

セラミックスの キャラクターゼーション技術

社団法人 日本セラミックス協会

セラミックス基礎工学講座小委員会

委員長

安井 至 東京大学生産技術研究所

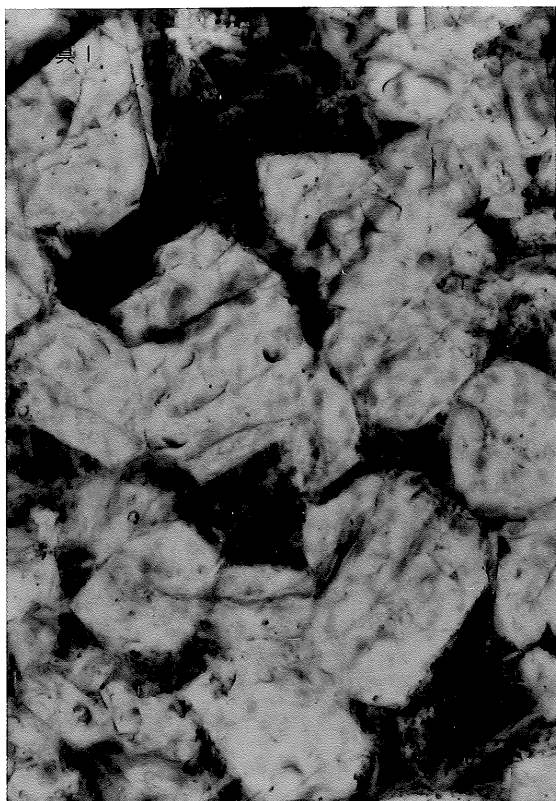
委員

一ノ瀬 昇 早稲田大学理工学部材料工学科
川副 博司 東京工業大学工学部無機材料工学科
大門 正機 東京工業大学工学部無機材料工学科
新田 義孝 財団法人電力中央研究所
水谷 孝三 住友セメント株式会社事業開発部
三友 護 科学技術庁無機材質研究所
安田 榮一 東京工業大学工業材料研究所
山口 喬 慶應義塾大学理工学部応用化学科

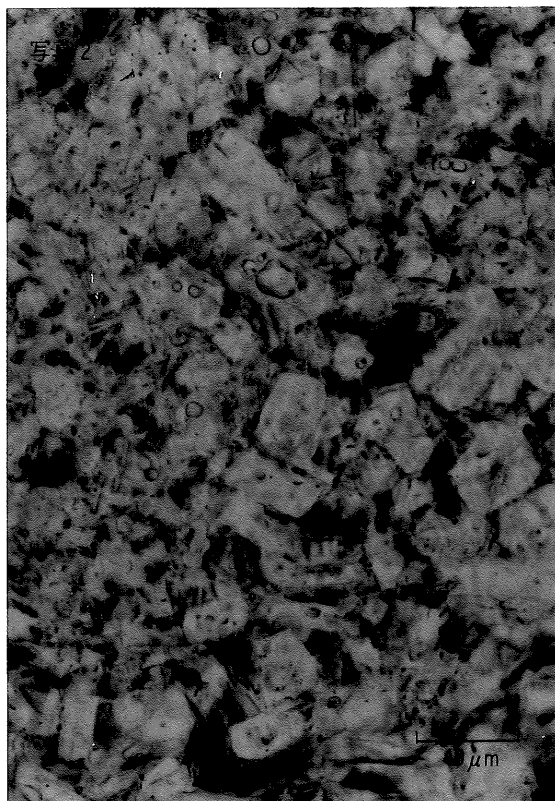
本講座の執筆担当者

阿部 良弘 名古屋工業大学材料工学科
浅井 彪 大阪大学産業科学研究所
浅賀喜与志 東京工業大学工学部無機材料工学科
今川 宏 東洋大学工学部応用化学科
石沢 伸夫 東京工業大学工学部
池田 照樹 日本分光工業株式会社
宇都宮泰造 三井鉱山株式会社中央研究所
岡田 清 東京工業大学工学部無機材料工学科
小野 吉雄 小野田セメント株式会社中央研究所
河合 七雄 大阪大学産業科学研究所
川副 博司 東京工業大学工学部無機材料工学科
木枝 暢夫 東京工業大学工学部
小藤 吉郎 大阪大学産業科学研究所
佐野 博敏 東京都立大学理学部化学科
篠崎 和夫 東京工業大学工学部無機材料工学科
多田 格三 元株式会社東芝総合研究所
大門 正機 東京工業大学工学部無機材料工学科
田賀井篤平 東京大学理学部鉱物学科
柘植 章彦 株式会社東芝総合研究所金属セラミック研究所
中川善兵衛 東京工業大学工業材料研究所
花房 広明 日本電信電話株式会社電気通信研究所
板東 義雄 科学技術庁無機材質研究所
浜野 健也 神奈川大学工学部応用化学科
平尾 修 株式会社東芝総合研究所材料応用技術センター
細野 秀雄 名古屋工業大学材料工学科
星野 芳夫 東京工業大学工業材料研究所
前田 邦裕 株式会社日立製作所日立研究所
三友 護 科学技術庁無機材質研究所
水谷 惟恭 東京工業大学工学部無機材料工学科
森川日出貴 東京工業大学工業材料研究所
安井 至 東京大学生産技術研究所
山口 喬 慶應大学理工学部応用化学科
桜井 修 東京工業大学工学部

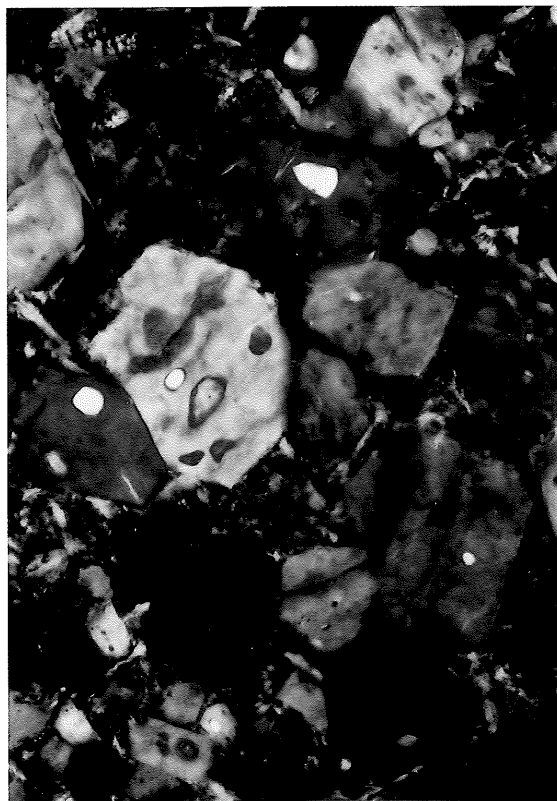
開きニコル



開きニコル



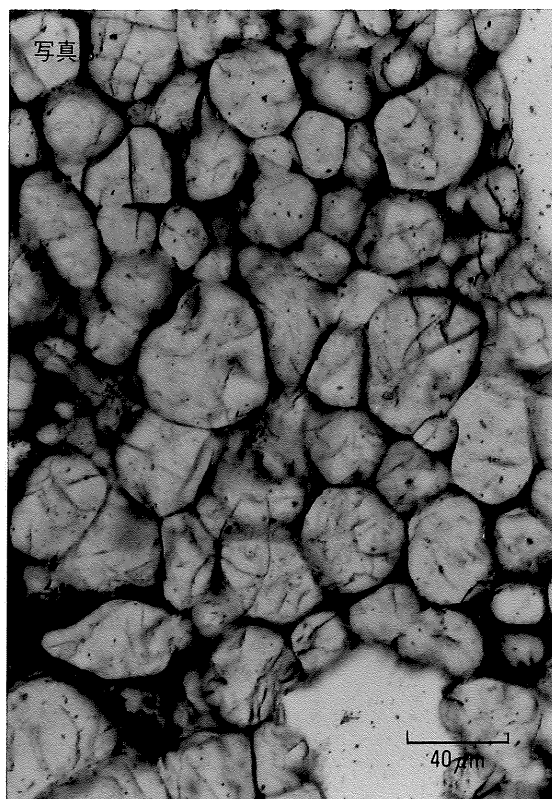
直交ニコル



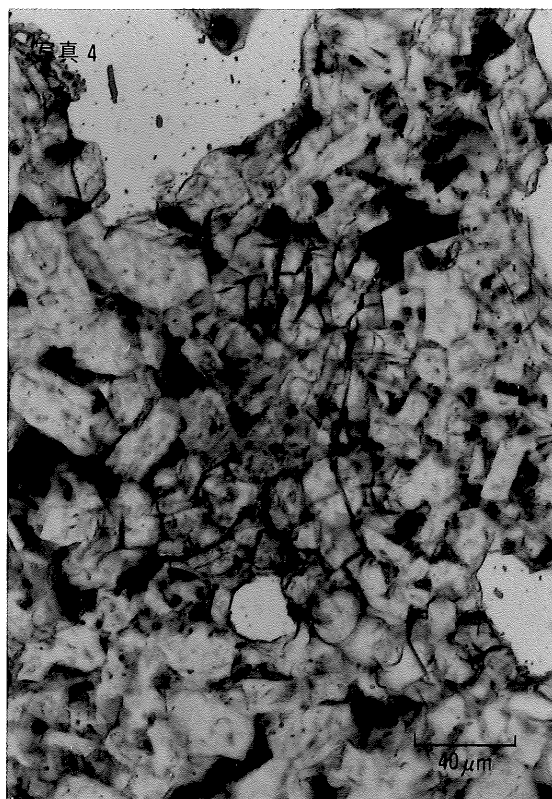
直交ニコル



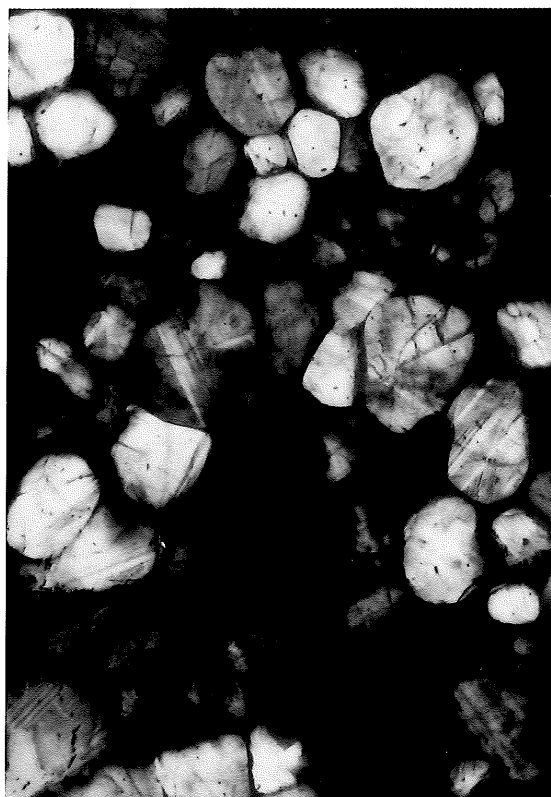
開きニコル



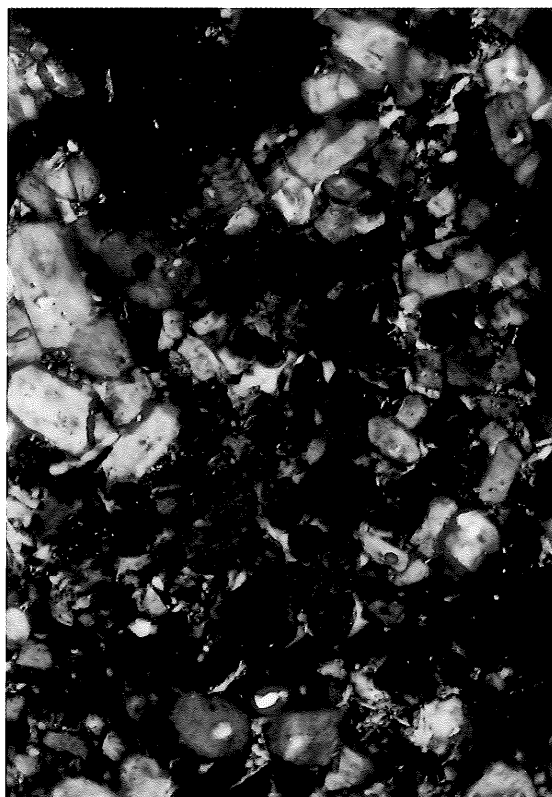
開きニコル

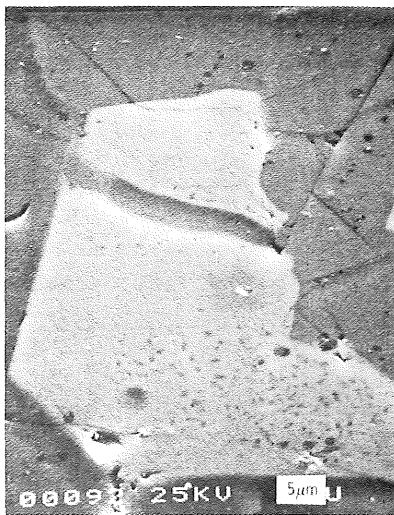


直交ニコル



直交ニコル





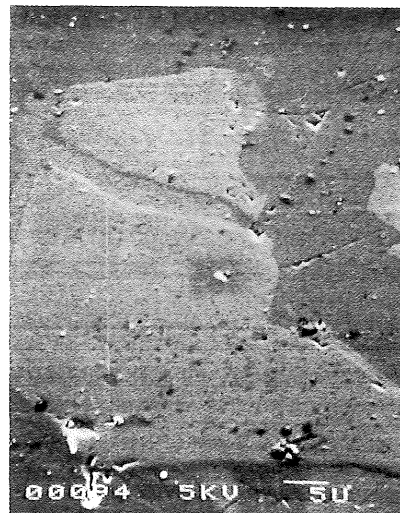
(a) 25 kV, 30° 傾斜, 後段加速 ON



(b) 25 kV, 30° 傾斜, 後段加速 OFF



(c) 25 kV, 水平, 後段加速 ON

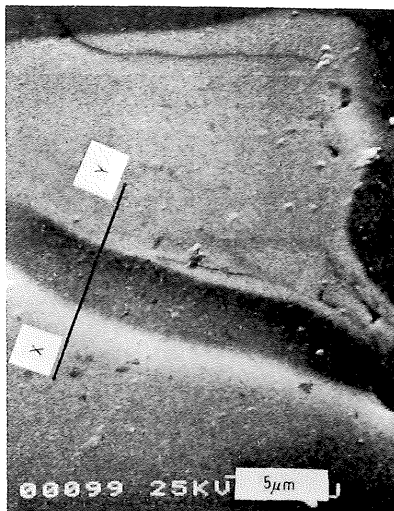


(d) 5 kV, 30° 傾斜, 後段加速 ON

図 15 $\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-MgO}$ 試料の研磨面の SEM 像. (p. 199)

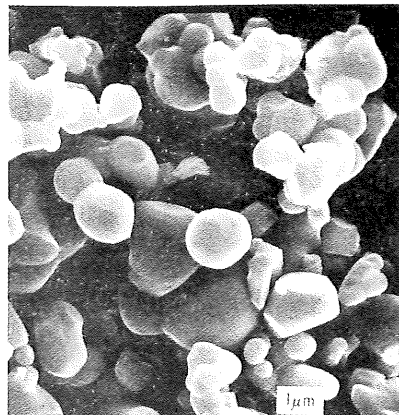
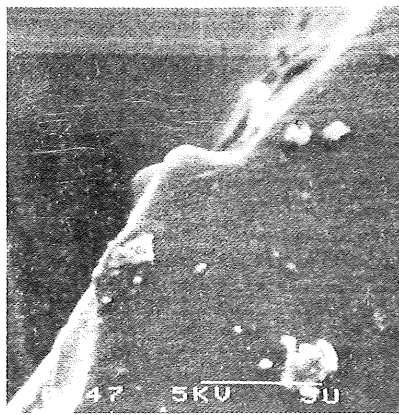
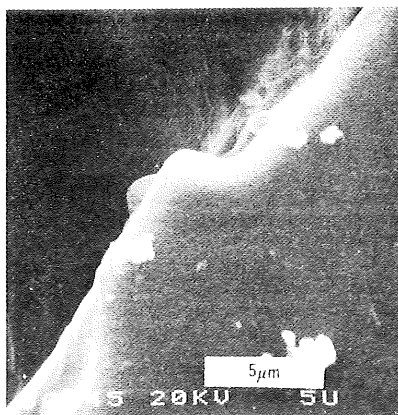
図 16 図 15 (a) と (d) の拡大図. 運河のような部分の深さに注目.
(a) では深く, (d) では浅く見える. (p. 200)

(a)



(d)





(a)

(b)

図 20 エッジ効果の大きな写真 (a) とほとんど見られない写真 (b).
(a) は、20 kV, 傾斜角なし, 後段加速 ON (b) は、5 kV, 傾斜角なし, 後段加速 ON で撮影したもの. (p. 201)

図 21 粒子状サンプルに見られるエッジ効果. 試料 BaTiO_3 . $1 \mu\text{m}$ 以下の小粒子ほど明るく写っている. (p. 202)

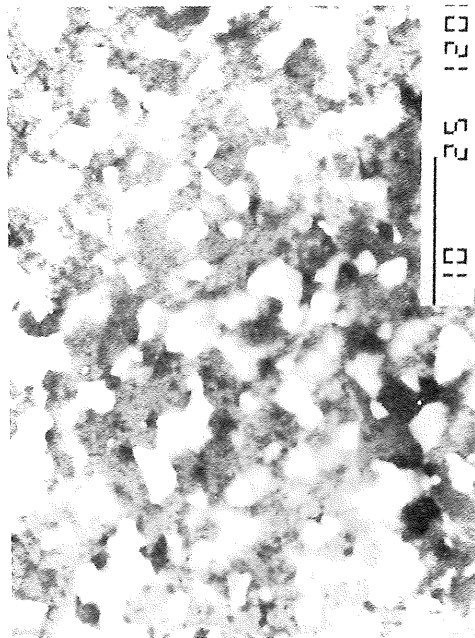
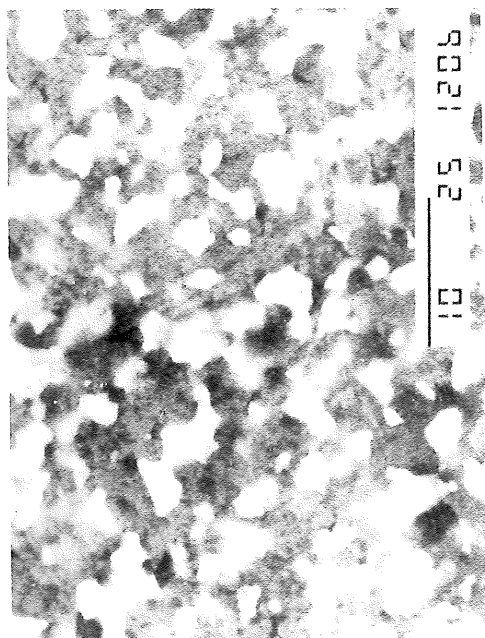
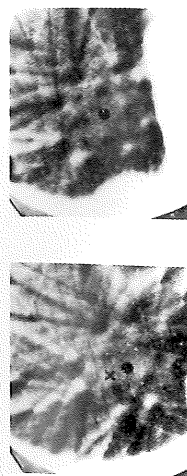
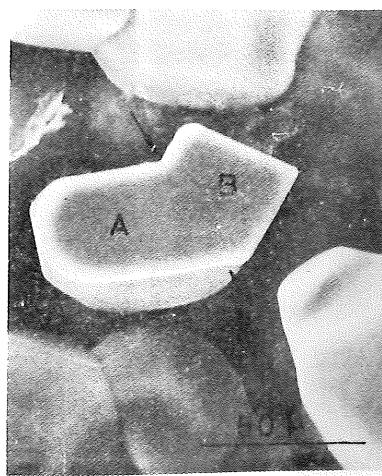
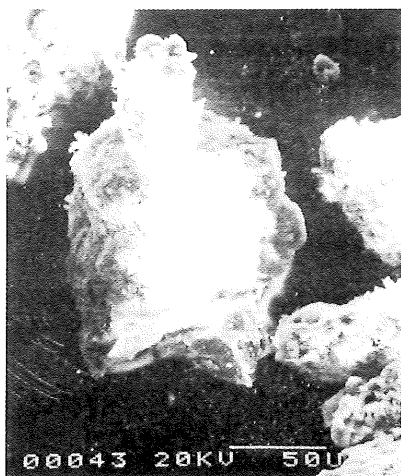


図 24 ステレオ写真の実例. 試料 $\text{ZrB}_2\text{-B}_4\text{C}$ 焼結体の研磨面. 実体鏡でみると、ゼリーのように透明な B_4C 中に ZrB_2 粒子が浮かんでいるように見える.

(写真提供; 旭硝子 (株) 研究開発部 奥宮正太郎氏) (p. 203)

図 23 チャージアップしたときの SEM 像. 真白になって細部は見えなくなっている. (p. 202)

図 26 チャンネリングパターンの実例. 試料は鉄の双晶. A, B におけるチャンネリングパターンを右側に示す. (提供; 東京大学生産技術研究所 石田洋一教授) (p. 204)



セラミックスのキャラクターゼーション技術 ——刊行にあたって

ここ1, 2年, 構造用セラミックスを中心に吹き荒れた新素材ブームが一段落したかのように見えた。ところが, またまた, 高温超伝導セラミックスフィーバーがセラミックス界をゆずぶっている。一方で, ニューガラスも新素材として名乗りを上げてきた。セラミックスは, 今後とも新素材の宝庫として注目を集めるであろう。

新素材を創製するという作業は, 根気強く続けている基礎的な研究の過程で, 非常に小さく見逃しがちな新しい現象を確実に捉えた人によって始められている。これまで新素材として注目されてきた大部分のもののルーツは, 残念ながら海外にある。これは, 日本における基礎研究は目的意識が非常に強く打ち出されたものが多数を占め, その目的以外の現象が観察されると実験の失敗であると考えられる傾向が強く, また, たまたま無目的基礎研究が行われていたとしても, それは経済的に余裕のあるときのみに行う一種の道楽である, との認識がはびこっていたことにも原因があるだろう。

日本は海外で創製された新素材を使う応用技術の開発において, 世界的地位を確立した。しかし, 今後は自らの手で新素材を創製し, 全世界で行われる材料革命に重要な貢献をしなくてはならない。そのためには, 無目的基礎研究を現在以上に重要視する必要があるだろう。

材料科学の基礎研究にとって重要ないくつかの考え方があるだろうが, そのうちで必須のものは材料設計的な思想であると考えられる。この思想を言い換えれば, 「材料の特性はその材料のもつ広義の構造(これをキャラクターと呼ぶ)が, 外界の変化に対して応答をすることによって生ずるものであり, したがって, すべての特性は材料のキャラクターの関数として説明可能である」との認識である。このような認識のもとに材料を眺め, それによって説明のできない事柄の発見に努めるといった研究態度と, その人の持つ生まれた好運とが共存した瞬間に, 新素材の芽が出るの

ではないだろうか。

材料設計に関するこのような認識をサポートする最大の武器, それがキャラクターゼーションである。正確に行われたキャラクターゼーションが新素材創製の基盤となる, といっても過言ではない。

セラミックスのキャラクターゼーションといえば, 故山口悟郎先生が窯業協会年会の特別セッションで熱弁をふるわれていたことをおもいだす。当時は, キャラクタリゼーションの定義が大変な問題になっていた。特に, ある物性を説明するためといった目的意識を持った作業をキャラクターゼーションと呼ぶのか, そうではなく, 無目的にかつ客観的に材料のキャラクターを明らかにする行為, すなわちキャラクターゼーションのためのキャラクターゼーションをキャラクターゼーションと呼ぶのか, が問題になり, 山口先生はこの後者を主張されていた。それからすでに10数年の年月を経ているが, ここ10年程は山口先生のこの思想が確立したものと考えられる。新素材の創製に必要なキャラクターゼーションもまさしくこのような無目的なキャラクターゼーション思想であろう。

今回, 1984年6月以来3年以上にわたってセラミックス誌に連載された基礎工学講座「セラミックスのキャラクターゼーション技術」が単行書として出版されることになった。この講座はセラミックス誌編集委員会の内部に設けられた講座小委員会が企画立案を担当したものではあったが, 本書の刊行にあたっては, セラミックス誌編集委員会行事企画委員会, 出版分科会, の全面的なご協力をいただいた。また, 窯業協会の担当役員の方々には様々な面から御支援をいただいた。ここに, 厚く御礼を申し上げる次第である。また, 清水正秀, 小山田佳世子両氏をはじめとする窯業協会事務局の方々には, まさに全面的にお世話になった。心から感謝申し上げたい。

(セラミックス編集委員会講座小委員会)

セラミックスの キャラクターゼーション技術 —— 開講にあたって

いまやセラミックス材料は現代の寵児と化した観があり、広い範囲での応用が期待されている。それは、セラミックス材料が他の材料と異なった機能を持つことによるものと考えられ、いわば自然の成り行きではあるのだが、今後、セラミックスが発展しさらに成熟した材料になるためには、その機能設計が可能になることが一つの絶対的条件であろう。現在のセラミックス材料がこの条件を満足しているかどうか、その評価は色々ありうるだろうが、まだまだというのが一般的ではないだろうか。この機会に、材料における機能設計という概念について、講座小委員会の考え方を明らかにし、同時にセラミックスのキャラクターゼーションとは何か、また、その必要性をどのように考えているのかについて、若干の説明をすることで、開講の言葉に代えたい（講座小委員会）。

材料の物性あるいは機能は、外界の変化すなわちある種の雰囲気の変化に対するその材料の応答という形で出現する。すなわち、雰囲気の変化 $\Delta \tilde{c}$ に対する応答 $\Delta \tilde{R}$ は、

$$\Delta \tilde{R} = f(\Delta \tilde{c})$$

で示される。一般に、 $\Delta \tilde{c}$ 、 $\Delta \tilde{R}$ などはテンソルで表現される物理量である。関数 f は多項式で近似できるとすれば、

$$f(\Delta \tilde{c}) = \bar{a}_1 \Delta \tilde{c} + \bar{a}_2 (\Delta \tilde{c})^2 + \bar{a}_3 (\Delta \tilde{c})^3 + \dots$$

という形で表現できるが、雰囲気変化が微小であれば、第1項のみで近似できることになり、

$$f(\Delta \tilde{c}) \approx \bar{a}_1 \cdot \Delta \tilde{c}$$

と書ける。 $\bar{a}_1$ を雰囲気変化 $\Delta \tilde{c}$ について物質の物性定数と呼び、やはりテンソル量である。この $\bar{a}_1$ は物質の存在によって現れる量であり、本来物質のなりたちによって決定される量であるから、もしもその物質の構造がすべて既知であれば、求められるはずの量である。すなわち、ある関数が存在して、

$$\bar{a}_1 = g(\text{構造})$$

と表現できる。当然ながら、この『構造』とは単に結

晶構造を指す言葉ではなく、広義の『構造』を意味する。すなわち、外形のようなマクロな構造から、電子構造、場合によっては、原子核内部の構造のようなミクロな構造に至るすべての構造の総称として使用している。このような意味を持った『構造』を、材料科学ではキャラクターと呼ぶ。そこで、式を書き換えて、

$$\bar{a}_1 = g(\text{キャラクター})$$

しかし、現在の学問レベルでは、最も簡単な場合である単結晶についても、関数 g が明らかになっているわけではない。言いかえれば、計算などの手段によってキャラクターからすべての物性定数を求めることは不可能で、現在のところ一部の半導体材料や金属材料について、しかも特定の物性に関して可能になっているだけであり、これは材料科学にとって今後の重要な検討課題である。セラミックス（焼結体）のように、キャラクターが複雑である場合には、問題はさらに困難になる。図1に焼結体を例に取って、セラミックスにどのようなキャラクターがあるかを示すが、焼結体は本質的に不均質体あるいは複合体であって、粒界、格子欠陥と言った解析しにくい構造を含んでいる。こ

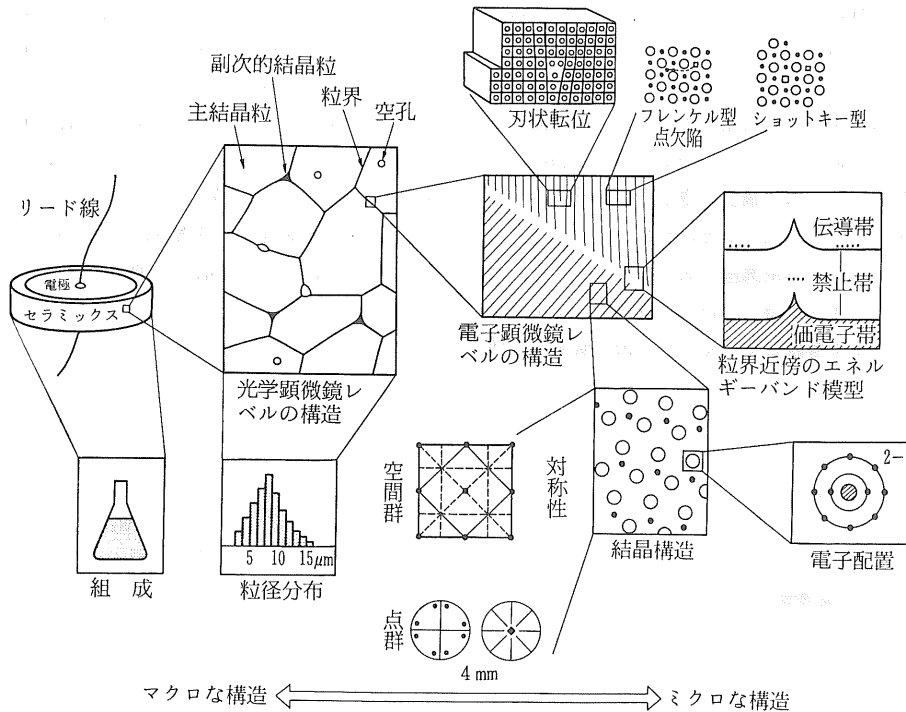


図 1 電子用セラミックスを例とした、焼結体のキャラクター

表 1 セラミックスの機能とそれに関係深いと考えられるキャラクターの対応表 (試作品)

機能 \ 構造	形状	組成	結晶子の配向	粒径と粒径分布	結晶構造	対称性	点欠陥	化学結合	粒界
高絶縁性		◎		○	◎		◎	◎	◎
誘電性・圧電性	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○
磁性	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
半導性		◎		○			◎	◎	◎
インオ伝導性		◎	◎	◎	◎		◎	○	◎
高温強度		◎	◎	◎				◎	◎
硬度・研削用		◎	◎	◎				◎	◎
透光性		◎	○	◎		○	◎	◎	◎

れらすべてのキャラクターが物性定数 α_i を決定する要素であるはずで、例えば粒界というキャラクターについては、それをどのように解析しどのように記述するかという前段階がまず問題になり、その次の段階である関数 g を決定することにも多大な困難が予測される。一方、セラミック材料のもう一つの代表格であるガラスに関しては、結晶のような周期性を持たないことが数学的な取扱いを困難なものにしているし、また構造自体を明らかにする方法論がまだ充分ではない。

このように悲観的なことばかり記述していると、何をやっても意味がないように思えるかもしれない。しかし、材料設計のためと目的を限定するならば、すべてのキャラクターを明らかにする必要があるとは限らない。表 1 に、かなり独断的でありかつ誤りも多いと思

うが、いくつかの物性とそれに関係が深いと思われるキャラクターとの対応表を作ってみた。この表をより正確にしかつ定量化すること、すなわち、無数とも言えるキャラクターのうちの、どのキャラクターがいま目的としている機能の発現の主たる要因であるかを選択すること、そのキャラクターの理解を深め関数系を明らかにすること、と言った各論の積み重ねと、そのような結果を整理統合した情報の集積が必要不可欠である。

本講座で言う『キャラクター化』とは、上式の括弧中のキャラクターという位相幾何学的量を、可能な限り正確に知ることである、と定義する。キャラクター化は、本来、それ自体を目的とし、他に特別な目的意識なしに行うべきものであるが、材

料設計の大前提になるものであると言った意識は持っておいても良いもののように思える。

キャラクターゼーションに用いられる手段として、あらゆる物性測定までに含ませておくことも可能ではあるが、本講座においては、一応、『構造情報がかなり直接的に得られる方法論』に限定し、熱分析などのやや間接的な方法を加えることにした。

本講座はいわば、実用講座であるので、それぞれの研究者が自分の手元に持っていて、日常的に使用できる装置を主として解説していくが、今後の研究の進展

を考慮すると、特に大学人にとっては、全国共通施設として設置されているような、大型装置に関する知識も必要になるのではないかとの認識に基づき、例えば中性子線回折のような大型装置を一部付け加えた。

それぞれの解析手法に素人であっても、本講座を『てがかり』として何かができるようになる、いわば、道案内としての記述を、各著者をお願いしてあるので、読者各位における御活用を期待している次第である。

(講座小委員会)

<お試し版はここまで>

ご購入お申し込みお待ちしております