

応用化学シリーズ 2

セミツクの化学

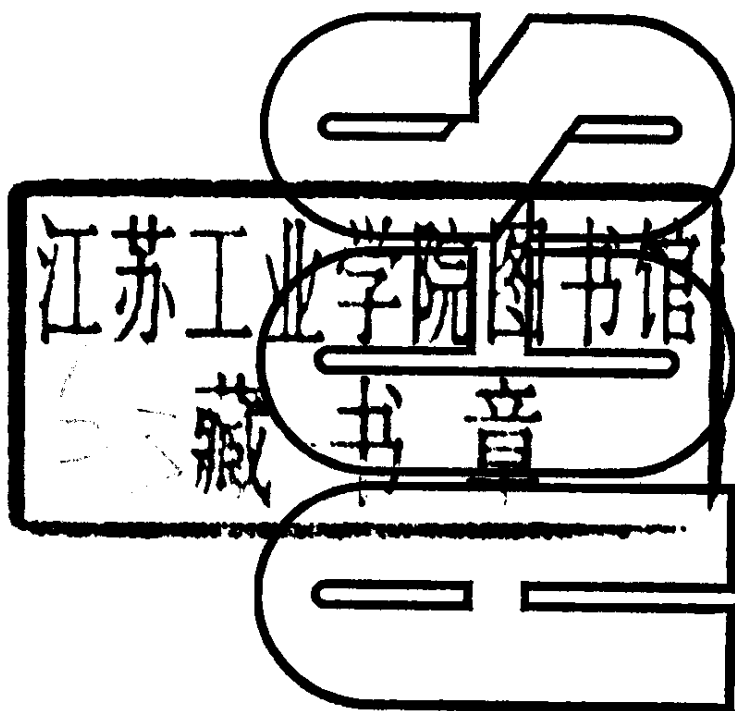
柳田博明
編著



丸善株式会社

応用化学シリーズ 2

セミツクの化学



柳田博明
編著

丸善株式会社

編者および著者の略歴

柳田博明

現職 東京大学工学部工業化学科 教授，工学博士
昭和 33 年東京大学工学部卒業，昭和 38 年同大学化学系大学院博士課程修了（工学博士），昭和 41 年同大学工学部助教授，昭和 53 年より現職。

河本邦仁

現職 東京大学工学部工業化学科 助手，工学博士
昭和 49 年東京大学工学部卒業，昭和 54 年同大学化学系大学院博士課程修了（工学博士），昭和 54 年より現職。

宮山 勝

現職 東京大学工学部工業化学科 助手，工学修士
昭和 52 年東京大学工学部卒業，昭和 54 年同大学化学系大学院修士課程修了（工学修士），昭和 54 年より現職。

応用化学シリーズ 2

セラミックスの化学

定価 2,800 円

昭和 57 年 3 月 30 日 発行

© 1982

編著者 やなぎ柳 だ田 ひろ博 あき明

発行者 飯 泉 新 吾

発行所 丸 善 株 式 会 社

郵便番号 103 東京都中央区日本橋二丁目 3 番 10 号

印刷 日東紙工株式会社・製本 株式会社 星共社

3358—2667—7924

応用化学シリーズ 発刊にあたって

これまでの産業文明のあり方について、大きな反省が生まれつつある。われわれの地球の財産である資源の浪費を慎しみ、環境を大切にしなければ、人類の未来は、保証の限りではないことが、誰の目にも明らかになってきた。このような反省をふまえて、産業文明を支えてきた科学技術のこれからのあり方が問われている。

化学は、物質変換の原理を追究する学問である。したがって、地球の未開発の資源やエネルギーを活用し、きれいな環境を守りながら、日常の衣食住の必需物資を生産することはもとより、文化・情報や生命・健康を支える機能材料、医用材料などを開発して、未来の高度な社会を開き、築くことは、化学の賢明な応用なくしては不可能である。

また、未来の学問と技術は、一方において、細分化し、深化してゆくが、他方において、学際的な協力と総合によって、大きく発展するであろう。化学と応用化学は、このような発展の中核となり、推進力となることが期待されているのである。

この応用化学シリーズは、理工系学部で化学を学ぼうとする学生諸君のための教科書として、さらには、産業界で活躍中の化学者たちが、新しい分野での化学技術の知識を得るための参考書としても役立つよう、編集されたものであり、巻末に示したとおり、全10巻、別冊1巻から成る。そして、化学の応用が、化学工業にとどまらず、広く電子産業、機械産業などをはじめとする各産業分野に及んでいることを考慮し、材料、プロセス、環境、資源・エネルギーなどの主題をとり上げることにした。

はじめに述べたような問題意識に立ち、これらの領域で、“人間生活をより豊かにするために化学を応用すること”を基本的な使命とする応用化学の理念，方法論，そして實際を明らかにするように努めた。

本シリーズが，化学を志す若人や中堅の化学者にとって，明日の飛躍のための良き糧となるならば，この上ない幸いである。

末尾ながら，この企画を支援し，こまごました編集業務をいとわず引き受けられた丸善株式会社出版部の皆様方に厚く御礼申し上げます。

昭和 56 年 早春

編 著 者 一 同

序 文

技術の進歩は材料の開発によって支えられている。金属、プラスチックと並ぶ三大材料の一つであるセラミックスも、ここ十数年ほどで目覚ましい発展を遂げた。集積回路の進歩も、基板用アルミナ (Al_2O_3) セラミックスの開発によって支えられた。光通信用のオプティカルファイバーも、高純度のガラス繊維の製造技術の確立で実用化段階に至った。工具もダイヤモンドなどの硬質セラミックスを用いることで高性能化した。セラミックスの基本的特質である“硬さ”、“耐熱性”、“耐食性”に加え、優れた電磁氣的機能、光学的機能、化学的機能を持つセラミックスは、ファインセラミックスと呼ばれる一群の精密なセラミックスとして登場してきた。セラミックスの今後の展開に対する期待もますます高まっている。エンジン部材、エネルギー開発のための材料、生体・医学材料、エレクトロニクス材料などとして、発展の可能性はきわめて大きい。

このように夢のあるセラミックスを理解し、今後の発展の足がかりとするためには、セラミックスを基礎から応用まで簡潔に解説した教科書が必要であろう。すでにセラミックスの教科書としてあるものは、(1) 内容が古典的すぎ、新しいセラミックスを含んでいない、(2) セラミックスの内容が多岐多彩であるため、それらをカバーしようとして膨大になりすぎてしまう、などの難点がある。

本書では上記の難点を克服するために、セラミックスを理解するのに最少限必要な概念を簡潔に記載すること、とくに化学を学ぶ若い人のために、できるかぎり化学の言葉で解説することを試みた。本書の原稿となったのは、編者が東京大学工学部の応用化学系学生のために、毎週1.5時間15回分おこなってきた“固体化学”(現在は固体構造論と固体反応論の一部に拡大、計22~23回分に増えた)の講義録である。補筆、編集のため分担執筆を依頼したのも講義を聴講したこと

がある編者の研究室の河本邦仁，宮山勝の両助手である．このため，一応ひとつの思想のもとにまとめた本がつくれたものと考えている．改めて両氏の協力に感謝する次第である．

本書がセラミックスに対する興味を深め，セラミックスが基礎的あるいは化学的背景から理解され，今後のセラミックスの発展のための足がかりとなれば幸いである．

終わりに，本書をまとめるにあたっての丸善株式会社出版部の方々の労に対し深く感謝する．

昭和 57 年 早春

編 者

目 次

1 序 論	1
1.1 材料の中でのセラミックスの位置づけ.....	1
1.2 材料の発達史の中でのセラミックス.....	6
1.3 学問としてのセラミックスの化学.....	8
 2 セラミックスの構造	11
2.1 セラミックスにおける化学結合.....	11
2.2 剛体球の充てん方式.....	18
2.3 配位数, イオンの充てん方式からみた結晶構造.....	20
A : X = 1 : 1 のもの(20) A : X = 1 : 2 のもの(23) A :	
X = 2 : 3 のもの(26) AB ₂ X ₄ となるもの(27) ABX ₃ と	
なるもの(31) ケイ酸塩の構造(35)	
2.4 ガラス構造.....	40
2.5 構造解析.....	42
結晶構造解析(42) ガラス構造解析(54)	
2.6 格子欠陥構造.....	55
格子欠陥の種類(55) 点欠陥(57) 転 位(59) 非化学	
量論(62) 固溶と格子欠陥(69)	
2.7 焼結体構造.....	73
粒 界(73) 気 孔(76) 結晶粒(76)	

2.8	多孔体構造	77
	触媒担体(78) 多孔質ガラス(79) 軽量体(79)	
2.9	表面構造	80
2.10	薄膜構造	83
2.11	繊維構造	84
3	セラミックスの反応	89
3.1	固体における拡散と物質移動	89
	拡散の法則(89) random walk と自己拡散(92) 結晶中での拡散(93) 粒界拡散と表面拡散(97)	
3.2	相平衡と状態図	98
	相律(98) 一成分系状態図(99) 二成分系状態図(100) 三成分系状態図(105)	
3.3	転 移	107
	熱力学的な見方(108) 結晶学的な見方(110) 核生成(113) 結晶成長(114) 核生成のない転移(115)	
3.4	固相反応	116
	固相-固相反応(116) 固相-気相反応(119) 固相-液相反応(125)	
3.5	焼 結	127
	焼結現象(127) 焼結の駆動力と物質移動(129) 焼結機構と速度式(130)	
4	セラミックスの製造化学	135
4.1	粉体製造	135
	気相からの粉体製造(135) 液相からの粉体製造(137) 固相からの粉体製造(138) セメントの製造(138)	
4.2	焼 結 体	140
	普通焼結法(140) 加圧焼結法(142) 陶磁器(144)	

4.3	ガラス	146
4.4	単結晶	149
	ブリッジマン法(149) 引上げ法(150) ベルヌーイ法 (150) フローティングゾーン法(150) 水溶液法(151) 水熱合成法(152) フラックス法(152)	
4.5	多孔体	152
4.6	薄膜	154
	気相法(155) 液相法(159) 固相法(160)	
4.7	繊維	160
	ガラス繊維(160) 光ファイバー(161) ホイスター(162) チタン酸カリウム繊維(163)	
5	セラミックスの物性	165
5.1	熱的性質	165
	耐熱性(165) 熱伝導性(167) 熱膨張率(168)	
5.2	電気的性質	169
	絶縁性(170) 磁性(172) 誘電性(177) 半導性 (187) イオン導電性(196) 焼結体の特徴(200) 多孔 体の特徴(202) 薄膜の特徴(204)	
5.3	光学的性質	205
	結晶対称性との関連(205) ガラス(208) 焼結体(210) 色(光吸収)(213) 蛍光体(215)	
5.4	機械的性質	218
	硬度と強度(219) 破壊機構(221) 脆性と靱性(222) 高温強度材料の設計(223)	
5.5	化学的性質, 生物化学的性質	224
	耐食性(224) イオン選択性(226) イオン交換性(226) 無機ホスト材料(228) 生化学的応用(231)	
索 引		233

序 論

1.1 材料の中でのセラミックスの位置づけ

セラミックスは“熱処理によって製造された非金属の無機質固体材料”と定義される。セラミックスと並ぶ重要な材料である金属、プラスチックと比較すると“硬い”，“燃えない”，“錆びない”という優れた特徴があり，本質的に高温，腐食性，摩耗性のような過酷な条件下で利用できる材料である。しかも多くのセラミックスは，過酷な条件下でも優れた電磁氣的，光学的，機械的などの高度な機能を果たすことができる。エネルギー開発，優れた情報・通信システムの開発などに対するセラミックスの貢献が，いまほど期待されている時はない。

上記のセラミックスの定義の中で，もっとも重要なのは“材料”という点である。この“材料”を取り去れば，火山灰，溶岩でもよいことになる。優れた特性をもつ無機材質固体を発見しても，材料としての所望の形状・寸法につくることができなければ使うことができない。金属あるいはプラスチックでは成形・加工性が優れているので，物質と材料の間のギャップは小さいが，セラミックスでは重大なものとなる。

このギャップを越すことのできた工業材料は，陶磁器，ガラス，セメントである。陶磁器では骨格成分となるケイ石，成形助剤である粘土，焼結助剤となる長石の三要素がある。三要素とは，水で練った粘土が可塑性であり乾燥強度もあること，焼成により長石が融解しケイ石とケイ石とを融着させることである。陶磁

表 1.1 ファインセラミックスの機能と材料、用途の例

機 能	物 質 と 状 態	応 用 素 子	応 用 装 置
A-1 高絶縁性	Al ₂ O ₃ (高純度緻密焼結体、薄板状単結晶) BeO (高純度緻密焼結体) C (高純度単結晶)	集積回路基板 放熱性絶縁基板	集積回路 "
A-2 誘電性	BaTiO ₃ (高純度緻密焼結体、単結晶) Ba ₂ O ₃ ·3 SnO ₂ (高純度緻密焼結体)	高容量キャパシター	電子回路
A-3 圧電性	Pb(Zr ₂ , Ti ₁₋₂)O ₃ (分極処理緻密焼結体) ZnO (配向性薄膜) SiO ₂ (単結晶薄板)	発振子、着火素子、電波フィルター、 圧電トランス 表面弾性波遅延素子 発振子	超音波素子、電子回路 電子回路 時計
A-4 焦電性	Pb(Zr ₂ , Ti ₁₋₂)O ₃ (分極処理緻密焼結体)	赤外線検出素子	
A-5 強誘電性	(1-x)Pb(Zr ₂ , Ti ₁₋₂)O ₃ + (x)La ₂ O ₃ (緻密透光性焼結体)	画像記憶素子、電気光学偏光素子	
A-6 軟磁性	Zn _{1-x} Mn _x Fe ₂ O ₄ (緻密焼結体、粒界制御) γ-Fe ₂ O ₃ (針状微粉)	記憶、演算素子、磁心 磁気テープ	コンピュータ、トランス デコーダー
A-7 硬磁性	SrO·6 Fe ₂ O ₃ (緻密焼結体、配向性) SrO·6 Fe ₃ O ₃ (粉体ゴム中分散体)	磁石 可撓性磁石	TVブラウン管 気密性シヤッター (冷蔵庫)
A-8 半導性	La _{1-x} Ca _x CrO ₃ (焼結体) SnO ₂ (多孔質焼結体、Pt 賦活) 遷移金属酸化物 (緻密焼結体) ZnO-Bi ₂ O ₃ (組織制御焼結体) 半導性 BaTiO ₃ (組織制御焼結体)	抵抗発熱体 ガスセンサー サーミスタ 電圧安定素子 (バリスタター) 自己制御系抵抗発熱素子	高温電子管 ガス漏れ警報器 温度制御器 電出素子、過電流防止回路 電子ジャー、ふとん乾燥器
A-9 イオン導電性	β-Al ₂ O ₃ (緻密焼結体) 安定化ジルコニア (緻密焼結体)	Na-S 電池 酸素ガスセンサー	電力 Lord Levelling 溶鉱炉制御、自動車エンジンの 空気/燃料比制御器
A-10 電子放射性	LaB ₆	電子銃用熱陰極	熱電子装置

A 電 磁 気 的 機 能

表 1.1 つづき

機 能	物 質 と 状 態	応 用 素 子	応 用 装 置
B 硬質・研削・切削 機械能・硬	Al_2O_3 , B_4C , タイヤモンド (粉体) " (樹脂ボンド) " (金属ボンド) TiN , TiC , B_4C , Al_2O_3 (緻密焼結体)	研摩材 砥石 切削工具 "	
	Si_3N_4 , SiC (緻密焼結体)	タービン翼	自動車エンジン
	$Y_2O_3S:Eu$ (粉体)	蛍光体	カラーテレビブラウン管
C 光 学 機 能	Al_2O_3 (透光性緻密焼結体) SnO_2 (塗布膜)	耐熱耐食透光性 半導性、可視透光性	高圧ナトリウムランプ管 くもり止めガラス
	PLZT (前出 A-5 参照)		
	TiN (金属光沢表面)	耐熱性金属特性	太陽熱集光器
	SnO_2 (塗布膜)	可視透光赤外放射特性	省エネルギー型窓ガラス
	SiO_2 (高純度繊維)	オフティカルファイバー	光通信ケーブル、胃カメラ
	ThO_2 (緻密焼結体)	耐熱構造材	高温炉
D 熱 的 機 能	$K_2O \cdot nTiO_2$ (繊維) $CaO \cdot nSiO_2$ (多孔質体)	耐熱断熱体 軽量断熱体	省エネルギー型耐火 不燃性壁材
	BeO (高純度緻密焼結体) C (高純度単結晶)	絶縁基板 "	集積回路 "
	Al_2O_3 , $Ca_5(F, Cl)P_3O_{12}$ (高純度焼結体)	人工骨、人工歯	バイオセラミックス
E 化学・機械・生能	SiO_2 (孔径制御多孔質体) Al_2O_3 , TiO_2 (多孔質体)	固定化酵素担体 触媒担体	生物化学工学への展開 化学反応制御
	$K_2O \cdot nAl_2O_3$ (多孔質焼結体)	水性ガス反応触媒	耐熱性触媒の開発

柳田博明, 化学と工業, 31 (9), 690 (1978).

器ではこの三要素の存在が、所望の形状とある程度の機能を与えるのに不可欠である。ケイ石、粘土、長石はいずれもケイ酸塩鉱物である。ガラスは高温で軟化し加工・成形が可能となり、低温にもどせば高温で得た形状が固定されることで材料の仲間入りができた。工業的にガラスとしてつくられている成分は、ソーダおよび石灰分を含むケイ酸塩である。セメントは水と練った状態で可塑性となり、所望の形状に成形できる。ついでセメント鉱物が水和すると凝結が生じ成形形状が固定される。セメント鉱物として最大の成分は、石灰のケイ酸塩である。陶磁器、ガラス、セメントのいずれもがケイ酸塩を含むため、これらのセラミックスを製造する産業を“ケイ酸塩工業”とよんでいたこともある。また、これらの材料の示すおもな機能は、“構造あるいは容器としての機能”であった。

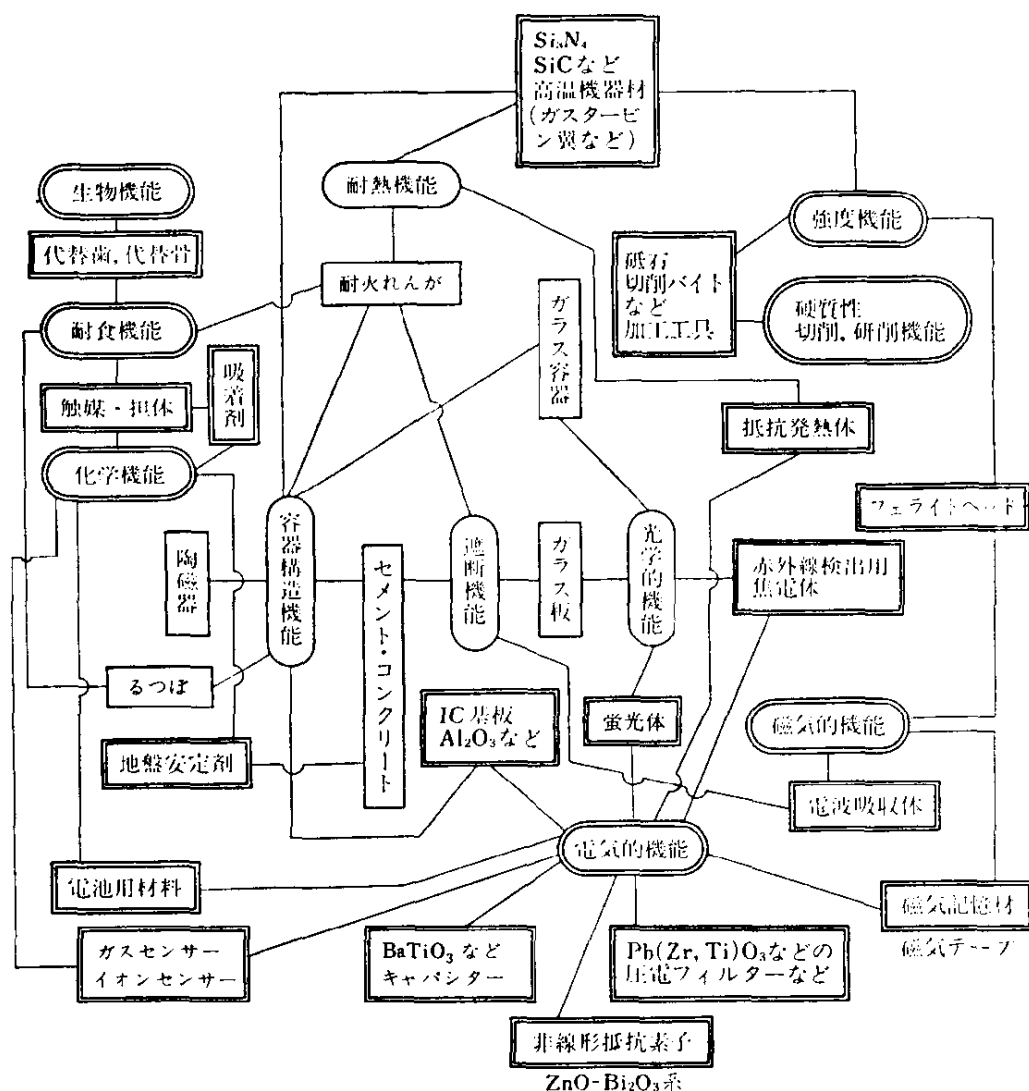


図 1.1 セラミックスの示す機能

柳田博明, 科学と実験, p. 9, 11 月号 (1980).

熱処理によって得られる非金属の無機質固体の物質は、ケイ酸塩に限ったものではない。ケイ酸塩でない酸化物(非ケイ酸塩とよぶ)、窒化物あるいは炭化物のような非酸化物、プラスチックや金属との複合体などは、ケイ酸塩では得られない優れた機能を示すものも多い。これらの物質の優れた機能を生かすような製造技術(成形、加工を含む)が開発されると、セラミックス本来の“硬質性”、“不燃性”、“耐食性”に加えて“電磁氣的、光学的、機械的などの優れた機能”をもつ材料が得られることになる。この技術はここ数十年の間に急速に進歩し、多くの非金属無機質固体をセラミックスの仲間とした。これらはニューセラミックスあるいはファインセラミックスとよばれている。これを表 1.1 にまとめて示す。また、セラミックスの機能を図 1.1 にまとめる。ニューセラミックスとファインセラミックスという言葉は区別して使う場合は、非ケイ酸塩のもついくつかの機能のうちいずれかが生かせるようになったものをニューセラミックスといい、ほとんどが生かされるとファインセラミックスと称する。アルミナ Al_2O_3

表 1.2 アルミナのファインセラミックス化

材料名		研削工具	IC 基板	Na ランプ用照明管
アルミナが本来もつ優れた特性	耐熱性	×	○	◎
	硬質性	◎	○	○
	伝熱性	△	◎	◎
	絶縁性	×	◎	◎
	耐食性	×	○	◎
	透光性	△	△	◎
備考(添加剤)		焼結助剤の添加が×印の特性を劣化させる。	粘土などを極微量添加することがある。この場合、ウランからの放射線が問題になることがある。	粒成長抑制剤として MgO などを添加。添加成分が偏析しないように工夫する必要がある。

◎ この機能が特徴で材料として使われる、○ この材料ではこの印の機能も優れている、△ 改良の余地が大いに残されているが×印ほど劣っていない、× この機能は使えない。

表 1.3 セラミックスの進歩

名 称	用 途	特徴・物質
セラミックス 窯業製品	ガラス、セメント、陶磁器	ケイ酸塩(主成分が SiO_2 を主体とする)
ニューセラミックス ファインセラミックス	耐火物、研摩・研削材など 電子材料、精密機械材料など	ケイ酸塩以外へも拡大 組成・構造の精密化

でニューセラミックスとファインセラミックスを区別した例を表 1.2 に示す。

旧来のセラミックスからファインセラミックスへの進歩は、表 1.3 のようにまとめられる。また、石器から金属、高分子と比べてのファインセラミックスの特徴を表 1.4 に示す。表 1.4 に示したとおり、ファインセラミックスにとって克服しなければならない最大の欠点は“脆い”ということである。

表 1.4 各材料の中でのファインセラミックスの位置

材 料	長 所	短 所
石 器	手近にある	加工性に難
鉄 (金属)	展延性あり	錆びる
高分子	成形・加工性に富む	燃える
ファインセラミックス	高度・精密な機能をもつ (硬い, 燃えない, 錆びない)	脆 い

1.2 材料の発達史の中でのセラミックス

人類が最初に得た道具は石器であった。鎌（やじり）や石斧が岩石を加工してつくられた。しかし、大型のものや複雑な形状を得ることは不可能であったので、大きな発展は得られなかった。これに対し、土を水で練って所望の形に成形し、それを焼成したもので、ある程度の強度を得る方法が開発された。これが土器である。土器は一応容器とはなったが、まだ水が浸み出すなどの欠点があった。この石器と土器がセラミックスの原点である。石器は硬く、火にも水にも強いが、成形ができず加工も困難であった。土器は成形性と加工性は一応満たされたが、強度が小さく水にも弱かった。石器については加工性および成形性の向上が、土器については物性の向上が、材料としてより優れたものとして発展するための必須条件であった。

青銅の開発が金属材料の端緒となった。金属には展延性という加工にはもっとも適した性質があり、各種の容器、刃物などがつくられた。しかし、青銅では硬さ、耐熱性、耐食性に難があり、人類が次に見出した優れた材料である鉄に置き換えられてしまった。鉄の発展が工業を可能にした。わが国の第二次世界大戦後の復興も、何よりも鉄の生産体制の強化によって可能になった。しかし、鉄も耐熱性、耐食性の難点が浮彫りにされるような過酷な条件での使用は不可能であ

り、耐熱合金、ステンレスなどが開発されるようになる。

石油化学工業の発展は、プラスチックの大量生産と普及に貢献した。そのきわめて優れた成形・加工性を生かして容器、繊維、膜など、ありとあらゆるものでよいほどの形がつくられた。高度成長期はプラスチックの開発史でもあった。しかし、プラスチックの最大の欠点は耐熱性に劣ることである。耐熱性のプラスチックが開発されはしていても、金属、セラミックスにはどうしても追いつけないところがある。

さて、セラミックスの二つの原点である石器と土器はその後どのように発展したのであろうか。まず石器は、ほとんど発展はみられない。石器時代以降引きつづき使われてきた道具は、石臼くらいのものである。硬いセラミックスを加工するようになったのは、ダイヤモンド工具が普及したここ数十年のことである。それまでは、宝石の加工のような特殊で狭い分野にとどまっていた。土器のほうは成形性を確保したうえで、他の物性を向上させる技術の展開があった。まずうわぐすり（釉薬）が開発され、土器の吸水性を解決した。うわぐすりは一方でガラスの開発の起源となった。土器は焼成温度が高くなるにつれますます緻密になり、機械的強度も増した。これが陶器、磁器である。成形性の獲得の別の手段はセメントである。石灰、セッコウのような粉体は、水で練ると可塑性となり成形が可能で、水和凝結するとこの形状が固定される。しかし石灰、セッコウは耐水性に劣っている。耐水性のセメントの出現は、19世紀初頭のポルトランドセメントの発明まで待たなければならなかった。セラミックスの系譜からみると、セメントは土器に近い。土器の系譜はいずれも物質としてケイ酸塩を用いている。非金属の無機質固体の中でケイ酸塩だけが、何らかの意味で成形・加工性があったため、工業材料化できたのである。しかし、現在開発され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のほとんどは、非ケイ酸塩あるいは非酸化物である。その果たす機能はケイ酸塩より耐熱性、耐食性、耐摩耗性、電気的性質などの点で優れている。

これらの新しい仲間を材料化することができたのは、所望の形に成形し、物質本来の優れた機能を損なわないように焼結させることができるようになったこと（技術的には土器—陶磁器の系譜）と、硬いセラミックスを加工することができるようになった（技術的には石器）ことによるのである。これらの新しいセラミ