

セラミックスの 材料化学

荒井康夫 著

大日本図書



03

セラミックスの 材料化学

荒井康夫 著

大日本図書



著 者 紹 介

あら い やす き
荒 井 康 夫

昭和3年 東京に生まれる

昭和27年 日本大学理工学部工業化学科卒業

昭和35年 同学専任講師

昭和38年 工学博士(東京工業大学)

昭和38年 テネシー開発公社(TVA)化学開
発部研究員

昭和40年 日本大学理工学部助教授

昭和45年～現在 同学教授

専 攻 固体化学, 無機工業化学

著 書 「化学肥料」大日本図書

セラミックスの材料化学

昭和50年3月1日 第1刷発行

昭和51年4月10日 第2刷発行

著 者 荒 井 康 夫

発行者 佐久間裕三

発 行 所

大日本図書株式会社

東京都中央区銀座1-9-10

Tel. 東京(561) 8671/替機東京 9-219

© Y. ARAI (1975)

西田豊版・鈴木製本

まえがき

科学技術のめざましい発展にともない新しい材料がつぎつぎと開発され、これが原動力となってさらに新しい技術が生みだされている。今日の技術者にとって必要なのは、材料を理解し合理的に使用する能力および新しい材料を開発する創意であって、おびたしい数の材料の種類や性質を暗記することではない。このような考え方から工学基礎として、原子力科学や情報科学などととも登場してきたのが材料科学(materials science)で、構造や性質がはっきり相違するため、それぞれ別の分野で発達してきた金属、プラスチック、セラミックスについて、共通の基本原理をあきらかにし一つに体系づけようとする新しい学問分野である。

しかし、今日までの材料学は流動、析出、硬化などのような金属、プラスチックの成形、加工性を中心として発達してきた関係上、多くの材料科学の書は、金属、プラスチックに偏重しがちで、高温材料、電子材料として特色のあるセラミックスに関しては記述が少ないように思える。すなわち、すべての材料物性を一体化しているはずの材料科学も、三者の材料学的立場は依然として相違しており、三者が混然としている感もまぬかれないのである。本書を「セラミックスの材料化学」と題し、著者があえて材料科学をふたたび縦割りにし、セラミックスを中心として基礎から工学的応用までを体系化し、必要に応じて金属、プラスチックの物性と対比するという方法をとったのも、かぎられた紙面のなかですべての材料を網羅することに無理があり、しかも材料専門書として中途半端な内容に終わることをおそれたからである。さらに材料科学とせず材料化学としたのは、整理の方法として固体化学を重視し、その三本柱である構造、物性、反応を軸としてセラミックスを見直し、とくに物理学的知識をもたなくとも、ただちに内容が理解できるよう数学的な展開はできるだけ避け、とくに化学的現象に関係のある項目について深く解説したためである。

本書は2章に分かれ、第1章は固体化学の基礎として、原子の構造と化学結合から出発し、結晶の組み立て方、構造の基本形、熱変化、欠陥構造と物性変化、結晶成長、固体反応、粉体物性などを論じ、とくに工学的応用に関連する現象を中心に展開している。第2章はセラミックスの物性化学として、固体化学の立場から材料の組織と合成方法、熱的性質、機械的性質、化学的性質、電気的性質、磁気的性質、光学的性質を中心として、これらの物性発現の原理と工学的意義についてくわしく解説した。近年、進歩のめざましい繊維材料とその複合化についても最後に加えている。要するにすべての材料、現象を網羅することは不可能であるから、もっぱら第1章の固体化学の基礎知識を工学的に結びつけることに重点をおいたのである。

本書は日本大学理工学部工業化学科において著者の担当する無機材料系講義のノートおよび講義用テキスト「応用固体化学図集」を骨格として編成した関係上、他書に類をみない345におよぶ豊富な図表を駆使し、まず原理やプロセスについてモデル的概念をあたえ、これに最低必要量の材料化学的知識がえられるよう解説を加えたものである。このように、本書は理工系大学の教科書として配慮されているが、材料開発を志す技術者、研究者にとっても好適な入門書になるものと信じる。時間と経費の関係で、上記の目的を達するにはその量はじゅうぶんなものとはいえないが、今後もしできるかぎり補筆、改訂して内容の充実に努力したい。終わりに本書出版にあたり、一方ならぬご協力をいただいた大日本図書髙渡辺輝夫氏に感謝の意を表する。

1975年3月

荒井康夫

も く じ

Ⅰ 固体化学の基礎	7
1・1 電子と化学結合	7
1・1・1 Bohrの前期量子論と量子力学	7
1・1・2 電子雲の形	10
1・1・3 電子雲と化学結合	10
1・2 結晶構造のきめ方	15
1・2・1 結晶学の基礎	15
1・2・2 X線回折法	20
1・3 結晶配列の基礎	25
1・3・1 イオン半径と球充填模型	25
1・3・2 配位の形	26
1・3・3 組成と単位格子	30
1・3・4 格子エネルギー	32
1・4 酸化物の構造	36
1・4・1 単一酸化物	36
1・4・2 複合酸化物と酸素酸塩	37
1・4・3 固溶体と複塩	39
1・5 ケイ酸塩の構造	42
1・5・1 ケイ酸塩の分類	42
1・5・2 オルトケイ酸塩とピロケイ酸塩	43
1・5・3 環状ケイ酸塩と鎖状ケイ酸塩	44

1・5・4 層状ケイ酸塩	44
1・5・5 3次元網状ケイ酸塩	48
1・6 結晶の熱変化	48
1・6・1 熱分析	48
1・6・2 熱分解	50
1・6・3 結晶転移	57
1・6・4 状態図	61
1・7 ガラス	68
1・7・1 結晶のガラス化	68
1・7・2 ケイ酸塩ガラスの構造	70
1・8 不完全結晶	72
1・8・1 格子欠陥	72
a) 点欠陥 b) 線欠陥 c) 面欠陥	
1・8・2 X線回折による格子不整の測定	77
1・8・3 格子欠陥の平衡	81
a) 元素結晶 b) イオン結晶	
1・8・4 電子欠陥と電気伝導度	84
1・8・5 格子欠陥と拡散機構	88
a) 元素結晶 b) イオン結晶 c) 酸化物結晶	
1・8・6 格子欠陥と結晶成長	95
a) 内部エネルギーの低下 b) 粒界の移動	
c) 核の生成と成長	
1・8・7 格子欠陥と結晶転移	100
1・8・8 格子欠陥と塑性変形	103
1・9 固体反応	108
1・9・1 拡散と固体反応	108
1・9・2 反応速度	110
1・9・3 熱力学的考察	112

1・9・4	速度論的考察	114
1・9・5	固体反応の研究	117
1・10	粉 体	122
1・10・1	粉体の基礎	122
1・10・2	粉体の測定	124
	a) ふるい分け法 b) 顕微鏡法 c) 沈降法	
	d) 吸着法 e) 透過法	
1・10・3	メカノケミストリー	134
2	セラミックスの物性化学	139
2・1	セラミックスの進歩	139
2・2	セラミックスの合成	145
2・2・1	粉体原料	145
2・2・2	成 形	151
2・2・3	焼 結	155
2・2・4	セラミックスのマイクロ構造	158
2・2・5	単結晶の合成	161
	a) 溶融法 b) 溶液法 c) 気相法 d) 高圧法	
2・3	セラミックスの物性	166
2・3・1	熱的性質	166
	a) 比 熱 b) 熱伝導 c) 熱膨張	
	d) 熱衝撃抵抗 e) 融 点	
2・3・2	機械的性質	174
	a) 応力-ひずみ曲線 b) ヤング率と強度	
	c) 高温における機械的性質 d) 構造感受性	
2・3・3	化学的性質	182
	a) 化学的安定性 b) 吸着性と触媒作用 c) 核特性	

2・3・4 電気的性質.....	200
a) 導 体 b) 半導体 c) 誘電体 d) 圧電体	
2・3・5 磁気的性質.....	215
a) 金属の磁性 b) 酸化物の反強磁性	
c) フェライトのフェリ磁性	
2・3・6 光学的性質.....	224
a) 光の吸収 b) 光の屈折 c) けい光体	
d) レーザー	
2・4 セラミック繊維と複合材料	232
2・4・1 ガラス繊維.....	233
2・4・2 セラミックファイバー.....	235
2・4・3 炭素繊維.....	237
2・4・4 サーマット.....	239
2・4・5 セラミックコーチング.....	242
2・4・6 繊維強化プラスチック.....	243
文 献	248
物理化学定数・単位換算	250
索 引	251

まえがき

科学技術のめざましい発展にともない新しい材料がつぎつぎと開発され、これが原動力となってさらに新しい技術が生みだされている。今日の技術者にとって必要なのは、材料を理解し合理的に使用する能力および新しい材料を開発する創意であって、おびたしい数の材料の種類や性質を暗記することではない。このような考え方から工学基礎として、原子力科学や情報科学などととも登場してきたのが材料科学(materials science)で、構造や性質がはっきり相違するため、それぞれ別の分野で発達してきた金属、プラスチック、セラミックスについて、共通の基本原理をあきらかにし一つに体系づけようとする新しい学問分野である。

しかし、今日までの材料科学は流動、析出、硬化などのような金属、プラスチックの成形、加工性を中心として発達してきた関係上、多くの材料科学の書は、金属、プラスチックに偏重しがちで、高温材料、電子材料として特色のあるセラミックスに関しては記述が少ないように思える。すなわち、すべての材料物性を一体化しているはずの材料科学も、三者の材料科学的立場は依然として相違しており、三者が混然としている感もまぬかれないのである。本書を「セラミックスの材料化学」と題し、著者があえて材料科学をふたたび縦割りにし、セラミックスを中心として基礎から工学的応用までを体系化し、必要に応じて金属、プラスチックの物性と対比するという方法をとったのも、かぎられた紙面のなかですべての材料を網羅することに無理があり、しかも材料専門書として中途半端な内容に終わることをおそれたからである。さらに材料科学とせず材料化学としたのは、整理の方法として固体化学を重視し、その三本柱である構造、物性、反応を軸としてセラミックスを見直し、とくに物理学的知識をもたなくとも、ただちに内容が理解できるよう数学的な展開はできるだけ避け、とくに化学的現象に関係のある項目について深く解説したためである。

本書は2章に分かれ、第1章は固体化学の基礎として、原子の構造と化学結合から出発し、結晶の組み立て方、構造の基本形、熱変化、欠陥構造と物性変化、結晶成長、固体反応、粉体物性などを論じ、とくに工学的応用に関連する現象を中心に展開している。第2章はセラミックスの物性化学として、固体化学の立場から材料の組織と合成方法、熱的性質、機械的性質、化学的性質、電気的性質、磁気的性質、光学的性質を中心として、これらの物性発現の原理と工学的意義についてくわしく解説した。近年、進歩のめざましい繊維材料とその複合化についても最後に加えている。要するにすべての材料、現象を網羅することは不可能であるから、もっぱら第1章の固体化学の基礎知識を工学的に結びつけることに重点をおいたのである。

本書は日本大学理工学部工業化学科において著者の担当する無機材料系講義のノートおよび講義用テキスト「応用固体化学図集」を骨格として編成した関係上、他書に類をみない345におよぶ豊富な図表を駆使し、まず原理やプロセスについてモデル的概念をあたえ、これに最低必要量の材料化学的知識がえられるよう解説を加えたものである。このように、本書は理工系大学の教科書として配慮されているが、材料開発を志す技術者、研究者にとっても好適な入門書になるものと信じる。時間と経費の関係で、上記の目的を達するにはその量はじゅうぶんなものとはいえないが、今後もしできるかぎり補筆、改訂して内容の充実を努力したい。終わりに本書出版にあたり、一方ならぬご協力をいただいた大日本図書髙橋遼輝夫氏に感謝の意を表する。

1975年3月

荒井康夫

も く じ

Ⅰ 固体化学の基礎	7
1・1 電子と化学結合	7
1・1・1 Bohrの前期量子論と量子力学	7
1・1・2 電子雲の形	10
1・1・3 電子雲と化学結合	10
1・2 結晶構造のきめ方	15
1・2・1 結晶学の基礎	15
1・2・2 X線回折法	20
1・3 結晶配列の基礎	25
1・3・1 イオン半径と球充填模型	25
1・3・2 配位の形	26
1・3・3 組成と単位格子	30
1・3・4 格子エネルギー	32
1・4 酸化物の構造	36
1・4・1 単一酸化物	36
1・4・2 複合酸化物と酸素酸塩	37
1・4・3 固溶体と複塩	39
1・5 ケイ酸塩の構造	42
1・5・1 ケイ酸塩の分類	42
1・5・2 オルトケイ酸塩とピロケイ酸塩	43
1・5・3 環状ケイ酸塩と鎖状ケイ酸塩	44

1・5・4 層状ケイ酸塩	44
1・5・5 3次元網状ケイ酸塩	48
1・6 結晶の熱変化	48
1・6・1 熱分析	48
1・6・2 熱分解	50
1・6・3 結晶転移	57
1・6・4 状態図	61
1・7 ガラス	68
1・7・1 結晶のガラス化	68
1・7・2 ケイ酸塩ガラスの構造	70
1・8 不完全結晶	72
1・8・1 格子欠陥	72
a) 点欠陥 b) 線欠陥 c) 面欠陥	
1・8・2 X線回折による格子不整の測定	77
1・8・3 格子欠陥の平衡	81
a) 元素結晶 b) イオン結晶	
1・8・4 電子欠陥と電気伝導度	84
1・8・5 格子欠陥と拡散機構	88
a) 元素結晶 b) イオン結晶 c) 酸化物結晶	
1・8・6 格子欠陥と結晶成長	95
a) 内部エネルギーの低下 b) 粒界の移動	
c) 核の生成と成長	
1・8・7 格子欠陥と結晶転移	100
1・8・8 格子欠陥と塑性変形	103
1・9 固体反応	108
1・9・1 拡散と固体反応	108
1・9・2 反応速度	110
1・9・3 熱力学的考察	112

1・9・4 速度論的考察	114
1・9・5 固体反応の研究	117
1・10 粉 体	122
1・10・1 粉体の基礎	122
1・10・2 粉体の測定	124
a) ふるい分け法 b) 顕微鏡法 c) 沈降法	
d) 吸着法 e) 透過法	
1・10・3 メカノケミストリー	134
2 セラミックスの物性化学	139
2・1 セラミックスの進歩	139
2・2 セラミックスの合成	145
2・2・1 粉体原料	145
2・2・2 成 形	151
2・2・3 焼 結	155
2・2・4 セラミックスのマイクロ構造	158
2・2・5 単結晶の合成	161
a) 溶融法 b) 溶液法 c) 気相法 d) 高圧法	
2・3 セラミックスの物性	166
2・3・1 熱的性質	166
a) 比 熱 b) 熱伝導 c) 熱膨張	
d) 熱衝撃抵抗 e) 融 点	
2・3・2 機械的性質	174
a) 応力-ひずみ曲線 b) ヤング率と強度	
c) 高温における機械的性質 d) 構造感受性	
2・3・3 化学的性質	182
a) 化学的安定性 b) 吸着性と触媒作用 c) 核特性	

2・3・4 電気的性質	200
a) 導 体 b) 半導体 c) 誘電体 d) 圧電体	
2・3・5 磁気的性質	215
a) 金属の磁性 b) 酸化物の反強磁性	
c) フェライトのフェリ磁性	
2・3・6 光学的性質	224
a) 光の吸収 b) 光の屈折 c) けい光体	
d) レーザー	
2・4 セラミック繊維と複合材料	232
2・4・1 ガラス繊維	233
2・4・2 セラミックファイバー	235
2・4・3 炭素繊維	237
2・4・4 サーマット	239
2・4・5 セラミックコーチング	242
2・4・6 繊維強化プラスチック	243
文 献	248
物理化学定数・単位換算	250
索 引	251

1 固体化学の基礎

工学的にもちいられている容器や機械を構成する材料のすべては固体である。その固体の大部分は結晶であり、原子や分子が空間に規則正しく配列している。マクロ (macro-) な材料物性の発現する原因を考えると、終局的には材料を構成する原子、分子、イオン、電子などのミクロ (micro-) な機能や組織に負うところが大きい。

この章では無機材料の特徴的なパターンとしてのイオン結晶を中心として、原子やイオンを素材とする結晶の基本構造の組み立て、配列の組みかえによる物性の変化、不完全な配列を利用するイオンの拡散と固体の反応速度など、工学的に意義の大きい固体の物質変化の基本原則を、おもに構造論の立場から解説する。

1.1 電子と化学結合

1.1.1 Bohr の前期量子論と量子力学

材料には一般に小さいものは mm 単位、大きいものでは m 単位に至るまで、見かけ上はかなり大きいものが多いが、そのマクロな物性はミクロな構造に起因している点ではすべて変わらない。ミクロ構造 (microstructure) の構成単位は原子 (atom) であり、原子間の結合力 (bonding force) が固体構成の基本原則である。原子間結合力は原子の核外電子 (orbital electron) の性質によってきまってくる。そこで、まず原子間結合力はどのようにして生じてくるのかを考えよう。

核外電子の運動状態とそのエネルギーを知るには、古典的な Bohr の水素原子モデル (図 1.1) をみると単純明快である。すなわち、電子は核のまわりをクーロン力と遠心力とで引き合いながら円運動している想定で (1.1) 式が

導かれる。

$$E = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2} = -\frac{13.6}{n^2} \text{ (eV)} \quad (1.1)$$

ここで、 n は 1, 2, 3, …… のような整数をとるから、電子のもつ全エネルギー E はとびとびの値となる。

電子の挙動を正確に理解するには量子力学の知識を必要とする。量子力学の特徴は、(1) 電子エネルギーの量子化、(2) 不確定性原理 (uncertainty principle)、(3) パウリの排他律 (Pauli exclusion principle) である。まず、(1) は電子はあるいくつかのエネルギー値をもつことができ、それ以外の中間の値をとることができないということで、さきの Bohr の理論に通ずるものがある。(2) はすべての物体において、とくに電子のような小さな粒子では、その位置と運動量など互いに共役的な量は同時に両方を正確に決定することはできないという原理である。(3) についてはあとでのべる。

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \phi = 0 \quad (1.2)$$

(1.2) 式は 1926 年、Schrödinger によって提案された量子力学的考え方を導入して導かれた電子の空間分布やエネルギーをあらわす式で、 V はポテンシャルエネルギーを示す。Bohr の理論でえられた E_n (n は主量子数) は Schrödinger の式からえられたものと一致するが、はっきりとした軌道の代りに固有関数 ϕ_n がえられる。この ϕ の絶対値の二乗、 $|\phi|^2$ は、ある座標 (x, y, z) または (r, θ, ϕ) の位置に電子をみいだす確率を示している (図 1.2)。

つまり、軌道は不確定性原理のためにぼやけた存在になって軌道関数 ϕ となり、電子がいろいろな場所へいく確率だけがわかるのである。 E_1 に対する ϕ_1 はただ一つであるが、 E_2 に対しては ϕ_{20} (角運動量量子数 $l=0$) と ϕ_{21} ($l=1$) の 2 とおりがあり、さらに ϕ_{21} は原子に外部より磁場をかけると、磁気量子数 $m=1, 0, -1$ に応じて 3 とおりに分かれる (図 1.3)。 $l=0$ の電子を s 電子、 $l=1$ の電子を p 電子、 $l=2$ の電子を d 電子という。これらの量子数 n, l, m の組で指定される状態には 2 個より多くの電子がはいることは許されない。これがさきの (3) パウリの排他律で、この 2 個の電子は反対向きのスピンをもっている。元素によって結合のようすが変わってくるのは電子エネル