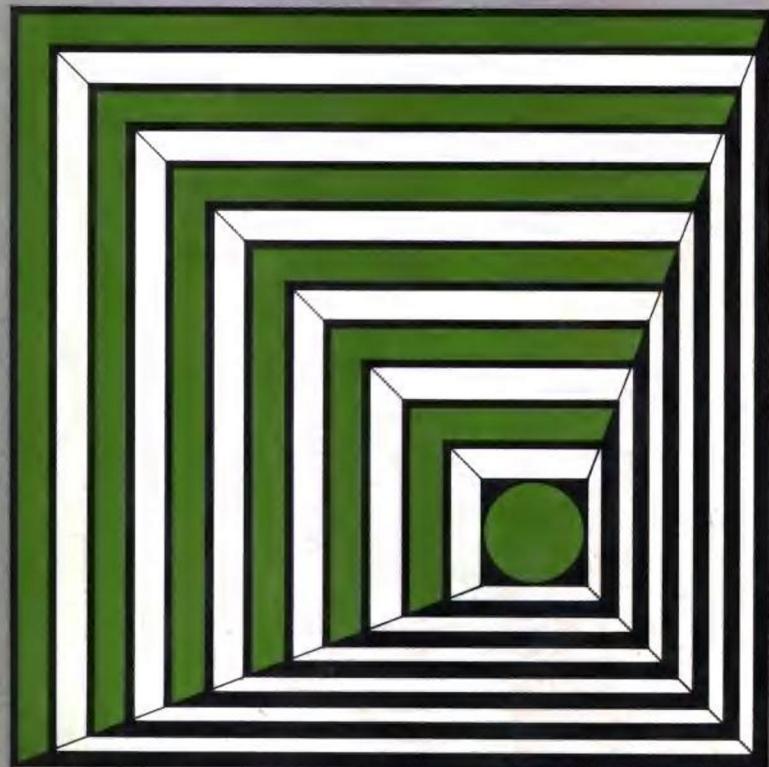


# ニューセラミックス合成プロセス

工学博士 松本忠恕著



日刊工業新聞社

# ニューセラミックス合成プロセス

工学博士 松本忠恕著



日刊工業新聞社

著者略歴

松本忠恕（工学博士）

大正 14 年 愛媛県に生れる  
昭和 21 年 南満工専卒業 応用化学専攻  
昭和 26 年 大阪府立工業技術研究所勤務  
昭和 42 年 同所無機化学課長  
昭和 50 年 同所化学部副部長  
昭和 53 年 同所化学部部長  
現 在 同研究所化学部部長、窯業協会・  
日本化学会・粉体および粉末冶金  
協会会員、ニューセラミックス懇  
話会副会長

ニューセラミックス合成プロセス

NDC 573

昭和 55 年 3 月 28 日 初版発行

(定価はカバーに表  
示してあります)

© 著者 松本忠恕

発行者 梅川雪夫

発行所 日刊工業新聞社

東京都千代田区九段北一丁目 8 番 10 号

(郵便番号 102)

電話 東京 (263) 2311 (大代表)

振替口座 東京 9-186076

印刷所 新日本印刷株式会社

製本所 松本製本所

落丁・乱丁本はお取替えいたします

## はしがき

1967年に米国の National Research Council が “Characterization of material” という小冊子を上梓した。その中で「Characterization とは物質の組成と構造を明らかにすること」で、材料化学の一分野として、その必要性を認識し、材料研究をなさねばならないことが述べられている。

材料にはその性質と用途、原料や製法と相関性のある組成と構造があって、その「組成と構造」を明らかにすることが Characterization ということになる。

本書では、その材料の原料と製造に関する知見をもとにして、どのような組成と構造のものができるかということを中心にして、合成のプロセスに焦点をあてて記述することにした。

物質という立場に立ち、無機合成化学者として Characterization を生かしつつ、合成された「組成と構造」の上に理論と技術が蓄積され、新しい材料開発への道としての指針ともなれば幸甚である。

昭和 55 年新春

松本忠恕

又 K 196/27

# 目 次

## はしがき

### 1. 合成のプロセス

1.1 原料粉末調整 .....	1
1.1.1 固相から生成する系.....	3
1.1.2 液相から生成する系.....	11
1.1.3 気相から生成する系.....	18

### 2. 単結晶の育成

2.1 結晶の晶出と成長 .....	24
2.2 水溶液法 .....	25
2.3 溶融法 .....	29
2.4 気相法 .....	57
2.5 水熱法 .....	62
2.6 高圧法 .....	63
2.7 単結晶の育成に関する最近の動向 .....	68

### 3. 焼結による多結晶体の作成

3.1 固相焼結 .....	81
3.2 液相焼結 .....	85
3.3 イオン結晶の焼結 .....	89
3.4 セラミックスの成形技術 .....	90
3.4.1 泥漿鉄込成形.....	92
3.4.2 押出成形.....	94

3.4.3 静水圧加圧成形	94
3.4.4 乾式加圧成形	95
3.4.5 振動圧密(振動による緻密化)	95
3.4.6 圧縮空気機械成形	96
3.4.7 高温加圧成形	96
3.4.8 特殊成形技術	98
<b>3.5 酸化物, 炭化物, 窒化物, ホウ化物, ケイ化物の合成</b>	<b>110</b>
3.5.1 ケイ酸	110
3.5.2 酸化アルミニウム(アルミナ)	113
3.5.3 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ と粘土鉱物	116
3.5.4 マグネニア	122
3.5.5 マグネシアの複酸化物	122
3.5.6 カルシア	125
3.5.7 カルシアの複酸化物	126
3.5.8 ペリリア	128
3.5.9 遷移元素酸化物	129
3.5.10 その他の遷移元素酸化物	137
3.5.11 炭化物, 窒化物, ホウ化物, ケイ化物, 水素化物, 硫化物, リン化物, ヒ化物, アンチモン化物の合成	140
<b>3.6 不純物ドーピングによる粒界現象の利用</b>	<b>154</b>
3.6.1 PTC サーミスタ	154
3.6.2 境界層形コンデンサ	158
3.6.3 $\text{ZnO}$ バリストア, $\text{SiC}$ バリストア	161
3.6.4 フェライト	165
3.6.5 $\text{CdS}-\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ 系光起電力素子	168
3.6.6 $\text{ZnS}-\text{Cu}_2\text{S}$ 系エレクトロルミネセンス	170
3.6.7 セラミックの粒子間結晶相の電気抵抗の測定方法	172
<b>3.7 霧廻気効果</b>	<b>173</b>
3.7.1 フェライトの化学平衡	174

#### 4. 最近の興味ある諸問題

<b>4.1 トポタキシーを利用した合成</b>	<b>187</b>
--------------------------	------------

4.2 アルコキシドの加水分解による合成	193
4.3 層状無機-有機複合体の合成	198
4.4 非晶質磁性材料の合成	203
4.5 間歇 CVD による合成	211
4.6 セラミックスのホットワーク加工	216
4.7 聚合組織の制御による合成	222
4.8 宇宙空間における合成プロセス	228
索引	卷末

# 1. 合成のプロセス

## 1.1 原料粉末調製

セラミックス体を緻密化したり、または微細構造（主として粒径とその分布、純度、結晶粒界、粒形）を調整して特性を上げるには、とくにセラミックスのようなイオン性化合物では、粉体の焼結性と欠陥構造との間の相関性<sup>1)</sup>、またさらに微細構造については欠陥の存在と非化学量論的化合物における輸送構造、あるいは酸素平衡にいちじるしい影響を与える<sup>2)</sup>ので、出発原料粉末を必要に応じて管理する考慮が最も重要である。たとえば、グリーン状態より密度を高めるには、大小2種類のそれぞれ均一粒子径の粉末を混合することが望ましい。原料粉末の粒径の均一性は最終的に得られるセラミックス体の微細構造に反映される。

多くのセラミックス体は成形体で、使用方法でいろいろな形状になっている。その原料は通常微粉体で、セメントなどのように水和反応を利用して硬化体を作るものもあるが、大部分は耐火れんが、陶磁器のように粉体原料を焼結したものである。

普通に用いられる陶磁器類を製造するときには天然の粘土や長石をそのまま加熱、焼結するので、かなりの量の不純物がそのまま製品にもち込まれるが、製品の特性に直接及ぼすほどの影響はほとんどない。経済性の立場から原料の選択が行なわれている。

これに対して精密なセラミックス製品を製造する場合は、先に述べたようにまったく新しい見地から純粹物質を原料として機能特性の管理を行なう。たとえば、磁気テープに用いられる  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  もきわめて純度の高いことを要求され、不純物の化学的分離によって  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を分離抽出し、精製、煅焼、粉碎し

表 1.1 金属および酸化物原料粉末のおもな生成法と生成粒子形態

生 成 系	生 成 方 法	生 成 物	
		お も な 例	粒 子 の 形 態
固相から生成する系	機 械 的 粉 碎 法	Fe, Cu, Al, Sn	角形鱗片状不定形
	固相反応による方法	BaTiO <sub>3</sub> , MnFeO <sub>4</sub>	單 一 粒 子
	熱 分 解 による 方法	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiO, C	形 駭 粒 子, 単 一 粒 子
	固相からの化学処理	ラネ Ni	不 定 形
	還 元 法	W, Mo, Ni, Co	形 駭 粒 子, 单 一 粒 子
液相から生成する系	火 花 放 電 による 方法	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pt, Au	单結晶自形不定形
	化 学 反 応 による 沈殿析出	Pt, Ag, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	单結晶白形, 樹枝状
	噴 霧 法	Al, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub>	球状, 紡錘状, 不定形, 中空形
	電 気 化 学 的 方 法	Cu, Fe, Co	单 結 晶 自 形
	コロイド化 学 的 方 法	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	不 定 形 多 結 晶
気相から生成する系	低 温 化 学 的 合 成 法	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	形 駧 粒 子, 单 一 粒 子
	ガス, 真空, 低圧下における蒸発凝縮	ZnO, Zn, Mg, Al	单 結 晶 自 形
	化合物の熱分解, あるいは化学反応	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC, AlN ZnO, C	单 結 晶 自 形 不 定 形 凝 集 粒 子

て得られる。その際、粒径なども一定に制御している。またセラミックスの特性はそのものの固有特性のほかに焼結体の微細構造に依存するので、微細構造を決める焼結過程を理解し、制御することが重要になる。たとえば、チタン酸バリウム (BaTiO<sub>3</sub>) では結晶粒径が約 1 μm と 50 μm 以上に、成長した場合についての室温での誘電率は約 3.3 倍の違いがある<sup>3)</sup>。

また電子材料として用いるには、微量のアルカリによる電気伝導性の問題があり、さらに精製して高純度化が行なわれる。

一般的に高密度の焼結体を得るには、なるべく粒径が小さい粉体が有利で、通常は μm 単位の高純度微粉体を用いる。これはイオンの表面拡散や粒界拡散が微粉体になるほど優先的になり、小さな活性化エネルギーでも焼結が可能になるためである。とくにエレクトロセラミックスでは原料粉末の純度とガス雰囲気を含む化学組成の精密管理が重要となる。

原料粉末を製造する方法にはいろいろあって、対象を金属合金や酸化物に限定しても表 1.1 に掲げるような方法がある。大別すると、1) 塊状物質を粉末化する方法、2) 原子、分子が反応して、核を生成し、これが成長して粉末となる場合で、一般的には 2) の方法が多い。

### 1.1.1 固相から生成する系

#### (1) 機械的粉碎法

機械的粉碎と分級との併用で、均一粒径の原料粉末を得ることは最も一般的な方法であり、粉碎機の種類ならびに条件で粒径、粒度分布などが異なってくる。一般に機械的粉碎では、粉碎時間の経過とともに粒径が整う傾向をとるが、それに伴って粉碎装置からの汚染が問題となってくる。とくに粉体の硬度が大きいときはこの傾向が顕著になる。しかし原料粉末の純度に制約がある場合にはあまり好ましくない。なお材料の性質と製品粒度で適当な粉碎機種を選定する場合には、表1.2<sup>4)</sup>が有益である。

#### (2) 固相反応による方法

2種類以上の固相が反応して、新しい固相を生ずることを固相反応という。現在セラミックス体の製造は主としてこの方法による。

たとえば、 $\text{BaTiO}_3$  の最も一般的な製法は  $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2$  の固相反応によるものである。しかし2種類以上の固体原料粉末を均一に混合することは単純な操作では困難で、一般に乳鉢、ポット、V形ブレンダなどが用いられる。混合の際に、水、アルコール、アセトンなどを媒体として用いる場合が多い。

$\text{BaTiO}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{BaTiO}_3$  の固相反応については、久保<sup>5)~7)</sup>による詳細な研究がある。

$\text{BaO-TiO}_2$  系では、種々の結晶相が存在する。不均一混合の状態では焼成後の試料の内部で、これらの結晶相が微細に共存することになる。

煅焼の際に、反応→混合を繰り返すのは均質な  $\text{BaTiO}_3$  単相を得るためにある。化学反応を伴いながら焼結では均一な微細構造を得ることは一般的にもづかしい。このようなことからも煅焼の段階で均質結晶相を作つておくことが重要となる。セラミックスの焼結現象というのは、粉末粒子の集合体が加熱されることで、その表面エネルギーが低くなるように粒成長を続け、集合体全体が結合されて塊状化することで、粉末粒子内部で化学反応が起こったり、あるいは結晶変態を伴うと、異常に粒成長を示すことがある。

微量添加物を均一に分布させることにも問題がある。一つの方法としては、

表 1.2 粉碎機の機種選定<sup>4)</sup>

添加物を主原料粉末と混合する前に微量添加物群だけを小スケールで混合し、その泥漿をそのまま乾燥器で静置乾燥するのではなく、ゆっくりかく拌を続けながら、乾燥させるか、あるいはスプレードライヤを使う。

セラミックスの分野では粉末の焼結性は粉末の活性度とともに重要であり、均一な微細構造をもつセラミックスを得るために、最初の粒度分布と平衡状態に近い焼結条件（温度と時間との組合せ）の選定がより重要である。

粉末の固相反応では焼結時の反応性が減少することが致命的であるので、一般に反応性回復のために煅焼後に粉碎工程が必要である。また、この粉碎により不純物による汚染と化学組成の制御に問題が生ずる。

一般の原料粉末は粒径の小さい、均一な粒形の粉末が得難いため、微細構造の均一な制御がむずかしいなどの欠点がある。今後はこの方向の新しい製造法の開発が望まれている。

### (3) 熱分解による方法

酸化物は一般に蔥酸塩、または炭酸塩の熱分解で得られるが、生成酸化物の性状は出発物および製造履歴で大きく支配される。そのため製造条件制御の基礎として蔥酸塩、または炭酸塩の熱分解過程およびそれに伴う現象について正確に把握しておくことは重要なことである。とくに従来行なわれてきた熱重量測定 (thermogravimetry 以下 TG と略称) および示差熱分析 (differential thermal analysis 以下 DTA と略称) に加えて発生気体分析 (evolved gas analysis 以下 EGA と略称) によって連続的に追跡する必要がある。図 1.1 に加熱速度 5°C/min で求めた  $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  の空気中での TG, DTA および DTG (differential thermogravimetry) 曲線を示す<sup>8)</sup>。40°C 付近から重量減少が始まり、60~130°C 付近でかなり急激になり、180°C まで続く。この間 DTA 曲線上には 95°C を中心とした吸

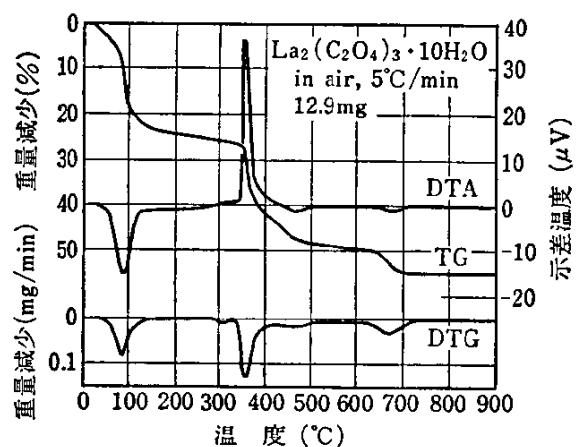
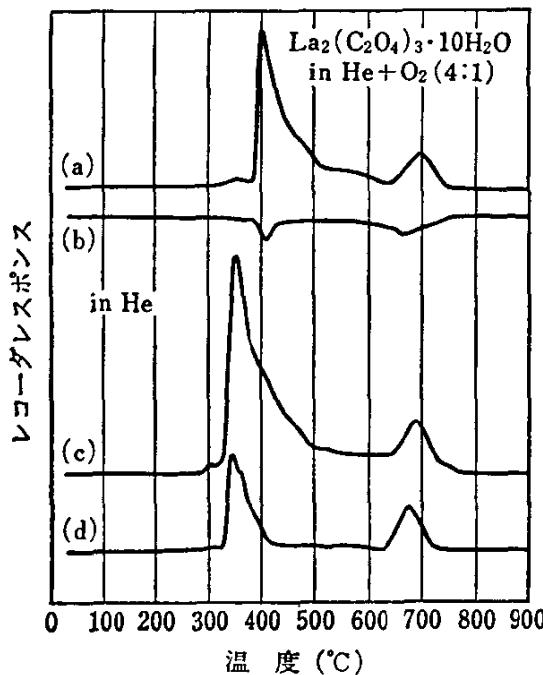


図 1.1 空気中における  $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  の TG, DTA および DTG 曲線

熱ピークが対応する。これは結晶水(付着水)→脱水の過程を示す。

350°C 付近は無水塩への分解で、これから 520°C までに急激な重量変化があ



- (a) He と O<sub>2</sub> との混合ガス (混合比 4 : 1) 中においてトラップにより水分のみ除去
- (b) He と O<sub>2</sub> との混合ガス (混合比 4 : 1) 中においてトラップにより水分と CO<sub>2</sub> を除去
- (c) He ガス中においてトラップにより水分のみ除去
- (d) He ガス中においてトラップにより水分と CO<sub>2</sub> を除去

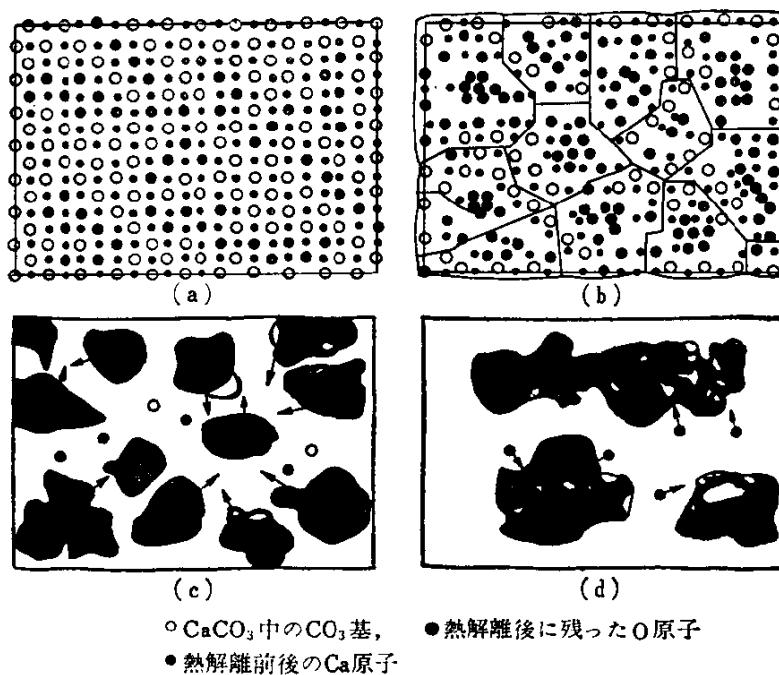
図 1.2 La<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O の EGA 曲線

り、TG だけでは明確でないが、DTG および DTA では 2 つの分解過程 (吸熱ピークと発熱ピークに対応する) が観測される。620 ~700°C で最後の重量減少があり、それ以上の温度では恒量となる。この段階は吸熱ピークに対応する。無水塩の分解以後も DTG と DTA とはよく対応する。さらに図 1.2(a) は空気中での熱分解を調べるために He と O<sub>2</sub> の混合ガス (混合比 4 : 1) 中での実験結果で、トラップで水分だけを除去してある。これと空気中での TG および DTA 曲線とを比較すると、40~180°C における最初の変化はまったく観測されず、この段階は水分だけの放出、脱水反応である

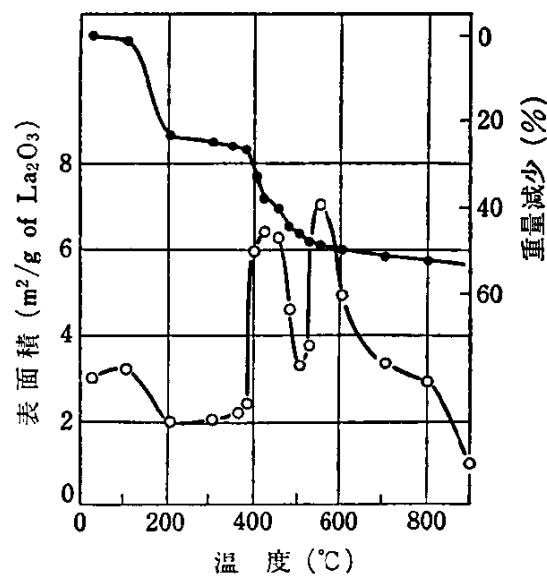
ことが確認される。さらに EGA の結果では TG および DTA の結果からは推定できなかった反応を、分解ガスの同定によって確認することができる。

上記のように空气中で金属草酸塩、または炭酸塩結晶を急激に熱分解して得られる金属酸化物は多くの母塩結晶の形骸を保ったままで、その中に多数の酸化物粒子を含んだ形態のものである。

この際、单一粒子の結晶方向は不規則で、母塩結晶との格子方位関係は認められないことが多いが、なかには熱分解後、生成物と出発物との原子配列の主要な部分が本質的に同じであり、2 つの格子間に三次元的にある一定の結晶学的関連をもって変化している場合がある。この変化を “topotactic” という<sup>9)</sup>。

図 1.3  $\text{CaCO}_3$  の熱分解の進行過程<sup>7),9)</sup>

この生成粒子の発生核数は反応速度によるもので、急激に行なえば核の発生が多く、遅いと分解による核の発生が少ない。前者の方が生成粒子は微粒子となり、これを高温に保つと、焼結現象でさらに粒成長が進み、熟成する(図 1.3 参照)。表面積についても核発生の数が 1 個の結晶から  $n$  個となると、生成粒子数は  $n$  個となり、焼結が起こらないと、表面積も  $n$  倍に近い値になる。したがって、熱分解で表面積が増大して活性物質を得ることもできる。図 1.4 に空気中  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  で種々の温度まで加熱したときの熱分解生成物の表面積測定結果を重量変化とともに示す。熱分解に伴って試料重量が刻々と変化してゆくため、表面積を比表面積で示さず、比較しやすいように酸化物 1 g 当たりに換算して図示してある。こ

図 1.4 空気中  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  において  $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  を種々の温度まで加熱したときの熱分解生成物の表面積(○)と重量(●)変化

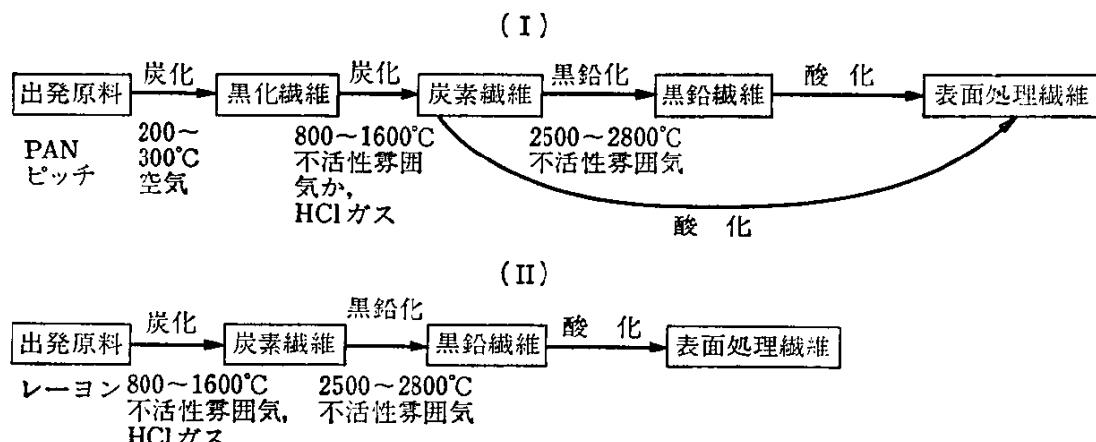


図 1.5 炭素纖維の製造工程

れによると初期脱水段階では表面積はわずかに増加するが、脱水の進行とともに減少する。その後、亜酸塩の分解で急激に増加するが、極大値を経たのち減少し、極小値をとる。この付近の重量減少率はある中間体に相当するもので、その後この中間体の分解とともに再び表面積は増加し、550°Cで最大値となる。さらに分解が進行してゆくと表面積は減少するが、これは結晶成長、粒子ひずみの除去あるいは前記の焼結の進行などによるものであろう。

無機塩を熱分解する方法のほかに、有機高分子纖維を熱分解温度以上に加熱焼成してセラミックス纖維を製造することが行なわれている。代表的な炭素纖維<sup>10)</sup>の原料はレーヨン、ピッチ、ポリアクリロニトリル、リグニン-PVA、ビニロンおよび熱硬化性樹脂であり、図 1.5 に示す製造工程を経て作られている。

表 1.3 無機連続纖維の特性

纖 綴	纖維径 (μ)	比 重	引張り強度 (kg/mm <sup>2</sup> )	比強度 (10 <sup>6</sup> cm)	引張り弾性率 (10 <sup>3</sup> kg/mm <sup>2</sup> )	比弾性率 (10 <sup>8</sup> cm)
炭素(PAN, 高強度)	8～9	1.76	280	15.9	25	14.2
炭素(PAN, 高弾性)	8.3	1.87	210	11.2	35	18.7
炭素(レーヨン, 黒鉛) <sup>a</sup>	6.6	1.67	200	11.9	40	23
炭素(レーヨン, 黒鉛) <sup>b</sup>	6.0	1.82	240	13.2	55.5	30
炭素(ピッチ, 高弾性) <sup>c</sup>	9	2.00	140	7.0	35.1	17.5
炭化ケイ素(タンクステン)	142	3.13	310	9.9	43	13.7
炭化ケイ素 <sup>d</sup>	10	3.17	550	17.3	42	13.2
窒化ホウ素	5～7	1.8～1.9	35～88		2.8～8.4	

<sup>a</sup> : Thornel 50S (UCC)<sup>c</sup> : Thornel P (UCC)<sup>b</sup> : Thornel 75S (UCC)<sup>d</sup> : 東北大

原料糸を引張った状態で、図1.5に示した加熱処理を行なうと、黒鉛繊維の配向性はさらにいちじるしくなる。伸度の小さい、弾性率の大きなものになる。その特性を表1.3に示す。

炭化ケイ素繊維としては、シリカ約40%分のケイ酸を含むビスコースレーヨンを紡糸し、これを加熱する。炭素-シリカ繊維を経て、炭化ケイ素繊維を生成する方法がある。また東北大矢島研が開発した有機ケイ素重合体を焼成して炭化ケイ素繊維を作る方法<sup>11)</sup>もある。

これは平均分子量約2,000のポリカルボシラン（以下PCと略称） $(-\text{Si}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}} \text{H}_2)_n$ を溶融紡糸して原糸を作る。このPCは立体重合していて、すでに $\beta\text{-SiC}$ の構造をしていることが明らかになっている<sup>11)</sup>。PC原糸を真空中、または不活性ガス中で1,300°Cまで熱処理すると、900°Cまでにすべての有機基は抜け去り、 $\beta\text{-SiC}$ の超微粒子（径50~70Å）の凝集体から構成された繊維になる。この連続繊維の特性を表1.3に示す。

また窒化ホウ素繊維は酸化ホウ素を纖維化し、これをNH<sub>3</sub>ガス中で加熱して窒化する方法で製造されている。結晶は配向していないが、空气中で800°Cまでは安定、不活性雰囲気中では2,000°Cあるいは3,000°C近くまで安定といわれている。

#### （4） 固相からの化学処理

これは固溶体や混合物から溶出で可溶性分を除いて、残りを微粉体として得る方法である。この方式で作られているものに骨格触媒がある。これは金属Aと金属Bとの共晶合金を作り、Bの全部、または一部を溶出させて残りを微粉体として触媒に用いるものである。これらの中にラネ触媒が含まれる。

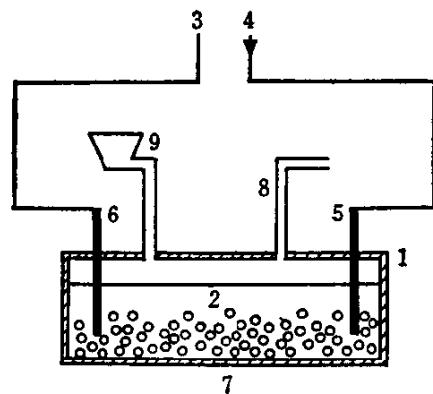
金属A……Ni, Co, Cu

金属B……Al, Si, Mg

Bの溶出方法には普通はNaOH溶液、高温高圧状態で水を用いる。そのほか、金属Tiの微粉体をTi-Al合金から作るときにもこの方法が用いられる。

#### （5） 還元法

主として金属粉体の製造に用いられ、ガスまたは固体の還元剤を単独または併用する場合がこれである。処理方式から大別すると金属酸化物の還元と、溶



1 : 反応槽 2 : 純水 3, 4 : 出力端子  
5, 6 : アルミニウム電極 7 : アルミニウム・  
ペレット 8 : 粉末, ガス導出管 9 : アル  
ミニウム・ペレット供給用ホッパ

図 1.6 反応槽概略図<sup>12)</sup>

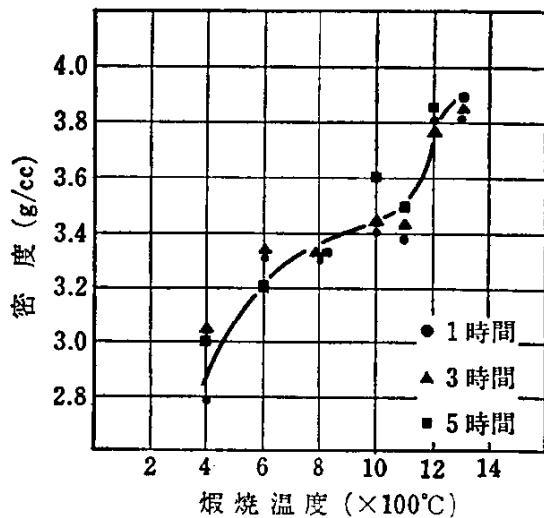


図 1.7 煅焼温度, 時間と密度の関係<sup>12)</sup>

解して得られる金属塩類の固相および液相での還元である。

金属酸化物が還元と酸化を繰り返すと熱分解のときのように、1個の単結晶中の  $n$  個の核発生が還元と酸化のそれぞれの工程中で起こり、微細化で表面積が増大するものと考えられる。例としては  $\text{UO}_2$  がある。

#### (6) 火花放電による方法<sup>12)</sup>

これは液相皮膜（油膜）を通して両電極間で放電し、電極の消耗で粉末を生成する方法である。従来問題点とされてきた放電点の安定な繰返し形成法、広範囲に広がった放電点の形成法ならびに放電点を発生させる電源などに検討を加え、これらを解決して工業的に粉末を製造することが可能になった。

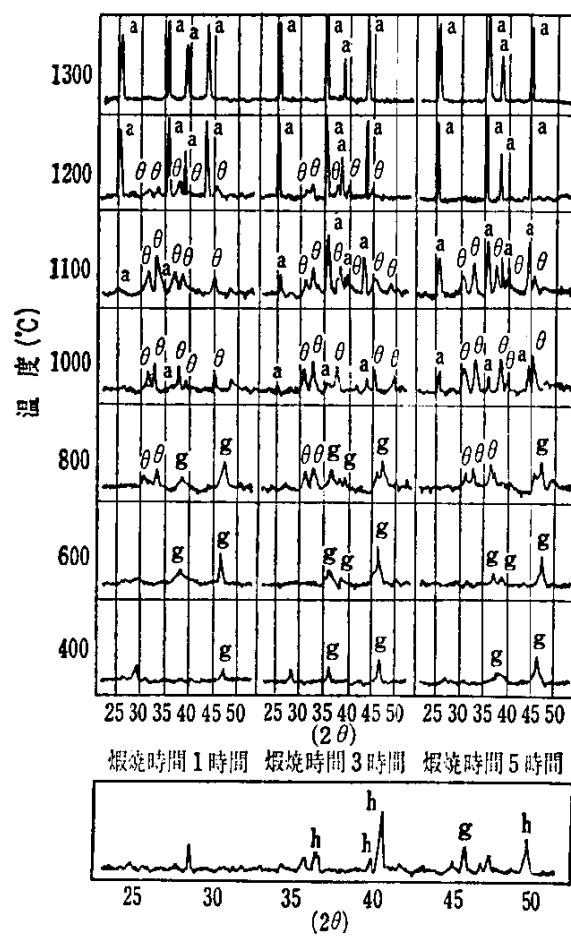


図 1.8 加熱処理をした水酸化アルミニウム粉末のX線回折図<sup>12)</sup>