

セラミックス基礎工学講座シリーズ 6

セラミックスの複合化

——科学と技術——

COMPOSITE MATERIALS OF CERAMICS
——SCIENCE AND TECHNOLOGY——



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

守吉 佑介 (法政大学工学部)

委員

山本 孝 (防衛大学校電気工学教室)

伊熊 泰郎 (神奈川工科大学工学部)

市村 博司 (住友金属鉱山(株)研究開発本部)

植松 敬三 (長岡技術科学大学化学系)

亀山 哲也 (名古屋工業技術研究所セラミックス応用部)

相馬 隆雄 (日本ガイシ(株)第一研究所)

中村 吉伸 (東京大学工学部)

丹羽 紘一 ((株)富士通研究所材料技術研究所)

茂呂 英治 (TDK(株)基礎材料研究所)

山本 貴憲 (住友大阪セメント(株)中央研究所)

執筆者 (平成8年10月現在)

伊賀 篤志 松下電器産業(株)部品デバイス研究センター

井口 喜章 太陽誘電(株)総合研究所材料開発部

井関 孝善 東京工業大学工学部無機材料工学科

伊藤 敦夫 産業技術融合領域研究所

今井 浩之 三菱マテリアル(株)

上野 晃史 静岡大学工学部材料精密工学科

大塚 淳 中京短期大学経営学部

大野 悟 金属材料技術研究所

大野 守 東レ(株)セラミックス事業部

岡本 泰則 京都工芸繊維大学工学部物質工学科

小川 政英 水澤化学工業(株)研究開発本部

加藤 悦三 中京短期大学比較陶器研究所

角田 達朗 物質工学工業技術研究所

香山 正憲 大阪工業技術研究所

川合 知二 大阪大学産業科学研究所

川瀬 三雄 日本ガイシ(株)環境開発部

岸尾 光二 東京大学工学部応用化学科

北澤 宏一 東京大学工学部応用化学科

釘宮 公一 松下電器産業(株)中央研究所

小久保 正 京都大学工学部工業化学教室

斎藤 保 太陽誘電(株)総合研究所材料開発部

佐藤 次雄 東北大学反応化学研究所

島田 昌彦 東北大学素材工学研究所

下田 達也 セイコーエプソン(株)機能材料研究部

下山 淳一 東京大学工学部応用化学科

白須 由治 キリンビバレッジ(株)開発研究所

菅原 宏通 東レ(株)

杉本 克久 東北大学工学部金属工学科

祖川 理 日本フェロー(株)

高田 雅介 長岡技術科学大学電気系

高橋 秀明 東北大学(執筆当時)

立石 哲也 産業技術融合領域研究所

辻村 範行 東京農工大学

寺尾 元康 (株)日立製作所中央研究所

永田 浩 インターメタリックス(株)

中村 吉伸 東京大学工学部応用化学科

中谷 功 金属材料技術研究所

二宮 正幸 日本電気硝子(株)技術本部

丹羽 紘一 (株)富士通研究所材料技術研究所

丹羽 幹 鳥取大学工学部

野村 武史 TDK(株)基礎材料研究所

橋田 俊之 東北大学工学部附属破壊力学応用研究施設

坂野 久夫 日本特殊陶業(株)

早川 尚夫 名古屋大学電子工学科

早川 孝 物質工学工業技術研究所

広沢 哲 住友特殊金属(株)

藤井 博信 広島大学総合科学部

前園 明一 真空理工(株)

牧島 亮男 東京大学工学部材料科学科

松井 醇一 東レ(株)複材部門

松永 是 東京農工大学物質生物工学

水崎純一郎 東北大学科学計測研究所

宮本 欽生 大阪大学産業科学研究所

武藤 闊隆 アイスクリーム類及び氷果公正取引協議会事務局

村上 雅人 超電導工学研究所

安田 榮一 東京工業大学応用セラミックス研究所

山岡 信立 太陽誘電(株)

山口 喬 慶応義塾大学理工学部応用化学科

山下 洋八 (株)東芝研究開発センター材料デバイス研究所

山本 良一 東京大学生産技術研究所

山元 明 東京工科大学自然科学系

横川 晴美 物質工学工業技術研究所

和田 正道 日本電気硝子(株)

渡辺 裕一 東京理科大学基礎工学部材料工学科

序 文

私達が日常的にげなく触れている物、あるいは毎日欠かさず使用している物など、身の回りの品のほとんどが、二つ以上の物質を組み合わせた複合材料であると言っても過言ではないでしょう。例えば、湯飲み茶わん。最近はステンレスやプラスチックもありますが、やはり、味わい深いのは陶磁器すなわちセラミックスの茶わんでしょう。この、茶わんは、素焼きのセラミックスでは、水分を通したり、強度が弱かったりするため、うわぐすりをかけ、素焼きの表面を薄いガラス層で覆う複合化が極めて一般的に行われています。また、テレビのブラウン管には蛍光体が使われていますが、発光効率を上げて明るくしたり、色を鮮やかにするなど、多くの要求を満足させるために、これに使用される酸化物は5~6種類もの材料が複合化されています。このように、複合化は、実にさまざまな身の回りの日用品や電化製品にも利用されています。

身の回りの品物を拡大して細部を観察すると、物質そのものも複合化されていることを知ることができます。セラミックスは通常、粒子と粒界から構成されています。見方を変えると、これは、粒子と呼ばれるセラミックスの粒と、これらの粒をタイルに例えたときに、タイルをつなげるセメントのような関係にある粒界、から構成されている複合材料とも言えるのです。さらに、細かく粒子を見ると、セラミックスの粒子は結晶複数個の集合体ですが結晶の中身を複合化して、セラミックスに多様な機能を持たせようとする試みも多くなされています。ここまで物質を細分化することは、原子スケールで複合化をすることを意味しますが、機能を持ったセラミックス、あるいは超伝導セラミックスでは、よく使われる複合化の技術です。特に薄膜技術では、真空装置を使って原子を順番に積み重ね目的の物質を造ろうとする研究が盛んですが、この時にも原子の組み合わせを変えて、複合化がおこなわれます。

このように、私達にとって複合化は、目的の機能を引き出すために、あるいは設計通りの特性を材料に付与するために不可欠な技術であると言えます。本書はこのような観点から、材料、特にセラミックス関連の材料に焦点をあてて複合化の科学と技術についてまとめた、他にあまり類のない読み物であると位置づけることができます。現在、世の中で使われている物質や、研究中の新材料など広範な材料について述べられており、複合技術に関する辞典としても、あるいは教読本としても、ご利用いただけるものと思われれますので、ぜひ、ご一読くださることをお勧めします。

丹羽絃一 (セラミックス編集委員会基礎工学講座小委員会委員)
出版委員会セラミックスの複合化編集委員

出版委員会セラミックスの複合化編集委員会

主査 岡田 繁 (神奈川大学工学部)

内海和明 (日本電気(株)材料開発試作センター)

神森忠敏 (旭硝子(株)開発本部)

河村俊郎 (名古屋高年大学)

菅原義之 (早稲田大学理工学部)

鳥居保良 (名古屋工業技術研究所セラミックス基礎部)

丹羽絃一 ((株)富士通研究所材料技術研究所)

向田雅一 (物質工学工業技術研究所無機材料部)

開講にあたって

(1992年4月)

ケイ素，アルミニウムを主成分にその他の成分を少量含む天然セラミックス原料は，人類が生活の営みを始めるとともに利用され続けてきた。今から1万年ほど前に日本，中国，その他の世界各地において土器の焼造が開始され，紀元前1500年ごろの中国では，今日行われている陶磁器の焼成技術がほぼ完成の域に達していた。そして自然釉のかかった灰釉陶器が作られていたのである。この製陶技術はやがて製鉄や耐火物の焼成の技術に発展した。

今世紀に入って，天然のセラミックス原料を研究対象とする分野は，セラミックス，鉱物，地質等の学問大系の構築にかかわってきた。やがて天然の原料を一層高度利用するための精製技術，合成原料の製造技術，超高純度原料，天然にはない非酸化物，非平衡物質等の合成技術，高度な機能を有する付加価値の高い材料の創製技術の開発へと発展してきた。

セラミックスの特性は，言うまでもなく，その化学結合，組成，不定比性，結晶構造等の多様性にあり，それはまたセラミックスが陰陽両イオンから成り立っていることにも関係している。そのうえ，一義的に構造や組成で記述しても，単結晶，多結晶，非晶質，薄膜，微粒子等の物質の形態的な差異がセラミックスの示す物性をすこぶる多彩にする。酸化物高温超伝導体のように未曾有のフィーバーを巻き起こした物質が，この多様なセラミックスの中から発見されたことは，ある意味で当然の成り行きであったかもしれない。任意の元素の組み合わせから推定される実現性の高い未知物質は，数百万種に達すると試算されており，セラミックスに寄せられる無限の期待と今後の大きな可能性を示すものであろう。

しかしながら，私達の身の回りにある実際のセラミックスは，新素材，新材料，新物質というよりも，比較的身近な材料を基に複合化によって作られたものが非常に多い。しかもそれらが材料として極めて重要な地位を占めているのである。しかるに複合材料を取り扱った教科書・参考書の類は，繊維強化高分子 (FRP) や繊維強化金属 (FRM) に関するものが主で，複合化の科学と技術という観点からこの問題に取り組んだものは比較的少なく，最近のセラミックスを中心に取り組んだものに至っては極めて少ない状況である。第6次講座小委員会は回を重ね討議をした結果，会員へのサービスの点からも，この材料の重要性から，「複合化の科学と技術」を主題として選定することが時宜を得たものであり，適切であると判断したわけである。

本講座で取り上げる項目とテーマを表 i-1 に示した。序ではまず，読者の方々が複合化の問題について，少しでも関心を抱いて頂くことを願って，身の回りの複合化技術の中から幾つかを紹介した。

言うまでもなく複合化とは，2種類以上の材料を人為的に組み合わせ，各材料のみでは実現できない何らかの新しい機能を付与することである。このプロセスによって導入される粒界や異相間の界面が材料の物性に極めて重要な役割を果たすことになり，この問題の理解には粒界現象 (界面現象) の把握が基本的な問題となる。そのため本講座では必要な粒界の知識，例えば小傾角粒界と転位の関係，不純物の粒界偏析と析出，熱膨張の差から誘起する界面応力，その他の諸現象を十分理解できるようもくろんでいる。

スピノーダル分解，核生成等の方法により，材料の

表 i-1 本講座のテーマ

項目	テ ー マ
序	全体の概要, 身の回りの複合化技術
基礎	粒界の物理的・化学的性質
電気	ZnO バリスター, X 7 R コンデンサー, BL コンデンサー, 圧電ゴム, 多層基板, 電子セラミックスと電極の界面
光	非線形光学材料の理論, ガラスの相転移理論と応用, ガラスのスピンオーダー分解と核生成, 発光材料, フロライド系光ファイバー
磁性	ボンド磁石, ナノコンポジット, プロセッシングの理論 (冷却速度の問題など), 窒素侵入型磁石, 窒化鉄の磁性粒体, 超伝導体
強度	ナノコンポジット・粒子分散強化材料, 複合超微粒子, 複合化の基本となる理論及び長繊維複合強化, 接合, 転移強化, 傾斜機能材料
熱	複合材の熱伝導, 熱応力と耐熱衝撃性, 高温特性
化学	触媒の材料設計, 高性能触媒 (表面制御), 高性能触媒 (表面の複合化), 固体電解質燃料電池における表面反応, 固体電解質燃料電池における界面の熱力学的考察, 耐食性材料
生物	材料設計, アバタイト系材料, バイオマグネット, 酵母担持セラミックス多孔体
生活	陶磁器, 顔料, 珪瑯, 人造大理石

内部から界面を生成するプロセスは一つの複合化であり重要である。これについてはガラスを中心にテーマを選定した。Bi₂O₃ その他の不純物を添加することによって、バリスター、コンデンサー等の機能を発現させるプロセスは、粒界の特性を巧みに利用したもので、電子セラミックスの製造に重要な技術である。その設計概念、機能発現の理由、不純物の役割、関連する現象等の最近の興味ある成果の中からテーマを選定した。

炭素繊維の最近の顕著な進展によって、高強度・高弾性炭素繊維の開発が急速に進んでいる (図 i-1)。

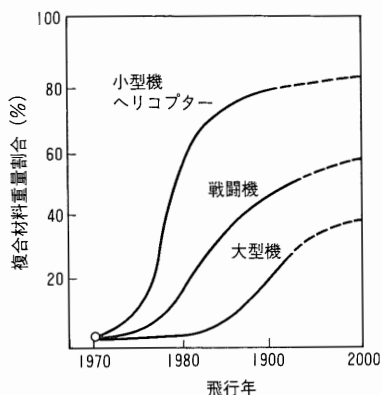


図 i-1 航空機への複合材料の動向¹⁾

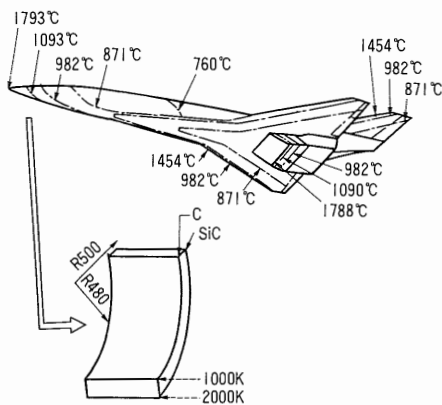


図 i-2 スペースプレーンの解析モデル²⁾

これはアルミニウム合金等の航空機用材料と比較して比強度・比剛性率が高く、疲労にも優れているためである。他方、スペースプレーン等、今後開発が予定されている航空宇宙機器の分野では、1000°C以上の高温に耐える構造用材料が必要である (図 i-2)。このような用途には、セラミックス系の繊維強化複合材料の開発が進められているところであるが、セラミストとして、その基本にかかわる問題点を正しく把握することが必要であろう。本講座では、このような考えを基に、複合材料の理論及び長繊維強化、熱的諸特性等に十分触れるよう留意し、更に最近のナノコンポジット、傾斜機材料、転移強化、複合超微粒子まで幅広く取り扱うよう企画した。

その他、磁性、化学、生物等の項目の中から最近の話題を選定した。また、生活という項目を設け身近で重要なテーマを取り上げた。

なお、紙数の関係上、セラミックス誌等に既に掲載されたものについては、できるだけ割愛し重複を避けるよう企画したので、折に触れ再読して頂きたい。

終わりに、本講座に執筆される先生方及び編集に御尽力された関係各位に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 先進複合材料の航空機産業への応用促進に関する調査研究報告書, (社)日本機械工業連合会, (財)次世代金属・複合材料研究開発協会 (平成2年3月)。
- 2) 佐々木真, 王 雨叢, 平野 徹, 平井敏雄, セラミックス論文誌, 97, 539-43 (1989)。

守吉 佑介 (もりよし ゆうすけ/第6次講座小委員会委員長)

セラミックスの複合化——科学と技術——

目 次

第1章 セラミックスの序論

- 1.1 粒界・界面の物理的・化学的性質……………香山正憲・山本良一 1
1. はじめに
 2. 粒界・界面構造の幾何学的理論
 3. 粒界・界面の原子配列とエネルギー
 4. 粒界・界面の基本的性質
 5. おわりに

第2章 生活

- 2.1 身の回りの複合化技術……………大野 守・菅原宏通・松井醇一・小川政英・
白須由治・武藤潤隆 11
1. 化粧品粉末用複合粉末
 2. スポーツ用品
 3. 洗剤
 4. 複合体としての飲料
 5. 水と油の仲人・乳化剤の性質
- 2.2 陶器における素地と釉との関係……………加藤 悦三 21
1. 青磁の素地と釉
 2. 硬質陶器の素地と釉
 3. 硬質磁器の素地と釉
 4. おわりに
- 2.3 陶磁器用顔料……………大塚 淳 25
1. 陶磁器用顔料と一般の無機顔料
 2. 陶磁器古来の顔料と新しい顔料
 3. 陶磁器用顔料とクロム (Cr_2O_3) 及び亜鉛 (ZnO)
 4. 各色調の顔料の説明
 5. 全般的傾向と2, 3の問題点
 6. 顔料と陶磁器との複合化
 7. おわりに
- 2.4 珪瑯の鋼に対する密着……………祖川 理 33
1. はじめに
 2. 珪瑯の密着評価方法
 3. 従来説による珪瑯の鋼に対する密着機構
 4. 最近の研究結果
 5. 筆者らの実験結果
 6. うわぐすりの密着発生機構の推定

2.5	結晶化ガラス建材	和田正道・二宮正幸	39
1.	結晶化ガラス建材		
2.	結晶化ガラス建材の組織		
3.	力学的特性と複合化		
4.	光学的特性と複合化		
5.	熱的特性と複合化		
6.	化学的特性と複合化		
7.	おわりに		
第3章 電子			
3.1	ZnO バリスター	伊賀篤志	44
1.	はじめに		
2.	ZnO バリスターの $I-V$ 特性		
3.	ZnO 焼結体の基本組成		
4.	中・高電圧用 ZnO バリスター		
5.	低電圧用 ZnO バリスター		
6.	信頼性劣化のメカニズムと対策		
7.	おわりに		
3.2	積層セラミックコンデンサー	山下洋八	54
1.	はじめに		
2.	複合誘電体材料のコンセプト		
3.	実験方法		
4.	結果		
5.	まとめ		
6.	今後の課題		
3.3	BL コンデンサー	井口喜章・斎藤保・山岡信立	60
1.	はじめに		
2.	BL コンデンサーの製造工程		
3.	BL コンデンサーの設計		
4.	半導体セラミックス		
5.	粒界拡散物質		
6.	BL コンデンサーの特性		
7.	BL コンデンサーの改良		
8.	SrTiO ₃ 系バリスターの粒界構造と特性の発現機構		
9.	SrTiO ₃ 系バリスターの特徴及び用途		
10.	おわりに		
3.4	圧電ゴム	坂野久夫	67
1.	はじめに		
2.	複合材料のモデルと理論		
3.	2つの異なる圧電セラミックス材料の混合粉末との圧電ゴムの特性		
4.	おわりに		

3.5	多層基板	丹羽 紘一	76
1.	セラミックス多層基板の複合材料		
2.	セラミックス材料の複合化		
3.	おわりに		
3.6	銀-ガラス系厚膜導体の焼結	今井浩之・山口 喬	82
1.	はじめに		
2.	実験方法の概要		
3.	結果と考察		
4.	おわりに		
第4章 光			
4.1	非線形光学効果と複合化技術	渡辺裕一・高田雅介	90
1.	はじめに		
2.	非線形光学現象と光双安定デバイス		
3.	非線形光学感受率と電子構造		
4.	微粒子分散複合材料		
5.	おわりに		
4.2	ガラスの相転位の光メモリーへの応用	寺尾 元康	99
1.	相変化光ディスクの記録原理		
2.	相変化光ディスクに用いられる記録材料		
3.	光ディスクの特性		
4.	おわりに		
4.3	ガラスのスピノーダル分解と核生成	牧島 亮男	110
1.	ガラスの構造と“粒界”		
2.	スピノーダル分解		
3.	相分離する最高温度の予測と実際		
4.	核生成-成長		
5.	スピノーダル分解と核生成による“粒界”と組織		
6.	分相を利用した多孔質ガラス		
7.	分相粒子の変形と光特性		
4.4	美しく見やすい画像を作る複合技術——蛍光体とその周辺——	山 元 明	115
1.	はじめに		
2.	蛍光体内部の構成要素		
3.	蛍光体表面の構成要素		
4.	蛍光体組成の選定		
5.	異なる蛍光体の混合		
6.	蛍光体の合成法		
7.	蛍光体と他の光学材料の組み合わせ		
8.	おわりに		
4.5	フッ化物系光ファイバー	中村 吉伸	123
1.	はじめに		
2.	光ファイバー概説		

3. 光ファイバーにおける伝送損失
4. フッ化物ガラスを用いた光ファイバー
5. フッ化物光ファイバーにおける低損失化の試み
6. おわりに

第5章 磁性

- 5.1 プラスチックボンド磁石 下田 達也 130
 1. はじめに
 2. 種類, 性能
 3. 製造工程
 4. 磁石粉末の技術動向
 5. 成形技術
 6. おわりに
- 5.2 ナノ構造制御 (ナノコン) 磁性材料 釘宮 公一 141
 1. はじめに
 2. 製造工程及び製造条件の検討
 3. 電磁気特性と粒界の評価
 4. おわりに
- 5.3 窒素侵入型磁石 藤井博信・永田 浩 148
 1. はじめに
 2. 窒化処理
 3. 窒素原子の侵入位置 (占有サイト)
 4. 窒素侵入による磁器特性の変化
 5. 永久磁石への応用
 6. おわりに
- 5.4 ハード磁性材料の結晶粒界と磁気特性 広沢 哲 155
 1. ハード磁性材料
 2. ハード磁性材料の保磁力メカニズム
 3. ミクロ組織とその創製方法
 4. ハード磁性材料の創製の新しいプロセス
 5. 粒界組織制御の一つの試み
 6. おわりに
- 5.5 フェライト 野村 武史 164
 1. はじめに
 2. フェライトの磁気特性
 3. フェライトにおける平衡酸素分圧
 4. フェライトにおける微量成分の影響
 5. 焼成条件と微細構造
 6. おわりに
- 5.6 窒化鉄微粒子と窒化鉄磁性流体 中谷 功 173
 1. はじめに
 2. 鉄-窒素系の状態図と結晶構造

3. 鉄-窒素系化合物の磁性
4. 窒化鉄の合成
5. プラズマ CVD 法による窒化鉄微粒子, 及び窒化鉄磁性流体の合成
6. 気相-液相反応法による窒化鉄磁性流体
7. 窒化鉄磁性流体の磁氣的性質
8. おわりに

第6章 強度

- 6.1 複合超微粒子 大野 悟 182
 1. 超微粒子とは
 2. 複合化とその目的
 3. 合体型複合超微粒子の合成
 4. 超微粒子の複合効果
 5. おわりに
- 6.2 長繊維複合強化の基礎となる強度理論 安田 榮一 190
 1. はじめに
 2. 長繊維強化の力学特性の複合則
 3. 界面の役割
 4. 短繊維系の力学
 5. おわりに
- 6.3 セラミックスの接合 井関 孝善 198
 1. はじめに
 2. 接合方法
 3. むね
 4. 熱応力の緩和方法
 5. おわりに
- 6.4 転移強化 佐藤次雄・島田昌彦 206
 1. はじめに
 2. ジルコニアセラミックスの微細構造
 3. 転移強化機構
 4. ジルコニアセラミックスの破壊強度と靱性
 5. 転移強化セラミックスにおける問題点
 6. おわりに
- 6.5 傾斜機能材料 宮本 欽生 216
 1. はじめに
 2. 傾斜化の概念について
 3. 傾斜機能材料の設計
 4. 傾斜構造の制御プロセス
 5. 傾斜化による機能融合
 6. 傾斜化による高次機能の開発
 7. おわりに

第7章 熱

- 7.1 複合材の熱伝導測定 前園 明一 226
1. はじめに
 2. 熱伝導率とは?
 3. 複合材の熱伝導率の測定法
 4. 非定常法による熱伝導の測定法
 5. 複合材の熱伝導率の推定と測定値
 6. おわりに
- 7.2 高温特性——変形と破壊—— 岡本 泰則 236
1. はじめに
 2. 高温変形
 3. 高温遅れ破壊
 4. おわりに
- 7.3 熱応力と耐熱衝撃性 高橋秀明・橋田俊之 244
1. はじめに
 2. 熱応力因子と耐熱応力割れ性の評価
 3. セラミックコーティングの耐熱衝撃性評価
 4. おわりに

第8章 化学

- 8.1 触媒の材料設計 上野 晃史 252
1. 反応速度向上のための触媒設計
 2. 反応選択性向上のための触媒設計
 3. 耐熱性向上のための触媒設計
 4. その他の触媒設計
- 8.2 高性能触媒(1)表面制御——シリカの化学蒸着による高性能触媒の調製——
..... 丹羽 幹 260
1. はじめに
 2. ゼオライト細孔入口径制御
 3. シリカモノレイヤー耐熱固体酸
 4. 分子ふるいシリカオーバーレイヤー
- 8.3 高性能触媒(2)機能の複合化——触媒と固体電解質—— 角田達朗・早川 孝 268
1. はじめに
 2. 原理と特徴
 3. 酸化物触媒膜の作製法
 4. 酸素の活性化による金電極上でのプロピレン酸化
 5. モリブデン酸ビスマス膜上のプロピレン酸化
 6. 酸素の反応選択性
 7. NEMCA 効果
 8. 酸化物膜の調製法の影響
 9. おわりに

- 8.4 固体酸化物燃料電池における表面反応……………水崎 純一郎 275
1. はじめに：固体酸化物燃料電池の概要
 2. ガス電極反応の基本過程の構造
 3. 基本的な情報と計測手段
 4. 空気極反応の反応経路と律速反応過程
 5. 燃料電極反応の反応経路と律速反応過程
 6. おわりに
- 8.5 固体電解質燃料電池における界面の熱力学的考察……………横川 晴美 284
1. 固体電解質燃料電池の熱力学的特徴
 2. 機能性材料では界面が重要である
 3. 固相界面の化学反応性をどのように熱力学的に考察するか
 4. 固相反応はどのように進行するか
 5. 良質な電気質／電極界面はどのようにすれば作れるか
 6. おわりに
- 8.6 耐食材料……………杉本 克久 292
1. 酸化物皮膜と金属の複合材料
 2. 不働態化現象とその特性値
 3. 不働態皮膜形成反応
 4. Fe-Cr 合金のアノード分極挙動
 5. 合金のアノード分極曲線と成分元素のアノード分極曲線の関係
 6. 合金の不働態皮膜の厚さ
 7. 合金の不働態皮膜の組成
 8. 人工不働態皮膜の合成
 9. 人工不働態皮膜の耐食性
 10. 多層人工不働態皮膜による防食
 11. おわりに

第9章 バイオ

- 9.1 医用セラミックス複合材料の人工骨・関節への応用……………立石哲也・伊藤敦夫 299
1. 生体材料の必要条件
 2. 母地金属としてのチタン合金
 3. 多孔性金属
 4. 金属コーティング材
 5. 表面窒化金属
- 9.2 生体活性セラミックス……………小久保 正 305
1. 骨はどんな複合構造をとっているか
 2. セラミックスはどんな機構で骨と複合化するか
 3. セラミックス複合化の試み—結晶化ガラス—
 4. セラミックス複合化の試み—金属及びセラミックス粒子あるいは繊維の分散—
 5. セラミックス複合化の試み—金属のセラミックコーティング—
 6. セラミックス複合化の試み—有機高分子との複合化—
 7. セラミックス複合化の試み—セメント—
 8. おわりに

9.3 バイオマグネット松永 是・辻村範行 312

1. はじめに
2. 磁性細菌と磁性細菌粒子のキャラクタリゼーション
3. 磁性細菌粒子の応用
4. おわりに

9.4 バイオリアクター用担体としての多孔質セラミックス川瀬 三雄 317

1. はじめに
2. 微生物固定化用担体
3. 酵素固定化用担体
4. 酵素固定化バイオリアクター
5. おわりに

第10章 超伝導

10.1 溶融法による超伝導セラミックスの複合化村上 雅人 322

1. はじめに
2. セラミックス超伝導体の作製方法
3. Y-Ba-Cu-O 系の状態図
4. Y-Ba-Cu-O 系における 211 相の制御
5. 第三元素添加による複合化
6. 銀添加による複合化
7. 新しい希土類 123 系超伝導体の複合化
8. おわりに

10.2 酸化物超伝導薄膜の複合化——酸化物高温超伝導体のデバイス応用を中心として——
.....早川 尚夫 327

1. はじめに
2. 高温超伝導デバイスの現状
3. ジョセフソン接合技術
4. おわりに

10.3 機能性セラミックス薄膜の原子スケール積層複合化川合 知二 333

1. はじめに
2. 原子スケール積層複合化の原理
3. 積層複合化手法
4. 超伝導人工格子と誘電体人工格子
5. おわりに

10.4 複合材料としての高温超伝導実用材料下山淳一・岸尾光二・北澤宏一 337

1. はじめに
2. 高温超伝導体の特徴と応用候補物質
3. 実用化動向
4. 将来への芽
5. おわりに

第 1 章 セラミックスの序論

1.1 粒界・界面の物理的・化学的性質

香山 正憲・山本 良一

セラミックスの複合化の科学と技術の基礎となる粒界・界面の基礎的性質を概説する。まず、諸性質の基本となる界面構造について、転位論や幾何学的・結晶学的理論など、構造分析の基本的枠組みを与える理論やモデルを紹介し、具体的にセラミックスの粒界の原子配列や界面エネルギーについて各種実験観察や理論計算による解明の現状を紹介する。基本的性質として、粒界偏析と粒界拡散、電気的性質（ショットキー障壁と空間電荷層）を取り上げ、微視的視点からの説明を行う。

1. はじめに

セラミックスの特性は結晶粒界や異相界面に支配されることが多い。機能性セラミックスの多くは粒界・界面の特異な現象を利用するものであり、構造セラミックスや各種複合材料の特性、金属などとの接合技術の鍵を握るのも粒界・界面である。最近、超伝導セラミックスの粒界が臨界電流を支配することや、またそれを利用した SQUID 作製の試みが注目を集めている。

結晶の性質の多くの部分が解明されてきている現在においては、粒界・界面にかかわる研究が材料研究の中心に位置していると言っても過言ではない。最近、高分解能電顕や STM と呼ばれた原子レベルからの実験観察技術の進歩により、粒界・界面の微視的描像が次第に明らかになってきており^{1),2)}、また、スーパーコンピュータの発達により、理論計算やシミュレーションも粒界・界面に適用され、興味深い結果が得られてきている³⁾。

本稿では、セラミックスの粒界や界面の基礎的性質

を概説する。まず、性質を理解するうえで基本となる粒界・界面の構造について少し詳しく論じた後、基本的性質の幾つかを説明する。

2. 粒界・界面構造の幾何学的理論

結晶粒界や異相界面の構造やエネルギーに関する転位論や、幾何学的、結晶学的理論を紹介する。これらは粒界・界面の構造分析の枠組みを与えるものである。

2.1 粒界の分類

焼結体としてのセラミックスの粒界には、アモルファスの粒界相などを含むものも多いが、本稿では基本的に結晶と結晶とが直接に接した粒界、界面を考える。粒界相は、こうした粒界への偏析、析出の立場から扱える。

一般に結晶粒界は、界面を形成する二結晶の間の角度のずれが小さい小角粒界とずれの大きい大角粒界に分類される。更に大角粒界は界面構造に規則性のある規則粒界と規則性のない不規則粒界に分類される。小

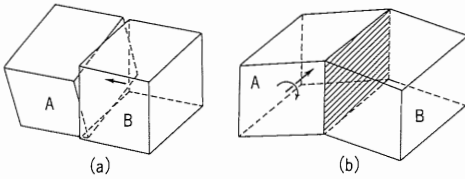


図1 ねじり粒界 (a) と傾角粒界 (b)

角粒界は転位の配列で説明できるが、大角粒界では転位芯同士が重なってしまい、そうした分析は妥当でない。規則粒界は、二結晶が特定の方位関係にあるときに限って界面の原子配列が周期的になっているものであり、しばしば不規則粒界とは異なった性質を持つことが観察されている。

粒界の一般的な幾何学的記述には、粒界を形成する二結晶の方位関係（回転軸の方向と回転角）と界面の方位、及び界面に垂直や平行な二結晶間相対並進が必要である。対称性の高い粒界として、二結晶が特定の結晶軸について回転関係にあるとき、界面が回転軸に垂直なものをねじり粒界、平行なものを傾角粒界という（図1）。特に二結晶が界面に対してマクロに鏡像関係になっているものを対称傾角粒界という。いわゆる双晶は対称傾角粒界に含まれる。なお、 $\langle 011 \rangle$ 対称傾角粒界などの表現は $\langle 011 \rangle$ 軸について二結晶を回転した対称傾角粒界であることを示す。

2.2 小角粒界の転位モデル⁴⁾

転位の配列による小角粒界の粒界エネルギーは、転位論から以下のように分析できる。図2のように刃状転位の一様な配列で形成される小傾角粒界を考える。 D を転位間隔、 b を転位のバーガースベクトルの大きさ（転位1本が生む結晶のずれの大きさ）とすると、回転角 θ は近似的に b/D であり、粒界エネルギー E_{GB} （単位面積当たり）は、

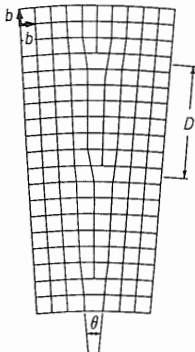


図2 刃状転位の配列による小角粒界

$$\left. \begin{aligned} E_{GB} &= E_0 \theta [A - \ln \theta] \\ E_0 &= \mu b / 4 \pi (1 - \nu) \\ A &= 1 + \ln (b / 2 \pi r_0) + E_c / E_0 b \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

と与えられる。 μ, ν はそれぞれ結晶の剛性率とポアソン比である。これは、転位の作る応力場の弾性エネルギーの計算であり、半径 r_0 内の転位芯には弾性論が適用できないため、転位芯エネルギー E_c （単位長さ当たり）が必要となる。 r_0 と E_c は厳密には決まにくい、実験結果を分析するにはまとめてパラメーター A で扱えばよい。

(1)式は、 A をパラメーターとして扱えば、らせん転位によるねじり粒界の小角粒界や複雑な転位成分を持つ小角粒界にも適用できる。また、以上は内部エネルギーのみの議論だが、実験による粒界エネルギー値はエントロピー項なども含む自由エネルギーである。エントロピー項は主として転位芯のみにかかわるから、 E_c 内に含まれるとして(1)式で扱うことも可能である。

ここで、(1)式の導出につき簡単に説明しておく⁴⁾。刃状転位列（＝小傾角粒界）の弾性エネルギーは、完全結晶中に逆符号のバーガースベクトルを持つ刃状転位列を一对作り、無限遠に引き離す過程の仕事量として計算できる。具体的には、一方の側の転位列の作る応力場とそれによるもう一方の側の転位に働く力が連続体の弾性論により解析的に表せ、それを r_0 から無限遠まで積分すればよい。最終的に粒界エネルギーは転位芯エネルギーを加えて、

$$E_{GB} = E_0 b / D [\eta_0 \coth \eta_0 - \ln (2 \sinh \eta_0)] + E_c / D \quad (2)$$

となる。ここで $\eta_0 = \pi r_0 / D$ である。 $D = b / 2 \sin (\theta / 2)$ を使えば回転角 θ についての式となる。回転角が小さい(D が大きく、 η_0 が小さい)条件下で、 $D \approx b / \theta$ を使って(2)式を変形すれば(1)式が導出される。

2.3 対応格子理論^{5)~7)}

対応格子理論は、界面構造の周期性を分析する幾何学的理論であり、規則粒界の界面の二次元周期性やそれが出現する二結晶の方位関係、界面方位を与えることができる。

この理論では、粒界を構成する二結晶を無限に延長した重ね合わせを考える。このとき、相重なる格子点とそうでない格子点が生じる（格子点は結晶のブラベー格子の格子点であり、必ずしも原子位置ではない）。相重なる格子点是对应格子点と呼ばれ、二結晶の結晶格子の種類や方位関係に応じて三次元周期を有

する対応格子 (coincidence site lattice, CSL) を形成する。粒界面は対応格子点の密度の高い面に沿って形成されると考えると、界面には対応格子点の周期と同様の二次元周期が出現する。

母結晶の格子点の数に対する対応格子点の数の比の逆数 (あるいは母結晶の格子の単位胞の体積に対する対応格子の単位胞の体積の比) を Σ 値と呼ぶ。二結晶の方位関係がなるべく大きな対応格子点密度 (小さな Σ 値) を持ち、かつ対応格子点密度が高い面を界面とする粒界は、界面の二次元周期の周期が短く (規則度が高い)、特に対応粒界 (coincidence boundary) と呼ぶ。

図3に単純立方格子の $\Sigma=5$ 対称傾角粒界 (回転軸 $\langle 001 \rangle$, 回転角 36.9° , 界面 $\{210\}$) の対応格子の例を示す。小さな Σ 値を有する二結晶間の対応方位関係は、各結晶系ごとに簡単な方法で見つけることができる。これらは、ほとんど特定の結晶軸についての回転関係であり、立方晶系については早くから求

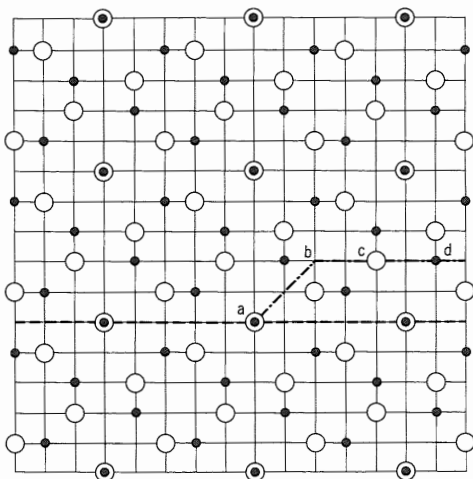


図3 単純立方格子の $\Sigma=5$ 粒界の対応格子と DSC 格子

図に垂直な $\langle 001 \rangle$ 軸について 36.9° 回転したもので、二つの結晶の格子点を白丸と黒丸で示す。重なった二重丸が対応格子点である。太い破線が界面 $\{210\}$ で、対称傾角粒界を形成する。すべての格子点が乗る細い実線で示した格子が DSC 格子である。太い一点鎖線は、a から b のところに DSC 格子の格子ベクトル $\vec{cb}=2/5 [120] a_0$ のバーガースベクトルを持つ粒界転位 (二次転位) が入ったときの新たな界面の位置を示す。粒界転位はこうした界面段差を生む。b から d へ向かう新たな界面では、上側の格子 (黒丸) が \vec{cb} だけずれることにより、例えば d が c に重なって対応格子点になり、以前の界面と同様に対応格子点を通る界面に回復する。

められている⁵⁾⁻⁷⁾。最近では、アルミナなど、複雑な結晶構造の物質についても一覧表が与えられている⁸⁾。

セラミックスにおいて観察される規則粒界はこのような対応粒界であり、不規則粒界に比べ安定であることを示す実験結果が多い⁹⁾。対応粒界からわずかに角度のずれた粒界の場合、安定な対応粒界の界面構造を保つため、小角粒界の場合と同様にずれを補う粒界転位が導入されることが観察されている¹⁰⁾。こうした粒界転位やミスフィット転位を導入する考え方により、特別な方位関係にない一般の粒界や異種物質間界面も対応格子理論で分析することができる。

しかしながら、この理論は、主として界面構造の二次元周期にかかわる幾何学的理論であり、具体的原子配列や界面エネルギーを直接に予測するものではない。実際の粒界は相対並進を持つので、対応格子点が両結晶に共有されるという確固とした意味を持つわけではなく、また対応粒界なら必ず安定に存在するわけでもない。対応粒界の安定性は、材料ごとに界面の具体的原子配列や原子間結合のレベルまで掘り下げることにより解明されるべきものである。

2.4 粒界転位と DSC 格子

さて、対応粒界に導入された粒界転位は、界面の規則性を保つ観点から定義されるため、バーガースベクトルや形態が結晶中の転位と異なってくる。一般に対応粒界における粒界転位のバーガースベクトルは、結晶の格子ベクトルではなく、DSC 格子の格子ベクトルであり、結晶転位と区別して特に二次転位と呼ばれる。結晶転位が対応粒界に達すると二次転位に分裂することが知られている。

図3に DSC 格子と粒界転位の例を示す。DSC 格子は、二結晶の格子点を延長したとき、対応格子点もそうでない格子点もすべて包含する格子を考えただけである。DSC (displacement shift complete) の名前の由来は、片方の結晶を DSC 格子の格子ベクトルだけ並進しても原点を移せば同じ対応格子や DSC 格子になるためである。図3に示すように粒界転位はしばしば界面段差を生む。粒界転位の前段で、DSC 格子ベクトルのずれと界面段差とにより、界面が再び対応格子点を含む規則的なものに回復している。DSC 格子の基本ベクトルや段差の大きさについては、対応関係ごとに分析されている^{11), 12)}。

2.5 その他の理論

粒界・界面の幾何学的理論として O-格子理論¹³⁾が

ある。直観的な分かりやすさには欠けるが、数学的には上記の対応格子理論やDSC格子の議論すべてを包含し、異相界面まで含めて扱える。対応格子理論と同様に、粒界や異相界面を構成する二結晶の重ね合わせを考える。二結晶間の変換マトリックスを A としたとき、変換の原点に選べるすべての点を O -格子点と定義すると、これらは周期的に存在し O -格子を形成する。小角粒界の場合、 O -格子点と O -格子点の間に転位が入ることになり、 O -格子理論は直接には界面転位密度を予測する理論となる。 A の選び方によっては、対応粒界や一般粒界、異相界面まで扱うことができる。

以上は、主として界面の周期性に関する理論であったが、周期単位の原子配列の対称性の分類も考えて、結晶の三次元空間群と同様に界面の二次元空間群を扱う理論も開発されている¹⁴⁾。

粒界の具体的な原子配列を分析する理論として構造ユニットモデルがある¹⁵⁾。このモデルでは界面の原子構造を、局所的になるべくバルクの環境に近くなるような構造ユニット（金属の場合、原子多面体など）の配列により分析する。安定な構造ユニットの規則的配列で埋め尽くせる界面が安定と考えられる。

安定な異種物質間界面については、各種エピソードなど、なんらかの周期性や格子の整合性を有するものが多く、上記の幾何学的理論を援用した分析も行われている。格子ミスマッチによる歪みや転位については転位論による分析法がある¹⁶⁾。より実体的な構造モデルとして、セラミックス・金属界面についての lock-in モデルがある¹⁷⁾。イオン結晶と貴金属との界面では、低指数面同士が接して $\langle 110 \rangle$ や $\langle 100 \rangle$ など稠密な原子列が揃った界面の出現頻度が高い。lock-in モデルは、金属表面の原子列がイオン結晶表面の原子列に周期的にうまくはまって安定化すると考えるモデルである。

3. 粒界・界面の原子配列とエネルギー

前章で紹介した理論やモデルは、主として分析の枠組みを与える幾何学的、結晶学的理論であり、粒界や界面の諸性質を真に理解するには、更に具体的に原子配列や原子間結合まで掘り下げる必要がある。セラミックスの粒界の原子配列や界面エネルギーにつき、実験観察や理論計算の到達点を紹介する。

3.1 イオン結合性セラミックスの粒界

実験による粒界エネルギー測定法として、表面張力と界面張力の平衡条件を利用する方法がある。一般に図4のような三つの界面の平衡下での釣り合いは、次のように書ける。

$$\gamma_1 / \sin \phi_1 = \gamma_2 / \sin \phi_2 = \gamma_3 / \sin \phi_3 \quad (3)$$

ここで、界面2, 3を表面として粒界1との釣り合いを考える。 $\gamma_2 = \gamma_3 = \gamma_s$ (表面エネルギー) とすれば $\phi_2 = \phi_3$ であり、粒界エネルギー $\gamma_1 = \gamma_b$ は ϕ_1 を測定することにより γ_s を使って、

$$\gamma_b = 2\gamma_s \cos(\phi_1/2) \quad (4)$$

となる。双結晶について平衡下で ϕ_1 を測定すれば、表面エネルギーに対する粒界エネルギーの比 γ_b/γ_s を決定できる。他の方法で決定された γ_s を用いれば粒界エネルギーの絶対値も決まる。ただし、これらのエネルギーはエントロピー項を含む自由エネルギーであり温度に依存すること、表面には異方性があり、 γ_s が一定とは限らないことに注意する必要がある。

図5は、上記の方法によるNiOの $\langle 011 \rangle$ 対称傾角粒界の粒界エネルギー測定結果である¹⁸⁾。[122] $\Sigma =$

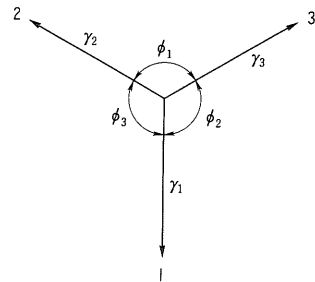


図4 三つの界面が出合う部分の界面張力の釣り合い

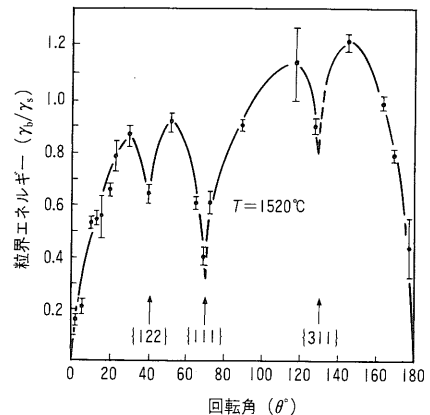


図5 NiOの $\langle 011 \rangle$ 対称傾角粒界の粒界エネルギー(表面エネルギーに対する比)の測定結果¹⁸⁾

<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