

## セラミックス材料学2019 (1回目) ガイダンスとセラミックス概論



亀川 厚則

kamegawa@mmm.muroran-it.ac.jp

### 2019 セラミックス材料学の講義日程 (予定)

10/3	第1回	ガイダンスとセラミックス概論
10/10	第2回	無機材料化学と結晶構造1:基礎無機化学
10/17	—	月曜日の振り替え講義日(月曜の講義の日です)
10/24	第3回	無機材料化学と結晶構造2:配位数と結晶構造
10/31	第4回	無機材料化学と結晶構造3:固体の微視的構造
11/7	第5回	材料の作製プロセス1:粉体の成形と焼結
11/14	第6回	材料の作製プロセス2:その他プロセス
11/21	第7回	セラミックス材料の機能1:絶縁性と誘電性
11/28	第8回	セラミックス材料の機能2:圧電性・焦電性・強誘電性
12/5	第9回	セラミックス材料の機能3:結晶構造と誘電性
12/12	第10回	セラミックス材料の機能4:光学特性
12/19	第11回	セラミックス材料の機能5:電子伝導性とイオン伝導性
12/26	第12回	その他セラミックス材料の機能と応用
1/9	第13回	セラミックス材料の機械的特性
1/16	第14回	代表的なセラミックス材料
1/23	第15回	まとめ
1/30	第16回	最終試験

## 講義の進め方について

講義、試験には関数電卓を持参すること。

### 教科書

- ・ **工学のための無機材料科学** (サイエンス社)  
片山 恵一ほか著  
→予習、復習用に使用します。
- ・ 講義中は、講義資料をもとに講義を行います。  
講義資料をアップロードしています。  
URL: <http://www3.muroran-it.ac.jp/hydrogen/>  
セラミックス材料学 パスワード:



### 予習、復習について

- ・ 教科書の内容が比較的簡単なため、教科書は専ら予習用とし、講義で要点や詳しい説明をします。WEB講義資料で復習し、本講義内容の理解に務めて下さい。

## 試験について

### 中間試験 (2回程度: 30~60分を予定)

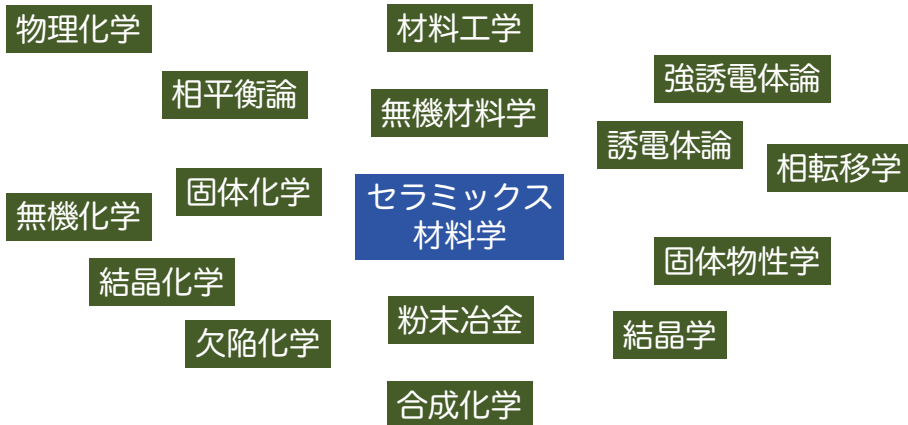
- ・ 試験の出題範囲は、試験実施直前回の授業まで。

### 期末試験 (最終試験): 90分を予定

- ・ 実施予定日: 令和2年1月30日 (予定)
- ・ 小テスト、宿題、中間試験の結果により免除
- ・ 再試験は行わない

やむを得ない理由で試験を受けられない場合は、事前に欠席届を提出してください。試験当日の事情(体調不良など)の場合は、原則として試験後の1週間以内(木曜日まで)に亀川へ連絡し、追試験の可否を問い合わせてください。実施の場合、原則として翌週(木曜)の7, 8時限の間に実施する。

# 学問的な位置関係



# セラミックスとは

**Ceramics** ← Keramos (ギリシア語で陶器)

基本的成分あるいはその大部分が無機非金属物質から構成されている固体 ( $Al_2O_3$ ,  $Si_3N_4$ ,  $SiC$ , ...)

伝統的には、陶磁器、耐火物、ガラス、セメントなど。  
 高度な技術を取入れた先端素材・応用産業においては  
**ファインセラミックス** (ニューセラミックス) と称す。



アメリカなどではAdvanced Ceramicsなどと呼ばれている。

# 金属、プラスチック、セラミックスの比較

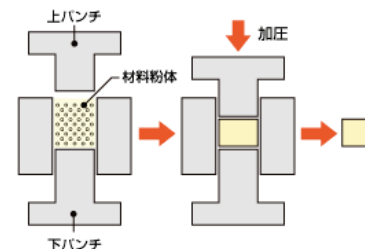
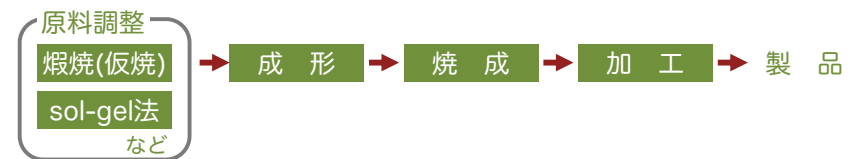
## 化学状態の比較

材料	材料	化学結合
金属	金属	金属結合
プラスチック	非金属・有機物	共有結合 ファン・デル・ワールス結合
セラミックス	非金属・無機物	イオン結合 共有結合

## 物性比較

材料	物性	融点 (°C)	比抵抗 (Ωcm)	モース硬度
金属	Al (アルミニウム)	660	$2.8 \times 10^{-8}$	3以下
セラミックス	$Al_2O_3$ (アルミナ)	2030	$10^{14}$ 以上	9

# 代表的なセラミックスの製造プロセス



# セラミックスの機能と応用

## 1. 電磁氣的機能

### (1)誘電性

- BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> …コンデンサ
- Pb(Fe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)<sub>x</sub>(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> …積層コンデンサ

### (2)圧電性

- Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> …発振子

### (3)半導性

### (4)絶縁性

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, AlN, BeO, BN …回路基板
- 遷移金属酸化物 CoO, MnO, NiO …NTCサーミスタ
- ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> …バリスタ

- SnO<sub>2</sub>, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO …ガスセンサ

- MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> …湿度センサ

### (5)導電性

- SiC, La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> …発熱体
- ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> …酸素センサ

### (6)超電導性

- YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> …90 K
- Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> …110 K
- Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> …125 K

### (7)磁性

- Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> …記憶素子, 磁気ヘッド
- Baフェライト, Srフェライト …磁石材料, 磁気記録媒体

9

# セラミックス材料の大分類

## (1) 酸化物系セラミックス

代表的な材料 (金属酸化物を原料としたもの) :  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (アルミナ), ZrO<sub>2</sub> (ジルコニア), MgO (マグネシア), UO<sub>2</sub> (ウラニア) . . .

## (2) 非酸化物系セラミックス

代表的な材料 (人工的に合成した新しい無機物を原料としたもの) :  
Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (窒化ケイ素), SiC (炭化ケイ素), BN (窒化ホウ素), ZrC (炭化ジルコニウム),

代表的な特性:  
共有結合が支配的であるため、高温強度・脆性に優れる。

11

# セラミックスの機能と応用

## 2. 光学的機能

### (1)透光性

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ThO<sub>2</sub>, MgO …耐熱性窓材

### (2)偏光性

- (PbLa)(ZrTi)O<sub>3</sub> …光変調素子

### (3)赤外線透過性

- MgF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> …赤外線窓材

## 3. 熱的機能

### (1)耐熱性

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub> …耐熱性構造材

### (2)断熱性

- K<sub>2</sub>O · nTiO<sub>2</sub> …断熱材

### (3)伝熱性

- BeO …放熱性絶縁基板

## 4. 機械的機能

### (1)高硬度

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiN, WC, BN …切削工具

### (2)高強度

- SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> …ガスタービン部材

## 5. 生・化学的機能

### (1)耐食性

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO …理化学用磁器

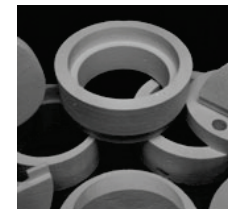
### (2)骨親和性

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> …アパタイト, 人口歯・骨

10

# 酸化物系セラミックス：アルミナAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- ① Alの酸化物を精製・調整し焼結したもの
- ② 電気絶縁性, 耐熱性, 耐食性に優れる
- ③ 電子材料の基板として多用される (IC基板など)
- ④ 耐摩耗性を利用した軸受け, シャフト
- ⑤ 化学的安定性, 生体組織適合性を利用した人工骨, 人工歯, 人工関節などの生体材料
- ⑥ 軽量性とダイヤモンドに次ぐ高硬度
- ⑦ 成形・加工の容易さ (マシナブル・セラミックス)



アルミナ製品

12

## 酸化物系セラミックス：ジルコニア $ZrO_2$

- ← Mg, Ca, 希土類金属等活性金属
- ① 耐熱性と耐食性に優れる (→溶融金属, ガスなどに反応しない)
  - ② 純物質状態では高温での結晶変態に伴う破壊を誘発するため、安定化剤 (酸化カルシウム) を添加して焼結し、安定化ジルコニアとして高温発熱体等に利用  
(→酸素イオン伝導体→固体電解質: 「燃料電池」)
  - ③ キュービックジルコニアは光の屈折率が2.17と天然ダイヤモンドの2.47に近いためダイヤモンドの代用品として用いられている



ジルコニア耐熱材料



Cubic  $ZrO_2$

13

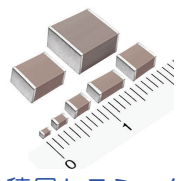
## 他の酸化物系セラミックス

(a) マグネシア  $MgO$

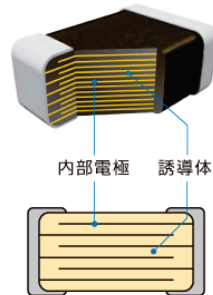
- ① 透過性セラミックスの代表的材料  
(→高圧ナトリウム灯用発光管に利用)
- ② 熱膨張率が大きく、Pt, Niや希土類金属用の溶融用ルツボとして多用

(b) チタニア  $TiO_2$  (cf.修正液, 修正テープ, 白色塗料, 化粧品)  
: 硬度, 引張り強さが顕著に大きい

(c) チタン酸バリウム  $BaTiO_3$   
: 誘電率が大きく、コンデンサ材料の代表的材料として多用



積層セラミックコンデンサとその内部構造



14

## 非酸化物系セラミックス：窒化ケイ素 $Si_3N_4$

- ↗ 高温での変形が金属とは異なり小さい
- ① 熱膨張率が小さくかつ熱伝導率が大いため、熱衝撃に強い

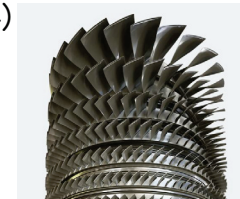
- ↘ 金属と同等
- ② 高温強度は1473Kで約700MPa以上を示すため、各種耐熱材料以外に高温用機械部品材としての応用が期待  
→ 切削工具, ガスタービンの回転軸など  
cf.) Niタービン用基耐熱合金  
: 1366K-300MPa (金属の2倍以上)  
→ ジェット機のタービンブレードの代表材料)

セラミックス高温高強度材料の代表的物質

「セラミックスエンジン材料」



窒化ケイ素製品



窒化ケイ素タービンブレード

## 非酸化物系セラミックス：炭化ケイ素 $SiC$

- ① 伝熱性に優れるため、高性能IC基板に利用
- ② 硬度が高い
- ③  $Si_3N_4$ と同様に耐熱材料として期待
- ④ 抵抗発熱体 (通電により材料自体が高抵抗に起因して発熱し高温になるもの) →セラミックスファンヒーター 溶解用ヒーター
- ⑤ 焼結性が悪い



炭化ケイ素製品

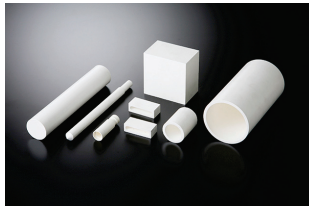


SiC発熱体

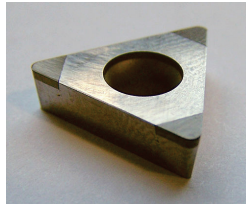
16

# 非酸化物系セラミックス：窒化ホウ素BN

- ① 六方晶 (h-, Hexagonal) , 立方晶 (c-, Cubic) の2つの結晶構造を有する
- ② 実用型としてc-BN (Cubic Boron Nitride) が多用される  
→ ダイヤモンドに次ぐ硬度を有する  
高温下において切削工具材料として期待  
→セラミックス機械構造用材料
- ③ c-BNの製造法：h-BNを2273K-5000気圧の高温・高圧下で焼結
- ④ h-BNは、半導体SiへのB添加 (拡散) 材料や活性金属溶融用ルツボなどに用いられる

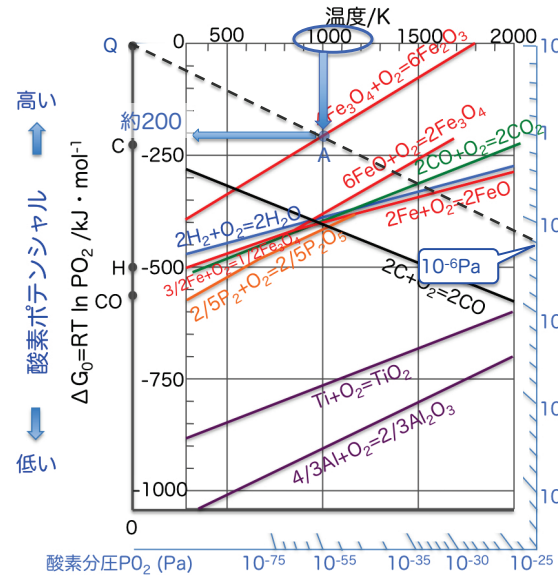


h-BN製品



タングステンカーバイド上にc-BNを焼結した超硬工具 17

# Ellingham diagram(エリンガム図)



## エリンガム図の見方の例

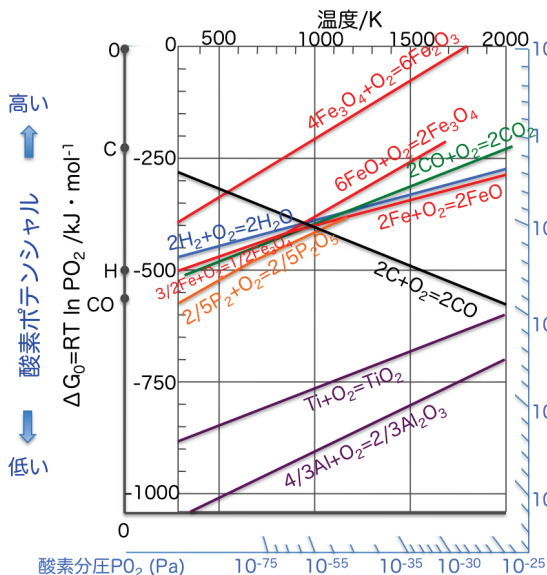


- ① 1000Kでのギブスエネルギー変化は約200kJ · mol<sup>-1</sup>
- ② AとQを結ぶ(破線)延長線上には酸素分圧が10<sup>-6</sup>Paで交差

この反応が1,000Kで10<sup>-6</sup>パスカル (Pa) の酸素分圧のガスと平衡する

酸素分圧が10<sup>-6</sup>Paより高いガスの中では、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が生成する方向に反応  
低いとFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が還元されFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が生成する

# Ellingham diagram(エリンガム図)

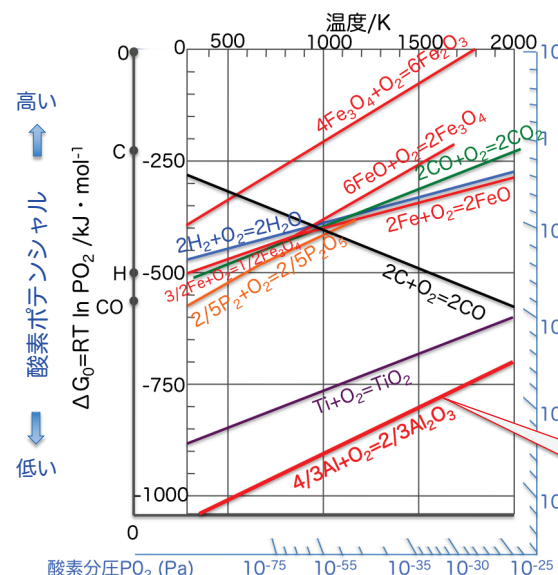


金属酸化物を金属に還元するために、どのような還元剤をどの程度の温度で作用させればよいかを知ることができる。また、ある酸素分圧下において金属が酸化されずに存在できるかを知ることができる。

上の反応ほど金属は還元され易い  
下の反応ほど金属は還元され難い(酸化物が安定)

ほかに硫化物のエリンガム図もある。

# Ellingham diagram(エリンガム図)



## テルミット反応



アルミニウム(酸化物)は他の金属と比較して非常に還元されにくい

# 格子欠陥

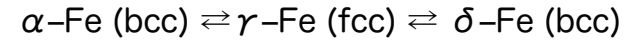
欠陥の次元	欠陥の種類
点欠陥	空孔、格子間原子、不純物原子、 (置換原子、) 帯電空孔 (色中心)
線欠陥	転位 (刃状、らせん状)
面欠陥	結晶粒界、(双晶面、) 積層欠陥、結晶表面
体積欠陥	ボイド

# 転移：同素体と多形

同一な化学組成で異なる結晶構造：

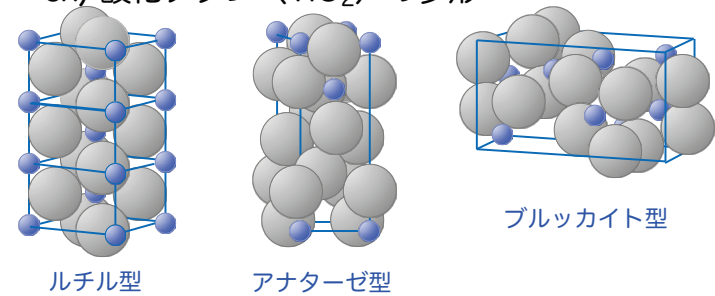
元素単体の場合 **同素体 (allotropy)**

ex) Feの同素変態



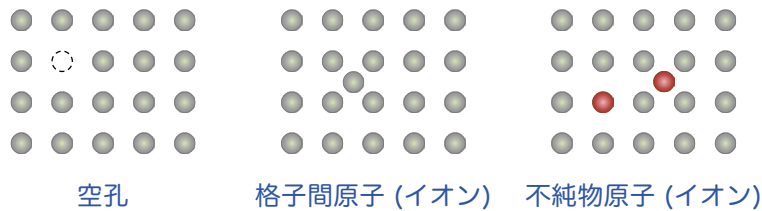
化合物の場合 **多形 (polymorphism)**

ex) 酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) の多形

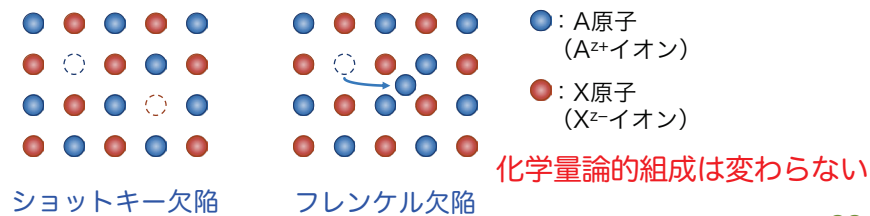


# 点欠陥

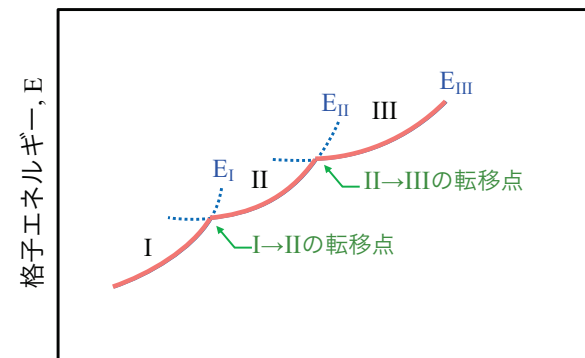
## 点欠陥の分類



## 点欠陥の型例



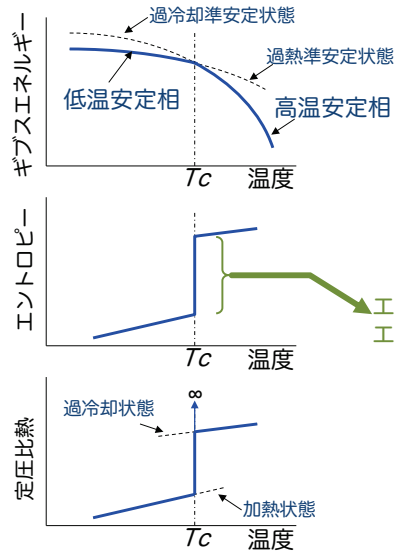
# 転移



因子 (温度, 圧力など)

格子エネルギー変化

# 1 次相転移と熱力学的な理解



## 1 次相転移

例) 氷の融解

$T_c = 0^\circ\text{C}$  : 氷と水の共存状態

低温相と高温相の共存  
⇒ 1 次相転移の特徴!

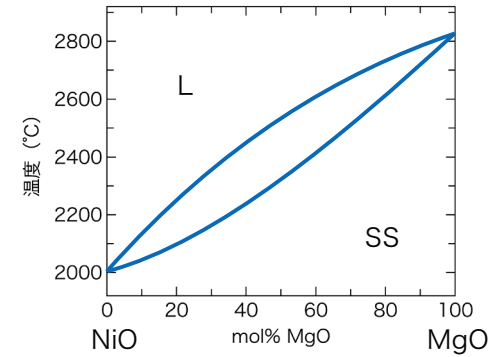
エントロピーが不連続なので、  
エンタルピーも不連続 ⇒ 相転移による  
潜熱

例) 過冷却現象

相転移での熱履歴現象  
(温度変化によるヒステレシス)  
⇒ 1 次相転移の特徴!

25

# 固溶



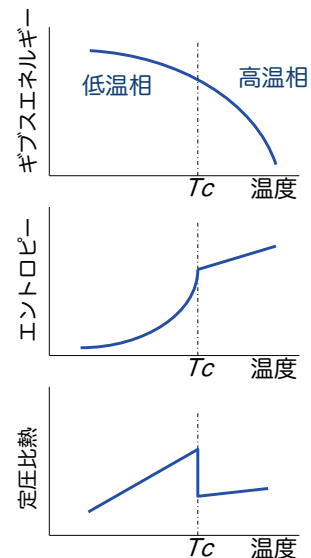
MgO-NiO系状態図  
(連続 [全率] 固溶)

Hume-Rotheryの連続固溶の経験則

- (1) 結晶構造 :  
結晶構造が同じである  
cf) MgO, NiO共にNaCl型
- (2) 原子の大きさ :  
原子半径の差が15%以内である  
cf) イオン半径 :  $\text{Mg}^{2+} = 0.072 \text{ nm}$   
 $\text{Ni}^{2+} = 0.069 \text{ nm}$
- (3) 電気陰性度 :  
電気陰性度がほとんど等しい
- (4) 原子価 :  
原子価が2以上異なるらない

27

# 2 次相転移と熱力学的な理解



## 2 次相転移

ギブスエネルギー :  
相転移温度で滑らかに変化

エントロピー :  $G$  の 1 次微分  
連続的に変化

比熱 :  $G$  の 2 次微分  
不連続

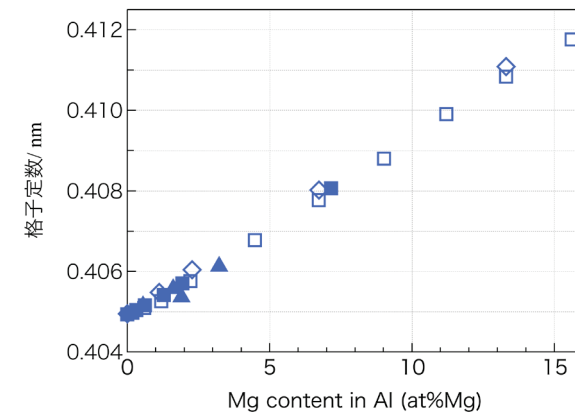
潜熱は生じない!

26

# Vegard則

固溶体の格子定数も組成に対して直線的に変化する。

⇒ 固溶体の化学組成を格子定数から推定することもできる。



Mg固溶量に対する立方晶Alの格子定数

28