

# 無機化学

2013年4月～2013年8月

水曜日1時間目114M講義室

## セラミックス・ガラス

担当教員:福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻

教授 前田史郎

E-mail : [smaeda@u-fukui.ac.jp](mailto:smaeda@u-fukui.ac.jp)

URL : <http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

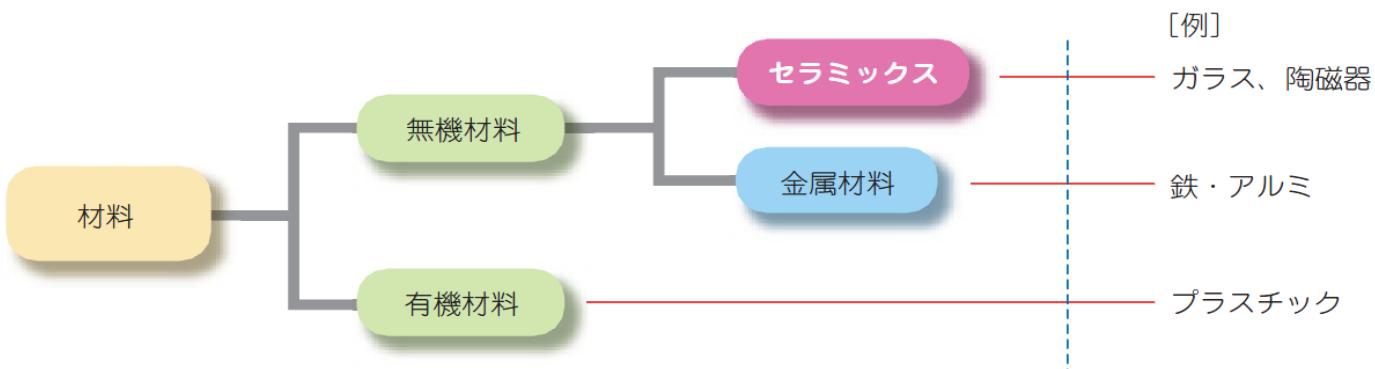
教科書:アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

主に8・9章を解説するとともに10章・11章・12章を概要する

1

### ○セラミックス(ceramics)

セラミックスは、人によって造られた「**非金属・無機・固体・材料**」といえます。材料には、無機材料と有機材料(プラスチックスなど)がありますが、**無機材料の中で金属(鉄や銅など)以外の材料(ガラス、陶磁器など)がセラミックスです**。陶磁器のように昔から使われている材料であるが、先端科学・工学技術を支える基盤材料に移行・展開しています。



物質は、大きく有機物と無機物に分けられます。有機物でできた材料を有機材料、無機物でできた材料を無機材料といいます。

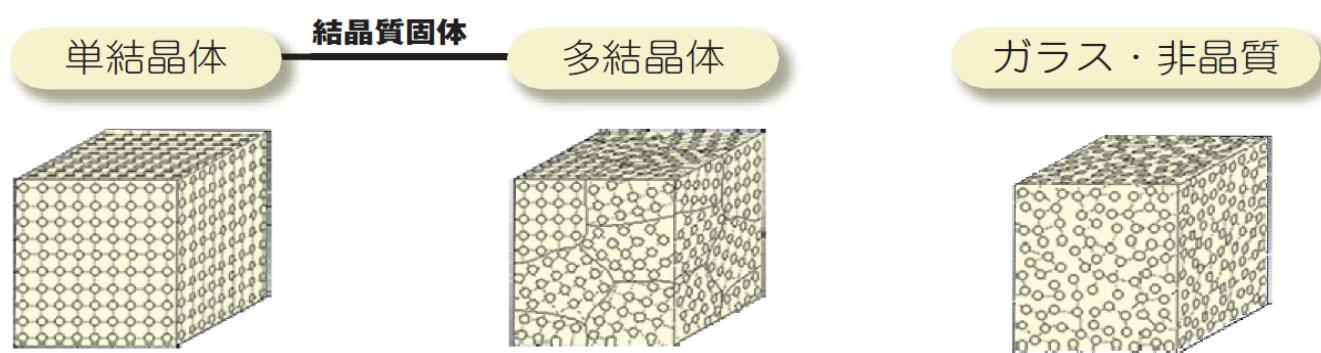
●有機物は、元素としては主に炭素、水素、酸素からできています、窒素、硫黄、リンなども含みます。有機物を構成する原子は、共有結合によって強く結びついています。

●無機物は、金属と非金属に分けられます。金属元素だけからできているものが金属で、金属結合が特徴です。金属以外の無機物でできた材料がセラミックスです。

2種類以上のセラミックス、金属材料、有機材料が組合わさってできている材料は「複合材料」と呼ばれています。

### セラミックスの状態

セラミックスは、その内部の状態、構造(構成原子の並び方)によって次のように分類できます。



●「ガラス・非晶質(アモルファス)」: 原子の並びが、周期性や広い範囲での規則性をもたない固体。

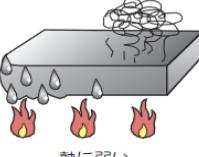
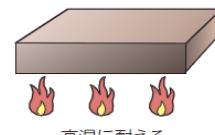
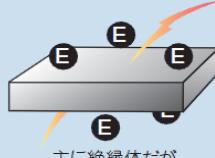
●「結晶質固体」: 原子が、広い範囲を規則正しく一定の周期で配列している固体。单結晶体と多結晶体があります。

**单結晶体**: 端から端まで、構成原子が規則正しく並んでいる固体。

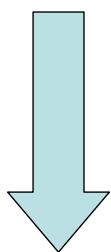
**多結晶体**: 細かい单結晶の粒が集まってできている固体。粉体を焼き固めることによってできる多結晶体は、特に「焼結体」と呼ばれています。

# セラミックスの性質

(金属材料や有機材料との比較)

	有機材料	金属材料	セラミックス
熱的性質	 熱に弱い	 高温に耐える 熱をよく伝える	 超高温に耐える 熱伝導の良いもの悪いものがある
機械的性質	 柔らかく軽い 加工しやすい	 延ばしやすく曲げやすい 加工しやすい	 硬いがもろい 加工しにくい
電気的性質	 電気を通しにくい (絶縁体)	 電気を通しやすい (良導体)	 主に絶縁体だが 多様な電気的性質をもつ

## ニューセラミックスとは？



原料 자체を人工的に合成し、高純度かつ微細・均質化した無機化合物(ファインセラミックス)を精密な製造・加工工程を用いて焼結したもの

- ①高温でも硬い, ②燃えない, ③錆びない, ④圧力を加えると電気を通すなどの優れた機能を有する新しい材料の誕生

※セラミックス原料…

①高純度(:~99.9%以上)

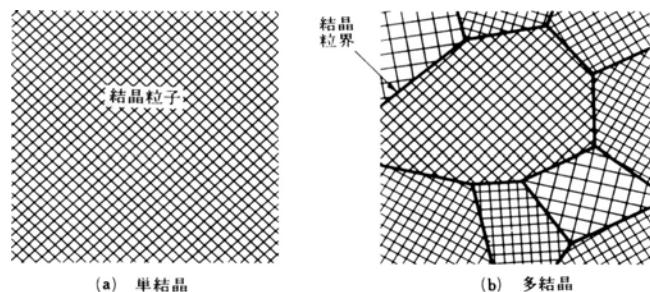
②粒子径の微細化( $0.2\mu m$ 程度)

→粒径の微細化に伴う表面エネルギーの増大を利用して  
焼結性の向上とセラミックス製品自体の緻密化を促進

cf. ファインセラミックス(Fine Ceramics)=微細結晶粒セラミックス

# セラミックスの構造

## ● 単結晶体と多結晶体



図：セラミックスの単結晶と多結晶の構造概念図  
(通常の材料の単結晶と多結晶構造)

(a) 単結晶体…結晶中の原子配列が連続で、一つの面方位のみ有する結晶  
(ex. 半導体Si)

(b) 多結晶体…種々の大きさの結晶粒の集合体で、結晶粒同士の結合界面には結晶粒界(非整合部分)が形成される

## 『セラミックス』の定義…『非金属無機固体材料』

元素の分類:(1)金属性元素 (ex. Al, Zr, Ti, Pb など)  
(2)半金属性元素(ex. B, C, Si など)  
(3)非金属性元素(ex. O, N, F, S, Cl など)

### 非金属無機固体材料の定義(分類)

- :①半金属性元素により構成される物質  
(ex. ダイヤモンド, 半導体Si, カーボン繊維, 炭化ケイ素SiC, フラーレンC<sub>60</sub>, カーボンナノチューブ など)
- ②半金属性元素と金属元素及び  
半金属元素と非金属性元素間の化合物  
(ex. 炭化チタンTiC, 窒化ケイ素Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 窒化ホウ素BN など)
- ③金属性元素と非金属性元素間の化合物  
(ex. アルミナAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ジルコニアZrO<sub>2</sub>, シリカSiO<sub>2</sub>, チタニアTiO<sub>2</sub>, 窒化アルミニウムAlN など)

## 金属, プラスチックス, セラミックスの比較

呼 称	材 料	原子間結合
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 ・固体	イオン結合 共有結合

## 金属とセラミックスの物性比較例

材 料	物 性	融 点 [°C]	電 气 比 抵 抗 [Ω cm]	モ ー ス 硬 度
金 属	アルミニウム Al	660	$2.8 \times 10^{-8}$	3 以 下
セラミックス	アルミナ $Al_2O_3$	2,030	$10^{14}$ 以 上	9

## セラミックス

### 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)

:  $Al_2O_3$ (アルミナ),  $ZrO_2$ (ジルコニア),  $MgO$ (マグネシア)…

### 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)

:  $Si_3N_4$ (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), C(ダイヤモンド), 炭素繊維

…フラーレン  $C_{60}$   
 カーボンナノチューブ

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  
 セラミックス最大の弱点

## 1. 酸化物系セラミックス

### 1-1. アルミナ $\text{Al}_2\text{O}_3$

- ①AI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、ICパッケージ)
- 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)

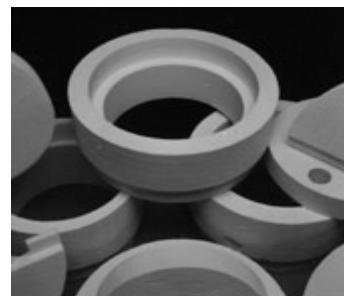


図 アルミナ製品

### 1-2. ジルコニア $\text{ZrO}_2$

- 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)  
Mg,Ca,希土類金属等活性金属
- 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CZ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



図 ジルコニア耐熱材料



図 Cubic ZrO<sub>2</sub>

## 2-1. 窒化ケイ素 $\text{Si}_3\text{N}_4$

高温での変形が金属とは異なり小さい  
金属と同等

①熱膨張率が小さく、かつ熱伝導率が大きいため、熱衝撃に強い  
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  
(ジェット機のタービンブレード …金属の2倍以上  
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」

## 2-2. 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硬度が大きい
- ③ $\text{Si}_3\text{N}_4$ 同様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

## 2-3. 窒化ホウ素 BN

- ①六方晶、立方晶の2つの結晶構造を有する
- ②実用型としてcBN(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

## ガラス(glass)とは？

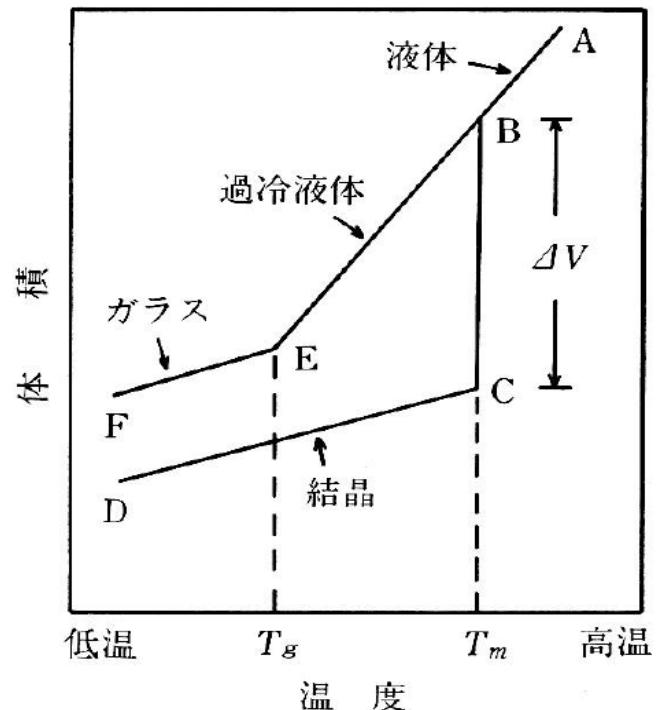
溶融した液体を急冷させて、結晶化させずに、過冷却状態のままで固化させた無機物をガラスという。

ガラスは固体であるが、他の固体材料、例えば金属やセラミックスとは全く異なった構造を持つ。それはガラスが「非晶質」であり、他の固体材料は「結晶質」であることである。結晶質とはその物質を構成する原子(分子)が規則正しく配列した構造を持つ。これは高温で液体であった物質が温度が下がるにつれ規則的な構造をとった方が安定になり、そのため凝固点において構成原子(分子)が再配列して結晶質となるためである。

しかし液体の粘度が高い場合には冷却が速いと再配列に十分な時間がなく、液体に似たランダムな構造をとる。これがガラスである。すなわち結晶は平衡状態にあるのに対し、ガラスは非平衡のまま液体が過冷却され、固体となったものである。

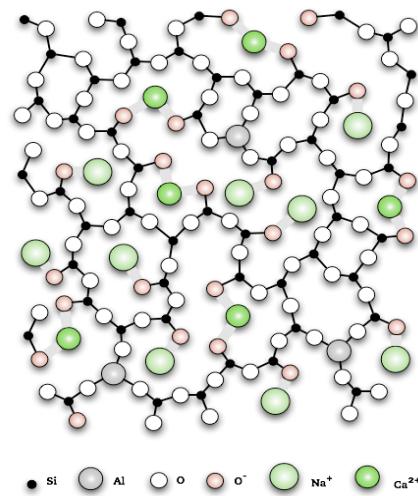
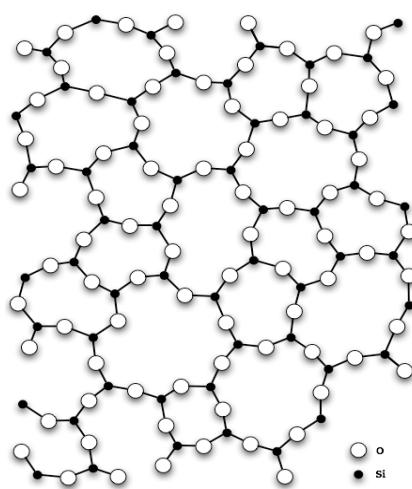
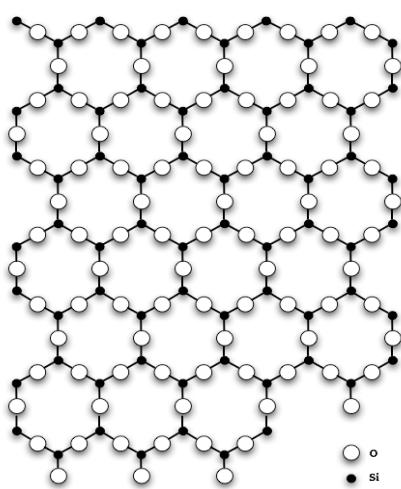
結晶は、原子や分子が規則性を持って配列された物質であり、また非晶質は原子や分子の配列が規則性を持っていないことを示す。ある組成において、最もエネルギー的に安定なものが結晶であり、結晶にならない非平衡状態にあるものを非晶質という。

ガラスは加熱されると融点 ( $T_m$ ) 以上の温度では液体になる(状態A)。これらの融液がゆっくりと冷却されると、原子や分子が規則的に配列して結晶化が起こる(状態B)。この温度は融点とか凝固点などと呼ばれる。結晶化は融液がさらに徐冷されると起こるが、このとき急激な体積の減少(B→C)が起こる。しかし、融液が適当な条件で比較的早く冷却される場合には、融点 ( $T_m$ ) に達しても原子や分子の配列が起こりにくく、結晶にならず液体のまま過冷却される。これを過冷却液体と呼ぶ。



液体の冷却が進むと粘度は徐々に増加し(状態B→E)、さらに冷却が進むと固体状態になる。この温度をガラス転移点 (glass transition temperature :  $T_g$ ) と呼ぶ。ガラス転移点は過冷却液体がガラス状態に変わる温度で、一般的には熱膨張曲線の解析から求められる。

## ガラスの構造



石英( $\text{SiO}_2$ )では、ケイ素(Si)原子と酸素(O)原子とが六角形に並んだ構造をしている。石英の結晶である水晶は六角形である。石英ガラスは石英を溶融して冷やしたもので、六角形の結晶構造は崩れているが網目構造は維持されている。石英ガラスはアモルファス固体である。ソーダ石灰ガラスは“普通のガラス”であり、石英ガラスの結合がところどころで切れて $\text{Na}^+$ と $\text{Ca}^{2+}$ が入り込んだ構造をしている。石英ガラスより融点が低いので製造や加工が容易である。

## ガラスの種類

我々が日常目にするガラスは全て酸化物から成っており、その多くはケイ酸塩ガラスである。シリカ( $\text{SiO}_2$ )は単独でガラス化し、シリカ(石英)ガラスとなる。シリカガラスは耐化学性、耐熱・耐熱衝撃性、紫外線透過性など多くの点で優れており、代表的な特殊ガラスである。板ガラスやびんガラスのような実用ガラスの多くは多成分系のケイ酸塩ガラスであり、シリカに種々の酸化物( $\text{Na}_2\text{O}, \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3 \cdots$ )を添加して溶融温度を下げつつ、各添加物の特徴を反映させている。

$\text{B}_2\text{O}_3$ を主成分とするホウ酸塩ガラスはケイ酸塩ガラスに比べて溶融温度が低く作り易いが、耐化学性に劣るため特殊な用途にのみ用いられる。用途としては中性子線吸収ガラスや接着用ガラスなどである。

## 代表的なガラスの組成と化学的性質

### 1. シリカガラス (石英ガラス, $\text{SiO}_2$ )

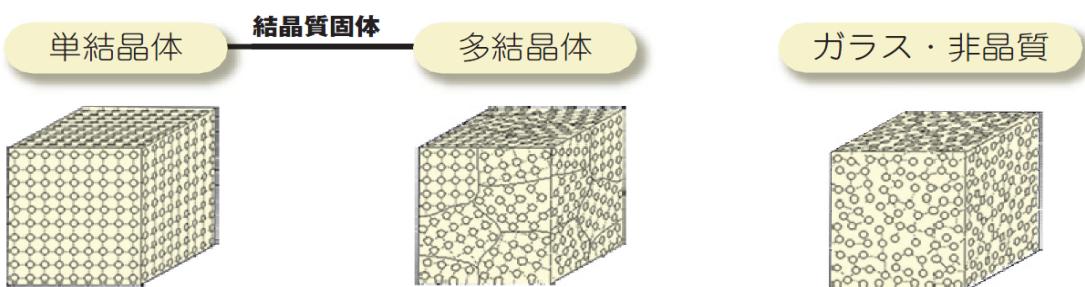
シリカガラスは網目形成酸化物単独の1成分ガラスの中で唯一の実用ガラスである。溶融に極めて高温(2000°C以上)を要し実用ガラスとしては高価であるが、化学的耐久性、耐熱性、耐熱衝撃性など多くの優れた部分を持ち合わせており、特殊ガラスとして用いられている。

## 2. ソーダ石灰シリカガラス ( $\text{Na}_2\text{O}\text{-CaO-SiO}_2$ )

大量使用の実用ガラス(容器ガラス・板ガラスなど)は、一般的に大部分が多成分ケイ酸塩ガラスであり、 $\text{SiO}_2$ 原料の珪砂、珪石粉を用い、そこに他の修飾酸化物を添加し作られる。他の修飾酸化物を添加することにより、溶融時極めて高温を要した $\text{SiO}_2$ 単独のものと比べ、溶融温度を下げながら各修飾酸化物の特徴を活かしたガラスを作ることができる。実用ガラスは生産に適したソーダ石灰シリカガラスが用いられる。

### ガラスの特徴 (1)透明である

物体が透明であるためには「可視光を吸収しない」だけでなく「可視光を散乱しない」ことが必要である。ガラスを構成する主成分である $\text{SiO}_2$ や $\text{B}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$ 等は可視光を吸収せず、また結晶質固体で散乱の原因となる結晶粒界が存在しないため、ガラスは可視光域で透明である。ガラス以外の無機固体材料で透光性を持つのは単結晶と特殊なセラミックスのみであり、それ故ガラスは窓材や容器、光学材料として広く用いられている。



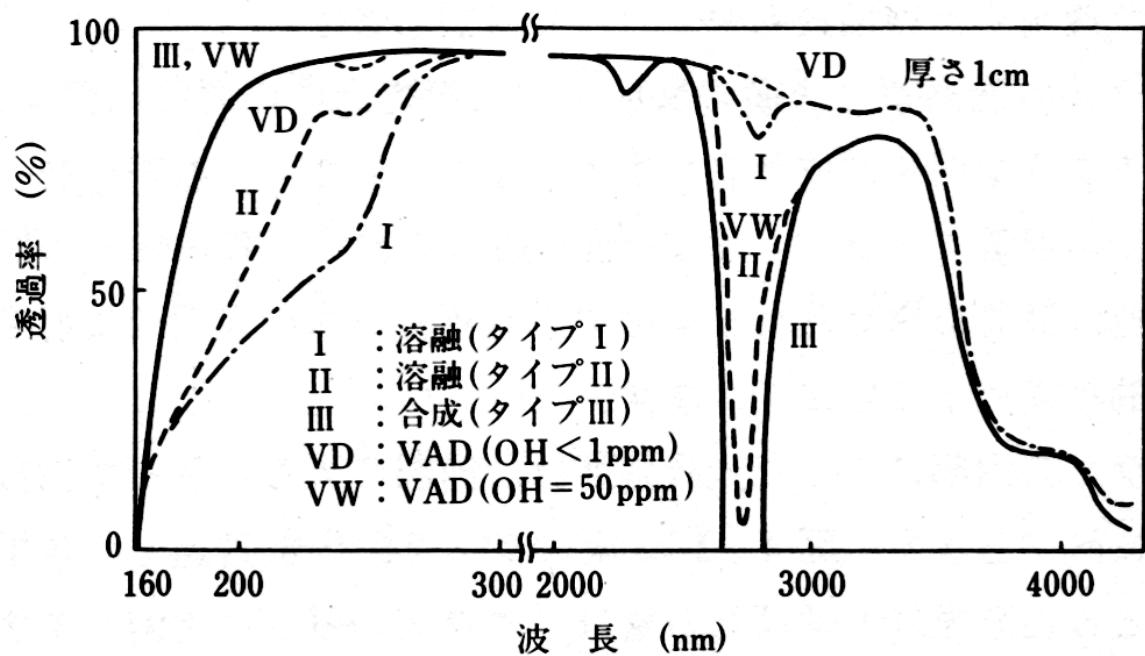


図4.1 各種石英ガラスの透過率の波長依存性

可視光: 400–700nm

## (2) 成形しやすい

ガラスの粘度は温度の上昇にともない連続的に変化するので、温度を制御することにより加工の容易な柔らかさにすることが可能である。そのため吹く、プレスする、引き伸ばす等の様々な加工が可能である。

## (3) 組成・物性の自由度が高い

結晶では一定の化学組成比でなければ一様な固体が得られないが、ガラスは非晶質故に多くの場合、相当の組成変化を与えても一様なガラスが得られる。そのため種々の物質をガラスに混入したりガラスの組成を操作して物性値を制御することが可能である。着色ガラスはこの特性を利用しており、種々の金属元素を添加する事で様々な色のガラスが得られる。

#### (4)熱的・化学的に安定

多くのガラスは $\text{SiO}_2$ を主成分としているため酸や有機溶媒などに侵されず、また酸化物であるため高温でも安定である。従って長期使用上、寸法安定性や信頼性が高い。

#### 小テスト(1)

(1)過冷却液体とは何か、体積の温度変化の図を描いて説明せよ。

物質は、融点( $T_m$ )以上の温度では液体になる(状態A)。これらの融液がゆっくりと冷却されると、原子や分子が規則的に配列して結晶化が起こる(状態B)。結晶化は融液がさらに徐冷されると起こるが、このとき急激な体積の減少( $B \rightarrow C$ )が起こる。しかし融液が適当な条件で比較的早く冷却される場合には、融点( $T_m$ )に達しても原子や分子の配列が起こりにくく、結晶にならず液体のまま過冷却される。これを過冷却液体と呼ぶ。

