



I. SUGIURA

J. TSUBAKI

セラミックス原料粉末の設計*

杉浦 勇夫**・椿 淳一郎**

1. はじめに

セラミックスは機械的機能、熱的機能、電気的機能、光学的機能、生的化学的機能など多くの優れた特性が期待されている。これらの機能を十分発現させるためにはセラミックス製造プロセスの各単位操作が高度に制御されなければならない。そのためには、各操作において押えておくべき重要なキャラクターはなにかを的確に把握しておく必要がある。しかし、セラミックスは金属やプラスチックと比べると技術的にまだ揺籃期から成長期の段階にあり、製造プロセスから生じるさまざまな現象に対する解析や考察が十分に満足された状況にあるとはいえない。

一般的にセラミックスは一部（薄膜、繊維など）を除いて粉末を出発原料としている。このため出発原料の粉末が持っているキャラクターが、最終的に製品の特性にかなりの影響を与えることが予想される。つまり、目標とする機能を発現させその信頼性を向上させるためには、第一にその原料粉末の素性を把握し、キャラクターを制御しておくことが必要である。また成形および焼成プロセスは、原料粉末が持っているキャラクターを生かしながら、最終製品に目標とする機能を付与するという重要な役割を担っている。しかし、原料粉末、成形体、焼結体が持っているキャラクターの中で何が重要なのかを見つけることは非常に難しい問題である。特にセラミックス製造プロセスにおいて、原料粉末のキャラクターは焼結体特性にかなりの影響を与えるため、その性質を十分理解しておくことは不可欠である。そういう意味からすれば、セラミックス製造プロセスの進歩は、よく特性の制御された原料粉末の開発に負うところが多い。

以上の観点から、ここではセラミックス原料粉末の設計という立場に立って、粉末製造の現状を中心にその一端を紹介する。

* 原稿受付 平成2年12月22日

** (財)ファインセラミックスセンター 〒456 名古屋市熱田区六野2-4-1

2. セラミックス製造プロセスと原料粉末

2・1 セラミックス製造プロセス

図1に乾式加圧成形法によるセラミックス製造プロセスを示す。おもなプロセスは原料粉末の合成、粉末調製（成形前調製）、成形、焼成、加工である。このうち特に原料粉末の合成と粉末調製は最終製品の特性に強い影響を及ぼす重要なプロセスである。

セラミックスの原料合成は固相法、液相法、気相法の三種類に大別される。原料粉末はその合成方法によって

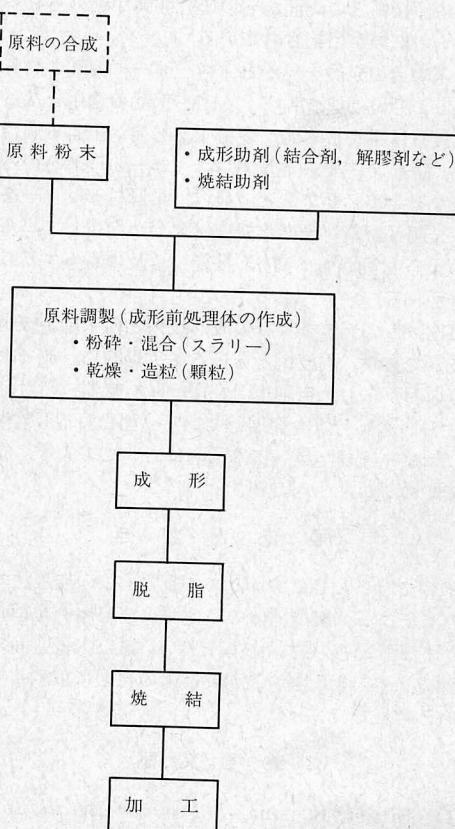


図1 セラミックス製造プロセスの一例

同一物質でも粉末特性、化学特性、結晶特性が異なってくる¹⁾。また同一合成法においても原料、プロセス条件などによって異なる粉末特性を持った原料粉末が得られる。セラミックスの場合発現させる機能にもよるが、その多くはできるだけ理論密度に近い焼結体を得ることに努力が払われている。そのためには成形体の密度を高くしておく必要がある。また同時に成形体を構成している粒子が均一に充てんされた状態にあることも重要である。このため原料粉末はできるだけ細かく(図2²⁾)、その粒径の分布は狭いことが望まれており、原料粉末合成においては組成や純度はもとより、形状や粒径分布においても満足されるプロセス条件を設定する必要がある。

均一で緻密な成形体を得るために必要な特性を有した原料粉末を用い適切な粉末調製を行う必要がある。乾式加圧成形における粉末調製においては粉碎・混合、乾燥・造粒がおもな操作となる。前述したように、基本的に原料粉末は微細なものが要望されている。しかし粉末が細かくなればなるほど、粒子間の相互作用が強くなり凝集しやすくなる(図3³⁾)。水溶媒に粒子を分散すると多くの場合その粒子は帶電現象を示す。水溶媒中の粒子間の全ポテンシャルエネルギーは、粒子表面電荷に基

づく電気的な反発力と van der Waals 引力の和で与えられる。粒子間のごく近傍では深いポテンシャルの極小があり、粒子はこの位置で強い凝集体を形成する。また遠距離側に生じるポテンシャルの谷は浅いため、この位置では粒子は比較的弱い凝集を示す。スラリー中の粒子集合構造はスラリーのレオロジー的性質に大きな影響を与える。目標とする成形体特性を得るために、最適なレオロジー的性質をスラリーに付与する必要がある。粉末調製においてはこの点を考慮して粉碎・混合条件を決める必要がある。具体的には粉碎方法とその条件、粉碎溶媒および解離剤の種類と配合量、スラリーの pH について十分検討しなければならない。粒子の分散性の確認には粒径分布の測定、粒子の沈降状態の観察、スラリーの粘度やゼータ電位などを測定する場合が多い。また粉碎・混合中の汚染についても十分留意する必要がある。

成形時にできるだけ均一で、緻密に充てん可能な顆粒を造粒するために、一般的にスプレードライヤーが使用されている。造粒は人為的に凝集粒子を造る操作でその形状、寸法、強度が適度に制御されていなければならない。適切な顆粒を得るために、バインダーの種類と配合量、スプレードライヤーの乾燥条件を選定する必要がある。特に考慮しなければならないのは、バインダーの選定とその配合量である。成形プロセスによって、さまざまなバインダーが使用されているが、顆粒特性、成形体特性、脱脂性などを考慮して決めなければならない。特に重要な特性はその潰れやすさである。成形前の取扱いで潰れてしまうと、成形体の密度分布の不均一性など悪い影響を与えることが考えられる。また逆に顆粒が潰れ

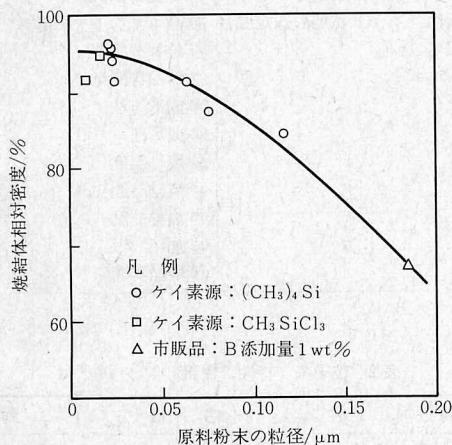


図 2 β SiC 粉末の焼結性と粒径²⁾
(2 050°C, 30 分, 300 mmHg, Ar 雰囲気)

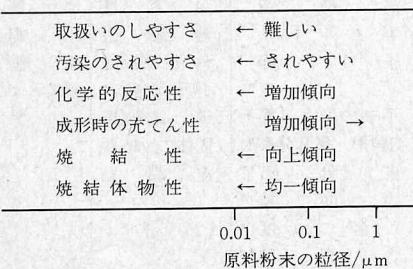


図 3 原料粉末の粒径と特性³⁾

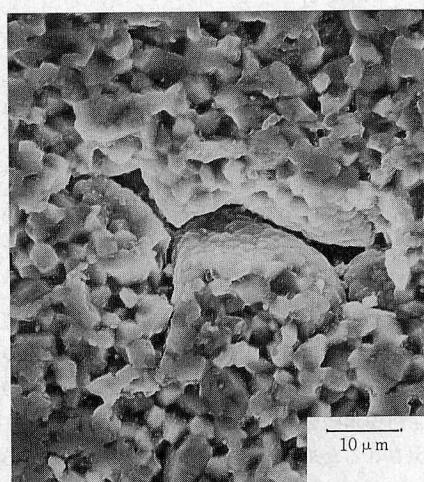


図 4 顆粒が潰れないまま焼成された
アルミナ焼結体の SEM 写真⁴⁾

難いと、顆粒形状を残したまま焼成され、焼結体内部に欠陥を生じる場合がある。図4⁴⁾は顆粒が潰れないまま焼成されたアルミナ焼結体の走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。顆粒と顆粒の境界に隙間が残った状態で焼結されており、焼結体に荷重がかかったときにここが破壊起点となることが想像される。

これまで、乾式加圧成形のための粉末調製について述べてきたが、形状を付与するためにさまざまな成形方法がある。当然それぞれの成形方法に適した粉末調製をしなければならない。粉末調製および成形条件が適切なのかどうかを判断するために、最終的には焼結体の特性や微構造の評価を待たなければならないが、成形体の物理的特性を測定することによりある程度の情報を得ることができる。

焼成は成形体を加熱して構成する粒子を焼き固め、緻密で強固な焼結体を得る工程である。焼結に影響を与える要因は、原料粉末から焼成条件まで多くの因子が考えられる。たとえば、浜野⁵⁾は粉末成形体の焼結に影響を与えると思われる要因を表1のように、前段的要因(原料粉末がつくられるまでの間に関係する要因)、内的要因(原料粉末自体の性質に関係する要因)、外的要因(原料粉末に直接関係のない要因)の三つのグループに分け、これら焼結に影響を与える要

因を十分に理解し、有効に活用すれば、より高密度な製品をより容易な焼結条件で製造することも可能であるとしている。米屋ら⁶⁾は窒化アルミニウムの焼結において、原料粉末の粒径が焼結に著しく影響を与え、2 μm以下でしかもより微粒ほど高い焼結性が認められるが、この焼結は粒成長を伴いながら進行し、原料粒径が小さいほど粒成長速度は大きく、その結果結晶粒の粗大化による強度低減の効果も大きくなると報告している。

以上のようにセラミックス製造プロセスにおいては、多くの要因が密接に関係しており、特に原料粉末の特性はプロセスのすべてに大きな影響を与える。そういう意味から原料粉末の製造プロセスは、製品の目標とする機能を発現させるために、非常に重要なプロセスであるといえる。以下に原料粉末に要求される特性について述べる。

2・2 原料粉末に要求される特性

セラミックス粉末で重要な性質は、粒子の充てん特性と熱に対する応答の二つであり、前者は成形方法や成形条件を介して成形体の性質、ひいては焼結体の性質を決めるものであり、後者は焼成過程に関係する⁷⁾。表2⁸⁾に示したように粉末には多くのキャラクターがあり、そのうちのどのキャラクターが重要であるかを、プロセス全体の関係を十分把握して決めなければならない。特に留意しておくべきことは、粒子サイズとその分布および形状である。また粒子サイズが小さくなるに従って粒子は凝集しやすくなるため、その凝集粒子の性質(大きさや強度)についても注意を払っておく必要がある。

一般的にセラミックス原料粉末のもつべき性質⁹⁾としては、

- ① 一次粒子は微細で粒度分布がせまいこと。

表1 固相の焼結に影響を与える要因⁵⁾

前段的要因 (原料製造に直接関係)	内的要因(原料粉末自体の性質)		外的要因 (原料粉末に直接無関係)
	本質的	副次的	
①母塩の種類	①クリスタリット	①不純物の種類	①添加剤の種類
②母塩の調製条件	の大きさ	②不純物の量	②添加剤の量
③母塩の分解温度	②粒子の大きさ	③構造欠陥	③粉碎処理
④仮焼温度	③粒度分布	④構造ひずみ	④揮発衝撃処理
⑤仮焼時間	④粒子の形状	⑤状態の安定度合	⑤高エネルギー照射
	⑤表面状態		⑥超音波処理
	⑥表面エネルギー		⑦貯蔵雰囲気
	⑦拡散係数		⑧成形方法
	⑧粘度		⑨成形圧
	⑨転移温度		⑩焼結温度

表2 粒子系の特性、性質および行動⁸⁾

特 性	性 質	行 動
化 学 組 成	毛 細 管	生 強 度
化 学 的 純 度	透 過 率	安 息 角
不 純 物 の 種 類 と 量	電 気 伝 導 度	粉 碎 能
鉱 物 組 成	磁 化 率	レ オ ロ ジ 一
結 晶 構 造	熱 容 量	焼 結 能
表 面 エ ネ ル ギ ー	熱 膨 張	圧 缩 能
格 子 欠 陷	熱 伝 導 度	流 動 能
粒 子 度*	分子の吸着	凝集および解離
粒 子 形 態*	導 電 点	
密 度、空隙率、気孔分布*	固体の反応性	
粒 度 分 布**	湿 潤 热	
比 表 面 積**		
混 合 度**		
か さ 密 度**		

(注) * 粒子 ** 粒子集合体についての特性

表3 低ソーダ易焼結性アルミナおよび高純度アルミナの物性¹¹⁾

品質項目	品名		品質項目	品名	
	A	B		C	D
L.O.I. /%	0.1	0.6	—	—	—
Fe ₂ O ₃ /%	0.01	0.01	Fe /ppm	20	10
SiO ₂ /%	0.04	0.02	Si /ppm	40	70
Na ₂ O /%	0.04	0.06	Na /ppm	10	10
MgO /%	0.1	0.05	Mg /ppm	10	20
Al ₂ O ₃ /%	99.8	99.9	純度/%	>99.99	>99.99
平均粒子径/ μm	0.4	0.6	平均粒子径/ μm	0.5	0.4

② 一次粒子間の相互作用が小さく、凝集しにくいこと。

③ 凝集粒子もできるだけ小さく、その凝集強度が弱く破壊されやすいこと。

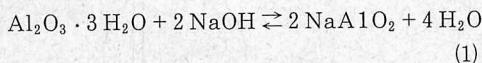
④ 一次粒子はもちろん凝集粒子の形状も複雑でなく、成形時の抵抗が小さく、焼結時の再配列も容易なこと。などがあげられる。また組成、純度、結晶構造や表面状態も重要な性質となる。さらにつけ加えるとすれば、原料粉末の価格についても考慮しておく必要がある。

3. 原料粉末設計

3・1 原料粉末の現状

セラミックス原料は大きく分けて酸化物系と非酸化物系に分けられる。ここでは主要なセラミックス原料粉末の現状についてその概要を述べる。

(1) アルミナ (Al_2O_3) アルミナ原料粉末の製造方法としては、原鉱石であるボーキサイトを苛性ソーダで処理するバイヤー法が一般的である。基本的原理はボーキサイドを蒸気加熱させた苛性ソーダ溶液に溶解し、式(1)に示したようにアルミニ酸ナトリウム溶液を得、不溶成分を除いた後この溶液を析出槽に送り、過水分解反応によりアルミニウム成分を水酸化アルミニウムとして析出させる。



水酸化アルミニウムは十分水洗した後、ロータリーキルンやトンネル炉などで焼成しアルミナ粉末を得る。通常、バイヤー法で得られたアルミナ粒子は、平均 $30\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ の粒子径をもっているが、この粒子は α -アルミナの一次粒子の凝集(二次粒子)したもので、アルミナセラミックスを製造する場合にはこの二次粒子を粉碎して一次粒子にして使用する¹⁰⁾。バイヤー法では高濃度の苛性ソーダを使用するため、不純物として残存していく多量のNaを取り除く必要がある。Naの除去方法にはさまざまな手法があるがアルミナ粉末の用途により異なる。

バイヤー法以外の製造方法で4ナイン以上の高純度アルミナが開発されており、透光性セラミックスやアルミ

表4 部分安定化ジルコニア粉末の特性¹²⁾

品質項目	品名		
	加水分解法	中和共沈法	アルコキシド法
L.O.I. /%	1.8	1.1	—
Cl /%	0.5	0.2	—
Fe ₂ O ₃ /%	0.02	0.02	<0.005
SiO ₂ /%	0.2	0.09	<0.001
Na ₂ O /%	0.003	0.03	—
Al ₂ O ₃ /%	0.02	—	<0.003
Y ₂ O ₃ /%	5.3	4.7	5.4
ZrO ₂ /%	92.7	93.5	—
平均粒子径/ μm	0.5	0.5	—

ナ単結晶などの原料として使用されている。その代表例としては、

- ① アルミニウムの水中火花放電法
- ② 有機アルミニウム化合物の加水分解法
- ③ アンモニウムミョウバンの熱分解法
- ④ アンモニウム・アルミニウム炭酸塩の熱分解法

などの方法がある。表3¹¹⁾にバイヤー法で製造した低ソーダアルミナを微粉碎処理した低ソーダ易焼結アルミナと高純度アルミナの品質を示す。

(2) ジルコニア (ZrO_2) ジルコニア粉末は、一般的にはジルコン (ZrSiO_4) をアルカリから抽出してZr化合物の中間体を経て製造される。ジルコニアは大気圧で三つの結晶構造をとり、約 1000°C での相転移温度における著しい熱膨張率の変化のためセラミックスは破壊される。これを防ぐため MgO , CaO , Y_2O_3 などを安定化剤として加え、高強度、高韌性ジルコニア用粉末を製造することができる。これを部分安定化ジルコニアと呼ぶ。この部分安定化ジルコニア粉末の製造方法としては、中和共沈法、加水分解法、アルコキシド法などがある。表4に市販の Y_2O_3 添加部分安定化ジルコニア粉末の特性を示す¹²⁾。

(3) チタン酸バリウム (BaTiO_3) チタン酸バリウムは高誘電率セラミックスコンデンサーの原料粉末として使用される。代表的な製造法としては、 BaCO_3 と TiO_2 を高温で反応させる固相反応である。出発原料

である BaCO_3 と TiO_2 はそれぞれ種々の製造方法があり、最終製品に要求される機能に応じた出発原料を選択する必要がある¹³⁾。

(4) 窒化ケイ素 (Si_3N_4) 窒化ケイ素粉末の代表的な合成方法が表 5¹⁴⁾ に示してある。一般的に窒化ケイ素原料粉末に要求されている特性としては、高純度で微粒子であることと α 型の結晶相の含有率が高いことである。

金属シリコン直接窒化法は粉末シリコンを N_2 あるいは NH_3 ガスと反応させて合成するもので、かなり一般的な製造方法である。窒化反応後の生成物の純度は金属シリコン中に存在する不純物（特に Fe）や反応を促進させるために使用する Fe の使用量に依存する¹⁵⁾。また窒化反応後の粉碎工程で粉碎媒体からの不純物の汚染も考えられ、最終的に酸処理により不純物の除去を行っている。

シリカ還元法はシリカと炭素の混合粉末を窒素雰囲気中で加熱して窒化ケイ素を製造する方法である。この方法では炭素の純度およびシリカの粒度が生成する窒化ケイ素の特性に影響を与え、炭素中の不純物およびシリカの粒子径の増大は、異常粒の生成や α 相の含有率を低下させる要因となり、高純度で微粉末のシリカと炭素を使用することにより生成する粉末は極度に均質化し、 α 相の含有率も向上する¹⁶⁾。

イミド熱分解法は式(2)および式(3)に示したように室

温以下で SiCl_4 と NH_3 の液相反応によりシリコンイミド ($\text{Si}(\text{NH})_2$) を合成し、これを熱分解して窒化ケイ素粉末を製造する。

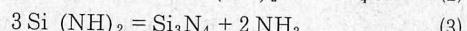
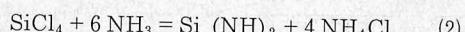


図 5 に $\text{Si}(\text{NH})_2$ の合成法の一つである液相界面法のプラントの模式図¹⁷⁾ を示す。この方法で製造された窒化ケイ素粉末は高純度で粒径も微細であり、また α 相の含有率が高いのが特徴である。

ハロゲン化ケイ素のもう一つの窒化法として、1 000 ~ 1 200°C の高温下で SiCl_4 と NH_3 を気相反応させて、高純度微粉末の窒化ケイ素を生成させる気相合成法がある。

(5) 窒化アルミニウム (AlN) 窒化アルミニウムは高い熱伝導率を有し、高温で安定であり、化学的耐食性に優れていることから耐熱材料および電気絶縁材料としての需要が見込まれている。特にその高い熱伝導率は半導体モジュールや IC パッケージなどの回路基板、あるいは熱放射性を利用したトランジスターや各種ダイオードなどのヒートシンク材としてへの期待が高まっている。

原料粉末中の酸素や金属不純物は熱伝導率に強い影響を与える¹⁸⁾。このため原料粉末の合成においては、微量の不純物の混入を防ぐための努力が非常に重要となる。

窒化アルミニウムの合成は、金属アルミニウムの直接窒化法、アルミナと炭素を窒素気流中に反応させる還元窒化法があり、さらに気相合成法についても試みられている。表 6 に各合成法で製造された窒化アルミニウム

表 5 窒化ケイ素粉末の合成法と粉末特性¹⁴⁾

品質項目	合成方法	金属シリコン 直接窒化法	シリカ還元 窒化法	気相合成法	シリコンイミ ド熱分解法
A1 /%	0.1	0.2	<0.002	0.005	
Fe /%	0.03	0.007	—	0.01	
Ca /%	0.03	0.01	<0.0006	0.005	
Mg /%	—	0.003	<0.002	—	
O /%	2.0	2.0	<3	2.0	
C /%	0.15	0.9	—	0.2	
Cl /%	—	—	—	0.01	
平均粒子径/ μm	<0.5	0.9	—	0.1~0.3	
比表面積 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	19~22	—	4	10~14	
α 相 /%	<90	98	>57	>95	

表 6 窒化アルミニウム粉末の合成法と粉末特性

品質項目	合成方法		還元窒化法			気相合成法
	A	B	C	D	E	
O /%	1.27	1.50	0.85	1.32	0.88	1.11
C /%	0.093	0.06	0.039	0.055	0.06	0.058
Fe/ppm	150	52	<10	10	10	40
Si /ppm	111	53	<15	30	150	<10
比表面積/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	3.63	4.01	3.17	3.42	2.15	2.18

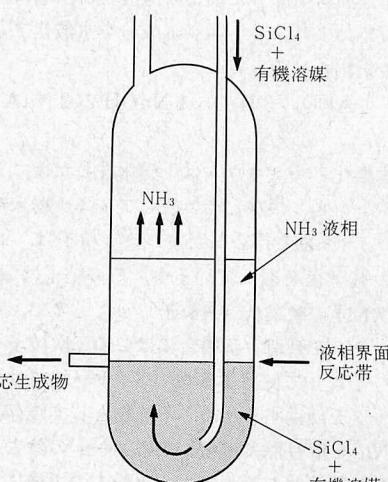


図 5 液相界面法のプラント模式図¹⁷⁾

ムの特性が示してあるが、同一合成法でも化学成分がかなり異なっていることがわかり、合成条件や合成後の粉碎工程などの違いが粉末特性に影響を与えることが想像される。

(6) 炭化ケイ素 (SiC) 炭化ケイ素は結晶構造により、高温安定型で六方晶系の α -SiC と低温安定型で立方晶系の β -SiC とに大別される。

α -SiC 粉末の製造としては、アチソン型電気炉でシリカと炭素を 2000°C 以上の高温で反応させてシリカの還元炭化により α -SiC を得るアチソン法がある。生成した α -SiC のインゴットは粉碎、精製して使用される。

β -SiC の粉末の製造はシリカの炭素還元法と金属シリコンと炭素の直接反応法がある。シリカの炭素還元法はシリカと炭素を原料として使用する点においてアチソン法と同じであるが、アチソン法よりも低い温度 (2000°C 以下) で反応させて β -SiC 粉末を得る。金属シリコンと炭素の直接反応ではシリコン粉末とカーボンブラックやコークスを炭素源として 1400~1500°C の温度で反応させ、生成した β -SiC を粉碎後化学処理して微粉末原料を得る。

その他の方法としては、四塩化ケイ素やモノシリランなどのケイ素含有ガスと炭化水素ガスを、1500~2000°C の温度で反応させて β -SiC 粉末を合成する気相反応法も開発されている。

3・2 超微粒子の合成

セラミックスの場合粉末の特性制御が重要で、特に焼結性においては原料粉末が微細で粒度分布が狭く凝集が少ないと非常に重要である。粒子径が 0.1 μm 以下の超微粒子を得るために、機械的粉碎による breaking-down process では困難で、building-up process による方法が利用される。building-up process では分子、原子、イオンからの核発生により初期

粒子が生成し、これが成長することにより超微粒子が生成する。この方法は粉碎プロセスがないため高純度の粒子を得ることができる。building-up process 法には気相法、液相法、固相法があるが、ここでは気相法と液相法について超微粒子製造法の概要を述べる。

(1) 気相法 気相法は原料をアーカやプラズマなどで高温に加熱して気化させ、これを凝縮させて微粒化する物理的方法（蒸発・凝集法）と、金属蒸気あるいは化合物の気相での化学反応によって微粒子を合成する化学的方法（気相反応法）に大別される。表 7¹⁹⁾ には粉末調製法により分類した気相からの超微粒子合成法が示してある。

物理的方法には加熱や蒸発時の雰囲気などによって、

- ① 低圧ガス中蒸発法
- ② 活性水素-溶融金属反応法
- ③ スパッタリング法
- ④ 流動油面上真空蒸着法
- ⑤ 通電加熱蒸発法
- ⑥ ハイブリッド・プラズマ法

などの超微粒子の生成法²⁰⁾ がある。物理的方法による粒子製造法では、① の不活性ガス中で金属の蒸発、凝縮による粒子製造法が代表的な方法であり、これは一般に蒸気の物理的冷却により凝集物質が過飽和の状態になり、互いに衝突合体しながら分子の集合体である核粒子（クラスター）が形成され、これがさらに成長して粒子が生成する²¹⁾。図 6²²⁾ にガス中蒸発法での超微粒子の生成過程の模式図が示してある。低圧ガス中蒸発法にはその加熱手段によって、抵抗加熱法、プラズマ加熱法、高周波誘導加熱法、電子ビーム加熱法、レーザービーム加熱法などがある。

物理的方法ではおもに金属あるいは合金の超微粒子の合成に利用されているが、一部を除き粒子径の制御をは

表 7 気相からの超微粒子調製法の分類¹⁹⁾

方 法	原 理	特 徴		
		粒 径	粒径分布	純 度
蒸発-凝集法	ガス蒸発 Ar, O ₂ 器壁に凝縮	100~1000 Å	○	○
気相合成法				
気相化学反応法	反応ガス 化学反応 非酸化物 冷温部に析出	0.01~1 μm	○	△
化学的蒸着	反応ガス 热分解 非酸化物析出	不 定	△	○
気相酸化法	塩化物ガス O ₂ 酸化物	1000 Å	○	○
気相分解法				
気相熱分解	反応ガス 热 分解 酸化物, 非酸化物	数 10 μm	×	◎
気相還元	反応ガス CO ₂ , H ₂ 低級酸化物, 非酸化物	数 μm	○	◎

◎: 特によい ○: よい △: 普通 ×: 劣る

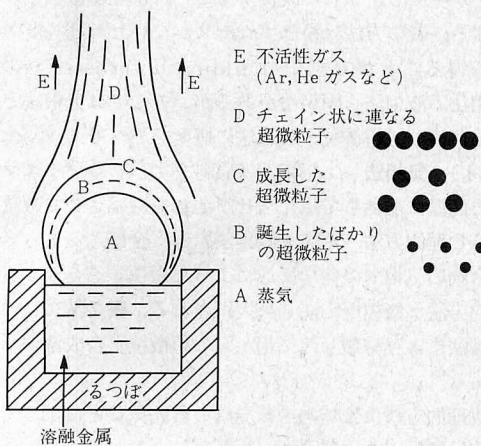


図 6 ガス中蒸発法での超微粒子の生成

じめまだその製造技術は確立しているとはい難く今後の発展が期待される。

化学的方法は一般的に気相反応法といわれ、これには単一化学種の熱分解と2種以上の化学種間の反応がある。物理的方法との違いは、金属粒子だけでなく高純度の窒化物、炭化物、ホウ化物などが得られ、原料には蒸気圧の高い金属塩化物が広く使用される²³⁾。気相反応の特徴としては、

- ① 粒径分布が狭く粒径が1μm以下の粒子から成る超微粉末が容易に得られる。
- ② 生成粒子の凝集が少ない。
- ③ 雰囲気の制御が容易である。
- ④ 振発性原料は精製が容易なので高純度の生成物が得られる。

などである²⁴⁾。気相反応法はその加熱方法によって、電気炉法、化学炎法、プラズマ法、レーザー法などがあり、反応器の構造や反応ガスの導入方法によって生成物の性質も異なってくる。表8²⁵⁾に示した各種反応系による炭化物粒子の例を示したが、いずれも超微粒子粉末が得られることがわかる。例えば²⁶⁾ハイブリッドプラズマ装置を用いて SiCl_4 、 H_2 、 NH_3 系の気相合成法により、比表面積が $60\sim70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ で平均粒径 30 nm 程度の窒化ケイ素粉末が合成されている。またほかの例²⁷⁾としては、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ とアンモニアの気相反応による $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ 系複合粉末の合成を行い、反応温度が 900 °C では生成粉末の粒径は $0.05\sim0.07 \mu\text{m}$ となり、1 100 °C では約 0.02 μm になると報告している。

(2) 液相法 液相法は沈殿法と溶媒蒸発法に大別されるが、液相法による微粒子の合成は組成の制御が容易で、多成分系の合成や微量成分の添加が容易であること、また粒子径の制御が気相反応法に比べて容易であるなどの

表 8 気相反応法で得られる炭化物粒子の粒径²⁵⁾

反応系	反応温度/°C	生成物	粒径/μm
$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	900~1 400	SiC	0.01~0.2
$\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3$	プラズマ	SiC	<0.03
SiH_4CH_4	1 300~1 400	SiC	0.01~0.1
$\text{TiCl}_4\text{-CH}_4$	プラズマ	TiC	0.01~0.2
$\text{TiI}_4\text{-CH}_4$	1 200~1 400	TiC	0.01~0.15
$\text{NbCl}_5\text{-CH}_4$	プラズマ	NbC	0.01~0.1
$\text{MoCl}_4\text{-CH}_4$	1 200~1 400	Mo_2C	0.02~0.4
$\text{MoO}_3\text{-CH}_4$	1 350	Mo_2C	0.01~0.03
$\text{WCl}_6\text{-CH}_4$	1 300~1 400	WC	0.02~0.3

有利な点がある。以下に液相法による超微粒子製造法を述べる。

アルコキシド法は直接沈殿法の代表的な微粒子製造法である。金属アルコキシドは一般式 $\text{M}^{n+}(\text{OR})_n$ (M: 金属元素, R: アルキル基) で表され、酸素を介して炭素と結合する M-O-R 結合を有する。アルキル基は容易に加水分解 ($\text{OR}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{ROH}$) 受け、高分子縮合物を中間生成物として、最終的には金属酸化物または水酸化物とアルコールに分解する²⁸⁾。具体的な一例²⁹⁾としては金属アルコキシドから粒径が 5~50 nm の BaTiO_3 および SrTiO_3 の、非常に均質な化学組成を持つ超微粒子を合成している。

沈殿法にはその他に均一沈殿法や共沈法などがある。均一沈殿法は沈殿剤を溶液内で徐々に生成させて、均一な沈殿反応を起こさせる方法で、通常尿素水溶液を加熱して加水分解により沈殿剤 (NH_4OH) を生成させる。また共沈法は混合金属溶液に沈殿剤を添加して、均一混合沈殿物を熱分解することにより反応性の高い粉末粒子が得られる。

沈殿法では水洗、ろ過が困難であることや沈殿剤の混入などの問題があるため、沈殿剤を使わない方法として溶媒蒸発法が開発されている。特に噴霧熱分解法は複合酸化物の合成に利用される。この方法は金属塩の溶液を高温雰囲気中に噴霧し、溶媒の蒸発と金属塩の熱分解を瞬時にに行わせて、一段の操作で酸化物粉末を得る方法で噴霧焙焼法、火炎噴霧法、EDS 法 (Evaporative decomposition of solution) などとも呼ばれている³⁰⁾。野上ら³¹⁾は原料溶液に蒸気圧の高いオルトケイ酸エチルのアルコール溶液を用い、超音波噴霧熱分解によって SiO_2 球状粒子を合成する際に、あらかじめ部分的にオルトケイ酸エチルを加水分解および縮合させておくと、 SiO_2 粒子が生成することを見だしている。

超微粒子の合成法には、そのほか固相法による合成方法があるがここでは割愛する。なお、超微粒子の合成と評価については多くの論文、解説があるが工業化誌³²⁾に気相反応法、液相反応法、固相反応法の合成および評

価についての特集が掲載されており興味のある読者は参考されたい。

4. おわりに

セラミックスは優れた特性を有し、さまざまな機能が付与されて新しい分野（人工臓器や医療用材料など）にも利用され、今後ますますその発展が期待されている。こういう環境にあって、セラミックス粉末の製造とその機能化技術および評価技術は非常に重要な立場にある。そういう意味からすれば、例えば粒度分布測定装置の系統的比較と測定技術の確立や、標準粉末、標準焼結体などの標準物質の開発³³⁾はセラミックスに関する統一的試験評価体制を整備する上で必要であるばかりでなく、セラミックス粉末の製造技術の発展および機能の開発において、非常に重要な役割を担っているといえる。

参考文献

- 1) 西田明生・植木 明・増田英典：材料，36-410 (1987), 1157.
- 2) 鈴木弘茂編著：高温セラミックス材料，(1985), 82, 日刊工業新聞社.
- 3) 岩井 正：窯業協会5回窯業基礎科学部会テキスト，(1983), 11.
- 4) 杉浦勇夫：セラミックス加工研究会25回資料，(1990), 6.
- 5) 浜野健也：セラミックス，7-4 (1972), 231.
- 6) 米屋勝利・井上 寛：窯業協会誌，77-1123 (1969), 136.
- 7) 山口 喬：セラミックス，19-10 (1982), 992.
- 8) 素木洋一：同上，22-5 (1987), 378.
- 9) 日本セラミックス協会編集委員会基礎工学講座小委員会編：セラミックスの製造プロセス—粉末調整と成形—，(1984), 15, 日本セラミックス協会.
- 10) 柳田博明編著：ファインセラミックス，(1982), 41, オーム社.
- 11) 住友化学工業(株)・昭和電工(株)・三井鉱山(株)カタログ.
- 12) 山口 喬・柳田博明編著：エンジニアリングセラミックス，(1984), 41, 技報堂出版.
- 13) 柳田博明編著：ファインセラミックス，(1982), 58. オーム社.
- 14) 山口 喬・柳田博明編著：エンジニアリングセラミックス，(1984), 29, 技報堂出版.
- 15) Rhodes, W. & Natansohn, S.: *Ceramic Bulletin*, 68-10 (1989), 1804.
- 16) ファインセラミックス技術研究組合編集：ファインセラミックス次世代研究の歩み，(1985), 21, ファインセラミックス技術研究組合.
- 17) 日経メカニカル別冊：エンジニアリング・セラミックス，(1987), 144, 日経マグロウヒル社.
- 18) 倉元信行・谷口人文・沼田吉彦・麻生 功：窯業協会誌，93-9 (1985), 517.
- 19) 三田村孝：セラミックス，17-4 (1982), 290.
- 20) 日本粉体工業技術協会編著：超微粒子応用技術，(1986), 21, 日刊工業新聞社.
- 21) 奥山喜久夫・吉沢昭宣：エアロゾル研究，3-1 (1988), 6.
- 22) 賀集誠一郎：工業材料，34-13 (1986), 50.
- 23) 化学工学会編著：化学工学の進歩23 分子化学工学，(1989), 70, 横書店.
- 24) 加藤昭夫：資源・素材88(熊本)昭63年度資源・素材関係学協会合同秋季大会分科会研究会資料，(1988), 20.
- 25) 工業調査会編集：最新ファインセラミックス技術，(1983), 166, 工業調査会.
- 26) 二木昌次・白石勝造・清水忠義・吉田豊信：窯業協会誌，94-4 (1986), 7.
- 27) 北條純一・前田英明・加藤昭夫：同上，95-1 (1987), 45.
- 28) 平野真一：粉碎，32 (1988), 64.
- 29) 笠井紀宏・尾崎義治・山本章造：窯業協会誌，95-10 (1987), 1 000.
- 30) 工業調査会編集部編著：最新ファインセラミックス技術，(1983), 166, 工業調査会.
- 31) 野上勝憲・桜井 修・水谷惟恭・加藤誠軌：窯業協会誌，95-7 (1987), 682.
- 32) 窯業協会編著：特集 新技術によるセラミックスの合成と評価 (1), 95-1 (1987), 1.
- 33) JFCC ニュース，15 (1989).