

知 識 編

## はじめに

最近、セラミックスがいろいろな分野で脚光を浴びるようになった。従来セラミックスは耐火レンガなどの窯炉材料、タイルやセメントなどの建築材料として主に使われていたが、ファインセラミックス、ニューセラミックスと呼ばれるものは次世代の材料として注目されている。セラミックスエンジン、バイオセラミックス、IC基板、センサ等の電子材料への応用など、今後のセラミックスには大きな期待がよせられている。

このようなセラミックスは一般に、硬く、もろく、加工性の悪い材料としてよく知られている。しかし、セラミックスを材料として応用するためには、どうしてもその加工が必要となる。

本書はそのセラミックスの加工に関する技術、技能を習得するために是非知っておいた方がよいと思われる知識についてまとめたものである。1. は総論として「セラミックスとはどのようなものか」について述べ、2. 3. において「物質」の立場からセラミックスについて解説した。4. はセラミックスの製造方法、5. ではセラミックスの構造について述べ、6. ではこの構造と密接に関係する性質について述べた後、7. でこれらの構造や性質の良否を調べるための評価方法について簡単に説明した。8. ではファインセラミックスの工業材料への応用について、9. ではセラミックスを工業材料に応用する際に必要となる加工技術について述べた。また10. はセラミックスの将来として今後の展望について考えた。

# 1. セラミックスとは

材料、物質などと呼ばれているもののひとつとしてセラミックスがある。この章では、「セラミックスとは何のことなのか」すなわちセラミックスの定義について学ぶ。また、このセラミックスが古くから人類の生活に欠くことのできない材料として利用されてきた歴史、さらに現代の我々の生活に密着した道具、家具などの生活必需品として利用されているセラミックスについて概要を解説する。

## (1) 物質科学とセラミックス

我々の身の回りには車、机、コップ、水などのいろいろな「もの」があり、それぞれが異なった形、大きさ、色をしている。これらの「もの」は鉄、アルミニウム、水などの物質から構成されている。このような物質をどんどん細かくして行くと、その物質の性質を示さない状態にまでなってしまう。物質の性質を失ってもよければ、分子はさらに細かく分けることができる。例えば、図1-1に示すように水の分子1個は三つの粒子に分けることができ、その粒子1つ1つが原子となる。すなわち、水は1つの酸素原子(O)と2つの水素原子(H)から構成されていて、この酸素と水素が結合して水の分子(H<sub>2</sub>O)となるわけである。また、電車の線路は鉄の原子(Fe)が集まってできているし、塩はナトリウム原子(Na)と塩素原子(Cl)からできている。このように、あらゆる物質は原子から構成されており、一種類の原子から構成されている鉄のような物質を単体と呼び、水のように複数の原子が結合して分子となり、その分子が集まって構成されている物質を化合物と呼んでいる。原子の種類は100

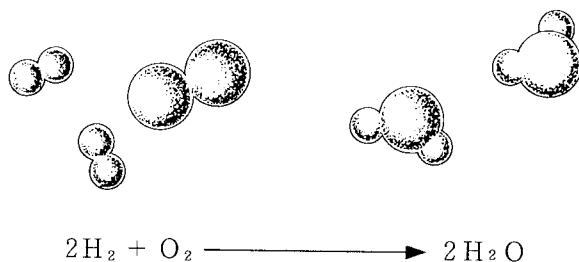


図1 水素原子と酸素原子から水の分子ができる

あまりしかないから単体の種類はわずかであるが、化合物は原子の組み合わせにより数限りなく存在する。地球上においてその温度や圧力により多くの炭素化合物が存在し、その大部分を一括して有機物質と呼んでいる。また、それ以外のものを無機物質と呼んでいる。

前述のように物質を大別すると、有機物質と無機物質になるわけだが、無機物質はさらに二つに分けることができる。一つは金属であり、一つは無機物質の内の金属以外の物質、すなわち非金属無機物質である。この非金属無機物質を広い意味のセラミックスと呼んでいる。ここで「広い意味」と限定した理由は、当然狭い意味のセラミックスが定義されるからである。狭い意味のセラミックスとは一言でいえば「やきもの」のことであり、もう少し専門的にいえば「人為的になんらかの高温処理を施して作られた非金属無機物質の材料」ということになる。人為的とは火山活動など、その自然による熱処理は除くことを意味し、非金属無機物質と限っているのは、高温で精練される金属を除くことを意味している。さらに材料と限定しているのは、何か「もの」を作るために使われる物質であることを意味している。このような「やきもの」を一般に焼結体と呼んでいる。

## (2) セラミックスの歴史

人類とセラミックスは古くから密接な関係があり、その起源は人類誕生の時代までさかのぼる。人類

は初め、石を加工した石器と呼ばれる道具を使用していた。その後、人類は土を火で加熱すると土が固く焼き固まることを発見した。この反応を利用して粘土を水で練って壺型に成形し、これを薪で覆って火をつけ焼き固めた。この焼き固めた容器を土器と呼ぶ。これは人類が造形した最初の道具である。人類が初期の段階で使用した道具の材料はどちらもセラミックスであった。石器はあまりにも加工しにくかったため容器としては使用できなかった。一方、土器は機械的な強度が小さいため加工工具としては使用できなかった。しかしその後、土器は急速に発達した。この理由としては、土器が石器に比べ非常に成形が容易であったことがあげられる。この土器の最大の欠点は衝撃を与えると非常に割れやすく、また水を入れた場合、その水が漏れることであった。しかし、この二つの欠点を補うため人類は焼く温度を高くしなければならないことに気付き、密閉された空間の中で土器と燃料を適当に並べて加熱すると高温が得られち密で丈夫な製品が製造できることを発見した。この密閉された空間は、後に“窯”と呼ばれるようになった。練って成形した容器に灰を振り掛け加熱することにより、土器の表面が滑らかになり水漏れが起きなくなることを発見した。これが現在、“うわぐすり”と呼ばれるものの原形である。このように窯によって高温で焼き物が製造されるようになり、ち密な容器が得られ始めた時期は、土器から陶器に名称が移った時期でもある。

この後も窯が改良され、多量に、そして大形の陶器が製造されるようになった。人類は、より良い製品を作製するため土を精製し、なるべく細かい土で陶器を作成するなど土の質にも注意を払うようになり、陶石や長石を砕いた粉末を使用する方法も見出した。このように陶器は、原料の質の向上と窯の改良に伴う燃焼方法の制御という二通りの方法で進歩し、よりいっそうの発展をもたらした。うわぐすりや加熱温度をコントロールすることにより、さまざまな形や色彩なども得られるようになり、数多くの美しい陶磁器が製造されるようになった。わが国の陶磁器は安土・桃山時代以後、世界的にも高い水準に達し、17、18世紀には、壺、瓶、食器などが西欧に輸出されるまでに至った。このような発展を遂げた陶磁器も人類が材料としてのセラミックスに代わる材料として鉄を発見して以来、影が薄れてしまった。金属は曲げや伸ばし、あるいは接合することが比較的容易な物質であり、さらに機械的強度も土器に比べ強かった。このように加工も容易で強度も大きく、石器、土器の両方の長所を兼ね備えた材料であったことから人類は、鉄を数千年にもわたって使用することになった。近代社会において、鉄は不可欠な材料となったのである。しかし、鉄も錆びる、高温では使用できないなどの欠点がある。鉄の次に出現した材料、すなわち、プラスチックも成形のしやすさでは鉄をはるかにしのぎ、錆びることもなかったが、燃える、傷つきやすいなどの欠点が存在していた。その後、鉄やプラスチックの性質も向上し、その適応範囲も広がった。しかし、技術の進歩に伴い、耐熱性、耐食性、硬質性に優れた材料が要求され始めた。金属やプラスチックでは、これらの特性について限界があり、その要求に十分対応できなかった。その結果、セラミックスが材料として再び注目され始め、形の作りやすさを兼ね備えたセラミックスの製造手段が開発されるようになった。そして、19世紀になると、腐食性の激しい化学薬品を作る化学機械や装置の部品などに使用され、その後、電力の生産、輸送に伴う電動絶縁用の碍子、碍管などが要求されるようになった。この段階では、原料の組成、純度も現在ほど高くなかった。この段階をトラディショナル（伝統的）セラミックスとかオールドセラミックスと呼んでいる。

このような時代は、石器、土器、鉄器、プラスチックとして再び石器、土器の材料でもあるセラミックスの時代へと移り変わり、20世紀になって、より高純度なセラミックスが要求されはじめ、ファイン

セラミックスの誕生へとつながっていった。

### (3) 身の回りのセラミックス

現在、我々の生活の場において至る所にセラミックスが利用されている。また以前から、日本人にとってセラミックスは焼き物として非常になじみの深い材料であった。

このようなセラミックスが家庭にどのような形で入り込んでいるかについては、食卓を見れば一目でわかる。昔からなじみのある茶碗、皿など、陶磁器類の材料はすべてセラミックスである。最近になって料理に使う包丁にセラミックスが用いられるようになった。このセラミックスの包丁は、鋼やステンレス製の包丁に比べ長期間切れ味が安定しており、さらに錆びないという特長がある。

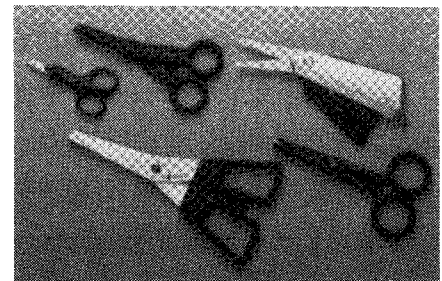
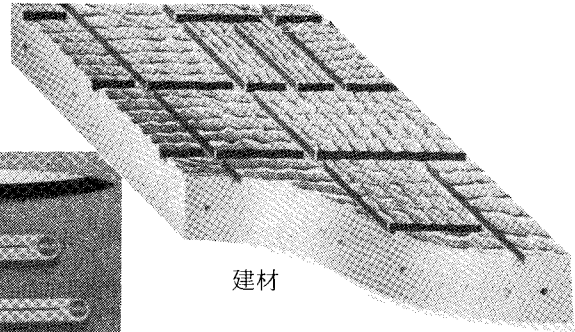
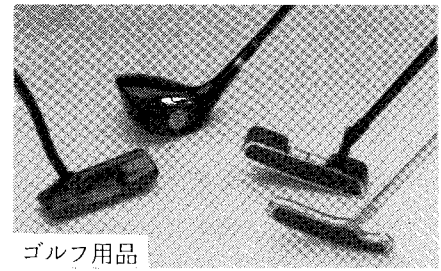
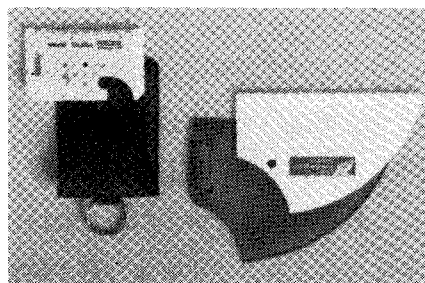
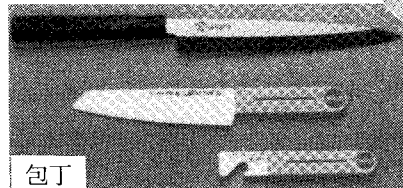


図 2 身の回りのセラミックス

またセラミックスは、住まいにも古くから屋根瓦、窓ガラス、風呂場にはタイルとして使用されている。近代になり、爆発的な勢いで建設が進んだ高層建築物に使われているコンクリートもセラミックスである。このコンクリートにも新しい技術が組み込まれ、中に多数の気泡が有在するコンクリートが開発された。このコンクリートは、断熱、防音、耐震に優れ軽量であることから、“水に浮くコンクリート”と称して家の外壁材に利用されている。

以上のような居住に不可欠な実用的なもの以外にもセラミックスは、居間の装飾品であるシャンデリアや花瓶などの美術品として、さらに、自分を飾りたてる装身具としての指輪、ネクタイピン、ネックレスなどにも使用されている。指輪などに使用されているルビー、エメラルド、ダイヤモンドなどの宝石類は現在、人工的に製造することが可能であり、相当の数が世の中に出回っている。ネクタイピンについては、その装飾にジルコニアというセラミックスが使用されており、このジルコニアは、硬さ、屈折率、分散とも合成宝石としては最もダイヤモンドに近いため、素人ではダイヤモンドと見分けることが不可能なセラミックスである。さらにネックレスにおいては、磁気ネックレスが希土類磁石と呼ばれるセラミックスを使用している。

レジャーとしての釣り、ゴルフ、スキー、テニスなどのレジャー用品にも最近セラミックスが利用されている。釣り具としての釣り竿には、ラインガイドとして使用され、耐摩耗性、放熱にも優れたSiC

ラインガイドが現在注目を集めている。ゴルフクラブにセラミックスを使用したことにより、飛距離が伸び、打球音が良いなどの定評がある。この他にもスキーの板やテニスラケットなどにもセラミックスが利用されている。またセラミックスは、人間の体の中にまで入り込み、“人工骨”、“人工歯”として実際に使用されている。

石油に代わるエネルギー源として、原子力が期待されており、そこにもセラミックスが利用されている。原子炉内は1,300～2,000℃もの高温に達し、さらに、中性子線、 $\gamma$ 線などの放射線が発生するため、断熱材、放射線の遮へい材としてセラミックスが用いられる。

さらに、各国が宇宙開発にのり出した現在、その宇宙開発にもセラミックスが重要な役割を果たしている。宇宙空間において、その真空度に耐え、かつ、太陽放射線・宇宙線等の高エネルギー粒子を防護することが可能な材料として、また、宇宙船を制御するエレクトロニクスの素材としてセラミックスが利用されている。

以上のようにセラミックスは、我々の身の回りに大量に存在する材料であり、このようなセラミックス材料の発展は、我々の生活に大きな影響を与えはじめています。

#### (4) ファインセラミックスとは

古い時代から製造されてきた陶磁器などのオールドセラミックスの大部分は、地殻を構成している岩石、鉱物、粘度を原料としたものである。ところが近年、宇宙開発、電子産業、原子力産業等の発展に伴ってよりすぐれた機械的強度、化学的安定性、耐熱性、電磁気的特性などを持つセラミックスが要求されるようになってきている。このような要求を満足するためには、従来のように多くの不純物を含み、かつその量が一定でない天然原料を使用することはできない。すなわち、天然原料では、製品の組成、微構造、特性、機能をコントロールすることは不可能である。

そこで、高純度な人工原料や純度のコントロールができる人工原料を人工的に合成する必要性が生じた。また、上述のような要求を満足するためには、オールドセラミックスのほとんどを占めていた酸化物の他に、窒化物、炭化物、ホウ化物などの天然には有在しない非酸化物が用いられるようになった。当然、それらの製造方法としても単に炉で焼成するだけでなく、高圧下で焼成するなどの新しい技術が用いられるようになってきた。また、これらの材料は、その機能を向上させるため、従来の焼結体の他に単結晶、繊維、薄膜などの状態で使われることもある。このような新しい方法により材料の純度だけでなく、形状、性能を製造方法により精密にコントロールできるようになり、均一した品質のセラミックス製品を大量に生産できるようになった。

このように精密にコントロールされたセラミックスをファインセラミックスと呼び、このファインセラミックスには次のようなことが要求される。

- ① 高度に精選された原料であること。
- ② 精密に調製された化学組成であること。
- ③ 厳密に制御された粒度、成形方法、焼成方法、合成操作を用いること。
- ④ 正確に設計された構造であること。
- ⑤ 優れた寸法、精度であること。
- ⑥ いずれも再現性があること。

これらの各項目は製造するセラミックス製品によって、適切な製造方法を選ぶ必要がある。また、ファインセラミックスには次のような性質が期待できる。

- ① 高温高熱に耐える。
- ② 硬くて、磨耗に耐える。
- ③ 常温，高温で強さが大きい。
- ④ 化学的な侵食に耐える。
- ⑤ 精密加工ができる。
- ⑥ 靱性が生ずる。
- ⑦ 生産性がよい。
- ⑧ 革新的な技術が駆使できる。

これらの特性はその使用の目的によって適宜に選択されるので、ファインセラミックスは広い用途に応用することが可能である。

## 2. 物質の構造

あらゆる物質は原子から構成され、これらの原子が互いに結合し、我々の身の回りにある「もの」を作っているわけである。これらの「もの」の性質は、その「もの」が

- どのような原子からできているのか。
- それらの原子がどのように結合しているのか。
- それらの原子がどのように並んでいるのか。

などによって異なっている。そこでこの章においては、これらの点について解説する。

### (1) 原子の構造

元素は現在までに 103 種類が知られている。これからは一定の規則にしたがって表 1 のように周期的に並べることができ、これが周期律表である。原子には原子番号が付けられ、この原子番号が異なる元素は物理的、化学的性質が異なっている。しかし、周期的に性質のよく似たものが表れる。この周期律表はセラミックスなど物質を合成する際にも、利用する際にも不可欠なものである。

表 1 周期律表

周期	内設電子	族																	
		I a	II a	III a	IV a	V a	VI a	VII a	VIII	I b	II b	III b	IV b	V b	VI b	VII b	0		
1	1s (2)	H 1																He 2	
2	2s (2) 2p (6)	Li 1	Be 2										B 2 1	C 2 2	N 2 3	O 2 4	F 2 5	Ne 2 6	
3	3s (2) 3p (6)	Na 1	Mg 2										Al 2 1	Si 2 2	P 2 3	S 2 4	Cl 2 5	Ar 2 6	
4	3d (10) 4s (2) 4p (6)	K 1	Ca 2	Sc 2	Ti 2	V 2	Cr 1	Mn 2	Fe 2	Co 2	Ni 2	Cu 1	Zn 2	Ga 2 1	Ge 2 2	As 2 3	Se 2 4	Br 2 5	Kr 2 6
5	4d (10) 5s (2) 5p (6)	Rb 1	Sr 2	Y 2	Zr 2	Nb 1	Mo 1	Tc 2	Ru 1	Rh 1	Pd 0	Ag 1	Cd 2	In 2 1	Sn 2 2	Sb 2 3	Te 2 4	I 2 5	Xe 2 6
6	4f (14) 5d (10) 6s (2) 6p (6)	Cs 1	Ba 2	La* 0	Hf 14	Ta 14	W 14	Re 14	Os 14	Ir 14	Pt 14	Au 14	Hg 14	Ti 14	Pb 14	Bi 14	Po 14	At 14	Rn 14
7	7s (2)	Fr 1	Ra 2																

\*ランタノイド系

4f (14)	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Ga	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
5d (10)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	1
6s (2)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2



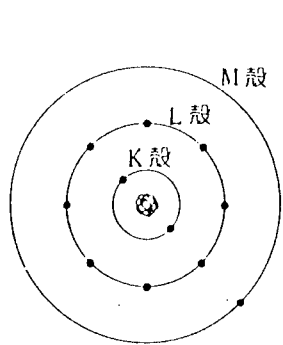


図 3 ナトリウム原子

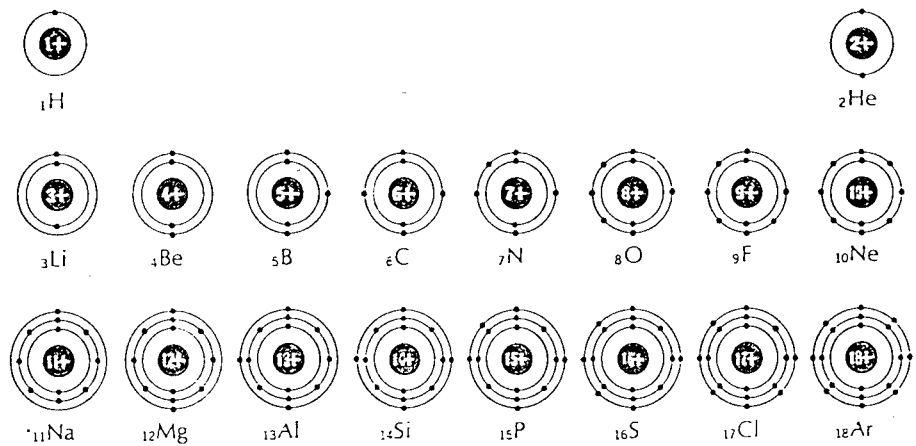


図 4 各原子の電子配置

原子は、原子核とそのまわりを動く電子から成り立っている。(図3, 4参照) さらに原子核は正の電荷をもつ陽子と電荷をもたない中性子から構成されている。一方、電子は負の電荷をもち、原子内では正の陽子と負の電子が同じ数だけ存在し、中性の状態となっている。原子番号は陽子の数または電子の数を表し、原子の質量は、中性子の数と陽子の数の和をもって表される。陽子の質量は電子の1836倍であるため、原子自体の質量は原子核がそのほとんどを占めている。

次に原子内の電子の配置を考える。原子内の電子は図4に示すように原子核をとりまくいくつかの同心円状の軌道に存在している。これを電子殻と呼び、電子殻は原子核に最も近い所から、順にK殻、L殻、M殻、N殻……のように呼ばれる。K殻のエネルギー準位がいちばん低く、L殻、M殻と外側にいくにしたがって、エネルギーは高くなる。それぞれの電子殻に収まる電子の数は一定の法則にしたがってK殻に2個、L殻に8個、M殻に18個、N殻に32個……となっている。ところが実際、電子は波のように広

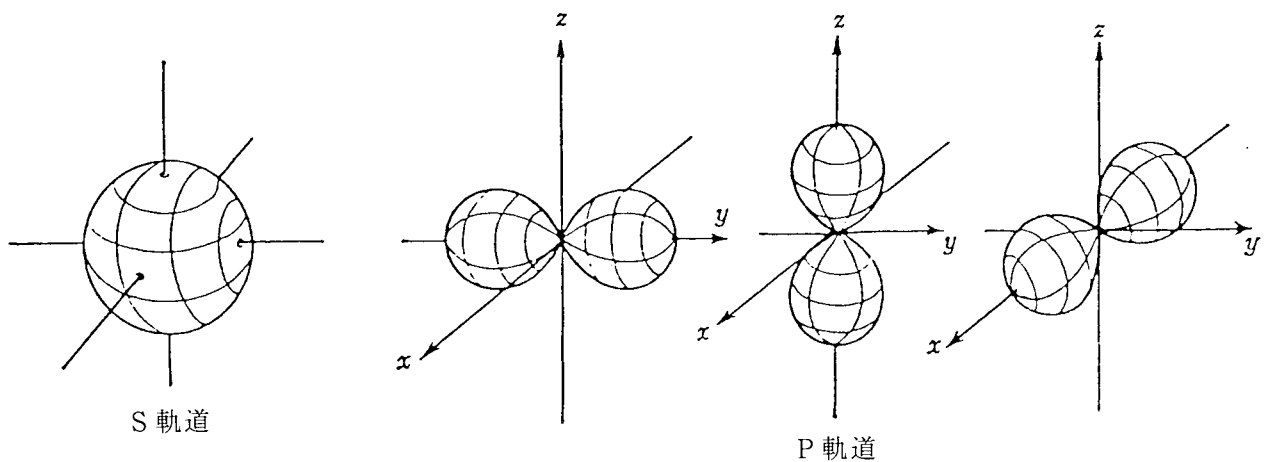


図 5 S軌道とP軌道

がって分布し、それを負電荷の雲のようにみなし、電子雲と呼ばれている。そこで、それぞれの電子内部の分布を詳しく示したものが原子軌道である。原子軌道はs, p, d, f…などで表される。いま、K殻を1, L殻を2, M殻を3…のように置き換える。図5はS軌道とP軌道の分布の様子を示す。

それぞれの原子軌道には、2個ずつの電子が互いにそれぞれ反対向きの自転（スピン）をしながら動いている。例えばリチウムでは、1sに2個、2pに1個のように分布している。これらの軌道の詰まり方は、普通原子核に近い軌道すなわちエネルギーの低い方から詰まっていく。例えば、カリウム（K）の電子配置での原子軌道を考えると、原子番号が19であるから電子の数は19あり、M殻の3d軌道までが満たされる。ところがエネルギーは4sの方が低い。したがって3dに入るべき電子が4sの軌道に入る。

電子は以上のように、電子雲として存在していると考えられるため、

原子の大きさを正確に議論することは困難なことである。しかし、後述べるような共有結合によって結合されている原子や分子は強固な結合であるために、一つの原子核と、その周りの原子核の距離を測定し、その距離に基づいて原子の大きさ、すなわち原子半径を推定することが可能になる。図6に代表的な原子の大きさを示す。陽イオン（原子から電子が取れた状態）においては、原子半径は小さくなる。陰イオンの場合は原子半径は大きくなる。しかしながら、原子の中で原子核がおよぼすエネルギーの有効なところではあまり変わらずに、半径は変わらないのと同様になる。

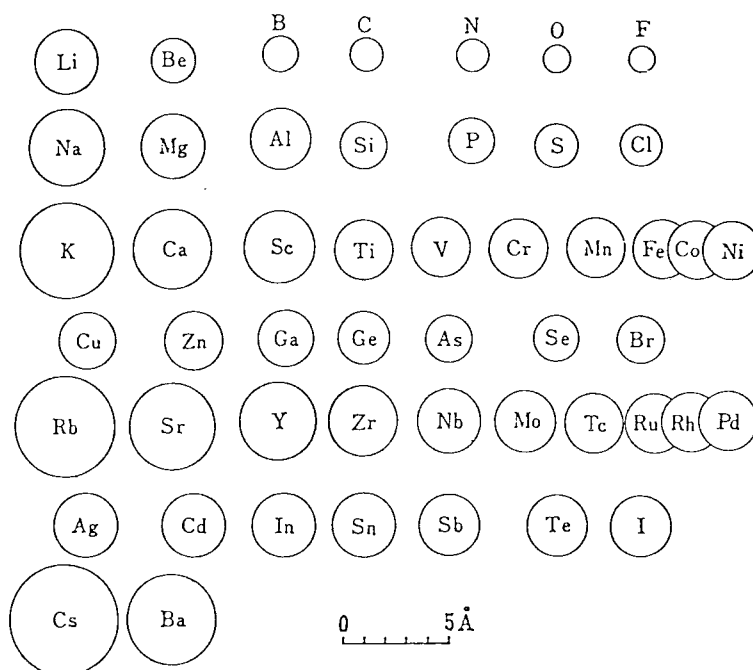


図6 原子の大きさ

## (2) 化学結合

前節では、セラミックスなどの物質を構成する原子の構造について説明してきた。ここでは、物質の中でどのように原子が結合しているかについて説明する。

原子や分子を結びつける化学結合には、イオン結合、共有結合、金属結合、ファンデルワールス結合、水素結合などがある。この中で原子間の力の大きさによってこれらの結合を分けると、強い結合は前者の3結合、弱い結合は後者の2結合になる。ここで、結合の型を説明することは、物質の性能を知る上で良い手がかりとなる。また、これらの化学結合は最外殻電子の授受により行われるので、最外殻においての電子配置を知り得ることも重要なことである。

## ① イオン結合

イオン結合は、電気的陽性な金属原子と電気的に陰性な非金属原子の間に起こる。つまり、陽イオンと陰イオンが静電的な引力により結びついて結合をつくる。この例として NaCl (塩化ナトリウム) を上げる。ナトリウム Na は電子を 1 個放出して陽イオンとなる。一方、塩素 Cl は Na の放出した電子を受け取り、 $\text{Cl}^-$  として陰イオンとなる。Na は最外殻に 1 個の電子しか配置していないため、電子は放出され易い。一方 Cl は最外殻に 7 個の電子配置をとるため、1 個の電子を受け取り易い形をしている。この結合における結晶構造を図 8 に示す。結晶の考え方は後に述べる。この結晶では、 $\text{Na}^+$  イオンと  $\text{Cl}^-$  イオンが規則正しく配列している。 $\text{Na}^+$  の周りには  $\text{Cl}^-$  が 6 個存在し、 $\text{Cl}^-$  の周りにも  $\text{Na}^+$  が 6 個存在している。特に  $\text{Na}^+$  を中心にみるとき、その周りに存在する  $\text{Cl}^-$  の数を配位数とよぶ。

イオン結合においてそのイオンの大きさによって結合力が変わってくる。この NaCl の結合では、 $\text{Cl}^-$  に比べ  $\text{Na}^+$  が小さいので配位数は少なく密になるように詰まっている。これは、イオン結合による結晶 (イオン結晶) を安定させるため重要なことである。(図 9 参照)

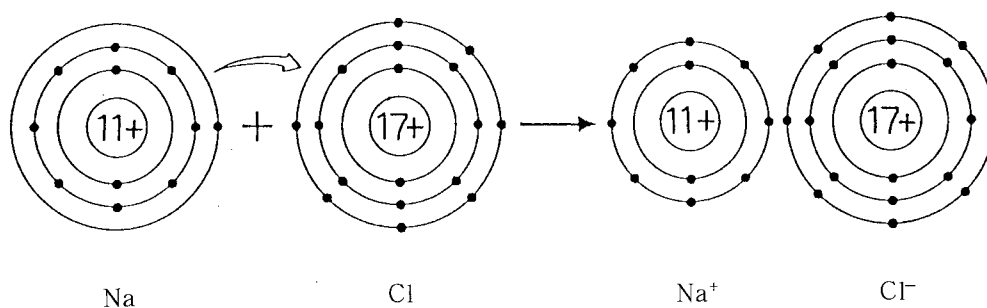


図 7 NaCl におけるイオン結合

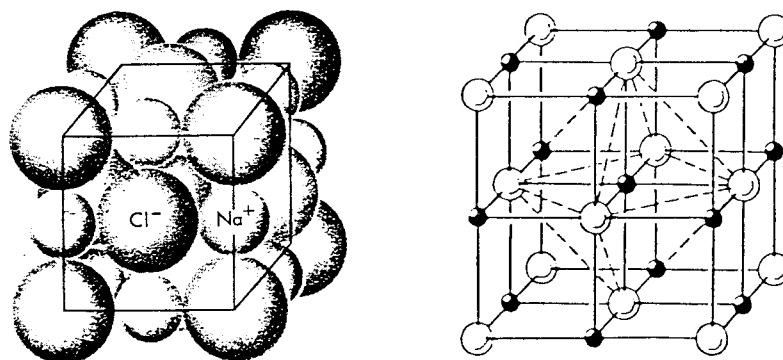


図 8 NaCl の結晶構造と模式図

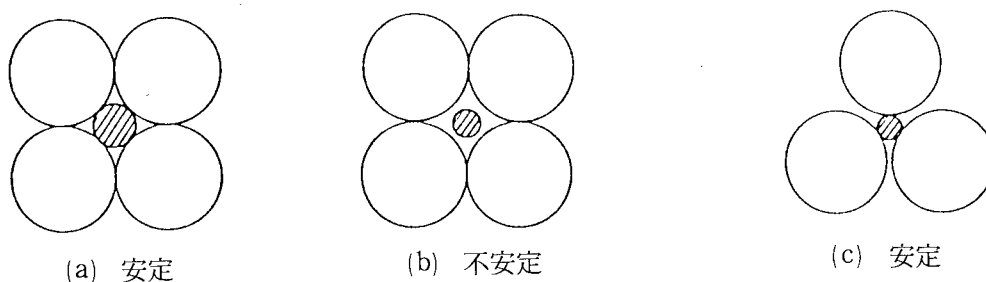


図 9 イオン結合の安定性

## ② 共有結合

イオン結合は電氣的に陽性と陰性の強い原子間に生じ、周期律表では互いに離れている反対側の元素間で生じるが、共有結合は周期律表の近い元素間で生ずる。共有結合とは二つの原子間で互いに出し合った電子を共有することによってできる結合のことをいう。

その代表的な例として、水素分の場合を図 10 に示す。

水素原子は 1 個の電子を K 殻に持つ。二つの水素原子間では、原子は他方の原子核により影響され、他方の電子もこちら側の原子核により引かれる。このような結合では、電子を結合の手

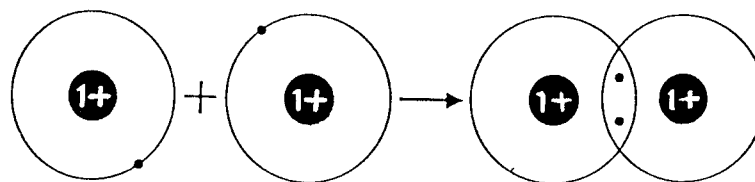


図 10 水素分子における共有結合

として考えると理解し易い。つまり水素原子間においては、2つの結合手によって結合されていると考えられる。

さらにシリコン Si のような場合について説明しよう。Si は最外殻に 4 個の電子つまり 4 本の結合手をもっている。これら 1 本 1 本が 4 方向の他の Si 原子と結びついて、図 11 のようにしっかりとした配置となる。

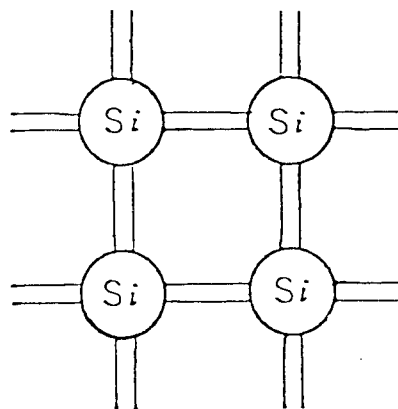


図 11 Si の共有結合

詳しくいうと、Si を最外殻の軌道で考えると S 軌道に 2 個、P 軌道に 2 個、電子は存在している。このままの状態では結合に関与できないため、軌道が変えられて、 $SP^3$  というような新しい混成軌道が形成される (図 12 参照)。この軌道には、4 方向の等価な軌道があり、それぞれ各方向に 1 個ずつの電子が配置される。そしてこの電子が共有結合にかり出される。

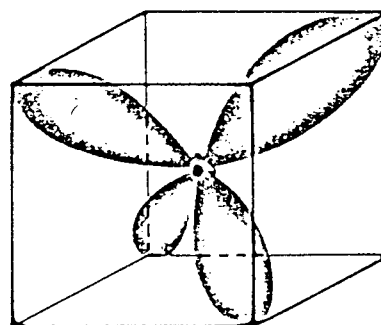


図 12  $SP^3$  混成軌道

共有結合の強さは、ダイヤモンドでも代表されるように硬く強い。化学的にも安定しており、またシリコンやゲルマニウムなどは半導体の材料として大変重要なものである。

## ③ 金属結合

金属原子と呼ばれる原子は陽イオンになり易い。図 13 に示すような金属における固体中では陽イオンは規則正しく配置され、そのすき間に多数の自由電子が存在する。この自由電子は金属原子が放出したもので、金属陽イオン間を結びつけている。この結合を金属結合という。

この結合中の自由電子は、金属中で自由に動き回るためにそう呼ばれる。このことは熱や電気が金属中を良く伝わる事が説明できる。自由電子が熱や電気の運び屋的存在と考えられるからである。

#### ④ ファンデルワールス結合

分子が多数集まり物質が形成される。例えばドライアイス。これは二酸化炭素が多数集合してできたものである。このような結晶内では分子間にある種の力が働き、それらの集合した分子は規則正しく配列されている。これらの分子間に働く力はファンデルワールス力といわれ、この結合をファンデルワールス結合という。この結合は時間的に変動するため、方向性もなく、結合力は弱い。この結晶を分子性結晶という。この結晶も結合力の弱さから軟かく、融点は低い。そしてこれらは不活性ガスの結晶などに多くみられる。

#### ⑤ 水素結合

水素原子がある電気的に陰性な原子と存在して生じる結合を水素結合という。水素原子とフッ素原子では、水素原子が電子を1個しか持たないため、フッ素原子と共有結合として結合される。ところが、水素原子は電子を1個しか持たないため、陽イオンの非常に小さいものとなる。そして、この陽イオンはもう一つの陰イオンを引きよせることが考えられる。そしてこれ以上は陰イオンを引きよせることはできない。このように水素結合は電気的陰性の強い原子間により結合する。

原子や分子が結合して物質を作るためには、それらの原子や分子が結合しなければならない。セラミックスでは、その結合のほとんどがイオン結合と共有結合の中間的な結合であることが多い。このイオン結合や共有結合のため、セラミックスは硬さや耐熱性の点で優れている。

### (3) 固体中の原子の並び方

前節で説明してきたように物質は種々の結合により構成されている。この節では、その結合した原子や分子がどのように並んでいるかを考える。固体を二つに大きく分類すると結晶質と非結晶質になる。結晶質はさらに分類でき単結晶と多結晶に分かれる。単結晶とは、その名の通り原子が長範囲に規則性を持ち、並んでいる。図14(a)のように単結晶は規則正しく並んだ型を持って表される。多結晶の短いもの(これを結晶粒という)がいくつか集まってできているもので、図14(b)のようになる。また結晶粒とその間を粒界という。非晶質は結晶質でないものであり、図14(c)に示されるように、

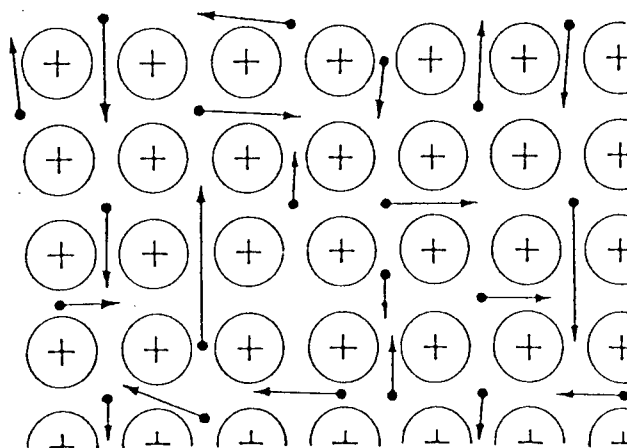


図 13 金属結合

その並び方は長範囲にわたり規則性を持たない。単結晶の例としては、ダイヤモンド、水晶、サファイヤなどが上げられる。多結晶にはアルミサッシのアルミニウム、十円玉の銅等の金属や皿、花びんなどのセラミックスがある。非晶質には最近注目される材料とされ、アルモファス太陽電池を構成する非晶質シリコン、古くから使われている材料としては窓のガラスなどがある。

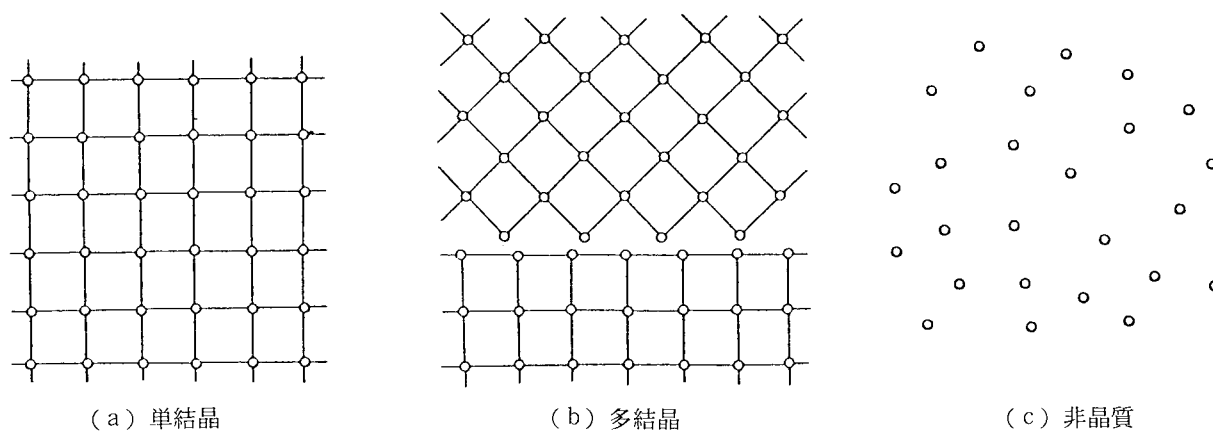


図 14 固体の分類

固体中の原子は自由に動くことはできない。それは原子間の相互作用、つまり、結合の作用が働き、特定の位置を占めているからである。このことは結晶構造を考える根拠となる。そこで、この結晶構造について説明を進める。

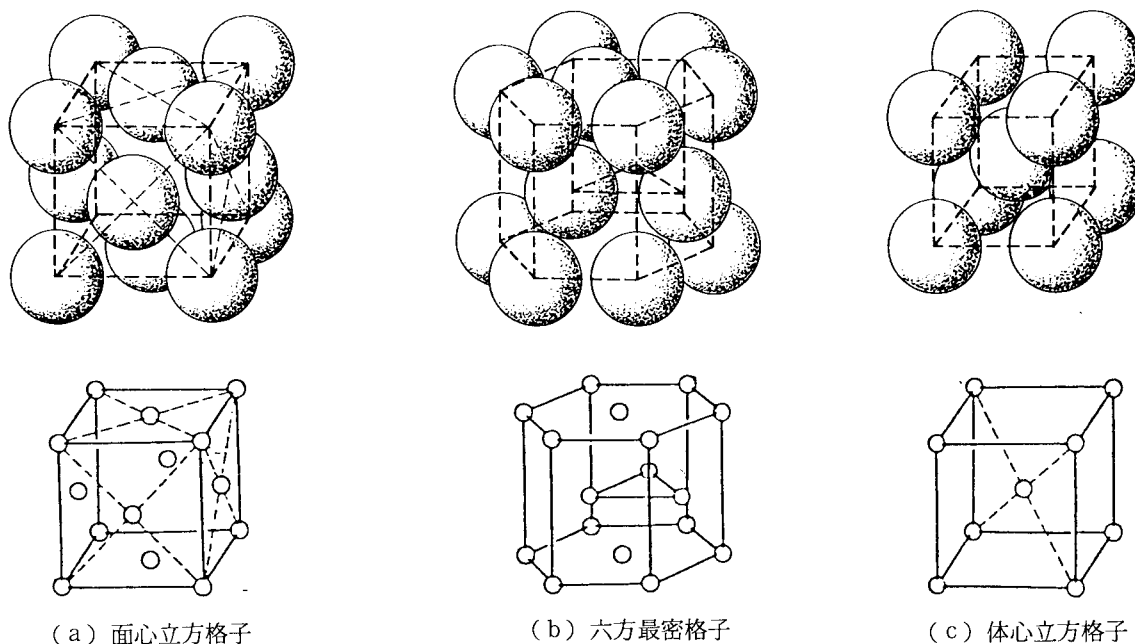


図 15 代表的な結晶構造

結晶構造とは原子の並び方のことであり、その代表的な例を図 15 に示す。これらの結晶構造において、それぞれの粒子は結晶格子と呼ばれる。結晶構造の型を詳しく分けると14通りになる。これはブラベー格子と呼ばれ、ブラベー格子のいずれかの結晶構造をとり、それらが周期的に結合して物質を形成していく。

ところで、物質には同じ原子で構成されながら全く異なった性質を持つものがある。それらの性質が異なってくるのは、結晶構造が異なっているからである。その例として、ダイヤモンドとグラファイト（黒鉛）がある。その結晶構造について図 16 に示す。ダイヤモンドは炭素原子が正四面体の中心と 4 つの頂点というような位置関係を保ち、そのすべての方向において共有結合によって結合されている。1 つの電子は共有結合のところでも述べたように、混成軌道により 4 つの方向にしっかり結合されていて、その強さは非常に硬い。一方グラファイトにおいては図 17 に示すように、横方向を見てみると炭素原子が正六角形を形成し、その六角形が平面上に広がって 1 つの層を作り出している。この横方向の結合は共有結合によっている。しかし層と他の層のつながりは、弱い力が働き結びつけられている。そのためグラファイトにおいて、その性質は横方向には強いのだが、縦方向には弱い。しがって層の方向には薄くはがれてしまうことが起きる。

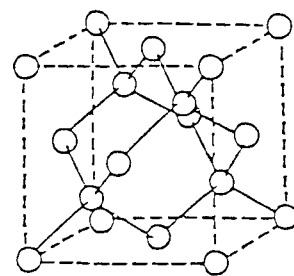


図 16 ダイヤモンドの結晶構造

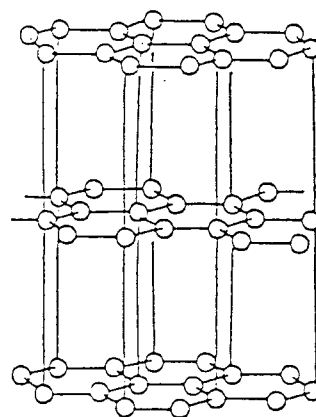


図 17 グラファイトの結晶構造

#### (4) 固体中の原子の欠陥

実際の結晶固体においては、原子の配列は完全ではない。その不完全さは、結晶欠陥、格子欠陥などと呼ばれ、空間的に見ると、次の 4 種類に分けることができる。

- ① 0 次元……点欠陥
- ② 1 次元……線欠陥
- ③ 2 次元……面欠陥
- ④ 3 次元……バルク欠陥

点欠陥は結晶中で局所的な欠陥である。線欠陥は結晶中で線状に広がっている欠陥であり、この欠陥には数多くの型がある。これらはまとめて転位と呼ばれる。面欠陥は前節で述べた多結晶の結晶粒と結晶粒の界面（粒界）のような平面的に広がりのある欠陥とされている。バルク欠陥は空間的な広がりに基づく欠陥である。

##### ① 固体中の点欠陥

結晶固体中の点欠陥は原子的大きさの欠陥である。この欠陥について図 18 に示す。規則正しく並んでいる原子がある不純物原子と入れ換わってしまうとき、この原子を置換型不純物原子という。また、結晶中で本来原子が存在してはならない場所に入った不純物

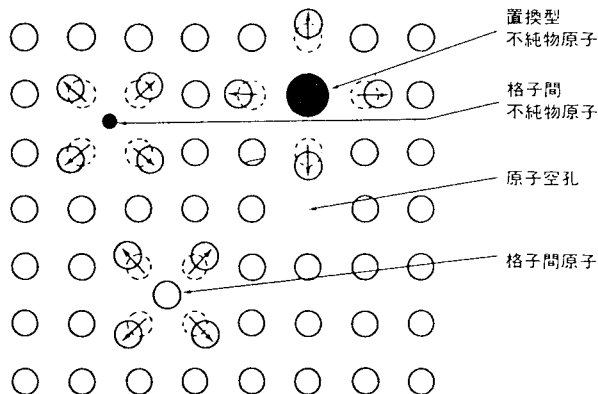


図 18 結晶中の点欠陥

原子を格子間不純物原子という。このような不純物原子が格子点と置き換わるか、余分な場所に入り込むかは、イオン結合のところでも述べたように、その格子間が密となっているか疎となっているかによってきまっている。さらに図 18 において原子が本来存在しないことがあり、これを原子空孔という。また逆に本来は原子が存在しない場所に、原子が入り込むことがあり、これを格子間原子という。

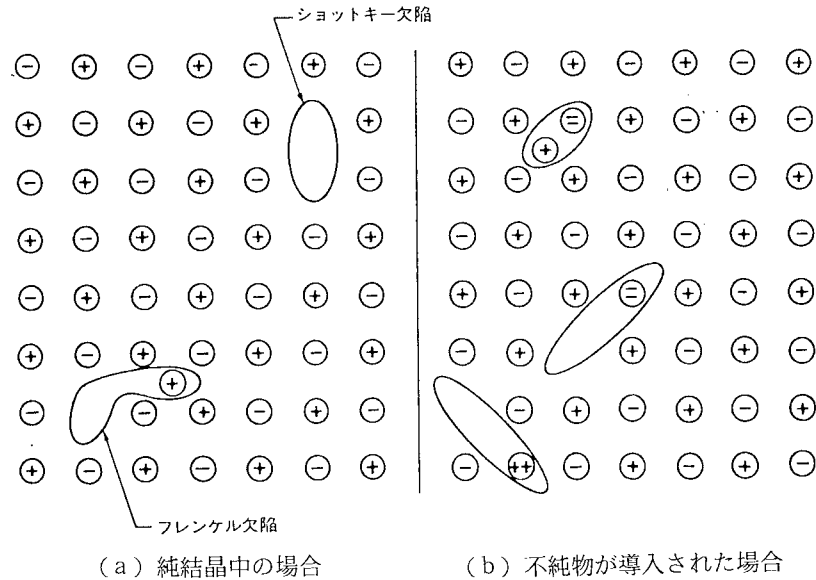


図 19 イオン結晶の欠陥

次にイオン結晶における欠陥を図 19 に示す。イオン結晶は電氣的に中性であるため、陽イオンまたは陰イオンのどちらか一方だけが抜け出すことはなく、常に陽イオンと陰イオンは対になって欠陥を作る。このような欠陥はショットキー欠陥と呼ばれる。また、抜けた陽イオンまたは陰イオンが別な場所に割り込むとき、これをフレンケル欠陥という。

さらにイオン結晶中に不純物、つまりイオン結晶を構成している以外の原子が入るときは、結晶の配列性は崩れる。例えば NaCl のようなイオン結晶で、リチウム Li のような 1 個の陽イオンとなれるものは、ナトリウムイオン  $\text{Na}^+$  と同等なため、置換型不純物として存在できる。しかし、カルシウム Ca のような 2 個の陽イオンが置き換わる場合、電子を 1 個余分に  $\text{Ca}^{2+}$  イオンが取り去ってしまうため、空場所ができてしまう。逆に陰イオンについて考えても 2 個の陰イオンのとき 2 個の陽イオンと結合されているとき、この 2 個の陽イオンが 1 個の陽イオンに置換されると陰イオンの空場所ができてしまう。この様子は図 19 (b) に示す。

共有結合による結晶中において、置換型の不純物原子がもし、共有結合を構成する原子と異なるときはこの結晶中に特有な欠陥が生じる。例えば、共有結合のところでも触れたシリコン Si は 4 個の原子により構成されている。この中にリン P のような 5 個の価原子を持つ原子が入り込んだとする。そうすると、リンの 4 個の電子は結合にかり出されるわけだが、1 個の過剰な電子がある。これは金属中の自由電子と同様に格子中を動き回ることができる。このように、リンなど最外殻電子が 5 個の原子が、シリコンのような 4 個の結合手によって結合されている結晶中に入ると電気伝導性が大きく変化する。(図 20 (a) 参照)

また、同じシリコンの結晶中にホウ素 B のような 3 個の原子が入ると空場所が生じ、これをシリコ



ンなどのような半導体材料の中では正孔（ホール）と呼ばれ、この正孔が電気伝導性に大きく影響を及ぼす。（図 20(b)参照）

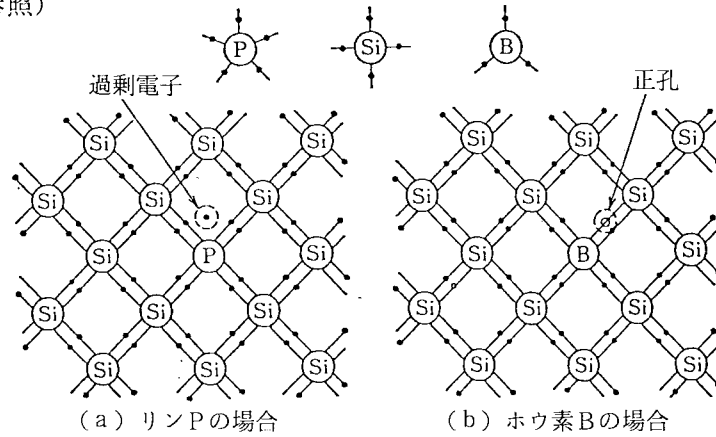


図 20 Si の共有結合中の欠陥

## ② 固体中の線欠陥

線欠陥（転位）は結晶での不完全性が1本の線を中心として生ずることからこのように名づけられ

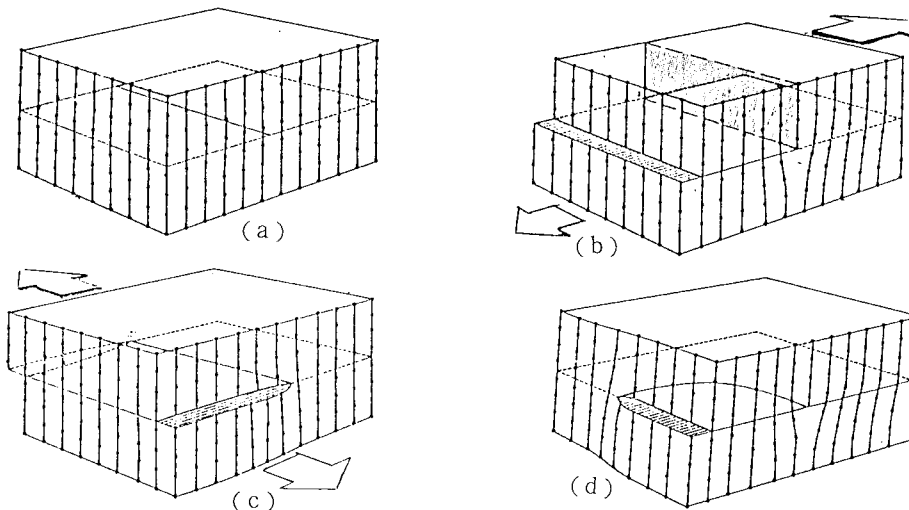


図 21 転位の形成

ている。結晶に力を加えれば、原子の配列がすべりによってくいちがいを生じる。しかし、このすべりによるくいちがいは結晶固体全体に発生するわけではなく、部分的に発生する。したがって、すべりの境界付近を除いては格子の配列は乱れず、原子は規則正しく並んでいる。

図 21 に線欠陥の機構を示す。(a) は完全な結晶である。これに(b)の図において矢印の方向に力が加わったとき、すべりが生じ境界付近に乱れが生じてくる。これが転位（線欠陥）である。また(c)の図のようなとき、余分な原子面が生じて、これが刃の刃先に似ていることから刃状転位と呼ばれる。

次に(c)のように力が加わった時、刃状転位とは異なったすべりが生じてくる。この場合も境界付近に原子配列の乱れが生じる。この乱れが生じた場所の原子配列がらせん状であることから、らせん転位と呼ぶ。さらに(d)のように、ある面でらせん転位が起こり、異なった面で刃状転位が起こったとき、これを混合転位という。

### ③ 固体中の面欠陥

面欠陥は、ある境界面の両側における原子配列が異なるときに生ずる欠陥である。前節でも述べた粒界は、多結晶において原子配列の向き（配向）の異なる2つの結晶粒を分けている面欠陥である。それぞれの結晶粒は無秩序に配向しており、結晶粒相互の配向の角度が大きいとき、これを広角度粒界という。これに対し、結晶粒の向きがわずかにしか異なっていないとき、この粒界を小角度粒界と呼ぶ。

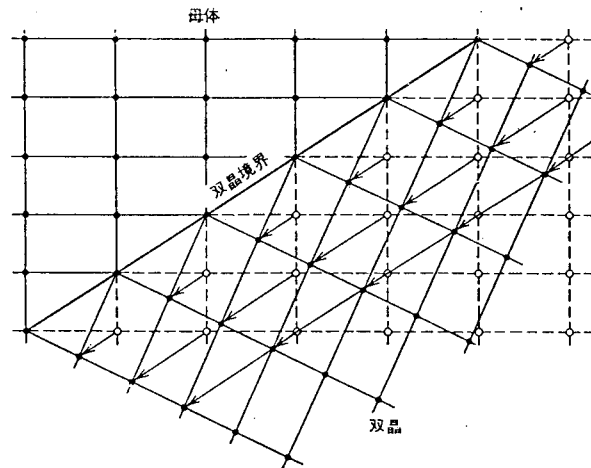


図 22 双晶の形成（双晶境界に平行な力に加わった場合）

1つの面をはさみ両側の結晶が互いに鏡と像の関係にあるとき、これを双晶という。また、その接合している面は双晶境界という。図 22 は双晶の境界に平行な力を加えたときの双晶であるが、結晶が成長の過程においても生成されることが多い。

### ④ 固体中のバルク欠陥

バルク欠陥は、結晶中において大きなまとまりのある欠陥で、その起こり方は次の二つの過程のいずれかで材料の中に形成される。材料の製造過程におけるものと、加工する過程におけるものと二つである。

材料の製造過程において生ずるものは、例えばガラス製品の中に土の粒子が入ってしまったたり、耐火レンガの小片が入ってしまったたりするとき、これはバルク欠陥である。

また、加工過程におけるバルク欠陥は鋳造などの際に、溶けている金属中に溶け込んでいたガス原子が、金属の固まる際に放出され金属中に気孔をつくる。

### 3. 物質の分類

#### (1) 有機物質

##### ① 有機物質の性質

有機物質は我々の体の大部分であり、食物であり、エネルギー源としても重要な役割を持っている。有機物質を構成している元素の種類は、炭素、水素、酸素、窒素、イオウ、リン、ハロゲンが主である。有機物質とは、炭素原子がこれらの元素と共有結合によって分子をつくり上げている物質である。つまり、酸素や水素、窒素などの気体元素が $O_2$ 、 $H_2$ 、 $N_2$ などの分子を形成するように、原子の最外殻電子が2個ずつ対をつくらせて結合することにより分子を構成しているものである。しかし、炭素原子4個の価電子の結びつき方、それに結合する水素、酸素などの原子の場所や並び方で性質が異なり、新しい有機化合物が続々と作り出されている。また、同じ数の炭素と水素が結びついたものでも、その構造によって性質が全く異なり、その種類は膨大なものとなっている。

こうした有機物質は、イオン結合を持つものが少なく、無機塩類などに比べると融点、沸点が低い。有機高分子は、比較的融点は高いが融点に達する以前に分解して炭化してしまうものが多い。また、水よりはアルコール、アセトンなどの有機溶媒に溶けるものが多く、水に溶けるものでも溶液が電気の伝導性をもつものが少ないなどの特徴があげられる。

##### ② 有機材料

元来、有機物質は生物の生活力によらなければ生成されないと考えられており、主として医学や生物学などで取り扱う分野とされていた。しかし、F.Wohler（ウェーラー）が尿素の合成に成功し、動植物の体内でしか生成しないとされていた有機物が、無機物をもとにして合成できるということを実証した。このため有機物質と無機物質を区別する境界線は全くなくなった。それ以来、人間は物理的、化学的解析方法により人工的に有機材料を作り出して来た。

有機材料の主要製品には繊維、合成ゴム、接着剤ならびにプラスチックなどがあり、いずれも加工がしやすく、耐食性に優れ、軽量で輸送が容易などの有機材料特有の性質を生かし種々の用途で利用されている。さらに高分子産業では、金属に代用できる新しい有機高分子をつくり出すことを目標としている。ここで有機高分子の新素材の例をいくつかあげる。

###### a. 導電性高分子

プラスチックを始め一般に有機化合物は絶縁体、または電気の不良導体である場合が多い。しかし、この材料は有機化合物でありながら金属に匹敵するほどの導電性を持っていることが大きな特徴である。また、弾力性があるうえに加工しやすく、軽くて強いといった樹脂の性質を持っているため電線やケーブルへの応用を考える場合に安価で製造でき、しかも軽量化が可能となる。このような配電材料の他にもバッテリーや光電変換材料への応用や有機物常温超電導体などが期待され、これらに関する研究は着々と進められている。

###### b. 高結晶性高分子

プラスチックは金属よりも柔軟ではあるが、熱に弱いなどの欠点もある。そこで金属に劣らない耐熱性、耐摩耗性、強度を持つ材料として数々の高結晶性高分子材料が開発されている。金属な

みの硬度を有する高結晶性高分子が得られれば、自動車のボディなどの機械材料、カメラ、時計などの精密機械や電子部品など、広い分野において金属代替構造材として使用されることが期待される。

### c. クロミック高分子

クロミック高分子は光や熱、電気などの物理的刺激によって鮮やかな色の変化を示し、それらの刺激を取り除くと再び元の状態に戻るような高分子である。用途としては光 I C、カメレオン繊維などへの利用が期待され、特に光記録材料への応用は盛んに研究が行われている。光記憶には CD やレーザーディスクのようなものがあるが、これらは一般に読み出し専用である。これに対しクロミック材は、V T R のように書込み、消去も可能となるため、将来の高密度記録の本命になると思われる。

## (2) 金 属

### ① 金属の性質

金属はその物理的および化学的性質において多岐にわたる特徴を持ち、広く各方面で使用されている。金属の種類によってその性質は異なってくるが、一般的な特徴は、光沢を持ち、展性（たたきこばして薄い板や箔にできる性質）や延性（細い針状にできる性質）に富み、さらに電気や熱を良く通すものである。

金属が固体で存在する場合は、面心立方、最密六方、体心立方のいずれかの結晶構造をなしている。金属の結晶をつくっている結合は共有結合やイオン結合とは異なり、陽イオンが配列している間に自由電子が絶えず移動して、金属イオン同士を結合させていることは前に述べた。金属の性質はこの金属結合の性質に基づくものである。金属中の電子は自由に移動でき、これにより電荷が運ばれるため、金属は電気の良導体となる。また、熱の良導体である理由についても、自由電子が熱を運び金属中を非常に速く流れることによるものである。さらに金属の展性、延性については、結晶の格子をいくらずらしても自由電子が移動することにより格子の結合が切れてしまうことを防ぐからであると考えられる。自由電子はあらゆる波長の光を吸収し、即座に反射することができるため不透明で金属光沢を持っている。このように金属の諸性質はその化学結合の性質によるものであり、特に自由電子のふるまいが金属の性質を決定する上で大きな役割を果たしている。しかし、金属の中には電気や熱の伝導性がよいものとそうでないもの、また展性・延性に優れたものと比較的もろいものがある。このもろさは金属結合における原子間の結合力に基づくものと考えられている。

### ② 金属材料

我々が身の回りで使用している金属の種類は多く、その用途もさまざまである。このように身近な材料として使われている金属の歴史には、鉄の時代といわれるような急激な発展があった。それまで半溶状態にしか変えることができなかった鉄を完全溶融状態にすることができたため、あらゆる分野の材料として鉄が使われ始めた。それ以来、鉄をはじめとする金属は、先端技術を応用した電気、電子機器や輸送機器、核エネルギーシステムに至るまで、基本的構造材料として、または機能材料として使用されている。さらに現在では、特殊な用途に用いる新素材としていろいろな合金が開発されてい

る。合金とは二種類以上の金属を溶かし合せたものである。混合する金属の種類や分量の比を変えることによって、それらを構成する元素のいずれにもないような性質を示す材料を合成することができる。

新素材として開発されている合金の例をいくつかあげる。

#### a. 形状記憶合金

高温で記憶させた形状をいつまでも覚えており、通常では自由に形を変えることができるが、ある温度になると瞬時に記憶した形状にもどる性質を持っている。応用範囲は広く、温度制御装置、自動車部品（バンパーなど）などの機械部品の他に、骨折部の固定用、歯の矯正などの医療用材料への応用が期待されている。

#### b. アモルファス合金

アモルファス合金の特徴は、優れた磁氣的性質にあり、磁性材料として応用されている。また耐食性に富み、さらに機械的強度においても優れた性質を示す。しかしその一方で加工性が悪い、厚い材料を作れない、400℃以上で結晶化するなどの欠点があり、これらの欠点を克服することが今後の課題となっている。実用例には、オーディオ用の磁気ヘッドがあげられるが、今後コンピュータ用の磁気ヘッド、磁気メモリなどへの応用が期待されている。

#### c. 水素貯蔵合金

水素は貯蔵が難しく、ガスとして貯蔵するためには重い高圧ボンベが必要であり、液化するためには-253℃という極低温にしなければならず、またどちらの方法にも安全性に問題がある。そこで安全性と経済性が極めて高い貯蔵方法として、水素貯蔵合金が注目されている。この合金は、加圧または冷却すると水素を吸収し、金属水素化合物となり同時に熱を発生する。逆に減圧または加熱すると再び金属水素にもどり熱をうばう性質を持っている。水素貯蔵合金はこのような性質を利用して燃料電池、冷暖房システムへの応用が期待されている。

### (3) セラミックス

#### ① セラミックスの性質

セラミックスは工業技術の進歩に伴う特殊材の必要性から、新素材として非常に注目されている。このセラミックスの一般的な特徴は、融点が高く常温付近で変化が起こり難いこと、硬度が高く圧縮され難いこと、酸化や腐食に強いことなどをあげることができる。これらの諸性質は、セラミックスを構成している原子の並び方とその働き方に基づいている。セラミックスは主としてイオン結合か共有結合によって構成されている。酸化や腐食に強く硬いなどの要因はこの強固な結合力のためである。しかし、この構造はセラミックスを製造、または加工する際に短所となっている。つまり、結合力に著しい方向性があるため硬いが逆に、もろいという欠点が生じる。

#### ② ファインセラミックス

ファインセラミックスは比較的早くから使われ始めた酸化物系セラミックスと、最近になって使われ始め、これから重要な役割を担うと思われる非酸化物系セラミックスの二種類に大別できる。

セラミックスの古いものに、瀬戸物などの陶磁器があるがこれは粘度や陶土などを原料にして作ら

れてきた。これらの原料はアルミニウム、ケイ素、カルシウム、カリウムなどの酸化物であったため、初期のセラミックスはこれらの金属酸化鉱物をできるだけ高純度化して使うところから出発した。特に、アルミニウムの酸化物であるアルミナ、ケイ素の酸化物であるシリカが重要な出発点といえる。そしてこれらのセラミックスは電気絶縁基板などの電気、電子部品や切削工具などの機械部品をはじめとしてさまざまな用途に用いられてきた。その後、電気絶縁性、耐食性、耐熱性、硬度などでさらに優れた性能を果たせるようにするため、数々の元素の酸化物でセラミックスを作り、新しい用途を開発している。このような酸化物系セラミックスは電磁氣的機能材料、化学的機能材料、熱的機能材料などの機能材料の面では次々に新しい機能が発見され、用途が開発されてきたが、耐熱構造材、高温構造材料などの構造材料の分野ではいま一つ十分な成長が見られなかった。

一方、こうした状況の中で炭化物や窒化物セラミックスなどの非酸化物が構造材料に優れた性質を持っていることが明らかにされ、非常に注目されている。また、高温動作機能材料としての研究も行われており、今後の応用が期待されている。

ここでセラミックス新素材の例をいくつかあげる。

#### a. 圧電性セラミックス

圧電性セラミックスは電圧を加えるとひずみが生じ、逆に応力を加えると電圧が生じる特徴を持っている。代表的なものには、チタン酸バリウムなどがあるがこのほかにも、それぞれの特徴を持った多数の圧電性セラミックスがあり、用途によって使い分けられている。代表的な用途としては、圧電性セラミックスが電氣的信号を音に変換できることを利用した超音波発振子や圧電スピーカなどがあげられる。

#### b. アモルファスセラミックス

結晶質とは異なり、構成する原子の配列が無秩序である酸化物や窒化物などのセラミックスで、粒界や構造欠陥を持たない。アモルファスセラミックスの性質は、素材によってさまざまであり、代表的な材料には、強磁性アモルファスフェライトや、保護膜として優れた窒化ケイ素や窒化ホウ素膜などがある。アモルファスセラミックスの研究はまだ始まったばかりであるため、本格的な応用研究はこれからである。

#### c. 超電導セラミックス

超電導体は、ある温度まで冷却することにより電気抵抗が全くなくなる物質であり、電力消費なしに電流を流したり、強磁界を発生することができる。金属が超電導現象を示すことは古くから知られていたが、臨界温度（超電導現象を示す温度）が非常に低いため実用化される可能性は小さかった。しかし最近イットリウム、バリウムなどの希土類と酸化銅を原料にした酸化物セラミックスで、金属よりも高い温度で超電導現象を示すことが発見された。その応用が期待されている。

### (4) 金属材料，有機材料，セラミックスの比較

金属材料，有機材料，セラミックスは三大材料と呼ばれており、これらの材料の発展が現代文明に飛躍的な進歩をもたらしたといっても過言ではない。これらの材料は、それぞれの化学結合に基づいて、その性質が決定されていることは前にも述べた。ここでこれらの材料の性質をいくつかの観点から比較した。

### ① 電氣的性質

特に電気伝導については、金属は他の材料よりも優れている。セラミックスや有機物が金属なみの導電性を持っている場合もあるが一般的ではなく、電気を流す材料としては、銅、アルミニウムなどの金属を使う場合が最も多い。

### ② 機械的性質

強度から見ればセラミックスが最も硬く強い。しかしその半面もろいという欠点があるため応用する場合には、成形、加工が問題となっている。

逆に弾性では、有機材料が優れた性質を示し、その性質を生かし金属やセラミックスでは代用できない用途で応用されている。

### ③ 熱的性質

金属でセラミックスに匹敵する耐熱性を持つものはタングステン、モリブデンなど一部の高融点金属だけであり、ほとんどの金属はセラミックスには及ばない。また、有機材料においてはこの耐熱性が最大の欠点といえ、耐熱性プラスチックなどが開発されているが、金属やセラミックスには追いつけないところがある。

このように金属、有機物、セラミックスを材料として扱う場合には、それらの性質には一長一短があり、応用するためには、物質を十分知ったうえで、その性質を発揮させることが重要である。

## (5) 複合材料

材料の性質についての要求は、その使用条件が厳しくなり、複雑化するとともに、多種多様なものになることは避けられない。例えば強度、剛性、耐食性、軽量性、耐久性、耐熱性などについて目的に沿うような特性をもつことは、非常に望まれることである。このような要求をできるだけ多く満足させることは、いかに進歩した金属、有機高分子、セラミックスでも極めて困難であることはいうまでもない。

こうした中で、それぞれの要求に適合する材料を組み合わせた複合材料が急速な進歩を遂げ注目されている。複合材料とは二種類以上の材料を組み合せ形成することによって得られ、単一材料では得ることのできない性質を有する材料である。複合化することにより、互いの欠点を補うことや、それぞれの長所である性質を持たせることができる。また、単独の素材では得られないまったく新しい性質が生まれる可能性もある。

複合材料はこれを構成するための複合方法によって粒子分散形複合材料と繊維形複合材料に分けることができる。粒子分散形はある素材を粒子などの微小な形によって他の材料中に分散させる方法であり、繊維形は素材を繊維状にして組み合わせる方法である。一般的には繊維形が多く使用され、粒子分散形が使用される場合には繊維形と積層にして使われている。

このようにして材料に強度、耐火性、耐熱性を持たせ構造材料として利用されているが最近では、構造材料としての性能を高めると同時に新しい機能材料としての開発も進んでいる。

複合材料の応用例として、いくつかの材料をあげる。

① 繊維強化樹脂 FRP (fiber reinforced plastics)

ガラスおよびカーボン繊維で強化されたプラスチック系複合材料であり、軽量で耐食性、成形性などに優れた高性能、高機能性を有する。FRPは比較的古くから軽量構造材料として建築、機械材料に使われてきたが最近では、宇宙航空関係をはじめ各種輸送機関係の用途が多く、さらにSiC(炭化ケイ素)繊維の開発により優れた機能材料としても注目されている。

② 繊維強化金属複合材料 FRM (fiber reinforced composites)

従来の金属材料、あるいは、新しい材料を繊維素材で補強して、理論設計通りに製作可能な材料である。種々の素材の組み合わせによって非常に優れており、人工衛星やスペースシャトル、航空機などに利用されている。全体的には、まだ試作の段階であるが近い将来多くの分野で使用される材料である。

③ 炭素繊維強化炭素材料 CCコンポジット(carbon carbon composites)

炭素材料の欠点でもあるもろさを炭素繊維で強化した材料である。CCコンポジットの特徴は高温特性、耐食、耐熱性、熱、電気伝導性に優れることであるが、特に高温特性については、3,000℃で昇華するまで安定で、熱衝撃耐性も高いため、ロケットノズルなどの宇宙開発用耐熱材料として開発が進められてきた。さらに今後は、生体適合性が高い理由から人工骨や歯根などの生体材料としての応用も期待される材料である。



## 4. ファインセラミックスの製造

### (1) 粉末の合成

陶磁器用の原料粉末は、天然原料を粉砕することにより製造されている。しかし、天然原料は不純物も多く含まれ、粉砕による細分化では1ミクロン以下の微粉末を得ることは困難である。

ファインセラミックスは、原料粉末の純度や粒径が重要な要素となる。したがって、原料粉末を得るために化学的に高純度で均一な微粉末が製造できる合成方法が使用されている。

合成方法は、粉末を製造する際の出発原料の状態によって固相合成法、液相合成法、気相合成法に分けることができる。

粉末の合成方法として、液相合成法と気相合成法について以下に述べる。

#### ① 液相合成法

液相とは物質の液体状態のことであり、これは融液と溶液の二つに大別することができる。融液からセラミックスの粉末を作成するためには、まず、融液を液滴にしプラズマジェットなどで噴霧状にし固化する方法がとられる。しかし、この方法は一般に、金属粉末を合成するために用いられる。セラミックスは液化するためには高温が必要であり、さらに高温で分解や相分離を起こしやすいため、この方法はほとんど用いられない。したがって、セラミックスの粉末を得るためには溶液からの合成が一般に行われている。溶液からの合成は脱溶媒法、沈殿生成法の二つの方法があげられる。

##### a. 脱溶媒法

脱溶媒法とは溶媒を物理的に除去し、溶液を濃縮することにより溶質を析出させる方法である。

##### b. 沈殿生成法

沈殿生成法とは溶液を沈殿の形で溶媒から分離する方法である。

#### ② 気相合成法

気相合成法、つまり物質の気体の状態からセラミックスの粉末を合成する方法は、蒸発凝縮法（PVD）と気相化学反応法（CVD）の二つに大別することができる。また、気相の場合、析出する固体の形態としての微粉末、結晶粒、ウィスカー、薄膜などがある。

##### a. 蒸発凝縮法（PVD）

液相合成法の融液の噴霧法に類似した方法であり、原料を高温で気化させアークプラズマで急冷し、粉末状に凝縮する方法である。

##### b. 気相化学反応法（CVD）

最も一般的な気相合成法であり、気化した単一原料を熱分解し粉末を得る方法と、二種類以上の気化した原料の反応により粉末を得る方法がある。一般には、後者の方法を用いる場合が多く、この方法で粉末を合成した場合、種々の組み合わせが可能でありいろいろな組成の粉末を得ることができる。また、製造される粉末はアルミナなどの酸化物の他、窒化物、炭化物、ホウ化物など非酸化物粉末も得られる。一般に、気相合成法で得られる粉末は、高純度でしかも粒が非常に細かく、大きさのそろった粉末である。

## (2) 混 合

ファインセラミックスにおいては、原料が均質で、かつ添加物が均一に混合されているかなど、所定の組成比を厳密に制御することが重要になってくる。そこで、均質な混合体を得るためにボールミルによる混合が広く用いられている。

## (3) 乾 燥

乾燥は粉末の合成方法の一部であり、セラミックスの特性に大きな影響を与える要因の一つである。乾燥には共沈法、アルコール乾燥法、凍結乾燥法、熱石油乾燥法、噴霧乾燥法、ソルーゲル法など数多くの方法があり、これらを用途によって使い分けることが重要となってくる。以下に、これらの乾燥法について記述する。

### ① 共沈法

溶液状態で均一に混合したものを溶解度の変化を利用し、混合成分を化学的に固相として析出させる方法である。共沈法を用いることにより原子オーダーの混合が可能となり、化合物の合成温度も低くすることができ、これにより活性で、かつ焼結性の優れた原料を合成することができる。しかし、共沈を行っている際、それぞれの成分が定めた割合で析出しているかが不明確であり、特に、微量の添加物が溶媒中に残ってしまうという問題がある。

### ② アルコール乾燥法

溶液状態で均一に混合したものをアルコール中に噴霧し、急速に脱水させる方法である。

この方法を用いることにより、処理中の不純物の混入もほとんどなく、粉末は仮焼条件の調整により微小、かつ活性なものが得られる。しかし、限られた量のアルコール中に溶媒を吸収させるため一度に除去できる水分量に限界があることや、脱水溶剤中に成分が溶け組成比に変化が生じる可能性があるなどの問題点がある。

### ③ 凍結乾燥法

溶液状態で均一に混合したものを急速に凍結し、その混合状態を原子オーダーで固定し、溶媒だけを昇華させて取り除く方法である。

この方法は混合状態も確実であり、操作中の不純物の混入もほとんどない優れた方法である。しかし、粉末の大量生産には適さない欠点がある。

### ④ 熱石油乾燥法

溶液状態で均一に混合したものを瞬間的に固定し、固化する方法である。

この乾燥方法は比較的簡単で、短い時間で処理でき、さらに乾燥後の粉末にもケロシンが付着しているだけで、放置しておいても凍結粒子のように溶けることがなく、ケロシンをバインダとして成形することも可能であり、場合によっては加熱することによりケロシンを除去することもできる。また、処理中の不純物の混入もほとんどない。

### ⑤ 噴霧乾燥法

溶液状態で均一に混合したものを加熱しておいた乾燥搭中に、ノズルや回転円板などのアトマイザーによって噴霧、飛散させ、瞬時に乾燥固化させる方法である。したがって、微細な球状粉分体の製造方法として広く使用されている。さらに、この溶液を酸化雰囲気中に噴霧し、直接酸化物粒体を精製する

方法も使用されている。

この方法は先に述べた凍結乾燥法や熱石油乾燥法に比べ、大型化が最も容易な乾燥法の一つである。しかし、大型化した場合、溶液中に含まれるすべての成分が固化するため、溶媒中に含まれた微量の不純物も濃集してくるという問題がある。

#### ⑥ ゼルーゲル法

ゼルーゲル法とは、原料を溶液として混合するか、または微粉末で水溶液と混合しゾル状態とする。その後、混合状態のまま脱水しゲル化して、さらに仮焼を行い酸化物粉末とする方法である。

この方法は処理後の粉碎をする必要がなく、不純物の混入はほとんどない。また、低温度の仮焼で活性な焼結性の良い粉末が得られ、さらに短時間で多量の原料の処理が行え、必要に応じて球状粒子の作成が可能な優れた方法である。

### (4) 成形

現在、製造されている焼結セラミックスは、金属やプラスチックのように溶かした原料を型に流し込んで固めたり、その材料の塑性変形を利用して射出成形するなどにより製造することはほとんど不可能である。したがって、一般にセラミックスは粉体を成形して、焼結を行う方法がとられている。

粉体の成形方法は形状と要求される特性に応じて、種々の方法が開発されており、金型プレス成形、ラバープレス、押し出し成形射出成形などの方法があげられる。

#### ① 金型プレス成形

粉体にバインダを添加し、その粉体を金型に入れ加圧成形を行い、強固な成形体を作成する方法である。

この方法で成形を行った場合、圧力が一方向にしかかからず複雑な形を作ろうとした時、部分的に粒子が密にならないところが現れる。そしてこれを焼成した場合、ひび割れや中空部分ができる原因となる。

#### ② ラバープレス

均質な粉末成形体を得る方法であり、ゴム型を用いることからラバープレスと呼ばれる。粉末をゴム型に入れ、そのゴム容器を水の入った水圧室の中に入れてその水に圧力を加え成形する方法である。水圧室では圧力が粉末に均一に加わるため、均質な成形体を得られる。また、水を使わない乾式法も開発されている。

#### ③ 押し出し成形

固練りした可塑体をダイスの穴から押し出す方法である。この方法は排水管、空洞タイル、炉心管など、中心軸が断面に直角であるものに多く応用されている。

#### ④ 鑄込み成形

まず最初に、水などで流動性を与えたスラリーを作り、これを多孔質で吸水性のある石こう型に流し込む。水が接触面から型の中に浸み込み、型に接した部分が乾燥し硬い層ができる。しかし、離れている部分は流動性があるためこれを再び流し出すと、石こう型の内面形状に等価な成形体を作成することができる。このような方法を鑄込み成形という。これは固形鑄込み法と排泥鑄込み法の二通りの方法があり、陶磁器などでは古くから行われている方法である。

## ⑤ 射出成形

セラミックスの粉末に熱可塑性のプラスチックを加えて練り、温めて型に押し込むことによって成形する方法である。複雑形状部品の成形に適しており、バインダ量が15～25%と多いため脱脂が難しくなる。したがって、大型、肉厚のものには適用できない。

## (5) 焼成

セラミックスは一般に、成形した焼体を高温で焼結させることによって緻密で、硬い材料が得られる。このセラミックスの焼成方法には、常圧焼結、ホットプレス、HIP、超高压焼結、反応焼結などの方法がある。

### ① 常圧焼結

最も一般的な焼結方法であり、ホットプレスやHIPなどの加圧焼結に対して加熱段で成形体に特に圧力を加えずに焼結する方法である。

### ② ホットプレス

電気炉内部の成形型に原料粉末を入れ、圧力を加えながら加熱する方法である。電気炉としてはガス加熱、電気抵抗加熱、高周波加熱などがあり、常圧焼結よりも低温で高密度なものが得られる。

### ③ HIP (hot isostatic press)

ホットプレスの応用的なものである。まず、原料粉体を高温においても被覆を形成する金属箔などに封入し、脱気を行う。次に、粉体を封入したものを容器内に挿入し、不活性雰囲気媒体を通じて、等方加圧しながら加熱焼結する方法である。

ホットプレスが一軸方向の加圧であるのに対し、等方加圧のためより均質高密度の焼結体が低温で得られる。SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の他、超合金などに利用されており、有望でかつ、祝されている技術の一つである。

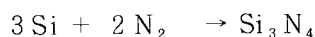
### ④ 超高压焼結

ダイヤモンドなどを合成する際に使用されている方法であり、難焼結物質の製造に利用されている。

### ⑤ 反応焼結

化学反応と焼結を同時に進行させる焼成法である。

この方法でSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を作成する場合、まず、Si粉末の成形体を作製し、この成形体を窒素雰囲気中で行うと、



の反応により、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>焼結体を得ることができる。ただし、この反応過程でガスが反応源となってい

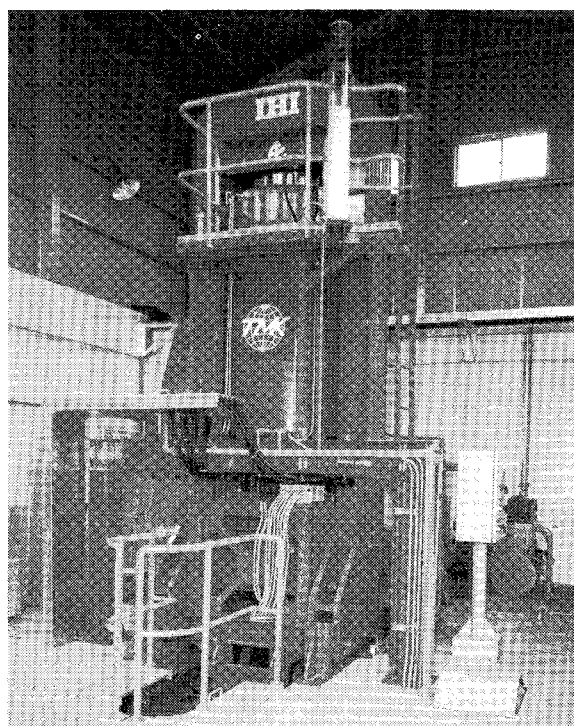


図 23 下方装入式 HIP

ることからこの焼結体は多孔質となるが、寸法はほとんど変化しない。

⑥ **ポスト反応焼結**

$\text{Si}_3\text{N}_4$  の焼結方法として開発されたものであり、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ などをSi成形体の窒化前、または窒化後に混入し、反応焼結後添加物によりち密化をさせる方法である。

## 5. ファインセラミックスの微構造

### (1) 微構造の分類

多結晶セラミックスの微構造は、その製造に用いられた原料、原料の調整、成形の方法、そして焼成条件といった製造条件によって大きく異なる。多結晶セラミックスの示す多様な性質は、その微構造と密接に関係している。セラミックスには、ICやLSIの基板として用いられるシリコン(Si)ウェハーなどの単結晶体と、バリスター等に用いられる焼結体SiCなどの多結晶体の性質をもつものに分けられる。図24に多結晶セラミックスの代表的な微構造を示す。

#### ① 微結晶粒

構成している原子が周期的に規則正しく配列しており、簡単にいえば微小な単結晶である。

多結晶セラミックスは主に多数の微結晶粒子と粒界面層(粒界偏析層)そしてこれらの界面である粒界から成っている。

#### ② 粒 界

多結晶体を構成する微結晶粒子どうしが接する面や、微結晶粒子と粒界面層などの界面のことである。粒界は結晶方向(結晶軸方向)の異なる微結晶粒子や原子構造の不安定な粒界面層との界面にあたるため、結晶欠陥などが多数存在し、原子配列に規則性のないアモルファスのような原子構造を成しているものと考えられる。

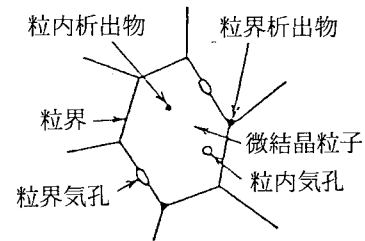
#### ③ 粒内気孔、粒界気孔

気孔とは結晶粒が成長する際に生ずるいわゆる隙間であり、結晶粒が成長途上にあるときは主に粒界付近に多く見られる(粒界気孔)。

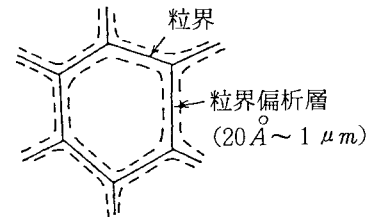
ところが、なかには粒成長が進むにつれ気孔の付近の粒界が消滅して気孔が結晶粒内にとり残されるものもある(粒内気孔)。

#### ④ 粒界面層(粒界偏析層)

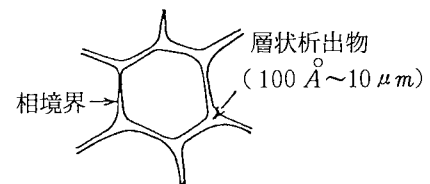
一般に、焼成によって製造されるセラミックスの原料粉末中には微量ながら不純物を含んでいたり、焼結助剤などの目的で添加剤を混入したりするが、これらの物質のうち粒成長の際結晶内に溶解しきれなかった(固溶限界を越える)ものは、粒界に析出して層を成す。これが粒界面層である。粒界面層の厚さは $20\text{\AA}$ から $1\mu\text{m}$ ほどであり、多量の不純物などを含むため、微結晶粒内部の結晶構造とは大きく異なったものと考えられる。



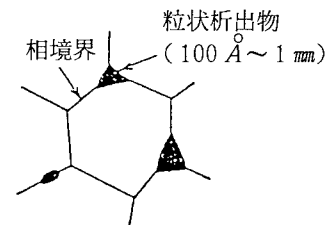
(a) セラミックスの代表的微細構造



(b) 粒界偏析層



(c) 層状析出物



(d) 粒状析出物

図 24 セラミックスの代表的微構造

### ⑤ 層状析出物

原料粉末中にさらに多くの不純物を混入し、しかも固溶限界を越える場合には、不純物は不純物原子による結晶をつくり結晶体として粒界に析出する。この析出物は層状の場合と粒状の場合があるが、このうち層状析出物は粒界の析出物の融点がセラミックスの焼結温度より低い場合に生ずる。

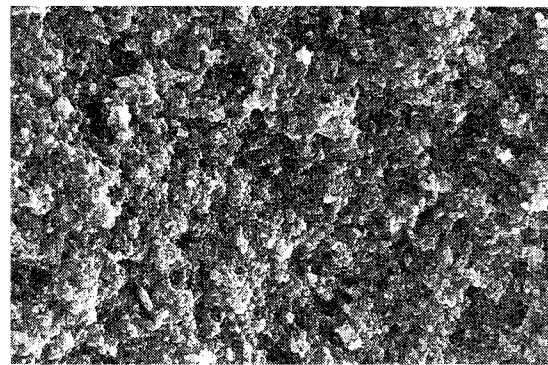
### ⑥ 粒内析出物、粒界析出物

固溶限界以上の不純物が原料粉末中に存在し、それらの融点が焼結温度より高い場合には、不純物は粒状となって粒界に析出する（粒界析出物）。なかには粒成長に伴う粒界の消滅から結晶内部に析出するものもある（粒内析出物）。

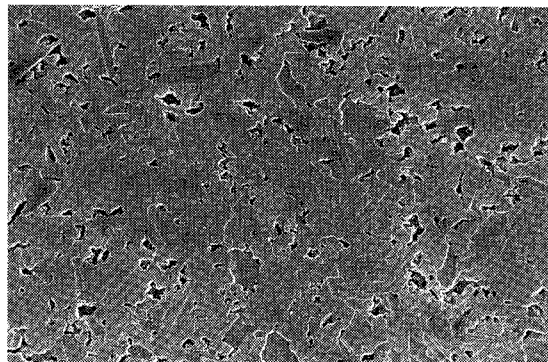
## (2) 微構造の観察

多結晶セラミックスの物性は、原子の集合状態だけでなく、結晶の集合状態にも大きく依存することから微構造と物性の関係を明確にすることが重要となる。セラミックスの微構造は製造条件に大きな影響をうけることは前にも述べたが、その一例として図 25 に焼成温度を変えたときの SiC 焼結体の微構造を示す。焼成温度を高くするにつれて原料粉末が結晶粒となり、さらに結晶粒が成長してち密化する様子がわかる。物性においても電気伝導度 ( $\sigma$ ) がそれぞれの微構造に対して固有の値を示している。

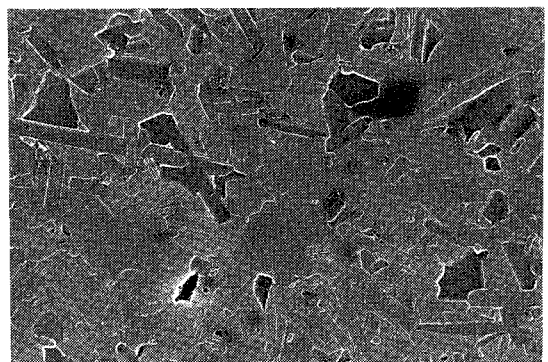
セラミックスの微構造の観察は一般に走査型電子顕微鏡 (SEM) や光学顕微鏡を用いて行われる。これらによる観察に際しては、破断面を観察するよりも、研削して極めて平面に近い面を観察するのが一般的である。これは平面に研削した面のほうが、粒内空隙など、微構造の上で得られる情報量が多いからである。また研削した面は、さらにダイヤモンドの微粒子などで研磨を行い、研削によるきずを除去する（鏡面研磨）。研磨を行った観察用試料は適当な溶剤を用いてエッチング処理を行う。エッチングは、構造的に弱い粒界や粒界層を選択的に溶かすことにより、微結晶粒の観察を容易にする処理である。以上のようなプロセスにより作製した試料を用いて微構造観察を行う。



(a) 焼成温度 1,950 °C  
電気伝導度  $10^1$  s/m 10 μm



(b) 焼成温度 2,000 °C  
電気伝導度  $10^{-1}$  s/m 10 μm



(c) 焼成温度 2,100 °C  
電気伝導度  $10^{-6}$  s/m 10 μm

図 25 微構造

## 6. ファインセラミックスの性質

### (1) 機械的性質

機械的性質とは、材料に力を加えたとき生じる変形や破壊とその加えた力との関係を示した性質である。

以下に機械的性質として応力－ひずみ特性、ヤング率、高温側の機械的性質、構造敏感性について説明する。

#### ① 応力－ひずみ特性

材料に応力を加え材料試験を行う方法には、図6-1に示すように材料を引張る方法、曲げる方法、ねじる方法、圧縮する方法がある。

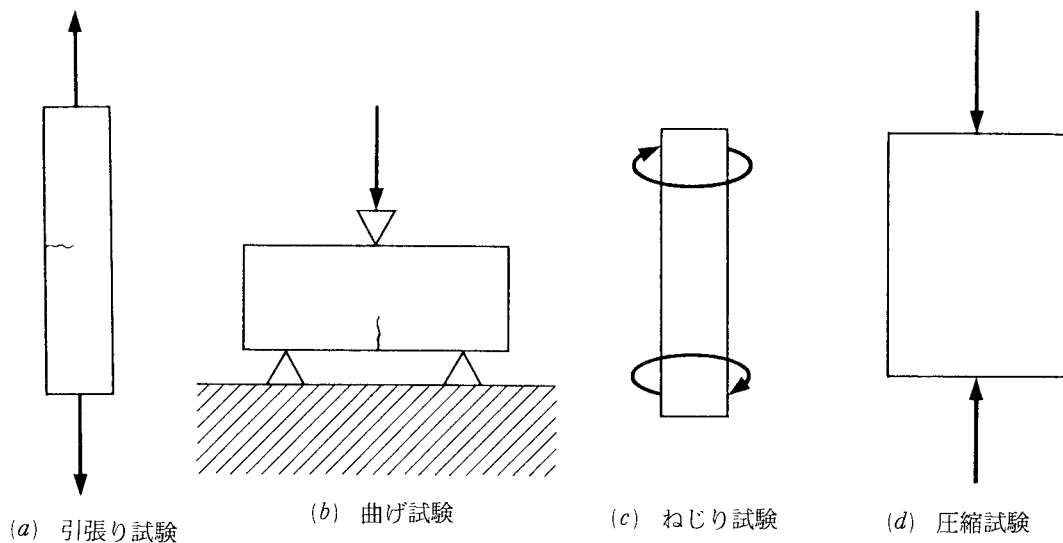


図 26 強度試験

このような試験を行い応力とひずみの関係を表したものが応力－ひずみ特性である。

#### ② ヤング率

物質の弾性限度内においては応力とひずみは比例する。この比例定数を弾性率といい縦弾性率、横弾性率、体積弾性率の三つに大別できる。このうち縦弾性率をヤング率という。このヤング率はEで表され、断面積一様な棒を引張り、または圧縮するときの断面の応力を $\sigma$ とし、単位長さ当りのひずみを $\epsilon$ とすると

$$E = \sigma / \epsilon$$

の式が成り立つ。

#### ③ 高温測の機械的性質

固体の温度を上昇させていくと原子の熱運動がしだいに激しくなり、結合の方向性および結合力も低下し、ヤング率も小さくなる。

また、イオン結晶でも高温においては金属のような延性が現れる。

#### ④ 構造敏感性

単結晶とは粒界が存在せず原子がきれいに配列した結晶であり、理論強度に近い大きな強度を示す



物質である。しかし、実際問題として機械加工などにより、表面に微小な傷がついたり、格子欠陥の存在などのため強度が著しく低下する。このように単結晶は構造に敏感であるため構造敏感性が大きいという。

これに対し、多結晶は多数の結晶粒がでたらめな方向をもって集合したものであり結晶の異方性による粒界への応力集中が起きるが、一つの粒子の破壊が周囲の粒子によって緩和されるため衝撃的な力に対しては大きな抵抗をもつ。つまり、構造敏感性は小さいといえる。

## (2) 電気的性質

電気的性質とは、物質が電気を流したり蓄えたりする性質を意味する。

物質に電界をかけると電流が流れるが、この電流が流れ易い物質もあれば、ほとんど流れない物質もある。この電流の流れ易さで物質は、導体、半導体、絶縁体の3種類に分類することができる。さらに誘電性あるいは圧電性を示す物質にも分類することが可能であり、以下にこれらの物質について説明する。

### ① 導 体

導体とは非常に電気を流し易く、自由電子による電流を自由に流せる物質である。導体の導電率は $10^5 \sim 10^6 \text{ s/m}$ の範囲とされている。しかし導体にも多少の電気抵抗が存在する。導体の場合、電気抵抗は自由電子が移動する際、配列している原子に衝突して散乱され生じる抵抗である。温度が上昇すると配列している原子の熱振動がしだいに激しくなり、自由電子に衝突する割合が増加し、電気抵抗が増加する。このように導体は温度が上昇すると、その電気抵抗が増加する温度依存性がある。また単位長さ、単位面積当りの電気抵抗を抵抗率という。また低温においては、その電気抵抗に対し、格子振動の影響はほとんどなく原子空孔、転位、粒界などの格子欠陥の影響が温度に依存しない抵抗として現れる。

### ② 半 導 体

半導体とは導電率が $10^3 \sim 10^{-3} \text{ s/m}$ の範囲の物質であり、自由電子の数が導体に比べ非常に少ない物質である。

半導体の電気伝導機構は図 27 に示したバンド理論で説明できる。電子のエネルギー準位には価電子バンドと伝導バンドがある。半導体に電流が流れるためには、伝導バンドに伝導電子と価電子バンドに正孔が存在する必要がある。価電子バンドの電子が伝導バンドまで上がるためには、特定のエネルギーが必要であり、このエネルギーは熱による格子

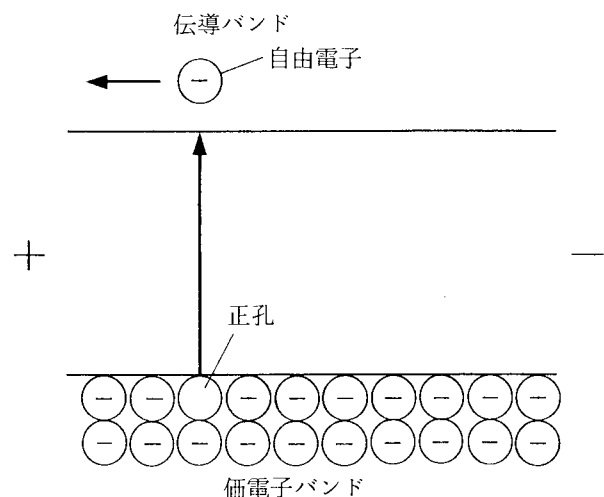


図 27 半導体の電気伝導機構

振動や光などの電磁波などによるものである。価電子バンドと伝導バンドとのエネルギーギャップが小さいほど価電子は伝導バンドに励起され易い。半導体の代表である Si, Ge のエネルギーギャップはそれぞれ 1.1eV, 0.72eV であり、比較的小さいため半導性を示す物質となる。

### ③ 絶縁体

絶縁体とは図 27 に示した価電子バンドと伝導バンド間のエネルギーギャップが大きく、価電子が励起されないため電流を流さない物質である。

またイオン結合性酸化物は、金属イオンの価電子バンドは空っぽで  $O^{2-}$  イオンの価電子バンドは電子が充満しており、さらに伝導バンドと重なり合うことがないため絶縁体である。

一般に  $Al_2O_3$ 、 $MgO$  などの酸化物は常温での導電率は  $10^{-10} \sim 10^{-20} s/m$  と非常に小さく絶縁性を示す。

### ④ 誘電体

絶縁体に電界をかけた場合、瞬間的に電流が流れることがある。これは電界をかけることによって結晶内の正電荷の中心と負電荷の中心にずれが生じ、これを中和するため電流が流れるのである。このような電界による分極現象を誘電現象といい、このような性質を示す物質を誘電体と呼ぶ。

また誘電体における分極には、図 28 に示したような 4 種類が存在する。

- a. は電子雲にかたよりが生じたための分極
- b. は固体内の双極子をもった分子が方向をかえたために生じた分極
- c. はイオン結晶の格子がひずんだ分極
- d. は多結晶体の粒界における電荷が再配置されたために生じた分極

である。

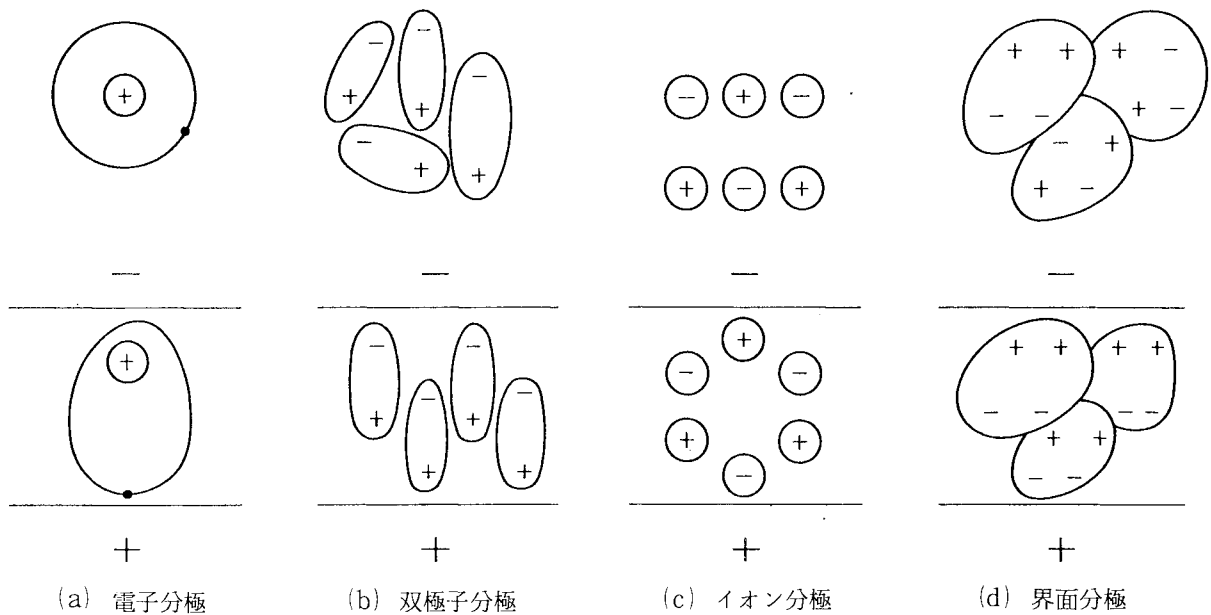


図 28 誘電分極

### ⑤ 圧電体

圧電体とは、圧力や張力などの応力を加えただけで分極を生じる対称性の低い高誘電体であり、機械エネルギーを電気エネルギーに転換することができる材料である。

### (3) 光学的性質

光学的性質とは、固体に対する光の性質や光を変化させる固体の性質を示す。

固体に光を照射したとき、表面においては反射，屈折が生じ，また内部においては吸収，散乱が生じる。また，物質が特定の光だけを吸収あるいは反射する現象は，原子のもつ電子のエネルギー，格子欠陥，不純物によるものであり，吸収された光は熱などのエネルギーになって放射されたり，再び光として放出されたりする。

以下に光学的性質として，光の吸収，光の屈折，蛍光体について説明する。

#### ① 光の吸収

一般に物質は入射光線の完全な透過，反射はできず，多少の反射や吸収が生じる。物質のうち，金属はすべて反射体であるが，ある種の絶縁体は透過体となり，ある種の誘電性は特定の波長の光だけを吸収する。

単結晶に光を当てると，電子は光のエネルギーにより励起され価電子バンドは伝導バンドへ移る。このとき光は，結晶のエネルギーギャップに相当するエネルギーを吸収する。吸収される光の振動数 $\nu$ とエネルギーギャップ $\Delta E$ には簡単な関係が成り立つ。価電子バンドの電子が伝導バンドへ移るためには光エネルギー $h\nu$ が $\Delta E$ よりも大きくなければならない。

多結晶は粒界が存在するために光の散乱をなくすることができないので，光学材料として不適とされてきた。しかし現在では，セラミックスで透明な多結晶を作ることができるようになった。このようなセラミックスは，ホットプレス法により気孔を追い出して，その物質の融点の60～80%のどちらかといえば，低い温度で粒成長をおさえて高密度化して得られる。

#### ② 光の屈折

光の屈折率 $n$ は，真空中の光の速度 $c$ とある物質中の光の速度 $v$ の比で次のように表される。

$$n = c / v$$

屈折率は入射する光の波長によって変化するがこれは分散と呼ばれ，普通は波長が短くなるほど $n$ が大きくなる。このため，異なる材料の屈折率を比較するときは，測定波長を同じにするか，分散曲線が補正可能であることを確認する必要がある。

光が曲がるのは，ある物質から他の光が入る際の速度の変化が原因である。これを屈折といい，水の中の物質の位置が実際とは異なって見えるのはこのためである。また図29のように入射光の一部は反射する。

#### ③ 蛍光体

光が物質に吸収された後，そのエネルギーが可視光線，またはその近くの波長の光として放出されることをルミネッセンスという。そして外部からエネルギーを与えてから $10^{-8}$ 秒以内に輻射が起こる物質を蛍光体という。蛍光体は，蛍光灯，テレビなどのブラウン管の発色材として重要である。

ルミネッセンスは，吸収したエネルギーにより励起された電子が，もとの基底状態に戻るときにバ

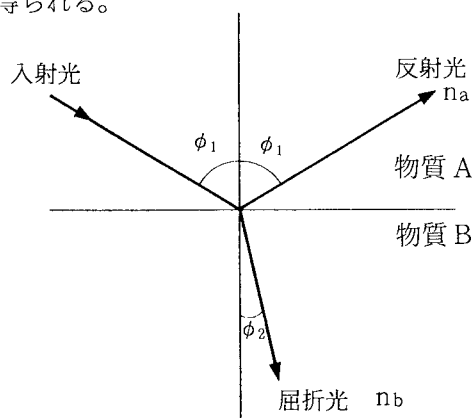


図 29 入射光の反射・屈折

バンドギャップのエネルギー $\Delta E$ に相当するエネルギーをもつ光を放出するものである。しかし電子のもつエネルギーは、 $10^{-10} \sim 10^{-13}$ 秒で熱エネルギーとなってしまいうため、多くの物質ではこのときにエネルギーは消滅してしまいルミネッセンスは示さない。そのため蛍光体では、周囲のエネルギーと変換しにくい状態の物質が要求される。これらには、 $Mn^{2+}$ 、 $Cu^+$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Ag^+$ 、 $Cd^{2+}$ などのd型金属イオンが用いられる。

#### (4) 熱的性質

熱的性質とは、熱容量、熱伝導、熱膨張、融解などの熱や温度に関する性質である。熱的性質には原子、イオン、電子などの熱運動に起因するものである。以下に熱的性質として、比熱と熱容量、熱伝導度、熱膨張、熱衝撃抵抗、融点を説明する。

##### ① 比熱と熱容量

熱容量とは温度が $1^\circ C$ 上昇したときの物質のエネルギー増加量のことであり、 $1g$ 当たりの熱容量( $cal/g^\circ C$ )を比熱という。この比熱が小さい物質ほど、同じ熱量で速く温度を上げることができる。

物質の熱による内部エネルギー増大の機構として、金属では自由電子の運動、酸化物の $Al_2O_3+ZrO_2$ などでは格子振動に起因する。

##### ② 熱伝導

熱伝導度とは材料中における熱の流れ易さを表した度合いである。金属では電子が熱の運搬を行い、イオン結晶や共有結合晶であるセラミックスはフォノンがそれを行う。

自由電子は電荷をもち、電流を流す根源となるとともに熱の運搬も行う。また熱伝導度は、電子の運動の自由度が大きいほど大きくなる。格子振動による電子の散乱は温度上昇に伴い大きくなり、このため金属の熱伝導度は温度の上昇に伴い小さくなり、高温側では一定となる傾向を示す。

フォノンは量子化した格子振動であり、格子が高温側で熱エネルギーを受け熱振動を始めるため生じる弾性波である。格子比熱は温度上昇に伴い増加するため、フォノンの運動も減少し熱伝導度も低下する。さらに高温になるとフォノンが増加し、これらの相互作用による運動度の低下も熱伝導度の低下につながる。

##### ③ 熱膨張

物質を加熱し温度を上昇させていくとそれに伴い格子振動の振幅は増大する。金属やイオン性セラミックスのように原子が密につまった構造では、それぞれの原子の振幅が重なり合い全体として大きな膨張を生じる。構造中に隙間の多い共有結合性セラミックスでは、それぞれの原子の振幅の一部が結合角へ変化により吸収されるため熱膨張は小さくなる。

##### ④ 熱衝撃抵抗

物質を急熱、急冷すると物質内部に温度こう配が生じ、部分的に膨張や収縮が大きくなり内部応力が発生する。発生した内部応力が物質の強度以上となるとクラックを生じたり、破壊が起こったりする。このような熱応力に対する抵抗を熱衝撃抵抗という。

熱衝撃抵抗はセラミックス材料にとって最大の問題点であるといえ、今後の重要課題の一つとなっている。

## ⑤ 融 点

固体の温度を上昇させていくと熱振動がしだいに激しくなり、ついには結晶格子を保持することができなくなり融解する。このときの温度が融点である。セラミックスは一般に融点が高いということから、高温に耐えられる材料として、その応用が進められているが、セラミックスの中には $B_2O_3$ (融点 460℃)、NaCl(融点 801℃)のような融点の低い物質も存在する。

## (5) 化学的性質

化学的性質とは、材料が接している気体、液体、固体にどれだけ影響されるか。また高温材料においては、その材料を使用する温度で安定か不安定かを示したものである。

また安定性には、内部安定性と外部安定性の二つが存在する。内部安定性があるということは、材料を構成している結晶相が完全に平衡状態になっていることであり、外部的安定性があるということは、昇華、蒸発、溶解、反応などの化学的現象に対する材料の変化が無いということである。

以下に化学的性質として、化学的安定性、吸着性について説明する。

### ① 化学的安定性

材料を使用しているとき、環境との化学的な相互作用によりその特性が劣化し、最後には使用に耐えられなくなることがある。このような化学反応は、固相—固相、固相—液相、固相—気相間の反応が生じ、反応が進行するに伴って表面が取り去られていく侵食という現象であるといえる。この侵食に対する抵抗性を耐食性という。

また化学相互作用は、狭い意味での腐食に当たり、腐食には化学的なものだけでなく物理的相互作用が加わることが多い。この物理的相互作用を物理的侵食という。

化学的耐食性を検討する際、環境の相違またはその環境と各セラミックスとの組み合わせは、大変広範囲に及ぶため一つずつ着実に討論していく必要がある。

### ② 吸 着 性

セラミックスは高温において安定な高温材料として最も期待されている物質であるが、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $MgO$ 、 $ZnO$ 、 $TiO_2$  など多くの酸化物粉体については、内部的にも外部的にも不安定であることを要求される特殊用途使用の素材がある。

微粉末化された粉体においては粒子表面の結合が切断されていることによって、表面が高いエネルギー状態になっている。したがって、このような活性表面がエネルギーを下げるために吸着性が現れる。

吸着とは、一般に物理吸着と化学吸着の二つに大別できる。物理吸着の吸着力はファンデルワールス力によるものである。吸着特性はその吸着力の性質が直接現れており、非常に結合力が弱いため、低温側ではある程度安定した吸着があるが、温度の上昇に伴って吸着量は減少する。また吸着性はあまりなく、吸着速度は非常に速い。化学吸着は表面の原子と気体分子の一種の化学反応と考えられ、化学反応であることから吸着には選択性がある。また、吸着のための活性化エネルギーが比較的大きいため吸着の進行にはある程度高い温度が必要である。吸着速度は物理吸着に比べて遅いなどの特徴があげられる。

## 7. セラミックスの評価法

### (1) 種類と特徴

セラミックスの評価としては、微構造の評価と性質の評価があげられる。性質の評価としては機械的性質、電気的性質、熱的性質など多岐にわたり、また、それらの評価方法も完全に統一化されていないため、各分野の専門書に譲ることとする。したがって、この章では微構造の評価法について説明する。

セラミックスの性質は微構造と密接に関係するため、微構造を制御することにより所定の性質をもったセラミックスを製造することが可能である。このような場合に、微構造を検討し、評価することが重要になる。5.でも説明したようにセラミックスは一般に構造、組織が複雑であるため、微構造を評価する際にはいくつかの評価法を併用することが有効的である。

微構造の評価法として主要なものは、

- ① 構成結晶がなんであるかの決定（同定）
- ② 結晶中の原子配列などの構造の決定
- ③ 素地を構成している結晶相や非晶質相、気孔などの大きさ、形、分布状態などの決定

の三種類に分類できる。このような試験方法としては、偏光顕微鏡観察、反射顕微鏡観察、走査型電子顕微鏡観察、中性子線回折、電子線回折などが用いられる。これらの試験方法の特徴をまとめたものが表2である。

表 2 微構造試験法と特徴

	結晶相同定	元素分布	組織
X線回折法	○		
電子線回折法	○		
X線マイクロアナライザ	○	○	○
透過型電子顕微鏡	○		○
走査型電子顕微鏡	○	○	○
反射顕微鏡	○		○
偏光顕微鏡	○		○
赤外線顕微鏡	○		○

### (2) 偏光顕微鏡観察

光源に直線偏光光線を使用し、偏光装置を組み合わせることで結晶の屈折率、複屈折、多色性などの光学的性質を測定する。この測定により、セラミックスを同定する顕微鏡が偏光顕微鏡である。この結晶相の同定は後述のX線回折法でも可能であるが、粒子が数 $\mu\text{m}$ 以上であれば、微量の同定もできる。また、非晶質相や気孔などの観察も可能であり、特に組織を調べるために有効である。

偏光顕微鏡による観察は光学系の組合せにより、オルソスコープ観察とコノスコープ観察に大別できる。表3に偏光顕微鏡による観察方法の分類を示す。

表 3 偏光顕微鏡による観察方法の分類

偏光顕微鏡による観察法	オルソスコープ観察	開きニコル観察	形状、角度、大きさ、長さ、厚さ、粒度分布、亀裂、定量、屈折率
		直交ニコル観察	干渉色、等方体異方体の区別、双晶
	コノスコープ観察		光軸、光学的弾性軸、光軸面などの光学的方位

### (3) 反射顕微鏡観察

反射顕微鏡観察の利点は、

- ① 観察に使用する試料が研磨面でよい調製が簡単なこと。
- ② 偏光顕微鏡より幾分高倍率の観察を行うことができる。
- ③ 不透光性の試料でも観察することができること。

などである。一般に屈折率が2以上の結晶は反射光で観察したほうがよい。2以下の結晶は透過光で観察するほうが具合がよい。普通のセラミックスを構成している結晶の屈折率は1.4～1.8ぐらいのものが多く、透過型の偏光顕微鏡のほうが観察しやすいが、ファインセラミックスを構成している結晶には2以上の屈折率をもったものも少なくなく、また屈折率の大きい結晶には不透光性のものが多くなるので、この点からも反射顕微鏡で観察するほうが具合のよい場合がある。

反射顕微鏡観察を行う場合には試料の表面をよく研磨する必要がある。研磨面を直接観察しても組織を見分けにくい場合にはエッチング処理して相間の差をつけたり、粒界や転位の存在を認められるようにするための処理をする必要がある。

### (4) 電子顕微鏡観察

電子顕微鏡も組織を観察する装置として有効である。この電子顕微鏡には透過型と走査型の二種類があり、どちらの場合にも光学顕微鏡より高倍率が得られるため、組織の観察には有効な装置である。

透過型電子顕微鏡は $\text{\AA}$  ( $10^{-10} \text{ m}$ ) のレベルの分解能が得られる。また、電子線回析と組み合わせることで微細部の同定や構造を調

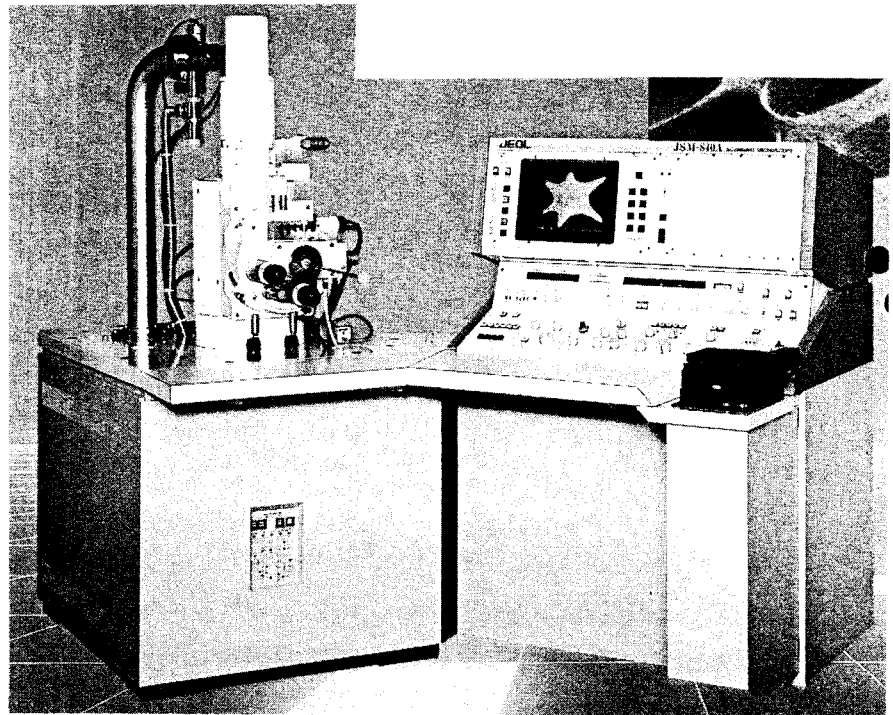


図 30 走査型電子顕微鏡

べることも可能となる。

走査型電子顕微鏡は低倍率から高倍率までの広範囲にわたる観察が可能であり、焦点深度が深いので立体的な観察も可能である。また、試料の破面を直接観察することができるため、必要に応じて非常に簡単に試料の調整を行うこともできる長所がある。このような電子顕微鏡にX線分光器を取り付けることにより試料中の微小部分の化学組成の測定や元素の分布状態を調べることも可能になる。

### (5) X線回折法

原子に電磁波があたると、電磁波と同じ振動数で原子核のまわりの電子雲が加速され、この振動数の電磁波を放射する。このとき、結晶中の原子間距離が電磁波の波長と同程度、または長いときは各原子から散乱される電磁波は干渉を起こす。波長が $1 \text{ \AA}$  ( $0.1 \text{ nm}$ )程度程度のX線は、結晶中へ格子定数の100から1,000倍程度入りこむことができるため充分干渉を起こすことができる。結晶によるX線回折をBraggは図3のようなモデルにより説明した。原子面に対して角度 $\theta$ で左上から入射したX線がA、B、C等で反射されるとき、光路差 $D - B - E$ が波長 $\lambda$ の整数倍ならばAとBで反射された波は互いに強め合う。ここで、原子面間隔を $a$ とおけば $D B = a \sin \theta$ となるので、

$$2 a \sin \theta = n \lambda \quad (n \text{ は自然数})$$

となればA、B、Cの面で反射されたX線は同位相となり互いに強め合う。すなわち結晶内の原子面によってX線は鏡面のように反射され、平行な原子面による反射が互いに強め合うような角度に回折が起こるのである。これをBraggの条件という。

散乱されたX線の強度は、各原子毎にX線の散乱能が異なり、また単位胞内の原子の位置により散乱される位相がちがうことにより影響を受ける。これらを考慮すれば複雑な結晶内の原子配置を決めることができる。さらにX線を詳しく解析すれば結晶内の電子分布を知ることができる。なぜなら、X線の散乱は結晶内の電子雲によって起こるからである。これは結晶内の化学結合に関する有力なデータを与えることになる。

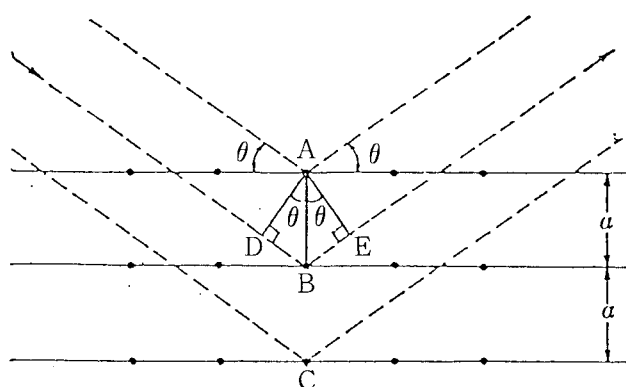


図 31 Bragg 反射条件

電子や中性子なども波動性を示すことから、一定の波長をもつこれらの粒子線を用いることにより回折現象を測定することができる。電子はあまり結晶の内部へ深く入りこまないで、表面や薄膜の性質、吸着現象の研究などに大きく貢献する。中性子は電荷をもたないため結晶の内部まで透過する。また磁気モーメントをもっているため磁性体の研究に用いられる。しかし、陽子によっても回折されるので、X線や電子線などでは正確な結果を得ることが困難な結晶中の水素原子の位置の決定にも使われる。



## 8. 工業材料としてのファインセラミックス

### (1) 機械材料

セラミックスは機械材料として最も広く使用されており、特にセラミックスの高温、強度に優れた特性が注目されている。

#### ① 強度

セラミックス材料の中でも特に炭素繊維、炭化ケイ素繊維、アルミナなどは、引張り強さ、剛性、高弾性、耐熱性にきわめて優れており、比重も金属に比べはるかに小さい。

このような特性を持つことから、軽量で強度に優れた素材を必要とする航空機、ロケット、人工衛星の機体材料に用いられる。

また、大手自動車メーカーは自動車の軽量化、省燃費化などのため、車体材料にセラミックスを用いる研究が進められている。

#### ② 高温強度

現在最も注目されている特性である。石油資源に限界がとられ始め省エネルギーが重大な課題となっている。省エネルギー化には、燃焼装置、熱機関の熱効率を上げることにかかっており、そのため、燃焼温度を上げる必要がある。

しかし、合金鋼も素材として用いた場合、その使用温度は700～800℃程度と限られてしまう。そこで発電用、自動車用、航空機のタービンブレードなどの部品として1,500℃もの高温に耐えうる、窒化ケイ素、炭化ケイ素、サイアロンなどが素材として注目されている。

#### ③ 硬度

セラミックスの組成、微構造の制御を十分に行うことにより、多結晶焼結体は非常に高い硬度、抗折性が得られるようになった。このような材料はバイトの刃などに使用され、金属材料やセラミックス材料の研削、研磨および硬岩石や金属鉱石などの掘削、ボーリングに利用される。これらの素材としては、アルミナ、炭化ケイ素、人工ダイヤモンド、窒化ホウ素、炭化チタン、窒化チタンなどが微粒状、コーティング材焼結体などとして広く用いられる。

#### ④ 潤滑機能

セラミックスの中で窒化ホウ素、二硫化モリブデン、黒鉛、フッ化炭素などは、高温で非常に優れた潤滑特性を示し、最も優れた潤滑剤として使用されている。

### (2) 電気・電子材料

セラミックスの性質の中でも電氣的性質は古くから利用されており、近年、さらにその応用範囲が広がってきている。

#### ① 導電性

セラミックスの導電性は電気炉、太陽熱電子直接発電装置、MHD発電装置の抵抗発熱体や電極材料にSiCやZrO<sub>2</sub>などが使用されている。さらにイオン伝導性ZrO<sub>2</sub>は、高感度の酸素センサとしてエンジンの排気中の酸素分圧を測定し、燃料と空気の比を最適な割合にするための制御に用いられている。

## ② 半 導 体

半導性をもつセラミックスとして $\text{Cu}_2\text{O}$ は交流を直流に変換する整流器として使われた最初の材料である。 $\text{SiC}$ セラミックスも抵抗加熱素子として広く使用されている。最近その応用範囲も広がり、安定化 $\text{ZrO}_2$ などは精密な温度センサとして、布団乾燥器やヘヤードライヤーなどのサーミスタとしてはいわゆるPTCなどが使用されている。さらに、非線形半導体である $\text{CdS} \cdot \text{Cu}_2\text{S}$ は太陽電池に、酸化亜鉛、酸化ビスマスが定電圧装置のバリスタにそれぞれ用いられる。また、酸化スズや酸化亜鉛はガス吸着半導体であり、微量の各種ガスを検出するガスセンサに利用されている。

## ③ 絶 縁 性

電気絶縁としてセラミックスは高圧電力用の碍子、碍管から始まった。高圧碍子は鉄塔間に張られた導線の重量を支え、風雪、気温の激変に耐えられる強度と高い信頼性が要求される部品であり、それに応用できる材料としてセラミックスが選ばれたのである。

近年においては、成分、組成などが一層向上し、IC基板やそのパッケージとしてアルミナやサファイアなどが用いられている。

## ④ 圧 電 性

圧電性を示す材料は $\text{BaTiO}_3$ を中心として存在しており、電子回路用コンデンサとして以前から広く使用されている。近年においては、このような強誘電体セラミックスはマイクロホン、歪ゲージ、加速度計、超音波機器、水中音波探知器のトランスデューサーとして広く使用されている。さらにバンドパスフィルターとしても利用されており、セラミックトランスデューサーは超音波加工機や超音波非破壊検査にも用いられる。

## (3) 光学材料

光通信やレーザーによる加工、さらには太陽エネルギーの利用などにおいて光学材料は、その利用が広がっている。

### ① 光吸収材料

建築物や輸送機関の省エネルギーをはかるため熱線吸収ガラスが開発された。熱線吸収ガラスはリン酸塩ガラスに鉄を溶かした材料であり、赤外線などの熱線を吸収する素材である。

### ② 感光材料

ガラスの中にハロゲン化銀を溶かした材料であり、光の量を自動的に調節するガラスやディスプレイに使用されるフォトクロミック・ガラスなどに用いられる。

### ③ けい光材料

ガリウムリン、ガリウムヒ素、レアアース系セラミックスなどの素材を利用し、レーザー光発振、レーザーダイオード、発光ダイオードなど通信、材料加工、核融合、ディスプレイなどで、今後の利用に期待される材料である。

### ④ 集光材料

集光材料としては、窒化チタン、炭化チタン、フッ化カルシウムなどが注目されている。

### ⑤ 透光材料

透光性を利用した材料としては、酸化スズや酸化インジウムを用いた太陽電池、アルミナやマグネ

シウアなどを用いたナトリウム・ランプ用の管体があげられる。

#### ⑥ 透光偏向材料

ランタンやPLZTなどの素材があげられ、光通信用の偏向素子や画像表示装置に用いられる。

#### ⑦ 導光材料

導光材料とは光通信システムや医療用の内視鏡などに使用されるオプティカル・ファイバーである。

### (4) 熱的材料

省エネルギーが重要課題となっている現在、熱機関、窯炉などへの応用が期待されており、さらに集積回路における素子の発生熱に対して、放熱性の優れたセラミックス絶縁材料の開発が進められている。

超高温に耐えられる耐熱材料として炭化ハフニウム（融点 3,887℃）、炭化トリウム（融点 2,625℃）が開発された。

また、高温断熱材としてはチタン酸カリウム繊維、アルミノシリケート繊維など酸化物セラミックス繊維、あるいはアルミナ、ジルコニアなどの微小中空球がある。これらの材料は窯炉、原子炉、核融合炉などに利用されている。

さらに放物性の優れたセラミックスは、LSI（大規模集積回路）チップの基板や、高密度ハイブリッド IC 基板など、放熱が大きな問題となってきた素子への応用が期待されている。

### (5) 原子力関連材料

高温で耐放射線などの過酷な条件に耐えうる素材として、セラミックスが原子力関係において重要な要素となっている。

#### ① 原子炉材料

高温で強度を保持する必要がある核燃料としてウラン、プロトニウム、トリウムの酸化物、炭化物、窒化物セラミックス・ペレットが使用されている。これらのペレットは炭化ケイ素や黒鉛などのセラミックスをコーティングして使用されることが多い。

また、炉心から放出される中性子が外に出るのを防ぐ反射材や減速して核反応の効率化をはかる減速材に黒鉛やベリリアが使用される。さらに、原子炉の出力調整や停止を行うための制御棒材料として炭化ホウ素などが用いられる。

#### ② 核融合材料

将来、理想のエネルギー源となる核融合炉は超高温、真空、中性子照射に耐えうる壁材として、窒化ケイ素、炭化ケイ素、炭化ホウ素、黒鉛などのセラミックスの利用が期待されている。

### (6) 生体材料

生体材料とは人間が病気やけが、老化などの障害のために骨や筋肉、あるいは心臓や腎臓などの器官が正常な働きを行えなくなった場合、これらを人工の材料で修復したり、代替するための材料のことである。以前は歯にセラミックス材料が用いられていただけであったが、近年、骨などの硬組織への応用が著しく発達した。

人体中でのセラミックスを使用するためには以下のような条件を満たす必要がある。

- ① 生体組織との親和性があり，周囲の骨や他の組織と強く結合すること。
- ② 発癌性や組織刺激性などの毒性がなく，人体に有害な作用を及ぼさないこと。
- ③ 弾性や硬度が自然骨と同程度であること。
- ④ 曲げ，引張り，圧縮，せん断などの強度が自然骨より大きく，液体中での疲労が少なく，摩耗に強いこと。
- ⑤ 成形，加工がしやすいこと。

生体材料としてのセラミックスは，バイオナート（生不活性）な材料と，バイオアティブ（生活性）な材料の二つに大別できる。

バイオナートな材料とは，体中でほとんど変化せず化学的に安定な素材である。これには  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，C， $\text{TiO}_2$ ， $\text{Si}_3\text{N}_4$ ， $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系， $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系などの素材が存在する。

また，バイオアティブな材料とは体中で反応，分解，吸収，折出などを生じる素材である。この素材は  $\text{CaO}$ と $\text{P}_2\text{O}_5$ の両成分を含んでいる。

セラミックスの実際の人体への用いられ方は，歯根の代替，骨の欠損部の補てん，折れた骨の固定用板，関節，長骨，顎骨の一部の代替，腱やじん帯，心臓弁の代替などがあげられる。

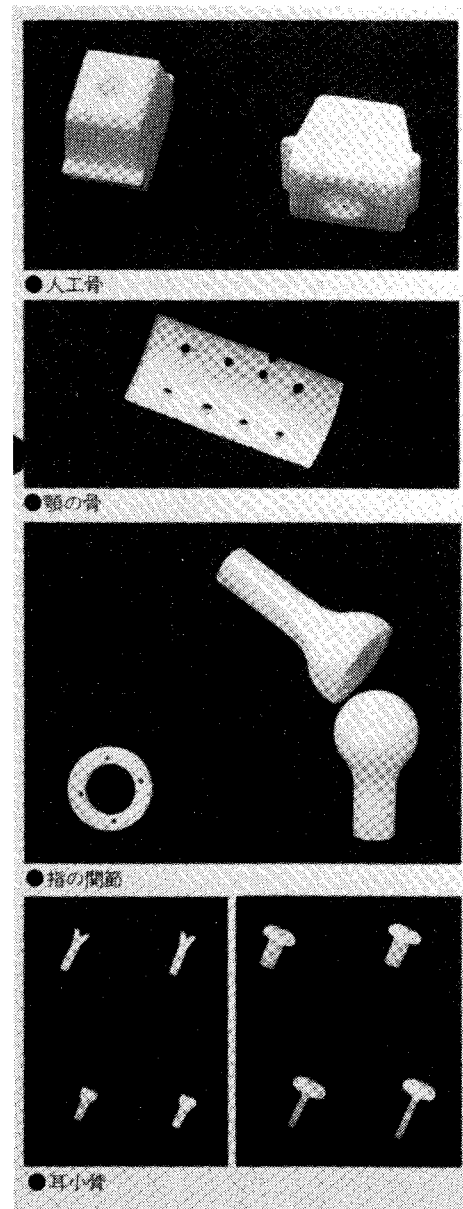


図 32 バイオセラミックス

## 9. セラミックスの加工技術

セラミックスが幾多の優れた定性的機能を持つことは6.に述べられているとおりであるが、これらに定量的機能を与えて部品もしくは製品として完成するためには、形状決め・寸法決めのプロセスが必要である。圧電共振子に例をとると、圧電性は物質の結晶構造から生じるが、寸法・形状が定められなければ共振周波数は決まらないわけである。セラミックスが金属やプラスチックに比べて今まで適用範囲が限られていたのは、形状・寸法の制御が困難だったことによる。このため、潜在する優れた定性的機能を精密に定量化できずにいたのである。

また、セラミックスを構造用材料として、特に機械的用途に使用する場合、どこかの部分で金属部品と接合もしくは嵌合しなければならない。そのときには、金属部品と同程度の精度で加工されていることが要求される。従来の成形・焼結だけではこの精度が達成できないので、焼結後の加工が必要となる。例えば、焼結後の寸法精度は、十分に管理された状態で0.5%程度になっているが、複雑形状部品や新規開発素材では、このレベルに到達しているものは少ないのが現状である。

### (1) セラミックス加工の特異性

構成原子間の結合が金属結合である金属材料に対して、セラミックスでは、イオン結合、共有結合、もしくは両者の混じり合った形の原子結合をとる（3.参照）。そのためガラス、無機単結晶材料、焼結セラミックスなどの無機材料（広義のセラミックス）は、一般に常温ではせん断応力に対する変形抵抗が大きくて、硬い。この高硬度と表裏の関係にあるのが脆さである。

もちろん、硬脆材料と総称しても、非晶質・等方性のガラスに対して、単結晶材料は異方性を持ち、原子密度の大きい面でへき開しやすい。そして多結晶の焼結材料（狭義のセラミックス）は、結晶とマトリックスからなるモザイク組織を持つ複合材料であるため、その性質は、組成と同時に結晶の大きさとか成形方法・焼成条件などによっても複雑に変化する。そのほか、セラミックスが一般に電気の不良導体であることも、適用できる加工法を制約する。

#### ① 加工単位と材料の変形破壊挙動

セラミックスの除去加工もしくは表面仕上げに多用される砥粒加工の基礎として、単粒（1個の砥粒）による材料の変形破壊の様相を眺めてみよう。加工は1個1個の砥粒の変形破壊作用の集成として進行するものであるが、加工点局部の微視的変形破壊の機構は、加工単位（材料が変形もしくは分離除去される大きさ、または加工応力場の広がり）と対象材料の不均質さ（材料に先在する欠陥、または加工によって生じた欠陥）との関係によって異なってくる。例えば図31<sup>1)</sup>において、砥粒によって誘起される応力場の広がり $10\mu\text{m}$ 程度以上であれば、その中にクラック欠陥の含まれる可能性が高くなる。この時、金属ではクラック先端で応力緩和が生じ破壊には結びつきにくい、変形しにくいセラミックスでは、クラック先端における応力集中で脆性破壊が生じる。

より具体的に、先端が球状の模型単粒を脆性材料の典型例であるガラス面に押しつけたときの変形破壊の様子を図32<sup>2)</sup>に示す。先端曲率半径 $r$ や押しつけ力 $P$ で定まる応力場の大小によって脆性挙動から延性挙動に変化することが見られる。すなわち、 $r$ が数 $\mu\text{m}$ 程度より大きい場合、応力一ひずみ状態がある臨界値を超えると、接触面の外縁付近にリング状の割れが生じ、割れはほぼ円錐状に延び

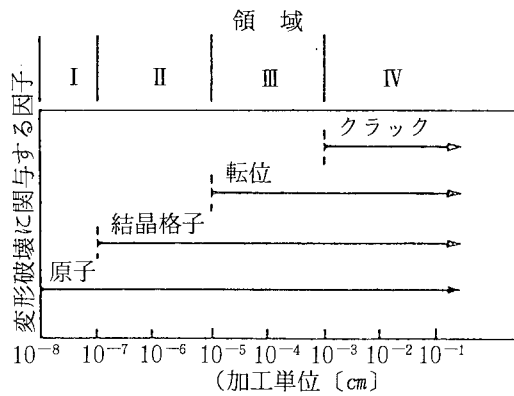


図 33 加工単位による変形破壊関与因子の違い (吉川)

r, p	ガラス(脆性)	金属(延性)
r (圧子先端の曲率半径): 大	弾性ひずみ	塑性ひずみ 弾性ひずみ
r: 小	塑性ひずみ	塑性ひずみ
p: 小	割れ 塑性ひずみ	塑性ひずみ
p: 大	割れ	塑性ひずみ

図 34 球面圧子押し付けによる変形・破壊の様式 (谷口)

る (円錐割れ)。荷重を急に取り除くと、割れの肩部が離脱することがある。

r が小さく、かつ p が適当に小さくて、加工単位が図 33 のクラック関与領域より小さい時には、割れは生ぜず、金属に似た挙動を呈する。さらに荷重が増大すると縦割れ (median crack) が生じ、これが成長して表面に抜けると、上方から見て放射状の割れ (radial crack) となる。試料内部で側方に広がった横割れ (lateral crack) は荷重を除いた時に発生することが多く、放射状割れとつながって碎片として離脱することがある。

以上はガラスについてであるが、単結晶材料に“円錐割れ”が生じる場合には、割れの進展方向は劈開面に支配される。例えばダイヤモンド (111) 面に球面圧子を押しつけたとき、リング状の割れの代わりに六角状の割れとなる。

## ② 粗加工の機構

工業的に広く用いられる研削を例にとって、セラミックス加工における砥粒の作用を説明しよう。図 35<sup>3)</sup> は加工単位が比較的大きい場合の例で、高出力のマイクロフラッシュ (閃光持続時間 0.8 μs, 出力 10 J) を用いて、研削チップ生成の瞬間を撮影した結果である。鋼の研削では連続形のチップが見られるのに対して、セラミックス類の場合には粉状のチップが加工面から飛散している。この粉状チップが砥粒進行方向へ出るのは当然であるが、砥粒通過後の加工面から飛び出しているのも見られる。

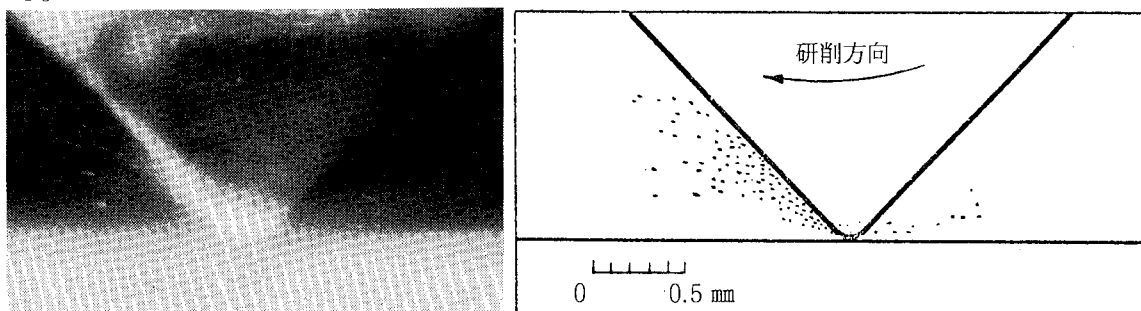


図 35 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶の単粒研削によるチップ排出状況 (今中ら)  
研削速度: 12.7m/s, 加工物送り速度: 0.042m/s, 切込み: 3~4 μm

この現象は、研削時に砥粒との接触応力によって加工面にクラックが生じ、砥粒通過後、応力の急激な解放によってクラックの肩部が押し上げられ碎片として離脱するものと解釈される。セラミックスなどの硬脆材料の粗研削における砥粒の作用を模式的に表すと図36のようになるかと思われる。

ところで、先にも述べたように、材料の除去機構は加工単位

の大きさによって変わる。砥粒先端が尖鋭で砥粒切込み深さもしくは分担荷重が適当に小さい時には、それらがある程度大きい場合のチップと異なって、せん断破壊によると考えられるチップの生ずることもある。

## (2) 加工法の分類と特徴

加工とは、“材料に一定のエネルギーを与えて、われわれの必要とする情報(形状、寸法、表面あらさ、物性など)を記憶固定させるプロセス”とも定義できるが、現用のセラミックスの加工法を、加工エネルギーの与え方によって分類すると、表4のようになる。これらのうち、生産性の点で工業的に広く用いられているのは力学的加工法である。特にダイヤモンド砥石による研削と、ラッピング、ポリシングが多く使われている。面仕上げの目的に用いられるのは、表の①～⑥と⑧⑨⑩⑭で、その他の加工法は穴あけ、切断もしくは微細加工などに適用されることが多い。

なお、表4にはそれぞれの加工法の一般的特徴を金属加工の場合も含めて付記してある。およその形状決め(form giving)を能率よくするための粗加工であるか、表面の仕上げ精度が問題になる仕上げ加工であるか、微細加工が必要であるかなど、目的によって加工法を選択する目安になるであろう。

多用される砥粒加工法における工具・加工物の相対位置関係の設定方式について述べておこう。砥粒と加工物の干渉量設定の方式によって、砥粒加工を分類すると

- ① 切込み規制方式(図38)
- ② 加工圧力規制方式(図39)
- ③ 砥粒運動エネルギー規制方式

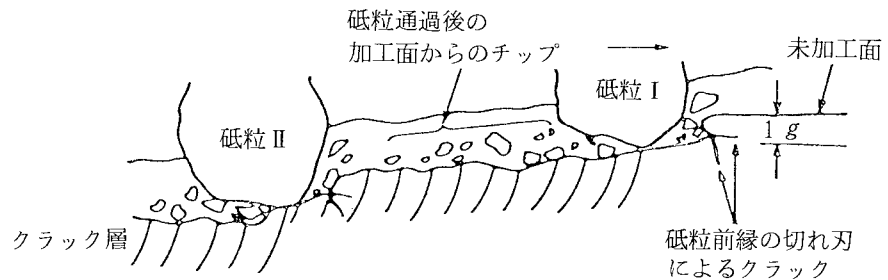


図 36 硬脆材料粗研削における砥粒の作用(今中ら)

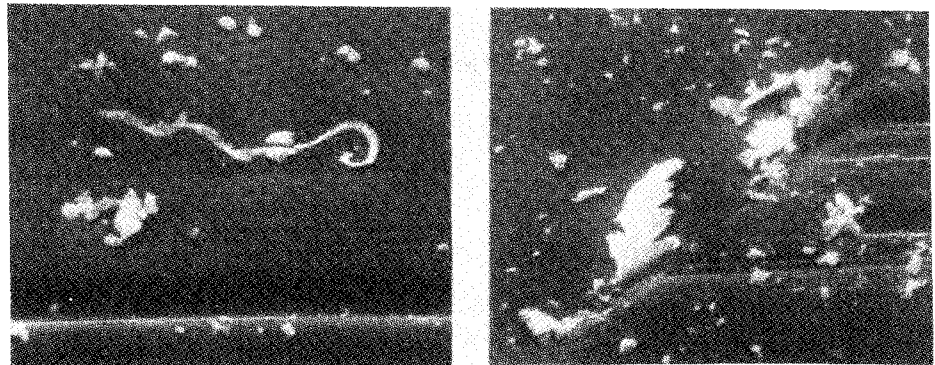


図 37  $Al_2O_3$  単結晶(0001)面の単粒(GC #46)研削によるせん断チップ(今中ら)

に大別できる。

表 4 現用の除去加工法の分類と一般的特徴

供給エネルギーによる分類		特 徴	形 状	寸 法	表 面	形 状	複 雑	微 細	適 用	
			精 度	精 度	あ ら さ	創 成 性	な 曲 面 の 仕 上 げ	加 工	可 能 な 材 料	
力 学 的	砥粒加工	結合砥粒による加工	① 研 削	○	○	○	○		○	
			② ホ ー ニ ン グ	○	△	○			○	
			③ 超 仕 上			○			○	
		散布砥粒による加工	④ 研 磨 布 紙 加 工		△	○	○	△		○
			⑤ バ レ ル 加 工			○		○		○
			⑥ ラ ッ ピ ン グ			○	○	△		○
	単一刃具による加工	⑦ 超 音 波 加 工		△		○			△	
		⑧ ポ リ シ ン グ				◎			○	
		⑨ 粘 弾 性 流 動 加 工				○	△		○	
		⑩ ブ ラ ス ト 加 工					○		○	
		⑪ 切 削 加 工	△	△	△	○				
		⑫ 割 断								
化 学 的	⑬ エ ッ チ ン グ							△		
	⑭ 化 学 研 磨				○	○				
光 化 学 的	⑮ フ ォ ト エ ッ チ ン グ							○		
電 気 化 学 的	⑯ (電 解 研 磨)				○	○				
電 気 的	⑰ 放 電 加 工					○		○		
	⑱ 電 子 ビ ー ム 加 工							○ ◎		
	⑲ イ オ ン 加 工							○ ◎		
	⑳ プ ラ ズ マ 加 工							○		
光 学 的	㉑ レ ー ザ ー 加 工							○ ◎		

◎優, ○良, △可

①は一般の工作機械に用いられる方式で、工作機械の動的精度によって干渉量、ひいては加工精度が定まる(母性原理)。形状創成能に優れ、加工能率が良く、加工精度の再現性に富むなどの特長を持つ。

②は、ラッピングにその例を見るように、平面・球・円筒など比較的単純な形状を加工する場合、工具の形状精度に留意すれば、加工機械の精度以上の加工精度が実現できるという特色がある。

これまで仕上げ加工に多く用いられた理由である。ただし、形状創成能は乏しいと言わざるを得ない。また、作業に比較的長時間を要するという難点もあり、工具1回の通過による除去量も確保しにくい。一般に、加工物と工具とはかなり広い面積で接触する形成が取られ、あらさのきわめて小さい面を得るのに適している。

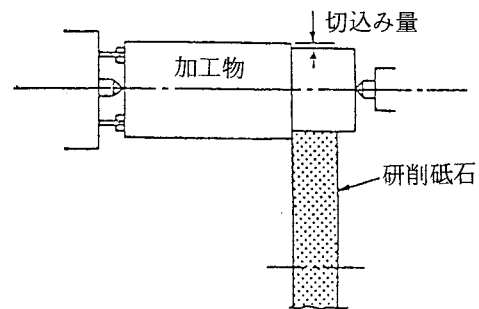


図 38 切込み規制方式の例



③は、ブラスト加工のように、砥粒の質量や速度を変えて、つまり、砥粒の持つ運動エネルギーを変えることによって、加工物への干渉作用を規制する方式である。

また、砥粒加工においては、砥粒の支持形成によって加工特性が変化する。研削砥石あるいはスティック砥石の形に結合するか、遊離砥粒を工具表面に散布した形で使

うか、砥粒が3次元的な運動の自由度を持つか、などによってである。そして、砥粒の保持が剛性的であるか弾性的であるのか、それとも粘弾性的であるかも、砥粒1個当たりの分担荷重や切込み深さに影響し、加工機構を変える。

微細加工が要求される場合には、在来加工法では工具にかかる応力が過大になり、その変形や破壊が避けられないので、加工エネルギーをビームの形で供給することが行われる。例えばレーザー加工とかイオンビーム加工などがこれに相当する。

### (3) 加工にあたっての考え方

セラミックスの加工にあたって、およその形状決め・寸法決めを能率良く行うためには、加工単位を大きくする条件が選ばれる。砥粒加工においては、砥粒当たりの切込み深さや分担荷重を適当に大きくして、砥粒によって誘起される局部的応力場にクラック欠陥が含まれるくらいにし、材料の微小破碎の集積によって加工を進行させている。脆性破壊の場合、破面新生に要する破壊エネルギーは小さく、単位除去量を得るに要する加工エネルギーは、塑性変形などによる場合に比べて格段に小さい。したがってエネルギー的に効率の良い除去が行われるのである。

熱的あるいは化学的方法によらず機械加工によって、仕上げ面あらさを細かく、かつクラック層などの加工層を小さくするためには、材料欠陥（特にクラック欠陥）の分布に比べて加工単位を小さくするように配慮する。具体的には、欠陥分布に比べて格段に小さい先端の砥粒を用い、砥粒に作用する力は、材料に誘起される応力が破壊応力値以下になるようにする。例えばポリシングにおいて、粒径が小さくてそろいの良い砥粒を用いるとか、軟質の弾性もしくは粘弾性に富むポリシャを使うとかで、砥粒当たりの分担荷重を小さくする。

また切込み規制方式の超精密研削で上記を実現するには、研削盤・砥石・研削条件が次の要件を備える必要がある。すなわち、研削盤としては、砥石軸の回転精度、軸一軸受系の剛性、砥石軸頭の位置決め精度などに注意して、 $0.1\ \mu\text{m}$  オーダの切込みが可能であること。砥石は、上記の微小切込みに見合う精度で形直し（ツルーイング）されていること。

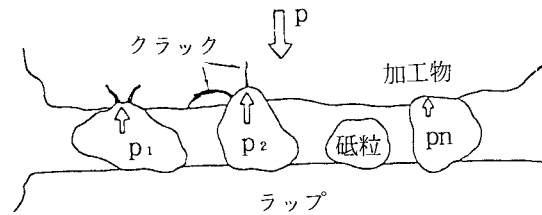


図 39 加工圧力規制方式の例（粗ラッピング）

## 10. セラミックスの将来性

セラミックスに関する概論をこれまでに紹介した。このようなセラミックスが今後どのように発展していくかについて考える。

このような材料について展望する場合には、工学的見地からだけでなく経済的との結び付きを考慮する必要もある。戦後の日本経済を支えたのは鉄であり、また、高度成長の駆動力となったのは合成繊維、プラスチック製品を中心とした高分子化学の発展であった。現在、これらに次ぐ材料として期待されている材料がセラミックスである。

ファインセラミックスで現在最も注目されているものは、ジェットエンジンや発電用、自動車用のガスタービンなど熱機関用の耐熱構造材料としてのセラミックスである。この分野でセラミックスが使えるようになれば、熱効率が大幅に向上し、自動車、航空機が軽量化、小型化されるであろう。しかし、技術的な面から見ただけでも多くの問題点が残されている。セラミックスが熱機関などの耐熱材料として使われるためには、設計技術者が安心してセラミックスをえるような信頼性の高い基礎データが不足している。また、これらのデータを得るためには材料の試験・評価を行う必要があるが、試験・評価方法さえ統一されていない状況である。

しかし、このような状況も徐々に変わろうとしている。省エネルギー、熱機関の高効率化という経済的な要求がますます高まっている現在、耐熱構造材料としてのセ

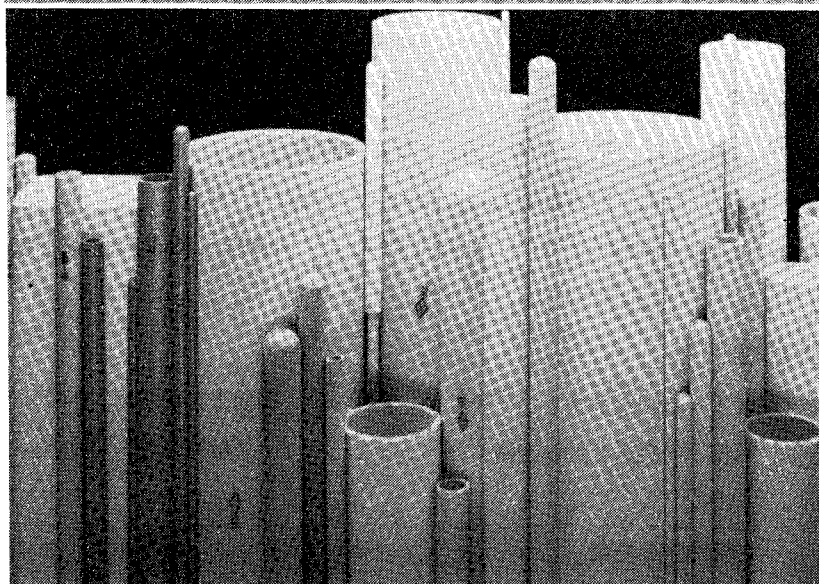
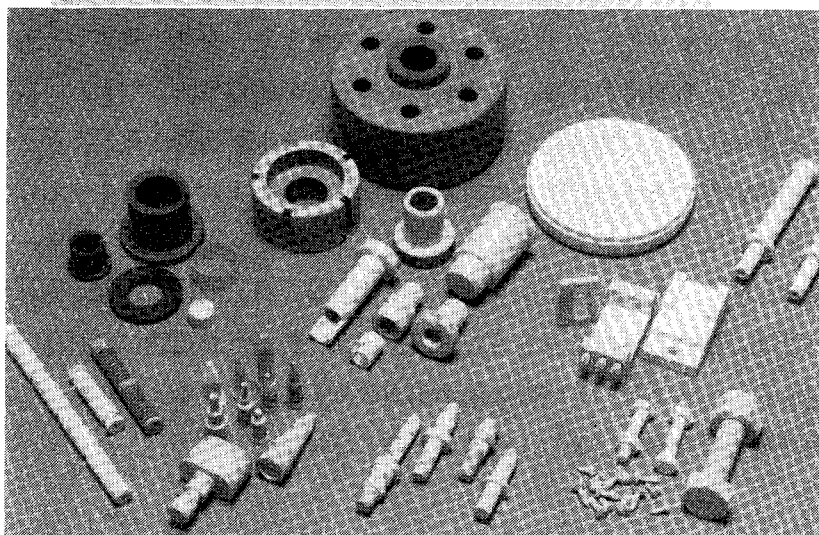
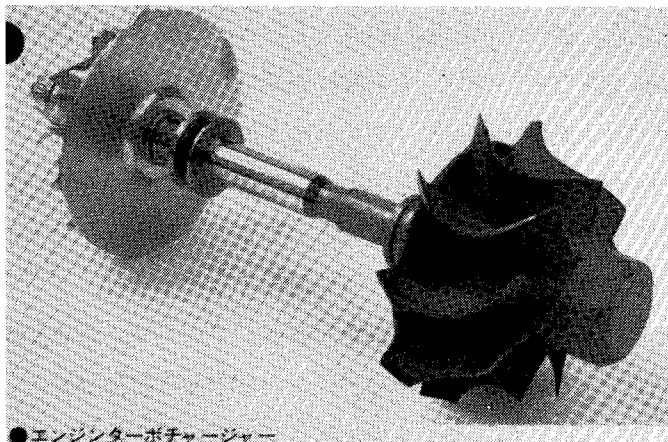


図 40 いろんな分野に使われるファインセラミックス

ラミックスに対する期待も一層高まっている。このため、ムーンライト計画、次世代基盤技術開発制度など国家的な研究開発が始まっている。

電子工学用に応用されるセラミックスすなわち、エレクトロニクセラミックスは現在も最も注目されている分野であり、21世紀においても大きく展開するであろう。この分野では特にセラミックス超電導体が注目されている。このセラミックス超電導体が実用化されると電力関係では、超電導発電機や超電導エネルギー貯蔵装置、送電などの応用が考えられる。高磁界を利用した面では、運輸関係としてリニアモーターカー、電磁推進船などがあり、その他医療関係にも応用が期待される。超電導体の電子素子への応用としてはジョセフソン素子を用いたコンピュータの実用が期待される。

以上は一例であり、この他にも実用範囲は広く、これらが実用化されることにより産業などに革命が起きるのはまちがいないと考えられている。このようなセラミックス超電導体にも問題点はある今後の研究課題としては臨界温度・臨界電流・臨界磁場をそれぞれ高くすることがあげられる。またセラミックス超電導体の欠点である硬さ、もろさなどを解決していくことも大変重要な課題となっている。

バイオセラミックスの分野は現在、人体の骨や歯の代替品として利用されている。このような利用法は、セラミックスの強度、化学的安定性に着目した利用法であり、機能材料としての応用ではない。将来的には、バイオセラミックスとエレクトロニクセラミックスの鏡界であるセラミックスセンサ等の開発が急速に進むことが期待される。このセンサは人体の感覚機能すなわち、視覚、聴覚、味覚、嗅覚、触覚に対応した機能セラミックスの応用分野として大きな市場規模を得ることが期待できる。

このようにセラミックスに対する性能、機能はますます向上することが期待されるため、その材料設計にもコンピュータが導入されるであろう。現在でもデータベース等、コンピュータはセラミックス材料の設計に関し、大きな成果をもたらしているが、将来的には、理論的な考察を含めたコンピュータによる材料設計が確立されるであろう。このような材料設計が可能になれば、所望の材料特性をコンピュータに入力することにより、その製造法が出力されることになる。したがって新しいセラミックスの開発に要する開発費、開発時間は著しく軽減されることになる。

## 引用文献

- 1) 吉川 弘之：精密機械，35，662（1969）。
- 2) 谷口 紀男：材料と加工，共立出版（1974）。
- 3) O. Imanaka et al. : *NBS Special Publication*, No. 348, 37（1972）。

## 参考文献

- a) 今中 治編：セラミック加工ハンドブック，日刊工業新聞社（1987）。
- b) 精密工学会C/P分科会編：ファインセラミックス材料・部品の精密加工技術，第1編，第2編，リアライズ社（1987）。
- c) 同編集委員会編：セラミック加工ハンドブック——基礎から応用事例まで——，建設産業調査会（1987）。