
実用工業材料ユーザーズガイド

電子材料別冊

1984 年

工業材料ユーザーズガイド

●刊行にあたって……………(機械技研)島村 治・1

1. 先端材料編

耐熱セラミックス……………	(九工試)小林 和夫・2
機能性セラミックス……………	(東芝)一ノ瀬 昇・9
バイオセラミックス……………	(機械技研)立石 哲也・15
超耐熱合金……………	(金材研)山崎 道夫・20

形状記憶合金……………	(古河電工)鈴木 雄・23
水素貯蔵合金……………	(大工試)中根 正樹・27
先端複合材料……………	(フルタR&D)古田 敏康・31
機能性高分子……………	(農工大)宮田 清蔵・39

2. 実用材料編

●金属・合金材料

銅系形状記憶合金	・73
TY合金	・73
ASP	・74
KF ₂ 合金	・74
VMO金属超微粉	・75
ソルダークリーム	・75
ベリリウム銅	・76
電解銅粉	・76
ベリレイヤ	・77
スプロン100	・77
SANDVIK IIR51	・78
ニタイト 鋳鉄	・78
ニタイト 鋼	・79
ニタイト T 25 A	・79
ニタイト ファイバー	・80
ニタイト 500	・80
ナズミック・ファイバー	・81
精密小物亜鉛ダイカスト技術	・81

●セラミック材料

フォトフォーム他	・82
加工用セラミック	・82
セラミックフォーム	・83
FIBER MAX	・83
チタンブラック	・84
ヘキサロイ	・84
デンカ窒化けい素	・85
FIBER FRAX	・85
窒化アルミセラミック基板他	・86
ウォラストナイト	・86
アクトサーミック	・87
ミオレックス	・87
ファインセラミックス用超微粉	・88

●プラスチック材料

ミレックス	・89
ユーピロン他	・89
CONDUCTORシリーズ	・90
K-RESIN	・90
RIMPLAST	・91
スベリオUT他	・91

超靱性エンブラ	・92
Stabinex	・92
ポリサルホン	・93
Saxin ニュースライト	・93
フェノール樹脂成形材料	・94
UDEL・ポリサルフォン	・94
スミライト FSシリーズ	・95
RADEL AD400	・95
レザミンP	・96
レオフォス他	・96
サスティール	・97
PES	・97
ECX	・98
PEEK	・98
アクメライト	・99
ユーキャスト	・99
パンライト	・100
出光スチロール他	・100
ADAPT-RU	・101
APパイプ	・101
カイダック	・102
キスマ5	・102
ポアフロ	・103
ハイモラーEX1300	・103
レニー	・104
ライトン	・104
ダイラック	・105
レオスタットMPシリーズ	・105
ノリル他	・106
エミロン	・106
トヨラック	・107
ダイアミド	・107
TETRAD	・108
環状脂肪族エポキシ樹脂	・108
ユニロンモールドディング	・109
バビオスタット	・109
フドウライト	・110
ユニブライト	・110
クララック	・111
BT Resin	・111
テドラー	・112
タキロン工業用プレート	・112
ベスベル	・113

配線端末絶縁用キャップ	・113
ニッカライト	・114
押出/射出成形品	・114
SPX	・115
トヨフロ	・116
ガンブラ	・117
エコノール	・117

●複合材料

トーカウイスカー	・118
クラレ MRP	・118
FUJI CHEMEQ	・119
アイシンメタルファイバー	・119
SSP	・120
ハイベックス	・120
トップコート	・121
拡散接合	・121
ボロン強化繊維	・122
タフベツト PBT	・122
摺動部品用ポチコン	・123
NEDOX	・123
ロービング・プリプレグ	・124
サヴィーナミニマックス	・124
石英砂、粉末	・124
トレカ	・125

●ゴム・エラストマ材料

アスナーシート	・126
含水珪酸他	・126
エラストラン	・127
ベレセン	・127
ラバロン	・128
JSR PCR	・128
スミフレックス	・129
デンカER	・129
サントプレーン	・130
サーモラン	・130
コバゾールRE系	・131
TPE-SBシリーズ	・131
ソマライト CPR	・132
アロンエラスト	・132
クラブレンドLR	・133
導電性エラストマ	・133

3. 関連装置・機器編

ポリスイッチ	・191
PLAMシステム	・191
放射温度計 IR-0510	・192
KOK連続混練押出機	・192
サーボバルサEHF-ED形	・193
2段ダンパ	・193
射出成形用落下監視装置	・194
ロッキングミキサー	・194
ソルダーボーイ	・195
デジタル温湿度計	・195
PtメッキTi電極	・196
ドラムドライヤ	・196
ステッチマシン	・197

SOFTEX SV-100A	・197
電子天びん EBシリーズ	・198
ラボスブレードライヤー	・198
熱定数測定装置	・199
超音波加工機	・199
ヒートデステーションテスター	・200
キャピログラフ	・200
ベレタック	・201
ポーター・B	・201
メタルキャッチャ	・202
レーザーマックス II	・202
精密平面研削盤	・203
防食テープ	・203

セルフォックスマイクロレンズ	・204
ディスペンサ MD-400	・204
静電気除去用ブロワー他	・205
レオロボット	・205
スバルタン・リユース	・206
クオンチメット920イメージアナライザ	・206
ラボ・プラストミル	・207
オートマチックシステムアナライザ	・207
真空押出成形品	・208
音速測定装置	・208
サンディック造粒プロセス	・209
UB 研磨機他	・209
温湿度記録計	・210

大はスペースシャトルから、小は超LSIまで、その目的と性能のいかんを問わず、機器を構成する元は材料である。したがって、どのような材料を選ぶかということが、その材料によって作られる機器の成否を左右することが少なくない。しかも、金属が主であった一昔前とちがって、最近では高分子材料やセラミックスが金属と肩を並べるまでに成長したし、金属そのものも高性能、高機能を指向した新しい合金が次々と出現し、従来よりもはるかに多彩となった。

一方、これらの材料群は、金属だと非金属だとを問わず、いずれも成長しつつある材料であるから、一般に規格化、標準化されていることが少ない。そこで、“Xという材料の特長はどうで、どのような名前で、どこから供給されるのか”という情報をユーザーは求めているのである。

各種の材料についてその特性をまとめたデータブックや技術雑誌の材料特集号は、いずれも有用な内容に満ちているが、上に述べたようなニーズに応えるものは少ない。

本書がユーザーズガイドと名付けたのは、このような材料多様化時代におけるもっともコンパクトな材料選択の手引きを意図したからである。

すなわち、本書の実用材料・装置編では、約150ページを割いて、約300種類の主要材料と関連装置・機器をそれぞれ1/2ページに要約して紹介した。そして、これだけの内容では不十分と考える読者は末尾の関連企業名簿からより詳しいデータの照会先が分るようになっている。情報過多の現代では、“第1情報は簡にして要を得たもので、かつより詳しい第2、第3の情報を求める手がかりを与えるもの”であるべきあるという一つのスタイルを本書は作ってみた。

一方、本書の前半の先端材料編は、いわゆる新素材の重点的紹介である。スペースシャトルも超LSIも、既存材料では成立しない。ファインセ

ラミックス、複合材料、ガリウム・砒素半導体などの新素材およびそれらを製品化するための新加工技術によって現実化したのである。

“70年代は技術開発を材料が後押しする時代、80年代は材料が技術開発を引張る時代”と言われるように、材料、特に新素材の重要性はきわめて大きい。しかも、今でこそ新素材は特殊なものと言われているが、CFRPが釣竿に、チタンが眼鏡のフレームに、ファインセラミックスがはさみに使われるように、次第に汎用化されて行くものである。

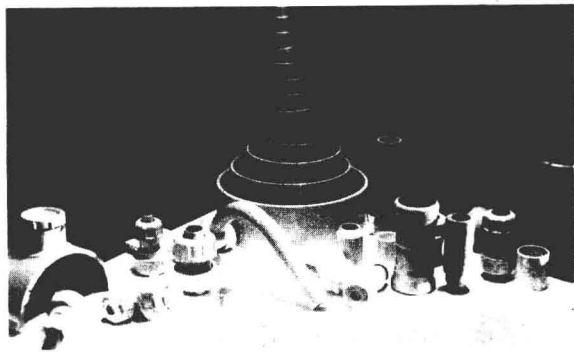
予測によれば2000年には新素材関連産業の市場規模は約60兆円となり、GNPの10%を占めると言われている。本書が新素材の中から特に重要と思われるものについて、約70ページを割いて、それらの現状をや、詳しく解説したのは、芽生えつつある材料についてのユーザーのニーズにも応えるためである。

ここで、先端材料あるいは新素材と言われるものについて、ややもすれば見逃されている点について付言したい。それは、新素材は、それ自身のみで使われることは少なく、既存材料と併用されることが多いということである。セラミックエンジンと言っても、セラミックスが使われるのはピストンやシリンダのヘッドであって、その他の構造部分は、既存合金である。このように、新素材は既存材料を追放するものではなく、両者は共存共栄するものなのである。

本書が、工業材料ユーザーズガイドと名付けて、先端材料については選択的に詳しく述べ、既存材料については広域的に要約してまとめ、両者を一本とした狙いはここにある。しかしながら広範な工業材料の世界を小冊子のガイドにまとめることは至難の業であり、本書は一つの試みにすぎないが、関係各位に何らかのお役に立てば幸いである。

(工業技術院機械技術研究所 材料工学部長・工博島村昭治)

高温・腐食性環境下で最大の力を発揮する 耐熱セラミックス



小林 和夫*

セラミックスの優れた機能のうち、高温強度特性と高温耐食性を最大限に引き出して熱機関構造物材として利用しようとする試みが、日本をはじめ先進諸国で活発に進められている。この研究開発の動機は、世界的な燃料供給情勢から引き起こされた省エネルギー技術開発の要請あって、熱機関の高温化を図り熱効率を従来より20~30%向上させようとするものである。

従来の耐熱合金は、使用温度限界が1,000℃前後であり、それ以上の温度には耐えられない。しかも、耐熱合金の耐熱性向上はもはや限界に近く、あと50℃使用温度を上げるのも至難の技とされている。熱効率を大幅に向上させるためには、1,200℃ないし1,300℃以上の高温化が必要であり、この高温に耐える材料としてセラミックスが登場するわけである。

しかも、セラミックス部品になれば、無冷却でエンジンを動かすことが可能となり、従来のように冷却方式をとることにより生ずる熱損失がない。さらに、耐熱構造用セラミックスの主要成分は、資源的に地球上に偏在せずに豊富に存在しており、入手が容易である。加えて、材料の製造や廃棄のために生じる、重金属汚染のような公害問題が少ないという利点がある。そして、セラミックスの比重は耐熱合金の半分以下であるので、エンジンの軽量化にもつながる。

高温熱機関用構造物材としての利用は、研究開発のターゲットであるが、一般の産業機械部品としての適用が着実に広まりつつある。セラミックスを従来の金属材料に置き換えて使用する場合にも、耐熱性に優れているので高温下の作動が可能である。腐食性環境下での使用ができる。耐摩耗性が優れており、材料寿命が伸びる。熱膨張係数が低い寸法精度が良い点から、超精密機械部品に適している。軽量化が可能である、錆びない、熱に

よる変形がない、などの利点があげられる。

しかし、一方、金属材料と異なるセラミックス共通の脆性などの性質からくる多くの解決すべき問題が実用化の前に横たわっている。

耐熱セラミックスの研究開発動向

構造用耐熱セラミックスには、特に、

- ① 高温強度
- ② 高温耐食性
- ③ 熱疲れ強さ
- ④ 信頼性

が要求される。セラミックスとしては、高温での物質移動が起こりにくく、高い原子間結合度をもつ安定な共有結合性化合物が、高温構造用セラミックスとして有望な候補材料である。現在、もっとも有望視され、その開発に力が注がれているのはアルミナ(Al_2O_3)、炭酸珪素(SiC)、窒化珪素(Si_3N_4)、サイアロン(Sialon)、およびジルコニア(ZrO_2)であるといえる。

1. 製造技術の現状

これらセラミックス材料は、原料粉末を成形、焼成、ついで加工することにより製造される。満足すべき機械的特性を有し、しかも、それら特性にバラツキのない信頼性のある製品を作り出すことが重要であって、そのためには、原料粉末調整の段階から最終製品を得るまでのプロセスにおいて、種々の方法が採用され、また改良が試みられている。

原料粉末としては、つぎのような粉体特性を備えた粉末が理想とされている¹⁾。

- ① 次粒子が微粒子であること(0.5 μm 以下)。
- ② 凝集粒子を作らないこと。
- ③ 粒度分布が狭いこと。
- ④ 形状の異方性が小さいこと(アスペクト比が1に

*こばやし かずお

九州工業技術試験所 材料開発部 部長・理博
〒841 佐賀県鳥栖市宿町 Tel. 09428-2-5161

近いもの、例えば球状粒子)。

⑤ 相的に高純度であること。

⑥ 化学的に高純度であること(不純物濃度が100ppm以下)。

⑦ すべての性質が均一であること。

このような粉体特性をもった原料粉末を製造する技術は、耐熱セラミックスの基本をなす重要な技術であって、それぞれ気相法、液相法、固相法に分類され、開発が進められている。

成形法も、目的に応じて金型プレス成形、ラバープレス成形、鑄込成形、射出成形、ドクターブレード法などがある。成形法によってそれぞれ一長一短がある。成形の際に成形を容易にするため、各種の結合剤、可塑性、解膠剤などが添加されるが、種類、配合量など各メーカーのノウハウになっている現状である。一般的に成形技術には、つぎのことが要求され、それに向かって技術開発が進んでいる。

① 焼成により高密度、高強度焼結体になること。

② 材質の均一性。

③ 焼成による形状変化が小さいこと。

④ 複雑形状が容易であること。

⑤ コストが安いこと。

成形のあと、焼成により原料粉末は焼結されるが、焼結法にも反応焼結、常圧焼結、加圧焼結、雰囲気加圧焼結、HIP (Hot Isostatic Press) 法とあり、それぞれ表1に示すように一長一短がある。反応焼結は合成反応と焼結を同時に行なうものであり、焼結による収縮がほとんどなく、複雑形状品を作れる利点をもつが、気孔が多く、密度が低いので強度および耐食性に劣る欠点がある。

加圧焼結は、黒鉛製型材の間で加圧しながら粉末を焼結させる方法で、緻密な高強度材料が得られるが、複雑な形状にすることはむずかしい。常圧焼結は普通の陶磁器を作成するのと同じような方法であるので、複雑形状が容易であるが、高密度高強度化する工程がかなりむずかしい。

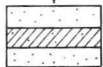
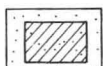
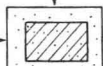
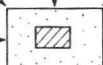
HIP は高いガス圧容器中で焼結させる方法である。実用化のためには、多量生産のことを考えてコスト安になり、かつ複雑形状の容易な常圧焼結法へのアプローチがなされている。雰囲気加圧焼結は常圧焼結とHIPの間に位置する製造法で、高温における熱分解をガス圧により抑えようとするものである。この方法によれば焼結助剤が少量で済み、かつ、複雑形状が製造可能である。将来、かなりの部材が常圧焼結製品および雰囲気加圧焼結製品で、特に強度や耐食性を必要とする部材には、加圧焼結、あるいはHIP製品が使用されるであろうと思われる。

2. 材料の開発情況

現在、もっとも精力的に開発が進められているアルミナ、炭化珪素、窒化珪素、サイアロン、ジルコニアについて紹介する。

工業材料ユーザーズガイド

表1 耐熱セラミックスの焼結法とその特徴

方 法	長 所	短 所	形状変化
反応焼結	寸法精度 良 複雑形状 大形化、多量生産 低コスト	低強度 多孔質	
加圧焼結 (ホットプレス)	高密度 低気孔率 高強度	単純形状 小形 多量生産? コスト高 異方性	
常圧焼結 (プレシャレス シタリング)	複雑形状 大形化 量産化 低コスト	やや多孔質? 強度? (高温強度低下) バインダ問題? 焼成技術、試料容器	
雰囲気加圧焼結 (~100気圧)	複雑形状 大形化? 量産化? コスト?	やや多孔質? 強度? 昇温昇圧コントロール 装置操作	
Hot Isostatic Press (~2,000気圧)	高密度 高強度? 量産化? 複雑形状	カプセル技術 昇温昇圧コントロール コスト? 装置操作	

(1) アルミナ (Al_2O_3)

アルミナは現在、工業用セラミックスとしてもっとも広く実用化が進んでいる。これは耐熱セラミックスのうちでもっとも古くから開発が進み、各種の成形法による実用品の生産が可能となってきたからである。

アルミナの強度は現在、30~50kg/mm²である。ほかのセラミックス同様に、強度は粒子径や気孔率に図1²⁾に示すように依存するが、この図に示すように、微構造のコントロールより100kg/mm²まで改善されることが予測できる。しかし、高温強度は1,000℃くらいから急激に低下する。また、熱膨張係数が $8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ と大きいので、耐熱衝撃性が低く約150~250℃であり、このことがアルミナの高温構造材としての用途を制限している。しかし、硬度 (H_v) は1,800~2,200kg/mm²であり、酸化物セラミックスの中では最高部類に属する。また、耐熱性(1,800℃まで使用可能)、化学安定性、電気絶縁性、透光性に優れるため、IC基板、スパークプラグ、工具、メカニカルシールなどその用途は広がっている。

(2) 窒化珪素 (Si_3N_4)

炭化珪素とならんで、構造用セラミックスのトップを走っているセラミックスである。窒化珪素の特徴といえば、室温から約1,000℃付近までかなりの強度を示すことと、他の構造用セラミックスに比較して耐熱衝撃性が優れていることである。図2に窒化珪素焼結体の高温曲げ強度を示す³⁾。図からわかるように、焼結法や助剤によって高温特性は異なる。ホットプレス法では80~120kg/mm²、常圧焼結法では50~70kg/mm²の室温強度をもつ材料が得られている。しかし、いずれも1,000℃前後から急激な強度の低下を示している。これは焼結助剤として加えた Y_2O_3 や、 MgO などから由来する粒境界相の性質に支配される

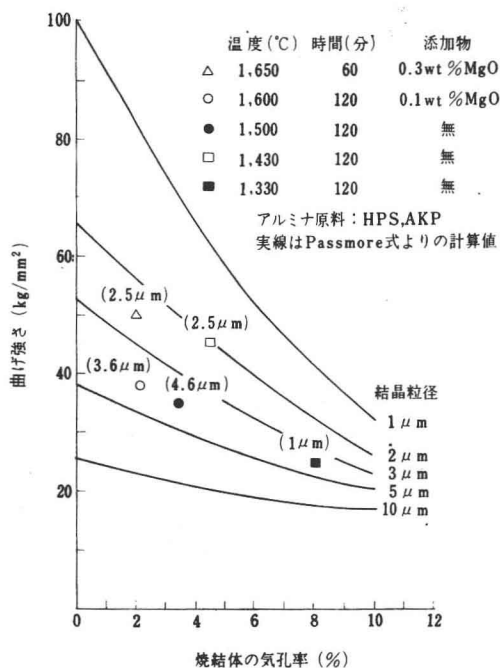


図1 アルミナ焼結体の曲げ強さと気孔率の関係²⁾

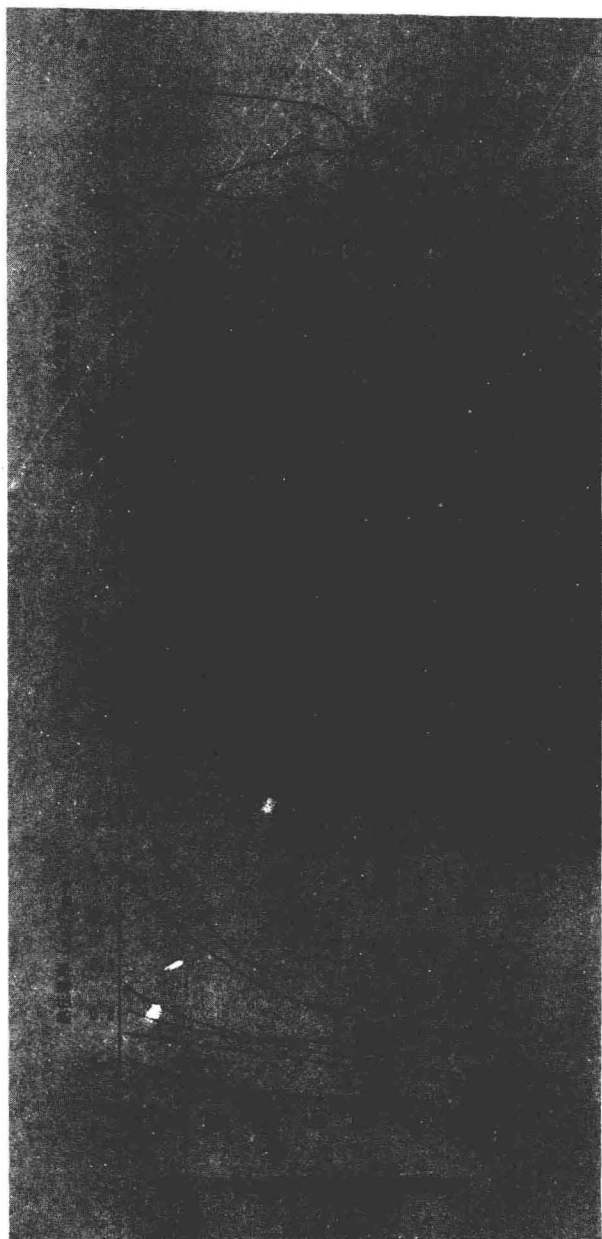
ものであって、今後、高温特性に強い粒境界相を形成させるような助剤あるいは焼結技術の開発が望まれている。一方、反応焼結体は窒化強度は20~40kg/mm²と低いが、1,400℃前後まで強度低下はみられず、寸法精度や生産コスト安の利点があり、マイルドな応力場環境ではかなり高温まで使用可能である。

窒化珪素焼結体の優れている特徴は、耐熱衝撃性にある。また、その低い熱膨張特性にある。熱膨張係数の低いことは、寸法精度を要求する超精密機械部品への適用において有利である。

耐熱衝撃性は、実際の使用環境においてかなり重視される特性である。事実、セラミックスを現場で試験すると、機械的応力よりも熱応力により破損する例が多い。この点、窒化珪素は比較的高い耐熱衝撃性を示し、臨界温度差 ΔT_c が1,000℃以上の値も得られている⁴⁾。

(3) 炭化珪素(SiC)

炭化珪素は1,500℃ないし1,600℃までの高い温度領域まで、高い強度を維持しているセラミックスである。一般に、炭化珪素は窒化珪素に比較して室温強度レベルは低いが、高温まで強度の低下が少ないことが特徴である。加圧焼結体は、一般に常圧焼結体や反応焼結体に比較して強度が高い傾向がある。従来は、40~60kg/mm²のレベルが普通であったが、最近では加圧焼結体で75~80kg/mm²の曲げ強度を有するもの、また、常圧焼結体で80kg/mm²の強度を1,600℃付近まで維持する炭化珪素が開発されてきている。この強度の改善は微構造の制御によるものであり、現状における高密度化技術はかなり進んでいる。ホウ素やカーボンなどの助剤を必要とするが、易焼



結性粉末も開発されてきており、常圧焼結によっても高性能な材料が作成できることから、1,000℃以上の高温領域までの環境下で使用できる材料として期待できる。

炭化珪素の特徴の一つとして、熱伝導性のよいことがあげられる。図3に、炭化珪素の熱伝導率と温度との関係を示す⁵⁾。アルミナや窒化珪素よりも高い熱伝導性を有している。炭化珪素の間で値が異なるのは、添加剤、不純物、焼結体の密度などによるものであり、純粋なCVD-SiCは10⁻²cal/cm·s·℃前後の低い値を示す。最近では、BeOを添加し、常温で0.65cal/cm·s·℃と金属アルミニウム以上の大きな値を示す炭化珪素も開発されてきており⁵⁾、熱拡散を重視する部品への応用が期待されている。

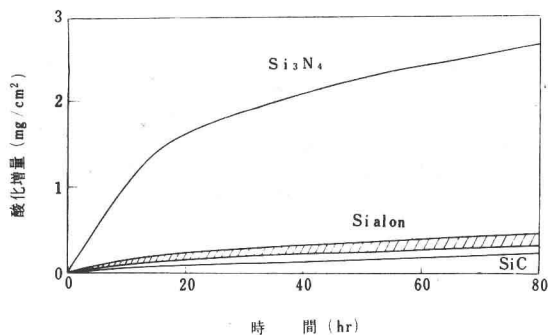


図4 SiC、Si₃N₄およびサイアロンの空気酸化特性⁶⁾
(1,400℃空気中)

炭化珪素の熱膨張係数は、一般のセラミックスの中では低い部類に属するが、窒化珪素やサイアロンに比較すれば $3.5 \sim 5.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と高い値をもっている。

耐熱衝撃性は、窒化珪素に比較して一般に劣る。水中急冷法による臨界温度差 ΔT_c を求めてみると、250~500℃くらいになることが多い。実際の使用においては、先に述べたように耐熱衝撃性は重要な特性であるので、さらに改善する必要がある。しかし、現実には強度特性も従来の2倍近くまで伸びてきており、また、熱伝導性ももともと良好であるので、耐熱衝撃性の値が窒化珪素のそれに近付くものと考えられる。

炭化珪素の酸化時間に伴う酸化増量を測定すると、一般に窒化珪素よりかなり小さい値が得られ、図4に示したようにサイアロンと同等かそれ以下である⁶⁾。酸化後の曲げ強度を測定しても、一般に強度低下は少ない。

(4) サイアロン (Sialon)

珪素 (Si)、アルミニウム (Al)、酸素 (O) および窒素 (N) からなる化合物であることから、サイアロンと呼ばれる。サイアロンの結晶相はいくつかあるが、 β -Si₃N₄の結晶構造の珪素原子の一部をアルミニウム原子が、窒素原子の一部を酸素原子が置換えた Si_{6-z}Al₂O_zN_{8-z} (Z=~4.2) の化学組成をもつ β -サイアロンが、サイアロンの中で高強度耐熱セラミックスとして有望である。

室温から1,400℃付近まで50~60kg/mm²の値をもつものが得られており、窒化珪素に比べて高温での低下は少ないセラミックスであるといえる。Y₂O₃などの助剤を添加すると室温強度は著しく改善されるが、窒化珪素と同様に高温での低下が起こる。ある種の炭化物などの添加は、高温強度低下なしに全体の強度レベルを改善させることが可能で、サイアロンの改善は今後さらに期待できる。

β -サイアロンの熱膨張係数は $2.7 \sim 3.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であり、窒化珪素とはほぼ同じである。しかし、耐熱衝撃性が窒化珪素より低く、 ΔT_c が270~500℃の範囲にある。Z値が増加するにつれて、強度や耐熱衝撃性が低下する傾向がある。これらの特性は、今後改善されていくものと思わ

工業材料ユーザーズガイド

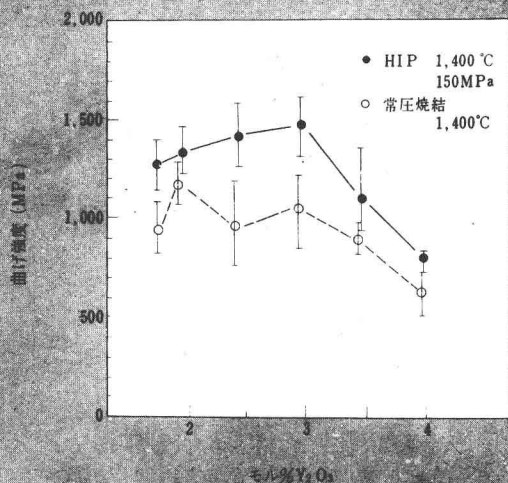


図5 Y-PSZの曲げ強度⁹⁾

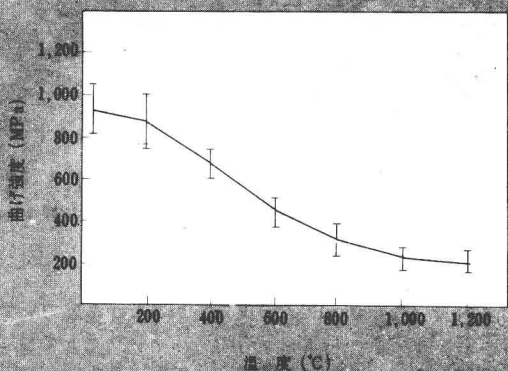


図6 Y-PSZの高温曲げ強度⁹⁾

れる。 β -サイアロンの熱伝導度は炭化珪素や窒化珪素に比べ低い値を有し、Z値間の比較ではZ値の小さいほうが低い傾向を示す。

β -サイアロンの特徴は、空気酸化や鉄鋼および特殊鋼に対する耐食性がきわめて優れていることである。高温高速ガスによる動的な耐食実験においても、 β -サイアロンは優れた耐食性を示している。これらのことから、サイアロンは腐食性環境下での高温強度材料として、その応用が広がっていくものと考えられる。

(5) ジルコニア (ZrO₂)

構造用としては、最近、ジルコニア原料粉末の粒径、安定化剤の量、焼結条件を精密にコントロールすることにより、正方晶と立方晶の混合組織からなる、いわゆる部分安定化ジルコニア (PSZ) が開発され、その優れた高強度および高靱性が注目されている。PSZは、セラミックスのもつ宿命的な脆性が改善された材料である。PSZの高靱性のメカニズムについては、いまだ最終的に解明さ

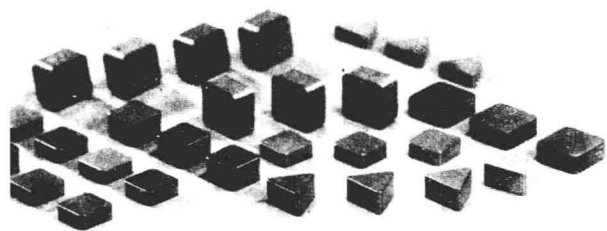


写真1 窒化珪素系セラミックス工具（日本タングステン㈱提供）

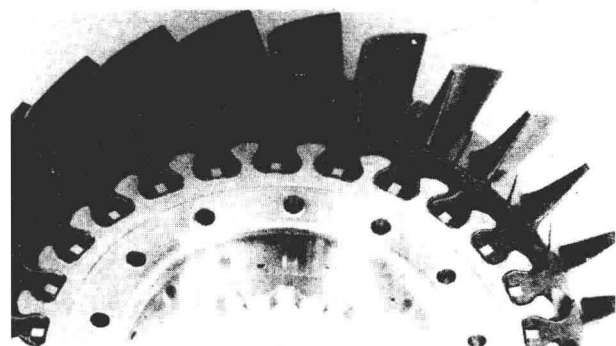


写真2 セラミックス動翼（加圧焼結窒化珪素）を取り付けたタービン回転部²⁾

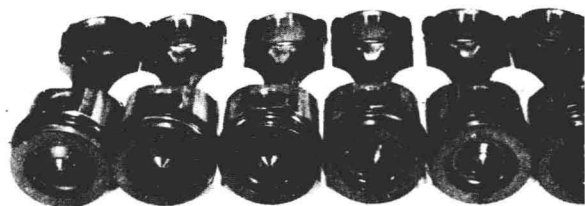


写真3 セラミックス部品を取り入れた断熱形ピストン（㈱小松製作所提供）

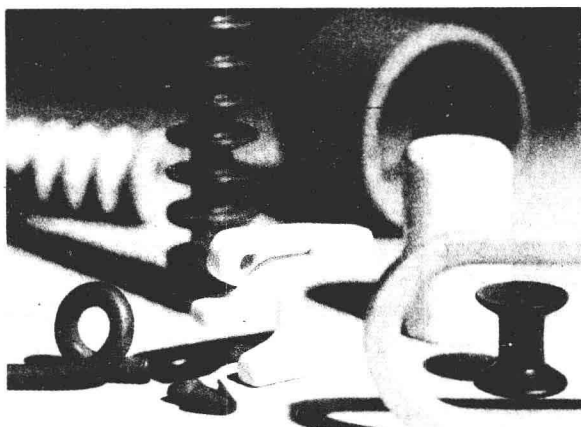


写真4 セラミックス製糸道（日本特殊陶業㈱カタログより）

れていないが、PSZの正方晶が外部から応力を受けた場合、正方晶から単斜晶へのマルテンサイト変態により体積膨張し、その際、破壊エネルギーが吸収されるためであるといわれている。

強度は室温で 100kg/mm^2 以上のものが得られているが、最近では $200\sim 250\text{kg/mm}^2$ の強度を有するジルコニアの開発に成功している。図5に Y_2O_3 を安定化としたY-PSZの Y_2O_3 添加量と曲げ強度の関係を示す⁷⁾。しかし、PSZは準安定相であり、高温状態下では急速にその優れた強度特性が図6に示すように劣化する⁷⁾。また、低い温度でも、長時間の疲労に対しては劣化することが考えられる。このことはジルコニアの高温状態での使用については、何か工夫がない限り問題があると思われる。

しかし、室温における破壊靱性値 K_{Ic} は $6\sim 15\text{MN/m}^{3/2}$ であり、窒化珪素（3～4）、炭化珪素（2～3）、サイアロン（3）あるいはアルミナ（3）に比較すれば著しく大きい。

熱伝導率は $0.007\sim 0.009\text{cal/cm}\cdot\text{s}\cdot^\circ\text{C}$ であり、窒化珪素、炭化珪素、アルミナに比較してかなり低く、断熱特性に優れているといえる。また、熱膨張係数は $9\sim 11\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ であり、セラミックスとしてはかなり大きく、金属との複合材料として熱膨張係数が類似しているため、金属への被覆など複合構造として期待できる。

耐熱セラミックスの応用・実用化動向

1. 切削工具材料

切削工具の分野では、早くからセラミックスの適用が実現している。現在、アルミナ、アルミナ-炭化チタン系セラミックスが使用されているが、ダイヤモンドやCBNの特殊工具の利用も活発になり、また、窒化珪素、サイアロンの工具なども出現しはじめてきている（写真1参照）。

2. 高温熱機関用セラミックス

高温ガスタービンあるいはディーゼルエンジン用部品として、現在、炭化珪素、窒化珪素などが候補材料である。高温構造用セラミックスの利用のターゲットといえる。実用化には、まだ、強度、コスト、信頼性などの多くの課題を抱えているが、解決したあかつきには一挙に産業用セラミックスの主役になることは間違いない。

写真2²⁾にセラミックス動翼（加圧焼結窒化珪素）を取り付けたタービン回転部、写真3にセラミックス部品を取り付けた自動車用ピストンを示す。

3. 産業機械用セラミックス

工作機械のベッド、軸受、ダイカストマシンのシリン

ダ、射出成形機のシリンダやノズル、ローラ、糸道(写真4参照)、各種流体機械のバブルなど耐摩耗性、耐食性、耐熱性を要求する部品のセラミックス化が進んでいる。これらの分野は非常に広く、近い将来大きな市場になることが約束されている。

4. 精密機械用セラミックス

セラミックスの耐摩耗性、低熱膨張性、耐薬品性が活かされて、すでに計測器のゲージなどの適用がなされている。従来、鋳鉄製や天然石によっていた精密定盤、Vブロック、I型ストレッチなどに実用化し、市販されている。

5. 金属工業への応用

鉄鋼製造工程において、連铸用部品として窒化珪素などが応用されはじめてきており、スキッドボタン、熱交換器などへ窒化珪素、炭化珪素、サイアロンの応用がはじまるであろう。

6. 宇宙開発、海洋開発への応用

将来、セラミックスの応用がこの方面にも伸びるのではないと思われる。スペースシャトルのタイルには、すでに超軽量断熱セラミックタイルが使用されている。また、炭化繊維強化炭素材料は航空機用のプレーキに使用されている。ロケットのノーズコーンやノズルにはセラミックスが期待される。将来の宇宙基地用構造物としても軽量、耐熱性、耐熱衝撃性の特性を有するセラミックスが有望である。

海洋開発においても、セラミックスの利用の可能性は大きい。例えば、ボーリングビット材料として焼結ダイヤモンドのような超硬質のセラミックスの利用が増えるであろう。

7. 生体材料

セラミックスは生体との拒絶反応が少ないため、生体材料として人工骨、人工歯などとして開発され、現在、利用がはじまっている。アルミナ、アパタイト、C-C複合材、ジルコニアなどが開発されているが、生体材料には景気、不景気がないであろう、また、人口数などから考えて将来大きな産業になるであろうと予測されている。

8. 日用品、レジャー用品への応用

新材料は工業用品に先立って、レジャー用品や日用品から普及する例が多い。現在、ハサミ、包丁、ボールペンのボール、釣具のガイド、ゴルフ用品に製品が出現してきている。この分野は、アイデアによることが多い。まだまだ、普通に思いつかないところに、ファインセラミックスの進出分野がひそんでいると考えられる。特にレジャー用品はあまりコストに関係ないことが多いので有利であろう。

今後の方向と課題

高温構造用セラミックスの開発課題は、まだ山積みしている。

現在、研究者がその開発にむけて努力を傾けている課題は多くあるが、大きくわけると次のようになる。

- ① 強度レベル、特に高温強度の向上。
- ② 特性値のバラツキを小さくすること。
- ③ 大形品、複雑形状品の製造技術の確立。
- ④ 生産コストを安くすること。
- ⑤ 評価試験法の確立

強度レベルについて考えてみると、現在、セラミックスの強度は、セラミックスのもつ本質的な理想強度の1/100~1/200であり、まだまだその差は大きい。一方、金属材料は理想強度の数分の1の実測強度が得られており、理想強度はセラミックスのほうが金属より大きい。しかし、それにもかかわらず、実際の材料の強度は金属より小さい。

セラミックスは本質的には大きな破壊強度を有するが、材料を実測してみるとはるかにそれには及ばない状態である。これはセラミックスのもつ宿命的な脆性からくるものであって、材料に応力が加わると金属材料では塑性変形により応力集中が緩和されるが、セラミックスの場合、組織中に存在する微細な欠陥やき裂先端部に応力が集中し破壊がはじまる。金属材料の場合、破壊を引き起こす最小の欠陥の大きさは1~20mmと大きいですが、セラミックスでは1~50 μ mと金属材料に比べて、2桁以上の差があり非常に敏感である。欠陥としては、気孔、粗大粒子、介在物、表面粗さや加工傷がこれに相当する。

これら欠陥を完全に解消させることは不可能としても、今後どこまで微構造をコントロールし、欠陥の大きさを小さくできるかということになってくる。これには、原料粉末調整から成形、焼成、加工に至るまでのプロセスがすべてが変わってくる。現在、急テンポでプロセス改善による強度向上の進歩がみられる。

セラミックスの特性の発揮は高温領域にある。特に、1,000℃以上の高温強度である。ガスタービンなどの高温熱機関への応用を考えた場合、室温強度がいくら高くても高温で低下すれば使用できない。高温強度には不純物の存在や、粒子境界相の特性が大きく影響する。特に、窒化珪素においては焼結助剤として添加するMgOやY₂O₃などが境界相を形成し、高温強度を低下させる原因になっている。今後、できるだけ不純物の存在や混入をなくし、高温特性の優れた境界相を形成する助剤の探索が必要であろう。

また、現在、セラミックスの実用上、大きな課題になっているのは特性値のバラツキである。強度のバラツキは一般にワイブル係数で表わされるが、次世代産業基盤技術プロジェクトでは、ワイブル係数 $m=20$ 前後が目標

値となっている。試験片のみならず、部品としての信頼性を高めることが不可欠である。セラミックスは固体粉末の焼結により作られるので、どうしても金属材料のような均質性が困難である。バラツキが大きいと、設計基準の設定ができなくなる。例えば、ピストンクランク部にかかる応力を計算すると、引張り応力は11kg/mm²程度であるという。

この値自体は大きな値ではないが、ワイブル係数が8.7の材料でこれを作り、仮に10万分の1程度の破壊確率でおさまるようにするためには、材料の平均強度を160kg/mm²にもっていかなければならなくなる。現在、すぐにセラミックスの強度をそのような高い値にもっていけないならば、バラツキの幅を小さくすればよい。これは可能である。従来の窯業製品が比較的ラフな感覚で、そのプロセスが取り扱われてきているが、それから脱却して細心の注意を払い、原料粉末調整から成形、焼成、加工、製品に至るまで材料の不均質化をもたす要因をなくすることが重要である。

試験片としての特性はよくても、実際には使用に適した形状や大きさが製造できなければ産業へのインパクトにはならない。現在、文献値やチャンピオンデータの大部分は実験室的製造による単純形状小形製品によるデータであることが多い。これはこれで材料としての特性を示すものの、大形化や複雑形状にもっていくとその特性が著しく低下することが多い。これは大形化することによって欠陥の存在確率が大きくなることと、複雑形状になると成形のときの密度ムラなどの不均質要因が増加するからである。大形化や複雑形状化しても、特性を損わないようにすることが重要である。現在、セラミックスの大形化や複雑形状化はまだ十分とはいえない。この課題をクリアしたとき、セラミックスは産業材料としての地位を不動のものとして、大きな市場を確保するであろう。

コストが高いことも、現在大きなネックになっている。原料粉末において現在1万円/kg前後その価格がするし、焼結体を加工し形状をもたせ、表面仕上げた材料となると非常に高価な額を支払わねばならないことになる。コストは需要と供給の関係にあり、次第に低下してくることは確実であるが、少しでも生産コストが安くなる道を選択しなければならない。この点からみると、製造プロセスも将来、成形法としては押出し成形、鋳込み成形あるいは射出成形が、焼結法としては常圧焼結法が大きなウエイトを占めてくるものと予測される。

材料中の欠陥の存在を使用前に検出し、あらかじめ不良品を取り除く検出法の開発も大きな問題である。金属

材料と異なり、セラミックス材料で破壊の原因となり、検出しなければならない欠陥は10~100μmの大きさである。そのため、複雑形状をもったセラミックス部品に適用できる、高能率な非破壊検査の確立が望まれている。現在、研究されている非破壊法として、超音波、X線、中性子を利用した方法、蛍光探傷法、アコースティックエミッション法などがある。

そのほか、材料の寿命保証試験、セラミックスの脆性を活かした設計手法の確立、セラミックス同士、あるいはセラミックスと金属との接合技術など多くの解決すべき問題がある。

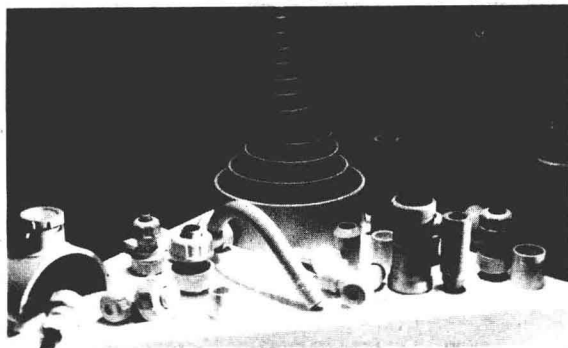
前章で述べたように、それぞれのセラミックス材料はそれぞれ一長一短の性質をもっている。今後のセラミックス材料の発展を考えた場合、それぞれの欠点をカバーしあうような複合系のセラミックスの開発が進むものと予測する。例えば、セラミックス中に他種のセラミックス粒子を分散して強化した複合セラミックス、セラミックスファイバあるいはウイスカで強化した複合セラミックス、積層により機能性を付加した強化セラミックスなどである。部分安定化ジルコニアも、一種の複合セラミックスといえる。

カーボンファイバと炭化の複合系も、今後飛躍的な伸びを約束される複合セラミックスである。炭素とセラミックスの複合により、炭素のもつ特性を有しながら弱点である耐酸化性を著しく改善した複合材料も開発されてきている。これらの複合系の開発の方向を考えた場合、セラミックス粒子間の境界面、繊維とマトリックスの境界面などの境界面制御技術の解明が今後一層重要になってくるものと考えられる。

参考文献

- 1) J.S. Haggerty, W.R. Cannon: Sinterable Powders from Laser Driven Reactions, M.I.T. Energy Lab. Report, -EL78-037, (1978)
木島式倫: 材料化学, 19, 62, (1983)
- 2) 鍋島三郎, 山田興一: ファインセラミックス用原料のすべて, KFC 講習会テキスト, 1~16, 昭和59年2月
- 3) 小林和夫: ニューセラミックス粉体ハンドブック, p.513~527, 加藤昭夫, 山口喬編: サイエンスフォーラム社
- 4) G. Ziegler, R. Leucht: Ber. Dt. Keram. Ges, 55, p.105~109, No. 2, (1978)
- 5) 中村浩介, 浅井治: 化学工業, p.57~62, 11, (1982)
- 6) K. H. Jack: J. Mat. Sci., 11, 1135, (1976)
- 7) 植田邦義: ファインセラミックス用原料のすべて, KFC 講習会テキスト, p.17~29, 昭和59年2月
- 8) Proceeding of 1977 ARPA/NAVSEA Ceramic Gas Turbine Demonstration Engine Program Review, (1978)

電子部品の高機能 高性能を可能にする 機能性セラミックス



一ノ瀬 昇*

金属やプラスチックにない機能と特性をもつスーパー素材、ニューセラミックスはあらゆる分野に無限の可能性を秘めている。ニューセラミックス、あるいはファインセラミックスに対する関心はますます高まり、今や日本はセラミックフィーバであるといわれている。

今年2月名古屋で開催されたファインセラミックスフェア'84には27万人が見学したという。この日本のセラミックスフィーバの実態を知るために、昨年は米国セラミック学会の視察団が来日して調査をした。表1はMITのH.K.ボーエン教授がまとめたファインセラミックスの世界市場規模の調査結果である。この分野の伸び率は高く、日本の優位性がこの表から理解できる。

このようなセラミックスを機能で分類すると表2のようになり、多岐にわたっている。表2ではセラミックスを非金属元素の種類によって酸化物と非酸化物にわけている。非酸化物セラミックスが機械的機能材料の主流であり、特に Si_3N_4 、 SiC に傾注した技術開発が行なわれている。ここでは、ニューセラミックスとしてのこれら機能性セラミックスに関する最近の技術動向について述べる¹⁾。

高熱伝導性セラミックス

電子機器の高速、高性能化、小形、軽量化が進む中で、半導体素子から発生する熱の放熱は重要な問題である。ことに高密度実装ICやLSIにおいては、より放熱性の優れた材料、システム設計の開発が盛んで、今や集積化技術の主役になっているといっているほどである。セラミックスはパッケージ材料として、コスト、放熱性、耐食性などの点で有利な素材である。

一般に半導体回路基板には、紙フェノール基板、ガラ

スエポキシ基板、ホーロー基板、アルミナ基板、溶射基板、ベリリア基板などがある。これらはそれぞれ、放熱性、機械強度、高密度化、耐熱性などで特色があり、用途に応じた使いわけがなされている。

表3には特色の概略を示す。基板材料の特性としては、電気的特性(体積比抵抗、誘電率、誘電正接、耐電圧など)、機械的特性(引張り、曲げ、衝撃強度、導電材ハクリ強度など)、物理的・化学的特性(成分、比重、比熱、熱伝導率、熱膨張係数、吸水率、耐候性など)があげられる。これらのうち、高電気抵抗および高熱伝導率特性は基板に求められる基本要件である。

セラミック材料は、一般に、電気的には絶縁物であるものが多く、アルミナ(Al_2O_3)やベリリア(BeO)に代表される。これらの材料のセラミック基板は、比抵抗: $10^{14}\Omega\text{cm}$ 以上、誘電率: $7\sim 9$ (1 MHz)、誘電正接: $0.0003\sim 0.0002$ 、耐電圧: 10kV/mm 以上で、電気的には優れた特性を有しており、現在、もっともよく知られている。

一方、熱伝導率は、かなり広範囲で、例えば Al_2O_3 が約 $35(\text{W/m}^2\text{K})$ 、 BeO が $250(\text{W/m}^2\text{K})$ などである。先に述べたように、半導体の高密度実装化に伴い、高熱伝導基板材料の開発が注目されている。物質の熱伝導率 K は理論的には次式で表わされる²⁾。

$$K = \frac{B M \delta \theta^3}{T \gamma^2}$$

ここで、 B :定数、 M :結晶中の原子1個当たりの平均質料、 δ^3 :原子1個当たりの占める平均容積、 θ :デバイ温度、 γ :Grüneisen定数である。

表1 ファインセラミックスの世界市場規模(億円)

地 域	1980年	1990年	1995年
日 本	4,750	16,250	22,500
米 国	3,750	12,500	17,500
そ の 他	1,750	1,250	2,500
自由世界合計	10,250	30,000	42,500

*いちのせ のばる

東芝 照明事業部 技師長・理博

〒101 東京都港区芝浦1-1-1 Tel. 03-457-3853

工業材料ユーザーズガイド

表2 セラミックスの機能と応用関連表

電気的機能	絶縁性 誘電性 圧電性	Al ₂ O ₃ , BeO BaTiO ₃ Pb(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ ZnO, SiO ₂	基板 キャパシタ 発振子, 着火素子, 表面 弾性波遅延素子, 発振子 記憶・演算素子, 磁心 ガスセンサ, バリスタ, 抵抗素子 NaS電池, 酸素センサ	絶縁性 導電性 半導性 電子 放射性	C, SiC SiC, MoSi ₂ SiC LaB ₆	基板 発熱体 バリスタ, 避雷器 電子銃用熱陰極
	磁性 半導性 イオン 導電性	Zn _{1-x} Mn _{2x} Fe ₂ O ₄ SnO ₂ , ZnO-Bi ₂ O ₃ , BaTiO ₃ α-Al ₂ O ₃ , 安定化ZrO ₂				
機械的機能	耐摩耗性 切削性	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂	研磨材, 砥石, 切削工具	耐摩耗性 切削性 強度機能 潤滑機能	B ₄ C, ダイヤモンド, C-BN, TiC, WC, TiN Si ₃ N ₄ , SiC サイアロン C, MoS ₂ , h-BN	耐摩耗材, 砥石 切削工具 エンジン, 耐熱, 耐食材料, 工具材 固体潤滑材, 離形材
	螢光性 透光性 偏光性 導光性	Y ₂ O ₃ S:Eu Al ₂ O ₃ PLZT, SiO ₂ , 多成分系ガラス	螢光体 ナトリウムランプ発光管 光学偏光素子 光通信ファイバ	透光性 光反射性	AlON, N含有ガラス TiN	窓材 集光材
熱的機能	耐熱性 断熱性 伝熱性	Al ₂ O ₃ K ₂ O·nTiO ₂ , CaO·nSiO ₂ ZrO ₂ BeO	耐熱構造材 断熱材 基板	耐熱性 断熱性 伝熱性	SiC, Si ₃ N ₄ , h-BN, C C, SiC C, SiC	各種耐熱材 各種耐熱材 基板
	原子炉材	UO ₂ BeO	核燃料 減速材	原子炉材	UC C, SiC C B ₄ C	核燃料 同上被覆材 減速材 制御材
原子力関連機能	耐食性	h-BN, TiB ₂ Si ₃ N ₄ , サイアロン C, SiC				蒸着容器 ポンプ材, 他各種 耐食部材
	歯骨材 担体性	Al ₂ O ₃ , Ca ₃ (F, Cl)P ₃ O ₁₂ SiO ₂ , Al ₂ O ₃	人工歯骨 触媒担体			

表3 各種半導体基板の特色

基板	紙フェ ニール	ガラス エポキシ	ホー ム	アル ミナ	シリ コン	ダイヤモンド
放熱性	×	△	△	○	○	◎
機械強度	△	◎	◎	△	◎	△
高密度化	△	○	○	◎	○	◎
耐熱性	×	×	◎	◎	◎	◎

◎優秀, ○良好, △やや良好, ×不良

この式に従って, 高熱伝導材料を金属材料と比較して抽出すると図1のようになる。図中, 白地部分は実測された値である。

もっとも熱伝導率の高い材料は, ダイヤモンド(C)や立方晶窒化ホウ素(BN)であるが, これらは超高压で合成されるため工業材料には不適である。したがって, 高熱伝導材料はSiC, BeO, BN, AlN, Al₂O₃などに限定される。

現在では, Al₂O₃がもっとも多く使われ, BeOが特殊用途に利用されている。しかし, BeOには毒性があるため, わが国では生産が中止されている。Al₂O₃には熱伝導率に限界がある。SiCは熱伝導率が高いが, 一般には導電ないしは半導体として知られている。しかし, 最近, これにBeOを少量添加すると比抵抗が10¹³Ω-cm以上の高絶縁

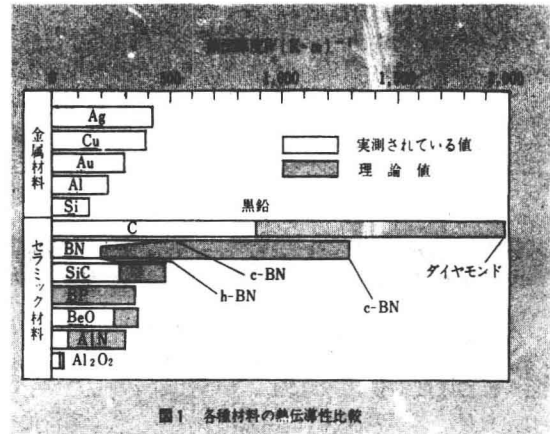


図1 各種材料の熱伝導率比較

性が達せられることがわかった³⁾。熱伝導率は, 270W/m²KとAl並みの値が得られ, 新しい基板材料として注目されている。

AlNは酸素や不純物の混入によって熱伝導率が大幅に低下するために, 理論値と実材料では大きなひらきがある。しかし, 電気的には絶縁材料であり, 強度もAl₂O₃やBeOなどに比べて高いため, これも新しい材料として注

目される。

BN は六方晶の場合、黒鉛類の構造で強度に問題があると同時に、セラミックスとしては焼結添加物が入るため熱伝導率は他のセラミックス並みである

圧電セラミックス

圧電セラミックスの最近の話題は、表面波デバイス用である。表面波デバイスでは、TV や VTR の映像中間周波用 (PIF) フィルタ (58MHz) が数年前から量産に入っており、すでに月産100万個以上の素子が製造されている。さらに、表面波共振器や発振器、通信システム用フィルタ・遅延線、自動車用フィルタなどが実用化されつつある。

表面波デバイス用圧電基板としては圧電単結晶、圧電薄膜、圧電セラミックスが知られているが⁴⁾、これらの材料に共通して要求される点は、大体次のようなものである。

- ① すだれ状電極を形成するのに十分なだけの良好な表面を有すること。できれば表面平滑度は数 μm 以下が望ましい。
- ② 変換効率を高めるため電気機械結合係数 K はできるだけ高いこと。 K^2 として0.5%以上必要であり、できれば2%以上であることが望ましい。
- ③ 伝搬路での減衰が小さいこと。伝搬損失として0.2 dB/ λ 以下が望ましい。

- ④ 伝搬速度係数が小さいこと。必ずしも使用温度で一定である必要はないが、変化幅は200ppm 以内が望ましい。PIF フィルタ用としては25ppm 以下が望ましい。
- ⑤ 再現性、信頼性が高く、量産性に向いていること。基板単価が安価であっても、再現性が乏しいとその

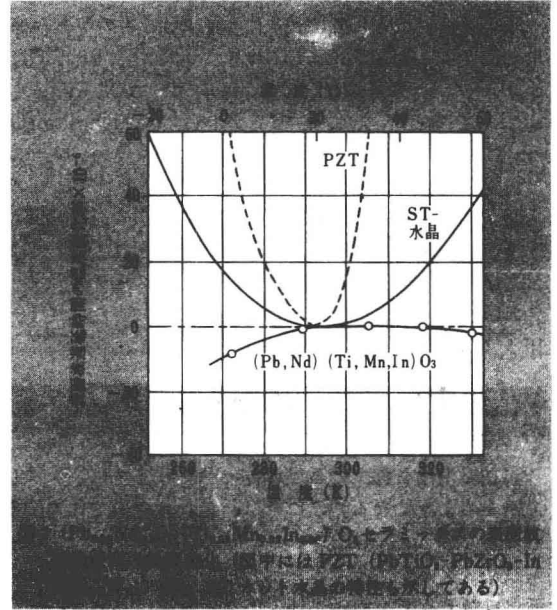


表4 表面波デバイス用基板材料

材料名	カットと伝搬方向	縦寸 (mm)	横寸 (mm)	厚さ (mm)	伝搬速度 (m/s)	伝搬速度係数 (%)	伝搬速度温度係数 (ppm/°C)	伝搬速度温度係数 (ppm/°C)	伝搬速度温度係数 (ppm/°C)	伝搬速度温度係数 (ppm/°C)
単結晶	水 晶	Ycut Xprop	3.159	0.22	—	—	—24	4.5	0.62 (1 GHz)	スプリアス 少ない
	"	ST-X	3.158	0.16	—	—	0	4.5	0.95 (")	
	LiNbO ₃	Y-Z	3.485	4.3	—	—	-85	38.5	0.31 (")	
	"	131°Y-X	4.000	5.5	—	—	-74	38.5	0.26 (")	
	"	128°Y-X	—	—	—	—	-74	—	—	
	LiTaO ₃	Y-Z	3.230	0.66	0.21	—	-35	44	0.35 (")	
	"	X-112°Y	3.295	0.5	—	—	-18	44	—	
	Bi ₁₂ GeO ₂₀	(100)(011)	1.681	1.2	—	—	-122	38	0.89 (")	
	Bi ₁₂ SiO ₂₀	(100)(001)	1.622	0.69	—	—	—	—	0.17 (")	
圧電セラミックス	CdS	X-Z	1.720	0.62	—	—	—	9.5	—	コールドプレス " " " ホットプレス
	PTZ-8A	Z	2.200	4.3	—	—	—	1.000	2.3 (40MHz)	
	ILW系*	Z	2.270	1.0	—	—	10	690	0.45 (22MHz)	
	KPM-21**	Z	2.430	—	0.17	—	17	350	—	
	三成分系***	Z	—	—	0.16	—	38	493	—	
	Na _{1/2} Li _{1/2} NbO ₃	Z	—	—	0.23	—	—	160~220	—	
	Pb ⁺ MnNb/ZrTiO ₃	Z	2.340	—	K=2.87%	—	-16	735	5.8 (61MHz)	
圧電薄膜	ZnO/ガラス	C軸配合	3.170	0.64	—	—	-15	8~9	6.2 (58MHz)	厚さ=2.3 μm
	AlN/Al ₂ O ₃	X-Z	6.120	0.63	—	—	44	—	—	—

*PbTiO₃-PbZrO₃-In(Li_{3/5}W_{2/5})O₃系 ** PbTiO₃-PbZrO₃-Pb⁺(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃系

***PbTiO₃-PbZrO₃-Pb(Sb_{1/2}Sn_{1/2})O₃系

優位性は霧散してしまう。PIF フィルタ用では再現性は $\pm 0.1\%$ 以下、経時変化については、10年間の保証が要求されている。

⑥ 低コストであること。

PIF フィルタ用では、上記以外に比誘電率が大きすぎると、周辺回路との接合が困難となり、小さすぎるとチップサイズが大きくなり、価格的に問題となる。したがって、比誘電率は、5～100の範囲内が望ましい。

圧電基板材料としては表4に示すようなものがあるが、単結晶としては LiTaO_3 、 LiNbO_3 、 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 、 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ などが、薄膜としては ZnO 、 CdS 、 AlN 、 LiNbO_3 、 $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ などが、また、セラミックスでは PbTiO_3 - PbZrO_3 - $\text{In}(\text{Li}_{3/5}\text{W}_{2/5})\text{O}_3$ 、 $(\text{Pb}, \text{Nd})(\text{Ti}, \text{In}, \text{Mn})\text{O}_3$ 系などが検討されている。

図2には $(\text{Pb}, \text{Nd})(\text{Ti}, \text{In}, \text{Mn})\text{O}_3$ 系の遅延時間温度特性を、従来零温度係数材料として知られている水晶およびPZT系の特性とともに示した。この系のセラミックスは、広い温度範囲($-10 \sim +60^\circ\text{C}$)にわたって $1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ より小さい温度係数を有している⁵⁾。

半導体セラミックス

現在実用化されている半導体セラミックスは、大別して表5のようになる。ここでは、これらの中で代表的なものとしてZnO系バリスタについて述べる⁶⁾。

バリスタというのはよく知られているように、電圧の変化に敏感な非直線抵抗体である。各種バリスタの中でも、最近話題のZnO系のものはその非直線性が優れており、弱電分野から強電分野まで幅広く利用されている。弱電分野では、電子機器のトランジスタ化、IC化による

表5 半導体セラミックスの分類

(1) 結晶自体の性質を利用したもの	汎用NTCサーミスタ 高温サーミスタ 酸素ガスセンサ(主として酸素イオン伝導体)
(2) 粒界の性質を利用したもの	PTCサーミスタ 半導体コンデンサ(粒界えん層形) ZnO系バリスタ
(3) 表面の性質を利用したもの	半導体コンデンサ(表面えん層形)、 BaTiO ₃ 系バリスタ 各種ガスセンサ 湿度センサ 半導体セラミックス触媒

回路電圧の低電圧化に伴い、DC 5～48V程度を対象とした、サージ保護素子の要望が一段と強まっている。

バリスタの低電圧化を図るためには、図3からわかるように結晶粒子の径を大きくする必要がある。一方、粒子径が大きくなると、粒子径のバラツキが特性に与える影響の度合いが大きい。特にサージ電圧が印加された場合など、電流は素体全体に流れずに局所的に集中し、劣化あるいは破壊の原因となる。

このことからわかるように、低電圧バリスタでは焼結体の粒子が単に大きいだけでなく、その粉子径がより均一であることが必要である。したがって、これらのバリスタでは上記のことを考慮して、材料面、製造工程面からの検討改良が加えられている。

低電圧バリスタは、立上がり電圧が22～33Vとツェナダイオードと競合する電圧領域であるが、その耐サージ特性は図4に示すように後者に比べてはるかに優れている。特にサージ耐量は $8 \times 20\mu\text{s}$ の波形で500A以上である。

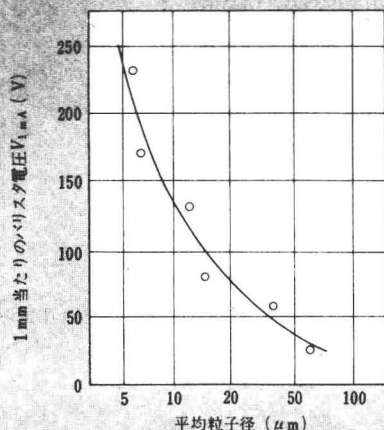


図3 平均粒子径とバリスタ電圧の関係

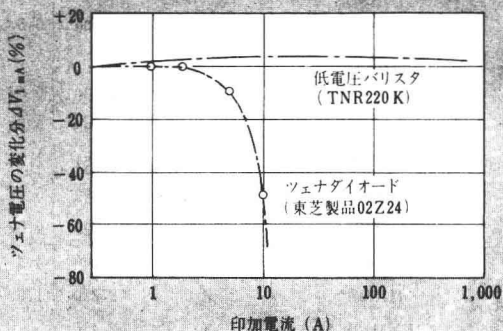


図4 サージ電流高値と V_{1mA} 変化率の関係

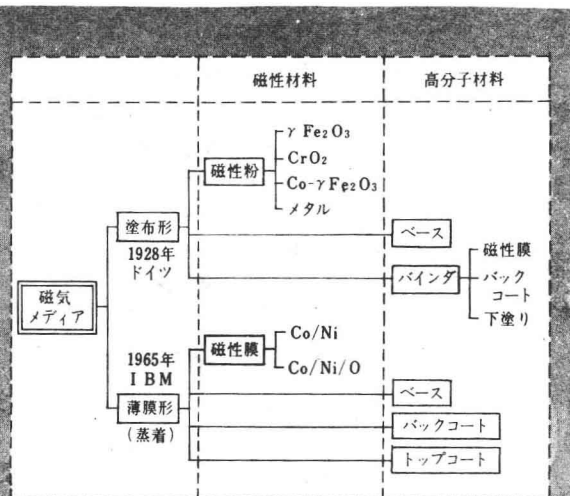


図5 磁気メディアの構成

低電圧バリスタの開発により、ZnO系バリスタの市場性は非常に大きくなったといえる。

磁性体セラミックス

磁性体セラミックスの代表的なものはフェライト(Fer-rite)である。フェライトにはスピネル形; MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn}, \dots$)、ガーネット形; $\text{M}'_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($\text{M}' = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Sm}, \dots$) およびマグネットプラムバイト形; $\text{M}''\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{M}'' = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$) などがある。フェライトに関しては多くの解説書⁷⁾があるので、それらを参考していただくことにし、ここでは最近注目を浴びている磁気テープ用材料について述べる。

磁気記録業界はVTRやカセットテレコの普及に伴い、年々テープ生産量が拡大、昭和57年度は5,000億円産業といわれるまでに成長している⁸⁾。

こうした中で、今後も最大の普及が期待されるビデオテープは、次世代VTRといわれる8mmビデオの規格統一問題が近々決着するといわれている。

磁気媒体を“塗布形”と“薄膜形”とに大きく分類した場合に、その構成(構造)の概略を図5に示した。磁性材料という観点からみても、両者は異なっている。前者がFe、(Co)が主役であるのに対し、後者は、Co、Niである。高分子材料からみても、ベースは同じであるが、ほかにも大きく異なっている。

8mmビデオには、二つの異なったテープが検討されている。塗布形でメタル粉を用いたテープ(MP)と、蒸着法による薄膜形テープ(ME)である。このほか、最近の技術動向としてスパッタ法による垂直形媒体、Coを主成分とする化学メッキ法のディスクなど、どちらかといえば“薄膜形”メディアの話題が多い。

表6には、これら新しい媒体用に検討されている磁性

表6 磁性材料、磁性膜の特性

	製造法	用途	厚さ	密度	組成
メタル粉	水素還元法	8ミリビデオMPテープ	1,300~1,500	2~3	Fe
	NaBH ₄ 法	ビデオマスタテープ	1,900~2,100	2~3	Fe
薄膜形	蒸着	8ミリビデオMEテープ	900~1,100	0.1~0.2	Co-Ni
	スパッタ*	高密度ディスク	250(//) 400(⊥)	0.5~1	Co-Cr
	メッキ	同上	1,000	0.6	Co-Ni

*垂直形

材料、磁性膜の特性をまとめてみた。磁気テープの初期～中期にかけて、酸化物磁性材料がその安定性と安価である特徴を十分に発揮し、テープとしての特性向上に主役となったのであるが、この表からわかるようにその地位が金属(合金)に変わりつつある。ただ、技術的には金属の錆易さをどう防止するかという課題を負うことになり、高密度化とともに要求が厳しくなる高信頼性設計をどう具現化するかがポイントである。

塗布形テープも着実にその水準を上げている。塗布形テープのメリットは、その製造プロセスがやや複雑であるとはいえ、テープに要求される諸電磁特性、物理特性をその塗膜構成成分によって微妙な制御ができることにある。

今回、当社が開発した、垂直磁化テープは、塗布形のメリットを活かし、磁性材料にバリウムフェライト($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$)系を用い、現行の酸化鉄粒子($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)を使ったVTRテープに比べ記録密度は2倍以上、同一長さのテープで2倍以上の録画時間が実現できるようにしたもので、図6のように記録波長の短いところで、メタルテープより優れた特性をもっているものである。

磁気テープの厚さ方向に上下に磁化させて記録する、いわゆる垂直磁化方式⁹⁾を用いると、記録密度が高くなっても磁化状態が安定なので、これまでの記録方式に比べて大幅に高密度の記録が可能になる。しかし、従来のVTRテープは針状の磁性粒子が用いられているので、この粒子をテープ厚さ方向に立てて垂直磁化テープを作製するのは困難である。

そこで、磁性粒子として、新たに六角板状のバリウムフェライト超微粒子(直径0.08 μm 、厚さ0.02~0.03 μm)を作製し、この粒子を塗布し、テープ厚さ方向に磁場配向させることによって、垂直磁化テープを実現した。

図7にはバリウムフェライトテープと、面内記録テープの磁化モデルをそれぞれ示した。今回のバリウムフェライト磁性粒子の作製には、ガラス相からの結晶析出という新方式を採用しているので、形状が整い磁気特性がよくコントロールされた超微粒子が得られている。表7

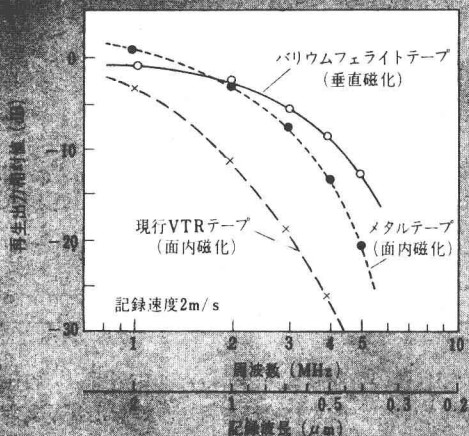


図6 バリウムフェライトテープの出力周波数特性

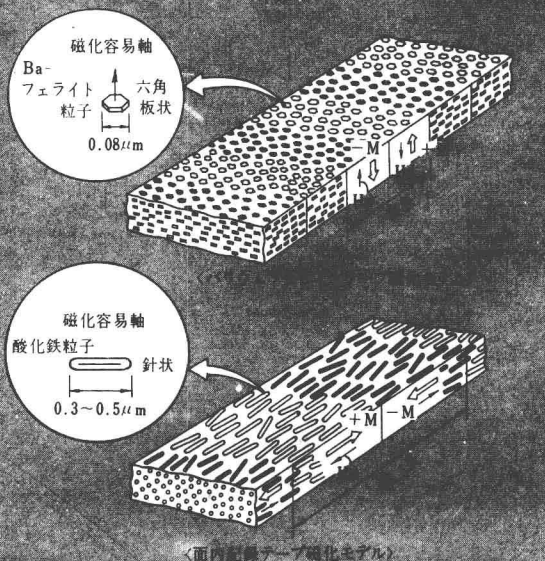


図7 バリウムフェライトテープと面内記録テープの磁化モデル

に主な特性を示した。

このように、従来のVTRテープに比べて大幅な高密度記録を可能とし、塗布テープの利点であるしなやかさ、化学的安定性および高生産性がそのまま受け継がれているのが、この垂直磁化テープである。また、記録再生には往來のテープと同様にリングヘッドが利用できる。

針状のメタル磁性粉を塗布した磁気テープで、現行VTRの2倍近い記録密度を得たり、磁性粒子の向きをランダムに分布させて記録密度を高める試みもあるが、塗布形垂直磁化テープは高密度記録に適し、これらテープをしのぐ特性が得られるため、次世代VTRといわれる8mmテープをはじめ、将来のホームビデオやホームエレクトロニクスに利用されるものと思われる。

現在、8mmビデオに使われるテープは、現行塗布形のメタルテープとメタル蒸着テープが最有力になっているが、このテープ方式いかにVTRメーカーばかりでなく、テープメーカーもこれまでの勢力地図が大きく変わる可能性をもっている。こういった状況下で、バリウムフェライトの異方性という特徴をもとに垂直磁化テープが開発されたことは、セラミック磁性粉末の機能性をフルに活かしたものとして、磁気テープ工業界に新しい可能を示したことになる。



機能材料としてのニューセラミックスとして、高熱伝導性セラミックス、圧電セラミックス、半導体セラミックス、磁性体セラミックスについて述べた。できるだけup-to-date内容に絞って述べたつもりであるが、この

表7 バリウムフェライトテープの諸特性

形 式	塗布形垂直磁化テープ
磁 性 粉	バリウムフェライト超微粒子 (粒径0.08μm)
テープ諸元	保磁力H: 900Oe
	磁化M: 120emu/cc
	角形比SQR: 0.85以上
	テープ塗膜厚: 3μm

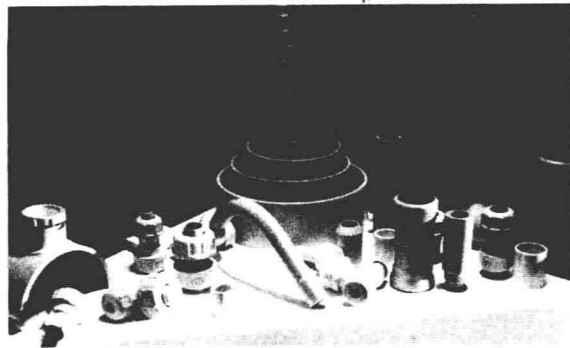
分野の話題としては、プロセス技術としての積層化技術、超微粒子化技術、低温焼結技術、新材料としての超伝導性セラミックス、高強度・高靱性セラミックスなど書き残したものが多し。

この分野では、さらに新しい機能へのニーズとシーズの発掘、それを支える一連の材料基盤技術の進歩が強く求められ、それに対応して横断的な異種専門分野を越えた連携体制による加速化が特に期待されている。

<参 考 文 献>

- 1) 一ノ瀬昇ほか：日本金属学会会報，22，p.238 (1983)
- 2) M.P.Borom et al.：Am. Ceram. Soc. Bull., 51，p.852 (1972)
- 3) 中村浩介ほか：昭和57年窯業協会年会予稿集，p.115 (1982)
- 4) 一ノ瀬昇：エレクトロニクスセラミックス，10，増号，p.25 (1979)
- 5) Y. Ito et al.：Appl. Phys. Lett., 35，p.595 (1979)
- 6) 岡崎清監修，「エレクトロニクス用セラミックス」，シー・エム・シー刊，p.267 (1981)
- 7) 例えば，粉体粉末冶金協会編「磁性材料」，日刊工業新聞社 (1970)
- 8) 電波新聞，昭和57年11月29日付
- 9) 岩崎俊一：電子通信学会誌，65，p.1093 (1982)

生体の構造・機能の代替材料として脚光を浴びる バイオセラミックス



立石 哲也*

バイオセラミックスとは、「生体の構造・機能の代替を行ない、あるいは生体情報を収集することを目的とし、主構生物質が無機、非金属である材料あるいは製品の製造およびその利用に関する技術と科学である」と定義できる。したがって、失われた生体の構造・機能を人工材料で補って、その部分の機能と形態の回復を図ることを目的とするインプラント（補綴）に留まらず、医用・生体計測に用いられる感温素子、音響振動子、圧電素子、放射線検出素子、光電導素子、歪みゲージなどのセラミックセンサをも含んでいる¹⁾。義歯を除けば、むしろ後者のほうがバイオセラミックスとしての歴史は古いといえる。

セラミックセンサは小形機能素子であり、生体内での使用も一時的なものであるため、医用材料としての制限条件も緩和されるからである。

これに対して、体内にインプラントされ生体を代替する材料には厳しい条件が課せられる。生体内にインプラント材を挿入した際の組織反応としては、まず外科的処置の際の組織損傷に対する反応、生体内の厳しい環境による表面の酸化、加水分解による材料の劣化、繰り返し応力による材料の疲労損傷、表面の摩擦、腐食などに関係した組織の反応がある²⁾。特に、腐食した金属はインプラント材近傍や周辺組織ばかりでなく、血中や尿中にもイオンが遊出するといわれている。

セラミックスは金属や高分子材料と比較して、一般に生体内できわめて安定で、かつ生体組織との親和性がよく、腐食や拒絶反応がほとんど認められない³⁾。これは、セラミックスがすでに安定な酸化物として素材を形成しており、イオン結合や共有結合による分子間引力が大きいためである。

従来、セラミックスは脆い材料で機械的な信頼性も低

いといわれていたが、最近のセラミックス製造技術の進歩により欠陥の少ない材料が得られるようになり、特殊な構造材料としての地位を獲得しつつある。インプラント材としては、人工骨・関節、人工歯などの高負荷を受ける生体硬組織の代替として威力を発揮している。

骨腫瘍でもそれほど悪性でない場合や、高度の四肢粉碎骨折でも遠部位は助かりそうな場合、切断せずにバイオセラミックスで置換できれば最良である。このような場合、患者である個々のユーザーの使用条件に応じて、複雑な形状の人工骨・関節を設計製造しなければならず、いわゆる多品種少量生産形の生産システムを採用する必要がある。製品の発注から納品まで一刻を争うオーダーメイド人工骨・関節の場合、鍛造や鍛造に頼る金属性より切削・焼成を基本とするセラミックスのほうが有利であり、現在流行のCAD/CAMの適用を検討する価値も十分ある。

ここでは、最近注目されている人工骨・関節、人工歯を中心にバイオセラミックスの現状と動向について解説する。

バイオセラミックスの研究状況

生体材料の国際的学会誌 Journal of Biomedical Materials Research (JBMR) の1975～1983年に掲載された論文を材料別、分野別に分類すると表1、表2のようになる。分野別では整形外科および歯科領域の論文が多いが、これらの分野では人工硬組織に関する研究が大勢を占めている。表2は金属、無機および有機材料の用途別分類を示す。整形外科、歯科領域では金属、有機材料とともに無機材料も活発に研究されている。

バイオセラミックスの種類としては Al_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ （アパタイト）、 Ca - Al - Si - O （ポセレン）、 SiO_2 - CaO - Na_2O - P_2O_5 （Bio-glass）、カーボン、ジルコニアなどが挙げられる。 Al_2O_3 はバイオセラミックスとして従来よりよく用いられており、その用途は人工骨・

*たてし てつや

工業技術院機械技術研究所、システム部バイオメカニクス課課長・工博

〒305 茨城県新治郡桜村並木1-2 Tel. 0298-54-2685