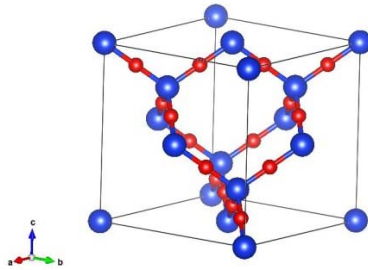


図 3.4 高温型クリストバライト(立方晶系)の結晶構造 (図 2.9 と比較してみましょう)

⁵¹ 鉱物が外的条件に妨げられることなく自由に成長した場合に生じる形状。その結晶構造の対称性に支配された固有の結晶面で完全に囲まれた結晶形態をいいます。また、固有の結晶形を現わさない状態を他形(allotriomorphic, xenomorphic)といいます。火成岩ではマグマのなかで早期に自由に結晶した鉱物は自形になりやすく、鉱物の間隙をうめて結晶した鉱物は他形になりやすくなります(出典: 岩波理化学辞典第5版)。

⁵² 出典: https://en.wikipedia.org/wiki/Quartz#/media/File:Quartz,_Tibet.jpg

3.7 炭酸塩鉱物

日本は鉱物資源に乏しいと言われていますが、一部の炭酸塩についてはその例外と言えます。カルサイト⁵³(calcite, CaCO_3)は石灰岩 (limestone) をつくっている鉱物で、国内で広く産出します。カルサイトに含まれる CaCO_3 層の半数が規則的にマグネサイト(magnesite, MgCO_3) 層に置き換わったものが、ドロマイト⁵⁴(dolomite, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) で、こちらも国内で産出します。



図 3.5 国産石灰石・ドロマイト採掘場の例(栃木県佐野市大叶鉱山); (左)階段状に広がる石灰石・ドロマイト採石場, (右上)破碎・水洗後の石灰石, (右下)石灰石(左)とドロマイト(右). (撮影:鈴木 義和)

3.8 硫酸塩鉱物

硫酸塩鉱物の代表的なものに、セッコウ⁵⁵(gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)があります。現在では天然石膏よりも工業的に生産された副生石膏が多く用いられています。120~150°C程度の加熱により 3/4 脱水されたものは焼セッコウ(半水セッコウ, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)と呼ばれ、水と混練することで硬化することから、成形用形材などに用いられます。190°C程度で加熱すると無水セッコウ(CaSO_4)が得られます。

⁵³ 鉱物名では方解石と呼ばれますが、カルサイトの方が良く使われています。鉱石の名前として石灰石も良く使われます。

⁵⁴ 鉱物名では、苦灰石と呼ばれます。なんだかつらそうな名前ですが、「苦」はマグネシウム、「灰」はカルシウムをあらわしています。そういえば、にがり(苦汁)の主成分は塩化マグネシウムですね。

⁵⁵ 石膏という漢字はやや複雑なため、カタカナ書きで書かれることが多くなりました。

3.9 リン酸塩鉱物

2章でみた希土類やアクチノイド(ウランなど)はリン酸塩鉱物に主に含まれることが分かります。たとえば、モナザイト(monazite⁵⁶)はセリウム(Ce)やランタン(La)、ネオジウム(Nd)を多く含むリン酸塩鉱物です。ややイオン半径の小さなイットリウム(Y)は、ゼノタイム(xenotime⁵⁷)と呼ばれるリン酸塩に含まれています。ゼノタイムは酸化物鉱物で説明したジルコンと同じ結晶構造(同形)です。

リン酸塩鉱物には、このほかにも、アパタイト⁵⁸(apatite、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$)があります。フッ化物イオン(F)の位置には、水酸化物イオン(OH)や塩化物イオン(Cl)が一部置換しています。合成ハイドロキシアパタイトは骨補填剤等のバイオセラミックスに活用されています。

3.10 演習

問1 鉱物の定義を説明してください。(100字程度)。

問2 鉄-チタン系にはどのような鉱物がありますか。簡単に説明して下さい。

(150字程度)。

3章の参考資料

- (1) 岡田 清、「セラミックス原料鉱物」、内田老鶴圃 (1990)。
- (2) ファインセラミックス事典編集委員会編、「ファインセラミックス事典」、技報堂出版 (1987)。
- (3) Büchener ら、「工業無機化学」、東京化学同人 (1989)。
- (4) F. S. ガラッソー、「図解ファインセラミックスの結晶化学」(第3版)、アグネ技術センター (2002)。

⁵⁶ monazite-(Ce): (Ce, La, Nd, Th)PO₄

⁵⁷ xenotime: YPO₄

⁵⁸ リン灰石

4章 粉体プロセス

3章ではセラミックス原料鉱物について学びました。いよいよ、本章から、セラミックスを実際につくる段階に入ります。1.6 節でざっと眺めたように、セラミックスの基本プロセスはやはり焼結です。良い焼結体を得るためには、良い原料粉末が欠かせません。同じ Al_2O_3 という化学組成 (chemical composition) をもつ粉末であっても、研磨剤用の粉末と焼結体原料用の粉末とでは、その粒度や比表面積、形状、純度、などが大きく異なってきます。一般に、サイズが細かく (fine)、比表面積 (specific surface area) が大きく、球状かつ高純度な粉末は焼結性に優れていると言えますが⁵⁹、ただ細かいだけでは凝集体ができやすく、粉体としての流動性が悪くなってしまいます。では、どのようにして、良い粉末を得るのでしょうか。4章ではこの「良い粉末づくり」に着目します。

4.1 粉末・粉体とは

ここまで、あまり意識せずには粉末や粉体といった用語を使ってきました。いつものとおり、ここでも用語の定義からはじめます。岩波理化学辞典 (第5版) で「粉末」(powder)を検索しても、「粉末冶金」(powder metallurgy)⁶⁰や「粉末用ディフラクトメーター」といった用語しかでてきません。つまり、「粉末」は、日常的に使用されている用語で、科学的な定義はややあいまいだということです⁶¹。こういう時は、対応する英語を英英辞典で検索してみると、すっきりします。オックスフォード新英英辞典で「powder」を調べると、"fine, dry particles produced by the grinding, crushing, or disintegration of a solid substance" と書かれており、だいぶ明確になってきました。粉末とは、「細かくて、乾燥した粒子であり、固体の粉碎や風化によって生成される」、ということです。次に、「粉体」(こちらも powder)を理化学辞典

⁵⁹ 「焼結性に優れる」とは、比較的低い温度で、均質かつ緻密な焼結体ができる、という意味。

⁶⁰ 「ふんまつやきん」と読みます。「ふんまつちきん」ではないので、要注意。もうすぐクリスマスで、チキンの予約も始まったようですが… 理化学事典では、「1種または数種の金属粉末を所要の形状に圧縮成形し、焼結させて十分な強度をもつ金属製品をつくる方法。融点が高くて融解鑄造の困難なタングステン、モリブデン、タンタル、白金などの金属は、この方法で固めてから加工する」と説明されています。もともと金属学での用語です。セラミックスの場合でも冶金的なプロセスをいいますが、焼結することが通常のプロセスなので、改めて「冶金のプロセス」ということはあまりありません。粉末冶金分野では、最大寸法が 1 mm 以下を粉末と定義することがあります。

⁶¹ 粉末は、広辞苑では、「砕けてこまかくなったもの。こな。」と説明されています。粉を見てみると、「砕けてこまかくなったもの。粉末。特に小麦粉を指すことがある。」と説明されています(^)。大阪人は粉ものが好きなのです。

で調べてみると、「流体 (fluid) を参照せよ」、とでてきます⁶²。この流体の項のなかで、「粉末の流動性を考察するときは、粉末の集合を粉体と呼ぶ」、と説明されています。バルク状の固体には流動性はありませんが、細かく粉末状にすることで、流動性が与えられます。この流動性のおかげで、気体を使った粉体の搬送や、型をもちいた成形が可能になります。

4.2 セラミック粉体の特徴

粉体で特に重要な物性は、「粒径」(particle size)です。通常は、球体近似した場合の直径 (diameter) を粒径と呼んでいます。実際には球体近似が難しい場合 (棒状粒子や板状粒子など異方性が強いもの) もあり、色々な定義・測定法があります。図 4.1 にセラミック粉体のサイズを対数表示したものを示します。セラミック粉体では、数 nm から数 μm までのものが多く使われています。そのうち、特に良く用いられるのがサブミクロンから数 μm 程度の粉体です。

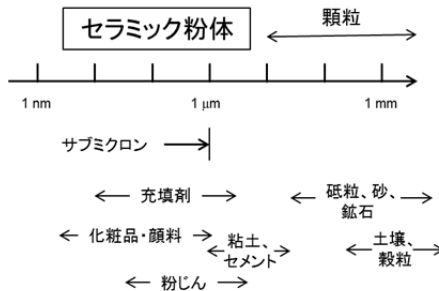


図 4.1 セラミック粉体粒子の大きさ。水谷 惟恭ら、「セラミックプロセッシング」、技報堂出版 (1985) を参考に作成。比較として種々の粉体のサイズを示してあります。

セラミックスの製造では、粒子をできるだけ均一かつ緻密に充填するとともに、過度の粒成長を避けるためにできるだけ低温で焼結することが重要です⁶³。緻密に充填するためには、ある程度粒子が大きい方 (数 μm ～数十 μm) が有利ですが、焼結が進むためには比表

⁶² 粉→粉末→粉体の順番で抽象化していくわけです。英語はどれも powder なので、使い分けとしては日本語の方が細かいニュアンスがあると言えるでしょう。英語で流動性を意識した粉体 (粉粒体) を強調して言いたいときには、granular material が使われます。

⁶³ 粒成長を抑えて微細な組織にすることで、高強度化が可能となります。詳しくは9章で述べます。もちろん、省エネ・省資源・低コスト化・小型化・薄膜化の観点からも、できるだけ低温で焼結することが重要です。

面積が大きく、粒子が細かい方(数十 nm～数百 nm)が有利です。この2つを両立させるために、意図的に2次的な凝集体をつくる、造粒 (granulation) という操作が広く用いられています。

4.3 セラミック粉体の構造

固体粒子の集合体が粉体であり、液体や気体のような流動性をもっています。丸みを帯び、サイズが揃った乾燥した粒子は流動性が高く、角張った粒子や湿った粒子は流動性が悪いことは、子供の頃の砂場遊びの経験からも理解できるでしょう。ここでは、もう少し詳しく、粉体の構造を見てみましょう。

多くの粉体は、小さな個々の粒子である1次粒子 (primary particle) が集まった2次粒子 (secondary particle) から構成されています⁶⁴。ここで1次粒子とは、幾何学に見て(つまり、形状の観察をしてみても)これ以上分割できない、という粒子に相当します。セラミック粉体は数 nm から数 μm と非常に細かいことから、一般的な透過型電子顕微鏡で観察して、1次的な粒子(それ以上分割されない粒子、明確な輪郭をもった固体粒子)と観察されるものは1次粒子と言ってよいでしょう。1次粒子が単結晶の場合もありますし、多結晶で構成されている場合もあります⁶⁵。

粉砕法で作製した粉末は、不定形の角張った粒子から構成されていますが、気相合成法や液相合成法などで得られた粉末は、粉砕法と比べて丸みを帯びた形状をとる場合が多くなります。気相合成法や液相合成法であっても、結晶成長が進んでいる場合は、3章の原料鉱物で見たような「自形をもつ粒子」(idiomorphic particle) が得られます。

4.4 粉砕

焼結性や反応性を高めるために、粉砕が広く用いられています。バルク固体 1 cm^3 の立方体⁶⁶の表面積は 6 cm^2 ですが、同一体積を占める粒子径 $1\ \mu\text{m}$ の粉体(立方体を仮定)の表面積は 6 m^2 にもなります⁶⁷。バルク体よりも圧倒的に大きな表面積を持つことから、表

⁶⁴ 場合によっては、それ以上高次の粒子を形作っていることもあります。

⁶⁵ X線回折法で結晶子径 (crystallite diameter) を求めることが可能ですが、X線回折で求まるのは、あくまで平均的なサイズです。1次粒子が単結晶の場合は、ほぼ、結晶子径と1次粒子の粒径とが同じになります。1次粒子が多結晶の場合は、結晶子径は、その多結晶を構成している個々の結晶子のサイズということになります。

⁶⁶ 前回のセラミックス原料鉱物で見た、黄鉄鉱 (pyrite) をイメージしてみてください。

⁶⁷ ちなみに、市販の炭酸塩や単酸化物の試薬を出発原料として固相合成法で 1000°C 以上の温度で合成した複酸化物のサイズは、 $1\ \mu\text{m}$ から数 μm 程度のサイズになることが多く、質量あたりの比表面積は、数 m^2/g となり、粉砕で得られたものと同じオーダーになります。

面を作るために必要なエネルギー(表面エネルギー)が大きくなります。この表面エネルギーや界面エネルギーを小さくするために焼結や結晶粒成長が進行するのです(焼結の駆動力)⁶⁸。

水谷らは著書の「セラミックプロセッシング」で、粉碎を次のように説明しています。「粉碎とは、砕料⁶⁹に外力が加えられてある強度に達すると、砕料がその力に抗し切れずに2個以上の部分に分けられて破壊する現象である。当然ながら、砕料の機械的強度が粉碎の難易度の目安になる。」つまり、(当然のこのようですが)硬いものは砕きにくく、硬いものを砕くためには、より硬いものが必要となります⁷⁰。

4.5 乳鉢粉碎

まず、基本は乳鉢(mortar)を用いた粉碎です。工業的には効率が悪いためあまり用いられませんが、少量の試料で多種の実験に用いることができるため、研究室レベルでは現在も広く用いられています。後述のボールミル等に比べて、材料のロスが少ないというのもメリットの一つです。一口に乳鉢粉碎と言っても非常に奥が深く、砕料(と予算)に合わせて乳鉢を選択します。乳鉢(mortar)と乳棒(pestle)⁷¹は、セラミックス材料の粉碎では同じ材質のものを使うようにします。

小学校～高校での理科の実験はもちろんのこと、有機物・生物試料などの柔らかいものを粉碎するには、磁器でできた「磁製乳鉢」(porcelain mortar)が用いられます。磁器(高温で焼成されて緻密化した陶磁器)なので、それなりに硬いのですが、それより硬いセラミックス原料の粉碎には適していません。実験室レベルのセラミックス研究開発で広く用いられているのがメノウ乳鉢(agate mortar)です。メノウは天然に産出する微結晶石英です⁷²。

⁶⁸ 炭酸飲料の泡は、最初は小さなサイズですが、次第に合体して大きくなります。実際に、泡をモデルに焼結メカニズムを解析する研究も広く行われていました。

⁶⁹ 「材料」の誤植ではなく、「粉碎されるもの」という意味です。英語では、feed to pulverizing machine となります。

⁷⁰ 劈開しやすい結晶などは、硬くても粉碎しやすい場合があります。

⁷¹ お料理で使う、すり鉢とすりこ木の関係です。

⁷² 水分を含んでいるため、洗浄後に乾燥機には入れないこと。気づくと割れていて、先生にめちゃ怒られますよ。



磁製乳鉢 120 mm メノウ乳鉢 120 mm
1 個約 800 円 1 個約 100,000 円 !

図 4.2 いろいろな乳鉢(理化学機器サイト、アズワンカタログより)

メノウ乳鉢は、基本的には石英質ですので非常に硬く、また、耐薬品性に優れていますので通常の酸・アルカリにも強いというメリットがあります。高硬度のセラミックス原料を粉碎する場合は、乳鉢・乳棒側も多少磨耗するのですが、微結晶(あるいは非晶質) SiO_2 のため電子材料等の用途でもあまり悪影響がでません。

メノウ以外にも、やや低コストのアルミナ乳鉢(おもにアルミナ系酸化物の粉碎・混合に用いられます)や、硬くて粉碎性により優れた WC/Co(炭化タングステン/コバルト)超硬合金を用いたものなども使われています。

4.6 ボールミル

実験室だけでなく、実際の工業レベルも含めて、広くセラミックス原料の粉碎・混合に用いられているのがボールミルです。ボールミル用の回転架台とボールミル用ポット(容器)を組み合わせて使います。容器の中には、粉碎・混合用のボール、粉碎・混合したいセラミックス原料(砕料)を入れます。粉碎・混合効率を高めるために、水やエタノールなどを加えることがあります。液体を加えずに、ボールと粉末のみを容器に入れる場合を乾式ボールミル、液体を加える場合を湿式ボールミルと呼びます。粉碎容器およびボールにはさまざまな材質が用いられています。例えば、アルミナセラミックスの製造では、乳鉢と同様、容器とボールすべて(粉碎メディア)⁷³をアルミナセラミックスとし、これらの粉碎メディアから混入する不純物の影響を少なくする、といった使われ方がなされています。

⁷³ 容器とボールをあわせて、粉碎メディアと呼びます。乳鉢と乳棒も粉碎メディアの一種です。



図 4.3 市販の実験室用ボールミル(理化学機器サイト、アズワンカタログより)

10 章でとりあげる電子材料では、磨耗が少なく硬いジルコニアセラミックスが容器やボールに用いられることが多いですが、容器やボールが磨耗することを見越したうえでプラスチック製の粉碎・混合メディアが用いられることもあります。プラスチック製のボールでは軽すぎて粉碎効率が低いため、鉄芯を入れることもあります。

ボールミルのほかにも、杵と臼のような「スタンプミル」や、ボールミルに強制攪拌棒を加えた「アトライター」なども用途に応じて用いられています。アトライターは粉碎効率が非常に高い反面、攪拌棒の磨耗による不純物の混入が多くなるという欠点があります。

粉碎後は、粒径を揃えるための分級(ふるいがけ)や、乾燥が行われます。また、周囲に飛散した粉末を回収し作業環境を保つための集じんは粉碎関連操作として重要です。

4.7 造粒

粉碎しただけのセラミックス粉体は、角ばって流動性が悪く、そのまま成形しても良好なセラミックスにはなりません。意図的に、50～100 μm 程度の二次粒子(球状顆粒)を作ることにより流動性が飛躍的に改善されます。液体中に分散させた粉末(スラリーと呼びます)を噴霧乾燥器(スプレードライヤー)で噴霧しながら高温乾燥すると球状顆粒を作ることができます。セラミックス工業分野だけではなく、食品や医薬品分野でもスプレードライヤーは広く使われています。ただ、スプレードライヤーは装置の掃除やメンテナンスが非常に面倒なため、少量多品種生産には向いていません。実験室レベルではスラリーをロータリーエバポレータで真空乾燥させ、ナイロンやステンレスメッシュ(ふるい)で分級することで、簡易

的な造粒を行っています。

4.8 演習

問1 1次粒子を説明してください。(100字程度)。

問2 ボールミルの材質を選ぶときには、どのような点を考慮しますか(100字程度)。

4章の参考資料

- (1) 水谷 惟恭ら、「セラミックプロセッシング」、技報堂出版(1985)。
- (2) R. M. German、「粉末冶金の科学」、内田老鶴圃 (1996)。
- (3) 日本学術振興会高温セラミック材料第124委員会編、「先進セラミックスの作り方と使い方」、日刊工業新聞社(2005)。

5章 液相プロセス

4章では、粉体プロセスについて学びました。いよいよ、焼成・焼結に入りたいところですが、その前に5章で、「液相プロセス」(liquid-phase process⁷⁴)について学びたいと思います。様々な粉砕法を駆使して良い粉末を作るのは、現実的な工業プロセスですが、さらに良い粉末(より均質で粒度分布が狭く、比表面積が大きい等)を得るのに液相プロセスは適しています。化学合成の観点では、固相法では1000℃以上必要な反応が液相法では数100℃で実現できるといったメリットもあります。また、目的とする化合物あるいはその前駆体(precursor)を含む液体を、基板上にコーティングして成膜することも広く行われています。さらには、液相から粉末を経ずに直接バルク状の固体を得るといったプロセスもあります。以下では、①液相プロセスで粉末を作る場合、②直接薄膜をつくる場合、③直接バルク体をつくる場合、の順に色々な液相プロセスを見ていきましょう。

5.1 液相プロセスを用いた原料粉末の合成

液相プロセスは、通常の化学実験で用いるような比較的シンプルな器具を用いて行うことが可能なため、粉体の合成に広く用いられています。実験室レベルはもちろんのこと、試薬メーカーでの粉体合成にも液相プロセスは用いられます。物理的変化(温度変化による溶解・析出など)だけではなく、化学反応を伴う場合は、「液相反応法」と呼ばれます⁷⁵。また、「液相プロセス」とほぼ同じ意味で、「溶液プロセス」(solution process)という用語も使われています⁷⁶。

液相プロセスの最大のメリットは、液相段階では、化学組成が均質であるということです。例えば、化合物Aと化合物Bを混合する場合、4章で述べた乳鉢混合などでは、その均質性に限度がありますが、AとBの両方を溶解する溶媒があれば、イオンレベル(あるいは

⁷⁴ 液相法(liquid-phase method)と書いてもほぼ同じ意味合いです。methodは方法・手段に着目している(確立された方法)、processは、もう少し具体的な工程・手順も考慮しているといったニュアンスがあります。あまり気にする必要はないと思います。methodとprocessの違いは、http://je.at.webry.info/201202/article_7.htmlに分かりやすい説明がありました。

⁷⁵ 「液相反応プロセス」でも良いのですが、「液相反応法」の方が短いため、好んで使われます。

⁷⁶ 厳密には、「液相」と「溶液」は異なります。固体が溶解(溶解)した単体も液相ですが、溶液は、溶媒(solvent)に溶質(solute)が溶けたものです。粉体が液体中に分散した不透明のものは、懸濁液・分散液(suspension)と呼ばれます。コロイド粒子のように粒径が小さく、可視光下で透明に見える場合は、「コロイド分散液」(コロイド溶液)と呼ばれます。これが、ゾル(sol)です。

原子・分子レベル)での均質な混合が可能となります。また、化合物 A は溶解しないものの、化合物 B を溶解する溶媒を用いれば、溶媒を除去することで A の粒子の周囲に B の微粒子をコーティングした複合粒子⁷⁷を作製する、といったことが可能となります。

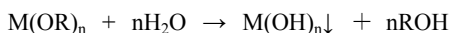
5.2 沈殿法

合成したい物質の構成イオンを溶かした溶液から沈殿 (precipitation) を析出させる方法です。飽和溶液 (saturated solution) および溶解度積 (solubility product) 以下の溶液では、沈殿は生じないため、過飽和 (supersaturation) の状態から冷却する、あるいは、振動を加えるといった手法がとられます。また、溶液の pH を変化させて沈殿させる方法も広く行われています。

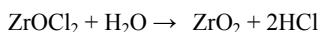
また、沈殿法を発展させ、複数の金属イオンからなる沈殿を形成させることを共沈法 (coprecipitation method) と呼びます。一方のイオンのみが沈殿する条件では、目的組成が得られないため、種々の工夫が必要です。

5.3 加水分解法

金属アルコキシドを加水分解することによって微細かつ均一な粒子 (ナノ粒子となることが多い) を得る方法です。加水分解で得られるのは水酸化物か酸水酸化物であり、さらに数 100°C 程度の熱処理を加えることで酸化粉末を得ます。



また、金属アルコキシド以外にも、無機塩の加水分解を用いる場合があります。



オキシ塩化ジルコニウム (実際には、八水和物) の加水分解は、工業的に ZrO₂ 粉末を得る手法として用いられています。

5.4 水熱合成法

加圧下の水の沸点は 100°C 以上となり、その中で物質合成や結晶成長を行うことを水熱法 (hydrothermal method) あるいは水熱合成法 (hydrothermal synthesis) といいます⁷⁸。水熱合成法では、常温下に比べて飛躍的に反応や結晶成長が促進されます。例えば、合成

⁷⁷ コア・シェル粒子 (core-shell particle) と呼ばれます。

⁷⁸ 100°C 以下では、「熱水下で反応を行った」、といった表現が用いられます。

水晶はこの方法で工業的に作られています。水熱合成法を拡張し、水以外の溶媒を用いる方法を、ソルボサーマル法(solvothermal method)と呼びます。

5.5 ゴル - ゲル法

ゾル-ゲル法は高性能粉末や高性能薄膜を作るための手段として、近年広く用いられている手法です。ゾル-ゲル法の研究は 1970 年前後から始まり、80 年代には非常に盛んに研究されるようになりました。まず、ゾル(sol)、ゲル(gel)、ゾル-ゲル法(sol-gel method)の定義をいつものように、岩波理化学辞典第 5 版で確認してみましょう。

ゾル：コロイド溶液ともいう。液体を分散媒とし、固体を分散粒子とするコロイド⁷⁹。コロイド粒子が分散したサスペンションで、金コロイドなどが典型である。分散媒が水るときヒドロゾル(hydrosol)、有機溶媒のときオルガノゾル(organosol)という。広義には分散媒が気体であるエアロゾル(aerosol)を含めることもある。

コロイド溶液の身近な例は牛乳などですが、コロイド粒子がより小さくなると、可視光を散乱せずに透明(～半透明)なゾルとなります。酸化チタンの微粒子などは、光触媒コーティング用にゾル化したものが市販されています。

一方、ゲルは次のようになります。豆腐やプリンはゲルの一種です。

ゲル：ゾル(コロイド溶液)がゼリー状に固化したものをいう。多量の水などの液体成分あるいは空隙を含むことが多いが、系全体にわたる支持構造をもち、その形状を保つ。ゼリー(jelly)はゲルの通称あるいは製品名であるが、水分を多量に含み様な分散状態をとるゲルをゼリー、水分が少なく、空隙をもつ網目構造をとるゲルをキセロゲル(xerogel)ということもある。

そして、ゾル-ゲル法は、以下のとおりです。

ゾル-ゲル法：溶液からゾルおよびゲルの状態を経た後、加熱してガラスを作る方法。アルコキシドを出発原料に用いることが多い。アルコキシド溶液に水を加えると、加水分解とともに重縮合がおこり、金属-酸素-金属の結合を含むアルコキシド高分子、またはコロイド状重合体が生成されてゾルになる。さらに重合が進行するとゲルになり、400℃～1000℃で加熱するとガラスが得られる。

⁷⁹ 物質が、ふつうの光学顕微鏡では認められないが、原子あるいは低分子よりは大きい粒子として分散しているとき、コロイド状態にあるという。その分散系をコロイドあるいは膠質(こうじつ)といい、分散粒子をコロイド粒子あるいは単にコロイドという。コロイド粒子は、直径が 1～500 nm の範囲にあり、 $10^3 \sim 10^9$ の原子を含んでいる。ふつうのコロイドは液体を分散媒とするもので、これをゾルまたはコロイド溶液(colloidal solution)という(岩波理化学辞典第5版)。

この辞典が編纂されたときは、低温でガラスを作るためにゾル-ゲル法が用いられていたため、以上のような説明になっています。現在では、粉末作製にも広く使われています。理化学辞典の説明は、非常に詳しいのですが、菅原・梨本による以下の端的な説明を覚えておきましょう。ゾルは、「流動性媒体(気体や液体)中に固体粒子が安定に分散しているコロイドであり、流動性を示す」。ゲルは、「コロイド粒子が流動性を失った状態」、ゾル-ゲル法は「金属アルコキシドや金属イオンの加水分解・縮重合によりゾルを調製し、これをさらにゲル化した後、ゲルを加熱して酸化物を調製する方法」とされています。

ゾル-ゲル法は、ゾルをゲル化するところがポイントで、必ずしも金属アルコキシドを原料にする必要はないのですが、金属アルコキシドを原料にした反応を何でもかんでもゾル-ゲル法と呼ぶ人もいます⁸⁰。用語は変遷していくものですが、この用法は誤用ですので注意しましょう。

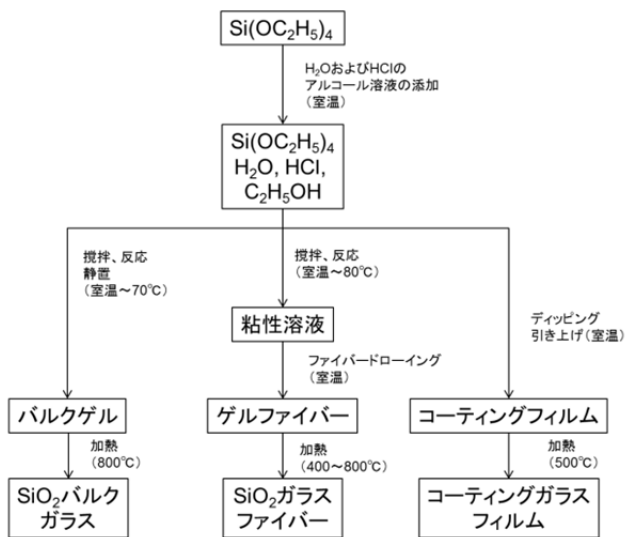


図 5.1 金属アルコキシドを原料とする SiO_2 ガラスのバルク、繊維およびコーティング膜の調製(出典:作花済夫、「ゾル-ゲル法の科学」)

⁸⁰ 金属アルコキシドに水を加えて加水分解しただけ(ゲル化を伴っていない場合)でも、「ゾル-ゲル法で調製しました」という研究発表を聞いたことがあります。

表 5.1 ゼル-ゲル法における出発物質

原料系	利 点	短 所	物質例
無機金属塩	比較的安価	陰イオンが不純物として残りやすい	硝酸塩 $M(NO_3)_n$ 塩化物 MCl_n オキシ塩化物 $MOCl_{n-2}$ 酢酸塩 $M(CH_3COO_2)_n$ シュウ酸塩 $M(C_2O_4)_{n/2}$
有機金属塩	高純度のものが入手しやすい 均質性がよい	比較的高価	アルコキシド $M(OR)_n$ アセチルアセトナート $M(C_5H_7O_2)_n$
市販ゾル	性質安定で扱いやすい	入手できない元素が多い 複合系での均質性に劣る	

M: 金属 (Li, Ca, Sr, Ba, Al, Si, Pb, Ti, Zr ほか)、n: M イオンの酸化数、R: アルキル基。

(出典: 掛川ら、「機能性セラミックス化学」)

5.6 液相プロセスを用いた薄膜作製

ゾルの状態で基板上にコーティングを行い、加熱乾燥すればゲルが得られます。さらに加熱すると結晶化が起こり酸化物の膜を作ることができます。他のプロセスと比べて、組成制御性、低温化、大面積化などの点で優れています。

5.7 液相プロセスを用いたバルク体・ファイバーの作製

ゲルを、亀裂を入れないように乾燥させ熱処理することで、バルク体を得ることができます。特に、ガラスの低温合成法として用いられています。従来の熔融ガラスに比べて低温で作製できるため、ガラス組成の選択範囲が広がるというメリットがあります。

また、ゲルになる直前の粘性状態のゾルから繊維を引き、加熱することでガラス繊維を作ることにも可能です。

5.8 演習

問1 ゼル-ゲル法を簡単に説明してください。(100字程度)。

問2 ゼル-ゲル法の出発物質に用いられる、無機金属塩と有機金属塩のメリット・デメリットを簡単に説明して下さい。(100字程度)。

5章の参考資料

- (1) 日本セラミックス協会、「セラミックス実験技術講座 セラミックスをつくってみよう!」、日本セラミックス協会 (1999)。
- (2) 作花済夫、「ゼル-ゲル法の科学」、アグネ承風社(1988)。
- (3) 作花済夫、「ゼル-ゲル法の応用」、アグネ承風社(1997)。
- (4) 掛川一幸、山村 博、植松敬三、守吉祐介、門間英毅、松田元秀、「機能性セラミックス化学」、朝倉書店 (2004)。

6章 焼結プロセス

皆さん、おまたせしました！セラミックスプロセスの一番の醍醐味⁸¹とえばやはり焼結（sintering）です。伝統的セラミックスでもファインセラミックスでも、やはり焼結がもっとも重要なプロセスといって良いでしょう。6章ではまず、焼結の基礎を簡単に学びます。次に、もっともシンプルかつ工業的に広く使われている常圧焼結に触れたのち、さまざまな焼結法を学んでいきます。

6.1 焼結の基礎

焼結とは、加熱によって成形体の密度を上昇させる（緻密体を得る）プロセスです⁸²。岩波理化学辞典第5版では、次のように詳しく説明されています。

非金属あるいは金属の粉体を加圧成形したものを融点以下の温度で熱処理した場合、粉体間の結合が生じ成形した形で固まる現象。窯業製品あるいはセラミックス、粉末冶金、サーメットなどを製造する主要な手法である。焼結の駆動力は粉体のもつ余分の表面エネルギーである。つまり粉末が単に集合した状態では、表面エネルギーの総和は最小ではなく熱力学的に非平衡状態にある。加熱処理をすると、表面エネルギーを減少させようとする方向、つまり表面積が減少する方向に物質移動がおり、粒子どうしの結合がおこる。

成形体の成形密度は、理論密度の 40～60%程度のもが多く、残りは気孔 (pore) です。焼結は、「成形体内部に残存する気孔を外部に排出するプロセスである」、と考えることもできます。焼結温度を上げすぎると緻密化 (densification) に加えて粒成長 (grain growth) が顕著となり、構造用セラミックスでは強度低下が問題となります。機能性セラミックスでは、用途によっては粒径が大きい方が好まれる場合もありますが、多くの場合は粒径が微細なものほど特性が向上し小型化にも適するため、焼結温度が低い方が一般的に好まれます。

⁸¹ 「醍醐」の語源は、牛乳の精製物で特においしいもの、ということだそうです。今でいうところの、特濃牛乳やギリシヤヨーグルトって感じでしょうか。

⁸² 緻密な使い分けではありませんが、密度の増加（緻密化）が必ずしも重要でなく、焼くことにポイントを置く場合は、「焼成（firing）」の用語が比較的好まれます。たとえば、「低温焼成」といった使い方です。多孔体のように、あえて緻密化させないで、密度を制御して焼く場合には、「部分焼結」（partial sintering）という用語が好まれます。

かなりおおざっぱですが、焼結に適した温度は、絶対温度の尺度で融点の 7 割程度と考えれば良いでしょう。例えば、アルミナ (Al_2O_3) の融点は約 2050°C ですが、絶対温度尺度での融点の 7 割は約 1360°C となり、妥当な値です。

6.2 焼結に伴う物質移動

焼結中に生じる物質移動には次の 6 つが挙げられます。

- (1) 表面拡散 (surface diffusion)
- (2) 粒界拡散 (grain-boundary diffusion)
- (3) 体積拡散 (volume diffusion)
- (4) 蒸発・凝縮 (evaporation and condensation)
- (5) 粘性流動 (viscous flow)
- (6) 塑性流動 (plastic flow)

表面拡散、粒界拡散、体積拡散は多くの物質で見られる現象です。表面拡散、粒界拡散、体積拡散の順に活性化エネルギーが大きくなります (起こりにくくなります)。蒸発・凝縮は蒸気圧の大きい物質で重要です。粘性流動や塑性流動はガラスや高压下の物質で観察されます。

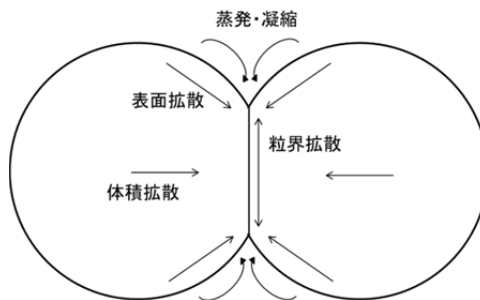


図 6.1 焼結に伴う物質移動

6.3 焼結過程

焼結はかなり複雑な現象であるため、一般に 3 段階に分けて考えられています。

(1) 初期段階

成形体を加熱すると、粒子接触点に物質移動が起こり、ネック (neck) が形成されます。ネ

ックが成長し(neck growth)、この部分の面積が次第に増加していき、3 次元的にみるとネックが互いに衝突するようになります。この段階までを焼結初期段階と呼びます。相対密度(焼結体密度の理論密度に対する比)は 50~60%程度であり、成形体に対する収縮率は 4~5%程度と小さく、見かけの寸法収縮はあまり大きくはありません⁸³。

(2) 中期段階

開気孔(open pore)の空隙がしだいに狭くなります。相対密度は 90~95%程度となります。開気孔が閉気孔(closed pore)になった段階で焼結は後期段階に入ります。

(3) 後期段階

相対密度が 95%以上になり、多面体化した粒子の角の部分や粒内に気孔が残るだけとなります。閉気孔の収縮・消滅によってさらに緻密化がすすみます。なお、焼結温度を上げすぎると、分解ガスの発生等により、密度が逆に低下することもあり得るので注意が必要です。

焼結の中期から後期段階では粒界が移動し、粒成長が起こります。粒成長を抑制するためには、「焼結温度を下げること」、「焼結の保持時間を短くすること」、「液相の生成量を抑制すること」等が有効です。第 2 相を添加して複合材料にすることによって粒成長を抑制することも行われています。

6.4 常圧焼結

大気圧下で焼成するのが常圧焼結(pressureless sintering)です。大気中で焼成するのがもっとも低コストですが、非酸化物の場合は雰囲気置換し、アルゴン雰囲気下や窒素雰囲気下で焼成することも広く行われています。酸化物セラミックスでも、特に遷移金属元素を含む場合は、酸素分圧を制御した焼結も行われています。最も基本的なプロセスでは、室温から加熱し、最高温度で一定時間保持した後、室温まで冷却を行います⁸⁴。

6.5 ガス圧焼結

雰囲気ガスを加圧し、焼結を促進する目的で用いられるのがガス圧焼結です⁸⁵。窒化

⁸³もう少し詳しく見ると、物質移動が粒界拡散や体積拡散の場合には、粒子の中心が互いに接近し、成形体は全体に収縮します。物質移動が表面拡散や蒸発・凝縮の場合は、ネック部分は大きくなるものの、粒子中心間は近づかないため、成形体のサイズはほとんど変化しません。

⁸⁴ 微細組織制御のため、保持温度を 2 段階以上設けるなど、さまざまな工夫が組み合わされます。また、有機物バインダーを含む場合は、本焼成の前に、脱脂プロセスを設けて有機物を除去します。

⁸⁵ 1 MPa(約 10 気圧)以上であれば、高圧ガス保安法の対象となるため、0.9 MPa といったガス圧が好まれます。

ケイ素セラミックスの焼結などに用いられます。なお、非酸化物の酸化を防ぐ目的で、加圧ではなく、減圧下(真空下)で焼結する場合があります。焼結雰囲気(気圧)の圧力は温度ほど簡単には制御できませんが、より良いセラミックスを作るには重要なパラメータの一つです。

6.6 ホットプレス焼結

ホットプレス(hot pressing または hot-press sintering)とは、高温で成形体に圧力をかけながら焼結する方法です。炭素製の型(ダイスと呼びます)に粉末を充填し、押し棒(パンチと呼びます)で10~30 MPaの圧力を加えて焼結します。黒鉛製ダイスや黒鉛製の発熱体を使うため大気中では焼結できず、雰囲気制御とセットで行う必要があります。装置は高価になります。また、通常は円盤状や角板状といった単純な形状の部材しか作ることができず、後加工が複雑になるため、「研究開発段階では良い材料はできるが、実用化を考える上ではできれば避けたいプロセス」と言えるかもしれません。主に研究開発用ですが、一部の用途では工業的にホットプレス焼結も用いられています⁸⁶。1回の焼結に8時間から12時間程度は必要のため、現在では後述のパルス通電加圧焼結に置き換わりつつあります。



図 6.2 多目的高温炉 (ハイマルチ、富士電波製)⁸⁷
(出典: <http://www.fujidempa.co.jp/thermo.html>)

6.7 熱間静水圧加圧焼結

熱間等方圧加圧焼結⁸⁸ (hot isostatic pressing, HIP) は、ガス圧焼結の圧力をさらに高くし

⁸⁶ スパッタ用のターゲットなど

⁸⁷ 私の卒研では、50 枚程度、焼結体をつくりました(遠い目…) 優れたものですが、後加工も大変なのです。

⁸⁸ 「熱間静水圧加圧焼結」ということもあります。

たものです。通常、100～200 MPa 程度の圧力を利用します。常圧焼結体（予備焼結体）をさらに緻密化するのが一般的です。閉気孔であれば、常圧焼結で除去しきれない気孔を押しつぶすことができ、緻密化が促進されます。残存気孔が開気孔の場合は、それ以上の緻密化が進まないため、ガラスなどに成形体や予備焼結体を封入してから焼結するカプセル HIP が行われます。ホットプレスに比べて形状の自由度が高いという利点がありますが、装置のコストが高いためそれほど広くは普及しておらず、「緻密化の最終手段」ともいえる手法となっています⁸⁹。図 6.3 は小型の研究開発用 HIP ですが、工業生産用のものは処理室内部が 1 m を超える大型のものもあります。



図 6.3 小型研究用 HIP 装置（神戸製鋼）

（出典：http://www.kobelco.co.jp/machinery/products/ip/product/hip/hip_03.html）

6.8 パルス通電加圧焼結

ホットプレスでは、黒鉛製の発熱体を抵抗加熱する外部加熱方式で加熱を行うため、装置全体の熱容量が大きくなり、昇温や冷却に長時間を要するという欠点がありました。これを解決したのがパルス通電加圧焼結（pulse electric current sintering, PECS）です。黒鉛製の上下のパンチにパルス通電を行うことで加熱するため、加熱部分がダイス周辺とその内部のみになることから熱容量が小さくなり、高速加熱、高速冷却が可能となります。装置の真空引きと雰囲気置換を含めたプロセス全体を通して 60 分程度で焼結を完了することが可能となり、1990 年代ごろから急速に普及しました。放電プラズマ焼結（spark plasma

⁸⁹ 言い換えれば、これまで HIP でしか緻密化できなかった材料を、添加物などを利用して低温・常圧で焼結することができれば、大きなメリットになるでしょう。

sintering, SPS)という呼び方も広く用いられていますが、放電現象の有無についての議論はいまだ続いています。また、パルス通電加圧焼結の上位概念として、electric current activated/assisted sintering (ECAS) という用語が近年提唱されています⁹⁰。

6.9 マイクロ波（ミリ波）焼結

サンプルのみを局所加熱する方法で、いわば大型の電子レンジです。ジャイロトン発振管を用いた周波数 28 GHzのミリ波焼結が有名です。ミリ波照射によって材料に誘電損失が生じ、自己発熱する原料を利用しています。開発当初はマグネトロン管を発振源に用いた周波数 2.45 GHzのマイクロ波（波長 122 mm）を用いることが多かったのですが、より高エネルギーの 28 GHzのミリ波（波長 10.7 mm）が使われるようになりました。

6.10 反応焼結

加熱によって成形体の密度を上げるのが焼結ですが、加熱を化学反応の促進にも利用し、反応と焼結を同一加熱ステップ中に行うのが反応焼結 (reactive sintering⁹¹) です。

6.11 演習

- 問1 焼結に伴う物質移動のうち、表面拡散、粒界拡散、体積拡散、蒸発・凝縮の4つを図示してください。
- 問2 焼結温度の目安を、材料の融点を用いて簡潔に述べてください。

6章の参考資料

- (1) 日本セラミックス協会、「セラミックス実験技術講座 セラミックスをつくってみよう!」、日本セラミックス協会 (1999)。
- (2) 日本学術振興会 高温セラミック材料第 124 委員会、「先進セラミックスの作り方と使い方」、日刊工業新聞社 (2005)。
- (3) 水谷 惟恭ら、「セラミックプロセスング」、技報堂出版 (1985)。

⁹⁰ S. Grasso, Y. Sakka, G. Maissa, Sci. TEch. Adv. Mater., **10**, 053001 (2009).

⁹¹ reaction sintering とも言います。最近では名詞+名詞型よりも形容詞+名詞型の reactive sintering と呼ばれる機会が増えてきたため、本書ではこちらを採用しています。日本で普及していた英訳 (和製英語?) が、後にネイティブによって置き換えられる例は多く見られます。例えば「傾斜機能材料」は、当初 functional gradient materials (FGM) と訳されていましたが、functionally gradient materials (FGM) を経て、現在では、functionally graded materials (FGM) と呼ばれることが多くなってきています。略称をそのまま使うのがポイントです。

7章 単結晶育成・薄膜作製プロセス

6章では、バルクセラミックスを作るための焼結について学びました。焼結で得られるのは基本的には多結晶(polycrystal)ですが、単結晶(single crystal)が必要とされる場合も多く、金属材料と同様にさまざまな融液成長法(溶融法)が活躍しています。融液成長法以外にも、液相成長法や気相成長法を活用した、無機材料ならではの単結晶育成⁹²も行われています。そこで、7章ではまず、融液法、溶液法、気相法による単結晶育成について学びます。また、後半では、これらの手法を薄膜・厚膜作りに活用する、種々の成膜プロセスについても学習してみたいと思います。

7.1 種々の単結晶育成法

結晶の中では原子や分子が周期的に配列していますが、この周期性が試料全体にまであらわれたものが単結晶です。岩波理化学辞典第5版では、もう少し厳密に、「任意の結晶軸に注目したとき、試料のどの部分においてもその向きが同一であるような結晶質固体をいう」、と定義されています。実際には、異物⁹³を含んでいることもあり、局所的歪みや組成の不均一性などもみられます。良質な結晶とは、このような異物・歪み・不均質性などが少ない結晶であり、良質の結晶を得るために目的とする化合物に応じてさまざまな単結晶育成法を使い分けています(表 7.1)。表 7.1 に見られるように、無機系の単結晶は光學用途で用いられることが非常に多いことが分かります⁹⁴。

7.2 融液成長法

結晶成分を加熱して融解し、冷却することで融液を結晶化させる方法です。代表的なものに、チョクラルスキー法(Czochralski process)、ブリッジマン法(Bridgman process)、ベルヌーイ法(Verneuil method)などがあります⁹⁵。チョクラルスキー法は、種結晶をるつぼ内の融液に接触させ、液を引き上げながら凝固させて連続的に大きな結晶を育成するもので

⁹² 単結晶を作るには非常に時間がかかりますので、「作製」といわずに、「育成」という場合が多いようです。「育てるのは子供と同じ」、とまで言う人もいます。材料への愛情を感じますね。

⁹³ 包有物(inclusion)と呼ばれます。

⁹⁴ 多結晶では結晶粒界で光が散乱してしまうため、粒界の無い単結晶かガラスが必要となります。

⁹⁵ ほかに、浮遊帯溶融法(floating-zone method, FZ 法)などがあり、高純度単結晶の育成に用いられています。

す。一方、ブリッジマン法は、温度勾配をもった炉内で、熔融試料を入れた容器を降下させる等の方法で、容器の先端部から凝固結晶化させる方法です。ベルヌーイ法は、火炎（火焰）溶融法とも呼ばれており、原料粉末を酸素流中で熔融させ、種結晶上に堆積させることで結晶を成長させます。チョクラスキー法やブリッジマン法ではるつぼを使うため、るつぼからの不純物の混入が問題となり得ますが、ベルヌーイ法はるつぼが不要で低コスト化も可能です。ただ、結晶欠陥が入りやすく、大型化が難しいなど、短所もあります。

融液成長法は一般的に、大型・高純度の単結晶を育成するのに適していますが、融点がなく昇華する物質、非調和融解⁹⁶(incongruent melting)する物質、低温に結晶変態がある物質への適用は困難です。

表 7.1 実用化されている典型的なセラミックス単結晶

結晶種	育成法	用途	利用される機能・効果
SiO ₂ (水晶)	水熱合成法	振動子、光回路材	圧電性、透光性
LiNbO ₃ (LN)、 LiTaO ₃ (LT)	チョクラスキー法	SAW素子、光変調素子、 周波数変換素子	圧電性、音響光学効果、 電気光学効果、非線形光学効果
KH ₂ PO ₄ (KDP) および類似物	水溶液法	音響素子、光回路材、 光変調素子	圧電性、透光性、電気光学効果、 非線形光学効果
Al ₂ O ₃	ベルヌーイ法 チョクラスキー法	軸受け、装飾、窓材 基板材	高硬度性、発光性、均一性
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (YAG)	チョクラスキー法	固体レーザー	発光性
NaCl および類似物	ブリッジマン法	光回路材	透光性、均一性
Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ (GBO)	チョクラスキー法	シンチレーター	発光性
NaI	ブリッジマン法	シンチレーター	発光性
KTiOPO ₄ (KTP) および類似物	フラックス法、水熱法	波長変換素子	非線形光学効果
LiB ₃ O ₅ (LBO)、 CsLiB ₆ O ₁₀ (CLBO)	フラックス法	波長変換素子	非線形光学効果、紫外透明性
CaF ₂	ブリッジマン法	光回路素子	透明性

(出典：日本セラミックス協会、「これだけは知っておきたいフラインセラミックスのすべて」、をもとに一部改変)

⁹⁶ 不調和溶融、不一致溶融などの言い方もあります。融液と固相の成分が異なります。

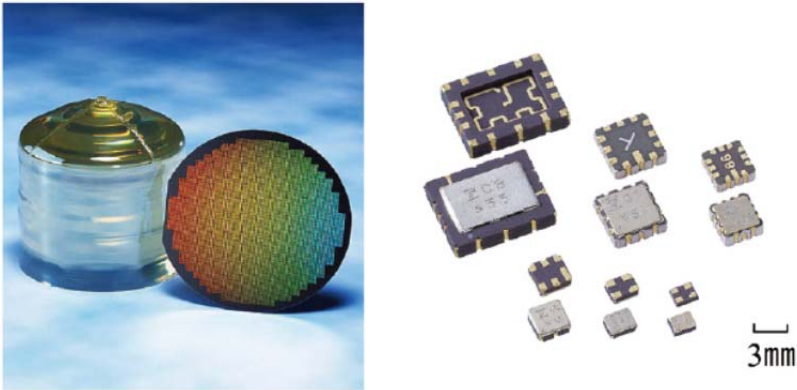


図 7.1 チョクラスキー法で育成された単結晶と SAW (surface acoustic wave) フィルターの実例 (出典: セラミックス, 41 [8] 627 (2006).)

チョコラルスキー法(回転引上げ法)を変形させたものに、EFG (Edge-defined Film-fed Growth) 法があります。ダイ(型)にスリットを貫通させ、毛細管現象によって上昇した融液がダイ上部で結晶化し、上部に引き上げられるというものです。ダイの形状を変えることで容易に種々の形状の単結晶育成が可能となり、サファイア材料の工業利用に大きく貢献しています。

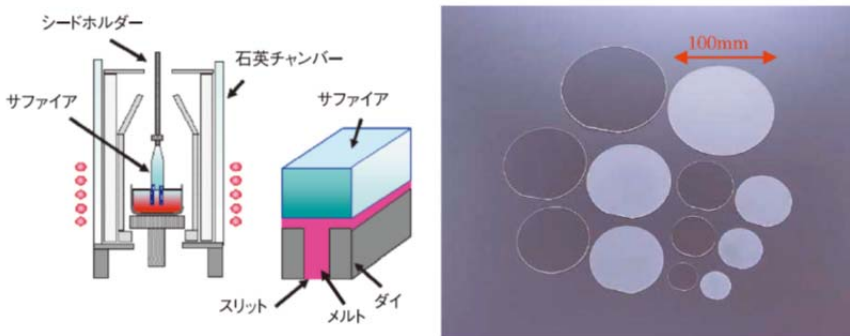


図 7.2 EFG 法の概略図と EFG 法で育成した単結晶サファイア (Al_2O_3) 基板 (出典: セラミックス, 42 [6] 457 (2007).)

7.3 溶液成長法

結晶成分を溶媒に溶かして溶液とし、そこから結晶を析出させる方法です。飽和食塩水を蒸発させることで簡単に1 mm程度の大きさの単結晶を得ることができます。もっと大きな結晶を得るためには、高温・高圧下で行う水熱育成法が適しています。水溶液以外にも、無機化合物の溶融塩を融剤として単結晶を析出・成長させるフラックス法⁹⁷があります。フラックス法では、低融点の化合物(融点が比較的低い酸化物やハロゲン化物など)を融剤として用い、溶融液中で合成あるいは単結晶の育成を行います。目的物質の溶解度が大きく、目的物質と反応せず分離が容易な化合物が適しており、冷却して固化した融剤を水などで溶解除去することで目的の単結晶を得ます。フラックス法は、融液成長法では困難な、非調和融解する物質や、低温で結晶変態がある物質でも適用できることが長所ですが、フラックスやるつぼの成分が不純物として結晶にとりこまれやすい、比較的小さな結晶しか育成できない、といった短所があります。

7.4 気相成長法

結晶成分を気化して飛散させ、種結晶上で堆積させる⁹⁸、あるいは、化学反応を起こして結晶化させる⁹⁹方法です。液相法では育成が困難な SiC や II-IV 族半導体の単結晶育成に用いられます。プロセスのパラメータが多く、制御が比較的難しいこと、結晶成長速度が遅いことが気相法の短所と言えます。

7.5 種々の薄膜作製法

薄膜は、気相あるいは液相中で、原子、分子、イオンあるいは粉体粒子を基板上に堆積させることで作製します。薄膜作製は、「成膜」・「製膜」とも呼ばれます。セラミックス分野では、厚みに応じて、「薄膜」と「厚膜」という用語を使い分けることがあります。その区別ははっきりしておらず、人や材料によってまちまちですので注意が必要です¹⁰⁰。表 7.2 に代表的な薄膜作製法を挙げます。

近年、特に注目されているのが、固相の原料粉体を室温近傍・高速で基板に衝突させることで、加熱なしに成膜するエアロゾルデポジション(AD)法です。産業技術総合研究所

⁹⁷ 融剤法とも呼ばれます。

⁹⁸ physical vapor deposition (PVD)

⁹⁹ chemical vapor deposition (CVD)

¹⁰⁰ 概ね、数ミクロン以上(特に10ミクロン以上)を厚膜と呼ぶ傾向があります。

の明渡 純氏によって開発された AD 法は、「焼かないセラミックス」として、広く注目を集めています。

表 7.2 セラミックス薄膜の作製法

反応場	成膜原理	作製法
気相	物理的蒸着(PVD)	真空蒸着 (vapor deposition)
		レーザーアブレーション (laser ablation)
		イオンプレーティング (Ion plating)
		スパッタリング (sputtering)
	化学的蒸着(CVD)	CVD (chemical vapor deposition)
液相	化学プロセス	ゾル-ゲル (sol-gel)
		熱分解 (thermal decomposition)
	電気化学プロセス	電気泳動 (electrophoresis)
		電解めっき (electrolytic plating)
固相	機械的衝突	エアロゾルデポジション (aerosol deposition)

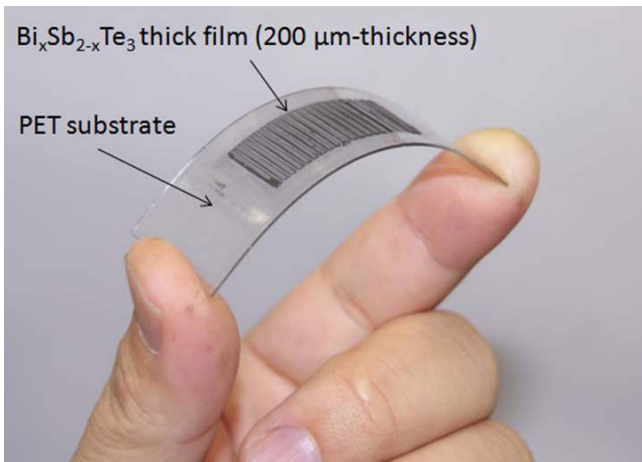


図 7.3 エアロゾルデポジション法による薄膜作製例 (資料提供: 産総研 明渡グループ)

7.6 演習

問1 チョクラルスキー法を改良した EFG 法を簡単に説明して下さい(100 字程度)。

問2 単結晶育成で用いられるフラックス法の長所と短所を簡潔に述べてください(100 字程度)。

7章の参考資料

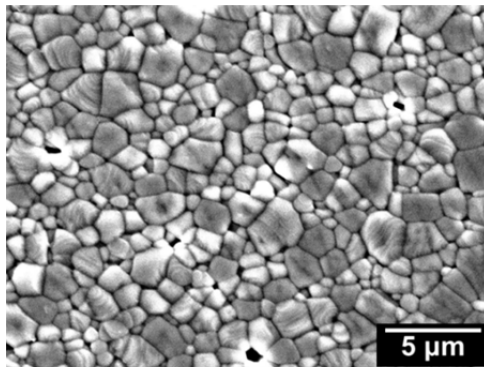
- (1) 水谷 惟恭ら、「セラミックプロセッシング」、技報堂出版(1985)。
- (2) 日本セラミックス協会、「セラミックス実験技術講座 セラミックスをつくってみよう!」、日本セラミックス協会 (1999)。
- (3) 麻蒔立男、「薄膜作成の基礎(第4版)」、日刊工業新聞社(2005)。
- (4) 日本セラミックス協会編、「これだけは知っておきたいファインセラミックスのすべて(第2版)」、日刊工業新聞社 (2005)。

8章 セラミックスの微構造

8章では、多結晶セラミックスの微構造 (microstructure)¹⁰¹ について学びます。多結晶セラミックスは、基本的に結晶粒子と残留気孔から構成されており、原料の純度によっては粒界にガラス相や第二相が存在することもあります¹⁰²。また、焼結・加工の際に生じる亀裂 (crack) や熱膨張・熱収縮で生じる微小亀裂 (microcrack) が含まれることもあり、機械的特性に大きな影響を及ぼします。本章では、実用性を重視し、平均粒径や粒度分布といった微構造の定量評価を解説します。

8.1 セラミックスの微構造

図 8.1 に実際のセラミックスの微構造の一例を示します。焼結体を表面研磨し、後述の熱エッチング処理を行って粒界部分が良く観察できるようにしたものです。ほぼ緻密化していますが、1 μm 程度の残留気孔も少数観察されます¹⁰³。同一のサンプルでも焼結法によっては周辺部と内部で微構造が異なる場合もあり、注意が必要です。



¹⁰¹ 微細構造とも言います。「微構造」、「微細構造」には微妙な使い分けがありますが、普通はあまり気にしなくて大丈夫です。なお、最近では、より細かいナノレベルの微構造を「ナノ構造」(nanostructure)と呼ぶことが増えています。

¹⁰² 破壊強度等の改善のために意図的に第二相を添加することも広く行われています。

¹⁰³ もう少し、コントラストが低めの写真が理想的なのですが、粒子自体が良く見えるのでこの写真を使っています。ややエッチングが強すぎる印象です(オーバーエッチ)。もう少しエッチング温度を下げるか、エッチング時間を短めにした方が良いでしょう。

図 8.1 セラミックスの微構造の一例（西島、鈴木ら）

8.2 微構造観察

試料の表面を焼結したままの状態を観察しても図 8.1 のような構造が見られる場合がありますが、試料表面と試料内部では微構造が異なる場合も多いため、試料加工を行ってから内部構造を観察することが広く行われています。具体的には、ダイヤモンドカッターを用いた切断加工、ダイヤモンド砥石を用いた研削加工、耐水研磨紙¹⁰⁴やダイヤモンドペースト¹⁰⁵を用いた鏡面研磨¹⁰⁶を行い、表面をできるだけ平滑にします。次に焼結温度より約 100°C 低い温度で 5 分から 60 分程度熱処理すると、粒界部分が選択的にエッチングされていきます¹⁰⁷。結晶粒が数 μm 程度以上と大きい場合には光学顕微鏡も使えますが、フェインセラミックスではサブミクロン粒径のものも多く、走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope) が必要となります。

8.3 ソフトウェアを用いた微構造の定量評価

セラミックスの微構造を定量的に評価するには、光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡で撮影した組織の写真を二値化 (binarization)¹⁰⁸し、画像解析することが広く行われています。ここでは実用性を重視し、実際にそのプロセスを再現してみましょう。まずは 8.2 微構造観察で述べたように、できるだけ良い視野の写真を準備します。注意する点は、可能な限り平均的な画像を使うことです¹⁰⁹。良い解析を行うためには最低でも 200 個程度の結晶粒があった方が良いでしょう。無理に1枚の写真に収めるよりも、複数枚の明瞭な写真からデータを抽出する方が多い場合が多いです。画像解析用のソフトウェアには多くの種類がありますが、広く普及しているフリーソフトに Image-J¹¹⁰があります。まず、Image-J を使用するパソコンの OS に合わせてダウンロードします。MacOS X、Linux、Windows 用のものが用意さ

¹⁰⁴ アルミナあるいは炭化ケイ素砥粒がコーティングされています。砥粒の粗さの目安として、例えば、100 番の研磨紙なら $15000/100=150$ (μm)、1000 番の研磨紙なら $15000/1000=15$ (μm) といった具合です。

¹⁰⁵ 合成ダイヤモンドの微粒子を分散させたペースト

¹⁰⁶ 9 ミクロン、3 ミクロン、0.5 ミクロンという具合に、順番にダイヤモンド粒子の粒径が小さいものを使うようにします。最終仕上げとして、フェルトの上に、微細なアルミナ粒子を載せて研磨する、「パフ研磨」も行われます。これが切磋琢磨の「琢磨」です。

¹⁰⁷ 窒化ケイ素セラミックスの場合は、サーマルエッチングがうまくいかない場合が多く、「ブラズマエッチング」という手法が用いられます。この場合は、粒内が掘られ、粒界ガラス相の部分が浮き上がって残ります。

¹⁰⁸ 白黒画像にすること。粒界を黒、粒内を白にすることが多い。

¹⁰⁹ 「この方法で作った材料は微細なはず」、という思い込みで恣意的に一部分だけを使うといったことは厳禁です。

¹¹⁰ 米国国立衛生研究所 (NIH) が提供しているオープンソースかつパブリックドメインのソフトです。作者の方々に感謝しつつ、ありがたく使わせていただきますように。

れています。以下では Windows の例を示しますが MacOS でも基本的には同じです¹¹¹。

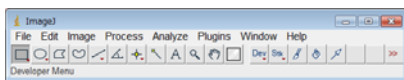


図 8.2 Image-J の起動画面。起動画面は非常にシンプルです。

それでは、実際に図 8.1 の写真を解析してみましょう。以下では説明のため、右下の部分のみを使っています。まず、実際の SEM 写真から、粒界部分をなぞったイメージを作ります。ソフトウェアの二値化機能を使って、自動的に輪郭を抽出することが可能ですが、線が途切れたりすることが多く、なかなかうまくいかないため、目視でトレーシングした方がうまくいきます¹¹²。図 8.3 は、パワーポイント上でマウスを使ってなぞった線のためあまり綺麗には描けていませんが、タブレットペンを使えばもう少し綺麗に描けるはずです。

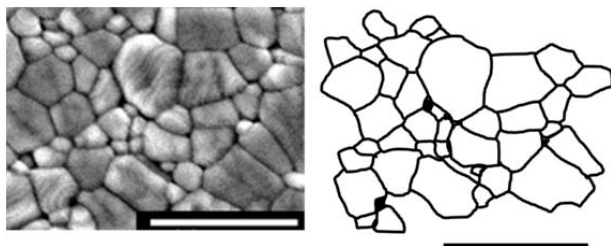


図 8.3 実際の SEM 画像からの二値化

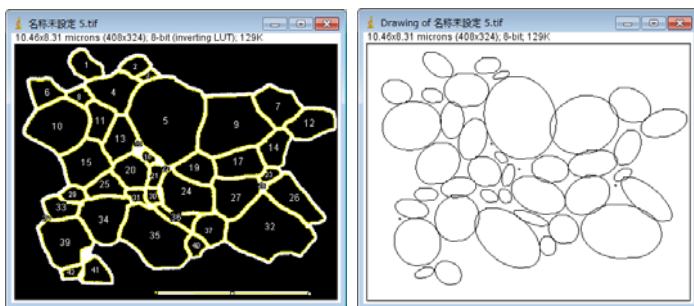


図 8.4 結晶粒子の楕円近似の例

¹¹¹ NIH Image と呼ばれていたころは、確か MacOS 向けだけだったような…(遠い目)

¹¹² 数 10 枚画像処理するのであれば、自動化を覚えた方が早いですが、数枚程度なら、手でなぞった方が確実です。

より簡易的に平均粒径を求めるには、リニアインターセプト法を用います。直線上に粒子が何個あるかカウントします。求めた数値に 1.5 あるいは $\pi/2$ を掛けて簡易的な平均粒径として扱うことがあります。

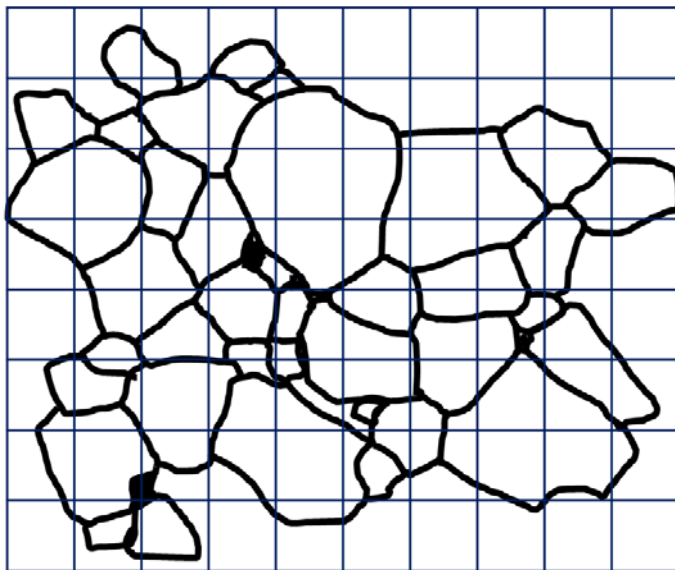


図 8.5 リニアインターセプト法の例(スケールバーは 5 μm です)

8.5 演習

問 1 リニアインターセプトを用いて平均粒径を算出してみましょう。

8章の参考資料

- (1) 掛川一幸、山村 博、植松敬三、守吉祐介、門間英毅、松田元秀、「機能性セラミックス化学」、朝倉書店 (2004)。
- (2) 日本セラミックス協会、「セラミック先端材料—強度と微構造—」、オーム社(1991)。

9章 セラミックスの機械的特性

セラミックスは「硬くて脆い¹¹³」というイメージが先行していますが、最近では複合化や配向制御など、脆さを克服するためのさまざまな手法が編み出されています。落としても割れないセラミックスも出てきました。9章では、まず、オーソドックスなセラミックスの機械的特性について説明します。

9.1 ヤング率

一般的なセラミックス材料では、応力-ひずみ曲線は直線的に変化します(弾性変形)。このとき、加えられる応力(stress)を σ 、ひずみ(strain)を ε とすると、

$$\varepsilon = \sigma/E \quad (\sigma = E\varepsilon)$$

が成り立ちます。この応力-ひずみ曲線の比例定数 E がヤング率(Young's modulus)です。ヤング率は、弾性率(modulus of elasticity)の一種です¹¹⁴。セラミックスはポリマーや金属材料に比べてヤング率が高く(=応力をかけても変形しにくく)、その値も大きくなり GPa 単位で表されることがほとんどです。代表的なセラミックスであるアルミナのヤング率は約 400 GPa、ジルコニアのヤング率は約 200 GPa 程度です。

ヤング率は結晶粒の大きさにはあまり敏感ではありませんが、気孔率の増大に伴いヤング率は低下します。気孔の形状が球形の場合、ヤング率 E と気孔率 p の関係は、Cobleらおよび Wachtman によって以下のように示されると提案されています。

$$E = E_0(1 - 1.9p + 0.9p^2)$$

例えば、ヤング率 400 GPa のアルミナに 10%の球形気孔が含まれている(気孔率 0.1)とすると、 $E = 400(1 - 1.9 \times 0.1 + 0.9 \times 0.1^2) \sim 328$ (GPa)となり、2 割近くもヤング率が低下する(2 割近く変形しやすくなる)ことが分かります。従来のセラミックスの設計では、いかに緻密にして強度を上げるかに重点が置かれてきましたが、最近では、あえて細かな気孔を分散させることで、強度の低下を最小限に抑えつつ、ヤング率を下げた損傷許容性を高める、ということも行われています。ヤング率は温度上昇によっても低下します。高温下では、

¹¹³ 2008 年リリース、Perfume の「セラミックガール」は、やや自虐的な歌詞ですが、21 世紀ではセラミックガールも「柔らかくてきれいなスタイルでキラキラ」なのです。

¹¹⁴ 「伸び弾性率」、「縦弾性係数」とも呼ばれます。

原子間の結合が弱くなると考えておけば良いでしょう。

ヤング率以外にも、剛性率 (shear modulus¹¹⁵) G 、体積弾性率 (bulk modulus) K 、ポアソン比 (Poisson's ratio) ν があります。異方性材料だと、「テンソル量」となるのでややこしいのですが、等方性材料だとスカラー表記が可能となり、ややシンプルになります。剛性率は、せん断力による変形のしにくさ、体積弾性率は、等方的な圧力に対する変形のしにくさ、ポアソン比は、加えた応力の直角方向に発生するひずみと応力方向に沿って発生するひずみの比をあらわしています。多結晶セラミックスのポアソン比は、大体 0.2~0.3 程度になります。ヤング率を測定するためには、後述の曲げ試験片をそのまま用いる、曲げ共振法などが用いられています。

9.2 破壊強度

セラミックスの場合、試料加工が金属やプラスチックに比べて手間がかかるため、引張試験の代わりに、曲げ試験 (図 9.1) が広く行われています。詳細は JIS-R1601 に記載されています。標準的な試験片は、幅 4 ± 0.1 mm、厚さ 3 ± 0.1 mm、長さ 36~40 mm 程度の棒状です。試料下面が引張面、試料上面が圧縮面になります。試料のエッジ部分に傷があると正しい強度測定ができないため、特に引張面側ではエッジ部分を丸める加工を行います。3 点曲げ試験の方が簡便であり、一般に広く行われていますが、4 点曲げの方が引張応力および圧縮応力が試料面により均質にかかるために、こちらを好む人もいます。ただ、治具の精度やサンプル加工に要求される精度が 3 点曲げよりもシビアになるのは留意すべきです。

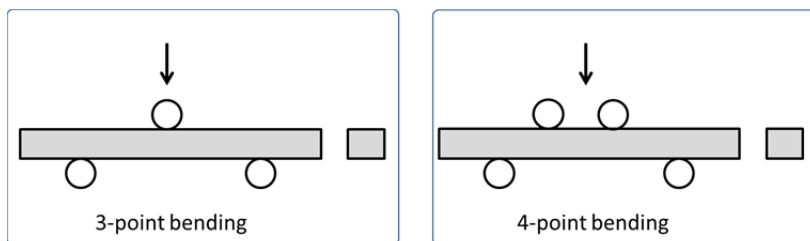


図 9.1 3 点曲げおよび 4 点曲げ試験

¹¹⁵ share と綴りを間違ふことが多いので要注意。shear には、「植木ばさみ」や「剪断機」といった意味があります。「せん断弾性係数」や「ずれ弾性係数」とも呼ばれます。

3点曲げによる曲げ強さ(破壊強度) σ (N/mm²)は、試験片が破壊したときの最大荷重を P (N)、スパン(下部支点間距離)を L (mm)、試験片の幅を w (mm)、試験片の厚さを t (mm)とすると、

$$\sigma = \frac{3PL}{2wt^2}$$

で表されます。例えば、アルミナ焼結体の破断荷重が 490 N (50 kgf)、スパン 30.0 mm、試験片幅が 4.00 mm、試験片厚さが 3.00 mm の場合は、曲げ強度は、613 MPa となります¹¹⁶。

$$\sigma = \frac{3 \times 490 \text{ N} \times 30.0 \text{ mm}}{2 \times 4.00 \text{ mm} \times 3.00 \text{ mm} \times 3.00 \text{ mm}} \sim 613 [\text{N/mm}^2] = 613 [\text{MPa}]$$

曲げ強度以外にも、圧縮強度、引張強度等を測定することがあります。一般に、強度は結晶粒径が細かくなればなるほど高くなる傾向があります。高強度のセラミックスを得るためには、微細な原料をできるだけ低温で緻密に焼結して粒成長を抑制します。SPS 焼結がその良い例です。

9.3 硬度

硬さが魅力のセラミックスですが、通常は圧子圧入法(indentation method)を用いて定量評価します。特に広く用いられているのが、ビッカース硬度(Vickers hardness)です。鏡面加工したセラミックスサンプルに、対面角 136°のダイヤモンド四角錐圧子(Vickers indenter)を押し込み、試験片にできるくぼみ(圧痕)のサイズから硬さを測定します。荷重が 9.8~490 N (1~50 kgf) の場合をビッカース試験、0.49~9.8 N (50~1000 gf)をマイクロビッカース試験として区別することもあります。荷重が異なる以外は同じ試験法です。ビッカース硬度 $HV(\text{GPa})$ は、試験荷重 P (N)、くぼみの2つの対角線長さの平均値を d (mm)とすると、

$$HV = 0.001854 \frac{P}{d^2}$$

で表されます。例えば、炭化ケイ素焼結体のビッカース硬度試験で、荷重 10 kgf (98 N)の

¹¹⁶ 幅と厚みはマイクロメーターで測定するので、有効数字4桁がですが、数か所で測定数値を平均するため、実質は3桁程度です。長さはノギスで測りますが、加工精度の点から、やはり、有効数字3桁程度です。

時に圧痕の対角線長さの平均値が 0.1 mm の場合、ビッカース硬度は、18.2 GPa となります。ほかにも、鉱物の硬度の目安として、モース硬度 (Mohs hardness) があります。あるもので引っ掻いたときの傷のつきにくさを示したものであり、ダイヤモンド (C) を 10 とし、滑石¹¹⁷ (talc, $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) を 1 とした相対値で示されます。

9.4 破壊靱性

セラミックスの壊れにくさをあらわす数値に、破壊靱性 (fracture toughness) があります。セラミックスの破壊は、き裂 (クラック) の進展によっておこるため、き裂の進展を阻害することができれば、靱性を高めることができます。たとえば、第2相粒子を分散させることや、積層構造にすることによって、直線的なき裂の進展を抑制します。

ティッシュペーパーを持っている人は、縦方向、横方向でそれぞれ引っ張ってみてください。1方向には簡単に裂けますが、これと直角の方向には引き裂けないはずです。これは、繊維が1方向に配向しているために生じる現象です。これと同じように、たとえば、棒状粒子を1方向に配向させた焼結体を得ることができれば、配向方向と直角方向にはき裂が進展しにくくなります。このように微構造と機械的特性には、強い相関関係があります。

破壊靱性値の評価は、ヤング率や硬度、強度と比べてやや難しく、種々の方法が提案されています。簡便なものでは、ビッカース硬度を測定する際に、圧痕から生じたクラックの長さを、光学顕微鏡を用いて測定するというものがあります。

9.5 演習

問1 密度 100% のアルミナ焼結体のヤング率が 400 GPa であった場合、気孔率 0.2 の多孔質アルミナのヤング率はどの程度になると予想されますか。Coble らの式を用いて計算してください。気孔率 20% の多孔質アルミナ焼結体と、緻密なジルコニア焼結体と比べた場合、どちらの方が高いヤング率を示すと予想されますか。

問2 アルミナ焼結体の破断荷重が 400 N、スパン 30.0 mm、試験片幅が 4.00 mm、試験片厚さが 3.00 mm の場合の曲げ強度を MPa 単位で求めてください。

¹¹⁷ 黒板用のチョークに使われる天然鉱物で、もっとも柔らかい鉱物のひとつです。

9章の参考資料

- (1) 西田俊彦、安田榮一、「セラミックスの力学的特性評価」、日刊工業新聞社(1986)。
- (2) 阿部 弘ほか、「エンジニアリングセラミックス」、技報堂出版社(1984)。
- (3) 砂田久吉、「演習・材料試験入門」、大河出版(1987)。

10章 セラミックスの電気特性

いよいよ、機能性セラミックスの花形、誘電セラミックス(dielectric ceramics)や圧電セラミックス(piezoelectric ceramics)を扱う10章です。多くのセラミックスは絶縁体であり、歴史的には碍子(insulator)等として用いられてきましたが、近年では半導体や導電体としても幅広く用いられています。本章では電気特性について説明します。

10.1 誘電性

セラミックスの中で、電気を通さない材料、すなわち絶縁性(insulation properties)を示す材料のことを絶縁体(insulator)と呼びます。絶縁体を電場中に入れると、正負の電荷が逆の電荷に引き寄せられます。そして、一つの材料の片側が正、反対側が負に帯電するという状況が生じます。このように、電荷が誘起されるので誘電体(dielectric)と呼ばれます。また、このように帯電した状態にある現象を分極(polarization)と呼びます。誘電体は、以下の4つに分類されます。

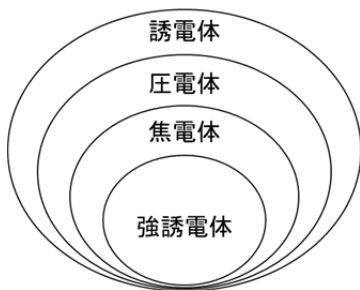


図 10.1 誘電体の分類 図 10.2 懸垂碍子(セラミックス, 47 [8] 602 (2007).)

- ・常誘電体(paraelectric)

外部の電場を取り除くと、分極していない元の状態に戻る材料です。碍子(がいし)や IC パッケージ等の絶縁材料に用いられます(図 10.2)。

- ・圧電体(piezoelectrics)

結晶に応力をかけた時に分極(表面電荷)が発生します(圧電効果)。また、結晶に電圧をかけると歪みが発生します(逆圧電効果)。圧電ジャイロ(図 10.3)や圧電スピーカー(1章・図 1.3)などに応用されています。



図 10.3 圧電ジャイロの原理と構造(セラミックス, 42 [6] 448 (2006).)

・焦電体 (pyroelectrics)

結晶の一部を熱したときに表面電荷があらわれます。赤外線センサーなどに応用されています。焦電体を用いた赤外線センサーは待機時省電力型のパッシブ型であり、人感センサーとして広く使われています。

・強誘電体 (ferroelectrics)

外部の電場を取り除いても物質固有の分極(残留分極 Residual polarization)が残るものです。キャパシタ¹¹⁸などに応用されています。

以下では、圧電性、焦電性、強誘電性について、もう少し詳しく説明します。

10.2 圧電性

結晶に応力をかけた時に分極(表面電荷)が発生する圧電効果¹¹⁹(piezoelectric effect)は、Pierre Curie¹²⁰とJacques Curieにより1880年に発見されました。石英やトパーズ、ロッ

¹¹⁸ 日本ではコンデンサー (condenser) と呼ばれることが多いのですが、condenser には凝縮器という意味もありややこしいので、最近では、capacitor と呼ぶことが増えてきています。

¹¹⁹ 逆圧電効果と区別するために、正圧電効果と呼ばれることもあります。

¹²⁰ キュリー夫人の旦那さんとして知られている Pierre Curie ですが、「キュリー点」のキュリーは、Pierre Curie の方です。Jacques Curie は Pierre のお兄さんです。

ジェル塩、トルマリン等の結晶を用いた公開実験を行っています。また、結晶に電圧をかけると歪みが発生する逆圧電効果 (inverse piezoelectric effect¹²¹) は、その翌年 1881 に Gabriel Lippmann¹²²によって、その存在が指摘されました。チタン酸鉛やチタン酸ジルコン酸鉛が有名な圧電体ですが、最近では圧電体の非鉛化が広く研究されています。

10.3 焦電性

結晶の一部に赤外線のパルスを当てると、熱膨張または収縮によって分極が変化し、その結果、表面電荷が変化します (pyroelectric effect)。圧電性との違いは、応力が直接加わるのか、熱によって加わるのかの違いと言えます。

10.4 強誘電性

誘電体のうち、分極の向きが揃っており自発分極が存在するのが強誘電体です。結晶粒の中でも分極の向きが異なっている場合があります、この領域をドメインと呼びます。ペロブスカイト構造をもつチタン酸バリウムが広く用いられています。

10.5 電子伝導性とイオン伝導性

セラミックスの多くは絶縁体ですが、電荷を担うキャリアが存在すれば導電性を示します。電荷担体が電子であれば電子伝導体¹²³となります。半導体であれば n 型半導体であり、TiO₂ や ZnO が該当します。また、少数ですがセラミックスの中には金属的な導電性を示すものもあります。CrO₂ や ReO₃ などが該当します。

イオン結合性のセラミックスでは、高温下でイオンが移動することができるようになり、イオン伝導性を示します。陽イオン伝導体では、H⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺など、1価のイオンがおもに可動イオンとして用いられますが、次世代の電池材料として 2 価以上の多価イオンが研究されています。また、陰イオン伝導体では、F⁻、Cl⁻、O²⁻などハロゲン化物イオンや酸化物イオンが可動イオンとして用いられます。

セラミックスの中には、電子伝導性とイオン伝導性を併せ持つ材料があり、混合伝導体と

¹²¹ converse piezoelectric effect という用語も使われます。converse には、「会話する」という良く知られている意味のほか、「逆の」という意味もあります。

¹²² 光の干渉を用いたカラー写真の発明でノーベル賞を受賞しています。この時代の方々は何才(多彩?)ですね。

¹²³ キャリアが正孔(ホール)であれば「ホール伝導体」と呼びそうなのですが、「p 型半導体」と呼ぶことが一般的です。

呼ばれています。

10.6 超伝導性

臨界温度 T_c 以下で電気抵抗が 0 になる性質です。多くの金属に見られる現象ですが、特にペロブスカイト型酸化物で高い T_c を持つ材料が見いだされています。1986 年に臨界温度 35 K を示す $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ が発見されて以降、超伝導フィーバーが起きました。

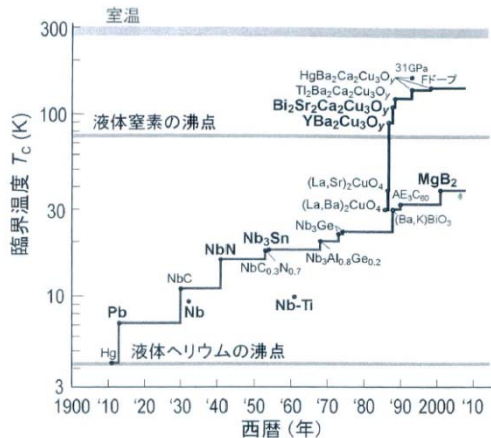


図 10.4 超伝導臨界温度の最高記録の変遷

(出典:超電導の応用最新技術、シーエムシー出版(2008年).)

10.7 演習

問 1 常誘電体、圧電体、焦電体、強誘電体を簡単に説明して下さい(150 字程度)。

問 2 セラミックスの電気特性を用いたデバイスの一つ挙げ、原理を簡単に説明して下さい(100 字程度)。

10 章の参考資料

- (1) 日本セラミックス協会、「これだけは知っておきたいファインセラミックスのすべて(第 2 版)」、日刊工業新聞社(2005)。
- (2) 日本 AEM 学会編、「無鉛圧電セラミックス・デバイス」、養賢堂(2008)。
- (3) 日本化学会編、「実力養成化学スクール セラミックス材料化学」、丸善株式会社

(2005).

1 1 章 セラミックスの光学特性

現在、セラミックスをはじめとする無機材料は、さまざまな光学用途に用いられています。古くからガラスは窓材等の透明材料に用いられてきましたが、ガラスを発展させた光ファイバーの発明により高速大容量通信が可能となりました。また、無機 EL 素子や発光ダイオード用蛍光体など、さまざまな用途で新しい無機材料が用いられています。本章では、透光性セラミックス、光ファイバーおよび蛍光体に焦点を絞ってセラミックスの光学特性を解説します。

11.1 透光性セラミックス

結晶粒界の無い単結晶やガラスでは透光性が得られますが、一般に多結晶セラミックスの場合には不透明であることが多く、従来は透光性材料としては用いられていませんでした。しかし近年、成分や焼結方法を工夫することで、多結晶セラミックスであっても良好な透光性を示す材料が得られています。具体的には、①できるだけ不純物の量を減らすこと、②光学的な異方性の少ない結晶を用いること、③結晶粒子を大きくする(単結晶に近づける)あるいは結晶粒子をナノレベルまで小さくする(ガラスに近づける)ことで、可視光領域の散乱を抑える手法がとられます。②の条件では、立方晶の結晶が有利ですが、六方晶(菱面体晶)のアルミナであっても透光性セラミックス(実際には乳白色)として広く用いられるようになりました。優れた機械的特性を活かし、高圧ナトリウムランプに用いられています。ランプ用途では必ずしも完全に透明である必要がなく、散乱はあったとしてもどれだけの光を透過できるか(全光線透過率)が重要となります。

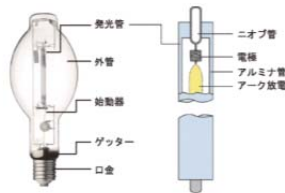


図 11.1 高圧ナトリウムランプおよびアルミナ管の構造(日本ガイシ)

(出典:セラミックス, 43 (2008) 424-426)

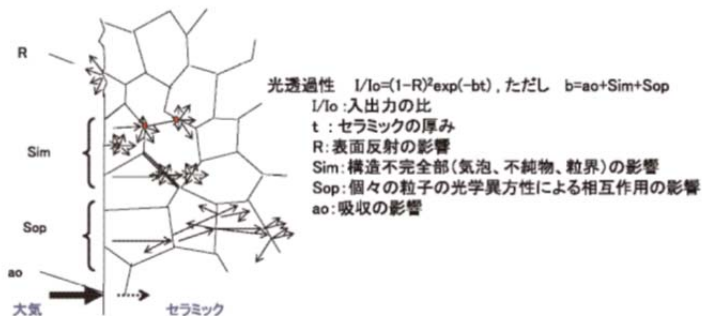


図 11.2 透光性セラミックの光透過モデル(日本ガイシ)

(出典:セラミックス, 43 (2008) 424-426)

上記の透光性アルミナを製造する際、最終的にガス拡散が進みやすい水素を焼結雰囲気を用いることで気孔のない緻密体を得ることに成功しています。

11.2 光ファイバー

現在の高速通信技術の基幹材料となっているのが光ファイバーです。従来のメタルケーブルを使った通信に比べて圧倒的大容量のデータ通信が実現しました。透明性の高い石英ガラスを中心軸とし、クラッドと呼ばれる被覆材を設けることで光を全反射させて長距離伝送を実現しています。

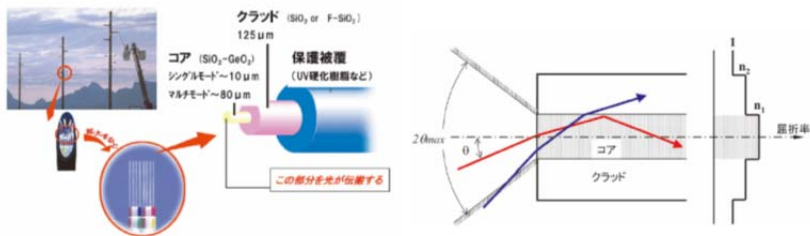


図 11.3 光ファイバーの構造と伝送原理(古河電工)

(出典:セラミックス, 41 (2006) 877-881)

光ファイバー同士の接合には、フェルルールと呼ばれるセラミックス部品を用います。寸法精度と信頼性の観点から、ジルコニアセラミックスが用いられています。

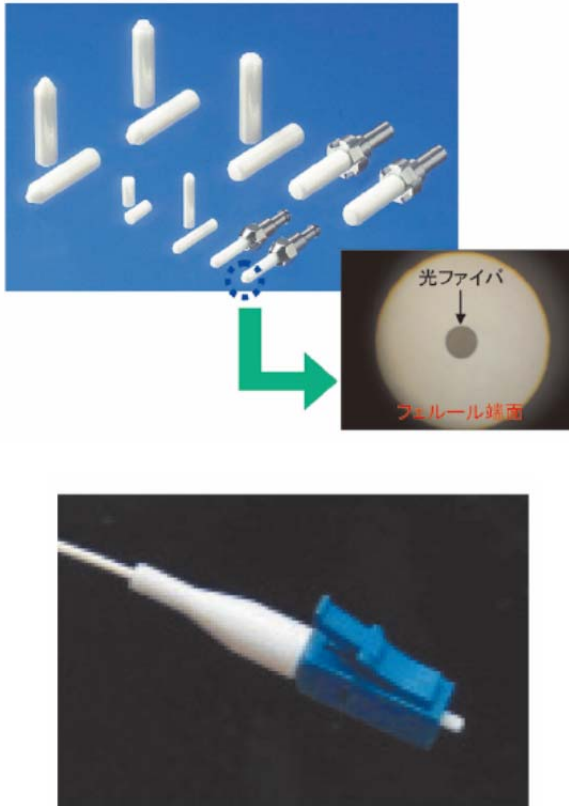
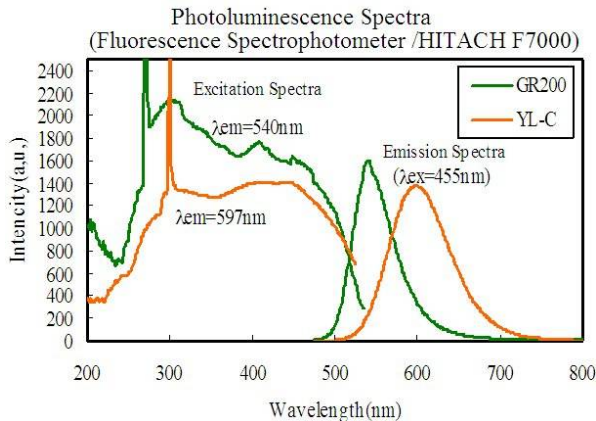


図 11.4 ジルコニアフェルルールと光コネクタ(京セラ)
(出典:セラミックス, 41 (2006) 885-886)

11.3 蛍光体

光が物質に吸収され、そのエネルギーが可視光近傍の波長として再放出される現象のことをルミネッセンス(luminescence)と呼びます。このうち、10 ns 以内に放射が起こる物質

を蛍光体 (phosphor) と呼んでいます。蛍光体の多くは、母結晶内に発光中心となる活性剤や増感剤を置換固溶したものです。構造用セラミックスとして用いられてきた、熱的・化学的安定性に優れるサイアロン (SiAlON) セラミックスを母相とすることで、母結晶の飛躍的な安定化が実現し、高輝度・高演色の白色 LED に広く実用化されるようになりました。



Item	Luminescence Property ($\lambda_{ex} = 455\text{nm}$)			Quantum Efficiency #2 ($\lambda_{ex} = 455\text{nm}$)		
	Relative Peak Intensity #1	Chromaticity#2		Absorption Efficiency	Internal Quantum Efficiency	External Quantum Efficiency
		x	y			
GR-200 [β -SiAlON]	201 %	0.358	0.620	70.7 %	72.2 %	51.0 %
YL-C [α -SiAlON]	168%	0.569	0.428	83.4 %	70.5 %	58.8 %

*1: P46Y3 100%

*2: OTSUKA DENSHI MCPD7000

図 11.5 サイアロン蛍光体 励起光スペクトルおよび蛍光スペクトル (デンカ株式会社)

(出典: http://www.denka.co.jp/denzai/product/filler/detail_001692.html)

11.4 演習

問 1 透光性セラミックスを得るためには可視光領域の散乱を抑える必要があります。具体的に必要とされる3つのポイントを挙げてください。

11章の参考資料

(1) 荒井康夫、安江 任、「ファインセラミックスの構造と物性」、技報堂出版(2004)。

12章 セラミックスの熱的特性

もともと高温構造材料として発展してきたセラミックスでは、耐熱性や熱膨張率、熱伝導率といった熱に関わる物性が非常に重要視されてきました。セラミックスは現在、さまざまな電子材料やエネルギー関連材料への展開が進められており、ここでも熱的特性が重要視されています。本章ではセラミックスの熱的特性について学びます。

12.1 融点

セラミックスの耐熱性や焼結温度を決定する上で、もっとも重要な物性といえるのが融点 (melting point) です。岩波理化学辞典第 5 版では以下のように説明されています。

一定圧力のもとで固相状態の物質が液相と平衡を保つときの温度。凝固点と一致する。通常、圧力 1 atm のもとでの融点をその物質の融点とする。結晶性の固体の融点は一定の圧力のもとで一定値を示し、重要な物質定数の 1 つである。一般に不純物があると融点は下がるので、融点測定はしばしば純度の検定に用いられる。

ナノ材料のように、結晶粒子が極微細になると融点降下が生じますが、通常は物質固有の値と考えてよく、所望する応用分野に適した材料を選択する上での重要な指針となります。イオン結晶性の材料については、イオン結合に関与するイオンの価数が小さい(1 価の陽イオンと陰イオン等)場合は、比較的低融点であり、価数が大きくなれば高融点となる傾向があります。同様の結晶構造(たとえば岩塩構造)をとっていたとしても、ハロゲン化アルカリに比べ、アルカリ土類酸化物の融点が高くなります。共有結合については、同様の結晶構造を比べた場合に、結合距離が短い、すなわち、構成する原子が小さいと融点(あるいは分解温度)が高くなるという大まかな傾向が見られます。

高融点化合物は、(1)原子比 1:1 の化合物(MgO、SiC など)、(2)4 族元素の化合物(ZrO₂ など)、(3)13 族元素の化合物(Al₂O₃ など)、(4)d および f ブロック元素の化合物(TiN など)によく現れます。資源的または安全上の制約からアルミナ、マグネシア、ジルコニアが耐火物として広く用いられています。

表 12.1 代表的な無機材料の融点(文献によりある程度異なります)

化合物	融点(°C)
Al ₂ O ₃ (アルミナ)	2,054
C(グラファイト)	3,530(元素中で最高)
2MgO・2Al ₂ O ₃ ・5SiO ₂ (コーゼライト)	1,465
ZnO(酸化亜鉛)	1,970
In ₂ O ₃ (酸化インジウム)	1,910
CaO(酸化カルシウム/カルシア)	2,572
SiO ₂ (酸化ケイ素/シリカ)	1,713
TiO ₂ (酸化チタン/チタニア)	1,840
MgO(酸化マグネシウム/マグネシア)	2,826
ZrO ₂ (ジルコニア)	2,680
MgO・Al ₂ O ₃ (スピネル)	2,135
SiC(炭化ケイ素)	2,200(昇華)
SrTiO ₃ (チタン酸ストロンチウム)	2,080
BaTiO ₃ (チタン酸バリウム)	1,618
AlN(窒化アルミニウム)	2,200
Si ₃ N ₄ (窒化ケイ素)	1,830(昇華分解)
TiN(窒化チタン)	2,950
LiNbO ₃ (ニオブ酸リチウム)	1,253
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ (フッ素アパタイト)	1,615-1,660
C(フラーレン)	1,180
TiB ₂ (ホウ化チタン)	2,790
3Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂ (ムライト)	1,850

参考:「無機材料 必須 300」(三共出版)などより作成

12.2 熱容量・比熱

物質の温度を単位温度(1°C)だけ上昇させるのに必要な熱量を熱容量(heat capacity)と呼びます。1gあたりの熱容量は比熱(specific heat)、1モルあたりの熱容量はモル比熱(molar specific heat)と呼ばれます。自由電子をもたないイオン結合性セラミックスでは比熱が大きくなる傾向があります。セラミックスは金属と比べて温まりにくく冷めにくいことは日常の経験から感じ取れます。実際の比熱の数値では、金属の数倍程度の値となります。

熱容量には、体積一定下での定積熱容量(C_V)と圧力一定下での定圧熱容量(C_P)がありますが、無機材料では弾性率が高いため外圧による体積変化はほとんどなく、 $C_V \sim C_P$ となります。

12.3 熱膨張率

圧力一定のもとで、温度変化により物質が膨張する割合を熱膨張率、その温度微分を熱膨張係数と呼びます。一般に、イオン結合性の高い酸化物セラミックスでは熱膨張率が大きくなる傾向があります。一方、共有結合性のセラミックスでは熱膨張係数が小さくなるため、温度変化による寸法変化を抑えたい場合には、炭化ケイ素や窒化ケイ素等の共有結合性セラミックスが好んで用いられます。酸化物でも低熱膨張を示すものもあります。

12.4 熱伝導率

物質中の熱の伝わりやすさを示す物性であり、セラミックスの場合、①化学結合が強い、②原子の充填密度が高い、③対称性が高い、④軽元素から構成される、という条件を満たす固体は高熱伝導率を示します。ダイヤモンドや炭化ケイ素、窒化アルミニウムなどは上記の条件を良く満たしており、高熱伝導材料として用いられます。

12.5 熱衝撃抵抗

材料を急冷あるいは急熱すると、部分的な熱収縮、熱膨張により応力がかかるため、材料にき裂が生じ、強度が低下します。このような熱応力に対する抵抗を熱衝撃抵抗 (thermal shock resistance) と呼びます。分厚いガラス製や陶器製のコップを急冷したときに、割れてしまうのはこの熱応力のためです。機械的強度が高く、熱伝導度が高く、ヤング率が小さく、また、熱膨張率が小さければそれだけ熱衝撃抵抗は高くなります。

12.6 耐火物

これまでに説明してきた、融点、熱容量・比熱、熱膨張率、熱伝導率、熱衝撃抵抗をすべて考慮し、高温下で安定に存在できる材料が耐火物です。高温焼成用の耐火物の代表例として、炭化ケイ素が挙げられます(図 12.1)。

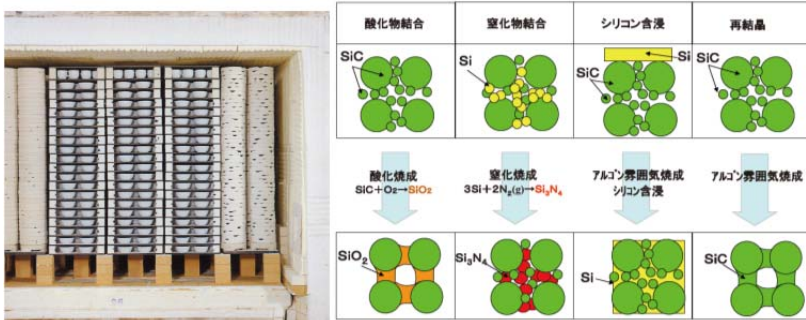


図 12.1 高温焼成に用いられる炭化ケイ素製棚板とその作製方法 (NGK アドレック)
(出典: セラミックス, 43 (2008) 756-758)

12.7 演習

- 問 1 高融点化合物が得られやすい条件を 4 つ挙げ、それぞれ化合物の例を 1 つずつ挙げてください。
- 問 2 高熱伝導率をセラミックスで得るための 4 つの条件を挙げてください。

12 章の参考資料

- (1) 日本セラミックス協会、「これだけは知っておきたいファインセラミックスのすべて (第 2 版)」、日刊工業新聞社 (2005)。
- (2) 荒井康夫、安江 任、「ファインセラミックスの構造と物性」、技報堂出版 (2004)。

13章 セラミックス複合材料

硬くて脆いと言われるセラミックスですが、繊維強化複合材料 (fiber-reinforced composite) にすることで大幅に靱性を改善することが可能です。また、粒子分散複合材料 (particulate-reinforced composite) にすることで、さらに硬いセラミックス、さらに強いセラミックスも作ることができます。第2相(分散相)に相対的に柔らかい材質を用いることで、破壊に対する抵抗性を上げる、潤滑性を高めるなど、単相セラミックス(monolithic ceramics)の限界を超えた構造制御が可能となります。本章では、このようにさまざまな特徴をもつセラミックス複合材料を簡単に紹介します。

13.1 セラミックス複合材料

セラミックス母相中に、繊維やウイスカー¹²⁴、第2相粒子などを分散させた材料です。分散相ではなく、母相がセラミックスであることを明示するために、「セラミックス基複合材料」(ceramic matrix composite)と呼ぶこともあります¹²⁵。分散相(強化素材)が等軸状粒子の場合を0次元、繊維の場合を1次元、板状の場合を2次元といったように分散相を分類します。特に繊維強化の場合は、分散相が1軸配向しているのか、2軸の織物状になっているのか、3次元に立体的に織り込まれているのかで機械的特性や熱的特性が大きく変化します¹²⁶。このように幾何学的な特徴に加え、分散相の大きさ、母相と分散相の界面強度¹²⁷、分散相の均一性(凝集体の有無)などが重要なパラメータとなります。

13.2 繊維強化複合材料の実例

高温酸化雰囲気下での高靱性化・信頼性向上のため、セラミックスマトリックスをセラミックス繊維で強化した材料が用いられています。特に炭化ケイ素セラミックスの長繊維を用いた長繊維 SiC/SiC 複合材料¹²⁸はジェットエンジン部材やロケット部品など、優れた高温特

¹²⁴ 棒状の短繊維、おもに単結晶。ひげ状結晶と訳されることもあったが、最近使われることはあまりありません。直径が 100 nm 以下の場合はウイスカーとは呼ばずにナノロッドと呼ばれることが多くなりました。

¹²⁵ 通常、母相は多結晶体ですが、溶融法と相分離を用いて、単結晶同士が絡み合った構造をもつ複合材料も開発されています。

¹²⁶ フェルト(不織布)状に分散させることも有効です。

¹²⁷ 界面は強ければ良いというのではなく、あえて弱くすることで繊維が引き抜かれやすくし、破壊抵抗を向上させることが可能です。

¹²⁸ 複合材料の母相と分散相をあらわすのに、/記号が用いられます。ただ、ここで悩ましいのは、左が母相のこともあれば、右が母相のこともあるという点です。色々な複合材料を比較する表をつくる時には、左側を母相とした方が良いのですが、「分数」の類推で右側をマトリックスとするひともいます。筆者は左が母相派です。

性と軽量性が必要な分野で用いられています。

実際に長繊維強化複合材料を作製するためには、まず繊維成形体をつくり、その隙間に母相を含浸させます。繊維と母相の界面強度が強すぎると、繊維の引き抜きによる高靱化機構が働かなくなるため、母相の含浸に先だって界面層をコーティングします。図 13.1 で紹介する例では、この後、CVI (chemical vapor infiltration) プロセス、PIP (polymer impregnation and pyrolysis) プロセスを用いて母相を形成させます。

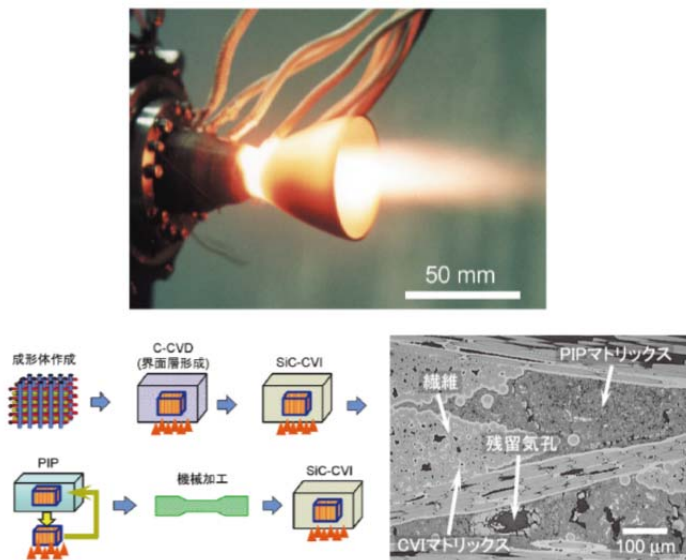


図 13.1 SiC/SiC 複合材料で作製したロケットエンジン燃焼ノズル (IHI 製)
(出典: セラミクス, 42 (2007) 967-969)

13.3 演習

問 1 繊維強化複合材料で、母相の含浸に先だって界面層をコーティングする理由を 50 字以内で説明してください。

13 章の参考資料

(1) 香川 豊、八田博志、「セラミクス基複合材料」、アグネ承風社(1990)。

14章 多孔質セラミックス

多孔質セラミックス(porous ceramics)は、これまでの章で紹介してきたセラミックス材料とは異なり、(主に)意図的に気孔を残すことによって様々な機能性を付与した材料です。資源・環境・エネルギー問題が深刻になるにつれて、環境浄化やエネルギー変換、エネルギー貯蔵用途を中心とした多孔質セラミックス材料の重要性がますます大きくなってきています。本章では、多孔質セラミックスの用途や製法、評価方法など紹介します。

14.1 多孔質材料

図 14.1 に現在の多孔質セラミックスの主な用途および作製プロセスをマッピングしたものを示します。近年では、メソポーラス領域(直径 2-50 nm)、あるいはマクロポーラス領域(50 nm以上)の多孔質材料の開発が盛んとなっています。直径2 nm以下はマイクロポーラス領域と呼ばれます。ただ、この呼び方(IUPAC の分類)は、もともと化学分野での分類法で、他の分野ではサイズが全体に小さすぎる場合もあります。このため、「ナノポーラス」といった呼び方もある程度定着してきました。

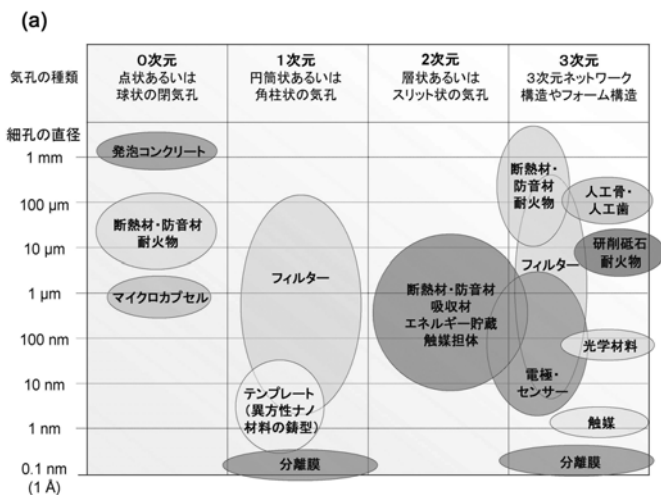


図 14.1 多孔質セラミックスの技術マップ: (a) 主な用途

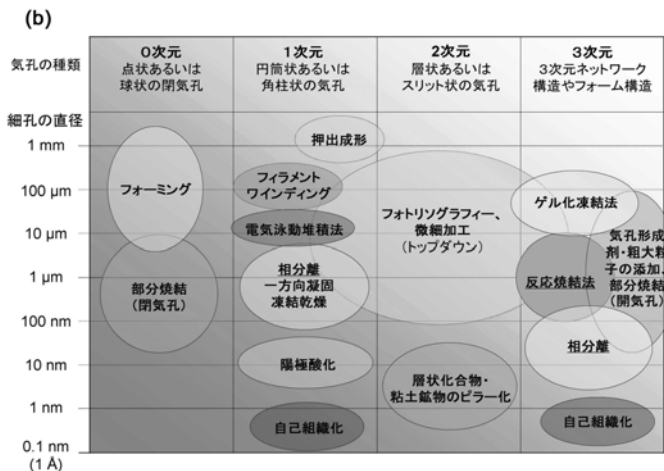


図 14.1 多孔質セラミックスの技術マップ(続き): (b) 多孔体作製プロセス

気孔の形状には、大きく分けて、開気孔(気孔が外部につながっている)と閉気孔(気孔が材料の内部で閉じている)があります。完全に開気孔のみ、閉気孔のみという場合はまれで、両者が混在している場合が多く見受けられます。開気孔は、触媒・触媒担体、フィルター、吸着材など、外部との相互作用が必要な場合に利用されます。一方、閉気孔は、断熱材や吸音材など、外部との相互作用を低減させる目的で使われます。セラミックスではあまり用いられませんが、金属や有機物の多孔体は衝撃吸収材などにも用いられます。

14.2 多孔質セラミックスの実用例

私たちの身の回りでも、多孔質セラミックスが実際に使われています。一般家庭用というよりはどちらかというとレストラン等の業務用ですが、回収リサイクルが可能な浄水フィルターがその一例です(図 14.2)。この例では、膜部の細孔径が 0.1 ミクロンと、通常の細菌類のサイズよりも小さくなるように作り込まれており、大腸菌等であってもろ過できるように製造されています。なお、コストや衛生面を考慮して、この製品の回収リサイクルの場合は現状では陶磁器・レンガ等への転用リサイクルとなっています。

このほか、人工骨などの生体応用でも多孔質セラミックスは活躍しています。隙間の多い構造とすることで、細胞進展の足場となることが可能となります(図 14.3)。



図 14.2 多孔質セラミックスを用いた再生可能な浄水フィルター(日本ガイシ)
(出典: セラミックス, 43 (2008) 416)

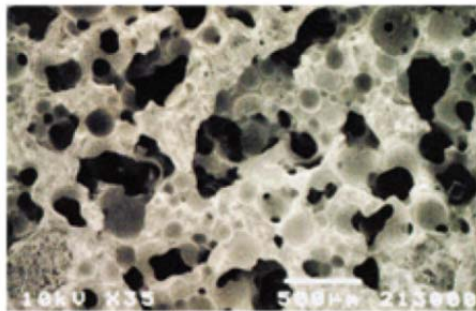


図 14.3 β - リン酸三カルシウム多孔体の気孔構造(オリンパス)
(出典: セラミックス, 43 (2008) 987)

14.3 演習

問 1 IUPAC の定義による細孔径サイズの種類法を簡単に説明してください。

問 2 開気孔と閉気孔の応用例をそれぞれ 2 つずつ挙げてください。

14 章の参考資料

(1) 服部 信、山中昭司、「多孔性セラミックスの開発(普及版)」、シーエムシー(2000)。

15章 伝統的セラミックス

本稿もいよいよ大詰めです。これまでの章では、ファインセラミックス(1章参照)を中心に述べてきましたが、ここでは伝統的セラミックス(やきもの)について少しだけ学んでおくこととします。やきもの世界は奥が深く、とても数ページでは説明しきれませんので、最低限知っていてもらいたいことを中心に説明します。また、後半ではガラス、セメント、珪瑯(ほうろう)などの窯業製品についても簡単に説明します。

15.1 陶磁器とは

陶器 (pottery) は、900-1300°C程度の比較的低温で焼成されます。かなり緻密になっていますが、気孔が残留しており、吸水性・透水性があります。素焼きの状態のままでは水分を扱う用途が制限されるため、表面にガラス質の材料をコーティングします。これを施釉と呼びます。伝統的な釉薬には、各種の灰が用いられます。たぬきの置物で有名な信楽焼などが代表的な陶器です。一方、磁器 (porcelain) は、1300-1400°C程度の比較的高温で焼成されるため緻密化が進み、透光性のある緻密なやきものとなります。不純物の少ない白色の素地に美しい着色(絵付け)を施した有田焼や九谷焼が有名です。陶磁器を製造するためには、原料となる粘土 (clay) が重要です。形をつくることのできる「可塑性」(plasticity) は、粘土を構成する層状化合物の隙間に水分子が入ること(インターカレーション)で実現されています。また、素地の融点を下げて焼成が進みやすくなるように、アルカリ金属イオンを多く含む長石 (feldspar) が添加されることがあります。また、コンクリートに入れる砂利と同じ目的で、素材の硬さを調整するために、珪石 (silica) が加えられます。

15.2 陶磁器の製造方法

焼成温度を上げることで、薄く、透光性のあり、強いやきものができます。土器を焼いたような簡単な窯では 1300°Cといった高温は得られないため、さまざまな工夫が行われました。土地の傾斜を利用して、温度勾配をつける登り窯はその良い例です。

15.3 ガラス

ガラス(glass)とは、「ガラス状態(glassy state)にある物質」のことを指します¹²⁹。一見、良くわからない定義ですが、これには理由があります。ガラスはもともと物質の状態を表す言葉で、特定の物質の名前ではないのです。ただ、日常生活では、ケイ酸塩ガラスなどの特定の物質を指して使われることが多いため、わざわざ「ガラス状態」という言葉も作られたのです。

ガラス状態とは、「液体を結晶化させることなく冷却して、その粘度が固体と同じ程度の大きさに達した非晶質状態(amorphous state)¹³⁰あるいは無定形状態」のことを指します(岩波理化学辞典第5版)。ガラスとアモルファスは、ほぼ同義的に使われることもありますが、ガラスでは、低温のガラス状態と高温の過冷却液体状態の間でガラス転移(glass transition)が生じます。アモルファスの方が幅の広い用語だと覚えておいてください。ガラス以外のアモルファスには、たとえば「ゴム」があります。

シリカガラスは、シリカの粉末を酸水素炎で 1900℃まで加熱・溶融させ、冷却したもので非常に優れた性質をもちます。熱膨張率が低いことから割れにくく(耐熱衝撃性)、また、アルカリ成分を含まないため、耐食性・耐熱性に優れます。ただ、かなり高温での熱処理が必要なため、非常に高価であり、水銀ランプなどの特定の用途に利用されています。

窓ガラスなどの建材用途には、 Na_2O 、 CaO などのアルカリ・アルカリ土類を添加したソーダ石灰ガラス(ソーダライムガラス、並ガラス)が広く用いられています。

15.4 セメント

セメント(cement)は、接合に用いる物質の総称ですが、特に無機質の接着剤のことを指して使われます。また、セメントに骨材として砂利、砂などを添加し、水と混練してつくられるのがコンクリート(concrete)です。代表的な水硬性セメントであるポルトランドセメント(Portland cement)の主成分はケイ酸カルシウムです。石灰石、粘土、珪石、酸化鉄を微粉砕して混合し、ロータリーキルン(回転式の炉)中 1450℃で焼成し、粉砕して作ります。

¹²⁹ こういう定義のされ方を、「トートロジー(tautology)」と呼びます。

¹³⁰ 原子または分子が規則正しい空間的配置をもつ結晶をつくらずに集合化した固体状態のことを指します。特定の融点や凝固点を持たない連続的な変化を示すことが特徴です。

15.5 珐瑯（ほうろう）

金属の表面にガラス質を融着させたものです。食器や浴槽などさまざまな場所で使われており、最近では、システムキッチンやコンロトップなど、汚れにくさ、掃除のしやすさを活かした用途が広がりつつあります。また、この珐瑯の技術を活かして、耐熱性セラミックスコーティングが開発されました。



図 15.1 珐瑯浴槽とシステムキッチン(出典:セラミックス、50(2015)708-717)

15 章の参考資料

- (1) 加藤誠軌、「やきものから先進セラミックスへ」、内田老鶴圃(2000).
- (2) 加藤誠軌、「標準教科 セラミックス」、内田老鶴圃(2004).
- (3) 日本セラミックス協会、「これだけは知っておきたいファインセラミックスのすべて(第2版)」、日刊工業新聞社(2005).